

硬化セメントペースト

——水系の熱力学

多 田 眞 作*

1. はじめに

セメントペーストの材料のほとんどは内部に細孔構造を発達させており、また同時に外部の環境に対して開放されているひとつの熱力学的な系とみなすことができる。このような開放系は、系の圧力 P 、温度 T 、系に出入りする物質の化学ポテンシャル μ などの変化によって、常に新しい状態へと移行しつつある。系に出入りする物質として炭酸ガス、酸素、塩素イオン、水などが特に重要なものと考えられている。なかでも水は、材料の構造に取り込まれているだけでなく、表面張力が大きいことや材料の使用温度範囲内での相変化があることなど、物理的相互作用が材料の性質とその経時的変化に決定的な影響をもつように思われる。

このような考えに基づき、硬化セメントペースト-水系を熱力学によってモデル化し、耐久性に関わる収縮、クリープ、凍害などを統一的な観点から検討する試みが、Powers¹⁾、Radjy²⁾、Bazant³⁾、Setzer⁴⁾などによって進められてきた。しかし理論的な検討にウェイトが置かれてきたためか、工学的な意義がただちに理解されにくい一面があり、また理論の背景となっている界面の物理化学の諸概念も、必ずしもなじみやすいものでは

ないと思われる。

もとより、主題の直接の解説は筆者のよく成し得るところではないので、本稿では理論の背景となっているいくつかの基本的概念、たとえば吸着、表面張力、圧力、化学ポテンシャルなどの解説を試みることにした。そして主題に関連する、なるべく多くの論説を他の分野からも紹介し、例証としては硬化セメントペースト(HCP)とオートクレーブ気泡コンクリート(AAC)を取り上げることとする。

2. 吸着水と微細構造の相互作用

(1) 吸着等温線の解釈

含水率は多孔体中の水分の量的な表現であるが、その水分のエネルギー状態を表現するものは相対湿度である。たとえば、同一の相対湿度で平衡含水率に到ったHCPとAACを考えてみると含水率は当然異なるがエネルギー的には同じであって、同じ温度で凍結が始まり、また吸水力が等しく、両者が等温で接した場合には材料間の水分の移動は生じない。これは材料中に吸着された水分の化学ポテンシャル μ_w が互いに等しいからである。

温度 T 、圧力 P の水蒸気1モルを等温可逆的に圧縮して、その温度での飽和水蒸気圧 P_s に到るまでの仕事は、

* (株)ミサワホーム総合研究所 材料第3研究室 室長

Rをガス常数として,

$$W = \int_{P_s}^P V dp = RT \int_{P_s}^P \frac{dP}{P} = RT \ln P/P_s = \mu_g \dots (1)$$

と表される。 P/P_s は相対湿度である。熱力学的平衡状態では、各相の化学ポテンシャルは相等しい($\mu_w = \mu_g$)ので、相対湿度から気相の化学ポテンシャル μ_g を知れば、平衡状態にある材料中の水分の化学ポテンシャル μ_w もわかる。この場合は、 μ_w は等温で自由な表面をもつ純水を基準として、そのレベルからの低下を示すことになる。

さて、吸着水に関する情報を得るための基本となるものは水蒸気吸着等温線の測定であり、得られる曲線が、比表面積や細孔分布など⁵⁻⁸⁾の微細構造に関する情報を含んでいることはいうまでもない(図1~2)。

ここでは、吸着等温線の熱力学的解釈のひとつとして、化学ポテンシャル μ_w と吸着膜厚 h との関係に変換することを考える。x軸には相対湿度の対数をとって化学ポテンシャルに対応する量を表現し、y軸には吸着量を比表面積で除して、固体表面からの距離に対応する量を表現する(図3)。ここで比表面積とは、水分子が単分子層を形成したときの材料内部の表面積であり、HCPで $200\text{m}^2/\text{g}$ 、AACで $50\text{m}^2/\text{g}$ であるとした。

水分子の直径を $2.8\text{\AA}$ として吸着層数を求めてみると、層数に対応する $h=2.8$ (第1層)、 $h=5.6$ (第2層)、

$h=8.4$ (第3層)などのところで、図3中のA~Dの4本の折れ線が形成される。真の比表面積を求め得るかについては議論も多いことであり、したがって、ここで計算される統計的吸着膜厚(statistical thickness; h)もまた確かなものではない。しかし、このグラフが定性的に示していることは、固体表面($h=0$)に近づくにつれて水分子の化学ポテンシャルが大きく低下しており、おそらく各吸着層に対応した一定の仕方で化学ポテンシャルの低下がみられるということである。つまり、このような吸着水は、等温の自由水に対してかなりの仕事をすることができる。

