

## 亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメント系補修材料の初期強度発現と変形挙動に関する研究

北見工業大学大学院 学生員 ○小泉 雄一  
 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

## 1. はじめに

北海道の冬季施工は積雪量が多く気温も低いいため、全国平均 34.7%に対し 19.3%と低い水準となっている<sup>1)</sup>。そのため、コンクリート構造物の老朽化に伴い、今後、補修施工が増加すると考えられるため、冬季でも効率的な補修施工が行える補修材の開発が求められている。現在補修材にポリマーセメントモルタルが用いられることが多いが、冬季に施工した場合には初期凍害により期待した性能が発揮されない可能性が高い。一方、耐寒促進剤を添加すると、接水直後から水和反応を促進させ多量の水和物を生成し初期強度発現を得るが、耐寒促進剤の添加量の増加に伴い、収縮変形が増大すると報告されている<sup>2)</sup>。従って、低温環境下で耐寒促進剤を添加した補修材で補修施工を行う場合、良好な初期強度発現とともに収縮による変形挙動が小さくなるように制御する必要がある。

そこで本研究では、耐寒促進剤の種類や添加量の違いによるセメント系補修材が打込み直後から低温環境下に曝された際の初期強度発現性と膨張・収縮による変形挙動特性を明らかにする目的で物理・化学的な実験を行った。

## 2. 実験概要

表-1 に配合割合を示す。使用材料は、セメント(C)、膨張材 CSA)、石膏(Gypsum)および珪砂(S)を、耐寒促進剤は亜硝酸・硝酸カルシウムを主成分とする(CN)と亜硝酸リチウムを主成分とする(LN)を用いた。耐寒促進剤の添加量を CN は固形分量で 1、5%とし、LN は CN の陰イオンと同量のモル質量となるように 0.8、4.2%とし、無添加の N で全 5 シリーズとした。CN1 と LN0.8 は標準添加量、CN5 と LN4.2 は多量添加を想定している。評価項目は圧縮強度(材齢 1、3、7 日)、内部温度履歴(練り混ぜから 24 時間)、膨張自由収縮試験(練り混ぜから 7 日)、TG-DTA(材齢 1 日)、および MIP(材齢 1 日)である。土木学会および建築学会(JASS5)で定められている打込み時の最低温度を参考に材料管理、練り混ぜ、打込みおよび養生を 5°C 環境下で行った。

表-1 配合割合

配合名	W/M <sup>*1</sup> (%)	B:S <sup>*2</sup>	Binder(wt%)			耐寒促進剤 (B×wt%)
			C	CSA <sup>*3</sup>	Gypsum	
N	18	1:1.45	92.3	6.2	1.5	0
CN1						1
CN5						5
LN0.8						0.8
LN4.2						4.2

※1)M=B+S、2)B:Binder、S:Sand、3)CSA:Calcium Sulfo Aluminate

## 3. 実験結果および考察

図-1 に圧縮強度、図-2 に打込み直後から 24 時間までの内部温度履歴の経時変化を示す。材齢 1 日における圧縮強度は、N と比較し耐寒促進剤の種類に関わらず添加量が増加するほど圧縮強度が増加する傾向にある。内部温度履歴より、N と比較し耐寒促進剤を添加することで OPC の水和反応により練り上がり直後の第 1 ピークは C<sub>3</sub>A の溶解に起因する温度上昇<sup>3)</sup>により AFt や AFm(NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub>) が生成、第 2 ピークとされる C<sub>3</sub>S や βC<sub>2</sub>S の溶解に起因する温度上昇<sup>3)</sup>により CH や C-S-H が生成されたと考えられる。材齢 1 日において N と比較し耐寒促進剤を添加することで初期強度発現が得られ、特に CN5 では第 1 ピークの温度上昇が顕著であったため、N の約 4 倍と最も高い圧縮強度を得たと考えられる。材齢 7 日では、CN5 が 32.1N/mm<sup>2</sup> と最も強度発現を得ており、他のケースでは 28N/mm<sup>2</sup> 程度の圧縮強度となった。本研究では材料の一部を膨張剤に置換しているため、材齢の経過に伴い膨張剤の水和が進行し AFt が持続的に生成したことで強度増進したと推測した。

