

論文 亜硝酸塩系耐寒促進剤の添加によるセメント系複合材料の初期強度発現と水和物形成挙動に関する研究

米山 暁*1・崔 希燮*2・井上 真澄*3・須藤 裕司*4

要旨: 亜硝酸・硝酸カルシウムを主成分とする耐寒促進剤は、添加量が増加するほどコンクリートの初期強度増進に効果的であるが、その強度発現に寄与する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。本研究では材齢 24 時間までの初期水和に着目してセメントペーストを用いた実験・分析を行い、亜硝酸・硝酸カルシウムが水和反応に与える影響を確認した。その結果、亜硝酸・硝酸カルシウムを添加することで、 C_3A と NO_2^- 、 NO_3^- の急激な反応による亜硝酸・硝酸系水和物に加え、 C_3S の水和が活性になり、AFt や C-S-H などの水和物が増大し、空隙を効果的に充填することで良好な初期強度発現が得られることを確認した。

キーワード: 亜硝酸カルシウム, 硝酸カルシウム, 水和熱, C_3A , C_3S , AFm

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 $-4\sim-8^{\circ}C$ 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 $-10^{\circ}C$ 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($Ca(NO_2)_2$)および硝酸カルシウム($Ca(NO_3)_2$)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 の水和反応を促進させ、打込み直後からエトリング系水和物(AFt)の生成量を増加させることに加え、 C_3A (Al_2O_3)と NO_2^- および NO_3^- が反応することでそれぞれ亜硝酸系水和物、硝酸系水和物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、その強度発現に寄与する詳細な水和反応機構に関しては未だ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 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(CH)などの生成量低減が懸念されるとともに、中・長期強度の低下も報告されている⁴⁾ことから、

厳寒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要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、材齢 24 時間までの初期水和反応に着目し、セメントマトリクス中における NO_2^- 、 NO_3^- の水和機構へ与える影響を明確にすることで、その初期強度発現性に与える影響を考察する。具体的には、等温熱量計により接水直後からの水和熱を測定し、初期水和について考察した。また、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 (Al_2O_3)と NO_2^- 、 NO_3^- の反応物質について評価・検討を行った。加えて、結晶形評価として走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、水和生成物を結晶形と結晶サイズから推定・評価した。一方で強度に関する考察として圧縮強度試験を行うとともに、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。図-1に本研究の研究フローを示す。

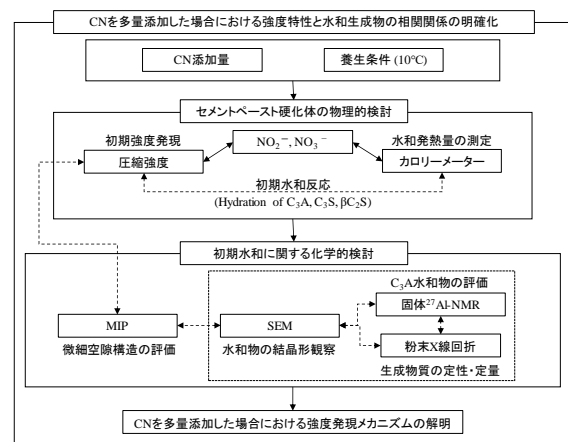


図-1 研究フロー

*1 北見工業大学大学院 工学研究科社会環境工学専攻 (学生会員)

*2,3 北見工業大学 工学部地域社会環境系准教授 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

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: 1.43 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	密度 (g/cm ³)
CN	Ca(NO ₂) ₂	23.02%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.81%		

2. 実験概要

2.1 使用材料

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(Ca(NO₂)₂)と硝酸カルシウム(Ca(NO₃)₂)を濃度 45%で含有する水溶液 (以降, CN と称す)を用いた。

