

亜硝酸カルシウムを多量添加した セメント系材料の拘束条件下における収縮挙動に関する研究

Study on shrinkage behavior of cementitious materials with large addition of calcium nitrite under restraint conditions

北見工業大学 工学部 社会環境工学科 ○学生員 富田悠輔 (Yusuke Tomita)
 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)
 日産化学(株) 正員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)
 北見工業大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 学生員 米山 暁 (Akira Yoneyama)

1. はじめに

寒中コンクリート施工では、コンクリート内部の水分が凍結することによる初期凍害防止のため所要強度が得られるまで雪寒仮囲いやヒーターなどを用いた給熱養生により温度管理をする必要がある。しかし、現場状況が急傾斜や狭隘、強風など、悪環境である場合には仮囲いの設置が困難である。そこで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促進剤が使用されている。耐寒促進剤は、セメントの水和反応を促進させ、厳冬期におけるコンクリート打込み後の初期凍害を防止し、コンクリート中の水分の凍結温度を低下させ、さらには初期強度を向上させる効果がある。一方で、耐寒促進剤は許容外気温度が $-4\sim-8^{\circ}\text{C}$ ¹⁾であるが、北海道をはじめとする積雪寒冷地では、日平均気温が -10°C を下回るのが常であり、耐寒促進剤を多量に添加する必要がある。耐寒促進剤の主成分として主に用いられている亜硝酸カルシウムを含む亜硝酸塩系硬化促進剤は、使用量が増えるほど初期におけるコンクリートの膨張量が增大²⁾し、その後の収縮量の増大およびひび割れ発生の懸念が高まると予想されている。しかし、この点に関して物理的に評価した研究は少なく、耐寒促進剤の特性を把握しないまま多量添加した場合にはコンクリート構造物の劣化や、耐久性を損なう要因となりうる。本研究では、耐寒促進剤の主成分である亜硝酸カルシウムを多量添加したコンクリートの収縮挙動およびひび割れの発生・進展に関する挙動を実験的に明らかにするとともに、定量的に評価し、耐寒促進剤を多量添加したコンクリートの収縮挙動を明らかにすることが目的である。そこで、亜硝酸カルシウムを多量添加したモルタルの収縮挙動および、初期強度発現特性について実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

使用材料を表1、耐寒促進剤成分を表2に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は5

号珪砂を使用した。耐寒促進剤は亜硝酸カルシウムを主成分とする濃度45%の水溶液(以降CN)を使用した。表3にモルタル配合を示す。水セメント比は50%とし³⁾、S/Cは既往の研究²⁾を参考に2.5とした。CNの標準添加量はセメント質量に対して約4~7%とされていることから亜硝酸カルシウムを多量添加した場合を想定し、CNの添加量を0%、7%、9%、11%の4水準とした。

2.2 実験条件および実験方法

日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」では、荷下ろし時のコンクリート温度が $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように考慮することが規定されている⁴⁾。そこで本実験では、コンクリートの練り上がり温度が $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ となるように、温度 $+10.0^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $85\%\pm 5\%$ の恒温恒湿室で材料の管理を行い、練混ぜを行った。その後、各種実験を同室内にて行った。フレッシュ性状は、JIS R 5201 12「フロー試験」に準拠し、練り上がり直後にフロー試験を行った。圧縮強度は、 $\phi 5\times 10\text{cm}$ の型枠にモルタルを打込んだ後、材齢1日で脱型して恒温恒湿室で封緘養生し、所定材齢(1,3,7,14日)において圧縮強度試験を行った。内部温度は、 $\phi 10\times 20\text{cm}$ の型枠中央に熱電対を設置し、打込み直後からのモルタル温度の経時変化を測定した。細孔構造の経時変化は、MIP(水銀圧入ポロシメーター)を用いて細孔量および細孔径の測定を行った。MIP用試料は、圧縮強度試験終了後の試験体中央部から約5mm角のものを採取した。採取した試料はアセトンに4時間浸漬することで水和停止し、真空チャンバー内にて3日間乾燥を行ったものを使用した。拘束収縮は、AASHTO PP34-98で提案されているリング型拘束試験を参考にし、実験を行った。本実験では外部リングからの拘束を最小限に抑えるため、外部リングとモルタルの間にテフロンシートを設けた。拘束収縮ひずみはひずみゲージを内部リングの内側中央(37.5mm)に3か所貼り付け、打込み直後からひずみの経時変化を測定した。リング試験概要を図1に示す。

