

論文 ガス吸着等温線による硬化セメントペースト中の C-S-H の構造解析

青野 義道*¹・松下 文明*²・柴田 純夫*³・濱 幸雄*⁴

要旨: 30 または 50 の乾湿繰返しおよび 50 の乾燥を与えた硬化セメントペーストの窒素および水蒸気吸着等温線を測定し, BET 比表面積および ESW 理論による比表面積を求め比較した。乾燥に伴う比表面積の変化については, 窒素による BET 比表面積, および水蒸気の ESW 理論による複層分子吸着層では比表面積が減少したが, 水蒸気による BET 法および ESW 法による単分子吸着層ではほぼ一定の値を示した。窒素による BET 比表面積は, 水蒸気による BET 比表面積より一桁小さい値を示した。水蒸気吸着等温線から求めたフラクタル次元は乾燥に伴い高まった。乾燥によって C-S-H の構造は凝集する傾向にあることを示した。

キーワード: 比表面積, 硬化セメントペースト, C-S-H, 乾燥, 窒素, 水蒸気, フラクタル

1. はじめに

コンクリートの物性および耐久性は, 骨材, 硬化セメントペースト(以下, HCP), 空隙など多くの要因に支配される。耐久性の観点からは, 化学的および物理的に比較的安定な骨材よりも, HCP の変化が支配的な要因となり, 特にその空隙構造変化がおよぼす影響が最も大きい。

これまでに, 筆者らは, 実環境でも起こり得る代表的な環境変化条件として, 乾燥および乾湿繰返しに着目し, その HCP の微細構造変化¹⁾⁻⁵⁾および耐凍害性^{4),5)}への影響について観察してきた。その結果, 50 の乾湿繰返しまたは乾燥によって, 水銀圧入法(以下, MIP)による細孔径分布(以下, 細孔径分布(MIP))で測定される直径約 8nm 以上の細孔量が増加すること¹⁾⁻³⁾, アルキメデス法から HCP の真密度が上昇すること²⁾⁻⁵⁾, ²⁹Si-NMR により C-S-H のシリケートアニオン鎖の重合が進行すること¹⁾⁻⁵⁾を報告した。すなわち, 乾湿繰返しまたは乾燥は, HCP 中の C-S-H をナノ構造レベルで変化させるとともに, HCP の空隙構造を粗大化させることを示すものである。

一方, HCP の空隙構造等の解析手法として, 従来からガス吸着法が広く用いられている⁶⁾⁻¹⁴⁾。従来は, 窒素と水蒸気の吸脱着過程で得られるヒステリシスの違いや BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法¹⁰⁾による比表面積に基づいた解析が主流であり, 窒素と水蒸気の BET 比表面積(以下 BET-N₂, BET-H₂O)の違いに基づき HCP 中の C-S-H の構造も論じられている^{11),12)}。例えば, 乾燥による影響について Bentur et al.¹³⁾は, BET-N₂ が減少することを報告している。しかしながら, BET 法は, 相対圧が 0.35 以下の比較的低压領域でのみ適用可能であるため, BET 法による C-S-H の構造に関する解釈もその範囲に制限さ

れ, 吸着等温線の相対圧全域からの情報は得られない。HCP の空隙構造および C-S-H の構造に関してしては, 相対圧が高い領域の吸脱着現象も有益な情報を有していると考えられ, BET 法のみでは不十分であると考ええる。

BET 法の適用範囲を超えた相対圧全体を網羅する解析手法として, Adolphs & Setzer¹⁴⁾⁻¹⁶⁾による ESW (Excess Surface Work) 理論, 多田ら¹⁷⁾による有効比表面積およびフラクタル次元¹⁸⁾解析が挙げられる。

ESW 理論では, 単分子吸着層および複層分子吸着層における比表面積を求めることが可能である。筆者ら²⁾は, 乾燥による HCP の比表面積の変化について ESW 理論を適用し, 乾燥に伴い複層吸着分子層における比表面積が低下することを明らかにしている。

