

論文 化学組成の異なる高炉スラグの潜在水硬性に及ぼす養生温度の影響

佐川 孝広*1・宮原 陽祐*2

要旨 : JIS の塩基度が 1.73-2.03 の高炉スラグ(BFS)6 種類を用い, BFS-水酸化カルシウム-無水石こうを結合材として養生温度 10, 20 および 30 °Cにて水和発熱速度の測定を行った。各養生温度での BFS の発熱特性は塩基度との相関が高かった。BFS の化学組成に依存してアルミネート系水和物と C-S-H 生成量比が変化し, そのことが発熱特性へ影響を及ぼすことが推測された。アレニウスプロットにより導出した見かけの活性化エネルギーと塩基度に相関が認められ, 塩基度により BFS の初期の水和活性についての温度依存性を評価できると考えられた。

キーワード : 高炉スラグ, 化学組成, 塩基度, 潜在水硬性, 水和発熱速度, 見かけの活性化エネルギー

1. はじめに

高炉セメントは産業副産物の有効利用, CO₂ 排出量削減の観点から利用拡大が望まれている。高炉セメントに用いる高炉スラグ(BFS)の水和活性は, 一般に JIS A 6206 に定められる活性度指数にて強度発現が評価され, 化学組成に基づく指標は, 塩基度(CaO+MgO+Al₂O₃)/SiO₂ (CMA/S, 以下 JIS 塩基度)が用いられている。しかしながら, 同一 JIS 塩基度であっても活性度指数が異なったり, Al₂O₃ はスラグの水和活性に対して CaO と等価ではないという指摘等もあり, JIS 塩基度以外にも様々な指標が提案されており¹⁻⁵⁾, 特に高炉スラグ中の Al₂O₃ 量に関する検討が行われている⁶⁻¹¹⁾。また, 低塩基度高炉スラグの反応性についての検討も進められている¹²⁻¹⁴⁾。

筆者らは, JIS 塩基度が 1.73-2.03 の BFS6 種類を用い, BFS の化学組成が高炉セメントの水和反応や硬化体の強度発現, 自己収縮特性, 凍結融解抵抗性へ及ぼす影響を検討してきた^{15,16)}。また, 既報¹⁷⁾では, これらと同一の BFS を用い, 養生温度 10, 20 および 30 °Cにて高炉セメント B 種(BB)の水和発熱速度を測定した。高炉セメントの水和発熱速度の測定においては, ポルトランドセメントと BFS それぞれの発熱速度が合算された形で測定され, BFS の反応性を評価するには, これらを分離する必要があることや, 双方の相互作用の影響も考えられる。そこで本研究では, 高炉セメントではなく, より単純な系で BFS の水和反応を評価することとした。既報¹⁵⁻¹⁷⁾と同一の JIS 塩基度の異なる 6 種類の BFS を用い, BFS-水酸化カルシウム(CH)-無水石こう(CS)を結合材として養生温度 10, 20 および 30 °Cにて水和発熱速度を測定し, 化学組成の異なる高炉スラグの潜在水硬性に及ぼす養生温度の影響について, BB での結果¹⁷⁾と比較し検討した。また, 上述のセメント不使用の結合材にて行った 20 °Cでの水和反応解析結果¹⁵⁾との関係についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

BFS のブレン比表面積, 粒度分布測定により求めた平均粒径および JIS R 5204 により求めた化学組成と JIS 塩基度を表-1 に示す。なお, BFS の元サンプルのブレン比表面積は 2,000 cm²/g 程度であり, 遊星ミルにより 4,300 cm²/g 程度を目標に粉碎した。BFS-CH-CS 結合材(以下, BFS-CH)の配合については, BFS の反応性はアルカリ刺激材や石こうの混和量で大きく異なることが知られているが¹⁸⁻²⁰⁾, 本研究では水和反応解析を行った既報¹⁵⁾と同一配合の BFS(80 %)-CH(15 %)-CS(5 %)とし, CH には特級試薬を用いた。

