

# 論文 水分の内部拡散を考慮した体積変化メカニズムに関する研究

横山 隼佑\*1・大下 英吉\*2

**要旨:** コンクリート中の水分の拡散性状を把握するためには、微細空隙内における水分移動機構を評価する必要がある。本研究では、壁面と分子の間に働く力による細孔壁面の吸着力を細孔径に依存させることで、細孔径に応じた拡散モデルの構築を行なうとともに、空隙径分布から細孔径ごとの拡散係数を予測する手法を構築した。また、外部への脱水の進行時と停止後の硬化体内部における水分移動機構についての検討を行い、それぞれの水分拡散時における体積変化について、既往の実験データとの比較を行った。

**キーワード:** 水分拡散, 細孔壁, 細孔径分布, 吸着, 乾燥収縮

## 1. はじめに

コンクリートは無数の空隙を含む多孔体であり、環境条件に応じて内部に水分を含んだ状態にある。そのため、外部環境の変化に伴いコンクリート内部の含水状態は変化し、その結果として体積変化を起こす。体積変化は、一般のあらゆるコンクリート構造物において起こりうる現象であり、特に乾燥収縮はひび割れの発生、形状変化、応力状態の変化を及ぼすことにより、耐久性をはじめとする構造物の諸性能に大きく影響する。したがって、乾燥収縮によるコンクリートの体積変化を正確に予測することは非常に重要な位置づけにあり、そのメカニズムについては古くから議論が行われている。

既往の研究<sup>1)</sup>において、セメント系材料内部の水分移動特性を示す指標である水分の拡散係数は、実験によって得られた材料特性を表わすマクロな値としている。しかしながら、小泉ら<sup>2)</sup>は図-1に示すように、脱水量が平衡状態に至った後も収縮ひずみが生じ、図-2に示すような2段階のメカニズムであると指摘している。第1段階では、硬化体からの脱水が進行し、それに伴って収縮ひずみが生じる。その後の第2段階では、見かけ上は脱水量が平衡状態となるが、硬化体の内部ではその後も引き続き大小の細孔同士での水の移動(硬化体内の平衡過程)が生じるため、収縮ひずみが生じる。この2段階のメカニズムにおいては、脱水速度および液状水の移動機構ならびに、体積変化機構も異なるものと考えられる。

また、従来、脱水が停止すれば乾燥収縮も進行しないとされていた。しかしながら、脱水量一定後に生じる収縮ひずみの大きさは、脱水中のひずみに比べて無視できない大きさであり、それぞれの水の移動機構を的確に把握することは、乾燥収縮メカニズムのより詳細な評価を可能とする。すなわち、マクロな材料特性である従来の拡散係数に加えて、細孔径に応じた拡散係数の導出が不可欠である。

そこで本研究では、細孔内での水分移動に着目し、セメントペーストの微細空隙内における水分移動機構の検討から、気体の分子運動論を導入することによって、細孔径に応じた拡散モデルの構築を行うとともに、空隙径分布からマクロな拡散係数を予測する手法を構築した。また、外部への脱水時と硬化体内部拡散時のそれぞれの水分移動機構について検討を行った。外部への脱水は従来のマクロな拡散係数を使用し、硬化体内部の拡散については、水分の再分配、再凝縮の観点から、それぞれの収縮ひずみについての解析を行い、実験データとの比較を行った。

