

耐寒促進剤(Ca(NO₂)₂)を多量添加したコンクリートの挙動

The study on the expansion and shrinkage behaviors of concrete using nitrite-based accelerator

北見工業大学工学部社会環境工学科
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科
北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科
日産化学(株)

○学生員 米山 暁 (Akira Yoneyama)
正 員 崔 希燮 (Heesup Choi)
正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)

1. はじめに

寒中コンクリート施工を行う場合には初期凍害防止のため、初期材齢のコンクリート強度が 5N/mm² となるまでは給熱養生などにより温度管理を行う必要があり、主として雪寒仮囲いやジェットヒーターが用いられる。一方で、現場状況が急斜面や強風などで仮囲いの設置が困難な場合、簡単なシート養生のみで初期凍害を防止し、セメントの水和反応を促進させることのできる「耐寒促進剤」が使用される。

現在、市販されている耐寒促進剤で初期凍害を防止できる許容外気温度は部材厚 15cm を対象としたシート養生で-4~-8℃程度とされており¹⁾、北海道をはじめとする積雪寒冷地域、特に外気温が-10℃を下回る地域での寒中コンクリート施工では、初期凍害防止の効果をより向上させる目的で多量添加する場合がある。一方で、無塩化・無アルカリ性の耐寒促進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(Ca(NO₂)₂)は、その使用量が多いほどセメント中に含まれる C₃A (3CaO・Al₂O₃) の水和反応を促進させ、エトリングイトやモノサルフェート生成量が増加し、コンクリートの初期強度発現に効果があることが知られている。しかし、従来の硫酸根のエトリングイトと類似の針状組の水和生成物が大量に生成されることとともに C-S-H の生成量が低減する原因から中・長期的な強度発現に悪影響を及ぼす恐れがある²⁾。さらに、耐寒促進剤を多量添加した際のコンクリートの強度発現のメカニズムおよび水和生成物との関係性について評価している研究は少ない。

そこで本研究では、耐寒促進剤を多量添加したコンクリートの強度発現特性と水和生成物との相関関係を明らかにするため、耐寒促進剤の添加量の変化による各ケースの圧縮強度や水和温度の経時変化とともに Ca(NO₂)₂ の主成分である NO₂⁻イオンと C₃A の反応物質の比較評価(走査型電子顕微鏡: SEM)を行った。図 1 に本研究のフローを示す。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表 1 に使用材料を、表 2 に本実験で使用する耐寒促進剤の成分を示す。耐寒剤の成分として亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウムを主とした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(以降 CN45)を用いた。

表 3 に本実験で使用したモルタル配合を示す。水セメント比は 50%³⁾で、S/C は試験練りの結果から 2.0 とした。耐寒促進剤は、一般に使用量が多いほど、亜硝酸イオン(NO₂⁻)や硝酸イオン(NO₃⁻)が C₃A の Al₂O₃ と反応することで、打設直後からの凝結・硬化を促進させる効果があるとされている²⁾。既存の耐寒促進剤の標準添加量は、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、CN を多量添加した場合を考慮し、CN45 の添加量を 0%、7%、9%、11%、13%の 5 水準とした。

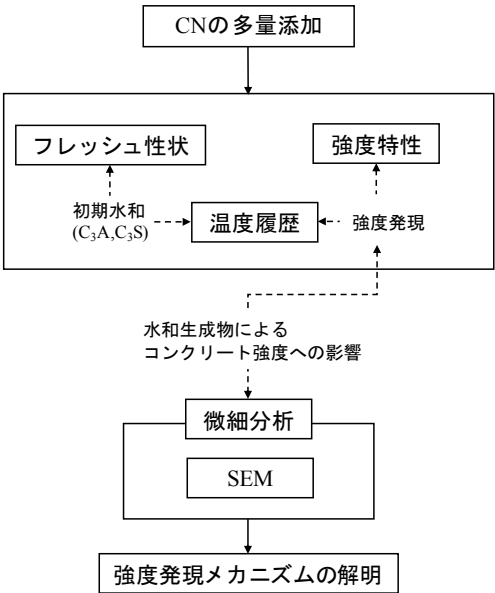


図 1 研究フロー

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: 3.16g/cm ³
細骨材 (S)	5号珪砂、絶乾密度: 2.61 g/cm ³ , 吸水率: 0.26%, F.M: 2.16
亜硝酸塩系硬化促進剤 (CN45)	主成分: 亜硝酸カルシウム・硝酸カルシウム、密度: 1.42~1.44 g/cm ³

