

RC 構造物の塩害防止に関する研究 (その 3)

——実大模擬試験体による保護塗装の効果と耐久性に関するモニタリング試験結果——

守屋 正裕 川地 武

Study on Prevention of Salt Damage in Reinforced Concrete (Part 3)

——Results of Monitoring Tests Related to Durability and
Effect of Coatings Using Full-size Simulated Models——

Masahiro Moriya Takeshi Kawachi

Abstract

This paper describes the results of monitoring tests using full-size simulated models related to durabilities of coatings and effect of surface coating of concrete for preventing penetration of salts transported by sea breezes. The results after 5 years were as follows: ① Chloride contents of uncoated concrete models were gradually increased by penetration of salt at the surface layer to a depth of about 15 mm. However, in various cases where coatings had been applied to concrete surfaces, penetration of salt was effectively prevented. ② About 55 % of total chlorides in the concrete after salt penetration of an uncoated surface exists as insoluble Friedel's salt, and the other 45 % as water-soluble chloride. ③ After measurement of half-cell potentials, polymer cement mortar for repairing damaged concrete was judged to be good in inhibiting further corrosion of the reinforcement. ④ Comparative studies were performed on three kinds of coatings and it was proved that deterioration started at the surface of the top coating after a few years.

概 要

臨海地に建つ RC 構造物の塩害防止塗装について、本報では、塗装の効果と塗膜の耐久性を検証する観点から、実大模擬試験体での長期モニタリング試験の経過 5 年までの結果を報告している。

① 無塗装試験体ではコンクリート表層の深さ 15 mm までの範囲で、経年的な塩分の浸透増加傾向が認められたが、塗装試験体では塩分の増加はなく、塩分遮断効果が確認できた。② 無塗装コンクリートの塩分浸透量は 800~3,300 (NaCl mg/m²・yr) で、全塩分のうち可溶性塩分は約 45% であった。③ 鉄筋腐食箇所を防錆補修材で修復した模擬部材で、自然電位測定と目視調査で防食効果が確認された。④ 保護塗膜(いずれも複層形で、主材がアクリルゴム、ウレタンゴム、特殊セメント系の 3 種類) について劣化状況を把握した。外観維持および保護機能は保持されているものの、トップコート層の劣化が進んできており、塗材によって劣化程度に差が見られた。

1. はじめに

臨海地の RC 構造物では、海からの飛来塩分の影響によって、コンクリート中の鋼材(鉄筋)に腐食が誘発される場合があり、RC 構造物の塩害あるいは環境塩害と呼ばれる。塩害防止法の一つとして、塩分や酸素などの腐食因子を効果的に遮断する保護仕上塗装が有効である。

既報(その 1)¹⁾では、塗膜による酸素の透過抑制とそれによる腐食抑制効果についての電気化学的な実験検討結果を報告した。(その 2)²⁾では、24種類の塗装系について塩分遮断効果の実験検討結果を報告した。これらを参考にしながら実際の構造物に適した塗材と塗装仕様を選定し、すでに実工事への適用も行なっている。

本報では、塩害防止の観点から、塗膜による保護効果と塗膜の耐久性および鉄筋の防錆補修材の効果に関して、実大模擬試験体を使ったモニタリング試験の 5 年までの

結果について報告する。

なお、このモニタリング試験は、原子力発電所の PCCV を模擬したコンクリート試験体を使って、塗装あり、なしの条件で、試験体を臨海地に暴露し、最長 20 年間にわたって諸性状を追跡調査するというものである。コンクリート物性の調査経過については、すでに報告³⁾が行なわれている。

2. 試験体

2.1 塗装材料と塗装仕様

保護仕上塗材として、実機用に選定した 2 種類(A, U とする)と参考用の 1 種類(C とする)を供試している。いずれも複層仕上塗材で、下塗材、主材、仕上材(トップコート)で構成される。A は主材がアクリルゴム系、U はウレタンゴム系である。C は主材が特殊樹脂とセメントの混合系である。また、トップコートはいずれもア

クリルウレタン樹脂系で、メーカーはそれぞれ異なる。これらを、下地調整材（工法）との組合わせで表-1に示す計5種類の条件で試験体に塗り分けている。

2.2 コンクリート試験体の種類

表-2に示す10体である。調査を表-3に示す。このうち、9体がPCCVのマスコンクリートを模擬しており、設計基準強度（Fc）が420 kgf/cm²で、冬期打設（WA, WB）と夏期打設（SA, SB）がある。他の1体（N）は、一般建屋用のコンクリートで、設計基準強度が300 kgf/cm²である。

