

論文 気体分子運動論に基づいた水蒸気内部拡散による体積変化に関する解析的研究

横山 隼佑^{*1}・大下 英吉^{*2}

要旨：コンクリートの乾燥収縮は硬化体内部の水分移動と密接な関係にあり、体積変化を的確に予測するためには、硬化体内の微細空隙内における水分移動機構を把握する必要がある。本研究では、著者らが構築したファンデルワールス力やクーロン力などの壁面と分子の間に働く力を考慮した細孔径に応じた拡散モデルのさらなる改良を行った。また、外部への脱水の進行時と停止後の硬化体内部における水分移動機構についての検討を行い、それぞれの水分拡散時における体積変化について、既往の実験データとの比較を行った。

キーワード：水分拡散、気体分子運動論、細孔径分布、乾燥収縮

1. はじめに

コンクリートは無数の空隙を含む多孔体であり、環境条件に応じて内部に水分を含んだ状態にある。そのため、実環境下に置かれたコンクリートは、外的環境の変化に伴い内部の含水状態が変化し、その結果として体積変化を起こす。体積変化は、一般のあらゆるコンクリート構造物において起こりうる現象であり、特に乾燥収縮は比較的生じ易い現象であり、耐久性をはじめとする構造物の諸性能に大きな影響を及ぼすことから問題視されている。したがって、乾燥収縮を生じさせる要因であるコンクリート内部の水分移動機構を解明し、体積変化を正確に予測することは工学的に重要な意義があり、そのメカニズムについては数多くの研究が行われている。

水分移動に関する既往の研究¹⁾において、セメント系材料内部の水分移動特性を示す指標である水分の拡散係数は、材料特性を表わすマクロな値として実験によって得られている。しかしながら、近年では核磁気共鳴 NMR を用いた分析²⁾により、ナノスケールの細孔内における水の運動はバルクの流れに比べ抑制されると指摘されており、マクロな拡散係数を用いた水分移動解析は忠実に実現象を再現できていないと考えられる。また、ナノスケールの細孔内において水の運動が抑制される要因は、水分子同士あるいは水分子と細孔壁との相互作用による影響であり、その影響度合いには細孔径が強く関連している。すなわち、nm~mm にわたるマルチスケールオーダーの細孔径を有するコンクリートにおいては、細孔径に応じた拡散係数の導出が不可欠である。

一方、乾燥収縮による体積変化機構は諸説あり、いずれも水分移動によって体積変化が起こるとするものである。そのため、乾燥収縮は脱水量と密接な関係にあるとされ、従来、脱水が停止すれば収縮量は増加しないものとして議論されてきた³⁾。

このような背景から、著者らはファンデルワールス力やクーロン力などの壁面と水分子の間に働く力（以下、壁面効果と称す）を考慮することによって細孔径に応じた拡散モデル（以下、旧モデルと称す）を提案した^{4),5)}。しかしながら、旧モデルは水分子の持つ電荷を点電荷として扱っており、水分子と細孔壁面の相互作用を適切に評価できていたとは言えず、定性的な評価に留まっている。また、乾燥収縮に関しては、著者ら⁶⁾は脱水量が平衡状態に至った後も収縮ひずみが生じることを指摘している。この現象は、まず硬化体外部への脱水の進行に従って収縮が発生し、その後、見かけ上脱水量は平衡となるが硬化体内部では引き続き大小の細孔同士での水の移動（硬化体内の平衡過程）が生じるため、収縮が生じると考えられる。したがって、脱水中と脱水停止後の水分移動および体積変化メカニズムは全く異なるものであると考えられる。すなわち、脱水量とひずみ量の関係についての従来のモデル⁷⁾では不十分であり、新たな水分移動および体積変化機構のモデルの確立が不可欠である。

そこで本研究では、水分子が電気的な偏りを持つことを考慮し、水分子と細孔壁面の相互作用について再度議論することで細孔径に依存した拡散モデルのさらなる改良を行った。さらに、脱水中および脱水停止後それぞれの体積変化機構をモデル化し、実験データとの比較を行うことで適用性の検討を行った。

