

論文 亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加したセメント系複合材料の収縮ひび割れ特性に関する研究

富田 悠輔*1・崔 希燮*2・井上 真澄*2・須藤 裕司*3

要旨：耐寒促進剤の主成分として使用されている $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は、使用量が増えるとセメントマトリクスの水和反応を促進させ、コンクリートの膨張収縮が大きくなることでひび割れ発生懸念が高まると予想される。本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加したモルタルの収縮およびひび割れ発生・進展について実験的検討を行った。その結果、亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加するとセメント中の C_3A や C_3S , $\beta\text{C}_2\text{S}$ の水和を促進させることが主要因として、収縮の開始時点が早くなると推測される。さらに、収縮が大きくなることで、亜硝酸塩系耐寒促進剤無添加のものに比べてひび割れが発生しやすくなることが確認できた。

キーワード：寒中コンクリート, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 膨張, 収縮, ひび割れ

1. はじめに

厳冬期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。一方で、厳しい低温環境下や現場条件が急傾斜や狭隘、強風など悪環境である場合には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。

一般に市販されている耐寒促進剤は許容外気温度が $-4\sim-8^\circ\text{C}$ 程度とされている¹⁾。一方で北海道内陸部などの積雪寒冷地において日平均気温が -10°C を下回る場合には、通常の耐寒促進剤添加量では初期凍害防止に対する効果が十分に発現されないため、耐寒促進剤を多量に添加したり耐寒促進剤成分の濃度調整などの対策が必要である。現在、無塩化・無アルカリ性の耐寒促進剤の主成分として広く使用されている亜硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) および硝酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)^{2),3)} は、その使用量が増えるとセメント中の C_3A の水和促進に加え、 C_3S および $\beta\text{C}_2\text{S}$ の溶解度の上昇による水和促進の影響により、低温環境下における良好な初期強度発現性に寄与することが知られている^{4),5)}。一方、「建築工事標準仕様書・同解説 JASS5 鉄筋コンクリート工事」では、設計供用期間が長期および超長期のコンクリートについて、耐久性を確保するために収縮ひび割れを低減する必要があるため、コンクリートの乾燥収縮率を「 8×10^{-4} 」とする規定が設けられている⁶⁾。

亜硝酸塩系耐寒促進剤(以降 CN)の使用量が多いほど水和初期のセメント中に含まれる C_3A と $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ・

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の反応による亜硝酸・硝酸系水和物が多量生成とともに C_3S や $\beta\text{C}_2\text{S}$ の水和促進にも繋がるため^{4),5)}、セメントマトリクスの化学的収縮のポテンシャルが大きくなることから収縮ひび割れ発生の懸念が高まると予想される。しかし、この点について物理的に評価した研究は非常に少ないのが現状である。

本研究は、CN 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・進展について実験的に究明するとともに、そのメカニズムを明らかにすることを目的としており、厳冬期における CN を多量に添加したコンクリートの初期凍害防止効果およびひび割れの発生・進展に関する挙動を統一的に説明できる予測手法の提案に向けた検討の一部をまとめたものである。本研究では、CN 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・進展を明らかにすることを目的としている。そこで、CN を多量添加したモルタルの物理的特性および収縮ひび割れ特性について、定量的に評価するため各種実験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料を、表-2 に本実験で使用する CN の成分を示す。使用する CN は亜硝酸カルシウムと硝酸カルシウムの濃度 45% 混合水溶液である。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「耐寒剤運用マニュアル(案)」を参考に 50% とし³⁾、S/C は既往の研究を参考に 2.5 とした⁴⁾。現在市販されている耐寒促進剤の標準添加量は外気温等の条件により、セメント質量に対して約 4~7%(セメント 100kg 当り 3~5 L) であ

*1 北見工業大学 工学部社会環境工学科 (学生会員)

*2 北見工業大学 工学部社会環境系准教授 博士(工学) (正会員)

*3 日産化学(株) 化学品事業部基礎化学品営業部 博士(工学) (正会員)

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: 1.43g/cm ³

表-2 CN成分

混和剤名	成分	成分割合	pH	密度 (g/cm ³)
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