コンクリートの材料、調合、打込み条件および強度特性の経年変化については別報³⁾に示されている。

これらのうち Fc=420 kgf/cm² の3体に保護上塗装を施している。また、1体は、後述のように鉄筋腐食箇所の補修を模擬して鉄筋を防錆補修材でコンクリート中に埋込んでいる。

2.3 遊離塗膜試験体

塗膜のサンプリングができるようにした試験体である。スレート板にクラフトテープを貼ってその上に前記3種類（A, U, C）の保護上塗材を塗装し、調査の都度テープ上で塗膜を剥がして採取できるようにしている。この試験体は南向き仰角45度で暴露している。

2.4 鉄筋埋込み試験体

図-1に示すように、鉄筋を防錆補修材でコンクリート試験体に埋込み（かぶり10mm）、保護塗装をせずに暴露している。鉄筋はあらかじめJIS Z 2371の方法による塩水噴霧処理で全体に層状の錆が生成するまで腐食させ、埋込み時に浮き錆をワイヤーブラシでケレンしたもの（発錆鉄筋）と錆させていないもの（錆なし鉄筋）の2種類を3本+1本の組合わせで同一面の4箇所に埋設している。鉄筋の端部には、自然電位の測定用にリード線を取付けてある。なお、発錆鉄筋表面の残留塩分量は、埋込み直前のケレンした状態で6.8 mgNaCl/100cm²であった。使用した防錆補修材は、アルカリ付与剤、亜硝酸塩系防錆剤（液体）、防錆ペースト（防錆剤を添加したポリマーセメントペースト）、充填モルタル（ポリマーセメントモルタル）で構成されている。

3. 暴露環境条件

試験体の暴露状況を写真-1に示す。暴露場所は佐賀県の日本海に面した高台で、海岸線からの最短直線距離は約200mである。飛来塩分量は、磁器板の垂直面に付着した塩分を水に溶解してイオンメータで自動測定する方法で、毎日1回測定したデータによると、100 mgNaCl/m²・day以下の日が年間250日前後、100~400が75日前後、400以上が35日前後で、比較的過酷な塩害環境にある。

4. 調査項目と調査方法

4.1 塗膜の劣化状況調査

暴露試験開始の初期、1年後、2年後、5年後に次の

表-1 塗装材の種類と内容

種類	記号	内 容
素地調整	—	サンダ掛け⇒高圧水洗⇒半日~2日放置（共通処理）
下地調整	R	アルカリ付与剤(0.6kg/m ²)⇒防錆剤(0.5kg/m ²) ⇒SBR系PCM(1~2mm)
	K	アクリル系PCM(4kg/m ²)
	M	アクリル系PCM(1.5~2kg/m ²)
保護上塗	H	アクリル系PCM不陸修正⇒アクリル系PCM(2kg/m ²)
	A	塩素化樹脂下塗材(0.3kg/m ²)⇒アクリル系主材(2.7kg/m ²) ⇒アクリルウレタン仕上材(0.5kg/m ²)
	U	エポキシ下塗材(0.2kg/m ²)⇒ウレタン系主材(2.0kg/m ²) ⇒アクリルウレタン仕上材(0.35kg/m ²)
	C	特殊PCM主材(2kg/m ²) ⇒アクリルウレタン仕上材(0.46kg/m ²)
組合わせ	R+A, R+U, K+A, M+U, H+C(計5種類)	

◎PCM：ポリマーセメントモルタル

表-2 コンクリート試験体の種類

設計基準強度	打設時期	記号	大きさ(m) 厚さ×幅×高さ	塗装, 補修	分析	物性
420 kgf/cm ²	冬期	WA1	2.0×2.0×3.0	鉄筋模擬補修	○	○
		WA2	1.3×2.5×3.0	なし	○	○
		WB1	1.3×2.0×2.0	R+A, R+U	○	○
		WB2	1.3×2.0×2.0	K+A, M+U	○	○
	夏期	SA1	2.0×2.0×3.0	なし	—	○
		SA2	1.3×2.0×3.0	なし	○	○
		SB1	1.3×2.0×2.0	H+C	○	○
		SB2	1.3×2.0×2.0	なし	—	○
300kgf/cm ²		N	0.8×1.8×1.2	なし	○	○

