

液体窒素によりクーリングしたセメント・コンクリートの強度発現性状と水和組織に関する実験的研究

大池 武 齊藤 裕司
中根 淳

Experimental Study on Strength Development and Microstructure of Cement Concrete Precooled with Liquid Nitrogen

Takeshi Ohike Hiroshi Saito
Sunao Nakane

Abstract

Spraying liquid nitrogen (LN_2) onto fresh concrete in a truck agitator is one method of precooling concrete. However, since the temperature of LN_2 is -196°C , the influence on hydration of cement subjected to this cryogenic temperature will be a matter of concern at times.

In this study, three precooling measures were taken such as cooling by LN_2 , air-cooling materials before mixing, and adding ice chips in place of a part of mixing water, and the differences in strengths, microstructures and rates of hydration of hardened cement paste in each case were investigated. The results were as follows:

① The difference in cooling method when cooling to the same degree does not influence strength, microstructure, and rate of hydration of cement paste.

② Even when cooled down to almost 0°C by LN_2 , both concrete and cement paste show good strength-gain properties.

概 要

マスコンクリートのプレクーリング工法として、液体窒素を生コン車内のコンクリートに直接吹き付けて冷却する方法がある。しかし、 -196°C である液体窒素が、これと接触するセメントの水和反応へ影響を及ぼすのではないかと懸念される場合がある。

本研究では、液体窒素冷却法に対し、比較検討用として使用材料の練り混ぜ前の空気冷却法、練り混ぜ水の一部に氷を用いる冷却法を取り上げ、冷却方法の違いがセメントの強度発現性状、硬化体の微細構造および水和の進行度に及ぼす影響を調査した。その結果、① 冷却の程度が同じであれば、冷媒の違いによるセメントペーストの強度、微細構造および水和の進行度に差がなかったこと、② 液体窒素を用いて 0°C 程度まで冷却しても、コンクリートおよびセメントペーストともに良好な強度発現性状を示すことを明らかにした。

1. はじめに

マスコンクリートをプレクーリングすると、温度ひびわれ発生の抑制のみならず、構造体コンクリートの強度発現性状を改善できることが、実験的に明らかになっている^{1),2),3)}。プレクーリングの冷媒としては、冷水、氷および最近では液体窒素などが用いられている。

冷水を用いるクーリングは、コンクリートの練り上がり温度をせいぜい $3\sim 5^\circ\text{C}$ 程度しかさげられず、プレクーリングによる効果があまり期待できない。氷を用いるクーリングは、最大冷却幅 15°C 程度の範囲の中で練り上がり温度をコントロールすることができるが、この方法には、製氷設備、貯氷設備などの設備投資が必要になる。液体窒素によるクーリングは、短時間でコンクリートの打込み温度を自由に設定できるなどその利点が多い。また、その冷却方法も練り混ぜ前の使用材料を冷却するこ

ともできるが、フレッシュコンクリートを直接冷却することも可能である。

本報では、生コン車中のコンクリートに液体窒素を直接吹き付けてクーリングする方法を取扱っている。この方法による場合、液体窒素の温度が約 -196°C であり、瞬時といえどもコンクリート中のセメント粒子が極低温下にさらされることになり、引続く水和反応へ悪影響を及ぼすのではないかと一部に懸念する向きもある。したがって、本報告は、液体窒素をクーリングの冷媒として用いたとき、セメントペーストの水和反応への影響がないことを、下記の項目について実験的に検討した。

① 液体窒素によるマスコンクリートのプレクーリング効果のマクロ的検証（コンクリート実験）

② 冷却方法と冷却程度の違いがセメントの強度発現性状と硬化体の水和組織に及ぼす影響の調査（セメントペースト実験）

2. 液体窒素によるマスコンクリートのプレクーリング効果の検証

この実験は、プレクーリングによる高強度マスコンクリートの強度改善効果が、液体窒素によっても得られることを実験的に検証するものである。

2.1 実験概要

実験に用いたコンクリートは、設計基準強度 420~450 kgf/cm² の高強度マスコンクリートを想定している。このため、セメントには中庸熱セメントにフライアッシュを20%内割り混入したものを用い、水セメント比を40%とした。コンクリートの調合を表-1に示す。

