

論文 インドにおける CO₂ 削減を目的とした実寸大無焼成フライアッシュレンガの養生条件及び長期耐水性の検討

齋藤 雄仁*1・Sanjay PAREEK*2

要旨: 本研究では、石炭灰のうち 9 割を占めるフライアッシュの多量使用, CO₂ 削減を目的とした無焼成製法でのレンガ作製における養生条件の違い及び長期耐水性が圧縮強さに及ぼす影響について検討を行った。結論として、フライアッシュを用いて実寸大無焼成レンガを作製することに成功し、その特性を明らかにした。さらに、本研究で提案した調合及び作製法によるフライアッシュの多量使用に関わらず、作製した無焼成レンガは、インド規格 IS 1077 の圧縮強さの基準 7MPa を満たす十分な強度を得られた。

キーワード: フライアッシュ(石炭灰), 蒸気養生, 圧縮強さ, 耐水性, 総細孔量, ポズラン反応

1. はじめに

近年、温室効果ガスである CO₂(二酸化炭素)排出量の問題が各メディアで叫ばれている。2009 年 12 月に開催された温室効果ガス排出規制の国際会議である COP15 (第 15 回気候変動枠組条約締約国会議) で、インドは 2020 年までに国内総生産 (GDP) 当たり CO₂ 排出量を、2005 年比と比べて 20~25%削減するという目標値を掲げた一方で、今後も毎年 CO₂ 排出量は増えていく予想がされており、削減方法が課題となっている。

現在、インドにおける焼成レンガ製造数は、年間約 3600 億個であり、製造における燃焼 (900℃以上) 工程で使用される石炭は、年間約 1 億 4400 万 t、それに伴う CO₂ 排出量は年間約 1 億 8600 万 t と言われている¹⁾。インドで製造される多くのレンガは、非効率焼成であり、手作りのため品質も不安定で、労働条件もまた劣悪である。レンガに多量に使用する地下水により水資源の枯渇、荒地化の問題も発生している。

さらに、電力業界では、石油危機以降エネルギーの多様化が重要視されている²⁾。インドで火力発電所から多量に発生する石炭灰は、2006 年で約 1 億 1500 万 t と言われているが、再利用率は 39.1%に止まっている。今後、2020 年に発生量は 2 億 3000 万 t に達する見込みもあるとされている³⁾。

以上のことから本研究では、インドでのレンガ製造において、CO₂ 削減を目的とした無焼成製法でのレンガ製造(石炭の消費抑制)、材料に石炭灰の有効利用として、石炭灰のうち約 9 割を占めるフライアッシュの多量使用、機械化⁴⁾による品質の安定化、多量の水使用の抑制、作製コストの抑制、製造工期の短縮を目標とし研究を行ってきた。既往の研究⁵⁾⁶⁾において確認できていることは以下の点が挙げられる。まず、本研究における無焼成レンガの圧縮強さの発現には、ポズラン反応が深く関わっていること。次に、インド産と日本産のフライアッシュ

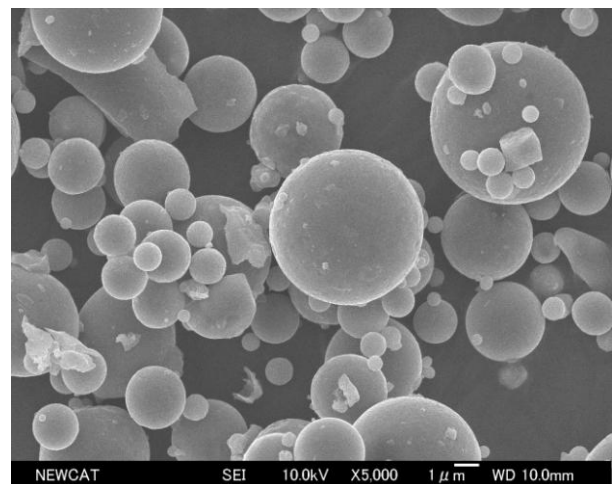


Photo 1 SEM Photo of Fly Ash (x5000) (India-B)

