# 論文 フォーメーションファクターとしてのセメントペーストの 電気伝導性の変化と空隙構造の対応

内藤 大輔\*1・五十嵐 心一\*2

要旨:水セメント比および養生温度を変化させたセメントペーストの電気伝導率を測定し,フォーメーショ ンファクターのパラメータである有効空隙率と有効空隙径比の変化から空隙構造の変化について論じた。そ の結果,反射電子像観察により求められる空隙率がパーコレーションしきい値以下になると,養生温度が電 気伝導性に及ぼす影響は小さくなった。しかし,その場合でも空隙の空間分布には差があり,高温で養生する と,より径の大きな空隙で物質移動経路が構成されるような硬化体組織が形成されているようである。 キーワード:反射電子像,粗大毛細管空隙,フォーメーションファクター,有効空隙径比,パーコレーション

### 1. 序論

コンクリートはセメントの水和反応の進行にともな い多孔質な硬化体組織を形成する。一方で、その配合や 養生条件により微視的構造は変化し、このことがコンク リートの巨視的物性に影響を及ぼすことが知られている <sup>1)</sup>。上述のように、コンクリートは多孔質材料であるため、 その物性と水和反応の関係を論ずる場合は、水和反応の 進行にともなう毛細管空隙構造の評価の観点から説明さ れる場合が多い。すなわち、コンクリートの毛細管空隙 構造を適切に評価することは、その物性を推定するうえ で非常に重要である。

コンクリートの物質移動特性に関わる毛細管空隙構 造を評価する手段として電気伝導率の測定がある。これ と毛細管空隙に関連する特性を表す式としては, Katz-Thompson 式 <sup>2)</sup>や Nernst-Einstein 式 <sup>3)</sup>が挙げられ, 前者は 電気伝導率を空隙のパーコレーションの特性値として捉 えることを可能とし、後者は物質透過性を拡散係数に関 連付けることを可能とする。測定された電気伝導率を細 孔溶液の電気伝導率で正規化した値はフォーメーション ファクターと呼ばれる物質透過に関する物性値となる。 このフォーメーションファクターの基本的な考え方とし ては、多孔質体の相対電気伝導率が、物質移動に寄与す る空隙経路の体積(ポロシティー)と幾何学的特徴として のその経路の連続性の関数であるというものである。こ のことは、実験的に測定できる相対電気伝導率が単純に その材料の物質透過性を評価する物性値として用いられ るだけでなく、それに関与する空隙量とその空隙の幾何 学的な特徴の2つの観点から考察できることを意味する。

著者ら <sup>4</sup>は, 直流回路にて計測された電気伝導率の測 定からフォーメーションファクターを算出し, これと画 素寸法 0.22µm 以上の大きさの毛細管空隙率および粒子 過程における空間構造としての 2 次のステレオロジー量 との間に強い相関関係が存在することを明らかにしてい る。さらには、水銀圧入法を基に導かれた伝導に関する Katz-Thompson が示唆する空隙構造と、反射電子像が示 す空隙の特徴の間には正の相関関係が存在することも指 摘している<sup>5</sup>。一方、Wongら<sup>6</sup>は、セメントペーストお よびモルタルの透水係数を予測するモデルの入力値とし て、反射電子像観察から得られる 0.1µm 以上の空隙量の 妥当性を示している。すなわち、径が nm から数 100µm レベルまで存在するコンクリート中の毛細管空隙におい て、反射電子像観察から得られるような比較的径の大き な空隙の特徴を把握することによって、コンクリートの 物質透過性を論じることが可能であると考えられる。

本研究においては、水セメント比および養生温度を変 化させたセメントペーストを対象に、反射電子像の画像 解析にて識別される粗大毛細管空隙と系全体の物質移動 経路を反映する電気伝導率の関係を、明らかにする。そ して硬化体の空隙構造の変化の特徴をフォーメーション ファクターの要因である有効空隙率と有効空隙径比の変 化から、伝導経路の連続性およびパーコレーションと関 連付けながら論ずることを目的とする。

## 2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント(密度:3.15g/cm<sup>3</sup>, 比表面積:3310cm<sup>2</sup>/g)を使用し,JISR 5201 および JSCE-F506 に従って,水セメント比が 0.25, 0.40 および 0.60 の セメントペーストを練混ぜた。直径 100mm,高さ 200mm の円柱供試体を作製し,直ちに 5℃,20℃,40℃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 試体を材齢1日にて脱型し,所定材齢まで各温度下で水 中養生を行った。

\*1 金沢大学大学院 自然科学研究科環境デザイン学専攻 (学生会員) \*2 金沢大学 理工学域環境デザイン学類教授 博(工) (正会員)



