

論文 ケイ酸ナトリウムを補修剤として用いたセメント硬化体の化学的変化に関する基礎的な研究

金 志訓*¹・北垣 亮馬*²・木戸 聡*³

要旨: コンクリート表面に新しい水和物を生成させ緻密化させる補修方法として利用される, ケイ酸ナトリウム表面含浸材の補修効果をセメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 量に基づき, 投入する水ガラスの比率を変えて検討した。 Ca^{2+} と水ガラスからの生成される新しい C-S-H を含むセメント硬化体の化学的変化を XRD および MAS NMR を用いて検討し, Ca/Si 比が高い試験体が C-S-H の生成量が多くなることを確認した。また, MAS NMR の結果より, 新たに生成される C-S-H および元の C-S-H において, Si と Al の置換が起こっている可能性が示唆され, C-A-S-H に近い構造が現れることを確認した。

キーワード: ケイ酸塩補修剤, C-S-H, C-A-S-H, XRD, MAS NMR

1. はじめに

近年, 建築産業から消費される大量のエネルギー及び解体時に排出される廃棄物からの環境への負荷が大きいことや構造物の効率的な運用のため, コンクリート構造物の長期寿命化が求められている¹⁾。また, 高度経済成長期に建造された建築物のコンクリートが寿命を迎えつつあり, 構造物の維持管理が重要になってきている。

コンクリート建築物の表面補修剤として用いられるケイ酸塩系の補修剤は他の補修剤に対して, 施工も簡単で外観の変化も少なく, 目視による点検が可能である等の優れた点が多く, 土木学会からの「けい酸塩系表面含浸工法の設計施工指針(案), 2012」²⁾などの規準が出ているが, 実際にその補修メカニズムに関する定量的な検討は少ない。

ケイ酸塩表面補修剤は無機質の水系材料で, コンクリート中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応してセメント水和物に近い組成の Calcium silicate hydrate(C-S-H)を形成させ, 反応によるコンクリートの空隙構造を緻密化するとされている。主成分であるケイ酸塩はイオンより大きく, コロイドよりは小さい大きさとして, 水溶液状態では $\text{Si}(\text{OH})_n$ のポリシリケートとして存在していると報告²⁾されているが, 実際の化学組成に対する調査はあまり行われてない。

宮島³⁾らは, ケイ酸塩系表面含浸材の効果の測定のため, 三種類の補修剤を用いて供試体を作成し, 何も補修を施していない供試体との比較を行った。性能評価の結果, 補修直後においては効果があるが, 13年間屋外に暴露した供試体は初期の高い補修効果が薄れてしまって, 中性化深さに対する優位性が見いだせなかったことが報告されている。ケイ酸塩系の補修剤は日本では1970年代

から利用され始めており²⁾, このことから補修された表面の再劣化からの被害を最小化するために補修の化学的なメカニズムについて検討が必要である。

そこで本研究では, ケイ酸塩系表面補修剤として水ガラスを用いてセメント硬化体との反応実験を行い, セメント硬化体に含まれている $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由来の Ca と水ガラスの投入によって追加される Si の量比的関係に着目しながら, TG-DTA, XRD, ²⁷Al および ²⁹Si MAS NMR 測定により各水和物の化学的変化を観測した。また, 単味の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と水ガラスの直接反応から合成したものとの比較を通じて, セメント硬化体での C-S-H の生成挙動との違いを確認した。

2. 実験の概要

2.1 試験体の作製

実験には核磁気共鳴において他の磁性を除去するため Fe 分を含まないホワイトセメントを用いた。Table.1 に XRF を用い測定したホワイトセメントの化学組成を示す。セメントペーストは水セメント比 60%で練り混ぜた後, ブリージング水が無くなるまで練返しを行った。60°C で7日間封かん養生の上, 試験体をハンマーで粗破碎してアセトンに浸漬して水和反応を止めた後, ボールミルで微粉碎した粉末をアセトンに浸漬した後, 吸引濾過し, 真空デシケータにて存置した。

