

論文 空間構造の変化から見たセメントペーストの強度発現特性

米山 義広^{*1}・五十嵐 心一^{*2}

要旨：セメントペーストの反射電子像の画像解析に空間統計学の概念を導入し、そこから評価される固体相の連続性の変化に関するパラメータと、セメントペーストの強度発現機構の関係を Powers のモデルと関連付けながら検討した。固体相の成長傾向は強度発現と対応し、セメントペーストの圧縮強度が等しい場合、固体相および粗大毛細管空隙の空間構造はほぼ一致する。また、強度発現には粗大空隙を減少させるような固体相の形成が重要であることが、空間相関関数の変化からも確認された。

キーワード：反射電子像, 空間統計学, 2点相関関数, 固体相, 強度発現

1. 序論

強度はコンクリートに要求される重要な性能であり、コンクリートの強度発現機構に関しては多くの研究がなされている。一般に、多孔質材料であるコンクリートの強度発現は、セメントペースト中に残存する毛細管空隙量と密接に関係していることは広く認識されており、このことは、セメントペーストの強度推定式がポロシティの関数として与えられていることから理解できる¹⁾。一方、水和反応の観点から見れば、セメントペースト中の毛細管空隙量の減少は、水和反応の進行にともなう反応生成物の成長と固体構造の形成によってもたらされ、Aitcin らは²⁾細孔構造と表裏一体の関係にある連続固体構造の形成の特徴からも、コンクリートの強度発現機構を説明できることを指摘している。

固体構造の微視的な観点からセメント硬化体の強度発現を明らかにする場合、これまでは破断面の二次電子像にて観察される C-S-H の構造形態や、個々の反応生成物の結合力から説明することがほとんどであり³⁾⁴⁾、詳細な固体相全体としての特徴に関する言及まではなされてこなかった。一方、1980年代にセメント系材料への適用が提案された反射電子像の画像解析法は、固体構造も定量的に評価できるという点で画期的な手段であったが、これまでは未水和セメント粒子や水酸化カルシウムの総量を定量評価の対象とするだけで、固体相全体としての幾何学的特徴、すなわち形態や寸法、位置関係を積極的に評価しようとはしてこなかった。この理由の一つとして、3次元構造を2次元の断面から論ずるにはステレオロジー的な考察が不可欠であるが、セメント系材料の微視的構造に対する空間統計学的手法が十分に確立されておらず、複雑に変化する固体構造の空間分布や連続性を定量的に評価するための手段を持ち合わせていなかったことが挙げられる。

一方、著者らは⁵⁾反射電子像の画像解析法に空間統計

学の概念を導入し、2次のステレオロジーパラメータを用いて、2次元断面の情報から各構成相の3次元構造における体積率以外の幾何学的特徴に関する有意な情報が定量的に得られることを明らかにしている。このとき、距離に関する確率関数である2点相関関数がセメント系材料の微視的構造を定量的に評価する上で非常に有用なパラメータになり得ることを示している⁵⁾。しかし、これまではセメント硬化体を構成する各相の空間分布の変化を、単に空間統計学的に評価してきただけであり、それにより求められた統計量と、工学的な物性との対応については今後の検討課題として残されていた。

本研究においては、反射電子像の画像解析法と空間統計学を組み合わせることにより明らかにされた微視的構造の特徴に着目しながら、セメントペーストの強度発現機構について検討することを目的とする。特に、空間統計量としてこれまであまり検討されていない固体相の成長とその連続性の変化に着目し、水和反応モデルとの関係から強度発現について考察を加えようとするものである。

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：3.15g/cm³、比表面積 3310cm²/g）を使用し、JIS R 5201 に従って、水セメント比が 0.25, 0.40, 0.50 および 0.60 のセメントペーストを練り混ぜ、直径 5cm、高さ 10cm の円柱供試体を作製した。なお、水セメント比が 0.25 のセメントペーストにおいては、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤をセメント質量に対して 0.5% 添加した。セメントペースト打ち込み後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20°C の水中養生を行った。

