

論文 養生温度による毛細管空隙構造の変化の定量評価

内藤 大輔^{*1}・五十嵐 心一^{*2}

要旨：反射電子像の画像解析法に2次のステレオロジーパラメータを導入し、空間統計学的な観点から異なる温度で養生したセメント硬化体の毛細管空隙構造の変化を定量評価した。その結果、水セメント比が0.4の場合において、高温養生を行うことによる空隙構造の粗径化が2次のステレオロジー量の変化として確認された。また、水セメント比が0.6の場合は、異なる温度で養生することにより、標準養生したセメント硬化体とは異なる粗大毛細管空隙構造が形成されるが、粗径化の傾向は認められなかった。また、円相当径の細孔径分布は2点相関関数と同等の結果を示唆し、空隙構造を評価する手法として有用であることが示された。

キーワード：反射電子像, 2点相関関数, 2点間直線経路相関関数, 養生温度, 細孔径分布, 空間統計学

1. 序論

セメント硬化体は水和反応の進行にともなって内部組織を形成し、それによりコンクリートは所定の性能を発現していく。したがって、セメント硬化体の水和反応を促すための適切な養生は、コンクリートの性能発現においては非常に重要である。この水和反応は温度依存性であるため、養生温度はセメント硬化体組織を大きく変化させる要因の1つとなり、結果として、コンクリートの性能にも大きな影響を及ぼすと考えられる。そのため、養生温度の相違がセメント硬化体の組織形成に与える影響を明らかにすることの意義は大きく、例えば Verbeck¹⁾は、高温養生を行うことにより、早期材齢にて析出した多量の反応生成物がその後の反応生成物の析出を阻害し、空隙構造が粗径化することを明らかにしている。このような空隙構造の変化は水銀圧入法の結果に基づいて論ぜられる場合が多いが、測定の原理上、有意な量として評価できる空隙構造の幾何学的特徴が限定されており、結果の解釈には注意を要する²⁾。

一方、著者らが取り組んできた反射電子像の画像解析法は、セメント硬化体の内部組織を直接観察することができ、水銀圧入法においては正確な測定が困難な低圧力域の粗大な空隙の幾何学的特徴も評価することが可能である。渡辺³⁾は、反射電子像の画像解析法により取得した粗大毛細管空隙の細孔径分布を評価し、高水セメント比の長期材齢および低水セメント比の早期材齢において、低温で養生を行うことにより、粗大毛細管空隙構造が標準養生に比べて緻密になることを明らかにしている。しかし、この細孔径分布においては、空隙を等価な面積の円に置き換えた際の換算円相当径を用いており、2次元断面の円相当径の持つ意味に関して検討の余地が残されていた。一方、空間統計学の考え方をいけば、観察された内部組織の幾何学形状に関して一切の仮定を導入

することなく、2次元断面から3次元構造の様々な幾何学的特徴を定量的に評価することが可能である。近年では、この考え方をセメント系材料の反射電子像の画像解析法に適用し、より詳細なセメント硬化体構成相の幾何学的特徴を論ずることも行われているが⁴⁾、現段階においては、非常に限られた配合および養生温度のセメントペーストにしか適用されていない。

本研究では、反射電子像の画像解析法に2次のステレオロジーパラメータを導入し、水セメント比および養生温度が相違したセメント硬化体の空隙構造の変化を定量的に評価することを目的とする。また、仮定を必要とせずに空間統計学により評価される粗大毛細管空隙の幾何学的特徴と、円相当径から評価されるそれを比較し、反射電子像の画像解析法でこれまで用いられてきた細孔径分布の妥当性について検討を行う。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびセメントペーストの配合

セメントは普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）を使用し、JIS R 5201およびJSCE-F506に従って、水セメント比が0.4および0.6のセメントペーストを練混ぜ、直径50mm、高さ100mmの円柱供試体を作製し、直ちに5°C、20°C、40°Cの温度下に静置した。それぞれの供試体を材齢1日にて脱型し、所定材齢まで各温度下で水中養生を行った。