2.2 補修反応の条件

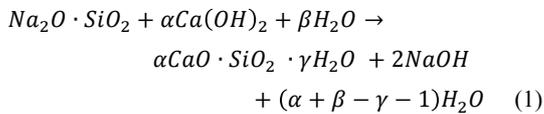
ケイ酸塩系補修剤によって生じる組成の変化を測定するためにセメント硬化体と水ガラスの反応を行った。反応の際の調合は, セメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量を TG-DTA から測定し, この Ca の量に対する水ガラス中

*1 東京大学大学院 工学系研究科 工修 (学生会員)

*2 東京大学大学院 工学系研究科 講師 工博 (正会員)

*3 東京大学大学院 工学系研究科 (学生会員)

の Si の量を, mol 比にして Table.2 のように反応させた。実験に使用された水ガラスは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.06\sim 2.31$ の水溶液である。ここで CP_NH は, セメント硬化体の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と水ガラスが反応すると, 式(1)²⁾のように NaOH が生成されるため, この NaOH の影響を比較するための試験体である。また全試験体の水の量は質量比にして $\text{Water}/\text{Ca}(\text{OH})_2=5$ として実験した。反応させる際には N_2 雰囲気中においてマグネティックスターラーを用いて攪拌させ, 24 時間経過するまで存置した。24 時間経過する前に硬化し, 攪拌できなくなったものは, そのまま 24 時間経過するまで N_2 雰囲気中で存置した。このようにして得られた試験体を再び粉砕し, アセトンに含浸した後吸引ろ過を行い真空デシケータにて存置した粉末状のものを試験体として実験を行った。



2.3 TG-DTA 測定

TG-DTA 測定によって, 試験体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の定量分析を行った。TG-DTA2000SA を使い, N_2 雰囲気中で, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ダイナミックモードで 1000°C まで上昇させた。

2.4 XRD 解析

XRD 解析により各鉱物および水和物を同定した。XRD の測定は内標準物質として α アルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を内割で 5wt% 添加して行った。XRD 測定には, Rigaku の Smart Lab X 線装置を用い, X 線源 $\text{CuK}\alpha$, 管電圧 40kV, 管電流 30mA, 走査範囲 $3\sim 90^\circ / 2\theta$, 連結スキャンモード, スキャンスピード $1^\circ / \text{min}$, サンプリグ間隔 $0.02^\circ / \text{step}$ の条件で測定した。

2.4 MAS NMR 測定

^{29}Si MAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T) を使用し, 観測周波数 99.4MHz で行った。4mm ϕ の試料管を用い, Spinning speed 10kHz, Pulse width $3.6\mu\text{s}$, relaxation delay 30s, scans 2048 回で行い, NMR スペクトルを得た。

^{27}Al MAS NMR の測定には JEOL の ECA-800(18.8T) を使用し, 観測周波数 208.6MHz で行った。3.8mm ϕ の試料管を用い, Spinning speed 20kHz, Pulse width $0.9\mu\text{s}$, relaxation delay 0.5s, scans 1280 回で行い, NMR スペクトルを得た。すべての NMR データは JEOL 製の Delta Software を使用して Lorentz 関数から deconvolution およびピーク面積の積算を行った。

3. 実験結果

3.1 TG-DTA からの $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Fig.1 に TG-DTA 測定から得た各試験体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量として, 水ガラスと反応させていない試験体で

Table.1 Chemical composition of White cement (%)

Sample	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
White cement	64.87	22.82	4.55	1.13	2.87	0.06	0.19

Table.2 Material proportions

Sample	Cement paste	Sodium silicate	Ca(OH) ₂	NaOH	Ca/Si (mol)	Ca/Na (mol)
None	○	-	-	-	-	-
CP_2.0	○	○	-	-	2.0	0.45
CP_1.5	○	○	-	-	1.5	0.60
CP_1.0	○	○	-	-	1.0	0.90
CH_2.0	-	○	○	-	2.0	0.45
CH_1.5	-	○	○	-	1.5	0.60
CH_1.0	-	○	○	-	1.0	0.90
CP_NH	○	-	-	○	-	0.90

