

論文 セメントペーストの電気伝導率と粗大毛細管空隙空間構造の対応

内藤 大輔^{*1}・五十嵐 心一^{*2}・柴山 舞^{*1}

要旨: 電気泳動法により測定した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から得られる粗大な毛細管空隙の幾何学的特徴の関係から、系全体の物質移動特性の把握を試みた。その結果、高水セメント比の場合においては、粗大毛細管空隙は、物質の連続した移動経路となり、その特徴が物質移動特性を反映することが示唆された。一方、低水セメント比の場合においては、粗大毛細管空隙は非連結性の毛細管空隙として存在することが考えられ、物質移動特性を粗大毛細管空隙の幾何学的特徴のみで把握することは困難なようである。

キーワード: 反射電子像, 2点相関関数, 電気伝導率, 粗大毛細管空隙, 空間構造, 物質移動特性

1. 序論

コンクリートの耐久性は、二酸化炭素や酸素などの気体拡散や塩化物イオンあるいは硫酸イオンといったイオンの拡散、また水分の浸入（透水性）など、セメントペーストの細孔中の物質移動特性に強く支配される。このような物質移動特性は、毛細管空隙率のみならず毛細管空隙同士の連結性や連続経路の存在と密接に関係することが知られている。このため、古くからセメントペーストの毛細管空隙構造を適切に評価して、コンクリートの耐久性を推定しようとする検討が行われてきた。

セメント系材料の電気伝導率の測定は、物質移動特性と毛細管空隙構造の関係を、特に系の連続性に着目して推定することが可能である。また、直流回路による電気伝導率の測定は、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、その有用性が指摘されている¹⁾。たとえば、McCarterら²⁾は、この手法を用いて異なる水セメント比で作製したコンクリートの電気抵抗値を測定し、同じ材齢において、水セメント比が高くなるほど電気抵抗値が小さくなることを示している。また、Nokkenら³⁾は水銀圧入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いる。しかし、水銀圧入法においては、毛細管空隙の連続性の評価は可能であるが、測定原理上、微細な毛細管空隙率を過大評価する可能性も考えられ、細孔径分布の解釈に注意を要することも知られている³⁾。

著者らがこれまで積極的に取り組んできた反射電子像の画像解析法は⁴⁾、画像の分解能以上の毛細管空隙を直接観察できる点で有用である。この手法に、2次のステレオロジーパラメータを導入することで、2次元断面から3次元空間構造の総量以外の様々な幾何学的特徴を定量的に推定することができる。また、著者ら⁵⁾は2次

のステレオロジーパラメータである2点相関関数から得られる物質移動特性（透水性）に関するパラメータと、セメントペーストの透水係数の間には相関性が存在することを指摘している。セメント系材料の物質移動特性と毛細管空隙構造の関係については、たとえば Wongら⁶⁾が、反射電子像の画像解析により得られる、比較的径の大きな毛細管空隙の体積率が、モルタルの透水係数や拡散係数あるいは吸水性と密接に関連し、そのような粗大な毛細管空隙の特徴はセメント系材料の物質移動特性を表わすパラメータとなり得ると述べている。しかし、その一方で、耐久性を評価する指標となる物質移動特性は、対象とする物質によってその移動機構も大きく異なると考えられるため、Wongら⁶⁾が述べるような粗大な毛細管空隙が、これに関与する程度も異なる可能性がある。

本研究では、反射電子像の画像解析法から得られる画像の分解能以上の毛細管空隙の幾何学的特徴と、セメントペーストの物質移動特性の関係を、電気泳動法により得られる電気伝導率の変化の観点から明らかにし、粗大毛細管空隙構造の系全体の物質移動特性への関与の程度について検討することを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料およびセメントペーストの配合

表-1 に使用した普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）の化学成分を示す。JIS R 5201 および JSCE-F506 に従って、水セメント比が0.25、0.40、0.50 および 0.60 のセメントペーストを練り混ぜ、

