

論文 温度と相対湿度がコンクリートの炭酸化速度と細孔構造に及ぼす影響に関する検討

境 美緒*1・山野 泰明*2・関 健吾*3・取違 剛*4

要旨: セメントの一部を高炉スラグ微粉末および γ -2CaO・SiO₂ で置換したコンクリートを様々な温度と相対湿度にて、硬化初期から高濃度 CO₂ 環境下で養生し、養生時の温度と相対湿度が炭酸化速度や細孔構造に及ぼす影響を評価した。その結果、炭酸化速度は CO₂ 自体の拡散係数の温度依存性、ならびにコンクリートの細孔構造の影響を受けていた。相対湿度が一定の場合は 30°C、温度が一定の場合は 30%RH にて炭酸化速度が最大となった。一方、コンクリートの炭酸化部における CO₂ 含有量は、養生時の温度や相対湿度によらず、概ね同程度の値であった。

キーワード: 炭酸化コンクリート, CO₂, 温度, 相対湿度, 炭酸化速度, 細孔構造

1. はじめに

コンクリートの使用材料の1つであるセメントは、その焼成時に大量のCO₂を排出することが課題となっている。この課題を解決するため、コンクリートへ強制的にCO₂を吸収させて硬化させる技術である“炭酸化コンクリート”に大きな期待が寄せられている。コンクリートの炭酸化の進行に影響を及ぼす要因は、材料や配合だけでなく、温度、相対湿度およびCO₂濃度などの養生条件まで多岐にわたることから、これまで数多くの研究成果が報告されている(例えば1)。しかしながら、温湿度条件が炭酸化の進行に及ぼす影響については、CO₂濃度10%以下の比較的low濃度環境下での検討が大半を占めている。既往の研究2)では、CO₂濃度10%において、普通ポルトランドセメントを使用して材齢28日まで標準養生した試験体を炭酸化させると、温度が高くなるほど炭酸化速度は大きくなり、相対湿度が40~50%の時に炭酸化速度は最大となることを示している。一方、筆者らは材料由来のCO₂排出量を低減するため、セメントの代替材料として高炉スラグ微粉末等の副産物を使用しているほか、コンクリートに多くのCO₂を吸収させるため、材齢1日の硬化初期からCO₂濃度90%の高濃度環境下で炭酸化養生を実施しており、既往の研究とは異なる条件で検討してきた。これまでに、CO₂濃度90%の環境下において、養生時の温湿度条件が炭酸化コンクリートの炭酸化速度およびCO₂固定量に及ぼす影響を検討し3)、養生時の温湿度には、炭酸化速度が最大となる最適な条件があることが明らかになりつつある。しかしながら、前報3)では限られた温湿度条件での試験であったことから、炭酸化コンクリートの細孔構造に及ぼす影響を含めた体系的な評価には至っていない。そこで本稿では、高濃度CO₂環

境下における養生時の温度と相対湿度の最適化に向けた検討として、養生時の温度と相対湿度が炭酸化コンクリートの炭酸化速度と細孔構造に及ぼす影響を整理した。

表-1 コンクリートの使用材料

使用材料	記号	摘要
水	W	水道水, 密度: 1.00 g/cm ³
セメント	N	普通ポルトランドセメント 密度: 3.16 g/cm ³ , 比表面積: 3,280 cm ² /g
混和材	BFS	高炉スラグ微粉末 密度: 2.91 g/cm ³ , 比表面積: 4,400 cm ² /g
	γ -C ₂ S	ダイカルシウムシリケート γ 相 (γ -C ₂ S) を主とする微粉末 密度: 3.02 g/cm ³ , 比表面積: 2,120 cm ² /g
細骨材	S	混合砂 (砕砂70 : 山砂30) 表乾密度: 2.64 g/cm ³ , F.M.: 2.74
粗骨材	G	砕石 Gmax : 20 mm 表乾密度: 2.65 g/cm ³ , 実積率: 63.1%
混和剤	AD	AE減水剤 リグニンスルホン酸化合物とポリカルボン酸 エーテルの複合体
	AE	空気量調整剤 変成ロジン酸化合物系陰イオン界面活性剤

