熱・水分同時移動モデルからコンクリートの劣化モデルへ

多田眞作(テクスト/日本大学) 渡辺一正(建設省建築研究所)

1. はじめに

多孔媒体中の熱・水分同時移動モデルは、建設材料分野だけでなく土壌物理、乾燥工学の分野でも独自に発展し、研究も非常に多い。コンクリートを対象にした研究に限定しても、研究目的が違うためモデル化の前提や用語法が様々に異なっている。本論ではコンクリートを対象にした熱・水分同時移動モデルを比較検討し、非平衡熱力学の観点から統一的な記述を試みた。そして熱・水分同時移動モデルを、コンクリートの劣化に関わる物質移動に発展させるための諸条件を検討した。

2. コンクリートにおける熱・水分同時移動モデル

2.1 研究の展望

(1) 拡散支配の熱・水分同時移動モデル

ALCは水分移動の影響が断熱性能に顕著に現れるため、スウェーデンでは早くから研究の対象となった。Hanson は熱との同時移動を考慮しなかったが、各種移動物性の実測を行い、液水、水蒸気の保存式に周期変動する環境条件を与えて壁体の含水量変化のシミュレーションを行った。de Vriesの熱・水分同時移動の理論はvan der Kooi によりALCに適用された。含水量勾配による水分伝導率の他に、温度勾配による水分伝導率も実測されているが、含水量変化のシミュレーションでは熱水分同時移動は考慮されていない。Nicolajsen はALCを試料として、含水量、圧力、温度の各勾配による水分移動の構成式の係数を温度 $15 \sim 34$ 、相対湿度 $40 \sim 70\%$ の範囲で測定し、Nielsen はガンマー線減衰法により等温の水分伝導率を精度よく測定した。Lund大学のグループも同様に材料の湿気物性を広範囲に測定したがセメント系材料はALCが主体である。これらの物性値を利用したAndersson の解析においても熱水分同時移動は考慮されず、駆動力は水蒸気圧である。

モルタルおよび普通コンクリートの移動物性の測定はDaian⁽⁶⁾など多くないが、Jonasson⁽⁷⁾などに見られるように平衡関係を硬化セメントペーストの微細構造から計算で推定したり、駆動力の関数となる水分伝導率を指数関数で近似したSakata⁽⁸⁾の研究がある。Abe⁽⁹⁾はde Vriesの理論に基づき、気相水分と液相水分の流れを分離し、駆動力をそれぞれ濃度勾配、マトリックポテンシャルとし、不飽和透水係数をマトリックポテンシャルの関数として与え、熱・水分同時移動としてコンクリートの乾燥を解析した。しかし実験による確認はなされず、計算に用いた各種の物性値は後述のHuangのものを利用している。

建築部材、特にコンクリートの劣化問題への寄与において見ると、de Vriesモデルに基づく拡散方程式を前提に測定された移動物性値と、建築部材の長期にわたる含水量変化のシミュレーションの経験は有効な情報を提供していると言える。その一方、劣化問題を取扱う際には不可欠と考えられる、熱と水分以外の流れを合理的に組み込む枠組に欠けていると思われる。

(2) 対流支配の熱・水分同時移動モデル

原子炉を収納するプレストレスコンクリート格納容器の事故では、コンクリートから放出される水分などのガスの圧力が安全性にクリティカルに関わるといわれ、高温下の熱水分の挙動が研究の対象となってきた。BazantとThonguthai⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾はコンクリート内の熱、液水、水蒸気、空気の拡散と対流を

モデル化し、水和と熱分解による水分の湧出しを考慮した有限要素解析プログラムTEMPORを開発した。Bazantモデルの特長は、Soret効果もDufor効果も基本的に無視し得るほど小さいとし、細孔内の蒸気圧は含水量、温度と一意に対応するから細孔内の蒸気圧Pを物質移動の唯一の駆動力として用いるところにある。

Dhatt, KadjeおよびRoelandt (12) はBazantモデルを利用して独自の有限要素解析プログラムを開発し、温度500 までのコンクリートの乾燥解析を行っている。Kamp, Roelfstra, Wittmannおよび Mihashi (13) は150 までの温度を対象としたため拡散を考慮し、熱・水分計算プログラムCOUPFLOを 開発して硬化セメントペーストの解析を行った。ClaybrookとMuhlestein (14) は熱、液水、水蒸気、空気の対流をモデル化し、コンクリート内の炭酸塩の熱分解による炭酸ガス放出を保存式に算入した。そして有限差分法によるプログラムWATREを開発し温度900 までの解析を行った。

