

論文 養生水として海水を用いたコンクリートの若材齢における物性評価

幸田 圭司*1・宮本 慎太郎*2・皆川 浩*3・久田 真*4

要旨: 近年、コンクリート分野において淡水の代替物としての海水利用の検討がなされている。本論文は、養生水として海水を用いたときのコンクリートの物性の把握を目的とし、水道水および海水で養生を施したコンクリートについて各種試験を実施し、比較・検討を行った。その結果、圧縮強度は海水と水道水とで同程度であり、空隙構造については、海水を用いた場合に表層部において概ね 0.03 ~ 0.5 μm の径の空隙が減少し、特に高炉スラグ微粉末を混和した場合に顕著であった。また、それに伴い水分の逸散および中性化の進行、塩化物イオンの浸透については、養生水として海水を用いた場合の方が抑制された。

キーワード: 海水利用, 養生, 圧縮強度, 細孔径分布, 水分逸散, 促進中性化, ビッカース硬さ

1. はじめに

土木工事においては、水道設備がない遠隔離島での施工、東日本大震災のような激甚災害発生時の緊急工事、上水道施設が未整備の発展途上国における沿岸部の土木事業など、淡水の供給が困難となる場合も想定される。そのような場合、コンクリートの練混ぜ水や養生水に用いる淡水の代替物として考えられるのが海水である。しかしながら、土木学会規準 (JSCE-B 101-2013) では練混ぜ水として使用する水の塩化物イオン濃度は 200 ppm 以下と規定されており、特殊なケースを除いて海水の使用は制限されている。2012 年に日本コンクリート工学会は「コンクリート分野における海水の有効利用に関する研究委員会」を発足させ、練混ぜ水や養生水に海水を利用することの有効性について検討している。それに関連する既往の知見では、練混ぜ水として海水を用いた場合にコンクリートの圧縮強度は増大し、空隙構造は緻密となり¹⁾、物質移動抵抗性も高くなる²⁾ことが明らかになっているが、養生水として海水を用いたコンクリートのそれら物性に関する知見は不足している。

以上を踏まえて本研究では、養生水として海水を用いたコンクリートの力学的特性および耐久性に直接関連する物質移動抵抗性について把握することを目的とし、上水道水および海水で材齢 28 日まで養生を施した若材齢のコンクリートについて、各種試験を実施した。試験は、力学的特性として圧縮強度試験とビッカース硬さ試験、物質移動抵抗性として塩分浸透試験や促進中性化試験および水分逸散試験を実施した。さらに、それらの物性に及ぼす影響が大きいと考えられる細孔空隙構造についても測定を実施した。また、塩害の抑制が期待される³⁾高炉スラグ微粉末を混和材として用いた場合と、無

混和の場合とで各種試験値を比較し、海水養生を施した場合の高炉スラグ微粉末の有用性を検討した。

2. 実験概要

2.1 供試体概要

本研究では、表-1 に示す示方配合を用いて、空気量 $5.0 \pm 1.5\%$ 、スランブ $8.0 \pm 2.5\text{ cm}$ となるように、結合材として普通ポルトランドセメント (密度 3.16 g/cm^3 、比表面積 $3310\text{ cm}^2/\text{g}$) のみを使用したコンクリート (以下、OPC) と、普通ポルトランドセメントに市販の高炉スラグ微粉末 (石膏添加品、密度 2.89 g/cm^3 、比表面積 $4210\text{ cm}^2/\text{g}$) を置換率 45% で重量内割置換したコンクリート (以下、BFS) を作製した。供試体寸法は、 $\phi 100 \times 200\text{ mm}$ の円柱供試体、 $100 \times 100 \times 400\text{ mm}$ の角柱供試体で、打込みから約 24 時間後に脱型を行い、 $20 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 、RH $60 \pm 5\%$ の恒温恒湿室で、表-2 に示す条件で材齢 28 日まで養生した。また、ASTM D 1141-98 に準拠して人工海水を作製し、28SW の養生水として用いた。なお、本研究では重金属類を含まない人工海水を使用した。

