

論文 拡張 BET 理論に基づくセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルの提案

五十嵐 豪*1・丸山 一平*2

要旨 : Brunauer *et al.*によって提唱された多分子層吸着理論をもとに相対圧全域にわたる物理吸着性状の評価を可能とする拡張 BET 理論を導出した。拡張 BET 理論を用いてセメントペーストの水蒸気吸着等温線の吸脱着プロセスにおける水蒸気吸着性状の分析を行い、C-S-H の結晶構造の変化と関連付けられることを示した。拡張 BET 理論による分析結果から吸脱着プロセス中に生じる C-S-H の水蒸気吸着性状の変化をモデル化し、長期乾燥による変化、ヒステリシス、低圧ヒステリシスを再現可能な水蒸気吸着等温モデルを提案した。

キーワード : 拡張 BET 理論, 水蒸気吸着等温線, ヒステリシス, 低圧ヒステリシス, 水蒸気吸着等温モデル

1. はじめに

セメントペーストやコンクリートの性質は、乾燥によって変化することが知られており、その解明にはカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) の分子構造とナノスケールの凝集構造におけるコロイド的性質の両者を理解する必要がある。このとき、C-S-H が微晶質かつ分析に伴う乾燥により容易に変質を生じることから粉末X線回折や電子顕微鏡観察などにより定量的評価を行うことは確立されていない。本検討では、セメントペーストの水蒸気吸着等温線を分析することにより、間接的に外部環境による長期的な乾燥などに伴う変質を評価する手法の確立を目的とした。

これまでに Brunauer *et al.*によって提唱された多分子層吸着理論¹⁾ (以下、BET 理論) は、ある吸着等温線をなす材料の比表面積を求めるために有効な手法であるが、一般的に吸着等温線の相対圧 0.05~0.40 の領域のみしか評価、再現できないことが知られており、修正された理論がいくつか提案されている^{2),3),4)}。本検討では、BET 理論について、ある面とその相対面から生じる水蒸気-固体表面間にはたらくポテンシャル場の重ねあわせを考慮することにより、相対圧全域にわたる物理吸着性状の評価を可能とする理論への拡張を行い、吸脱着プロセス中に生じるセメントペーストの水蒸気吸着性状の変化を評価することを試みた。その後、拡張 BET 理論による分析結果から得られた水蒸気吸着性状の変化に基づくヒステリシスを再現可能な水蒸気吸着等温モデルの構築を行った。

2. 拡張 BET 理論の導出

BET 理論が、実際の粉体、多孔体の吸着等温線を低圧域までしか再現できない理由は、BET 理論において、あ

る一面を取り囲む無限の自由空間において、その一面からの吸着ポテンシャルと吸着質の気相と液相の化学ポテンシャル差しか考慮されていないことから、BET 理論によって再現される吸着等温線 (BET カーブ) は、相対圧 $P/P_0=1$ において吸着量が無限大に発散する曲線形状となるためである。一方、実際の粉体、多孔体は、球状空隙の直径やスリット状空隙のスリット幅を保ち相対する面 (相対面) から相互に影響を受ける制限空間であり、吸着量は有限な値となる。例えば、グラファイト- N_2 間の吸着においてスリット幅の変化による相対面との相互作用ポテンシャル場の変化が報告されているが⁵⁾、C-S-H を構成しているカルシウムシリケート層と水蒸気との相互作用を考えた場合、層の表面が負の電荷をもつこと、層間に Ca^{2+} イオンがあること、水蒸気が極性分子であることから、グラファイト- N_2 間の相互作用と比較して自由空間と制限空間のポテンシャル場の変化がはるかに大きくなっていると予測される。

以上から、セメントペーストのようなメソポアやマイクロポアをもった吸着媒へ BET 理論の適用を考えた場合には、相対面から相互に作用する吸着エネルギーの影響を考慮すべきことを意味する。そこで、本検討では、相対面からの吸着ポテンシャル場の重ね合わせによって生じる作用空間の制限を考慮するために、BET 吸着等温式に対して相対圧へ乗じる低減係数 α を導入した拡張 BET 吸着等温式を提案する。相対圧へ乗じる低減係数 α は相対面との相互作用による吸着ポテンシャル場の作用空間の低減率であると考えられる。このとき、作用空間から固体表面に凝縮する速度は、自由空間と作用空間における気体分子の存在比から、凝縮速度 γ_c を表す式中の圧力 P に α を乗じて、以下のように表される。