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

ることから³⁾, 本実験では CN を多量添加した場合を考慮し, CN の添加量は 0%, 7%, 9%, 11% の 4 水準とした。

2.2 実験条件および方法

「耐寒剤運用マニュアル(案)」では, 耐寒促進剤を添加した場合には 24 時間, +5°C 以上に保つことが規定されている³⁾。また, 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°C~20°C の範囲となるように配慮することが規定されている⁵⁾。そこで本実験では CN を多量添加したコンクリートの収縮およびひび割れ発生・進展の解明を目的として, 温度 10±1°C, 湿度 85±5% の条件で材料管理し, JIS R 5201「セメントの物理試験方法」に準拠して練混ぜを行った。その後, 各実験については温度 10±1°C, 湿度 60±5% の条件の恒温恒湿室で測定を行った。

フレッシュ性状は, JIS R 5201「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, φ10×20cm 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を行い, 材齢 1 日, 3 日, 7 日, 14 日にて圧縮強度試験を行った。

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, 水銀圧入ポロシメーター(MIP)を用いて細孔量および細孔径の測定を行った。MIP 用の試料は, 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

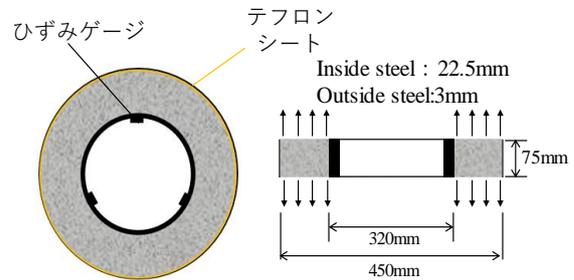


図-1 リング試験体概要

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。

拘束収縮試験は, 図-1 のようにモルタルリングの断面で均等な乾燥収縮を誘導するため, リング試験体の高さを AASHTO PP34-98 で提案する 152 mm から 75 mm と変形し, 内部鋼材リングの拘束による拘束収縮変形を測定した¹⁵⁾。試験体の下部および外部リングの表面には, 拘束を防止するため, テフロンシートで試験体表面を縫合して水分の蒸発を防止した。材齢 1 日以降にリング試験体の下部の木材板を脱形し, コンクリート上下面のみ乾燥が発生することとした。拘束収縮ひずみはひずみゲージを内部リングの中央 (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。

自由収縮試験は JIS A 1129-3「モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験-第 3 部: ダイヤルゲージ方法」に準拠して行った。100×100×400 (mm) の角柱供試体を打込んだ後, 材齢 1 日で脱型し, 材齢 7 日まで水中養生 (温度 10±1°C) を行った後, 乾燥開始から 14 日目まで長さ変化を測定した。

3. 物理的特性評価

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 に打込み直後から 2 時間までのモルタルの内部温度履歴を示す。図-2 のテーブルフロー試験の結果を見ると, フロー値は, CN0 は 186mm であり, CN0 のフロー値を基準として, CN7 は 6.5%, CN9 は 9.2%, CN11 は 25.9% の減少となり, 全体に CN の添加量が増えるとフロー値が低下する傾向を示した。図-3 の打込み直後から 2 時間の温度履歴を見ると, 温度ピークは, CN0 は 15.2°C, CN7 は 17.1°C, CN9 は 18.6°C, CN11 は 22.0°C となり, 打込み直後から CN の添加量が増えると温度が上昇する

