

論文 フライアッシュを混和したセメント硬化体の乾燥収縮性状

瀬川 実暉*1・五十嵐 豪*2・Aili Abudushalamu*3・丸山 一平*4,5

要旨: 本研究ではフライアッシュを混和したセメント硬化体の乾燥収縮性状について検討するため、普通ポルトランドセメントまたはフライアッシュで 20%置換したセメント硬化体において、80, 60, 40, 11%RH 環境で乾燥させたときの質量変化および長さ変化を測定した。質量変化-長さ変化関係から、フライアッシュを混和すると低湿度域で勾配が変化していることが確認され、フライアッシュを添加によって、ゲル空隙からの水分逸散に対する収縮への寄与率が変化していると考えられる。これは、低湿度域でのみキャビテーションが生じており、ゲル空隙中に存在する水分の状態の違いによって生じた差異であると推察された。

キーワード: フライアッシュ, セメント硬化体, 乾燥収縮, ゲル空隙, C-S-H, キャビテーション

1. はじめに

近年、持続可能な社会実現に向けて世界中で二酸化炭素排出量削減に向けた取り組みが進められている。セメント業界においては、コンクリート構造物の長期利用が求められており、そのためには構造物の経年劣化について把握し、適切な維持管理が必要となる。コンクリートはセメント硬化体と骨材から構成されており、硬化過程でセメント硬化体は多くの空隙を形成する。その空隙からの水分の逸散により生じる乾燥収縮はひび割れの要因であり、ひび割れは鉄筋コンクリート構造物の耐久性を脅かし、大きく劣化させることになる¹⁾。したがって、セメント硬化体の乾燥による微細構造と収縮の挙動を知ることが重要である。セメント硬化体の物性は主要水和物であるケイ酸カルシウム水和物（以下 C-S-H）による影響が大きい。C-S-H は、普通強度の領域で用いる水セメント比を想定した場合に、セメント硬化体の固相の 5 割以上の体積を占めており、乾燥時にその空隙構造が変化することがセメント硬化体の乾燥収縮の主要因の一つである²⁾。C-S-H の状態、またその物性変化のメカニズムは、凝集構造ならびに C-S-H の層状構造が複雑で、さらに環境の変化によって容易に変化することから未だ不明瞭な点が多く存在する。

また、二酸化炭素排出量削減の手段としては、コンクリート混和材の使用があり、そのうちの一つにフライアッシュがある。フライアッシュは石炭火力発電所から排出される灰であり、水和初期の発熱量を抑えることで温度ひび割れを防ぐことができるため、日本では原子力発電所を始めとした大規模重要建築物に多く利用されている。したがって、それらの長期的な物性変化について把

握する必要があるが³⁾、その詳細な検討はあまり行われていない。

そこで、本研究では普通ポルトランドセメントまたはセメントの 20%をフライアッシュで置換したセメント硬化体において、80, 60, 40, 11%RH に乾燥させたときの質量変化、長さ変化測定を行った。それらの結果と窒素および水蒸気吸着試験、粉末 X 線回折 (XRD) /定量 Rietveld 解析、¹H-NMR Relaxometry、走査型電子顕微鏡 (SEM) の測定結果をもとに、C-S-H や水酸化カルシウム (CH) の量、フライアッシュの様子および C-S-H の空隙構造の比較を行い、フライアッシュを置換したセメント硬化体の乾燥収縮性状について考察を行った。

2. 実験概要

2.1 試験体概要

本実験では普通ポルトランドセメント（記号 N）およびフライアッシュ（記号 F）を使用し、それぞれの化学分析の試験結果を表-1、鉱物組成を表-2 に示す。この普通ポルトランドセメントにフライアッシュを 0%（記号 0）、20%（記号 20）で置換し、調査は水粉体比 (W/B) 0.55 一定とした。練混ぜは自転・公転ミキサを使用し、公転速度 1000 rpm、自転速度 980 rpm（公転速度に 1/1.02 で追従）で 1 分 30 秒間の練混ぜを行った。既往の研究⁴⁾から、ダブルミキシングを行うとブリーディングが大幅に減少することが確認されているため、本実験ではダブルミキシングを採用した。はじめに水バインダー比 0.40 のセメントペーストを 1000 rpm で 1 分 30 秒間の練り混ぜを行った後、容器内側壁に付着した試料を掻き落とし、さらに水セメント比が 0.55 となるように水を追加し、

