

# 論文 膨張材とカルシウムアルミネート系混和材を併用したコンクリートの材料的特性と塩化物イオンの浸透挙動

伊藤 慎也\*1・荒木 昭俊\*2・伊代田 岳史\*3

**要旨：**膨張材とカルシウムアルミネート系混和材を併用したコンクリートに関し、材料的な特性が塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響について検討を行い、少ない添加量においても高炉セメント B 種と同程度の耐塩性を示すことを確認した。また、塩化物イオンの浸透挙動に与える影響としては、固定化能力と空隙ネットワークによる影響が大きいことが確認され、これらの変化が卓越する場合には、Fick の拡散方程式に基づく特性値が必ずしも実際の塩化物イオンの浸透挙動を再現できない可能性が示唆された。

**キーワード：**膨張材, カルシウムアルミネート, 塩化物イオン, 固定化, 空隙ネットワーク

## 1. はじめに

日本は海洋からの飛来塩分が多く、また冬季の凍結防止剤散布などにより、全国的に塩害による鉄筋コンクリート構造物の劣化が報告されている。塩害は、一般的に塩化物イオンの浸透によりコンクリート中の鋼材が腐食することを示すものであり、汎用的な材料面の対策としては、高炉セメントの使用やフライアッシュなどの混和材が使用されている。また、近年ではカルシウムアルミネートの一種  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  (以下  $\text{CA}_2$  と称す) をセメントに混和することで、セメント水和物である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (以下 CH と称す) と反応して、固定化機能を有する水和物を生成し、鋼材腐食の原因となる自由塩化物イオンをフリーデル氏塩として化学的に固定化する混和材が開発されており、少ない混和量で高い塩害抵抗性を示すことが報告されている<sup>1) 2)</sup>。また、コンクリート構造物に過大なひび割れが発生した場合、塩化物イオンが直接的に鉄筋に到達することで、早期の劣化につながる可能性が高まることから、ひび割れの発生を抑制することも塩害対策としては重要であると言える。これに対しては、コンクリート用膨張材を混和することにより、収縮低減効果やケミカルプレストレス効果を導入することで、過大なひび割れの抑制が図れる<sup>3)</sup>。従って、 $\text{CA}_2$  と膨張材を併用することにより、塩化物イオンの外的な浸透経路を最小化し、硬化体内部においても固定化機能により塩化物イオンの浸透速度を抑制できることが期待できる。既往の研究<sup>4)</sup>において、 $\text{CA}_2$  と膨張材を併用したコンクリートの基本的な特性や塩害抵抗性については報告されているものの、実用化においては耐久性照査への反映する手法の確立が必要となる。高炉スラグ微粉末やフライアッシュなどの汎用的な混和材については、過去の膨大なデータに基づき耐久性照査に反映する特性値が土木学会の

コンクリート標準示方書にて明示されているが、 $\text{CA}_2$  や膨張材を用いたコンクリートにはそのまま適用することができない。本研究においては、耐久性照査への反映に向けた基礎的検討として、 $\text{CA}_2$  と膨張材を併用したコンクリートの材料的な特性を明らかにするとともに、塩化物イオン浸透挙動に及ぼす影響について検討を行った。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料およびコンクリート配合

本研究におけるセメントは、普通ポルトランドセメント (以下、OPC) および高炉セメント B 種 (以下、BB) を用いた。 $\text{CA}_2$  は、工業原料の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いて  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が 0.5 となるように調製した原料を 1,750~1,850°C で焼成し、徐冷して得られたクリンカーを粉砕したものを使用した。膨張材は、石灰・エトリンガイト複合系のものを使用した。 $\text{CA}_2$  および膨張材の化学成分値および密度を表-1 に示す。なお、細骨材には千葉県君津市法木産の山砂 (密度 2.62 g/cm<sup>3</sup>) を、粗骨材には大分県津久見市青江胡麻柄山系の石灰石砕石 (密度 2.70 g/cm<sup>3</sup>) を用いた。本研究におけるコンクリート計画配合を表-2 に示す。なお、セメント、 $\text{CA}_2$  および膨張材 (以下、Ex) は結合材 (表中は B と標記) とみなした。

