

混和剤

講師：岡沢 智\*

1. はじめに

コンクリートは、セメント、水、骨材からなっており、4番目の材料として高炉スラグやフライアッシュなどの混和材と比較的使用量が少ない混和剤いわゆる混和材料がこれに加わります。

昨今の建設工事が技術的に高度化し構造物の形状が複雑化する中で、コンクリートにはより高度な性能が要求されてきています。混和剤にもこの波は押し寄せてきており、施工性の向上はもとより高強度化や耐久性の改善なども含めて、混和剤で可能な対応については混和剤業界を挙げて研究開発の対象としています。

本文ではこのような混和剤が使用された経緯から始まり、混和剤の種類や用途、さらに混和剤がコンクリートに付与する性能について概説します。

2. 混和剤の歴史

2.1 混和剤を誰が最初に使ったか

混和剤をセメントミルクやモルタルあるいはコンクリートに添加してみるといったことは、誰が最初に考えたのでしょうか。セメントミルク・モルタル・コンクリートは、セメント・骨材などのいわゆる無機化合物からできており、有機物を主成分とした混和剤をこれらに添加してある意味での複合材料とすることは、かなり長い間の経験と知識が必要だったと考えられます。

いくつかの文献<sup>1), 2)</sup>によればその歴史は古く、古代エジプトやギリシア・ローマ時代に遡ることができます。古代エジプトのピラミッドでは、石こうや水硬性石灰が石の接合に、ギリシア・ローマ時代の建築物では仮焼石灰と火山灰の混合物などが利用されています。当時の彼らが使用していたこのような結合材料(石こう、石灰や火山灰など)には、目的ははっきりしていませんが、鉱油、獣血、牛乳、豚油などが添加されていたようです。

数千年を経た現在でもエアーモルタルなどには、動物タンパク\*を原料にした起泡剤が使用されていますので、この意味では進歩は見られないということになるのでしょうか。

\*……ここでいう動物タンパクとは、卵の白身や動物の血液などに含まれるアルブミン、髪の毛や牛馬のひづめ・角などのケラチン、牛乳に含まれるカゼインなどを指します。

たとえば、卵の白身を加水分解して調整した起泡剤を、セメントミルク・モルタル・コンクリートに添加して練り混ぜると、添加量によっては軟らかくなって使いやすくなったり、凝結が若干遅れてハンドリングタイムが長くなったり、気泡を多量に入れて水に浮く硬化体を作ることができたりします。われわれの先輩は生活の中で経験的にこれらを知識として得、利用していたのでしょうか。

図-1は、筆者が行った実験データの一部を示しましたが、卵の白身から造った起泡剤を使用して造ったエアミルク硬化体の空気量と単位容積質量の関係を示しました。単位容積質量が1.0t/m<sup>3</sup>以下では、水に浮くことになります。

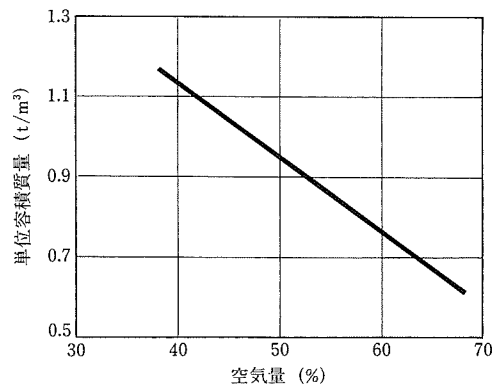
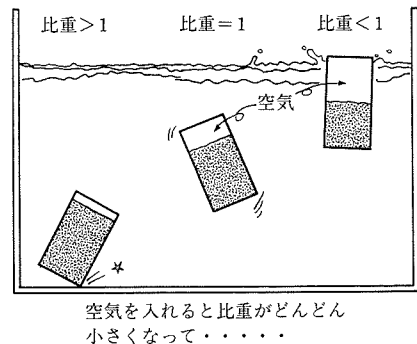


図-1 水に浮くセメント硬化体

2.2 現在使用している混和剤はいつ生まれたか

さて近代に目を移したとき、18世紀末から19世紀にかけて発明されたポルトランドセメントを忘れることはできません。近代構造物の基本材料として現在までその地位は揺

\* Satoshi OKAZAWA : (株)エヌエムビー 中央研究所 次長 (技術士)

