

亜硝酸塩を添加したセメント系材料の 低温環境下における強度発現に関する物理化学的検討

Physicochemical study on strength development of cementitious materials using nitrite in low temperature environment

北見工業大学工学部地域未来デザイン工学科
北見工業大学大学院工学研究科
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)
日本高圧コンクリート(株)

○学生員 佐藤奈津実 (Natsumi Sato)
学生員 田家康平 (Kohei Taya)
正 員 井上真澄 (Masumi Inoue)
正 員 崔 希燮 (Heesup Choi)
正 員 須藤裕司 (Yuhji Sudoh)
正 員 吉岡憲一 (Kenichi Yoshioka)

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初期養生が必要とされている。しかし、急斜面、狹隘、強風など現場状況によりこれらの初期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¹⁾。

耐寒促進剤とは、セメントの水和反応を促進させ、コンクリート打込み後の初期凍害を防止するととも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持つ混和剤である。現在、耐寒促進剤の主成分として広く用いられている亜硝酸塩系²⁾のものは、その使用量が多いほど、セメント中に含まれる C_3A の水和反応を促進させ、エトリンガイト(AFt : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)の生成を加速させることに加えて³⁾、 $\text{C}_3\text{A}(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ と亜硝酸イオン(NO_2^-)が反応することで亜硝酸系水和物を生成することにより³⁾⁴⁾、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。

一方、寒中のグラウト工事では、低温環境に曝されたコンクリート躯体内部にグラウト充填する場合に、グラウト材の初期凍害や強度発現の遅れが大きな問題となる。例えば、ポストテンション方式のPC構造物では、シーす内に注入したPCグラウト中の水分が凍結膨張を引き起こし周辺のコンクリート躯体にひび割れを誘発する場合がある⁵⁾。その対策として亜硝酸塩系耐寒促進剤を用いてグラウト材に耐寒性を付与することが考えられる。しかし、現在市販されている耐寒促進剤は、型枠への打込み後24時間は周囲の温度を $+5^\circ\text{C}$ 以上に保つ前養生(保温養生など)を行うことが使用の前提条件¹⁾となっており、施工直後から低温環境下に曝された場合の凍結防止効果や強度発現性については不明な点が多い。

そこで本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメントペーストを対象として、練混ぜ直後から低温環境下で養生した場合の強度発現性と水和生成物との相関関係を明らかにすることを目的として各種の物理化学的検討を行った。耐寒促進剤には、亜硝酸塩の中で広く使用されている亜硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)と、セメント

系材料へ多量添加が可能かつ流動性変化が比較的小さいこと⁶⁾が報告されている亜硝酸リチウム(LiNO_2)を使用した。具体的には、 NO_2^- の添加量がセメントペーストの強度発現や細孔構造などの物理的特性に及ぼす影響の確認とともに、X線回折法(XRD)による水和生成物の同定および生成量評価を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントには普通ポルトランドセメント(C:密度 3.16g/cm^3)を使用し、亜硝酸塩系耐寒促進剤として LiNO_2 を主成分とした濃度40%水溶液(以降、LN)と $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ を主成分とした濃度30%水溶液(以降、CN)を使用した。本実験では、水セメント比40%のセメントペーストを用い、LNおよびCNの添加量はセメント質量に対する亜硝酸塩の固形分量の割合として計算した。LNの添加率は既往の文献⁷⁾を参考に0、3、6%(添加率0%はN、3%はLN3と表記)とした。また、CNの添加率はLN3と NO_2^- 量と等しくなるように3.7%とした。

2.2 実験条件および方法

表-1に実験要因を示す。コンクリート標準示方書(土木学会)では、寒中施工において凍結融解作用を受けやすい場合にはコンクリートの打込み温度を 10°C 程度に確保することが推奨されている⁸⁾。そこで本実験では、温度 $+10 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $85 \pm 5\%$ の恒温恒湿室内にて材料を温度管理し、同室内にてハンドミキサーを用いて練混ぜを行った。

