

亜硝酸系混和剤を添加したコンクリートの
フレッシュ性状および初期強度発現

Fresh properties and compressive strength of concrete containing nitrous acid agents

北見工業大学大学院 工学研究科 土木開発工学専攻	○学生員 赤間智仁 (Tomohito Akama)
北見工業大学 工学部 社会環境工学科	正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
日産化学工業株式会社 化学品事業部 基礎化学品営業部	正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)
北見工業大学 工学部 社会環境工学科	正 員 三上修一 (Shuichi Mikami)
北見工業大学 工学部 社会環境工学科	正 員 猪狩平三郎 (Heizaburoh Igari)
北見工業大学 技術部	正 員 岡田包儀 (Kaneyoshi Okada)

1. まえがき

寒中コンクリートの施工にあたり、雪寒仮囲い及び給熱養生を行わずに施工を行うことができる方法として、耐寒剤を使用する方法がある。耐寒剤は、セメントの水和反応を促進させることで厳冬期におけるコンクリート打設後の初期凍害を防止し、さらにコンクリート中の水分の凍結温度を低下させる混和剤である。北海道などの積雪寒冷地では、現場条件が急傾斜、狹隘、強風など仮囲いの設置が困難な現場などの施工時に使用されている。

耐寒剤は、その使用量が多いほど、フレッシュコンクリートの凍結温度を低下させる作用があるとされており、凝結・硬化も促進される。しかし、多量に添加すると硬化が必要以上に促進されてしまうため、コンクリートのこわばりやスランプロスの増大などの原因となり、作業性に支障をきたすおそれがある¹⁾。また、現在市販されている耐寒剤は、施工時の外気温が-10℃程度までは効果が期待できるが、それ以下の外気温では十分な効果が期待できない。

本研究は、従来の市販品よりも低い外気温でも十分な硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリティを確保できる高性能な耐寒剤の開発を目的として、亜硝酸カルシウムを主成分とする耐寒剤を使用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現について実験的検討を行った。一般に亜硝酸カルシウムは、コンクリートに多量添加すると凝結が促進され、フレッシュコン

クリートの流動性が急速に低下する。一方、既往研究では、亜硝酸カルシウムを硬化促進剤として、これにメラミン系減水剤およびポリカルボン酸系減水剤の2種類の混和剤を併用した場合、亜硝酸カルシウムを多量添加しても初期のスランプロスを抑えられることが報告されている^{2), 3)}。そこで本研究では、亜硝酸カルシウムを多量に添加して、2種類の減水剤と併用した配合を「新型耐寒剤」と定義し、その新型耐寒剤を添加したコンクリートのフレッシュ性状および低温環境下における初期強度発現特性について、市販品との比較検討を行った。

2. 各種減水剤の添加割合がフレッシュ性状に及ぼす影響 (実験1)

(1) 実験概要

新型耐寒剤の主成分となる亜硝酸カルシウムを多量添加して、各種減水剤を併用したコンクリートのフレッシュ性状を明らかにするため、亜硝酸カルシウム 30%水溶液を市販耐寒剤の標準添加量の2倍程度となる 300 /m³ 添加して、2種類の減水剤の添加量を調整した場合のスランブおよび空気量の経時変化を測定した。また、市販の耐寒剤を使用した場合との比較検討も行った。

(2) 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材には陸砂、粗骨材には砕石を使用した。混和剤は、新型耐寒剤の主成分として、

表-1 使用材料

材料	主な特性
セメント (C)	普通ポルトランドセメント、密度：3.16 g/cm ³
細骨材 (S)	陸砂、表乾密度：2.61 g/cm ³ 、吸水率：1.69%、F.M：2.54
粗骨材 (G)	砕石、表乾密度：2.88 g/cm ³ 、吸水率：1.30%、F.M：6.36、M.S.：25mm
亜硝酸カルシウム 30%水溶液 (CN30%)	密度：1.26～1.33 g/cm ³
メラミン系高性能減水剤 (Me)	主成分：メラミンスルホンサン酸、密度：1.03～1.07 g/cm ³
ポリカルボン酸系高性能減水剤 (Pc)	主成分：ポリカルボン酸エーテル系化合物、密度：1.17～1.19 g/cm ³
AE 剤 (AE)	主成分：天然樹脂酸塩、密度：1.05～1.07 g/cm ³
市販耐寒剤 (市販品)	主成分：亜硝酸カルシウム、ポリカルボン酸系減水剤、他 密度：1.38～1.42 g/cm ³