2. 細孔径に依存した拡散モデルの改良

2.1 拡散モデルの概要

セメントペーストのような多孔質材料内における水分移動は、細孔径に応じて壁面の影響が強い拡散もしくは水分子同士の衝突の影響が強い拡散のいずれかに支配される。また、細孔径によっては両者が寄与していると考えられる。そのため、細孔径ごとにおいて支配的な物

*1 中央大学 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

*2 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)

質移動形態について議論する必要がある。本章では、拡散に影響を及ぼす壁面と水分子間の力について端的に記述するとともに、旧モデル⁵⁾の問題点についての改良を行う。

2.2 細孔径に応じた拡散係数

(1) 細孔壁面の影響

旧モデルにおいて、壁面と水分子間のポテンシャル ϕ は、細孔壁面から距離 z にいる分子に作用する Lennard-Jones ポテンシャル E と Coulomb ポテンシャル U を加えたものに従うとして式(1)により定義している。本研究においてもその定義に従うものとする。

$$\phi(z) = E(z) + U(z) \quad (1)$$

ここで、旧モデルにおいて Lennard-Jones ポテンシャル E は水分子1つと壁面原子1つの相互作用として定義している。しかしながら、水分子は壁面の原子全体から同時に作用を受けると考えられる。したがって本研究では、Lennard-Jones ポテンシャル E を水分子と表面一層との相互作用として、次式により定義した⁸⁾。

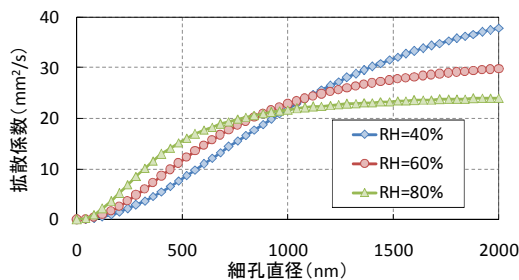
$$E(z) = 4\pi\epsilon N_A \sigma^2 \left\{ -\left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} \right\} \quad (2)$$

ここで、 N_A は面内原子密度であり、固体原子の一般的な値である $N_A=10^{19}[\text{m}^{-2}]$ とした。また、 ϵ および σ はそれぞれ古典的解離エネルギーおよび分子直径であり、本研究では水分子固有の値として、 $\epsilon=4.323 \times 10^{-20}[\text{J}]$ 、 $\sigma=0.3[\text{nm}]$ とした。

さらに、旧モデルにおいて Coulomb ポテンシャル U は水分子を点電荷として扱い、定義していた。しかしながら、水分子は電子がOの側に偏った永久双極子モーメントを持つ極性分子であり、この極性によって壁面原子との間に静電的な力が働くとされている。そこで本研究では、Coulomb ポテンシャル U を壁面の点電荷原子と極性分子の相互作用として次式により定義した⁹⁾。

$$U(z, \theta) = \sum \frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 q は点電荷であり、それぞれ $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}[\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m}]$ 、 $q=1.6 \times 10^{-19}[\text{C}]$ とした。水分子の双極子モーメント μ は、H-O結合の長さ $0.98\text{\AA}$ およびH-O-Hの結合角度 104.5° から $6.21 \times 10^{-30}[\text{C}\cdot\text{m}]$ となる。



図ー1 径に応じた拡散係数

なお、 θ は点電荷と分子の中心線を結ぶ直線に対する分子の傾きである。

また、細孔直径 d における壁面と水分子間のポテンシャル $\phi(d)$ は細孔中の位置による平均であるとして次式により定義した。

$$\phi(d) = \int_{\omega}^{d-\omega} \phi(z) dz \quad (4)$$

ここで、式(4)の ω は Gibbs の自由エネルギーから得られる吸着厚さ[m]である。

壁面効果によって決定される拡散係数 D_k は、初速を与えた分子が式(4)によるポテンシャルエネルギーによって、運動エネルギーを失い壁面に吸着するまでに移動した距離 x とそれに要した時間 t により、次式に示す三次元における Einstein の式¹⁰⁾から算出した。

