

論文 真空乾燥処理におけるセメント硬化体内の水分の経時変化

佐伯 直彦^{*1}・Cheng Luge^{*2}・栗原 諒^{*2}・丸山 一平^{*3,4}

要旨：分析時の前処理としての乾燥によって、セメント硬化体の水分状態は実環境の状態と比べ変化する。本論文では、真空到達度の異なる2つの真空乾燥(それぞれ約10Pa, 約1290Pa)を行い、セメント硬化体内の自由水の量と存在する空隙の大きさ、及び結合水の量とそれが含まれる結晶相の定量を経時的に測定した。熱重量分析, X線回折および¹H NMRでの測定結果から、真空度の高い乾燥法ではC-S-Hゲル中の自由水, AFt, AFmに含まれる結合水が脱水してしまうが、真空度の低い乾燥法ではそれらが保存されることを確認した。また、¹H NMRとX線回折でそれぞれ検出される結合水量に関して議論を行った。

キーワード：真空乾燥, 熱重量分析, X線回折, ¹H NMR, AFt, AFm, C-S-H

1. はじめに

セメント系構造物の劣化や炭酸化を考える際、内部の水分状態を適切に考慮する必要がある。これは炭酸イオンや塩化物イオンの拡散係数が気相と液相で変わり¹⁾、構造物中の水の分布がガスの拡散を始め内部の移動と反応を律速するためである。特に炭酸化反応に注目すれば、細孔溶液中に二酸化炭素が溶解することが前提となるので、対象部材における局所的な含水率・相対湿度分布は反応速度や炭酸化物の生成および成長にも影響する²⁾。また、乾燥過程により珪酸カルシウム水和物(C-S-H)の収縮が生じるが、この収縮は骨材などの高い剛性を有する物質や内外における収縮度合いの差により拘束を受けるとひび割れが発生し、劣化要因物質の侵入経路を拡大してしまう³⁾。

セメント系材料内の水分は、物理的な自由水と化学的な結合水とに分けられる。上記の通り水分を考慮することが重要であるが、実験室における分析時には、水和停止としての乾燥や、粉砕の前処理としての乾燥が行われるため⁴⁾、試料内の自由水・結合水の量および存在状態は実構造物内の状態とは異なってくる。乾燥方法として溶媒置換法、高温での乾燥、真空乾燥、凍結乾燥などの方法がこれまで提案されているが^{5),6)}、溶媒置換法は炭酸化物が実際より多く検出される点、高温乾燥や真空乾燥はエトリンガイト(以下AFt)の結合水の脱水やC-S-Hの空隙構造変化が変化する点など問題があり、また分析目的によっても適切な乾燥方法が変わってくる。

自由水は、存在する空隙の大きさによってInterlayer水(C-S-Hの層間水), Gel水(C-S-Hの層状塊同士の間にあるゲル水), Interhydrate水(C-S-Hの構成部分ではない数十nmの空隙水), Capillary水(毛管水, 数百nm以上の空隙)の4つに分けられる。このうちInterlayer, Gel水は、乾燥

によってその量が変わるとともに、C-S-Hの構造自体が乾燥によって変化する⁷⁾ことも考える必要がある。結合水に関しては、AFtが乾燥によってその結合水を失い、非晶質化することが知られている^{6),8)}。Monocarbonate(以下Mc)やHemicarbonate(以下Hc)などのAFmも平衡湿度によって結合水量が変化すると報告されている⁹⁾。しかし、これらの報告の多くは単体の成分のみで実験されているためセメント硬化体の系全体で論じているものは少なく、また乾燥途中での経時的な変化を論じている報告も少ない。加えて、筆者の知る限り水酸化カルシウム(以下CH)の乾燥過程における報告はされていない。

これらを踏まえ本論文では、セメント硬化体を真空乾燥させた際の、自由水の量と存在する空隙径、そして結合水の量と存在する結晶相の定量を経時的に行った。乾燥方法は真空到達度の異なる2種類の真空乾燥によって行い、適切な乾燥方法について議論した。

