

凍結および乾燥を受けたセメント硬化体の水和反応速度と強度増進

HYDRATION RATE AND STRENGTH DEVELOPMENT OF CEMENTITIOUS MATERIAL UNDER FREEZING OR DRY CONDITION

須藤 由美子*, 桂 修**, 吉野 利幸***, 三森 敏司****, 浜 幸雄*****
Yumiko SUDO, Osamu KATSURA, Toshiyuki YOSHINO,
Toshiji MIMORI and Yukio HAMA

We investigated hydration and strength development of cementitious materials cured under freezing or drying condition experimentally. The test results show that hydration and strength development depend on both temperature and chemical potential of water. Theoretical study makes it clear that effect of temperature follows the Arrhenius equation and the activation energy in the equation is proportional to the decrease of chemical potential.

Consequently the equivalent maturity method that describes the rate of hydration under drying and freezing condition was proposed.

Keywords : hydration rate, strength development, hydration ratio, chemical potential, maturity method

水和反応速度、強度増進、水和率、化学ポテンシャル、積算温度方式

1. はじめに

寒中コンクリートの計画・管理を行う際には積算温度が広く用いられている。しかし、凍結状態が持続した場合には同じ積算温度でも強度はかなり小さくなることも同時に指摘されている¹⁾。本研究では寒中コンクリートの計画や施工管理で問題となる、凍結環境下での強度増進を定量的に記述することを目的として検討を行った。

今までに提案されているコンクリートの強度発現を表す式の多くは、現在の積算温度の基となっている Nurse-Saul 式²⁾か、反応の温度依存性を表す Arrhenius 則を基とした equivalent age 方式³⁾のどちらかを利用したものである。いずれも温度と時間の影響を表しているが、そのほとんどが0°C以上の温度範囲で湿潤養生された実験から得られたものであり、凍結状態や乾燥状態についての検討はわずかで、その理論的背景も明確ではないのが現状である。

凍結状態では温度と共に水分状態も変化する。コンクリートに含まれる水は毛細管中に存在し、乾燥状態と同様に凍結状態においてもその化学ポテンシャルが低下することが報告されている⁴⁾。本研究では、この化学ポテンシャルの変化に着目して水分状態の影響を表すことを検討した。

また、コンクリートの強度増進はセメントの水和反応に支配されるものである。従って、化学反応速度式の考え方に基づいてセメン

トの水和反応速度を表すことにより、適切にコンクリートの強度増進を記述することができると考えられる。本研究ではセメントペーストを用いた実験を行い、水和反応速度に対する温度の影響を水中養生した試験体により、化学ポテンシャルの変化の影響を乾燥状態を変えて養生した試験体によりそれぞれ検討し、両方の影響が含まれる凍結状態のセメントの水和反応速度式の記述を行った。更に、モルタルによる実験から、凍結状態における水和の進行と強度発現の関係について検討を行った。

2. 実験の概要

実験はセメントペースト、モルタルを用いて行った。セメントペーストによる実験は、見かけの水和率の変化から温度・乾燥・凍結が反応速度に及ぼす影響を明らかにし、モルタルによる実験は水

表1 実験計画

	w/c(%)	養生温度(°C)	養生条件	測定材齢(日)
セメントペースト	40, 50, 60	20, 5	水中	1, 3, 7, 14, 28, 56, 112, 168
		-5, -15	封緘	
	50	20	RH66, 75, 85, 90, 95	
モルタル	50	20	水中	
	40, 50, 60	20, -5, -15	封緘	

* 北海道立寒地住宅都市研究所 研究職員・工修

** 北海道立寒地住宅都市研究所 科長・博士(工学)

*** 北海道立寒地住宅都市研究所 主任研究員・博士(工学)

**** 釧路工業高等専門学校建築学科 助教授

***** 北海道大学大学院社会基盤工学専攻 助手・博士(工学)

Hokkaido Prefectural Cold Region Housing and Urban Research Institute, M. Eng. Head, Hokkaido Prefectural Cold Region Housing and Urban Research Institute, Dr. Eng.

Senior Research Engineer, Hokkaido Prefectural Cold Region Housing and Urban Research Institute, Dr. Eng.

Assoc. Prof., Dept. of Architecture, Kushiro National College of Technology Research Assoc., Div. of Structural and Geotechnical Engineering, Graduate School of Hokkaido Univ., Dr. Eng.

