

# 論文 コンクリート用火山ガラス微粉末の混合によるセメント使用量削減効果の考察及び長期強度発現とそのメカニズムに関する考察

楠元 宏治\*1・野口 貴文\*2・友寄 篤\*3・袖山 研一\*4

**要旨:** 量産を想定した方法により製造した火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの、結合材水比と 28 日圧縮強度の B/W-F 関係式によりセメント使用量削減効果を評価し、BET 比表面積約 11 m<sup>2</sup>/g の微粉では置換率 10 %でも調合管理強度 50 N/mm<sup>2</sup>で単位セメント量が 100 kg 以上削減されることを示した。長期材齢においては BET 比表面積約 3 m<sup>2</sup>/g の粗粉でも良好な強度発現が認められた。長期材齢での遷移帯近傍の元素分布の比較から、火山ガラス微粉末のポゾラン反応により脆弱な Ca(OH)<sub>2</sub> 結晶が消費されることと、生成したケイ酸カルシウム水和物 C-S-H が遷移帯の粗大な空隙を充填することが強度発現に寄与すると推察した。

**キーワード:** 火山ガラス, 混和材, セメント使用量削減, 圧縮強度, ポゾラン反応, 遷移帯

## 1. はじめに

地球温暖化への懸念から CO<sub>2</sub>排出量の削減が急務となる中で、セメント製造の過程ではクリンカー焼成時に多量の CO<sub>2</sub>が排出されている。このことからセメント使用量の削減が望まれており、未利用資源の有効活用の側面からもセメントに置き換わる反応性を持つ産業副産物の混和材利用に関する研究が世界中で行われてきた。日本国内では高炉セメントの形で高炉スラグ微粉末が普及しており、世界的にもフライアッシュの実用化は進んでいるが、2007 年時点においても、環境問題への対応から高炉スラグ微粉末や特にフライアッシュの副産物が減少していくことが指摘されている<sup>1)</sup>。その後、2015 年 12 月にパリ協定が採択され世界各国が温室効果ガスの削減目標を作成・提出して対策を進める中で、指摘の通りに石炭火力発電の先行きは不透明な状況にある。そこで近年では天然ポゾランである火山ガラス微粉末のコンクリート混和材としての利用可能性が見出されている。日本国内の火山性堆積物を豊富な天然資源として有効利用しようという動きである。

天然ポゾランのコンクリート用混和材として、現在最も実用化に向けた検討が進んでいるのが南九州の火砕流堆積物である入戸シラス由来の火山ガラス微粉末である。入戸シラスは地域によって全体としての物性変動はあるが、それに含有される火山ガラス質は物性変動が小さいことが示されており<sup>2)</sup>、さらに通常では穀物や産業廃棄物の選別に用いられているエアテーブルと呼ばれる装置を活用して、入戸シラス原鉱に含まれる結晶質、軽石、火山ガラス質、粘土質分の各成分を比重の違いにより分離することで、原鉱から高純度の火山ガラス質を低コストで選別することも可能となっている<sup>3)</sup>。選別された火

山ガラスを粉砕して製造される火山ガラス微粉末の物性についても、1 か月間連続製造した実験によりその変動が小さいことが示されており、製造した火山ガラス微粉末を用いたモルタルによる試験では、強度・流動性ともに安定した性能が期待されることが確認されている<sup>2)</sup>。

既報<sup>4)</sup>では、W/B=20%、50%、60%において、火山ガラス微粉末を一定量セメントに置換すると材齢 7 日から良好な強度発現があることが確認されている。一方で、実用的な結合材水比と材齢 28 日における圧縮強度の関係式 (B/W-F 関係式) は確認されておらず、その長期材齢における強度の推移についても検討が少なく<sup>5)</sup>、強度発現メカニズムに関する分析も不十分となっている。また、実用化に向けては、火山ガラス微粉末の環境性能に関する分析も十分ではない。特に、火山ガラス微粉末導入の意義として、セメント使用量の削減効果については評価する必要がある。

本研究では、コンクリート混和材としての火山ガラス微粉末の実用化に向けて、B/W-F 関係式を実験により求めることで、セメント使用量削減効果を定量的に評価した。合わせて、データが不十分であった長期材齢における強度の推移の粉末度や置換率による違いと、強度発現メカニズムに関する考察も行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用した火山ガラス微粉末

