

論文 普通ポルトランドセメントペーストの乾燥過程における C-S-H の初期空隙構造と乾燥挙動の関係

神田 悠人*1・栗原 諒*2・丸山 一平*3

要旨: 本研究では養生材齢 3,7,28 日の普通ポルトランドセメントペーストを使用し 28 日間の乾燥試験を行った。乾燥前に粉末 X 線回折測定により相組成の定量を行い、C-S-H 量を評価した。また、乾燥前後で $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定を用いて T_2 緩和時間測定を行い C-S-H の空隙構造変化を評価した。その結果、養生材齢 7 日と 28 日の試験体は Cavitation の影響を受け、急激な含水率の低下が生じることを確認した。さらに、乾燥 28 日後の比表面積が低下したことから C-S-H の層状構造から水分は一律に抜けていないことを確認した。

キーワード: C-S-H, 乾燥, $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定

1. はじめに

乾燥時、鉄筋コンクリート構造物では主にセメントペーストと骨材の体積変化量の違いによって乾燥収縮ひび割れが発生する。このひび割れは構造部材の剛性を低下させること^{1),2),3)}、鉄筋腐食因子^{4),5)}（塩化物イオンや炭酸ガス）や他のコンクリートの劣化因子^{6),7)}の内部侵入を容易にする。ひび割れに繋がるセメントペーストの乾燥収縮について理解することは構造物の耐久性を予測・評価するうえで非常に重要である。

セメントペーストの収縮は乾燥によって脱水が生じる時、セメントの主な水和物であるケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) の微細構造が変化することが大きな影響を与えるとされている^{8),9)}。C-S-H は、カルシウムイオンとシリカが主成分の層状構造を持つ水和物^{10),11)}であり、層間に水を含んだ空隙が存在しているため、コロイド的性質^{12),13)}を示す。よって大気に暴露されて乾燥すると、水分移動に伴う空隙構造の変化が生じ^{8),9)}巨視的な体積収縮が生じる。つまり乾燥収縮について議論するうえでは乾燥過程の C-S-H 凝集内の水分挙動について理解することが重要である。

C-S-H の空隙構造に関する研究は MIP（水銀圧入法）や窒素、水蒸気吸着測定などの測定を用いて行われてきた^{14),15)}。しかし、これらの測定には計測前に試料の乾燥処理が必要であり、層間の収縮によって吸着物質が層間に侵入できず評価できない空隙が存在する。一方で、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定は乾燥処理の必要がなく、試料内の ^1H を測定するため、従来の吸着測定で評価が難しい層間表面の空隙構造評価に有効である¹⁶⁾。また、 $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定ではセメントペースト中の OH 基を化学結合水、C-S-H 層間に存在する水分子を自由水として判別することができ^{17),18)}、乾燥収縮時の細孔空隙内部の水分移動を理解するために有効である。

そこで本研究では、異なる養生材齢の普通ポルトランドセメント (OPC) に対して $^1\text{H-NMR}$ 緩和時間測定を用いて空隙構造変化および空隙内の含水率変化を測定し、養生材齢により異なる C-S-H の初期空隙構造によって異なる乾燥挙動についての考察を行った。

2. 使用材料

本研究では、普通ポルトランドセメントを用いた。使用した普通ポルトランドセメントの化学組成および鉱物組成をそれぞれ表-1, 2 に示す。セメントの密度は 3.16 g/cm^3 、ブレン値は $3140 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。試験体の調合は水セメント比 0.55 としてセメントペーストを作製した。初めに水セメント比 0.30 として自転・公転ミキサを使用し 1000 rpm で 1 分 30 秒間の練混ぜを行った。その後、容器内側壁に付着した試料を掻き落とし、水セメント比 0.55 となるように残りの水を加え、1000 rpm で 1 分 30 秒間練り混ぜた。練混ぜ後、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内で 30 分ごとに練り返しを行いブリージングがおさまったことを確認した後（4 時間後）、型枠にペーストを流し込んだ。この時、ペースト内部の水分が失われることを避けるため、型枠と湿らしたウエスを一緒に塩化ビニルシートで包んで密閉した。試験体は 3 日後に型枠から外し、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内で飽和水酸化カルシウム溶液内に乾燥試験を開始するまで保管した。試験体の大きさは $20 \times 40 \times 1 \text{ mm}$ である。

