

耐寒剤を添加したコンクリートの変形挙動に関する基礎的研究

The fundamental Study on the deformation behavior of concrete using nitrite-based accelerator

北見工業大学工学部社会環境工学科 ○学生員 佐藤郁華 (Fumika Sato)
 北見工業大学大学院社会環境工学専攻 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 崔 希燮 (Heesup Choi)
 北見工業大学工学部社会環境工学科 正員 井上真澄 (Masumi Inoue)
 北見工業大学工学部社会環境工学科 正員 岡田包儀 (Kaneyoshi Okada)
 日産化学工業株式会社 正員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

積雪寒冷地におけるコンクリート工事では、初期凍害によるコンクリートの品質低下や初期強度発現の遅れなどの様々な懸念がある。このような場合、ヒーターを用いた給熱養生が多く行われているが、厳冬期や施工環境によっては温度管理や養生上屋の設置などが難しいのが現状である。これに対して著者らは、外気温が -10°C 以下になるような厳冬期における効率的なコンクリート施工技術の確立に向けて、初期凍害防止とともにより効果的な強度発現を図るべく耐寒剤を多量添加したコンクリートに関する研究開発を進めている^{1,2)}。耐寒剤とは、コンクリートの初期凍害防止、凍結温度低下機能を併せ持つ混和剤のことであり³⁾、現在は亜硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)などの亜硝酸塩系硬化促進剤が汎用されている。耐寒剤の混入によるセメント系複合材料の水和メカニズムは、初期材齢からセメント中のエアライト(C_3S)とアルミネート(C_3A)の反応を促進し、水酸化カルシウムやモノサルフェートの生成量が増加するとされている^{2,4)}。これにより低温環境下におけるコンクリートの凍結防止と初期の強度発現の向上が可能となる。

一方、既往の文献によると^{1,4)}、初期材齢への耐寒剤の使用に関する研究は相当な水準に到達しており、特に寒中コンクリートの初期凍害防止策として耐寒剤の利用が有効である。しかし、耐寒剤使用時の打設初期から中・長期に至るコンクリートの変形(膨張および収縮)の観点からその挙動を明確にした研究は少ない。耐寒剤の添加量が多くなるほど、初期材齢におけるエアライト(C_3S)とピーライト(C_2S)の水和促進とともにアルミネート(C_3A)の反応による多量のエトリンガイトが生成され⁴⁾、初期材齢からのコンクリートの変形(主に、膨張)が大きくなり、長期的には構造物への微細ひび割れの発生や耐久性への影響が懸念される。

そこで本研究では、外気温が -10°C の環境条件下において耐寒剤を多量添加したコンクリートの変形挙動と強度発現の原因を明らかにすることを目的として、耐寒剤の添加量変化によるセメント硬化体の質量変化、圧縮強度および膨張収縮挙動を測定し、その相関関係について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

耐寒剤がセメント系材料に及ぼす水和促進の影響をよ

り明確にするため、本研究ではセメントペーストにて実験を行った。セメントは普通ポルトランドセメント(C, 密度: $3.16\text{g}/\text{cm}^3$, 平均粒径 $10\mu\text{m}$)を使用し、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(CN45, 密度: $1.42\sim 1.44\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた。

2.2 実験条件

本実験では、水セメント比を 50%とし、耐寒剤(CN45)の添加量は、既往研究を参考にセメント(C)に対して 11%に設定し²⁾、耐寒剤の添加量の 0%と 14%を比較対象として実験を行った。また、養生条件は、日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」⁵⁾において荷卸し時のコンクリート温度が $+10\sim +20^{\circ}\text{C}$ 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、上記指針の下限値として温度は $+10\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度は $85\pm 5\%$ の恒温恒湿室内で材料の管理とセメントペーストの練混ぜを行い、材齢 1 日までの同室内にて養生を行った。その後、材齢 28 日まで温度 $-10\pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温槽にて試験体の養生を行った。また、一部の試験体については強度回復を確認するため、材齢 14 日まで -10°C にて養生した試験体を温度 $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\pm 5\%$ の恒温恒湿室で材齢 28 日(14 日間)まで再養生を行った。さらに、比較対象として温度 $+20\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\pm 5\%$ の条件で封緘養生した試験体も製作した。図-1 に本実験のフローを示す。

