

論文 インクボトル関係を内包する人工骨材および天然骨材の空隙構造に関する研究

吉田 亮^{*1}・小幡 雄一郎^{*2}・齊藤 和秀^{*3}・梅原 秀哲^{*4}

要旨: 水銀漸次繰返し圧入法および吸水率の試験値を用いて、石灰岩や砂岩など天然骨材および人工骨材について空隙構造の分析を行った。水銀圧入法によって測定する 40 nm 以上の空隙径範囲において、天然骨材ではインクボトル関係の不在を、そして人工骨材におけるインクボトル関係の存在を明らかにした。水銀圧入法で用いる試料の寸法を 0.6, 5 mm と調整することで、骨材における表層、内部および骨格構造内部の空隙がもたらすインクボトル関係について詳細に検討を行った。また、吸水率および水銀圧入法における試験結果の差として得られる 40 nm 以下の微細な空隙についても検討を行った。

キーワード: 骨材, 人工軽量骨材, 空隙構造, インクボトル, 水銀圧入法, 吸水率

1. はじめに

従来、骨材はコンクリートの収縮に対してセメントペースト部の収縮を拘束する効果をもち、骨材自体は収縮しないものとして扱われてきた。しかし近年では骨材資源の枯渇に伴い、骨材自体の収縮を一因としてコンクリートの収縮が増大する実例が報告された。品質が変動する種々の骨材に対して十分な配慮がされなければならず、コンクリートの収縮に対する骨材特性の取り扱い方法を示すことが、コンクリート工学が直面する重要な課題として挙げられる。

骨材の体積変化に関する研究は Neville¹⁾らが先駆的に行ってきた。日本では後藤ら²⁾による研究成果が布石を投じた。後藤ら²⁾は骨材種類の違いにより、供試体の長さ変化に著しい相違が生じることを見出し、骨材自体の体積変化がコンクリートの収縮増大をもたらすことを明らかにした。最近では、今本ら³⁾がコンクリートの乾燥収縮に及ぼす骨材品質の影響について報告しており、後藤らの研究と同様、骨材自体の収縮がコンクリートの乾燥収縮に与える影響は大きいと論じている。また、浅本ら⁴⁾は前述した既往の研究に報告されている骨材自体の収縮特性を比表面積ならびに内部飽和度の関数として表し、骨材の弾性係数ならびに吸水率だけでは表現できなかった骨材種の相違によるコンクリートの収縮挙動を合理的に説明した。

現在における骨材自体の収縮挙動の解釈において、収縮駆動力が表面エネルギーや毛細管張力に起因するとの考えが共通認識となっている。しかし表面エネルギーおよび毛細管張力は空隙構造を場として発生する機構であるにもかかわらず、現段階で知り得る空隙構造の情

報は比表面積や総空隙量に留まる。それぞれの機構の説明に対して理論的な裏付けを与えるためにも空隙構造の実態を明らかにする必要がある。また、収縮やクリープに観察される特徴的な挙動に時間依存特性が挙げられる。この時間依存特性を説明するためには、水分子が吸着・貯留される比表面積の大きな微細空隙と水蒸気および液状水が移動する大きな空隙網の連結関係など、空隙の幾何構造を明らかにする必要がある。さらには、人工軽量骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮に挙げられる内部養生効果⁵⁾など、骨材とセメントペーストの間における水分移動を表現する際にも、骨材中における液状水の貯留空間となる粗大空隙および移動経路となる空隙網、そしてペーストのキャピラリー空隙網との連結関係を基に水分移動現象の解釈を深める必要がある。

そこで本研究では、骨材中の物質の移動経路および貯留空間となる空隙の連結関係など幾何構造と量的関係に関する空隙の把握を目的とし、水銀漸次繰返し圧入法⁶⁾による空隙構造分析を行う。また、骨材自体の体積変化に関与する微細な空隙構造についても、吸水率および水銀圧入法で測定される空隙量との差として得られる空隙量に基づいて検討を行う。

