

# 論文 高炉スラグ微粉末を用いたセメントペーストの炭酸化による気体の拡散性状の変化と相組成および空隙構造との関係

須田 裕哉\*1・安藤 大晃\*2・立原 知実\*2・富山 潤\*3

**要旨:** 本研究は、高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の物質移動性状に対し、炭酸化による変質挙動が及ぼす影響について評価を行うため、炭酸化後の供試体の空隙構造および相組成に着目し検討した。炭酸化によって、普通ポルトランドセメントを用いた硬化体では、炭酸化前と比較して気体の拡散係数は低下し、高炉スラグ微粉末を用いた硬化体の拡散係数は増加した。炭酸化による相組成および微細構造変化を評価した結果、C-S-Hの炭酸化が進行し、Ca/Si比が1.0以下になることで大きな構造変化が生じた。この構造変化に起因した空隙の粗大化がセメント硬化体の気体の拡散性状に影響を及ぼしていることが示唆された。

**キーワード:** 炭酸化, 気体の拡散係数, 空隙率, C-S-H, Ca/Si比, 炭酸化収縮ひずみ

## 1. はじめに

自然環境下に曝されたコンクリート構造物は供用期間中に乾湿繰返しや炭酸化などの影響を受けることで、コンクリートの品質が変化し、これら品質の変化が強度や耐久性に影響する。中村ら<sup>1)</sup>や著者ら<sup>2)</sup>の検討により任意の乾燥作用や暴露地域の違いにより、乾燥や炭酸化によって、凍害に対する抵抗性や塩分・気体の拡散係数が変化することが示されている。

また、循環型社会の実現の観点から、産業副産物である高炉スラグ微粉末の有効利用が進められている。高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートは、遮塩性の向上やアルカリシリカ反応の抑制、水和熱の低減などコンクリートに優れた効果を付与する一方で、配合にもよるが中性化速度が大きくなることが知られている。さらに、水和物の炭酸化による緻密性の低下がその後の物質の移動性状を増加させることも報告されている<sup>3,4)</sup>。さらに炭酸化収縮ひずみに起因したひび割れの発生が気体の拡散性に大きく影響を及ぼしている事例も報告されている<sup>5)</sup>。

本研究では、高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の炭酸化による変質挙動を明らかにすることを目的とし、炭酸化による気体の移動性状の変化に関する検討を行った。また、炭酸化による個々の水和物や空隙構造の変化の観点から高炉スラグ微粉末を使用した硬化体の炭酸化挙動を評価するとともに、炭酸化収縮ひずみと微細な構造変化との関係に着目し、両者の関係に基づき、炭酸化による拡散性状の変化について考察した。なお、本研究では、異なる湿度条件下で炭酸化を行うことで、炭酸化の進行程度を変化させ、水和物の炭酸化に及ぼす湿度の影響も調査した。

## 2. 実験および解析概要

### 2.1 供試体の概要

#### (1) 使用材料および配合

材料は研究用ポルトランドセメント (OPC) および高炉スラグ微粉末 (BFS) を使用した。BFS は二水石膏を内割りで3.7%添加し、石膏有りの試料とした。表-1に OPC および BFS の物理的性質および化学組成を示す。結合材は OPC (NC) および OPC に BFS を内割りで50%置換した試料 (NB) を作製した。供試体はペーストとし、水結合材比は55%、養生温度は20℃とした。練混ぜ水はイオン交換水を使用した。20℃環境下で3分間ペーストの練混ぜを行った。練混ぜ後、ブリーディングが確認されなくなるまで定期的に練返しを行った。練返し後のペーストを80×20×4mmのアクリル型枠へ打設した後、打設面にポリエチレンラップを敷き20℃環境下に静置した。材齢1日で供試体を脱型し、飽和水酸化カルシウム溶液中で材齢28日まで20℃水中養生を行った。

#### (2) 供試体の乾燥および促進炭酸化条件

材齢28日で供試体を飽和水酸化カルシウム溶液中から取り出し、飽和塩類を用いて20℃環境下で相対湿度 (RH) 11%, 43%, 66%, 85%に調湿したデシケータ内で約5ヶ月間静置させた。使用した塩類を表-2に示す。デシケータ内にCO<sub>2</sub>吸収剤としてNaOH溶液を入れた。

