

論文

セルロースエーテル添加モルタルの耐凍害性と その影響因子に関する検討

安田 僚介*1, 濱 幸雄*2

Influential Factors on Frost Resistance of Mortar with Cellulose Ether

Ryosuke YASUDA*1, Yukio HAMA*2

要旨：セルロースエーテル系の水溶性高分子（CE）はその増粘性を活かし、高流動コンクリート用の分離低減剤として利用されている。しかしながら、CEの空気連行性により良質な気泡組織の形成が困難となり耐凍害性が低下すると考えられている。本研究では、調査および使用材料の異なるモルタルを作製し、CEが耐凍害性に及ぼす影響とその因子に関する検討を行った。その結果、CEを添加したモルタルは併用するAE剤、中空微小球、消泡剤によっては良質な気泡組織を形成することが可能となるが、CEの添加率や分子量の増加に伴い耐凍害性は低下した。その原因として、細孔溶液の増粘により不凍水圧が上昇している可能性を示した。

キーワード：セルロースエーテル、耐凍害性、気泡組織、空気量、粘度、重量平均分子量

1. はじめに

近年、建設業就業者の減少や高齢化が進み、2017年の建設業就業者数はピーク時の72.7%の498万人、その内55歳以上の割合は約34%となっている¹⁾。そのため、高度経済成長期に集中的に整備された社会インフラが老朽化し、多くの施設が更新時期を迎える中で、建設業の労働力不足を補う省力化・効率化の技術が今後必要になると考えられる。

ここで、施工の省力化・省人化・合理化を図る技術として高流動コンクリートが注目されている。高流動コンクリートは自己充填性に優れ、打込み時に締め固めを必要としないことから、高密度配筋の箇所や鋼管充てんコンクリートに採用されてきた。今年3月に改正されたJISA 5308（レディーミクストコンクリート）では、従来は高強度の領域のみに限定していたスランプフロー値での品質管理を普通強度領域にまで拡大し、制度面から高流動・中流動コンクリートを適用し易い環境が整備されたため、今後の採用実績が増加していくことが予想される。

高強度領域の高流動コンクリートの場合、粉体量を増やすことで必要な材料分離抵抗性を確保することが可能であるが、普通強度領域の場合は粉体量や細骨材率に配慮した調査設計では限界があるため、分離低減剤の使用が求められる。このコンクリート用分離低減剤として用いられているものの一つがセルロースエーテル（以下、CE）である。CEはバルブを原料とした非イオン性の水溶性高分子で

あり、高流動コンクリートに加え、水中不分離性コンクリートや吹付けコンクリート用分離低減剤にも用いられている。近年では、減水剤と一液化されたタイプのものも開発が行われている。

また、CEがモルタル・コンクリートの耐久性に及ぼす影響についてはいくつかの検討がなされており、中性化抵抗性や塩化物イオン浸透性はCE無添加と同等であり²⁾、乾燥収縮に対しては増減両方の影響を及ぼすものの、脱水量に対する収縮量の割合でみた場合はほとんど影響がないと報告されている^{3,4)}。一方、耐凍害性に関しては一般に低下することが知られている。CEは界面活性効果を有し、その使用に際しては過剰に連行される空気を調整するために消泡剤の併用が必要となることから、耐凍害性の低下はこの消泡剤によってAE剤などによる微細な気泡までもが損失されていることが原因であると考えられている。加えて、普通強度領域の高流動・中流動コンクリートは従来の粉体系高流動コンクリートに比べ、水セメント比が増加し、耐凍害性が低下することが予想されるため、分離低減剤としてCEを適用した場合、十分な耐凍害性を確保できなくなる可能性が懸念される。

そこで、CE添加時の耐凍害性の改善を目指し、本研究ではCEが耐凍害性に影響を及ぼす因子として調査および使用材料を変えたモルタルを作製し、各因子が耐凍害性に及ぼす影響に関して実験的検討を行った。

