

論文 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

田家 康平*1・井上 真澄*2・崔 希燮*2・吉岡 憲一*3

要旨: 本研究では、低温環境下において特別な養生をしなくても凍結しない耐寒 PC グラウトを開発することを目的として、亜硝酸リチウムの添加が PC グラウトの流動性および低温環境下における初期強度発現に及ぼす影響について検討した。また、実物大 PC グラウト注入試験を実施し、実低温環境下における PC グラウトの充填状況や強度発現などの基礎的性状の確認を行った。その結果、亜硝酸リチウムを適量添加することで低温環境下での PC グラウトの凍結を防止するとともに良好な強度発現が確認された。また実物大試験では、シース管への確実な充填が可能であるとともに、PC グラウトの品質基準を満足することを確認した。

キーワード: PC グラウト, 寒中施工, 亜硝酸リチウム, 強度発現, 流動性

1. はじめに

ポストテンション方式におけるプレストレスコンクリート(以下、PC)構造物では、シース内に配置された PC 鋼材とシースの隙間に PC グラウトを注入し充填することで、PC 鋼材を腐食から保護し、コンクリート部材と一体化することが極めて重要である。一方で寒中のグラウト施工では、万一グラウトが凍結すると PC グラウトの強度発現の遅れや凍結膨張によりコンクリート部材に PC 鋼材に沿ったひび割れが生じる危険性がある¹⁾ことから、現行の PC グラウト施工指針²⁾では、日平均気温が 4°C 以下になるような寒中では、PC グラウトの注入作業を行わないことを標準としている。やむを得ず寒中での PC グラウト注入作業を行う場合には、グラウトの凍結を防ぐために構造物全体や大部分を覆う大がかりな養生囲いを設ける必要があることや給熱機器に使用する燃料費が膨大となることから、PC グラウトの使用量に対して費用が過大となる場合が多い。そのため、積雪寒冷地では寒中の PC グラウト施工を避けざるを得ないケースが多く、PC 構造物の通年施工の大きな障害となっている。

この問題の解決には、低温環境下でも凍結しない PC グラウトの開発が必要である。一般にセメント系材料に耐寒性を付与し強度促進を図る場合、無塩化・無アルカリ性型の亜硝酸塩や硝酸塩が耐寒剤として使用されている³⁾。亜硝酸塩のうち亜硝酸リチウム(LiNO₂, 以降 LN と称す)は耐寒性ととも初期強度発現性に寄与する⁴⁾だけでなく、鋼材の防錆効果を発揮するセメント系補修材の防錆成分としても広く使用されており、セメント系材料への多量添加が可能かつ流動性変化が比較的小さいことが知られている⁵⁾⁶⁾。

そこで本研究では、北海道内陸部における厳冬期の施工を想定し、-10°C を下回る低温環境下において特別な養

生をしなくても凍結しない高機能な PC グラウトを開発することを目的として、LN の添加が PC グラウトの流動性および低温環境下における初期強度発現に及ぼす影響について検討を行った。また、透明シース管に PC ケーブルを挿入した実物大試験体を作製して、実低温環境下において LN を添加した PC グラウトを注入した場合の充填状況や強度発現などの基礎的性状の確認を行った。

2. LN を添加したセメントペーストの基礎物性

2.1 実験概要

まず本実験では、亜硝酸リチウム(LN)による低温下での硬化促進効果を確認することを目的として、LN を添加したセメントペーストの圧縮強度や水和熱、細孔構造の経時変化の測定を行った。

2.2 使用材料と配合

セメントに普通ポルトランドセメント(C, 密度: 3.16g/cm³)を、硬化促進剤として亜硝酸リチウム(LN)を主成分とした材料を使用した。配合は、一般的な PC グラウトの配合²⁾を参考に W/C=43%, LN の添加率はセメント質量に対する割合として計算し、0, 2, 4, 6%の 4 水準とした。

2.3 実験方法

寒中に PC グラウトの注入を行う場合には、PC グラウトの温度は 3 日間 5°C 以上に保つことが原則とされている²⁾。また、コンクリート標準示方書では、寒中施工に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⁷⁾。そこで本実験では、温度+10±1°C、湿度 85±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。練混ぜ手順は、水に LN を投入(練混ぜ 5 秒)→セメント投入(練混ぜながら 60

