

論文 水分の移動・平衡に着目した低水結合材比モルタルの物性変化

木ノ村 幸士*1・石田 哲也*2

要旨：フライアッシュを含む低水結合材比配合が有する材料の反応潜在性に対し、人工軽量細骨材を用いた内部養生及び高温負荷に伴い移動・平衡する水分の活用に着目した実験的検討を行った。その結果、人工軽量細骨材の有無に関わらず、材齢 91 日以降に高温を負荷した場合、高温の負荷開始材齢によらず顕著に緻密化し大幅に強度が増加することを確認した。また高温高湿環境においては、水和の進展とともに吸湿しながら緻密化する傾向が示唆され、水和・空隙構造・水分の連関を考慮した熱力学連成解析を用いた検討結果と整合することを確認した。さらに、走査型電子顕微鏡による微視的な観察を行い、体系的な考察を加えた。
キーワード：低水結合材比, フライアッシュ, 内部養生, 人工軽量細骨材, 高温負荷, 空隙構造

1. はじめに

主に原子力発電所から発生する低レベル放射性廃棄物のうち放射能濃度が比較的高いものを埋設する地下空洞型処分施設では、地下空洞内に建設したコンクリートピット内に放射性廃棄体を収容し埋設処分するが、廃棄体は放射性核種の物理的崩壊により発熱した状態にある(図-1)。廃棄体埋設後の空洞内温度は、廃棄体の初期発熱量、埋設までの冷却期間、換気量等にもよるが、60℃程度に達するとの報告¹⁾がある。一方で、常温環境下で緻密な空隙構造を有したペースト硬化体が、長期材齢経過後に60~80℃程度の高温高湿曝露下で多孔化し²⁾、各種陰イオンの拡散抵抗性が低下するとの報告例^{3), 4)}も見られる。地下空洞型処分施設ではセメント系材料に放射性核種の移行遅延機能を期待している⁵⁾ことから、高温環境下において空隙構造の変化を制御しバリア性能を維持する方法について追究する余地があると考えられる。

本研究では、地下空洞型処分施設に適用が想定される配合をベースとして、フライアッシュを含む低水結合材比配合が有する材料の反応潜在性に着目し、常温で緻密な空隙構造を有し高温環境下でさらに緻密化を実現する配合設計手法の開発を目標に基礎的な検討を実施した。低水結合材比配合において未反応残存粒子の反応潜在性を有効に引き出すためには、不足する水分を補い緻密化へ導く仕掛けが重要となる。そこで、人工軽量細骨材(ALS)を用いた内部養生及び高温負荷に伴い移動・平衡する水分の活用に着目した実験的検討を行った。

既報⁶⁾では、本論と同じ配合、養生条件における材齢119日までの試験結果を報告しており、常温封緘養生を継続した場合に比べ、材齢91日から高温高湿養生を行った場合に材料の高い反応潜在性が発揮され、空隙構造の顕著な緻密化及び追加的な強度増加が生じることを確認した。また、その傾向はALSを含む配合でより顕著となる可能性を示した。本論では、以後の継続・追加試験の結果を示すとともに、後述する熱力学連成解析により高温高湿曝露時の水分移動・平衡について解析的な検討を行った。さらに、走査型電子顕微鏡による微視的な観察を行い、体系的な考察を加えた。

2. 試験概要

2.1 供試体種類

作製した供試体の配合を表-1に、材料物性を表-2に示す。いずれも低熱ポルトランドセメント(LPC)を用い、フライアッシュ(FA)を内割りりで30%置換した低水結合材比(W/B=30%)の配合である。配合はALSの

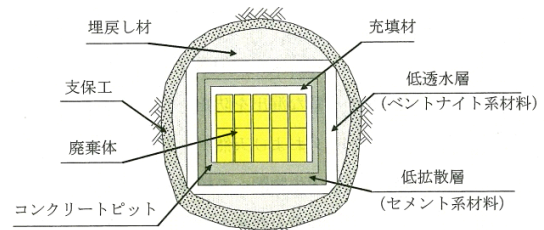


図-1 地下空洞型処分施設の構成⁵⁾

表-1 作製したモルタル供試体の配合及びフレッシュ性状

配合種別	W/B (%)	FA/B (%)	スランブ フロー (mm)	空気量 (%)	使用材料および単位量 (kg/m ³)					SP (B×%)	単位容積 質量 (t/m ³)
					水 W	結合材 B		細骨材 S			
						LPC	FA	陸砂 S1	人工軽量 細骨材 ALS		
シリーズ1	30	30	650±50	2.5±1.5	182	425	182	1,518	0	0.95	2.299
シリーズ2					182	425	182	1,214	212	0.85	2.206