3. 試験方法および計測方法

3.1 乾燥試験

打込み後の試験体は養生期間 3 日で脱型した。その後、所定の材齢になるまで飽和水酸化カルシウム溶液内で保管した。試験体内部の水分分布を均一にするため、95%

*1 東京大学 工学系研究科 建築学専攻（学生会員）

*2 東京大学 工学系研究科 建築学専攻 助教 博士（工学）（正会員）

*3 東京大学 工学系研究科 建築学専攻 教授 博士（工学）（正会員）

表－1 XRF で測定した普通ポルトランドセメントの化学組成 [mass%]

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
2.33	20.4	5.33	3.11	64.17	0.99	1.91	1.36	0.33	99.93

LOI: Loss of ignition.

表－2 XRD/ Rietveld 解析から算出した未反応セメントの鉱物組成 [mass%]

Alite	Blite	Ferrite	Aluminate	Periclase	Bassanite	Gypsum	Calcite	Total
51.13±0.72	22.59±0.64	9.32±0.55	8.5±0.52	0.3±0.21	2.3±0.12	0.39±0.08	5.27±0.23	100

RH (硝酸カリウム KNO₃) に 1 週間暴露する予備乾燥を行った。予備乾燥後、20 ± 1 °C の恒温室内で異なる 5 つの湿度条件で 28 日間の本試験を行った。飽和塩には 11% RH (塩化リチウム LiCl), 33% RH (塩化マグネシウム MgCl₂), 43% RH (炭酸カリウム K₂CO₃), 60% RH (臭化ナトリウム NaBr), 85% RH (塩化カリウム KCl) を使用した¹⁹⁾。容器内に N₂ ガスを充填し炭酸化による質量変化の影響を受けないようにした。

本乾燥開始後 28 日後に ¹H-NMR 緩和時間測定を行った。いずれの計測も基準は予備乾燥後の状態である。

3.2 ¹H-NMR 緩和時間測定

¹H-NMR 緩和時間測定は測定部を 20 °C に調整した MQC+ (Oxford instruments 社, 共鳴周波数: 23.4 MHz) を用いた。φ10mm のガラスセルに約 300 mg の試料を充填し、1 次元の Solid echo 測定および CPMG 測定を行った。試料は計測直前に粉砕を行い、内部の水分量に変化しないよう迅速に行った。各パルスシーケンスに用いる励起パルス幅 P90 および P180 は測定毎に調整を行った。また、各測定前に自由減衰 (FID) 測定を行い、観測信号がオンレゾナンスになるよう周波数補正を行った。

Solid echo 測定²⁰⁾では、P90 励起パルスの後、静磁場直交平面上で、後述の gaussian 成分のエコーを観測するための P90 パルス間隔を 5 ~ 25 μs で変化させた (積算回数 32 回)。観測された減衰信号は緩和のごく短い gaussian 減衰成分 (結合水) と自由水に相当する mobile 成分の exponential 減衰成分とに分離した。

CPMG 測定では²⁰⁾, mobile 成分に着目し、P90 励起パルスの後、静磁場直交平面上でエコー信号を観測するための P180 パルス間隔を変化させ、エコー時間 40 μs ~ 200 ms まで対数間隔で 300 点に分割し測定した (積算回数 256 回)。得られた減衰曲線は BRD 法を用いた逆ラプラス変換 (ILT) により T₂ 緩和時間分布を得た。ILT におけるスムージングパラメータ α は都度最適化させた²¹⁾。

また、CPMG 測定データを予備乾燥時は 3 つ、乾燥過程では 2 つの緩和成分を考慮した Discrete 解析によっても評価した。乾燥による試験体の重量減少と Solid echo 測定から得た信号強度から検量線を作成し、試料単位セメント質量あたりの含水率に規格化して評価した。また、Fast Exchange Model²²⁾より C-S-H はスリット状の構造で

あると仮定し、次式(2)に基づき、空隙幅を算出した²²⁾。

$$T_{2,i}^{-1} \approx \varepsilon \times \frac{S_i}{V_i} \times T_{2,surface}^{-1} \quad (2)$$

ここで、T_{2,i}: 成分 i の T₂ 緩和時間 (sec), ε: 水分子の単層吸着厚さ (0.28 nm), S_i / V_i: 緩和成分 i の存在する空隙の表面積と体積の比, T_{2,surface}: 単分子吸着状態での T₂ 緩和時間 (sec, 実験定数)