2. 実験概要

2.1 骨材の種類, 密度, 吸水率

本研究で使用する骨材は、石灰岩、砂岩、膨張頁岩系の人工軽量骨材、そしてスラグ骨材である。砂岩は産地の異なるものを2種類用意し、ここでは砂岩 A, 砂岩 B と称す。砂岩 A を用いたコンクリートの乾燥収縮は増大するが、砂岩 B には収縮を助長させる報告はない。

*1 名古屋工業大学大学院 工学研究科 助教 博士 (工) (正会員)

*2 名古屋工業大学大学院 工学研究科 修士 (工) (学生会員)

*3 竹本油脂(株)第三事業部 研究開発部 グループリーダー (正会員)

*4 名古屋工業大学大学院 工学研究科 教授 Ph.D. (正会員)

表-1 粗骨材の密度および吸水率

	表乾密度 g/cm ²	吸水率 %
石灰岩	2.69	0.41
砂岩 A	2.61	1.54
砂岩 B	2.68	0.86
人工軽量骨材	2.70	11.2 (30.0)
スラグ骨材	2.43	3.17 (6.0)

表-2 各段階における圧入圧力と換算空隙径

圧入段階	圧入圧力 [MPa] (換算空隙直径 [nm])
1	0.04 (33000) → 1 (1100)
2	0.3 (3900) → 4 (320)
3	0.3 (3900) → 13 (100)
4	0.3 (3900) → 19 (70)
5	0.3 (3900) → 31 (40)
6	0.3 (3900) → 58 (20)

表-1 に上記した骨材の密度および吸水率を示す。吸水率および密度は小幡らが JISA1110「粗骨材の密度及び吸水率試験方法」に準拠して行った試験値を用い示した。人工軽量骨材およびスラグ骨材はメーカーによる公表値を括弧内に示した。

2.2 水銀漸次繰返し圧入法⁶⁾

本研究では、Micromeritics 社製 AutoPoreIII を用い、筆者らが提案する水銀漸次繰返し圧入法による測定を行った。空隙径の算出には Washburn 式に接触角 $\theta = 130^\circ$ 、 $\gamma = 484 \text{ dyn/cm}$ を用いた。表-2 が水銀漸次繰返し圧入法で設定した圧入過程である。設定した 6 段階の圧入過程では、それぞれ 0.3 MPa から最高圧力まで圧入した後に、除圧し次段階の圧入過程に移行する。

試料は粗骨材から 5 mm 程度の骨材を選んだ。選別の際には、骨材の色が一様であり、岩種における色の特徴を代表すること、そして表面欠損がないことを確認した。手を加えずそのまま 5 mm の試料とするものと、5 mm 程度の骨材をハンマーにより破碎し 0.6 mm のふるいを通過する試料の 2 種類を、それぞれの岩種に対して用意した。また人工軽量骨材では、骨材表面の茶色の表層を紙やすりで削り内側の黒色部だけ取り出したものを、それぞれ 0.6, 5 mm 試料として別途用意した。

前処理は、寸法を調整した試料について、アセトン浸漬および D-dry による真空乾燥を 24 時間行った。前述した試料の選別により、骨材のばらつきをある程度排除できると考え、測定は骨材種ごとに、2~3 回とした。

3. 水銀漸次繰返し圧入法によって測定される 40 nm 以上の空隙構造

3.1 累積空隙曲線に見られる総空隙量、しきい空隙径

図-1 に水銀漸次繰返し圧入法によって得た、各種骨材における累積空隙量曲線を示す。ここでは 5 mm の試料を測定に用いた。本項で検討する総空隙量は、従来の水銀圧入法により測定される総空隙量と同じである。水銀圧入法で得る物質移動に関する有意義な空隙情報として、総空隙量およびしきい空隙径が挙げられている。

本研究で得た結果についてまずは総空隙量から見ていくと、天然骨材である石灰岩、砂岩 A, B の総空隙量は、おおよそ 0.01 ~ 0.03 ml/ml になっている。天然骨材のもつ 40 nm 以上の総空隙量は、水セメント比が 30~60% のセメントペーストが有する 40 nm 以上における総空隙量の 1/10 程度に相当する。天然骨材のなかでも、収縮が非常に小さいとされる石灰岩の空隙量は極めて小さく、他の天然骨材の空隙量の 1/3~1/4 程度となっている。また、収縮が大きいと言われている砂岩 A も、40 nm 以上の空隙を見るだけでは他の天然骨材とあまり差異がないと分かる。