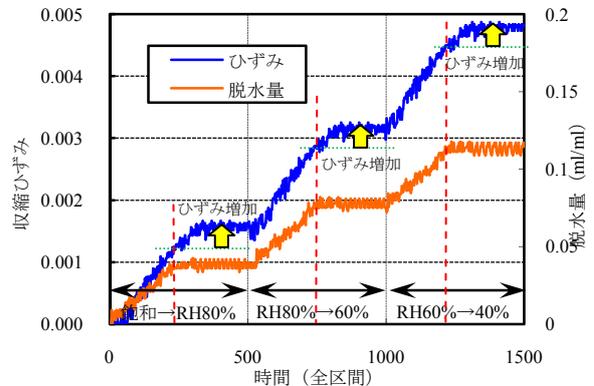


図-1 収縮ひずみと脱水量

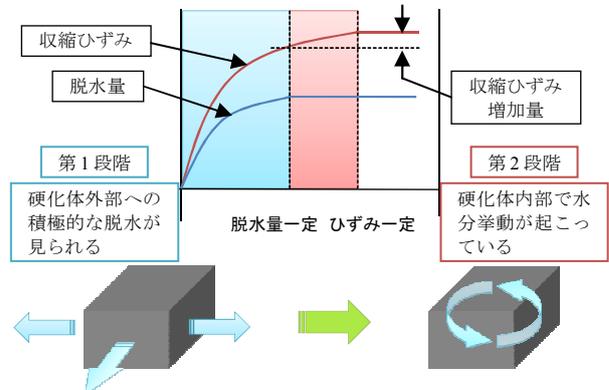


図-2 水分移動のメカニズム

\*1 中央大学 理工学研究科土木工学専攻 (学生会員)

\*2 中央大学 理工学部都市環境学科 教授 工博 (正会員)

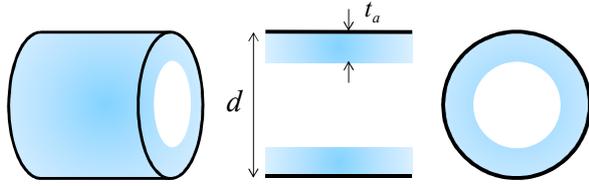


図-3 吸着厚さの概念図

## 2. 細孔径に依存した拡散モデルの構築

セメント材料は、nm～mm にわたるマルチスケールオーダーの細孔径を有する多孔体である。したがって、水分子が細孔内を通過する際、壁面と分子間に働く力が非常に大きな影響を及ぼす細孔径もあれば、その限りではない細孔径も存在する。既往の研究<sup>3)</sup>においても、細孔径が小さくなるほど固体壁の影響が強くなり、流れが生じにくくなることが指摘されている。しかしながら、確固たる拡散モデルの確立には至っていない。

多孔質材料内における物質移動は、細孔径に応じて壁面の影響が強い拡散と水分子同士の衝突の影響が強い拡散に支配される。また、細孔によっては、両者が寄与していると考えられる。本章では、細孔径ごとにおいて支配的な物質移動形態について、気体の分子運動論の観点から拡散係数を決定し、細孔径に依存した拡散モデルを構築する。

### 2.1 細孔径に応じた拡散係数

#### (1) 壁面の影響による拡散係数

##### (a) 壁面-分子間のポテンシャルエネルギー

本項では、まず長さ方向に同一の径を有する円筒内を移動する水分子の拡散モデルを構築する。その具体的な方法は、壁面距離による水分子の受ける壁面と分子間の力の大きさを考慮することによるものである。

壁面と水分子間のポテンシャル $\phi$ は、細孔壁面から距離 $z$ にいる分子に作用する Lennard-Jones ポテンシャル $E$ と Coulomb ポテンシャル $U$ を加え合わせたものに従うとして次式により定義した。

$$\phi(z) = E(z) + U(z) \quad (1)$$

$$E(z) = 4\epsilon \left\{ -\left(\frac{\sigma}{z}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} \right\}$$

$$U(z) = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 z}$$

ここで、 $\epsilon$  および  $\sigma$  は、それぞれ誘電率および分子直径であり、本研究では水分子固有の値として  $\epsilon=4.323 \times 10^{-20}$  [J],  $\sigma=0.3$  [nm] とした。また、 $\epsilon_0$  は真空誘電率、 $q_i$  および  $q_j$  はそれぞれ水分子とセメント材料の荷電粒子の電荷量であり、それぞれ  $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$  [C<sup>2</sup>/J·m],  $q_i=0.679 \times 10^{-19}$  [C],  $q_j=1.358 \times 10^{-19}$  [C] とした。

また、式(1)は壁面距離 $z$ におけるポテンシャルエネルギー

ギーである。本研究では、細孔中の位置による平均を求め、それが細孔直径 $d$ における壁面と水分子間のポテンシャル $\phi(d)$ とした。ここで、式(2)の $t_a$ は吸着厚さである。

$$\phi(d) = \int_{t_a}^{d-t_a} \phi(z) dz \quad (2)$$

#### (b) 吸着厚さを考慮した拡散モデルへの拡張

図-3に直径 $d$ の円筒形空隙吸着水の概念図を示す。脱水の過程における吸着水の存在は、水分子が壁面へと接近する距離を変化させるため、壁面分子間のポテンシャルエネルギーに大きな影響を及ぼす。藤倉ら<sup>4)</sup>はギブスの自由エネルギーから、相対湿度 $h$ における細孔半径 $r$ の細孔中の吸着厚さ $t_a$ は次式で表されるとしている。

$$t_a = -\frac{\gamma V_m}{RT \times \text{Log}[h]} \quad (3)$$

ここで、 $R$ は気体定数[J/mol·K],  $\gamma$ は表面エネルギー[J/m<sup>2</sup>],  $V_m$ はモル体積[m<sup>3</sup>/mol],  $T$ は温度[K]である。

