

論文 セメントペーストの CO₂ 固定化挙動に及ぼす水セメント比・相対湿度の影響と炭酸化による微細構造変化に関する研究

須田 裕哉^{*1}・平良 莉久^{*2}・野中 栄太郎^{*2}・金城 雄大^{*2}

要旨：本研究では、CO₂の固定化挙動における相対湿度の影響を明らかにする目的で、厚さ 1mm の薄板状のセメントペーストを用いて、異なる水セメント比、相対湿度の環境下において炭酸化による水和物相と微細構造の変化を調査した。その結果、相対湿度 40%, 52%では、ポルトランドイトの炭酸化は停滞したが、C-A-S-H の炭酸化によって組織の分解が進み、粗な構造に変化することで炭酸化後の酸素の拡散係数は増加した。一方で、相対湿度 70%, 85%ではポルトランドイトが炭酸化することで組織の緻密化が起こり、拡散係数は低下した。特に、低水セメント比においてその影響が顕著であることが示された。

キーワード：CO₂固定、ポルトランドイト、C-A-S-H、気体の拡散係数、空隙構造、元素マッピング

1. はじめに

現在、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) の実質排出量をゼロとするカーボンニュートラルを指向し、脱炭素社会の実現に向けた技術開発が多方面で加速している。セメント・コンクリート分野も例外ではなく、コンクリートは炭酸化によって CO₂ を吸収・固定することが可能であり、CCUS としてコンクリートを利用する技術開発が活発化しており、CO₂吸収型コンクリートや新規・既設コンクリート構造物における CO₂ の吸収・固定量を評価・予測技術の開発が進められている¹⁾。

コンクリートの炭酸化は、コンクリート内部への CO₂ の拡散と化学反応として CO₂ や固相のカルシウムの液相への溶解、炭酸塩鉱物の析出に大別され、コンクリートの炭酸化の進行には水の存在が重要となる。炭酸化時の相対湿度に応じて拡散および反応の進行度は逆の傾向を示すことが報告されており²⁾、相対湿度が高くなるほど炭酸化の反応は促進する³⁾。また、炭酸化が進行するとともにポルトランドイトや C-S-H が脱灰と分解を生じるとともに炭酸カルシウムが空隙内に析出することで炭酸化前後の組織構造は変化し、それに伴い気体の拡散性状は影響を受ける⁴⁾。一方で、炭酸化時の湿度環境の違いによって、炭酸化が進行する水和物が変化する。筆者らは、炭酸化時の相対湿度が低下するほどポルトランドイトの炭酸化が停滞するが、微細な構造を有する C-S-H の炭酸化は進行し、炭酸化前後の空隙構造および気体の拡散性状は、炭酸化する水和物の挙動によって大きく変化することを報告した⁴⁾。しかしながら、これら拡散性の変化が炭酸化である CO₂ 固定化の進行に及ぼす影響を評価した例は少ない。

本研究では、コンクリートの CO₂ の固定化挙動における供試体の相対湿度の影響を明らかにするため、異なる

含水状態を有するセメントペーストの炭酸化に伴う気体の拡散性状の変化と走査電子顕微鏡による微細構造観察を行うとともに、水和物の炭酸化進行に着目し微細構造変化と CO₂ の固定化挙動の関係について検討を行った。

2. 実験概要

2.1 材料および配合条件

材料は普通ポルトランドセメントを用いて、水セメント比は 45%, 55%, 65%とした。表-1 に使用したセメントの物理化学的性質を示す。練混ぜ水はイオン交換水を使用し、供試体はセメントペーストとした。供試体の練混ぜは自転公転式のミキサーで 10 分間行い、その後はブリーディングがなくなるまで定期的に練返しを行った。その後、30mm×30mm×1mm および 10mm×80mm×1mm のアクリル型枠に打ち込みした。打込後は打込面をポリエチレンラップで覆い、底面に水を張った湿気箱中で材齢 1 日まで養生した。その後、供試体を脱型しポリエチレンラップおよびパラフィンフィルムで覆い材齢 9 カ月まで封蔵状態にて養生した。

