

論文 元素分析ユニット付き顕微鏡を用いた炭酸化セメントペーストの炭素量分析

横川 勇輝*1・宮田 路子*2・横関 康祐*3・取違 剛*4

要旨：二酸化炭素排出量削減の取組みの一環として、炭酸化コンクリートが注目されており、様々な研究が進められている。その内、炭酸化コンクリートが吸収・固定化した炭素量を定量的に評価して品質管理などに反映していくためには、簡易かつ正確な分析手法が求められる。本研究では、レーザー顕微鏡を用いた元素分析における炭酸化セメントペースト試料の表面研磨の必要性、必要な試験回数を示した。また、これらの結果を用いて、炭酸化セメントペーストが含有している炭素分布を評価したところ、0.5mm 単位で分析が可能であり、中性化深さのおよそ 2 倍の位置まで炭素を含有していることが分かった。

キーワード：炭酸化、炭素、元素分析、分布、顕微鏡、セメントペースト

1. はじめに

近年、温室効果ガスと考えられている二酸化炭素 (CO₂) の排出量削減が求められており、各産業で対策が検討されている。コンクリート材料分野においては、CO₂ を吸収するコンクリート (以下、炭酸化コンクリート) が注目され、カーボンニュートラル社会実現のため、多くの研究が行われている¹⁾。炭酸化コンクリートがカーボンニュートラルに寄与するためには、材料・製造・施工時における CO₂ の吸収・固定および排出の CO₂ 総収支の評価が必要であり、特に材料・製造時の固定 CO₂ 量についての評価方法が重要である。

固定 CO₂ 量の分析は、主に熱分析^{2),3),4)}が用いられ、無機炭素分析クーロメータ^{1),3),5)}や全炭素分析 TOC^{3),6),7)}等の機器分析によって分析される。また、炭酸化コンクリートの固定 CO₂ 量を正確に分析するためには、分析機器の誤差要因について検討し^{8),9)}、測定精度を向上するだけでなく、適切な位置から試料を採取する必要がある。試料の採取位置は、フェノールフタレイン 1%溶液を用いて、中性化深さを確認することが一般的である¹⁾。

写真-1 に炭酸化養生を行った後に割裂を行い、フェノールフタレイン 1%溶液を噴霧したモルタルの外観を示す。中性化深さ周辺や赤紫に呈色した領域を顕微鏡で高倍率により観察した際、目視では分からないが紫色に呈色していない部分が存在することが確認できる。過去の検討では¹⁰⁾、これらの呈色していない領域を分析することで、中性化深さ周辺や中性化深さ以深でも固定した CO₂ が存在することを報告した。このように、炭酸化コンクリートが固定化した CO₂ を詳細に分析するためには、固定 CO₂ 分布を把握する必要がある。しかしながら、固定 CO₂ 分布を詳細に把握するためには、mm オーダーで

試験体を切断する必要がある。さらに、それらの試料を機器で分析するためには、粉末状になるまですりつぶし、それぞれの試料に対して機器分析を行うため、手間がかかるうえ、詳細な分布の把握は難しい。そこで、本研究では、元素分析ユニット付きレーザー顕微鏡を用いることで、切断および試料をすりつぶす手間を除き、供試体を割裂するだけで、詳細な固定 CO₂ 分布の把握が可能か検討を行った。

2. 実験概要

2.1 供試体作製

本研究では、高炉セメント B 種 (BB) または、普通ポルトランドセメント (N) を使用した 2 種類のセメントペーストを実験に用いた。それぞれのセメントペーストの W/C は 40% とした。高炉セメント B 種の密度は 3.04g/cm³、比表面積は 3 820cm²/g である。また、普通ポルトランドセメントの密度は 3.15g/cm³、比表面積は 3 320cm²/g である。練混ぜ水には上水道水を用いた。

セメントペーストは 5 分程度手練りで行った後、ブリーディング水が出なくなるまで、30 分に 1 回程度手練りを行い、φ50×100mm のプラスチック製軽量モールド (底面は鉄板) および 40×40×160mm の鋼製モールドに打ち込んだ。普通ポルトランドセメントを使用したセメントペーストは 1 日間、高炉セメント B 種を使用したセメントペーストは 2 日間、20℃、60%RH で封緘養生を行ったのちに脱型を行った。その後、φ50×100mm の円柱供試体は側面に、40×40×160mm の角柱供試体の場合は 40×40mm の 2 面以外の 4 面にアルミテープでシールを行い、20℃、60%RH、20%CO₂ または 50℃、50%RH、80%CO₂ の環境下で 7 日間炭酸化養生を行った。ま

