

# 仕上塗材の経年劣化を考慮した 拡散理論に基づく中性化進行予測に関する研究

## Study on the Prediction of Carbonation Progress of Concrete Considering the Aging of Coating Materials for Textured Finishes on Diffusion Theory

河野政典\* 起橋孝徳\* 中村裕介\*

### 要 旨

仕上塗材を施したコンクリートの拡散理論に基づく中性化進行モデルの検討を行い、そのコンクリートの中性化深さは中性化期間の平方根に比例する、すなわち、 $\sqrt{t}$  則が成り立ち、仕上塗材の中性化抑制効果を表す中性化抵抗値は、コンクリートの中性化速度係数と二酸化炭素の拡散係数、仕上塗材の拡散係数と塗厚さから求められることを明らかにした。そして、考案した拡散係数測定装置を用いて、劣化した仕上塗材の拡散係数を求め、得られた拡散係数から中性化抵抗の理論値を導いた。中性化抵抗の理論値は、促進中性化試験から得られた中性化抵抗の実験値と一致し、本測定方法により評価した仕上塗材の拡散係数によって、仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行を予測できることが確認された。

キーワード：コンクリート、中性化、仕上塗材、拡散係数、経年劣化

### 1. まえがき

鉄筋コンクリート造建築物の外壁に施されている仕上塗材は建築物の耐久性の評価指標であるコンクリートの中性化を抑制する性能を有することが報告<sup>1)</sup>されているが、仕上塗材自体の経年劣化と仕上塗材の中性化抑制効果の関係について検討した例は少ないのが現状であった。そこで筆者らは劣化させた仕上塗材で覆ったコンクリート試験体を用いて促進中性化試験を行い、仕上塗材の中性化抑制効果に及ぼす影響を、劣化種類、仕上塗材種類および仕上塗材に含まれている樹脂量から検討し、中性化抑制効果を中性化抵抗値で表し評価した。その結果から、仕上塗材の経年劣化と中性化抑制効果の関係を明らかにして仕上塗材の経年劣化を考慮した中性化予測式の提案を試みた<sup>2)</sup>。この研究では、サンシャインウェザーメータを用いて暴露年数を促進劣化時間から想定し、紫外線や降雨を模した化学的劣化要因を仕上塗材に与え、暴露年数と仕上塗材の中性化抑制効果について検討した。

本論では、上記の実験結果を踏まえ、仕上塗材の二酸化炭素の拡散性が主に中性化抑制効果に影響すると考え、拡散理論に基づく仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行モデル、および、仕上塗材の拡散係数と中性化抵抗との関係について理論的検討を行った。そして、考案した拡散係数測定装置を用いて劣化させた仕上塗材の拡散係数を求め、仕上塗材の劣化との関係について検討し

た。さらに、得られた拡散係数から中性化抵抗の理論値を導き、既往の促進中性化試験から得られている中性化抵抗の実験値との比較検討を行い、拡散理論による中性化進行モデルの検証を行った。

### 2. 拡散理論に基づく中性化進行予測式の検討

仕上塗材が施されたコンクリートの中性化の理論的進行については福島ら<sup>3)</sup>、兼松ら<sup>4)</sup>により報告されている。これらは非定常拡散モデルにより中性化の現象を厳密に捉えようとするものである。一方、仕上げが施されていないコンクリートの中性化進行については、日本建築学会「鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針(案)・同解説」<sup>5)</sup>(以下、耐久設計指針)では簡略化されたモデルが示されている。ここで、二酸化炭素は中性化したコンクリート中をフィックの第一法則に従って拡散していくと仮定し、中性化深さは理論的に時間の平方根に比例することが示されている。本研究では、耐久設計指針と同様の考え方に基づいて、仕上塗材が施されたコンクリートの中性化の進行について理論的検討を試みた。すなわち、仕上塗材が施されていないコンクリートと同様に、二酸化炭素は仕上塗材および中性化したコンクリート中をフィックの第一法則に従って拡散していくと仮定して検討を行った。中性化進行の模式図を図-1に示す。材齢  $t$  にコンクリートの表面から深さ  $x$  の位置