実験の内容は、表-2の通りである。

A および B は、それぞれプレクーリングしない状態で管理用シリンダー強度（標準水中養生）および温度履歴を受ける構造体強度を調査するものである。

C および D は、液体窒素によりプレクーリングしたとき、管理用シリンダーと温度履歴を受ける構造体の条件を、E および F は、C、D と同様であるが、液体窒素によるクーリングを施したとき、万一、生コン車中の液体窒素の偏在により、コンクリートが部分的に凍結する場合の条件を想定している。各養生における養生温度管理図を図-1に示す。このうち、温度履歴養生とは、夏季の打設を想定し、部材中心部が履歴すると予想される温度履歴を養生槽で再現模擬する養生をさしている。

2.2 結果と考察

強度試験結果を表-3に、材令に伴う強度発現性状を図-2に示す。表-3に示すように、標準水中養生強度はプレクーリングの有無およびその程度による差は認められない。したがって、図-2は、プレクーリングによる強度改善効果を分かり易くするために、標準水中養生のA、C、EのうちAのみをプロットしている。AとB

の結果から、標準水中養生強度は材令の経過に伴い強度の伸びが見られるが、温度履歴養生強度では、従来から指摘されているように、初期の強度発現は大きいものの長期的な強度の伸びが見られないことがわかる。一方、プレクーリングすると温度履歴養生強度が改善されることがわかる。すなわち、打込み温度が低いDは、Bに比べその強度が材令13週で約 60 kgf/cm² 程度大きい。

以上の結果は、これまでに言われている夏季に打設される高強度マスコンクリートの強度発現性状の特徴を顕著に再現していると言える^{1),2),3)}。生コン車中で部分的に過冷却が生じたと想定したFは、材令4週まではBと同

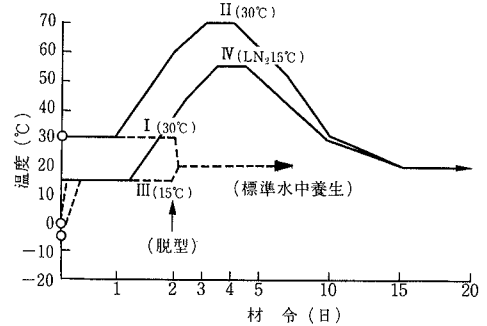


図-1 養生温度管理

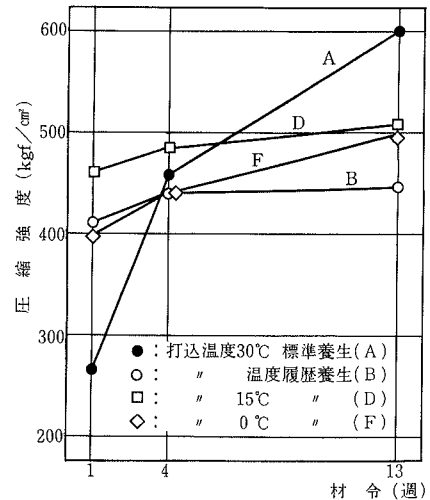


図-2 クーリング程度・養生条件と強度発現

表-1 コンクリートの調合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	重 量 (kg/m ³)						
		セメント	水	細骨材		粗骨材	混和剤	流動化剤
				砕砂	陸砂			
40.0	42.0	430	172	497	213	1004	4.30	1.16

表-2 実験の内容 (コンクリート)

