

## 亜硝酸塩を添加したセメント系材料の氷点下における強度発現性

北見工業大学大学院 学生員 ○田家 康平  
 北見工業大学 正会員 井上 真澄 崔 希燮  
 日本高圧コンクリート㈱ 正会員 吉岡 憲一  
 日産化学㈱ 正会員 須藤 裕司

## 1. はじめに

寒中の PC グラウト工事では、万ーグラウトが凍結するとグラウトの強度発現の遅れ、硬化不良やグラウト中の水分の凍結膨張により周辺のコンクリート躯体にひび割れを誘発する場合がある<sup>1)</sup>。その対策として、亜硝酸塩系耐寒促進剤を用いてグラウト材に耐寒性を付与することが考えられる。しかし、現在市販されている亜硝酸塩系耐寒促進剤は、型枠への打込み後 24 時間は周囲の温度を+5°C以上に保つ前養生(給熱養生など)を行うことが使用の前提条件<sup>2)</sup>となっており、施工直後から氷点下に曝された場合の凍結防止効果や強度発現性については不明な点が多い。

そこで本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメントペーストを対象として、練混ぜ直後から氷点下で養生した場合の強度発現性と水和生成物との相関関係を明らかにすることを目的として各種の物理化学的検討を行った。

## 2. 実験概要

セメントには普通ポルトランドセメント(C, 密度 3.16g/cm<sup>3</sup>)を使用し、亜硝酸耐寒促進剤には、LiNO<sub>2</sub>を主成分とした濃度 40%水溶液(以降, LN)と Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を主成分とした濃度 30%水溶液(以降, CN)を使用した。本実験では、LN および CN の添加量はセメント質量に対する亜硝酸塩の固形分量の割合として計算した。LN の添加率は 0%, 3%, 6%(例えば LN 添加率 3%は LN3 と表記)とし、CN の添加率は LN3 の NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量と等しくなるように 3.7%(CN3.7 と表記)とした。これに亜硝酸塩無添加のセメントペースト(N と表記)を加えた計 5 配合を用いて検討した。

表-1 に実験要因を示す。本実験では、温度+10±1°C、湿度 85±5%の環境にて各材料を温度管理し、練混ぜを行った。その後、初期養生せずに打込み直後から、氷点下を想定して-10°Cの恒温槽内にて所定材齢まで封緘養生した。物理的特性の評価として 0 打フロー、内部温度履歴、圧縮強度試験および細孔径分布を測定した。また、亜硝酸塩が水和反応に及ぼす影響について粉末 X 線回折(XRD)を用いて検討した。

## 3. 実験結果および考察

図-1 に練混ぜ直後のペースト温度を、図-2 に練混ぜ直後のペーストフロー値を示す。練混ぜ直後のペースト温度は、N が 14.7°C、LN3 が 16.5°C、LN6 が 17.6°Cであるのに対して、LN3 と NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が等しい CN3.7 では 25.2°Cであり LN を添加した配合よりも高い温度を示した。また、フロー値も CN を添加した場合の方がフロー値の低下割合が大きくなった。CN を添加した場合、通常の水和反応時に生成されるエトリングタイトの生成速度が速まること<sup>3)</sup>に加えて、亜硝酸系水和物が生成すること<sup>4)</sup>で、これらの生成に伴い H<sub>2</sub>O の多量消費とともに供試体内部の温度が上昇し、流動性低下に繋がったと考えられる。一方で、LN を添加した場合では練混ぜ直後の温度上昇は小さく、フロー値の低下割合も小さい。本実験の結果によると、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が同じでも CN の方が練混ぜ直後のペースト温度が高くフローの低下も顕著であり、同じ亜硝酸塩でも LN より CN の方がセメントとの水和反応速度が速いものと推察される。

図-3 に供試体内部の温度履歴を示す。練混ぜ後 30 分から 5 時間付近までの温度履歴をみると、N では約 0°C、CN3.7 で約-4°C、LN3 で約-6°Cで温度が停滞した後に再降下した。これはペーストの凍結に伴う潜熱の影響と考え

