# 論文　亜硝酸系混和剤と各種減水剤を用いた新型耐寒剤の開発

赤間　智仁[*1]・井上　真澄[*2]・須藤　裕司[*3]・岡田　包儀[*4]

**要旨**：耐寒剤の主成分として用いられる亜硝酸系混和剤は，コンクリートに多量添加すると必要以上に凝結・硬化が促進されるため，初期のスランプロスが増大する原因となる。また従来の耐寒剤は外気温が-10℃以下では十分な効果が期待できない場合がある。そこで従来の耐寒剤よりも高性能な耐寒剤の開発を目的とした基礎的検討を行った。その結果，亜硝酸系混和剤を多量に添加し，芳香族エーテル系高性能減水剤と用いた場合，厳冬期の施工を想定した低温環境下におけるフレッシュ性状および強度発現性が従来の耐寒剤よりも優れることが明らかとなった。

**キーワード**：耐寒剤，亜硝酸カルシウム，スランプロス，強度発現，乾燥収縮，寒中コンクリート

## 1.　はじめに

耐寒剤は，セメントの水和反応を促進させることで厳冬期におけるコンクリート打設後の初期凍害を防止し，さらにコンクリート中の水分の凍結温度を低下させる混和剤である。

耐寒剤の主成分として広く用いられている亜硝酸系混和剤は，その使用量が多いほど，フレッシュコンクリートの凍結温度を低下させる作用があるとされており，凝結・硬化も促進される。しかし，多量に添加すると硬化が必要以上に促進されてしまうため，コンクリートのこわばりやスランプロスの増大[1)]などの原因となり，作業性に支障をきたすおそれがある。また，従来の耐寒剤では，施工時の外気温が-10℃程度までは効果が期待できるが，それ以下の外気温では十分な効果が期待できない場合がある。

これまで筆者らは，従来の耐寒剤よりも低い外気温でも硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリティを確保できる，高性能な耐寒剤の開発を目的とした検討を行っている[2)]。上記の研究中では，従来の耐寒剤の使用量よりも亜硝酸系混和剤を多量に添加して，メラミン系減水剤およびポリカルボン酸系減水剤の 2 種類の減水剤と併用した配合を「新型耐寒剤」と定義し，その新型耐寒剤を添加したコンクリートの+20℃環境下におけるスランプロスおよび低温環境下における強度発現特性について検討を行ってきた。その結果，新型耐寒剤は+20℃環境下で打設した場合のスランプロスおよび低温環境下における強度発現において，従来の耐寒剤よりも優れる結果を示した。

しかし，耐寒剤が用いられる時期は厳冬期が想定され，実際の寒中コンクリート施工時においては，温水などによりコンクリートの練り上がり温度を確保するような対策が行われているが，練り上がり温度は+20℃以下になる場合が殆どであると考えられる。そこで本研究は，新型耐寒剤を用いたコンクリートの低温環境下におけるスランプロスおよび強度発現，硬化後の乾燥収縮について検討を行った。

## 2.　低温環境下におけるスランプロスの検討（実験 1）

### 2.1　実験概要

本実験では，低温環境下における新型耐寒剤を用いたコンクリートのフレッシュ性状について検討を行った。日本建築学会「寒中コンクリート施工指針・同解説」[3)]では，荷卸し時のコンクリート温度が+10～+20℃の範囲になるように考慮することが規定されている。そこで本実験では，コンクリートの練り上がり温度を+10～+20℃にするため，+10℃の温度環境下においてコンクリートの練混ぜを行い，同環境下でのフレッシュ性状について検討を行った。

### 2.2　使用材料および配合

**表-1** に使用材料を示す。セメントには普通ポルトランドセメントを使用し，細骨材には陸砂，粗骨材には砕石を使用した。混和剤は，新型耐寒剤の主成分として亜硝酸カルシウムを主体とする耐寒成分を含んだ濃度 45%の混合水溶液（以後，CN45）を，減水剤にはメラミン系高性能減水剤（以後，Ad1 減水剤）とポリカルボン酸系高性能減水剤（以後，Ad2 減水剤）を使用した。また，空気量の調整のために AE 剤を使用した。

