

# 論文 100°C未満の加熱を受けたコンクリートの物性変化

酒井 正樹\*1・平田 隆祥\*2・一瀬 賢一\*2

**要旨:** 本研究は、100°C未満の加熱を受けたコンクリートの力学性状の低下メカニズムの解明を目的として、加熱後のコンクリートの物性変化(細孔組織, 物理的損傷, 化学的損傷)を測定し、力学性状との関連性を検討した。その結果、次のことがわかった。(1)加熱後の圧縮強度は、加熱開始時に一時的に低下するが、加熱期間の経過に伴い回復が認められる。(2)加熱後の細孔径分布の測定から、細孔組織の粗大化と力学性状の低下に関連性が見られる。(3)加熱温度が高いほど、加熱時に水分散逸を防ぐほど、低いCaO/SiO<sub>2</sub>のC-S-Hが生成され、加熱経過に伴う強度回復に影響したことが推察される。

**キーワード:** コンクリート, 加熱, 圧縮強度, 静弾性係数, 細孔径分布, 化学分析

## 1. はじめに

加熱がコンクリートの諸物性に及ぼす影響については数多くの研究報告がある。加熱影響と力学性状に関しては、加熱温度が100°C未満でも、長期間の高温乾燥による含有水分の変化により圧縮強度、静弾性係数が低下するとの報告<sup>1)2)</sup>が多いが、材料条件や試験条件によって結果が異なっている。これら既往の研究は、力学性状の変化を実験的に確認するに留まっているものが多く、加熱を受けたコンクリートの物性変化と力学性状の低下について関連付けて検討している例は少ない。

金津ら<sup>3)</sup>は、8年間の110°C加熱後に、化学分析を行いコンクリートの物性変化を検討している。閑田ら<sup>4)</sup>は、91日間の温度(20~70°C)と湿度(100%RH~30%RH)を変えた環境養生後に、X線撮像及び水銀圧入法などを組合せ、損傷の定量化を行っている。

本研究は、100°C未満の加熱を受けたコンクリートの力学性状低下メカニズムの解明を目的として、加熱後のコンクリートの物性変化を測定し、力学性状との関連性を検討したものである。コンクリートの物性測定は、細孔組織、物理的損傷、化学的損傷と多角的な観点から検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 実験条件

実験の組合せを表-1に示す。

試験体は、φ100mm×200mmの強度試験用テストピースとした。力学性状試験に用いる試験体数は3体、各種物性試験に用いる試験体数は1体とした。加熱前養生は、20°C恒温室にて材齢182日まで封かん養生とした。

試験体の加熱は、材齢182日より273日までの91日間行った。加熱条件は、試験体表面からの乾燥を防いだシール加熱、全表面から乾燥するアンシール加熱の2水準とした。加熱温度は65°Cと90°Cの2水準とし、加熱期間は力学性状試験では加熱1日、7日、28日、91日の4水準、各種物性試験では加熱91日の1水準とした。

測定項目と測定方法を表-2に示す。

加熱後の力学性状として、加熱前養生終了・加熱開始時(材齢182日)及び加熱終了時(加熱1日、7日、28日、91日)に、圧縮強度と静弾性係数を測定した。

細孔組織変化の測定として、加熱91日後に水銀圧入法とサーモポロメトリー法による細孔径分布を測定した。

物理的損傷の測定として、加熱91日後に蛍光エポキシ含浸法による微細ひび割れの観察を行った。

表-1 実験の組合せ

項目	摘要	水準数
使用材料	コンクリート(W/C60%)	1
供試体寸法	φ100mm×200mm	1
前養生方法	20°C封かん182日	1
加熱温度	65°C 90°C 20°C封かん(比較用)	3
加熱条件	シール加熱 アンシール加熱	2
加熱期間	加熱1日,7日,28日,91日(力学性状試験)	4
	加熱91日(各種物性試験)	1

表-2 測定項目と測定方法

対象	測定項目	測定方法
力学性状	圧縮強度	JIS A 1108
	静弾性係数	JIS A 1149
細孔組織	細孔径分布	水銀圧入法 サーモポロメトリー法
物理的損傷	微細ひび割れ観察	蛍光エポキシ含浸法
化学的変質	結晶構造分析	XRD
	元素分析	ICP-AES
	熱分析	TG-DTA