2.2 供試体の炭酸化

所定材齢が経過した後、供試体を相対湿度 (RH) 40, 52, 70, 85%の環境に調湿した密閉容器内に静置し、温度 20℃の条件で供試体質量が一定になるまで 56 日間保持した。密閉容器内にはソーダ石灰を入れた。各湿度に調整するために使用した飽和塩類を表-2 に示す。供試体の炭酸化は、CO₂ インキュベーターを使用した。乾燥時と同じ相対湿度である 40%, 52%, 70%, 85%に調湿された CO₂ インキュベーター内に供試体を静置した。表-2 に試験期間中の相対湿度の平均値を示す。温度は 25±1℃で維持し、CO₂ 濃度 5%の環境とした。炭酸化期間は、0, 1, 3, 7, 28, 91, 182 日とした。

*1 琉球大学 工学部工学科社会基盤デザインコース 准教授 工博 (正会員)

*2 琉球大学 理工学研究科社会基盤デザインプログラム (学生会員)

表ー1 普通ポルトランドセメントの物理的性質と化学成分

Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Ig. loss (%)	Chemical composition (%)							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
3.16	3270	2.28	19.66	5.55	2.80	64.19	1.41	2.70	0.28	0.41

表ー2 乾燥・炭酸化時の調湿時の飽和塩類

相対湿度	飽和塩類	計測値
RH40%	ヨウ化ナトリウム	43.2±1.46%
RH52%	硝酸マグネシウム六水和物	55.2±0.92%
RH70%	ヨウ化カリウム	68.5±1.46%
RH85%	塩化カリウム	85.7±1.81%

炭酸化が終了した後、30mm×30mm×1mmの供試体は炭酸化が進行しないようにポリエチレンラップおよびパラフィンフィルムで覆い、各湿度に調湿したボックス内で保管した。ボックス内には二酸化炭素吸収材としてソーダ石灰を入れた。10mm×80mm×1mmの供試体は、CO₂固定量および相組成を評価するため、窒素で充填されたグローブボックス内で90μm以下になるよう粉碎し、その後はRH11%に調湿された真空デシケータ内で7日間乾燥を行い所定の分析まで保管した。

2.3 測定方法

(1) 酸素の拡散係数の測定

酸素の拡散実験は既報の手法の気体の拡散実験装置により行った⁴⁾。所定期間(0, 28, 182日)、炭酸化を行った供試体(30mm×30mm×1mm)をアクリルで作製した型枠にはめ込み瞬間接着剤で接着した。その後、型枠を境に酸素側と窒素側セルで挟み、酸素ガスと窒素ガスを等圧等流量で流し、流出した窒素ガス中の酸素濃度を測定することで酸素の拡散係数を求めた。酸素の拡散係数は、以下の式より求めた。

$$D_{O_2} = \frac{R_N \cdot (C_N - C_b) \cdot (L + \delta_N + \delta_O)}{\left\{ 1 - \frac{R_N}{R_O} \cdot \left(\frac{M_O}{M_N} \right)^{0.5} \cdot (C_N - C_b) - C_N \right\} \cdot A_C} \quad (1)$$

ここに、D_{O₂}: 酸素の拡散係数 (m²/s)、C_N: 窒素ガス中の酸素濃度 (%), C_b: 窒素ガスボンベ中の酸素濃度 (%), R_N, R_O: 窒素および酸素のガス流量 (m³/s), M_N, M_O: 窒素および酸素の分子量 (g/mol), L: 供試体厚さ(m), A_C: 供試体断面積 (m²), δ_N, δ_O: 窒素ガス側, 酸素ガス側の境界膜厚さ (0.0021m) である。

(2) CHN 元素分析装置

CHN 元素分析装置を使用し、試料の CO₂ 固定量および H₂O 量を求めた。試料を約 2mg に秤量し、ヘリウムと酸素の混合ガス下で 850℃で燃焼させ、試料から脱離した炭素、水素、窒素を検出した。炭素と水素の含有量が既知である標準物質として、アンチピリン、炭酸カルシウム(純度 99.99%)のシグナル値から作成した検量線

に基づき各元素の含有量を求めた。測定した炭素量から CO₂ の分子量 (44.01) に基づき CO₂ 固定量を、水素量から H₂O の分子量 (18.01) に基づき H₂O 量を求めた。

