

CO₂を固定した練混ぜ水を用いたセメントペーストに関する基礎的検討新 杉 匡 史 桜 井 邦 昭
石 関 嘉 一

Fundamental Study on Cement Paste Using Mixing Water with Carbon Dioxide Absorption

Masashi Shinsugi Kuniaki Sakurai
Yoshikazu Ishizeki

Abstract

A fundamental study was conducted on the amount of CO₂ absorbed and various properties of cement paste using a calcium hydroxide solution injected with CO₂ as the mixing water. As a result, using a calcium hydroxide solution injected with CO₂ as mixing water increased the amount of CO₂ absorption. Also, it increased the compressive strength of the cement paste compared with the use of ion exchange water. One of the reasons for the increase in the compressive strength of the cement paste might be that the changes in the type and amount of calcium aluminate hydrates made the microstructure of the cement paste denser and decreased its porosity.

概 要

あらかじめ水酸化カルシウムを添加した水にCO₂を注入することで、溶液中に炭酸カルシウムを生成させたスラリーを練混ぜ水として用いたセメントペーストのCO₂固定量や各種物性を基礎的に検討した。その結果、練混ぜ水にイオン交換水を用いた場合と比べて、CO₂固定量が增大するだけでなく、圧縮強度の増加が認められた。圧縮強度の増加は、水和反応により生成されるアルミネート系水和物の種類や生成量が変化したことにより、硬化組織が緻密化され空隙率が小さくなったことが一因と考えられた。

1. はじめに

近年、世界的な地球温暖化対策に関する取組みが加速しており、温室効果ガスのひとつであるCO₂の排出量削減が求められている。我が国では、2020年10月に内閣総理大臣の所信表明において、2050年までに温室効果ガスの排出量をゼロにする、すなわちカーボンニュートラルによる脱炭素社会の実現を目指すことが宣言された¹⁾。コンクリート分野でも、それに資する様々な技術開発が行われている。具体的な対応策のひとつとして、環境負荷の小さい材料を用いる方法があり、高炉スラグ微粉末などの産業副産物を混和材として大量に使用し、セメントの使用量を削減する技術^{2), 3)}、木質バイオマスを利用する技術⁴⁾などがある。また、セメントの炭酸化に着目し、製造後のコンクリート部材に炭酸化養生を施すことでコンクリート中にCO₂を固定化する研究⁵⁾も行われている。

一方で、より広範な利用のためにはコンクリートの製造時にCO₂を固定化する技術も必要と考えられる。練混ぜ時にミキサー内部で液化CO₂を噴射する取組み⁶⁾等もなされているが、研究事例は少ない。一方で、水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)などのアルカリ溶液は、CO₂と反応し炭酸アルカリ塩を生成するため、溶液中にCO₂を安定した状態で保存できる。既往の研究では、コンクリートスラッジ由来のカルシウム抽出水とCO₂との反応によりCaCO₃が析出可能であることが報告されている⁷⁾。

そこで、著者らはFig. 1に示すように、あらかじめ粉体のCa(OH)₂等を添加したアルカリ溶液に、CO₂を注入して炭酸アルカリ塩を生成し、溶液中にCO₂を固定化したスラリーを練混ぜ水として適用することに関して基礎的に検討した。この方法は、炭酸アルカリ塩やCO₂の投入および攪拌装置などの比較的軽微な設備の追加で対応できることから、実工事に適用しやすいと考えられる。なお、水酸化カルシウムは工業的製法が確立されており、比較的安価で入手が容易な材料である。

本研究では、CO₂を注入して炭酸アルカリ塩を生成したもの（以下、スラリーという）を練混ぜ水として用いてセメントペーストを作製し、そのCO₂固定量、フレッシュ性状、強度性状を評価するとともに、硬化体の空隙率や相組成を調べ、強度に及ぼす影響を考察した。