炭酸化は、乾燥時と同じ温湿度環境でCO<sub>2</sub>濃度3%の混合ガス (N<sub>2</sub>:97%, CO<sub>2</sub>:3%) を使用し流量100ml/sec., 4h/dayの促進環境条件とし、NaOH溶液を取り出したデシケータ内に混合ガスを流通させた。4時間の流通後は、デシケータ内の温湿度環境を保持するため、混合ガスの流入出側のデシケータのバルブを閉め、密閉状態とした。

\*1 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース 助教 工博 (正会員)

\*2 琉球大学 工学部環境建設工学科 (非会員)

\*3 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース 教授 工博 (正会員)

表-1 結合材の物理的性質と化学成分

結合材	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	Ig. loss (%)	化学成分 (%)							
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
OPC	3.16	3420	0.64	20.9	5.4	2.9	65.2	1.5	2.1	0.3	0.5
BFS	2.91	4180	0.09	34.6	14.8	-	42.7	5.7	-	0.2	0.3

乾燥および炭酸化時は温湿度ロガー（精度：±0.5℃，RH ±3%）により6時間ごとの温度と湿度を計測した。炭酸化期間は91日とした。

2.2 測定項目

(1) 長さ変化測定

接触型変位計を用いて供試体のひずみを測定した。供試体と同じ寸法のインバー鋼を基準とし、乾燥前後および炭酸化時の測定は5体の試験体について行い、平均値を測定結果とした。また、5ヶ月間の乾燥後のひずみを乾燥収縮ひずみとし、炭酸化時のひずみから乾燥収縮ひずみを差し引くことで炭酸化収縮ひずみを求めた。

(2) 酸素の拡散係数の測定

酸素の拡散実験は、白川ら<sup>9)</sup>が提案した気体の拡散実験装置により行った。長さ変化測定後の供試体をダイヤモンドカッターによって20×20×4mmに成形し、水中浸漬で24時間、減圧環境下で飽水状態にした。その後、表-2に示す6種類の飽和塩類を用いて調湿したデシケータ内において、3カ月間乾燥させた。乾燥後の供試体は型枠にはめ込みシリコン系の接着剤で接着した。その後、型枠を境に酸素側と窒素側セルで挟み、酸素ガスと窒素ガスを等圧等流量で流し、流出した窒素ガス中の酸素濃度を測定することで酸素の拡散係数を求めた。酸素の拡散係数は、以下の白川らの提案式より求めた。

$$D_{O_2} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left( \frac{M_O}{M_N} \right)^{0.5} \cdot (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_C} \quad (1)$$

ここに、 $D_{O_2}$ ：酸素の拡散係数 (m<sup>2</sup>/s)， $C_N$ ：窒素ガス中の酸素濃度 (%)， $C_b$ ：窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%)， $R_N$ ， $R_O$ ：窒素および酸素のガス流量 (m<sup>2</sup>/s)， $M_N$ ， $M_O$ ：窒素および酸素の分子量 (g/mol)， $L$ ：供試体厚さ(m)， $A_C$ ：供試体断面積 (m<sup>2</sup>)， $\delta_N$ ， $\delta_O$ ：窒素ガス側，酸素ガス側の境界膜厚さ (0.0021m) である。

(3) 熱重量・示差熱測定

長さ変化測定と同寸法の供試体を用いて、熱重量・示差熱測定 (TG/DTA) より、水酸化カルシウム量、炭酸カルシウム量を測定した。供試体を90μm以下に粉碎後、減圧下で110℃-3時間の乾燥を行い、乾燥後の試料を18±1mgで秤量し窒素流量100ml/min、昇温速度10℃/minで1000℃まで強熱した。水酸化カルシウムは450℃域、炭酸カルシウムは550℃～800℃域の重量減少量より定

表-2 飽和塩類と調整湿度

飽和塩類	湿度	炭酸化	酸素拡散
LiCl	11%	○	
CH <sub>3</sub> COOK	22%		○
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43%		○
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	43%	○	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	56%		○
NaNO <sub>2</sub>	66%		○
CoCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	66%	○	
NaCl	75%		○
KCl	85%	○	○