表-1 セメントの化学成分 (%)

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

*1 金沢大学大学院 自然科学研究科社会基盤工学専攻 (正会員)

*2 金沢大学教授 理工学域環境デザイン学類 博(工) (正会員)

直径 100mm×高さ 200mm の円柱供試体を作製し、直ちに 20℃の温度下に静置した。なお、水セメント比が 0.25 のセメントペーストについては、ポリカルボン酸系の高性能 AE 減水剤をセメント質量に対して 0.5%添加した。それぞれの供試体を打設後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで 20℃の水中養生を行った。

2.2 反射電子像観察試料の作製

材齢 1, 7, 28, 91 日にて供試体中央部より試料を切り出し、これをエタノールに浸漬することにより、水分とエタノールの置換を行った。さらに、エタノールと t-ブチルアルコールの置換を行った後、凍結真空乾燥を施した。その後、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸させた。樹脂の硬化後、表面を耐水研磨紙およびダイヤモンドスラリーを用いて注意深く研磨し、金パラジウム蒸着を行って、反射電子像観察試料とした。

2.3 反射電子像観察および画像解析

走査型電子顕微鏡を用い、観察倍率 500 倍にて無作為に抽出した 10 断面の反射電子像をパーソナルコンピュータに取り込んだ (図-1(a))。1 画像は、1148×1000 画素からなり、1 画素は約 0.22μm に相当する。取得した反射電子像に対し、グレースケールに基づく 2 値化処理を行い、未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙 (径 0.22μm 以上) を抽出した 2 値画像を得た (図-1(b))。2 値画像の画素数を計数して得られた面積率を、対象材料の組織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。また、求めた未水和セメントの体積率 (VC_{BEI}) および配合時のセメントの体積率 (VC₀) から水合度 α_{BEI} を式 (1) により算出した。

$$\alpha_{BEI} = 1 - \frac{VC_{BEI}}{VC_0} \quad (1)$$

2.4 2 点相関関数

(1) 定義

2 点相関関数とは、ある一定の長さの線分を画像上にランダムに落とした時に、その両端が同一相に載る確率であり、3 次元空間構造の分布特性を評価する確率関数である。今、セメントペースト中の粗大毛細管空隙を P

とし、任意の点 (x_i=1,2,...,n) に関して次のような指示関数 I(x_i) を定義する。

$$I = \begin{cases} 1 & (x_i \in P) \\ 0 & (x_i \notin P) \end{cases} \quad (2)$$

x_i ∈ P である確率を P{I(x_i)=1} と書くことにすると、任意の長さの線分 r の両端 x_i, x_j が同一相に載るということは、同時確率 P{I(x_i)=1, I(x_j)=1} で与えられ、これより 2 点相関関数 S₂^(P)(r) は式 (3) で定義される⁷⁾。

$$S_2^{(P)}(r) = \langle I(x_i)I(x_j) \rangle \\ = P\{I(x_i) = 1, I(x_j) = 1\} \quad (3)$$

ここに、r=|x_j-x_i| であり、⟨⟩ は期待値を意味する。

一方、2 点相関関数からは、多孔質材料の物質移動特性に関係するパラメータ λ が求められ、その定義は以下の式で与えられる⁷⁾。

$$\lambda = \int_0^\infty [S_2^{(P)}(r) - \{S_2^{(P)}(0)\}^2] dr \quad (4)$$

2 点相関関数の初期値 S₂^(P)(0) は着目相の体積率 V_v (粗大毛細管空隙率) と等しい。一方、関数値は 2 点間距離の増大とともに減少し、理論上は体積率の自乗値に収束する性質を持つ。関数が最初に自乗値と交わるまでの距離はその空間構造を特徴づける距離 (構造距離) を表わし、これは 2 点の相関性がポアソン分布より大きな正の相関を示す範囲 (相関距離) でもある。また、2 点相関関数の初期勾配は、着目相の単位体積当たりの表面積 (比表面積 S_v) に関係づけられ、その定義は式 (5) で表わされる。

