

転炉スラグを改質したコールドボンドペレット 用結合剤

雀 部 実*

Binder for Cold Bonded Pellets Made from Reformed LD Slag

Minoru SASABE

Synopsis :

Slag from LD converter and alumina-sludge from extrusion process of aluminium construction materials have been mixed each other and then melted in MgO crucible in order to reform the slag.

The hydration hardening is observed in this reformed slag. The maximum crushing strength of the reformed slag after hydration is found in the composition of 38.5 wt% CaO-12.8 wt% MgO-9.5 wt% SiO₂-20.0 wt% Al₂O₃-12.2 wt% Fe₂O₃-7.0 wt% MnO. It is estimated by X-ray diffraction analysis of the reformed slags before and after hydration that the hardening is caused by the formation of some crystallized materials from amorphous oxide with composition of probably CaO·MgO·Al₂O₃·SiO₂ which is contained in the reformed slag.

Cold bonded pellets have been made of iron ore using the reformed slag as binder. Crushing strength of the pellet is above 120 kgf/P. The binder made from the reformed slag doesn't affect swelling and reduction rate of the pellets.

1. 結 言

1970年代後半、日本の鉄鋼生産高は年間1億tを越すようになった。これにともないスラグの発生量も増大し、その処理方法が大きな問題となつた。このためスラグの有効利用を行うための研究が種々行われ、高炉スラグはほぼ100%利用することが可能となつている¹⁾。一方、転炉スラグの有効利用も積極的に研究されたが、その組成が生産する鋼種によりかなり変動すること、フリーライムの安定化のための安価な方法が見出せないことなどから、高炉セメントのように大量に利用できる道はまだ見出されていない。

本研究は、当初、転炉スラグを路盤材などにして大量に利用する際に問題となるスラグ中のフリーライムを、これもまた産業廃棄物であるアルミニウム建材製造工程で排出されるアルミナスラッジにて中和し、改質できるかどうかを調べることを目的として、出発した。この研究途上において、熔融転炉スラグに乾燥したアルミナスラッジを添加し冷却粉碎すると、水硬性のあるものに改質できることを見出した。そこで、この改質された転炉スラグ(以下改質スラグと言う)が、鉄鉱石のコールドボンドペレットの結合剤として利用できるかどうかを研究した。

転炉スラグをそのまま、あるいは改質してセメントと

して利用しようとする研究は、従来にもいくつか存在する。坪井らは、転炉スラグの水硬性について研究し、転炉スラグ中のCaO·SiO₂、3CaO·SiO₂、あるいは2CaO·Fe₂O₃などの水硬性物質が水和反応を行つて強度を発現させることを、報告している²⁾。また近藤らは、転炉スラグの炭酸化硬化について研究を行つている³⁾。転炉スラグに他の物質を添加し水硬性を持たせるという研究は、近藤らによる転炉スラグを高炉スラグと石灰石とともに焼成する方法⁴⁾や、野村らによる転炉スラグに石膏と少量の高炉スラグおよび塩化カルシウムを添加する方法⁵⁾などが報告されている。

鉄鉱石のコールドボンドペレットに関する研究では、結合剤にポルトランドセメントを用いたいくつかの研究^{6)~9)}、高炉スラグを結合剤とする研究⁹⁾、などがあるが、転炉スラグを結合剤とする研究は見当たらない。

転炉スラグがコールドボンドペレットの結合剤として利用できるかとなると、スラグに含有される鉄分が回収でき、また、スラグに含有される石灰がフラックスとして利用できるという利点がある反面、りんがリサイクルで濃縮されるという、従来の転炉スラグの高炉へのリサイクルと同じ長所と短所も持つことになる。

本研究は、改質スラグが水硬後最高強度を呈するため組成、およびコールドボンドペレットとするための養生条件を見出すこと、作成されたコールドボンドペレ

昭和60年3月8日受付 (Received Mar. 8, 1985)

* 千葉工業大学 工博 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275)

Table 1. Compositions of LD slags and alumina-sludge (wt%).

