

# 論文 毛細管空隙空間分布のセメントおよび骨材粒子表面からの距離への依存性

山下 総司\*1・五十嵐 心一\*2

**要旨**：毛細管空隙構造を空間内の点過程とみなし、未水和セメント粒子および骨材粒子表面からの距離を点密度の共変量として、空隙の分布を最近傍距離分布関数により評価した。セメントペーストおよびモルタル中のセメントペースト領域の毛細管空隙構造の材齢の進行にともなう変化には類似性があり、セメントや骨材粒子表面からの距離に影響を受けることが定量的に示された。また、面積情報を持たない点過程でも、微視的な領域としての局所的な変動である内側生成物や遷移帯の存在は、関数の分布の特徴として表わすことが可能であった。

**キーワード**：毛細管空隙，空間分布，点過程，最近傍距離分布関数，遷移帯，内側生成物

## 1. 序論

画像診断とまでは言えなくとも、コンクリートの様々な観察レベルにて画像を用いて組織の特徴を観察するのは、もはや一般的な計測もしくは評価手段であるといっても過言ではない。コンクリートの組織観察においては、現在では従来の2次元画像の取得のみならず、3次元画像取得も普及しつつあり、国内外でも多くの観察事例が報告されている<sup>1)</sup>。画像取得とその評価手法を振り返ると、画像を取得してその特徴から定性的な判断を行うのが基本的な手順であった。しかし、IT技術の発展と普及にともない、デジタル画像に対して画像解析技術を駆使し、着目する特徴の量や配置を定量的に評価して、それに基づいて高度な判断を行うことも今では珍しくもない。

画像からの定量評価を行う場合、例えば2次元画像を取得して画像内の特徴の多寡を定量しようと思えば、単純に画像解析を実施すればよい。しかし、その特徴を対象材料の物性と関係づけるためには、実際の3次元構造の中でのその特徴量を推定することが必要となる。このとき、その推定もしくは判断の拠り所とするのがステレオロジー<sup>2)</sup>であり、基本的には観察対象について等方性、均質性、ランダム性を仮定する。この基本仮定を前提にして面積率は体積率に等しいという Delesse の原則を駆使して、観察対象の3次元量を定量的に評価してきた。反射電子像からの水和進行の評価や気泡構造評価など、コンクリート工学の分野で周知の技術も、この Delesse の原則に基づいて物性の判断がなされてきた。

しかし、近年では空間データモデリングの考え方が受け入れられるようになり、観察対象が空間内に存在する特徴の量だけでなく、その分布もモデル化して定量的に評価し、シミュレーションの対象とみなされるようになってきている。この視点に立つと、従来単純にランダム性を

前提した評価対象も、その存在もしくは分布に影響をおよぼす要因があつての結果とみなされる。すなわち、対象を単純にランダムと仮定するモデルベースのステレオロジー上では、ある幾何学的特徴は、他の特徴の存在に影響されることなく、一定の確率で存在するというだけで、その分布が決定されることになる。しかし、実際のコンクリート中の微視的構造、特にある程度の高い倍率にて同定される特徴は、必ずしもそうではない。例えば、耐久性を決定づける毛細管空隙構造を観察したとき、同定された空隙は初期のセメント粒子配置の影響を受けて形成された結果とみなされ、モデリングの見地から言えば、セメントからの距離に影響を受けながら形成された分布構造となる。また、コンクリートの破壊過程や耐久性に関連すると考えられる骨材周囲の界面領域の遷移帯も、概念的には骨材表面からの距離に応じて変化する組織の形態上の一つの特徴と考えられていて<sup>3)</sup>、これもその分布が距離の関数として与えられると考えていることになる。一方、遷移帯を空間内に存在する統計的に処理されるべき欠陥とみなす考え方<sup>4)</sup>からは、遷移帯は骨材界面にて存在する確率の大きなランダム過程となり、この場合も Delesse の原則で考えるような空間的に均質な確率過程にはならない。

以上のような影響因子の存在を前提として、特徴の分布を確率過程として取り扱う一方法に、点過程がある。この場合、分布の基本パラメーターである点密度が、参照領域内で一定とする均質ランダム過程ではなく、影響因子(共変量)の存在下にて形成されたランダム過程とみなされる。この考え方に基づけば、上述の毛細管空隙構造も遷移帯も、その分布を自身とは異なる構成相の存在の影響を受けて形成されたランダム過程として定式化されねばならないことになる。

