

# 論文 細孔溶液中のアルカリイオン濃度に基づくコンクリートの炭酸化に関する解析的研究

佐々木 崇<sup>\*1</sup>・島袋 出<sup>\*2</sup>・大下 英吉<sup>\*3</sup>

要旨：著者等は、既に分析化学的手法に基づき細孔溶液中の各種イオン平衡を考慮に入れた pH 遷移に関する研究を実施したが、算出した溶解度は細孔溶液中の他のイオンを無視したものであり細孔溶液中のアルカリイオン濃度が高い程、炭酸化が促進することにはならない。そこで、本研究ではアルカリイオン濃度に依存した二酸化炭素の溶解量を考慮にいれた各化学種の炭酸化による空隙率変化、および炭酸化メカニズムに関する検討を行った。

キーワード：二酸化炭素，炭酸化，アルカリ，pH，空隙率

## 1. はじめに

近年、コンクリート構造物の早期劣化が大きな問題であり、その代表事例に炭酸化現象がある。特に、高度成長期に造られたコンクリート構造物は海砂の使用、セメント製造時のサスペンション・プレヒーターを装備したキルンの使用によりコンクリート中のアルカリ含有量が高い構造物が多く、劣化を促進している。

現在、コンクリートの炭酸化現象に関しては、多くの解析的研究が行われているが、それらのモデルは高アルカリ性を示す細孔溶液中の水酸化アルカリを考慮にいれた実際の炭酸化を表したのではない。さらに、小林等<sup>1)</sup>はセメント中のアルカリ成分は細孔溶液の pH を決定し、細孔溶液の pH 変動をもたらすとともに炭酸化速度にも影響を及ぼすと指摘している。しかしながら、現状において、アルカリ含有量が高いコンクリートの炭酸化機構およびコンクリートの物性に及ぼす影響は未解明である。

著者等<sup>2)</sup>は分析化学的手法に基づき細孔溶液中のアルカリイオン濃度を考慮に入れた pH 遷移および炭酸化メカニズムに関する研究を実施し、pH 遷移に対してはその適用性が示された。しかしながら、アルカリイオン濃度が高いほど

炭酸化が促進するという実現象を議論する際に各種溶解度を共通イオン効果から算出しなければならぬことが明らかとなった。そこで、共通イオン効果を含めた細孔溶液の pH に依存した二酸化炭素の溶解量を考慮にいれた炭酸化機構に関する検討および炭酸化による収縮、強度を考慮する上で重要となる空隙率変化に関する検討を行う必要があると考えられる。

本研究では、分析化学的手法に基づきアルカリイオン濃度に依存した二酸化炭素の溶解量を考慮にいれた細孔溶液の pH 遷移および炭酸化による空隙率変化に関するモデルの構築を目的として、細孔溶液中の各イオンに対するプロトン収支の法則を基に任意の二酸化炭素濃度下における細孔溶液の pH 遷移に関する数値解析を行い、算出した各化学種の平衡濃度により空隙率の変化およびコンクリートの炭酸化メカニズムに関する詳細な検討を行った。

## 2. 細孔溶液中のイオン平衡

### 2.1 著者等の既往の研究<sup>2)</sup>

著者等の既往の研究<sup>2)</sup>では、各化学種の溶解度を他のイオンを無視したプロトン収支式に代入して算出を行ったわけであるが、他のイオンを

\*1 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻（正会員）

\*2 中央大学大学院 理工学研究科土木工学専攻（正会員）

\*3 中央大学教授 理工学部土木工学科 工博（正会員）

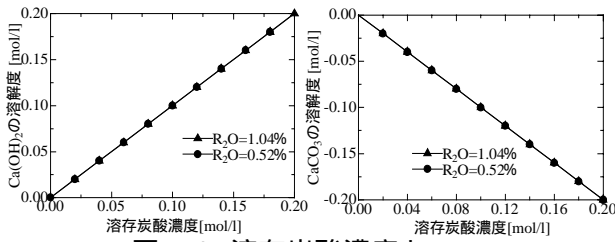


図 - 1 溶存炭酸濃度と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ,  $\text{CaCO}_3$  の溶解度の関係