LD Slags	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T.Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	S
Slag A	42.6	7.4	12.6	1.7	18.9	5.6	17.9	10.5	2.68	0.036
Slag B	38.2	13.4	11.7	1.7	17.0	4.5	18.6	7.2	3.70	0.045
	SiO ₂	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	NiO	Al ₂ O ₃			
Dried alumina-sludge	0.26	2.0	0.025	0.034	0.005	0.008	BL.			

トの還元膨張を調査することを目的としている。

2. 実験方法

2.1 改質スラグの組成の決定

実炉から得た転炉スラグをジョークラッシャーで直径 5 mm 程度に破碎し、120°C の恒温槽で十分脱水乾燥したアルミナスラッジと混合し、2 極の炭素電極を持つ MgO ライニングのアーキ炉にて溶解する。溶解温度は、約 1700°C である。溶解した試料は、室温の金型にあげて凝固させた。冷却凝固した試料は鑄鉄製乳鉢中で粉碎し、44 μm (325 メッシュ) のふるいを通過したものを試験に供した。

出発物質である転炉スラグおよび乾燥アルミナスラッジの組成を Table 1 に示す。試料の分析は、塩基性鉱さい迅速分析法に従った EDTA 滴定法によった。

この溶解法はアーキ付近で試料の還元がおこり組成を的中させることがむずかしい。このため、組成を正確に調製して試験を行う場合には、試薬一級を乳鉢中で良く混合し、アルミナをつぼを用い炭化けい素発熱体の炉中で約 1450°C にて溶解して得た試料を用いた。溶解時の雰囲気は大気である。アルミナをつぼからのアルミナの混入をできるだけ避けるようにするため、予備溶解を 2 回行っているつぼの内壁を試料と同一組成のスラグで飽和させて、3 回目以後の溶解から試料として用いた。溶解した試料は水中に投入するか、あるいは室温の金型中に凝固させた。凝固後の試料の処置は、前者と同様である。

粉碎した試料 5 g を内径 13 mm のガラス製の棒びんに入れて、これに水を種々の割合で添加し、針金を用いて 2 min 間混練した後、所定の条件下で養生させる。すなわち、水/セメント比をパラメーターにしてペースト水和試験を行った。

養生後、棒びんを割ってタブレット状の水和した試料を取り出し、上端と下端をダイヤモンドカッターで切断して、直径 13 mm φ、高さ 11 mm の一軸圧縮試験用のタブレット試料とする。一つの試験条件について 10 個のタブレット試料を用意した。圧かい強さは、極端に値のはなれたものは切り捨てて平均値を取った。

2.2 コールドボンドペレットの冷間強度試験

前記の方法で決定した最強の組成を持つ改質スラグを結合剤とするコールドボンドペレットを作成した。用いた鉱石は、MBR、ローブリバー、マウントニューマンを 4.5 : 2.5 : 3.0 に混合したもので、この鉱石粉の比表面積は 3000 cm²/g である。この鉱石は、たまたま入手できたために用いた。結合剤として用いた改質スラグの粒度は -44 μm である。

まず最初、最適な鉱石/結合剤混合比、水/粉体混合比、養生条件を見出すために、直径 15 mm、高さ 15 mm のタブレットを作つて試験を行った。タブレットは、ガラスシャーレ中で混練した試料を金型に入れ、0.76 kgf/cm² の一軸圧力を 5 min 加えて成型した。成型後のタブレットはすぐに金型から抜いて、40°C の恒温槽中に保持し養生させた。

コールドボンドペレットは、鉱石と結合剤の合計の重量の 17% に相当する水で混練して手でまるめて 15 ± 3 mm のものに成型した。水分量 17% は、これ以上水を添加すると試料が流動化してペレットとすることができず、これ以下であると乾燥気味のために秤量した試料全部をペレットとすることができないために、必然的に決まった値である。養生条件はタブレットの場合と同様である。このコールドボンドペレットは養生後、一軸圧縮試験および JIS M 8711 に準拠した落下試験、すなわち、2 m の高さから厚さ 10 mm の鉄板上に 4 回落下させてその粉化率を重量法で測定した。

