

# 論文 消石灰モルタルとセメントモルタルの中性化にともなう組織変化の特徴

石田 聡史\*1・五十嵐 心一\*2

**要旨:** フレスコ画の下地に使用されている消石灰モルタルとセメントモルタルの中性化による組織の変化を、反射電子像の画像解析法を用いて比較した。その結果、消石灰モルタルにおいては中性化によってモルタル表面に炭酸カルシウム層の形成が確認されたが、内部は継続して粗な組織であることが明らかとなった。一方、極端に高い水セメント比のセメントモルタルでは同様の養生を行っても、表面の中性化は確認されたが炭酸カルシウムの析出しているような領域は認められず、また継続した水和反応の進行によってモルタル内部には密な組織が形成されていた。

**キーワード:** フレスコ画, 中性化, 消石灰, 反射電子像, 空隙構造, 2点相関関数

## 1. 序論

世界中に現存するフレスコ画に代表される壁画や歴史的な建造物の多くは、下地やレンガ、石材の接着剤の役割として消石灰モルタルを使用している。一般にフレスコ画とは、壁に塗布した消石灰モルタルが生乾きのうちに上から水に溶かした顔料で絵を描く技法であり、表面の水酸化カルシウムが大気中の二酸化炭素と反応し炭酸カルシウムに変化することで、モルタル上に塗布された顔料が炭酸カルシウムの層に閉じ込められる。これによって、フレスコ画は表面からの劣化が抑制され、数百年経過した現在でも鮮やかな色を保持し続けることが可能となる。

一方、中性化はコンクリート構造物においては早期劣化の原因の一つとして挙げられる。コンクリート中に二酸化炭素が侵入すると、内部の pH が低下し、鉄筋の不動態皮膜が破壊され鉄筋が腐食する。ゆえに、鉄筋コンクリート構造物の耐久性を考えるうえで、中性化は非常に重要な問題であり、多くの研究がなされてきている。例えば佐伯ら<sup>1)</sup>は中性化の進行にともない、空隙率や空隙構造に変化が生じ、これがコンクリート内の拡散性状や強度などの物理的性質に影響を及ぼすと報告している。しかし、その一方において中性化による炭酸カルシウムの析出は、ひび割れの閉塞現象を促進させるため、近年、自己治癒の観点から再認識されている現象でもある<sup>2)</sup>。

フレスコ画の表面保護機能は、中性化による消石灰モルタルの表層の組織の変化によってもたらされ、空隙率や空隙構造の変化をとまなっていると考えられる。しかし、消石灰モルタルの構成材料や力学特性などに関する研究は多く報告されている<sup>3)</sup>が、その表面保護膜形成過

程を詳細に検討した例はないようである。一方、前述のようにセメント系材料は中性化の進行が空隙構造に与える影響についての研究<sup>4)5)6)</sup>は多数あり、普通ポルトランドセメントを使用した一般的な場合では、中性化によって空隙構造は緻密化し、物質移動抵抗性は向上するとされている<sup>5)</sup>。しかし、水セメント比が高い場合、空隙構造が粗大化する<sup>6)</sup>という報告もなされており、中性化の進行にともなう組織変化、特に空隙構造の変化については必ずしも明らかではない。

消石灰モルタルとセメント系材料にともに生じうる中性化は、一方が物性に好ましい効果ととらえられ、他方では負の現象としてとらえられる。しかし、いずれの場合であっても表面の組織変化が物質移動特性の決定において重大な役割を果たす現象である。人類の文化遺産であるフレスコ画も社会基盤として長寿命化が期待されるコンクリートも、ともに維持管理が重要なテーマとなる今日において、その中性化の進行を組織変化の特徴との関連において明らかにすることは、両者の耐久性を考慮するうえで有用な情報たりえるものと考えられる。

本研究においては、反射電子像の画像解析法を適用して、気硬性である消石灰モルタルと水硬性であるセメントモルタルをごく初期から中性化の進行する環境下におき、表面部の空隙構造の変化を明らかにする。そして、消石灰モルタルにおける表面保護機能の発現にともなう組織変化を、セメントモルタルと比較することによって、コンクリートの脱型直後から進行しうる表面の中性化について基礎的な知見を得ることを目的とする。

