

論文 性状の異なるフライアッシュを用いた石炭灰混合材料のホウ素溶出特性に関する実験および解析的検討

大塚 拓^{*1}・刈谷 郁海^{*2}・井野場 誠治^{*3}・石田 哲也^{*4}

要旨：性状の異なる 4 種類のフライアッシュを用いて石炭灰混合材料模擬硬化体を作製し、タンクリーチング試験を行いホウ素溶出フラックスの相違を調べた。フライアッシュの性状により材齢・養生温度の影響が異なり、単一バッチ試験における溶出濃度および硬化体の圧縮強度の影響が大きいことを示した。さらに熱力学連成システム DuCOM にホウ素計算モデルを追加することで、タンクリーチング試験における溶出フラックスの再現を可能とし、感度解析によりフライアッシュの反応性が重要となることを明らかにした。

キーワード：フライアッシュ, 石炭灰混合材料, 溶出, ホウ素, 数値解析, シミュレーション

1. はじめに

石炭灰混合材料は、石炭灰にセメント、水、土砂等を必要に応じて混合した材料である¹⁾。その主原料であるフライアッシュには環境基準の対象となる微量物質が含まれることが知られており²⁾、石炭灰混合材料の使用に当たっては、微量物質の溶出挙動を把握し、環境安全性を確保することが求められる。石炭灰からのホウ素の放出に関する既往の研究³⁾では、溶出試験において CaO-MgO 粒子の表面に分布するホウ酸塩のみが溶解し内部に存在するものは反応しないことや、SiO₂-Al₂O₃ 粒子の表面に吸着したホウ酸塩がほぼ完全に溶出することが報告されている。しかしながら、セメント、水等を加えた石炭灰混合材料に関する溶出試験やその溶出メカニズムを考察した研究例⁴⁾は少なく、不明な部分は多い。そこで本研究では、性状の異なる複数のフライアッシュを用いて石炭灰混合材料を模擬した硬化体を作製し、硬化体のホウ素(B)溶出特性と組織構造やフライアッシュの特性に関して検討を加えるとともに、解析により溶出状況の再現を試みることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および硬化体作製条件

(1)使用材料

研究用ポルトランドセメント(C)および性状の異なる 4

表-1 フライアッシュの諸特性および溶出関連データ

type	密度	Median 径	B 溶出濃度(環告 46 号法)	B 含有量
	g/cm ³	μm	mg/L	mg/kg
FA-A	2.28	20.6	5.81	236
FA-B	2.25	21	3.95	159
FA-C	2.23	23.5	3.15	161
FA-D	2.32	15.5	1.69	241

種類のフライアッシュ(FA)を用いて石炭灰混合材料を模擬した硬化体を作製した。表-1, 2 にフライアッシュおよびセメントの諸特性、表-3,4,5 にフライアッシュの化学組成、鉍物組成、ガラス相組成をそれぞれ示す。フライアッシュの鉍物組成については、内部標準物質として α-Al₂O₃ を 10mass% 内添した試料を XRD/Rietveld 解析(解析ソフト: SmartLab Studio II, Rigaku 製)により定量し、化学組成の SO₃ から Anhydrite 量を算出した。ガラス相組成は化学組成から鉍物組成を差し引いて算出した。

(2) 硬化体作製条件

20°C RH60% の環境下で、セメントの割合(C/(C+FA))を 10mass%、水粉体比(W/(C+FA))を 40mass% とした配合で混合し、ブリージングが少なくなるまで繰り返しを行った。圧縮強度試験、反応率測定用に直径 50mm、高さ 100mm のプラスチック製型枠、溶出試験用に 48mm 角のシリコン製型枠にそれぞれ打設した。打設面にラップを被せた上、湿布で覆い、24 時間後に硬化していることを確認した。その後、密閉容器に移し、20°C の湿気箱あるいは 40°C RH80% の恒温恒湿槽内にて養生した。材齢は打設後の日数とし、40°C 養生では材齢 91 日のみ、20°C 養生では材齢 91 日の他、最長で材齢 846 日まで同一配合に対して異なる材齢で各分析を実施した。以下、条件の略記として、セメント割合、フライアッシュ、養生温度、材齢の順に「C10-A-20°C-91d」のように示すこととする。

2.2 測定項目および方法

(1) 溶出フラックス (タンクリーチング試験)

表-2 セメントの諸特性

密度	比表面積	鉍物量(%, Vogue 式)			
		C3S	C2S	C3A	C4AF
g/cm ³	cm ² /g				
3.16	3500	60	16	8	10