*1 名古屋大学 大学院環境学研究所 日本学術振興会特別研究員 DC (学生会員)

*2 名古屋大学 大学院環境学研究所 准教授 博士(工学) (正会員)

$$\gamma'_c = \alpha \cdot aP(1 - \theta) \quad (1)$$

ここで、 θ は表面被覆率、 a は比例定数を表す。上式を用いて、文献6)に示す BET 理論式の導出と同様に展開すると、(2)式に示す拡張 BET 理論式が得られる。なお、この関数形は、第 2~9 層への吸着熱が凝縮熱よりも大きいと仮定して導かれた Anderson の提案する修正 BET 式において、 $j=1$ としたものと一致が確認された⁴⁾。

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\alpha P}{(P_0 - \alpha P)[1 + \alpha(c-1)P/P_0]} \quad (2)$$

ここで、 P/P_0 は相対圧、 v は圧力 P において吸着される気体の容積、 v_m は表面が完全に気体の単分子層で覆われたときの気体の容積、 c は吸着エネルギーに関する定数である。低減係数 α が、 $c=10$ 一定にしたときに拡張 BET カーブの形状にどのような変化を与えるかについて図-1 に示す。相対面が十分に遠いとき、吸着ポテンシャル場に影響を与えないため、 $\alpha=1$ となり、従来の BET 理論式による BET カーブと一致する。ここから、相対面が近づいたときを考えると、 α の低下に伴い、拡張 BET カーブは無限に発散する形状から、傾きが低下していき、有限な値を示す形状となる。

また、拡張 BET 式から、細孔内における最大吸着分子層数 L_{max} が以下のように算出される。

$$L_{max} = 2 \times \frac{v_{max}}{v_m} = \frac{2c\alpha}{(1-\alpha)[1 + \alpha(c-1)]} \quad (3)$$

ここで、BET 理論式と同様にして、(2)式を変形すると、

$$\frac{\alpha P}{v(P_0 - \alpha P)} = \frac{c-1}{v_m c} \frac{\alpha P}{P_0} + \frac{1}{v_m c} \quad (4)$$

と表される。このとき、 $(1/v)[(\alpha P/P_0)(1/[1-(\alpha P/P_0)])]$ と $\alpha P/P_0$ の関係をプロットすると BET プロットと同様に、その勾配と切片から容易に v_m と c を求めることができる。しかし、このときあらかじめ α を決めておく必要がある。そこで、本検討における実験値の評価においては、BET 理論式から得られた v_m で吸着等温線を除した値である標準吸着等温線と吸着パラメータ c によって、 α の初期値を決定してから拡張 BET プロットにより、 v_m と c を再計算し、得られた拡張 BET プロットにおける v_m と c から α を再計算するという 2 回の収束計算から決定することとした。図-2、図-3 に BET プロットと拡張 BET プロットによる回帰からそれぞれ得られた BET カーブ、拡張 BET カーブとセメントペーストの水蒸気吸着等温線の実験値の比較を一例として吸着プロセス、脱着プロセスに分けて示す。両図に示されるように、従来の BET カーブでは、実験値を低压域までしか再現できないことが

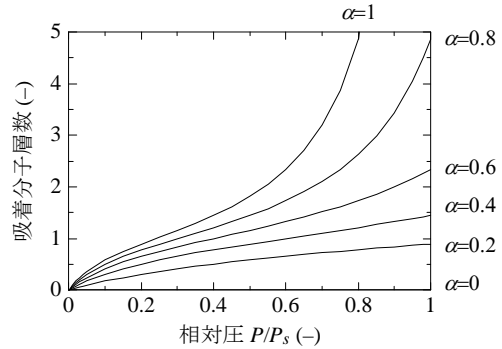


図-1 $c=10$ 一定のときの低減係数 α の変化による拡張 BET カーブの変化

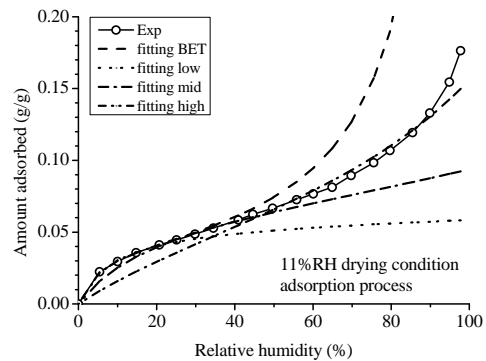


図-2 拡張 BET 式による回帰例 (吸着プロセス)

