

亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加した セメント系材料の初期水和反応に関する化学的検討

Chemical study on the hydration system of portland cement using nitrite based accelerator

北見工業大学大学院工学研究科社会環境工学専攻
北見工業大学工学部社会環境系
北見工業大学工学部社会環境系
日産化学(株)
室蘭工業大学工学部創造工学科

○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)
金 志訓 (Jihoon Kim)

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/mm^2 となるまで適切な温度管理を行う必要があり、雪寒仮囲いやジェットヒーターを用いた給熱養生方法が汎用されている。一方で、急斜面や強風など現場状況により給熱養生が困難な場合には、簡易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。

一般に市販されている耐寒促進剤の多くは、初期凍害を防止できる許容外気温度が部材厚 15cm を対象としたシート養生において $-4\sim-8^\circ\text{C}$ 程度とされており、北海道をはじめとする寒冷地域において、特に外気温が -10°C を下回る厳冬期には、初期凍害防止の効果をより向上させるために耐寒促進剤を多量添加する必要がある。現在、無塩化・無アルカリ性の耐寒促進剤の主成分として汎用されている亜硝酸カルシウム(以降、 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ と称す)は、その使用量が多いほどセメント中に含まれる C_3A および C_3S 、 $\beta\text{C}_2\text{S}$ の水和反応を促進させ、打設直後のエトリンガイト($\text{AFt}: 3\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)の生成量を増加させることに加え、 C_3A と NO_2^- イオンの反応による亜硝酸系水和物 (nitrite-AFm: $3\text{C}_3\text{A}\cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) が生成することにより、コンクリートの初期強度増進に効果があることが知られている^{2),3)}。一方で、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加した場合において、初期から中・長期にかけての詳細な水和反応機構に関しては未だ不明確な部分が多い。亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量に添加することで打設初期において AFt および AFm 生成量が増加し、反応水が大量に消費されることによる Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) や水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) などの生成量低減が懸念されるとともに、コンクリートの中・長期強度の低下も報告されている⁴⁾ことから、厳冬期において亜硝酸塩系耐寒促進剤を使用する上での解決すべき重大な課題となっている。

そこで本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加した場合において、初期強度発現に影響する初期水和反応に着目し、OPC 中における NO_2^- イオンの水和機構へ与える影響を明確にすることで、その強度特性に与える影響を考察する。具体的には、材齢初期に生成される水和生成物の水和促進機構を明確にするために、X 線回折法(XRD)による生成物の同定及び生成量評価、固体 ^{27}Al -

NMR(核磁気共鳴分光法)により C_3A の反応物質について評価・検討を行った。また、結晶形評価として走査型電子顕微鏡(SEM)での観察から、水和生成物を結晶形と結晶サイズから推定・評価した。さらに強度に関する物理的考察としてセメント硬化体内部の微細空隙構造を水銀圧入法(MIP)による細孔径分布から評価・考察した。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

表-1 に本実験で使用する使用材料を示す。使用したセメントは JIS R 5210 に基づく市販の普通ポルトランドセメントである。表-2 に本実験で使用する耐寒促進剤の成分を示す。耐寒促進剤の成分として亜硝酸カルシウムと硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) を主成分とする濃度 45% の混合水溶液 (以降、CN と称す) を用いた。

本実験では水セメント比を 50% ⁵⁾ としたセメントペーストを用いた。練り混ぜ・養生条件は温度 $10\pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $85\pm 5\%$ 、養生期間は打込み後 3 時間、6 時間、12 時間、18 時間、24 時間とした。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 $4\sim 7\%$ (セメント 100kg に対し $3\sim 5\text{L}$) であることから、本実験では厳冬期において CN を多量添加した場合を想定し、CN の添加量を 0% 、 7% 、 9% 、 11% 、 13% の 5 水準とした。

使用材料およびミキサは前日より温度管理を行い、練り混ぜからその後の封緘養生期間に至るまで 10°C 一定の環境で行った。W/C=50% のセメントペーストでは、分離が懸念されるため打込み直後から所定の材齢まで低速度 (2r/min) で養生容器を回転させ、ブリーディングなどの材料分離・沈殿が生じないように配慮した。試験体は、円柱のポリエチレン容器による封緘養生を行った。

