論文 熱量測定による軽量気泡コンクリートの表面性状と水分由来の体積 変化に関する考察

松井 久仁雄*1·荒木 徹*2

要旨:軽量気泡コンクリート(ALC)は、水分の吸脱着により特異な体積変化を示す。これらの挙動のうち表面 エネルギー変化に由来の体積変化のメカニズムを明らかにする目的で、各種媒液への浸漬熱および水蒸気吸 脱着熱を、熱伝導型熱量計を用いて計測した。比較の目的で、浸漬熱のみセメントペーストについても測定 を行った。水に対する浸漬熱、および静電場の強さは両者ともに非常に大きく、表面-OH 基に由来する極性 の高い表面であることが判明した。ALC 水蒸気吸着熱の測定から、相対湿度 30%以下の領域で水蒸気と固体 との相互作用が発生していることが示唆された。ALC の体積変化量と表面エネルギーの関係も議論した。 キーワード:ALC、セメントペースト、浸漬熱、吸着熱、表面エネルギー

1. はじめに

多孔質の材料は、その空隙構造に由来する特異な性質 を有することから、様々な分野に利用されている重要な 材料と言える。これら多孔質材料は、その細孔内に保持 あるいは表面に吸着された水分が駆動力となり大きく 変形する。多孔質材料の1つであるセメント・コンクリ ートは、乾燥収縮挙動とそのメカニズムの解明が古くか ら行われている材料である。しかしながら、それらの持 つきわめて複雑な構造のため、発生機構には種々の説が 提示されており、現在も議論が続いている^{1),2)}。

著者らはこれまでに、軽量気泡コンクリート(ALC)、 多孔質ガラス, 珪藻頁岩焼成建材を用いて, 飽水状態か らの各湿度における体積変化挙動を解析した^{3),4)}。その 結果、いずれの試料においても脱着時と吸着時では、体 積変化に著しいヒステリシスと長さ変化の極小値が生 じることを報告し、この極小値のピークを与える湿度は、 ケルビン式によって直接関係づけられることを明らか にした。さらに各種細孔構造解析から, そのメソ領域の 細孔の一部を特定することができた⁴⁾。一方,低湿度領 域の体積変化挙動については、セメント系材料、多孔質 ガラスにおいて、これまでに固体表面エネルギーの変化 に基づく機構が提案されている。しかしながら、この機 構にはセメント系材料の場合,水和物の層間水の寄与5,6) など、複雑な側面も見られるためその機構は明確でない。 これらの挙動を明らかにする上で、水以外に有機液体蒸 気を用いて吸着等温線 ⁷⁾あるいは体積変化 ⁵⁾を考察した 報告もあり、固体表面の極性あるいは静電的特性が何ら かの作用を及ぼしていることが推察されるの。

静的な熱量測定は,エネルギー変化を直接測定できる ことから,表面エネルギー変化,あるいは固体-液体の 相互作用を解析する上で数々の有力な知見を与えてく れる⁸⁻¹²⁾。しかしながら, セメント関連材料については, 吸着等温線から間接的に測定した例¹³⁾はあるものの測 定報告はわずかである^{11),14),15)}。

本研究では、ALC を解析対象として、浸漬熱および水 蒸気吸着熱の測定を行い、低湿度領域における水分によ る体積変化挙動の解明を目的とした。なお、比較のため、 セメントペーストの測定も行い、固体表面の性状の差異 についても議論した。

	シリカ	セメント	CaO/SiO ₂	比表面積		
	原料		モル比	m^2/g (BET)		
ALC(a)	珪石 I	普通	0.73	42.5		
ALC(b)	珪石Ⅱ	早強	0.73	36.4		
ALC(c)	珪石 I	早強	0.73	37.0		
ALC(d)	珪砂	普通	0.51	28.8		

表一1 ALCの原料と物性



図-1 ALC の細孔構造

*1 旭化成建材(株) 建材研究所 主席研究員 工修 (正会員)*2 旭化成(株) 新事業本部 研究開発センター 主任研究員 工修 (非会員)