*1 (一財) 電力中央研究所 地球工学研究所構造工学領域 主任研究員 修(工) (正会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻

*3 (一財) 電力中央研究所 環境科学研究所環境化学領域 上席研究員

*4 東京大学大学院 工学系研究科社会基盤学専攻 教授 工博 (正会員)

表-3 フライアッシュの化学組成

type	chemical composition (mass%, glass beads method)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃
FA-A	64.6	24.0	5.39	1.23	1.15	0.54	1.48	1.18	0.31	0.04	0.11
FA-B	67.1	22.0	4.33	2.13	1.06	0.50	1.19	1.17	0.16	0.04	0.29
FA-C	66.0	21.0	4.78	3.08	1.58	0.51	1.04	1.12	0.29	0.04	0.57
FA-D	56.7	27.2	5.62	4.71	1.31	0.45	0.94	1.34	0.81	0.05	0.93

表-4 フライアッシュの鉱物組成

type	mineral composition (mass%)							
	Mullite	α-quartz	Hematite	Magnetite	f-CaO	anhydrite	ig.loss	glass
FA-A	8.6	6.0	0.0	1.2	0.0	0.2	3.4	80.6
FA-B	12.1	10.2	0.0	0.8	0.0	0.5	2.5	73.9
FA-C	11.7	13.9	0.0	1.3	0.0	0.9	2.2	70.0
FA-D	16.3	9.5	0.9	0.0	0.2	1.5	4.4	67.2

表-5 フライアッシュのガラス相組成

type	chemical composition of glass in fly ash (mass%)										M 値 ⁹⁾	basicity
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO		
FA-A	66.9	21.1	4.99	1.39	1.37	0.65	1.77	1.41	0.37	0.05	0.077	0.356
FA-B	70.1	17.3	4.65	2.55	1.40	0.66	1.57	1.54	0.21	0.06	0.088	0.303
FA-C	67.7	17.3	4.82	3.76	2.21	0.71	1.45	1.57	0.41	0.06	0.120	0.344
FA-D	59.7	21.2	6.72	5.46	1.86	0.64	1.33	1.9	1.16	0.07	0.156	0.478

NEN 7345⁵⁾に倣い、4.8cm 角の硬化体を容器内に設置し、液固比 5(mass%)となるように溶媒を加え静置した。容器はポリエチレン製の円筒型容器とし、溶媒は純水を用いた。溶媒交換を固液接触時間 0.25, 1, 2, 4, 8, 16(18), 32, 64(日)の時点で実施し、各期間で得られた溶液について、ホウ素濃度を ICP-AES により測定した。濃度を表面積および時間で除すことによりフラックスを求め、式(1)により求めた平均時刻 \bar{t} にデータをプロットした。

$$\bar{t} = \left(\frac{\sqrt{t_{start}} + \sqrt{t_{finish}}}{2} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 $\sqrt{t_{start}}$ ：各期間における固液接触開始時刻、 $\sqrt{t_{finish}}$ ：各期間における固液接触終了時刻である。

(2) 溶出濃度 (単一バッチ試験)

各硬化体に対して、環境庁告示第 46 号「土壌の汚染に係る環境基準」付表の検液作成方法(以下、環告 46 号法)に倣った溶出試験を実施し、得られた溶液のホウ素濃度を測定した。ただし、試験体の炭酸化等の影響を避けるため風乾の手順を省略し、粗砕して 2mm の目のふるいを通過させて得た試料を直ちに秤量し、純水と混合して溶出試験を開始した。

(3) 圧縮強度

測定日に脱型し打設面を研磨して整形した。同一配合の硬化体に対して 3 本の試験体で測定を行い、平均値を試験結果とした。

(4) フライアッシュの反応率 (選択溶解法)

大沢らの方法⁹⁾に従い、塩酸および炭酸ナトリウムを用いた選択溶解法により、不溶残分から反応率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 ホウ素溶出フラックスの経時変化

(1) 材齢 91 日

図-1 にホウ素(B)溶出フラックスの経時変化を示す。養生温度 20℃において、フラックスは高い順に FA-A>B>C>D となり、フライアッシュ単味での B 溶出濃度と一致した。一方、養生温度が 40℃の場合に FA-D でフラックスが大きく上昇し、フラックスは FA-A>D>B>C となった。また、FA-A, B, C では既報⁷⁾と同様に、養生温度による影響は小さかった。