2.2 反射電子像および画像解析

材齢 1 日, 7 日, 28 日および 91 日にて厚さ 10mm, 直

*1 戸田建設株式会社 修（工）（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）

径 25mm 程度の円盤状試料を切り出した。なお、水セメント比が 0.40 以上のセメントペーストからの試料採取においては、ブリーディングの影響があることを考慮し、試料採取位置が常に一定になるように、特に注意を払った⁶⁾。試料採取後、エタノールを使用した傾斜溶媒置換法により内部水分を除去し、さらに t-ブチルアルコールによる置換を行い、凍結真空乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置にてエポキシ樹脂を含浸させ、エポキシ樹脂の硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して注意深く研磨し、表面に金-パラジウム蒸着を施して、反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡（加速電圧 25kV）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コンピュータに取り込んだ（図-1）。1 画像は 1148×1000 画素からなり、1 画素は約 0.22 μ m に相当する。取り込んだ 10 枚の画像に対してグレースケールに基づいて 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 0.22 μ m 以上）を抽出した 2 値像を得た（図-2）。なお本研究においては、粗大毛細管空隙を除いた相を固体相とした。したがって、固体相は未水和セメント粒子とセメント水和物相から成り、その中には分解能以下の毛細管空隙を含むことになる。未水和セメント粒子の画素数を計数することによりその面積率を求め、ステレオロジーの原則に基づき、これを体積率に等しいとした⁷⁾。求められた未水和セメント粒子の体積率と練混ぜ初期のセメントの体積率の差から、(1)式によりセメントの水和度 α を求めた。なお、画像 10 枚の未水和セメント粒子の体積率の標準偏差は $\pm 2\%$ 程度である。

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

VC_{BEI} ：画像解析による未水和セメント体積率

VC_0 ：配合時のセメントの体積率

2.3 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 r の線分をランダムに落としたときにその両端が同一相に載る確率であり、幾何学的特徴の1つである空間配置を評価する確率関数である。今、反射電子像中にて識別できる未水和セ

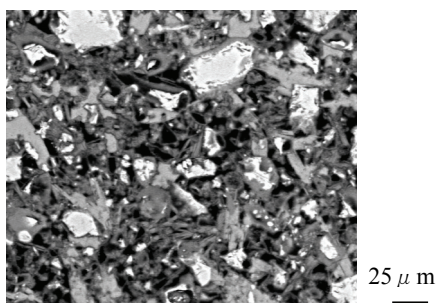


図-1 反射電子像の例 (W/C=0.60, 材齢 7 日)

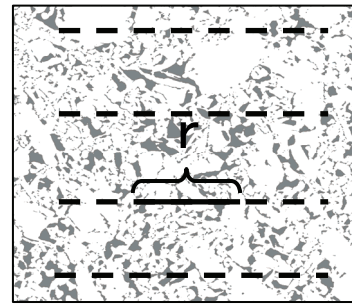


図-2 2 値像の例と平行走査線の模式図
(白色：固体相，波線：走査線，実線：線分長さ)

メント相とセメント水和物相を合わせて固体相 S とし、任意の点 x_i ($i=1,2,\dots,j,\dots,n$) に関して次のような指示関数を定義する。

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

$x_i \in S$ である確率を $P\{I(x_i) = 1\}$ と書くと、任意の長さの線分の両端が同一相に載ることは、同時確率 $P\{I(x_1) = 1, I(x_n) = 1\}$ で与えられ、2点相関関数 $S_2^{(S)}(r)$ を(3)式にて定義した。

$$S_2^{(S)}(r) = \langle I(x_1)I(x_n) \rangle = P\{I(x_1) = 1, I(x_n) = 1\} \quad (3)$$

ここに、 $r = |x_n - x_1|$ は 2 点間距離を表し、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。