*1 大成建設(株) 原子力本部原子力技術第三部 工修 (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 教授 博士(工学)(正会員)

有無のみが異なり、シリーズ2では、細骨材容積のうち20%を膨張性頁岩を原料とする非造粒型の市販のALSで置換した。ALSは数日間水中浸漬後、飽水状態で練り混ぜに用いた。混和剤添加量を所定のスランブフロー及び空気量となるよう調整し、単位容積質量を測定後、φ5×H10cmの円柱供試体を作製した。供試体は24時間で脱型後、材齢7日まで20℃湿布養生し、その後材齢91日まで20℃封緘養生を継続した。

2.2 試験条件

既報⁶⁾で得た知見を踏まえ、さらに水和が進展した後期材齢における後発的水和現象の発現性を確認するため、図-2のとおり新たに養生ケース2B、2Cを追加し、計4水準の養生ケースについて、所定の材齢にて次節に示す各種試験を実施した。

高温封緘ケース(2B)では、外部環境との水分移動を遮断でき、高温負荷やALSに起因する内在水分の移動・再分配による挙動のみを考察をすることができる。また、高温高湿ケース(C、2C)の環境設定は、前出の報告例²⁾との比較のため60℃90%RHとした。図-2の試験条件は両配合共通であり、60℃養生を伴うケース(C、2B、2C)では、徐冷後に常温下で各種試験を実施した。

2.3 試験方法

(1) 圧縮強度試験

JIS A 1108 に準拠して圧縮強度試験を実施した。結果は3供試体の平均値である。

(2) 空隙径分布測定

配合種別及び養生ケースの違いが空隙構造に及ぼす影響を確認するため、水銀圧入式ポロシメータによる分析を実施した。各材齢での測定用に別途2本ずつ作製した円柱供試体の中心部から、電動カッターとタガネで約5mmの小片を個別に採取し、アセトン浸漬後2週間程度D乾燥して分析に用いた。結果は個別に採取した2試料の平均値である。加圧範囲は0～約400MPaとした。最大圧力まで加圧後一旦0.25MPaまで除圧し、再度同過程を繰り返した。空隙構造の評価にあたっては、吉田らの研究⁷⁾を参考に、初期加圧過程で得た分布を全空隙径分布、除圧後の再加圧過程で得た分布を連続空隙径分布として区別して評価した。

(3) 示差熱重量分析、粉末X線回折分析

水和の進展を確認するため示差熱重量(TG/DTA)分析を、水和生成物の鉱物組成の変化を確認するため粉末X線回折(XRD)分析をそれぞれ実施した。両分析には、空隙径分布測定用に採取した小片の近傍から同様に小片を採取し、アセトン浸漬後D乾燥した後(XRD用はD乾燥せず)微粉碎した試料を用いた。TG/DTA分析の昇温速度は20℃/minとし、室温(約20℃)から1000℃まで昇温した。両分析とも結果は2試料の平均値である。

(4) 走査型電子顕微鏡観察

骨材界面周辺へのセメント水和物の析出状況を確認するため、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を実施した。材齢364日経過後、シリーズ2の各養生ケースについて供試体中心部より試料を数片割裂採取し、プラチナ蒸着して観察を行った。

3. 試験結果及び考察

以下では、「配合種別+養生ケース+試験材齢」を組み合わせ、試験結果を例えば「1-A-91d」のように記述する。

3.1 圧縮強度試験

圧縮強度の経時変化を図-3に示す。なお、図中の点線は、60℃環境曝露直前の供試体質量に対する各材齢の

表-2 使用材料の物性

材料	記号	概要
セメント	LPC	低熱ポルトランドセメント 密度=3.22g/cm ³ , 比表面積=3,510cm ² /g
フライッシュ	FA	II種:密度=2.29g/cm ³ , 比表面積=3,920cm ² /g
細骨材	S1	陸砂:表乾密度=2.61g/cm ³ , 絶乾密度=2.55g/cm ³ , FM=2.55, 吸水率:2.30%
人工軽量細骨材	ALS	表乾密度=1.82g/cm ³ , 絶乾密度=1.58g/cm ³ , FM=2.58, 吸水率=14.9%
混和剤	SP	高性能AE減水剤(標準形), カルボキシル基含有ポリエーテル系化合物
	As	空気量調整剤, ポリアルキレングリコール誘導体