考慮にいたれた共通イオン効果から算出しなければならぬことが明らかとなった。

また、小林等<sup>1)</sup>は炭酸カルシウムの溶解度が溶液の pH の減少とともに増加するという炭酸カルシウムの性質から、アルカリ濃度の違いによる炭酸化メカニズムの考察を行っているが、あくまで他のイオンを無視したときに成立するものであり、実際のメカニズムに際しては共通イオン効果を考慮しなければならない。

共通イオン効果を考慮した任意の溶存炭酸濃度下における炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの溶解度を数値解析により予測した結果を図 - 1 に示す。なお、溶解度の正が溶解を負が沈殿を表す。同図に示すように、アルカリ分の違いにより炭酸カルシウム、水酸化カルシウムの溶解度には差が無いことから、溶存炭酸濃度が同じ場合、アルカリ濃度が高いほど炭酸化が促進することにはならない。すなわち、細孔溶液中のアルカリイオン濃度の違いにより炭酸化が促進するという実験事実を分析化学的に評価するためには、溶液の pH に応じた二酸化炭素の溶解量を同定する必要がある、これに関しては次節(2)項で行うこととする。

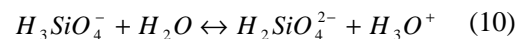
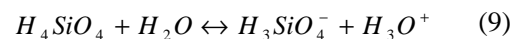
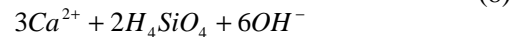
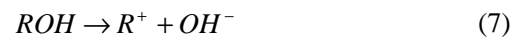
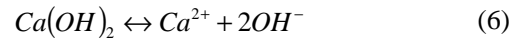
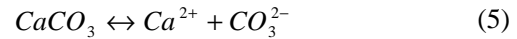
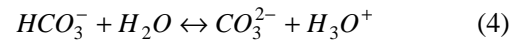
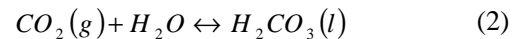
## 2.2 水酸化カルシウム存在下でのイオン平衡石

田等<sup>3)</sup>は、細孔溶液中における化学種の溶解平衡に水、二酸化炭素から溶解した炭酸、炭酸化反応で生じた炭酸カルシウム、水和反応で生じた水酸化カルシウムの溶解のみを考慮しているが、本研究では図 - 2 に示すように、細孔溶液の pH に依存した二酸化炭素の溶解、CSH、水酸化アルカリも考慮する。

モデル構築までの流れは、各化学種とそれに平衡する水の物質収支則、プロトン収支則、質量作用の法則の定式化を行い、これらを用いて細孔溶液の pH および各化学種の平衡濃度を同定し<sup>4)</sup>、算出した平衡濃度から空隙率が算出されるわけである。

