

論文 亜硝酸カルシウムと各種減水剤を併用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現の検討

赤間 智仁*1・井上 真澄*2・須藤 裕司*3・三上 修一*4

要旨: 耐寒剤の主成分として用いられる亜硝酸カルシウムは、コンクリートに多量添加すると凝結が促進され、流動性が急速に低下するため、初期のスランプロスが增大する原因となる。また従来の市販耐寒剤は外気温が-10℃以下では十分な効果が期待できない。そこで市販耐寒剤よりも亜硝酸カルシウムを多量に添加しても初期のスランプロスを軽減でき、初期の強度発現にも優れた耐寒剤の開発を目的とした基礎的検討を行った。亜硝酸カルシウムを多量に添加し、メラミン系減水剤とポリカルボン酸系減水剤を併用することで、初期のスランプロスを軽減できること、初期強度発現が市販耐寒剤よりも優れることが明らかとなった。

キーワード: 亜硝酸カルシウム, 耐寒剤, 減水剤, 寒中コンクリート, スランプロス

1. はじめに

寒中コンクリートの施工にあたり、雪寒仮囲い及び給熱養生を行わずに施工を行うことができる方法として、耐寒剤を使用する方法がある。耐寒剤は、セメントの水和反応を促進させることで厳冬期におけるコンクリート打設後の初期凍害を防止し、さらにコンクリート中の水分の凍結温度を低下させる混和剤である。北海道などの積雪寒冷地では、現場条件が急傾斜、狭隘、強風など仮囲いの設置が困難な現場などの施工時に使用されている。

耐寒剤は、その使用量が多いほど、フレッシュコンクリートの凍結温度を低下させる作用があるとされており、凝結・硬化も促進される。しかし、多量に添加すると硬化が必要以上に促進されてしまうため、コンクリートのこわばりやスランプロスの増大などの原因となり、作業性に支障をきたすおそれがある¹⁾。また、現在市販されている耐寒剤は、施工時の外気温が-10℃程度までは効果が期待できるが、それ以下の外気温では十分な効果が期待できない。

本研究は、従来の市販品よりも低い外気温でも十分な硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリティを確保できる高性能な耐寒剤の開発を目的として、亜硝酸カルシウムを主成分とする耐寒剤を使用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現について実験的検討を行った。一般に亜硝酸カルシウムは、コンクリートに多量添加すると凝結が促進され、フレッシュコンクリートの流動性が急速に低下する。一方、既往研究では、亜硝酸カルシウムを硬化促進剤として、これにメラミン系減水剤およびポリカルボン酸系減水剤の2種類の

混和剤を併用した場合、亜硝酸カルシウムを多量添加しても初期のスランプロスを抑えられることが報告されている^{2),3)}。そこで本研究では、亜硝酸カルシウムを多量に添加して、2種類の減水剤と併用した配合を「新型耐寒剤」と定義し、その新型耐寒剤を添加したコンクリートのフレッシュ性状および低温環境下における初期強度発現特性について、市販品との比較検討を行った。

2. 各種減水剤の添加割合がフレッシュ性状に及ぼす影響 (実験1)

2.1 実験概要

新型耐寒剤の主成分となる亜硝酸カルシウムを多量添加して、各種減水剤を併用したコンクリートのフレッシュ性状を明らかにするため、亜硝酸カルシウム30%水溶液を市販耐寒剤の標準添加量の2倍程度となる30l/m³添加して、2種類の減水剤の添加量を調整した場合のスランプおよび空気量の経時変化を測定した。また、市販の耐寒剤を使用した場合との比較検討も行った。

2.2 使用材料および配合

表-1に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材には陸砂、粗骨材には碎石を使用した。混和剤は、新型耐寒剤の主成分として、亜硝酸カルシウム30%水溶液(以後、CN30%)、併用する減水剤として、メラミン系高性能減水剤(以後、Me減水剤)、ポリカルボン酸系高性能減水剤(以後、Pc減水剤)の2種類、空気量の調整のためのAE剤を用いた。また、比較用として市販耐寒剤(以後、市販品)の計5種類の混和剤を使用した。

*1 北見工業大学大学院 工学研究科 土木開発工学専攻 (学生会員)

