

論文 熱力学的相平衡を考慮した Multi-species 物質移動モデルの構築

細川 佳史^{*1}・山田 一夫^{*2}・Björn JOHANNESSON^{*3}・Lars-Olof NILSSON^{*4}

要旨 : Nernst-Planck 方程式に基づいた multi-species の物質移動モデルにセメント硬化体の熱力学的相平衡モデルを連成させることにより, 物質移動に伴うセメント硬化体内の液相および固相組成の経時変化を予測するモデルを開発した。相平衡モデルを連成させることにより, (i)セメント種類が異なる場合の相組成変化の相違, (ii)液相の $[Cl^-]/[OH^-]$ の算定による鋼材発錆の物理化学的評価, および(iii)海洋暴露において海水の塩類の作用による複雑な相組成変化, など, 物質移動に伴って生じる現象の予測が, より実現象のメカニズムに基づいて行えることを示した。

キーワード : 物質移動, Multi-species, 熱力学的相平衡, PHREEQC, $[Cl^-]/[OH^-]$

1. はじめに

RC 構造物の長寿命化, 合理的な設計・維持管理技術のニーズを背景に, より信頼性の高い耐久性予測技術の確立が求められている。このような観点から, 実現象のメカニズムに基づく物質移動モデルとして, 複数種イオンの移動予測を可能にする Multi-Species 物質移動モデルの開発が進められている¹⁾。Cl⁻のみを扱う従来モデルに対し, これらのモデルは, 任意のセメント種類に応じた自在な条件設定, 空隙水組成に基づいた鋼材発錆の物理化学的評価, 塩害と中性化との複合劣化の予測など, 合理的かつ汎用的な劣化予測手法となることが期待される。

実現象のメカニズムに基づいて劣化を予測するには, 時間の経過に伴う液相・固相の組成変化の定量化, すなわち, 液相中の各種イオンの移動や水和物によるイオンの固定, それら水和物の生成・溶解など, 劣化現象に關与する多様な化学的因子の挙動を総合的に解析することが必要となる。現状の Multi-Species 物質移動モデルでは, 液相・固相組成間の相互作用について検討を進めているものの, C-S-H の溶解平衡の取り扱いなど, 詳細なモデル化までには至って

いない。一方, 著者らは, 熱力学的相平衡(以下単に相平衡)に基づく地球化学コード PHREEQC²⁾に C-S-H の溶解平衡, 表面吸着のモデルを組み込み, 化学反応に伴うセメント硬化体の液・固相の組成変化を予測するモデルを構築してきた³⁾。そこで本研究では, Multi-species 物質移動モデルに相平衡モデルを連成させることで, 物質移動に伴い経時的に変化する液相・固相組成を予測するモデルの開発を行った。

2. 物質移動と相平衡の連成モデル

2.1 モデルの概要

セメント硬化体中での物質移動と相平衡の概念図を図-1 に示す。ここでは空隙が液相で満たされた状態の硬化体を仮定し(液相量=空隙量), イオンは液相中を1次元の物質移動モデルに従って移動するものとした。一方, 固相中の水和物は, 溶解, 析出, 表面吸着により液相中のイオンとの間で物質の授受が生じる。その挙動については相平衡モデルに従うものとした。なお, 本モデルでは, 物質移動モデルにおける水の移動は対象外であるが, 相平衡反応に伴う固液相間の水の授受は相平衡モデルで考慮した。

*1 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム 博(工) (正会員)

*2 太平洋セメント(株) 中央研究所研究開発部セメント化学チーム リーダー 博(工) (正会員)

*3 Associate Professor, Department of Civil Engineering, Technical University of Denmark

*4 Professor, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology

2.2 液相中の物質移動モデル¹⁾

本モデルにおける各種イオンの液相中での移動は、Nernst-Planck 式に基づく質量保存則の式(1), ならびに、イオンの移動に伴い生じる静電ポテンシャル ϕ に関する Poisson 方程式(2), に従うものとした。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\delta_i D_i^0}{\tau^2} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\delta_i B_i^0}{\tau^2} c_i z_i \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + q_i \quad (1)$$

