

論文 ケイ酸ナトリウムを補修材として用いたセメント硬化体の炭酸化特性に関する基礎的な研究

金 志訓^{*1}・北垣 亮馬^{*2}

要旨: コンクリートの表面補修材として使われるケイ酸塩表面含浸材が、炭酸化に与える影響を検討した。ケイ酸ナトリウムを補修材として用い、補修反応後、促進炭酸化させたセメントペーストの炭酸化挙動およびすでに促進炭酸化させたセメントペーストの補修後の挙動を XRD および NMR を用いて化学的に検討した。補修した試験体はアルカリイオンの影響で C-S-H 系水和物の炭酸化が促進され、CaCO₃ の生成量が多くなることを確認した。また、NMR の結果より、補修材のアルカリ成分および炭酸化による pH の低下によって Ca-modified SiO₂ が生成し、化学構造が変化している可能性が示唆された。

キーワード: ケイ酸塩表面含浸材、炭酸化挙動、C-S-H、XRD、NMR

1. はじめに

近年、建設産業での大量のエネルギー消費および解体時に排出される廃棄物からの環境負荷が大きいことが問題になっている。また、高度経済成長期に建造されたコンクリート構造物が寿命を迎えつつあり、構造物の効率的な運用のため、維持管理が重要になってきている。

コンクリート構造物の表面含浸材として用いられるケイ酸塩系の補修材は他の表面補修材に対して、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ある。ケイ酸塩系の補修材に対して、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」¹⁾などの規準が出ているが、実際にその補修メカニズムおよび劣化メカニズムに関する定量的な検討は少ない。

ケイ酸塩表面含浸材は無機質の水系材料で、コンクリート中の水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)と反応して Calcium silicate hydrate(C-S-H)に近い組成の物質を形成させ、コンクリートの表面空隙を緻密化するとされている。しかし、この反応メカニズムに関して、補修材の投入によってアルミネート系水和物も影響を受けており、補修前後の ²⁷Al NMR の測定結果から、6 配位の monosulfate の減少と同時に 4 配位の Al が増加し、また ²⁹Si NMR のピークの変化において、Q₂(1Al)などが観測されたことから、C-S-H の Si に Al が置換された Calcium aluminate silicate hydrate(C-A-S-H)構造をもつ C-S-H 系水和物が生成される可能性があることが報告され²⁾、知られている以外の反応が起こっていることが予想される。

また、ケイ酸塩系補修材の炭酸化挙動に対して、宮島³⁾らは、三種類のケイ酸塩系補修材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炭酸化進行に対して比較を行った。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い、炭酸化深さに対する優位性が見いだせなかったことを報告している。また、塩化物浸透抵抗性や炭酸化による鉄筋の腐食に対しても他の補修材や補修していない場合よりも悪くなるという結果が報告されており⁴⁾、補修された供試体表面のセメントペースト部分と補修材との反応によって形成される成分が、その後の炭酸化反応において劣化挙動にどのような影響を与えるのか綿密な検討が必要であると考えられる。

そこで本研究では、ケイ酸塩系表面含浸材としてケイ酸ナトリウムを用いてセメント硬化体との補修反応実験を行った後、それらを促進炭酸化させることによって得られたサンプルを XRD および MAS NMR 測定によって水和物の化学的変化を観測し、補修反応から生成される物質が炭酸化に及ぼす影響を把握することを目的とする。

2. 実験の概要

2.1 セメント硬化体の作製

実験には NMR において他の磁性を除去するため Fe 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、ブリーディング水が無くなるまで練返しを行った。60°Cで 7 日間封かん養生したペーストをアセトンに浸漬して水和反応を止め、ボールミルで微粉砕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 補修反応および炭酸化促進の条件

ケイ酸塩系補修材によって生じる組成の変化および炭酸化挙動を観測するためにセメント硬化体とケイ酸ナトリウムの反応を行い、促進炭酸化装置を用いて炭酸化を

*1 東京大学 工学系研究科 (学生会員)

*2 東京大学 工学系研究科 講師 工博 (正会員)