一方、人工骨材である人工軽量骨材、スラグ骨材における 40 nm 以上の総空隙量は 0.1 ml/ml を超えており、これは、天然骨材がもつ空隙量のおおよそ 10 倍に相当する。これは人工骨材が気中養生したセメントペーストとほぼ同程度の空隙量を有すると意味している。

人工軽量骨材は、骨材丸ごとを試料としたものと表層の茶色部分を削り内部の黒色部だけを試料としたもの 2 種類について測定結果を示したが、それらの総空隙量には 0.1 ml/ml 程度に至る非常に大きな差がみられる。これは骨材表層を取り除いた影響というよりは、膨張頁岩を焼成・発泡させた際にできる骨材内部に入った鬆(す)のような大きな空間の含有量による影響と考えられる。

次に、しきい空隙径について累積空隙量曲線を観察すると、天然骨材では 200 nm 以下においてしきい空隙径が確認できる。砂岩 A, B のしきい空隙径は 200 nm 付近であるのに対し、石灰岩のしきい空隙径はおおよそ 50 nm であり、総空隙量と同様、石灰岩は緻密な空隙構造をもつと分かる。本項で対象とする 40 nm 以上の空隙は収縮に直接関与すると考え難いが、収縮が小さいとされる石灰岩では 40 nm 以上の空隙においても極めて緻密な構造を有すると分かる。

一方、人工骨材のしきい空隙径は 2000~4000 nm の範囲に確認できる。これは気中養生をした水セメント比 60% のセメントペーストにおけるしきい空隙径と同じ程度に粗大である。