図-3 に打ち込み直後からの変形挙動の経時変化を示す。CN5 は初期から収縮変形挙動が小さくなり、CN1 は材齢 3 日、他のケースで材齢 5 日から膨張が小さくなった。各ケースの膨張開始時点は、接水から N が約 20 時間、LN0.8 が約 12 時間、LN4.2 では約 10 時間、CN が接水直後からとなり、耐寒促進剤を添加することで膨張の開始時点が早まる傾向が確認された。また、CN は LN と比較し第 1 ピークが大きいことから AFt の生成が促進され接水直後から膨張する傾向になったと推測される(図-2 参照)。一方、CN5 では接水から 2 時間で約 626μ まで膨張した直後に収縮することが確認できた。これは、水和促進の影響が大きく初期から大量の水和物(AFt や AFm のカルシウムアルミネート生成物)を生成すること<sup>3,4)</sup>とともに、収縮に大きく影響を与える C-S-H の生成量が水和初期から相対的に増加し、微細空隙が増大することで収縮が増加したと考えられる。材齢 7 日時点では膨張剤の水和反応により AFt を生成すると報告されている<sup>5)</sup>ため、本研究においても CN5 を除くすべてのケースでは AFt の影響から

キーワード 寒中施工, 補修施工, 補修材, セメント系材料, 耐寒促進剤, 強度発現, 変形挙動

連絡先 〒090-8507 北海道北見市公園町 165 北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科 TEL0157-26-9474

膨張を示したと推測される。しかし、CN5 は材齢 7 日でも膨張を示さないことから、CN を多量添加する場合は水和初期の C-S-H の生成量増大に伴い収縮が増大することが懸念されるため添加量の算出時には注意が必要である。

図-4 に材齢 1 日の TG-DTA 結果を示す。N と比較し耐寒促進剤の添加量増加に伴い水和物の生成量も増加する傾向を示した。N と比較し耐寒促進剤を添加することで C<sub>3</sub>A や膨張剤の溶解が促進され AFt の生成量が増加したこと、また、標準添加量と比較し多量に添加した場合に AFm(NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub>) が生成したことを確認した。耐寒促進剤を添加することで AFt や C-S-H の生成を増加させ、耐寒促進剤を多量に添加すると AFm(NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub>) が生成したこと、材齢 1 日に高い圧縮強度発現を得たと考えられる。特に CN5 は、耐寒促進剤を添加した他のケースより、収縮に大きく影響を与える C-S-H の生成量が水和初期から相対的に増加することから、強度発現は得た一方で収縮が大きくなったと推測される。

図-5 に材齢 1 日の空隙分布結果を示す。CN5 を除くケースで 0.5~2 $\mu$ m に、CN5 のみ 0.05~0.2 $\mu$ m に多くの空隙が分布しており、0.05 $\mu$ m 以下の空隙は耐寒促進剤を添加すると増加する傾向にあり、CN5 では N と比較し約 3 倍となった。N と比較し耐寒促進剤を添加した場合は、C<sub>3</sub>A と膨張剤の水和を促進させ AFt の生成量を増加したことで 0.5~2 $\mu$ m の空隙が減少したと考えられる。また耐寒促進剤を多量添加した場合は AFm(NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub>) や C-S-H が生成したことでさらに微細構造を充填したと考えられる。特に水和物の生成量の多い CN5 は、0.5~2 $\mu$ m の空隙が充填され細孔側の 0.05~0.2 $\mu$ m にシフトしたと推測でき、大空隙(0.5~2 $\mu$ m)の空隙を充填したことで材齢 1 日における強度発現を得たと考えられる。一方、CN5 は AFt や亜硝酸・硝酸塩系水和物とともに収縮に大きく影響を与える C-S-H が水和初期から多量に生成され、小さな毛細管空隙(0.005~0.05 $\mu$ m)が増大することで急激な収縮を生じたと考えられる<sup>6)</sup>。