2. 実験

2.1 試験体概要

使用した市販の普通ポルトランドセメント(OPC)の鉱物組成と化学組成を表-1, 2に示す。本実験のセメント硬化体は、OPCとイオン交換水を水セメント比0.55で混合した。練混ぜは自転回転ミキサによって行い、まず水セメント比0.3となるようにセメント硬化体を1000rpmで1分半練り混ぜた後、残りの水を加えて同じ回転数でさらに1分半練り混ぜた。その後、500mlのプラスチック容器に試料を移し、ブリーディングが収まるまでローターの上に載せて60rpmで数時間容器を回転させ続けた。ブリーディングが収まったと目視で判断した後、150×200mmの真空用ナイロンポリパックに試料を打ち込み、養生中の炭酸化を防ぐためにパック内の空気を吸引して

*1 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科建築学専攻 教授 工博 (正会員)

*4 名古屋大学大学院 環境学研究科都市環境学専攻 教授 工博 (正会員)

表-1 使用した OPC の物性と化学組成

Density [cm ³ /g]	Blaine Specific Surface Area [cm ² /g]	Ignited Loss [%]	Chemical Composition [mass %]								
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl
3.16	3270	2.28	64.19	19.86	5.55	2.80	2.70	1.41	0.28	0.41	0.015

表-2 使用した OPC の鉱物組成

	C3S	C2S	C3A	C4AF	Calcite	Bassanite	Gypsum	Periclase	SUM
Mineral Composition [mass %]	56.51	18.27	8.55	7.07	4.43	2.78	1.52	0.85	100.0

から熱加工で開口部を密閉し、20±1℃の恒温室で2か月間封緘養生した。養生期間経過後、粒度が600μm～5mmになるまでハンマーで粗く粉砕した。

真空到達度による比較を行うために、(1)冷却トラップ(約-50℃)が付属した高真空度ポンプ(到達圧力~10Pa, 以下 DryH と呼ぶ)、(2)循環水を10℃に保った状態のアスピレーター(水温10℃での理論到達圧力~1290Pa, 以下 DryL と呼ぶ)の2種類で乾燥させた。(1)は12, 24, 72時間、(2)は24, 72時間乾燥後直ちにメノウ乳鉢と乳棒を用いて75μm以下の粒度に粉砕し、次節の分析にかけた。以下、測定試料を「乾燥方法_乾燥時間」で表記した(例: DryL_24h)。なお乾燥前の試料は「As Prep」と表記した。

2.2 実験方法

乾燥過程における水分の経時変化を測定するために、熱重量分析(TG, Netzsch, STA-441-9)を実施した。約20mgの試料を10K/minで室温から900℃まで昇温させて減量を測定した。測定中のN₂流量は50ml/minとした。各試料中の総水分量 M_{water} は、式(1)によって900℃での減量から炭酸カルシウムによる減量を除くことで算出した。ここで W_0 は加熱前の試料の質量[g], $W_{900℃}$ は900℃加熱後の質量[g], W_{cc} は600~700℃での炭酸カルシウムから発生したCO₂の減量を tangential method⁹⁾で算出した値[g]である。

$$M_{water} [g/g-cement] = \frac{W_0 - W_{900℃} - W_{cc}}{W_{900℃}} \quad (1)$$

既往の報告の中には105℃の重量と1000℃の重量差で結合水量を評価するものもあるが、105℃ではAFtの結合水の一部が脱水してしまう⁸⁾。従って本論文では、TGを用いて総水分量を測定し、後述する¹H NMRでそれを自由水、結合水に分配する方針を取った。なお、TGは粉砕後5分以内に測定を開始しており、試料台上での吸湿による影響はほとんどないと考えられる。

結合水を含む結晶を定量的に評価するため、XRD (PANalytical, EMPEYREAN)を測定した。特性X線CuKα

を用いて、管球電圧45kV、電流40mA、2θ=5~70°、ステップ幅0.026°、総測定時間51分で測定した。低角側に現れるAFtとAFmのピークを経時的に観察するとともに、内部標準物質としてα-Al₂O₃を10%混合し、Rietveld解析(TOPAS ver.6.0)を行った。考慮した相としては、Corundum(内部標準)、C3S, C2S, C3A, C4AF, Gypsum, CH, Ettringite, Monocarbonate, Monosulfate, Hemiacarbonate, Hydrogarnet, Calciteとし、残りは非晶質として算出した。