\*1 金沢大学 工学部土木建設工学科 (正会員)

\*2 金沢大学教授 フレスコ壁画研究センター 博(工) (正会員)

## 2. 実験および評価法の概要

### 2.1 使用材料および配合

消石灰は JIS R 9001 に示す規格を満たす工業用消石灰特号（密度：2.23g/cm<sup>3</sup>）を使用した。細骨材は手取川産の川砂（密度 2.61g/cm<sup>3</sup>，吸水率 1.48%）を使用し、フレスコ画の上塗り（イントナコ）に準じて 1.2mm 以下にふるい分けした後、洗浄処理を施した。モルタルの配合は中世フレスコ画の下地モルタルの代表的な配合<sup>7)</sup>を参考として、水消石灰比 1.0，消石灰ペーストと細骨材の体積比を 1:1 とした。JIS R 5201 に準じて消石灰モルタルを作製し、焼煉瓦(100×200×50mm)の上面に 5mm 程度の厚さで塗布した。また、所定の材齢までの質量変化を測定するために消石灰モルタル供試体(4cm×4cm×16cm)も作製した。このときのフロー値は 150±5 であった。煉瓦上に塗布した消石灰モルタルと質量測定のための供試体は、ただちに気中養生(温度 20±2℃，湿度 60±5%)を行った。

セメントモルタルには、普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm<sup>3</sup>）を使用した。消石灰モルタルとの比較のため、水セメント比を 1.0，セメントペーストと細骨材の体積比を 1:1 とし、JIS R 5201 に準じてセメントモルタル供試体(4cm×4cm×16cm)を作製した。供試体は打設後 24 時間で脱型し、消石灰モルタルと同様の気中養生および JIS A 1153 に準じた中性化促進養生(温度 20±2℃，湿度 60±5%，二酸化炭素濃度 5±0.2%)を行い、所定材齢まで質量変化を記録した。

### 2.2 反射電子像観察および画像解析

材齢 30 日にて焼煉瓦から消石灰モルタル部位のみを切り出した。また、セメントモルタルは材齢 28 日にて、ブリーディングの影響も考慮して、供試体中央から試料を切り出した後、フェノールフタレインを噴霧し試料を呈色させた。呈色状況を注意深く観察し、供試体表面と中性化部、健全部の断面を採取した。

採取した試料を、エタノールに浸漬することにより、水分とエタノールの置換を行った。さらに t-ブチルア

ルコールによる傾斜置換を行った後に凍結真空乾燥処理を行った。その後、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させ、樹脂の硬化後、耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを使用して観察面を注意深く研磨した。その表面に金-パラジウム蒸着処理を施し、反射電子像観察試料とした。

走査型電子顕微鏡を用いて、作製した試料から観察倍率 200 倍および 1000 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をコンピュータに取り込んだ(図-1)。取得した反射電子像に対し、グレースケールおよび目視判断に基づいて骨材の除去を行った。残された画像に対して再びグレースケールに基づく 2 値化処理を行い、消石灰モルタルは粗大毛細管空隙(径 0.55μm 以上)、セメントモルタルは未水和セメントおよび粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像を取得した。対象材料がランダム性、等方性、均質性を有すると仮定して、得られた面積率が体積率に等しいとする。Delesse の法則を適用し、残存した未水和セメント粒子の体積率( $VC_{BEI}$ )と練り混ぜ初期のセメント体積率( $VC_0$ )の差から式(1)より水合度  $\alpha_{BEI}$  を求めた。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \left( \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \right) \quad (1)$$

### 2.3 2 点相関関数<sup>8)</sup>

#### (1) 定義

セメントモルタル中の空隙の空間内での分布を評価するために 2 点相関関数を用いた。この関数は、ある一定の長さ  $r$  の線分をランダムに落としたときにその両端が空隙に載る確率を表わす。空隙を  $P$  とするとき、任意の点  $x_i (i=1, 2, \dots, n)$  に関して次のような指示関数  $I(x_i)$  を定義する。

$$I = \begin{cases} 1 & (x_i \in P) \\ 0 & (x_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