フレッシュ性状は、セメントの物理試験方法(JIS R 5201)に準じてモルタルフロー試験用のフローコーンと鋼製フロー板を用い、鉛直に持ち上げた直後のペーストの広がりをもつフロー値として計測した。

圧縮強度は、練混ぜ後に $\phi 50 \times 100\text{mm}$ のぶりき製軽量型枠に打込み、打込み面をラップで覆い封緘した。その後、初期養生せずに打込み直後から、低温環境下を想定して -10°C の恒温槽内に封緘養生し、所定材齢(3、7、14、28日)にて圧縮強度試験(JSCE-G 531)を行った。

内部温度履歴は、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ のぶりき製軽量型枠中央部に熱電対を設置し、打込み直後から供試体温度の経時変化を測定した。

表-1 実験要因

要因		仕様
W/C		40%
亜硝酸塩 添加率	LN 添加率	0、3、6%
	CN 添加率	3.7% (LN3 と NO_2^- 量が同じ)
材料管理・練混ぜ環境		温度 $+10\pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $85\pm 5\%$
養生条件(封緘)		-10°C (初期養生なし)
測定項目	0 打フロー	
	内部温度履歴	
	圧縮強度	
	細孔径分析	
	XRD	

各分析に用いた試料は、所定の材齢まで養生を行った供試体中央部から $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 角程度のものを採取し、アセトンに約 24 時間浸漬させることにより水和を停止した。水銀圧入ポロシメータ(MIP)に使用した試料は、水和停止後に真空デシケータ内で減圧乾燥させたものを使用した。XRD 用試料は、水和停止後に乳鉢を用いて粉碎し $90\mu\text{m}$ ふるいを通過させ、その後湿度 11%の環境において乾燥させたものを使用した。

XRD の測定は、Rigaku 社製 RINT-2000 を用い、X 線源 $\text{CuK}\alpha$ 、管電圧 40kV 、管電流 20mA 、走査範囲 $5\sim 65^\circ/2\theta$ 、スキャンスピード $0.5^\circ/\text{min}$ 、サンプリング幅 $0.02^\circ/\text{step}$ の条件で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 フレッシュ性

図-1 に練混ぜ直後から 60 分までのフロー値の経時変化を、図-2 に打込み直後から 6 時間までの供試体内部の温度履歴を示す。フロー値の経時変化を見ると、LN 添加量の増加に伴うフロー値の変化は比較的小さく、無添加の N と同様な傾向を示した。一方で LN3 と NO_2^- 量が等しい CN3.7 では、練混ぜ直後から流動性が低下し、30 分後には流動性を失い測定不能となった。図-2 の温度履歴を見ると、打込み直後の温度は、N が 14.7°C 、LN3 が 16.5°C 、LN6 が 17.6°C であるのに対して、CN3.7 では 25.2°C となっており、LN を添加した場合より CN を添加した場合の方がペースト温度が高くなった。亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加した場合、通常の水和反応時に生成されるエトリンガイトの生成速度が速まることに加えて亜硝酸系水和物が生成することが知られており、これらの生成に伴い H_2O が多量消費されることから、供試体内部の温度が上昇し流動性の低下に繋がると考えられる⁹⁾。本実験の結果によると、 NO_2^- 量が同じでも CN の方が練混ぜ直後のペースト温度が高くフローの低下も顕著であり、同じ亜硝酸塩でも LN より CN の方がセメントとの水和反応速度が速いものと推察される。

次に図-2 の練混ぜ後 30 分から 5 時間付近までの温度履歴をみると、N では打込み後 40 分程度から 0°C 付近で温度が停滞した後に再降下しており、これはペーストの凍結に伴う潜熱の影響と考えられる。また、同様に

