

論文 尿素等を混和材として用いたコンクリートの諸性状

三島 拓也*1・橋本 和己*2・川原 隆*3

要旨：尿素、硝安及び塩を混和材として用いたコンクリートの性状を基準とするコンクリートと比較することとした。混和材を溶解した溶液量を基準コンクリートの単位水量と等しくすると同程度のスランプが得られた。尿素及び硝安を混和材として用いたコンクリートの圧縮強度は、短期は基準コンクリートより低下したが長期強度は同程度を示した。尿素を用いると収縮ひずみは小さくなり、塩を用いると質量減少率は小さくなったが、収縮ひずみは大きくなった。尿素を溶解した水溶液の表面張力は小さくなり、塩を溶解した水溶液の表面張力は大きくなった。なお、硝安は練混ぜ時にアンモニアが発生した。

キーワード：単位水量、吸熱反応、収縮ひずみ、質量減少率、表面張力

1. はじめに

尿素を用いたコンクリートに関する既往の研究成果では、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。また、尿素が水に溶解した場合に吸熱反応を示すこと及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等が挙げられている¹⁾²⁾。これらの性質により尿素を混和材として用いた場合、練混ぜ時の吸熱反応によるコンクリート温度の低下による効果及びセメントの水和反応抑制による水和熱低減効果により温度ひび割れを低減すると同時に、非揮発性（保水性）によるコンクリート内部の水分蒸発を抑制することで乾燥収縮を低減することができる¹⁾²⁾とされている。これらのことから尿素を混和材として用いるのは、温度ひび割れや乾燥収縮ひび割れの低減を図ることが主な目的である。徳島県生コンクリート工業組合技術委員会（以下、当技術委員会という。）では、この乾燥収縮の低減効果の程度やその他の性状について実験を行い確認することとした。また、尿素と同様に肥料として用いられ、尿素と同様に高い溶解度と吸熱反応の性質を持つ硝安（硝酸アンモニウム）及び防錆の観点からは問題があるが、安価で安全な乾燥剤として使用されることもあり、また水分を吸着して固結する等の性質（吸湿性）に着目して塩（塩化ナトリウム）についても乾燥収縮の低減効果を期待し、実験を行った。

2. 実験計画

2.1 試験項目及び使用材料

品質試験項目は、フレッシュコンクリートについては、スランプ、空気量及びコンクリート温度とした。硬化コンクリートについては、圧縮強度、長さ及び質量の変化率とした。実験に使用した尿素等の混和材の概要を表一

1 に示す。なお、配合計画に必要な見掛けの密度を求めるために、100g の混和材を 20℃ の水 400cm³ に溶解した結果も併せて示す。混和材を除く実験に用いた材料の概要を表二に示す。

表一 使用混和材

	尿素 (U)	硝安 (N)	塩 (C)
化学式	H ₂ NCONH ₂	NH ₄ NO ₃	NaCl
成分	窒素全量 46%	窒素全量 34.4 %	食塩相当量 95 %
形状	白色の粒状	白色の粒状	白色の小さな粒状
溶解後の容積 (cm ³)	470	452	435
見掛けの密度 (g/cm ³)	1.43	1.92	2.86
溶解前後の水温差 (℃)	－8	－12	－1

表二 使用材料

	種類等	密度 (g/cm ³)	吸水率(%)	粗粒率
セメント	普通ポルトランドセメント	3.16	－	－
水	上水道水	1.00	－	－
細骨材	海砂	2.57	2.01	2.17
	砂岩砕砂	2.56	2.35	3.03
粗骨材	砂岩碎石 1505	2.57	2.01	6.38
	砂岩碎石 2010	2.57	1.93	6.98
混和剤	AE 減水剤	1.06	－	－