Table 1 Properties of Fly Ash from India and Japan

	SiO ₂ (%)	Moisture (%)	Loss on Ignition (%)	Specific Gravity (g/cm ³)	Surface Area (cm ² /g)	Flow Value (%)	Index of Activation (28d)	Index of Activation (91d)
Fly Ash (India-A)	62.01	0.09	0.88	2.22	2850	102	77	88
Fly Ash (India-B)	59.99	0.04	2.19	2.19	2770	94	79	—
Fly Ash II (Japan)	58.70	0.10	1.50	2.25	4030	116	84	101

Table 2 Chemical Composition of Glass Phase for Fly Ash

Sample	Chemical Composition of Glass Phase in Fly Ash(%)					Glass (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
India-A	52.1	6.9	31.1	9.3	0.6	56.4
India-B	59.9	—	—	—	—	57.0
Japan	64.5	23.9	4.8	5.3	1.5	77.1

をそれぞれ使用した試験体の圧縮強さを比較すると、インド産を使用した試験体の物が高い傾向にあること。また、総細孔量が低いほど、試験体の圧縮強さは高い傾向にあるということである。

本論文では無焼成製法でのレンガ作製における養生条件、産地(インド産 A, B 及び日本)の異なるフライアッシュの使用が圧縮強さに及ぼす影響について検討を行い、さらに実寸大の無焼成レンガを作製し、インド規格 IS

*1 日本大学 大学院工学研究科建築学専攻 (正会員)

*2 日本大学 工学部建築学科准教授 / (現) デルフト工科大 客員教授 工博 (正会員)

1077(Common Burnt Clay Building Bricks)を満たしているかどうかの確認を行う。

2. 実験概要

本研究では、無焼成製法で作製するレンガ試験体の養生条件の違いはどのような影響を及ぼすか検討を行い、さらに実寸大の無焼成レンガを作製しその長期耐水性に対する圧縮強さの影響について試験を行った。

2.1 使用材料

フライアッシュ(インドの火力発電所産 A, B 及び日本の火力発電所産 II 種), 高炉セメント B 種, 消石灰, 山形珪砂 5号, 添加剤 A(硫酸ナトリウム Na_2SO_4)を使用した。

Photo 1 に電子顕微鏡で観察したフライアッシュの微細構造(5000 倍), Table 1 にフライアッシュの材料特性, Table 2 に使用したフライアッシュのガラス化率及びガラス相の化学組成を示す。ガラス相の化学組成は, フライアッシュ全体の化学組成からリートベルト法により求めた結晶相の化学組成を差し引くことで求めた⁷⁾⁸⁾。

ただし, 実験条件を整えるため, それぞれのフライアッシュを 600 μm のふるいにかけた後, 実験に用いた。

2.2 試験体の作製

Fig.1 に実験手順, Table 3 に材料の密度, 試験体の調合率(%)及び調合(kg/m^3), Fig.2 に調合比率を示す。なお, フライアッシュを全体重量比の約 45%と多量に使用した。また, 養生条件の違い及び長期耐水性が圧縮強さに及ぼす影響について検討するために(1), 実寸大無焼成レンガを作製するために(2)の方法でそれぞれ試験体を作製した。

ただし, (1)についてはインド産 A, B 及び日本産フライアッシュを, (2)については日本産フライアッシュをそれぞれ使用した。

(1)蒸気養生

まず, Table 3 の調合で試料を練り混ぜ, 試験体が寸法 $\phi 50 \times 60\text{mm}$ になるようにアムスラー型万能試験機を用いて $10\text{N}/\text{mm}^2$ でプレス成型した⁴⁾。

蒸気養生は Autoclave 装置を使用し, 圧力を加えずに 60°C , 80°C 及び 100°C で, それぞれ 3, 6 及び 12h 行った。また, 圧縮強さにどのような違いが表れるか確認するために, インド産 A, B 及び日本産のフライアッシュをそれぞれ用いた試験体を作製した。

(2)実寸大無焼成レンガの作製

まず, 工場にて Table 3 の調合にセメント量に対し 5%の顔料を加えたものを練り混ぜ, 試験体が寸法 $200 \times 100 \times 50\text{mm}$ になるように圧縮機を用いて $8\text{N}/\text{mm}^2$ でプレス形成した。次に以下の 2 種類の条件で試験体を作製した。**【1】**Autoclave 装置を使用し, 80°C で 3 及び 5h, 180°C で 3h の蒸気養生を行った。