*1 東洋大学大学院 理工学研究科建築・都市デザイン専攻 修士 (工学) (学生会員)

*2 東洋大学 理工学部都市環境デザイン学科

*3 東洋大学 理工学部都市環境デザイン学科 博士 (工学) (フェロー会員)

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

た、一部の供試体は 20℃で水中養生を行った。表－1 に各試験で用いた供試体のセメント種および養生方法を示す。炭酸化養生を行ったケースは養生時の CO₂ 濃度のみを記載した。各試験でセメント種や養生方法が異なっているが、これらが試験項目に与える影響は少ないと考え、セメント種や養生方法の影響を無視した。

2.2 供試体分析方法

セメントは高炉セメント B 種を用い、CO₂ 濃度 80% の環境で炭酸化養生したセメントペースト供試体を用いた。φ50×100mm の円柱供試体の底面に対し、元素分析を行った。

元素分析にはキーエンス社製 EA300 型元素分析ヘッドを用いた。EA300 型元素分析ヘッドは顕微鏡に付属し、使用する装置であり、顕微鏡によって分析対象を選定し、分析が可能である。EA300 型元素分析ヘッドは、対象を YAG レーザーによって、試料表面をプラズマ化させた際に発生した光のスペクトルを分光分析すること (LIBS 法) によって、対象元素を同定する機器である。なお、レーザーの直径は 10μm である。

2.3 試験回数の検討

様々な成分を含有しているセメントペーストに対して、元素分析ユニットを用いた分析では、有意な結果を得られるために必要な試験回数が不明である。そこで、φ50×100mm の普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストの円柱供試体の底面に対し、位置を移動させて 100 回分析を行い、式(1)から必要な試験回数の検討を行った。また、普通ポルトランドセメントを使用し、80% CO₂ の環境で炭酸化養生を行った供試体を用いた。

$$\text{許容誤差(\%)} = \text{信頼係数} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

ここで、

信頼係数：1.64 (90%), 1.96 (95%), 2.58 (99%)

σ：標準偏差

n：試験回数 (回)

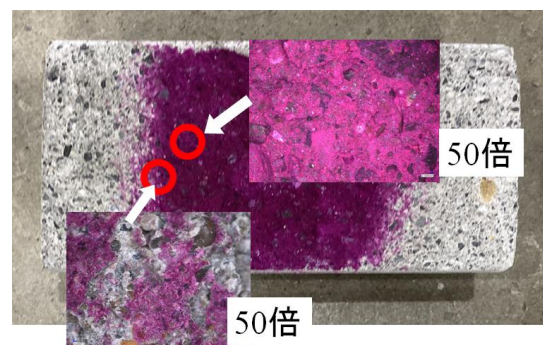
また、元素分析の際、元素の検出設定をセメントに含まれる元素である Ca, C, Si, Al, Fe, Mg, S, K, Na とした。なお、セメントペーストには、酸化物が含まれていることが予想されるが、本節 (試験回数の検討) 以降の試験では、検出設定に酸素 O は含まなかった。詳細な理由については、3.1 節で記載した。

2.4 表面研磨の検討

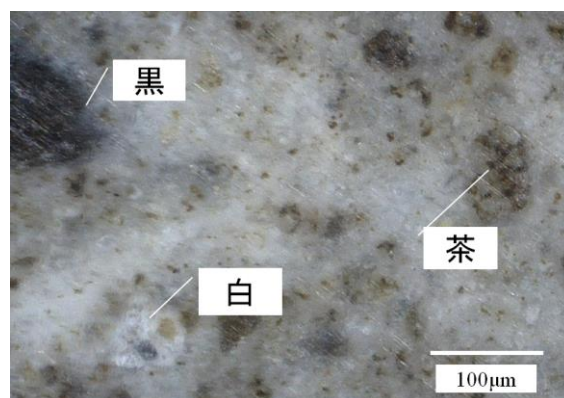
元素分析ユニットによって元素分析を行う際には、顕微鏡によって対象物へのピントが合っていない場合、良好な分析結果を得ることが難しい。セメント硬化体は空