建築部材、特にコンクリートの劣化問題への寄与において見ると、Bazantらによる熱・水分同時移動モデルはコンクリート内で生じる反応による物質収支を必要に応じて保存式に算入している点が特徴になっている。劣化問題に関わるコンクリート内の物質移動は、未水和セメントと水の反応、C₃Aによる塩素イオンの固定、炭酸イオンとカルシウムシリケート水和物の反応などを伴うからである。その一方、急速な温度上昇という短期的な劣化を対象として研究が行われてきたため、コンクリートの長期的な物質移動を取り扱うための移動物性データは著しく不足している。

(3) 非平衡熱力学モデル

松本⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾は水分移動の駆動力に自由水基準の化学ポテンシャルを用い、拡散支配の場合の非平衡熱力学モデルを提示した。水分伝導率の含水量依存性、温度勾配による水分伝導率、化学ポテンシャルと含水量の平衡関係などをALCなど各種の材料について実測し、これを使用してALCパネル単体だけでなく、多層壁の温度と含水量分布をさまざまな環境条件、設計条件の下で精度良く予測できることを実験により確かめている。坂本と渡辺⁽¹⁷⁾は実大住宅のALCを含む多層壁の含水量を1年間測定し、Matsumotoモデルによる計算結果とのよい一致を確認した。Huang⁽¹⁸⁾は含水量の低い場合を想定して水分の駆動力を水蒸気のモル分率とし、非平衡熱力学に基づく熱・水分同時移動により軽量コンクリートのスラブの乾燥解析を行った。

建築部材、特にコンクリートの劣化問題への寄与において見ると、非平衡熱力学モデルはコンクリートの劣化に関わる熱・水分以外の移動現象を合理的に取り込んでモデル化するための枠組みを基本的に提供していると思われる。また拡散支配の場合のモデルによる建築部材の長期にわたる含水量変化のシミュレーションの経験は有効な情報を提供していると言える。

2-2 数学的定式化

ここでは上記の諸研究を非平衡熱力学によって整理し、それぞれの特徴を明らかにする。

(1) エントロピー生成

系は連続体であり、流れは相変化に対して十分遅く、また化学変化も無いものとすると、与えられた体積中のエントロピー生成速度は関連する流束Jと共役の力Xの積により

$$-T\frac{\mathrm{d}_{i}S}{\mathrm{d}t} = -\mathbf{J}_{e} \cdot X_{e} + \sum_{i} \mathbf{J}_{i} \cdot X_{i} \tag{1}$$

となる。流束Jが熱(q)、水(1)、水蒸気(v)および乾燥空気(a)のみの場合、散逸関数は

$$T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \mathbf{J}_{q} \left(-\frac{\nabla T}{T} \right) + \mathbf{J}_{l} \left[F - (\nabla \mu_{l})_{T} \right] + \mathbf{J}_{v} \left[F - (\nabla \mu_{v})_{T} \right] - \mathbf{J}_{a} \nabla P$$
 (2)

とすることができる。ここでFは外力である。また、

$$\mathbf{J}_q = \mathbf{J}_e - H_l \mathbf{J}_l - H_v \mathbf{J}_v \ , \quad X_e = X_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T \ , \quad X_i = X_i^1 + H_i X_e = \frac{1}{T} \big[F_i - (\nabla \mu_i)_T \big]$$
 である。 最後の式には $(\nabla \mu_i)_T = \nabla \mu_i - S_i \nabla T$ の関係を用いた。

(2) 構成方程式

系は平衡状態に近く、流束」と共役の力Xの関係に線形性があれば、(2)式から現象方程式は以下のようになる。

$$\mathbf{J}_{a} = L_{aa}X_{a} + L_{al}X_{l} + L_{av}X_{v} + L_{aa}X_{a} \tag{3}$$

$$\mathbf{J}_{l} = L_{la}X_{a} + L_{ll}X_{l} + L_{lv}X_{v} + L_{la}X_{a} \tag{4}$$

$$\mathbf{J}_{v} = L_{va} X_{a} + L_{vl} X_{l} + L_{vv} X_{v} + L_{va} X_{a} \tag{5}$$

$$\mathbf{J}_{a} = L_{aa}X_{a} + L_{al}X_{l} + L_{av}X_{v} + L_{aa}X_{a} \tag{6}$$

