

冷却媒体としてドライアイスを用いた プレクーリング工法の基礎研究

竹内 光¹ 辻 幸和²

¹正会員 工博 三井建設株式会社 技術研究所 (〒270-01 千葉県流山市駒木518-1)

²正会員 工博 群馬大学教授 工学部建設工学科 (〒376 群馬県桐生市天神町1-5-1)

暑中に施工するマスコンクリート構造物の水和熱に起因する温度ひび割れを制御するには、あらかじめコンクリートの打込み温度を下げて施工するプレクーリング工法が効果的であり、各種の工法ならびに方策が研究開発されている。ドライアイスは昇華点が-79°Cであり、昇華熱が573 kJ/kgと高いために、冷却効率に優れた冷却媒体と考えられた。本文は、ドライアイスを用いた場合のコンクリートのプレクーリング工法の基礎研究について述べたものである。主として、室内実験レベルでの冷却効率についての実験結果の整理、コンクリートの中性化や、冷却コンクリートのこわばりといったフレッシュ状態の品質の経時変化に関する問題と対応策、そして実用化する上での冷却システムについて述べた。

Key Words : precooling method, dry ice, carbonation, mass concrete

1. はじめに

コンクリート構造物の大型化および多様化に伴い、マスコンクリート構造物の施工例が増加している。このようなマッシブなコンクリート構造物の設計および施工にさいしては、構造物の品質、機能などの観点から「温度ひび割れの制御」が重要な検討項目となっている。

マスコンクリート構造物の温度ひび割れの制御対策としては、低発熱型セメントの使用、高性能AE減水剤による単位セメント量の低減、コンクリートの打込み量と打込み間隔の検討、コンクリートのプレクーリング、パイプクーリング、ひび割れ幅を制御するためのひび割れ制御鉄筋の導入などが実施されている。中でも、コンクリートのプレクーリング工法は、温度ひび割れの制御対策として最も効果的であると考えられており、冷水、氷などを用いて古くより実施されている¹⁾。最近では、液体窒素を用いた工法も、開発され実用に供されている²⁾。

本文は、ドライアイスを冷却媒体として用い、コンクリートの構成材料を冷却することにより冷却コンクリートを製造するまでの基礎的な研究について述べたものである。この基礎研究の流れを、図-1に示す。図-1に示すように、まずドライアイスの製造・生成とその種類、ドライアイスを添加する方法、そしてミキサの種類を変えた練混ぜ方法についての基礎研究を行い、コンクリートの品質の経時変化について把握する。次に、実験室レ

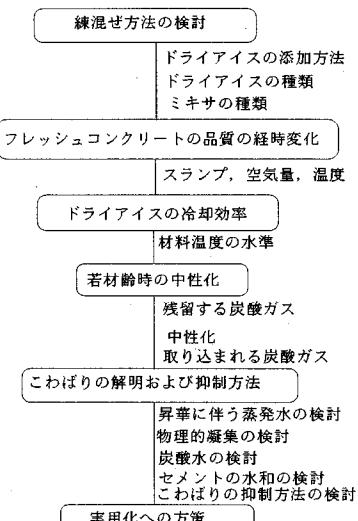


図-1 基礎研究の流れ

ベルでのドライアイスによるコンクリートの冷却効率、およびドライアイスを冷却媒体としたときの中性化についての検討を行う。さらに、ドライアイスを冷却媒体として用いた時に発生する冷却コンクリートのスランプ低下の問題点の解明を行うとともに、その抑制方法についての研究も行う。最後に、本基礎研究の総括と実用化を考えたときの留意点についてまとめる。

表-1 炭酸ガスの一般的性質

形態	一般的性質
気体	無色、無臭で、水分と作用して弱い酸味と刺激性臭気がある。また、水分を含み高温になると金属を腐食する。空気の約1.5倍の重さがある。
液体	無色透明で、冷媒にも使われている。貯槽では、約20気圧、-20°Cで貯えられている。圧力が約4気圧以下になると、液体は気体と固体(ドライアイス)に変化する。
固体	ドライアイスは半透明乳白色で、大気圧では昇華点が-79°Cであり、昇華して炭酸ガスとなる。

表-2 ドライアイスの密度

温度 °C	-56.6	-65	-80	-100	-130	-183
密度 kg/l	1.512	1.535	1.566	1.596	1.625	1.669

表-3 大気圧下での炭酸ガスの水に対する溶解度

温度 °C	0	10	20	30	40	50	60	100
溶解度CO ₂ m ³ /水m ³	1.71	1.19	0.88	0.67	0.53	0.44	0.36	0.26

表-4 炭酸ガス水溶液のpH

炭酸ガス 圧力 (MPa)	温度 (°C)		炭酸ガス 圧力 (MPa)	温度 (°C)		炭酸ガス 圧力 (MPa)	温度 (°C)	
	25	0		25	0		25	0
	0.10	3.7	0.38	3.4		0.96	3.3	
0.14		3.4	0.39	3.4		1.06	3.3	
0.17		3.5	0.55	3.3		1.29	3.3	
0.25		3.4	0.59	3.3		1.55		3.2
0.26			3.3	0.73	3.3	1.89	3.3	
0.29		3.4		0.79	3.3	2.37		3.2
0.37		3.4	0.84		3.3	3.37	3.3	

2. ドライアイスの特性と製造

ドライアイスの製造の一例を、以下に述べる。コークスを焼いて出る煙のガスなどを、炭酸ナトリウムの水溶液の中を通すと、二酸化炭素が炭酸水素ナトリウムの形となって溶けだし、空気や一酸化炭素と分離される。その炭酸水素ナトリウム溶液を熱すると、再び二酸化炭素の気体となって出てくる。これを圧縮して冷やすと、液体二酸化炭素になる。これを細いノズルから急に吹き出させると、断熱膨張し冷却して固体になる。これがドライアイスである。

(1) ドライアイスの特性

a) 一般的性質

ドライアイスは、前述のように液化炭酸ガスより製造されるが、炭酸ガスが形態を変えたものといえる。ドライアイスは熱を吸収しても液体とはならず、直接気体となる(以下、昇華という)。化学的表現によると、化学名は二酸化炭素(資源用語として炭酸ガス) Carbon Dioxide であり、分子式はCO₂である。また、分子量は44.01である。

表-5 ドライアイスの昇華熱

温度 (°C)	圧力 (MPa)	昇華熱 (kJ/kg)
-56.6	0.501	544
-60.0	0.397	550
-65.0	0.278	558
-70.0	0.192	565
-75.0	0.130	565
-78.9	0.097	573
-80.0	0.088	574
-85.0	0.055	577
-90.0	0.036	580
-95.0	0.022	583
-100	0.013	585

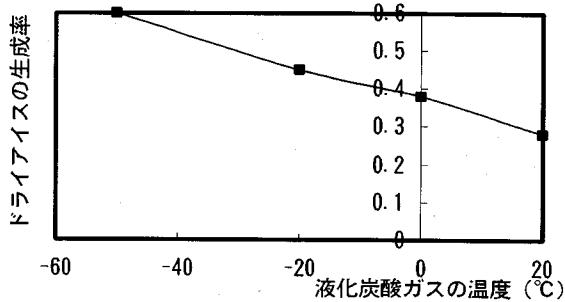
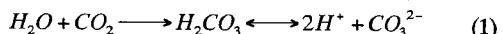