2.2 実験条件および試料採取方法

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・養生条件は亜硝酸塩系耐寒促進剤を添加した場合の強度発現メカニズムの解明を目的として, 温度 10±1°C¹⁾⁵⁾, 湿度 85±5%, 養生期間は打込み後 3 時間, 6 時間, 12 時間, 24 時間とした。既存の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 100kg に対し 3~5 L) とされていることから⁵⁾, 本研究では厳寒期において CN を多量添加した場合を想定し, CN の添加量をセメント質量に対し 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。水和熱は水和条件を 20°Cで測定した。

養生終了後はダイヤモンドカッターで 2.5~5.0mm 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 90μm ふるいを通した試料のみを使用した。MIP 試料および SEM 試料には水和停止後, 真空デシケータにて, 減圧乾燥させたものを使用した。また, SEM 観察には円柱供試体中央部から採取した試料を割裂させ, その割裂面を観察した。固体 NMR 試料には水和停止後, 真空デシケータにて存

置し減圧乾燥させた後, これを 90μm 以下に粉碎した⁶⁾。

圧縮強度試験は, φ5×10cm の円柱型枠にセメントペーストを打込み, 材齢 1 日にて脱型し行った。また, CN0 ではブリーディングが懸念されたため, ブリーディングが確認された時点で再振動締めを行った。

2.3 等温熱量測定装置(カロリーメーター)

水和熱の測定には TAM Air 社製 等温熱量測定装置 (TAM Air 8-channel)を用いて測定し, 水和発熱速度曲線を得た。

2.4 XRD 測定

XRD の測定は, Rigaku 社製 Ultima IV を用い, X 線源 CuKα, 管電圧 40kV, 管電流 20mA, 走査範囲 5~65°/2θ, 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。

2.5 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。3.2mmφ の NMR 試料管を用い, Spinning speed 16kHz, Pulse width 1.0μs, relaxation delay 0.5s, scans 1280 回で行い, NMR スペクトルを得た。

3. 初期水和に関する化学的検討

3.1 水和発熱速度および積算発熱量

図-2, 3, 4 にカロリーメーターを用いて測定した水和発熱速度曲線(第 1 ピーク, 第 2 ピーク), 積算発熱量(24 時間まで)をそれぞれ示す。

図-2 を見ると, 接水直後に水和発熱速度曲線が急激に上昇していることが確認された(第 1 ピーク)。これは主に, セメントの接触湿潤熱と, セメント中のアルミネート(Al₂O₃)およびサルフェート(sulfate)の溶解熱によるものであり⁷⁾, 水和発熱速度は CN0 で約 53(J/h・g)であるのに対し, CN を添加したケースでは CN7 で約 104(J/h・g), CN9 で約 128(J/h・g), CN11 で約 166(J/h・g), CN13 で約 211(J/h・g)となり, 添加量が増大するほど発熱量は増加する傾向を示した。また, 図-4 の積算発熱量に関しても CN の添加量が増加するほど接水直後からの溶解速度の上昇⁷⁾に伴う発熱量の増大を確認した。

図-3 を見ると, 0.5 時間程度からアルミネートの溶解が停滞する期間が 2~3 時間ほど続き, その後, 第 2 の大きなピークが現れることを確認した(第 2 ピーク)。この第 2 ピークはセメント中の C₃A の水和(エトリンガイトの生成)によるものと C₃S の溶解熱および C-S-H の生成

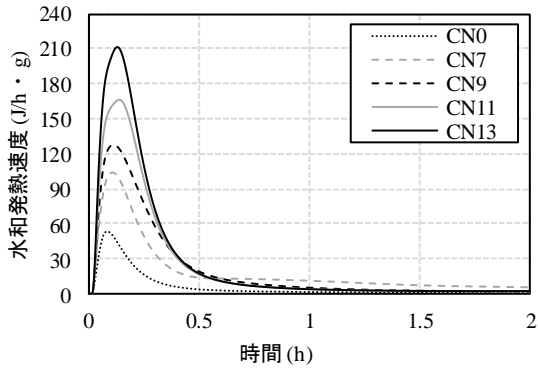


図-2 水和発熱速度曲線(第1ピーク)