T_{2,surface} は室温で真空乾燥 (理論到達圧力 0.67 Pa) を行った試料の Solid echo 測定における FID 信号から算出した。3d,7d,28d の試験体ではそれぞれ T_{2,surface} = 84.4 μs, 85.5 μs, 99.3 μs を使用した。さらに、Fast Exchange Model から算出される単位セメントあたりの総比表面積と XRD/Rietveld 解析に基づく相組成計算から求めた単位セメントあたりの C-S-H 量を使用して単位 C-S-H あたりの総比表面積を算出した。

3.3 熱重量分析

熱重量示差熱重量分析は、TG-DTA (Netzsch STA 2500) を用いて行った。各試料 20 ± 0.5 mg を 250 ml/min の窒素気流下で 20°C から 950 °C まで 20 K/min の加熱速度で加熱した。後述する外部標準法で用いる CO₂ と H₂O の量は接線法を用いて算出した。求めた CO₂ と H₂O は次式 (3), (4) によって 100g セメントあたりに標準化した²³⁾。

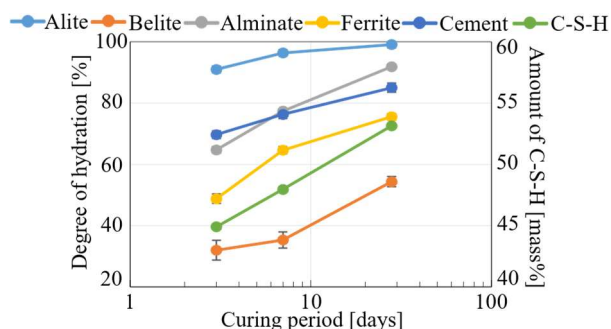
$$m_{CO_2,norm} = \frac{m_{CO_2}}{1-LOI_{sam}} \times (1 - LOI_{cem}) \times 100 \quad (3)$$

$$m_{H_2O,norm} = \frac{LOI_{sample} - m_{CO_2}}{1-LOI_{sam}} \times (1 - LOI_{cem}) \times 100 \quad (4)$$

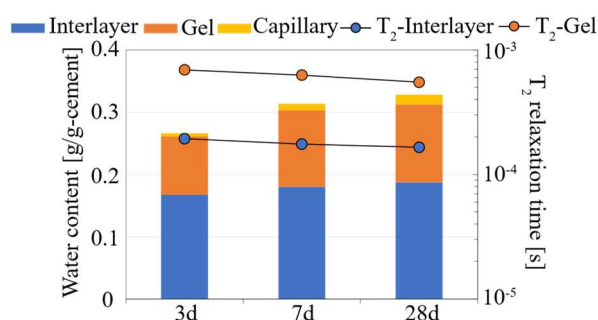
ここで m_{CO₂,norm}, m_{H₂O,norm}: 100g セメントあたりに標準化されたときの CO₂ 量および H₂O 量, m_{CO₂}: 乾燥サンプルが 1g の時の CO₂ 量, LOI_{sam}, LOI_{cem}: 950 °C の時の総強熱減量およびセメントの総強熱減量 (ignited mass)

3.4 XRD

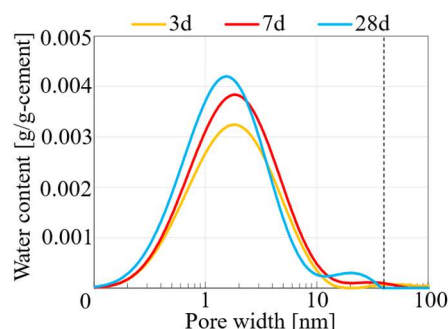
予備乾燥終了時の相組成を評価するため、粉末 X 線回折測定 (XRD) を Malvern PANalytical 社 Aeris により実施した。測定条件は、管電圧 40 kV, 電流 15 mA 下の CuKα 線を用い、走査範囲 2θ: 5 ° ~ 70 °, ステップ幅



