

◇論 文◇

セメントクリンカーを細骨材に使用したモルタルの エトリンガイト遅延生成に関する研究

Study on Delayed Ettringite Formation in Mortars with Cement Clinker as Fine Aggregate

林 建 佑*, 宮 本 慎太郎**,
皆 川 浩**, 久 田 真**

HAYASHI, Kensuke*; MIYAMOTO, Shintaro**;
MINAGAWA, Hiroshi**; HISADA, Makoto**

要 旨

セメントクリンカーの用途開発の一環として、クリンカーのコンクリート用骨材としての適用を検討している。本研究では、クリンカー細骨材を使用したモルタルの耐久性評価の一つとして、エトリンガイト遅延生成(DEF)に関する研究を実施した。また、DEFの抑制対策手法の一つとして、フライアッシュ添加の影響も評価した。その結果、クリンカー細骨材を使用したモルタルでは、フライアッシュ添加の有無にかかわらず、材齢484日の段階でもDEFに起因すると考えられる膨張挙動が認められず、DEFに対する抵抗性が高いものと考えられた。また、この原因としては、クリンカー細骨材を使用することにより遷移帯の形成が抑制されモルタルの物質移動抵抗性が向上すること、および、クリンカーから液相中に供給されるアルカリによりモルタル中のpHが高く保たれることが影響しているものと考えられた。

キーワード: セメントクリンカー、細骨材、モルタル、フライアッシュ、
エトリンガイト遅延生成(DEF)

*中央研究所セメント・コンクリート研究部コンクリートソリューションチーム

Concrete Solution Team, Cement & Concrete Research Department, Central Research Laboratory

**東北大学 Tohoku University

ABSTRACT

Use of cement clinker for aggregate in cement is being investigated as one of the clinker applications under development. In this study, delayed ettringite formation (DEF) was studied for durability evaluation of the mortars using clinker fine aggregate. Furthermore, effectiveness of addition of fly ash (FA) was evaluated as a means to control DEF. The results showed that the mortar containing clinker fine aggregate, with or without the FA addition, had no expansion that could be attributed to DEF even at 484 days of age, indicating a high DEF resistance of the mortar. This was attributed to the use of clinker fine aggregate which made the mortar highly resistant to mass transfer, as well as to the fact that the pH in the mortar was kept high by the alkali supplied into the liquid phase from the clinker fine aggregate.

Keywords : Cement clinker, Fine aggregate, mortar, Fly ash, Delayed Ettringite Formation (DEF)

1. はじめに

著者らは、セメント産業における廃棄物の受け入れ量を維持するための方策の一つとして、セメントの中間製品であるセメントクリンカーをコンクリート用細骨材として利用することを目的に、種々の検討を行っている。普通ポルトランドセメントクリンカーを粗碎などにより粒度調整した骨材、いわゆるクリンカー骨材(CL)を使用したコンクリートに関する既報^{1,2)}によると、CLを使用したコンクリートでは、汎用的な砕石や天然砂などを使用したコンクリートと比較して、初期および長期的な圧縮強度の増進が認められることや、中性化抵抗性や塩化物イオン抵抗性といった物質移動抵抗性が向上することなどが報告されている。また、CLを使用した場合、初期強度の向上に加えて、CL自体の水和に伴い発熱量が増加することで、コンクリート温度が上昇することが実験的に確認されている³⁾。このことから、CLをプレキャスト(PCa)製品用の骨材として使用することで、PCa製品の製造時に早期脱型ができる可能性や、高温蒸気養生を施す際のエネルギーを低減できる可能性があると考えられた。しかしながら、高温蒸気養生を施すPCa製品のリスクの一つとして、エトリンガイトの遅延生成(Delayed Ettringite Formation: DEF)による膨張ひび割れの発生が懸念される。DEFはセメント質材料の硬化後に、エトリンガイトが二次鉱物として析出する現象であり、この現象に伴い膨張ひび割れや、PCa製品であれば寸

法の変化によるそりなどが、供用開始から数か月後から数年後に生じることがある⁴⁾。DEFによる膨張ひび割れは高温蒸気養生を施すなど高温履歴を受けたコンクリートで認められる劣化である。この温度には65~70°Cという閾値が確認されており、これ以上の高温履歴を受けた場合、DEFのリスクが高まるとされている。CLを使用した場合、上述のとおり発熱量が増加するため、通常の蒸気養生時と同様の温度履歴を与えた場合、汎用的な骨材を使用したコンクリートと比較してDEFのリスクは高まるものと想定される。また、系内のpHの低下もDEFの発生要因の一つとして挙げられる。DEFによる膨張はエトリンガイトの二次鉱物としての生成が強く関係している。エトリンガイトは通常のコンクリート内部のpHよりも低いpH12程度で生成され易い傾向にあるとされており^{5), 6)}、コンクリート中のpHが供用中に徐々に低下することでエトリンガイトの二次生成を助長する可能性がある。これに対して、著者らの既往の研究によると³⁾、CLを細骨材として使用した場合、CLからアルカリの溶出が起こることが確認されていることから、系内におけるpHの低下を抑制することができ、その結果としてDEFを抑制できる可能性が考えられた。