有効比表面積は, 界面の状態方程式を含んでおり相対圧全体に適用可能であり, 水蒸気吸着法による相対湿度 35% までのデータから比表面積測定に, 相対湿度 35% 以上のデータから表面のフラクタル次元測定に利用できる¹⁸⁾。

以上のように, ガス吸着等温線からは, 各種の解析手法により様々な情報が得られるものの, これまでに系統的に整理された例は見当たらない。そこで, 本論文では, 乾湿繰返しまたは乾燥を与えた HCP の窒素および水蒸気吸着等温線に対し, BET 法, ESW 理論, 有効比表面積およびフラクタル次元の解析を行い, これらの関係について整理するとともに, これまでに得られている²⁹Si-NMR による C-S-H のシリケートアニオン鎖の重合度との関係についても考察した。これらの結果から, ガス吸着等温線による HCP 中 C-S-H の構造解析の適用性について検討した。

*1 住友金属鉱山シポレックス(株) 技術部開発推進グループ技術担当課長 博士(工学) (正会員)

*2 住友金属鉱山シポレックス(株) 技術部三重分室技術担当課長 博士(工学) (正会員)

*3 住友金属鉱山シポレックス(株) 技術部部長 工博 (正会員)

*4 室蘭工業大学工学部 建設システム工学科准教授 工博 (正会員)

2. 実験概要

2.1 供試体

供試体は前報^{2),3)}と同一のものである。実験は、骨材界面の影響や空気連行による影響を避けるため、硬化セメントペースト系としている。表-1に、供試体の養生条件を示した。セメントは市販の普通ポルトランドセメント(密度 3.16g/cm³, 比表面積 3250cm²/g)を使用した。ブリーディングの影響を極力避け、かつ混和剤無添加でもセメントペーストを作成可能とするため、W/Cは0.35とした。水道水とセメントをモルタルミキサーで練混ぜ後、8×4×16cmの鉄製型枠に高さ6cmまで打ち込み、1日封緘養生後に脱型し、ブリーディング部分の影響を排除するために上部を切除して4×4×16cmに成形したものを供試体とし、20℃で4週の水中養生を行った。次いで、20℃水中4週(記号35W20)の標準に対して、30℃および50℃乾燥5日と20℃水中2日の乾湿繰り返し(35DW30および35DW50)と、50℃乾燥(35D50)からなる4水準の環境変化を与えた。参考として、図-1に環境変化過程における質量変化を示した。50℃で4週乾燥を与えた35D50の場合、乾燥後の質量減少率は10%であった。

環境変化後は、試料全体を約2.5~5mmに粉碎し、アセトンで水和停止した後、保存期間中の炭酸化を避けるため各測定に供するまでD-dry下で保存した。ガス吸着等温線の測定においては、乳鉢で微粉碎したものを試料とした。

表-1 供試体の養生条件

記号	W/C	水中養生	環境変化条件
35W20	0.35	20℃×4週	20℃水中×4週(標準)
35DW30			(30℃乾燥×5日⇔20℃水中×2日)×4サイクル
35DW50			(50℃乾燥×5日⇔20℃水中×2日)×4サイクル
35D50			50℃乾燥×4週