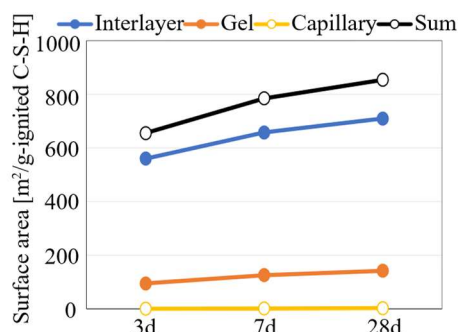
図－1 水和度と C-S-H 量



図－3 予備乾燥終了時 Discrete



図－2 予備乾燥終了時 ILT



図－4 予備乾燥終了時比表面積

0.027°とし、測定時間は32分である。

Rietveld 解析は TOPAS6.0 (Bruker) を使用した。結晶相および非晶質量の定量は、外部標準法により評価した。外部標準物質には Corundum を使用し、各試料の線吸収係数は表－1 に示す未反応セメントの線膨張係数と TG から定量した CO₂, H₂O の線膨張係数を考慮し算出した。

4. 実験結果

4.1 相組成

図－1 に外部標準法を使用し算出した予備乾燥終了時のセメント鉱物の水和度およびセメント 100 g あたりの C-S-H 量を示す。結晶層の定量には Portlandite, Ettringite, Monocarbonate, Hemiacarbonate, Hydrogarnet, Aluminate, Ferrite, Belite, Alite, Calcite を使用した。養生材齢が長くなると各鉱物およびセメントの水和度が上昇しており、乾燥開始時の水和度は異なる。相組成から算出した Ca/Si 比は材齢 3, 7, 28 日でそれぞれ 1.92, 1.86, 1.80 となった。

4.2 空隙構造

図－2 に予備乾燥終了時に計測した CPMG 測定の ILT 解析で評価した空隙幅分布を養生材齢ごとに示す。横軸に Fast Exchange Model を用いて算出した空隙幅、縦軸に単位セメントあたりの含水率を示す。また 20℃, 95% RH における Kelvin 半径を点線で示す。Kelvin 半径は特定の相対湿度における気液界面の曲率半径のことである。養生材齢 7 日の試験体は 3 日と比較して小さな空隙幅の含水率が増加している。また、28 日では 3, 7 日と比較して

含水率が増加したこと、ピーク位置が空隙幅の小さい方へシフトしていることからより C-S-H が高密度になったことがわかる¹⁷⁾。

この時の Discrete 解析結果と T₂ 緩和時間を図－3 に示す。含水率は Interlayer, Gel, Capillary についてそれぞれ算出した。水和が進む時 Interlayer の T₂ 緩和時間はほぼ一定であるのに対し、Gel の T₂ 緩和時間は材齢が長くなると短いほうへとシフトしていくと報告されている¹⁷⁾。本研究でも Interlayer および Gel の T₂ 緩和時間は同様の傾向を示している。つまり、Gel の T₂ 緩和時間が短くなっていることから、養生材齢が長くなるに従って、予備乾燥終了時の C-S-H が高密度化していることが分かる。

図－4 に式(2)および XRD/Rietveld 解析の単位セメントあたりの C-S-H の質量から算出した単位 C-S-H あたりの比表面積を示す。なお、ここでの比表面積は、CPMG 法により観測が可能な水分子の緩和が起きている空隙の表面積である。養生材齢が長くなるとともに予備乾燥終了時の比表面積が増加したことが分かる。これは図－3 と同様に水和が進むと C-S-H 量が増加すること、C-S-H が高密度化することから、Interlayer および Gel として検出される水が増加したことに起因している。栗原らは様々なセメントの水和度と ¹H-NMR 緩和時間測定で計測した C-S-H あたりの比表面積についてまとめており¹⁶⁾、本研究の 665～855 (m²/g-ignited C-S-H) は報告されている範囲と同程度であった。

図－5 に乾燥材齢 28 日の Discrete 解析より算出した各

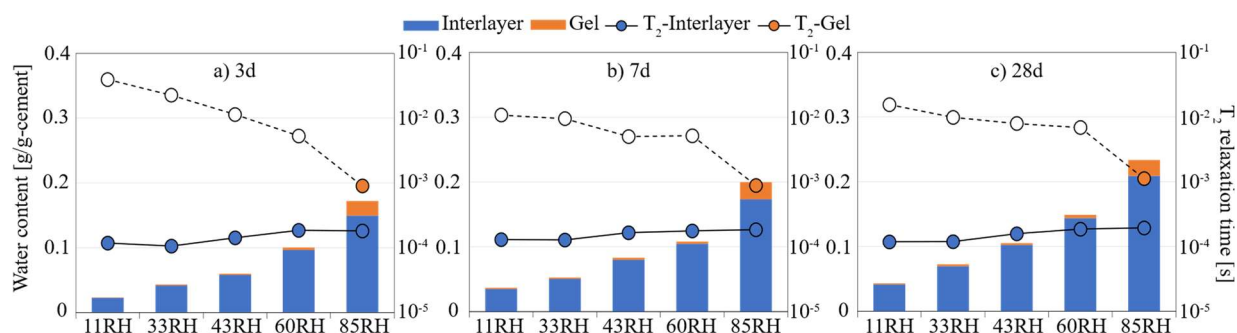


図-5 28日間乾燥後の各水の含水率 a) 3d, b) 7d, c) 28d (白抜きは含水率 0.01 g/g-cement 以下の場合)