養生ケース	7d	91d*	119d	182d*	273d	301d*	364d*
A	20℃	20℃封緘	20℃封緘	20℃封緘	60℃, 90%RH	60℃封緘	60℃封緘
C	20℃	20℃封緘	20℃封緘	20℃封緘	60℃, 90%RH	60℃封緘	60℃, 90%RH
2B	湿布	20℃封緘	20℃封緘	20℃封緘	60℃, 90%RH	60℃封緘	60℃, 90%RH
2C	湿布	20℃封緘	20℃封緘	20℃封緘	60℃, 90%RH	60℃封緘	60℃, 90%RH

・矢印は各材齢で試験を実施する養生ケースを示す。
 ・試験項目は、圧縮強度試験、空隙径分布測定(A-301dを除く)、示差熱重量分析とする。
 ・また、*の材齢では粉末X線回折分析を実施する。

図-2 養生条件及び試験実施材齢

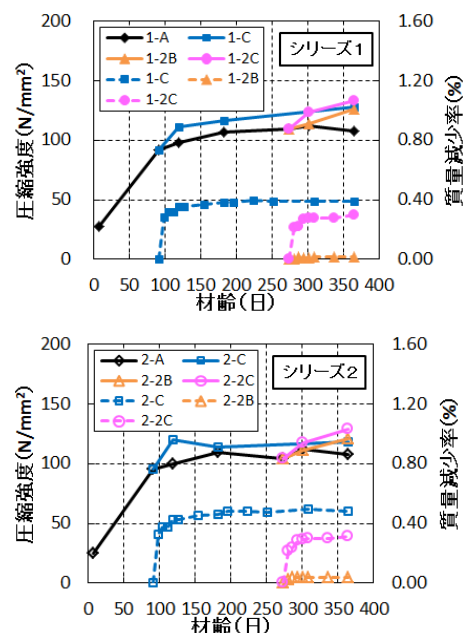


図-3 圧縮強度試験結果

質量減少率である。1-A, 2-A の圧縮強度は、材齢 182 日以降いずれも横ばいであり、両者に有意な差は見られない。一方、1-C と 2-C を比較すると、両者とも高温負荷後に大きく強度増加するが、1-C は以後も継続的に強度増加するのに対し、2-C の強度は頭打ちである。両配合の違いは ALS の有無のみであることから、2-C では ALS の骨材界面周辺が弱部となり破壊している可能性が高いと考えられる。材齢 273 日より高温負荷した養生ケース 2B, 2C では、両配合とも材齢 364 日で養生ケース C と同等以上の強度を発現しており、強度増加は 2C>2B である。2-2B, 2-2C では、2-C の頭打ち強度を超えていることから、ALS の骨材界面周辺に水和物が密に析出することで周囲のペースト部と同等以上の強度に達した可能性が示唆される。質量減少率を見ると、シリーズ 2 の内在水量はシリーズ 1 に比べ ALS の吸水率分(単位容積換算で 27.5kg/m³) だけ多いにも関わらず、1-2C と 2-2C は同等となっており、2-2C では、封緘期間の延長により内在水が供試体内部に多く閉じ込められ、ALS の骨材界面周辺の強度増加に寄与したと推察される。

上記推察については、次節以降において空隙構造変化及び SEM 観察の結果から体系的に検証する。

3.2 空隙構造

(1) 空隙構造の経時変化

1-A について、全空隙の空隙径分布及び累積空隙量の経時変化を図-4 に示す。全空隙で整理した場合、材齢経過とともに圧縮強度が増加し(図-3)、後述する TG/DTA や XRD 分析結果からも水和の進展が確認される(図-11, 図-12)にも関わらず、材齢 182 日以降に空隙が粗大化する傾向が見られた。特に 100~1,000nm の範囲で新たな空隙が頻繁に生じており、これが材齢 182 日以降に共通した特徴であった。この特徴は、ALS を用いた 2-A でも同様に確認された。

