

분쇄조제가 시멘트의 유동성에 미치는 작용기구 해석 및 평가에 대한 연구

임채용* · 이종열 · 엄태선 · 김동석 · 추대영 · 정재익 山田一夫

<쌍용양회공업>

<태평양시멘트>

1. 서 론

최근 콘크리트의 고성능화, 고품질화를 목적으로 감수제의 사용량이 증가하고, 동시에 물-시멘트비를 대폭 저감할 수 있는 고성능 AE 감수제가 개발되어, 물-시멘트비가 낮은 고강도 콘크리트의 사용량이 점점 증가하고 있다. 이와 함께 다양한 종류의 혼화제가 개발되었으며, 시멘트와 혼화제의 상성이라고 하는 문제에 관한 연구, 즉 혼화제와 시멘트의 특성이 유동성에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

한편, 분쇄조제는 피분쇄물의 어글로머레이션(agglomeration) 방지, 마이크로 크랙 성장 촉진 및 재결합 방지, 분쇄매체 및 라이너에의 코팅 방지 등의 작용을 함으로써 분쇄효율을 높여주는 물질로서, 시멘트 산업에서는 시멘트 분쇄시 소량 첨가되어 사용되고 있다. 분쇄조제의 영향에 대한 기존의 연구를 보면, 주로 분쇄효율에 미치는 영향에 대해 연구가 이루어져 왔으나, 이외에도 시멘트의 품질에 미치는 영향에 대한 연구로서 시멘트의 분체특성, 입도분포, 응결, 및 강도 등에 대해서도 다양한 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 분쇄조제가 유동성에 미치는 영향에 대해 연구가 이루어진 경우는 그 수가 적고, 그 작용기구 또한 명확하지 않은 실정이다. 더욱이 최근 사용량이 증가하고 있는 고성능AE감수제를 사용한 조건에서 분쇄조제가 시멘트의 유동성에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구가 이루어지지 않은 실정으로, 이에 대한 규명을 위해서는 분쇄조제가 시멘트의 수화특성, 혼화제의

흡착 등에 미치는 영향에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 시멘트 제조시 분쇄조제의 첨가가 폴리카르본산계 고성능AE감수제를 첨가한 모르타르의 유동성에 미치는 영향을 평가하였으며, 그 작용기구를 분석하기 위해 시멘트의 수화속도 및 혼화제의 흡착량을 측정하였다.

2. 실 험

2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 시멘트는 일본 T사의 특성이 다른 3종류의 클링커에 시멘트의 SO₃량이 2.0%이 되도록 이수석고를 첨가하고 시험실의 불밀에서 혼합분쇄하여 제조하였다. <표 1>에 각 클링커의 XRF 정량에 의한 화학성분을 나타내었다.

분쇄조제의 종류와 첨가량은 <표 2>와 같다. 각 클링커에 대해 분쇄조제 무첨가 조건과 GA1 200ppm 첨가조건 및 N클링커에 대해서는 GA2 200ppm첨가 조건으로 하여 7종류의 시멘트를 조제하였다. 시멘트의 Blaine값은 325050cm²/g로 하였으며, 조제 시멘트의 수준별 분쇄조건을 <표 2>에 나타내었다.

고성능AE감수제를 첨가한 모르타르의 유동성 평가를 위해 일본 N사의 폴리카르본산계 고성능AE감수제를 사용하였으며, 모르타르 시험용 모래는 JIS 표준사를 사용하였다.

<표 1> 클링커의 화학성분

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	F-CaO	F
N	22.1	5.5	3	65.9	1.22	0.4	0	0.42	0.38	-
NR	20.3	6.5	3.6	65.6	1.05	0.49	0.29	0.33	1.46	0.028
NF	20.5	6.5	3.6	66	1.09	0.36	0.29	0.26	1.58	0.13

<표 2> 시멘트의 제조조건

구분	분쇄조제의 종류 및 첨가량	클링커
N-N	무첨가	N
N-D	GA1 (200ppm)	
N-T	GA2 (200ppm)	
NR-N	무첨가	NR
NR-D	GA1 (200ppm)	
NF-N	무첨가	NF
NF-D	GA2 (200ppm)	