和の進行と強度増進の関係を明らかにすることを目的とした。表1に実験計画を示す。全ての試験体は20°Cで材齢1日まで封緘養生した後、温度、相対圧を変えた各条件下で養生を継続し、所定の材齢で各測定を行った。モルタルの調査は質量比でセメント:砂=1:2とした。材料として普通ポルトランドセメント(密度3.16g/cm³、比表面積3390cm²/g)と鴻川産陸砂(1.2mmのふるいを通過したもの。表乾比重2.64、吸水率2.14%)を用いた。

セメントペーストは4×4×16cmの梁型型枠に打込み、脱型後厚さ3mmに切断したものを見かけの水和率測定用の試験体とした。モルタルは5φ×10cmの円柱試験体で圧縮試験を行い、試験後厚さ3mmに切断したものを結合水率、細孔構造測定用の試験体とした。測定方法を以下に示す。

○見かけの水和率(結合水率) 試験体をアセトンに浸して水和を停止させた後、105°Cで24時間乾燥し、1000°Cで30分強熱して減量を測定した。セメントペーストの見かけの水和率は完全結合水量に対する105・1000°Cの減量として計算した。Powers-Brownyardのモデル⁵⁾に基づいて今回の実験で最大値となった水セメント比60%材齢56日の試験結果を用いて完全結合水率を計算すると0.253となり、この値を強熱減量後の試料質量に乗じて完全結合水

量を計算した。モルタルの結合水率は強熱減量後の単位質量に対する105・1000°Cの減量として計算した。

○細孔構造 D乾燥後の試料を測定容器に入れる程度に大きく割り、水銀圧入法により測定した。細孔半径は水銀の接触角を139.6°、表面張力を484dyn/cmとしてWashburn式⁶⁾により算定した。ピクノメーターにより水銀で測定したD乾燥後の試料の比重を用いて、細孔量の測定結果をモルタルの単位体積に対する値に換算した。
○圧縮強度 JIS A 1108により測定した。凍結環境下で養生した試験体は、20°Cの恒温室に90分程度静置し、解凍した後に試験を行った。

3. 実験結果

図1にセメントペーストの見かけの水和率の変化に及ぼす温度と相対圧の影響を示す。養生温度が低いほど、また乾燥の程度が大きくなるほど水和の進行は遅くなった。同じ養生温度では、水セメント比が大きい方が同材齢での水和率が大きくなった。図2にモルタルの結合水率の変化を示す。ペーストの水和率と同様に、養生温度が低いほど結合水率の増加は遅れ、水セメント比が大きいほど値は大きくなった。図3にモルタルの圧縮強度の変化を示す。養生温度

