

セメント(その2)

講師：羽原 俊祐*1・野村 幸治*2

(前号よりつづく)

4. 製造方法

セメントを製造するために必要な原料とエネルギーを表-4²⁾に示します。原料は石灰石、粘土、けい石および鉄原料で、セメント1tを製造するのに、原料として1440kgが必要であり、このうち石灰石が全体の75%を占めます。製造するためのエネルギーとしては87万kcalが必要であり、石炭105kg、電力98kWhが必要となります。セメント工場の立地は、主原料である石灰石鉱山の近くか、石灰石を陸揚げするのに便利な臨海工場のどちらかに限られます。中庸熟、普通および早強セメントを含めた範囲の化学組成を表-5²⁾に示します。それぞれの化学成分は比較的限られた組成範囲にあります。

製造工程は、図-5²⁾に示しますように、原料粉碎工程、焼成工程、仕上げ工程、出荷の4つに分けられます。原料粉碎工程は、鉱山より産出した石灰石の成分変動を抑える操作をとって、仕分け、貯蔵され、引き出されます。セメン

表-4 普通ポルトランドセメント1tつくるのに必要な原料・エネルギー²⁾ (1997年度)

原料 (kg)		エネルギー	
石灰石	1088	石炭等の燃料 (kg)	105
粘土	216		
けい石	70		
鉄原料ほか	31	電力 (kWh)	98
石こう	35		
計	1440		

注¹⁾ 燃料は石炭 (6200kcal/kg)換算値

²⁾ 電力は使用ベース (廃熱発電分も含む)

表-5 各種セメントの化学分析結果²⁾

種類	化学成分 (%)														
	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cl	
普通	1.5	0.2	21.2	5.2	2.8	64.2	1.5	2.0	0.31	0.48	0.26	0.13	0.10	0.005	
早強	1.2	0.2	20.5	4.9	2.6	64.9	1.4	3.0	0.25	0.44	0.25	0.13	0.08	0.005	
中庸熟	0.5	0.1	23.3	3.8	4.0	64.0	1.2	2.0	0.25	0.40	0.18	0.05	0.05	0.004	

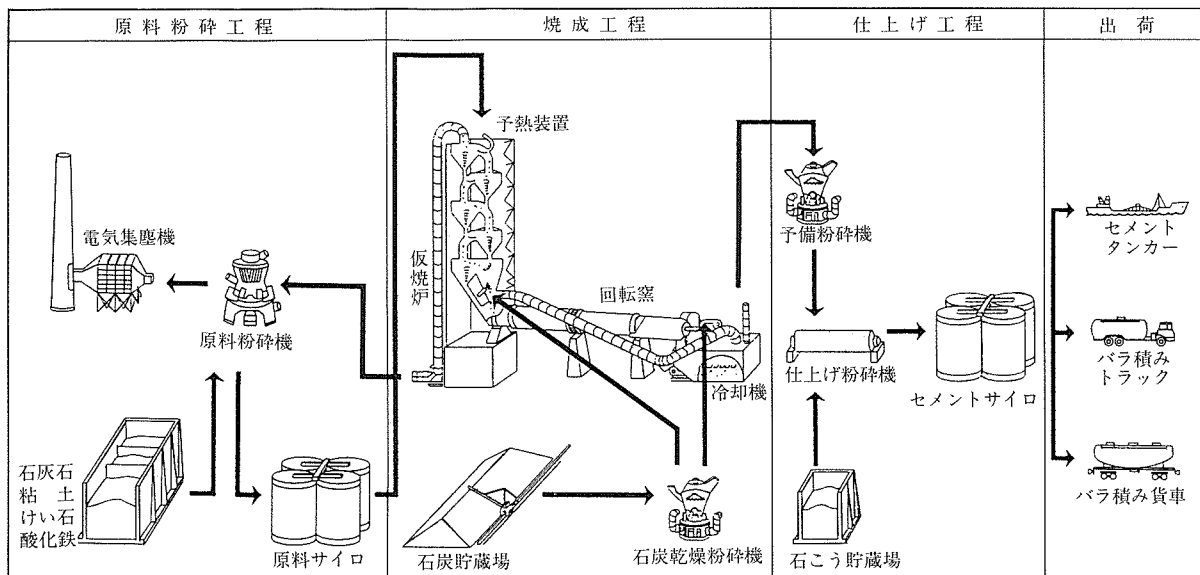


図-5 ポルトランドセメントの製造工程²⁾

*1 Shunsuke HANEHARA: 太平洋セメント(株) 佐倉研究所 セメント化学グループリーダー 工学博士 技術士 (建設部門)

