

# 論文 炭酸カルシウムを使用したセメント硬化体の水和反応と細孔構造に関する一考察

本田 和也\*1・黒岩 笑海歌\*2・小西 正芳\*3・梅津 真見子\*4

**要旨:** 本研究では、石灰石微粉末として使用されている重質炭酸カルシウムと、近年 CCU 材料として使用されている軽質炭酸カルシウムについて、炭酸カルシウムの種類の違いがセメントペーストの水和反応と水和生成物、およびモルタルの圧縮強度と細孔構造に与える影響を確認し、さらに多量添加による影響を確認した。その結果、重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムは、各材料の反応率、および水和生成物の量に違いがあるが、水和生成物の構成等に大きな差が無いことが確認された。また、炭酸カルシウムを多量添加することで同一水セメント比でも圧縮強度は増加するが、細孔構造に与える影響は異なることが確認された。

**キーワード:** 石灰石, 重質炭酸カルシウム, 軽質炭酸カルシウム, 細孔構造, 水和反応

## 1. はじめに

我が国には全国各地に高純度の石灰岩が分布しており、多くの石灰石鉱山が稼働し製造された石灰石は各産業にて活用されている<sup>1)</sup>。コンクリート材料としての石灰石の活用方法は、骨材としての利用のほかに材料分離抵抗性の向上や作業性の確保といった目的で主に高流動コンクリートの混和材料等として古くから活用されている<sup>1,2)</sup>。この石灰石の主成分は炭酸カルシウムであり、製造方法によって重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムの2種類に分類されている。重質炭酸カルシウムは上記のとおり、天然の石灰岩を破砕、粉砕して製造される。一方、軽質炭酸カルシウムは例えば水酸化カルシウム水溶液等のカルシウムを含有した水溶液にCO<sub>2</sub>を吹き込むことで化学反応により炭酸カルシウムを合成させて製造される<sup>3)</sup>。

近年、カーボンニュートラルへの取り組みとして、様々な廃棄物中に含まれるカルシウムに対して、CO<sub>2</sub>を固定化させたCCU材料(Carbon dioxide Capture and Utilization)が注目されており、カルシウムとCO<sub>2</sub>を合成させた軽質炭酸カルシウムがコンクリート材料へ活用されはじめている<sup>4)</sup>。しかし、従来使用されている重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムについて、セメントの水和反応や硬化体の細孔構造等に与える影響を比較して評価した事例は少ない。

また、石灰石微粉末等の重質炭酸カルシウムをコンクリートに使用する際の使用量については、細骨材の微粉用途として使用される場合は約50kg/m<sup>3</sup>以下、施工性改善や高流動コンクリートとして使用される場合は100~250kg/m<sup>3</sup>で使用されている<sup>2)</sup>。一方でCCU材料としての軽質炭酸カルシウムを使用する場合、コンクリート中に

多量に使用することで、コンクリート単位量あたりのCO<sub>2</sub>排出量を削減することができるため、コンクリート単位量当たり250kg/m<sup>3</sup>以上、または全粉体の質量比率50%の量を添加した配合で使用されている<sup>5,6)</sup>。このようにコンクリート中に炭酸カルシウムを多量に混入する条件は、従来の重質炭酸カルシウムではあまり検討されていなかったため、炭酸カルシウムをコンクリート中に多量に使用した配合条件におけるセメントの水和反応や圧縮強度、セメント硬化体の細孔構造等に与える影響について確認する必要がある。

そこで、本研究では重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムを使用したセメントペースト試験体を製造し、各材料の水和反応率と水和生成物を確認した。さらに重質炭酸カルシウムと軽質炭酸カルシウムを使用したモルタル試験体を製造し、圧縮強度と細孔径分布の測定を行い、炭酸カルシウムの種類、および添加量の違いが細孔構造に与える影響について確認した。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