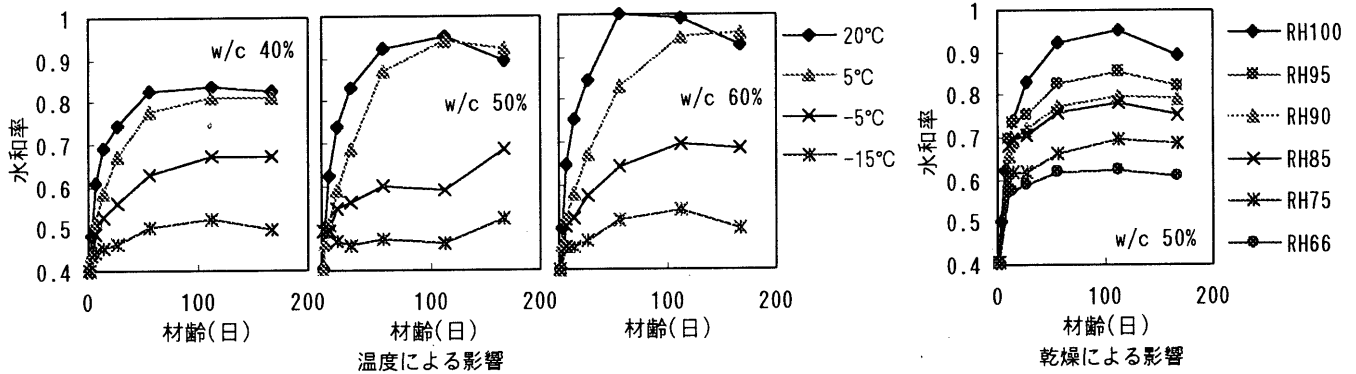


図1 水セメント比毎のセメントペーストの見かけの水和率

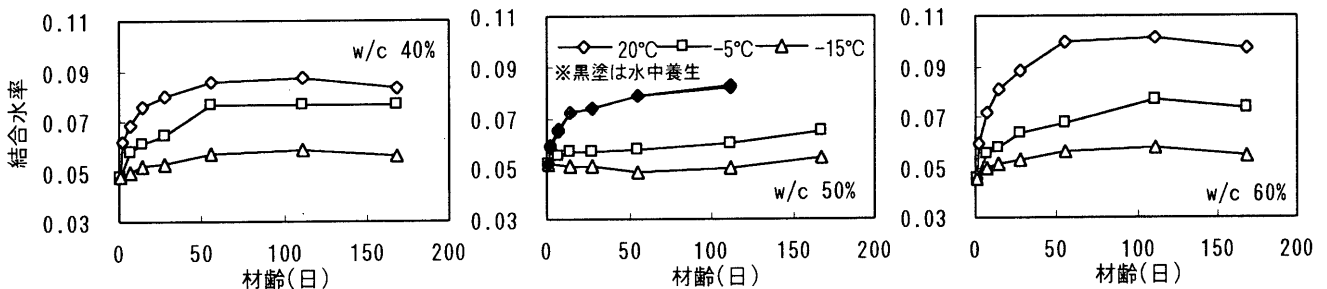


図2 水セメント比毎のモルタルの結合水率

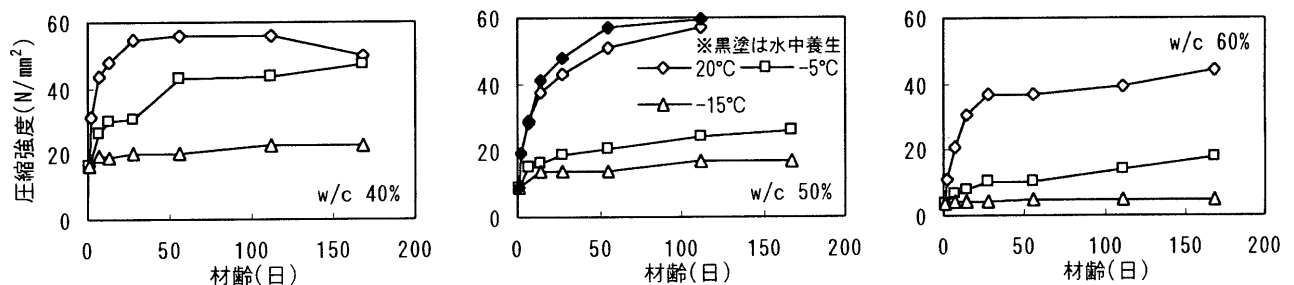


図3 水セメント比毎のモルタルの圧縮強度

が低くなるほど強度発現は遅くなった。水セメント比60%の-15℃で養生したものはほとんど強度が増加せず、凍結開始時の圧縮強度も3.4N/mm²と低かったことから初期凍害を受けた可能性が考えられる¹⁾ため、今後の検討から除外した。

4. セメントの水和反応速度式の記述

セメントペーストの実験結果を用いて、セメントの水和反応速度式について検討する。

4.1 見かけの水和率を用いた水和反応速度式

これまでに、反応初期からそれぞれの段階における反応機構を設定し、モデル化したセメントの水和反応に関する速度式は数多く提案されている⁷⁾。本研究は、最終的には寒中コンクリートの強度増進の評価を目的としているため、初期の反応機構等については議論せず、材齢1日以降、セメントの水和においては減速期にほぼ相当する範囲で、反応速度を検討した。

化学反応速度の理論式は反応物、もしくは反応生成物の濃度の関数として表される⁸⁾。セメントの水和反応でも、それぞれの鉱物の濃度を変化させて反応速度を測定することにより反応速度式が得られると考えられる。しかし、セメント中に含まれる鉱物は多種多様であり、また生成した水和物に含まれる鉱物組成の分析および定量についても、様々な試みがなされているのが現状であり、各鉱物の濃度を測定して反応速度式を導くことは本研究の範囲を超えている。ここでは、セメントの水和反応を、セメント(A)と水(B)が反応して水和生成物(X)ができる反応と考え、反応速度式を次の様に表すこととした。

$$dX / dt = k(A - X)^{NA}(B - X)^{NB} \quad [1]$$

ここに NA、NB：反応次数

反応速度式における濃度変化とは反応によって変化する濃度を表すものである。また [1] 式中の A、B は反応開始時の各反応物の濃度を表すものであり、本研究の様に反応開始後に相対圧を低下させたことによる内部水分量の減少はここには含まれない。更に、水中養生や相対圧一定の養生のように、水和反応によって水が減少しても常に一定の条件で水が供給される場合においては反応による水の濃度変化に関する項は考えなくても良い。ここでは、セメントの濃度変化を見かけの水和率の変化に置き換えて表し、水中養生した試験体の見かけの水和率の反応速度を次式で記述するものとした。

$$dh / dt = k (1 - h)^n \quad [2]$$

ここに h：水和率 t：材齢 (日)

k：反応速度定数 n：反応次数

[2] 式を積分すると、

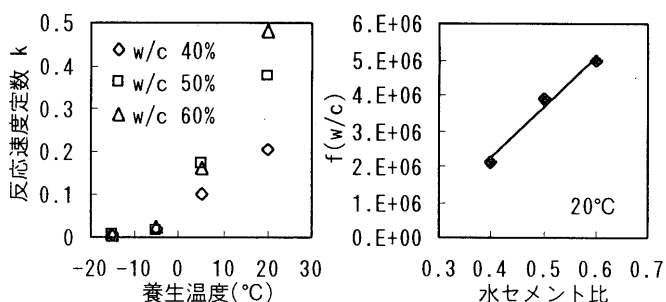


図4 反応速度定数(n=2.82)