表-2 コンクリートの配合

W/P ^{*1} (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m ³)					
		W	N	BFS	γ -C ₂ S	S	G
50	47	169	101	135	101	834	942

*1: P = N+BFS+ γ -C₂S

表-3 実験ケース

温度	5°C, 20°C, 30°C, 35°C, 40°C, 50°C
相対湿度	20%, 30%, 40%, 50%

表-4 実験項目

項目	試験材齢
炭酸化深さ	材齢 2, 3, 7 日
示差熱重量分析	材齢 2, 3, 7 日
細孔径分布	材齢 2, 3, 7 日
圧縮強度	炭酸化開始時

*1 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 研究員 農学 (修士) (正会員)

*2 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 副主任研究員 農学 (修士) (正会員)

*3 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 主任研究員 工学 (修士) (正会員)

*4 鹿島建設 (株) 技術研究所 土木材料グループ 上席研究員 工学 (博士) (正会員)

2. 実験概要

2.1 使用材料とコンクリート配合

使用材料を表-1 に示す。セメントは普通ポルトランドセメントを使用し、混和材として高炉スラグ微粉末および γ -2CaO \cdot SiO₂を主成分とする微粉末⁴⁾(以後, γ -C₂S)を使用した。

コンクリート配合を表-2 に示す。水粉体比は50%とした。粉体構成は、セメントと高炉スラグ微粉末と γ -C₂Sを質量比で30:40:30とした。粉体の構成比率は、コンクリートの全断面が炭酸化した際、材料由来のCO₂排出量から炭酸化によるCO₂固定量を差し引くと、0以下のカーボンネガティブとなるように決定した⁵⁾。

2.2 供試体作製と養生条件

コンクリートを練混ぜ後、 ϕ 100mm \times 200 mmの型枠に打ち込み、20℃環境下で封緘養生を行った。24時間後に脱型し、表-3 に示す温湿度環境下において、6日間の炭酸化養生を実施した。なお、養生期間中は恒温恒湿槽(容量63.04 L)に炭酸ガスを4 L/minで供給し、養生槽内部のCO₂濃度を約90%で一定とした。

2.3 実験項目

(1) 炭酸化深さ

炭酸化深さの測定はJIS A 1152 に準拠して、材齢2日、3日、7日において、円柱供試体を長辺方向に割裂し、フェノールフタレイン1%溶液を噴霧して炭酸化深さを測定した。鮮明な赤紫色に呈色した箇所を未炭酸化部、薄赤紫色を示した部分および呈色しなかった箇所を炭酸化部とみなし、長辺の炭酸化深さを0~200mmまで10mm間隔でノギスを用いて20点測定し、平均値を求めた。

(2) 示差熱重量分析

示差熱重量分析に供する試料は、材齢2日、3日、7日供試体の炭酸化部および未炭酸化部から採取した。アセ

トンを用いて水和停止した後に真空乾燥し、乳鉢を用いて粉砕したものを分析試料とした。熱重量/示差熱同時分析装置(リガク製, ThermoplusEVO2)を用いて、昇温速度を20℃/minとして1000℃まで昇温し、600~800℃間の質量減少をCaCO₃の熱分解によるものとしてCaCO₃の含有率を求めた。

(3) 細孔径分布

水銀圧入法による細孔径分布測定に供する試料は、材齢2日、3日、7日供試体の炭酸化部および未炭酸化部から5mm角程度の試験片を採取し、アセトンを用いて水和停止した後、真空乾燥したものをを用いた。本試験の細孔径の測定範囲は、3nm~350 μ mである。

(4) 圧縮強度

圧縮強度はJIS A 1108 に準拠して、炭酸化開始時に測定した。

3. 実験結果

3.1 炭酸化深さ

材齢ごとの炭酸化深さを表-5 および表-6 に示す。なお、材齢7日では全てのケースにおいて供試体が全面炭酸化していたため、ここでは材齢3日までの結果を示している。また、炭酸化開始時の強度は、同一配合および養生条件のため、全てのケースにおいて1N/mm²程度であった。