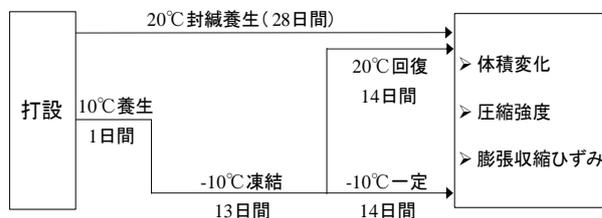


図-1 本研究のフロー

2.3 実験方法

質量変化実験は、水分逸散の防止のため、蓋を設置した $\phi 5\times 10\text{cm}$ の透明なモールドに練混ぜた直後のセメントペーストを入れて、図-1の温度条件下で打設初期から材齢 14 日までの重量を測定し、各ケースの試験体の質量変化の比較評価を行った。

圧縮強度実験は、図-1の温度条件下で、材齢1日で脱型し、封緘養生を行い、JSCE-G 505-2013「円柱供試体を用いたモルタルまたはセメントペーストの圧縮強度試験方法(案)」に準じて、材齢1, 3, 7, 14, 28日において圧縮強度を測定した。

非拘束変形実験には、10×10×40cmの型枠を用いた。型枠による拘束や乾燥による水分逸散が生じないように型枠内側にテフロンシートおよびビニールシートを設け、型枠の中央部に埋め込みゲージを設置した。その後、図-1の温度条件下にて打設後材齢1日で脱型し、アルミテープで試験体の全面をシールし、各ケースの試験体の膨張収縮挙動を比較評価した。表-1に本実験における因子および実験条件を示す。

表-1 実験因子および条件

試験体：セメントペースト硬化体 (W/C: 50%)		
耐寒剤の添加率 (C×%)	0%	CN0_-10, CN_20
	11%	CN11_-10
	14%	CN14_-10
評価項目	質量変化, 圧縮強度, 非拘束変形	

3. 実験結果および考察

3.1 質量変化

図-2に各ケースの試験体の質量変化率を示す。打設後から材齢1日までの変化に着目すると、耐寒剤を多量添加したCN11_-10とCN14_-10ではほとんど質量変化が見られないが、耐寒剤を添加していないCN0_-10とCN_20の質量は2-3%程度減少する傾向を示した。また、材齢1日から14日まで全てのケースの質量変化は水の進行によってほとんどかわらないことを確認できた。これにより、耐寒剤CN45の主成分である亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)が練り上がり直後からアルミネート相(C₃A)と急速に反応して^{4,6)}、耐寒剤を添加していないケースよりセメントペーストの凝結が促進されたと考えられる。

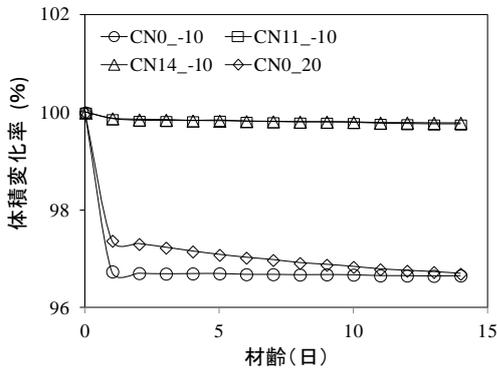


図-2 質量変化率

3.2 圧縮強度

図-3に圧縮強度の経時変化を示す。練混ぜ直後から材齢1日まで温度+10±1℃、湿度85±5%の恒湿恒温室内で養生を行った場合、材齢1日圧縮強度は、CN0_-10は2.7MPaで、CN11_-10は5.1MPa、CN14_-10は

5.8MPaを示しており、いずれも5.0MPaを上回った。その後、材齢14日まで-10℃に養生した場合、CN0_-10が4.1MPaであるのに対して、CN11_-10は9.4MPa、CN14_-10は13.5MPaを示した。

一方、材齢14日以降引き続き材齢28日まで-10℃にて養生した場合、CN0_-10は4.9MPa、CN11_-10は13.3MPa、CN14_-10は18.5MPaを示した。しかし、材齢14日から材齢28日(14日間)までは20℃の再養生を行った場合、CN0_-10は20.6MPa、CN11_-10は30.1MPa、CN14_-10は41.7MPaを示した。特に、耐寒剤を多量添加したCN14_-10のケースにおいては、打設後から20℃で標準養生したCN0_20(45.2MPa)に比べると材齢28日時点ではほとんど強度差がなかった。