ここに現れる現象係数 L_{ij} は、局所平衡の仮定、Onsagerの相反定理、相互作用が小さく近似的にゼロと見做せるものなどを考慮し、さらに古典的な構成則を援用することによってある程度具体的に求めることができる。まず、局所平衡を仮定すると、 $\mu_l=\mu_v$ つまり $X_l=X_v=X_w$ となる。さらに松本は常温の建築壁体の熱水分環境を扱う上で、実用上相互作用が小さいと考えられる現象係数を評価し、力を実用的な形で表現して以下の構成方程式を導いた。

$$\mathbf{J}_{q} = -\lambda_{eff} \nabla T \tag{7}$$

$$\mathbf{J}_{w} = -\lambda_{vlT} \nabla T - \lambda_{vlw} [(\nabla \mu_{w})_{T} - F] - \lambda_{vla} \nabla P$$
(8)

$$\mathbf{J}_{a} = -k_{va}\nabla P \tag{9}$$

こ こ で $\lambda_{e\!f\!f}$ は熱伝導率、は $\lambda_{v\!f\!T}$ 温度 勾配 による 水分 伝導率、 $\lambda_{v\!f\!w}$ は水分の化学ポテンシャル勾配による水分伝導率、 $\lambda_{v\!f\!a}$ は全圧力差による水分伝導率、 $k_{v\!a}$ は水蒸気と乾燥空気を含む透気係数である。

また J_q はフーリエ則に、 J_w は T=0の時不飽和ダーシー則に、 T=0、 P=0の時にはフィック則となる。非平衡熱力学モデルのひとつの特長は、この様な古典的な構成関係を統一的に位置付けできるところにある。松本はさらに材料の含水量と化学ポテンシャルの平衡関係に一意性を仮定し、測定の容易な含水量を見かけの駆動力とする実用的な式を導いた。

Baznatは片面から高温を受け、圧力が上昇するコンクリートの解析を扱う上で、拡散項を無視できるとし、以下の構成方程式を導いた。

$$\mathbf{J}_{a} = -\lambda_{eff} \nabla T \tag{10}$$

$$\mathbf{J}_{w} = -(\lambda_{vla} + k_{va})\nabla P \tag{11}$$

(3) 保存方程式

常温の建築壁体の熱水分環境では(7)~(9)式の構成式から、液相水分、気相水分と乾燥空気の混合ガスの収支は次のようになる。

$$\frac{\partial \psi \rho_l}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_l + I_l \tag{12}$$

$$\frac{\partial (\phi - \psi) \rho_g}{\partial t} = -\nabla (\mathbf{J}_v + \mathbf{J}_a) - I_l \tag{13}$$

ここで $I_{_l}$ は、気相から液相への変化量、 ϕ は空隙率である。また熱の収支は、水分の相変化熱を $C_{_h}$ とすれば

$$\rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_q + C_h I_l \tag{14}$$

となる。Bazantは水の移動による熱移動と吸着熱および自由水の熱容量が無視できるとし、熱収支について次式が成り立つとした。

$$\rho_s C_s \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_q + C_d I_d \tag{15}$$

ここで C_d は水和物の分解熱、 I_d はその分解により生じた自由水の量を表す。 $\rho_s C_s$ は結合水を除いたコンクリート実質部の熱容量である。水分収支に関しても I_d 項の影響は100 以上で特に大きいものとし、逆にこの温度以下では水和の進行により固定されるため負の価になるとして次式を導いた。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\nabla \mathbf{J}_w + I_d \tag{16}$$

上記で検討した熱・水分同時移動モデルの中でも特に非平衡熱力学モデルは、各種の流れの統一的な理解を可能にし、長期にわたる部材の含水量分布、温度分布の予測を実用的に可能にしている。コンクリートの劣化に関わる熱・水分以外の移動現象を合理的に取り込み、モデル化するための基本的枠組を提供しているといえる。しかし劣化をモデル化するためには、新たにイオン、電気などの流れだけでなく、化学反応を合理的に組み込まねばならない。

