

論文 混和材の混入が水酸化カルシウムの空間分布に及ぼす影響

小池 祐輝^{*1}・五十嵐 心一^{*2}

要旨: 反射電子像の画像解析法に空間統計学を導入し、種々の空間統計量を用いて、セメントペースト硬化体中の水酸化カルシウム空間構造の特徴を定量評価し、混和材の有無による組織形成の相違を考察した。その結果、普通セメントペーストにおいては、水和反応の進行にともなう水酸化カルシウム量の増大を空間構造の相違としてとらえることができ、その粒子寸法の増大も確認された。一方、混和材混入系ではポゾラン反応による水酸化カルシウムの消費が確認され、特にシリカフェーム混入ペーストにおいては、長期材齢にて残存する水酸化カルシウムは凝集性を有する空間配置を形成することが明らかとなった。

キーワード: 反射電子像, 水酸化カルシウム, ポゾラン反応, 水和反応, 空間統計量

1. 序論

セメント系材料は水和反応によって緻密な組織を形成し、所要の性能を発現していく。硬化体組織の緻密化は水和反応過程における水和生成物形成によりもたらされ、セメントの水和反応では充填されずに残存する毛細管空隙がコンクリートの性能に重大な影響を及ぼす。これに対し、シリカフェームやフライアッシュといった鉱物質混和材は、ポゾラン反応によって新たに生成物を析出し、これが残存毛細管空隙を充填することで、強度増進や耐久性を改善する重要な役割を有する。

一般に、ポゾラン反応度の測定は選択溶解法や不溶残分試験が用いられており、小早川ら¹⁾はフライアッシュの置換率を変化させたときの水酸化カルシウムの消費量に着目し、不溶残分から算出したポゾラン反応度と関連付けた考察を行っている。また、フライアッシュおよび水酸化カルシウム粉末を混入したセメントペーストから示差走査熱量分析により水酸化カルシウム量を測定し、材齢と水酸化カルシウム消費量の関係によってポゾラン反応度を推定するモデルの構築も行われている²⁾。しかし、水酸化カルシウムの総量だけでなく、その配置や粒子寸法も含めて理解することが、混和材混入時の配合設計や性能予測には必要であるとの指摘もされている³⁾。

コンクリートの微視的構造を直接観察可能な反射電子像に対して画像解析法を適用することで、セメントペーストの各構成相を明確に視認でき、水和生成物の中でも平均原子番号が一定値である水酸化カルシウムの定量も可能である。さらに、著者らは反射電子像の画像解析法に対して空間統計学⁴⁾の考え方を積極的に導入し、距離を変数とする確率関数により、未水和セメント粒子や毛細管空隙を粒子過程として、もしくはその重心点位置に着目した点過程として空間構造の特性を定量的に評価できることを示している^{5,6)}。すなわち、画像解析法と空間統計学を組み合わせれば、水酸化カルシウムの量や幾何

学的特徴が評価可能であると考えられる。しかし、セメントの水和反応の主たる生成物であり、ポゾラン反応の進行の重要な指標とも考えられる水酸化カルシウムに関してその空間統計量を評価した例はない。水酸化カルシウムがコンクリート中の高アルカリ性に寄与し、中性化やポゾラン反応の進行にも関わることを考慮すると、その空間特性を明らかにすることは水和反応の進行や耐久性に対しても有用な情報を与えると期待される。

本研究においては、反射電子像の画像解析にて抽出される水酸化カルシウムの空間分布を種々の空間統計量により定量評価する。鉱物質混和材の有無および材齢の進行にともなう水酸化カルシウムの空間構造の変化を、水和反応およびポゾラン反応の両面から考察し、組織形成の特徴と関連付けながら論ずることを目的とする。

2. 実験および評価法の概要

2.1 使用材料およびセメントペースト配合条件

セメントには、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）を使用した。混和材としては、シリカフェーム（密度：2.20g/cm³、平均径：0.1μm、SiO₂：90.8%、比表面積：20m²/g）およびJIS規格Ⅱ種相当品のフライアッシュ（密度：2.19g/cm³、比表面積：3450cm²/g）を使用し、JIS R 5201に準じて、水結合材比が0.40のセメントペースト供試体（直径50mm、高さ100mm）を作製した。混和材置換率はシリカフェームを10%、フライアッシュを15%とした。なお、シリカフェーム混入ペーストにおいては、ポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を結合材質量に対して1.0%の添加を行った。打設後24時間にて脱型し、所定材齢まで20℃の水中養生を行った。