### (1) 各化学種の溶解平衡

本研究で考慮する各化学種の溶解平衡は、以下のように表すことができる。



なお、各化学種の平衡定数は表 - 1 に示す通りである。次に、各化学種の物質収支式、プロトン収支式を示す。

#### a) 炭酸

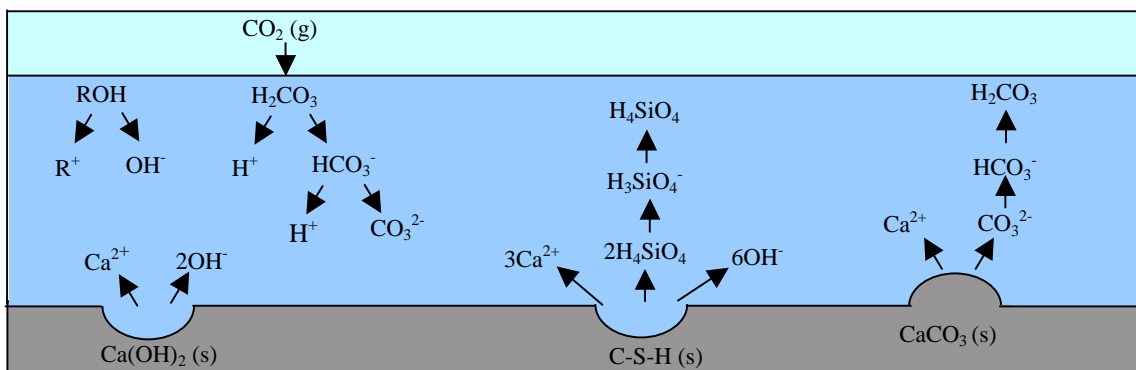


図 - 2 各化学種のイオン平衡の模式図

表 - 1 各化学種の平衡定数<sup>4),5),6),7)</sup> (25)

$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$	式 (11)
$K_0 = [H_2CO_3] / P_{CO_2} = 3.39 \times 10^{-2}$	式 (12)
$K_{a1} = [HCO_3^-] \cdot [H_3O^+] / [H_2CO_3] = 4.37 \times 10^{-7}$	式 (13)
$K_{a2} = [CO_3^{2-}] \cdot [H_3O^+] / [HCO_3^-] = 4.79 \times 10^{-11}$	式 (14)
$K_{sp}(CaCO_3) = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4.7 \times 10^{-9}$	式 (15)
$K_{sp}(Ca(OH)_2) = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 5.5 \times 10^{-6}$	式 (16)
$K'_{a1} = [H_3SiO_4^-] \cdot [H_3O^+] / [H_4SiO_4] = 2.0 \times 10^{-10}$	式 (17)
$K'_{a2} = [H_2SiO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+] / [H_3SiO_4^-] = 2.0 \times 10^{-12}$	式 (18)
$K_{sp}(C_3S_2H_3)^* = [Ca^{2+}]^3 \cdot [H_4SiO_4]^2 \cdot [OH^-]^6 = 1.68 \times 10^{-24}$	式 (19)

[注]\*: CSHの熱力学的方程式に各イオン種の $\Delta G^\circ$ の値を用いることでCSHの溶解度積を算出した。

炭酸の物質収支式, プロトン収支式は, 式(3), 式(4)によりそれぞれ次のように表せる。

物質収支式

$$C_0 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (20)$$

プロトン収支式

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (21)$$

$C_0$ : 溶存炭酸濃度[mol/l]

b) 炭酸カルシウム

CaCO<sub>3</sub>は, 式(5)から次のように表せる。

物質収支式

$$S_1 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [Ca^{2+}] \quad (22)$$

プロトン収支式

$$2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [OH^-] \quad (23)$$

$S_1$ : 炭酸カルシウムの溶解度[mol/l]

c) 水酸化カルシウム

Ca(OH)<sub>2</sub>は, 式(6)から次のように表せる。

物質収支式

$$S_2 = [Ca^{2+}] \quad (24)$$

プロトン収支式

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] \quad (25)$$

$S_2$ : 水酸化カルシウムの溶解度[mol/l]

d) 水酸化アルカリ

水酸化アルカリは式(7)から次のように表せる。

物質収支式

$$C_{1,2} = [ROH] + [R^+] = [R^+] \quad (26)$$

プロトン収支式

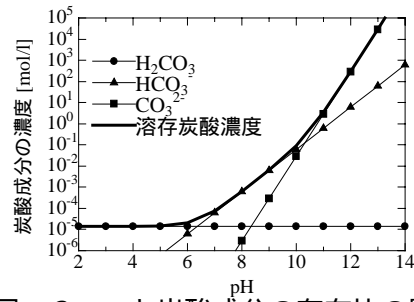


図 - 3 pHと炭酸成分の存在比の関係

$$[R^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (27)$$

$C_1$ : 水酸化ナトリウムの濃度[mol/l]

$C_2$ : 水酸化カリウムの濃度[mol/l]

e) C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>

C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>は, 式(8)から次のように表される。

物質収支式

$$S_3 = \frac{1}{3}[Ca^{2+}] = \frac{1}{2} \times ([H_4SiO_4] + [H_3SiO_4^-] + [H_2SiO_4^{2-}]) \quad (28)$$

