

論文 尿素を用いたコンクリートの諸特性

河井 徹^{*1}・阪田憲次^{*2}

要旨: 尿素を用いたコンクリートに関して種々の実験を行った。その結果、尿素は水に容易に溶解し、ほぼその容積分だけ単位水量が減少できることを確認した。また、単位水量の減少により乾燥収縮を大幅に低減できることを明らかにした。さらに、既往の研究成果にあるように、尿素が水に溶解した場合に吸熱反応を示すことおよびその後の水和反応を抑制することにより、水和熱による温度上昇量が低減できることを再確認した。なお、圧縮強度は初期材齢では低下するが長期材齢では変化しないことも確認した。本論文は、尿素を用いたコンクリートに関して、配合設計方法、乾燥収縮を中心にその他の諸特性について報告する。

キーワード: 吸熱反応, 尿素, 凝結, 水和熱, 乾燥収縮, 自己収縮, 圧縮強度

1. はじめに

水和熱に起因する温度ひび割れおよび乾燥収縮ひび割れはコンクリートのひび割れの主要原因である。コンクリートのひび割れはコンクリート構造物の耐久性を損なうため、極力低減させることが望まれている。

温度ひび割れの低減に関しては、尿素を用いたコンクリートの効果に関する一連の研究成果が報告されている^{1)~4)}。すなわち、尿素の吸熱反応が練混ぜ直後のコンクリート温度を低下させるとともに尿素がセメントの水和を遅延させることによって、コンクリートの温度上昇量を低下できると報告されている。

このような状況下、筆者らは、尿素の混入がコンクリートのひび割れのもうひとつの主要原因である乾燥収縮の低減にも効果があることに着目し、その程度やメカニズムに関して諸実験を実施して確認した。併せて、尿素を用いたコンクリートを実用化するために必要な配合設計方法の確立、ならびに、圧縮強度、自己収縮等の諸特性の把握を目的として、各種の実験を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と配合

(1) 使用材料

使用材料を表-1に示す。

表-1 使用材料一覧表

セメント	N: 普通ポルトランドセメント (密度 3.16g/cm ³ , 比表面積 3310 cm ² /g), L: 低熱ポルトランドセメント (密度 3.24g/cm ³ , 比表面積 3300cm ² /g)
膨張材	E: エトリンガイト-石灰複合系 (密度 3.10g/cm ³)
収縮低減剤	SRA: 低級アルコールのアルキレンオキシド付加物(密度 1.00~1.03g/cm ³)
細骨材	S1: 君津産山砂(密度 2.62g/cm ³ , FM2.62) S2: 市原産山砂(密度 2.59g/cm ³ , FM2.16) S3: 葛生産砕砂(密度 2.65g/cm ³ , FM3.34)
粗骨材	G: 青梅産硬質砂岩碎石 (最大寸法 20mm, 密度 2.59g/cm ³)
尿素	窒素分 46%, 密度 1.32 g/cm ³
混和剤	AE減水剤 (標準形), AE剤
細骨材は、実験1ではS1を、実験2ではS2:S3=6:4の比率で混合したものを使用した。	

*1 清水建設(株) 土木技術本部 担当部長 工博 (正会員)

*2 岡山大学大学院 環境学研究科 教授 工博 (正会員)

表-2 配合(実験1)

配合名	水結合材比 (%)	溶液(水+尿素)の容積 (ℓ/m ³)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m ³)						
				水 W	尿素 U	セメント C	膨張材 E	細骨材 S1	粗骨材 G	AE剤 (g/m ³)
P	55.0	165	46.4	165	0	300	0	845	991	30
U25	48.7	165		146	25			845	991	23
U50	42.0	163		125	50			848	994	15
U75	35.0	162		105	75			849	996	6
LE	55.0	165		165	0	285	15	848	994	30

表-3 配合(実験2)

配合名	水結合材比 (%)	溶液(水+尿素)の容積 (ℓ/m ³)	細骨材率 s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							
				水 W	尿素 U	SRA	セメント C	膨張材 E	細骨材 S	粗骨材 G	AE剤 (g/m ³)
P	55.0	165	44.6	165	0	0	300	0	809	1024	28
U15	51.3	165		154	15				809	1024	23
U30	47.0	164		141	30				811	1026	19
U45	43.0	163		129	45				811	1027	14
U60	39.0	162		117	60	812	1028	11			
SRA	55.0	165		159	0	6	809	1024	30		
LE	55.0	165	165	0	0	285	15	812	1027	28	
H	39.2	141	50.0	141	0	0	360	0	914	931	16