実験No.	練り混ぜ条件			打込み温度 (°C)	養生条件		温度履歴
	プレクーリング				脱型(材令2日)までの温度 (°C)	脱型後の所定材令までの養生方法	
	有無	方法	幅				
A	無	30°C	30°C	標準水中	I
B	無	30°C	高温履歴封かん (Tmax=70°C)	II	
C	有	液体窒素	30→15°C	15°C	30°C	標準水中	III
D	有	液体窒素	30→15°C	15°C	高温履歴封かん (Tmax=55°C)	IV	
E	有	液体窒素	30→0°C	0°C	30°C	標準水中	III
F	有	液体窒素	30→0°C	0°C	高温履歴封かん (Tmax=55°C)	IV	

表-3 コンクリート強度試験結果

実験No.	圧縮強度 (kgf/cm ²)		
	材令1週	材令4週	材令13週
A	267	458	601
B	411	441	443
C	250	447	586
D	461	484	507
E	233	417	573
F	401	442	497

程度の強度を示し、材令13週ではDとほぼ同じ強度になっており、凍結の影響は、マクロ的には現われていないと言える。これより、プレクーリングを液体窒素で行なった場合でも、従来から言われているようなマスコンクリートの構造体強度発現を改善する効果があることを実験的に検証できたと考える。

3. クーリング方法と程度がセメントペーストの強度および水和組織に及ぼす影響の検討

2.の実験によって、液体窒素によるマスコンクリートのプレクーリングの効果を検証できた。しかしながら、セメント粒子が瞬時あるいは一定期間液体窒素によって極低温にさらされることを懸念する向きもある。

そこで、本実験では、クーリングの方法・程度を変えて、セメントペーストの強度発現および水和組織を調査し、その影響を明らかにするものである。なお、コンクリートに変えセメントペーストを実験の対象としたのは、水和組織の微細構造を解析しやすくするためである。

3.1 実験概要

この実験では、セメント種類と水セメント比は、コンクリート実験と同一とした。

実験の内容は、表-4に示す通りである。このうち、PB, PC, PDは、クーリング程度を同じにして冷媒の種類による違いを、PA, PD, PEおよびPFは、凍結も含めた液体窒素によるクーリングの程度について調査している。なお、脱型後は、標準水中養生と一定の条件とした。調査は、圧縮強度、細孔分布、細孔量、水和進行度および硬化体の組織のSEM観察などについて行なった。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 強度発現性状 図-3は、クーリングの冷媒の種類による強度発現性状を比較したものである。

図から、クーリング方法として、練り混ぜ前の材料の空気冷却による方法、練り混ぜ時の氷の使用および練り混ぜ後の液体窒素の混入による方法の間には、セメントペーストの強度発現性状に差異が見られないことがわかる。これらより、液体窒素をクーリングの冷媒に用いてもセメントの水和反応へ影響を与えないものと考えられる。図-4は、液体窒素によるクーリングの程度（これには過冷却も含む）と強度発現性状を比較したものである。図から、冷却幅15°CのPDと0°Cまで冷却したPEは、クーリングなしのPAに比べ、初期の強度発現は小さいが、材令13週ではもっとも大きな強度を示した。

また、一時間以上凍結させた過冷却(PF)のものは通常のクーリングをしたPDおよびPEと比べると、その強度発現がやや小さい。しかし、クーリングなしのもの(PA)と比べると、材令28日までは強度発現が遅れるが、材令13週ではほぼ同程度の強度となっている。

これから、凍結しない状態でのクーリングは、0°C程度まで液体窒素によって冷却しても強度への影響は全く問題ないと言える。さらに、一時的に過冷却したものでも、その強度発現は、それほど大きな影響を受けないものと考えられる。

表-4 実験の内容 (セメントペースト)

実験No.	練り混ぜ条件			打込み温度 (°C)	養生条件		
	プレクーリング				脱型までの温度 (°C)	脱型後の養生方法	
	有無	方法	幅				
PA	無	……	……	30°C	30°C	標準水中	
PB	有	材料冷却	30→15°C	15°C	15°C		
PC		氷	30→15°C	15°C	15°C		
PD		液体窒素		30→15°C	15°C		15°C
PE				30→0°C	0°C		15°C
PF				30→凍結	0°C		15°C

