# 論文　各種表面含浸材で補修されたセメント硬化体表面の水蒸気拡散係数および組成変化に関する基礎的研究

久永　真子[*1]・北垣　亮馬[*2]・金 志訓[*3]

**要旨**：水酸化カルシウムコロイド溶液と併用してエチルシリケート，水ガラス及び炭酸ナノバブル水を表面含浸材としてセメント硬化体表面に用いた場合の物質移動抵抗性の変化を，水蒸気拡散係数及び含水率の経時変化を指標として検証した結果，水蒸気拡散係数の低下が顕著になることを確認した。また，FTIR 及びラマン分光による補修表面の分析結果から，水酸化カルシウムコロイド溶液とエチルシリケート又は水ガラスを併用した場合に，炭酸カルシウムの析出に加えて，Si-O 結合を持つ物質が生成又は変化しており，水蒸気拡散係数の低下に寄与している可能性が示唆された。

**キーワード**：表面含浸材，水蒸気拡散係数，FTIR，ラマン分光

## 1. はじめに

近年，環境負荷や新築コスト低減の観点から，構造物の長期利用を目的に，維持保全するケースが増加している。適切にコンクリート構造物を長寿命化するには，安全性や耐久性，美観を適切に保持する必要があり，これらを満たす補修技術が求められている。表面含浸工法は有効な手段の１つであり，例えば「表面保護工法設計施工指針(案)」及び「けい酸塩系表面含浸工法設計施工指針(案)」等にもとづいて利用されている。一般的に，含浸材として用いられる有機塗料，けい酸塩系含浸材及びシラン系含浸材は，定期的な塗り直しが求められるため，長期的な維持補修計画の上で利用する必要がある[1)]。ここで，より高い物質移動抵抗性を発揮する可能性のある含浸材として，近年，エチルシリケート(化学式 $Si(OC_2H_5)_4$，以下 TEOS) 及び炭酸化を用いる技術が報告されている。TEOS は耐候性が高く，けい酸塩系補修材に類似した補修メカニズムを持ち，従来の課題点を克服した含浸材として検討された報告がある[2),3)]。一方，コンクリート表面を強制的に炭酸化させその緻密化を図る技術も存在する[4)]。例えば金はナノバブルを用いた炭酸水(以下，炭酸ナノバブル水)を用いたコンクリート表面改質による吸水率の低下に関して報告している[5)]。また，これらの技術は無機系の固相でコンクリート表面を緻密化するため，長期的な性能維持が期待できるとされているが，基礎的な性能評価の検討は未だ十分ではない。また，こうした補修方法は，コンクリート表面にカルシウムイオンが多く含まれている場合に，より反応を発揮しやすいものと考えられるため，一部の補修材では，溶解度の大きなカルシウムイオンを含む水溶液を添加材として併用する事例もある。ここで，一般的な添加材として考えられる水酸化カルシウムは水に対する溶解度が低いため，十分なカルシウムイオン量を供給できない可能性があるが，この一方で，水酸化カルシウムはアルコール溶媒に対するゼータ電位の絶対値が高くアルコール溶媒中ではコロイドとして安定になることに着目して，欧米では石材の補修に用いられてきた経緯がある[6)]。

表－１　ホワイトセメントの化学成分(単位:%)

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $SO_3$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22.8 | 4.55 | 0.19 | 64.9 | 1.13 | 2.87 | 0.06 | 0.07 | 0.004 |

表－２　補修剤の濃度または作成方法

| 補修剤 | 濃度または作成方法 |
|---|---|
| 水酸化カルシウムコロイド溶液 | 50g/L 溶質 : $Ca(OH)_2$　溶媒 : エタノール |
| TEOS | 100％ TEOS |
| 水ガラス | 水ガラス 23％希釈溶液 |
| 炭酸ナノバブル水 | イオン交換水に CO2 を 15 分間専用装置にてバブリングし，PH5.0 になることを確認した |

