

論文 鈹物油系収縮低減剤を用いたモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす細孔溶液の性状の影響

鳴海玲子*1・張文艶*2・岸本嘉彦*3・濱幸雄*4

要旨: 本研究では鈹物油系収縮低減剤を対象に、混和剤溶液およびセメントペーストから圧搾により抽出した細孔溶液の性状に着目して、その表面張力、凍結温度（融点）および粘性がモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす影響について検討した。その結果、細孔溶液の融点およびモルタルの凍結水率、細孔溶液の表面張力に収縮低減剤混和の有無による差が見られず、収縮低減剤の表面張力が凍結融解抵抗性に及ぼす影響は認められなかった。また、収縮低減剤溶液の粘性が、温度低下および0°C以下での凍結による溶液濃度の濃縮にもなっており増大することが明らかとなり、それが凍結融解抵抗性を低下させる一因である可能性が示唆された。

キーワード: 収縮低減剤, 乾燥収縮, 凍結融解抵抗性, 表面張力, 粘性

1. はじめに

コンクリートの乾燥収縮に起因するひび割れは構造物の耐久性低下の原因となることから、乾燥収縮の低減策の一つとして収縮低減剤の利用が注目されている。収縮低減剤は、毛細管張力説に立脚した乾燥収縮機構に基づき開発されたもので、その作用機構はコンクリート中の細孔溶液の表面張力の低減で説明されることが多い。収縮低減剤による収縮低減効果については、有効性が認知されている。しかし、収縮低減剤による凍結融解抵抗性の低下の問題が指摘されており、寒冷地での収縮低減剤の使用は未だ課題が多く残されている。そこで、凍結融解抵抗性の改善を図るために、主成分を従来の低級アルコール系ではなく疎水性化合物である数 μm の油滴とした鈹物油系の収縮低減剤が開発された。これは、凍結時に浸透する氷が自由水を補足するのを物理的に遮断し、凍結水量を減少させることで凍結融解抵抗性を改善するといわれている¹⁾。

著者ら²⁾は、収縮低減剤を用いたモルタルの凍結融解抵抗性について、アルコール系および鈹物油系の収縮低減剤を対象として空隙構造の観点から検討を行った結果、アルコール系の収縮低減剤の場合にはそれ自身の消泡作用が強く、適切な空気量の確保が困難であることが凍結融解抵抗性低下の主要因であることを明らかとしている。一方、鈹物油系の場合には空気量が十分に確保されていても、収縮低減剤の使用量によっては凍結融解抵抗性を十分に確保できないことが指摘されている。この理由について、収縮低減剤の使用による細孔溶液の表面張力の変化および細孔構造の変化が凍結点降下に影響を及ぼし、凍結水量を増加させる可能性を指摘してい

るが実験的な検証は行っていない。

細孔溶液の表面張力および粘性は凍結融解挙動と密接に関係し、硬化体の性状に影響を及ぼす重要な要因であることから、いくつかの先行研究が行われている。佐久田ら³⁾は、セメントペーストから圧搾した細孔溶液の表面張力を測定し、収縮低減剤の使用の有無によらず細孔溶液の表面張力は純水よりも低く、必ずしも収縮低減剤による表面張力の低下が大きくないことを指摘している。また張ら⁴⁾は、収縮低減剤以外の混和剤も含めた検討を行っており、いずれの混和剤の場合でも混和剤溶液の表面張力は純水よりも低下するものの、混練直後のセメントペーストから遠心分離により抽出した細孔溶液の表面張力は、収縮低減剤以外の混和剤の場合には純水の表面張力と同程度となるのに対して、収縮低減剤の場合には表面張力は低い値を保持していたと報告している。両者の結果は一致しておらず、細孔溶液の表面張力に及ぼす収縮低減剤の影響は不明である。さらに、張ら⁵⁾は混和剤溶液の粘度を測定し、収縮低減剤とAE剤に大きな差が認められないと報告しているが、液体の粘度の温度依存性、特に未凍結水の粘度が考慮されておらず、凍結融解抵抗性に及ぼす影響は明らかになっていない。

