

# 論文 450N/mm<sup>2</sup> 以上の圧縮強度を発現するセメント系材料の製造方法と硬化組織の変化

河野 克哉\*1・中山 莉沙\*2・多田 克彦\*3・田中 敏嗣\*4

**要旨:** 本研究では、通常の流し込み成型で最高の圧縮強度を達成することを目標とし、新しいセメント系材料と新しい製造方法について検討した。そのため、最密充填を示す混合粉体の粒子径と構成比を算出し、これを結合材としたモルタルを製造した。脱型直後に供試体の外表面から内部に水分を供給させてから2段階の熱養生を実施することで、450N/mm<sup>2</sup>以上の圧縮強度を発現する硬化体を得ることができた。この硬化体は脱型時の吸水処理によって未水和セメントと空隙の量が減少しており、外表面から補給された水が内部のセメントと熱養生時に活発に反応して緻密な硬化組織を形成することで、高い強度発現を実現したと考える。

**キーワード:** 超高強度, 最密充填, 吸水処理, 熱養生, 反射電子像, 画像解析, 空隙径分布

## 1. はじめに

超高強度コンクリートは、土木構造物の長大化や建築物の高層化を可能にし、さらに超高耐久化を実現する建設材料である。近年では、シリカフュームなどの超微粉材料を高性能減水剤とともに使用することで、200N/mm<sup>2</sup>程度の圧縮強度を有する超高強度繊維補強コンクリートが歩道橋、道路橋および鉄道橋の桁や空港滑走路の床版といったプレキャスト構造部材として広く利用されるようになった<sup>1)</sup>。また、圧縮強度100~150N/mm<sup>2</sup>程度のレディーミクストコンクリートも超高層建築の低層階柱部材に適用されている<sup>2)</sup>。

最近では、国内で設計基準強度300N/mm<sup>2</sup>の超高強度コンクリートがプレキャスト柱部材として実用化されたことが報告されている<sup>3)</sup>。また以前から、海外では試験室レベルの検討においては、型枠内にて250~400℃の高温下で加圧することで、圧縮強度673N/mm<sup>2</sup>のセメント硬化体を得られることも報告されている<sup>4)</sup>。このようなファインセラミックスの製造方法をセメント系材料に応用した高温加圧成型(ホットプレス成型)は、最高レベルの圧縮強度を発現させるために有効な方法ではあるものの、型枠を組み立てて打ち込むことで任意の形状が得られるといったコンクリートの大きな長所を犠牲にしたものといえる。

本研究では、実用化が期待できるように、通常型枠内に流し込む形で最高の圧縮強度を達成することを目標とし、新しいセメント系材料ならびに新しい製造方法について検討した。さらに、きわめて高い強度発現を達成したセメント系材料に関して、その製造方法による硬化後の組成や細孔構造の変化について評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 使用材料, 配合および練混ぜ

#### (1) 使用材料

表-1に示すように、結合材(以下、B)には低熱ポルトランドセメント(以下、C)、石英微粉末(以下、Q)およびシリカフューム(以下、SF)を用いた。また、細骨材には珪砂(以下、S)を、混和剤には高性能減水剤(以下、SP)ならびに消泡剤(以下、DF)を用いた。

#### (2) 配合

配合は、表-2に示すとおりとした。ここで、Bを構成する各粉体の粒子間空隙をできるだけ減じることで少ない水量(以下、W)で流動できる濃密な粉体混合物が得られるものと考えて、最密粒度となる結合材の処方を検討した。すなわち、非連続粒度系の2~4成分の粉体に対して最密充填状態を与える成分数、粒子径、配合比に関する簡易な計算法であるFurnaceの最密充填理論<sup>5),6)</sup>にもとづいて算出した。この計算法では、2, 3, 4成分の粉体の最密充填は、粉体の成分数 $n+1$ ( $n$ の範囲は1~3の整数)、各粉体の空間率 $\varepsilon = \varepsilon_1 = \dots = \varepsilon_n = \varepsilon_{n+1}$ (すべて同一と仮定)、最大粒子径 $D_1$ (1次粒子の平均粒子径)、最小粒子径 $D_{n+1}$ ( $n+1$ 次粒子の平均粒子径)、最大粒子と最小粒子のサイズ比 $K = D_{n+1}/D_1$ 、最大密度系の相隣り合う粒子径比 $D_{n+1}/D_n = K^{1/n}$ とした場合、 $n+1$ 成分の混合割合(体積比)は、

$$1 \text{ 次粒子} : 2 \text{ 次粒子} : 3 \text{ 次粒子} : 4 \text{ 次粒子}$$

$$= 1/(1+\varepsilon) : \varepsilon/(1+\varepsilon) : \varepsilon^2/(1+\varepsilon) : \varepsilon^3/(1+\varepsilon)$$

