

論文 耐寒促進剤(Ca(NO₂)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

米山 暁^{*1}・崔 希燮^{*2}・井上 真澄^{*3}・須藤 裕司^{*4}

要旨：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は、その使用量が多いほどセメント中のC₃AやC₃Sの水和を促進させ、コンクリートの初期強度増進に効果があるが、水和生成物と強度特性の関係性については不明な点が多い。本研究では、亜硝酸カルシウムを多量添加したモルタルのフレッシュ性状、温度履歴、強度特性、水和生成物の比較評価および同定を行った。その結果、多量添加により硫酸系エトリンガイトの他に亜硝酸・硝酸系エトリンガイトが生成されることで良好な初期強度発現が得られるが、脆性の破壊をもたらすエトリンガイトの生成量増大から材齢3日以降における強度が低下することを確認した。

キーワード：Ca(NO₂)₂, 水和熱, エトリンガイト, C₃A, 圧縮強度, フレッシュ性状, 寒中コンクリート

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/mm²となるまでは給熱養生などにより適切な温度管理を行う必要があり、一般には雪寒仮囲いやジェットヒーターが用いられている。一方で、急斜面や強風などで仮囲いの設置が困難な場合には、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。

現在市販されている耐寒促進剤は、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で-4~-8℃程度とされている¹⁾。一方で北海道をはじめとする積雪寒冷地域において、特に外気温が-10℃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広く用いられている亜硝酸カルシウム(以降、Ca(NO₂)₂と称す)^{2,3)}、その使用量が多いほどセメント中に含まれるC₃Aの水和反応を促進させ、エトリンガイト(AFt; 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)の生成量が増加することから、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^{4,5)}。これまで数々の研究者が、Ca(NO₂)₂を多量添加したコンクリートの低温環境下における優れた初期強度発現性を明らかにしてきた^{6,7)}。しかし、Ca(NO₂)₂を主成分とする耐寒促進剤を多量添加した場合には、硫酸系(SO₄²⁻)のAFtと類似の針状結晶の水和生成物である亜硝酸・硝酸系エトリンガイト(nitrite-AFt, nitrate-AFt)が多量に生成されることにより中・長期的な強度に悪影響を及ぼす恐れがある^{4,5)}。一方で、耐寒促進剤を多量添加

した際のコンクリートの強度発現のメカニズムや水和生成物との関係性について評価・検討している研究は極めて少ない。

そこで本研究では、耐寒促進剤を多量添加した場合の強度発現特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。具体的には、耐寒促進剤の添加量をパラメータとした配合を対象に、圧縮強度や水和熱の経時変化などの各物性試験を行うとともに、Ca(NO₂)₂を主成分とする耐寒促進剤に含有する亜硝酸イオン(NO₂⁻)および硝酸イオン(NO₃⁻)とC₃Aの反応物質の比較評価と水和生成物の同定を行った。図-1に本研究のフローを示す。

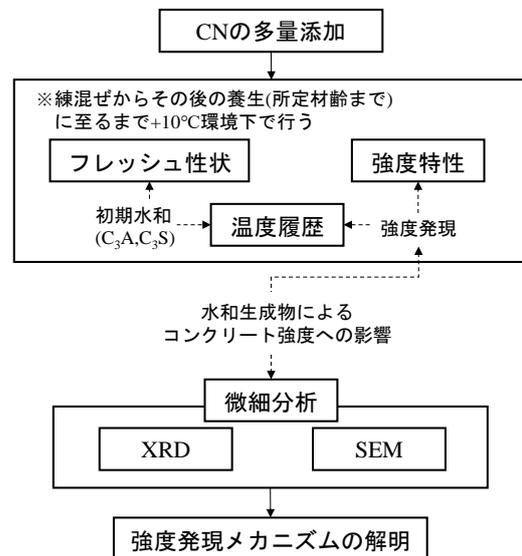


図-1 研究フロー

*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 北見工業大学 工学部地域未来デザイン工学科助教 博士(工学) (正会員)

*3 北見工業大学 工学部地域未来デザイン工学科准教授 博士(工学) (正会員)

*4 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
細骨材 (S)	5号珪砂, 絶乾密度: 2.61 g/cm ³ , 吸水率: 0.26%, F.M: 2.16
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: 1.42~1.44 g/cm ³