本研究では鹿児島県鹿屋市申良町の採掘業者より取り寄せた前処理なしの入戸シラスを原鉱とし、既報<sup>4)</sup>と同様にエアテーブルにより原鉱から火山ガラス質を分離したのち、ローラーミルにより粉砕したものを VGR とし、VGR を汎用サイクロンで分級した微粒分を RMF、

\*1 東京大学 工学部建築学科 (学生会員)

\*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻教授 工学博士 (フェロー会員)

\*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻学術支援専門職員 工学修士 (正会員)

\*4 鹿児島県工業技術センター (正会員)

表-1 火山ガラス微粉末の化学組成及び粉体特性

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ig.loss	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	平均粒径(μm)
RMF	73.0	0.21	13.1	2.38	0.06	0.32	1.51	3.59	3.32	0.04	2.47	10.4~11.6	1.8~1.9
VGR	73.9	0.20	12.8	1.89	0.05	0.30	1.44	3.78	3.34	0.03	2.25	6.3~6.7	4.2~4.3
RMC	74.3	0.19	12.6	1.78	0.05	0.28	1.39	3.75	3.35	0.03	2.25	2.7~3.5	5.6~5.8

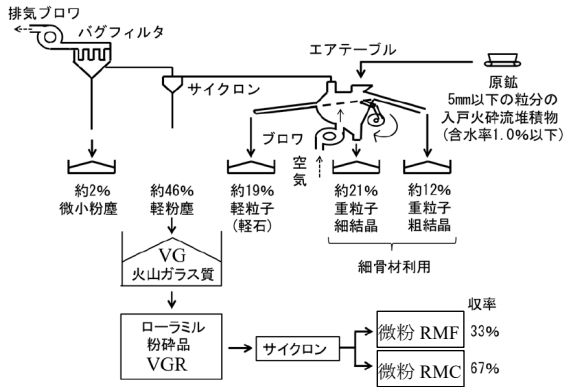


図-1 火山ガラス微粉末の製造方法

粗粒分を RMC とした。火山ガラス微粉末の化学組成及び粉体特性を表-1 に、火山ガラス微粉末の製造方法の概要と収率を図-1 に示す。なお、既報<sup>2)</sup>ではローラーミルによる一次粉砕後、ジェットミルによる二次粉砕を経た後サイクロン分級し、より粉末度の高い微粉末 RJC

を得ているが、ジェットミルによる粉砕には多大なエネルギーを費やし、大きなコストがかかるため実用的ではない。本研究では、実用化に向けた検討として、より低コスト・省エネルギーで製造できる量産型の RMF, RMC, VGR の 3 種の火山ガラス微粉末を用いた。

2.2 B/W-F 関係式算出のための試験練り

環境性能評価のための結合材水比と強度の関係式 (B/W-F 関係式) を得るために、試験練り及び圧縮強度試験を以下の 2 つのシリーズに分けて行った。また、長期強度の推移を明らかにするために、シリーズ I では材齢 52 週、シリーズ II では材齢 26 週まで圧縮強度試験を行った。実験は実出荷しているレディーミクストコンクリート工場の試験室で行い、使用材料も火山ガラス微粉末以外は実出荷に用いるものと同じものを用い、B/W-F 関係の比較における普通ポルトランドセメント OPC 単味のデータは、同工場が実際に採用している関係式を用いた。使用した材料を表-2 に、調合条件とスランブ、空気量、フローを表-3 に示す。

表-2 使用材料

種類	物性など	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	記号
結合材	セメント	普通ポルトランドセメント	3.15 OPC
	火山ガラス微粉末	表-1の通り	
細骨材	石灰砕砂	大分県津久見市上青江産	2.67 S1
	硬質砂岩砕砂	鹿児島県日置市吹上町尻産	2.62 S2
粗骨材	石灰砕石	大分県津久見市上青江産	2.7 G1
	硬質砂岩砕石	鹿児島県日置市吹上町尻産	2.64 G2
化学混和材	高性能AE減水剤	ポリカルボン酸系	- HRWR
	AE剤	アルキルエーテル系	- MA