3 コンクリートの劣化におけるカップリング現象

3-1 研究の展望

(1) 電気浸透

電位差による水の流れは電気浸透(electroosmosis)と呼ばれ、鋼矢板の引き抜きに利用されたり、コンクリート壁体の乾燥にも検討されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。これは硬化セメントペーストのミクロ的な表面に電気二重層が形成されているため、外部から接線方向に電場が与えられると二重層内のイオンが電位勾配によって移動し、これに伴って水が移動する現象である。ここではイオンと電気と水の流れが同時に生じていることに注意する必要がある。逆に自然乾燥などによって水分の移動が生じていれば、電位勾配が生じることになる。

(2) 炭酸化におけるカップリング

硬化セメントペーストの主要水和生成物のCSHゲル及び水酸化カルシウムは、炭酸ガスにより最終的にシリカゲル、カルサイト、水に分解されアルカリ性を消失する。このことがコンクリートに補強鉄筋保護の役割を失わせ、構造物のサービスライフの終結とみなされる。

炭酸化反応の数学モデルは炭酸ガスの拡散のみを取り扱うものがほとんどであり、反応の結果として 固定される炭酸ガスを考慮していなかったが、最近Masuda⁽²¹⁾とSaeta, ShuleflerおよびVitaliani ⁽²²⁾は 保存則に反応を取り込んだモデルを提出した。特にSaettaらは、炭酸ガスの拡散と反応を、水分移動、 熱移動と連成して解いている。

小林、宇野⁽²³⁾は炭酸化における塩素イオン、アルカリ金属イオンなどの移動のカップリング現象を報告した。すなわち、硬化セメントペーストの炭酸化反応は細孔水中の炭酸イオンとカルシウムイオンとの溶液反応であること、反応速度はカルシウムの溶解度に関わる細孔水のpHに支配され、アルカリ金属イオンの補給により高pHが維持され反応が継続することなどである。さらに小林、白木および河合⁽²⁴⁾は、炭酸化反応によりフリーデル氏塩として固定されていた塩素イオン、エトリンガイトとして固定されていた硫酸イオンなどが解離し炭酸イオンなど他のアニオンと共に内部の未炭酸化領域へ移動すること、アルカリ金属イオンはこれらと逆の方向に移動することを示した。

(3) 塩素イオン、アルカリイオンの移動と陰極防食

塩分の移動モデルも基本的に塩素イオン単体の拡散問題として処理されてきた。近年Saetta, ScottaおよびVitaliani $^{(25)}$ はBazantの熱・水分同時移動モデルに加え、塩素イオンの保存式に、塩素イオン自身の拡散に加えて溶媒の流れに含まれる塩素イオンの量を考慮したモデルを提示した。Houvenaghel $^{(26)}$ は質量保存式に塩の溶解・沈殿を考慮し、エネルギー保存式にその相変化熱を算入している。またAndrade $^{(27)}$ はコンクリート試料に電位差を与えて塩素イオン透過性を促進的に評価する場合に生じる、各種のイオンの移動と電気浸透効果を指摘している。

塩素イオンが多量に存在するコンクリートを腐食から保護する現実的な手段は陰極防食であるといわれる。陰極防食はコンクリート表面付近に陽極を設置し、コンクリート内部の鉄筋を陰極としてこの間に防食電流(CP current)を流すものである。この防食電流により鉄筋が保護されるばかりでなく、電解質とくに塩素イオンなどのアニオンは陽極へ駆動され、鉄筋から遠ざけられる。 $Ali^{(28)}$ によると防食電流密度を変えた場合の K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{++} 、 Cl^- 、 Mg^{++} の移動は、いずれも鉄筋表面付近に集中し、特に K^+ の移動量が大きい。Xuと $Hooton^{(29)}$ はコンクリート内のアルカリイオンの見かけの駆動力として、試料片面からの乾湿繰り返し、凍結融解、一定の湿度による乾燥、電位差などを与え、9-12か月後のアルカリイオンの分布を測定した。真の駆動力は水分移動と電位差であること、最も濃度が高まるのは乾湿繰り返しサイクルを与えた場合の乾燥側であることなどが確認された。