そこで、本研究では、これらのDEF劣化の発生に対して、促進側と抑制側の両側面のメカニズムが考えられるCLを使用したモルタルのDEFに対する抵抗性を評価するとともに、DEFによる膨張ひび割れに対する抑制効果が期待される混和材であるフライ

アッシュ(FA)を多量混合した場合の長期的な膨張挙動およびFAとCLの併用による強度発現性についても検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

本研究では、結合材として普通ポルトランドセメント(OPC, 密度: 3.15g/cm³, ブレーン比表面積: 3120cm²/g)を、混和材としてフライアッシュ(FA, 密度: 2.37g/cm³, ブレーン比表面積: 5190cm²/g)を使用した。使用したOPCおよびFAの化学組成をTable 1に示す。また、細骨材として普通ポルトランドセメントクリンカー(CL, 絶乾密度: 2.72g/cm³, 吸水率: 4.24%), 石灰石砕砂(LS, 絶乾密度: 2.58g/cm³, 吸水率: 1.85%)およびセメント強さ試験用標準砂(SS, 絶乾密度: 2.64g/cm³, 吸水率: 0.42%), を使用した。CLおよびLSの化学組成をTable 2に、CLのX線回折リートベルト解析により求めた鉱物組成をTable 3に示す。細骨材のうちCLおよびLSは、実験条件を一定にするためTable 4に示した粒度分布になるよう乾式篩を用いたふるい分けにより調整した。一方、SSについては市販品をそのまま使用しており粒度調整は行っていない。本研究では、圧縮強度試験とDEF膨張試験の2種類の実験を行ってい

るが、SSはこのうちDEF膨張試験にのみ使用している。DEF膨張試験にSSを使用した理由としては、CLの比較対象としたLSがDEFに起因する膨張を促進する可能性が指摘されており⁷⁾、SSも含む様々な細骨材によるDEF発生の程度を比較するためである。

2.2 モルタルの配合

モルタルの水準および配合をTable 5に示す。水準名は、細骨材種類-結合材種類の順に表記した。すなわち、例えば、細骨材にSSを使用し結合材がOPCのみの供試体は「SS-OPC」と表記し、OPCに対してFAを体積換算で30%置換した結合材を使用した際の水準名は「SS-FA30」と表記している。FAの置換率は、30%と60%を設定した。水結合材比(W/B)は0.5とし、細骨材と結合材の比(S/B)は細骨材にSSを用いた場合のみ3.0とし、LSとCLを用いた場合は2.25とした。

それに加えて、DEFの膨張試験においては、DEFを促進する目的で、硫酸イオン源として硫酸カリウム特級試薬(関東化学社製)を添加した。添加量はLS-OPCを基準として、LS-OPCのサンプルの単位セメント量に対してSO₃量が3 mass%になるように設定した。すなわち、すべての試料に単位量33 kg/m³の硫酸カリウム試薬を外割で添加した。

Table.1 Chemical Composition of Binder
(結合材の化学組成)

Bineder	Chemical Composition (mass%)										
	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
OPC	20.96	4.93	3.08	64.18	0.9	1.97	0.32	0.34	0.31	0.49	0.08
FA	65.81	25.6	2.07	0.74	0.43	0.04	0.31	0.95	1.3	0.26	0.01

Table.2 Mineral Composition of CL
(CLの鉱物組成)

Mineral Composition (%)					
C3S	C2S	C3A	C4AF	MgO	f.CaO
58.24	20.59	7.57	13.29	0.27	0.03

Table.3 Chemical Composition of CL and LS
(CLとLSの化学組成)

Fine aggregate	Chemical Composition (%)											
	ig.loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
CL	0.61	21.72	5.99	3.25	64.78	1.43	0.45	0.30	0.36	0.35	0.55	0.08
LS	43.60	0.13	0.14	0.11	54.87	0.61	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00

Table.4 Particle Distribution of CL and LS
(CL と LS の粒度分布)