表-3 コンクリートの調合条件とフレッシュ性状

シリーズ	W/B (%)	記号	OPC (kg/m <sup>3</sup> )	混和材 (kg/m <sup>3</sup> )	水 (kg/m <sup>3</sup> )	S1 (kg/m <sup>3</sup> )	S2 (kg/m <sup>3</sup> )	G1 (kg/m <sup>3</sup> )	G2 (kg/m <sup>3</sup> )	HRWR (kg/m <sup>3</sup> )	MA (kg/m <sup>3</sup> )	スランブ (cm)	空気量 (%)	フロー (cm)		
I	60	Plain	287	0	172	235	689	645	269	2.01	0.57	20.5	5.0	37.7 35.5		
		RMF20%	230	57	172	230	679	645	269	2.30	0.86	19.0	5.9	31.8 29.4		
		RMC20%	230	57	172	230	679	645	269	1.87	0.00	20.0	5.4	29.2 28.4		
		VGR20%	230	57	172	230	679	645	269	1.87	0.57	19.0	5.9	30.5 31.2		
	50	RMF20%	272	68	170	222	647	645	269	3.06	0.00	19.0	5.7	31.5 29.8		
		RMC20%	272	68	170	222	647	645	269	2.04	0.34	20.0	4.9	33.0 30.9		
		VGR20%	272	68	170	222	647	645	269	2.21	0.34	19.0	4.6	30.5 30.0		
		RMF20%	398	99	174	171	500	678	285	4.47	0.00	19.0	5.9	31.8 29.4		
	35	RMC20%	398	99	174	171	500	678	285	4.72	0.50	20.0	3.7	34.0 32.1		
		VGR20%	398	99	174	171	500	678	285	3.98	0.00	20.0	3.4	30.5 30.7		
		II	60	RMF5%	273	14	172	232	686	645	269	2.01	0.00	18.5	5.8	30.0 30.5
				RMF10%	258	29	172	232	684	645	269	2.01	0.00	18.0	5.2	28.0 28.0
50	RMF5%		323	17	170	224	655	645	269	3.06	0.00	20.5	4.8	37.3 37.0		
	RMF10%		306	34	170	222	655	645	269	3.06	0.00	20.0	5.4	34.0 33.0		
40	RMF5%	408	22	172	190	561	678	285	3.01	0.00	19.0	3.5	30.1 30.0			
	RMF10%	387	43	172	190	555	678	285	3.66	0.00	21.0	4.0	34.6 34.8			

まずシリーズ I として、粉末度の違いが強度発現に与える影響を比較するため、粉末度の異なる 3 種類の火山ガラス微粉末 RMF, RMC, VGR を用いて、セメント内割の置換率を質量比で 20 % として各種の火山ガラス微粉末を混合したコンクリート供試体 (φ100×200mm 円柱) を、水結合材比 W/B=60%, 50%, 35% の 3 水準で作製し、圧縮強度試験を行った。また、火山ガラス微粉末の混合による長期強度発現を確認するため、W/B = 60% については基準となる置換率 0% のコンクリート供試体 (Plain と表記する) も作製した。練り混ぜは、強制二軸練りミキサーを用いて、結合材と細骨材の空練りを 15 秒間行った後、混和剤と水を投入して 60 秒間練り混ぜ、粗骨材を加えてさらに 60 秒間練り混ぜるという手順で行った。目標空気量 5±1.5 % と目標スランプ 18±2.5 cm を満たすように化学混和材量を調整した。養生方法は水中養生 (20℃) とした。

次に、シリーズ II としては、火山ガラス微粉末のセメントに対する置換率による強度発現性の違いを分析するため、火山ガラス微粉末 RMF を置換率 5%, 10% で混合したコンクリート供試体 (φ100×200 mm 円柱) を、W/B = 60%, 50%, 40% の 3 水準で作製し、圧縮強度試験を行った。練り混ぜ法と化学混和剤量の調整法、養生方法はシリーズ I と同様とした。

### 2.3 XRD による定性分析

十分な水和反応後の反応生成物について分析するため、材齢 52 週の圧縮試験後の供試体中央部の切断円盤 (厚さ 1 cm) を粗粉砕した際に発生した微粉 (105 μm 以下) に対し XRD (X 線回折) 装置を用いて定性分析を行った。