図5 水セメント比の影響

$$h = 1 - [(kt + C)(n - 1)]^{1/(1-n)} \quad [3]$$

ここに、C：積分定数

[3] 式を用いることで、各材齢での見かけの水和率が求められる。なお、積分を行う際の境界条件として20℃養生の場合には材齢1日の水和率を、それ以外では、各養生条件に移行した後の最初の材齢での水和率を用いた。

反応次数nは水セメント比によらず一定値をとり、且つ、反応速度定数kは各水セメント比で異なるものとして、20℃で水中養生した試験体の見かけの水和率の変化から、非線形最小2乗法により反応次数nと各水セメント比での20℃の反応速度定数kの最適値を求めた。その結果、反応次数n = 2.82が得られた。

更に、反応次数nは反応雰囲気によらず定値を取るものとして、水セメント比および養生条件を変化させた試験体の反応速度定数kをそれぞれの見かけの水和率から非線形最小2乗法により求め、結果を図4に示す。図4より養生温度が高くなるほど反応速度定数kは大きくなり、その関係は水セメント比毎に異なることがわかる。

4.2 温度と水セメント比の影響

一般に温度が高くなるほど反応速度が速くなるという反応速度の温度依存性は、反応速度定数kの対数と絶対温度の逆数1/Tの間に直線関係が成り立つとした Arrhenius 則によって表される⁹⁾。更に、同じ温度でも水セメント比が小さくなると反応速度定数が小さくなるのが図4に示されており、これは水和物の析出サイトの影響と考えられる。ここでは、水セメント比の影響をf(w/c)として反応速度定数の前指数項に含めることとした。以上の点を考慮して、[2] 式の反応速度式中の反応速度定数kを次式で表す。

$$k = f(w/c) \exp(-Ea / RT) \quad [4]$$

ここに f(w/c)：水セメント比に関する係数

Ea：系の見かけの活性化エネルギー (Ea = 39328)

R：気体定数 (8.3145J/K・mol) T：絶対温度 (K)

[4] 式について両辺の対数をとると次式が得られる。

$$\ln k = \ln[f(w/c)] - Ea / RT \quad [5]$$

[5] 式より、lnkを1/Tに対してプロットするとその傾きと切片からEa、f(w/c)が与えられる。Eaは使用するセメント等によって異なる値であり、Carino⁹⁾によると、ASTM Type Iのセメントで混和剤を用いない場合にはEaは40000～45000(J/mol)になると報告されている。今回実験で使用したセメントを用いた系の見かけの活性化エネルギーは、図4に示した中の20℃と5℃で水中養生を行った試験体から得られた反応速度定数kと温度を水セメント比毎に [5] 式に代入してEaを求め、その平均値とした。セメント種類や混和剤の違いについては更なる検討が必要である。同時に得られるf(w/c)は、図5に示す様に、水セメント比に従って直線的に増加した。よって、今回実験を行った水セメント比40～60%の範囲では、前指数項f(w/c)は水セメント比に関する1次式であるとして次の様に表すこととした。

$$f(w/c) = a \times (w/c) + d \quad [6]$$

ここに (w/c)：水セメント比

a、d：実験定数 (a = 14275045、d = -3501659)

4.3 乾燥による影響

図6に20℃で養生した水セメント比50%のセメントペーストを乾燥する際の調湿に用いた相対圧と実験結果から得られた反応速度

定数の関係を示す。同一の水セメント比と温度であっても、相対圧が小さくなるほど反応速度定数は小さくなっている。

反応速度定数 k と相対圧 RH との関係を検討した結果、図7に示す様に、 k の対数値と RH の対数値に直線関係があることがわかった。[4]式における系の見かけの活性化エネルギーは、反応するためにその系が乗り越えなければならないエネルギー障壁である。乾燥状態で養生した場合には、毛管水の持つ化学ポテンシャルが低下するため、水中養生の場合に比べて未反応の系が持つエネルギーの総和は小さくなる。従って、反応によって乗り越えるべきエネルギー障壁は水中養生の時よりも大きくなり、そのために水和反応速度が遅くなったと考えられる。乾燥による水の化学ポテンシャル μ の変化は $\mu = RT \ln(RH)$ で表される。活性化エネルギーと化学ポテンシャルの次元は同じであるため、乾燥の影響を含めたセメントの水和反応速度式は次式で表すことができる。

$$k = f(w/c) \exp((-E_a + b\mu) / RT) \quad [7]$$

$$\mu = RT \ln(RH)$$

ここに μ : 水の化学ポテンシャル変化分
 RH : 相対圧 b : 実験定数 ($b = 9.65$)