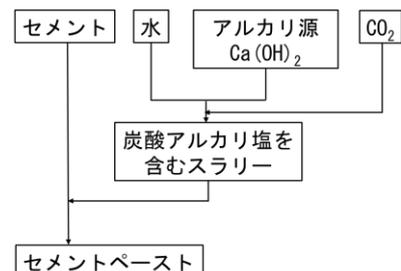


Fig. 1 セメントペーストの製造フロー
Manufacturing Flow of Cement Paste

Table 1 試験ケースおよびセメントペーストに用いた各材料の質量比
Test Case and Mass Ratio of Each Material Used for Cement Paste

No.	練混ぜ水に用いたスラリーの種類	炭酸アルカリ塩の濃度 (mol/L)	CO ₂ 注入量 (g/L)	W _{mix} */C (%)	W/P** (%)	質量比				
						C	W _{mix}			
							W	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
1	イオン交換水 (比較用)	—	—	50.0	50.0	100	50.0	—	—	—
2		—	—	43.0	43.0		43.0	—	—	—
3	Ca(OH) ₂ 溶液0.5M+CO ₂	0.5	22	50.0	46.5		47.6	2.4	—	—
4	Ca(OH) ₂ 溶液1.0M+CO ₂	1.0	44		43.6		45.5	4.5	—	—
5	Ca(OH) ₂ 溶液2.0M+CO ₂	2.0	88		38.8		41.9	8.1	—	—
6	CaCO ₃ 溶液1.0M	1.0	—		43.5		45.5	4.5	—	—
7	NaOH溶液1.0M+CO ₂	1.0	22		46.3		47.5	—	2.5	—
8	KOH溶液1.0M+CO ₂	1.0	22		45.3		46.8	—	—	3.2

*W_{mix} (スラリー) = W + CaCO₃ + Na₂CO₃ + K₂CO₃ **P (粉体) = C + CaCO₃ + Na₂CO₃ + K₂CO₃

2. 試験概要

2.1 試験ケースと使用材料

試験ケースとセメントペーストに用いた各材料の質量比をTable 1, 使用材料をTable 2に示す。ここで、表中の記号Cはセメント(研究用セメント), Wは水(イオン交換水)を表す。本研究では練混ぜ水にCO₂を取り込む方法を検討するため, Ca(OH)₂, NaOH, KOHの3種類の試薬をイオン交換水に添加したアルカリ溶液にCO₂を注入したものを練混ぜ水に用いた。

Ca(OH)₂溶液は濃度を変化させた検討も行った。比較としてアルカリイオンなどを除去したイオン交換水を用いた場合, 粉末のCaCO₃を水に添加させた溶液(以下, CaCO₃溶液)を練混ぜに用いた場合も実施した。

セメントペーストに用いた各材料の質量比は, No.2の試験ケースを除き, W_{mix}/Cは50%とした。ここで, W_{mix}とは各アルカリ溶液にCO₂を注入した後のスラリーの質量であり, 炭酸アルカリ塩を含んだ質量である。No.6のW_{mix}は, イオン交換水に粉末のCaCO₃を添加したCaCO₃溶液の質量である。No.3~8では溶液中に炭酸アルカリ塩を含んでおり, これによりセメントと炭酸アルカリ塩を合計した粉体に対するイオン交換水の質量比(W/P)がNo.1と相違することになる。そこで, No.2はNo.4およびNo.6とほぼ同等のW/P=43.0%とした。

2.2 練混ぜ水に用いるスラリーの調製

練混ぜ水に用いるスラリーは, それぞれの試薬を添加してTable 1に記載する濃度となるように調製した。CO₂ガスシリンダーを用い, Photo 1に示す市販の炭酸水メーカーによりCO₂を注入した。CO₂注入量は, 各アルカリ溶液においてTable 1に示した量に相当する分だけの溶液の質量が増加することで確認した。