### 2.2 試験項目および測定方法

#### (1) 塩化物イオンの浸透特性評価

塩化物イオンの浸透特性評価として、塩水浸せき試験を実施した。塩水浸せき試験は、100×100×400mmの角柱供試体を材齢28日まで20°C水中養生した後、100×400mmの1面のみを除いた残り5面をエポキシ樹脂でコーティングし、1面曝露とした状態で20°C10%濃度のNaCl水溶液に浸せきした。その後、所定の材齢で供試体

\*1 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 前任研究員 (正会員)

\*2 デンカ株式会社 青海工場 セメント・特混研究部 部長 (正会員)

\*3 芝浦工業大学 工学部 土木工学科 教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 化学成分および物理的性質

	化学成分 (%)					密度 (g/cm <sup>3</sup> )
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
OPC	64.1	20.5	5.2	2.1	3.0	3.16
CA <sub>2</sub>	24.0	0.6	67.7	0.01	7.1	2.96
Ex	70.6	1.0	7.2	18.5	0.8	3.10

表-2 コンクリート計画配合

No.	W/B (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m <sup>3</sup> )					
			W	C	CA <sub>2</sub>	Ex	S	G
N	55.0	48	170	309	—	—	864	965
N+CA <sub>2</sub>				289	20	—		964
N+CA <sub>2</sub> +Ex				269	20	22		964
BB				310	—	—		859

を順次割裂し、割裂面に硝酸銀溶液 (0.1N) を噴霧することで、曝露表面から呈色部までの深さを測定した。

(2) 塩分プロファイル

浸せき材齢48週経過後に、供試体の浸透表面から深さ方向に1cm間隔で切断してJIS A1154に準拠した全塩分分析を行い、深さ方向における塩分プロファイルの確認を行った。また、50℃の温水にて可溶性塩化物イオン量を抽出し、自由塩化物量と固定塩化物量の分離を行った。

3. 結果と考察

3.1 塩化物イオンの浸透性評価

(1) 塩水浸せき試験

図-1に、10%濃度のNaCl溶液に浸せきしたコンクリート供試体の塩化物イオン浸透深さを示す。基準となるN配合の浸漬期間48週における浸透深さが約30mmであるのに対し、N+CA<sub>2</sub>配合が20mm、N+CA<sub>2</sub>+Ex配合が16mm程度の浸透となっており、塩化物イオンの浸透が抑えられる傾向が認められた。また、比較となるBB配合との差は数mm程度であり、本浸漬期間での評価としては浸透深さに大きな差異は認められなかった。これはCA<sub>2</sub>の添加によって生成した水合物がフリーデル氏塩として塩化物イオンを固定化したことにより、コンクリート内部への浸透を抑制したことによるものと推察される。なお、膨張材を併用した場合において、塩化物イオンの浸透深さはCA<sub>2</sub>配合と同等かまたは小さくなる結果となっていることから、CA<sub>2</sub>が有する塩化物イオンの固定化能力に影響を及ぼすことはなく、膨張材との組み合わせにより遮塩性が向上する相乗効果が得られることが確認された。

(2) 塩分プロファイル

図-2に、各コンクリート配合の浸透面からの深さ方向における塩分プロファイルおよび、各深さ位置における自由/固定塩化物量の割合を示す。また、本結果を元に、Fickの第2法則に基づいた拡散方程式の解を用いて回帰分析により算出した見掛けの拡散係数および表面塩化物イオン量を表-3に示す。表中には、浸透面の表層第一層(0~10mm)における実測の全塩分量と自由/固