\*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 理工学域地球社会基盤学類 教授 博士(工学) (正会員)

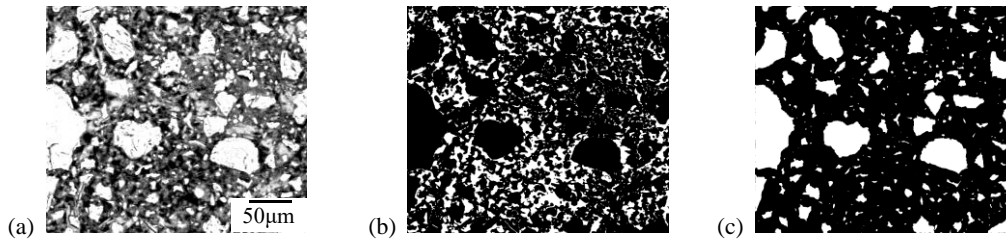


図-1 セメントペーストの反射電子像および二値化像(粗大毛細管空隙と未水和セメント抽出：材齢1日)

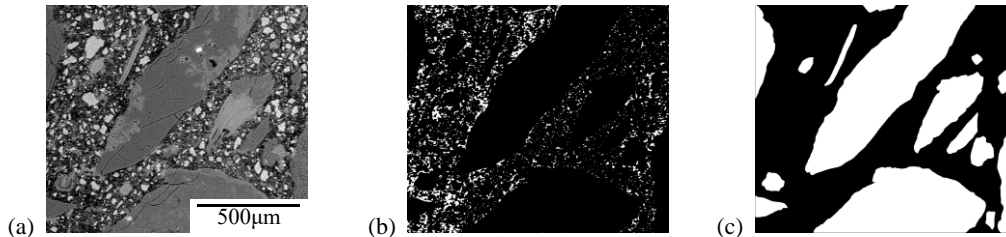


図-2 モルタルの反射電子像および二値化像(粗大毛細管空隙と骨材抽出：材齢1日)

本研究においては、毛細管空隙の存在はより微視的なレベルでは、セメントや骨材の存在に影響を受けている不均質なランダム過程であるとする前提に立つ。点過程で表現した骨材、セメント粒子、および毛細管空隙について、互いの相対的な位置関係を距離の確率関数として評価する。その関数としては最近傍距離分布関数を用い、異なる点過程間の距離の特性値の変化として、微視的構造の局所変動を明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験概要

### 2.1 使用材料

使用したセメントは普通ポルトランドセメント(密度:  $3.15\text{g/cm}^3$ , 比表面積:  $3310\text{cm}^2/\text{g}$ )である。JIS R5201に従って水セメント比が 0.50 のセメントペーストを練り混ぜ、円柱供試体(直径 50mm, 高さ 100mm)を作製した。また、同様に水セメント比が 0.5 でセメント砂比が 1:2 のモルタルの円柱供試体(直径 100mm, 高さ 200mm, 骨材体積率:48.38%)を作製した。細骨材には、石川県手取川産の川砂(密度: $2.61\text{g/cm}^3$ , 吸水率:1.50%)を用いた。いずれの供試体も打ち込み後 24 時間にて脱型し、所定材齢まで  $20^\circ\text{C}$  の水中養生を行った。

### 2.2 反射電子像取得

所定の材齢にてブリージングの影響を考慮して<sup>5)</sup>、供試体中央部より薄板状の試料を切り出し、これをエタノールに 24 時間浸漬して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混合割合を 7:3, 5:5, 3:7, 0:10 に順次変化させた溶媒に試料を 15 分浸漬して、エタノールを t-ブチルアルコールに置換した。これを凍結真空乾燥装置に静置して乾燥を 1.5 時間行い、真空樹脂含浸装置を用いて低粘度エポキシ樹脂を含浸した。樹脂が硬化した後に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。