の各項を $n+1$ 次粒子までの総和でそれぞれ割ったものとなる。

ここで、表-1に示したCとSFの各粉体について、

\*1 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 主任研究員 博(工) (正会員)

\*2 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 研究員 (正会員)

\*3 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 チームリーダー (正会員)

\*4 太平洋セメント(株) 中央研究所 第2研究部 部長 博(工) (正会員)

表-1 使用材料

種類	名称	略号	成分ならびに物性
結合材 (B)	低熱ポルトランドセメント	C	比表面積 3330cm <sup>2</sup> /g, 密度 3.24g/cm <sup>3</sup>
	石英微粉末	Q	密度 2.59 g/cm <sup>3</sup> , 純度 99.9%以上
	シリカフェューム	SF	比表面積 20m <sup>2</sup> /g, 密度 2.29g/cm <sup>3</sup>
細骨材	珪砂	S	最大寸法 0.3mm, 密度 2.61 g/cm <sup>3</sup>
混和剤	高性能減水剤	SP	ポリカルボン酸系
	消泡剤	DF	ポリグルコール系

表-2 配合

No.	W/B (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					フロー * <sup>2</sup> (mm)	空気量 * <sup>3</sup> (%)
		W	B			S		
			C	Q	SF			
1	13	180	913	362	107	927	B×2.5%	B×0.02%
2	15	199	876	347	102			
							295	2.0

\*<sup>1</sup> Wの一部に内割置換 \*<sup>2</sup> 落下振動を与えないフロー試験による値(JIS A 5201 準拠) \*<sup>3</sup> 空気室圧力方法

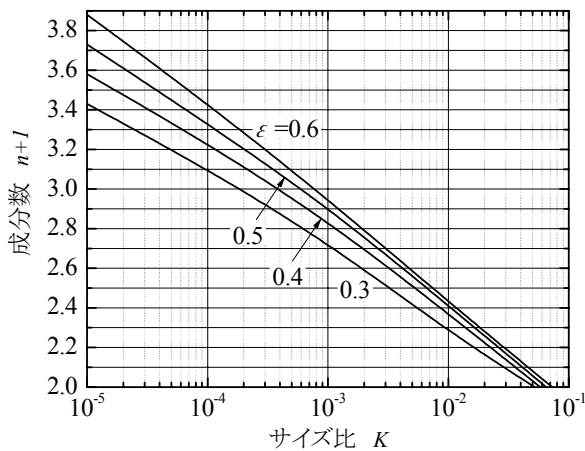


図-1 最大密度を与えるサイズ比と成分数の関係<sup>5),6)</sup>

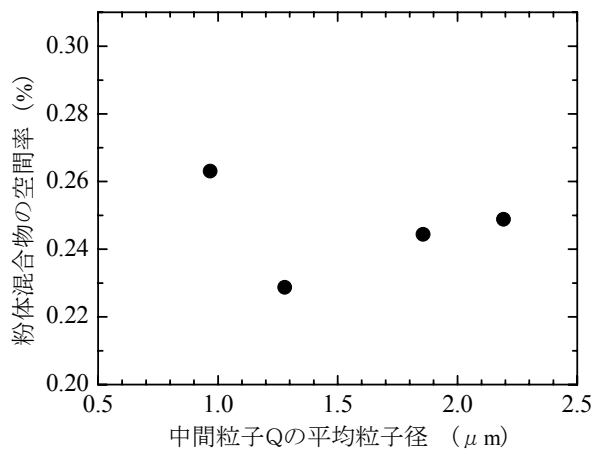


図-2 中間粒子の平均粒子径と混合物の空間率の関係

平均粒子径をそれぞれ  $D_1=20\mu\text{m}$ ,  $D_3=0.1\mu\text{m}$ , 空間率をいずれも  $\varepsilon_1=\varepsilon_3=0.5$  と仮定したとき, そのサイズ比は  $K=D_3/D_1=5\times 10^{-3}$  となり, 図-1 に示した粉体混合物が最大密度を与えるサイズ比と成分数  $n+1$  の関係から, 最大密度を与える成分数は  $n+1=2.6$  程度, つまり 3 成分となる。さらに  $D_{n+1}/D_n=K^{1/n}$  の関係から, C と SF の間に加えるべき粒子径は  $D_2=(D_1\cdot D_3)^{1/2}=1.41\mu\text{m}$  と算出される。このような中間粒子(粒子径  $D_2=1.41$ , 空間率  $\varepsilon_2=0.5$ )を用い, 各粉体の混合割合を C:Q:SF=5.71:2.86:1.43≒6:3:1 (体積比) とした 3 成分系の結合材とした。