表-2 コンクリート配合表 (実験1)

配合 No.	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (ℓ/m ³)		(C×%)		
			W	C	S	G	CN30%	市販品	Me	Pc	AE
①Me : Pc = 1 : 0	50	40.7	160	320	732	1176	30.0	—	1.5	—	0.075
②Me : Pc = 0 : 1									—	1.5	0.10
③Me : Pc = 1 : 1									1.2	1.2	0.03
④Me : Pc = 3 : 1									1.5	0.5	0.025
⑤Me : Pc = 1 : 3									0.5	1.5	0.05
⑥市販品		39.7	170	340	697	1168	—	13.6	—	—	0.025

表-3 フレッシュ試験の結果 (実験1)

配合 No.	スランプ (cm)			空気量 (%)		
	練り直後	30分後	60分後	練り直後	30分後	60分後
①Me : Pc = 1 : 0	9.0	2.5	1.5	10.5	3.7	3.9
②Me : Pc = 0 : 1*	13.0	5.0	6.0	7.0	4.9	—
③Me : Pc = 1 : 1	10.0	2.5	—	2.5	—	—
④Me : Pc = 3 : 1	9.5	3.5	1.0	5.3	3.9	3.2
⑤Me : Pc = 1 : 3	10.5	7.5	6.5	2.9	3.2	—
⑥市販品*	12.0	5.0	3.0	4.6	3.9	3.4

注)※練り混ぜてから数分間はコンクリートの柔らかさが安定せず、その時々作業時間によって初期のスランプにバラつきが出やすい傾向があるため、目標値を満たせていないが参考値として掲載。

亜硝酸カルシウム 30%水溶液 (以後、CN30%)、併用する減水剤として、メラミン系高性能減水剤 (以後、Me 減水剤)、ポリカルボン酸系高性能減水剤 (以後、Pc 減水剤) の 2 種類、空気量の調整のための AE 剤を用いた。また、比較用として市販耐寒剤 (以後、市販品) の計 5 種類の混和剤を使用した。

表-2 にコンクリートの配合を示す。水セメント比は 50% に一定とした。新型耐寒剤の主成分となる CN30% の添加量は 30ℓ/m³ とし、Me 減水剤と Pc 減水剤の添加量を変化させた。市販品の添加量はメーカーが定める標準添加量 (単位セメント量 100kg あたり 4ℓ 使用) を参考に 13.6ℓ/m³ とした。また、全配合において AE 剤を使用した。

(3) 実験方法

コンクリートの練混ぜは恒温恒湿室 (20±1℃、RH=85%) 内で行い、練りあがったコンクリートは同室内で保管し、測定直前に練り直してスランプおよび空気量の測定を行った。測定は、練混ぜ直後、30 分後、60 分後の計 3 回行った。また、練り混ぜ直後の目標スランプ値は 8.0±2.5cm、目標空気量は 5.0±1.0% とした。

(4) 実験結果および考察

表-3 にスランプおよび空気量試験結果を、図-1 に

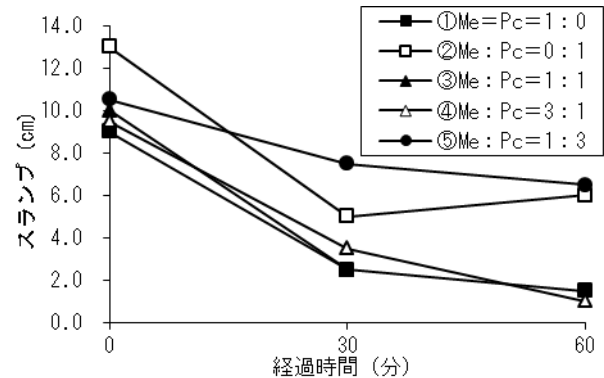


図-1 スランプの経時変化 (CN30%添加の場合)