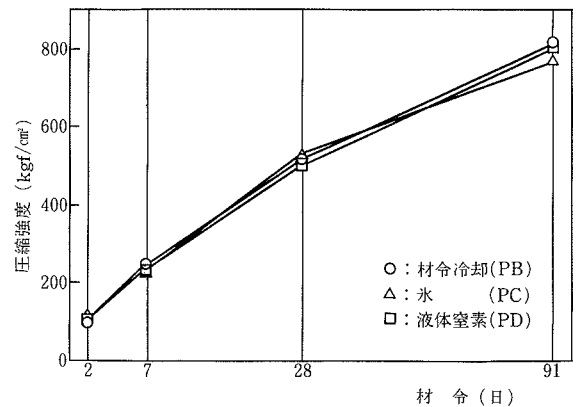


図-3 クーリング方法と強度発現

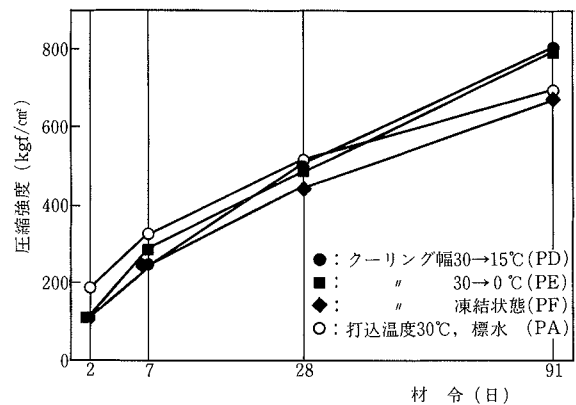


図-4 クーリング程度と強度発現

3.2.2 細孔量および細孔分布 細孔量および細孔分布の測定は、水銀圧入法によった。測定用試料は、鎌田らの方法⁴⁾により強度試験後直ちにテストピースを砕き、2.5~5 mmの大きさのものをサンプリングして、アセトンにより水和を止め、測定時に真空乾燥した。

細孔構造は、43 Å~75,000 Åの範囲で調査し、総細孔量はこの範囲の細孔量の総和で求めた。また、細孔分布は、43 Å~3,200 Åの範囲で整理している。

図-5は、総細孔量と強度の経時変化をPAとPDについて整理し、例示したものである。図から、強度の発現性状と総細孔量の材令に伴う減少傾向が対になっており、両者の間に密接な関係があることが分かる。

図-6は、セメントペーストの強度と総細孔量の回帰分析の結果を示すが、鎌田らの研究⁴⁾と同様に強度発現と総細孔量の間に関係が強いことが分かる。これらは、セメントの水和反応に伴って、セメント硬化体中の細孔空隙が減少することによって強度が増進

する状況をよく表わしている。異なる冷媒によるクーリング方法と総細孔量の関係を表-5に示す。図-7は、一例として、液体窒素による冷却と練り混ぜ前の材料空気冷却の場合の細孔分布を比較している。表から、クーリングの冷媒が異なっても材令に伴う総細孔量の推移は

表-5 クーリング方法の違いと総細孔量の材令に伴う推移

材令	実験No.		
	PB	PC	PD
2日	218	209	213
1週	159	156	156
4週	101	104	102
13週	63	63	57

表-6 クーリング程度の違いと総細孔量の材令に伴う推移 (mm³/g)

材令	実験No.			
	PA	PD	PE	PF
2日	204	213	203	212
1週	156	156	138	165
4週	113	102	110	109
13週	74	57	56	63