$x_i \in P$  である確率を  $P\{I(x_i)=1\}$  と書くことにすると、任意の長さの線分  $r$  の両端  $x_i, x_j$  が同一相に載るということは、同時確率  $P\{I(x_i)=1, I(x_j)=1\}$  で与えられ、これより 2

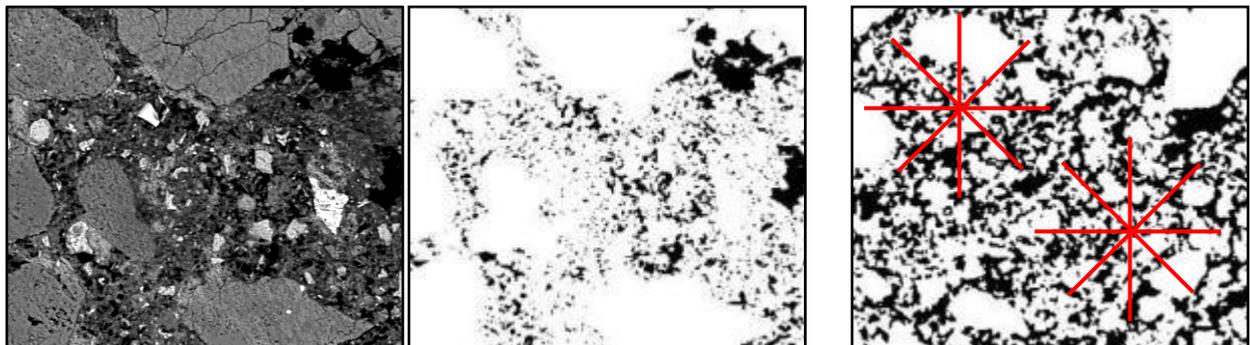
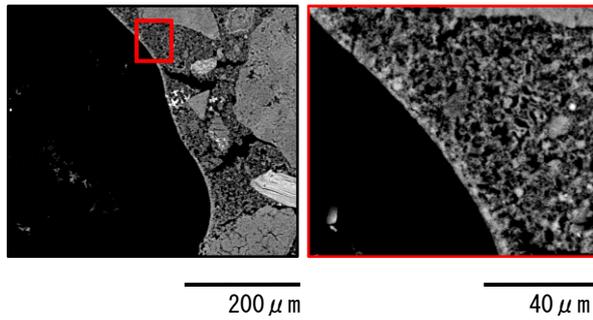


図-1 反射電子像と粗大な毛細管空隙の 2 値画像の例  
100 μm  
(セメントモルタル, W/C=1.0, 材齢 28 日)

図-2 放射線テンプレートの模式図



(a) 消石灰モルタル表面 (b) 表面層拡大図

図-3 消石灰モルタル反射電子像 (材齢 30 日)

点相関関数  $S_2^{(P)}(r)$  は式(3)で定義される。

$$S_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i)I(x_j) \rangle \\ = P\{I(x_i) = 1, I(x_j) = 1\} \quad (3)$$

ここに、 $r=|x_j-x_i|$  であり、 $\langle \rangle$  は期待値を意味する。

2点相関関数の初期値  $S_2^{(P)}(0)$  は着目相の体積率  $V_V$  (粗大毛細管空隙率) と等しい。一方、関数値は2点間距離の増大とともに減少し、理論上は体積率の自乗値に収束する性質を持つ。関数が最初に自乗値と交わるまでの距離はその空間構造を特徴づける距離 (構造距離) を表し、これは2点の相関性がポアソン分布より大きな正の相関を示す範囲 (相関距離) でもある。なお、本研究では構成相の絶対量の相違の影響を除くために、得られた2点相関関数を空隙の体積率の自乗で正規化し評価した。

線分の両端だけでなく、長さ  $r$  の線分全体が空隙に載る確率を2点間直線経路相関関数  $L_2^{(P)}(r)$  として求めた。この相関関数は、空間における着目相が位相的に直線的に連結する確率を反映した確率関数と考えることができ、その定義は式(4)にて与えられる。

$$L_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i) \cdots I(x_j) \cdots I(x_n) \rangle \\ = P\{I(x_i) = 1, \cdots, I(x_j) = 1, \cdots, I(x_n) = 1\} \quad (4)$$

