

# 論文 高級アルコール系収縮低減剤が極初期材齢の細孔構造に及ぼす影響と乾燥収縮の抑制との関係

高橋 恵輔\*1・松井 久仁雄\*2・浅本 晋吾\*3

**要旨:** 熱帯地域で問題となる極初期の乾燥収縮を抑制できる高級アルコール系収縮低減剤の作用を考察するために、水銀圧入法及び水蒸気吸脱着法から細孔構造を求めた。水銀圧入法から、毛細管孔に存在する収縮低減剤ミセルにより極初期の収縮が抑制されることが分かった。極初期材齢の試料を用いた水蒸気吸脱着法でも、長期乾燥収縮に関係するメソ孔径の分布が収縮低減剤の添加により変化したが、水和物や細孔の形状変化や細孔表面の疎水化に伴うキャピテーション圧の上昇から説明できると考えた。さらに、収縮低減剤を添加しても原子レベルでの細孔構造は変化しないことが明らかになった。

**キーワード:** 収縮低減剤, 乾燥収縮, 水蒸気吸脱着法, 水銀圧入法, 極初期材齢, キャピテーション

## 1. はじめに

水和反応や水分蒸発により生じるセメント系材料の収縮は、接水直後から 24 時間以内までに生じる極初期の収縮とそれ以降の長期収縮に大別できる。東南アジア等の熱帯地域では、長期の乾燥収縮だけでなく極初期の乾燥収縮に起因するひび割れが問題となっている<sup>1)</sup>。その原因は、高温や直射日光等の環境条件、混和材を多く使用したブリーディングを生じにくい配合など多岐に渡る。

収縮低減剤（以降、SRA）は主に乾燥収縮を低減する目的で用いられる。SRA の作用機構として、長期材齢では、表面張力説ではなく、マイクロ～メソ領域の細孔構造の変化が主要因であると報告されている<sup>2)</sup>。極初期材齢においても、表面張力の低下は主要因ではなく、メソ～マクロ領域の細孔構造の変化が収縮低減に影響する可能性がある<sup>1,3,4)</sup>。本研究では、IUPAC の細孔分類<sup>5)</sup>のマイクロ～マクロ孔における SRA の作用機構を評価した。異なる種類の SRA を添加したモルタルの極初期～長期の乾燥収縮を測定し、極初期のペースト硬化体を用いて水銀圧入法及び水蒸気吸脱着法の測定から細孔構造を求めて、SRA による乾燥収縮の抑制と細孔構造の変化との関係を考察した。水蒸気吸着等温線は極低湿度 0.01%RH（相対圧  $10^{-4}$ ）から測定し、原子レベルの細孔構造変化も測定した。さらに、セメントの細孔構造は温度や湿度に敏感であり、前処理条件は水蒸気吸脱着の測定結果に大きく影響する<sup>6,7)</sup>ことから、前処理温度の違いも検証した。

## 2. 試験の概要

### 2.1 使用材料及び配合

既報の配合<sup>1)</sup>と同様のペースト及びモルタルを調製した。セメントには普通ポルトランドセメントを用い、ポリカルボン酸系流動化剤、アクリル系増粘剤、ポリオー

ル系消泡剤及び凝結遅延剤を適宜混和して、モルタル及びペーストの各配合で、同等の流動性、空気量 0～1%及び凝結始発 5 時間／終結 6 時間となるように設計した。モルタル配合には最大粒径 800 $\mu\text{m}$  の珪砂細骨材を用いた。水セメント比は全ての配合で 0.42 に統一した。

SRA は高級アルコールに異なる分子量のエチレンオキシド及びプロピレンオキシドを付加した 2 種類の非イオン系界面活性剤を用いた。これら SRA の 1wt.%及び 3wt.%水溶液を用いて、20  $^{\circ}\text{C}$  で測定した曇点、HLB 値、粒子径及び表面張力を表-1 に示す。粒子径は動的光散乱法により測定し、測定値は水溶液中のミセルもしくは油滴の大きさを表す。粒子径は水溶液の種類や測定温度によらず、ほぼ一定の値となる<sup>1)</sup>。HLB 値は Griffin 法にて算出した。SRA を含まない配合を A, SRA-1 をセメントに対して 1wt.%含む配合を B, SRA-2 をセメントに対して 1wt.%含む配合を C, SRA-1 をセメントに対して 3wt.%含む配合を D とした。