*1 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 (学生会員)

*2 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 准教授 博士 (工学) (正会員)

*3 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 特任講師 博士 (工学) (正会員)

*4 国立大学法人 名古屋大学 大学院環境学研究科 教授 博士 (工学) (正会員)

*5 国立大学法人 東京大学 大学院工学系研究科教授 博士 (工学) (正会員)

表-1 使用したセメントの化学組成

Binder	LOI (%)	Chemical composition (mass%)												
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cl ⁻	TiO ₅	MnO	P ₂ O ₅	Total
N	1.88	20.45	5.16	2.97	64.16	1.82	2.1	0.28	0.39	0.003	0.00	0.00	0.00	98.923
F	3.16	64.57	20.60	4.47	2.39	1.12	0.05	0.53	1.53	0.00	1.05	0.04	0.41	98.572

表-2 使用したセメントの鉱物組成

Binder	Density (g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	Mineral composition (mass%)								
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	M	C \bar{S} H ₂	C \bar{S} H _{0.5}	C \bar{C}	
N	3.16	3650	58.4±1.1	16.3±0.6	6.44±0.4	10.58±0.9	0.84±0.2	0.90±0.1	2.27±0.1	4.25±0.2	
			Quartz	Mullite	Magnetite	Hematite	Glass				
F	2.34	4720	13.5±0.15	9.72±0.17	0.51±0.05	0.31±0.07	75.9±0.3				

C : CaO, S : SiO₂, A : Al₂O₃, F : Fe₂O₃, M : MgO, \bar{S} : SO₃, H : H₂O, \bar{C} : CO₃

1000 rpm で 1 分 30 秒間の練混ぜを行った。練混ぜ後、ブリーディングが収まるまで 30 分ごとに練返しを行った。セメント硬化体は練混ぜ後から 7 時間後に打設を開始した。試験体は、直径 20 mm、厚さ 1 mm の円盤の型枠に打ち込みを行い、材齢 5 日で脱型した。水和の影響をなくすため、脱型後は水酸化カルシウム飽和水溶液中で N55_F0 は 91 日間、それ以外の試験体は 1 年以上の水中養生を行った。ウェスで表面の水分をふき取り、乾燥を開始した。

2.2 試験体の乾燥方法

試験体の乾燥は、20±1°Cの恒温室で飽和塩により相対湿度を 80, 60, 40, 11%RH に管理した容器内で行った。試験体はフライアッシュの置換率、相対湿度ごとに質量変化用に 2 つ、長さ変化用に 3 つずつ、合計 5 つの試験体を用意し、試験体の位置を移動させる回数を減らすため、質量変化と長さ変化で別の試験体を用意した。その 2 つの質量および、3 つの直径の測定値の平均値を実験結果とした。測定は乾燥開始後 1, 4, 12 時間, 1, 3, 5, 7, 14, 28, 56 日で行った。

試験体はそれぞれ調合 (N55) _フライアッシュ置換率 (F0, F20) _乾燥湿度 (RH80, RH60, RH40, RH11) で表す。また、炭酸化を防ぐため、試験体は二酸化炭素吸収剤を使用して常に二酸化炭素濃度を 10 ppm 以下になるように空気を循環させているデシケータ内に保存した。

2.3 水和停止

後述する粉末 X 線回折 (XRD) および選択溶解には、水和停止を行った試料を用いた。材齢 91 日において、ハンマーで 2 mm 以下の小片に粉碎した後、直ちにイソプロパノールに 30 分程度浸漬させ、吸引濾過により粉末試料とイソプロパノールを分離した。その後、再度イソプロパノールに 6 時間浸漬後、イソプロパノールの分離