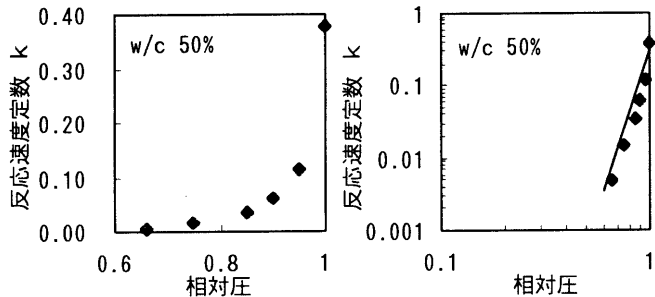


図6 相対圧と反応速度定数の関係
 図7 相対圧の対数値と k の対数値の関係

図8に、乾燥養生したセメントペーストの水和率について、[2]式と[7]式を用いて計算した値と実験値との関係を示す。図8はばらつきも少なく、特異な傾向も見られないことからこれまでの理論式は妥当であると考えられ、乾燥の影響を化学ポテンシャルの低下として表すことによって、乾燥状態での水和反応速度式を表すことが可能と考えている。

4.4 凍結による影響

凍結による影響も、水の化学ポテンシャルの低下という点では乾燥と同義であると考えられる。凍結による水の化学ポテンシャルの変化については、Defay¹⁰⁾による細孔半径と凍結点の低下についての考察の過程で、凍結時の水の潜熱と化学ポテンシャルの関係が[8]式により与えられている。また、 ΔH として、バルクの氷の潜熱である6013.9J/molと、Radjy¹¹⁾によるエンタルピーの測定から与えられる[9]式が知られている。

$$\mu = \Delta H \ln(T / T_0) \quad [8]$$

$$\Delta H = 6015.93 + 40.71T \quad [9]$$

ここに ΔH : 氷の潜熱 T : 凍結温度 ($^{\circ}C$)
 T_0 : バルクの水の凍結温度 (273K)

更に桂⁹⁾の研究で、交流2電極法による測定から凍結融解作用下の温度と化学ポテンシャルの関係が得られており、その融解側の実験結果から化学ポテンシャルは次式により与えられている。

$$\mu_T = \ln(T_m / 273) (6661.4 + 1.51 \times 10^{24} \exp(-12406.7 / T_m)) \quad [10]$$

ここに μ_T : 不凍水の化学ポテンシャル (J/mol)
 T_m : 融点 (K)

以上3種類の凍結時における水の化学ポテンシャルをそれぞれ[7]式に代入し、凍結環境下でのセメントの水和反応速度を表す。

図9にそれぞれの化学ポテンシャルを用いたセメントペーストの

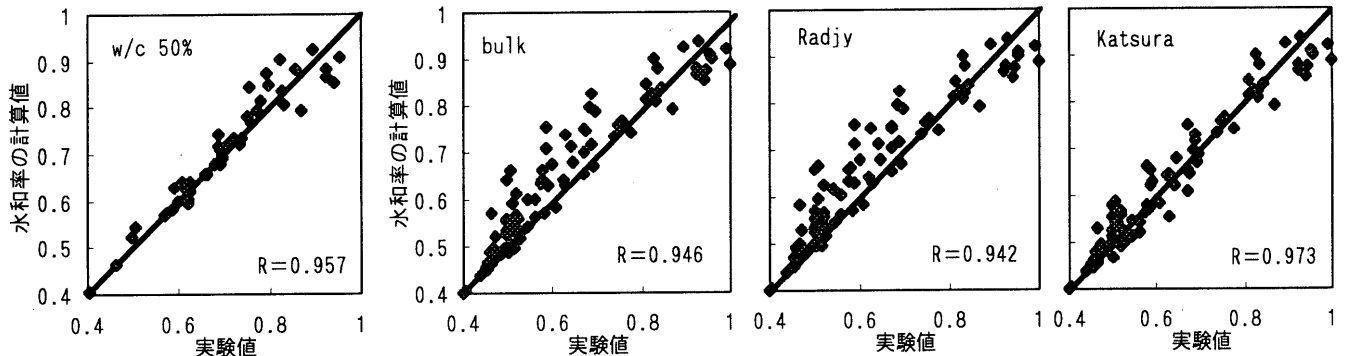


図8 水和率の実験値と計算値の関係 (乾燥条件)
 図9 各化学ポテンシャルを用いて計算した水和率の実験値と計算値の関係 (凍結条件)