*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 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 日本高圧コンクリート(株) PC 事業部 (正会員)

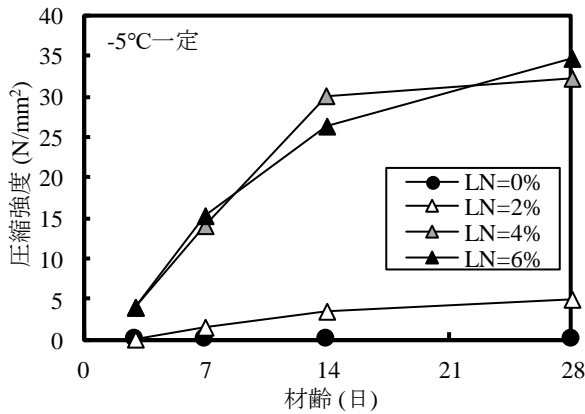


図-1 圧縮強度の経時変化(-5°C封緘養生)

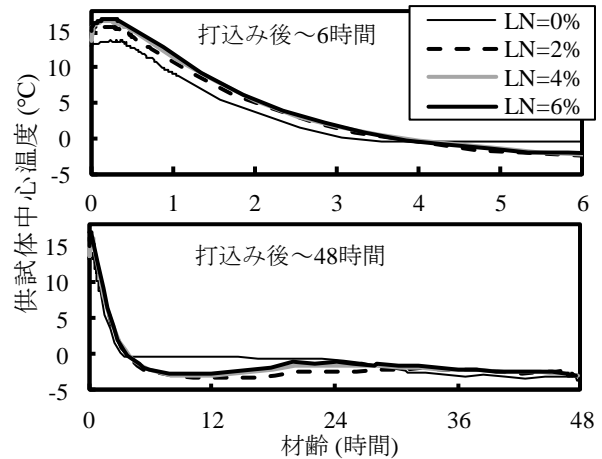


図-2 供試体中心温度の経時変化

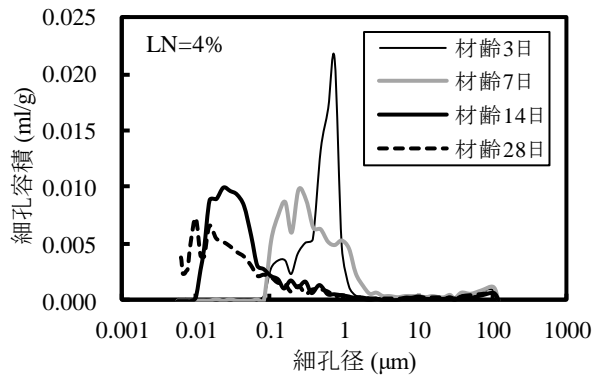
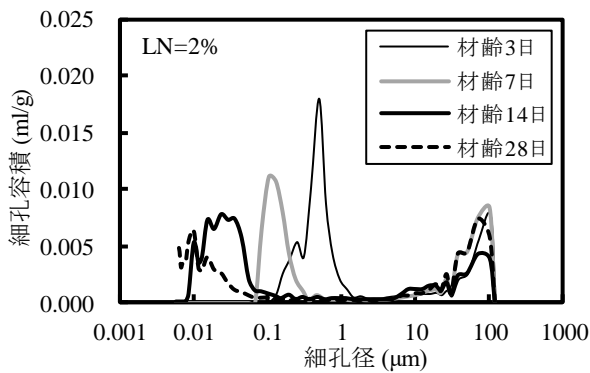


図-3 細孔径分布

秒)→練混ぜ 3 分とした。練混ぜ後、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ 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、低温環境下を想定して -5°C の恒温槽内
にて封緘養生し、所定材齢(3, 7, 14, 28 日)にて圧縮強度
試験(JSCE-G 531)を行った。ペーストの温度履歴は、 ϕ
 $100 \times 200\text{mm}$ 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。

細孔構造の変化は、水銀圧入ポロシメータ(MIP)を用い
て細孔径および細孔量の測定を行った。試料は、 $\phi 50 \times$
 100mm 供試体中央部から約 5mm 角のもの采取了。
試料は、アセトンに約 4 時間浸漬させることにより水和
を停止し、その後真空デシケータにて静置したものを使
用した。