$$D_k = \frac{\langle x^2 \rangle}{6t} \quad (5)$$

(2) 水分子同士の衝突による影響

比較的大きな径では分子同士の影響が支配的な拡散となるため、壁面との距離が拡散に与える影響は小さく、細孔径に依存しなくなる。本研究では、気体分子運動論を取り入れることによって、運動量変化から水分子同士の衝突による影響によって決定する拡散係数 D_n を次式により定義した。

$$D_n = \frac{\bar{v}kT}{3\sqrt{2}\alpha h P_0} \quad (6)$$

ここで、 α は衝突断面積 $[\text{m}^2]$ 、 h は相対湿度[%]、 P_0 は飽和蒸気圧[Pa]、 k はボルツマン定数[J/K]、 T は温度[K]、 $\bar{v}$ は分子の平均速度[m/s]である。

(3) 見かけの拡散係数

本節1項、2項により、壁面の影響による拡散係数 D_k と分子同士の衝突による拡散係数 D_n が示された。見かけの拡散係数 D_s は式(7)に示す直列モデルとした。

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \quad (7)$$

2.3 構築した拡散モデルの特徴

図ー1に相対湿度 $h=40, 60, 80\%$ における見かけの拡散係数 D_s を示す。多田ら¹¹⁾の取り組みより、セメント硬化体における水蒸気の拡散係数の値は、 $0.4\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$ 程度となることが報告されている。本モデルの算定値は、見かけの拡散係数の決定に最も支配的となる細孔径分布において度数の多い 300nm 以下の範囲内では同様の値を示しており、本モデルの妥当性が示された。また、径が小さな領域では拡散係数は壁面効果の影響により非常に小さいが、細孔径の増加に伴って壁面効果が低下することによって徐々に大きくなる。さらに、相対湿度が大きくなるほど、拡散係数は大きくなっている。これは、

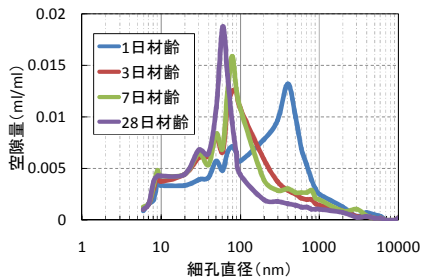


図-2 細孔径分布の実験データ

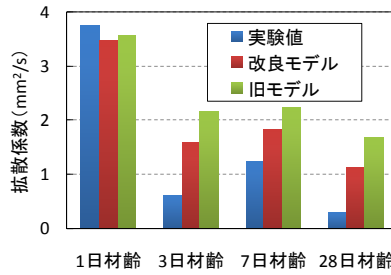


図-3 モデルと実験の比較

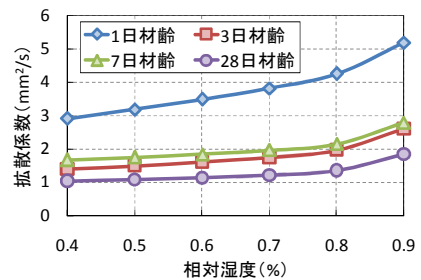


図-4 拡散係数の相対湿度変化

表-1 コンクリートの配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 <i>W</i>	セメント <i>C</i>	細骨材 <i>S</i>	粗骨材 <i>G</i>
55	47.5	175	318	832	973

相対湿度が大きいほど式(4)における壁面に吸着した水分子の層 ω が厚くなり、浮遊している水分子への壁面効果が小さくなるためである。

一方、1000nm以上の比較的大きな細孔に着目すると、相対湿度が大きくなると拡散係数が小さくなっている。これは、分子同士の衝突が支配的である粗大な径では、相対湿度が低いほど分子密度が小さくなり、自由に飛行できる距離が大きくなるためである。しかしながら、既往の研究¹²⁾では相対湿度が大きいほど拡散係数は大きくなるのが実験によって確認されており、本モデルとの整合性が取れていない。この点については次節で後述する。