2.2 反射電子像観察試料の作製

材齢1, 3, 7, 28, 91日にて供試体中央部より試料を切り出し、これをエタノールに浸漬することで、水とエタノールの置換を行った。さらに、エタノールとt-ブチルアルコールの置換を行った後、凍結真空乾燥を行い、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ樹脂を含浸させた。樹脂が硬化した後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンド

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学教授 大学院自然科学研究科 博(工) (正会員)

ドスラリーを用いて注意深く研磨し、金-パラジウム蒸着を行って、反射電子像観察試料とした。

観察試料を走査型電子顕微鏡を用い、観察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をパーソナルコンピューターに取り込んだ (図-1 (a))。1 画像は、1148×1000 画素からなり、1 画素は 0.22μm に相当する。取得した反射電子像に対し、グレースケールに基づく 2 値化を行い、未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙 (径 0.22μm 以上) を抽出した 2 値画像を得た (図-1 (b))。2 値画像の画素数を計数して得られた面積率を、対象材料の組織のランダム性を仮定したモデルベースのステレオロジーの原則に従い、これを体積率に等しいとした。

2.3 画像解析方法

(1) 水和度の推定

配合時のセメントの体積率 (VC₀) および画像解析により取得した未水和セメントの体積率 (VC_{BEI}) から水和度 α_{BEI} を式(1)により算出した。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (1)$$

(2) 円相当径による細孔径分布

取得した 10 枚の粗大毛細管空隙の 2 値画像を用い、各々の毛細管空隙に対してラベリングを行い、それらの円相当径を求め、これを小さいものから並べ替えることで累積細孔径分布を取得した。

2.4 2点相関関数⁵⁾

(1) 定義

2 点相関関数とは、ある一定の長さの線分をランダムに落とした時に、その両端が同一相に載る確率であり、空間構造の分布特性を評価する確率関数である。今、セメントペースト中の粗大毛細管空隙を P とし、任意の点 (x_i=1,2,...,n) に関して次のような指示関数 I(x_i) を定義する。

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \in P) \\ 0 & (x_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

x_i ∈ P である確率を P{I(x_i)=1} と書くことにすると、任意の長さの線分 r の両端 x_i, x_j が同一相に載るということは、同時確率 P{I(x_i)=1, I(x_j)=1} で与えられ、これより 2

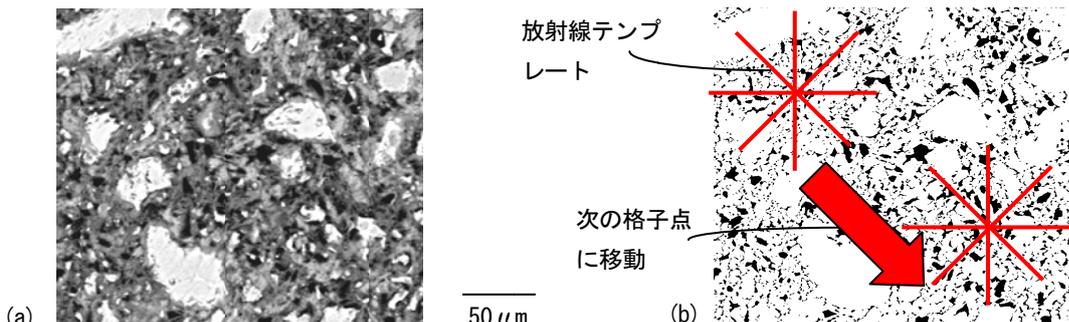


図-1 反射電子像およびその 2 値化像 (粗大毛細管空隙抽出) の例と放射線テンプレート

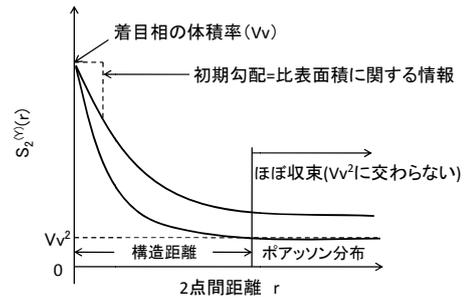


図-2 2点相関関数の模式図と構造距離の決定方法

点相関関数 S₂^(P) は式(3)で定義される。

$$S_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i)I(x_j) \rangle \quad (3)$$