【2】長期耐水性試験用の試験体として, 蒸気養生釜を使用

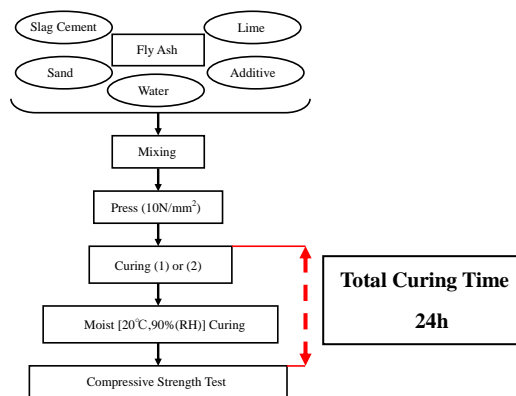


Fig.1 Flow Chart of Production and Accelerated Curing Test Method for Non-Burnt Bricks

Table 3 Mix Proportions and Physical Properties of Materials Used for Non-Burnt Bricks

	Fly Ash (Japan)	Fly Ash (India)	Slag Cement	Lime	Sand	Water	Additive A
Specific Gravity (g/cm^3)	2.30	2.22	3.04	2.21	2.63	1.00	2.66
By Weight (%)	44.0	44.0	8.8	6.2	29.0	11.0	1.1
By Volume (kg/m^3)	758.6	732.2	200.5	102.0	572.5	109.9	21.1

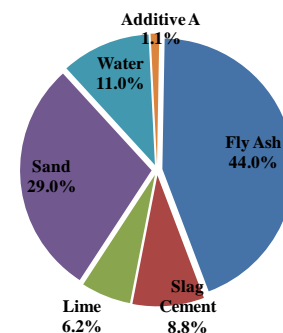


Fig.2 Mix Proportions of Non-Burnt Bricks

し, 60°C で 12h の蒸気養生を行った。

なお, (1)及び(2)の養生したものについては, 総養生時間が 24h になるように, 湿空[20°C , 90% (RH)]養生を行い, 養生時間を調節した。ただし, **【2】**については 24h の養生後, 長期耐水性のため 20°C 水中浸漬し重量変化率及び圧縮強さの変化の測定を行った。 20°C 水中浸漬後それぞれ 0, 1, 2, 3, 7, 14, 28, 90, 180, 270 及び 360d 行った。その際, 圧縮強さ試験を行った。

2.3 圧縮強さ試験

(1)及び**【1】**の養生した試験体については, 24h 養生後, JIS R 1250(普通れんが)圧縮強さ試験方法に従い, アムスラー型万能試験機を用いて圧縮強さ試験を行った。

2.4 累積細孔量及び総細孔量

(1)のインド及び日本産フライアッシュを使用し, 80°C で 3h の蒸気養生した試験体を, 水銀圧力式細孔径分布測

定装置を用いて累積細孔量及び総細孔量を測定した。試料は、試験体の中央部を加工したものとした。

2.5 蒸気養生試験体の電子顕微鏡写真による微細構造の分析

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 及びエネルギー分散型装置を用いて、試験体の微細構造の観察及び分析を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 レンガ品質基準

試験結果の比較基準として、インド規格 IS 1077 (Common Burnt Clay Building Bricks) 及び日本規格 JIS R 1250 (普通れんが) の圧縮強さ及び吸水率の基準値を Table 4 に示す。

3.2 蒸気養生(1)及び【1】による圧縮強さ

(1)の方法で作製した無焼成レンガ試験体の圧縮強さ試験の結果を Fig.3 に示す。また、(2)の【1】の方法で作製した実寸大の無焼成レンガ試験体の圧縮強さ試験の結果を Fig.4 に示す。