2.2.1 모르타르의 유동성 평가

유동성 평가를 위한 모르타르의 혼합, 플로우 측정방법 및 모르타르 배합조건은 <표 3> 및 <표 4>와 같다. 감수제의 첨가율은 0.50%, 0.65% 및 0.80%로 하였으며, 호바트믹서에서 모르타르를 제조한 후 미니 슬럼프콘을 사용하여 혼합 직후 및 30분에 모르타르의 플로우를 측정하였다

모르타르의 유동성시험 결과로부터 상대플로우면적비를 계산하였으며, 혼화제 첨가량에 대한 상대플로우 면적비의 직선 회귀식으로부터 감수제의 한계첨가량(이하 CD)과 분산효율(이하DA)을 구하였다. 여기서, 한계첨가량(CD)은 모르타르가 유동하기 시작하는 최소의 혼화제 첨가량을 의미하며, 분산효율(DA)은 혼화제 첨가량의 증

2.2 실험방법

<표 3> 모르타르의 혼합 및 플로우 측정방법

<혼합방법>							
0분	1분	1.5분	2분	2.5분	3.5분	4분	7분
모래, 1차수투입 저속 혼합	시멘트 투입	저속 혼합	2차수 투입	저속 혼합	모르타르 균어 내림	고속 혼합	혼합 종료
<플로우 측정방법>							
7~9분			30분	31~33분			
스크레이퍼로 10회 혼합 후 미니 슬럼프콘을 이용하여 플로우 측정			고속으로 재혼합	스크레이퍼로 10회 혼합 후 미니 슬럼프콘을 이용하여 플로우 측정			

<표 4> 모르타르의 배합조건

W/C	시멘트	표준사	1차 혼합수	2차 혼합수	감수제 (시멘트대비%)
35%	675 g	1350 g	20 g	216.3 g	0.50, 0.65, 0.80

가에 대한 상대플로우 면적비의 증가량을 나타낸다.⁶⁾

2.2.2. 혼화제를 첨가한 시멘트의 수화발열 속도

수화발열량은 6점식 conduction calorimeter를 사용하여 측정하였다. 물-시멘트비는 50%로 하였으며, 감수제의 첨가율은 시멘트에 대해 0.65%로 하였다. 페이스트의 혼합시간은 주수 후 6분으로 하였다.

2.2.3 TOC 및 SEC에 의한 혼화제 흡착량의 측정

모르타르로부터 분리한 액상 중에 잔존하는 혼화제를 전유기탄소계(이하 TOC)로 측정하고, 혼합수와의 차로부터 흡착량을 계산하였다. 그러나 전유기탄소계를 사용하여 측정한 결과에는 액상 중에 녹아있는 분쇄조제도 포함되어 측정하게 되므로, 시멘트의 분산에 관계되는 감수제 성분만의 측정이 불가능하다. 따라서, 본 실험에서는 크기배제 크로마토그래피(이하 SEC)를 이용해서도 감수제 농도를 측정하여 흡착량을 계산하였으며, TOC에 의한 결과와 비교하였다. 액상시료를 준비할 때, TOC용의 시료는 염산을 넣어 고상 물질의 석출을 막고, 2배 희석한 용액을 사용하였으나, SEC에서는 농도가 낮으면 peak가 낮아 분석이 어렵고, 염산을 넣을 경우

염소이온이 감수제의 peak와 중첩되어 분석이 곤란하므로 염산을 넣지 않고, 2배 희석한 용액을 사용하였다. 감수제 농도는 감수제를 희석한 용액을 사용하여 검량선을 작성하고, 이를 이용하여 측정 결과로부터 농도를 계산하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 모르타르의 유동성 평가

모르타르의 플로우 측정 결과로부터 상대플로우면적비를 계산한 결과를 <표 5>에 나타내었다.