◎分析：中性化, 塩分含有率の調査 物性：圧縮強度, 弾性係数の測定

表-3 コンクリートの調合

試験体の種別	WA, WB	SA, SB	N
設計基準強度(kgf/cm ²)	420		300
水/セメント比(%)	41		54
空気量(%)	4		4
スランプ(cm)	10		12
セメント量(kg/m ³)	400	398	308
水量(kg/m ³)	164	163	166
細骨材量(kg/m ³)	735	740	832
粗骨材量(kg/m ³)	1,056	1,059	1,076
混和剤量(kg/m ³)	1.00	0.99	0.77

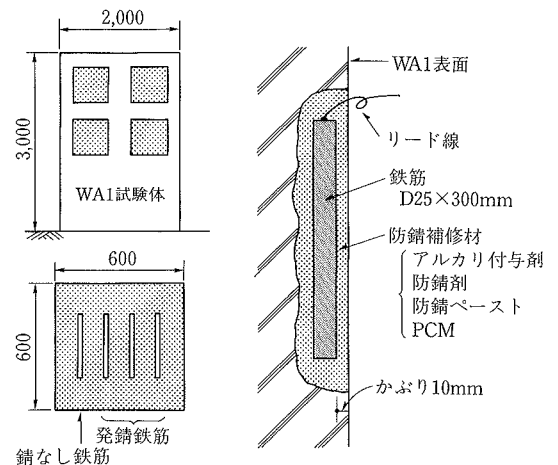


図-1 補修模擬試験体の鉄筋埋込み状況

内容について調査を行なった。

(1) 外観 試験体の外観を入念に目視観察し、膨れやひび割れなどの有無を調べた。

(2) 付着力 塗膜面に4×4 cmのアタッチメントを接着して、塗膜面に垂直に引張る方法で測定した。

(3) 光沢度 採取した遊離塗膜の表面を軽く水洗した後、JIS K 5400「塗料一般試験方法」の60度鏡面光沢度の測定法によって測定した。

(4) チョーキング（白亜化） 現地において目視および指触で調査するとともに、表面の風化物を透明粘着テープで採取して実験室に持ち帰り、光学顕微鏡で付着物を調査した。詳細は後述する。

(5) 表面の電子顕微鏡観察 塗膜表面の一部を走査電子顕微鏡（SEM）で観察し、表層塗膜の劣化状況を微視的に調査した。

(6) 物性 遊離塗膜について、JIS A 6021「屋根用塗膜防水材料」の方法で、伸び率、引張り強さを測定した。

4.2 コンクリートの調査

(1) サンプルング 5種類の塗装面から各3本、無塗装試験体の3体から各3本、合計24本のコアサンプル（直径10 cm、長さ約25 cm）を調査の都度（暴露初期、2年後、5年後）採取し、以下の調査を行なった。

(2) 中性化深さ サンプルを圧縮試験機で割裂し、その破面に1%フェノールフタレイン溶液を噴霧して、中性化層の厚さを測定した。

(3) 塩分含有率 中性化深さの測定後に、表面からの深さごとに厚さ1.5 cmのサンプルをドライカットで切り出し、塩分含有率を分析した。

分析法は、日本コンクリート工学協会の「硬化コンクリート中に含まれる塩分量の分析方法（案）」によった。ただし、切断片が小さく、骨材の偏在によるデータのバラツキが予想されるので、1:100 HCl抽出によるCa量の分析も行ない、次式によってセメント重量に対する塩分（NaCl）量の割合に換算して評価した。

$$X = (A_{Cl}/A_{Ca}) \cdot (NaCl/Cl) \cdot (Ca/CaO) \cdot (C_{CaO}/100) \times 100$$

