

現場打ちコンクリートの溶出とその水質に及ぼす影響

京都大学工学部 正員 岩井重久

○正員 井上頼輝

長尾正浩

1. はじめに

廃棄物の埋立てや廃水の地下注入処理によって、最近ようやく地下水の汚染が問題になってきた。本研究は、現場打ちコンクリートから溶出する石灰分、アルカリによる地下水の汚染を研究したものである。コンクリートを水中に打設すると、セメントを構成する諸成分がセメント固化時、および固化後も多少溶出する事は、新しい水槽に金魚を入れたとき死ねる事でも知られている。このセメント溶出成分が、地下水の水質を変える事が予想される。そこで、まずコンクリートをメスシリンダー中に打設して溶出するアルカリやカルシウムを測定し、ついで模型地層中にコンクリートを打設して地下水を流し、水質の変化を測定した。

2. 従来の研究

コンクリートを水中に打設した場合、どのような成分が水中に溶出するかは、まだ十分に明らかでない。セメントは表1に示す通り、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O などの混合物であり、これを水を加えて固化させる水和反応はさめめ複雑で、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 CaSO_4 等の混晶を生成する。セメントの固化は、化学的に十分解明されていない。

竹本¹⁾は、セメント：砂 = 1：3（普通標準砂）、水セメント比 0.8 のセメントモルタルで $1 \times 1 \times 7 \text{ cm}$ の小型供試体を作り、成型後 24 時間湿空气中養生した後、脱型し、養生水として蒸留水を用いて、供試体と養生水との容積比を 1：10 とし、毎日一定時間に養生水をとりかえてその pH および CaO 濃度を測定した。普通ポルトランドセメントについてみると、初令 1 日（成型後 2 日）では pH 11.55 ~ 11.85、初令 6 月で 7.9 ~ 8.7 であり、初令とともに pH は減少する。すなわち、アルカリ溶出は時間的に減少する事がわかる。石灰溶出率は、初令 1 日（成型後 2 日）で 380 mg/l 、以後急激に減少し、28 日で 20 ~ 35 mg/l となり、その以後漸減している。その状態を図-1 に示す。

すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の解離定数と pH を比較した結果、初令 10 日ではアルカリと石灰が、その以後は主として石灰が溶出する事を指摘している。なおこのようにセメント中成分の水中への溶出は、強度にほとんど影響を及ぼさないとも報告している。

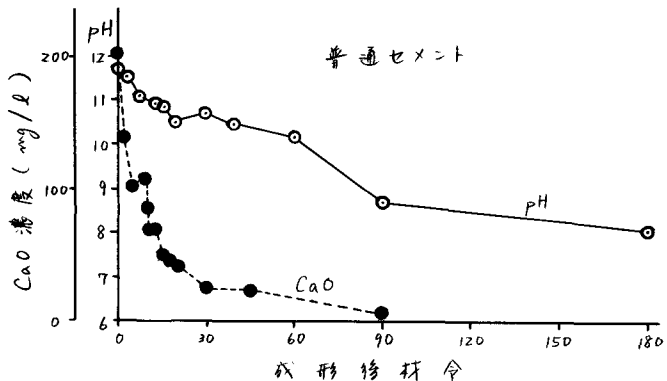


図-1 石灰溶出累積量(竹本¹⁾)

Y本の実験は、空気中で成型されたセメントモルタルからの有効成分の溶出についてであり、現場打ちコンクリート杭などの場合は、生コンクリートが地下水中に打設せられ、コンクリートは水中で固化するので、本研究の場合と実験条件は少々異なる。

表-1 普通ポルトランドセメント試験成績表
昭和43年11月15日

化学成分

種別	強熱減量 (%)	不溶成分 (%)	シリカ (%)	アルミナ (%)	酸化亜鉄 (%)	酸化カルシウム (%)	マグネシア (%)	含水硫酸 (%)	合計 (%)	水硬率	珪酸率	鉄率	活動係数
普通ポルトランドセメント	0.5	0.1	22.0	5.6	3.2	64.9	1.2	1.5	99.0	2.07	2.5	1.8	3.9
JIS R5210 (1964)	<4.0						<5.0	<2.5					

