論文 空間分布特性から見た超吸水性ポリマーの内部養生効果

荒金 延明*1·五十嵐 心一*2·小池 祐輝*3

要旨:自己収縮抑制を目的とした内部養生法に用いられる超吸水性ポリマー(SAP)に関して、セメントペースト中の分散性を空間統計量により評価した。また、SAP の水分到達距離を微小硬度測定により推定した。その結果、化学収縮を補償するのに十分な量の SAP を混入しても、内部水分が供給される距離は高々200μm 程度であり、SAP の周囲には自己乾燥から保護されていない領域が存在するため、自己収縮は著しく低減されるが完全には抑制されないことが明らかとなった。

キーワード:自己収縮、超吸水性ポリマー、点過程、空間分布特性、水分到達距離、微小硬度、保護領域

1. 序論

コンクリート構造物の長大化にともない,近年では高強度コンクリートの使用が一般的になっている。しかし,高強度コンクリートにおいては自己収縮の発生が問題となりうる。この現象は、セメントの水和反応にともなう体積収縮に起因しており、養生条件、水セメント比、セメントの種類などにより収縮の程度は大きく変化する 1)。また、収縮拘束により生じるひび割れは、コンクリートの強度低下や有害物質の侵入経路となりうることが懸念される。したがって、自己収縮の抑制を目的とする合理的な解決策の確立が必要とされている。

自己収縮を抑制する手法として, コンクリート打設時 に保水性粒子を混入する内部養生法がある。この手法は, 保水性粒子を貯水槽として内部に配置し, 水和反応の進 行にともない自己乾燥により空となりうる部分へ水分 を供給することで、自己収縮を低減する効果を期待して いる。一般に、保水性粒子としては軽量骨材や超吸水性 ポリマー: SAP (Super Absorbent Polymer) の使用が検討 されている。軽量骨材については、飽水させた軽量骨材 と普通骨材の一部を置換することによる自己収縮の低 減効果が既に報告されている^{2), 3)}。また, Bentz ら ⁴⁾によ り、軽量骨材からセメントペーストへ供給される水分の 到達距離を, 自己乾燥から保護された領域とみなし, そ の領域の連続性の観点から, 自己収縮抑制機構を明らか にしようとする研究がなされている。これは、 凍結融解 作用に対する抵抗性において, 気泡間の距離をある値以 下にすれば、コンクリートが気泡により保護されるとい う保護領域の考え方に基づいている。この考え方に立つ ならば, 内部養生材の空間的な配置が重要であり, 内部 養生効果を材料設計に組み込む場合には、保水性粒子の 寸法や分散性を考慮しなければならないことになる。こ

の際、保水性能に優れた粒子をペースト全体に分散させようとするならば、寸法の小さな SAP の方が内部養生材としてより効果的であると考えられる。しかし、一方において SAP の混入は強度低下をもたらすことになり、特に吸水能の大きな SAP は膨張後の寸法が大きく、強度低下は避けられない 55, 65, 75。したがって、SAP の使用に関しては、SAP 量、寸法、およびその空間配置の 3 点を最適化する必要があるが、コンクリート用に開発された SAP について、それら 3 つのパラメーターと自己収縮抑制効果の関係を詳細に検討した例は少ない 40。

本研究では、SAPの混入量を変化させたときの空間分布特性を空間統計量により評価する。さらに、SAPからセメントペースト中に供給される水分の到達距離、およびそれにともなうセメントペースト保護領域を界面領域の微小硬度測定結果に基づいて考察し、自己収縮抑制効果と SAP の空間分布特性との関係を明らかにすることを目的とする。

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: $3.15 g/cm^3$, 比較表面積: $3310 cm^2/g$)を使用した。使用した。使用した。性能 AE 減水剤はポリカルボン酸系である。内部養

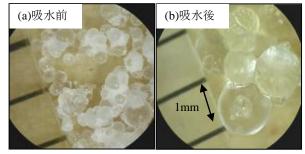


図-1 吸水前後のSAP

^{*1} 金沢大学 工学部土木建設工学科 (正会員)

^{*2} 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 教授 博(工) (正会員)

^{*3} 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)