図-2 ドライアイスの生成率

表-1に、その一般的性質を示す。また、ドライアイスの密度を表-2に示す。

b) 炭酸ガスの水に対する溶解度とpH

炭酸ガスは水に対する溶解度が高く、圧力が高いほど、また温度が低いほど、それぞれ溶解度が高くなる。炭酸ガスを取り込んだ水は、炭酸水と呼ばれ、酸性を呈する。化学式を式(1)に示す。



大気圧下での炭酸ガスの溶解度を、表-3に示す。また、炭酸ガス水溶液のpHを表-4に示す。

c) 昇華熱

炭酸ガスは、気体、液体、そして固体の状態に応じて熱的性質が変化することになる。ドライアイスが昇華するさいの昇華熱を表-5に示す³⁾。表より、大気圧でのドライアイスの昇華点の温度は-79°Cがあるので、その昇華熱は約 573 kJ/kgといえる。

(2) ドライアイスの製造

a) ドライアイスの生成率⁴⁾

図-2は、ドライアイスの生成率と液化炭酸ガスの温度との関係を示している。生成率と温度には密接な関係があることがわかる。すなわち、液化炭酸ガスの温度が高いほど、生成率が低下することとなる。一般に、液化炭酸ガスの運搬はローリー車で行われ、-20°C, 2.0 MPa abs の状態である。従って、ドライアイスの生成率は45%となる。

表-6 コンクリートの基本配合

W/C	s/a	単位量 (kg/m ³)			混和剤 (%)		スランプ (cm)	空気量 (%)	
		W	C	S	G	A剤			
55	41	154	280	756	1121	1.0	0.003	8±1	4±1

(注) 粗骨材の最大寸法: 20mm, セメントの種類: 普通ポルトランドセメント, A剤: AE減水剤, B剤: AE助剤, 混和剤はセメントの質量比として表示

表-7 ドライアイスの添加方式

添加方式		練混ぜフロー	備考
前 添加 方式	タイプA	空練り 本練り ○-----● ↑ 30秒 ↑ 60秒 材料 水投入 ドライアイス投入	材料のクーリング
	タイプA'	空練り 本練り ○-----● ↑ 60秒 ↑ 60秒 材料 水投入 ドライアイス投入	材料のクーリング、ドライアイス使用量の多い場合
同時 添加 方式	タイプB	本練り ●-----● ↑ 90秒 材料 水、ドライアイス投入	同時投入
	タイプC	空練り 本練り 再練り ○-----● ↑ 30秒 ↑ 60秒 ↑ 30秒 材料投入 水投入 ドライアイス投入	フレッシュコンクリートのクーリング

b) プレクーリング用のドライアイスの製造

ドライアイスの形状は、固形もしくはペレット状のものが一般的であるが、粉雪状のドライアイスもコンクリートを冷却する媒体として使用できる。粉雪状のドライアイスをに連続的に製造するには、生成用のホーンを用いる。-20°C, 2.0 MPa absの液化炭酸ガスをノズルより大気中に噴出させて、断熱膨張させることにより、-79°Cのドライアイス粒子を成長させる。ホーン内の温度は、ドライアイスの形成とともに-79°Cに低下する。粒子がホーンの中を落下する間にその径を成長させるために、ノズルの向きを傾斜させて螺旋状に落下させる。そのことにより、1~2mm程度の径の粉雪状のドライアイスが製造できる。

3. 練混ぜ方法の研究

ドライアイスを冷却媒体として用いるさいに、粗骨材、細骨材、セメントといったコンクリートの構成材料を冷却する方法と、練混ぜた後のコンクリート中にドライアイスを投入して冷却する方法、さらにはその中間的な方法などが考えられるが、ドライアイスの特徴を生かした冷却方法が存在するはずである。また、ドライアイスといつても各種の形態が存在するわけで、冷却コンクリートを製造する上で適切なドライアイスの形態を選定する必要がある。また、使用するミキサの種類によっても、

練混ぜ効率の観点より、冷却コンクリートを効果的に製造する方法があるものと考えられる。

そこで、冷却媒体としてドライアイスを用いたプレクーリング工法の練混ぜ方法の研究として、次の3点について検討した。なお、未冷却のコンクリート温度は30°Cとなるように、構成材料の温度管理をした。

①: ドライアイスの添加方法

②: ドライアイスの種類

③: ミキサの種類

(1) 基本配合

冷却媒体としてドライアイスを用いたプレクーリング工法の基礎研究を行う上で、基本となる配合を表-6のように定めた。

(2) ドライアイスの製造と種類ならびに添加方法

冷却媒体として使用したドライアイスは、φ5mm×L=30mmとφ15mm×L=50mmのペレット型、および液化炭酸ガスよりホーンにて生成される粉雪状のドライアイスの3種類を用いた。

ドライアイスを添加する時期により、冷却コンクリートの製造、冷却効率、そして冷却コンクリートの品質が変動することが予想されたため、ドライアイスの添加方法としては、表-7に示す方式を検討した。

(3) ミキサの種類

使用したミキサは、50ℓパン型強制練りミキサと50ℓ傾胴型ミキサの2種類とした。

(4) 実験結果および考察

設定した水準に基づき、基礎実験を行った。その結果を表-8に示す。

a) ドライアイスの添加方法

コンクリートの構成材料であるセメントと骨材をまずドライアイスで冷却する添加方法タイプA, A'については、表-8に示すように冷却コンクリートを製造することができた。しかし、練混ぜ水とドライアイスが接触する添加方法タイプBとCでは、スランプが大幅に低下することが判明した。この現象を「こわばり現象」と呼ぶことにする。この理由は、昇華した炭酸ガスは水に溶解しやすく、これがセメント中のカルシウムと反応して炭酸カルシウムが生成されたことと関連性があると考えられる。

従って、ドライアイスの添加方法として、骨材などのコンクリートの構成材料をドライアイスでまず冷却し、その後、セメントおよび練混ぜ水を添加して冷却コンクリートを製造する方法が、優れているといえる。

b) ドライアイスの種類

ペレット型のφ5mm, φ15mm、そして粉雪状のドライ

表-8 練混ぜ方法に関する基礎実験結果

ドライアイスの添加方式	ドライアイスの種類	ミキサの種類	ドライアイス投入量 (kg/m ³)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位容積質量 (kg/m ³)	練上がり温度 (°C)	備考
A'	P5	強制	60	8.0	4.1	2321	19.6	備考1
B	P5	強制	45	1.1	1.5	2378	24.4	備考1
C	P5	強制	60	0.4	×	×	19.0	備考1
A	P5	強制	30	9.4	3.7	2345	25.3	備考1
A	P5	強制	45	9.0	4.0	2343	23.6	備考1
A'	P5	強制	60	10.6	4.0	2342	19.3	備考1
A	P15	強制	45	0.4	×	×	25.8	備考2
A	P15	強制	45	0.4	×	×	32.0	備考2
A	スル	強制	30	8.2	4.2	2341	25.7	備考1
A	スル	強制	45	7.5	3.9	2348	20.7	備考1
A'	スル	強制	60	6.6	3.8	2345	19.6	備考1
A	スル	傾胴	30	4.0	2.7	2349	24.6	備考1
A	スル	傾胴	45	4.2	3.0	2370	23.2	備考1
A'	スル	傾胴	60	5.3	3.5	2339	18.7	備考1
C	スル	傾胴	45	0.5	3.2	2357	23.8	備考1
—	—	強制	—	7.6	4.6	2324	31.2	未冷却