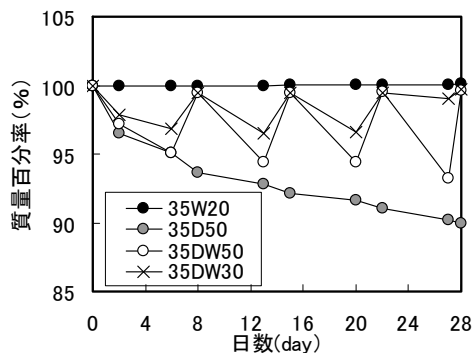


図-1 環境変化過程における質量変化

2.2 ガス吸着等温線の測定と解析

窒素吸着等温線は、YUASAIONICS NOVA1000にて、

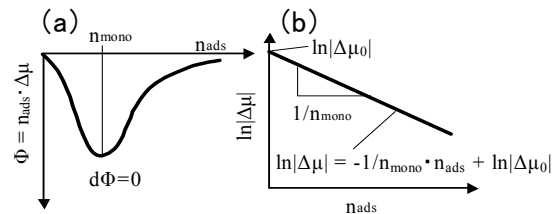


図-2 ESW理論によるプロット
(a) 吸着量 vs ESW(Φ), (b) 対数プロット

常温で2時間真空脱気した後測定した。BET法による比表面積(BET-N₂)を求めた。比表面積の計算には、窒素分子の占有面積0.162nm²を用いた¹⁹⁾。

水蒸気吸着等温線は、日本ベル(BELSORP P18-PLUS)にて、20℃の真空で24時間前処理した後、吸着温度25℃にて測定した。BET法による比表面積(BET-H₂O)、ESW理論による比表面積、有効比表面積およびフラクタル次元を求めた。

ESW理論¹⁴⁾⁻¹⁶⁾は、熱力学に基づき相対圧全体を網羅した吸着等温線を記述するものである。ESW()は(1)式で定義される。

$$\Phi = n_{ads} \cdot \Delta\mu \quad (1)$$

ここでn_{ads}は吸着量(mol), Δμは化学ポテンシャル変化 [Δμ (J/mol) = RT ln(P/Ps), T: 絶対温度(K), R: ガス定数, P/Ps: 吸着ガス相対圧]である。吸着量に対してESW()をプロットすると、図-2(a)に示すような単分子吸着層に相当する極小値n_{mono}を持つ曲線が得られる。

はエネルギーの次元を持ち、吸着分子のエネルギーが分かる。また、(1)式と極小値の関係から、(2)式が導かれている。

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_{mono}} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_0| \quad (2)$$

(2)式をΔμとn_{ads}でプロットした直線の傾きからn_{mono}が求まり、これに分子占有面積を乗ずることによって比表面積を求めることができる。

ESWモデルは、微粒子分散系や多孔体など、ある相対圧における分子の吸着状態変化に伴い、比表面積が変化した場合についても拡張できる¹⁶⁾。ここで、相対圧P₁/PsからP₂/Psで吸着ガス分子の吸着状態が変化する場合を考えると、(2)式はそれぞれの相対圧の領域について、次式で表すことができる。

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_1} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_1| \quad (3)$$

$$\ln|\Delta\mu| = -\frac{1}{n_2} \cdot n_{ads} + \ln|\Delta\mu_2| \quad (4)$$

ここで、n₁はP₁ ≤ P < P₂での吸着量、n₂はP₂ ≤ P < 1での吸着量、Δμ₁およびΔμ₂は、それぞれP₁およびP₂における化学ポテンシャルを示す。(3)、(4)式から、分子の吸

着状態変化に伴う比表面積の変化，例えば単分子吸着層が形成される過程と，それ以降の複層分子吸着層が形成される過程での比表面積をそれぞれ求めることができる。比表面積の計算には、水分子の占有面積 0.114 nm²を用いた⁷⁾。

有効比表面積¹⁷⁾は、界面の状態方程式を含み、水蒸気吸着等温線から特定の形状を仮定することなく得られる。

$$\gamma_{lg}(A_{lg} + 2A_{sg} \cos \theta_w) = -\frac{RT \ln(p/p_s)}{v_w} \cdot V_w \quad (5)$$

ここで、 γ_{lg} は気相と液相の界面張力(J/m²)、 A_{lg} は気相と液相界面の比表面積(m²/g)、 A_{sg} は固相と気相界面の比表面積(m²/g)、 θ_w は固相への吸着水の接触角(deg)、 v_w は水のモル比容積(m³/mol)、 V_w は固相への吸着水の体積(m³/g)である。 $A=(A_{lg}+2A_{sg} \cos \theta_w)$ とおけば、 A は吸着・凝縮の進展に伴い正味変化する界面の面積(m²/g)で、有効比表面積と定義される。