物理的性質

種 別	比 重	粉 末 度		凝 結						安 定 性		強 さ								
		比 表 面 積 (cm^2/g)	88 μ 残 分 (%)	水 量 (%)	始 凝 (時-分)	終 凝 (時-分)	享 湯 ($^{\circ}\text{C}$)	湿 度 (%)	浸 煮 水 沸	一 週	曲 T' (kg/cm^2)			圧 縮 (kg/cm^2)						
											3 日	7 日	28 日	3 日	7 日	28 日				
普 通 ポルトランドセメント	3.15	3060	1.7	26.7	2-36	3-43	20.0	84	良	良	238	30.6	47.6	70.8	119	222	410			
JIS R5210 (1964)	>3.05	>2300	<10		>1-00	<10-00	20 $\pm$ 3	>80	良	良		>15	>25	>40	>55	>110	>220			

3. 水セメント比が溶出におよぼす影響

現場打ちコンクリート杭から溶出するアルカリ分による地下水の汚染を研究することは多くの要素がからみ合っており複雑であるから、初期条件を知る意味でコンクリートを蒸留水と接触させ、溶出する Ca^{++} , OH^- , CO_3^{--} , HCO_3^- の量および養生水の pH を測定した。実験は、水セメント比が溶出に及ぼす影響を明らかにするためにコンクリートよりアルカリおよびカルシウムの溶出量は、地下水とコンクリートとの接触面積に比例するので、あるいは打設コンクリートの体積が重要な場合は比較実験により知り、最終に、模型地下水中に生コンクリートを打設して、地下水の水質の変化を観察した。

3.1 実験方法

試料として表-1 のセメントを用い、砂利：砂：セメントが 3.11 Kg : 1.64 Kg : 1 Kg となるように配合して、W/C = 0.6, 0.55, 0.5, 0.45, 0.4 の 5 段階のコンクリートを作り、これを直径 6.4 cm、長さ 40 cm の 1 ㍓メスシリンドラー中に 500 cc (厚さが約 15 cm とする) 打設し、打設後直ちにその上に、コンクリートが乾いた後のように静かに蒸留水を 500 ml 加え、さらに空気中より炭酸ガスが蒸留水中に入らないように、水面を流動パラフィンで封じ、蒸留水を 1, 3, 5, 8, 12, 24 時間, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 日および 2 週間, 3, 5, 10 週間目と交換して、溶出した OH^- , HCO_3^- , CO_3^{--} , Ca^{++} , Mg^{++} を測定した。参考のため、一部では電気電導度計 (柳本 MY7 型) を用いて電導度を測定した。温度変化の影響をさけるために、実験は 20°C 恒温槽内で実施し、交換に用いる蒸留水も長時間実験室内に貯留して、20°C に保持できるように努力した。打

設コンクリートの状態を写真-1に示す。

3. 2 実験結果

養生水の水量 (ml), pH, $Ca^{++} + Mg^{++}$ (meq/l), SO_4^{--} (meq/l), アルカリ度 (OH^- , CO_3^{--} meq/l), 電導度および以上の結果から求めた $Ca^{++} + Mg^{++}$, OH^- , CO_3^{--} , Total Alkalinity の溶出量, 累積溶出量, 溶出速度を一例として, 水セメント比 0.4 の場合について示す。この pH と $Ca^{++} + Mg^{++}$ 溶出速度を図-2に, $Ca^{++} + Mg^{++}$ 累積溶出量の週変化を図-3に示す。pH は実験中11前後で変化せず, W/C 比にほとんど関係しない。 $Ca^{++} + Mg^{++}$ の溶出速度は最初の1時間 3.5 ~ 4.0 meq/cm²・day と大きい値をとるが急激に減り, 1日後には 0.2 ~ 0.1 meq/cm²・day となる。溶出速度には W/C 比の影響は初期ほど大きく, W/C 比が大きいほど溶出速度は大きくなる。しかしその差は時間とともに小さくなり, 1日後には W/C