2.4 既往の実験データとの比較

本章で構築した改良拡散モデルの適用性を検証するために、既往の実験¹³⁾との比較を行う。なお、本モデルは水分子の拡散に及ぼす細孔壁面の影響を考慮した拡散モデルである。そのため、セメントペーストと同様にマルチスケールオーダーの細孔を有するコンクリートにおいても適用可能であると考えられる。しかしながら、その壁面効果はセメントペーストと水分子の相互作用を対象としているため、骨材による影響は検討の余地を残しており今後の課題である。

図-2は、普通ポルトランドセメント(密度 3.14g/cm³、粉末度 3150cm²/g)を結合材とする試験体の材齢 1, 3, 7, 28 日における細孔径分布の実測値である。配合は表-1に示すとおりである。この細孔径分布に基づいて本モデルによる拡散係数を算出することとする。具体的には、まず径ごとに拡散係数を算出し、各径に応じた細孔径分布を重み関数として拡散係数に乗じることで平均的な拡散係数を算出した。

改良モデルおよび旧モデルと既往の実験値の比較を図-3に示す。なお、算出に際して相対湿度は60%とした。改良モデルによる算定値は実測値と同様の傾向を示しており、比較的良好な結果を得られた。また、材齢の経過に伴う拡散係数の変動傾向も実測値と良好な一致を示している。旧モデルと改良モデルを比較してみると、材齢1日に比べ微細な細孔を含む材齢3, 7, 28日において、改良モデルの算定値は、比較の実測値に近い値を示

しており精度の向上が確認された。

また、同様に算出した平均的な拡散係数の相対湿度変化を図-4に示す。前述の通り、改良モデルによって得られた拡散係数は、粗大な細孔径において実験結果との整合性が取れていなかった。しかしながら、細孔径分布において度数の多い30~300nmでは相対湿度が大きくなると拡散係数も大きくなっている。これは、既往の研究⁷⁾における実験値の傾向とも一致しており、改良モデルの妥当性が示された。

さらに、L.J.Parrott¹⁴⁾らは相対湿度が変化することによって比表面積(細孔構造)が変化することを指摘している。本モデルは任意の相対湿度における各細孔径の拡散係数を算出可能としているため、細孔構造の変化による拡散係数の変動もその細孔径分布を用いることで表現可能である。

3. 体積変化機構のモデル化

3.1 体積変化モデルの概要

著者らは、図-5に示す脱水量が平衡状態となった後も収縮が増加する現象について指摘しており、この現象は図-6に示すような2段階のメカニズムによるものであると指摘している⁹⁾。第1段階では、硬化体からの脱水が進行し、それに伴って収縮ひずみが生じる。第2段階では、外部への脱水は停止するが、硬化体の内部ではその後も引き続き大小の細孔同士での水の移動(硬化体内の平衡過程)が生じるため、収縮ひずみが生じる。

本章では、この2段階の体積変化メカニズムについてそれぞれのモデル化を行う。以後、硬化体外部への脱水に伴う収縮を第1段階、硬化体内の平衡過程における収縮を第2段階とする。

3.2 硬化体外部への脱水進行時の体積変化機構

第1段階の体積変化機構については、従来の表面エネルギー理論を採用した。角田ら¹⁾は熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化に関する3次元支配方程