本研究にて使用したセメントは少量混合成分を含まない普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm<sup>3</sup>, ブレーン比表面積3,140cm<sup>2</sup>/g)を使用した。また、炭酸カルシウムは重質炭酸カルシウム(密度:2.70g/cm<sup>3</sup>, ブレーン比表面積4,500cm<sup>2</sup>/g)と軽質炭酸カルシウム(密度:2.65g/cm<sup>3</sup>, ブレーン比表面積17,640cm<sup>2</sup>/g)の2種類を使用した。重質炭酸カルシウムは天然の石灰岩を粉砕したもので、軽質炭酸カルシウムはCCU材料として活用される化学合成により製造した炭酸カルシウムを想定して、生石灰とCO<sub>2</sub>を反応させて合成させたものを使用した。

\*1 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 副主任研究員 博士(工学)(正会員)

\*2 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 修士(工学)(正会員)

\*3 住友大阪セメント株式会社 セメント・コンクリート研究所 シニア・フェロー 修士(工学)

\*4 大成建設株式会社 技術センター 社会基盤技術研究部 副主任研究員 博士(理学)(正会員)

表-1 セメントと炭酸カルシウムの化学成分 ※単位:%

	Ig.loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
セメント	0.71	18.80	5.24	3.24	62.80	0.72	2.41	0.27	0.34
軽質炭酸カルシウム	43.78	0.11	0.06	0.02	55.90	0.24	0.05	0.01	-
重質炭酸カルシウム	43.05	0.47	0.21	0.07	55.50	0.03	0.02	0.03	0.02

本実験で使用した材料の化学組成と物理特性を表-1に示す。炭酸カルシウムについてはいずれも純度が90%以上である。また各材料の粒度について粒子分布測定装置を用いて測定した結果を図-1に示す。今回使用した重質炭酸カルシウムは普通ポルトランドセメントと同様に粒径が広範囲に分布するものであるが、軽質炭酸カルシウムは粒径が比較的細かく同一の粒子径が多い特徴である。ペースト、モルタルの練混ぜ水には上水道水を用いた。モルタル試験体に使用した細骨材は山砂（表乾密度：2.60g/cm<sup>3</sup>，F.M. 2.75）であり、一般的な細骨材を選定した。また、一部のペースト、モルタルの配合条件は非常に粘性が高く混練が困難であったため、混和剤として高性能 AE 減水剤と消泡剤を使用した。

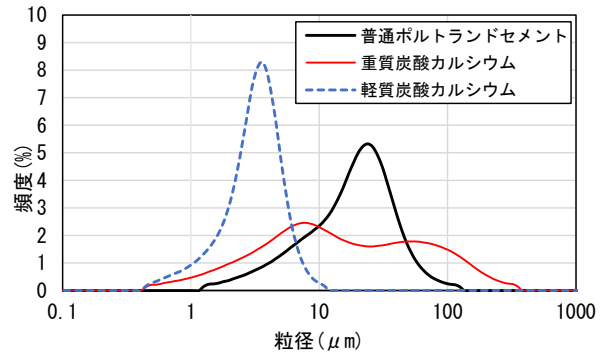


図-1 セメントと CaCO<sub>3</sub> の粒度分布

## 2.2 ペースト試験

### (1) 試験体作製方法

ペースト配合を表-2に示す。ペースト配合は水セメント比を50%として炭酸カルシウムを外割で添加した。炭酸カルシウムの添加率は全粉体の質量に対して0%、25.5%、41.6%、56.2%の4水準とした。25.5%は混合セメントの欧州規格 EN197-1 Portland-limestone cement を想定した添加率とし、41.6%と56.2%はCO<sub>2</sub>固定量を高めるために混和材としてコンクリート配合で250kg/m<sup>3</sup>、450kg/m<sup>3</sup>と高添加を想定した添加率である。