作業を行い、水和停止した。20±1°Cの恒温室にて 2 週間 11%RH 環境下で乾燥を行った後、高速振動試料粉碎機を用いて微粉碎し、XRD 用の試料は 90 μm 以下、選択溶解用の試料は 125 μm 以下に分級を行った。それぞれの試料は各分析に供するまで密閉容器に詰め、11%RH に保たれたデシケータ中に保存した。

また、走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察にも水和停止を行った試料片を用いた。ハンマーで 5 mm 角程度に粉碎した後、直ちにイソプロパノールに浸透させ、24 時間後にイソプロパノールを交換し、さらに 5 日間浸透させた。その後、ロータリーポンプによる真空脱気を 5 日間行った。

2.4 試験項目および方法

(1) 長さ変化および質量変化測定

長さ変化測定は、画像寸法測定器 (KEYENCE 社製, IM-8000 シリーズ, 画像分解能 0.0068 mm/px, 測定精度 0.1 μm) を用いて、試験体の直径の長さを測定した。また、質量変化測定は、試験体のみを容器から取り出し、事前に質量を測定した容器に入れて測定を行った。水酸化カルシウム飽和水溶液から試験体を取り出してウェスで表面の水を拭き取った直後に質量および長さの測定を行い、各相対湿度での乾燥を開始した。長さおよび質量のどちらも水中養生状態の試験体を基準とした。

(2) 熱重量分析 (TG)

強熱減量の測定は、TG-DSC (TA instruments 社製) を使用し、水和停止を行った 11%RH 乾燥状態の粉末試料を用いた。試料重量は 20±2 mg, 20°C から 1000°C まで昇温速度 10°C/min, N₂ フロー環境下で測定を行った総強熱減量 (LOI) から、結合水量を算出した。

(3) 粉末 X 線回折 (XRD) および定量 Rietveld 分析

試料の各セメント鉱物および水和物の測定は、水和停

止を行った 11%RH 乾燥状態の粉末試料を対象に、XRD により行った。測定条件は X 線源 Cu-K α 、管電圧 30 kV、管電流 10 mA、走査範囲 2 θ =2~70 $^\circ$ 、ステップ幅 0.02 $^\circ$ 、スキャンスピード 2 $^\circ$ /min とした。解析には、ソフトウェア TOPAS ver.6.0 を使用した。その測定結果からセメント鉱物の反応率を算出した^{5,6)}。

(4) 選択溶解

フライアッシュの反応率は、遠心分離法⁷⁾を用いた選択溶解により測定した⁸⁾。酸溶解には 2N 塩酸を使用し、60 $^\circ$ C で 15 分間保持した。

(5) 吸着試験

吸着試験では、乾燥を開始する直前の試験体を使用した。試験体は乳鉢を用いて粉砕し、ふるいで 25 μ m 以上 75 μ m 以下に分級した。窒素吸着試験用に 75 \pm 5.0 mg、水蒸気吸着試験用に 25 \pm 5.0 mg の試料を試料管に投入し、室温環境下でそれぞれサンプル毎に 3 時間の真空乾燥を行った。窒素吸着等温線は、窒素吸着測定装置 (Microtrac BEL 社製、BELSORP-mini II) を用いて、容量法により 77.4 K 環境下で測定を行った。測定点は吸着量増減許容量 5.00 cm³ (STP) g⁻¹、平衡時間 180 sec. とし、相対圧 P/P₀=0.05 から 0.98 まで 0.02 刻みとし 0.98 を折り返し地点とした。

水蒸気吸着等温線は定容法の蒸気吸着法 (Microtrac BEL 社製、BELSORP-max II) により、20 $^\circ$ C 環境下で測定を行った。平衡点は許容圧力較差 6.6 Pa/min、平衡時間 120 sec. とし、測定点は相対圧 P/P₀=0.05 から 0.95 まで 0.02 刻みとし、0.95 を折り返し点とした。両試験における測定結果は、105 $^\circ$ C 乾燥を行ったセメント硬化体 (hardened cement paste, hcp) 1 g あたりの吸着量 (mg/g-dried hcp) として算出した。

吸着試験による比表面積は、BET 理論⁹⁾を用いて算出した。その際、窒素分子の有効断面積には 0.162 nm²、水分子の有効断面積には 0.114 nm² を用いた¹⁰⁾。