混練水と SRA をビーカーに入れた後、既報の配合<sup>1)</sup>通りにセメント、混和剤、細骨材を適宜計量して手混合した粉体を入れ、回転数 700rpm のメカニカルスターラーを用いて 2 分間混練して、ペースト及びモルタルを調製した。熱帯地域の気候を想定して、35  $^{\circ}\text{C}$  65 % RH の恒温恒湿室にて調製を行った。

表-1 試験に用いた SRA の特性

	Cloud point ( $^{\circ}\text{C}$ )	HLB (-)	Particle size (nm)		Surface tension (mN/m)	
			1wt.%	3wt.%	1wt.%	3wt.%
SRA-1	56	10.5	11	11	35.2	35.0
SRA-2	<0	1.7	821	812	32.0	31.9

\*1 宇部興産 (株) 技術開発研究所主席研究員 Ph.D. (正会員)

\*2 旭化成ホームズ (株) 住宅総合技術研究所主席研究員 博士 (工学) (正会員)

\*3 埼玉大学 理工学研究科准教授 博士 (工学) (正会員)

## 2.2 寸法変化及び質量変化の測定

極初期の寸法変化は、幅 4cm、長さ 25cm、深さ 3cm のステンレス鋼製の型枠にモルタルを打設し、その片端に埋め込んだ可動式治具の水平移動距離を、レーザーセンサを用いて連続測定した。なお、型枠底面及び側面にはフッ化樹脂シートを張って無拘束に近い状態に、打設面には蓋をせず開放状態にした。収縮をマイナスで表記した。質量変化として、開放した打込面 100cm<sup>2</sup>からの蒸発水量を連続測定し、測定値を打込直後の質量で除した値を用いて、質量減少をマイナスとして表記した。なお、これらの測定は型枠にモルタルを流し込んだ直後を測定開始点とし、24 時間連続で測定を行った。長期の寸法変化は、JIS A 1129 のダイヤルゲージ方法に準拠して行った。4×4×16cm の角柱供試体の端部中央にゲージプラグを埋め込み、モルタルを打設して封緘養生した翌日に脱型して基準となる長さ及び質量を設定し、乾燥条件下で打設後 6 カ月間の寸法変化及び質量変化を測定した。養生及び測定は 35°C65%RH の恒温恒湿室で行い、3 回以上再現性を確認した。

## 2.3 水銀圧入法による細孔径分布の測定

Micromeritics 社製水銀圧入式ポロシメーター AutoPore IV 9500 を用いてペースト硬化体の細孔径分布を測定した。35°C恒温槽内にて 24 時間封緘養生したペースト硬化体を約 5mm 角に破碎し、減圧しながらアセトン及びクロロフォルムに 15 分間ずつ含浸して溶媒を抽出した後、D-dry を行い、測定に供した。抽出した溶媒をろ過及び乾燥して得られた SRA の質量を測定した結果、ペーストに添加した SRA の 75±3wt.% が回収できたため、少なくともマクロ孔～大きめのメソ孔（直径 40～300nm）にいた SRA は溶媒抽出過程で硬化体から抜け出したと考えた。つまり、得られた細孔径分布は水分と SRA が存在していた空隙を含む。

## 2.4 水蒸気吸脱着等温測定

水蒸気吸脱着等温線は定容法の MicrotracBEL 社製 BELSORP max-II により測定した。35°C恒温槽内にて 24 時間封緘養生したペースト硬化体を、2.3 と同様に溶媒抽出して D-dry を行った後、乳鉢粉碎によって 106～500µm の試料を分級採取した。その後、前処理として、50°C及び 105°C の 2 種類の温度環境下でロータリーポンプによって 15 時間、さらにターボ分子ポンプによって 15 時間、計 30 時間真空脱気乾燥を行った試料を測定に供した。測定温度は 25°Cで行い、試料量は約 100mg とした。測定点は、吸着等温線においては、0.01～10%RH（相対圧 10<sup>-4</sup>～10<sup>-1</sup>）まで 27 点、10～97.5%RH までは 5%RH もしくは 2.5%RH 刻みで 22 点とし、折り返し点を 97.5%RH とした。脱着等温線では、97.5～5%RH まで 5%RH もしくは 2.5%RH 刻みで 23 点とした。

