

# 亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメント系複合材の C-S-Hの組成とゲル空隙の相関関係に関する研究

A study on the correlation between C-S-H composition and gel porosity of cementitious composite with nitrite-based accelerator

北見工業大学 工学部 地域未来デザイン工学科 ○学生員 三浦也実 (Narumi Miura)  
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)

## 1. はじめに

寒中コンクリートの施工を行う場合には、初期凍害防止のためにコンクリート強度が  $5\text{N}/\text{mm}^2$  となるまで雪寒仮囲いおよびジェットヒーターを用いた給熱養生などにより温度管理を行う必要がある<sup>1)</sup>。一方で、急斜面や強風などで仮囲いの接地が困難な場合、簡易な養生シートのみで初期凍害を防止し、セメント中の水和反応を促進することのできる「耐寒促進剤」が使用される<sup>1)2)</sup>。

市販されている耐寒促進剤の多くはその濃度により、許容外気温が $-3.8^{\circ}\text{C}\sim-8.0^{\circ}\text{C}$ となり<sup>1)</sup>、北海道をはじめとする寒冷地域において、特に外気温が $-10^{\circ}\text{C}$ を下回る場合には標準添加量以上の耐寒促進剤の添加や、耐寒促進剤の濃度を上げる必要がある。一方で、岩澤らの研究によると、亜硝酸カルシウムを主成分とする耐寒促進剤の多量添加は、初期強度発現は良好であるが、長期的な強度発現性に悪影響を及ぼすことが報告されている<sup>3)</sup>。上述のような強度発現に寄与する詳細な水和反応機構に関しては不明確な部分が多く、多量に添加することで材齢初期において、Aft 及び 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ケイ酸カルシウム水和物(以下、C-S-H と称す)や水酸化カルシウム(CH)などの生成量低減が懸念されているとともに、初期(24時間)以降の強度低下も報告されている<sup>4)</sup>。米山らの研究によると、セメント硬化体内部の微細空隙構造について水銀圧入法(MIP)を用いて評価したところ、亜硝酸塩系耐寒促進剤添加に伴う初期水和機構変化が硬化体の強度特性へ与える影響は耐寒促進剤の添加量の増加に伴い、毛細管空隙( $1\sim 0.1\mu\text{m}$ )範囲の細孔量が若干増加しているものの、大きな変化がないと報告されている<sup>5)</sup>。一方、須藤らの研究によると、C-S-Hの生成量増加に伴い、ゲル空隙量も増加する<sup>6)</sup>。また、C-S-Hの生成量の増加は構造単位の増加とそれぞれの構造単位の成長が $10\text{nm}$ 以下の空隙に強く影響する<sup>6)</sup>。須田らの研究によるとC-S-Hの比表面積がC/S比の低下によって増加するため、それに伴いC-S-Hの空隙も増加する<sup>7)</sup>。また、Stephenらの研究によると<sup>8)</sup>C-S-Hの比表面積が増加するに伴いC-S-Hの表面エネルギーが増加するとされており、初期強度発現性に大きな影響がある。しかし、厳寒期において亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加したセメント硬化体の強度発現性とゲル空隙を関連付けた研究は極めて少ない。

以上のことから本研究では、亜硝酸カルシウムを主成分とした耐寒促進剤の添加量の違いによるセメント硬化体の初期強度発現性を求めた。また、セメント硬化体内

部の細孔構造について窒素吸着法を用いて累積細孔量と細孔径の大きさ別に細孔量を求めた。以上の結果よりC-S-Hの生成量と比表面積を評価し、耐寒促進剤の添加量の違いによる初期強度発現性とC-S-H生成量の相関関係を把握・検討した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料および配合

表-1に本実験で使用した材料を示す。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。混和剤には亜硝酸カルシウムを主成分とした耐寒促進剤を使用した。表-2に本実験で使用する耐寒促進剤の成分表を示す。耐寒成分として、亜硝酸カルシウムと硝酸カルシウムを含む濃度45%の混合水溶液(以降CNと称す)を使用した。

