ポリマーセメント系塗膜防水層の構造観察とシミュレーション OBSERVATION OF STRUCTURE OF POLYMER CEMENT WATERPROOFING MEMBRANE AND SIMULATION

塚越 雅幸*, 鴻上 嘉延**, 田中 享二***

Masayuki TSUKAGOSHI, Yoshinobu KOKAMI and Kyoji TANAKA

Polymer-cement waterproofing membrane is formed through hydration of cement and solidification of polymers, due to simultaneous water consumption by hydration to cement and water evaporation. Therefore, structures of membranes differ by mixing ratio of cement, polymer and particularly water content. In the study, polymer cement sheets were made by various ratios of the three components, and their structures were investigated through EPMA observation. Furthermore, a simulation model adopted water reduction by hydration and evaporation was developed. The simulated results were compared with observed ones and showed in approximately good accordance with the observed images. Finally structures of the polymer cement waterproofing membranes were discussed on the basis of the two results.

Keywords: *Polymer cement, Waterproofing Membrane, Microstructure, EPMA, Simulation model*

ポリマーセメント, 防水層, 微細構造, EPMA, シミュレーション

1. はじめに

ポリマーセメント系塗膜は、防水層としての使用を目的に、適度な強度と変形性をもつように作られたセメントとポリマーの複合材料である。この防水層には、セメント系の粉体がいわれているため、湿潤な下地面への施工が可能であるほか、もう一つの構成材料であるポリマーエマルジョンが水系であるため、施工時の環境への負荷も少なく、建築物の地下部分や水槽、ピット等を中心に、様々な部位に広く使用される。¹⁾

この材料の防水層形成の特徴は、ポリマーエマルジョン中の水分がセメントの水和に利用されるためと、表面から乾燥が進むことの同時作用により内部の水分が減少し、最終的にはポリマー同士が融着し造膜するという過程にある。そしてポリマーセメント防水層形成後の物性は、ポリマーとセメント硬化体がどのような構造をとるかに依存する。従ってポリマーセメント系塗膜防水層の物性の理解には、防水層がどのように形成され、どのような構造になるかを明らかにする必要がある。

本研究では、これらの背景のもと、エチレン酢酸ビニル系共重体エマルジョンを主要材料としたポリマーセメント系防水材を例として、ポリマーとセメント硬化体がどのような組織構成となるのかを、いくつかの機器による防水層形成後のポリマーセメントの構造

観察と、シミュレーションにより明らかにする事を目的とする。

2. 既往の研究

ポリマーの造膜過程^{2,3)}と、セメントの水和進行過程^{4,5)}については、それぞれの分野で多くの研究がなされている。また、建築分野におけるポリマーとセメントの複合材料は、ポリマーセメントモルタル、ポリマーセメントコンクリートといった形で、仕上げ材料や補修材料に広範囲で利用されており、研究の蓄積も多い^{6,7,8,9,10)}。しかしそれらは、ポリマー混入量がそれほど多くない領域を対象としているのに対して、防水層用のポリマーセメントではポリマー混入率が最低でも25%、多い場合は100%を超えることもあることから、構造的にかなり違いがあると考えられる。この様な、ポリマーの比率が多い領域での、セメントの水和過程に関する研究¹¹⁾はあるものの、ポリマーセメント防水層形成過程と、構造についての研究は、筆者等の知る範囲ではほとんどない。

3. ポリマーセメント系塗膜防水層の作製

3.1 材料と調合

(1) セメント

セメントは、密度 3.16g/cm³、粒子径 150 μm 以下、凝結始発時間

* 東京工業大学環境理工学創造専攻 大学院生

** 東京工業大学環境理工学創造専攻 大学院生

*** 東京工業大学建築物理研究センター 教授・工博

Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, M. Eng.

Graduate Student, Tokyo Institute of Technology

Prof., Structural Engineering Research Center, Tokyo Institute of Technology, Dr. Eng.