行った。すでに炭酸化されたセメント硬化体の補修効果および補修されたセメント硬化体の炭酸化挙動を観測するためのサンプルを Fig.1 のように用意した。

まず、反応の際の調査は、セメント硬化体中の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量に対するケイ酸ナトリウム中の Si の量を、mol 比にして $\text{Ca}/\text{Si}=1.0$ で反応させた。ここで $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量は TG-DTA により測定し、セメントペースト全体の 18.5% であった。実験に使用されたケイ酸ナトリウムは $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.06\sim 2.31$ の水溶液である。また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 時間経過するまでで置した。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置した粉末状のものを試験体として実験を行った。

炭酸化促進は CO_2 濃度 5%，RH60%，20°C の条件で各サンプルを 1，4 週間促進させた。測定したサンプルを Table.2 に示す。ここで、Pre_series の場合、Ca/Si を炭酸化前の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ から計算した。

2.3 XRD 測定

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 $1^\circ / \text{min}$ 、サンプリング間隔 $0.02^\circ / \text{step}$ の条件で測定した。

2.4 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 μs 、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 μs 、relaxation delay 0.5s、scans 1280 回で行い、NMR スペクトルを得た。

また、 ^{23}Na NMR の詳細なピークを確認するために 2 次元測定モードを用いて測定を行なった。 ^{23}Na 3QMAS NMR の測定には JEOL の ECA-500(11.75T) を使用し、観測周波数 132.3MHz で行った。4mm ϕ の試料管を用い、three pulse sequence Z-filter 測定で、Z-filter Delay 200 μs 、pulse delay 0.1s で行い、3QMAS NMR スペクトルを得た。⁵⁾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

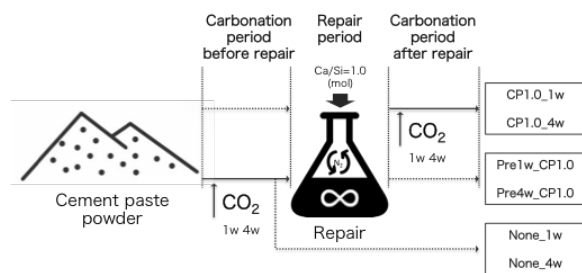


Fig.1 Process of Accelerated carbonation reaction

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/Si (mol)	CO ₂ (week)	Carbonation period (by Fig.1)
None	○	-	-	-	-
None_1w	○	-	-	1	before repair
None_4w	○	-	-	4	before repair
CP1.0	○	○	1.0	-	-
CP1.0_1w	○	○	1.0	1	after repair
CP1.0_4w	○	○	1.0	4	after repair
Pre1w_CP1.0	○	○	1.0	1	before repair
Pre4w_CP1.0	○	○	1.0	4	before repair

の積算を行った。

3. 実験結果

3.1 セメント硬化体の補修有無による炭酸化特性

(1) XRD 結果からの CaCO_3 の生成確認

補修有無が炭酸化に与える影響を比較するため、Fig.2 に None と CP1.0 の炭酸化有無ごとの XRD の結果を示す。まず、None と CP1.0 を比較してみると、以前の研究で確認された通り、補修材との反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減って合成 C-S-H から検出さ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おり^{6), 7)}、AFm のピークが減少していることが確認できる。

各サンプルの炭酸化によるピーク変化を観察してみると None_carbonation の場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が減っており CaCO_3 のピークが増加していることが確認される。また、 SiO_2 のピーク⁸⁾は炭酸化によって分解される C-S-H から発生していると考えられ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と C-S-H での炭酸化が同時に進行していると考えられる。

CaCO_3 の生成に関して、CP1.0_carbonation の場合、CP1.0_1w の 18.54%，CP1.0_4w の 22.65% で、None_1w の 5.81%，None_4w の 6.00% より多いことが確認されて