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耐寒促進剤の成分を示す。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)を用いた。表-3 に本実験で使用したモルタルの配合を示す。水セメント比は「耐寒剤運用マニュアル(案)」を参考に 50%⁸⁾, S/C は試験練りの結果から 2.0 とした。耐寒促進剤は, 一般に使用量が多いほど, 亜硝酸イオン(NO₂⁻)や硝酸イオン(NO₃⁻)が C₃A の Al₂O₃ と反応することで, 打込み直後からの凝結・硬化を促進させる効果があるとされている⁹⁾。現在市販されている耐寒促進剤の標準添加量は, セメント質量に対して約 4~7%(セメント 100kg 当り 3~5 L)であることから, 本実験では CN を多量添加した場合は考慮し, CN の添加量は 0%, 7%, 9%, 11%, 13%の 5 水準とした。

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 ₂) ₂	23.0%	9.3	1.43
	Ca(NO ₃) ₂	22.8%		

表-3 モルタルの配合

配合名	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			CN (C×%)
			W	C	S	
CN0	50	2.0	315	631	1262	0
CN7						7
CN9						9
CN11						11
CN13						13

2.2 実験条件および方法

「耐寒剤運用マニュアル(案)」において, 耐寒促進剤を添加した場合には 24 時間, +5℃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, 荷卸し時のコンクリート温度が+10~+20℃の範囲になるように配慮することが規定されている¹⁾。そこで本実験では, 耐寒促進剤を添加した場合の水和メカニズムの解明を目的として, 温度 10.0±1℃, 湿度 85±5%の条件で材料の管理し, 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, 同環境下(温度 10±1℃, 湿度 85±5%)で封蔵養生を行い, モルタルの各種実験を行った。

フレッシュ性状については, 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, φ5×10cm の型枠にモルタルを打込み後, 材齢 1 日で脱型し封蔵養生を行い, 所定の材齢におい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。

SEM は円柱試験体の中心から約 5×5×5mm の試料を採取し各材齢でアセトンに浸漬し, 水和停止した試料を用いて, 各ケースの水和生成物を観察・測定した。

XRD は所定材齢でアセトンを用いて水和を停止した後, RH11%の環境で 7 日間静置し, 解析用試料とした⁹⁾。

なお, 本実験では, 打込み後 24 時間までを「若材齢」と定義し, 以降の考察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 フレッシュ性状

図-2 に CN の添加量の変化による各ケースのテーブルフローの結果を, 図-3 に打込み直後から 2 時間までのモルタル内部の温度履歴を示す。図-2 のテーブルフローの結果より, CN 添加量の増加に伴いフロー値は低下する傾向を示した。CN 無添加の CN0 のフロー値が 260mm に対して, CN を 13% 添加した CN13 では 141mm であり, フロー値が 46% 低下した。図-3 のモルタル試験体の内部温度によると, 打込み直後のピーク温度は, CN0 で 16.1℃, CN7 で 19.8℃, CN9 で 21.4℃, CN11 で 23.8℃, CN13 で 25.7℃となり, CN の添加量が増加するほど打込み直後からの温度上昇が大きくなる傾向を示した。CN を添加した場合, 通常の水和反応時に生成される硫酸系(SO₄²⁻)エトリンガイト(AFt)に加えて, CN 中に含まれる亜硝酸イオン(NO₂⁻)と硝酸イオン(NO₃⁻)が C₃A 中の Al₂O₃ と急激に反応して亜硝酸系エトリンガイト(nitrite-AFt; 3CaO·Al₂O₃·Ca(NO₂)₂·10H₂O)と硝酸系エトリンガイト(nitrate-AFt; 3CaO·Al₂O₃·3Ca(NO₃)₂·16-18H₂O)を生成する^{4),5)}ことが知られている。本実験のように CN を多量添加した場合には, これらカルシウムアルミネート系水和物(AFt)の多量生成に伴い H₂O が大量消費されること^{4),10),11)}から, CN 添加量の増加に伴いモルタルの内部温度が上昇するとともに流動性が低下したものと考えられる^{4),5)}。