(2) 配合

実験は2回に分けて、それぞれ表-2と表-3に示す配合で実施した。配合は土木分野で使用されている代表的な配合Pを基本配合とした。表中Uは尿素(Urea)を用いたこと、数字は尿素的単位量(kg/m³)を示す。配合LEは低熱ポルトランドセメントに膨張材を用いた配合、配合SRAは収縮低減剤を標準使用量用いた配合を示す。なお、セメントは配合LE以外はすべて普通ポルトランドセメントを使用した。配合Hは単位水量を減少させた高強度コンクリートとした。配合Hは高性能AE減水剤を使用し、それ以外の配合は標準使用量のAE減水剤を使用した。スランブは、配合Hでは18±1cm、それ以外の配合では12±1cmとした。空気量はAE剤の添加で4.5±1%となるように調整した。試験は、すべて温度を20±1℃に保った実験室内で行った。

2.2 実験方法

(1) 練混ぜ方法

100ℓのパン型強制練りミキサを使用し、全材料投入後60秒間練り混ぜた。練混ぜ後の試料を直ちに試験に供した。

(2) 試験項目と試験方法

スランブと空気量の試験は、それぞれJIS A 1101とJIS A 1128の方法に準じて行った。温度はデジタル温度計にて小数点1桁まで測定した。圧縮強度はJIS A 1108の試験方法に準じて材齢7, 28, 91日で試験した。乾燥収縮試験はJIS A 1129のダイヤルゲージ方法に準じて材齢7日まで水中養生した後に試験を行った。断熱温度上昇試験は、実験1においてP, U50, U75, LEの4配合について、試料容量が500ℓの空気循環式断熱温度上昇試験装置を用いて行い、試料の中心温度を測定した。凝結時間試験は、実験2においてP, U30, U60, LEの4配合についてJIS A 1147に準じて行った。自己収縮試験は実験2において、P, U30, U60およびHの4配合について、JCIの「コンクリートの自己収縮試験方法(案)」に準じて行った。

3. 実験結果と考察

3.1 配合設計方法

水を入れたフラスコ内に尿素を混入して溶解した後、溶液の容積を測定して尿素の見かけの

密度を測定した結果 1.32g/cm^3 であった。

表-1 および表-2 の配合 U30, U60 および U75 の練混ぜ水（尿素を溶解した水溶液）を調査してその粘性係数をE型粘度計にて測定した結果を図-1に示す。温度は 20°C とした。尿素の飽和濃度である 34.2% 以下である U30 と U60 の場合は、水溶液の粘性係数の変化はほとんど無く、U75 の場合も粘性係数が約 30% 上昇しただけであった。しかも、降伏値は変化していなかった。以上の結果から、尿素を密度で除した値だけ単位水量を低減させてコンクリートを練り混ぜれば、フレッシュコンクリートの性状に大きな変化がないものと仮定した。

そこで、その仮定に従って予備実験を実施したところ、尿素の混入量が 30 kg/m^3 程度以上の場合には、スランプが $1\sim 2\text{cm}$ 大きくなる傾向が認められた。そこで、尿素を混入した配合では、スランプが $12\pm 1\text{ cm}$ になるよう単位水量を減少させ、その分だけ骨材量を増加させ、単位セメント量、細骨材率は一定で調整した結果、表-2 および表-3 に示す配合が得られた。

表-4 に、混入した尿素を密度で除した値だけ単位水量を低減させた場合の計算値と、実験でスランプを 12cm にする場合に得られた単位水量の値、およびコンクリートの練り上がり温度を示す。尿素の混入量の増加に伴い、温度の低下量が大きくなり、単位水量の計算値と実験値との差が大きくなっている。配合 U45, U50 および U60 では、配合 P と比較してコンクリート温度が $3.2\sim 3.5^\circ\text{C}$ 低下していた。一般に、コンクリート温度が 3.5°C 低下した場合のスランプ増加は 1.25cm 程度⁵⁾であり、実験結果と一致していた。また、スランプを 1.25cm 減少させるための単位水量の低下量は土木学会の示方書⁶⁾から $1.25(\text{cm}) \times 1.2(\%/ \text{cm}) \times 165(\text{kg/m}^3) = 2.5\text{kg/m}^3$ となる。この値は配合 P と配合 U45, U50, U60 の単位水量の差である $2\sim 3\text{ kg/cm}^3$ と一致する。

