

# 論文 $^1\text{H}$ NMR を用いたセメント硬化体の細孔構造分析

米村 美紀<sup>\*1</sup>・北垣 亮馬<sup>\*2</sup>・大窪 貴洋<sup>\*3</sup>・金 志訓<sup>\*4</sup>

**要旨:** ホワイトセメントを用いたセメント硬化体の細孔構造分析について、 $^1\text{H}$  の横緩和時間分布の測定結果から Halperin らの方法を用いてゲル細孔領域に限定した空隙分布推定を行った。DSC サーマポロメトリーでの結果と比較することでその可能性について検討し、ピークの位置や形状について概ね整合性が確認された。サーモポロメトリーの分解能は 2nm 以上であるが、NMR はそれより小さい細孔に対しても有効である可能性があり、また短時間で測定できるという利点もある。ただし、今回はごく限られた条件の試料による結果にとどまるため、今後の精度の向上、定量化の手法については検討が必要である。

**キーワード:** セメント硬化体, 細孔構造,  $^1\text{H}$  NMR, 緩和時間, サーマポロメトリー

## 1. 目的と背景

近年、コンクリート構造物は高強度化・長寿命化を指向する傾向にあるが、このためにはコンクリートの耐久性や強度といった諸物性について、よりマイクロなスケールでの理解が必要である。セメント硬化体は多数の空隙を含む多孔質材料であり、セラミックなどの多孔質材料の細孔径分布測定の手法を応用した構造分析が行われてきた。その一方で様々な大きさの細孔が連結した複雑な構造であること、主成分が水和物であることなどの理由から、正確な測定は難しいとされている。また、コンクリートの乾燥収縮に  $10^0$ - $10^1$  nm の半径の細孔(ゲル空隙)が大きく関わっていると考えられていることから、C-S-H の構造についてのモデルが考案されている<sup>1)</sup>。

細孔構造分析においては、試料の C-S-H 構造をいかに変化させずに測定するかが重要であるが、手法によって、事前の乾燥・測定中などに空隙構造の破壊が生じる懸念や、水和反応が活発に進む若材齢においては測定時間の長さが結果に影響を与える可能性があり、正確かつ再現性のある分析のために、様々な測定手法が常に検討されている<sup>2),3)</sup>。近年導入されつつある核磁気共鳴(NMR)を用いた測定は、試料を破損することなく短時間で測定できることから、打ち込み直後からの水和過程の進行の観察に用いられてきた。C-S-H 中の水の存在状態の区分と定量に関する研究は近年特に進んでおり、緩和時間分布の経時変化を水和過程の進行ステージに帰属する報告が多くなされている<sup>4),5),6),7),8)</sup>。一方で、NMR による緩和時間測定とセメント硬化体の細孔径分布の関係に着目した研究には Halperin らの研究<sup>9)</sup>があるものの、それ以降は取り上げられることが少なく、分解能等の検証が不十分である。

本研究は、水セメント比の異なるホワイトセメント硬化体を試験体としてゲル空隙の領域での測定・空隙分布推定の可能性について検討するものである。

## 2. 既往研究

### 2.1 セメント硬化体の細孔構造

セメント硬化体は、カルシウムシリケートハイドレード(C-S-H)と呼ばれる水和物を主成分とする。C-S-H は繊維状の非晶質で、この集合体の内外に空隙が存在しており、そのサイズと成因から次のように分類される<sup>10)</sup>。

(1) 層間空隙 (-1 nm)

(2) ゲル細孔

(a) small gel pore (1-3 nm) : C-S-H 粒子内部の空隙

(b) large gel pore (3-12 nm) : C-S-H ゲル内部の空隙

(3) キャピラリー孔 (12 nm-30  $\mu$ m)

:水の占めていた部分が水和の進行で空隙化したものこれらの細孔表面での水分の脱着により C-S-H 構造が変化し乾燥収縮などの劣化の原因となることが指摘されている<sup>11)</sup>。

