

論文 ミクロな観点に立脚した水分移動モデルの構築

高橋 直希*1・大下 英吉*2

要旨: セメント硬化体内部の水分移動はコンクリートの力学的性能に大きく影響している。そのため、セメント系材料中の水分移動機構の解明を目的とし、ミクロな観点に立脚した水分拡散モデルの構築を行った。本研究では、著者らが以前構築した細孔径依存型の拡散モデルに対し、エネルギー保存則に従い水分子同士の間での結合・解離を考慮することで、さらなる改良を行った。また、C/S比に応じて変化するC-S-Hの比表面積を簡易的なパラメータを用いることで、水分子が受ける壁面からの影響を加味する新たなモデルを構築した。
キーワード: 水分拡散, 水素結合, C-S-H, C/S比, 比表面積

1. はじめに

多孔質材料であるセメント系材料にはマルチスケールの空隙が存在しており、それらの空隙内部には環境条件に応じて各種形態の水が存在する。セメント系材料における水の存在は水和反応、強度発現、各種劣化要因による体積変化、中性化や塩害などの現象に影響を及ぼしている。特に硬化体内部の水分移動は、コンクリート構造物の構造性能や耐久性能と深く関連しているため、実現象を解明することがコンクリート構造物の設計や維持管理を行う上で不可欠である。したがって、コンクリート内部の水分移動性状を正確に評価することのできるモデルを構築することが必要である。

水分移動に関する既往の研究¹⁾²⁾において、水分移動特性を示す指標である水分の拡散係数は、材料特性を表わすマクロな値として実験等によって得られている。しかしながら、ナノスケール細孔内における水の拡散はバルクの流れとは異なり、例えば、長期クリープの解析³⁾では微視的レベルに基づいた解析が必要とされている。したがって、ミクロな観点に立脚した水分拡散モデルの構築が必要不可欠である。

また、コンクリートの水和生成物の大部分を占めているC-S-Hは、水とセメントや混和材との水和反応により生成される。C-S-HのC/S比はW/Cや混和材の種類、材齢などによって変化することが知られており、C/S比の変化は炭酸化性状などの化学的性質や比表面積などの物理的性質に影響を及ぼすことが示唆されている⁴⁾⁵⁾。そのため、C-S-HのC/S比によって変化する物理化学的性質を加味することで、より正確に実現象を捉えることができると考えられる。

横山と大下⁶⁾⁷⁾はファンデルワールス力やクーロン力などの壁面と水分子の間に働く力（以下、壁面効果と称す）を加味することによって細孔径に応じた拡散モデルを構築した（以下、旧モデルと称す）が、旧モデルにお

いては細孔内の水分子同士は干渉しないものとして扱っていた。しかしながら、水分子は極性分子であるため、水分子同士にも静電的な力が働いており、水素結合を形成する。そのため、微細細孔内の拡散においても、水分子同士が結合もしくは解離を考慮する必要がある。

一方、C-S-Hにおいては、C/S比の低下により比表面積が増加することが報告されている⁵⁾。比表面積は材料物性を表す一つの指標であり、物質移動性状に大きな影響を及ぼしている。旧モデルにおいて、固体表面と水分子の相互作用を評価する際、固体表面は凹凸のない構造を仮定しているが、比表面積の増加に伴い表面の平坦性は失われ、水分子に作用する壁面効果も変化することが考えられる。

そこで本研究では、水分移動性状を正確に捉えることができるような水分移動モデルの構築を目的とし、よりミクロな観点に立脚し、衝突の際に生じるエネルギーと水分子の結合エネルギーの比較を行うことで水分子同士の結合と解離を考慮した。さらに、C/S比に応じて変化するC-S-Hの比表面積を簡易的な無次元パラメータとして導入することで、比表面積の違いによる壁面効果の変化を加味したモデルの構築を行った。