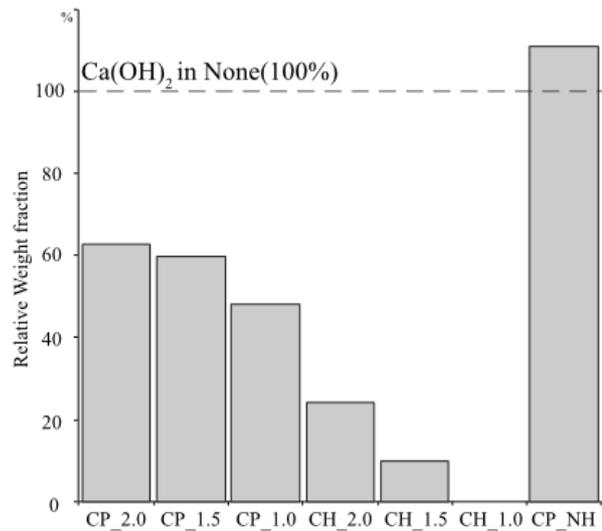


Fig.1 Quantification of $\text{Ca}(\text{OH})_2$

ある None 中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の含有量を 100% と置いたときの各試験体の残存量を示す。

まず, CP_NH の場合, 反応前より約 11% 程度 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が増加している傾向を表しているが, これは NaOH によってセメント硬化体中の C-S-H やアルミネート系水和物から Ca^{2+} イオンが溶出されているものと考えられる⁴⁾。CP および CH series 試験体の場合, 水ガラスの混入量が多いほど反応し消費される $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が増加している傾向を表しているが, CP series 試験体が約 40%~52%, CH series 試験体が約 24%~100% と, その消費量に違いが現れた。これは CP series 試験体においては, セメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と水ガラスが単に反応しているだけでなく, それ以外の物質も水ガラスとの反応に関与している可能性が推測される。

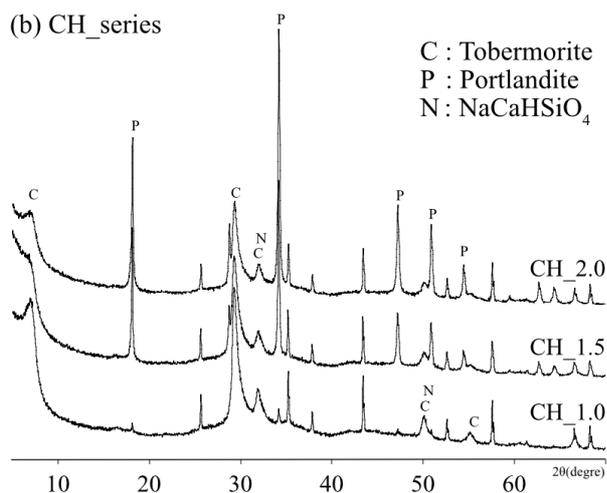
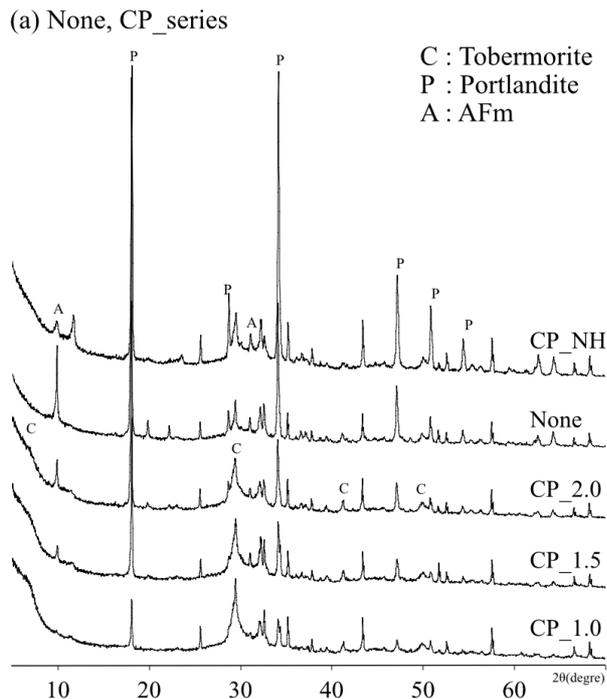