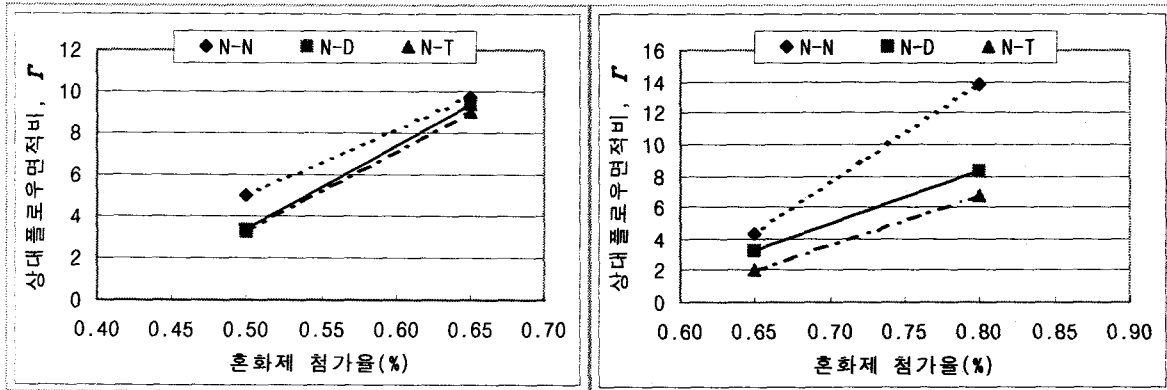
<그림 1>에 N클링커를 사용하여 조제한 시멘트에 대해 분쇄조제가 모르타르의 유동성에 미치는 영향을 나타낸다

분쇄조제를 첨가하면 혼합 직후의 플로우 값은 혼화제의 첨가율이 적은 0.5% 첨가에서는 감소하나 0.65% 첨가에서는 동일 수준이며, 혼화제의 DA 및 CD가 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 30분에는 분쇄조제를 첨가한 N-D, N-T 모두 초기에 비해 유동성이 크게 감소하였으며, N-D에 비해 N-T가 보다 크게 유동성이 감소하여 GA1에 비해 GA2가 모르타르의 유동성에 미치는 영향이 크게 나타났다. 또한 30분에는 혼화제 첨가량이 낮은 0.65% 첨가에 비해 0.80% 첨가의 경우가 유동성 저하가 크게 나타나 혼화제

<표 5> 모르타르의 상대플로우면적비 측정 결과

구 분	0.50%		0.65%		0.80%		직 후		30분	
	직 후	30분	직 후	30분	직 후	30분	DA	CD	DA	CD
N-N	4.98	-	9.73	4.36	-	13.82	31.65	0.34	63.09	0.58
N-D	3.33	-	9.37	3.2	-	8.27	40.28	0.42	33.8	0.56
N-T	3.24	-	8.99	2.03	-	6.76	38.28	0.42	31.52	0.59
NR-N	4.5	-	12.73	5.43	-	12	54.85	0.42	43.8	0.53
NR-D	2.78	-	11.04	3.45	-	8.09	55.05	0.45	30.92	0.54
NF-N	3.43	-	11.78	3.31	-	12.54	55.66	0.44	61.58	0.6
NF-D	-	-	6.34	0.95	14.88	3.95	56.91	0.54	20.03	0.6

※ 상대플로우면적비(Γ) = (플로우 값)² / (100×100) - 1



<그림 1> 분쇄조제가 모르타르의 유동성에 미치는 영향(N클링커)

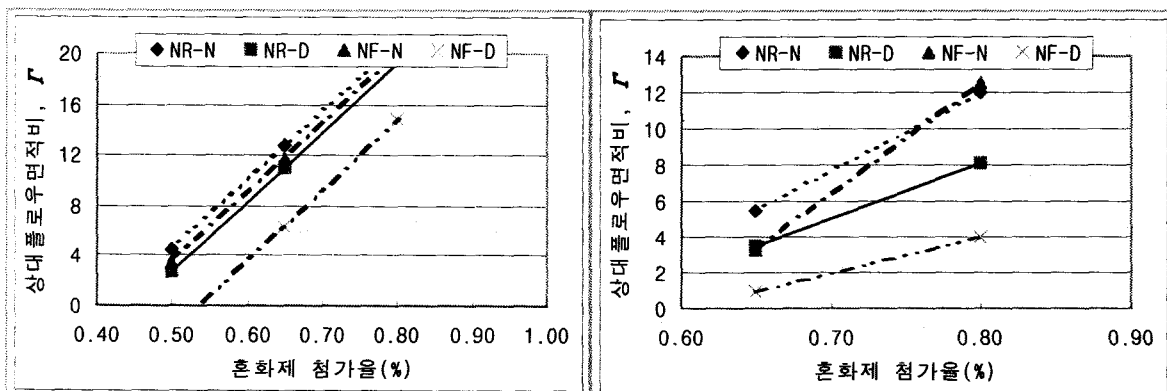
의 DA가 크게 감소하는 경향을 나타내었으며, 분쇄조제의 첨가에 의한 유동성의 저하는 초기에 비해 30분에서 보다 큰 경향을 나타내었다. <그림 2> 는 NR 및 NRF클링커를 사용하여 제조한 시멘트의 유동성에 미치는 분쇄조제 첨가의 영향을 나타낸다.