走査型電子顕微鏡を用いて、1 試料に対し無作為に抽出した 10 箇所以上の反射電子像をパーソナルコンピューターに取り込んだ<sup>6)</sup>(図-1(a), 図-2(a))。なお、観察倍率はセメントペーストの場合は反射電子像の画像解析にて従来推奨されてきた倍率範囲を考慮して 500 倍とした<sup>7)</sup>。モルタルの場合は取得した画像の平均により、配合設計時の骨材体積率と画像解析上の骨材平均面積率(45%)がおおよそ一致し、微細な粒子もある程度同定できる 100 倍とした<sup>7)</sup>。得られる画像は、 $1148 \times 1000$  画素からなり、1 画素は観察倍率 500 倍で約  $0.22\mu\text{m}$ 、観察倍率 100 倍で約  $1.1\mu\text{m}$  に相当する。取得した反射電子像に対し、ノイズ除去のために平滑化フィルター処理を行った後、周囲の 8 近傍画素の情報を用いて画像の閾値を判定する動的閾値法を用いて、着目する構成相の閾値がほぼ目視判断と一致するように二値化を行い、分解能以上の大きさの粗大毛細管空隙を抽出した二値画像(図-1(b), 図-2(b))および、セメントペースト供試体については未水和セメントの二値画像を得た。モルタル供試体について反射電子像において骨材は多様なグレースケール範囲を持つため自動的抽出は困難であるので、目視により抽出した骨材二値画像を得た(図-1(c), 図-2(c))。また、以上の二値画像から対象相の平均面積率を取得した。

### 2.3 画像解析方法

#### (1) 水和度の算定

セメント粒子の面積率から、前述のステレオロジーの基本則に基づき、これを未水和セメント体積率に等しいとして、次式により水和度  $\alpha$  を求めた。

$$\alpha = 1 - \frac{V_{ct}}{V_{co}} \quad (1)$$

ここに、 $V_{co}$ は初期(配合上)のセメント体積率、 $V_{ct}$ は反射電子像中の未水和セメント面積率である。

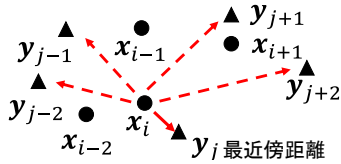


図-3 異なる点過程  $X=\{x_i\}$  と  $Y=\{y_j\}$  間の最近傍点の模式図

(2) 点過程変換

抽出された粗大毛細管空隙と未水和セメントに関して、画像解析により個数および個々の空隙および未水和セメントの重心位置の座標  $p_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ),  $c_j$  ( $j = 1, \dots, m$ ) を求めた。さらに、それらの毛細管空隙と未水和セメント粒子を重心位置で代表させた点過程  $P = \{p_i; i = 1, \dots, n\}$ , 点過程  $C = \{c_j; j = 1, \dots, m\}$  とみなした。取得した空隙および未水和セメントの個数を用いて、点密度  $\lambda_p$  (個/ $\mu\text{m}^2$ ),  $\lambda_c$  (個/ $\mu\text{m}^2$ ) を求めた。また、モルタル中の骨材については、骨材表面の座標  $a_k$  ( $k = 1, \dots, l$ ) を求め、点過程  $A = \{a_k; k = 1, \dots, l\}$  とみなした。

2.4 空間分布の評価

(1) 最近傍距離分布関数

最近傍距離分布関数とは点過程の要素である任意の点  $x_i (x_i \in X)$  から距離  $r$  離れた位置に最近傍点  $x_j (x_j \in X, x_i \neq x_j)$  が存在する確率を表し、式(2)で定義される。式中の  $w(s_i)$  はエッジ補正係数であり、 $s_i$  を半径とする領域だけ縮退させた観察領域面積の逆数である。観察視野  $W$  の辺長を  $\alpha$ ,  $\beta$  とすると、式(3)にて与えられる。式中の  $s_i$  は最近傍距離、 $b_i$  は各点から画像縁までの最短距離を表す。

$$G(r) = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq r) \cdot \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)}{\sum_{i=1}^N \mathbf{1}(s_i \leq b_i) \cdot w(s_i)} \quad (2)$$

$$w(s_i) = \{(\alpha - 2s_i) \cdot (\beta - 2s_i)\}^{-1} \quad (3)$$

(2) 2つの点過程間の最近傍距離分布関数

式(2)の最近傍距離分布関数は、1つの点過程の点パ

ーン (空間点の集合) 内で、最近傍点を見出す確率関数である。これを拡張して考えると、2つの点過程  $X$  と  $Y$  の一方の点パターン各点  $x_i \in X$  から他方の点パターンの点  $y_j \in Y$  の最近傍点を定義することができる (図-3)。これを最近傍距離分布関数  $G_{XY}(r)$  として求め、両者の相対的な距離を評価した。

$$G_{XY}(r) = \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{1}(\min |x_i - y_j| \leq r)}{n} \quad (4)$$