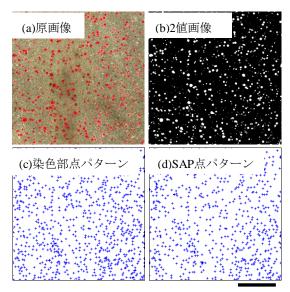


図-2 SAPおよび重心点抽出画像の例 $^{10\mathrm{mm}}$

生材として用いた SAP はコンクリートの内部養生用に開発されたアクリルアミド・アクリル酸共重合体(密度:1.25g/cm³)の粒子であり、ほぼ単一粒度を有する。この SAP は自重の約 13 倍の吸水能を持ち、平均径は吸水前が 200 μ m、練り混ぜ中に速やかに吸水して吸水後は約 500 μ m にまで膨潤する(図-1)。なお、SAP は図-1 に示すように凝集状態のものもあるため、事前に 0.3 μ m のふるいでふるい分けを行い、これを通過したものを使用した。

2.2 配合および供試体作製

水セメント比が 0.25 のセメントペースト供試体 (直径 50mm, 高さ 100mm) を,ホバート型ミキサを使用して,初めにセメントと SAP を同時に投入し、JIS R 5201 の練り混ぜ手順に準じて作製した。SAP 混入量は、水セメント比 0.25 で到達しうる最大水和度時に生じる自己乾燥にともなう空の空隙に水分を補給するのに必要な量として計算されるが 5 ,8,本研究では Jensen らの提案 5 にしたがって式(1)により計算し、SAP の混入量はセメント質量の 0.35%とした。ここに、(W/C)。は SAP 保有する内部養生水/セメント比、(W/C)はセメントマトリックスの水セメント比である。

$$\left(W/C\right)_{\rho} = 0.18\left(W/C\right) \tag{1}$$

また、比較のために、必要水量の 2 倍の水量を保持した SAP 混入量 0.70%の供試体および SAP を使用しないセメントペースト供試体も作製した。なお、作製した供試体はすべて所定材齢まで密封養生を行った。

2.3 画像取得と SAP 粒子抽出

(1) 染色部画像の取得

打ち込み後 24 時間にて、円柱供試体から厚さ 10mm 程度の薄板を 10 枚切り出し、エタノールに浸漬して内 部水分との置換を行った。赤色染料含有エポキシ樹脂を 含浸し、樹脂の硬化後に、耐水研磨紙を用いて表面を研 磨して画像取得試料とした。

スキャナーを使用して解像度 800dpi で研磨断面のカラー画像を取得した(図-2(a))。1 画像は 1100×1102 画素からなり、1 画素は 31.75μm に相当する。画像解析ソフトウェアを用いて画像の明度と色度に基づいた色抽出を行い、赤色染色部を抽出した。原画像と色抽出画像を目視にて比較し、色抽出されていない部分のみに対して手動補正を行い、空隙および SAP が抽出された 2 値画像を取得した(図-2(b))。

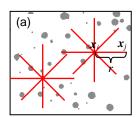
(2) SAP 抽出

(1)にて抽出された染色部には、SAP 粒子の他に、気 泡および毛細管空隙が染色された部分も含まれる。画像 から SAP 粒子の空間分布特性を計測するためには、この 全染色部から SAP 粒子の染色部のみを抽出する必要が ある。しかし、これをスキャナー画像中の染色部の幾何 学的特徴から個々に識別することはできない。そのため、 本研究では、以下のように統計的な手順を用いて SAP の 抽出を行うものとした。

初めに、SAP粒子を含まないセメントペースト供試体の画像を取得し、抽出された染色部の面積率とその円相当径を求めた。個々の粒子を円相当径順に並べ替えて、空隙径分布を求めた。

SAP を含む供試体の染色部抽出画像について、同様に 染色部面積率および円相当径の空隙分布を求めた。粒子 径 100μm 以下の部分の粒径分布は SAP 混入の有無に関 わらずほぼ一致していたことから、気泡もしくは毛細管 空隙由来の染色部としてこれらを除去した。

100 μ m 以上の粒径範囲に関して、100 μ m の刻み幅で分割し、その刻み幅の中で気泡の占める個数割合に相当する粒子を、SAP を含む供試体の相当範囲から無作為に抽出し除去した。これを各粒径範囲にて繰り返し、残された染色部を SAP が抽出された画像とした。染色された抽出点の重心位置を求め(図-2(d))、これを点過程 $X=\{x_i;i=1,\cdots,n\}$ とした。以上の手順を取得したすべての画像で実行し、SAP 抽出画像を統計的に決定した。