表 2 耐寒促進剤成分

混和剤名	分析項目	成分割合	pH	比重
CN45	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

表 3 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			混和剤 (C×%)
			W	C	S	CN45
CN0	50	2.0	315	631	1262	0
CN7						7
CN9						9
CN11						11
CN13						13

2.2 実験条件および方法

日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」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+10.0±1℃、湿度 85±5%の条件で材料の管理を行い、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠しモルタルの練混ぜを行った。その後、同環境下で耐寒促進剤を添加したモルタルの実験を行い、各実験項目について測定した。

フレッシュ性状については、JIS R 5201 12「フロー試験」に準拠し練り上がり直後にテーブルフロー試験を行った。

圧縮強度は、φ5×10cmの型枠にモルタルを打設した後、材齢1日で脱型し恒温恒湿室（温度 10±1℃、湿度 85%±5%）で封緘養生させ、各材齢において圧縮強度実験を行った。

内部温度は、φ10×20cmの型枠中央に熱電対を設置し、打設直後からのモルタル温度の経時変化を測定した。

SEM観察は圧縮試験後の試験体の中心から約5×5mmの破片を採取し各材齢でアセトンに浸漬し、水和停止した試料を用いて、各ケースの若材齢（材齢3日目）の水和生成物の変化を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュ性状

図2にCNの添加量の変化による各ケースのテーブルフローの結果を、図3に打設直後から2時間までの温度履歴を示す。

まずテーブルフローの結果より、CN45添加量の増加に伴いフロー値は低下する傾向にあり、CN0のフロー値 260mmに対してCN7は9.6%、CN9は15%、CN11は25%、CN13は46%低下した。また、フロー値の測定と同時にモルタル試験体の内部温度を測定した時の最大温度ピークは、CN0で16.1℃、CN7で19.8℃、CN9で21.4℃、CN11で23.8℃、CN13で25.7℃となり、CN45の添加量が増加するほど打設直後からの温度が上昇する傾向を示した。

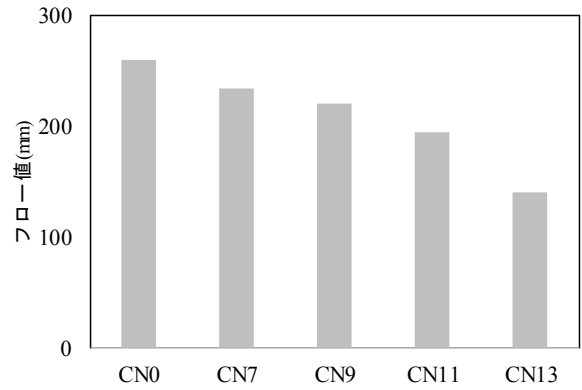


図 2 各 CN 添加量におけるテーブルフローの変化

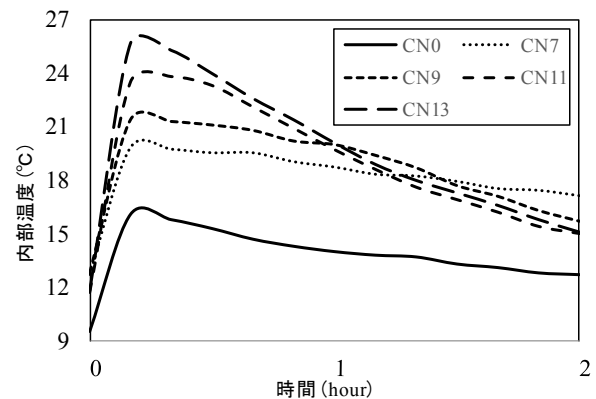


図 3 打設後から2時間の温度履歴

これは、打設直後から CN45 中に含まれる NO₂⁻イオンと NO₃⁻イオンが C₃A (3CaO・Al₂O₃) と急激に反応して水和が促進された影響により、モルタルの内部温度の上昇とともに流動性が低下したものと考えられる。

