

論文 セメントの凝結過程における不均質な組織形成過程の特徴

岡倉 洋平*1・五十嵐 心一*2

要旨：若材齢における普通セメントペーストの内部組織構造を画像解析法を用い定量評価し、電気抵抗率および水和度の変化との対応から凝結時までの反応生成物による骨格構造の形成過程について考察した。その結果、セメントペースト内において水和反応の進行は一様ではなく、セメント粒子の寸法により固体領域の成長は異なることが示された。小粒子近傍では反応生成物が凝集しており、未水和セメント粒子を取り込むような連続した領域を形成していた。低 W/C ではセメント粒子を含めた固体相によって凝結時におけるせん断抵抗性を発現し、高 W/C では反応生成物による連続領域によって発現していることが画像から示唆された。

キーワード：若材齢、電気抵抗率、凝結、画像解析、水和反応生成物、2点クロス相関関数

1. はじめに

セメントの水和反応の進行による組織形成に強く影響を与える要因として、初期におけるセメント粒子の空間配置がある。セメント粒子の練り混ぜ直後における初期の空間配置は水セメント比によって大まかに決定され、その相違によりその後の毛細管空隙構造の特徴に違いが生じる¹⁾。一般的に製造されるセメントはある範囲の粒度を持ち、粒径の異なる粒子が存在している。個々のセメント粒子は異なる化学成分を含んでいるため、その粒子内でも反応速度は異なっていることになる。よって、一般に水和度としてとらえられる水和反応速度はセメントペースト内で様ではないと考えられ、同水セメント比、同水和度であってもセメントペースト内における局所的な組織形成過程は同じであるとは限らない。このような組織形成の不均質性の影響は若材齢期において強く現れると考えられ、この間において固体骨格構造が早期に形成されれば力学性能も早期に発現することになり、これが体積変化にも影響を及ぼすことになる。

凝結は若材齢における物性発現の始点を決定する重要な目安である。凝結を決定する手段としてビカー針装置を用いたビカー針の貫入深さによる試験方法が規定されている。しかし、ビカー針装置による凝結の判定はそれまでの水和反応の進行速度や骨格構造の発達過程の特徴を必ずしも反映しているとは言えないようであり、セメントペーストが一定の硬さに達した時点での貫入深さを測っているに過ぎない。Santら²⁾は若材齢におけるレオロジー特性および化学収縮の変化時間と、ビカー針装置によって示される凝結時間は一致しないことを明らかにしており、同様に、超音波パルスの測定や電気伝導性の変化から求まる水和反応の特徴と凝結時間の対応は異なることが知られている^{3,4)}。

一方、セメントペーストの水和反応の特徴を定量的に評価する手法に反射電子像を用いた画像解析が広く行わ

れている。著者らは、材齢 24 時間までの若材齢において四電極法より求めた普通セメントペーストの電気抵抗率の変化と画像解析法より求めた水和度から内部組織組成を推定し、凝結時においてはいずれの水セメント比も同様のせん断抵抗性を発揮しているにも関わらず組織形成は異なっていることを明らかにしてきた⁵⁾。このことは、間接的に凝結時における骨格構造が異なっており、凝結時におけるせん断抵抗性の発現過程が水セメント比によって異なっていることを示している。しかしそれがどのような固体骨格構造の相違によってもたらされるのかは明らかではない。若材齢における画像解析試料の作製は容易ではなく、また視野の制限などもあるため、その期間における骨格構造を画像解析法により定量評価した例は少なく、水和反応生成物の析出状況を定性的に示すのみにとどまっている^{6,7,8)}。

本研究においては、若材齢期における普通セメントペーストの水和反応過程を反射電子像を用いて観察しその骨格構造の形成の特徴を未水和セメント粒子と水和反応生成物の相関性に着目し、その幾何学的特徴を評価する。さらに、これを電気抵抗率の変化と関連づけ、凝結までにおける組織形成過程の特徴を論ずることを目的とする。