プロトン収支式

$$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \quad (29)$$

$S_3$ : C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>の溶解度[mol/l]

(2) 溶液のpHに依存した二酸化炭素の溶解量

溶液のpH値に依存した重炭酸イオンと炭酸イオンの濃度を算出するため, 式(13), 式(14)をそれぞれ次のように表す。

$$[HCO_3^-] = K_{a1} [H_2CO_3] / [H^+] \quad (30)$$

$$[CO_3^{2-}] = K_{a1} K_{a2} [H_2CO_3] / [H^+]^2 \quad (31)$$

図 - 3は, 式(12), 式(30), 式(31)を用いて大気圧下での任意のpH値における各炭酸成分の濃度を示したものである。溶液のpHが高いほど, 溶存炭酸濃度が高くなることを示し, 一般的な中性の水に対する溶解度とは高アルカリ環境下では異なる。大気から溶存する炭酸濃度は常に一定であるのに対し, pHにより溶液中での存在量が異なるのは, 大気中から溶液に吸収される全炭酸量が異なるためである。すなわち, pHが増加すると大気からの二酸化炭素の吸収量が増加し, この増加吸収された量が重炭酸イオン, 炭酸イオンの形態として存在している。したがって, 細孔溶液中のアルカリイオン濃度が高い程, 大気中からの炭酸ガスの吸収量そのものが増え炭酸化が促進するわけである。

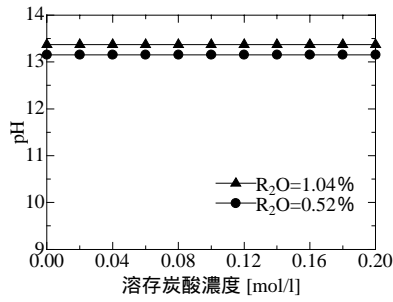


図 - 4 Ca(OH)<sub>2</sub> 存在下での pH と溶存炭酸濃度の関係

### (3) 炭酸カルシウム, 水酸化カルシウムおよび C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の溶解度

炭酸カルシウム, 水酸化カルシウム, C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の各溶解度  $S_1, S_2, S_3$  は式(15), 式(16), 式(19) に示す溶解度積の関係に共通イオン効果を考慮することで算出される。以下に共通イオン効果を考慮した式を示す。

$$K_{sp}(CaCO_3) = (S_1 + S_2 + 3S_3) \cdot \alpha_2(C_0 + S_1) \quad (32)$$

$$K_{sp}(Ca(OH)_2) = (S_1 + S_2 + 3S_3) \cdot [OH^-]^2 \quad (33)$$

$$K_{sp}(CSH) = (S_1 + S_2 + 3S_3)^3 \cdot [2\alpha'_0 S_3]^2 \cdot [OH^-]^6 \quad (34)$$

ここで,  $\alpha_i$  は炭酸の解離分率,  $\alpha'_i$  は珪酸の解離分率を示し, 解離分率の添字はその酸が失ったプロトンの数を示している。

### (4) 細孔溶液全体のプロトン収支式

細孔溶液における(1)項に示した, 五つの物質での全プロトン収支式は, 各系の寄与を加えることで以下のように表される。

$$\begin{aligned} & [H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Ca^{2+}] \\ & + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] = [OH^-] \quad (35) \\ & + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \end{aligned}$$

最終的に, 各系において示した物質収支式, プロトン収支式および平衡定数の式を式(35)に導入することにより次式が得られる。

$$\begin{aligned} & [H^+] + C_1 + C_2 + 2S_2 + 6S_3 + 2\alpha_0 S_1 + \alpha_1 S_1 \\ & = K_w/[H^+] + \alpha_1 C_0 + 2\alpha_2 C_0 + 2\alpha'_1 S_3 + 4\alpha'_2 S_3 \quad (36) \end{aligned}$$