Nominal sieve spread		Mass fraction (%)
Passed	Residual	Fine aggregate
4.75 mm	2.36 mm	10
2.36 mm	1.18 mm	25
1.18 mm	600 μ m	25
600 μ m	300 μ m	25
300 μ m	150 μ m	15

生を10時間施した後、約20°Cまで自然冷却させた。そして、打込みから24時間経過後に脱型し、20°Cに設定した恒温室内で水中養生を施した。

2.4 実験方法

圧縮強度試験は、材齢1, 3, 7および28日とした。試験手順は、JIS R 5201に準拠し、各材齢経過後、40×40×160 mmの角柱供試体を2つに切断した両方の切片を使用し圧縮強度試験を行った。各水準につき、3本の供試体によって測定された6つの圧縮強度の平均値を本研究における圧縮強度として算出した。なお、圧縮強度試験は、細骨材としてLSおよびCLを使用した場合にのみ実施し、SSを使用したモルタルでは実施していない。

Table.5 Mix Proportion of Mortar
(モルタルの配合)

Symbol	W/B	S/B	Unit amount (kg/m ³)					
			W	B		S		
				C	FA	LS	CL	SS
SS-OPC	3	3	257	513	0	0	0	1533
SS-FA30			257	359	116	0	0	1533
SS-FA60			257	205	232	0	0	1533
LS-OPC	0.5	2.25	299	597	0	1320	0	0
LS-FA30			299	418	135	1320	0	0
LS-FA60			299	239	270	1320	0	0
CL-OPC			299	597	0	0	1392	0
CL-FA30			299	418	135	0	1392	0
CL-FA60			299	239	270	0	1392	0

2.3 モルタルの作製

モルタルの練混ぜ方法はJIS R 5201に準拠した。ただし、CLは水に触れると水和反応を起こすため、細骨材はすべて絶乾状態で使用し、各細骨材の吸水率から換算した吸水量分の水を練混ぜ水に加えてモルタルを練り混ぜた。練りあがったモルタルは内寸法40×40×160mmの鋼製型枠に打ち込んだ。打ち込んだモルタルは、圧縮強度試験用供試体については、24±2時間で脱型した。脱型した供試体は、20°Cに設定した恒温室内で水中養生を施した。DEFの膨張率試験用の供試体については、既往の研究⁸⁾を参考に、打ち込んだモルタルを20±2°Cで4時間養生した後、昇温速度20°C/hで3時間かけて80°Cまで昇温した。その後、R.H. 100% 80°Cの環境下で高温養

また、圧縮強度試験と同じ寸法の供試体に対しては、SEM/EDSを用いたモルタル硬化体組織の観察および分析も行った。観察用の試料は、圧縮強度用供試体から約5mm角の立方体試料を切り出し、アセトンによる水和停止と真空乾燥を行った後、エポキシ樹脂包埋し硬化したものを鏡面研磨まで行ったものである。これに対して、カーボン蒸着を行った後、SEM観察に供した。

DEF膨張試験におけるモルタルの長さ測定は、脱型時および材齢14, 28, 56, 91, 119, 147, 182日に行った。各材齢を経過した供試体について、マイクロメータを用いてモルタルの長さを測定した。膨張率の算出方法は、脱型時の長さを基長とし、基長に対する各材齢の長さ変化を膨張率として算出した。

3. 実験結果

3.1 圧縮試験結果

Fig. 1に各モルタルの材齢28日までにおける圧縮強度の推移を示す。ここで、LS-OPCはCLやFAといった材料を使用していないという点で、最も汎用的な水準という位置づけである。まず、細骨材種類に着目すると、いずれのFA置換率、材齢においてもCLを使用した場合で圧縮強度が高いことが確認された。次に、FAの置換率に着目すると、LSおよびCLのいずれの細骨材を使用した場合でも、結合材中のFAの置換率が増加するに従いいずれの材齢においても圧縮強度が低下する傾向が認められた。細骨材にLSを使用した際の具体的な材齢28日圧縮強度は、LS-OPCで 59.7N/mm^2 であったのに対して、LS-FA30では 36.1N/mm^2 、LS-FA60では 17.1N/mm^2 にまで低下した。このように、FAを使用する場合は初期強度の低下という問題が生じることから、通常、FAの置換率は30%以下で使用される。次に、細骨材にCLを使用して最もFA置換率が高いCL-FA60は、材齢7日までの圧縮強度は、LS-OPCと同程度の推移を示し、材齢28日ではLS-OPCの約1.2倍となる 74.4N/mm^2 となった。このことから、細骨材にCLを使用することで、FAを結合材中に60%という高い置換率を設定した場合でも、圧縮強度の観点からは汎用的な配合のモルタル・コンクリートと同様に使用できる可能性が示唆された。