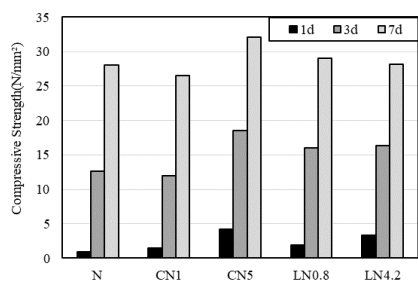


図-1 圧縮強度

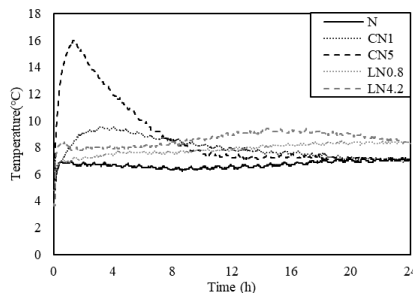


図-2 内部温度履歴

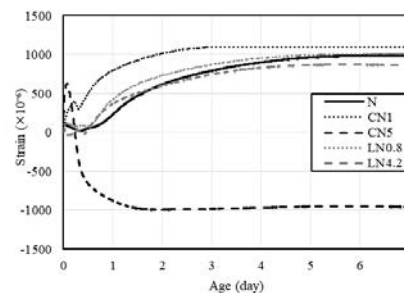


図-3 変形挙動の経時変化

#### 4. まとめ

1) 耐寒促進剤の種類に関わらず多量に添加することで、AFt や C-S-H に加え AFm(NO<sub>2</sub> or NO<sub>3</sub>) が生成し、空隙構造を充填し初期強度発現を確保でき、初期凍害の対策が可能であると考えられる。さらに初期材齢以降(材齢 3 日、7 日)においても N と比較し、強度発現が多少上回ることが確認された。

2) 耐寒促進剤を添加することで AFt の生成速度が上昇し、膨張の開始時点が早まる傾向を示した。ただし、CN5 では収縮に大きく影響を与える C-S-H の生成量が水和初期から相対的に増加することで耐寒促進剤の添加量算定時には注意が必要である。

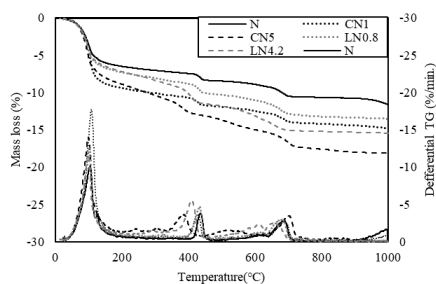


図-4 TG-DTA 測定結果(材齢 1 日)

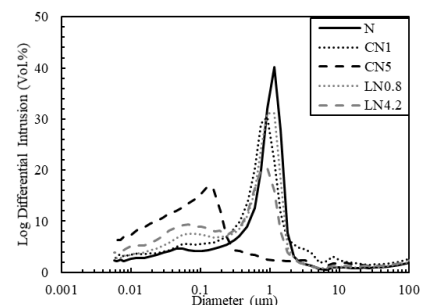


図-5 空隙分布(材齢 1 日)

#### 参考文献

- 1) 国土交通省通年施工推進協議会:協議会の取り組みによる効果登記工事量の確保、2008
- 2) 富田悠輔、崔希燮、井上真澄、須藤裕司:亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加したセメント系複合材料の収縮ひび割れ特性に関する研究、Vol.42, No.1, pp.311-316, 2020
- 3) Akira Yoneyama, Heesup Choi, Masumi Inoue, Jihoon Kim, Myungkwan Lim, Yuhji Sudoh: Effect of a Nitrite/Nitrate-Based Accelerator on the Strength Development and Hydrate Formation in Cold-Weather Cementitious, Materials 2021, 14(4), 1006
- 4) Jihoon Kim, Daiki Honda, Heesup choi, Yukio Hama: Investigation of the Relationship between Compressive Strength and Hydrate Formation Behavior of Low-Temperature Cured Cement upon Addition of a Nitrite-Based Accelerator, Material 2019, 12(23), 3936
- 5) 近藤直孝、萩原宏俊、坂井悦郎、大門正機:セメント系材料を混和したセメントの水和反応と膨張機構、コンクリート工学年次論文集、Vol.22, No.1, pp.25-30, 2000
- 6) P.Kumar Mehta, Paulo, J. M. Monteiro: CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, Mc Graw Hill, pp.22-36, 1995