ここで, 各粉体の粒度分布が充填性を与える影響を含めて考慮するため, C ならびに SF についてレーザー回折法にて粒度分布をそれぞれ計測するとともに, 中間粒子には, 平均粒子径がおおよそ  $0.9\sim 2.2\mu\text{m}$  の範囲で変化するように粉碎した 4 水準の Q を用意し, それぞれ同様に粒度分布を計測した。上述した Furnace の簡易計算法による最密粒度を得る体積比で混合した 3 成分系粉体に関して, 各構成粉体の粒度分布を考慮できる鈴木らの多成分粒子ランダム充填シミュレーション<sup>7)</sup>にて空間率を推定した。図-2 は, 粉碎した 4 種類の Q の平均粒子

径とその粉体混合物の各粒度分布を考慮した空間率の関係を示したものであり, C と SF の間に加えて空間率を最小にできる粒子は平均粒子径で  $1.28\mu\text{m}$  となる粒度分布をもつ Q となった。この値は, 前述の簡易計算法から得た結果ともほぼ一致し, 平均粒子径が  $1.4\mu\text{m}$  程度を目標に調整された Q が最適粒子となることを確認した。

表-2 に示すように, このような中間粒子を添加して最密密度とした結合材を水結合材比(以下, W/B)13%ならびに 15%の 2 水準で使用し, いずれの配合においても S の絶対容積を  $355\text{L}/\text{m}^3$ , SP の添加率を  $B\times 2.5\%$  および DF の添加率を  $B\times 0.02\%$  で一定とした。

### (3) 練混ぜ

オムニミキサ(容量 5L)に B, S, W, SP および DF を投入して 6 分間の練混ぜを行い, 練り上がったモルタルを型枠(内寸法  $\phi 50\times 100\text{mm}$ )に打ち込んで, テーブル型の外部振動機にて締固めを実施した。なお, 表-1 中に併記したように W/B=13~15%の範囲でコンシステンシーはフロー230~295mm, 空気量 2.0~2.2%の範囲となっており, いずれの配合も通常の流し込みにて成型が十分可能であることを確認した。

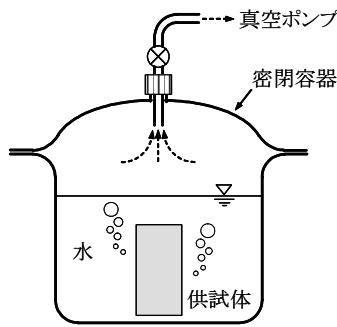


図-3 脱気吸水処理

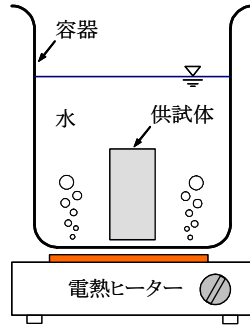


図-4 煮沸吸水処理

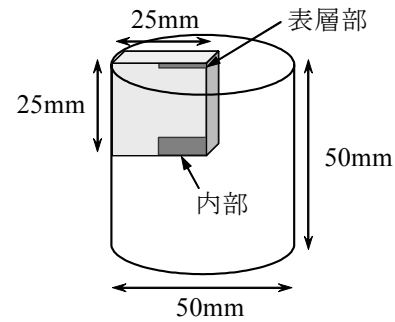


図-5 反射電子像観察に供した硬化体試料

## 2.2 吸水処理ならびに熱養生

### (1) 吸水処理

型枠に打ち込んだ後、材齢 48 時間まで封緘養生(室温 20℃)を行った供試体は脱型して直ぐに、以下に示すような 2 通りのうち、いずれかの方法にて供試体の外表面から内部へ強制的に水分を補給した。