## 2. 実験概要

#### 2.2 反射電子像観察試料の作製

材齢1,7,28,91日にて円柱供試体の中心部から厚さ 10mm 程度の板状の試料を切り出した試料を切り出し, 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。なお,水セメント比が0.60のセメ ントペーストにおいては,試料採取位置に十分な注意を 払えば,ブリーディングの影響を受けない試料採取が可 能であることを確認している<sup>7)</sup>。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て,試料表面の無作為な位置 にて,反射電子像をパーソナルコンピューターに 10 枚 以上取り込んだ。なお,加速電圧は 25kV とし,観察倍 率は 500 倍である。1 画像は 1148×1000 画素から構成さ れ,1 画素は約 0.22µm に相当する。取得した反射電子像 に対し,フィルター処理を行った後,グレースケールに 基づき,周囲の8 近傍画素の情報を用いて,画素のしき い値を判定していく動的しきい値法(可変しきい値法)を 用いて2 値化作業を行い<sup>8</sup>)、未水和セメント粒子および 毛細管空隙の2 値画像を取得した。取得した2 値画像に 対して,以下の特性値の計算を行った。

## (1)水和度および粗大毛細管空隙率

未水和セメント粒子および粗大毛細管空隙それぞれ に関する2値画像に対して、その面積率を求め、対象の 等方性、統計的均質性およびランダム性を仮定するモデ ルベースのステレオロジーの原則<sup>9</sup>に従い,これをその 体積率に等しいとした。求めた未水和セメント粒子の体 積率(VCBEI)および配合時のセメントの体積率(VC0)から 水和度 αBEIを式(1)により算出した。

$$\alpha_{\rm BEI} = 1 - \frac{VC_{\rm BEI}}{VC_{\rm e}} \tag{1}$$

また,求めた毛細管空隙は画素寸法(0.22µm)以上の空隙であり,以後これを粗大毛細管空隙と称す。

### (2) 粗大毛細管空隙の相関距離 *ξ*

粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像に対して,長さ r の線分をランダムに投下する試行を行った。その線分の 両端が粗大毛細管空隙上に載る確率を求め,これを 2 点 相関関数(共分散関数)S(r)とした。粗大毛細管空隙相の領 域を  $\phi$  とし,任意の長さの線分の両端点  $x_i$  (i=1,2) に関 して,指示関数 I( $x_i$ )を以下のように定義する。

$$\mathbf{I}(\mathbf{x}_{i}) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_{i} \in \phi) \\ 0 & (\mathbf{x}_{i} \notin \phi) \end{cases}$$
(2)

 $x_i \in \phi$ である確率を P  $\{I(x_i)=1\}$  と書くことにすれば, 任意の長さ r の線分の両端  $x_1$ ,  $x_2$  が空隙相に載ることか ら, 2 点相関関数 S(r)は式(3)で定義される。

 $S(\mathbf{r}) = < I(x_1)I(x_2) >= P\{I(x_1) = 1, I(x_2) = 1\}$  (3) ここに、線分長さ  $\mathbf{r}=|x_2-x_1|$ であり、< >は期待値を意 味する。この画像上での試行において、一定長さの線分 の両端が粗大毛細管空隙上に載る場合として、図-1に 示すように、同一の空隙クラスターに載る場合と、別の 空隙クラスターに載る場合の2つの場合がある。前者の 同一クラスターに載る場合を改めてクラスター相関関数  $C(\mathbf{r})$ として定義した。この関数から、粗大毛細管空隙相が 屈曲しながらでも連続経路を辿って到達できる距離(相 関距離)を表すパラメータ 5 を次式により求めた<sup>10</sup>。

$$\xi^2 = \frac{\sum_r \mathcal{C}(r) \cdot r^2}{\sum_r \mathcal{C}(r)} \tag{4}$$

関数 C(r)および相関距離 ξを 2 値画像上で計算するため に 8 方向の放射線テンプレートを用いた(図-1(b))<sup>II)</sup>。 粗大毛細管空隙を抽出した 2 値画像上の任意の位置 (5000 格子点)に、長さ r の放射線長さを持ったテンプレ ートを載せ、原点と各方向の放射線の先端が粗大毛細管 空隙相上に載るか否かを判定して S(r)を求め、その後、 同一クラスターであるかどうかの判定を行って C(r)を求 めた。関数 S(r)および C(r)の例を図-2 に示す。距離 r が 大きくなると、理論上 S(r)は粗大毛細管空隙率の自乗に 収束するが、線分の両端が同一のクラスター上に載るこ とは不可能になるので、関数 C(r)は 0 に収束する。