혼합 직후의 모르타르 유동성은 NR 및 NF 클링커 모두 분쇄조제의 첨가에 의해 저하하였으나, NR 클링커에서는 분쇄조제 첨가의 영향이 적고, NF 클링커에서는 그 영향이 크게 나타났다. 한편, 초기에는 혼화제의 첨가량에 관계없이 유동성이 감소하여 혼화제의 DA는 동일 수준이나 CD는 증가하는 경향을 나타내었다. 30분에는 분쇄조제 첨가에 의해 모르타르의 유동성이 보다 크게 저하하였으며, 특히 NF 클링커의 경우 그 영향이 크게 나타났다. 또한 분쇄조제의 첨가에 의해 혼화제의 CD는 증가하고, DA는 감소하

여 분쇄조제를 첨가한 시멘트의 경우 초기 유동성 보다 경시 후의 유동성이 더 크게 저하하는 경향을 나타냈다.

기존의 시멘트의 특성이 혼화제를 첨가한 모르타르 및 콘크리트의 유동성에 미치는 영향에 대한 연구 결과에 의하면, 시멘트의 특성에 따라 혼화제 CD가 달라지는 것은 시멘트의 초기 수화활성과 관계가 있으며, 초기 수화활성이 증가하면 초기 수화물 생성량이 증가하면 CD가 증가하여 유동성이 저하한다고 하고있다. 본 실험에서도 분쇄조제의 첨가에 의해 혼화제의 CD가 증가하는 것은 분쇄조제가 시멘트의 초기 수화를 촉진시키기 때문인 것으로 판단된다.⁶⁾

한편, 혼화제의 DA는 혼화제의 첨가량 증가에 따른 유동성 증가를 나타내는 값으로서, 기존 연구결과에 의하면 시멘트의 특성 중 특히 가용성 황산염에 의한 영향이 크고, 액상중의 황산이온



<그림 2> 분쇄조제가 모르타르의 유동성에 미치는 영향(NR 및 NF클링커)

이 증가할수록 혼화제와의 경쟁흡착에 의해 혼화제의 흡착률이 감소하며, 따라서 혼화제 첨가량을 증가시켜도 유동성의 증가율이 적은 것으로 알려져 있다. 6-"X) 그러나 본 실험에서는 시멘트의 종류에 관계 없이 혼합 직후에는 분쇄조제의 첨가가 DA에 미치는 영향이 적었으나, 30분에는 분쇄조제 첨가에 의해 DA가 크게 감소하였다. 이 또한 분쇄조제가 시멘트의 수화를 촉진시켜 다량의 수화물이 생성됨으로써 수화물 표면에 흡착된 혼화제의 분산능력을 감소시킴으로써 혼화제의 첨가량이 증가하여도 유동성 증가가 크지 않게 되기 때문으로 판단된다.

이상과 같이 분쇄조제의 첨가에 의해 CD가 증가하고, DA가 감소하는 것은 시멘트의 수화를 촉진시키기 때문으로 판단되어, 시멘트의 미소수화열을 측정함으로써 분쇄조제가 초기 수화반응 속도에 미치는 영향 평가하였다.