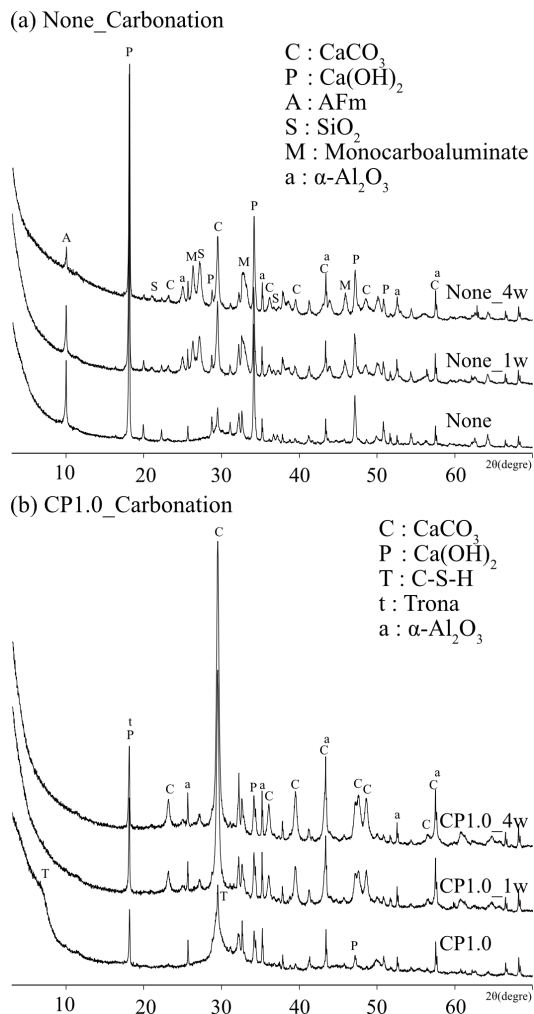


Fig.2 XRD Patterns (None and CP1.0)

いるが、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の減少は、Noneの18.23%からNone_1wの8.76%、None_4wの6.19%およびCP1.0では7.8%、CP1.0_1wの2.85%、CP1.0_4wの2.31%で、補修を行なった方が相対的に少ない。また、 SiO_2 のピークも検出されていないことから、C-S-Hの炭酸化による SiO_2 がNaやAlなどと反応し、他の物質になっている可能性が考えられる。また、 18° の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが少し増加していることは、他に生成されるTrona($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)のピーク⁹⁾と重なることが考えられ、補修した場合に、炭酸化によってNaが関与する炭酸化合物の生成可能性が考えられる。

XRDの結果を検討してみると、CP1.0_carbonationでは、補修反応によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ がC-S-H系水和物の生成のために消費されたため、Noneより $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が少ない状態にもかかわらず、補修反応を伴わず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量が多いNone_carbonationよりも、 CaCO_3 の生成量が多いことが確認された。各サンプルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の消費量と CaCO_3 の生成量から、CP1.0での CaCO_3 は、Noneと比べてより多く存在するC-S-H系水和物からのCaに由来するも

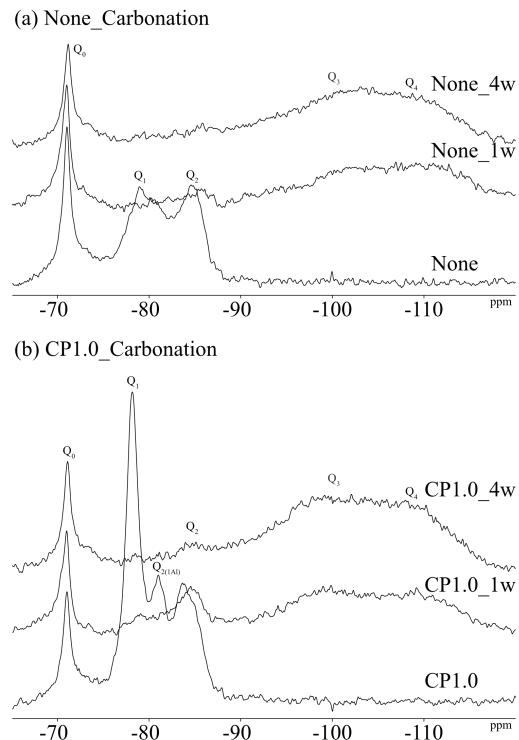


Fig.3 ^{29}Si MAS NMR chemical shift (None and CP1.0)