そこで、本研究では鈹物油系収縮低減剤を対象に、凍結融解抵抗性に影響を及ぼす要因を明らかにすることを目的として、混和剤溶液およびセメントペーストから圧搾した細孔溶液の性状に着目して、その表面張力、凍結温度（融点）および粘性が凍結融解抵抗性に及ぼす影響を理論的、実験的見地から検討した。

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科建築社会基盤系専攻 博士前期課程 (学生会員)

*2 室蘭工業大学大学院 博士研究員 博士(工学) (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 助教 博士(工学) (正会員)

*4 室蘭工業大学大学院 工学研究科くらし環境系領域 教授 博士(工学) (正会員)

2. 実験計画および方法

2.1 実験計画

表-1 に収縮低減剤を用いたモルタルの凍結融解抵抗性に及ぼす混和剤溶液・細孔溶液の各種性状の影響に関する実験計画を示す。収縮低減剤は、炭化水素化合物およびグリコールエーテル系誘導体により構成される鉱物油系収縮低減剤(S)を使用し、一般的な混和剤であるリグニンスルホン酸塩およびオキシカルボン酸塩を主成分とする AE 減水剤(AE)を使用した。

混和剤溶液実験として、水セメント比 0.5、セメント砂比 1:3 のモルタル試験体を想定して、収縮低減剤はメーカーの推奨範囲に基づき最小値、最大値(2.12kg/m³)に相当する濃度に精製水を加えてそれぞれ調整した収縮低減剤溶液、メーカーによって推奨されている標準使用量の濃度に調整した AE 減水剤溶液およびこれらの原液の表面張力⁶⁾を測定した。収縮低減剤は標準使用量に相当する濃度のほか、収縮低減剤濃度の影響をより詳細に把握するために 0, 1, 2, 3, 4, 5% の 6 水準の濃度の溶液を追加した。

また、モルタル試験体のセメント硬化体部分に存在する細孔溶液について検討するために、普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³)を使用し、水セメント比 0.5 のセメントペーストを作製し、この試料から圧搾した細孔溶液をモルタルの細孔溶液と同等であると仮定した。使用した混和剤および使用量は混和剤溶液実験と同様である。試験体は φ50×100mm の円柱試験体とし、凍結融解抵抗性を評価するための凍結融解試験の養生条件が水中養生であることから 20℃水中養生を 3 日間行った。細孔溶液の採取方法は、佐久田ら³⁾と同様の方法として 3 軸方向から拘束状態の試験体に荷重をかけ、細孔溶液を採取した。圧搾した細孔溶液の表面張力⁶⁾、凍結温度(融点)⁷⁾⁸⁾の測定を行った。

表-1 混和剤溶液・細孔溶液の各種性状の影響に関する実験計画

混和剤種類	濃度(%)	表面張力(白金プレート法)		融点(低温DSC)	粘度(毛細管粘度計)	凍結水率(交流二電極法)
		混和剤溶液	細孔溶液			
水		○	○	○	○	○
S	0.79	○	○	-	-	-
	1.00	-	-	-	○	-
	2.00	-	-	-	○	-
	2.73	-	-	-	○	○
	3.00	-	-	-	○	-
	4.00	-	-	-	○	-
	4.40	○	○	○	-	-
	5.00	-	-	-	○	-
AE	100.00	○	-	-	-	-
	2.00	○	○	-	-	-
	100.00	○	-	-	-	-

交流二電極法による凍結水率を測定するために、普通ポルトランドセメント(密度: 3.16g/cm³)および白老産陸砂(表乾密度: 2.67g/cm³, 吸水率: 1.57%)を用いて、水セメント比 0.5、セメント砂比 1:3 の収縮低減剤を使用しないモルタルと収縮低減剤 S をセメント重量に対して 1.4% 使用したモルタルを作製し、それぞれ材齢 28 日まで封緘養生を行った。また、これらの試験体について、細孔構造の測定も行った。