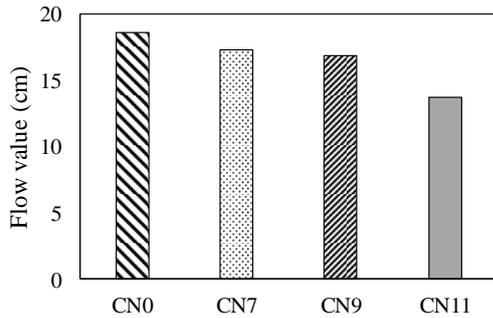


図-2 フロー値

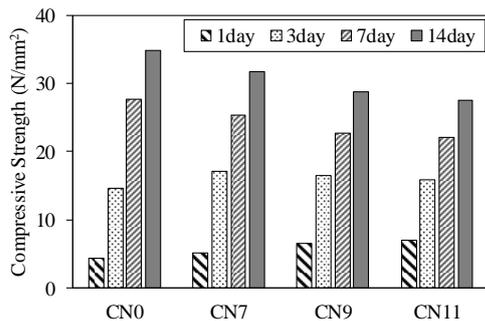


図-4 圧縮強度

傾向が見られた。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 NO_2^- と NO_3^- がセメント中の C_3A 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^{9),7),9),10)}。これらのことから CN を多量に添加した場合、CN 無添加のもの比べて水和が促進されることでモルタル温度が上昇し、それに伴い流動性が低下したものと考えられる。

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 4.38N/mm²、CN7 は 5.15N/mm²、CN9 は 6.51N/mm²、CN11 は 7.03N/mm² となっており、CN の添加量が増えると強度が大きくなる傾向が見られた。ここで図-5 の打込み直後から 24 時間まで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)⁸⁾や 6~18 時間あたりの温度ピーク(II)⁸⁾が高くなるのに加え、ピーク到達時間が早くなることを確認した。CN の添加量が増えると NO_2^- ・ NO_3^- の量が増えてセメント中の C_3A と急激に反応することで水和が促進され、モルタル温度が上昇し、多量の亜硝酸・硝酸系水和物が生成されることで材齢 1 日における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 の添加量が増えると強度発現が下がる傾向にある。さらには、材齢 7 日以降ではその傾向が顕著になるとともに、CN を添加したケースが CN0 の強度を下回った。これは CN の添加によって生成され

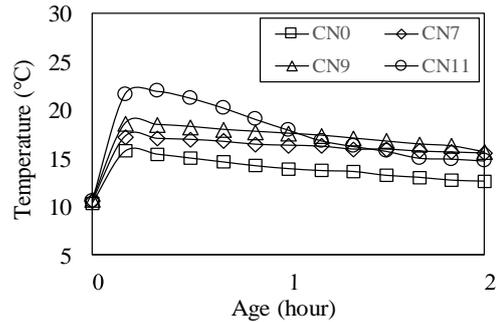


図-3 打込み直後から 2 時間の温度履歴

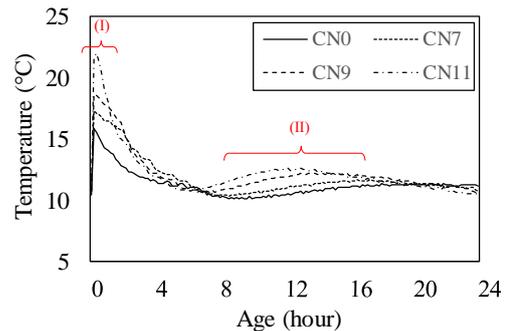


図-5 打込み直後から 24 時間の温度履歴

る針状結晶の亜硝酸・硝酸系水和物の生成量が増えたため材齢 1 日は CN 添加量が増えるほど組織が緻密化され強度が増進したと考えられる。材齢 3 日以降では CN を添加したケースにおいて、亜硝酸・硝酸系水和物の生成量増加に伴い、 H_2O が大量に消費されることで^{7),9),10)}、通常のセメントの反応で生成される C-S-H や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が相対的に減少したことにより、CN 無添加のケースの方が CN を添加したケースよりも組織が緻密化されて強度が増加したものと考えられる。

3.3 空隙構造の経時変化

図-6 と図-7 に細孔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 は 0.5~5 μm の範囲で細孔径が分布しているのに対し、CN7 は 0.1~3 μm 、CN9 は 0.05~0.5 μm 、CN11 は 0.03~0.1 μm の範囲で細孔径が分布しており、CN の添加量が増えると空隙径および空隙量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、乾燥収縮に大きく影響を及ぼすとされる 0.05 μm 以下の範囲でも空隙が多い結果となった⁸⁾。この材齢 1 日の空隙の充填は CN による水合促進によるものであると考えられる。図-7 の材齢 14 日では、すべての配合で材齢 1 日と比較して 0.1~5 μm の範囲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 0.1~10 μm 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 0.05 μm 以下の細孔径は少ない傾向にある。これらの結果から、CN を添加することで練り混ぜ直後からの水合促進によって亜硝酸・硝酸系