ここに、 i : イオン種, t : 時刻, x : 深さ, c_i : 濃度, D_i^0 : 自己拡散係数, B_i^0 : 絶対移動度, τ : 空隙の屈曲度, δ_i : 空隙の収斂度, z_i : 価数, q_i : 生成・散逸項,

$$\varepsilon_w \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \varphi \sum_i z_i c_i \quad (2)$$

ここに ε_w : 水の誘電率, φ : Faraday 定数である。

2.3 相平衡モデル³⁾

相平衡モデルでは、基本的に、イオンおよび水和物を構成する主要化学種の質量保存則、液相中の電荷保存則、イオンおよび水和物の質量作用則を解くことによって固液相の組成が算定される。水和物の質量作用則を式(3)に示す。

$$K_p = \prod_i (\gamma_i c_i)^{n_{i,p}} \quad (3)$$

ここに、 K_p : 水和物 p の熱力学的平衡定数, γ_i : イオン i の活量係数, $n_{i,p}$: 水和物 p を構成するイオン i の化学量論係数, である。通常空隙水では、高濃度のアルカリイオンの存在によりイオン強度 μ が約 0.2 となり、希薄溶液で行われる $\gamma_i = 1$ といった近似はできない。そこで、ここでは γ_i の推定式として Davies の式 (μ の適用範囲 $\mu < 0.5$)²⁾を用いた。

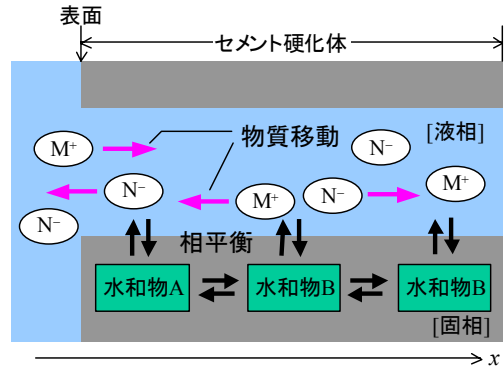


図-1 セメント硬化体中での物質移動と相平衡の概念図

表-2 シラノール基の吸着反応式と $\log K_{sf}$

Reaction equation	$\log K_{sf}$
$\equiv \text{SiOH} = \equiv \text{SiO}^- + \text{H}^+$	-12.3
$\equiv \text{SiOH} + \text{Ca}^+ = \equiv \text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-9.4
$\equiv \text{SiO}^- + \text{Na}^+ = \equiv \text{SiONa}$	CaO/SiO ₂ の関数
$\equiv \text{SiO}^- + \text{K}^+ = \equiv \text{SiOK}$	
$\equiv \text{SiOCa}^+ + \text{Cl}^- = \equiv \text{SiOCaCl}$	
$\equiv \text{SiOCa}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \equiv \text{SiOCaSO}_4^-$	-6.0

本モデルで用いた水和物の反応式とその $\log K_p$ を表-1 に、C-S-H 表面のシラノール基 ($\equiv \text{SiOH}$) によるイオンの吸着反応式とその表面錯形成定数 $\log K_{sf}$ を表-2 に示す。

2.4 解析方法

(1) 未知量

与えられた条件において考え得るイオンおよび水和物の種類の最大数をそれぞれ K, M とし、ベクトル $\mathbf{C}(x, t)$, $\mathbf{S}(x, t)$ を次のように定義する。

$$\mathbf{C}(x, t) = {}^T (c_1(x, t), \dots, c_K(x, t)) \quad (4)$$

$$\mathbf{S}(x, t) = {}^T (s_1(x, t), \dots, s_M(x, t)) \quad (5)$$

ここに、 $s_p(x, t)$ ($p=1, \dots, M$) は時刻 t , 深さ x における水和物 p の量である。本モデルにおける未知量は、 $\mathbf{C}(x, t)$, $\mathbf{S}(x, t)$ および静電ポテンシヤ

表-1 各水和物の反応式と $\log K_p$ (25°C)