2.2 試験方法

(1) 溶液の表面張力の測定

表面張力の測定は、20±2℃、60%±3%RH の範囲内に制御された恒温恒湿室において白金プレート法⁶⁾により行った。

(2) 溶液の凍結温度(融点)の測定

細孔溶液の凍結温度(融点)の測定は、モルタルの細孔を想定して直径 10nm の均一孔を有する多孔質シリカ(FUJI SILYSIA CHEMICAL 製 CARiACT Q-10)に圧搾した細孔溶液を含浸させたものを試料とし、低温 DSC により行った。測定条件は、Ishikiriyama ら⁷⁾⁸⁾の測定と同様に温度範囲を-30 から 10℃、温度勾配を 0.31℃/min に設定した。また、凍結時に生じる過冷却の影響を排除するために、融解過程において吸熱量の変化を測定し、融点開始側にある変曲点の接線とベースラインの交点として示される融点を算出した。

(3) モルタルの凍結水率の測定

モルタル試験体中の凍結水率の測定は交流二電極法⁹⁾により行った。封緘状態の φ50×100mm の試験体内部に埋設した熱電対および電極により試験体内の温度と電極間の比抵抗を 30 分毎に測定し、比抵抗の変化から凍結水率を算出した。また、測定はプログラム恒温槽内において行い、温度範囲は-18 から 10℃、昇温・降温速度はともに試験体内部に大きな温度勾配が生じないように 1.7℃/h に設定し、凍結融解サイクルはともに 1 サイクルとした。電気抵抗の測定には 1kHz の交流電流を用い、印可電圧は 1V とした。

(4) モルタルの細孔構造の測定

モルタルの全空隙量はアルキメデス法¹²⁾により測定し、細孔径分布は水銀圧入ポロシメーター(米国産 Quantachrome 社製 PoreMaster33)を用いて測定した。試料は、モルタル試験体を 5mm 角の立方体に切断後、アセトン置換による水和停止および D-Dry による乾燥を行ったものを用いた。

(5) 溶液の粘度の測定

混和剤溶液の粘性の測定には、毛細管粘度計ウベローデ(柴田科学株式会社製: 粘度計定数 0.0035mm²/s²)を用いた。JIS Z8803 に準じ、一定量の混和剤溶液が毛細管粘度計の 2 本の標線を重力により通過する時間を測定す

ること動粘度を求め、別途測定した混和剤溶液の密度を用いて、動粘度から粘度を換算した。温度による影響を検討するために設定温度は 25, 20, 15, 10, 5, 3, 0.5°C の 7 水準とした。さらに、収縮低減剤の濃度による影響を検討するために 6 水準の濃度の混和剤溶液を用い、15°C の恒温槽内で粘度の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3-1. 溶液の表面張力が凍結水量に及ぼす影響の理論的検討

コンクリートの凍害劣化に対して、細孔中の水分の凍結温度が重要な役割を担っており、細孔径に依存した凍結点降下の理論式としての樋口式¹¹⁾ (式(1)) が広く知られている。

$$\ln\left(\frac{T_r}{T_s}\right) = -\frac{2\gamma \cdot V}{Qr} \quad (1)$$

ここで、 T_r は細孔内の水分の凍結温度(K)、 T_s はパルク水の凍結温度(273K)、 γ は液体の表面張力(mN/m)、 V は液体のモル体積(18.02cm³/mol)、 Q は分子融解熱(6.025×10⁶mJ/mol)、 r は細孔半径(m)である。

この式は細孔半径が小さいほど細孔中の水分の凍結温度が低下することを意味しており、コンクリートの凍害機構における細孔構造の重要性を説明するためによく用いられてきたものである。しかし、この式は同時に細孔中の水分の表面張力も凍結温度に影響を及ぼすことを示しており、表面張力が低いという特性を有する収縮低減剤の場合には重要な意味を持つ。

図-1 に細孔半径毎に細孔溶液の表面張力と式(1)により算出された凍結点降下の関係を示す。表面張力が低いほど凍結点降下が小さく、また細孔半径が大きいくほど表面張力の差が凍結点降下に及ぼす影響は小さくなる。表面張力が低い収縮低減剤を使用した場合、収縮低減剤を使用していない硬化体に比べて細孔溶液の凍結温度が上昇すると考えられる。これにともない、収縮低減剤を使用していない硬化体では凍結点降下の影響により凍結しないと考えられていた細孔中の水分は、収縮低減剤を使用する場合には凍結し得ることになる。