表－1 使用供試体の概要

試験項目	セメント種	養生方法
2.2 供試体分析方法	BB	80%CO ₂
2.3 試験回数の検討	N	80%CO ₂
2.4 表面研磨の検討	N	20%CO ₂
2.5 炭酸化養生を行ったセメントペーストの分析	BB	80%CO ₂
2.5 水中養生と炭酸化養生の比較	BB	水中 or 80%CO ₂
2.6 炭素量分布の検討	N	80%CO ₂



写真－1 フェノールフタレイン溶液を噴霧したモルタルの外観および顕微鏡による観察（炭酸化 N）



写真－2 炭酸化ペーストの表面の顕微鏡観察（炭酸化 BB） 300 倍

隙が多く、レーザーの焦点が空隙にあった場合や、僅かな凹凸面に当たった場合、検出誤差が生まれてしまう。そのため、サンドペーパーによって供試体の分析面を研磨し、最適な研磨の程度を評価した。分析対象は φ50×100mm の円柱供試体であり、20%CO₂ の環境下で炭酸化養生を行った普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストの底面とした。金属型枠脱型後そのままの供試体底面の表面粗さはサンドペーパー 500～600 番の研磨程度であった。そこで、研磨度合いを定量的に判断するため研磨なしのケースは分析を行わず、600, 700, 800, 1200, 1500 番のサンドペーパーによって供試体底面を研磨し、研磨度合い毎に分析を行った際の平均値、標準偏

差を評価した。各研磨度合いの分析は 15 回行った。

2.5 表面の分析

セメントペーストを顕微鏡観察した際、写真－2 に示すように、白色、茶色、黒色の結晶が確認できた。炭酸化反応の際に生成される CaCO_3 は石灰石やチョークと同様であり、白色の結晶と考えられる。そのため、白色の結晶に対し、元素分析を行うことで炭酸化の程度が分析可能か、検討を行った。また、供試体の水分量によって色の変化が発生し、分析結果が異なることが予想される。そこで、供試体はアセトンに浸漬した後に、大気環境下で半日程度放置して、表面の水分量を一定にした。

(1) 炭酸化養生を行ったセメントペーストの分析

炭酸化養生を行った、高炉セメント B 種を用いたセメントペーストを使用した。φ50×100mm の円柱供試体の底面をサンドペーパーの 1500 番まで研磨をし、白色の結晶に対して 15 回分析を行い、平均値を分析結果とした。また、茶色、黒色の結晶に対しても同様の分析を行い、それぞれの色の結晶の組成を分析した。

(2) 水中養生と炭酸化養生の比較

白色結晶の面積率によって、炭酸化の進行が分析可能か検討を行うため、炭酸化養生または水中養生を行った供試体の顕微鏡撮影写真を画像解析した。供試体は高炉セメント B 種を用いたセメントペーストであり、各養生を行った φ50×100mm の供試体底面を顕微鏡で 300 倍まで拡大し、ランダムに写真を 5 枚撮影した。その後、画像解析ソフトによって、それぞれの写真の全体の内、白色が占める割合である、白色の面積率を算出し、養生方法の違いについて検討を行った。画像解析ソフトは三谷商事製 WinROOF2021 を用いて行った。白色の基準は分析者の主観とした。また、分析者が白色と選択した色彩の妥当性を確認するため、RGB 値の検討を行った。

2.6 炭素量分布の分析

炭素量分布の分析には、 CO_2 濃度 80% で炭酸化養生を行った普通ポルトランドセメント使用の 40×40×160mm セメントペースト供試体を用いた。炭酸化養生終了後、供試体を割裂し、割裂面の片面にフェノールフタレイン 1% 溶液を噴霧し、中性化深さを測定した。その後、割裂面の残りの面をサンドペーパーの 1500 番まで研磨を行った。研磨後、0.5mm のピッチで元素分析を行い、供試体が含有している炭素量の分布を測定した。元素分析は 1 ピッチあたり 15 回行った。