試料内の自由水と結合水の割合、及び自由水の存在する空隙を評価するために、¹H NMR(Oxford, MQC+)測定を実施した^{7, 10)}。各粉末試料を約300mg取り分け、φ6mmのガラス管に充填してパラフィルムで密閉して測定した。装置由来の磁場強度は23.4 MHz (0.55T), π/2パルスは2.25μmで固定した。

¹H NMRで測定されるT₂緩和時間は、試料内の水素原子がその周囲の微小環境に拘束される程度を表しており、結合水(Chemically Combined Water)成分、および4つの自由水(Evaporable Water)成分に分けて考えられる¹¹⁾。結合水のT₂は自由水に対して早く、両者の割合はSolid Echo法により評価できる。本実験ではパルス間隔τ_qを5μsから25μsまで1μs刻みで測定し、得られた波形をexponential関数(自由水)とガウス関数(結合水)の2成分に分解した。装置由来のdead time (=12.2μs)を克服するためτ_q=0μsまで外挿して結合水と自由水の強度の比を求め、TGから得られた総水分量 M_{water} を両者に分配することで試料内の結合水と自由水の定量値を得た。

自由水内での各T₂緩和成分の存在割合を測定するために、CPMG(Carr-Purcell-Melboom-Gill)測定を行った。1回の測定につき対数スケール間隔で0.04~200 msまで250個のエコー強度を測定し、256回積算した。各エコー強度のピークを結んだ減衰曲線に対して、逆ラプラス変換(ILT)を用いて自由水のT₂緩和時間の準連続的な分布を取得した。ILTとは別に、4つのT₂成分を仮定したMulti-exponential fittingを行い、得られた割合をT₂が小さい方からInterlayer水、Gel水、Interhydrate水、Capillary水とした。そしてSolid Echo法から計算された自由水の量を上記の4成分に分配し、各成分の定量値を得た。

3. 結果

比較のため、本実験のすべての単位は、TG で得られた 900℃の強熱減量値(=W_{900℃}, つまりセメント 1g あたりの値)で正規化している。以降に示す TG, NMR, XRD のデータは、各試料を測定する前に乳鉢で粉末にする過程を挟んでおり、その過程が試料内の水分に影響した可能性があると考えすべきである。この点は 4.1 節で検討する。

図-1 に乾燥過程における DTG 曲線を示した。C-S-H の自由水と AFt のピークの帰属は既往文献に従って記載した¹²⁾。DryH では、100℃付近に見られる AFt の結合水由来のピークが小さくなっており、また C-S-H 内の自由水由来のピークも乾燥前と比較して小さくなっている。AFm 由来のピークも乾燥前と比較して減少している。いずれも乾燥開始 6h までに乾燥が大きく進んでおり、以降の変化は比較的小さい。一方 DryL では、72h 経過後でも AFt, AFm 内の結合水、C-S-H 内の自由水ともに乾燥前から保存されているように見える。CH 量はいずれの乾燥方法でも乾燥前と大きく変化しなかった。

TG から得られた総水分量を、¹H NMR の CPMG と Solid Echo で分割して示したグラフを図-2 に示す。DryH では、C-S-H 内の自由水である Interlayer 水、Gel 水ともに絶対量が乾燥前から減少している。DTG から見られたように、6h までに乾燥が大きく進んでおり、その後の変化は小さい。既往の研究では、乾燥初期に Interlayer 水が増加した後に減少するとされているが⁷⁾、本実験の DryH はそれよりも強力な乾燥方法であり、増加のトレンドは 6h の時点で既に過ぎてしまったものと推察される。また、結合水量が乾燥前よりも増加していることが見て取れる。DryL では、乾燥前と比較して Gel 水が減少して結合水が増加する傾向がみられるが、DryH ほど大きく変わっていないことがわかる。Interlayer 水はほとんど量が変化していない。