フラクタル次元は、複雑さの程度を表す尺度である。フラクタル次元 D は非整数で、ある尺度 r で測定した場合の結果 $N(r)$ との間に次式が成り立つときに定義される。

$$N(r) \propto r^D \quad (6)$$

材料表面の複雑さを表す面積のフラクタル次元 D は、Pfeifer & Avnir²⁰⁾によって定義されている。

$$A_0 \propto \sigma^{(2-D)/2} \quad (7)$$

ここで、 A_0 は比表面積、 σ は吸着分子の占有面積である。面積のフラクタル次元は 2~3 の非整数を取り、3 に近づくほど複雑さが増す。多田ら¹⁸⁾は、水蒸気吸着等温線から得られる有効比表面積の相対湿度 35% 以上のデータから表面のフラクタル次元を求める方法を示した。フラクタル次元 D は、有効比表面積 A と水理半径 HR の関係から次のように定義される。

$$A \propto HR^{(2-D)} \quad (8)$$

面積のフラクタル次元は、次式をプロットしその傾き (2-D) から求められる。

$$\log(A) = \log(k) + (2-D)\log(HR) \quad (9)$$

ここで、 k は定数である。

3. 結果

3.1 窒素吸着

図-3 に、窒素吸着等温線を示した。BET-N₂ についても、図中に記載した。

50 の乾湿繰返しおよび乾燥を与えた 35DW50 と 35D50 は、相対圧全体で窒素吸脱着量が減少するとともに、相対圧約 0.5 以上での吸脱着に伴うヒステリシスも小さくなる傾向を示した。BET-N₂ についても 35DW50、35D50 で小さくなる傾向が認められた。

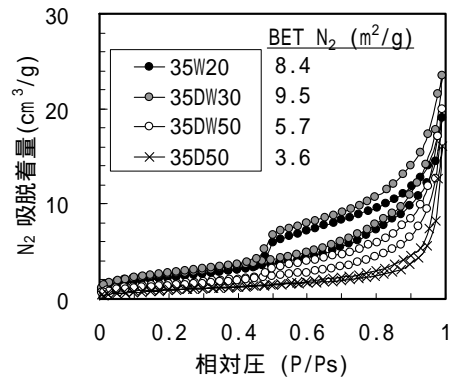


図-3 窒素吸着等温線

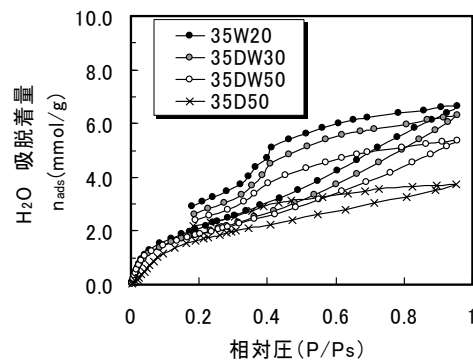


図-4 水蒸気吸着等温線²⁾⁻⁴⁾

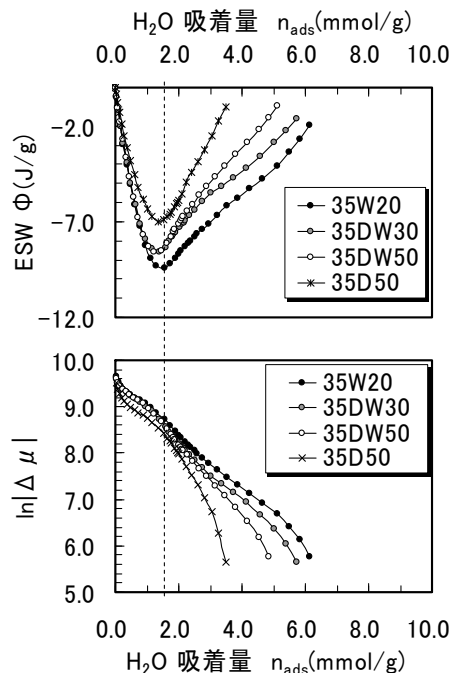


図-5 ESWモデルによるプロット²⁾⁻⁴⁾

上；(1)式，下；(2)式

3.2 水蒸気吸着

(1) 水蒸気吸着等温線

図-4 に、水蒸気吸着等温線を示した。乾燥に伴い水蒸気吸脱着量が減少する傾向が認められ、特に相対圧が高い領域でその傾向が顕著であった。窒素吸着の場合と同様に、相対圧 0.4 以上でのヒステリシスが小さくなる

