

亜硝酸塩系硬化促進剤と各種減水剤を併用した
コンクリートの低温環境下での物性

Properties of concrete using nitrite-based accelerator and various water reducing agents in low-temperature environments

北見工業大学 工学部 社会環境工学科	○学生員	岩澤実和 (Miwa Iwasawa)
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	崔 希燮 (Choi Heesup)
北見工業大学 工学部 社会環境工学科	正 員	岡田包儀 (Kaneyoshi Okada)

1. はじめに

寒中コンクリートの施工においては、初期凍害防止のために必要な所要強度が得られるまでの期間、雪寒仮囲い及びヒーターを用いた給熱養生により温度管理を行う必要がある。一方で、現場条件が急傾斜、狭隘、強風など仮囲いの設置が困難な現場では、簡易なシート養生のみで初期凍害防止や初期強度を確保することを目的として耐寒剤が使用されている¹⁾。

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機能を有する混和剤である。耐寒剤の主成分として広く用いられている亜硝酸カルシウムなどの亜硝酸塩系硬化促進剤は、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、多量に添加すると凝結・硬化が必要以上に促進し、コンクリートのこわばりやスランブロスの増大へ繋がり、コンクリート打設時などの作業性に支障をきたすおそれがある²⁾。また、既存の耐寒剤は、施工時の外気温が-10℃以下では、十分な効果が期待できない場合があるとされている。

本研究では、練混ぜから打込みまでの良好なワーカビリティとともに、-10℃以下の低温環境下における高い初期強度発現を両立する高性能耐寒剤の開発を目的としている。既往研究では、常温環境下(+20℃)で亜硝

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と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に、初期のスランブロスを抑制できることが報告されている^{3), 4)}。そこで、亜硝酸カルシウムを主成分とする亜硝酸塩系硬化促進剤を多量に添加し、各種減水剤を使用したコンクリートの低温環境下で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。

2. 各種減水剤がモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響

2.1 実験概要

亜硝酸塩系硬化促進剤を多量に添加した場合におけるフレッシュ性状の確認と、各種減水剤との相性を確認することを目的として、モルタルによる実験を行った。

2.2 使用材料および配合

表-1 に使用材料を示す。セメントは、普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材には5号珪砂を使用した。耐寒剤の主成分として亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分を含んだ濃度45%の混合水溶液の亜硝酸塩系硬化促進剤(以後、CN45)を用いた。減水剤は、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種類とし、空気量を調整するためにAE剤を使用した。

表-2 にモルタルの示方配合を示す。水セメント比は50%と一定とした。S/C は、既往研究⁴⁾のコンクリート

表-1 使用材料

材料 (略号)	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)	(モルタル) 5号珪砂、絶乾密度: 2.61 g/cm ³ 、吸水率: 0.26%、F.M: 2.16 (コンクリート) 陸砂、表乾密度: 2.61 g/cm ³ 、吸水率: 1.43%、F.M: 2.53
粗骨材 (G)	砕石、表乾密度: 2.84 g/cm ³ 、吸水率: 1.50%、F.M: 6.49、M.S.: 20mm
亜硝酸塩系硬化促進剤 (CN45)	主成分: 亜硝酸カルシウム・他の硬化促進成分、密度: 1.42~1.44 g/cm ³
メラミン系高性能減水剤 (Me)	主成分: アミドスルホン酸変成メラミン縮合物、密度: 1.17~1.19 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: 1.03~1.07 g/cm ³
AE 剤 (AE)	主成分: 天然樹脂酸塩、密度: 1.00 g/cm ³
既存耐寒剤 (既存品)	主成分: ポリカルボン酸エーテル系化合物と無機系窒素化合物 (亜硝酸塩、硝酸塩) の複合体、密度: 1.38~1.42 g/cm ³