$$= P\{I(x_i)=1, I(x_j)=1\}$$

ここに、r=|x_j-x_i|であり、⟨⟩は期待値を意味する。

2 点相関関数は、r=0 にて着目相の体積率 (Vv) を表し、この点における勾配は着目相の比表面積に関係づけられる (図-2)。2 点相関関数は距離の増大とともに減少し、理論上は体積率の自乗値に収束する性質を持つ。関数が最初に自乗値と交わるまでの距離はその空間構造を特徴づける距離 (構造距離) と呼ばれ、2 点の相関性がポアソン分布より大きな正の相関を示す範囲であり、粒子の空間分布を表すパラメータとなる。しかし、一般の材料構造においては、統計的変動により、必ずしも体積率の自乗値に収束しないこともあり、構造距離を決定しにくい場合もある⁶⁾。そこで、本研究においては、2 点相関関数が体積率の自乗値に交わらない場合は、関数値の変化がおおよそ認められなくなる正の相関範囲を構造距離とした (図-2)。

一方、2 点相関関数を拡張して考えると線分の両端だけでなく、線分全体が同一相に載る確率関数も求めることができる。これを 2 点間直線経路相関関数と呼ぶことにすると、この関数は、3 次元空間における幾何学的特徴のうち、同一相が隣接する確率に依存するので、構成相の直線的な連続性を強く反映した関数であるとみなすことができ、式(4)のように定義される。

$$L_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i) \cdot I(x_j) \cdot I(x_n) \rangle \quad (4)$$

$$= P\{I(x_i)=1 \cdot I(x_j)=1 \cdot I(x_n)=1\}$$

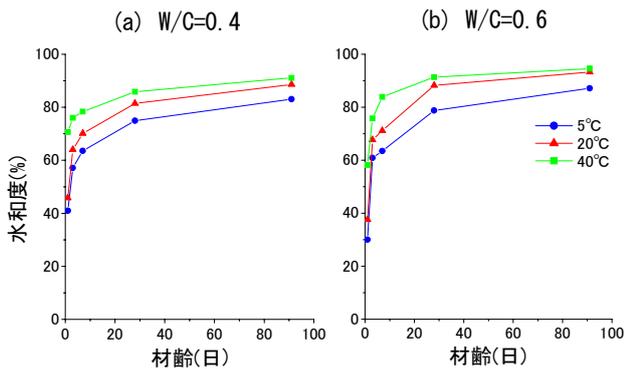


図-3 水和度の経時変化

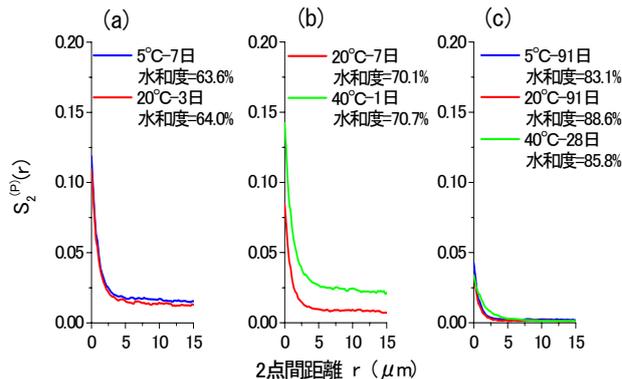


図-4 等水和度での2点相関関数(W/C=0.4)

(2) 計算方法

本研究においては、2点相関関数を求めるため、放射線テンプレートを用いた(図-1(b))。抽出した粗大毛細管空隙の2値画像に対し、任意の位置に所定の長さを持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が粗大毛細管空隙上に載るか否かを判定した。この操作を画像上の複数の箇所まで総点数10000点となるまで繰り返し行い、放射線の長さは0から最大350画素まで変化させて、それぞれの距離に対応する2点相関関数を求めた。また、以上の試行において、2点間の直線経路全体が粗大毛細管空隙に載る確率を求めることにより、2点直線経路相関関数を求めた。