(注) P5 : ペレット型 $\phi 5\text{mm}$, P15 : ペレット型 $\phi 15\text{mm}$, スル : 粉雪状ドライアイス, 強制 : パン型強制練りミキサ, 傾胴 : 傾胴型ミキサ, × : スランプ低下が著しく測定不能, 備考1 : 残留ドライアイス無し, 備考2 : 残留ドライアイス有り, 未冷却 : 未冷却のコンクリート

アイスを使用した。表-8から、ドライアイスの添加方式タイプA, A'であっても、 $\phi 15\text{mm}$ のペレット型では練混ぜ時間中にドライアイスが昇華しないで残留するために、添加方法タイプB, Cで見られた大幅なスランプの低下が生じた。すなわち「こわばり現象」が見られた。さらに、ドライアイスを添加しているにもかかわらず、コンクリートの温度が低下しないことが判明した。粉雪状のドライアイスを用いた場合は、所定の温度に冷却できただけでなく、スランプの低下も見られなかった。

この現象は、練混ぜ中にドライアイスが昇華し、炭酸ガスが残留していないようにすることで、冷却コンクリートのフレッシュ状態が安定することを示している。これらより、使用するドライアイスはコンクリートの構成材料を冷却している間に昇華させることが望ましいといえる。

c) ミキサの種類

使用したミキサは、強制練りと傾胴型であり、ドライアイスの添加方式はタイプA, A'でドライアイスの種類は粉雪状のものを使用した。その結果、冷却コンクリートを製造することは傾胴型でも可能であったが、練混ぜ効率が比較的劣る傾胴型の場合、所定の空練り時間内にコンクリートの構成材料を冷却することができずミキサ内に残留するドライアイスがあったために、練混ぜ水と混合されて若干のスランプの低下すなわち「こわばり

表-9 フレッシュコンクリートの品質の経時変化に関する試験条件

項目	条件
ドライアイス	粉雪状ドライアイス (45kg/m^3 相当を投入)
ドライアイス添加方式	前添加方式
ミキサ	100ℓ 強制練りミキサ (練混ぜ量80ℓ)
室温	30°C

現象」が見られた。空練り時間を長くとれば完全にドライアイスが昇華することとなり、こわばり現象を解消することが可能となる。しかし、冷却コンクリートの製造効率を考えると、傾胴型ミキサよりも強制練りのミキサの方が優っているといえる。

4. フレッシュコンクリートの品質の経時変化

(1) 試験条件

3. で行った練混ぜ方法に関する研究を受けて、冷却媒体としてドライアイスを用いた冷却コンクリートのフレッシュな品質の経時変化を検討した。検討は、表-9に示す条件で行った。

経時変化は、表-9に示した条件で冷却コンクリートを製造した後、ミキサを18 r.p.m.の低速回転させたまま練混ぜ直後、10分、30分、60分の経過時に、スランプ、空気量および温度を測定した。この際、測定によりコンクリート容量が少なくなるのを防ぐために、スランプの測定で用いたコンクリートはミキサに戻した。つぎに、ミキサを回転させず断熱材で覆って、練上がりコンクリートをミキサ内に静置しておき、10分間隔で60分まで温度の測定を行った。

(2) 試験結果および考察

試験結果を表-10、図-3、および図-4に示す。

ミキサ内に静置した冷却コンクリートは、ミキサを断熱材で覆っていたために1時間後でも3°C程度の温度上昇であった。それに対して、低速回転された冷却コンクリートはミキサ上部を断熱材で覆っていなかったため、試験室からの吸熱が多く、1時間後ではほぼ室温まで上昇する結果となった。このことは、実用化した段階でデータ車による運搬を考えると、外気からの吸熱による冷却コンクリートの温度上昇を考慮した出荷時における温度管理が必要であることを示唆するものである。

また、低速回転された冷却コンクリートのスランプ、空気量については、空気量に変化は見られないものの、スランプの低下は著しく、温度上昇に伴う低下よりも大きくなかった。このスランプの低下も、昇華した炭酸ガスがフレッシュコンクリートに溶解したことによる「こわばり現象」と考えられる。

表-10 フレッシュコンクリートの品質の経時変化結果

測定項目	経過時間(分)							
	0	10	20	30	40	50	60	
ミキサ 低速 回転	温度(℃)	23.1	25.9	-	28.1	-	-	31.2
	スランプ(cm)	5.3	3.3	-	2.6	-	-	1.6
	空気量(%)	3.0	3.2	-	3.1	-	-	3.0
	単位容積質量(kg/m ³)	2364	2375	-	2365	-	-	2375
ミキサ内 に静置	温度(℃)	23.2	23.7	24.5	25.2	25.5	25.7	25.9
	スランプ(cm)	-	-	-	-	-	-	-

(注) : 試験時室温32.1℃

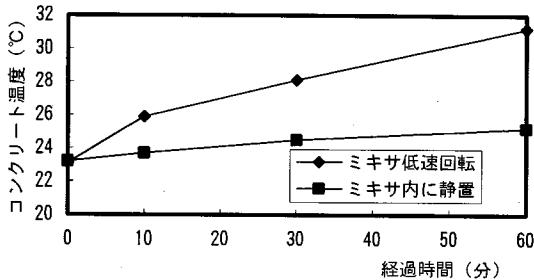


図-3 冷却コンクリートの温度変化

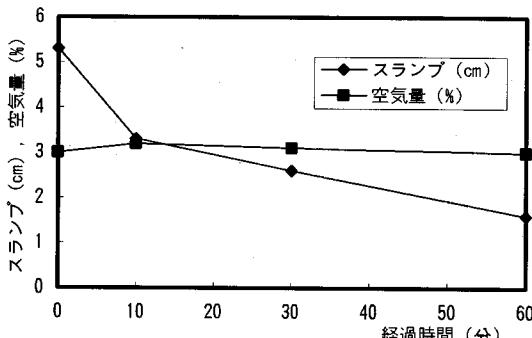


図-4 冷却コンクリートの品質変化

5. 冷却効率

(1) 冷却効率の算定基準

コンクリートの構成材料を0℃冷却させる場合の熱量である顕熱量を、各構成材料ごとに整理すると、表-11のようになる。これらの顕熱量をドライアイスの昇華熱のみで冷却するとした場合、冷却効率が100%とした時に必要なドライアイス量は、式(2)で表現できる。

$$M = (W \cdot H_w \cdot \theta + C \cdot H_c \cdot \theta + S \cdot H_s \cdot \theta + G \cdot H_g \cdot \theta) / D \quad (2)$$