Synpol	Phase	Reaction equation	$\log K_{sp}$
CSH	C-S-H	Ca(OH) ₂ と SiO ₂ の固溶体	CaO/SiO ₂ の関数
CH	Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22.80
Ms	Monosulfate	$\text{C}_3\text{ACaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 18\text{H}_2\text{O}$	73.83
Ett	Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 38\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$	58.24
Fr	Friedel's salt	$\text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cl}^- + 16\text{H}_2\text{O}$	73.2
CAH	C ₄ AH ₁₃	$\text{C}_4\text{A} \cdot 13\text{H}_2\text{O} + 14\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 20\text{H}_2\text{O}$	103.5
Mc	Monocarbonate	$\text{C}_3\text{ACaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + \text{CO}_3^{2-} + 17\text{H}_2\text{O}$	69.99
CC	Calcite	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48
Br	Brucite	$\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.84
Fr と Ms のイオン交換反応		$\text{C}_3\text{ACaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}^- = \text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.934

ル $\phi(x, t)$ (スカラー) となる。

(2) 解析スキーム

液相中の物質移動については、式(1)と式(2)の連成解析を有限要素法を用いて解いた。ここで、空間に関する離散化はガラーキン法、時間に関する離散化は θ 法 ($\theta=0.878$) とした。相平衡モデルによる液・固相組成の計算は PHREEQC²)を用いた。離散化された濃度ベクトル $C(i, j)$, 水和物量ベクトル $S(i, j)$, 静電ポテンシャル $\phi(i, j)$ をそれぞれ単に C_j, S_j, ϕ_j と表記する。初期条件 C_0, S_0, ϕ_0 (ただし $C_0=0, \phi_0=0$) に対し相平衡計算 P により平衡状態の固・液相組成 C_0^{eq}, S_0^{eq} が算定される (式(6))。ただし、この相平衡計算では時間ステップの増加はないものとした。次に $j=0$ から 1 への時間ステップの増加に伴い、有限要素解析 F により C_0^{eq} と ϕ_0 から C_1, ϕ_1 が得られ、引き続き C_1 と S_0^{eq} との相平衡計算により $j=1$ での固・液組成 C_1^{eq}, S_1^{eq} が算定される (式(7))。式(7)のプロセスは所定の時間ステップ $j=N$ まで繰り返される。

$$(C_0^{eq}, S_0^{eq}) = P(C_0, S_0) \quad (6)$$

$$\begin{cases} (C_{j+1}, \phi_{j+1}) = F(C_j^{eq}, \phi_j) \\ (C_{j+1}^{eq}, S_{j+1}^{eq}) = P(C_{j+1}, S_j^{eq}) \end{cases} \quad (j=0, \dots, N) \quad (7)$$

このように、有限要素計算での時間ステップ毎に相平衡計算を挿入することで物質移動と相平衡を連成させた。ここで、時間ステップの間隔は 10(day)とした。また、初期条件の S_0 は、既報³⁾に従い、セメントの化学分析値、セメント鉱物相の反応率、単位セメント量から算定した。本研究で用いたセメントの化学分析値、セメント鉱物相の反応率をそれぞれ表-3, 表-4に示す。なお、BBについては、既報³⁾に示した OPC のセメント鉱物相の反応式に加え、高炉スラグ (組成式を $C_\alpha S_\beta A_\gamma S$ とする) についての以下の反応式を仮定し用いた。



表-4 各セメント鉱物相の反応率

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	$CaSO_4$	$C_\alpha S_\beta A_\gamma S$	Na_2SO_4	K_2SO_4
0.85	0.47	0.90	0.62	1.0	0.75	1.0	1.0

ここに、 $X=\alpha+2\beta+9\gamma$, $Y=\alpha-\beta\gamma-4\gamma$, $S=SO_3$ である。C-S-H の CaO/SiO_2 モル比 x は、1.755 (OPC) または 1.3 (BB) とした。