また、拡散係数 $D_k$ は、初速を与えた分子が式(2)によるポテンシャルエネルギーによって、運動エネルギーを失い壁面に吸着するまでに移動した距離 $x$ とそれに要した時間 $t$ により、次式に示す三次元における Einstein の式<sup>4)</sup>から算出した。

$$D_k = \frac{\langle x^2 \rangle}{6t} \quad (4)$$

#### (2) 分子同士の影響による拡散係数

比較的大きな径では、分子同士の衝突頻度が分子と壁面の衝突頻度に比べて多くなり、分子は壁面に近づくことが少なくなる。すなわち、分子同士の影響が支配的な拡散となるため、壁面との距離が拡散に与える影響は小さく、細孔径に依存しなくなる。この際、分子が衝突と衝突の間に飛行する平均の距離、すなわち平均自由行程 $\lambda$ が重要となる。 $\lambda$ は気体分子運動論により、次式で表すことができる。

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\alpha P} \quad (5)$$

ここで、 $\alpha$ は衝突断面積[m<sup>2</sup>],  $P$ は蒸気圧[Pa],  $k$ はボルツマン定数[J/K],  $T$ は温度[K]である。

平均自由行程 $\lambda$ を用いて、運動量変化から拡散係数 $D_n$ は次式で表される。

$$D_n = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (6)$$

ここで、 $\bar{v}$ は分子の平均速度[m/s]である。式(6)より、本モデルでは $P/P_0=h$ として、相対湿度 $h$ との関連性を考察するため、飽和蒸気圧 $P_0$ を用いて、次式のように書き換えた。

$$D_n = \frac{\bar{v} k T}{3\sqrt{2} \alpha h P_0} \quad (7)$$

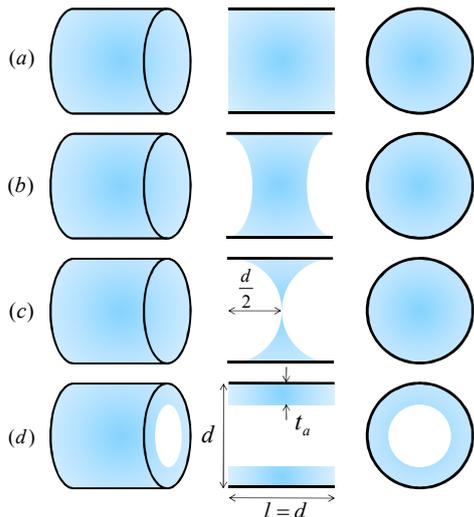


図-4 脱着過程の概念図

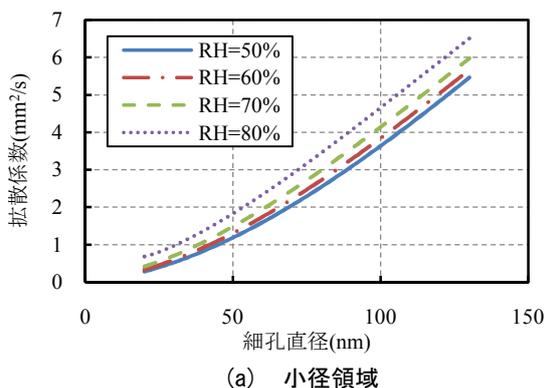
### (3) 合成拡散係数

本節 1 項, 2 項により, 壁面の影響による拡散係数と分子同士の衝突による拡散係数が示された。本項では, ある細孔径において, どちらの影響が支配的となるかを検討することで, 見かけの拡散係数を決定する合成拡散係数モデルを構築する。具体的な方法は, 壁面との衝突が支配的である小さい細孔と分子同士の衝突が支配的である大きな径が直列に連なっているものと仮定し, 拡散係数  $D$  を逆数とした拡散抵抗を用いるものである。合成拡散係数  $D_s$  の拡散抵抗は, 壁面と分子の衝突が支配的な  $D_k$  と分子同士の衝突が支配的な  $D_n$ , それぞれの拡散抵抗の和に従うとして, 次式により定義した。

$$D_s = \frac{1}{\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n}} \quad (8)$$

