

論文

[1052] 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微細構造に関する実験的研究

正会員 ○ 大池 武 (大林組技術研究所)  
 正会員 中根 淳 (大林組技術研究所)  
 齊藤 裕司 (大林組技術研究所)  
 直井 彰秀 (大阪ガス技術部)

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。<sup>1) 2) 3)</sup>

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。

これらのうち液体窒素によるプレクーリングは、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、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直接吹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℃であり、瞬時といえどもセメント粒子が極低温下にさらされることに対し、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。

このような背景を踏まえ、以下の項目について実験的に検討を加えた。

- 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
- 2) 冷却方法の違いがセメントの強度発現性状におよぼす影響
- 3) 冷却方法の違いがセメント硬化体の微細構造におよぼす影響

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

本実験は、プレクーリングによる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420~450Kg/cm<sup>2</sup>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、水セメント比を40%とた。

実験の要因は、表-1の通りである。

表-1 プレクーリング効果の実験内容 (コンクリート)

実験 No	プレクーリング			打込み 温度	養生方法
	有無	方法	程度		
A	無	.....	.....	30℃	I
B	無	.....	.....	30℃	III
C	有	液体窒素	15℃程度	15℃程度	III'
D	有	液体窒素	氷結状態	0℃程度	III''

注) クーリングなしの練り上り温度は30℃を目標とした。

表-2 養生方法

記号	養生方法
I	打込み温度のまま脱型時まで養生し、以後、標準水中養生
I'	打込み後脱型時まで15℃養生、以後、標準水中養生
III, III'	マスコンクリートを想定した高温層密封かん養生

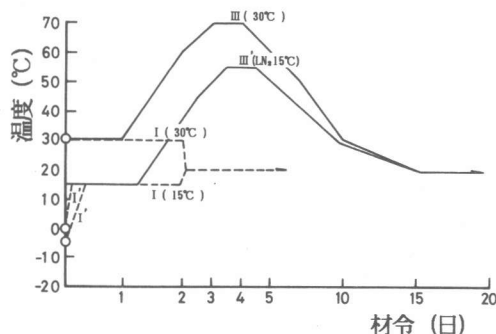


図-1 養生温度管理

AおよびBは、それぞれ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は、液体窒素によりプレクーリングしたものの温度履歴を受ける構造体強度を、Dは、Cのようなクーリングを施行したとき、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。

養生方法を表-2に、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、打設時期として夏期を想定し、部材中心部の温度履歴を養生槽で模擬する養生をさす。

## 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。

AとBの結果から、標準水中養生強度は材令の経過に伴ない強度の伸びが見られるが、温度履歴養生強度では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。

表-3 コンクリート強度試験結果

実験 No	圧縮強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )		
	材令1週	材令4週	材令13週
A	267	458	601
B	411	441	443
C	461	484	507
D	401	442	497

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Cは、Bに比べその強度が材令13週で約60Kg/cm<sup>2</sup>程度大きい。

以上の結果は、これまでに言われている夏期に打設される高強度マスコンクリートの強度発現性状を顕著に再現していると言える。<sup>1) 2) 3)</sup>

生コン車中で部分的に過冷却が生じたと想定したDは、材令4週まではBと同程度の強度を示したが、材令13週ではC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. クーリング方法がセメントペーストの強度

および微細構造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が検証されたが、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微細構造を調査し、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、微細構造を解析しやすく

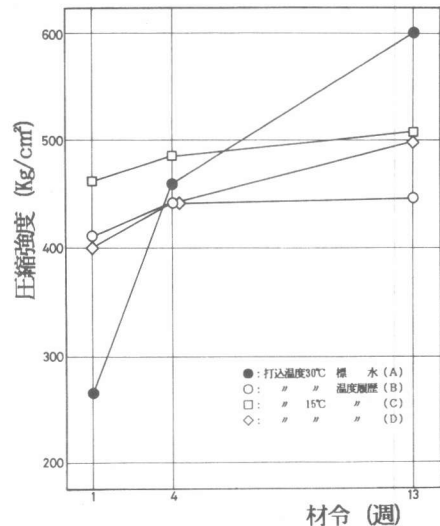


図-2 クーリング程度および養生条件と強度発現

表-4 実験の内容 (セメントペースト)