(3) 空隙の屈曲度および収斂度の設定

式(1)の τ ならびに δ_i は直接測定することが困難なパラメータである。本研究では、3%NaCl 水溶液に 3 ヶ月浸せきさせたコンクリート (W/C40%, 表-3 の OPC 使用) の EPMA による Cl, Na, Ca, S の濃度プロファイルを用いて、これらのパラメータを感度解析により推定した。ここで、 τ は空隙構造のみに固有の量、一方、 δ_i は空隙構造とイオンの組み合わせで決まる量である。そこで本研究では、Cl⁻の δ_{Cl} を 1 に設定して Cl⁻の濃度プロファイルから τ を定め、その τ を固定して他のイオンの δ_i を Cl⁻の δ_{Cl} の相対値として推定することとした。表-5 に使用した各イオンの D_i^0 , および感度解析で得られた δ_i を示す (D_i^0 は文献値⁴⁾ であるが、一部のイオンについては極限モル伝導率の値から Nernst-Einstein の式を用いて換算)。Na⁺の δ_i が極めて低い結果となったが、これは、浸せき 3 ヶ月でも Cl⁻がある程度の深さまで浸透したのに対し、Na⁺はほとんど浸透しなかったことによる。 τ については 0.0039 の値が得られた。なお、K⁺, OH⁻, Mg²⁺, HCO⁻, AlOH₄⁻については現在未測定のため、K⁺の δ_i は Na⁺と同一とし、それ以外については δ_i を 1.0 とした。

3. 構築したモデルによる試計算

3.1 セメント種類が異なる場合の組成変化の再現

ここでは、セメント種類が異なる場合の硬化

表-3 セメントの化学分析値 (mass%)

Cem.	Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	0.66	21.5	5.41	2.88	64.8	1.78	0.095	0.37
BB	0.62	25.9	8.30	1.90	55.7	2.33	0.068	0.34

OPC = 普通ポルトランドセメント

BB = 高炉セメント B 種

表-5 各イオンの D_i^0 および δ_i

イオン	Cl ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	K ⁺	OH ⁻	Mg ²⁺	HCO ⁻	AlOH ₄ ⁻
$D_i^0 \times 10^{-9}$ (m ² /s)	2.0	1.3	0.79	1.1	2.0	5.3	0.71	1.2	0.54
δ_i	1.0	0.02	0.2	1.0	0.02	1.0	1.0	1.0	1.0

体内の組成変化について、本研究で構築した物質移動と相平衡の連成モデルでの解析を試みた。解析対象は表-3の OPC, BB を使用した飽水状態のコンクリートの 3%NaCl 水溶液 ($\text{NaCl } 510\text{mol/m}^3$) 浸せき暴露とした。配合は W/C40%, 単位セメント量 400kg/m^3 とし、空隙水量はこれまでの測定の実績から $0.12\text{m}^3/\text{m}^3$ とした。浸せき 3 年における液相, 固相 (主にアルミネート系水和物) ならびに各元素の全量 (各元素について液相, 固相および C-S-H による固定量の総和) のプロファイルの計算結果を図-2 に示す。

本計算では OPC, BB 両者について同一の τ , δ_i としているが, 液相における Cl^- の浸透深さは BB の方が浅くなった。これは BB における Cl^- の固定量が OPC よりも多いことに起因している。その Cl^- の固定の内訳をみると, C-S-H の固定量では両セメント間での差は小さく, Fr の生成量の方に顕著な差が生じた。BB は Al_2O_3 含有量が多い (表-3) ため, Fr が OPC よりも多量に生成する計算結果となる。これにより, BB の全 Cl^- 量の計算値では, OPC よりも表面濃度が高く, かつ浸透深さが小さくなった。この結果は, Al_2O_3 含有量と Cl^- の浸透速さとが負の相関を持つとの実験結果⁵⁾と整合することから, 本モデルの妥当性を示すものといえる。

Cl^- の浸透による固相の組成変化についてみると, 浸透の先端部では最初に C_4AH_3 が Fr に変化し, C_4AH_3 がほぼ消失する位置で C-S-H 表面での Cl^- 吸着, および Ms とのイオン交換による Fr 生成の反応が開始する結果が得られた。このイオン交換に伴い Ms からリリースされる SO_4^{2-} は, 一部は C-S-H に固定され, 残りは Ett 生成に消費される。一方, 液相の組成変化についてみると, 全 Na 量での浸透はほとんど認められないのに対し, 液相中の Na^+ 濃度は増加する結果となった。これは, C-S-H への Cl^- , SO_4^{2-} の吸着量増加により, C-S-H 表面に固定されていた Na^+ が液相中に放出されることに起因している。 K^+ 濃度にみられる部分的増加もこれと同じメカニズムに基づく。 OH^- については, Na^+