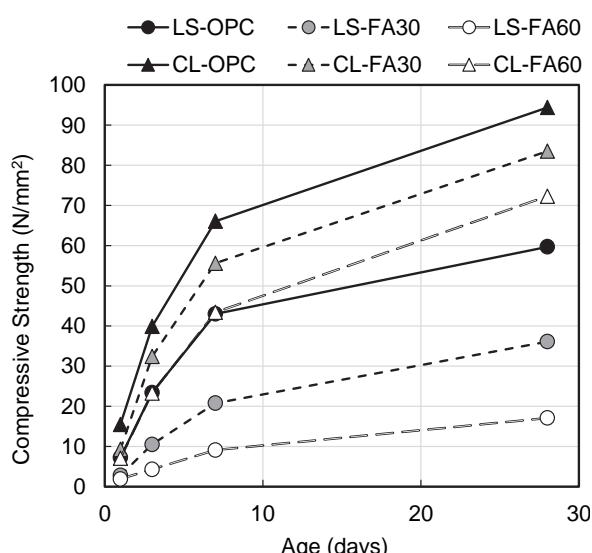


Fig. 1 Change in compressive strength over time
(圧縮強度の経時変化)

3.2 SEMを用いた硬化体組成観察

Fig. 2にSEMによる観察結果として、LS-OPC、LS-FA60、CL-OPCおよびCL-FA60の材齢28日における硬化体組織の反射電子像を示す。図はすべて倍率500倍で取得したものであり、細骨材が上部にセメントマトリクスが下部になるような視野を選定している。

まず、セメントマトリクスの観察結果に着目すると、結合材としてOPCを使用した場合に緻密である様子が確認された一方で、FA60では未反応のFAが多量に認められており、反射電子像上で空隙に対応する輝度が最も低い（黒色）部分が多いことから、組織が粗いことが確認された。FA60で細骨材の違いを比較すると、LS-FA60よりCL-FA60の方が、定性的ではあるが輝度が低い箇所が少なく、緻密であることが認められた。セメントマトリクスの配合は両者で同一であることから、この違いは細骨材由来のものと考えられる。この差異が生じた要因の仮説の一つとして、CLから供給されるアルカリ成分により、FAの反応性が向上していることが考えられる。しかしながら、本研究の範囲内ではCL使用によるFAの反応性向上に関する評価は実施できており、今後は、細骨材の違いによるFAの反応率を比較するなどの追加検証が必要である。

次に、細骨材とセメントマトリクスの境界面に着目すると、細骨材の種類によって明らかな差異が認められた。LSを使用した場合、境界面には明らかなギャップが生じているのに対して、CLを使用した場合にはそのギャップが認められず、CLの水和によるものと考えられる水和生成物が生じており、細骨材とセメントマトリクスの付着が良いものと考えられた。この境界面に認められる生成物に対してEDSによるスペクトル定性分析を行ったところ、CaおよびSiの顕著なピークおよびAlのわずかなピークが認められたことから、C-S-Hが生じているものと考えられた。一方、LSの周囲に認められる生成物では、Caのピークのみが認められており、ポルトランダイトが生成しているものと考えられた。一般的に、コンクリートやモルタルの脆弱部の一つとして、骨材とセメントマトリクスの境界に形成される遷移帯の存在が知られているが、この遷移帯には、健全なセメントマトリクスと比較してポルトランダイトやモノサルフェートに富むことが知られている⁹⁾。すなわち、本分析結果からは、LSの周囲には遷移帯を形成するのに対して、CLを使用した場合は、遷移帯の形成を抑制する効果があることが確認された。このことは、著者らが既往の研究¹⁰⁾で示した、CLを細