(3) 粉末 X 線回折 (XRD) / Rietveld-PONKCS 法

XRD より試料の含有鉱物の定量を行った。XRD の測定条件は、X 線源 Cu-Kα, 管電圧 40kV, 管電流 15mA, 発散スリット 0.25°, ソーラースリット 2.5°, 走査範囲 2θ = 5°~70°, ステップ幅: 0.02°, 走査速度: 1.2°/min とした。また、回転試料台(回転数 60rpm)を使用した。なお、本研究では、低結晶質である C-S-H と炭酸化によって生成されるシリカゲルを定量するため、XRD/リートベルト法に PONKCS 法を適用した⁵⁾。得られた定量値に対して、Castellote らの手法を参考に、反応物と生成物の酸化物の物質収支を行い、C-A-S-H 量を算定した⁶⁾。

(3) 開放空隙率の測定

事前乾燥後および各湿度で炭酸化を 28 日間行った供試体(30mm×30mm×1mm)を対象に開放空隙率を求めた。供試体をイオン交換水で真空飽和処理を行った後、水中質量、表面乾燥飽水質量を秤量した。その後、温度 20℃, RH40%, 52%, 70%, 85%の各湿度に調湿した密閉容器内に3カ月間静置させた。秤量した質量と各湿度での乾燥時の質量から、空隙が水で満たされていない開放空隙率(以下、空隙率)を測定した。

(4) 走査電子顕微鏡およびエネルギー分散 X 線分光法

走査電子顕微鏡 (SEM) による反射電子像の観察を行った。供試体を減圧下で 24h-50℃の環境で乾燥を行った後、厚さ 1mm の断面が観察面となるようにシリコンカープセルに試料を入れ、エポキシで含浸させた。樹脂硬化後に耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて、観察面が平滑となるよう試料を研磨した。その後、研磨面に対して真空条件下で炭素蒸着を行い、反射電子像を観察した。また、エネルギー分散 X 線分光法 (EDS) による面分析により、試料断面の元素分布を取得した。

3. 実験結果

3.1 CO₂ 固定量の経時変化

CO₂ 固定量の経時変化を図ー1 に示す。なお、便宜上 0.01 日は炭酸化 0 日を示しており、固定量の結果は炭酸化 0 日の CO₂ 量を差し引いた結果として示している。W/C=45%の供試体において、RH52%では炭酸化開始から CO₂ 固定量が増加し、RH40%では炭酸化 28 日以降に緩やかに増加した。RH70%, 85%では、炭酸化 7 日まで

