

論文 結合材およびアルカリ刺激剤の種類によるジオポリマーの炭酸化に関する研究

山崎 雄斗*1・金 志訓*2・濱 幸雄*3・角谷 慧祐*4

要旨：本研究では、炭酸化による圧縮強度の変化と生成物の変化の関係性を明らかにすることを目的とし、結合材に BFS と FA、アルカリ刺激剤に水酸化ナトリウムと水ガラスを用いたモルタルおよびペースト試験体を作製し、炭酸化前後の圧縮強度および pH の変化、XRD と ^{29}Si MAS NMR から生成物の変化を測定した。その結果、促進炭酸化環境で水ガラスを刺激剤とした BFS の試験体は圧縮強度が低下するのに対して、水酸化ナトリウムを刺激剤とした FA の試験体は圧縮強度が増加する結果が確認され、C-A-S-H 構造の変化による強度低下と、Na を含む炭酸塩の生成が強度増加に関係している可能性が推察される。

キーワード：ジオポリマー、炭酸化、C-A-S-H、N-A-S-H、XRD、 ^{29}Si MAS NMR

1. はじめに

コンクリート構造物の主材料として使用されるポルトランドセメント(OPC)の製造過程では、石灰石の熱分解や化石燃料の消費により大量の CO_2 が大気中に排出されており CO_2 排出量の約5%を占める¹⁾。通常1トンのOPCを製造するのに0.75~0.85トンの CO_2 が排出されており、 CO_2 排出量削減のためにジオポリマーの活用が注目されている。

ジオポリマーとは、高炉スラグ(BFS)やフライアッシュ(FA)などのアルミノシリケート粉末と、けい酸ナトリウム水溶液($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: 水ガラス)や水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ刺激剤を用いて作られる、非晶質の縮重合体である。特徴として、OPCに比べ80%程度の CO_2 削減効果があることや²⁾、セメント硬化体に比べ耐酸性や耐火性が優れることが報告されている^{2),3),4)}。近年、ジオポリマーに関する研究は国内外で多く行われているが、長期的な耐久性や劣化挙動に関するデータが少なく、実利用として普及していないのが現状である。

BFSやFAなどのアルミノシリケート粉末を用いたジオポリマーは、OPCと比べCa, Si, Alなどの化学組成比が異なることや、使用するアルカリ刺激剤からNaやSiの供給があるため、OPCとは異なる水和物が生成される⁵⁾。OPCの主水和生成物であるcalcium silicate hydrate(C-S-H)に対し、BFSベースのジオポリマーは主生成物としてcalcium aluminosilicate hydrate(C-A-S-H)が生成され、FAベースのジオポリマーではsodium aluminosilicate hydrate(N-A-S-H)が生成される。そのため、ジオポリマーコンクリートは従来のOPCコンクリートとは物理的お

よび化学的な特性の違いが生じる。

OPCの場合、炭酸化により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が消費されるとC-S-H中の Ca^{2+} が溶出し、C-S-Hの炭酸化が起こる⁶⁾。BFSベースのジオポリマーの場合には、C-A-S-Hの炭酸化が起きるが、アルカリ刺激剤に含まれるNaによりC-A-S-Hからの Ca^{2+} の溶出が促進されることで、OPCと比べ炭酸化の進行速度が速いことも報告されている^{7),8),9)}。アルカリ刺激剤として水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合は、炭酸化後の圧縮強度が増加することに対し、水ガラスを使用した場合は炭酸化後の圧縮強度が低下することが報告されており⁹⁾、アルカリ刺激剤の違いによって炭酸化後の物理的性質が異なると考えられる。一方、FAベースのジオポリマーの場合には、炭酸化によりpHの低下は確認できるが¹⁰⁾、圧縮強度が変化しないことが報告されており¹¹⁾、結合材の違いによっても炭酸化後の物理的性質が異なると考えられる。