*2 北見工業大学 工学部 社会環境工学科助教 博士(工学) (正会員)

*3 日産化学工業株式会社 化学品事業部 基礎化学品営業部 博士(工学) (正会員)

*4 北見工業大学 工学部 社会環境工学科教授 博士(工学) (非会員)

表-1 使用材料

材料	主な特性
セメント (C)	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.16 g/cm ³
細骨材 (S)	陸砂, 表乾密度: 2.61 g/cm ³ , 吸水率: 1.69%, F.M: 2.54
粗骨材 (G)	砕石, 表乾密度: 2.88 g/cm ³ , 吸水率: 1.30%, F.M: 6.36, M.S.: 25mm
亜硝酸カルシウム 30%水溶液 (CN30%)	密度: 1.26~1.33 g/cm ³
メラミン系高性能減水剤 (Me)	主成分: メラミンスルホン酸, 密度: 1.03~1.07 g/cm ³
ポリカルボン酸系高性能減水剤 (Pc)	主成分: ポリカルボン酸エーテル系化合物, 密度: 1.17~1.19 g/cm ³
AE 剤 (AE)	主成分: 天然樹脂酸塩, 密度: 1.05~1.07 g/cm ³
市販耐寒剤 (市販品)	主成分: 亜硝酸カルシウム, ポリカルボン酸系減水剤, 他 密度: 1.38~1.42 g/cm ³

表-2 コンクリート配合表 (実験 1)

配合 No.	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (ℓ/m ³)		(C×%)		
			W	C	S	G	CN30%	市販品	Me	Pc	AE
(A) Me : Pc = 1 : 0	50	40.7	160	320	732	1176	30.0	—	1.5	—	0.075
(B) Me : Pc = 0 : 1									—	1.5	0.10
(C) Me : Pc = 1 : 1									1.2	1.2	0.03
(D) Me : Pc = 3 : 1									1.5	0.5	0.025
(E) Me : Pc = 1 : 3									0.5	1.5	0.05
(F) 市販品									—	—	0.025
	39.7	170	340	697	1168	—	13.6	—	—	0.025	

表-2 にコンクリートの配合を示す。水セメント比は 50%に一定とした。新型耐寒剤の主成分となる CN30%の添加量は 30ℓ/m³とし, Me 減水剤と Pc 減水剤の添加量を変化させた。市販品の添加量はメーカーが定める標準添加量 (単位セメント量 100kg あたり 4ℓ 使用) を参考に 13.6ℓ/m³とした。いずれの耐寒剤ともコンクリート配合の内割で添加した。また, 練混ぜ直後の目標スランプは 8.0±2.5cm, 目標空気量は 5.0±1.0%とし, 試験練りにより各配合の単位水量, 細骨材率および各種減水剤の添加量を決定した。

2.3 実験方法

コンクリートの練混ぜは恒温恒湿室 (20±1℃, RH=85%) 内で行い, 練りあがったコンクリートは同室内で静置し, 測定直前に練り直してスランプおよび空気量の測定を行った。測定は, 練混ぜ直後, 30 分後, 60 分後の計 3 回行った。

2.4 実験結果および考察

表-3 にスランプおよび空気量試験結果を, 図-1 に CN30%を用いたコンクリートのスランプの経時変化を示す。

図-1 より Me 減水剤を単体で使用した配合 (A) では, 練混ぜ直後から 60 分後までのスランプロスが大きい結果となり, Pc 減水剤を単体で使用した配合 (B) では, 30 分後のロスは大きいものの, 60 分後のスランプは 30

表-3 フレッシュ試験の結果 (実験 1)

配合 No.	スランプ (cm)			空気量 (%)		
	練り直後	30 分後	60 分後	練り直後	30 分後	60 分後
(A) Me : Pc = 1 : 0	9.0	2.5	1.5	10.5	3.7	3.9
(B) Me : Pc = 0 : 1*	13.0	5.0	6.0	7.0	4.9	—
(C) Me : Pc = 1 : 1	10.0	2.5	—	2.5	—	—
(D) Me : Pc = 3 : 1	9.5	3.5	1.0	5.3	3.9	3.2
(E) Me : Pc = 1 : 3	10.5	7.5	6.5	2.9	3.2	—
(F) 市販品*	12.0	5.0	3.0	4.6	3.9	3.4