表－３　補修方法とグループの対応

| グループ | 1 段階目 | 2 段階目 |
|---|---|---|
| A0 | 水酸化カルシウムコロイド溶液 | なし |
| A1 | | 水 |
| A2 | | TEOS の水溶液 |
| A3 | | 水ガラス |
| A4 | | 炭酸ナノバブル水 |
| B0 | なし | なし |
| B1 | | 水 |
| B2 | | TEOS の水溶液 |
| B3 | | 水ガラス |
| B4 | | 炭酸ナノバブル水 |

*1 東京大学　工学部建築学科　学部生　(学生会員)
*2 東京大学　工学部建築学科　講師　(正会員)
*3 東京大学　工学部建築学科　工修　(学生会員)

そこで本研究では，TEOS，水ガラス及び炭酸ナノバブル水といった表面含浸材がセメント硬化体表面の組織や組成におよぼす影響を，添加材として水酸化カルシウムコロイド溶液の併用と合わせて検討することを目的に，含水率の経時変化及び水蒸気拡散係数を指標に用いた実験的検討を行った。また，セメント硬化体の補修表面をフーリエ変換型赤外分光光度計(以下，FTIR)及びラマン分光を用いて分析した。

## 2. 実験

本研究はシリーズ 1 と 2 の 2 つのシリーズにわけて行った。シリーズ 1 では補修方法ごとの物質移動抵抗性の違いを水蒸気拡散係数によって比較検証した。一方，シリーズ 2 では補修表面を FTIR 及びラマン分光によって分析した。

### 2.1 使用材料と補修方法

試験体として用いたセメントペースト硬化体の W/C は 50wt%，大きさは 5.0×2.5×t1.0[$cm^3$](シリーズ 1)または 5.0×3.8×t1.0[$cm^3$](シリーズ 2)である。使用したホワイトセメントの組成は**表－ 1** に示した。ホワイトセメントを用いた理由として、今後の実験において、試験体表面部分を採取し NMR を用いた測定を実施する予定があるためである。練り混ぜ後 24 時間 20℃にて封緘養生し，脱型後 60℃にて 7 日間水中養生した。その後アセトンに 1 日間浸漬後， 1 日間 20℃にて真空デシケータで存置した。さらに 7 日間 40℃に保温した容器を有する真空デシケータに存置した後，含浸材を施した。

補修は試験体の全 6 面のうち最大面積を持つ 1 面のみに施す。補修手順は 2 段階に分けて行い，1 段階目では水酸化カルシウムコロイド溶液を，2 段階目では TEOS，水ガラス，炭酸ナノバブル水あるいは水を含浸材として用いる。水ガラスとはけい酸ナトリウムを指し，けい酸塩系補修材の一種である。これらの含浸材は**表－ 2** のとおりに作製した。補修は**表－ 3** のように 10 グループ(A0~A4，B0~B4)に分けてそれぞれ異なる方法で施した。シリーズ 1 では補修グループごとに試験体を 4 つずつ，シリーズ 2 では 1 つずつ用意した。すべての操作が終了したのち 1 日間 20℃60%RH にて気中養生した。その後，アセトンで脱水処理し 40℃保温容器を有する真空デシケータに 1 日間入れ乾燥させた。

### 2.2 シリーズ 1 －水蒸気拡散係数の比較－

#### (1) 水分逸散試験

表面含浸材を施した後，試験体を補修面の裏面より重量が安定するまで十分含水させた後，補修面以外の 5 面をアルミテープで覆い補修面からのみ水分を逸散させるようにした。乾燥は 20℃RH60%にて 14 日行い，その間乾燥 1 日目，3 日目，7 日目及び 14 日目に重量を測定した。測定項目は**表－ 4** に示した通り，補修後の絶乾重量$W_d[g]$，含水後の重量$W_w[g]$，見かけの体積$V[cm^3]$，乾燥$i$日目の重量$W_i$ $[g]$である。