2.2 試験項目およびその方法

本研究では下記に示す 6 つの測定項目について、それぞれ試験を実施した。なお、角柱供試体から切り出した各試験の試料の寸法は図-1 に示す通りである。

2.2.1 圧縮強度

円柱供試体を用いて、JIS A 1108 に準拠して実施した。

2.2.2 細孔径分布

各配合のモルタル部の積算細孔容積および細孔径分布を水銀圧入式ポロシメータにより測定した。試料の採取位置は、角柱供試体の打込底面の表層約 10 mm の部分と中心部の $50 \times 50\text{ mm}$ の部分とした。なお、細孔径分布

*1 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻助教 博 (工) (正会員)

*3 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻准教授 博 (工) (正会員)

*4 東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻教授 博 (工) (正会員)

表-1 示方配合とフレッシュ性状

記号	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)							フレッシュ性状		
			W	C	BFS	S	G	A ₁	A ₂	スランブ値 (cm)	空気量 (%)	温度 (°C)
OPC	55	45.3	156	284	0	819	1098	0.9	0.006	9.0	6.3	18.1
BFS			154	154	126	819	1098	1.1	0.006	5.5	4.0	17.2

※ A₁: AE 減水剤, A₂: AE 剤

表-2 養生条件

記号	養生条件
28D	材齢 28 日まで気中養生
5W	5 日間水中養生後, 材齢 28 日まで気中養生
28W	材齢 28 日まで水中養生
28SW	材齢 28 日まで海水養生

の測定は水道水養生と海水養生の影響についての評価を目的として, 28W と 28SW のみで実施した。

2.2.3 水分逸散試験

水分の移動抵抗性を評価するため, 飽水状態からの水分逸散量を測定した。JSCE-G 571 3.2 に記載されている「供試体の処理」に準拠して試料を飽水させた後, 図-2 に示すように型枠面 3 面を残してエポキシ樹脂を塗布し, 型枠面からのみ水分が逸散するようにした。なお, エポキシ樹脂が硬化するまでの期間の水分の逸散を防ぐ目的で, 型枠面 3 面を養生テープで保護し, エポキシ樹脂が硬化した後, 20°C, R.H 60% の恒温恒湿槽内に供試体を曝露し, 約 24 時間ごとに計 28 日間, 質量測定を行った。また, 角柱供試体から, 水分逸散試験の試料とは別に厚さ 10 mm ほどの試料を切り出し, 重量差法により空隙率を測定し, 飽水状態のコンクリートに含まれる水の質量を算出した。この質量と水分逸散試験用供試体に含まれる水の質量の比率を式(1) に示すように水分逸散率と定義し, 水分逸散量の評価の指標とした。

$$E_w = \left(1 - \frac{W}{W_{sat}}\right) \times 100 \quad (1)$$

ここで, E_w: 水分逸散率 (%)

W: 供試体中の水の質量 (g)

W_{sat}: 飽水状態の供試体中の水の質量 (g)

2.2.4 塩分浸透試験

質量濃度 10% の塩化ナトリウム水溶液で, 干満帯等における乾湿繰返し作用の影響も考慮した塩分浸透試験を実施した。乾湿繰返し作用は 1 週間を 1 Cycle とし, 表-3 に示すような 3 水準を設けた。試料は図-2 に示すように打込底面以外をエポキシ樹脂で被覆し, 打込底面 1 面のみに塩化ナトリウム水溶液が作用するようにした。試験は 13 Cycle (91 日間) 実施し, その後, 試料を深さ方向に約 10 mm ずつ切断し, JIS A 1154 に準拠して深さごとの全塩化物イオン量を測定し, 見かけの塩化物イオン拡散係数 D_c を算出した。28SW については養生終了時と塩分浸透試験終了時においてそれぞれ全塩化物イオ

表-3 塩分浸透試験の乾湿繰返し作用条件

Cycle.1	7 日間塩水浸せき (乾湿繰返し作用なし)
Cycle.2	4 日間塩水浸せき後, 3 日間 20°C, R.H60% 曝露
Cycle.3	1 日間塩水浸せき後, 6 日間 20°C, R.H60% 曝露