*2 Koji NOMURA: 太平洋セメント(株) 佐倉研究所 セメント化学グループ 理学博士

トの化学成分になるよう各原料置き場から引き出され、粉砕機(ミル)にて粉砕され、数 $10\mu\text{m}$ (0.01 mm) の大きさに粉砕されます。原料の粉砕は、熱の伝達を速め、CaやSiとの接触頻度を増やし、石灰石の脱炭酸やクリンカー鉱物の生成反応を迅速にするためです。粉砕された原料は原料サイロに保存され、内部で空気により循環し、さらに均斉化されます。

焼成工程は、仮焼炉、回転窯(キルン)およびクーラーからなります。燃料の種類は熱量あたりの価格により左右されますが、現在は石炭が主です。原料サイロから引き出された調合原料は仮焼炉の上部から投入され、5分程度で窯尻部に到達します。焼成工程での温度域とクリンカーの生成反応を図-6に示します。仮焼炉での反応は、粘土鉱物の脱水および石灰石(CaCO_3)の脱炭酸(CaO の生成)です。窯尻部分では CaCO_3 の約90%が分解し、 CaO に変化しています。キルン内を原料はゆっくり、回動して落口に進み、約30分かけてクーラーに達します。少量のビーライトは 1000°C 域でも生じますが、 1200°C 以上で $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の高温の融液(液相)が生じる温度域で、エーライトおよびビーライトが生成します。液相が生成する場所で、クリンカーの造粒が生じ、数mmから数cmの焼結塊(クリンカー)ができます。クーラーでは、半溶融状のクリンカーが床面からの大量の空気により、熱が奪われ、液相が固化し、 C_4AF および C_3A に分離析出します。熱量の半分は石灰石の脱炭酸に使用され、残り半分はクリンカー鉱物の生成に使われます。エーライトは高い温度で焼成されたほうが水和活性は高く、ビーライトは β 相の転移を阻止するために、 $1200^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 域を急速に冷却する必要があります。品質の優れたクリンカーは、加熱速度を速く、最高温度を高く、 1400°C 以上の高温保持時間を長く、冷却速度が速い条件下で焼成されたものです。

仕上げ工程は、クリンカーに、凝結調整のために2%~4%の石こうを加えて、プレーン $3300\text{cm}^2/\text{g}$ になるまで粉砕して、セメントを製造します。粉砕温度は厳密に管理されており、 130°C 以上になると、石こうが脱水し、偽凝結の原因となります。粉砕にはセメントの粒度分布も重要であり、粒度が揃いすぎると、練混ぜ時の水量が増加し、粒度分布が広いと粉砕効率が低下するなどがあり、適切なコントロールが行われています。これらはそれぞれ品種ごとのセメントサイロに保存され、船、貨車およびトラックで出荷されます。

セメント製造は CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 など、産業廃棄物に含有されやすい成分を有します。また、焼成方法が2段階であり、半分の熱エネルギーは、低い温度の仮焼炉での燃焼であり、廃棄物起源の燃料を燃焼させることができます。この特徴を生かして、産業・一般廃棄物の再利用がもっとも進んだ産業です。現在4億tを超える一般・産業廃棄物が排出されていますが、表-6¹³⁾に示しますように、セメント産業では6%の2660万t(1997)が再利用されています。高炉スラグは年間2354万t¹⁴⁾が発生しますが、その59%がセメントの混合材や粘土・石灰石代替として使用されています。フライアッシュは年間481万t(1997)発生していますが、