(6) ¹H-NMR Relaxometry

核磁気共鳴緩和時間測定装置 (Oxford Instruments 社製、MQC+) により測定した。試験体には 1 mm 角以下に粉砕したものを使用した。測定により取得した減衰曲線に対してラプラス逆変換を行うことで緩和時間ごとのピークを確認することができる¹¹⁾。

3. 実験結果

3.1 質量変化率と長さ変化率

図-1 に N55_F0 と N55_F20 で比較した質量変化率を示す。N55_F0 に比べていずれの相対湿度においても N55_F20 の変化率の方が大きくなっている。60%RH と 40%RH で乾燥させた場合、どちらも変化率は乾燥初期 (乾燥開始から 1~3 日程度) を境に勾配が変化している

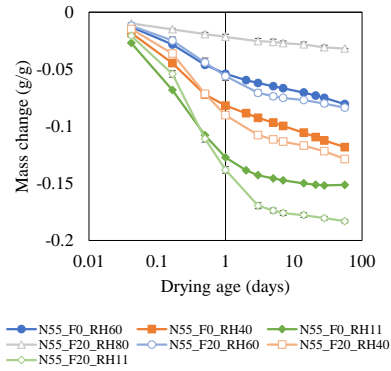


図-1 質量変化率

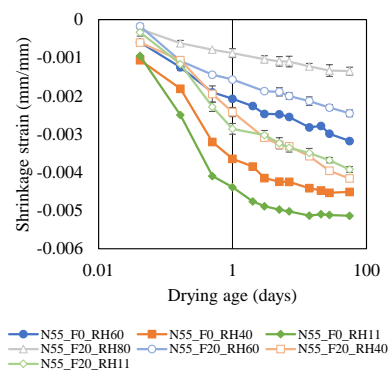


図-2 長さ変化率

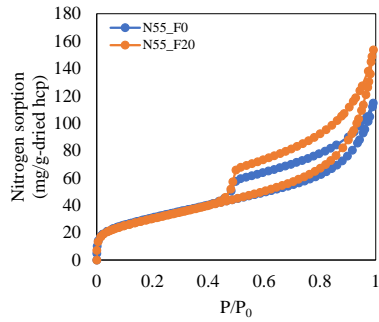
が、N55_F0 に比べて N55_F20 は乾燥初期の勾配が大きく、その後の勾配は小さくなっている。このことから、フライアッシュで置換すると乾燥初期の脱水量が大きくなると考えられる。また、11%RH で乾燥させた場合においては、N55_F20 の方が乾燥材齢 1 日以降の変化率が大きくなっていることが確認された。

図-2 に N55_F0 と N55_F20 で比較した長さ変化率を示す。乾燥湿度によらず、変化率は N55_F0 より小さくなっている。また、乾燥開始後 14 日で N55_F20_RH40 と N55_F20_RH11 の変化率が逆転していることが確認された。乾燥材齢 56 日時点では、いずれも平衡状態にはならず変化が続いていた。

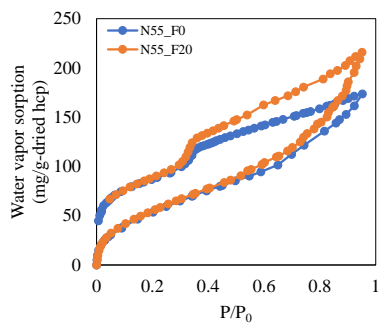
3.2 窒素吸着試験および水蒸気吸着試験

図-3 に窒素吸着等温線および水蒸気吸着等温線を示す。窒素吸着等温線について、N55_F0 に比べて、P/P₀=0.50 以上の N55_F20 の吸着量が多くなっている。グランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法を用いて空隙径分布を算出すると、1.31~1.61 nm, 4.88~15.2 nm のサイズの空隙量が大きくなっていることが確認される。

水蒸気吸着等温線は、P/P₀=0~0.40 ではほとんど同じ吸着量であるが、P/P₀=0.40 以上では N55_F20 の吸着量の方が大きくなるという傾向がみられた。P/P₀=0.40 の時の