表-4 促進中性化試験の水分供給条件

Cycle.1	7 日間促進中性化 (水分供給無し)
Cycle.2	6 日間促進中性化, 1 日間 20°C 水中浸せき
Cycle.3	4 日間促進中性化, 3 日間 20°C 水中浸せき

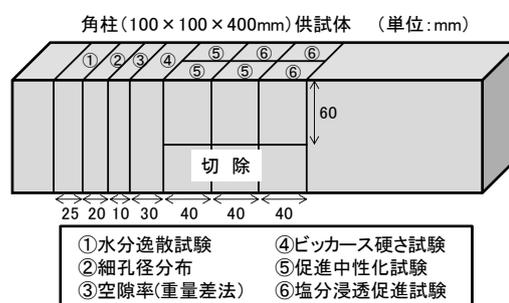


図-1 角柱供試体から切り出した試料寸法

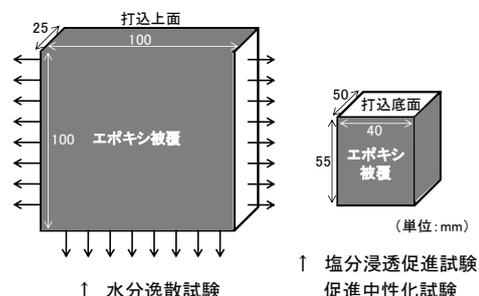


図-2 各種試験に用いる試料概要

ン量を測定し, 塩分浸透試験後の D_c は養生終了時の塩分浸透状態を初期条件とした差分法によって算出した。

2.2.5 促進中性化試験

中性化抵抗性の評価のため, 20°C, R.H 60%, CO₂ 濃度 5% 環境における促進中性化試験を実施した。本研究では, 屋外実環境において中性化の進行に影響を及ぼすと考えられる雨水などの水の供給⁴⁾を考慮し, 表-4 に示すような, 1 週間を 1 Cycle とする 3 水準の水分供給条件下での促進中性化試験を実施した。各 Cycle で促進中性化環境の積算曝露期間が 91 日となったとき, JIS A 1152 に準拠して中性化深さを測定し, √t 則による促進中性化速度係数 b を算出した。

2.2.6 ビッカース硬さ試験

海水養生がコンクリート表面からの深さごとの微小

硬度に与える影響を評価する目的で、深さごとのビッカース硬さを測定した。試料は、表面から深さ方向の断面に対して樹脂を含浸させた後、研磨して鏡面仕上げを施した。なお、試験力は0.9807 N、試験力の保持時間は10秒間とした。ビッカース硬さの算出は式(2)による。

$$HV = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

ここで、 HV ：ビッカース硬さ、 F ：試験力 (N)、 d ：圧痕の対角線長さの平均値 (mm) である。測定深さはコンクリート表面から 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mm の 10 水準とし、1つの深さあたりの測定回数は20回とした。また、この試験では細孔径分布測定と同様に、特に水道水養生と海水養生の影響の差を評価するため、同じ期間養生を施した 28W と 28SW のみ実施した。

3. 実験結果と考察

3.1 圧縮強度

図-3に養生条件ごとの圧縮強度を示す。養生条件ごとに圧縮強度を比較すると、OPCでは5W, 28W, 28SWが同程度で最も高く、BFSでは28Wおよび28SWが同程度で最も高く、次いで5Wが高かった。また、OPCとBFSいずれも28Dが最も低かった。以上より、圧縮強度の発現について、28日間の海水養生は気中養生よりも効果的であり、水道水養生と同程度となることがわかった。