140 分、凝結終結時間 210 分である、市販の普通ポルトランドセメントを使用した。

(2) ポリマー

ポリマーは、エチレン酢酸ビニル共重合体(粉体)を使用した。ポリマーの密度は硬化時でおよそ 1.0g/cm^3 である。

(3) 調合

試験体はポリマーセメント比(質量比;以下 P/C と記す) 25、100、150%の 3 種類とした。なお、水セメント比(W/C)も防水層の物性に大きな影響を与えるが、水粉体比(セメントとポリマーに対する水分の質量比)が 40%以下となると施工が困難となる為、ここではポリマー混入量に合わせて W/C を 50、80、120%とした。

3.2 ポリマーセメント防水層の作製

上記調合にて、ポリマーと水を混練したポリマーエマルションを作製後、セメントを混ぜ、離型剤を塗布したガラス板に塗布した。なお、塗布量は、一般の防水工事での防水層厚さを参考に、硬化物の厚さで約 1mm となるようにした。養生は、温度 20°C 、湿度 60% R. H. の恒温室にて 4 週間行った。

3.3 ポリマーセメント防水層の力学的性質

今回試験に用いた防水層の力学的性質については、JIS K 6251 に準拠し、ダンベル状一号型を使用して引張試験を行った。その力学的性質を図 1 に示す。

4. ポリマーセメント防水層の組織の観察

4.1 観察方法

ポリマーセメント防水層の組織を、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) を用いた面分析により検討した。EPMA 観察試験体は、ポリマーセメント防水層を約 $3\text{mm}\times 3\text{mm}$ で切り出したものを、円筒形枠(直径 20mmφ、高さ 15mm)に入れ、エポキシ樹脂を充填した。なお、ポリマーセメントには、比重の異なる材料を混合していることから、養生中に厚さ方向で、その分布が変化する可能性がある。その為、材質的に平均的であると思われる、厚さ方向に対して中央部分が観察面となるよう試験体を研磨した。また、測定に先立ち観察面を白金蒸着した。以上の手順で作製した、観察用試験体を写真 1 に示す。なお、試験には、日本電子株式会社製 EPMA (JXA-8200) を用い、加速電圧は 15.0kV とし、ビームサイズ(分解能)は $1\mu\text{m}$ で測定した。

次に、EPMA による、ポリマーセメント中のセメント部分と、ポリマー部分を識別する方法を検討する。面分析を行う対象元素として、セメント硬化体部分は、ケイ酸カルシウム水和物、水酸化カルシウム等、カルシウムを主成分とする化合物であることからカルシウム(Ca)元素とした^{11,12,13,14}。一方、ポリマーは炭素を骨格とする有機物質であることから、炭素(C)を観察対象元素とした。観察画像は Ca、C それぞれ、元素濃度が高くなるほど黒色となり、低くなるほど白色となるように、10 段階のグレースケールに変換して表示した。

また参考として、この時同位置の、走査型電子顕微鏡画像

写真1 観察用試験体

表1 ポリマーセメントの調合表

P/C	25	100	150
ポリマー	235.0 (0.235)	473.0 (0.473)	497.0 (0.497)
重量比 kg/m ³ セメント	935.0 (0.296)	471.0 (0.149)	332.0 (0.105)
水	469.0 (0.469)	378.0 (0.378)	398.0 (0.398)

() 内は容積比 ℓ/m^3

図1 ポリマーセメント防水層の力学的性質

(Scanning Electron Microscope : 以下 SEM 画像) の撮影も行った。

4.2 観察結果および考察

図 2 に観察結果を示す。Ca の測定結果では、黒色に近い程 Ca の濃度が高いことからセメント成分(セメント水和物、未水和セメント粒子)が多い事を示し、白色に近い程 Ca の濃度が低いことから、ポリマーか、Ca 以外の成分、もしくは何も存在しない空隙が多い事を示している。一方、C の解析結果では、黒色に近い程、ポリマー成分が多い事を示す。従って、Ca と C の図はそれぞれ、セメントが存在する部分にはポリマーは無く、ポリマーが存在する部分にはセメントは無い事になるので、ほぼ逆の様相を示す事になる。なお、今回の測定機器の分解能は $1\mu\text{m}$ である為、この $1\mu\text{m}$ の格子内には、セメント、ポリマーの混合している部分があり、両分析結果中では、この領域は灰色で示されている。この領域においても、Ca と C の混合比が異なるため濃度差が生じており、さらに、水和率や、水和物の構成物質の分布も複雑であると考えられる。物性を議論の上では、これらの詳細な検討が必要と考えられるが、本研究では、ポリマーセメント塗膜の構成を見る事を主な目的ととらえ、ここを混在部として表わす事にした。すなわち、セメント硬化体部分(黒色)、ポリマー部分(白色)、両者の混在している部分(灰色)の 3 値化処理を行った。図 3 に 3 値化処理画像を示す。