表-5 より、材齢2日においては、養生時の温度が高くなるにつれて炭酸化深さが大きくなる傾向が見られた。5℃で養生した場合、20℃以上で養生したケースと比較すると、相対湿度によらず炭酸化深さが著しく小さい結果となった。一方、表-6 より、材齢3日における炭酸化深さは、相対湿度によらず、30℃で養生したケースにおいて最大となった。

表-5 炭酸化深さ(材齢2日)

湿度\温度	5℃	20℃	30℃	35℃	40℃	50℃
20%	5.2	12.5	14.2	16.0	16.4	17.2
30%	9.6	13.7	15.3	16.1	16.4	18.0
40%	5.2	12.5	16.3	15.7	17.3	19.5
50%	9.5	13.4	16.5	15.2	16.8	18.6

(単位: mm)

表-6 炭酸化深さ(材齢3日)

湿度\温度	5℃	20℃	30℃	35℃	40℃	50℃
20%	18.2	29.4	36.6	32.3	25.9	31.1
30%	25.8	30.0	38.7	35.1	30.1	35.4
40%	21.5	30.9	35.5	32.8	29.7	33.7
50%	24.9	27.0	35.8	27.6	27.0	30.2

(単位: mm)

3.2 温湿度条件と炭酸化深さの関係

温度と材齢 3 日の炭酸化深さの関係を図-1 に示す。ここで、炭酸化の進行を、コンクリートのゲル空隙や毛細管空隙といった気相中における CO₂ の拡散移動と、液相中に溶解した炭酸イオンとカルシウムイオンの反応の大きく 2 つの過程に分けて考える。一般に、前者について、CO₂ 自体の拡散係数はアレニウス則に従い、温度上昇に伴って大きくなるとされている。一方、後者については、温度が上昇するとアレニウス則に従って反応速度係数は大きな値となるものの、液相中への CO₂ や水酸化カルシウムの溶解度が低下し、反応種の量が減少する。このように、炭酸化の進行は温度によって相反する影響を受けており、ある特定の温度でピークを示すと考えられる。

図-1 に示すように、本検討では相対湿度によらず、炭酸化深さは 30°C において最も大きくなることが確認された。魚本ら⁹⁾は、普通ポルトランドセメントのみを使用したコンクリートを脱型直後から CO₂ 濃度 5%、55%RH で養生して温度と炭酸化速度の関係を整理しており、炭酸化は 30°C 付近において最も速く進行することや、30°C 以下では、温度が高くなるほど炭酸化が速く進行することを示している。本検討でも図-1 において同様の傾向が見られた。一方、35°C 以上では、筆者らが行った既往の研究³⁾と同様に、炭酸化深さに明確な傾向は見られなかった。この要因について、前述以外の巨視的な機構として、細孔構造の緻密化によって CO₂ 自体の拡散が抑制された可能性を考察する。

養生温度が高くなると、コンクリートの水和反応が促進され、ケイ酸カルシウム水和物（以後、C-S-H）や水酸化カルシウムなどの水和生成物によって空隙が緻密化される。C-S-H が保有するゲル空隙は数 nm 程度、水和物間に形成される毛細管空隙は 10 nm～数 μm 程度であり⁷⁾、CO₂ が自由に通過できる直径は 50～100 nm 程度であるとされている⁸⁾。養生温度が高くなると、CO₂ 自体の拡散係数は大きくなるものの、コンクリートの細孔構造が水和反応の進行によって緻密化した結果、CO₂ の拡散移動が抑制されたことが考えられる。これらの影響で、30°C で養生した際に炭酸化が最も速くなったと考えられる。