実験 No	プレクーリング		打込み 温度	養生方法	
	有無	方法 程度			
A 1	無	.....	30 °C	I	
B 1	有	材料冷却	15 °C程度	15 °C程度	I
C 1		水	15 °C程度	15 °C程度	I
D 1		液体窒素	15 °C程度	15 °C程度	I
E 1			30 °C程度	0 °C程度	I'
F 1	氷結状態	0 °C程度	0 °C程度	I'	

注) クーリングなしの練り上り温度は30°Cを目標とした。

するためである。

### 3.1 実験概要

実験の要因は、表-4に示す通りである。このうちB1、C1、D1は、クーリング程度を同じにして冷媒による違いを、A1、D1、E1およびF1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、標準水中養生とし、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違いによる強度発現性状を整理したものである。

図から、クーリング方法として、練り混ぜ前の材料の冷却、練り混ぜ時の水の使用および練り混ぜ後の液体窒素の混入の間には、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）と強度発現性状を整理したものである。

一時間以上凍結させた過冷却(F1)のものを通常のクーリングをしたD1およびE1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(A1)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、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。さらに、凍結しない状態でのクーリングは、0℃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。

#### 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<sup>4)</sup>により強度試験後直ちにテストピースを砕き、2.5~5mm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

表-5 セメントペースト  
強度試験結果

実験 No	圧縮強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )			
	材令2日	材令1週	材令4週	材令13週
A1	185	322	518	696
B1	106	250	519	812
C1	110	230	529	768
D1	109	248	508	802
E1	108	280	488	798
F1	102	248	442	676

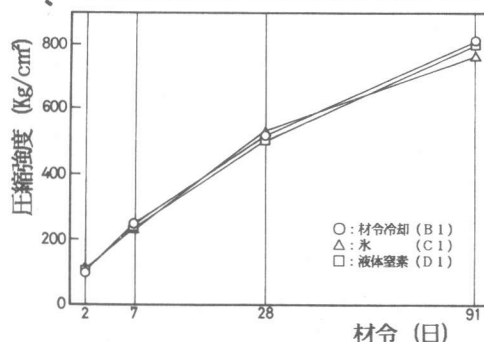


図-3 クーリング方法と強度発現

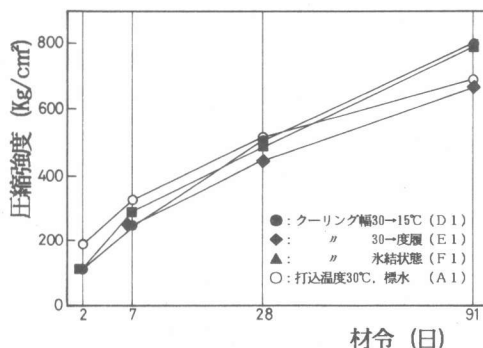


図-4 クーリング程度と強度発現

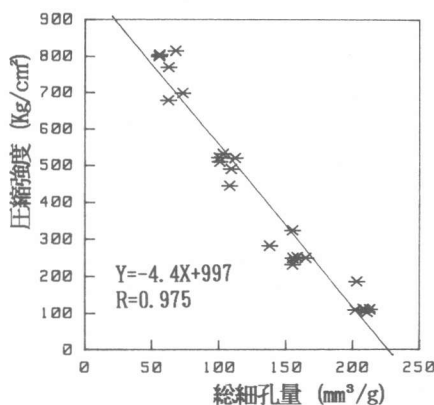


図-5 総細孔量と強度の関係

を止め、測定時に、真空乾燥をした。

細孔分布は、43Å~3200Åの範囲で整理している。

図-5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<sup>4)</sup>と同様に強度発現と総細孔量の間に関係が認められる。