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48%としたセメントペーストを用いた。現在使用されている耐寒促進剤の標準添加量は、外気温等の状況により、セメント質量に対して約4~7%(セメント1000kgに対して3~5L)とされていることから<sup>2)</sup>本研究ではCNを添加した際の違いを明確に把握するため、CNの添加量をセメントに対し3%、6%、9%、12%の4水準とした。

### 2.2 実験条件および方法

「耐寒促進剤運用マニュアル(案)」において、耐寒促進剤を添加した場合24時間、 $+5^{\circ}\text{C}$ 以上に保つことが規定されている<sup>2)</sup>。また、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 $+10^{\circ}\text{C}\sim+20^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように配慮することが規定されている<sup>1)</sup>。そこで本実験では、温度 $10\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $85\pm 5\%$ の条件で前日から材料およびミキサの温度管理をし、養生期間は1日、3日とし、各種実験を行った。

圧縮強度は $\phi 5\times 10\text{cm}$ の型枠にモルタルを打ち込み後材齢一日で脱型し封緘養生を行い、材齢1日、3日において圧縮強度試験を行った。

窒素吸着試験はMicromeritics社製高速比表面積測定装置ASAP2010を用い測定を行った。解析試料として、各材齢で円柱供試体の中心から $5\text{mm}$ 以下の試料を採取した。その後、凍結乾燥機を用い $-80^{\circ}\text{C}$ で凍結させた試料を $20\sim 40\text{Pa}$ まで減圧し、24時間乾燥を行った。窒素吸着法によって得た吸着等温線から、ESW(Excess Surface Work)理論を用いて細孔径分布を求めた。

表-1 使用材料

材料(略号)	材料特性
セメント (C)	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.16g/cm <sup>3</sup>
耐寒促進剤 (CN)	成分: 亜硝酸化合物および硝酸 化合物, 密度: 1.43g/cm <sup>3</sup>

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 <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	22.81%		

表-3 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )		CN (C×%)
		W	C	
CN3	48	603	1256	3
CN6				6
CN9				9
CN12				12

### 2.3 ESW 理論によるゲル空隙の算定方法

ESW 理論とは Adolphs と Setzer<sup>8-10)</sup> はガス吸着全体を網羅するとともに, 服装分子吸着も含む吸着等温線を記述する, 熱力学に基づいたものである。本理論の基礎式は ESW(Excess Surface Work;  $\Phi$ )であり, 次式で定義される。

$$\Phi = n_{ads} \cdot \Delta\mu \cdots (1)$$

ここで,  $n_{ads}$  は吸着量,  $\Delta\mu$  は化学ポテンシャル変化 ( $\Delta\mu = RT \ln(p/p_s)$ ),  $T$ : 絶対温度(K),  $R$ : ガス定数,  $p/p_s$ : 吸着ガス相対圧)である。吸着量に対して ESW( $\Phi$ )をプロットすると, 図-1 (a)に示すような極小値を持つ曲線が得られる。この曲線の極小点は単分子吸着を示しており, この点から得られる  $n_{mono}$ ,  $\Phi_{mono}$ ,  $\Delta\mu_{mono}$  は全て単分子吸着における吸着パラメーターである。

式(1)の ESW( $\Phi$ )の全微分から次式が得られる。

$$d(\Phi) = dn_{ads} \Delta\mu + n_{ads} d(\Delta\mu) \cdots (2)$$

単分子吸着量( $n_{mono}$ )において ESW( $\Phi$ )が最小になるとすると, この時の微分はゼロとなる。次の(3)式は式(1)及び(2)を満たす。

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 \exp(-n_{ads}/n_{mono}) \cdots (3)$$