人工軽量骨材については、表層を取り除いた試料に観察できるしきい空隙径が 4000 nm 程度、表層を残した試

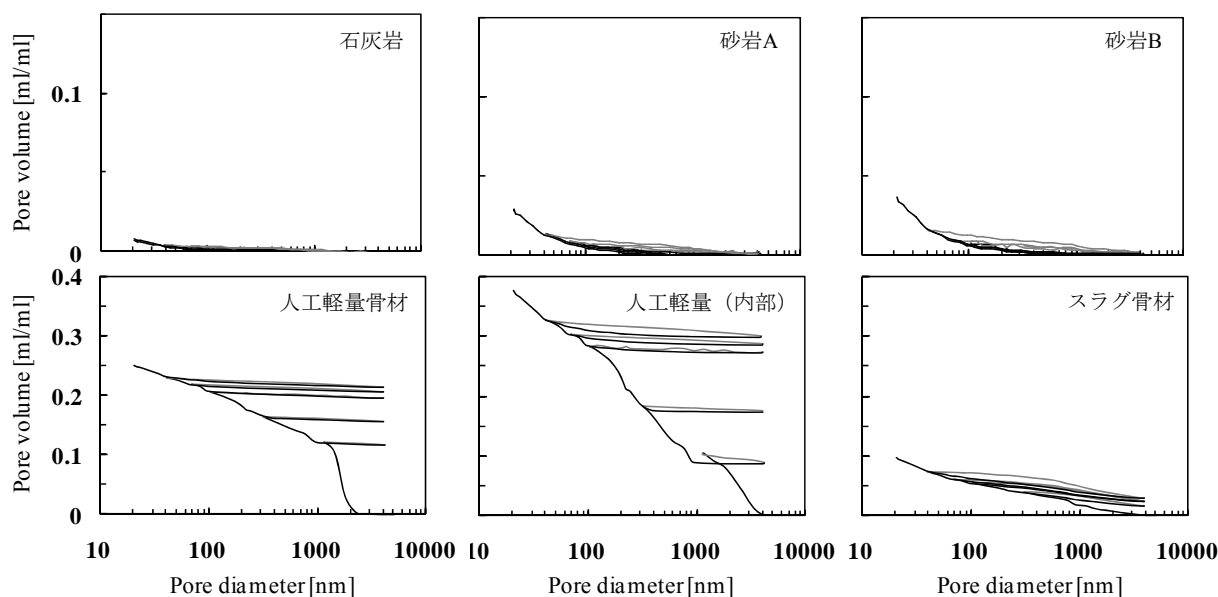


図-1 水銀漸次繰返し圧入法による骨材の累積空隙曲線

料のしきい空隙径が 2000 nm 程度となっている。測定試料を肉眼で観察する限りでは、茶色をした表層を完全に残した試料の表面にしきい空隙径を大きくさせる要因と成り得る裂け目は見当たらないため、人工軽量骨材の表層ではおおよそ 2000 nm 程度の入口空隙をもつと言える。一方、表層を取り除き内部が露わになった試料では、肉眼による観察において 0.1~1 mm 程度の鬆が入っていると確認できた。このように試料表層に露になった粗大な空隙には、水銀圧入の低圧測定において水銀が満たされており、今回の測定結果には表れていないと考えられる。目視ではその空隙の大きさを確認できないが、ポーラスな質感を与える内部の空隙構造はおおよそ 4000 nm を入口径とすると考えられる。人工軽量骨材の表層部は一見すると緻密な構造をもつと思われているが、内部の空隙構造と空隙径のオーダーは同じであると測定結果により示された。鬆のような大空間と表層および内部の空隙径の大小関係を考慮すると、人工軽量骨材内外における水分移動挙動において、表層のもつ空隙構造だけでなく内部の構造もボトルネックとなり水分の移動を抑制すると考えられる。水分の移動経路となる空隙および水の貯留空間となる空隙の連結関係については、次項において検討する。

3.2 漸次繰返し圧入法によって測定される骨材の連続空隙とインクボトル空隙

図-2 に各圧入段階における累積空隙曲線の比較を示す。これは図-1 の累積空隙曲線の圧入過程を示した圧入曲線について、圧入曲線の 4000 nm における圧入量が 0 となるように曲線を水平移動させ比較したものである。圧入曲線を上記のように整理すると、圧入曲線には重複部と終端における分岐が確認できる。それぞれ連続空隙

とインクボトル空隙を捉えた水銀圧入挙動である。連続空隙およびインクボトル空隙を累積空隙曲線に示すと図-2 ようになる。

各種骨材における圧入曲線(図-2)を見ると、天然骨材にはインクボトル関係を意味する圧入曲線の分岐が生じていないと分かる。このことは、天然骨材の 40 nm 以上の空隙網には空気泡のような大径空隙が存在しないと示している。石灰岩や砂岩は長い時間に亘る圧密を受けその組織が形成される過程において、内部の気泡など大きな空隙は消失したと考えられる。

次に、石灰岩、砂岩 A、B における圧入曲線の重複部が示す水銀の出入りが可能な連続空隙について見てみると、それぞれの砂岩における連続空隙はおおよそ 200 nm のしきい空隙径をもち、総空隙量は 0.03 ml/ml 程度だと分かる。石灰岩は 100 nm 以下のしきい空隙径を有する。そして総空隙量も 0.01 ml/ml 程度であることから、しきい空隙径および総空隙量の双方において砂岩 A、B よりも緻密な構造をもつと言える。

一方、人工骨材の圧入曲線ではインクボトルを示す分岐が顕著である。これは、前項で述べた骨材内部に内包される鬆のような粗大空隙に水銀が拘束されたことに起因すると考える。小幡らによる別途試験では、ここで示すインクボトル空隙量は吸水によって満たされず煮沸によって飽和される空隙量とほぼ等しいと報告している。人工軽量骨材では 100~1000 nm の範囲において 0.1 ml/ml 程度の大きなインクボトル空隙が、100 nm 以下では 0.01 ml/ml 程度のインクボトル空隙が観察される。100 nm 以上で観察されるインクボトル関係からは、人工軽量骨材の連続空隙はおおよそ 1000 nm 程度のしきい空隙径をもつが、このなかでも 100 nm 以上の連続空隙の