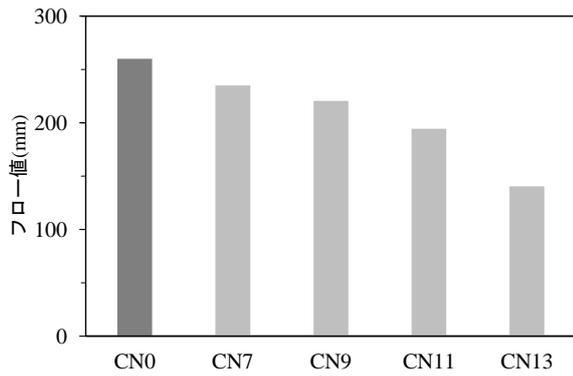


図-2 各 CN 添加量におけるテーブルフローの変化

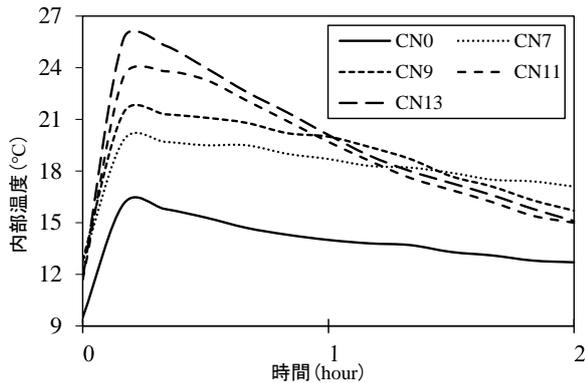


図-3 打込み後から 2 時間の温度履歴

3.2 強度特性

図-4 と図-5 に圧縮強度試験の結果を、図-6 に打込み直後から 24 時間までの温度履歴を示す。

まず材齢 1 日(若材齢)における圧縮強度は、CN0 は 3.4MPa 程度、CN7 は 3.8MPa 程度、CN9 は 4.1MPa 程度、CN11 は 5.0MPa 程度、CN13 では 5.1MPa 程度であり、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。特に CN を多量添加した CN11、CN13 では、材齢 1 日(若材齢)における強度発現が顕著であった。また、打込み後の温度履歴より、CN を多量添加した CN9、CN11、CN13 では CN0 と比較すると練混ぜ直後からの温度上昇が著しく、内部温度が高くなることを確認した。またその時の温度履歴(図-6)を見ると、CN13 では CN0 で見られる打込み後 20~24 時間あたりにみられるピークが 10 時間あたりにシフトし、温度も上昇している。耐寒促進剤を添加した場合には、 C_3S および βC_2S の溶解度が上昇し水和促進されることが報告されている⁹⁾。これにより、 $C-S-H$ や $Ca(OH)_2$ といった水和生成物の生成速度が速まることで、 $nitrite-AFt$ や $nitrate-AFt$ が $nitrite-AFm$ ($Ca_4Al_2(NO_2)_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O$) および $nitrate-AFm$ ($Ca_4Al_2(NO_3)_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O$)¹²⁾にそれぞれ変成すると考えられ、その際に発生する温度上昇と推測される。以上より、CN を多量添加した場合の材齢 1 日(若材齢)における高い強度発現は、 NO_2^- と NO_3^- の絶対量が増加して反応

速度の速い C_3A との反応が促進され^{10,11)}、 $nitrite-AFt$ と $nitrate-AFt$ の生成量が増加したことによると推測される。

材齢 3 日以降の圧縮強度は、CN を添加したケースにおいて添加量が少ないほど強度が大きくなる傾向を示し、材齢 7 日と 14 日では CN を添加した全てのケースで CN0 の強度を下回った。これは CN の添加によって、 C_3A の水和が促進されることで AFt の生成量が増大したこととともに、 NO_2^- と NO_3^- が C_3A との反応によって脆性的な破壊をもたらす針状結晶の $nitrite-AFt$ と $nitrate-AFt$ が多量に生成されることで、材齢 3 日以降の強度が低下する傾向が見られたと推測される。またそれに加えて、CN を多量に添加した場合には、カルシウムアルミネート系水和物(AFt)の生成量増大による H_2O の大量消費の影響によって、通常のセメント系水和生成物である $C-S-H$ や $Ca(OH)_2$ などの生成量が相対的に減少することも予想される。一方、CN0 では通常のセメントの水和反応を示すことから、図-6 の温度履歴が示すように CN13 と比較して 8~24 時間あたりに見られるピークの開始時間が遅くなったものと推測される¹⁰⁾。すなわち CN 無添加のケースでは、 C_3S や C_2S が順調に水和し $C-S-H$ や $Ca(OH)_2$ といった水和生成物が硬化体組織の緻密な内部構造を形成し、CN13 と比較して、材齢 3 日以降の強度上昇に繋がったものと推測される。