これにより、材齢14日から材齢28日にかけての再養生による強度の経時変化から推測するに耐寒剤を多量添加したCN11_-10およびCN14_-10では材齢を経ることで、さらに強度回復が可能であると考えられる。

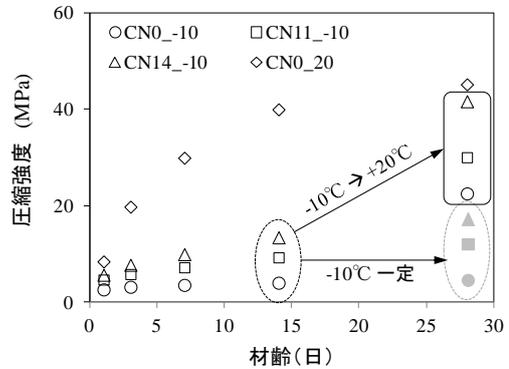


図-3 圧縮強度

図-4に材齢1日から材齢28日まで-10℃の定温で養生した場合の圧縮強度比および回帰式を示す。圧縮強度比は、各ケースの材齢1日圧縮強度を100%として示したものである。材齢28日において、CN0_-10は約180%、CN11_-10は約260%、CN14_-10は約300%増加する傾向を示した。また、回帰式によると、CN0_-10に比べ、CN11_-10は約2倍、CN14_-10は約2.5倍の勾配を示した。これにより、外気温が-10℃の場合、本研究で使用している耐寒剤(CN45)の添加量を高めることで強度増加率も高くなることが確認でき、これは低温環境下で耐寒剤の水和促進の影響であると考えられる。

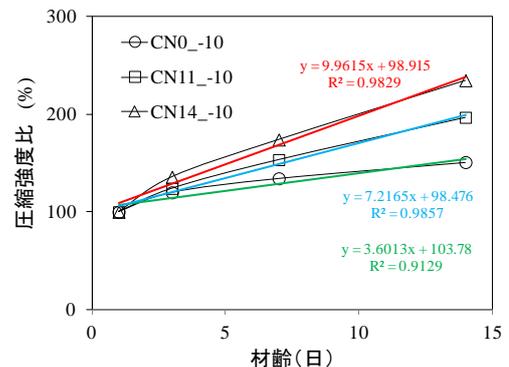


図-4 圧縮強度比 (材齢 28 日まで-10°C一定)

3.3 非拘束膨張収縮挙動

図-5 と図-6 に非拘束条件化における各ケースの膨張収縮挙動や温度履歴を示す。なお、本実験では CN14_-10 は打設不良によって実験データを得られなかったため、このケースを除いて検討を行った。まず練混ぜ直後から材齢 1 日までの養生期間(+10°C)におけるひずみに着目すると、この間の最大膨張量は、CN0_-10 が約 10 時間経過時点で 223 μ 、CN11_-10 が約 13 時間経過時点で 734 μ 、CN0_20 が約 9 時間経過時点で 260 μ であった。CN11_-10 の膨張量が大きくなったが、これは打設初期から C₃A の反応率が非常に高いことと共に多少の C₃S と C₂S の水和が促進され^{4,6)}、セメントペーストの急結性が增大したことによるものと考えられる。

次に、材齢 1 日後から材齢 14 日まで-10°C養生した期間に着目する。まず CN0_20 は材齢 14 日で約 260 μ まで収縮する現象が確認できた。CN0_-10 は-10°C養生開始後約 10 時間経過時点から材齢 14 日まで約 50 μ 程度のひずみが一定に持続していることを確認した。これに対して CN11_-10 は-10°C養生開始後約 12 時間経過時点で再度膨張(約 400 μ)し、その後約 160 μ まで収縮する傾向を示した。以後は徐々に膨張が進行し、材齢 14 日で約 270 μ の膨張ひずみを示した。再度膨張したのは、材齢 1 日までの 10°C養生下においてまだ反応していない亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)がセメント粒子と反応することで上述の C₃A や C₃S の水和が促進^{4,6)}されたことが要因と考えられる。また、その後の微量なひずみ増加については多量の水酸化カルシウムや C₂S が徐々に水和に寄与していることが要因と考えている。