ここに、点  $x_j$  は始点  $x_i$  と終点  $x_n$  を結ぶ直線状の点である。

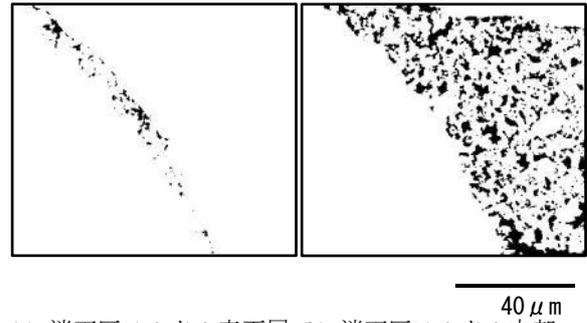
## (2) 計算方法

本研究においては、2点相関関数を求めるために放射線テンプレートを用いた (図-2)。空隙の抽出画像に対して、任意の位置に所定の長さの放射線テンプレートを載せる。このとき、原点と放射線の端点間の距離が2点間距離  $r$  であり、両端点が空隙相に載るか否かを判定した。この操作を総点数が 10000 点になるまで繰り返し2点相関関数  $S_2^{(P)}(r)$  を求めた。また、以上の試行において、線分全体が着目相に載るか否かを判定することにより、2点直線経路相関関数  $L_2^{(P)}(r)$  を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 消石灰モルタルの中性化による表面組織の変化

図-3 は、材齢 30 日における消石灰モルタルの反射電子像を示したものである。表面に沿って白色の縁取り領域が認められ、消石灰モルタル表面が炭酸カルシウム層



(a) 消石灰モルタル表面層 (b) 消石灰モルタル内部

図-4 毛細管空隙2値画像

表-1 消石灰モルタルにおける空隙率の比較

	表面層	内部
空隙率(%)	5.8	30.4

により被覆されている様子が明瞭に確認できる。また、図-3(a)の表層の赤枠部分を拡大して観察したものが図-3(b)であり、表層の炭酸カルシウム層の厚さは 5~15μm 程度であると確認される。この層は表面に連続して形成され、フレスコ画の顔料の保存に有効に機能するが、その一方で表層部の緻密化によって消石灰モルタル内部への二酸化炭素の侵入、拡散が抑制される<sup>9)</sup>。このため、その後の中性化の進行は制限されることになると考えられる。

図-4 は、図-3(b)の消石灰モルタルの表面層と内部領域の粗大毛細管空隙を抽出した2値画像を示したものである。図-4 より明らかなように、消石灰モルタル内部の方が表面層に比べて空隙の径が大きく、径が数 10μm に達するような大きな空隙も存在し表層と内部では明らかに空隙構造が異なる。

表-1 は空隙を抽出した2値画像から算出された粗大毛細管空隙率を示したものである。表中の値は表面層における炭酸カルシウム相、内部における消石灰ペースト相の単位面積当たりの空隙率を示している。なお炭酸カルシウム相はモルタル表面から約 10μm の範囲とした。



(a) 気中養生 (b) 中性化促進養生  
写真-1 フェノールフタレインによる呈色の様子 (材齢 28 日)