※力学性状は、加熱1, 7, 28, 91日で測定。  
各種物性試験は加熱91日のみで測定。

\*1 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 工修 (正会員)

\*2 (株)大林組 技術研究所 生産技術研究部 博(工) (正会員)

化学的変質の測定として、加熱 91 日後に粉末 X 線回折(XRD)による結晶構造分析、ICP 発光分光分析法(ICP-AES)による元素分析、示差熱天秤分析(TG-DTA)による熱分析を行った。

## 2.2 試験体の作製

コンクリートはレディーミクストコンクリートとした。セメントは、JIS R 5210 に適合する普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm<sup>3</sup>)を使用した。

骨材は、細骨材として飯能産砕砂(表乾密度 2.63g/cm<sup>3</sup>)、富津産山砂(表乾密度 2.60g/cm<sup>3</sup>)、秩父産砕砂(表乾密度 2.67g/cm<sup>3</sup>)を質量比 50:20:30 で混合したもの、粗骨材として飯能産砕石 2005(表乾密度 2.65g/cm<sup>3</sup>)、西多摩産砕石 2005(表乾密度 2.67g/cm<sup>3</sup>)を質量比 60:40 で混合したものを使用した。

混和剤は、リグニンスルホン酸系 AE 減水剤をセメント重量に対して 1.0%添加した。

コンクリートの調合を表-3 に、コンクリートの基礎性状を表-4 に示す。打設時のフレッシュ性状は、目標スランプ 18±2.5cm、目標空気量 4.5±1.5%を満足した。

## 2.3 試験・測定方法

### (1) 加熱試験方法

加熱試験には、送風式加熱炉を使用した。常温にて試験体を加熱炉に入れた後、20℃/h で昇温させ、計画した加熱温度にて所定の期間加熱を行った。加熱を終えた試験体は、加熱炉から取り出した後、恒温恒湿室(20℃・60% RH)に 24 時間静置し、試験体温度が常温となったところで試験を行った。

### (2) 力学性状試験方法

圧縮強度、静弾性係数の測定は JIS A 1108, JIS A 1149 に準じて行った。

### (3) 細孔径分布の測定方法

測定に用いる試料は、試験体高さ方向の中央部を厚さ 1cm 程度のディスク状に切断した後、中心から半径 2cm の部分について、目視により粗骨材を取り除いたものとした。水銀圧入法による測定試料の前処理は、ハンマーで 2.5~5mm 程度に破砕し、48 時間アセトン浸漬、24 時間以上脱気乾燥したものを使用した。サーモポロメトリー法による測定試料の前処理は、ワイヤーカッターで 4mm×4mm×1mm 程度に切断し、24 時間水中浸漬、表乾状態としたものを使用した。

サーモポロメトリー法は、多孔質材料の細孔中の液体の凝固点及び融点が細孔径によって異なることを利用して、示差走査熱量測定(DSC)から細孔径分布を解析する手法である。溶媒として水を用いた場合には 100nm 以下の微小領域が測定できる。本手法は、前処理として試料を乾燥させる必要がなく、試験時における組織の損傷を低減することができる利点がある。

測定方法は、Ishikiriyama ら<sup>5)</sup>の手法を参考に行った。DSC の測定は融解過程にて行い、リファレンス試料にはアルミナ粉末を用いた。昇温速度条件は 2℃/min とし、-60℃で 10 分保持した後、10℃まで昇温する温度プログラムとした。細孔径の算出には、Pallenq ら<sup>6)</sup>による円筒形モデルを用いて得られた融解過程における式(1)を用いた。

$$R = -38.172 / \Delta T + 0.36 \quad (1)$$

ここに、R:空隙半径(nm),  $\Delta T$ :融点降下度(℃)

### (4) 微細ひび割れ観察方法

微細ひび割れの観察は、岩城ら<sup>7)</sup>の手法を参考に行った。蛍光着色した低粘性エポキシにコンクリートを含浸させ、低真空状態としてコンクリート中の気泡を脱泡させた後、大気圧へ除圧する際に微細ひび割れをはじめとする空隙にエポキシ樹脂が注入される手法である。岩城らは、マイクロスコープと紫外線ランプを用いることにより、12μm までの微細ひび割れが可視化できると報告している。本試験では、蛍光エポキシの硬化後に試験体の切断、研磨を行い、切断面を観察した。