材齢 14 日から材齢 28 日(14 日間)まで 20°Cに再養生した場合、まず CN0_-10 は再養生直後に再若干の膨張収縮挙動を示したが、CN11_-10 は再養生後約 10 時間経過時点で 640 μ まで大幅に再膨張し、以後徐々に再収縮する傾向を示した。これはセメントマトリクス中に残存する未反応の亜硝酸カルシウム(Ca(NO₂)₂)と未水和セメント粒子との再反応を意味していると考えられ、これがセメントペーストの強度発現に繋がったものと推察される。

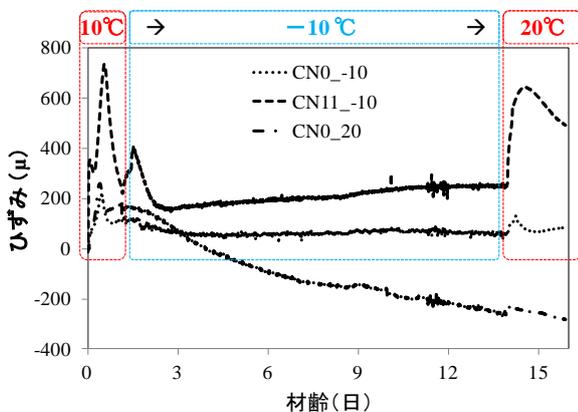


図-5 温度変化による非拘束膨張収縮挙動

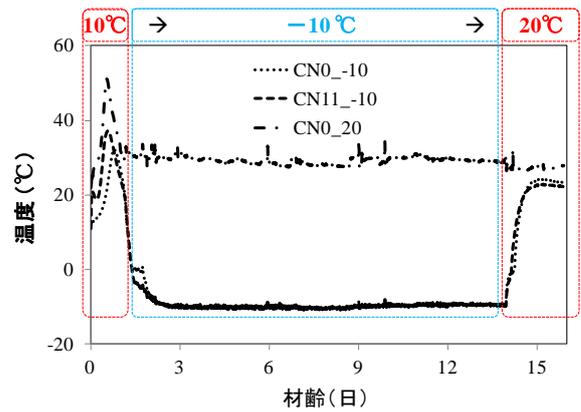


図-6 セメントペーストの温度履歴

4. まとめ

本実験では、外気温が-10°C以下の環境条件下における耐寒剤を多量添加したコンクリートの変形挙動と強度発現との相関関係を明らかにするため、耐寒剤の添加量変化によるセメント硬化体の質量変化、圧縮強度、膨張収縮挙動の検討を行った。以下に本研究における知見を示す。

- 1) 耐寒剤である亜硝酸カルシウムを多量添加することで、練り上がり直後からアルミネート相(C₃A)と急速に反応して、打設直後からセメントペーストは急結性を持ち、質量変化はほとんど発生しないことを確認できた。
- 2) -10°C養生後に 20°C養生を行うことで、耐寒剤を添加した方が無添加より強度回復率が大きく、添加量が多いほど強度回復に有利であることが確認できた。
- 3) 練混ぜ直後から材齢 1 日までの+10°Cの養生期間では、亜硝酸カルシウムの多量添加によりセメントペーストの水和が促進されることで、膨張収縮挙動が大きくなった。また、その後-10°Cの養生期間においても亜硝酸カルシウムの影響によって、セメントの水和が進行しており強度発現に寄与していることが確認できた。

参考文献

- 1) 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
- 2) M. Iwasawa, M. Inoue, H. Choi, Y. Sudoh, and K. Ayuta: Characteristics of concrete using nitrite-based accelerator and chemical admixtures in low-temperature, Proceedings of The 7th International Conference of Asian Concrete Federation, 1-052, pp.1-8, 2016
- 3) 浜 幸雄, 鎌田 英治: 無塩化・無アルカリ型防凍性混和剤による初期凍害の防止効果, コンクリート工学論文集, Vol.7, No.1, pp.113-122, 1996
- 4) Ramachanran, V.S.: Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- 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
- 6) 北方建築総合研究所: 耐寒促進剤の利用効果と機構に関する研究, 調査研究報告, No.358, pp.1-11, 2015