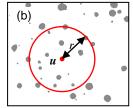


図-3 放射線テンプレート および接触分布関数計算の模式図

2.42点相関関数 9)

(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 に画像上に落とした時、その線分の両端が同一相上に載 る確率関数である。

着目相を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。

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

 $x_i \in P$ である確率を $P\{I(x_i=1)\}$ と書くことにすると、任意の線分 r の両端 x_i 、 x_j が同一相上に載るとは、同時確率確率 $P\{I^{(P)}(x_i)=1,I^{(P)}(x_j)=1\}$ が満たされることであり、2 点相関関数 $S_2^{(P)}(r)$ は式(3)で定義される。

$$S_2^{(P)}(r) = \left\langle I^{(P)}(x_i)I^{(p)}(x_j) \right\rangle$$

$$= P\left\{ I^{(P)}(x_i) = 1, I^{(P)}(x_j) = 1 \right\}$$
(3)

ここに、 $r=|x_j-x_i|$ であり、 \langle 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を表わし、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。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構造距離と呼ばれ、2 点の相関性が ポアッソン分布より大きな正の相関を示す範囲であり、 粒子の空間分布を特徴づける距離となる。

(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-3(a))。抽出した SAP 相の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 SAP相に載るか否かを判定した。この操作を画像上の任意の格子点で総点数が 10000 点となるまで繰り返した。放射線の長さを 0 から 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。

2.5 点過程統計量

(1) 最近傍距離関数 10)

最近傍距離関数は、任意の点 $x_i \in X$ から距離 r 離れた位置に最近傍点 $x_j \in X(i \neq j)$ が存在する確率を求める関数であり、式(4)より計算される。

$$\hat{G}(r) = \frac{\sum_{i=1}^{N} 1(s_i \le r) \cdot 1(s_i \le b) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1}^{N} 1(s_i \le b_i) \cdot w(s_i)}$$
(4)

ここに、 s_i は最近傍距離、 b_i は各点 x_i から画像縁までの最短距離である。また、式(5)に示す $w(s_i)$ はエッジ補正係数であり、前述の s_i を半径とする領域だけ縮退させた観察領域面積の逆数であり、観察視野 W の辺長をx, y とすると、次式により与えられる。

$$w(s_i) = \{(x - 2s_i)(y - 2s_i)\}^{-1}$$
 (5)

(2) 接触分布関数 11)

接触分布関数は、点過程 $X=\{x_i;i=1,\cdots,n\}$ が与えられたとき、画像内の任意の点 $u\in W\setminus X$ から最も近い点過程の点 $x_i\in X$ までの距離の確率関数であり、その定義は式(6)に示すとおりである。ここに、b(u,r)は点 u を中心とする半径r の円であり(図-3(b))、N(B)は領域 $B\subset W$ 中にあるX の点の数である。本研究においては、SAP 表面を点過程の点の集合とみなし、SAP 相をSとして、画像上にランダムに点 $u\notin S$ を落とし、その点から SAP 表面までの最短距離をそれぞれについて求め、接触分布関数を求めた。

$$H(r) = P\{N(b(u,r)) > 0\}$$
 (6)

2.6 セメントペーストの長さ変化試験 5),6)

直径約30mm, 長さ約400mmのポリエチレン製のコルゲートチューブを振動台の上に鉛直に保持し,振動を加えながら上部からセメントペーストを静かに注ぎ込んだ。十分に空気を追い出した後,テフロン製の栓をして,長さ変化測定用供試体とした。これを20℃の恒温室にて水平にして保管し,図-4に示す長さ変化測定装置を用いて所定材齢にて長さ測定を行った。供試体数は、それぞれの配合に対して3本であり、別途予備試験にて求めておいた凝結始発時を始点として,自己変形ひずみの平均値を求めた。

2.7 微小硬度試験

2.2で作製した SAP 混入供試体の中央部から 20×20mm の試料を切り出した。耐水研磨紙を用いて供試体表面を注意深く研磨した後、JIS Z 2244 に従って微小硬度試験を行った。試験時の載荷荷重は 0.098N とし、同一距離における測定は 10 箇所にて行った。SAP 界面からバルクセメントペースト (界面の影響を受けないセメントペーストマトリックス) 方向に向かって 30μm 間隔で 270μm まで微小硬度測定を行い、SAP-セメントペーストマトリックス界面領域における微小硬度分布を求めた。