*1 檜野石灰工業（株）（正会員）

*2 （有）松尾建材

*3 三好コンクリートサービス（株）

表-3 コンクリートの配合

配合	水セメント比 (%)	溶液の量 (L/m³)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m³)							
				セメント	水	混和材	細骨材		粗骨材		混和剤
							海砂	砕砂	1505	2010	
P	46.2	173	45.4	374	173	0	231	540	373	560	4.11
U1	46.2	183	46.0		173	14			363	544	
U2	46.2	193	46.7		173	29			353	529	
U10	43.6	173	45.4		163	14			373	560	
U20	40.9	173			153	29					
N10	43.6	173			163	19					
N20	40.9	173			153	38					
C10	43.6	173			163	29					
C20	40.9	173			153	57					

2.2 配合計画

配合は、AE減水剤を使用した呼び方30、スランブ12cm、骨材最大寸法20mm、空気量4.5%の普通コンクリートを基準とし、各混和材を用いたコンクリートと乾燥収縮等の品質を比較することとした。混和材が水に溶解すると、混和材の体積分だけ溶液の量が増加することになり、スランブは増大することになる。また、溶解時に吸熱反応をする場合には、練混ぜ時の温度低下によってもスランブが増大することになる。今回の実験では、混和材の使用量を、2水準としその単位量は、容積として10L及び20Lとした。単位水量は、混和材が溶解した溶液量と基準コンクリートの単位水量を等しくした。なお、尿素を用いたコンクリートについては、単位水量を基準コンクリートと等しくしたもの（U1、U2）についても実験を行った。この場合では、混和材の使用によってスランブが増大することから、単位粗骨材絶対容積を混和材の容積だけ減少させることとした。表-3にその配合を示す。なお、表中の溶液の量は、水及び水に混和材が溶解した水溶液の量である。また、配合における記号は、P：基準コンクリート、U：尿素を用いたコンクリート、N：硝安を用いたコンクリート、C：塩を用いたコンクリートとする。

2.3 コンクリート及び供試体の作り方

供試体作製用のコンクリートの作り方は、JIS A 1138「試験室におけるコンクリートの作り方」により行った。練混ぜは、2軸強制型ミキサとし練混ぜ量は、40Lとした。供試体は、同一試料につき圧縮強度試験用として寸法がφ100×200mmの供試体を9本、長さ及び質量試験用として寸法が100×100×400mmの供試体を3個作製した。供試体は成形の翌日に脱型し、20±2℃の水中養生とした。長さ及び質量試験用供試体は、材齢7日以後空調設備のある室内の気中に保存した。

2.4 試験方法

スランブ及び空気量試験は、それぞれJIS A 1101「コンクリートのスランブ試験方法」、JIS A 1128「フレッシュコンクリートの空気量の圧力による試験方法—空気室圧力方法」により行った。コンクリート温度は、使用温度が0～100℃で、1目盛りが1℃の棒状温度計を用いて測定した。

圧縮強度試験は、材齢7日、28日及び91日でJIS A 1108「コンクリートの圧縮強度試験方法」に準拠して行った。長さの測定は、材齢7日（水中養生終了時）を起点とし、以後は保存期間1、4、8、13、26週とした。測定方法は、JIS A 1129-2「第2部：コンタクトゲージ方法」に準拠し、基準標尺との差をデジタル表示（13mm～0.002mm）する機器を用いて行った。写真-1に測定器の基準標尺による0設定の状況を示す。なお、この試験方法では、供試体を保存する温度及び湿度は、特に定めないときは、温度20±2℃、相対湿度60±5%と規定されている。しかし、このような設備・機器は生コン工場においては備えていないが、同時に作製した供試体と同じ環境条件で保存し、一人の測定者が同一の機器を用いて測定すれば長さ変化率の大小を比較することは可能である。なお、測定時の室温は、長さに対する温度の影響を考慮



写真-1 基準標尺による0設定

して $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。表-4 に測定時の温湿度及び保存期間13週までと26週までの温湿度の範囲を示す。また、測長時に供試体の質量を測定した。質量測定は、目量が1gのはかりを用いて測定した。

表-4 測定時及び期間中の温湿度

	1 週	4 週	8 週	13 週	26 週
温度($^{\circ}\text{C}$)	22	22	20	21	22
湿度(%)	37	41	38	30	57
温度 ($^{\circ}\text{C}$)	8 ~ 25			12 ~ 28	
湿度(%)	25 ~ 65			28 ~ 75	

