論文 電気泳動法によるけい酸塩系表面含浸材の改質部の物性と改質深さの の推定

小出 至也*1・室谷 卓実*2・五十嵐 心一*3

要旨:けい酸塩系表面含浸材の改質効果による改質部の物性および改質深さを,直流回路による電気泳動法 を用いて,直列モデルにおける電気伝導率の複合則を適用することにより推定し,その妥当性について論じ た。改質部における電気伝導率は,非改質部における電気伝導率の1/3 程度と推定された。電気伝導率より推 定した改質深さは微小硬度の結果に比べると小さく推定されたものの同オーダーであり,電気伝導率の測定 により簡便に改質深さが推定可能であることが示された。

キーワード:表面含浸材,改質深さ,電気伝導率,微小硬度,毛細管空隙

1. はじめに

近年におけるコンクリート構造物の維持管理の重要 性の高まりとともに、コンクリート構造物の補修技術が 広く注目されるようになってきている。この場合、コン クリートの劣化現象を正しく把握し、補修効果を合理的 に評価し、適切な維持管理を行うことが重要となる。コ ンクリートの劣化現象は、毛細管空隙に浸透した水分や 塩分などに起因することから、構造物の長寿命化を図る うえでは、劣化要因となる有害因子の侵入を防ぐことが 重要となる。

このような中で、劣化因子の侵入の抑制が可能な技術 として表面保護工法が挙げられる。表面保護工法は大別 して表面被覆工法、断面修復工法および表面含浸工法に 分けられる。特に、表面含浸工法は施工が容易で、安価 に補修が可能であるという理由から広く用いられるよう になってきた。表面含浸工法に使用される表面含浸材は シラン系とけい酸塩系の2種類に大別され、それぞれ改 質メカニズムが異なる。シラン系は表層部に撥水層を形 成し、水や塩化物イオンの浸透を抑制するのに対し、け い酸塩系表面含浸材はコンクリート中の水酸化カルシウ ムとの反応により C-S-H を生成することで、表層組織を 緻密化すると考えられている¹⁾。

けい酸塩系表面含浸材の改質効果の評価方法として は、土木学会規準 JSCE-K 572 において各種試験が定め られており、例えば透水量試験や吸水率試験などが挙げ られる。だが、この場合は塗布供試体全体としての評価 であり、すなわち改質部における物質移動特性といった 物性値を適切に評価することは困難である。しかしなが ら、改質部の物性を把握することは補修効果を評価する うえで重要な指標となる。また、表面含浸材の改質深さ も改質部の物性とともにその改質効果に大きな影響を及 ぼすと予想される。シラン系表面含浸材の含浸深さ²⁾が 塗布面からの撥水層深さとして簡便に測定可能であるの に対して,けい酸塩系表面含浸材においては反応により 生成される C-S-Hがセメントの水和反応生成物と同様の ものであるため,これを区別することが困難である。こ のため含浸材に含まれる成分に着目して,イオンクラマ トグラフによるアルカリ金属イオン量を測定する方法が JSCE-K 572 において含浸深さ試験として定められてい る。しかしこの試験方法は,けい酸塩系表面含浸材に含 まれるナトリウムイオンおよびカリウムイオン量が少な い場合,あるいは使用するけい酸塩系表面含浸材の仕様 の塗布量が少ない場合には,含浸深さを測定できない場 合があり,さらに含浸した範囲が必ずしも改質している という判断ができないという問題点がある。

そこで本研究においては,他の試験方法に比べて測定 時間が短く,かつ測定が簡便であることから,その有用 性が広く指摘されている³⁾直流回路による電気伝導率 がけい酸塩系表面含浸材の改質効果を反映することに着 目した。電気泳動法による電気伝導率を用いて,改質部 の電気伝導率および改質深さの推定方法を提案し,その 妥当性を論ずることを目的とした。

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体の作製

セメントには普通ポルトランドセメント (密度 3.15g/cm³, 比表面積 3310cm²/g)を使用した。使用したセ メントの化学成分を表-1 に示す。けい酸塩系表面含浸 材には,けい酸ナトリウムおよびけい酸カリウムを主成 分とする反応型けい酸塩系表面含浸材を用いた。JIS R 5201 に準じて水セメント比が 0.5 のセメントペースト円 柱供試体 (直径 100mm,高さ 200mm)を作製した。打ち