2.8 反射電子像観察および画像解析

2.2にて作製した供試体の中央部を切り出し、エタノ



図-4 長さ変化測定装置

表-1 SAP面積率

SAP(%)	面積率(%)	
	理論值	実験値
0.35	7.3	5.5
0.7	13.7	10.5

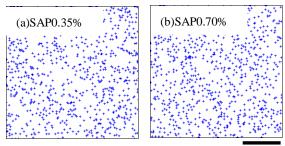
ールに24時間浸漬して水分との置換を行った。さらに、 t-ブチルアルコールによる置換を行った後, 凍結真空乾 燥装置を用いて内部水を除去した。乾燥した試料に対し て, 真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含 浸させた。樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモン ドスラリーを用いて観察面を注意深く研磨し、その表面 に金-パラジウム蒸着処理を施し,電子顕微鏡観察試料と した。走査型電子顕微鏡を用いて、作製した試料から観 察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子 像をコンピュータに取り込んだ。1 画像は 1148×1000 画 素からなり、1 画素は 0.22μm に相当する。取得した反射 電子像に対し、グレースケールに基づく2値化処理を行 い、未水和セメントを抽出した2値画像を得た。

3. 結果および考察

3.1 SAP の空間分布特性

表-1 は染色部の面積率を比較して示したものである。 SAP として抽出された部分の面積率は、個々の SAP 粒子 が完全に膨潤したとして計算される値よりも 2-3%程度 小さい。これは、使用したコンクリート用に開発された SAP 中には貯水性を持たない破片状の部分(図-1)や練 り混ぜ中に破壊する粒子も一部含まれていたためと考 えられる。貯水されなかった水分によりマトリックスの 有効水セメント比は増大することになるが、その増大は 高々1~2%である。

図-5は、2.3にて示した気泡および毛細管空隙に関す る処理を行い、SAP を抽出した画像の重心点パターンの 例を示したものである。混入量を増加させると SAP の点 密度は明らかに増大するが、点数はステレオロジー量で



重心点抽出画像の例

10mm

はないため SAP 体積に比例しない。また、分散性に大き な差は見られず、2.3 にて述べた点の抽出法により、人 為的な凝集性を導入することもなかったと判断される。

図-6は、SAP 重心点に関する最近傍距離関数を示した ものである。図中の破線は、点が完全ランダム分布を示 すときの最近傍距離関数を表わす。いずれの SAP 混入量 においても、距離の小さい範囲にて関数値は破線に比べ て小さく、SAPがセメントペースト中でランダム分布に 比べてより規則的に分散していることを表わしている。 点間距離に着目すると、いずれの SAP 混入量の場合も 250µm以下の距離で重心点が存在する確率はほとんどな く、互いに排他的であるハードコア領域が認められる。 これらは、短距離領域においては SAP 自身が大きさを有 するために互いに近接できず、同様の空間構造を形成す ることを示している。しかし、点間距離の増大にともな い混入量による差が現れ, SAP 混入量 0.35% の場合は点 間距離が 2000μm 程度で, 0.70% の場合は 1500μm 程度で 関数値が収束し、いずれの配合においても最大で 2mm 程度離れないうちに必ず他の点が見つかるような分布 であることを示している。

図-7は、SAP粒子の2点相関関数を示したものである。 SAP 混入量 0.35%の方が 0.70%のグラフよりも傾きが緩 やかであり、混入量の増加によりセメントペースト単位 体積中の SAP 比表面積に差があることを示している。ま た, SAP 混入量を 2 倍にすると構造距離が 200µm 程度増 大するが、概して SAP 粒子の空間的な分布の単位に大き な差はない。