2.5 表面張力の測定

当技術委員会では、既往の研究論文³⁾において乾燥収縮には水の表面張力が関与することを示した。また、尿素による表面張力の低下作用に関する研究事例²⁾もあった。そこで各混和材を溶解した溶液の表面張力を測定することにした。コンクリート中の水溶液は、アルカリ環境下にあると考えられることから生コンクリート工場の上澄水(pH11~12)を混和材の溶解に用いた。混和材と水の比を表-3 の配合と等しくした。測定機器は、毛管上昇方式表面張力計を用いた。なお、U1 及び U2 については、U10、U20 とほぼ同様と考え実施しなかった。測定状況を写真-2 に示す。

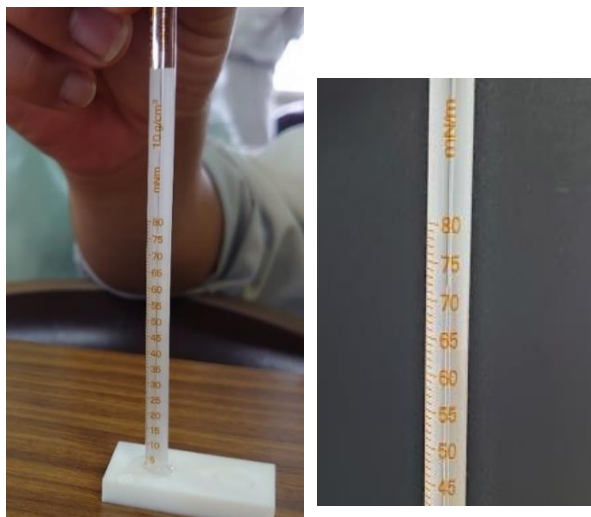


写真-2 表面張力の測定状況

3. 実験結果

3.1 フレッシュコンクリート

フレッシュコンクリートの性状を表-5 に示す。

3.2 硬化コンクリート

圧縮強度、収縮ひずみ及び質量減少率の測定結果を表-6 に示す。

3.3 水溶液の表面張力

表面張力の測定結果表-7 に示す。

表-5 フレッシュコンクリートの測定結果

配合	スランブ (cm)	空 気 量 (%)	コンクリート 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
P	13.0	4.5	20
U1	18.0	4.7	19.5
U2	22.0	5.1	18
U10	12.0	4.5	19
U20	14.0	5.1	18
N10	11.5	3.9	20
N20	10.5	4.3	20
C10	13.0	4.2	20
C20	10.5	4.6	19.5

表-6 硬化コンクリートの測定結果

		1 週	4 週	8 週	13 週	26 週
圧縮強度 (N/mm^2)	P	30.2	40.1	—	43.5	—
	U1	26.7	37.2	—	41.7	—
	U2	23.2	31.9	—	37.9	—
	U10	27.6	38.9	—	44.4	—
	U20	25.9	36.6	—	42.4	—
	N10	29.5	40.9	—	46.6	—
	N20	23.2	35.7	—	43.3	—
	C10	29.9	38.0	—	43.6	—
	C20	27.1	33.4	—	40.5	—
収縮ひずみ ($\times 10^{-6}$)	P	299	555	872	971	1008
	U1	277	493	781	907	949
	U2	256	413	712	848	904
	U10	269	427	744	856	896
	U20	269	392	661	776	827
	N10	333	552	875	960	1024
	N20	573	912	1288	1440	1573
	C10	560	899	1221	1309	1333
	C20	453	755	1072	1152	1128
質量減少率 (%)	P	1.24	1.84	2.12	2.33	2.68
	U1	1.56	1.99	2.23	2.42	2.75
	U2	1.49	2.08	2.35	2.54	2.87
	U10	1.24	1.80	2.05	2.24	2.59
	U20	1.25	1.76	2.00	2.17	2.50
	N10	1.26	1.87	2.14	2.35	2.73
	N20	1.24	1.81	2.07	2.28	2.57
	C10	0.98	1.36	1.56	1.73	1.93
	C20	1.04	1.36	1.52	1.65	1.74