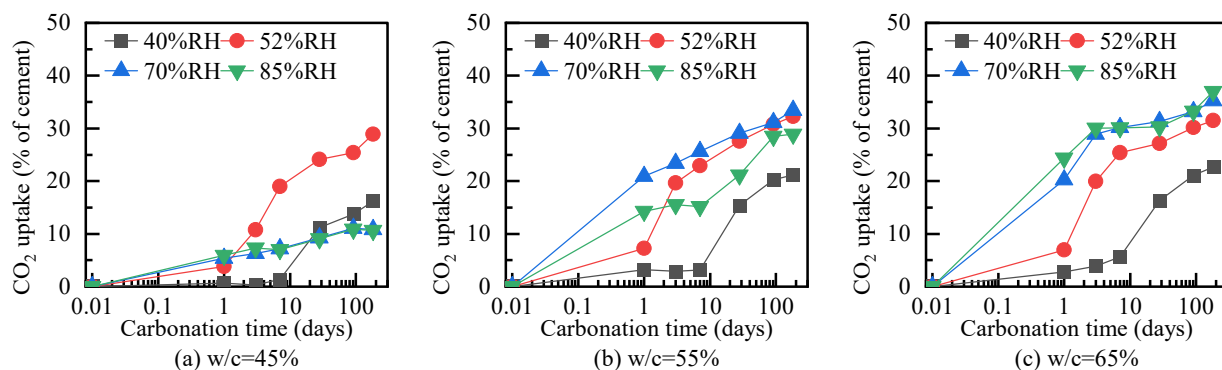


図-1 CO₂固定量の経時変化

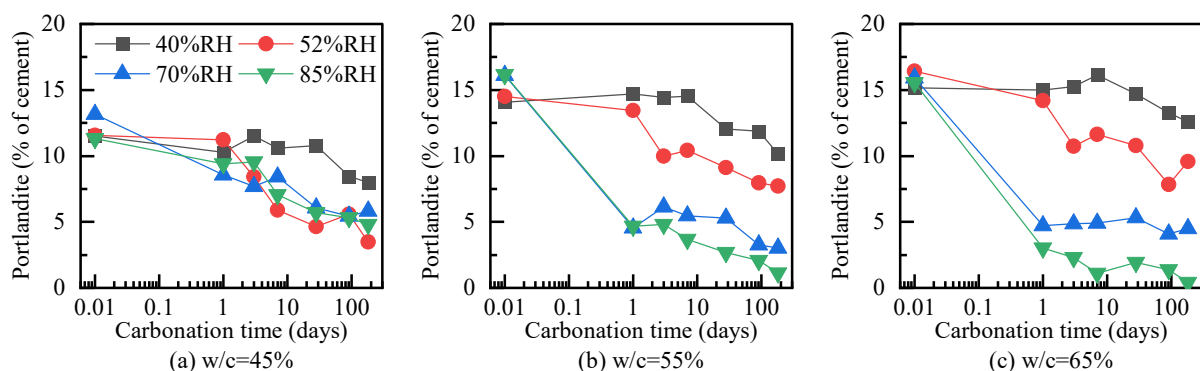


図-2 炭酸化によるポルトランドイト量の経時変化

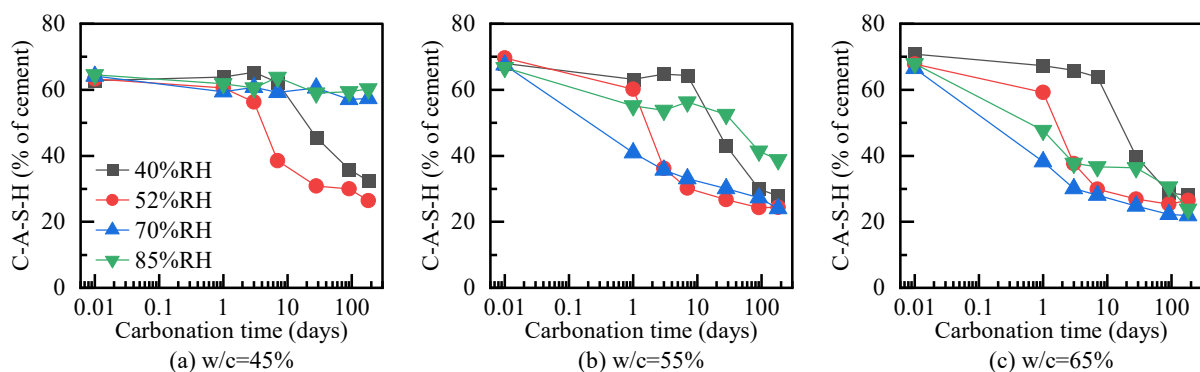


図-3 炭酸化によるC-A-S-H量の経時変化

は RH40%よりも固定量が多くなったが、それ以降は停滞した。W/C=55%では、RH40%の固定量は他の湿度の供試体よりも少なくなった。RH52%と RH70%では固定化が進行し、RH85%では、炭酸化 91 日で RH52%と 70%とほぼ同程度の値を示した。W/C=65%では、RH85%の炭酸化が早期から進み、RH70%と同程度の結果となった。RH40%、52%は W/C=55%と同様の傾向を示した。

図-1 の結果より、水セメント比が高くなるほど、CO₂ の固定化が進行する相対湿度が高くなった。中性化速度係数は RH50%から 70%の範囲で大きくなることが知られている。一方で、鄭らは異なる水セメント比のモルタル供試体より各相対湿度における中性化速度係数を測定しており、供試体の水セメント比が小さくなるほど中性化速度が最大となる湿度域も低くなることを報告している⁷⁾。Parrot も水セメント比が高く相対湿度が高いほど

炭酸カルシウムの生成量が多くなる結果を示している⁸⁾。本研究では、水セメント比が高くなるほど、CO₂ の固定化が進む相対湿度が高くなる結果となり、鄭らや Parrot の報告と同様の傾向を示した。

3.2 水和物量の経時変化

図-2 に、炭酸化進行によるポルトランドイト量の経時変化を示す。いずれの水セメント比においても、RH40%のポルトランドイトの炭酸化の進行は停滞した。W/C=45%では、RH52%の炭酸化が進み、RH70%、RH85%では、炭酸化 1 日までは RH52%よりも減少したが、その後は緩やかに進行した。W/C=55%、65%では、相対湿度が高い環境ほどポルトランドイトの炭酸化が進行した。