養生終了後はダイヤモンドカッターで $2.5\sim 5.0\text{mm}$ 角程度に切断し、アセトンに 24 時間浸漬した後、吸引ろ過による固液分離を行った(以下、水和停止処理と称す)。XRD には水和停止後、RH11% 環境にてアセトン臭がなくなるまで乾燥させ、乳鉢を用いて粉碎し $90\mu\text{m}$ ふるいを通した試料のみを使用した。MIP および SEM 試料には水和停止後、真空デシケータにて存置したものをを使用した。SEM には円柱供試体中央部から採取した試料を割裂させたものを使用した。固体 NMR 試料には水和停止後、真空デシケータにて存置し、これを $90\mu\text{m}$ 以下に粉碎した試料を使用した。

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
亜硝酸塩系耐寒促進剤 (CN)	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
CN	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

2.2 XRD 測定

XRD の測定は、Rigaku 社製 Ultima IV を用い、X 線源 CuK α 、管電圧 40kV、管電流 20mA、走査範囲 5～65°/2 θ 、スキャンスピード 0.5°/min、サンプリング幅 0.02°/step の条件で測定した。

2.3 固体 ²⁷Al-NMR 測定

²⁷Al-NMR の測定には JEOL 社製 ECA-600(14.1T)を使用し、観測周波数 156.4MHz で行った。3.2mm ϕ の NMR 試料管を用い、Spinning speed 16kHz、Pulse width 1.0 μ s、relaxation delay 0.5s、scans 1280 回で行い、NMR スペクトルを得た。

3. 実験結果及び考察

3.1 XRD 測定結果

図-1 に CN を 0% と 13% 添加したケースにおける XRD プロファイルを示す。ここでは CN の添加が水和初期の生成物へ与える影響を評価するため、CN0 と CN13 における材齢 3、6、12、24 時間を対象とした。本研究では 2 θ /0=8°～13°の範囲で水和生成物の同定および量的変化について検討・考察を行った。

まず、CN0 に関しては材齢を経過するごとに、セメント中の二水石膏 (Ca(SO₄·2H₂O (2 θ =11.6°))が消費され、エトリンガイト (2 θ =9.1°)⁶⁾の生成量が増加していることが確認できる。一方、CN13 に関しては接水 3 時間後(材齢 3 時間)において、すでに二水石膏のピークは消失しており、接水直後から AFt や AFm が急速に生成および成長する際に消費されたと推測される。また、石膏の消費に伴いエトリンガイトの生成量は増加しており、加えて 2 θ =10.5°あたりに新たなピークが確認された。通常この範囲には、モノサルフェート (2 θ =9.3°～10.8°)や Monocarbonate (Ca₄Al₂(OH)₁₂·CO₃·5H₂O (2 θ =11.6°))などの AFm 相をなす水和物が生成することが知られており^{7,8)}、それらに類似した結晶構造を有する水和物だと推測される。また、Ca(NO₂)₂ および Ca(NO₃)₂ を添加した場合には、sulfate-AFm ではなく、層間に NO₂⁻イオンと NO₃⁻イオンを取り込んだ nitrite-AFm (2 θ =11.04°～11.24°)と nitrate-AFm (Ca₄Al₂(NO₃)₂(OH)₁₂·4H₂O (2 θ =10.15°～10.20°))⁹⁾が生成することが知られているため¹⁰⁾、CN を添加した場合においても NO₂⁻イオンと NO₃⁻イオンを取り込んだ nitrite・nitrate-AFm が生成していると推測される。このことから、CN を添加した場合には亜硝酸・硝酸系水和物が接水直後から多量に生成することに加え、エトリンガイトが急速に生成することが確認された。