2. 細孔径依存型の水分拡散モデル

セメント系材料は、nm~mmにわたるマルチスケールオーダーの細孔径を有する多孔体であり、水分子が細孔内を通過する際、壁面と分子間に働く力が非常に大きな影響を及ぼす細孔径もあれば、分子同士の衝突が支配的となる細孔径もある。そのため、細孔内における物質移動は細孔径に応じて3つの拡散形態に分けられると仮定した。図-1に区分分けの概念図を示す。まず、壁面近傍では壁面効果の影響が支配的となる拡散形態（図-1(a)）、次に壁面からの距離が遠く壁面効果をあまり受けずに分子同士の衝突が支配的な拡散形態（図-1(b)）、

*1 中央大学 理工学研究科都市環境学専攻 (学生会員)

*2 中央大学 理工学部都市環境学科教授 工博 (正会員)

そして、双方の影響を受ける中間的な拡散形態（図-1 (c)）とした。

2.1 既往の拡散モデル⁶⁾

(1) 細孔壁面の影響が支配的な拡散

壁面原子と水分子間のポテンシャル ϕ は、細孔壁面原子から距離 z にいる分子に作用する Lennard-Jones ポテンシャル E と Coulomb ポテンシャル U を加え合わせたものに従うとして、式(1)により定義した。

$$\phi(z) = E(z) + U(z) \quad (1)$$

また、水分子は壁面の原子全体から同時に作用を受けると考えられる。そのため、Lennard-Jones ポテンシャル E を水分子と表面一層との相互作用として、式(2)により定義した⁸⁾。

$$E(z) = 4\pi\epsilon N_A \sigma^2 \left\{ -\left(\frac{\sigma}{z}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{10} \right\} \quad (2)$$

ここで、 N_A は面内原子密度であり、固体原子の一般的な値である $N_A = 10^{19} [\text{m}^{-2}]$ とした。また、 ϵ および σ はそれぞれ古典的解離エネルギーおよび分子直径であり、本研究では水分子固有の値として、 $\epsilon = 4.323 \times 10^{-20} [\text{J}]$ 、 $\sigma = 0.3 [\text{nm}]$ とした。

また、Coulomb ポテンシャル $U(z)$ は、正負の点電荷の間に働く引力（クーロン力）に従うものである。水分子は電子が O の側に偏った永久双極子モーメントを持つ極性分子であり、この極性によって壁面原子との間に静電的な力が働くとされている。そこで、Coulomb ポテンシャル U を壁面の点電荷原子と極性分子の相互作用として式(3)により定義した⁹⁾。

$$U(z, \theta) = \sum \frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 z^2} \quad (3)$$

ここで、 ϵ_0 は真空誘電率、 q は点電荷、 μ は双極子モーメントであり、それぞれ $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} [\text{C}^2/\text{J}\cdot\text{m}]$ 、 $q = 1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$ とした。水分子の双極子モーメント μ は、H-O 結合の長さ $0.98 [\text{\AA}]$ および H-O-H の結合角度 $104.5 [^\circ]$ から $6.21 \times 10^{-30} [\text{C}\cdot\text{m}]$ となる。なお、 θ は点電荷と分子の中心線を結ぶ直線に対する分子の傾きである。

また、式(1)は壁面からの距離 z における水分子に作用するポテンシャルエネルギーである。本研究では、相対

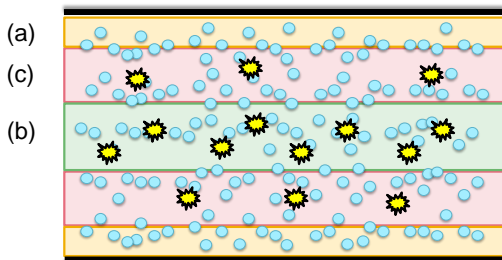


図-1 拡散形態の区分け

湿度によって変化する吸着層は、藤倉と大下¹⁰⁾ が提案する Gibbs の自由エネルギーから得られる吸着厚さ $\omega [\text{m}]$ を考慮し、細孔中の位置による平均を求めること、細孔直径 l における壁面と水分子間のポテンシャル $\phi(l)$ を式(4)により定義した。