Fig.2 XRD patterns

また、CP series 試験体の場合、水ガラスの投入によって新しく C-S-H が生成される際に、Na⁺が生成されてしまう影響により、CP_NH のようにすでにある水和物から Ca²⁺イオンの溶出が促される可能性もあり、水ガラスとの反応に関係する Ca が Ca(OH)₂ 含有量に比べて増加していることも考えられる。

3.2 XRD 結果

XRD 測定結果を Fig.2 に示す。CP, CH series 試験体の結果において、他の文献でも議論されている合成 C-S-H や Tobermorite で現れる結晶性の高いカルシウムシリケート水和物のピークが検出されている^{4), 5)}。また、CP_1.0~2.0 および CP_NH の場合、水ガラスおよび NaOH の混入による AFm 相(Ca₄Al₂(SO₄)(OH)₁₂ · 6H₂O)のピークが減少している。

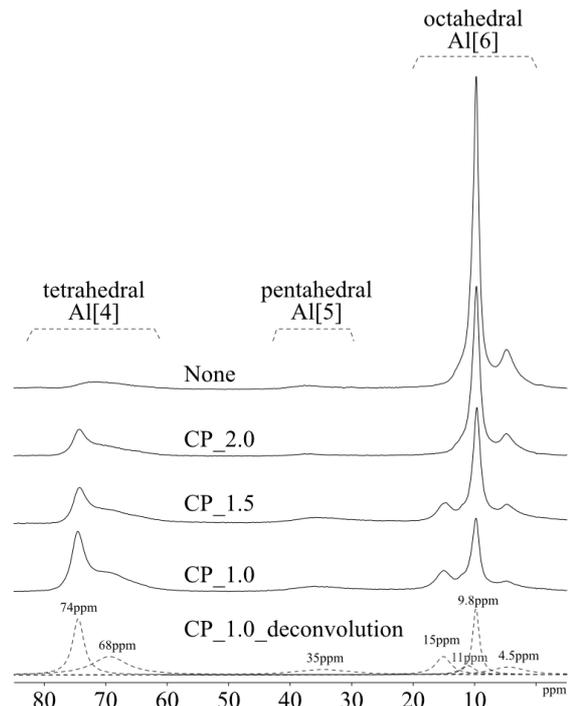


Fig.3 ²⁷Al MAS NMR chemical shift

L.E. Copeland⁶⁾は水和過程における AFm やアルミネート系水和物から C-S-H への Al イオンの移動について触れており、Na⁺が溶解した環境では、この反応に影響を与える可能性があると考えられる。これは次節の ²⁷Al NMR 結果と一致している。

また、W. Nocuń-Wczelik⁷⁾によると、Na イオンが存在している環境で、Na⁺が C-S-H に入り込み構造的変化をもたらす可能性が報告されている。ここで、CH series 試験体の XRD 結果では、NaCaHSiO₄にあたるピークが大きくなっている一方で、CP series 試験体の XRD、および次節に示す NMR の結果においては検出されていない。既往の類似研究においても CP series 試験体において NaCaHSiO₄が生成することは報告されていない。⁸⁾ このことから、CP series 試験体では水ガラスが含有する Ca(OH)₂ のみと反応するだけではなく、別の物質との相互作用が起こっていることが示唆される。

3.3 ²⁷Al MAS NMR 結果

²⁷Al MAS NMR の測定結果および deconvolution を行った各ピークの比率を Fig.3, 4 に示す。各ピークの ppm については J.A. Chudek⁹⁾および J. Skibsted¹⁰⁾の文献を参考した。²⁷Al MAS NMR の chemical shift で、50~100ppm は tetrahedral(Al[4])、30~40ppm は pentahedral(Al[5])、10~20ppm は octahedral(Al[6])を持つ構造の共鳴を表す。水ガラスの投入によって tetracalcium aluminat hydrate (3CaO · Al₂O₃ · Ca(OH)₂ · xH₂O, C₄AH_x)、monosulfate (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 12H₂O)として知られている 11ppm および 9ppm 付近のピークの減少が大きく起きており、