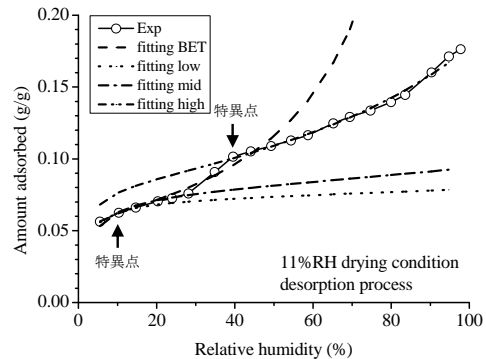


図-3 拡張 BET 式による回帰例 (脱着プロセス)

確認できる (凡例: fitting BET)。これは、相対圧 0.40 を超えた付近から、BET カーブが急激に増加するためである。一方、本検討で導出した拡張 BET 理論式に基づく回帰では、相対圧に応じてパラメータを変化させることで、吸着等温線全域の回帰が可能となる。このとき、脱着プロセスにおいては、40%RH、11%RH 付近において、回帰で得られるパラメータが大きく変化する点 (以下、特異点) が確認されたため、その回帰点を境界として、圧力域を 3 つに分割 (凡例: fitting low, fitting mid, fitting high) し、それぞれ異なる値で回帰した。一方、吸着プロセスにおいては、特異点の確認されなかったため、脱着プロセスにおける特異点と同じ吸着量となる相対圧を境界として、圧力域を 3 つに分割し、回帰した。

3. 拡張 BET 吸着等温式による実験値の評価

本節では、拡張 BET 式を用いて、図-4 に示される既報⁷⁾で得られた長期乾燥による水蒸気吸着等温線の変化について評価を行う。供試体は、W/C=0.55 の白色ポルトランドセメントペーストで、6 ヶ月間水中養生した後、異なる乾燥条件で6 ヶ月間乾燥を行った後、粉碎した粉末試料である。同一のパラメータで回帰する領域を吸着プロセス、脱着プロセスそれぞれにおいて、低湿度域、中湿度域、高湿度域の3つの領域に分離して評価を行った。境界は、2章で述べたように特異点を基に、吸着プロセスにおいては、低湿度域は 0~30%RH、中湿度域は 30~60%RH、高湿度域は 60~100%RH で分離し、脱着プロセスにおいては、低湿度域は 0~10%RH、中湿度域は 10~40%RH、高湿度域は 40~100%RH で分離した。回帰により得られた水蒸気吸着等温試験中（吸着プロセス：低湿度域→中湿度域→高湿度域→脱着プロセス：高湿度域→中湿度域→低湿度域）の拡張 BET 式のパラメータの変化について考察を行う。このとき、単分子層吸着に必要な吸着水量 v_m は、脱着プロセス、高湿度域で得られた $v_{m,des\ high}$ で除した値 $k_{v,h}$ で整理し、低減係数 α は、最大吸着分子層数 L_{max} で整理する。規格化した単分子吸着水量 $k_{v,h}$ の変化の変と吸着パラメータ c の変化を図-5、最大吸着分子層数 L_{max} の変化を図-6 に示す。

図-4 をみると、単分子吸着水量 v_m は、低湿度域において中・高湿度域よりも小さいもの大きな変化は生じていないことがわかる。次に、図-5 をみると、吸着パラメータ c は、吸着プロセスと脱着プロセスを比較すると、脱着プロセスのほうが大きい傾向が確認できるが、吸着、脱着それぞれのプロセス中の変化はあまり見られない。このことから、低湿度域でほとんど吸着しないような疎水的な吸着サイトへ高湿度域で新たに吸着が生じているとは考えにくい。つまり、水蒸気吸着等温線全域の形状は、セメントペーストの空隙を C-S-H の層間空隙とその外側の毛管空隙ととらえたとき、より親水的な C-S-H の層間空隙への吸着⁸⁾によって決定しているといえる。これは、層間への吸着（インターカレーション）がほとんど生じない無極性分子である N_2 を用いた吸着等温線が水蒸気吸着等温線と比較してはるかに吸着量が小さい⁹⁾ことから裏付けられる。また、エトリンガイト、モノサルフェートなどの水和生成物が水蒸気吸着等温線に及ぼす影響については、別途、純薬合成を行い同条件の吸着等温線を取得し、セメントペーストの吸着量の1割弱を占めることを確認しているが、吸着等温線の形状にはほとんど影響しないことを確認している。