このように使用する結合材の化学組成比やアルカリ刺激剤からのNaやSiの供給によって主生成物が異なることで、炭酸化性状や炭酸化後の圧縮強度に影響があることから結合材やアルカリ刺激剤の組成および生成物を考慮した物性データが必要であると考えられる。

そこで本研究では、炭酸化による圧縮強度の変化と生成物の変化の関係性を明らかにすることを目的とし、結合材にBFS, FA, アルカリ刺激剤として水酸化ナトリウムと水ガラスを用いたモルタル試験体およびペースト試験体を作製し、炭酸化前後での圧縮強度とpHの変化、またX線回折分析および ^{29}Si 固体核磁気共鳴装置(^{29}Si solid-state nuclear magnetic resonance, ^{29}Si MAS NMR)から炭酸化前後での生成物の変化の確認を行った。

*1 室蘭工業大学大学院 工学研究科 環境創生工学系専攻 (学生会員)

*2 室蘭工業大学大学院 工学研究科 もの創造系領域 助教 (正会員)

*3 室蘭工業大学大学院 工学研究科 もの創造系領域 教授 (正会員)

*4 室蘭工業大学 工学部 建築社会基盤系学科 (学生会員)

2. 実験概要

2.1 使用材料および調合

表-1 に使用した結合材の物理的特性および化学組成を示す。本研究では、圧縮強度および中性化深さの測定にモルタル試験体を、X線回折分析および²⁹Si MAS NMRの測定にペースト試験体を用いた。表-2 および表-3 にモルタルとペーストの調合表を示す。結合材には BFS と FA および BFS と FA を質量比で 1:1 に混合した BFS+FA の 3 水準とした。アルカリ刺激剤は水ガラス 1 号液 (Na₂O=18.0%, SiO₂=36.5%, H₂O=45.5%) を約 2.1 倍に希釈したもの(記号 WG)と 10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液(記号 NA)の 2 水準とし、計 6 水準でモルタル試験体およびペースト試験体を作製した。刺激剤の添加量は Na₂O と結合材の比率から決定し、結合材水比はアルカリ刺激剤に含まれる H₂O の質量が W/B=0.4 となるように設定した。

2.2 試験体の作製

モルタル試験体の練り混ぜとして、モルタルミキサーを用い、結合材と細骨材を投入した後低速で 30 秒間練り混ぜた。次にアルカリ刺激剤を投入し 60 秒間練り混ぜ、30 秒間掻き落としを行った後、高速で 120 秒間計 4 分間の練り混ぜを行った。ペースト試験体の練り混ぜは、手練りで 3 分間の練り混ぜを行った。モルタル試験体およびペースト試験体は打設直後に 20℃封緘養生を 2 時間行った後、高温養生として 60℃封緘養生を 6 時間行った。その後再び 20℃封緘養生を行い、モルタル試験体は打設から 24 時間後に脱型し、すべての試験体は材齢 8 週ま

で 20℃, 60%RH の環境下で気中養生を行った。ペースト試験体は養生後粉碎したものを各測定に使用した。

2.3 実験方法

(1) 促進炭酸化試験

材齢 8 週まで養生した試験体を用いて促進炭酸化試験を行った。促進炭酸化条件は CO₂ 濃度 5%, 20℃, 60% RH とし、促進炭酸化 4 週と 8 週で各測定を行った。

(2) 圧縮強度試験

圧縮強度試験は、φ5×10cm の円柱のモルタル試験体を用い、JISA 1108「コンクリートの圧縮試験方法」に準じて測定を行った。

(3) 中性化深さおよび pH 測定

40×40×160mm のモルタル試験体を用い、40×40mm の割裂断面にフェノールフタレイン溶液を噴霧し中性化深さを測定した。pH 測定は 40×40mm の割裂断面の外側(表面から 5mm)と中心側(中心部 20mm 角)の 2 箇所を粉末採集による溶出法で測定した。

(4) X線回折分析(XRD)