### 2.2 脱着過程における液相から気相への変化

図-4 に脱着過程における含水状態の概念図を示す。同図(a)では脱着過程で示される完全飽和の状態であり, 相対湿度の低下が開始されると同図(b) で示されるようにメニスカスが形成される。その後, 相対湿度の低下に従ってメニスカスが成長し, 同図(c)に示すようなメニ



(a) 小径領域

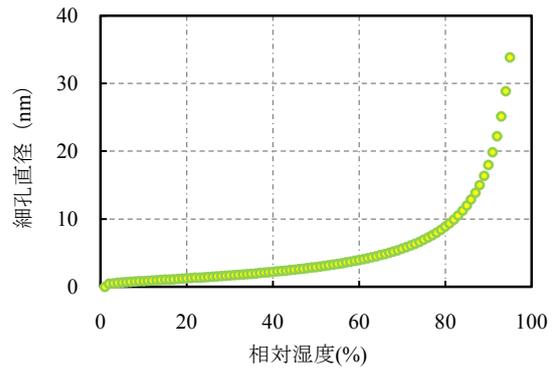


図-5 相対湿度に応じた脱着開始細孔直径

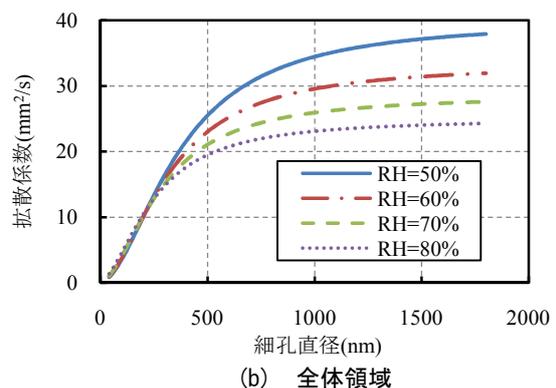
カスに達したときに, 液相から気相への蒸発が起こり, 脱着が開始される。すなわち, 脱着過程において同図(c) に示す相対湿度まで液状水として扱われることとなる。その後, 同図(d)での状態となると脱着が始まり水蒸気となるため, 式(8)に示す本モデルを適用することができる。本モデルでは, 同図(c)の状態までの拡散係数については液状水の拡散係数を用いることとした。藤倉ら<sup>5)</sup>は, 図-4 に示したように円筒形の細孔の長さは細孔の直径と同程度, すなわち細孔の長さ  $l=d$  としている。また, このときの曲率半径の平均値は接触角を  $0^\circ$  とすると, 細孔半径  $r$  の空隙から脱着が始まる相対湿度  $h$  は次式で表されるとしている。

$$r = -\frac{\gamma V_m}{RT \times \text{Log}[h]} \quad (9)$$

式(9)は曲率半径を  $r$  とした場合の毛管凝縮を示すケルビン式から導かれる。相対湿度  $h$  において脱着が開始する細孔直径を図-5 に示す。相対湿度 90%以上の高湿度領域に着目すると, 大きな径においては脱着が開始されていないことが分かる。また, 相対湿度 60%程度となっても, 4nm 以下のような微小空隙においては液状水のまま存在していることが予想される。

### 2.3 構築した拡散係数モデルの特徴

図-6 に相対湿度  $h=50\sim 80\%$ における径に応じた合成拡散係数  $D_s$  を示す。同図(a)は細孔直径 20nm~130nm の比較的小さい領域, 同図(b)は細孔直径 20nm~1.8 $\mu\text{m}$  の領