量した。定量値は強熱減量で補正し、無水物換算とした。

(4) アルキメデス法による空隙率の測定

供試体は減圧下で1時間飽水処理を行い、その後、水中質量、表乾質量を秤量し、110℃の乾燥炉内で24時間供試体を乾燥させた。絶乾状態の空隙率は乾燥前後の質量差を求めた。また、酸素の拡散係数の測定における飽水時および各湿度での乾燥時の質量から、空隙が水で満たされていない開放空隙率 (以下、空隙率) を測定した。

(5) 粉末X線回折

粉末X線回折 (XRD) により、セメント硬化体の鉱物の定性分析を行った。TG/DTAと同様に長さ変化測定と同寸法の供試体を用い、供試体を90μm以下に粉碎した。粉碎後の試料は、減圧環境下で3時間のアセトン浸漬を行い、吸引ろ過により固相と液相を分離した。固相はRH11%に調湿したデシケータ内で2週間以上乾燥させた。乾燥後の試料に対し内部標準物質としてコランダムを内割りで10%添加し、アセトンを用いた湿式条件で混合した。混合後の試料はRH11%の環境下で測定まで保管した。測定条件は、X線源Cu-Kα、管電圧40kV、管電流15mA、走査範囲2θ=5°～65°、ステップ幅：0.02°、スキャンスピード：0.5°/minとした。

(6) 熱力学的相平衡計算

セメント硬化体の炭酸化による相組成を評価するため、熱力学的相平衡計算を行った。相平衡計算ソフトは、地球科学コードのPHREEQCを用い、データベースはCEM DATA18<sup>7)</sup>を使用した。C-S-Hのモデルは、NCでは固溶体のCSHQを用い、NBでは固溶体のCSH3Tを使用した。ハイドロガーネットはC<sub>3</sub>FS<sub>0.84</sub>H<sub>4.32</sub>とC<sub>3</sub>AFS<sub>0.84</sub>H<sub>4.32</sub>の固溶体とした。解析において、XRD/内部標準法から得られたクリンカー鉱物の反応量および表-1の微量成分 (MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) を平衡計算の入

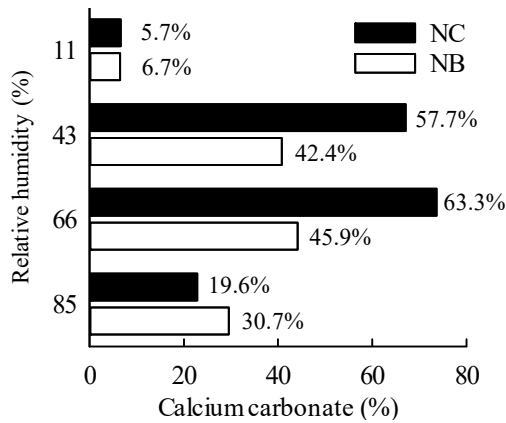


図-1 炭酸カルシウム生成量 (数値は炭酸化度を示す)

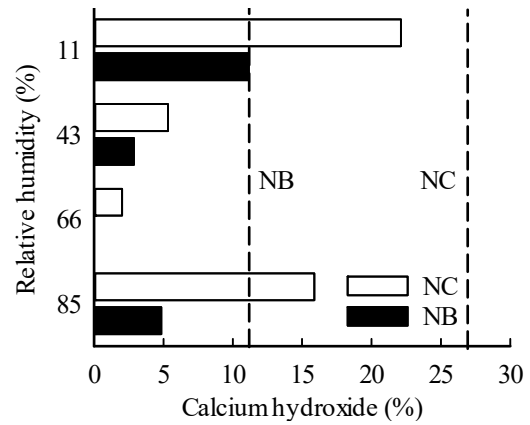
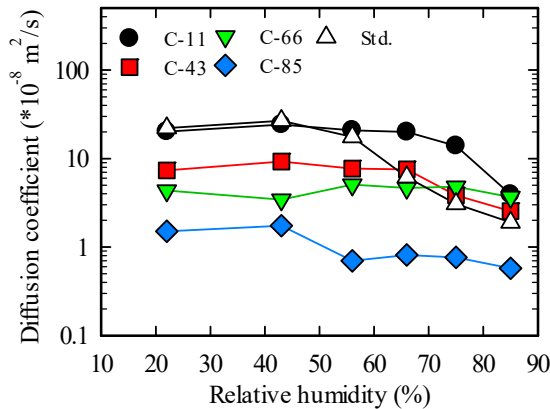
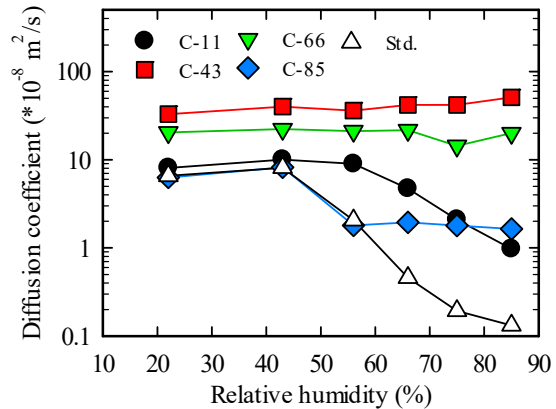