ここに、 $n$  は点過程  $X$  の総粒子数、 $\min |x_i - y_j|$  は点  $x_i$  から点  $y_j$  までの最近傍距離である。本研究では、セメントペーストにおいて、セメント粒子から毛細管空隙までの最近傍距離分布関数を  $G_{CP}(r)$  と表記する。同様にモルタル中においては、骨材から毛細管空隙までの最近傍距離分布関数を  $G_{AP}(r)$  と表す。なお、これらの異相粒子間の最近傍距離分布に関しては、エッジ処理は行っていない。

(3) ランダム性の確認

セメントペーストの各画像にて未水和セメントおよび毛細管空隙の点密度を求め、2項点過程として観察領域内にランダムに発生させるシミュレーションを199回行った。このシミュレーションの結果から、対象の点過程が完全ランダム分布に従う場合のセメント-毛細管空隙最近傍距離分布関数の95%信頼区間を求めた。また、モルタル画像については、骨材領域を除いたセメントペースト制限領域に同じく2項点過程としてランダムに点を発生させて、同様のシミュレーションを行い、骨材-毛細管空隙間最近傍距離分布関数の95%信頼区間を求めた。

3. 結果および考察

3.1 毛細管空隙分布への未水和セメント粒子の影響

図-4 は各材齢で二値化抽出された未水和セメント粒子と毛細管空隙相 (図-4 上段) とその点過程への変換を

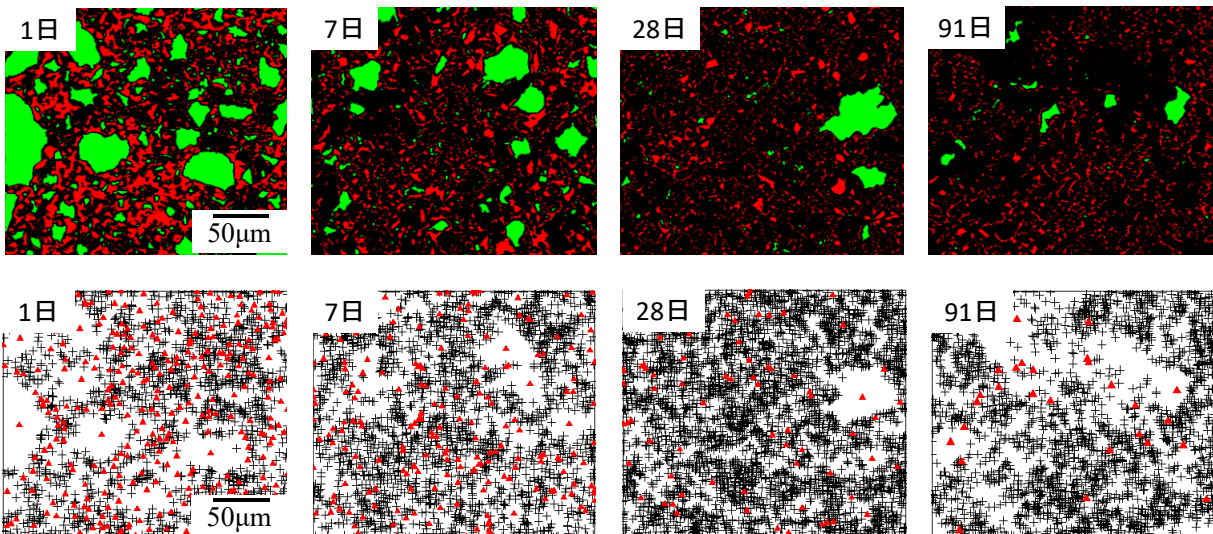


図-4 材齢進行にともなう空隙構造変化 (未水和セメント: 緑・△, 毛細管空隙: 赤・+) 上段: 疑似カラー画像, 下段: 点過程変換像

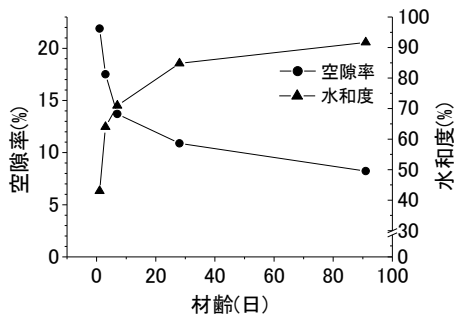


図-5 空隙率および水和度の変化

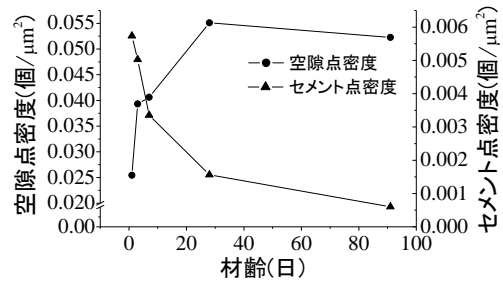


図-6 未水和セメントおよび空隙の点密度変化

示したものである(図-4 下段)。材齢 1 日では領域全体に多数分散していたセメント粒子が、水和進行により消失し、長期材齢ではわずかに点在するのみである。対して、空隙は材齢 1 日から 28 日までは点密度が増大し、材齢 91 日では 28 日に比べて点密度が減少しているような視覚的印象が得られる。また、未水和セメントと空隙の両者ともに、材齢初期には大きな空隙と未水和セメントが存在するが、長期材齢ではそのような寸法の空隙と未水和セメントが存在しないことが確認できる。実際に、図-5 に示すように、材齢の進行にともなって水和が進行するにつれ、空隙の量が 1/2 以下にまで低下していた。