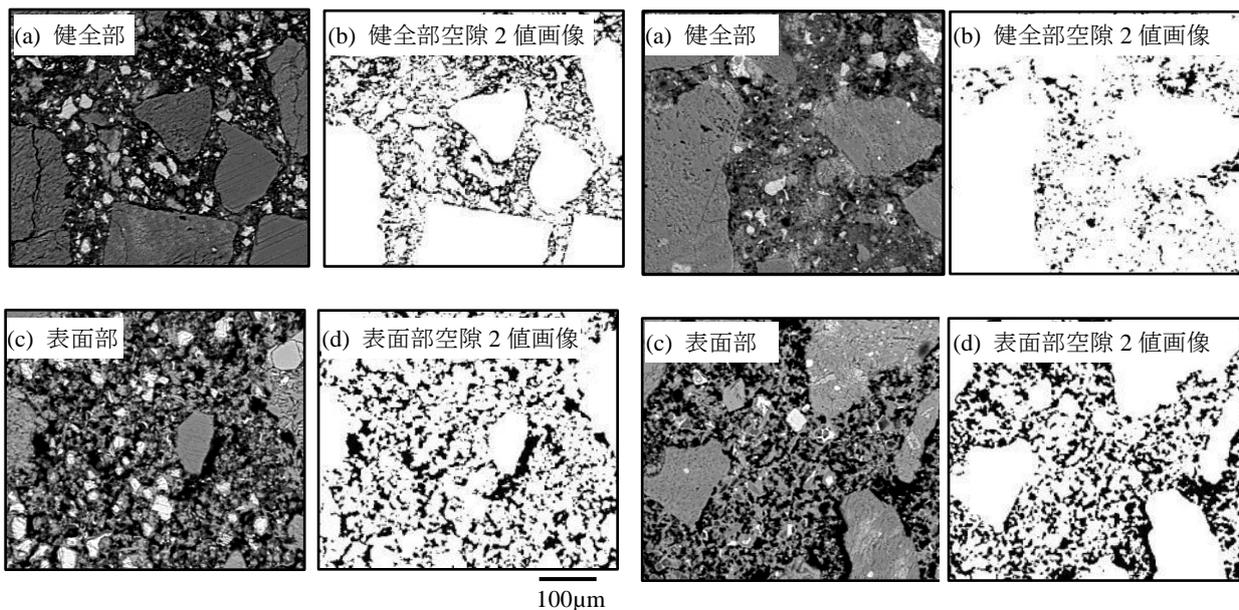


図-5 気中養生供試体の空隙構造の相違 (材齢 28 日)

両者を比較すると、消石灰モルタル表面層の空隙率は内部のそれよりも極めて低い値を示し、これに対し、消石灰モルタル内部は非常に粗な組織であることがわかる。

フレスコ画に使用されている配合を模擬した消石灰モルタルでは中性化によって表面に炭酸カルシウム層が形成されるが、同時に水分の蒸発も進行している。このため、内部ではより中性化が進行しにくくなり、多孔質な状態が保持されていると考えられる。よって、背面からの有害物質（硫酸イオンなど）<sup>10)</sup>の浸食を受けやすい空隙構造となっており、この多孔質構造がフレスコ画の劣化要因の1つとして強く関わっていると考えられる。

### 3.2 セメントモルタルの中性化による内部組織の変化と消石灰モルタルとの比較

写真-1 は気中養生および中性化促進養生を行ったセメントモルタルに、フェノールフタレインを噴霧したときの呈色の様子を示したものである。気中養生を行った供試体で供試体表面は呈色しなかったが、中性化を深さ方向に視覚的に確認することができず（写真-1(a)）、中性化部分は供試体表面のごくわずかな領域でしかないと考えられる。したがって、供試体表面から試料を採取し、表面部の反射電子像として取得した。また、中性化促進養生を行った供試体（写真-1(b)）では呈色状況から平均の中性化深さは約 3mm であった。

図-5 は気中養生を行ったセメントモルタル供試体の内部から採取した健全部と表面部から採取し中性化の影響を受けていると考えられる試料の反射電子像と粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像の例を示したものである。健全部、表面部ともに空隙が多く存在し、粗な組織であることがわかる。特に健全部（図-5(b)）と表面部の空隙（図-5(d)）を比べると、表面部には粗大な空隙が多く、これは水セメント比が 1.0 と高く、また気中養生

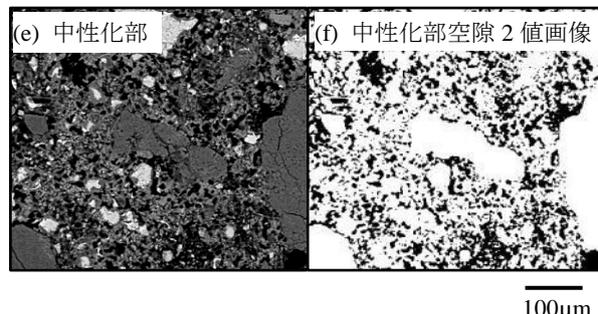


図-6 促進養生供試体の空隙構造の相違 (材齢 28 日)