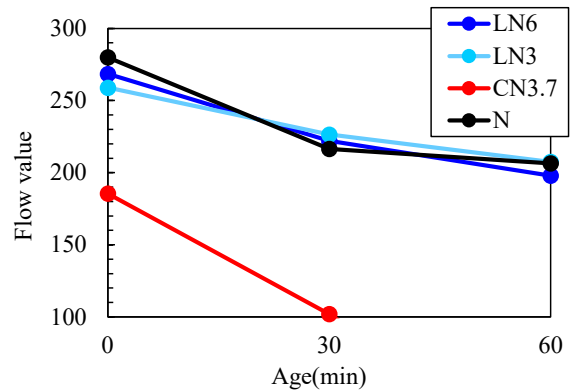


図-1 フロー値の経時変化

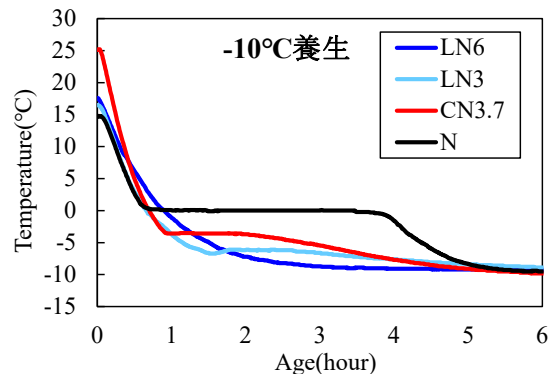


図-2 供試体内部の温度履歴

CN3.7 においても -4°C 付近で、LN3 では -6°C 付近で温度が一時的に停滞する動きを示した後に再降下しており、両ケースともに凍結していると考えられる。LN6 では凍結とみられる温度の停滞は確認できなかった。

なお、CN3.7 の方が LN3 よりも凍結点が高いが、これは前述したように CN は LN よりもセメントとの水和反応速度が速く、練混ぜ直後からエトリンガイトの生成速度上昇や亜硝酸系水和物の生成に NO_2^- が消費されることでペースト中の水に含まれる NO_2^- 量が相対的に減少するため、凍結点が高くなったものと推察される。これに対して LN を添加したケースでは、CN に比べてセメントとの水和反応が緩慢であり、ペースト温度が 0°C を下回る段階においてもペースト中の水に含まれる NO_2^- 量が CN よりも相対的に多く残存しており、ペーストの凍結点が降下したものと推察される。

3.2 強度特性

図-3 に圧縮強度試験の結果を示す。N および CN3.7 の材齢 3 日と 7 日は硬化不良を生じており、脱型や研磨の段階で供試体が破損したため圧縮強度が得られなかった。また、両ケースは材齢 28 日においても強度発現しておらず、N が $0.8\text{N}/\text{mm}^2$ 、CN3.7 が $1.0\text{N}/\text{mm}^2$ であった。一方、CN3.7 と NO_2^- 量が等しい LN3 では材齢 3 日以降の強度発現が認められ、材齢 28 日では $6.0\text{N}/\text{mm}^2$ となった。また、 NO_2^- 量が最も多い LN6 では、材齢 28 日において $34.3\text{N}/\text{mm}^2$ の強度が得られた。

図-4 に LN3、LN6、CN3.7 の材齢 7 日および 28 日の

細孔径分布を、図-5 に累積細孔量を示す。LN3 と CN3.7 では、材齢 7 日の時点で $1\mu\text{m}$ 以上の範囲に細孔のピークが存在し、材齢 28 日においても同細孔径範囲にピークが確認された。図-2 の温度履歴から読み取られたペーストの凍結と、細孔径分布の粗大径範囲にある細孔ピークの存在から、LN3 と CN3.7 は初期凍害を受けているものと推察される。一方で、LN6 では LN3 や CN3.7 で確認された粗大径範囲における細孔は確認されなかった。また、材齢を経ることで空隙のピークが微細径側にシフトするとともに、累積細孔量も減少していることから LN6 では初期凍害を受けず水和が進行することで良好な強度発現が得られたものと考えられる。

3.3 XRD

図-6 に各ケースの XRD プロファイルを示す。ここでは、LN と CN の添加や LN 添加量の変化が水和生成物に及ぼす影響を比較評価するため、材齢 3 日と 28 日に