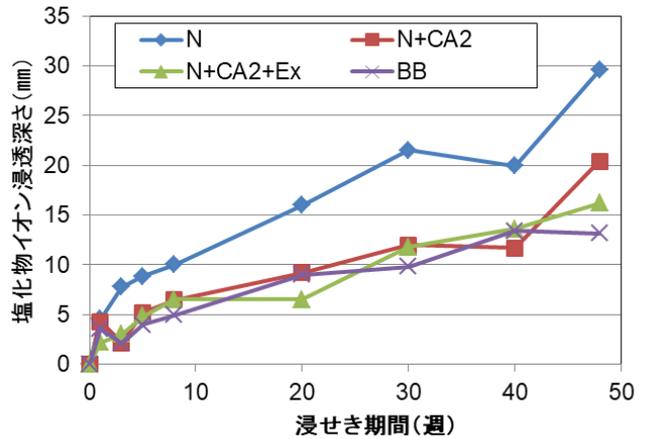


図-1 塩水浸せき試験

定塩化物量の割合についても併記した。塩分プロファイルからFickの拡散方程式にて推定した表面塩化物イオン量は、比較基準となるN配合に対して、N+CA<sub>2</sub>配合、N+CA<sub>2</sub>+Ex配合およびBB配合のいずれも表面塩化物イオン量が多くなっている。また、浸透面からの深さ方向における塩化物イオン量の分布としては、N配合以外はいずれも表層部と硬化体内部との塩化物イオン量の差が大きく、内部に進むにつれて塩化物イオン量が減少している。特に、CA<sub>2</sub>と膨張材を併用したN+CA<sub>2</sub>+Ex配合とBB配合においてその傾向が顕著となっていることが分かる。見掛けの拡散係数としては、N配合に対して他の配合はいずれも小さくなる傾向を示し、N+CA<sub>2</sub>配合で約42%の低減、N+CA<sub>2</sub>+Ex配合で約54%、BB配合においては約69%の低減効果となった。本結果からも、CA<sub>2</sub>を単独で混和した場合と比較して、膨張材と併用することにより塩化物イオンの拡散が抑制されていることが確認された。なお、本試験においては材齢48週まで塩水浸せきを実施していることから、全塩分の最大値を示す浸透面の表層第一層(0~10mm)については、コンクリート中に存在する塩化物イオンが飽和した状態であると仮定し、その全塩化物量を自由塩化物量と固定塩化物量に分割したときの割合が、そのコンクリート中での塩化物イオンが存在できる割合の最大値であると考え、各コンクリート配合についてそれぞれの割合を整理した。N配合においては、Fickの拡散方程式にて算出した表面塩化物イオン量と表層第一層の実測全塩分量とは概ね近い値