\*技術研究所

まで中性化が進行した定常状態において、深さ方向に直角な面を面積  $S$ 、 $\Delta t$  時間当りに仕上塗材を拡散してコンクリート表層部に達する二酸化炭素の量  $\Delta CO_2$  は式(1)で、中性化したコンクリート中を拡散して深さ  $x$  に達する二酸化炭素の量  $\Delta CO_2$  は式(2)で表される。そして、中性化領域を拡散してきた二酸化炭素が、厚さ  $\Delta x$  の境界領域に存在する  $Ca(OH)_2$  と瞬時に反応して  $CaCO_3$  になるときに消費される量  $\Delta CO_2$  は式(3)で表される。

$$\Delta CO_2 = D_f \cdot \frac{C_0 - C'}{d} \cdot S \cdot \Delta t \quad (1)$$

$$\Delta CO_2 = D_c \cdot \frac{C'}{x} \cdot S \cdot \Delta t \quad (2)$$

$$\Delta CO_2 = \Delta x \cdot S \cdot H \quad (3)$$

ここに、

- $C_0$  : 仕上塗材表面の  $CO_2$  濃度
- $C'$  : コンクリート表面の  $CO_2$  濃度
- $D_f$  : 仕上塗材の  $CO_2$  拡散係数
- $D_c$  : コンクリートの  $CO_2$  拡散係数
- $d$  : 仕上塗材の厚さ
- $x$  : 中性化深さ
- $t$  : 時間
- $S$  : 面積
- $H$  : コンクリートの単位体積当りの  $Ca(OH)_2$  量
- $\Delta x$  : 境界領域の厚さ
- $\Delta t$  : 微小時間

式(1)、式(2)および式(3)より以下となる。

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{D_c \cdot C_0}{H} \cdot \frac{1}{x + \frac{D_c \cdot d}{D_f}}$$

$\Delta t \rightarrow 0$  とすれば次の微分方程式が得られる。

$$\left( x + \frac{D_c \cdot d}{D_f} \right) \frac{dx}{dt} = \frac{D_c \cdot C_0}{H}$$

両辺を積分する。

$$\int_0^x \left( x + \frac{D_c \cdot d}{D_f} \right) dx = \int_0^t \frac{D_c \cdot C_0}{H} dt$$

$$\frac{1}{2} x^2 + \frac{D_c \cdot d}{D_f} x = \frac{D_c \cdot C_0}{H} t$$

$$x = \frac{D_c \cdot d}{D_f} + \sqrt{\frac{D_c^2 \cdot d^2}{D_f^2} + \frac{2D_c \cdot C_0}{H} t}$$

$$x = \sqrt{\frac{2D_c \cdot C_0}{H}} \left( \sqrt{t + \frac{D_c \cdot d^2 \cdot H}{2D_f^2 \cdot C_0}} - \sqrt{\frac{D_c \cdot d^2 \cdot H}{2D_f^2 \cdot C_0}} \right)$$

ここで、 $\sqrt{\frac{2D_c \cdot C_0}{H}} = A$  (4)

$$\sqrt{\frac{D_c \cdot d^2 \cdot H}{2D_f^2 \cdot C_0}} = R$$
 (5)