Fig.3 より、圧縮強さは蒸気養生時間の経過に伴って増加し、高温で養生するに従ってさらに著しい増加傾向が見られた。また、今回の養生を施したすべての試験体の圧縮強さはインド規格 IS 1077 のレンガ圧縮強さの基準値を満たす結果となった。3h 養生試験体と 12h 養生試験体を比較すると、圧縮強さは約 1.1 倍から 1.5 倍増加した。60℃養生試験体と 100℃養生試験体を比較してみると、約 2.0 倍から 2.5 倍の増加傾向を示した。これより、圧縮強さにより大きな影響を及ぼしている要素は養生温度ということが分かる。圧縮強さが、蒸気養生時間及び蒸気養生温度により増加する要因として、ポズラン反応の促進が考えられる⁵⁾⁶⁾。今回インド産フライアッシュ B で新たに実験を行ったが、これを用いた試験体の圧縮強さにも同様のことが言えると確認できた。今回用いたフライアッシュ別に、試験体の圧縮強さを比較してみると、強度の高い順からインド産フライアッシュ A、インド産フライアッシュ B、日本産フライアッシュとなっている。しかし、インド産フライアッシュ B と日本産フライアッシュにおいてはそれほど大きな差は見られない。このことから、2つのフライアッシュの成分は酷似しているものと推察される。これは、Table 2 の SiO₂ の値が近いことが原因と推察される⁶⁾⁸⁾。

Fig.4 より、圧縮強さは Fig.3 と同様に蒸気養生時間及び蒸気養生温度によって増加する傾向が見られた。いずれの養生を施した試験体も、インド規格 IS 1077 を十分に満たす結果が得られた。[5h 蒸気(80℃)養生]試験体と [3h 蒸気(180℃)養生]試験体の圧縮強さは日本規格 JIS R 1250 3 種を上回る結果が得られた。また、[5h 蒸気(80℃)

Table 4 Quality Standard of Common Bricks Used in India and Japan

Type	Average Compressive Strength (N/mm ²)	Water Absorption (%)
India IS	≥7	≤20
	≥15	≤15
Japan JIS	≥20	≤13
	≥30	≤10

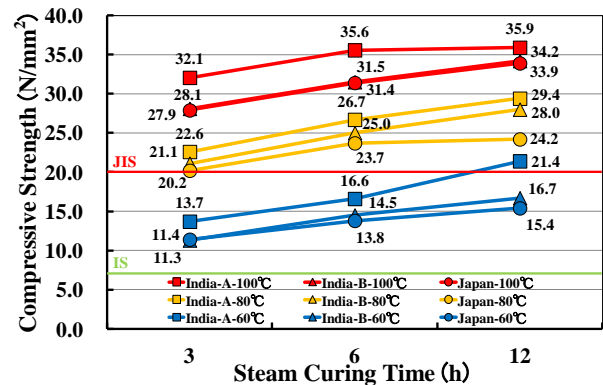


Fig.3 Effect of Temperature and Steam Curing Period on Compressive Strength of Non-Burnt Brick Specimens

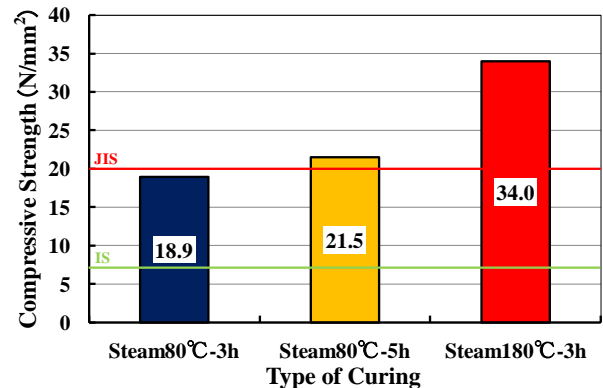


Fig.4 Effect of Steam Curing Temperature on Compressive Strength of Non-Burnt Bricks

養生]試験体は[3h 蒸気(180℃)養生]の圧縮強さを超えることができていない。このことより、φ50×60mm の試験体と同様、圧縮強さにより大きな影響を及ぼしている要因は養生温度であると考えられる。

3.3 実寸大無焼成レンガの長期耐水性【2】

(2)の【2】の方法で作製した試験体の長期耐水性試験の結果(28d 及び 360d)を Fig.5 及び Fig.6 に示す。また、実寸大の無焼成レンガを Photo 2 に示す。

Fig.5 より、すべての水中浸漬期間における吸水率及び圧縮強さはインド規格 IS 1077 を満たす結果となった。圧縮強さは、水中浸漬期間 3d 目まで低下した後上昇する傾向を示した。圧縮強さが徐々に増加する要因はセメントの水和反応によるものと考えられる。一般的な焼成レンガではこのような現象は起こらない。この点は、本研