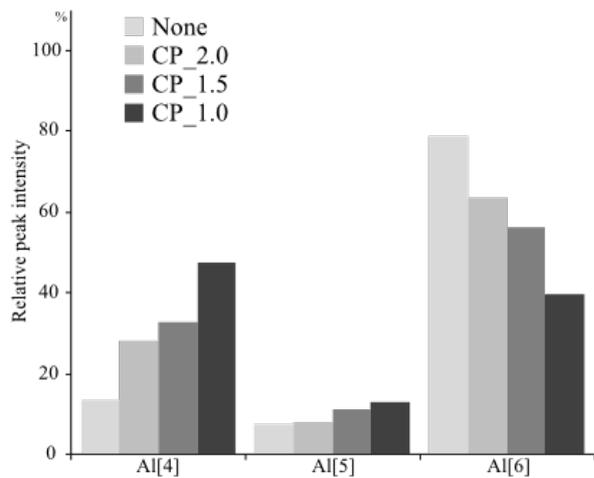


Fig.4 Fraction of Al resonance

これは前節で説明した XRD 結果と一致する。5ppm のピークは非晶質のアルミネート系水和物として、third aluminate hydrate(TAH)と知られている。Al(OH)₆³⁻、O_xAl(OH)_{6-x}^{(3+x)-}を持つ構造を示していることが予想されているが、構造や化学式について明確に知られてはいない。一般的に Ca/Si 比が低いほど TAH のピークが減少している¹¹⁾。また、Al[6]の場合、CP_1.0 および CP_1.5 の試験体には 15ppm 付近のピークが現れているが、これはよく知られた ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)のピークとは若干の違いがある。⁹⁾さらに、前節の XRD 測定結果の CP_1.0 と CP_1.5 において ettringite のピークは検出されておらず、CP_2.0 および None との XRD の結果と比較しても同様であることから、水ガラスの投入によって CP series 試験体に Al[6](15ppm)を持つ非晶質のアルミネート系水和物が生成している可能性が示唆される。

また、G.L. Kalousek¹²⁾によって C-S-H の tetrahedral 構造を持つ Si(Si[4])と Al[4]の置換反応が起こることが明らかにされており、多くの文献で C-S-H での Al の役割に関する研究において^{13), 14)}、水和過程の Al[4]は C-S-H の Si[4]と置換するほか、Al[5]は C-S-H gel の interlayer 部分に浸透することが報告されている。本研究の測定において、Al[5](35ppm)の場合、CP_1.0 と CP_1.5 が CP_2.0 および None に比べて増加している傾向を示しており、また、Al[6](11ppm および 9ppm 付近)のピークの減少とともに、Al[4](74ppm および 68ppm 付近)のピークが相対的に大きく増加していることから、水ガラスの投入によって新たに C-S-H が生成されるとともに、AFm や C₄AH_x から溶出する Al イオンが Al[6] (11ppm および 9ppm 付近)から Al[4]へ変化し、C-S-H の Si[4]と Al[4]の置換が生じている可能性が考えられる。