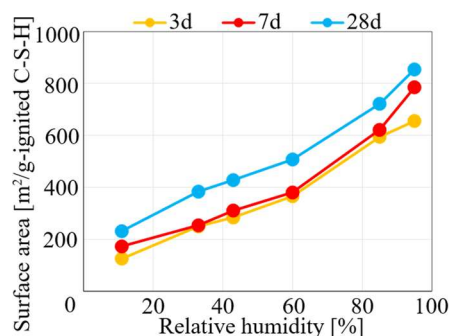


図-6 比表面積の等温線

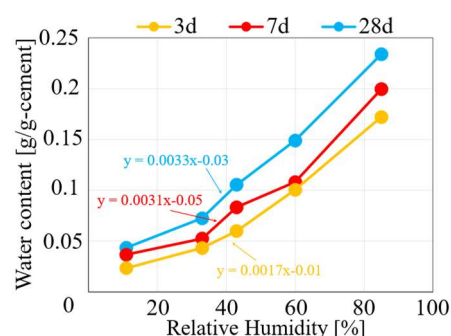


図-7 含水率等温線

相対湿度における含水率を養生材齢ごとに示す。また、図-5に各相対湿度における Interlayer および Gel の T_2 緩和時間を養生材齢ごとに示す。いずれの養生材齢でも 85% RH までは Gel 水が確認できるが、60% RH 以下では Gel 水がほとんど存在していないことがわかる。既往研究より乾燥材齢 28 日では十分な平衡には達しない²⁴⁾。そのため現状の実験結果は、1 mm 幅の試験体の平均データであることに留意が必要である。

図-6に乾燥材齢 28 日の単位 C-S-H あたりの比表面積の等温線を示す。85% RH では予備乾燥終了時の比表面積 (95% RH) からの減少はほとんど生じていない。これは Interlayer や Gel の水が減少することなく、C-S-H の微細構造変化はほとんど生じていないことを示唆している^{25),26)}。一方で、60% RH 以下ではすべての養生材齢で比表面積は大きく減少している。これは相対湿度が下がるほど C-S-H 凝集構造内部の水の量が減少し ¹H-NMR 緩和時間測定で検出できる比表面積が低下したことを示している。

5. 考察

養生材齢によって異なる C-S-H 初期空隙構造について整理を行う。セメント硬化体は水和過程でセメント粒子の周りにアモルファスである C-S-H が析出する。図-1より養生材齢が長くなるにつれて C-S-H 量が多くなったこと、図-3より 20 °C, 95% RH における Kelvin 半径より小さい空隙幅の含水率が上昇していることから、C-S-

H 量が増加したことに加え、20 °C, 95% RH での Kelvin 半径以下の空隙幅を持つ空隙が増加することで予備乾燥終了時の含水率が増加した。また、図-2,3 で示したように水和が進むと C-S-H の平均的な Gel および Interlayer の空隙幅が小さくなることも確認された。これらの微細構造の緻密化も単位セメントあたりの含水率の増加に寄与していると考えられる。

次に養生材齢ごとに異なる C-S-H の初期空隙構造において乾燥する挙動の違いについて考察を行う。図-5で示した Discrete 解析における全体の含水率の等温線を図-7に示す。養生材齢 7,28 日では 33% RH で急激に含水率が低下している。セメント硬化体は 35% RH 付近で生じる Cavitation によって Gel 水が消失することが報告されている^{27),28)}。Cavitation は気液界面で幅 2.05 nm 未満である空隙と連続した Gel あるいは幅の広い Interlayer 内での水が周囲の乾燥による化学ポテンシャルの低下とともに生ずる不安定化に起因して生じる²⁷⁾。図-7に示すように養生材齢 7 日以降の場合、3 日と比較して含水率の減少量が大きいが分かる。これは Cavitation 現象の影響を受けて脱水が生じた空隙の総量が養生材齢 3 日と比較して養生材齢 7 日以降の方が多ことを示している。これは養生期間 7,28 日では、図-4で示したように C-S-H 量の増加に伴い高密度化しており、気液界面で幅 2.05 nm 未満である空隙と連続した空隙が存在しているが、養生期間 3 日では幅 2.05 nm 未満である空隙と連続した空隙は存在しないことを示している。