### 2.2 NMR による細孔構造解析

#### 2.2.1 核磁気共鳴(NMR)と緩和

$^1\text{H}$  原子の原子核に、静磁場  $H_0$  のもとで振動磁場  $H_1$  をかけると、 $H_1$  によるエネルギーを吸収して状態が遷移し(核磁気共鳴, NMR),  $H_1$  を切るとエネルギーの放出や位相の乱れによって信号が減衰していく。この減衰にかかる時間を緩和時間とよび、エネルギー散逸による緩和時間(縦緩和)を  $T_1$ , 位相の乱れによる緩和時間(横緩和)を  $T_2$  と呼ぶ<sup>12)</sup>。

#### 2.2.2 Fast-Exchange model

Zimmerman らは、シリカゲル中の水分子の緩和過程か

\*1 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 工学学士 (学生会員)

\*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 講師 工学博士 (正会員)

\*3 千葉大学大学院 工学研究科共生応用化学専攻 助教 工学博士

\*4 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 工学修士 (学生会員)

ら、複数の相が存在する場合において、相の間でのスピンの化学交換を考慮したモデルを構築した<sup>13)</sup>。それによれば、相間で化学交換があり、この交換が核スピンの緩和に比べて十分速いとき、観測される緩和時間は交換が支配的となる。相  $i = \alpha, \beta$  のモル比を  $P_i$ 、相  $i$  における核スピンの緩和時間を  $T_i$  とすると、見かけの緩和時間  $T_{av}$  は次式で表される。

$$\frac{1}{T_{av}} = \frac{P_\alpha}{T_\alpha} + \frac{P_\beta}{T_\beta} \quad (1)$$

セメント硬化体の細孔内の水分子は、セメント表面の吸着水（緩和時間  $T_s$ ）とそれ以外のバルク水（緩和時間  $T_b$ ）の2相に分けられ、 $T_s \ll T_b$  であることから(1)式において  $T_s$  の寄与が支配的となる。吸着水とバルク水の物質量をそれぞれ  $n_s, n_b$  とすると、 $T_{av}$  は次式のようになる。

$$\frac{1}{T_{av}} = \frac{n_s}{n_s + n_b} \frac{1}{T_s} \quad (2)$$

### 2.2.3 Diffusion Cell model

細孔同士が連結している場合、それぞれの水分子の緩和・相間での交換に加えて水分子の移動拡散が生じるため、これを磁化の減衰に加味する必要がある。Halperin は、試料を測定時間あたりの平均拡散長  $\xi$  でグリッドを切った体積素(cell)に分解し、この領域を最小単位として独立に扱うことを提案した(Diffusion Cell model)<sup>9), 14)</sup>。

$j$  番目の体積素における磁気緩和は次式で表される。

$$M(j;t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2(j)}\right) \quad (3)$$

ここに、 $T_2(j)$  は体積素  $j$  における水の横緩和時間である。式(1)より、 $T_2(j)$  は吸着水とバルク水の寄与に分解され、

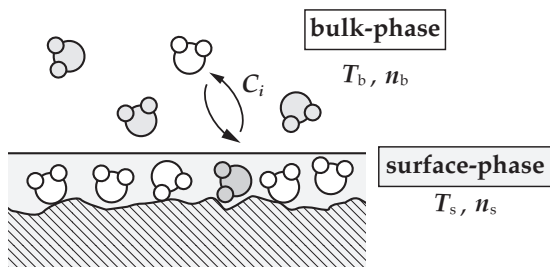


図-1 吸着水とバルク水の交換

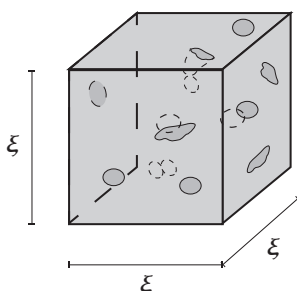


図-2 Diffusion Cell

$$\frac{1}{T_2(j)} = \frac{1}{T_{2b}} + \left\langle \frac{\lambda(j)}{T_{2s}} \frac{s(j)}{v(j)} \right\rangle_j \quad (4)$$

$T_s \ll T_b$  であることから、第2項の寄与のみとみなせる。各体積素での磁化をサンプル全体で足し合わせると観測磁化となる。よって観測される磁化  $M_2(t)$  は次式で表される。

$$M_2(t) = M_0 \int_0^\infty P(\sigma) e^{-t\sigma} d\sigma \quad (5)$$

$$\sigma_j \equiv \left\langle \frac{\lambda(j)}{T_{2s}} \frac{s(j)}{v(j)} \right\rangle_j \quad (6)$$