$$\phi(l) = \int_{\omega}^{l-\omega} \phi(z) dz \quad (4)$$

壁面効果によって決定される拡散係数 D_k は、初速を与えた分子が、式(4)によるポテンシャルエネルギーによって、運動エネルギーを失い、壁面に吸着するまでに移動した距離 x とそれに要した時間 t により、式(5)に示す三次元における Einstein¹¹⁾ の式から算出した。

$$D_k = \frac{\langle x^2 \rangle}{6t} \quad (5)$$

(2) 水分子同士の衝突が支配的な拡散

比較的大きな径では、分子同士の影響が支配的な拡散となるため、壁面との距離が拡散に与える影響は小さく、細孔径に依存しない拡散形態となる。そのため、水分子同士の衝突による拡散係数 D_n は、気体分子運動論および運動量変化から式(6)で表される⁷⁾。

$$D_n = \frac{\bar{v}kT}{3\sqrt{2}\alpha h P_0} \quad (6)$$

ここで、 α は衝突断面積 $[\text{m}^2]$ 、 h は相対湿度 [%]、 P_0 は飽和蒸気圧 $[\text{Pa}]$ 、 k はボルツマン定数 $[\text{J}/\text{K}]$ 、 T は温度 $[\text{K}]$ 、 \bar{v} は分子の平均速度 $[\text{m}/\text{s}]$ である。

(3) 中間的な拡散

本節 1 項、2 項により、細孔壁面の影響による拡散係数 D_k と分子同士の衝突による拡散係数 D_n が示された。この両者の間にある領域では、2 つの拡散が同時に影響し合う拡散形態となる。そのため、中間領域の拡散係数は式(7)に示す直列モデルとした。

$$\frac{1}{D_s} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \quad (7)$$

2.2 拡散形態の決定

本研究では、3 つの拡散形態における拡散係数のうち、細孔径に応じていずれの拡散形態が支配的であるかを検討し、拡散係数 D_c を決定する。その具体的な方法は Knudsen 数を用いるものである。Knudsen 数 Kn は気体流の希薄度を表わす無次元パラメータであり、平均自由行程⁷⁾を用いて、式(8)で表される。

$$Kn = \frac{\lambda}{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\alpha Pl} \quad (8)$$

ここで、 l は円管の直径 $[\text{m}]$ 、 P は蒸気圧 $[\text{Pa}]$ である。本研究では、一般的な Knudsen 数の区分分け（表-1）に従い、拡散形態の領域を決定し、それぞれの拡散形態を重みとして乗じることで細孔径ごとの拡散係数 D_c を決定した。

表-1 クヌーセン数による区分分け

区分	拡散形態	閾値
粘性流	細孔壁面の影響が支配的	$Kn < 0.01$
中間流	壁面効果と分子同士の衝突の双方が影響する領域	$0.01 < Kn < 0.3$
分子流	分子同士の衝突が支配的	$Kn > 0.3$

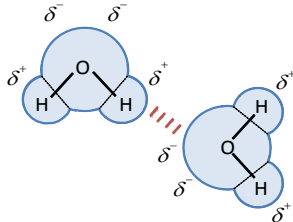


図-2 水素結合の概念図

2.3 水分子同士の結合を考慮したモデルへの拡張

水分子は1つの酸素原子と2つの水素原子から構成されており、図-2に示すように水分子同士は水素結合を形成する。旧モデルにおいて、水素結合は考慮せず、水分子が単分子としてのみ移動するものとしていた。水素結合の厳密な数は時間や温度によって変化するが、本研究においては2つの水分子のみが結合することとした。初速度を持つ水分子をランダムに2つ選択し、選択した水分子同士が衝突する際、エネルギー保存則に従い、それらが持つ運動エネルギーが水分子の結合エネルギーよりも小さくなる場合には結合し、その後は結合したまま飛行すると仮定した。一方、運動エネルギーが結合エネルギーよりも大きい場合には解離し、次の衝突まで単分子のまま移動することとした。具体的には式(9)を定義し、エネルギーの比較を行うこととする。

$$\Delta E = \frac{1}{2} M (v^2 + V^2) - \frac{d\phi(l)}{dl} \Delta x \quad (9)$$