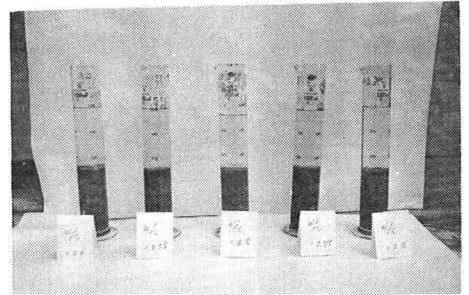


写真-1

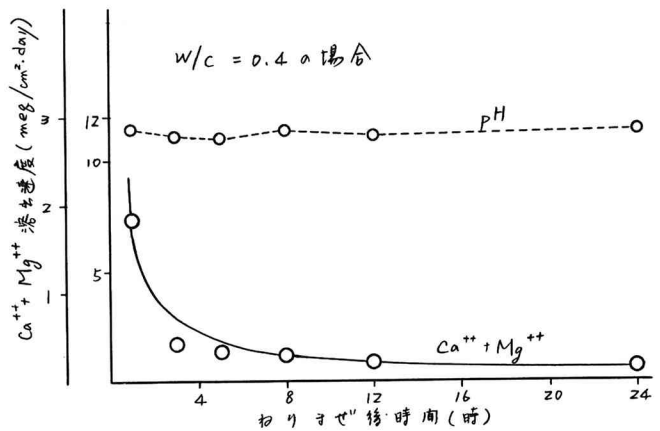


図-2 pH と $Ca^{++} + Mg^{++}$ 溶出速度 (W/C = 0.4 の場合)

表-2 コンクリートよりの蒸発物の溶出

水セメント比 0.40, 体積 490 cm³, 重量 1114 g, 水との接触面積 32.20 cm², 水温 20°C

経過時間	水量 (ml)	$Ca^{++} + Mg^{++}$			OH^-			CO_3^{--}			全 Alkalinity		
		溶出量 meq	累積溶出量 meq	溶出速度 meq/cm ² ・day	溶出量 meq	累積溶出量 meq	溶出速度 meq/cm ² ・day	溶出量 meq	累積溶出量 meq	溶出速度 meq/cm ² ・day	溶出量 meq	累積溶出量 meq	溶出速度 meq/cm ² ・day
1 hr	500	1.38	1.38	1.84	1.16	1.16	1.55	0.330		0.439	1.49	1.49	1.99
3	450	0.637	2.02	0.424	0.701	1.86	0.466	0.149	0.479	0.0988	0.849	2.34	0.565
5	480	0.472	2.49	0.314	0.477	2.34	0.317	0.158	0.637	0.105	0.636	2.98	0.423
8	500	0.640	3.13	0.284	0.638	2.98	0.283	0.089	0.726	0.0392	0.727	3.70	0.522
12	490	0.553	3.68	0.184	0.645	3.62	0.214	0.095	0.821	0.0315	0.739	4.44	0.246
24	494	1.19	4.87	0.132	0.745	4.37	0.0826	0.473	1.29	0.0525	1.22	5.66	0.135
2日	471	1.30	6.17		1.09	5.46	0.0605	0.364	1.66	0.0202	1.46	7.12	0.0807
3	485	1.20	7.37	0.0664	1.18	6.64	0.0655	0.145	1.80	0.00801	1.33	8.45	0.0735
4	455	0.746	8.12	0.0413	0.713	7.35	0.0395	0.183	1.99	0.0101	0.902	9.35	0.0500
5	480	0.815	8.93	0.0452	0.736	8.09	0.0408	0.135	2.12	0.00748	0.871	10.2	0.0483
6	473	0.622	9.56	0.0345	0.592	8.68	0.0328	0.091	2.21	0.00506	0.678	10.9	0.0376
7	480	0.562	10.1	0.0311	0.506	9.18	0.0280	0.112	2.32	0.00621	0.618	11.5	0.0343
8	470	0.809	10.9	0.0448	0.342	9.53	0.0190	0.110	2.43	0.00610	0.452	12.0	0.0251
9	479	0.394	11.3	0.0218	0.317	9.84	0.0176	0.111	2.55	0.00615	0.428	12.4	0.0237
10日	492	0.316	11.6	0.0175	0.356	10.2	0.0197	0.071	2.62	0.00395	0.427	12.8	0.0237
2週間	499	0.741	12.4	0.0103	0.635	10.8	0.00835	0.169	2.79	0.00234	0.804	13.6	0.0111
3	503	0.806	13.2	0.00638	0.741	11.6	0.00587	0.166	2.95	0.00131	0.907	14.5	0.00718
5	494	0.989	14.2	0.00392	1.00	12.6	0.00397	0.189	3.14	0.000748	1.19	15.7	0.00472
10	545	1.69	15.9	0.00268	2.00	14.6	0.00316	0.355	3.50	0.000562	2.35	18.1	0.00553