ここで、 $P(\sigma)$  は体積の分布関数、 $\langle \cdot \rangle_j$  は体積素ごとの平均値を表す。

### 2.3 DSC 測定による細孔構造解析(サーモポロメトリー)

小さな細孔中に閉じ込められた水は、自由エネルギーが増大し凝結・凝固の温度が下がることがわかっている。これを利用し、水に含浸させた多孔質材料の潜熱変化から細孔径分布を求める手法が考案されている。Brun は、円筒形状の細孔における融解・凍結の進行の幾何学的考察から、水とシクロヘキサンについて、細孔半径  $r$  と凝固点降下度  $\Delta T$  の関係を各過程について導いた<sup>15)</sup>。さらに永谷らは、壁面-液水と液水-氷の2つの界面間に存在する相互作用を考慮する Pellenq らの議論をもとに、Brun の提唱した関係式を補正し次式を導いた<sup>16), 17), 18)</sup>。

$$r_{fr} = -\frac{73.031}{\Delta T} + 0.095 \quad (\text{nm}) \quad (7)$$

$$r_{mel} = -\frac{38.172}{\Delta T} + 0.36 \quad (\text{nm}) \quad (8)$$

ここに、 $r_{fr}$  は冷却過程における温度における凍結半径、 $r_{mel}$  は昇温過程における融解半径である。永谷らはこの式をセメント硬化体について適用し、水銀圧入法の結果と比較して検証しているが、凍結・融解に伴う空隙水の塩濃度の変化の影響は認められていない。

サーモポロメトリーは、細孔を飽水状態にした試料に熱量を与えながら温度を測定し(DSC 測定)、水の凍結・融解時の潜熱変化量から水量(=空隙体積)を、相転移点の温度から細孔径を求めるものである。

ただし、細孔を満たす水すべてが凍結するのではなく、氷-壁面の間に不凍水層が必ず存在する。不凍水層の厚さを  $\delta$  とすると、真の細孔半径は  $r_{real} = r + \delta$  で表され、 $\delta$  の値は 0.8nm 程度であると報告されている<sup>15), 16)</sup>。

## 3. 実験

### 3.1 NMR による測定

#### 3.1.1 実験方法

ホワイトセメントを水セメント比 40,50,60% で練り混ぜ、ブリージング水がなくなるまで練り返してから、直

径 12mm, 高さ 20mm の円筒型に打設した。脱型後 1 週間 80°C の Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和水溶液中で養生した後, 小槌で 5mm 角程度に粗破碎してから, 振動ミルにて微粉碎した。これをアセトンに 30 分浸漬させ, 吸引ろ過で分離したものを, さらに 6 時間アセトンに浸漬, 分離して得られた粉末を, 20°C, 相対湿度 11% 環境下で 2 週間調湿した。調湿には塩化リチウム飽和塩を用いた。

本研究では, 同じ水準のサンプルを DSC サーモポロメトリーによっても測定する。ここで, 水を用いたサーモポロメトリーでは, 100nm 以上の粗大空隙の推定誤差が大きくなるため, 微細空隙に限った測定を行うために高温養生を採用し構造の緻密化をはかった<sup>19), 20)</sup>。

測定時は内径 5mm の NMR 管を机の上に垂直に立ててから, サンプルを入れ, 管の底を軽く机で叩きながら, 粉末が同じ水準で自然にパッキングされるように, かつ, NMR 管に磁場がかかる領域を確実にカバーする量まで詰めた。また, スペーサーに直径 4mm のテフロン棒を用いた。設備として提供磁場 11.75T (磁場均一度 2.6 × 10<sup>-6</sup>/20mmDSV), 室温有効径 100mm の縦置き型磁石を用い, 室温 20°C 環境下で測定を行った。測定には Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)法を用いた<sup>21), 22)</sup>。機器操作には Delta NMR software を用い, パルス強度 0.5dB, 90°パルス幅 2.35 μs, サンプリング間隔 100 μs とした。