3-2 数学的定式化

ここでは上記の物質移動を非平衡熱力学によって整理し、構成関係を明らかにする。

硬化セメントペースト中の水は水和したカルシウムシリケートゲル粒子の表面力の影響を強く受けている。その相互作用の大きさは莫大な比表面積によって、硬化セメントペーストでは $200 \mathrm{kg/m}^3$ の含水量の水分なら計算上固体表面から約10オングストロームの範囲内に存在することからも理解することができる。コンクリートの劣化現象に関わる物質移動は、このような吸着水膜を舞台として行われているものと考えられる。

(1) エントロピー生成

ここでは硬化セメントペーストのミクロ的な表面に存在する水膜を熱力学的系とする。 2-2と同様の前

提において、系のエントロピー生成は

$$T\frac{\mathrm{d} S}{\mathrm{d}t} = \mathbf{J}_{q} \left(-\frac{\nabla T}{T}\right) + \sum_{i=0}^{n} \mathbf{J}_{i} \left(-\nabla \tilde{\mu}_{i}\right)_{T}$$

$$\tag{17}$$

となる。電気化学ポテンシャ \tilde{u} ,ルは、

$$\left(-\nabla \tilde{\mu}_{i}\right)_{T} = v_{i} \nabla P + z_{i} F \nabla \phi + RT \nabla \ln c_{i} \tag{18}$$

である。vは物質の部分モル体積、zは荷電数、Fはファラデー常数である。物質のモル濃度cは希薄で あるとする。Pは水膜内の圧力、 は電位である。(18)式を(17)式に代入し、拡散の駆動力として浸透 圧 =RTcとおき、さらにギッブス-デュエムの式を用いて整理すると

$$T\frac{\mathrm{d} S}{\mathrm{d}t} = \mathbf{J}_{q}\left(-\frac{\nabla T}{T}\right) + \mathbf{J}_{c}\left(-\nabla P\right) + \mathbf{J}_{d}\left(-\nabla \pi\right) + \mathbf{J}_{e}\left(-\nabla \phi\right) \tag{19}$$

と書ける。流束のサブスクリプトq、c、d、eはそれぞれ熱流、体積流、拡散流、電流を示す。 固体表面からの影響はPで表現されている。この圧力は水膜の中に、固体表面からの距離の関数として 生じており、膜厚の差 hを見かけの駆動力とする体積流を生じる。

(2) 構成方程式

(19)式から、硬化セメントペースト中の吸着水膜内の熱・物質移動の構成関係を以下のように書ける。

$$\mathbf{J}_{q} = L_{qq} \left(-\frac{\nabla \mathbf{T}}{\mathbf{T}} \right) + L_{qc} \nabla P + L_{qd} \nabla \pi + L_{qe} \nabla \phi$$
(20)

$$\mathbf{I} = I \left(-\frac{\nabla \mathbf{T}}{2} \right) + I \cdot \nabla P + I \cdot \nabla \pi + I \cdot \nabla \phi$$
 (21)

$$\mathbf{J}_{c} = L_{cq} \left(-\frac{\nabla \mathbf{T}}{\overline{\mathbf{M}}} \right) + L_{cc} \nabla P + L_{cd} \nabla \pi + L_{ce} \nabla \phi$$

$$\mathbf{J}_{d} = L_{dq} \left(-\frac{\overline{\mathbf{M}}}{\mathbf{T}} \right) + L_{dc} \nabla P + L_{dd} \nabla \pi + L_{de} \nabla \phi$$
(21)

$$\mathbf{J}_{e} = L_{eq} \left(-\frac{\nabla \mathbf{T}}{\mathbf{T}} \right) + L_{ec} \nabla P + L_{ed} \nabla \pi + L_{ee} \nabla \phi$$
(23)

未知の係数は16個あるが、理論的にはOnsagerの相反定理により、また古典的な構成式からのアナロ ジーにより、ある程度決定することができはずである。本論では、保存方程式を積分すれば流束が解 析的な形で与えられるであろうと想定し、(20)~(23)式の一般性を維持したまま現象係数を決定するこ とを試みる。もちろん実用上相互作用が無視できる流れを実験的に確認し、(20)~(23)式から流束の式 そのものを省略することが最も有効な手段あるが、この判断のための資料は十分に提供されていない。