以上を拡張して、線分の両端だけでなく、長さ r の線分全体が同一相に載る確率も求めることができる。これを 2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(S)}(r)$ と呼ぶことにすると、2 点間直線経路相関関数は幾何学的特徴のうち、直線的な連続性を強く反映した確率関数と考えることができ、その定義は(4)式にて与えられる。

$$L_2^{(S)}(r) = \langle I(x_1) \cdot I(x_j) \cdot I(x_n) \rangle = P\{I(x_1) = 1, \dots, I(x_j) = 1, \dots, I(x_n) = 1\} \quad (4)$$

ここに、点 x_j は点 x_1 と x_n を結ぶ直線上の点である。

(2) 計算方法

本研究では 2 点相関関数を求めるために平行走査線のテンプレートを用いた（図-2）。固体相の抽出画像に対して、水平および鉛直方向に複数の平行走査線を等間隔に引き、その線上の任意の位置に所定の長さ r を持つ線分を載せ、線分の両端が固体相に載るか否かを判定した。この操作を総点数が 10000 点になるまで繰り返し、線分の長さ r は 0 から最大 800 画素まで変化させ、それぞれの距離に対応する 2 点相関関数 $S_2^{(S)}(r)$ を求めた。また、以上の試行において、線分全体が固体相に載るか否かを判定することにより、2 点間直線経路相関関数 $L_2^{(S)}(r)$ を求めた。2 点間直線経路相関関数の距離方向に関する 1 次モーメントから固体相の連続性を代表する距離 λ を求めた ((5)式)。

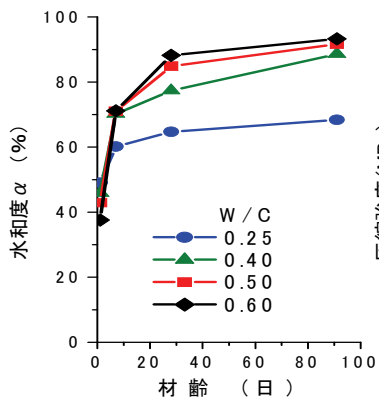


図-3 水和度αの経時変化

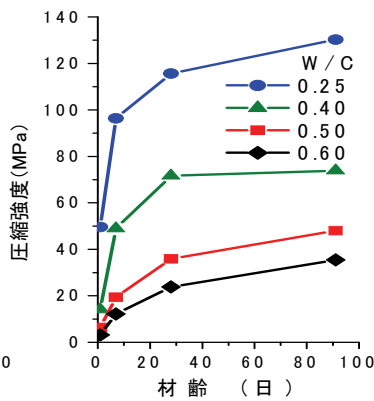


図-4 圧縮強度の経時変化

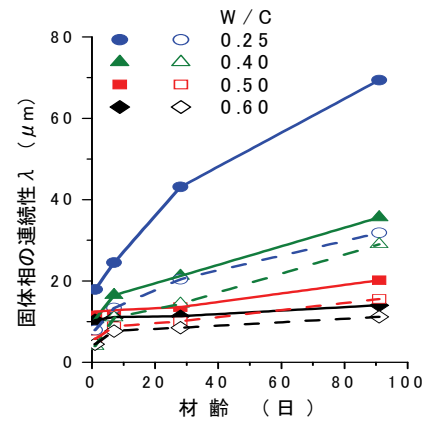


図-5 固体相の連続性λの経時変化
(破線:セメント水和物相の連続性の経時変化)

$$\lambda = \frac{\int_0^{\infty} r \cdot L_2^{(s)}(r) dr}{\int_0^{\infty} L_2^{(s)}(r) dr} \quad (5)$$

2.4 圧縮強度試験

2.1 にて記述したのと同様に作製、養生を行った供試体を用い、所定材齢にて JIS A 1108 に準じてセメントペーストの圧縮強度試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 セメントペーストの水和度と圧縮強度の経時変化