において $2\theta = 5 \sim 20^\circ$ の範囲で検討・考察を行った。

まず亜硝酸塩無添加の N と LN を添加したケースを比較すると、いずれのケースにおいてもエトリンガイト ($2\theta = 9.1^\circ, 15.8^\circ, 18.9^\circ$) の生成は確認されるが、水酸化カルシウム ($2\theta = 18.09^\circ$) は LN を添加したケースにおいて N と比較してピーク強度が大きく検出された。また、LN3 と LN6 のプロファイルにおいて確認される $2\theta = 11^\circ$ あたりのピークに着目すると、通常この範囲にはモノサルフェート ($2\theta = 9.3 \sim 10.8^\circ$) やモノカーボネート ($2\theta = 11.6^\circ$) 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¹⁰⁾、それらに類似した結晶構造を有する水和物と推測される。また、亜硝酸塩を添加した場合には、モノサルフェートではなく、層間に NO_2^- を取り込んだ亜硝酸系水和物 ($3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\theta = 11.04 \sim 11.24^\circ$)¹¹⁾ が生成することが知られている¹²⁾ ため、LN を添加した場合においても NO_2^- を取り込んだ亜硝酸系水和物が生成していると推測される。さらに LN3 と LN6 を比較すると、 NO_2^- 量が多い LN6 の方が亜硝酸系水和物の生成を示すピーク強度が大きく検出される傾向にある。LN6 は、 NO_2^- 量が多いことで亜硝酸系水和物などの生成量が増大して緻密な硬化体組織が形成され、良好な強度発現性が得られたものと考えられる。

一方、 NO_2^- 量が等しい CN3.7 と LN3 を比較すると、CN3.7 では水酸化カルシウムのピーク強度は小さく、LN3 において確認された $2\theta = 11.04 \sim 11.24^\circ$ 付近で検出される亜硝酸系水和物のピークも確認できなかった。CN3.7 では、養生初期に凍結による初期凍害を受けていると考えられ、その後の亜硝酸系水和物などの生成が阻害され、強度低下に繋がったものと考えられる。