### 3.1.2 解析方法

観測された磁化の信号

$$M(t) = M_0 \int_0^{\infty} P(T_{2s}) \exp\left(-\frac{t}{T_{2s}}\right) dT_{2s} \quad (9)$$

を BRD 法<sup>23)</sup>で離散逆ラプラス変換して  $P(T_{2s})$  を求めた後, 2.2.3 で述べた Diffusion Cell model に基づき次の手順で解析を行った。

#### (1) $T_{2s} \rightarrow \sigma$ の変換

式(6)において, 体積素  $j$  中において  $T_{2s}$  が一定であると仮定し, その他の係数は水蒸気吸着における単分子層吸着量  $v_m$  と細孔総体積  $v_0$  の比で近似する。

$$\sigma_j \equiv \left\langle \frac{\lambda(j) s(j)}{T_{2s} v(j)} \right\rangle_j \cong \frac{1}{T_{2s}} \left\langle \lambda(j) \frac{s(j)}{v(j)} \right\rangle_j \cong \frac{v_0}{v_m} \frac{1}{T_{2s}} \quad (10)$$

$\lambda(j)$ : 体積素  $j$  における吸着水層厚さ

$s(j)$ : 細孔内表面積

$v(j)$ : 細孔体積

#### (2) $\sigma \rightarrow$ 細孔半径 $r$ の変換

円筒形細孔において,  $\sigma$  と  $r$  は次の関係をみます。

$$r = \frac{2\rho}{\sigma}, \quad P(r) = \frac{\sigma^2 P(\sigma)}{2\rho} \quad (11)$$

ただし  $\rho$  は細孔表面性状を表す係数で, 次式で定まる。

$$\tau = \sigma^{-1}, \quad \rho = \lambda \frac{v_0}{v_m} \int_0^{\infty} \frac{P(\tau)}{\tau} d\tau \quad (12)$$

実際の解析にあたっては,  $\lambda = 0.3\text{nm}$ , 水蒸気吸着量は

内海らの実験値を用いた<sup>24), 25)</sup>。

## 3.2 DSC による測定

### 3.2.1 実験方法

3.1.1 と同様にサンプルを作成し, 粉碎せずに 6 時間アセトン浸漬して水和を止めた後, 20°C, 相対湿度 11% 環境下で 4 週間保管していたものを, 測定前 3mm 角程度に粗破碎し, 85 時間 20°C のイオン交換水に浸漬させて飽水状態にした。測定は 10°C から -60°C まで冷却した後 10°C まで昇温した。冷却・昇温温度は 0.5°C/min とした。

### 3.2.2 解析方法

昇温過程で得られた DSC 曲線に, 式(8)を適用した。また, 氷-水の融解潜熱エンタルピー  $\Delta H$  は融点降下度  $\Delta T$  (一般に負値) の関数で表された次の値を用いた<sup>16), 17)</sup>。

$$\Delta H = 6010 + 32.4\Delta T \quad (\text{J/mol}) \quad (13)$$

半径  $r$  の円筒形細孔の, 単位長さあたり体積の観測値を  $v$ , 不凍水層の厚さを  $\delta$  とすると, 真の体積  $v_{real}$  は次式で表される。

$$v_{real} = v \cdot \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^{-2} \quad (14)$$

本研究の試験体は高温養生により空隙の緻密化が進んでおり, 半径 100nm 以上の空隙がきわめて少ないと考えられる。そこで式より求まる 100nm 以下の総空隙量が, セメント硬化体の吸水率から求めた総空隙量と一致するように  $\delta$  の値を定めた。

## 4. 結果および考察

### 4.1 NMR による解析

3.1 にて述べた方法を用いて NMR の信号から空隙分布推定を行った。結果を図-3, 4 および表-1 に示す。なお, 表-1 について半径-細孔体積分布 ( $dV/dr$ ) が最大値をとるときの半径(nm), 分布が最大値の 1/2 となる幅(nm)を図-4 から読み取りそれぞれピーク半径, 半値幅とした。