図-3 は画像解析による未水和セメント粒子の体積率から求めたセメントの水和度αの経時変化を示したものである。高水セメント比のセメントペーストほど材齢1日の水和度が低くなるが、その後は材齢の進行とともに水和度は著しく増大し、最終的には水セメント比が高いほど高い水和度に到達している。一方、水セメント比が0.25のセメントペーストでは、材齢7日までは水和反応は急速に進行しているが、その後の水和度の変化は小さく、材齢7日以降にはセメントの水和反応がほとんど進行しておらず、これらの傾向は従来の知見と一致するものである。

図-4 はセメントペーストの圧縮強度の材齢の進行にともなう変化を示したものである。いずれの水セメント比においても材齢7日までの圧縮強度の増大割合が大きく、この傾向は図-3 に示す水和度の経時変化の傾向とも一致している。水セメント比が高いほど、長期材齢における水和度は高くなるが、圧縮強度は低水セメント比ほど高い。すなわち、高水セメント比ではセメントの水和反応が進行しても、低水セメント比に認められるような強度発現傾向が現れないという一般的な結果が得られている。

3.2 固体構造の成長と微細空隙の存在

図-5 はセメントペーストの固体相の連続性を代表する距離λの変化を水セメント比別に示したものである。水セメント比が0.50以上のセメントペーストでは、材齢

表-1 固体相の直線的な連続性を1μm増大させるのに必要な水和度(%)

W/C	0.25	0.40	0.50	0.60
1日 → 7日	1.7	4.1	22.1	57.6
7日 → 28日	0.2	1.5	17.9	43.8
28日 → 91日	0.1	0.8	1.0	1.9

7日以降においても水和反応が進行していくが(図-3)、材齢91日までは固体相の直線的な連続性に大きな変化は認められず、特に水セメント比が0.60のセメントペーストでは固体相の連続性の変化は極めて小さい。一方、水セメント比が0.40以下のセメントペーストにおいては、材齢の進行とともに固体相の直線的な連続性は増大しているが、その増大割合は低水セメント比ほど大きい。また、低水セメント比ほど固体相とセメント水和物相の連続性の差が大きい。水セメント比が0.25のセメントペーストでは、図-3 に示したように材齢7日以降の水和反応の進行は非常に小さいにもかかわらず、固体相の連続性は顕著に増大しており、わずかな水和反応の進行で固体相の連続性を効果的に増大させることが可能であることがわかる。

各水セメント比において、図-5の結果をもとに計算した固体相の連続性を1μm増大させるのに必要な水和度αの増分を表-1に示す。水セメント比が0.25のセメントペーストにおいては、いずれの材齢においてもわずかに水和反応が進行するだけで固体相の連続性を増大させることが可能であったことになる。水セメント比が高くなるほど固体相の連続性を1μm増やすのに必要な水和度は高く、特に水セメント比が0.50以上のセメントペーストが、材齢28日までの間に必要とする水和度の増分は著しく大きい。