次に、Interlayer 水と Gel 水の T₂ 緩和時間の変化を図-

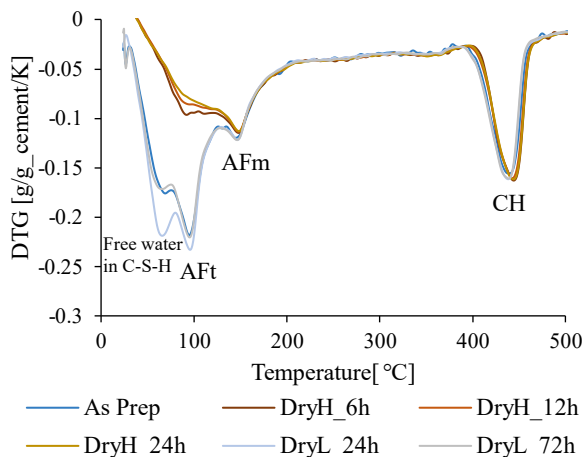


図-1 DTG 曲線の経時変化

3 に示す。なお、Interhydrate 水と Capillary 水はほとんど見られなかったのでここでは考慮していない。Gel 水の T₂ は DryH, DryL とも乾燥前から変化が見られなかったが、Interlayer 水は DryH で緩和時間が大きく減少している。ここで Fast Exchange Model に従い¹³⁾、さらに C-S-H 内の空隙構造がスリット状であると仮定すると、空隙の幅 d[nm]は式(2)で表される。

$$d = 2 \times \frac{\varepsilon}{T_{2,Srf}} \times T_{2,Obs} \quad (2)$$

ここで、 ε は表面に吸着している水単分子層の厚さ [nm], T_{2,Srf} は表面に水単分子層のみが吸着しているときの T₂ 緩和時間[μs], T_{2,Obs} は観測された T₂ 緩和時間[μs] である。先行研究に従い^{7,10,11)}、 ε を 0.28nm, T_{2,Srf} を実験内で観察された中で最小の T₂ 緩和時間(= DryH_6h, 56.2 μs)として、Interlayer と Gel の空隙幅の大きさを計算したものを表-3 に示す。Interlayer の大きさが ~1nm, Gel が 2 ~ 3nm の大きさであるのは先行研究と一致しており、妥当な結果といえる¹¹⁾。DryH によって Interlayer 水が抜けることで、空隙の大きさが乾燥前から変化し、C-S-H の構造が変化していることが見て取れる。