緩和時間の分布は 100 μs の位置に大きなピークが見られ, それ以外の成分がほとんど検出されないという結果となった。本研究の試験体は RH11% で調湿したホワイトセメント硬化体の粉末であり, 細孔内壁への吸着水を主体とする水分子の  $T_2$  分布が得られたと考えられる。Bortolotti は, ホワイトセメントペースト中の水分子の  $T_2$  を, フレッシュ状態から材齢 30 日までの間経時的に測定しており, これによれば  $T_2$  は材齢 30 日で数百 μs に収斂する<sup>26)</sup>。本実験の結果もこれと同等の傾向を示していると考えられる。

細孔径分布では 2nm 付近にピークが見られ, ピーク位置は水セメント比の増加に伴い小径側にシフトし, ピーク幅も小さくなっている。既往のサーモポロメトリーによる実験では, 水セメント比が大きくなる程小径の細孔が増加するという結果があり<sup>16)</sup>, 本研究の結果はこれと

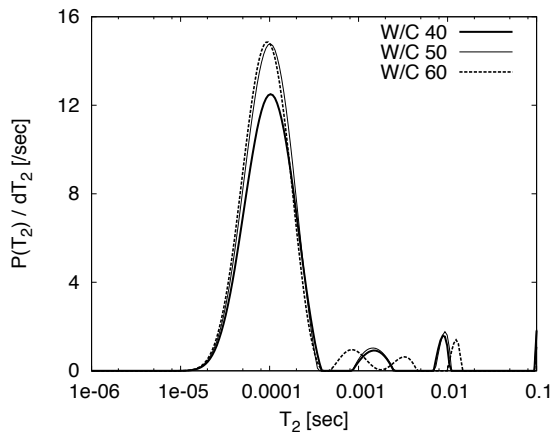


図-3 緩和時間の信号強度分布  $P(T_2)$

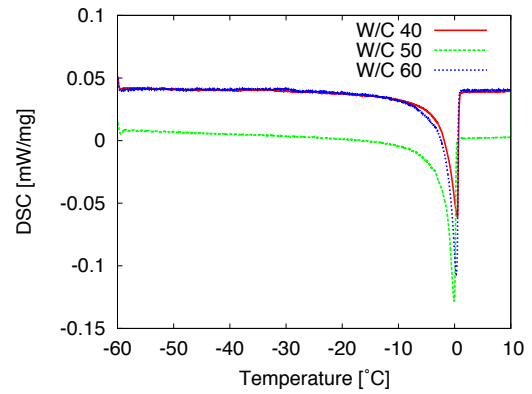


図-5 DSC 曲線

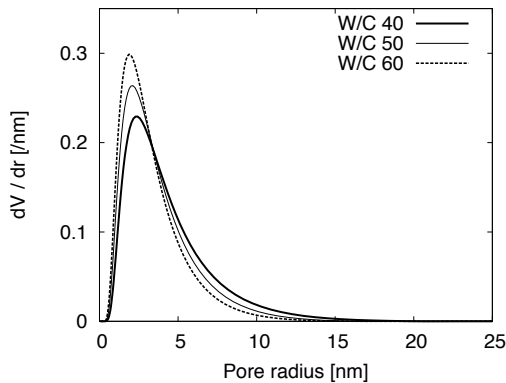


図-4 NMR 解析による空隙分布推定

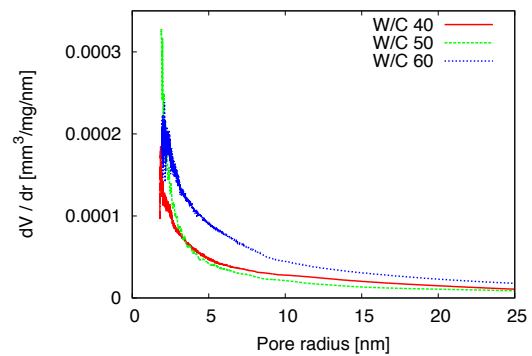


図-6 サーマポロメトリーによる空隙分布推定

表-1 NMR 解析による空隙分布推定

	ピーク半径 (nm)	最大強度	半値幅 (nm)
W/C 40	2.33	0.24	3.8
W/C 50	2.12	0.26	3.4
W/C 60	1.90	0.30	2.9

