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INVESTIGATION OF AFFECTING FACTORS ON REDUCTANCE OF DRYING SHRINKAGE
AND DEGRADATION OF FROST RESISTANCE OF MORTAR
WITH SHRINKAGE REDUCING AGENT

鳴海玲子*, 張文艶**, 岸本嘉彦***, 濱幸雄****

*Reiko NARUMI, Wenyan ZHANG, Yoshihiko KISHIMOTO
and Yukio HAMA*

Shrinkage reducing agent (SRA) is one of chemical admixtures for concrete during mixing, which was developed to reduce drying shrinkage in concrete due to low surface tension. The frost resistance of mortar incorporating the traditional type SRA could be reduced. Therefore, the modified type SRA was developed to improve the frost resistance. In this study, shrinkage properties, frost resistance, pore structure and characteristics of pore solution in the mortar using the traditional and modified types SRA were discussed. It was suggested that the characteristics of pore solution in addition to the pore structure affected the shrinkage properties and frost resistance.

Keywords : *Shrinkage reducing agent, Drying shrinkage, Frost resistance, Pore structure, Surface tension, Viscosity*

収縮低減剤, 乾燥収縮, 耐凍害性, 空隙構造, 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に大きな影響を及ぼす。乾燥収縮の低減策の一つとして、収縮低減剤の利用がある。収縮低減剤は、収縮機構のひとつである毛細管張力説に基づき、細孔溶液の表面張力の低下による乾燥収縮の抑制を期待して1980年代に開発されたものである。しかし、従来のアルコール系の収縮低減剤を使用したコンクリートでは耐凍害性が低下することが指摘されており、寒冷地における収縮低減剤の使用には未だ問題がある。そこで近年では、細孔溶液の凍結に伴う未凍結水の氷晶への移動を抑制することにより耐凍害性の向上を図った鉱物油系の耐凍害性改良型収縮低減剤が開発され¹⁾、実用化されている。

収縮低減剤を使用したコンクリートの収縮性状および耐凍害性については多くの研究が行われている。例えば、福島ら²⁾は収縮低減剤を使用した場合の収縮性状と細孔構造の関係について、C-S-Hの一次粒子を構成する各層の方向が揃うことにより直径4.4nm以下の細孔は減少し、平均直径4.4-5.3nmの収縮低減剤の分子が直径4.4nm以上の細孔に存在することでシリケートアニオン鎖の脱水による重合を抑制して直径4.4nm以上の細孔量が増加することを報告している。また、丸山ら³⁾⁴⁾はセメント硬化体の体積変化を材料内水分の分離圧に

より表わす数式を提示し、同一含水率の場合には比表面積の増加に伴い収縮量が増加すること、および同一吸着厚さの場合には比表面積が増加するほど含水率も増加して収縮駆動力が増大することを明らかにした。さらに、収縮低減剤を使用した場合には、セメント硬化体の水和生成物表面に存在する収縮低減剤の疎水基が水分子の吸着を阻害することにより水分が吸着可能な比表面積を減少させ、結果として、収縮駆動力に影響する分離圧の減少が収縮を抑制すると報告している。高田ら⁵⁾はアルコール系の収縮低減剤を用いた場合には気泡間隔係数が小さくても耐凍害性が低下することを指摘し、西ら⁶⁾は空気泡内で形成した氷晶周囲には高濃度の収縮低減剤が存在し、毛細管空隙内の未凍結水との濃度勾配に起因する未凍結水の移動が凍結水量を増加させ、耐凍害性が低下する可能性があることを報告している。著者ら⁷⁾も、収縮低減剤を使用したモルタルの耐凍害性低下について、空隙構造の観点から検討を行ったが、十分に機構を解明するに至っていない。また、収縮低減剤の表面張力が純水よりも低いことから、表面張力を変数として含む凍結点降下の理論式⁸⁾を用いてモルタルに内在する水分の凍結温度が上昇する可能性を示しているが、実験的な検証は行っていない。

一方、セメント硬化体内の細孔溶液は、乾燥挙動および凍結融解

* 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

** 室蘭工業大学大学院 研究員・博士(工学)

*** 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)**** 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)

Graduate Student, Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology

Postdoctoral Fellow, Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology,
Dr. Eng.Assistant Prof., College of Environmental Technology, Muroran Institute of Technology,
Dr. Eng.

Prof., College of Environmental Technology, Muroran Institute of Technology, Dr. Eng.

挙動と密接に関係し、細孔溶液の表面張力や粘性は硬化体性状に影響を及ぼす重要な要因である。佐久田ら⁹⁾は、収縮低減剤を使用したセメントペーストと収縮低減剤未使用のセメントペーストから搾り出した細孔溶液の表面張力を測定し、いずれの場合においてもその細孔溶液の表面張力が純水よりも低いことを指摘している。また張ら¹⁰⁾は、収縮低減剤以外の一般的な混和剤を含めた検討を行い、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いが、混練直後のセメントペーストから遠心分離により採取した細孔溶液では、収縮低減剤以外の一般的な混和剤の場合には純水の表面張力と同程度に戻るのに対して、収縮低減剤の表面張力は低い値を保持していたことを報告している。さらに、収縮低減剤および AE 剤を含んだ混和剤溶液の粘度には大きな差が認められないとする指摘もある¹¹⁾。しかし、上記既往文献の細孔溶液の表面張力の測定結果に差があることや、液体の粘度の温度依存性が考慮されていないことから、細孔溶液の性状が硬化体の細孔構造や収縮性状、耐凍害性に及ぼす影響が明らかになっているとはいえない。