### (5) 化学分析による測定方法

加熱後のコンクリートの力学性状変化と物性変化を関連付けるため、セメント結合力の基となっている C-S-H の定量的検討を試みた。分析の方法は、金津ら<sup>3)</sup>の既往の研究を参考とし、元素分析により全カルシウム含有量を測定した後、C-S-H 以外の物質(炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、エトリンサイト、モノサルフェート)に由来するカルシウム量を差し引くことで、残分が C-S-H の量であると割り付けるものである。加えて、この残分に関して、C-S-H ゲルの組成分析として、CaO/SiO<sub>2</sub> 比の測定を行った。

分析に用いる試料の採取方法は、細孔径分布と同一方法とした。粉末 X 線回折(XRD)と示差熱天秤分析(TG-DTA)の測定試料の前処理は、メノウ乳鉢で微粉砕したものとした。

各元素の定量分析方法は、試料を 1mol/L HCl に溶解した後、ろ過を行い回収残渣を 1000℃に強熱して不溶残分

表-3 使用したコンクリートの調合

W/C (%)	SL (cm)	AIR (%)	s/a (%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
				水	セメント	細骨材	粗骨材
60	18.0	4.5	50	182	303	900	894

表-4 コンクリートの基礎性状

W/C (%)	実測 SL (cm)	実測 AIR (%)	圧縮強度(N/mm <sup>2</sup> )			静弾性係数(kN/mm <sup>2</sup> )		
			封かん材齢			封かん材齢		
			91日	182日	273日	91日	182日	273日
60	18.0	4.7	28.2	32.2	36.2	20.9	27.4	31.2

Insol を求めた。この不溶残分試験において回収された、ろ液について、溶解した成分をセメントペーストに由来するものとして、ICP 発光分光分析法(ICP-AES)により定量分析した。化学組成を求める際には、HCl に溶解する成分は全てセメントペースト成分である、健全な骨材は HCl に溶解しない、液相成分は全て酸化物に換算する、という仮定に基づき行った。

TG-DTA は、加熱温度 1000℃の強熱減量とした。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 加熱後の力学性状

加熱開始時に対する圧縮強度残存率を図-1 に、静弾性係数残存率を図-2 に示す。

圧縮強度残存率は、65℃加熱では、シール加熱、アンシール加熱ともに加熱 91 日間にわたって 90%以上となった。一方、90℃加熱では、加熱 1 日後にシール加熱で 90%、アンシール加熱で 80%まで低下したが、加熱期間の経過に伴い強度は回復し、加熱 91 日ではいずれも加熱開始時の強度と同程度となった。

静弾性係数残存率は、加熱温度に関わらず、シール加熱では加熱 91 日間にわたって 90%以上となった。一方、アンシール加熱では、加熱 7 日後に 65℃加熱で 75%、90℃加熱で 60%を下回り、加熱期間が経過しても静弾性係数の回復は認められなかった。

シール加熱、アンシール加熱を含めた、加熱温度と圧縮強度残存率の関係を図-3 に示す。

65℃加熱では圧縮強度残存率の低下はほとんど見られなかったが、90℃加熱では加熱条件により最大 20%程度の低下が認められた。

加熱後の質量減少率と静弾性係数残存率の関係を図-4 に示す。

静弾性係数は、既往の研究<sup>1)2)</sup>でも報告があるとおおり、加熱温度に関わらず、加熱後の質量減少率と高い線形の相関関係が認められた。

#### 3.2 加熱後の細孔径分布

##### (1) 水銀圧入法による細孔径分布

加熱 91 日後の水銀圧入法による細孔径分布を図-5 に示す。

65℃加熱では、非加熱と比較してシール加熱の細孔径分布はほとんど変化が見られなかった。一方、アンシール加熱の細孔径分布は、50nm～500nm の細孔量の増大が見られ、加熱による細孔組織の粗大化が確認された。

65℃加熱では、加熱後の圧縮強度の低下はほとんど認められなかったが、加熱後の静弾性係数はアンシール加熱で水分逸散に伴い大幅に低下している。アンシール加熱のみで測定された細孔組織の粗大化は、この水分逸散の影響に起因するものと推察される。