図-2 に混和剤溶液濃度と表面張力の関係を示す。純水の表面張力は 72mN/m であるのに対し、AE 減水剤溶液および収縮低減剤溶液の表面張力は 30 から 40mN/m と純水よりも大きく低下している。また、収縮低減剤溶液の表面張力は AE 減水剤溶液よりも低く、各混和剤の標準使用量の濃度範囲ではミセル限界濃度に達しており、混和剤濃度の増加による表面張力の変化は認められない。

収縮低減剤を使用していないベースモルタルおよび収縮低減剤 S を標準量使用した S1.4 を対象として、凍結

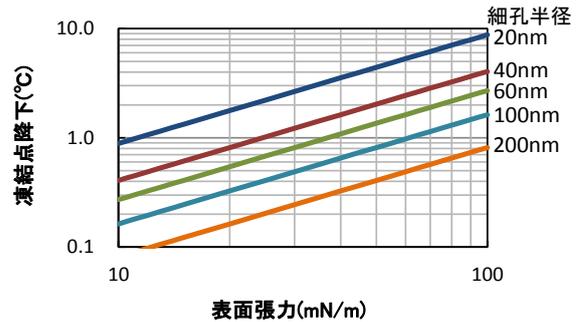


図-1 細孔溶液の表面張力と細孔半径毎の凍結点降下の関係

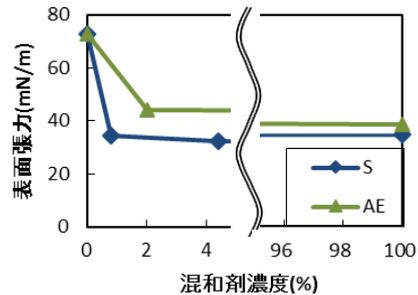


図-2 混和剤溶液の濃度と表面張力の関係

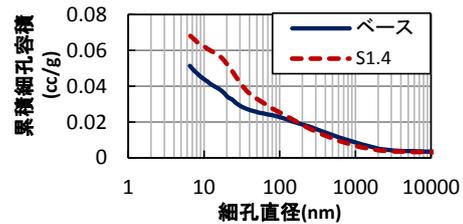


図-3 ベースモルタル・S1.4 の累積細孔容積の測定結果

水率の算出に必要な水銀圧入法による累積細孔容積の測定結果を図-3 に示す。S1.4 の累積細孔容積はベースモルタルに比べ、約 33% 増加している。

凍結水率は、全細孔が飽水状態であると仮定し、アルキメデス法による全空隙量に対する細孔直径ごとの空隙率を求め、図-2 に示した純水および収縮低減剤 S の溶液の表面張力の実測値を用いて式(1)から理論的に算出した凍結水率の温度による変化を図-4 に示す。ベースモルタルに比べ、S1.4 の凍結水率は 2 倍程度増加しており、収縮低減剤の使用による細孔構造の変化と収縮低減剤の表面張力の影響で凍結水率が増加することを示している。

3-2. 凍結水量の実験的検証

既往研究において、桂ら⁹⁾、鎌田ら¹²⁾、西ら¹³⁾など多くの研究者が凍結水量および凍結水率が多いほど凍害劣化が進行することを報告している。図-4 より、収縮低減剤を使用した場合には凍結水率の増加が凍結融解抵抗性を十分に確保できない一因となることを示唆している。ここでは、収縮低減剤による凍結水率の変化を