吸着膜厚を問題にできるのは、図3にも示されるように、相対湿度で含水率が定まるような低含水率の範囲のことであり、HCP、AACでそれぞれ40、10 wt%以下

図2 オートクレープ気泡コンクリートの吸着等温線

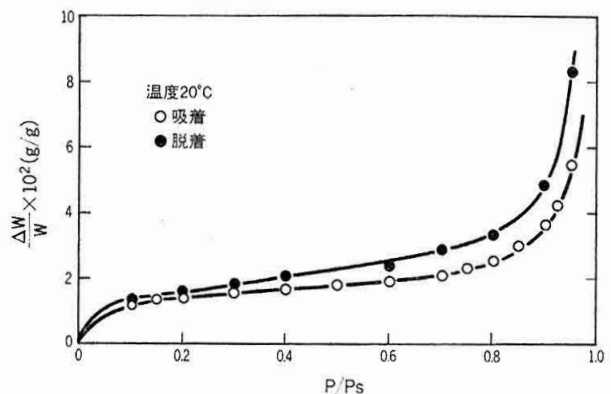


図1 硬化セメントペーストの吸着等温線⁵⁾

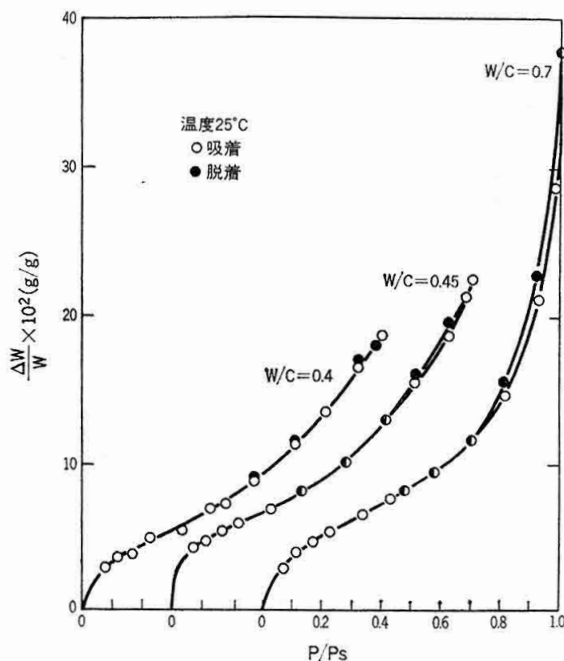
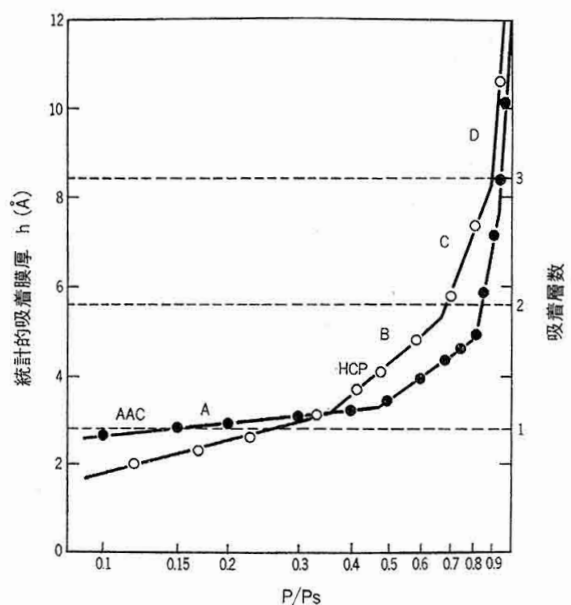


図3 吸着水の化学ポテンシャルと統計的吸着膜厚



の場合である。現実の使用環境下では、材料が吸水してより高含水率となることもあり、このときの水分の挙動が問題となることも少なくない。

たとえば、シルト質の土壤に接するコンクリート基礎は脱水されるのか吸水するのか。コンクリート外壁の表面に生育する微生物が、生体膜を通して水を補給し得るのはコンクリートの含水率が何%以上の場合なのだろうか。含水率と化学ポテンシャルの関係を求めることは、このような意味において重要であり、多種多様な土の水分を統一的に扱い、植物の吸水力との関連を知る必要から、土壤物理の分野でとくに研究されてきた。

この分野では、含水率-化学ポテンシャルの関係は水分特性曲線 (moisture characteristic curve) と呼ばれているが、セメント系材料での測定はあまり多くないようである⁹⁻¹¹⁾ (図4)。

ここに示される水分特性曲線の例は、吸着等温線のデータに加えて相対湿度0.965~0.993 ($\mu_w = 5 \times 10^3 \sim -10^2$ J/kg) の部分を熱電対のペルチェ効果を利用した露点温度降下法を併用した¹²⁾。さらに高含水率の部分は材料の細孔分布を測定し、後に述べる Kelvin の式を用いて推定せざるを得なかった。参考までに、非セメント系の多孔材料である発泡ガラスのデータを、細孔構造を持たないものの例として示してある¹³⁾。

(2) 固体表面の効果

水分に関わるセメントベースの材料の特徴は、親水性の表面を有し、しかも比表面積が大きいこと、蒸発可能な水の大部分が吸着水膜として存在することであろう³⁾。HCP では重量の40%の含水率でも、すべての水は液相に存在する他の物質とともに、固体表面から20 Å以内の場所にあつて、固体表面からの影響を強く受けていることになる。

このような固体表面からの力は、分子間ポテンシャル、水素結合の極性力、静電ポテンシャルなどいくつかの力の合力であり、吸着ポテンシャルの内訳を成している。この事情は他のコロイド分散系でも同様であり、各個の力を評価して水分の化学ポテンシャルの全体としての低下を求める試みが、土壤物理¹⁴⁻¹⁷⁾、コロイド化学¹⁸⁻²¹⁾ でなされてきた。