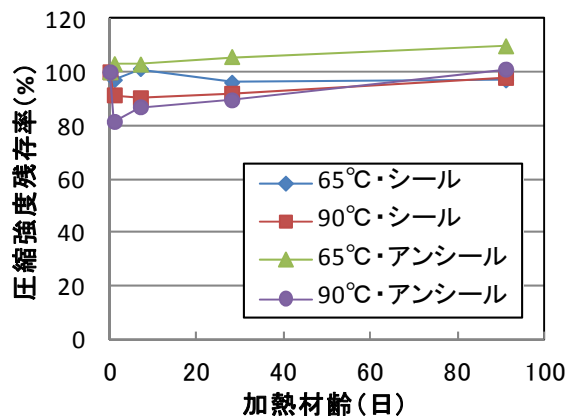


図-1 加熱後の圧縮強度残存率

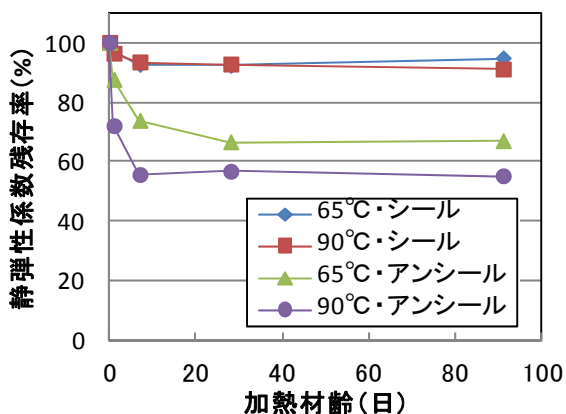


図-2 加熱後の静弾性係数残存率

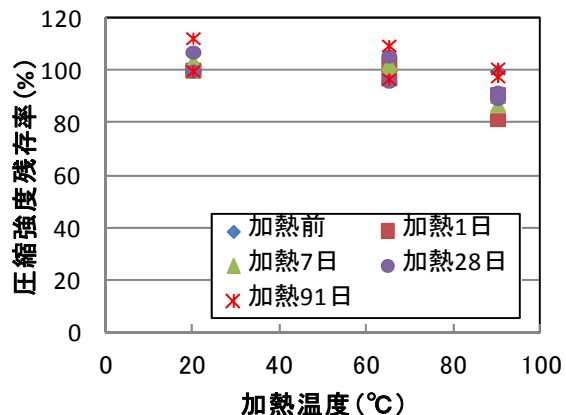


図-3 加熱温度と圧縮強度残存率の関係

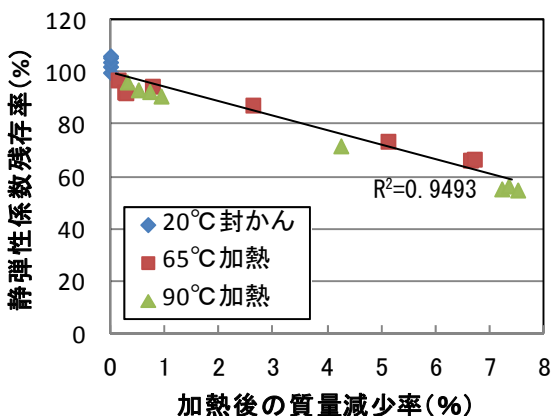


図-4 質量減少率と静弾性係数残存率の関係

90℃加熱では、非加熱と比較してシール加熱の細孔径分布は 50nm～500nm の細孔量が増大し、アンシール加熱の細孔径分布は 500nm～5000nm の細孔量の増大が見られ、ともに加熱による細孔組織の粗大化が確認された。

90℃加熱では、加熱 91 日後の圧縮強度は加熱前水準まで回復しているものの、加熱開始直後に圧縮強度が約 20%低下した履歴がある。90℃加熱では、シール加熱、アンシール加熱ともに細孔組織の粗大化が認められ、これは加熱初期に受けた影響に起因するものと推察される。

加熱 91 日後のサーモポロメトリー法による細孔径分布を図-6 に示す。

サーモポロメトリー法では、100nm 以下微小空隙が測定できる。とりわけ、5nm 以下の細孔は C-S-H 層間の結晶内空隙を示唆しており、加熱による組織の粗大化という観点ではなく、セメント結合力の変化を推察できるものである。