注)※練り混ぜてから数分間はコンクリートの柔らかさが安定せず, その時々作業時間によって初期のスランプにバラつきが出やすい傾向があるため, 目標値を満たせていないが参考値として掲載。

分後と同程度の値を示した。一方, Me 減水剤と Pc 減水剤の 2 種類の減水剤を併用した配合では, 添加量の比率によってスランプロスの傾向が異なっている。減水剤の添加比率は, Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 1 の割合で添

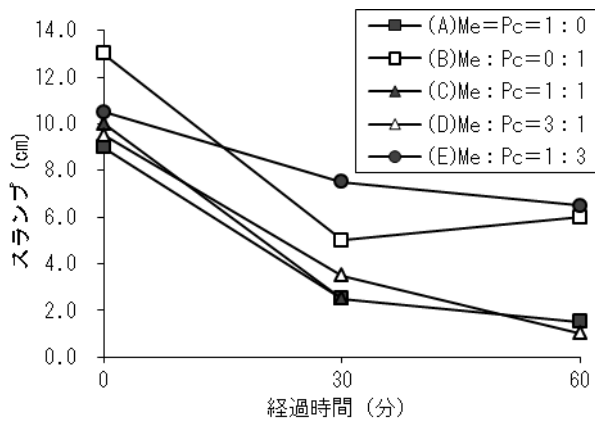


図-1 スランプの経時変化 (CN30%添加の場合)

加した配合 (C) および 3 : 1 の割合で添加した配合 (D) では、初期のスランプは満足しているが、30 分以降のスランプロスが大きくなる結果となった。これに対して、Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 3 の割合で添加した配合 (E) では、初期のスランプを満足すると同時に、60 分後においても目標スランプ (8.5±2.5cm) の下限値を満足することが確認された。このように既往研究の結果と同様、CN30%と併用する Me 減水剤および Pc 減水剤を適当な割合で添加すれば、それぞれの減水剤を単体で使用するよりも、スランプ保持の面で有利であることがわかった。

一方、市販品を標準使用量添加した配合 (F) では、初期のスランプは概ね満足するものの、60 分後のスランプは大きく低下し、CN30%を多量に添加し、減水剤を併用した配合 (E) よりもスランプロスが大きくなった。

以上の結果より、CN30%を多量添加し 2 種類の減水剤を併用した配合 (E) は、市販品よりもスランプ保持の面では優位であると考えられる。ただし、これら減水剤の併用がスランプ保持に及ぼす作用機構は現時点では不明であり、今後そのメカニズムの解明が課題である。

3. 亜硝酸カルシウムを多量添加したコンクリートの初期強度発現 (実験 2)

3.1 実験概要

実験 1 の結果より新型耐寒剤は、CN30%を 300/m³ 添加した場合、Me 減水剤および Pc 減水剤の添加割合は、

1 : 3 が最もスランプロスの抑制に有効であることがわかった。この結果を踏まえて、新型耐寒剤を使用したコンクリートの低温環境下における初期強度発現を明らかにするため、亜硝酸カルシウムの添加量や養生温度の異なるコンクリートの圧縮強度試験を行った。また、市販耐寒剤や新型耐寒剤の主成分として、亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分を 45% 含んだ水溶液を添加した場合との比較検討も行った。

さらに、新型耐寒剤の硬化促進剤としての性能基準 (JIS A 6204 : 2006 「コンクリート用化学混和剤」) への適合性についても検討を行った。

3.2 使用材料および配合

使用するセメントおよび骨材は、実験 1 の表-1 に示したのと同じ材料を使用した。混和剤に関しては、表-1 に示したものの他に、亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分を含んだ 45% 水溶液 (密度 : 1.42~1.44 g/cm³, 以後 CN45%) を使用した。ここでいう亜硝酸カルシウムの他に含んでいる成分は、一般的に硬化促進効果を有するものである。

表-4 にコンクリート配合を、表-5 に初期のフレッシュ試験結果をそれぞれ示す。水セメント比は、実験 1 と同様、50% で一定とした。配合は、耐寒剤無添加の普通コンクリート (N)、CN30%を 300/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 3 で添加した配合 (CN30%-30)、CN30%を 150/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 3 で添加した配合 (CN30%-15)、CN45%を 200/m³ 添加して Me 減水剤と Pc 減水剤を 1 : 3 で添加した配合 (CN45%-20)、市販耐寒剤添加 (市販品) の計 5 配合にて比較・検討を行った。なお、CN45%-20 の CN45%の添加量は、