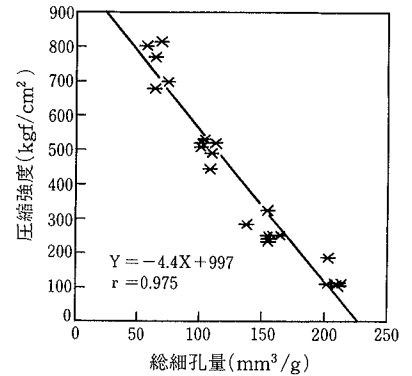
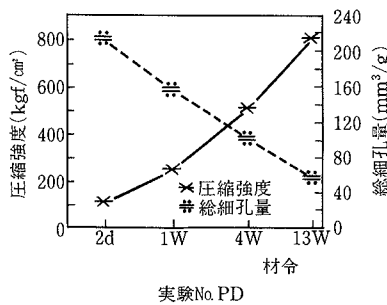
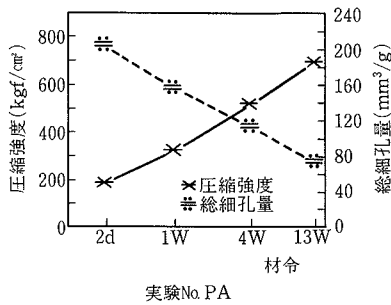


図-5 強度発現と総細孔量の関係

図-6 総細孔量と強度の関係

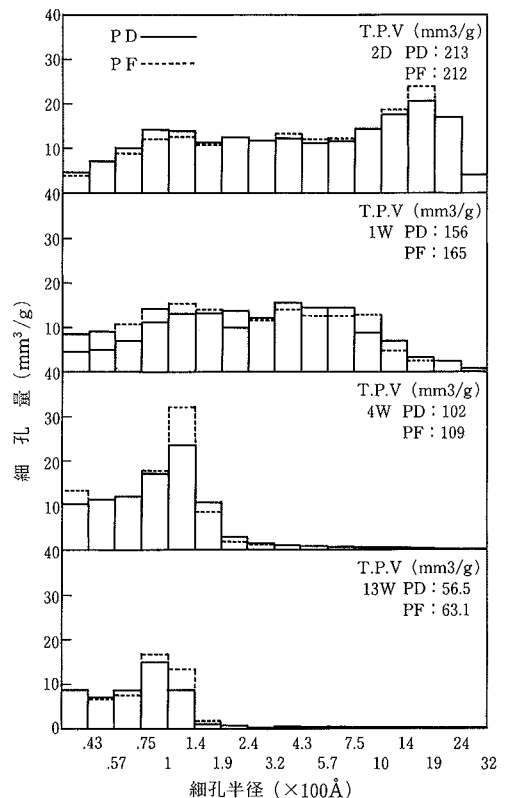
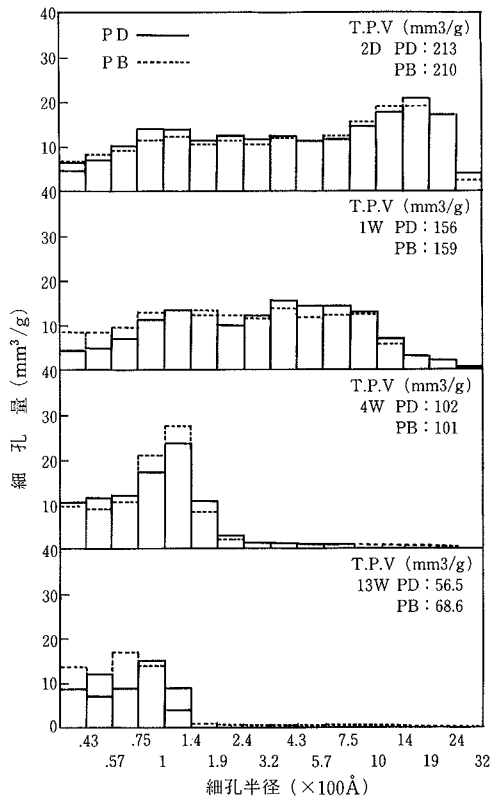