相対湿度と材齢 3 日の炭酸化深さの関係を図-2 に示す。自然環境下で進行するいわゆる“中性化”現象は、50～60%RH の条件下で最も進みやすいと考えられている⁹⁾。一方、図-2 より CO₂ 濃度 90% の高濃度環境下では、養生温度によらず、低湿度域である 30%RH において、炭酸化深さが最大となることが確認された。湿度が低下すると、主に毛細管空隙中の自由水が蒸発することによって、空隙の連続性が上がり、CO₂ が拡散可能な気

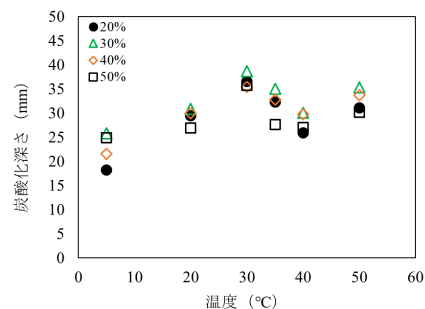


図-1 温度と炭酸化深さの関係（材齢 3 日）

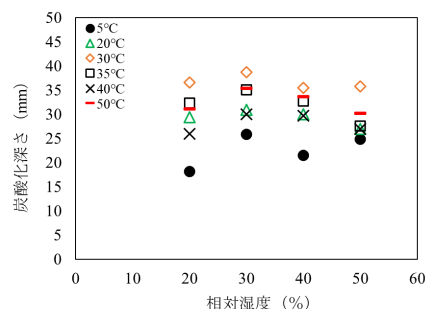
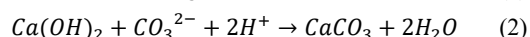


図-2 相対湿度と炭酸化深さの関係（材齢 3 日）

相の割合が増加する。養生温度が同じであれば、空隙内の水分がより少ない乾燥側において、CO₂ 自体の拡散係数が大きくなり、炭酸化が進行しやすかったと推察される。ただし、炭酸化反応は、式 (1) および式 (2) に示すように、CO₂ が水に溶解し、イオン解離することによって生じる反応である。5°C、20%RH の低温・低湿度環境下においては、炭酸化養生中において、環境に含まれる絶対水量が少なく、炭酸化反応の進行に必要な水が乾燥によって失われたことで、炭酸化が遅くなったと考えられる。



3.3 温度と相対湿度による細孔構造の変化

本稿では細孔構造の変化を把握するため、代表値として 5, 30, 50°C について、20～50%RH における材齢 2 日、3 日の未炭酸化部および材齢 3 日の炭酸化部の細孔径分布のうち、大径の気泡を除いた 10 μm 以下の範囲について図-3 から図-5 に示す。図-3 および図-4 より、未炭酸化部の細孔径分布は、同一材齢においても、養生時の温度や相対湿度によって大きく異なっていることが確認された。一方、図-5 より、炭酸化部の細孔径分布は、温度や相対湿度によってピーク値は若干異なるものの、概ね同様の形状を示した。したがって、炭酸化養生時の温度と相対湿度による炭酸化速度の違いは、炭酸化部よりも未炭酸化部の細孔径分布が影響していると考えられる。

図-3 より、材齢 2 日の未炭酸化部の細孔径分布を温度ごとに比較すると、5°C では 0.5～1.5 μm の粗大な細孔

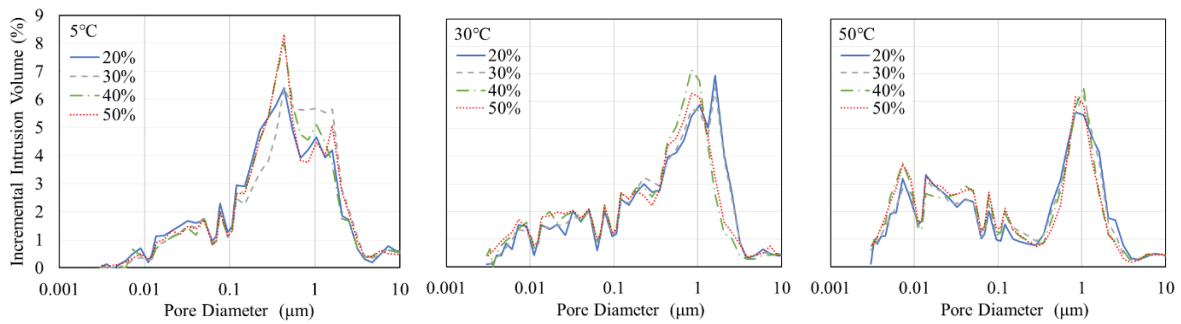


図-3 温湿度と細孔径分布 (材齢 2 日 未炭酸化部)