2.2 水和発熱速度の測定

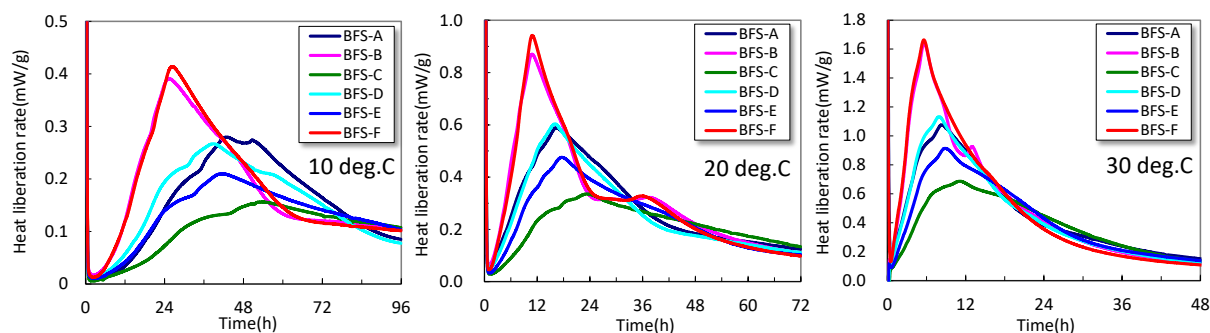
等温熱量計により材齢 7 日(168 h)までの水和発熱速度を測定した。ペーストの水結合材比は 50 %とし, 20 mL のプラスチック製測定容器内にて, ボルテックスミキサにより 2 分間混練した。結合材の量は 5 g とし, 混練には蒸留水を用いた。測定温度は 10, 20 および 30 °C一定とし, 測定容器を等温熱量計に設置後, 測定を開始した。積算発熱量は, 外練りの装置の特性上, 測定容器の温度が安定する材齢 1 時間を基点として評価した。なお, 上記の測定方法により同一の普通ポルトランドセメントおよび BB 各 4 試料を 20 °Cにて同時に測定した結果, 材齢 7 日での積算発熱量は, それぞれ平均 204.7, 172.0 J/g で標準誤差が 0.44, 0.33 J/g となり, 本測定手法は高い測

表-1 高炉スラグの物性および JIS 塩基度

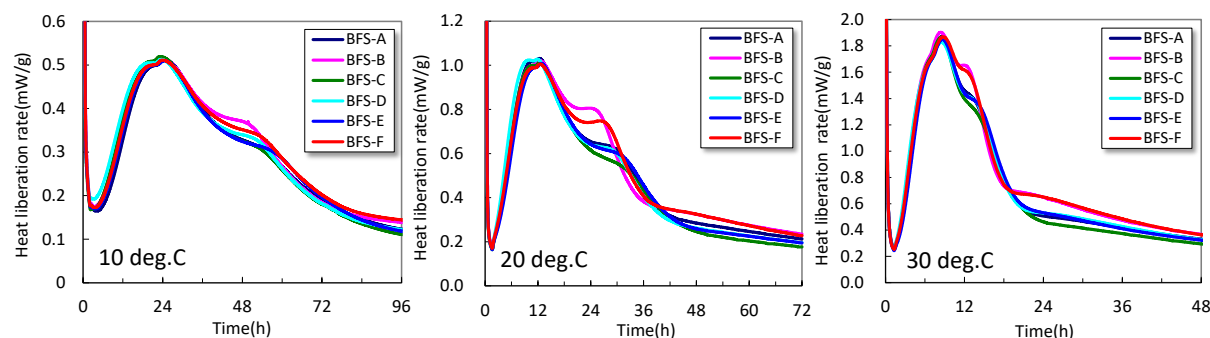
Symbol	Blaine (cm ² /g)	Average particle size(μm)	Chemical composition(%)						Basicity (CMA/S)
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	
BFS-A	4230	17.27	33.16	15.23	0.45	42.09	7.12	0.82	1.94
BFS-B	4490	16.06	32.66	15.50	0.79	42.56	6.61	0.75	1.98
BFS-C	4280	18.44	35.55	13.31	1.33	43.13	5.07	0.58	1.73
BFS-D	4130	20.17	33.58	14.63	0.59	43.74	5.53	0.50	1.90
BFS-E	4170	18.26	34.53	15.17	0.39	41.65	6.36	0.60	1.83
BFS-F	4450	18.80	32.26	14.84	0.73	43.67	6.98	0.45	2.03