比による溶出速度の差は見られなくなる。アルカリ度溶出速度も同様である。

$\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の Ca^{++} 、アルカリ度累積溶出量についてみると、最初の8週間以内における溶出量に対する W/C 比の影響は大きく、 W/C 比が大きいと溶出量も大きいが、その影響は時間とともに小さくなる。ここで、興味深いことは、最初の2〜3週間はコンクリートはまったく液状であり、やがて硬化が始まるので、硬化の始発、終結まで

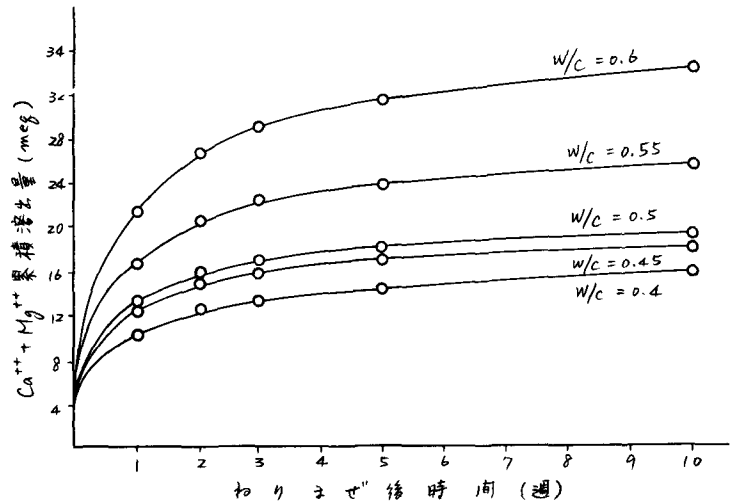


図-3 $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ 累積溶出量と水・セメント比

溶出速度曲線は連続的なものであるのではないかと予想しているが、そのようには思われなかった。 $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ 、アルカリ度のコンクリートからの溶出は10週に亘ってもなお続いている。アルカリ度の中に CO_3^{--} が多少と混在しているが、本来コンクリート中には CO_3^{--} は存在しないはずであるから、セメントが何程度風化しているものと推察される。

3.3 考察

セメントからのアルカリおよび $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の溶出はコンクリート体の表面に存在するセメントが直接水と溶解する場合、コンクリートの化学物質が拡散により液中に出てくる場合、およびコンクリート体そのものが水と反応により化学的に変化して溶出して来る場合の3つに分けて考える必要がある。いま、コンクリートの表面からセメント成分が溶け出す場合を考えると、溶出速度を決定するのは、コンクリートと水の接触境界層（厚さ δ ）内の拡散であり、コンクリート中溶出物質濃度を C_0 、液中の濃度を C 、拡散係数を D' とし、境界層中における濃度勾配を直線と近似すると、単位接触面積あたりの溶出速度 F は Fick の法則より

$$F = \frac{D'(C_0 - C)}{\delta} = D(C_0 - C) \quad (1)$$

であらわされる。ここに $D (= \frac{D'}{\delta} \text{ cm/sec})$ は種々の因子によって支配される係数であり、溶解係数とよぶ。そこで C_0 は時間に関係せず一定とみてよく、しかもその値は g/ml のオーダーであるのに対し、 C は実験結果からわかるように、せいぜい $100 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ g/ml}$ であり、 C_0 に比べ省略してよい。したがって式(1)から、溶出速度は時間に関係せず一定となる。

$$F = DC_0 \quad (2)$$

ところが実験結果の図-2から明らかのように、溶出速度は時間とともに変化しているから、コンクリートからの無機質の溶出は表面のセメントの水への溶解のみによって説明できるものではない。

は明らかである。

つぎにコンクリート体中の拡散速度によつて骨材中の溶出が律速される場合を考慮してみる。一般に液相中の、それによつて境界層中の骨材中のイオンの拡散速度は、固体あるいは多孔体内での拡散速度に比べて大きいから、コンクリート体内の内部拡散が溶出を律速する。いま断面積 A 、長さ L の円筒の上面から溶出が起る場合を考える。円筒下部に厚さ h とし、円筒の中心軸の上方に X 軸をとると、拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} C(X, 0) &= C_0, & -L \leq X \leq L \\ C(X, 0) &= 0 & |X| > L \\ \frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{X=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