表 - 2 ガス吸着等温線解析結果および ^{29}Si -NMR 解析結果 ²⁾⁻⁵⁾

試料	窒素吸着法 BET-N ₂ (m ² /g)	水蒸気吸着法			^{29}Si -NMR Q ₂ ピーク 強度比		
		ESW(1)* (m ² /g)	ESW(2)** (m ² /g)	BET-H ₂ O (m ² /g)		有効比表面積*** (m ² /g)	フラクタル 次元
35W20	8.4	124.8	118.2	133.5	129.6	2.52	41.5
35DW30	9.5	112.5	105.8	118.1	117.9	2.56	42.6
35DW50	5.7	117.7	88.0	113.6	117.8	2.61	51.2
35D50	3.6	109.6	52.7	107.6	96.0	2.74	72.3

*: 単分子吸着層形成までの比表面積 **: 単分子吸着層形成以降(複層分子吸着)での比表面積 ***: 有効比表面積; 図-6の極大値

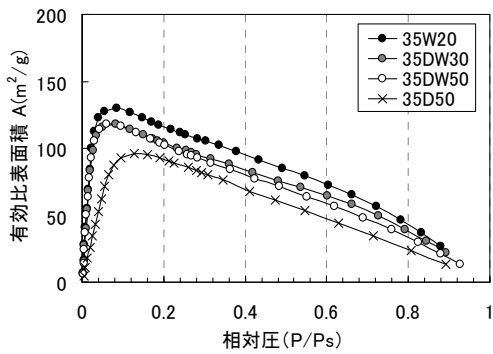


図 - 6 有効比表面積

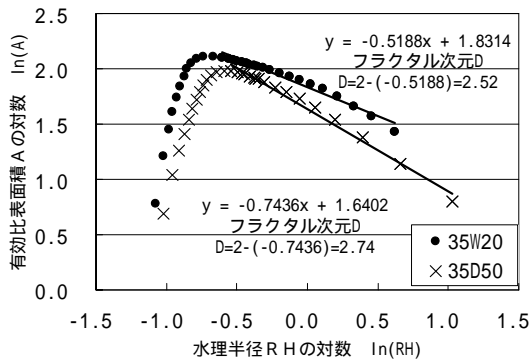


図 - 7 フラクタル次元解析

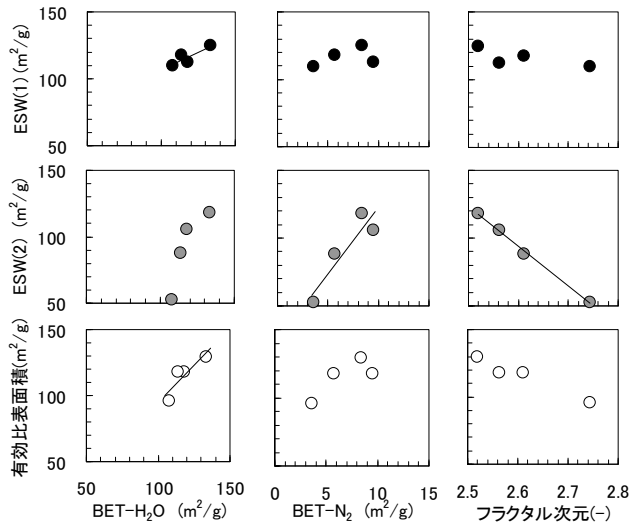


図 - 8 比表面積およびフラクタル次元の相関

傾向を示した。

なお、試料の前処理としての D-dry およびガス吸着等温線測定の前処理(脱気)が HCP 中の C-S-H の構造に影響を与えた可能性も考えられるが、図 - 3 および図 - 4 から、乾湿繰返または乾燥に伴いガス吸着等温線が大きく変化していることから、前処理の影響よりも表 - 1 で示した環境変化条件による影響が支配的であると考えられる。