図-2 水酸化カルシウム生成量



(a) NC



(b) NB

図-3 各相対湿度における酸素の拡散係数 (a) NC ペースト (b) NB ペースト

力値とし、初期相組成を求めた。XRD/内部標準法による各クリンカー鉱物の反応率は、解析ソフトによるパターンフィッティングによりピーク分離を行い、各クリンカー鉱物の回折ピークの積分強度を求め、五十嵐らの手法に基づき求めた<sup>8)</sup>。セメントの鉱物組成は表-1の化学組成からボーグ式より求め、鉱物の反応率から反応したクリンカー鉱物量を求めた。BFSの反応率は、本研究と同一配合の既報<sup>9)</sup>の結果を用いた。なお、OPCやBFSの組成が変わると同一配合でもBFSの反応率は異なる可能性があるが、暫定的に既報の値を用いた。

炭酸化は、初期相組成とCO<sub>2</sub>を反応させる解析を行った。炭酸化による生成相として、カルサイト、モノカーボネート、ヘミカーボネート、非晶質SiO<sub>2</sub>(シリカゲル)、非晶質Al(OH)<sub>3</sub>(アルミナゲル)を平衡相として加えた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 炭酸カルシウム量および水酸化カルシウム量

炭酸化後の供試体のサンプル名について、RH11%環境下で炭酸化した供試体はC-11とし、末尾二桁の数字を炭酸化時の湿度として表記した。図-1に、各相対湿度での炭酸カルシウム生成量を示す。図中の数値は、炭酸化度(結合材中の全CaO量に対する炭酸化したCaO量)である。図より、NC、NBともにC-44やC-66の炭酸カ

ルシウム生成量が多く、NBよりもNCの生成量が多くなった。一方で、C-44やC-66の炭酸化度はNCの方が高くなった。図-2に、炭酸化後の水酸化カルシウムの残存量を示す。図中の点線は、5カ月間の乾燥を行った未炭酸化の供試体の水酸化カルシウム量の平均値を示しており、NCでは、27.0%±0.93、NBでは11.3%±0.63であった。炭酸化によりNC、NBともにC-66は水酸化カルシウムが最も減少し、NBではすべて消費された。

#### 3.2 酸素の拡散係数

図-3に各相対湿度における酸素の拡散係数の結果を示す。なお、図中のStd.は初期養生終了後、同一湿度で乾燥を行った供試体の結果である。図より、全体的な傾向として、相対湿度が高いほど酸素の拡散係数は低下した。これらは、水分の存在によって酸素の移動が妨げられている結果である。Std.の結果と比較すると、炭酸化後のNCでは、いずれの相対湿度においてC-85の酸素の拡散係数が最も低い値を示した。また、C-43、C-66の酸素の拡散係数は、RH66%以上では、Std.の結果とほぼ同程度であり、RH66%以下ではStd.より低下した。炭酸化による酸素の拡散係数の低下は、水酸化カルシウムの炭酸化による空隙の緻密化が要因と考えられる。しかし、拡散係数の低減効果が顕著であった供試体はC-85であり、炭酸カルシウム生成量は、生成量が最も多いC-66の1/3