2.3 コールドボンドペレットの還元挙動に及ぼす結合剤の影響

ペレットの還元挙動、とくに還元速度および還元膨張におよぼす結合剤の影響を知るため、JIS M 8713 に準拠した還元試験を行った。ただし、JIS では反応管の内径を 30 mm φとしているが、本研究では 42 mm φ のものを用いたため、ガスの空塔速度が JIS と一致するようになった。ふくれ指数を算出するためのペレットの見かけ密度の測定は、パラフィン被覆法によった。比較のため、結合剤を用いずに水と鉱石のみで作つたペレットについても還元試験を行った。

Table 2. Compositions of reformed slags (wt%).

Sample No.	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T. Fe	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	S
SA-1	41.6	14.8	11.0	1.5	18.6	3.7	18.8	7.6	2.6	tr
SB-1	37.1	13.1	10.8	4.4	16.3	4.4	17.9	6.9	3.5	tr
SA-2	41.1	12.8	10.0	6.4	15.4	3.9	16.1	7.1	2.7	tr
SB-2	36.3	12.6	10.4	7.1	16.9	4.4	17.3	6.7	3.5	tr
SA-3	39.5	12.6	8.5	9.4	14.7	4.1	14.1	9.8	3.7	tr
SB-3	35.0	12.3	9.9	9.6	15.2	2.8	18.1	6.5	3.4	tr
SA-4	37.3	11.5	8.3	11.4	15.1	3.6	15.9	7.7	2.9	tr

3. 実験結果

3.1 ペースト水和試験の結果

転炉スラグとアルミナスラッジを共融させて作った改質スラグの組成を Table 2 に示す。表中の試料番号の SA は Slag A に, SB は Slag B に, それぞれ乾燥アルミナスラッジを添加したものを示す。

これらの改質スラグを 44 μm ふるい下となるように粉碎し, 水とスラグの比を 0.5 としてガラスびん中で混練しそのまま養生させるという方法で, ペースト水和試験を行った。24 h 養生させた後, ガラスを割つて中の試料を取り出し指で押したところ, 試料 SA-3 および SB-3 以外は崩れてしまった。この二つの試料は, 2 m の高さから鉄板上に落下させても, 角が欠ける以外の割れは生じない程度の強度を持つていた。この試料の圧かい強さは, SA-3 では 178 ± 36 kgf/cm², SB-3 では 117 ± 23 kgf/cm² であつた。

最高強度を得るための組成を知るために, 試薬を混合溶融し, それを凝固させてペースト水和試験を行い次の結果を得た。まず, SA-3 および SB-3 が水硬性を示したことから, 二つの改質スラグの平均組成を求め, この組成のうち, CaO, SiO₂, MgO, MnO, の比を一定となるようにしながら, Al₂O₃ あるいは全鉄 (以下 T. Fe と書く) 濃度を変化させた。すなわち, 55.4 wt%CaO-18.5 wt%MgO-13.8 wt%SiO₂-12.3 wt%-MnO をマスタースラグと考え, これに Al₂O₃ と Fe₂O₃ を添加して組成を決めた。T. Fe 濃度を変化させることを試みた理由は, スラグ中の T. Fe が変動した際の効果を知らうとしたこと, およびポルトランドセメント中の酸化鉄量が水硬性に影響を与えることが知られていること, にある。作成した試料の組成を (CaO+MgO+SiO₂+MnO)-Fe₂O₃-Al₂O₃ の擬三元系ダイアグラムとして Fig. 1 に示した。

試薬から作成した試料の Fe²⁺ および Fe³⁺ の分析を行ったところ, Fe²⁺ は検出されなかつたので, 酸化鉄はすべて Fe₂O₃ として存在するものとして図上に示し