2. 実験方法

2.1 使用材料

ALC については、様々な細孔構造の影響を明らかにす るために、実験室合成品とした。これらの試料の詳細を 表-1に示した。ここで、珪石 I は純度 95%、珪石 II は 純度 97%の国内産珪石、珪砂は、純度 99.7%のオースト ラリア産珪砂であり、いずれもブレーン比表面積約 3000 cm²/g の粉砕粉を用いた。これらの他に、通常 ALC 原料 として用いられる、生石灰、二水石膏、発泡剤を使用し た。製造方法は通常の ALC 製造方法によった¹⁶⁾。オー トクレーブ養生温度は、いずれも 190℃とし、ALC(a)~ (c)では 4 時間、ALC(d)では 20 時間とした。図-1に水 銀ポロシメータによる細孔分布を示した。

セメントペーストについては、w/c=0.6 とし、打設 1 日後に脱型し、その後 20 $^{\circ}$ Cにて 7 日目まで水中養生を行 い、その後気乾を 1 ヶ月行い解析試料とした。なお、N₂ 吸着(BET 法)における比表面積は、31.0 m²/g であった。

2.2 飽水状態を出発点とした各湿度における平衡時長さ および平衡重量測定

ALC に特徴的な体積変化挙動を確認するため,既報 ^{3),4)}と同様に測定を行った。試料形状は,幅40mm,長さ 80mm,厚み5mmの短冊形状の各試料を飽水させ,ここ を起点とした各湿度(飽和塩法)における平衡時長さ(歪 みゲージ法),および重量変化(天秤)を20℃にて測定 した。相対湿度11%にて脱着過程の測定を終了した後, 吸着過程の測定を行い,相対湿度97%にて測定を終了し た。測定はN=2で行い,長さ変化率および含水率ともに 平均値とした。

2.3 浸漬熱の測定

粉体(固体)を液体に浸漬すると、粉体の溶解や液体と の化学反応が起こらない時でも発熱する。これが浸漬熱 である。固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と、 それと同時に起きる固一液界面の生成に伴うエネルギ 一変化であり、固体表面のエンタルピーhs と固一液界面 のエンタルピー hsL の差として、

(1)

 $\Delta H_{imm} = h_{SL} - h_S$ と表される^{9),10)}。

測定はカルベ型熱量計 (SETARAM社C-80)^{8),10)}を用い て行った。粉砕により新たな界面が発生することを低減 する目的で、測定粒度を 1.0~2.0mm とした。試料は粗 粉砕され、これら粒度に分級した後、約0.5gをガラスア ンプルに入れ、105℃真空下で10時間加熱脱水した。加 熱終了後の室温おける最終的な真空度は約0.1Pa であっ た。重量を正確に測定した後、この真空度の状態でアン プルロ元をバーナーで加熱封入して試料とした。これら を、図-2に示す熱量計セルに測定用液体 3ml とともに 入れて、熱的安定が実現された後に、アンプルを押し棒 にて破壊して発熱量を計測した。測定はすべて25℃にて 行った。なお、カルベ型熱量計は熱伝導型の熱量計であ り、一定温度下の熱量変化が測定可能である。浸漬熱の 測定には,浸漬液として蒸留水,エタノールの他に,試 料表面の静電場の強さを測定する目的で、双極子モーメ ントの異なるブチル誘導体を用いた。これらを表-2に 示した。用いた有機液体はすべて特級試薬を用いたが, 吸湿の影響が考えられるエタノールについては特に脱 水試薬を購入し使用した。

2.4 水蒸気吸脱着熱の測定

水蒸気

水蒸気発生装置

固体と気体分子が接触すると、気体分子は固体表面上 に濃縮(吸着)する。この時発生する熱が吸着熱である。 温度 T の等温条件で気体分子 n_a mol が吸着して、 q^{int} の 熱が発生する時、 q^{int} を積分吸着熱と定義する。従って、 モル積分吸着熱は、 q^{int}/n_a である。一方、微分吸着熱 q^{diff}