*1 前橋工科大学 工学部 環境・デザイン領域 准教授 博士(工学) (正会員)

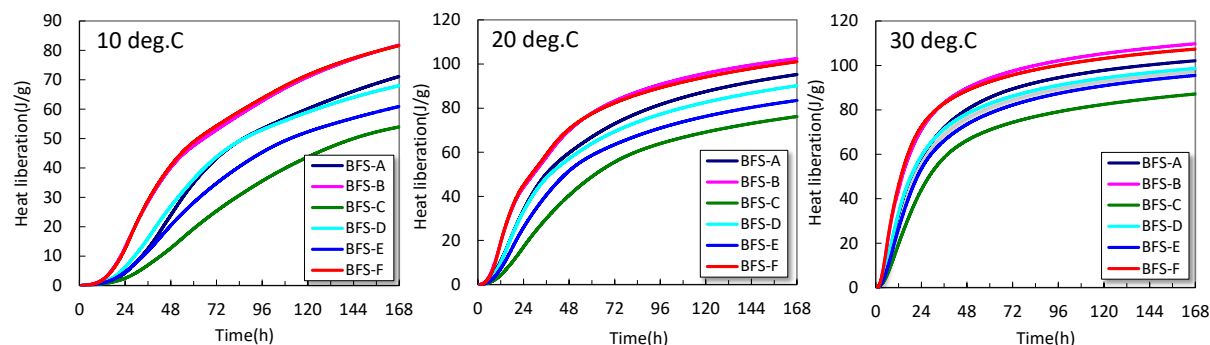
*2 前橋工科大学 工学部 社会環境工学科



図－1 水和発熱速度



図－2 水和発熱速度(BB)¹⁷⁾



図－3 積算発熱量

定精度と確度を有すると考えられる¹⁷⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 水和発熱速度および積算発熱量

図－1 に養生温度 10, 20 および 30 ℃での BFS-CH の水和発熱速度の測定結果を、図－2 には既報での BB の結果を比較としてそれぞれ示す。図示されるように、各養生温度ともに高炉セメント(BB)と比較してセメントを含まない BFS-CH の水和発熱速度のピークの立ち上がりは早かった。これは、BB ではエアライトの水和反応が先行し、そこで生成した CH のアルカリ刺激により BFS の水和反応が開始するという 2 段階のプロセスを経るのに対し、BFS-CH では結合材中に CH が含まれることから、BB と比較すると注水後の早期から BFS の水和反応が開始するという差異に起因するものと考えられる。また、BFS の種類の影響については、BB に比較して BFS-CH で

表－2 材齢 7 日(168 h)での積算発熱量

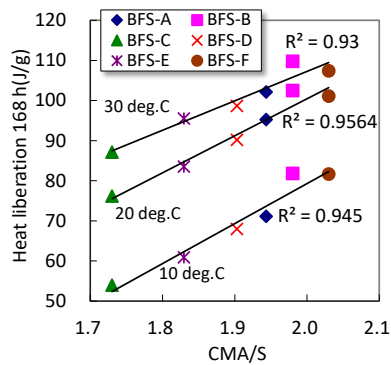
Symbol	Temp. (°C)	Heat liberation 168 h(J/g)					
		BFS-A	BFS-B	BFS-C	BFS-D	BFS-E	BFS-F
BB	10	125.7	134.5	121.8	127.7	124.5	135.6
	20	170.2	181.1	156.7	164.4	163.0	178.0
	30	198.8	214.7	188.0	197.6	197.1	212.9
BFS-CH	10	71.1	81.8	54.0	68.0	60.9	81.7
	20	95.3	102.5	76.2	90.2	83.5	101.1
	30	102.1	109.8	87.2	98.7	95.5	107.4

表－3 積算発熱量比(BFS 種類の影響)

Symbol	Temp. (°C)	Heat liberation ratio					
		BFS-A	BFS-B	BFS-C	BFS-D	BFS-E	BFS-F
BB	10	0.93	0.99	0.90	0.94	0.92	1.00
	20	0.94	1.00	0.87	0.91	0.90	0.98
	30	0.93	1.00	0.88	0.92	0.92	0.99
BFS-CH	10	0.87	1.00	0.66	0.83	0.74	1.00
	20	0.93	1.00	0.74	0.88	0.82	0.99
	30	0.93	1.00	0.79	0.90	0.87	0.98