2.3 セメントペーストの作製

前節で調製したスラリーを用いてセメントペーストを作製した。練混ぜ方法はJIS R 5201「セメントの物理試験」

Table 2 使用材料
Used Materials

記号	摘要
W	イオン交換水
C	研究用セメント(セメント協会製) 密度3.16g/cm ³ , 比表面積3,260cm ² /g
Ca(OH) ₂	試薬(富士フィルム和光純薬社製, 試薬特級, 粉末状)
CaCO ₃	試薬(富士フィルム和光純薬社製, 試薬特級, 粉末状)
NaOH	試薬(関東化学社製, 特級, 粉末状)
KOH	試薬(富士フィルム和光純薬社製, 試薬特級, 粉末状)



Photo 1 CO₂ガスシリンダーと炭酸水メーカー
CO₂ Gas Cylinder and Carbonated Water Maker

に準拠して行った。モルタルミキサーを用いて低速で60秒練り混ぜた後, 高速で60秒練り混ぜた。練混ぜ水は十分に攪拌しながら投入した。1バッチの練混ぜ量は3Lとした。なお, 化学混和剤は使用していない。練混ぜは20℃の試験室内で行った。

2.4 試験項目

本研究では、アルカリ溶液にCO₂を注入して生成するスラリーの性状を評価するとともに、このスラリーを練混ぜ水に用いて作製したセメントペーストのCO₂固定量、フレッシュ性状、圧縮強度を調べた。また、圧縮強度に及ぼす影響を考察するために空隙率の測定や水和生成物を確認すべく相組成の分析を行った。

2.4.1 CO₂を注入したスラリーの性状 CO₂注入後のスラリーについて目視で外観を確認した。Ca(OH)₂溶液では、CO₂注入後の溶液に対して吸引ろ過を行い、得られた粉体試料の粒度分布を測定した。測定にはマイクロトラック・ベル社製のMicrotrac MT3300EX IIを用いた。溶媒にはエタノールを用い、5分間超音波を照射した。

2.4.2 CO₂固定量 材齢7日のセメントペースト試料をアセトンに1時間浸漬して水和を停止させた後、減圧下で乾燥した。乾燥後の試料を粉砕し、CO₂固定量を測定するための試料とした。測定には示差熱-熱重量同時測定装置(リガク社製, Thermo plus EVO2 TG-DTA8122)を使用した。窒素雰囲気下(流量200ml/min)において昇温速度10°C/minで1000°Cまで昇温した。既往の研究⁹⁾を参考に、測定により得られたTG-DTA曲線において、550~800°Cに表れる質量減少量がCaCO₃由来の脱炭酸であると考え、この温度範囲における質量減少量からCO₂固定量を算出した。別途、JIS R 5202「セメントの化学分析方法」に準拠し、強熱減量(Ig.loss)を求め、無水物換算での定量値となるよう補正した。

2.4.3 フレッシュ性状 練上がり後のセメントペーストをJIS R 5201に従いフロー試験を行い、フロー値(落下なし)を測定した。

2.4.4 圧縮強度 材齢3, 7, 28日にJIS A 1108に準拠し圧縮強度試験を行った。供試体寸法はφ50×100mmとし、試料採取の翌日に脱型し、所定の材齢まで20°Cで水中養生した。

2.4.5 空隙率 材齢7, 28日の試験体に対し、CO₂固定量の測定と同様にアセトンにより水和を停止させた後、5mm角程度の試験片に切削して、凍結真空乾燥(10Pa程度)を行った。試料の乾燥後、水銀圧入式ポロシメーター(Micromeritics社製, AutoPoreV9620)を用いて空隙率を測定した。