図-3 に、炭酸化による C-A-S-H 量の経時変化を示す。RH40%の供試体では、炭酸化 28 日以降で C-A-S-H の炭酸化が進行し、長期的に炭酸化が継続した。W/C=45%の

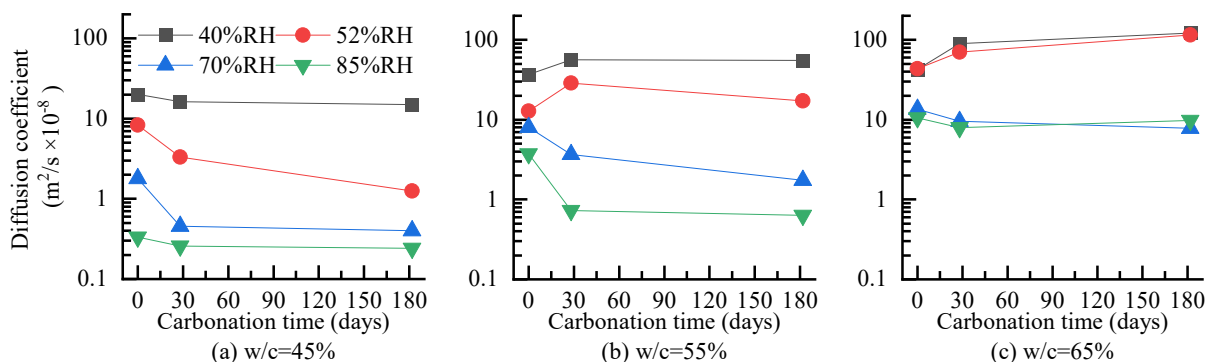


図-4 炭酸化による酸素の拡散係数の経時変化

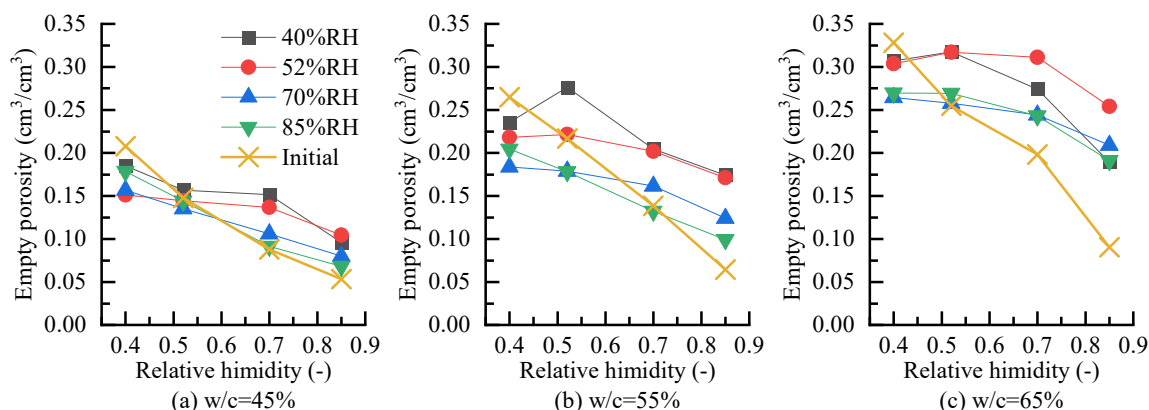


図-5 炭酸化による各相対湿度における開放空隙率の変化（炭酸化期間 28 日）

RH70%, 85%では、炭酸化 182 日まで大きな減少は見られなかった。W/C=55%, 65%では、RH52%, RH70%において炭酸化が早期から進行し、W/C=65%の RH85%でも、早期から炭酸化が進行した。

水和物の炭酸化進行は、炭酸化時の相対湿度により異なり、水和物の種類によってその相対湿度の影響が異なる。RH60%以下におけるポルトランダイトの炭酸化の停滞については、ポルトランダイト周囲の水分量の減少やそれによる炭酸カルシウムの保護膜の生成により、ポルトランダイトの液相への溶解が妨げられることで炭酸化が停滞することが報告されている⁹⁾。C-A-S-H の炭酸化では、層間空間やゲル空隙といった微細な領域に存在する水分の存在によって炭酸化が進行するため、湿度が低くても微細な領域にある水分が逸散せず炭酸化が継続すると指摘されている¹⁰⁾。本研究結果より、RH40%では、いずれの水セメント比においてポルトランダイトの炭酸化は停滞したが、C-A-S-H の炭酸化は継続しており、炭酸化 182 日の C-A-S-H 量は他の湿度と同程度の消費が進んでおり、既報と同様の傾向を示した。