$$S_v = -4 \frac{d}{dr} S_2^{(P)}(r) \Big|_{r=0} \quad (5)$$

式(5)より取得した比表面積 S_v および粗大毛細管空隙率 V_v を用いて、粗大毛細管空隙粒子同士の平均距離として、平均自由行程 L を式 (6) により求めた。

$$L = \frac{(1-V_v)}{\left. \frac{dS_2^{(P)}(r)}{dr} \right|_{r=0}} = \frac{4(1-V_v)}{S_v} \quad (6)$$

(2) 計算方法

本研究においては、2 点相関関数を求めるため、放射線テンプレートを用いた (図-1(b))。抽出した粗大毛細

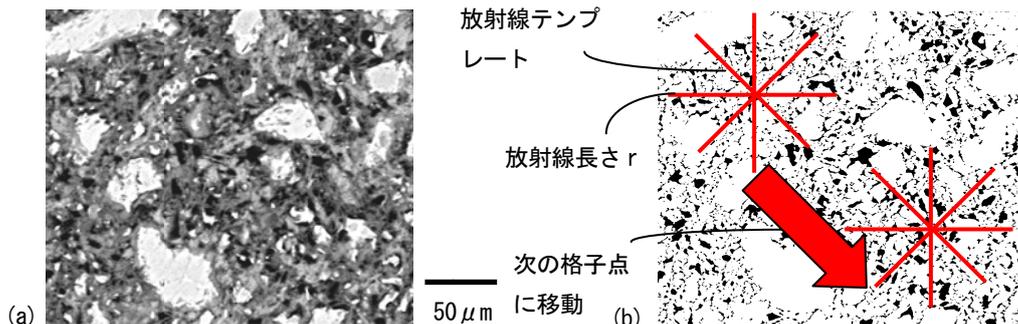


図-1 W/C=0.40-材齢 7 日における反射電子像 (a) と粗大毛細管空隙の 2 値画像上の放射線テンプレート (b)

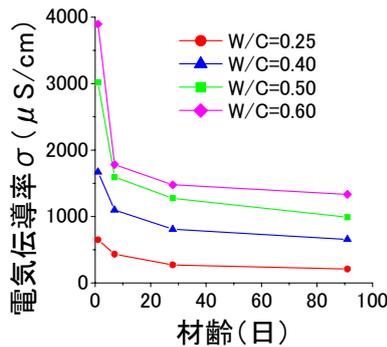


図-2 材齢の進行にともなう電気伝導率の変化

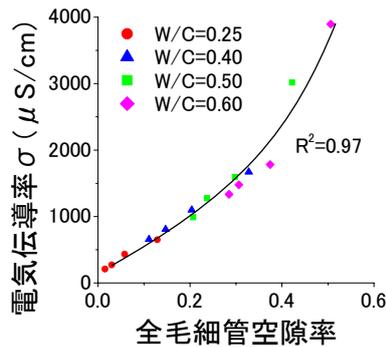


図-3 電気伝導率と全毛細管空隙率の関係

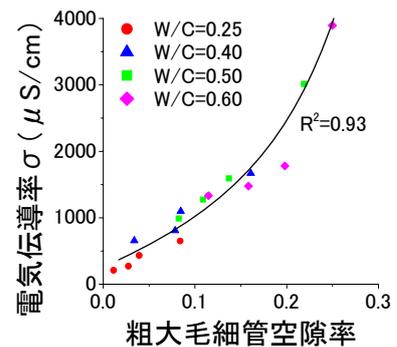


図-4 電気伝導率と粗大毛細管空隙率の関係

管空隙の2値画像に対し、任意の位置に所定の長さ r を持ったテンプレートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が同一相上に乗るか否かを判定した。この操作を画像上の複数の箇所ですべて総点数 10000 点となるまで繰り返した。放射線の長さを 0 から最大 350 画素まで変化させ、それぞれの距離に対応する 2 点相関関数を求めた。