表－7 表面張力の測定結果

	水量 a (cm ³)	混和材		溶解後の		溶液の密度 (a+b)/c d (g/cm ³)	表面張力 (mN/m)	
		容 積 (cm ³)	質 量 b (g)	溶液量 c (cm ³)	溶液の温度 (°C)		測定値 e	補正值 e×d
水道水					21	1.00	73	73
上澄水					21	1.00	71	71
U10	163	10	14	173	18	1.023	68	70
U20	153	20	28	173	14	1.046	62	65
N10	163	10	19	173	16	1.052	66	69
N20	153	20	38	173	12	1.104	60	66
C10	163	10	29	173	21	1.110	69	77
C20	153	20	57	174	20	1.207	66	80

4. 考察

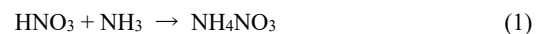
4.1 フレッシュコンクリート

スランブについては、混和材が溶解した溶液量を単位水量と考えると、U2 の配合では単位水量が基準コンクリートより約 12%増加したことになる。これをスランブに換算すると約 10cm 程度大きくなるが、更に練上り温度の低下及び細骨材率の増加の影響も考えられる。実際のスランブ増大量は、9cm でありほぼ合致する結果となった。混和材が溶解した溶液量を基準コンクリートの単位水量と等しくした場合では、スランブの値は基準コンクリートと同程度であった。このことから混和材の溶解した水溶液は、スランブに関しては水と同様と考えてよいことになる。

空気量については、尿素を用いた場合、若干増える傾向であった。練上がり温度の低下が影響している可能性があり、この空気量の増加もスランブの増大に関与していることになる。硝安を用いた場合では、空気量が少なく AE 剤の増量が必要であった。

表－1 及び表－6 の各混和材を溶解した後の水溶液の温度から全て吸熱反応である。その効果は硝安が最も大きく塩はわずかである。練上がり温度を見てみると、尿素を 20L 用いたコンクリートで 2°C の温度低下となり、塩もわずかな温度低下を示した。コンクリート温度を 1°C 下げするためには材料の温度を、セメントでは約 8°C、水では約 4°C、骨材では約 2°C 下げることが必要だとされている。このことから考えると 2°C の温度低下は、大きな効果であり尿素を混和材として用いることは、コンクリート温度を下げる方法として非常に有効である。吸熱効果のより大きいと考えられる硝安を用いたコンクリートでは温度低下が起きなかった。練混ぜ時に特有の刺激臭がしたことアンモニアが発生したと判断した。この反応熱により吸熱効果が相殺されたものと考えられる。硝安の製造は、硝酸(HNO₃)とアンモニア(NH₃)の反応に

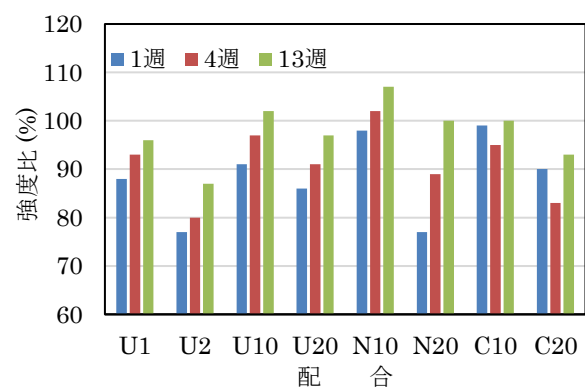
よって行われる。この反応は、式(1)のように表される。水を加えず硝安とセメントを混合したときにも発生したことからセメントの強アルカリによって式(1)において逆の反応が生じて分解されたものと推測した。