3.3 酸素の拡散係数

図-4 に炭酸化による酸素の拡散係数の経時変化を示す。酸素の拡散係数は水セメント比が低く、炭酸化時の相対湿度が高い供試体ほど低下した。いずれの水セメント比において、RH70%, 85%では、炭酸化の進行に伴い酸素の拡散係数は低下した。W/C=45%では、RH40%, 52%

の拡散係数は低下したが、W/C=55%, 65%では、RH40%, 52%の拡散係数は増加した。W/C=45%の RH70%, 85%では固定量の変化と同様に炭酸化 28 日と 182 日の拡散係数は大きな変化を示さなかった。W/C=65%の RH70%と RH85%は炭酸化後に同程度の値を示した。本研究結果より、炭酸化時の相対湿度の違いによって、炭酸化後のセメントペーストの拡散性状が異なることが示された。C-A-S-H の炭酸化が進むと、粗大な空隙が増加する¹⁰⁾。図-2, 3 の結果より、RH40%, 52%の環境では、ポルトランダイトの炭酸化は緩やかに進行しているが、C-A-S-H の炭酸化は炭酸化 182 日まで継続しており、セメントマトリックスの分解により粗大な空隙が増加したことで CO_2 の透過性が増したものと考えられる。

3.4 炭酸化による開放空隙率の変化

各相対湿度で炭酸化を 28 日間行った供試体の空隙率を図-5 に示す。なお、凡例の湿度が炭酸化時の相対湿度を示し、図中横軸は供試体を飽水処理後に乾燥させた際の湿度を示す。凡例の Initial は未炭酸化の供試体の空隙率である。図より、各水セメント比において、乾燥時の湿度が 40%では、いずれも、炭酸化を行った供試体の空隙率が炭酸化前よりも低下した。乾燥時の湿度が 70%, 85%では炭酸化前と比較して炭酸化後に空隙率は増加しており、その影響は炭酸化を行った RH40%, 52%の供試体において顕著であった。水セメント比が高くなると、RH70%, 85%で炭酸化を行った供試体の空隙率は、乾燥

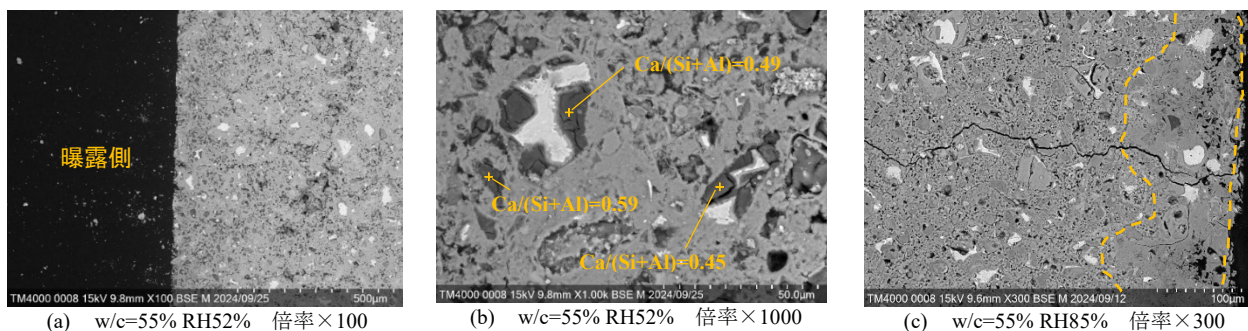


図-6 反射電子像観察による炭酸化後の微細構造（炭酸化期間 28 日）

時の湿度 70%, 85%で大きく増加した。相対湿度は、Kelvin 式より空隙径と一義的な関係があり、相対湿度が低下するほど微小な空隙径に存在する水分が逸散する。炭酸化した供試体では、細孔溶液組成の変化によって化学ポテンシャルが変わるため、炭酸化の進行過程における空隙内に凝縮する水分と空隙径を統一的に関連付けることは難しいものの、炭酸化によって、乾燥時の湿度が高い領域で空隙率が増加していることから、空隙が粗大な構造に変化しているものと考えられる。特に、RH40%, 52%において顕著なことから C-A-S-H の炭酸化による影響が大きいものと推察される。