式(3)を微分して次の線形式を得る。

$$\ln |\Delta\mu| = -1/n_{mono} \cdot n_{ads} + \ln |\Delta\mu_0| \cdots (4)$$

図-1 (b)は式(4)に示す化学ポテンシャル変化開始時における化学ポテンシャル変化であり, 「オンセットポテンシャル」と呼ばれる。 $n_{ads}$  と  $\ln |\Delta\mu|$  の直線関係において, 直線の傾きの逆数から単分子吸着量  $n_{mono}$  が y 軸の切片から  $\Delta\mu_0$  が求められる。ESW プロットもしくは積分プロットで得られる単分子吸着量  $n_{mono}$  から材料の比表面積  $A$  は式(5)で求められる。

$$A = n_{mono} \cdot N_A \cdot A_{mol} \cdots (5)$$

ここで,  $N_A$  はアボガドロ数  $A_{mol}$  は分子専有面積である。ESW 理論は多孔性材料や粒子分散組織へのガス吸着へも展開されている。微粒子分散組織系への窒素吸着の積分

プロット(式(4))は, 2つの領域でそれぞれ直線を示す<sup>11)</sup>。したがって, 次に示すような 2 つ以上の式が与えられる。

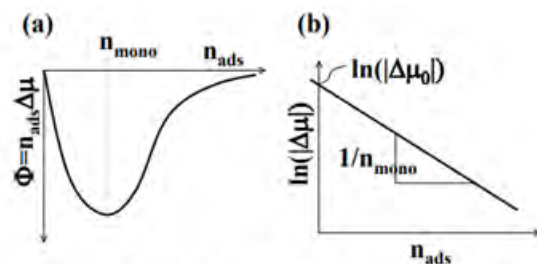
(a)1 次効果(吸着):

$$\ln |\Delta\mu| = -1/n_{mono} \cdot n_{ads} + \ln |\Delta\mu_1| \cdots (6)$$

(b)N 次効果(表面構造変化, 毛細管凝縮など):

$$\ln |\Delta\mu| = -1/n_N \cdot n_{ads} + \ln |\Delta\mu_N| \cdots (7)$$

以上式(6), (7)から 2 組以上の吸着パラメーターが得られる。



(a)ESW プロット (b)積分プロット

図-1 ESW 理論による窒素吸着方法

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 材齢 1 日における強度特性と微細空隙構造

表-4 コンクリート中の微細気泡の分類基準<sup>12)</sup>

名称	直径(nm)	状態
毛細管空隙	10,000-50	大きな毛細管空隙
	50-10	中程度の毛細管空隙
ゲル空隙	10-2.5	小さな独立した毛細管空隙
	2.5-0.5	ミクロ孔, 微細孔
	<0.5	層間空間

図-2 に材齢 1 日の圧縮強度の結果を示す。材齢 1 日における圧縮強度について CN12 を基準に圧縮強度の大きさの割合を計算すると, CN3 は 23.5%程度, CN6 は 51.0%,