これに対し、水銀の侵入経路である連続的な毛管空隙が限定的である場合、高圧力下的水銀圧入過程で試料が破壊される可能性があるとの指摘⁸⁾や低水セメント比硬化体では同様の空隙径範囲で空隙が見られる事例⁹⁾もあることから、図-4 の結果には水銀圧入過程における段階的な試料の破壊影響が含まれる可能性が考えられた。また、膨張頁岩系の人工軽量粗骨材を用いた研究¹⁰⁾では、人工軽量粗骨材自体が 100~1,000nm の範囲において大きなインクボトル空隙を有し、表層と内部でも空隙構造が異なることが示されている。このことから、本論において全空隙で評価した場合には、試料に含まれる ALS 自体の内部空隙の幾何学的及び量的な違いによる影響が測定結果に含まれる可能性があり、空隙構造の経時比較やペースト部との分離評価が難しい点も課題であった。そこで、以下では、除圧後の再加圧過程で得た連続空隙に

よる評価を用いて考察することとした。

1-A 及び 2-A の連続空隙の経時変化を図-5, 図-6 にそれぞれ示す。なお、累積連続空隙量を示す圧入曲線は、除圧後(0.25MPa)での空隙量が 0 となるように平行移動したものである。連続空隙で評価した場合、両配合ともに、空隙径分布は経過とともに小径化し、累積空隙量が減少する傾向が見られた。材齢 182 日以降では、主に 50nm 程度以下の空隙が減少しており、後述するポズラン反応の進展時期と一致している。このような他指標との整合は、連続空隙を用いた評価の妥当性を示唆していると考えられる。

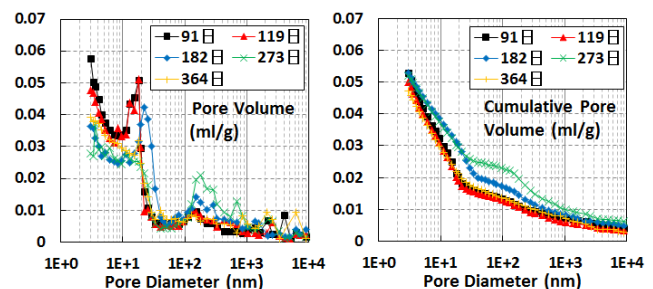


図-4 全空隙の経時変化(シリーズ 1, 20°C封緘)

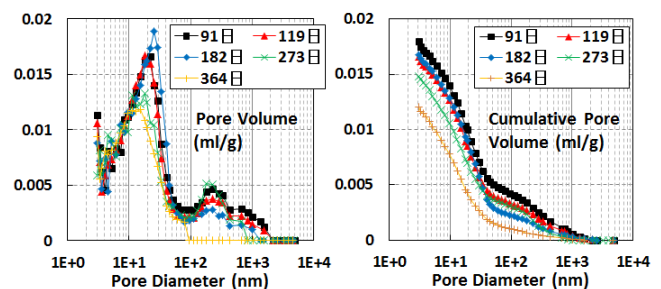


図-5 連続空隙の経時変化(シリーズ 1, 20°C封緘)

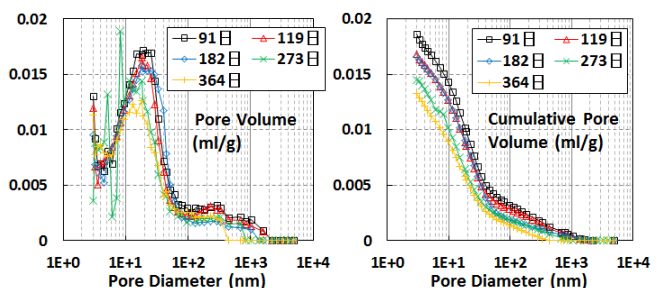
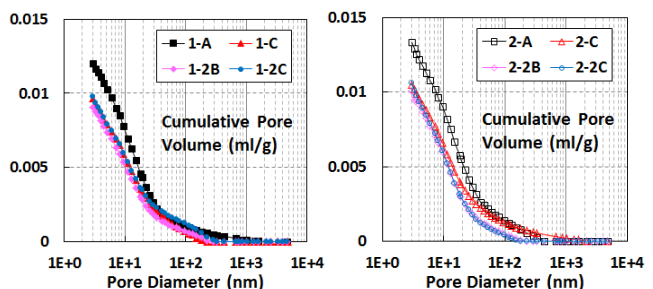


図-6 連続空隙の経時変化(シリーズ 2, 20°C封緘)



(a) シリーズ 1

(b) シリーズ 2

図-7 累積連続空隙量の養生ケース間比較(材齢 364 日)