2.4 実験結果および考察

図-1 に圧縮強度の経時変化を、図-2 に打込み直後
から 6 時間および 48 時間までの供試体中心の温度履歴
を示す。LN 無添加のケース(LN=0%)は、いずれの材齢に
おいても硬化しておらず脱型段階で供試体が破壊したた
め圧縮強度が得られなかった。また LN=2%の材齢 3 日
においても、硬化しているものの脱型時に供試体端部が
欠損したため圧縮強度が得られなかった。一方で LN=2%
の材齢 7 日以降に強度発現が認められたが、材齢 28 日
の圧縮強度は 5.1N/mm^2 であることから、初期凍害の影

響により強度発現が遅れていると考えられる。これに対
して LN=4%と LN=6%の材齢 3 日以降では、強度発現が
認められ、材齢 28 日では LN=4%で 32.2N/mm^2 、LN=6%
で 34.7N/mm^2 の強度が得られた。供試体中心温度を見る
と、LN=0%では打込み直後から急速に低下し、打込み後
4 時間から 24 時間あたりで 0°C 付近を推移した後、再降
下した。これはペーストの凍結に伴う潜熱の影響と考え
られる。一方、LN を添加したケースでは、打込み直後の
温度ピークが LN 無添加のケースよりも大きい。また、
LN=0%で見られた潜熱の影響と考えられる 0°C 付近での
持続期間は認められず、打込み後 12 時間を越えた辺り
から再度温度が上昇する傾向を示した。亜硝酸塩系の耐
寒剤を用いた場合、亜硝酸イオン(NO_2^-)がセメント中の
 C_3S や C_2S の水和を促進し、セメント中の C_3A と反応し
亜硝酸系の水和物($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)を生
成するといわれている⁸⁾⁹⁾。これにより、LN を添加した
場合には供試体中心温度の上昇や初期強度の増進に繋が
ったものと考えられる。

図-3 に LN=2%と LN=4%の細孔径分布を示す。
LN=4%では、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 範囲にみられる細孔径分布のピ
ークが材齢を経ることで微細径側にシフトしている。一
方で LN=2%では、材齢 3 日より $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に分
布のピークが確認でき、材齢が経過しても同範囲にピー

クが確認された。これは、初期凍害の影響によるものと推察され、強度発現が遅延した一因であると考えられる。

3. LN 添加 PC グラウトの品質評価

3.1 実験概要

2章の結果を踏まえて厳冬期の寒中施工における PC グラウト施工を想定し、亜硝酸リチウム(LN)が PC グラウトの品質に及ぼす影響を明らかにするため、LN の添加率を変化させた PC グラウトの流動性および低温養生した場合の圧縮強度の経時変化について検討を行った。

3.2 使用材料

PC グラウトは、セメントに普通ポルトランドセメント(C, 密度: 3.16g/cm³)を使用するとともに、PC グラウトの設計施工指針²⁾を参考に現在市販されている非膨張かつノンブリーディングタイプの高粘性型グラウト混和剤(Ad, 主成分: メラミンスルホン酸系化合物, 水溶性高分子エーテル系化合物), 亜硝酸リチウム(LN)を主成分とした材料を使用した。

3.3 実験方法

表-1 に実験要因を示す。PC グラウトの水セメント比は 43%とした。これは、高粘性型 PC グラウトの流動性(JP 漏斗流下時間: 14~23 秒)²⁾を確保するため試験練りによって決定したものである。また LN の添加率は、セメント質量に対する割合として計算し、その添加率は 2章の結果および既往の文献^{4),5),6)}を参考に 0~12%の範囲

表-1 実験要因

要因		仕様
PC グラウト	W/C	43.0%
	LN 添加率*	0~12.0%
	Ad 添加率*	1.0%
養生条件 (封緘養生)		-5°C, -10°C, -15°C (材齢 28 日まで) ↓ その後+20°C(材齢 56 日まで)
測定項目		流下時間(JP 漏斗試験) 圧縮強度