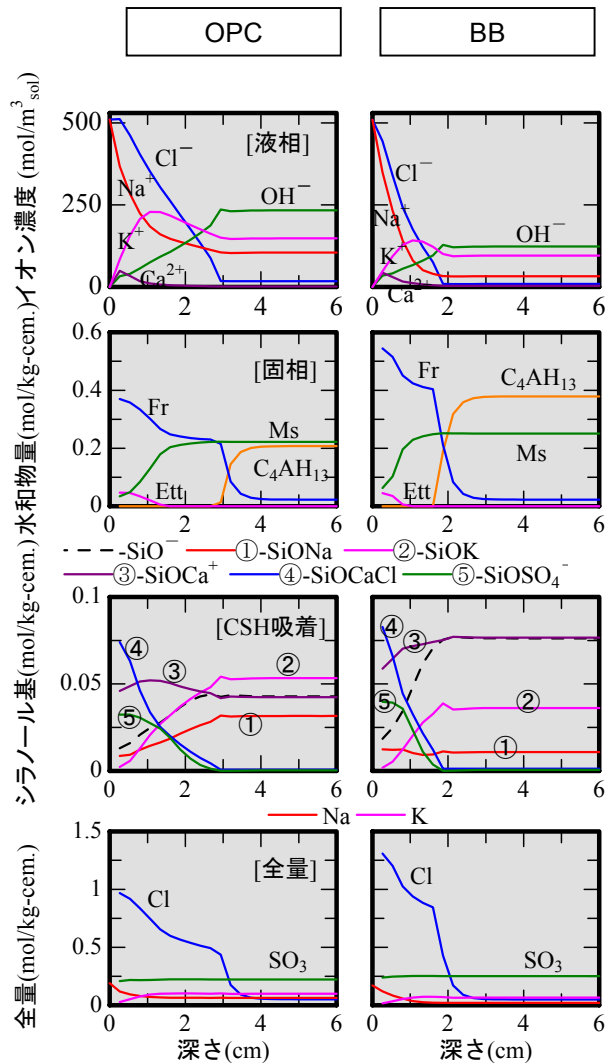


図-2 液相・固相の組成および各元素の全量のプロファイルの計算結果 (浸せき 3 年)

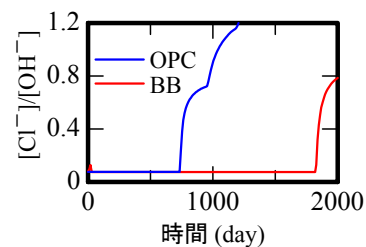


図-3 深さ 1.6cm における $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の経時変化の計算結果

の増加が Cl^- の増加に追従しないため, 静電ポテンシャルの影響を受け OH^- は減少した。以上の, 液相, 固相における組成変化は, OPC, BB ともに共通した挙動であるが, BB のアルカリ含有率が OPC より少ないため, 液相の OH^- 濃度や C-S-H 表面の Na^+ , K^+ の固定量は BB の方が OPC より常に低位となった。

図-3 に, 本計算結果から求めた深さ 1.6cm における液相の $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ の経時変化を示す。

上述のように、BBのOH⁻の濃度はOPCより低位であるが、種々の固定作用によるCl⁻浸透の遅延効果が卓越したため、BBの[Cl⁻]/[OH⁻]が増加する時期がOPCより遅くなった。このように、本モデルでは、液相中の[Cl⁻]/[OH⁻]の経時変化が相平衡に基づいて算定できるため、これにより、物理化学的な鋼材発錆の評価が可能となる。

本計算と同一配合・浸せき条件の供試体（浸せき3年）のEPMAによるCl, Na, SO₃の濃度測定値を図-4に示す。Cl濃度には図-2に示した計算結果との値の乖離が認められるものの、セメント組成の相違による各元素濃度のプロファイルの変化については、測定値と本モデルの計算値とで定性的な一致が認められた。

以上から、相平衡を連成させた物質移動モデルでは、セメント種類が異なる場合でも、化学分析値などから初期水和物量を設定することにより実現象のメカニズムに基づいて物質移動に伴う組成変化の再現が行えるものと考えられた。