表-2 総空隙量, サーマポロメトリーによる空隙分布推定および不凍水層厚さ  $\delta$

	総空隙量 (mm <sup>3</sup> /mg)	最小半径 (nm)	不凍水層 $\delta$ (nm)
W/C 40	0.251	1.8	0.65
W/C 50	0.328	1.9	1.16
W/C 60	0.390	1.9	0.73

同等の傾向を示していると言える。緩和時間分布に大きな差がないにも関わらずこの傾向が見られるのは、式(12)で  $\rho$  を決定する際の係数  $v_p/v_m$  の水セメント比依存性による影響である。今回の解析においては文献値を用いたが、同じサンプルの  $v_p/v_m$  の実験値を用いれば精度の良い解析が可能であると考えられる。

また、緩和時間分布が多成分になった場合の可能性については未検証であり、これについては調湿湿度を変えたサンプルで同様の測定・解析を行う必要がある。

#### 4.2 DSC サーマポロメトリー

3.2 にて述べた方法を用いて、DSC サーマポロメトリーによって空隙分布推定を行った。結果を図-5, 6 および表-2 に示す。

図-6 の結果は、既往の W/C50% のセメント硬化体の測定結果から見て概ね類似した曲線となった<sup>16)</sup>。水セメント比とピーク値に明確な相関は見られないが、高水セ

メント比のサンプルにおいては粗大空隙側に分布がみられることがわかる。ピーク値は 1.8-1.9nm にあり、概ね Sun による実験結果の傾向と一致している<sup>27)</sup>。ただし、この領域はサーモポロメトリーの下限近くであり、測定精度向上のために、今後検討の余地があると考えられる。

3.2.2 で述べた方法で不凍水層厚さ  $\delta$  を求めたところ表-2 のようになった。Brun, 永谷らの研究では 0.8nm, Sun らによる研究では 0.98nm と報告されており、概ね既往の文献値と一致したといえる<sup>15), 16), 27)</sup>。

#### 4.3 NMR とサーモポロメトリーによる比較

図-7~9 に、NMR による解析結果とサーモポロメトリーによる結果を比較した。NMR 解析の可能性が示された一方で、ピーク位置が DSC サーマポロメトリーの分解能の限界近くにあるために比較による定量化手法に関しては検討が必要である。

NMR を用いた解析では、RH11% に保持した粉末を測

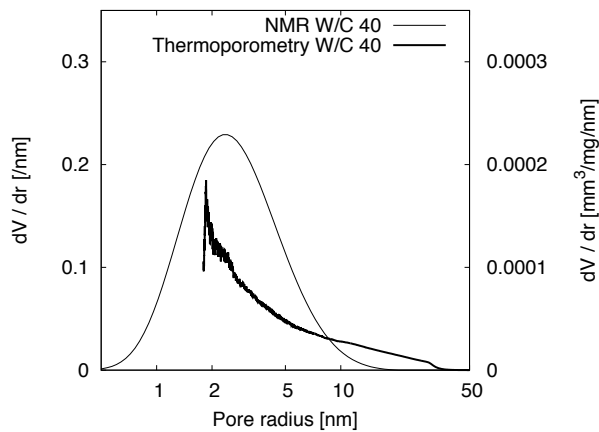


図-7 NMR およびサーモポロメトリーによる空隙分布推定 (W/C 40%). y 軸のスケールは, NMR の結果は左側, サーモポロメトリーの結果は右側の軸を参照

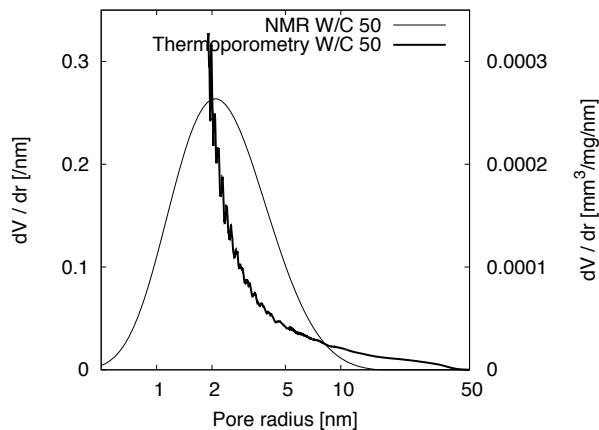


図-8 NMR およびサーモポロメトリーによる空隙分布推定 (W/C 50%) y 軸のスケールは, NMR の結果は左側, サーモポロメトリーの結果は右側の軸を参照