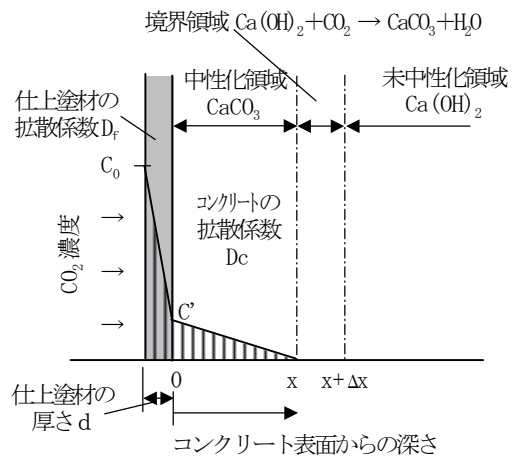


図-1 仕上塗材が施されたコンクリートの中性化進行の模式図

とすれば中性化深さは式(6)によって表される。

$$x = A \left( \sqrt{t + R^2} - R \right) \quad (6)$$

ここで、 $A$  はコンクリートの中性化速度係数、 $R$  は中性化抵抗値である。

式(6)より、仕上塗材が施されたコンクリートの中性化深さは、仕上塗材なしと同様、理論的に中性化期間との間に  $\sqrt{t}$  則が成り立ち、拡散理論からも仕上塗材を施したコンクリートの中性化深さは式(6)で表すことが可能であることがわかる。なお、式(6)は馬場ら<sup>6)</sup>が、非セメント系仕上材を施したコンクリートの中性化進行の実験結果にあてはめて提案したものと同じ式となっており、かつ、筆者らが、仕上塗材の経年劣化を考慮した中性化に関する実験報告<sup>2)</sup>で用いた評価式と合致する。また、式(6)の中性化抵抗値  $R$  は、式(4)、(5)より、式(7)で表され、コンクリートの中性化速度係数と拡散係数、および、仕上塗材の拡散係数と塗厚さから求められることがわかる。

そこで、コンクリートと仕上塗材の拡散係数を測定し、中性化抵抗の理論値を求め、既往の促進中性化試験から得られている中性化抵抗の実験値<sup>2)</sup>との比較検討を行い、拡散理論による中性化進行モデルを検証した。

$$R = \frac{D_c}{\left( \frac{D_f}{d} \right) A} \quad (7)$$

### 3. 実験方法

#### 3.1 拡散係数測定装置

仕上塗材の二酸化炭素の拡散係数<sup>3) 4) 7)</sup>に関する文献は少なく、さらに、劣化した仕上塗材の拡散係数についての報告は確認できなかった。また、仕上塗材の拡散係

数の測定方法については、宮木らのガス透過性装置での圧力法による報告<sup>7)</sup>、コンクリートについては、小林らの酸素の拡散係数についての報告<sup>8)</sup>のみで報告例は少ない。

そこで今回、仕上塗材の二酸化炭素の拡散係数を測定するための装置を考案し、製作した。装置の概要を図-2に、試験体基板を写真-1に示す。各装置の仕様、測定条件を表-1に示す。

測定装置は、一定濃度の二酸化炭素養生槽（外装チャンバ）内に、測定対象の試験体基板を取付けて密閉したチャンバ（測定チャンバ）を設置し、その測定チャンバ内の二酸化炭素濃度の時間変化を測定するものである。外装チャンバの二酸化炭素濃度は、使用ボンベの濃度と外装チャンバの容量から一定濃度が維持できる 2300ppm に設定した。

仕上塗材を塗布する下地は、仕上塗材から拡散係数を直接得るため、透気性が仕上塗材より極めて大きく、仕上塗材の施工に不具合がなく、かつ、仕上塗材の促進劣化環境化において不具合が生じないことが必要条件となる。そこで、仕上塗材の下地には透気性の大きいメッキシートを用いた。メッキシート単体では剛性が乏しいため、開口部を設けたアクリル板にメッキシートを貼付けて仕上塗材を施し、それを試験体基板とした。

既往の実験<sup>2)</sup>では、コンクリート表層部はモルタル板で模擬したため、コンクリートの拡散係数については、今回もコンクリート表層部を模擬したモルタルで行うこととした。拡散係数の測定はモルタル板を測定チャンバに直接取付けて行った。