ここで、 ΔE は結合エネルギー [kJ/mol]、 M は水分子のモル質量[kg/mol]、 v, V はランダムに選択した2つの水分子の初速度[m/s]、 Δx は衝突までの移動距離 [m]、 $\phi(l)$ は細孔直径 l における壁面と水分子のポテンシャルエネルギーである。本研究における結合エネルギー ΔE は、一般的に考えられている水分子同士の水素結合エネルギー $20[\text{kJ/mol}]$ ¹²⁾を用いて、細孔内水分子の結合・解離の判定を行った。なお、水分子の初速度の選択には、式(10)により算出したマクスウェルの速度分布を重みとして使用した。

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (10)$$

ここで、 R は気体定数[J/K・mol]、 T は温度[K]、 v は水分子の速度[m/s]である。

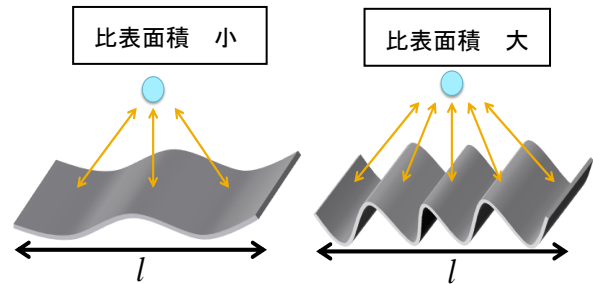


図-3 比表面積の違い

2.4 C/S 比の違いによる壁面効果の影響度

水和生成物の比表面積は物質移動に大きな影響を及ぼしており、セメント系材料の大部分を占めるC-S-Hにおいては、C/S比の低下により比表面積が増加することが報告されている⁵⁾。さらに、菊池ら¹³⁾の検討においても、硬化体の微細な空隙構造の変化に対して、C-S-Hの比表面積が影響を及ぼすことが確かめられている。

旧モデルにおいて、固体表面と水分子の相互作用を評価する際、固体表面は凹凸のない構造を仮定しているが、比表面積の増加に伴い表面の平坦性は失われ、水分子に作用する壁面効果に変化することが考えられる。すなわち、図-3のように、同じ長さにおける水分子と細孔壁面の相互作用を考える際、比表面積が異なることによって水分子と作用する壁面分子の数が増えていることが考えられる。そのため、水分移動を評価する上で、C/S比の変化による物性の違いを無視できないことを示している。本節においては、C/S比によって異なる比表面積を考慮した物質移動性状の検討を行った。

既往の研究¹⁴⁾において、C-S-HのC/S比が低下すると比表面積が増加することが実験により確認されており、式(11)が提案されている。

$$S = 269.3 - 325.1 \log(C/S) \quad (11)$$

式(11)はC/S比ごとのC-S-Hの比表面積の値を最小二乗法によりフィッティングした式であり、C/S比が1.5~1.0の範囲で実験値と同程度の値を示すことが報告されている。本研究においては、式(11)をC/S比2.5~0.5の範囲に適用し、C/S比ごとの比表面積を用いることとした。まず、比表面積が最も小さくなる(C/S比=2.5)時の比表面積を基準値 S_0 として考え、C/S比2.0, 1.5, 1.0, 0.5のときの比表面積 ($S_{2.0}, S_{1.5}, S_{1.0}, S_{0.5}$) との比 K を式(12)のように定義する。

$$K = S_i / S_0 \quad (12)$$

この比は壁面効果の影響度の比として考えることができ、式(4)の壁面と水分子間のポテンシャルエネルギー $\phi(l)$ に乗じることで、C/S比の違いによる物質移動性状を比表面積の観点から検討した。