のであることが予想される。既報²⁾で示した補修直前のサンプルと比較し、本研究の補修直後のサンプルは、後述する ^{27}Al NMRの結果とあわせ、Al[6]の減少と同時にAl[4]が増加し、 ^{29}Si NMRのスペクトルにおいてもAl置換された場合のスペクトル変化を示していることから、アルミネート系水和物から出たAlがC-S-H中のSiと置換されてできたC-S-H系水和物を含む可能性が考えられる。この補修材によって形成されるC-S-H系水和物は、Naの影響で Si^{4+} と Al^{3+} が置換されるが²⁾、この置換では電荷バランスを合わせるために Na^+ が吸着される。^{10)・11)}この状態では炭酸化する際にCaの溶出が促進される可能性が報告されている。^{12)・13)}本研究の結果でも、このような理由によって、炭酸化によって補修されたサンプル中のC-S-H系水和物からCaの溶出が促進され、Noneより CaCO_3 が多く生成される可能性が考えられる。

(2) NMR 結果からの Ca-modified SiO_2 の生成確認

XRDで確認された炭酸化挙動に対して、NMR結果から分析を行った。Fig.3, 4にNoneとCP1.0の炭酸化による ^{29}Si および ^{27}Al NMRの結果を示す。None_carbonationの ^{29}Si NMRの場合、 Q_1 と Q_2 のC-S-H関係のピークが炭酸化によって最も重化した Q_3 と Q_4 になっていることが確認される。CP1.0_carbonationの場合も、CP1.0_1wのサンプルで Q_2 のピークが少し観測されるが、全般的に Q_1 、 Q_2 および $Q_{2(\text{Al})}$ のピークが Q_3 、 Q_4 に重合しており、炭酸化によって生成されている SiO_2 はCa modified SiO_2 であると考えられる。¹²⁾

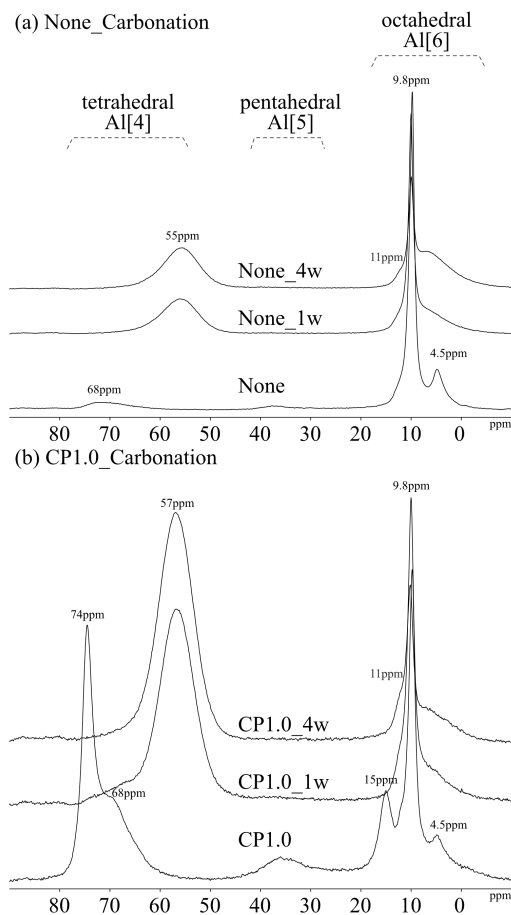


Fig.4 ²⁷Al MAS NMR chemical shift (None and CP1.0)

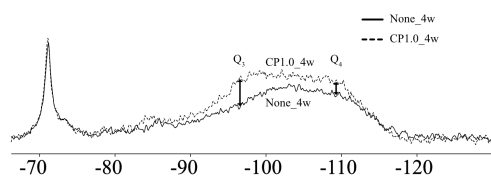


Fig.5 Comparison between None_4w and CP1.0_4w (²⁹Si NMR)

None_carbonation の ²⁷Al NMR では XRD の結果の通りに炭酸化による Al[6]範囲の AFm ピークの減少が確認されており、55ppm の新しいピークが検出されている。CP1.0_carbonation でも Al[6]のピークの減少とともに、四面体として C-S-H に置換されていた ²⁷Al[4]範囲の 74ppm、68ppm の減少および 57ppm の新しいピークが検出される。ここで、炭酸化によって新たに検出される Al[4]範囲でのピークが None と CP1.0 で微妙にずれていることから、Al が存在している周りの構造が異なることが予想される。¹⁴⁾