*1 室蘭工業大学大学院工学研究科環境創生工学系専攻 博士前期課程

*2 室蘭工業大学大学院工学研究科 教授

表-1 使用材料の物性

種類	記号	物性
セメント	N	普通ポルトランドセメント, 密度: 3.17(g/cm ³), 比表面積: 3500(cm ² /g)
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末, 密度: 2.91(g/cm ³), 比表面積: 3930(cm ² /g)
細骨材	S	登別産陸砂, 表乾密度: 2.68(g/cm ³), 吸水率: 2.17(%)
練り混ぜ水	W	上水道水
AE 剤	A	AE 剤 (I 種), アルキルエーテル系, アニオン
	B	AE 剤 (I 種), 樹脂酸塩系, アニオン
	C	アニオン系
中空微小球	HMS	アクリロニトリル系コポリマー, 直径: 40~60(μm), 真比重: 0.03±0.01, 中空率: 84~89(%)
消泡剤	I	ノニオン系
	II	非結晶シリカ, ポリエーテル含有
高性能 AE 減水剤	SP	高性能 AE 減水剤 標準形 (I 種), ポリカルボン酸エーテル系

表-2 CE の物性

CE 種類	記号	CE 分子量 (×10 ⁴ g/mol)	粘度(mPa・s) [2.0%, 20°C]
ヒドロキシプロピル メチルセルロース	HPMC	9	-
		30	4630
		60	31700
		70	約 70000(推定値)
		100	約 237000(推定値)
HPMC の空気連行性 を増加させたタイプ	HPMC-Q	60	31300
ヒドロキシエチル メチルセルロース	HEMC	60	27500
ヒドロキシ エチルセルロース	HEC	60	29500

表-3 コンクリート調査

W/C (%)	s/a (%)	単位水量 (kg/m ³)	単位量(kg/m ³)			CE 添加量 (g/m ³)
			C	S	G	
45	51.3	175	389	876	853	50 100 200
50	52.2	175	350	908	853	
55	52.9	175	318	941	853	
60	53.5	175	292	956	853	

表-4 因子条件および水準

No.	結合材	W/B	S/B	CE 種類	CE 添加率 (W×wt%)	CE 分子量 (×10 ⁴ g/mol)	AE 剤/HMS	消泡剤	
1	N	50	2.59	HPMC	0.0286	60	A	I	
2	BB	50	2.59	HPMC	0.0286	60	A	I	
3	N	50	45	2.25	HPMC	0.0286	60	A	I
4			55	2.96					
5			60	3.27					
6	N	50	2.59	HPMC-Q	0.0286	60	A	I	
7				HEMC					
8				HEC					
9	N	50	2.59	-	-	-	A	I	
10				HPMC	0.0571	60			
11					0.1143				
12	N	50	2.59	HPMC	0.0286	9	A	I	
13						30			
14						70			
15						100			
16	N	50	2.59	HPMC	0.0286	60	B	I	
17							C		
18							HMS		
19	N	50	2.59	HPMC	0.0286	60	A	II	

2. 実験概要

2.1 使用材料

表-1 に使用材料の物性を示す。結合材は普通ポルトランドセメント (N) と高炉スラグ微粉末 (BFS) を N に 45%置換した高炉セメント B 種 (BB) 相当, 細骨材は登別産陸砂を用い, 練り混ぜ水には上水道水を使用した。混和剤は主成分の異なる AE 剤, 消泡剤, 高性能 AE 減水剤 (SP) を使用し, CE に関してはその分子構造や分子量によって空気連行性や粘度の増加程度が異なり, 耐凍害性にも影響を及ぼすと考えられるため, 分子構造や分子量の異なるものを用いた。表-2 に CE の物性を示す。また, 空気連行の手法として AE 剤の他に中空微小球 (HMS) を使用した。HMS は気体を内包した樹脂系粉体であり, 使用することで良質な気泡組織を形成し, 耐凍害性を向上できることが確認されている⁵⁾。なお, 消泡剤および CE は事前に結合材に混ぜて使用した。

2.2 調査および因子条件

モルタル供試体の調査は表-3 に示すコンクリート調査から粗骨材を除いた砂セメント比に合わせ, CE 添加率はコンクリートの単位水量に対する CE の濃度として水準を設けた。表-4 に因子条件および水準の詳細を示す。本実験では結合材種類, 水結合材

比, CE 種類, CE 添加率, CE 分子量, AE 剤/HMS 種類, 消泡剤種類を因子として, CE が耐凍害性に及ぼす影響を検討した。基準となる No.1 の調査条件に対し, 各因子のみをそれぞれ変えたモルタルを作製した。また, 高流動コンクリートを想定し, 全ての条件のモルタルに SP を 1.0 (C×wt%) 添加した。