究で提案した無焼成レンガ作製方法の利点の一つである。

Fig.6 より、すべての養生条件における吸水率及び圧縮強さはインド規格 IS 1077 を満たしている。水中浸漬期間 360d の試験体の圧縮強さは、インド規格 IS 1077 の基準より 6 倍以上上回り、吸水率は 9.11% と基準を十分に満たす結果となった。また、90d から 180d の圧縮強さは約 1.1 倍となるのに対し、180d から 270d の圧縮強さは約 1.6 倍となり、それまでの増加率と比較すると大きく上昇している。これは、180d から 270d の期間にポズラン反応がより促進したからではないかと推察される。

Photo 2 より、焼成レンガとそん色ない試験体を作製出来たことで意匠的にも問題なく使用でき、一般的な焼成レンガと比較して軽量化を図ることができた。

3.4 実寸大無焼成レンガの実用性に伴う環境負荷軽減

本研究で提案した方法により作製した無焼成レンガは、インドにおいて構造物に使用できる基準を十分に満たしている。実用化の可能性は十分に考えられ、今後はインド産フライアッシュを用いて実寸大の無焼成レンガを作製していく必要がある。

現在、インドでは燃料として大量の低品位石炭が消費され、多くの CO₂、SO_x、NO_x、ばいじんが放出されている¹⁾。また、製品そのものの品質も粗悪かつ不安定で、2001 年に起きたインド西部地震の大きな被害要因にもなったと報告されており、レンガの原料となる粘土の大量採取による荒地化の問題や水資源が少ない国での地下水の大量消費も大きな問題となっている¹⁾。さらに、レンガ製造にかかる期間が 7~10d というのも、作製コストの増加に繋がってしまっている。

本研究で提案した製造方法を工場において一本のライン化とすることにより、これらの問題を解決できると考えている。品質の安定した製品の供給、製造作業の効率化、水の少量使用、作製コストの削減及び工期短縮が可能となる。さらに、大幅な CO₂ 削減も期待できるので、環境負荷軽減にも貢献できると考えられる。

3.5 累積細孔量及び総細孔量の考察

測定に用いた 3 体の試験体の詳細を Table 5 に示す。また、Fig.7 に Table 5 の 3 体について行った累積細孔量の測定結果を示す。さらに、Fig.8 に各試験体における総細孔量の比較を示す。

Fig.7 より、圧縮強さの値が最も高かった①の試験体は②の試験体と比べ、~100nm 程度の細孔量が多く分布していることを示した。①と②の圧縮強さの差は、~100nm 程度の細かい細孔量の分布の差が大きいことが原因で生じたと推察される。また、Fig.8 より、総細孔量については、①が 147.7mm³/g を示したのに対し、②は 168.5 mm³/g と 20.8mm³/g 高い値を示した。

圧縮強さの値が最も低かった③の試験体は、~100nm

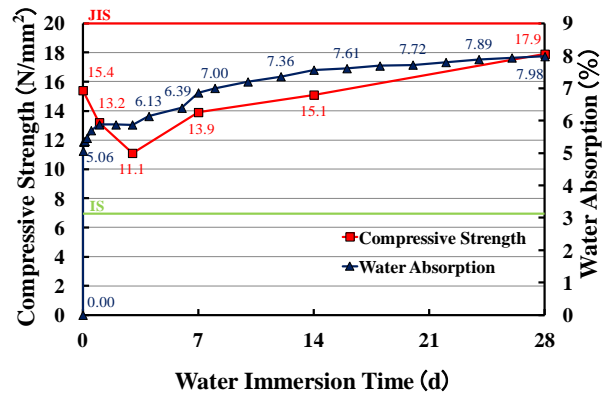


Fig.5 Effect of Water Immersion Period for 28d on Compressive Strength of Non-Burnt Bricks

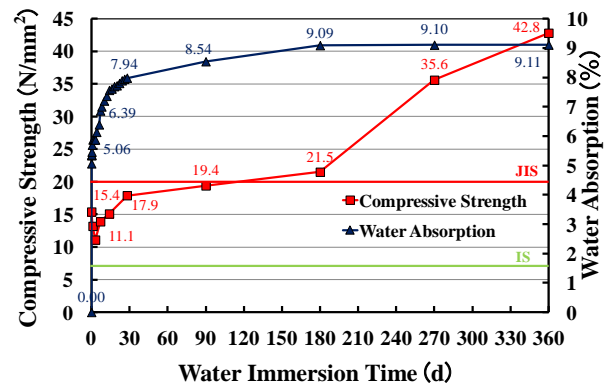


Fig.6 Effect of Water Immersion Period for 360d on Compressive Strength of Non-Burnt Bricks