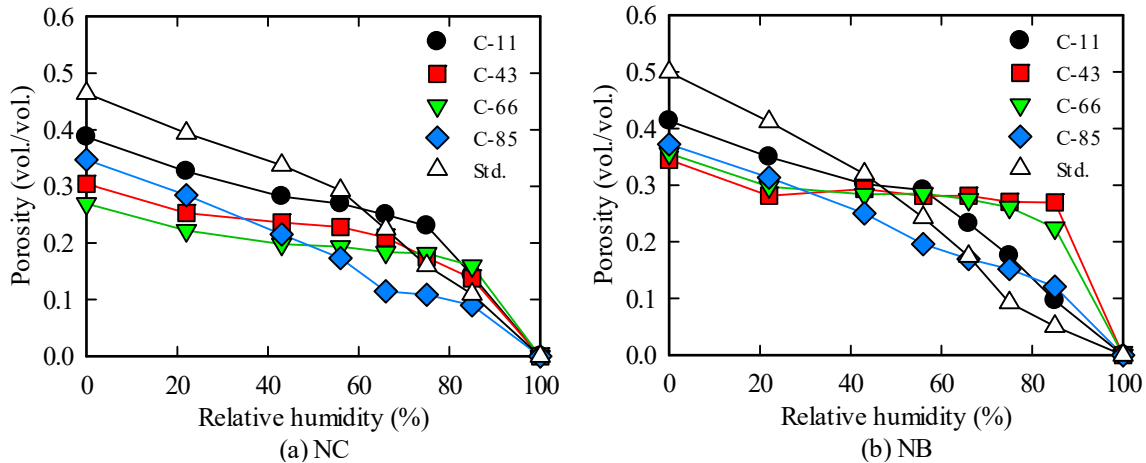


図-4 各相対湿度における開放空隙率の変化 (a) NC ペースト (b) NB ペースト

程度であった。NB では、炭酸化を行ったいずれの供試体とも Std. よりも拡散係数が増加し、NC と異なる傾向を示した。C-43、C-66 では、相対湿度によらず酸素の拡散係数はほぼ同程度の値を示した。C-85 の拡散係数は、RH66% 以上において Std. よりも大きい値を示し、それ以下の湿度では Std. の結果と同程度の値を示した。

### 3.3 開放空隙率の変化

図-4 に、炭酸化後の各相対湿度における空隙率の変化を示す。NC、NB ともに、湿度 0% での全空隙率は Std. よりも低下した。各湿度の空隙率を Std. の結果と比較すると、NC において、C-85 は、いずれの相対湿度で空隙率が低下し、C-44、C-66 では、RH66% 以下で空隙率が低下した。NB では、RH56% 以上において C-11、C-43、C-66 の空隙率が Std. よりも増加し、RH43% 以下において、Std. よりも低下した。また、NB の C-43 や C-66 は各相対湿度によらず空隙率が大きく変化しておらず、空隙径の粗大化が進行しているものと考えられる。

### 3.4 長さ変化

図-5 に、乾燥後および炭酸化後のセメント硬化体の収縮ひずみを示す。なお、図中の dry は乾燥収縮ひずみを、carb. は炭酸化後のひずみの結果を示している。図より、乾燥収縮ひずみは湿度が低いほど大きい、炭酸化の進行によりひずみは増加し、特に RH43% (C-43) のひずみが最も大きく、乾燥収縮ひずみの 2 倍以上となった。また、NB のひずみは乾燥および炭酸化時ともにいずれの相対湿度において NC よりも大きくなった。

### 3.5 粉末 X 線回折による鉱物相の定性分析

図-6 に、NC、NB ペーストの炭酸化後の XRD チャートを示す。NC および NB ともにいずれの供試体において、カルサイトのピークが確認された。また、NC では、C-43、C-66、C-85 においてバテライトの生成が認められた。炭酸カルシウムの多形に着目すると、図-1 の炭酸カルシウム生成量が同程度の C-43 と C-66 では、バテライトのピークが確認され、C-43 が最も強いピーク強度を

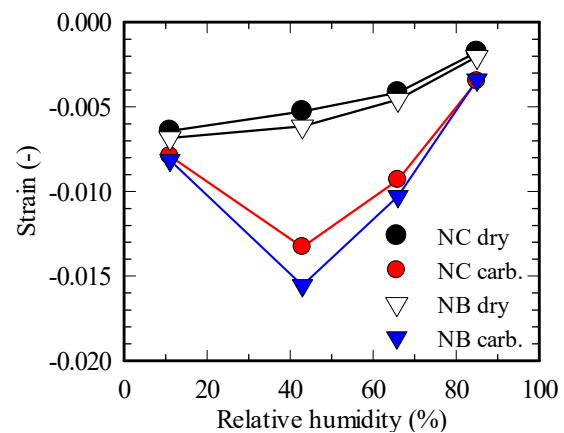


図-5 炭酸化による収縮ひずみの変化

示した。NB では、NC と同様に、C-43、C-66、C-85 においてバテライトの生成が認められ、カルサイトよりもバテライトが強いピーク強度を示した。アラゴナイトやバテライトは、C-S-H の炭酸化によって生成することが報告されている<sup>10)</sup>。したがって、NC の C-43、C-66 や NB の C-43、C-66、C-85 では C-S-H の炭酸化が進行していると推察される。