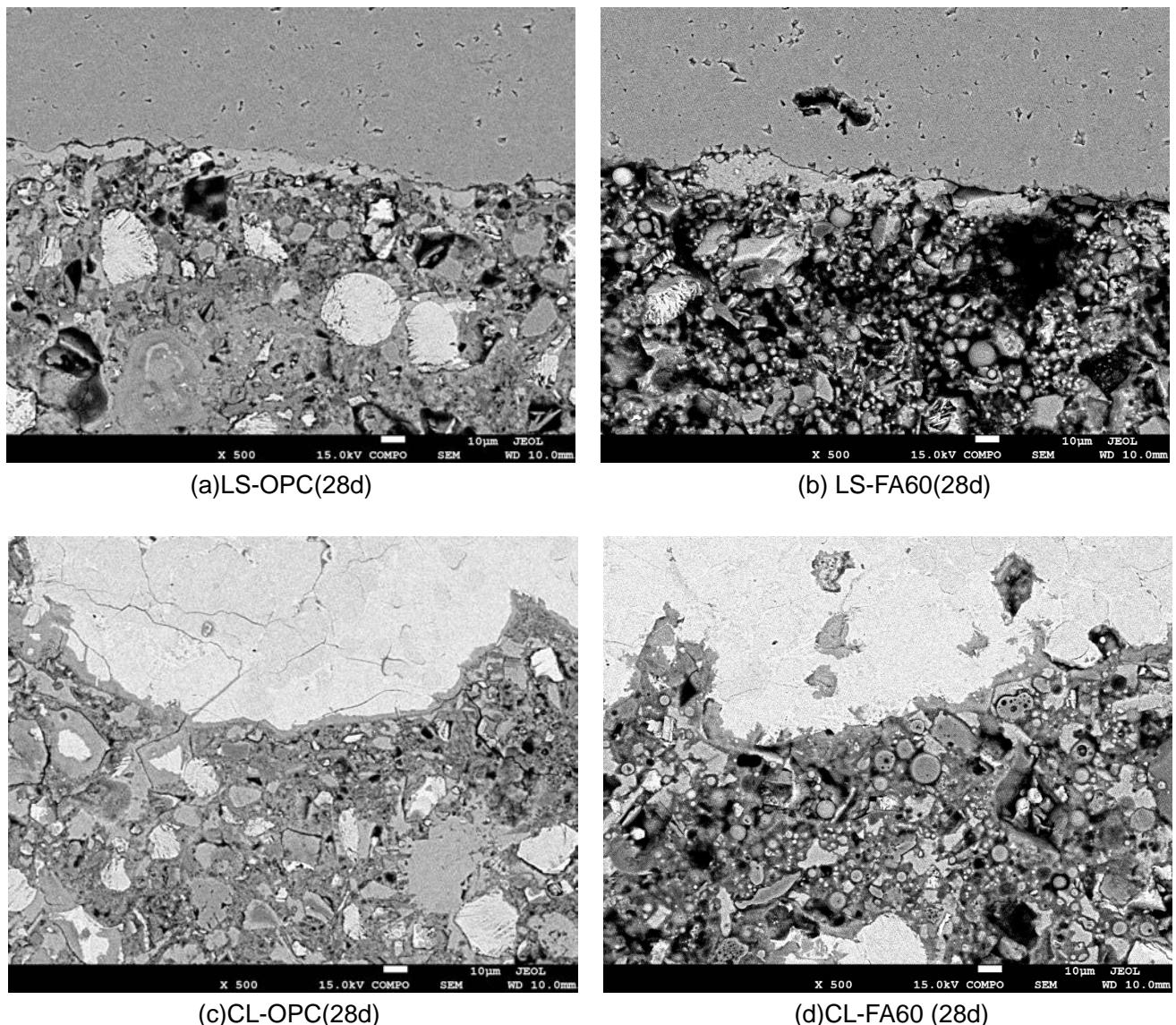


Fig.2 Backscattered electron image of hardened mortar
(硬化モルタルの反射電子像)

骨材として使用した場合には、細骨材とセメントマトリクスの境界にクリンカー鉱物由来の水和物層が形成するという結果と一致している。これらの結果は、圧縮強度試験において、いずれのFA置換率においても細骨材にLSを使用したものより、CLを使用した場合に強度が向上するという結果と整合していた。

3.3 DEF膨張試験結果

Fig.3にDEF試験期間中の膨張率の経時変化を示す。また、**Fig.4**には、材齢484日時点での膨張率が0.1%以下の供試体の膨張率変化を、Y軸のスケールを変更して示す。**Fig.5**は、材齢484日時点での膨張を示したLS-OPCと顕著な膨張を示さなかった

CL-OPCの供試体の外観を示す。**Fig.3**から分かるように、SS-OPCとLS-OPCは材齢91日目から膨張が始まり、182日目の膨張率は約0.9%になり、365日目にはSS-OPC、LS-OPCそれぞれ約1.8%、1.4%の膨張率に達したことが確認された。一方で、CLを使用した供試体および結合材にFAを置換した全ての供試体においては材齢484日時点までには明確な膨張は生じていないことがわかった。また、材齢484日までに明確な膨張が認められなかつた供試体に着目すると(**Fig.4**)、CLを使用した供試体はCLを使用していない供試体と比較して若干の膨張を示しているものの、そのごく僅かな膨張率に有意な差は認められなかつた。したがって、この膨張の原因はDEFによるものではなくCLの反応に由来する膨張である