3. 実験結果および考察

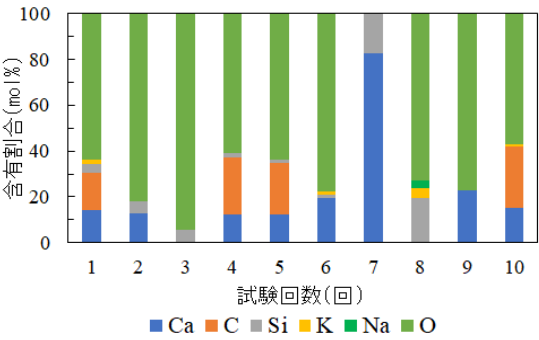
3.1 供試体分析方法

図－1 に高炉セメント B 種を用いたセメントペースト供試体の分析結果を示す。分析結果は、セメントに含まれることが想定される元素と一致しており、主にカルシ

ウム Ca、ケイ素 Si、炭素 C、酸素 O が検出された。また、セメント中には、少量混合成分に C が含まれることが予想されるが、本研究の C は、含有割合から考えると少量混合成分の C だけでなく、炭酸化由来の C が検出された可能性がある。また、O の含有率が 60～90% と非常に多く、様々な形態の酸化物が存在していることが推測された。このため、相対的にその他の元素の含有割合が少なくなるため、分析精度を低下させる可能性がある判断し、これ以降の分析では、検出設定に O を含まない設定とした。

3.2 試験回数の検討

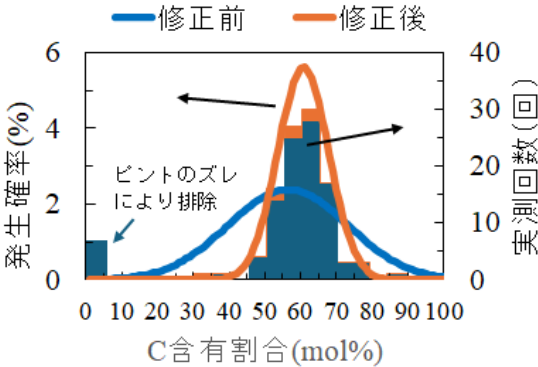
表－2 に炭酸化した普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストの同一深さを 100 回元素分析し、C に注目した場合の平均値および標準偏差について示す。また、100 回分析を行った中に、顕微鏡のピントのズレによって、良好な分析結果を得られなかった場合が 7 回存在したため、7 回追加分析を行った際の平均値および標準偏差を修正後として、併せて示した。図－2 に、度数分布に加え、表－2 で示した修正前後の平均値および



図－1 供試体の元素分析結果（炭酸化 BB）

表－2 セメントペーストを 100 回分析した際の C の平均値および標準偏差（炭酸化 N）

	平均値(mol%)	標準偏差(%)
修正前	55.5	16.7
修正後	59.8	7.12



図－2 C 含有割合の正規分布（炭酸化 N）

表-3 試験回数の検討（炭酸化 N）

信頼区間	許容誤差(%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
90%	必要な試験回数（回）	136	34	15	9	5	4	3	2	2	1
95%		195	49	22	12	8	5	4	3	2	2
99%		337	84	37	21	13	9	7	5	4	3

標準偏差を用いて作成した正規分布を示す。

顕微鏡のピントがずれた際の試験結果は、Si の含有割合が 100% 等、単一の元素しか分析されない結果が 7 点存在した。これらを除いた後に行った分析では、50～65% 程度の C を検知した。これらの修正作業を行うことで分析結果の平均値が大きくなり、標準偏差が小さくなった。その結果、図-2 では、修正前後で、正規分布のピークトップの発生確率がばらつきの低減により大きくなり、低含有割合のデータが削除されたことにより、含有割合の平均値がより高い位置に移動した。

また、図-1 の C の含有割合に比べ、表-2 の C の含有割合は非常に多い結果となった。CO₂ が供試体に侵入する過程で CO₃²⁻ にイオン化するため、C と O の元素の割合は 1 : 3 となる。そのため、図-1 では、炭酸化するほど、C の含有割合が低下したと推測される。

表-3 に表-2 で示した修正後の標準偏差および式(1)から算出した各許容誤差における必要な試験回数の算出結果を示す。表-3 より、試験を 15 回行うことで、信頼区間 90%、95%、99% において、許容誤差がそれぞれ、3%、4%、5% 以内に収まることが分かった。これらの結果から、以降の分析は、ピントのずれた試験結果は除くとしたうえで、15 回の分析を行い、平均値を算出した。

3.3 表面研磨の検討

図-3 に表面研磨の影響による C 元素分析結果における含有割合の平均値と標準偏差の変化を示す。ほとんど研磨を行っていない 600 番のサンドペーパーの標準偏差に対し、最も標準偏差が低かった 1200 番のサンドペーパーの標準偏差は、半分以下の 3.9% まで低減した。これは、研磨を行うことで、供試体表面の凹凸面が平滑化し、顕微鏡のピントが合いやすくなったこと、レーザーが結晶に垂直に照射されたことなどが要因と考えられる。また、サンドペーパー 1200 番以上での研磨においては標準偏差の低減が確認されなかった。