2.5 セメントペースト構成相割合の推定

2.3 で求めた水和水度 α_{BEI} をもとに、Powers の水和水反応モデル⁸⁾により水和水反応生成物量および全毛細管空隙率を求めた。計算された全毛細管空隙率の中には画像解析の分解能以下の空隙も含まれるが、この微細な空隙 (0.22 μm 以下) は本研究における観察倍率では画像解析において検出されない。そこで計算された全毛細管空隙率から画像解析により得られた粗大毛細管空隙率を差し引いて、分解能以下の微細毛細管空隙率を算出し、セメントペースト構成相割合を得た。

2.6 電気泳動法による電気伝導率の測定¹⁾

前述のように、試験方法が簡便であることから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-G571 および ASTM C 1202 に準じて行った。所定材齢前日にて、円柱供試体から直径 100mm×高さ 50mm 程度の円盤型試料を切り出し、供試体側面にエポキシ樹脂を塗布した。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 30V 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¹⁾に基づき、通電開始 15 分後の電流値を用いて、式 (7) により、所定材齢における電気伝導率 σ を算出した。ただし、材齢 1 日の試料に関しては、脱型後ただちに樹脂の塗布を行い、毛細管空隙の完全飽和状態を仮定して、電気伝導率の測定を実施した。

$$\text{電気伝導率 } \sigma (\mu\text{S/cm}) = \frac{I \cdot L}{V \cdot A} \quad (7)$$

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 (cm^2) 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、Taylor⁹⁾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¹⁰⁾のモデルを使用し、細孔溶液の電気伝導率 σ_0 を推定した。なお、高性能 AE 減水剤の使用による細孔溶液の組成の変化¹¹⁾は考慮していない。細孔溶液の電気伝導率 σ_0 とセメントペーストの電気伝導率 σ の間には、Nernst-Einstein 式に基づき、以下に示すような関係を仮定した¹⁾。

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{F} = \phi \cdot \beta \quad (8)$$

ここに、 F は形状係数 (フォーメーションファクター)、 ϕ は毛細管空隙率、 β は毛細管空隙の幾何学的特徴を含んだパラメータを表わす。

3. 結果および考察

3.1 電気伝導率と毛細管空隙率の関係

図-2 は、材齢の進行にともなう電気伝導率の変化を示したものである。いずれの水セメント比においても、材齢の進行とともに電気伝導率は減少するが、その減少割合は水セメント比が小さいものほど小さい。一方、同じ材齢について見ると、水セメント比が小さいセメントペーストほど電気伝導率は小さいことがわかる。水和水反応の進行にともなう硬化体組織の変化と細孔溶液相が最大の伝導相であることを考えると、セメントペーストの電気伝導特性が毛細管空隙と密接に関係することが明らかである。

図-3 は、電気伝導率と Powers の水和水反応モデルから算出した全毛細管空隙率の関係を示したものである。両者の間には指数関数的な相関関係が認められ、セメントペーストの電気伝導特性が毛細管空隙率に強く依存することがわかる。