3.2 海水の浸透による組成変化の再現

従来モデルにおける海水の作用下での物質移動予測については、海水のCl濃度を境界条件として、Cl濃度のみを予測対象とすることがほとんどである。しかし、実際は海水中にはCl以外に様々な塩類が共存し、それらが硬化体中の組成変化に影響をおよぼす。ここでは、海水組成を境界条件に設定し、物質移動と相平衡の連成モデルで海水の浸透による組成変化の解析を試みた。境界条件とした海水組成を表-6に示す。解析対象は既報の海洋構造物（9.5年間海中浸せき）のコンクリートコア⁶⁾とした。コアの配合を表-7に示す。この配合条件から空隙水量を0.15m³/m³と仮定した。なお、セメントの化学分析値は表-3のOPCの値を用いた。計算結果を図-5に示す。Cl⁻の浸透による固相中のアルミネート系水和物の変化、ならびに液相中のNa⁺, K⁺, OH⁻の挙動については、NaCl水溶液を境界条件とした場合とほぼ同様の傾向が得られた。一方、NaCl水溶液の場合と異なったのは、硫酸塩、Mg塩が顕著に、炭酸塩についてはご

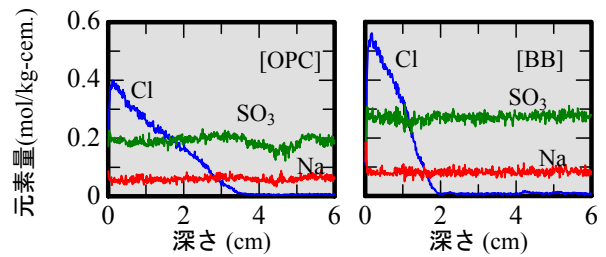


図-4 EPMAによる元素のプロファイルの測定結果（浸せき3年）

表-6 海水の組成 (mol/m³)

Cl ⁻	Na ⁺	OH ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻
566	485	0.001	10.7	10.6	29.3	55.1	2.18	0

表-7 コンクリートコアの配合⁶⁾

cement	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)			
			W	C	S	G
OPC	49	45.5	171	349	795	992