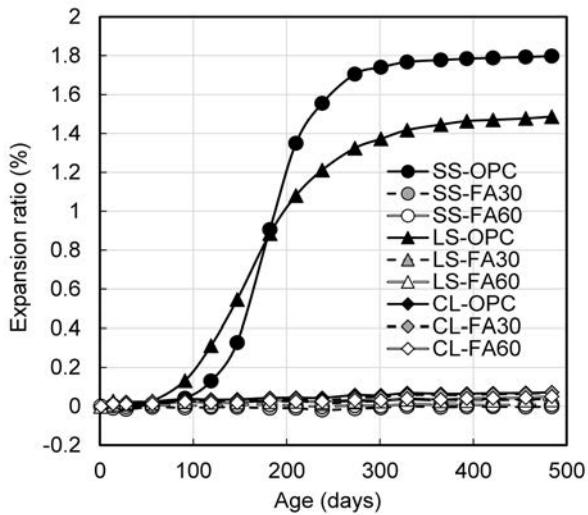


Fig.3 DEF expiation ratio test results
(All specimen)
(DEF 膨張試験結果 (全水準))

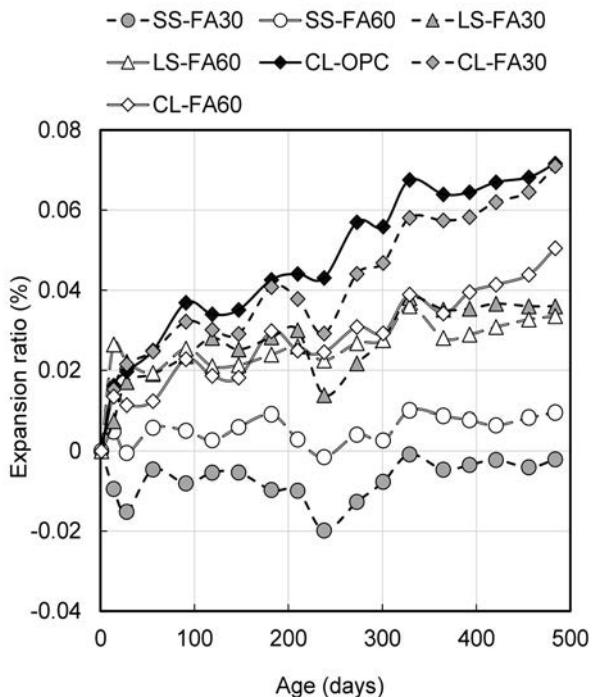


Fig.4 DEF expiation ratio test results
(Expansion ratio < 0.1%)
(DEF 膨張試験結果 (膨張率 0.1%以下))

と示唆された。CL を細骨材に使用したモルタルの既往の研究¹¹⁾によると、CL に含有される f. CaO の量によっては、硬化体に膨張破壊を生じる可能性があることが指摘されている。本研究では、既往の研究では膨張成分である f. CaO が 1.5%程度と高いものを使用していたのに対して、Table 2 に示したよう

に 0.03%と低い。このことから、本結果で認められたわずかな膨張挙動が f. CaO によるものとは断定できないが、CL 由来の何かしらの反応が影響している可能性があるため、より長期的な挙動についても注視していく予定である。次に、Fig.5 の供試体の外観に着目したところ、LS-OPC では、明確なひび割れが確認できるものの、CL-OPC ではひび割れは確認できなかった。これらの結果は、0.1%以上の膨張挙動を示した供試体ではひび割れが認められるのに対して、0.1%以下のものではひび割れが認められないという点で共通していた。以上の結果について以下の通り考察する。

まず、FA の添加による DEF 抑制の効果についてであるが、FA 置換率が高い場合は既に DEF を抑制する混和材として知られている材料である。例えば Kawabata et al.¹²⁾によると、FA を 20%以上、あるいは高炉スラグ微粉末を 40%以上セメントに置換することで DEF に起因する膨張を抑制することができる報告している。本研究では、30, 60%と高い FA の置換率を設定しており、既往の研究を裏付ける結果となっている。一方で、CL の使用による DEF 膨張の抑制機構に関しては、明らかではない。ここで、FA が有する DEF による膨張の抑制効果は物質移動抵抗性の向上が理由という報告がある¹²⁾。既報においても CL の使用によりモルタル系内の物質移動抵抗性が向上することが報告されており²⁾、この効果が DEF による膨張を抑制した可能性が考えられた。加えて、DEF におけるエトリンガイトの二次生成は、系内の pH が低下に伴い生じやすくなることが知られている。Fig.6 に著者らの既往の研究データ³⁾を一部抜粋した図を示す。この結果は、本研究で用いた CL とは同一工場の異なる製造ロットのセメントクリンカーから作製したものを使用しているため参考となるが、水酸化カルシウムの飽和溶液中に CL と LS を浸漬した際の、OH⁻濃度の経時変化を分析したものである。この結果は浸漬 182 日までのものであるが、この結果から分かるように、LS の場合と比較して CL を浸漬した場合には、浸漬開始からの OH⁻の経時的な低下幅が小さい。すなわち、CL からのアルカリ供給が考えられる。この結果より、CL からのアルカリの供給により系内の pH が低下しにくくなつたことで DEF が抑制できている可能性が考えられた。この仮説を検証するため、今後は圧搾抽出等により CL を使用したモルタル内部の液相の組成を観察するなど DEF 抑制メカニズムを解明することなどが必要であると考えている。