(3) 運動方程式

まず、吸着水膜に働く圧力を定義する。水分の化学ポテンシャルμは固体表面の影響を受けて、同じ温 度の自由水に対して低下し、固体表面からの距離hの関数になる。その程度は凍結土壌の水分移動の研 究(30)(31)から次式のように表される。

$$\mathrm{d}\mu_{\ell} = \nu_{\ell} \mathrm{d}P_{\ell} - ah^{-\alpha} \tag{24}$$

ここで、 v_{ν} は水分のモル容積、aと α は定数である。これらの定数は、吸着等温線の測定により決定で

きる。吸着水膜が安定に存在するときには、どの部分でも水分の化学ポテンシャルは等しくなければならない。このときdμ=0から

$$P_{\ell} = \frac{a}{v_{\ell}} h^{-\alpha} \tag{25}$$

この圧力は平衡状態における化学ポテンシャルの斉一性という熱力学的条件を充足させるもので、分離圧と呼ばれることもあるが、本来は浸透圧というべきものである。吸着水膜の運動方程式は、加速度項を無視すると次のようになる。

$$\eta \nabla^2 u = \operatorname{grad} P_{\ell} - \rho \operatorname{grad} \phi \tag{26}$$

ここで、左辺の粘性項の は動粘度、uは固体表面に平行な流れの速度、右辺第2項の外力項は電気力 (体積力)である。ここで拡散二重層内の電荷密度 はPoisson式、

$$\rho = -\frac{\varepsilon}{4\pi} \nabla^2 \phi, \tag{27}$$

で与えられる。ここで は誘電率である。従って吸着水膜のNavier-Stokes方程式は次のようになる。

$$\eta \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}h^2} = \frac{a}{\ell v_{\ell}} h^{-\alpha} + \frac{\Phi}{\ell} \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{\mathrm{d}^2 \phi}{\mathrm{d}h^2}$$
 (28)

ここで ℓ は吸着水膜の長さ、 はその長さにおける電位差である。この式を積分するための境界条件として、吸着水膜が自由表面を有することによる表面張力の影響がある。この条件を入れて(28)式を積分し、得られた速度uを吸着水膜の厚さについて定積分すれば(21)式の流束 \mathbf{J}_c が得られるはずであるが、詳細な検討は今後の課題である。

4 おわりに

コンクリート内部で生じる上記の劣化現象を今後具体的に解明して行くためには、ある物質の移動の 測定の際に必然的に生じる他の物質やエネルギーの流れのカップリングに十分注意をして実験を行う 必要がある。例えば炭酸化問題ではイオン、水、ガスの流れと反応を、塩害問題ではイオン、水、電 気の流れと反応を、陰極防食・脱塩化・再アルカリ化の場合にはイオン、水、電気の流れにおける相 互作用を最小限考慮しなければならないと思われる。

参考文献

- ⁽¹⁾ Hanson, Hanson, R., Moisture in light-weight concrete roofs, Proc. RILEM Symp. Light Weight Concrete, Goteborg, 405–431, 1960
- (2) Kooi, J. van der, Kooi, J. van der, Moisture transport in cellular concrete roofs, Proc. 2nd Int. Symp. Moisture Problems in Building, Rotterdam, 2.5.5, 1974
- ⁽³⁾ Nicolajsen, A., Moisture transfer coefficients of cellular concrete (Danish), Report 25, Tech. Univ. Denmark, Lingby, 124p, 1973
- ⁽⁴⁾ Nielsen, Nielsen, A. F., Moisture distribution in cellular concrete during heat and moisture transfer (Danish), Report 29, Tech. Univ. Denmark, 219p, 1974
- ⁽⁵⁾ Andersson, A-C., Verification of calculation methods for moisture transport in porous building materials, Document, Swedish Council for Building Research, D6:1985, 223P, 1985
- ⁽⁶⁾ Daian, J-F., Condensation and isothermal water transfer in cement mortar, Transport in Porous Media, 3, 563–589, 1988
- ⁽⁷⁾ Jonasson, J-E, Moisture fixation and moisture transfer in concrete, Trans. Int. Conf. Struct. Mech.