CN30%を用いたコンクリートのスランプの経時変化を示す。

図-1 より Me 減水剤を単体で使用した配合①では、練混ぜ直後から 60 分後までのスランプロスが大きい結果となり、Pc 減水剤を単体で使用した配合②では、30 分後のロスが大きいものの、60 分後のスランプは 30 分後と同程度の値を示した。一方、Me 減水剤と Pc 減水剤の 2 種類の減水剤を併用した配合では、添加量の比率によってスランプロスの傾向が異なっている。減水剤の添加比率は、Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 1 の割合で添加した配合③および 3 : 1 の割合で添加した配合④では、初期のスランプは満足しているが、30 分以降のスランプロスが大きくなる結果となった。これに対して、Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 3 の割合で添加した配合⑤では、初期のスランプを満足すると同時に、60 分後においても目標スランプ (8.5±2.5cm) の下限値を満足することが確認された。このように既往研究の結果と同様、CN30%と併用する Me 減水剤および Pc 減水剤を適当な割合で添加すれば、それぞれの減水剤を単体で使用するよりも、スランプ保持の面で有利であることがわかった。

一方、市販品を標準使用量添加した配合⑥では、初期のスランプは概ね満足するものの、60 分後のスランプは大きく低下し、CN30%を多量に添加し、減水剤を併用した配合⑤よりもスランプロスが大きくなった。

以上の結果より、CN30%を多量添加した配合⑤は、市販品よりもスランプ保持の面では優位であると考えられる。

3. 亜硝酸カルシウムを多量添加したコンクリートの初期強度発現（実験 2）

（1）実験概要

実験 1 の結果より新型耐寒剤は、CN30%を 30ℓ/m³ 添加した場合、Me 減水剤および Pc 減水剤の添加割合は、1：3 が最もスランプロスの抑制に有効であることがわかった。この結果を踏まえて、新型耐寒剤を使用したコンクリートの低温環境下における初期強度発現を明らかにするため、亜硝酸カルシウムの添加量や養生温度の異なるコンクリートの圧縮強度試験を行った。また、市販耐寒剤や新型耐寒剤の主成分として、亜硝酸カルシウム主体とする耐寒成分を 45%含んだ水溶液を添加した場合との比較検討も行った。

（2）使用材料および配合

使用するセメントおよび骨材は、実験 1 の表-1 に示したものと同一材料を使用した。混和剤に関しては、表-1 に示したものの他に、亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分（亜硝酸カルシウム以外の成分を含む）を含んだ 45%水溶液（密度：1.42～1.44、以後 CN45%）を使用した。

表-4 にコンクリート配合を、表-5 に初期のフレッシュ試験結果をそれぞれ示す。水セメント比は、実験 1 と同様、50%で一定とした。配合は、①耐寒剤無添加の普通コンクリート（N）、②CN30%を 30ℓ/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1：3 で添加した配合（CN30%-30）、③CN30%を 15ℓ/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1：3 で添加した配合（CN30%-15）、④CN45%を 20ℓ/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1：3 で添加した配合（CN45%-20）、⑤市販耐寒剤添加（市販品）の計 5 配合にて比較・検討を行った。なお、配合④の CN45%の添加量は、CN30%-30 と水溶液中の耐寒成分の固形分の量が同等となるように 20ℓ/m³ と設定した。

（3）養生および試験方法

強度試験の材齢は、1 日、3 日、7 日、14 日、28 日の

5 材齢、養生温度は+20℃、-5℃、-10℃、-15℃の 4 水準とした。供試体（φ10×20cm）は、打込み後、型枠をつけたまま打設面をビニール袋で覆い封緘状態とした。

-5、-10、-15℃の養生温度に保管する供試体については、打設後 24 時間は+5℃に静置し、その後所定の温度条件下で養生した。+20℃養生の供試体については、封緘状態のまま打設直後から+20℃の温度条件下に養生した。

圧縮強度試験は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。-5、-10、-15℃の養生供試体については、圧縮強度試験前に水中浸漬して、供試体内部の温度が+5℃となったところで実験を行った。