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 (学生会員) *2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類 (学生会員) *3 金沢大学 理工学域環境デザイン学類教授 博(工) (正会員)

表-1 使用したセメントの化学成分(%)

CaO	65.86	Fe ₂ O ₃	2.44	Na ₂ O	0.27
S_iO_2	20.55	MgO	0.91	SO ₃	2.33
Al ₂ O ₃	5.21	K ₂ O	0.41		

込み後24時間にて脱型し、水中養生(20℃)を行った。材 齢28日にて、供試体中央部から直径100mm、高さ50mm の円板状供試体を切り出した。温度20℃、相対湿度60% の環境に静置し、表面を適度な水分状態に調整した後、 含浸材製造業者の仕様に従って含浸材を刷毛塗りにより 円板状供試体に所定量塗布した。塗布完了後、含浸材の 反応を促すために所定の材齢まで湿空養生(相対湿度 80%)を行った。また原状供試体として、水中養生28日 後に含浸処理を施さずに所定材齢まで湿空養生を行った 供試体を用いた。

2.2 微小硬度試験

表面含浸材塗布後の養生期間 14,28 および 63 日(供試 体の材齢 42,56 および 91 日)にて供試体の中央部から約 20×20mmの試料を含浸深さ方向に切り出した。耐水研 磨紙を用いて切断面を研磨し, JIS Z 2244 に準じて微小 硬度試験(ビッカース硬さ)を行った。押し込み荷重は 0.098N とし,ビッカース圧子の押し込み位置を含浸深さ 方向に変化させて測定を行った。また,原状供試体につ いてはバルクセメントペースト部(表面の影響を受けな いと考えられる内部)における微小硬度を測定した。

2.3 電気伝導率試験

2.1 で作製した円板状供試体(直径 100mm, 高さ約 50mm)を用いて材齢 42, 56, 91 日にて直流電源を用いた 電気泳動法による電気伝導率の測定を JSCE-G 571 およ び ASTM C 1202 に準じて行った。所定材齢前日にて,供 試体側面にエポキシ樹脂を塗布し,樹脂の硬化後, 24 時 間の真空飽水処理を行った。セル溶液として 0.3mol/Lの 水酸化ナトリウム溶液を使用し,直流電源により 15V の 電圧を負荷した。通電開始直後に電流値は速やかに安定 するので, Nokken らの提案 ³に基づき,通電開始 15 分 後の電流値を用いて,式(1)により,所定材齢における電 気伝導率 σを算出した。

$$\sigma(\mu S/cm) = \frac{\Gamma L}{V \cdot A}$$
(1)

ここに I は電流値 (amps), L は供試体長さ (cm), V は電圧値 (V), A は供試体の投影面積 (cm²)を表わす。 また,セメント系材料の電気伝導率は,細孔溶液の電気 伝導率に強く依存することが知られている。本研究にお いては, Taylor⁴⁾のモデルを使用し,**表**-1 に示したセメ ントの化学組成を用いて細孔溶液中の K⁺および Na⁺イオ ンのモル量を算出した。その後, K⁺および Na⁺イオンの モル量の和と OH イオンのモル濃度が等価であると仮定 し, Snyder ら ⁵⁾のモデルと後述の水和度を使用し、細孔 溶液の電気伝導率 σ_0 を推定した。

2.4 画像解析

(1) 電子顕微鏡試料の作製

所定材齢にて供試体から試料を切り出し、エタノール に 24 時間以上浸漬し、傾斜溶媒置換により内部水分を 除去した。さらに t-ブチルアルコールとエタノールによ る傾斜溶媒置換を行った。その後真空凍結乾燥装置によ り乾燥を行った後、真空樹脂含浸装置を用いてエポキシ 樹脂を含浸させた。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用い試料観察面を注意深く研磨し、 金-パラジウム蒸着を行い反射電子像観察試料とした。