(b) 全体領域

図-6 径に応じた拡散係数

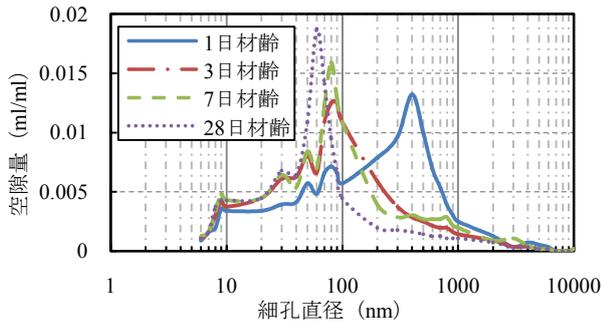


図-7 細孔径分布の実験データ

域である。多田ら<sup>6)</sup>の取り組みより、セメント硬化体における水蒸気の拡散係数の値は、概ね  $0.4\sim 10\text{mm}^2/\text{s}$  程度となることが報告されている。本モデルの算定値は、見かけの拡散係数の決定に最も支配的となる、細孔径分布において度数の多い  $30\sim 200\text{nm}$  において同様の値を示しており、本モデルの妥当性が示された。

また、細孔径が小さい領域(同図(a))では拡散係数が線形に伸びず、細孔径が大きくなるに従い線形に伸びていくような傾向に変化しており、固体壁の影響により細孔径が小さくなるほど、流れが生じにくくなっていることが表現できている。その後、粗大な細孔径になるほど(同図(b)), 分子同士の衝突が支配的となるため、細孔径によらず一定値に収束するように変化しており、一般的な細孔内拡散の実現象に則した結果となっている。

なお、本研究では気体の運動論モデルと同様に、分子間の相互作用は弾性衝突ををする以外にはないものと仮定している。そのため、多分子吸着に伴う移動可能な径の減少による拡散の抑制は無視し、壁面と分子間のポテンシャルのみに従うと考えた。すなわち、壁面との衝突が支配的である小さい径では、相対湿度が高いほど式(2)における吸着厚さ  $t_a$  が大きくなる。そのため、平均ポテンシャルは小さくなり、拡散係数が大きくなる。一方で、分子との衝突が支配的である粗大な径では、吸着厚さの影響が小さいため、相対湿度が低いほど分子密度が小さくなり、拡散係数が大きくなっていることが表現できていると考察できる。

## 2.4 既往の実験データとの比較

本章で構築した本モデルの適用性を検証するために、既往の実験<sup>7)</sup>との比較を行うこととする。ここで、本モデルの式(8)はセメント系材料における気体分子運動論から導出したものであるため、コンクリート内における骨材の影響は加味されていない。しかしながら、実現象では砂や砂利などの骨材の影響により、拡散係数は小さくなることが考えられる。そこで本モデルでは、これらの骨材の量が拡散係数に与える影響度を  $k$  とし、 $D_s$  に乗じることとする。

なお、算出に際して、初速にはマクスウェル分布より

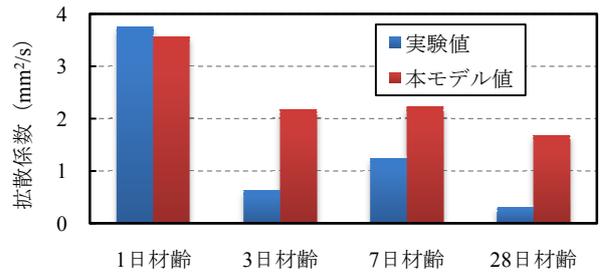


図-8 モデルと実験の比較

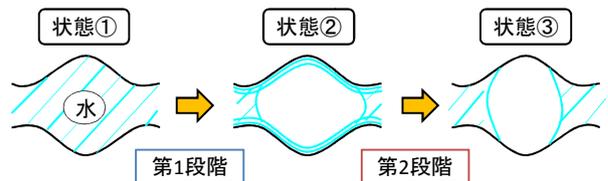


図-9 インクボトル空隙の概念図

算出した水分子の最も一般的な速度である  $590\text{m/s}$  を与え、相対湿度  $60\%$  において、 $k$  は  $0.3$  とした。

図-7 は、材齢 1, 3, 7, 28 日における細孔径分布の実測値であり、この細孔径分布に基づいて本モデルによる拡散係数を算出することとする。具体的には、まず径  $1\text{nm}$  ごとに拡散係数を算出し、各径に応じた細孔径分布を重み関数として拡散係数に乗じることにより平均的な拡散係数を算出した。

本モデルと既往の実験値の比較を図-8 に示す。本モデルにおける算定値は、実測と同様の傾向を示しており、比較的良好的な結果を得られた。また、材齢の経過に伴う拡散係数の変動傾向も定性的には評価可能としている。しかしながら、材齢 1 日に比べ微細な細孔を含む材齢 3, 7, 28 日においては、解析値は実測値に比べて大きな値を示しており、より精度の高い定量化は今後の課題である。