(2) 材齢の経過に伴う変化

図-2 に材齢・養生温度の異なる条件でのフラックスの経時変化を示す。FA-A, B, C については 20℃において、20℃での材齢の経過に伴う変化はほとんどなく、養生温度 40℃91 日ともほぼ同様の値となっている。一方、

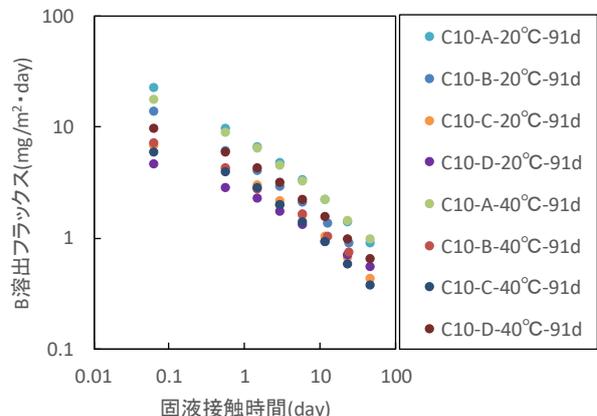


図-1 フライアッシュおよび養生温度による溶出フラックスへの影響

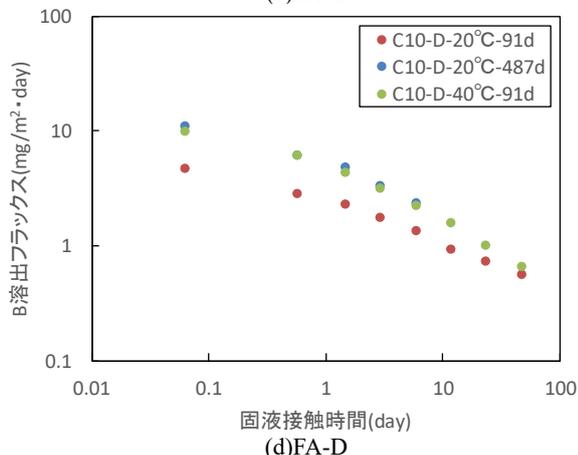
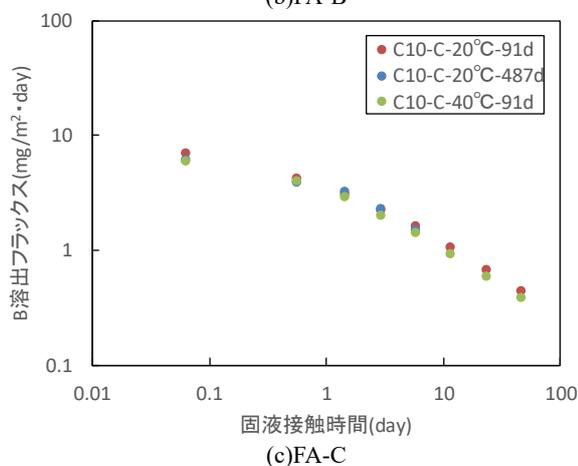
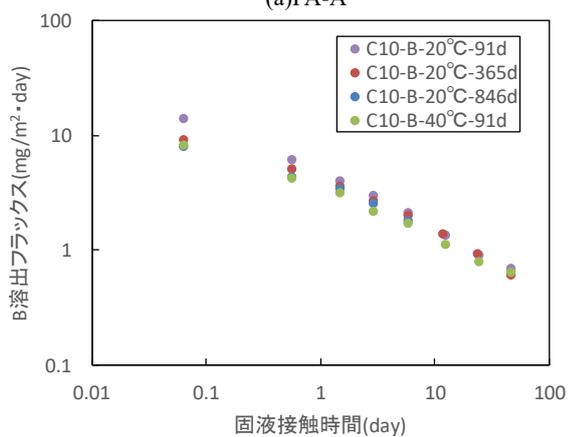
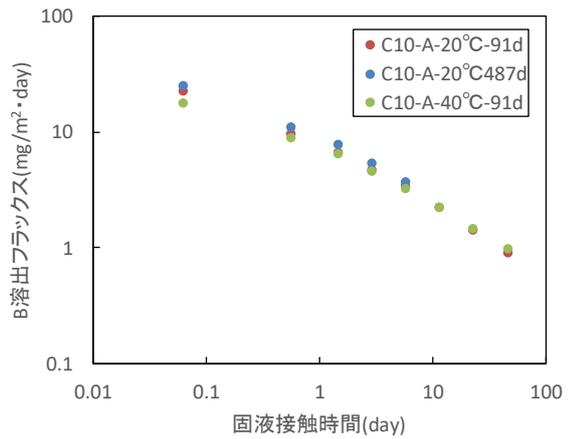