実験的に検証するため、交流二電極法によるモルタルの凍結水率の測定について検討する。図-5 に交流二電極法による比抵抗の測定結果から求めた凍結水率と温度の関係を示す。凍結時にはいずれの試験体でも-5℃程度で過冷却現象が生じ、凍結水率が 30 から 40%まで急増している。しかし、その後の凍結水率の変化はベースモルタルと S1.4 では類似し、凍結融解試験の最低温度-18℃における凍結水率も同程度になっており、図-4 に示したような収縮低減剤の使用による凍結水率の増加は認められなかった。なお、凍結過程において過冷却後に温度が 0℃に戻っていないこと、収縮低減剤を使用した S1.4 の 0℃付近での融解挙動がベースモルタルよりも緩やかで 0℃に達しても凍結水率が 0%に戻らない結果を示している。この理由については、測定時のデータ収録のインターバルの影響、凍結による細孔溶液のイオン濃度の変化の影響が考えられるが、現段階では明らかではない。

そこで、実際にはセメント硬化体に内在する液体の性状が凍結水率に影響を及ぼすと考えられるため、セメントペーストから採取した細孔溶液を用いて検討を行った。図-6 にセメントペーストから圧搾した細孔溶液の表面張力の実測結果を示す。なお、ここでの混和剤濃度はセメントペースト混練時の練混ぜ水の混和剤濃度である。混和剤を使用せずに混練したセメントペーストの細孔溶液の表面張力も、混和剤を含む細孔溶液の表面張力と同程度であり、細孔溶液の表面張力は混和剤種別および濃度によらず 40mN/m 程度ではほぼ一定となっている。これは佐久田ら³⁾と同様の結果であり、硬化セメントペースト中の細孔溶液には様々なイオンが含まれているため、混和剤を使用しない場合にも細孔溶液の表面張力が低下していると考えられる。図-3 および図-6 の結果から細孔溶液の表面張力を考慮した凍結水率の算出結果を図-7 に示す。収縮低減剤の使用の有無による細孔溶液の表面張力にほとんど差がなかったため、主に細孔構造の違いによる凍結水率の差を表しており、図-4 ほど大きな差は見られない。しかし、図-5 の交流二電極法による実測値の傾向とは異なっている。その理由については、測定精度、含水率の影響等の要因も考えられるが、現段階では不明である。

さらに、図-8 にセメントペーストから採取した細孔溶液を含浸させた多孔質シリカの低温 DSC による凍結温度の測定結果と理論値を示す。多孔質シリカは半径 5nm の均一孔を有するもので、式(1)から表面張力に対する凍結温度（融点）の理論値を算出することができる。半径 5nm の孔に内在する水分の融点の理論値は、表面張力が 72mN/m の純水では約-23℃、表面張力が 38mN/m の濃度 4.4%の収縮低減剤 S の溶液の場合には約-10℃であ