2.4.6 相組成 材齢7日, 28日の試験体に対しCO₂固定量や空隙率の測定と同様にアセトンにより水和を停止させた後に粉砕した。粉砕試料と内部標準試料(α -Al₂O₃)を質量比9:1で混合し、粉末X線回折装置(Bruker AXS社製, D8 Advance)により測定した。なお、粉砕した試料を大気中に暴露すると炭酸化するおそれがあることから、内部標準試料の混合処理は窒素雰囲気で行った。測定にはCuK α 線を使用し、管電圧40kV, 管電流40mA, 走査範囲5~65°, ステップ幅0.023°, 走査速度10.6°/minとした。リートベルト解析には専用の解析ソフト「TOPAS」(Bruker AXS社製)を用いた。解析方法は既往の研究⁹⁾を参考にし、C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, 二水セッコウ, 半水セッコウ, カルサイト, ポルトランダイト, エトリンサイト



(a) CO₂注入後のCa(OH)₂溶液 (b) CO₂注入後のNaOH溶液



(c) CO₂注入後のKOH溶液

Photo 2 各アルカリ溶液のCO₂注入後の外観
Appearance of Each Alkaline Solution after CO₂ Injection

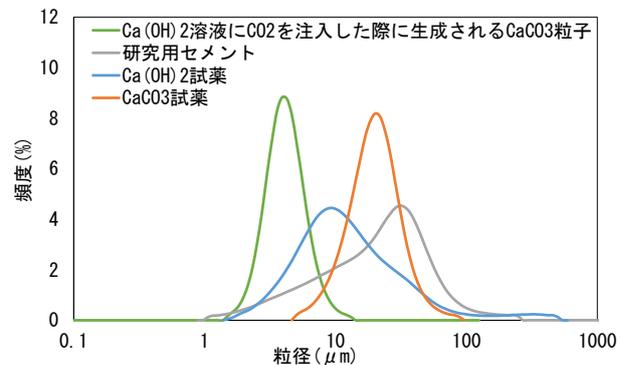


Fig. 2 粒度分布
Particle Size Distribution

(Et), モノサルフェート(Ms), モノカーボネート(Mc)および α -Al₂O₃を適宜設定し、各鉱物相の含有量を一括で定量した。CO₂固定量の算出と同様、得られた値に対して無水物換算での定量値となるようIg.lossにより補正した。

3. 試験結果および考察

3.1 CO₂を注入したスラリーの性状

CO₂注入後の各アルカリ溶液の外観をPhoto 2に示す。Ca(OH)₂溶液はCO₂注入前後で白濁したスラリー状となっていた。Ca(OH)₂とCO₂の反応により生成するCaCO₃量が飽和溶解度を超過して液中に存在しているためと考えられる。一方で、NaOH溶液およびKOH溶液はCO₂注入前後で沈殿物等は確認されなかった。溶液中のNaOHもしくはKOHとCO₂との反応により生成するNa₂CO₃もしくはK₂CO₃の量が飽和溶解度以下であるためと考えられる。

Ca(OH)₂溶液にCO₂を注入することで生成したCaCO₃粒子の粒度分布の測定結果をFig. 2に示す。比較として、研究用セメント, Ca(OH)₂試薬, CaCO₃試薬の粒度分布の

測定結果も図中に示した。Ca(OH)₂溶液にCO₂を注入することで生成したCaCO₃粒子は、1~10μmの粒度範囲となり、Ca(OH)₂試薬や研究用セメントより粒径が小さくなっていることが確認された。

3.2 CO₂固定量

セメントペーストのCO₂固定量の測定結果をTable 3に示す。イオン交換水はW/Pを50%とした試験ケースNo.1の結果を記載した。CO₂を注入したアルカリ溶液を練混ぜ水に用いることで、イオン交換水の場合と比べてCO₂固定量が大きくなることを確認した。また、CO₂を多く含有させた練混ぜ水の方がセメントペースト中のCO₂固定量が大きくなった。

練混ぜ水にイオン交換水を用いた場合に対するCO₂を注入したアルカリ溶液を用いたことによるCO₂固定量の増加量は次式により算出できる。算出結果をTable 3中の右欄に示した。

$$a_{CO_2} = W_{mix}/C \times b_{CO_2} \div 10 \quad (1)$$

ここで、 a_{CO_2} はセメント中の練混ぜ水由来のCO₂量(%), W_{mix} はセメントペースト中の練混ぜ水量(kg/m³), Cはセメントペースト中の単位セメント量(kg/m³), b_{CO_2} は練混ぜ水中のCO₂量(g/L)とした。