(2) 反射電子像の取得

観察倍率 500 倍にて研磨面の反射電子像を取得した。 1 画像は 1148×1000 画素からなり,1 画素当たりの寸法 は約 0.22µm である。取り込んだ反射電子像に対してグ レースケールに基づく2値化処理を施し,未水和セメン トおよび分解能以上の毛細管空隙(以下,粗大毛細管空 隙と称す)を抽出した。画像解析ソフトウェアの機能を 用いて,取得した2値画像の面積率を算出した。構成相 の面積率を,対象材料のランダム性を仮定したモデルベ ースのステレオロジーの原則に従い体積率に等しいとし た。得られた未水和セメント粒子の体積率と初期のセメ ント体積率の差から式(2)に基づき,水和度αを計算した。 α=1-VC/VC₀ (2)

ここに, VC は画像から取得した未水和セメント粒子

(3) Powers モデルによる構成相の推定

の体積率, VC₀は初期のセメントの体積率である。

(2)にて算出した水和度を用い, Powers の水和反応モ デル のを適用して水和反応生成物量および全毛細管空隙 量を求めた。セメント 1g が水和反応すると 0.23g の水と 結合して水和反応生成物の固体相を形成し, このときの 化学収縮による体積減少量は結合水体積の 0.254 倍とし た。また,水和反応生成物中のゲル空隙の空隙率は 0.28 とし、ゲル空隙は水で満たされて,そのゲル空隙水和反 応生成物固体相が一体となってセメントゲルを構成する とした。(2)にて求めた水和度から Powers モデルにより 生成されたセメントゲル体積を求め,全体積から未水和 セメントおよびセメントゲルを差し引くことによって全 毛細管空隙を求めた。全毛細管空隙から画像解析によっ て求めた粗大毛細管空隙を差し引いた残りの空隙は分解 能以下の空隙であり,これを微細毛細管空隙 ⁿとし,セ メントペーストの構成相割合を得た。

3. 改質部の電気伝導率と改質深さの推定

図-1 に示すように塗布供試体の電気伝導率(Gtotal)測

定後, 改質部を耐水研磨紙によってわずかに除去し, そ の後速やかに電気伝導率の測定を行い, 改質部除去後の 電気伝導率 σ₁を得た。改質部の電気伝導率を一定と仮定 し, 直列モデルにおける電気伝導率の複合則である式(3) より, 改質部の電気伝導率 σ₂を求めた^{8),9}。

$$\frac{1}{\sigma_{total}} = \sum_{i=1}^{2} \frac{V_i}{\sigma_i} \quad (V_i = \frac{AL_i}{V_{total}})$$
(3)

ここに Vi は各層の体積率を表す。改質深さの推定は, 無塗布および塗布供試体の電気伝導率と推定された改質 部の電気伝導率を用いて,式(3)において改質深さを未知 数として算出した。



図-1 改質層除去前後



図-2 電気伝導率の経時変化

4. 結果および考察

4.1 電気伝導率試験

図-2 に電気伝導率の測定結果を示す。無塗布および 塗布供試体において、材齢の進行にともない電気伝導率 が低下しており、いずれの材齢においても塗布供試体の 電気伝導率が最も小さい。すなわち、けい酸塩系表面含 浸材の反応により空隙が充填されたことによって組織が 緻密化し、物質透過性が低下したといえる。また、表面 の改質部の一部を除去することにより物質透過性の小さ な層が除去されたことになり結果として電気伝導率が増 加することが確認された。また、その電気伝導率の増加 は、材齢 91 日において顕著である。

4.2 微小硬度試験による改質深さの測定

けい酸塩系表面含浸材による改質領域は表層の数 mm の範囲に限られるため、改質効果を直接強度への効果と してとらえることは困難である。しかし、近年コンクリ ート構造物の耐久性評価にも適用されている ¹⁰微小硬 度試験は、けい酸塩系表面含浸材の改質効果を力学特性 として直接的に反映したものであり、改質深さの測定が 可能な試験方法である。微小硬度は荷重の小さな場合や 材料が不均一な場合にはばらつきが大きくなることが指 摘されているものの¹¹⁾,本研究においては t 検定による 統計処理を行ったうえで、微小硬度の増加範囲を改質深 さとした。図-3 に微小硬度試験の結果を示す。図中破 線は無塗布供試体のバルクセメントペースト部(表面の 影響を受けないと考えられる内部)の微小硬度を示して いる。材齢の進行にともなう微小硬度の増加が確認され た。いずれの材齢においても塗布面に近いほど微小硬度 が大きく、内部に向かうにつれて値は減少していく。そ してある深さ以上で無塗布供試体と同程度の値となる傾 向が認められる。表層部で表面含浸材の反応によって, 組織が緻密化したことがうかがえる。微小硬度試験より 改質深さは、材齢 42 日で 3mm、材齢 56 日および 91 日 で 5mm 程度である。材齢 42 日においては、改質範囲に おいても微小硬度の増加は無塗布供試体に比べてわずか





