

論文 炭酸銅を用いたコンクリートの遅延特性に関する研究

吉川 寛和^{*1}・綾野 克紀^{*2}・阪田 憲次^{*3}

要旨:本研究は、炭酸銅と尿素を用い、コンクリートの凝結時間を調整する方法について検討を行ったものである。炭酸銅の超遅延剤としての実用性を調べるため、その効果をモルタルとコンクリートを用いて検証した。また、グルコン酸との併用による影響も検討し、相乗的な遅延効果が発揮されることが確かめられた。また、尿素の添加により炭酸銅の凝結遅延効果が抑制されることが分かった。炭酸銅と尿素によって、コンクリートの凝結時間を調節できる可能性のあることを示す。

キーワード:凝結遅延, 炭酸銅, 尿素, グルコン酸, 圧縮強度

1. はじめに

コンクリートを一体化させるための打継ぎ処理、長時間の輸送およびトンネル工事等、夜間にかけて行われるコンクリートの製造において、コンクリートの凝結時間の調整が必要となる場合がある。コンクリートの凝結を遅延させることは、夏季の高温時にコンクリートを運搬および打設する際のスランプ低下の防止にも有効であり、生コンクリートの供給範囲の拡大につながるものである。

また、生コンクリート工場において年間に約5億トン製造されるコンクリートの内、製造され出荷されながらも、現場において不要となったために戻されるコンクリートの量が400万トンにまで達している。これら戻りコンクリートや残りコンクリートが、凝結遅延剤などの混和剤を用いてその凝結時間を延ばす制御を容易に行うことができれば、資源の有効活用が図れると期待されている。

本研究では、銅を精錬する際に生じる産業副産物である銅スラグを有効利用する上で、銅スラグがコンクリートの凝結時間を遅延させる問題を検討する過程で炭酸銅の影響が明らかとなった。炭

酸銅による凝結遅延効果と尿素による抑制効果を用い、コンクリートの凝結時間の調整法を確立しようとするものである。とくに、炭酸銅コンクリートの耐久性を調べ、その実用性を検討した。

2. 実験概要

セメントは、普通ポルトランドセメント（ブレン値：3,200cm²/g, 比重：3.15）および高炉セメントB種（ブレン値：4,390cm²/g, 比重：3.02）を使用した。細骨材には、モルタルの場合は海砂（比重：2.56, 吸水率：1.95%, 単位体積重量：1,547kg/m³, F.M.: 2.45）を、コンクリートの場合は川砂（比重：2.60, 吸水率：1.49%, 単位体積重量：1,626kg/m³, F.M.: 2.75）を用いた。銅スラグは、同一工場内で生産され、採取日の異なる2種類の銅スラグSlag-A（比重：3.61, 吸水率：0.15%, 単位体積重量：2,115kg/m³, F.M.: 2.11）およびSlag-B（比重：3.52, 吸水率：0.13%, 単位体積重量：2,163kg/m³, F.M.: 2.45）を用いた。粗骨材には砕石（比重：2.73, 吸水率：0.52%, 単位体積重量：1,609kg/m³, F.M.: 6.75）を用いた。水は水道水を使用し、比重は1.00とした。高性能AE減水剤にはポリカルボン酸系のものを用いた。

*1 岡山大学大学院 自然科学研究科環境システム学専攻（正会員）

*2 岡山大学大学院助教授 自然科学研究科地球・システム科学専攻 工博（正会員）

*3 岡山大学教授 環境理工学部環境デザイン工学科 工博（正会員）

表-1 銅スラグを用いたコンクリートの配合表

Sand type	Air (%)	W/C (%)	s/a (%)	Unit content (kg/m ³)				
				W	C	S	G	SP
River sand	4.5	55.0	42.0	172	315	743	1,077	1.43
Copper slag	4.5	55.0	41.4	172	315	1,007	1,088	0.94

表-2 川砂を用いたコンクリートの配合表

Type of mix	Air (%)	W/C (%)	s/a (%)	Unit weight per volume (kg/m ³)				
				W	C	S	G	SP
Mix-1	4.5	65.9	40.8	178	270	753	1091	2.00
Mix-2		49.3	38.4	177.3	360	679		2.67
Mix-3		39.3	35.7	176.7	450	605		3.33