(2) ESW 解析

ESW 理論による解析結果については、筆者らの既往の論文 ²⁾⁻⁴⁾ で報告済みであるが、参考として図 - 5 に示した。(1)式によるプロットの極小値は単分子吸着層の形成を表す。(2)式によるプロットから、乾燥の程度が進むと、この単分子吸着層を形成する近傍において屈曲する傾向が認められる。(1)式および(2)式から、単分子吸着層を形成する前後での比表面積 (ESW(1), ESW(2)) を求めることができる。

表 - 2 に、比表面積の計算結果についてまとめた。

BET-H₂O, BET-N₂, 後述の有効比表面積とフラクタル次元, および既報 ²⁾⁻⁵⁾ の ^{29}Si -NMR の結果も併記したが, これらの関係については, 4 章にて考察する。

単分子吸着層が形成されるまでの比表面積 ESW(1)は, BET-H₂O とよく一致し, 乾燥による比表面積の低下は僅かであった。一方, 複層分子吸着層での比表面積 ESW(2)は, 乾燥に伴い大きく減少した。また, BET-N₂ も, 乾燥温度が高い場合, ESW(2)と同様の傾向を示している。

3.2 有効比表面積とフラクタル次元解析

図 - 6 に、有効比表面積と相対圧の関係を示した。有効比表面積の極大値は、単分子吸着層が形成されたことを示す ¹⁷⁾。表 - 2 には、有効比表面積の極大値をまとめた。有効比表面積は、BET-H₂O または ESW(1)に近い値を示した。

図 - 7 に、35W20 と 35D50 のフラクタル次元解析の例を示した。フラクタル次元は、多田ら ¹⁸⁾ の報告に近い値となった。表 - 2 に示したように、フラクタル次元は、乾燥に伴い 2.52 から 2.74 まで上昇する傾向があった。

乾燥に伴うフラクタル次元の変化の有意性については、後述の ^{29}Si -NMR による結果から考察する。

4. 考察

表 - 2 にまとめた各解析結果についての関係を検討し、乾湿繰返または乾燥を与えた HCP 中の C-S-H のナノ構造変化について考察する。

4.1 各比表面積およびフラクタル次元との関係

図 - 8 に、ガス吸着等温線の解析結果から得られた各比表面積およびフラクタル次元の関係を示した。

BET-H₂O は、ESW(1)および有効比表面積（極大値）と良く一致した。ESW(1)、有効比表面積は、その理論から何れも水分子の単分子吸着層形成時の比表面積に相当することから、BET-H₂O についても、単分子吸着層形成時の比表面積に相当するものと考えられる。複層分子吸着層における比表面積に相当する ESW(2)については BET-H₂O とは一致しない。これは、BET 法では、相対圧 0.05 ~ 0.35 の低圧領域での単分子吸着層形成時の吸着量から比表面積を求めていることから妥当なものと考えられる。

BET-N₂ については、ESW(2)と比較的良好な相関が認められたが、ESW(1)および有効比表面積との関係ははっきりしない。また、比表面積の値は、水蒸気吸着の場合よりも一桁小さい。このことから、BET-N₂ は、水分子が吸着可能な単分子吸着層に相当する比表面積ではなく、C-S-H 中の微細な空隙には吸着せず、外部表面にのみ吸着しているものと推察される。C-S-H のコロイドモデルを提唱している Jennings²¹⁾ は、HCP の乾燥に伴う BET-N₂ の減少について、C-S-H が乾燥に伴い重合、緻密化し、窒素分子が吸着可能な細孔が減少するためとしている。また、Odler¹¹⁾ は、窒素吸着による比表面積が水蒸気による場合より低い値を示す理由について、窒素吸着の測定温度が 77K と極低温であるため窒素分子の拡散が極めて遅く吸着平衡に達していないためとし、窒素吸着では全体の比表面積が測定されていないことを指摘している。BET-N₂ は BET-H₂O に比較して一桁小さいものの、乾燥に伴う比表面積が低下する傾向は一致していることから、窒素分子が吸着可能な細孔の変化の一部のみを反映しているものと考え、Jennings²¹⁾、Odler¹¹⁾ の報告と矛盾しない。