2.5 セメントペースト構成相割合の計算

2.3(1)で求めた水和度の結果をもとに、Powersの水和反応モデル⁷⁾により水和生成物量および毛細管空隙量を求めた。計算された毛細管空隙量の中には画像解析の分解能以下の空隙も含まれるが、この微細な空隙(0.22 μm 以下)は本研究における観察倍率では検出されない。そこで計算された全毛細管空隙量から画像解析により得られた粗大毛細管空隙量を差し引いて、分解能以下の微細毛細管空隙量を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 水和度の経時変化

図-3は水セメント比が0.4および0.6で5°C、20°C、40°Cの各温度で水中養生を行ったセメントペーストの水和度の経時変化を示したものである。5°Cで養生したセメントペーストの水和度と20°Cで養生したセメントペーストのそれを比較すると、いずれの水セメント比においても、低温養生したものは標準養生したものに比べて水和度が低く、材齢91日における低温養生したセメントペーストの水和度は標準養生したものの90%程度までしか達していない。すなわち、低温養生を行うことにより、セメント硬化体の水和反応は遅延することがわかる。一方、高温養生したセメントペーストは、標準養生したものに比

べ、いずれの水セメント比においても材齢1日における水和度が著しく大きい。しかし、材齢の進行にともなう水和度の増加割合は、標準養生および低温養生したセメントペーストより小さく、材齢91日においては、標準養生と高温養生したセメントペーストの水和度に相違はほとんど認められない。すなわち、画像解析にて評価した水和度にも高温養生による水和反応促進効果は早期材齢において顕著に現れるが、材齢の進行とともに水和反応が拡散律速過程となり、養生温度の影響が小さくなるという一般的な傾向が現れている。

3.2 W/C=0.4における等水和度での空隙構造の評価

(1) 2点相関関数の比較

図-4は、養生温度は異なるが、水和度がほぼ等しい粗大毛細管空隙の2点相関関数を比較したものである。早期材齢においては低温養生した粗大毛細管空隙の2点相関関数と標準養生したそれには、粗大毛細管空隙の体積率が異なるため、関数分布に若干の相違が見られるものの、両者が有する空隙構造に相違はないことがわかる(図-4(a))。一方、長期材齢においては(図-4(c))、両者の2点相関関数分布はほぼ一致している。このことから、水セメント比が0.4の場合においては、低温養生を行うことでセメント硬化体の水和反応は遅延するが(図-3)、粗大毛細管空隙構造の幾何学的特徴にほとんど影響しないことがわかる。

一方、標準養生したセメントペーストと高温養生したセメントペーストを比較すると、早期材齢においては、高温養生することにより粗大毛細管空隙率が著しく大きくなり、同一距離に対する2点相関関数値も高い(図-4(b))。両者の水和度がほぼ等しく、同程度の量の反応生成物が生成されていると考えられるにもかかわらず、粗大毛細管空隙率が異なっていることから、高温養生したセメントペーストにおいては、粗大な空隙の充填、細分化が進行せず、画像解析では検出されない分解能以下の微細な空隙(0.22 μm 以下)の充填が主に進行していたと考えられる。また、標準養生した粗大毛細管空隙の構

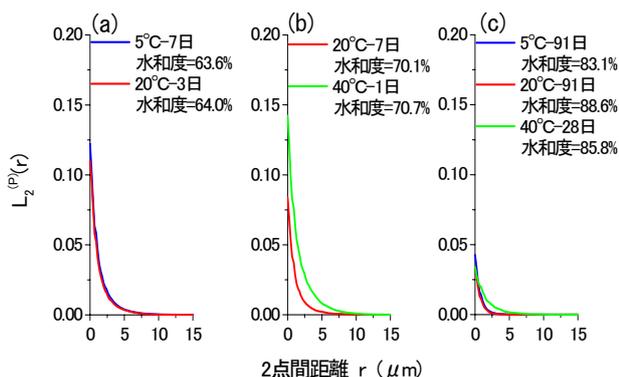


図-5 等水和度での2点間直線経路相関関数(W/C=0.4)