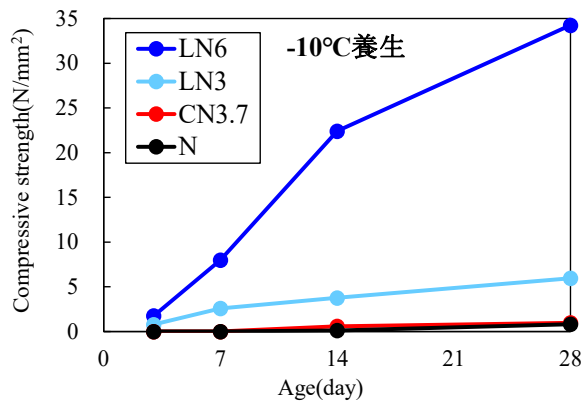


図-3 圧縮強度の経時変化

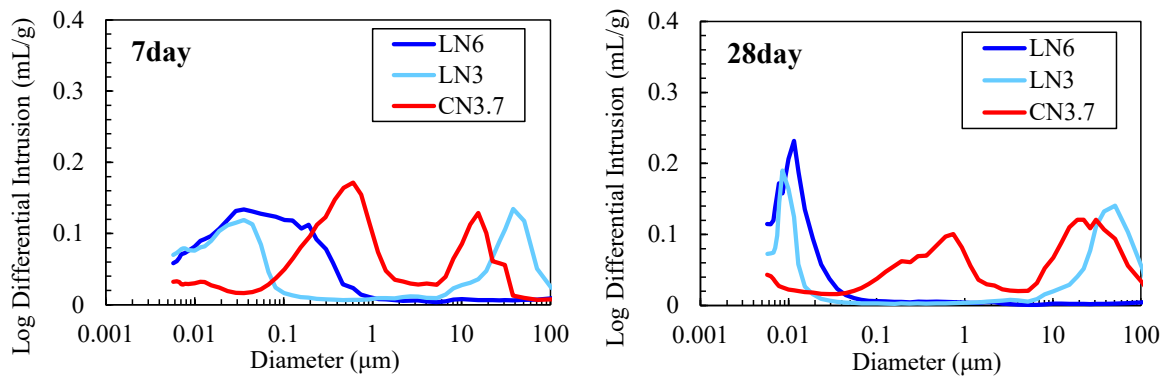


図-4 細孔径分布

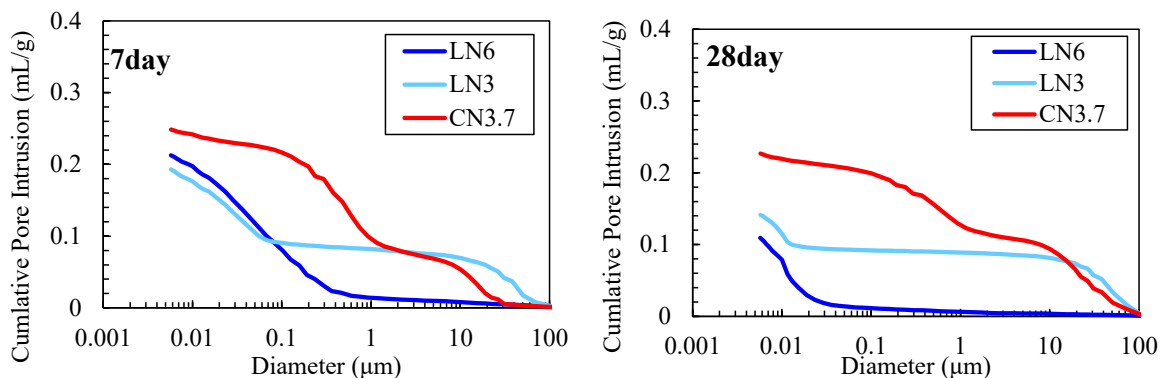


図-5 累積細孔量

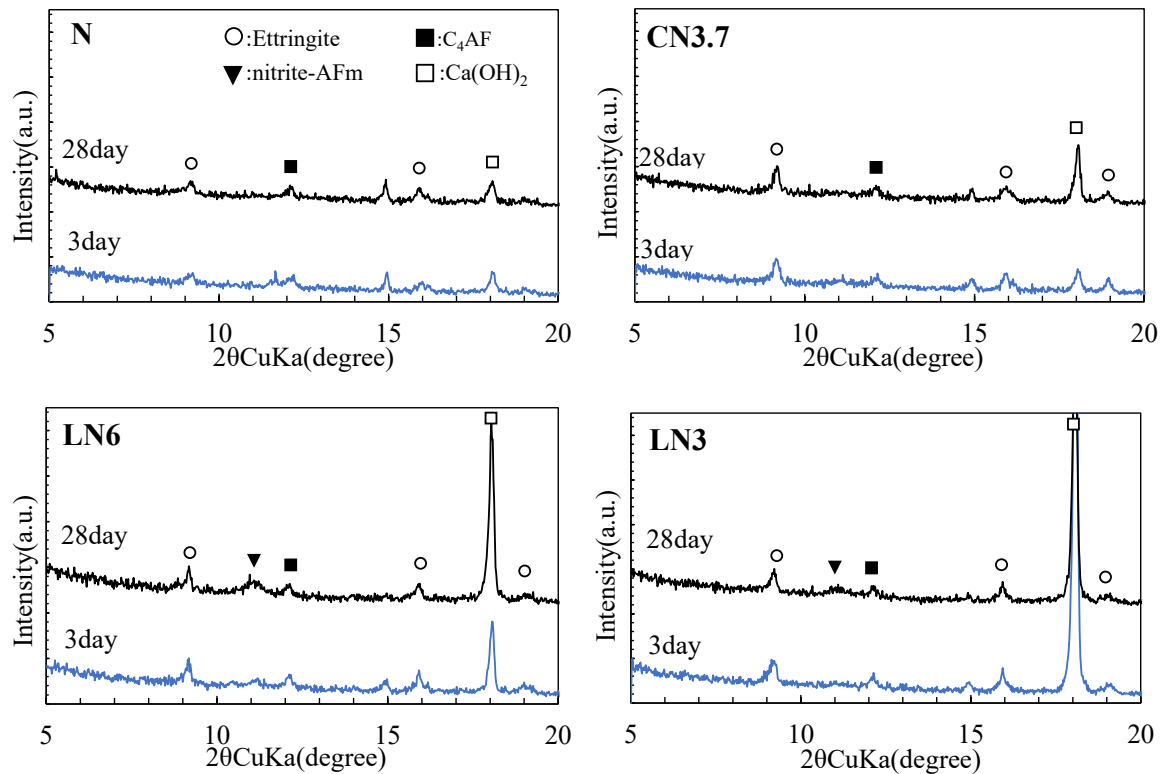


図-6 XRD プロファイル

4. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメントペーストを対象として、練混ぜ直後から低温環境下で養生した場合の強度発現性と水和生成物との相関関係を明らかにすることを目的として各種の物理化学的検討を行った。以下に本実験の範囲で得られた知見をまとめる。

- 1) LN は添加量の増加に伴うフロー値の変化は比較的小さいが、CN を添加した場合は練混ぜ直後のペースト温度が高く、フロー値が大きく低下した。同じ亜硝酸塩でも LN より CN の方がセメントの水和反応速度が速いものと考えられる。
- 2) 練混ぜ直後から-10℃環境で養生した場合、 NO_2^- 量が同じでも LN3 より CN3.7 の方がペーストの凍結点が高くなった。また、 NO_2^- 量が多い LN6 では凍結が確認されなかった。
- 3) LN は添加量を増加させることで、低温下においても亜硝酸系水和物などの生成が増大し、緻密な硬化体組織を形成することで良好な強度発現性が得られるものと考えられる。

参考文献

- 1) 通年施工推進協議会：耐寒運用マニュアル(案)、pp.4-6、2003.3
- 2) 米山暁、崔希燮、井上真澄、須藤裕司、金自志訓：亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメント系材料の初期強度発現メカニズムに関する研究、土木学会全国大会第75回年次学術講演会、V-447、2020
- 3) Ramachanran, V.S. : Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.41-799, 1995