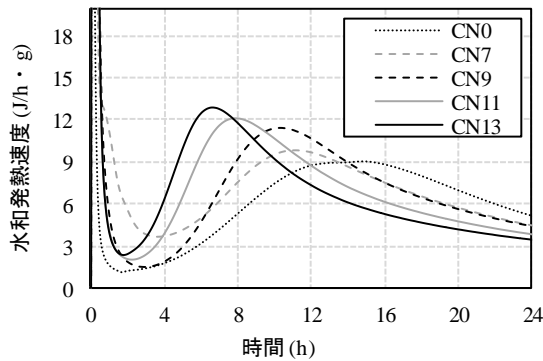


図-3 水和発熱速度曲線(第2ピーク)

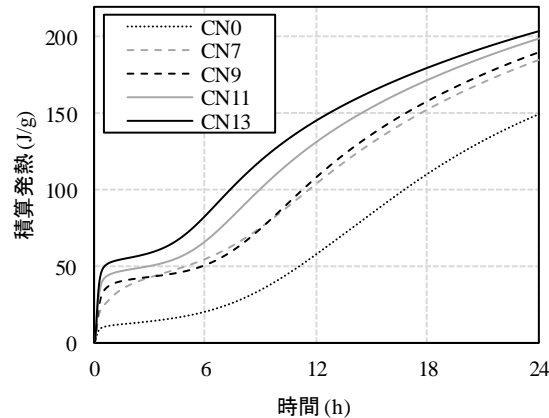


図-4 積算発熱量(24時間)

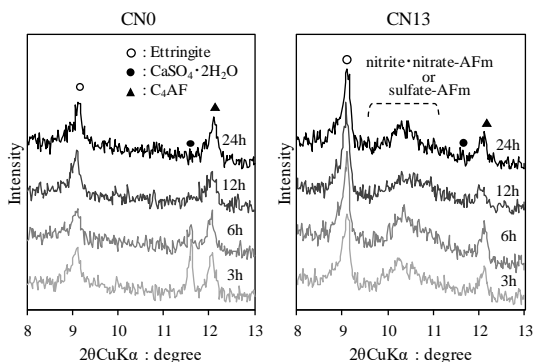


図-5 XRD プロファイル

熱によるものとされ、水和熱全体の中で大きな割合を占めている。第2ピークの水和発熱速度はCN添加したケースほど発熱ピークは大きく、CN0で約9(J/h·g)であるのに対し、CN13では約13(J/h·g)となった。また、発現時間はCN13で最大8時間程度、短時間側へシフトしていることが確認された。このことから、CNを添加した場合にはAFtの生成速度上昇とともに、 C_3A と NO_2^- 、 NO_3^- の反応による発熱量の増大に加え、 C_3S の溶解速度上昇に伴う水和促進を確認した^{3),7)}。

3.2 XRD 測定結果

図-5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 $2\theta=8^\circ\sim 13^\circ$ 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($Ca(SO_4)\cdot 2H_2O$ ($2\theta=11.6^\circ$))が消費され、AFt(ettringite: $3C_3A\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$ ($2\theta=9.1^\circ$))⁷⁾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AFtの生成量は増加しており、加えて $2\theta=10.5^\circ$ あたりに新たなピークが確認された。通常この範囲には、Monosulfate ($2\theta=9.3^\circ\sim 10.8^\circ$)やMonocarbonate ($Ca_4Al_2(OH)_{12}\cdot CO_3\cdot 5H_2O$ ($2\theta=11.6^\circ$))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^{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、 $Ca(NO_2)_2$ と $Ca(NO_3)_2$ をそれぞれ単独で使用した場合には、Monosulfateではなく、層間に NO_2^- または NO_3^- を取り込んだnitrite-AFm ($3C_3A\cdot Ca(NO_2)_2\cdot 10H_2O$ ($2\theta=11.04^\circ\sim 11.24^\circ$))とnitrate-AFm ($Ca_4Al_2(NO_3)_2(OH)_{12}\cdot 4H_2O$ ($2\theta=10.15^\circ\sim 10.20^\circ$))^{9),11)}が生成することが知られているため^{10),12)}、CNを添加した場合においては NO_2^- と NO_3^- 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、AFtが急速に生成することが確認された。