XRD の測定はペースト試料を用いて行った。Rigaku の Smart Lab X 線装置を使用し、X線源は CuK α 、管電圧 40kV、管電流 30mA、測定条件は走査範囲 2 θ =3~70°、ステップ幅 0.02°、走査速度 2°/min とした。

(5) ²⁹Si MAS NMR

²⁹Si MAS NMR の測定はペースト試料を用いて行った。JEOL の ECA-500(11.75T)を使用し、3.2mm φ の試料管を用いて Spinning speed 10kHz, relaxation delay 15s, scans 2048 の条件で NMR スペクトルを得た。

表-1 結合材の物理的特性および化学組成

Type	Surface area (cm ² /g)	Density (g/cm ³)	Chemical composition (mass%)					
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
BFS	3930	2.91	43.36	34.03	14.36	0.83	6.51	-
FA	4010	2.29	3.75	57.75	23.65	5.75	1.1	1.05

表-2 モルタル試験体の調合 (g/L)

Index	Water/Binder	Binder: Sand	Binder		Alkali Activator		Water	Sand	Na ₂ O/Binder
			BFS	FA	WG	NaOH			
BFS WG	0.4	1:2	669	0	167	0	192	1338	0.045
BFS NA			665	0	0	106	242	1330	0.123
BFS+FA WG			322	322	163	0	186	1300	0.045
BFS+FA NA			324	324	0	103	235	1292	0.123
FA WG			0	625	158	0	180	1260	0.045
FA NA			0	630	0	99	228	1251	0.123

表-3 ペースト試験体の調合 (g/L)

Index	Water/Binder	Binder		Alkali Activator		Water	Na ₂ O/Binder
		BFS	FA	WG	NaOH		
BFS WG	0.4	1369	0	342	0	392	0.045
BFS NA		1349	0	0	215	491	0.123
BFS+FA WG		644	644	322	0	368	0.045
BFS+FA NA		635	635	0	202	462	0.123
FA WG		0	1214	304	0	348	0.045
FA NA		0	1198	0	191	436	0.123

3. 実験結果

3.1 圧縮強度

図-1 に材齢 8 週および促進炭酸化期間 4 週, 8 週の試験体と同じ材齢の促進炭酸化させてない試験体の圧縮強度試験の結果を示す。BFS 試験体の場合, BFS_WG と BFS_NA で, 促進炭酸化環境によって圧縮強度の挙動が異なることが確認できる。まず BFS_WG では, 材齢 8 週で 61.2 N/mm² の圧縮強度を示しており, 材齢 12 週および 16 週まで少し増加する。しかし, 促進炭酸化環境で養生した試験体は 12 週(促進炭酸化 4 週)で 58.7 N/mm² まで, 16 週(促進炭酸化 4 週)では 52.0 N/mm² まで圧縮強度が低下しており促進炭酸化環境の有無によって約 19% の強度差が確認される。一方, BFS_NA では, 促進炭酸化環境の有無にかかわらず材齢 8 週の圧縮強度に対して少し増加している(CO₂ 無の場合: 16%増加, CO₂ 有の場合: 20%増加)。この結果に対して, F. Puertas ら⁹⁾は BFS にアルカリ刺激剤として水酸化ナトリウムを用いる場合は促進炭酸化により細孔中に大量の CaCO₃ が沈殿することで組織の凝集が増強され強度が増加するのに対し, 水ガラスをアルカリ刺激剤に用いた場合には促進炭酸化により凝集力の低下に伴う多孔質の増加により圧縮強度が低下することを議論しており, 本研究でもアルカリ刺激剤の種類による炭酸化後の空隙分布の変化が圧縮強度に影響を与えていると考えられる。一般的に OPC を用いたセメント硬化体では, 炭酸化により CaCO₃ が生成されることで細孔構造が緻密化され, 圧縮強度が増加することが知られている¹²⁾。カルシウムが豊富な BFS_WG でも, CaCO₃ の生成は予想されるが, C-A-S-H からの Ca²⁺