#### (2) 水蒸気拡散係数の導出方法

本実験では性能評価の指標として，含水率の経時変化及び水蒸気拡散係数を用いる。これらの指標は補修表面における水分移動速度の目安となり，ひいては水分による劣化因子の誘引を防ぐバリア性のめやすとなると考えられる。水蒸気拡散係数の導出は秋田ら[7]に従い，乾燥日数，試験体厚さ及び含水率から求めた。まず，乾燥$i$日目における含水率を次式から算出した。

**表－ 4 測定項目の説明**

| 測定項目 | 単位 | 説明 |
|---|---|---|
| $W_d$ | $[g]$ | 補修後，40℃保温真空デシケータから取り出した時の絶乾重量 |
| $W_w$ | $[g]$ | 3 日間 20℃で含水させた後の重量 |
| $V$ | $[cm^3]$ | アルキメデス法により測定した見かけの体積 |
| $W_0$ | $[g]$ | W2 の試験体にアルミテープを貼った直後の重量 |
| $W_1$ | $[g]$ | 20℃RH60%にて 1 日間乾燥させた後の重量 |
| $W_3$ | $[g]$ | 20℃RH 60%にて 3 日間乾燥させた後の重量 |
| $W_7$ | $[g]$ | 20℃RH 60%にて 7 日間乾燥させた後の重量 |
| $W_{14}$ | $[g]$ | 20℃RH 60%にて 14 日間乾燥させた後の重量 |

**表－ 5 算出した式(2)の定数項-**

| | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | B0 | B1 | B2 | B3 | B4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 2.9184 | 2.0119 | 0.5940 | 0.8620 | 0.6775 | 2.3689 | 1.4554 | 1.2522 | 1.6517 | 2.2701 |
| $b$ | 1.5199 | 1.2092 | 0.5989 | 0.7071 | 0.6490 | 1.3503 | 0.9693 | 0.9243 | 1.0179 | 1.2333 |
| $f$ | 0.0045 | 0.0082 | 0.0078 | 0.0208 | 0.0144 | 0.0089 | 0.0157 | 0.0110 | 0.0149 | 0.0110 |

$$R(i) = 1 - \frac{\omega_i}{\omega_0} \quad (1)$$

ここで，$\omega_i$ $[g]$：乾燥$i$日目における逸散水量 $W_0 - W_i$ $(1 \leq i \leq 14)$，$\omega_0$ $[g]$：可能逸散水量 $W_w - W_d$。可能逸散水量とは，乾燥開始時の試験体重量とその絶乾重量の差である。次に，$d$ $[cm]$を試験体の厚さ，$i$ $[day]$を乾燥日数として，$\eta = d/2\sqrt{i}$なる変数を導入した。これは 1 次元の非線形拡散方程式をボルツマン変換する際に使用する変数である。試験体の厚さ$d$は見かけの体積$V$を乾燥表面の面積$S$で除して導いた。実験結果をもとに$\eta$と$R$との関係を次式の双曲線で近似する。

$$R(\eta) = 1 + f - \left(\frac{a}{\eta + b}\right)^2 \quad (2)$$

ここで$a$，$b$及び$f$は定数である。実験結果から算出した定数項を**表－ 5** に示した。最後に，次式で表される 1 次元の非線形拡散方程式と式(2)から，拡散係数$D$と含水率$R$の関係を求めた。

$$D(R) = 2\left(\frac{d\eta}{dR}\right)\int_R^1 \eta \cdot dR \quad (3)$$

### 2.3 シリーズ 2 –被施工面の相組成の分析–

補修を施した試験体表面の分子構造を明らかにするため FTIR 及びラマン分光により分子分光分析を行った。

(1) FTIR

実験に用いた FTIR は，JASCO FT/IR-6100 である。測定には ATR モードを使用した。測定範囲は 7800~400cm$^{-1}$，分解能は 4.0cm$^{-1}$，積算回数は 50 回とした。また，分析前にブランクで測定し，分析後各試験体のスペクトルからブランク時のスペクトルをバックグラウンド処理した。