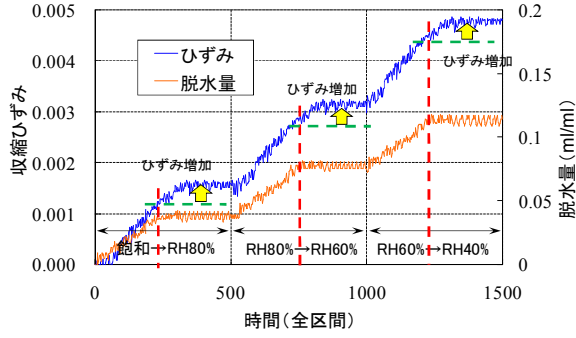


図-5 収縮ひずみと脱水量

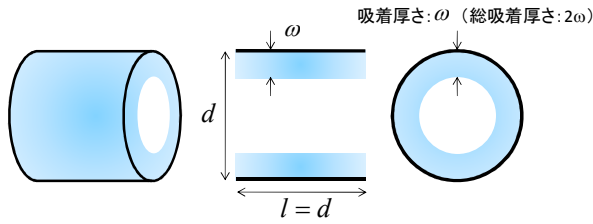


図-7 円筒細孔

式を用いて解析を行った。しかしながら、従来、コンクリートの乾湿変化による体積変化予測は、毛細管張力説により統一的行われてきた。毛細管張力理論は相対湿度の適用範囲にこそ限度があるが、乾燥収縮のメカニズムに大きく影響していることは既往の研究¹⁵⁾より明らかである。また、両理論は異なる事象により体積変化を引き起こすため、同時に収縮を引き起こしているものと考えられる。そこで本研究では、角田らのモデルに毛細管張力理論を足しあわせた解析を行った。また、第1段階は外部への水分拡散であるため、その拡散係数は平均的なマクロな値を用いることが妥当であると考えられる。そこで、前章に示したように細孔径分布に従って得られた平均的な拡散係数を用いて解析を行った。

(1) 表面エネルギー変化による体積変化

前述の通り、外部への脱水に伴う体積変化機構については、従来の表面エネルギー理論を採用する。熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化に関する3次元支配方程式は次式で示される。

$$\begin{aligned} \int_A \frac{\Delta\gamma}{\{\Delta u\}} &= \int_V [B]^T [D] \{\Delta \bar{u}\} dV \\ &= A \left(\gamma \frac{\partial \{\epsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} + \Delta\gamma \frac{\partial \{\epsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} \right) \\ A &= \frac{4\pi V_p}{r_k} \int_0^\infty r^3 \exp(-\alpha r^\beta) dr \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $[B]$ はひずみ-変位マトリックス、 $[D]$ は弾性マトリックス、 $\{\Delta \bar{u}\}$ は節点変位増分ベクトル、 $\{\epsilon\}$ はひずみベクトル、 $\{u\}$ は変位ベクトル、 $\{\delta\}$ はクロネッカーデルタ、 γ は単位面積当たりの表面エネルギー[N/m]、 $\Delta\gamma$ はその変化量、 V_p は空隙率、 r_k は空隙量が最大となる細

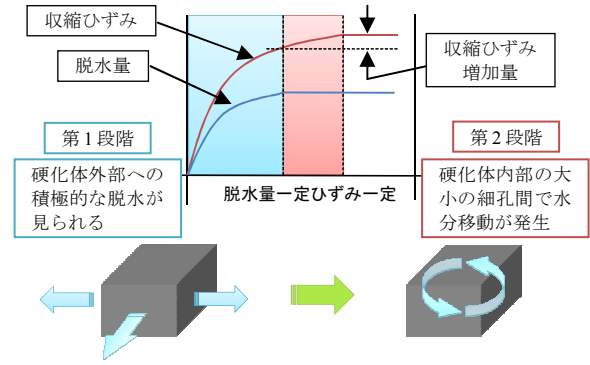


図-6 水分移動のメカニズム

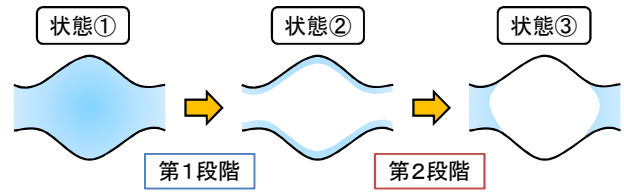


図-8 インクボトルの概念図

孔半径[m]、 r は細孔半径[m]、 α 、 β は水結合材比の違いを表す材料定数である。

(2) 毛細管張力による体積変化

一般に毛細管張力機構は、乾燥によるメニスカスの形成によって毛細管内の水に引張応力が生じ、これが硬化体に弾性的な体積減少を生じさせるとするものである。また、毛細管に発生する引張応力は Young-Laplace 式および Kelvin 式から次式で表すことができる。

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r_m} = \frac{RT\rho}{M} \ln \frac{P}{P_0} \quad (9)$$

ここで、 ΔP は毛細管張力[N/m²]、 r_m はメニスカスが形成される細孔半径[m]、 P は蒸気圧[N/m²]、 R は気体定数[J/K・mol]、 T は温度[K]、 ρ は水の密度[kg/m³]、 M は水のモル質量[kg/mol]である。