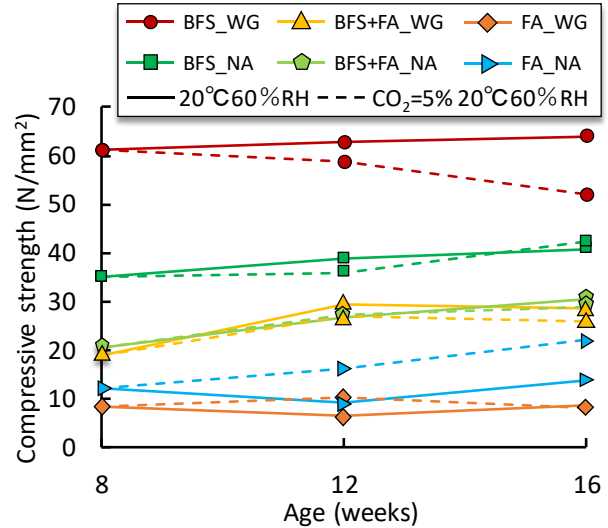
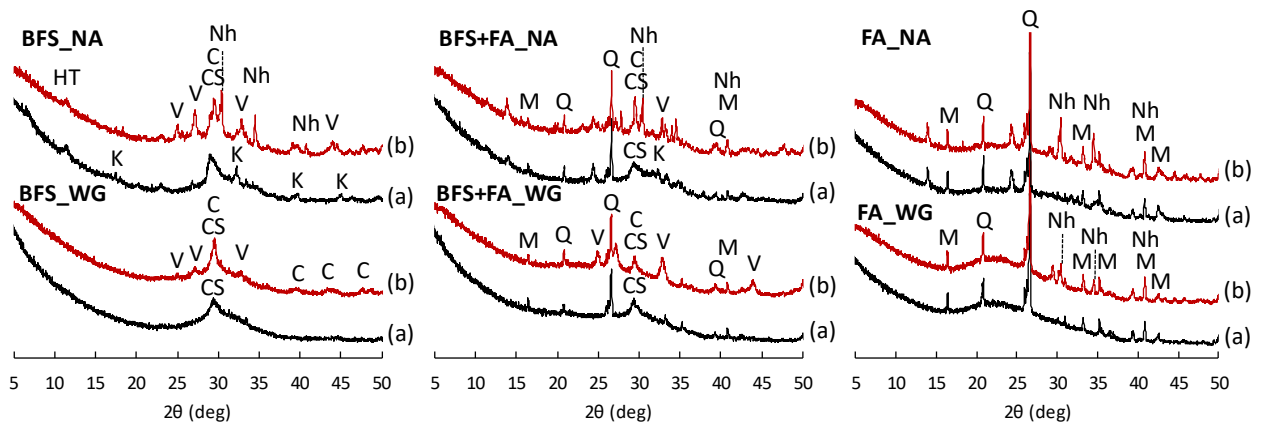


図 1 圧縮強度試験結果

の溶出による C-A-S-H 構造の変化によって圧縮強度が低下することが考えられる。BFS_NA においても C-A-S-H 構造の変化による圧縮強度の低下が予想されるが, 圧縮強度が材齢により増加する結果となった。この結果については, 炭酸塩の生成などの要因が関係していると考えられるが, XRD と ²⁹Si MAS NMR の結果で詳しく説明する。次に BFS+FA 試験体の場合, 促進炭酸化環境の有無に関わらず圧縮強度は増加した。また, 促進炭酸化環境の有無による明確な強度差は確認できない。最後に FA_WG は促進炭酸化環境の有無による圧縮強度の変化は確認されなかったが, FA_NA では促進炭酸化環境で養生された試験体の圧縮強度が増加し, 材齢 16 週で促進炭酸化させてない試験体に対して約 59% の強度差が確