## 3. 体積変化機構のモデル化

本章では、硬化体外部への脱水が進行する時と脱水が停止した後の硬化体内部で拡散する時のそれぞれの場合における体積変化メカニズムのモデル化を行う。以後、硬化体外部への脱水に伴う収縮を第 1 段階、硬化体内の平衡過程における収縮を第 2 段階とする。

### 3.1 硬化体内部での水分拡散時の体積変化機構

コンクリートのような多孔質材料の脱着過程では、一般的な吸着過程とは異なり、ヒステリシスを示すことが指摘されている。この要因は諸説あるが、石田ら<sup>8)</sup>はインクボトル型空隙の観点から議論を行なっている。本研究において、図-2 に示した、第 2 段階のひずみの進行が起きる現象もインクボトル型空隙の存在が大きく関連していると考えられる。図-9 にインクボトル効果の概念図を示す。第 1 段階のマクロな拡散による乾燥過程が

終了した直後(同図状態②)は、インクボトル効果によって大きな径の細孔壁面に残存する液状水が、不安定な状態にあるために徐々に安定した状態になるように、微小な細孔径に再凝縮する(同図状態③)。その際、微小な空隙内でメニスカスが形成されるため、毛細管張力により収縮が生じる。硬化体外部への脱水が停止した後も、このような現象が生じることにより、収縮ひずみが進行するメカニズムと仮定した。

そこで本研究では、ある相对湿度下において、凝縮水を保持することができる最大の半径  $r_{max}$  を求め毛細管張力によって発生するひずみ  $\varepsilon_s$  と細孔径分布を用いることで、水分の内部拡散による硬化体全体のひずみを算出することとした。ここで、ある細孔径がどれだけ存在するかを表す細孔径分布が必要となる。本研究では、次式に示す下村らが提案している細孔容積分布密度関数<sup>9)</sup>を用いることとした。

$$\frac{dV(r)}{dr} = V_0 \cdot B \cdot C \cdot r^{C-1} \exp(-B \cdot r^C) \quad (10)$$

ここで、 $V_0$  は総細孔容積[m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]、 $B$ 、 $C$  は関数の形状を決めるパラメータである。

以上より、内部拡散による硬化体のひずみ  $\varepsilon$  は式(11)で示される。なお、 $\varepsilon_s$  は細孔半径  $r$  に作用する応力下におけるひずみである。

$$\varepsilon = \int_0^{r_{max}} \frac{dV(r)}{dr} \cdot \varepsilon_s dr \quad (11)$$

### 3.2 硬化体外部への脱水進行時の体積変化機構

外部への脱水に伴う体積変化機構については、従来の表面エネルギー理論を使用する。角田ら<sup>10)</sup>は熱力学に基づく表面エネルギー変化による体積変化に関する3次元支配方程式を用いて解析を行った。体積変化に関する3次元支配方程式は次式で示される。

$$\begin{aligned} \int_A \frac{\Delta\gamma}{\{\Delta u\}} &= \int_V [B]^T [D][B] dV \{\Delta \bar{u}\} \\ &= A \left( \gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} + \Delta\gamma \frac{\partial \{\varepsilon\}}{\partial \{u\}} \{\delta\} \right) \\ A &= \frac{\pi V_0}{r_{min}} \left[ \sum_{k=1}^n \frac{\alpha^k r^{k\beta+4} e^{-\alpha r^\beta}}{\left(k + \frac{4}{\beta}\right)!} \right]_0^\infty \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $[B]$  はひずみ-変位マトリックス、 $[D]$  は弾性マトリックス、 $\{\Delta \bar{u}\}$  は節点変位ベクトル、 $\{\varepsilon\}$  はひずみベクトル、 $\{\delta\}$  はクロネッカーデルタ、 $\alpha$ 、 $\beta$  は水結合材比の違いを表す材料定数である。

また、本研究で用いた水分拡散方程式を次式に示す。

$$M \frac{\partial \phi_w}{\partial t} + D \phi_w = 0 \quad (13)$$

ここで、 $\phi_w$  は相对湿度、 $M$  は質量マトリックス、 $D$  は拡散マトリックスである。水結合材比、初期相对湿度および雰囲気相对湿度をインプットすることで、時間による体積ひずみ変化を評価することができる。