以上より、尿素を混入したコンクリートの配合設計方法は「尿素の容積分だけ単位水量を低減させると、コンクリートのスランプはほぼ同

一となるが、若干温度が低下したことによるスランプの増加が認められる。したがって、その分だけ単位水量を減少させて、目標のスランプを得る。」ということになる。

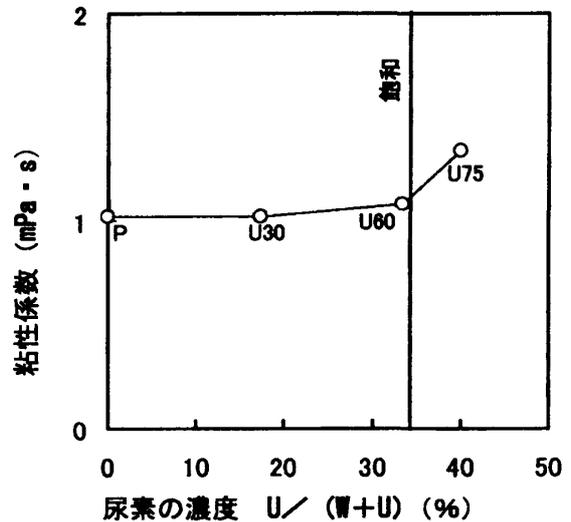


図-1 水溶液の粘性係数

表-4 単位水量とコンクリート温度

配合	単位水量(kg/m^3)		温度($^\circ\text{C}$)	
	計算値	実験値	実験1	実験2
P	154	—	20.2	20.3
U15	154	154	—	18.8
U25	146	146	18.3	—
U30	142	141	—	18.4
U45	131	129	—	17.0
U50	127	125	17.0	—
U60	120	117	—	16.8
U75	108	105	14.9	—

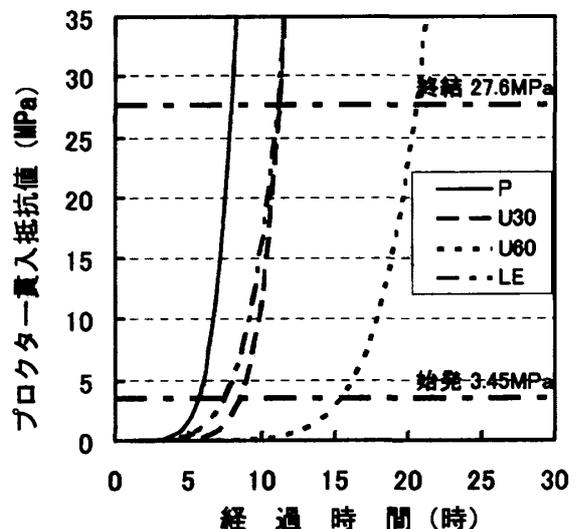


図-2 凝結時間試験結果

3.2 凝結時間

図-2にP, U30, U60, LEの4配合の凝結時間の試験結果を示す。

低熱ポルトランドセメントを使用した配合LEは、配合Pと比較して始発時間が105分、終結時間が210分遅延していた。一方、尿素を混入した配合ではその混入量の増加に伴い凝結時間が遅延していた。尿素的混入量が 30 kg/m^3 の場合、配合Pと比較して始発時間は165分遅延しており、終結時間は195分遅延していた。また、尿素的混入量が 60 kg/m^3 の配合では、配合Pと比較して始発時間が約10時間、終結時間が約12時間と大幅に遅延していた。

3.3 水和熱

図-3にP, U50, U75, LEの4配合の断熱温度上昇試験結果を示す。

尿素は水に溶解した際に吸熱反応を示す。尿素 1 mol 当たりの吸熱量は 15.4 kJ であるので尿素的混入量が 50 kg/m^3 の場合、コンクリート温度は理論的には約 5.7°C 低下することになる。本実験においては、表-4に示すようにコンクリート温度の低下量は 3.2°C 程度であった。これはミキサの熱容量、練混ぜ中の温度上昇により低下量が減少したものと思われる。

配合U50とU75は、尿素的吸熱反応により練り上がり温度が低下し、材齢13日までの断熱温度上昇量も低下していた。この理由は、図-2に示すように水和の遅延作用が影響しているからであり、これらの断熱温度上昇量から判断すると低熱ポルトランドセメントと同程度の温度上昇量に抑えるためには、尿素的混入量が 75 kg/m^3 程度必要であることが分かった。