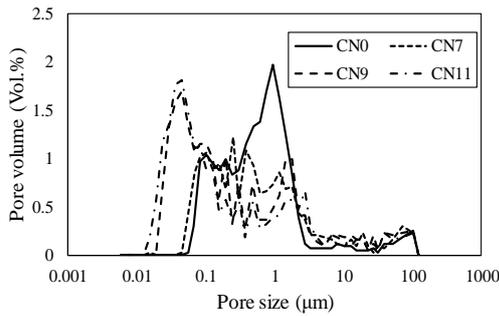


図-6 細孔径分布(1day)

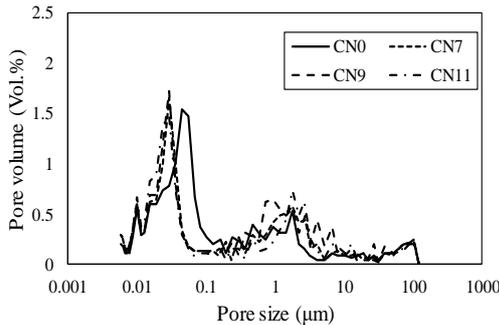


図-7 細孔径分布(14day)

水和物の生成量が増え、空隙が充填されることで材齢 1 日においては良好な強度発現につながっていると考えられる。一方、材齢 14 日では CN を添加したケースが CN 無添加のケースより圧縮強度が低くなることと細孔構造の明確な関係性は見られなかった。

4 収縮ひび割れ特性評価

4.1 拘束収縮

リング試験による拘束収縮ひずみの結果から各ケースの収縮開始時点とひび割れ発生時点（拘束収縮ひずみが 0 になる時点）を図-8 に示す。また、表-4 に各試験体におけるひび割れの発生状況およびひび割れ発生までの日数を示す。まず図-8 のように収縮の開始時点は、打込み直後から CN11 が約 10 時間、CN9 は約 11 時間、CN7 は約 12 時間、CN0 は約 36 時間後に収縮を始めた。特に CN11 は打込み直後から約 6 時間後に収縮が始まって 12 時間までは徐々に進んだが、約 10 時間後から急激に収縮する傾向を示した。その後、CN を添加したケースでの拘束収縮ひずみが増加し、材齢 1 日以降から更に収縮量

が増加し、その収縮の増加の過程で貫通ひび割れが発生した。貫通ひび割れの発生日数は CN の添加量が増えるほど早く、CN11>CN9>CN7 となり、発生日数は CN11 が 2.8 日、CN9 は 3.6 日、CN7 は 4.4 日となった。ひび割れが発生した時点の拘束収縮ひずみは CN11 が 25μ、CN9 が 27μ、CN7 が 30μ 程度であった。一方で、CN0 のケースでは本実験の測定期間内にはひび割れが発生しなかった。

4.2 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モルタル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、モルタル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^{11),12),13)}。

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

ここで、 $\sigma_{\theta_{imax}}$ 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} はモルタル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、最大拘束引張応力は CN11 が 1.8N/mm²、CN9 が 1.9N/mm²、CN7 が 2.1N/mm² となっており、この最大引張応力に到達後、ひび割れが発生した。CN の添加量が増え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 に引張強度の経時変化を、図-11 に各ケース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^{14),15)}。

