

# 論文 CO<sub>2</sub> ナノバブルを用いた炭酸化反応による空隙充填効果に関する研究

金 志訓<sup>\*1</sup>・北垣 亮馬<sup>\*2</sup>・割田 聖洋<sup>\*3</sup>

**要旨:** コンクリート表面を炭酸化によって緻密化させる方法として、CO<sub>2</sub> ナノバブルを含む溶液に繰返し浸漬させる効果を W/C の異なるモルタルごとに測定した。炭酸化による空隙充填効果を重量変化及び吸水率から検討し、W/C が高い試験体ほど CO<sub>2</sub> ナノバブル水溶液による空隙充填効果が高い結果を確認した。また、生成した炭酸カルシウムが閉気孔を生成し空隙を閉塞させる効果を W/C ごとに検討し、W/C が高いほど閉塞効果が高いことが確認された。

**キーワード:** CO<sub>2</sub> ナノバブル, 炭酸化反応, 閉塞効果

## 1. はじめに

近年、建設産業が消費する大量の資源やエネルギー、解体時に排出される大量の廃棄物など環境への負荷が大きいため、コンクリート構造物の長期寿命化が求められている。

また近年はスクラップ・アンド・ビルドのように次々に新築するのではなく、リノベーションやコンバージョンといった既存の施設を活用し、構造物を新築しないで改修することで時代の変化に対応するケースが増えてきている。その際、建築物は建設時当初に想定されていたよりも長い期間運用されることが考えられ、これから建てられる建築物だけでなく既存の建築物の長寿命化も求められている<sup>1)</sup>。

このような問題に対して、二酸化炭素を炭酸カルシウムとしてコンクリート中に固定する技術の研究がなされてきている。炭酸カルシウムになると体積が増加することを利用し、意図的に炭酸化を起し、空隙を充填することで密実な表面をもったコンクリートを作成し中性化の進行を遅らせる技術の研究もなされてきた<sup>2)</sup>。しかし、炭酸化反応によって緻密なコンクリート表面を実現するためには、CO<sub>2</sub> 濃度の制御されたチャンバー内で反応させる必要があるため、プリキャスト部材には上手く活用できていないのが現状である。

柘植<sup>3)</sup>によると、ナノバブルは気泡径が小さい、水中での上昇速度が遅い、気泡表面が負に帯電している、気泡内圧力が高いといった特徴を持つ。気泡径が小さいナノバブルは気泡内部の圧力が高くなって、それに伴い気体の分圧も高まり、より水中に気体が溶解することになる。

また、尾上ら<sup>4)</sup>は CO<sub>2</sub> マイクロバブル (気泡径 30 μm ~

70 μm 程度) および CO<sub>2</sub> ミリバブルをイオン交換水にそれぞれ同じ速度で供給した場合における pH の変化を提示しており、気泡径の小さいマイクロバブルで供給された二酸化炭素はミリバブルによる場合に比べて溶解量が多いと提示している。

本研究では二酸化炭素をナノサイズの泡にして水中に保持した CO<sub>2</sub> ナノバブル水を用いて炭酸化を行う。ナノバブル水を繰返し含浸させることによる補修効果を検討することを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 モルタル配合及び養生条件

CO<sub>2</sub> ナノバブル水の繰返し含浸による炭酸化の効果を測るために、サンプルはセメントと骨材の両方を含むモルタルを使用する。CO<sub>2</sub> ナノバブルが浸透するのはセメントペースト部分であるので、モルタル体積に占める骨材の体積率とセメントペーストの体積率が一定になるように、水セメント比 (W/C) = 40%, 50%, 60% のモルタルサンプルを表-1 の通り調査した。セメントは普通ポルトランドセメント (密度=3.16[g/cm<sup>3</sup>])、細骨材は大井川水系陸砂 (絶乾密度=2.55[g/cm<sup>3</sup>]) を使用した。