写真-1 フェノールフタレイン噴霧後の色の变化と pH

	BFS_WG	BFS_NA	BFS+FA_WG	BFS+FA_NA	FA_WG	FA_NA
8 weeks	 	 	 	 	 	
12 weeks (carbonation 4 weeks)	 	 	 	 	 	
16 weeks (carbonation 8 weeks)	 	 	 	 	 	



HT : Hydrotalcite($Mg_5Al_2(OH)_{14}(CO_3)$) K : Katoite ($Ca_3(Al(OH)_6)_2$) C : calcite ($CaCO_3$) V : vaterite ($CaCO_3$)
 CS : calcium silicate hydrate Nh : Nahcolite ($NaHCO_3$) M : Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) Q : Quartz (SiO_2)

図-2 炭酸化によるXRDの変化 (a) 材齢8週 (b) 材齢16週 (促進炭酸化8週)

認できる。OPCでは $CaCO_3$ の生成によって細孔構造が緻密化し圧縮強度が増加するように、FA_NAの場合にも炭酸塩の生成によって細孔構造が緻密化され、圧縮強度が増加した可能性が考えられる。

3.2 中性化深さおよびpH

写真-1に材齢8週および促進炭酸化4週、8週のモルタル試験体のフェノールフタレイン噴霧後の色の変化と、断面外側と断面中心側のpHの結果を示す。まず炭酸化前の材齢8週での結果を見ると、表面部に少し色が変わっているあるいは色が薄くなっている他の試験体と比べて、FA_WGはすでにフェノールフタレイン溶液による色の変化が見られず、pHも断面外側で11.0、断面中心側で11.1と他と比べて低いことが確認された。OPCを用いたセメント硬化体の場合、主に $Ca(OH)_2$ によって細孔溶液は高いpHを保持している。それに対してジオポリマーの場合には、アルカリ刺激剤に含まれる Na^+ が細孔溶液中に溶解することによってpHを保持している。しかしFAベースのジオポリマーは主生成物であるN-A-S-Hの生成に多くのNaが消費され、細孔中に溶解するNaは少ないために炭酸化前のpHが低いと考えられる。FA_NAはフェノールフタレイン溶液による色の変化が確認でき、pHの結果も11.8とFA_WGの11.0に比べて高い値となった。これはアルカリ刺激剤に含まれる Na_2O の量が異なるためだと考えられる。WGは $Na_2O/Binder$ が0.045に対し、NAでは0.123でありWGに比べ Na_2O の量が多い。そのため細孔溶液中に溶解しているNaの量も多くなりFA_NAとFA_WGでこのような差が生じたと考えられる。

次に、促進炭酸化環境による各試験体の変化を見ると、BFS_NA以外の試験体では促進炭酸化によって着色領域の減少およびpHの低下が確認できるがBFS_NAの場合は、促進炭酸化の進行によって着色領域およびpHの変化は見られない結果となった。BFS_NAにおいても炭酸



写真-2 BFS_NAの試験体に発生した白華

化が進行していると考えられるが、炭酸化によって $CaCO_3$ 以外のNaを含む溶解度が高い炭酸塩が生成したことで炭酸化によってpHが変化しないことが考えられる。また、結合材ごとの比較ではBFS、BFS+FA、FAの順にpHが低いことが確認されており、上記(上述)のように、N-A-S-Hとして結合する Na^+ の量に起因することだと考えられる。アルカリ刺激剤の種類による比較ではNAを用いた試験体のpHが比較的高いことが確認されたが、こちらも上記(上述)のとおりアルカリ刺激剤に含まれる Na_2O の量がNAの試験体の方が多く、細孔溶液中に溶解しているNaが多いことに起因することだと考えられる。

