

令和 2 年 9 月 4 日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14753

研究課題名(和文) 厳冬期の耐寒促進剤コンクリートの膨張収縮およびひび割れ予測手法の開発

研究課題名(英文) Study on shrinkage behavior of cementitious materials with large addition of calcium nitrite under restraint conditions

研究代表者

崔 希燮 (CHOI, HEESUP)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：70710028

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：耐寒促進剤の主成分である亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウムは、使用量が増えるとセメント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。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アルミン酸三カルシウムや珪酸三カルシウム、珪酸二カルシウム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比べてひび割れが発生しやすくなることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

-学術的意義：耐寒促進剤の多量添加によるコンクリートのひび割れ挙動の理論的な解明とそのコンクリートの膨張収縮挙動に関する正確な予測は、当該研究分野の進歩に大きく貢献する研究であると考えられる。

-社会的意義：厳冬期で、特殊性がある耐寒促進剤の多量添加コンクリートのひび割れ予測最適化手法を提案することは、そのコンクリートのひび割れ挙動によるコンクリートの耐久性を高めることで社会資本である厳冬期の鉄筋コンクリート造建造物の適正運用にも大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In recent years, the use of calcium-nitrite and calcium-nitrate as the main component of salt- and alkali-free to anti freezing agents has been increasing for the purpose of promoting concrete hydration in cold weather concreting. As the amount of nitrite based accelerators increases, the hydration of C3A, C3S and C2S in the cement is promoted, thereby improving early strength and effectively preventing the initial frost damage. In this study, author experimentally investigated shrinkage, crack initiation and development of mortar containing a large amount of nitrite-based cold-resistant accelerator. As a result, it is considered that the addition of a large amount of nitrite-based cold-resistant promoter accelerates the hydration of C3A, C3S, and C2S in the cement, therefore the initial shrinkage of mortar is earlier. And, it is confirmed that the larger shrinkage caused cracks more easily than those without the addition of the nitrite-based cold resistance promoter.

研究分野：建設材料

キーワード：寒中コンクリート 亜硝酸カルシウム 硝酸カルシウム 膨張 収縮 ひび割れ

1. 研究開始当初の背景

寒中コンクリート施工では、コンクリート内部の水分が凍結することによる初期凍害防止のため所要強度が得られるまで雪寒仮囲いやヒーターなどを用いた給熱養生により温度管理をする必要がある。しかし、現場状況が急傾斜や狭隘、強風など、悪環境である場合には仮囲いの設置が困難である。そこで簡易な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。耐寒促進剤は、セメントの水和反応を促進させ、厳冬期におけるコンクリート打込み後の初期凍害を防止し、コンクリート中の水分の凍結温度を低下させ、さらには初期強度を向上させる効果がある。一方で、耐寒促進剤は許容外気温度が $-4\sim-8^{\circ}\text{C}$ であるが、北海道をはじめとする積雪寒冷地では、日平均気温が -10°C を下回るのが常であり、耐寒促進剤を多量に添加する必要がある。耐寒促進剤の主成分として主に用いられている亜硝酸カルシウムを含む亜硝酸塩系硬化促進剤は、使用量が増えるほど初期におけるコンクリートの膨張量が增大²⁾し、その後の収縮量の増大およびひび割れ発生の懸念が高まると予想されている。しかし、この点に関して物理的に評価した研究は少なく、耐寒促進剤の特性を把握しないまま多量添加した場合にはコンクリート構造物の劣化や、耐久性を損なう要因となりうる。

2. 研究の目的

本研究では、耐寒促進剤の主成分である亜硝酸カルシウム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・進展に関する挙動を実験的に明らかにするとともに、定量的に評価し、耐寒促進剤を多量添加したコンクリートの収縮挙動を明らかにすることが目的である。そこで、亜硝酸カルシウムを多量添加したモルタルの収縮挙動および、初期強度発現特性について実験的検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 使用材料および配合