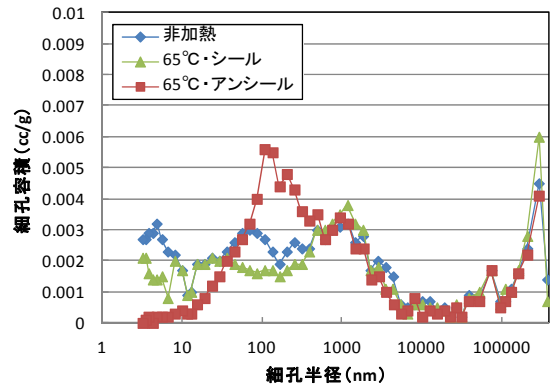
5nm 以下の細孔は、加熱温度が高いほど細孔量が増大する傾向が見られた。これは、加熱により水和が促進されたことで C-S-H の層が増加し、C-S-H 層間の結晶内空隙が増加したためと推察される。また、5～100nm の領域では、非加熱の細孔径分布と加熱 91 日後の細孔径分布ではほとんど違いが見られなかった。

図-5 と図-6 における細孔径 100nm 以下の細孔容量を比較すると、サーモポロメトリー法によって測定された細孔容量は水銀圧入法に比べてかなり小さくなっている。この理由として、水銀圧入法では測定試料の前処理時に乾燥を与えることで微細空隙が粗大化したこと、高い圧入圧により組織破壊されたことなどが考えられる。

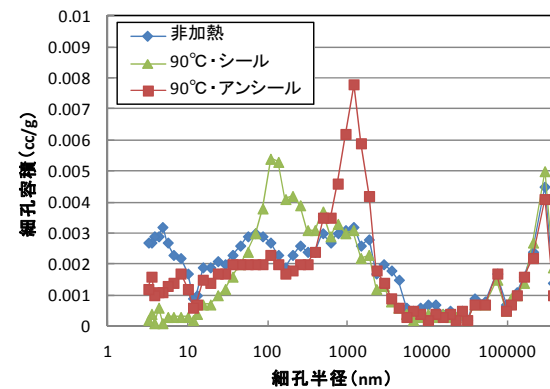
### 3.3 加熱後の微細ひび割れの観察

図-7 に、加熱 91 日後の微細ひび割れの観察結果を示す。画像は、試験体表層部の骨材近傍（切断・研磨面）を、顕微鏡により拡大したものである。

65℃加熱、90℃加熱ともに、微細ひび割れは観察できなかった。また、真空脱泡によっても表層より 5～10mm 程度までしか蛍光エポキシは吸引されておらず、表層から内部にかけて連続したひび割れは認められなかった。



(a) 65℃加熱



(b) 90℃加熱

図-5 水銀圧入法による細孔径分布

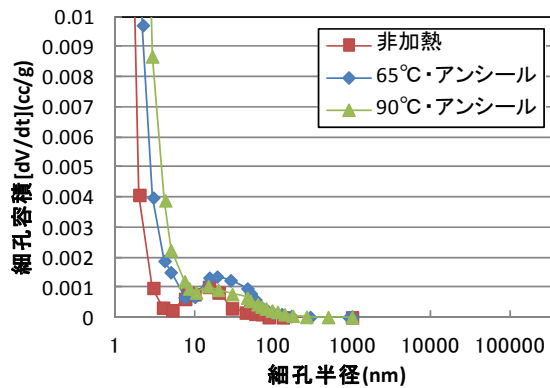
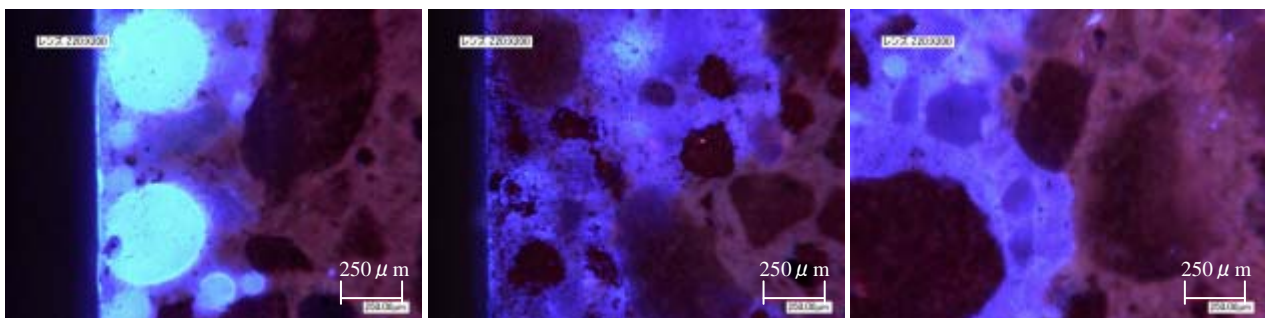