をとれば、その解は

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left\{ \operatorname{erf} \frac{L-X}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{L+X}{2\sqrt{Dt}} \right\} \quad (5)$$

$X = L$ すなわち、円筒上面における溶出速度 F は

$$\begin{aligned} F &= -D \frac{\partial C}{\partial X} = -\frac{C_0 D}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ e^{-\left(\frac{L-X}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} - e^{-\left(\frac{L+X}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \right\} \\ &= \frac{C_0}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (1 - e^{-\frac{L^2}{Dt}}) \end{aligned} \quad (6)$$

で与えられる。ところで固体内部の拡散速度は一般にさわめて小さく、溶出に關係する内部拡散は固相表面のごく限られた薄層で生じるから、 L^2 に比して Dt は微小とみてよく、それによつて $e^{-\frac{L^2}{Dt}} = 0$ と見てよい。このことは内部固相中の拡散は、溶出にはほとんど関係しないことを示している。よつて F は

$$F = \frac{C_0}{2} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (7)$$

そして累積溶出量 M は、 F の時間積分で与えられるから

$$M = A \int_0^t F dt = \frac{AC_0}{2} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{t}} = AC_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (8)$$

ただし A は円筒の断面積である。このことは、溶出速度は $\sqrt{t}$ に反比例し、累積溶出量は $\sqrt{t}$ に比例することを示しているから、両対数紙上に關係をプロットすれば、直線が得られるはずである。図-4 は $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ の溶出速度の時間的変化を両対数紙上にプロットしたものである。各 case とも凡そ直線關係にあるといえる。ただし、式-(7)より直線の勾配は $\frac{1}{2}$ とはなすべきであるが、その傾向を示しているのは W/C の 0.4 の場合だけである。

よつて、(1)式を用いて D を計算するには、 C_0 すなわちセメント粒子間隙中の無機物濃度を知らなければならぬ。村山⁽²⁾は鈹製の液相抽出試験器を作成し、これに 300 kg/cm^2 の圧力を加え、浸出

液と水やの圧力差を過してろ液の一定量を $\frac{2}{5}N$ HCl で滴定した後、 CaO , SO_3 など量を測定している。また竹本等⁽³⁾はセメント500gのペーストを作り、これを円径8cmの円筒形圧搾器に入れ、500 kg/cm²の圧力をかけ、絞り出された液30~50ccを用いて OH^- , Ca^{++} を測定している。両実験の結果から見ると、セメントペースト液中に Ca^{++} が20 meq/l, OH^- が40 meq/l程度含まれているようであるが、これは必ずしもコンクリート間隙水中の液の組成と一致するものとは思われない。そこで拡散係数 D のorder estimation をするに、 C_0

をコンクリート中の含有されるカルシウム量から推定する。すなわちコンクリート中に存在する Ca 量を表-1を用いて計算すると、 $C_0 = 3.6$ meq/mlを得る。 $\bar{W}/C = 0.4$ の場合、 $t = 1$ 日における溶出速度 F は表-2より $F = 0.132$ meq/cm²・day であるから(7)式より

$$D = \left(\frac{ZF}{C_0} \right)^2 \pi t = \left(\frac{2 \times 0.132}{3.6} \right)^2 \times \pi = 1.66 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{day} = 1.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

分る拡散係数が 10^{-5} cm²/sec であるから、さきより内部の拡散係数は2桁程度小さい数値であることがわかる。

さて、最後にコンクリートは固化中にその化学的性質が変化するに、 C_0 も時間の関数と見なければならぬが、コンクリートの固化の過程は化学的にまだ未解明の分野であるので、定量的に取扱うことはできない。しかし、実験結果によればコンクリート体よりの意機質の溶出が一応内部拡散により律速されるとして説明がつけられる以上、コンクリートの化学的性質の変化による溶出は拡散型であると見てよいであろう。

4. 溶出に關係するコンクリートの厚さ

コンクリートからの意機質の溶出は、前の考察でコンクリート内奥部の拡散にはあまり関係せず、ごく表面の部分から、内部拡散により流水中に溶出することになるが、実際問題として現場打ちコンクリートよりの意機質溶出が、コンクリートの体積に關係するのみ、水との接觸面積に關係するものであるかは重要であるので、ここに溶出に關係するコンクリートの厚さを求める実験を述べた。