注)*: セメント質量に対する割合

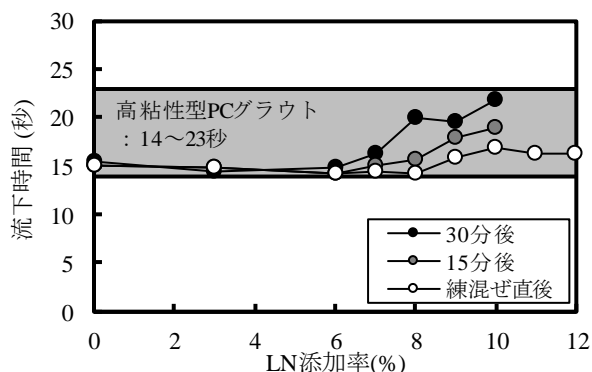


図-4 流下時間と LN 添加率の関係

で変化させた。

材料の温度管理および練混ぜは、2章と同じく温度+10±1°C, 湿度 85±5%の恒温恒湿室内にて実施し、ハンドミキサーを用いて練混ぜを行った。練混ぜ手順は、水に LN を投入(練混ぜ 5 秒)→グラウト用混和剤投入(練混ぜ 30 秒)→セメント投入(練混ぜながら 60 秒)→練混ぜ 3 分とした。その後同室内にて JSCE-F 531 に準じた流動性試験を行った。漏斗は流出管の長さが 30mm である JP 漏斗を使用し、流下時間の経時変化(練混ぜ直後, 15 分, 30 分)を測定した。

次に、φ50×100mm のぶりき製軽量型枠を用いて供試体を作製し、打込み面をラップで覆い封緘した。その後、厳冬期の施工を想定して低温環境(-5, -10, -15°C)に設定した恒温槽にて封緘養生し、材齢 7 日および 28 日において圧縮強度試験(JSCE-G 531)を行った。また、低温環境

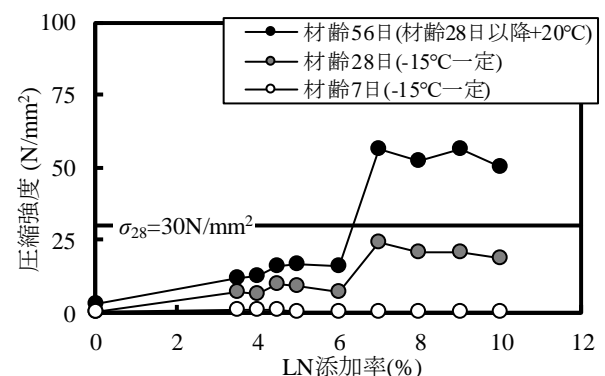
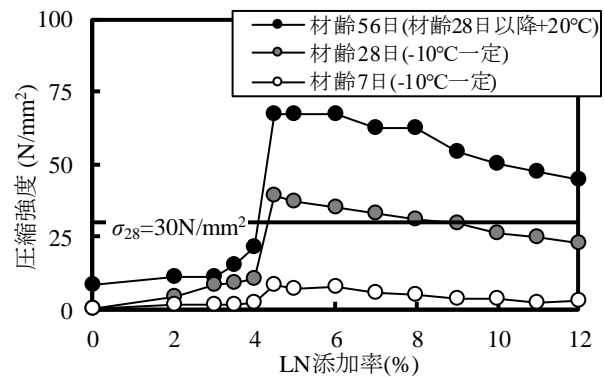
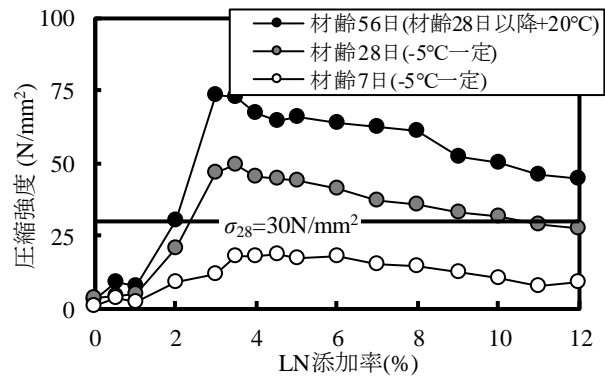