3.3 固体²⁷Al-NMR 測定結果

セメント化学分野において、クリンカ鉱物中のAlは4配位Al(Al[4]で表される)であるとされており、 C_3A 、 C_4AF さらに C_3S 中に微量に含まれるAlに由来すると考えられている¹³⁾。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¹³⁾。一方、水和反応後は6配位のAl(Al[6]で表される)とな

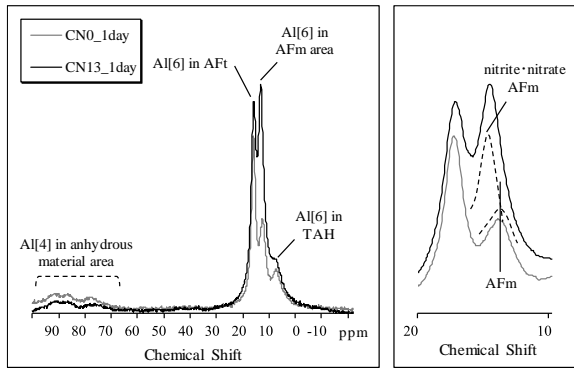


図-6 固体 ^{27}Al -NMR

り、これは AFt 相や AFm 相などの水和物中に含まれる 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¹³⁾、クリンカ鉱物由来の ^{27}Al ピークと水和物由来の ^{27}Al ピークを完全に分離することが可能であることから、固体 ^{27}Al -NMR を用いることで初期強度発現に寄与する C_3A および C_4AF の反応による水和生成物の評価が容易となる¹³⁾。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¹³⁾。そこで、本項で

は XRD 測定結果と ^{27}Al -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-6 に CN0 および CN13 の材齢 24 時間における ^{27}Al -NMR 測定の結果を示す。

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 AFt 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 CN0 に比較して減少していることから、 C_3A や C_4AF 中の Al がより多く消費されたことを示している。また、6 配位領域に着目すると AFt、AFm の強度が増加していることから、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、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 Monosulfate 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 を多量添加した場合には、接水直後から C_3A (Al_2O_3)と CN 中に含有する NO_2^- 、 NO_3^- が反応し、nitrite-nitrate-AFm を生成することに加えて、AFt の生成量も増加することから良好な初期強度発現性が得られるものと考えられる。

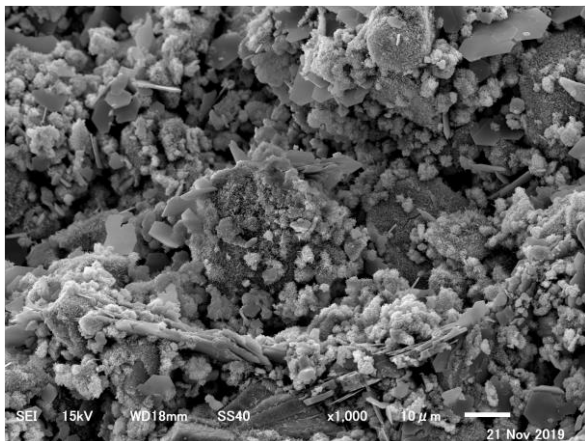


写真-1 CN0_材齢 24 時間($\times 1000$)