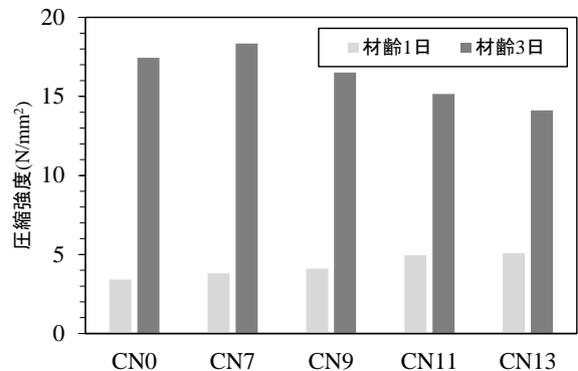


図-4 若材齢と材齢 3 日における圧縮強度

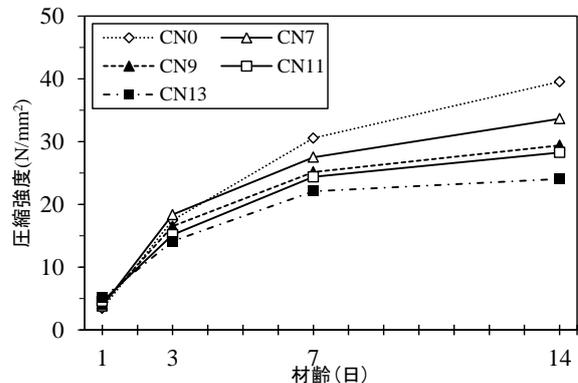


図-5 圧縮強度の経時変化

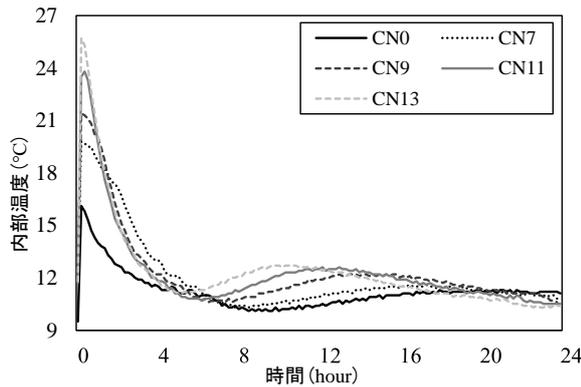


図-6 打込み後 24 時間のモルタル温度履歴

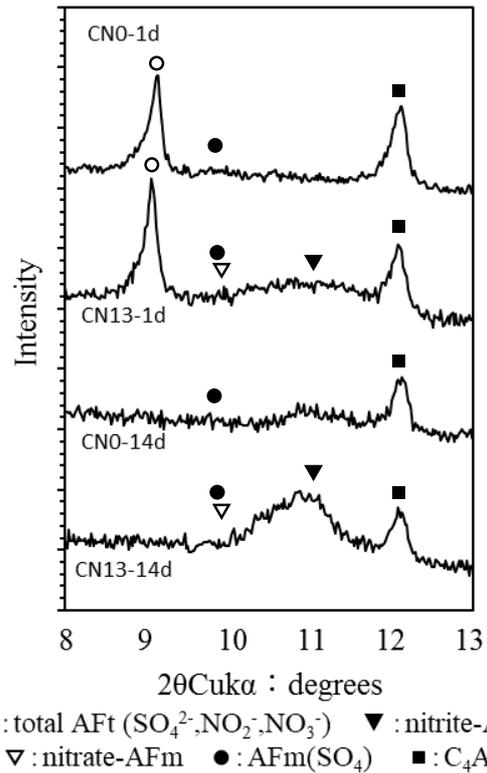
3.3 Ca(NO₂)₂ と C₃A の反応物質のマイクロ評価

3.3.1 粉末 X 線回折(XRD)