一方、図-6 をみると、水蒸気吸着等温線における最大吸着分子層数は、4~5 層であり、低・中湿度域において2~3 層に減少していることがわかる。このことを考察

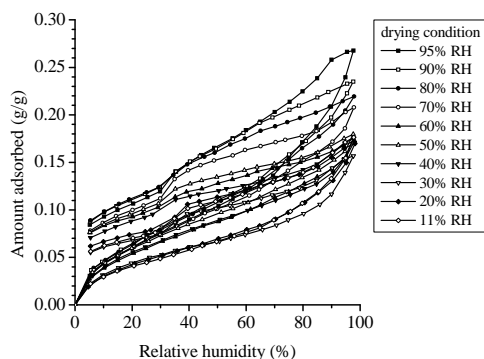


図-4 セメントペーストの水蒸気吸着等温線

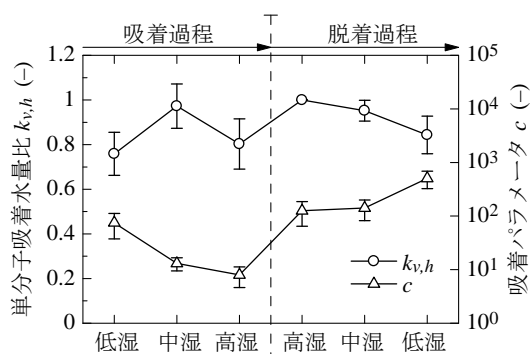


図-5 単分子吸着水量と吸着パラメータの変化

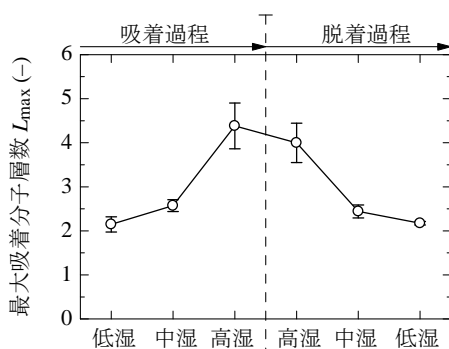


図-6 最大吸着分子層数の変化

するために、トバモライトグループの結晶構造に着目すると、図-7 に示すように、14Å トバモライトはカルシウムシリケート層間に5層分、11Å トバモライトは3層分の結晶サイト層（ c 軸上において同じ位置に存在する結晶サイトの集合と定義する。）が存在し、そこに H_2O 分子、 Ca^{2+} イオン、ブリッジングの Si 四面体が存在することによって結晶格子が形成され、乾燥・加熱を受けると 14Å→11Å→9Å へと結晶格子が変化することが報告されている¹⁰⁾。同様に、図-8 に示されるように、合成 CSH(I)が飽和塩を用いた乾燥に伴い層間距離が低下し、40%RH 付近に急激な低下が報告されていることから¹¹⁾¹²⁾¹³⁾、セメントペースト中の C-S-H は、吸着等温試験中の乾湿プロセスで層間への水分子の出入りとともに層間距離および結晶サイト層が変化していると考えられる。

以上の観点から、セメントペースト中の C-S-H はトバモライトグループの結晶構造の変化のように、水蒸気吸着試験中に層間へ水蒸気が吸着するとともに、吸着プロセス中に $9\text{\AA} \rightarrow 11\text{\AA} \rightarrow 14\text{\AA}$ 、脱着プロセス中に $14\text{\AA} \rightarrow 11\text{\AA} \rightarrow 9\text{\AA}$ のように、層間にある結晶サイト層の数が増減すると仮定すると、セメントペーストの水蒸気吸脱着等温線の挙動が説明できる。ここで、最大吸着分子層数 L_{max} が、低・中湿度域においては3層、高湿度域においては5層よりも小さい値を示したのは、層間の中央の結晶サイト層の一部もしくはすべてが Ca^{2+} イオンによって占められていることや折り返し点が $98\%RH$ であり飽和圧から若干小さいことを考えると整合性がある。