表-2 セメントモルタルにおける空隙率と水和度

	気中養生		中性化促進養生		
	健全部	表面部	健全部	表面部	中性化部
空隙率(%)	32.5	32	14.8	37.4	34.5
水和度(%)	75	75	82	83	84

生であるため表面からの乾燥の影響を受けたと考えられる。このような特徴は図-4(b)に示す消石灰モルタルの内部にも認められる。

図-6 は中性化促進養生を行った供試体の健全部および表面部、中性化部の反射電子像と空隙の 2 値画像を示したものである。健全部（図-6(b)）は径の大きな空隙は少なく、図-5 の気中養生の供試体と比較しても明らかに空隙分布の様子は異なる。一方、表面部（図-6(d)）と中性化部（図-6(f)）はともに径の大きな空隙が全体に分布することがわかる。

表-2 は、画像から求めた空隙率と水和度を示したものである。気中養生を行った供試体では健全部および表面部ともに空隙率、水和度にほとんど相違はない。しかし、中性化促進養生を行った供試体は水和度に明確な差は認められないものの、空隙率は健全部とその他の部分では大きく異なり表面部と中性化部はより多孔質な空隙構造を示している。乾燥によって空隙径分布が変化し、

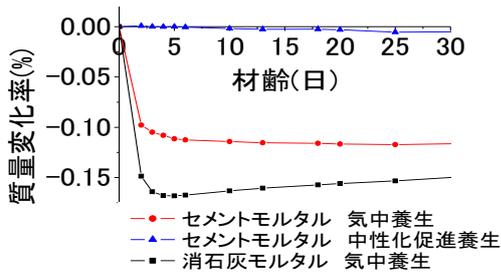


図-7 質量変化率の比較

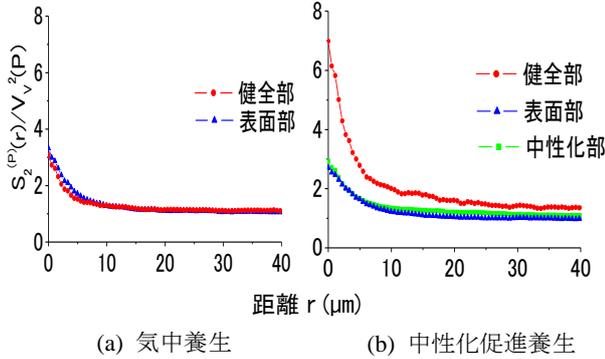
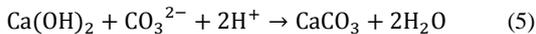
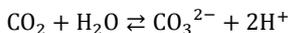


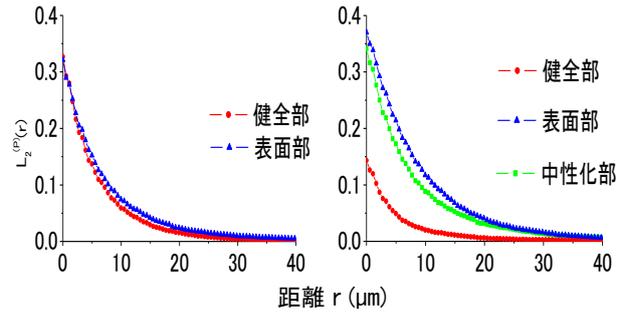
図-8 正規化した2点相関関数

空隙が粗径化することは知られている<sup>12)</sup>。よって本観察にて検出されるような、より粗大な空隙においても乾燥の影響を受け、表面部と中性化部の粗大な空隙の空隙率は低下しなかったものと考えられる。また水和度に変化がないことから画素寸法 ( $0.55\mu\text{m}$ ) 以下の小さな径の空隙では空隙径分布が変化していると推測される。気中養生を行った供試体と中性化促進養生を行った供試体を比較すると、中性化促進養生を行った供試体の方が水和度は高い値を示している。本研究においては気中養生と中性化促進養生における乾燥条件はほぼ同じであるため、水和度に相違が生じた理由としては、表面から密な中性化領域が形成されることによって水分を閉じ込める効果、もしくは中性化の反応過程で発生した反応水の影響であると考えられる。一般に、中性化を引き起こす反応は次のような化学式によって表わされる。