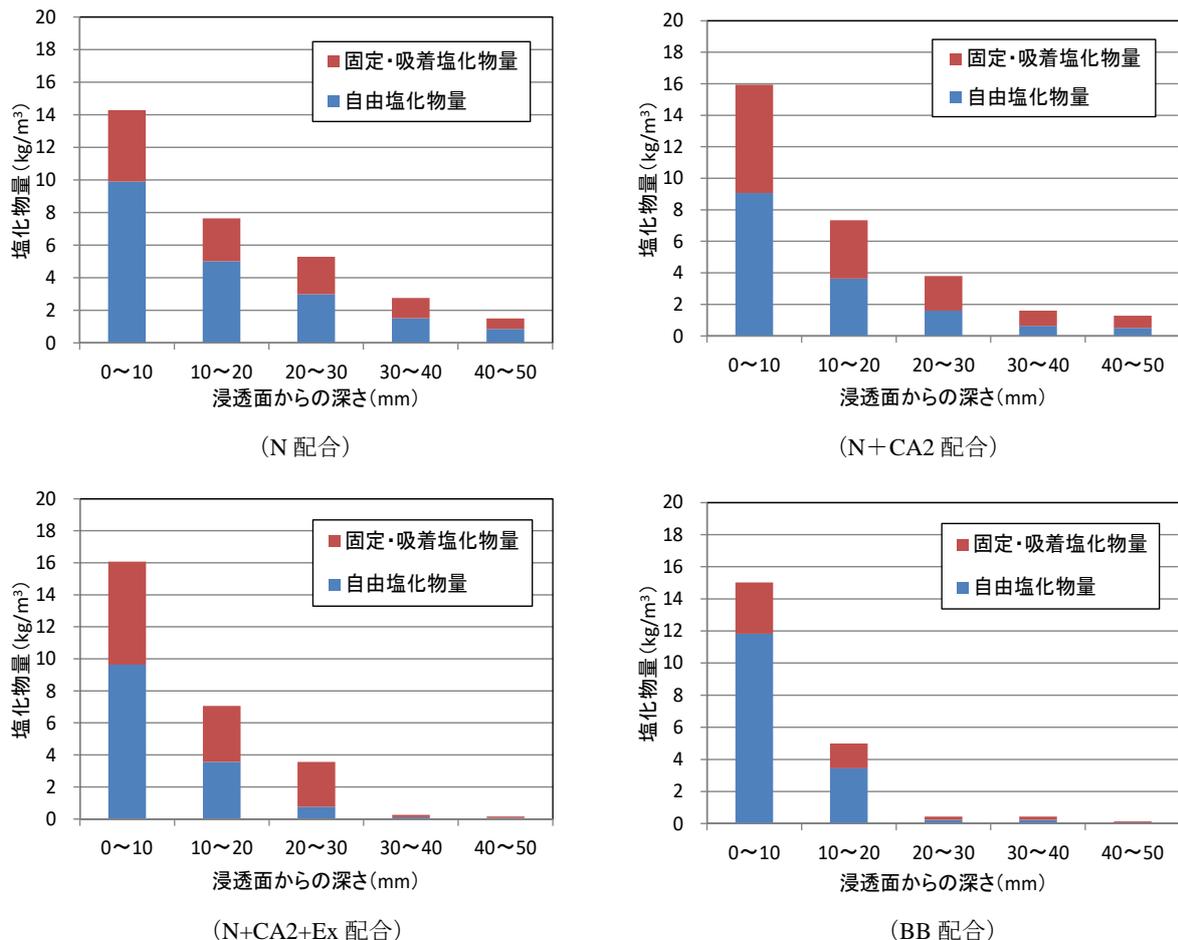


図-2 塩分プロファイル

表-3 各種コンクリートにおける全塩分量最大値とその割合

	Fick の拡散方程式		全塩分量の 最大値 (kg/m <sup>3</sup> )	塩化物量の存在割合 (%)	
	見掛けの拡散係数 (m <sup>2</sup> /s)	表面塩化物イオン量 (kg/m <sup>3</sup> )		自由塩化物	固定塩化物
N	1.02E-11	16.4	14.3	69%	31%
N+CA2	5.88E-12	19.8	15.9	57%	43%
N+CA2+Ex	4.72E-12	20.9	16.1	60%	40%
BB	3.13E-12	22.1	15.0	79%	21%

を示しており、浸透面からの深さ方向での自由/固定塩化物の割合は、浸透面表層と内部とで大きな変化がなく、浸透した塩化物イオンは一定の割合で移動・固定化していると考えられると考えられる。一方、N+CA2 配合や N+CA2+Ex 配合においては、表層と内部との固定化割合が異なっていることから、固定化・吸着が優先的に進行されているものと推察される。また、BB 配合においては、固定化量は少ないものの、表層に対して内部への塩化物イオンの浸透が大幅に抑制されていることから、イオンが浸透しにくい空隙構造になっているものと推察される。従って、固定・吸着およびイオンの浸透が概ね一定速度で進む N 配合に関しては Fick の拡散方程式にて塩

化物イオンの浸透挙動を表現できると考えられるが、CA<sub>2</sub> 等の固定化機能が卓越する材料や、高炉セメント等のイオンの浸透が極端に抑制されるような空隙構造を有する材料を用いた場合においては、それぞれ異なるイオンの移動挙動を示すことが確認された。

### 3.3 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動

前項までの結果より、各コンクリート配合において、硬体内部における塩化物イオンの浸透挙動や、鋼材腐食に影響を及ぼす自由塩化物イオンの分布が異なり、N 配合以外では Fick の拡散方程式に基づく特性値が必ずしも実際の塩化物イオンの浸透挙動を再現できない可能性が示唆された。そこで、本項では、それぞれの材料特

表-4 ペースト試験配合

	W/B (%)	配合
N	55	OPC : 100%
N+CA2		OPC : 93.5% + CA <sub>2</sub> : 6.5%
N+CA2+Ex		OPC : 86.4% + CA <sub>2</sub> : 6.5% + Ex : 7.1%
BB		BB : 100%