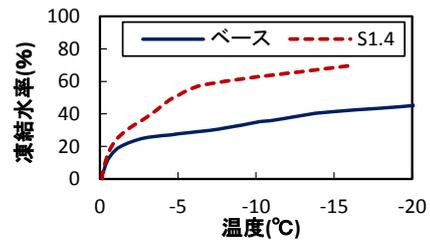


図-4 算出した凍結水率の温度による変化

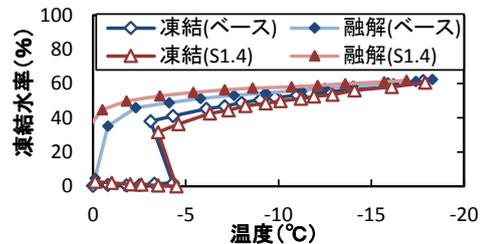


図-5 交流二電極法による比抵抗の測定結果から求めた温度とモルタルの凍結水率の関係

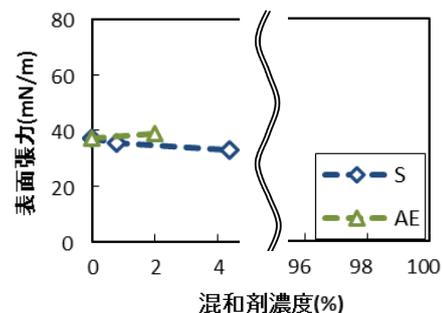


図-6 セメントペーストから圧搾した細孔溶液の表面張力の実測結果

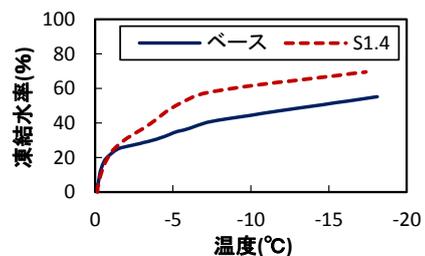


図-7 細孔溶液の表面張力を考慮した凍結水率の算出結果

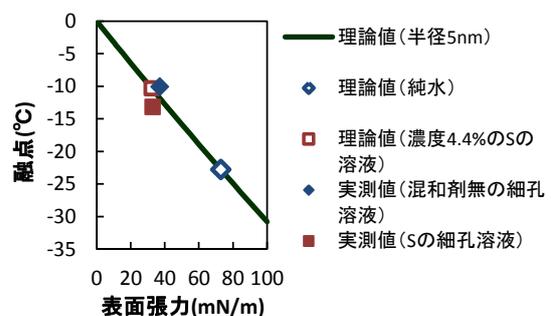


図-8 セメントペーストから採取した細孔溶液を含浸させた多孔質シリカの融点の測定結果と理論値

り、表面張力の低い収縮低減剤を使用した場合には融点が増加することになる。しかし、細孔溶液を含浸させた多孔質シリカの融点の実測結果は、収縮低減剤の使用の有無による差はほとんど認められず、図-6 に示した細孔溶液の表面張力の実測値から算出した凍結温度とほぼ対応する結果となった。このことから、練混ぜ水として収縮低減剤を使用した場合、表面張力が小さくなることが確認されたが、モルタル中の細孔溶液としては収縮低減剤の使用の有無、混和剤の種類、使用量による表面張力には差がなく、細孔溶液の凍結温度および凍結水率の変化には影響していないといえる。つまり、収縮低減剤による凍結融解抵抗性低下の原因として表面張力の違いによる凍結水率の増加とは異なる要因を考える必要がある。

3-3. 混和剤溶液の粘性と凍結融解抵抗性の関係

凍害劣化機構として T.C.Powers の水圧説¹⁴⁾が一般に支持されており、凍結時に不凍水が移動することで不凍水圧が生じ、その不凍水圧は毛細管空隙水の粘性係数に依存することが知られている。また、桂ら¹⁵⁾は、Poiseuille の式から直管内に存在する非圧縮性液体の流速 G を式(2)で示し、液体が凍結する細孔内の不凍水圧を P_1 、圧力緩和の役割をする気泡と毛細管空隙の連結部での圧力を $P_2=0$ とした場合、不凍水の流速 G と凍結点での圧力 P_1 の関係を式(3)で示している。

$$G = \frac{\pi^4}{8\eta} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (2)$$

$$P_1 = \frac{8\eta G l}{\pi^4} \quad (3)$$

ここで、 G は流速(m^3/s)、 r は液体が移動する管の半径(m)、 dP/dx は圧力勾配(N/m^3)、 η は液体の粘性係数(Ns/m^2)、 l は凍結点と気泡の距離(m)、 r は気泡へつながる毛細管空隙の半径(m)、 N は気泡へつながる半径 r と長さ l の毛細管空隙の本数(本)である。

これらの式から、液体が移動する管の半径および圧力勾配が一定の場合、液体の粘性が大きいほど流速が小さくなることがわかる。また、 P_1 がモルタルの引張強度を超過すると組織が破壊されて凍害劣化が生じるが、不凍水圧は気泡と連結している毛細管空隙を移動する液体の粘度 η の影響も受けることになる。ここで、収縮低減剤は水よりも粘度が高いとされているため、凍結時に生じる不凍水圧が増し、凍結融解抵抗性に影響を及ぼす可能性がある。

ここでは、S1.4 のモルタルに相当する S の濃度 2.73% の収縮低減剤溶液と純水の粘度を常温範囲で測定した。図-9 に混和剤溶液の温度と粘度の関係を示す。なお、 0°C 以下の温度での粘度の測定は行っていないが、液体の温度の逆数と対数表示した粘度に関係があり、これが