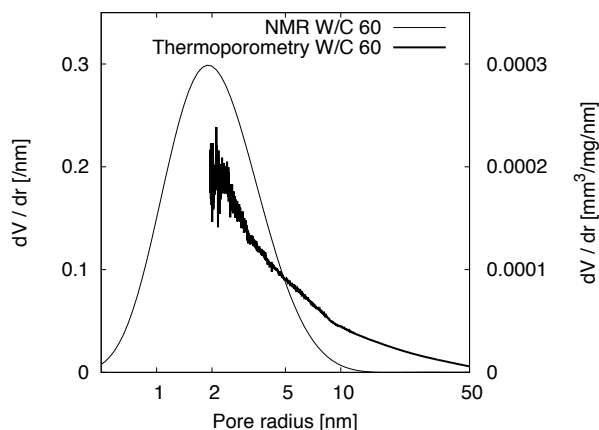


図-9 NMR およびサーモポロメトリーによる空隙分布推定 (W/C 60%) y 軸のスケールは, NMR の結果は左側, サーモポロメトリーの結果は右側の軸を参照

定している。RH11%においては small gel pore にのみ水分が充填され, RH33%以上で large gel pore への充填が始まるという既往の研究があることから, 半径 2nm を中心とした領域の分布が観測されると予想される<sup>13),28)</sup>。これに対して, DSC サーモポロメトリーはサンプルを飽水させてから測定するため, 文献によると, 半径 1.8nm~50nm 程度に分布すると考えられる<sup>17),20)</sup>。よって, 2つの測定方法では, 微細空隙ピークは一致する一方で粗大空隙は DSC サーモポロメトリーが多くなると予想されたが, 概ねその傾向に従う結果となった。NMR を用いた解析では, 式(12)によって定まる係数  $\rho$  が細孔径分布のピーク位置・形状に大きく寄与するため, 本来は同じサンプルの係数  $\rho$  を算出するための測定が必要であり, ピーク位置の信頼性を今後高めていく必要がある。

## 5 結論

本研究では, NMR の  $T_2$  信号を用いたセメント硬化体の空隙分布推定と DSC サーモポロメトリーによる空隙分布推定の比較を試みた。

測定手法として採用するには検討すべき点が多くあるものの, NMR の測定は一時間未満と従来の測定方法に比べはるかに短く, 特に水和反応が完了していない若材齢の試料に対しては測定速度が速いということには大きな意義がある。今後は様々な粉砕粒度, 湿度条件で調湿したサンプルに対し NMR 解析を行い, より広い細孔径領域での解析の可能性や精度の検討を行う必要がある。また, 信号強度と空隙量の対応を調べ定量化について的手法を検討したい。

## 参考文献

- 1) Jennings, H. M. : A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.1, pp.101-116, Jan. 2000
- 2) 伊代田岳史, 魚本健人 : 若材齢時の水分履歴がセメント硬化体の内部組織構造形成と物理特性に及ぼす影響, *コンクリート工学論文集*, Vol.15, No.2, pp.25-34, 2004.5
- 3) Feldman, R.F. : Pore structure damage in blended cements caused by mercury intrusion, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.67, No.1, pp.30-33, Jan.1984
- 4) Bortolotti, V., et.al. : Nano and Sub-nano Multiscale Porosity Formation and Other Features Revealed by  $^1\text{H}$  NMR Relaxometry during Cement Hydration, *Langmuir*, Vol. 30, pp.10871-10877, Jan.2014.
- 5) Fleury, M., et.al. : Characterization and quantification of water in smectites with low-field NMR, *J. Phys. Chem. C*, Vol.117, no.iii, pp.4551-4560, Jan.2013.
- 6) Muller, A.C.A., et.al. : Densification of C-S-H measured