ペーストの練混ぜはホバート型ミキサを使用し、練混ぜ方法は JIS R 5201 を参考とした。練混ぜ時間は2.5分とし、炭酸カルシウムの添加量が多い配合は高性能 AE 減水剤と消泡剤を添加して、3~10分追加で混練を行った。なお、粒子径の細かい軽質炭酸カルシウムは重質炭酸カルシウムよりも高性能 AE 減水剤の添加量が多く、流動性を確保するための練混ぜ時間が長くなる傾向であった。練り混ぜ後のペーストは外気に触れないようにビニル袋に打込み、20℃環境下にて材齢28日まで封緘養生を実施した。

### (2) X線回折分析/リートベルト解析

材齢28日まで封緘養生したペースト試験体を1mm以下まで粗粉碎した後にアセトン浸漬し、40℃乾燥させて水和停止処理を行った。その後、遊星ミルにて粉碎したものを試料とした。

粉末 X線回折 (XRD) の測定は、管電圧：45kV、管電流：40mA、測定範囲 (2θ)：5~75°、走査速度：0.04°

表-2 ペースト配合

ペースト配合	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )		
	W	C	CaCO <sub>3</sub>
No.1 プレーン配合	612	1224	0
No.2 添加率 25.5%配合	528	1056	362
	529	1058	363
No.3 添加率 41.6%配合	460	920	657
	462	924	660
No.4 添加率 56.2%配合	384	768	987
	387	774	994

※上段：軽質，下段：重質

表-3 モルタル配合

モルタル配合	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )			
	W	C	CaCO <sub>3</sub>	S
No.1 プレーン配合	315	630	0	1260
No.2 添加率 25.5%配合	315	630	216	1048
	315	630	216	1052
No.3 添加率 41.6%配合	315	630	449	820
	315	630	449	828
No.4 添加率 56.2%配合	315	630	809	464
	315	630	809	481

※上段：軽質，下段：重質

/秒、発散スリット：20mm、散乱スリット：2° の条件で行った。内部標準物質は酸化チタンを試料質量に対し10%使用した。また、各試料をサリチル酸メタノール溶液により選択溶解し、残渣についても同様の測定を実施した。リートベルト解析は専用ソフト（パナリティカル社）を用いて、未反応のセメント鉱物、水和物として結晶性物質と非晶質性物質、および未反応の炭酸カルシウ

ムを対象とし定量評価を行った。

### 2.3 モルタル試験

#### (1) 試験体作製方法

モルタル配合を表-3 に示す。モルタル配合は水セメント比を 50%，細骨材の使用量はセメント砂比を 1:2 とした。炭酸カルシウムは細骨材置換にて添加し、添加率はペーストと同様に全粉体の質量に対して 0%，25.5%，41.6%，56.2% の 4 水準とした。

モルタルの練混ぜはホバート型ミキサを使用し、練混ぜ方法は JIS R 5201 を参考とした。練混ぜ時間は 2.5 分とし、炭酸カルシウムの添加量が多い配合については、ペーストと同様に高性能 AE 減水剤と消泡剤を添加し、3~30 分追加で混練を行った。ペーストと同様に軽質炭酸カルシウムは高性能 AE 減水剤の添加量が多く、練混ぜ時間が長くなった。練混ぜ後のモルタルはφ50×100mm の型枠に打込み、外気に触れないよう 20℃ の環境下にて封緘養生を行った。

#### (2) 圧縮強度

封緘養生のモルタル試験体を、材齢 3, 7, 28 日にて型枠から脱型し、研磨処理の後に JIS A 1108 を参考に圧縮強度試験を実施した。

#### (3) 細孔構造測定

材齢 28 日の圧縮強度試験後のモルタル試験体を粗粉砕し、2.5~5.0mm のモルタル片を採取し、アセトン水和停止処理を実施した。水和停止処理後に、アスピレーターによる脱気処理を行い D-dry 処理で 7 日以上乾燥した。水銀圧入試験 (MIP) は 0.03~400MPa まで圧力をかけて 400~0.004 μm の範囲の細孔径分布を得た。測定は約 2g の試料を秤量し、1 試料につき 2 回測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ペースト試験体