使用材料を表 1、耐寒促進剤成分を表 2 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、細骨材は 5 号珪砂を使用した。耐寒促進剤は亜硝酸カルシウムを主成分とする濃度 45%の水溶液(以降 CN)を使用した。表 3 にモルタル配合を示す。水セメント比は 50%とし³⁾、S/C は既往の研究²⁾を参考に 2.5 とした。CN の標準添加量はセメント質量に対して約 4~7%とされていることから亜硝酸カルシウムを多量添加した場合を想定し、CN の添加量を 0%、7%、9%、11%の 4 水準とした。

(2) 実験条件および実験方法

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 $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲になるように考慮することが規定されている¹⁾。そこで本実験では、コンクリートの練り上がり温度が $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ となるように、温度 $+10.0^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $85\%\pm 5\%$ の恒温恒湿室で材料の管理を行い、練混ぜを行った。その後、各種実験を同室内にて行った。

フレッシュ性状は、JIS R 5201 12「フロー試験」に準拠し、練り上がり直後にフロー試験を行った。圧縮強度は、 $\phi 5\times 10\text{cm}$ 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し、所定材齢(1,3,7,14 日)において圧縮強度試験を行った。内部温度は、 $\phi 10\times 20\text{cm}$ 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、MIP(水銀圧入ポロシメーター)を用いて細孔量および細孔径の測定を行った。MIP 用試料は、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。

拘束収縮は、AASHTO PP34-98 で提案されているリング型拘束試験を参考にし、実験を行った。本実験では外部リングからの拘束を最小限に抑えるため、外部リングとモルタルの間にテフロンシートを設けた。拘束収縮ひずみはひずみゲージを内部リングの内側中央(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。リング試験概要を図 1 に示す。

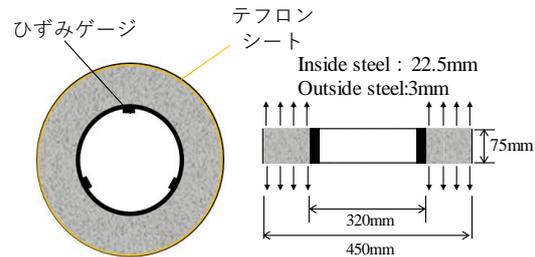


図 1 リング試験体概要

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： $3.16\text{g}/\text{cm}^3$
細骨材(S)	5 号珪砂、絶乾密度： $2.61\text{g}/\text{cm}^3$ 、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： $1.42\sim 1.44\text{g}/\text{cm}^3$

4. 研究成果

(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に打ち込み直後から2時間までにおける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を見るとフロー値はCN0は186mmとなっており、CN無添加のケースとCNを添加したケースとのフロー値の差はCN7は6.5%、CN9は9.2%、CN11は25.9%減少となり、CNの添加量が増えるほどフロー値は低下する傾向がみられた。図3の打ち込み直後から2時間の温度履歴と比較してみると、CN添加量が多いものほど初期に温度が上昇していることがわかる。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亜硝酸イオンと硝酸イオンが酸化アルミニウム(Al₂O₃)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^{4b)}。これによりCN添加量の増加によって水和が促進されモルタル温度が上昇し、流動性が低下したと考えられる。

(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に打ち込み直後から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4.38MPa、CN7は5.15MPa、CN9は6.51MPa、CN11は7.03MPaとなっており、CN添加量が多いものほど強度が大きくなる傾向が見られた。ここで図5の打ち込み直後から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)が高くなり、6~18時間あたりの温度ピーク(II)が高くなるのに加え、ピークが早くなっていることを確認した。CNを添加すると亜硝酸イオンと硝酸イオンの量が増えて水和が促進されることでモルタル温度が上昇し、多量の水和物が生成されることにより、材齢1日では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の添加量が増加するほど強度発現が下がる傾向にある。材齢7日以降ではその傾向が顕著になるとともに、CNを添加した全ての配合でCN0の強度を下回った。これは針状結晶である亜硝酸・硝酸系水和物の生成量の増加によりその後の強度発現に影響を及ぼしたものと考えられる。

表2 CN成分

混和剤名	成分	成分割合	pH	密度
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

	W/C (%)	S/C	単位量(kg/m ³)			CN (C×%)
			W	C	S	
CN0	50	2.5	281	562	1407	0
CN7			254			7
CN9			246			9
CN11			238			11