図-7 クーリング方法と細孔分布

図-8 クーリング程度と細孔分布

ほとんど同じであり、差がないと言える。また、図から、細孔分布の材令に伴う変化を次のように整理することができる。初期材令では、細孔径が大きいものもあり、その分布は43 Å~3,200 Åまでほぼ一様に分布しているが、材令の経過とともにその分布は小さい細孔径部分のみに移行し、総細孔量も小さくなっている。なお、水によって冷却したものも同様な分布を示し、細孔分布の経時変化においてもクーリングの方法による相違は見られない。クーリングの程度と総細孔量の関係を表-6に、15°Cクーリングのもの(PD)と過冷却のもの(PF)の細孔分布の比較を図-8に示す。このように、総細孔量および細孔分布の経時変化は、クーリング程度による差が明確にはみられない。

3.2.3 水和の進行度 セメントの水和反応の進行程度は結合水量で評価される⁹⁾。結合水量の測定には各種

の方法があるが、ここでは、冷却方法の差および液体窒素による冷却程度の差を相互に比較するため、内川らの方法⁹⁾を参考にし、熱分析装置を使用して950°Cまでの減量割合として求めた。練り混ぜ前の材料の空気冷却および液体窒素による冷却を行なった各試料の材令13週における結合水量を表-7に示す。

表から明らかのように、液体窒素で材料冷却と同程度に冷却した場合の結合水量は練り混ぜ前の材料空気冷却

表-7 結合水量の測定結果(材令13週)

実験No.	P B	P D	P E	P F
結合水量	22.2	22.4	21.7	20.8

測定条件 雰囲気：空气中 昇温速度：10°C/min
試料：25~30mg TGフルスケール：5mg

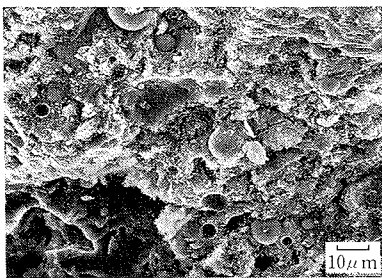


写真-1 冷却なしの硬化体破面
(材令1週)



写真-2 冷却なしの硬化体破面
(材令4週)

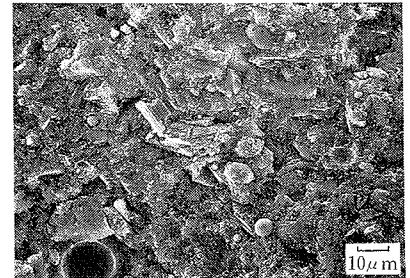


写真-3 冷却なしの硬化体破面
(材令13週)



写真-4 液体窒素冷却の硬化体
破面
(材令1週)

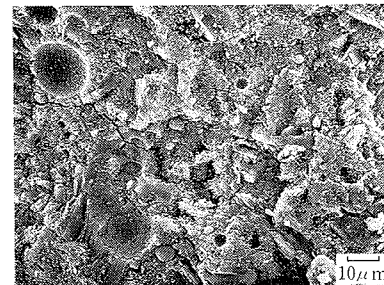


写真-5 液体窒素冷却の硬化体
破面
(材令4週)



写真-6 液体窒素冷却の硬化体
破面
(材令13週)



写真-7 材料冷却の硬化体破面
(材令13週)



写真-8 液体窒素で0°Cまで冷却
した硬化体破面
(材令13週)

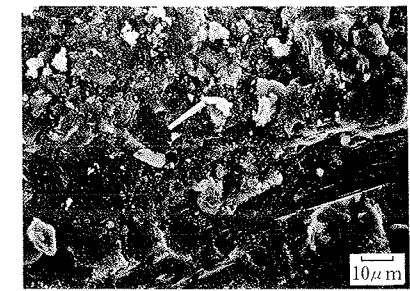


写真-9 液体窒素で凍結するまで
過冷却した硬化体破面
(材令13週)