3.5 SEM-EDS による微細構造観察

水セメント比および相対湿度が炭酸化後の微細構造変化に及ぼす影響を観察する目的で反射電子像観察、元素分析を行った。図-6 に、炭酸化 28 日における W/C=55% の RH52%, RH85%の反射電子像を示す。RH52%では、RH85%と比較して粗な組織を示しており、EDS による点分析の結果から $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ 比=0.45-0.59 の相が確認され、これらの相は内部水和物の領域に生成していることからシリカゲルの形成を示している¹¹⁾。一方で、RH85%では、表層部において組織の緻密化が進行していた。Zhan らは、Alite ペーストの炭酸化暴露面の表層側において、炭酸カルシウムの堆積と空隙率の低下を確認している¹²⁾。Sacki et al. は、RH95%の炭酸化では、セメントペースト粒子内部の Ca イオンが表面部への移動によって濃縮することを観察しており、相対湿度が低下すると水分量の減少より Ca イオンの移動が抑制され、CO₂ が粒子内部へ拡散されることで、表層ではなく内部に炭酸カルシウムが生成することを示している³⁾。

本研究結果より、RH85%では、ポルトランダイトの炭酸化が進行している。ポルトランダイトは比較的粗大な空間で生成され、含水率が高い RH85%では細孔溶液の連続性が維持されることで、反射電子像で観察されたように表層部において炭酸カルシウムが生成・堆積したことにより緻密化が生じたと考えられる。RH52%では、含水率が低下したことで、細孔溶液の連続性が失われ、飽和度の低下により、ポルトランダイトの炭酸化が抑制され

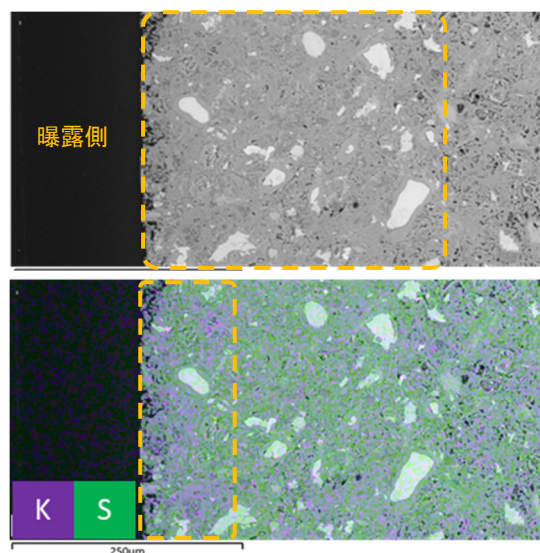


図-7 カリウムと硫黄の元素マッピング
(w/c=45% RH70% 炭酸化期間 28 日)

るが、供試体内部まで CO₂ が拡散することで、微細な領域に生成する C-A-S-H の炭酸化が進行した。さらには、層間の Ca イオンが溶出され、C-A-S-H が分解によってシリカゲルが生成されたことで固相の収縮が生じ、空隙の連続性が高まり拡散係数が増加したものと考えられる。

図-7 に W/C=45%の RH70%の反射電子像およびカリウム (K) と硫黄 (S) の元素マッピング像を示す。反射電子像より表層部に緻密な層が確認できる。また、より表層側ではカリウムが濃縮しており、表層から 100μm 以降の領域では、硫黄の濃縮が確認された。Georget and Scrivener も同様に SEM-EDS 分析よりアルカリ (Na と K) の表層部での濃縮と硫黄の移動を確認しており、いずれも中性化領域においてアルカリの濃縮が観察されることを報告している¹³⁾。

本研究結果では、アルカリの濃縮が観察された。小林らの報告¹⁴⁾より、表層部において炭酸化が生じ、水酸化物イオンが消費されたことで未炭酸化領域から濃度拡散によって水酸化物イオンの移動とともに対イオンとしてアルカリの拡散も生じたものと考えられる。図-1 の CO₂ 固定量の経時変化および図-2, 3 のポルトランダイト量および C-A-S-H 量の結果より、炭酸化 28 日までは CO₂