## 2.4 全毛細管空隙率の算出<sup>12)</sup>

2.3(1)で求めた水和度 α<sub>BEI</sub>をもとに, Powers の水和反応モデル<sup>13)</sup>により全毛細管空隙率を求めた。なお, セメント 1cc の反応にともない生成されるセメントゲル体積

表-1 セメントの化学成分(m/m%)

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
65.86	20.55	5.21	2.44	0.91
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cľ	
0.41	0.27	2.33	0.006	

は 2.1cc であるとし,セメントゲルの空隙率は 28%で飽 和していると仮定している。

## 2.5 電気泳動法による電気伝導率の測定<sup>3)</sup>

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 <sup>3</sup>)に基づき,通電開始 15 分後の電流値を用いて, 式(5)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,電気伝導率の測定を実施した。

電気伝導率 
$$\sigma(\mu S/cm) = \frac{\Gamma L}{V_{LA}}$$
 (5)

ここにIは電流値(amps), Lは供試体長さ(cm), Vは電圧 値(V), Aは供試体の断面積(cm<sup>2</sup>)を表わす。

また, **表**-1 に示したセメントの化学組成を Taylor<sup>14</sup> の モデルおよび2.3(1)で求めた水和度  $\alpha_{BEI}$ を用いて細孔溶 液中の K<sup>+</sup>および Na<sup>+</sup>イオンの量を算出し,これが OH<sup>-</sup>イ オンと等価であると仮定し, Snyder ら<sup>15)</sup>のモデルを適用 し,細孔溶液の電気伝導率  $\sigma_0$ を推定した。

### 2.6 Katz-Thompson 式

水銀圧入過程を電気伝導もしくは水理伝導過程とみ なして定式化する Katz-Thompson 式では,相対電気伝導 率を意味するフォーメーションファクター $\sigma/\sigma_0$ が式(6)で 与えられる<sup>2)</sup>。

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d_{\max}^{e}}{d_{cr}} \cdot \phi \cdot S(d_{\max}^{e})$$
(6)

ここに  $\sigma$ :多孔質体(セメントペースト)の電気伝導率,  $\sigma_0$ :空隙を満たす溶液(細孔溶液)の電気伝導率, $\phi$ : 空隙率,  $d_{cr}$ :限界空隙径(水銀圧入曲線における最急勾配 点に相当する径),  $d_{max}^e$ :最大の電気伝導性を与える空隙 径範囲の下限値,  $S(d_{max}^e)$ :最大電気伝導時に $d_{max}^e$ 以上の 寸法を持つ空隙の体積率である。式(6)よりフォーメーシ ョンファクターは、それに関与する空隙の体積  $\phi$ ・  $S(d_{max}^e)$ とその関与体積の存在する径の比 $d_{max}^e$ / $d_{cr}$ (以下, 有効空隙比と称す)の積によって表される。著者ら<sup>4)</sup>は反 射電子像の画像解析にて評価される粗大毛細管空隙は, 透過経路の主要な骨格経路をなすことを指摘している。 そこで以下においては、粗大毛細管空隙率は有効空隙率 を反映するパラメータであるものと考えることにする。

### 結果および考察

## 3.1 フォーメーションファクターと空隙率の対応

図-3は、水和度の経時変化を水セメント比別に示し たものである。いずれの水セメント比においても、養生 温度が水和度へ及ぼす影響は材齢1日において最も顕著 に現れる。材齢の経過とともにセメント粒子表面は反応 生成物で覆われるため、その後の水和反応は拡散律速過 程となり、養生温度の影響が小さくなる。また、水セメ ント比が大きいほど養生温度間での水和度の差異は明確





であり、材齢の進行にともなう変化も大きい。

図-4は、粗大毛細管空隙率の経時変化を水セメント 比別に示したものである。いずれの水セメント比の場合 についても、材齢の進行にともない粗大毛細管空隙率は 減少しており、図-3にて示した水和反応の進行により反 応生成物が析出し、粗大毛細管空隙が充填される過程と はちょうど逆対称のような減少傾向を示している。