上記の仮定のもと、ヒステリシスについて考察すると、吸着側では単なる物理的吸着水として侵入した水蒸気が、脱着側では物理的吸着とともに、カルシウムシリケート層の構成元素および層間の Ca^{2+} イオンからクーロン力を受けるためだと考えられる。これは、粘土鉱物においてよく知られる現象であり、層間内の吸着層における吸着分子の性質、運動性はポテンシャル場および層間の凝集力による圧縮応力によって、バルクでの状態とは大きく異なることが知られている¹⁴⁾。また、分子動力学シミュレーションにおいて 11\AA トバモライトの水蒸気吸着等温線にみられるヒステリシスがクーロン相互作用によって再現されることが報告されている¹⁵⁾。その他の傍証として、Muller et al. が、十分水和したセメントペースト中には凝縮水が存在しないことを報告している¹⁶⁾。同様に、脱着プロセスにのみ吸着性状が急激に変化する特異点が表れる現象について考察すると、吸着プロセスでは、吸着が生じた層間から徐々に押し広げられるのに対して、脱着プロセスでは、C-S-H の結晶構造の一部の結晶水として整列し、各結晶サイト層からすべての結晶水が失われるまで、結晶格子が維持されるためだと考えられる。

一方で、水蒸気吸着等温線の挙動が C-S-H の層間への吸着で決定しているということは、長期乾燥によって生じる相対圧全域にみられる吸着量の低下や、吸着プロセス後の脱着プロセスにおける単分子層吸着量の増加は、C-S-H 自体(カルシウムシリケート層)の分解ではなく、カルシウムシリケート層の成す層間の剥離および再生成によって生じると考えられる。このことは、長期乾燥によって結合水量はあまり低下していないことや⁷⁾、前処理乾燥が必要な電子顕微鏡観察において層状構造が観察されること¹⁷⁾から裏付けられる。

以上から、セメントペースト中の C-S-H がトバモライトのように層間の水分子の出入りによって結晶構造が変化すると仮定すると、セメントペーストの水蒸気吸着の挙動が矛盾なく説明できる。これは、セメントペーストの吸着等温線が BET 理論式で評価できないことに基づ

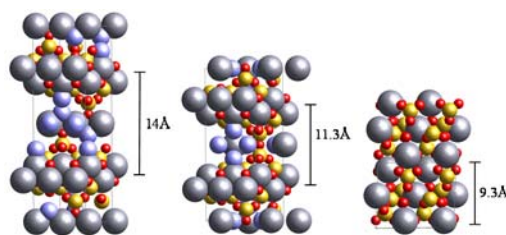


図-7 トバモライトグループの単位結晶格子
(左: 14\AA , 中: 11.3\AA , 右: 9.3\AA)
(灰色: Ca, 黄色: Si, 赤色: O, 水色: H_2O を表す)

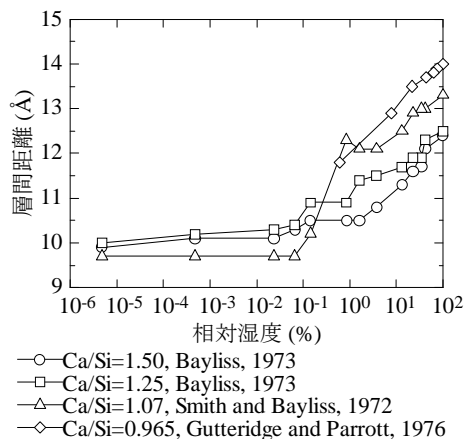


図-8 CSH(I)の層間距離と相対湿度の関係

いて提案された、C-S-H の層間が単分子層で満たされ、それ以上の吸着はすべて層間外部への吸着ととらえた Brunauer のモデルを否定するものである¹⁸⁾。

4. 拡張 BET 理論に基づく水蒸気吸着等温モデルの提案

前章までに得られた知見から、拡張 BET 理論に基づいて、長期乾燥に伴う水蒸気吸着等温線の変化や、ヒステリシスや脱着プロセスにみられる特異点といったセメントペーストの水蒸気吸着等温線の特徴を再現可能な水蒸気吸脱着等温式 $f_w(h)$ を示す。このとき、水蒸気吸脱着線の長期乾燥の影響による全体的な吸着量の低下は w_m で、ヒステリシスを伴う水蒸気吸脱着線の形状は形状関数 $f_{w0}(h)$ で再現される。