るぎないものですが、混和剤はこれに遅れること百数十年、20世紀も30年ほど経ってから利用されはじめています。

米国では1930年代に入り、自動車による輸送が増加しはじめこれとともにコンクリート舗装の需要も拡大していきましたが、コンクリート舗装は冬季の破損が著しく、耐久性の改善が要求され大きな研究課題となっていました。

この問題解決の糸口は、ニューヨーク州で見つかりました。舗装用のコンクリートを製造する際、ポルトランドセメントと天然セメントを混合して使用したところ冬期間の破損が極端に少なくなり、その後の分析により天然セメントには、粉碎助剤として脂肪や油などを使用していることが明らかになりました。作用メカニズムの解析はこの後の話になりますが、いずれにしても1930年代後半には「AE剤」を使用した特許が米国特許庁に登録されています<sup>3)</sup>。

また、時期を同じくして米国ではリグニンスルホン酸塩やオキシカルボン酸塩に関して基本的な研究<sup>4)</sup>がなされ、混和剤としての利用が始まり現在へと続いています。

わが国では、1948年(昭和23年)に松材を原料にした樹脂を主成分とするAE剤が導入され、1950年(昭和25年)にはリグニンスルホン酸塩を主成分とするAE減水剤が紹介され販売されはじめています<sup>5)</sup>。

表-1<sup>6)</sup>には、筆者の所属する会社が1950年代から現在まで市販した各種混和剤を示しました。表に記載したものが現在市場にあるすべての混和剤とは言えませんが、大きな流れはつかめるものと思います。

またこの表には、コンクリートの耐久性にかかわるマイルストーン的な「区切り」を記載しました。1つは、1970年代に大きな問題となった塩化物イオンによるコンクリート中の埋設鋼材の腐食です。天然骨材の枯渇や自然環境の保護が叫ばれはじめてきたころで、陸砂や海砂、山砂などの利用がきっかけになっています。とくに、海砂に含まれる塩分(いわゆる塩化ナトリウムなど)が十分に洗浄されずにコンクリートに混入された結果、埋設鉄筋を腐食する問題が発生しています。

この問題が社会問題になる前に、土木、建築両学会では無害とされる塩化物イオンの許容値を決めていますし、1977年には、建設省通達<sup>7)</sup>が出されており、いくつかの有効な対策が立てられています。また、この数年前には混和剤メーカー数社が、防錆剤を相次いで発売開始しています。その後、防錆剤は日本建築センターの評定を受け認められたものだけが使用されています。また、1982年にはJIS A 6205「鉄筋コンクリート用防せい剤」が制定されています。

1983年には次のマイルストーンが表面化しました。マスコミのある特集番組では「塩害とアルカリ骨材反応」の2つの問題を取り上げたように記憶しています。「コンクリートクライシス」なる言葉もこのころ流行したような気がします。

産官学の関係者は総力を挙げてこれらの問題に取り組み、混和剤各社はアルカリ骨材反応の抑制に対する答えとして、すべての混和剤の低アルカリ化あるいは無アルカリ化、無塩化物化を推進しました。今ではほとんどの混和剤はこの問題をクリアしていると思いますが、当時筆者も研

表-1 混和剤の沿革史(筆者所属会社の場合)<sup>6)</sup>

	1950年代	1960年代	1970年代	1980年代	1990年代
混和剤の種類	AE減水剤標準形 遅延形 促進形	AE減水剤標準形 遅延形 促進形 減水剤 標準形 遅延形 促進形 遅延剤 左官モルタル用混和剤 即時脱型製品用混和剤 吹付けコンクリート用急結剤	AE減水剤標準形 遅延形 促進形 減水剤 標準形 遅延形 促進形 遅延剤 左官モルタル用混和剤 即時脱型製品用混和剤 吹付けコンクリート用急結剤 モルタル/グラウト用混和剤 気泡ミルク/モルタル/コンクリート用起泡剤 高性能減水剤 流動化剤 鉄筋コンクリート用防錆剤	AE減水剤標準形 遅延形 促進形 減水剤 標準形 遅延形 促進形 遅延剤 左官モルタル用混和剤 即時脱型製品用混和剤 吹付けコンクリート用急結剤 モルタル/グラウト用混和剤 気泡ミルク/モルタル/コンクリート用起泡剤 高性能減水剤 流動化剤 鉄筋コンクリート用防錆剤 膨張コンクリート用特殊混和剤 耐寒用特殊混和剤 高品質水中不分離性混和剤 高性能AE減水剤 アジテータ車ドラム内洗浄用 化学混和剤	AE減水剤標準形 遅延形 促進形 標準形 遅延形 遅延剤 左官モルタル用混和剤 即時脱型製品用混和剤 吹付けコンクリート用急結剤 吹付けコンクリート用セットコントロール剤 吹付けコンクリート用粉塵低減剤 吹付けコンクリート用ベースコン用混和剤 モルタル/グラウト用混和剤 気泡ミルク/モルタル/コンクリート用起泡剤 高性能減水剤 流動化剤 鉄筋コンクリート用防錆剤 膨張コンクリート用特殊混和剤 耐寒促進剤タイプI 高品質水中不分離性混和剤 高性能AE減水剤 標準形 遅延形
	各種規制		塩化物規制	AAR規制 単位水量規制	