i) 脱気吸水処理：図-3 に示すように密閉容器内で供試体を完全に水中に浸漬した状態で、真空ポンプにて上層空気を排出させて減圧することで、外表面から供試体内部へ水分を供給した。このときの脱気時間は 0 分、1 分、30 分および 90 分の 4 水準に変化させた。また、脱気吸水処理の前後で供試体質量を測定し、吸水量( $V_w$ )を算出した。

ii) 煮沸吸水処理：図-4 に示すように容器内で供試体を完全に水中に浸漬した状態で、電熱ヒーターにて約 5℃/分の昇温速度で 100℃に達するまで加熱し、30 分間の煮沸を実施した。その後、供試体は室温 20℃になるまで水中にて自然冷却した。なお、煮沸吸水処理の前後で供試体質量を測定し、同様に吸水量( $V_w$ )を算出した。

### (2) 熱養生

前述の i) または ii) のいずれか一方の吸水処理を行った供試体は、蒸気養生(昇温速度 15℃/h、最高温度 90℃、最高温度保持時間 48h、降温速度 15℃/h、1atm)に供した後、さらに加熱養生(昇温速度 60℃/h、最高温度 180℃、最高温度保持時間 48h、降温速度 60℃/h、1atm)といった 2 段階の熱養生を実施した。

## 2.3 硬化体の試験ならびに分析

### (1) 圧縮強度試験

2 段階の熱養生を完了した供試体(寸法  $\phi 50 \times 100$ mm)は、JIS A 1108 に準じて耐圧機(容量 1000kN)にて圧縮強度を測定した(1 つの試験につき供試体 3 個の平均)。

### (2) 組成分析

型枠(寸法  $\phi 50 \times 100$ mm)に W/B=15%のモルタルを打ち込んで、材齢 48 時間の脱型直後にカッターで長さを半分に切断した供試体をすぐに前述の 2.2 (1)に示した 30 分間の脱気または 30 分間の煮沸による吸水処理を行

ってから、前述の 2.2 (2)に示した 2 段階の熱養生を実施した。また、型枠に接していた底面ならびに打ち込んだ仕上げ面については、いずれも脱型直後に研磨することで切断面と同じ状態の面とした。この供試体から図-5 に示すような寸法 25×25×5mm の試料を切り出し、樹脂含浸、研磨、炭素蒸着を行って観察用の薄片とした(1 つの分析につき試料 1 個)。この薄片の表層部(表面から深さ 1mm までの範囲)ならびに内部(表面から深さ 15~20mm の範囲)で、それぞれ 10 視野を電子線マイクロアナライザーにて反射電子像を観察した。反射電子像のグレイレベルは観察対象物の平均原子番号に依存するため、このグレイレベルの差を利用して、未水和セメントと空隙が占める面積領域を抽出・2 値化し、それぞれの体積率(含有率)を算出した。この計算では、硬化体中に未水和セメント、骨材、水和物および空隙は均一に分散していること、ステオロジ理論<sup>8),9)</sup>では 2 次元断面内に分布した未水和セメント粒子や空隙の面積率は硬化体中の体積率に等しいこと、の 2 つを前提条件としている。また、画像からの空隙部分の抽出では、H. S. Wong らの手法<sup>10)</sup>を参考にした。なお、比較して評価するため、脱型直後に吸水処理を行っていない供試体についても同様に反射電子像観察と画像解析を実施した。

### (3) 空隙径分布

前述の 2.3 (2)と同様の条件で製造した各供試体(寸法  $\phi 50$ mm×50mm)を用いて、その表層部(表面から深さ 5mm までの範囲)ならびに内部(表面から深さ 15~20mm の範囲)から 5mm 角程度の試料を切り出し、水銀圧入式ポロシティーメーターにて空隙径分布を測定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 脱気吸水処理が硬化体の圧縮強度に与える影響

#### (1) 脱型時供試体の空隙飽水度

図-6 は、脱型直後に脱気吸水処理を行った供試体において、空隙飽水度と脱気時間の関係を示したものである。なお、供試体の空隙飽水度は、表-2 に示したフレッシュモルタルにおける空気量( $a$ )に供試体容積( $V_m$ )を