表-1 および表-2 に、それぞれ、銅スラグおよび川砂を用いたコンクリートの配合表を示す。また、モルタルの配合は、水セメント比を0.66とし、細骨材セメント比を1.40とした。炭酸銅および尿素は単位セメント量に対し外割りで添加した。モルタルおよびコンクリートの練り混ぜは、30秒間空練りした後、水を加え2分間の本練りを行った。ミキサは、強制練りミキサおよびモルタルミキサを用いた。

圧縮強度には、φ10cm×20cmの円柱供試体を用いた。また、試験は、JIS A 1108に規定された方法に従って行った。なお、3本の供試体の測定値の平均を圧縮強度とした。

凝結試験には、コンクリートの場合もウェットスクリーニングによって採取したモルタル試料を用いた。凝結試験は、断面積が645mm²、323mm²、161mm²、65mm²、32mm²および16mm²の6本の貫入針を用い、約10秒で貫入させ、そのときの時刻と抵抗値を求めた。貫入抵抗が3.4MPaになるまでの時間を凝結の始発時間とし、27.5MPaになるまでの時間を終結時間とした。また、試料は、温度20℃、湿度60%の条件下に置き、水分の蒸発を防ぐため覆いをした。

耐凍結融解性試験は、14日間水中養生を行ったφ100×200mmの円柱供試体を用いた。-30℃のフリーザ内、常温の水中および100℃の乾燥炉内

にそれぞれ1週間置くサイクルを1サイクルとした。フリーザ、乾燥炉および水中から出した後6時間気中におき室温、乾燥状態にした。フリーザに移動する直前にコンクリートの相対動弾性係数を測定し、その変化によって凍結融解抵抗性を調べた。

耐硫酸塩性試験は、20日間水中養生を行った100×100×400mmの角柱供試体を用いた。5%の硫酸ナトリウム溶液に2日間浸漬した後、60℃の乾燥炉内に2日間置くサイクルを1サイクルとし、コンクリートの相対動弾性係数および供試体重量の変化によって、耐硫酸塩性を判定した。

3. 結果および考察

図-1は、銅スラグおよび川砂を用いたコンクリートの凝結試験結果を比較したものである。図中の□、△および●は、それぞれ、Slag-A、Slag-Bおよび川砂を用いたコンクリートの凝結試験結果を示したものである。Slag-AおよびSlag-Bは、同じ工場内で生産された採取日が異なる銅スラグである。この図より、銅スラグを用いたコンクリートの凝結時間は、川砂を用いたものと比べて長くなるのが分かる。また、同じ工場で生産された銅スラグであっても凝結時間に大きな差がある場合があることが分かる。本実験においては、川砂を用いたコンクリートの終結時間は約10時

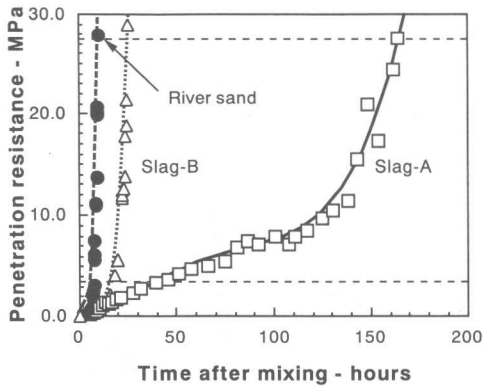


図-1 銅スラグを用いたコンクリートの凝結時間

間であったのに対し、Slag-Aを用いたコンクリートでは終結時間が約180時間にまで遅延した。

図-2は、Slag-A、Slag-Bおよび川砂を用いたコンクリートの圧縮強度の経時変化を示したものである。この図より、凝結遅延を比較的起こさないSlag-Bを用いたコンクリートの初期強度は川砂を用いたコンクリートと比べてほぼ同程度であるが、28日以降においては川砂を用いたものよりも高い強度を示していることが分かる。これに対し、凝結遅延を著しく生じさせるSlag-Aを用いたコンクリートでは、初期強度は川砂を用いたものと比べて低いものの、長期材齢においては、Slag-Bを用いたものと同様に、川砂を用いたものよりも高い強度を示していることが分かる。これらのことより、凝結時間を著しく遅延させる銅スラグを用いた場合であっても、長期強度の上からはコンクリートに問題を生じさせないことが分かる。