### 4. 既往の実験データとの比較による本モデルの適用性の検討

前章で構築した本モデルの適用性の評価を行うために、既往の実験<sup>2)</sup>との比較を行った。実験で使用したセメントは、普通ポルトランド(以下、N)、早強ポルトランド(以下、H)、低熱ポルトランド(以下、L)の配合、および普通ポルトランドと早強ポルトランドの2種類にシリカフュームで20%置換した配合(以下、N+SF、H+SF)の5種類である。なお、W/C=50%、養生は20°Cの水中にて2年間である。試験は恒温・恒湿室内にて、水中から取り出した直後の湿潤状態からRH80%への過程、その後RH60%、RH40%と順次乾燥させる過程を与えている。

既往の空隙構造モデルを用いて算定した各試料の空隙径分布を図-10に示す<sup>11)</sup>。この空隙径分布に従って、式(10)に示す分布関数の形状を決めるパラメータ  $B$ 、 $C$  および  $V_0$  を決定した。

図-11に、各試料のRH60%からRH40%までの乾燥過程における乾燥収縮ひずみと脱水量の実測値とひずみの解析値を経時変化で示す。時間0において収縮が発生しているが、これは湿潤状態から順次乾燥させているためである。全体的にひずみの大きさは良好な一致を示している。また、実験における脱水量が平衡状態となった後にひずみの増加が停止するというひずみの履歴は、本モデルにおいても同様な傾向を表すことができた。なお、各試料において第2段階のひずみ進行開始材齢が異なっているが、これは内部の細孔構造の違いによって、第1段階のマクロな拡散による乾燥過程も異なるためだと考えられる。

図-12は実測値の脱水量  $\Delta Q$  と乾燥収縮ひずみ  $\Delta \varepsilon$  の割合を経時変化で表したものである。ここで、Nが他試料と異なる挙動を示していることがわかる。これは、他試料に比べ細孔構造が粗であるため、第2段階の収縮が抑制されたためだと考えられる。図中に示す値は、収縮ひずみの最大値から脱水量が一定になった際の収縮ひずみを引いた値、すなわち第2段階のひずみの増分を表している。図-10における本モデルで得られた第2段階のひずみ増加量は、H+SFが最も多く、423 $\mu$ 、次いで順に、Hは187 $\mu$ 、Lは175 $\mu$ 、N+SFは136 $\mu$ 、Nは120 $\mu$ であった。Nについては実測値から算出されなかったため比較はできないが、他試料の第2段階におけるひずみの増加量の大小関係は実測値と同様であり、定量的にも評価可能であると言える。