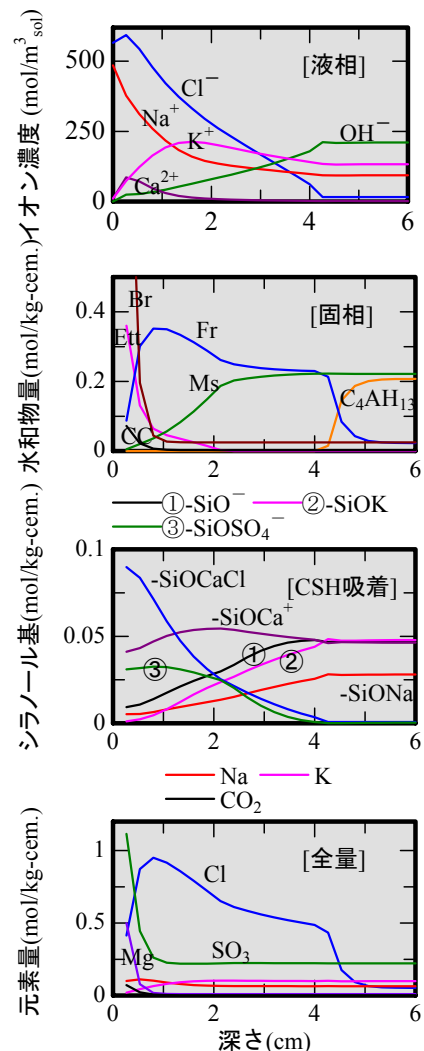


図-5 液相・固相の組成および各元素の全量のプロファイルの計算結果（海洋構造物）

くわずかに、表面付近に浸透する結果が得られたことである。これらはそれぞれ、海水中的の

SO₄²⁻, Mg²⁺, HCO₃⁻の浸透により固相内に生成した Ettringite, Brucite, calcite に由来している。完全に水没した海洋構造物には、上記の3種の塩類が表層部に析出することが知られており⁷⁾、本計算結果は、本研究のモデルが海洋構造物に生じる実現象を再現し得ることを示している。図-6に、EPMAによって測定した海洋構造物のコンクリートコア内部の元素濃度プロファイルを示す。このサンプルにおいても、海水成分の浸透により、表層部に硫酸塩、マグネシウム塩および炭酸塩が生成していることが認められた。これに加え、Cl濃度のプロファイルを他の元素のものと比較すると、これらの塩類の生成領域では、Cl濃度が低下していることが認められる。一方、図-5の計算結果においても、上記塩類の生成領域でCl濃度が低下しており、本研究のモデルが、海水の作用によって生じるCl濃度の挙動を再現していることが認められた。

以上から、相平衡を連成させた物質移動モデルでは、海水組成を境界条件とすることにより、海水の浸透作用によって生じる固相、液相内の複雑な組成変化について、実現象のメカニズムに基づいた再現が成し得るものと考えられた。

4. まとめ

本研究では、Multi-species 物質移動モデルにセメント硬化体の相平衡モデルを連成させ、物質移動により生じる硬化体内の固液相組成の経時変化を予測するモデルの開発を行った。

(1)物質移動の有限要素計算での逐次時間ステップ毎に、相平衡計算を挿入する手法を用いて本研究の連成モデルを構築した。

(2)セメント種類が異なる場合でも、化学分析値や鉱物の反応率から初期水和物量を設定することにより、Clの浸透に伴うFr塩等のAFm相の変化、C-S-H表面上の固定イオンの割合、それらの影響による液相組成や[Cl⁻]/[OH⁻]の変化が本モデルの計算によって得られることを示した。

(3)海水の組成を境界条件とすることにより、海洋構造物の表層部におけるEttringite, Brucite等

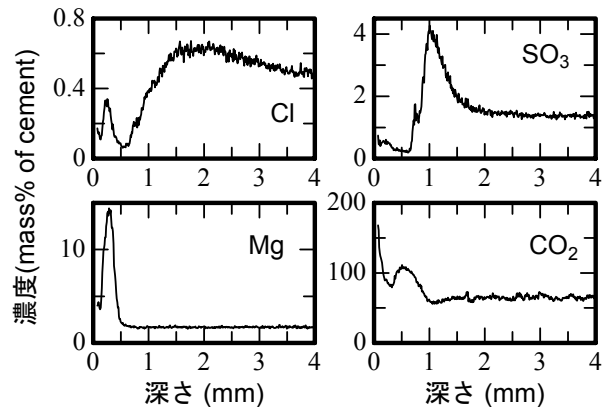


図-6 EPMAにより測定されたコンクリートコア内部の元素濃度プロファイル⁶⁾

の塩類の析出や、それに伴うCl濃度の低減といった複雑な固液相組成の変化が、本モデルの計算によって得られることを示した。

(4)以上から、本モデルによって、実現象のメカニズムに基づいた物質移動に伴う組成変化の再現が可能であると考えられた。

参考文献

- 1) Johannesson, B.: Transport and Sorption Phenomena in Concrete and Other Porous Media, Ph.D thesis, Lund university, 2000
- 2) Purkhurst, D.L., *et.al.*: User's Guid to PHREEQC (ver.2), Water Resources Investigations Report 99-4259, Denver, CO, 1999
- 3) Hosokawa, Y., *et.al.*: Models for Chloride Ion Bindings in Hardened Cement Paste Using Thermodynamic Equilibrium, RILEM 2nd Int. Symp. on Adv. in Conc. through Sci. & Eng., p.249, 2006
- 4) 日本化学会, 化学便覧(改訂第5版)基礎編II, p.II-62, 1993
- 5) 上村祐一郎ほか: 鉱物組成の異なるセメントを用いたコンクリートの塩素浸透に関する一考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.825-830, 2002
- 6) 佐藤道生ほか: 海洋コンクリート構造物中を移動する各種イオンの挙動解析とモデル化の提案, コンクリート構造物の長期性能照査支援モデルに関するシンポジウム論文集, pp.293-300, 2004.10
- 7) Neville, A. M.: Properties of concrete, 4th edition, Peason education, pp.514-516, 2000