表1 使用材料

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：2.61g/cm ³ 、吸水率：0.26%、F.M：2.16
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：1.42~1.44g/cm ³

表 2 CN 成分

混和剤名	成分	成分割合	pH	密度
CN	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

表 3 モルタル配合

	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			CN (C×%)
			W	C	S	
CN0	50	2.5	281	562	1407	0
CN7			254			7
CN9			246			9
CN11			238			11

3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュ性状

図 2 に各ケースにおけるテーブルフロー試験結果を、図 3 に打ち込み直後から 2 時間までにおけるモルタル内部の温度履歴を示す。

図 2 のテーブルフローの結果を見るとフロー値は CN0 は 186mm となっており、CN 無添加のケースと CN を添加したケースとのフロー値の差は CN7 は 6.5%、CN9 は 9.2%、CN11 は 25.9%減少となり、CN の添加量が増えるほどフロー値は低下する傾向がみられた。図 3 の打ち込み直後から 2 時間の温度履歴と比較してみると、CN 添加量が多いものほど初期に温度が上昇していることがわかる。CN を添加すると通常の水和反応で生成されるものに加えて亜硝酸イオンと硝酸イオンが Al₂O₃ と急激に反応し、亜硝酸・硝酸系水和物を生成することが知られている⁴⁾⁵⁾。これにより CN 添加量の増加によって水和が促進されモルタル温度が上昇し、流動性が低下したと考えられる。

3.2 強度特性

図 4 に各ケースにおける材齢 1 日から材齢 14 日までの圧縮強度を、図 5 に打ち込み直後から 24 時間までのモルタル内部温度の経時変化を示す。

図 4 を見ると、材齢 1 日の圧縮強度は CN0 は 4.38MPa、CN7 は 5.15MPa、CN9 は 6.51MPa、CN11 は 7.03MPa となっており、CN 添加量が多いものほど強度が大きくなる傾向が見られた。ここで図 5 の打ち込み直後からの温度履歴を見ると、CN の添加量が多いものほど 0~4 時間あたりの温度ピーク(I)が高くなり、6~18 時間あたりの温度ピーク(II)が高くなるのに加え、ピークが早くなっていることを確認した。CN を添加すると亜硝酸イオンと硝酸イオンの量が増えて水和が促進されることでモルタル温度が上昇し、多量の水和物が生成されることにより、材齢 1 日では強度が増進したものと考えられる。しかし、材齢 3 日の圧縮強度は、CN の添加量が増加するほど強度発現が下がる傾向にある。材齢 7 日以降ではその傾向が顕著になるとともに、CN を添加した全ての配合で CN0 の強度を下回った。これは針状結晶である亜硝酸・硝酸系水和物の生成量の増加によりその後の強度発現に影響を及ぼしたものと考えられる。