なお、測定チャンバ内の気密性については、開口部を設けていないアクリル板を測定チャンバに取付け事前確認した。

### 3.2 拡散係数の算出

仕上塗材の二酸化炭素の拡散係数は、式(8)により算出した。このとき、測定チャンバ内の二酸化炭素の濃度は、屋外と同程度の濃度範囲である 500ppm から 600ppm までを対象とした。

$$D = \frac{\Delta CO_2}{C_{out} - C_{in}} \cdot \frac{h}{A \cdot t} \quad (8)$$

ここに、

$D$  : 試験体の  $CO_2$  拡散係数 ( $mm^2/s$ )

$\Delta CO_2$  : 経過時間に測定チャンバ内に流入した  $CO_2$  の量 (g)

$C_{out}$  : 外装チャンバ内の  $CO_2$  濃度 ( $g/mm^3$ )

$C_{in}$  : 測定チャンバ内の  $CO_2$  濃度 ( $g/mm^3$ )

$h$  : 試験体の厚さ (mm)

$A$  : 試験体の面積 ( $mm^2$ )

$t$  : 経過時間 (s)

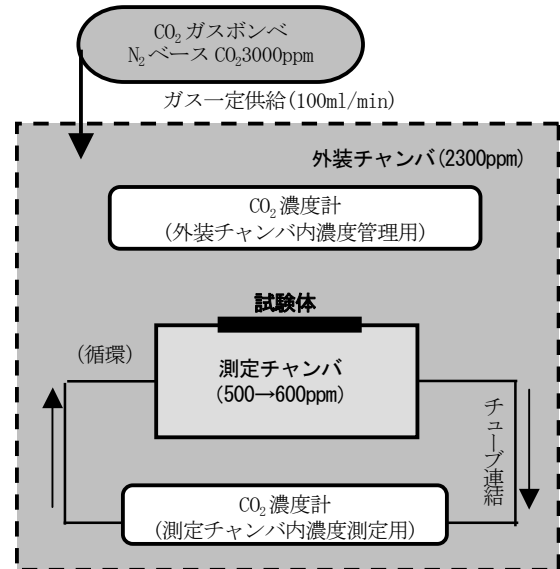


図-2 拡散係数測定装置の概要

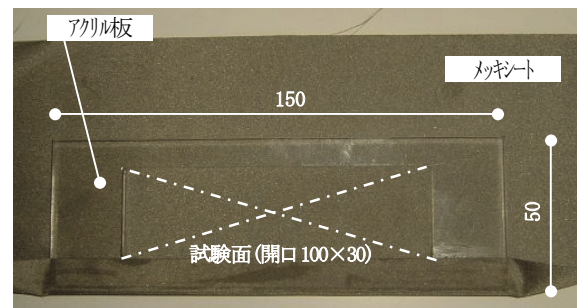


写真-1 試験体基板

表-1 各装置の仕様、測定条件

	仕様
$CO_2$ 養生槽 (外装チャンバ)	容量 200L $CO_2$ 濃度 2300ppm
測定チャンバ	容量 2.0L
試験体基板	開口100×30のアクリル板にメッキシート貼付け メッキシート: 繊維種: ポリエステル メッキ金属: Cu, Ni 厚み: 85 $\mu m$ 目付け: 80g/ $m^2$
$CO_2$ 濃度の測定	測定機器: $CO_2$ 濃度計 測定間隔 1回/1分

### 3.3 試験体

#### a. モルタル板

モルタル板の形状は 70×150mm、厚さは 5mm とした。既往の実験<sup>2)</sup>において対象としたコンクリートの水セメント比は 60%である。モルタル板は厚さが薄くブリージングの影響を大きく受けてモルタル板全体の平均の水セメント比が小さくなるため、事前検討により水セメント比 60%のコンクリートの圧縮強度、細孔径分布とほぼ同等となるようモルタル板の水セメント比は 68%とした。