流量計



図-2 浸漬熱測定概要

図-3 吸着熱測定セル

図-4 吸着熱測定概略図

熱量計本体

Reference

Sample

セル容器 heatflux transducers は、(3)式となる。ここでΣ は固体の表面積である。

$$q^{diff} = \left(\partial q^{\text{int}} / \partial n_a\right)_{T,\Sigma}$$
(2)

実験では等温条件下で固体への吸着量の変化 Δn_a がで きるだけ小さくなるように、気体の圧力を徐々に増加さ せて吸着を行い、発生する熱量 Δq^{int} を観測して得られる ($\Delta q^{int}/\Delta n_a$)_{T,S} を近似的に微分吸着熱とする。一般的に微 分吸着熱は、吸着等温線測定装置と組み合わさった熱量 計を用いて測定される。本研究では、水蒸気発生装置と 熱伝導型熱量計を連結したのみのシンプルな測定系を 採用した。シンプルで計測が容易な反面、試料の吸着量 は別測定により行う必要があり、精度的にはやや課題が ある。また、一定湿度の水蒸気は連続的に流れている点 がこれまでの測定と大きく異っている。

測定は, ALC(a),(b),(c)の3種について行った。測定装 置は、浸漬熱と同じ熱量計(C-80)を用い、ガスを流入可 能な測定セルを用いて行った。測定セルの概略図を図ー 3, 測定系の概要を図-4に示した。一定湿度を持つ水 蒸気の発生には、リガク水蒸気発生装置(HUM-1C)を用 いた。測定は室温20℃一定の部屋で行い、熱量計と水蒸 気発生装置間の配管での結露を防止する目的で、水蒸気 温度および熱量測定の温度をすべて30℃一定とした。測 定粒度は1.0~2.0mmとし、試料 1.0gをセルに入れて密 閉し,所定の湿度の水蒸気を 50ml/min を流入した状態で その時の熱的安定を保った。次いで所定の相対湿度にな る様に設定を変更し、この時の熱量変化を測定した。湿 度は、相対湿度5%から計測を開始して、95%までで吸着 側の測定を終了し,続いて脱着側の測定を行った。測定 湿度間隔は5%とし、各湿度において5時間の計測時間 をとった。試料の水蒸気吸着量は、別途、恒湿恒温槽を 用いて熱量測定と同じ湿度における平衡重量を測定し た。各湿度での測定後、105℃での乾燥重量を測定し、 その値を用いて各湿度の吸着量(吸着等温線)を算出した。

3. 結果と考察

3.1 飽水開始の平衡長さおよび平衡重量

図-5に ALC(b)の飽水開始の平衡長さと含水率を実 測湿度に対してプロットした図を示した。既報^{3),4)}の傾 向をほぼ再現する結果である。他の ALC についても測 定を行っているが,ほぼ同一の値であり,簡便のためプ ロットは行っていない。

3.2 浸漬熱

表-2に、ALC(d)およびセメントペースト硬化体と、 各種媒液に対する浸漬熱の結果を示した。ALC、セメン トペースト共に、水に対する浸漬熱が著しく高いことが わかる。これは両固体の水との相互作用が強いことを示 している。ALCは、水熱下で未反応の珪石と結晶性ケイ



図-5 飽水開始長さ変化と重量変化

浸漬液	μ	浸漬熱 (J/m ²)	
[化学式]	(Debye)	ALC(d)	セメント
蒸留水 [H ₂ O]	1.85	3.34	4.26
Ethanol [C ₂ H ₅ OH]	1.69	0.556	0.214
n-Heptane [CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃]	0	0.047	0.130
1-Butanol [CH ₃ (CH ₂) ₃ OH]	1.66	0.177	0.319
1-Nitropropane [CH ₃ CH ₃ CH(NO ₂)]	3.57	0.308	0.403