の場合と非常に類似し、冷却方法による差は認められない。次に、液体窒素による冷却程度に着目すると、15°C程度まで冷却した場合に比べ、0°Cまで冷却した場合の結合水量はわずかに小さくなるものの、ほぼ同程度と言える。しかし、長時間凍結する程度まで過冷却した場合には、その結合水量はやや小さくなる傾向が見られる。

これより、クーリングの冷媒として液体窒素を用いても、セメントの水和の進行への影響はないものと言える。さらに、部分的に過冷却が生じてても水和への影響は小さいと判断される。

3.2.4 硬化体組織 打込み温度30°Cのセメントペーストと液体窒素で打込み温度15°Cと冷却したものの材令1週、4週および13週における硬化体破面のSEM像を写真1～6に例示する。なお、各SEM像は、無作為に抽出したものである。写真から、打込み温度30°CのSEM像(写真1～3)は、材令1週では表面の凹凸が目立つとともに、空隙がかなり存在している。しかし、4週、13週と材令が進むにつれて表面の凹凸が減少していく傾向が認められる。特に、大きな強度を示した材令13週での表面はかなり平滑であり、組織が極めて緻密となっていることが観察された。この観察結果は、液体窒素で冷却したもののSEM像(写真4～6)においても同様である。これより、液体窒素を用いた冷却でも、セメント硬化体組織への影響はないものと判断できる。

次に、冷却方法や冷却程度を変えたセメントペーストの硬化体組織を相互比較した。結果の詳細は明示しないが、いずれの試料の観察結果も前述の結果と類似しており、硬化体の組織に明確な差は認められなかった。参考までに、材料空気冷却、液体窒素で0°Cまで冷却したものの、同様に凍結状態まで冷却したものの材令13週におけるSEM像を写真7～9に例示する。言うまでもなく、いずれも非常に緻密な組織となっていることがわかり、冷却方法ならびにその程度がセメント硬化体組織に影響しないと判断できる。

4. まとめ

液体窒素によってクーリングしたコンクリートおよびセメントペーストについての実験結果をまとめると以下のようなになる。

① 液体窒素によって、高強度マスコンクリートをプレクーリングすることにより、構造体強度の発現を改善できることを実験的に検証した。

② クーリングの程度が同じであれば、冷媒の違いによりセメントペーストの強度および水和組織には差がないことを明らかにした。

③ 液体窒素を用いてコンクリートを0°C程度までクーリングしても、コンクリートおよびセメントペーストの強度発現には影響のないこと、また、セメントペーストの水和組織も影響されないことを明らかにした。

参考文献

- 1) 井上勝弘, 中根 淳, 大池 武, 他: PCCV用高強度マスコンクリートの品質管理に関する実験的研究(その1～その7), 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海), p. 313～326, (1985. 10)
- 2) 坂本哲郎, 中根 淳, 川口 徹, 他: 高強度マスコンクリートの部材強度特性に関する研究(その1～その7), 日本建築学会大会学術講演梗概集(近畿), p. 221～234, (1987. 10)
- 3) 中根 淳, 十河茂幸, 他: 液体窒素により冷却されたコンクリートの基礎的性質, 第8回コンクリート工学年次講演会論文集, p. 329～332, (1986)
- 4) 例えば, 鎌田英治, 吉野利幸, 他: 水銀圧入法の応用による構造体コンクリートの強度推定の試み(その1～その2), 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国), p. 107～110, (1977. 10)
- 5) 例えば, 高野俊介: 打込み温度がマスコンクリートの強度に及ぼす影響の研究, 土木学会論文報告集, Vol. 26, p. 1～40, (1955)
- 6) 内川 浩, 他: TG-DSCによるセメント水和硬化体中の水和物の定量方法, セメント技術年報, Vol. 34, p. 50～62, (1980)