一方で、研磨度合い毎の C 含有割合に大きな変化は見られなかった。本試験では、研磨度合い毎の分析回数は 15 回行っている。そのため、外れ値のようにその他の試験結果と異なる数値が出た場合でも、平均化したことにより、研磨度合い毎の C 含有割合に大きな差が発生しなかったと考えられる。

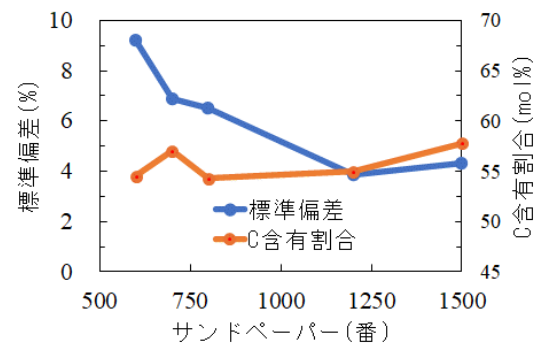


図-3 研磨による C 含有割合および標準偏差への影響（炭酸化 N）

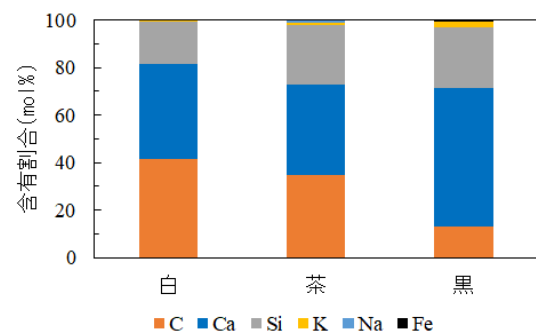


図-4 各色の結晶の元素分析結果（炭酸化 BB）

3.4 供試体表面の分析

(1) 炭酸化養生を行ったセメントペーストの分析

図-4 に各色の結晶の元素分析結果を示す。白、茶、黒の全ての色の結晶の主な元素は C、Ca、Si であった。C の含有割合は黒<茶<白の順であった。また、Ca の含有割合は茶≦白<黒の順であり、Si の含有割合は、白<茶≦黒の順であった。白、茶の結晶では、C と Ca の含有割合 (mol%) はほぼ 1 : 1 であり、炭酸化で生成される CaCO₃ の mol 比と一致していた。また、白、茶の結晶で Si がそれぞれ 17%、24% 含有されていた。本研究で用いた元素分析ユニットのレーザーの直径は 10μm と水和物に対しては直径が大きく、大きな結晶と同時に C-S-H 等の Si を含有している微細な水和物やゲル状の水和物も分析していることが推測された。

また、黒色の結晶から C が検出されたが、白や茶の結晶と比べ、C の含有割合が少なく、Ca の割合が大きかった。これより、黒の結晶では、白や茶と異なる結晶を分

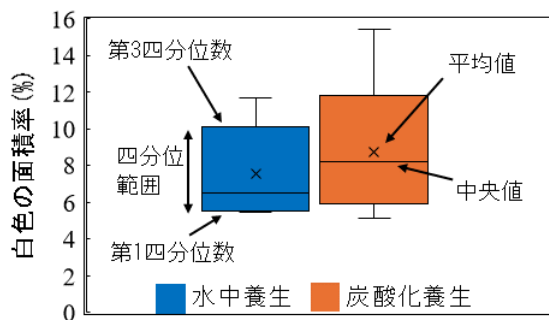


図-5 水中養生と炭酸化養生試験体表面における白色の面積率 (BB)

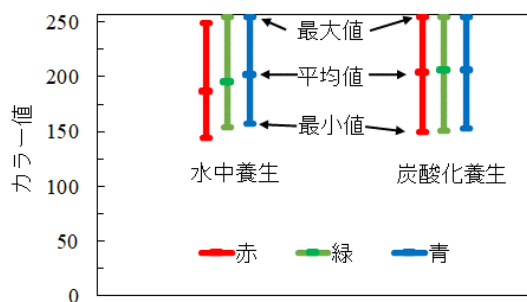


図-6 養生方法の違いによる白色部分の RGB 値の違い (BB)