##### (1) 石灰石とセメントの反応率

ペースト練混ぜ時の注水前の状態を材齢 0 日とし練混ぜ水とセメント、炭酸カルシウムの合計質量を 100 とした場合の、材齢 28 日のペースト硬化体中に含まれる未反応のセメントと炭酸カルシウム、各水和生成物、そしてその差分を水とした場合の各割合について、軽質炭酸カルシウムの結果を図-2、重質炭酸カルシウムの結果を図-3 に示す。プレーン配合の場合、ペースト中に含まれる水和生成物の割合が 72% であるのに対し、置換率を 25.5%，41.6%，56.2% と増加させると水和生成物の割合が約 58%，47%，36% と比率が低下し、ペースト中に占める未反応の炭酸カルシウムの比率が増加することとなった。これは炭酸カルシウムの種類によらず同様の傾向であった。

次にセメントと炭酸カルシウムの反応率を表-4 に示

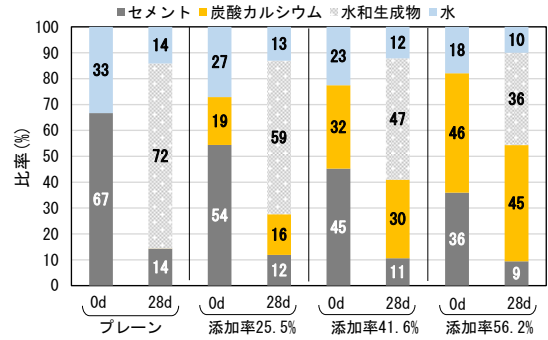


図-2 セメントと軽質 CaCO<sub>3</sub> と水和物の組成図

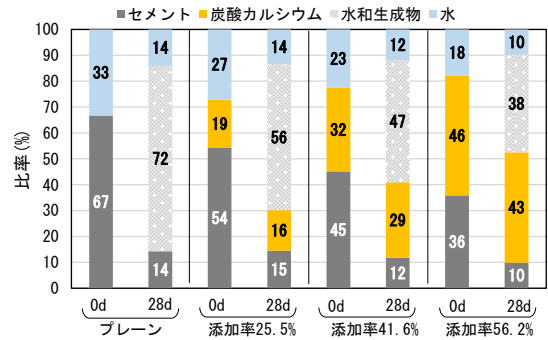


図-3 セメントと重質 CaCO<sub>3</sub> と水和物の組成図

表-4 セメントと CaCO<sub>3</sub> の反応率 ※単位: %

種類	PL	添加率 25.5%		添加率 41.6%		添加率 56.2%	
		C	CaCO <sub>3</sub>	C	CaCO <sub>3</sub>	C	CaCO <sub>3</sub>
軽質	78.6	78.1	15.7	76.6	5.6	73.8	2.8
重質		73.1	16.4	74.0	9.6	72.3	7.9

表-5 各クリンカ鉱物の反応率 ※単位: %

鉱物	種類	PL	添加率 25.5%	添加率 41.6%	添加率 56.2%
C <sub>3</sub> S	軽質	98.8	100	100	91.8
	重質		97.6	100	100
C <sub>2</sub> S	軽質	31.4	30.6	29.5	39.3
	重質		22.5	21.9	17.5
C <sub>3</sub> A	軽質	97.4	94.1	91.3	87.3
	重質		90.8	88.7	85.5
C <sub>4</sub> AF	軽質	74.2	66.3	55.6	48.2
	重質		52.7	53.0	49.3

す。セメントの反応率は炭酸カルシウムの添加率の増加に伴い、若干低下する傾向であった。炭酸カルシウムの反応率は添加率 25.5% が最も大きく、添加率の増加に伴い反応率が低下する傾向であった。軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを比較すると、セメントの反応率は軽質炭酸カルシウムの方が大きく、炭酸カルシウムの反応率は重質炭酸カルシウムの方が大きくなった。

上記の通り、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを比較した場合、炭酸カルシウム自体の反応率やセメ