この分布結果を P/C=100%を基準と比較すると、P/C=25%ではセメント硬化体部分が多く観察された。また、逆に、P/C=150%では、セメント硬化体部分は少なく、ポリマーの中にセメント硬化体部分が分散している形となる。

5. 数値シミュレーションによる解析

図2 表面観察結果とEPMA面分析結果

図3 EPMA結果の3値化処理画像

5.1 ポリマーセメント防水層形成のモデル化の概要

通常のポリマーセメント防水層は、塗膜厚さは1.0～2.0mmとそれ程厚いものではない。その為、表面からの水分の乾燥速度や、それに起因するポリマーの造膜時の粘度変化などの要因が最終的に造膜したポリマーセメントの微細構造に大きな影響を与えると考えられる。しかし、EPMAによる硬化後の観察ではこの点に関する検討は難しい。そのため、セメントの水和過程とポリマーの造膜過程のそれぞれのモデルを作成し、これを組み合わせる事でポリマーセメント防水層形成過程のモデルを作成し、微細構造の形成について、数値シミュレーションにより検討を行った。

ポリマーセメント防水層の形成過程において、重要となるのは、調合時のセメント、ポリマー、水分量の三者の割合である。中でも水分量は、セメントの水和とポリマーの造膜の双方に重要な役割を持つ。すなわち、セメントはポリマーエマルションより水分を得ることにより水和物を形成する一方、ポリマーは、セメントの水和による水分の消費と、表面からの乾燥により水分を失い、濃縮され、最終的にポリマー同士が融着し造膜する。数値シミュレーションでは、この過程を、水和によるセメント硬化体の成長と、ポリマーの融着とを組み合わせ、ポリマーセメント防水層形成過程を記述した。

5.2 セメントの水和過程のモデル化

セメントは、セメント粒子中の多種の鉱物と水とが反応することにより、水和物が生成され、これが互いに成長、一体化し、セメント粒子間の空隙を充填してゆく。このセメントの水和反応について、国内外でいくつもの研究がなされており、各種水和率の予測モデルや、水和生成物の形成の予測モデルが提案されている^{15, 16, 17, 18, 19)}。例えば、Bentz等²⁰⁾は3次元セル・オートマトン法を用いて、格子状に区切られた空間内にセメント成分を配置し、これが溶解・拡散・水和物を生成するとしてモデル化を行い、セメントの水和反応時の組織の構成過程を説明している。また、杉山等²¹⁾は非定常拡散過程にあるセメント成分と水が反応して水和物を生成し、セメント組織を形成していく過程を定量的に表すことの出来るモデルを提案している。

本研究では、これら既往の研究^{20, 21)}と、先のEPMA観察結果を基に、セメントの主成分であるCa成分に着目し、水和反応時のセメント粒子からのCa成分の拡散と、その時のCaの濃度分布を、拡散理論を用いて表すこととした。Caの拡散は式(1)により計算した。この計算の中では、セメントは球形とし、ここから放射状にCa粒子が拡散すると仮定している。さらに、Caの拡散速度は、水和物による組織の形成に伴い、拡散に対する抵抗性が徐々に増加すると考えられる。そこで、水和物の生成割合を水和率と考え、初期の拡散係数Dに対して、拡散係数の変化を水和率に依存する関数とし、式

(2) にて表現した。なお、水和率は、セメント粒子中の初期の Ca 量に対する、拡散し減少した Ca の割合から式(3)にて求める事とした。よって、水和終了時は、反応したセメント体積に対して、生成されるセメントゲルの体積は 2.1 倍程度¹⁰⁾とされている事から、これをもとに計算すると、セメント粒子中で生じる水和は初期の Ca 量の 47%となり、残り 53%が外部に拡散する Ca 量となる。

$$\partial Ca / \partial t = D_{\tau} (\partial^2 Ca / \partial x^2 + \partial^2 Ca / \partial y^2) \quad (1)$$

$$D_{\tau} = D (1 - \alpha) \quad (2)$$

$$\alpha = (Ca_t / 0.47 Ca_0) \quad (3)$$

ここで、

Ca : Ca の濃度 (%)

t : 時間 (h)