造距離が約 $4\mu\text{m}$ であるのに対し、高温養生したものにおいては $6\mu\text{m}$ 程度と若干大きい。正の相関範囲は構成相としての粒子寸法を反映すること、およびランダム閉集合としての観点からは、空間構造を記述するために必要な集合の大きさとみなせることを考慮すれば、高温養生したセメントペースト中には寸法の大きな空隙もしくは構造単位が3次元空間により不均質に分布しているといえる。長期材齢においては、2点相関関数値の差は小さくなるが、構造距離の差は依然として明瞭で、高温養生のセメントペースト中には、より大きな空隙が残存していることがわかる(図-4(c))。一般に高温養生を行うことでセメントペースト中の空隙構造は粗径化することが指摘されているが、対象構造に対し一切の仮定を導入していない2点相関関数の変化も、このような既往の知見とも矛盾しない結果を示している。

(2) 2点間直線経路相関関数の比較

図-5は図-4に対応する試料の2点間直線経路相関関数を示したものである。図-5(a)および図-5(c)に示すように、低温養生した粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数は、体積率に若干の相違は認められるものの、その関数の分布形状はほぼ一致している。図-3の結果と合わせて考えると、低温養生を行うことにより早期材齢における粗大毛細管空隙率が標準養生に比べて若干高くなるが、その差は高々2%程度であり、その空間構造や直線的な連続性はほぼ一致しているようである。

一方、標準養生した粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数と高温養生のそれを比較すると(図-5(b)および図-5(c))、2点間直線経路相関関数値が0に収束する距離が明らかに相違しており、また、空隙画素が直線的に連続して存在する確率も大きく異なる。早期材齢において、標準養生したセメントペーストにおいては、 $5\mu\text{m}$ を超えるような直線的な連続性を有した空隙はほとんど存在していないが、高温養生したセメントペースト中には $10\mu\text{m}$ 程度にまで至る直線的な連続性を持った空隙も存在しており、空隙が粗径化していることがわかる。高温養生による空隙の粗径化の影響は、長期材齢における関

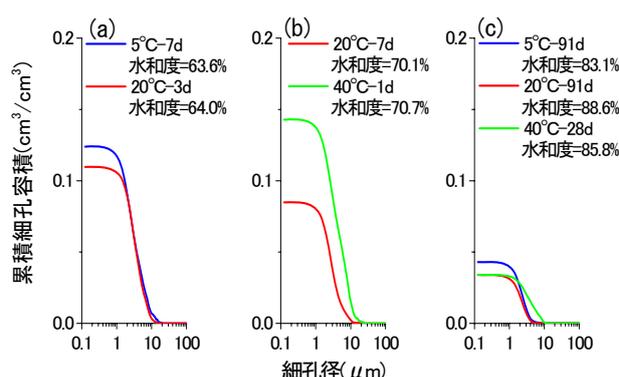


図-6 等水和度での細孔径分布(W/C=0.4)

数分布にも顕著に表れており、標準養生したセメントペーストにおいては、 $2\mu\text{m}$ 以上の直線的な連続性を有した空隙はほとんど存在しないが、高温養生したセメントペースト中には、 $5\mu\text{m}$ 程度の直線的な連続性を持った空隙も存在している。このことは、2点相関関数の構造距離から示唆される粗大毛細管空隙の幾何学的特徴の変化とも一致しており、結局、従来から指摘されてきた高温養生にともなう空隙の粗径化が、2次のステレオロジーパラメータにも明瞭に現れていることがわかる。