図-4 推定された改質部の電気伝導率の経時変化

表 2	笙価か	5:11	笛完結里
1X L		/JN 1/	并仁加不

材齡	改質深さ (mm)	等価かぶり (mm)
42日	3	5.1
56日	5	8.4
91日	5	10

であり、不均一材料の微小硬度という変動の比較的大き な測定値であることを考慮すると、明確に改質されたと は言い難い。同様に材齢56日においても、明確に改質効 果があると確認できるのは3mm 程度のようである。

4.3 改質部における電気伝導率の推定

図-4 に式(3)より推定した改質部の電気伝導率を示す。 改質部の電気伝導率も材齢の進行にともない低下してお り、図-2の結果と比較すると、いずれの材齢において も改質部の電気伝導率は無塗布供試体の 1/3 程度となっ ている。すなわち、塗布供試体全体としてけい酸塩系表 面含浸材の改質効果を評価した場合に比べて電気伝導率 の低下が顕著であり、けい酸塩系表面含浸材の反応によ る組織の緻密化により、物質透過性が低下したことが明 らかである。

ところで電気伝導率と拡散係数には Nernst-Einstein 式 として知られる比例関係が存在する。一方,表層の改質 による物質透過性の低下を任意の深さに至るまでのかぶ りの増大として評価することが可能であり,これを等価 かぶりと称している¹²⁾。この等価かぶりは式(4)にて与え られる。右辺の各拡散係数を Nernst-Einstein 式の関係よ り電気伝導率を用いて書き換えると,式(5)に示すように 電気伝導率と等価かぶりを関連付けることが可能となる。

$$C_i = -C_S \times \frac{\sqrt{D_c}}{\sqrt{D_S}} \tag{4}$$

$$C_i = -C_S \times \frac{\sqrt{\sigma_c}}{\sqrt{\sigma_s}} \tag{5}$$

ここに C_i は等価かぶり(mm), C_s は改質深さ(mm), σ s は改質部の電気伝導率(μ S/cm), σ c は非改質部の電気伝導



率(µS/cm)を表す。電気伝導率から求めた等価かぶりを微 小硬度より決定した改質深さと合わせて表-2 に示した。 いずれの材齢においても等価かぶりは、微小硬度より決 定した改質深さの2倍程度となる。すなわち、けい酸塩 系表面含浸材の改質効果は改質深さの2倍程度のかぶり がある場合と同様の物質透過性を有することになる。黒 岩ら¹³は改質部の見かけの拡散係数を推定することか ら同様の検討を行い、等価かぶりが改質深さの2倍程度 になることを報告しており、本研究における結果と一致 する。

Taylor⁴⁾ および Snyder ら⁵⁾ のモデルから推定した水和 反応の進行に対応した細孔溶液の電気伝導率は,けい酸 塩系表面含浸材がアルカリ性を持つことおよび反応にと もない水酸化カルシウムを消費することにより,改質部 における細孔溶液の電気伝導率と必ずしも一致するとは 限らない。しかし,一般にこれを正しく測定することは 不可能であるので,本研究においては推定した細孔溶液 の電気伝導率と実際の改質部における細孔溶液の電気伝 導率は等しいと仮定した。図-5 に細孔溶液の電気伝導 率で正規化した推定された改質部の電気伝導率値 log (σ/σ_0) と反射電子像による画像解析法より求めた粗大 毛細管空隙率の関係を示す。両者には直線で近似可能な 良好な正の相関関係が存在する。Nokken ら³⁾は水銀圧入