ここに、
 M : 冷却効率が100%とした時のドライアイス量
 (kg/m³)

D : ドライアイスの昇華熱 (kJ/kg) D=573 (kJ/kg)
 式(2)において、コンクリートの構成材料の比熱を一般的に使用されている表-12のように設定すると、本基礎研究で用いている基本配合1より、各構成材料の1℃当たりの顕熱量は、同じく表-12のようになる。従って、基本

表-11 コンクリートの各構成材料の熱的特性値の凡例

コンクリートの構成材料	練混ぜ水	セメント	細骨材	粗骨材
単位質量(kg/m ³)	W	C	S	G
比熱(kJ/kg°C)	H _w	H _c	H _s	H _g
顕熱量(kJ/m ³ °C)	WH _w θ	CH _c θ	SH _s θ	GH _g θ

表-12 基本配合1に対する各コンクリートの構成材料の顕熱量

材料	W	C	S	G	合計
単位量(kg/m ³)	154	280	756	1121	-
比熱(kJ/kg°C)	4.19	0.84	0.84	0.84	-
顕熱量(kJ/m ³ °C)	645	235	635	942	2457
比率(%)	26.3	9.6	25.8	38.3	100.0

配合1のコンクリート全体の顕熱量は2457 (kJ / m³°C) であり、粗骨材と細骨材の占める量が全体の64.1%であり、コンクリートを冷却するときは骨材を冷却することが効率的であることが分かる。この総顕熱量をドライアイスの昇華熱である573 (kJ / kg) で除すと、4.3kg/m³/°Cとなる。すなわち、ドライアイスの昇華熱が100%効率よくコンクリートの構成材料を冷却するのに消費されたとすれば、1m³の基本配合1のコンクリートを1°C冷却するのに必要なドライアイス量は4.3kgとなる。

この冷却効率100%に対して、各種の熱損失が加味されてどの程度の冷却効率(式(3)参照)に落ちつかがる、経済性を含めた実用化に向けて、本工法の開発研究の主眼の1つとなる。

$$\eta = M / V \times 100 \quad (3)$$

ここに、
 η : 冷却効率 (%)

V : ドライアイスの投入量 (kg/m³)

(2) 基礎研究の段階での冷却効率

基礎研究の段階で冷却効率がいかなる数値を示すかを検証するために、試験室の温度を25°C, 30°C, 35°Cと変化させ、強制練りミキサを用い、ドライアイスは粉雪状で前添加方式を採用して、各ドライアイス投入量に対する各バッチの練上がり直後のコンクリート温度と参考までにスランプ、空気量、単位容積質量を測定した。試験結果を、表-13、図-5、および図-6に示す。なお、ミキサ周りは、2cm厚のグラスウールの断熱材で覆った。ただし、表中の冷却効率は、式(3)で算定した。

(3) 考察

基礎研究の段階における冷却効率としては、かなり高い数値が得られた。冷却効率はどれだけ冷熱を損失するかで決まるため、ミキサの容量、1バッチ当たりの練混ぜ量、ミキサ周りの断熱材の有無、雰囲気温度、ドライアイスの生成効率などの影響を受けることとなる。

また、冷却温度の低下量と投入ドライアイス量には直線関係が認められ、再現性についての問題もないといえる。冷却効率を平均すると約85%となり、基本配合1のコ

表-13 基礎研究段階での冷却効率

室温	ドライアイス 投入量 V (kg/m ³)	コンクリート 温度 (°C)	スランプ (cm)	空気量 (%)	単位容積 質量 (kg/m ³)	冷却効率 η (%)
25°C 水準	—	26.7	11.8	6.0	2308	—
	15	24.0	3.4	4.0	2347	77.4
	30	21.1	7.0	3.8	2371	80.3
	45	17.5	8.3	4.6	2330	87.9
30°C 水準	—	30.9	7.5	4.3	2335	—
	30	24.7	1.0	4.3	2331	88.9
	45	22.3	1.8	4.6	—	82.2
	45	22.1	2.0	4.3	2333	84.1
	60	18.7	5.5	4.4	2336	87.4
35°C 水準	—	34.6	7.1	3.6	2345	—
	45	26.1	0.0	測定不能	測定不能	81.2
	60	22.2	2.5	3.7	2397	88.9
	75	18.8	3.5	3.8	2398	90.6

(注)「測定不能」とは、スランプ低下が著しく測定することができなかったことを示す。

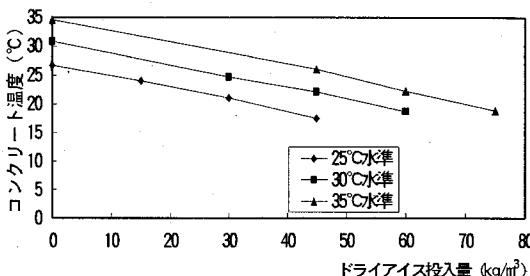


図-5 ドライアイス投入量に対するコンクリート温度

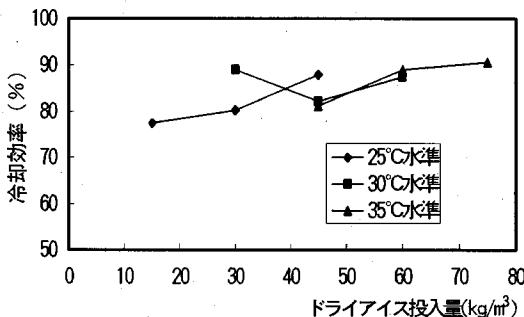


図-6 ドライアイス投入量に対する冷却効率

ンクリート1m³を1°C下げるに必要なドライアイス量は、約 5kg/m³/°Cになる。この冷却効率は、比較的高い数値と考えられる。

6. 冷却媒体としてドライアイスを用いたコンクリートの中性化

2. で述べたように、炭酸ガスは水に溶解しやすく、炭酸ガス水溶液のpHは3.5～3.7の酸性を示す（表-4参照）。冷却媒体としてドライアイスを用いる場合、冷却された

表-14 若材齢時における中性化試験条件

項目	コンクリート種別	記号	備考
供試体	基本コンクリート	未冷却	室温30°Cで作製された供試体
	冷却コンクリート	P-45-1	練混ぜ方法：ドライアイスは前添加方式 φ5mmペレット型ドライアイス、45kg/m ³ の投入量に相当
	冷却コンクリート	P-45-2	練混ぜ方法：ドライアイスは後添加方式 φ5mmペレット型ドライアイス、45kg/m ³ の投入量に相当
判定方法			1%フェノールフタレン溶液の吹付け
判定材齢			3日、7日、14日

コンクリート中に炭酸ガスが残留すると、pHが12～13を示して安定していたコンクリートが炭酸化すなわち中性化する問題を解決しておかなければならない。3. で明らかになったように、練混ぜ水とドライアイスを最初に接触させることは、「こわばり現象」を生じるために好ましい添加方法ではないといえる。すなわち、「こわばり現象」自体が冷却コンクリート中に取り込まれた炭酸ガスが増大した結果と考えると、スランプの低下の問題だけでなく、取り込まれる炭酸ガス量を極力少なくして中性化に対する問題点を解決しておくことが、本プレーリング工法の基本となる。そこで、フレッシュコンクリートに取り込まれた炭酸ガス量の定量化ならびに中性化の試験を行い、冷却媒体としてドライアイスを用いた冷却コンクリートの中性化について研究を行った。