$$f_w(h) = w_m \cdot f_{w0}(h) \quad (5)$$

ここで、 h は、吸着等温試験中の相対湿度(-)、 w_m は、各乾燥条件において単位セメントペーストあたりの単分子層吸着に必要な吸着水量($\text{g}_{\text{wat}}/\text{g}_{\text{hcp}}$)、 $f_{w0}(h)$ は、水蒸気吸着等温試験中の各湿度における吸着分子層数(-)である。

まず、 w_m について説明する。セメントペーストの吸着水量は、C-S-H の分子構造と層間を形成しているカルシウムシリケートレイヤーの量で、セメントペーストの吸着水量は決定されるはずである。このことを踏まえて、

本検討では、 w_m を以下の関数で表現した。

$$w_m = k_{IL} \cdot m_{CSH} \cdot v_{CSH} \quad (6)$$

ここで、 k_{IL} は、カルシウムシリケート層表面のうち、層間表面を形成している割合で、層間数 n_{IL} から幾何学的に $k_{IL} = 2n_{IL}/(n_{IL}+1)$ で決定される。各乾燥条件における層間数 n_{IL} は、図-9 に示される既報¹⁹⁾と同様にして得られたX線散乱分析によるディスク厚さと長期乾燥を行った相対湿度の関係から、飽水時に10層、0%RHで2層を通るような相対湿度に関する(7)式に示す対数関数で近似した。これは、C-S-Hのグロブユールが10~20層からなるnmオーダーの集合体であること¹⁷⁾と、14Å、11Åトバモライトの単位結晶格子が2層分であること¹⁰⁾から決定した。なお、既報⁷⁾では各乾燥条件において平衡状態とみなせるまでの長期乾燥を行ったが、乾燥期間が水蒸気吸着性状に及ぼす影響について議論するときには、各乾燥条件において層間数の時間変化を取得することで対応可能である。

$$n_{IL} = -1.7 \ln(1.009 - h_{exp}) + 2 \quad (7)$$

ここで、 h_{exp} は、長期乾燥時を行った相対湿度(-)である。
 m_{CSH} は、セメントペースト中のC-S-H量で、XRD/リートベルト解析から得られた非晶質量(g_{csh}/g_{bcp})とした。
 v_{CSH} は、カルシウムシリケートレイヤー表面の単分子層吸着に必要な吸着水量(g_{wat}/g_{csh})である。なお、 v_{CSH} は、C-S-Hの化学組成と結晶構造が明らかになれば、結晶学的に単位格子中の各層のサイト数から決定するはずだが、未確定な要素が多いことから、11%RH乾燥条件での脱着側の拡張BET比表面積とX線散乱分析から得られた層間数(≒2)を(6)式へ代入して間接的に算出した。次に、形状関数 $f_{w0}(h)$ について説明する。 $f_{w0}(h)$ はカルシウムシリケート層の単分子層吸着に必要な吸着水量に対する層間水量の比(吸着分子層数)で、拡張BET吸着等温式に基づいて以下のような関数とする。

$$f_{w0}(h) = k_{v,h} \cdot \frac{c_h \alpha_h h}{(1 - \alpha_h h)[1 + (c_h - 1)\alpha_h h]} \quad (8)$$

表-1 水蒸気吸着等温式の各種パラメータの変化

プロセス		h	$k_{v,h}$	c_h	α_h
吸着	低湿域	$0 < h < 0.3$	0.5	100	$0.1 + 0.3h/0.4$
	中湿域	$0.3 < h < 0.6$	$0.5 + 0.5(h-0.2)/0.8$	100	$0.4 + 0.2(h-0.2)/0.8$
	高湿域	$0.6 < h < 1$	$0.5 + 0.5(h-0.2)/0.8$	100	$0.4 + 0.2(h-0.2)/0.8$
脱着	高湿域	$1 > h > 0.4$	1	200	0.6
	中湿域	$0.4 > h > 0.3$	1	200	$0.6 - 0.27(0.4-h)/0.1$
	中湿域	$0.3 > h > 0.1$	1	200	0.33
	低湿域	$0.1 > h > 0$	1	200	$0.33 - 0.23(0.1-h)/0.1$