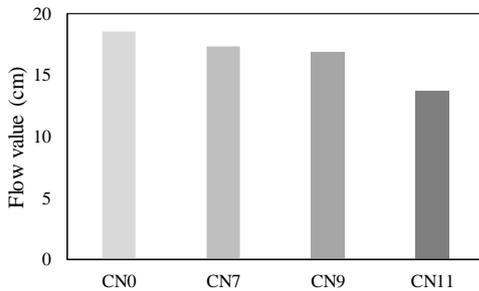


図2 フロー値

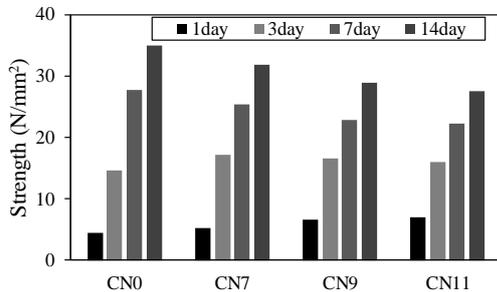


図4 圧縮強度

(3) 空隙構造の経時変化

図6と図7に細孔径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では0.5~5μmの範囲で細孔径が分布しているのに対し、CNを添加したケースでは、空隙量および空隙径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、0.01~0.1μmあたりの空隙が多くなっており、毛細管空隙の中でも乾燥収縮に大きく寄与する0.05μm以下の範囲で最も多い結果となった⁶⁾。この材齢1日における空隙の充填は、強度特性でも述べたCN多量添加による水和促進によるものと考えられる。図7

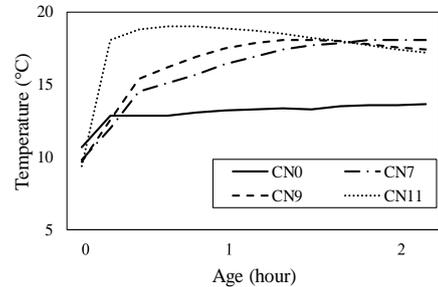


図3 打ち込み直後から2時間の温度履歴

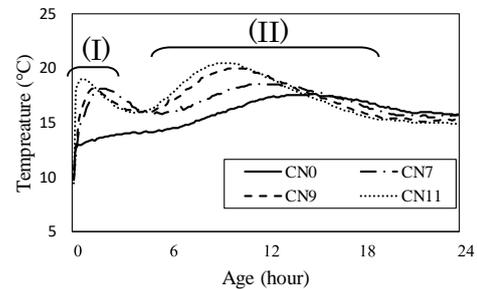


図5 打ち込み直後から24時間の温度履歴

の材齢 14 日ではすべての配合で $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で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 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 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 $0.05\mu\text{m}$ 以下の細孔径は少ない傾向にある。これらの結果から、材齢 1 日時点では CN0 のケースはまだ乾燥収縮がほとんど起こっておらず、CN を添加したケースではすでに乾燥収縮が起こっていると考えられる¹⁰⁾。

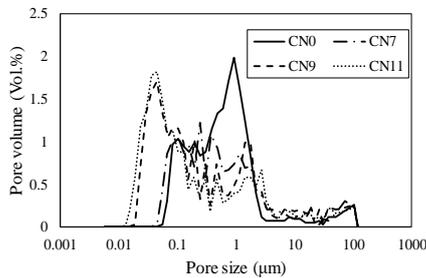


図 6 細孔径分布(1day)

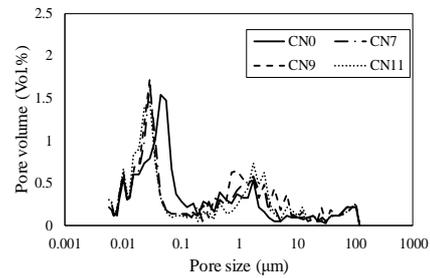


図 7 細孔径分布(14day)