図-5は、フォーメーションファクターを相対電気伝 導率として実験により計測した結果を示したものである。 W/C=0.25 および W/C=0.40 においては、材齢1日におい て、養生温度の相違にともなうフォーメーションファク ターの相違が若干認められるが、材齢7日以降における その相違は非常に小さく、かつ材齢の進行に対するフォ ーメーションファクターの低下割合が小さい。これに対 して、W/C=0.60 においては、材齢1日から材齢7日にか けて急激にフォーメーションファクターが減少し、それ 以降は、その減少割合が小さくなっている。図-4の粗 大毛細管空隙率の変化と比較すると、粗大毛細管空隙率 の減少にともないフォーメーションファクターが小さく なることは明らかであるが、空隙量の減少割合とフォー メーションファクターの低下割合は必ずしも単純には対 応していない。例えば、W/C=0.60 において 40℃にて養 生した場合の材齢7日における粗大毛細管空隙率は材齢 1日の 60%程度にまで減少するが、フォーメーションフ ァクターは40%程度まで低下している。一方、W/C=0.25 および W/C=0.40 の場合は、逆にフォーメーションファ クターの低下割合の方が小さいようである。

図-6は、フォーメーションファクターと粗大毛細管 空隙率の関係を水セメント比別に示したものである。 W/C=0.25 および W/C=0.40 においては、両者の間に1対 1 の線形の相関関係が存在することが明らかであり、ま た粗大毛細管空隙率の変化に対するフォーメーションフ ァクターの変化の割合に大きな差はないようである。一 方、W/C=0.60 においては、両者は単純な線形の相関関係 ではなくなり、粗大毛細管空隙率が 0.20 程度をしきい値 とし、2 直線で近似できるような相関関係が認められる。 すなわち、粗大毛細管空隙率が 0.20 以上の場合は、粗大 毛細管空隙率の減少にともない、フォーメーションファ クターが急激に低下するが、それより粗大毛細管空隙率 が小さい場合においては、空隙率の低下にともなうフォ ーメーションファクターの低下割合は小さくなる。換言 すれば、粗大毛細管空隙率がパーコレーションしきい値





である 0.2 程度<sup>10</sup>を超えると物質を透過しやすい硬化体 組織が形成され,それ以下では水セメント比や養生温度 にかかわらず,空隙率の減少とともに単調に物質透過性 が減少するような組織が形成されているといえる。

図-7は、Powersの水和反応モデルにより計算した全 毛細管空隙率と粗大毛細管空隙率の関係を水セメント比 別に示したものである。水セメント比によって、全毛細 管空隙率に対する粗大毛細管空隙率の割合は異なるが, 両者の間には線形で近似できる相関関係が存在すること がわかる。一方,図-8は、Wongらのが示した W/C=0.25 および W/C=0.40 の標準養生した場合における反射電子 像観察により識別した空隙率(>0.1µm)と粗大毛細管空隙 率の関係を示したものである。この結果は、全毛細管空 隙率と線形的な相関関係を持つ粗大毛細管空隙率が変化 しても、すなわち材齢7日以降の水和反応に進行が認め られても、Wong らが指摘している物質移動に関わる空 隙率(>0.1µm)に変化はないことを示す。つまり、図-7 および図-8より、水セメント比が 0.40以下の場合にて 認められた材齢7日以降のフォーメーションファクター に大きな差が生じていない理由として、伝導の骨格経路 となる粗大毛細管空隙率がパーコレーションしきい値以 下にあることが考えられる。

3.2 フォーメーションファクターと有効空隙径比の対応

**図-9**は、粗大毛細管空隙にてパーコレーションしき い値を超える値を示した W/C=0.40 および W/C=0.60 に ついて、粗大毛細管空隙率を式(6)の関与体積と仮定して 求めた有効空隙径比の経時変化を示したものである。有 効空隙比は値が小さいほど,より径の小さな空隙まで使 用したパーコレーションネットワークを形成していると いえ、値が大きいほど、伝導がより粗径側の空隙で決定 づけられることを意味する。W/C=0.40においては、有効 空隙径比は、5℃および20℃で養生した場合については、 およそ 0.2 程度で変化していない。すなわち、パーコレ ーションしきい径から20%程度の大きさの径までの空隙 ネットワークにより伝導がなされている。これに対して, 40℃で養生した場合の有効空隙径比は、材齢の進行にと もない大きく増加することがわかる。このような傾向は W/C=0.60においても認められ、40℃で養生すると材齢7 日以降に有効空隙径比が増大しており、5℃、20℃では変 化を生じていないのとは異なる。図-7にて示したよう に, 全毛細管空隙率と粗大毛細管空隙率の間には線形的 な対応が存在することから、全毛細管空隙率を関与体積 として考えた場合も、同様の傾向となる。よって、高温 養生におけるこのような有効空隙径比の増大は、材齢の 進行にともない、パーコレーションしきい径、すなわち 毛細管空隙径の分布範囲にて、より大きな径側の空隙径 範囲にて伝導特性が決定されていることを示唆する。