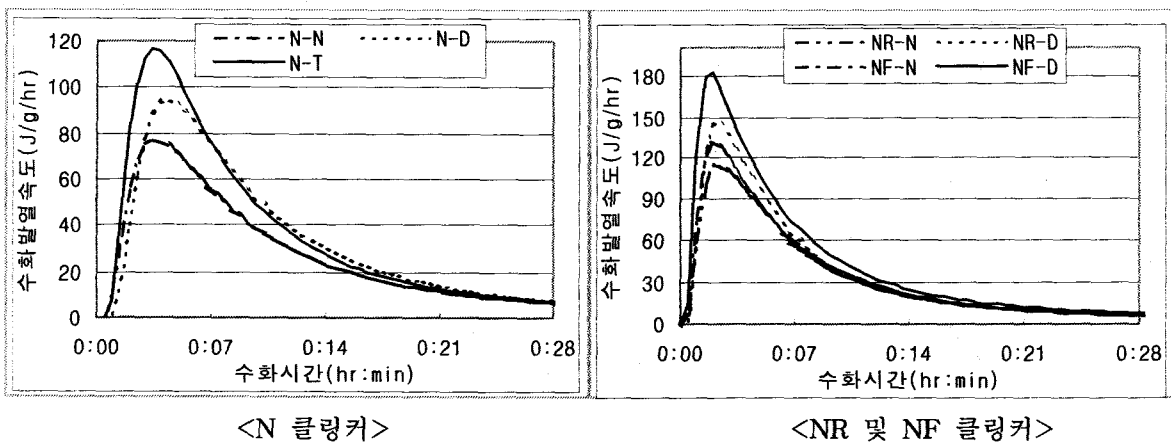
3.2. 미소수화열 측정에 의한 초기 수화반응 속도의 평가

기존의 연구 결과에 의하면 시멘트의 초기 수화활성이 크면 수화물이 생성량이 증가하고, 수화물의 비표면적이 증가함으로써 수화물 단위 비표면적당 감수제의 흡착량이 적게되어 유동성이 저하하는 것으로 알려져 있다. 시멘트의 수화활성, 즉 수화속도를 나타내는 지표의 하나로서 미소수화열 측정이 사용된다. 따라서, 본 실험에서는 분쇄조제의 첨가가 시멘트의 수화발열에

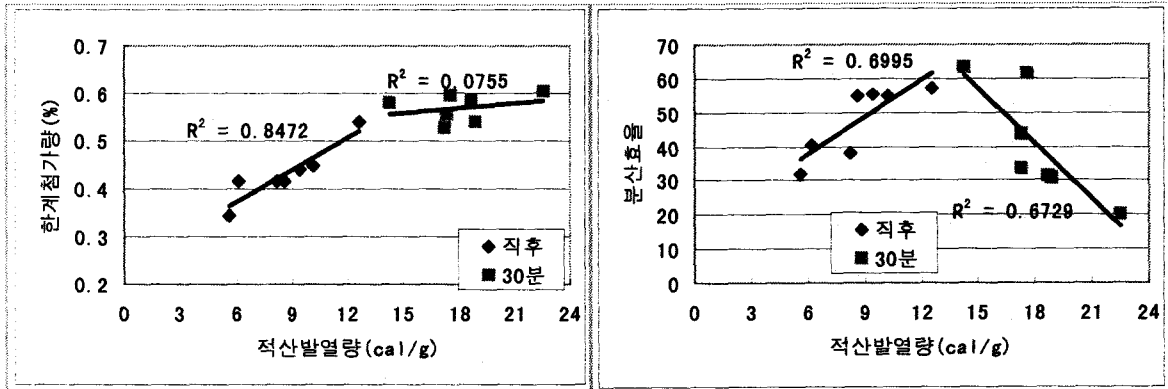
미치는 영향을 평가하였다.

<그림 3>은 N클링커로 제조한 시멘트와 NR 및 NF클링커로 제조한 시멘트에 대해 분쇄조제의 첨가가 미소수화열에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 모든 클링커에서 분쇄조제의 첨가에 의해 시멘트의 1차 수화 peak가 증가하였다. 시멘트의 1차 수화 peak는 시멘트 광물의 용해열과 C3A와 석고의 반응에 의한 에트링가이트의 생성열 등이 주로 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 특히 에트링가이트의 생성에 의한 영향이 큰 것으로 알려져 있다. 유동성 시험의 결과와 본 실험의 결과를 기존 연구결과와 비교하면, 분쇄조제의 첨가에 의해 초기 에트링가이트의 생성량이 증가하고, 이로 인해 시멘트 수화물의 생성량 및 수화물의 비표면적이 증가함으로써 시멘트의 유동성이 저하하는 것으로 판단된다.⁶⁾