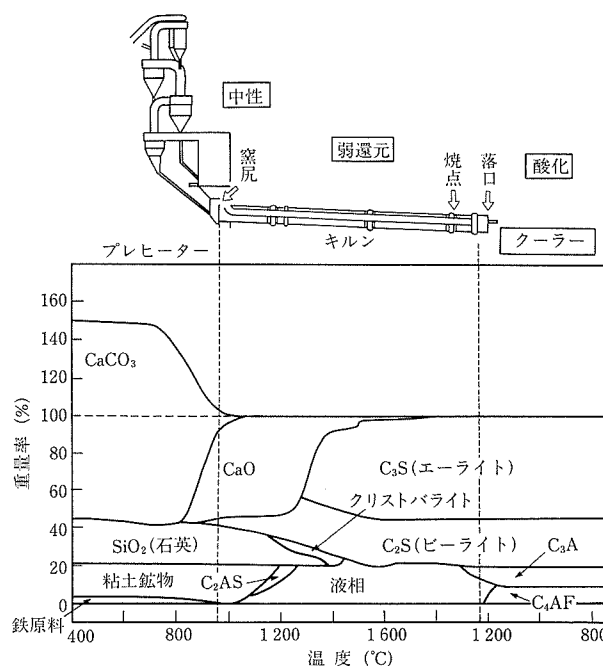


図-6 焼成工程での温度域とクリンカー鉱物

表-6 セメント産業が活用している産業廃棄物・副産物の使用量¹³⁾
(1997年度) (単位:千t)

種類	使用量
高炉スラグ	12 684
石炭灰	3 517
副産石こう	2 524
ボタ	1 772
非鉄鉱滓	1 671
製鋼スラグ	1 207
汚泥・スラッジ	1 189
未燃灰・ばいじん・ダスト	543
鑄物砂	542
廃タイヤ	258
再生油	159
廃油	117
廃白土	76
建設廃材	49
その他	292
合計	26 600

その約38.8%が混合材や粘土代替として再利用されています。自動車用廃タイヤは1997年で101万t発生しましたが、その約27%がセメントキルンの補助燃料として使われています²⁾。このように、セメント産業の今後の日本における役割は、廃棄物の処理の割合が高くなりつつあります。

5. セメントの生産と需要

世界のセメント総生産量は、図-7²⁾に示しますように、戦後1億tを超え、1968年5億t、1986年に10億t、また1997年には15億tに達しています。1975年以降アジアを除く地域での生産は横ばいですが、中国やアセアン諸国の伸びが大きく、またアジア地域でのセメント生産量が多く、1995年には約8億tがアジアで生産されています。中国は5億tのセメントを生産していますが、その80%は、堅窯等の旧来の設備で製造され、セメントの品質は劣悪です。1996年の

国別生産量は、1位は中国の4億9200万t、ついで、日本9600万t、アメリカ7700万t、インド7100万tと続きます。

日本で生産されたセメントの種類別の生産量は、表-7¹⁵⁾に示しますように、クリンカーを除くセメント生産量は1997年で8932万tで、20%が高炉B種を中心とした混合セメントであり、80%の7238万tがポルトランドセメントです。そのうち、大半の6834万tが普通ポルトランドセメントで、372万tが早強ポルトランドセメントです。需要部門別では、1997年で71.1%が生コンクリートの形で出荷され、14.6%がコンクリート製品として使われ、その他の需要は14.3%になります²⁾。

6. 最近のセメント事情

6.1 3成分系低発熱セメント

わが国の技術の粋を集めた本四架橋の工事も、尾道今治ルートの完成により、3ルートの建設が既成しましたが、明

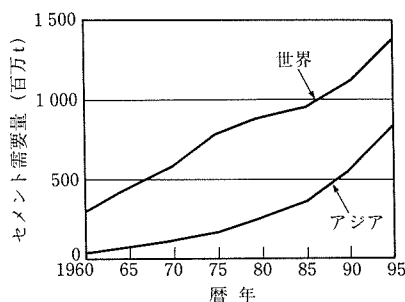


図-7 世界のセメント需要量の推移²⁾

表-7 セメント種類別生産高¹⁵⁾
(1997年度) (単位:千t)