マイクロ領域に生じる水の吸着挙動を評価してマイクロ孔に生じた変化を考察するため、測定した吸着等温線から相対圧 0.05～0.30 のデータ 5～8 点を用いて BET 法<sup>8)</sup>による比表面積を算出した。BET プロットの相関係数は全ての試料で 1.0 であった。メソ領域の細孔径分布は吸脱着等温線から DH 法<sup>9)</sup>により求めた。Kelvin 式の適応できる直径 2～50nm のメソ孔を解析対象とするため、相対圧 0.90～0.40 のデータを用いた。標準吸着等温線には SiO<sub>2</sub><sup>10)</sup>を使用した。

## 3. 試験結果

### 3.1 寸法変化及び質量変化

極初期のモルタルの寸法変化を図-1 に、寸法変化と質量変化の関係を図-2 に示す。図-1 より、SRA-1 は極初期に乾燥収縮を抑制し (B)、添加量を増やすと乾燥収縮量はさらに小さくなった (D)。一方、SRA-2 を添加した C は SRA を含まない A とほぼ同等の収縮量であった。図-2 より、同一の質量変化における収縮量は A と C で同等であり、次いで B、D の順に小さくなった。この結果は、SRA-1 による極初期の主な収縮低減作用は水分蒸発の抑制によるものではないことを示している。

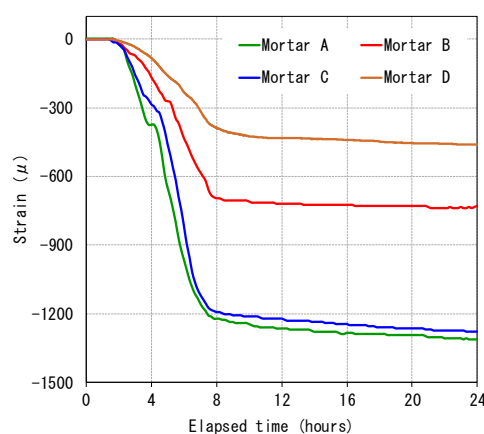


図-1 極初期の寸法変化

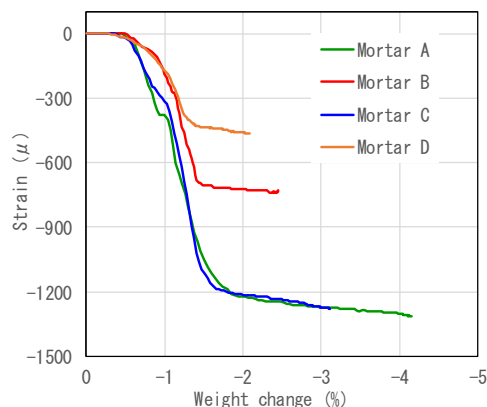


図-2 極初期の寸法変化と質量変化の関係

長期のモルタルの寸法変化を図-3に、寸法変化と質量変化の関係を図-4に示す。長期の寸法変化の傾向(図-3)は、極初期の変化と異なる。SRAによる収縮低減効果は、BとCで差がなく、SRA添加量の多いDの収縮量が最も小さくなった。同一の質量変化における収縮量(図-4)は、BとCが同等で、 $A>B=C>D$ の順に小さくなっており、極初期と同様に長期でも、SRAの主な収縮低減作用が水分蒸発の抑制によるものではないことを示している。なお、質量減少は6か月時点で $A<B=C<D$ の順に大きくなり、SRAの添加により水分蒸発量自体は増えたことを意味している。