図-3は、川砂およびSlag-Aを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性を、相対動弾性係数によって調べたものである。この図より、川砂を用いたコンクリートが20サイクルで壊れたのに対し、Slag-Aを用いたものは30サイクルまで耐えていることが分かる。

図-4は、Slag-AおよびSlag-Bを酸・塩基滴定試験によって、その特性を調べた結果である。酸・塩基滴定試験は、0.1規定の硝酸(HNO_3)を蒸留水で100倍に薄めたpH3の硝酸水溶液として用いた。銅スラグ等の試料2.0gはピペットで100ml採取されたビーカ内の硝酸水溶液中に入れた。回転

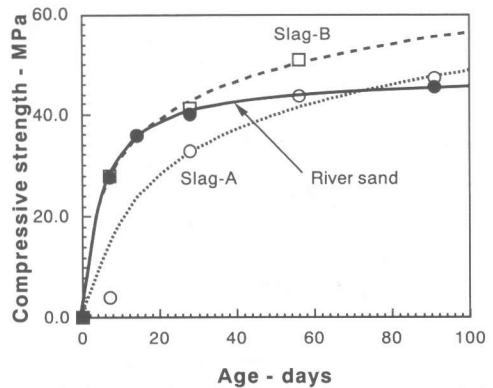


図-2 種々の細骨材を用いたコンクリートの強度

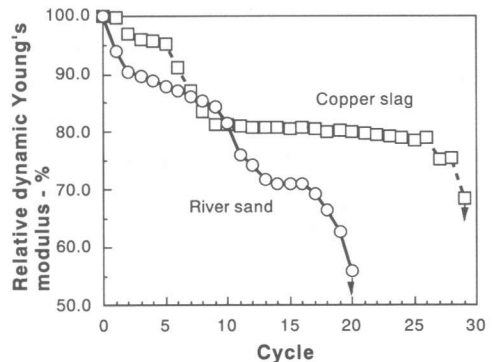


図-3 凍結融解性試験結果

台で試料を攪拌させながら、最小目盛り0.01mlのマイクロピレット0.1規定の水酸化ナトリウム(NaOH)を滴下し、pH値の変化と水酸化ナトリウムの滴定量の測定を行った。図中の●は、試料を入れずに行ったブランク試験の結果を示したもので、強アルカリと強酸の反応のために、滴定曲線は中性域の非常に短いものとなっている。これに対して、□および■で示されるSlag-Aの滴定曲線は中性域で長いものとなっており、銅スラグを入れずに行ったブランク試験の結果に近い、Slag-Bとは全く異なった結果となっている。これはSlag-Aに弱酸性の金属化合物が含まれていることを意味している。弱酸性の金属化合物、とくに、銅化合物の中で凝結時間を遅延させる物質を調べた結果、少量でもコンクリートの凝結を遅延させる効果があるものとして、炭酸銅があることが分かった。図-5に、炭酸銅の添加が川砂を用いたモルタルの凝結時間に及ぼす影響を示す。この図より、単位セメント量に対して0.2%では終結が48時間、