## 2.3 水酸化カルシウム消失後のイオン平衡

固相に存在していた水酸化カルシウムが消失した後における各化学種の溶解平衡は, 前節における化学種に水酸化カルシウムの寄与を除くことで得られる。

炭酸カルシウム, C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の各溶解度  $S_1, S_3$  は, 共通イオン効果を考慮することで次のように表される。

$$K_{sp}(CaCO_3) = (S_1 + 3S_3) \cdot \alpha_2(C_0 + S_1) \quad (37)$$

$$K_{sp}(CSH) = (S_1 + 3S_3)^3 \cdot [2\alpha'_0 S_3]^2 \cdot [OH^-]^6 \quad (38)$$

水酸化カルシウム消失後の細孔溶液でのイオン平衡に関する全体のプロトン収支式は, 各系の寄与を加えることで以下のように表される。

$$\begin{aligned} & [H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] \\ & + 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] = [OH^-] \quad (39) \\ & + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [H_3SiO_4^-] + 2[H_2SiO_4^{2-}] \end{aligned}$$

最終的に, 各系において示した物質収支式, プロトン収支式および平衡定数の式を式(39)に導入することで次式が得られる。

$$\begin{aligned} & [H^+] + C_1 + C_2 + 6S_3 + 2\alpha_0 S_1 + \alpha_1 S_1 \\ & = K_w/[H^+] + \alpha_1 C_0 + 2\alpha_2 C_0 + 2\alpha'_1 S_3 + 4\alpha'_2 S_3 \quad (40) \end{aligned}$$

溶液中の全ての化学種を考慮に入れた溶液のプロトン濃度は, 式(36), 式(40)に炭酸の解離分率, 珪酸の解離分率, および炭酸カルシウム, 水酸化カルシウム, C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の溶解度を導入し, 任意の溶存炭酸濃度およびアルカリ濃度を与えて解くことにより算出され, 細孔溶液中における各化学種の平衡濃度が算出されたプロトン濃度により求められる。

## 3. 炭酸化による空隙率算定式

炭酸化による空隙率の予測は Papadakis 等の研究<sup>8)</sup>を参考に以下のように決定した。

$$\varepsilon_t = \varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_H - \Delta\varepsilon_C \quad (41)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{\frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} (1 - \varepsilon_{air})}{\left(1 + \frac{w}{c} \frac{\rho_c}{\rho_w} + \frac{a}{c} \frac{\rho_c}{\rho_a}\right)} + \varepsilon_{air} \quad (42)$$

$$\Delta\varepsilon_c = [Ca(OH)_2] \Delta\bar{V}_{CH} + [CSH] \Delta\bar{V}_{CSH} \quad (43)$$

ここで,  $\varepsilon_t$  は全体の空隙率,  $\varepsilon_0$  はフレッシュコンクリートの空隙率,  $\Delta\varepsilon_C$  は炭酸化による空隙率変化,  $\Delta\varepsilon_H$  は水和による空隙率変化,  $\Delta\bar{V}_{CH}$ ,  $\Delta\bar{V}_{CSH}$  は Ca(OH)<sub>2</sub>, CSH1mol あたりの炭酸化による体積変化をそれぞれ表す。

水和終了時における  $\varepsilon_t$  から  $\Delta\varepsilon_H$  を求め, 本構

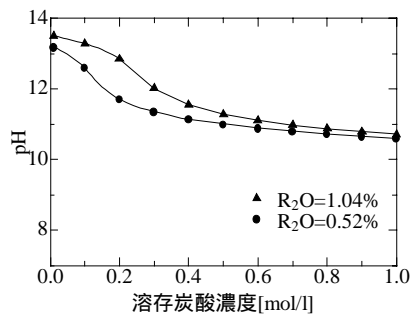


図 - 5 Ca(OH)<sub>2</sub> 消失後の pH と溶存炭酸濃度の関係

構築モデルにおいて算出された平衡濃度を式(43)に代入することで、式(41)から任意の溶存炭酸濃度下における空隙率が算出されるわけである。

#### 4. 本構築モデルに基づく水酸化カルシウム存在下での炭酸化メカニズム

##### 4.1 本構築モデルによる pH 遷移

図 - 4 は、式(36)において得られるイオン平衡式を用いて任意の溶存炭酸濃度下における pH 遷移を数値解析により予測したものである。なお、本構築モデルにおけるアルカリ濃度は、小林等の研究<sup>9)</sup>における R<sub>2</sub>O=1.04 % および R<sub>2</sub>O=0.52 % の実験結果を用いた。