モルタル板の試験体数は2体とし、打込み後材齢4週まで標準水中養生し、その後温度 20±2℃、相対湿度 60±5%で養生した。拡散係数測定前に温度 20±2℃、相対湿度 60±5%、二酸化炭素濃度 5±0.2%の条件下で26週間促進中性化を行い、全断面を中性化させた。

b. 仕上塗材

仕上塗材種類は、既往の実験で用いたものと同じとし、複層塗材E、防水形外装薄塗材E、防水形複層塗材Eの3種類とした。

仕上塗材の平均塗膜厚さと、塗膜のうち仕上塗材に含まれる樹脂質量分に相当する塗膜厚さ(以下、樹脂塗膜厚さ)を表-2に示す。各仕上塗材の塗厚さは既往の実験と同様に、標準塗りの1/2とし、複層塗材Eの主材は省略した。

3.4 化学的劣化方法

仕上塗材に与える化学的劣化の水準とキセノンウェザーメータの仕様を表-3に示す。仕上塗材には、中性化の抑制効果に対して大きく影響を及ぼす化学的劣化<sup>2)</sup>を与えることとし、仕上塗材を施して、7日間20℃気中養生した後、キセノンウェザーメータを用いて劣化させた。キセノンアーク照射時間は1500時間と3000時間とし、同一条件の試験体数は各2体とした。なお、既往の実験では化学的劣化にサンシャインウェザーメータを使用した。JIS A 6909の改定により耐候性試験に用いる試験装置がサンシャインウェザーメータからキセノンウェザーメータ(JIS A 6909:2003)に変更されたため、本試験ではキセノンウェザーメータを使用した。

キセノンアーク照射による仕上塗材の劣化程度を確認するため、仕上塗材の色差と光沢を照射250時間毎に測定した。色差は測色色差計を用いてL\*a\*b\*表色系からΔE\*abを求めた。測定は3点行い、3点の平均値から色差を求めた。光沢は光沢計を用いて60°鏡面光沢度を5点測定し平均値から光沢を求めた。

4. 測定結果

4.1 仕上塗材の化学的劣化

化学的劣化における仕上塗材の色差(Lab法)と、光沢保持率の推移を図-3、4に示す。色差は照射時間が長くなるとともに増加し、光沢保持率においては複層塗材E、防水形複層塗材Eでは照射1500時間以降の変化は緩慢となったが、いずれの仕上塗材においてもキセノンアーク照射により減少する傾向がみられ、仕上塗材が劣化していることがうかがえる。

4.2 拡散係数測定結果

a. モルタル板

測定チャンバ内の濃度500ppmから600ppmまでの変化時間および拡散係数の算出結果を表-4に示す。モルタ

表-2 仕上塗材種類毎の平均塗膜厚さと樹脂塗膜厚

	仕上塗材種類		
	複層塗材E (記号AT)	防水形 外装薄塗材E (記号SE)	防水形 複層塗材E (記号ET)
下塗材(μm)	22.1	15.0	16.4
主材(μm)	—	222.0	287.3
上塗材(μm)	55.4	—	49.8
総塗膜厚(μm)	77.5	236.9	353.5
樹脂塗膜厚(μm)	55.8	170.7	191.8

表-3 化学的劣化の水準と  
キセノンウェザーメータの仕様

化学的劣化の 水準	①劣化なし(照射なし)
	②キセノンアーク照射1500時間
	③キセノンアーク照射3000時間
キセノンウェザーメータの仕様	
光源:キセノンランプ	
ブラックパネル温度:63±2℃	
降雨時間:18分/120分	