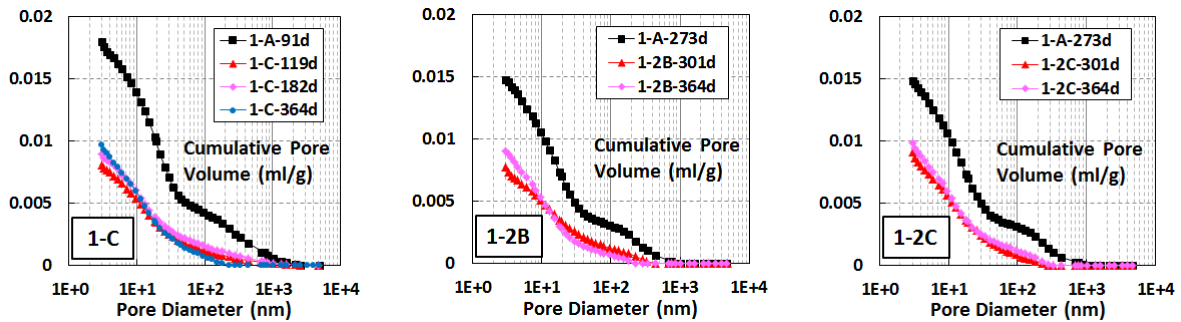


図-8 各養生ケースの累積連続空隙量の経時変化（シリーズ1）

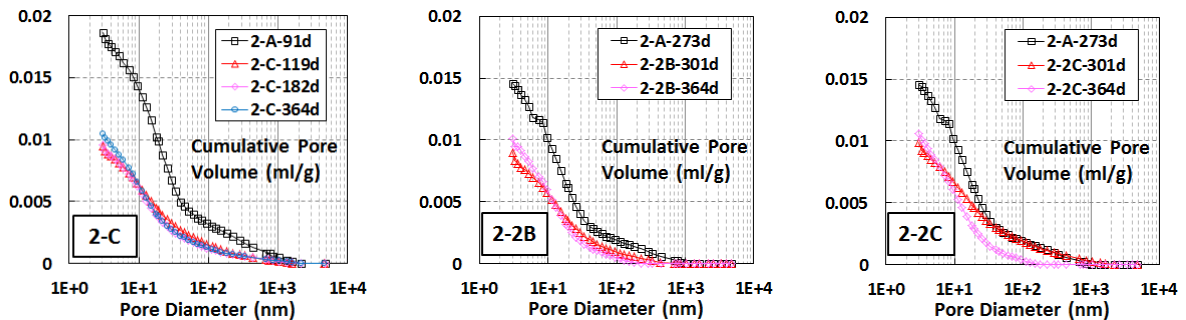


図-9 各養生ケースの累積連続空隙量の経時変化（シリーズ2）

シリーズ1及び2の材齢364日での累積連続空隙量の養生ケース間比較を図-7に示す。両配合とも高温高湿あるいは高温封緘で養生すると、空隙量が顕著に減少する傾向が認められる。この要因としては、間隙水圧及び温度勾配による水分流束の発生やインクボトル空隙中の内在水分の逸散、層間水量の変化に伴う内部からの水分供給¹¹⁾、空隙構造形成過程の温度依存性による小径水和物の密な析出や水和物の析出可能空間の拡大¹²⁾、残存する未反応粒子の高温負荷に伴う反応率の向上¹³⁾などに伴う後発的な水和の影響が挙げられる。高温を負荷した養生ケース（C, 2B, 2C）間で比較すると、シリーズ1では養生ケース間で大きな違いは見られないが、シリーズ2ではCの空隙量がやや大きく2Bと2Cは同等であった。要因については、次項で詳細に分析する。

また、1-Aと2-Aの空隙量を比較すると、2-Aの方が大きいことが確認できる。前出の研究例¹⁰⁾より、ALS内にも連続空隙が存在すると容易に推測されること、また後述するSEM観察結果において、2-AではALSとペーストの界面に隙間があることが確認されており、これらが空隙量の差として現れていると考えられる。なお、ALS含有による連続空隙量の個体差については、別供試体から採取した2試料ではほぼ一致した結果が得られており影響は小さいと推測されるが、さらなる検証が必要である。

(2) 水分の移動・平衡に着目した空隙構造の変化

シリーズ1及び2について、高温を負荷した養生ケースの累積連続空隙量の経時変化を図-8、図-9に示す。低W/C硬化体では、60℃封緘での養生直後に硬化体内

部の相対湿度が上昇するとの実験結果が報告されている¹⁴⁾。1-2B, 2-2Bのように高温封緘養生とした場合、常温では閉じ込められていたインクボトル水や層間水等の水が高温負荷に伴い空隙中に内部供給され、この水が外部環境に逸散することなく後発的な水和に使われたと仮定すると、高温負荷後の短期間に空隙量が減少し、その後経時的に変化が見られない1-2B, 2-2Bの結果を合理的に説明し得ると考えられる。