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

ここで F_c は圧縮強度を示す。

表-4 ひび割れ性状

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

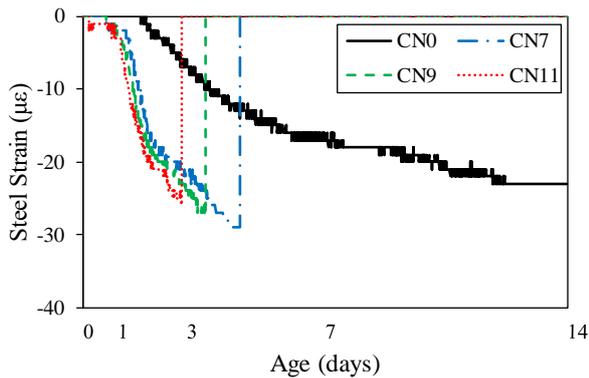


図-8 拘束収縮ひずみ

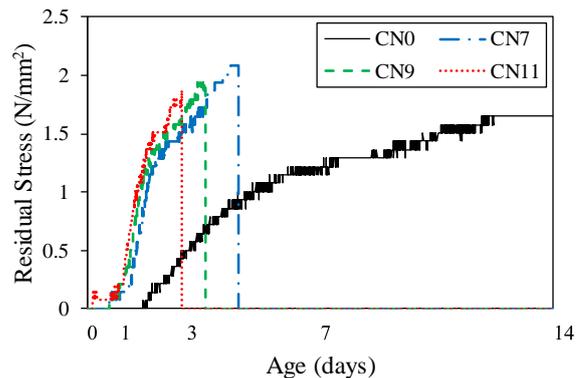


図-9 拘束引張応力

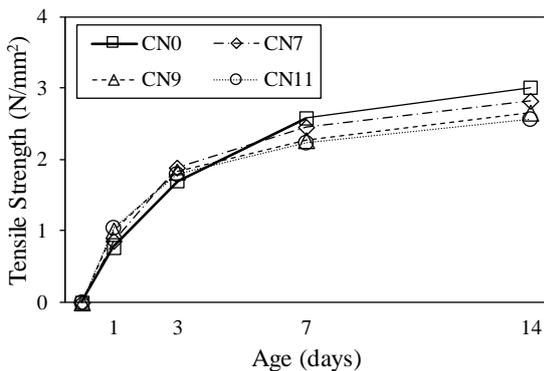


図-10 引張強度

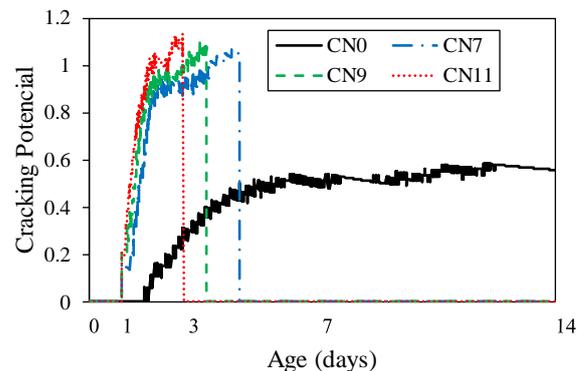


図-11 ひび割れポテンシャル

CN 無添加のもの比べて CN を添加したものは材齢 1 日から材齢 2 日の間でひび割れポテンシャルが上昇し、ひび割れ発生の可能性が早期に非常に高くなることが確認できた。これは CN を添加することでモルタルの収縮量が増加し、内部リングの拘束によって発生する拘束引張応力が増加したためであると考えられる。これらの結果から、本実験の拘束条件の範囲内では CN を多量に添加することで、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高くなることが示された。

4.3 乾燥収縮

図-12 に乾燥収縮ひずみの経時変化を示す。乾燥収縮開始から 1 日目は、CN0 は 50 μ 、CN7 は 179 μ 、CN9 は 188 μ 、CN11 は 211 μ となっており、CN の添加量が増えるほど乾燥収縮が大きくなる傾向が見られた。乾燥開始 14 日目では、CN0 は 342 μ 、CN7 は 679 μ 、CN9 は 869 μ 、CN11 は 1003 μ となっており、CN の添加量が増えるほど乾燥収縮が大きくなるという 1 日目の傾向がより顕著になった。これらの結果から、CN の添加量が増えると乾燥収縮が大きくなることが確認された。これは拘束収縮の結果と同じ傾向であり、CN を多量添加したケースでは乾燥収縮が大きくなるとともに拘束収縮が大きくなると考えられる。このことから、CN を使用する際には、拘束条件下でのひび割れ発生について検討することが必要である