以上の結果は、初期のセメント量が水セメント比によって大きく異なるため、水和度の増大が同程度であっても、自ずと生成される反応生成物量に差が生じること、

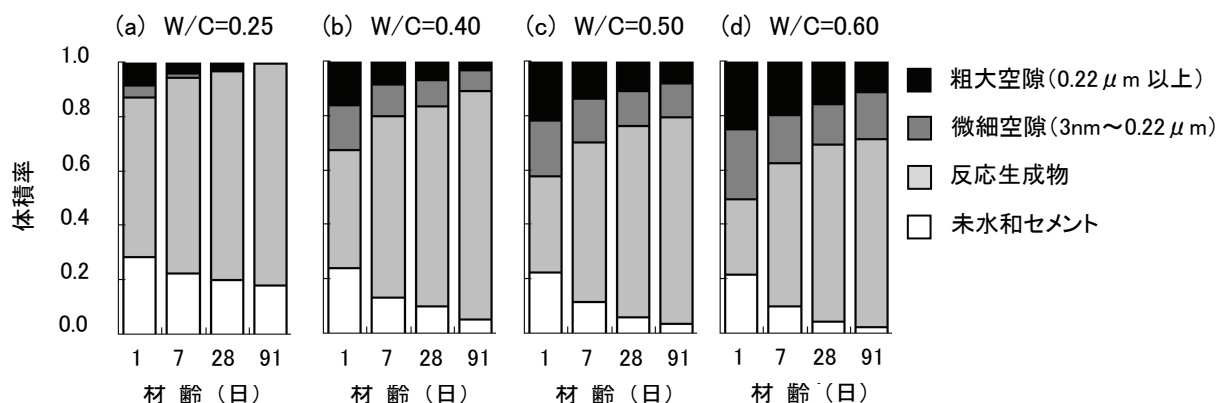


図-6 反射電子像分解能以下の微細空隙を考慮したセメントペースト構成相体積率の材齢の進行にともなう変化

および与えられる析出空間に差があること、さらには、本研究にて用いた倍率の反射電子像の固体相中には分解能以下の微細な毛細管空隙が含まれていることから、画像中の固体相の成長には反応生成物によるこの微細な空隙の充填が大きく関係していると考えられる。そこで、反応生成物による微細な空隙の充填効果を調べるために、Powers のモデル⁸⁾を用いてセメントペースト構成相の推定を行った。ここでは一般的な値を使用し、セメント 1cc が水和したときの反応生成物の体積は 2.1cc とし、セメント 1g が水和すると 0.23g の水と結合して水和物を形成するとした。また、化学収縮による体積減少量は結合水体積の 0.254 倍とし、その水和物とゲル空隙が一体となって反応生成物を構成する。さらに、反応生成物中のゲル空隙の空隙率は 0.28 であり、この空隙は水で満たされているものとして、そのゲル水と水和反応に使用された結合水を練混ぜ水から差し引いた残存水を毛細管空隙とした。毛細管空隙の寸法を 3nm 以上と仮定すれば⁹⁾、本研究における画像解析では 3nm~0.22 μm までの空隙は検出されないことになり、これが固体相中に含まれていることになる。この分解能以下の空隙を以後微細空隙と称す。

図-6は反射電子像より求めた水和度を Powers モデルに代入して算出したセメントペーストの構成相の割合を示したものであるが、粗大空隙と微細空隙の割合は水セメント比によって大きく異なることがわかる。すなわち、水セメントが 0.25 のセメントペーストでは、若材齢において既に微細空隙が全毛細管空隙に対して占める割合はかなり小さく、材齢 7 日以降では本研究の倍率の反射電子像にて検出された粗大空隙が毛細管空隙のほぼ全量であって、材齢 28 日以降では反射電子像の分解能以下の微細空隙はほとんど存在していないことになる。一方、水セメント比が 0.40 よりも高いセメントペーストにおいては、反射電子像では検出されない微細空隙が、いずれの材齢においてもセメントペースト中には多量に存在することになり、さらにその検出されない微細

表-2 水和度 1%当たりの水和反応生成物量

W/C	0.25	0.40	0.50	0.60
生成量(×10 ⁻³ cc)	12.0	9.5	8.3	7.4

空隙の量は、水セメント比が高くなるほど多い。例えば水セメント比が 0.60 のセメントペーストにおいては、材齢 91 日でも反射電子像で観察された粗大空隙よりも多い微細空隙が固体相中に含まれていることになる。