**表-2** にコンクリートの配合を示す。水セメント比は 50%に一定とした。新型耐寒剤の主成分となる CN45 の添加量は 20ℓ/m$^3$ とした。配合（A）は，2 種類の減水剤

*1 北見工業大学大学院　工学研究科　土木開発工学専攻　（学生会員）
*2 北見工業大学　工学部　社会環境工学科准教授　博士（工学）　（正会員）
*3 日産化学工業株式会社　化学品事業部　基礎化学品営業部　博士（工学）　（正会員）
*4 北見工業大学　技術部　（正会員）

表-1　使用材料（実験 1）

| 材料 | 略号 | 主な特性 |
|---|---|---|
| セメント | C | 普通ポルトランドセメント，密度：3.16 g/cm$^3$ |
| 細骨材 | S | 陸砂、表乾密度：2.61 g/cm$^3$，吸水率：1.69%，F.M：2.54 |
| 粗骨材 | G | 砕石、表乾密度：2.88 g/cm$^3$，吸水率：1.30%，F.M：6.36，M.S.：25mm |
| 亜硝酸系混和剤 | CN45 | 主成分：亜硝酸カルシウム，その他の硬化促進成分　密度：1.42～1.44 g/cm$^3$ |
| メラミン系高性能減水剤 | Ad1 | 主成分：スルホン化メラミン縮合物，密度：1.17～1.19 g/cm$^3$ |
| ポリカルボン酸系高性能減水剤 | Ad2 | 主成分：ポリカルボン酸エーテル系化合物，密度：1.03～1.07 g/cm$^3$ |
| AE 剤 | AE | 主成分：天然樹脂酸塩，密度：1.05～1.07 g/cm$^3$ |
| 芳香族エーテル系高性能減水剤※ | Ad3 | 主成分：芳香族エーテル系縮合物，密度：1.01～1.06 g/cm$^3$ |
| 従来型耐寒剤※ | 従来型 | 主成分：亜硝酸カルシウム，減水剤，他<br>密度：1.38～1.42 g/cm$^3$ |

注）※は**実験 2**，**実験 3** および**実験 4** で使用

表-2　コンクリート配合（実験 1）

| 配合名 | W/C (%) | s/a (%) | 単位量（kg/m$^3$） | | | | 混和剤（ℓ/m$^3$） | （C×%） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | W | C | S | G | CN45 | Ad1 | Ad2 | AE |
| （A）Ad1：Ad2=1：3 | 50 | 40.7 | 160 | 320 | 732 | 1176 | 20.0 | 0.5 | 1.5 | 0.006 |
| （B）Ad1 単体 | | | | | | | | 2.5 | — | 0.018 |
| （C）Ad2 単体 | | | | | | | | — | 0.8 | 0.005 |

表-3　フレッシュ試験結果（実験 1）

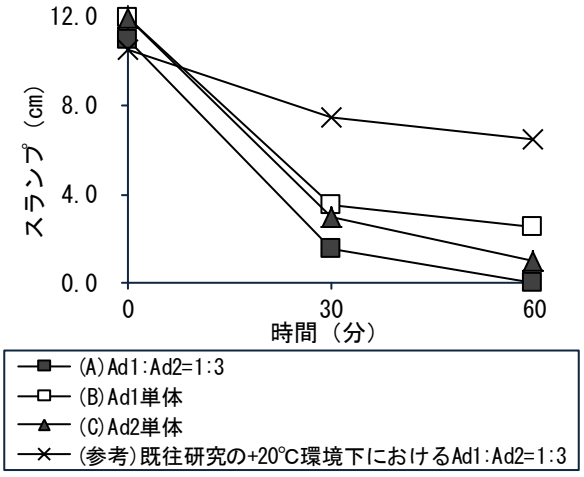
| 配合名 | スランプ（cm） | | | 空気量（%） | | | コンクリート温度（℃） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 初期 | 30分 | 60分 | 初期 | 30分 | 60分 | 初期 | 30分 | 60分 |
| （A） | 11.0 | 1.5 | 0.0 | 5.4 | 2.8 | — | 12.0 | 12.5 | 12.5 |
| （B） | 12.0 | 3.5 | 2.5 | 5.2 | 3.4 | 2.8 | 13.0 | 12.0 | 12.0 |
| （C） | 12.0 | 3.0 | 1.0 | 4.6 | 3.0 | 2.2 | 12.5 | 12.0 | 12.0 |