そこで、本研究ではアルコール系の従来型収縮低減剤と鉱物油系の改良型収縮低減剤を対象として、これらを混和したモルタルの収縮性状および耐凍害性に影響を及ぼす要因について検討することを目的とする。具体的には、全空隙量、細孔径分布、比表面積、気泡組織の測定を行い、これらの空隙構造がモルタルの収縮性状および耐凍害性に及ぼす影響について検討した。さらに、収縮低減剤を混和した混和剤溶液およびセメントペーストから採取した細孔溶液の表面張力、凍結温度（融点）、粘度を測定し、これらの性状がモルタルの耐凍害性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験計画および方法

2-1 空隙構造の影響に関する実験

2-1-1 実験計画

表 1 に収縮低減剤を用いたモルタルの収縮性状および耐凍害性に及ぼす空隙構造の影響に関する実験計画を示す。モルタルには、普通ポルトランドセメント（密度：3.16g/cm³）、白老産陸砂（表乾密度：2.67g/cm³、吸水率：1.57%、実績率：66.5%）を使用した。また、収縮低減剤を使用しないベースモルタルの目標空気量を 5.0%と定め、アルキルエーテル系 AE 剤およびポリアルキレングリコール誘導体系消泡剤を使用して空気量を調整した。それに加え、アルコール系のグリコールエーテル系誘導体を主成分とする従来型収縮低減剤(H)、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の耐凍害性改良型収縮低減剤(S)を用いた。

作製したモルタルは水セメント比 0.5、セメント砂比 1:3 とし、収

表 1 収縮低減剤を用いたモルタルの収縮性状および耐凍害性に及ぼす空隙構造の影響に関する実験計画

記号	W/C	C:S	収縮低減剤(C×wt.%)		AE剤 (C×wt.%)	消泡剤 (C×wt.%)	試験項目
			S	H			
ベース	0.5	1:3	0		0.005	0.04	乾燥収縮試験 凍結融解試験 リニアトラバース法 水銀圧入法 アルキメデス法 水蒸気吸着法
S0.4			0.4	—			
S1.4			1.4	—			
S2.3			2.3	—			
H0.4			—	0.4			
H1.4			—	1.4			
H2.3			—	2.3			

縮低減剤はメーカーの推奨範囲に基づき最小値、標準値、最大値(2, 7, 12kg/m³)をモルタル調合の外割で後添加した。また、練上がり性状として、フロー値と空気量を測定した。試験体は 40×40×160mm の角柱試験体およびφ50×100mm の円柱試験体として打設後 1 日で脱型し、乾燥収縮試験を行う試験体は材齢 7 日まで、凍結融解試験、細孔構造、比表面積、気泡組織の測定を行う試験体はそれぞれ材齢 28 日まで 20℃水中養生を行った。

2-1-2 試験方法

(1) 乾燥収縮試験

試験体には 40×40×160mm の角柱試験体を用い、JIS A 1129 に準じて 20℃60%RH の恒温恒湿室においてダイヤルゲージ法により長さ変化率、試験体質量を所定の材齢ごとに測定した。

(2) 凍結融解試験

乾燥収縮試験と同様に、40×40×160mm の角柱試験体を用い、JIS A 1148 A 法に準じ、最低温度を-18℃、最高温度を 5℃に設定した凍結融解を 1 日あたり 6 サイクルの条件で与えた。測定項目は質量および一次共鳴振動数として、サイクル数の経過による一次共鳴振動数の変化から相対動弾性係数および耐久性指数を算出した。モルタル試験での耐久性指数はコンクリート試験と同一ではないが、耐凍害性に対する一つの指標として、取り扱うことが可能であると想定した。

(3) 全空隙量の測定

全空隙量はアルキメデス法により測定した¹²⁾。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 による乾燥をそれぞれ 1 日間行い、約 20 個のサンプルを用いて測定を行った。

(4) 細孔径分布の測定

細孔径分布の測定は全空隙量測定と同様の処理を行った試料を用いて、水銀圧入ポロシメーター（米国産 Quantachrome 社製 PoreMaster33）により行った。最大圧力を 220MPa、すなわち最小直径 6nm までの細孔径分布を測定した。なお、本実験では新ら¹³⁾と同様の方法で、0.1MPa から 200MPa まで加圧して水銀を圧入した後、0.1MPa まで減圧して水銀を排出する工程を 2 回連続で行い、細孔の形状および連続性の影響により空隙内に残された水銀量をインクボトル細孔量として、1 回目の侵入曲線と 2 回目の侵入曲線の差から算出した。

(5) 比表面積の測定

水蒸気等温吸脱着線測定装置（米国製 Quantachrome 社製 Hydrosorb 1000）を用いて定容法により水蒸気吸着等温線と脱着等温線の両方を測定した。比表面積測定用の試料は全空隙量測定と同様の処理を行った 5mm 角の試料とした。

岸本ら¹⁴⁾は、モルタルサンプルを用いた場合にマクロ孔も考慮するためには試料のサイズを 5mm 以上にすることがあり、再現性を有する測定結果を得られる相対圧の上限値は 95%であることを報告している。丸山ら¹⁵⁾はセメント硬化体の乾燥程度により C-S-H が変質して水蒸気 BET 比表面積が変化するとしている。そこで、これらを参考に試料の乾燥条件および測定条件を以下のように決定した。試料は D-dry 終了後に密閉可能な容器に入れ、実験室内に静置したデシケーター内に保存した。保存中に生じる水分吸着を排除するため、測定セルに試料を移した後、測定直前まで 3 日間の真