種 類		生産量
ポルトランドセメント	普通	68 336
	早強	3 716
	中庸熱	231
	耐硫酸塩	31
	その他	67
小計		72 382
混合セメント	高炉	16 096
	シリカ	39
	フライアッシュ	539
	その他	264
	小計	16 938
計		89 319
輸出用クリンカー		3 238
合計		92 558

表-8 3成分系混合低熱セメント・モルタルの性状¹⁶⁾

種 類	比重	比表面積 (cm ² /g)	凝 結			水和熱 (cal/g)			圧縮強度 (kgf/cm ²)			
			水量 (%)	始発 (h-m)	終結 (h-m)	7日	28日	91日	3日	7日	28日	91日
3成分低熱	2.77	5 470	33.0	5-44	8-24	41.0	49.5	51.4	84	163	293	390
普通	3.06	3 310	27.7	2-41	3-42	75.0	85.0	95.0	153	253	417	482

表-9 3成分系混合低熱セメントコンクリートの配合と物性¹⁶⁾

W/C (%)	s/a (%)	単 位 量 (kg/m ³)						スランプ (cm)	空気量 (%)	圧縮強度 (kgf/cm ²)				断熱温度上昇	
		W	C	S	G	70*1	303A*2			3日	7日	28日	91日	K (°)	α
52.7	42.2	158	300	758	1 063	0.75	0.054	11.6	3.5	73	138	286	368	23.5	0.87

*1 AE減水剤・ポゾリス No.70 (×0.25%), *2 AE補助剤 No.303A

石海峡大橋では、巨大なマスコンクリートの橋脚が求められていました。「コンクリートの熱応力に基づく温度応力ひび割れにいかに対処するか」が重大な問題となっていました。明石海峡大橋用には、強度発現はB種高炉セメントと同程度の強度を示し、流動性は良好で、コンクリートの断熱温度上昇は同配合の中庸熱セメントの70%の25℃以下にするセメントが要求されました。これをセメント各社に呼びかけ、開発が行われました。高炉スラグおよびポルトランドセメント系では、断熱によりコンクリートの温度が上昇すると、スラグの水和反応が急激に促進するため、結果として中庸熱セメント以上の断熱温度上昇を示し、高温での強度増進が低下します。そこでフライアッシュをさらに加え、スラグーフライアッシュポルトランドセメントの3成分系のセメントが登場したのです。

フライアッシュの大量の混合により、水和熱を下げ、高温での強度発現を向上し、スラグにより、セメント割合を減少させ、発熱に対する強度増進割合を大きくしたセメントです。セメントとしての性能およびコンクリートとしての物性を表-8、9¹⁶⁾、図-8¹⁶⁾に示します。断熱温度上昇は少なく、しかも強度発現性が良好であることが分かります。しかし、フライアッシュの品質変動は、高炉スラグ、中庸熱セメントより大きく、3つの材料の種類や良否により、発熱や強度発現が大きく変化し、ロットごとの品質評価後に打設できるという状況です。ただし、この3成分混合系セメントではポルトランドセメントの割合が少ないことから、分散剤である高性能減水剤の利用が少なくてよいこと、セメントの粒度範囲と比較して、微粉末部分に高炉スラグ微粉末が、粗い部分にフライアッシュがあり、3成分系セメントの粒度分布がポルトランドセメント単体と比較して著しく広がることから、低水比で練混ぜでき、降伏値の低いコンクリートが製造できることが見出されました。このセメントは、振動締固めがなくても、自己充填する高流動コンクリート(ハイパフォーマンスコンクリート)につながりました¹⁷⁾。当初の配合ではほとんどが3成分系セメントが使用されました。

6.2 高ビーライトセメント

高ビーライトセメントの開発の経緯は、明石海峡大橋橋脚のマスコンクリート用セメントでした¹⁸⁾。ビーライトの水和発熱量は、どの材齢においてもエーライトの水和発熱量の1/2以下であり、ビーライトが活発な水和を開始するのは材齢28日頃またはそれ以降であることから、ビーライト