Ad1 および Ad2 を併用した配合であり，添加割合は既往研究 [2)]の+20℃環境下において最もスランプロスを軽減できた Ad1 減水剤:Ad2 減水剤＝1:3 とした。その他に，Ad1 減水剤と Ad2 減水剤をそれぞれ単体使用した配合（B）および（C）の検討も行った。

### 2.3　実験方法

コンクリートの練混ぜは，恒湿恒温室（10.0±1.0℃，RH=85%）内で行った。練り上がったコンクリートは，現場におけるコンクリート工場からアジテータトラックによるコンクリートの輸送を想定し，傾胴型重力式ミキサーを用いた継続撹拌（回転速度：毎分 2 回転）を同室内で行った。スランプと空気量の測定は，測定直前にミキサーから必要なコンクリートを取出し，スコップで練り直した後に測定を行った。測定は，練混ぜ直後，30 分後，　60 分後の計 3 回行った。また，練混ぜ直後の目標スランプは 10.0±2.5cm, 目標空気量は 5.0±1.0%とした。

### 2.4　実験結果および考察




注)既往研究 [2)] の参考データは経時変化測定中のコンクリートを恒温室内（+20±1℃，RH85%）にて，静置保管した場合

図-1 スランプの経時変化（実験 1）

**表-3** にスランプ試験および空気量試験の測定結果を，**図-1** にスランプの経時変化を示す。なお，図中には比較用として，配合（A）を+20℃環境下で行った既往研究 [2)] の測定データもプロットした。

**図-1** から減水剤 Ad1 と Ad2 を併用した配合（A）は，練混ぜ直後のスランプは目標値を満足したが，30 分後にはスランプは大きく低下し，60 分後には 0cm となった。この結果と同配合を用いて+20℃環境下で実施した既往研究の参考データを比較すると，低温環境下ではスランプの低下が著しいことがわかる。さらに Ad2 減水剤を単

表-4　コンクリート配合（実験 2）

| 配合 | W/C (%) | s/a (%) | 単位量（kg/m$^3$） | | | | 混和剤（ℓ/m$^3$） | | （C×%） | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | W | C | S | G | CN45 | 従来型 | Ad3 | AE |
| （D）CN | 50 | 40.7 | 160 | 320 | 732 | 1176 | 20.0 | — | 2.5 | 0.015 |
| （E）従来型 | | | 170 | 340 | 697 | 1168 | — | 13.6 | — | 0.010 |
| （F）N | | 39.7 | 178 | 356 | 686 | 1150 | — | — | — | 0.020 |

表-5　フレッシュ試験結果（実験 2）

| 配合名 | スランプ（cm） | | | 空気量（%） | | | コンクリート温度（℃） | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 初期 | 30分 | 60分 | 初期 | 30分 | 60分 | 初期 | 30分 | 60分 |
| （D） | 10.0 | 11.0 | 7.5 | 5.0 | 6.0 | 5.1 | 14.5 | 15.0 | 14.0 |
| （E） | 12.5 | 7.5 | 5.0 | 5.5 | 5.2 | 4.8 | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| （F） | 11.0 | 4.5 | 2.0 | 5.4 | 2.8 | 2.8 | 12.0 | 11.0 | 10.5 |