ントの反応率に差はあるものの、ペースト硬化体全体を構成する未反応セメントと未反応炭酸カルシウム、水和生成物の構成に大きな差は確認されなかった。

### (2) クリンカ鉱物の反応量とペーストの相組成

ペースト練混ぜ前のセメント質量を100とした場合の材齢28日後のペースト硬化体中の各クリンカ鉱物の反応率を表-5に示す。C<sub>3</sub>Sについては、炭酸カルシウムを添加することで初期の反応が促進すると報告されているが、材齢28日では炭酸カルシウムの添加量によらずほとんど反応した。C<sub>2</sub>Sの反応に着目すると、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストは重質炭酸カルシウムを使用したペーストよりもC<sub>2</sub>Sの反応率が高くなった。

次に、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストの未反応鉱物、水和物生成物の相組成を図-4、重質炭酸カルシウムを使用したペーストの未反応鉱物、水和物生成物の相組成を図-5に示す。水和生成物の水酸化カルシウムについては、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストは重質炭酸カルシウムを使用したペーストに比べ、水酸化カルシウムの生成量が少ない結果となった。一方で、水和生成物の非晶質に着目すると、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストは重質炭酸カルシウムを使用したペーストに比べ、非晶質の生成量が多くなった。この結果に関して、一般的にC<sub>2</sub>SはC<sub>3</sub>Sに比べ水酸化カルシウムの生成量が少ないとされており<sup>8)</sup>、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストはC<sub>2</sub>Sが多く反応し、C-S-H等の非晶質が多くなったと考えられる。

次に、カルシウムアルミネート系水和物に着目すると、プレーン試験体は主にモノサルフェートが生成しているが、炭酸カルシウムを添加した試験体はモノカーボネートの生成量が多くなる傾向であった。また炭酸カルシウムの添加量では、添加率25.5%の場合にモノカーボネートが最も多く生成する結果となり、また軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを比較した場合、重質炭酸カルシウムの方がより多くモノカーボネートが生成される結果となった。これは表-4で示した炭酸カルシウムの反応率の結果と同様の傾向であり、これは炭酸カルシウムの反応にて生成されるモノカーボネートはC<sub>3</sub>Aの量に影響すると考えられるため、ペースト硬化体中のセメント量の差に起因するものと考えられる。

以上の結果から、炭酸カルシウムの種類の違いによって、C<sub>2</sub>Sの反応率と水酸化カルシウム、非晶質の生成量に差が生じること、および炭酸カルシウムの反応率とモノカーボネートの生成量に違いが生じることが確認された。また、炭酸カルシウムを使用すると水和生成物としてエトリンガイトやモノサルフェートよりモノカーボネートが多く生成されることが確認された。しかし、水和生成物全体の組成に着目すると、炭酸カルシウムの種類