분쇄조제가 시멘트의 초기 수화에 미치는 영향은 클링커의 종류 및 분쇄조제의 종류에 따라 수화반응에 미치는 영향이 다르며, 클링커로는 NR 및 NF클링커에서 수화속도의 촉진이 큰 경향이며, 분쇄조제로는 GA1에 비해 GA2의 경우가 보다 수화반응을 촉진시키는 경향을 나타내었다. 한편, 클링커의 화학성분 분석결과로부터 초기 수화활성이 C3A 함유량은 N 클링커에 비해 NR 및 NF 클링커가 보다 높은 수준으로, C3A 함유량이 높을수록 분쇄조제의 무첨가 및 첨가 조건 모두 높은 peak를 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 NR와 NF클링커의 Al_2O_3 함량이 비슷한



<그림 3> 클링커의 종류별 분쇄조제가 수화발열 속도에 미치는 영향



<그림 4> 시멘트의 적산수화열과 한계 첨가량 및 분산 효율의 상관관계

수준이면서도 NF 클링커에서 높은 수화열 peak가 높게 나타나는 것은 화학성분으로부터 계산된 광물조성과 실제의 광물조성이 다르거나, 기타 미량성분 등의 영향이 있기 때문으로 추정되거나 본실험의 결과로는 그 원인이 불명확하다.

이상의 결과로부터 적산수화열을 계산하고, 혼화제의 CD 및 DA와의 상관성을 분석하였다.

<그림 4>는 혼합 직후와 30분에서의 적산수화열과 혼화제의 한계첨가량 및 분산효율의 관계를 나타낸다.

기존의 연구결과에 의하면 시멘트 특성에 따른 혼화제의 한계첨가량은 시멘트의 초기 수화활성에 따라 영향을 받으며, 수화활성이 클수록 수화발열량이 증가하며, 생성되는 수화물의 양과 비표면적이 증가하여 비표면적당의 혼화제 흡착량이 감소하여 유동성이 저하한다고 하고 있다. 본 실험에서도 혼합 직후에서의 적산수화열은 한계첨가량과 '+'의 높은 상관관계를 나타내었으며, 클링커의 특성에 따른 초기 수화활성의 증가 및 분쇄조제의 첨가에 따른 시멘트 수화의 촉진 효과에 의해 유동성이 감소하는 것으로 판단된다. 그러나, 30분에서는 한계 첨가량과 적산수화열 간에 명확한 상관을 나타내지 않았으며, 이는 혼화제의 흡착량이 증가하여도 수화물의 생성량이 큰 경우 일부의 혼화제는 수화물에 묻혀 분산력이 없게 되거나, 감소한 때문으로 판단된다.

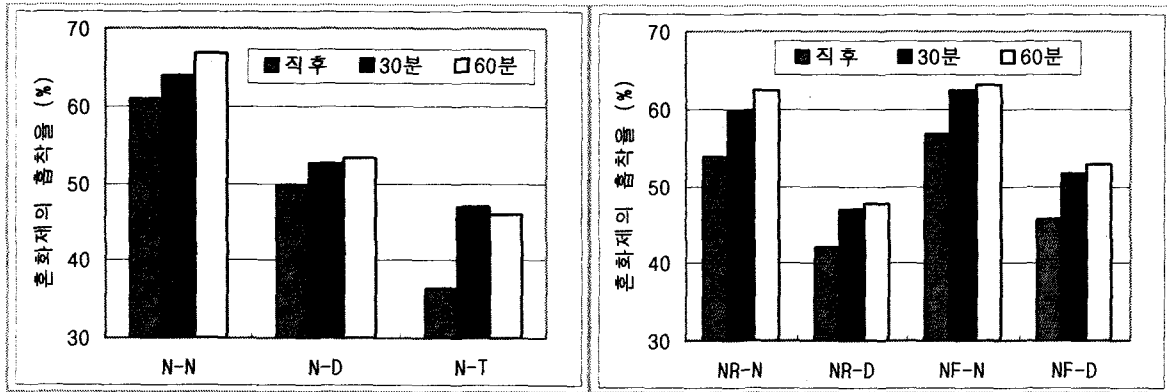
한편, 혼화제의 분산효율은 액상중의 황산이온 농도와 높은 상관관계가 있으며, 황산이온은 혼화제와의 경쟁흡착에 의해 황산이온의 농도가

