

# 流動化剤の流動化性能および流動化コンクリートの凍結融解抵抗性

## SUPERPLASTICIZING ABILITY OF SUPERPLASTICIZERS AND FROST RESISTANCE OF SUPERPLASTICIZED CONCRETE

山本泰彦\*・小林茂敏\*\*

By Yasuhiko YAMAMOTO and Shigetoshi KOBAYASHI

A study was made to explain the inconsistent and/or unexpected frost resistance of superplasticized concrete observed in the previous work. It was found that the observed difference in the durability was closely related to the spacing factor of air bubbles in hardened concrete. The addition of superplasticizers generally increased the spacing factor and this effect was enhanced when the slump increase by the admixtures was large. A suggestion was made to entrain about 0.5 % more air than in usual concrete to ensure sufficient durability of superplasticized concrete. Air entrained at the time of superplasticizing was found not to be effective in improving the frost resistance. Superplasticizing ability of commercial admixtures was also discussed briefly.

### 1. 序

「流動化コンクリート施工指針(案)」を作成するために設けられた土木学会流動コンクリート研究小委員会では、その活動の一環として、当時使用実績のあった流動化剤について共通試験を行い、その結果を同指針ならびに「コンクリート用流動化剤品質規準」の作成の参考資料とすることにした。著者らは、この試験を担当し、その結果を一覧表にまとめて同指針の資料編で紹介し、主な試験結果については簡単な考察も加えている<sup>1)</sup>。

本文は、上記の共通試験の結果をさらに検討するとともに追加試験を行った結果、流動化剤の流動化性能および流動化コンクリートの凍結融解に対する耐久性に関して新たな知見が得られたので、これらについて論じたものである。

### 2. 使用材料および実験方法

本文で対象とする流動化剤の名称(記号)は前報<sup>1)</sup>と全く同じである。参考のために、各流動化剤の主成分を

示すと表一1 のようである。コンクリートの製造に用いたその他の材料、コンクリートの試験方法、等については前報を参照されたい。なお、本文でも、スランプ5 cmのコンクリートをスランプ12 cmに流動化する場合およびスランプ8 cmのコンクリートをスランプ18 cmに流動化する場合を、それぞれ、L法およびH法と呼ぶことにする。

流動化剤の原液および水溶液の比重の測定は、これらの液を20°Cに調温し、20±1°Cの室内で浮きばかり(比重計)を用いて行った。これらの液の固形成分量は、比重測定を終えた試料を約10 gずつ200 mlのピーカーに

表一1 試験で用いた流動化剤

流動化剤		主 成 分*
形	記号	
標準	A	メラミンスルホン酸塩系複合物
	B	高縮合芳香族スルホン酸塩系複合物
	C	ナフタリンスルホン酸塩
	D	ナフタリンスルホン酸塩系縮合物
	E	ナフタレンスルホン酸と変性リグニンの共縮合物
	F	アルキルアリスルホン酸塩高縮合物
	G	アルキルアリスルホン酸系複合物
遅延	AR	メラミンスルホン酸塩系複合物およびポリオール複合体
	CR	ナフタリンスルホン酸塩
	FR	アルキルアリスルホン酸塩高縮合物

\* メーカーのカatalogによる。

\* 正会員 工博 筑波大学助教授 構造工学系  
(〒305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1)

\*\* 正会員 建設省土木研究所コンクリート研究室長  
(〒305 茨城県筑波郡豊里町大字旭)

入れ、これを110°Cの乾燥器内で3日間乾燥させて求めた。

硬化したコンクリート中の空気量および気泡間隔係数の測定は、ASTM C 457の修正ポイントカウント法によった。

### 3. 流動化剤の流動化性能

所定のスランプ増大量を得るのに要する流動化剤の添加量は、原液の状態と比較すると、銘柄によって2倍以上相違することがあり、原液の濃度差がこの原因となっていると推測されることはすでに報告した<sup>1)</sup>。表-2は、これを確認するための計算結果を示したものであるが、予期された結果が得られた。すなわち、各流動化剤の所要添加量を固形成分量と比較すると、銘柄の相違による差は最大20%程度に縮まり、特に、メラミン系の流動化剤AおよびARを除いた各流動化剤の添加量は実用的にはほぼ同じ値となったのである。この結果は、少なくとも共通試験で対象とした流動化剤の場合には、原液で表わした見掛け上の添加量は相当に異なっているにもかかわらず、成分の流動化性能には著しい差はないことを示すものと思われる。