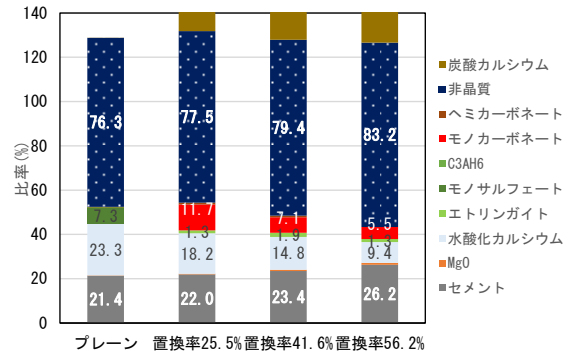


図-4 材齢28日の軽質CaCO<sub>3</sub>の相組成

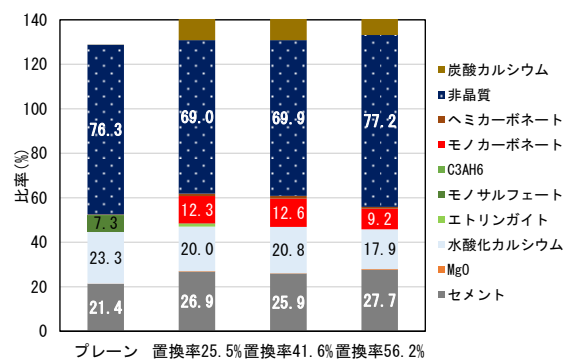


図-5 材齢28日の重質CaCO<sub>3</sub>の相組成

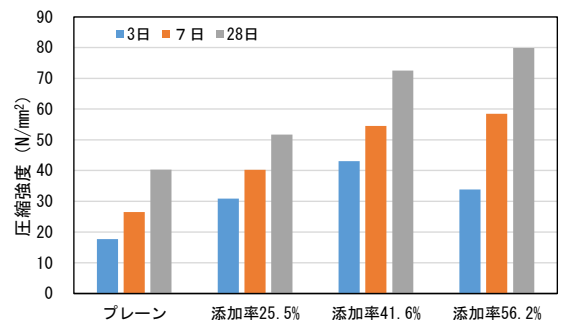


図-6 モルタル圧縮強度 (軽質CaCO<sub>3</sub>)

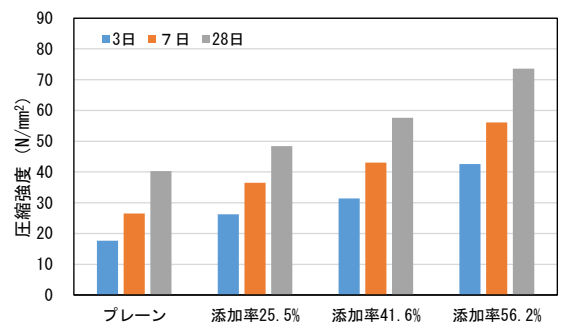


図-7 モルタル圧縮強度 (重質CaCO<sub>3</sub>)

の違いにより生成させる水和物が異なることはなく、炭酸カルシウムの違いによる影響は小さかった。

### 3.2 モルタル試験体

#### (1) モルタルの圧縮強度

軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルの圧縮強度試験結果を図-6に、重質炭酸カルシウムを使用したモルタルの圧縮強度試験結果を図-7に示す。いずれの炭酸カルシウムを使用した配合においても、炭酸カルシウムの増加に伴い圧縮強度が増加する傾向であった。これは、従来から報告<sup>9)</sup>されているとおり混和材の外割による微粉末効果に起因するものと考えられる。軽質炭酸カルシウムを使用した置換率56.2%の試験体の材齢3日圧縮強度は、置換率41.6%の試験体よりも低い値であるが、これは置換率56.2%のモルタルは他の水準に比べ使用した高性能AE減水剤の添加量が非常に多かったため、凝結遅延の影響を受けたと考えられる。

また、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを比較した場合、軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルの圧縮強度が大きくなる結果となった。

#### (2) モルタルの細孔構造

軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルの材齢28日の細孔径分布を図-8、重質炭酸カルシウムを使用したモルタルの材齢28日の細孔径分布を図-9に示す。まず軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルはブレーン試験体に比べ、添加率が41.6%、56.2%と添加量が多い配合条件において、0.1~1 $\mu$ mの空隙が小さくなっている傾向が確認された。また、0.03 $\mu$ m付近の細孔径の分布のピークの位置が、小径側に変化していることが確認された。一方で、重質炭酸カルシウムを使用したモルタルにおいては、炭酸カルシウムの添加量の増加に伴う0.1~1 $\mu$ mの空隙の減少は、軽質炭酸カルシウムに比べ小さかった。

上記のとおり、使用する炭酸カルシウムの種類によって、モルタルの細孔径分布が異なる結果となったが、これは粒度による影響と考えられる。軽質炭酸カルシウムの粒度分布はセメントに比べ、非常に細かく3.5 $\mu$ mにピークがある粒度分布であった。そのため、粒径がセメントより細かい軽質炭酸カルシウムの添加量を増加させることで、空隙中に細かい粒径の炭酸カルシウムが充填されていると考えられる。一般的に化学合成で製造される炭酸カルシウムは、粒径が細かいといった特徴があるため、CCU材料として活用される炭酸カルシウム全般に当てはまる特徴であると考えられる。一方で重質炭酸カルシウムはセメントと同程度の粒度分布であるため、モルタル中にはセメントと同程度の粒径の炭酸カルシウムが充填されていると考えられる。