空乾燥を再度行い、セル内に窒素を充填後直ちに測定を開始した。測定条件は、温度を 20℃、許容圧力較差を 0.05mmHg、平衡時間を 300 秒とし、測定点は、吸脱着線ともに相対圧 5 から 95%までの 5%刻みに設定した。測定された水蒸気吸着線から、Adolphs と Setzer により提案された ESW 理論¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾に基づいた ESW 比表面積を算出した。一般に、比表面積には BET 比表面積²⁰⁾が用いられるが、これは単分子吸着が可能となる比表面積を算出しており、相対圧 0.35～0.50 の範囲における比表面積を意味する。一方、ESW 理論に基づく比表面積は全相対圧で適用可能である。すなわち、単分子吸着による比表面積だけではなく、単分子吸着終了後の表面構造の変化および毛細管凝縮の影響による比表面積についても算出可能であるという利点をもっている。ここでは、単分子吸着が行われた範囲で水分子が吸着可能な比表面積を ESW 理論に基づいて求めた。

(6) 気泡組織の測定

測定項目はリニアトラバース法 (ASTM C-457-98²¹⁾) による気泡間隔係数とした。リニアトラバース法用の試料は角柱試験体から切り出した 40×40×25mm の板状のものを使用した。測定には倍率 175 倍のマイクロスコープを用い、気泡間隔係数はトラバース線上(全長: 約 1400mm)を通過する気泡の弦長の測定値に基づき算出した。

2-2 混和剤溶液・細孔溶液の各種性状の影響に関する実験

2-2-1 実験計画

表 2 に混和剤溶液・細孔溶液の各種性状の影響に関する実験計画を示す。2-1-1 項に示した実験計画と同じ収縮低減剤 S、H および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 減水剤を使用した。

混和剤溶液実験として、2-1-1 項に示した水セメント比 0.5、セメント砂比 1:3 のモルタル試験体を想定して、収縮低減剤の使用量の最小値、標準値、最大値に相当する濃度にそれぞれ調整した収縮低減剤溶液、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と精製水を加えた各溶液の表面張力および粘度を測定した。また、粘度の測定においては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 条件の濃度の溶液を追加した。

さらに、検討する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、水セメント比 0.5 のセメントペー

ストを作製し、対象とするモルタルの細孔溶液と搾り出した細孔溶液を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量である。試験体はφ50×100mm の円柱試験体とし、養生条件は 3 日間 20℃水中養生を行った後、佐久田ら⁹⁾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、搾り出し法により細孔溶液の採取を行い、表面張力、凍結温度(融点)の測定に供した。

また、交流二電極法による凍結水率を測定するため、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。

2-2-2 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同程度の温度の溶液を用いて白金プレート法²²⁾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) に採取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、Ishikiriya 等²³⁾²⁴⁾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²⁵⁾により行った。これはセメント硬化体に内在する溶液の電気的性質を利用し、凍結前後における水の比抵抗の変化から凍結水率を算出する方法である。溶液の電気伝導率は式(1)のように絶対温度の関数として示される。

$$K_{sol} = \frac{1}{\rho} = a_1 \exp\left(\frac{b_1}{T}\right) \tag{1}$$

ここで、 K_{sol} は温度 T における溶液の電気伝導率 (ただし、凍結による相変化のない場合) (S/m)、 ρ は比抵抗($\Omega \cdot m$)、 T は絶対温度(K)、 a_1, b_1 は定数である。

溶液は複数の電解質が存在しており、溶液全体の電気伝導率 K は各電解質の電気伝導率 K_n の総和として式(2)に示され、凍結水率は式(3)で示される。

$$K = \sum K_n = W_n K_{sol} + (1 - W_n) K_{ice} \tag{2}$$

$$W_f = 1 - W_n = \frac{K_{sol} - K}{K_{sol} - K_{ice}} \tag{3}$$

ここで、 K は温度 T における電気伝導率の実測値(S/m)、 K_{ice} は温度 T における氷の電気伝導率(S/m)、 W_n は未凍結水率、 W_f は凍結水率である。

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 分ごとに測定し、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

表 2 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		混和剤溶液	モルタル
水	0.79	○	○	○	○	○
	1.00	○	○	-	-	-
	2.00	-	-	-	○	-
	2.73	-	-	-	○	○
	3.00	-	-	-	○	-
	4.00	-	-	-	○	-
	4.40	○	○	○	-	-
	5.00	-	-	-	○	-
	100.00	○	-	-	-	-
H	0.79	○	○	-	-	-
	4.40	○	○	-	-	-
	100.00	○	-	-	-	-
AE	2.00	○	○	-	-	-
	100.00	○	-	-	-	-

共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 に設定した。凍結融解サイクルは共に 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) 溶液の粘度の測定

混和剤溶液の粘性の測定には、毛細管粘度計ウペローデ（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それぞれ通過する時間を測定することで動粘度を求め、別途測定した混和剤溶液の密度を用いて、動粘度から粘度に換算した。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℃ の 7 条件とした。さらに、収縮低減剤の濃度による影響を検討するために 5 種類の濃度の練混ぜ溶液を用いて 15℃ 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 収縮低減剤を使用したモルタルの空隙構造が収縮性状および耐凍害性に及ぼす影響