2. 実験概要

2.1 使用材料および供試体の配合

市販の普通ポルトランドセメント（密度：3.15g/cm³、比表面積：3310cm²/g）を使用して、JIS R 5201 に基づき水道水を使用し、水セメント比 0.30, 0.40, 0.50 および 0.60 の普通セメントペーストを練り混ぜた。なお、水セメント比 0.30 と同程度のフロー値(180±20)が得られるようにし、水セメント比 0.50 および 0.60 においてはセルロース系増粘剤を水量に対し 1.5%, 2.2% 混和した。練り混ぜ後直ちに直径 50mm, 高さ 100mm の電気抵抗率測定用円柱供試体にセメントペーストを打ち込んだ。また

*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 金沢大学教授 理工学域環境デザイン学類 博 (工) (正会員)

W/C=0.30 および W/C=0.50 において、縦 1.8mm、横 1.8mm、高さ 2.0mm の型枠にセメントペーストを打ち込み、ガラス板を用いて表面を密封し、これを反射電子像観察試料とした。その後、材齢 6、12、24 時間まで 20°C の恒温室内にて静置した。

2.2 四電極法による電気抵抗率の測定⁹⁾

打ち込んだ円柱供試体に対して、JSCE-K 562-2008 に基づき、四電極法により打ち込み直後から材齢 24 時間までの電気抵抗率の測定を行った。測定間隔は 15 分とした。供試体両端に設置した通電極により JSCE-K 562-2008 の規準に従って電圧 30V、周波数 80Hz の交流電圧を供試体に印加した。供試体に流れる電流値と供試体中央部の 2 つの電位差電極間の電圧を測定し以下の式(1)により電気抵抗率 $\rho(\Omega \cdot m)$ を得た。

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot L} \quad (\Omega \cdot m) \quad (1)$$

ここに、V は電位差電極間の電位差(V)、A は供試体の断面積(m²)、I は供試体に流れる電流(A)、L は電位差電極間の距離(m)である。

2.3 凝結試験

JIS R 5201 に準じ、練り混ぜたセメントペーストに対してピカー針装置を用いた凝結試験を行い、始発および終結時間を決定した。

2.4 試料作製および反射電子像観察による画像解析

所定の材齢に達した試料をエタノールに 24 時間以上浸漬し内部水分との置換を行った。t-ブチルアルコールによる溶媒置換を行った後に凍結真空乾燥を行った。その後、真空樹脂含浸装置によりエポキシ樹脂を含浸させた。エポキシ樹脂の硬化後、砥粒の粗い耐水研磨紙で試料表面に付着した樹脂層を完全に取り除くまで研磨し、

その後、砥粒の細かい耐水研磨紙でセメント粒子と空隙相の境界が鮮明に観察できるまで注意深く研磨した。ダイヤモンドスラリーを用いて試料表面の仕上げ研磨を行い、表面にカーボン蒸着を施して反射電子像観察試料とした。走査型電子顕微鏡を用い、無作為に 1 試料に対し 15 箇所以上の反射電子像を取得した。取得した反射電子像に対してグレースケールに基づいた 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を抽出し、それら以外の領域を水和反応生成物とした。また、抽出した未水和セメント粒子を画像解析ソフトウェアを用いて円相当径の平均値で分けて考えることにした。以後、平均径以上を大粒子、平均径以下を小粒子と称す。ステレオロジーの基本原則に基づいて面積率を体積率とし、セメントペーストマトリックス中の未水和セメントの残存体積率と、初期のセメント量の体積率から水和度 α を以下の式(2)より得た。

$$\alpha = 1 - \frac{VC}{VC_0} \quad (2)$$

ここに VC は画像解析による未水和セメントの体積率、VC₀ は配合時のセメント体積率である。

2.5 2 点間直線経路相関関数

(1) 定義

2 点間直線経路相関関数とは、ある長さ r の線分を画像上にランダムに落としたとき、画像上に落とした長さ r の線分が同一の相上に載る確率関数であり、その相の直線的な連続経路の有無とその距離を強く反映した関数である。今、着目相である水和反応生成物相を H とし、線分上の任意の点(x_i=1,2, ..., j, ..., n)に関して式(3)のような指示関数 I(x_i)を定義する。