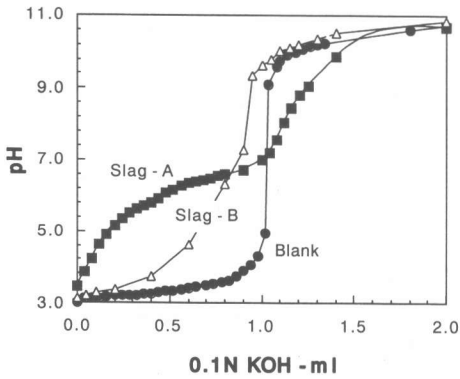


図-4 銅スラグの酸・塩基滴定試験の結果

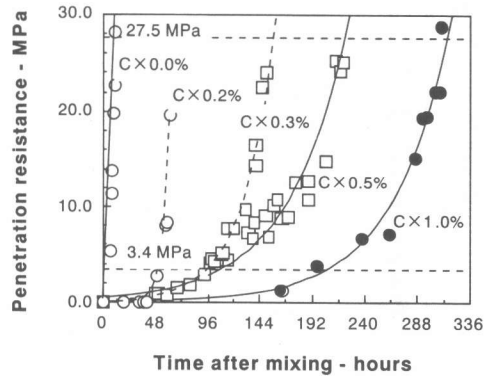


図-5 炭酸銅が凝結遅延に及ぼす影響

0.3%では終結が144時間まで遅くなっていることが分かる。これに対し、図-6は、比較のために、コンクリートの凝結遅延剤として有名な酸化銅²⁾がモルタルの凝結時間に及ぼす影響を調べた結果である。酸化第一銅、酸化第二銅および炭酸銅のいずれを用いた場合も、その添加量は単位セメント量の1.0%である。炭酸銅よりも高い割合で添加しているのにも係わらず、その効果は炭酸銅のものに比べて低いことが分かる。すなわち、コンクリート中において、炭酸銅を酸化銅へと変化させる化学反応を起こすことが可能であれば、炭酸銅による凝結遅延効果を抑制することが可能となる。水溶液中で炭酸銅を酸化銅に変化させる方法として、水溶液を高アルカリにし、アンモニアを添加する方法がある。もし、コンクリート中においても同様の反応が起こるとすれば、コンクリートは本来高アルカリであるため、アンモニアまたは尿素の添加により、炭酸銅は酸化銅に変化し、凝結遅延は抑制されることが期待される。図-7および図-8は、炭酸銅とユリアを添加したコンクリートの凝結試験結果を示したものである。炭酸銅の添加量は、セメントの0.14%および0.42%であり、尿素の添加量は図-7中に示した化学式に相当する量を添加した。図-7中の■、▲および▼は、それぞれ、尿素を打設時、練り混ぜ後6時間および練り混ぜ後12時間において添加した結果を示したものである。練り混ぜ後6時間および12時間において添加した場合は、1分間の再練り混ぜを行った。尿素を添加しないモルタルの終結時間は

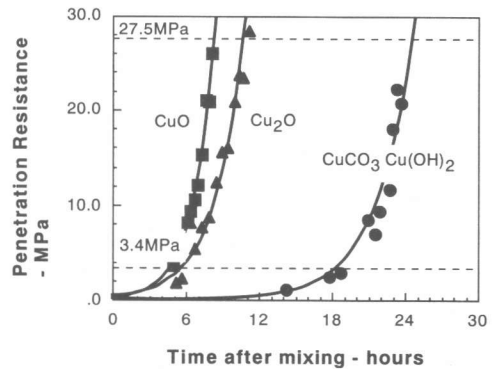


図-6 酸化銅および炭酸銅の凝結に及ぼす影響

約24時間であるのに対し、尿素を打設時および練り混ぜ後6時間に添加した場合には、終結時間は15時間となっている。練り混ぜ後12時間で尿素を添加した場合でも、終結時間が20時間に短くなっていることが分かる。また、図-8中の■および▼は、尿素を打設時および練り混ぜ後12時間の時に添加したものである。尿素を添加しないものの終結時間は6日以上に及んでいるのに対し、尿素を最初から添加したものの終結時間は約3日となっている。さらに、練り混ぜ後3日で尿素を添加した場合においても、凝結の遅延が回復され、練り混ぜ時に添加した場合とほとんど同じ時間で終結していることが分かる。これらの図から明らかのように、炭酸銅を酸化銅に変化させるのに必要である理論上のモル数の尿素を添加することにより、コンクリートの凝結時間が約半分となっていることが分かる。