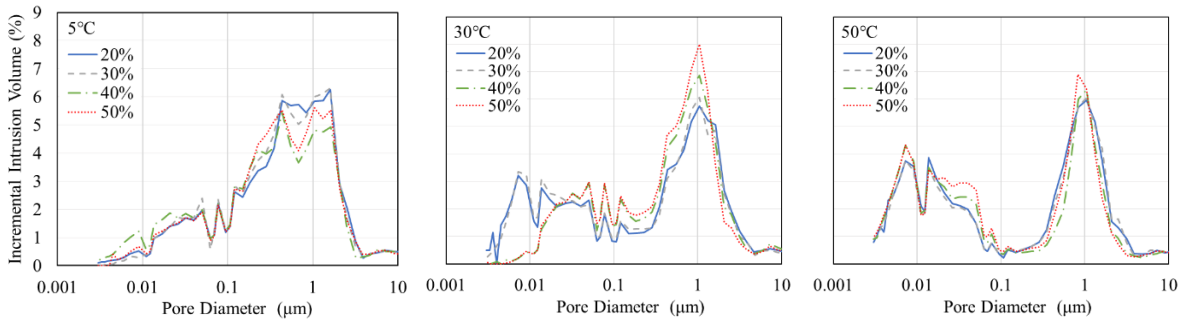


図-4 温湿度と細孔径分布 (材齢 3 日 未炭酸化部)

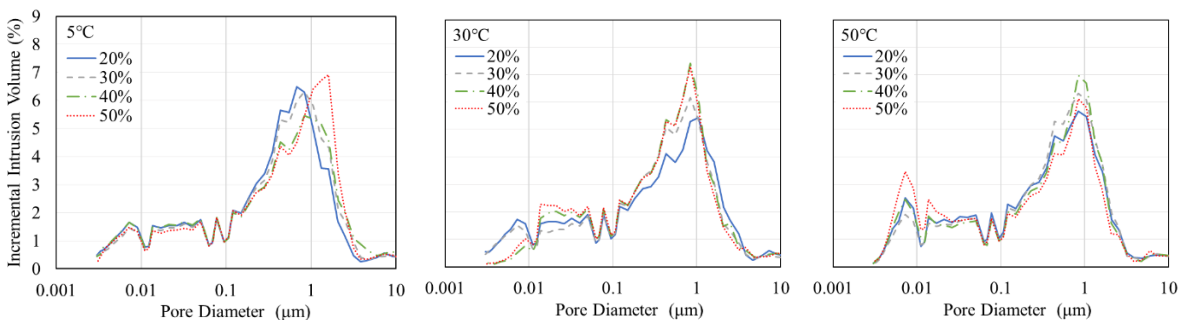


図-5 温湿度と細孔径分布 (材齢 3 日 炭酸化部)

量が多いが、50°Cでは0.01 μm付近にもピークが見られ、温度が高くなるにつれて細孔径が小径側にシフトしていることが確認された。したがって、未炭酸化部の細孔径分布は、養生温度の影響を強く受けていると考えられる。この要因としては、温度によって結合材の水和反応速度が異なっていることが考えられる。

セメント組成鉱物であるエーライト (C₃S) およびビーライト (C₂S) は、高温であるほど水和反応が早期に進行する傾向が知られているほか¹⁰⁾、高炉スラグ微粉末の水和反応には温度依存性があり、27°C以下では顕著な反応が見られないことが示されている¹¹⁾。また、γ-C₂Sは水和反応しないため¹²⁾、いずれの養生温度でも、未炭酸化部では反応していないと考えられる。このことから、5°Cで養生した場合、セメントと高炉スラグの反応が鈍化していることにより、C-S-Hなどの水和反応生成物が少なく、硬化体の細孔構造が緻密化しなかったと考えられる。一方、50°Cで養生した場合には、5°C、30°Cと比較すると0.01 μm付近の微小な細孔量の割合が多くなっていることから、材齢2日の時点で水和反応が進行していると考