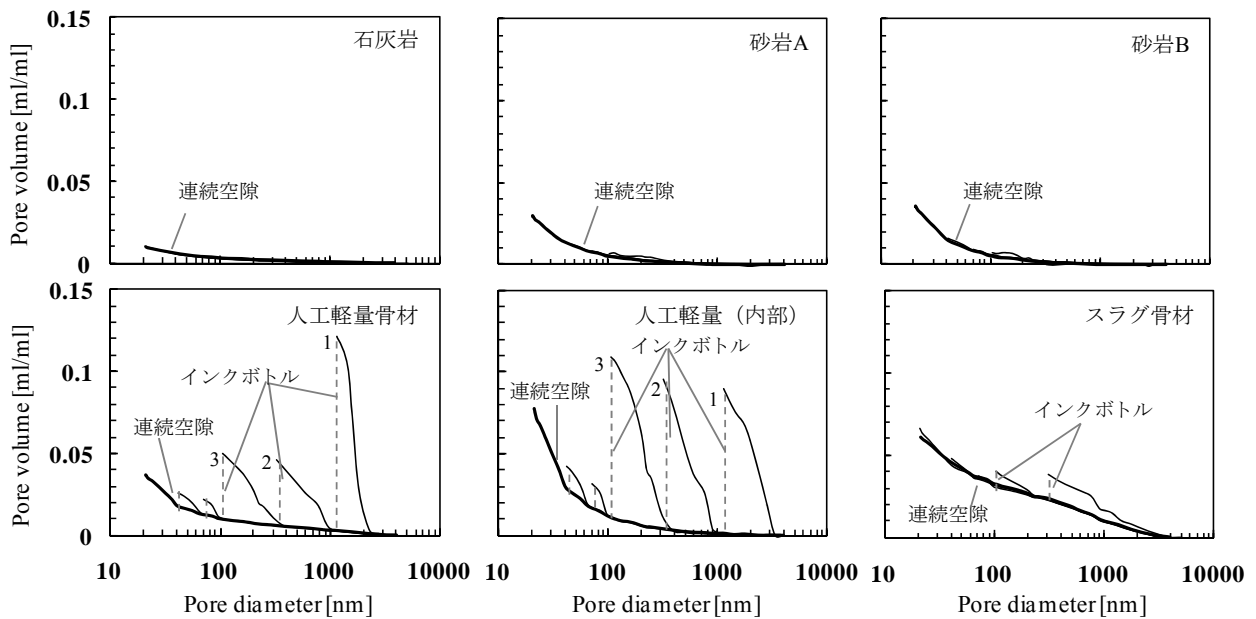


図-2 骨材における連続空隙とインクボトル空隙の関係 (5 mm 試料)

ネットワークにおいて前述した粗大空隙が液状水の貯留空隙として介在すると考えられる。そして 100 nm 以下のインクボトル関係からは、100nm 以下の連続空隙を通らなければアクセスできない貯留空隙も、粗大空隙に比較すると少量であるが存在すると考えられる。

人工軽量骨材の表層部における空隙構造は、100 nm 以上のインクボトル空隙に影響している。表層部を取り除いた試料における 100 nm 以上のインクボトル空隙は圧入曲線 1~3 において確認できるが、それぞれのインクボトル空隙量はおよそ同程度である。しかし、表層部をもつ試料では、圧入曲線 1 のインクボトル空隙量がその後の圧入曲線 2, 3 よりも 2 倍以上大きい。このことは表層部の空隙構造が内部よりも若干緻密であるために引き起こされたインクボトル関係と考えられる。

スラグ骨材の圧入曲線を見ると、100 nm 以上ではインクボトル関係を示す分岐が確認できるが、100 nm 以下では分岐がほとんど生じていない。連続空隙を意味する重複した圧入曲線は 2000 nm 以上にしきい空隙径をもち、空隙量の増加は 100 nm 以上の空隙が大部分を占める。人工軽量骨材と比較すると、スラグ骨材の連続空隙はより大径であり、また液状水の貯留空間となり得るインクボトル空隙は少量である。そして、そのほとんどが 100 nm 以上に表れてしまい、100 nm 以下の連続空隙のみに接続するインクボトル空隙はほぼ存在しないと分かる。

インクボトル空隙と連続空隙の空隙量の関係を見ると、人工軽量骨材ではインクボトル空隙が相当に大きく、その差は 10 倍程度となっている。しかしスラグ骨材では、インクボトル空隙が連続空隙より若干少なくなる。