究所勤務で日夜この問題の解決に腐心した記憶があります。立体的なワイヤー構造をもつ「クラウンエーテル」を利用して、アルカリ骨材反応の犯人であるナトリウムイオンを取り込んでしまおうと検討しましたが、原料コストが石灰とダイヤモンドくらの差があることに気づき、製品化をあきらめたことがあります。

次のマイルストーンは、やはり骨材に起因する問題でした。砕砂や海砂などを利用すると単位水量が多くなることは皆さんも経験的にご存知だと思いますが、単位水量の増大はコンクリート構造物の乾燥収縮を大きくし、ひび割れを引き起こすので、コンクリートの長期的な耐久性に疑問がもたれはじめました。

図-2<sup>8)</sup>は、コンクリートの単位水量と乾燥収縮の関係を示しています。単位水量が185 kg/m<sup>3</sup>を超えて大きくなると乾燥収縮ひずみが800マイクロ(8×10<sup>-4</sup>)を超えることが分かります。乾燥収縮が800マイクロ以下であればひび割れが発生する危険性は小さくなるため、単位水量の上限値はこの値付近ということになります。

そこで登場したのが高性能AE減水剤なるもので、これを使用することにより安全域の単位水量を確保できるようになり、ついでにスランブの保持が従来より確保できるようになったため、施工性の改善も同時に得ることになったわけです。なお、高性能AE減水剤は1995年のJIS A 6204「コンクリート用化学混和剤」の改正時に組み入れられています。

このような例から分かるように、混和剤は常に時代の要請により研究開発され、さらに規格化され使用されている材料の一つと言えます。

### 2.3 混和剤の種類と用途

さてこの項では、「混和剤」と称するものが市場にどのくらいあるのか、またどんな目的で使用されているのかについて概説します。

JIS A 6204は、「コンクリート用化学混和剤」として用いる「AE剤」、「減水剤」、「AE減水剤」および「高性能AE減水剤」について規定しているものです。「減水剤」、「AE減水剤」には、標準形、遅延形、促進形の3タイプが、「高性能AE減水剤」は、標準形、遅延形の2タイプがあります。