2.2 反射電子像観察試料の作製

材齢1, 7, 28および91日にてセメントペースト供試体中央部から試料片を切り出し、エタノールに24時間浸

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学理工学域環境デザイン学類 教授 博(工) (正会員)

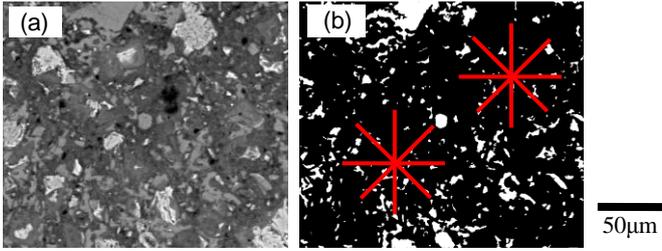


図-1 反射電子像および水酸化カルシウム相の2値画像上の放射線テンプレートの例

(普通セメントペースト, W/C=0.40, 材齢28日)

漬して水分を置換した。さらに、t-ブチルアルコールによる傾斜置換を施した後、凍結真空乾燥装置を用いて試料内部水の除去を行った。乾燥した試料に対して、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて観察面を注意深く研磨し、その表面に金-パラジウム蒸着処理を施し、反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用いて、観察倍率500倍にて無作為に抽出した試料研磨面の反射電子像10枚をコンピュータに取り込んだ(図-1(a))。1画像は1148×1000画素からなり、1画素は0.22μmに相当する。取得した反射電子像に対し、グレーレベルに基づき閾値を設定して2値化処理を行い⁷⁾、未水和セメントを抽出した。さらに、グレーレベルヒストグラムに対してオーバーフロー法⁸⁾により閾値を決定し水酸化カルシウム相を取得した。取得した未水和セメント粒子および水酸化カルシウム相の面積率を計測し、モデルベースのステレオロジーの原理に従いこれを体積率に等しいとした。また、得られた未水和セメント体積率(V_{CBEI})および初期のセメント体積率(V_{C0})から式(1)に基づき水と度 α_{BEI} を求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - (V_{CBEI} / V_{C0}) \quad (1)$$

また、画像解析ソフトウェアの機能を用いて粗大毛細管空隙の重心点位置を算出した。この重心点位置の位置ベクトルを \mathbf{x}_i として、これを点過程 $X = \{\mathbf{x}_i; i=1, \dots, n\}$ とした。

2.3 2点相関関数⁹⁾

(1)定義

2点相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに画像上に落とした時、その線分の両端が同一相上に載る確率関数であり、対象相の分散性状を評価する手法として用いられている。今、セメントペースト中の着目相を Y とし、任意の点 \mathbf{x}_i ($i=1, 2, \dots, n$)に関して次のような指示関数 $I(\mathbf{x}_i)$ を式(2)により定義する。

$$I = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in Y) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin Y) \end{cases} \quad (2)$$

$\mathbf{x}_i \in Y$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i)=1\}$ と書くこととすると、任意の線分 r の両端が同一相に載るということは、式(3)で定義される。

$$\begin{aligned} S_2^{(r)}(r) &= \langle I(\mathbf{x}_i)I(\mathbf{x}_j) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_i)=1, I(\mathbf{x}_j)=1\} \end{aligned} \quad (3)$$

$r = |\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i|$
ここに、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

さらに、2点相関関数 $S_2^{(r)}(r)$ を拡張して考えると、任意の距離 r 離れた2点だけでなく、その間を結ぶ直線経路が全て同じ相に載る確率も算出できる。これを2点間直線経路相関関数と呼ぶこととし、定義を式(4)に示す。

$$\begin{aligned} L_2^{(r)}(r) &= \langle I(\mathbf{x}_1) \dots I(\mathbf{x}_j) \dots I(\mathbf{x}_n) \rangle \\ &= P\{I(\mathbf{x}_1)=1, \dots, I(\mathbf{x}_j)=1, \dots, I(\mathbf{x}_n)=1\} \end{aligned} \quad (4)$$

ここに、点 \mathbf{x}_j は点 \mathbf{x}_1 と \mathbf{x}_n を結ぶ線分上の点($1 \leq j \leq n; j=1, 2, \dots, n$)である。