(1)若材齢時の中性化試験

圧縮強度試験用の供試体（φ10cm×H20cm）を用いて、表-14に示す試験条件により、中性化の判定試験を行った。

中性化判定試験を実施した結果、すべての供試体について、各材齢ともフェノールフタレンによる紫赤色が割裂面全体に見られ、中性化は認められなかった。フェノールフタレンによる着色状況を写真-1～3に示す。吹付け後数日間にわたり着色状況の観察を行ったが、変化は認められなかった。ドライアイスを後添加にて投入したP-45-2についても中性化が認められなかったことから、練混ぜ水にドライアイスを接触させても中性化についての問題はないことがうかがえる。ただし、フェノールフタレン溶液はpH8.2～10.0以上の領域で紫赤色に変化するとされているため⁵⁾、ドライアイスの使用は、冷却したコンクリートを中性化させないものの、中性化を早める要因になるかどうかについては、取り込まれた炭酸ガス量の定量化を通じて判断されるべきものと考える。

(2)硬化コンクリート中に取り込まれた炭酸ガス量

冷却コンクリートの若材齢時の中性化判定試験から、ドライアイスを冷却媒体として用いても問題ないことが分かったが、さらに、硬化コンクリート中に取り込まれ



写真-1 基本コンクリートの中性化状況

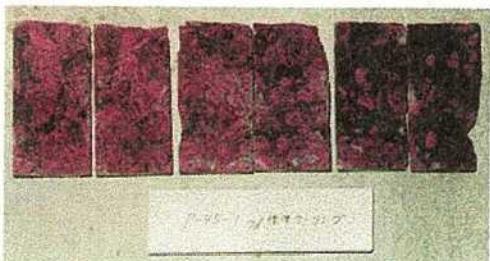


写真-2 冷却コンクリート（P-45-1）の中性化状況



写真-3 冷却コンクリート（P-45-2）の中性化状況

た炭酸ガス量の分析を行った。硬化コンクリート内部に存在する炭酸ガスの形態としては、表-15に示されるような3つの形態が考えられる。

このように存在形態が異なることが考えられるが、これらを区別して定量化することは極めて困難であるため、主としてコンクリートの中性化に関係する炭酸カルシウムとして取り込まれる炭酸ガスに着目して定量分析を行うこととした。分析は、JIS R 9011（石灰の化学分析方法）で規定される炭酸ガスの定量化に準じた⁶⁾。

コンクリート供試体を粗粉碎した後縮分して、100g程度の量が149μmのふるいを通過するように微粉碎したもの、分析用試料とした。

分析の手順は、次の①から⑤に従った。

- ① 試料1~2g程度を0.1gまで計量し、分解フラスコに入れ水を加え、塩酸を加えて煮沸分解する。
- ② 塩酸分解により発生した炭酸ガスを、1/5N水酸化ナトリウム標準液を入れた吸収器で捕集する。
- ③ 炭酸ガスを吸収した標準液は、1/5N塩酸標準液で滴

表-15 硬化コンクリート中の炭酸ガスの形態

形態1	粗骨材、細骨材への吸着				
形態2	コンクリート中の空隙に自由な状態で存在 水分のないところ：炭酸ガス				
	水分のあるところ：炭酸イオンとして溶存 $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$				
形態3	水酸化カルシウムなどのセメント水和物と反応して炭酸カルシウムとして固定				

表-16 コンクリート中に取り込まれた炭酸ガス量の分析結果

配合 記号	炭酸ガス量 (%)				炭酸カルシウム換算量 (%)	備 考
	1	2	3	平均		
未冷却	1.7	1.8	1.8	1.8	4.1	室温30°Cで作製した供試体
P-45-1	1.8	1.7	1.6	1.7	3.8	練混ぜ方法：ドライアイスは前添加方式 φ5mm×レット型ドライアイス、 45kg/m ³ の投入量に相当
P-45-2	1.7	1.7	1.7	1.7	3.8	練混ぜ方法：ドライアイスは同時添加方式 φ5mm×レット型ドライアイス、 45kg/m ³ の投入量に相当

定する。

- ④ 試料を用いないブランク試験を行う。
- ⑤ 炭酸ガスの含有率の算定は、式(4)により行う。

$$CO_2(\%) = \frac{(b-a) \times f \times 0.0044}{m} \times 100 \quad (4)$$

ここに、
a : 試料を用いた時の塩酸標準液使用量 (ml)

b : ブランク試験時の塩酸標準液使用量 (ml)

f : 1/5N塩酸標準液のファクター

m : 試料の質量

材齢3日での乾燥状態における分析結果を、表-16に示す。なお、分析誤差は±0.15%程度である。

分析結果から、冷却媒体としてドライアイスを用いた冷却コンクリートと用いない通常のコンクリートでは、取り込まれる炭酸ガス量に差異はなかった。また、ドライアイスを同時添加した冷却コンクリート、すなわち、タイプBの練混ぜ水とあわせて接触させた冷却コンクリートにおいても、前添加のものと差異はなかった。冷却コンクリートの製造過程において、炭酸ガスがコンクリート中に溶解するよりも、炭酸ガスのほとんどが大気中に逸散したものと考えられる。このことより、中性化に影響を及ぼす取り込まれた炭酸ガス量は、問題となる数値ではないことが明らかとなった。

③ 考 察

冷却媒体としてドライアイスを用いることにより、コンクリート構造物の耐久性の中でも重要な中性化に対する問題はないことが明らかとなった。これは、ドライアイスの昇華熱を利用し、コンクリートの構成材料を冷却す

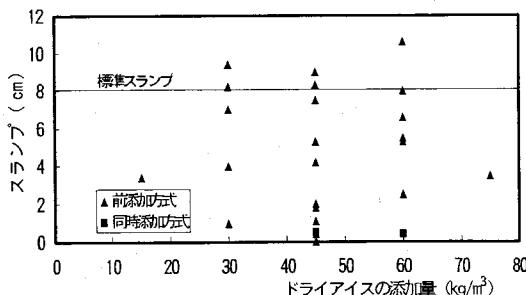


図-8 ドライアイスの添加量とスランプの関係図

るシステムを採用したプレクーリング工法において、昇華のさいに発生した炭酸ガスのはほとんどは大気中に逸散しており、残留する炭酸ガスは極めて微量であり、通常のコンクリートとの差異が認められなかったことによる。

ドライアイスの昇華熱を利用した本プレクーリング工法は、炭酸ガスを使用していることで中性化に対する問題が懸念されたが、前述のように、各種の分析結果より問題とはならないことが判明した。また、炭酸カルシウムが生成される過程で反応熱が生じる。1モル当たり178kJが理論上発生する熱量である(式(5)参照)。