3-1-1 収縮低減剤を使用したモルタルの基礎性状

(1) 乾燥収縮試験結果

図 1 にセメント重量に対する収縮低減剤使用量と長さ変化率の関係を示す。S0.4 のみベースモルタルとほぼ同じ収縮量ではあるが、基本的には収縮低減剤の使用により収縮が低減されており、収縮低減剤の使用量の増加に伴い長さ変化率が減少する結果となった。また、収縮低減剤種別による収縮低減効果を比較すると、使用量が 0.4% までは S よりも H が高くなっているが、1.4% 以上では H と S の差はほとんどない。

図 2 にセメント重量に対する収縮低減剤使用量と質量変化率の関係を示す。基本的に使用量の増加に伴い質量変化率は増加する傾向にあるが、H は使用量 0.4% の場合にベースモルタルよりも質量変化率が減少したため、使用量の多い 2.3% の場合でもベースモルタルと同程度であった。液滴の曲率半径と蒸気分圧の平衡関係を表す Kelvin 式（式(4)）より、同一相対圧で平衡する液滴の曲率半径は表面張力が低いほど減少することから、表面張力が低い収縮低減剤を用いた場合には、より小さな細孔中の水分が逸散することになり質量変化率が増加しやすくなると考えられる。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (4)$$

ここで、 P/P_0 は相対圧、 γ は表面張力(N/m)、 V_m は水分子のモル体積 (1.8×10⁻⁵m³/mol)、 r は毛細管半径(m)、 R は気体定数(8.314J/mol・K)、 T は絶対温度(K)である。

(2) 凍結融解試験結果

図 3 (a), (b) に凍結融解試験結果を収縮低減剤種別ごとにそれぞれ示す。図 3 (a) より、H の場合には使用量によらず耐凍害性が大幅に低下していることがわかる。また図 3 (b) より、S の場合には、H に比べて耐凍害性は改善されているが、使用量の増加に伴い相対動弾性係数の低下が早期に生じ、S2.3 では H と同程度まで耐凍害性が低下している。ただし、コンクリート試験体の寸法やサイクル条件等により凍結融解試験結果が異なること²⁶⁾、水中凍結水中融解試験において同一寸法の試験体であってもモルタル試験体の結果はコンク

図 1 セメント重量に対する収縮低減剤使用量と長さ変化率の関係

図 3 収縮低減剤種別ごとの凍結融解試験結果

リート試験体の結果よりも低下すること²⁷⁾が指摘されているため、コンクリート試験体で同様の試験を行った場合、モルタル試験体とは異なる傾向になる可能性がある。

(3) 水銀圧入法による細孔構造測定結果

図 4 (a), (b) に収縮低減剤使用量による累積細孔容積の変化を収縮低減剤種別ごとにそれぞれ示す。図 4(a) より、H では直径 100nm 以下の細孔量はベースモルタルよりも減少しているが、収縮低減剤の使用量による差はほとんどない。図 4(b) より、S では収縮低減剤の使用の有無および使用量による差は認められない。

図 5 (a), (b) に収縮低減剤使用量による細孔径分布の変化を収縮低減剤種別ごとにそれぞれ示す。図 5 (a) より、H では使用量によらず、直径 1000nm 以下の細孔量がベースモルタルよりも減少していることがわかる。図 5 (b) より、S では直径 20nm 以下の細孔量はベースモルタルに比べてすべて減少しているが、直径 20-30nm 付近の細孔量は使用量が多いほど増加している。また、直径 30nm 以上の細孔量はベースモルタルとほとんど差がない結果となった。

次に、図 6(a), (b) にインクボトル細孔の入口直径に対する累積細孔容積を収縮低減剤種別ごとにそれぞれ示す。インクボトル細孔とは気泡、毛細管空隙、ゲル空隙とこれらよりもはるかに大きい空隙群が連結している空隙である²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾。吉田ら²⁸⁾は加圧による細孔の損傷も把握可能な方法として、水銀の圧入過程を数段階に設定して各圧入過程の最低圧力における水銀量の差をインクボトル細孔として算出する方法を提案しているが、本実験では新ら¹³⁾と同様に 2 回の水銀の圧入排出を繰り返すことで残存する水銀量をボトルネック部の直径、つまり入口直径に対するインクボトル細孔量として検討した。図 6(a) より H ではベースモルタルよりもインクボトル細孔量は減少しているが、図 6(b) より S ではベースモルタルに比べてインクボトル細孔量は増加している。

図 4 収縮低減剤使用量による累積細孔容積の結果

図 5 収縮低減剤使用量による細孔径分布の変化

図 6 収縮低減剤使用量による累積インクボトル細孔容積の結果

図 7 収縮低減剤使用量による入口直径に対するインクボトル細孔の変化

図 7 (a), (b) にインクボトル細孔の入口直径に対する細孔量の分布を収縮低減剤種別ごとにそれぞれ示す。図 7 (a) より、H ではベースモルタルと比べて入口直径 20nm 以下のインクボトル細孔量は同程度となり、入口直径 20-40nm のインクボトル細孔量は増加している。一方、図 7 (b) より、S ではベースモルタルと比べて入口直径 20nm 以下のインクボトル細孔量にほとんど差が見られないが、入口直径 20-50nm 付近のインクボトル細孔量は使用量が多いほど増加し、図 5 に示す細孔径分布の結果と類似している。また、入口直径 40-50nm 以上の範囲におけるインクボトル細孔の分布は S0.4 を除き収縮低減剤の種類によらず図 5 に示す細孔径分布の結果と同様の傾向となった。