を多くしたセメントは水和発熱を少なくした低発熱セメントとしては適しています。ダムなどに用いられる中庸熱セメントは、エーライトおよびC₃A量を少なくし、ピーライトを多くしたセメントですが、中庸熱セメントよりさらに低い水和発熱が求められ、ピーライトをさらに多くした高ピーライトセメントが開発されました。セメント中で、エーライトの量がピーライトの量より少なくなると、エーライトの水和反応が抑制され、28日までの強度発現は低く抑えられますが、91日材齢の強度は普通セメントの強度を上回ります。高ピーライトセメントの構成化合物、設定水和熱、物理的性質とコンクリートの断熱温度上昇を表-10¹⁹⁾、11¹⁹⁾および図-9¹⁸⁾に示します。高ピーライトセメントは初期強度の発現は3成分系セメントに比べ低いですが、長期強度は上回ります。また、すべてクリンカー成分であるため、品質変動も小さいです。高ピーライトセメントの長期強度は普通セメントを大幅に上回ります。これは水酸化カルシウムの生成量が少なく、骨材のセメントペーストの周辺に、水酸化カルシウムの生成によるポーラスな遷移帯組織(写真-7¹³⁾)が形成されにくいことによります。

さらに今日では、高ピーライトセメントを改良して、高強度コンクリート用セメントとして使用されています。高ピーライトセメントは、C₃A量およびC₄AF量を極端に少なくし、注水直後に溶出しやすい成分量を少なくしたため、

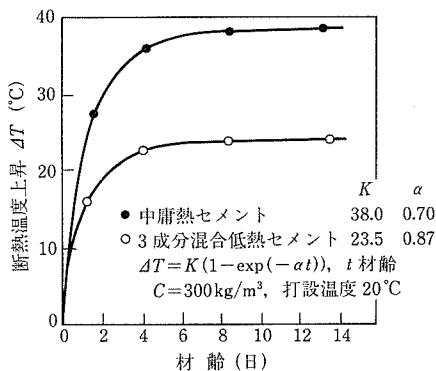


図-8 3成分系低熱セメントの断熱温度上昇¹⁶⁾

表-10 ビーライトセメントクリンカーの組成と設定水和熱¹⁹⁾

水準	鉱物組成(%)				水和熱(cal/g)		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	7日	28日	91日
I	43	45	2	10	60	75	85
II	30	58	2	10	50	65	80
III	21	67	2	10	40	60	75
IV	10	80	2	8	30	50	65
V	0	90	2	8	20	40	60

表-11 ビーライト系低熱セメント・モルタルの性状¹⁹⁾

種類	比重	比表面積(cm ² /g)	凝結			水和熱(cal/g)			圧縮強度(kgf/cm ²)			
			水量(%)	始発(h-m)	終結(h-m)	7日	28日	91日	3日	7日	28日	91日
I	3.16	3300	27.7	2-10	4-00	58.7	75.2	85.5	110	162	395	568
II	3.17	3310	27.7	3-10	6-15	49.4	64.3	78.2	99	134	360	641
III	3.17	3280	27.7	3-05	6-05	44.6	59.8	76.6	68	97	320	632
IV	3.18	3320	27.5	2-55	6-55	24.3	53.1	70.4	8	11	126	532
V	3.19	3310	27.5	5-10	9-30	18.5	41.5	64.6	5	8	200	543

図-10に示しますように、一定の流動性を得るために必要な混和剤の使用量を低くすることが可能となりました。また、同セメントを用いたコンクリートはさらに、流動性が高いという特徴を有しており、これにより、振動締固めをせずに、型枠の隅々まで充填できる自己充填の性質を有しています。自己充填コンクリートは岡村 東京大学教授が開発した新しいコンクリートで、教授自らハイパフォーマンスコンクリート¹⁷⁾と命名した技術です。高強度の鉄筋コンクリートでは、鉄筋の密度が高く、コンクリートの充填が困難であり、同コンクリートについては高ピーライトセメ