火山ガラス微粉末の混合による影響を明らかにするため、シリーズ I の材齢 52 週、W/B=60% の Plain と RMF20% 置換の供試体を用いた。

### 2.3 SEM-EDX による元素分析

強度発現メカニズムの考察のため、圧縮試験後の供試体の一部に対し、SEM-EDX (エネルギー分散型 X 線分光) による元素分布の分析を行った。2.3 と同様にシリーズ I の材齢 52 週、W/B = 60% の Plain と RMF20% 置換の圧縮試験後の供試体を用いた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 材齢 28 日における B/W-F 関係式

火山ガラス微粉末の実用化によるセメント使用量削減効果の定量的な評価を可能にするため、結合材水比 B/W と材齢 28 日における圧縮強度 F の関係をグラフ上にプロットし、近似曲線の関係式を得た。その結果を図-2 に示す。なお、図中には同一材料を用いて実出荷しているレディーミクストコンクリート工場が使用している関係式を OPC として記載し、シリーズ I で得られた水セメント比 60% の Plain のデータを Plain として記載した。3 水準の試験練りを回数 n = 1 で近似しているため、n = 4 で近似している OPC と比べると、今回得られた結果にはやや変動があるが、比表面積の大きい RMF では、置換率 5% でも OPC 単味の場合より強度発現性は大きく、置換率 20% までその傾向が認められた。VGR を混合した場合は OPC 単味の場合よりわずかに強度発現が良くなった。比表面積の小さい RMC を混合した場合は OPC 単味の場合をわずかに下回る結果となった。

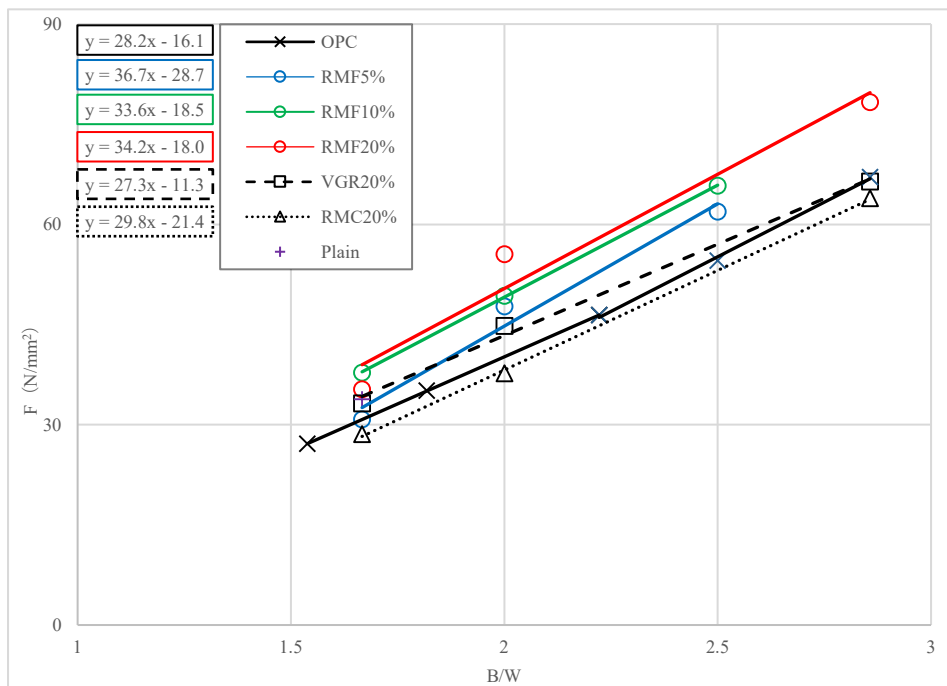


図-2 材齢 28 日における結合材水比と強度の関係 (B/W-F)