体使用した配合（C）においても，スランプは大きく低下した。一般に減水剤は温度依存性があるとされているが，その中でも特にポリカルボン酸系減水剤は温度依存性が大きいとされており，温度環境によって減水性能や流動性保持性能が大きく変動することが知られている。本実験の+10℃のような低温環境になったことで，減水性能が低下し，コンクリートのスランプロスが増大したものと推察される。一方，Ad1 減水剤を単体で添加した配合（B）は，60 分後には 2.5cm とスランプが残っており，Ad2 減水剤を単体添加した配合（C）よりはスランプ保持の面で優位にあるものの，スランプロスは大きい。

以上のことから，低温環境下において，亜硝酸系混和剤を多量に添加した場合は，Ad1 減水剤および Ad2 減水剤を単独使用または併用しても，スランプロスを軽減できない可能性があることが分かった。

## 3.　新型耐寒剤における使用減水剤の再検討（実験 2）

### 3.1　実験概要

実験 1 の結果から，減水剤の種類を変更して，低温環境下におけるスランプロスの再検討を行った。また従来型耐寒剤および耐寒剤無添加の普通コンクリートとの比較検討も併せて行った。

### 3.2　使用材料および配合

使用するセメントおよび骨材，亜硝酸系混和剤（CN45），AE 剤は，**表-1** に示したものと同じ材料を使用した。新たに使用する減水剤として，温度依存性が少なく，スランプ保持性能を有するとされる芳香族エーテル系縮合物を主成分とした高性能減水剤（以後，Ad3 減水剤）を使用した。

**表-4** にコンクリート配合を示す。水セメント比は実験 1 と同じ 50%で一定とした。配合（D）は，CN45（20ℓ/m$^3$）

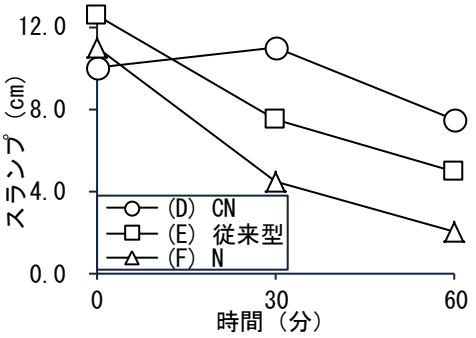



図-2　スランプの経時変化（実験 2）

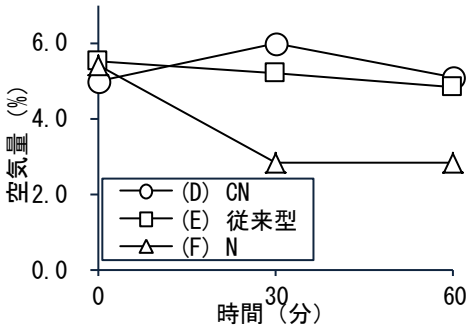



図-3　空気量の経時変化（実験 2）

に Ad3 減水剤を添加した配合であり，減水剤の添加量は試験練りからセメント質量に対して 2.5%とした。配合（E）の従来型耐寒剤の添加量は，標準添加量（単位セメント量 100kg あたり 4ℓ 使用）を参考に 13.6ℓ/m$^3$ とした。また，一般的な普通コンクリートとのフレッシュ性状の比較のため，配合（F）として耐寒剤や減水剤無添加のコンクリートとの比較検討も行った。練混ぜ直後の目標スランプは 10.0±2.5cm，目標空気量は 5.0±1.0%とした。

### 3.3　実験方法

コンクリートの練混ぜおよびフレッシュ試験は，実験 1 と同じ方法で行った。

### 3.4　実験結果および考察

**表-5** および**図-2**，**図-3** にスランプと空気量試験結果を示す。Ad3 減水剤を用いた配合（D）では，スランプは初期の 10.0cm から 60 分後に 7.5cm となり，練混ぜ直後からのスランプロスは 2.5cm に抑えることができた。空気量の変化も小さく，フレッシュ性状の保持に良好な結果を示した。