また、図-2、図-3に示すとおり添加した各炭酸カルシウムは多くが未反応物としてモルタル中に存在してい

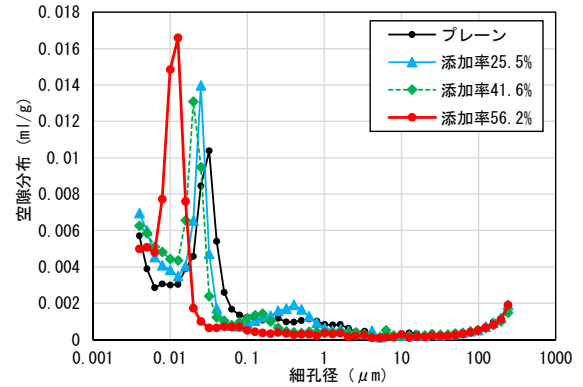


図-8 材齢28日のモルタルの細孔径分布（軽質）

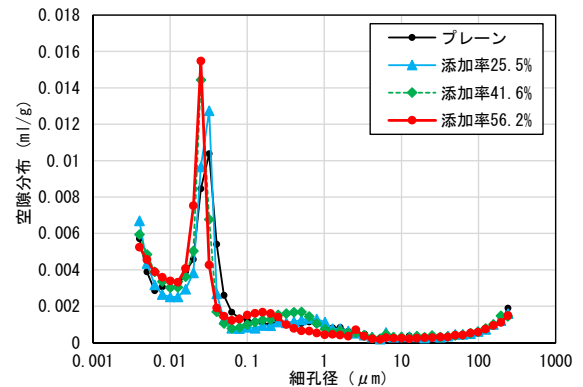


図-9 材齢28日のモルタルの細孔径分布（重質）

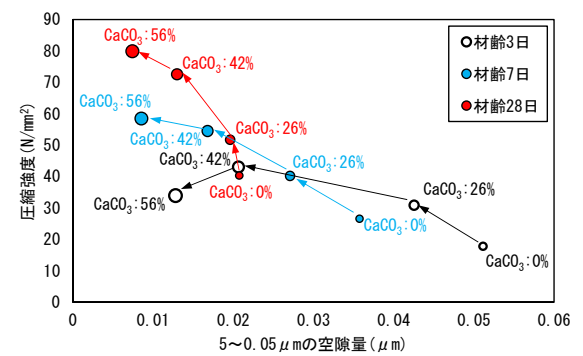


図-10 5~0.05 $\mu$ mの空隙量と圧縮強度（軽質）

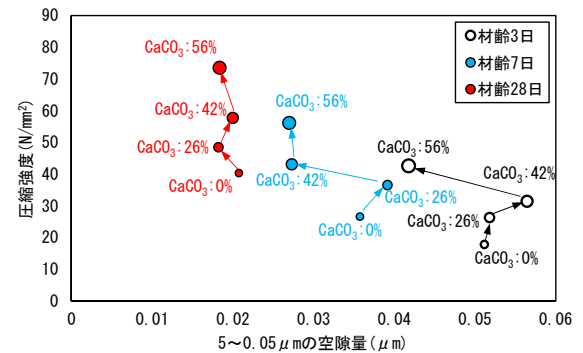


図-11 5~0.05 $\mu$ mの空隙量と圧縮強度（重質）

るため、セメントの水和生成物の析出空間は軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルの方が小さいと考えられる。さらに、軽質炭酸カルシウムを使用したペーストは水酸化カルシウムの生成量が少なく、非晶質の生成量が大きくなったが、これは既往の報告<sup>7) 9)</sup>と同様に粒径が細かい炭酸カルシウムを使用したモルタルは水和生成物の析出空間が小さいため結晶の大きいとされる水酸化カルシウムが生成されにくく、非晶質が生成されやすい状態であったと推察される。