水酸化カルシウムは中性化反応過程で質量の約24%の反応水を生成する<sup>9)</sup>。中性化深さを考慮すると、中性化促進養生を行った供試体は気中養生を行った供試体よりも多量の反応水を生成していると考えられる。この反応水が水和反応に及ぼす影響の詳細については今後の検討課題である。

図-7 は材齢 30 日までのセメントモルタルの質量変化を消石灰モルタルと比較して示したものである。気中養生を行ったセメントモルタル、消石灰モルタルにおいては、乾燥にともない材齢初期において質量が大きく減少している。しかし、消石灰モルタルはその後材齢の進



(a) 気中養生

(b) 中性化促進養生

図-9 2点間直線経路相関関数

行にともない質量が増加している。水酸化カルシウムが炭酸カルシウムに変化すると約35%の質量増加をともなう<sup>9)</sup>ことの影響が表れている。一方、中性化促進養生を行ったセメントモルタルには大きな質量変化はみられない。初期からの表層部における活発な中性化反応により多量の反応水を発生し、消石灰モルタルのように炭酸カルシウム層が生成されることによって内部水分の蒸発が抑制されたと考えられる。その一方で、同時に水和反応が活発に進行し、結果として図-6(b)に示すように内部は緻密な組織が形成されたものと考えられる。

図-8 は、粗大な毛細管空隙の正規化された2点相関関数を示したものである。気中養生を行った供試体(図-8(a))では、表面部、健全部ともに構造距離は  $20\mu\text{m}$  程度であり、2点相関関数の分布はほぼ一致している。すなわち図-5に示すように空隙径の特徴は異なっても、空隙の空間分布の構造単位の大きさは等しい。一方、中性化促進養生を行った供試体(図-8(b))の場合、表面部と中性化部はともに同様の関数分布を示し、構造距離もほぼ等しい。これに対して、健全部は明らかに傾向が異なり、2点間距離の小さい正の相関を有する範囲と相関性を持たない距離の大きいところでは2点相関関数の差が大きく、また相関距離も表面部、中性化部に比べて大きい。健全部は水和反応の進行により空隙は充填されるが、本研究における水セメント比が著しく大きいため粗大な空隙が局所的に残存し、空隙の空間分布はより不均質になっていることを示している。換言すれば中性化の進行している領域は空隙は短距離にてランダム分布になり、構造単位が小さいと言える。

図-9 は粗大毛細管空隙の2点間直線経路相関関数を示したものである。気中養生を行った供試体(図-9(a))では、表面部、健全部ともに関数値の変化は同様であり、最大約  $30\mu\text{m}$  程度の直線的な連続性を持った粗大毛細管空隙が存在し、非常に粗大な空隙が両者ともに残存している。一方、中性化促進養生を行った供試体(図-9(b))では、健全部の空隙の直線的な連続性は、表面部および中性化部のそれに比べて明らかに小さい。気中養生を行

った供試体表面と中性化促進養生を行った供試体の中性化部の初期値は空隙の体積率に応じて変化しているが、関数分布はほぼ一致している。

以上の結果からも、中性化が進行しても粗大な空隙が残存していたことは明らかである。式(5)に示すように、中性化の進行は水の存在が不可欠であるが、中性化と同時に乾燥による水分の逸散を生じている<sup>12)</sup>。モルタル中にはさまざまな大きさの空隙が存在しているが、水分の蒸発は径の大きな空隙のほうが早期に生じる<sup>1)</sup>。蒸発によって水分が失われる部分では中性化が生じないため、その結果粗大な空隙ほど炭酸カルシウムで充填されにくくなり、相関関数の相違として現れたものと考えられる。