一方，配合（E）と配合（F）は初期こそスランプの目

標値を満足できているが，60 分後にはスランプが大きく低下し，配合（D）よりもスランプロスの大きい結果となった。

以上のことから，芳香族エーテル系高性能減水剤（Ad3）を用いた新型耐寒剤は，+10℃の低温環境下においても，従来型耐寒剤や普通コンクリートよりもフレッシュ性状保持の面で優位であると考えられる。

## 4. 新型耐寒剤の低温環境下における強度発現の検討（実験 3）

### 4.1 実験概要

実験 2 の結果から Ad3 減水剤を用いた新型耐寒剤は，+10℃の低温下においてもスランプロスの抑制に有効であることがわかった。この結果を踏まえて，新型耐寒剤を添加したコンクリートの低温環境下における強度発現特性を明らかにするため，2 種類の養生方法を用いた圧縮強度の経時変化の検討を行った。また従来型耐寒剤や普通コンクリートとの比較検討も行った。

### 4.2 配合

**表-6** にコンクリート配合と練り混ぜ直後のフレッシュ試験結果を示す。配合は，実験 2 と同じ配合を用いて比較検討を行った。また練混ぜ直後の目標スランプは 10.0±2.5cm，目標空気量は 5.0±1.0%とした。

### 4.3 養生および試験方法

強度試験の材齢は，1 日，3 日，7 日，14 日，28 日の 5 材齢とした。供試体（φ10×20cm）は，コンクリートの練混ぜを恒湿恒温室（10.0±1.0℃，RH=85%）内で行い，型枠へ打込んだ後，型枠をつけたまま打設面をビニールで覆い封緘状態とした。また養生温度については，以下の 2 種類の養生方法で検討を行った。

（1）養生方法 1

打設後 24 時間は+5℃に静置し，その後-5，-15℃の 2 水準の温度条件下で養生を行った。

（2）養生方法 2

打設後から材齢 7 日までは-5℃に静置し，それ以降は+5℃に温度を上げて養生を行った。

また，いずれの養生方法においても供試体は圧縮強度試験前に水中浸漬して，供試体内部の温度が+5℃に達した時点で実験を行った。

### 4.4 実験結果および考察

（1）養生方法 1

**図-4** に各養生温度における材齢 28 日までの圧縮強度試験結果を示す。

-5℃養生では，従来型耐寒剤は普通コンクリートと比較して，常に約 2 倍の強度を示しており，耐寒剤としての効果が確認できる。また，新型耐寒剤を用いた CN は普通コンクリートに対して約 3 倍の強度を示した。

-15℃養生では，従来型耐寒剤は材齢 3 日強度では普通コンクリートと比較すると約 2 倍の強度発現が確認されたが，その後の強度発現は殆ど見られなかった。一方，CN は特に初期材齢に高い強度発現を示しており，普通コンクリートに対して材齢 3 日において，約 8.5 倍の強度が確認された。さらに，その後の材齢においても強度増進が確認された。

また，+20℃環境下で打設し，同温度条件で養生を行った既往研究[2] と比較すると，強度発現の傾向に大きな差異は観察されず，初期コンクリート温度と減水剤を変更したことによる強度発現への影響は確認されなかった。

**表-6 コンクリート配合と初期フレッシュ試験結果（実験 3）**

| 配合 | W/C | s/a | 単位量（kg/m³） | | | | 混和剤（ℓ/m³） | | （C×%） | | スランプ | 空気量 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (%) | (%) | W | C | S | G | CN45 | 従来型 | Ad3 | AE | (cm) | (%) |
| （D）CN | 50 | 40.7 | 160 | 320 | 732 | 1176 | 20.0 | — | 2.5 | 0.015 | 9.5 | 4.3 |
| （E）従来型 | | | 170 | 340 | 697 | 1168 | — | 13.6 | — | 0.010 | 9.5 | 4.5 |
| （F）N | | 39.7 | 178 | 356 | 686 | 1150 | — | — | — | 0.020 | 10.0 | 5.6 |