また、Fig.5 に示した None_4w と CP1.0_4w の ²⁹Si NMR の結果から Q₃ に対する Q₄ の相対的な比率をサンプル間で比較してみると、XRD の結果から確認した None_4w の C-S-H と CP1.0_4w の C-A-S-H での Ca の溶出は CP1.0_4w の方が多いにもかかわらず、²⁹Si NMR 結果で

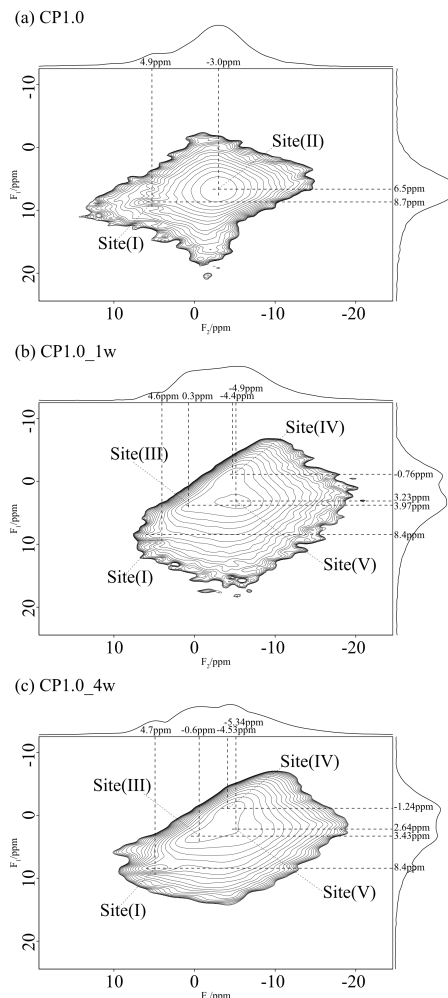


Fig.6 ²³Na 3QMAS NMR chemical shift (CP1.0)

は CP1.0_4w の Q₃ が相対的に高い結果が確認された。これは CP1.0_4w の場合、C-A-S-H で Ca が溶出する時、Ca より結合力が低い物質が SiO₂ に結合していく可能性が考えられる。この仮説に対して、W. Nocuń-Wczelik¹⁵⁾は 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について指摘しており、また、上記に議論した C-A-S-H での電荷バランス維持に基づいて考えてみると¹⁰⁾、炭酸化による Ca の溶出によって Ca が Na と Al に置換され、N-S-H および N-(A)-S-H になっている可能性が考えられる。¹⁶⁾

また、Fig.6 に示した CP1.0_carbonation の ²³Na 3QMAS の結果、炭酸化してない CP1.0 では Site(I)と Site(II)のピークが検出される。しかし、CP1.0_1w では Site(I)は維持されるが、Site(II)のピークは Site(III)、Site(IV)、Site(V)として変化され、Na が関係している構造が変わることが確認される。この変化に対して、Na が関与している Trona、N-S-H、N-A-S-H などの生成可能性が予想されるが、正確なピークの分析に対して追加研究が必要だと考えられる。^{16), 17)}

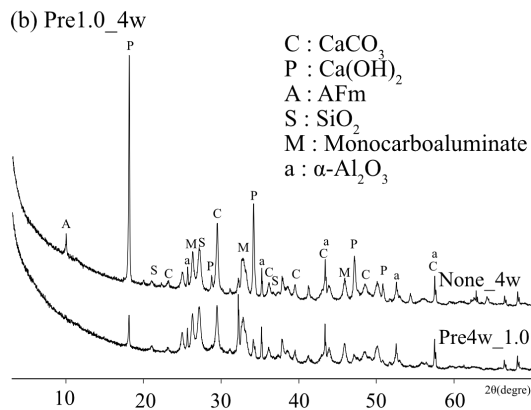
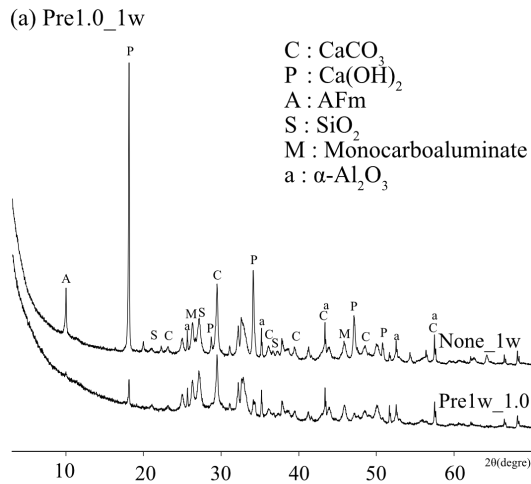