本研究では、水銀圧入法で測定する 40 nm 以上の空隙

において、人工骨材のみにインクボトル関係が示されたが、天然骨材でも火山岩のように溶岩が急冷形成される岩石では、ガスが逃げ残り岩石内部に気泡として残るので、スラグ骨材と同様なインクボトル空隙が存在すると予測される。

3.3 骨格構造内の空隙

前項までは 5 mm 程度の寸法をもった試料について空隙構造を分析したが、本項では骨材を粉砕し 0.6 mm の篩を通過するものを水銀圧入試験の試料として用いた。0.6 mm 以下のなかでも、微粉末をできるだけ取り除き粒状をした試料について測定を行った。試料を微粉砕するときには気泡やキャピラリー空隙など大径空隙が脆弱部となるため、粉砕を細かくするほど大径の空隙が消失し骨格構造となる部位だけが採取できるというセメントペーストの空隙構造分析手法に習い、骨材の骨格構造内における空隙構造の分析に適応を試みた。前述した圧入曲線の整理と同様に粉砕した試料の測定結果を整理した圧入曲線の比較を図-3 に示す。

0.6 mm 以下に粉砕した試料の空隙構造は骨材種類によらず、40 nm 以上の総空隙量がおおよそ 0.003~0.004 ml/ml であり、しきい空隙径は 50~80 nm となっており、圧入曲線の形状もよく似ている。これは大径空隙をほぼ消失させ骨格構造の空隙だけを抽出した結果と考える。石灰岩では 5 mm の試料 (図-2 参照) と比べても、空隙量、しきい空隙径ともに差異は見られない。試料の寸法を変えても得られる空隙構造に差異が見られないことには、石灰岩には水銀圧入で測定できる連続空隙はほとんどなく、骨格構造内の緻密な空隙が少量だけ存在すると示唆を得る。一方、砂岩 A, B では 5 mm 試料と比

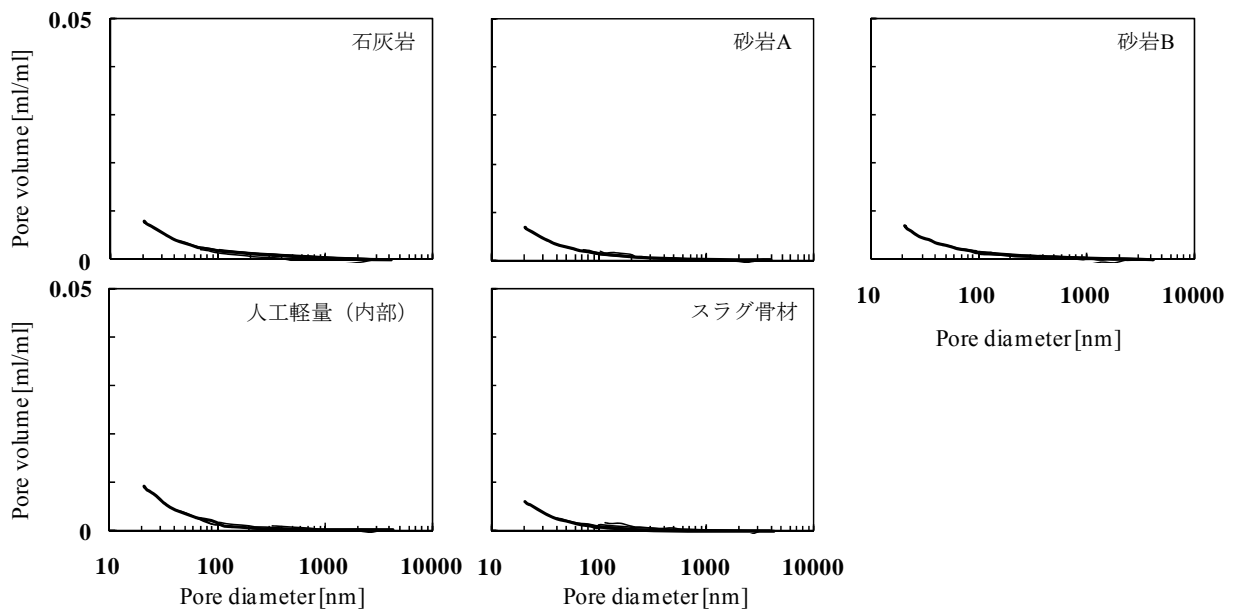


図-3 骨材における連続空隙とインクボトル空隙の関係 (0.6 mm 試料)