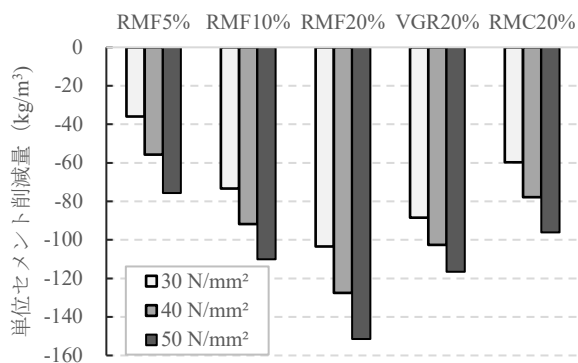


図-3 火山ガラス微粉末による単位セメント削減量

### 3.2 関係式に基づくセメント使用量削減効果

圧縮強度 30, 40, 50 N/mm<sup>2</sup> を得るための調査を B/W-F 関係式より算出し、OPC 単味の関係式との差から求めた単位セメント削減量を図-3 に示す。一般的なスランプ管理の OPC 調合における単位水量を 180 kg/m<sup>3</sup> に設定し、火山ガラス微粉末を用いた場合は単位水量を 170 kg/m<sup>3</sup> とした。比表面積の大きい RMF に関しては、調合管理強度を 50 N/mm<sup>2</sup> とすると、10% 置換でも単位セメント量が 100 kg 以上削減され、20% 置換では 150 kg の削減につながる結果が得られ、調合管理強度を 30 N/mm<sup>2</sup> としても、置換率 10% で単位セメント量は 70 kg 以上、置換率 20% では 130 kg 近くの削減につながるという結果が得られた。また、同一の B/W では OPC 単味の場合より強度が下回っている RMC20% 置換の場合でも、調合管理強度 50 N/mm<sup>2</sup> として 100 kg 近く、調合管理強度を 30 N/mm<sup>2</sup> として 60 kg の単位セメント量の削減が期待される。ただし、一般的には混和材を用いると中性化抵抗性が低下するため、実際の出荷に向けては耐久性も考慮した検討が必要である。

750 億 m<sup>3</sup> と推定される入戸シラスの埋蔵量のうち、10% を資源化すると仮定すれば、75 億 m<sup>3</sup> の原鉱から回収率 45% として火山ガラス微粉末（かさ密度 1.07）は 33.75 億 m<sup>3</sup> = 36.1 億トン製造される。入戸シラスは南九州に分布しており、鹿児島から北海道に至るまでの火山ガラス微粉末の長距離輸送は現実的とは言えないため、近畿地方以西への出荷に限定すると仮定すれば、2016 年度の近畿以西の生コン出荷量が 4000 万 m<sup>3</sup> なので、単位セメント量を 300 kg/m<sup>3</sup> とすれば、近畿以西のコンクリートに対して混和材としての火山ガラス微粉末は全セメント量を 3 割置換するための 100 年分に相当する。

天然資源由来の火山ガラスの場合、産業副産物の混和材とは異なり、採掘・製造・運搬の過程で発生する CO<sub>2</sub> 量は無視できない。しかし、セメント製造における高温焼成のような処理が不要で、石灰石からの脱炭素量の削減も図れるため、火山ガラスでセメントを置換することによる CO<sub>2</sub> 削減効果は十分に得られると考えられる。