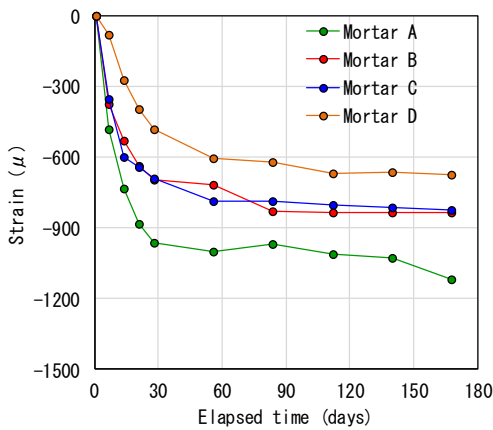


図-3 長期の寸法変化

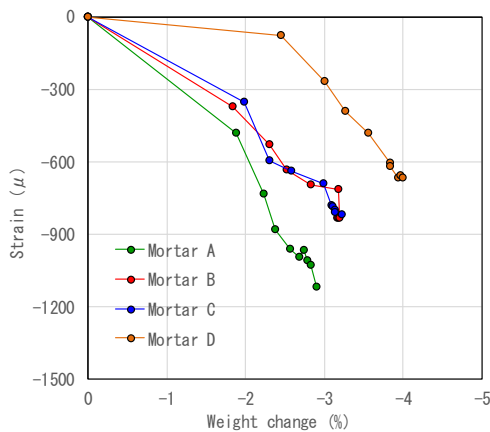


図-4 長期の寸法変化と質量変化の関係

### 3.2 水銀圧入法による細孔径分布

水銀圧入法によるペースト硬化体A~Dの細孔径分布を図-5に示す。Aと比較して、B~Dは直径40~300nmの細孔が増加した。この結果から、SRAの添加によるマクロ孔~大きめのメソ孔の増加が示唆される。また、SRA-2を1wt.%添加したCと比較して、SRA-1を1wt.%添加したBは、特に直径40~100nmの細孔の増加が顕著であり、SRA-1を3wt.%添加したDでは、その領域の細孔の増加がさらに大きくなった。

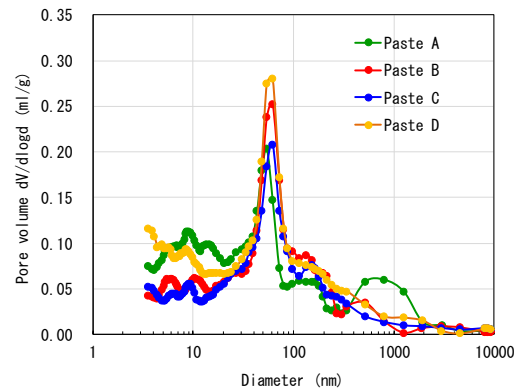


図-5 水銀圧入法により求めた細孔径分布

### 3.3 水蒸気吸脱着法

#### (1) 水蒸気吸脱着等温線

105°C及び50°Cで前処理したペースト硬化体A~Dの水蒸気吸脱着等温線を図-6及び図-7に示す。前処理温度の違いが吸脱着等温線に与える影響をA及びBで比較した結果を図-8及び図-9に示す。20°C付近の測定温度での脱着枝において、相対圧0.35付近で急激な脱離(階段状ヒステリシス)が生じることが報告されている<sup>6,11)</sup>。この脱離は、スリット型細孔の存在、カルシウムシリケート水和物(以降、C-S-H)などの微細孔における液状水のキャビテーション<sup>11)</sup>、微細孔のインクボトル効果<sup>12)</sup>などから説明されている。図-6~図-9では相対圧0.35付近の脱離量が非常に小さくなったが、その理由として、前処理で長時間の真空乾燥を行った影響<sup>7)</sup>、もしくは極初期材齢に表れた特有の兆候などが考えられる。

図-8及び図-9より、前処理50°Cの試料と比較すると、前処理105°Cの試料では脱着枝での吸着水量が多くなり、特に脱離を生じる相対圧以下(Aの場合は約0.4以下、Bの場合は約0.7以下)で顕著に多くなった。脱離を生じる相対圧が、SRAを添加した配合では高相対圧側に移った理由については後述する。105°C前処理による吸着水量の増加はRymes and Maruyama<sup>7)</sup>にも報告があり、エトリンガイトの脱水<sup>7)</sup>、C-S-Hの脱水やシリケート鎖の重合<sup>6)</sup>などが原因となって、新たな空隙が形成されたことが吸着水量を増加させたと考えられる。一方、図-6及び図-7より、吸着枝では、SRA添加により、相対圧0.90~0.95で吸着水量が増加しており、大きめのメソ孔の形成が示唆された。さらに、105°C前処理により、その相対圧0.90~0.95での吸着水量の増加が顕著になった。

図-10では、吸着枝の相対圧が極めて低い領域における吸着水量の変化を対数表示で拡大した。 $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ の相対圧領域での吸着水量からは、C-S-Hのマイクロ構造における原子配置の違い、例えばトバモライトの層構造の規則性などが議論できる<sup>13)</sup>。本研究では、SRAの添加量や前処理温度を変えたが、相対圧の極めて低い領域にはほ