- 4) Choi, H. et al. : Physicochemical Study on the Strength Development Characteristics of Cold Weather Concrete Using a Nitrite-Nitrate Based Accelerator, Materials, Vol.12, 2706, Aug. 2019
- 5) 社団法人日本道路協会：コンクリート道路橋施工便覧、pp.361-362、1984.2
- 6) 堀孝廣、山崎聡、榊田佳寛：防錆モルタルに関する研究、コンクリート工学論文集、Vol.5、No.1、pp.89-98、1994.1
- 7) 田家康平、井上真澄、崔希燮、吉岡憲一：亜硝酸リチウムを添加した耐寒 PC グラウトに関する基礎的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.42、No.1、pp.1834-1839、2020
- 8) 土木学会：2017 年制定コンクリート標準示方書(施工編)、pp.165-167、2018.3
- 9) 米山暁、崔希燮、井上真澄、須藤裕司：耐寒促進剤($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)を多量添加したモルタルの強度特性に関する物理化学的検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.41、No.1、pp.203-208、2019
- 10) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, 技報堂出版, pp.181-227, 1995
- 11) 大石好紀、宮本慎太郎、皆川浩、久田真：二次鉱物としての AFt の沈殿メカニズムに関する検討、セメント・コンクリート論文集、Vol.71、pp.117-124、2019
- 12) 坂井悦郎、植田由紀子、相川豊、二戸信和：亜硝酸カルシウムを添加した高炉スラグ高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