図-10は、W/C=0.40 およびW/C=0.60の相関距離 5 の経時変化を示したものである。いずれの場合において も、材齢7日にて相関距離は大きく低下し、その後の変 化割合は小さく、これは図-4および図-5の変化の傾 向と類似している。また、W/C=0.40では相関距離に養生 温度間の差はほとんどない。一方、W/C=0.60の場合も材 齢の進行にともなう相関距離の変化は同様であるが、そ の値は約2倍である。図-9と図-10を合わせて考え ると、水セメント比が増大すると毛細管空隙の平均クラ スター寸法が大きくなることが物質透過に寄与し、この ことは空隙率の増大と対応する。また、図-3にて示し たように、高温養生により水和度が高くなり、多くの反 応生成物が生成されていてもフォーメーションファクタ ーに大きな差を生じないのは、粗大毛細管空隙のクラス ターを含む伝導経路にて,より径の大きい側,すなわち, パーコレーションしきい径に近接した径の範囲で伝導ネ ットワークが形成されているためと考えられる。

# 4. 結論

本研究においては,水セメント比および養生温度を変 化させたセメントペーストについて,反射電子像の画像 解析にて識別される径が 0.22µm 以上の粗大毛細管空隙 と電気伝導特性の関係を明らかにした。また,フォーメ ーションファクターの構成要素である有効空隙率と有効 空隙径比の変化の観点から空隙構造の変化について論じ た。本研究で得られた主な知見は以下の通りである。

- (1) 水セメント比や養生温度が変化した場合において、 粗大毛細管空隙率およびフォーメーションファク ターは材齢の進行とともに減少する。一方、空隙量 とフォーメーションファクターの減少割合は単純 に対応していない。
- (2) 粗大毛細管空隙率がパーコレーションしきい値で ある 0.20 を超えると、水セメント比や養生温度に関 わらず、急激に物質透過性が増すことが示された。 逆に、0.20以下になると、空隙率とともにフォーメ ーションファクターは単調に減少する。
- (3) 水セメント比が0.40以下の材齢7日以降においては 粗大毛細管空隙率がパーコレーションしきい値以 下になってしまうため、フォーメーションファクタ ーがほとんど変化しない。
- (4) 水セメント比が 0.40 および 0.60 にて 40℃で養生した場合,粗大毛細管空隙率より求めた有効空隙径比は材齢7日以後,時間とともに増加する。
- (5) 5℃および 20℃で養生した場合に比べ水和反応が進行しているにもかかわらず、40℃で養生した場合のフォーメーションファクターがこれらとほとんど差がないのは、よりパーコレーションしきい径に近い径の範囲で伝導経路が形成されているためと考えられる。

### 参考文献

- Mindess,S. and Young,J.F. : concrete , PRENTICE-HALL, 1981
- Thompson,A.H., Katz,A.J. and Krohn,C.E.: The microgeometry and transport properties of sedimentary rock, Advances in physics, Vol.36, No.5, pp.625-694, 1987
- 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.1-6, 2008.

- 内藤大輔,五十嵐心一,柴山舞:セメント硬化体中の毛細管空隙空間構造と電気伝導率の対応,土木 学会論文集 E2(材料・コンクリート構造),Vol.67, No.3, pp.462-473, 2011
- 5) 五十嵐心一,西川友梨:水銀圧入法と画像解析法に より求めたセメントペーストの毛細管空隙構造の 相関性,コンクリート工学論文集, Vol.3, No.24, pp.183-191,2013
- 6) Wong, H.S., Zimmerman, R.W. and Buenfeld, N.R.: Estimating the permeability of cement pastes and mortars using image analysis and effective medium theory, Cement and Concrete Research, Vol.42, No.2, pp.476– 483, 2012
- 7) 五十嵐心一,米山義広:若材齢におけるセメントペ ーストの組織の特徴とその定量評価,セメント・コ ンクリート論文集, No.61, pp.115-122, 2008.
- 高木幹雄,下田陽久:画像解析ハンドブック,東京 大学出版会,2004
- Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: Practical Stereology, second edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000
- 10) 小田恒孝:パーコレーションの科学, 裳華房, 1993
- 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
- 12) Igarashi, S., Kawamura, M. and Watanabe, A.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model, Cement and Concrete Composites, Vol.26, No.8, pp.977-985, 2004
- Powers, T.C. and Brownyard, T.L.: Studies of the physical properties of hardened cement pastes (Nine parts), Journal of American Concrete Institute, No.43, 1946-47
- 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
- 15) Snyder, K.A., Feng, X., Keen, B.D. and Mason, T.O.: Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> concentrations, Cement and Concrete Research, Vol.33, No.6, pp.793-798, 2003
- 16) 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.2/3, pp.325-344, 1991