3.4 圧縮強度

図-4に圧縮強度試験結果を示す。尿素的混入量の増加にともない材齢7日および28日においては圧縮強度の低下が認められた。これは凝結硬化の遅延が原因であると考えられる。しかし、材齢91日では、強度の回復が認められ尿素的混入による強度低下は認められなかった。本実験の範囲では、尿素を混入した配合の圧縮強

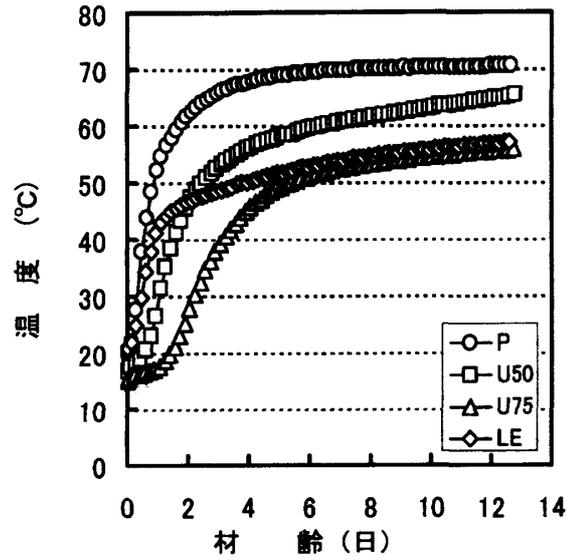


図-3 断熱温度上昇試験結果

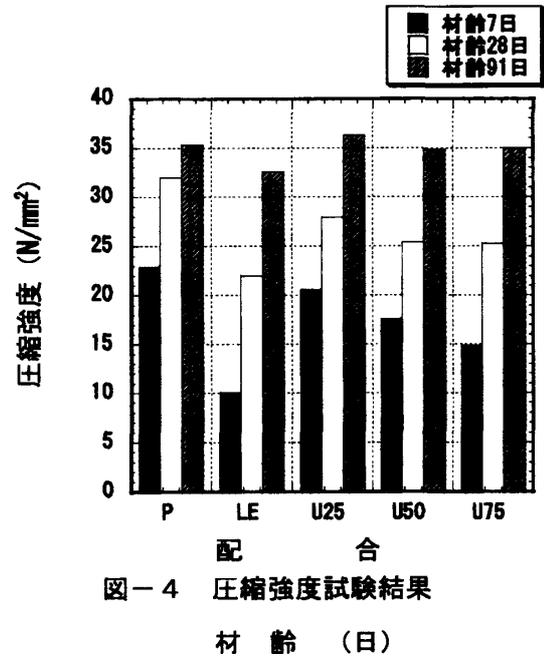


図-4 圧縮強度試験結果

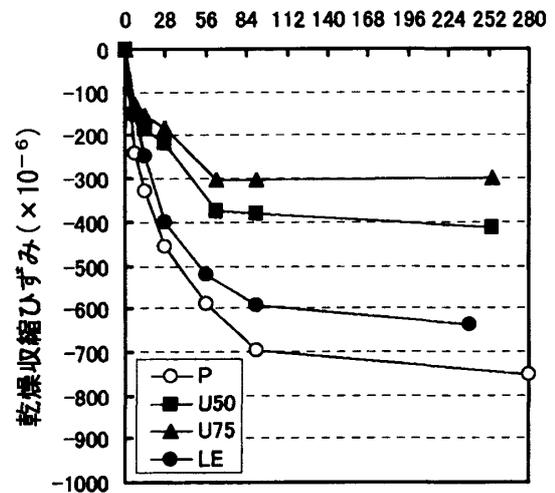


図-5 乾燥収縮試験(実験1)

度は、いずれも低熱ポルトランドセメントを使用した配合より高いことが分かった。

3.5 乾燥収縮

乾燥収縮による長さ変化試験結果を図-5と図-6に示す。

図-5において、尿素有の混入量が 50kg/m^3 の場合の乾燥収縮ひずみは材齢によらず配合Pの60%程度まで低減していることが分かる。また、尿素有の混入量が 75kg/m^3 の場合には、さらに乾燥収縮ひずみが低減して、配合Pの40%程度まで低減していた。

図-6からは、尿素有の混入量が 60kg/m^3 以下の範囲において、尿素有の混入量の増加に伴って乾燥収縮ひずみが低減されていることが分かる。また、市販の収縮低減剤を標準量使用した場合は、尿素有の混入量が $15\sim 30\text{kg/m}^3$ の場合のひずみと同等であった。高強度コンクリートの場合には尿素有の混入量 15kg/m^3 の場合とほぼ同程度のひずみであった。