図-6 サーモポロメトリー法による細孔径分布



(a) 20℃封かん

(b) 65℃加熱

(c) 90℃加熱

図-7 加熱 91 日後の微細ひび割れ観察結果

### 3.4 加熱後の化学的変質

加熱後の粉末 X 線回折試験(XRD)結果を表-5に示す。同定された鉱物のうち、石英、斜長石、角閃石は骨材に由来すると考えられる。カルサイト(CaCO<sub>3</sub>)はセメント水和物が炭酸化して生じたものと考えられる。その他の鉱物は、いずれもセメントの水和に関連した鉱物であり、とりわけカトアイト(Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>)はセメントペーストが加熱された場合に見られる鉱物で、ハイドロゲネット類に属しシリカを固溶している。

非加熱で同定された鉱物は、骨材由来のものを除くと、ポルトランドイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)が主であり、カルサイトは比較的強度が小さく、エトリンガイトとセッコウの強度はわずかであった。

非加熱と加熱 91 日後の試料を比較すると、加熱後の試料ではカトアイトが見られた。シール加熱とアンシール加熱を比較するとシール加熱の方が、65°C加熱と90°C加熱を比較すると90°C加熱の方が、ポルトランドイトとカトアイトのピーク強度が小さく確認された。また、XRDにより同定されたセメントの水和関連鉱物のうち、ポルトランドイトとカルサイト以外の鉱物は、ごく少量のエトリンガイトとモノサルフェートが見られた。

各元素の定量分析から求めた全 CaO 含有量、TG-DTAから求めた Ca(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> の含有量を表-6に示す。

XRD の結果から、エトリンガイトとモノサルフェートの含有量はごく少量とみなし、これらを見捨てることとすれば、C-S-H 以外の物質でカルシウムを含有する物質は、ポルトランドイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)とカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)のみとなる。元素分析により測定した全 CaO 含有量から、この 2 物質に由来する CaO 含有量を差し引いた残分を、C-S-H の量とみなすこととする。

加熱温度と C-S-H の量とみなす残分 CaO 含有量の関係を図-8に示す。

残分 CaO 含有量は、アンシール加熱では増加が見られなかったのに対して、シール加熱では加熱温度が高くなると増加が見られた。シール加熱では、加熱温度が高いほど水和が促進され、C-S-H が生成されていることが推察される。

Ca(OH)<sub>2</sub> 含有量と C-S-H の量とみなす残分 CaO 含有量の関係を図-9に示す。

シール加熱では、Ca(OH)<sub>2</sub> の含有量の減少とともに、C-S-H の量とみなす残分 CaO 含有量が増加したことから、加熱により Ca(OH)<sub>2</sub> が反応して消費され C-S-H に変化していることが推察される。

元素分析の結果得られた化学組成は、ポルトランドイト(Ca(OH)<sub>2</sub>)とカルサイト(CaCO<sub>3</sub>)を含んでいるため、表-6に示したこの 2 物質に由来する CaO 換算の含有量と強熱減量 ig.loss-Ca を除いて補正した化学組成を表-7に

表-5 加熱後の粉末 X 線回折試験結果

鉱物名	非加熱	65°C加熱		90°C加熱	
		シール	アンシール	シール	アンシール
石英	◎	○	○	○	○
斜長石	-	△	△	△	△
角閃石	-	-	-	△	-
カルサイト	△	△	△	△	△
ポルトランドイト	◎	◎	◎	○	◎
カトアイト	-	△	○	△	△
モノサルフェート	-	△	△	-	△
エトリンガイト	△	-	-	-	-
セッコウ	△	-	△	-	-