図-2 材齢経過(20°C)に伴う溶出フラックスの変化および40°C養生との比較

FA-D のみにおいて、20°C91日から20°C487日でフラックスの大きな上昇が確認され、40°C91日と同等となった。

3.2 溶出率と材料特性との関係性

タンクリーチング試験における溶出フラックスは、固液接触時間6時間から64日にかけて、いずれの条件においても概ね逆転しない結果であった。そこで本節では、溶出率、すなわち累積溶出量を試験体中のホウ素含有量で除した値と、単一バッチ試験による溶出濃度および圧縮強度を比較し、関係性を整理することとした。

(1) 単一バッチ試験

単一バッチ試験による溶出濃度を図-3に示す。FA-A,B,Cにおいては、フライアッシュが同じであれば養生温度・材齢による差は大きくないが、FA-Dにおいては養生温度が高くなった場合、溶出濃度が著しく大きくなった。これは、図-2に示したフラックスの大小の傾向と一致しており、単一バッチ試験の溶出濃度が高いほどフラックスが高くなることが推察される。そこで、溶出濃度と溶出率の関係を整理したところ、図-4に示すように、概ね正の相関が確認された。しかしながら、FA-Bのデータのようにほぼ同じ溶出濃度であっても溶出率が大きく異なる場合もあり、溶出濃度のみでは溶出特性を十分に表せないと考えられる。

(2) 圧縮強度

既報⁷⁾において溶出率と小さい細孔径に強い相関があることを示した。一方で、従来、セメント系材料におい

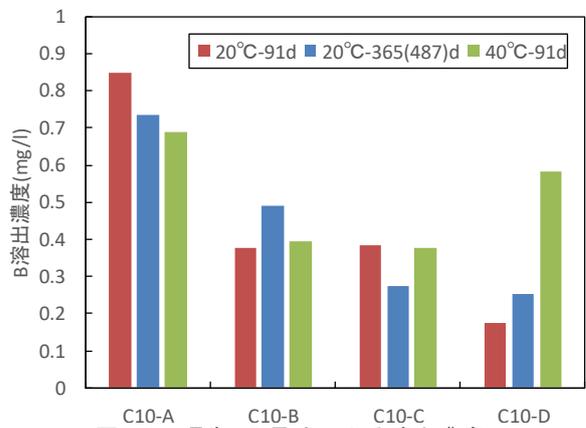


図-3 環告46号法による溶出濃度

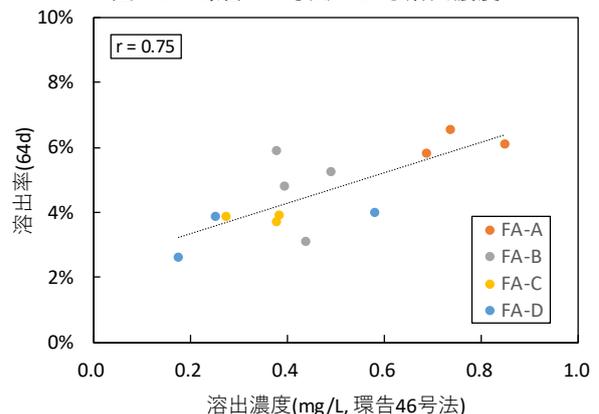


図-4 溶出濃度と溶出率の関係性

て、空隙構造と圧縮強度には密接な関係があることが示されてきた⁸⁾。そこで、図-5に示すように、圧縮強度と溶出率の関係を確認したところ、圧縮強度と溶出率には概ね負の相関が見られた。しかしながら、一部のデータでは圧縮強度が低いにも関わらず溶出率が低くなっており、前述した単一バッチ試験による溶出濃度を含め、多面的に検討することが必要と考えられる。

3.3 フライアッシュの特性による影響

FA-A, B, C を用いた硬化体と FA-D を用いた硬化体でタンクリーチング試験による溶出の傾向が大きく異なったことについて、フライアッシュの特性の観点から考察する。表-3に示された鉱物組成を比較すると、FA-Dのみ f-CaO が確認されている。また、FA-Dのガラス相量は4種類のフライアッシュの中では最も小さいが、ガラス相の化学組成としてはガラス相の修飾酸化物を考慮しポゾラン反応性を表した値(M 値⁹⁾、表-5)が極めて高くなっており、長期的な反応性が高いと予想される。そこで、FA-B, Dの硬化体について材齢91日における20℃、40℃での反応率を比較した(図-6、実験値)。20℃91日においては、FA-Bの反応率が6.2%となっており、FA-Dの4.2%に比べ高いが、40℃91日では逆転しており、FA-Bの8.7%に対しFA-Dでは10.8%となっている。以上より、FA-Dではガラス相に含まれていたホウ素がポゾラン反応の進行に伴い、より多く外部に溶出した可能性が考