4.2 硬化コンクリート

(1) 圧縮強度

基準コンクリートに対する圧縮強度の比（基準コンクリートを 100 とする。）を図－1 に示す。尿素及び硝安を用いたコンクリートでは、短期の材齢において強度が基準コンクリートより低下した。その程度は使用量が多いほど強度低下が大きく、U2 及び N20 では 80%以下となった。長期の材齢では、溶液量を等しくした場合には同程度の値を示したが、単位水量を等しくした U1、U2 では低下の程度は小さくなったが、強度低下を示した。溶液量を等しくした場合には、混和材を 20L 使用すると水セメント比は 5%程度小さくなっている。窒素又は窒素化合物には、セメントの水和反応を抑制する働きがあると考えられる。なお、塩を混和した場合には短期強度が増大する⁴⁾といわれているが、今回は強度の増大は認められず、C10 で基準コンクリートと同程度、C20 では 90%程度となった。短期強度が増大するとした研究事例⁴⁾に



図－1 基準コンクリートに対する圧縮強度の比

おける添加量は、多いもので細骨材量に対し 0.3%程度である。今回の C10 では細骨材量の 3.8%と約 10 倍の量となっており、C20 では約 20 倍となる。このことから先の研究事例の結果は当てはまらないと考えられる。

(2) 収縮ひずみ

図-2 に基準コンクリートの収縮ひずみを示す。図-3 は、尿素を用いたコンクリートの基準コンクリートに対する収縮ひずみの比を示したものである。いずれの場合も基準コンクリートよりも小さな収縮ひずみであり、使用量の多い配合 (U2, U20) が小さい収縮ひずみを示し、

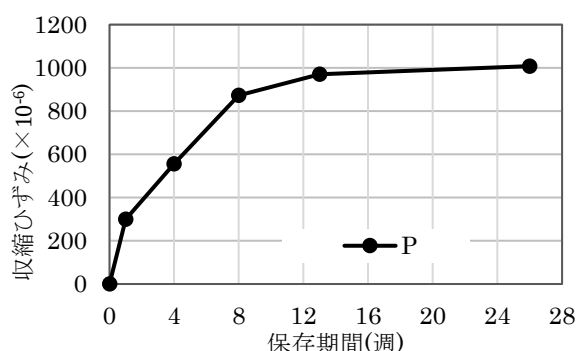


図-2 基準コンクリートの収縮ひずみ

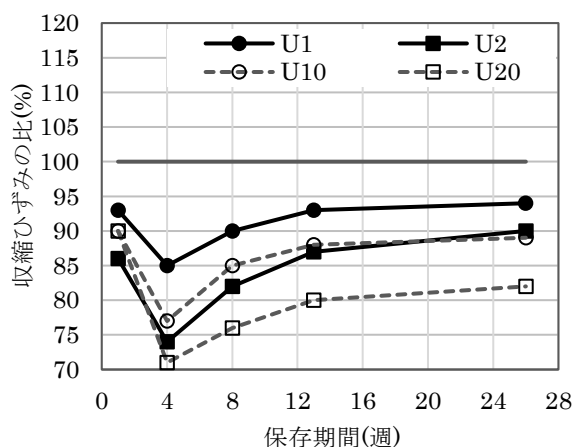


図-3 基準コンクリートに対する収縮ひずみの比

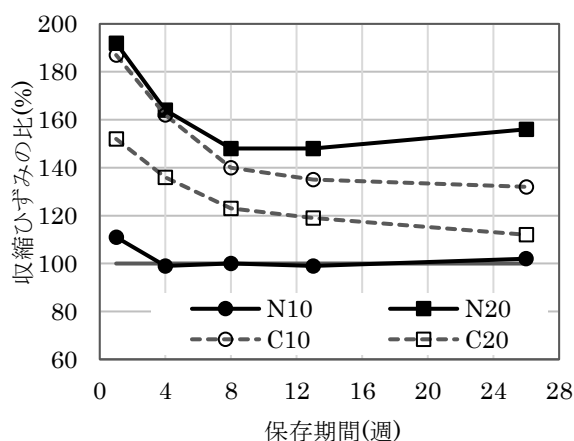


図-4 基準コンクリートに対する収縮ひずみの比

また単位水量を減じて溶液量を等しくした配合 (U10, U20) が小さい収縮ひずみを示している。保存期間 26 週における基準コンクリートに対する比は、U2 及び U20 でそれぞれ 90%, 82%であった。既往の研究¹⁾では、この収縮低減効果について尿素の非揮発性 (保水性) 及び単位水量の減少をその要因として挙げている。