とんど差が表れなかった。すなわち、SRA を添加しても C-S-H の原子レベルの空隙構造変化は生じないということが明らかになった。

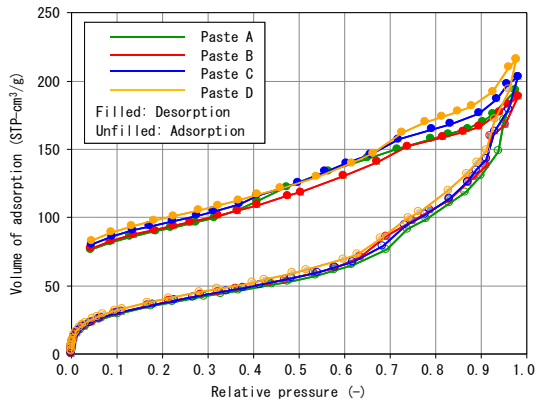


図-6 105°C前処理試料を用いた水蒸気吸脱着等温線

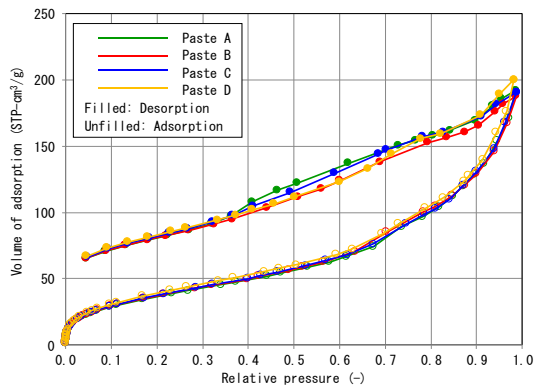


図-7 50°C前処理試料を用いた水蒸気吸脱着等温線

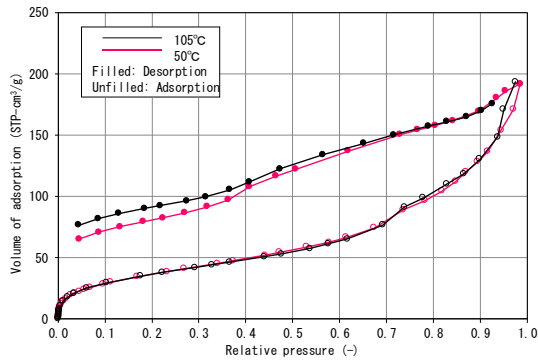


図-8 前処理温度の違いの影響 (ペースト硬化体 A)

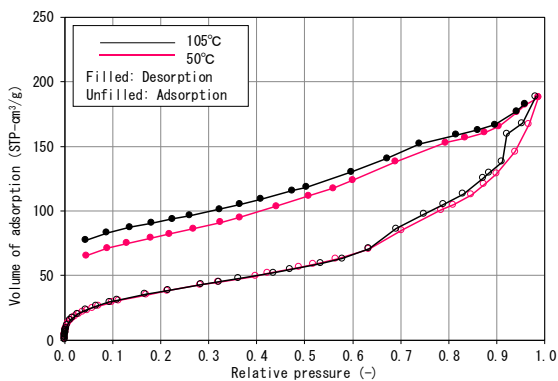


図-9 前処理温度の違いの影響 (ペースト硬化体 B)