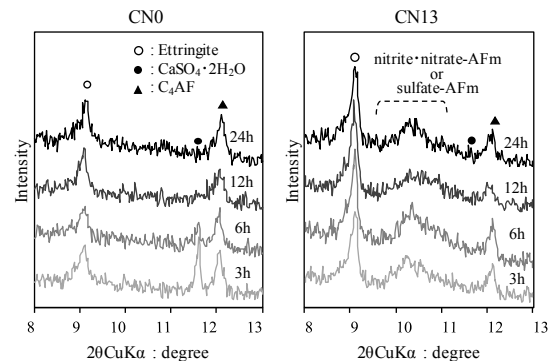
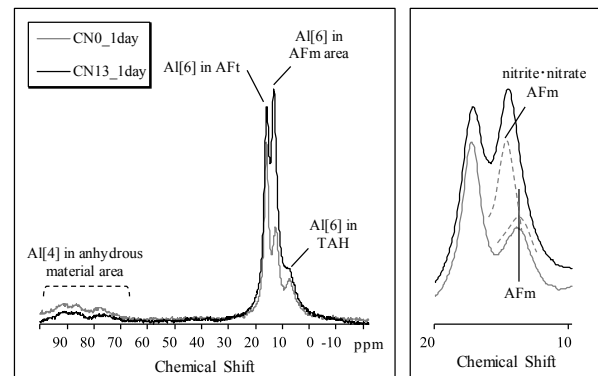


図-1 XRD プロファイル

図-2 固体 ²⁷Al-NMR

3.2 ²⁷Al-NMR 測定結果

セメント化学分野において、クリンカ鉱物中および C-(A)-S-H 中の Al は 4 配位 Al (Al[4]で表される)であるとされており、C₃A、C₄AF さらに C₃S 中に微量に含まれる Al に由来すると考えられている。この Al[4]は NMR スペクトルの 100～50ppm 範囲(4 配位領域)に現れることが知られている。一方、水和反応後は 6 配位の Al (Al[6]で表される)となり、これはエトリンガイト(AFt)やモノサルフェート(AFm)などの水和物に含まれる Al 由来であるとされている。この Al[6]は NMR スペクトルの 20～-10ppm 範囲(4 配位領域)に現れることが知られており、クリンカ鉱物由来の ²⁷Al ピークと水和物由来の ²⁷Al ピークを完全に分離することが可能であることから、個体 ²⁷Al-NMR を用いることで初期強度発現に寄与する C₃A および C₄AF の反応による水和生成物の評価が容易となる。また NMR は、原理的に観測されるピークの積分強度比は、原子数比に対応しており、目的化合物の結晶性や配向性に依存しないため、ピーク積分強度比による生成量比較が可能となる¹¹⁾。そこで、本項では XRD 測定結果と ²⁷Al-NMR 測定結果から、CN 添加時の初期水和反応機構を明確にすることを目的とした。図-2 に CN0 および CN13 の材齢 24 時間における ²⁷Al-NMR 測定の結果を示す。

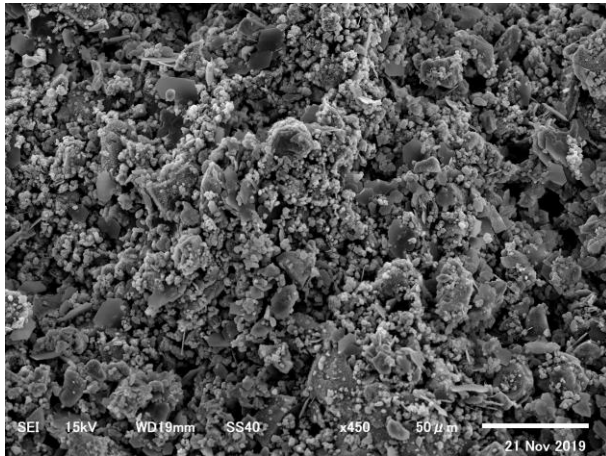


写真-1 CN0_材齢 24 時間(×450)