性について水和生成物、空隙構造の2点に着目して検討を行った。

(1)水和生成物

各配合における塩化物イオンの固定化性能を把握するため、表-4 に示す配合のペースト供試体を用いて粉末X線回折(XRD)による水和生成物の検証を行った。なお、ペースト供試体の養生は水中養生7日とした。結果を図-3に示す。普通セメントにCA<sub>2</sub>単独およびCA<sub>2</sub>と膨張材を併用して混和した場合において、セメント水和物の水酸化カルシウム(CH)のピーク強度が無混和の場合と比較して減少し、一方で10°~11.5°付近にピークが発現していることが確認された。これは、CA<sub>2</sub>の水和反応によってCHが消費され、水酸化カルシウム(HC)およびモノカーボネート・ヘミカーボネートのAFm(C)が生成したことを意味する。なお、CA<sub>2</sub>の反応由来でHCとAFm(C)が混在している原因は、セメントの少量混合成分に由来するものと考えられる。また、膨張材と併用した場合においても、同一の水和物が確認されており、膨張材の水和生成物であるエトリンサイトについては、そのピークが確認されない。これは、CA<sub>2</sub>との併用によって硬化体中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が高くなったことにより、SO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が小さくなり、エトリンサイトの生成条件に満たなかったためと推察される。また、塩水浸せき後の水和物変化を確認するため、同一配合のペースト試験体を10%濃度のNaCl水溶液に2ヶ月間浸せきした。図-4に、浸せき後のXRD測定結果を示す。図-4より、配合種類によらず、塩水浸せき前に確認されていたHCやAFm等のピークは、塩水浸せき後に全て消失し、フリーデル氏塩に変化していることが分かる。従って、HCやAFmは、塩化物イオンが作用した際にフリーデル氏塩として固定化する機能を有していることが明らかとなり、AFmもモノカーボネートやヘミカーボネートなどのAFm(C)だった場合においても、同様に固定化能力を有しているものと考えられる。また、塩水浸せき後のフリーデル氏塩量を定量するため、同一配合のペースト試験体を用いて熱分析を実施した。フリーデル氏塩の定量方法は、純合成したフリーデル氏塩を用いた熱分析結果から得られた247°C~387°Cの質量減少を100%とし、各配合

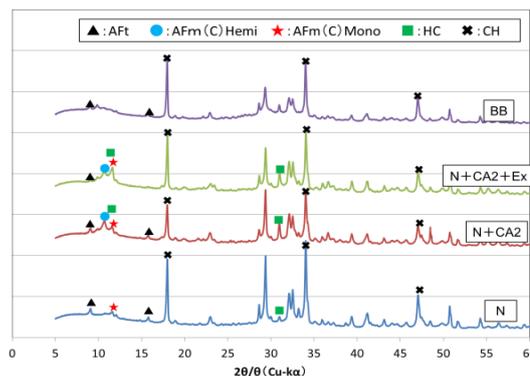


図-3 水和生成物 (塩水浸せき前)

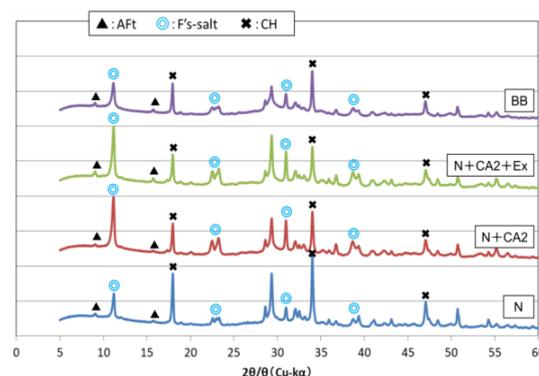


図-4 水和生成物 (塩水浸せき後)

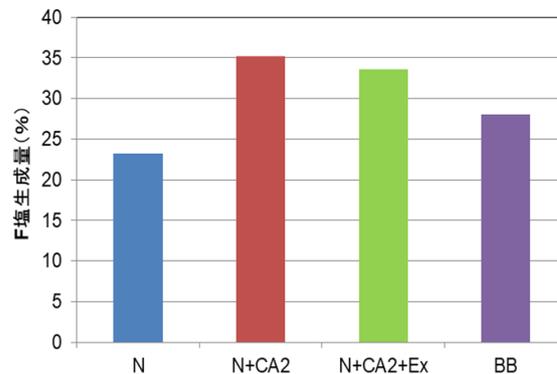


図-5 フリーデル氏塩生成量

のペーストにおける同一温度領域での質量減少の割合との対比により求めた。熱分析より求めたフリーデル氏塩生成量を図-5に示す。結果より、N配合を基準とした場合、N+CA2配合で1.5倍、N+CA2+Ex配合で1.45倍、BB配合で1.2倍のフリーデル氏塩量が確認され、CA<sub>2</sub>を配合した系では著しく高い塩化物イオンの固定化能力を示した。また、膨張材の有無による塩化物イオンの固定化能力への影響はないことが確認された。