本研究で用いたCO₂を注入したCa(OH)₂溶液1.0MおよびCaCO₃溶液1.0Mは、練混ぜ水中にCO₂が44g/L含まれていることから、練混ぜ水由来のCO₂固定量の増加量の計算値は2.20%である。またCO₂を注入したNaOH溶液1.0MおよびKOH溶液1.0Mは、CO₂が22g/L含まれるのでCO₂固定量の増加量は1.10%となる。各練混ぜ水を用いたセメントペーストのCO₂固定量からイオン交換水を用いたセメントペーストのCO₂固定量0.97%を差し引き、測定値から練混ぜ水由来のCO₂固定量の増加量を求めた。その結果、CO₂を注入したCa(OH)₂、NaOH、KOH溶液やCaCO₃溶液の測定値は、計算値より若干小さい値を示した。これはセメントペースト中のCO₂がCaCO₃以外の形態で存在している可能性があることを示している。TG-DTAによる測定ではCaCO₃のみを評価対象としたため、CO₂固定量を過小評価していると考えており、今後、CO₂固定量の評価方法の検討も必要である。

なおCa(OH)₂溶液1.0Mを練混ぜ水に用いた場合のCO₂固定量の増加量1.56%をコンクリート1m³あたりに換算すると、単位水量175kg/m³、水セメント比50%の時に、5.46kg/m³となる。生コンクリートの年間出荷量は約7,700万m³である¹⁰⁾ため、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液を全ての練混ぜ水に用いれば、年間42万tのCO₂をコンクリート中に固定できる可能性がある。

3.3 フレッシュ性状

セメントペーストのフロー試験の結果をFig. 3に示す。CO₂を注入したNaOH、KOH溶液はイオン交換水と比べて

フローが大幅に小さくなった。広瀬らは、接水直後のポルトランドセメントにNa₂CO₃などの炭酸アルカリを添加すると、偽凝結を起こすと報告している¹¹⁾。その理由としてC₃A表面の水和物膜の生成が遅れ、C₃Aの溶解が進行し、過剰となったAlイオンがゲルとなって析出したためと推察している。本研究においても、練混ぜ水に含まれるNa₂CO₃およびK₂CO₃の影響で偽凝結が起こり、フローが大幅に低下したと推測される。

CO₂を注入したCa(OH)₂溶液のフローは、Ca(OH)₂濃度が大きい場合ほど小さくなった。Ca(OH)₂濃度1.0Mの試験ケースは、同じW/Pのイオン交換水の試験ケースと比べるとやや小さいが、NaOHおよびKOH溶液ほどの大幅な低下は認められず、化学混和剤の使用により調整可能と考えられる。なお、同じW/Pのイオン交換水やCaCO₃溶液の場合に比べてフローが若干小さいのは、Fig. 2に示したように、Ca(OH)₂溶液にCO₂を注入することで生成したCaCO₃の粒径が10μm以下であり、セメントやCaCO₃試

Table 3 セメントペーストのCO₂固定量
Amount of CO₂ absorption in cement paste

No.	練混ぜ水に用いたスラリーの種類	CO ₂ 固定量の測定値 (%)	練混ぜ水由来のCO ₂ 固定量の増加量 (%)	
			測定値	計算値
1	イオン交換水	0.97	—	—
3	Ca(OH) ₂ 溶液0.5M+CO ₂	1.69	0.72	1.10
4	Ca(OH) ₂ 溶液1.0M+CO ₂	2.52	1.56	2.20
5	Ca(OH) ₂ 溶液2.0M+CO ₂	3.25	2.28	4.40
6	CaCO ₃ 溶液1.0M	2.61	1.65	2.20
7	NaOH溶液1.0M+CO ₂	1.68	0.71	1.10
8	KOH溶液1.0M+CO ₂	1.76	0.79	1.10