表-2 浸漬熱測定に用いた液体と測定結果

注) µ: 双極子モーメント Debye=10⁻¹⁸ esu cm

酸カルシウム水和物であるトバモライトを主成分とす るが、それに加えてほぼ同組成の C-S-H が含まれる。さ らに、トバモライトは明確な結晶面を持つのに対して C-S-H は不定形粒子であり、比表面積を決定している主 体は C-S-H 粒子と考えられる。一方, セメントペースト は、C-S-H が主成分である。両者の水に対する浸漬熱の 値が近いことは、これらケイ酸カルシウム水和物、中で も C-S-H の影響が大きいと考えられる。なお、この水に 対する浸漬熱は、炭酸塩、酸化物のこれまでの報告値¹²⁾ と比べて著しく高い値と言える。ただし、ALC に関する 過去の測定 ¹¹⁾では,前処理条件 120℃,2 時間加熱にお いて、約3.3 J/m² と報告されており、本研究とほぼ一致 する結果である。一方,同報告11)において,室温前処理 の試料に比べて,試料の加熱処理により浸漬熱の値が, 2~3 桁増加することが報告されている。すなわち、加熱 により脱水したケイ酸カルシウム水和物が、著しく高い 表面活性を獲得したと考えられる。また、一旦脱水した ケイ酸カルシウム水和物が再水和して、水和熱を発生さ

せている可能性も考えられる。

セメントペーストに関するこれまでの報告としては, Powers and Brownyard¹⁴⁾は, 溶解法という間接的な手法に て, 0.67 J/m² , Mikhail ら¹⁵⁾は, W/C=0.5 のペーストに ついて, 0.76 J/m²という値を報告している。いずれも加 熱乾燥等は行っていないため、本研究で見られたセメン トペーストの水に対する高い浸漬熱は、上述の ALC と 同様の機構が働いたことなどが推定される。

3.3 表面静電場の強さ(Electrostatic Field strength)

Chessick ら¹⁷⁾は, 浸漬熱が浸漬する液体の双極子モー メントと直線関係にあり,その比例係数が固体の表面静 電場の強さであることを見出し、解析を行った。ここで はその手法を用いて、表面静電場の強さを算出した。

一般に清浄な固体表面の浸漬熱は、次式で表される 17)。

 $\Delta H_{imm} = N_A \cdot (E_\alpha + E_m) - N_A \cdot F \cdot \mu$ (3) ここで, N₄は固体の単位表面積に単分子吸着した液体分 子の数, E_αは固体表面に対する誘起双極子による相互作 用エネルギー, E_{ω} は吸着分子1個あたりの非極性 van der Waals 力, Fは固体表面の平均静電場の強さ, µは吸着分 子の双極子モーメントである。従って、 N_A と($E_a + E_{\omega}$) が液体に対して一定であれば、浸漬熱とμの間には直線 関係が見られ, Fを求めることができる。なお、グラフ オン(Graphon)やテフロンなどの固体では F=0 であり静 電場を有しない 9)。

図-6に、ALC(d)とセメントペーストの浸漬熱 (-ΔHimm)を浸漬液体の双極子モーメントに対してプロッ トした。ここで、3種のブチル誘導体、すなわち、n-Heptane、 1-Butanol, 1-Nitropropaneの値は、ほぼ直線関係を示して いる。これら 3 点のデータから傾きを求め、N4 の値と して Chessick ら¹⁷⁾が短鎖有機媒液について実験で用いた, $N_A = 4.9 \times 10^{14}$ 個/cm²を用いると, $F_{ALC} = 15.5 \times 10^5$ esu/cm², F_{paste} =14.9×10⁵ esu/cm² と算出された。この値は、ALC