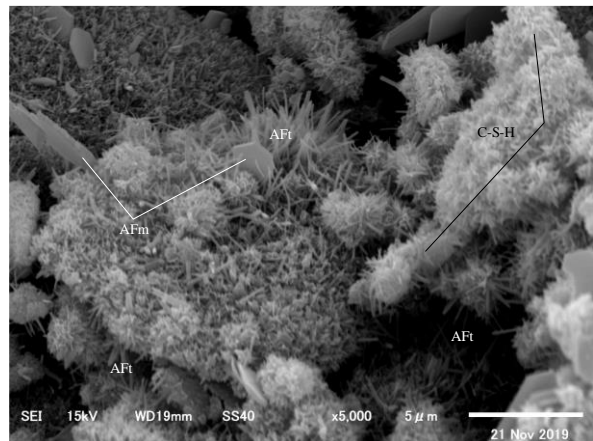


写真-2 CN0_材齢 24 時間($\times 5000$)

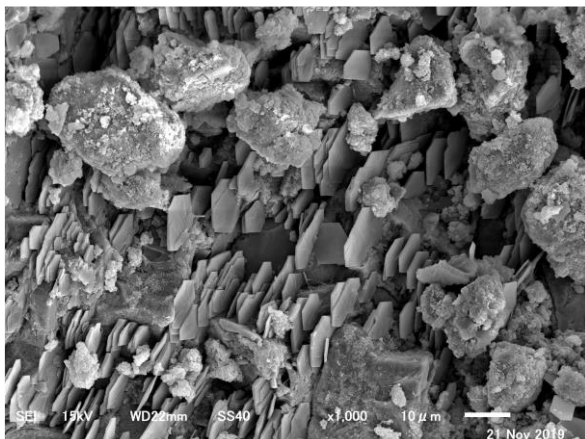


写真-3 CN13_材齢 24 時間($\times 1000$)

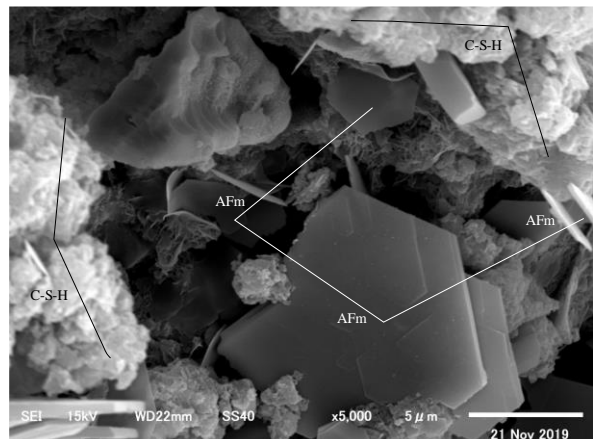


写真-4 CN13_材齢 24 時間($\times 5000$)

3.4 結晶形観察(SEM)

X線回折結果および²⁷Al-NMR結果を参考に、SEMによる観察から結晶形を既往研究^{11),14)}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の場合、写真-1, 2に示すようにタイプIのC-S-HやAFt(Ettringite:針状結晶)、Monosulfate(sulfate-AFm:板状結晶)など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これらの水和物が生成していることを確認したが、セメント粒子間隙および微細空隙を充填するまでには至っておらず、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C-S-HgelやAFmと推測される水和物が観察された。また、CN0の場合と比較してAFmが幅広く観察され、結晶サイズはCN0と比較して大きいことが確認された。これはC₃AとAFtの反応によるMonosulfate(sulfate-AFm)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NO₂⁻、NO₃⁻がセメント中のC₃Aと反応することで生成・成長すると考えられる。また、C₃Sの溶解速度上昇に伴いC-S-Hの生成速度が上昇することで、材齢初期に生成されるタイプIのC-S-Hとは異なった形状のC-S-Hが確認された。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。このことから、CNを添加することで打設直後からのC₃AとC₃Sの水和が促進され、材齢24時間においても微細空隙の充填に十分な水和物が生成・成長することで、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。