4.1 実験方法

3.1と同じ砂利：砂：セメントの配合で、 W/C 比を0.5とせしコンクリートを、直径 $\phi 4$

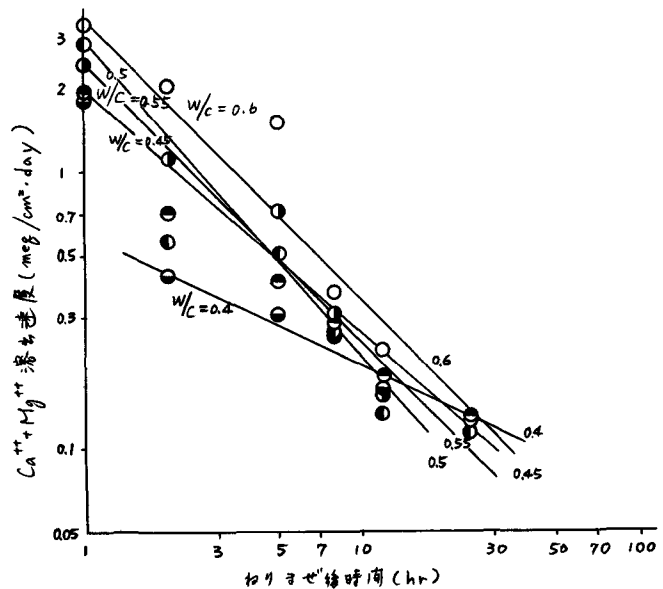


図-4 溶出速度の時間的变化

cm, 長さ40 cm の1.2 m x シリンダー中へ, 厚さ0.8, 1.4, 2.9, 6.2 cm へばりように打設
 した。打設後直ちにセメント粒子が新しい工法により静かに蒸留水を500 ml 加え, さらに空気中か
 らCO₂が液中に入るのを防ぐために流動パラフィンで封じ蒸留水を1, 3, 5, 7, 12, 24 時,
 2, 3, 4, 5, 6, 7 日, 2, 3, 5, 13 週間目に交換して溶出したOH⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻,
 Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺を測定した。

4. 2 実験結果および考察

Ca⁺⁺ + Mg⁺⁺ 累積溶出量の増減を図-5に, また体積25 cm³ のpHとCa⁺⁺ + Mg⁺⁺ 溶出速度を
 図-6に示す。pHは11よりやや低い所まで一定であり, 溶出速度は体積25 cm³ の場合を除いて, 1
 週間後のCa⁺⁺ + Mg⁺⁺ の溶出速度はほぼ一定で, その後はほぼ同じ値となる。体積25 cm³ の場合, 3
 週間後まで溶出速度が他の3者

より低いが, 時間とともにその
 差は小さくなる。アルカリ度溶
 出速度も同様である。以上の実
 験結果から, コンクリートから
 の無機質の溶出量は, その厚さ
 が1.4 cm 以上であれば, 体積で
 はなく表面積に比例するにわか
 る。

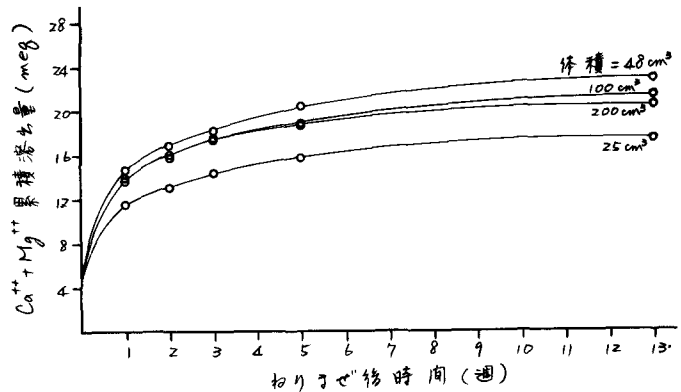


図-5 Ca⁺⁺ Mg⁺⁺ 累積溶出量と体積

5. コンクリートによる地下 水水質の変化

以上より, コンクリートよ
 り溶出する無機質の溶出速度,
 溶出量は水とコンクリートとの
 接触表面積に比例し, 体積には
 ほとんど関係しないことがわ
 かり, さらにその数値を推定する
 が, 実際の現場打ちコンクリ
 ート杭による地下水の水質の変
 化は, 地下水の流動のために, 溶
 出物質が拡散され, また土砂や地
 下水中での相互化学反応等によ
 り, 複雑な動きをするものと考
 えられる。そこでアクリル板
 で模型地下層を作り, 土砂を
 つめ, 水道水を流し, この中を