表-2 モルタル示方配合

配合名	W/C (%)	S/C	単位量 (kg/m ³)			混和剤 (C×%)			
			W	C	S	CN45	Me	Pc	AE
①(Me-3.0:Pc-0.0)	50	2.75	267	535	1471	11.0	3.0	—	0.05
②(Me-0.0:Pc-3.0)							—	3.0	
③(Me-1.5:Pc-1.5)							1.5	1.5	
④(Me-1.0:Pc-2.0)							1.0	2.0	
⑤(Me-2.0:Pc-1.0)							2.0	1.0	

表-3 モルタル実験結果

配合名	モルタルフロー			温度(℃)		
	直後	30 分	60 分	直後	30 分	60 分
①(Me-3.0:Pc-0.0)	195	148	138	12.0	15.0	14.5
②(Me-0.0:Pc-3.0)	188	148	155	11.5	15.5	14.0
③(Me-1.5:Pc-1.5)	193	166	151	10.5	14.0	14.5
④(Me-1.0:Pc-2.0)	185	174	155	10.5	14.5	14.0
⑤(Me-2.0:Pc-1.0)	186	167	165	11.5	14.0	14.0

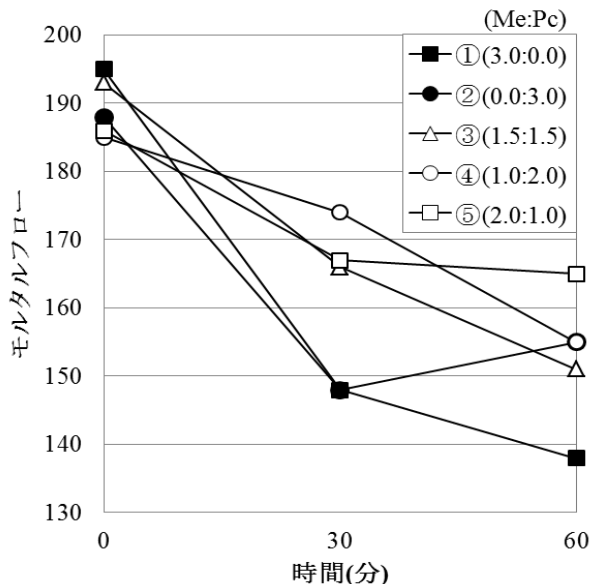


図-1 モルタルフローの経時変化

配合を参考に、粗骨材を除いたモルタル分の配合比をベースに、練混ぜ直後のフローの調整のために試験練りを行い、2.75とした。耐寒剤は、一般に使用量が多いほど、凝結・硬化を促進させる効果があるとされている。既存耐寒剤の標準添加量は、セメント質量に対して約4～7%（セメント100kg当り3～5ℓ）であることから、CN45のみを多量添加した場合のフレッシュ性状を試験練りにより確認し、CN45の添加量を11%（セメント100kg当り7.6ℓ）とした。減水剤は、Me減水剤とPc減水剤をそれぞれ単独使用したパターンと、Me減水剤とPc減水剤の添加比を1.5:1.5、1.0:2.0および2.0:1.0の計5水準を選定した。また、練混ぜ直後の目標フロー値を200±20mmとし、この範囲を満足するように減水剤の添加量を調整した。

2.3 実験方法

日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」⁴⁾では、荷卸し時のコンクリート温度が+10～+20℃の範囲になるように考慮することが規定されている。そこで本実験では、コンクリートの練り上がり温度を+10～+20℃とするために、温度+10.0±1℃、湿度85±5%の恒温恒湿室内で材料の管理とモルタルの練混ぜを行い、同環境下でのフレッシュ性状について検討を行った。練り上がったモルタルは、同環境下に静置し、測定直前にさじを用いて切り返しを行った後、練混ぜ直後、30分後、60分後の計3回、モルタルフローおよびモルタル温度の測定を行った。