(a) 窒素吸着等温線



(b) 水蒸気吸着等温線

図-3 吸着等温線

空隙径は、ケルビン式から算出でき 1.17 nm であることがわかる。このことから、1.17 nm 以下の空隙の量に違いは見られないが、フライアッシュを置換すると、1.17 nm 以上のサイズの空隙が増加していると考えことができ、これは窒素吸着試験の結果と整合する。

3.3 XRD および Rietveld 分析

表-3 に Rietveld 分析から算出した封緘状態のセメント硬化体 1 cm³ 中に存在する C-S-H および CH の質量・体積を示す。C-S-H について、質量、体積ともに N55_F20 の方が大きくなっている。一方で、CH については質量、体積ともに N55_F20 の方が明らかに小さくなっていた。

3.4 ¹H-NMR Relaxometry

図-4 に ¹H-NMR Relaxometry から算出したセメント硬化体中の水分量の成分分析結果を示す。試験体を 1000 °C で 30 分間乾燥させた時の質量減少量から自由水・結合水含めた水分量を算出し、Solid echo 法¹²⁾で得られた自由水と結合水の比を割り当てた。自由水量は CPMG 法¹³⁾により求めたピーク分布の割合で水分の種類ごとに分配した。縦軸はセメント 1g に対応する水分量を表している。N55_F0 と比較して、N55_F20 の結合水量が減少していることが確認できる。これは、フライアッシュのポゾラン反応の際に内部の CH が消費されるためであると考えられる。Interlayer 水は N55_F20 の方が多くなっているが、ゲル空隙水はほとんど違いがみられなかった。

表-3 セメントペースト 1 cm³ あたりの C-S-H および CH の質量・体積

Sample ID	C-S-H		CH	
	Mass (g)	Volume (cm ³)	Mass (g)	Volume (cm ³)
N55_F0	0.79	0.33	0.25	0.11
N55_F20	0.91	0.38	0.082	0.037

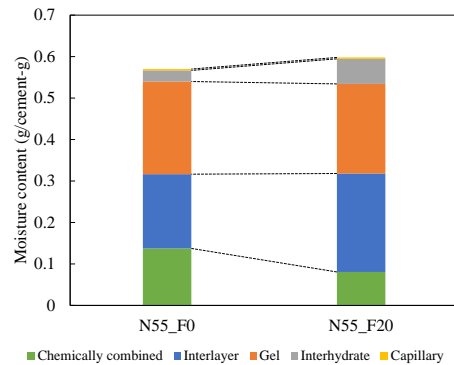


図-4 ¹H-NMR から算出した水分量

4. 考察

表-4 に N55 と N55_20 の乾燥直前の窒素吸着試験および水蒸気吸着試験による比表面積（以降はそれぞれ SSA_{N2}, SSA_{H2O}）を示す。また、Ca/(Si+Al)モル比（以下 Ca/(Si+Al)）と封緘状態の H₂O/SiO₂モル比（以下 H/S）および ¹H-NMR Relaxometry から算出した Interlayer とゲル空隙の横緩和時間（T₂）も記載する。封緘状態の H/S はセメント硬化体に存在する水分と C-S-H 以外の水和物の結晶水の差を H₂O とし、それを SiO₂ のモル数で除して算出した。まず、比表面積について、N55_F20 の方が SSA_{H2O} は大きくなっているが、SSA_{N2} はほとんど違いがみられない。このことから、フライアッシュから生成された C-S-H は Jennings らが提唱した HD C-S-H のような窒素吸着試験では測定することのできない緻密な構造¹⁴⁾をより多く持つのではないかと考えられる。Ca/(Si+Al)については、N55_F20 の方が小さくなっている。これは、Ca の含有量が少ないフライアッシュのポゾラン反応により生成された C-S-H の Ca/(Si+Al)が低いため、平均値としてフライアッシュを添加した方が Ca/(Si+Al)は小さくなっていると考えられる。また、T₂に関して、Interlayer については N55_F20 の方がわずかに大きくなっている。一方で、ゲル空隙については、N55_F20 の方が明らかに大きくなっていることが確認できる。¹H-NMR Relaxometry において、T₂ は拘束が強いほど短くなるため、セメント硬化体に存在する水においては緩和時間が長いほど空隙径が大きいことを示す。ここで、注意すべ