3.2 細孔径分布

図-4(a)、図-4(b)にOPCの表層10mm部、中心50×50mm部の測定結果をそれぞれ示す。総細孔容積に関しては表層部、中心部ともに海水養生よりも水道水養生の方が小さいことが確認された。次に、図-5(a)、図-5(b)にBFSの表層10mm部分、中心50×50mm部分の測定結果をそれぞれ示す。BFSでは海水養生を施した場合、水道水養生と比較して総細孔容積は中心部では同程度、表層部では減少が確認され、OPCとは逆の結果となった。ここで、物質透過性に影響を及ぼすと考えられる0.05~2μmの細孔径⁵⁾に着目すると、OPCの場合は、海水養生を施したとき、表層部において0.03~0.5μmの範囲の細孔容積が減少した一方で、1μm近傍の径の細孔容積の増加が確認された。また、BFSの場合は、OPCと同様に0.03~0.5μmの範囲の細孔容積の減少は確認されたものの、1μm近傍の径の細孔容積の増加は確認されなかった。これらの現象が生じた理由に関する考察を以下に示す。

まず、海水養生を施した場合に、表層部における0.03~0.5μmの範囲の細孔容積が減少した理由については、特にアルミネート系鉱物(以下、 C_3A)の反応過程の違いが考えられる。この反応過程に関する模式図を図-6に示す。水道水で養生を施した場合、水和反応初期に C_3A は SO_4^{2-} と反応することでエトリンサイト(以下、Ett)

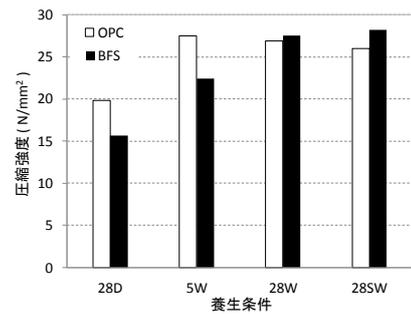


図-3 圧縮強度

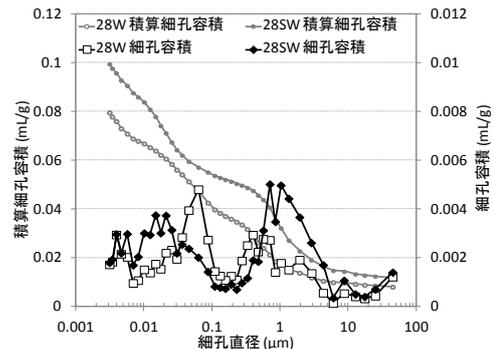


図-4(a) OPC 表層部の細孔径分布

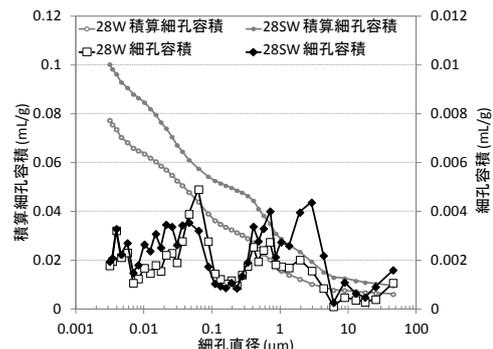


図-4(b) OPC 中心部の細孔径分布

を生成する。その後、未反応の C_3A が存在すると、Ettは SO_4^{2-} を放出してモノサルフェート(以下、Ms)に変質する⁶⁾。一方で、 C_3A は塩化ナトリウム水溶液中においては Cl^- と反応することによりFriedel氏塩(以下、Fr塩)を生成することが明らかとなっている⁷⁾。これと同様に Cl^- が含まれる海水で養生を施した場合には、Ett存在下においても未反応の C_3A は海水中の Cl^- と反応してFr塩を生成すると考えられる。他方で、石灰石微粉末の添加によって水和反応の初期段階でEttとモノカーボネート(以下、Mc)が生成する場合には、McとMsは固溶体でないために、Msの生成が自発的に生じず、その結果Ettは SO_4^{2-} を放出することなく、安定的に存在すること⁸⁾が明らかになっている。これと同様に、Fr塩とMsは固溶体でない⁹⁾ことが明らかになっているため、海水養生を施した場合、Fr塩が生成することにより、Fr塩と固溶体でないMsの生成が自発的に生じず、結果としてEttは安定的に存在できると考えられる。また、Ett