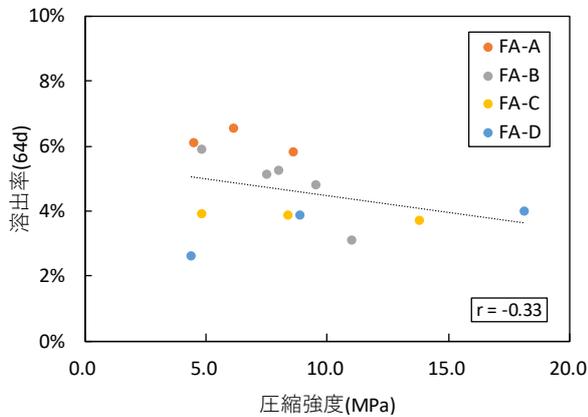


図-5 圧縮強度と溶出率の関係性

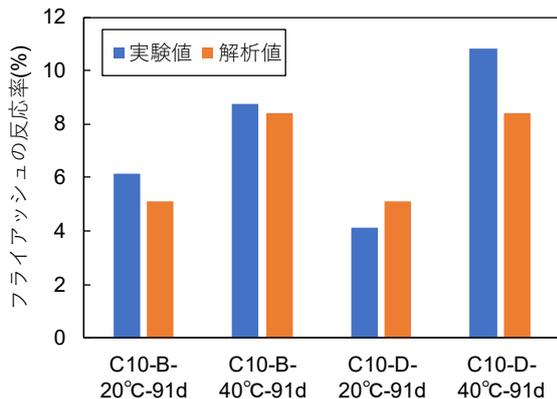


図-6 養生温度による反応率の変化

えられる。ただし、図-3に示す通り、FA-Bでは溶出濃度がほとんど変わらないにもかかわらず、FA-Dでは40℃において20℃に比べ約3.3倍の濃度増加となっており、反応率のみで十分に説明することは難しい。今後、水和物や空隙水のpHも含め、さらなる検討が必要である。

4. シミュレーション解析による再現および考察

4.1 シミュレーション解析の概要

(1) 熱力学連成解析システム

東京大学コンクリート研究室では、セメント系材料のマルチスケール熱力学連成解析システム DuCOM の開発を行っている⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。フライアッシュにも対応し、反応モデルの改良が続けられている¹²⁾。本システムに新たにホウ素計算モデルを追加することで、タンクリーチング試験の再現を試みた。今回の解析対象が、通常のコンクリート配合を大きく逸脱する高置換のフライアッシュ量となるため、モデルの適用性確認を目的として、フライアッシュ反応率の実験値と解析値の比較を行った(図-6)。セメント10%、フライアッシュ90%という、これまでの検証範囲から大きく離れた条件においても、それぞれの温度条件において、フライアッシュの反応率を適切に追跡できていることが分かる。ただし、FA-Dの場合、実験値に差がみられる一方、解析値はFA-Bとほぼ等しくなっており、フライアッシュの種類による反応性の違いがまだ精緻に追跡できていない。今後の課題としたい。

(2) ホウ素に関する質量保存則

石炭灰混合材料中のホウ素を、固相に含有されている固相ホウ素、液相中に存在するホウ素イオン、水和生成物に吸着される吸着ホウ素に分けてモデル化した(図-7)。ホウ素に関する支配方程式は、高橋ら¹³⁾による六価クロムの研究を参考に、式(2)の質量保存則を適用した。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi \cdot S \cdot C_{free}) + Q_{bound} + \frac{\partial C_{ads}}{\partial t} - \text{div} J_{ion} = 0 \quad (2)$$

ここで、 ϕ : 空隙率、 S : 空隙の飽和度、 C_{free} : 液相中のホウ素イオン濃度[mmol/l]、 Q_{bound} : 固相ホウ素の増減量[mmol/m³/s]、 C_{ads} : 吸着ホウ素の物質質量[mmol/m³]、 J_{ion} : イオンの流束[mmol/m²/s]である。解析対象領域の境界面