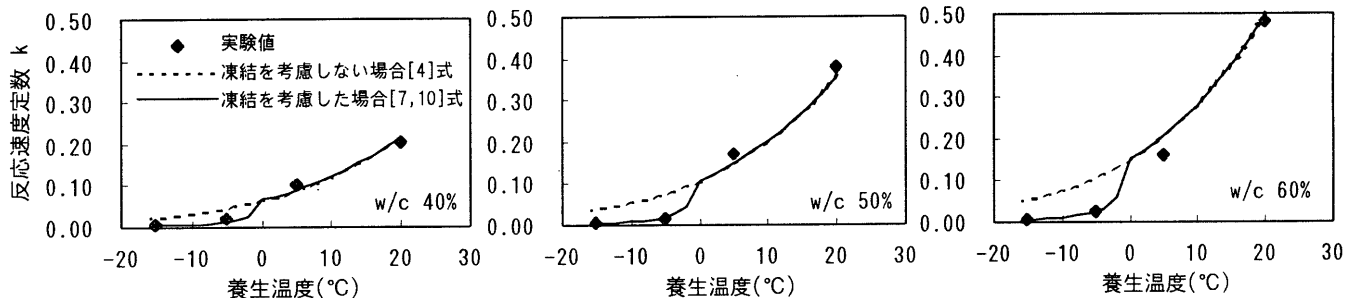


図10 凍結による反応速度定数の低下および実験値との関係 (水セメント比毎)

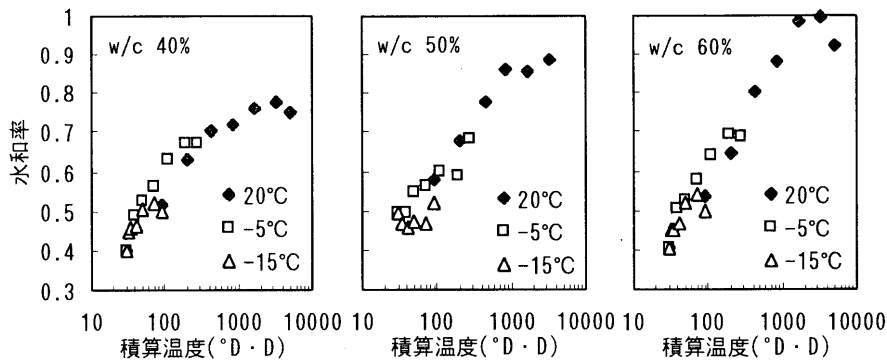


図11 equivalent maturityを用いた積算温度とセメントペーストの水和率との関係 (水セメント比毎)

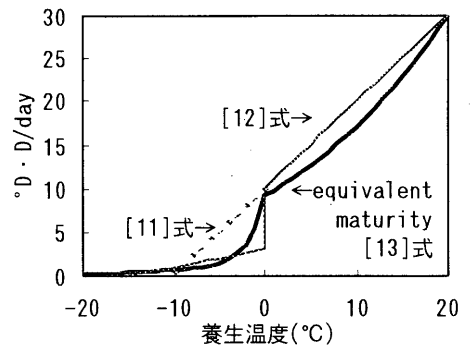


図12 それぞれの式による1日当たりの積算温度

水和率の計算値と実験値の関係を示す。柱の化学ポテンシャルを用いた場合に実験値と計算値は良い対応を示した。これにより乾燥と同様に凍結の影響も水の化学ポテンシャルを用いて表すことができ、凍結環境下においてもセメントの水和反応速度を適切に記述することができると思われる。

[4]式による温度と水セメント比を考慮した反応速度定数kと[7]式に[10]式を代入した、凍結による水の化学ポテンシャルの影響を考慮したk、および実験結果から算定した反応速度定数の対応を図10に示す。凍結の影響を考慮しなかった場合には0°C以下の範囲で実験値と計算値は大きな相違を示すが、凍結による毛管水の化学ポテンシャル変化の影響を含めた場合には両者は良く対応している。

5. 水和反応速度式を用いた強度増進の記述

本研究で得られた水和反応速度式を用いて、セメントの水和の進行とモルタルの強度増進について検討する。

5.1 equivalent maturity の提案

前章で提案した水和反応速度式は Arrhenius 則に基づくものであるため、結果として equivalent age 方式に、乾燥あるいは凍結の影響を考慮した形となっている。

現在、我が国の寒中コンクリート工事は、計画から施工管理まで次式で表される積算温度を用いて体系化されている¹⁾。

$$M = \sum (\theta z + 10) \quad [11]$$

ここに M : 積算温度 (°D · D) z : 材齢 (日)

θz : 材齢 z 日における日平均気温

または日平均コンクリート温度 (°C)