- React. Technol., 8th, 235-242, 1985
- ⁽⁸⁾ Sakata, K., A study of moisture diffusion in drying and shrinkage of concrete, Cement and Concrete Research, 3, 216–224, 1983
- ⁽⁹⁾ Abe, T., A mathematical model of heat and moisture transfer in concrete, Bulletin of Fukui technical college, Vol. Science and engineering, 21, 149–160, 1987
- ⁽¹⁰⁾ Bazant, Z. P., Thonguthai, W., Pore pressure in heated concrete walls: theoretical prediction, Magazine of concrete research, 31(107), 67–76, 1979
- (11) Bazant, Z. P., Chern, J-C., Thonguthai, W., Finite element program for moisture and heat transfer in heated concrete, Nuclear Engineering and Design, 68, 61-70, 1981
- ⁽¹²⁾ Dhatt, G., Kadje. C., Roelandt, J-M., Coupled heat and mass transfer in ceramics at high temperature, Numerical methods in thermal problems, 2, 830–842, 1985
- (13) Kamp, C. L., Roelfstra, P. E., Wittmann, F. H., Mihashi, H., Diffusion mechanisms and drying of concrete at elevated temperatures, Trans. Int. Conf. Struct. Mech. React. Technol., 9, 137–179, 1987
- ⁽¹⁴⁾ Claybrook, S. W., Muhlestein, L. D., WATRE: A program for computing water and gas released from heated concrete, US DOE Report, Conf-85410, 2, 775-782, 1985
- (15) Matsumoto, M., Simultaneous heat and mass transfer in porous wall ans analysis of internal condensation, Int. Seminar Heat and Mass Transfer, Dubrovnik, 1, 45–58, 1978
- (16) Matsumoto, M., A periodic solution of moisture condensation and re-evaporation process in the building wall, Numerical Methods in Thermal Problems, 1, 819–829, 1985
- ⁽¹⁷⁾ Sakamoto, Y., Watanabe, K., Verification of the simultaneous heat and moisture transfer model using full-scale test wall, J. Archit. PPlann. Environ. Engng, AIJ, 457, 39–47, 1994
- (18) Huang, C. L. D., Multi-phase moisture transfer in porous media subjected to temperature gradient, Int. J. Heat and Mass Transfer, 22, 1295–1307, 1977
- ⁽¹⁹⁾ Wittmann, F. H., Hollenz, C, On the significance of electroosmosis in hardened cement paste, Cement and Concrete Research, 4, 389–397, 1974
- ⁽²⁰⁾ Wittmann, F. H., Kann das Prinzip der Elektroosmose zur Trockenlegung von Mauerwerkk angewendet werden?, B+B, 4(4), 126–132, 1981
- ⁽²¹⁾ Masuda, Y., Tadano, H., Prediction model for progress of concrete carbonation, France-Japan Workshop on Mass and Energy Simultaneous Transfer, Tsukuba, No.11, 13p, 1992
- Saetta, A. V., Schrefler, B. A., Vitaliani, R. V., The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, Cement and Concrete Research, 23, 761–772, 1993
- (23) 小林一輔, 宇野祐一, コンクリートの炭酸化のメカニズム, コンクリート工学論文集, 1(1), 37-49, 1990
- (24) 小林一輔, 白木亮司, 河合研至, 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物、硫黄化合物及びアルカリ化合物の移動と濃縮, コンクリート工学論文集, 1(2), 69-82, 1990
- ⁽²⁵⁾ Saetta, A. V., Scotta, R. V., Vitaliani, R. V., Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete, ACI Material J., 90(5), 441–451, 1993
- ⁽²⁶⁾ Houvenaghel, G., Water and salt transport in porous media, Int. Workshop Mass Energy Transfer and Deterioration of Building Components, Paris, 463–468, 1995
- ⁽²⁷⁾ Andrade, C., Calculation of chloride diffusion coeficients in concrete from ionic migration measurements, Cement and Concrete Research, 23, 724–742, 1993
- ⁽²⁸⁾ Ali, M. G., Migration of ions in concrete due to cathodic protection current, Cement and Concrete Research, 22, 79–94, 1992
- ⁽²⁹⁾ Xu, Z., Hooton, R., Migration of Alkali ions in mortar due to several mechanisms, Cement and Concrete Research, 23, 951–961, 1993
- (30) Gilpin, R. R., A Model of the "Liquid-Like" layer between ice and a substrate with application to wire regelation and particle migration, J. Colloid Interface Sci., 68 (2) 235-51, 1979
- ⁽³¹⁾ Kuroda, T., Theoretical study of frost heaving Kinetic process at water layer between ice lenze and soil particles, Proc. 4th Int. Symp. Groung Freezing, Sapporo, 39–45, 1985