図-5 圧縮強度と LN 添加率の関係

による恒温養生終了後の強度回復を確認するため、材齢 28 日以降は+20℃の恒温環境において 28 日間追加養生を行い、材齢 56 日で圧縮強度試験を行った。

なお、流下時間の目標範囲は、PC グラウトの設計施工指針を参考にして 14~23 秒²⁾、圧縮強度の目標値は 30N/mm²以上²⁾とした。

3.4 実験結果および考察

図-4 に PC グラウトの流下時間と LN 添加率の関係を示す。図中のグレー色で囲った範囲は、高粘性型 PC グラウトの流下時間の管理範囲²⁾である。練混ぜ直後の流下時間に着目すると、LN 添加率 8%程度までは LN 無添加の PC グラウトと同程度の値を示しているものの、LN 添加率 9%を超えたあたりから流下時間が長くなる傾向にある。また、15 分後および 30 分後の流下時間を比較すると、LN 添加率が 7%までは流下時間の変化は小さいが、8%以上になると流下時間が急激に長くなる傾向を示した。さらに LN 添加率 12%では、15 分後および 30 分後に PC グラウトが流動性を失い、流下時間は測定不能となった。これは、LN 添加率が増加するに伴い、LN に含有する亜硝酸イオン(NO₂⁻)がセメントの水和反応を促進⁸⁾⁹⁾することで流動性が低下したものと考えられる。以上より、高粘性型 PC グラウトの流下時間の管理範囲が 14~23 秒²⁾であることから判断すると、LN 添加率は 10%以下に抑える必要があると考えられる。

図-5 に養生条件毎に整理した圧縮強度と LN 添加率の関係を示す。図中の太線は、圧縮強度の判定基準²⁾である 30N/mm²を示している。各養生ケースの圧縮強度と LN 添加率の関係をみると、LN 添加率を増加させた場合の圧縮強度の変化には共通点がある。まず LN 添加率が小さい領域では強度発現は小さいが、この領域の供試体にはいずれの養生ケースにおいても、目視により供試体型枠表面に凍結模様が浮き出ていることを確認した。また、材齢を経ても強度発現が遅れており、初期凍害を受けているものと考えられる。一方で LN 添加率が増加すると、ある添加率を境に圧縮強度が著しく増大し、さらに添加率を増加させると徐々に圧縮強度が低下する傾向を示した。本実験において圧縮強度が著しく増大する LN 添加率は、-5℃の場合で 3.0%、-10℃の場合で 4.5%、-15℃の場合で 7.0%であり、低温環境下であるほど LN 添加率は大きくなる傾向を示した。

PC グラウトの圧縮強度判定基準である 30N/mm²との関係を材齢 28 日強度で確認すると、-5℃養生では LN 添加率 3.0~10.0%、-10℃養生では LN 添加率 4.5~8.0%の範囲において 30N/mm²を満足した。一方で-15℃養生では、いずれの添加率においても 30N/mm²を下回った。しかし、材齢 28 日以降に 28 日間+20℃の回復養生を行った結果、LN 添加率 7%以上の範囲では 30N/mm²を大き

く上回り、材齢 56 日で 50N/mm²以上を示した。-15℃養生下では材齢 28 日で目標とする 30N/mm²を満足しないものの、その後の回復養生により良好な強度発現が得られており、初期凍害は受けていないものと推察される。

4. 実物大 PC グラウト注入試験

4.1 概要

前章までの室内試験において、LN 添加 PC グラウトの低温環境下における良好な強度発現性が確認された。この結果を踏まえて、ここでは実施工に向けた一検討として、透明シース管を用いた実物大のグラウト注入試験体を作製し、厳冬期の屋外環境下においてシース内に LN 添加 PC グラウトを圧送した場合の充填状況を確認するとともに、PC グラウトの品質管理試験方法²⁾に準拠した各種試験および圧縮強度の経時変化を確認した。

4.2 PC グラウト注入試験体

図-6 に PC グラウト注入試験体の概要を、図-7 にシースおよび PC 鋼線の形状図を示す。注入試験体は、PC グラウト&プレグラウト PC 鋼材施工マニュアル 2013 年版¹⁰⁾に準拠し、シースおよび PC 鋼線の形状は連続桁を、桁形状は T 桁を想定して作製した。シースの水平長は 30.7m、下りおよび上り勾配を 10°として 1.1m の高低差をもたせた。また、シース管には注入した PC グラウトの充填状況を目視で確認するため、内径 81mm の透明ポリエチレン製シースを用い、呼び径 15.2mm の PC 鋼より線を 12 本(12S15.2)挿入した。