温湿度履歴に関する水分平衡・移動¹¹⁾及び空隙構造形成過程の温度依存性¹²⁾を考慮した熱力学連成解析による1-Cの試解析の結果を図-10に示す。高温負荷時に内部供給される水は水蒸気として逸散しやすい状態にあるものの、内部供給水により20℃封緘時よりも供試体内部の相対湿度（内部RH）が一時的に上昇し、外部RHと平衡に達する過程で後発的な水和を生じる。水和が進展すると内部RHは徐々に低下することから、本試験条件のように外部RHが高い場合には、外部から内部への水分移動が生じ、水和が進展すると解析的に解釈される。

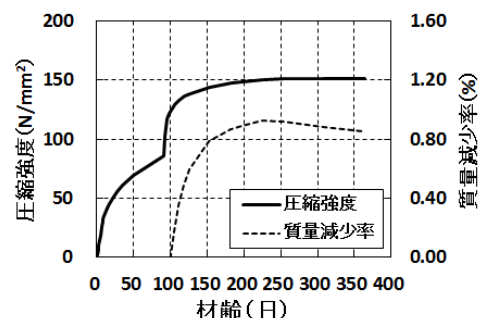


図-10 1-Cの試解析の結果

試験結果に着目すると、**図-3**において、圧縮強度は1-2C > 1-2B であること、1-Cの強度が経時的に増加していること、また**図-8**の1-Cで長期高温後の材齢364日かけて10~1000nm領域の空隙がやや減少していることから、外部から内部へ水分移動（吸湿）が生じた可能性が示唆される。一方で、**図-3**の質量減少率の測定結果からはこれを明確に確認できなかった。本熱力学連成解析は、低W/B硬化体の高温乾燥下での逸散水量や内部RHの変化を高精度に追跡できることが複数の実験事例に対し確認されているが¹⁵⁾、本試験条件では試験結果との間に乖離が見られた。乖離要因の分析については今後の課題であるが、高湿度領域における水分移動・平衡モデルや空隙構造形成過程の温度依存性の再検証、FA混合による影響等の観点から主要因を追究していく考えである。

2-2Cについては、**図-3**に示す圧縮強度の推移からも、材齢301日時点ではALSの骨材界面周辺に空隙が残存している可能性が高く、**図-9**の2-2Cにおいて材齢364日にかけて段階的に10~1000nm領域の空隙量が減少する特徴が見られた。後述する材齢364日でのSEM観察結果において、2-Cと2-2Cでは、いずれもALSとペーストの界面に2-Aで見られた数百nmオーダーの隙間が見られなかったことから、高温負荷に伴う内部供給水やALSの内在水は主に界面への水和物の析出に使われて連続空隙を遮断し、その後2-2Cではより多くの内部残存水に起因して、ALS内部に水和物が析出した可能性が推察される。しかし、現時点ではあくまで推測であり、今後、再現性の確認など詳細に検証する必要がある。

3.3 Portlandite 含有量及び含有鉱物の変化

TG/DTA分析の430℃付近での減量から求めた各ケースのPortlandite (CH) 含有量の変化を**図-11**に示す。

材齢91日より60°C90%RHに曝露した養生ケースCのCH含有量は、両配合ともに養生ケースAよりも各材齢で小さくなっている。CH含有量の増減は、セメント水和による同鉱物の生成とポゾラン反応による消費の大小関係に依存するが、養生ケースCではFA固相から液相へのAl, Siの溶解が進むためポゾラン反応が進展し、養生ケースAよりCHが消費されたと推察される。

養生ケースAでは、材齢182日から273日にかけてポゾラン反応の進展によるCHの大幅な消費が見られる。一方、その後、高温負荷した養生ケース2B, 2Cでは、両配合ともに養生ケースAのCH含有量とほぼ同等となっている。つまり、高温負荷時点ですでに多くのCHが消費されていることから、高温負荷によるポゾラン反応の進展への影響は量的に小さくなったと考えられる。