JIS A 6205には、前項で記した「鉄筋コンクリート用防せい剤」が規定されています。

日本建築学会に目を移しますと、JASS 5 T-402「コンク

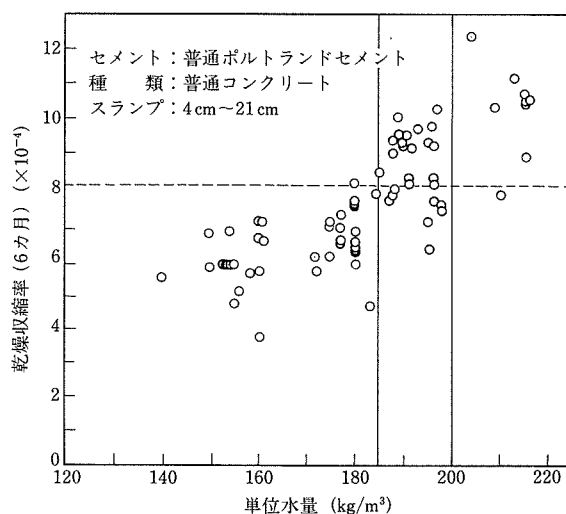


図-2 コンクリートの単位水量と乾燥収縮の関係<sup>8)</sup>

表-2 混和剤の種類と用途

混和剤の種類	関連規格	用途
AE剤	JIS A 6204	コンクリートなどの中に、多数の微細な独立した空気泡を一樣に分布させワーカビリティおよび耐凍害性を向上させるために用いる混和剤
フライアッシュ用AE剤	日本建築学会	フライアッシュを用いるコンクリートに使用するAE剤で、練混ぜ後の経時に伴う空気量の変化の少ないもの
減水剤	JIS A 6204	所要のスランブを得るのに必要な単位水量を減少させるために用いる混和剤
AE減水剤	JIS A 6204	AE剤と減水剤の両方の効果を兼ね備えた混和剤
高性能AE減水剤	JIS A 6204	空気連行性能をもち、AE減水剤よりも高い減水性能および良好なスランブ保持性能をもつ混和剤
流動化剤	日本建築学会 土木学会	あらかじめ練り混ぜたコンクリートに添加し、コンクリートの流動性を増大させるために用いる混和剤
防錆剤	JIS A 6205	コンクリート中の鋼材が塩化物によって腐食するのを抑制するために用いる混和剤
急結剤	JSCE-D102	セメントの水和反応を早め、凝結時間を著しく短くするために用いる混和剤
硬化促進剤	—	セメントの水和反応を早め、初期材齢の強度発現を大きくするために用いる混和剤
凝結遅延剤	—	セメントの水和反応を遅らせ、凝結に要する時間を長くするために用いる混和剤
水中不分離性混和剤	JSCE-D104	コンクリートに混和することにより、コンクリートの粘性を増大させ、水中においても材料分離しにくい性能をコンクリートに付与する混和剤
ブレバックド コンクリート用混和剤	土木学会	注入モルタルに①流動性を向上する、②保水性を向上させる、③分離を防ぐ、④凝結を遅延させる、⑤膨張性を与える、などの性状を付与する混和剤
PCグラウト用混和剤	土木学会	PCグラウトに良好な流動性、10%以下の膨脹率、3%以下のブリーディング率、材齢28日で20N/mm <sup>2</sup> 以上の圧縮強度を付与する混和剤
耐寒促進混和剤	日本建築学会	低温でのセメントの水和反応を促進して早期強度を得るために使用する混和剤(タイプI(耐寒促進成分+減水成分)とタイプII(耐寒促進成分)の2種類がある。)
起泡剤	—	ミルク、モルタルおよびコンクリートに多量の空気泡を連行し、硬化体を多孔質にするための混和剤
収縮低減剤	—	ミルク、モルタルおよびコンクリートの乾燥収縮率を低減するための混和剤
水和熱低減剤	—	マスコンクリートなどに使用され、セメントの水和反応による発熱を低減する混和剤
即時脱型用混和剤	—	即時脱型工法用の超硬練りコンクリートに微細な独立空気泡を連行する混和剤
ポンプ圧送性向上剤	—	コンクリートをポンプ圧送するとき、圧送前後の性状変化を小さくする混和剤
エフロレッセンス抑制剤	—	エフロレッセンスの発生を抑制する混和剤

リート用流動化剤品質基準」や、1999年に制定された「フライアッシュを使用するコンクリートの調査設計・施工指針(案)・同解説」には、付3.フライアッシュ用AE剤の品質基準が規定されています。このほかに高性能AE減水剤や耐寒促進剤などに関する品質基準や品質標準も規定されています。

また、土木学会では、急結剤、流動化剤、PCグラウト用混和剤などの品質が規定されています。

さて、前述したこれら以外の混和剤にどんなものがあるのでしょうか。すべてではありませんが、今までに筆者の目に留まった代表的なものも含めて表-2にまとめてみました。

この表には、主な用途も併記しましたので、参考にして下さい。

また、図-3<sup>9)</sup>には、現在市販されている混和剤の主成分である分散成分の一部を示しました。主には、高性能減水剤や高性能AE減水剤の主要分散成分として利用されているものです。

このようにたくさんの混和剤が市販され利用されていることが分かりますが、新世紀に向かってどんな目的で新しい混和剤が開発されるか楽しみではあります。

### 3. 混和剤の作用機構

#### 3.1 なぜ混和剤を使用するか

前項では、AE剤などの混和剤が生まれてきた経緯を簡単に説明しました。ここでは、もう少し踏み込んで説明することにします。ただし、作用メカニズムなどはかなり専門的になる傾向にあり、現在でも研究が進行中で過去の理論が訂正されることもあるため、ここでは現時点で得られている知見をもとに概説することにします。