毛細管張力の作用面積はメニスカスを形成する細孔半径 r を用いて算出する。なお、細孔は図-7に示すように直径 d と同じ長さ l をもつ円筒形とした。硬化体および細孔1つの体積ならびに細孔径分布からメニスカスを形成する細孔の個数を算出し、細孔1つの作用面積に乘ずることで、任意の相対湿度における作用面積とした。ここで、細孔径分布は次式に示す下村らが提案している細孔容積分布密度関数⁷⁾を用いた。

$$\frac{dV(r)}{dr} = V_0 \cdot B \cdot C \cdot r^{C-1} \exp(-B \cdot r^C) \quad (10)$$

ここで、 V_0 は総細孔容積[m³/m³]、 B 、 C は関数の形状を決めるパラメータである。

3.3 硬化体内部での水分拡散時の体積変化機構

コンクリートのような多孔質材料の脱着過程では、吸着過程とは異なり、ヒステリシスを示すことが指摘され

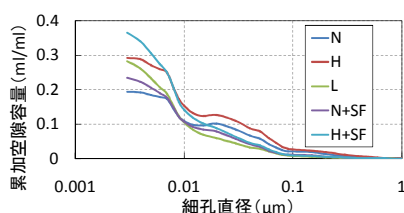


図-9 既往モデルによる空隙分布

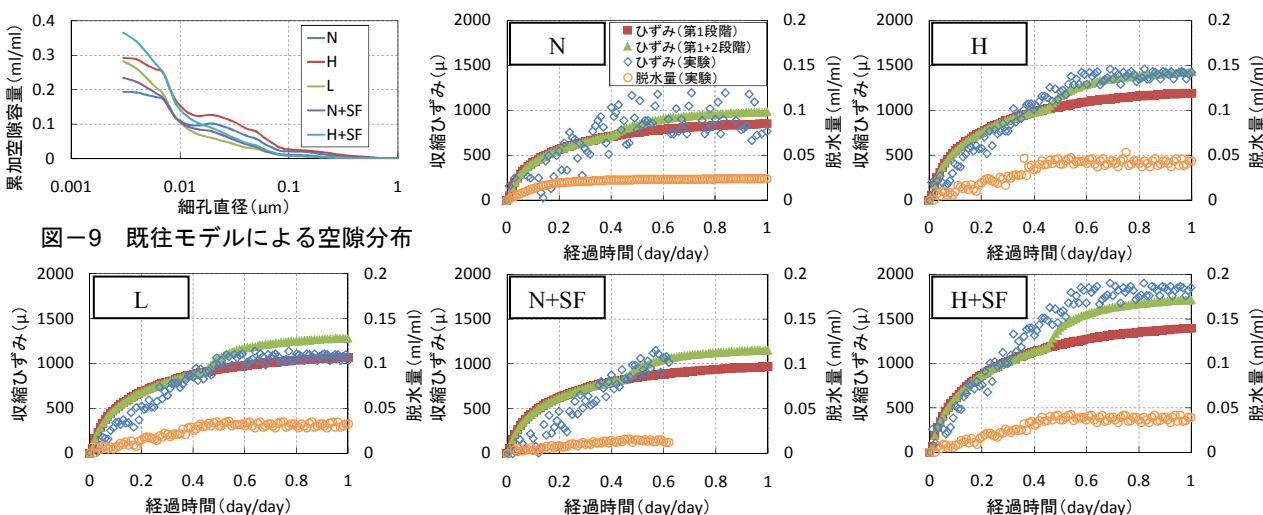


図-10 各試料における解析結果

ている。この要因は諸説あるが、石田ら¹⁶⁾はインクボトル型空隙の観点から議論を行なっている。本研究において、図-6に示した第2段階のひずみの進行が起きる現象もインクボトル型空隙の存在が大きく関連していると考えられる。図-8にインクボトル効果の概念図を示す。第1段階のマクロな拡散による乾燥過程が終了した直後(同図状態②)は、インクボトル効果によって大きな径の細孔壁面に残存する液状水が、不安定な状態にあるために徐々に安定した状態になるように、微小な細孔径に再凝縮する(同図状態③)。その際、微小な細孔内でメニスカスが形成されるため、毛細管張力により硬化体の収縮が生じる。硬化体外部への脱水が停止した後にも、このような現象が生じることにより、収縮ひずみが増加するメカニズムと仮定した。