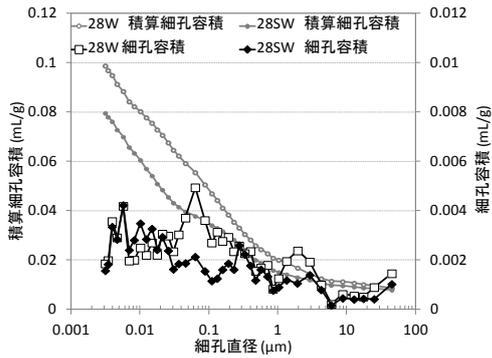


図-5(a) BFS 表層部の細孔径分布

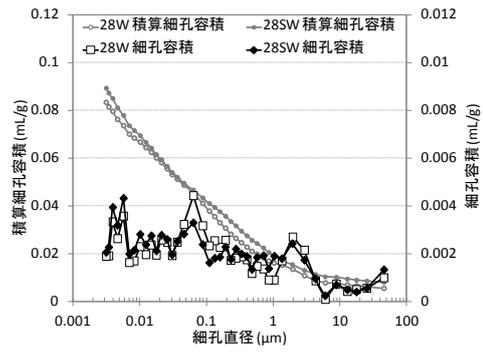


図-5(b) BFS 中心部の細孔径分布

と Ms のモル容積について、それぞれ $707 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $309 \text{ cm}^3/\text{mol}$ である¹⁰⁾ことから、水道水養生を施した場合には Ett から Ms に変質することにより体積が収縮し、それに伴い相対的に細孔容積は増加すると考えられる。以上より、海水養生を施した場合に、特に表層部における細孔容積が少なかった理由については、Fr 塩の生成により、モル容積の大きい Ett が安定して存在できるためであると考えられる。続いて、OPC において $1 \mu\text{m}$ 近傍の径の細孔容積が海水養生を施した場合に増加した理由は、水酸化カルシウム(以下、CH)の溶脱の影響が考えられる。CH の溶脱は水道水中でも生じるが、特に海水のような塩化ナトリウム水溶液中において顕著である¹¹⁾ことが知られており、本研究においても海水中で、より CH の溶脱が促進されたと推察される。また、OPC は BFS と比較して CH 量が多いため、CH の溶脱量も多くなり、細孔空隙の粗大化が生じたと考えられる。さらに、海水養生が細孔径分布に影響を及ぼす深さについて見てみると、海水養生を施した OPC は、表層部ほど顕著ではないものの、中心部においても $1 \mu\text{m}$ 以上の径の細孔容積の増大が確認できる。OPC の海水養生後の塩分分析の結果では、中心部と標記した、表面から深さ 2.5 cm 以深では概ね $0.1 \text{ kg}/\text{m}^3$ の Cl が検出された。使用したセメント中には 0.005% の Cl が含まれていたことから、打込直後のコンクリートに含まれる Cl 含有量を、示方配合を用いて算出したところ、その量は概ね $0.014 \text{ kg}/\text{m}^3$ であった。このことから海水養生の場合、微量ではあるが中心部まで Cl は浸透し、それにより空隙構造が変化する可能性が考えられる。また、この他にも主要なセメント水和物である C-S-H について、塩化ナトリウム水溶液中に浸せきした場合には C-S-H 中の Ca が Na に置換すること¹²⁾や、OPC と BFS では Ca や Al の含有量が異なるため C-S-H の構造が異なること¹³⁾などが指摘されており、養生水の種類が細孔径分布の変化に影響している可能性がある。