D : t=0 の時の拡散係数 ($\mu m^2/h$)

x, y : 微小区間 (μm)

τ : α が D に及ぼす影響を表す関数

α : 水和率 (%)

Ca₀ : 初期のセメント粒子中の Ca の濃度 (%)

Ca_t : 拡散した Ca の割合 (%)

5.3 ポリマーの造膜過程のモデル化

図 4 にポリマーのみの造膜概念図を示す。ポリマーエマルションは、蒸発による水分の減少により、徐々に粘度を増しながら、最終的にポリマー同士が融着し造膜する。この為、蒸発による水分量の減少により生じる粘度の変化が、ポリマーの硬化速度を示すことになり、ポリマーの造膜過程を粘度変化として捉えることができると考えた。なおここでは、水分量の減少を、水ポリマー比(以下 W/P と記す)の減少として表現している。また、ここでは水分の蒸発による、ポリマーエマルションの厚さの減少量も考慮している。

(1) ポリマーエマルションの水分蒸発量の測定

試験体として、ポリマーエマルションを、W/P=200%にて調合し、50×20mm のガラス製板に 2.0mm の厚さになるように塗布した。これを温度 20℃、湿度 60%RH の環境下に静置し、重量変化を測定する事により、水分の蒸発量を求めた。図 5 に測定結果を示す。水分の蒸発は、初期に急激に進み徐々に緩慢となり、およそ 24 時間でほぼ一定値を示す。すなわち、ポリマーはこの時点ではほぼ硬化したと考えられる。この結果をもとに、蒸発速度を、初期の水分量との比として表わし、図 6 に示す、式(4)の近似式を求めた。またこれを用いて、式(5)の様に、W/P の計算を行った。

$$W_{ev} = \exp (- 0.135 t) \quad (4)$$

$$W/P = (W_{ini} - W_{ini} \cdot W_{ev}) / P \quad (5)$$

ここで、

W_{ev} : 初期の水分量を 1 とした時の比

t : 時間 (h)

W/P : 水ポリマー比

W_{ini} : 初期の水分量 (g)

P : 初期のポリマー量 (g)

(2) 水分の蒸発と粘度の変化の測定

図4 ポリマーの造膜の概念図

図5 ポリマーエマルション中からの水分の蒸発量の測定結果

図6 ポリマーエマルション中からの水分の蒸発速度

ポリマーの硬化中の粘度の変化は、剛体振り子型物性試験機 RPT-3000W (エント・デイ社製)を用いて、W/P と粘度の関係を求めた。試験は W/P=200%のポリマーエマルションを用いて行った。試験結果を図 7 に示す。

これより、W/P が 100%以上の範囲では、粘度の変化はほとんどなく、ここから、水分が蒸発し、W/P が 100%~50%の範囲ではゆるやかに粘度が増加し、W/P が 50%以下となった辺りから急激に粘度が増加する。最終的に、W/P=10%でポリマーはほぼ硬化した。これら

一連の、ポリマーの粘度の変化を、ほぼ硬化したと考えられる W/P=10%の時の粘度を 1、初期値を 0 とした比で表し、図 8 に示す、式(7)の近似式を求めた。

$$\mu_p = 2.63 \exp(-0.075 W/P) \quad (6)$$

ここで、

μ_p : ポリマーの粘度の比

W/P : 水ポリマー比

(3) 水分の蒸発による塗膜厚さの減少

ポリマーエマルジョンからの水分の蒸発により塗膜厚さは減少するが、それは水分の減少量 W_{ev} より求めることとし、式(7)で表した。

$$Y_d = Y \cdot W/P \cdot W_{ev} \quad (7)$$

ここで、

Y_d : 塗膜厚さの減少量 (μm)

Y : 初期の塗膜厚さ (μm)