図-9は、炭酸銅の添加量がコンクリートの圧縮

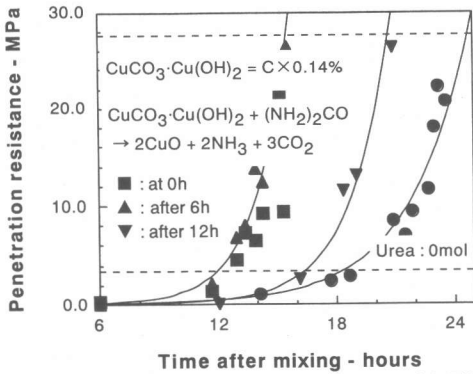


図-7 ユリアがコンクリートの凝結に及ぼす影響

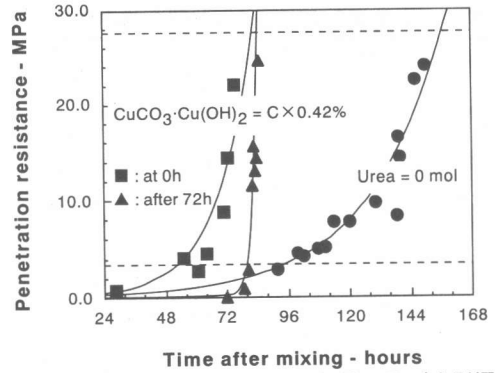


図-8 ユリアがコンクリートの凝結に及ぼす影響

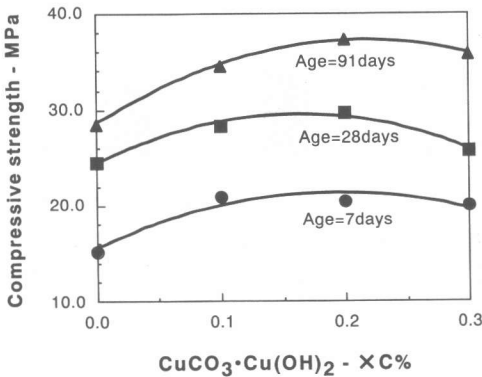


図-9 炭酸銅の添加量が圧縮強度に及ぼす影響

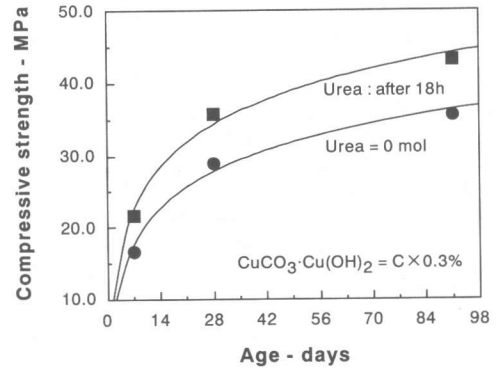


図-10 ユリアが圧縮強度に及ぼす影響

強度に及ぼす影響を示したものである。この図より、炭酸銅の添加量が増加するに伴い強度が高くなっていることが分かる。また、図-10は、セメントの0.3%の炭酸銅を添加したコンクリートと、その練り混ぜ18時間後に尿素を添加したコンクリート強度の比較を行ったものである。この図より、尿素を混入したコンクリートは炭酸銅のみを添加したコンクリートよりも高い強度を得られることが分かる。これらのことから、炭酸銅および尿素をコンクリートの凝結遅延調整剤として用いても、コンクリートの強度に対して悪い影響を及ぼすことはないものと考えられる。

表-3は、炭酸銅およびグルコン酸を添加した場合の始発および終結時間を表に示したものである。上段が始発時間、下段が終結時間を示している。この表より、炭酸銅およびグルコン酸の併用によって、よりコンクリートの凝結遅延時間を長くすることが可能であることが分かる。また、表-

4は、グルコン酸無添加のものと単位セメント量で0.10%のグルコン酸を添加したコンクリートの圧縮強度を示したものである。なお、この表に示される結果は、炭酸銅およびグルコン酸を無添加のコンクリートの強度を1とした比で表している。この表より、炭酸銅および尿素を添加すれば、無添加のものよりも高い強度が得られることが分かる。

図-11は、炭酸銅を用いたモルタルの耐硫酸塩性を、相対動弾性係数によって調べたものである。用いたモルタルの配合は、水セメント比を0.65とし、細骨材セメント比を2.50とした。この図より、5サイクルまでにおいては、炭酸銅による影響は見られないことが分かる。

図-12は、凝結試験中に生じたブリージング水を除去しない場合と適時除去した場合において、尿素の効果を確認したものである。棒グラフの下端は始発、上端は終結を表している。この図より、