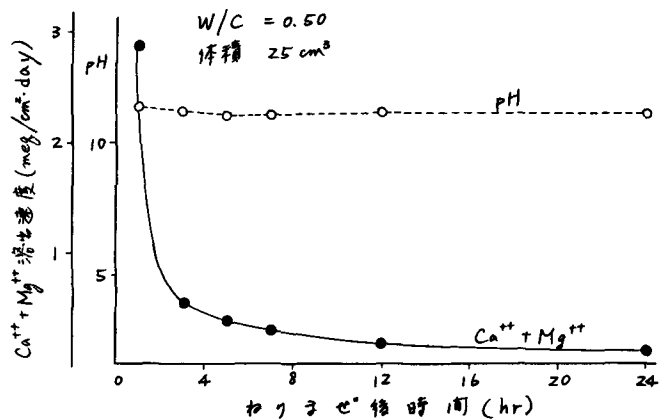


図-6 pHとCa⁺⁺ + Mg⁺⁺ 溶出速度(体積25 cm³の場合)

ン7リートを打設して、水質の変化を測定した。

5.1 実験方法

中50cm、長さ100cm、高さ24cmで、流入と流出端を有する模型槽を作成し、地下水層を採取した砂を詰め、流入端より34cmのところに直径15cm、高さ17cmのブリキ製の筒を立て、その中の砂を除去した後、 $w/c = 0.45$ で配合は前実験で用いたコンクリートで打ち込み、流速0.04 cm/minで水道水を通水して、流出端のpH、水温、流速、総アルカリ度、 Ca^{++} + Mg^{++} を測定した。実験装置を写真-2に示す。

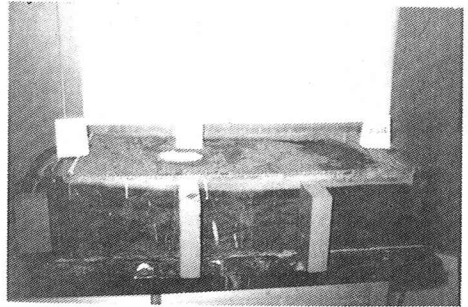


写真-2

5.2 実験結果および考察

実験はコンクリート打込後41日を待った。pHと Ca^{++} + Mg^{++} の変化を図-7に示す。pHは、流入水が常に6.9~7.0であったのに対し、流出水は41日後も8.0~8.3であり、総アルカリ度、 Ca^{++} + Mg^{++} も0.8 meq/lで流入した水道水が1.4 meq/lに上昇して流出した。図-7から流入水の Ca^{++} + Mg^{++} 濃度の変動に流出水の変動が対応していると思われる。3.4のbatch実験では、コンクリートからの Ca^{++} 、アルカリの溶出は時間とともに変化したが、この連続実験では全実験期間を通じて溶出量がほぼ一定で、pHも変化せず、よわめて対照的である。流出水と流入水の Ca^{++} + Mg^{++} 濃度差と流量から溶出速度および累積溶出量を求め、これを実験(3)の結果と比較して図-8に示す。連続実験の場合、溶出量の時間的減少量の少ないのは土砂の有する緩衝作用と云いうべきものによると考えられ、初期には急激に溶出した Ca イオンが $CaCO_3$ となって沈降し、