図-7に質量変化を示す。尿素有を混入した配合では質量減少率が低減していた。すなわち、このことは水分の蒸発量が低減していることを示している。その質量減少率の低減効果は、乾燥収縮低減剤を添加した場合より大きい。

ここで、尿素有を混入した場合に質量減少率が低減することを確認する目的で以下に示す試験を行った。配合P, U30およびU50の練混ぜ水(尿素有を含む水溶液)約 550cm^3 をバット内に量り採り、温度 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 、RH $60\pm 5\%$ の恒温恒湿室内でその質量変化を測定した。その結果を図-8に示す。材齢7日では、水のみの場合には完全に蒸発したが、尿素有を混入した水溶液は水のみが蒸発し、尿素有の結晶が残留した。尿素有はヘンリー一定数が非常に小さい(4.4×10^{-8} 気圧 $\cdot\text{m}^3/\text{mol}$) ために、非揮発性であるといえる。したがって、コンクリートを乾燥状態に設置した場合も水分のみが蒸発し尿素有は蒸発しないことになる。したがって、尿素有を混入したコンクリートは、質量減少率も乾燥収縮ひずみも小さくなるといえる。

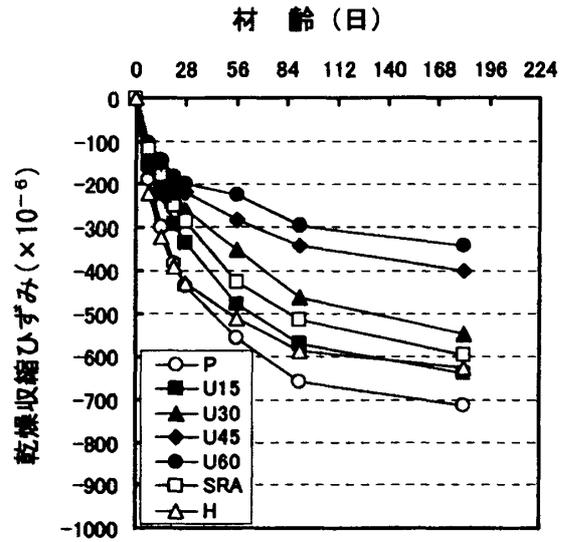


図-6 乾燥収縮試験(実験2)

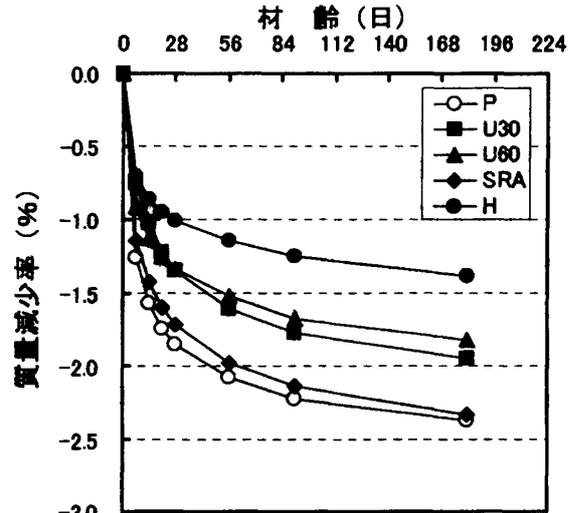


図-7 質量変化(実験2)