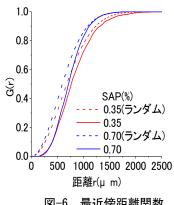


図-6 最近傍距離関数

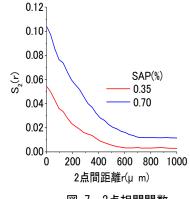


図-7 2点相関関数

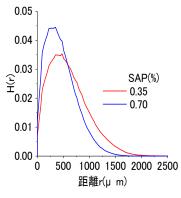


図-8 接触分布関数

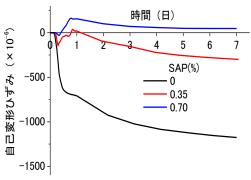


図-9 長さ変化試験結果

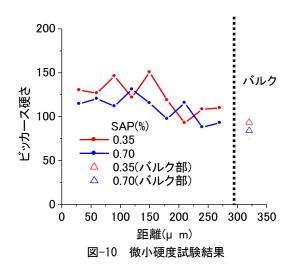
図-8 は、SAP 粒子表面に対する接触分布関数を示したものである。SAP 混入量 0.35%の場合、セメントペーストの任意の位置から 500μm 程度離れた距離においてSAP表面が存在する確率が高いことが分かる。一方、混入量を 0.70% と増大させた場合では SAP がより近接して存在するため、短い距離にて関数値のピークが表れており、300μm 付近に SAP表面が存在する確率が高くなっている。

3.2 自己収縮特性

図-9 は、長さ変化試験の結果を示したものである。SAPを 0.35%混入すると材齢初期にわずかな収縮を生じた後に膨潤を生じ、SAP無混入に比べて自己収縮ひずみは著しく低減される。しかし、初期の膨潤以降に約 350×10⁻⁶程度の収縮を生じている。さらに、SAPを 0.70%混入した場合は内部養生効果がより顕著に現れ、初期の収縮はほぼ抑制されて膨潤を生じる。しかし、この場合も材齢1日以降には収縮傾向が認められ、自己収縮は完全には抑制されていない。

3.3 セメントペーストの微視的構造

図-10 は、材齢7日における SAP 粒子-セメントペーストマトリックス界面領域の微小硬度分布を示したものである。いずれの混入量においても、SAP 界面付近の微小硬度がバルクセメントペーストに比べて大きくなっており、界面からの距離が 200μm 程度でバルクセメント



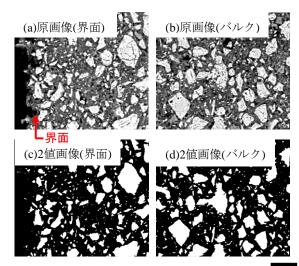


図-11 SAP混入試料の原画像および2値画像 50mm

ペーストと同程度の値にまで低下する。SAPから周囲のセメントペーストマトリックスに水分が供給されたことにより水和が進行し、微小硬度は増大したものと考えられる。SAP混入量に関わらず、SAP界面から200μm程度離れたところで微小硬度がバルクセメントペーストと同程度の値を示すのは、セメントペーストマトリックスの配合が同一であり、SAP量が増しても互いに影響を及ぼさない距離だけ離れていたことを示し、両者において水分到達距離は200μm程度であったと考えられる。また、前述のようにマトリックス全体の有効W/CはSAP混入0.70%の方が若干大きいため、微小硬度はSAP混入0.35%に比べて低い値を示している。

図-11 に, SAP を 0.35%混入した普通ポルトランドセ メントペーストの材齢1日における反射電子像および未 水和セメントを抽出した2値画像を示す。バルクセメン トペーストに比べ, SAP 界面付近では未水和セメント粒 子が少なくなっていることが視覚的に理解される。界面 領域においては大きなセメント粒子が接近できず、粒子 充填性が低下する壁効果のため、未水和セメント粒子は 少なくなる。しかし、図-10に示したように材齢7日に おける界面近傍の微小硬度はバルクセメントペースト に比べて高くなっている。 すなわち、 未水和セメントが 少ないにも関わらず微小硬度が高かったことになり、界 面における高い微小硬度は、水和の進行によってより緻 密な組織が形成されたことを示している。 すなわち,界 面付近ではSAPからの内部養生水分の供給を受け、バル ク部に比べて水和反応がより進行し, セメント粒子は減 少したものと考えられる⁴⁾。

SAP を 0.70%混入した供試体において、任意のセメントペーストから SAP 表面までの平均距離が 300μm であったのに対し、SAP からの水分到達距離は 200μm 程度であった。このことより、化学収縮を補償する 2 倍量の SAPを添加しても、本供試体ではセメントペースト中に SAP