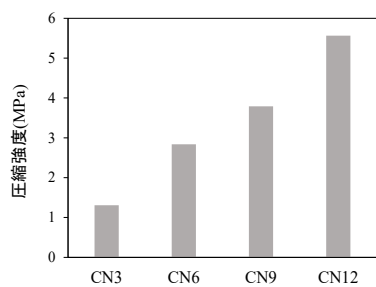


図-2 材齢 1 日の圧縮強度

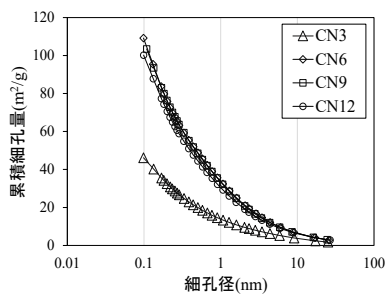


図-3 材齢 1 日の累積細孔量

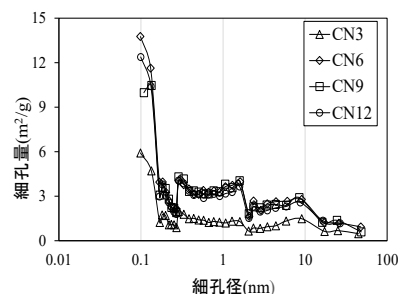


図-4 材齢 1 日の細孔量

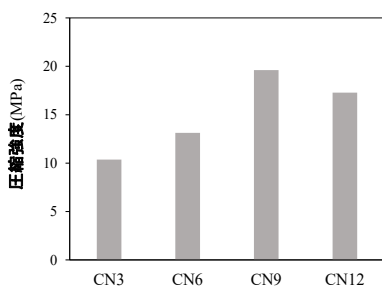


図-5 材齢 3 日の圧縮強度

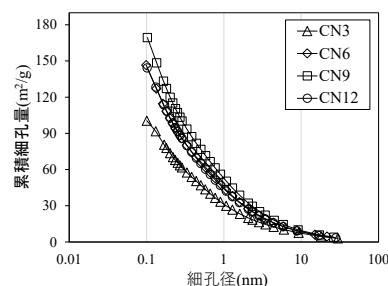


図-6 材齢 3 日の累積細孔量

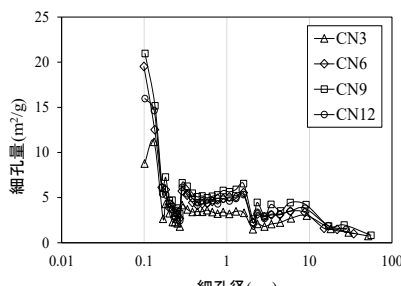


図-7 材齢 3 日の細孔量

CN9は68.1%程度となっており、CNの添加量が多いほど強度が大きくなる傾向が見られた。図-3に、材齢1日の累積細孔量を示す。CN3とCN6、CN9、CN12に大きな差があることが確認できる。さらに図-4に示した細孔径別の細孔量を見ると、特に10-2.5nmの範囲においてCN3とCN6、CN9、CN12で空隙量に大きな差があることが確認できる。この範囲は表-4に示したMindessらが提案したコンクリート中の微細気泡の分類基準によると、小さな独立した毛細管空隙に該当する<sup>12)</sup>。今回着目した空隙径はゲル空隙である。C-S-Hの生成量増加に伴い、ゲル空隙量も増加する<sup>9)</sup>ことも報告されている。以上のことから、これらの結果から、CNの添加量を増加させるとC-S-Hの生成量が増加するとともに、比表面積も増加するため強度が大きくなったと推測される<sup>6)13)</sup>。

しかし圧縮強度をみるとCN6、CN9、CN12には差があることが確認できる。原因として、亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加するとエトリンサイトや亜硝酸(硝酸)系水和物が生成される。それらが初期強度増加に寄与したことが考えられる<sup>3)</sup>。表-4における大きな毛細管空隙(10,000-50nm)の範囲にエトリンサイトなどの水和生成物は該当する。そのため、窒素吸着試験では確認することが出来ない範囲のため、細孔径分布に大きな差が出なかったと考えられる。

### 3.2 材齢3日における強度特性と微細空隙構造

図-5に材齢3日の圧縮強度の結果を示す。材齢3日における圧縮強度についてCN12を基準に圧縮強度の大きさの割合を計算すると、CN3は60.0%程度、CN6は76.0%程度、CN9は113.5%程度となっている。したがってCN9が最も強度が大きく、次にCN12の圧縮強度が大きくなっており、CN6、CN3の順番で強度が小さくなっている。また、図-6の材齢3日の累積細孔量は、強度が

大きくなるにつれて累積細孔量が多くなっていることが確認できる。次に、表-4における小さな独立した毛細管空隙に該当する範囲の細孔量に着目する。図-7を見ると、10-2.5nmでそれぞれの配合でばらつきが生じている。その中でもCN9が最も生成量が多くなっている。また、表-4における小さな独立した毛細管空隙に該当する範囲の細孔量に着目する。この範囲ではより顕著に配合別の差が出ていることがわかる。