3.3 X線回折分析(XRD)

図-2に材齢8週および材齢16週(促進炭酸化8週)のペースト試料のXRD測定結果を示す。BFS_WGは、促進炭酸化によってC-S-Hのピークの減少に伴い、calciteやvaterite (2θ deg 25.1°, 27.3°, 29.6° 32.9°)のピークが確認された。またBFS_NAの場合にはnahcolite($NaHCO_3$)というNaを含む炭酸塩の生成も確認されることから、Naを多く含むジオポリマーの場合にはNaも炭酸化が生じると考えられる。また、促進炭酸化環境で圧縮強度が低下したBFS_WGではNaを含む炭酸塩の生成が確認されていないため、Naを含む炭酸塩の生成が圧縮強度の変化に

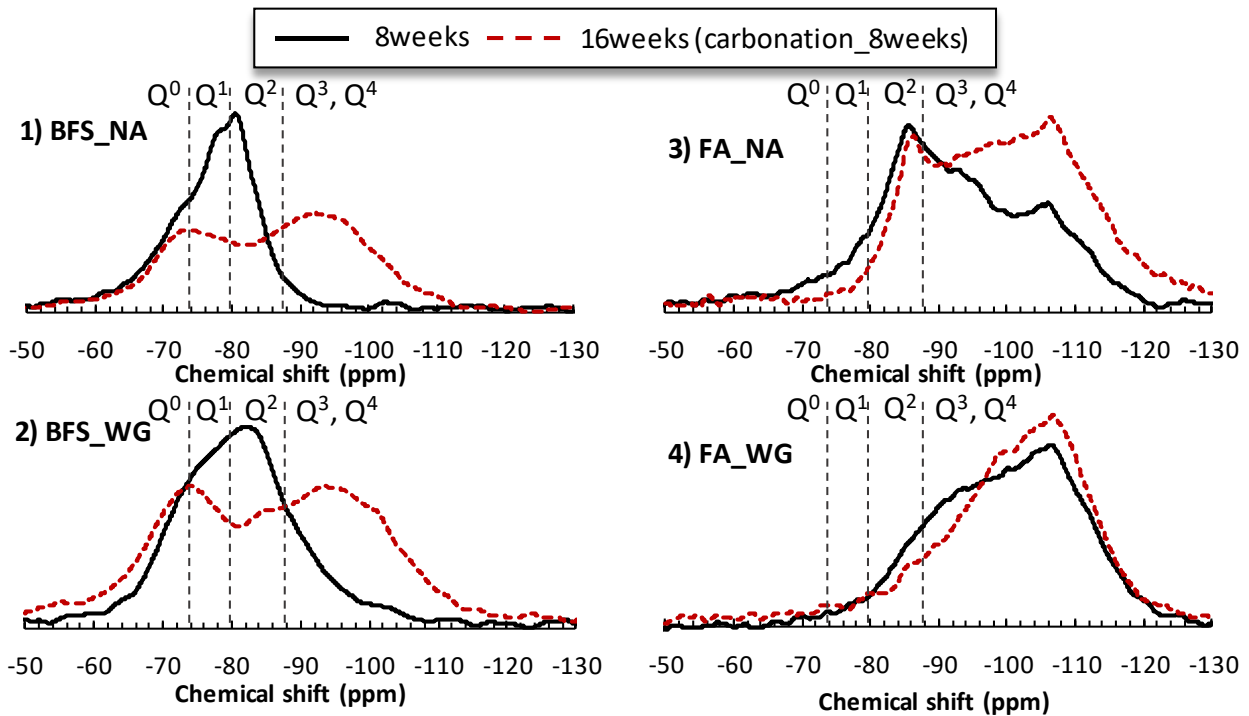


図-3 炭酸化による²⁹Si MAS NMR スペクトルの変化

関係している可能性が考えられる。BFS+FA 試験体においては、アルカリ刺激剤の種類によらず、炭酸化によって calcite や vaterite および Na を含む炭酸塩のピークを確認した。しかし FA 試験体においては炭酸化により Na を含む炭酸塩の生成は確認できるが、BFS や BFS+FA 試験体に比べ炭酸化による全体のピークの変化が少ないことが確認されたことから、FA の場合には炭酸化による生成物の変化が小さいと考えられる。