(2)空隙構造

本研究においては、イオンの移動経路である“空隙構造”の影響として、総空隙量および連続空隙量と、空隙ネットワークの2つに切り分けて検討を行った。ここで、“総空隙量”は、硬化体中で自由塩化物イオンが存在できる総量を、“連続空隙量”は、硬化体中を自由塩化物

イオンが移動できる“通り道”の総量を，“空隙ネットワーク”は，硬化体中を自由塩化物イオンが移動できる“通り道の複雑さ”を表すものと定義した。すなわち，仮に総空隙量が同程度であっても，連続空隙量が少なければ塩化物イオンの浸透は抑制されることとなり，また，総空隙量と連続空隙量が同じであっても，空隙自体の構造（ネットワーク）が複雑であれば，イオンの浸透速度は遅くなると考えられる。これらを踏まえ，材料特性による影響を把握するために個別で検証を実施した。まず，**図-6**に，前述した塩水浸せき前後のペースト供試体を用い，水銀圧入法により測定した総空隙量と連続空隙量の割合を示す。なお，連続空隙量は，最大圧力 410MPa まで水銀を 2 回繰り返して圧入し，再加圧時の水銀圧入量を連続空隙量として算出した<sup>5) 6)</sup>。結果より，総空隙量としては，いずれの配合においても塩水浸せき前と比較して，塩水浸せき後に減少する傾向を示した。また，塩水浸せき前は N+CA2+Ex 配合が最も小さく，塩水浸せき後には N+CA2 配合が最も小さくなっていることが確認された。これより，CA<sub>2</sub>を用いることでやや空隙が減少する傾向にあるものと考えられるが，総空隙量の絶対値としては，いずれの配合においても浸せき前は 0.3～0.4ml/ml 程度，浸せき後は 0.2～0.3ml/ml の範囲であることから，本試験の範囲において，総空隙量としては材料特性による影響がほとんどなかったものと推察される。また，連続空隙量においても，CA<sub>2</sub>を混和した配合と BB 配合では，塩水浸せき後にやや減少する傾向が認められ，フリーデル氏塩の生成などの水和物の変化に伴う緻密化効果が，連続空隙量に影響を及ぼしたものと推察されたが，総空隙量と同様に，絶対値としてはいずれの配合も 0.09～0.15ml/ml 程度の範囲であり，塩化物イオンの浸透が大幅に変わるような大差では無かったと推察される。

次に，空隙ネットワークに関する検討について記す。硬化体中の塩化物イオンは，硬化体中の連続空隙を経由して表層部から内部へと浸透することとなる。その連続空隙の総量については前述の水銀圧入法により把握できるものの，空隙の連結状態が直線的なのか複雑に入り乱れているのか等のネットワーク状況については，直接的に定量化する手法は無いのが実情である。そこで，本検討においては，空隙ネットワークを評価する手法として，定常電気泳動試験に着目した。定常電気泳動は，土木学会規準「電気泳動によるコンクリート中の塩化物イオンの実効拡散係数試験方法(案) (JSCE-G-571)」に規定される試験方法であり，コンクリート硬化体に 15V の印加電圧をかけて塩化物イオンを促進浸透させ，陽極側へのイオン溶出量から実効拡散係数を求める試験である。表-2 に示した各種コンクリートを用いて実施した定常電気泳動試験結果を**図-7**に示す。陽極側への塩化物イオンの