固相に水酸化カルシウムが存在するとき、炭酸濃度が増加しても細孔溶液の pH は常に一定値をとる。すなわち、細孔溶液の組成<sup>9)</sup>は、アルカリイオンとそれに平衡状態にある水酸基イオンによって占められており、このような組成を持つ細孔溶液に炭酸が溶解すると、まず、R<sup>+</sup> と炭酸イオンが反応し炭酸アルカリ、重炭酸アルカリを生成するが、それらは強電解質であることから完全解離する。この解離した炭酸イオンと水酸化カルシウムから溶解した Ca<sup>2+</sup> が反応し炭酸カルシウムが沈殿する。この過程で不足分の OH<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> を固相に存在する水酸化カルシウムが、補うことにより細孔溶液の pH は変化しない。この過程を繰り返すことにより炭酸化が進行していく。また、C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> は式(32)～式(34)から確認されるように、炭酸化に影響を及ぼさない。

細孔溶液中のアルカリイオン濃度の違いにより炭酸化の進行度合いが変化するという実験事

実があるが、この説明については以下の節で行うこととする。

#### 4.2 アルカリ濃度に依存した水酸化カルシウムの溶解度

図 - 3 から、細孔溶液中のアルカリ濃度が高いほど、大気中からの二酸化炭素の溶解量が増加することがわかる。さらに、図 - 1 から確認することができるように、本構築モデルにおいて細孔溶液中に二酸化炭素が溶解すると、溶解した炭酸成分と同量の水酸化カルシウムが溶解し、炭酸カルシウムが沈殿する。固相に水酸化カルシウムが存在する場合、アルカリ濃度が高いほど二酸化炭素の溶解量が増加し、これに伴い水酸化カルシウムの溶解度が高くなるため、炭酸化が促進されることになる。

#### 5. 本構築モデルに基づく水酸化カルシウム消失後の炭酸化メカニズム

図 - 5 は、任意の溶存炭酸濃度下における pH 遷移を式(40)において得られるイオン平衡式を用いて数値解析により予測したものである。

固相に存在する水酸化カルシウムが消失すると、炭酸濃度の増加に伴い細孔溶液の pH は低下する。すなわち、水酸化カルシウムが消失した時点で二酸化炭素が細孔溶液に溶解すると、溶解した炭酸イオンは炭酸アルカリ、重炭酸アルカリを生成し完全解離する。この解離した炭酸イオンと C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> から溶解した Ca<sup>2+</sup> が反応し炭酸カルシウムが沈殿する。この過程において不足分の OH<sup>-</sup> を固相に存在する C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> が補えないこと、および R<sup>+</sup> と C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> から解離した珪酸イオンが平衡することから細孔溶液の pH は低下する。また、溶存二酸化炭素濃度が増加すると pH の減少が少ないことは C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の影響である。

#### 6. 炭酸化による空隙率変化

表 - 2 は、松里等<sup>10)</sup>による各アルカリ量における炭酸化前と炭酸化後における空隙率の実験結果および本構築モデルにおいて算出された炭酸化後における空隙率を予測したものである。

表 - 2 炭酸化による空隙率 ( ml/l-mortar )

	W/C=0.5		
	R <sub>2</sub> O=0.56	R <sub>2</sub> O=0.83	R <sub>2</sub> O=1.16
未炭酸化部 : 実験値 <sup>10)</sup>	12.5	13.4	15.2
炭酸化部 : 実験値 <sup>10)</sup>	8.7	8.8	9.0
炭酸化部 : 解析値	7.4 (9.2*)	8.2 (10.2*)	10.4 (12.7*)