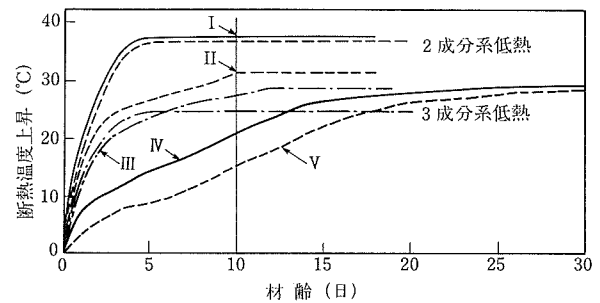


図-9 ビーライト系低熱セメントコンクリートの断熱温度上昇¹⁸⁾

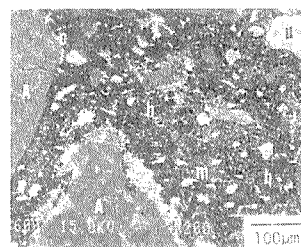


写真-7 骨材-セメントペースト界面に生成する遷移帯¹²⁾

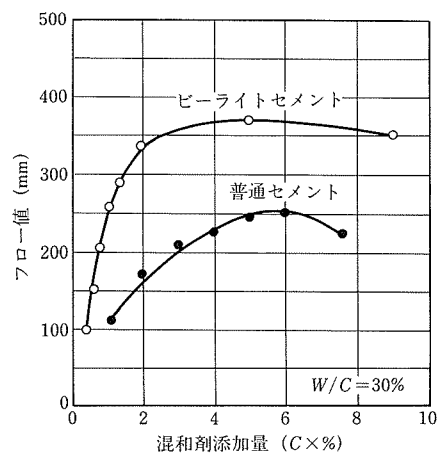


図-10 ビーライトセメントの混和剤添加量

ントからなるハイフローセメントが、高強度を発現し、セメント量が多い配合でも水和発熱量が抑えられているため、温度応力ひずみが小さいことから、適しています。

6.3 GRC用低アルカリ性セメント

高層建築の普及、建設コストの低減のためにコンクリート部材の薄肉化、軽量化が重要視されるようになり、従来の鉄筋コンクリートに代わる複合材料が求められるようになりました。1965年イギリスのMajunderは安価で製造が容易なガラス繊維を補強材に用いたGRC(Glassfiber Reinforced Concrete: ガラス繊維補強コンクリート)を開発しました²⁰⁾。しかし、ポルトランドセメントを用いた硬化コンクリートは強アルカリ性で、ガラス繊維は侵され数年以内の短期間で曲げ破壊強度あるいは衝撃強度などは低下することが明らかにされました。このため、GRCの信頼性を向上し用途を拡大するうえで経年劣化を抑制することが強く望まれていました。

新しく開発されたGRCセメントは、ポルトランドセメント20%前後、各10%前後のアウイン(4CaO・3Al₂O₃・SO₃)と無水石こうに、60%前後の大量の高炉スラグを混合したセメント²⁰⁾です。ガラス劣化の原因となる水酸化カルシウムが生成してもすべて消費できるようにアウイン、石こうおよび高炉スラグを混合した低アルカリ性・低収縮性の特殊セメントです。硬化体中に水酸化カルシウムが存在しないことから水酸化イオン(OH⁻)濃度が小さい(pH:約12)という特長があります。図-11にGRCセメントの主要な水和反応プロセスを示します。②式のエーライトおよび③式のビーライトから生成するCa(OH)₂はアウインと反応してエトリンガイトを生成します(①式)。高炉スラグのけい酸分と反応して3CaO・2SiO₂・3H₂Oで代表されるC-S-Hを生成させます(④式)。水和早期に32分子の結晶水を含むエトリンガイトを多量に生成するため、ブリージングは少なく、早期強度の発現も良好です。またエーライト、ビーライトの量が少ないためにC-S-Hの生成量は少なく、C-S-Hの乾燥による収縮はエトリンガイト生成に伴う膨張によって補償されます。GRCセメントを使用することにより経年劣化

が少なく寸法安定性に優れたGRCを製造することができま
すので、GRCカーテンウォールパネル、あるいは超大型
カーテンウォールパネルの製造も可能となり、新製品開発
や用途拡大に役立っています。