(2) ラマン分光

実験に用いたレーザーラマン顕微鏡は，ナノフォトン社の RAMAN-11 を用い励起波長は 532.07nm，測定範囲は 100~4100cm$^{-1}$ とし，いずれも予備試験において，試料の繰返し測定により蛍光の影響が収束することを確認した 12 または 13 回目の露光にて得たスペクトルを分析結果として用いた。

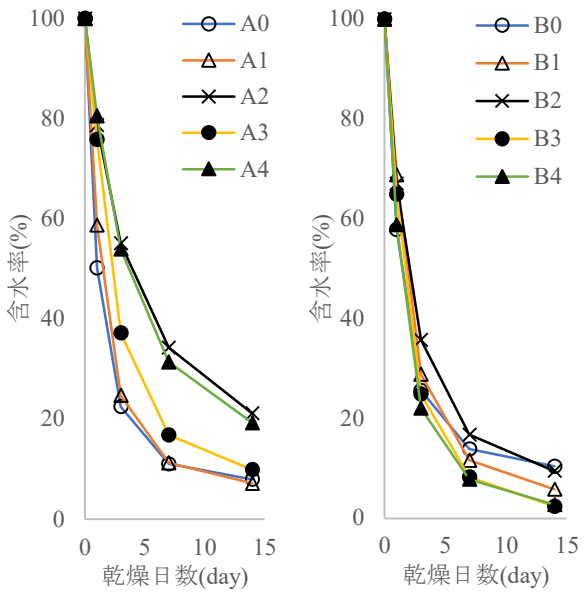
## 3. 結果及び考察

### 3.1 シリーズ 1

**図－ 1** に示したのは，乾燥日数と含水率$R$の関係である。次に$R$=50%の時の拡散係数$D$を算出した結果を**表－ 6** に示す。**図－ 1**，**図－ 2** 及び**表－ 6** から，水酸化カルシウムコロイド溶液(以下，Ca(OH)2 col.)と TEOS，水ガラスあるいは炭酸ナノバブル水を含浸した場合(A2, A3，A4)が，無処理(B0)に比べ，水蒸気拡散係数の低下が顕著である。ただし，A3 については 3 日目以降の含水率が B2 と同様の傾向を示していることから，乾燥初期のフィッティングの違いが影響し水蒸気拡散係数としては

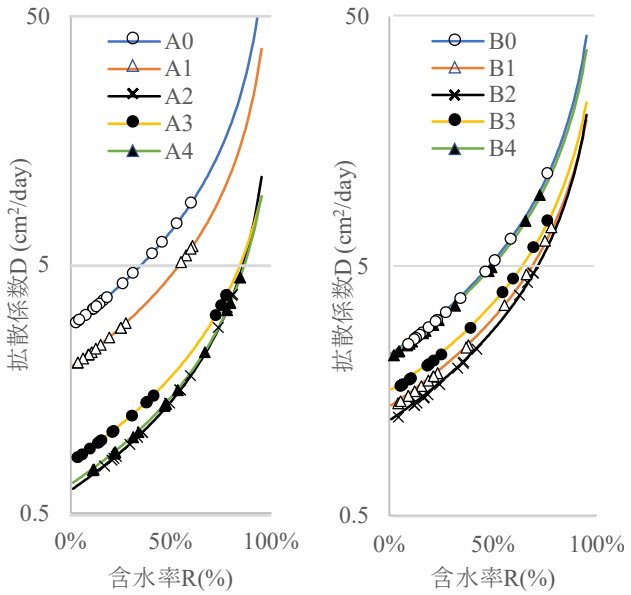
**表－ 6　含水率が 50%の時の拡散係数 D**

| | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | B0 | B1 | B2 | B3 | B4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 拡散係数 D(cm$^2$/day) | 6.85 | 4.54 | 1.41 | 1.77 | 1.47 | 5.22 | 3.08 | 2.77 | 3.56 | 5.04 |