Fig.7 XRD Patterns (Pre1.0)

3.2 炭酸化させたセメント硬化体の補修による化学的変化

(1) XRD 結果

Fig.7 に促進炭酸化後、補修反応を行った Pre1.0_carbonation の XRD 結果を示す。また、比較のため、促進炭酸化させたままの None_1w, None_4w の XRD 結果も合わせて示す。

一般的な補修サンプルと同じく、補修によって AFm のピークが減少することが確認される。また、Ca(OH)₂ ピークの減少から、補修材と Ca(OH)₂ の Ca が反応して C-S-H 系の水和物を生成していることも予想される。ここで、CaCO₃ のピークも減少しているが、これは Ca(OH)₂ の Ca だけではなく CaCO₃ の Ca も補修材と反応していると考えられる。

(2) NMR 結果

Fig.8 に Pre1.0_carbonation の ²⁹Si, ²⁷Al NMR の結果を示すが、Pre1.0_1w および Pre1.0_4w で同じ傾向性が確認されたため、Pre1.0_4w のデータのみを示す。比較のため、None_4w の結果も導入した。Pre1.0_4w の ²⁹Si NMR で広く分布される Q₂ から C-S-H に近い水和物の生成が確認される。しかし、Fig.3 の CP1.0 で生成される Q₁ および Q₂ で成る C-S-H とは¹⁶⁾構造や組成が異なることが予想

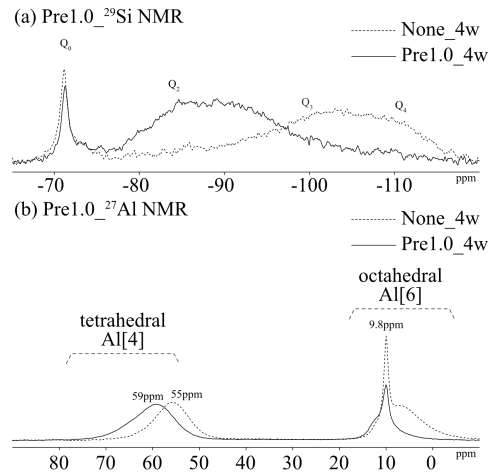


Fig.8 ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR (Pre1.0)

される。また、²⁷Al NMR 結果から上記 3.1 の結果のように None サンプルの Al[4] ピークとはずれていることから、Al 四面体の構造も変化していると考えられる。ここで、生成される C-S-H 系水和物の構造および組成について、炭酸化による pH の低下が関与していると考えられる。一般的な 2 次元構造の規則的な C-S-H は 11.5~12 以上の高い pH で維持されるが、本サンプルでは炭酸化により pH が十分低くなる。この状態で補修材との反応によって生成される C-S-H 系水和物は自由な構造を持ち、補修材の Na および AFm からの Al が結合した C-(N, Al)-S-H 構造を持つ可能性が考えられる。^{13), 16)}

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に記す。

- 補修有無による XRD の結果、補修したサンプルが補修していないサンプルより、Ca(OH)₂ の消費量が少なくなる一方で、CaCO₃ の生成量が多くなることが確認された。CP1.0 の場合、Ca(OH)₂ が補修材との反応によって減少し、それに伴って増えた C-S-H 系水和物から CaCO₃ が生成されたと予想される。また、C-S-H 系水和物に吸着された Na が関与する炭酸化塩の生成可能性も考えられる。
- 補修有無による ²⁹Si NMR 結果を比較してみると全サンプルで Q₁, Q₂ のピークが Q₃, Q₄ に重合しており、C-S-H 系水和物の炭酸化が確認された。また、Q₃ と Q₄ の相対的な比率によって補修したサンプルの場合、炭酸化によって C-S-H 系水和物から Ca が溶出され、Ca より結合力が低い Na および Al が SiO₂ と結合していることが予想される。²⁷Al NMR の結果、monosulfate および C-A-S-H に置換された Al[4] のピークが減少し、Al[4] 範囲のピークが新たに検出されるが、補修有無によって微妙にずれていることから周りの構造が異なることが予想される。また、²³Na MQMAS の結果