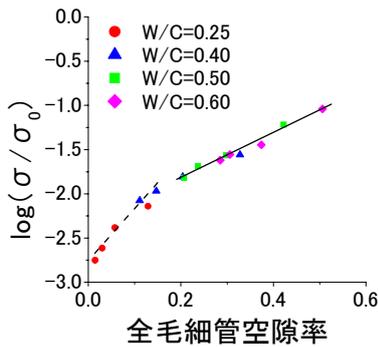


図-5 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と全毛細管空隙率の関係

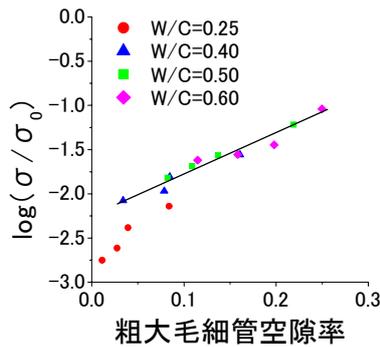


図-6 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と粗大毛細管空隙率の関係

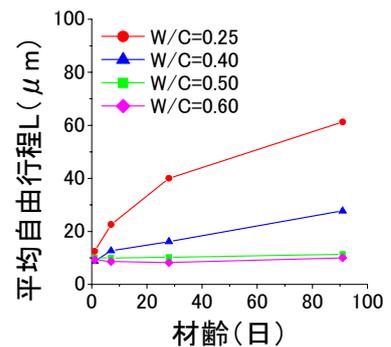


図-7 材齢の進行にともなう平均自由行程Lの変化

図-4は、電気伝導率と反射電子像観察から取得した粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。図-3に示した全毛細管空隙率を対象とした場合と同様に、両者の間には相関性が認められる。コンクリート中の毛細管空隙は、ナノメートルサイズから数100マイクロメートルの非常に広い範囲で存在し、全ての毛細管空隙が物質移動に関与するとは限らないと考えられる。しかし、図-4の相関性は、電気伝導特性が粗大な空隙構造に強く影響を受けることを示している。

図-5は、細孔溶液の電気伝導率で正規化したセメントペーストの電気伝導率値 $\log(\sigma/\sigma_0)$ 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したものである。 σ/σ_0 は硬化体組織全体の物質の透過しやすさを反映するパラメータであり、この値が小さくなることは、系全体の物質移動に対する抵抗が増すことを表わす。両者の関係は図中に示されるようにバイリニア型の直線で表わされる。全毛細管空隙率0.20程度を境界値として、 $\log(\sigma/\sigma_0)$ の減少割合が大きく変化し、これより全毛細管空隙率が少なくなると $\log(\sigma/\sigma_0)$ は急激に減少する。このときの配合および材齢は、水セメント比が0.25の各材齢と水セメント比が0.40の長期材齢である。すなわち、毛細管空隙率がある程度にまで減少してくると、物質移動に対する抵抗が急激に増すという傾向が認められたといえる。Scherら¹²⁾は、セメントペーストの3次元構造において、物質を透過する相が全体の16%程度を占めたとき、連続した物質移動経路を形成することを示している。また、Bentzら¹³⁾は、このしきい値はおよそ18%程度であると述べている。すなわち、全毛細管空隙率がおおよそ20%程度まで減少すると、毛細管空隙同士の連続した経路がなくなり、物質を透過しにくい硬化体組織を形成するようであり、既往の研究とも矛盾しないことを示している。

図-6は、セメントペーストの電気伝導率値 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と粗大毛細管空隙率の関係を示したものである。水セメント比が0.40, 0.50および0.60の各プロットに関しては、

ほぼ直線で近似することができる。しかし、水セメント比が0.25のセメントペーストは、他の水セメント比とは明らかに異なる傾向が認められる。図-5のバイリニア型の相関とは異なり、低水セメント比では正規化された電気伝導率と粗大毛細管空隙率の間には1対1の対応関係が存在しない。

3.2 電気伝導率と粗大毛細管空隙空間構造の関係

図-7は、材齢の進行にともなう平均自由行程の変化を示したものである。平均自由行程は、粗大毛細管空隙同士の平均粒子間距離を表わすパラメータであり、これが大きいことは、粗大毛細管空隙間に存在する反射電子像中の固体相が連続する距離が大きいことを意味する。水セメント比が0.50および0.60の場合においては、材齢が進行しても、平均自由行程はほとんど変化しない。しかし、水セメント比が0.25および0.40の場合は、材齢の進行にともない平均自由行程は、明らかに増加する傾向が認められる。一方、図-6において、粗大毛細管空隙率がほぼ等しいにもかかわらず $\log(\sigma/\sigma_0)$ 値が異なる、水セメント比が0.25の材齢1日と水セメント比が0.50の材齢91日、あるいは水セメント比が0.25の材齢7日と水セメント比が0.40の材齢91日について平均自由行程を比較すると、それぞれの平均自由行程に相違はほとんど認められない。