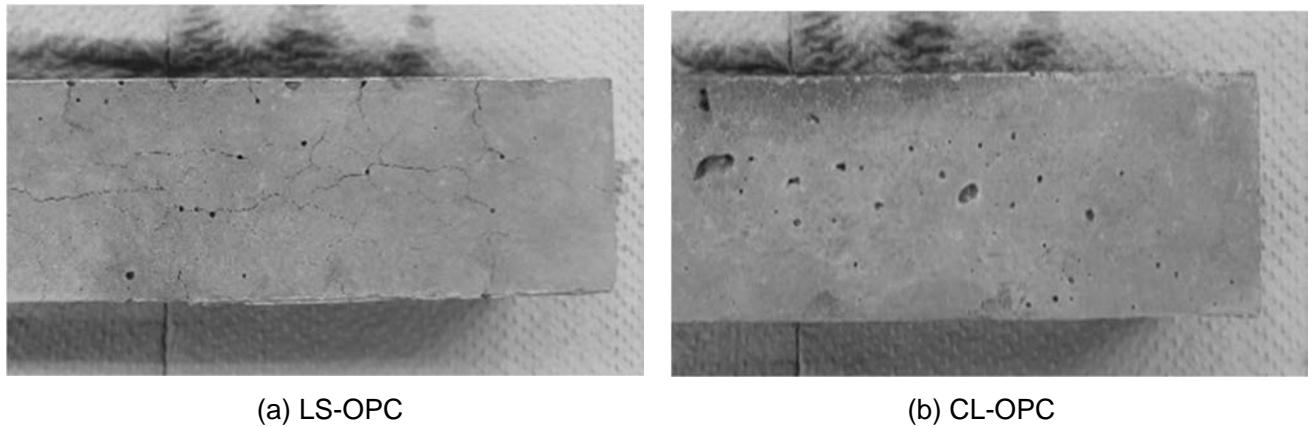


Fig. 5 Sample appearance after the DEF expansion ratio test (Age: 484 day)
(DEF 膨張試験後の供試体外観(材齢 484 日))

以上のように、本研究において、FA を使用しなくても CL を使用した場合に DEF 膨張を抑制したメカニズムとして、CL の水和に伴う硬化体組織の緻密化により物質移動抵抗性が向上したこと、および、CL から供給されるアルカリにより系内の pH 低下が生じず、エトリンガイトの二次生成が生じなかったこと、の二点が考えられた。しかしながら、現時点では仮説の域に留まっており、立証に向けてさらに長期間にわたり供試体の変状を観察していく必要があると考えられる。また、DEF に起因する膨張は数ヶ月から数年にわたって進行することが知られている。

本研究では材齢 484 日までの期間で検討しているが、当該劣化を取り扱う検討としては短期間であると考えられた。したがって、CL を使用した場合における長期的な DEF に起因する膨張の抑制が可能であるかという点についても、FA を置換した供試体の結果と比較しながら検討し続ける必要があると考えられた。

4. 結論

本研究では、普通ポルトランドセメントクリンカー細骨材を PCa 製品用コンクリートに適用した場合、高温蒸気養生を施した際に懸念される DEF 膨張劣化を想定し、クリンカー細骨材を使用して OPC に対して FA を高置換したモルタルの強度特性や DEF に対する影響について検討した。本研究により得られた知見を以下に示す。

- クリンカー細骨材とフライアッシュを併用したモルタルは、フライアッシュの置換率の増加に伴って圧縮強度が低下するものの、置換率 60%までであれば、石灰石細骨材と普通ポルトランドセメントを組み合わせた場合と同等以上の強度発現性を有することが分かった。また、SEM 観察の結果から、クリンカー細骨材とフライアッシュを併用したモルタル中では、骨材とセメントマトリクスの境界においてクリンカー由来の水和物が生成することで緻密化しており、これが強度発現性の向上に寄与しているものと推察された。
- クリンカー細骨材を使用することでフライアッシュを使用した場合と同様に DEF に起因する膨張を抑制できることがわかった。この理由についてはクリンカー骨材の使用によるモルタル中の物質移