증가할수록 혼화제의 흡착량이 저하하여 혼화제의 분산효율이 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 분산효율이 액상중의 황산이온 농도와는 명확한 상관성을 나타내지 않았고, 혼합 직후에는 적산수화열과 '+'의 상관관계를, 30분에서는 '-'의 상관관계를 나타내었다. 이는 초기에는 시멘트 수화물에 대해 혼화제의 첨가량이 충분하여 수화물의 증가와 함께 혼화제의 흡착량이 증가하고, 유동성이 증가하는 반면, 30분에는 혼화제의 첨가량이 증가하여도 초기에 흡착된 혼화제는 수화열의 증가, 즉 수화물의 증가에 따라 수화물에 묻혀, 분산능력이 감소하기 때문으로 판단된다.⁶⁻⁹⁾

3.3 감수제의 흡착량

기존의 연구 결과에 의하면 폴리카르본산계 혼화제의 분산력은 혼화제의 흡착과 관계가 있는 것으로 알려져 있으며, 단위 비표면적당 흡착량이 증가할수록 유동성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 분쇄조제의 첨가가 감수제의 흡착에 미치는 영향에 대해 검토하였다. <그림 5>는 TOC에 의한 측정결과로부터 계산한 혼화제의 흡착률을 나타낸다.

본 실험의 결과에 의하면 혼화제의 흡착률은 분쇄조제의 첨가에 의해 저하하는 것으로 판단된다. 그러나, TOC에 의한 방법으로 혼화제의 흡착량을 측정하면 액상 중에 존재하는 모든 유기물이 측정되며, 따라서 시멘트 표면에서 탈착



<그림 5> 분쇄조제가 감수제의 흡착률에 미치는 영향(TOC 측정 결과)

된 분쇄조제도 함께 측정되어 분산에 관계되는 혼화제 흡착량만의 측정이 곤란한 것으로 판단되었다. 따라서 액상중의 혼화제 농도만을 측정하기 위해 SEC에 의해 흡착량을 측정하였다.

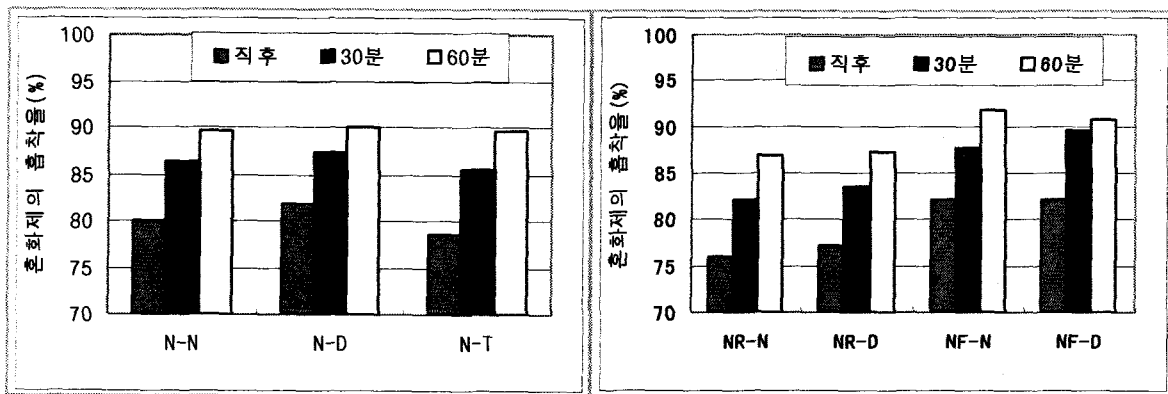
<그림 6>은 SEC에 측정결과로부터 계산한 혼화제의 흡착률을 나타낸다.

TOC에 의한 혼화제의 흡착률 측정 결과에서는 분쇄조제의 첨가에 의해 흡착률이 저하하는 것처럼 보였지만, SEC에 의해 혼화제의 주 peak만을 측정하여 계산한 혼화제의 흡착률은 분쇄조제 GA1의 첨가에 의해 증가하였다. 이는 미소수화열의 측정 결과로부터 분쇄조제의 첨가에 의해 시멘트 수화물의 생성량이 증가함에 따라 혼화제가 흡착할 수 있는 수화물의 비표면적이 증가하고, 따라서 혼화제의 흡착률이 증가하기 때문으로 추정된다.