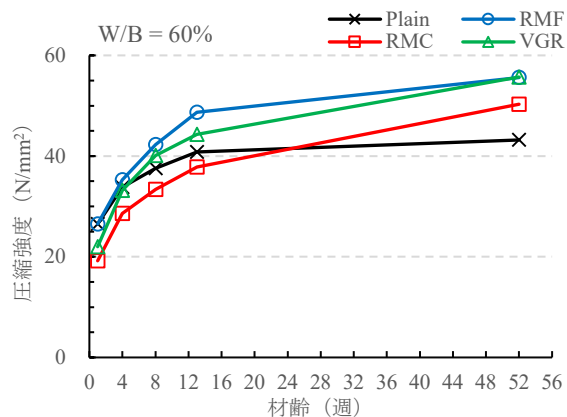


図-4 シリーズ I の強度試験結果

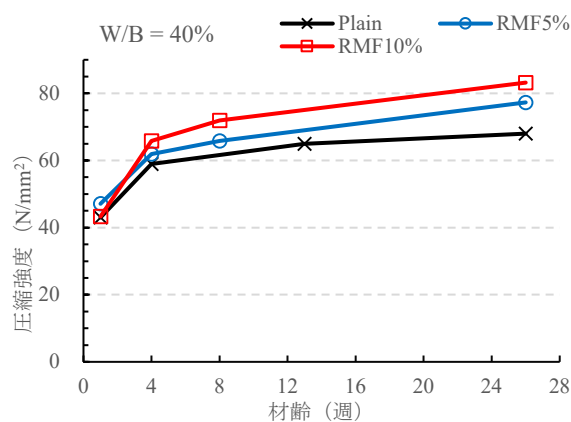


図-5 シリーズ II の強度試験結果

### 3.3 長期材齢における圧縮強度の推移

シリーズ I の強度試験の内、W/B = 60% の結果を図-4 に示す。全体としていずれの水結合材比においても火山ガラス微粉末の比表面積が大きいほど、強度発現の傾向はより大きくなるという結果が得られた。W/B = 60% のグラフによると、3.1 でも見た通り、基準となる短期の材齢 4 週において RMF で置換した場合は強度が Plain を上回っており、VGR で置換した場合は Plain と同等程度、RMC で置換した場合は Plain を下回るという結果となったが、一方で、より長期の材齢 52 週の時点では比表面積の小さい RMC を置換した場合でも Plain の強度を上回っており、さらに VGR を置換した場合の強度が RMF の場合と同等程度となっている。材齢 13 週以降の強度増進を見ると、RMF の強度増進傾向が緩やかになっている一方で、より比表面積の小さい VGR や RMC で置換した場合は強度が増大し続けている。これらは、比表面積が大きいほど反応速度が大きいためより早期に高い性能が得られる、という他の混和材にも共通する事実を良く表しているように思われるが、同時に、RMC でも長期材齢においてはより比表面積の大きい火山ガラス微粉末と同等の強度が得られることか



ら、高温養生により反応を促進させて利用するプレキャストコンクリートへのRMCの応用可能性が示唆される。プレキャストコンクリートへの応用可能性の検討については、今後の課題とする。

シリーズIIのW/B = 40%の強度試験の結果を図-5

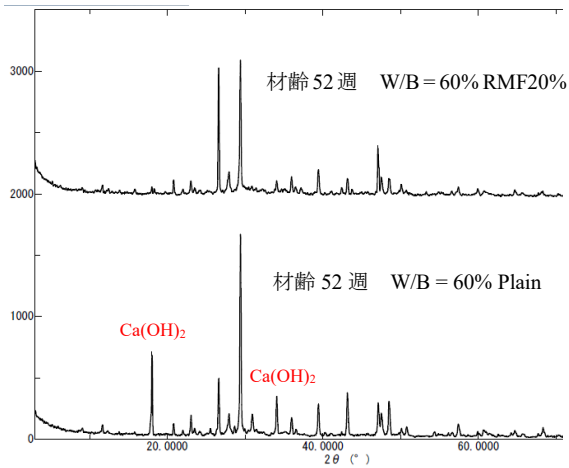
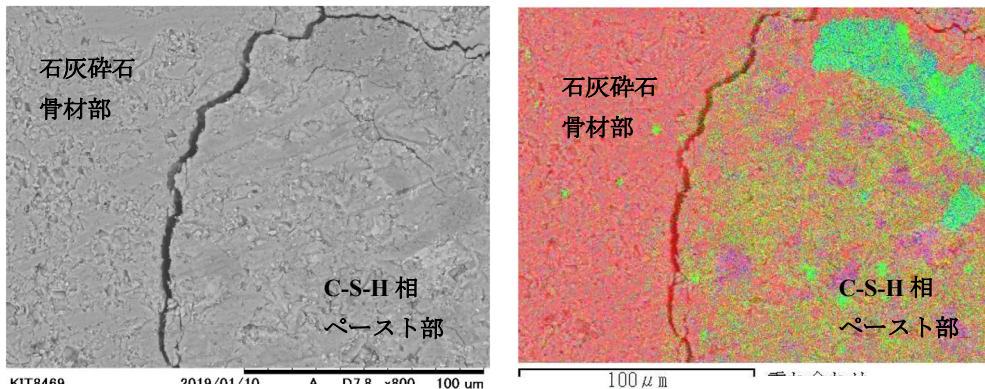