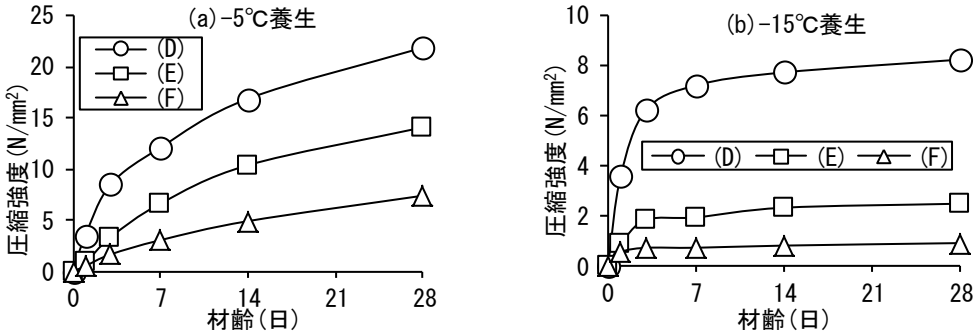



**図-4 各養生温度における圧縮強度の経時変化（養生方法 1）**

（2）養生方法 2

**図-5** に材齢 28 日までの圧縮強度試験結果を示す。材齢 7 日までは，いずれの配合も殆ど強度発現が確認されなかった。しかし，温度を+5℃に切り替えた後の強度発現には違いが見られ, 材齢 28 日には普通コンクリートと比較すると従来型耐寒剤は，約 1.4 倍の強度発現が得られたのに対して，新型耐寒剤は約 2 倍の強度発現が確認された。これは，打設直後にマイナス温度で養生を行ったことにより，普通コンクリートはある程度の強度発現を得る前に内部の水分が凍結し，一部で初期凍害が起きたことで，養生温度をプラス温度に切り替えた後の強度発現に影響を及ぼしたことが考えられる。

いずれの養生方法においても，新型耐寒剤は亜硝酸系混和剤の添加量を増やしたことにより従来型耐寒剤に比べて，コンクリート中の水分の凍結温度が低下し，さらに低温環境下における硬化促進効果が高まったため，高い強度発現が得られたと考えられる。

### 4.5　積算温度と圧縮強度の関係

コンクリートの圧縮強度は，養生温度によって強度発現が異なるため，寒中コンクリートのような極めて温度が低くなる場合には，強度に対して温度と材齢の両者を加味した積算温度の関数式で表すのが合理的である。積算温度は一般に，式(1)より求められる。

$$M = \sum (T - T_0)\Delta t \qquad (1)$$

ここに，M：積算温度（℃・日）

T：コンクリート温度（℃）

$T_0$：基準温度（℃）

Δt：時間（日）

コンクリート温度 T は中心部に熱電対を埋め込んだ供試体を各養生温度で保管し，養生中のコンクリート温度を計測した。また一般的に基準温度 $T_0$ は-10℃が用いられているが，本研究では耐寒剤を添加した配合については，-15℃で検討を行った。これは耐寒剤を添加することで, -10℃以下にコンクリート温度が下がっても水和反応が進むことを想定しているためである。

**図-6** に各配合の圧縮強度と積算温度の関係を示す。コンクリートの積算温度（℃・日）と圧縮強度の関係は，全ての配合において概ね線形的な関係を示している。また普通コンクリートや従来型耐寒剤と比較して，低い積算温度でも，新型耐寒剤は高い強度発現を示していることが確認できる。