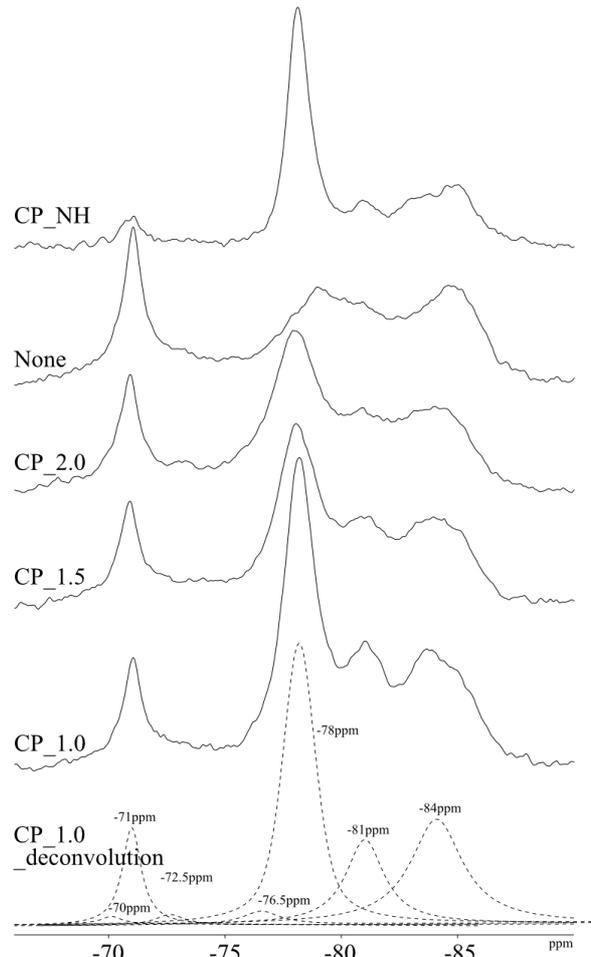


Fig.5 ²⁹Si MAS NMR chemical shift

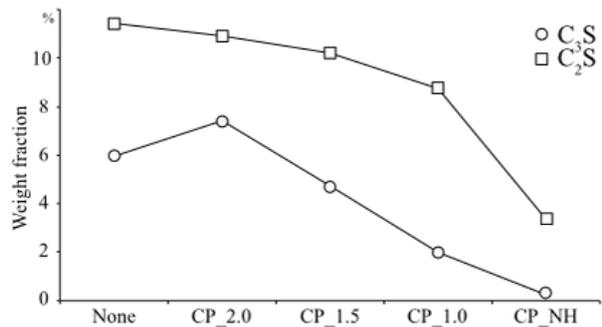


Fig.6 Quantification of C₃S, C₂S

3.4 ²⁹Si MAS NMR 結果

Fig.5 に ²⁹Si MAS NMR の測定結果を示す。-72~-75ppm 付近の C₃S と C₂S のピークおよび-75~-90ppm 付近の tetrahedral 構造の Si ピークが検出されている。まず、J. Skibsted および栗村^{15), 16)}は ²⁹Si MAS NMR 測定と試験体の SiO₂ 含有比率を用いた C₃S と C₂S の定量方法を報告しており、それを用いた CP series 試験体の定量結果を Fig.6 に示す。測定の結果、C₃S は水ガラスの含有量が高いほど反応量が増加していることが見える。一方、C₂S の場

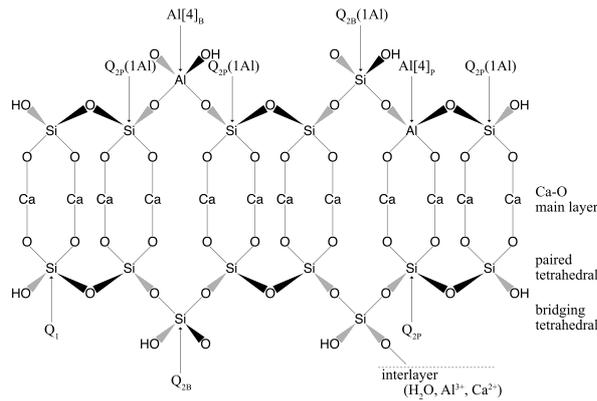


Fig.7 Schematic representation of a single layer in the crystal structure for tobermorite^{14), 19)}