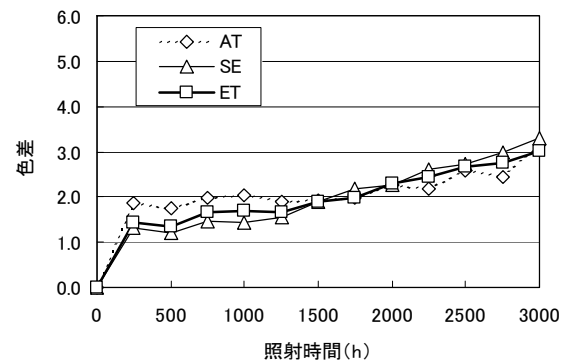


図-3 色差の推移

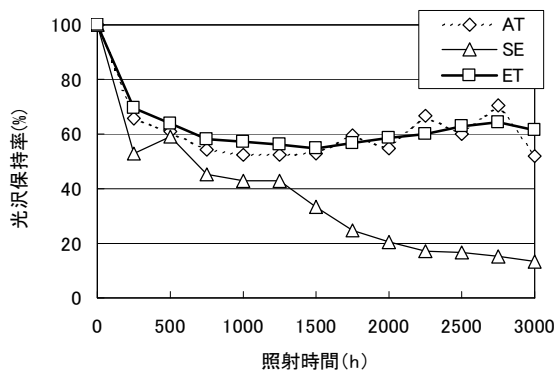


図-4 光沢保持率の推移

ルの拡散係数は既往文献<sup>4)</sup>で $1.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ と報告されており、本測定結果は既往文献とほぼ同等であった。

b. 仕上塗材

各仕上塗材毎のキセノンアーク照射時間と測定チャンバ内の濃度500ppmから600ppmまでの変化時間の関係を図-5に示す。いずれの仕上塗材も照射時間が長いほど

濃度変化に要する時間は短くなった。仕上塗材種類の比較では、劣化なしにおいては防水形外装薄塗材Eが最も長く、次いで防水形複層塗材E、複層塗材Eの順であった。照射 3000 時間では防水形外装薄塗材Eと防水形複層塗材Eはほぼ同等で、これらよりも複層塗材Eは濃度変化に要する時間は短かった。これは、複層塗材Eは総塗膜厚さが最も薄いことによると考えられる。

拡散係数の算出結果として、キセノンアーク照射時間と総塗膜厚さから求めた拡散係数の関係を図-6に、樹脂塗膜厚さから求めた拡散係数との関係を図-7に示す。既往文献では、複層塗材E、伸長形複層塗材材材仕上形(防水形外装薄塗材E)および伸長形複層塗材(防水形複層塗材E)の拡散係数は  $1.0\sim 60\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  と報告<sup>7)</sup>されている。総塗膜厚さから求めた本測定結果の範囲は、劣化させた試験体を含め  $2.1\sim 33.7\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$  であり既往の研究結果と同程度の範囲内にあると考えられる。

拡散係数は照射時間が長いほど概ね大きくなる傾向がみられた。総塗膜厚さから求めた拡散係数は防水形複層塗材Eが最も大きく、次いで複層塗材E、防水形外装薄塗材Eの順であった。樹脂塗膜厚さから求めた拡散係数は、総塗膜厚さから求めた拡散係数よりも各仕上塗材の差は小さくなる傾向にあった。既往の実験<sup>2)</sup>では中性化抵抗値は樹脂塗膜厚さから評価できることを既に示したが、同様に、拡散係数についても樹脂塗膜厚さで仕上塗材種類にかかわらず様に評価できると考えられる。

5. 中性化抵抗値の比較

仕上塗材とモルタルの拡散係数の測定結果を用いて式(7)から中性化抵抗値  $R$  を算出した。拡散係数の測定結果から算出した中性化抵抗理論値と、既往の促進中性化試験<sup>2)</sup>より得られている中性化抵抗実験値の比較を図-8に示す。理論値の算出には樹脂塗膜厚さを用い、コンクリートの中性化速度係数には既往の促進中性化試験より得られた値を用いた。実験値は、サンシャインウェザーメータにより劣化させた仕上塗材で覆ったコンクリートの促進中性化試験結果から算出したものである。なお、促進中性化試験において中性化深さが極めて小さいものは考察から除外した。

この図から、中性化抵抗値が  $10\sim 15\sqrt{\text{週}}$  以下の範囲においては理論値は実験値と一致する傾向にある。一方、 $15\sqrt{\text{週}}$  以上の中性化抵抗値が大きい範囲において、理論値と実験値に差がみられる。ここで、中性化抵抗値と中性化深さの関係を図-9に示す。縦軸は中性化材齢 52 週、中性化抵抗値 0 の中性化深さに対する比率(以下、中性化率)で表した。中性化抵抗値は、中性化率が小さいほど、数値変化が大きくなる特性を有している。中性化抵抗値が大きい、すなわち、仕上塗材が施されていないコンクリートの中性化に比べて仕上塗材が施されたコン