図-6 は未水和セメントおよび毛細管空隙の材齢進行にともなう点密度の変化を示したものである。未水和セメントは材齢進行にともないその点密度は減少し、毛細管空隙については材齢 28 日までは点密度が増加していることから空隙が分断される細分化傾向が顕著であり、以降は点密度がわずかに低下していることから空隙が充填される充填過程が顕著であると考えられる。長期材齢のセメント粒子の点密度は初期材齢の値の 1/10 ほどまでにその数は減少しており、対して、空隙の点密度は初期材齢の 2 倍程度に増加している。以上のことより、空隙率減少とともに空隙の細分化が進行することがわかる。

図-7 上段はセメント粒子の最近傍距離分布関数の変化を示したものである。材齢 3 日までは、水和度は大きく増大するが(図-5)、最近傍距離分布関数に大きな差はない。粒子を点で表現した際、その粒子が消失しない限り重心点は残存する。最近傍点を形成する粒子がともに水和することにより縮小していくが、図-6 に示すように点密度の変化は大きくはないので、粒子としては残存する。そのために点過程という空間点集合の要素である空間点は残存するので、最近傍距離分布関数に大きな変化をもたらさないと考えられる。しかし、材齢 7 日以降は明らかに関数分布が変化し、確率 1 に収束するまでの距離が材齢とともに増大する。以上のことは、水和が進行して小さなセメント粒子が消失していく過程を反映すると考えられ、材齢 1 日では 20 $\mu\text{m}$  程度であった収束距離が、91 日では 50 $\mu\text{m}$  程度にまで拡大している。この収束までの関数が分布の特徴を表すことから、セメント粒子の面積率を含めた空間分布を評価するためには、これよりも十分大きな領域の観察が要求されることを意味する。

図-7 下段はセメント粒子-毛細管空隙間の最近傍距離分布関数の変化を示したものである。黒線は実際に観察された空隙の関数分布を表し、赤線はセメント粒子と毛細管空隙をランダム配置して関数を求める試行を 199

