

亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメント系材料の初期強度発現メカニズムに関する研究

北見工業大学	学生員	○米山	暁
北見工業大学	正会員	崔	希燮
北見工業大学	正会員	井上	真澄
日産化学(株)	正会員	須藤	裕司
室蘭工業大学	非会員	金	志訓

1. はじめに

寒中コンクリート施工を行う場合には初期凍害防止のため、初期強度が 5N/mm^2 となるまで適切な温度管理を行う必要があり、雪寒囲いやジェットヒーターを用いた給熱養生が汎用されている。一方で、急斜面や強風、狭隘などの現場状況により給熱養生が困難な場合には、簡易なシート養生のみで初期凍害を防止し、セメントの水和反応を促進させることのできる「耐寒促進剤」が使用される。

一般に市販されている耐寒促進剤の多くは、初期凍害を防止できる許容外気温度が部材厚 15cm を対象としたシート養生において $-4\sim-8^\circ\text{C}$ 程度とされており、日平均気温が -10°C を下回る厳寒地域では、初期凍害防止の効果をより向上させるために耐寒促進剤を多量添加する必要がある。現在、無塩・無アルカリタイプの耐寒促進剤の主成分として汎用されている亜硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)と硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)は、その使用量が多いほどセメント中に含まれる Al_2O_3 と NO_2^- 、 NO_3^- の反応から亜硝酸系・硝酸系水和物を生成することに加え、通常の C_3A の水和を促進させることにより²⁾、コンクリートの初期強度増進に効果があることが知られている。一方で、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加した場合において、その初期強度発現に寄与する詳細な水和反応機構に関しては未だ不明確な部分が多く、厳寒地域において亜硝酸塩系耐寒促進剤を使用する上での解決すべき重要な課題となっている。

本研究では、亜硝酸・硝酸カルシウムを多量添加した場合において、材齢 24 時間までの極若材齢に着目し、セメントマトリクス中における NO_2^- 、 NO_3^- が水和反応機構と強度発現へ与える影響を明確にし、その初期強度発現メカニズムについて検討した。

2. 実験概要

使用材料として、セメント(C)は普通ポルトランドセメント(密度： $3.16/\text{cm}^3$)を使用し、耐寒促進剤として亜硝酸カルシウムを 23.02%、硝酸カルシウムを 22.81%含有する混合水溶液(以降 CN)を用いた。

配合は $\text{W/C}=50\%$ のセメントペーストを用いて行った。CN 添加量は、「耐寒剤運用マニュアル(案)」により耐寒促進剤の標準添加量がセメント質量に対して $4\sim7\%$ ($\text{C}\times\%$)とされているため、本実験ではより多量添加した場合を想定し CN0%、CN13%の 2 ケースを対象とした。

練混ぜ・養生条件として、材料管理から練混ぜ、その後の養生(封緘養生)まで、温度 $10\pm1^\circ\text{C}$ に管理された環境で行った。材齢 24 時間経過後、物性評価として圧縮試験と細孔径分布(MIP)の測定を行い、その相関関係について考察した。また、その他に結晶形観察(SEM)、X 線回折(XRD)、 ^{27}Al -NMR を測定し、CN を添加した場合における水和反応機構について考察した。

3. 圧縮強度と空隙構造の相関関係

図-1 に CN0%と CN13%の材齢 24 時間における圧縮強度と強度増加率を、図-2 に細孔径分布を示す。

各ケースの材齢 24 時間における圧縮強度および強度増加率は CN0%が 2.53MPa (100%)であるのに対し、CN13%では 7.07MPa (279%)となっており、CN の添加が初期強度発現の向上に寄与していることが確認された。

またその時の細孔径分布は、CN0%において $1\sim5\mu\text{m}$ の範囲で空隙が分布しているのに対し、CN13%では $1\sim0.1\mu\text{m}$ の範囲で多く分布していることが確認された。

以上の結果から、CN を添加するとセメントの水和が促進され、材齢 24 時間においても硬化体内部の空隙を効果的に充填しその強度発現に大きく寄与しているものと推測される。

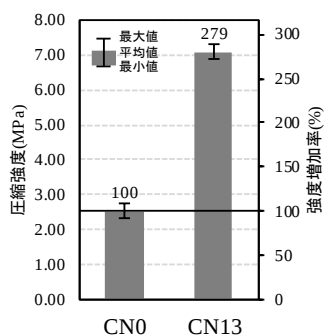


図-1 圧縮試験結果

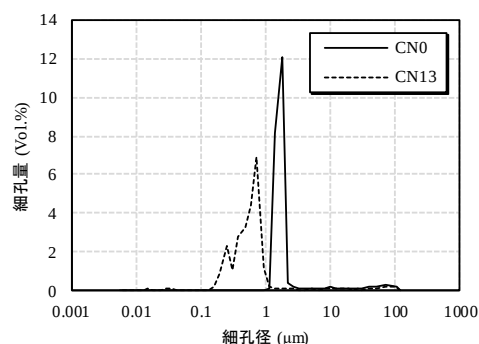


図-2 細孔径分布

キーワード 亜硝酸カルシウム, 硝酸カルシウム, 耐寒促進剤, 寒中コンクリート, C_3A

連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 北見工業大学工学部社会環境系 TEL 0157-26-9518

4. 水和反応機構および結晶形評価

本項では前述した物理特性に寄与する水和反応機構について XRD, ^{27}Al -NMR, SEM 観察から評価した。

図-3 に XRD プロファイルを, 図-4 に ^{27}Al -NMR 測定結果を示す。

XRD は CA 系水和物を観察するため, $2\theta = 8 \sim 13^\circ$ の範囲で評価を行った。図-3を見ると CN を添加した場合には通常のエトリンガイト($2\theta = 9.2^\circ$)に加えて,