(2)計算方法

本研究においては、2点相関関数を求めるため放射線テンプレートをを用いた(図-1(b))。抽出した水酸化カルシウム相の2値画像に対し、任意の位置に所定の長さ r を持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が同一相上に載るか否かを判定した。この操作を画像上の複数の箇所まで総点数10000点となるまで繰り返した。放射線の長さを0から最大350画素まで変化させ、それぞれの距離に対応する2点相関関数を求めた。

2.4 点過程統計量⁴⁾

(1)点密度

点過程統計量とは、観察視野 W においてランダムに分散している点 $\mathbf{x}_i \in X$ に関して、距離を変数としてその分布パターンを定量化し、点の分布特性を評価する確率関数である。その関数の計算において基本となるパラメータである点密度 $\hat{\lambda}$ は、式(5)により定義される。

$$\hat{\lambda} = N(W) / A(W) \quad (5)$$

ここに、 $A(W)$ は領域面積、 $N(W)$ は領域内の点個数である。

(2)K関数

K関数とは、任意の点から半径 r 以内に存在する他の点個数から、凝集性や規則性といった空間分布を反映するパラメータである。点密度で正規化されているため、点の個数に関わることなく評価可能である。前出の空隙重心点 $\mathbf{x}_i \in X$ を中心とする半径 r の2次元球 $b(\mathbf{x}_i, r)$ 内に、他の粒子重心点 $\mathbf{x}_j \in X$ ($i \neq j$)が存在するか否かを判定し、K関数 $\hat{K}(r)$ を式(6)により計算した。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}^2} \sum_{i \neq j} \frac{\mathbf{1}(\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\| \leq r)}{s(\|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|)} \quad (6)$$

ここに、 $\mathbf{1}(\cdot)$ は (\cdot) 内が真であれば1、偽であれば0を与える指示関数である。また、 $s(x)$ は式(7)より与えられるエッジ補正係数であり、 a 、 b は観察視野の辺長を表わす。