3-1-2 空隙構造と収縮性状の関係

(1) 細孔構造と収縮性状の関係

一般に、55 から 60%RH の湿度の場合にはセメント系材料の乾燥収縮に影響を及ぼす細孔径は直径 30nm 以下といわれている³¹⁾。本研究の乾燥収縮試験の条件である 20℃60%RH では、式(4)の Kelvin 式に対応する細孔径は直径 4.2nm 以上の範囲となる。しかし、本研究での水銀圧入法での測定可能な細孔径は直径 6nm 以上であることから、まず直径 6-30nm の細孔量が収縮性状に及ぼす影響を検討する。図 8 に直径 6-30nm の細孔量と長さ変化率の関係を示す。図 8 より、いずれの収縮低減剤を使用しても、ベースモルタルに比して直径 6-30nm の細孔量が減少し、収縮が低減する傾向が見られる。しかし、収縮低減剤の使用量を考慮すると直径 6-30nm の細孔量と長さ変化率の間に相関関係は認められなかった。

Kjellsen ら³²⁾は、インクボトル細孔のような性質を持つ小さい空隙と大きい空隙が連結している hollow-shell pore に存在する水分は、より小さい径の空隙内の水分が除去されるまで乾燥しないとしている。そこで、本実験で得られたインクボトル細孔の総量と長さ変化率の関係を図 9 に示す。どちらの収縮低減剤においても両者に明確な相関は

図 8 直径 6-30nm の細孔量と長さ変化率の関係
*0.4, 1.4, 2.3 : 収縮低減剤の使用量

図 9 インクボトル細孔の総量と長さ変化率の関係
*0.4, 1.4, 2.3 : 収縮低減剤の使用量

図 10 入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量と長さ変化率の関係

表 3 区間細孔径の細孔量と長さ変化率の決定係数の関係

記号	下限値	上限値			
		6nm	10nm	20nm	30nm
H	0nm	0.7740	0.8511	0.9701	0.9723
	6nm		0.1614	0.2309	0.1763
	10nm			0.2499	0.1691
	20nm				0.0434
S	0nm	0.1162	0.0307	0.0607	0.6519
	6nm		0.063	0.0062	0.3476
	10nm			0.0077	0.7903
	20nm				0.9584

認められない。図 5(b)より、S において特徴的な分布を示した入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量と長さ変化率の関係を図 10 に示す。図 10 に示すように、この範囲のインクボトル細孔量が増加するほど収縮は減少する傾向を示している。

次に、長さ変化率と相関の高い細孔径の範囲を特定するために、様々な細孔径の範囲と長さ変化率の相関係数を比較した。なお、水銀圧入法で測定できない直径 6nm 以下の細孔量については、アルキメデス法による全空隙量から水銀圧入法により測定可能な直径 6nm 以上の全細孔量を差し引くことによって算出した¹²⁾。表 3 に設定した区間細孔径における細孔量と長さ変化率の決定係数を示す。H の場合には直径 30nm 以下の細孔量と長さ変化率の相関係数が 0.9723 と最も高くなり、Bentur の結果³¹⁾で示された細孔範囲とほぼ対応した結果となった。また、S の場合には直径 20-30nm の細孔量と長さ変化率の相関が最も高くなった。これらの結果は、図 5(a), (b) に示した細孔量の変化が見られる細孔径の範囲と収縮低減剤によらず対応していることから、高い相関を示した範囲の細孔が乾燥収縮に及ぼす影響が高いと考えられる。

(2) 比表面積と収縮性状の関係

一般に、乾燥収縮については上述のように細孔構造と関連付けて検討されている。一方で、近年、丸山ら³⁾は収縮駆動力に影響する分離圧の観点から比表面積と乾燥収縮について検討を行い、さらにアルコール系収縮低減剤を使用した場合の収縮低減機構を水分の吸着の違いによる比表面積の変化から説明している⁴⁾。そこで、本研究では 2 種類の収縮低減剤を用いて、乾燥収縮と比表面積の関係を検討した。図 11 に ESW 比表面積と長さ変化率の関係を示す。収縮低減剤を使用した場合には比表面積と長さ変化率が共に減少している。さらに、S では使用量が増加するほど比表面積が減少し、長さ変化率と比表面積の間に高い相関が認められる。丸山ら⁴⁾は、水和生成物表面に収縮低減剤の疎水基が存在することにより水分子の吸着が阻害されて水蒸気吸着による比表面積が減少すること、また収縮低減剤の使用量が多いほど水和生成物表面と水の間の相互作用力が弱まり分離圧が減少し、収縮駆動力が低減していると指摘している。本実験の結果は収縮低減剤の種類によらず、上述の丸山ら⁴⁾の理論と合致している。

3-1-3 空隙構造と耐凍害性の関係

(1) 気泡組織と耐凍害性の関係

図 12 に空気量と耐久性指数の関係、図 13 に気泡間隔係数と耐久性指数の関係をそれぞれ示す。H ではそれ自体がもつ消泡作用によりベースモルタルに比べて空気量と耐凍害性が減少し、気泡間隔係数は増加している。S ではベースよりも空気量が増加しているが、使用量が増加するほど空気量は減少し、耐凍害性も低下している。しかし、気泡間隔係数は使用量によらず耐凍害性に有効とされている 250 μ m 程度³³⁾になっている。これらの結果は、S の混和によりベースモルタルよりも大きい気泡が増加することや、S の使用量の増加とともにより小さい気泡が増加する傾向があることを示唆している。コンクリートの耐凍害性を向上させるためには空気量の確保が重要であり、S は H よりも空気連行性および耐凍害性は改善されている。しかし、十分な耐凍害性が確保されているとは言えず、S の耐凍害性低下については気泡組織の変化のみでは説明ができない。また、西ら¹⁾は鉱物油系収縮低減剤を混和し、空気量を約 5%確保したコンクリート試験体では 70%以上の耐久性指数が得られたという結果を報告していること