図-12に、XRD分析による各養生ケースの含有鉱物の変化の比較を示す。XRD分析結果は、シリーズ1と2で特徴に大きな違いはなく、ここでは代表してシリーズ

2の結果を示した。**(a)**において $2\theta=18, 34^\circ$ 付近に位置するCH回折強度は、材齢182日まで増加し、その後減少に転じている。これは**図-11**に示した養生ケースAのCH含有量の変化と整合している。一方、**(b)**においては、2-Cでは2-Aに比べ同材齢でCH回折強度が減少しており、ETの一部がMSに変化していることが確認できる。また、材齢364日のCH回折強度は、2-A, 2-2B, 2-2Cで大差はなく、これらも**図-11**の傾向と整合している。

3.4 SEM 観察結果

材齢364日経過後、シリーズ2の各養生ケースについてSEM観察を行った。ALSとペーストとの界面及びALS界面近傍のALS内部空隙の観察結果の一例を、**図-13**の上段、下段にそれぞれ示す。なお、2-2Bの観察結果は、2-2Cと同様であったため、ここでは割愛する。

20℃封緘養生を継続した2-Aでは、ALS界面近傍の内部空隙にCHや水和の後期生成物であるCSH (TypeIII)の析出が見られたが、内部空隙には空隙が多く残存し、ALSとペーストの界面にも数百nmオーダーの隙間があることが確認された。一方、高温負荷した2-C, 2-2Cでは、いずれも内部空隙内に高温養生時に特徴的な網目状のCSH (TypeII)やMonosulfate, CSH (TypeIII)が析出していた。両養生ケースの違いは、視覚的に界面近傍の内部空隙内への析出密度の違いに現れており、ALSとペーストの界面にはいずれも隙間は認められないが、2-2Cの方がより密着し一体化しているように見受けられた。2-2Cに見られた高温養生後の大幅な圧縮強度の増加は、

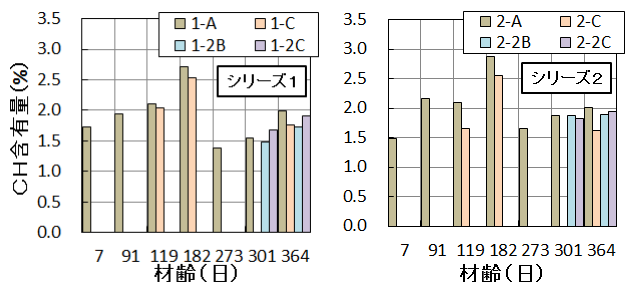


図-11 各ケースのCH含有量の経時変化

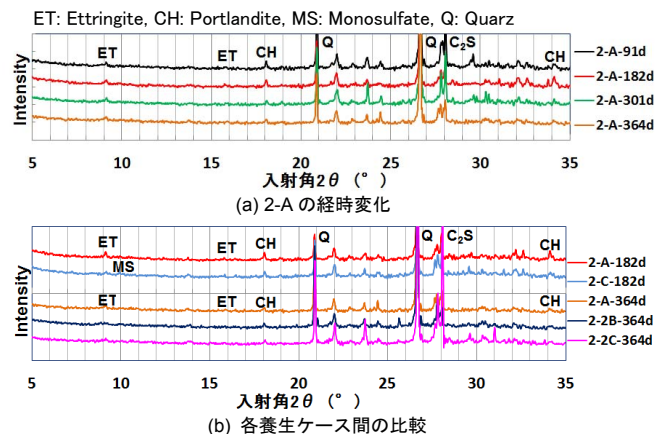


図-12 含有鉱物の変化 (シリーズ2)

内部空隙内への析出密度や界面の密着度の増加によりもたらされた可能性が高いことが視覚的に示唆される。

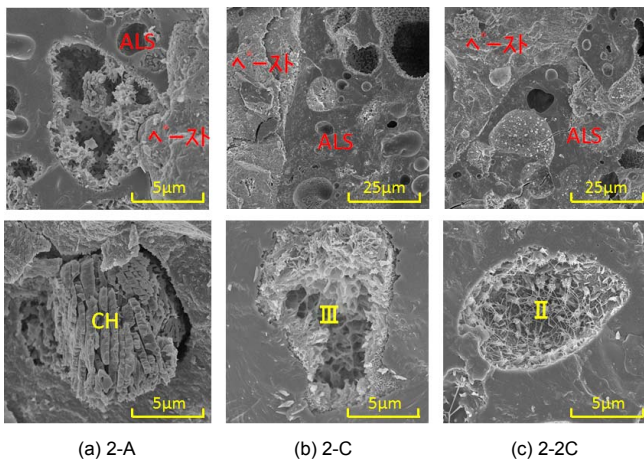


図-13 SEM 観察結果 (上段: ALS 界面, 下段: ALS 内部)