6.4 エコセメント

セメント産業は、その社会環境から廃棄物を原料として使用することにより、環境浄化機能をもつ静脈産業としての役割が求められています。エコセメントとはエコ(Ecology=生態環境)とセメントを合わせた合成語ですが、廃棄物、とくに都市ゴミ焼却灰や下水汚泥などを主原料として用い、土木建築資材用に再資源化したものです。原料の60%が廃棄物(うち都市ゴミ焼却灰20%~30%、生石灰混合処理した脱水汚泥ケーキ30%~40%)からなり、また製造のための焼成温度は1000℃~1300℃と低く、廃棄物の原料化だけではなく、燃料使用量、二酸化炭素発生量ともに少なく、環境負荷低減効果の大きいセメントです。

製造されるセメントの種類はアリナイト²¹⁾型、アリナイト-カルシウムクロロアルミネート²²⁾型、エーライト-カルシウムクロロアルミネート型セメントの3種類があります²³⁾。エコセメントの組成の一例を示します(表-12)。カルシウムクロロアルミネートはエトリンガイト、クロロエトリンガイトを生成して初期の強度を発現します。エコセメント硬化体からは、水和の際に水に溶解した塩素がそのまま、または溶解度が比較的高い含塩素水和物となり溶出します。したがって、エコセメントは、プレストレストコンクリート、鉄筋コンクリートおよび鋼繊維補強コンクリート等には現時点では使用できません。しかしながら、エコセメントには塩素含有量300ppmの低塩素型も近年開発されており、JISの規制値がヨーロッパ等の規制値である1000ppmへ引き上げられれば、将来普通セメントのように使われる可能性があります。また、現時点においても高強度や耐久性を必要としない無筋コンクリート、地盤改良用固化材あるいはグラウト材などは有望な用途です。とくに地盤改良用固化材として用いる場合、無機混和材を添加することによりスラリー状態での可使用時間の確保が達成

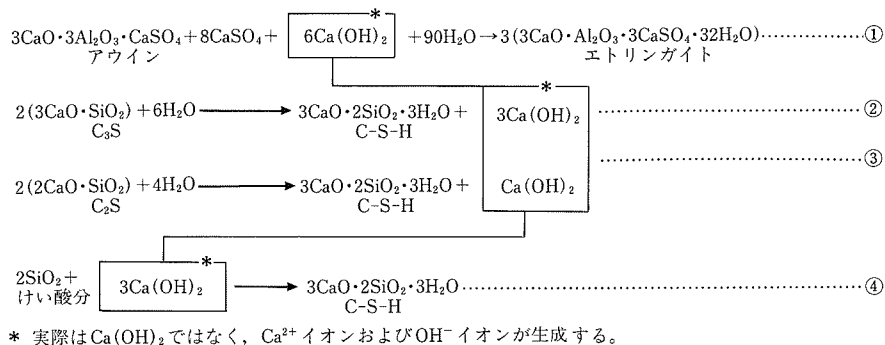


図-11 GRCセメントの主要水和反応

表-12 エコセメントの化学組成および鉱物組成

	化学組成 (%)						鉱物組成 (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Cl	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₁ A ₇ ・CaCl ₂	C ₄ AF	
エコセメント	15.2	10.2	1.9	60.3	8.8	0.5	68.1	4.5	—	24.1	3.3	
普通セメント	22.2	5.1	3.2	65.1	1.6	0.0	52.7	23.5	8.2	—	9.7	

され、各種の工法への適用がすでに可能となっています²⁴⁾。

エコセメントの実証研究は平成5年度から通産省の事業である「都市型廃棄物利用エコセメント生産技術」としてスタートし、平成9年には技術確立に成功しました。平成11年度には実用化プラントの建設がスタートする予定です。

7. おわりに

日本のセメント産業は、明治維新とともにその夜明けを迎え、第二次大戦後は日本経済の復興、成長とともに発展し1990年には過去最高の内需を記録しました。この間、セメント産業は多くの先人の努力とともに、多様化するニーズに応えながら社会資本整備と国民生活の向上に貢献してきました。