析したと考えられる。黒の結晶については、高炉セメント中の微量な金属イオンが影のように見えた可能性や微粒分が凝集し、様々な色彩が合わさった結果、黒く見えた可能性がある。

以上の結果から、全ての色の結晶から C が検出されたが、その元素の含有割合から、様々な結晶形態での C の固定が想定された。各色がどのような結晶形態であるかについては現時点では判断することが難しく、これらの説明は今後の課題としたい。

(2) 水中養生と炭酸化養生の比較

高炉セメント B 種を用いたセメントペーストの同一配合の水中養生供試体と炭酸化養生供試体の炭酸化部の比較を行った。図-5 に水中養生と炭酸化養生の白色の面積率を比較した結果を示す。図-5 の結果から、水中養生と炭酸化養生で試験体表面の白色の面積率を 5 回分析した際、最大値、第 3 四分位数、中央値、平均値に差が見られた。これは、図-4 で示したように、白色結晶は炭素が多く、炭酸化反応により CaCO_3 が生成された影響によって、炭酸化養生の白色の面積率の最大値、第 3 四分位数、中央値、平均値が大きくなったと考えられる。一方で、第 1 四分位数および最小値では、養生方法の違いによる白色の面積率の違いは見られなかった。これは、図-4 で示したとおり、白色の結晶を目標に選んで分析した際でも、Si が検出されたように、白色の結晶が炭酸化で生成される CaCO_3 だけではなく、その他の結晶も白

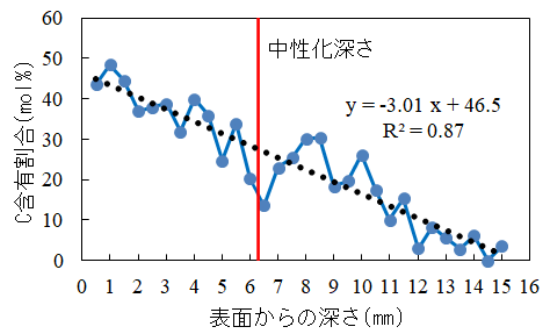


図-7 表面からの深さと C 含有割合分布 (炭酸化 N)

色に含まれるためと考えられる。

本試験では、顕微鏡によって、供試体の表層の観察倍率を 300 倍に拡大し、 $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 四方の限られた範囲を分析している。そのため、炭酸化反応によって表層が変質した部位を捉えた結果では、白色の面積率が高く分析され、捉えられなかった範囲では、水中養生と変わらない分析結果を示したと考えられる。このように、炭酸化養生を行ったケースでは、ばらつきが発生し、水中養生と比べ、四分位範囲が大きくなったと考えられる。

本試験では、ランダムに写真を 5 枚撮影しているため、白色の面積率の結果にばらつきが多かった。図-6 に水中養生および炭酸化養生で、白色と判断した際の RGB の数値の分布を示す。図-6 から、養生方法が異なった場合でも、白色と判断した際の RGB 値の最大値および最小値に大きな違いは見られず、分析を行った白色は同様の結晶を選択した可能性がある。RGB 値で完全な白色を表現する際には、RGB 値が (255, 255, 255) となる。しかしながら、水中養生および炭酸化養生では、どちらも (150, 150, 150) 程度の色を選択することがあった。これは、写真-2 に示すように、白色と灰色がまだらに混ざったような領域が存在しており、これらを分析者が白色と判断した可能性がある。本試験では、分析者が主観で白色を選択しており、これらの結果は測定者によっても異なる可能性があることに留意する必要がある。

一方、白色の RGB 値の平均値は、炭酸化養生の方が水中養生に比べ、R, G, B 全てで大きかった。これは、炭酸化養生試験体は、 CaCO_3 の白色結晶が占める面積が大きくなり、相対的に灰色の面積の割合が減ったことが要因と考えられる。

3.5 炭素量分布の検討

図-7 に炭酸化したセメントペースト表面からの深さと C 含有割合の分布を示す。最大の C 含有割合は表面から 1mm で 48% の C を含有していた。また、中性化深さに最も近い、表面から 6.5mm では最大 C 含有割合の 1/3 程度で、14% の C を含有していた。また、表面から深く