また、0°C以下では[11]式による積算温度は適応できないことが確認されており、参考として次式のニケネンによる時間・温度関数が示されている²⁾が、現段階では指針として0°C以下の強度管理の扱いは確立されていない。

$$f = \sum 0.2(\theta + 15) \Delta t \quad (\theta \leq 0^\circ\text{C}) \quad [12]$$

ここに θ : Δt 時間中の温度 (°C) t : 硬化時間 (日又は時)

本研究では水和反応速度式を基に、現段階での扱いが不明確な0°C以下の平均温度における積算温度を提案する。

[11]式より、現在の積算温度方式では20°Cで1日養生すると30°D · Dの積算温度が得られることとなる。そこで、水和反応速度式を基にしたものにおいても、20°Cで1日養生すると30°D · Dの積算温度が得られるものとして関係を整理し、凍結を考慮した新しい

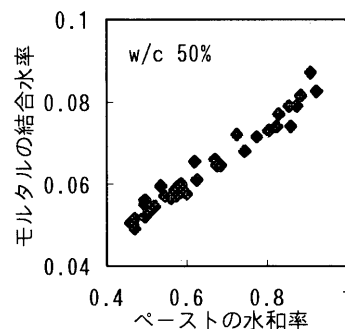


図13 セメントペーストの水和率とモルタルの結合水率の関係

積算温度を提案し、これを equivalent maturity (等価積算温度)と呼ぶこととした。

[2]式より、反応速度定数kの逆数は材齢を水和率で微分したものである。T°Cで1日養生した場合と同じ水和率になるために20°C養生に必要な日数は、kの逆数の比 $((1/k_T)/(1/k_{20})) = k_{20}/k_T$ をとることによって求められ、T°Cで1日当たりに得られる積算温度は[13]式で記述される。

$$Me = 30 / (k_{20} / k_T) \quad [13]$$

ここに Me : equivalent maturity

(等価積算温度)(°D · D/日)

k_{20} : 養生温度20°Cでの反応速度定数

k_T : 養生温度T°Cでの反応速度定数

図11に equivalent maturityを用いた積算温度とセメントペーストの水和率との関係を示す。equivalent maturityを用いることで、従来の積算温度では表すことのできなかつた・10°C以下の範囲においてもセメントの水和発現を一義的に表すことができる。図12に equivalent maturityと[11]式および[12]式によって得られる積算温度との関係を示す。equivalent maturityはマイナス温度では[11]式による積算温度よりもかなり小さくなる。[12]式によるニケネンの積算温度を用いた場合の0°Cでの不連続性も解消されており、-3°C以下の温度範囲ではほぼ同等であるが、0°Cから-3°C付近の範囲では得られる積算温度がニケネンのものより大きいことが示されている。

5.2 equivalent maturity によるモルタル圧縮強度の記述

5.1でセメントペースト中のセメントの水和を equivalent maturityを用いて表すことができた。図13より、セメントペーストの水和率とモルタルの結合水率の間には高い線形性が認められ、セメントペースト中の水和とモルタル中の水和を1対1に対応させ

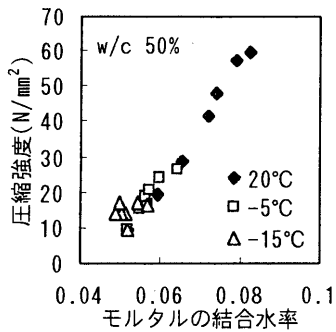


図14 モルタルの結合水率と圧縮強度の関係

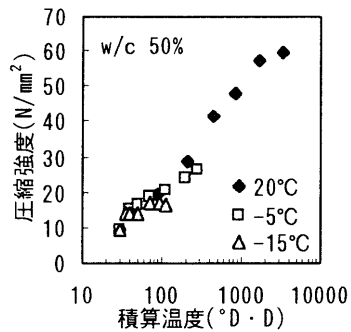


図15 equivalent maturityを用いた積算温度とモルタルの圧縮強度の関係

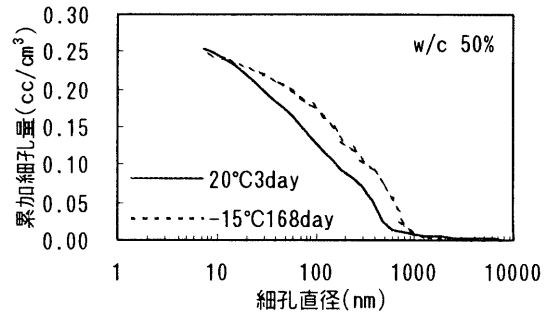


図16 養生温度がモルタルの細孔径分布に及ぼす影響

ることが可能であると考えられる。本研究で示した水和反応速度式は、水が十分に供給されるために反応の進行による水の濃度変化がなく、化学ポテンシャルの低下もない水中養生を基準としている。従って、モルタルにおいても20°Cで水中養生を行った水セメント比50%の試験体を用いて検討を行う。