これらを練り混ぜた後、ブリージング水が無くなるまで練返しを行った上、空気をなるべく連行しないように静かに PP 樹脂型枠 (直径 約 10 mm, 長さ 約 100 mm) に打ち込む。練り混ぜ開始から 1 日後までを 20°C にて封緘養生、その後脱型してから水酸化カルシウム飽和水溶液中で 60°C にて 7 日間水中養生した。その後、常温に戻した後で、モルタルサンプルが概ね 15mm 程度の長さになるように小片に切断し、これをアセトンに 6 時間浸漬して水和反応を止めた後、重量減が収束するのを確認しながら 24 時間真空デシケータにて存置した。

\*1 東京大学大学院 工学系研究科 (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)

表-1 モルタル配合表

W/C (%)	セメント (g)	水 (g)	細骨材 (g)
40	114	45.6	225
50	100	50.0	225
60	89	53.4	225

2.2 CO<sub>2</sub> ナノバブルの繰り返し浸漬操作及び測定項目

CO<sub>2</sub> ナノバブル水の繰り返し浸漬回数を 0, 1, 2, 3, 4 回の 5 水準とするために, W/C=40, 50, 60%の各水セメント比に対して 5 つの容積 50ml のガラス製サンプル瓶 (合計 15 本) を用意し, それらに各モルタル小片を 3 つずつ, 1 セットとして入れた。各ビンに入れたサンプルの絶乾重量を 0.01g まで測定できる電子天秤にて測定し, 初期の絶乾重量  $W_d^0$  [g] とした。一日 1 回, 表-2 の浸漬操作手順に従い, CO<sub>2</sub> ナノバブル水をモルタルサンプルに浸透させる。

ここで, 自然含浸とはサンプルが入ったビンに各手順で使用する溶液 (アセトンおよび Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和水溶液) をサンプル瓶に所定の容積分入れ, 何もせず所定時間放置して浸透させる方法であり, 超音波含浸とは自然含浸と同様に溶液を入れた後に超音波洗浄機に瓶ごと漬けて所定時間含浸させる方法である。超音波含浸は多くの多孔質材料の内部空隙へ溶液浸漬に用いられている<sup>5)</sup>。浸漬時間は予備実験にてサンプルを割って中心まで含浸する時間を確認して決定し, 各手順で使用する溶液量は, サンプルの吸水重量に対して約 50 倍と十分になるようにサンプル瓶を設定してある。また, 次の操作を行う前に前の操作で使用した溶液は破棄する。

CO<sub>2</sub> ナノバブル水は既往の研究<sup>6)</sup>に基づき, 機械旋回方式のナノバブル発生装置によって 30L のイオン交換水に流量 1L/分で 20 分間添加し PH が 4.5 になった水を使用した。アセトンの自然浸漬と超音波浸漬を組み合わせ水と反応を停止しているが, 自然浸漬と超音波浸漬によって水分を取り除いており, 真空デシケータに入れる時間は予備試験により重量減量がほぼなくなる時間を目安に決定した。

また, 水酸化カルシウム水溶液は CO<sub>2</sub> ナノバブルによる析出効果をも高めるために浸漬させている。浸漬回数の調整は図-1 のように毎回各水セメント比のビンを減らしながら行った。モルタルサンプルに対して CO<sub>2</sub> ナノバブル水の浸漬操作を全て終え, 1 日真空デシケータで乾燥した後に絶乾重量  $W_d$  [g] を, その後さらに 1 日イオン交換水に浸漬させた後に表乾重量  $W_s$  [g], 水中重量  $W_w$  [g] を, それぞれ 0.01g まで測定できる電子天秤を用いて測定した。

表-2 CO<sub>2</sub> ナノバブル水浸漬操作手順

1. CO <sub>2</sub> ナノバブル水	自然浸漬	30 min
2. アセトン	自然浸漬	30 min
3. 真空デシケータにて乾燥		30 min
4. アセトン	超音波浸漬	2 min
5. 真空デシケータにて乾燥		30 min
6. Ca(OH) <sub>2</sub> 飽和水溶液	超音波浸漬	2 min
7. アセトン	自然浸漬	30 min
8. アセトン	超音波浸漬	2 min
9. 真空デシケータにて乾燥		翌日まで