図-7 含浸材による充填を考慮した構成相割合

法の測定結果に基づき取得した毛細管空隙率と細孔溶液 の電気伝導率で正規化したコンクリートの電気伝導率の 間には相関関係が存在すると述べており、また、内藤ら ¹⁴⁾はセメントペーストの電気伝導率と反射電子像の画像 解析法により取得した粗大毛細管空隙構造の対応に関し て、水セメント比が 0.4,0.5, 0.6 においては正規化された 電気伝導率と粗大毛細管空隙の間に直線で近似可能な関 係があることを指摘しており、本研究結果と一致する。

図-6 に改質部の電気伝導率値 log (σ/σ₀) と Powers の 水和反応モデルに基づき算出した全毛細管空隙率の関係 を示す。黒色破線は Powers モデルから算出した全毛細管 空隙量である。一方,著者ら15)は微小硬度-圧縮強度関 係、および圧縮強度-ゲル空隙比関係を利用し、けい酸 塩系表面含浸材による表層の改質効果をゲル空隙比の変 化として捉え、普通セメントペーストに対するけい酸塩 系表面含浸材の反応によるセメントゲル生成量として推 定する方法を提案した。この微細毛細管空隙における充 填を考慮した構成相割合を図-7に示す。すなわち図-6 における赤色破線は図-7 に示す微細毛細管空隙におけ る斜線部が、けい酸塩系表面含浸材の反応により充填さ れたことを考慮した場合の全毛細管空隙率に対してプロ ットされたものである。図より明らかなように、けい酸 塩系表面含浸材による微細毛細管空隙の充填を考慮する ことで、
改質部の電気伝導率値 log (σ/σ₀)と良好な正の 相関関係が確認された。すなわち、本研究により推定さ れた改質部の電気伝導率は、けい酸塩系表面含浸材の反 応による画像分解能以下の微細毛細管空隙の充填を反映 し得るものであり, 改質部の物性とともに改質部の微小 な組織変化を評価することが可能であると考えられる。

4.4 改質深さの推定

無塗布および塗布供試体の電気伝導率と 4.3 にて求 めた改質部の電気伝導率を式(3)に代入することにより 推定した改質深さを表-3 に示す。材齢 42 日および 56 日においては微小硬度より決定した改質深さに比べて 2mm ほど小さい結果となったが、いずれも同じオーダー

表-3 改質深さ

材齡	微小硬度より測定した 改質深さ(mm)	電気伝導率より推定した 改質深さ(mm)
42日	3	0.75
56日	5	2.25
91日	5	0.92



図-8 電気伝導率と表層からの深さの関係

程度の値を示している。これは、改質部の電気伝導率を 一定と仮定しているため、改質深さが小さく推定される ことによるが、結果としては常に安全側の評価を与えて いる。しかしながら 4.2 にて述べたように材齢 42 日に おける表層の微小硬度の増大は原状供試体に比べてわず かであり、材齢 56 日においても明確に改質が確認され た範囲は 3mm 程度であることを考慮すれば、簡便で短 時間に測定可能である直流電流を用いた電気泳動法によ る電気伝導率を測定することにより、おおよその改質深 さの測定が可能であることは、実務上十分に有意義であ ると考えられる。

一方, 材齢 91 日においては改質深さが微小硬度に比 べて非常に小さく推定された。図-3 に示したように改 質深さは数 mm の範囲にわたって存在し, その中で物質 透過性は徐々に変化していると考えられる。そして, そ のごく表層には著しく物質透過性の低い改質層が形成さ れている状態であるのを, 改質層全体がこの表層の物性 値をもった一様な改質層であることを仮定したためと考 えられる。さらには, 4.1にて述べたように材齢 91 日に おいては表層の著しく物質透過性の低い改質層の影響か ら, 材齢 42 日および 56 日に比べて改質層除去後の電気 伝導率の増加量が大きく, このことにより改質深さが小 さく推定されたと考えられる。これらのことを考慮し, ごく表層における改質深さと改質層における電気伝導率 の関係を得ることを目的とし, 改質層の除去深さを変化 させながら電気伝導率の測定を行った。