X：塩分含有率（NaCl/cement %）

A_{Cl}, A_{Ca}：Cl, Caの含有率分析値（%）

C_{CaO}：セメントのCaO含有率（%）

この場合、骨材からのCaの溶出は負の誤差要因となるが、今回のように使用骨材が石灰岩系でなければその影響はわずかで無視できる。

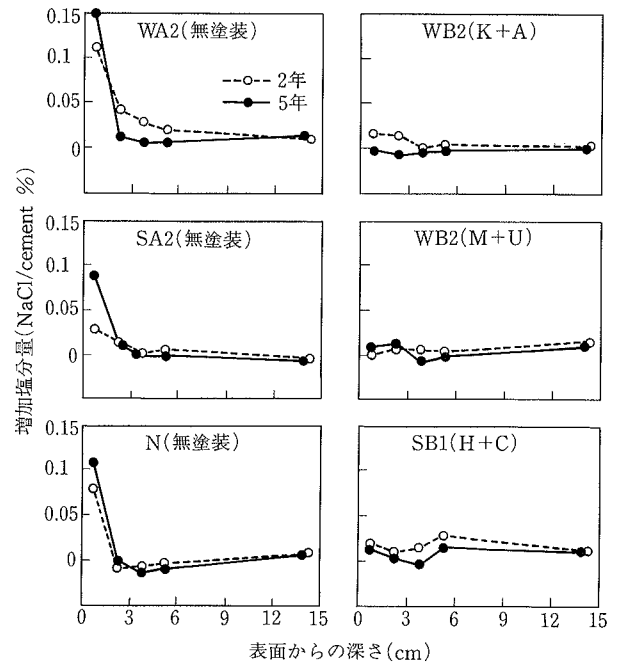
4.3 埋込み鉄筋の調査

(1) 自然電位測定 鉄筋の防食状態を非破壊で調査する方法として適用した。Ag/AgCl/Sat.KCl電極を照合極とし、内部抵抗の高いエレクトロメータとの組合わせて測定した。原理や測定法の詳細については既報⁴⁾に示している。

(2) 目視調査 経過5年で1箇所の鉄筋（4本）を斫り出して、腐食の進行有無を目視調査した。



写真一 試験体暴露状況



図二 塩分含有率の深さ分布

5. 調査結果と検討

5.1 塗膜による保護効果

5.1.1 中性化の抑制 一般建屋のコンクリートを想定したFc=300 kgf/cm²の試験体（無塗装）は5年経過で平均6.7 mmの中性化が見られている。しかし、PCCV用のFc=420 kgf/cm²の試験体は、無塗装面でもまだ計測できるほどの中性化は生じていない（0.5 mm以下）。この両者の差異はコンクリートの品質（調合）の違いによると考えられる。当然、塗装面（Fc=420 kgf/cm²）では全く中性化が見られず、したがって、現状ではまだ塗膜の中性化抑制効果が判定できる段階には至っていない。

5.1.2 塩分浸透の抑制 各試験体の塩分含有率（全塩分）の深さ分布を図-2に例示する。

無塗装の試験体では、表面から深さ1.5 cmの範囲において経年的な塩分の増加傾向が見られ、飛来塩分の浸透蓄積が明瞭である。一方、塗装試験体では、分析誤差による多少の変動はあるものの塩分の増加は認められず、塗膜による遮塩効果が発揮されていると判断される。図を割愛した他の塗装面でも同様である。

既報⁵⁾の室内試験結果によると、複層塗膜は遮塩性に優れており、今回の結果はそれを裏づけている。

5.2 塩分蓄積の挙動

5.2.1 塩分量の増加傾向 無塗装試験体の表層 15 mm の範囲における経年的な塩分増加傾向を図-3 に示す。

相対的に中性化の進行が早い $F_c=300 \text{ kgf/cm}^2$ の試験体の方が塩分も浸透し易いと予想したが、必ずしもそうではなかった。これは、試験体配置上の位置的な関係によると思われる。 $F_c=300 \text{ kgf/cm}^2$ の試験体は海の方から見て他の試験体の陰になる位置にあり、潮風の影響を受けにくくなっている。

図-3の結果をもとに塩分増加量を次式でコンクリートの表面積あたりに換算することができる。

$$Y=C \cdot \Delta x \cdot T \cdot 10^2$$

Y: 塩分浸透量 (NaClmg/m^2)

C: 単位セメント量 (kg/m^3)

Δx : 塩分量の増加した深さ範囲における平均塩分含有率の増加分 (NaCl/cement \%)

T: Δx に対応するコンクリートの厚さ (cm)

計算の結果、塩分浸透量は2年で、 $1,600 \sim 6,700 \text{ mg/m}^2$ 、5年で $5,000 \sim 9,000 \text{ mg/m}^2$ 、年間およそ $800 \sim 3,300 \text{ mg/m}^2$ である。