表－4 各種発熱特性と BFS 化学組成および JIS 塩基度との寄与率

Item	Temp.(°C)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CMA/S
Heat liberation 168 h	10	0.957	0.477	0.042	0.533	0.945
	20	0.971	0.549	0.019	0.596	0.956
	30	0.942	0.636	0.004	0.610	0.930
Heat liberation early	10	0.975	0.534	0.046	0.522	0.967
	20	0.968	0.564	0.024	0.581	0.963
	30	0.934	0.482	0.054	0.489	0.930
Heat liberation peak	10	0.919	0.387	0.075	0.480	0.914
	20	0.895	0.369	0.092	0.440	0.893
	30	0.866	0.375	0.083	0.400	0.858



図－4 JIS 塩基度と積算発熱量との関係

の差異が大きく、セメント不使用とすることで BFS の化学組成の影響が顕著に表れたと考えられる。

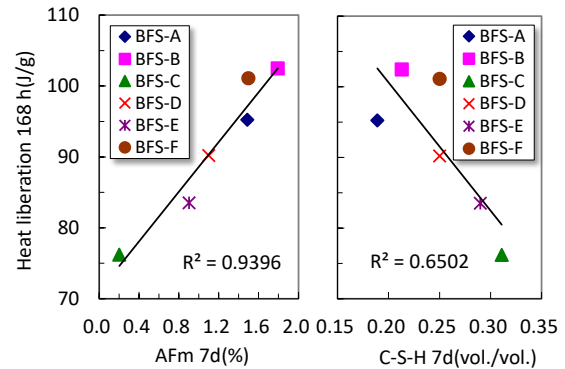
図－3 におよび表－2 には、各養生温度での材齢 7 日 (168h) の積算発熱量をそれぞれ示す。いずれの養生温度、BFS の種類ともに、BB と比較して BFS-CH の積算発熱量は小さかった。本研究の BFS-CH の配合は、たとえば Goto²¹⁾ が提案する BFS の水和により消費する CH 量に比較して混和した CH 量は少ないが、同一の BFS-CH 配合での粉末 X 線回折(XRD)測定結果¹⁵⁾では、20℃で材齢 3-91 日において、混和した CH は残存していた。また、本 BFS-CH 配合での BFS+CS の「高炉スラグ微粉末」としての SO₃ 量は 3.46%と算定され、材齢 7 日において全ての BFS でエトリングライト(Aft)とモノサルフェート(AFm)の双方が生成していた。

表－3 には、材齢 7 日(168 h)での積算発熱量について、各養生温度での最大値を基準とした積算発熱量比を示す。表中のセルには、数値に応じた色付けを行った。このような評価を行うことで、BB、BFS-CH の各養生温度での BFS 種類の影響が評価できる。表に示されるように、BB に比較して BFS-CH では、全般に BFS 種類間での積算発熱量の差異が大きく、図－1 および図－2 での水和発熱速度と同様に、積算発熱量についてもセメント不使用とすることで BFS の化学組成の影響が顕著に表れたと考えられる。

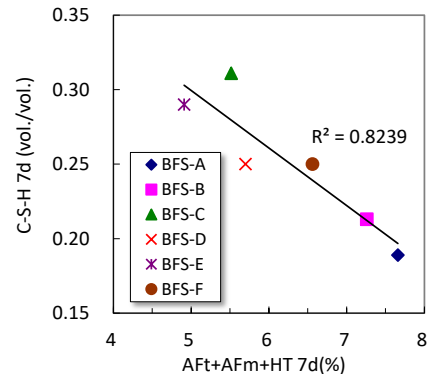
表－4 には、BFS-CH の発熱特性のうち、材齢 168 h で

表－5 積算発熱量とその材齢での水和物生成量および BFS 反応率(DOH)との寄与率

	AFt	AFm	C-S-H	DOH
72 h	0.283	0.578	0.678	0.203
168 h	0.003	0.940	0.650	0.378



図－5 AFm, C-S-H 生成量と積算発熱量との関係



図－6 アルミネート系水和物量と C-S-H 量との関係

の積算発熱量、材齢初期での積算発熱量(10℃で 96 h, 20℃で 48 h, 30℃で 24 h)および図－1 での発熱速度のピーク値をそれぞれ選定し、これらと BFS の主要な化学組成、JIS 塩基度との相関をとった際の寄与率(R²)を示す。表中のセルは、寄与率の数値に応じた色付けを行った。また、図－4 には表－4 の一例として JIS 塩基度と 168 h での積算発熱量との関係を示す。