(a) Ca(OH)$_2$ col.あり　(b) Ca(OH)$_2$ col.なし

**図－ 1　乾燥日数と含水率 R の関係**




(a) Ca(OH)$_2$ col.あり　(b) Ca(OH)$_2$ col.なし

**図－ 2　含水率 R と拡散係数 D の関係**

小さく見えたようになっていると考えられる。乾燥初期における水分逸散速度の詳細な検討については今後の検討を要するものと考えられる。

この一方で，$Ca(OH)_2$ col.のみを含浸した場合(A0)，無処理(B0)に比べて水蒸気拡散係数が上昇しており，セメント硬化体に対して $Ca(OH)_2$ col.を単独で用いても水蒸気拡散係数の低下に寄与しないと考えられる。

**図－ 2** に拡散係数―含水率の関係を示す。本研究の試験体は，補修材の影響によって，含水率ごとの試験体表面からの水分逸散速度に違いが生まれ，結果として含水率―拡散係数の関係が，通常のセメント硬化体とは異なってくる可能性が考えられたが，それぞれの補修材ごとに水蒸気拡散係数の大きさに違いは見られるが，含水率との関係において特別な箇所は見受けられなかった。

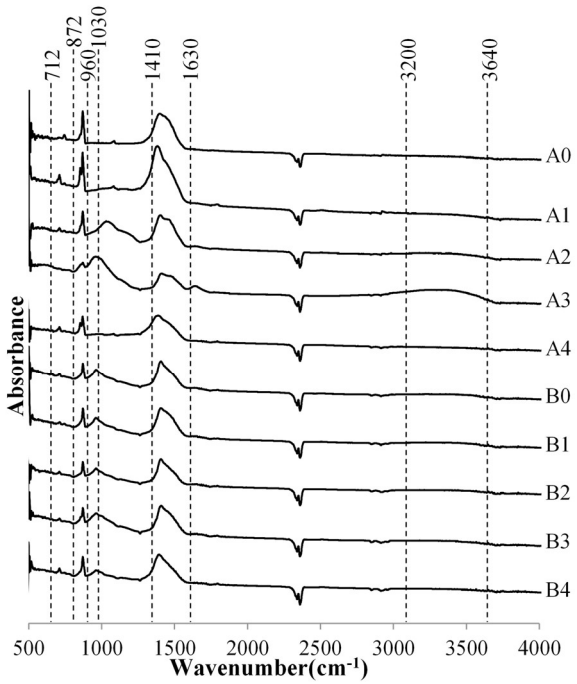
今回の実験では，$Ca(OH)_2$ col.がない場合の炭酸ナノバブル水による試験体(B4)の水蒸気拡散係数が低下しない結果となっているが，これは炭酸により試験体表面の C-S-H が破壊されたことが原因と推測される。これは $Ca(OH)_2$ の少なくなったモルタル表面においても金ら[8]が同様の報告をしている。また，第二段階の補修が無い場合(A0,B0)または水を用いて行った場合(A1,B1)に，$Ca(OH)_2$ col.を含浸すると拡散係数が高くなる傾向にある。このような劣化の原因として，石材修復に用いた場合に，$Ca(OH)_2$ col.の一部がカルシウムアルコキシドとなり，それが石材そのものの構造を破壊する可能性や炭酸塩の生成メカニズムを変え緻密性を得られにくくする，といった報告[9]があり，このことからも，$Ca(OH)_2$ col.を単独で用いる場合のセメント硬化体表面に及ぼす影響について，今後の検討を要すると考えられる。

### 3.2 シリーズ 2

#### (1) FTIR

**図－ 3** に FTIR から得たスペクトルを示す。また，スペクトルに対応する分子構造の帰属関係をまとめたものを**表－ 7** に示す。

まず，$Ca(OH)_2$ col.の有無による影響を考察する。**図－ 3** 及び**表－ 7** で，第 1 段階目で $Ca(OH)_2$ col.を含浸しなかったグループ(B)では Si-O 結合を示す[10] 960 $cm^{-1}$ にピークが検出されている。一方，$Ca(OH)_2$ col.を含浸したグループ(A)のうち第 2 段階の補修で何もしなかったもの