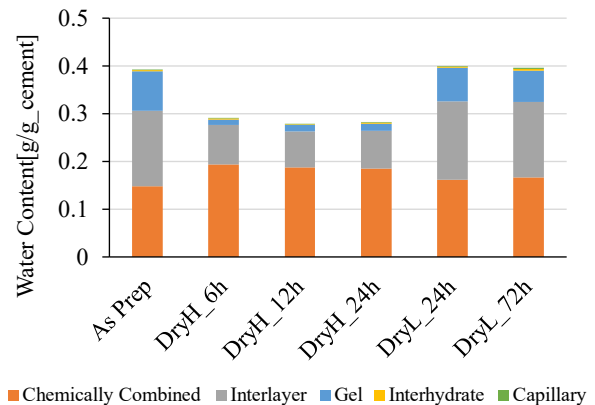


図-2 結合水、自由水の各成分量の経時変化

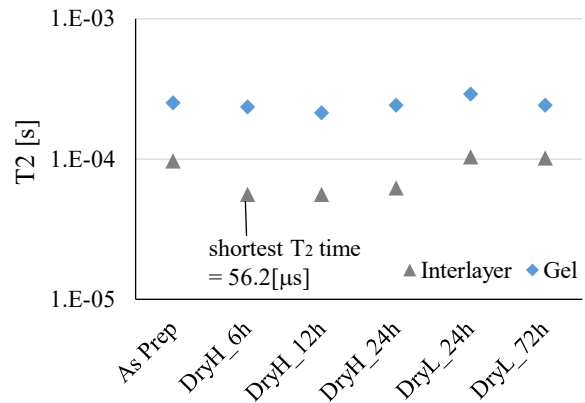


図-3 Interlayer, Gel 水の T₂ 緩和時間変化

表-3 Interlayer と Gel の空隙径変化

	Interlayer[nm]	Gel[nm]
As Prep	0.97	2.52
DryH_6h	0.56	2.34
DryH_12h	0.56	2.12
DryH_24h	0.63	2.42
DryL_24h	1.04	2.92
DryL_72h	1.02	2.41

次にXRDの回折ピークの経時変化を図-4に、Rietveld解析で得られた定量結果を図-5に示す。各試料3回ずつ測定し、標準偏差をエラーバーとしている。

図-4から、乾燥前ではAFt, Hc, Mcのピークが低角側で観測された。Monosulfateは観測されなかったが、これは系全体の $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比、 $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比により定まるAFmとAFtの安定領域と一致する¹⁴⁾。DryHでは6hまでに乾燥が大きく進み、 $2\theta = 9^\circ, 16^\circ$ 付近のAFtのピークが減少していくのが見て取れる。また、Hcのピークが6hの時点で消失し、Mcのピークが増えている。ただし、Hcは乾燥によって結合水を失うことで回折ピークが $2\theta = 11.5^\circ \sim 12^\circ$ まで変化すると報告されており⁹⁾、本実験でのMcのピークの増加はHcが脱水によって構造変化した後のピークと重なっていることに起因する可能性はある。DryLでは、AFt, Hc, Mcのいずれも、ピーク強度位置ともに乾燥前とほとんど変わらない結果であり、結晶相内の結合水は保存されていることが確認された。

図-5のRietveld解析からも同様の結果が得られた。なお、ここではHcが脱水により構造変化する可能性は考慮していないので、DryHにおいてHcは単調に減少してMcは増加している。CHはどの乾燥方法でも定量値がほとんど変わらない値となった。

4. 考察

4.1 DryLとDryHの乾燥方法としての是非

セメント硬化体の乾燥処理に求められるのは(1)水和進行に必要な毛管水を除くこと、(2)C-S-Hや他の相に変質が生じないこと、(3)乾燥中の炭酸化が生じないこと、の大きく3つである¹⁵⁾。この目的に照らせば、本実験におけるDryHでは、C-S-H, AFt, AFmともに脱水によって変化しており、乾燥前の状態を適切に評価できない。

一方DryLでは、(2)の目的は満たされているが、図-1, 2からはそもそも乾燥による脱水が見えづらい、つまり(1)の目的が達成されているか不明瞭である。本実験は、乾燥後に $<75 \mu\text{m}$ に粉砕してから各測定を行っているので、As Prepを粉砕する過程ですでに試料中の毛管水が抜けてしまい、その後のDryL乾燥の効果が適切に評価できていなかった可能性がある。そこで、粉砕時の影響を

除いた乾燥による変化を見るため、粒度 $600\mu\text{m} \sim 5\text{mm}$ の硬化体のままで再度DryL乾燥を行い、質量変化とILTによる T_2 分布の経時変化を追加測定した。

T_2 の変化を図-6に示す。ここで、 T_2 分布を明確にするためすべてのデータは最大ピーク強度で正規化した。As Prepの粉砕前後で比較すると、粉砕自体によって緩和時間のピークが早まっており、つまり粉砕前の試験体ではより大きな空隙に自由水が存在していたことが確認された。またDryL乾燥前後で比較すると、 T_2 のピークが左に移動していることから、定性的ではあるが、DryLは T_2 が数百 μs の位置に存在する比較的大きな空隙(式(2)に従えば数 $\text{nm} \sim 10\text{nm}$, Gel水の一部とInterhydrate水の領域)中の水を脱水させることができると言える。Interhydrate水が脱水されるとGel水は非連続になり、追加水和は生じないと考えられるため、(1)の目的は達成できているといえる。