$$s(x) = ab - x(2a + 2b - x) / \pi \quad (7)$$

$$x = \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j\|$$

2.5 強熱減量試験

2.1と同様に作製、養生を行った供試体から所定材齢

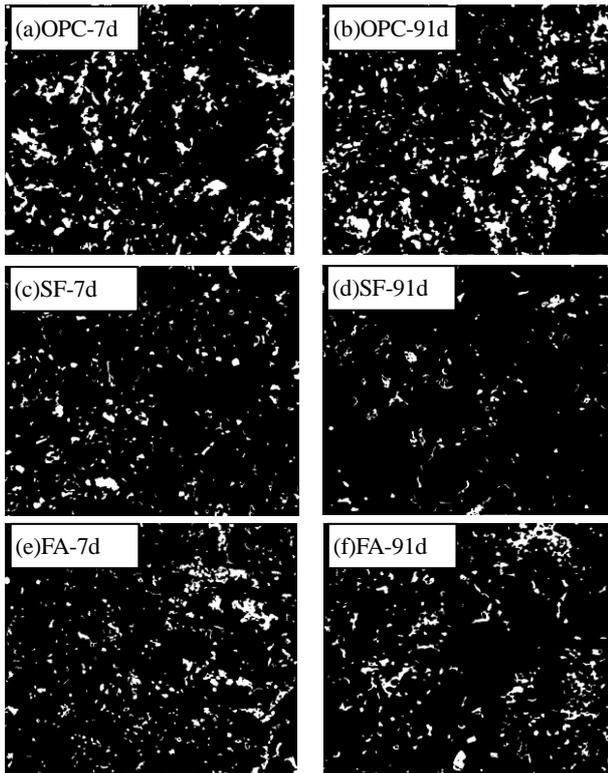


図-2 水酸化カルシウム相の2値画像 50μm

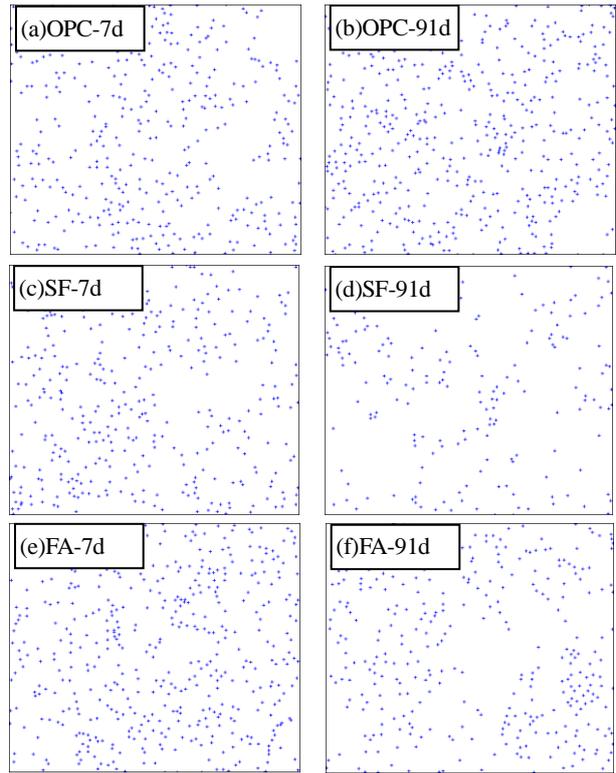


図-3 水酸化カルシウム重心点分布の例 50μm

にて試料を採取し、110°Cの炉乾燥を行った。乾燥後の試料を用いて、JIS R 5202 に準じて 1000°C で強熱し、式(8)により強熱減量(IG)を算出した。

$$IG = (M_{110} - M_{1000}) / M_{110} \quad (8)$$

ここに、 M_{110} は 110°C 乾燥後の質量、 M_{1000} は 1000°C 強熱後の質量である。

2.6 不溶残分試験

2.1 と同様に作製、養生を行った供試体から所定材齢にて試料を採取し、110°Cの炉乾燥を行った。乾燥後の試料を用いて、JIS R 5202 に準じて、式(9)により不溶残分(IS)を算出した。

$$IS = M_{insol} / M_{110} \quad (9)$$

ここに、 M_{insol} は残分の質量を表わす。

2.7 ポゾラン反応度の推定^{10),11)}

ポゾラン反応度は、初期のポゾラン量と所定材齢までに消費したポゾラン量の比で定義される。未反応ポゾラン量を 2.6 にて求め、不溶残分値を 2.5 にて求めた強熱減量値で補正することにより、セメントペースト固体分の質量に対する未反応ポゾラン量を算出した。初期のポゾラン材の質量との差から、式(10)により算出した。

$$R = \left[\left(\frac{IS_0}{1 - IG_0} \right) - \left(\frac{IS_t}{1 - IG_t} \right) \right] / \left[\left(PE \cdot \frac{IS_{po}}{1 - IG_{po}} \right) \right] \quad (10)$$

$$IS_0 = (1 - PE) \cdot IS_{CE} + PE \cdot IS_{po} \quad (11)$$

$$IG_0 = (1 - PE) \cdot IG_{CE} + PE \cdot IG_{po} \quad (12)$$

ここに、 IS_0 は初期のセメントペーストの不溶残分、 IS_t は材齢 t 日のセメントペーストの不溶残分、 IG_0 は初期の

セメントペーストの強熱減量、 IG_t は材齢 t 日のセメントペーストの強熱減量、 PE はポゾラン材の置換率、 IS_{po} はポゾラン材の不溶残分、 IG_{po} はポゾラン材の強熱減量、 IS_{CE} はセメントの不溶残分、 IG_{CE} はセメントの強熱減量を表わす。

3. 結果および考察

3.1 水酸化カルシウムの生成状況

図-2 は材齢 7 日および 91 日における水酸化カルシウム相の 2 値画像の代表的な例を示したものである。普通セメントペースト (OPC) では、材齢 7 日において粗大な粒子が確認され、材齢 91 日ではその量も増えているのがわかる。一方、シリカフェーム (SF) およびフライアッシュ混入ペースト (FA) では、材齢 91 日にかけて水酸化カルシウム粒子が減少しており、特にシリカフェーム混入ペーストにて顕著である。

図-3 は、材齢 7 日および材齢 91 日における水酸化カルシウム重心点位置分布の例を示したものである。材齢の進行にともない、普通セメントペーストにおいては点個数の増大が確認されるが、混和材混入系では点の個数は減少している。また、点の分布パターンを見ると、いずれの画像においても視覚的にはランダムに配置されているような印象を受けるが、材齢 91 日のシリカフェーム混入ペーストにおいては、点が画像全体ではなく局所的に存在するような空間分布を形成している。