表-4 濃度変化時間とモルタルの拡散係数

	500~600ppm 変化時間 (h)	拡散係数 (cm <sup>2</sup> /s)
平均	4.20	$9.84\times 10^{-5}$

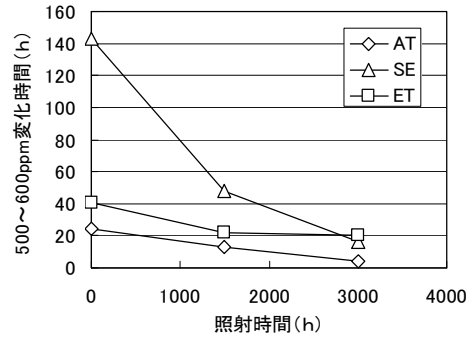


図-5 照射時間と濃度変化時間の関係

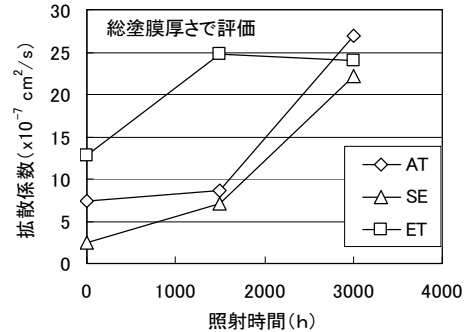


図-6 総塗膜厚さから求めた拡散係数と照射時間の関係

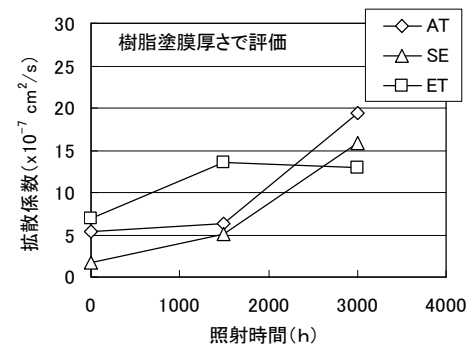


図-7 樹脂塗膜厚さから求めた拡散係数と照射時間との関係

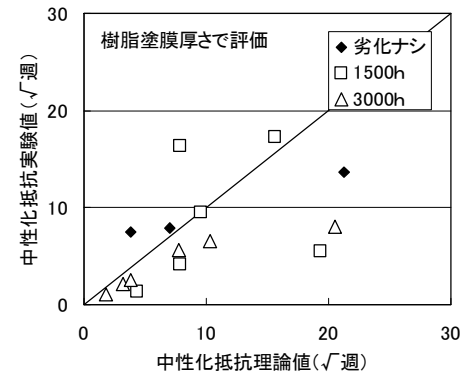


図-8 中性化抵抗の理論値と実験値の比較

クリートの中性化深さが小さい場合、中性化測定結果から中性化抵抗値を算出すると、中性化抵抗の値は、仕上塗材が施されたコンクリートの僅かな中性化の変動で、大きく数値が変動する。中性化抵抗の実験値は、中性化抵抗の大きい範囲において変動を生じやすく、そのため、理論値との差が生じたと考えられる。

中性化抵抗値が小さいほど、中性化進行への影響が大きくなるため、仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行を予測する上では、中性化抵抗値が小さい範囲での予測精度が重要となる。

データの変動が小さい、すなわち、データの信頼性が高いと考えられる中性化抵抗値の小さい範囲の 10~15√週以下において、仕上塗材とモルタルの拡散係数の測定結果から導いた中性化抵抗値は、促進中性化試験で得られた中性化抵抗値と一致するため、仮定した中性化進行モデルが立証されたと考えられる。また、本拡散係数の測定方法により評価した仕上塗材の拡散係数から、仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行を予測できると考えられる。