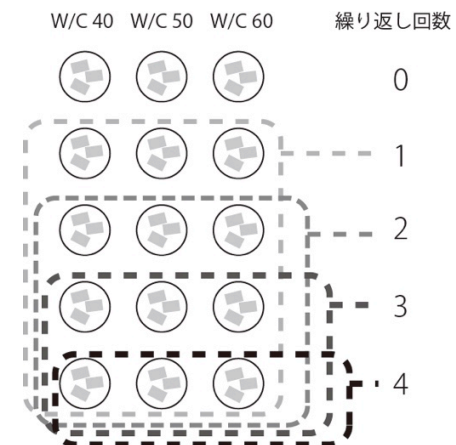


図-1 浸漬操作繰り返し回数の調整方法

2.3 CO<sub>2</sub> ナノバブル水による炭酸カルシウムの充填効果の微視的検討

実験値の CO<sub>2</sub> ナノバブル水による炭酸カルシウムの充填効果の微視的検討のため, 式(1), (2)の Papadakis 式<sup>7)</sup>に基づいて生成水酸化カルシウムの濃度を計算した<sup>8), 9)</sup>。

$$[\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{3}{2} [\text{C}_3\text{S}]_0 F_{\text{C}_3\text{S}} + \frac{1}{2} [\text{C}_2\text{S}]_0 F_{\text{C}_2\text{S}} - 4 [\text{C}_4\text{AF}]_0 F_{\text{C}_4\text{AF}} - [\text{C}_3\text{A}]_0 F_{\text{C}_3\text{A}} + [\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2]_0 \quad (1)$$

$$F_i(t) = 1 - [i]/[i]_0 = 1 - (1 - k_{H,i} t(1 - n_i))^{1/(1-n_i)} \quad (2)$$

ここで,  $F_i(t)$ : 時間  $t$  における物質  $i$  の反応分率[-],  $[i]$ ,  $[i]_0$ : 物質  $i$  の時間  $t$  における濃度および初期濃度 [mol/m<sup>3</sup>],  $k_{H,i}$ : 20°C の時の物質  $i$  の反応速度定数 [1/sec],  $n_i$ : フィッティングにより求めた値[-]

Papadakis 式<sup>7)</sup>において反応速度係数は 20°C の時の値であり, 本実験では 20°C と 60°C の二つの温度条件において養生しているため Arrhenius<sup>10), 11)</sup>により反応速度係数  $k$  を式(3)で計算した。

$$k = \chi \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで,  $E_a$ : 活性化エネルギー,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 絶対温度,  $\chi$ : 比例定数

また Papadakis<sup>7)</sup>の炭酸化による空隙率 $\epsilon$ は式(4)で得られる。

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 - \Delta\epsilon_H(t) - \Delta\epsilon_c \quad (4)$$

ここで $\epsilon_0$ :フレッシュコンクリート中の初期空隙率[-],  $\Delta\epsilon_H(t)$ :水和反応による空隙率減少量[-],  $\Delta\epsilon_c$ :炭酸化反応による空隙率減少量[-]

### 3. 実験結果

#### 3.1 重量増加率及び絶乾密度, 吸水率

重量測定結果から求めた各水セメント比及び浸漬操作回数ごとの重量増加率  $\Delta W_d$  [%], 絶乾密度  $\rho_d$  [g/cm<sup>3</sup>], 吸水率  $A$  [%]を次の図-2 から図-4 に示す。

全体的に浸漬回数を増やすと重量増加率も上昇していることがわかる。W/C40%のサンプルは浸漬操作を4回行った場合に重量増加率も最大になるが、W/C50, 60%のサンプルは3回で最大になり、4回ではむしろ重量増加率は減少している。これは3回目で水酸化カルシウムを消費し尽くし、C-S-H ゲルが分解され溶出しているためと考えられる。

浸漬操作回数と絶乾密度の関係は、回数によらず、変化が少ない。この一方、浸漬操作回数と吸水率の関係は、重量増加率が最大となる回数の際に吸水率が最小となることがわかる。これは水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化する際に重量増加することと、体積が増加する