（4）実験結果および考察

図-2 に材齢 28 日までの圧縮強度試験結果を示す。

+20℃養生では、新型耐寒剤を用いた CN30%-30 が初期から 28 日材齢まで最も高い強度を示した。他の耐寒剤を添加した配合も耐寒剤無添加の普通コンクリートに比べると強度は大きくなっており、耐寒剤を添加したことによる硬化促進の効果が確認される。

-5℃養生では、市販品を用いた場合、耐寒剤無添加の普通コンクリートと比較して約 2 倍の強度を示しており、耐寒剤としての効果が確認できる。また、新型耐寒剤を用いた CN30%-30 および CN45%-20 では、普通コンクリートに対して約 4 倍の強度を示した。亜硝酸カルシウムの添加量を増やしたことにより市販品に比べて低温環境下での硬化促進効果が高まり、高い強度が得られたと考えられる。

-10℃養生では、CN30%-15 および市販品は初期の強度発現はあるものの、材齢 7 日以降の強度発現は小さく、普通コンクリートとの強度に大きな差異は見られない。また、-15℃養生になるとさらにその傾向が顕著になった。したがって、本実験で使用した市販品および CN30%-15 では、-10℃以下の低温環境下では十分な硬化促進効果が得られないと考えられる。これに対して、CN30%-30 および CN45%-20 では、-10℃以下の養生条件下においても初期材齢から 28 日材齢まで強度が増進しており、市販品に対して-10℃養生では材齢 28 日で約 2.5 倍、-15℃養生下では約 3 倍の強度を示した。したがって、亜硝酸カルシウムを多量添加することにより、より低温の養生条件下でも強度発現が期待できると考えられる。

新型耐寒剤である CN30%-30 と CN45%-20 を比較すると、+20℃養生および-5℃養生では同様な強度発現を示した。また-10℃および-15℃養生では、CN45%-20 の方が材齢 3 日までの初期材齢において高い強度発現が

表-5 初期フレッシュ試験結果（実験 2）

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)
① N	8.0	6.0
② CN30%-30	10.0	4.3
③ CN30%-15	10.0	5.5
④ CN45%-20	7.0	5.2
⑤ 市販品	10.0	5.4

表-4 コンクリート配合表（実験 2）

配合名	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (ℓ/m ³)			(C×%)		
			W	C	S	G	CN30%	CN45%	市販品	Me	Pc	AE
① N	50	39.7	175	350	688	1154	—	—	—	—	—	0.025
② CN30%-30		40.7	160	320	732	1176	30.0	—	—	0.5	1.5	0.030
③ CN30%-15							15.0	—	—	0.3	0.9	0.025
④ CN45%-20							—	20.0	—	0.45	1.35	0.012
⑤ 市販品		39.7	170	340	697	1168	—	—	13.6	—	—	0.027