表-2 は、Powers モデルを用いて、水和が 1%進行した際に生成するセメントペースト単位体積当たりの水和反応生成物の量を示したものである。初期のセメント量が多い低水セメント比ほど生成される水和物の量は多いが、表-1 の結果と合わせて考えると、水セメント比が 0.25 のセメントペーストでは、いずれの材齢においても絶対量として少ない反応生成物量で実質的に粗大空隙を充填して、固体相の連続性を増大させることが可能であったことになる。つまり水セメント比が 0.25 のセメントペーストにおいては、セメントペースト中に含まれる微細空隙の割合が少なく(図-6)、生成される水和物は粗大な空隙の充填に直接使用され、その結果、少ない反応生成物量で効果的に反射電子像中の固体相の連続性を増大させることが可能であったと考えられる。一方、高水セメント比のセメントペーストにおいては、反応生成物は粗大空隙だけでなく、セメントペースト中に多量に存在している微細空隙の充填にも消費されるものと考えられる。実際、図-5 と表-1 の結果を考え合わせると、固体相の連続性は成長していないことから、水セメント比が 0.50 以上のセメントペーストにおいては、材齢 28 日にかけて生成される水和物の大半が微細空隙の充填に使用されており、粗大空隙を効果的に充填することに使用されていないようである。Uchikawa らは¹⁰⁾、セメントの水和反応は初期強度の発現を促す骨格構造を形成した後に、組織の緻密化をもたらす実質的な空隙の充填と細分化が進行していくと述べている。そのような反応生成物による空隙の充填の 2 段階にわたる進行は、

反射電子像中の固体相の連続性の材齢にともなう変化の傾向とも矛盾しないようである。

3.3 ゲル空隙比とセメントペーストの空間構造の関係

図-7 は未水和セメント粒子の体積率から求めた水和度をもとに算出したゲル空隙比と、セメントペーストの圧縮強度の関係を水セメント比別に示したものである。Powers のゲル空隙比説¹¹⁾によれば、水セメント比や材齢によらずに圧縮強度を表すことができるが、これは毛細管空隙領域をどの程度反応生成物が充填したかを表すものであり、上述の固体相の成長と密接に関係したパラメータと考えられる。図-7 の特徴から、ゲル空隙比が増しても強度があまり増大しない領域（領域Ⅰ）、わずかなゲル空隙比の増大で強度が著しく増大する領域（領域Ⅲ）、その中間の領域で水セメント比によらず強度とゲル空隙比がほぼ同じ領域（領域Ⅱ）に便宜的に大別して考えることにする。

領域Ⅰは、高水セメント比の早期材齢において認められ、水セメント比が 0.50 のセメントペーストでは材齢 7 日まで、また、水セメント比が 0.60 のセメントペーストでは材齢 28 日までがこの領域にプロットされている。この領域に該当する水セメント比と材齢は、表-1 において連続固体相を形成するのに必要な水和度の増分が著しく大きい値を示していることと対応している。すなわち、水和反応は活発に進行し毛細管空隙は充填されていくが、その割には強度が増大しない領域である。図-5 より、この間においては固体相の連続性にも変化はなく、生成される水和物により粗大空隙を減少させて固体相の構造をより剛にしなければ、セメント硬化体の強度に大きな変化はないことになる。換言すれば、ゲル空隙比が大きく増大して毛細管空隙が減少しても、粗大空隙を減らすようにして固体相の連続性が増大しなければ、巨視的に測定される強度発現への空隙率の減少の効果は少ないことを示している。