フラクタル次元については、ESW(2)との相関が認められた。これは、両者ともに、相対圧が高い領域の複層分子吸着層に相当する水蒸気吸着量から算出しているためと考えられる。図 - 4 から分かるように、乾燥に伴い相対圧が高い領域での水蒸気吸着量の減少が顕著であることから理解でき、これらの解析手法が C-S-H の構造解析において有効な手段であることが示唆される。

4.2 シリケートアニオン鎖の重合とフラクタル次元の関係

²⁹Si-NMR では、C-S-H のシリケートアニオン鎖の構造を示すスペクトルとして、Q₀ ~ Q₄ のピークを示すことが知られている。Q₀（単鎖）は未反応セメントに由来し、HCP の水和生成物である C-S-H は、Q₁（端鎖）、Q₂（鎖中）からなる直鎖であり、Q₃（分岐鎖）、Q₄（網目状）

は観察されない²²⁾。

筆者ら²⁾⁻⁵⁾は、表 - 2 に示した²⁹Si-NMR による Q₂ ピーク強度比（Q₀ ~ Q₂ のピーク強度の合計に対する Q₂ ピーク強度の比）の増加は C-S-H のシリケートアニオン鎖の重合の進行を意味するものであり、シリケートアニオン鎖の重合と ESW(2)の減少に相関があることを既に報告しており、乾燥に伴い C-S-H が重合するとともに、凝集構造を発達させているものと考えられている。

図 - 9 に示したように、Q₂ のピーク強度比の増加とフラクタル次元の増加が良い相関関係を示しており、乾燥に伴うフラクタル次元の変化は有意な値を示しているものと考えられる。

フラクタルはコロイドの凝集を説明するモデルとして、例えばクラスター凝集(Cluster-Cluster Aggregation; CCA) モデル²³⁾などにおいて広く議論されており、C-S-H のナノ構造変化に関しても、フラクタルおよびコロイド凝集の観点から考察することも有用であると考えられる。

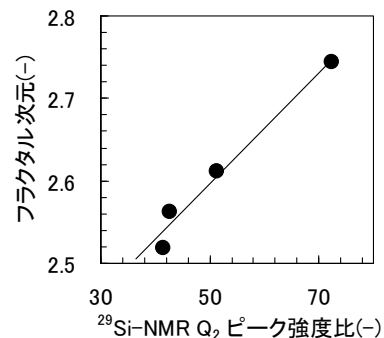


図 - 9 フラクタル次元と Q₂ ピーク強度比の関係

5. まとめ

乾湿繰返しまたは乾燥を与えた HCP のガス吸着等温線の解析結果、および C-S-H の構造変化について、以下のようにまとめられる。

- (1) BET-H₂O、ESW(1)および有効比表面積の値は良く一致し、乾湿繰返しまたは乾燥による変化は小さい。これらの値は、何れも、水の単分子吸着層に相当する比表面積を示すものと考えられる。
- (2) 乾燥に伴い BET-N₂、ESW(2)は大きく減少する。比表面積の値は前者が一桁小さいが、乾燥に伴う変化の傾向は一致する。これらの値の変化は、複層分子吸着層における比表面積の変化を示し、乾燥により C-S-H の凝集構造が発達することを示すものと考えられる。BET-N₂ の値は一桁小さいため、乾燥による C-S-H の凝集構造変化の一部のみを反映しているものと推測される。
- (3) 乾燥に伴いフラクタル次元は上昇する傾向を示し、C-S-H 中のシリケートアニオン鎖の重合の進行と相