乾燥前の試料重量に対し、DryL後の試料は24h時点で2.8%、72h時点で3.7%減量しており、脱水は質量変化からも確認できた。加えて、本実験のTGからはDryLによる炭酸カルシウムの増加は見られず(図-1には示していない)、(3)の目的も満たしている。以上のようにアスピレーターでの乾燥は乾燥処理の目的に適していると言え

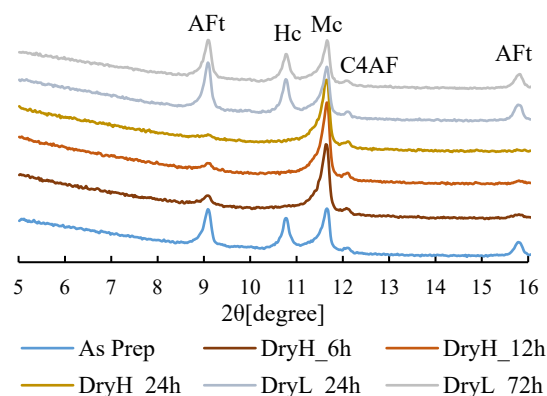


図-4 XRD 結果

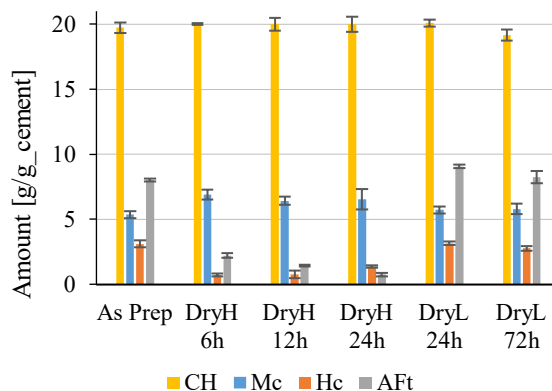
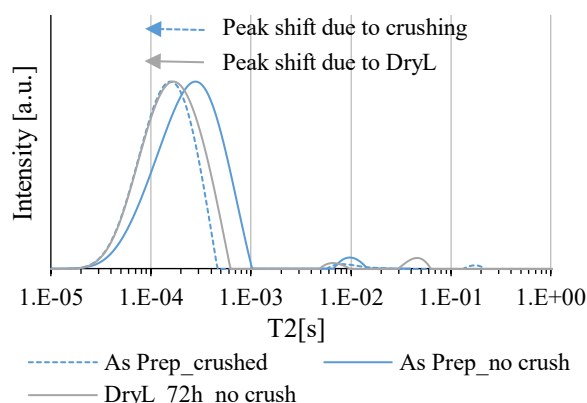


図-5 Rietveld 解析結果



図ー6 粉砕なしの場合の T₂ 緩和時間変化

るが、この乾燥方法は「十分養生された試験体では効率的であるが、水和初期での水和停止方法では乾燥速度が遅すぎる」と既往の報告で述べられており⁴⁾、本実験の DryL よりも真空到達度が高い方法も今後検討していくべきである。

4.2 NMR で得られた結合水についての検討

図ー7 に、Solid Echo 法から得られた結合水の量と、XRD で定量した結晶相からの結合水の量とを比較した。後者では CH, AfT(C₄AsH₃₂), Mc(C₄AcH₁₁), Hc(C₄Ac_{0.5}H₁₂) の構造を想定し、分子量の比から結合水量を求めた。両者を比較すると、As Prep と DryL、つまり乾燥が弱い状態では、NMR 上の結合水量が XRD から計算される結合水量を下回っており、DryH では両者の量が比較的一致している。