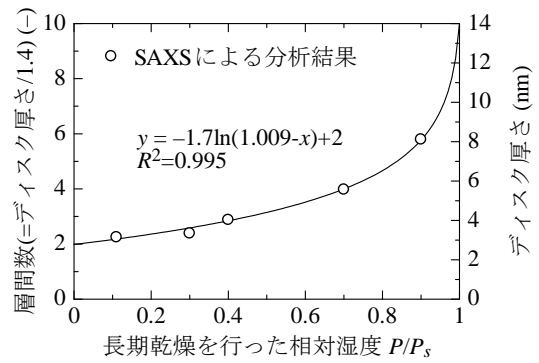


図-9 層間数と相対湿度の関係

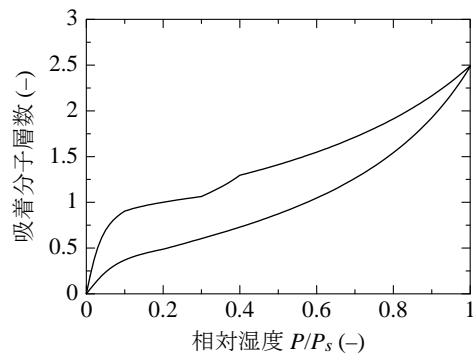


図-10 水蒸気吸着等温モデルの形状関数 $f_{w0}(h)$

ここで、 h は水蒸気吸着等温試験中の相対湿度(-)、 $k_{v,h}$ は水蒸気吸着等温試験中における折り返し点を基準としたときの層間の量の比(-)、 c_h は吸着エネルギーに関する定数(-)、 α_h は相対湿度へ乗じる低減係数(-)である。パラメータ $k_{v,h}$ 、 c_h 、 α_h は、長期乾燥条件によって変化している可能性もあるが、本検討ではすべての乾燥条件において、表-1のように統一した。得られる形状関数 $f_{w0}(h)$ は、図-10のようなカーブを示す。

上記の水蒸気吸着等温式を用いて、長期乾燥による水蒸気吸着等温線の低下を予測したものを図-11に示し、11%RH乾燥条件における水蒸気吸着等温線の予測値と実験値の比較を図-12に示す。図-11に示すように、提案した水蒸気吸着等温モデルは、長期乾燥による吸着量の低下および吸脱着のヒステリシスを再現可能である。

5. まとめ

本検討では、相対圧全域を評価可能である拡張 BET 理論を用いてセメントペーストの水蒸気吸着性状を分析し、長期乾燥の影響やヒステリシス、低圧ヒステリシスを再現可能な水蒸気吸着等温モデルの構築を行った。

- (1) 拡張 BET 式を用いて、セメントペーストの水蒸気吸着等温線は、上限値が約 4~5 層の吸着が生じていること、ヒステリシスが吸着パラメータ c の変化であること、低圧ヒステリシスが単分子層吸着水量 v_m と吸着パラメータ c の変化であることを示し、その挙動は、トバモライトと類似構造をもつ C-S-H の結晶構造変化と関係づけられることを示した。
- (2) 長期乾燥に伴う水蒸気吸着量の低下をカルシウムシリケート層が成す層間量の減少とみなし、X 線散乱分析から得られた層間数と長期乾燥を行った相対湿度の関係を関数化して、長期乾燥に伴う吸着性状の変化を再現可能なセメントペーストの水蒸気吸着等温モデルを構築した。