BFS の発熱特性は、168 h 積算発熱量、材齢初期の積算発熱量および発熱速度のピーク値のいずれも JIS 塩基度との相関が高く、BFS の水和活性は概ね JIS 塩基度にて評価できると考えられる。この結果は既報¹⁷⁾の BB での傾向と同様であるが、寄与率は本研究での BFS-CH が総じて高く(既報での BB の 10, 20 および 30℃の寄与率 R² はそれぞれ 0.795, 0.852, 0.805), BFS-アルカリ刺激材の配合にて、より精緻に BFS の反応性が評価できると考えられる。なお、筆者らは既往の研究にて、高炉セメントの強度発現性について重回帰分析により JIS 塩基度の修正を試みているが¹⁶⁾、発熱特性と塩基度との関係については、今後より詳細な検討を行う予定である。

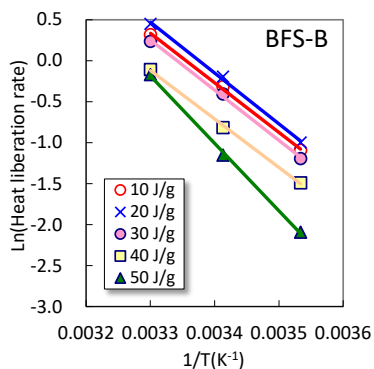


図-7 アレニウスプロットの例

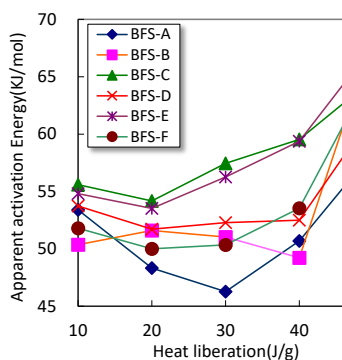


図-8 活性化 E(BFS-CH)

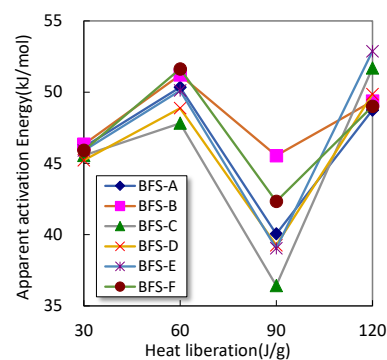


図-9 活性化 E(BB)¹⁷

3.2 水和反応解析結果との関係

既往の報告¹⁵⁾では、本研究と同一の BFS 試料について BFS-CH 配合での XRD/リートベルト法による水和反応解析(20℃水中養生)を実施しており、そこで得られた水和生成物量や BFS 反応率と発熱特性との関係について検討した。表-5 には、材齢 3 日(72 h)および材齢 7 日(168 h)での AFt, AFm, C-S-H 生成量, BFS の反応率(DOH)と同一温度・材齢での積算発熱量との寄与率をそれぞれ示す。表中のセルには、寄与率の数値に応じた色付けを行った。また、図-5 にはこの一例として、AFm, C-S-H 生成量と 168 h 積算発熱量との関係を示す。

図および表に示される通り、積算発熱量と AFt 生成量や BFS 反応率との寄与率は低い、AFm, C-S-H 生成量との間に相関が認められた。ただし、図-5 に示す通り、AFm, C-S-H 生成量と積算発熱量との関係は逆であり、すなわち AFm 生成量の多い BFS は積算発熱量が大きくなるのに対し、一方で C-S-H 生成量の多い BFS は積算発熱量は小さくなる傾向となった。これは、図-6 に示すように AFt, AFm, ハイドロタルサイト(HT)生成量の合算量と C-S-H 生成量の関係は相補的で、アルミネート系水和物の生成量が多い BFS は C-S-H 生成量は少なくなることと関連し、BFS の化学組成に依存してアルミネート系水和物と C-S-H 生成量比が変化し、そのことが発熱特性へ影響を及ぼすことが推測される。