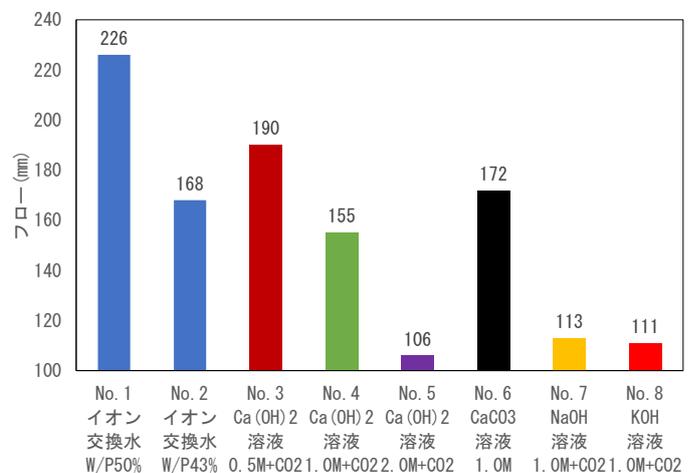


Fig. 3 フロー試験の結果
Result of Flow Tes

葉より小さいためと考えられる。

3.4 圧縮強度

セメントペーストの圧縮強度の試験結果をFig. 4に示す。CO₂を注入したNaOHもしくはKOH溶液を練混ぜ水に用いたセメントペーストの圧縮強度は著しく小さくなり、材齢28日で30N/mm²程度であった。既往の研究¹²⁾によると、Na₂CO₃などの炭酸アルカリを混練時に添加した場合、極初期の水和反応は促進されるが、その後の水和反応が抑制されることが示されており、本研究での強度低下もその理由によると考えられる。

一方で、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液を練混ぜ水に用いたセメントペーストの圧縮強度は、Ca(OH)₂濃度が高くなるほど大きくなった。Ca(OH)₂濃度1.0Mの圧縮強度は、練混ぜ水にイオン交換水を用いたW/C50%のセメントペーストに比べていずれの材齢でも大きく、CaCO₃溶液を同濃度混入した練混ぜ水を用いたセメントペーストと比較しても増加していた。これらの結果は、Ca(OH)₂溶液にCO₂を注入して生成されるCaCO₃は強度増加に寄与すること、およびあらかじめ粉末のCaCO₃の状態と混和した場合は強度の増進効果が異なることを示していると考えられる。

一方で、W/Pが43%と等しいイオン交換水を用いたセメントペーストと比べると、圧縮強度はほぼ同等である。このことは、強度増進の観点では、Ca(OH)₂溶液にCO₂を注入して生成したCaCO₃は、同量のセメントを増加させた時と同じような効果をもたらしていると考えられる。

本研究の結果を踏まえると、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液を練混ぜ水に用いることにより、所定の圧縮強度の確保に必要な単位セメント量を少なくすることも可能と考えられ、さらなるCO₂削減に繋がることも期待できる。

3.5 空隙率

各試験ケースのセメントペーストの空隙率を測定したところ、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液を練混ぜ水に用いることで、イオン交換水の場合に比べて空隙率が小さくなる結果が得られた。そこで、各試験ケースの材齢7日および28日における空隙率の測定結果を圧縮強度との関係で整理した(Fig. 5)。両者には相関関係が認められ、硬化組織が緻密になり空隙率が小さくなったことが圧縮強度増加の要因と考えられる。

3.6 相組成

XRD/リートベルト解析により各試験ケースのセメントペーストの相組成を調べたところ、練混ぜ水の種類により、生成されるアルミネート系水和物に変化が認められた。材齢7日における各試験ケースのアルミネート系水和物の生成量をFig. 6に示す。