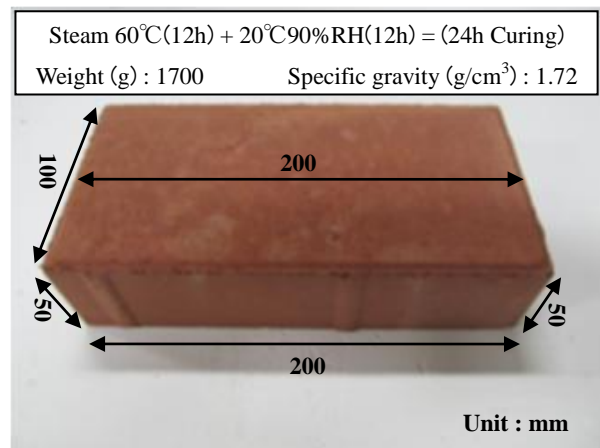


Photo 2 Specimen of Full Scale Non-Burnt Brick

Table 5 Details of Specimen for Porosimeter Test

No.	Fly Ash			Curing
	India-A	India-B	Japan	Steam 80°C 3h
①	○	-	-	○
②	-	○	-	○
③	-	-	○	○

程度の細かい細孔量の分布が①の試験体と比較すると少ない。また、1000nm 以上及び 10000nm 以上の粗大な細孔量が一番高い値を示した。さらに、総細孔量の値に

については、3つの試験体の中で最も高い値を示した。これらのことが圧縮強さの差に影響を及ぼしたと推察される。上記より、細孔径が100nm以下の細孔量が増加するほど、また総細孔量が小さいほど試験体の圧縮強さは増加すると推察される。

林ら⁹⁾は、全細孔量が多くなるにしたがい、圧縮強さは小さくなることを示したとした。本研究の結果も同様な傾向を示し、細孔量と圧縮強さは密接な関係があると言える。Mehta¹⁰⁾とMehta & Gjorv¹¹⁾は、フライアッシュのポズラン反応に伴い、細孔径が100nmよりも大きな細孔の量が減少すると共に100nm以下の細孔量は増加し、モルタルの強度は細孔径100nm以下の細孔量が増加すると増加する傾向を示した。さらに、山本¹²⁾らは、20~330nm区分細孔容積率が低いモルタルほど高強度になったとした。今回新たにインド産フライアッシュBを実験に取り入れたが、それをを用いて作製した無焼成レンガ試験体においても同様のことが言えると確認できた。

3.6 蒸気養生試験体の電子顕微鏡写真による分析

試験体の微細構造の写真を1000倍、5000倍、10000倍及び20000倍の倍率で撮影した。本論文では10000倍の写真を比較して検討を行う。Photo 3に日本産フライアッシュを用いて作製し、80℃で3h蒸気養生した試験体(10000倍)を示す。Photo 4及びPhoto 5にインド産フライアッシュAとBを用いて作製し、80℃で3h蒸気養生した試験体の微細構造(10000倍)を示す。

Photo 3より、C-S-H硬化体がフライアッシュを覆うように生成されており、その周囲にエトリンガイトが生成されていることも確認できる。これにより、ポズラン反応が促進し圧縮強さの増加に繋がったと推察される。

Photo 4より、フライアッシュ周辺を多くのC-S-H硬化体が覆っていることがわかる。同養生条件で作製したPhoto 3と比較すると、エトリンガイトの生成量はPhoto 4の方が少ない。これより、ポズラン反応が促進するにつれ、形状の大きなエトリンガイトが生成しにくい環境となったこと¹³⁾で、圧縮強さにおいてPhoto 4の試験体が高い値を示したと推察される。Table 2より、インド産フライアッシュはガラス相中のAl₂O₃含有量が少なく、このためにエトリンガイトの生成量が少なく、ポズラン反応生成物はC-S-H硬化体が主体であるために細孔量が減少し、エトリンガイトが多量に生成した日本産フライアッシュよりも圧縮強さが大きくなったと推察される⁷⁾。