炭酸ガス1モルの質量は44.01gであるから、1kgあたりの反応熱は4044 kJ/kgとなる。仮に使用したドライアイスにより発生する炭酸ガスがすべて炭酸カルシウムが生成されたのに消費されたとすると、ドライアイスの昇華熱は意味をなさないばかりか、5.で述べた高い冷却効率を示すことはなく、逆にコンクリート温度を上昇させる結果となる。

よって、ドライアイスを冷却媒体としてコンクリートを冷却する本工法において、中性化に対する問題はない。ただし、昇華熱を有効に利用するためには、コンクリートの構成材料を冷却した後は、冷却効率とフレッシュコンクリートの品質を安定させるために、炭酸ガスを排気することが必要といえる。

7. こわばり現象の解明および抑制方法

(1) こわばり現象の現状分析

冷却媒体としてドライアイスを用いてプレクーリングを行う場合、中性化に対する問題以外に、こわばり現象をどのように解決するかが大きな問題である。こわばり現象とは、未冷却で所定のワーカビリティーが得られるコンクリートであるにも関わらず、ドライアイスを冷却媒体としたためにフレッシュコンクリートのスランプや流動性が急激に著しく低下する現象である。とりわけ、練混ぜ水とドライアイスが共存する場合は、スランプロスが特に顕著であった。セメントと骨材を空練りする時

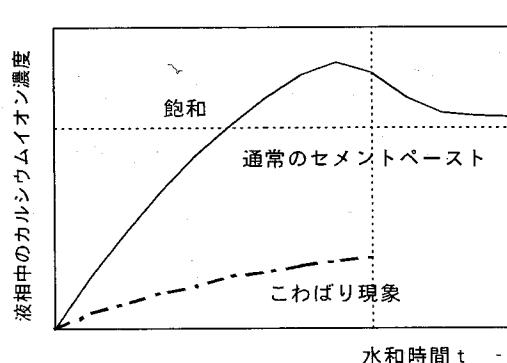


図-9 セメントペーストの水和反応の模式図

にドライアイスで冷却して冷却コンクリートを製造した場合においても、こわばり現象は解消されてはいない。表-8、表-10、そして表-13で示したこわばり現象の現状を表すために、スランプとドライアイスの添加量とをプロットして、図-8に示す。この図より、ドライアイスの添加量とスランプ低下量に明確な相関関係が存在するとは考えられない。

本項では、こわばり現象の解明とその抑制方法について述べる。

(2) セメントの水和過程での影響

こわばり現象は、セメントが水和する初期の過程でドライアイス中の炭酸ガスとセメント中のカルシウムが反応することにより、生じると考えられる。そして、こわばり現象を呈したコンクリートは、通常のコンクリートと異なり、セメントペースト分が不足したような様相を呈した。そこで、セメントの初期の水和過程に焦点を絞り、検討を行うこととした。

a) カルシウムイオン減少モデル

セメントの水和化学に基づくと、図-9の模式図に示すように、ペースト液相中のカルシウムイオン濃度は、水和の初期に高くなり過飽和状態になる。また、その段階では、アルミニ酸三カルシウム(C_3A)、鉄アルミニ酸四カルシウム(C_4AF)、半水石膏などの水和が進むために、ペーストの粘性は低い状態で推移する。エーライト(C_3S)の水和が始まると、ペーストの粘性は徐々に

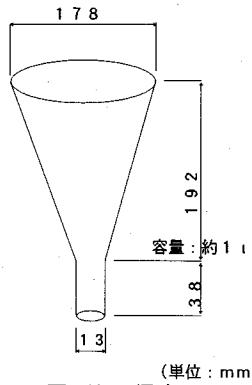


図-10 P漏斗

表-17 セメントペーストの計量値

材料	水 (g)	セメント (g)	混和剤(cc)	
			A剤	B剤
基本ペースト	756	1400	14	0.4

(注) A剤およびB剤については、表-6を参照

表-18 P漏斗流下時間測定用セメントペーストの実験水準1

ペーストの種類	ドライアイス添加の有無	添加物	添加率(%)
基本ペースト	無	無	-
クーリングペースト	有	無	-
消石灰(1%)	有	消石灰	1
消石灰(3%)	有	消石灰	3
二水石膏(1%)	有	二水石膏	1
二水石膏(2%)	有	二水石膏	2
二水石膏(3%)	有	二水石膏	3

高まることとなり、カルシウムイオン濃度は、飽和状態に落ちつくことになる。

図-9に示したように、セメントの初期の水和過程でドライアイスを投入すると、液相中のカルシウムイオンが炭酸ガスと反応し、ペースト中のカルシウムイオンが欠乏した状況となる。液相中のカルシウムイオン濃度が低いままであると、常時水和反応の初期の段階にあり、図-9に示したアルミニ酸三カルシウム(C_3A)や半水石膏などの水和が促進されることになる。このような状態で水和が進行すると、セメントペーストの粘性は増大し、それに伴って生成されるエトリンガイトの結晶も大きく針状に成長し易くなる。その結果、コンクリートの流動性の低下やスランプロスを生じ、こわばった状態となる。

これを、カルシウムイオン減少モデルと呼ぶことにする。この考えに基づけば、こわばり現象を抑制する方法としては、不足したカルシウムイオンを補うことが挙げられる。そこで、消石灰 $Ca(OH)_2$ および二水石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ を用いたセメントペーストによる実験を行うこととした。ペーストによる実験は、図-10に示すP漏斗⁷⁾による流下時間を測定することにした。

使用したペーストの配合を、表-17に示す。ドライア

表-19 消石灰と二水石膏を用いたペーストの流下時間の経時変化

ペーストの種類	流下時間 (秒)					
	0分 温度(℃)	15分 温度(℃)	30分 温度(℃)	30分 温度(℃)	30分 温度(℃)	
基本ペースト	59	28.5	67	28.5	69	28.0
クーリングペースト	48	11.0	175	20.5	190	21.5
消石灰(1%)	57	11.0	109	19.0	111	22.0
消石灰(3%)	74	11.0	190	19.0	184	22.5
二水石膏(1%)	45	11.5	112	18.0	110	21.0
二水石膏(2%)	49	11.5	125	19.0	129	21.0
二水石膏(3%)	51	11.0	101	19.0	112	21.5

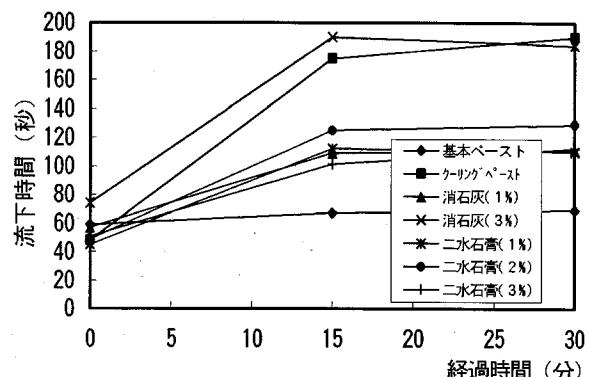


図-11 消石灰と二水石膏を用いたセメントペーストの流下時間

イスは、45kg/m³相当のペレット型φ5mmのものを同時に添加して、練り混ぜた。実験の水準を表-18に示す。なお、消石灰、二水石膏の添加は、セメントに対して内割添加とした。実験結果を、表-19および図-11に示す。