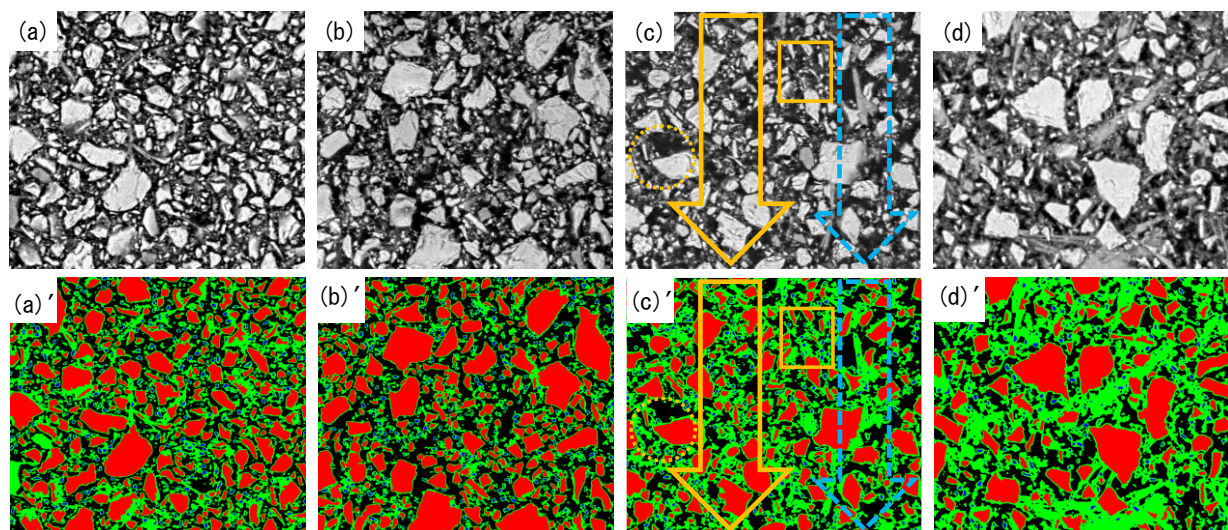
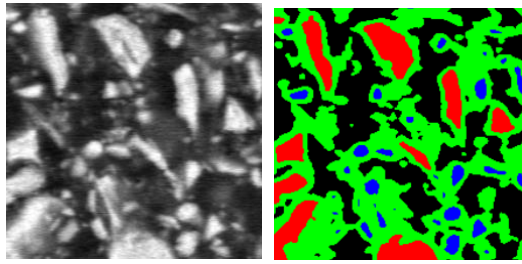
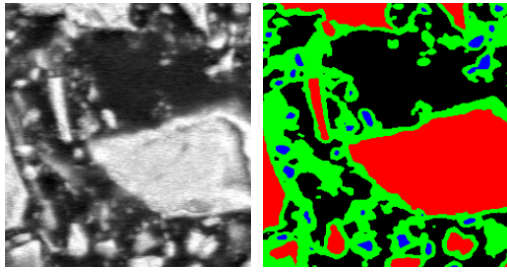


図-1 反射電子像および解析画像(赤：大粒子，青：小粒子，緑：反応生成物，黒：空隙) 50 μ m

(a), (a') W/C=0.30 材齢 6 時間，平均径 3.5 μ m (b), (b') W/C=0.50 材齢 6 時間，平均径 3.5 μ m
(c), (c') W/C=0.50 材齢 12 時間，平均径 3.5 μ m (d), (d') W/C=0.50 材齢 24 時間，平均径 3.6 μ m



(a) 小粒子近傍(図-1(c), (c)' 口部)