第1段階終了時に細孔内部の水分が不安定な状態にある径、すなわち第2段階で再凝縮の対象となる径の領域は、Gibbsの自由エネルギーによって決定される細孔壁面への水分子の総吸着厚さ 2ω (図-7)と等しい細孔径(r_{min})からKelvin式によって規定される細孔径(r_{max})であるとする。そして、第2段階における硬化体全体のひずみは r_{min} から r_{max} までのそれぞれの細孔で発生するひずみに細孔径分布を重みとして乗じたものを足し合わせることで求まる。なお、計算に用いた弾性係数は各細孔で同一とした。また、第2段階における水分拡散は再凝縮する細孔径に大きく依存するものと考えられることから、細孔径に応じた拡散係数を用いて解析を行った。

4. 体積変化モデルの適用性評価

4.1 実験概要

前章で構築した本モデルの適用性の評価を行うために、既往の実験⁹⁾との比較を行った。

実験で使用したセメントは、普通ポルトランド(以下、N)、早強ポルトランド(以下、H)、低熱ポルトランド(以

下、L)の配合、および普通ポルトランドと早強ポルトランドの2種類にシリカフェームで20%置換した配合(以下、N+SF、H+SF)の5種類である。なお、試験体はW/C=50%とし、 $\phi 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ の円柱試験体を作製して養生後、湿式のコンクリートカッターを使用して $35 \times 10 \times 100\text{mm}$ の板状試験体とした。養生は20℃の水中にて2年間である。試験は恒温・恒湿室内にて、水中から取り出した直後の湿潤状態からRH80%への過程、その後RH60%、RH40%と順次乾燥させる過程を与えた。

4.2 解析結果と実験結果の比較

既往の空隙構造モデル¹⁷⁾を用いて算定した各試料の空隙径分布を図-9に示す。この空隙径分布に従って、式(10)に示す分布関数の形状を決めるパラメータ B 、 C および V_0 を決定した。

図-10に、各試料のRH60%からRH40%までの乾燥過程における乾燥収縮ひずみおよび脱水量の実測値とひずみの解析値を経時変化で示す。なお、本解析の第2段階は実験における脱水量が平衡に至った時点から開始とした。また、経過時間である横軸は各試料の比較のために第1、第2弾階それぞれの解析終了時間で除することで無次元化(day/day)した。全体的にひずみの大きさは良好な一致を示している。また、実験における脱水量が平衡状態となった後にひずみの増加が停止するというひずみの増加履歴は、本モデルにおいても同様な傾向を示している。

図-11は各試料の第2段階におけるひずみの解析値を経時変化で示したものである。NとH+SFを例に比較をすると、H+SFは微小な細孔を多く含むため、短期間でメニスカスが形成されることによって、早期における収縮が大きくなっている。一方、Nは微小な細孔が少ないため、早期のひずみ増加量が非常に少ない。また、最終的なひずみ量は、収縮を引き起こす総細孔容量に従ってH+SFが大きく、Nは小さくなっている。