図-6 XRDによる定性分析

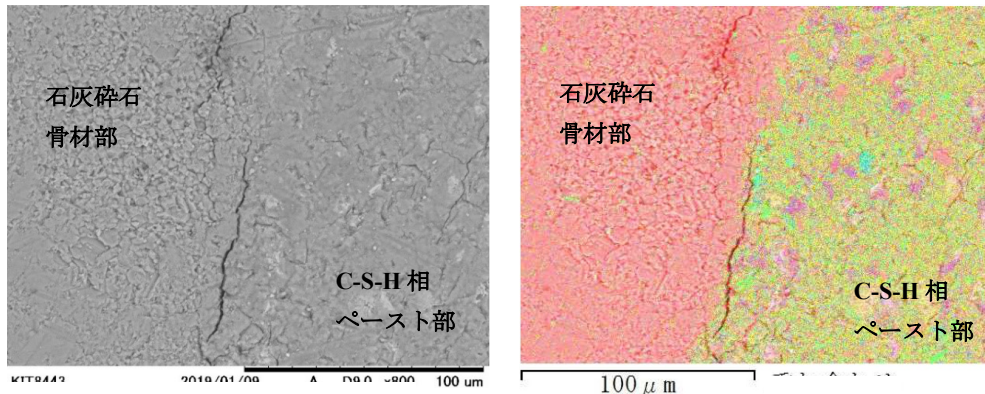
に示す。同一材料を用いたW/B = 40%のOPC単味のコンクリートの圧縮強度試験の結果を既報<sup>9)</sup>から引用し、それをPlainとして本実験と比較したところ、RMFの置換率が5%、10%のいずれの場合でも、材齢1週からPlainより強度発現の傾向が大きく、その傾向はより長期の材齢においても同様であった。W/B = 60%、50%においても、強度発現の傾向は同様に、置換率10%の方が顕著であった。

### 3.4 XRDによる定性分析

シリーズIの材齢52週におけるW/B = 60%のPlainとRMF20%置換の供試体に対するXRDによる定性分析結果の一部を図-6に示す。図中に赤い文字で示したPlainの $2\theta = 18^\circ, 34^\circ$ 付近に見られるピークは水酸化カルシウム $\text{Ca(OH)}_2$ を表しており<sup>6)</sup>、このピークはRMFを置換した場合には認められない。非晶質シリカを多く含む火山ガラス微粉末は、同じく非晶質シリカを含むシリカフュームやフライアッシュと同様に $\text{Ca(OH)}_2$ とポズラン反応を起こすと考えられてきた。この結果はRMFの混合によりセメントの水和反応で生じた $\text{Ca(OH)}_2$ が消費されたことを表しており、火山ガラス微粉末が確かにポズラン反応を起こしているということが認められた。



(a)材齢52週 W/B = 60% Plain (圧縮試験後)



(b)材齢52週 W/B = 60% RMF20%置換 (圧縮試験後)

図-7 骨材とペーストの界面のSEM画像(左)と各元素分布の重ね合わせ(右)

カルシウム Ca : 赤 ケイ素 Si : 緑 アルミニウム Al : 青

### 3.5 SEM-EDX を用いた遷移帯分析による強度発現メカニズムの考察

一般に、セメントペーストと骨材の界面には遷移帯と呼ばれる 50 nm 以上の粗大な空隙から成るポーラスな領域が存在している。この遷移帯は主に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶により構成されており、遷移帯厚さは水セメント比 50% 程度の通常のコンクリートでは約 30  $\mu\text{m}$  であり、水セメント比が大きいほどより厚い遷移帯が形成され、強度は小さくなる<sup>7)</sup>。遷移帯は、微細構造が一般のペースト部分とは異なり、空隙量が多く、水和生成物も脆弱な構造となっているため、力学特性もペースト部分よりも弱い性質を持っている<sup>8)</sup>のである。コンクリートが外力を受けると、遷移帯のポーラスな部分が破壊の起点となる欠陥部として働き、ひび割れは骨材界面から発生し、界面に沿ってひび割れが進行していく傾向がある。