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-6に示す。図-6は、一例として、液体窒素による冷却と練り混ぜ前の材料冷却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43Å~3200Å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。

また、ここでは省略したが氷によって冷却したものも同様な分布を示し、細孔分布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-7に、15℃クーリングのもの(D1)と過冷却のもの(F1)の細孔分布の比較を図-7に示す。

このように、強度試験の結果では、冷却の程度による差が判別できたが、総細孔量および細孔分布では、その差が明確

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。<sup>5)</sup>

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(冷媒の差)を相互に比較するため、内川らの方法<sup>6)</sup>を参考にし、熱分析装置を使用して

表-6 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		
	B1	C1	D1
2日	218	209	213
1週	159	156	156
4週	101	104	102
13週	63	63	57

表-7 クーリング程度の違いと総細孔量の材令に伴う推移

材令	実験No			
	A1	D1	E1	F1
2日	204	213	203	212
1週	156	156	138	165
4週	113	102	110	109
13週	74	57	56	63

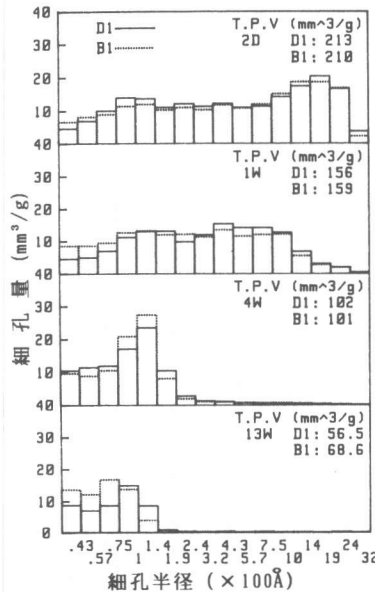


図-6 クーリング方法と細孔分布

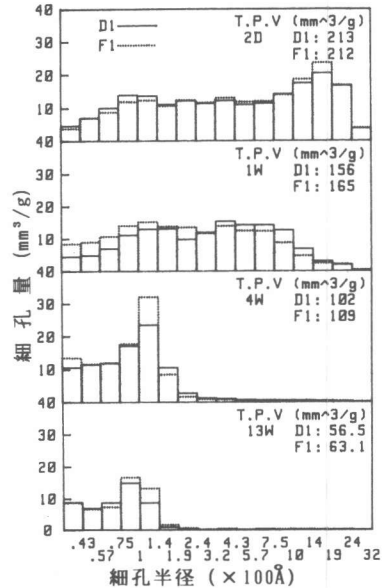


図-7 クーリング程度と細孔分布

950℃までの減量割合として求めた。練り混ぜ前の材料の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-8に示す。

表から明らかなように、液体窒素で冷却した場合の結合水量は練り混ぜ前の材料冷却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℃程度まで冷却した場合に比べ、0℃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。

表-8 結合水量の測定結果  
(材令13週)

実験No	B1	D1	E1	F1
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℃/min  
試料：25~30mg TGフルスケール：5mg

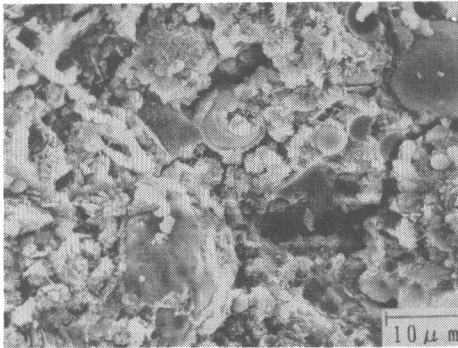


写真-1 液体窒素で冷却したときの硬化体破面 (材令1週)