Derjaguin らは、とくにこれを分離圧 Π (disjoining

pressure) と呼び、吸着膜厚 h の、すなわち相対湿度の関数として考えている。 Π を構成する諸力の内訳はともかくも、相対湿度と平衡する吸着膜厚は知ることができるので、 $\bar{v}$ を水のモル比容として、

$$\frac{RT \ln P/P_s}{\bar{v}} = \Pi(h) \dots \dots \dots (2)$$

で与えられる²²⁾。

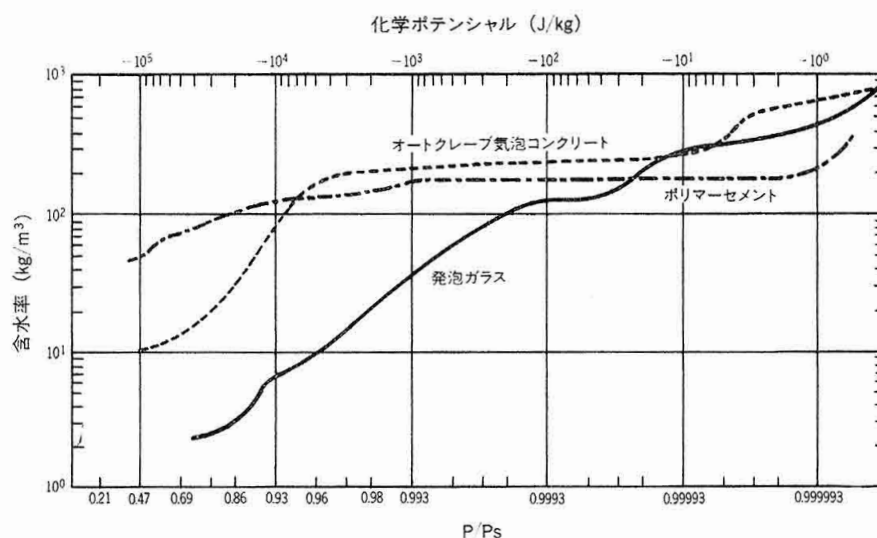
ところで、 $RT \ln P/P_s$ で表される吸着水の化学ポテンシャルは、バルクな純水に対して、この吸着水が潜在的に成し得る仕事の量を (仕事されるといふほうが適当かもしれない) 示しているものであり、より化学ポテンシャルの高い水と接したときにその水から受ける圧力として、分離圧が (静水圧として) 測定されるものであることに注意する必要がある。したがって他の水が存在しない限り、吸着水だけでは固体に対し何らかの圧力を及ぼすわけではない。

吸着水はまた希薄溶液であり、水分子は溶質の存在によっても化学ポテンシャルが低下する。このような吸着水が、より化学ポテンシャルの高い水分子から受ける圧力が浸透圧である。そしてバルクな溶液では半透膜がなければ浸透ポテンシャルは静水圧として測定されない。しかし細孔系では固体表面が必ずしもイナートでなく、経時的にゲル状物質が高濃度の溶液を伴って存在する場合などでは、フリーな水の浸入によって浸透圧が発生することはありそうである。なお、分離圧は浸透圧も含んだ概念であることはいうまでもない。

Powers は HCP のゲル空隙が、自由な吸着を妨げるようなきわめて狭いものであることに着目し、吸着水の膜厚を均一化しようとする力がこのような空隙を分離するような圧力を生ずるものと考えた。分離圧²³⁾ は吸着過程で材料を膨張させ、脱着過程で収縮させる。いわゆるミュンヘンモデルによると^{24,25)}、ゲル粒子が水蒸気を吸着することにより、Gibbs の吸着式に従って表面エネルギーを変化させ、そのためにゲル粒子自身が Bingham の式に従って膨張、収縮するとされる。したがって、この理論は単分子吸着程度の膜厚、すなわち相対湿度45%以下で成立し、これ以上の水分が存在するときには分離圧説をどっている。

Bazant はこのような吸着水膜は荷重を伝達し得るも

図4 ポリマーセメント，オートクレーブ気泡コンクリート，
発泡ガラスの含水率と化学ポテンシャルの関係



のであるが、同時に固体表面に沿って容易に移動できるものとし²⁶⁾、長期的な荷重の下で吸着水の流れが固体自身の流れと結合 (Coupling) する流束の式を示した。荷重の変化による吸着膜厚の変化を補うべく、吸着水の表面拡散が生じると、固体もまた影響を受けざるを得ない。

この荷重が急激に、しかも分離圧に対して十分大きく加えられると細孔水は自由水になる。この原理により、一種の限外圧過の考えで、HCPの細孔水を3,000bar以上で3軸圧縮し、抽出することが行われている。Diamondらは5,500barで抽出し、アルカリ骨材反応機構解明のために細孔水中のイオンの成分を調べた²⁷⁾。Pageらは3,750barでシリカフューム入りコンクリートの細孔水中の塩素イオン濃度の変化を測定した²⁸⁾。また佐久田らは6,000barで、乾燥収縮低減剤の作用機構解明のために細孔水の表面張力を調べている²⁹⁾。