また、Photo 5はPhoto 3及びPhoto 4と同様にフライアッシュの周辺をC-S-H硬化体が覆っている。しかし、圧縮強さの点ではPhoto 3の試験体を上回っているが、Photo 4の試験体を下回っている。Photo 3と比較すると、C-S-H硬化体が多く生成されているが、エトリンガイトはほぼ生成されていない。これが圧縮強さの差に繋がっ

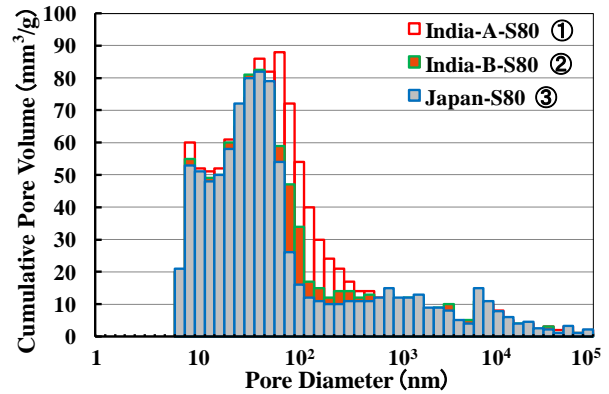


Fig.7 Comparison of Pore Diameter of Non-Burnt Bricks

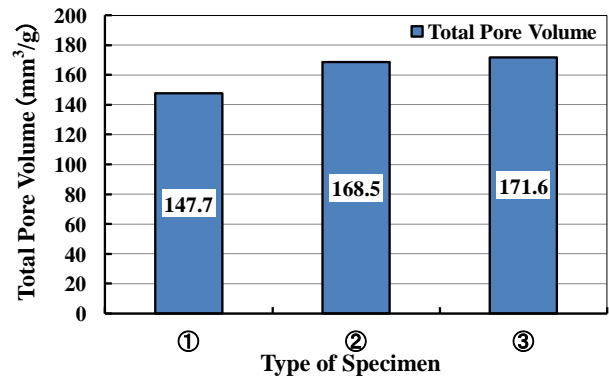


Fig.8 Comparison of Total Pore Volume of Non-Burnt Bricks

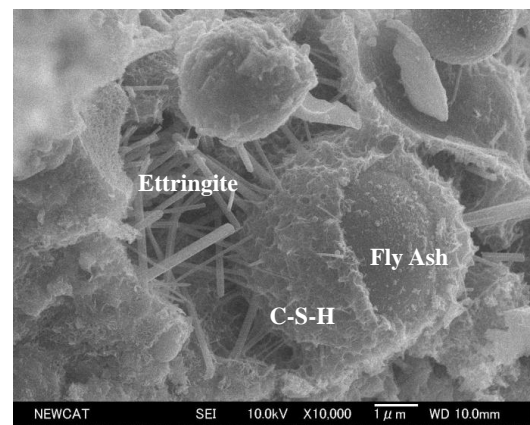


Photo 3 SEM Photo of [3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA:Japan) (x10000)

たと推察される。また、Photo 4と比較すると、C-S-H硬化体の生成量は同程度であるが、空隙が多く見られることが確認できる。これにより、フライアッシュ間の結合が弱く、圧縮強さが低下してしまったものと推察される。

4. 結論

1) インド産 A, B 及び日本産に関わらず、フライアッシュを用いた無焼成レンガ試験体の圧縮強さは蒸気養生時間及び蒸気養生温度によって増加する結果となった。特に、蒸気養生温度によりポズラン反応がさらに促進し、圧縮強さは著しく増加する傾向を示した。

- 2) 本研究で提案した無焼成製法により、インド規格 IS 1077 の基準を満たす実寸大の無焼成レンガを作製することができた。
- 3) 無焼成レンガ試験体は、長期浸漬 270d においてインド規格 IS 1077 を満たす圧縮強さが得られ十分な長期耐水性がある。
- 4) 無焼成レンガ試験体は、細孔径が 100nm 以下の細孔量が増加するほど、圧縮強さは増加する傾向を示す。以上から、フライアッシュを用いて作製した実寸大の無焼成レンガは、1d (24h) 養生でインド規格 IS 1077 の基準値を著しく上回り十分な強度が得られ、提案した調合及び作製方法を用いて無焼成レンガ製造が可能のため大幅な環境問題解決に結び付けられる。さらに、工場において製造ラインを確立することにより、品質の安定した製品を供給することができ、実用化によって CO₂ 削減に大きな役割を果たすことは確実である。