図-4 は、硝安及び塩を用いた配合の基準コンクリートに対する収縮ひずみの比を示したものである。いずれも基準コンクリートより収縮ひずみは、同等か大きくなっている。溶液量を等しくしているため単位水量は、10kg/m³ 又は 20kg/m³ 減少している。特に、硝安を用いた場合、N10 では基準コンクリートと同等の収縮ひずみとなっているが N20 は 1.5 倍以上の値となっている。アンモニアの発生による反応熱により練混ぜ時のコンクリート温度を下げる吸熱効果がなくなったこと、及び先に述べたセメントの水和を抑制する効果も減少したこと等が原因として考えられる。さらにアンモニアが放出されたことにより硝酸が存在することになり、このことも影響したと考えるが推測の域をでない。

(3) 質量減少率

尿素を用いた配合の基準コンクリートに対する質量減少率の比を図-5 に示す。単位水量を減らさずに尿素を用いた配合 (U1, U2) は、基準コンクリートより大きい質量減少率となるが、単位水量を減らして溶液量を一定とした配合 (U10, U20) は、基準コンクリートより小さい質量減少率となった。尿素の非揮発性 (保水性) の効果もあるが、U10 及び U20 は単位水量が 10kg/m³ 及び 20kg/m³ 減少しており、セメントの水和に必要な水以外の蒸発逸散する余剰水量が減少していることが影響していると考えられる。