4. 初期強度と空隙構造の相関関係

4.1 初期圧縮強度および強度増加率

図-7にCN0, 7, 9, 11, 13の材齢24時間におけるセメントペースト硬化体の圧縮強度試験結果を示す。

各ケースの材齢24時間における圧縮強度および強度増加率(CN0=100%)は、CN0の2.53MPaであったのに対し、CN7では3.74MPa(148%)、CN9では4.66MPa(184%)、CN11では5.35MPa(211%)、CN13では7.07MPa(279%)であり、CNの添加量を増加させることで、良好な初期強度発現性が得られることを確認した。これは前述した通り、CNを添加することで、CN中のNO₂⁻、NO₃⁻がC₃Aと反応することに加え、C₃Sの水和反応が促進される^{3),7)}ことで、通常のAFtやAFmに加え亜硝酸・硝酸系水和物などの水和物が多量に生成し、内部微細空隙を効果的

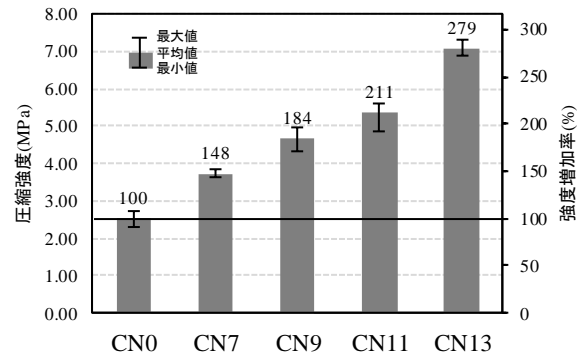


図-7 圧縮強度と強度増加率(CN0=100%)

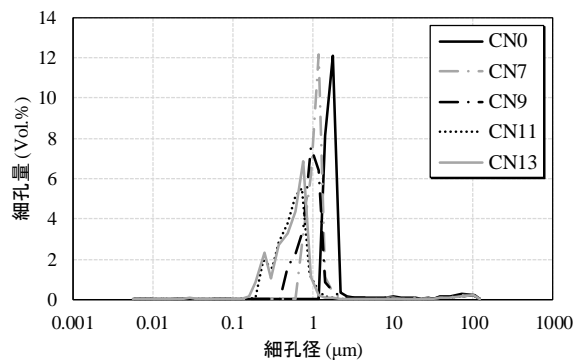


図-8 細孔径分布(材齢24時間)

に充填することによるものと推測される。

4.2 硬化体内部の空隙構造(MIP)

本項では、CN添加に伴う初期水和機構の変化が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添加に伴う内部微細構造への影響を検討・考察した。図-8にCN0, 7, 9, 11, 13の材齢24時間における細孔径分布を示す。

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。

4.3 相関関係

圧縮強度試験、空隙構造(MIP)の結果から、CNを添加した場合には材齢24時間においてセメントの水和が促進されることにより、比較的大きな空隙を効果的に充填し緻密な内部構造を形成することで良好な初期強度発現性が得られたものと考えられる。また、CNの添加量が増加するほどセメントの水和促進効果が向上されることで、その空隙充填効果は向上し、優れた初期強度発現性を示す結果となった。

5. 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構造の変化が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. CN を添加することで、材齢 24 時間以内の水和が急激に進行し、接水直後からの溶解速度の上昇(第 1 ピーク)とともに、 C_3A 、 C_3S の水和反応に起因する第 2 ピークの発熱速度が大きくなることに加え、その発現時間も短時間側へシフトすることを確認した。
2. 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、セメントマトリクス中で起こる通常の水和反応(C_3A 、 C_3S)が促進されることにより、材齢 24 時間においても多量の水和物が生成・成長す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。
3. CN の添加量を増加させることで内部微細空隙の充填効果は向上し、初期強度発現性も良好にな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) Heesup Choi 他：Physicochemical Study on the Strength Development Characteristics of Cold Weather Concrete Using Nitrite・Nitrate-Based Accelerator, Materials 2019, 12
- 7) P. Kumar Mehta, Paulo J. M. Monteiro: CONCRETE, Microstructure, Properties, and Materials Second Edition, 技報堂出版, pp.181-227, 1995
- 8) 寺野宜成 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
- 9) 大石好紀 他：二次鉱物としての AFt 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 坂井悦郎 他：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
- 13) 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
- 14) 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