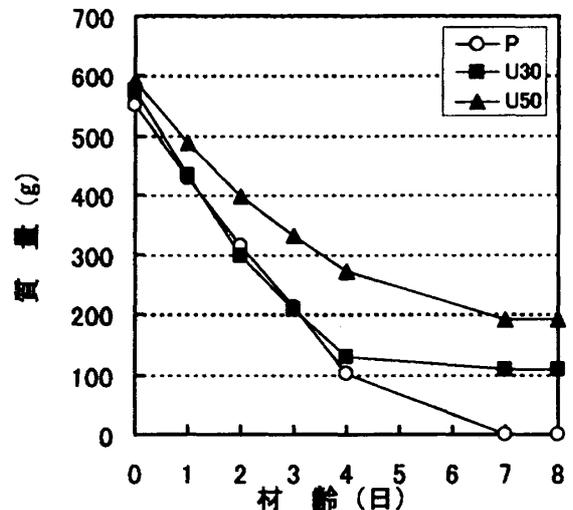


図-8 蒸発試験結果

図-9に、自己収縮試験結果を示す。配合Pは、普通強度のコンクリートであるから自己収縮ひずみの絶対値は小さいが、尿素を混入することによりひずみが低減していた。

また、配合Hは高強度コンクリートであるから自己収縮ひずみが大きい結果となった。配合Hと尿素を 30kg/m^3 混入した配合U30のコンクリートは単位水量が同一であるが、配合Hの方が、乾燥収縮ひずみは大きく質量減少率は小さくなっていった。これは、乾燥収縮ひずみは自己収縮ひずみを含んでいるため、乾燥収縮ひずみから自己収縮ひずみを引いたひずみは配合Hの方が小さくなっていること、および高強度コンクリートの場合には、質量減少率の乾燥収縮に対する比率が小さいこと⁷⁾のためであると考えられる。

4. 結論

尿素を混入したコンクリートに関して、従来の知見に本実験の結果得られた新たな知見を加えて検討した結果、以下のことが結論として導かれる。

- (1) 尿素を混入したコンクリートの配合設計方法をほぼ明らかにした。すなわち、コンクリートに尿素を混入すると尿素は水に容易に溶解するため、その容積分だけの単位水量を低減できる。ただし、温度が若干低下することによるスランプの増加が認められるのでさらに、単位水量を減少させることができる。
- (2) 尿素は水に溶解すると吸熱反応を示すためコンクリートの温度を低下させるとともに凝結を遅延させる。したがって、尿素の混入はコンクリートの断熱温度上昇量を減少させる。
- (3) 単位水量が低減できるとともに尿素は非揮発性を示すため乾燥収縮量が大幅に減少できる。尿素の混入量 50kg/m^3 の場合に乾燥収縮ひずみは60%程度減少する。
- (4) 尿素を混入したコンクリートの圧縮強度は、初期材齢では小さくなるが、長期材齢では回復する。

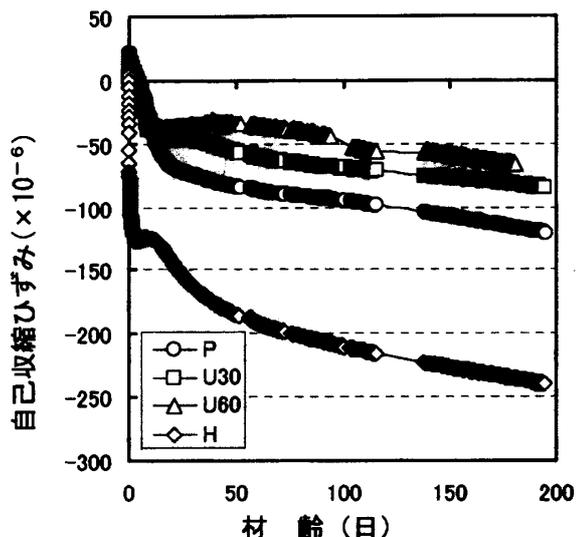


図-9 自己収縮試験結果

参考文献

- 1) 綾野克紀, Mwaluwinga, S., 亀高誠治, 阪田憲次: 高流動コンクリートの水和熱低減に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vo.17, No.1, pp.87~92, 1995. 6
- 2) Sakata, K. and Ayano, T.: Study on the Durability of Low Heat Highly Flowable Concrete Incorporating Urea, High Strength/ High Performance Concrete, BHP96, pp.1333~1339, 1996. 5
- 3) Sakata, K. and Ayano, T.: Durability of Self-Compacting and Low Heat High Performance Concrete, Concrete under Severe Conditions - CONSEC '98, Vol.3, pp.2057~2064, 1998. 6
- 4) Mwaluwinga, S., Ayano, T. and Sakata, K.: Influence of Urea in Concrete, Cement and Concrete Research, Vol.27, No.5, pp.733~745, 1997. 5
- 5) 米国内務省開拓局編: コンクリートマニュアル, 一第8版一, 近藤泰夫訳, p.4, 1978.11
- 6) 土木学会, 2002年制定コンクリート標準示方書 [施工編], 付録1 コンクリートの配合設計方法, p.378. 2002.3
- 7) 長瀧重義, 米倉亜州夫: 高強度コンクリートの乾燥収縮及びクリープの特性, コンクリート工学, Vo.20, No.4, pp.75~87, 1982. 4