また, CE による連行空気は粗大な気泡が多いと考えられており, 全体の空気量に占める AE 剤による連行空気を一定以上確保させるため, 空気量の調整方法は以下のように行った。AE 剤無添加の状態で空気量が 4.5±1.0%となるように消泡剤の添加率を調整し, そこで決定した調査に対して空気量が 8.0±1.5%となるように AE 剤の添加率を定め, それを本練りの調査とした。なお, HMS を使用した条件では AE 剤は使用せず, HMS による空隙が空気量にして 3.5%導入されるように添加量を調節した。

2.3 評価項目および試験方法

(1) フローおよび空気量

フロー試験は JIS R 5201, 空気量の測定は JIS A 1128 に準拠して行った。

(2) 圧縮強度および割裂引張強度

圧縮強度試験および割裂引張強度試験は φ5×10cm の供試体を用い, それぞれ JIS A 1108, JIS A

1113 に準じて 20°C水中養生 1 週および 4 週で測定を行った。

(3) 耐凍害性

凍結融解試験は 4cm×4cm×16cm の角柱供試体を用い、20°C水中養生 4 週後に内寸 5cm×5cm×50cm のゴム容器の中に供試体を縦に 2 つ重ねた状態で行った。JIS A 1148 A 法に準じて、供試体の中心部温度が 5°C~-18°C、-18°C~5°Cとなるように、凍結時間 2 時間 30 分、融解時間 1 時間 30 分とする凍結融解を 300 サイクルまで与えた。

(4) 気泡組織

気泡組織は 4cm×4cm×16cm の角柱供試体を 20°C水中養生 4 週後に、コンクリートカッターで切断し、切断面を #80, #320, #1000, #1500 の研磨材で順次研磨し、洗浄後、自然乾燥した供試体を用いた。その後、倍率 175 倍の CCD カメラを搭載した顕微鏡で、リニアトラバース法により側線を横切る気泡の個数および弦長を測定し、硬化空気量と気泡間隔係数を算出した。トラバース長は ASTM C 457 に準じて定めた。

(5) 空隙率

空隙率はアルキメデス法を用い、20°C水中養生 4 週後の 4cm×4cm×16cm の角柱供試体を 5mm 角に切断した試料を真空吸水させ、40°C乾燥および 105°C乾燥を行い、既往研究^{6,7)}の方法と同様に 40°C乾燥重量から毛細管空隙率、105°C乾燥重量から全空隙率を算出した。なお、ゲル空隙率は全空隙率から毛細管空隙率を差し引いたものとして評価した。

3. 結果および考察

3.1 フレッシュ性状および強度に及ぼす影響

図-2 および図-3 に CE 添加率および CE 分子量と消泡剤添加率の関係を、表-5 にフレッシュ性状と圧

縮強度および割裂引張強度の試験結果を示す。CE 添加率が低いほど、CE 分子量が大きいほど目標空気量を満たすための消泡剤添加率が増加するため、空気連行性が強くなると考えられる。また、CE 種類による比較では HPMC-Q>HEMC>HPMC>HEC の順に消泡剤添加率が増加し、空気連行性が強くなる傾向がみられた。起泡力および気泡の安定性に対するスラリーの粘度の影響については、高い粘度であるほど、起泡力は低下し、安定性は増加することが報告されており⁸⁾、CE 添加率が高いほど増粘による起泡力の低下が大きく、CE 分子量が大きいほど界面活性による起泡力の増加が強く作用するものと思われる。しかしながら、今回の実験では消泡剤の添加率によって間接的に空気連行性の評価を行っているため、今後さらなる検討が必要である。

また、フロー値は CE の添加率および分子量が増加するほど減少する傾向がみられた。これはスラリーの粘度が増加したことによるものと思われる。なお、モルタルの混練後にブリーディングが発生したため、数時間練り置きを行った。練り置きは 30 分に一回程度手練りで攪拌し、静置している間は濡れウェスで水の蒸発を防ぎ、ブリーディングが収まってから打設を行った。