以上のことから, Ad3 減水剤に変更した新型耐寒剤は，従来型耐寒剤より低温環境下における強度発現性に優れていると考えられる。

## 5.　新型耐寒剤を添加したコンクリートの乾燥収縮（実験 4）

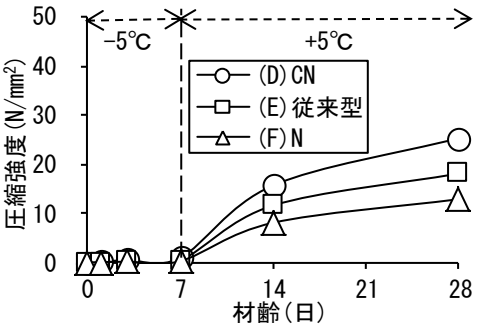



図-5 圧縮強度の経時変化（養生方法 2）

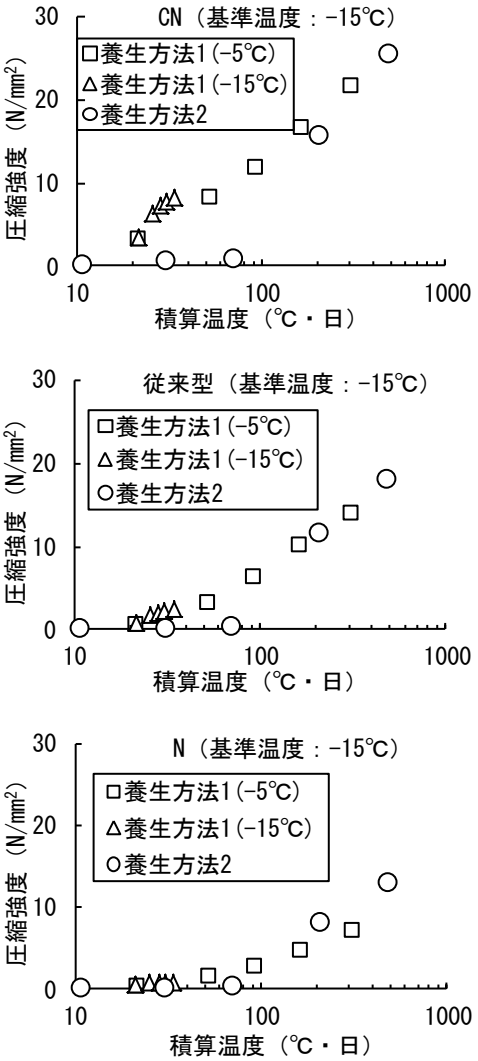



図-6　積算温度と圧縮強度の関係

### 5.1　実験概要

**実験 2，3** から Ad3 減水剤を用いた新型耐寒剤は，低温環境下におけるスランプロスの軽減および強度発現に優れていることが分かった。しかし，これらの配合には亜硝酸系混和剤を多量に添加しており，硬化後のコンクリートの収縮への影響が懸念される。そこで，実験 2 および 3 と同一配合のコンクリートについて乾燥収縮の測定を行った。また従来型耐寒剤および普通コンクリート

表-7　コンクリート配合と初期フレッシュ試験結果（実験 4）

| 配合 | W/C | s/a | 単位量（kg/m³） | | | | 混和剤（ℓ/m³） | | （C×%） | | スランプ | 空気量 | 材齢 28 日強度 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | (%) | (%) | W | C | S | G | CN45 | 従来型 | Ad3 | AE | (cm) | (%) | (N/mm²) |
| (D) CN | 50 | 40.7 | 160 | 320 | 732 | 1176 | 20.0 | — | 2.5 | 0.040 | 8.0 | 4.0 | 49.7 |
| (E) 従来型 | | | 170 | 340 | 697 | 1168 | — | 13.6 | — | 0.007 | 9.5 | 4.5 | 48.6 |
| (F) N | | 39.7 | 178 | 356 | 686 | 1150 | — | — | — | 0.025 | 7.5 | 5.8 | 44.6 |