消石灰モルタルは表面が中性化すると、炭酸カルシウムの膜を生成することで表面部の空隙率が低下する。しかし、気硬性である消石灰モルタルは大気に接触している面からのみ反応が進み、また乾燥によって中性化反応に必要な水分が失われるため、モルタル内部は多孔質な状態が続く。一方、セメントモルタルの場合、中性化による内部空隙率の低下は確認されなかった。しかし、中性化によって内部に保持される水分によって水和反応が進むようであり、供試体内部の非中性化組織において組織が緻密化する様子が観察された。すなわち、水硬性であるセメントモルタルでは水和反応により内部からの組織の緻密化が卓越的に進行し、このことが中性化の内部への進行を妨げる。同様の乾燥条件であっても、消石灰とセメントは硬化機構が異なるために中性化による組織変化が相違することが反射電子像の特徴として現れたものと考えられる。

#### 4. 結論

プレスコ画に使用されている消石灰モルタルとセメントモルタルに反射電子像による画像解析法を適用し、中性化による空隙構造の変化を観察した。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 消石灰モルタルの中性化によって生成され、プレスコ画の表面保護機能の基となる炭酸カルシウム層の存在が反射電子像観察により確認された。
- (2) 気中養生を行ったセメントモルタルは中性化部、健全部ともに空隙率に違いはほとんどみられず、相関関数による空隙構造の評価も大きな違いはみられなかった。
- (3) 中性化促進養生を行ったセメントモルタルの中性化部では粗大毛細管空隙率の低下は認められないが、健全部において組織が緻密化していた。
- (4) 中性化促進養生を行った供試体は質量変化が小さく、粗大毛細管空隙の残存を考えると中性化反応によって中性化領域内での空隙径分布が変化し、これ

が水分蒸発に影響を及ぼすと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: 中性化によるコンクリートの微細組織の変化, 土木学会論文集, No.420, V-13, pp.33-42, 1990
- 2) 五十嵐心一, 国枝稔, 西脇智哉: セメント系材料の自己修復性の評価とその利用法研究委員会, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.37-42, 2009
- 3) 在永末徳ほか: 炭酸カルシウム成形体の圧縮強度の発現挙動, 日本建築学会構造系論文集, No.589, pp.23-28, 2005
- 4) 李春鶴, 半井健一郎, 石井祐輔: 材齢初期の乾燥および炭酸化がセメント硬化体の細孔構造及び物質移動抵抗性へ与える影響に関する一考察, セメント・コンクリート論文集, No.62, pp.128-133, 2008
- 5) 岡崎慎一郎ほか: 養生が強度と物質移動特性に及ぼす影響感度の相違に関する研究, セメント・コンクリート論文集, No.60, pp.227-234, 2006
- 6) 鄭載東, 平井和喜, 三橋博三: 中性化速度に及ぼすコンクリートの調合及び細孔構造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.61-73, 1990
- 7) Dagmar, M.: Impact of historically inspired processes of lime mortar preparation on its properties, Proc. of 2<sup>nd</sup> Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, pp.1097-1104, 2010
- 8) 米山義広, 五十嵐心一: 粗大毛細管空隙の空間分布特性とセメントペーストの透水性の関係, コンクリート工学年次論文集, Vol.29, No.1, pp.699-704, 2007
- 9) 在永末徳ほか: 炭酸カルシウム成形体の含水率の挙動と炭酸化反応速度, 日本建築学会構造系論文集, No.581, pp.1-6, 2004
- 10) Maite, M. et al.: Analytical Diagnosis Protocol to Assess the Impact of Environmental Stressors on Historical Mortars Acting as the Support of Wall Paintings, Proc. of 2<sup>nd</sup> Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop, pp.527-536, 2010
- 11) 郭度連, 宇治公隆, 國府勝郎, 上野敦: 乾燥によるコンクリート組織の不均質化, コンクリート工学年次論文集, Vol.24, No.1, pp.711-716, 2002
- 12) 佐伯竜彦, 大賀宏行, 長滝重義: コンクリートの中性化の機構, コンクリート工学年次論文報告集 11-1, pp.563-568, 1989