圧縮強度および割裂引張強度に関して、既報⁹⁾と

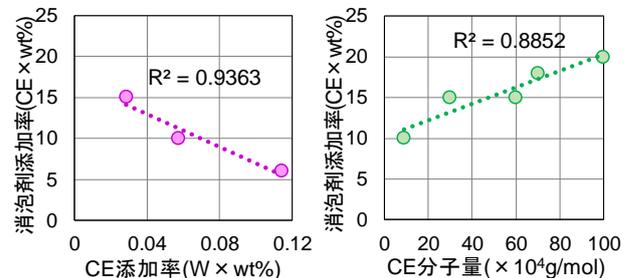


図-2 CE 添加率と消泡剤添加率の関係 図-3 CE 分子量と消泡剤添加率の関係

表-5 フレッシュ性状と圧縮強度および割裂引張強度の試験結果

No.	CE 種類	CE 添加率 (W×wt%)	CE 分子量 (×10 ⁴ g/mol)	SP 添加率 (C×wt%)	消泡剤添加率 (CE×wt%)	AE 剤添加率 (C×wt%)	フロー(mm)		空気量 (%)	温度 (°C)	練り置き時間(h)	圧縮強度 (N/mm ²)		割裂引張強度 (N/mm ²)	
							0 打	15 打				7 日	28 日	7 日	28 日
1	HPMC	0.0286	60	1.0	15.0	0.0005	220	241	7.7	20	1.0	34.3	50.8	2.93	2.33
2	HPMC	0.0286	60		13.2	0.0010	212	254	8.2	18	3.5	21.6	36.5	1.81	2.63
3	HPMC	0.0286	60		14.0	0.0005	237	250	8.6	19	2.5	32.8	41.3	2.19	2.78
4	HPMC	0.0286	60		20.0	0.0008	139	177	7.3	19	3.5	15.1	21.1	1.46	2.36
5	HPMC	0.0286	60		15.0	0.0008	115	156	6.9	19	3.5	22.8	33.7	2.10	1.98
6	HPMC-Q	0.0286	60		18.0	0.0010	191	248	7.6	17	3.5	32.5	37.8	2.42	2.43
7	HEMC	0.0286	60		16.0	0.0010	171	242	7.2	18	2.5	34.0	42.9	2.32	2.58
8	HEC	0.0286	60		5.0	0.0027	161	231	6.9	18	2.5	24.5	39.0	2.43	2.47
9	-	-	-		-	0.0008	231	247	8.2	19	1.5	27.8	38.3	2.23	2.63
10	HPMC	0.0571	60		10.0	0.0009	217	234	6.8	20	2.0	23.8	24.4	2.10	2.39
11	HPMC	0.1143	60		6.0	0.0012	185	205	8.8	20	0.0	28.7	36.2	1.93	3.44
12	HPMC	0.0286	9		10.0	0.0012	235	254	7.2	19	2.0	29.1	32.8	2.33	2.15
13	HPMC	0.0286	30		15.0	0.0012	240	255	7.4	19	1.5	20.9	38.6	1.82	2.82
14	HPMC	0.0286	70		18.0	0.0013	232	245	6.8	18	2.0	31.3	37.7	2.21	2.56
15	HPMC	0.0286	100		20.0	0.0012	221	242	9.2	19	1.0	26.7	39.9	2.06	2.46
16	HPMC	0.0286	60		15.0	0.0020	174	240	6.7	18	2.0	31.6	38.7	1.95	2.31
17	HPMC	0.0286	60		15.0	0.0030	189	243	6.8	19	2.0	30.7	40.3	1.99	2.31
18	HPMC	0.0286	60		15.0	-	210	249	4.4	17	2.0	28.1	36.2	2.00	2.82
19	HPMC	0.0286	60		15.0	0.0010	203	251	7.0	18	2.0	31.2	36.2	2.13	2.45

同様に CE の添加による強度への影響はみられなかった。値にばらつきがみられるのは、硬化後の空気量に差が生じているためだと推測される。

3.2 耐凍害性に及ぼす影響

(1) CE 種類, CE 添加率, CE 分子量による影響

図-4 に CE 種類, CE 添加率, CE 分子量ごとの相対動弾性係数の変化を示す。CE 無添加である No.9 では、300 サイクル時点で相対動弾性係数 (RDM) 60%程度であるのに対して、その他の水準はそれより早くに RDM が低下した。CE 種類ごとにみた場合は、HPMC-Q≒HEMC>HPMC>HEC の順に RDM の低下が早くなり、CE 添加率および CE 分子量の比較では、添加率および分子量が増加するほど耐凍害性が低下する傾向がみられた。