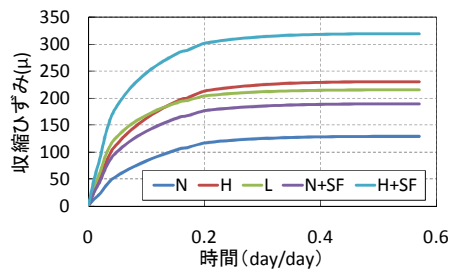


図-11 第2段階のひずみ解析結果

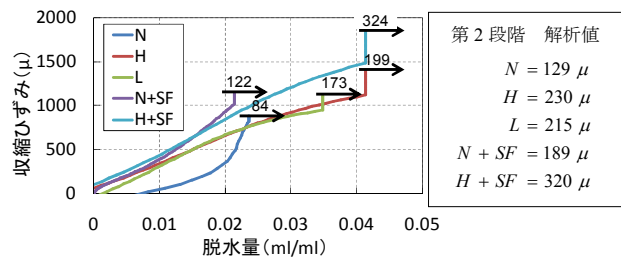


図-12 収縮ひずみの脱水量変化

図-12に第2段階の乾燥収縮ひずみと脱水量の実測値を示す。また、図中に示す値は第2段階のひずみ量である。本モデルによって算出された第2段階ひずみ量は、H+SFが最も多く320μ、次いで順に、Hは230μ、Lは215μ、N+SFは189μ、Nは129μであった。実測のひずみ量と比較すると、第2段階における各試料のひずみの増加量は良好な一致を示しており、定量的に評価可能であると言える。また、同図においてNのひずみが最も小さく、H+SFのひずみが最も高い数値を示している。これは、Nは他試料に比べ細孔構造が粗であるため、第2段階の収縮が抑制されたためだと考えられる。逆に、H+SFは0.01μm以下のようなナノポアが多いため、毛細管張力が強く影響を及ぼし、収縮ひずみが大きくなったと考えられる。すなわち、第2段階において、細孔構造に着目し空隙の割合から毛細管張力による収縮ひずみの評価を行う、本モデルの有用性が示された。

5. まとめ

本研究は、既往の拡散モデル⁵⁾の改良および乾燥収縮の体積変化機構について検討を行った。以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) 細孔径に依存した拡散モデルの改良を行った。改良モデルは旧モデルに比べ、より細孔内拡散の性状を表すことができた。
- (2) 体積変化メカニズムのモデル化を二段階に分けて、それぞれの体積変化機構のモデル化を行った。
- (3) 構築したモデルは、実験結果との比較により、ある程度の範囲内で精度を有しており、細孔径分布を与えればひずみ量を定量的に評価可能である。

参考文献

- 1) 角田洋, 大下英吉: 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.525-531, 2004
- 2) Takehiko Tsukahara, : NMR Studies of Structure and Dynamics of Liquid Molecules Confined in Extended Nanospaces, Journal of Physical Chemistry B, 113, 10808 – 10816, 2009

- 3) 永松静也: セメント・コンクリートの乾燥収縮, コンクリート工学, Vol.32, No.9, pp.31-36, 1994
- 4) 横山隼佑, 大下英吉: 空隙構造に依存したセメント系材料の水分拡散モデルの構築, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.67, 2012
- 5) 横山隼佑, 大下英吉: 水分の内部拡散を考慮した体積変化メカニズムに関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.583-588, 2013
- 6) 小泉諒, 藤倉裕介, 横山隼佑, 大下英吉: 湿度変化に伴うセメントペーストの長さ変化と脱水量の相関性に関する研究, 土木学会年次学術講演会講演概要集, Vol.66, pp.883-884, 2011
- 7) 下村匠: 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 東京大学学位論文, 1993
- 8) 北川進: 新時代の多孔性材料とその応用, シーエムシー出版, 2004
- 9) 原田義也: 量子化学 (下巻), 裳華房, 2007
- 10) 湯川秀樹, 中村誠太郎: アインシュタイン選集 1, 共立出版, 1971
- 11) 多田眞作: 水分移動と乾燥収縮機構, コンクリート工学, Vol.43, No.5, pp.43-50, 2005
- 12) Göran Hedenblad: Moisture Permeability of Mature Concrete, Cement Paste, Division of Building Materials Lund Institute of Technology, 1993
- 13) 壇康弘ら: 高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, 431-441, 2009
- 14) L.J.Parrott, W.Hansen, R.L.Berger: Effect of first drying upon the pore structure of hydrated alite paste, CCR. Vol.10, pp.647-655
- 15) 西林新蔵ら: コンクリートの乾燥収縮の内部機構に関する一考察, 材料, Vol.22, No.232, pp52-56, 1973
- 16) 石田哲也ら: 温湿度履歴に関するセメント硬化体の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795, V-68, 39-53, 2005.8
- 17) 藤倉裕介, 大下英吉: セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, 38-52, 2010