クーリングペーストに比較して、消石灰を用いたもののうち、1%添加したものは比較的効果があった。しかし、3%添加すると逆効果を生む結果となった。これに対して、二水石膏を用いたものは、各水準とも効果が認められた。しかし、基本ペーストの流下時間と同じ値を示す水準はなく、依然としてこわばり現象を解消するまでには至らなかった。カルシウムイオンの欠乏に起因すると思われ、カルシウムを人為的に添加したが、ドライアイスによる冷却コンクリートのスランプ低下を十分に補うことはできなかった。

しかし、セメントの初期の水和過程においては、炭酸ガスとカルシウムイオンが関係していることが明らかとなった。

b)超遅延剤を用いたこわばり現象の抑制方法

カルシウムイオン減少モデルに基づいてカルシウムを補う実験により、練上がり初期のこわばり現象をある程度抑制することはできたが、こわばり現象の進行を完全に防止することはできなかった。これは、カルシウムを

表-20 P漏斗流下時間測定用セメントペーストの実験水準2

ペーストの種類	ドライアイス添加の有無	添加物	添加率(%)
基本ペースト	無	無	-
クリングペースト	有	無	-
クエン酸(0.1%)	有	クエン酸	0.1
クエン酸(0.15%)	有	クエン酸	0.15
クエン酸(0.2%)	有	クエン酸	0.2
クエン酸(0.3%)	有	クエン酸	0.3
超遲延剤(0.1%)	有	クエン酸系超遲延剤	0.1
超遲延剤(0.15%)	有	クエン酸系超遲延剤	0.15
超遲延剤(0.2%)	有	クエン酸系超遲延剤	0.2
超遲延剤(0.3%)	有	クエン酸系超遲延剤	0.3

(注) クエン酸およびクエン酸系超遲延剤の添加量はセメント質量の比率として表記している。

表-21 クエン酸と超遲延剤を用いたペーストの流下時間の経時変化

ペーストの種類	流下時間(秒)					
	0分	温度(℃)	15分後	温度(℃)	30分後	温度(℃)
基本ペースト	59	28.5	67	28.5	69	28.0
クリングペースト	48	11.0	175	20.5	190	21.5
クエン酸(0.1%)	53	10.5	61	17.5	117	21.5
クエン酸(0.15%)	47	10.0	40	15.5	38	20.0
クエン酸(0.2%)	52	10.5	48	15.0	45	20.0
クエン酸(0.3%)	44	9.5	39	15.5	35	20.0
超遲延剤(0.1%)	58	10.0	87	18.0	98	21.0
超遲延剤(0.15%)	47	10.5	43	17.5	105	21.0
超遲延剤(0.2%)	46	11.0	40	17.0	38	20.5
超遲延剤(0.3%)	47	9.0	41	16.5	38	20.0

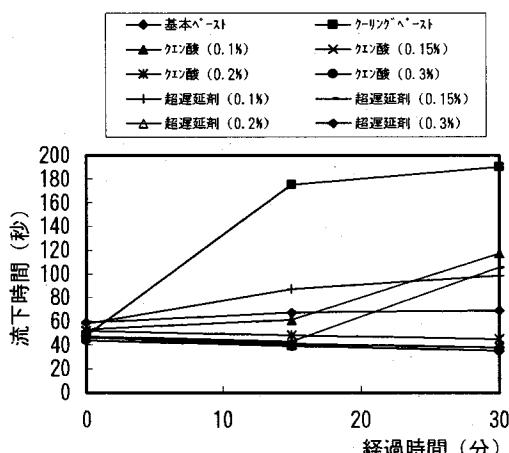


図-12 クエン酸と超遲延剤を用いたセメントペーストの流下時間

補うことにより、液相中のカルシウムイオン濃度を上げることはできたが、濃度増加が急激であったためにセメントペースト全体の水和進行を早める結果となり、特にエーライトの水和を進行させたことが、セメントペースト

表-22 コンクリートの基本配合2

M.S. (mm)	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				混和剤 (%)	ランプ (cm)	空気量 (%)
			W	C	S	G			
20	55	42.5	161	293	771	1076	0.3	0.0025	12±1

(注) 混和剤はセメント質量比として表示、A剤およびB剤については、表-6参照

表-23 クエン酸を添加した冷却コンクリートの実験水準

コンクリートの種類	ドライアイス添加の有無	添加物	添加率(%)
基本コンクリート	無	無	-
クリングコンクリート	有	無	-
クエン酸(0.15%)	有	クエン酸	0.15
クエン酸(0.2%)	有	クエン酸	0.2
クエン酸(0.3%)	有	クエン酸	0.3

表-24 クエン酸添加による冷却コンクリートの性状

コンクリートの種類	温度(℃)	空気量(%)	単位容積質量(kg/m ³)	スランプの経時変化(cm)			
				0分	15分	30分	60分
基本コンクリート	30.0	4.8	2322	13.1	5.0	2.2	0.5
クリングコンクリート	21.5	3.9	2348	12.1	2.1	1.8	0
クエン酸(0.15%)	22.5	3.1	2353	13.8	11.6	2.3	1
クエン酸(0.2%)	23.0	4.3	2328	15.9	12.9	3.5	1
クエン酸(0.3%)	23.0	4.4	2320	17.0	13.3	11.0	8.0

トの粘性の増加を招いたものと考えられる。

そこで、水和の進行を抑制する超遲延剤を用いて、その抑制効果を検討することとした。超遲延剤は、超速硬セメントの凝結時間を制御するために使用されている混和剤であり、クエン酸(特級試薬)およびクエン酸系のものを使用した。試験は、P漏斗を用いた流下時間を測定することにより行った。使用したセメントペーストの配合は表-17通りであり、ドライアイスは、45kg/m³相当のペレット型φ5mmのものを同時に添加して練り混ぜた。実験の水準を表-20に、実験結果を表-21および図-12に、それぞれ示す。

表-21と図-12より、クエン酸およびクエン酸系超遲延剤を用いると、こわばり現象を抑制できることが明らかである。クエン酸を用いたものは添加量が0.15%以上、クエン酸系超遲延剤を用いたものは添加量が0.2%以上で効果が表れた。むしろ、その程度の添加量では、時間の経過にもかかわらず、流下時間が短くなる傾向を示した。

次に、セメントペーストで得られた状況が、コンクリートとした場合についても適用できるかどうかを検討することにした。コンクリートの配合は、スランプ12cmを基準とする配合を用いた(表-22参考)。

ドライアイスは、45kg/m³相当のペレット型φ5mmのものを骨材とセメントを冷却するために用い、練混ぜ水、混和剤を投入して練り混ぜた。超遲延剤としてクエン酸を添加して、スランプ値の経時変化を練混ぜ後60分まで