表-4 それぞれのペーストの C-S-H の性質

Sample ID	SSA (m ² /g)		H/S		Composition		T ₂ (ms)		Reaction
	H ₂ O	N ₂	Saturated	Ca/(Si+Al)	Saturated	Interlayer	Gel pore	degree of Fly ash	
N55	190	90	5.99	1.70	C _{1.70} SH _{5.99}	0.098	0.27	-	
N55_F20	195	89	5.89	1.34	C _{1.34} SH _{5.89}	0.15	0.52	0.59	

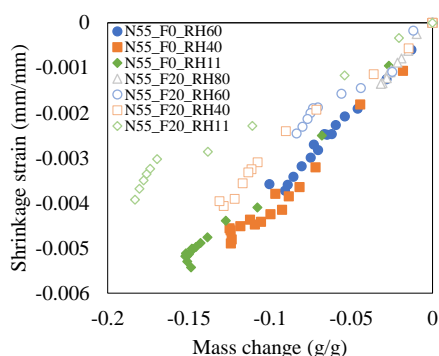


図-5 質量変化-長さ変化関係

き点としては、フライアッシュを添加した系では、材料由来の磁場の不均一性の影響によって緩和時間の減少が生じるが、これを踏まえても、フライアッシュを添加した方が緩和時間は増加しているため、ゲル空隙の空隙径は大きくなっているといえる。一方で、フライアッシュを添加してゲル空隙の径が大きくなってもゲル空隙水の量に変化はない (図-4 参照)。

水粉体比およびフライアッシュ置換率による乾燥収縮の違いについて分析するため、図-5 に N55 と N55_F20 の質量変化-長さ変化関係を示す。Almudaiheem らの研究¹⁵⁾では、セメント硬化体、モルタルおよびコンクリートの乾燥過程における質量変化-長さ変化関係は同一曲線で表されるとされているが、本実験では異なる結果となった。80%RH で乾燥させた試験体は N55_F0 と同様の勾配となっているが、60%RH 以下で乾燥させた系は、N55_F0 の曲線と比較して、乾燥初期に勾配が変化していることが確認される。乾燥初期では、長さ変化率に対して質量変化率が大きくなっている、すなわち、収縮を伴わない脱水が生じていると考えられる。その後は、質量変化率の増加が遅くなり、乾燥開始後 14 日程度からは N55_F0 の曲線の乾燥が進んだ方 (図で左側に示される方) の勾配に近づいている。

一般に、95%RH を境界に勾配が変化することが報告されているが、本検討ではそれよりも低湿度域において、勾配が変化することが観測された。このことから、フライアッシュの添加によって、ゲル空隙からの水分逸散に対する収縮への寄与率が変化していると解釈できる。この解釈の下で、図-3 の脱着線に現れるように、

N55_F20_RH80, N55_F20_RH60, N55_F20_RH40 においては、キャピテーション¹⁶⁾がおきていないという状態での収縮挙動になっていて、N55_F20_RH11 においてはキャピテーションがおきていて、ゲル空隙中の水が全部抜けていると考えたとすると勾配の変化を矛盾なく説明できる。言い換えれば、キャピテーションの水の分だけドリフトしているので、他のデータの質量変化-長さ変化の関係曲線からずれていると読み取れる。このことは図-1 をみても、急激に水がぬけたあとの挙動が異なることから裏付けられるといえる。

上記にみられる挙動と C-S-H の性質との関係性については、おそらくフライアッシュの添加によって生成される C-S-H の Ca/(Si+Al) の低下に従って (表-4 参照)、C-S-H の層間間隔が大きくなっていることに由来すると考えることができる^{17,18)}。この仮説は、フライアッシュの置換率が大きくなるほど水蒸気吸着等温線の高相対圧域の吸着量が大きくなっていること、¹H-NMR Relaxometry の横緩和時間 (T₂) から空隙径が増大していることと整合するが、詳細な検証については今後の課題としたい。