2.4 実験結果および考察

表-3にモルタルフローおよびモルタル温度の結果を、図-1にモルタルフローの経時変化を示す。

Me減水剤とPc減水剤をそれぞれ単独使用した配合①および②では、練混ぜ直後からのフローの変化が大きい結果となった。一方で、Me減水剤とPc減水剤を併用使用した配合③④⑤の結果を見ると、単独使用した配合よりフローの変化が小さく、練混ぜから60分が経過しても流動性を保持することが確認できた。既往研究では常温環境下（+20℃）での実験結果が報告されている³⁾が、本実験の+10℃環境下においても亜硝酸塩系硬化促進剤にMe減水剤とPc減水剤を併用使用することにより、初期のフローの変化を抑制できることが確認された。

3. コンクリートのフレッシュ性状と初期強度発現

3.1 実験概要

モルタル実験の結果よりCN45を多量に添加した場合でも、Me減水剤とPc減水剤を併用使用することで練混ぜから60分が経過しても、フレッシュ性状を確保できることがわかった。この結果を踏まえ、コンクリート

表-4 コンクリート示方配合

配合名	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (C×%)			
			W	C	S	G	CN45	Me	Pc	AE
①(Me-3.2:Pc-1.6)	50	44.0	160	320	791	1095	9.0	3.2	1.6	0.05
②(Me-3.0:Pc-1.5)								3.0	1.5	
③(Me-1.5:Pc-3.0)								1.5	3.0	
④(Me-1.4:Pc-2.8)								1.4	2.8	
⑤(Me-1.3:Pc-2.6)								1.3	2.6	
⑥既存品			172	344	768	1064	5.6*	—	—	0.005

注) *: 既存耐寒剤を使用

表-5 フレッシュ試験結果

配合名	スランブ(cm)			空気量(%)			温度(°C)		
	直後	30分	60分	直後	30分	60分	直後	30分	60分
①(Me-3.2:Pc-1.6)	17.0	15.0	5.0	4.6	2.0	2.4	11.0	12.0	12.5
②(Me-3.0:Pc-1.5)	15.0	3.0	2.0	5.0	2.3	2.1	11.0	12.0	12.0
③(Me-1.5:Pc-3.0)	20.0	16.0	8.0	4.0	2.4	2.9	11.5	13.0	13.5
④(Me-1.4:Pc-2.8)	18.5	14.0	6.5	4.2	2.8	3.7	11.0	12.0	12.5
⑤(Me-1.3:Pc-2.6)	17.5	4.5	2.5	3.7	2.1	2.7	11.5	12.5	12.5
⑥既存品	17.5	7.0	3.0	3.0	4.3	3.3	11.5	12.0	12.5