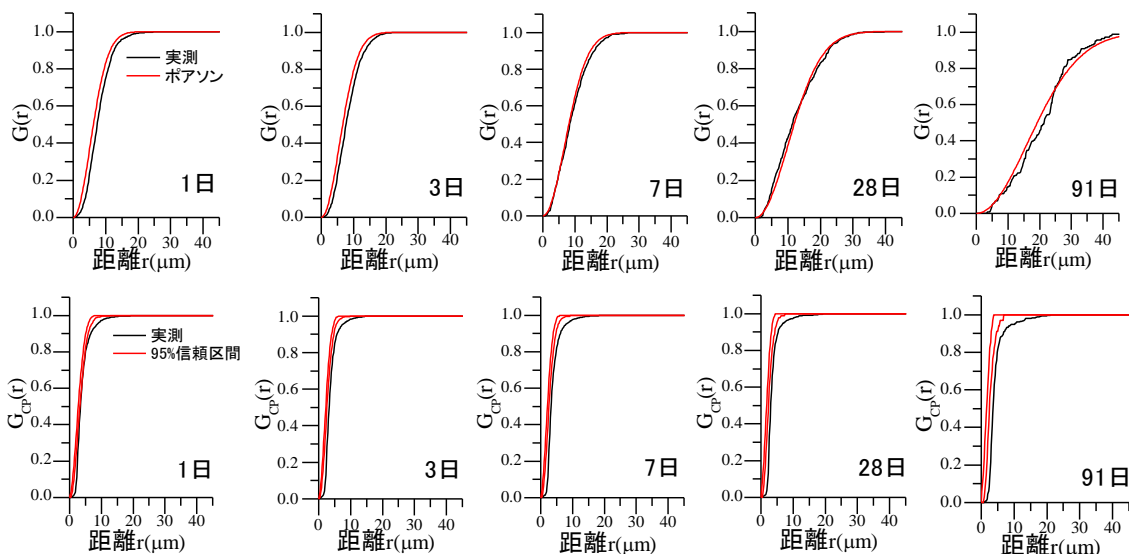


図-7 最近傍距離分布関数の材齢進行にともなう変化  
上段:セメント粒子, 下段:セメント粒子-毛細管空隙

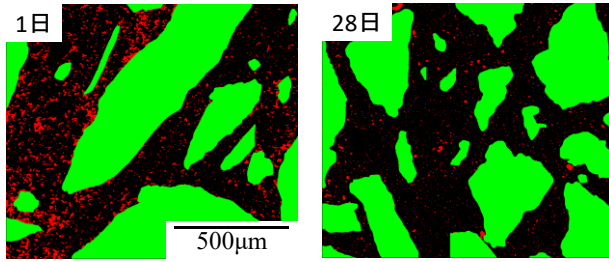


図-8 材齢進行にともなう空隙構造の変化(モルタル)  
 緑:骨材, 赤:毛細管空隙

回繰り返した際の95%信頼区間を示す。セメント粒子のそれと異なり、これら2相間の最近傍距離分布関数は材齢が進行しても材齢28日まではほとんど変化せず、かつランダム分布よりも下方に分布している。このことは水和の進行にともない未水和セメント粒子が縮小している、その周囲は内側生成物の生成領域であるため、分解能以上の空隙が存在しない緻密な組織を形成していることを示し、一方、ランダム点配置シミュレーションでは未反応セメント近傍への点発生も可能となるため、実際の分布よりも上方に関数はプロットされている。つまり、材齢初期においては未水和セメント重心点の周囲は残存する未水和セメント領域内の確率が高く、材齢が進行して未水和セメントが縮小していても、初期のセメント粒子表面よりも内側であることには変わりがないため、最近傍点を見出す確率、およびその距離に変化が現れないと考えられる。また、両者のランダムな空間配置を仮定した2相間の最近傍距離分布関数の信頼区間よりも実際の関数が下側に分布していることは、ランダム分布であるとする帰無仮説が棄却されることを意味し、毛細管空隙は未水和セメントの影響を受けていることが考えられる。以上、要するに、一般にランダム性を仮定する毛細管空隙分布であっても、セメント粒子表面近傍では毛細管空隙を見出す確率はランダム分布以下であることを示している。特に、材齢91日では、完全にランダム分布する場合の関数分布と実際の分布の関数の差が明確になっており、両点過程の間には規則分布性もしくはセメント粒子重心点の近傍は緻密な固体領域が存在して空隙重心点が存在できないといったある程度の反撥性の存在が示唆される。また、最近傍距離が確率1に収束する距離が、セメント粒子の最近傍距離分布関数の最大距離の約