イオン交換水を練混ぜ水に用いた場合はアルミネート系水和物としてエトリンガイト(Et)やモノサルフェート(Ms)の生成が認められた。

一方、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液やCaCO₃溶液を練混

ぜ水に用いた場合は、Msの存在は認められずモノカーボネート(Mc)が生成していた。また、Etの生成量はイオン交換水の場合と比べて増加した。これは、CaCO₃の存在

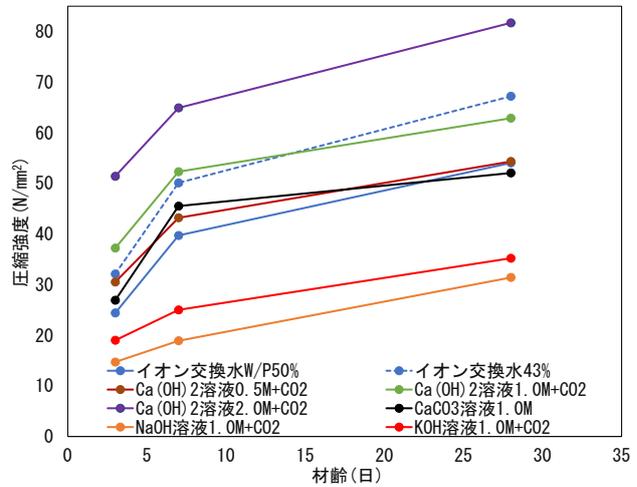


Fig. 4 圧縮強度
Compressive Strength

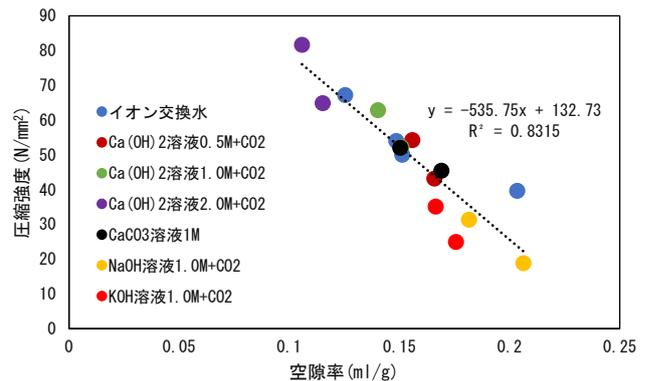


Fig. 5 空隙率と圧縮強度の関係
Relationship between Porosity and Compressive Strength

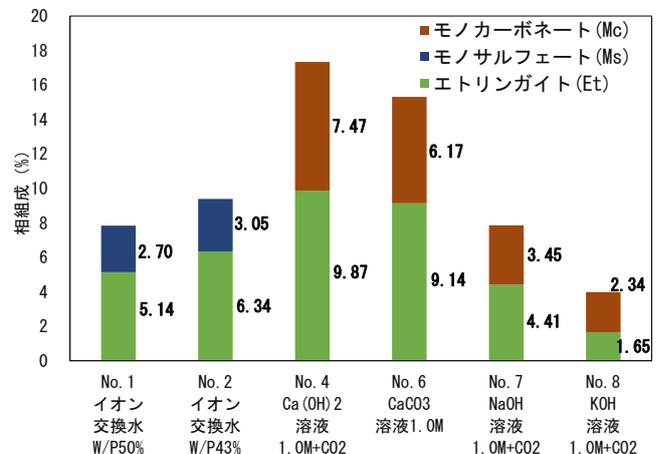


Fig. 6 アルミネート系水和物の生成量
Amount of Calcium Aluminate Hydrate

によりMcが生成され、Etの生成に十分な量のSO₄²⁻が残存したためと考えられる。既往の研究¹³⁾では、石灰石微粉末を添加したセメントの強度発現は、添加しない場合に比べると大きくなることを示している。材齢7日以降では、カーボネート水和物などアルミネート系水和物の生成量が増大することを要因として挙げている。本研究においても、初期水和でCaCO₃が存在する試験ケースでは、Et、Ms、Mcを合計したアルミネート系水和物の生成量が増大していた。このように、アルミネート系水和物の種類や生成量が変化したことによって、硬化組織が緻密となり、強度増加に寄与したと考えられる。