※◎, ○, △は確認された各鉱物の最強回折線の強度

◎:10000counts 以上, ○:10000~2000counts,

△:2000counts 以下, -:同定されず

表-6 加熱後の元素分析・熱分析結果

試料名	含有量(mass%)						
	Total CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>		CaCO <sub>3</sub>		残分 CaO	残分 ig.loss
		含有量	CaO換算	含有量	CaO換算		
非加熱	47.8	15.3	11.6	2.5	1.4	34.8	4.8
65°C・シール	46.6	9.7	7.3	4.9	2.7	36.5	4.5
65°C・アンシール	49.6	17.1	12.9	4.6	2.6	34.1	6.2
90°C・シール	44.5	4.4	3.3	4.0	2.2	38.9	2.8
90°C・アンシール	49.5	15.2	11.5	5.3	3.0	35.0	6.0

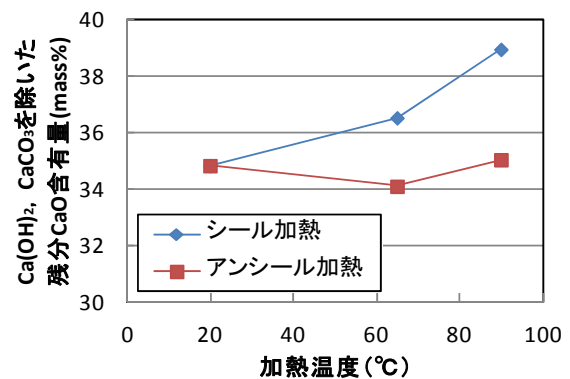


図-8 加熱温度と残分 CaO (C-S-H 相当) の関係

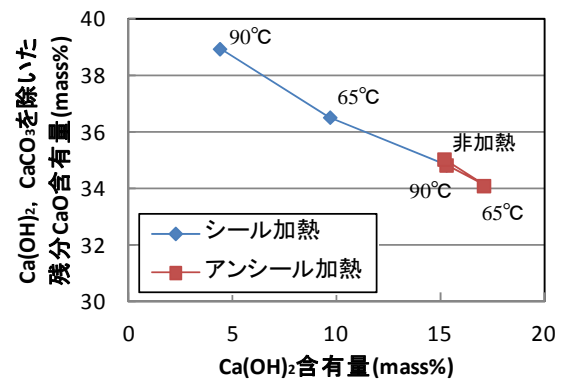


図-9 Ca(OH)<sub>2</sub> と残分 CaO (C-S-H 相当) の関係

表-7 補正後の化学組成

試料名	Ca(OH) <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> 含有量補正後の化学組成C <sub>-10P</sub> (mass%)			CaO/SiO <sub>2</sub>
	CaO含有量	SiO <sub>2</sub> 含有量	強熱減量	
非加熱	42.4	19.6	26.3	2.3
65°C・シール	42.7	23.0	22.5	2.0
65°C・アンシール	43.5	22.1	21.6	2.1
90°C・シール	42.5	24.5	20.8	1.9
90°C・アンシール	44.0	22.3	20.1	2.1

示す。表-7には、化学組成から求めたセメントペースト部分のCaO/SiO<sub>2</sub>比も示した。

加熱温度とCaO、SiO<sub>2</sub>含有量およびCaO/SiO<sub>2</sub>比の関係を図-10に示す。

加熱91日後の試料は、非加熱に比べていずれもSiO<sub>2</sub>濃度が高くなり、CaO/SiO<sub>2</sub>比の値が小さくなった。アンシール加熱では加熱温度による違いは小さかったが、シール加熱では90℃加熱の方がSiO<sub>2</sub>濃度が高くなり、CaO/SiO<sub>2</sub>比の値が小さくなった。

Ca(OH)<sub>2</sub>含有量とCaO/SiO<sub>2</sub>比の関係を図-11に示す。

加熱91日後の試料は、シール加熱においてCa(OH)<sub>2</sub>の含有率の減少に伴いCaO/SiO<sub>2</sub>比が減少しており、線形の相関関係が見られた。

これらの結果から、加熱によりCa(OH)<sub>2</sub>がコンクリート中のSiと反応して、低いCaO/SiO<sub>2</sub>比のC-S-Hが生成されたことが考えられる。また、SiO<sub>2</sub>濃度が高くなった要因としては、Siに富む結晶構造を持つC-S-Hを生成する、未水和セメント中のC<sub>2</sub>Sの水和反応が、加熱により促進されたことなども考えられる。

以上の結果から、コンクリートを加熱すると、加熱温度が高いほど、加熱時に水分散逸を防ぐほど、低いCaO/SiO<sub>2</sub>比のC-S-Hが生成されると考えられ、加熱経過に伴う強度回復に影響したことが推察される。