5.2.2 全塩分と可溶性塩分の比率 図-4には、5年経過時の分析データをもとに、全塩分量と可溶性塩分量の関係を示している。コンクリート中に侵入した塩化物は、その一部がセメント水和鉱物と反応して固定(不溶化)する現象が知られている。鉄筋の腐食に関与するのは固定されていない残りの塩分すなわち可溶性塩分である。

文献⁶⁾によると、塩分の一部はセメント中の C_3A (トリカルシウムアルミネート) との反応による Friedel 氏塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) やエトリンガイトに類似した組成の複塩 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) として固定され、さらには C_3S (トリカルシウムシリケート) の水和物中にも取込まれると言われている。

モルタルに混入した塩分が固定される割合について、室内実験の結果を以前に報告⁷⁾しているが、自然暴露条件での調査例は既往の文献に報告例がほとんどない。

今回のデータによると、全塩分量の約55%が不溶化し、約45%が可溶性で、高い相関が見られる。

所定量の塩分をあらかじめ混入したモルタルでの実験結果⁸⁾によると、塩分混入量が増加するほど塩分固定率(全塩分量に対する固定塩分量の割合)は漸減し、可溶性塩分の割合が漸増する傾向にあった。塩分混入量が今回の試験体における全塩分量に匹敵する(セメント量に対する NaCl 量として0.2%前後)ところでの塩分固定率は約50%で、今回のモニタリングの結果とほぼ一致している。

5.3 塗膜の耐久性

5.3.1 外観変化 供試塗膜のトップコートは、いずれもアクリルウレタン系の樹脂がベースで、7年前後での塗替えを想定している。5年間の追跡調査の結果による

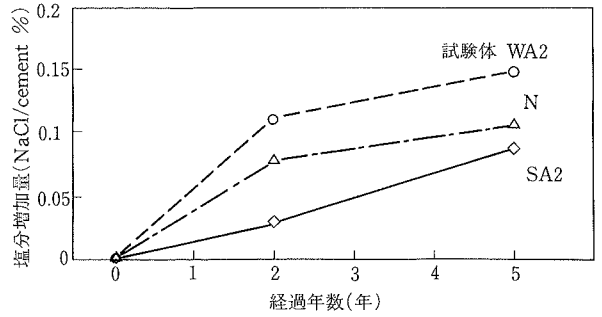


図-3 無塗装表層部の塩分量の経年変化

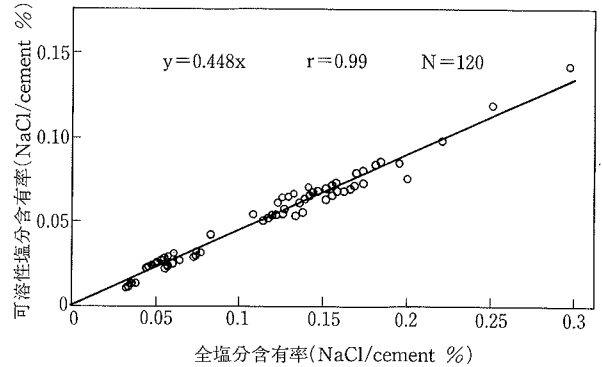


図-4 全塩分量と可溶性塩分量の関係

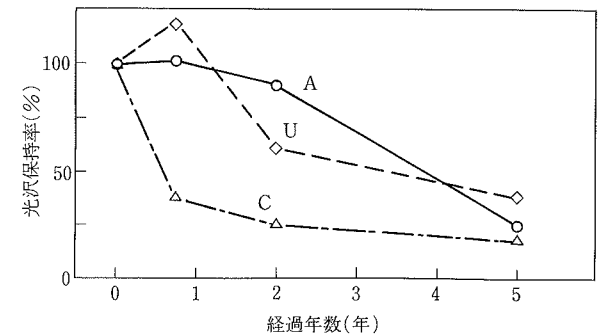


図-5 塗膜の光沢変化

と、膨れや剥離、ひび割れなどの異常な劣化症状はいずれの塗膜面にも見られていない。しかし、自然劣化の兆候として艶の低下や白亜化が明らかに認められた。

5.3.2 光沢度、白亜化 光沢度の変化を光沢保持率(光沢度の初期値に対する割合)の推移として図-5に示す。Cは、最も早く光沢低下が生じ、他のA、Uと比べて耐候性が劣っている。