*0.4, 1.4, 2.3 : 収縮低減剤の使用量

図 11 ESW 比表面積と長さ変化率の関係

*0.4, 1.4, 2.3

: 収縮低減剤の使用量

図 12 空気量と耐久性指数の関係

*0.4, 1.4, 2.3

: 収縮低減剤の使用量

図 13 気泡間隔係数と耐久性指数の関係

図 14 直径 40-2000nm の細孔量と耐久性指数の関係

図 15 インクボトル細孔の総量と耐久性指数の関係

から、コンクリート試験体とモルタル試験体との凍結融解試験結果の関係性を今後、検討する必要がある。H の耐凍害性低下の主要因は消泡作用によるものと特定できることから、これ以降は S を対象として耐凍害性低下の要因について検討を行う。

(2) 細孔構造と耐凍害性の関係

細孔構造と耐凍害性の関係については多くの研究が行われており、その中で鎌田ら³⁴⁾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いる。また、青野ら³⁵⁾は乾燥により C-S-H のシリケートアニオン鎖の縮重合が進行することで空隙構造が粗大化し、直径 40-2000nm の細孔量が増加して耐凍害性が低下している。さらに、新ら¹³⁾はインクボトル細孔量が増加するほど耐凍害性が低下することを報告している。図 14 に S を使用した場合の直径 40-2000nm の細孔量と耐久性指数の関係を示す。直径 40-2000nm の細孔量はベースモルタルに比べてほとんど差がないにもかかわらず耐凍害性は低下しており、既往研究³²⁾⁽³³⁾でいわれているような直径 40-2000nm の細孔量が増加するほど耐凍害性が低下するという関係は認められない。さらに、インクボトル細孔の総量と耐久性指数の関係を図 15 に示す。これについても既往研究¹³⁾

で指摘されているようなインクボトル細孔の総量が増加するほど耐凍害性が低下するという関係は認められない。

そこで、S の使用により顕著な変化が見られた直径 20-30nm の細孔量および入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量と耐久性指数の関係を図 16 および図 17 に示す。図 16 より、S では使用量が増加するほど直径 20-30nm の細孔量が増加して耐凍害性が低下し、図 17 より、使用量が増加するにつれて入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量が増加し、これに伴い耐凍害性が低下していることがわかる。

3-2 収縮低減剤を使用した混和剤溶液・細孔溶液の表面張力、粘性の影響

3-2-1 凍結水量に及ぼす影響に関する理論的検討

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⁹⁾(式(5))が良く知られている。

$$\ln\left(\frac{T_r}{T_s}\right) = -\frac{2\gamma V}{Qr} \quad (5)$$

ここで、 T_r は細孔内の水分の凍結温度 (K)、 T_s : バルク水の凍結温度 (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 (6.025×10⁶kJ/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。

ここで液体のモル体積および分子融解熱を一定、固体表面に存在する収縮低減剤によりポテンシャルの変化および不凍水膜の厚さに影響はないと仮定し、細孔溶液の表面張力と式(5)により算出された凍結点降下の関係を細孔半径ごとに図 18 に示す。図 18 より、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ことからわかる。また、凍結融解試験の最低温度である -18℃ においては、式(5)から凍結する最小の細孔直径は、収縮低減剤を使用していない場合に約 13nm であるのに対し、収縮低減剤を使用した場合には約 5.5nm となり、より小さい細孔まで凍結するため凍結水量が増加する可能性が高い。

また、既往研究において、桂ら²⁵⁾、鎌田ら³⁶⁾、西ら⁶⁾など多くの研究者が凍結水量および凍結水率の変化に及ぼす要因と耐凍害性の関係について検討し、凍結水率が多いほど凍害劣化が進行することを指摘していることから、式(5)を用いて凍結水率の理論値を算出することとする。

まず、図 19 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 であるのに対して、AE 減水剤および収縮低減剤の溶液の表面張力は 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みられない。

そこで、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、凍結水率の算出に必要

*0.4, 1.4, 2.3
: 収縮低減剤の使用量

図 16 直径 20-30nm の細孔量と耐久性指数の関係

*0.4, 1.4, 2.3
: 収縮低減剤の使用量

図 17 入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量と耐久性指数の関係

図 18 細孔溶液の表面張力と細孔径ごとの凍結点降下の関係

図 19 混和剤溶液の濃度と表面張力の関係

図 20 ベースモルタル・S1.4 の累積細孔容積の測定結果

図 21 算出した凍結水率の温度による変化

となる水銀圧入法による累積細孔容積の測定結果を図 20 に示す。S1.4 の累積細孔容積はベースモルタルに比べて約 33%増加している。なお凍結水率は、全細孔が飽水状態であると仮定して、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 19 に示した表面張力の実測値を用いて算出した。

図 21 に式(5)から理論的に算出した凍結水率の温度による変化を示す。ベースモルタルに比べて S1.4 の凍結水率が 2 倍程度多くなっており、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

表面張力の影響により凍結水率が増加することを示しており、収縮低減剤による耐凍害性低下の一因であることを示唆している。

3-2-2 凍結水量の実験的検証

ここでは、上記の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に、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 22 に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 30~40%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 では類似しており、凍結水率の最大値も同程度になっており、図 21 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。ここで、収縮低減剤を使用したモルタルについては、液体のモル体積 V および分子融解熱 Q を水の場合と同値であるとの仮定を式(5)に適用して凍結温度および凍結水率を検討してきたが、上述の結果から収縮低減剤を使用する場合には V および Q は水とは異なる値となる可能性が考えられ、これらについては今後検討が必要である。また、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、融解過程において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。