(b) 大粒子近傍(図-1(c), (c)' 〇部)

図-2 粒子近傍における反応生成物の析出状況

$$I(\mathbf{x}_i) = \begin{cases} 1 & (\mathbf{x}_i \in H) \\ 0 & (\mathbf{x}_i \notin H) \end{cases} \quad (3)$$

$\mathbf{x}_i \in H$ である確率を $P\{I(\mathbf{x}_i) = 1\}$ と書くこととすると、任意長さの線分全体が同一相上に載る確率は $P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, \dots, I(\mathbf{x}_j) = 1, \dots, I(\mathbf{x}_n) = 1\}$ を満たすことであり、2点間直線経路相関関数 $L_2^{(H)}(r)$ は式(4)で定義される。

$$L_2^{(H)}(r) = \langle I(\mathbf{x}_1) \cdots I(\mathbf{x}_j) \cdots I(\mathbf{x}_n) \rangle \\ = P\{I(\mathbf{x}_1) = 1, \dots, I(\mathbf{x}_j) = 1, \dots, I(\mathbf{x}_n) = 1\} \quad (4)$$

ここに $r = |\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_1|$ であり、 $\langle \rangle$ は期待値を意味する。関数値は2点間距離の増大にともない減少し、線分全体が同一相上に載らなくなり0に収束していく。本研究では関数値がおおよそ収束した距離を構造距離とした。

(2) 2点クロス相関関数¹⁰⁾

2点クロス相関関数は画像上にランダムに落とした線分の両端 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ が異なる2つの着目相にそれぞれ載る確率関数である。今、着目相として未水和セメント相(C)と水和反応生成物相(H)を抽出した像に対して、それぞれの相の体積率で正規化された2点クロス相関関数 $C_2^{(C,H)}(r)$ は式(5)で定義される。

$$C_2^{(C,H)}(r) = \langle I^{(C)}(\mathbf{x}_1) \cdot I^{(H)}(\mathbf{x}_2) \rangle \\ = P\{I^{(C)}(\mathbf{x}_1) = 1, I^{(H)}(\mathbf{x}_2) = 1\} \quad (5)$$

ここに $r = |\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|$ である。

2.6 点過程統計量

(1) 点密度

点過程統計量とは、観察領域 W においてランダムに分散している点 $\mathbf{x}_i \in X$ に関して、距離を変数としてその分布パターンを定量化し、点の分布特性を評価する確率関数である。その関数の計算において基本となるパラメー

タとして点密度がある。点密度は単位面積 $A(W)$ あたりの点の個数 $N_p(W)$ を表し、式(6)により定義される。

$$\hat{\lambda}_p = N_p(W)/A(W) \quad (6)$$

(2) K関数

K関数とは、任意の点から半径 r 以内に存在する他の点個数の期待値を表す。K関数を用いることにより、分布している点がランダム分布に比べて、規則性や凝集性であるかを判定することができる。前述の点 $\mathbf{x}_i \in X$ を中心とする半径 r の円領域 $b(\mathbf{x}_i, r)$ 内に、他の重心点 $\mathbf{x}_j \in X (i \neq j)$ が存在するか否かを判定し、K関数を式(7)より計算した。

$$\hat{K}(r) = \frac{1}{\hat{\lambda}_p^2} \sum_{i \neq j} \frac{1(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \leq r)}{s(\mathbf{x})} \quad (7)$$