#### 4. まとめ

加熱を受けたコンクリートの力学性状変化を裏付ける目的で、各種物性試験を行った結果、以下のことがわかった。

- (1)加熱後の圧縮強度は、加熱開始時に一時的に低下するが、加熱期間の経過に伴い回復が見られる。静弾性係数は、乾燥程度と高い線形相関が認められる。
- (2)細孔組織の検討として、水銀圧入法とサーモポロメトリー法の2種類の方法で細孔径分布を測定した。  
その結果、細孔組織の粗大化と圧縮強度、静弾性係数に関連性が見られた。
- (3)物理的損傷の検討として、蛍光エポキシ含浸法による微細ひび割れの観察を行った。その結果、ペースト内部及び骨材界面部分に微細ひび割れは見られなかった。
- (4)化学的変質の検討として、結晶構造分析、元素分析、熱分析を行った。その結果、加熱温度が高いほど、加熱時に水分散逸を防ぐほど、低いCaO/SiO<sub>2</sub>比のC-S-Hが生成され加熱経過に伴う強度回復に影響したことが推察される。

#### 参考文献

- 1) 嵩英雄ほか：高温にさらされたコンクリートの性状

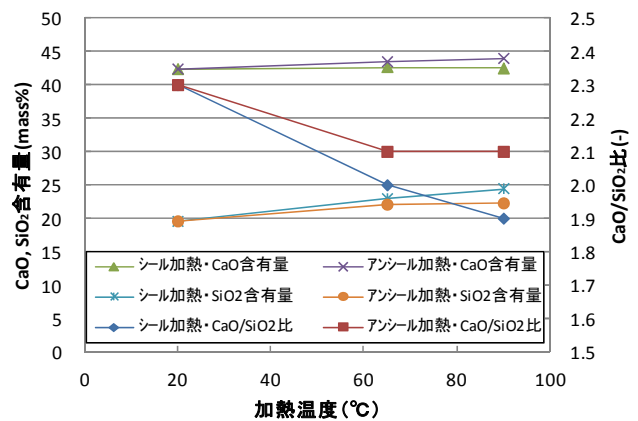


図-10 加熱温度とCaO/SiO<sub>2</sub>比の関係

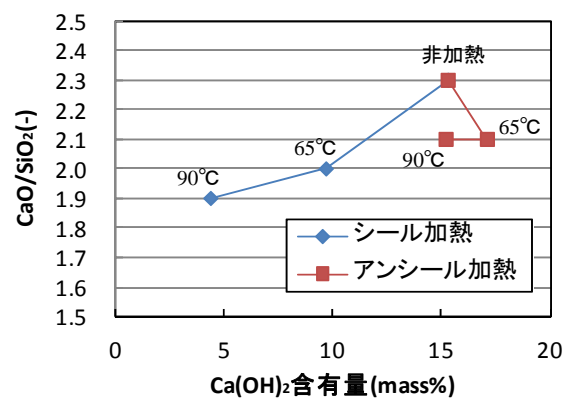


図-11 Ca(OH)<sub>2</sub>とCaO/SiO<sub>2</sub>比の関係

の変化に関する研究、コンクリート工学年次講演論文集、pp.25-28、1979.5

- 2) 酒井正樹ほか：強度・含水状態の異なるコンクリートの100℃未満加熱時における力学性状の変化、コンクリート工学年次講演論文集、pp.293-298、2010.7
- 3) 金津努ほか：高温化に長期間暴露したコンクリートの力学的性質の変化、電力中央研究所報告、研究報告：U95037、1996.3
- 4) 閑田徹志ほか：高温および低湿度環境下におけるコンクリート物性の変化と損傷の定量化に関する実験検討、日本建築学会構造系論文集、第615号、pp.15-22、2007.5
- 5) K.Ishikiriyama et al.: Pore size distribution (PSD) measurements of silica gels by means of differential scanning calorimetry, Jhounal of colloid and interface science, 171, 1995
- 6) R.J.M.Pellenq: Simle Phenomenological Models for Phase Transitions in a Confined Geometry.1, Lang-muire18, pp.2710-2716, 2002
- 7) 岩城圭ほか：微視的断面観察による酸劣化したコンクリートの微細構造の評価、コンクリート工学年次講演論文集、pp.999-1004、2004.7