5.4 ポリマーセメント防水層形成過程のモデル化

ポリマーセメント防水層形成の過程では、セメントの水和とポリマーの造膜が同時に進行している。この 2 つの現象を制御しているのは水分量の変化であり、水分量の変化を考慮する事でセメントの水和とポリマーの造膜を同時に表す事ができ、ポリマーセメント防水層形成過程の再現が可能であると考えられる。

すなわち、セメントの水和による Ca の拡散速度は、水分の減少によりポリマーの粘度が増加する事により低下する。一方、セメントの水和による水分の消費^{16, 22, 23)}が、ポリマーの硬化速度を速めると考えられる。水和による水分の減少についてであるが、セメントの水和が終了するまでに必要な水量については諸説あるが、一般的にはセメント量の約 40%^{24, 25)}と言われている。そこで、水和による水分の減少量を初期のセメント量と、セメントの水和率より式(8)で表すこととした。

$$W_a = 0.4 \alpha C \quad (8)$$

ここで、

W_a : 水和による水分の減少量 (g)

C : 初期のセメント重量 (g)

また、ポリマーセメント中でのセメントの水和と蒸発による水分の減少による W/P の変化は、式(4)と、(5)、(8)より、最終的に、式(9)で表される。

$$W/P_c = ((W_{ini} - W_{ini} \cdot W_{ev}) - W_a) / P \quad (9)$$

ここで、W/P_c : ポリマーセメント中の水ポリマー比

次に、ポリマーの粘度がセメントの水和速度に及ぼす影響を表す

図7 剛体振り子型物性試験機による測定結果

図8 ポリマーエマルジョンの粘性とW/Pの関係

関数は、式(6)、(9)から、式(10)により求めた。

$$\mu_{pc} = 2.315 \exp(-0.13 W/P_c) \quad (10)$$

ここで、 μ_{pc} : ポリマーセメント中のポリマーの粘度の比

よって、ポリマーセメント中の Ca 粒子の拡散は、ポリマーの粘度の変化を Ca の拡散速度の影響因子とし、式(11)で表される。

$$\partial Ca / \partial t = (1 - \mu_{pc}) D_c (\partial^2 Ca / \partial x^2 + \partial^2 Ca / \partial y^2) \quad (11)$$

また、水分の蒸発による防水層厚さの減少は、図9に示すように、それぞれのセメント粒子の垂直方向の相対的位置関係を保ちつつ、全体的に近接し、厚さを減少させると考えることとした。すなわち、ある位置に存在するセメント粒子の移動量を式(12)で表し、減少した体積中に、この分だけ厚さ方向に移動させ、再配置する事で表した。

$$Y_n = Y_d (H - Y_n) / H \quad (12)$$

ここで、 WP_c ：ポリマーセメント中の水ポリマー比

Y_d ：任意の位置でのセメントの沈降量 (μm)

H ：全体の高さ (μm)

Y_n ：上面からの距離 (μm)

5.5 ポリマーセメント防水層形成シミュレーションプログラム

前述したセメントの水和モデルと、ポリマーの造膜モデルとを組み合わせ、ポリマーセメントの造膜過程のシミュレーションを行った。シミュレーションのフローチャートを図10に示す。

まず、セメントの水和により Ca がエマルション中に拡散する。また、この水和による水の消費と、蒸発により水分量が減少し、エマルションは濃縮され、ポリマーの粘度が大きくなり、造膜過程が進行する。今回のシミュレーションは EPMA による観察試験と合わせて、養生条件は 20°C 、60%R.H.、材齢 28 日後の状況を調べようとしている為、ここまでは 1 サイクル (1 時間) として、これを 28 日間分繰り返した。なお、 W/P が 10%以下となった場合、ポリマーが造膜したと判断し、セメントの水和の進行は止まる事になる。

シミュレーションの結果の出力は EPMA の結果と合わせて縦横 $200 \times 200 \mu\text{m}$ 角となるように、水分の減少によるポリマーの造膜時の膜厚さの減少分を考慮し、初期値は縦横 $400 \times 200 \mu\text{m}$ 角とし、これを $1 \mu\text{m}$ ずつに格子を区切った。