これらの結果から、耐寒促進剤の添加量によってゲル空隙量には差が見られたことが確認できた。このことから、CNの添加量を変化させるとC-S-Hの生成量が増加するとともに、比表面積も増加するため強度が大きくなったと推測される<sup>6)13)</sup>。

ただし、CN9と比べるとCN12は強度が低下した。この時累積細孔量や細孔径別細孔量のいずれもCN9の細孔量が多くなっており、CN12は下回っている傾向を示した。これにより、耐寒促進剤の添加量の増加に関わらず、強度が低下するとゲル空隙に差が発生し、つまり、C-S-Hの比表面積の減少によるC-S-Hの生成量が減少することから、一部分強度低下に影響を及ぼすと判断される。

## 4. まとめ

本研究は亜硝酸カルシウム・硝酸カルシウムを主成分とした耐寒促進剤(CN)を添加したセメントペーストにおいて、初期材齢における強度発現性とゲル空隙の相関関係について考察を行った。本研究の範囲内で得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 材齢1日における圧縮強度は耐寒促進剤の添加量を増加させると大きくなった。累積細孔量を比較すると耐寒促進剤を6%以上添加したものと3%添加したものに大きな差があった。また、細孔径別細孔量を

確認するとゲル空隙の範囲で大きな差が生まれていることがわかる。しかし圧縮強度を見ると耐寒促進剤を6%以上添加しているものも強度に差がある。これはエトリンガイトや亜硝酸(硝酸)系水和物の生成量が大きく影響していると考えられる。これらの水和物は毛細管空隙に該当するため、本実験では確認できなかった。

- 2) 材齢3日において材齢1日と類似な傾向を示し、耐寒促進剤の添加量が増加するほどCN12を除いたすべてのケースでは強度増加に伴い累積細孔量や細孔径別細孔量も増加する傾向を示した。これにより、一定部分CNの添加量を増加させるとC-S-Hの生成量が増加するとともに、比表面積も増加するため3日の強度も大きくなったと推測される。しかし、CN9と比べるとCN12は強度が低下し、累積細孔量や細孔径別細孔量のいずれもCN9よりCN12は下回っている傾向を示した。これにより、耐寒促進剤の添加量を一定以上添加すると強度低下が発生し、ゲル空隙に差が発生することが確認できた。すなわち、C-S-Hの比表面積の減少によるC-S-Hの生成量が減少することから、一定部分強度低下に影響を及ぼすと考えられる。

#### 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、2010.1
- 2) 国土交通省 通年施工推進協議会：耐寒促進剤運用マニュアル(案)、pp.11-12、2005.3
- 3) 岩澤実和ほか：亜硝酸塩系混和材と各種減水材を用いたモルタルのフレッシュ性状及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
- 4) 岩澤実和ほか：亜硝酸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) 米山暁ほか：亜硝酸塩系耐寒促進剤の添加によるセメント系複合材の初期強度発現と水和物形成挙動に関する研究、コンクリート工学年次論文集、Vol.42、No.1、2020、pp.83-88
- 6) 須藤俊幸ほか：空隙連結性に着目したセメント系硬化体の空隙構造の評価、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、Vol.73、No.1、82-92、2017、pp.82-91
- 7) 須田裕哉ほか：C-S-Hの組成がゲル空隙量およびゲル空隙の空隙径分布に及ぼす影響、土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造)、Vol.70、No.2、pp.134-152、2014
- 8) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 180, pp.70-76, 1996
- 9) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Energetic Classification of Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 184, pp.443-448, 1996.
- 10) Adsorption Isotherms, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 184, pp.443-448, 1996. Adsorption
- 11) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 207, pp.349-354, 1998.
- 12) Mindness, S., Young, J.F., Darwin, D., 2003, Concrete, second ed. Prentice Hall
- 13) Stephen Brunauer, D.L. Kanter : The surface energy of tobermorite, Canadian Journal of Chemistry, Vol.27, 1959