合にも反応量はだんだん増えているが、 C_3S と比べて少ないものと考えられる。M.D. Andersen¹¹⁾によると Na の存在は C_3S の消費を促進するが、 C_2S の場合、反応量が促進される時期が C_3S より遅いことが知られていることから、それに符合するものと考えられる。Fig.5 で、 $Si[4]$ のピークを見ると、None と CP series 試験体ピークで差異が現れている。全般的に、None に見える Q_1 のピークより少し高い地点(-76ppm~-79ppm 付近)で広く高いピークが表れており、これは普通の Q_1 ピークとは異なる構造だと考えられる。このピークについて、P. Faucon¹⁷⁾ および X. Pardal¹⁸⁾ は ^{27}Al NMR 結果との比較を通じて $Q_{2P}(1Al)$ と $Q_{2B}(1Al)$ のピークを定義している。Fig.7 のような C-S-H や Tobermorite の dreierketten 構造で $Al[4]$ は Q_1 、 Q_{2P} 、 Q_{2B} の Si の位置に置換されうが、 $Al[4]$ は Q_1 の Si と置換することが難しく、一般的に Q_{2B} の Si[4] との置換反応が発生する。また、 $Al[4]$ から $Si[4]$ への置換において、 Na^+ の役割が重要であることが報告されており、 $NaOH$ の存在下では $Al[4]$ は Q_{2B} 、 Q_{2P} の両方に置換されることが報告されている^{11), 17), 18)}。つまり、 $NaOH$ が不在一般的な状況では Q_{2B} の Si[4] が $Al[4](68ppm)$ に置換されることで元々の Q_{2P} が $Q_{2P}(1Al)$ として現れる一方で、 $NaOH$ が存在すると $Al[4](74ppm)$ および $Al[4](68ppm)$ の両方が置換により $Q_{2P}(1Al)$ と $Q_{2B}(1Al)$ として現れると考えられる。しかし、 $Q_{2P}(1Al)$ は ^{29}Si NMR の -81ppm 付近で、 $Q_{2B}(1Al)$ は、-76~-79ppm の範囲で現れることが知られているが、本研究の測定条件では Q_1 のピークと重畳されているために $Q_{2B}(1Al)$ の正確な量を確認できなかった¹⁸⁾。この反応は $NaOH$ の存在とともに C-S-H 中の $Al[4]/Si$ の比率が高い環境で成立することから、本実験においても、水ガラスの投入によって、AFm および C_4AH_x 中の $Al[6]$ が $Al[4]$ に変化し、 $Al[4]/Si$ 比が高くなった場合に起こる可能性が考えられる。

また、 ^{27}Al MAS NMR の結果および Fig.7 の模式図とあわせて考察すると、一つの $Al[4](68ppm)$ の置換によって

一つの $Q_{2B}(1Al)$ および $Q_{2P}(1Al)$ が現れ、 $Al[4](74ppm)$ の置換によって二つの $Q_{2P}(1Al)$ が現れると考えられる^{17), 18)}。

4. 結果の検討

上記の結果を検討すると、水ガラスを用いた補修過程において Na^+ がさまざまなセメント硬化体中の物質に影響を与えていることが考えられる。 Na^+ の存在によって新たに生成される水和物には Al が置換された calcium aluminosilicate hydrate(C-A-S-H)の構造を持つとともに、元からある C-S-H にも $Si[4] \rightarrow Al[4]$ の置換が起こっている可能性が考えられる。

5. 結論

本研究で得られた知見を以下に記す。

- (1) TG-DTA による $Ca(OH)_2$ 定量の結果、CP_NH は $Ca(OH)_2$ が増加しており、CP_series の試験体は CH_series の試験体より $Ca(OH)_2$ の反応量が少なくなる結果を得た。XRD, MAS NMR の結果と合わせて考えると、水ガラスは $Ca(OH)_2$ 以外の物質との反応があり、 Na^+ の存在によって水和物からの Ca^{2+} の溶出があることが予想される。
- (2) XRD 測定の結果、反応によって $Ca(OH)_2$ が減少するとともに新しい C-S-H が生成されることを確認し、また、水ガラスの投入量が多いほど AFm が減っていることを確認した。 Na^+ の存在によってアルミネート系水和物が変化していることが予想される。
- (3) ^{27}Al MAS NMR の chemical shift の分析の結果、水ガラスの投入によって $Al[6](11$ および $9ppm$ 付近)の減少が起こっており、(2)で述べた XRD の結果と一致する傾向を得た。また、CP_1.0, CP_1.5 の結果が示すように、 $Al[6](11$ および $9ppm$ 付近)の減少に伴って $Al[4]$ や $Al[6](15ppm)$ の増加が確認された。XRD においてアルミネート系水和物のピークの増大は検出されていないことから、非晶質のアルミネート系水和物が生成されている可能性が示唆される。
- (4) ^{29}Si MAS NMR の chemical shift の分析結果から、C-S-H の dreierketten 構造での $Si[4]$ と $Al[4]$ の置換が起こっていることが示唆され、さらに Na^+ の存在によって C-A-S-H に近い構造になっている可能性が考えられる。 $Al[6](11$ および $9ppm$ 付近)から $Al[4]$ の移行が進むに連れて、高い $Al[4]/Si$ 環境になり、 $Si[4]$ と $Al[4]$ の置換が起こりやすくなっているものと考えられる。