図-4 は、混和材の有無による水和度の経時変化を示

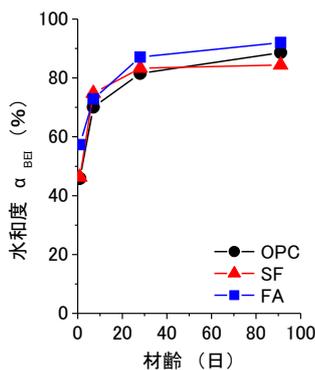


図-4 水和度の経時変化

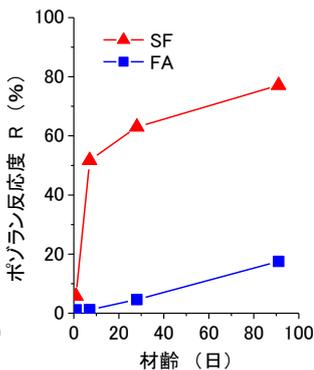


図-5 ポゾラン反応度の経時変化

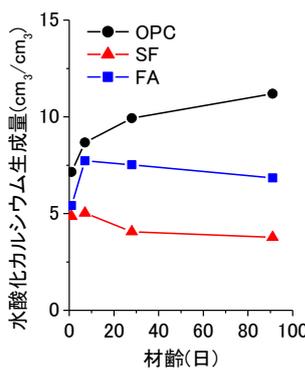


図-6 水酸化カルシウム量の経時変化

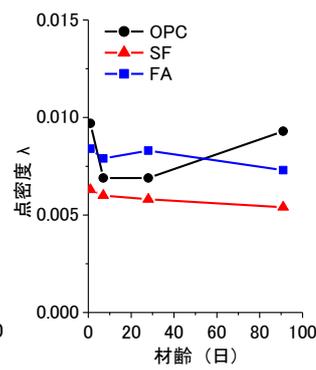


図-7 水酸化カルシウム点密度の経時変化

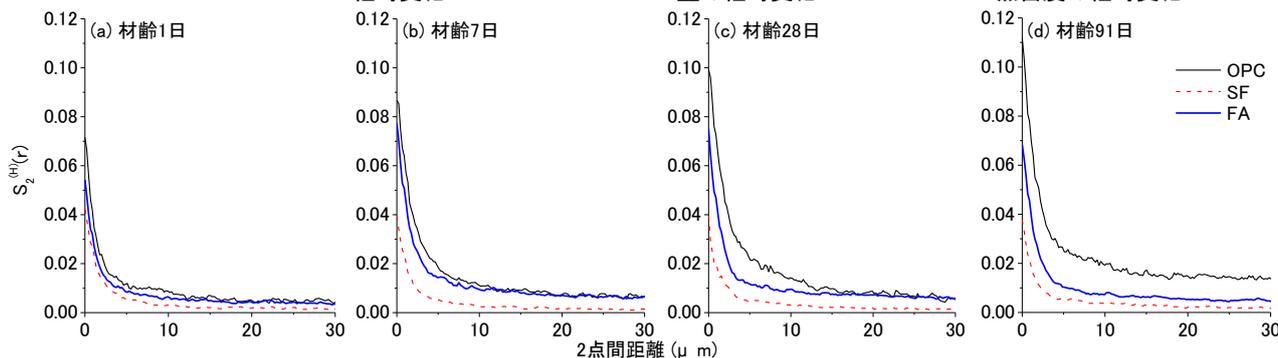


図-8 2点相関関数の経時変化

したものである。いずれのセメントペーストにおいても、材齢の進行にともない水和度は増加する。材齢1日の水和度に注目すると、普通セメントペーストよりもシリカフェーム混入ペーストは若干大きく、フライアッシュ混入ペーストは明らかに大きい。鋳物質混和材は反応生成物の析出核となるため、これらを混入することで材齢初期の水和反応が促進され、反射電子像観察による水和度にもその傾向が表れている。この傾向は材齢28日まで継続しているが、材齢91日になるとシリカフェーム混入ペーストの水和度が普通セメントペーストを下回っている。