セメント粒子の直径は 20、10、 $6 \mu\text{m}$ とし、セメントの水和の早期強度をつかさどるとされる C3S の粒度分布を参考²⁶⁾に、それぞれ面積比で 1：2：5 となるように乱数を用いてランダムに配置した。また、 Ca の拡散係数については、初期の調査条件や、養生中の表面からの水分の蒸発により、刻々と変化する W/C の影響も考えられるが、本シミュレーションでは、水分が存在する場合は一定の速度で水和が進行すると仮定した。そこで、 Ca の拡散係数は、 $W/C=60\%$ のセメントペーストの水和率¹⁷⁾の速度が、普通ポルトランドセメントの水和速度に合う値として、 $1.2 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ を用いる事とした。参考として水和率と経過時間の関係を図11に示す。

5.6 シミュレーション結果

シミュレーションの結果を図12に示す。シミュレーション結果は、ポリマーエマルション中にセメント粒子が分散、成長するような様相であり、EPMA の観察結果同様、 $1 \mu\text{m}$ の格子の中には、セメント成分部分、ポリマー成分部分、この両者が混在している部分が生じる。すなわち、セメント成分の周りにセメントとポリマーの混在部分が存在し、さらにその外側がポリマー成分のみとなる3相構造となる。その為、セメントと混在領域の境界と、ポリマーと混在領域の境界を定める必要があり、それを図13に示すような概念により決定した。すなわち、混練直後のセメント粒子と水との界面を境界とした。それより外側にセメント水和物は成長するが、そこにはポリマーが存在するため、その部分は、セメント硬化体とポリマーが混在していると考えられる、これを混在部分とした。次に、ポリマーと混在領域の境界は、 Ca の濃度が 0%以下である領域を、セメント硬化体は存在せずポリマーのみであるとした。

また、ポリマーセメント防水層の形成は、今回の試験環境下ではおよそ半日でポリマーの造膜が完了し、水分の乾燥と同時にセメントの水和による組織形成も終了していると予想される。このように、ポリマーセメント防水層は 1~2mm 程度の膜厚さで施工され、表面

図9 体積変化とセメント粒子の位置の移動の概念図

図10 ポリマーセメント防水層形成過程の数値解析フローチャート

図11 $W/C=60\%$ のセメントペーストの水和率の計算結果

Ca濃度
大 小

図12 シミュレーションによる予測結果

■ :セメント
硬化体 ■ :混在部 □ :ポリマー

図14 EPMA結果の3値化処理画像

■ :セメント
硬化体 ■ :混在部 □ :ポリマー

図15 EPMA結果の3値化処理画像

図13 ポリマーとセメント、混在領域の判定方法

からの水分の蒸発速度の影響が大きい。その為、同一の調査で作製されても施工時期や施工部位などの違いによる養生条件の違いにより、出来あがる防水層の構造や物性が異なる可能性が懸念される。

5.7 EPMA 結果とシミュレーション結果との比較

以上の境界の定め方により、EPMA の結果同様 3 値化した。図 14 に EPMA の 3 値化画像との比較を、図 15 に、セメント硬化体部分、ポリマー部分、両者が混在する部分の面積占有率をそれぞれ示す。EPMA による結果と比較すると、ほぼセメントとポリマーの存在割合を再現していると言える。

6. 結論

本研究の結果は以下の通りである。

(1) ポリマーセメントの EPMA 観察により、P/C の少ない場合は、セメント硬化体を中心とするリジッドな構造となっているが、P/C が多い場合にはポリマーの中にセメント硬化体が分散した構造となっている事を明らかにした。

(2) ポリマーエマルションの水分は、セメントの水和と表面からの蒸発により、全体的に減少することを考慮したポリマーセメントのモデル化を行い、防水層形成のシミュレーション手法を開発した。

(3) シミュレーション結果はEPMA観察結果を概ね表わしている事を確認し、シミュレーション手法はポリマーセメント防水層の微細構造研究に有用であると考えられた。

謝辞

本研究における、剛体振り子型物性試験機による測定を行うにあたっては、サンスター技研株式会社、また、EPMA観察を行う東京工業大学分析支援センター（大岡山）に多大なご協力をいただきました。また、胡桃澤清文准教授（北海道大学）には貴重なご意見をいただきました。ここに付記し、心より感謝を表します。