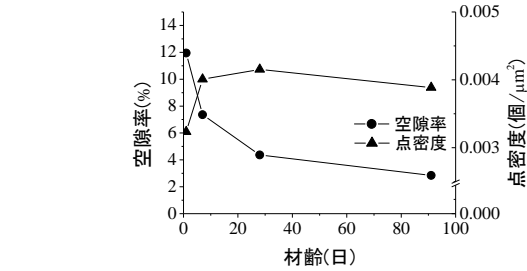
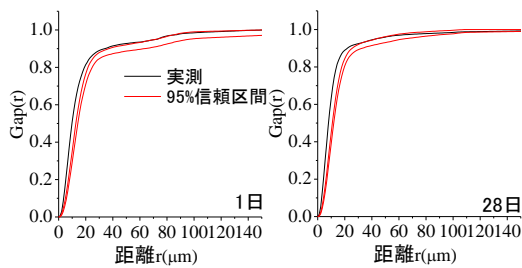


図-9 空隙率および点密度の変化(モルタル)

1/2 であることは、セメント粒子から最遠部に空隙が残存することに対応していて、セメント粒子から最遠の距離まで見れば必ず毛細管空隙が見つかるという直感的認識が関数として表されている。以上の特徴より、セメント粒子と毛細管空隙の相対的な分布は、内部未水和セメント粒子の周囲には粗大な空隙の存在しない緻密な領域があり、その外側には毛細管空隙が距離に応じて見つかるという配置を構造単位として繰り返すような分布をとることが表されていると考えられる。

### 3.2 毛細管空隙分布への骨材の影響

図-8は材齢1日と28日におけるモルタル中の空隙分布を示したものである。セメントペーストの空隙構造の変化で確認されたように、材齢の進行によって空隙の量が低下していく傾向がモルタルにおいても確認することができる。図-9は材齢の進行にともなうセメントペースト領域における空隙率および空隙点密度の変化を表したものである。空隙率は長期材齢になるにしたがって、減少していき、最終的には初期材齢の1/4程度の値となる。対して、空隙点密度の全体的な変化傾向は材齢28日まで増加した後にはわずかに減少している。全体的な変化傾向はセメントペーストと同様であるが、材齢の進行にともなう変化量はセメントペーストとはやや異なる。これは、観察倍率が100倍であるため、分解能の1.1μm未満の特徴を検出できないためであると考えられる。しかし、より微視的な構造の変化をとらえることが困難であったとしても、セメントペースト領域においては粗視的構造と微視的構造には相関関係が存在すると考えられるため<sup>8)</sup>、100倍の観察像は微細構造全体の理解に有用な特徴を持つと考えられる。