から、炭酸化によって Na の構造が変化している傾向性が確認された。

- (3) すでに炭酸化されたサンプルに補修を行った場合、XRD 結果から補修によっても monosulfate, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および CaCO_3 の減少が確認されており、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の Ca だけではなく CaCO_3 の Ca も補修材と反応していると予想される。 ^{29}Si NMR 結果から Q_2 範囲の広いピークが確認されており、C-S-H 系水和物の生成が確認されるが、その構造は結晶性の高い C-S-H とは異なることは予想される。また、 ^{27}Al NMR 結果でも Al[4] 範囲のピークの移動が確認されており、Al の周りの構造が変化していることが予想される。
- (4) 各実験の結果から、補修したサンプルの場合、補修材の Na 成分が炭酸化に影響を与えており、補修していないサンプルより C-S-H 系水和物からの CaCO_3 が生成しやすくなることが考えられる。さらに、C-S-H 系水和物の炭酸化によって Ca がなくなった SiO_2 が Na や Al と結合し、補修していないサンプルと比べて構造が変化されることが予想される。このような C-S-H 系水和物の炭酸化に伴う性質の変化は、コンクリート表面での炭酸化収縮の可能性から、耐久性に影響を及ぼすことも考えられる。また、すでに炭酸化した表面の補修においても C-S-H 系水和物での Na や Al の結合が予想され、再炭酸化によっても上記のような影響を受ける可能性が考えられる。

参考文献

- 1) 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
- 2) 金 志訓, 北垣 亮馬, 木戸 聡: ケイ酸ナトリウムを補修材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, コンクリート工学年次論文集, Vol.38, No.1, pp.1911-1916, 2016.7
- 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.G. Dai, et al. : Water repellent surface impregnation for extension of service life of reinforced concrete structures in marine environments: The role of cracks, Cement and Concrete Composites, Vol.32, No.2, pp.101-109, Feb.2010
- 5) D. Massiot, et al. : Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, Vol.6, No.1, pp.73-83, Feb.1996
- 6) J.J. Chen, et al. : Solubility and structure of calcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, pp.1499-1519, Sep.2004
- 7) 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
- 8) J.N.Y. Djobo, et al. : Mechanical activation of volcanic ash for geopolymer synthesis: effect on reaction kinetics, gel characteristics, physical and mechanical properties, Royal Society of Chemistry, Vol.45, No.6, pp.39106-39117, Apr.2016
- 9) Susan A. Bernal, et al. : Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags, Cement and Concrete Research, Vol.40, No.6, pp.898-907, Jun.2010
- 10) I.G. Richardson : Tobermorite/jennite-and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.9, pp.1733-1777, Sep.2004
- 11) Sung-Yoon Hong, F.P. Glasser : Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina, Cement and Concrete Research, Vol.32, No.7, pp.1101-1111, Jul.2002
- 12) T.F. Selvested, J. Skibsted : Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, Cement and Concrete Research, Vol.71, No.C, pp.56-65, May.2015
- 13) I.G. Lodeiro, et al. : Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Cement and Concrete Research, Vol.41, No.9, pp.923-931, Sep.2011
- 14) J.F. Stebbins: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicates and Oxides in Geochemistry and Geophysics, American Geophysical Union, 1995
- 15) 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
- 16) I.G. Lodeiro, et al. : Effect of Calcium Additions on N-A-S-H Cementitious Gels, American Ceramic Society, Vol.93, No.7, pp.1934-1940, Mar.2004
- 17) M. Palaciosw, F. Puertas : Effect of Carbonation on Alkali-Activated Slag Paste, American Ceramic Society, Vol.89, No.10, pp.3211-3221, Aug.2006