表-5 初期フレッシュ試験結果 (実験 2)

配合名	スランプ (cm)	空気量 (%)
N	8.0	6.0
CN30%-30	10.0	4.3
CN30%-15	10.0	5.5
CN45%-20	7.0	5.2
市販品	10.0	5.4

表-4 コンクリート配合表 (実験 2)

配合名	W/C (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)				混和剤 (ℓ/m ³)			(C×%)		
			W	C	S	G	CN30%	CN45%	市販品	Me	Pc	AE
N	50	39.7	175	350	688	1154	—	—	—	—	—	0.025
CN30%-30		—	—	—	—	30.0	—	—	0.5	1.5	0.030	
CN30%-15		40.7	160	320	732	1176	15.0	—	—	0.3	0.9	0.025
CN45%-20		—	—	—	—	—	—	20.0	—	0.45	1.35	0.012
市販品		39.7	170	340	697	1168	—	—	13.6	—	—	0.027

CN30%-30 と水溶液中の耐寒成分の固形分の量が同等となるように $200/m^3$ と設定した。

3.3 養生および試験方法

強度試験の材齢は、1日、3日、7日、14日、28日の5材齢、養生温度は+20℃、-5℃、-10℃、-15℃の4水準とした。その他に、硬化促進剤の性能基準に対する適合性の検討に必要な+5℃養生における材齢2日の供試体を作製した。供試体（φ10×20cm）は、コンクリートの練混ぜを恒温恒湿室（ $20\pm 1^\circ\text{C}$ 、RH=85%）内で行い、打込んだ後、型枠をつけたまま打設面をビニール袋で覆い封緘状態とした。+5、-5、-10、-15℃の養生温度に保管する供試体については、打設後24時間は+5℃に静置し、その後所定の温度条件下で養生した。+20℃養生の供試体については、封緘状態のまま打設直後から+20℃の温度条件下に養生した。

圧縮強度試験は、JIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。-5、-10、-15℃の養生供試体については、圧縮強度試験前に水中浸漬して、供試体内部の温度が+5℃となったところで実験を行った。この場合、熱電対を埋め込んだ温度管理用供試体を別途作製して、供試体内部の温度を確認した。さらに、JIS A 6204：2006「コンクリート用化学混和剤」に規定されている硬化促進剤の性能基準への適合性を確認するため、所定の材齢と養生温度における圧縮強度比（=耐寒剤使用コンクリートの圧縮強度/耐寒剤未使用コンクリートの圧縮強度）を算定した。