ここに、 $1(\cdot)$ は (\cdot) 内が真であれば1、偽であれば0を与える指示関数である。エッジ補正係数 $s(\mathbf{x})$ は式(8)にて与えられ、式中の a, b は観察画像領域の辺長を表す。

$$s(\mathbf{x}) = ab - \frac{x(2a+2b-x)}{\pi} \quad (8)$$

$$r = |\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|$$

3. 結果および考察

3.1 若材齢におけるセメントペーストの空間構造の特徴

図-1および図-2は材齢の進行にともなう $W/C=0.30$ および $W/C=0.50$ の普通セメントペーストの反射電子像とその画像解析結果を示したものである。ここに赤で示される粒子は平均径以上の大きな未水和セメント粒子、青は平均以下の小さな未水和セメント粒子、緑は水和反応生成物、黒は粗大毛細管空隙である。例えば、図-2(a)に示されるように青い小粒子が凝集して存在している領域では、緑の水和反応生成物とその周囲を取り囲むように析出して、図-1(c)に示すように上縁から下縁にいたるまで固体領域が連続した経路を形成している。一方、図-2(b)に示すように大粒子の周りにはセメント粒子表面に膜状の水和反応生成物しか析出しておらず、周囲には黒で示される比較的大きな空隙が残存している。また図-1(c)の黄色の矢印で囲まれた領域で示されるように内部組織内では観察領域を上から下へと横断するような連続した反応生成物による骨格構造が形成されている領域が認められる一方で、青い矢印で示されるような空隙が連続している領域が存在しており、局所的な組織形成の特徴は一様ではないことが分かる。

図-3は材齢の進行にともなう未水和セメント粒子と水和反応生成物の正規化した2点クロス相関関数を示したものである。いずれの水セメント比においても小粒子では、距離1~2 μm 程度で凝集配置を表すピークに達した後に関数値は徐々に低下し、距離15 μm 程度で収束して行く。また、 $W/C=0.50$ では凝集性を示すピークが材齢の

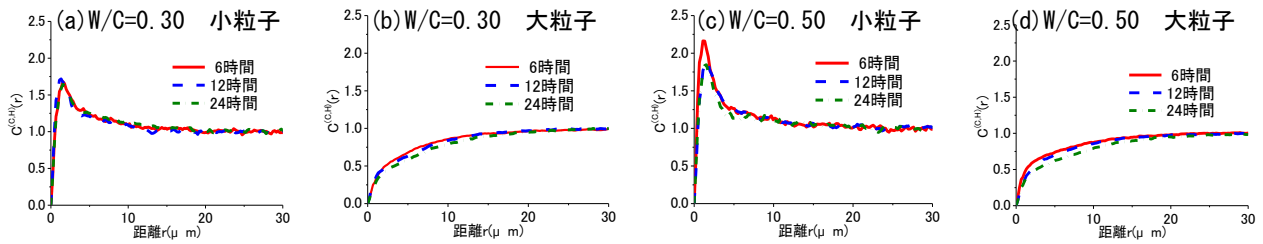


図-3 未水和セメント粒子と反応生成物の2点クロス相関関数

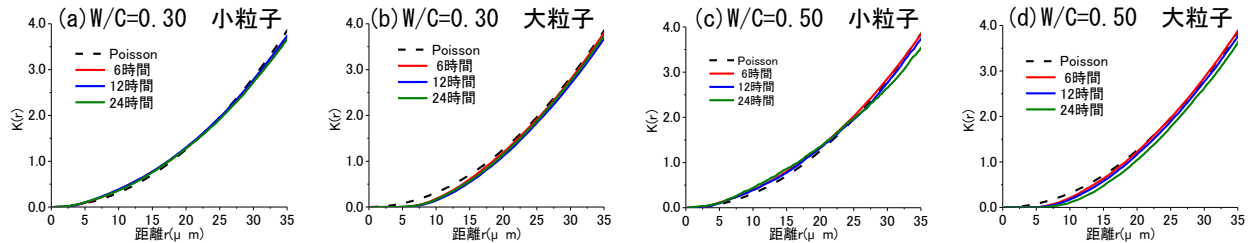


図-4 未水和セメント粒子のK関数の変化

進行により顕著に減少していく。一方、大粒子では $15\mu\text{m}$ 程度の短い距離の範囲では関数値は 1 より小さく負の相関領域となっている。 $W/C=0.30$ では $25\mu\text{m}$ 程度 $W/C=0.50$ では $20\mu\text{m}$ 程度で収束値に達するが、それ以下の距離では大粒子の周りには水和反応生成物は少なく、粗大な空隙が存在していることを示している。