4.3 実験方法

表-2 に実験要因を示す。PC グラウトに使用する材料は前章と同じものを使用し、高粘性型グラウト混和剤を用いた配合をベースとして、実験期間中の日平均気温の想定から LN の添加率は 5%を選定し、LN 無添加のケースと比較検討した。W/C は、高粘性型 PC グラウトの流下時間の規定値²⁾を満足させるため、実機のグラウトミキサーでの試験練りにより決定した。

図-8 に実験期間中の日平均気温の履歴(北海道北見市)を示す。試験は、北見工業大学・オホーツク地域創生研究パーク内の屋外試験場を使用し、2 月中旬から 5 月中旬にかけて実施した。グラウト注入作業時の外気温は約-10℃であった。

LN 無添加の標準 PC グラウトの養生条件は、実際の寒中グラウト施工を想定して、試験体周辺全体に養生囲いを設置してジェットヒーターによる給熱を行い、試験体周辺の温度を注入前から材齢 3 日まで 5~10℃に保持した²⁾。一方、LN を添加した耐寒 PC グラウトでは、注入前から実験期間中を含めて給熱および保温は一切せず、雪荷重によるシースの破損(曲げ折れ)防止のため、防雪シートによる囲いのみ設置した。

PC グラウト用材料およびグラウトミキサー・ポンプは、
 養生温度が5~10℃程度の養生囲い内で保管し、PC グ
 ラウトの練混ぜも同養生囲い内で行った。練混ぜ手順は、
 室内試験と同様である。

4.4 測定項目

試験は、PC グラウトの品質管理試験方法²⁾に準拠し、
 JP 漏斗による流動性試験(JSCE-F 531)、材料分離抵抗性
 試験(JSCE-F 534)、ブリーディング率試験および体積率試