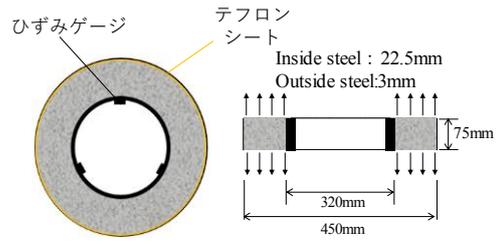


図 1 リング試験体概要

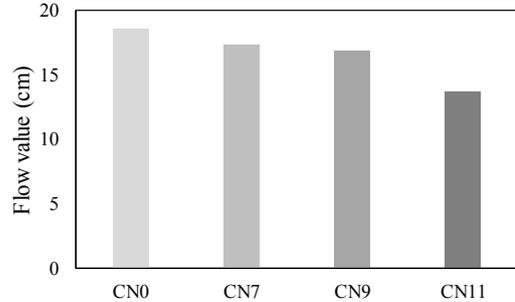


図 2 フロー値

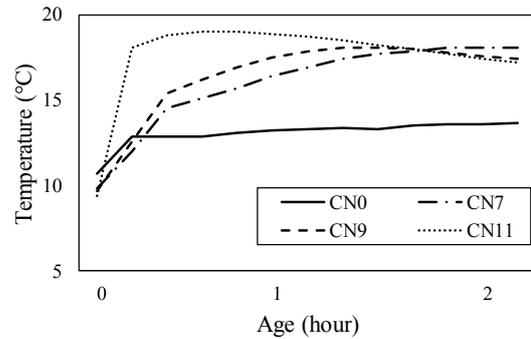


図 3 打ち込み直後から 2 時間の温度履歴

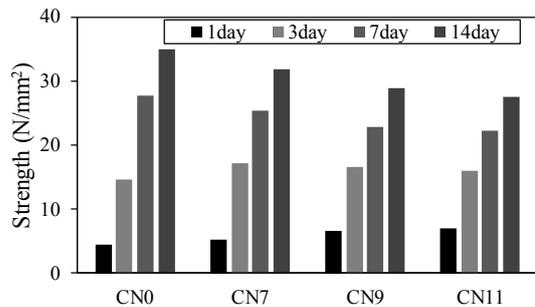


図 4 圧縮強度

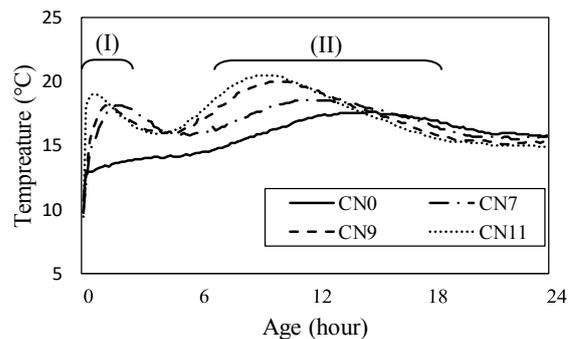


図 5 打ち込み直後から 24 時間の温度履歴

3.3 空隙構造の経時変化

図 6 と図 7 に細孔径分布の経時変化を示す。図 6 を見ると材齢 1 日において、CN0 では 0.5~5μm の範囲で細孔径が分布しているのに対し、CN を添加したケースでは、空隙量および空隙径が小さくなる傾向がみられた。特に、CN を多量添加したケース(CN9、CN11)では、0.01~0.1μm あたりの空隙が多くなっており、毛細管空隙の中でも乾燥収縮に大きく寄与する 0.05μm 以下の範囲で最も多い結果となった⁹⁾。この材齢 1 日における空隙の充填は、強度特性でも述べた CN 多量添加による水和促進によるものと考えられる。図 7 の材齢 14 日ではすべての配合で 0.1μm~5μm の範囲での空隙量が減少する傾向を示した。さらに、CN0 と CN を添加したケースを比較すると、CN を添加したケースの方が 0.1~10μm の範囲で細孔径が多いことが確認され、さらには、CN0 のものは 0.05μm 以下の細孔径は少ない傾向にある。これらの結果から、材齢 1 日時点では CN0 のケースはまだ乾燥収縮がほとんど起こっておらず、CN を添加したケースではすでに乾燥収縮が起こっていると考えられる¹⁰⁾。

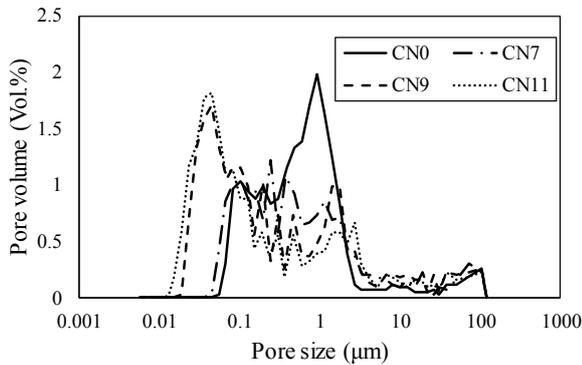


図 6 細孔径分布(1day)

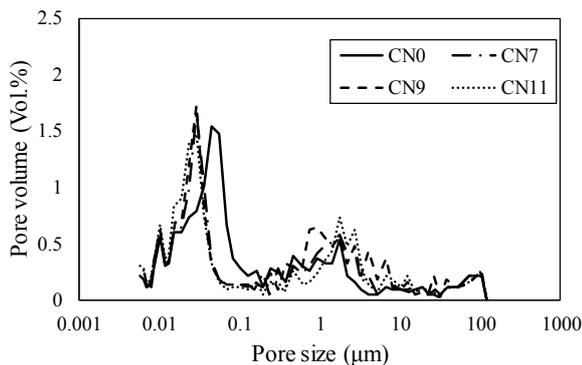


図 7 細孔径分布(14day)