ことによる空隙の充填効果があることを示している。

一般的に密度が大きくなると吸水率は下がるが、その傾向は図-5 の絶乾密度と吸水率の関係で見受けられる。今回の実験では、浸漬を適切に行うことでW/C60%のモルタルの吸水率は浸透させていないW/C50%の吸水率に、W/C50%のモルタルの吸水率は浸透させていないW/C40%の吸水率の水準まで、それぞれ低下している。

#### 3.2 CO<sub>2</sub> ナノバブル水による空隙充填効果の検討

測定された吸水率結果から式(5)および(6)によって空隙率  $P$  [%] および空隙率減少割合  $\Delta P$  [%] が得られる。ここで、空隙率減少割合 $\Delta P$ とはCO<sub>2</sub>ナノバブル水を含浸させていない0回のサンプルの空隙率を基準に、繰り返し浸漬によって空隙率が変化したもののうち最小の空隙率がどれだけ低減したかを示す指標として定義したものである。

$$P = \frac{(W_s - W_d) / \rho_w}{(W_s - W_w) / \rho_w} \times 100 \quad (5)$$

$$\Delta P = \frac{P_0 - P_{min}}{P_0} \times 100 \quad (6)$$

ここで  $P_0$ : 0回の空隙率[%],  $P_{min}$ : 4回の操作の中で最も小さい空隙率[%]

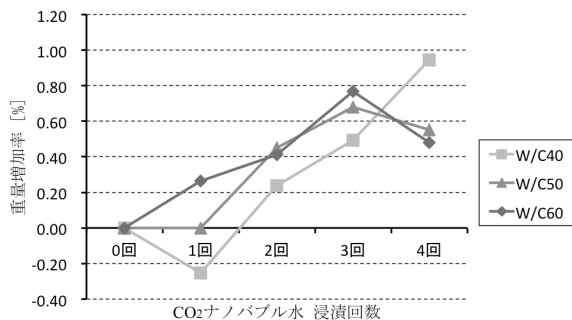


図-2 浸漬回数と重量増加率の関係

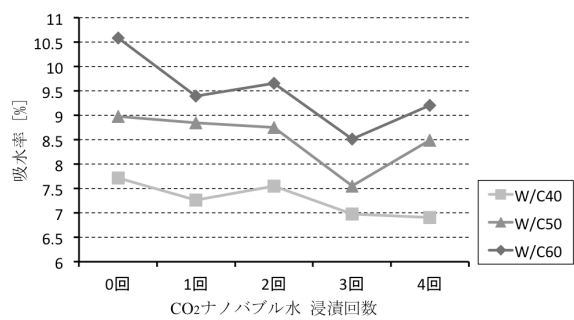


図-4 浸漬回数と吸水率の関係

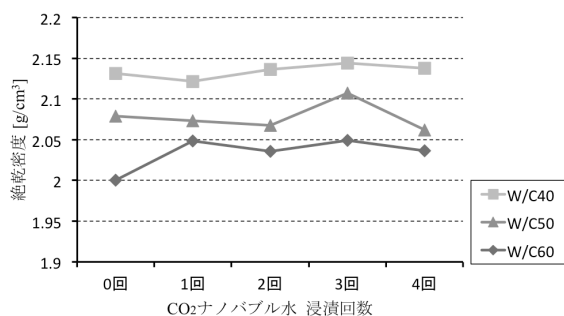


図-3 浸漬回数と絶乾密度の関係

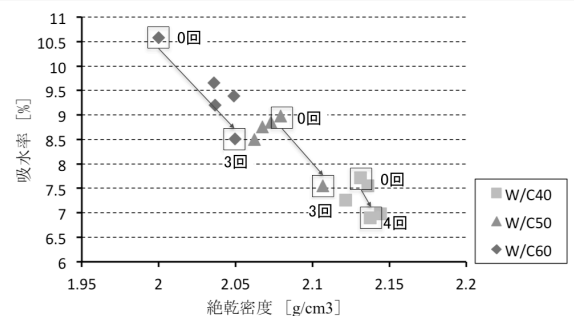


図-5 絶乾密度と吸水率の関係

また水酸化カルシウム (=74[g/mol]) が炭酸カルシウム (=100[g/mol]) に変化すると 1mol あたり 26g の重量増加が起こる。これを 2.3 で述べた Papadakis のモデルに基づいて、水酸化カルシウムがすべて炭酸化した場合の重量増加量  $w_{max}$  [g]および反応率  $r$  [%]を以下の式(7)、(8)で求める。