3.3 温度依存性の評価

セメント系材料の水和反応の評価に際し、温度を要因とした物性の検討にアレニウス則を適用した例は多い。筆者らの既往の研究では、セメント鉱物の反応率の測定結果に反応速度式を適用し、反応速度定数にアレニウス則を用いたり^{22,23)}、BFS の反応率の測定結果を定式化し、その一次微分を反応速度としてアレニウスプロットを行った傾きから見かけの活性化エネルギーを導出した事例を報告している²⁴⁾。ここでは、水和発熱速度の測定結果を用いてアレニウスプロットを行った既往の研究²⁵⁾を参考に、既報¹⁷⁾と同様に以下の手順にて見かけの活性化

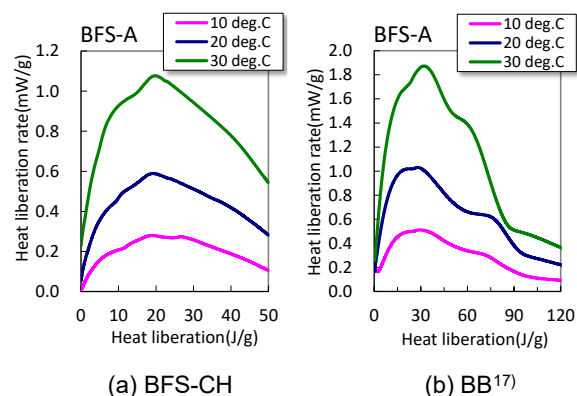


図-10 積算発熱量と水和発熱速度との関係

エネルギーを導出した。

- 1) 各養生温度で積算発熱量が 10, 20, 30, 40 および 50 J/g となった時の水和発熱速度を求める。
- 2) それぞれの積算発熱量での水和発熱速度の自然対数と絶対温度の逆数をプロット(アレニウスプロット)した回帰式の傾きを求める。
- 3) 求めた傾きに気体定数の逆符号を乗じた値が見かけの活性化エネルギーとなる。

なお、1)での積算発熱量の値の選定は、本実験では、養生温度 10℃で材齢 168 h での積算発熱量は 50 J/g 程度であったことから、積算発熱量の最大値を 50 J/g とし、算定の簡便性を考慮して 10 J/g 刻みの 20, 30, 40, 50 J/g をそれぞれ選定した。

図-7 にアレニウスプロットを行った結果の例を、図-8 には各 BFS の積算発熱量と見かけの活性化エネルギー(図のタイトルは活性化 E と表記)との関係を、図-9 には同様の検討を行った BB での結果をそれぞれ示す。図-7 より、本研究にて測定した水和発熱速度と積算発熱量の値を用いてアレニウスプロットが可能であった。この手法により求めた見かけの活性化エネルギーは、いずれの BFS ともに積算発熱量の値によって変化した。このような見かけの活性化エネルギーが積算発熱量によって変化することは、図-9 に示すように BB での検討でも

認められたが、その傾向はBBとBFS-CHでは異なった。この原因については明かでないが、前述の通りBBでのBFSの反応は二段階のプロセスを経て進行することや、BBは各種セメント鉱物やBFSを含有する混合物であること等の影響が考えられる。

図-10には、積算発熱量と水和発熱速度との関係の一例として、BFS-Aについての本研究と既報でのBBの結果を比較して示す。この図は、図-1での横軸が時間ではなく積算発熱量で整理したと捉えることができ、図示されるように、BFS-CHでは、養生温度を問わず積算発熱量が20 J/g程度で水和発熱速度のピークが認められた。この傾向は他のBFSでも同様であった。一方でBBでは、積算発熱量の増大に伴って水和発熱速度は時々刻々と変化しており、ユーライトの水和挙動を含むものと考えられる。