CN の添加が水和生成物に与える影響を評価するため、XRD による水和生成物の同定を行った。

粉末 X 線回折の測定は、管電圧:40kV、管電流:20mA、走査範囲: $2\theta=5\sim 65^\circ$ 、ステップ幅: 0.02° 、スキャンスピード: $1^\circ/\text{分}$ の条件で行った。図-7 に CN を 0% と 13% 添加したケースの材齢 1 日と 14 日におけるカルシウムアルミネート系水和物の XRD プロファイルを示す。生成物としては CN の添加量が多い CN13 では AFt では無く層間に SO_4^{2-} の代わりに NO_2^- と NO_3^- を取り込んだ nitrite-AFt と nitrate-AFt、また nitrite-AFm と nitrate-AFm¹²⁾ が生成されることが知られている^{10),11),13)}。ここで、nitrite-AFm の生成は 11.23° から 11.04° (乾燥状態により異なる) にピークが現れ、さらに nitrate-AFm のピークも既往の研究^{10),11),13)} から知られているため、本研究では 8° から 13° の範囲で水和生成物の同定を行った。

材齢 1 日に着目すると、両ケースともに AFt が生成されているが、ピーク強度は NO_2^- や NO_3^- の影響^{9),10)} によって CN13 の方が高くなっており、CN を添加することで AFt の生成量が増加しているものと推察される。また CN13 では、CN 中の NO_2^- と NO_3^- が主に C₃A との反応において nitrite-AFt と nitrate-AFt が多量に生成され、それらとセメントマトリクスの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との関係から生成される nitrite-AFm および nitrate-AFm^{11),13)} のピークも確認された。この結果から、CN を多量に添加した場合には、通常の硫酸系 (SO_4^{2-}) エトリンガイト (AFt) に加え、nitrite-AFt と nitrate-AFt が多量に生成されることで、モルタル内部の空隙を充填し、良好な初期強度発現に繋がったものと考えられる。一方で、CN 無添加のケースは通常のセメントの水和反応を示すため、若材齢においては、C₃S や C₂S の水和が鈍化することで水和生成物の絶対量が少なくなり、CN13 と比較して強度発現が低下していると推測される。



○ : total AFt ($\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-$) ▼ : nitrite-AFm
 ▼ : nitrate-AFm ● : AFm(SO_4) ■ : C₄AF

図-7 XRD 測定結果

次に材齢 14 日に着目すると、材齢 1 日で確認された AFt はいずれのケースにおいても確認されなかった。これは、AFt が C₃A の影響によって変成し¹⁰⁾、モノサルフェート (AFm) や他の水和物となり、ピーク位置が変化したためであると推測される。CN13 においては、nitrite-AFm と nitrate-AFm のピーク強度が材齢 1 日と比較して強くなっていることが確認された。これは若材齢において nitrite-AFt および nitrate-AFt が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、nitrite-AFm や nitrate-AFm に変成したことによるものと推測される⁹⁾。このことから、CN を多量添加したケースにおいて CN 無添加よりも材齢 3 日以降の強度が低いのは、通常の水和反応時に生成される硫酸系エトリンガイトとともに、nitrite-AFt と nitrate-AFt の生成量が多くなるため脆性的な破壊をもたらす針状結晶の AFt 量が増大すること、またその際に H₂O が多量消費される影響により C-S-H ゲルや $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などの水和生成物の生成量が減少することが要因と推測される。

一方で、CN 無添加のケースでは、通常のセメントの水和反応を示し、C₃S や C₂S の水和が順調に進行した結果、C-S-H や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ といった水和生成物が硬化体組織の緻密な内部構造を形成することで、CN を多量添加した場合と比較して、材齢 3 日以降の強度上昇に繋がったものと推測される。

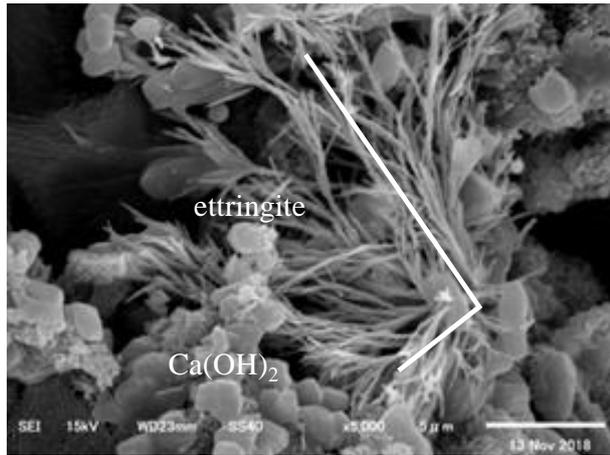


写真-1 CN0_水和生成物-1(×5000)