表-1 実験要因

要因	仕様	
W/C	40%	
亜硝酸塩添加率	LN 添加率	0, 3, 6%
	CN 添加率	3.7% (LN3 と NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 量が同じ)
材料管理・練混ぜ環境	温度+10±1°C, 湿度 85±5%	
養生条件(封緘)	-10°C(初期養生なし)	
測定項目	0 打フロー	
	内部温度履歴	
	圧縮強度	
	細孔径分析	
	粉末 X 線回折(XRD)	

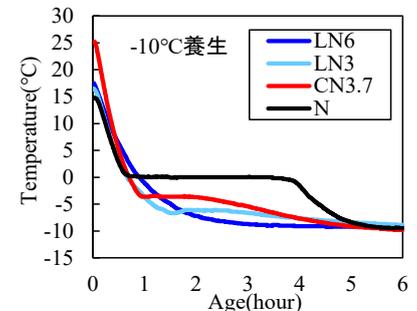
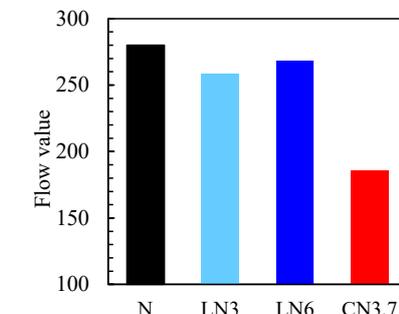
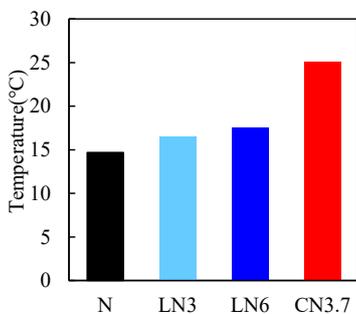


図-1 練混ぜ直後のペースト温度

図-2 練混ぜ直後のペーストフロー値

図-3 供試体内部の温度履歴

キーワード 亜硝酸リチウム, 亜硝酸カルシウム, 強度発現, 初期凍害, 凍結点

連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 番地 北見工業大学工学部社会環境系 TEL0157-26-9513

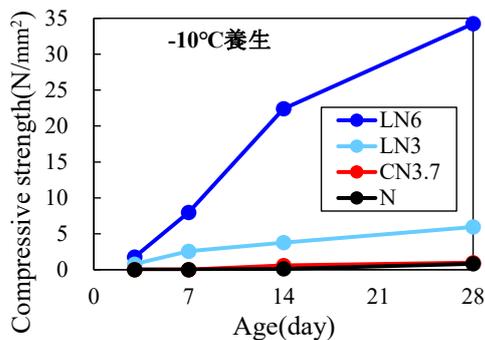


図-4 -10°C養生した場合の圧縮強度の経時変化

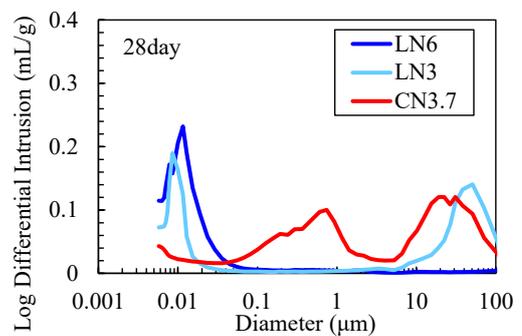


図-5 細孔径分布

られる。LN6では凍結とみられる温度の停滞は確認されなかった。

なお、LN3の方がCN3.7よりも凍結点が高いことから、LNを添加したケースでは、CNに比べてセメントとの水和反応が緩慢であり、ペースト温度が0°Cを下回る段階においてもペースト中の水に含まれるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>量がCNよりも相対的に多く残存しており、ペーストの凍結点が高くなったものと推察される。

図-4に練混ぜ直後から-10°Cの環境下で養生した場合の圧縮強度の経時変化を示す。CN3.7とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が等しいLN3では材齢3日以降の強度発現が認められるものの、材齢28日では6.0N/mm<sup>2</sup>であった。N、CN3.7、LN3の供試体表面には、目視により氷針状の幾何学的模様が浮き出ていることを確認しており、初期凍害を受けていると考えられる。一方で、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が最も多いLN6では、図-3の温度履歴の結果から読み取られたように凍結することなく良好な強度発現を示し、材齢28日において34.3N/mm<sup>2</sup>の強度が得られた。