図-6 は、硝安及び塩を用いた配合の基準コンクリートに対する質量減少率の比を示したものである。硝安を用いた配合は、基準コンクリートと同程度の質量減少率

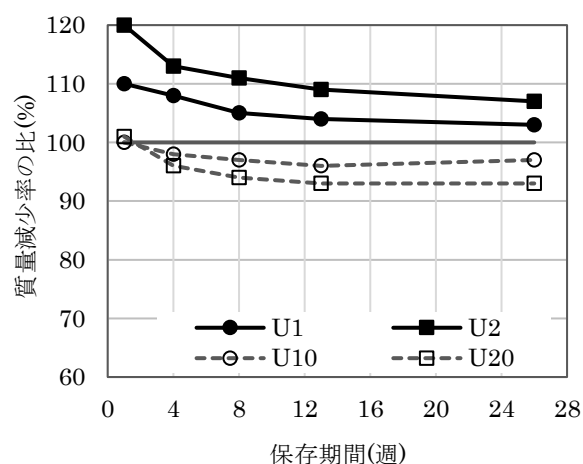


図-5 基準コンクリートに対する質量減少率の比

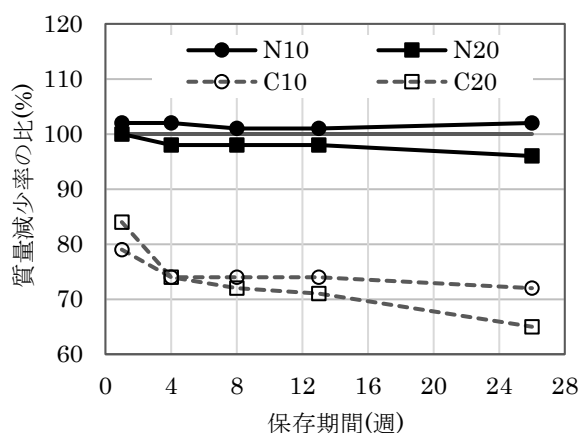


図-6 基準コンクリートに対する質量減少率の比

であったが、塩を用いた配合では、保存期間1週で、基準コンクリートの80%であり、26週では70%程度となった。塩の吸湿性の効果と考えられる。

4.3 収縮ひずみと表面張力

図-7は、混和材を溶解した水溶液の表面張力と保存期間13週における収縮ひずみを示したものである。この図から尿素には界面活性剤ほどではないが表面張力を下げる働きがあることが分かる。逆に塩は、表面張力が高くなっている。塩のように表面張力が高くなる物質は、界面不活性物質と言われている。硝安についてはアンモニアの発生の影響がよくわからないことから、この図のN10及びN20を除くと水溶液の表面張力と収縮ひずみの間には正の相関があることが分かる。なお、既往の研究³⁾において、収縮ひずみと質量減少率には正の相関があることを示した。今回の実験において、尿素を用いた配合のU1及びU2では、質量減少率が基準コンクリートより大きいにも関わらず収縮ひずみは小さくなった。尿素有吸熱効果、非揮発性（保水性）及び表面張力を下げる効果によると考えられる。塩を用いた配合では、質量減少率は、図-6に示すように基準コンクリートよりかなり小さい値を示したが、収縮ひずみは大きくなった。塩によって表面張力が高くなったのが原因と考えられる。

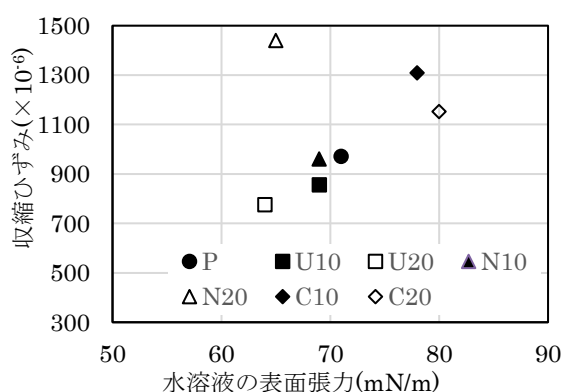


図-7 表面張力と収縮ひずみ

5. まとめ

本研究では、混和材として尿素、硝安及び塩を取り上げ実験を行った。その結果として得られたことを以下に示す。

- (1) 尿素等の混和材を溶解した水溶液の量を単位水量と等しくすれば、同等のスランプが得られる。即ち、混和材の容積分だけ単位水量を減じることができる。
- (2) 尿素を用いた配合では、吸熱効果により練上がり温度が低下したが、吸熱効果のより大きい硝安では練上がり温度の低下はなかった。セメントのアルカリによりアンモニアが発生したことから、その反応熱と相殺されたものと考えた。
- (3) 単位水量と溶液量を等しくした尿素及び硝安を用いた配合では、短期の圧縮強度は低下したが、長期強度は基準コンクリートと同等の値を示した。塩については、短期強度の増加はなかった。
- (4) 尿素の使用量の多い配合の収縮ひずみが小さくなった。保存期間26週における基準コンクリートに対する比は、U2及びU20でそれぞれ90%、82%であった。尿素有吸熱効果、非揮発性及び水溶液の表面張力を下げる効果によるものと考えられる。
- (5) 塩を用いた配合では、質量減少率はその吸湿性によりかなり小さくなったが、収縮ひずみは大きくなった。界面不活性物質の塩によって表面張力が高くなったのが原因と考えられる。

謝辞：本論文は、JCI 四国支部の「四国の生コン技術力活性化委員会（第5期）」の活動としてまとめたものである。徳島県生コンクリート工業組合の組合員工場並びに技術委員会委員の皆様には多大なご協力を頂きました。謹んで深甚なる謝意を表します。

参考文献

- 1) 河井 徹, 阪田 憲次：尿素を用いたコンクリートの諸特性, コンクリート工学年次論文集 vol.29, No.1, pp.639-644, 2007.7
- 2) 堀井 克章, 酒井 圭祐, 脇山 春菜：尿素を用いたコンクリート及びモルタルの諸性状, 土木学会第69回年次学術講演会, V-540, pp1079-1080, 2014.9
- 3) 橋本 和己, 林 憲之, 川原 隆, 島 弘：生コンクリートの各種要因が乾燥収縮に及ぼす影響について, コンクリート工学年次論文集 vol.42, No.1, pp.341-346, 2020.7
- 4) 横室 隆, 依田 彰彦：塩分濃度の異なるコンクリートの基本的性質について, コンクリート工学年次論文集 vol.27, No.1, pp.607-612, 2005.7