表-3 骨材における連続空隙とインクボトル空隙および 40 nm 以下の空隙の関係

骨材種類	吸水率 [ml/ml]	40nm 以上の空隙量 [ml/ml] (MIP)			40nm 以下の空隙量 [ml/ml] (吸水率 - MIP 全空隙)
		全空隙	連続空隙	インクボトル	
石灰岩	0.011	0.006			0.005
砂岩 A	0.040	0.014			0.026
砂岩 B	0.023	0.015			0.008
人工軽量骨材	0.215	0.231	0.018	0.213	-0.016
(公表値)	0.371				0.140
スラグ骨材	0.075	0.074	0.044	0.030	0.001
(公表値)	0.141				0.067

較すると、しきい空隙径が 100 nm 以下に、総空隙量が 1/4~1/3 程度に小さくなっている。砂岩 A, B にはインクボトル空隙はないが連続空隙は存在しており、粉砕することによって連続空隙が減少し骨格構造内の空隙が残ったと考えられる。

人工軽量骨材とスラグ骨材では 5 mm の試料においてインクボトル空隙が観察されたが、0.6 mm 以下に粉砕した試料においてインクボトル空隙は観察されない。

粉砕した人工軽量骨材およびスラグ骨材の空隙構造は 0.004 ml/ml 程度の総空隙量を持ち、そのしきい空隙径は 60 nm 程度となっている。人工軽量骨材では 5 mm の試料における総連続空隙量のおおよそ 1/4 程度、スラグ骨材ではおおよそ 1/10 にまで減少している。

骨材内に含まれるインクボトル関係が消失される最大寸法は今回の検討だけでは判然としない。今後、骨材寸法を細分した試験を行い、骨材の寸法と内包される空隙構造の関係について詳細な検討を行う。

4. 吸水量と水銀圧入量の差が示す 40 nm 以下の空隙量

前章では水銀圧入法で得た 40 nm 以上の空隙を対象とし、それらの空隙が織り成すインクボトル関係など幾何構造について検討した。本章では骨材の吸水率と水銀圧入試験の結果を用い、骨材全体における 40 nm 以下の空隙について検討を行う。

表-3 に各種骨材における吸水率、40 nm 以上の全空隙、連続空隙、インクボトル空隙、そして 40 nm 以下の空隙の空隙量についてまとめた。吸水率の定義は吸水量を絶乾質量で除した値 (g/g) であるが、水銀圧入法で測定した空隙と比較するため、ここで吸水量を骨材かさ体積で除した値 (ml/ml) に換算した。また 40 nm 以下の空隙と示した空隙量は、吸水率 (ml/ml) から水銀圧入法で測定した 40 nm 以上の全空隙量を差し引いた値である。40 nm 以上の全空隙、連続空隙およびインクボトル空隙における空隙量の関係については前章に述べた通りである。

40 nm 以下の空隙量について、まず天然骨材から見てみる。石灰岩の 40 nm 以下の空隙量は最も小さく、砂岩 B の空隙量の 1/2 に近い。そしてコンクリートの収縮を大きくするとされている砂岩 A の 40 nm 以下の空隙量は、収縮が小さいと言われる石灰岩に比べるとおよそ 5 倍の空隙量をもつと分かる。砂岩 A, B における 40 nm 以上の空隙量はほぼ等量と見ることができ、40 nm 以下の空隙には 3 倍程度に及ぶ空隙量の差が見られる。また砂岩 B では 40 nm 以下の空隙が骨材全体の空隙量においておよそ 1/3 を占めるが、砂岩 A の 40 nm 以下の空隙に関しては全体の 2/3 を越える空隙量を占めている。このように骨材が有する 40 nm 以下における空隙量の差異が収縮特性の差をもたらすと予想できる。