図-8 は改質層の除去深さと改質層における電気伝導 率の関係からフィッティングを行うことで得た, 材齢 91 日における表層からの深さと電気伝導率の関係を示した ものである。図中破線は無塗布供試体の電気伝導率を示 している。無塗布供試体の電気伝導率と一致した深さを 材齢 91 日における改質深さと考えれば,改質深さは 2.39mm と推定された。材齢 42 日および 56 日と同様に 微小硬度により決定した改質深さに比べて 2mm 程度小 さく推定された。すなわち,長期材齢において表層に極 めて物質透過性の低い改質層が形成されたことで,単純 な直列モデルの適用では改質深さの推定が困難な場合に おいても,改質部における表層と内部での組織の相違を 考慮することで,改質深さの推定が可能なようである。

5. 結論

けい酸塩系表面含浸材を塗布したセメントペースト供 試体の電気伝導率を測定し,直列モデルにおける電気伝 導率の複合則を適用することにより改質部の物性および 改質深さの推定を行った。本研究により得られた主な結 果は以下に示す通りである。

- (1) 推定された改質部の電気伝導率は材齢の進行とと もに低下し、いずれの材齢においても無途布供試体 の1/3 程度である。
- (2) 改質効果による電気伝導率の低下は、改質深さの2 倍程度のかぶりがある場合と同様な物質移動特性 の低下に相当する。
- (3) 改質部の電気伝導率と粗大毛細管空隙率には良好 な相関関係が存在する。
- (4) 改質部の電気伝導率とけい酸塩系表面含浸材の反応による微細毛細管空隙における充填を考慮した 全毛細管空隙には良好な相関関係が存在し、本研究により推定された改質部における電気伝導率は物質移動特性のみならず、微細な組織変化を反映していると考えられる。
- (5) 塗布後の材齢初期には、電気伝導率から改質深さの 推定が可能であるものの、実際の改質深さに比べて 小さく推定される。一方、長期材齢においては、表 層に極めて物質透過性の低い改質層が形成されて いるため、単純な直列モデルの適用では改質深さの 推定が困難であるものの、改質部における表層と内 部の組織の相違を考慮することで改質深さの推定 が可能である。

謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (A)(課題番号:23246081,研究代表者:武若耕司(鹿児 島大学)),および基盤研究(C)(課題番号:21560482)の 交付を受けたものである。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- コンクリートライブラリー137 けい酸塩系表面含 浸工法の設計施工指針(案),土木学会,2012
- コンクリートライブラリー115 表面保護工法設計施 工指針(案),土木学会,2005
- Nokken, M.R. and Hooton, R.D.: Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures, Vol.41, No.1, pp.1-16, 2008
- Taylor,H.F.W. : A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions, Advances in Cement Research, Vol.1, No.1, pp.5-17, 1987
- Snyder,K.A. et al. : Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻,K⁺ and Na⁺ concentrations , Cement and Concrete Research , Vol.33 ,No.6, pp.793-798 , 2003
- Powers, T.C.: The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste, ASTM Bulletin, No.158, pp.68-76, 1949
- Igarashi, S., Watanabe, A. and Kawamura, M.: Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.3, pp.513-519, 2005
- 森田幹郎,岩本博:電子工学のための複合材料,電 子通信学会,pp.19-20,1986
- 9) 北條英光:複合化と材料,日本材料科学会, pp.11-13, 1993
- 10) 大脇英司,宇治公隆,坂井悦朗,大門正機:コンク リート構造物の耐久性評価へのビッカース硬さ測 定法の応用,セメント・コンクリート, No.638, pp36-41, 2000
- 奈良富三郎,西畑三樹男,秋山正久:帯溶融精製銅の微小硬さについて,日本金属学会誌, Vol.25, No.1, pp72-75, 1961
- 12) 北海道におけるコンクリート構造物維持管理の手引き(案),北海道土木技術会, pp.5-27, 2006
- 13) 黒岩大地,宮里心一:けい酸塩系表面含浸材による 見かけの拡散係数の推定と発錆遅延期間の試算,コ ンクリート工学年次論文集,Vol.35, No.1, pp.1669-1674, 2013
- 14)内藤大輔,五十嵐心一,柴山舞:セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙構造の対応,コンク リート工学年次論文集,Vol.31,No.1, pp.901-906, 2009
- 15) 渡辺晋吾,五十嵐心一:けい酸塩系表面含浸材によるセメントペーストの微視的構造の変化,コンクリート工学年次論文集, Vol.34, No.1, pp.1606-1611,2012