白亜化は、塗膜面に粘着テープを貼って剥がし、粘着面に付着してくる塗膜風化物の量を顕微鏡で約10倍に拡大して観察し、相対的に比較する方法を試験的に適用して評価した。同一箇所でも1回ごとにテープを替えながら5回の採取を行なっている。白亜化が進み、塗膜表面の風化が著しいほど、塗膜風化物が繰返しテープ面に付着してくる。この様子を写真-2に例示する。同写真でも明らかのように、Cの白亜化が著しく、AとUはほぼ同等であった。

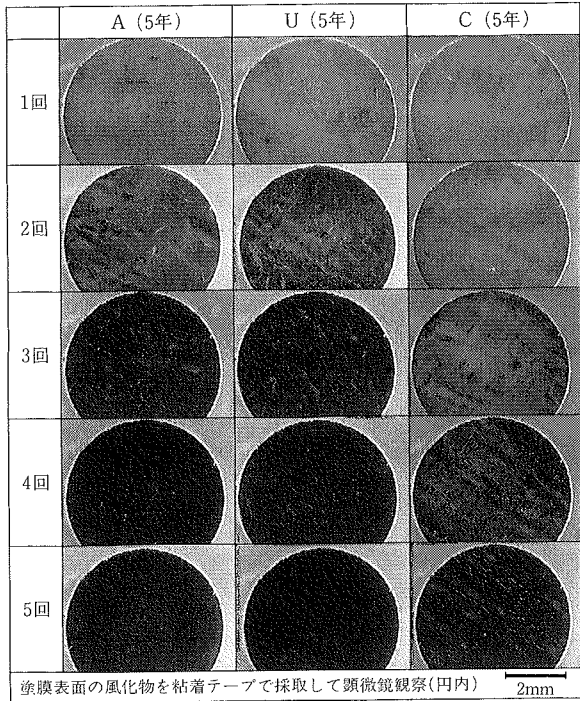


写真-2 塗膜の白亜化調査写真

同じアクリルウレタン樹脂系に分類されるトップコートでも、メーカーによって組成や品質が異なり、その差が耐久性に影響しているようである。成分組成に立ち入った耐久性の検討も別途試みている⁸⁾。

5.3.3 表面状態の微視的变化 SEMによる塗膜表面の2次電子像を写真-3に示す。白い粒状に見えるのが顔料の酸化チタンである。暴露前は顔料粒子が樹脂の内部に埋没してほとんど目立たないが、樹脂の劣化によって明瞭に確認できるようになる。さらに劣化が進むと深さ方向にも樹脂が破壊された粗雑な組織に変わっていく。観察結果によるとAとUは同程度の劣化状態であるが、Cは劣化がより進んでいる。

写真-4は、5年経過したAの表層断面である。微視的な劣化はごく表層のみに生じている様子が分る。

5.3.4 付着力の変化 暴露初期と5年後の塗膜の付着力測定の結果を図-6に示す。

破断状況はいずれも主材層内部もしくは下地調整材内部での凝集破壊であった。5年後の付着力は初期と比べてほぼ同等かそれ以上で、経年劣化の様子は無い。

なお、JIS A 6910によると、標準状態における付着力について、Cに相当するポリマーセメント系は5.0以上、A相当の合成樹脂エマルジョン系は7.0以上、U相当の合成樹脂溶液系は10.0以上（いずれもkgf/cm²）の規定がある。試験結果はほぼそれを満たしている。

5.3.5 物性変化 複層塗膜としての伸び率、引張強さの経年変化を図-7に示す。主材の材質の違いによって3種類の塗膜はそれぞれ初期の物性が異なっている。AおよびUは、伸び率が暴露1年までの間にある程度低下し、その後は安定している。初期のこの変化は樹脂の架