(3) 細孔径分布の比較

図-6は図-4および図-5に対応する試料の2次元断面の円相当径に関する細孔径分布を示したものである。図-6(a)および図-6(c)に示すように、低温養生と標準養生の細孔径分布を比較すると、両者の粗大毛細管空隙率が異なるため、細孔径が約 $1\sim 3\mu\text{m}$ の範囲において細孔量の相違が認められるが、比較的粗大な径の範囲では両者の細孔径分布に大きな相違は認められない。上述のように、低温養生による空隙構造の変化は、2点相関関数および2点間直線経路相関関数においても認められない。これより、対象相の形状を仮定しない相関関数と仮定を前提とした細孔径分布という2つのパラメータから示唆される空隙構造の特徴が一致していることがわかる。一方、図-6(b)および図-6(c)に示すように、高温養生したセメントペーストの細孔径分布は、標準養生の細孔径分布と比較すると右側にシフトしており、空隙が粗径化していることがわかる。このことは、やはり2点相関関数から評価される傾向と一致している。これより、これまでその仮定の妥当性に検討の余地が残されてきた2次元断面の円相当径に基づく細孔径分布が、空間統計量とも矛盾せず、簡便にセメント硬化体の粗大毛細管空隙構造を評価する一手法であると言える。

3.3 W/C=0.6における等水和度での空隙構造の評価

(1) 2点相関関数の比較

図-7は養生温度は異なるが、水和度がほぼ等しい高水セメント比(W/C=0.6)のセメントペーストの粗大毛細管空隙の2点相関関数を示したものである。早期材齢に

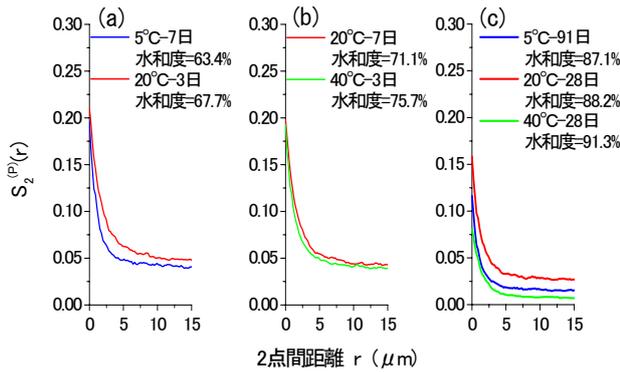


図-7 等水和度での2点相関関数(W/C=0.6)

においては水和反応の進行が同程度であれば、低温養生と標準養生の粗大毛細管空隙率に大きな相違は認められない(図-7(a))。しかし、構造距離に着目すると、低温養生の構造距離が標準養生のそれに比べて短く、前述のように関数の粒子寸法依存性を考慮すると、低温養生したセメントペースト中には寸法の小さな空隙が多数存在していることを示唆している。長期材齢になると(図-7(c))、低温養生と標準養生の2点相関関数の構造距離はいずれも5 μm 程度であるが、同一距離に対する関数値の相違は明らかである。これは粗大毛細管空隙率が異なることによるものであるが、低温養生したセメントペーストの粗大毛細管空隙率が標準養生したものに比べて小さく、低温養生においては分解能以下の微細な空隙をある程度残したまま、粗大な空隙の充填が進行していることがわかる。これらのことより、水セメント比が0.6のセメントペーストにおいては、低温養生により水和反応が遅延し(図-3)、これにともなって空隙構造の形成過程も大きく変化し、微細な空隙をより多く含んだ空隙構造が形成されていることがわかる。

一方、標準養生と高温養生の粗大毛細管空隙の2点相関関数を比較すると、この場合も早期材齢においては両者の関数値および構造距離に大きな相違は認められない(図-7(b))。さらに、長期材齢においても(図-7(c))、空隙率の相違に応じた2点相関関数の相違しか認められず、構造距離にも大きな相違はないことがわかる。