図-4 は材齢の進行による粒径の異なる未水和セメント粒子の K 関数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ポアソン分布に近い分布を示しており、同程度の大きさの粒子間における凝集傾向は見られずランダム配置を示している。ただし、大粒子では粒子自身の大きさがあるため、短い距離において規則性配置の傾向がみられる。また、 $W/C=0.50$ では材齢の進行にともない関数値の変化が $W/C=0.30$ よりも大きくなっている。これは水和が進行して粒子が消失しているためであると考えられる。

図-5 は材齢の進行にともなう水和反応生成物の2点間直線経路関数の変化を示したものである。ここに2点間直線経路関数の切片は着目相である反応生成物相の体積率を表している。 $W/C=0.30$ では材齢の進行による体積率の変化は少なく $0.35\sim 0.40$ 程度であり、また関数値はいずれの材齢においても $10\mu\text{m}$ 程度で収束している。一方、 $W/C=0.50$ では材齢の進行とともに反応生成物の体積率は増加するが、 $W/C=0.30$ と比べ小さく 0.35 以下であり、収束距離は $15\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ 程度である。よって $W/C=0.30$ では反応生成物量は多いものの、反応生成物自体の連続性は低いため、反応生成物は粒子近傍に固まって析出しており、反応生成物の骨格構造は未発達であると考えられる。一方、 $W/C=0.50$ では反応生成物量の絶対量は少ないにもかかわらず、 $W/C=0.30$ の内部と同程度の連続性を持った領域がセメント粒子間で形成されていることを示している。

これらの関数の結果からも、水和反応の進行と空隙の充填はセメントペースト内で一様に進行するものではないことが確認できる。セメントペースト内においては先行して組織形成が進んでいる領域が存在しており、全体としては同程度の水と度であるからといて、反応生成物による空隙充填の過程、状況も同じではなく、空隙の連続性が依然として高い領域も存在しているようである。また、空隙を相として考えると全体としては空隙率が高くとも、系の一部においては反応生成物によって遮断された経路が生じていると考えられる。(図-5 (b))

3.2 電気抵抗率の変化と組織形成過程の対応

図-6 は材齢 24 時間までの四電極法により測定された電気抵抗率の変化および凝結時間を示したものである。測定開始から 1 時間以内において抵抗率は一旦減少し、その後 1~2 時間以内で抵抗率は大きく増大し始める。その時間は W/C によって異なっており、水セメント比が高くなるほど増大開始時間は遅くなる。抵抗率は単調に増大し、やがて一定値に収束する傾向を示す。また、 $W/C=0.50$ および 0.60 では抵抗率の増大傾向は低水セメント比の場合と異なっており、緩やかに増大していく傾向を示す。低水セメント比では抵抗率の上昇過程において凝結に達しており、高水セメント比では抵抗率の収束過程で凝結に達している。

電気抵抗率の変化は水和反応の進行にともなう内部組織構造の変化を反映しており、初期の抵抗率の減少はイオンの細孔溶液への溶解を示しており、その後の増大を開始するまでは誘導期を示している¹¹⁾¹²⁾。誘導期直後において系全体に存在する反応生成物はごくわずかである。しかし、3.1 で示したように小さい粒子が凝集している部分では析出した反応生成物による連続した領域が形成されやすい傾向にある。誘導期直後であってもこれらの領域が互いに結び付き、大粒子間に存在している粗大な空