参考文献

- 1) 林正弘; ポリマーセメント系塗膜防水に関する調査研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, 材料施工, pp249-250, 2002. 8
- 2) 菅原享; ポリマーエマルジョン皮膜の皮膜特性に及ぼすポリマー粒子の融着の影響, 日本化学会誌 No. 8, pp463-468, 2001. 8
- 3) 青山幹; エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョンを主要材料とするポリマーセメント複合材: 第1報、急結性ポリマーセメントペーストに関する検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造系 54, pp. 231-232 1979. 9
- 4) U. Musarrat; A note on the formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Crystals in polymer-modified mortars, Cement and Concrete Research Vol. 23, pp484-485, 1993
- 5) L. Montanaro; Influence of added polymer emulsions on the short-term physical and mechanical characteristics of plastic mortar, Cement and concrete research Vol. 20, pp62-68, 1990
- 6) A. Beeldens; From microstructure to macrostructure: an integrated model of structure formation in polymer-modified concrete, Materials and Structure Vol. 38, pp601-607, 2005. 7
- 7) R. Ollitrault-Fichet; Microstructural Aspects in a Polymer-Modified Cement, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 12, pp1687-1693, 1998. 12
- 8) S. Etsuo; Composite Mechanism of Polymer Modified Cement, Cement and Concrete Research Vol. 25, No. 1, pp127-135, 1995. 1
- 9) 五十嵐太; 高性能減水剤を添加したポリマーセメントモルタルの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol. 24, No. 1, 2002
- 10) 落合香織; 初期材齢におけるEVA混入ポリマーセメントモルタルの組織構造, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1, pp685-686, 1997. 9
- 11) 小寺賢; SPring-8 放射光 X 線回折法によるEVAエマルジョン中のアルミナセメントの水和過程, 材料 Vol. 54, No. 7 pp. 780-784, 2005. 7
- 12) 安伸二; EPMAによる低水結合材比各種セメントペーストの水和組織の検討, 日本建築学会大会学術講演梗概集 A-1, 材料施工, pp8333-834, 1995. 8
- 13) 白木亮司; EPMAによるセメント硬化体中の微量元素の定量分析方法, コンクリート工学年次論文集 Vol. 12, pp365-366, 1990
- 14) 胡桃沢清文; セメントペーストの空隙構造の3次元測定法の開発, 日本建築学会構造系論文集 第556号, pp9-14, 2002. 6
- 15) 五十嵐心一; セメントペーストの反射電子像とシミュレーション組織の比較, コンクリート工学年次論文集 Vol. 29, pp687-692, 2007
- 16) 蔵重勲; セメント硬化体の相組成を考慮した耐久性能評価技術の現状と課題, 電力中央研究所報告 調査報告 No05061, 2005. 7
- 17) 丸山一平; ボルトランドセメントの水和反応モデルに関する研究, 日本建築学会構造系論文集 第593号, pp1-8, 2005. 7
- 18) S. J. PREECE; On the initial stages of cement hydration, Journal of Engineering Mathematics Vol. 40, pp43-58, 2001
- 19) F. Tzschichholz; Reaction-diffusion model for the hydration and setting of cement, Physical Review E, Vol. 53, pp2629-2637, 1996. 3
- 20) D. P. BENTZ; Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials, Journal of Materials Science Vol. 27, pp2083-2092, 1992
- 21) 杉山央; 非定常拡散理論に基づくセメントの水和反応・組織形成モデル, セメント・コンクリート論文集 第53号, pp. 50-57, 1999. 12
- 22) 五十嵐心一, 水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間

- 分布構造の変化, 土木学会論文集E Vol. 63, No. 3 pp. 444-458, 2007. 3
- 23) 伊与田岳史; 養生環境の違いによるセメント硬化体の水和進行と内部水分, 生産研究 研究報告 52 巻10号, pp47-50, 2000. 10
 - 24) 永松静也; 乾燥を受けるセメント硬化体の水和の進行を表す式, 日本建築学会構造系論文集 361号, pp21-30, 1986. 3
 - 25) 長瀧重義; コンクリート便覧[第二版], p38, 1976. 2
 - 26) R. Berliner; Quasielastic neutron scattering study of the effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetic of tricalcium silicate, Cement and Concrete Research Vol. 28, No. 2, pp231-243, 1998

(2009年5月8日原稿受理, 2009年9月25日採用決定)