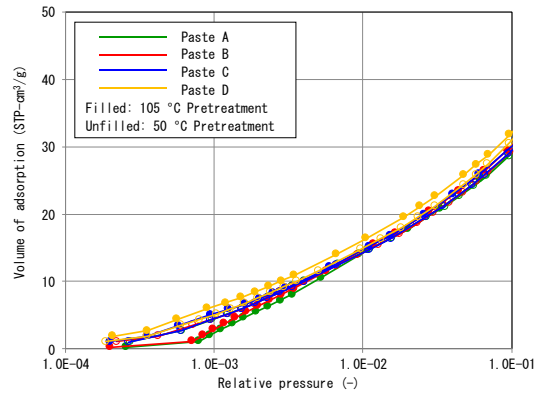


図-10 極低圧域を拡大した吸着等温線

## (2) BET 比表面積と DH 法による細孔径分布

水蒸気吸着等温線から求めた BET 比表面積を表-2 に示す。BET 比表面積には、前処理の影響は無く、SRA を添加した影響もほとんどなかった。

図-11 及び図-12 に水蒸気脱着等温線から、図-13 に水蒸気吸着等温線から DH 法により求めた細孔径分布を示す。脱着側 (図-11 及び図-12) では、SRA を添加すると直径 5~8nm 付近の細孔が現れた。SRA の種類を変えても直径 5~8nm 付近の細孔径分布に差異はなかったが (B 及び C), SRA の添加量を増やすとその範囲の細孔量が増えた (D)。一方、直径 2~3nm 付近の細孔量は SRA の添加に伴って減少した。同様の結果は、福島らの研究<sup>14)</sup>でも報告されている。SRA-2 と比較すると、SRA-1 では直径 2~3nm 付近の細孔量が大きく減少した。以上の変化は、50°C よりも 105°C で前処理した方が顕著であった。吸着側 (図-13) では、直径 4~8nm 付近に細孔が多く形成されたが、直径 2~3nm 付近に差はなかった。A 及び C と比べて、B 及び D ではピーク値が直径で 1nm 程度小さく表れた。

表-2 水蒸気吸着による BET 比表面積 (単位: m<sup>2</sup>/g)

Pretreatment	Paste A	Paste B	Paste C	Paste D
50°C	107.6	109.6	110.3	115.9
105°C	105.7	109.7	108.4	115.8

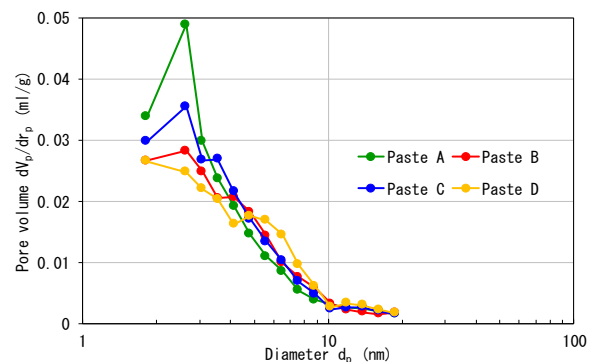


図-11 脱着等温線からの細孔径分布 (50°C前処理)

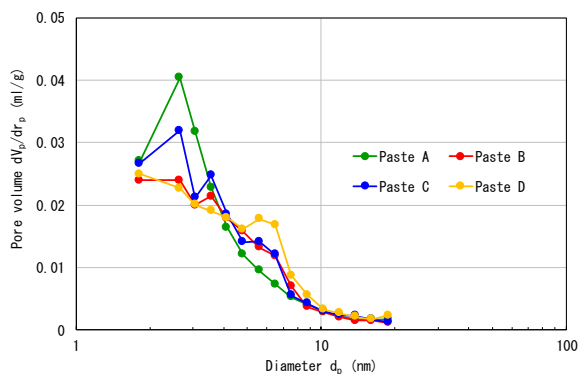


図-12 脱着等温線からの細孔径分布 (105°C前処理)

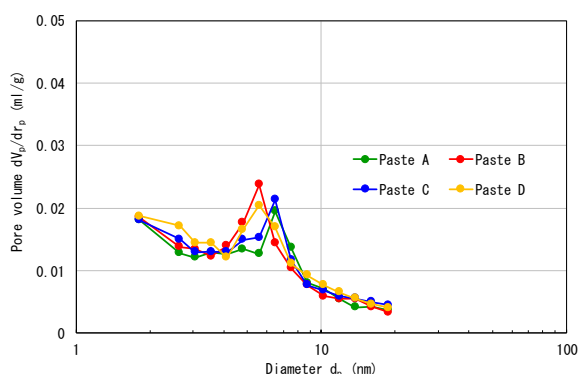


図-13 吸着等温線からの細孔径分布 (105°C前処理)