固定量が増加するとともにポルトランドイトの炭酸化が進行しているもののC-A-S-Hの炭酸化は進行していないことから、C-A-S-Hの脱灰や分解による構造変化に伴う組織の多孔化の影響は少なく、表層部においてポルトランドイトの炭酸化による炭酸カルシウムの生成により空隙が緻密化したと推察される。特にW/C=45%と水セメント比が他の供試体よりも低く、空隙率が低いことから、炭酸化による緻密化により拡散係数が低減したことで、28日以降の炭酸化が停滞し、CO₂固定量の増加が緩慢となり、W/C=55%、65%においても表層部での緻密化が生じているものの空隙率が高いため、RH70%、85%においても拡散係数が大きく、CO₂の拡散を抑制するほどの緻密化が生じなかったと考えられ、長期的にはCO₂の固定化が進行する。これらは鄭らの結果とも符合する。

4. まとめ

本研究では、含水状態の違いがCO₂固定化挙動に及ぼす影響を調査するため、炭酸化時の相対湿度および水セメント比による相組成・微細構造変化に着目し検討した。

- (1) CO₂の固定化は水セメント比が低い供試体ほど低い湿度で進行した。また、W/C=45%のRH70%、85%では炭酸化初期に固定化が進行したものの、長期的には炭酸化が停滞した。
- (2) W/C=45%の供試体では、いずれの相対湿度においても炭酸化進行に伴い拡散係数が低下した。W/C=55%、65%では、RH70%、85%の拡散係数は炭酸化後に低下したが、RH40%、52%では炭酸化後に増加した。
- (3) 反射電子像観察から、RH52%の炭酸化では、シリカゲル生成による組織の分解に伴い空隙の連続性が増加した。RH85%の供試体では、表層部でのカルシウムの堆積が生じ、組織の緻密化が観察された。
- (4) W/C=45%のRH70%の供試体では、炭酸化により表層部でのアルカリの濃縮と硫黄の移動が観察され、ごく表層部での炭酸化による緻密化がその後のCO₂の固定化を抑制することが推察された。

謝辞

この成果は、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、研究代表者：丸山一平）の結果得られたものです。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 野口貴文：コンクリートのライフサイクルを通じたカーボンニュートラル化，コンクリート工学，Vol.51，No.9，pp.730-736，2021
- 2) Salvoldi, B. G., Beushausen, H. & Alexander, M. G.

Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation. Constr. Build. Mater. 85, 30–37, 2015

- 3) Saeki, N. et al.: Semi-dry natural carbonation at different relative humidities: Degree of carbonation and reaction kinetics of calcium hydrates in cement paste, Cement and Concrete. Research. Vol.189, Article Number 107777 2025
- 4) 平良莉久，野中栄太郎，金城雄大，須田裕哉：異なる炭酸化条件におけるセメントペーストの酸素の拡散性状および空隙構造に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.46，No.1，pp.361-366，2024.7
- 5) Scarlett, N. V. Y. and Madsen, I. C.: Quantification of phases with partial or no known crystal structures., Powder Diffraction, Vol. 21, pp. 278–284, 2006
- 6) Castellote, M. et al.: Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. Material and Structure, Vol.42, pp.515–525, 2009
- 7) 鄭載東ほか：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
- 8) Parrott, L. J.: Carbonation, moisture and empty pores, Advances in Cement research, Vol. 4, No.15, pp.111-118, 1991
- 9) Galan, I. et al.: Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. Cement Concrete Research, Vol.74, pp.68–77, 2015
- 10) Suda, Y. et al.: Phase Assemblage, Microstructure and Shrinkage of Cement Paste during Carbonation at Different Relative Humidities, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol.19, pp.687–699, 2021
- 11) Justnes, H. et al.: Microstructural changes of hydrated cement blended with fly ash upon carbonation, Cement and Concrete Research, Vol.137, Article Number 106192, 2020
- 12) Zhan, B. et al.: Multi-scale investigation on mechanical behavior and microstructural alteration of C-S-H in carbonated Alite paste, Cement and Concrete Research, Vol.144, Article Number 106448, 2021
- 13) Georget, F., Soja, W., Scrivener, K. L.: Characteristic lengths of the carbonation front in naturally carbonated cement pastes: Implications for reactive transport models. Cement and Concrete Research, Vol.134, Article Number 106080, 2020
- 14) 小林一輔，白木亮司，河合研至：炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物，硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮，コンクリート工学論文集，Vol.1，No.2，pp.69-82，1990.7