3.3 水分逸散試験

図-7(a)に OPC の、図-7(b)に BFS の水分逸散率の経時変化を養生条件ごとに示す。28SW では、OPC と BFS と

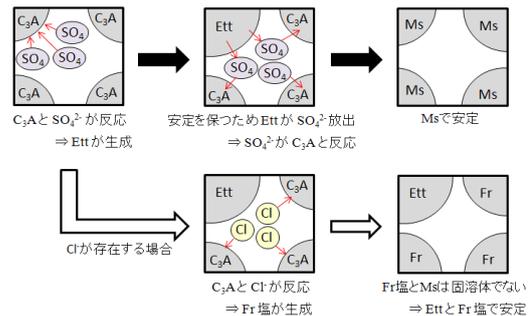


図-6 C₃A の反応過程の模式図

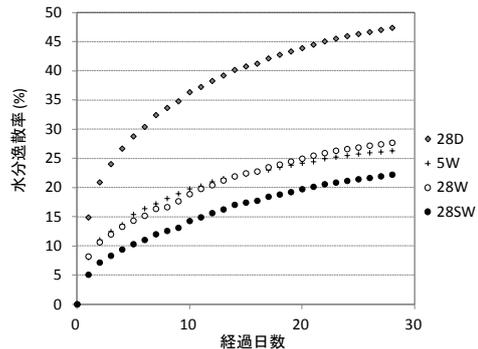


図-7(a) OPC の水分逸散率

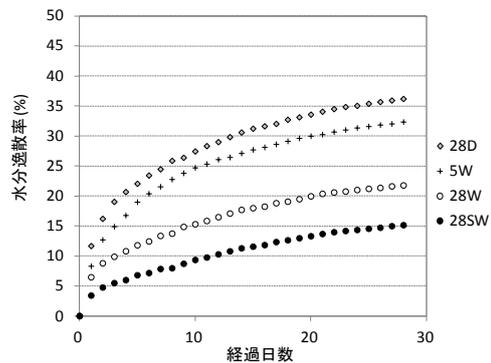


図-7(b) BFS の水分逸散率

もに 28W よりも水分逸散率は低く、28D や 5W と比較した場合、その差は顕著であった。また、特に BFS において 28SW は非常に高い水分逸散抑制能力を有しているといえる。このような結果となった理由の一つとしては、先に述べた通り、物質透過性に及ぼす影響が大きいとさ

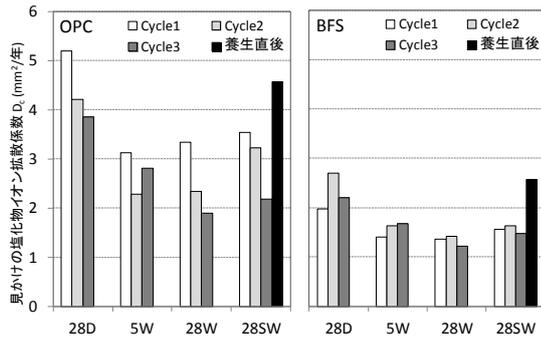


図-8 見かけの塩化物イオン拡散係数 D_e

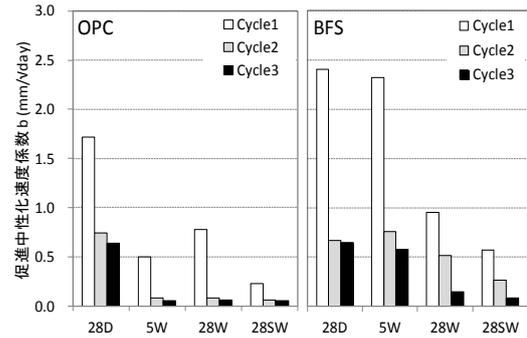


図-9 促進中性化速度係数 b

れる範囲の径の細孔容積が減少したことによると考えられ、その影響が大きかった BFS でより顕著に水分の逸散が抑制されたと推察される。また、海水養生を施した場合には不揮発性のイオンがコンクリート中に浸透することで細孔溶液中のモル濃度が上昇し、それに伴い蒸気圧降下が生じたために水分逸散量が低下した可能性も考えられる。さらに、海水養生を施した場合、コンクリート表面から水分が逸散する際に溶質が析出し、それらが水分の逸散を妨げる可能性も考えられるが、目視では表面部にそのような溶質の析出は確認できなかった。