図-5は、混和材混入ペーストにおけるポゾラン反応度の経時変化を示したものである。シリカフェーム混入ペーストは若材齢時から反応を開始しており、材齢7日以降も緩やかに反応が続いている。一方、フライアッシュ混入ペーストは材齢7日までほとんど反応しておらず、材齢91日における反応度も20%程度である。

図-6は、画像解析により求めた水酸化カルシウム量の経時変化を示したものである。普通セメントペーストにおいては、材齢の進行にともない水酸化カルシウム量が増大している。一方、混和材を混入した場合、セメントの水和反応は活発に進行しているが(図-4)、総量は材齢7日以降漸減する傾向が認められる。また、混和材の種類に着目すると、シリカフェーム混入ペーストの方が水酸化カルシウムの消費傾向が強いといえる。

図-7は、水酸化カルシウム点密度の経時変化を示したものである。普通セメントペーストの場合、材齢7日

にかけて点密度は減少しているが、その後増大している。水和反応の進行にともない水酸化カルシウム粒子が成長、結合することを考慮するならば^{12),13)}、若材齢時に粒子同士の結合が多く行われ、長期材齢にかけて粒子が細かく析出する傾向があると考えられる。一方、混和材混入系における点密度は材齢が進行しても若干減少する程度である。水酸化カルシウムの生成だけでなく消費も同様に行われることから、これらが影響し合い点密度はほぼ一定値を示したものと推察される。

普通セメントペーストの場合、水和度の増大とともに水酸化カルシウム生成量も増大し、点密度の変化から見ても水酸化カルシウムの析出だけでなく粒子が結合する傾向が認められる。しかし、混和材混入ペーストにおいては必ずしも同様の傾向は認められない。すなわち、水酸化カルシウムの空間構造が混和材の有無により相違することは、画像による視覚的な印象だけでなく空間統計量の基本パラメータの変化からも明らかである。

3.2 水酸化カルシウムの空間分布

図-8は、普通セメントペーストおよび混和材混入ペーストにおける水酸化カルシウムの2点相関関数の経時変化を示したものである。材齢の進行にともない、各セメントペースト間の2点相関関数値の差は増大している。また、いずれの材齢においても、普通セメントペーストの水酸化カルシウム体積率が最も高く、同一距離における2点相関関数値も高い。混和材混入系を比較した場合には、シリカフェーム混入ペーストにおける体積率およ