ここで、表-6には、図-8での見かけの活性化エネルギーの値とBFSの主要な化学組成、JIS塩基度との相関をとった際の寄与率(R^2)を示す。表中のセルは、寄与率の数値に応じた色付けを行った。表より、積算発熱量が10~40 J/gの初期の水和反応において、JIS塩基度と見かけの活性化エネルギーとに相関が認められた。この一例として図-11にはJIS塩基度と積算発熱量が10 J/gでの見かけの活性化エネルギーとの関係を示す(図のタイトルは活性化Eと表記)。図示される通り、JIS塩基度が低いほど見かけの活性化エネルギーは大きくなる傾向にあり、JIS塩基度にてBFS水和活性の温度依存性についても評価できることが考えられる。ただし、両者の関係はややバラつきも大きいことや、積算発熱量が50 J/gでは寄与率は著しく低く、図-7および図-8より、BFS-Bの50 J/gでの見かけの活性化エネルギーが大きくなったことが原因と考えられ、今後も考察を継続する予定である。

4. まとめ

本研究では、JIS塩基度が1.73-2.03の高炉スラグ(BFS)6種類を用い、BFS-水酸化カルシウム(CH)-無水石こう(CS)を結合材として養生温度10、20および30℃にて水和発熱速度および積算発熱量の測定を行った。得られた結果から、化学組成の異なる高炉スラグの潜在水硬性に及ぼす養生温度の影響について、既報での高炉セメントB種(BB)での結果や水和反応解析結果と比較し検討した結果、以下の結論が導かれた。

- 1) いずれの養生温度ともに、BFSの化学組成に依存してBFS-CH-CSの水和発熱速度は、BBと比較して顕著な差異が認められた。
- 2) 各養生温度でのBFS-CH-CSの発熱特性は、JIS塩基度との相関がBBと比較しても高く、BFSの水和活性は概ねJIS塩基度にて評価できると考えられた。

表-6 見かけの活性化エネルギーとBFS化学組成およびJIS塩基度との寄与率

Item	J/g	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CMA/S
Apparent activation energy	10	0.802	0.442	0.022	0.391	0.773
	20	0.608	0.296	0.001	0.607	0.610
	30	0.644	0.372	0.000	0.581	0.632
	40	0.694	0.397	0.020	0.302	0.647
	50	0.002	0.009	0.013	0.004	0.001

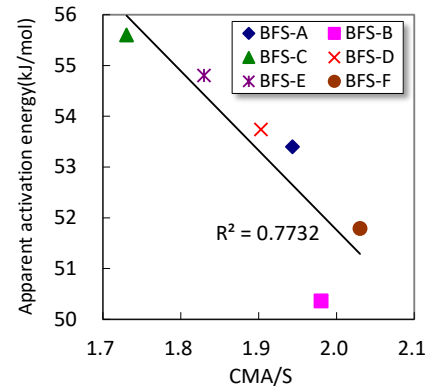


図-11 JIS塩基度と活性化E(10 J/g)との関係

- 3) BFSの化学組成に依存してアルミネート系水和物とC-S-H生成量比が変化し、そのことが発熱特性へ影響を及ぼすことが推測され、アルミネート系水和物の生成比が高いほど積算発熱量は大きくなる傾向が認められた。
- 4) 異なる養生温度での積算発熱量、水和発熱速度の測定値からアレニウスプロットを行うことで、見かけの活性化エネルギーを導出できた。いずれのBFSともに、見かけの活性化エネルギーは水和の過程で一定値とはならず、積算発熱量によって変化した。
- 5) 積算発熱量が10~40 J/gでの見かけの活性化エネルギーは、JIS塩基度と相関が認められ、塩基度の低いBFSは水和活性の温度依存性が高いことが考えられた。

謝辞：本研究の一部は文部科学省科学研究費 課題番号24K07622ならびに公益財団法人 鉄鋼環境基金の助成により実施した。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Chen, W.: Hydration of Slag Cement, Theory, Modeling and Application, PhD. Thesis, University of Twente, 2006
- 2) Kocaba, V.: Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags, PhD. Thesis, EPFL, 2009
- 3) 伊藤貴康, 三隅英俊, 高橋俊之: CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO系スラグの活性度指数に及ぼす化学成分の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.70, pp.222-229,