遷移帯部分の水和生成物を調べるため、SEM-EDX を用いて遷移帯付近の元素分析を行い、Plain の場合と RMF を 20% 置換した場合で比較した。その結果を図-7 に示す。長期材齢の 52 週の供試体を用いたため、水和反応は十分に進行していると考えられる。元素分布は、赤色の点が Ca、緑色の点が Si、青色の点が Al を表している。Ca が多く Si と Al が少ないため赤く染まっている領域は、石灰碎石の粗骨材であると考えられ、Ca と Si が混在して黄色く染まっている領域が、結合材ペーストの C-S-H 相であると考えられる。圧縮試験後の供試体を用いているため、骨材とペーストの界面に沿って亀裂が生じていることが確認される。ここで、界面と思われる部分から 30~40  $\mu\text{m}$  の領域に着目すると、Plain の場合は黄色い部分に赤い部分がまばらに混在しているのに対し、RMF を混合した場合は赤い領域と黄色い領域の境界がより明確に認められる。このまばらに混在する赤い部分が遷移帯に残存する  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶であると考えられる。よって、RMF を混合した場合は、RMF のポゾラン反応により脆弱な  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の結晶が消費され、同時に生成する C-S-H ゲルが遷移帯の粗大な空隙を充填することで、遷移帯の構造がより緻密化され、Plain の場合よりも強度が大きくなったと推察される。

## 4. まとめ

本研究で得られた知見を以下に示す。

### (1) 火山ガラス微粉末の混合によるセメント使用量削減効果

実験によって得られた B/W-F 関係式によれば、火山ガラス微粉末 RMF をセメントに置換して用いる場合、調合管理強度を 50  $\text{N}/\text{mm}^2$  とすると、置換率 10% でも単位セメント量が 100 kg 以上削減され、20% 置換では 150

kg の削減につながると概算された。

### (2) 粉末度の異なる火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの長期強度

比表面積の大きい RMF を混合した場合、短期材齢において良好な強度発現が認められる一方、比表面積の小さい RMC では短期材齢における強度発現は良好ではないが、長期の材齢においても強度発現を続け、材齢 1 年程度では RMF の場合と強度は同等程度となる。

### (3) ポゾラン反応による強度発現メカニズム

火山ガラス微粉末がポゾラン反応により  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  を消費することが確認され、そのポゾラン反応により遷移帯に多く形成される脆弱な  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  結晶が火山ガラス微粉末と反応して C-S-H ゲルとなり、粗大な空隙を充填することによって、火山ガラスを混合したコンクリートはセメント単味のコンクリートよりも良好な強度発現性を示すということが推察された。

## 参考文献

- 1) K. L. Scrivener, R. J. Kirkpatrick: Innovation in use and research on cementitious material, Cement and Concrete Research, Vol.38, pp.128-136, 2008
- 2) 友寄篤, 野口貴文, 袖山研一, 東和朗: シラスを乾式比重選別・粉砕した火山ガラス微粉末の混和材としての安定性, セメント・コンクリート論文集, Vol.71, pp.674-681, 2018.3
- 3) 袖山研一, 友寄篤, 野口貴文, 東和朗: 乾式比重選別と粉砕によるシラスの建設材料への全量活用, 「材料」, Vol.66, No.8, pp.574-581, 2017.8
- 4) 友寄篤, 野口貴文, 袖山研一, 東和朗: コンクリート用火山ガラス微粉末を用いたコンクリートの基本特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.40, No.1, pp.255-260, 2018.3
- 5) Tomoyose, A., Noguchi, T., Sodeyama, K. and Higashi, K.: Utilization of volcanic ejecta as a high-performance supplementary cementitious material by gravity classification and pulverization, RILEM technical letters, Vol.3, pp.66-74, 2018.12
- 6) 浅賀喜与志: セメントペースト硬化体とシリカフェームまたは高炉スラグ微粉末のポゾラン反応に伴う水和組織の変化, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.2-8, 2013.2
- 7) 内川浩: セメントペーストと骨材の界面の構造・組織がコンクリートの品質に及ぼす影響, コンクリート工学, Vol.33, No.9, pp.5-17, 1995.9
- 8) 社団法人 日本コンクリート工学協会: 反応モデル解析委員会報告書 (I), pp.193-204.1996.5