次に圧縮強度に影響を与えると考えられる  $5\sim 0.05\ \mu\text{m}$  の空隙の総量をモルタルの質量で除した値<sup>10)</sup>と圧縮強度の関係について、軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルの結果を図-10、重質炭酸カルシウムを使用したモルタルの結果を図-11に示す。軽質炭酸カルシウムを使用したモルタルについては、いずれの材齢においても炭酸カルシウムの添加量の増加に伴い、 $5\sim 0.05\ \mu\text{m}$  の空隙量が減少し圧縮強度が増加する傾向であることが確認された。一方で、重質炭酸カルシウムを使用したモルタルについては、いずれの材齢においても炭酸カルシウムの添加量の増加に伴い、圧縮強度は増加するものの、 $5\sim 0.05\ \mu\text{m}$  の空隙の空隙量については軽質炭酸カルシウムほど大きな減少は確認されなかった。浅賀らは粒度の異なる炭酸カルシウムを使用したペーストの総細孔量を測定しており<sup>7)</sup>、粒度が細かいほど細孔が小さくなることを示しており、今回の実験における各炭酸カルシウムの反応率やセメント鉱物の反応率、およびモルタルの圧縮強度の違いは炭酸カルシウムの粒径の違いの影響が大きかったと考えられる。なお、今回の実験条件では重質炭酸カルシウムを使用した配合において、炭酸カルシウムの添加率の増加に伴い強度が増加するが硬化体の細孔構造に大きな差は確認されなかった。この原因については、水和生成物等の違いも含め原因を明確にする必要がある。

#### 4. 総括

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 炭酸カルシウムの添加量を増加させることで、ペースト硬化体中の未反応の炭酸カルシウムが占める割合が増加し、水和生成物の割合が減少した。
- (2) 軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムでは、各水和生成物の生成量に差はあるが、水和生成物全体の組成に大きな差は確認されなかった。

- (3) 炭酸カルシウムの種類によらず、添加量を増加させることで硬化体の圧縮強度が増加した。
- (4) 添加する炭酸カルシウムの粒径によって、ペースト硬化体の細孔構造に与える影響が異なることが確認された。

#### 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP21023)の結果から得られたものです。

#### 参考文献

- 1) 石灰石鉱業協会：石灰石骨材とコンクリート，2005
- 2) 公益社団法人日本コンクリート工学会：石灰石微粉末の特性とコンクリートへの利用に関するシンポジウム，委員会報告書・論文集，1998.5
- 3) 佐々木猛：コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の鉱物化と環境浄化材の製造，化学工学，第85巻，第3号，pp.192-195，2021
- 4) 梅津真見子，宮原茂禎，畑昭仁，小西正芳：廃石膏ボードを原料として合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートの基本的品質，コンクリート工学年次論文集，Vol.46，No.1，pp.91-96，2024
- 5) 荻野正貴ほか：リサイクル炭酸カルシウムを添加したコンクリートを用いた二次製品の製造（その1），第78回年次学術講演会，V-589，2023
- 6) 坂井吾郎ほか：軽質炭酸カルシウム微粉末のモルタルのフレッシュ性状に及ぼす影響，土木学会全国大会第78回年次学術講演会，V-712，2023
- 7) 浅賀喜与志，久我比呂氏：粒度の異なる炭酸カルシウム添加がセメントの水和反応に及ぼす影響，セメント・コンクリート論文集，No.51，pp.20-25，1997
- 8) 鈴木一孝：セメントペーストの水和と物性，コンクリート工学，Vol.19，No.11，pp.15-24，1981.11
- 9) 高巢幸二，小山田英弘，陶山祐樹：混和材の外割混入率が硬化体の強度増進と発現時期に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.37，No.1，pp.235-240，2015
- 10) 橋田浩：細孔空隙構造からのコンクリートの各種特性の形成機構に関する検討，清水建設研究報告，第63号，pp.1-10，1994.4