図-10は図-8における骨材界面から空隙重心点まで

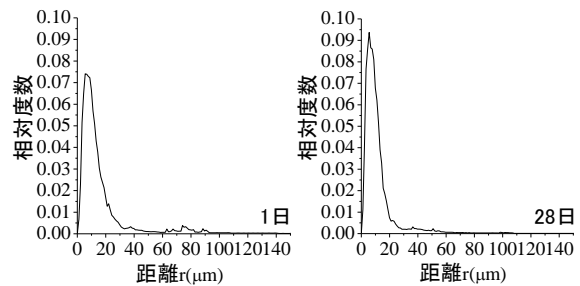


図-10 骨材界面—毛細管空隙最近傍距離分布関数(a)累積, (b)相対度数

の最近傍距離分布関数とランダムに空隙重心点を配置するシミュレーションにより得られた骨材界面-毛細管空隙最近傍距離分布関数の95%信頼区間を示したものである。材齢に関わらず、毛細管空隙は骨材界面からおよそ25 $\mu\text{m}$ までは、完全ランダム分布よりも関数値がわずかに大きくなっており、それ以降はランダム分布の範囲内に収束する傾向が確認できる。この25 $\mu\text{m}$ という距離は、遷移帯の厚さはセメント粒子寸法程度であるとする報告<sup>9)</sup>と矛盾しない。この関数分布から、骨材界面付近では完全ランダム分布の場合よりも空隙の出現確率が大きいと判断できる。しかし、図-10(b)の相対度数分布に示されるように、界面に直接接している部分が高い頻度とは限らないことに注意すべきである。材齢が若い場合には、空隙径も大きくなるので、空隙重心点までの距離が大きくなることはあり得るが、図-8からはそのような様子は必ずしも認められない。また、距離の増大にともない確率が大きくなることは、界面近傍では空隙の存在確率よりも固体相の存在確率が大きいことを示唆し、最も存在確率が高くなるのは実界面から10 $\mu\text{m}$ 程度離れたところである。界面にはCH結晶が析出しやすく、空隙率は実界面より離れたところにて高くなるとする報告もあり<sup>3)</sup>、このような累積頻度分布も遷移帯の特徴として矛盾しない。すなわち、点過程として空隙を評価した図-10の結果は、微視的構造の局所的変動としての遷移帯の特徴を反映したものと考えてよいと思われる。また、界面のごく近傍では、相対度数が距離とともに増大することから、遷移帯の存在は統計的な変動、もしくは確率過程として評価されるべきで、骨材周囲に様な厚さの多孔質領域を仮定し、界面からの距離の増大にともない空隙率が単調に低下すると仮定することは適切ではないことも示している。

#### 4. 結論

毛細管空隙とセメント粒子、および骨材粒子表面のそれぞれを異なる点過程とみなし、異なる2つの点過程間の最近傍距離分布関数を求めた。毛細管空隙分布の共変量としてセメント粒子および骨材粒子表面からの距離を考えて、最近傍距離分布関数の材齢の進行にともなう変化を明らかにし、毛細管空隙分布の領域内の局所的な変動を関数の変化の特徴と関連付けた。本研究にて得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) セメント粒子の点過程では、水和が進行しても粒子数に変化が少ない早期材齢では、最近傍距離分布関数にほとんど変化はない。
- (2) セメントペースト中にて、セメント粒子重心点近傍はセメント粒子固体相もしくは内側生成物領域であることは、最近傍距離分布関数の特徴的な距離が

変化しないことにより表される。

- (3) 骨材粒子界面近傍は、完全ランダム過程に比べると、点過程としての空隙が存在する確率は大きくなる。その確率が変化する距離区間は、従来、遷移帯の領域とされてきた距離と同程度である。
- (4) 骨材粒子界面近傍では、界面からの距離が小さいほど毛細管空隙の存在確率が高くなるとは限らないことが、最近傍距離分布関数により示された。
- (5) 骨材実界面から10 $\mu\text{m}$ 離れたところで最近傍の毛細管空隙の存在確率は最大となる。

#### 参考文献

- 1) Brisard, S., Serdar, M. and Monteiro, P.J.M.: Multiscale X-ray tomography of cementitious materials: A review, *Cement and Concrete Research*, Vol.128, Article 105824, 2020.
- 2) Russ, J.C. and Dehoff, R.T.: *Practical Stereology*, second edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.
- 3) Scrivener, K.: Characterization of the ITZ and its quantification by test methods, in *Engineering and Transport Properties of the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites*, (Eds. M.G. Alexander, G. Arliguie, G. Ballivy, A. Bentur and J. Marchand), RILEM Publications S.A.R.L., pp.3-15, 1999.
- 4) Diamond, S. and Huang, J: The interfacial transmission zone: reality or myth, *Proc. 2nd International Conference on the ITZ in Cementitious Composites* (Eds. A. Katz, A. Bentur, M. Alexander, G. Arliguie), RILEM Proc 35, E and FN Spon, pp. 3-39, 1998.
- 5) 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, 2007
- 6) Wong, H.S. , Head, M.K. and Buenfeld, N.R.: Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, pp.1083-1090, 2006.
- 7) Scrivener, K., Snellings, R. and Lothenbach, B.: *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*, CRC Press, 2016.
- 8) 山下総司, 五十嵐心一: 自己相似性に基づくマルチスケールの空隙構造の相関性評価, *コンクリート工学年次論文集*, Vol.41, No.1, pp.473-478, 2019
- 9) Scrivener, K., Crumbie, A.K. and Laugesen, P.: *The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete*, *INTERFACE SCIENCE*, Vol.12, pp.411-421, 2004.