(3) 細孔効果

細孔の形状効果と、そこに含まれる水分の状態とを関係づけるものとして Kelvinの式がよく知られている。

$$\frac{RT \ln P/P_s}{v} = -\frac{2 \phi_{LG}}{r} \dots \dots \dots (3)$$

この式では、ラプラスの式により、気液界面の曲率半径 r (Kelvin 半径) と水の気・液界面張力 ϕ_{LG} により生ずる静水圧差が分離圧と等置されている。つまり、この式が成り立つ吸着状態は、HCP ゲル空隙内の、自由

な吸着が不可能な隙間の吸着水と、より化学ポテンシャルが高い (大きな h で平衡している) 水とが接して、分離圧が静水圧として測定できる状態である。

セメント系材料の乾燥収縮機構のひとつとして知られる毛細管張力説は、 $\Delta l/l$ をひずみ度、 E' を弾性およびクリープ係数を含む定数として、

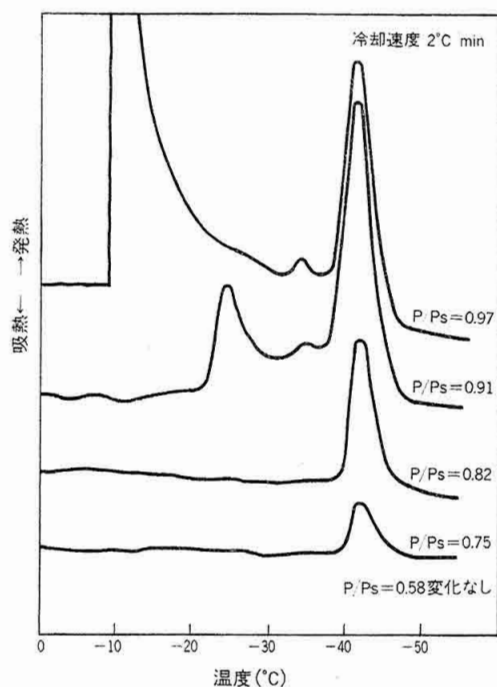
$$\frac{RT \ln P/P_s}{v} = E' \frac{\Delta l}{l} \dots \dots \dots (4)$$

の形で表現される場合が多い^{30,31)}。これは式(2)と式(3)を比較してわかるように、Kelvin の式の成立を前提として、実験の手順としては P/P_s とひずみが測定され対応されており、分離圧が使用されている。ラプラスの式を直接、収縮と関連づけた実験は多くないようだ³²⁾。

Kelvin式の r が4 nm以下での成立は、ベンゼンやメタノールを除いては確認されていないが、Fisher は溶融シリカのクサビの中に水蒸気を凝縮させ、光学的な方法でメニスカスを直接測定し、9~120nmでの成立を認めた^{33,34)}。

この式には、細孔形状が円筒形であるという仮定が入っている。気液界面は半球状のメニスカスを形成すると見做される。したがって、平衡相対圧に対する吸着水 (凝縮水) の量的な関係を与える。メニスカスと共存する吸着水膜の補正を要するが、ほぼ累積細孔量に近いものが吸着量であり、相対圧から細孔半径が計算される。

図5 吸着膜厚を変化させた硬化セメントペーストの凍結時の相変化熱⁴²⁾



HCP の細孔分析で多用される水銀圧入法では、式(8)で分離圧の替わりに静水圧 P を置いて、次式で計算が行われている。

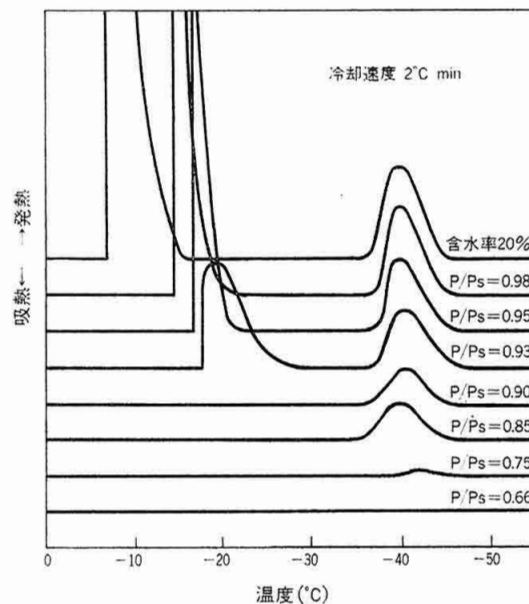
$$P = -\frac{2\phi_{LG}}{r} \cos\theta \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 ϕ_{LG} は水銀と水銀蒸気の界面張力、 θ は試料と水銀の接触角である。