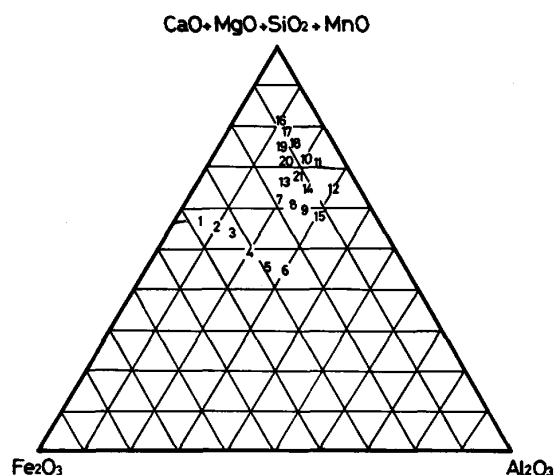
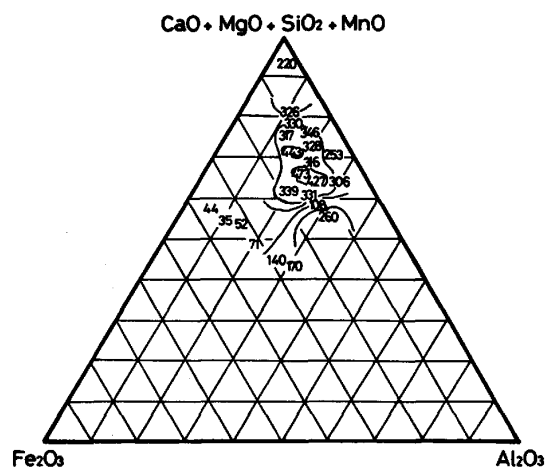


Fig. 1. Chemical compositions of reformed slags.

Fig. 2. Iso-crushing strength lines (kgf/cm²) of reformed slags cured in 3 days after hydration.

た。図中の数字は試料番号を示す。

ペースト試験の条件は, 水-セメント比 (以下 W/C と書く) を 0.25 および 0.30 の 2 種類, 養生雰囲気はガラスびんに栓をした状態としない状態の 2 種類, 温度は室温, 養生日数を 3 日とした。

Fig. 2 に W/C=0.25, ガラスびんに栓をしない状態で養生させたペースト試験後の試料の圧かい強さを, 等圧かい強さ曲線として示した。これには, 比較のための

ポルトランドセメントのペースト試験結果も示してある。最高の圧かけ強さを示したものは試料 No. 20 であり、 $473 \pm 40 \text{ kgf/cm}^2$ であつた。この値は、ポルトランドセメントを用いて同様の試験を行つたときの値 $220 \pm 20 \text{ kgf/cm}^2$ よりも大きかつた。この最強値を示す組成は、 $38.5 \text{ wt\% CaO} - 12.8 \text{ wt\% MgO} - 9.5 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3 - 12.2 \text{ wt\% Fe}_2\text{O}_3 - 7.0 \text{ wt\% MnO}$ である。

$W/C=0.30$ とすると、圧かけ強さは約 20% 小さくなつた。また、ガラスびんに栓をした場合にも、同じく 20% 小さくなつた。

この最大の圧かけ強さを示す組成の試料を用いて、ペースト試験後の圧かけ強さに及ぼす W/C および養生温度の影響を調べ、その結果を Fig. 3 に示す。試験は、ガラスびんに栓をしない状態で行つた。養生日数 3 日目の圧かけ強さは、養生温度が低いほど、 W/C が小さいほど大きい値を示した。また、養生日数 3 日ですでに最高強度が得られており、以後強度はやや減少すること、養生日数 30 日以上での圧かけ強さは、 W/C および養生温度に関係なくほぼ一定値となること、なども示されている。