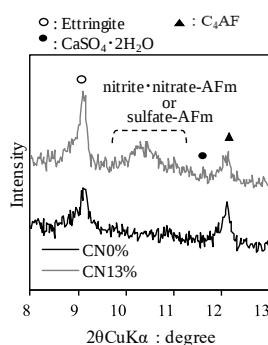


図-3 XRD プロファイル

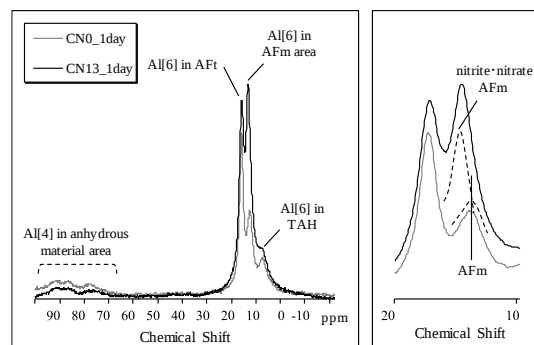


図-4 ^{27}Al -NMR 測定結果

て, 亜硝酸・硝酸系水和物と推測されるピークを 10.5° あたりに確認した¹⁾。また, CN 添加により C_3A の水和が促進されることで³⁾, エトリンガイトの生成速度が上昇し, ピーク強度も増大していることを確認した。

図-4 の ^{27}Al -NMR 測定結果を見ると, CN13%では CN0%と比較して 4 配位領域($50 \sim 100\text{ppm}$)におけるシグナルの減少を確認した。このことから, CN を添加することでセメントクリンカ中の Al がより急速に消費され, 水和物として結合したことを確認した。また 6 配位領域($20 \sim 10\text{ppm}$)において, どちらのケースも AFt, AFm, TAH (Third Aluminate Hydrate)のピークを確認した。この領域におけるシグナル強度は CN0%と比較して CN13%のほうが大きいことから, CN の添加により C_3A の水和が促進されたことがうかがえる。また CN13%では, AFm のピークが通常のモノサルフェートのピークと異なることから, 新たに亜硝酸・硝酸系 AFm が生成していると推測される。

写真-1, 2 に各ケースの材齢 24 時間における SEM 写真を示す。結晶推定は XRD, NMR での結果を参考に, 既往研究^{2),4)}で知られている結晶形, サイズと比較して行った。写真-1を見ると, CN0%では主にエトリンガイトや水和初期に生成されるタイプ I の C-S-H(短針状)が確認された。一方, CN13% (写真-2)では初期に生成するタイプ I とは異なる C-S-H のほかに, AFm と推測される板状結晶が幅広く確認された。

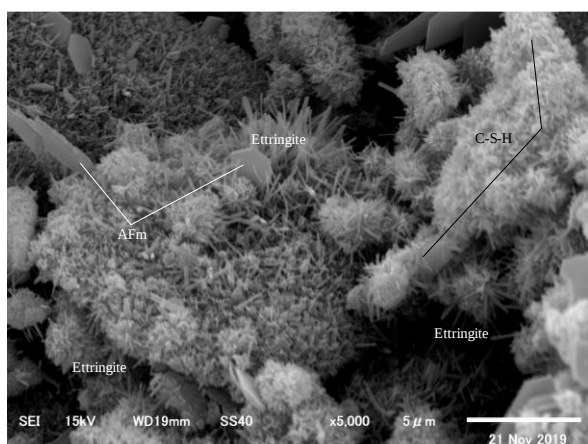


写真-1 CN0%_材齢 24 時間($\times 5000$)

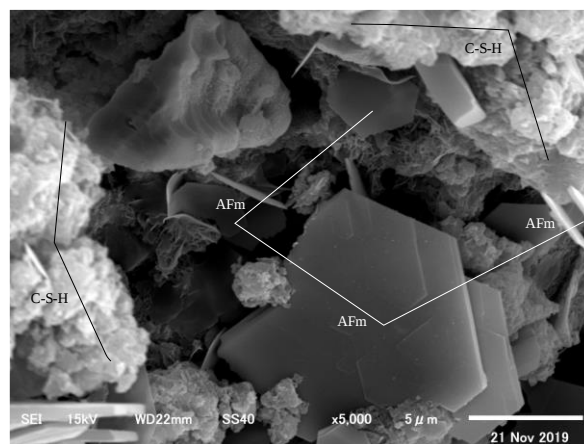


写真-2 CN13%_材齢 24 時間($\times 5000$)

5. まとめ

- 1) CN の添加により, セメントの水和が促進されることで空隙を効果的に充填し, 材齢 24 時間においても良好な強度発現性を示したと推測される。
- 2) CN の添加により, C_3A の水和が促進されることで, 通常の CA 系水和物(エトリンガイト, モノサルフェートなど)の増大に加えて亜硝酸・硝酸系水和物を生成し, 良好な初期強度発現に寄与しているものと推測される。

参考文献

- 1) 日本建築学会: 寒中コンクリート施工指針・同解説, 第 5 版第 1 刷, pp.252-254, 2010.1
- 2) M. Balonis et al.: Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates, Advanced in Cement Research, Vol. 23, Issue 3, pp. 129-143, 2011
- 3) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro: CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, 技報堂出版, pp.181-227, 1995
- 4) Dumm JQ and Brown PW: Phase assemblages in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, Advances in Cement Research, 8(32), pp.143-153, 1996