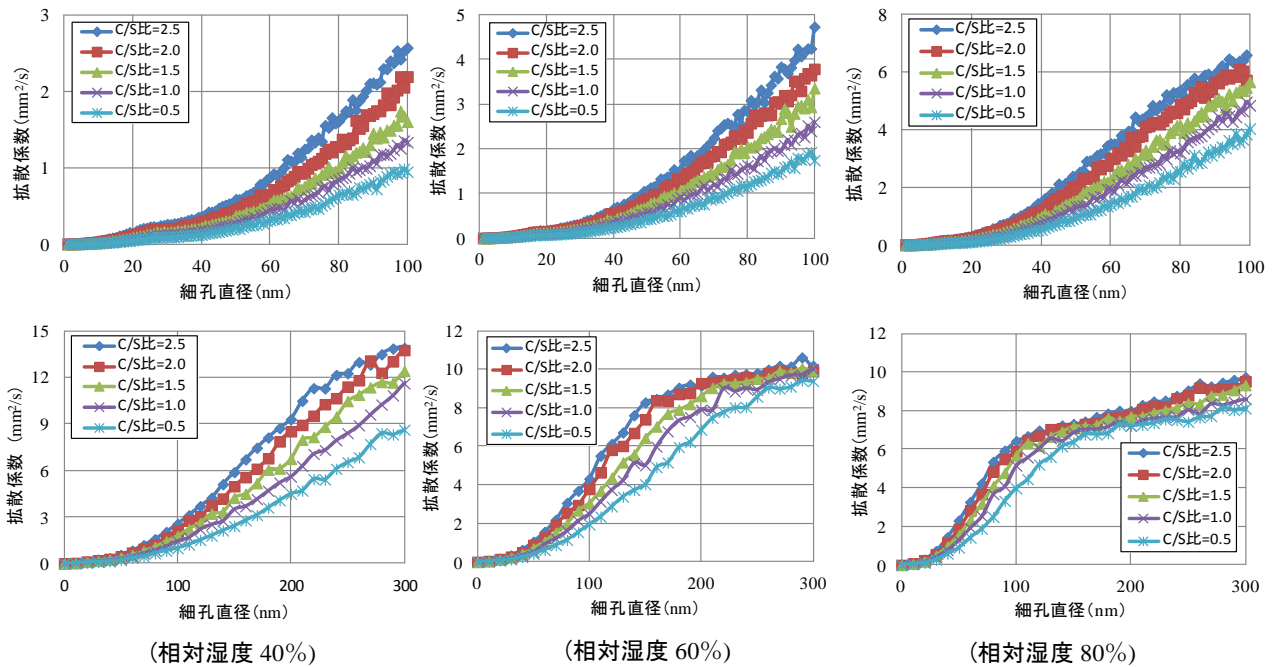


図-4 各空隙径における C/S 比ごとの拡散係数 (上段 : 100nm まで, 下段 : 300nm まで)

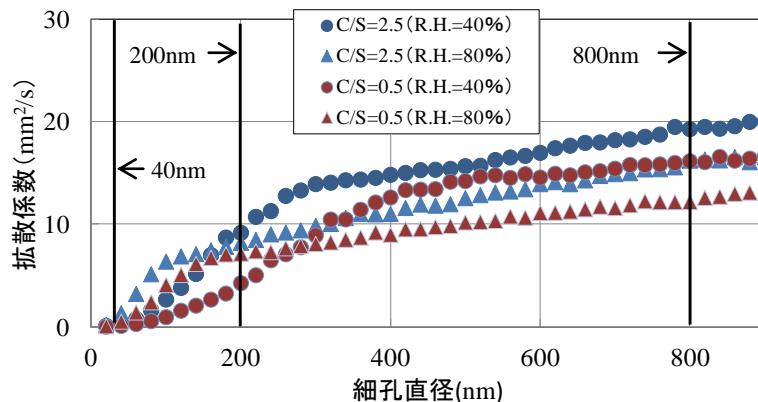


図-5 拡散係数の相対湿度変化

3 構築した拡散モデルの特徴

図-4 に相対湿度 40, 60, 80% における C/S 比ごとの拡散係数を示す。上段は細孔径が 100nm まで, 下段は 300nm までの計算結果である。W/C=0.5 のコンクリート, モルタルならびにセメントペーストを対象とした柳ら¹⁵⁾の研究では 0.6~7mm²/s 程度とされている。また, 多田ら¹⁶⁾はセメント硬化体内部に飽和領域が存在する状態において, 内部での蒸発が想定される高含水率における状態で測定された水蒸気の拡散係数の値は, 0.4~10mm²/s 程度となることが報告されている。本モデルの妥当性については次章で詳細な検討を行うこととするが, 本モデルの算定値は, コンクリートの細孔径分布²⁾において度数の多い 300nm 程度以下の範囲では同様の傾向を示している。