3.2 コールドボンドペレットの圧かけ強さ試験および落下試験の結果

コールドボンドペレットの試験を行う前に、コールドボンドタブレットの結合剤添加量と圧かけ強さの関係を調べた。その結果を水分添加量と養生日数をパラメーターにして、Fig. 4 に示した。圧かけ強さは結合剤添加量が 8 から 15% の間で急激に上昇し、それ以上の添加量ではあまり変化がないことがわかる。また水分添加量が圧かけ強さに重要な影響を与えること、水分添加量が同一の場合には養生日数に関係なくほぼ一定の強さが得られることもわかつた。養生日数が強さに影響を与えなかつたのは、 40°C という比較的高い養生温度を用いた

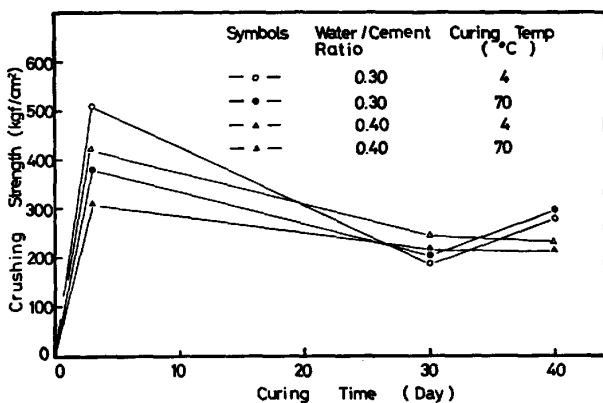


Fig. 3. Effects of curing temperature as well as water-cement ratio on crushing strength of reformed slag after hydration.

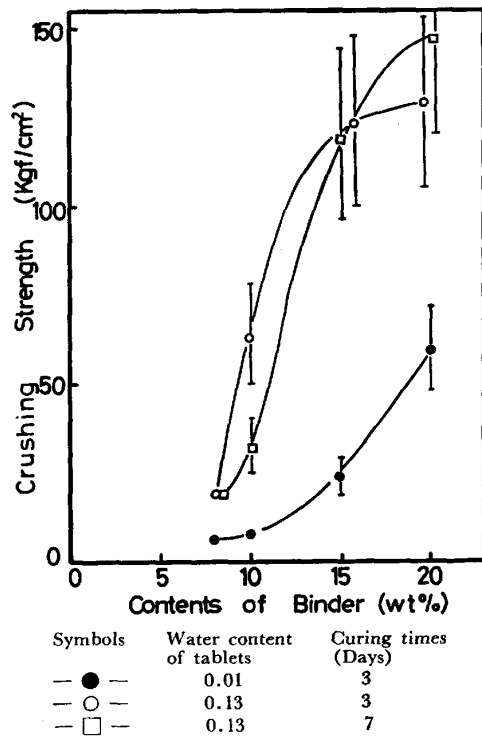


Fig. 4. Relationship between crushing strength of cold bonded tablets and contents of binder.

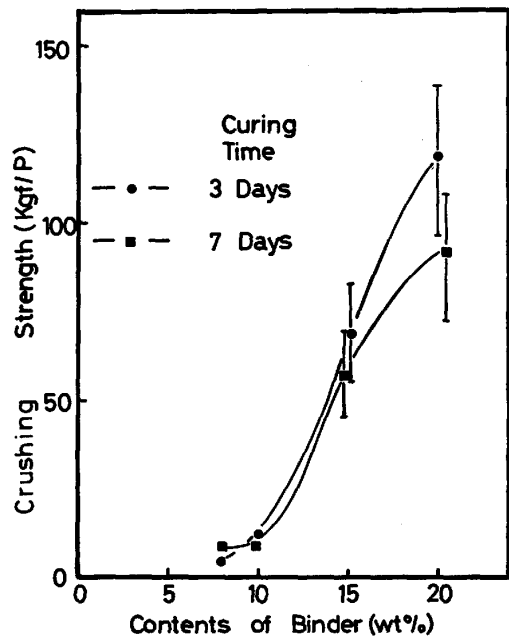


Fig. 5. Relationship between crushing strength of cold bonded pellets and contents of binder.