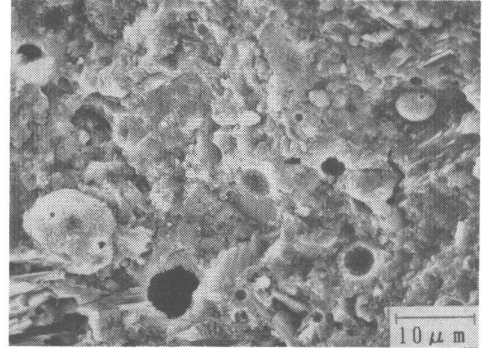


写真-4 材料冷却した硬化体破面 (材令13週)

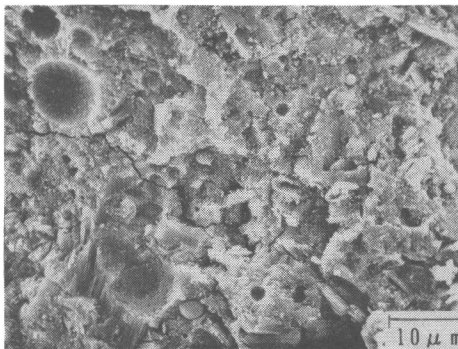


写真-2 液体窒素で冷却したときの硬化体破面 (材令4週)

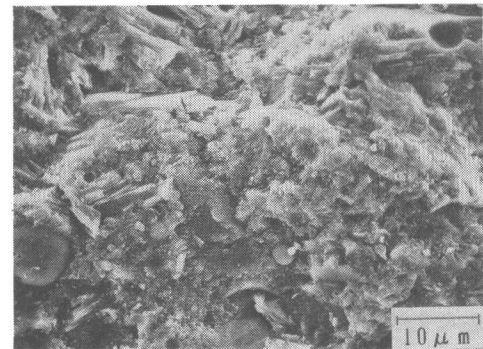


写真-5 液体窒素で0℃まで冷却したときの硬化体破面 (材令13週)



写真-3 液体窒素で冷却したときの硬化体破面 (材令13週)

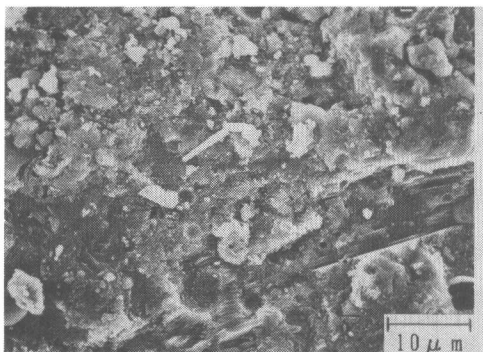


写真-6 液体窒素で凍結するまで過冷却したときの硬化体破面 (材令13週)

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水和への影響は小さいと判断される。

#### 3.2.4 硬化体組織

液体窒素で冷却したセメントペーストの材令1週、4週および13週における硬化体破面のSEM像を写真1～3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、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。

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、各実験条件の材令13週におけるSEM像を写真4～6に示す。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、本実験から以下のことが明らかになった。

- 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微細構造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℃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悪影響のないことを明らかにした。

#### 参考文献

- 1) 井上、中根、大池他：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  
(701～707) 日本建築学会大会学術講演梗概集(東海) 昭和60年10月 p 313～326
- 2) 坂本、中根、川口他：高強度マスコンクリートの部材強度特性に関する研究  
(701～707) 日本建築学会大会学術講演梗概集(近畿) 昭和62年10月 p 221～234
- 3) 中根、十河他：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 1986 p 329～332
- 4) 例えば、鎌田、吉野他：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  
(701～702) 日本建築学会大会学術講演梗概集(中国) 昭和52年10月 p 107～110
- 5) 例えば、高野：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 第26号 昭和30年 p 1～40
- 6) 内川他：TG-DSG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 34 昭和55年 p 50～62