[注] \*: Ca(OH)<sub>2</sub> 消失時での空隙率

なお、本構築モデルにおいて、固相に存在する水酸化カルシウム量、W/C、砂セメント比 a/c、アルカリ量 R<sub>2</sub>O は松里等<sup>10)</sup>の研究結果に従い、炭酸化終了の判定は細孔溶液の pH 値がフェノールフタレインの変色域である 10.0 の時点とした。固相に水酸化カルシウムが存在するとき、C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> は炭酸の影響を受けないことおよび水酸化カルシウムの溶解量と同量の炭酸カルシウムが生成することから各化学種の密度<sup>11)</sup>を用い、 $\Delta\bar{V}_{CH} = 3.85 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  とした。また、 $\Delta\bar{V}_{CSH}$  は式(17)、式(18)から各 pH 値における SiO<sub>2</sub> 析出領域を求め、水酸化カルシウム消失後において算出したプロトン濃度から SiO<sub>2</sub> 生成量、CaCO<sub>3</sub> 生成量、C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 溶解量を算出し各化学種の密度<sup>10)</sup>を用いることで算定した。

同表において、水酸化カルシウムの炭酸化反応による組織の緻密化が確認できる。また、坂井等<sup>12)</sup>は LHC 硬化体の炭酸化による空隙の減少を CSH の炭酸化によるものと実験結果に基づき考察しているが、本構築モデルにおいても CSH の炭酸化反応により組織が緻密になることが確認された。

実験値と本構築モデルから算出された空隙率は比較的、良好な一致を示していることから、炭酸化による定量的な空隙率予測が示唆された。

## 7. まとめ

本研究で得られた結果を、以下に示す。

- (1) 分析化学的手法により細孔溶液中の各化学種を考慮にいれた細孔溶液の pH 遷移に関する方程式の構築を行った。

- (2) 構築された方程式から、水酸化カルシウムが固相に存在するとき細孔溶液のアルカリ分が高いほど、水酸化カルシウムの溶解度が高く、炭酸化が促進されることから、溶液の pH に依存した二酸化炭素の溶解を考慮する必要性が明らかとなった。

- (3) 実験値と本構築モデルから算出された炭酸化による空隙率は比較的良好な一致を示していることから、炭酸化による定量的な空隙率予測が示唆された。

## 参考文献

- 1) 小林一輔, 宇野祐一: コンクリートの炭酸化のメカニズム, コンクリート工学論文集, Vol.1, No.1, pp.37-49, 1990.1
- 2) 佐々木崇, 島袋 出, 大下英吉: アルカリイオン濃度に基づくコンクリートの炭酸化による pH 遷移に関する解析的研究, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.25, No.1, pp.791-796, 2003
- 3) 石田哲也, 前川宏一: 物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水の pH 評価モデル, 土木学会論文集, Vol.47, No.648, pp.203-215, 2000.5
- 4) Freiser, H. and Fernando, Q. 共著, 藤永太郎, 関戸栄一 共訳: イオン平衡 - 分析化学における -, 化学同人, 1967.8
- 5) Ford, D. and P. Williams: Karst Geomorphology and Hydrology, Unwin Hyman, London, 1989
- 6) 三宅泰雄, 北野 康: 新水質化学分析法, 地人書館, 1976.10
- 7) Babushukin, V.I., Matveyev, G.M. and Mchedlov-Petrosyan, o. p.: Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, 1985
- 8) Papadakis, V.G. et al.: Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete ACI Materials Journal, Vol.8, No.2, pp.186-196, 1991
- 9) 小林一輔, 瀬野康弘ほか: 反応性骨材を用いたモルタル細孔溶液の組成(1), 生産研究, Vol.40, No.6, pp.43-46, 1988.6
- 10) 松里広昭ほか: 炭酸化した硬化体の強度と微細構造, 第 46 回セメント技術講演集, pp.630-635, 1992
- 11) セメント硬化体研究委員会: セメント硬化体研究委員会報告書, セメント協会, 2001.5
- 12) 坂井悦郎ほか: 低熱ポルトランドセメント硬化体の炭酸化反応, 日本セラミックス協会学術論文誌, Vol.107, No.1246, Page561-566, 1999.06