図-8は、材齢91日における各水セメント比のセメントペースト構成割合を示したものである。水セメント

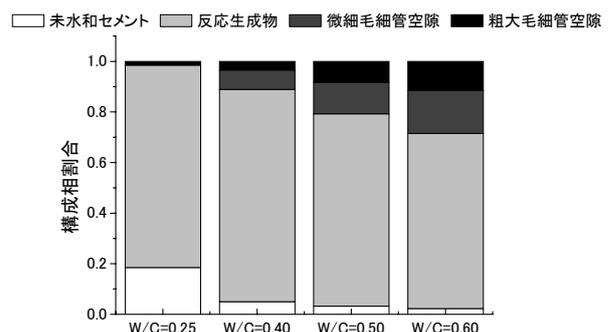


図-8 材齢91日におけるセメントペースト構成割合

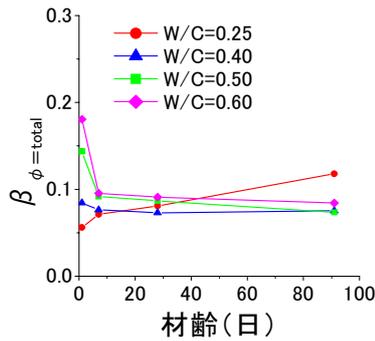


図-9 材齢の進行にともなう $\beta_{\phi=\text{total}}$ の変化

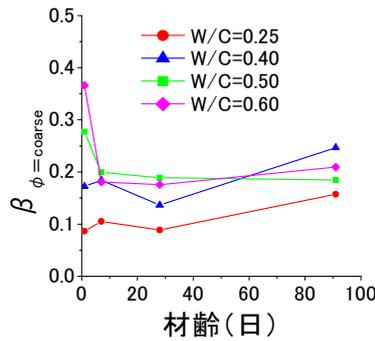


図-10 材齢の進行にともなう $\beta_{\phi=\text{coarse}}$ の変化

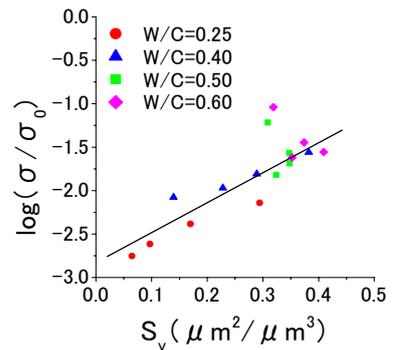


図-11 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と粗大毛細管空隙の比表面積 S_v の関係

比が高い場合は、反射電子像観察において検出される毛細管空隙以外にも、分解能以下の微細な毛細管空隙が多く存在していることがわかる。毛細管空隙が階層的な構造をしていると考えれば、高水セメント比の場合は、このような微細毛細管空隙が経路となって、粗大毛細管空隙が連結され、連続したネットワーク経路を形成していると考えられる。一方、低水セメント比の場合は、固体相の距離（平均自由行程）は等しくとも、粗大毛細管空隙を連結するような微細な毛細管空隙がほとんどなく、これが電気伝導特性を低下させる要因となることを示唆している。

図-9 は式 (8) 中の ϕ を Powers の水和反応モデルから算出した全毛細管空隙率とした場合のパラメータ $\beta_{\phi=\text{total}}$ の経時変化を示したものである。パラメータ β は、毛細管空隙構造の幾何学的特徴を表わすパラメータであり、毛細管空隙が全く閉塞せず、かつ屈曲していない場合は、値は 1.0 となる。つまり、材齢が経過するあるいは水セメント比が小さくなり、硬化体組織が緻密になると、パラメータ β は減少すると考えることができる。水セメント比が 0.40 より大きい場合、パラメータ $\beta_{\phi=\text{total}}$ は材齢の進行とともに減少する傾向が認められるが、水セメント比が 0.25 の場合は、他の水セメント比とは明らかに異なる経時変化をすることがわかる。