上記の結果をさらに確認するため、標準形流動化剤の原液ならびに流動化剤CおよびFの希釈水溶液につい

て、液の比重と固形成分量を測定した。図-1は、この結果をプロットしたものであり、図中の曲線は、流動化剤Cおよびその希釈水溶液の試験結果に対して求めたものである。この図を参照すると、上述した流動化剤の流動化性能と関連した興味ある傾向が認められる。すなわち、ナフタリン系の流動化剤Cとは成分的に明確に異なるメラミン系の流動化剤Aの試験値は曲線から相当に離れて位置しているのであって、この成分の種別の相違が前述した剤の所要添加量に約20%の差を生じた理由と考えられる。これに対し、固形成分量で比較した場合にはほぼ同じ流動化性能を有すると判明したB~Gの流動化剤の試験値は、いずれも曲線上あるいは曲線の近傍に位置していることが認められるのである。このような固形成分量と比重との関係が同一の曲線で示されることは、必ずしも成分が同一であることを意味するものではない。しかし、流動化剤AおよびARの固形成分が淡い黄土色を呈していたのに対し、B~Gの固形成分がいずれも黒褐色または黒色であったことも併せて考慮すると、図-1の結果は、流動化剤B~Gが化学的にかなり類似した物質を主成分としている可能性が強いことを示唆するものと思われる。

### 4. 流動化コンクリートの凍結融解に対する耐久性

流動化コンクリートの耐久性に関しては、ベースコンクリートと同等な耐久性を有するという研究報告が圧倒的に多い<sup>2)~8)</sup>。しかし、耐久性が著しく悪化したという報告<sup>9)</sup>や流動化剤が耐久性の項目でASTMの減水剤規格に不合格となることを示した報告<sup>10)</sup>もある。共通試験の結果では、L法に標準形流動化剤を用いた場合には、耐久性指数はいずれも89%以上となり、満足すべき耐久性を有していることが確かめられた<sup>1)</sup>。

しかし、各バッチから作成した供試体の試験結果を示した表-3にも認められるように、L法の場合であっても、遅延形流動化剤を用いると、耐久性がやや劣る傾向にあり、1本の供試体ではあるが、耐久性指数が65%になった例もある。一方、H法の場合には、耐久性がさらに悪くなるものも多く、中には約240サイクルの凍結融解の繰り返しで破壊したものもあった。また、耐久性指数の平均値が小さく示されているもの場合には、バッチによってコンクリートの耐久性指数が著しく相違しているケースが多いのである。そこで、これらの耐久性試験結果の差異を検討するために、まず、すべてのバッチのコンクリートについて、流動化直後の空気量と耐久性指数との関係を調べた。

図-2は、この関係を示したものである。この図より、遅延形流動化剤を用いた場合およびH法の場合に、空

表-2 流動化剤の所要添加量

流動化剤	L法 (5→12 cm)		H法 (8→18 cm)	
	添加量* (%)		添加量* (%)	
	原液	固形成分	原液	固形成分
A	0.90	0.20	1.02	0.23
B	0.47	0.18	0.56	0.21
C	0.40	0.17	0.45	0.19
D	0.48	0.17	0.54	0.19
E	0.40	0.16	0.48	0.20
F	0.40	0.17	0.48	0.20
G	0.50	0.16	0.55	0.18
AR	0.90	0.20	1.02	0.23
CR	0.38	0.16	0.43	0.18
FR	0.40	0.18	0.45	0.20