#### 4. 考察

マイクロ～マクロ孔における SRA の作用機構を考察する。50nm 以上のマクロ孔は、一般的にはセメント硬化体の長期の乾燥収縮には寄与しないとされるが、極初期の乾燥収縮には数十～数百 nm の空隙が影響すると報告されている<sup>1,3,4)</sup>。表-1 より、SRA-1 のミセル径は 10nm 程度、SRA-2 のミセル径は 800nm 程度であり、SRA-1 の方が大きめのメソ孔や毛細管孔に容易に入ることができると考えられる。図-5 において、直径 40～100nm でのピークが配合によって異なるのは、添加した SRA ミセルの大きさや量によってその範囲での細孔構造が大きく変わることを意味する。前処理の溶媒抽出により試料から抜け出した SRA ミセルの大部分が、この毛細管孔に存在していたと考えられる。すなわち、A に対する B～D の細孔の増加分は、細孔に存在していた SRA ミセルの量、もしくは、細孔くびれ部や細孔内表面への SRA ミセルの付着により水銀の注入圧が上昇したことを表していると言える。つまり、大きめのメソ孔や毛細管孔内に SRA ミセルが存在する、または付着することで、乾燥に伴う空隙構造の粗大化が抑制されて<sup>14)</sup>、極初期の乾燥収縮が抑制されたと考えることができる。この考察は、図-1 に示した通り、SRA-1 を添加した配合は、SRA-2 と比較して極初期の乾燥収縮が小さく、SRA-1 の添加量を増やすと

収縮抑制が顕著になった結果と合致する。

福島ら<sup>14)</sup>は平均粒子径 4～5nm の SRA ミセルを含むペースト硬化体の乾湿繰返し後の細孔径変化を低温示差走査型熱量計により測定し、C-S-H globule 凝集体の large gel pore (3～12nm) や毛細管孔に SRA ミセルが存在し、乾燥に伴う C-S-H globule の脱水重合による空隙の粗大化を抑制するため、収縮が抑制されると説明している。本研究でも、直径 5～8nm 付近のメソ孔が SRA の添加により増えて (図-11 及び図-12)、その順序が長期収縮の低減量 (図-3) と一致している (D>B>C>A)。しかしながら、B と C で直径 5～8nm 付近のメソ孔の増加が等しくなった理由を考える上で、約 10nm の SRA-1 ミセルと約 800nm の SRA-2 ミセルが同様に large gel pore などのメソ孔に入り込むことができるとは考えにくい。

このメソ領域の細孔の変化は、SRA により水和物の凝集構造が変化すること、例えば、C-S-H の収縮を抑制するように C-S-H 周辺に微細な水酸化カルシウムが生成する<sup>15)</sup>ことなどから説明できる。後述のキャビテーション由来の変化が表れない吸着側の細孔径分布 (図-13) では、B 及び D には、A 及び C と比べて直径で 1nm 程度微細な細孔が多く形成されたことが確認できる。さらに、水蒸気のキャビテーションが起こる<sup>11)</sup>と仮定すると、脱着側のメソ孔の変化 (図-11 及び図-12)、特に直径 2～3nm 付近の細孔量の低下を説明できる。親水性な表面より疎水性な表面の細孔の方がキャビテーションを起こしやすく<sup>16)</sup>、水溶した SRA 分子の親油基が細孔表面を疎水性に改質するため、SRA を添加するとキャビテーションを生じる相対圧が高くなる<sup>11)</sup>。本研究の実験結果 (図-6～図-9) でも同様の傾向が得られており、脱着等温線から DH 法で細孔径分布を求めた場合、キャビテーションに由来して高相対圧側の細孔量が増えたと考えられる。表-1 より、SRA-1 よりも SRA-2 は疎水性が強い (HLB 値が大きい) が、SRA-2 は水にほとんど分散せず油滴として凝集するため、メソ孔中に浸透するのが困難であり、細孔表面を改質できる SRA 分子が少ない。逆に、SRA-1 は適度に水に分散するが、1 分子あたりの細孔表面を疎水化する力は SRA-2 ほど強くない。その結果、SRA-1 と SRA-2 では、脱着等温線から求めた細孔径分布におけるキャビテーション由来の変化に大きな違いがなかったと考えられる。SRA により細孔表面が疎水化されれば、吸脱着枝両方で吸着水量が減る<sup>15)</sup>はずだが、図-6 及び図-7 からは SRA 添加による吸着水量の減少は確認できなかった。C-S-H などの微細構造が十分に形成されていない極初期材齢では、SRA 添加による吸着水量の減少が表れないのかもしれない。この結果は、極初期材齢の収縮にはメソ領域の細孔構造は大きな影響を与えないということの意味している。