¹H-NMR 緩和時間測定によって得られた比表面積は乾燥にともない低下した。これは、C-S-H の層状構造の中から水が抜けた場合に、層間が潰れるなどに起因し部分的に水分子が付着していない C-S-H layer の表面が存在することを示唆している²⁵⁾。したがって、C-S-H 構造の基盤となる CaO layer は SiO₂ の結合の欠損などで屈曲し、層同士の距離には分布があること²⁹⁾と、C-S-H の層間は乾燥時に動的に変化し閉じること⁹⁾から、C-S-H の乾燥時には全 Interlayer や Gel の層状構造から一律に水が抜けているわけではないことがわかる。また、C-S-H 凝集構造で脱水が生じたときに内部に水が閉じ込められる可能性も示している。これは試験体 1mm 中での大局的な水の分布だけでなく、C-S-H 凝集構造の内部と周囲でも脱水過程に水の分布が生じる可能性を示している。

このことこそが、C-S-H の吸着等温線における大きなヒステリシスの要因であり、特に低圧ヒステリシスもこのような層間変化と内部の水の吸着容量変化が動的に生じることで定性的には説明ができる。

6. 結論

本研究では養生材齢 3,7,28 日の普通ポルトランドセメントペーストを用いて 28 日間の自然乾燥における ¹H-NMR 緩和時間測定を行った。その結果、C-S-H の初期空隙構造によって乾燥挙動に違いが生じることが確認された。以下に本研究で得られた知見を示す。

- 1) 乾燥過程において ¹H-NMR 緩和時間測定による CPMG 測定データを 2 つの緩和成分に分離した Discrete 解析から得られた含水率は乾燥材齢 28 日において養生材齢が長くなるほど増加した。一方で、33% RH 以下の環境下では養生期間 7,28 日では Cavitation が生じ含水率が急激に低下した一方で養生期間 3 日では Cavitation は生じなかった。
- 2) ¹H-NMR 緩和時間測定によって得られた C-S-H の微細空隙の比表面積は乾燥により低下した。これは、層間が閉じたこと、もしくは水分子が付着していない C-S-H layer の表面が存在することを示している。これは、C-S-H の乾燥時には層状構造から一律に水が抜けていないことを示している。

謝辞

この成果は JSPS 科研費 23H00203 の結果得られたものである。記して謝意を示す。

参考文献

- 1) Ippei Maruyama, Multi-Scale Review for Possible Mechanisms of Natural Frequency Change of Reinforced Concrete Structures under an Ordinary Drying Condition, Journal of Advanced Concrete Technology, vol.14, no. 11, pp691-705,2016.11
- 2) Kenichiro Nakarai et al., Shear Strength of Reinforced Concrete Beams: Concrete Volumetric Change Effects, Journal of Advanced Concrete Technology, vol.14, no. 5, pp229-44,2016.5
- 3) I. Yurtdas et al., Evolution of the Mechanical Behaviour of a High Performance Self-Compacting Concrete under Drying, Cement and Concrete Composites, vol.33, no. 3, pp380-88,2011.3
- 4) Sang-Soon Park, Seung-Jun Kwon, and Sang Hwa Jung, Analysis Technique for Chloride Penetration in Cracked Concrete Using Equivalent Diffusion and Permeation, Construction and Building Materials, vol.29,pp183-92,2012.4
- 5) L. Marsavina et al., Experimental and Numerical Determination of the Chloride Penetration in Cracked Concrete, Construction and Building Materials 23, no. 1, pp264-74,2009.1
- 6) M.A. Tordoff, Assessment of Pre-Stressed Concrete Bridges Suffering from Alkali-Silica Reaction, Cement and Concrete Composites vol.12, no. 3, pp203-10,1990.1
- 7) Hiroyuki Kagimoto and Mitsunori Kawamura, Measurements of Strain and Humidity within Massive Concrete Cylinders Related to the Formation of ASR Surface Cracks, Cement and Concrete Research 41, no. 8, pp 808-16,2011.8
- 8) Ippei Maruyama et al., Microstructural and Bulk Property Changes in Hardened Cement Paste during the First Drying Process, Cement and Concrete Research vol.58, pp20-34,2014.4
- 9) Ryusei Igami et al., Full-Scale Observation of Drying-Induced Microstructure Change in Hardened Cement Paste by Water and 2-Propanol ¹H-NMR Relaxometry, Cement and Concrete Research vol.186, pp107698,2024.12
- 10) I.G. Richardson, Tobermorite/Jennite- and Tobermorite/Calcium Hydroxide-Based Models for the Structure of C-S-H: Applicability to Hardened Pastes of Tricalcium Silicate, β -Dicalcium Silicate, Portland Cement, and Blends of Portland Cement with Blast-