えられる。

続いて、材齢の経過および炭酸化の有無に伴う細孔径分布の変化を温度ごとに考察する。5°Cで養生した場合、図-3および図-4より、20~30%RHでは、1 μm付近の細孔量は材齢が経過してもほとんど減少しておらず、0.01 μm付近の微小な細孔量の割合も増加していなかった。前述のとおり、低温・低湿度では水和反応がほとんど進行しておらず、C-S-Hや水酸化カルシウムなどの水和生成物があまり生成しなかったと考えられる。これに対して、40~50%RHでは、0.1~0.5 μm付近の細孔が占める割合がやや減少し、0.01 μm付近の微小な細孔が占める割合が増加していた。したがって、5°Cで養生した場合、湿度が高くなると、ある程度水和反応が進行していると考えられる。一方、図-5より、炭酸化部は相対湿度によらず同様の細孔径分布となっていた。

これに対して、30°C、50°Cで養生した場合には、図-3および図-4より、材齢の経過に伴って、相対湿度によらず0.1~0.5 μm付近の細孔が占める割合が減少し、0.01 μm付近の微小な細孔が占める割合が増加していた。

これは、相対湿度によらず、水和反応の進行に伴って細孔構造が緻密になっていることを示している。前述のとおり、温度によって結合材の水和反応速度は異なっており、温度が高いほど反応速度は大きくなる。したがって、20%RHと相対湿度が低い環境においても5°Cと比較すると、30°C、50°Cでは水和反応が進行しやすく、特に50°Cにおいては緻密な細孔構造となっていたと考えられる。一方、図-5より、炭酸化部においては、30°C、50°Cともに細孔径分布は概ね一定の形状を示しており、0.01 μm 付近の微細な細孔量の割合が減少していた。図-4と比較すると0.01 μm 付近の細孔が炭酸カルシウム等の炭酸化生成物によって充填されていることが確認された。

ここまで、炭酸化速度に大きく影響を及ぼすのは若材齢における未炭酸化部の細孔径分布であり、5°Cにおいては比較的疎であることや、30°C、50°Cでは水和反応によって緻密化していることを示した。一方、前述のとおり、炭酸化速度は30°Cにおいて最大となっていた。この要因を、CO₂の拡散係数と細孔構造の緻密化の観点から考察する。

材齢2日における、未炭酸化部の空隙率と炭酸化深さの関係を図-6に示す。CO₂はコンクリート中の空隙を通過して拡散することから、空隙率が高くなるにしたがって炭酸化深さは大きくなると考えられる。図-6より、30°C、50°Cでは空隙率が高くなるにしたがって炭酸化深さはやや大きくなったが、5°Cでは空隙率が高いにもかかわらず、炭酸化深さは著しく小さかった。炭酸化速度を支配する細孔径について、郭ら¹³⁾は、温度と相対湿度を一定とした促進中性化試験において、炭酸化速度に影響を及ぼす細孔径は40 nm以上であり、40 nm以上の細孔量が多くなるほど炭酸化速度は大きくなることを示している。そこで、40 nm以上の細孔量と炭酸化深さの関係を図-7に示す。図-7においても、5°Cでは40 nm以上の細孔量が多いにもかかわらず、炭酸化深さは著しく小さい結果となり、既往の研究結果だけでは整理できないことが確認された。したがって、養生温度が炭酸化速度に及ぼす影響については、細孔構造以外の要因があるものと考えられる。この要因として、CO₂の大気中における拡散係数の温度依存性に着目した。