ために、養生日数 3 日以内に強さが最高値に達していたものと思われる。

コールドボンドペレットの圧かけ強さと結合剤添加量の関係を、養生日数をパラメーターにして、Fig. 5 に示した。結合剤の添加量が 8 wt% から 15 wt% にかけて強度が急激に大きくなっているが、タブレットの場合と

異なり 20% まで強度が増加している。ここでも養生日数は、強さに影響を与えなかつた。タブレットに比べペレットでは少し多めに結合剤を添加しないと強度が出ないのは、ペレットは水分添加量が 17% に制限されたためと推定される。

結合剤を 15% および 20% 含有するコールドボンドペレットの落下試験結果は、試験後の粉化率が 0.6~0.9% の間にあり、平均値は 0.7% であつた。すなわち、落下による破壊はほとんど生じないものと見なせる。

3.3 コールドボンドペレットの還元速度およびふくれ指数

N_2 と CO の比 7:3 の混合ガス中で改質スラグから作った結合剤 20% を含有するコールドボンドペレット、および結合剤を用いずに鉱石と水のみで作ったペレットの、 $900^\circ C$ における還元試験結果を Fig. 6 に示

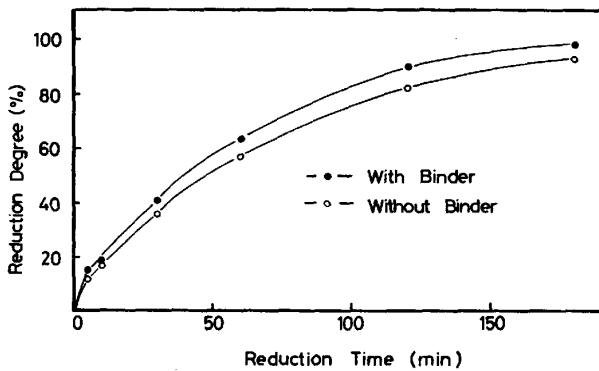


Fig. 6. Comparison of reduction rate between pellets with and without binder.

す。

結合剤の有無による還元速度の変化は、なかつた。また、ふくれ指数は結合剤の有無にかかわらず -30.5 から -31.1% の間にあり、平均は -30.9% であつた。すなわち、鉱石の還元収縮が支配的であり、結合剤の影響は見出せなかつた。

4. 考 察

4.1 結合剤の水和機構

Fig. 7 に水和前と水和後 30 日の改質スラグの粉末 X 線回折結果を示す。ほとんどの回折線について複数の鉱物名が対応し、一つ一つの回折線に対し明確に鉱物名を対応させることはかなり困難であるが、Fig. 7 には配合組成を考慮して推定した鉱物名を記入した。用いた X 線は Cu の $k\alpha$ 線である。

水和前の試料の特徴は、表れる回折線の本数が少なく、また、 $2\theta=32^\circ$ 付近に非晶質と思われる丘が出ていることである。これに対し、水和後の試料の回折線の特徴は、本数が多く、また非晶質と思われる $2\theta=32^\circ$ 付近の丘が消失していることである。この丘の頂上にあたる $2\theta=32^\circ$ は、鉱物 $CaO \cdot MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ のいくつかある回折線の 1 本に対応しており、この鉱物組成に近い物質が非晶質化している可能性をうかがわせている。また、この丘の高さは、改質スラグを融解後水中に投入して急冷すると高くなり、るつぽ中で放冷すると低くなり、かつ $2\theta=32^\circ$ に回折線が表れる。