次に、人工骨材の 40 nm 以下の空隙を見ると、人工軽量骨材では負の値が確認される。人工軽量骨材およびスラグ骨材における吸水率の上段は 24 時間での吸水量に基づいて算出された値である。小幡らの研究⁷⁾によると、人工骨材の吸水現象には 48 時間でも飽和せず、煮沸によって満たされる大空間（インクボトル）が存在すると報告されている。この知見に基づけば 24 時間における吸水では骨材内部の空隙が完全に飽和されないため、上記のように空隙量が負の値を示したと考える。そこで人工骨材の吸水率はメーカーによる公表値を用い、骨材全体の空隙量と位置付け、再度 40 nm 以下の空隙量について検討すると、40 nm 以下の空隙量は人工軽量骨材で 0.14 ml/ml、スラグ骨材で 0.067 ml/ml となり、天然骨材の 6 倍近くの空隙量をもつと分かった。

40 nm 以下の空隙量だけを考慮すれば、人工軽量骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮は極めて大きくなるが、実際には人工軽量骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮は抑えられている。このことは、人工軽量骨材における 40 nm 以上の空隙のうち 9 割以上を占めるインクボトル空隙から水分が供給されることによる内部養生効果がもたらす影響と考えられる。

5. まとめ

本研究では水銀漸次繰返し圧入法および吸水率の試験値を用いて、石灰岩や砂岩など天然骨材および人工骨材における空隙構造について検討した。

- (1) 水銀圧入法によって測定する 40 nm 以上の空隙径範囲において、天然骨材ではインクボトル関係の不在、そして人工骨材におけるインクボトル関係の存在を明らかにした。
- (2) 人工軽量骨材の表層、内部および骨格構造内部における空隙構造について検討を行った。表層のしきい

空隙径は 2000 nm 程度であり、この表層の構造は表層近傍の割れ目のような大空間からの水分逸散を抑制する機能を持つと考えられる。また、内部の連続空隙のしきい空隙径は 1000 nm であり、連続空隙と内部の粗大空隙とのインクボトル関係も示された。吸水では不飽和である、これらのインクボトル空隙量を合わせると 40 nm 以上の空隙のうち 9 割を超える空隙量を有すると示された。

- (3) 2 種類の砂岩を比較したところ、40 nm 以上の空隙では大きな差異は確認できなかった。しかし、吸水率および水銀圧入法の試験結果の差として得られる 40 nm 以下の空隙量に関して比較すると、収縮を大きくされると言われる砂岩では、通常の砂岩における 3 倍程度の空隙量が確認できた。

謝辞

本研究は、東京大学生産技術研究所の装置を、岸利治教授（東京大学）の特段の御配慮により使用させていただき、空隙構造分析に関して御指導を頂きました。また、名古屋工業大学の矢野智也氏、鶴飼貴史氏、上田仁氏には、実験の実施にあたり多くの御協力を頂きました。科学研究費補助金（基盤研究（A）21246069、基盤研究（C）212506485）により実施致しました。ここに記し深く感謝致します。

参考文献

- 1) Neville, A.M.: Properties of Concrete Forth Edition, New York, John Wiley & Sons, 1995.
- 2) 後藤幸正, 藤原忠司: コンクリートの乾燥収縮に及ぼす骨材の影響, 土木学会論文報告集, 第 286 号, pp.125-137, 1979.
- 3) 今本啓一ほか: 種骨材を用いたコンクリートの乾燥収縮特性と骨材比表面積の影響, 日本建築学会構造系論文集, No.606, pp.9-14, 2006.
- 4) 浅本晋吾ほか: 材特性との連関を考慮した複合構成モデルによるコンクリートの収縮解析, 土木学会論文集, Vol.63, No.2, pp. 327-340, 2007.
- 5) A. Bemtur et al.: Prevention of autogenous shrinkage in high-strength concrete by internal curing using wet lightweight aggregates, Cement and Concrete Research, Vol.31, pp.1587-1591,2001.
- 6) 吉田亮, 岸利治: 水銀の漸次繰返し圧入による空隙の連続性抽出と有効圧力範囲に関する研究, 東京大学生産技術研究所研究速報, 60 巻, 5 号, pp.126-129, 2008.