また, 本モデルの算定値は細孔径に関わらず, C/S 比が小さいほど拡散係数は抑制されている。すなわち, 比表面積が大きくなるほど水分子に作用する壁面分子の数が

が多くなり, 水分子の動きが抑制されていることを示している。さらに, 異なる相対湿度における拡散係数においても同様の傾向を示したため, 相対湿度に関わらず, 比表面積が大きくなるほど拡散が抑制されていることが確認できる。

図-5 に比表面積の差が最も大きくなる C/S 比 2.5 と 0.5 のときの相対湿度の違いによる拡散係数の算定値であり, 細孔径 900nm までの大きな領域における計算結果である。図からは, 相対湿度に関係なく, C/S 比 0.5 の拡散係数が小さくなっていることが確認でき, その傾向は相対湿度が高いほど顕著になっている。

4 拡散モデルの適用性評価

構築した水分拡散モデルの適用性を検証するために, 既往の実験^{2) 17)}との比較を行う。本モデルは水分子の拡散に及ぼす細孔壁面の影響を考慮した拡散モデルであるため, セメントペーストと同様にマルチスケールオーダ

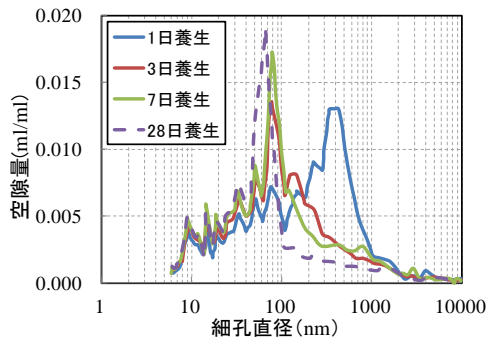


図-6 養生期間の異なる空隙構造の経時変化

表-2 コンクリートの配合

水セメント比 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)			
		水 W	セメント C	細骨材 S	粗骨材 G
55	47.5	175	318	832	973

一の細孔を有するコンクリートにおいても適用可能であると考えられる。しかしながら、骨材の存在によりペースト中の水分移動は骨材を迂回することが考えられ、水分移動が阻害される。そこで、本研究においては骨材以外が拡散係数に与える影響度を n とし、細孔径ごとの拡散係数に乗じることとした。なお、影響度 n は、一般的なコンクリートにおける骨材以外の体積割合が 3 割程度であることから、0.3 を用いて算定を行った。

4.1 マクロな拡散係数

図-6 は、普通ポルトランドセメント (密度 3.14g/cm³, 粉末度 3150cm²/g) を結合材し、養生期間の異なる試験体の材齢 28 日における細孔径分布の実測値であり²⁾、配合は表-2 に示すとおりである。この細孔径分布に基づいて本モデルによるマクロな拡散係数を算出することとする。具体的には、径ごとに拡散係数を算出し、総空隙量に対する各空隙径の相対空隙率を重み関数として拡散係数に乗じることにより平均的な拡散係数を算出した。

算定結果と既往の実験値を図-7 に示す。なお、水の圧入はバルク水であるが、ミクロな観点における水は水蒸気として拡散し、試験体の乾燥環境に影響を受けることが考えられる。そこで、算定における相対湿度は試験体の乾燥条件と同様 60% とした。また、C/S 比は 2.5 とした。算定値は実験値と同様の傾向を示しており、比較的良好な結果を得られた。そのため、細孔径分布が与えられれば、マクロな拡散係数を定性的に評価可能である。さらに、L.J.Parrott¹⁸⁾らは相対湿度が変化することによって細孔構造が変化することを指摘しているが、本モデルは任意の相対湿度における平均的な拡散係数が算出可能であるため、細孔構造の変化による拡散係数の変動も細孔径分布を用いることで表現可能である。