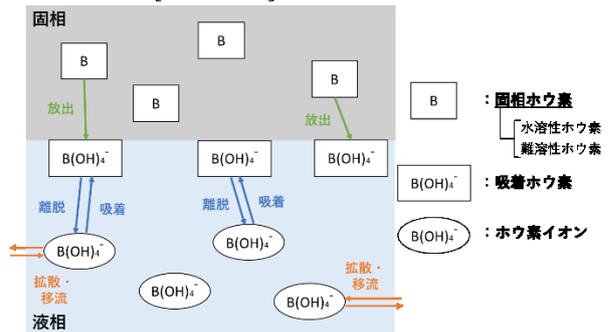


図-7 石炭灰混合材料中におけるホウ素存在形態

を出入りする流束については、以下の式(3)で表す。

$$q_s^B = -h(C_{free} - C_{free_s}) \quad (3)$$

ここで、 q_s^B : 境界面を通過するホウ素イオンの流束 [mmol/m²/s], h : イオン境界伝達係数[m/s], C_{free_s} : 境界におけるホウ素イオン濃度[mmol/l]で、 h は、既往研究におけるクロム酸イオン¹³⁾の値と同じ 1.0×10^{-3} [m/s]とした。

(3) フライアッシュからのホウ素放出モデル

FA-Dの実験結果より、ポズラン反応の進行に伴いホウ素が外部に溶出した可能性が示唆された。そこで、固相ホウ素を、フライアッシュの反応に伴って放出される難溶性ホウ素、反応に依らずに溶液と接触するだけで放出される水溶性ホウ素の二種類に分けて定義し、各計算ステップにおける固相ホウ素量、その増減分を式(4)、式(5)により計算する。

$$C_{bound}^n = (1 - R(n)) \cdot (1 - \alpha) \cdot \frac{C_0}{M_B} \quad (4)$$

$$Q_{bound} = \frac{C_{bound}^{n+1} - C_{bound}^n}{t^{n+1} - t^n} \quad (5)$$

ここで、 $C_{bound}^n \cdot C_{bound}^{n+1}$: ステップ n , $n+1$ における固相ホウ素量[mmol/m³], $t^n \cdot t^{n+1}$: ステップ 0 から n , $n+1$ までの時間[s], $R(n)$: ステップ n におけるフライアッシュ反応率, α : ホウ素含有量のうち水溶性ホウ素比率, C_0 : ホウ素含有量[mg/m³], M_B : ホウ素の原子量[g/mol]である。水溶性ホウ素比率はフライアッシュ単体の環告 46 号法の結果に比例すると仮定し、フライアッシュ単体に対する環告 46 号法におけるホウ素溶出率の 70%とした。

(4)ホウ素の吸着モデル

橋本ら¹⁴⁾の実験を参考に、液相中のホウ素イオンは水和生成物(C-S-H, エトリンガイト, モノサルフェート)によって吸着されることとし、式(6)~(9)から、液相中のホウ素イオン濃度と吸着イオンの固液平衡関係によって吸着イオン量の物質量の増減分を求める。また、固液平衡は瞬時には成り立たず、時間依存性を持つと仮定した。

$$C_{ads} = \sum C_{ads}^i \cdot M_i \quad (6)$$

$$C_{ads}^i = C_{ads_{prev}}^i + dC_{ads}^i \quad (7)$$

$$dC_{ads}^i = -A(C_{ads_{prev}}^i - C_{ads_{eq}}^i) dt \quad (8)$$

$$C_{ads_{eq}}^i = \frac{a_i \cdot W_{s_i} \cdot C_{free}}{1 + a_i \cdot C_{free}} \quad (9)$$

ここで、 C_{ads}^i : 水和物 i によるホウ素吸着量[mmol/mol], M_i : 水和物 i の生成量[mol/m³], $C_{ads_{prev}}^i$: 前ステップの水和物 i によるホウ素吸着量[mmol/mol], dC_{ads}^i : 前ステップから現ステップまでの吸着ホウ素の増減量[mmol/mol], A : ホウ素吸脱着係数[s⁻¹], dt : 前ステップから現ステップまで時間差[s], $C_{ads_{eq}}^i$: 無限時間後における水和物 i によるホウ素吸着量[mmol/mol], a_i : 水和物 i の吸着平衡定数[L/mmol], W_{s_i} : 水和物 i の飽和吸着量[mmol/mol], C_{free} : 溶液のホウ素イオン濃度[mmol/L]である。 A は 6.0×10^{-6} とし、図-8 に各水和生成物の固液平衡関係を示す。