図-10 は、式 (8) 中の ϕ を反射電子像観察から得られた粗大毛細管空隙率とした場合のパラメータ $\beta_{\phi=\text{coarse}}$ の経時変化を示したものである。水セメント比が 0.50 および 0.60 の場合においては、パラメータ $\beta_{\phi=\text{coarse}}$ は材齢の進行にともない減少する傾向が認められるが、水セメント比が 0.40 以下になると、そのような傾向は認められない。図-9 の水セメント比が 0.25 の挙動を考慮すると、粗大毛細管空隙が毛細管空隙構造全体の物質移動に対する幾何学的特徴を反映する傾向は、低水セメント比と高水セメント比では、その程度が異なることを表わすと考えられる。Coverdale ら¹⁴⁾ は、セメントペーストの電気的特性は、毛細管空隙の分断に強く依存すると述べてい

る。すなわち、図-8 にも示したように低水セメント比になると、硬化体組織が緻密になり、反射電子像として観察された粗大毛細管空隙同士が連結せず、このことが式 (8) においてパラメータ β の不自然な変化として表われたと考えられる。このことから、低水セメント比では、画像として観察された粗大な毛細管空隙の幾何学的特徴のみで物質移動特性を論ずることは困難なようである。さらに、低水セメント比における自己乾燥の発生や、本来セメント粒子が存在していた空間が、水和反応生成物により充填されずに残存した空隙（ハドリー粒子）の存在も考慮すれば、粗大な毛細管空隙は不飽和で孤立していることも考えられ、これらの要因により、高水セメント比の場合とは異なる電気伝導特性を示したものと推察される。換言すれば、図-4 に示した粗大毛細管空隙の減少にともなう電気伝導率の低下は、高水セメント比と低水セメント比では、そのメカニズムが異なるともいえる。

図-11 は、電気伝導率値 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と粗大毛細管空隙の比表面積 S_v の関係を示したものである。粗大毛細管空隙の比表面積が小さくなるにつれて、 $\log(\sigma/\sigma_0)$ は減少する様子がわかる。このことから、材齢が経過し、硬化体組織が形成されてくると、粗大な空隙の比表面積も物質移動特性を推定するひとつのパラメータとなりうるといえる⁵⁾。ただし、図-7 に示すように低水セメント比の場合においては、粗大毛細管空隙の細分化よりも、粗大毛細管空隙の充填による消失が顕著であり、これによっ

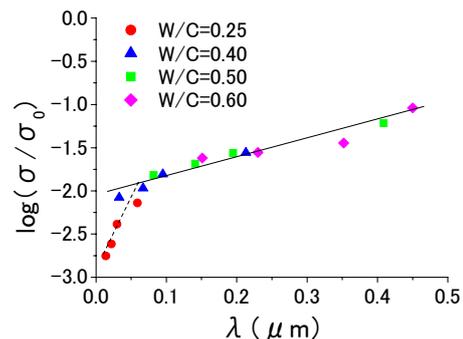


図-12 $\log(\sigma/\sigma_0)$ とパラメータ λ の関係

て、比表面積が減少していることに留意すべきである。

図-12は、電気伝導率値 $\log(\sigma/\sigma_0)$ と2点相関関数から得られた物質移動特性に関連するパラメータ λ の関係を示したものである。 λ は、2点相関関数が正の相関を示す範囲を代表する値であり、粗大毛細管空隙の量や比表面積、空隙寸法やその空間構造における凝集領域を反映するものである。 λ がある値よりも小さくなると $\log(\sigma/\sigma_0)$ が急激に減少する。すなわち、粗大毛細管空隙構造がある程度緻密になると系全体の物質移動抵抗が急激に増すことを示し、図-5 および図-6 の毛細管空隙率の変化による物質移動特性の変化を粗大毛細管空隙の空間パラメータ λ でも反映しているといえる。しかし、この場合も、 λ の物質移動反映性は、低水セメント比では、そのメカニズムが異なることに留意しなければならない。