また BFS_NA, BFS+FA_NA では試験体表面に白華が確認され(写真-2)、白華のみの XRD 測定も行った結果、natrite (Na₂CO₃) や thermonatrite (Na₂CO₃·H₂O) などの Na を含む炭酸塩のピークを多く確認した。WG に比べ NA の水準では Na₂O/B=0.123 と Na の量が多く、細孔溶液中に存在していた多量の Na が CO₂ と反応したことによって、このような現象が起きたと考えられる。

3.4 ²⁹Si MAS NMR

図-3 に各試験体の炭酸化前後の²⁹Si MAS NMR の結果を示す。まず BFS 試験体において、材齢 8 週の BFS_NA では未反応スラグの Q⁰ および Q¹ と Q² のピークが確認できることに対して、BFS_WG では Q¹ と Q² に加えて -88ppm から -100ppm 範囲の Q³ ピークが確認できる。このように BFS ベースジオポリマーの刺激剤として水ガラスを用いた場合、生成されるゲルは多量の Al を含んだ C-A-S-H 構造になり、水酸化ナトリウムを用いた場合に比べてゲルの Chain length が長く、Ca/Si が低くなる⁹⁾。また、BFS 試験体の促進炭酸化 8 週の結果では、BFS_NA と BFS_WG どちらも Q¹, Q² のピークの減少および Q³, Q⁴ 範囲のピークが増加することから炭酸化に

よって C-A-S-H から Ca²⁺ が溶出されており CaCO₃ の生成が考えられる。このような構造の変化と図-1 に示す炭酸化後の圧縮強度の結果を考えると、BFS_WG の場合には Ca/Si が低い C-A-S-H からの Ca²⁺ の溶出促進によって C-A-S-H 構造の変化が生じ、モルタルの凝集力を喪失させ、より大きな細孔を誘導することから圧縮強度が低下した可能性が考えられる。BFS_NA においても C-A-S-H の構造の変化は確認できるが、相対的に高い Ca/Si の C-A-S-H 構造がある程度維持されることに加え、上記の XRD の結果に確認されたように炭酸化後に Na を含む炭酸塩の生成による細孔構造の緻密化より、炭酸化後の圧縮強度低下が無かったと推測される。

次に、FA 試験体においては、材齢 8 週の FA_NA では、Q¹ から Q⁴ まで広い範囲のピークが検出されており、Q² を中心とするピークが確認できるが、FA_WG の場合 Q³, Q⁴ を中心とするピークが確認される。これは使用するアルカリ刺激剤の Na₂O 濃度によって生成される N-A-S-H の Na/Si に違いがあり、結合構造が変わっていると考えられる。また、FA 試験体の促進炭酸化 8 週の結果で、大きい変化は見られないが、FA_NA の場合 Q² を中心にしたピークが Q³, Q⁴ に移動しており、FA_WG の場合も Q⁴ のピーク強度が少し強くなっている。このような Si 構造の変化と、図-2 に示す XRD の結果から考えると、FA_NA, FA_WG どちらも炭酸化によって Na を含む炭酸塩の生成が少し確認されているが、その反応メカニズムは異なることが考えられる。FA_WG では促進炭酸化による N-A-S-H の構造変化が少ないことから、細孔溶液中に存在していた Na が少し反応して炭酸塩を生成させて

おり、細孔分布への影響は少ないことが考えられる。一方、FA_NA では高い Na/Si の N-A-S-H 構造から、炭酸化によって結合構造の変化が確認できており、また、FA_WG に比べ FA_NA では $\text{Na}_2\text{O}/\text{Binder}=0.123$ と Na の量が多いため、Na を含む炭酸塩が多く生成され細孔が緻密化されたことにより、図-1 に示すように促進炭酸化させてないものに比べ圧縮強度が増加したと推測される。しかし、Na を含む炭酸塩の生成により細孔が緻密化し圧縮強度が増加することに対しては、細孔構造分析や Na を含む炭酸塩の定量化を行った上での議論が必要であり、これを今後の課題とする。