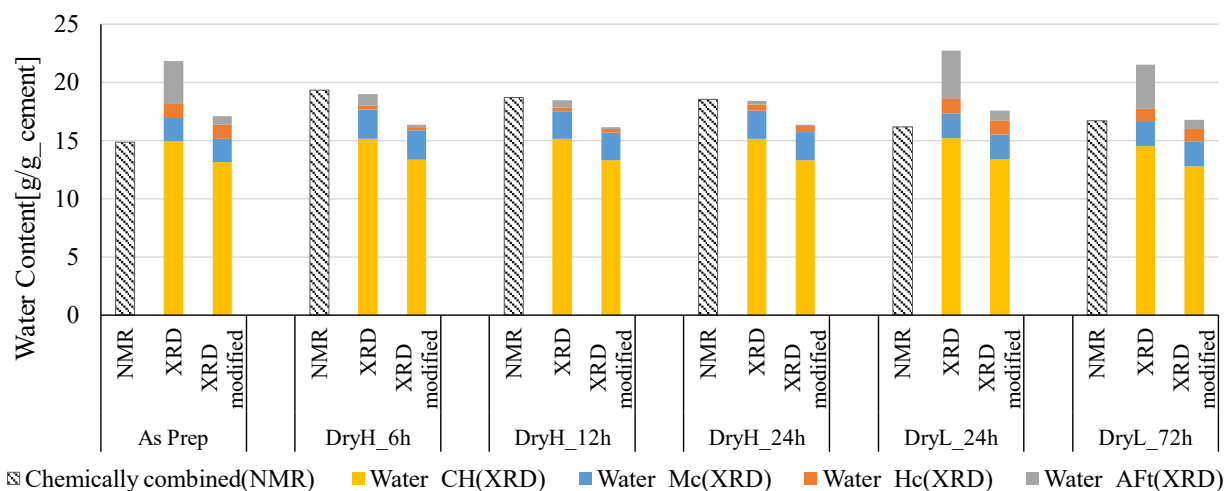
Solid Echo では T₂ 緩和時間の早い成分が「結合水」、遅い成分が「自由水」として検出される。緩和時間の長短は H 原子まわりの局所的な磁場に影響されるため、結晶内に含まれる H 原子であってもその拘束状態によっては

「自由水」として検出される可能性がある(逆に結晶に含まれない水が拘束状態によっては結合水として検出されることも予想される)。Holthausen らはセメント硬化体成分の Solid Echo と縦緩和時間(T₁)の2次元測定を実施し、エトリンガイトの結合水のうちヒドロキシ基は結合水の挙動を示すが、柱状の構造体の外縁にある「Apical Water」成分と、柱間にあるゼオライト中の水のように拘束されている水は自由水に近い挙動を示すと報告している¹⁶⁾。加えて、Mc に関してはすべての水が結合水の挙動を示し、CH は内部の結晶核部分と結晶表面で挙動が違っていると述べている。また、Moreno の先行研究によると、格子欠陥により CH 内の一部の H 原子は自由水として検出されると報告している¹⁷⁾。

上記 2 つの先行研究を踏まえ、AfT の結合水のうち 26/32[mol]、および CH の結合水のうち 12%¹⁷⁾が NMR 上で自由水として検出されると仮定し、XRD からの結合水量を再計算した「XRD modified」の値を図ー7 に追記した。この結果、As Prep と DryL で、NMR と XRD modified の値が概ね一致する結果となった。ただし、Solid Echo で結合水として検出される成分は、結晶径や比表面積、系に含まれる常磁性の物質などによっても影響を受けるため¹⁷⁾、定量的な議論とするのは今後の課題である。

DryH では逆に NMR 上の結合水が上回ったが、この理由は C-S-H の Interlayer 水に起因すると考えられる。乾燥によって Interlayer 水が抜けることで C-S-H 層の表面にある水分子やヒドロキシ基が周囲の水から孤立し、結合水として検出されることが報告されており³⁾、本論文でも Interlayer 空隙の幅が減少した結果(図ー3)、NMR 上の結合水が増加したという論が成立する(図ー2)。