また、ページの限られていることもあり、混和剤がもっている作用効果のうち代表的な性能である、①凍結融解抵抗性の改善、②分散による軟らかさの改善、③強度発現性の向上、について記すことにします。

#### 3.2 なぜ泡を入れるか

本文ですでに説明したAE剤の開発経緯から分かりますように、冬季に水が凍結する地域で凍結融解抵抗性を向上することは、構造物を長期間供用するための必須条件になっています。

コンクリート構造物が置かれている環境温度が氷点下になると、コンクリート表面に近い空隙中の自由水(非結晶

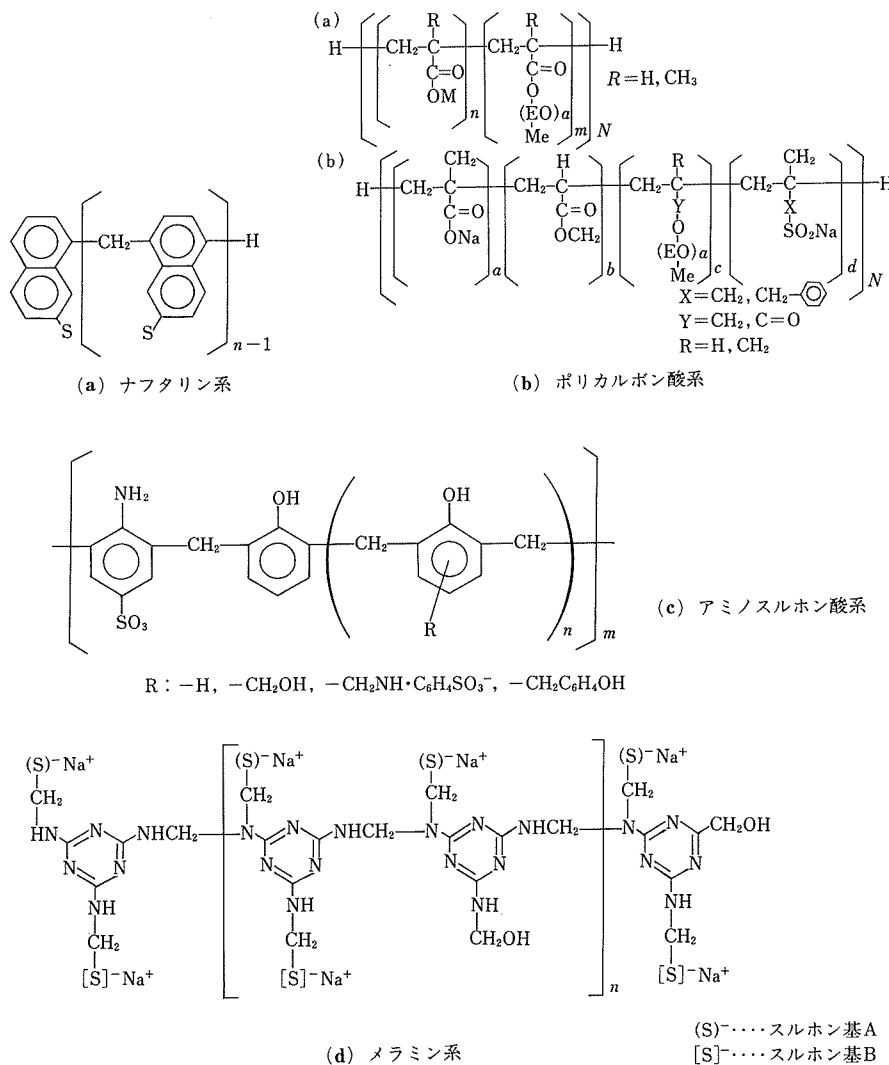


図-3 高性能AE減水剤の主要分散成分の化学構造式<sup>9)</sup>

水)や浸透水などが凍結し、内部に9%程度の体積膨張による膨張圧が生じます。このとき凍結しない水は、この圧力によって移動することになりますが、水の移動を容易にする気泡があったり、気泡間の距離が短く、これによって水の移動距離が短ければ圧力は緩和され、コンクリート内部の破壊作用は働かないこととなります。図-4<sup>10)</sup>には、この様子をイラストで示してみました。