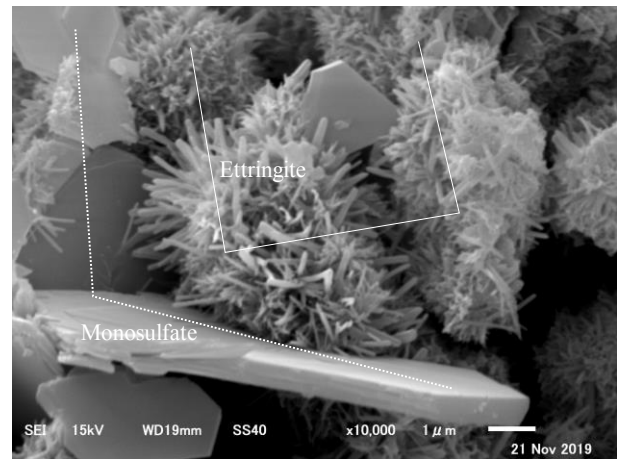


写真-2 CN0_材齢 24 時間(×10000)

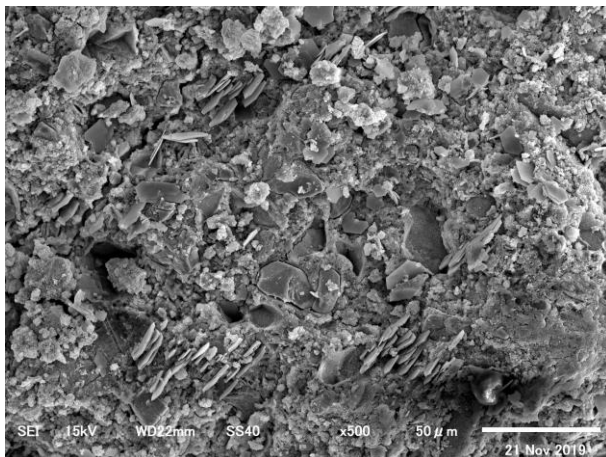


写真-3 CN13_材齢 24 時間(×500)

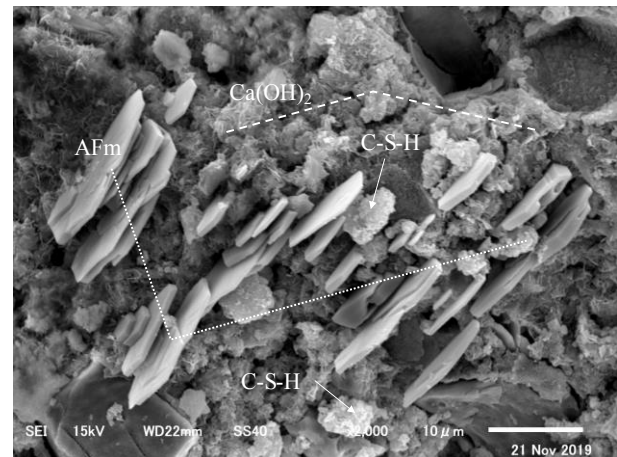


写真-4 CN13_材齢 24 時間(×2000)

まず、CN0 においては 6 配位領域において AFt、AFm および Third Aluminate Hydrate (TAH) のピークを確認し、主にエトリンガイトが生成していることがわかる。一方、CN13 においては、4 配位領域に現れるクリンカ鉱物由来の $Al[4]$ の強度が減少し、 C_3A 、 C_4AF などが消費されたことを示している。また、6 配位領域では AFt、AFm の強度が増加しており、水和反応によって AFt や AFm に結合したためであると推測される。さらに、6 配位領域に着目すると AFm のピークの重心値が CN0 における AFm の重心値から変化していることから、通常のモノサルフェートのピークのほかにそれとは異なる AFm のピークが重なっているものと考えられる。これら固体 ^{27}Al -NMR および XRD の結果から、CN を添加した場合には、接水直後から nitrite・nitrate-AFm が生成し、加えてエトリンガイトの生成量も増加することにより良好な初期強度発現性が得られるものと考えられる。

3.3 結晶形観察(SEM)

X 線回折結果および ^{27}Al -NMR 結果を参考に、SEM による観察から結晶形を既往研究^{9),12)}で見られる水和生成物と比較し、観察された結晶の推定を行った。SEM で観察する試料は、CN の添加による水和生成物の結晶構造に与える影響を評価するため CN0 と CN13 を、材齢はそれぞれ打設後 24 時間におけるものを対象とした。写真-1～写真-4 に観察した SEM 画像を示す。