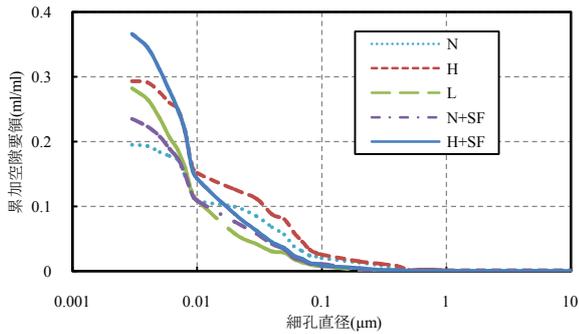


図-10 既往モデルによる空隙分布

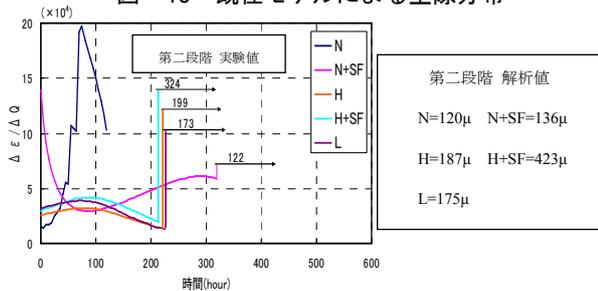


図-12 収縮ひずみと脱水量の増加率

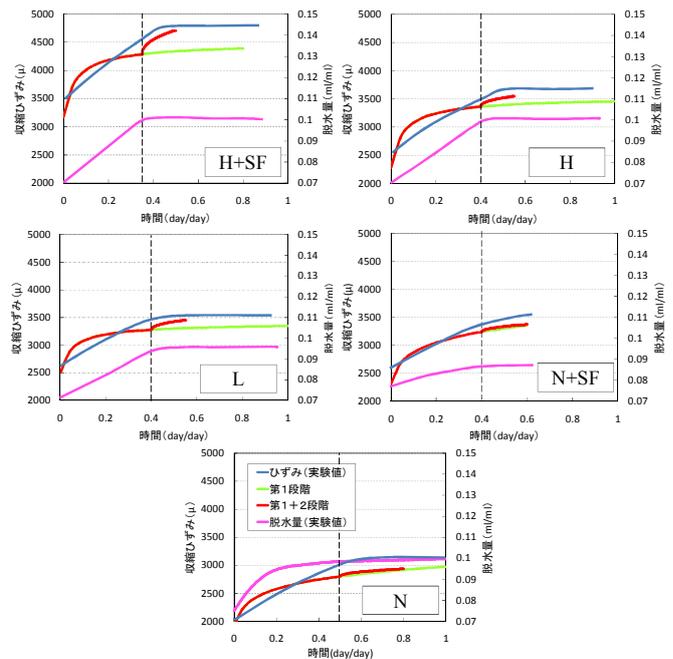


図-11 各試料における解析結果

また、同図において H, H+SF のひずみが高い数値を示している。これは、 $0.01\mu\text{m}$  以下のような微細な空隙容積が多いため、毛細管張力が強く影響を及ぼし、収縮ひずみが大きくなったと考えられる。すなわち、第2段階において、細孔径分布を用いて、空隙の割合から毛細管張力による収縮ひずみの評価を行う、本モデルの有用性が示された。

## 5. まとめ

以下に本研究で得られた結論をまとめる。

- (1) 細孔径に依存した水分子の拡散モデルが構築された。構築したモデルは、セメント系材料の細孔径分布が与えられれば、その平均的な拡散係数の算出が可能である。
- (2) 乾燥収縮に伴う体積変化のメカニズムを二段階に分けて、それぞれの体積変化機構のモデル化を行った。
- (3) 構築したモデルは、実験結果との比較により、ある程度の範囲内で精度を有しており、細孔径分布を与えれば、ひずみの大小関係などは定性的に評価可能である。

## 参考文献

- 1) 氏家大介, 大下英吉: セメント系材料中の微細空隙壁面への水分の吸・脱着現象を考慮した拡散性状に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.22, No.2, 2000
- 2) 小泉諒, 大下英吉, 藤倉裕介: 湿度変化に伴うセメントペーストの長さ変化と脱水量の相関性に関する

る研究, 土木学会関東支部技術研究発表会講演概要集, 2010

- 3) 行天義幸, 齊藤賢一, 稲葉武彦: 固体壁の影響を強く受けるナノ空間での分子流動シミュレーション, 日本機械学会論文集, No.024-1, 2002
- 4) 湯川秀樹, 中村誠太郎: アインシュタイン選集 1, 共立出版, 1971
- 5) 藤倉裕介, 大下英吉: 任意湿度下の含水状態と反応過程を考慮したセメント硬化体の空隙構造形成モデル, 土木学会論文集 E2(材料・コンクリート構造), Vol.67, No.2, 264-279, 2011
- 6) 多田眞作: 水分移動と乾燥収縮機構, コンクリート工学, Vol.43, No.5, pp.43-50, 2005
- 7) 壇康弘ら: 高炉スラグ微粉末を混入したコンクリートの養生条件と耐久性の関係, 土木学会論文集 E, Vol.65 No.4, 431-441, 2009
- 8) 石田哲也ら: 温湿度履歴に関するセメント硬化体の水分平衡・移動モデルの高度化, 土木学会論文集, No.795/V-68, 39-53, 2005.8
- 9) 下村匠: 細孔容積分布密度関数に基づくコンクリートの乾燥収縮モデル, 東京大学学位論文, 1993
- 10) 角田洋, 大下英吉: 温度履歴を考慮した表面エネルギー理論に基づくセメントペーストの乾湿変化による体積変化に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, 525-531, 2004
- 11) 藤倉裕介, 大下英吉: セメント硬化体の相組成と構成相の粒度変化に着目したセメント硬化体の空隙構造モデル, 土木学会論文集 E, Vol.66, No.1, 38-52, 2010