(4) 拘束収縮ひずみ

リング試験による拘束収縮ひずみを図 8 に示す。打込み直後から測定された拘束収縮ひずみが 0 になる時点がひび割れが発生した時点である。表 4 に各試験体におけるひび割れの発生状況及びひび割れ発生までの日数を示す。CN を添加した場合の拘束収縮ひずみは、打込み初期から材齢 1 日までは変化が小さいものの、材齢 1 日から急激に収縮量が増加し、その増加過程で貫通ひび割れが発生することを確認した。貫通ひび割れの発生時点は $\text{CN11} > \text{CN9} > \text{CN7}$ の順で、それぞれ 2.8 日、3.6 日、4.4 日(表 4)であった。さらに、ひび割れ発生時点の拘束収縮ひずみは $25\sim 30\mu$ 程度であった。一方、CN0 では、本実験の測定期間中にはひび割れが発生しなかった。

(5) 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コンクリート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、コンクリート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⁷⁾。

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

ここで、 $\sigma_{\theta\text{imax}}$ 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} はコンクリート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、約 $1.8\sim 2.0\text{N/mm}^2$ の最大拘束引張応力に到達後、ひび割れが発生した。CN の添加量が増加するほど、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の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 に引張強度を、図 11 に各試験体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⁸⁾。

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

ここで F_c は圧縮強度を示す。

CN の添加量が増加するほどひび割れポテンシャルは大きくなり、CN を添加したものでは添加量に関わらず CN0 と比べて本実験の拘束条件の範囲では、収縮によるひび割れ発生の可能性は早期に非常に高くなることが確認できた。これらの結果から、本実験の拘束条件の範囲では CN を多量添加することで、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非常に高くなることが示された。

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

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

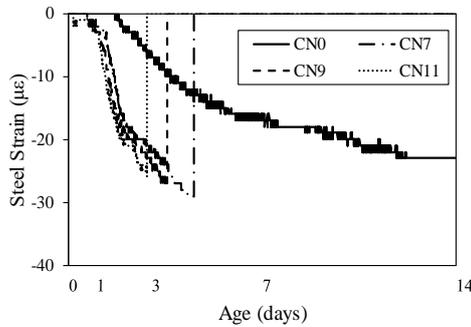


図8 拘束収縮ひずみ

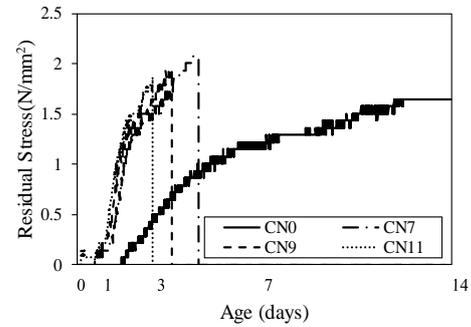


図9 拘束引張応力

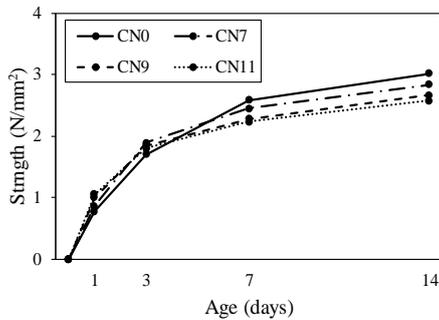


図10 引張強度

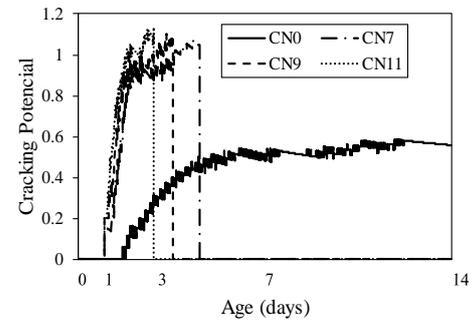


図11 ひび割れポテンシャル

(6) まとめ

本研究では、亜硝酸カルシウムを多量添加したコンクリートの収縮挙動を明らかにすることを目的として、CNを添加し、低温環境下での強度発現性と拘束収縮およびひび割れ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。