水銀圧入法の熱力学的意味は、外圧 P により水銀が試料に浸入しながら試料を濡らす、面積仕事が行なわれるということである。

細孔形状を式(3)、(5)のような円筒形モデルではなく、より一般的な概念である水理半径 R_h ($=dV/dA$, V : 細孔の微分容積, A : 細孔の微分面積) で表現する試みが知られている^{35,36)}。最近 Winslow³⁷⁾ は HCP 固体表面のフラクタル次元 D を、X線小角散乱法で測定した。表面のフラクタル次元は、表面の複雑さを表現する非整数次元で、2 と 3 の間の値をとる。表面を、大きさ r の尺度で測定し、 A という面積を得たとき、 $D = \log A / \log r$ で定義される。表面がフラクタル的であるということは、水蒸気の毛管凝縮をモデルなしで定量的に表現する場合に重要であり、de Gennes は含水率 ψ 、全空隙率 Φ 、粒子の直径を L として

図6 吸着膜厚を変化させたオートクレーブ気泡コンクリートの凍結時の相変化熱⁴⁴⁾



$$\psi = \Phi \left(\frac{L}{r} \right)^{3-D} \quad \dots\dots\dots(6)$$

の式を提案している³⁸⁾。拡散律速で凝集して生成する粒子の表面は、一般にフラクタル的であると言われるので^{39,40)}、HCP、AACなどの細孔分析のさい、単純に過ぎる幾何学モデルや水理半径以外にも新しいモデルの可能性が期待できそうだ。

3. 水分の凍結と移動

(1) 吸着水の凍結

吸着水は固体表面からの分子間力、極性力、吸着されているイオンからの静電力などの影響を受け、等温で自由な表面を有する純水に対し化学ポテンシャルが大きく低下していることはすでに述べた。このような水は、粘土-水系の研究が示してきたように⁴¹⁾、エントロピーが固相以下であり、 0°C 以上でもすでに氷類似の状態なのだろうか。

さまざまな相対湿度で平衡含水率を調製し、吸着水膜の厚さをコントロールした試料を用い、液体窒素温度までの DSC や定量 DTA によって吸着水の凍結の様子を知ることができる(図5～6)。HCP、AACとも吸着層数が2分子層まではこの温度範囲では相変化せず、3分子層から6分子層までが -40°C 付近で相変化した。そ

の ΔH は HCP^{42,43)} で 7.17cal/g (−42°C), AAC⁴⁴⁾ で 7.96 cal/g (−36°C), また、けい藻土断熱レンガで 8.18cal/g (−52°C) であり、バルクな純水の約¹/₁₀であった。これらの試料への水分の吸着には、固体表面のシラノール基への水素結合の影響が大きいと考えられているが、水素結合の3次元的な影響は2分子層まで、何らかの影響は6分子層まで及ぶといわれる⁴⁶⁾。

このような、−40°C 付近で初めて相変化する吸着水は、固体表面から拘束されているとはいえ、固体表面に沿って水平方向にはきわめて容易に移動できるといわれ、HCP や AAC の凍害、土壌の凍上、食品の凍結損傷などの機構に関連して重要な意味をもっている。

吸着水の相変化に対応する長さ変化は、HCP⁴⁷⁾ でも AAC でもかなり複雑な挙動を示している。測定された長さ変化から熱収縮を差引いた正味の変化において、相対湿度40%で平衡させた、かなり乾燥している試料でも膨張を示し、91%のものでも収縮することが報告されている。

AAC でも同様な傾向がみられる。80°C以上、0°C以下において吸着水がHCPの長さ変化に及ぼす役割を、熱力学的な立場から説明している例はほとんどみられない。

(2) 吸着水と氷の平衡

以上のことから、含水した HCP の細孔内に氷ができるとしても、それはほとんどの場合、未凍結状態の吸着水膜と共存することになる。基準状態として、バルクな純水が氷と水蒸気と平衡している場合 (温度 $T_0 = 0^\circ\text{C}$, 圧力 $P_0 = 1\text{ atm}$) を考える。この状態からわずかに温度が下がり、未凍結水 a と氷 i が再び平衡したとき、吸着水の化学ポテンシャルの変化 $d\mu_a$ は、 $\bar{S}_a$, $\bar{v}_a$ をそれぞれモル当たりのエントロピー、分子容として、

$$d\mu_a = -\bar{S}_a dT + \bar{v}_a dP_a \quad \dots\dots\dots(7)$$

で表される。氷の化学ポテンシャルの変化 $d\mu_i$ についても同様であるが、氷は外部の系へ開放されており 1 atm を維持するものとする ($dP_i = 0$)。あまり dT の大きくない範囲で、平衡条件 $d\mu_a = d\mu_i$ から、

$$-\bar{S}_i dT = -\bar{S}_a dT + \bar{v}_a dP_a \quad \dots\dots\dots(8)$$

したがって、吸着水のモル当たり相変化熱 q がバルクのものとはあまり大きく変わらないものとし、 $\bar{S}_a - \bar{S}_i = q/T$ を用いて、

$$\frac{dP_a}{dT} = \frac{\bar{S}_a - \bar{S}_i}{\bar{v}_a} = \frac{q}{T \bar{v}_a} \quad \dots\dots\dots(9)$$

T_0 と T の間で積分すれば、 0°C からの温度降下 ΔT によって吸着水が有する静水圧 ΔP はつぎようになる。

$$\Delta P = \frac{q}{\bar{v}_a} \frac{\Delta T}{T_0} \quad \dots\dots\dots(10)$$