からの水分供給を受けない領域が存在していたことが 推察され、自己収縮は完全には抑制できなかったものと 考えられる。SAPによる内部養生効果は、周囲のセメン トペーストマトリックスへの水分供給距離も重要な要 因となる³⁾。Kovlerは¹²⁾、初期の材齢数日には数 mm の 水分移動も可能であり、これによって自己収縮は抑制し うるとしている。本研究において、そのような水分の長 距離移動が可能であったのは初期の自己収縮が抑制さ れていた材齢 24 時間程度までであり、それ以降はその ような移動は制限され、結果として水分到達距離が 200μm 程度に低下したと考えられる⁴⁾。しかし、完全に は抑制されなくとも自己収縮は著しく低減されており、 Kovler が指摘するように¹²⁾、この部分的な低減効果を有 効な効果として評価する体系が必要と考えられる。

4. 結論

空間統計量の導入により、セメントペーストマトリックス中のSAPの分散性を定量評価し、自己収縮抑制効果との関係性を考察した。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) SAP混入量の相違によるセメントペースト中における分散性の相違は認められず、いずれの混入量においても、SAPはランダム分布よりも規則的に分布し、全領域にわたって均質に分布していた。
- (2) SAP 混入量を増大させても SAP の空間分布の構造 単位の大きさには大きな差はない。
- (3) 最大到達水和度時の自己乾燥を補償する量として SAP を混入したとき,任意の SAP 重心点から 2mm 以内には必ず他点が存在するような空間分布を示 す。
- (4) SAP 粒子表面に対する接触分布関数より、セメントペーストの任意の点から 300~500μm 付近に SAP を見つける確率が最も大きいことが示された。
- (5) 微小硬度は SAP 界面付近でバルク部よりも大きな値を示し、水和の進行が確認された。
- (6) 微小硬度から示唆される水分到達距離は 200μm 程度であり、本配合においては SAP からの水分供給を受けない領域が存在し、自己収縮が完全には抑制されなかったと考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり,日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究 C,課題番号:21560482,研究代表者: 五十嵐心一)の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

1) コンクリートの自己収縮研究委員会報告書,日本コ

- ンクリート工学協会, 2002
- 2) 五十嵐心一,川村満紀,神崎暁史:軽量骨材の使用 による高強度コンクリートの自己収縮の低減効果, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.399-404, 2002
- Henkensiefken, R. and Bentz, D. et al.: Volume change and cracking in internally cured mixtures made with saturated lightweight aggregate under sealed and unsealed conditions, Cement & Concrete Composites, Vol.31, No.8, pp.427-437, 2009
- Bentz, D. P. and Snyder, K. A.: Protected paste volume in concrete, Extension to internal curing using saturated lightweight fine aggregate, Cement and Concrete Research, Vol.29, No.11, pp.1863-1867, 1999
- Jensen, O. M. and Hansen, P. F.: Water-entrained cement-based materials, I .Principles and theoretical background, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.4, pp.647-654, 2001
- Jensen, O. M. and Hansen, P. F.: Water-entrained cement-based materials, II. Experimental observations, Cement and Concrete Research, Vol.32, No.6, pp.973-978, 2002
- 7) 五十嵐心一,渡辺暁央:超吸水性ポリマーの使用による自己収縮の抑制効果,セメント・コンクリート 論文集, Vol.59,pp109-116,2005
- 8) Kovler, K. and Bentur, A.: Efficiency of internal curing with water-saturated lightweight aggregates in terms of autogenous shrinkage reduction, Proceedings of the international RILEM conference on Volume changes of hardening concrete: testing and mitigation., Denmark, pp.107-115, August, 2006
- Coker, D. A. and Torquato, S.: Extraction of morphological quantities from a digitized medium, Journal of Applied Physics, Vol.77, No12, pp.6087-6099, 1995
- 10) Reed, M. G. and Howard, C. V.: Edge-corrected estimators of the nearest-neighbour distance distribution function for three-dimensional point patterns, Journal of Microscopy, Vol.186, Pt 2, pp.177-184, 1997
- 11) Stoyan, D., Kendall, W. S. and Mecke, J.: STOCHASTIC GEOMETRY and its APPLICATIONS, 2nd ed., JOHN WILEY & SONS Ltd., Chichester, 1995
- 12) Kovler, K.: Effect of internal curing on autogenous deformation, RILEM Report 41, Internal curing of concrete, state of the Art Report of RILEM TC 196-ICC (eds. Kovler, K. and Jensen, O. M.), RILEM Publication S. A. R. L., pp.71~104, 2007