最後に、マイクロ領域については、図-10に示すように、SRAを添加してもC-S-Hの原子レベルの空隙構造には変化がないことが明らかになった。

## 5. まとめ

本研究では、高級アルコール系SRAが極初期材齢の細孔構造に及ぼす影響を測定し、乾燥収縮挙動との関係を考察した。マクロ孔、特に直径40~100nmの細孔は極初期の乾燥収縮に大きな影響を与える。水銀圧入法から求めた細孔径分布により、毛細管孔にSRAミセルが存在することで極初期の収縮が抑制されたと考えた。長期収縮への影響因子は、既往の研究の通り、C-S-H globuleやその凝集体の空隙などの細孔構造の変化が主である。極初期材齢の硬化体を用いた水蒸気吸脱着等温線でも、メソ領域の細孔径分布に変化が表れた。SRAによるメソ領域の細孔構造の変化は、水和物の凝集構造や細孔形状が変化した影響やSRAによる細孔表面の疎水化に伴ってキャビテーションを生じる相対圧が高くなった影響により説明できると考えた。さらに、マイクロ領域では、SRAを添加してもC-S-Hの原子レベルの空隙構造には変化がないことが明らかになった。

また、本研究では、十分水和したセメントペースト硬化体には表れる相対圧0.35付近の急な脱離が顕著には表れなかった。この結果が、極初期材齢に特有の兆候か否かは、前処理条件を精査して検証していく必要がある。

## 参考文献

- 1) Takahashi, K., Asamoto, S., Kobayashi, M. and Bier, T.: Effects of fatty alcohol-based shrinkage reducing agents on early-age shrinkage under high temperature conditions, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.17, 648-658, Nov.2019
- 2) Maruyama, I., Gartner, E., Beppu, K. and Kurihara, R.: Role of alcohol-ethylene oxide polymers on the reduction of shrinkage of cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.111, 157-168, May 2018
- 3) Saliba, J., Roziere, E., Grondin, F. and Loukili, A.: Influence of shrinkage-reducing admixtures on plastic and long-term shrinkage, *Cement and Concrete Composites*, Vol.33, 209-217, Oct.2011
- 4) Lura, P. et al.: Influence of shrinkage-reducing admixtures on development of plastic shrinkage cracks, *ACI Materials Journal*, No.104-M22, 187-194, Mar.2007
- 5) IUPAC, Manual of symbols and terminology, Appendix 2, Part 1, colloid and surface chemistry, *Pure and Applied Chemistry* Vol.31, 578-621, 1972
- 6) Snoeck, D. et al.: The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, Vol.64, 54-62, July 2014
- 7) Rymes, J. and Maruyama, I.: Water vapour sorption isotherms of hardened cement paste at different temperatures, *Proceedings of the Japan Concrete Institute*, Vol.40, No.1, July 2018
- 8) Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of American Ceramic Society*, Vol.60, 309-319, Feb.1938
- 9) Dollimore, D. and Heal G.R.: An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data, *Journal of Applied Chemistry*, Vol.14, 109-114, Mar.1964
- 10) Naono, H. and Hakuman, M.: Analysis of porous texture by means of water vapor adsorption isotherm with particular attention to lower limit of hysteresis loop, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.158, 19-26, June 1993
- 11) Maruyama, I., Rymes, J., Vandamme, M. and Coasne, B.: Cavitation of water in hardened cement paste under short-term desorption measurements, *Materials and Structures*, Vol.51, 159, Dec.2018
- 12) Thommes, M., Mitchell, S. and Perez-Ramirez, J.: Surface and pore structure assessment of hierarchical MFI zeolites by advanced water and argon sorption studies, *Journal of Physical Chemistry C* Vol.116, No.35, 18816-18823, Aug.2012
- 13) 松井久仁雄：低相対圧下の吸着測定によるトバモライト構造に関する考察，第73回セメント技術大会講演要旨，10-11，2019.5
- 14) 福島浩樹，石森正俊，胡桃澤清文，名和豊春：乾湿繰り返しによるセメント硬化体の収縮・膨張挙動，セメント・コンクリート論文集，No.64，74-81，2010.3
- 15) Maruyama, I., Beppu, K., Kurihara, R. and Furuta, A.: Action mechanisms of shrinkage reducing admixture in hardened cement paste, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.14, No.6, 311-323, June 2016
- 16) Bunkin NF et al.: Effect of salts and dissolved gas on optical cavitation near hydrophobic and hydrophilic surfaces, *Langmuir*, Vol.13, No.11, 3024-3028, May 1997