図-5 に CE 種類による空隙率の比較を示す。CE 種類による毛細管空隙率およびゲル空隙率への変化は特にみられなかった。また、図-6 および図-7 に CE 添加率および CE 分子量と空隙率の関係を示す。CE 添加率に関しては、添加率の増加に伴い毛細管空隙率が増加しており、これは既往研究の結果と一致している¹⁾。ここで、鎌田ら¹⁰⁾は直径 40-2000nm の

細孔量が多いほど耐凍害性が低下することを指摘しており、CE 添加率の増加に伴う耐凍害性の低下は細孔構造による影響が考えられる。しかしながら、CE 種類や CE 分子量の凍結融解試験の結果と毛細管空隙率との間に相関はみられないため、細孔構造は CE による耐凍害性低下を全て説明できるものではないと思われる。

図-8 に CE 種類による気泡間隔係数の比較を示す。HPMC (No.1) の気泡間隔係数は 350 μ m 程度と大きく、それ以外の種類は 200~250 μ m の範囲に収まった。図-9 および図-10 に CE 添加率および CE 分子量と気泡間隔係数の関係を示す。No.1 (CE 添加率:0.0286, CE 分子量:60) の水準を除けば、CE 添加率, CE 分子量にかかわらず気泡間隔係数は 200~300 μ m の範囲に位置し、ほぼ一定であることがわかる。No.1 の水準が 350 μ m 程度の大きい気泡間隔係数を示している原因については、表-5 において No.1 の練り置き時間が他の水準より短いことから、ブリーディングがまだ一部生じていたため気泡の損失や偏りが起きたものと推測される。

以上より、CE 添加時の耐凍害性低下には空隙率や

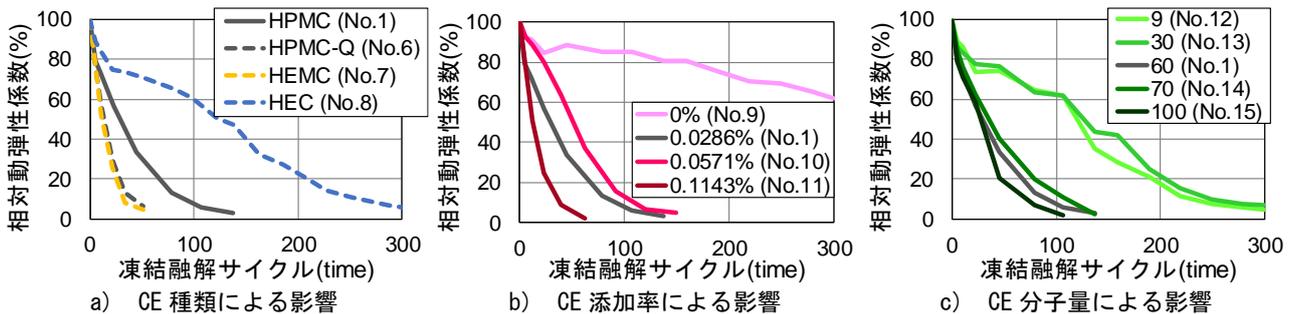


図-4 相対動弾性係数の変化 (CE 種類, CE 添加率, CE 分子量)