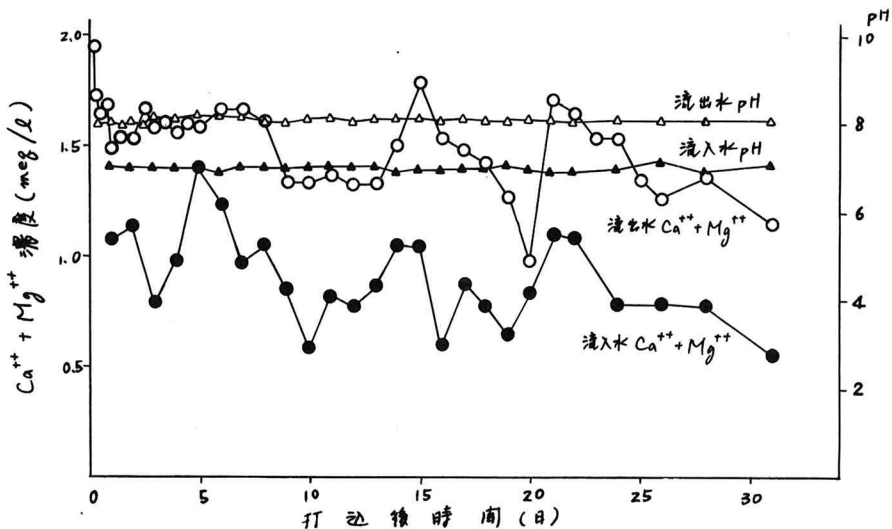


図-7 現場打ちコンクリートによる地下水水質変化

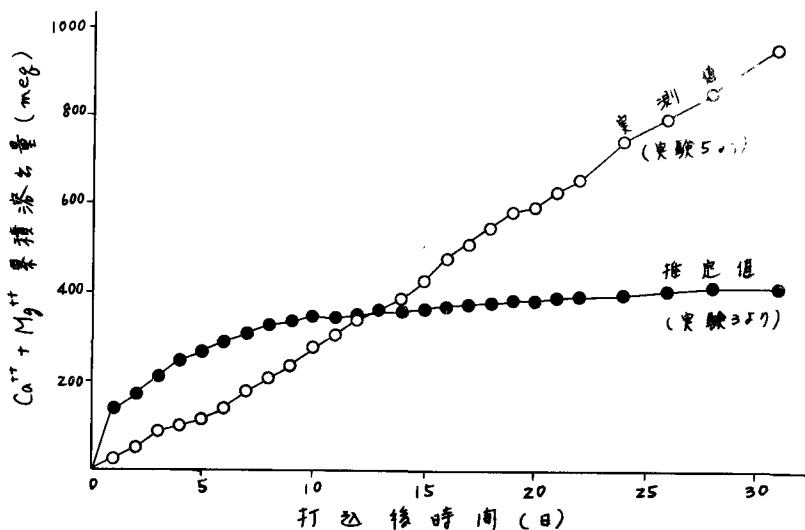


図-8 $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ 累積溶出量の推定値と実測値

後にこれは再び溶出されるものと推察される。推定溶出速度が実測値より大きい最初の7日間に沈降が起り、その後、推定溶出速度が実測値より小さくなり、一旦土砂粒子の上に沈降した CaCO_3 が再溶出されるものであろう。図-8 からわかるように、実測値は推定値の約3倍に達しているが、これはコンクリートからの蒸発質の溶出が、静止した水よりも流動している水に対して、より多いことを示している。

6. おわりに

現場打ちベントー杭による流速の変化は、ほくせ地下 waters 水質に影響を及ぼさないことがわかり、ベントー杭からのセメント成分の溶出に関して、セメント比の効果はその値が大きいほど溶出量、溶出速度が増加する。そして体積より水との接触表面積に比例する。また地下層模型槽の実験から、土砂の持つ緩衝作用のゆえに、蒸留水中への蒸発質の溶出の場合に比べ、その変化は時間的に平均化される。これはコンクリートより溶出した物質が、初期には CaCO_3 として土砂の表面に沈殿し、後には溶解するからと思われる。2, 3 の実験により、ある程度のベントー杭による地下水水質への影響を推定したが、より新しい問題点が提示され、今後さらに研究されることを望む。

参考文献

- (1) 竹本国博, 高橋秀夫, 島本茂榮; 各種セメントのモルタルよりの石灰溶出率とそれが強度に及ぼす影響, セメント技術年報, 13 (1959)
- (2) 村工義一; ポルランドセメントの偽凝結—主としてセメントペースト抽出液相組成について, セメント技術年報, 11 (1957)
- (3) 竹本国博, 鈴木節三; 凝結時におけるポルランドセメントペーストの液相組成の変化, セメント技術年報, 11 (1957)