また、AE剤により導入した空気泡は凍結融解の抵抗性を向上するだけでなく、ワーカビリティを改善します。これは、空気泡が独立した球形をしているため、ボールベアリング作用とクッション作用によるものと考えられています。ちなみに導入された空気泡の径は、図-5<sup>11)</sup>に示したように10 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$  (0.01mm~0.2mm)程度になっています。

その他の働きとして、ブリーディングの抑制効果、沈降や収縮の低減効果、単位水量の低減効果などが挙げられます。ただし、導入された空気泡は、硬化体内の空隙としてカウントされますので、強度とくに圧縮強度はその量に応じて低下することになります。一般的なコンクリートであれば、同一水セメント比の場合、空気量が1%増加すると強度は4%~5%程度低下します。

### 3.3 セメントミルク・モルタル・コンクリートはなぜ軟らかくなるか

前項3.2でモルタルやコンクリートに空気泡を適量導入すると、ワーカビリティを改善できると説明しました。これは、AE剤による効果の一つですが、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤などを使用するとワーカビリティをもっと改善することができ(配・調合を検討する必要がありますが)、さらにより少ない単位水量で同じような軟らかさを得ることができます。次項ではより高強度を得るための手法として、水セメント比の低減化の説明をしますが、高強度を得るために単に水セメント比を低減するだけでは、スランプが小さくなるだけで施工できるコンクリートはできません。施工できる軟らかさを保ちながら、水セメント比の低減化を図ることが重要になります。

さて、減水剤、AE減水剤、高性能減水剤、高性能AE減水剤などによるモルタルやコンクリートの軟らかさの増大は、どのように説明されているのでしょうか。

皆さんも水にセメントを入れて、セメントミルクを造った経験があると思います。手で練り混ぜているだけではなかなか軟らかくなりません。これはセメントがいわゆる「ママコ」の状態になっているため、より軟らかくするためには、ミキサーなどの機械か混和剤に頼ることになります。機械で練り混ぜても限界があることはすぐに分かりますが、混和剤を少量添加することで練混ぜ能力を向上しなくても軟らかさは著しく増大します。混和剤の使用量を間違えると軟らかくなりすぎ、水が分離することもあります。

混和剤を添加する前は、セメント粒子のいくつかが集まっていますが、これを凝集と呼びます。混和剤を添加しますと、セメント粒子が1個1個に分かれている状態になります。これを分散と呼びます。

この現象をいわゆる混和剤がもっている「分散機構」とか

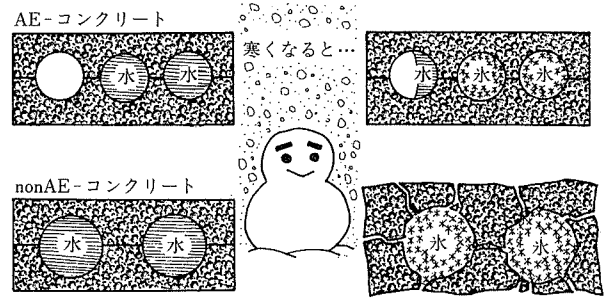


図-4 凍結融解抵抗性とは? <sup>10)</sup>

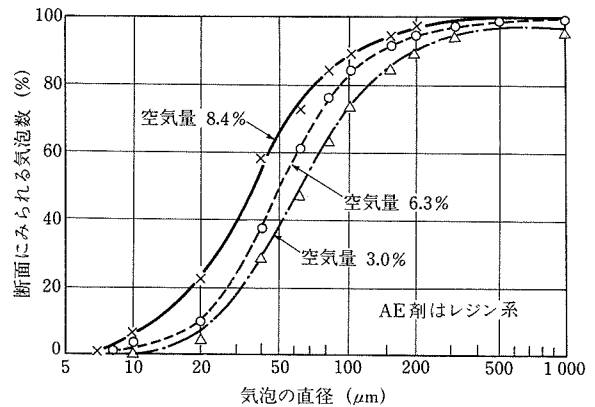


図-5 コンクリート中の空気泡の分布 <sup>11)</sup>

1. DLVO(デルボ)理論
  2. 立体障害理論
  3. テプレッション効果理論
  4. その他

図-6 主な分散理論

「減水機構」とかで説明されることになります。

現在、図-6に示したようにいくつかの分散理論により説明されているようです。

重要なことは、水の中にセメントなどの微粒子を「ママコ」にならないように、いかに分散させるかがポイントになります。

このセメント粒子などの分散は次に示した2ステップが必要になります。

第1ステップでは、セメント粒子の表面が水で濡れることがポイントとなります。表面が濡れることで混和剤がすみずみに行き渡る準備が出来上がります。なにしろ表面が濡れなければ混和剤の分散効果は発揮できません。第2ステップでは、セメントなど微粒子表面に混和剤が吸着することになり、いよいよ微粒子の分散が始まります。この分散が、図-6に示したDLVO理論や立体障害理論、テプレッション効果理論などにより説明されることとなります。この辺にくるとかなり専門的になりますが、分散理論の一つであるDLVO理論の概要を図-7に示しました。