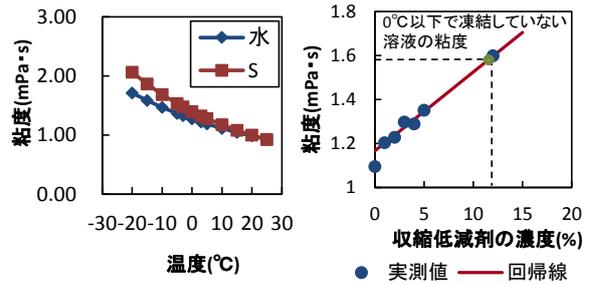


図-9 混和剤溶液の温度と粘度の関係

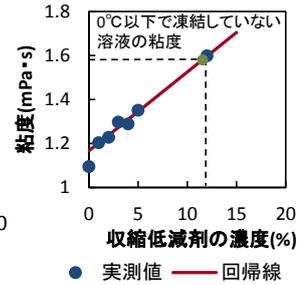


図-10 15°Cにおける収縮低減剤の濃度と粘度の関係

融点以下の温度にも適用できるという大野¹⁶⁾の研究結果を踏まえ、常温範囲における測定結果の回帰式を補外して示している。純水と収縮低減剤溶液の粘度は温度が低下するほど差が大きくなることがわかる。

さらに、凍結時には氷晶周囲で収縮低減剤が濃縮することが考えられ、この濃縮によりさらに粘度が増大する可能性もある。図-10 に 15°C における収縮低減剤溶液の濃度と粘度の関係を示し、濃度を変えた収縮低減剤溶液の粘度の実測値とその回帰線も示している。収縮低減剤の濃度が高くなるほど粘度は増加し、両者は直線関係にある。ここで、収縮低減剤溶液の凍結による濃縮現象を確認するために、収縮低減剤溶液を冷却、凍結させ、 0°C 以下で凍結していない液体を採取して 15°C での粘度を測定した。その結果、収縮低減剤溶液の粘度は $1.23\text{mPa}\cdot\text{s}$ であったのに対し、凍結時に採取した溶液の粘度は $1.59\text{mPa}\cdot\text{s}$ となった。この結果を図-9 の回帰線にプロットすると、粘度が $1.59\text{mPa}\cdot\text{s}$ に対応する収縮低減剤濃度は約 12% となり、凍結によって収縮低減剤は濃縮して粘度の増大が生じることが確認された。現状では、細孔溶液の粘度の変化による不凍水圧の具体的な算出はできていない。しかし、収縮低減剤は自由水中に多く存在することが報告されている³¹⁷⁾が、AE 減水剤などの混和剤は水和生成物に吸着するとされている¹⁸⁾ことから、細孔溶液中における収縮低減剤の濃度は他の混和剤に比べて高くなると考えられ、さらに凍結による収縮低減剤の濃縮に加え、温度の低下にともない純水と収縮低減剤溶液の粘度の差が増大することから収縮低減剤により凍結融解抵抗性を十分に確保できない一因として細孔溶液の粘性が影響している可能性を理論的検討と実測データから示した。しかし、他の混和剤の粘性についても検討する必要があると考えられる。

また、西ら¹⁵⁾は気泡で細孔内の水分が凍結すると、氷晶周囲に高濃度の収縮低減剤が存在することで浸透圧が発生し、化学ポテンシャルの差により未凍結水は氷晶に移動して、これに伴い飽水度が増加すると指摘している。さらに、Yamada ら¹⁹⁾は収縮低減剤の使用により凍結時の水圧を緩和するための気泡に水が侵入すること

で凍結融解抵抗性を低下させる可能性がある」と結論付けている。本実験の結果においても凍結時に収縮低減剤の濃縮現象が確認されたことから、浸透圧の発生による未凍結水の気泡への移動が凍結融解抵抗性の確保を困難にする一因になっていると推察される。しかし、これらについては今後検討が必要である。