4. 結論

本研究では、結合材およびアルカリ刺激剤の種類によるジオポリマーの炭酸化による圧縮強度の変化や pH の変化、炭酸化による生成物の変化の把握を行った。得られた知見を以下に示す。

- (1) 圧縮強度試験の結果から、BFS_WG は促進炭酸化 8 週で約 $10\text{N}/\text{mm}^2$ 低下しており、FA_NA においては、促進炭酸化 8 週で約 $8\text{N}/\text{mm}^2$ 増加することを確認し、他の試験体と異なる傾向が確認された。C-A-S-H 構造の変化による圧縮強度の低下と、Na を含む炭酸塩の生成による細孔構造の緻密化が圧縮強度の増加の要因となった可能性が推察される。
- (2) 中性化深さおよび pH の結果から、促進炭酸化によってほぼ全ての試験体に着色領域の減少および pH の低下が確認できることに對し、BFS_NA においては促進炭酸化による着色領域および pH の変化が無いことが確認された。炭酸化によって生成された Na を含む炭酸塩の溶解度が高いため、炭酸化後でもこのような結果になったと考えられる。
- (3) XRD の結果から、BFS 試験体において炭酸化によって calcite や vaterite といった CaCO_3 の生成を確認した。BFS_NA および FA 試験体では、炭酸化によって Na を含む炭酸塩の生成が確認されており、圧縮強度の増加に影響を与える可能性がある。
- (4) ^{29}Si MAS NMR の結果から、BFS 試験体において、炭酸化によって C-A-S-H 構造の変化が確認されており、圧縮強度の結果との関係性が確認された。FA_NA の場合、高い Na/Si をもつ N-A-S-H が生成され、炭酸化による N-A-S-H 構造の変化が少し確認された。

参考文献

- 1) 環境省:平成 29 年版 環境統計集, 2 章 地球環境, 2017.9
- 2) Davidovits, J.: Geopolymers, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.37, pp.1633-1656, Aug.1991
- 3) 原田耕司, 一宮一夫, 津郷俊二, 池田 攻: ジオポリマーモルタルの耐久性に関する基礎的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.33, No.1, pp.1937-1942, 2011.7
- 4) 池田 攻: 二酸化炭素問題とジオポリマー技術, 耐火物, Vol.17, No.5, pp.87-95, 1979.5
- 5) Palomo, A.: A review on alkaline activation: new analytical perspectives, Materiales de Construction Vol.64, No.315, Sep/July.2014
- 6) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO_2 concentrations, Material and Structure, Vol.42, No.4, pp.515-525, May.2009
- 7) Lodeiro, I. G.: Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.3, pp.147-153, Mar.2009
- 8) 金 志訓: ケイ酸塩系補修材を用いたセメント硬化体の物性変化に関する研究, 東京大学, 博士論文, 2017
- 9) Puertas, F. and Palacios, M. and Vazquez, T.: Carbonation process of alkali-activated slag mortars, Journal of Materials Science, Vol.41, No.10, pp.3071-3082, May.2006
- 10) Khan, M. S. H. and Noushini, A. and Castel, A.: Carbonation of a low-calcium fly ash geopolymer concrete, Magazine of Concrete Research, Vol.69, No.1, pp.24-24, Jan.2017
- 11) Nedeljkovic, M.: Carbonation mechanism of alkali-activated fly ash and slag materials - in view of long-term performance predictions, Delft University of Technology, Ph.D. thesis, Feb.2019.
- 12) Chi, J. M. and Huang, R. and Yang, C. C.: Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method, Journal of Marine Science and Technology, Vol.10, No.1, pp.14-20, 2002