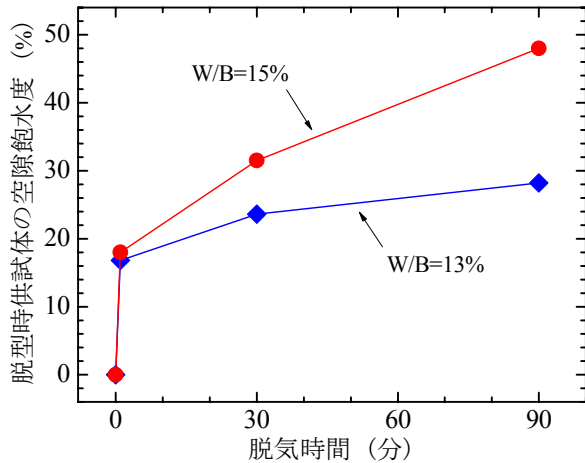


図-6 脱型時供試体の空隙飽水度と脱気時間の関係

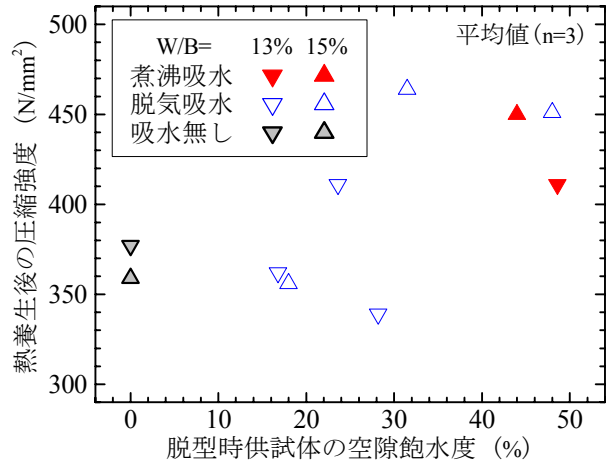


図-8 熱養生後の圧縮強度と脱型時の空隙飽水度の関係

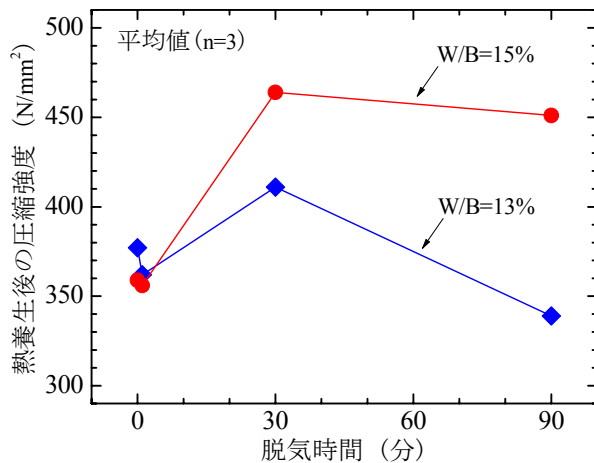


図-7 熱養生後の圧縮強度と脱気時間の関係

乗じた供試体空隙量を吸水処理による水分(吸水量  $V_w$ )が占める割合(百分率)のことを示している( $V_w / (V_m \cdot a) \times 100$ )。W/B=13%ならびに W/B=15%のいずれの場合においても脱気時間が長いほど空隙飽水度が高くなっており、同じ脱気時間では W/B=13%の場合にくらべて W/B=15%の場合の方が空隙飽水度は高くなっている。とくに脱気時間が 30 分以上になると、供試体の空隙飽水度は、W/B=13%の場合にほぼ頭打ちになるものの、W/B=15%の場合にはさらに上昇する傾向を示している。これは W/B が高い方が脱型時における硬化組織が粗いため、まだ透水性が高い組織構造を有しており、外表面から内部に水を吸収しやすかったものと考えられる。