3.2 強度特性

図4と図5に圧縮試験の結果を、図6に打設直後から24時間までの温度履歴を示す。

まず材齢1日における圧縮強度は、CN0は3.42MPa、CN7は3.80MPa、CN9は4.10MPa、CN11は4.95MPa、CN13では5.09MPaであり、CN45の添加量が多いほど強度が大きくなる傾向が見られた。特にCN45を多量添加したCN11、CN13では初期凍害防止の目安となる5MPa(JASS5)に満足する強度が得られた。なお、打設後の温度履歴より、CN45を多量添加したCN9、CN11、CN13ではCN0と比較すると練混ぜ直後からの温度上昇が激しく、そのピーク値はCN9では21.4℃、CN11では23.8℃、CN13では25.7℃と添加量が増えるほど内部温度が高くなることを確認した。CN45の添加量が増加するとNO₂⁻イオンの絶対量が増加するため、反応速度が速く水和熱が非常に高いC₃A (3CaO・Al₂O₃)⁴⁾との反応促進によってエトリンガイト (3CaO・Al₂O₃・3Ca(NO₂)₂・16-18H₂O) 生成量が増加し⁵⁶⁾、若材齢(1日目)において効率的な強度発現が得られたものと推測される。

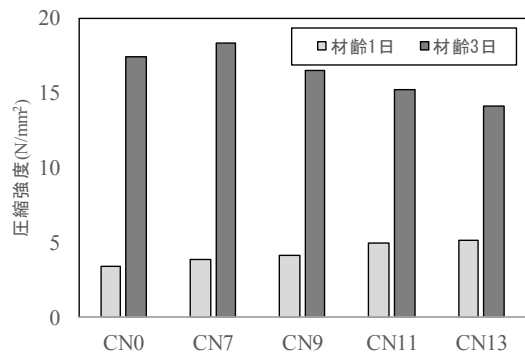


図4 若材齢での圧縮強度

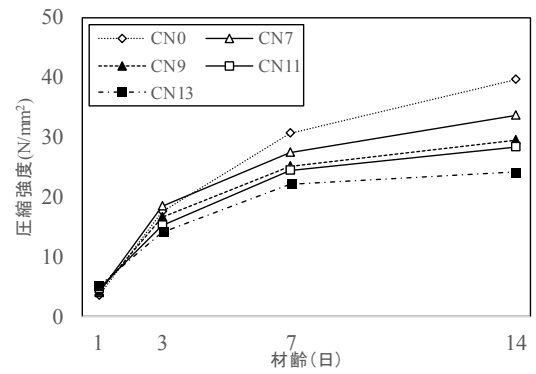


図5 全材齢での圧縮強度

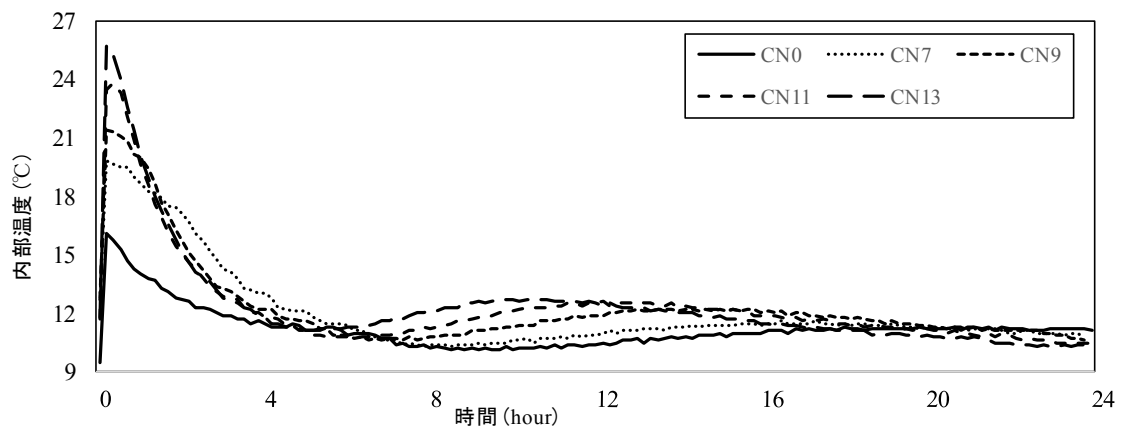


図6 打設後24時間のモルタル温度履歴

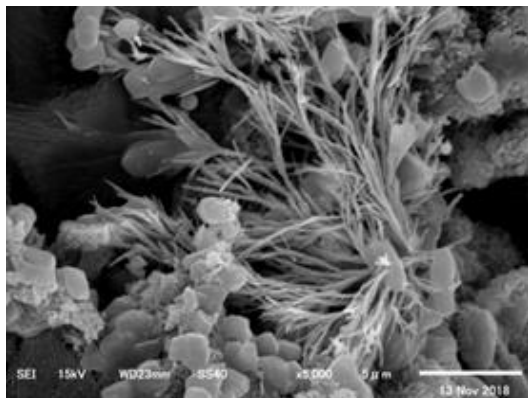


写真1 CN0_水和生成物-1 (×5000)

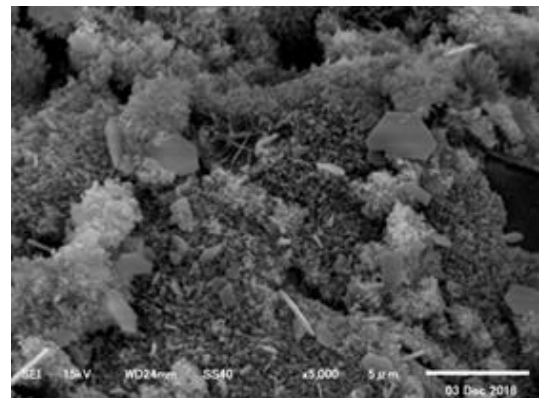


写真2 CN0_水和生成物-2 (×5000)

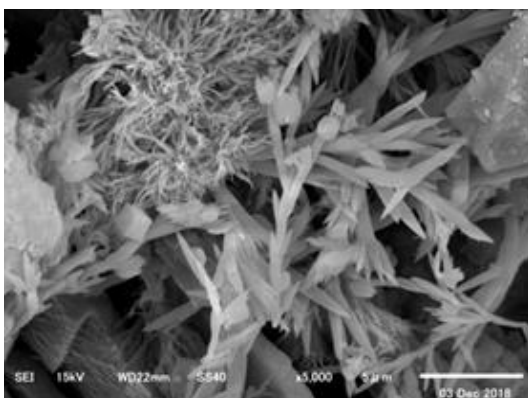


写真3 CN13_水和生成物-1 (×5000)

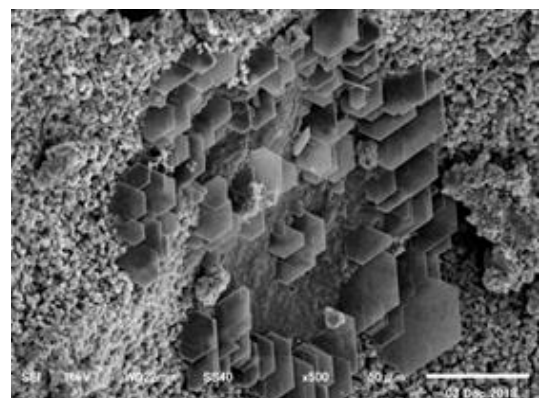


写真4 CN13_水和生成物-2 (×5000)