に関する過去の報告値¹¹⁾, 6.0×10⁵ esu/cm²と比較して, 2 倍を超える大きな値となった。報告では比表面積 12m²/gのALCを200℃真空下で乾燥して用いており, 試 料性状の違いに加えて試料前処理の影響が強く作用し たものと推定される。さらに、代表的な酸化物で比較す ると、TiO₂の 2.7×10⁵ esu/cm²、 α -Al₂O₃の 2.0×10⁵ esu/cm², SiO₂(アエロジル)の 1.1×10⁵ esu/cm² と比べて 著しく高く 9,17),極めて極性の高い表面を持っていると 言える。さらに、ALCとセメントペーストの値が非常に 近いことは、両固体を構成する物質が、結晶質あるいは 非晶質のケイ酸カルシウム水和物であり、それらの表面 は主に-OH 基で覆われているためと考えられる。一方, ALC のみエタノールに対する値が突出して高い値を示 している。何らかの相互作用あるいは化学反応を反映し ていると考えられ、今後の解析が必要と思われる。

3.4 ALC における水蒸気吸脱着熱

3種のALCについて測定された水蒸気吸脱着熱を,吸 脱着前後の相対湿度中央値に対してプロットした図を 図-7に示した。熱量は別測定にて測定した重量変化か ら, 微分吸着量Ana を算出し, これで割り微分熱量とし た。なお吸着時は発熱、脱着時は吸熱反応であるが、グ ラフでは絶対値としてプロットした。図中点線は、30℃ における水の凝縮熱量を示している。

3 つの ALC に共通する傾向として,相対湿度 30%以下 の領域にて、水の凝縮熱量より熱量が大きくなることが 明らかである。これは、低湿度領域で吸着水分と固体と の結合力あるいは相互作用が発生している証拠と言え る。図-5の長さ変化挙動の測定において,相対湿度20% 以下の領域では、わずかな水分の吸脱着量の変化で大き な長さ変化が発生している。すなわち、これら長さ変化 とこの吸脱着時の熱量変化が直接対応していると推定 される。この点については次節にて考察する。



図-6 浸漬熱と双極子モーメント

さらに相対湿度 30%~70%の領域において、熱量の値 がほぼ平らになっている。本来、固体との相互作用が無 くかつフラットな表面の場合,吸着熱は水の凝縮熱に一 致する。特に,顕著な毛管凝縮等が発生する場合は発熱 ピークとして検出される¹⁸⁾。従って,ALCでは相対湿度 90%までには顕著な毛管凝縮が発生していないと言える。 これは、一旦乾燥した後の吸着側の長さ変化において、 脱着側で見られた特異な収縮現象が見られないことと 対応している。なお、これら吸脱着熱が相対湿度30%~ 70%の領域において水の凝縮熱量のラインよりわずかに 低い値となっていること、および相対湿度80%以上の領 域においてさらに低下することは、ガスの連続流入に伴 う試料表面等への局所凝縮等の非平衡現象が関係して いると推定される。この領域を正確に測定するには、ガ ス流量,湿度制御精度等,測定方法の改良が必要かもし れない。また本測定では、重量測定が別測定であること も今後の課題のひとつと言える。

次に、水の凝縮熱の影響の少ない相対湿度 30%以下の 領域について、熱量の絶対値について考察する。相対湿 度 5~30%の領域の微分熱量を吸着水分量で積分して積 分熱とし、これから水の凝縮熱を引いた吸着のみに起因 する熱量を計算して表-3に示した。

表-3 相対湿度 5→30%における水蒸気吸着熱量(ALC)

	ALC(a)	ALC(b)	ALC(c)
吸着熱(J/m ²)	0.19	0.19	0.25

ALC(c)の値がやや大きいが極端な差異は見られない。 ここでの吸着熱は、等温過程であり化学変化を伴わない 可逆的なものであるから、水蒸気吸脱着による表面エネ ルギー変化と直接対応すると考えられる。次節で詳述す るがセメント・コンクリートについて、多く算出が試み られている。たとえば、Hansen¹⁹⁾による、相対湿度 0% と30%の間のセメントペーストの表面自由エネルギー変 化は、0.186 J/m² と算出されており、本研究の吸着熱と ほぼ等しいと言える。さらに、ここでの値から考えても、 表-2に示した水に対する浸漬熱の値が異常に高い値 であることがわかる。