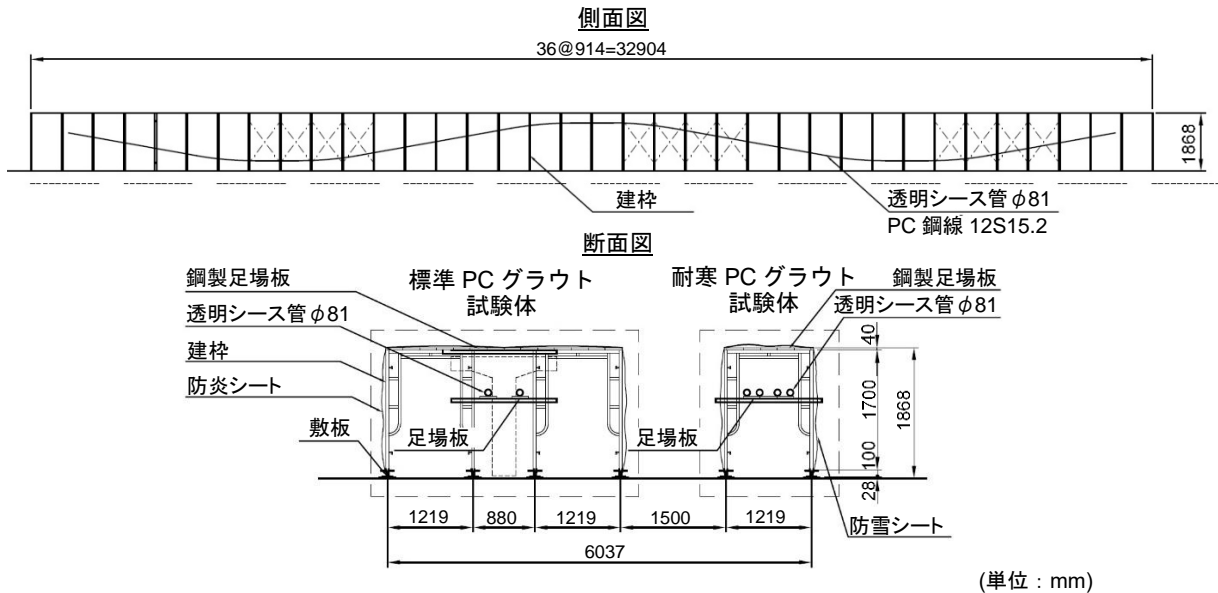


図-6 PC グラウト注入試験体

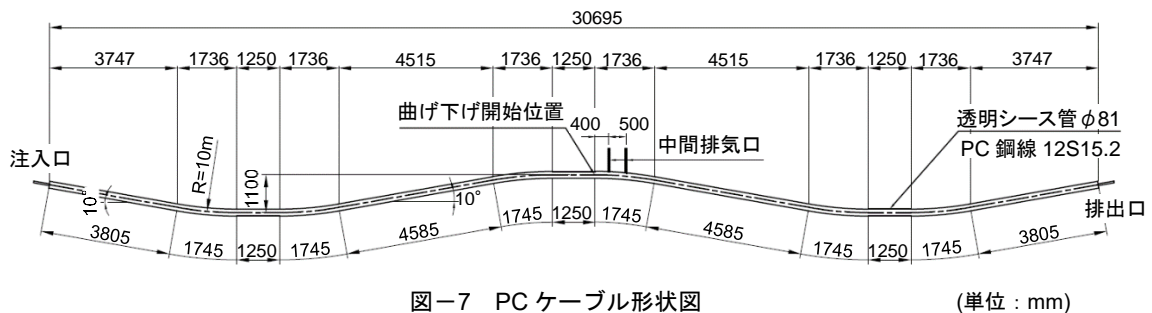


図-7 PC ケーブル形状図

表-2 実験要因

Case	養生条件	目標流下時間(秒)	W/C (%)	測定項目
標準 PC グラウト (LN=0%)	養生囲い + 給熱 (5℃)	14~23 (高粘性型) ²⁾	41.5	流動性 材料分離抵抗性 ブリーディング率
耐寒 PC グラウト (LN=5%)	無		42.5	体積変化率 圧縮強度

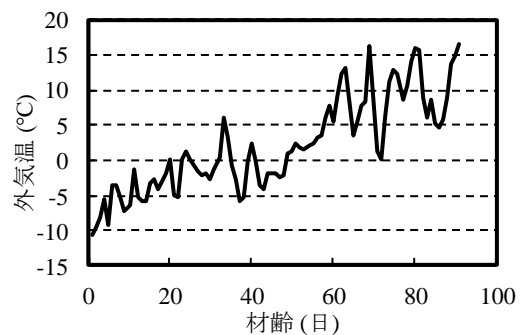


図-8 実験期間中の日平均気温(北海道北見市)

表-3 PC グラウト品質基準試験結果

試験項目	試験方法	判定基準 ²⁾	LN 無添加(LN=0%)	LN 添加(LN=5%)
流動性試験(JP 漏斗)	JSCE-F 531	14~23 秒*	22.8 秒	15.7 秒
材料分離抵抗性試験	JSCE-F 541	ブリーディングは認められない	ブリーディングは認められない	ブリーディングは認められない
ブリーディング率試験	JSCE-F 535	0.3%以下	0.0%	0.0%
体積率試験		-0.5~0.5%	0.0%	-0.3%

注)* : 高粘性型グラウトの流下時間に関する判定基準

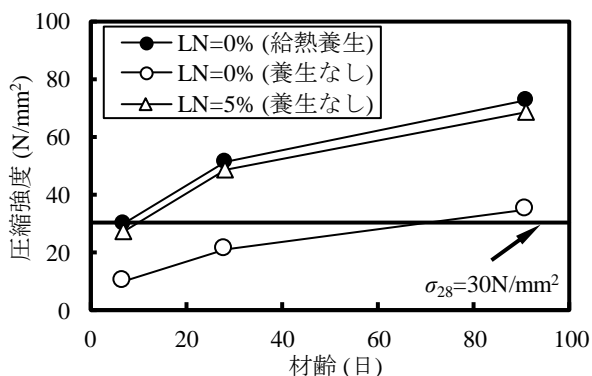


図-9 圧縮強度の経時変化

験(JSCE-F 535)を実施した。圧縮強度試験は、グラウト練混ぜ直後(グラウト注入前)に試料を採取し、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ のぶりき製軽量型枠に打込んだ。その後、打込み面をラッピングして封緘した状態で各養生条件下に保管し、所定材齢(材齢 7, 28, 91 日)において圧縮強度試験(JSCE-G 531)を行った。なお、LN 無添加については、給熱養生をせずに防雪シート内で養生するケースとも比較した。