(5)ホウ素イオンの移動モデル

イオンの流束 J_{ion} はクロム酸イオンのモデル¹³⁾を採用し、拡散と移流の両者を考慮した式(10)で表した。

$$J_{ion} = -\left(\frac{\phi \cdot S}{\Omega} \cdot \delta \cdot D_{ion}\right) \cdot \nabla C_{free} + \phi \cdot S \cdot \mathbf{u} \cdot C_{free} \quad (10)$$

ここで、 Ω : 屈曲度, δ : 収斂度, D_{ion} : イオンの自己拡散係数[m²/s], $\mathbf{u} = [u^x u^y u^z]$: 溶液の流れとともに移動するホウ素イオンの速度ベクトル[m/s]である。イオンのモル伝導率は 2.1×10^{-3} [S · cm²/mol]と設定したが、この妥当性については今後検討する必要がある。式中第一項は濃度勾配を駆動力とする拡散項, 第二項は空隙内の液状水自体の流れに輸送される移流成分である。屈曲度と収斂度には、クロム酸イオンの研究¹³⁾と同じ式を採用し、 r^{peak} : 空隙ピーク径[m]として式(11), 式(12)で表される。

$$\Omega = -1.5 \tanh\{8.0(\phi - 0.25)\} + 2.5 \quad (11)$$

$$\delta = 0.395 \tanh\{3.0(\log(r^{peak}) + 4.8)\} + 0.405 \quad (12)$$

4.2 タンクリーチング試験の再現および考察

(1) タンクリーチング試験の再現

再現したタンクリーチング試験のフラックスを図-9に示す。FA-A, B のケースでは、実際のフラックスがモデルによって良好に再現されていることがわかる。一方で、FA-C, D では実験より大きな値となっている。これは、図-6 に示した通り、現行モデルではフライアッシュの種類による反応性の違いを十分に追跡出来ていないため、フラックスが十分に再現できなかったものと推察される。また、計算されたフラックスの大小を見ると、養生温度 20°C では、FA-A>B>C>D の順で実験結果と一致し、FA-C, D のフラックスを過大評価してはいるものの、フライアッシュの種類による溶出挙動の違いが表れている。40°C では FA-A>B>D>C の順で実験結果と異なるが、これは FA-C, D の 40°C 養生における反応率が、解析モデルによって精度良く計算されていないためと推察される。

(2) 反応率がフラックスに与える影響

反応率がフラックスに与える影響を調べるため、FA-D の反応率が養生温度 20°C において元の計算値の約 0.7 倍、

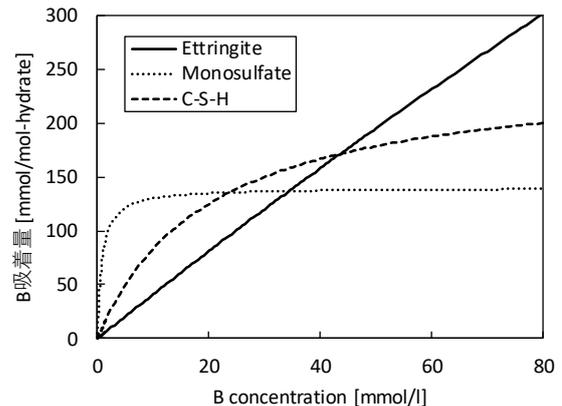


図-8 各水和生成物によるホウ素吸着力

40℃で約 1.3 倍となるように、FA-D の反応速度を変化させ(FA-D'), 感度解析を行った(図-10)。その結果、FA-D のフラックスは養生温度 20℃において減少する一方、40℃では増加した。40℃養生のフラックスの大小を比較すると、FA-A>D>B>C の順となり、実験と同様の傾向を示している。これらのことから、今後、解析精度が向上してフライアッシュの種類による反応性の違いを追跡できるようになれば、ホウ素溶出挙動の解析精度も向上するものと期待される。

5. まとめ

- ・タンクリーチング試験におけるホウ素溶出フラックスは、フライアッシュの性状により、材齢・養生温度の影響が大きい場合とそうでない場合があることが示された。
- ・溶出フラックスとの相関の強い材料特性として、単一バッチ試験における溶出濃度、硬化体の圧縮強度の 2 つが示された。
- ・提案したモデルによって、FA-A, B のフラックスが良好に再現され、フライアッシュの種類による溶出挙動の違いも解析結果に表れていた。
- ・FA-C, D のフラックスは、反応率の解析精度の向上によって、今後、精度良く追跡可能になると期待される。