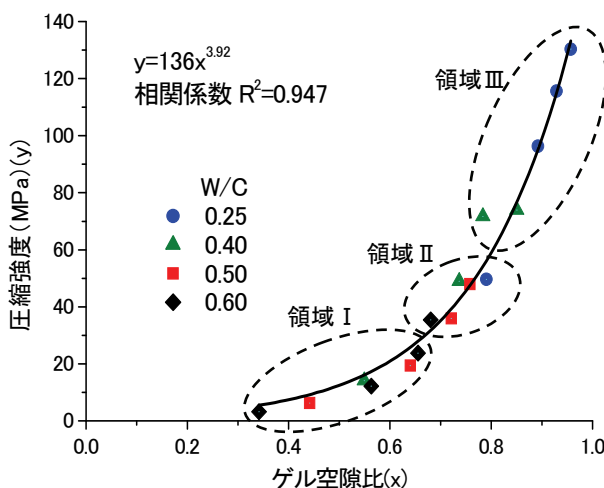


図-7 セメントペーストの圧縮強度とゲル空隙比の関係

一方、領域Ⅲには、水セメント比が 0.25 および水セメント比が 0.40 の材齢 28 日以降の高強度を発現するセメントペーストがプロットされている。この領域はゲル空隙比があまり増大しなくても、強度が著しく高くなる領域である。しかし、図-3 に示すように、この間の水和度の増大も小さく、このような変化に対して著しい増分が認められるのは図-5 に示す固体相の連続性である。換言すれば、ゲル空隙比は固体相の成長と対応しているといえる。ゲル空隙比は水セメント比や材齢にかかわらずセメントペーストの強度発現を统一的に表し得るが、その一方で、毛細管空隙構造の特徴や未水和セメント粒子の存在を陽な形では考慮していない。しかし、図-6 より明らかなように、この間の毛細管空隙の減少は粗大空隙の減少であり、固体相の連続性としては、未水和セメントを多量に含んだ形での連続構造の生成である。この場合、固体相の連続性とセメント水和物相のそれを比較すると（図-5）、水セメント比間のセメント水和物相の連続性の差はかなり小さい。よって、低水セメント比でのゲル空隙比の増大は、強度により大きな影響を与える粗大空隙の直接的な減少を反映し、その一方で固体の幾何学的特徴として、未水和セメントを補強体として含んだほぼ系全体にわたる連続構造が形成されることによって、強度が増大することを示すものと考えられる。以上の低強度および高強度に対応する領域に対し、その中間にある領域Ⅱは、高水セメント比の長期材齢と低水セメント比の初期材齢が同一領域にプロットされ、それらの圧縮強度とゲル空隙比が互いに近接した値を示す領域である。

図-8 は圧縮強度が約 40MPa とほぼ等しい水セメント比 0.50 の材齢 28 日のセメントペーストと、水セメント比 0.60 の材齢 91 日におけるセメントペーストの固体相および粗大毛細管空隙の 2 点相関関数を示したものである。いずれの相においても 2 点相関関数に大きな差は認