3.5 ALC の体積変化挙動の考察

これまで2つの異なる熱量測定により,ALCおよびセ メントペーストの水に関わる表面性状が明確になって きた。ここではそれらと体積変化挙動と直接の対応を試 みる。表面エネルギー変化の見積もりは,次の Gibbs 式 が一般に用いられる。

$$\Delta F = -\frac{RT}{V_m} \int_{P_0}^{P} td \left(\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)$$
(4)

ここで, P/P₀ は相対圧, R はガス定数(=8.314 Jmol⁻¹K⁻¹),

 V_m はモル体積(= $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$), t は水の吸着層厚, である。水の吸着層厚 t については,一般に水蒸気吸着 等温線により見積もられるが,ここではセメント系材料 についての t に関する下記の経験式²⁰⁾ を用いた。

$$t(nm) = 0.395 - 0.189 \ln \left[-\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]$$
(5)

実際には上記(5)式を(4)式に代入して得られる次の(6) 式²¹⁾を用いて表面エネルギー変化の見積もりを行った。 先に述べた Hansen の見積もり¹⁹⁾よりやや小さめに計算 されるが,(5)式の実測吸着等温線の結果に左右されると 言える。

$$\Delta F = \frac{-10^{-9} RT}{V_m}$$

$$\times \left[0.584 \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) - 0.189 \ln \left(\frac{P}{P_0}\right) \ln \left(-\ln \left(\frac{P}{P_0}\right)\right) \right]$$

(6)

図-8に、毛細管凝縮の見られない吸着時における ALCの長さ変化挙動(図-5)を、計算された表面エネ ルギー変化に対してプロットした。ほぼ明瞭な直線関係 が得られた。すなわち、ALCの体積変化、特に吸着時の 変化はほぼ表面エネルギー変化で説明が可能と考えら れる。高湿度における特異な収縮挙動は、毛細管凝縮の 作用により説明が可能なことから⁴⁾、ALCの水による体 積変化挙動は、表面エネルギーによる作用と毛細管凝縮 による作用の重ね合わせで考えることができると言え る。なお、ここでの表面エネルギー変化の見積もりには、 図-7の低湿度における水と固体表面の強い相互作用 が吸着層厚 t の形で算入されていることを付記しておく。

なお,浸漬熱測定結果から,ある条件下ではケイ酸カ ルシウム水和物の層間水離脱の影響が想定される。たと えば ALC の実際の施工を考えた場合,建築物南面の直 射日光の当たる壁面では,表面温度は 60℃以上になり, 相対湿度も著しく低くなることが想定される。このよう



図-8 表面エネルギー変化と体積変化(ALC)

な過酷な環境下での体積変化挙動を考えるためには,層 間水を含めた挙動等の解明が必要と考えられる。将来的 には図-8の直線関係から,シミュレーション可能な解 析モデルの構築も可能と考えられる。

4. まとめ

(1) ALC およびセメントペーストの水に対する浸漬熱 は、酸化物等およびセメントペーストについて報告され ている値に比べて著しく高い値を示した。これは、試料 の前処理条件による増大と考えられ、C-S-H 粒子の層間 水離脱と再水和が発生している可能性を示した。

(2) 105℃真空乾燥時のALCおよびセメントペースト表面の静電場の強さを浸漬熱法にて評価した。両者はほぼ近い値を示したが,他の酸化物等に比べて著しく高い値を示し,極性に富む表面であることが明らかになった。
(3) ALCの水蒸気吸脱着熱は,相対湿度 30%以下で水の凝縮熱よりも大きな値を示し,この領域において固体との何らかの相互作用が発生していることを裏付けた。なお,測定された吸着熱量は,これまでの計算による報告値とほぼ対応するものであった。