\* セメントに対する質量百分率

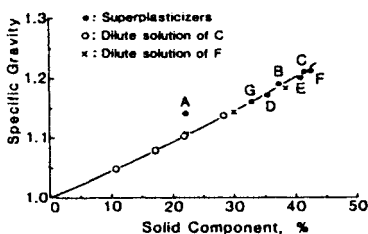


図-1 流動化剤の固形成分量と比重の関係

表-3 コンクリートの耐久性試験結果\*

流動化剤		L法 (5→12 cm) の場合				H法 (8→18 cm) の場合			
		バッチ 記号 番号	空気量 (%)		耐久性指数** (%)	バッチ 番号	空気量 (%)		耐久性指数** (%)
ベ コ ン ク リ ー ト	ー ス ト		流動化直後	ベ コ ン ク リ ー ト			ー ス ト	流動化直後	
標準	—	1	4.3	—	96	1	4.5	—	96
		2	4.4	—	94		2	4.4	—
	A	1	4.4	4.1	94	1	4.5	4.1	52
		2	4.5	4.4	94		2	4.4	4.0
	B	1	4.4	4.4	94	1	4.5	4.5	93
		2	4.5	4.8	93		2	4.4	4.5
	C	1	4.4	4.1	96	1	4.3	4.1	48
		2	4.5	4.4	91		2	4.5	4.0
D	1	4.4	4.8	89	1	4.5	5.0	90	
	2	4.5	4.7	89		2	4.5	5.2	81
E	1	4.5	4.3	92	1	4.5	4.2	52	
	2	4.5	4.2	92		2	4.4	4.0	31
F	1	4.5	4.2	91	1	4.3	4.0	66	
	2	4.4	4.3	92		2	4.4	4.4	86
G	1	4.4	4.2	95	1	4.4	4.1	87	
	2	4.5	4.2	95		2	4.5	4.1	89
遅延	AR	1	4.5	4.8	86	* 凍結融解試験用供試体は、第1バッチから1本、第2バッチから2本作成した。 ** 300サイクルでの値である。			
	2	4.5	4.3	89					
	CR	1	4.4	5.4	87				
2	4.5	4.2	94	91					
FR	1	4.4	4.0	65					
	2	4.5	4.2	91					78

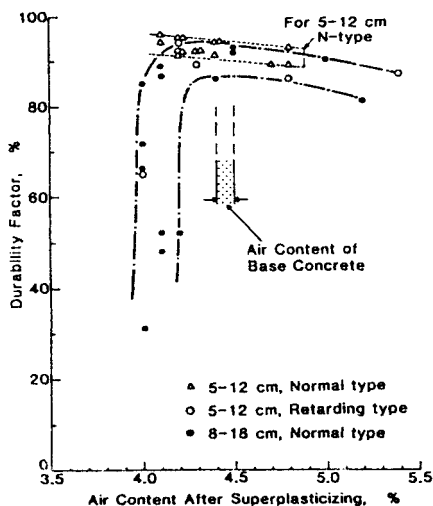


図-2 コンクリートの流動化直後の空気量と耐久性指数の関係

気量が4.0~4.2%の範囲で耐久性指数が著しく変化していることが認められる。このように、ある空気量の値の前後においてコンクリートの耐久性が急変することは通常のコンクリートの場合でも認められている<sup>11)</sup>のであって、バッチによってコンクリートの耐久性指数が著しく相違した理由は、これらのコンクリートの空気量がこの耐久性指数の急変領域にあったためと考えられる。しかしながら、L法の場合には、この急変領域にある6

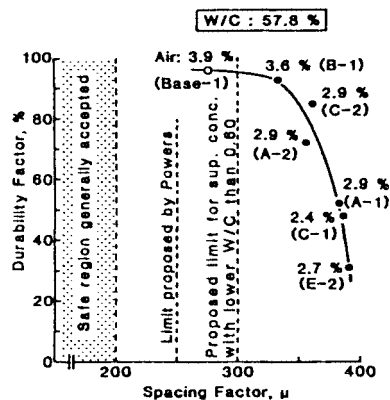


図-3 コンクリートの気泡間隔係数と耐久性指数の関係

個の試験値の耐久性指数はいずれも90%以上となっているのである。したがって、図-2の結果は、耐久性が悪く示されたコンクリートの場合には、単に空気量の値が減少しただけでなく、流動化剤の添加によって硬化コンクリート中の空気の状態が悪化した影響もあることを示唆するものと考えられる。そこで、次に、H法の場合に耐久性が良好であったもの、悪化したもの、バッチによって差の認められたもの、等について、硬化コンクリートにおける空気の状態および気泡間隔係数を測定した。測定に用いた供試体は、それぞれのコンクリートと同じバッチから作成した乾燥収縮試験用供試体の中央部分を切り取ったものである。

図-3は、気泡間隔係数の試験結果とコンクリートの耐久性指数との関係をプロットしたものであり、硬化コンクリートの空気量の値も併記してある。この図によれば、気泡間隔係数と耐久性指数の間にはきわめて良好な相関関係があり、流動化剤の銘柄やバッチによってコンクリートの耐久性が小さく示された理由が気泡間隔係数の増大によるものであることが明確に認められる。一方、空気量の値に着目すると、流動化剤を添加したコンクリートの残存空気量はベースコンクリートの値より小さくなっており、これが流動化コンクリートの気泡間隔係数が大きくなった主な理由と思われる。しかし、流動化剤A、CおよびEの試験値を参照すると、空気量の大小と気泡間隔係数の大小は必ずしも一致していないのであって、流動化剤の銘柄によって気泡の大きさに若干の差が生じている可能性もあると思われる。