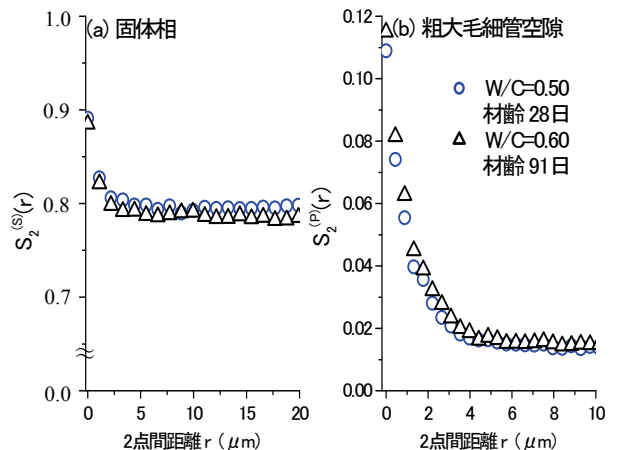


図-8 圧縮強度が 40MPa 程度における固体相と粗大毛細管空隙の 2 点相関関数の比較

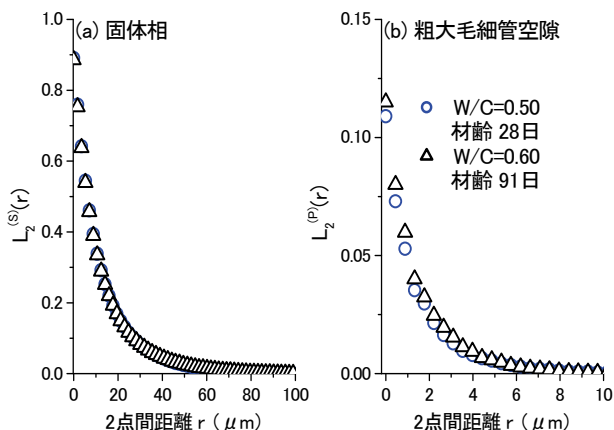


図-9 圧縮強度が 40MPa 程度における固体相と粗大毛細管空隙の 2 点間直線経路相関関数の比較

められず、圧縮強度がほぼ等しい場合は、固体相と粗大毛細管空隙の空間構造は概ね一致していることがわかる。

図-9 は図-8 に対応した 2 点間直線経路相関関数を示したものであるが、固体相と粗大毛細管空隙の関数分布はほぼ一致している。また関数が 0 に収束する距離にも大きな差は認められず、それぞれの相が直線的に連続して存在する確率に大きな相違がないことがわかる。

未水和セメント粒子の存在を固体相として考慮し、さらに微細空隙を相として考慮していない本研究における空間統計量の計算と、Powers のゲル空隙比説は考察の対象とする相が異なる。しかし、図-8 および図-9 の結果は、ゲル空隙比あるいはセメントペーストの圧縮強度が等しければ、固体相と粗大毛細管空隙の空間構造がほぼ一致することを示しており、他の配合においても同様の結果が確認された。つまり、これらの結果は微細空隙がセメントペーストの圧縮強度に及ぼす影響は相対的に小さく、ゲル空隙比説では直接考慮されていない未水和セメント粒子も含めて同様の連続固体相が形成されると、セメントペーストの圧縮強度も同等になること、さらには、その固体相の連続性が系全体に及ぶようなときには、強度発現が顕著となることを示している。

4. 結論

空間統計学パラメータを用いた固体相の特徴の観点から、セメント硬化体の強度発現特性の説明を Powers のモデルと関連付けながら論じた。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 固体相の連続性の増大とセメント硬化体の強度発現は密接に関係し、微細空隙が少ない低水セメント比では、わずかな水和反応で連続固体相を成長させ

ことが可能である。一方、微細空隙を多量に含む高水セメント比系では、生成される反応物が微細空隙の充填にも使用されるため、固体相の成長としては顕著に現れてこない。

- (2) セメントペーストの圧縮強度が等しい場合、固体相および粗大毛細管空隙の空間構造はほぼ一致し、未水和セメント粒子もセメント硬化体の強度発現に寄与している可能性が示唆された。
- (3) ゲル空隙比の増大傾向は、空間における固体相の連続性に関する統計量の変化と対応するようである。

参考文献

- 1) Sereda, R. J. et al. : 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol.1, pp.IV-1/3-1/44, 1980.
- 2) Aitcin, P.C. and Neville, A. : How the water-cement ratio affects concrete strength, Concrete International, Vol.25, No.8, August, pp.51-58, 2003.
- 3) 内川 浩, 沢木大介, 羽原俊祐 : 硬化コンクリートの組織に及ぼす水セメント比の影響—高強度コンクリートにおける水和組織—, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.308-313, 1993.
- 4) 内川 浩, 槻山興一 : 超速硬セメント水和硬化体ペーストの組織と強さ, 窯業協会誌, Vol.83, No.6, pp.294-304, 1975.
- 5) 五十嵐心一ほか : 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.
- 6) 五十嵐心一, 米山義広 : 若材齢におけるセメントペーストの組織の特徴とその定量評価, セメント・コンクリート論文集, No.61, pp.115-122, 2008.
- 7) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: Practical Stereology, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- 8) 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.
- 9) Mindess, S, Young, J. F. and Darwin, D. : Concrete, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2003.
- 10) Uchikawa, H. and Kohno, K. : Ultra-rapid hardening cement (Jetcement), New concrete materials, (Ed.R. Swamy), London, pp.70-137, 1985.
- 11) Powers, T. C. : Physical properties of cement paste, 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, D.C., 1960, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Monograph43, Vol.2, pp.577-613, 1962.