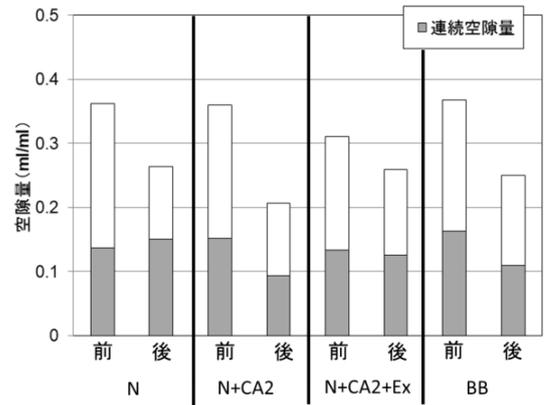


図-6 総空隙量と連続空隙量

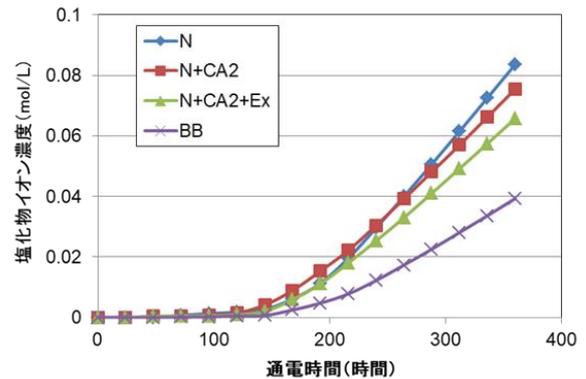


図-7 通电時間と陽極側の塩化物イオン濃度

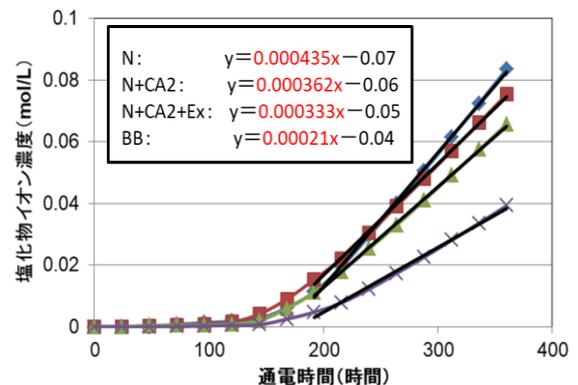


図-8 定常状態における塩化物イオン濃度の近似

溶出量は，N 配合，N+CA2 配合，N+CA2+Ex 配合，BB 配合の順に大きく，前項の塩水浸せき試験と同様な傾向となった。一方で，それぞれの挙動を比較した場合，定常電気泳動試験においては，CA<sub>2</sub>を用いた配合と BB 配合とで明らかに塩化物イオンの浸透挙動が異なっていることが分かる。ここで，定常電気泳動試験により得られる結果を元に，硬化体内部の空隙構造について考察する。定常電気泳動試験は，電位勾配で陽極側へ塩化物イオンを強制的に移動させ，通過後の塩化物イオンの溶出量を測定するものである。すなわち，陽極側に溶出したイオンは硬化体中の連続空隙を経由して通過したものであり，その溶出速度や量は，連続空隙の複雑さである空隙ネットワークを表したものであると言える。また，CA<sub>2</sub>を用

いた配合においては、浸せき法と電気泳動法とで明らかに塩化物イオンの浸透・移動挙動が異なっていたことから、定常電気泳動法においては、 $CA_2$ による塩化物イオンの固定化機能は全く反映されていないと考えられる。ここで、図-7に示した通電時間と陽極側の塩化物イオン濃度の関係から、イオンの溶出量が定常状態になった以降の累積イオン量を最小二乗法により近似したものを図-8に示す。この近似直線の傾きが“空隙ネットワーク”を表す指標であると仮定し、N配合に対する比率で整理した。陽極側への塩化物イオンの溶出速度としては $N > N+CA_2 > N+CA_2+Ex \gg BB$ の順となっている。N配合を基準とした空隙ネットワーク比率としては、BB配合が48%と最も低い値を示しており、最もイオンが移動しづらい空隙構造であることを表している。また、N+CA<sub>2</sub>配合では83%、N+CA<sub>2</sub>+Ex配合では75%となっており、N+CA<sub>2</sub>+Ex配合の方が空隙ネットワーク比率は8%程度低い。すなわち、空隙構造としては膨張材と $CA_2$ を併用することで $CA_2$ 単独添加の場合よりも複雑化する傾向にあると推察される。従って、塩化物イオンの浸透・移動抑制の観点からも、膨張材と $CA_2$ とを併用することで相乗効果が得られるものと言える。表-5に、本検討によって得られた材料特性と塩化物イオンの浸透挙動のまとめとして、N配合を基準とした場合の各項目における相対値を示す。N+CA<sub>2</sub>配合とN+CA<sub>2</sub>+Ex配合を比較すると、固定化能力や総空隙量による差はなく、定常電気泳動試験や透気係数による空隙ネットワークのみ変化していることから、膨張ひずみの導入により、空隙径や構造が変化し、イオンの移動経路としては複雑化したものと推察され、塩害抵抗性としては向上する傾向にあると言える。また、BB配合と比較した場合、 $CA_2$ を用いた配合の空隙ネットワークの減少率は小さいものの、固定化率が高いことにより、総合的には、少ない添加量ながら同程度の塩害抵抗性を発揮するものと考えられる。