一般に、気泡間隔係数が200 $\mu$ 以下であれば、コンクリートに満足すべき耐久性を付与させることができるが、図-3の結果では、この値が350 $\mu$ でも耐久性指数は80%以上となっている。既往の研究を参照すると、流動化コンクリートの場合でも200~250 $\mu$ 以下の気泡間隔係数が必要であるという報告<sup>12)</sup>もあるが、流動化剤の添加により気泡間隔係数が350 $\mu$ 程度に増大した場合でも十分な耐久性が得られたと報告しているものがほとんどである<sup>3), 7), 13)~15)</sup>。また、気泡間隔係数の限界値はコンクリートの水セメント比によっても変わることが明らかにされているが<sup>8), 11)</sup>、Okadaら<sup>8)</sup>の試験結果には、300サイクルの試験を行った場合に90%以上の高い耐久性指数を得るのに必要な気泡間隔係数の限界値は、水セメント比が増大しても約300 $\mu$ に収束する傾向が示されているのである。これらの結果から判断すれば、少なくとも水セメント比が60%程度以下の場合には、流動化剤の添加によって気泡間隔係数が300 $\mu$ を超えない範囲で増加しても、凍結融解に対するコンクリートの耐久性はほとんど損なわれないものと思われる。

表-3で耐久性が小さく示されたものについては、その原因が前記のように明らかになったが、H法の場合および遅延形流動化剤を用いた場合のみ空気の状態が悪化した理由については明らかでない。しかし、これらの場合に共通していることは、L法に標準形流動化剤を用いた場合に比べて、コンクリートの凝結が遅延したこと<sup>1)</sup>であって、この分だけ空気が消失する時間が長くなる影響がその一因として考えられる。また、単に凝結遅延の影響だけでなく、用いた流動化剤によっては、流動化剤がエントレインドアエアーを消失させる影響も加わり、硬化コンクリートの残存空気量が耐久性に必要な限界値を越えて少なくなったことも考えられる。しかし、

いずれの理由にせよ、表-3および図-3の結果は、流動化剤を添加したコンクリートの最終的な空気損失量はベースコンクリートの場合より多くなる傾向にあり、初期の空気量が十分でない場合には、これがコンクリートの耐久性を低下させる原因となる可能性があることを示すものと考えられる。したがって、耐久性を要する構造物に用いる流動化コンクリートの製造にあたっては、流動化直後の空気量を通常の場合より若干増加させることが望ましいと思われる。この場合の空気の増加量に関しては、図-3のコンクリートの場合について流動化コンクリートとベースコンクリートの空気損失量の差を計算したところ、C-1のみ1.1%で、他はすべて0.3~0.5%の範囲にあったことを考慮すると、0.5%程度が適当と思われる。また、共通試験ではベースコンクリートの空気量を約4.5%としたにもかかわらず、上記のように耐久性が悪くなる例が示されたことを考慮すると、レデーミクストコンクリートの標準品(空気量=4%)をそのまま利用してスランプ増大量の大きい流動化コンクリートを造ることは、耐久性の面からも好ましくないと考えられる。

なお、図-2には、流動化直後の空気量がベースコンクリートの空気量よりも多くなった場合にも耐久性指数が小さくなる傾向が認められる。この傾向は全く予期できなかったもので、上記の結論と矛盾するようにも思われる。しかし、これらのコンクリートは流動化時に0.5~1.0%の空気が新たに連行されたものであること・L法の場合にも、流動化直前の空気量(約4%)より空気量が増加するにつれて耐久性指数が減少する傾向にあること・等を考慮すると、図-2の結果は、流動化剤に含まれる補助AE剤がベースコンクリートの空気の安定性あるいは気泡径分布に何らかの悪影響を及ぼしていることを示唆するものとも考えられる。したがって、耐久性の優れた流動化コンクリートを造るためには、流動化直後の空気量が所定の値となるようあらかじめ良質なAE剤によってベースコンクリートの空気量を高めておき、流動化剤には空気連行性の小さいものを用いるのが望ましいと思われる。