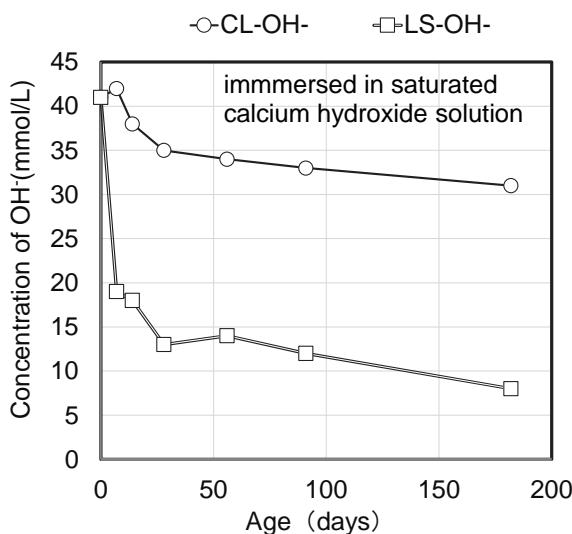


Fig.6 Changes in the amount of OH- leached from each fine aggregate over time
(細骨材から供給される OH-量の経時変化)

動抵抗性の向上とクリンカー骨材からのアルカリの供給が要因と考えられた。ただし、本研究で示したデータは材齢484日時点のものであり、より長期的に膨張挙動を観察していく必要があると考えられた。ただし、材齢484日においてDEFに起因する膨張は確実に抑制できることがわかつている。さらには、クリンカー骨材の使用は初期強度発現性の向上を製品に付与できるため早期脱型の実現が期待できる。これらの結果に基づけば、将来的にはプレキャストコンクリート製品への適用も期待できると考えられた。

参考文献

- 1) R. L. Berger. Properties of concrete with cement clinker aggregate. *Cement and Concrete Research*. 1974, 4(1), p. 99–112.
- 2) 宮本慎太郎, 稲田晴香, 皆川 浩ほか. 細骨材として使用したセメントクリンカーがモルタルの物性に及ぼす影響. *セメント・コンクリート論文集*. 2015, 69, p. 169–175.
- 3) Shintaro Miyamoto; Kensuke Hayashi; Daiki Naruse et al. Verification of the mutually complementary effect of fly ash and clinker aggregate on the strength, heat of hydration and alkali silica reaction. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2022, 24(4), p. 1396–1406.
- 4) 吉田夏樹. エトリンガイトの遅延生成(DEF)によるコンクリートの劣化現象. *GBRC*. 2021, 46(1), p. 31–40.
- 5) D. Damidot, F. P. Glasser. Thermodynamic Investigation of the CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O System at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research*. 1992. 22(6), p. 1179–1191.
- 6) D. Damidot, F. P. Glasser. Thermodynamic Investigation of the CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O System at 25°C and the Influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research*. 1993. 23(1), p. 221–238.
- 7) D. Heinz, U. Ludwig. Mechanism of Secondary Ettringite Formation in Mortars and Concretes Subjected to Heat Treatment. *Concrete Durability: Katharine and Bryant Mather International Conference (ACI SP-100)*. 1987, 2, p. 2059–2072.
- 8) I. Odler, Y. Chen. Effect of cement composition on the expansion of heat-cured cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 1995, 25(4), p. 853–862.
- 9) 内川 浩, 羽原俊祐, 沢木大介. 硬化モルタル及びコンクリート中の遷移帶厚さの評価並びに遷移帶厚さと強度との関係の検討. *コンクリート工学論文集*. 1993, 4(2), p. 1–8.
- 10) 林 建佑, 曽我亮太, 内田俊一郎ほか. クリンカー骨材を使用したモルタルの物性ならびに遷移帶改善効果に関する研究. *太平洋セメント研究報告*. 2017, (173), p. 19–26.
- 11) 大庭 大, 細田 晓, 江口政孝ほか. 高炉スラグ微粉末と高エーライトセメントを用いたクリンカ細骨材モルタルの緻密性と侵食抵抗性. *セメント・コンクリート論文集*. 2015, 69, p. 411–416.
- 12) Yuichiro Kawabata; Haruka Takahashi; Sadayuki Watanabe. The long-term suppression effects of fly ash and slag on the expansion of heat-cured mortar due to delayed ettringite formation. *Construction and Building Materials*. 2021, 310, e125235.