- by  $^1\text{H}$  NMR relaxometry, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 117, pp. 403–412, Dec.2012.
- 7) Muller, A.C.A., et.al. : Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C-S-H in cement paste, *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 178, pp. 99–103, Sep.2013.
- 8) Valori, A., McDonald, P. J., & Scrivener, K. L., : The morphology of C-S-H: Lessons from  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance relaxometry, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 49, pp. 65-81, Jul.2013.
- 9) Halperin, W., Jehng, J. & Song, Y. : Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste, *Magnetic Resonance Imaging*, Vol.12, No.2, pp.169-173, Apr.1994
- 10) Aligizaki, K. K. : Pore structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements, Taylor & Francis, pp.1-33, Oct.2003
- 11) Jennings, H. M. : Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.3, pp.275-289, Mar.2008
- 12) スリクター, C. P.著, 益田義賀 訳: 核磁気共鳴の原理, シュプリンガー・フェアラーク東京, pp.-, 1998.7
- 13) Zimmerman, J. & Brittin, W. : Nuclear magnetic resonance studeis in multiple phase systems: Lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol.61, No.4, pp.1328-1333, Apr.1957
- 14) Halperin, W. et.al. : Magnetic resonance relaxation analysis of porous media (Klafter, J., Drake, J.M. 編), *Molecular Dynamics in Restricted Geometries* (chapter 11), New York John Wiley & Sons, pp.311-350, Jun.1989
- 15) Brun, M., et.al. : A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, Vol.21, pp.59-88, Oct.1997
- 16) 永谷佳之, 名和豊春, 栗山広毅: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体における細孔構造の定量化, セメント・コンクリート論文集, Vol.65, No.1, pp.153-160, 2011.2
- 17) 栗山広毅, 黒澤利仁, 後藤卓, 名和豊春: サーモポロメトリーを用いたセメント硬化体の細孔構造解析, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.119-126, 2012.2
- 18) Pellenq, R., et.al. : Simple phenomenological model for phase transitions in confined geometry. 2. Capillary condensation/evaporation in cylindrical mesopores, *Langmuir*, Vol.25, No.17, pp.1393–1402, Jan.2009
- 19) 杉山友明, 新大軌, 宮内雅浩, 坂井悦郎: 水とシクロヘキサンを併用したサーモポロメトリーによる細孔構造解析, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, No.1, pp.273-278, 2012.2
- 20) 伊藤一聡, 岸利治, 魚本健人: 種々の養生温度下で形成されたセメント硬化体の空隙構造, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.489-495, 2002.6
- 21) Carr, H. Y. & Purcell, E. M. : Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, *Physical Review*, Vol.94, No.3, pp.630-638, May.1954
- 22) Meiboom, S. & Gill, D. : Modified spin - echo method for measuring nuclear relaxation times, *the Review of Science Instrumemnts*, Vol.29, No.8, pp.688-691, Aug.1958
- 23) Butler, J.P., Reeds, J.A. & Dawson, S. V. : Estimating Solutions of First Kind Integral Equations with Nonnegative Constraints and Optimal Smoothing, *SIAM Journal on Numerical Analysis*, Vol.18, No.3, pp.381-397, Jun.1981
- 24) 内海 秀幸: 吸着等温線に基づく硬化セメントペースト内部における水蒸気拡散特性に関する検討, コンクリート工学論文集, Vol.23, No.2, pp.91-97, 2012.5
- 25) 多田眞作, 孫喜山, 渡辺一正: セメント系硬化体の水蒸気吸着等温線の動的測定(物性), コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, pp.775-780, 2000.6
- 26) Bortolotti, V. et.al. : Hydration kinetics of cements by Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance: Application to Portland-cement-derived endodontic pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol.42, No.3, pp.577-582, Mar.2012
- 27) Sun, Z., Scherer, G. : Pore size and shape in mortar by thermoporometry, *Cement and Concrete Research*, Vol.40, No.5, pp.740-751, May.2010
- 28) 湊大輔, 平沖敏文, 名和豊春, 後藤卓: カルシウムシリケートハイドレート中の水の動的存在状態と相対湿度の関係:  $^2\text{H}$  NMR による考察, セメント・コンクリート論文集, Vol.64, No.1, pp.82-88, 2010.3