一般に水硬性を示すといわれる物質のうち、本研究で

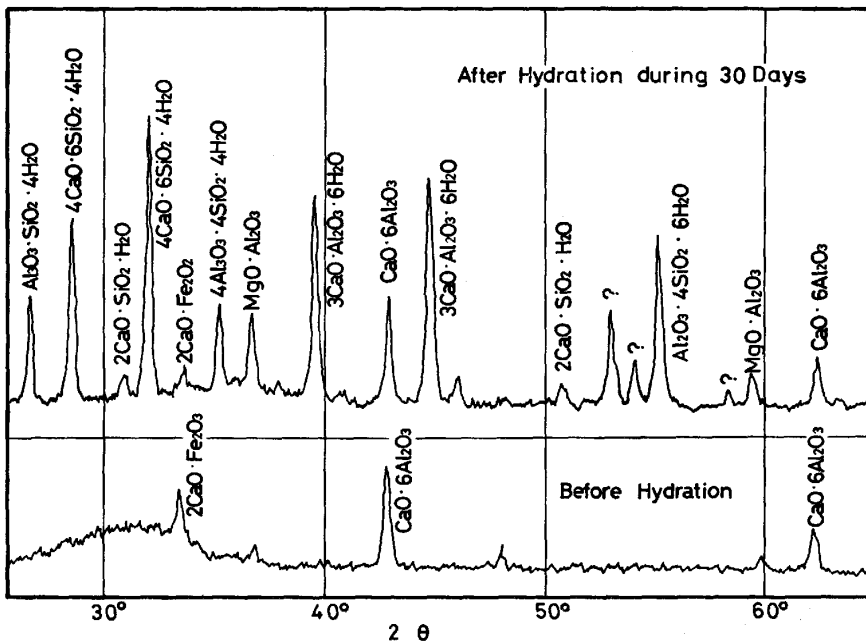


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of reformed slags before and after hydration.

考慮すべきものは、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ との固溶体、などである。ところが、X線回折では、水硬前の試料には上記鉱物は観察されず、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ しか認められなかつた。しかも、これらの鉱物は水硬後にも残存しており、水硬性に寄与しているものとは考えにくい。結局、 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ に近い組成を有する非晶質が水和反応で結晶化する段階で水硬性が生ずるものと推定される。

4.2 コールドボンドペレットの強さ

鉄と鋼に発表されているコールドボンドペレットの圧かけ強さは、ペレット1個当たり 120 から 230(kgf⁶⁾~⁹⁾ (以下ペレット1個当たりの圧かけ強さの単位を kgf/P と表す) とまちまちであり、いずれが妥当であるのかは判断に苦しむ。一つの目安として電気炉銑用ペレットで 100 kgf/P、高炉用で 140 kgf/P という値を示しているものがある⁹⁾。本研究結果では、120 kgf/P 程度の値は得られたが、140 kgf/P という値は得ることができなかつた。

ポルトランドセメントを結合剤とするコールドボンドペレットの結合剤含有量は多くの場合 8% 程度である。本研究では 120 kgf/P の強度を出そうとすると、結合剤を 20% も加えなければならない。結合剤中の有価成分と考えられ Fe_2O_3 と MnO とを除いた分を結合剤と考えても、約 16% が結合剤であり、ポルトランドセメントを結合剤とするペレットよりもこの量は多い。結合剤成分の量を減少させるには、水硬後の強度をさらに向上させねばならない。本研究で用いた結合剤は、乳鉢で磨砕したが、ブレン指数で 2000 cm^2/g 以上に細かい粒子とすることができず、ポルトランドセメントの 3000 cm^2/g よりはかなり粗いものであつた。結合剤の粒度の影響を定性的に見るために、Table 3 に示すような2種類の粒度を有する改質スラグのペースト水和試験を行った。その結果、粒度の粗い試料では、圧かけ強さが 160 kgf/cm^2 であるのに対し、粒度の細かい方のそれは 480 kgf/cm^2 と非常に大きくなり、明らかに結合剤の粒度が水和後強度に大きな影響を与えていることが示された。

Table 3. Size distribution of syntetic slags used to paste test.