$$w_{max} = (100 - 74) \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot V \quad (7)$$

$$r = \frac{W_d - W_d^0}{w_{max}} \times 100 \quad (8)$$

また、式(4)の $\Delta\epsilon_c$ は水和が完了した時の水酸化カルシウム、C-S-H ゲルの濃度を用いてそれら全てが炭酸化した時の空隙率の減少量を表すが、今回の実験においては全てが炭酸化しているわけではないので、式(7)により得られる反応率を考慮し次の式(9)を用いて空隙減少割合 $\Delta\epsilon$  [%] を計算する。これはサンプルの重量変化より求めた空隙率減少割合、すなわち析出した  $\text{CaCO}_3$  の体積から計算した空隙率減少割合である。

$$\Delta\epsilon = \frac{\Delta\epsilon_c \cdot \left(\frac{r}{100}\right)}{\epsilon_0 - \Delta\epsilon_H(t)} \times 100 \quad (9)$$

この重量変化より求めた空隙率減少割合 $\Delta\epsilon$ と吸水率より求めた空隙率減少割合 $\Delta P$ の比較結果を図-6 に示す。吸水率より計算した空隙率減少割合は水セメント比が大きくなるにつれて増加している。これは水セメント比が大きい、すなわち元々の空隙率が大きいサンプルほど空隙率減少割合が大きいことを示している。しかし、重量変化から求めた値では水セメント比が大きくなるにつれて逆に空隙率減少割合は減少している。これらの結果から、実質的に生成する炭酸カルシウムによる空隙充填効果以上の吸水率低減効果が  $\text{CO}_2$  ナノバブル水の繰り返し浸漬にはあり、その効果は水セメント比が大きいほど高いことが示唆される。

図-7 の概念図のように通常の  $\text{CO}_2$  ガスによる炭酸化反応では空隙中の気相を介して外部から  $\text{CO}_2$  ガスが供給され、液相に溶解して炭酸イオンとなりこれが  $\text{Ca}$  イオンと反応して炭酸カルシウムが析出するプロセスが主であると考えられ、空隙内壁面周辺での反応が多いものと考えられる。一方、 $\text{CO}_2$  ナノバブル水による炭酸化反応では、空隙は炭酸ナノバブル水によって満たされ、空隙の様々な場所で炭酸カルシウムの析出反応が起こることが考えられる。また、炭酸カルシウムの析出速度が  $\text{CO}_2$  ガスより  $\text{CO}_2$  ナノバブル水の方が圧倒的に速いため<sup>6)</sup>、急速に空隙を閉塞する可能性が高くなり、結果として重量変化から求めた空隙減少割合よりも吸水率から求めた値の方が高い値を示していると考えられる。

この閉塞効果について、水セメント比ごとの程度を検討するため、以下の手順で評価を行う。

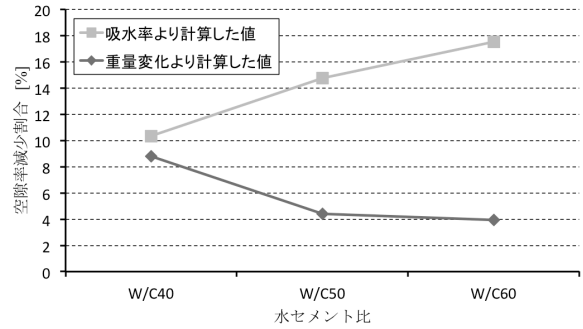


図-6 空隙率減少割合の比較

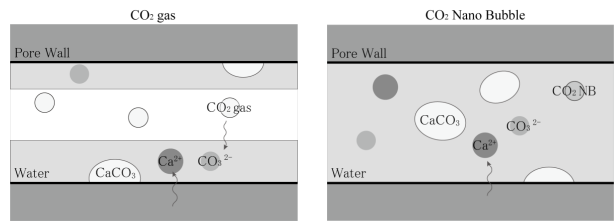


図-7  $\text{CO}_2$  ガス及び  $\text{CO}_2$  ナノバブル水による炭酸化概念図

#### 4. $\text{CO}_2$ ナノバブルによる空隙閉塞効果の定量化の検討

$\text{CO}_2$  ナノバブル水を用いて炭酸化反応を行った際の閉塞効果の検討のために、空隙内に閉塞がない場合と閉塞がある場合の2つの空隙充填の場合を用いて行う。まず、実験から得た重量吸水率 $A$ および体積吸水率 $A'$ は以下の式(10)で表される。