## (2) 供試体の圧縮強度

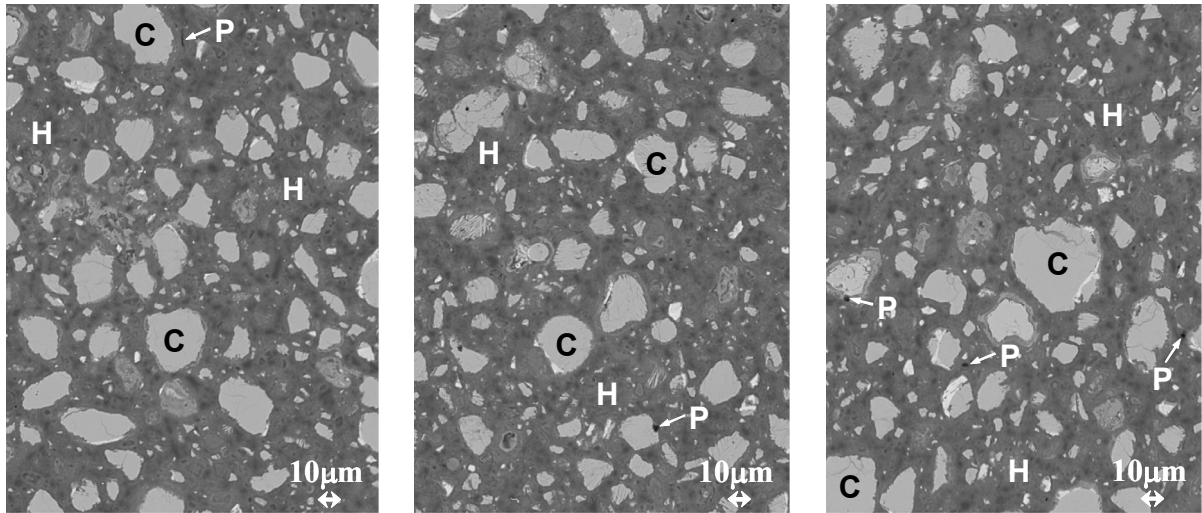
図-7 は、脱型直後に脱気吸水処理を行った供試体において、熱養生後の圧縮強度と脱気時間の関係を示したものである。30 分間の脱気吸水処理を行ったときの圧縮強度は、W/B=13%の場合に平均 411N/mm<sup>2</sup>、W/B=15%の場合に平均 464N/mm<sup>2</sup>となっており、いずれの W/B においても、きわめて高い圧縮強度を発現することがわかっ

た。しかしながら、90 分間の脱気吸水処理を行ったときの圧縮強度は、W/B=15%の場合には脱気時間を延長してもほとんど頭打ちとなったものの、W/B=13%の場合では 30 分間の脱気吸水処理を行った場合よりも低下する傾向を示した(この低下した原因は不明で試験上の異常値の可能性もある)。脱気時間が 0 分間(吸水処理を行わない)ならびに 1 分間と短いときには、W/B=13%の場合と W/B=15%の場合で圧縮強度に大きな違いを生じていないものの、30 分間以上の脱気吸水処理を実施することで、熱養生開始前に供試体の空隙飽水度が高かった W/B=15%の場合では 460N/mm<sup>2</sup>以上の超高強度を有する硬化体を得ることができた。このことは、脱型直後に供試体の外表面から内部に供給された水分は、その後の熱養生時に反応水として機能したことを示唆している。すなわち、外部から強制的に吸収した水分が供試体の内部で養生に用いられ、きわめて緻密な硬化組織の形成に寄与することで、圧縮強度を飛躍的に増進させたものと考えられる。

## 3.2 煮沸吸水処理が硬化体の圧縮強度に与える影響

### (1) 脱型時供試体の空隙飽水度

図-8 は、脱型直後に煮沸吸水処理をした供試体において、熱養生後の圧縮強度と空隙飽水度との関係を示したものである。なお、この図中には、図-6 ならびに図-7 で示した脱気吸水処理を行った供試体のデータも併記して比較する形としている。30 分間の煮沸によって吸水させた供試体の空隙飽水度は、W/B=13%の場合に 48.6%、W/B=15%の場合に 44.0%となった。煮沸吸水処理の場合には、脱気吸水処理の場合のように W/B に依存せずにほぼ同じ飽水状態となっている。また、W/B=15%の供試体は、水中で 30 分間の煮沸を実施した場合と水中で 30 分以上の脱気を実施した場合で、いずれも供試体中の空隙の約半分が水で満たされたほぼ同じ状態になった。このことより、煮沸による蒸気圧膨張を受けた



(a) 脱気吸水処理をした硬化体内部 (b) 煮沸吸水処理をした硬化体内部 (c) 吸水処理をしなかった硬化体内部

図-9 熱養生した供試体内部の反射電子像 (C: 未水和セメント, H: 水和物, P: 空隙)

表-3 硬化体中の未水和セメントと空隙の含有率

	表層部		内部	
	組成C	組成P	組成C	組成P
脱気吸水処理	22.4vol.%	0.88vol.%	18.8vol.%	0.21vol.%
煮沸吸水処理	21.0vol.%	0.74vol.%	16.9vol.%	0.23vol.%
吸水処理無し	25.4vol.%	1.11vol.%	20.1vol.%	0.70vol.%