#### 4. まとめ

$CA_2$ と膨張材を併用したコンクリートに関し、耐久性照査への反映に向けた基礎的検討として材料的な特性を明らかにするとともに、塩化物イオンの浸透挙動に及ぼす影響について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 塩水浸せき試験により得られた塩分プロファイルを元に塩化物量を固定塩化物と自由塩化物に分割した結果、材料特性によってその割合が大きく異なる傾向が確認された。
- (2) ペーストを用いた評価試験において、 $CA_2$ 単独添加および膨張材と $CA_2$ を併用した配合においては、いずれも同じ水和物を生成し、塩化物イオンが作用した際のフリーデル氏塩生成量も同等であった。膨張

表-5 材料特性と塩化物イオンの浸透挙動

	固定化能力	総空隙量 連続空隙量	空隙 ネットワーク
N	100%	-	100%
N+CA <sub>2</sub>	150%	同等	83%
N+CA <sub>2</sub> +Ex	145%		75%
BB	120%		48%

材との併用有無による塩化物イオンの固定化能力への影響はないことが明らかとなった。

- (3) 各配合のペーストにおける総空隙量と連続空隙量は、 $CA_2$ を配合した場合にやや減少する傾向を示したが、塩化物イオンの浸透に大きな影響を及ぼすほどの違いは認められなかった。
- (4) 定常電気泳動試験より算出した空隙ネットワークは、膨張材と $CA_2$ を併用した配合が $CA_2$ 単独の場合よりも小さい比率を示した。これは、膨張ひずみの導入により、空隙構造が変化したためと推察した。
- (5)  $CA_2$ を用いた配合の空隙ネットワークの減少割合は高炉セメントB種と比較して小さいものの、固定化率が高いことにより、総合的には少ない添加量ながら同程度の塩害抵抗性を発揮するものと推察した。

#### 参考文献

- 1) 田原和人, 山本賢司, 芦田公伸, 盛岡実:  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ を混和したセメント硬化体の塩化物イオン固定化能力, セメント・コンクリート論文集, No.64, pp.428-434 (2010)
- 2) 盛岡実, 田原和人, 山本賢司, 荒木昭俊:  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ の塩化物イオンの拡散抑制効果とその機構, 土木学会 コンクリート技術シリーズ No.89, 混和材料を使用したコンクリートの物性変化と性能評価研究小委員会(333委員会)報告書No.2, pp.443-448 (2010)
- 3) 辻幸和, 栖原健太郎: 膨張コンクリートの性能評価, 技報堂出版 (2011)
- 4) 伊藤慎也, 保利彰宏, 浴陸真, 伊代田岳史: 塩素固定化材と膨張材を併用したコンクリートの耐塩性評価, コンクリート工学年次論文集40巻1号, pp.729-734 (2018)
- 5) 吉田亮, 岸利治: 水銀の段階的圧入による連続空隙とインクボトル空隙の分離抽出と水銀圧入による試料の変色, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.62, 5-043 (2007)
- 6) 吉田亮, 岸利治: 水セメント比および養生が異なるセメントペーストにおける水銀圧入過程の相違に関する研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.29, pp.729-734 (2007)