図 23 にセメントペーストから搾り出し法により採取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 程度とほぼ一定になっている。これは佐久田ら⁹⁾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ことを示している。このことが、図 22 で示したようにモルタルの凍結水率の実測結果に収縮低減剤の使用の有無による差が見られなかった原因と考えられる。

さらに、セメントペーストから採取した細孔溶液の表面張力による凍結温度の変化を明確にするため、均一で小さい細孔径を有する多孔質シリカを用い、過冷却の影響を考慮して融点を測定した。図 24 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を理論値と共に示す。多孔質シリカは半径 5nm の均一孔を有するもので、式(5)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 の細孔中に存在する水分の融点の理論値は、表面張力 72mN/m の純水では約 -23℃、表面張力 38mN/m を示す濃度 4.4%の収縮低減剤 S 溶液の場合には約 -10℃であり、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シリカゲル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 23 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。一方、Sant^ら³⁷⁾は、径 4nm および 200nm の細孔をもつバイコールガラスに含浸させた脱イオン化水、収縮低減剤を使用していない細孔溶液、5%および 10%濃度の収縮低減剤を使用した細孔溶液の 4 種類を用いて融点の測定

図 22 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 23 セメントペーストから搾り出し法により抽出した細孔溶液の表面張力の実測結果

図 24 セメントペーストから抽出した細孔溶液を含浸させた多孔質シリカの凍結温度の測定結果と理論値

を行った結果、収縮低減剤を使用した細孔溶液の融点が低下することを報告している。これは、濃度が高いほど融点は高くなるという本実験の結果とは異なる。Sant^ら³⁷⁾の用いた収縮低減剤の濃度は一般に使用される範囲を超過しており、濃度が高い場合には、溶質の濃度によるモル凝固点降下の影響が顕著に現れるが、本実験のように一般使用量の濃度範囲においては、表面張力低下による凍結温度上昇の影響が大きいと推察される。しかし、練混ぜ水として収縮低減剤を使用した場合には表面張力が低下す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の差異はなく、細孔溶液の凍結温度、凍結水率の変化には影響していないといえる。つまり、収縮低減剤による耐凍害性低下の原因として表面張力とは異なる要因を考えなければならない。また、同様の理由で、収縮低減剤の収縮低減機構の主要因は表面張力以外であることも明らかとなった。さらに、収縮低減剤の使用量を一般的な範囲とする場合には濃度の変化によるモル凝固点降下の影響はほとんどないと考えられるが、温度の低下に伴う収縮低減剤の濃縮が凍結温度に及ぼす影響について検討する必要がある。

3-2-3 混和剤溶液の粘性と耐凍害性の関係

凍害劣化機構として T.C.Powers の水圧説³⁸⁾が一般に支持されており、凍結時に生じる不凍水の移動に伴い不凍水圧が生じ、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³⁹⁾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(6)により示し、液体が凍結する細孔内の不凍水圧を P_l 、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 $P_f=0$ とした場合の不凍水の流速 G と凍結点での圧力 P_l の関係を式(7)で示している。

$$G = \frac{\pi^4}{8\eta} \frac{dP}{dx} \quad (6)$$

$$P_l = \frac{8\eta Gl}{n\pi^4} \quad (7)$$

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_l がモルタルの引張強度を超えると組織が破壊されて凍害劣化が生じるが、不凍水圧は気泡とつなが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上昇し、耐凍害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 25 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直線関係があり、これが融点以下の温度にも適用できるという大野⁴⁰⁾の研究結果を踏まえて、常温範囲での測定結果の回帰式を補外して表示している。純水と収縮低減剤溶液の粘度は低温になるほど差が増加することがわかる。

さらに、凍結時には水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 26 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ており、濃度を変えた収縮低減剤溶液の粘度の実測値とその直線回帰式を示している。収縮低減剤溶液の濃度が増加す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、凍結時の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 26 の回帰線上にプロットすると、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溶液の濃度の濃縮と粘度の増大が生じることが確認された。式(7)より、収縮低減剤の使用の有無によらず G 、 l および n を定数とすると、細孔内の水分の粘度が大きいほど大きな細孔でもモルタルの引張強度を超過して組織を破壊する可能性がある。また、引張強度を超える細孔径が大きいほど、不凍水圧の増大に影響を及ぼす細孔が増加するため、耐凍害性低下の一因となる可能性がある。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が、理論的検討と実測データから収縮低減剤による耐凍害性低下の原因として細孔溶液の粘性が影響している可能性を示唆した。