5. 結論

本研究では、普通ポルトランドセメントおよびフライアッシュで 20%置換したセメント硬化体において、80, 60, 40, 11%RH に乾燥させたときの質量変化、長さ変化測定を行い、混和材の有無による変化について検討を行った。

本研究で得られた知見は以下の通りである。

- 1) 質量変化率について、60, 40%RH で乾燥させた試験体は、フライアッシュの有無によらず同様の経時変化を示していた。長さ変化率について、フライアッシュ置換率にかかわらず変化量は N より小さくなっていた。また、フライアッシュを添加した場合、40%RH と 11%RH の試験体の変化量が逆転していることが確認された。
- 2) 水蒸気吸着等温線および ¹H-NMR Relaxometry から取得した横緩和時間の成分分析から、フライアッシュを添加するとゲル空隙の径が大きく、量も多くなることが確認された。
- 3) 質量変化-長さ変化関係から、フライアッシュを混和すると低湿度域において勾配が変化しており、ゲ

ル空隙からの水分逸散に対する収縮への寄与率が変化していると考えられる。これは、乾燥湿度によってゲル空隙中に存在する水分の状態の違いによって生じる差異であると推察される。

謝辞

本研究は、科学研究費・基盤研究 A (18H03804) 処女乾燥化におけるセメント系材料の水分移動メカニズムの解明および本研究は、資源エネルギー庁・受託研究・令和 4 年度原子力安全性向上に資する技術開発事業の支援を受けた。

参考文献

- 1) 丸山一平, 岸直哉: セメント硬化体の収縮理論, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 74, No. 642, pp.1395-1403, 2009.8
- 2) Powers T. C., Brownyard T. L. : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste Part 1. A Review of Methods That Have Been Used for Studying the Physical Properties of Hardened Cement Paste, Journal of the American Concrete Institute, Vol.18, No.2, pp.101-13, 1946
- 3) Umeki. Y. et al. : Outline of Guidelines for Maintenance and Management of Structures in Nuclear Facilities, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.14, pp.645-663, 2016
- 4) 田沢栄一, 笠井哲郎: フレッシュセメントペーストのダブルミキシング効果, 土木学会論文集, Vol. 396, pp.135-142 (1988)
- 5) De La Torre A. G, Bruque S., Aranda M. A. G. : Rietveld quantitative amorphous content analysis, Journal of Applied Crystallography, Vol.34, No.2, pp.196-202, 2001
- 6) Maruyama I., Igarashi G. : Cement reaction and resultant physical properties of cement paste, J. Adv. Concr. Technol. 12, pp.200-213, 2014
- 7) 浅賀喜与志ほか: セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, No.7, pp.397-400, 1982
- 8) 梅木翔太, 丸山一平: フライアッシュセメント硬化体の圧縮強度推定に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.1, 2020
- 9) Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. : Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. 60 pp.309-319, 1938
- 10) Odler I. : The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials, Cem. Concr. Res. 33 pp.2049-2056, 2003
- 11) Gajewicz A. M. : Characterisation of cement microstructure and pore - water interaction by ^1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry, PhD thesis, University of Surrey, 2014
- 12) Meiboom S., Gill D. : Modified Spin Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, Review of Scientific Instruments, Vol.29, pp.688-691, 1958
- 13) Muller A. C. A. : Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ^1H NMR, PhD thesis, EPFL, 2014
- 14) Tennis P.D, Jennings H.M. : A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.855-863, 2000
- 15) Almdaihem J.A., Hansen W. : Effect of Specimen Size and Shape on Drying Shrinkage of Concrete, ACI Mater. J. 84, pp.130-135, 1987
- 16) Maruyama I., Rymeš J., Vandamme M., Coasne B. : Cavitation of water in hardened cement paste under short-term desorption measurements, Materials and Structures/Materiaux et Constructions. 51, 2018
- 17) 丸山一平ほか: コンクリート中のケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) とは何か〜キャラクターゼーションと性能発現機構〜, 一般社団法人セメント協会 (2018)
- 18) A. Morshedifard, S. Masoumi, M.J.A. Qomi, Nanoscale origins of creep in calcium silicate hydrates, Nat. Commun. 9, 1785, 2018