(4) 計算された表面エネルギー変化の値と,吸着時の長 さ変化量はほぼ直線関係を示し,ALCの水分吸着時の体 積変化挙動は,これら表面エネルギー変化により見積も れることを示した。

参考文献

- 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, 2005.5
- F. H. Wittmann, :Heresies on Shrinkage and Creep Mechanisms, Proc. 8th Int. Conf. Creep, Shrinkage & Durability of Concrete and Concrete Structure, pp.3-9, 2008
- 松井久仁雄、小川晃博:多孔質材料の空隙構造と体 積変化挙動の連関、コンクリート工学年次論文集、 Vol.30, No.1, pp.495-500, 2008
- 松井久仁雄,小川晃博:多孔質材料のメソ細孔と水 分由来の体積変化挙動との連関,コンクリート工学 年次論文集, Vol.31, No.1, pp.703-708, 2009
- R. F. Feldman, :Sorption and Length-change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement, Proc. 5th Int. Symp. Chemistry of Cement, pp.53-66, 1968
- M. J. Setzer, :The Solid-Liquid Gel-System of Hardened Cement Paste, Proc. 8th Int. Conf. Creep, Shrinkage & Durability of Concrete and Concrete Structure, pp.237-243, 2008

- R. Sh. Mikhail, S. A. Selim, :Adsorption of Organic Vapors in Relation to the Pore Structure of Hardened Portland Cement Pastes, Highway Res. Board Spec. Rep. No.90, pp.123-134, 1966
- F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, :Adsorption by Powders & Prous Solids, Academic Press, pp.118-163, 1999
- 9) 新実験化学講座 18.界面とコロイド,丸善, pp.106-117,1975
- 10) 実験化学講座 第5版 6.温度・熱 圧力,丸善, pp.252-275,2005
- 中村雅彦,北野尊,荒川正文:オートクレーブ養生 気泡コンクリートの表面改質,窯業協会誌, Vol.95, No.10, 1987
- J. M. Douillard, :Immersion Phenomena, Interfacial Dynamics, Marcel Dekker, pp.313-349, 1999
- 13) S. Poyet and S. Charles :Temperature Dependence of the Sorption Isotherms of Cement-based Materials:Heat of Sorption and Clausius-Clapeyron Formula, Cement and Concrete Research, Vol.39, pp.1060-1067, 2009
- 14) T. C. Powers and T. L. Brownyard :Studies of the Physical Properties of Hardened Poltland Cement Paste Part-4. The Thermodynamics of Adsorption of Water on Hardened Paste, J. Am. Concr. Inst., Vol.18, No.5, 1947
- R. Sh. Mikhail, S. A. Abo-El-Enein :Studies on water and Nitrogen Adsorption on Hardened Cement Pastes. II-Thermodynamics of Adsorption, Cement and Concrete Research, Vol.3, pp.93-106, 1973
- 16) T. Mitsuda, K. Sasaki, H. Ishida, :Phase Evolution during Autoclaving process of Aerated Concrete, J. Am. Ceram. Soc., Vol.75, No.7, pp.1858-63, 1992
- J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey and G. J. Young :Can. J. Chem., Vol.33 pp.251-258, 1955
- A. V. Kiselev :Capillary Condensation Heat Maxima, Proc. 2nd Int. Congress of Surface Activity, London, pp.189-198, 1957
- W. Hansen, Drying Shirinkage Mechanisms in Portland Cement Paste, J. Am. Ceram. Soc., Vol.70, No.5, pp.323-328, 1987
- 20) R. Badmann, N. Stockhausen and M. J. Sezer :The Statistical Thickness and the Chemical Potential of Adsorbed Water Films, J. Coll. Interface Sci, Vol.82, pp.534-542, 1981
- 21) D.P.Bentz, E.J.Garboczi and D.A.Quenard :Modelling Drying Shrinkage in Reconstructed Porous Materials: Application to Vycor Glass, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., Vol.6, pp.211-236, 1998