3.4 実験結果および考察

図-2に各養生温度における材齢28日までの圧縮強度試験結果を示す。

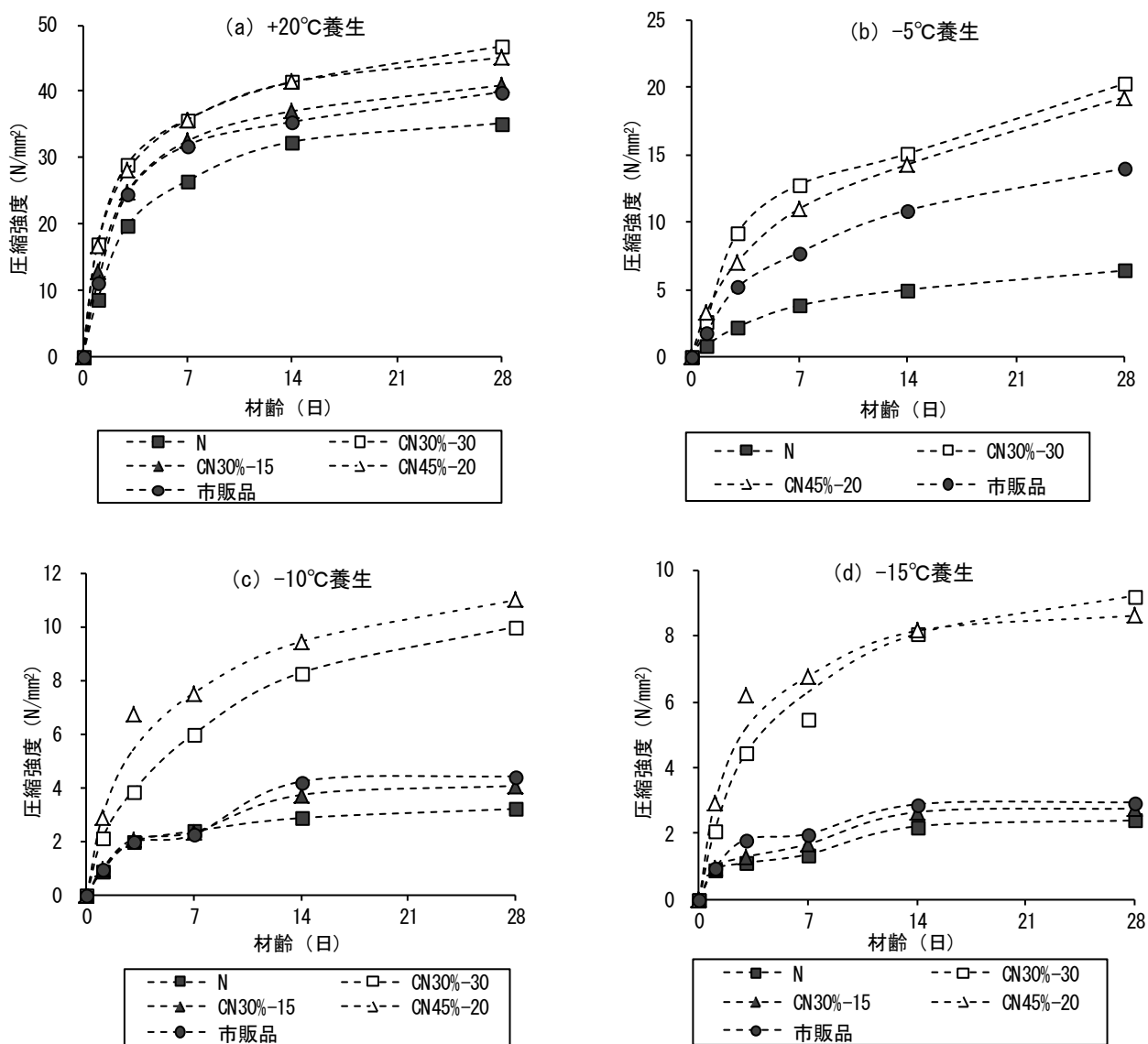


図-2 各養生温度における圧縮強度の経時変化

表-6 硬化促進剤の性能試験結果(JIS A 6204 : 2006)

配合名 材齢・養生条件	CN30%-30	CN30%-15	CN45%-20	市販品	性能基準 (圧縮強度比)
材齢 1 日, +20°C養生	198	151	197	129	120 以上
材齢 2 日, +5°C養生	263	117	309	132	130 以上
材齢 28 日, +20°C養生	133	116	128	113	90 以上

+20°C養生では、新型耐寒剤を用いた CN30%-30 が初期から 28 日材齢まで最も高い強度を示した。他の耐寒剤を添加した配合も耐寒剤無添加の普通コンクリートに比べると強度は大きくなっており、耐寒剤を添加したことによる硬化促進の効果が確認される。

-5°C養生では、市販品を用いた場合、耐寒剤無添加の普通コンクリートと比較して約 2 倍の強度を示しており、耐寒剤としての効果が確認できる。また、新型耐寒剤を用いた CN30%-30 および CN45%-20 では、普通コンクリートに対して約 4 倍の強度を示した。亜硝酸カルシウム系耐寒成分の添加量を増やしたことにより市販品に比べ

て低温環境下での硬化促進効果が高まり、高い強度が得られたと考えられる。

-10°C養生では、CN30%-15 および市販品は初期の強度発現はあるものの、材齢 7 日以降の強度発現は小さく、普通コンクリートとの強度に大きな差異は見られない。また、-15°C養生になるとさらにその傾向が顕著であり、本実験で使用した市販品および CN30%-15 では、-10°C以下の低温環境下では十分な硬化促進効果が得られないと考えられる。一方、CN30%-30 および CN45%-20 では、初期材齢から高い強度発現を示しており、市販品に対して-10°C養生では材齢 28 日で約 2.5 倍、-15°C養生下では