図14にモルタルの結合水率と圧縮強度の関係を示す。モルタルの結合水率の増加、すなわち、モルタル中のセメントの水和の進行に伴い強度が増進しており、セメントペーストによる水和反応速度式を用いた equivalent maturity で圧縮強度を推定することが可能であると考えられる。

図15に equivalent maturity を用いた積算温度とモルタルの圧縮強度の関係を示す。今回の実験条件では材齢1日までは20°C養生であるので30°D・D、その後は、[それぞれのM] × [その温度での養生日数]、により得られる積算温度を加算して計算した。図15より、 equivalent maturity を用いると、水和率と同じくこれまで表すことのできなかった・10°C以下での強度増進を一義的に記述することができる。しかし、水和率と異なり全てが20°Cで養生した基準線に一致するわけではなく、・15°C養生のものでは得られた積算温度に対して圧縮強度が小さくなる結果となった。

モルタル等の多孔質材料の圧縮強度は内部の細孔構造の影響を強く受ける。0°C以下で養生した場合に圧縮強度が小さくなった原因として、凍結によって内部の細孔構造が変化していることが考えられる。図16に、20°Cと・15°Cで養生したモルタルについて、ほぼ同じ水和率が得られた時点での加圧側(大径側)からの累加細孔量を示す。両者の総細孔量はほぼ等しくなっているが、その細孔径分布は異なっており、・15°Cで養生したものの方が大きな径の細孔の割合が多い。細孔中に含まれる水は細孔径の大きい方から順に凍結していく。これにより大径側の細孔が残るといった細孔径分布の変化がもたらされていると考えられる。大きな空隙が増えるほど圧縮強度は低くなり¹²⁾、この細孔径分布の違いが結合水率と圧縮強度の関係が変化した一つの要因であると考えられる。今回の実験の様に、材齢1日で十分な水和が行われる前に凍結環境におかれた場合の強度を考える際には、凍結温度と細孔分布の関係を更に明らかにすることが必要であり、今後の課題と考える。

6. まとめ

本研究の結果は以下に要約される。

- (1) 温度による影響を Arrhenius 則、乾燥および凍結による影響を硬化体中の水の化学ポテンシャルの変化で表すことにより、セメント

の水和反応を反応速度式を用いて表すことができた。

- (2) 水和反応速度式中の反応速度定数を積算温度方式に適用した、 equivalent maturity (等価積算温度) を提案した。
- (3) equivalent maturity を用いることで、これまで表すことのできなかった凍結状態での水和発現および強度増進を一義的に表すことができた。

参考文献

- 1) 日本建築学会：寒中コンクリート施工指針・同解説，1998
- 2) Saul, A.G.A.: Principles Underlying the Steam Curing of Concrete at Atmospheric Pressure, Magazine of Concrete Research, Vol.2, No.6, pp.127-140, 1951.3
- 3) Freiesleben Hansen, P. and Pederson, J.: Maturity Computer for Controlled Curing and Hardening of Concrete, Nordisk Betong, pp.19-34, 1977.1
- 4) 桂修 他：過冷却水の凍結を考慮したセメント硬化体の凍害機構，コンクリート工学論文集，第10巻第2号，pp.51-63, 1999.5
- 5) Taylor, H. F. W.: CEMENT CHEMISTRY, pp.246-250, 1990
- 6) 桂修 他：水銀圧入法によるセメント硬化体の細孔径分布と水の脱着平衡，コンクリート工学論文集，第10巻第1号，pp.65-77, 1999.1
- 7) 例えば、R.Kondo and S.Ueda: Kinetics and mechanism of the hydration of cement, Proc. 5th Int. Cong. Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, 1968. Vol II, pp.203-255, 1969
- 8) Moore, W.J.: ムーア物理化学 第4版，東京化学同人，1974
- 9) Carino, N. J.: The Maturity Method: Theory and Application, ASTM Journal of Cement Concrete, and Aggregates, Vol 6, No.2, pp.61-73, Winter 1984
- 10) Defay, R. et al.: Surface tension and adsorption, Longmans, London, pp.243-255, 1966
- 11) Radjy, F.: Thermodynamic parameters for sorption of water by hardened cement, Paper N°6 presented at the Seventy-Seventh Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cements Division, Washington, D.C., p.10, 1975
- 12) Mindess, S.: Relation Between the Compressive Strength and Porosity of Autoclaved Calcium Silicate Hydrates, J.Am. Ceram.Soc., Vol.53, No.11, pp.621-624, 1970

(2000年4月28日原稿受理，2000年11月24日採用決定)