参考文献

- 1) 石炭エネルギーセンター：石炭灰混合材料有効利用

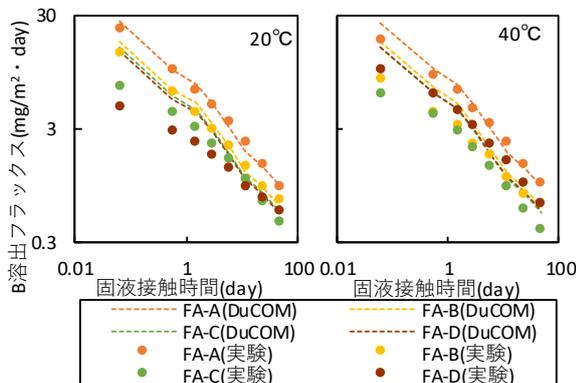


図-9 シミュレーションによるホウ素溶出フラックス

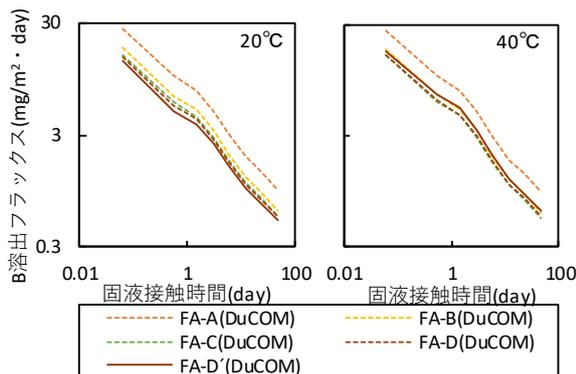


図-10 反応率がフラックスに与える影響

ガイドライン, 2018

- 2) 土木学会：循環型社会に適したフライアッシュコンクリートの最新利用技術, 2009
- 3) Hayashi, S. et al.: Chemical state of boron in coal fly ash investigated by focused-ion-beam time-of-flight secondary ion mass spectrometry (FIB-TOF-SIMS) and satellite-transition magic angle spinning nuclear magnetic resonance (STMAS NMR), *Chemosphere*, Vol.80, pp.881-887, 2010
- 4) 高木亮一, 松浦忠孝, 仲摩慎剛, 笹木圭子: 石炭灰を用いたセメント硬化体の有害元素溶出抑制に関する検討, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.41, No.1, pp.113-118, 2019
- 5) NEN: NEN 7345 Leaching Characteristics of Solid earthy and Stony Building and Waste Materials -Leaching Test-determination of the Leaching of Inorganic Components from Buildings and Monolithic Waste Materials with the Diffusion Test, 1995
- 6) 大沢栄也, 坂井悦郎, 大門正機: フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率, *セメント・コンクリート論文集*, No.53, pp.96-101, 1999
- 7) 大塚拓, 刈谷郁海, 井野場誠治, 石田哲也: タンクリーチング試験による石炭灰混合材料のホウ素溶出特性評価, *セメント技術大会講演要旨集*, pp.112-113, 2019
- 8) 吉野利幸, 鎌田英治, 桂修: 空隙指標で表したコンクリート強度式の提案とその検証, *コンクリート工学論文集*, Vol.7, No.2, pp.65-77, 1996
- 9) 大塚拓, 森慎一郎, 石川元樹, 坂井悦郎: フライアッシュの鉱物組成とポゾラン反応性, *セメント・コンクリート論文集*, No.63, pp.16-21, 2010
- 10) K. Maekawa, R. P. Chaube and T. Kishi : Modeling of concrete performance, E&FN SPON, 1999
- 11) K. Maekawa, T. Ishida and T. Kishi : Multi-scale modeling of structural concrete, Taylor and Francis, 2008
- 12) T. Wang, T. Ishida : Multiphase pozzolanic reaction model of low-calcium fly ash in cement systems, *Cement and Concrete Research*, Vol.122, pp.274-287, 2019
- 13) 高橋佑弥, 石田哲也: 熱力学連成解析によるセメント改良体の六価クロム不溶性・溶出過程の解析, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.67, No.1, pp.472-479, 2013
- 14) 橋本敦美, 伊藤靖, 佐藤道生, 羽原俊祐: 合成したセメント水和生成物による微粒元素(六価クロム, ヒ素, セレン, ホウ素, フッ素およびアルミニウム)の固定化について, *セメント・コンクリート論文集*, Vol.66, No.1, pp.71-78, 2012