水の中にセメントなどの微粒子を加えると、その周辺に水に溶けている混和剤が吸着されたり集まってきます。混和剤は水に溶けると、混和剤の構造に含まれているスルホ

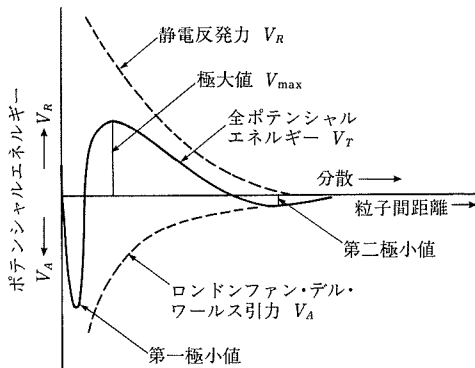
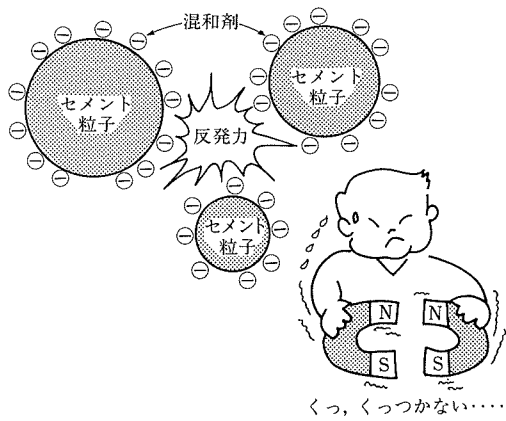


図-7 DLVO理論

ン酸基 ( $-\text{SO}_3^-$ ) やカルボン酸基 ( $-\text{COO}^-$ ) などによりマイナスイオンになっているため、結果的にセメントなどの微粒子表面全体が電荷的にはマイナスになります。マイナスの電荷となった微粒子は他の微粒子に遭遇すると、お互いがマイナスのために反発することになり、結果的に「分散状態」になります。これがDLVO理論の基本的な考え方になります。

3.4 強度を大きくするには<sup>12)</sup>

ペーストの強度は水セメント比に左右され、モルタルやコンクリートは、① ペーストの強度、② 骨材の強度、③ ペーストと骨材の界面付着強度 の組合せに左右されることが一般的に知られています。したがって、強度を増大するためには、これらを改善することが肝要となります。

図-8は、D.M.Roy が示したセメントペーストのポロシチーと圧縮強度の関係<sup>13)</sup>であり、高い圧縮強度を得るためには、ポロシチー(細孔量)をできるだけ小さくすることが重要であることが分かります。

ここでいうポロシチーとはセメント硬化体中の空隙量のことであり、この量(空気量も含む)の低減が高強度化に結びつくことが分かります。

ポロシチーを低減する方法はいくつかありますが、水セメント比を小さくする方法が最も簡単です。図-9は、筆者らが過去に測定した結果の一例ですが、水セメント比を低減するとポロシチーが小さくなることが分かります。

水セメント比を単に小さくしただけでは、施工できる軟らかさが得られないことはすでに説明しましたが、混和剤を添加することによりかなり小さい水セメント比でも施工できる軟らかさを得ることができます。