Size of screen (μm)	149-88	88-77	77-62	62-53	53-44	44 under
Fine particles (wt%)	1.0	1.0	5.5	72.0	18.5	2.0
Coase particles (wt%)	44.2	19.3	7.7	1.9	26.0	0

従つて、本研究で見出された結合剤はさらに粒度を細かくすれば、比較的少ない結合剤量で 140 kgf/P 程度のコールドボンドペレットを得ることも、可能になるものと考えられる。

結合剤のみのペースト試験では、養生日数3日目に圧かけ強さが最大になり、それ以後強さは減少する傾向を示した。一般のセメントペーストあるいはコンクリートペーストの試験では、1) 配合水分の不足、2) 配合水分の過多、3) 急激な乾燥、のいずれか、あるいは複合の条件下でひび割れを生じ、強度が低下する、と言われて¹¹⁾。本研究のペースト試験での養生日数3日目以後の強度低下も微細なひび割れによるものと推定されるが、ひび割れの原因は上記1)ではなく、2) および3) によるものと推定される。このことにより、改質スラグを結合剤とするコールドボンドペレットにあつては、グリーンペレットの水分を可能な限り少なくすること、および養生温度をあまり高くしないこと、の2点に注意を払うことによつて、さらに強度が向上することが期待される。

5. 結 言

転炉スラグ中のいわゆるフリーライムを安定化させる目的で、溶融した転炉スラグに酸化アルミニウムが主成分であるアルミニウム建材製造工程で発生するアルミナスラッジを乾燥粉末にして添加してみた。その結果、水硬性のある物質を得ることとなつた。

この改質スラグの水硬後の圧かけ強さが最も大きくなる組成は、38.5% CaO -12.8% MgO -9.5% SiO_2 -20.0% Al_2O_3 -12.2% Fe_2O_3 -7.0% MnO 付近にあることを見出した。

改質スラグの水硬性は、鉱物 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ の近傍の組成を有する非晶質が、水和反応により結晶化する過程で生ずるものと推定された。

この組成を有する改質スラグを結合剤として、直径 15 mm のコールドボンドペレットを作成し、養生日数3日で圧かけ強さ 120 kgf/P 以上の物を得ることができた。この強度は結合剤の粒度をさらに小さい物にすると向上する可能性を有している。また、落下試験での粉化率は 0.7% であつた。

改質スラグが水硬性を有することに気付いたのは、千葉工業大学建築学科教授池永博威工学博士である。同博士に敬意を表するとともに、種々の助言をいただいたことに謝意を表す。

本研究は、千葉工業大学研究委員会による助成金および草野産業株式会社の研究助成金により行われた。ま

た、転炉スラグは新日本製鉄株式会社君津製鉄所より、アルミナスラッジは三協アルミニウム工業株式会社よりそれぞれ提供を受けた。実験は、千葉工業大学学生、国分隆二、大原欽也、外岡秀一、巻幡澄、石川浩之の諸君の卒業研究として行われた。以上、記して謝意を表す。

文 献

- 1) 鉄鋼スラグの性質と利用 (日本鉄鋼協会特定基礎研究会・スラグの有効利用に関する基礎研究部会編) (1982年9月), p. 250 [日本鉄鋼協会]
- 2) 坪井龍明, 君島健之, 小出儀治: セメント技術年報, 98 (1974), p. 98
- 3) 近藤連一, 阿曾良雄: 石膏と石灰, 3 (1977), p. 147
- 4) 近藤連一, 大門正機, 朝川正憲, 伊藤武朗: セメント技術年報, 94 (1974), p. 94
- 5) 野村高照, 榎戸恒夫: 鉄と鋼, 66 (1980), S147
- 6) 佐藤勝彦, 沢村靖昌, 神原健二郎, 古井健夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1673
- 7) 上野英生, 館 充, 大蔵明光: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 317
- 8) 呉 平男, 館 充: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1889
- 9) 宮下恒雄, 吉越英之, 松井正治, 田島 治, 福与寛: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1974
- 10) 別冊化学工業, 無機材料数値表 (1969), p. 209 [化学工業社]
- 11) 近藤泰夫, 坂 静雄 監修: コンクリート工学ハンドブック (1968), p. 34 および p. 294 [朝倉書店]