$$A = \frac{\rho_w v}{\rho_c V} = \frac{\rho_w}{\rho_c} A' \quad (10)$$

ここで、 $V$ : 全体の体積[ $\text{cm}^3$ ],  $v$ : 空隙体積[ $\text{cm}^3$ ],  $\rho_w$ : 水の密度[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $\rho_c$ :セメント硬化体の密度[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

炭酸化反応が起こることで水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化し、その増加体積を $\Delta V$ とする。この時 $\Delta V$ 内に空洞は存在しないとす。  $\Delta V$ は炭酸化反応の反応率 $R$ に依存すること、および炭酸化に使われる水酸化カルシウム単位モル数あたり増加する体積を $\Delta\bar{V}_{CH}$ とすると、次の式(11)が成り立つ。

$$\Delta V = \Delta\bar{V}_{CH} \times [\text{Ca}(\text{OH})_2] \times V_0 \times \frac{R}{100} \quad (11)$$

炭酸化反応が起こった後の体積吸水率を $A_{non}'$ 、初期吸水率を $A_0'$ とすると、 $A_{non}'$ は式(12)のように表せる。

$$A_{non}' = \frac{A_0' V_0 - \Delta V}{V_0} = A_0' - \frac{\Delta V}{V_0} \quad (12)$$

図-8 に閉塞がない場合とある場合の空隙模式図を示す。閉塞がある場合の空隙も炭酸化の反応率は $r$ に等しく、炭酸化反応によって増加する体積は $\Delta V$ である。しか

し、閉塞がない場合の空隙とは異なり閉塞がある場合の $\Delta V$ ではその中に空洞を含んでおり、その分を閉塞効果と考えることができる。ここで、外気と通じている気孔は開気孔、通じていない気孔は閉気孔と呼ばれており<sup>12)</sup>、閉塞があるモデルでは析出した $\text{CaCO}_3$ により閉気孔が生じていると言える。閉塞により生じた閉気孔体積を $\varphi$ とすると、炭酸化後の体積吸水率 $A_s'$ は次の式(13)のように表すことができ、これを $\varphi$ について解くと式(14)が得られる。

$$A_s' = \frac{A_o'V_0 - \Delta V - \varphi}{V_0} = A_{non}' - \frac{\varphi}{V_0} \quad (13)$$

$$\varphi = (A_{non}' - A_s')V_0 \quad (14)$$

閉塞効果は実際に析出する増加体積以上に空隙が見かけ上減っていることであるから、 $\varphi$ および $\Delta V$ を用いて析出による単位体積増加分あたりの閉気孔体積増加率 $S$ を次の式(15)のように表すことができる。

$$S = \frac{\varphi}{\Delta V} \quad (15)$$

水セメント比と炭酸化により増加する体積 $\Delta V$ 、閉気孔体積 $\varphi$ の関係を図-9に、水セメント比と析出による単位体積増加分あたりの閉気孔体積増加率 $S$ の関係を図-10に示す。ここでは、 $V_0 = 1[\text{cm}^3]$ とした。水セメント比ごとに炭酸カルシウムの析出により増加する体積 $\Delta V$ に大きな差はないが、閉塞により生じる閉気孔体積 $\varphi$ は水セメント比が大きくなるにつれて増加していることがわかる。これらから計算した増加分あたりの閉気孔体積増加率 $S$ も水セメント比が大きくなるにつれ増大することが図-10より示される。これは炭酸化反応によって析出する体積 $\Delta V$ が同じである場合でも図-8の右のように閉気孔を作りながら析出していく場合はそうでない場合に比べて空隙充填効果が高いことを意味し、それに応じて吸水率が実質析出体積よりも低下していることの説明となる。また、水セメント比が高いほどその効果が大きいことが示唆される。