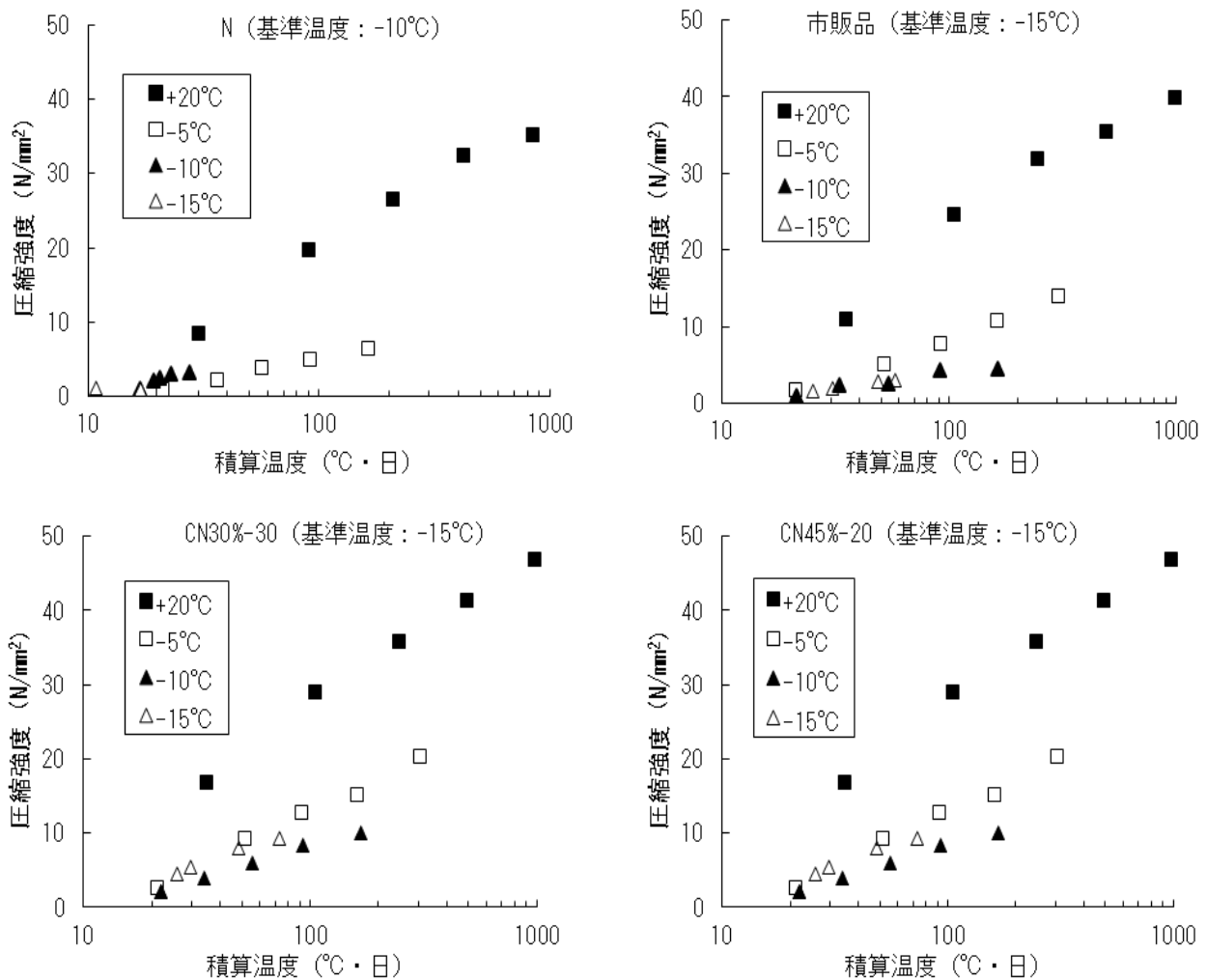


図-3 圧縮強度と積算温度の関係

約3倍の強度を示した。

表-6に硬化促進剤性能試験結果を示す。CN30%-15の材齢2日における+5℃養生において硬化促進剤としての性能基準を満足していないが、新型耐寒剤であるCN30%-30およびCN45%-20と市販耐寒剤については性能基準を満足することが確認された。