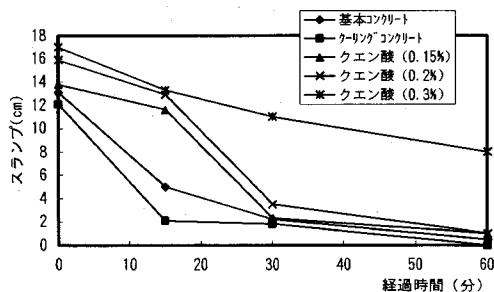


図-13 クエン酸添加によるコンクリートのスランプの変化

求めた。実験の水準を表-23に示す。

実験結果を、表-24および図-13に示す。

基本コンクリートのスランプの経時変化は、コンクリート温度の影響もあり、1時間後では0.5cm程度に低下していた。それに対して、クーリングコンクリートは、15分後にはこわばり現象を示しているのが分かる。このクーリングコンクリートに超遅延剤であるクエン酸を添加したものは、スランプの保持性能が良く、こわばり現象を抑制することができている。

以上、セメントの水和過程におけるこわばり現象の解明と抑制方法についての検討を行ってきたが、水和の初期の段階でセメント中のカルシウムと炭酸ガスをできるだけ接触させないようにする方策が効果的であることが判明した。クエン酸およびクエン酸系の超遅延剤を用いて一時的ではあるが化学的にカルシウムイオンと炭酸イオンを接触させない方法は、こわばり現象を解消するために、実用的であり、効果的である。また、実構造物にも使用し、その強度および耐久性に対する問題の無いことを確かめている^{8),9)}。

当初、骨材とセメントというコンクリートの構成材料をドライアイスで冷却し、冷却コンクリートを製造するのを基本としていたが、セメントとドライアイスの直接接触は、たとえ超遅延剤という解決策はあるにしても避けなければならない事項と考えられる。そこで、こわばり現象を回避するためにも、細骨材と粗骨材のみを最初にドライアイスで冷却するシステムを採用すべきものと考える。

8. まとめ

ドライアイスを冷却媒体に用いたプレクーリング工法を実用化するために、室内実験レベルでのドライアイスの製造方法、冷却コンクリートの練混ぜ方法、冷却コンクリートのこわばりとその抑制方法、コンクリートの中性化、および冷却効率等についての基礎研究を行ってきた。本研究より、次のことが明らかとなった。

(1) ドライアイスの形態

冷却媒体として使用するドライアイスにはペレット型と粉雪状があるが、ペレット型に比べて昇華時間が短縮でき、完全に昇華できる点で、粉雪状ドライアイスが優れている。粉雪状ドライアイスは、液化炭酸ガスからノズルを通して噴出させ、生成ホーン内で断熱膨張させることにより1~2mm径の粉雪状のドライアイスを連続的に製造するものである。

(2) ドライアイスの冷却システム

ドライアイスで冷却する対象としてのコンクリートの構成材料は、粗骨材と細骨材に限定するのがよい。ドライアイスと練混ぜ水やセメントとは、できるだけ接触させないように配慮する必要がある。それは、こわばり現象と呼ぶ冷却コンクリートのワーカビリティーの悪化を防止しなければならないからである。

(3) 冷却効率

基礎研究の段階においてではあるが、冷却効率は、約85%という比較的高い数値が得られた。そして、1m³のコンクリートを1°C下げるのに必要なドライアイス量は、約5kgであった。これだけ高い冷却効率が得られたのは、昇華点が-79°Cのドライアイスが、液体窒素などに比べると比較的高温であることが一因と考えられる。また、-79°Cの昇華点をもつドライアイスを用いる場合には、液体窒素を用いる場合のミキサなどへの冷熱衝撃の問題はなく、実用化する段階で既存のミキサをそのまま用いることができる。

(4) 中性化に対する問題

ドライアイスを構成している主成分は炭酸ガスである。炭酸ガスはコンクリートを中性化させ、冷却コンクリートの耐久性に問題があると考えられた。しかし、あえてドライアイスとセメントや練混ぜ水とを接触させて炭酸カルシウムを生成させ、中性化を促進させた中性化判定試験においても、十分なアルカリ度を硬化コンクリートは示した。これは、冷却するための炭酸ガス量は、構造物が供用期間中に環境より取り込み蓄積される炭酸ガス量に比べて微少であり、冷却中に外気中に逸散する炭酸ガスも多量にあるためといえる。従って、冷却媒体としてドライアイスを用いても、冷却コンクリートの中性化に対する問題はないといえる。

(5) こわばり現象に対する問題

ドライアイスが昇華して発生した炭酸ガスが、セメントの水和の初期段階においてコンクリート中のカルシウムイオン濃度を低下させ、コンクリートの流動性を損なわせることが明らかになった。この現象を抑制するためには、クエン酸系の超遅延剤を用い、セメント粒子と炭酸ガスとの化学的接触を回避することが有効であることが、明らかになった。また、できるだけこの種のこわばり現象を生じさせないためには、冷却対象を化学的に

不活性な骨材に限定することが必要である。

(6) 実用化への方策

これまで述べてきた基礎研究に基づいて、本システムを実用化するためには、①粉雪状のドライアイスを連続的に大量に短時間で製造するための生成ホーンの開発、②既存のミキサを用いてバッチごとに冷却コンクリートを製造するシステムの開発、③補助的にクエン酸系の超遅延剤を用いて、冷却コンクリートのワーカビリティーを保証することが、必要である。これらの事項を検討し、本システムを実構造物に適用した^{8),9)}。

参考文献

- 1) 藤田博愛：ダムコンクリートの温度管理に関する調査研究
Private Note , 1961.
- 2) 長瀧重義 小野定：コンクリートのプレクーリング工法の現状、コンクリート工学, Vol.29, No.12, pp.5-19, 1991.12.
- 3) 数森敏郎 編：高圧ガス技術便覧、産業図書(株), 1961年.
- 4) 炭酸ガス工業会：液化炭酸ガス取扱テキスト, 1991年9月.
- 5) 和泉意登志、喜多達夫、前田照信：中性化、技報堂出版, 1986年.
- 6) JIS R 9011 : 石灰の化学分析方法.
- 7) 土木学会規準：プレパックドコンクリートの注入モルタル流动性試験方法（P漏斗による方法）(JSCE-F521-1986).
- 8) 本郷善彦、竹内光、久岡雅見、石川広志：ドライアイスを用いたプレクーリング工法による貯水池側壁コンクリートの施工、コンクリート工学年次論文報告集, Vol.15, No.1, pp.1173-1178, 1993.
- 9) H. Takeuchi, Y. Tsuji, A. Nanni : Concrete Precooling Method by Means of Dry Ice, *Concrete International*, pp. 52-56, November, 1993.

(1995. 6. 5 受付)

FUNDAMENTAL RESEARCH ON PRECOOLING METHOD BY MEANS OF DRY ICE

Hikaru TAKEUCHI and Yukikazu TSUJI

Precooling method is thought to be an effective way to control thermal cracks due to the heat of hydration for mass concrete structures. The authors executed a fundamental research on new type of precooling method by use of Dry Ice as a cooling medium. This paper describes cooling efficiency, carbonation, and workability of cool-down concrete when using Dry Ice. From this fundamental study, it is clarified that Dry Ice should be utilized for manufacturing chemically inert aggregates to avoid acceleration of carbonation of cool-down concrete and to assure its workability, and that its cooling procedure and process are proposed in the stage of actual application.