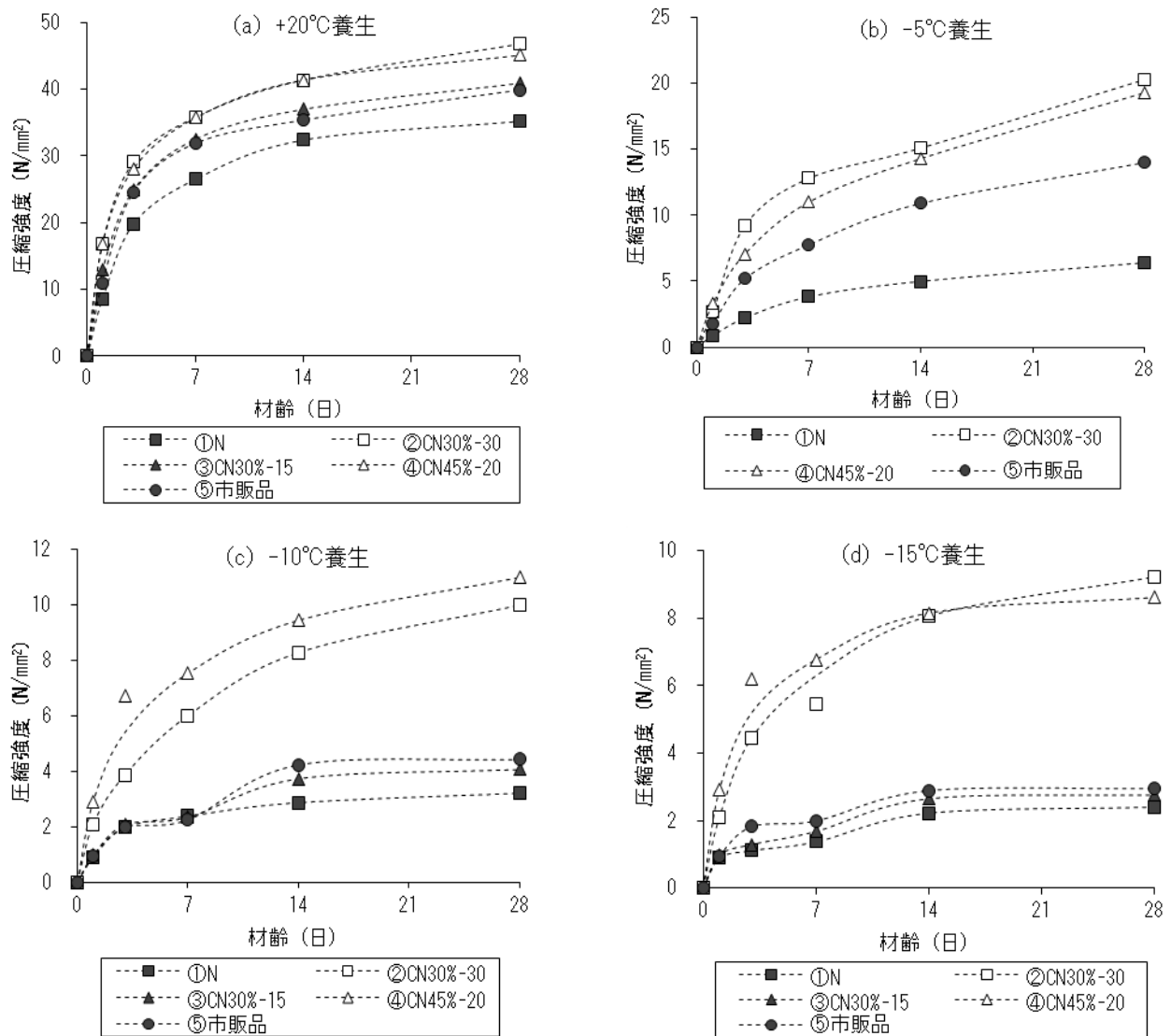


図-2 圧縮強度の経時変化

確認された。しかし、その後の強度は概ね同様な傾向を示しており、水溶液中の固形分の量が同じであれば低温環境下における強度発現も概ね一致するものと考えられる。

以上より、本研究の新型耐寒剤は、従来の市販耐寒剤よりも厳しい低温環境下において初期の強度発現に優れていると考えられる。

5. まとめ

本研究では、従来の市販品よりも低い外気温でも十分な硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリティを確保できる高性能な耐寒剤の開発を目的として、亜硝酸カルシウムを多量に添加し、2種類の減水剤を併用した新型耐寒剤を使用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現について実験的検討を行った。以下に、本実験の範囲において得られた結果をまとめる。

1) 亜硝酸カルシウムを多量添加した場合、Me 減水剤と Pc 減水剤と併用することで、スランプロスを軽減

することができた。

2) 新型耐寒剤を添加したコンクリートは、従来の市販耐寒剤と比較して低温環境下における初期強度発現に優れることがわかった。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書、pp.76-79、2011.3
- 2) 長川善彦、武田字浦、岡本亨久、須藤裕司：早期交通解放を目指した舗装用コンクリートのフレッシュ性状および初期強度に関する研究、コンクリート工学論文集、Vol31, No1、pp799-804、2009.6
- 3) 長川善彦、増山直樹、岡本亨久、須藤裕司：早期交通解放を目指した舗装用コンクリートの開発および LCC/LCA の評価、コンクリート工学論文集、Vol.32、No1、pp.1373-1378、2010.6