図-5にLN3、LN6、CN3.7の材齢28日における細孔径分布を示す。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が等しいLN3とCN3.7では、1μm以上の範囲に細孔のピークが確認され、LN3とCN3.7は初期凍害を受けていると推察される。一方で、LN6ではLN3やCN3.7で確認された粗大径範囲におけるピークは確認されなかった。

図-6に各ケースのXRDプロファイルを示す。ここでは、LNとCNの添加やLN添加量の変化が水和生成物に及ぼす影響を比較評価するため、材齢3日と28日において2θ=8~13°の範囲で検討・考察を行った。LNを添加したケースにおいて、2θ=11°あたりにピークが確認された。亜硝酸塩を添加した場合には、層間にNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を取り込んだ亜硝酸型水酸化アルミニウム(nitrite-AFm, 2θ=11.04~11.24°)が生成することが知られている<sup>4)</sup>ため、LNを添加した場合においてもNO<sub>2</sub><sup>-</sup>を取り込んだ亜硝酸系水和物が生成していると推測される。さらにLN3とLN6を比較すると、LN6の方が亜硝酸系水和物の生成を示すピーク強度が大きく検出されたことから、亜硝酸系水和物などの生成量が増大して緻密な硬化体組織が形成され、良好な強度発現性が得られたものと考えられる。一方、CN3.7では亜硝酸系水和物のピークも確認できず、養生初期に凍結による初期凍害を受けていると考えられ、その後の亜硝酸系水和物などの生成が遅延し、強度低下に繋がったものと考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) LNは添加量の増加に伴うフロー値の変化は比較的小さいが、CNを添加した場合は練混ぜ直後のペースト温度が高く、フロー値が大きく低下した。同じ亜硝酸塩でもLNよりCNの方がセメントの水和反応速度が速いものと考えられる。
- (2) 練混ぜ直後から-10°C環境で養生した場合、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が同じでもLN3よりCN3.7の方がペーストの凍結点が高くなった。また、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>量が多いLN6では凍結が確認されなかった。
- (3) LNは添加量を増加させることで、低温下においても亜硝酸系水和物などの生成が増大し、緻密な硬化体組織を形成することで良好な強度発現性が得られるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 社団法人日本道路協会：コンクリート道路橋施工便覧，pp.361-362，1984.2
- 2) 通年施工推進協議会：耐寒運用マニュアル(案)，pp.4-6，2003.3
- 3) H. Choi, M. Inoue, H. Choi, J. Kim, Y. Sudoh, Sukmin Kwon, Bokyeong Lee and A. Yoneyama, "Physicochemical study on the strength development characteristics of cold weather concrete using a nitrite-nitrate based accelerator", Materials, Vol.12, 2706 (2019).
- 4) M. Balonis, M. Medala and F. P. Glasser, "Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates", Advanced in Cement Research, Vol.23, No.3, pp.129-143 (2011).

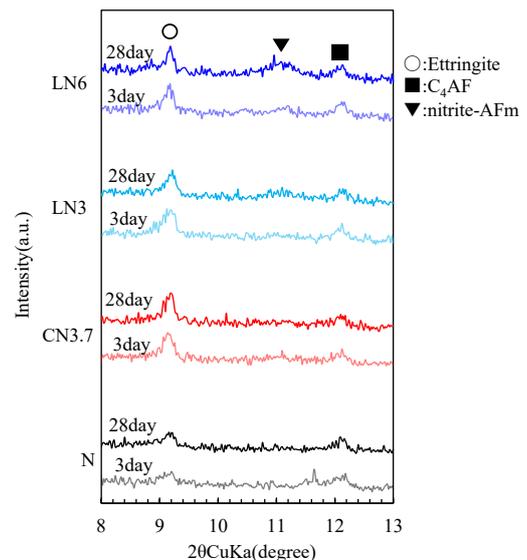


図-6 XRD プロファイル