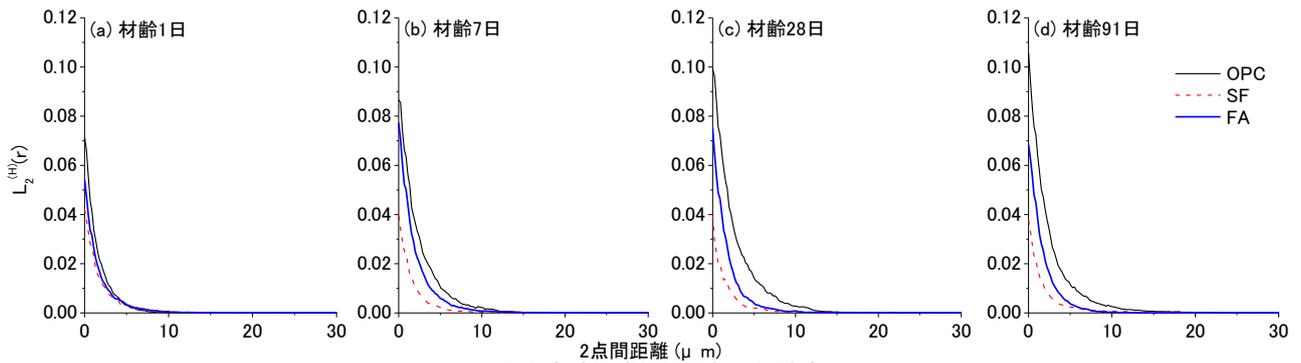


図-9 2点直線経路相関関数の経時変化

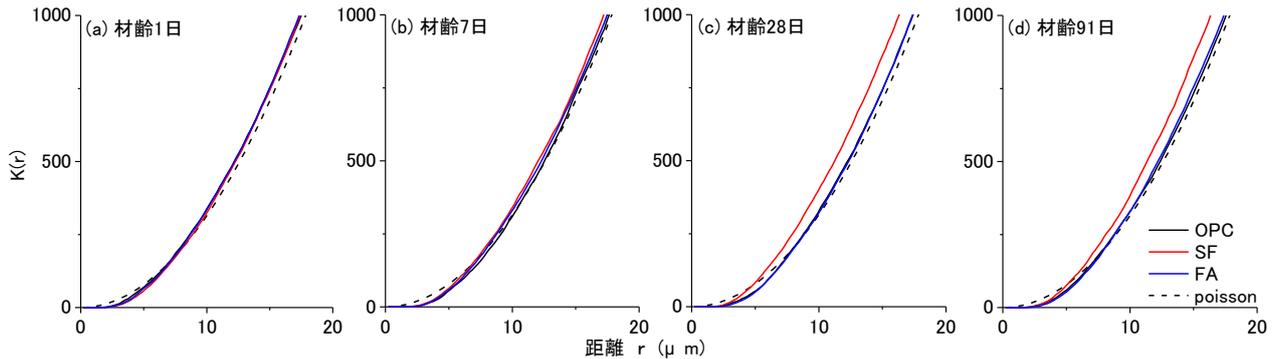


図-10 K関数の経時変化

び関数値が最も低い。また、2点相関関数値がほぼ一定の値を示すようになるまでの距離（構造距離）に着目すると、材齢1日においては普通セメントペーストが約 $12\mu\text{m}$ であり、混和材混入ペーストの $10\mu\text{m}$ 程度に比べて若干大きい。しかし、材齢7日以降では、普通セメントペーストが $20\mu\text{m}$ 、フライアッシュ混入ペーストでは $15\mu\text{m}$ と増大するが、シリカフェーム混入ペーストにはほとんど変化が無い。2点相関関数が示す構造距離は正の相関範囲を表わすパラメータであり、構成相としての粒子寸法も反映する。また、空間分布を記述するのに必要な要素の範囲も示すことから、普通セメントペーストでは水和反応の進行にともない粒子が成長し、結果としては構造がより不均質に分布していることを示している。一方、混和材を混入することで材齢初期における水和反応が促進され、水酸化カルシウムの析出雰囲気は増大するが、2点相関関数が表すように、混和材混入ペーストでは細かい粒子によって空間構造が形成されていると推察できる。

図-9は、普通セメントペーストおよび混和材混入ペーストにおける水酸化カルシウムの2点間直線経路相関関数の経時変化を示したものである。関数値が0に収束する距離に着目すると、材齢1日ではいずれのセメントペーストにおいても $10\mu\text{m}$ 程度であるが、普通セメントペーストでは材齢7日にかけて $15\mu\text{m}$ 程度に増大し、その後は変化していない。一般に、普通セメントペーストにて析出した比較的大きな水酸化カルシウム相は材齢1日から成長を開始し、材齢7日以降でその成長が終息す

る¹⁴⁾。ゆえに、2点間直線経路相関関数は粒子寸法の増大を適切に反映しているようである。一方、混和材を混入した場合、ポゾラン反応の開始時期が異なるため水酸化カルシウム体積率は相違するが、収束距離は材齢1日からほとんど変化していない。ポゾラン反応により水酸化カルシウムが消費され、生成量が増えないだけでなく、その粒子の成長も抑制されているようである。

図-10は、普通セメントペーストおよび混和材混入ペーストにおける水酸化カルシウムのK関数の経時変化を示したものである。図中の破線は、完全ランダム分布である2次元ポアソン過程に相当するK関数値を示している。いずれのセメントペーストにおいても、K関数値が0となる距離は $2.5\mu\text{m}$ 程度であり、任意の水酸化カルシウム重心点の周囲に他の重心点が存在しない領域（ハードコア領域）が確認できる。普通セメントペーストにおいては、材齢が進行しても関数値はほとんど変化せず、破線と同一の値をとる。水酸化カルシウムの結合や新たな粒子の析出によって点密度は変化するが、その空間分布は基本的にランダム性を有する状態を継続することがわかる。

混和材混入系に着目すると、フライアッシュ混入ペーストにおいては、材齢の進行にともなう関数値の変化はほとんどなく、点過程としては普通セメントペーストと同様の空間分布を形成している。しかし、シリカフェーム混入ペーストの場合、材齢初期の関数値は他の配合と同様の傾向を示すが、材齢28日以降の関数値は増大し破線を上回っている。すなわち、水酸化カルシウム重心点