## 5. 結 論

本研究の範囲内で次のことがいえると思われる。

(1) 所要のスランプ増大量を得るために必要な流動化剤の添加量は、原液の状態と比較すると互いに2倍以上相違するものがある。しかし、固形成分量で比較すれば、添加量の差は約20%に縮まり、特に成分的に同種と考えられるもの場合には、差はほとんどない。

(2) ベースコンクリート(粗骨材の最大寸法=20mm)の空気量が4.5%で、流動化直後の空気量が4.0

%程度であっても、流動化コンクリートの凍結融解に対する耐久性が著しく損なわれることがある。これは、流動化剤の添加により、硬化コンクリート中の気泡間隔係数が増大するためであり、特にスランブ増大量が大きい場合にこの影響が顕著となる。

(3) 現行のJISに規定されているレデーミクストコンクリートの標準品をそのまま利用してスランブ増大量の大きい流動化コンクリートを造ると、耐久性に必要な空気量が不足する恐れがある。

(4) 水セメント比が60%以下の流動化コンクリートの場合には、気泡間隔係数が $300\mu$ 以下となるように空気量を選定すれば、凍結融解に対する耐久性はあまり低下しない。

(5) 凍結融解に対して耐久的な流動化コンクリートを造るためには、流動化直後の空気量が、通常のコンクリートの場合より、0.5%程度多くなるようにするとよい。また、必要な空気量はベースコンクリートの練り混ぜ時に良質なAE剤を用いて混入しておき、流動化剤には空気連行性の小さいものを用いることが望ましい。

謝 辞：本研究は土木学会流動コンクリート研究小委員会の活動に引き続いて行ったものである。樋口芳朗委員長をはじめ各委員の方々に厚く御礼申し上げます。また、コンクリートの気泡組織の測定を行って頂いた日曹マスタービルダーズ(株)の関係各位にも厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 山本泰彦・小林茂敏：コンクリート用流動化剤の品質に関する試験，コンクリートライブラリー第51号，土木学会，pp.57～65，1983年10月。
- 2) Meyer, A. : Experiences in the use of superplasticizers in Germany, Proc. of Int. Symp. on Superplasticizers in Concrete (PISSC), Vol. I, pp. 31～48, May, 1978.
- 3) Perenchio, W. F. et al. : Water reduction, slump loss and entrained air void systems as influenced by superplasticizers, PISSC, Vol. I, pp. 295～323, 1978.
- 4) Lane, R. O. and Best, J. F. : Laboratory studies on the effects of superplasticizers on the engineering properties of plain and fly ash concrete, PISSC, Vol. I, pp. 379～402, 1978.
- 5) Mukherjee, P. K. and Chojnacki, B. : Laboratory evaluation of a concrete superplasticizing admixture, PISSC, Vol. I, pp. 403～424, 1978.
- 6) Yoshida, H. et al. : On workability and pumpability of superplasticized concrete with large size aggregate, SP-68, ACI, pp. 139～158, 1981.
- 7) Roberts, L. R. and Scheiner, P. : Air void system and frost resistance of concrete containing superplasticizers, SP-68, ACI, pp. 189～213, 1981.
- 8) Okada, E. et al. : Freeze-thaw resistance of superplasticized concrete, SP-68, ACI, pp. 215～231, 1981.
- 9) Hewlett, P. C. : Experience in the use of superplasticizers in England, PISSC, Vol. I, pp. 249～277, 1978.
- 10) Mather, B. : Tests of high-range water-reducing admixtures, PISSC, Vol. I, pp. 325～345, 1978.
- 11) Kobayashi, M. et al. : Frost resistance of superplasticized concrete, SP-68, ACI, pp. 269～282, 1981.
- 12) 太田利隆：流動化コンクリートの諸性質（特に凍結融解抵抗性）について，コンクリートライブラリー第51号，土木学会，pp.93～101，1983年10月。
- 13) Spinkel, M. M. : Super water reduced concrete pavements and bridge deck overlays, PISSC, Vol. I, pp. 215～247, 1978.
- 14) Mielenze, R. C. and Sprouse, J. H. : High-range, water-reducing admixtures : Effect on the air-void system in air-entrained and non-air-entrained concrete, PISSC, Vol. I, pp. 347～378, 1978.
- 15) Malhotra, V. M. and Malanka, D. : Performance of superplasticizers in concrete : Laboratory investigation-Part 1, PISSC, Vol. II, pp. 673～707, May, 1978.

(1983. 8. 29・受付)