定性的な議論であるが、結晶を構成する結合水の一部が NMR 上で自由水と検出される可能性や、逆に C-S-H 内のヒドロキシ基の一部が真空乾燥後に結合水として検



図ー7 NMR, XRD 結合水量の比較

出されることを本論文では示すことができた。

5. 結論

本研究では、真空到達度の違う2つの乾燥過程でのセメント硬化体の自由水と結合水の経時変化を比較した。以下が結論である。

- (1) 高真空到達度(~10Pa)では、AFtは結合水を失って非晶質化し、AFmのうちHemicarbonate相も脱水する。C-S-H内のGel, Interlayer水も大幅に減少する。
- (2) 低真空到達度(~1290Pa)では、AFtとAFmの結合水、C-S-H内のInterlayer水は保存される。粗大なGel水の一部およびInterhydrate水は乾燥により脱水する。
- (3) ^1H NMRで検出される結合水とXRDによる結晶相からの結合水量を比較した結果、XRDで検出された結晶内の水が一部NMR上で自由水として、逆にC-S-H中の自由水やヒドロキシ基が高真空到達度の乾燥後には一部 ^1H NMR上で結合水として検出されていると考えられる。

謝辞

本研究の成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP21023)の一環として、促進炭酸化前の乾燥処理を検討する目的で実施された。記して謝意を表明する。

参考文献

- 1) Kashef-Haghighi, S., Shao, Y., and Ghoshal, S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing. *Cement and Concrete Research*. Vol.67, pp.1–10. 2015
- 2) Steiner, S., Lothenbach, B., Proske, T., Borgschulte, A., et al. Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. *Cement and Concrete Research*. Vol.135, 106116. 2020
- 3) Baănt, Z. P., and Raftshol, W. J. Effect of cracking in drying and shrinkage specimens. *Cement and Concrete Research*. Vol.12, No.2, pp.209–226. 1982
- 4) Scrivener, K., Snellings, R., and Lothenbach, B. A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. CRC Press
- 5) Zhang, J., and Scherer, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*. Vol.41, No.10, pp.1024–1036. 2011
- 6) Galan, I., Beltagui, H., García-Maté, M., Glasser, F. P., et al. Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements. *Cement and Concrete Research*. Vol.84, pp.85–94. 2016

- 7) Maruyama, I., Fujimaki, T., Kurihara, R., Igarashi, G., et al. Surface area changes in C3S paste during the first drying analyzed by ^1H NMR relaxometry. *Cement and Concrete Research*. Vol.156, 106762. 2022
- 8) Zhou, Q., Lachowski, E. E., and Glasser, F. P. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research*. Vol.34, No.4, pp.703–710. 2004
- 9) Baquerizo, L. G., Matschei, T., Scrivener, K. L., Saeidpour, M., et al. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*. Vol.73, pp.143–157. 2015
- 10) Kurihara, R., and Maruyama, I. Surface area development of Portland cement paste during hydration: Direct comparison with ^1H NMR relaxometry and water vapor/nitrogen sorption. *Cement and Concrete Research*. Vol.157, 106805. 2022
- 11) Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M., and McDonald, P. J. Densification of C–S–H Measured by ^1H NMR Relaxometry. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol.117, No.1, pp.403–412. 2013
- 12) Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., and Velázquez, S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*. Vol.33, No.4, pp.603–609. 2003
- 13) D’Orazio, F., Bhattacharja, S., Halperin, W. P., Eguchi, K., et al. Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass. *Physical Review B*. Vol.42, No.16, pp.9810–9818. 1990
- 14) Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F. P. The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. Vol.37, No.2, pp.118–130. 2007
- 15) Snellings, R., Chwast, J., Cizer, Ö., De Belie, N., et al. Report of TC 238-SCM: hydration stoppage methods for phase assemblage studies of blended cements—results of a round robin test. *Materials and Structures*. Vol.51, No.4, 2018
- 16) Schulte Holthausen, R., and McDonald, P. J. On the quantification of solid phases in hydrated cement paste by ^1H nuclear magnetic resonance relaxometry. *Cement and Concrete Research*. Vol.135, 106095. 2020
- 17) Moreno, J. A., Mizrachi, S., and Oppeltz, V. Proton dynamics in calcium hydroxide. A NMR study. *Solid State Communications*. Vol.51, No.8, pp.597–601. 1984