図 25 混和剤溶液の温度と粘度の関係

図 26 15°C での収縮低減剤溶液の濃度と粘度の関係

4. 結論

本研究ではアルコール系の従来型収縮低減剤(H)および鉱物油系の改良型収縮低減剤(S)を使用したモルタルの収縮性状および耐凍害性に影響を及ぼす可能性のある要因として空隙構造による影響、混和剤溶液および搾り出しにより抽出した細孔溶液の表面張力および粘性による影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) いずれの収縮低減剤を使用してもベースモルタルよりも収縮量が減少し、収縮低減剤 S の場合には使用量が増加するほど直径 20-30nm の細孔量および入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量が増加し、さらに比表面積が小さくなり収縮が低減した。
- (2) 収縮低減剤使用の有無によらず、セメントペーストから搾り出しにより採取した細孔溶液の表面張力は純水の約 1/2 の値であり、表面張力はモルタルの収縮低減にほとんど影響を及ぼしていない。
- (3) 収縮低減剤 H を使用するとそれ自体の消泡作用により空気量が減少し、気泡間隔係数が増加することにより耐凍害性が低下した。一方、収縮低減剤 S はベースモルタルよりも空気量は増加し、気泡間隔係数も耐凍害性に有効とされる $250\mu\text{m}$ 程度となっているが、収縮低減剤の使用量が増加するほど耐凍害性が低下する傾向が確認された。
- (4) 収縮低減剤 S を混入したモルタルでは使用量が増加するほど直径 20-30nm の細孔量および入口直径 20-30nm のインクボトル細孔量が増加し、耐凍害性が低下する傾向が確認された。
- (5) セメントペーストから採取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耐凍害性に及ぼす影響は明確には認められなかった。
- (6) 低温になるほど収縮低減剤を含む混和剤溶液の粘度は純水よりも高くなり、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って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耐凍害性を低下させる可能性があることを示唆した。

謝辞

本研究の実施にあたり、北方建築総合研究所・谷口円氏、株式会社フローリック・西祐宜氏、光石尚道氏の協力を得た。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, pp.143-148, 2009
- 2) 福島浩樹, 石森正俊, 胡桃澤清文, 名和豊春: 乾湿繰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, pp.74-81, 2010
- 3) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論, 日本建築学会構造系論文集, Vol.74, No.642, pp. 1395-1403, 2009.8
- 4) 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, Vol.74, No.645, pp.1895-1903, 2009.11
- 5) 高田良章, 西祐宜, 橋爪進, 名和豊春: 耐凍害性を改善した収縮低減剤の諸特性, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, pp.961-962, 2010
- 6) 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
- 7) 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耐凍害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
- 8) 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
- 9) 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, pp.489-490, 1984.10
- 10) 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
- 11) 張友海, 藤原忠司, 小山田哲也: コンクリートの耐凍害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
- 12) 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
- 13) 新大軌, 濱幸雄, 澁谷将, 青野義道: 環境変化養生によるモルタルの細孔構造と耐凍害性の変化, セメント・コンクリート論文集, No.63, pp.155-160, 2009
- 14) 岸本嘉彦, 高橋力也, 濱幸雄, 新大軌: セメント硬化体の水蒸気吸脱着等温線測定に及ぼす試料粒径の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.581-586, 2010
- 15) 丸山一平, 西岡由紀子, 五十嵐豪: 乾燥化におけるセメントペーストの物性変化-I. 窒素および水蒸気吸着等温線から見た微細構造変化-I, 第67回セメント技術大会講演要旨, pp.174-175, 2013
- 16) 松下文明, 青野義道, 柴田純夫: 水蒸気吸着等温線によるセメント系材料の細孔構造解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.573-578, 2004
- 17) 青野義道, 松下文明, 柴田純夫, 濱幸雄: ガス吸着等温線による硬化セメントペースト中のC-S-Hの構造解析, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.739-744, 2009
- 18) J. Adolphs, M. J. Setzer : Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.207, Issue 2, pp.349-354, 1998.11
- 19) J. Adolphs : Excess surface work-A modeless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherm, Applied Surface Science, Vol.253, Issue 13, pp.5646-5649, 2007.4
- 20) S. Brunauer et al. : Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, Vol.60, Issue 2, pp.309-319, 1938
- 21) American Standard, ASTM C 457-98. Standard Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete.
- 22) Adamson, A. W., Gast, A. P. : Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed. John, Wiley & Sons, Inc., New York, 1997
- 23) Kazuhiko Ishikiriyama, Minoru Todoki : Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry, Thermochemical Acta 256, pp.213-226, 1995
- 24) 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
- 25) 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
- 26) 洪悦郎, 長谷川寿夫: コンクリートの凍結融解試験方法の動向, コンクリート工学, Vol.19, No.9, pp.16-22, 1981.9
- 27) 中村暢, 濱幸雄: モルタル・コンクリートの凍結融解試験結果に及ぼす試験体寸法・形状の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概集, A-1, pp.643-644, 2013.8
- 28) 吉田亮, 岸利治: 水銀圧入過程における内部空気泡の関与と水銀圧入の有効圧力範囲に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.68-75, 2006
- 29) Kalliopi K. Aligizaki : Pore structure of cement-based materials-Testing, Interpretation and Requirements, Modern Concrete Technology 12
- 30) Rosa Maria Espinosa, Lutz Franke : Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherm of hardened cement paste, Cement and Concrete Research 36, pp.1969-1984, 2006
- 31) A. Bentur : Effect of curing temperature on the pore structure of tricalcium silicate pastes, J. Colloid Interface Sci., 74(2), pp.549-560, 1980
- 32) Knut O. Kjellsen, Elisabeth Helsing Atlasi : Pore structure of cement silica fume systems Presence of hollow-shell pores, Cement and Concrete Research 29, pp.133-142, 1999
- 33) ACI Commitee 212 : Admixture for Concrete, Jour. ACI, Vol.11, No.11, pp.1481-1524, 1963
- 34) 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
- 35) 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と耐凍害性への影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.921-926, 2008
- 36) 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
- 37) Gaurav Sant, Dale Bentz, Jason Weiss : Capillary porosity depercolation in cement-based materials: Measurement techniques and factors which influence their interpretation, Cement and Concrete Research 41, pp.854-864, 2011
- 38) 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
- 39) 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
- 40) 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

(2013年11月10日原稿受理, 2014年3月5日採用決定)