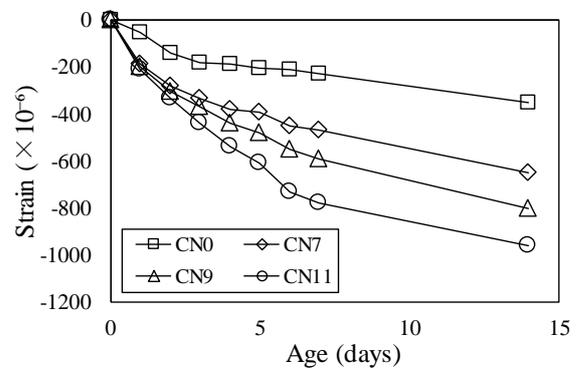


図-12 乾燥収縮ひずみ

と考えられる。ただし、水和初期にセメント中の C_3A と $Ca(NO_2)_2 \cdot Ca(NO_3)_2$ の反応による水和生成物の増加や H_2O の多量に消費を鑑みる^{5),10)}と自己収縮の影響が関与する可能性が高いため、これに対する検討も必要である。

5. まとめ

本研究では、亜硝酸塩系耐寒促進剤を多量添加したコンクリートの収縮およびひび割れ発生・進展を明らかにすることを目的として、+10°C環境下においてモルタルを対象にその基本特性や収縮ひび割れ特性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、打込み直後からモルタル温度が上昇し、流動性が低下した。
- 2) CN を多量に添加すると水和が促進されることで材齢 1 日時点において亜硝酸・硝酸系水和物が多量に生成され、モルタルの空隙が緻密になり、強度が増加することが確認できた。
- 3) CN の添加量が増えると、収縮量が増えるとともに、収縮の開始時点も早くなることが確認された。
- 4) 本実験の拘束条件の範囲内では、拘束収縮ひずみと、算出したひび割れポテンシャルや乾燥収縮の結果から、CN を多量に添加するとモルタル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。

以上のことから、CN を多量に添加したコンクリートを使用する際にはひび割れ発生について十分に検討する必要がある。

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) 日本材料学会：コンクリート混和材料ハンドブック，pp.172-175，2004.4
- 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)，2005.3
- 4) 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，コンクリート工学年次論文集，Vol.40，No1，pp.243-248，2018.7
- 5) Ramachabran, V.S. : Concrete Asmixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- 6) 日本建築学会：建築工事標準仕様書・同解説 JASS 5 鉄筋コンクリート工事，2018
- 7) 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.113-122，1996.7
- 8) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro : CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, Mc Graw Hill, pp.181-227, 1995
- 9) 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
- 10) Heesup CHOI, Masumi INOUE, Hyeonggil CHOI, Jihoon KIM, Yuhji SUDOH, Sukmin KWON, Bokyeong LEE, Akira YONEYAMA : Physicochemical Study on the Strength Development Characteristics of Cold Weather Concrete Using Nitrite・Nitrate-Based Accelerator, Journal of the Materials, Vol.12, No.17, pp.1~14, 2019.
- 11) Hossain AB, Weiss WJ. : Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.5, pp.531~540, 2004.
- 12) Weiss WJ, Fergeson S. : Restrained Shrinkage Testing: The Impact of Specimen Geometry on Quality Control Testing for Material Performance Assessment: Concreep 6, Creep, Shrinkage, and Durability Mechanic of Concrete and other Quasi-Brittle Materials. Ulm FJ, Bazant ZP, and Wittman FH, eds., Elsevier, Cambridge MA, pp.645~651, 2001.
- 13) Ugural AC, Fenster SK. : Advanced Strength and Applied Elasticity, 3rd ed. America, New Jersey, Prentice Hall PTR, Inc., pp.327~334, 1995.
- 14) Noguchi T, Tomozawa F. : Relationship between compressive strength and various mechanical properties of high strength concrete, Journal of Structural and Construction Engineering, Vol.60, No.472, pp.11~16, 1995.
- 15) Choi HG, Lim MK, Kitagaki R, Noguchi T, Kim GY. : Restrained shrinkage behavior of expansive mortar at early ages, Construction and Building Materials, Vol.84, No.1, pp.468~476, 2015.