**図－ 3 各補修グループにおける FTIR の測定結果**

(A0)，水を含浸したもの(A1)，及び炭酸ナノバブル水を含浸したもの(A4)ではこの波数域にピークは検出されていない。また，A0，A1，A4 でとくに検出された 712 $cm^{-1}$, 872 $cm^{-1}$, 1410$cm^{-1}$ のピークは炭酸カルシウムを示す[11),12),13)]ことから， A0，A1，A4 では $Ca(OH)_2$ col.の影響により，試験体表面上に炭酸カルシウムを主成分とする層が生成していると考えられる。

また，$Ca(OH)_2$ col.を含浸した場合(A)でも，TEOS を含浸した試験体(A2)および水ガラスを含浸した試験体(A3)においては，炭酸カルシウムのピークだけでなく，Si-O 結合を示す波数域 [14)]にピークがみられる。A2 では $Ca(OH)_2$ col.を含浸しなかった場合 B2 に比べて 960 $cm^{-1}$ から 1030$cm^{-1}$ へのピークシフトが見られ，A3 では，960 $cm^{-1}$ のピークに加えて Si-OH や水素結合性の OH の存在を含む 3200－3400$cm^{-1}$ [15)]にハローが形成されている。このことから，A2 および A3 においては，炭酸カルシウムだけでなく，$Ca(OH)_2$ col.の影響により Si-O 結合をもつ物質が生成もしくは変化して存在していると考えられる。

#### (2) ラマン分光

**表－ 8** に試験体から得られたラマンスペクトルを示

**表－ 7 FTIR における波長と分子構造の対応** [10),11),12),13),14),15)] (l:low, m:medium, s:strong)

| Assignments | FTIR band ($cm^{-1}$) | Paste samples | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | B0 | B1 | B2 | B3 | B4 |
| $CaCO_3$ | 712, 872, 1410, 1630 | m | s | m | l | m | m | m | m | m | m |
| $Ca(OH)_2$ | 3640 | | | | | | | | | | |
| Si-O vibration | 950-1250 | | | | s | | m | m | m | m | m |
| -OH | 3000-3600 | | | | | | | | | | |

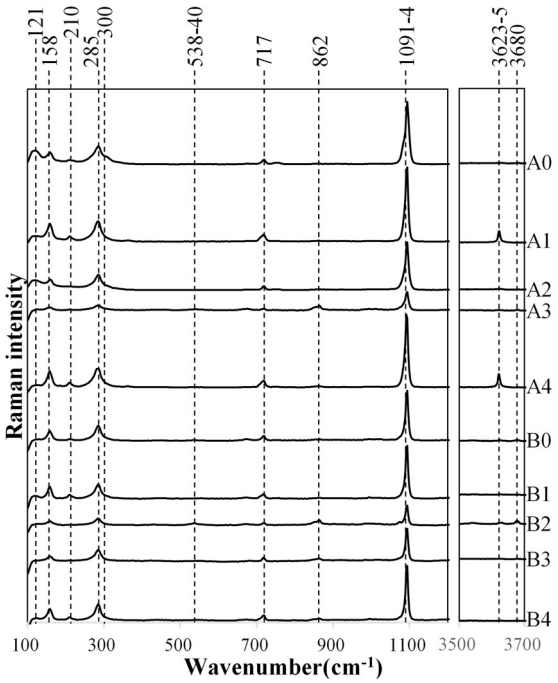
す。また，スペクトルのピークと分子構造の帰属関係をまとめたものを**表－ 8** に示す。

補修の第 2 段階で TEOS あるいは水ガラスを用いた試験体(A2，A3，B2，B3)では，それ以外の試験体(A0，A1，A4，B0，B1，B4)と比較して炭酸カルシウム量が少ない(1090cm$^{-1}$ のピーク [16])。よって，これらの補修表面では炭酸カルシウムの生成が少なくなり，何らかの物質が生成していると考えられる。