これらのことから $\text{CO}_2$ ナノバブル水によって炭酸化反応を起こし空隙を充填しようとする場合、実際の析出量以上の空隙充填効果が認められ、水セメント比が大きいほどその効果は高いということが考えられる。

## 5. まとめ

本研究で得られた知見を以下に記す。

(1)  $\text{CO}_2$  ナノバブル水の繰返し浸漬によるモルタルサンプルの重量増加率は全体的に回数を重ねるごとに上昇するが、W/C40%では浸漬回数4回、W/C50、60%では浸漬回数3回で最大の重量増加率を得た。水セメント比ごとに適切な浸漬回数が異なることが示された。

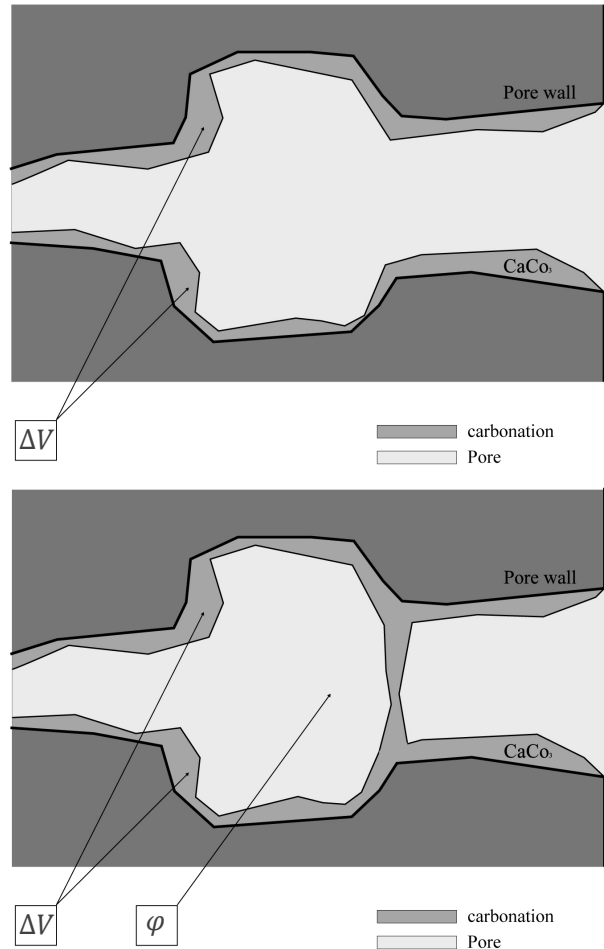


図-8 閉塞がある場合とない場合の空隙の状態の模式図

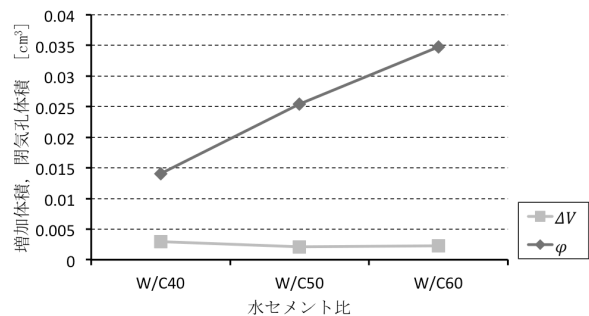


図-9 水セメント比と増加体積、閉気孔体積の関係

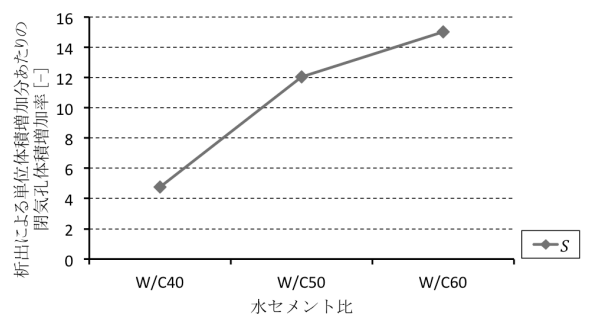


図-10 水セメント比と閉気孔体積増加率の関係

(2) CO<sub>2</sub> ナノバブル水の繰り返し浸漬によるモルタルサンプルの吸水率変化は、適切な浸漬回数を行うことで W/C60%の吸水率が W/C50%の初期吸水率に、W/C50%の吸水率が W/C40%の初期吸水率に近づいた。これらは CO<sub>2</sub> ナノバブル水による炭酸化によって空隙を充填する効果があり、その結果、今回のサンプルでは水セメント比が 10%低いモルタルに近い吸水率になることを示している。