### 3.6 熱力学的相平衡計算による炭酸化後の相組成変化

相平衡計算より水和物の炭酸化挙動を評価した。炭酸化反応は、クリンカー-鉱物の反応量および BFS の反応量から初期相組成を求め、得られた相組成と図-1 の炭酸カルシウム量から求めた  $\text{CO}_2$  量との反応解析を行った。また、図-2 の水酸化カルシウム量から、炭酸化で消費された水酸化カルシウムの割合を求め、この値を炭酸化前の平衡計算 (初期相組成) で得られたポルトランダイト量に乗ずることで、炭酸化の解析時のポルトランダイト量 (炭酸化に関与した水酸化カルシウム量) とした。なお、CEM DATA18 には、相としてアラゴナイトも存在する。カルサイトに加えアラゴナイトも平衡相として解析を行ったが、アラゴナイトの析出が確認できなかったため、本研究ではカルサイトのみを解析対象とした。

図-7 に、NC、NB の相組成を示す。図中の数値は C-

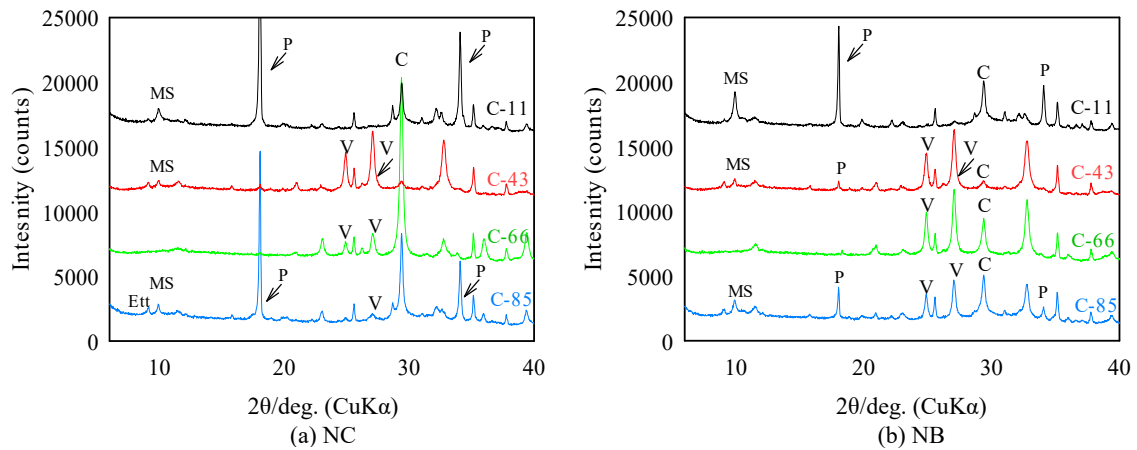


図-6 炭酸化後のセメント硬化体のXRDチャート (a) NCペースト (b) NBペースト  
(C: カルサイト, V: バテライト, P: ポルトランドライト, MS: モノサルフェート, Ett: エトリンガイト)