3.4 塩分浸透試験

OPC と BFS の見かけの拡散係数 D_e を図-8 に示す。BFS と OPC で比較すると、全ての養生条件において BFS の D_e が小さくなった。このことについては BFS の長期にわたる空隙の緻密化と塩化物イオン固定化能力の影響である³⁾と考えられる。また、乾湿 Cycle ごとの D_e の変化について着目しても一意的な傾向は確認されなかったが、BFS では養生条件ごとに3つの Cycle の D_e の変化が小さかった。次に、BFS と OPC で養生条件ごとに D_e をみると、どの Cycle においても水道水養生では水中養生期間が長いほど D_e は小さくなる傾向にあった。一方、海水養生では養生直後の D_e は非常に大きな値となっているが、塩分浸透試験後には水道水養生より小さくなった。このことから、28SW では養生期間中に多くの塩化物イオンが浸透するが、その後の塩化物イオン存在環境下における塩分浸透については水道水養生よりも抑制されることがわかった。この要因としては、一つとして先に述べたような養生終了時の水道水養生と海水養生の細孔空隙構造の違いによる影響が考えられる。また、水分逸散試験の結果より、海水養生を施した場合には表層部が乾燥しにくくなるため、外部からの液状水の吸水量が減少し、それに伴って塩化物イオンの浸透も抑制された可能性も考えられる。

3.5 促進中性化試験

促進中性化環境における OPC と BFS の促進中性化速度係数 b を図-9 に示す。BFS と OPC で比較すると、ど

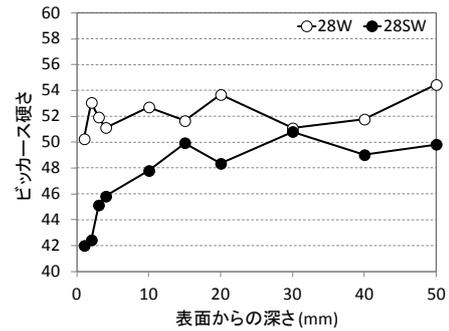


図-10(a) OPC のビッカース硬さ

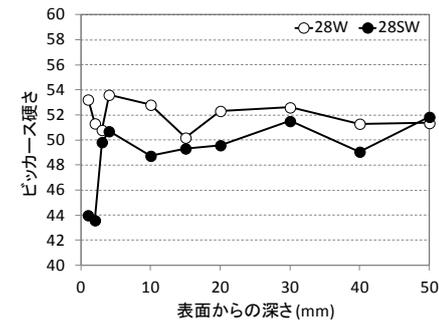


図-10(b) BFS のビッカース硬さ

の養生条件においても BFS の方が b は大きかった。これについては、BFS は OPC と比較して使用セメント量が少ないため CH 量も少なく、それに伴い中性化抵抗性も低下したと考えられる。また、水分供給条件ごとに比較すると、OPC および BFS どちらも水分供給量の多い Cycle.3 で最も小さく、次いで Cycle.2, Cycle.1 となり、特に OPC は水分供給条件下では、28D を除けばどの養生条件においても中性化の進行はほとんど確認されなかった。養生条件ごとに b をみてみると、他の物性と同様に水中養生期間が長いほど b は小さくなる傾向が確認された。特に、海水養生を施した場合では、BFS および OPC とともに水道水養生を施した場合よりも b は小さかった。このことについても他の物性と同様に、海水養生を施した場合の緻密な空隙構造に起因すると考えられる。

3.6 ビッカース硬さ

OPC と BFS の深さごとのビッカース硬度分布をそれぞれ図-10(a), 図-10(b) に示す。OPC と BFS どちらに

についても海水で養生を施した場合には表層部においてビッカース硬度の低下が確認され、OPC ではコンクリート表面から 10 mm 程度まで、BFS では 3 mm 程度までその低下が確認された。この要因の一つとしては、先に述べた CH の溶脱の影響が考えられる。また、海水中に含まれる Mg^{2+} がコンクリート中に侵入することで $Mg(OH)_2$ が生成され、さらに C-S-H が分解されて結合力が低い M-S-H を形成する¹⁴⁾ ため、それに伴い表層部のビッカース硬さが低下する可能性も考えられる。