(3) CO<sub>2</sub> ナノバブル水に含浸を繰り返してい続けると今度は逆に密度が低下し、吸水率が増加する場合があります。W/C50、60%にその傾向が見られた。これは水酸化カルシウムが反応し尽くし C-S-H ゲルが破壊されることで表面の空隙が増加するためと考えられる。W/C40%の吸水率は 4 回で最小になるが、密度が僅かに 3 回の時に比べ低下していることから 5 回以上の浸漬操作により W/C50、60%と同じような傾向が出るのが予想される。

(4) サンプルの重量増加率に基づく計算によって、炭酸化反応率を求め、炭酸カルシウムの析出量による空隙率減少割合と実際の空隙率低減割合を比較した。しかし、実際の空隙率減少割合は計算から導かれるそれよりも大きく、水セメント比が大きくなるほどその傾向は強まった。CO<sub>2</sub> ナノバブル水による炭酸化反応では析出量以上の空隙充填効果があると考えられる。これは炭酸化の際に空隙に閉塞が生じているためであると考えられる。

(5) CO<sub>2</sub> ナノバブル水による炭酸化反応の閉塞効果を検討するために、閉塞がない場合とある場合の体積吸水率の比較から閉塞体積を求め閉塞効果を検討した。その結果閉塞がある場合は閉塞がない場合に比べ水が侵入できる空隙が減少していることが分かり、その傾向は水セメント比が大きいほど強いことが示された。実験値の傾向ともよく一致する結果となった。

(6) 実際のコンクリートサンプルに対して CO<sub>2</sub> ナノバブル水を浸漬ではなく含浸させる場合の効果は今後の研究の課題である。またそれに併せて圧縮強度や曲げ強度などの力学特性と CO<sub>2</sub> ナノバブル水の補修効果の関係を検討することも今後の課題である。

## 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ミュレーシ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) 坂井悦郎: 炭酸化反応, わかりやすいセメント科学, セメント協会, pp.105-112, 1993
- 3) 柘植秀樹: マイクロバブル・ナノバブルの基礎, 日本海水学会誌, Vol.64, No.1, pp.4-10, 2010
- 4) 尾上薫, 松本真和, 秋谷鷹二: CO<sub>2</sub> マイクロバブルを利用した炭酸カルシウムの反応晶析, 日本海洋学会誌, Vol.56, No.5, pp.357-361, 2002
- 5) Roncari, E. et al: A microstructural study of porous piezoelectric ceramics obtained by different methods, Journal of the European Ceramic Society, Vol.21, No.3, pp.409-417, 2001
- 6) 金翰湜: 微視的機構に基づくセメント系廃材と二酸化炭素の再資源化・有効利用による資源循環システム, 東京大学学位論文, 2013
- 7) Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N.: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, ACI Materials Journal, Vol.8, No.2, pp.186-196, 1991
- 8) Brunauer, S., and Copeland, L. E.: Chemistry of Concrete, Scientific American, Vol.210, No.4, pp.80-92, 1964
- 9) Taylor, H. F. W.: Chemistry of Cement Hydration, Proceeding, 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Vol.1, pp.82-110, 1986
- 10) 船橋重信, 田中元治: 分析化学者のための熱力学と反応速度論IV, 分析化学, Vol.18, No.7, pp.913-923, 1969
- 11) 山本悟: 反応速度論の現状とその問題点, 日本金属学会会報, Vol.19, No.12, pp.866-873, 1980
- 12) 近藤連一 編著: 多孔材料 性質と利用, 技報堂, 1973