松永ら¹⁴⁾は、CO₂の大気中における拡散係数は、推定式を用いて精度よく表現できることを示しており、その値は、5°Cと比較すると、30°Cでは約1.2倍、50°Cでは約1.3倍となる。5°Cでは若材齢における未炭酸化部の空隙率が高く、40 nm以上の細孔量が多いにもかかわらず、CO₂の拡散速度が遅かったため、炭酸化速度が遅くなったと考えられる。一方、50°Cでは、CO₂の拡散速度は速いものの、セメントや高炉スラグの水和反応によって、若材齢の時点で細孔構造が緻密になっている。したがっ

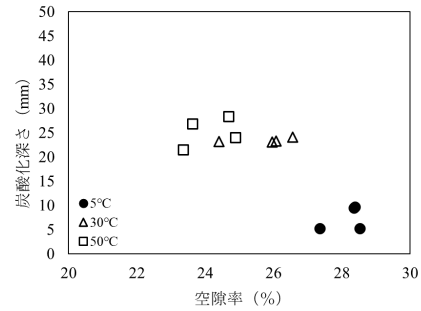


図-6 空隙率と炭酸化深さの関係 (材齢2日)

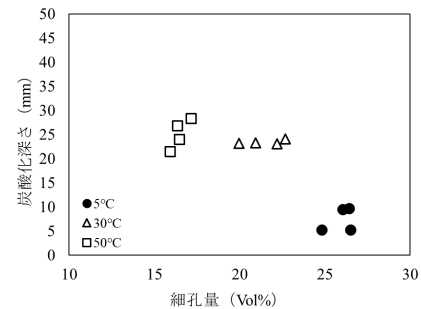


図-7 40 nm以上の細孔量と炭酸化深さの関係 (材齢2日)

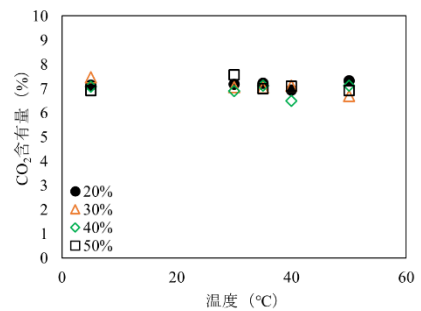


図-8 炭酸化部のCO₂含有量 (材齢7日)

て、炭酸化速度に影響を及ぼす未炭酸化部の空隙率が小さく、40 nm以上の細孔量が減少したことで、30°Cと比較すると炭酸化速度が遅くなったと考えられる。以上のことを踏まえると、本検討の条件においては、CO₂の拡散速度の温度依存性と細孔構造のバランスによって、30°Cにおいて炭酸化速度が最大となったと考えられる。ただし、水セメント比によって細孔構造内の気体の拡散係数は異なることが報告されており¹⁵⁾、この傾向は材料構成や水セメント比によって異なる可能性がある。

3.4 温度と相対湿度がコンクリートのCO₂含有量に及ぼす影響

材齢7日供試体の炭酸化部から採取した試料におけるCO₂含有量を図-8に示す。筆者らの過去の検討³⁾と同様に、温度および相対湿度とCO₂含有量に明確な傾向は確認されず、概ね同程度の値であった。筆者らの既往の研究¹⁶⁾では、炭酸化部に固定された炭酸カルシウム量はCO₂濃度と関係があることを示している。本検討のよう

な CO₂ 濃度が一定の条件においては、炭酸化部の CO₂ 含有量は温度や相対湿度によらず一定となる可能性が示された。これは、図-5 に示すように、炭酸化部の細孔径分布が温度や相対湿度によらず同様の形状を示したことから確認することができた。したがって、炭酸化部の CO₂ 含有量が一定であると仮定すると、炭酸化深さが大きくなるほど供試体中の CO₂ 含有量は多くなる。そのため、本検討の条件においては、同一の炭酸化日数では、最も炭酸化速度が速い 30°C、30%RH にて養生した場合に、コンクリートとしての CO₂ 含有量は最大となると考えられる。