なるに従い、C 含有割合が少なくなる傾向が確認でき、中性化深さで深でも C を含有していた。これは筆者らが行った過去の検討¹⁰⁾と同様の傾向であった。

フェノールフタレイン溶液が呈色する際の表面からの深さによって算出する中性化深さは、供試体の pH を確認するものである。そのため、本分析のように炭酸化させたセメント硬化体が固定した CO₂ 量を評価するためには、固定 CO₂ 量分布をより簡易に正確に、分布も含めて分析する手法が必要である。

また、炭酸化したセメント硬化体の分析には供試体を切断する必要があるため、最小限 mm オーダーピッチの分析となるが^{10), 11)}、本研究では、0.5mm ピッチでの分析を行うことができた。そのため、本研究で用いた手法により、炭酸化コンクリート製品を製造する際の品質管理手法としての適用が期待される。品質管理用試験体を製品と同じ養生室で養生を行い、養生終了後、カッターで切断する。その後、切断面の研磨を行い、固定 CO₂ 分布を分析することにより、簡易的に短時間で炭酸化コンクリートが固定化した CO₂ 量を定量的に分析することが可能になると考える。また、本研究では、骨材が入っていないセメントペーストで分析を行ったため、骨材が入った場合の影響の評価や C 含有割合と固定 CO₂ との相関について、今後評価する必要がある。

4. まとめ

本研究では、炭酸化させたセメントペーストに対し、元素分析ユニットを付属しているレーザー顕微鏡を用いて元素含有割合の分析を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- ① レーザー顕微鏡元素分析ユニットの設定で酸素 O を選択した場合、分析結果の大部分が O となり、その他の元素の分析が困難になる。よって O 以外の元素をターゲットとするのが望ましい。
- ② 元素分析は 15 回行うことで誤差 5% 以下の良好な分析結果が得られる。
- ③ サンドペーパーの 1200 番まで表面研磨を行うことで良好な分析結果が得られる。
- ④ 中性化深さの位置では、炭素 C 含有割合が表面付近の 1/3 程度であり、中性化深さのおよそ 2 倍の深さまで C を含有していた。
- ⑤ レーザー顕微鏡分析により簡易で短時間に固定化した CO₂ 量を定量的に分析できる。

謝辞：

本成果は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）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・施工技術および評価技術の開発の成果を活用したものである。

参考文献：

- 1) 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 E2, Vol.77, No.2, pp.34-54, 2021
- 2) 黒田泰弘，菊池俊文：解体コンクリートによる二酸化炭素の固定，コンクリート工学論文集，Vol.20, No.1, pp.15-22, 2009
- 3) 安田僚介，七澤章，森泰一郎：炭酸化を受けたセメント系材料中の CO₂ 含有率評価に向けた分析方法の検討，セメント・コンクリート論文集，Vol.75, No.901, pp.442-447, 2022
- 4) 西岡由紀子，池尾陽作，奈良和幸，小島正朗：湿式・乾式手法によるセメント硬化体微粉と再生微粉の炭酸化処理と CO₂ 固定量の評価手法に関する研究，セメント・コンクリート論文集，Vol.76, pp.503-511, 2022
- 5) 鯉淵清，盛岡実，坂井悦郎，大門正機：炭酸化養生による低熱ポルトランドセメントの強度発現性，コンクリート工学論文集，Vol.10, No.2, pp.65-71, 1999
- 6) 長瀬孝宏，高橋晴香，芳賀和子，丸山一平：コンクリート材料に含まれる CO₂ 定量方法に関する検討，コンクリート工学，Vol.61, No.9, pp.818-823, 2023
- 7) 坂本渉，吉田夏樹，西岡由紀子，新大軌：高炉スラグ微粉末を大量に混合したセメントの炭酸化に与える CO₂ 固定型混和材および相対湿度の影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.46, No.1, pp.31-36, 2024
- 8) Takahashi,H et al: Error Factors in Quantifying Inorganic Carbonate CO₂ in Concrete Materials, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 21,p.789-802, October 2023
- 9) Takahashi.H and Maruyama,I: Quantification of CO₂ in Cement Pastes with Different Degrees of Carbonation, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 22,p.706-715, November 2024
- 10) 横川勇輝，横関康祐：炭酸化養生を行ったペーストの固定二酸化炭素量分布と測定手法に関する研究，セメント・コンクリート論文集 Vol.76, pp.494-502, 2022
- 11) 取違剛ほか：炭酸化に伴う CO₂ 固定領域の評価手法に関する一考察，令和 6 年度土木学会全国大会第 79 回年次学術講演会，V-441, 2024