供試体内部の空隙は、水中で自然冷却中に減圧して外表面から水を徐々に内部に引き込んだものとする。

### (2) 供試体の圧縮強度

図-8に示すように30分間の煮沸によって吸水を行った供試体は、熱養生後の圧縮強度が W/B=13%の場合に平均 411N/mm<sup>2</sup>, W/B=15%の場合の平均 450N/mm<sup>2</sup>となった。煮沸吸水処理は、脱型直後の早期材齢時に急速な昇温速度で 100℃の温度環境を経験させるものであるが、熱養生後にきわめて高い強度発現を実現していることから、煮沸と冷却の過程において内部拘束による温度ひび割れなどの初期欠陥を硬化組織に発生させていないものとする。

### 3.3 吸水処理が硬化体の組成と細孔構造に与える影響

#### (1) 未水和セメント量ならびに空隙量の変化

図-9は、脱型直後に(a)脱気吸水処理をした供試体、(b)煮沸吸水処理をした供試体および(c)吸水処理をしなかった供試体において、2段階の熱養生したときの硬化体内部の反射電子像を示したものである。反射電子像は、重元素を含む部分は明るく、軽元素を含むものは暗く表示されるため、組成像とも呼ばれている。すなわち、未水和セメント(凡例:C)は薄い灰色、水和物(凡例:H)は濃い灰色、空隙(凡例:P)は黒く表示される。これらの画像からは、一様に連続した水和物の中に未水和セメントが分散しているような状態であり、黒く表示される空隙の部分はきわめて少ないことがわかる。表-3は、硬

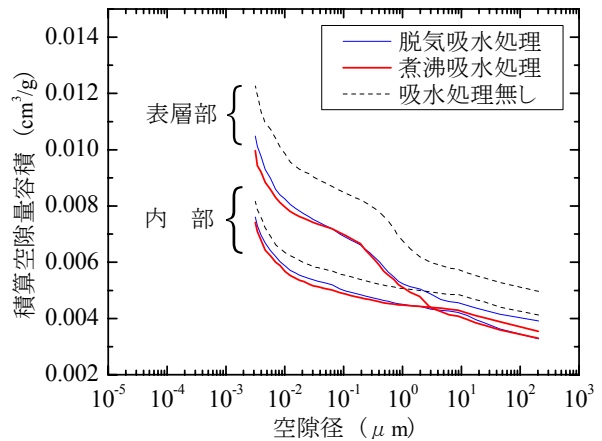


図-10 硬化体の空隙径分布

化体の表層部と内部の反射電子像を画像解析し、未水和セメントならびに空隙の含有率を算出したものである。表層部ならびに内部とも脱気や煮沸によって脱型時に吸水させることで、吸水しなかった場合よりも未水和セメントの含有率ならびに空隙の含有率が低下していることがわかる。このことから、脱型時に内部に吸収させた水分が熱養生によってセメントと高く反応し、緻密な硬化組織を形成したことが推察できる。

同様の画像解析で求めた超高強度繊維補強コンクリート(圧縮強度 220N/mm<sup>2</sup>)の空隙率は 5.7~7vol.%となっており<sup>11)</sup>、本研究で得られた硬化体の空隙率は著しく低いものであった。なお、画像の観察範囲や分解能の影響を受けるため、反射電子像の解析から得られる空隙率は、後述の水銀圧入式ポロシティーメーターから得られる空隙率よりも低い値を示すといわれている<sup>12)</sup>。

#### (2) 空隙径分布の変化

図-10は、脱型直後に脱気吸水処理をした供試体、煮沸吸水処理をした供試体および吸水処理をしなかった

供試体において、2段階の熱養生したときの硬化体の表層部ならびに内部の細孔径分布を示したものである。この図から、表層部ならびに内部とも脱気や煮沸によって脱型時に吸水させることで、吸水しなかった場合よりも径の大きな空隙が減少し、さらに全空隙容積も低下していることがわかる。このように脱型時の吸水処理が硬化体空隙の微細化と減少を引き起こし、きわめて高い強度の発現に寄与したことが明らかになった。

なお、既往の研究では、多孔質固体の液体中の強度は空隙に保持された液体の表面張力とともに直線的に低下することが示されており<sup>13)</sup>、脱型時に内部空隙に供給された水は90℃の蒸気養生過程でセメントと反応して空隙を充填し、その反応で余剰となった水は180℃の加熱養生過程で外部に蒸発することも(空隙から表面張力が高い水が無くなる)、強度増進に寄与したと考える。