4. まとめ

セメントの一部に高炉スラグ微粉末および γ -2CaO・SiO₂ を置換したコンクリートを高濃度 CO₂ 環境下において炭酸化養生し、養生時の温湿度条件が炭酸化コンクリートの炭酸化速度、細孔構造および CO₂ 含有量に及ぼす影響を評価した。その結果、炭酸化部分の CO₂ 含有量は、温度および相対湿度によらず一定値を示した。また、本検討の範囲においては、30°C、30%RH の環境下で炭酸化養生を行った場合の炭酸化速度が最大となった。それ以上の高温・高湿度になると、温度上昇による CO₂ の拡散促進よりも水和反応による緻密化の影響を受け、炭酸化の進行が遅くなる可能性が示された。

謝辞：本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP21023）を受け、革新的カーボンネガティブコンクリートの材料・施工技術及び評価技術の開発で得られた成果を活用したものである。

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) 鄭載東，平井和喜，三橋博三：モルタルの中性化速度に及ぼす温度・湿度の影響に関する実験的研究，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.1，pp.85-94，1990.1
- 3) 境美緒，関健吾，向俊成，取違剛：炭酸化養生時の温度と相対湿度が CO₂ 吸収コンクリートの CO₂ 含有量に及ぼす影響，令和 5 年度土木学会全国大会第 78 回年次学術講演会，V-267，2023
- 4) 庄司慎，樋口隆行，山本賢司，盛岡実：副生の水酸

- 化カルシウムを用いた C₂S の製造と CO₂ 排出量原単位，セメント・コンクリート論文集，Vol.67，No.1，pp.553-558，2013
- 5) 取違剛，横関康祐，吉岡一郎，盛岡実：炭酸化したセメント系材料における CO₂ 固定量の評価手法および物性変化に関する研究，土木学会論文集，Vol.77，No.2，pp.37-54，2021
- 6) 魚本健人，高田良章：コンクリートの中性化速度に及ぼす温度の影響，生産研究，Vol.45，No.8，1993
- 7) 社団法人セメント協会：C&C エンサイクロペディア [セメント・コンクリート化学の基礎解説]，p20，2004 年 3 月第 1 版第 3 刷
- 8) Darr, G.M. and Ludwig, U. : Determination of Permeable Porosity, Materials and Structures, Vol. 6, No. 33, pp. 185-190, 1973.
- 9) 内田祥三，浜田稔：鋼およびコンクリートの耐久試験，建築雑誌，第 516 号，1928
- 10) 丸山一平ほか：エーライトおよびビーライトの水和反応速度に関する研究—ポルトランドセメントの水和機構に関する研究その 1—，日本建築学会構造系論文集，Vol.75，No.650，pp.553-558，2010
- 11) Wu, X., Roy, D.M., and Langton, C.A. : Early Stage Hydration of Slag-Cement, Cement & Concrete Research, Vol. 13, No. 2, 1983
- 12) 斎藤豪，坂井悦郎，渡邊賢三： γ -2CaO・SiO₂ 含有ケイ酸カルシウム水和物固化体の炭酸化反応とパテライトの生成機構，無機マテリアル，No.15，pp.284-292，2008
- 13) 郭度連，宇治公隆，國府勝郎，上野敦：養生条件によるコンクリートの組織変化と中性化を支配する細孔径の評価，土木学会論文集，No.718，pp.59-68，2002
- 14) 松永直樹，堀守雄，長島昭：Taylor 法による気体の相互拡散係数の測定（第 5 報），日本機械学会論文集，Vol.64，No.621，pp.149-155，1998
- 15) 李春鶴，半井健一郎，石井祐輔，横塚清規：材齢初期からの炭酸化がセメント硬化体の細孔構造および酸素拡散係数に与える影響に関する 2, 3 の考察，セメント・コンクリート論文集，Vol.63，No.1，pp.99-106，2009
- 16) 関健吾，山野泰明，向俊成，取違剛：強制炭酸化時の CO₂ 濃度が細孔構造に及ぼす影響，セメント技術大会講演要旨，3101，pp.186-187，2024