右辺の定数を計算すると約 $12 \cdot \Delta T (\text{atm})$ となる^{48,49)}。これは重要な凍害パラメータである含水率や細孔分布、連行気泡間距離などを一切考慮しておらず、無条件にこのような圧力が発生するわけではない。HCP に関して式(10)の意味を考えてみると、この条件は氷の圧力が 1 atm を維持する場合で、連行気泡の中に氷が自由に体積を増加させているが、吸着水はとじ込められて移動できない状態を示している。

しかし、すでに述べたように、固体表面には必ず未凍結の吸着水膜があり (それは氷の表面にさえある)⁵⁰⁾, reservoir である連行気泡へと通じているはずである。しかも吸着水膜は、膜厚の変化もしくは温度勾配のいずれの結果からも生じる界面張力勾配を駆動力として、きわめて早く移動するはずである。したがって、式(9)の工学的意味は、材料の含水率が高くなり、連行気泡内にも水が浸入している状態で凍結し、氷はまず気泡内に生ずる。そして空間を占有し、その後に細孔を通して移動してくる吸着水の逃げ場がなくなり、大きな圧力が生じる可能性が示唆されていることであろう。

しかも、この場合には、連行気泡は大気に通じておらず、氷の圧力さえも上昇する。すなわち P_i が常に 1 atm ではないので式(7)の仮定は成り立たず、 $P_i = P_a$ としなければならないから式(8)はつぎようになる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T (\bar{v}_a - \bar{v}_i)} \quad \dots\dots\dots(11)$$

これは氷と吸着水に関するクラウジウス・クラペイロンの式である。この場合の圧力は式(10)の約10倍程度が見込まれる。

(3) 凍結時の水分移動

土壌水の研究は早くから水分の状態を熱力学的概念で把え、次いで土中水の化学ポテンシャルを低下させる吸着ポテンシャルの内訳を徹視的な立場から、そして水分、熱、溶質などの移動を不可逆過程の熱力学によって

統一的に、巨視的な立場から扱ってきた。

凍上の研究もこれに対応する発展を遂げたが、画期的な発見は、固体表面からわずかに数分子層の吸着水が凍土中を移動し、地表付近の凍結前線に到り凍上を生ずるという事実である^{48,51)}。温度差に比例した未凍結吸着水の移動速度⁵²⁻⁵⁴⁾、粘度⁵⁵⁾などが測定され、理論的な検討も行われた^{56,57)}。

現象論的(巨視的)な観点から、凍結前線へ移動する熱と水分の結合流れ(coupled flow)は数値的にも扱われ^{58,59)}、ガンマー線による含水率の非破壊測定によって検証されている⁵⁹⁾。

同様な熱力学的アプローチは、冷凍食品分野でも比較的多いが⁶²⁻⁶⁴⁾、コンクリート⁶⁰⁾、岩石⁶¹⁾などでは少ない。これらの研究は総じて熱と水分の収支をマクロ的に知することを目的としており、材料の微細構造や製法などと、この移動現象との関連を問題にすることは少ないようである。おそらく、対象とする材料が天然のものであり、材料の組成に立入って改良を検討するというような「設計」の概念が入る余地がないのであろう。

水分の移動において、拡散(diffusion)と対流(convection または bulk flow)を区別することは重要である。^{前述の}凍結時の吸着水の移動は、その大きな流量を考えると、拡散ではなく対流なのではないかと思われる。水の拡散は、一化学成分としての水の化学ポテンシャル勾配で生ずる輸送現象であり、等温等圧条件で成分の濃度差によって生ずる、いわゆるフィックの法則などがこれに含まれる。

これに対し対流は、溶液全体の流れであり、静水圧を駆動力とするその流束は、拡散に比べ格段に大きい。そして対流が生じている時でさえ、化学ポテンシャル勾配によっては、水は逆方向にも拡散する。

セメント系材料に関しては、このような非等温条件下でのミクロ的な水分移動の検討は今後の課題であると思われる。

4. おわりに

コンクリート中の鉄筋の腐食に関連する塩素イオンや酸素ガスの拡散、中性化にとって重要な炭酸ガス、カルシウムイオンの移動、エフロレッセンス、アルカリ骨材

反応に関わる吸着水膜内でのイオンの移動など、ここで触れることのできなかった重要な問題にも、熱力学的アプローチは無関係ではない。これらの移動現象のすべては、水分や熱の移動と切り離して考えることができないものであるといわれるからである。

本稿では省略した不可逆過程の熱力学は、同時に生ずる多様な流れを統一的に把握するところに特徴がある。したがって、ここにおいてもまた、HCP-水溶液系の熱力学が今後、一定の役割を果たすことができるのではないかとと思われる。