(2) 2点間直線経路相関関数の比較

図-8は図-7に対応する試料の粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数を示したものである。低温養生と標準養生を比較すると、早期材齢においては(図-8(a))、10 μm を超える直線的な連続性を持つ空隙は低温養生したセメントペースト中にはほとんど存在しないが、標準養生においては、これを超える直線的な連続性を有した空隙も存在している。長期材齢になると(図-8(c))、依然として同一距離に対する関数値は標準養生の方が高く、空隙要素が直線的に存在する確率が若干異なっていることがわかるが、関数値が0に収束する距離はほぼ等しい。

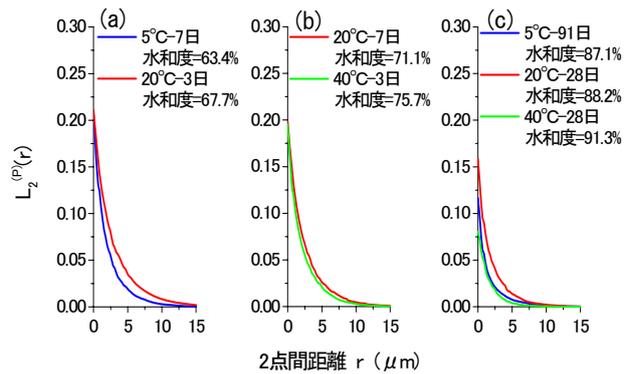


図-8 等水和度での2点間直線経路相関関数(W/C=0.6)

一方、早期材齢における標準養生と高温養生の2点間直線経路相関関数を比較すると(図-8(b))、両者の関数値および関数が0に収束する距離はほぼ一致している。しかし、長期材齢になると両者の関数は相違しており、標準養生したセメントペーストにおいては、10 μm 程度の直線的な連続性を有する空隙も存在しているが、高温養生のセメントペースト中にはそのような連続性を持った空隙はほとんど存在していない(図-8(c))。

水セメント比が0.4のセメントペーストにおいては、高温養生を行うことにより従来から指摘されてきた細孔構造の粗径化が反射電子像の分解能以上の空隙についても2点相関関数により確認されたが(図-4および図-5)、水セメント比が0.6のセメントペーストにおいては、そのような傾向は認められない⁸⁾。図-9は標準養生と高温養生を行った材齢1日および材齢91日のセメントペーストの内部組織構成相の割合を Powers モデルにより計算した結果を示したものである。水セメント比が0.6と著しく高いため、材齢91日においても全体の40%程度を毛細管空隙が構成している。また、材齢91日における標準養生したセメントペーストと高温養生したセメントペーストは、ほぼ等水和度であるにも関わらず(図-3(b))、高温で養生された方が微細な空隙が多い。すなわち、W/C=0.6では粗大毛細管空隙構造に粗径化が認められただけでなく、毛細管空隙全体にも粗径化は生じていないようである。Kjellsenら⁹⁾は、水セメント比が0.50の場合において、反射電子像の画像解析から得た毛細管空隙量が、水和水度が70%程度の材齢において養生温度が高

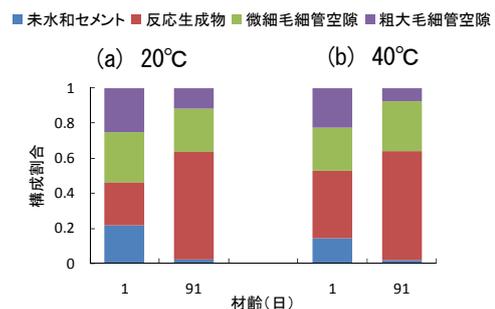


図-9 W/C=0.6における構成相の相違

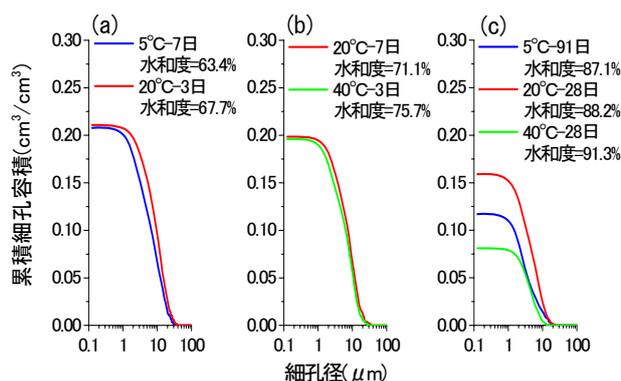


図-10 等水和度での細孔径分布 (W/C=0.6)