まず CN0 (写真-1、2) の場合、写真-1、2 に示すようにエトリンガイト(sulfate-AFt：針状結晶)やモノサルフェート(sulfate-AFm：板状結晶)が幅広く観察された。特にセメントクリンカと推測される粒子を取り巻くようにエトリンガイトが生成していることが確認されたが、セメント粒子間隙および微細空隙を充填するまでは至っておらず、空隙が幅広く存在していることが確認できる。一方、CN13 (写真-3、4) の場合には CN0 で見られた針状結晶は本実験の観察範囲内では確認されず、AFm 相と推測される板状結晶が幅広く観察された。これは C_3A とエトリンガイトの反応による硫酸系の AFm (モノサルフェート)に加え、亜硝酸・硝酸系水和物である nitrite・nitrate-AFm が生成したためだと推測される。この nitrite・nitrate-AFm は CN 中に含有する NO_2^- イオンや NO_3^- イオンがセメント中の C_3A と接水直後から急速に反応することで生成・成長すると考えられ、これらが内部微細空隙を充填するように分布していることが確認できる。加えて、C-S-H gel や $Ca(OH)_2$ と推測される水和物も幅広く観察され、これらが AFm 結晶間の空隙を充填するように分布していることが確認された。このことから、CN を添加することで初期水和が活性になり、24 時間材齢においても微細空隙の充填に十分な水和物 (AFm や C-S-H、CH など)が生成することで、良好な初期強度発現性に寄与しているものと考えられる。

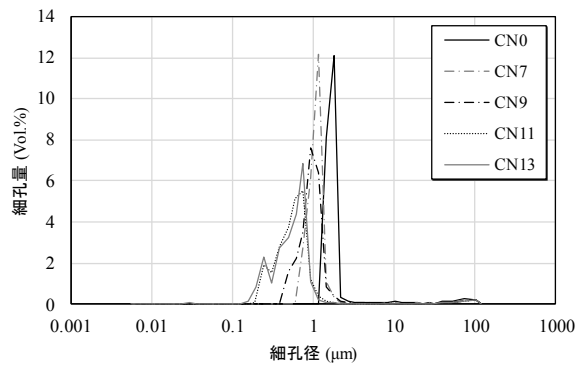


図-3 セメントペーストの細孔径分布(材齢 24 時間)

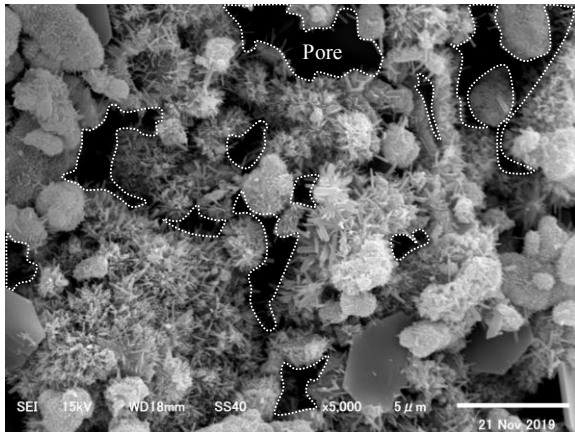


写真-5 CN0_材齢 24 時間(×5000)

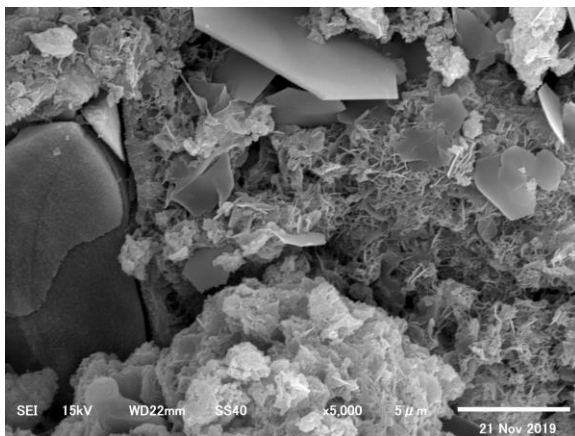


写真-6 CN13_材齢 24 時間(×5000)