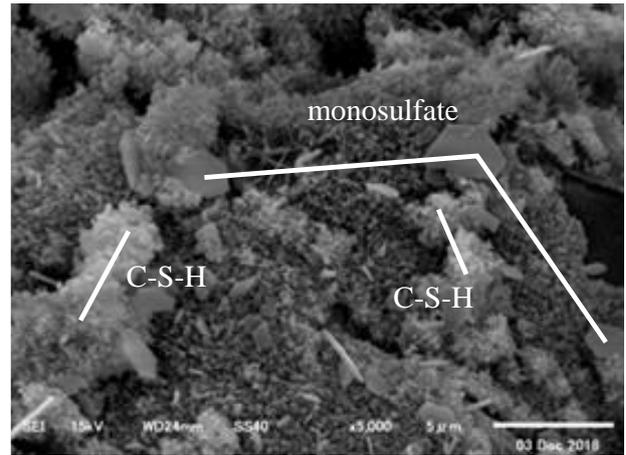


写真-2 CN0_水和生成物-2(×5000)

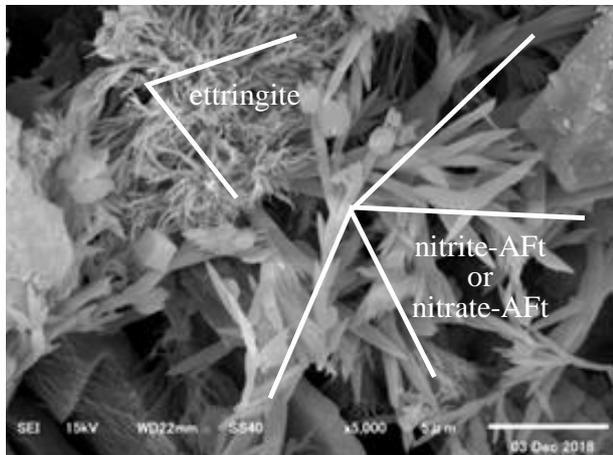


写真-3 CN13_水和生成物-1(×5000)

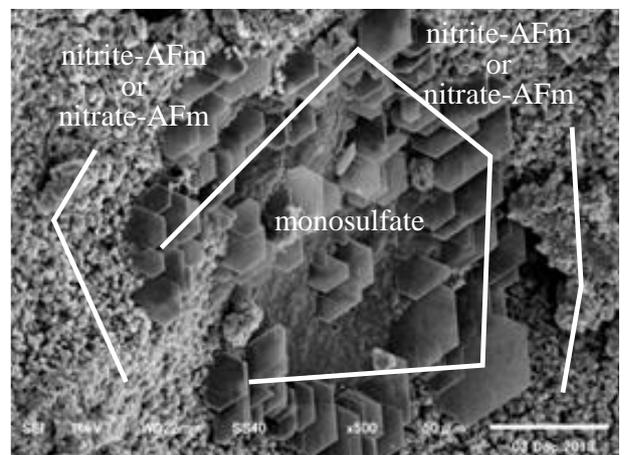


写真-4 CN13_水和生成物-2(×500)

3.3.2 SEM 観察

XRD での定性分析結果を参考に、SEM による観察から結晶形を既往研究^{5),10),11)}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。

走査型電子顕微鏡(SEM)用試料は、生成された水和物の結晶構造を観察・比較するため、CN 無添加の CN0 と CN 多量添加の代表として CN13 を対象とした。観察材齢は CN0 と CN13 とともに材齢 1 日とし、水和生成物の結晶形の比較を行った。

観察は、薄片試験体の割裂面(試験体内部)に対して行い、既往文献および研究^{6),10),11)}で確認できる結晶形や結晶の大きさなどをもとに、本観察で見られた結晶形および結晶の大きさと比較することで水和生成物を判断・推定した。