4. まとめ

FA を内割りで 30%置換した W/B=30%の 2 種類の LPC モルタル供試体を作製し, ALS の有無による配合の違いや材齢 91 日以後の養生方法の違いが, 水和の進展や空隙構造形成過程に及ぼす影響について体系的に検討した。

本論で得られた知見を以下に示す。

- (1) ALS の有無に関わらず, 材齢 91 日以降に高温を负荷した場合, 高温の负荷開始材齢によらず空隙構造が顕著に緻密化し, 圧縮強度が大幅に増加することを確認した。
- (2) 高温高湿環境では, 低水結合材比の供試体が水和の進展とともに吸湿する可能性があることが, 圧縮強度・空隙構造変化の観点から示唆された。
- (3) 一方, 温湿度履歴に関する水分平衡・移動及び空隙構造形成過程の温度依存性を考慮した熱力学連成解析では水和の進展とともに供試体が吸湿する傾向が示された。解析結果と試験結果の乖離要因は今後の検討課題である。
- (4) ALS を含む配合の場合, $100\text{N}/\text{mm}^2$ を超える高強度領域では, ALS の内部空隙内への水和物の析出密度やペースト界面との密着度が圧縮強度に影響を及ぼす可能性が高いことが視覚的に示唆された。

本論では, 地下空洞型処分施設への適用を想定し, 混合系の配合について基礎的な検討を実施した。上記知見に対し, より単純な配合や実験系での知見の検証と蓄積, 材料の反応潜在性と水分の移動・平衡を陽に活用した汎用的な長期耐久性向上技術の追究が次なる課題である。

参考文献

- 1) 増田良一, 高村尚ほか: トンネル型処分施設の施設内温度上昇に対する影響因子, 土木学会第 63 回年次学術講演会, CS05-46, pp.259-260, 2008.9
- 2) 蔵重勲, 千田太詩ほか: 各種温湿度雰囲気曝露し

たセメント硬化体の細孔構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.615-620, 2008

- 3) 千田太詩, 杉山大輔: フライアッシュ混合セメント硬化体中における有機炭素およびヨウ素の拡散挙動, 電力中央研究所報告, L07018, 2008.6
- 4) 千田太詩, 吉田崇宏: フライアッシュ混合セメント硬化体中の陰イオン拡散挙動 - 拡散係数の空隙構造依存性 -, 電力中央研究所報告, L11008, 2012.5
- 5) 土木学会エネルギー委員会, 低レベル放射性廃棄物の余裕深度処分に関する研究小委員会: 余裕深度処分における地下施設の設計, 品質管理および検査の考え方, 2009.7
- 6) 木ノ村幸士, 石田哲也: 高温負荷による各種モルタル硬化体の物性変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.646-651, 2014
- 7) 吉田亮, 岸利治: 水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.729-734, 2007
- 8) Dexiang SHI et al.: Contact angle and damage during mercury intrusion into cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.15, pp.645-654, 1985
- 9) 高橋佑弥, 石田哲也, 岸利治: 微小空隙中の塩化物イオン・液状水移動に着目したセメント硬化体の遮塩性能評価モデル, 土木学会論文集 E2, Vol.70, No.1, pp.118-133, 2014
- 10) 吉田亮, 小幡雄一郎ほか: 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, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.107-112, 2010
- 11) 石田哲也, 前川宏一ほか: 温湿度履歴に関するセメント硬化体中の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795/V-68, pp.39-53, 2005.8
- 12) 半井健一郎, 石田哲也ほか: セメント硬化体組織構造の温度依存性に基づく熱力学連成解析の高度化, 土木学会論文集, No.802/V-69, pp.61-78, 2005.11
- 13) 菅俣匠ほか: $150\text{N}/\text{mm}^2$ 級コンクリートの強度発現性に及ぼすシリカフェーム反応率の影響, コンクリート工学論文集, Vol.18, No.2, pp.1-11, 2007.5
- 14) K.B. Park and T. Noguchi: Autogenous shrinkage of cement paste hydrated at different temperatures; influence of microstructure and relative humidity change, Proceedings of 3rd international research seminar on self-desiccation and its importance in concrete technology, pp.93-101, Lund, Sweden, 2002
- 15) K. Maekawa, T. Ishida and T. Kishi: Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor & Francis, 2009