は凝集性を有する空間配置へとシフトし、普通セメントペーストと異なる傾向が認められる。

水酸化カルシウムは液相に析出するため、材齢の進行にともない組織が密になっていくと析出可能な領域は限定されるが、初期に析出した粒子が残存することにより、普通セメントペーストでは系全体にランダムに配置される。また、水酸化カルシウムの消費が確認されるフライアッシュ混入系の空間配置も普通セメントペーストと同様であるが、ポゾラン反応の開始時期が遅く反応度も低いため、材齢初期における水酸化カルシウムの生成が強く影響し、系全体に粒子が残存すると推察される。一方、シリカフェームは材齢初期から活発に反応し水酸化カルシウム粒子を消費させ、他の配合よりも液相領域が限られるようになる。このため、水酸化カルシウムが局所的に析出し凝集的な空間分布特性を形成すると考えられる。

4. 結論

反射電子像にて同定される水酸化カルシウム生成過程を空間統計量により定量的に評価した。本研究にて得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) 普通セメントペーストは水和反応の進行にともない水酸化カルシウムを析出していくが、鉱物質混和材を混入した場合、水酸化カルシウムの消費はその量だけでなく空間構造にも影響する。
- (2) 材齢初期における水酸化カルシウムは系全体にランダムに分散する空間分布特性を有する。しかし、シリカフェームを混入した場合、材齢の進行にともない水酸化カルシウムの配置は凝集性を有する。
- (3) 鉱物質混和材が水酸化カルシウムの空間分布に及ぼす影響はシリカフェームを混入した場合において最も顕著である。これは、ポゾラン反応の開始時期およびそれにともなう微細組織の変化に依存する。

謝辞：

本研究を行うにあたり、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究 C，課題番号：21560482，研究代表者：五十嵐心一）の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：セメント硬化体中のフライアッシュのポゾラン反応率と各種要因の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.22，No.2，pp.67-72，2000
- 2) Saeki, T., Monteiro, P. J. M. : A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures, Cement and Concrete Research,

Vol.35, No.10, pp.1914-1921, 2005

- 3) Papadakis, V. G. : Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash, Cement and Concrete Research, Vol.29, No.11, pp.1727-1736, 1999
- 4) Stoyan, D., Kendall, W. S. and Mecke, J. : STOCHASTIC GEOMETRY and APPLICATIONS, 2nd ed., JOHN WILEY & SONS Ltd, 1995
- 5) 五十嵐心一，米山義広，渡辺暁央：水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化，土木学会論文集，部門 E，No.3，pp.444-458，2007
- 6) 小池祐輝，五十嵐心一，Dang, G. H. : 点過程統計量による粗大毛細管空隙空間構造の定量評価，コンクリート工学年次論文集，Vol.31，No.1，pp.721-726，2009
- 7) Scrivener, K.L. and Pratt, P.L.: Back-scattered electron images of polished cement sections in scanning electron microscope, Proceeding 6th International Conference on Cement Microscopy, New Mexico, pp.145-155, 1984.
- 8) Wong, H. S., Head, M. K. and Buenfeld, N. R. : Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, Vol.36, No.6, pp.1083-1090, 2006
- 9) Coker, D.A. and Torquato, S. : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- 10) 小早川真，黄光律，羽原俊祐，友澤史紀：水比、混合率および養生温度がフライアッシュのポゾラン反応に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.21，No.2，pp.121-126，1999
- 11) 渡辺暁央，五十嵐心一，川村満紀：反射電子像の画像解析による鉱物質混和材混入ペーストの細孔構造の解明，土木学会論文集，No.781，V-66，pp.145-155，2005
- 12) Diamond, S. : Calcium hydroxide in cement paste and concrete – a microstructural appraisal, Materials Science of Concrete Special Volume : Calcium Hydroxide in Concrete, The American Ceramic Society, pp.37-58, 2001
- 13) Mindess, S. : The strength and fracture of concrete : The role of the calcium hydroxide, Materials Science of Concrete Special Volume : Calcium Hydroxide in Concrete, The American Ceramic Society, pp.143-154, 2001
- 14) 羽原俊祐：コンクリートの構造とその物性，分かりやすいセメント科学，社団法人セメント協会，pp.78-104，1993