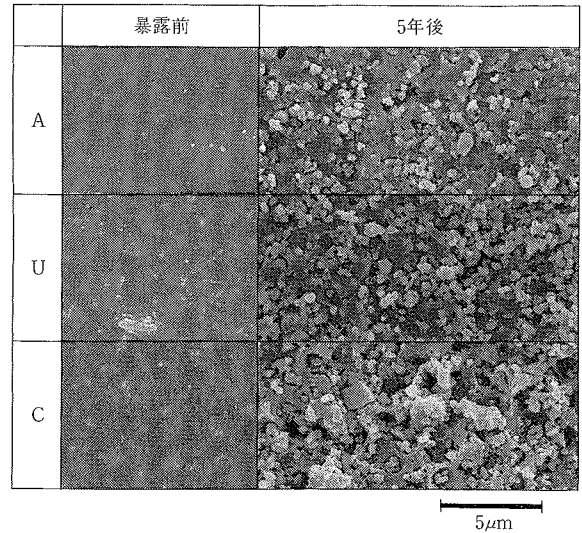


写真-3 塗膜表面のSEM写真（2次電子像）

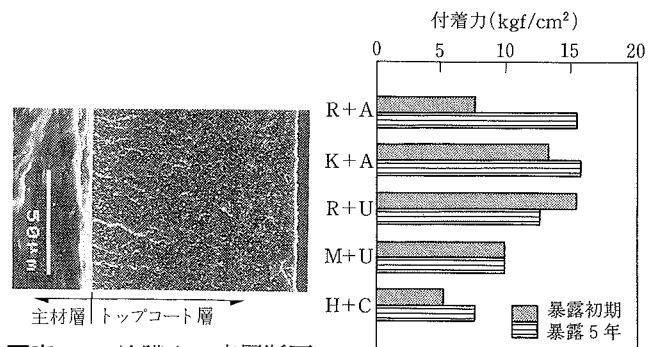


写真-4 塗膜Aの表層断面

SEM写真(暴露5年) 図-6 塗膜付着力測定結果

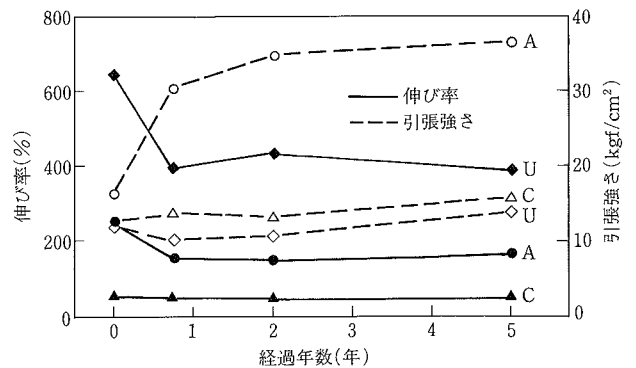


図-7 複層塗膜の物性変化

橋反応の進行によると考えられ劣化とは言えない。他方Cは、他の2種類と比べてもともと伸び率が非常に小さく、経年変化も少ない。引張強さは、暴露1年にかけてのAの増加が目立っている。

複層塗膜としての伸び性能は、下地コンクリートの動きに対する追従性を保証する点で重要な特性である。コンクリートは温度変化や乾燥収縮によって、異種部材取合部等での動きが比較的大きく、保護塗膜はその動きに追従してひび割れの発生しない柔軟性が要求される。したがって、環境遮断性や耐候性が損なわれない範囲で伸

び率が大きく強靱な塗膜が望ましい。

JIS A 6910の中で、性能区分によって「防水形」に相当する複層塗材は、伸び率が120% (20°C) 以上と規定されている。AとUは5年経過後もこの規格値を満たしている。

なお、複層塗膜においては、トップコート層が紫外線等の劣化要因を遮断し、主材層を保護するという役割も担っている。複層塗膜の物性からみて、A、Uにおけるその保護機能は5年経過後も良好に維持されていると判断される。

5.4 防錆補修材の効果

5.4.1 自然電位の推移 測定結果を図-8に示す。補修材で鉄筋を埋込むと同時に暴露を開始して、電位測定を行なった。試験開始から約1年間にわたって電位は次第に貴（カソード）の方向へ変化している。この間の電位変化は、鉄筋表面が補修材のアルカリと腐食抑制剤の作用によって徐々に不動態化していく過程を示している。さらにその後は、不動態化した状態の貴な電位で安定している。また、あらかじめ塩水噴霧処理で強制的に腐食させた鉄筋と錆させていない鉄筋とで電位の推移に顕著な差異は認められない。これらの様子から、適用した補修材の効果は十分に発揮されていると判断される。