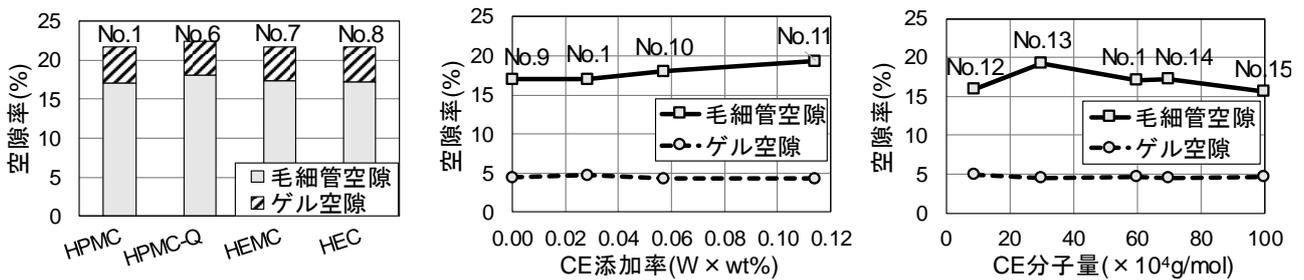


図-5 CE 種類による空隙率の比較

図-6 CE 添加率と空隙率の関係

図-7 CE 分子量と空隙率の関係

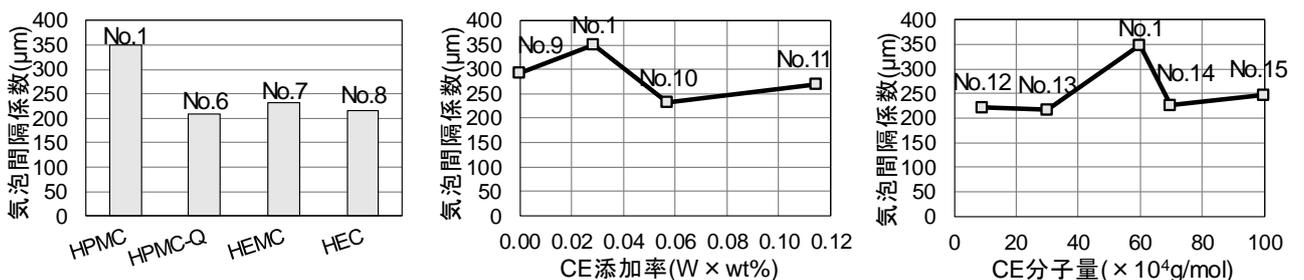


図-8 CE 種類による気泡間隔係数の比較

図-9 CE 添加率と気泡間隔係数の関係

図-10 CE 分子量と気泡間隔係数の関係

気泡組織以外の要因があると考えられる。ここで、凍害劣化機構の説明には一般に Powers の水圧説¹¹⁾が用いられ、凍結時に発生する不凍水圧によって内部組織が破壊されると考えられている。桂ら¹²⁾はセメント硬化体の凍害機構モデルを確立しており、水が凍結する細孔内の不凍水圧を P_1 、圧力緩和の役割を果たす気泡への出口での圧力 P_2 を 0 とした場合、不凍水の流速 G と凍結点での圧力 P_1 の関係を次式で示している。

$$P_1 = \frac{8\eta Gl}{n\pi r^4} \quad (1)$$

ここで、 P_1 : 不凍水圧(N/m²)、 η : 液体の粘性係数(Ns/m²)、 G : 流速(m³/s)、 l : 凍結点と気泡の距離(m)、 r : 毛細管空隙の半径(m)、 n : 気泡へつながら半径 r と長さ l の毛細管空隙の本数(本)である。

不凍水圧 P_1 が凍結点付近のペースト部分の引張強度を超えると破壊が生じると考えられるが、この式より不凍水圧は毛細管空隙内を移動する水の粘度の影響を受けることがわかる。また、鳴海ら¹³⁾は収縮低減剤を使用した際の耐凍害性低下の一因として、細孔溶液の粘度の増加について検討しており、混和剤溶液の低温下での増粘性を確認している。図-11 に示すように、CE 溶液においても粘度の温度依存性が高く、低温下ではより粘度が増加することが知られている。加えて、凍結時には細孔溶液の濃縮現象が起き、凍結点付近の粘度がさらに増加する可能性も考えられる。したがって、CE 添加率および分子量の増加に伴う耐凍害性の低下はその増粘性に起因するものと推測される。

(2) 結合材種類、水結合材比による影響

図-12 に結合材種類ごとの相対動弾性係数の変化を、図-13 に結合材種類による空隙率の比較を示す N と BB では BB の毛細管空隙率がより高いにも関わらず、N よりも緩やかに RDM が低下している。高炉セメントを使用したコンクリートの耐凍害性は、適切な空気量の AE コンクリートであれば、セメント種類による耐凍害性の差はないことが報告されており¹⁵⁾、本実験の結果は CE の併用によるものであることが考えられる。セメントと BFS では異なる CE の吸着特性をもつと考えられており¹⁶⁾、吸着量の差が耐凍害性に何らかの影響を及ぼしている可能性が懸念されるが、その影響については今後の課題である。