しかしながら、壁面効果を考える際、遷移帯や骨材の影響を考慮していないことや、セメント系硬化体の電

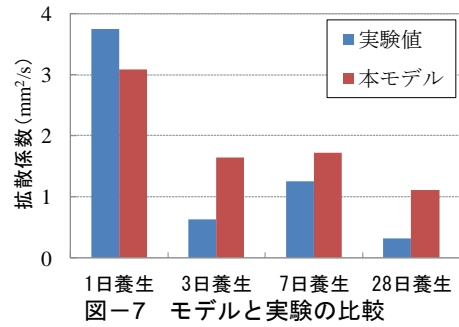


図-7 モデルと実験の比較

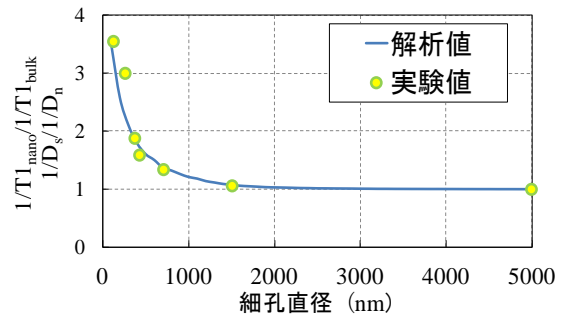


図-8 壁面効果の細孔径依存性

氣的性質を加味していないことなど、検討の余地を残しており、今後の課題である。

4.2 ミクロな拡散係数

Tsukahara¹⁷⁾は、人工的に作成した細孔内において、核磁気共鳴 NMR を用いてナノスケール内に閉じ込められた水分子の運動状態に関する分析を行っている。細孔内に閉じ込められた水分子は壁面および壁面に吸着した水分子の水素結合などによって運動が抑制されるため、バルクな状態に比べて緩和時間が短くなる。そこで、バルクな流れの緩和時間 T_{bulk} とナノスケール内に閉じ込められた水分子の緩和時間 T_{nano} の割合 ($1/T_{nano}/1/T_{bulk}$) の細孔径依存性について議論を行っている。本研究においては、壁面の影響を受けていない分子同士の衝突が支配的な拡散 D_n がバルク状態の緩和時間 T_{bulk} 、細孔径ごとの拡散係数 D_c がナノスケール内での緩和時間 T_{nano} に対応しているものとして、同様に表すことができる。図-8 に実験値と解析値の比較を示す。なお、算定における相対湿度は 90%、C/S 比は 2.5 とした。解析値は実測と良好な一致を示しており、分子が受ける壁面効果の影響を定性的に評価可能とした。

また、水の $1/T_1$ 値の細孔径依存性に関して、細孔径 800, 200, 40nm 付近に三つの変曲点があることが報告されている¹⁹⁾ (図-9)。これは水分子挙動が三つの拡散形態の割合に依存していることを示唆している。本モデルにおける算定値は図-5 に示すように、40nm 程度までは壁面効果により拡散係数が小さく、200~300nm までの領域においては中間流となり分子が拡散しやすくなっている。また、800nm を越えるようなバルクな領域における拡散係数はある一定の値に収束していることが