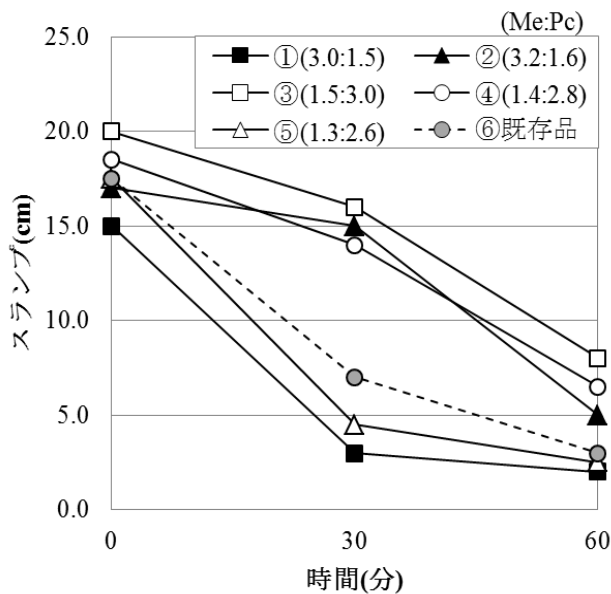


図-2 スランブの経時変化

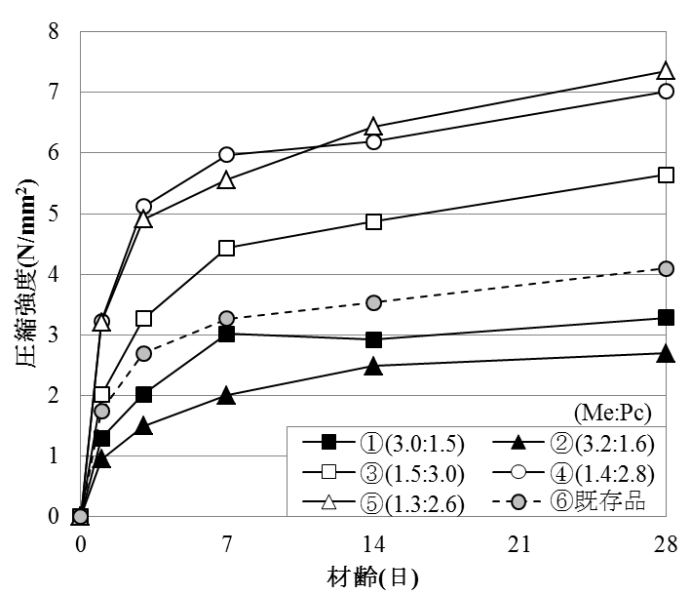


図-3 圧縮強度の経時変化

にCN45を多量添加し、Me減水剤とPc減水剤を併用使用した場合のフレッシュ性状および初期強度発現を明らかにするとともに、既存耐寒剤との比較検討を行った。

3.2 使用材料および配合

表-1に使用材料を示す。セメントは、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。硬化促進剤および減水剤は、モルタル実験と同じものを用い、その他に比較用として既存耐寒剤も使用した。

表-4にコンクリートの示方配合を示す。水セメント

比は50%と一定にした。CN45の添加量は、既存耐寒剤よりも高い強度発現を得るために9%（セメント100kg当り6.3ℓ）とした。減水剤の添加割合は、モルタル実験の結果から、Me減水剤とPc減水剤の添加比を2:1および1:2の2水準を選定した。なお、比較用の既存耐寒剤の添加量は、標準添加量であるセメント質量に対して5.6%（セメント100kg当り4ℓに相当）とした。

3.3 実験方法

モルタル実験と同様に、温度+10.0±1°C、湿度85±5%の恒温恒湿室内で材料の管理とコンクリートの練混ぜを

行い、同環境下においてフレッシュ試験を行った。練り上がったコンクリートは、現場における生コンクリート工場からのアジテータトラックによるコンクリート輸送を想定し、傾胴型重力式ミキサーを用いた継続攪拌（回転速度：毎分2回転）を同室内で行った。試験は、練混ぜ直後と、30分後、60分後においてスランブ試験および空気量、コンクリート温度の測定を行った。また、目標スランブ値は、練混ぜ60分後で $8.0 \pm 2.5 \text{ cm}$ 、目標空気量を同じく60分後で $4.5 \pm 1.5 \%$ とした。

圧縮強度試験の材齢は、1日、3日、7日、14日、28日の計5材齢とした。供試体（ $\phi 10 \times 20 \text{ cm}$ ）は、恒温恒湿室内で型枠へ打ち込み、打設面をビニールで覆い封緘養生を行った。養生温度は、打設後24時間は $+5^\circ \text{C}$ で静置し、その後は、 -15°C での養生を行った。また、材齢3日以降の供試体は、凍結している恐れがあるため試験前に30分間水中浸漬し、圧縮強度試験を行った。

3.4 実験結果および考察

表-5に、フレッシュ試験の詳細結果を示す。さらに、図-2にスランブの経時変化を、図-3に圧縮強度の経時変化を示す。

Me減水剤：Pc減水剤=2：1で減水剤総添加量が異なる配合①と配合②を比較すると、減水剤総添加量が多い配合①の方が、練混ぜ直後から60分後までのスランブ値が大きくなった。一方で、圧縮強度の経時変化をみると、配合①の方が初期から強度発現が小さくなっており、減水剤添加量の増加が初期強度発現に支障をきたしているものと考えられる。また、配合①②ともにCN45を9%と多量に添加しているにも関わらず、既存耐寒剤を標準添加（5.6%）した配合⑥よりも強度発現が低い結果となった。