4.5 実験結果および考察

表-3 に PC グラウトの品質基準試験結果を示す。LN 添加の有無に関わらず、いずれの品質基準試験結果も判定基準²⁾を満足した。また、PC グラウトのシース管への圧入作業では、シースの断面を完全に充填させながら注入できることからグラウトの先流れは発生せず、シース内に空隙を残留させることなくグラウトを確実に充填できることを確認した。

図-9 に圧縮強度試験結果を示す。LN 無添加の標準 PC グラウトにおいて給熱養生の有無で比較すると、給熱養生なしでは強度発現が遅れており、材齢 28 日で約 20N/mm^2 であった。一方、LN を添加した耐寒 PC グラウトでは、LN 無添加で給熱養生した標準 PC グラウトと概ね同様の傾向を示し、材齢 28 日において約 48N/mm^2 得られており、PC グラウトの判定基準(材齢 7 日以降 28 日までに 30N/mm^2 以上)²⁾を満足することを確認した。

5. まとめ

本研究では、 -10°C を下回る低温環境下において特別な養生をしなくても凍結しない高機能な PC グラウトを開発することを目的として、LN の添加が PC グラウトの流動性および低温環境下における初期強度発現に及ぼす影響について検討を行った。また、実物大 PC グラウト注入試験を実施し、実低温環境下において LN を添加した PC グラウトを注入した場合の充填状況や強度発現などの基礎的性状の確認を行った。以下に本実験の範囲で得られた知見をまとめる。

- 1) LN 添加率が 0~7%の範囲では、PC グラウトの流下時間に及ぼす影響は小さい。しかし、8%以上では、15~30 分後の流下時間が長くなる傾向を示し、10%を超える添加率では流下時間が測定不能となった。
- 2) -5°C および -10°C の恒温環境で養生した場合、PC グラウトに LN を適量添加することにより、初期凍害を防止できるとともに、材齢 28 日で 30N/mm^2 以上の圧縮強度が得られた。一方、 -15°C で養生した場合は、材齢 28 日では 30N/mm^2 を下回るものの、その後材齢 56 日まで $+20^\circ\text{C}$ の回復養生を行うと 50N/mm^2 以上の良好な強度発現が得られた。
- 3) 実物大 PC グラウト注入試験の結果、LN を添加した耐寒 PC グラウトはシース管への確実な充填が可能であるとともに、PC グラウトの品質基準を満足することを確認した。

謝辞: 本研究は、日本高圧コンクリート(株)および日産化学(株)との共同研究であり、関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 日本道路協会: コンクリート道路橋施工便覧, pp.361~362, 1984.2
- 2) プレストレストコンクリート工学会: PC グラウトの設計施工指針(改訂版), 2012.2
- 3) 通年施工推進協議会: 耐寒剤運用マニュアル(案), pp.4~6, 2003.3
- 4) 藤堂勝也, 酒井研二, 中岡勇: 亜硝酸リチウムを防凍剤として使用したコンクリートの性状, 土木学会年次学術講演会講演概要集(第 5 部), Vol.51, pp.468~469, 1996.9
- 5) 北川明雄, 堀孝廣, 中村裕二: コンクリート表面被覆型亜硝酸塩含有モルタルの防錆効果, セメント・コンクリート論文集, No.43, pp.520~525, 1989
- 6) 堀孝廣, 山崎聡, 樹田佳寛: 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.89~91, 1994.1
- 7) 土木学会: 2017 年制定コンクリート標準示方書(施工編), p.165~167, 2018.3
- 8) Ramachandran, V.S.: Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.41-799, 1995
- 9) 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
- 10) プレストレスト・コンクリート建設業協会: PC グラウト&プレグラウト PC 鋼材施工マニュアル 2013 年版, 2013.8