3.4 拘束収縮ひずみ

リング試験による拘束収縮ひずみを図 8 に示す。打込み直後から測定された拘束収縮ひずみが 0 になる時点がひび割れが発生した時点である。表 4 に各試験体におけるひび割れの発生状況及びひび割れ発生までの日数

を示す。CN を添加した場合の拘束収縮ひずみは、打込み初期から材齢 1 日までは変化が小さいものの、材齢 1 日から急激に収縮量が増加し、その増加過程で貫通ひび割れが発生することを確認した。貫通ひび割れの発生時点は CN11>CN9>CN7 の順で、それぞれ 2.8 日、3.6 日、4.4 日(表 4)であった。さらに、ひび割れ発生時点の拘束収縮ひずみは 25~30μ 程度であった。一方、CN0 では、本実験の測定期間中にはひび割れが発生しなかった。

3.5 拘束引張応力およびひび割れポテンシャル

拘束引張応力はリング試験体に打込んだコンクリートが線形挙動することで収縮が全断面で均等に発生すると仮定して、コンクリートと鋼材リングの半径および鋼材リングの拘束収縮ひずみと弾性係数を用い、式(1)から求めることができる⁷⁾。

$$\sigma_{\theta_{max}} = \frac{(\gamma_{os}^2 - \gamma_{is}^2)}{2\gamma_{os}^2} \cdot \frac{(\gamma_{im}^2 + \gamma_{om}^2)}{(\gamma_{om}^2 - \gamma_{im}^2)} \cdot E_{st} \cdot \epsilon_{st} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma_{\theta_{max}}$ は拘束引張応力、 γ_{is} 、 γ_{os} は鋼材の内部および外部の半径、 γ_{ic} 、 γ_{oc} はコンクリートの内部および外部の半径、 E_{st} は鋼材の弾性係数、 ϵ_{st} は拘束収縮ひずみを示す。

式(1)から求めた拘束引張応力を図 9 に示す。拘束引張応力は拘束収縮ひずみの増加とともに増加する傾向を示し、約 1.8~2.0N/mm² の最大拘束引張応力に到達後、ひび割れが発生した。CN の添加量が増加するほど、内部鋼材リングに発生する圧力の増加により拘束引張応力は増加し、これによってモルタルのひび割れの発生が早くなることが確認できた。これは引張クリープによる応力緩和が減少したことが原因と考えられる。

一方、ひび割れポテンシャルは拘束引張応力/引張強度で各材齢における応力強度比によって算出した。図 10 に引張強度を、図 11 に各試験体のひび割れポテンシャルを示す。引張強度は圧縮強度の結果を利用して式(2)から算出した⁸⁾。

$$\text{引張強度 } \sigma_B = 0.291 \cdot F_c^{0.658} \quad (2)$$

ここで F_c は圧縮強度を示す。

CN の添加量が増加するほどひび割れポテンシャルは大きくなり、CN を添加したものでは添加量に関わらず CN0 と比べて本実験の拘束条件の範囲では、収縮によるひび割れ発生の可能性は早期に非常に高くなることが確認できた。これらの結果から、本実験の拘束条件の範囲では CN を多量添加することで、コンクリートの収縮が増加するとともに、ひび割れ発生の可能性が非常に高くなることが示された。