関が認められた。

- (4) ガス吸着等温線から得られる情報である BET-H₂O , ESW(1)もしくは有効比表面積(極大値)等の単分子吸着層に関する情報と, ESW(2)または有効比表面積から求めたフラクタル次元等から得られる複層分子吸着層に関する情報から, C-S-H の構造解析が可能であり, 例えば乾燥に伴う C-S-H の凝集構造の変化を知ることができる。

参考文献

- 1) 青野義道ほか: 乾湿繰返しによるセメントペーストの細孔構造変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.731-736, 2006
- 2) 青野義道ほか: 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.993-998, 2007
- 3) Aono, Y., et al.: Nano-structural Changes of C-S-H in Hardened Cement Paste during Drying at 50°C, Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 5, No. 3, pp.313-323, 2007
- 4) 青野義道ほか: 乾燥による硬化セメントペーストのナノ構造変化と耐凍害性への影響, コンクリート工学論文集, 第19巻第2号, pp.21-34, 2008
- 5) 青野義道ほか: 乾燥および乾湿繰返しによる硬化セメントペーストの微細構造変化と耐凍害性への影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.30, No.1, pp.921-922, 2008
- 6) Powers, T.C. and Brownyard, T.L.: Studies of Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Bulletin No.22, Res. Lab. of Portland Cement Association, Skokie IL, U.S.A., reprinted from J. Am. Concr. Inst. (Proc.), vol.43, pp.101-132, 249-336, 469-505, 549-602, 669-712, 845-880, 933-992, 1947
- 7) Brunauer, S. and Greenberg, S.A.: The hydration of tricalcium silicate and β -Dicalcium silicate at room temperature, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, vol.1, pp.135-163, 1962
- 8) Feldman, R.F. and Serada, P.J.: A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Materials and Structures, Vol.1, No.6, pp.509-520, 1968
- 9) Daimon, M., et al.: Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate, Journal of The American Ceramic Society, Vol.60, No.3-4, pp.110-114, 1977
- 10) Brunauer, S., et al.: Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60(2), pp.309-319, 1938
- 11) Odler, I.: The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials, Cement and Concrete Research, 33, pp.2049-2056, 2003
- 12) Jennings, H.M. and Thomas, J.J.: A discussion of the paper "The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials" by Ivan Odler, Cement and Concrete Research, 34, pp.1959-1960, 2004
- 13) Bentur, A. et al.: Creep and drying shrinkage of calcium silicate pastes: III, A hypothesis of irreversible strains, Cement and Concrete Research, 9, pp.83-96, 1979
- 14) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: A Model to Describe Adsorption Isotherms, J. Colloid and Interface Science., Vol.180, pp.70-76, 1996
- 15) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Energetic Classification of Adsorption Isotherms, J. Colloid and Interface Science., Vol.184, pp.443-448, 1996
- 16) Adolphs, J. and Setzer, M. J.: Description of Gas Adsorption Isotherms on Porous and Dispersed Systems with the Excess Surface Work Model, J. Colloid and Interface Science, Vol.207, pp.349-354, 1998
- 17) 多田眞作, 渡辺一正: 硬化セメントペーストの水蒸気吸着等温線と細孔構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.2, pp.205-810, 2001
- 18) 多田眞作, 内海秀幸: 硬化セメントペーストの有効比表面積とフラクタル次元, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.507-512, 2002
- 19) McClellan, A.L., and Harnsberger, H.F.: Cross-sectional Areas of molecules adsorbed on solid surfaces, Journal of Colloid and Interface Science, 23, pp.577-599, 1967
- 20) Pfeifer, P. and Avnir, D.: Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory heterogeneous surfaces, J. Chem. Phys., Vol.79, No.7, pp.3558-3565, 1983
- 21) Jennings, H.M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, Cement and Concrete Research, 30, pp101-116, 2000
- 22) Grimmer, A-R,: Structural investigation of calcium silicates from ²⁹Si chemical shift measurements, Application of NMR spectroscopy to cement science, Gordon and Breach Science Publishers, pp.113-151, 1994
- 23) 松下貢著: フラクタルの物理(I)基礎編, 裳華房, 2002