参考文献

- 1) 山邊 友一郎, 谷 明勲, 河村 廣: リカレント建築ネットワークに基づく循環型社会シュミレーション

- ョンシステムの構築, 日本建築学会環境系論文集, Vol.73, No.624, pp.253-260, 2008.2
- 2) けい酸塩表面含浸工法の設計施工指針(案), コンクリートライブラリ-137, 土木学会, 2012.7
 - 3) 宮島 英樹, 近藤 拓也, 佃 洋一, 宮里 心一: 13年暴露したケイ酸塩系表面含浸材の性能に関する一考察, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, Vol.15, pp.7-12, 2015.10
 - 4) J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings: Solubility and structure of calcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, Sep.2004
 - 5) X. Cong, R.J. Kirkpatrick: ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, No.3-4, pp.144-156, Apr./May.1996
 - 6) Copeland, E. Bodor, T.N. Chang, C.H. Weise: Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites, and sulfates, *Portland Cement Association*, Vol.9, No.211, pp.61-74, Jan.1967
 - 7) W. Nocuń-Wczelik: Effect of Na and Al on the phase composition and morphology of autoclaved calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.11, pp.1759-1767, Nov.1999
 - 8) A. Fernández Jiménez, T. Vázquez, A. Palomo: Effect of Sodium Silicate on Calcium Aluminate Cement Hydration in Highly Alkaline Media: A Microstructural Characterization, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.94, No.4, pp.1297-1303, Jan.2011
 - 9) J.A. Chudek, G. Hunter, M.R. Jones, S.N. Scrimgeour, P.C. Hewlett, A.B. Kudryavtsev: Aluminium-27 solid state NMR spectroscopic studies of chloride binding in Portland cement and blends, *Journal of Materials Science*, Vol.35, No.17, pp.4275-4288, Sep.2000
 - 10) J. Skibsted, E. Henderson, H.J. Jakobsen: Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy, *Inorganic Chemistry*, Vol.32, No.6, pp.1013-1027, Mar.1993
 - 11) M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted: Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.5, pp.857-868, May.2004
 - 12) G.L. Kalousek: Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I. Substitution of aluminum in lattice of tobermorite, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.40, pp.74-80, Mar.1957
 - 13) G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick: The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.18-29, Jan.2006
 - 14) M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted: A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp.3-17, Jan.2006
 - 15) J. Skibsted, H.J. Jakobsen: Quantification of calcium silicate phases in Portland cements by ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Journal of the Chemical Society*, Vol.91, No.24, pp.4423-4430, Jul.1995
 - 16) 栗村 友貴, 名和 豊春: 粉末 X 線回折法と ^{29}Si NMR による長時間粉碎した白色ポルトランドセメントのキャラクタリゼーション, *Cement Science and Concrete Technology*, Vol.68, No.1, pp.30-37, 2014
 - 17) P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit: Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.120, pp.12075-12082, Nov.1998
 - 18) X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat: ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate, *Inorganic Chemistry*, Vol.51, No.3, pp.1827-1836, Jan.2012
 - 19) I.G. Richardson: The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, Vol.38, No.2, pp.137-158, Nov.2008