以上より、新型耐寒剤を添加したコンクリートは、従来の市販耐寒剤と比較して低温環境下における初期強度発現性に優れており、市販品よりも優れた耐寒剤として適用の可能性があると考えられる。

3.5 圧縮強度と積算温度の関係

コンクリートの圧縮強度は、温度によって強度発現が異なるため、寒中コンクリートのように温度が極めて低くなるような場合には、強度と温度と材齢の両者を加味した積算温度の関数式で表すのが合理的である⁴⁾。積算温度は一般に、式(1)より求められる。

$$M = \sum (T - T_0) \Delta t \quad (1)$$

ここに、M：積算温度（℃・日）

T：コンクリート温度（℃）

T₀：基準温度（℃）

Δt：時間（日）

なお、コンクリート温度Tは中心部に熱電対を埋め込んだ供試体を各養生温度で保管し、養生中のコンクリート温度を計測した。また一般的に基準温度T₀は-10℃が用いられているが、本研究では耐寒剤を添加した配合については、-15℃で検討を行った。これは耐寒剤を用いることで、-10℃以下にコンクリート温度が下がっても水和反応が進むことを想定しているためである。

図-3に普通コンクリートNと新型耐寒剤CN30%-30およびCN45%-20、市販品の圧縮強度と積算温度の関係を示す。コンクリートの積算温度（℃・日）と圧縮強度の関係は、全ての配合において各養生温度で概ね線形的な関係を示している。既往研究^{5),6)}では、耐寒剤を用いたコンクリートは積算温度（℃・日）と圧縮強度の関係において、ロジスティック曲線など1本の曲線を用いて精度よく近似できることが報告されている。しかし、本実験データにおいては、各配合ともプラス側（+20℃）の養生温度とマイナス側（-5～-15℃）の養生温度において、それぞれ強度増進の傾向が異なっており、1本の曲線による近似は困難であった。これは、既往研究では、供試体を打設後3日間は+10℃に静置あるいは1日間+15℃に静置しており、本実験とは初期の養生条件が異なることが影響していると考えられる。

4. まとめ

本研究では、従来の市販品よりも低い外気温でも十分な硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリティを確保できる高性能な耐寒剤の開発を目的として、亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分を多量に添加し、2種類の減水剤を併用した新型耐寒剤を使用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現について実験的検討を行った。以下に、本実験の範囲において得られた結果をまとめる。

- (1) 亜硝酸カルシウムを多量添加した場合、メラミン減水剤とポリカルボン酸系減水剤と併用することで、スランプロスを軽減することができた。
- (2) 新型耐寒剤を添加したコンクリートは、従来の市販耐寒剤と比較して低温環境下における初期強度発現に優れることがわかった。このことから新型耐寒剤は市販品よりも優れた耐寒剤としての適用の可能性があると考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、北見工業大学の猪狩平三郎氏と岡田包儀氏に多大なるご協力、ご助言をいただきました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本コンクリート工学協会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書，pp.76-79，2011.3
- 2) 長川善彦，武田宇浦，岡本享久，須藤裕司：早期交通解放を目指した舗装用コンクリートのフレッシュ性状および初期強度に関する研究，コンクリート工学論文集，Vol.31，No.1，pp.799-804，2009.6
- 3) 長川善彦，増山直樹，岡本享久，須藤裕司：早期交通解放を目指した舗装用コンクリートの開発およびLCC/LCAの評価，コンクリート工学論文集，Vol.32，No.1，pp.1373-1378，2010
- 4) 林正道，鮎田耕一：コンクリート工学，山海堂，pp.145-146，1993
- 5) 鮎田耕一，桜井宏，小笠原育穂：耐寒剤を使用したコンクリートの強度発現性状，セメント・コンクリート論文集，No.48，pp.476-481，1994
- 6) 鮎田耕一，桜井宏，日下陽一郎：耐寒剤使用コンクリートの低温域での強度発現性能，セメント・コンクリート論文集，No.49，pp.210-215，1995