- 2016
- 4) 當房博幸ほか：高炉スラグ微粉末の活性度に及ぼす MnO の影響, JFE 技報, No.40, pp.75-79, 2017
 - 5) 二戸信和, 植田由紀子, 松澤一輝, 坂井悦郎：高炉スラグ高含有セメントの水和と強度に及ぼす高炉スラグの化学組成の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.74, pp.15-21, 2020
 - 6) Wang, P.Z., Trettin, R., Rudert, V. and Spaniol, T.: Influence of Al₂O₃ content on hydraulic reactivity of granulated blast-furnace slag, and the interaction between Al₂O₃ and CaO, Adv. Cem. Res., Vol.16, No.1, pp.1-7, 2004
 - 7) Ben Haha, M., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F.: Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast furnace slag-Part II: Effect of Al₂O₃, Cem. Concr. Res., Vol.42, No.1, pp.74-83, 2012
 - 8) Whittaker, M. et al.: The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends, Cem. Concr. Res., Vol.66, pp.91-101, 2014
 - 9) Tänzer, R., Buchwald, A. and Stephan, D.: Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag, Mater. Struct., Vol.48, pp.629-641, 2014
 - 10) Kucharczyk, S., Deja, J. and Zajac, M.: Effect of slag reactivity influenced by alumina content on hydration of composites cements, J. Adv. Concr. Technol., Vol.14, pp.535-547, 2016
 - 11) 伊藤貴康, 新大軌, 原田奏也, 大崎雅史：無機系添加剤によるスラグの反応促進機構の ²⁷Al-NMR および SEM-EDS による解析とその効果に及ぼすスラグ中の Al₂O₃ の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.75, pp.74-81, 2021
 - 12) 伊藤貴康, 新大軌, 原田奏也, 大崎雅史：せっこう-亜硝酸カルシウム併用による低塩基度スラグの反応促進効果, セメント・コンクリート論文集, Vol.75, pp.82-89, 2021
 - 13) 平野煬子, 久我龍一郎, 兵頭彦次：塩基度の異なる高炉スラグを用いたセメントの水和反応に及ぼす養生温度の影響, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, pp.115-122, 2022
 - 14) 佐川孝広, 間島迅哉：低塩基度高炉スラグの高炉セメントへの適用, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.1, pp.106-111, 2022
 - 15) 佐川孝広：高炉スラグ微粉末の水和活性と体積変化に及ぼす化学組成の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.131-135, 2019
 - 16) 佐川孝広, 山本真奈海：高炉スラグの化学組成が高炉セメントの硬化体特性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, No.1, pp.107-112, 2021
 - 17) 佐川孝広, 杉田蒼平：スラグ化学組成の異なる高炉セメントの水和発熱速度に及ぼす養生温度の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.121-125, 2024
 - 18) Zhang, T. *et al.*: Effect of simulative pore solution on the hydration kinetics of GGBFS, Adv. Cem. Res., Vol.24, No.5, pp.283-290, 2012
 - 19) Iyoda, T. Goto, S. and Asaga, K.: On the hydration process of the slag-anhydrite-lime system: a discussion on the stoichiometry of hydrates and the development of strength, Adv. Cem. Res., Vol.27, No.10, pp.610-618, 2015
 - 20) 伊藤貴康, 新大軌, 原田奏也, 大崎雅史：少量の水酸化カルシウムで刺激した高炉水砕スラグ粉の水和反応性に及ぼすせっこうと亜硝酸カルシウムの併用効果, セメント・コンクリート論文集, Vol.76, pp.92-100, 2022
 - 21) Goto, S.: Hydration of hydraulic materials - a discussion on heat liberation and strength development, Adv. Cem. Res., Vol.21, No.3, pp.113-117, 2009
 - 22) 佐川孝広, 桂修, 関口岳彦, 若杉伸一：セメント鉱物の反応率に及ぼす水セメント比と養生温度の影響, セメント・コンクリート論文集, No.58, pp.23-30, 2004
 - 23) 佐川孝広, 桂修, 関口岳彦, 若杉伸一：粒度分布を考慮したセメント鉱物の反応速度と強度発現, セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.45-52, 2005
 - 24) 佐川孝広, 名和豊春：リートベルト法による高炉セメントの水和反応解析, コンクリート工学論文集, Vol.17, No.3, pp.1-11, 2006
 - 25) 内田清彦, 榊原弘幸, 斉藤豊：積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測, コンクリート工学, Vol.24, No.4, pp.105-113, 1986