また，A2 と B3 では炭酸カルシウム以外のピークは検出できなかったが，A3，B2 では Si-O 結合の存在を示す波数域 [17),18)]にピークが現れ，B2 ではアルミネート系の Monosulfoalminate 及び Ettringuite の存在を示す [19)] 538 cm$^{-1}$, 3680 cm$^{-1}$ に微小なピークが現れた。

一方，補修の第 2 段階で TEOS あるいは水ガラス以外を用いた試験体(A0，A1，A4，B0，B1，B4)では，$Ca(OH)_2$ col.の有無により検出される炭酸カルシウム量が異なっている(1090cm$^{-1}$ のピーク)。$Ca(OH)_2$ col.を含浸した後，水(A1)または炭酸ナノバブル水(A4)を含浸した場合，なにもしない場合(B0)に比べ炭酸カルシウム量は増加した。$Ca(OH)_2$ col.を含浸しない場合(B), 何もしない場合(B0)に比べ，水を含浸した場合(B1)，炭酸ナノバブル水を含浸した場合(B4)の変化は軽微である。この炭酸カルシウムの生成に係る結果は FTIR とラマン分光で挙動が一致している。

以上 FTIR とラマン分光による分析の結果から補修反応において次のような化学的変化があると考えられる。$Ca(OH)_2$ col.を含浸させたグループ(A)のうち無処理(A0)，水(A1)，炭酸ナノバブル水(A4)については，$Ca(OH)_2$ col.により補修表面が炭酸カルシウムに覆われ, TEOS(A2)および水ガラス(A3)では炭酸カルシウムが減少し，Si-O 結合を持つ物質が生成もしくは変化して存在している可能性があると考えらえる。一方，$Ca(OH)_2$ col.を用いなかった場合(B)には，無処理(B0)と比較して各補修材(B1～B4)の変化は軽微であった。水蒸気拡散係数の結果からも，$Ca(OH)_2$ col.を含浸させた A2, A3 の物質移動抵抗性が改善している可能性が高いといえる。




図－ 4　各補修グループにおけるラマンの測定結果

## 4. 結論

### 4.1 シリーズ 1　－補修表面の拡散係数評価－

- $Ca(OH)_2$ col.と併用して TEOS，水ガラスあるいは炭酸ナノバブル水を含浸した場合には水蒸気拡散係数が低下する。これらの水蒸気拡散係数は，現状実務で使用されている水ガラス希釈溶液の拡散係数の 0.44 倍であることから，$Ca(OH)_2$ col.の併用によりバリア性の改善が見込めるものと考えられる。
- 本研究で用いた高濃度の炭酸ナノバブル水は $Ca(OH)_2$ col.と併用しない場合，水蒸気拡散係数の低下がみられない。
- $Ca(OH)_2$ col.を単独で用いると試験体表面の水蒸気拡散係数の増大をまねくことが判明した。この現象に

**表－ 8　ラマンにおける波長と分子構造の対応** [11),12),16),17),18),19)]

| Phase | | Raman shift (cm$^{-1}$) | | Paste samples | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | A0 | A1 | A2 | A3 | A4 | B0 | B1 | B2 | B3 | B4 |
| $CaCO_3$ | Calcite | 158, 285, 717 | 1091-1094 | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O |
| | Aragonite | 158, 210 | | O | O | | | O | | O | | | O |
| | Vaterrite | 121, 300 | | O | | O | | | | | | | |
| $Ca(OH)_2$ | | 360, 3623-3625 | | | O | | | O | | | | | |
| Si-O streching | | 800-1080 | | | | | O | | | | O | | |
| Monosulfoalminate | | 538, 3680 | | | | | | | | | O | | |
| Ettringuite | | 540, 3623-3625 | | | | | | | | | O | | |