一方、20世紀の大量生産、大量消費の社会構造はCO₂排出をはじめ廃棄物処理といった新たな社会問題を生み出しました。セメント産業は、その製造装置および製品の特長から、CO₂を除けば新たな産業廃棄物を出さない産業であり、さまざまな廃棄物の無害化処理が可能です。このような産業の特性を生かして、セメント産業はこれまでの社会資本整備のための基礎資材を提供する一素材産業としてだけでなく、エコセメントをはじめとした資源循環型技術を提供しながら“ゼロエミッション”社会の核として、その役割はますます大きくなります。

参 考 文 献 (前号分を含む)

- 1) P.C.Hewlett : Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold, 1988
- 2) セメント協会 編 : セメントの常識, 1998
- 3) H.F.W.Taylor : Cement chemistry, Academic Press, p.15, 1990
- 4) M. Regourd, A. Boikova : Chemistry, Structure, Properties and Quality of Clinker, Proceedings of 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.23~45, 1992
- 5) I. Maki, K.Goto : Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker, Cem. Concr. Res., Vol.12, pp.301~308, 1982
- 6) A.Guinier, M. Regourd : Structure of Portland Cement Minerals, Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.1~31, 1969
- 7) M.Regourd, A.Guinier : The Crystal Chemistry of the Constituents of Portland Cement Clinker, Proceedings of 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Vol.1, pp.1~62, 1974
- 8) 羽原俊佑 : コンクリートの構造とその物性, わかりやすいセメント科学, pp.78~104, 1993
- 9) I.Jawed, J.Skalny, J.F.Young : "Structure and Performance of Cements" edited by P. Barnes, Applied Science Publishers, p.240, 1983
- 10) S.Diamond : Hydraulic Cement Paste : Cem. Concr. Assoc. Wexham Springs, Slough p.55, 1976
- 11) H.M.Jenning, B.J. Dalglish, P.L.Pratt : Morphological Development of hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Technique, J. Am. Ceram.Soc., Vol. 64, pp.567~572, 1981
- 12) 羽原俊佑 : 平成4年度学位論文, 1992
- 13) 田村浩章 : セメント工場の未来像 循環型社会への貢献の可能性, セメント・コンクリート, No.623, pp.4~8, 1999
- 14) 依田彰彦 : 高炉スラグのセメント・コンクリートへの利用, 無機マテリアル, Vol.6, pp.62~67, 1999.1
- 15) セメント協会 編 : セメント・コンクリート, No.624, p.76, 1999.2
- 16) 長滝重義, 曾根徳明, 大塩 明 : 低発熱セメントを使用したコンクリートの特性と大型モデル実験, セメント・コンクリート, No.522, pp.32~42, 1990
- 17) 岡村 甫, 前川宏一, 小澤一雅 : ハイパフォーマンスコンクリート, 技報堂出版, 1993
- 18) 羽原俊佑, 飛内圭之 : 低発熱セメント, セメント・コンクリート, No.535, 1991.9
- 19) 内川 浩, 羽原俊佑, 沢木大介, 野村幸治 : 高ピーライトセメントの水和反応, 硬化体構造と物理的性状, セメント・コンクリート論文集, Vol.45, pp.52~57, 1991
- 20) 内川 浩 : セメントの材料技術の社会史(2)材料技術, Vol.12, No.10, pp.7~11, 1994
- 21) B. I. Nudelman : U.S.S.R. Patent SU-2397380, 1977
- 22) 内川 浩, 松崎安宏 : 画期的な新種セメント—ジェットセメント, セラミックス, Vol.7, pp.249~261, 1972
- 23) 小野義徳, 大森 啓, 田熊靖久 : 都市ごみ焼却灰から製造されるエコセメント, セメント・コンクリート, No. 586, 1995.11
- 24) 内田晃一, 橋本真幸, 大森 啓, 丸田俊久, 谷 茂 : 環境低負荷型セメント(エコセメント)の地盤改良への利用, 無機マテリアル, Vol.6, pp.149~154, 1999

【1999年3月16日受付】