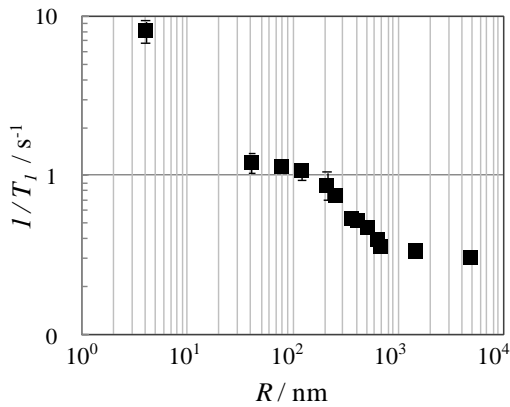


図-9 水の $1/T_1$ 値の細孔径依存性

わかる。これらのことから、既往の研究¹⁹⁾と同様の変曲点を持つことが確認され、ミクロな観点における水分子挙動を三つに分けた本モデルの適用性が示された。

5 まとめ

以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) エネルギー保存則に従い、運動エネルギーと結合エネルギーを比較することで、水分子同士の結合と解離を拡散モデルに導入した。
- (2) セメント系材料の主な水和生成物である C-S-H の比表面積に着目し、簡易的なパラメータを導入した。
- (3) マクロな拡散係数は、実験値との比較により、ある程度の範囲内で精度を有しており、細孔径分布が与えられれば、コンクリートの見かけの拡散係数を評価可能とした。
- (4) ミクロな拡散係数は、NMRを用いた実験との比較により、水分子が受ける壁面効果を定性的に評価していることを確認した。

参考文献

- 1) 角田洋, 大下英吉: 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.525-531, 2004
- 2) 壇康弘, 伊代田武史, 大塚勇介, 佐川康貴, 廣田秀則: 高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係, 土木学会論文集 E, Vol.65, No.4, 431-441, 2009
- 3) 千々和伸浩, 杉田恵, 石田哲也, 前川宏一: セメント硬化体中の微視的機構モデルに基づく実 PC 橋の長期時間依存変形シミュレーション, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.407-412, 2010
- 4) 石田剛朗, 伊藤優平, 河合研至: Ca/Si 比の異なる C-S-H の炭酸化性状, セメント・コンクリート論文

集, No.67, pp.487-494, 2013

- 5) 中村明則, 坂井悦郎, 西澤賢一, 大場陽子, 大門正機: ケイ酸カルシウム水和物による塩化物イオン, 硫酸イオンおよびリン酸イオンの取着, 日本化学学会誌, No.6, pp.415-420, 1999
- 6) 横山隼佑, 大下英吉: 気体分子運動論に基づいた水蒸気内部拡散による体積変化に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.478-483, 2014
- 7) 横山隼佑, 大下英吉: 水分の内部拡散を考慮した体積変化メカニズムに関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.35, No.1, pp.583-588, 2013
- 8) 北川進: 新時代の多孔性材料とその応用, シーエムシー出版, 2004
- 9) 原田義也: 量子化学 (下巻), 裳華房, 2007
- 10) 藤倉裕介, 大下英吉: 任意湿度下の含水状態と反応過程を考慮したセメント硬化体の空隙構造形成モデル, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.67, No.2, 264-279, 2011
- 11) 湯川秀樹, 中村誠太郎: アインシュタイン選集 1, 共立出版, 1971
- 12) 千原秀昭, 中村亘男: アトキンス物理化学 (下), 東京化学同人, 1980
- 13) 菊池道生, 須田裕哉, 佐伯竜彦: 酸素および塩化物イオンの実効拡散係数によるセメント系硬化体におけるイオン移動性状の評価, No.64, pp.346-353, 2010
- 14) 須田裕哉, 土田詩織, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の比表面積に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.65, pp.103-110, 2011
- 15) 柳博文, 福原輝幸, 脇敬一, 松岡茂: 不飽和コンクリート中の水蒸気移動特性と水蒸気拡散係数, コンクリート工学論文集, Vol.12, No.3, pp.61-67, 2001
- 16) 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
- 17) Takehiko Tsukahara: NMR Studies of Structure and Dynamics of Liquid Molecules Confined in Extended Nanospaces, Journal of Physical Chemistry B, 113, pp.10808-10816, 2009
- 18) L.J.Parrott, W.Hansen, R.L.Berger: Effect of first drying upon the pore structure of hydrated alite paste, Cem.Concr.Res. Vol.10, pp.647-655
- 19) 塚原剛彦, 森川響二郎, 馬渡和真, 北森武彦: NMR 分光法で見る拡張ナノ空間内における水及び非水溶媒の分子構造とダイナミクス, 分析化学, Vol.64, No.4, pp.261-271, 2015