4. 結論

本研究においては、反射電子像の画像解析から得られる粗大毛細管空隙の様々な幾何学的特徴とセメントペーストの物質移動特性を、電気伝導率変化に関連する移動経路の連続性の観点から考察した。本研究で得られた結果は以下のとおりである。

- (1) セメントペーストの電気伝導率は、いずれの水セメント比の場合も、材齢の進行にともない減少する。
- (2) 全毛細管空隙率および反射電子像から得られる粗大毛細管空隙率とセメントペーストの電気伝導率の間には強い相関関係があることが示された。
- (3) 全毛細管空隙率 0.20 程度をしきい値としてセメントペーストの物質移動特性が大きく変化するという、既往の研究と矛盾しない結果が得られた。
- (4) 粗大毛細管空隙の比表面積と電気伝導率の間には相関性が認められた。
- (5) 2点相関関数から得られる粗大毛細管空隙の空間パラメータは、セメントペーストの物質移動特性と密接に関係するが、その関与の程度は水セメント比に強く依存する。
- (6) セメントペーストの物質移動特性は、高水セメント比の場合においては、粗大毛細管空隙の幾何学的特徴と対応するが、低水セメント比になると、微細な毛細管空隙の存在の有無に物質移動特性が支配されるため、粗大な毛細管空隙の幾何学的特徴のみでこれを説明するのは困難である。

参考文献

- 1) 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
- 2) McCARTER, W.J. et al. : Resistivity characteristics of

concrete , *Proceeding of the Institution of Civil Engineers* , Part 2 , No.71 , pp.107-117 , 1981

- 3) Diamond, S. : Mercury porosity – An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cement and Concrete Research* , Vol.30, No.10, pp.1517-1525, 2000
- 4) 五十嵐心一, 米山義広, 渡辺暁央 : 水和反応の進行にともなうセメントペースト構成相の空間分布構造の変化, *土木学会論文集, 部門 E*, No.3, pp.444-458, 2007
- 5) 米山義広, 五十嵐心一 : 粗大毛細管空隙の空間分布特性とセメントペーストの透水性の関係, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.29, No.1, pp.699-704, 2007
- 6) Wong, H.S. et al. : Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images , *Cement and Concrete Research* , Vol.36 , No.8, pp.1556-1566 , 2006
- 7) Coker, D.A. and Torquato, S. : Extraction of morphological quantities from a digitized medium, *Journal of Applied Physics* , Vol.77, No.12, pp.6087-6099, 1995
- 8) Powers, T.C. : The non-evaporable water content of hardened Portland cement paste : its significance for concrete research and its method of determination, *ASTM Bulletin* , No.158, pp.68-76, 1949
- 9) 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
- 10) 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
- 11) Plank, J. and Sachsenhauser, B. : Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cement and Concrete Research* , Vol.39, No.1, pp.1-5, 2009
- 12) Scher, H. and Zallen, R. : Critical density in percolation processes, *Journal of Chemical Physics* , Vol.53, No.9, pp.3759-3761, 1970
- 13) Bentz, D.P. and Garboczi, E.J. : Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model, *Cement and Concrete Research* , Vol.21 , No.3 , pp.325-344, 1991
- 14) Coverdale, D.P. et al. : Interpretation of impedance spectroscopy of cement paste via computer modeling Part 1 Bulk conductivity and offset resistance, *Journal of Materials Science* , Vol.30, No.3, pp.712-719, 1995