本稿を結ぶにあたり、たまたま北京でお会いし、議論して下さった M.J. Setzer 教授、そして笠井芳夫教授のご厚情に深く謝意を表する次第である。

〔引用文献〕

- 1) Powers, T.C., The thermodynamics of volume change and creep, *Mater. Constr.*, 1 (6) 487-507, 1968
- 2) Radjy, F., A thermodynamic study of the system hardened cement paste and water and its dynamic mechanical response as a function of temperature, Ph.D. thesis, Stanford Univ., 1968, p.349
- 3) Bazant, Z.P., Thermodynamics of interacting continua with surfaces and creep analysis of concrete structures, *Nucl. Eng. Des.*, 20, 477-505, 1972, 河角 誠(抄訳) *コンクリート・ジャーナル*, 10 (11) 50-58, 1972
- 4) Setzer, M.J., Einfluß des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhaerteten Betons, *Dafsb*, 280, 43-117, 1977
- 5) Hagymassy, J., Pore structure analysis by water vapor adsorption, Ph.D thesis, Clarkson College of Technol., 1970, p.186
- 6) Brunauer, S., Skalny, J., Odler, I., Complete pore structure analysis, *RILEM/IUPAC Proc. Int. Symp. Pore Struct. Prop. Mater.*, Vol.1, C3-C26, 1973
- 7) Badmann, R., Stockhausen, N., Setzer, M.J., The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films, *J. Colloid Interface Sci.*, 82, 534-542, 1982
- 8) 新井親夫ほか, 平衡含水率曲線を利用する多孔質粉粒体の細孔分布測定, *粉体工学会誌*, 20 (10) 599-604, 1983
- 9) Sereda, P.J., Hutcheon, N.B., Moisture equilibrium and migration in building material, *ASTM Special Tech. Publ.*, 385, 1965
- 10) Bomberg, M., Moisture flow through porous building materials, Report 52, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, 1974, p.188
- 11) Tada, S., Nakano, S., Microstructural approach to properties of moist cellular concrete, in Wittmann, F.H.(editor), *Autoclaved aerated concrete-Moisture and properties*, Elsevier, Amsterdam, 1983
- 12) Richards, L.A., A thermocouple psychrometer for measuring the relative vapor pressure of water in liquid or porous materials, in Wexler, A (editor),

- Humidity and moisture, Vol.4, Reinhold publ. corp. New York, 1965
- 13) Tada, S., Moisture and microstructure characterization of porous building materials, in Wittmann, F.H.(editor) Proc. Int. Symp. Material Science and Restoration, Edition Lack+Chemie, 1983, pp.41-45
 - 14) Bolt, G.H., Miller, R.D., Calculation of total and component potential of water in soil, Trans. Am. Geophys. Union, 5 (1985), 917-928
 - 15) Groenevelt, P.H., Bolt, G.H., Water retention in soil, Soil Sci., 4 (1972), 238-245
 - 16) Iwata, S., Thermodynamics of soil water: I, The energy concept of soil water, Soil Sci., 3 (1972), 162-166
 - 17) 藤井克己, 中野政詩, ベントナイト吸着水の化学ポテンシャルについて, 農土論集, 112, 43-53, 1984
 - 18) Derjaguin, B.V., Churaev, N.V. Structural component of disjoining pressure, J.Colloid Interface Sci., 49, 249-255, 1974
 - 19) Stockhausen, N., Van der Waals interaction and disjoining pressure between solid surface, Proc. Conf. Hydraulic Cement Pastes, pp.219-222, 1976
 - 20) Peschel, P. et. al., The interaction of solid surface in aqueous systems, Colloid Polymer Sci., 260 (4) 444-451, 1982
 - 21) Toshev, B.V., Ivanov, I.B., Thermodynamics of thin liquid films. I. Basic relations and conditions of equilibrium, ibid., 253 (7) 558-565, 1975
 - 22) Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Polymolecular adsorption and capillary condensation in narrow slit pore, J.Colloid Interface Sci., 54, pp.157-175, 1976
 - 23) Clifford, J., Properties of water in capillaries and thin films, in Franks, F.(Editor), Water-A Comprehensive Treatise, Vol.5, Plenum Press, 1975, pp.75-132
 - 24) Setzer, M.J., A model of hardened cement paste for linking shrinkage and creep phenomena, in Wittmann, F.H.(editor), Fundamental Research on Creep and shrinkage of Concrete, Martinus Nijhoff Publ., 1982, pp.3-13
 - 25) Wittmann, F.H., Creep and shrinkage mechanisms, in Bazant, Z.P., Wittmann, F.H.(Editors), Creep and Shrinkage in Concrete Structure, John Wiley & Sons, 1982, pp.129-161
 - 26) Bazant, Z.P., Moschovidis, Z., Surface diffusion theory for drying creep effect in Portland cement paste and concrete, J. Am. Ceram. Soc., 56 (5) 235-241, 1973
 - 27) Barneyback, R. S. Jr., Diamond, S., Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, Cem. Concr. Res., 11, pp.279-285, 1981
 - 28) Page, C.L., Vennesland, O., Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes, Mater. Constr., 16 (91) 19-25, 1983
 - 29) 佐久田昌治ほか, コンクリートの乾燥収縮低減剤の実用化に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 59年度, pp.489-490, 1984
 - 30) Fagerlund, G., General method for calculation of equilibrium shrinkage of porous brittle materials, Int. Symp. Moist. Probl. Build., 4.2.2, Rotterdam, 1974
 - 31) 岸谷孝一, 馬場明生, 建築材料の乾燥収縮機構, セメント・コンクリート No.346, (12) 30-40, 1975
 - 32) 長滝重義, 米倉亜州夫, コンクリートの乾燥収縮およびクリープ機構に関する考察, コンクリート工学, 20 (12) 85-95, 1982
 - 33) Fisher, L.R., Gamble, R.A., Middlehurst, J., The kelvin equation and the capillary condensation of water, Nature, 290, pp.575-576, 1981
 - 34) idem., Experimental study on the applications of the Kelvin equation to highly curved concave meniscus, J.Colloid Interface Sci., 80, 528-541, 1981
 - 35) Brunauer, S., Skalny, J., Odler, I., Complete pore structure analysis, RILEM/IUPAC Proc. Int. Symp. Pore Struct. Prop. Mater., Vol.1, C3-C26, 1973
 - 36) 近藤連一, 大門正機, ML法-MP法による細孔分布の算出, 表面, 12, 377-386, 1974
 - 37) Winslow, D.N., The fractal nature of the surface of cement paste, Cem. Concr. Res., 15, pp.817-824, 1985
 - 38) Brochard, F., Some surface effects in porous fractals, J.Physique, 46, 2117-2123, 1985
 - 39) Ball, R.C., DLA in the real world, NATO ASI Ser. E, 100, pp.69-78, 1986
 - 40) Yehoda, J.E., Messier, R., Are thin physical structures fractals?, J. Appl. Surf. Sci., 22/23 (2) 590-595, 1985
 - 41) 赤江剛夫, 土壌水物性研究の系譜, 土壌の物理性, 35, pp.15-20, 1977
 - 42) Stockhausen, N., Dorner, H., Zech, B., Setzer, M.J., Untersuchung von Gefriervorgängen in Zementstein mit Hilfe der DTA, Cem. Concr. Res., 9, pp.783-794, 1979
 - 43) Sellevold, E.J., Barger, D.H., Low temperature calorimetry as a pore structure probe, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Vol.4, pp.394-399, 1980
 - 44) 多田真作, 岩崎 勝, 気泡コンクリートの水分と性質(6)吸着水の相変化の測定, 建築学会大会学術講演梗概集, 59年, pp.555-556, 1984
 - 45) Nakamura, M., et. al., Phase transitions of water in brick during cooling, Am. Ceram. Soc. Bull., 64 (12) 1567-1570, 1985
 - 46) Conway, B.E., The state of water and hydrated ions at interfaces, Adv. Colloid Interface Sci., 8, pp.91-212, 1977
 - 47) Stockhausen, N., Setzer, M.J., Anomalien der Thermischen Ausdehnung und Gefriervorgänge in Zementstein, TIZ, 104 (2) 83-88, 1980
 - 48) De Vries, D.A., On the physics of ice lense formation and frost heaving, Proc. Conf. Physico-Chemical, Hydrodynamics, Vol.2, Advanced Publ., pp.927-937, 1977
 - 49) Setzer, M.J., 3)に同じ
 - 50) Jellinek, H.H.G., Liquid-like (transition) layer on ice, J.Colloid Interface Sci., 25, pp.192-205, 1967
 - 51) 福田正己, 土壌物理研究レビュー II凍結・凍土, 土壌の物理性, 50, pp.76-81, 1984
 - 52) Hoekstra, P., Miller, R.D., On the mobility of water molecules in the transition layer between ice and solid surface, J.Colloid Interface Sci., 25, pp.166-173, 1967
 - 53) Vignes, M., Dijkema, K.M., A model for freezing of water in a dispersed medium, ibid., 49, pp.165-171, 1974
 - 54) Derjaguin, B.V., et al., Thermocrystallization flow