・CNを多量に添加すると水和が促進されることで、空隙が充填され、材齢初期の強度が向上することが確認できた。

・CN添加量が増えると無添加のケースと比べて材齢1日から乾燥収縮に寄与する $0.05\mu\text{m}$ 以下の空隙が増えたことから、拘束収縮が非常に大きくなり、収縮の開始時点も非常に早くなった。

本実験の拘束条件の範囲では、拘束収縮ひずみと算出したひび割れポテンシャルの結果から、CNを多量添加するとコンクリート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。

<引用文献>

- 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
- ②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
- ③通年施工推進協議会：耐寒剤運用マニュアル(案)
- 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
- ⑤Ramachabran, V.S. : Concrete Asmixture Handbook, Noyes Publications, U.S.A., pp.741-799, 1995
- ⑥P.KumarMehta, Paulo .M.Monteiro: CONCRETE, Microstructure,
- ⑦Properties, and Materials Second Edition
- ⑧Hossain AB, Weiss WJ. Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens. Cement and Concrete Composites. 2004 Jul;26(5):531-40.
- ⑨Noguchi T, Tomozawa F. Relationship between compressive strength and various mechanical properties of high strength concrete. Journal of Structural and Construction Engineering. 1995 Jun;60(472):11-6.
- ⑩Hyeonggil Choi, Juncheol Lee, Bokyeong Lee, Jeongsoo Nam. Shrinkage properties of concretes using blast furnace slag and frost-resistant accelerator. Construction and Building Materials 220 (2019) 1-9

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 岩澤実和, 井上真澄, 崔希燮, 須藤裕司	4. 巻 40
2. 論文標題 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	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 243-258
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 井上真澄, 崔希燮, 須藤裕司	4. 巻 72
2. 論文標題 モルタル硬化体に含有する亜硝酸イオンの分析方法に関する基礎的検討	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 セメント・コンクリート論文集	6. 最初と最後の頁 144-150
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 INOUE Masumi, SUDOH Yuhji, CHOI Heesup, OKADA Kaneyoshi, AYUTA Koichi	4. 巻 66
2. 論文標題 亜硝酸塩系補修剤のモルタルへの浸透性に関する基礎的研究	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science	6. 最初と最後の頁 359 ~ 364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.66.359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 岩澤実和, 井上真澄, 崔希燮, 須藤裕司, 岡田包儀
2. 発表標題 亜硝酸塩系硬化促進剤と減水剤を併用したモルタルのフレッシュ性状および強度発現
3. 学会等名 土木学会第73回年次学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米山 暁、崔希燮、井上真澄、須藤裕司
2. 発表標題 耐寒促進剤(Ca(NO ₂) ₂)を多量添加したコンクリートの挙動
3. 学会等名 日本土木学会北海道支部論文報告集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤 光康、井上真澄、崔希燮、須藤裕司
2. 発表標題 硬化コンクリートに含有する亜硝酸イオンの分析方法に関する検討
3. 学会等名 日本土木学会北海道支部論文報告集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masumi Inoue, Heesup Choi, Yuhji Sudoh
2. 発表標題 Fresh properties and strength development of cement mortar using nitrite-based accelerator and chemical admixtures
3. 学会等名 Proceedings of Advanced Technology Innovation 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩澤実和、崔希燮
2. 発表標題 亜硝酸塩系硬化促進剤を添加したコンクリートの変形挙動と強度発現に関する基礎的研究
3. 学会等名 土木学会第72回年次学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 M. Iwasawa, H.S. CHOI
2. 発表標題 The fundamental study on the expansion and shrinkage behaviors of concrete using nitrite-based accelerator
3. 学会等名 The 2017 World Congress on Advances in Structural Engineering and Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Miwa Iwasawa, H.S. CHOI
2. 発表標題 The Fundamental Study on the Expansion and Shrinkage Behaviors of Concrete using Nitrite-based Accelerator
3. 学会等名 International Symposium on Engineering Research 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩澤実和、崔希燮
2. 発表標題 亜硝酸塩系硬化促進剤を多量添加したコンクリートの変形挙動に関する研究
3. 学会等名 コンクリート工学会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----