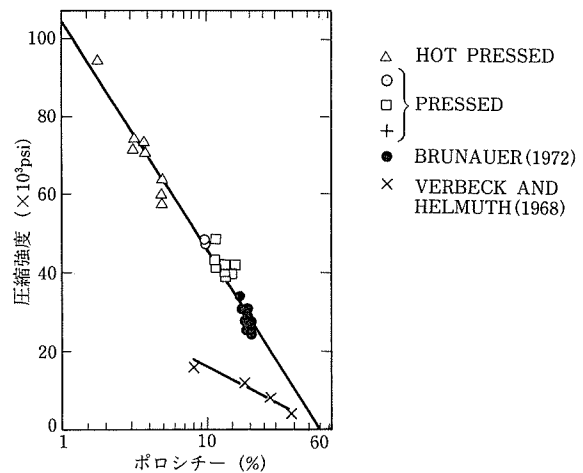


図-8 セメント硬化体のポロシチーと圧縮強度の関係

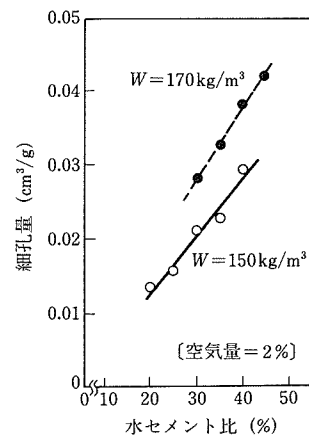


図-9 水セメント比とポロシチーの関係

図-9のセメントペーストの試験では、図-3に示したポリカルボン酸エーテル系の高性能AE減水剤を使用しています。

現在生コンクリートプラントでは、一部特殊なセメントや混和材料(シリカフェームや高炉スラグ超微粉末など)を用いますが、設計基準強度が $100\text{N/mm}^2$ 程度の生コンクリートを出荷できるようになりつつあります<sup>14)</sup>。

4. おわりに

新潟大学の長瀧先生が以前、「コンクリートにとっての混和剤は人間にとって薬みたいなもので、使い方によっては薬にもなるし毒にもなる」と話されたことがありました。確かにコンクリートの配調合や使用している材料によっては、混和剤の種類やタイプを適切に選定しなければならぬし、その使用量についても細心の注意が必要となります。混和剤の過大な使用量は、必要以上の空気量を連行し、材料分離を引き起こし、凝結を著しく遅延し、耐久性を損なうこともあります。したがって、前述した先生のお話になったものと考えます。

また、今後モルタルやコンクリートにとっては、より厳しい環境に置かれることが容易に想像できます。たとえば、環境保全や天然骨材資源の枯渇化に伴う骨材原料の多様化、今まで経験のなかった粘土鉱物の混在、有機系凝集

剤などあまり予期しなかった新しい化学物質の利用，産業副産物として多量に発生するフライアッシュなどの積極的利用，コンクリート構造物が置かれる環境の変化（塩害，酸性雨など）などが挙げられます。もちろん混和剤でできることは限られていますし，混和剤だけで対応できるわけではありませんが，新たに直面した問題点には積極的に対応することがわれわれ混和剤メーカーに課せられた使命と受け取り，この業界の発展の一助となればと考えている次第です。

## 参 考 文 献

- 1) C.E.Wuerpel : Laboratory Studies of Concrete Containing Air Entraining Admixture, J. of A.C.I., pp.305~360, Feb 1946
- 2) R.C.Mielenz : Use of Admixture in Concrete, Dr.MielenzのLaboratory Report による。
- 3) 山宗化学 : AEコンクリートとその諸性質, 1974
- 4) たとえば, Ernsberger F. M. et al., I.E.C., 37, 598, 1945など。
- 5) コンクリート用化学混和剤協会 : 20年の歩み, 1998
- 6) エヌエムビー中央研究所 : 研究所報, No.11, 1996に最近のデータを加えて作成。
- 7) 建設省住指発第759号41. コンクリートに使用される碎骨材中に塩分が含有される場合の取り扱いについて, 1978.10.24
- 8) 日本建築学会 : 建築工事標準仕様書・同解説JASS5鉄筋コンクリート工事, 1997
- 9) 日本建築学会 : 高性能AE減水剤コンクリートの調合・製造および施工指針・同解説, 1999
- 10) 山本, 岡沢 : 混和材料のはなし(その5), 月刊生コンクリート, pp.55~59, 1982
- 11) 西林 : AE剤, コンクリート工学, Vol.16, No.3, pp.14~19, 1978
- 12) 児玉, 岡沢 : 高強度化のための高性能AE減水剤の開発, セメント・コンクリート, No.546, pp.24~32, 1992
- 13) D.M. Roy et al. : High Strength Generation in Cement Pastes, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.807~820, 1973
- 14) SQC構造物開発・普及協会 : 「超高性能コンクリート構造物」に関するシンポジウム論文集, 1998

【1999年4月30日受付】