그러나, GA2의 경우 분쇄조제 무첨가에 비해 혼화제의 흡착률이 저하하였으며, 이로부터 혼화제는 수화물 생성량의 변화만이 아니고 분쇄조제의 영향에 의해서도 흡착률이 영향을 받는 것으로 판단되며, GA2는 GA1에 비해 시멘트 수화의 촉진효과가 큼에도 불구하고 혼화제의 흡착률이 감소한 것은 GA2의 ≡N기(아민기)가 GA1의 OH기(알콜기)에 비해 시멘트 수화물에 흡착하기 쉽고, 따라서 혼화제와도 경쟁흡착관계에 있을 가능성도 있을 것으로 예상되나, 본 실험에서는 검증이 불가능하며, 향후 보다 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 분쇄조제가 시멘트의 유동성에 미



<그림 6> 분쇄조제가 감수제의 흡착률에 미치는 영향(SEC 측정 결과)

치는 영향에 대한 연구로서, 분쇄조제가 모르타르 유동성, 시멘트의 초기 수화반응 및 혼화제의 흡착에 미치는 영향을 검토한 결과, 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분쇄조제는 시멘트의 분쇄효율을 높이는 것 뿐만이 아니고, 시멘트의 품질특성에도 영향을 미치며, 본 실험에서 사용한 글리콜계와 아민계의 분쇄조제는 폴리카르본산계 혼화제를 사용한 모르타르의 유동성을 저하시킨다.
- 2) 이러한 유동성의 저하는 혼화제의 한계첨가량이 증가하기 때문이며, 분쇄조제의 첨가에 의한 한계첨가량의 증가는 분쇄조제가 시멘트의 초기 수화를 촉진시키기 때문으로 판단된다.
- 3) 감수제의 흡착량 측정에는 전유기탄소계에 의한 방법이 이용되고 있으나, 시멘트에 분쇄조제 등 혼화제 이외의 유기물이 함유되어 있을 경우는 혼화제만을 분리 분석 가능한 측정방법이 필요하며, 크기배제 크로마토그래피도 유용하게 이용될 수 있음을 알았다.
- 4) 분쇄조제가 시멘트의 유동성에 미치는 영향은 클링커의 특성과 분쇄조제의 종류에 따라 다른 것으로 판단되며, 또한 그 작용기구에 대해서는 본 실험의 결과만으로는 불분명한 부분이 있어, 액상 분석이나 수화물 분석 등을 통해 한층 더 검토할 필요가 있을 것으로 판단된다.

< 참고 문헌 >

1. 藤坂正良, 粉碎助劑としての有機物質, 第26回セメント製造技術シンポジウム報告, pp7-16, 1969.
2. 岩淵俊次, セメントの粉碎助劑に関する補遺的研究, セメント技術年報, s 45, No24, p.p. 139-147, 1970.
3. 岩淵俊次, ジエチレングリコールがセメントの諸品質におよぼす影響, セメント技術年報, No. 23, p.p.163-169, 1969.
4. 岩淵俊次, 粉碎助劑がセメントの品質におよぼす影響, セメント技術年報, s 42, No21, p.p. 191 197, 1967.
5. 内川浩, まだ固まらないセメントベスト, モルタル及びコンクリートの流動性に及ぼすセメントの粉末度及び粒子助成の影響, セメントコンクリート論文集, No.43, p.p.42-47, 1989.
6. 山田一夫, 作用機構から考えた高性能AE減水劑の分散能力を表す二つの作用パラメーター-限界添加量と分散効率-, コンクリート工學論文集, Vol.1 0, No.3, p.p.61-68, 1999.
7. 山田一夫, 混和劑の吸着現象から解析したポリカルボン酸系混和劑を添加したセメントペーストの流動化機構, コンクリート工學年次論文報告集, Vol.20, No.2, p.p.73-78, 1998.
8. 根岸久美, ポリカルボン系高性能AE減水劑添加時のペーストの流動性に對するセッコウと水溶性アルカリの影響, セメントコンクリート論文集, Vol.5 2, p.p.152-157, 1998.
9. 太田晃, ポリカルボン酸系分散劑の分散作用に関する検討, セメントコンクリート論文集, Vol. 52, p.p.138-143, p.p.1998.