## 6. まとめ

仕上塗材の二酸化炭素の拡散性に着目し、拡散理論に基づく仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行モデルと、仕上塗材の拡散係数と中性化抵抗値との関係について理論的検討を行った。そして、仕上塗材の拡散係数の測定結果から求めた中性化抵抗の理論値と促進中性化試験で得られた実験値の比較検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- i. 二酸化炭素の拡散が定常状態の場合、仕上塗材を施したコンクリートの中性化深さは中性化期間との間に $\sqrt{t}$ 則が成り立ち、中性化抵抗値はコンクリートの中性化速度係数と拡散係数、および、仕上塗材の拡散係数と塗厚さから求められる
- ii. 仕上塗材の拡散係数は、仕上塗材の劣化が進むほど大きくなる
- iii. 仕上塗材とモルタルの拡散係数の測定結果から導いた中性化抵抗値は、促進中性化試験で得られた中性化抵抗値と一致することから、仮定した中性化進行モデルが立証され、また、本測定方法により評価した仕上塗材の拡散係数から、仕上塗材を施したコンクリートの中性化進行を予測できる

## 7. あとがき

拡散係数測定装置から得られた拡散係数によって仕上塗材の中性化抑制効果を評価できる見込みが得られた。仕上塗材は建築物の維持保全に有効な仕上げ材であり、今後はより多くの仕上塗材種類について測定を行って

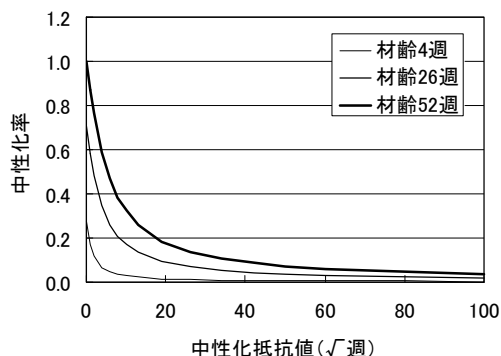


図-9 中性化抵抗値と中性化深さの関係

データを蓄積し、今後の良好な建築物のストックに役立てていきたい。

本研究は、宇都宮大学榊田佳寛教授にご指導を賜った。ここに深く感謝の意を表する。

### 【参考文献】

- 1) 建設大臣官房技術調査室監修、(財)国土開発技術センター建築物耐久性向上普及委員会、「鉄筋コンクリート造建築物の耐久性向上技術」、技報堂出版、1986.6
- 2) 河野政典、榊田佳寛、落合亮太、唐沢智之、「仕上塗材の経年劣化を考慮した中性化抑制効果に関する研究」、日本建築学会構造系論文報告集、第584号、pp.15-21、2004.10
- 3) 福島敏夫、福士 勲、「高分子仕上塗材がコンクリートの中性化進行に及ぼす影響の定量的評価 鉄筋コンクリート造建築物外壁の耐久性予測法に関する研究(その2)」、日本建築学会構造系論文報告集、第434号、pp.1-10、1992.4
- 4) 兼松 学、松下哲郎、朴 同天、野口貴文、「建築用仕上材料によるコンクリートの中性化抑制モデルに関する研究」、コンクリート工学年次論文集、Vol.27、No.1、pp.637-642、2005.6
- 5) 日本建築学会、「鉄筋コンクリート造建築物の耐久設計施工指針(案)・同解説」、2004
- 6) 馬場明生、千歩 修、「各種の表面層を持つコンクリートの中性化深さ推定方法に関する一考察」、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.9、No.1、pp.333-338、1987
- 7) 宮木宏明、金津貢一、「外装仕上塗材の気体透過性に関する研究」、日本建築学会大会学術講演梗概集A(北海道)、pp.635-636、1986.8
- 8) 小林一輔、出頭圭三、「各種セメント系材料の拡散性状に関する研究」、コンクリート工学、Vol.24、No.12、pp.91-106、1986.12