表4 ひび割れ性状

ひび割れ状況	CN0	CN7	CN9	CN11
ケース	CN0	CN7	CN9	CN11
ひび割れ発生日数	-	4.4	3.6	2.8

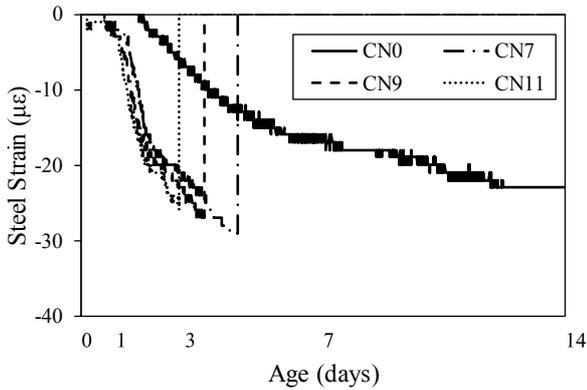


図8 拘束収縮ひずみ

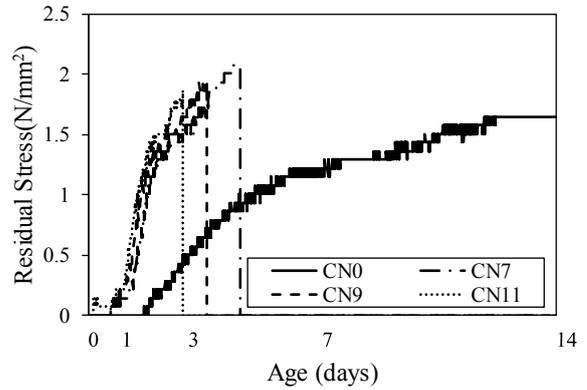


図9 拘束引張応力

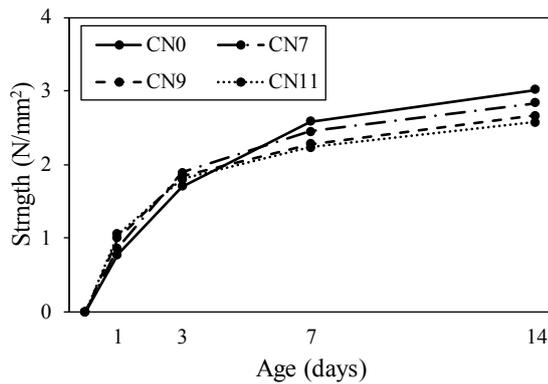


図10 引張強度

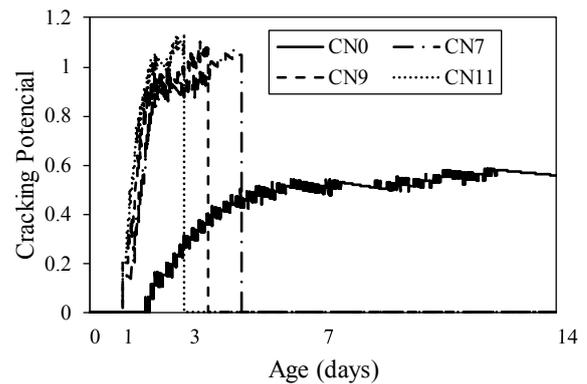


図11 ひび割れポテンシャル

4.まとめ

本研究では、亜硝酸カルシウムを多量添加したコンクリートの収縮挙動を明らかにすることを目的として、CN を添加し、低温環境下での強度発現性と拘束収縮およびひび割れについて実験的検討を行った。以下に、本研究の範囲で得られた知見をまとめる。

- 1) CN を多量に添加すると水和が促進されることで、空隙が充填され、材齢初期の強度が向上することが確認できた。
- 2) CN 添加量が増えると無添加のケースと比べて材齢1日から乾燥収縮に寄与する0.05μm以下の空隙が増えたことから、拘束収縮が非常に大きくなり、収縮の開始時点も非常に早くなった。
- 3) 本実験の拘束条件の範囲では、拘束収縮ひずみと算出したひび割れポテンシャルの結果から、CN を多量添加するとコンクリートの収縮量が増加するとともに、ひび割れ発生の可能性が非常に高くなることが示された。

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)岩澤美和、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,コンクリート工学年次論文集,Vol.40,No1,pp.243-248,2018
- 3)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
- 4)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、コンクリート工学年次論文集 Vol.7,No.1,pp.113-122,1996
- 5)Ramachabran,V.S. : Concrete Asmixture Handbook, Noyes Publications,U.S.A.,pp.741-799,1995
- 6)P.KumarMehta,Paulo .M.Monteiro:CONCRETE,Microstructure, Properties,and Materials Second Edition
- 8)Hossain AB, Weiss WJ. Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens. Cement and Concrete Composites. 2004 Jul;26(5):531-40.
- 9)Noguchi T, Tomozawa F. Relationship between compressive strength and various mechanical properties of high strength concrete. Journal of Structural and Construction Engineering. 1995 Jun;60(472):11-6.
- 10)Hyeonggil Choi,Juncheol Lee,Bokyeong Lee,Jeongsoo Nam.Shrinkage properties of concretes using blast furnace slag and frost-resistant accelerator Construction and Building Materials 220 (2019) 1-9