いセメントペーストほど多くなることを示しているが、これは本研究の結果とは異なる。すなわち、高温養生による毛細管空隙構造の粗径化は水セメント比に依存した現象であることを示すものと思われる。

(3) 細孔径分布の比較

図-10は図-6および図-7に対応する試料の細孔径分布を示したものである。低温養生と標準養生を比較すると、早期材齢においては(図-10(a))、低温養生を行ったセメントペーストの細孔径分布は若干左側にシフトしており、空隙構造が緻密化する傾向は2点相関関数や2点間直線経路相関関数で評価された毛細管空隙構造の幾何学的特徴と一致するものである。また、長期材齢においても(図-10(c))、空隙構造が緻密化していることがわかるが、細孔径分布が立ち上がる細孔径はほぼ一致しており、これは、空隙の直線的な連続性の最大値を反映して、2点間直線経路相関関数が0に収束する距離がほぼ一致していることとするものと思われる(図-8(c))。

一方、高温養生と標準養生を比較すると、早期材齢においては(図-10(b))、2点相関関数および2点間直線経路相関関数に大きな差は認められなかったが、細孔径分布もほぼ一致している。長期材齢においても(図-10(c))、細孔径分布は左側にシフトしており、細孔径分布からも高温養生による毛細管空隙の粗径化は確認されない。

4. 結論

本研究においては、反射電子像の画像解析法に2点相関関数を導入し、空間統計学的な観点から養生温度の相違にともなう空隙構造の変化を定量評価した。本研究で得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) セメント硬化体の水和反応は、低温で養生することにより遅延する。一方、高温で養生することで材齢1日での水和度が著しく大きくなるが、その後の水 and 度の増加割合は小さく、水和反応促進効果は材齢初期に強く現れることがわかる。
- (2) W/C=0.4において、高温養生を行うことで、粗大毛

細管空隙構造が粗径化することが2点相関関数からも確認された。一方、低温で養生した場合は、空隙構造の相違はほとんど確認されない。

- (3) W/C=0.6において、低温養生することにより空隙構造は変化し、セメントペースト中の空隙構造は緻密になり、空隙の連続性も小さくなる。しかし、高温養生を行っても、粗大毛細管空隙構造の粗径化の傾向は認められない。
- (4) 2次元円相当径による細孔径分布と2点相関関数から評価される幾何学的特徴の傾向は一致し、細孔径分布もセメント硬化体内部組織を評価する有意なパラメータであることが示された。

参考文献

- 1) Verbeck, G.J. and Helmuth, R.H. : Structures and physical properties of cement paste, Proc. 5th Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Part 3, pp.1-32, 1968
- 2) Diamond, S. : Mercury porosity – An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, Cement and Concrete Research, Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000
- 3) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 米山義広 : 低温養生したセメントペースト内部組織形成過程と圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.28, No.1, pp.611-616, 2006
- 4) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央 : 水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化, 土木学会論文集, 部門 E, No.3, pp.444-458, 2007
- 5) Coker, D.A. and Torquato, S. : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- 6) Howard, C.V. and Reed, M.G. : Unbiased Stereology Three-Dimensional Measurement in Microscopy(2nd Ed.), BIOS Scientific Publishers, Oxon, U.K., 2005
- 7) Powers, T.C. : The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste : its significance for concrete research and its method of determination, ASTM Bulletin, No.158, pp.68-76, 1949
- 8) 渡辺暁央, 五十嵐心一, 川村満紀 : 養生条件の相違によるセメントペーストの細孔構造の変化と圧縮強度特性, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.539-544, 2003
- 9) Kjellsen K.O. et al : Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures, Cement and Concrete Research, Vol.21, pp.179-189, 1991