4. 結論

本研究では鉱物油系収縮低減剤(S)を使用したモルタルの凍結融解抵抗性に影響を及ぼす可能性のある要因として、細孔溶液の表面張力および粘性に着目した検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) 収縮低減剤使用の有無によらず、セメントペーストから圧搾した細孔溶液の表面張力は純水の約 1/2 の値となった。
- (2) セメントペーストから圧搾した細孔溶液の融点およびモルタルの凍結水率に収縮低減剤使用の有無による差が見られず、収縮低減剤の表面張力低下が凍結融解抵抗性に及ぼす影響は明確には認められなかった。
- (3) 温度が低くなるほど細孔溶液中に残存する収縮低減剤の粘度は他の混和剤に比べて濃度差により高くなり、さらに混和剤溶液の凍結が進行すると収縮低減剤の濃縮に伴い粘度が増加するため、凍結時に発生する不凍水圧が上昇して凍結融解抵抗性を十分に確保できない一因である可能性が示唆された。

謝辞

本研究の遂行にあたり、北海道立研究機構北方建築総合研究所の谷口円氏、株式会社フローリックの西祐宜氏、光石尚道氏に貴重な助言を頂いた。記して、謝意を表す。

参考文献

- 1) 西祐宜, 橋爪進, 名和豊春: 凍結融解抵抗性を改善した収縮低減剤の開発, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp143-148, 2009
- 2) 鳴海玲子, 張文艶, 岸本嘉彦, 濱幸雄: 収縮低減剤を用いたモルタルの収縮性状と凍結融解抵抗性に及ぼす空隙構造の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.148-153, 2012
- 3) 佐久田昌治, 齊藤俊夫, 大野定俊, 嵩英雄: コンクリート乾燥収縮低減剤の実用化に関する研究(その2.収縮低減剤の作用機構に関する一考察), 日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), pp.489-490, 1984.10
- 4) 張英華, 藤原忠司, 柴田卓也: 硬化セメントペーストの自己収縮に及ぼす混和剤の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.459-464, 2004
- 5) 張友海, 藤原忠司, 小山田哲也: コンクリートの凍

- 結融解抵抗性に及ぼす収縮低減剤の影響, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.458-464, 2009
- 6) Adamson, A.W., Gast, A.P.: Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed. John, Wiley & Sons, Inc., New York, 1997
- 7) Kazuhiko Ishikiriyama, Minoru Todoki: Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry, Thermochemica Acta 256, pp.213-226, 1995
- 8) Kazuhiko Ishikiriyama, Minoru Todoki, Kinshi Moromura: Pore Size Distribution (PSD) Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning Calorimetry, Journal of colloid and interface science 171, pp.92-102, 1995
- 9) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: 交流 2 電極法によるセメント硬化体中の凍結水量測定と水分凍結の細孔構造依存性, コンクリート工学論文集, 第 7 巻, 第 1 号, pp.57-66, 1996.1
- 10) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄: 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.993-998, 2007
- 11) 樋口泉: 多孔体の毛細管に分散した物質の特性と毛管構造, 表面, Vol.6, No.3, 1968
- 12) 鎌田英治, 大内一之, 吉野利幸: 硬化セメントペーストの凍害と細孔構造の役割について, セメント技術年報, No.30, pp.292-295, 1976
- 13) 西祐宜, 名和豊春: 収縮低減剤がモルタルの乾燥収縮および凍結融解挙動に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, 2007
- 14) 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
- 15) 桂修, 吉野利幸, 鎌田英治: 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
- 16) 大野武敏: 融点近くにおける液体の粘性係数, 低温科学物理篇, 北海道大学学位論文, Vol.18, 1959
- 17) 丸山一平, 岸直哉: 収縮低減剤の作用機構, 日本建築学会構造系論文集, 第 74 巻, No.645, pp.1895-1903, 2009.11
- 18) 中島浩二: 混和剤の特質と適用, コンクリート工学, Vol.26, No.3, pp.13-21, 1988.3
- 19) K. Yamada, H. Nakanishi, S. Tamaki, M. Yaguchi, M. Kinoshita and S. Okazawa: Working mechanism of a shrinkage-reducing superplasticizer of new generation, SP-222, ACI, pp.171-184, 2004