Me減水剤：Pc減水剤=1：2で減水剤総添加量が異なる配合③④⑤では、Me減水剤：Pc減水剤=2：1の配合①②と同じく、減水剤総添加量が多くなるほど、練混ぜ直後から60分後までのスランブ値が大きくなり、その中でも特に配合③および配合④では、練混ぜ60分後の目標スランブ値を満足することができた。また、練混ぜ直後から60分後までのスランブの変化量を、既存耐寒剤を標準添加（5.6%）した配合⑥と比較すると、練混ぜ直後のスランブ値に若干差異はあるものの、スランブロスが小さい結果となった。以上から、配合③④⑤はスランブロス抑制効果が高いとされているPc減水剤をMe減水剤より多く添加したことで、配合①②と比べ、スランブロスを抑制できるとともに、60分後のスランブを確保することができたと考えられる。一方、圧縮強度の経時変化をみると、いずれの配合も、既存耐寒剤を標準添加（5.6%）した配合⑥と比較して高い強度発現を示しており、材齢28日の時点で配合④では、約1.7倍の強度が確認された。しかし、減水剤総添加量が多い配合③では、配合④⑤と比較すると、強度発現が低下した。このことから減水剤総添加量の増加は、フレッシュ性状の確保に寄与する一方で、初期強度発現を阻害する要因になると考えられる。

4. まとめ

本研究では、練混ぜから打込みまでの良好なワーカビリティとともに、 -10°C 以下の低温環境下における高い初期強度発現を両立す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亜硝酸塩系硬化促進剤（CN45）を多量に添加し、メラミン系減水剤（Me減水剤）およびポリカルボン酸系減水剤（Pc減水剤）の2種類の減水剤を併用したコンクリートの低温環境下で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、本実験の範囲で得られた結果をまとめる。

- 1) モルタル実験より、 $+10^\circ \text{C}$ の低温環境下でCN45を多量添加した場合でも、Me減水剤とPc減水剤の2種類の減水剤を併用使用することで、練混ぜ直後から60分後のフローの低下を抑え、流動性を保持することができた。
- 2) コンクリート実験より、 $+10^\circ \text{C}$ の低温環境下でCN45をセメント質量に対して9%添加した場合、Me減水剤とPc減水剤を1：2の添加比で適量併用使用することでスランブロスを抑制できた。また、その後の -15°C の低温環境下での封緘養生において既存耐寒剤よりも高い強度発現が得られることが確認された。
- 3) コンクリート実験より、CN45をセメント質量に対して9%添加し、2種類の減水剤を併用使用した場合、減水剤総添加量の増加によりスランブロスを抑制できフレッシュ性状を確保できるが、減水剤を必要以上に添加すると、初期強度発現の低下の要因になると考えられる。

本実験ではCN45の添加量をセメント質量に対して9%と固定したが、その添加量を変化させ、減水剤を併用使用した場合に、コンクリートの物性にどのような影響を与えるのかを明らかにすることが、今後の課題として挙げられる。

参考文献：

- 1) 通年施工推進委員会：耐寒剤運用マニュアル（案）、p.1、2005.3
- 2) 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
- 3) 瀧井秀一、平岡慎也、増山直樹、長川善彦、須藤裕司、井上真澄、新大軌、岡本享久：早期交通開放可能な舗装用コンクリートの配合探索とその実用性、土木学会論文集 E1（舗装工学）、Vol.70、No.1、pp1-10、2014
- 4) 赤間智仁、井上真澄、須藤裕司、三上修一：亜硝酸カルシウムと各種減水剤を併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の検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.34、No.1、pp.155-159、2012
- 5) 日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説、pp.57、2010