まず CN0 の場合、写真-1 に示すように硫酸系(SO₄²⁻)エトリンガイト(AFt)が幅広く観察され、Ca(OH)₂ の生成も部分的に確認された。加えて、写真-2 で見られる硫酸系(SO₄²⁻)エトリンガイト(AFt)と C₃A が反応して変成することで生成されるモノサルフェート(AFm)が一部で

観察された。

一方、CN13 の場合においては、写真-3 のように従来の硫酸系のエトリンガイト(AFt)が確認されたほか、CN 中に含まれる亜硝酸イオン(NO₂⁻)と硝酸イオン(NO₃⁻)がセメント中に含まれる C₃A と反応することで生成される nitrite-AFt および nitrate-AFt と推定される針状組織の水和生成物が観察された^{5),11)}。また、写真-4 では硫酸系(SO₄²⁻)のエトリンガイト(AFt)が C₃A と反応することで変成し¹⁰⁾、生成されるモノサルフェート(AFm)が観察された。加えて、nitrite-AFt と nitrate-AFt がセメントマトリクスの Ca(OH)₂ の影響によって変成し、nitrite-AFm¹²⁾ と nitrate-AFm¹²⁾ の生成が推定される化合物も観察できた¹³⁾。

これらの結果から、CN13 では針状結晶である硫酸系のエトリンガイト(AFt)のほかに、それと類似した亜硝酸系エトリンガイト(nitrite-AFt)および硝酸系エトリンガイト(nitrate-AFt)と推定される針状組織の化合物が多量に生成されたことで、材齢 3 日以降の強度低下に繋がったものと推測される。

4. まとめ

本研究では、耐寒促進剤($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)を添加したモルタルを対象に強度特性と水和生成物の関係を実験的に検討し、その強度発現メカニズムについて考察を行った。以下に、本研究の範囲内で得られた知見をまとめる。

- 1) CN の添加により 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、その添加量の増加に伴い打込み直後の水和熱は上昇した。また、 C_3A の水和促進による AFt の生成量増大による H_2O 消費などの影響から練り混ぜ直後からの急激な流動性の低下が見られた。
- 2) CN の多量添加した場合、若材齢では通常の硫酸系 (SO_4^{2-})のエトリンサイト(AFt)の生成に加えて、CN 中に含まれる亜硝酸イオン(NO_2^-)および硝酸イオン(NO_3^-)とセメント中に含まれる C_3A が反応し、亜硝酸系のエトリンサイト(nitrite-AFt)と硝酸系のエトリンサイト(nitrate-AFt)が生成される。その結果、総 AFt 量が増加して硬化体の空隙が充填されることで若材齢における良好な強度発現が得られたものと考えられる。
- 3) CN を多量添加した場合に材齢 3 日以降で CN 無添加の場合よりも強度が低下したのは、若材齢時に脆性的破壊を伴う AFt が多量に生成されたことが要因と考えられる。また、硫酸系(SO_4^{2-})のエトリンサイト(AFt)の生成に加え、亜硝酸系エトリンサイト(nitrite-AFt)と硝酸系エトリンサイト(nitrate-AFt)が生成されることで若材齢に H_2O を大量消費し、材齢 3 日以降の強度発現に大きく寄与する C-S-H および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が相対的に低減したことも要因と推測される。
- 4) SEM 観察の結果、CN を添加した場合には、若材齢において通常の硫酸系(SO_4^{2-})のエトリンサイト(AFt)に加えて、亜硝酸系のエトリンサイト(nitrite-AFt)と硝酸系のエトリンサイト(nitrate-AFt)と推定される針状結晶が確認された。

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) 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), pp.3, 2005.3
- 4) 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, 1996.1
- 5) Ramachanran, V.S. : Concrete Admixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- 6) 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, No.1, pp.243-248, 2018
- 7) 赤間智仁, 井上真澄, 須藤裕司, 岡田包儀:亜硝酸系混和剤と各種減水剤を用いた新型耐寒剤の開発,コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.139-144, 2013
- 8) 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
- 9) 星野清一, 平尾宙, 山田一夫:X線解析/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析,コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.41-46, 2006
- 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) 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
- 12) Dumm JQ and Brown PW : Phase assemblages in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$, Advances in Cement Research, 8(32), pp.143-153, 1996
- 13) 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