- of non-freezing water films on the surface of capillaries, *ibid.*, 84, pp.182-190, 1981
- 55) *idem.*, Viscosity of non-freezing thin interlayers between surfaces of ice and quartz, *ibid.*, 74, pp. 173-180, 1980
- 56) Vignes-Adler, M., On the origin of the water aspiration in a freezing dispersed medium, *ibid.*, 60, pp.162-171, 1976
- 57) Iwata, S., Driving force for water migration in frozen clayey soil, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 26, pp. 215-227, 1980
- 58) Kung, S.K., Steenhuis, T., Simulation of simultaneous water and heat transfer in partly frozen soil, ASAE Technical paper No.82-2047, 1982
- 59) 福田正己, 中川 茂, 土の凍結過程での熱と水の流れの数値解析, 雪氷, 44, pp.13-21, 1982
- 60) Olsen, M.P., Mathematical modeling of the freezing process of concrete and aggregate, *Cem. Concr. Res.*, 14, pp.113-122, 1984
- 61) Walder, J., Hallet, B., A theoretical model of the fracture of rock during freezing, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 96 (3) 336-346, 1985
- 62) Miles, C.A., Morley, M.J., The effect of hydrostatic pressure on the physical properties of foods, *J.Phys. D: Appl Phys.*, 11 (2) 201-207, 1978
- 63) Lynch, M.E., Diller, K.R., An irreversible thermodynamic model of cell freezing, *Model Simul. Proc. Annu. Pittsburgh Conf.*, 10th, pp.53-60, 1979
- 64) Knox, J.M., Schwartz, G.S., Diller, K.R., Volumetric change in cells during freezing and thawing, *J.Biochem. Eng.*, 10 (2) 91-97, 1980
-