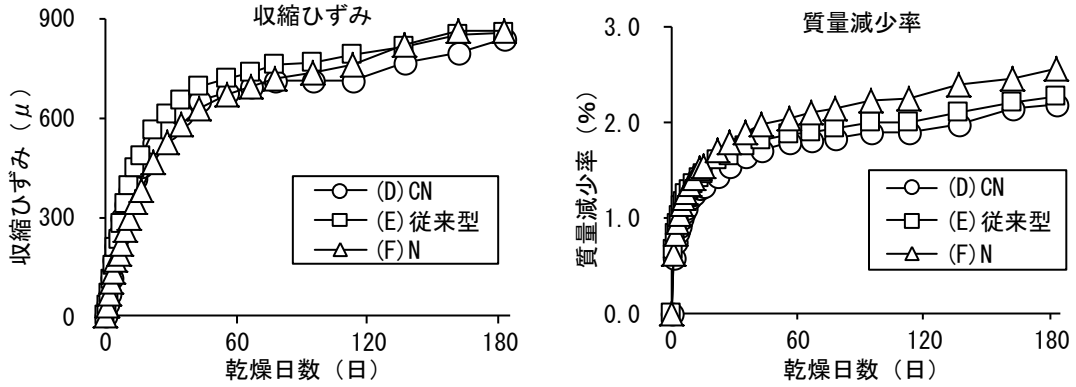



図-7　乾燥収縮ひずみと質量減少率の経時変化

との比較検討も行った。

### 5.2　配合

**表-7** に配合および初期フレッシュ性状および材齢 28 日強度を示す。コンクリートの練混ぜは恒温恒湿室（10.0±1.0℃，RH=85%）内で行った。練り混ぜ直後の目標スランプは 10.0±2.5cm, 目標空気量は 5.0±1.0%とした。

### 5.3　実験方法

JIS A 1129-3「モルタルおよびコンクリートの長さ変化試験方法—第 3 部：ダイヤルゲージ方法」に準拠して行った。10×10×40（cm）の角柱供試体を打設した後，24 時間は恒温室内に静置してから脱型した。脱型後は，材齢 7 日まで水中養生（+20℃）を行った。養生終了後，恒湿恒温室（20±1℃，RH60±5%）にて，長さ変化および質量の測定を行った。供試体数は 1 配合 3 体とし，その平均値を算出した。

### 5.4　実験結果および考察

**図-7** に乾燥収縮ひずみと質量減少率の経時変化を示す。耐寒剤を添加している配合（D），（E）は，普通コンクリートに比べて乾燥収縮ひずみが，初期に若干増加する傾向がある。しかし，新型耐寒剤を用いた配合（D）は乾燥日数 180 日では普通コンクリート（F）と同程度の値を示した。一方，質量減少率については耐寒剤を添加した配合の方が若干小さな値を示した。

以上のことから，Ad3 減水剤を用いた新型耐寒剤を添加したコンクリートの乾燥収縮は，乾燥開始 180 日が経過した段階で普通コンクリートと同程度であり，実用上問題ないと考えられる。

## 6. まとめ

本研究では，従来の耐寒剤よりも低い外気温でも硬化促進効果と練混ぜから打込みまでのワーカビリィを確保できる高性能な新型耐寒剤の開発を目的として，亜硝酸系混和剤を多量に添加し，さらに各種減水剤を用いたコンクリートの低温環境下におけるフレッシュ性状および強度発現，硬化後の乾燥収縮について検討を行った。以下に，本実験の範囲において得られた結果をまとめる。

（1）亜硝酸系混和剤を多量に添加して，メラミン系減水剤（Ad1）およびポリカルボン酸系減水剤（Ad2）を併用したコンクリートは，+20℃の環境下ではスランプロスを軽減できても，+10℃の低温環境下ではスランプロスが大きい。

（2）亜硝酸系混和剤を多量に添加して，減水剤に芳香族エーテル系減水剤（Ad3）を単体で添加したコンクリートは，従来型耐寒剤と比較して低温環境下におけるスランプロスが抑制され，強度発現性にも優れている。さらに硬化後の乾燥収縮は，普通コンクリートと同等であった。

## 参考文献


1) 日本コンクリート工学協会北海道支部：コンクリート混和材料の最新技術に関する研究委員会報告書，pp.76-79，2011.3

2) 赤間智仁，井上真澄，須藤裕司，三上修一：亜硝酸カルシウムと各種減水剤を併用したコンクリートのフレッシュ性状および初期強度発現の検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.34，No.1，pp.155-159，2012

3) 日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説，pp.57，2010