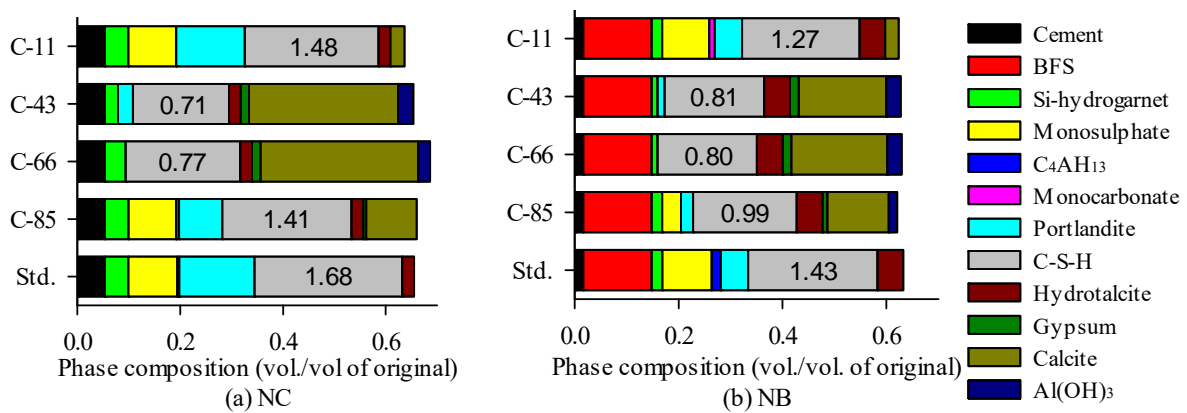


図-7 相平衡計算による炭酸化後の相組成の変化 (a) NCペースト (b) NBペースト

S-HのCa/Si比を示す。図より、NC、NBともにC-43、C-66のC-S-H量が最も減少し、Ca/Si比も低下した。なお、C-43、C-66において、NCに比べNBのCa/Si比が高い結果となったが、図-1より、NBよりもNCでは、炭酸化が進行しているためと考えられる。C-S-Hの炭酸化挙動に関して、Chen et al.<sup>11)</sup>は、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 溶液による溶脱実験から硬化体の収縮を検討しており、C-S-HのCa/Si比が1.20以下となると収縮量が急激に増加する結果を報告し、C-S-Hの重合度との関係性を評価している。そこで、C-S-Hの構造変化の影響を評価する目的で、炭酸化収縮ひずみとCa/Si比の関係性を求めた。

図-8に、C-S-HのCa/Si比と炭酸化収縮ひずみの関係性を示す。炭酸化収縮ひずみは、NC、NBともにCa/Si比が1.0以下において大きくなった。また、同図にCa/Si比とシリカの平均鎖長の関係性を示す。平均鎖長はRichardson<sup>12)</sup>の報告に基づきCa/Si比から求めた。図より、Ca/Si比の低下によって、炭酸化収縮ひずみは大きくなった。また、結合材の違いによらず平均鎖長の増加と炭酸化収縮ひずみの変化は同様の傾向を示した。

ここで、炭酸化による酸素の拡散係数の変化について、空隙率とC-S-Hの構造変化の観点から考察する。図-3、

図-4より、NCのC-43、C-66、C-85において、RH56%以上で示された炭酸化による酸素の拡散係数の低下は、空隙率の減少と同様の傾向を示した。NBでは、RH56%以上(C-85ではRH66%以上)における酸素の拡散係数の増加は空隙率の増加と対応している。Shen et al.<sup>13)</sup>はOPC硬化体の炭酸化によって、固相体積は増加し(空隙率の減少)、この体積増加は、水酸化カルシウムよりもC-S-Hの炭酸化の寄与が大きいことを示し、炭酸化の進行により固相体積が収縮側に変化することを報告している。

本研究より、NCの空隙率の減少は、水酸化カルシウムやC-S-Hの炭酸化により、炭酸カルシウムを生成したことが要因と考えられる。また、C-85と比較してC-43、C-66では、空隙率が高く、酸素の拡散係数も大きい値を示しており、C-S-Hの炭酸化が進行したことで構造変化が生じ、空隙が粗大化したものと考えられる。NBでは、初期Ca/Si比が低く、C-S-Hの炭酸化によって固相の収縮への移行が早期に生じたことが推察される。C-43、C-66の炭酸化度は、NCよりもNBの方が低い。炭酸化収縮ひずみやC-S-Hの重合度は、NCとNBはほぼ同程度であることから、NBはNCよりも固相の体積増加の寄与が少なく、収縮の影響が支配的であったといえる。