3.4 微細空隙構造の経時変化(MIP)

本項では、CN 添加に伴う初期水和機構の変化がセメント硬化体の強度特性へ与える影響を比較・検討するため、水銀圧入法(MIP)を用いた細孔量および細孔径の測定を行い、CN 添加に伴うセメント硬化体の内部微細構造への影響を検討・考察した。図-3にCN0、7、9、11、13の材齢 24 時間における細孔径分布を、写真-5、6にCN0とCN13におけるSEM観察画像を示す。

24時間の細孔径分布では、CN0において1~5μmの範囲で空隙が最も多く含まれているのに対し、CNを添加したケースでは添加量を増すごとに空隙径が小さくなっていることを確認した。特にCN11とCN13には1~0.1μm範囲の細孔径が多く分布し、細孔量も少なくなる

傾向を示した。これは、CNを添加することによりOPCの初期水和反応が活性になることで、24時間材齢においても内部空隙を充填するのに十分な水和物(AFmやC-S-H、CHなど)が生成されたためであると推測される。MIP、XRD、NMRおよびSEM観察の結果から、CNを添加した場合には通常セメント中で起こる水和反応が活性になることに加えて、亜硝酸・硝酸系水和物が生成することで、24時間材齢においても多量の水和物が生成・成長し、それらが内部空隙を充填することで良好な初期強度発現性が得られるものと考えられる。

4. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤(CN)を添加した場合の内部微細構造の変化がコンクリートの強度特性に与える影響を考察するとともに、初期水和機構を明確にするため数々の実験的・化学的検討を行った。以下に、本研究の範囲内で得られた知見をまとめる。

1. 亜硝酸塩系耐寒促進剤(CN)を添加することにより、亜硝酸・硝酸系水和物が生成することに加え、OPC中で起こる通常の水和反応(C_3S 、 βC_2S)が活性になり、24時間材齢においても多量の水和物(AFmやC-S-H、CHなど)が生成されることで内部微細空隙を充填し、良好な初期強度発現性が得られるものと考えられる。
2. 亜硝酸塩系耐寒促進剤(CN)の添加量を増加させることで、初期水和反応(C_3A 、 C_3S)がより活性になり、微細空隙の充填効果は向上することが確認された。

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) 浜 幸雄 他：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.7，No.1，pp.113-122，1996.1
- 3) Ramachanran, V.S. : Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- 4) 岩澤実和 他：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，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No.1，pp.243-248，2018
- 5) 国土交通省 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
- 6) 寺野宣成 他：収縮低減剤の使用および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について，コンクリート工学年次論文集，Vol.21，No.2，pp.727-732，1999
- 7) 大石好紀 他：二次鉱物としてのエトリンガイトの沈殿メカニズムに関する検討，Cement Science and Concrete Technology, Vol.71, pp.117-124, 2019
- 8) 小宮山祐人 他：各種混和剤を添加したセメントの塩分固定化特性の把握，第40回土木学会関東支部技術研究発表会，2013
- 9) Dumm JQ and Brown PW : Phase assemblages in the system $Ca(OH)_2-Al_2O_3-Ca(NO_3)_2-H_2O$, Advances in Cement Research, 8(32), pp.143-153, 1996
- 10) 坂井悦郎 他：亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ含有セメントの水和，セメント・コンクリート論文集，Vol.71，pp.62-67，2017
- 11) 高橋貴文 他：固体核磁気共鳴(NMR)によるスラグ・セメント材料の解析，コンクリート工学，Vol.56，No.5，2018年5月号，pp.454-459
- 12) M. Balonis et al. : Influence of calcium nitrate and nitrite on the constitution of AFm and AFt cement hydrates, Advanced in Cement Research, Vol. 23, Issue 3, pp. 129-143, 2011
- 13) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, 技報堂出版，pp.181-227, 1995