材齢 3 日以降の圧縮強度は、CN45 を添加したケースにおいて添加量が少ないほど強度が大きくなる傾向を示し、材齢 7 日目と 14 日目では CN45 を添加した全てのケースで CN0 の強度を下回った。これは $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ の NO_2^- イオンや NO_3^- イオンがと C_3A との反応によって生成されたエトリンガイトおよび亜硝酸根化合物が C_3S と水和し、モノサルフェートが多量に生成されることとともに C-S-H や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの生成量も若干減少することで中長期の強度が低下されたと推定される。

一方で、CN0 では初期からの水和が CN を添加した場合と比較して C_3S 、 C_2S の水和進行が緩慢になるため、エトリンガイトよりも C-S-H や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ といった水和生成物が生成され、これらが硬化体組織の空隙を埋めることで緻密な内部構造を形成し長期強度発現に繋がったと推測される。

4. SEM 観察

走査型電子顕微鏡 (SEM) 用試料は、生成された水和物の結晶構造を観察・比較するため、CN 無添加の CN0 と CN 多量添加の代表として CN13 を対象とした。**写真 1** から **写真 4** に CN0 と CN13 の材齢 3 日目における SEM 観察写真を示す。観察は、薄片試験体の割裂面(試験体内部)に対して行い、既往の文献で確認できる結晶形や結晶の大きさなどを本研究で得られた結晶構造と比較することで結晶形を判断・推定した⁴⁾⁶⁾。まず CN0 の場合、**写真 1** に示すように硫酸根のエトリンガイトが幅広く観察され、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の存在も部分的に確認された。また、**写真 2** のようにエトリンガイトと C_3S が反応して生成されるモノサルフェートが一部で観察された。

一方、CN13 の場合は、**写真 3** のように亜硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)の NO_2^- イオンと NO_3^- イオンがセメント中に含まれる C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が反応され、従来の硫酸根のエトリンガイトとともに亜硝酸-硝酸根のエトリンガイトと推定される針状組織の水和生成物が観察された。なお、**写真 4** では硫酸根のエトリンガイトや亜硝酸根のエトリンガイトの推定化合物と C_3S の反応によって生成されるモノサルフェートが幅広く観察された。

5. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系硬化促進剤を添加した際のコンクリートの内部組成と強度特性の関係を実験より検討し、強度発現のメカニズムについて検討を行った。以下に、本研究の範囲内で得られた知見をまとめる。

- 1) CN45 の添加により初期の水和が促進され、その添加量の増加に伴い打設直後の水和熱は上昇し C_3A 、 C_3S の水和速度も早まった。
- 2) CN45 の添加量を増加させることでエトリンガイトおよびモノサルフェートの生成量が増加し、初期強度発現性は良好であった。しかし、C-S-H の生成量低下やエトリンガイト、モノサルフェートの構造的長から材齢経過に伴う強度発現性が低下する傾向が確認された。
- 3) CN45 中の NO_2^- が初期に水和することでエトリンガイトに類似した針状結晶を生成し、それらがコンクリートの強度特性に関与していると考えられる。

本研究の今後の課題としては、SEM 観察のみでの水和生成物の変化による評価であるため、XRD やリートベルトの分析による明確な生成物質の確認が必要である。

参考文献

- 1) 日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説，第 5 版第 1 刷，pp.252-254，2010.1
- 2) 岩澤実和，井上真澄，崔希燮，須藤裕司：亜硝酸塩系硬化促進剤と各種減水剤を用いたモルタルのフレッシュ性状および強度発現性に関する研究
- 3) 通年施工推進協議会：耐寒剤運用マニュアル(案)，pp.11-12，2005.3
- 4) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, pp181-227
- 5) 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
- 6) Ramachanran, V.S. : Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995