CO₂を注入したNaOH、KOH溶液を練混ぜ水に用いた場合は、Msが消失しMcが生成した点は同様であったが、Etの生成量が小さくなっていった。NaやKなどのアルカリイオンにより水和反応が抑制されたためと考えられ、空隙率が大きくなり強度低下に至ったと推察される。

4. まとめ

本研究では、CO₂を注入したアルカリ溶液を練混ぜに用いたセメントペーストのCO₂固定量や各種物性について基礎的に検討した。得られた知見を以下に示す。

- 1) CO₂を注入したアルカリ溶液を練混ぜ水に用いることでイオン交換水の場合と比べてCO₂固定量が増大した。
- 2) CO₂を注入したCa(OH)₂溶液を練混ぜ水に用いたセメントペーストは、イオン交換水やCaCO₃溶液の場合と比較してフロー値はやや低下したものの、圧縮強度が増加した。
- 3) 強度増加は、アルミネート系水和物の組成や生成量が増加し、硬化組織が緻密になったことで空隙率が小さくなったためと考えられる。

今後は、コンクリートレベルでの実験により、耐久性を含めた品質の確認を行うとともに、実工事への適用を想定して、CO₂を注入したCa(OH)₂溶液の製造設備等の検討も行っていく予定である。

謝辞

本研究の実施にあたり、共同研究先である広島大学の河合研至教授より貴重なご意見を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 首相官邸HP：第203回国会における菅内閣総理大臣所信表明演説，
https://www.kantei.go.jp/jp/99_suga/statement/2020/1026shoshinhyomei.html，2020.10（参照 2023.5.30）
- 2) 溝渕麻子：環境配慮型コンクリートの基礎的性質に関する一考察，コンクリート工学年次論文集，Vol. 33，No. 1，pp. 215-220，2011
- 3) 小林利充：低炭素型のコンクリート「クリーンクリート™」の開発，大林組技術研究所報，Vol. 75，2011
- 4) 平田隆祥：持続可能な社会発展を環境配慮材料の使用で貢献するセメント・コンクリート系材料の取組み，土木施工，Vol. 77，No. 11，pp. 112-115，2022
- 5) 取違剛：炭酸化養生を行ったコンクリートのCO₂収支ならびに品質評価，コンクリート工学年次論文集，Vol. 34，No. 1，pp. 1450-1455，2012
- 6) 松元淳一：コンクリート製造時に二酸化炭素を固定化させる技術，コンクリート工学，Vol. 61，No. 2，pp. 138-144，2023
- 7) 飯塚淳：コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素排出削減プロセス構築のためのカルシウム抽出速度測定，化学工学論文集，Vol. 38，No. 2，pp. 129-134，2012
- 8) 須田裕哉：セメント硬化体の炭酸化収縮と水和物に及ぼす相対湿度の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 73，pp. 71-78，2019
- 9) 星野清一：X線回折/リートベルト法によるセメントペーストの水和反応解析，コンクリート工学年次論文集，Vol. 28，No. 1，pp. 41-46，2006
- 10) 日本経済新聞：2021年の全国生コン出荷量，過去最低に，2022.2.2
- 11) 廣瀬哲：ポルトランドセメントの初期水和に及ぼすアルカリ化合物の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 51，pp. 26-31，1997
- 12) 廣瀬哲：ポルトランドセメントの水和におよぼすアルカリ化合物の添加時期の影響，セメント・コンクリート論文集，Vol. 50，pp. 74-79，1996
- 13) 星野清一：石灰石微粉末を添加したセメントのX線回折/リートベルト法による水和反応解析と強度発現機構に関する検討，セメント・コンクリート論文集，Vol. 60，pp. 47-54，2006