5.4.2 目視確認 暴露5年で、一部の鉄筋を研り出し、腐食の有無を目視確認した。

錆のない健全な状態で埋込んだ鉄筋は、5年後も全く発錆が認められなかった。強制的に腐食させて除錆後に埋込んだ鉄筋は、埋込み時の薄い錆が認められたものの腐食が進行している様子は見られなかった。したがって防食状態は良好と判断され、電位測定による判定結果を裏づけている。

6. まとめ

臨海地におけるRC構造物の塩害を防止する観点から、塗装による保護効果の検証、塗膜の耐久性把握、防錆補修の効果確認を主な目的として、実大模擬試験体を使った経過5年までの追跡調査結果をまとめた。明らかとなった要点は次のようである。

- ① 無塗装試験体では、表層15mmの範囲で塩分量の経年的な増加が認められ、年間およそ800~3,300 mgNaCl/m²が蓄積してきている。
- ② 侵入塩分のうち、約55%がセメント鉱物との反応によって不溶化している。この固定率は、今後侵入塩分量の増加に伴って減少すると予想される。
- ③ 保護仕上塗装によって、塩分の侵入は期待通り良好に防止できており、塗装の効果が検証できた。
- ④ 塗膜面にひびわれや剥離、ふくれなどの異常な劣化症状は認められないものの、トップコート層の表層には経年劣化の兆候が見られた。また、同じアクリルウレタン系のトップコートでもメーカーによって劣化の程度に差が見られた。
- ⑤ 複層塗膜としての伸び性能や付着性は現状でも劣

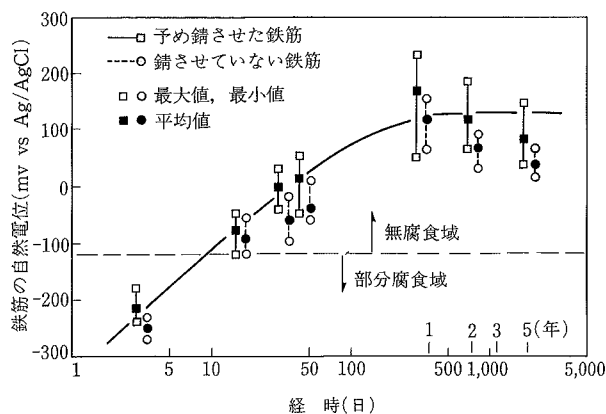


図-8 補修材で埋込んだ鉄筋の電位測定結果

化の兆候はなく、主材層を保護するトップコート層の機能が十分に発揮されていたと考えられる。

⑥ 鉄筋腐食箇所の防錆補修効果は十分に発揮されており、自然電位測定による調査も有効であった。

⑦ 今後の課題として、トップコートの適切な塗替え時期を判定する方法の確立や複層塗膜としての特性を損なわずにトップコートの耐久性をさらに向上させる塗材組成の検討などが必要と考えられる。

謝 辞

このモニタリング試験は、九州電力(株)玄海原子力発電所建設所の御下命によって実施したものである。末筆ながら、多大な御助言、御配慮をいただいた同建設所の皆様に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 喜田, 守屋, 住野: RC構造物の塩害防止に関する研究(その1), 大林組技術研究所報, No. 34, p. 82~86, (1987)
- 2) 喜田, 守屋: 同上(その2), 大林組技術研究所報, No. 36, p. 134~137, (1988)
- 3) 大池, 井上, 他: PCCV用高強度マスコンクリートの強度管理に関する実験的研究(その1~9), 日本建築学会大会梗概集, 最新報告はp. 269~270, (1990)
- 4) 例えば, 喜田, 守屋, 黒木: 鉄筋腐食の非破壊診断法の開発(その2), 大林組技術研究所報, No. 38, p. 49~53, (1989)
- 5) 守屋, 喜田: RC構造物の塩害防止用保護塗材に関する研究—各種塗材の遮塩性能の比較—, 防錆管理, p. 211~216, (1989)
- 6) Nemat Tenoutass: The hydration mechanism of C₃A and C₃S in the presence of Calcium Chloride and Calcium Sulfate, Proc. 5th International Symposium of the Chemistry of Cement, (1968)
- 7) 喜田, 守屋: 土木建築における腐食に関する研究(その6), 大林組技術研究所報, p. 130~134, (1980)
- 8) 川地, 守屋, 浅見, 他: 防水形複層仕上塗材の耐久性に関する研究(その1~3), 日本建築学会大会梗概集, p. 331~336, (1991)