図-14 に水結合材比ごとの相対動弾性係数の変化を、図-15 に水結合材比と空隙率の関係を示す。また、水結合材比の増加に伴い耐凍害性が低下し、毛細管空隙率は増加している。基準である No.1 より低水結合材比とした No.3 においても、100 サイクル程

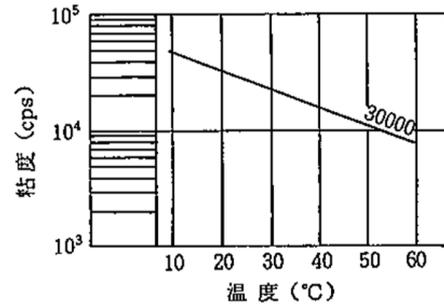


図-11 CE (HPMC 分子量 60×10^4 g/mol) 2%溶液の温度と粘度の関係¹⁴⁾

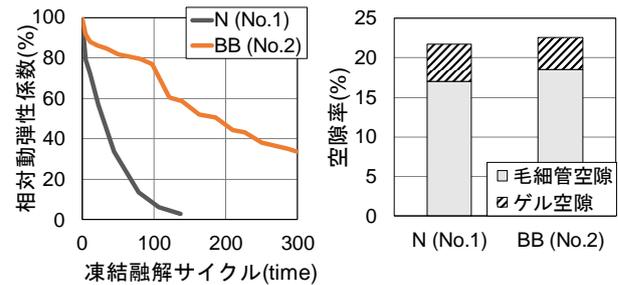


図-12 相対動弾性係数の変化 (結合材種類)

図-13 結合材種類による空隙率の比較

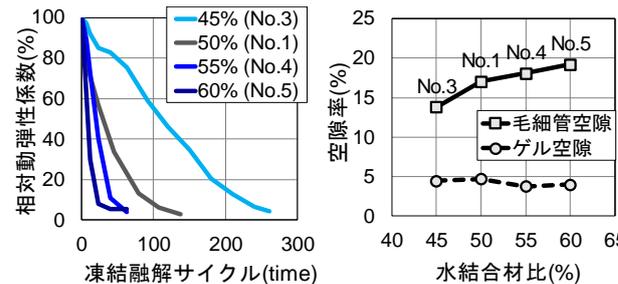
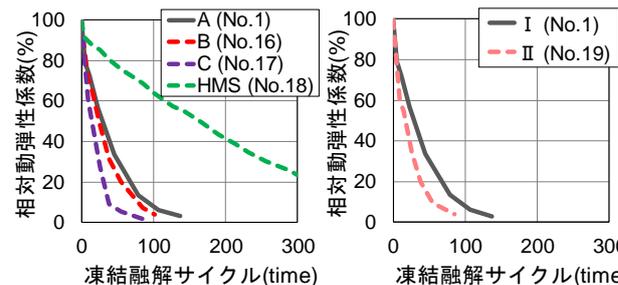


図-14 相対動弾性係数の変化 (水結合材比)

図-15 水結合材比と空隙率の関係



a) AE 剤/HMS 種類による影響 b) 消泡剤種類による影響

図-16 相対動弾性係数の変化 (AE 剤/HMS 種類、消泡剤種類)