謝辞

財団法人 JFE21 世紀財団より、助成を受けて実験を行いました。ここに、記して謝意を表します。

本研究を進めるに当たり、試料の分析についてご助力頂きました日鉄住金セメント株式会社 工博 佐川孝広様には心から感謝の意を表します。

また、実寸大の無焼成レンガを作製するに当たり、ご協力頂きました株式会社福島シービー様には心から感謝の意を表します。

参考文献

- 1) CDM : インド・未利用資源を有効利用した無焼成レンガ製造事業調査, 亀井製陶(株), pp.1-39, Mar.2007.
- 2) 石川嘉崇, 紙田晋: 石炭灰・スラグの現状と展望, *Journal of the Japan Institute of Energy*, 90, pp.413-422, 2011.
- 3) NEDO: インドにおける石炭燃料灰事業実施可能性調査, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術開発機構, pp.1-2, Mar.2007.
- 4) Yin-Sung Hsu, Bing-Jean Lee and Henry Liu : Mixing Reservoir Sediment with Fly Ash to Make Bricks and Other Products, 2003 International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, pp.89, 2003.
- 5) 斎藤雄仁, Sanjay・PAREEK : インドにおける CO₂ 削減を目的とした無焼成レンガ作製方法の検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.33, pp.1883-1888, 2011.
- 6) 斎藤雄仁, Sanjay・PAREEK : CO₂ 削減を目的としたインド及び日本産フライアッシュを用いた無焼成レンガの圧縮強さに及ぼす影響, Vol.34, pp.1864-1869, 2012.
- 7) 日本コンクリート工学会, セメント系材料の自己治

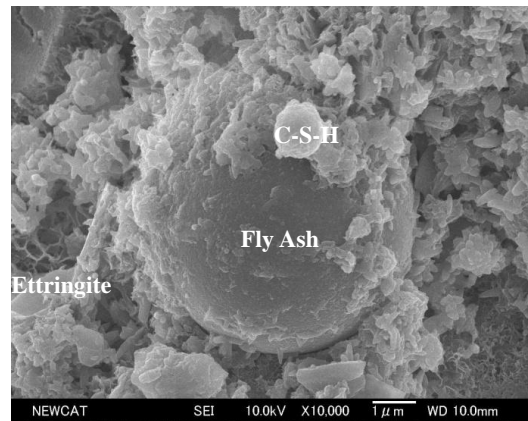


Photo 4 SEM Photo of [3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA:India-A) (×10000)



Photo 5 SEM Photo of [3h Steam(80°C) Cured] Non-Burnt Brick Specimen (FA: India-B) (×10000)

癒に関するシンポジウム委員会報告書, 2011.

- 8) 宮原茂禎ほか: フライアッシュ-セメント系の水和反応, *セメント・コンクリート論文集*, No.54, pp.50-55, 2000.
- 9) 林透, 斎藤敏樹, 今井和宏: フライアッシュモルタルの中性化速度に及ぼす細孔量と水酸化カルシウムの影響, *土木学会第 57 回年次学術講演会公演概要集*, V-744, 2002.
- 10) Mehta, P.K. : Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, *Cement and Concrete Research*, Vol.11, pp.507-518, 1981.
- 11) Mehta, P.K. and Gjørsv, O.E. : Properties of Portland cement concrete containing fly ash and silica-fume, *Cement and Concrete Research*, Vol.12, pp.587-595, 1982.
- 12) 山本武志, 金津努: フライアッシュのポゾラン反応に伴う組織緻密化と強度発現メカニズムの実験的考察, *土木学会論文集 E*, Vol.63, No.1, pp.52-65, 2007.
- 13) 畑治広, 中下明文, 大村剛, 伊藤秀敏: 廃棄碼子微粉末を混入したコンクリートの強度発現, *コンクリート工学年次論文集* Vol.26, No.1, pp.1683-1688, 2004.