ついては，既往の研究にも類似の報告があり，今後の検討が必要である。

### 4.2 シリーズ２　－補修表面の化学分析－

- $Ca(OH)_2$ col.により無処理(A0)，水(A1)，炭酸ナノバブル水(A4)の表面は炭酸カルシウムに覆われる。
- Ca(OH)2 col.と TEOS(A2)または水ガラス(A3)の併用した場合，試験体表面には Si-O 結合を持つ物質が生成，もしくは変化して存在している可能性が考えられ，シリーズ１の水蒸気拡散係数の低下幅からも，物質移動抵抗性に寄与している可能性が高いと考えられる。

### 参考文献


1) Dai, J.-G. et al.: Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks. Cement and Concrete Composites, vol.32, No.2, pp.101–109, Feb. 2010
2) Sandrolini, F., Franzoni, E. and Pigino, B.:Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part I: Pozzolanic effect of ethyl silicate. Cement and Concree Composites, Vol.34, No.3, pp.306-312, Mar. 2012
3) Barberena-Fernandez, A. M., Carmona-Quiroga, P. M. and Blanco-Varela, M. T.: Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects. Cement and Concrete Composites, Vol.55, pp.145-152, Jan. 2015
4) 渡邉賢三，横関康祐，取違剛，坂田昇:炭酸化養生によるコンクリートの高耐久化技術：EIEN の開発を試験施工，コンクリート工学，Vol.45，No.7, pp.31–37, 2007.7
5) 金ハンシク，北垣亮馬，野口貴文. :コンクリート細孔溶液中における炭酸カルシウムの析出に関する研究(地球環境(2),材料施工,2012 年度大会(東海)学術講演会). 学術講演梗概集, pp.1077–1078. 2012.9
6) Rodriguez-Navarro, C., Suzuki, A. and Ruiz-Agudo, E.: Alcohol Dispersions of Calcium Hydroxide Nanoparticles for Stone Conservation. Langmuir, Vol.29, No.36, pp.11457–11470, Aug. 2013
7) 秋田宏，藤原忠司，尾坂芳夫:乾燥を受けるコンクリ-ト中の水分移動を解析する手法土木，学会論文集, No.490, pp.101-110, 1994.5
8) 金志訓，北垣亮馬，割田聖洋：CO2 ナノバブルを用いた炭酸化反応による空隙充填に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.37, No.1, pp.1543-1548, 2015.7
9) Rodriguez-Navarro, C., Vettori, I. and Ruiz-Agudo, E.: Kinetics and Mechanism of Calcium Hydroxide Conversion into Calcium Alkoxides: Implications in Heritage Conservation Using Nanolimes. Langmuir, Vol.32, No.20, pp.5183–5194, May 2016
10) Horgnies, M., Chen, J. J. and Bouillon, C. : Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials. In WIT Transactions on Engineering Sciences, Vol. 77, pp. 251–262, June 2013
11) Chollet, M. and Horgnies, M.: Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment. Surface and Interface Analysis, Vol.43, No.3, pp.714–725, Mar. 2011
12) Gunasekaran, S., Anbalagan, G. and Pandi, S. : Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. Journal of Raman Spectroscopy, Vol.37, No.9, pp.892–899. Sept. 2006
13) García Lodeiro, I. et al.: Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. Cement and Concrete Research, Vol.39, No.3, 147–153, Mar. 2009
14) Karakassides, M. A., Gournis, D. and Petridis, D.: An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites. Clay Minerals Vol.34, No.3, pp.429-438, Sept. 1999
15) T. Takei, K. Kato, A. Meguro, and M. Chikazawa: Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 150, No.1-3, pp.77-84, May 1999
16) Ibáñez, J. et al.: Hydration and carbonation of monoclinic C2S and C3S studied by Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, Vol.38, No.1, pp.61–67, Mar. 2006
17) Kirkpatrick, R. J. et al.: Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. Advanced Cement Based Materials, Vol.5, No.3–4, pp.93–99, Apr.-May 1997
18) Garbev, K. et al.: Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in air - A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases. Journal of the American Ceramic Society, Vol.90, No.3, pp.900–907, June 2007
19) Renaudin, G. et al.: A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates: Ettringite and Monosulfoaluminate. Journal of Advanced Concrete, Vol.5, No.3, pp.299-312, June 2007