#### 4. まとめ

本研究では、型枠への通常の流し込み成型にて、きわめて高い圧縮強度を得るため、新しいセメント系材料と新しい製造方法について検討し、その硬化組織の変化を考察した。本研究で得られた結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 低熱ポルトランドセメントとシリカフェームを用いた結合材に平均粒子径を1.4 $\mu$ m程度に調整した石英微粉末を中間粒子として添加し、低熱ポルトランドセメント：石英微粉末：シリカフェームの体積比をそれぞれ6：3：1とすることで、理論上で最密粒度となる3成分系の結合材となり、低水結合材比でも流し込み成型が可能となる高い流動性が得られた。
- (2) 最密粒度となる3成分系の結合材を水結合材比15%のモルタルとし、通常の流し込みで成型した供試体を脱型直後に強制吸水、すなわち脱気吸水または煮沸吸水のいずれかを実施することで、空隙飽水度を50%程度にすることができた。
- (3) 脱型直後に強制吸水処理を行った供試体は、その後、2段階の熱養生(最高温度90℃の蒸気養生と最高温度180℃の加熱養生)に供することで、通常の流し込み成型で最高記録となる450N/mm<sup>2</sup>以上の圧縮強度を発現する硬化体を得ることができた。
- (4) 脱型直後における脱気や煮沸による強制吸水処理によって硬化体中の未水和セメントならびに空隙の含有率が減少した。また、脱型時に吸水させた供試体では、径の大きな空隙の減少ならびに全空隙容積の低下が確認された。これらのことから脱型時に吸水させてから熱養生に供することで、セメントの反応性が高まって水和物で空隙が充填され、きわめて高い強度発現を可能にしたと考える。

#### 謝辞

本研究における実験に当っては、長岡技術科学大学からの実務訓練生であったオマル・イサス・ゴメス氏にご協力を頂きました。ここに記して感謝致します。

#### 参考文献

- 1) Hiroyuki Musha, Hikari Ohkuma, Takeshi Kitamura : Innovative UFC structures in Japan, Proceedings of RILEM-fib-AFGC International Symposium on Ultra-High Performance Fibre-Reinforced Concrete, pp.17-26, 2013
- 2) 黒岩秀介：超高強度コンクリートを用いた超高層集合住宅，コンクリート工学，Vol.48，No.1，pp.124-127，2010
- 3) 今井和正，山本佳城，加藤雅樹，村松晃次：設計基準強度300N/mm<sup>2</sup>のコンクリートを用いたRC細柱の開発と適用，コンクリート工学，Vol.51，No.12，pp.959-966，2013
- 4) 鶴澤正美，山田一夫：PRCを用いた超高強度・高じん性のコンクリートの開発動向，コンクリート工学，Vol.39，No.2，pp.53～56，2001
- 5) C. C. Furnas : Grading aggregate I - Mathematical relations for beds of broken solids of maximum density, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.23, No.9, pp.1052-1058, 1931
- 6) 三輪茂雄：粉粒体工学，朝倉書店，pp.140-145，1972
- 7) 鈴木道隆，市場久貴，長谷川勇，大島敏男：粒度分布のある多成分系ランダム充填層の空隙率，化学工学論文集，第11巻，第4号，pp.438-443，1985
- 8) Ewald R. Weibel : Stereological Methods, Practical Methods for Biological Morphometry, Volume 1, Academic Press, 1979
- 9) Ewald R. Weibel : Stereological Methods, Theoretical Foundations, Volume 2, Academic Press, 1979
- 10) H. S. Wong, M. K. Head, N. R. Buenfeld : Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, Cement & Concrete Research, Vol.36, No.6, pp.1083-1090, 2006
- 11) 河野克哉，川口哲生，武者浩透，小林忠司：プレストレストコンクリート橋に日本で初めて適用された超高強度繊維補強コンクリートの供用10年間の耐久性，コンクリート工学年次論文集，Vol.36，No.1，pp.262-267，2014
- 12) Kalliopi K. Aligizaki : Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements, Modern concrete technology, v.12, Taylor & Francis, 2006
- 13) 堀素夫：表面エネルギーから見たセメント硬化体の強さ，窯業協会誌，Vol.70，No.7，pp.54-59，1962