表-3 炭酸銅およびグルコン酸の相乗効果

Sodium gluconate [×C%]	Copper carbonate [×C%]			
	0.0%	0.1%	0.2%	0.3%
0.00%	7.1h	8.0h	14.1h	23.7h
	9.8h	10.1h	16.6h	29.5h
0.05%	9.7h	15.3h	21.7h	35.0h
	12.0h	18.9h	26.1h	41.3h
0.10%	17.8h	19.5h	29.4h	51.0h
	20.1h	23.9h	35.6h	63.3h
0.15%	29.9h	36.2h	55.0h	80.5h
	32.9h	39.6h	64.4h	98.7h

(上段：始発，下段：終結)

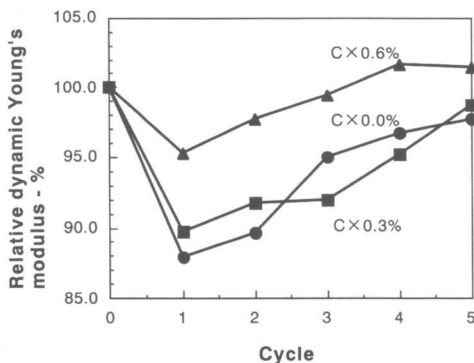


図-11 耐硫酸塩試験結果

ブリージング水を除去した場合には、尿素有添加することにより期待される炭酸銅の遅延効果の抑制効果が小さいものとなっていることが分かる。これは、ブリージング水を除去したことにより、炭酸銅が酸化銅に変化する反応に必要な十分な量の水が消失したためと考えられる。このことから、尿素による凝結遅延効果を抑制するためには十分なブリージングが必要であると考える。

4. まとめ

本研究では、炭酸銅、グルコン酸および尿素有添加した場合のモルタルおよびコンクリートの凝結時間の調整方法について検討を行った。また、これらの混和剤がコンクリートの圧縮強度に及ぼす影響についても検討を行った。以下に、炭酸銅、グルコン酸および尿素有併用によるコンクリートの凝結時間調整剤としての実用性を検討した結果を示す。

表-4 炭酸銅およびユリアの圧縮強度への影響

	Copper carbonate [×C%]	Sodium gluconate		Urea
		0.00%	0.10%	after 18h
7days	0.1%	1.38	1.27	1.20
	0.2%	1.35	1.61	1.22
	0.3%	1.31	1.10	1.30
28days	0.1%	1.15	1.12	1.10
	0.2%	1.21	1.33	1.14
	0.3%	1.05	1.18	1.24
91days	0.1%	1.21	1.21	1.05
	0.2%	1.31	1.41	1.13
	0.3%	1.26	1.25	1.22

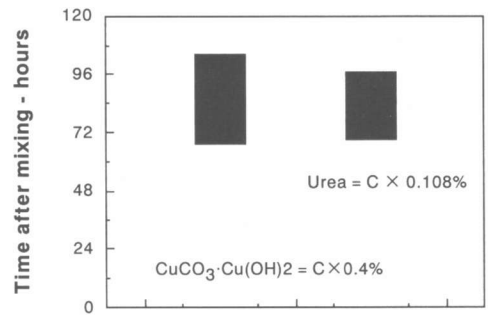


図-12 ブリージング水が凝結時間に及ぼす影響

- 炭酸銅の添加量により、コンクリートの終結時間を1週間以上遅らせることが可能である。
- 尿素有添加することによって炭酸銅と反応を生じさせ、炭酸銅の凝結遅延効果を抑制することが可能である。ただし、この反応には、十分な水が必要であり、ブリージング水を除去すると期待通りの結果が得られないことがある。
- 炭酸銅とグルコン酸を併用することによって、凝結遅延効果がさらに高まる。
- 炭酸銅および尿素有添加することにより、圧縮強度は無添加の場合よりも高くなる。

参考文献

- 山田順治・有泉昌：わかりやすいセメントとコンクリートの知識，鹿島出版会，pp.203, 1976
- 竹内徹・長瀧重義：超遅延剤を用いたコンクリートの特性，コンクリート工学，Vol.17, No.11, pp.9-19, 1999.11