4. まとめ

本研究では、養生水として海水を用いた場合のコンクリートの物性の把握を目的とし、水道水および海水で養生を施したコンクリートについて各種試験を実施し、比較・検討を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 海水養生を施した場合、材齢 28 日においては水道水養生を施した場合と同等の圧縮強度が得られる。
- 2) 海水養生を施したときの総細孔空隙量に関して、水道水養生を施した場合と比較すると、特に表層部においては、高炉スラグ微粉末を混和した場合には減少し、無混和の場合には増加する。
- 3) 海水養生を施した場合の総細孔空隙量の減少に影響を及ぼしている空隙径に着目すると、その空隙径は概ね $0.03 \mu m \sim 0.5 \mu m$ であり、その要因は、既往の研究よりエトリンサイトが安定的に存在していることによる影響が大きいと考えられる。また、上記の径における細孔空隙量の減少は、特に高炉スラグ微粉末を混和した場合に顕著である。
- 4) 海水養生を施した場合に、結合材として普通ポルトランドセメントのみを使用して作製したコンクリートの総細孔空隙量が増加したことについては、 $1 \mu m$ 近傍の細孔径の影響が大きかった。この要因の一つとしては、既往の研究およびビッカース硬さの測定により、水酸化カルシウムの溶脱の影響による可能性が示唆された。
- 5) 海水養生を施した場合、水道水養生を施した場合よりも水分の逸散は抑制され、中性化抵抗性も増加する。また、塩分浸透性については養生期間中の塩化物イオンの透過量は多いが、その後の塩分浸透性については水道水養生を施した場合より抑制された。

5. 参考文献

- 1) 片野 啓三郎, 武田 宣典, 小林 久美子, 大即 信明: 海水を使用したセメント硬化体の強度および内部組成に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.2017-2021, 2013
- 2) 西田 孝弘, 大即 信明, 小原 弘毅: 練混ぜ水と

して海水を用いたコンクリートの物質移動抵抗性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.685-690, 2013

- 3) 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグの高炉セメントへの利用 (平成 24 年度版), FS-127, 2012
- 4) 松田 芳範, 上田 洋, 石田 哲也, 岸 利治: 実構造物調査に基づく中性化に与えるセメントおよび水分の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.629-634, 2010
- 5) 羽原 俊祐: 硬化コンクリートの組織及び空隙構造と物性の関係に関する研究, 慶応大学学位論文, 1992
- 6) Alexandra Quennoz, Karen L.Scrivener: Hydration of C_3A -gypsum systems, Cement and Concrete Research, No.42, pp.1032-1041, 2012
- 7) 平尾 宙, Hassan ZIBARA, 高橋 晴香, 山田 一夫: 塩化物イオンの固定に及ぼすセメント組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.855-860, 2004
- 8) T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser: The AFm phase in Portland cement, Cement and Concrete Research, No.37, pp.118-130, 2007
- 9) Magdalena Balonis, Barbara Lothenbach, Gween Le Saout, Fredrik P.Glasser: Impact of chloride on mineralogy of hydrated Portland cement systems, Cement and Concrete Research, No.40, pp.1009-1022, 2010
- 10) Barbara Lothenbach, Thomas Matschei, Göril Möschner, Fred P. Glasser: Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, Cement and Concrete Research, No.38, pp.1-18, 2008
- 11) 井元 晴丈, 蔵重 勲, 廣永 道彦, 横関 康祐: 塩化ナトリウム水溶液に浸せきさせた普通ポルトランドセメント硬化体の溶脱挙動, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.903-908, 2004
- 12) Daisuke Sugiyama: Chemical alteration of calcium silicate hydrate (C-S-H) in sodium chloride solution, Cement and Concrete Research, No.38, pp.1270-1275, 2008
- 13) 合田 義, 上仲 壮, 名和 豊春: C-S-H 及び C-A-S-H への各種イオンの表面吸着反応, 第 67 回セメント技術大会講演要旨, pp.126-127, 2013
- 14) 村松 道雄, 羽瀨 貴士, 山路 徹, 清宮 理: 海洋環境における中流動コンクリートの長期耐久性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.743-748, 2011