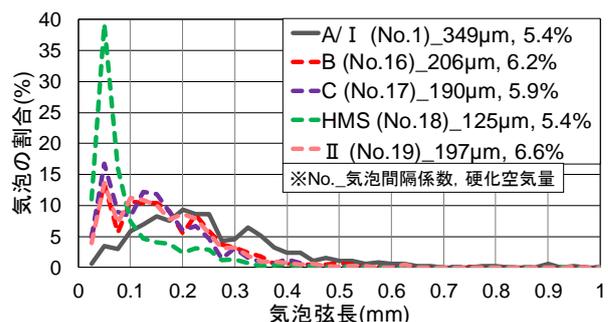


図-17 気泡分布

度で RDM60%を下回っており、十分な改善には至っていないことがわかる。

(3) AE 剤/HMS 種類、消泡剤種類による影響

図-16 に AE 剤/HMS 種類、消泡剤種類ごとの相対動弾性係数の変化を示す。AE 剤および消泡剤の種類にかかわらず、RDM が早期に低下する傾向がみられた。一方、HMS を使用した場合は RDM の低下が若干遅延されている。図-17 に示す気泡分布からわかるように HMS を使用した水準は小径側に気泡が集中し、気泡間隔係数を小さくすることで、耐凍害性が向上したものと思われる。また、HMS 以外の水準も A 種を除けば、耐凍害性を確保する上で推奨されている気泡間隔係数 250 μ m 以下という条件を満たしており、CE を使用した場合においても、併用する AE 剤や消泡剤の種類によっては良質な気泡組織の形成が可能であることが確認された。しかしながら、中でも良質な気泡組織により耐凍害性の向上がみられた HMS においても 300 サイクルでの RDM は 30%程度まで低下していることから、CE による耐凍害性低下の要因としては気泡組織よりも細孔溶液の粘度増加の影響の方が支配的である可能性が示唆された。

4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) HPMC-Q \approx HEMC>HPMC>HEC の順に相対動弾性係数の低下が早まることが確認された。
- (2) CE 添加率および CE 分子量の増加に伴い耐凍害性が低下し、その原因として細孔溶液の増粘による不凍水圧の上昇が考えられる。
- (3) 普通ポルトランドセメントより高炉セメントを使用したモルタルの方が、CE 添加時の耐凍害性が向上する。
- (4) CE を添加したモルタルにおいても、低水結合材比化により耐凍害性は向上するが、十分な改善には至らない。
- (5) CE を添加したモルタルの気泡間隔係数は併用する AE 剤および中空微小球、消泡剤の種類によっては 250 μ m 以下とすることが可能であることを示した。

参考文献

- 1) 日本建設業連合会：建設業ハンドブック 2018
- 2) 佐野清史ら：セルロース系増粘剤を用いた高流動コンクリートの微細構造と物質透過性について、土木学会論文集, No.662, Vol.49, pp.75-89, 2000.11

- 3) 谷澤光洋ら：コンクリートの乾燥収縮に及ぼすセルロースエーテル添加の影響—モルタルによる基礎実験—, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A, 材料施工, pp.9-10, 1990
- 4) 早川和良ら：コンクリートの乾燥収縮に及ぼすセルロースエーテル添加の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A, 材料施工, pp.493-494, 1991
- 5) 安田僚介ら：シリコンオイルを添加したモルタルの中空形状材料による耐凍害性の改善に関する研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文集, No.18, pp.437-442, 2018
- 6) Gruyaert, E. et al.:Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient - Effect of carbonation on the pore structure, Cement & Concrete Composites, Vol.35, pp.39-48, 2013
- 7) 佐川孝広ら：高炉セメントの水和物組成分析と空隙構造特性, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.3, pp.311-324, 2010
- 8) 日本コンクリート工学会：コンクリート中の気泡の役割・制御に関する研究委員会 報告書, 2016.6
- 9) 山川勉ら：高流動コンクリート用分離低減剤としての水溶性高分子の開発, 日本建築学会技術報告集, No.1, pp.48-52, 1995.12
- 10) 鎌田英治：コンクリートの凍害と細孔構造, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.10, No.1, pp.51-60, 1988
- 11) T. C. Powers : A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete, Journal of American Concrete Institute, Vol.16, No.4, pp.245-272, 1945
- 12) 桂修ら：セメント硬化体の凍害機構モデル, コンクリート工学論文集, Vol.11, No.2, pp.49-62, 2000.5
- 13) 鳴海玲子ら：収縮低減剤を使用したモルタルの収縮低減および耐凍害性低下に影響する要因の検討, 日本建築学会構造系論文集, Vol.79, No.700, pp.671-680, 2014
- 14) シーエムシー：新・コンクリート用混和材料, 1988.6
- 15) 鉄鋼スラグ協会：鉄鋼スラグの高炉スラグへの利用 (2016 年度版), 2016.3
- 16) 大友健ら：特殊水中コンクリートの凝結特性に及ぼす材料の影響に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.11, No.1, 1989