- Furnace Slag, Metakaolin, or Silica Fume, Cement and Concrete Research vol.34, no. 9, pp1733-77,2004.9
- 11) Krassimir Garbev 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 vol90, no. 3, pp 900-907,2007
 - 12) J. Adolphs et al, Changes in Pore Structure and Mercury Contact Angle of Hardened Cement Paste Depending on Relative Humidity, Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol.35, pp 477-486,2002.9-10
 - 13) H M Jennings, Colloid Model of C-S-H and Implications to the Problem of Creep and Shrinkage, Materials and Structures / Concrete Science and Engineering, Vol. 37, pp 59-70,2004.1-2
 - 14) Vineet Shah et al., Changes in Microstructure Characteristics of Cement Paste on Carbonation, Cement and Concrete Research vol.109, pp184-97, 2018.7
 - 15) D. Snoeck et al.: The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials, Cement and Concrete Research, vol.64, pp54-62, 2014.7
 - 16) Ryo Kurihara and Ippei Maruyama, 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, pp106805,2022.7
 - 17) Arnaud C. A. Muller et al., Densification of C-S-H Measured by ¹H-NMR Relaxometry, The Journal of Physical Chemistry C vol.117, no. 1, pp403-12,2013.1.
 - 18) Arnaud Charles Albert Muller, Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H-NMR, The journal of physical chemistry, No. 117, pp. 403-402,2013
 - 19) Lewis Greenspan, Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry vol.81A, no. 1, pp89, 1977.1
 - 20) A. Valori, P.J. McDonald, and K.L. Scrivener, The Morphology of C-S-H: Lessons from ¹H Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry, Cement and Concrete Research vol.49, pp65-81,2013.7
 - 21) Robert Schulte Holthausen and Michael Raupach, A phenomenological approach on the influence of paramagnetic iron in cement stone on 2D T1-T2 relaxation in single-sided ¹H nuclear magnetic resonance, Cement and Concrete Research, vol.120, pp 279-293, 2019.6
 - 22) F. D'Orazio et al., Application of Nuclear Magnetic Resonance Pore Structure Analysis to Porous Silica Glass, Journal of Applied Physics vol.65, no. 2, pp742-51,1989.1
 - 23) Naohiko Sacki, Ryo Kurihara, and Ippei Maruyama, Applicability of XRD/Rietveld Analysis with an External Standard Method for the Quantification of Mineral Components in Carbonated Hardened Cement Paste, Journal of Advanced Concrete Technology vol.22, no. 10, pp 602-619,2024.10
 - 24) Miki Segawa, Aili Abudushalamu, and Ippei Maruyama, Comparison of shrinkage and mass change of hardened cement paste under gradual drying and rapid drying, CEMENT vol.10, pp1000047, 2022.12
 - 25) Ippei Maruyama et al., Surface Area Changes in C3S Paste during the First Drying Analyzed by ¹H-NMR Relaxometry, Cement and Concrete Research vol.156, pp106762,2022.6
 - 26) Ippei Maruyama et al., Strength and Young's Modulus Change in Concrete Due to Long-Term Drying and Heating up to 90°C, Cement and Concrete Research vol.66, pp48-63,2014.12.
 - 27) Ippei Maruyama et al., Cavitation of Water in Hardened Cement Paste under Short-Term Desorption Measurements, Materials and Structures vol.51, no. 6, pp 159,2018.12
 - 28) Monisha Rastogi et al., The Role of Cavitation in Drying Cementitious Materials, Cement and Concrete Research vol.154, pp106710,2022
 - 29) E.M. Gartner, A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate, Cement and Concrete Research. Vol.27, pp665-672. 1997.5