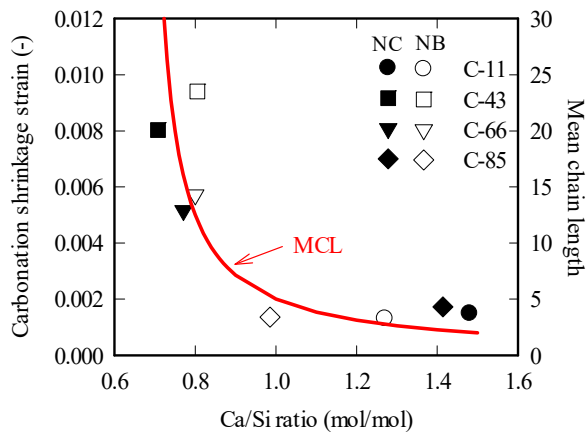


図-8 炭酸化収縮ひずみおよび平均鎖長と C-S-H の Ca/Si 比と関係

一方で、BFS を使用した硬化体について、C-85 で示されるように炭酸化が進行したとしても Ca/Si 比が 1.0 程度であれば、拡散性状に影響を与えるような大きな変質作用は生じないものと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、高炉スラグ微粉末を用いたセメント硬化体の炭酸化による変質が気体の移動性状に及ぼす影響を調査する目的で相組成変化に着目し検討を行った。

- (1) 炭酸化後の酸素の拡散係数について、初期養生後と比較して NC は低下し、NB は増加した。一方で、炭酸化による NC の拡散係数の低下は、炭酸カルシウムの生成量だけでは評価することができなかった。
- (2) NC では、炭酸化によって開放空隙率が低下した。NB では、RH66%以上の湿度において空隙率が増加し、炭酸化によって粗大な空隙の占める割合が増加した。
- (3) 炭酸化した NB や NC の中程度の湿度 (RH43%) で炭酸化を行った供試体では、炭酸カルシウムとしてバテライトの生成が認められた。
- (4) C-S-H の炭酸化により Ca/Si 比は低下し、1.0 以下で C-S-H の構造変化に起因した炭酸化収縮ひずみが増加し、これにより空隙構造の変化が生じ、拡散係数の変化に影響を及ぼしていることが示唆された。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、XRD は新潟大学の佐伯・斎藤研究室の装置により測定いただいた。なお、本研究は JSPS 科研費 (課題番号: 17K14709) の助成および日本コンクリート工学会 2018 年度研究助成を受けて実施された。関係各位に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中村暢, 濱幸雄, 谷口円: 乾燥によるモルタル直径

40~2000nm の細孔量変化と温度時間席の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.80, No.713, pp.981-989, 2015.6

- 2) 須田裕哉, 長嶺剛, 富山潤: 自然環境下におけるセメント硬化体の変質と酸素および塩化物イオンの拡散性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.593-598, 2019.7
- 3) 白川敏夫, 島添洋治, 九谷和秀: 高炉スラグ微粉末を用いたモルタルの炭酸化と気体拡散性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, pp.641-646, 2010.7
- 4) 水野博貴, 伊代田岳史: 炭酸化した高炉セメント硬化体の空隙構造変化が水分浸透性に与える影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.1, pp.665-670, 2019.7
- 5) Dutzer, V. et al.: The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.123, pages 105795, Sept. 2019
- 6) 白川敏夫, 島添洋治, 麻生實, 永松静也: セメントペースト硬化体中の乾燥の程度と気体拡散係数の関係, 日本建築学会構造系論文集, No.524, pp.7-12, 1999.10
- 7) Lothenbach, E. et al.: Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, Cement and Concrete Research, Vol. 115, pp. 472-506, Jan. 2019
- 8) 五十嵐豪, 丸山一平: 普通ポルトランドセメントを用いたセメント硬化体の相組成と力学的性質の関係, 日本建築学会構造系論文集, Vol.76, No.660, pp.213-222, 2011.2
- 9) 須田裕哉, 斎藤豪, 佐伯竜彦: セメント系硬化体の水和物の水蒸気吸着等温線に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.66, pp.167-174, 2012.3
- 10) Black, L. et al.: Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, pp.908-917, Feb. 2007
- 11) Chen, J.J., Thomas, J.J. and Jennings, H. M.: Decalcification shrinkage of cement paste, Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 801-809, May 2006
- 12) Richardson, I.G.: Model structures for C-(A)-S-H(I), Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, Vol.70, pp.903-923, Dec. 2014
- 13) Shen, Q., Pan, G., and Bao, B.: Influence of CSH carbonation on the porosity of cement paste, Magazine of Concrete Research, Vol.68, pp.504-514, May. 2016