参考文献

- 1) Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Amer. Chem. Soc., Vol.60, No.2, pp.309-319, 1938
- 2) Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E.: On a Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases, J. Amer. Chem. Soc., Vol.62, No.7, pp.1723-1732, 1940
- 3) Pickett, G.: Modification of the Brunauer-Emmett-Teller Theory of Multimolecular Adsorption, J. Amer. Chem. Soc., Vol.67, No.11, pp.1958-1962, 1945
- 4) Anderson, R. B. and Hall, W. K.: Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation II, J. Amer. Chem. Soc., Vol.70, No.5, pp.1727-1734, 1948
- 5) 日本化学会: コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着, 東京化学同人, 418p., 1995
- 6) 鈴木四朗, 近藤保: 入門コロイドと界面の科学, 三共出版, 200p., 1994
- 7) 丸山一平, 西岡由紀子, 杉江和, 五十嵐豪: セメントペーストの乾燥条件下における水蒸気吸着性状の変化, 材料, Vol.62, No.3, pp.219-223, 2013
- 8) Aligizaki, K. K.: Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements, Taylor & Francis, 432p., 2006
- 9) 松井久仁雄, 浅本晋吾: 浸漬熱と吸着測定によるセメントペーストと軽量気泡コンクリートの細孔構造の比較, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.605-610, 2011
- 10) Bonaccorsi, E., Merlino, S. and Kampf, A. R.: The Crystal Structure of Tobermorite 14Å (Plombierite), a C-S-H Phase, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.88, No.3, pp.505-512, 2005

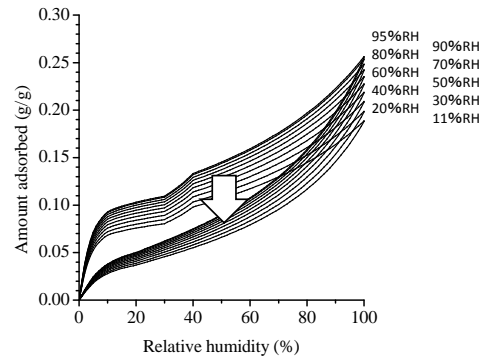


図-11 水蒸気吸着等温モデルによる長期乾燥の影響の再現

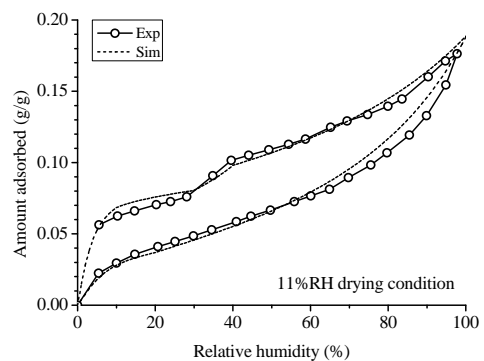


図-12 水蒸気吸着等温モデルと実験値の比較例

- 11) Smith, R. H. and Bayliss, P.: Interlayer Desorption of CSH(I), Cem. Conc. Res., Vol.2, No.6, pp.643-646, 1972
- 12) Bayliss, P.: Further Interlayer Desorption Studies of CSH(I), Cem. Conc. Res., Vol.3, No.2, pp.185-188, 1973
- 13) Gutteridge, W. A. and Parrott, L. J.: A Study of the Changes in Weight, Length and Interplanar Spacing Induced by Drying and Rewetting Synthetic CSH(I), Cem. Conc. Res., Vol.6, No.3, pp.357-366, 1976
- 14) Suzuki, M., Wada, N., Hines, D. R. and Whittingham, M.: Hydration States and Phase Transitions in Vermiculite Intercalation Compounds, Phys. Rev. B, Vol.36, No.5, pp.2844-2851, 1987
- 15) Duan, W. H., Chen, S. J. and Hubler, M.: Water Sorption Hysteresis in Cement Nano Slits, Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete, pp.110-117, 2013
- 16) Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M., McDonald, P. J.: Densification of C-S-H measured by $^1\text{H-NMR}$ relaxometry, J. Phys. Chem. C, Vol.117, No.1, pp.403-412, 2013
- 17) Taylor, H. F. W.: The Chemistry of Cements Vol.2, Academic Press, London, 442p., 1964
- 18) Brunauer, S., Mikhail, R.S. and Bodor, E. E.: Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model, J. Coll. Int. Sci., Vol.24, No.4, pp.451-463, 1967
- 19) 丸山一平, 五十嵐豪, 松井久仁雄, 坂本直紀: 乾燥下におけるセメントペーストの物性変化-III. SAXS による評価-, セメント技術大会講演要旨, Vol.67, pp.178-179, 2013