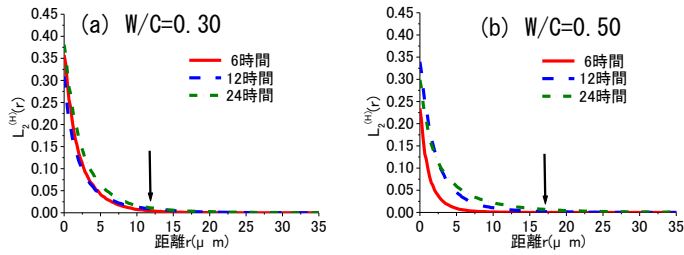


図-5 反応生成物の2点間直線経路関数の変化

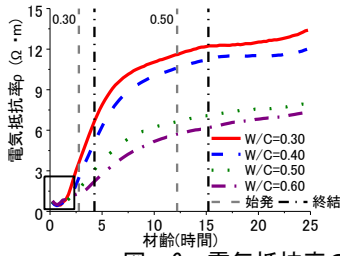


図-6 電気抵抗率の変化と凝結の対応

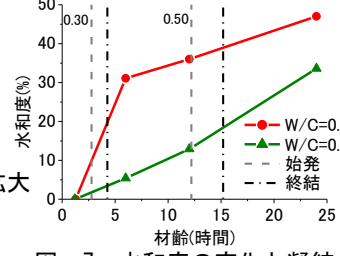
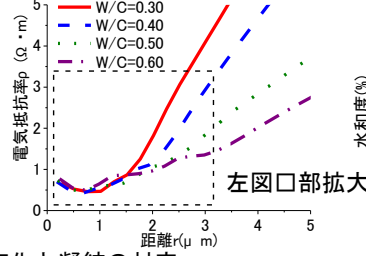


図-7 水和度の変化と凝結の対応

隙を遮断するような経路を局部的に形成していると考えられる。よって誘導期直後の全体の空隙率が高い状態であっても、低水セメント比ではセメント粒子間の距離が近く前述のような経路の遮断が早期に達成されやすい。そのため、電気抵抗率の増大は高水セメント比の場合と比べ早期に開始する。高水セメント比において凝結までに連続性の高い反応生成物の固体領域が全体にわたって形成されており、その後に反応生成物によって充填される空隙は連続領域の間に取り残された空隙であるため、電気抵抗率の変化に与える影響は少なく、水和反応は進んでいるが抵抗率は一定値へ収束していくと考えられる。

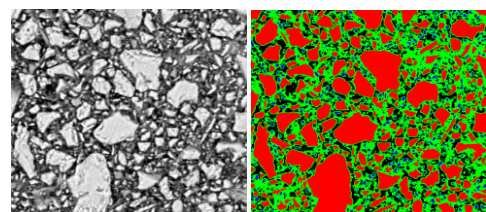
3.3 水和度の変化と組織形成過程の特徴

図-7はW/C=0.30およびW/C=0.50の水和度の変化と凝結時間の対応を示したものである。ここに図-6の□で囲んだ部分において電気抵抗率が初期にて電気抵抗率が一旦減少した後に増大に転ずる点を誘導期の終点、加速期の起点としそれまで水和反応はほとんど進行していないと仮定した。W/C=0.30では6時間までに水和度が30%程度まで急激に上昇するが、それ以降の反応速度は大きく低下し、10%程度の水和度の増大にとどまっている。一方、W/C=0.50では水和度は単調に増大し、材齢24時間までに30%程度に達している。この様に凝結時間およびその前後における水和度の変化率は大きく異なっているにも関わらず、始発時における水和度はいずれの水セメント比においても10%程度である。これらのことから低水セメント比と高水セメント比で凝結時までに反応生成物により形成される固体骨格構造は相違しており、凝結時でのせん断抵抗性の発現過程は異なっていると考えられる。

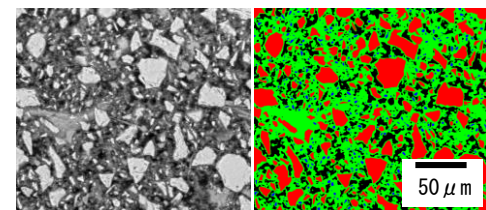
図-8はW/C=0.30とW/C=0.50での同程度の水和度における反射電子像とその画像解析結果を示したものである。いずれも凝結後であり、水和度は30%程度であるが、

その時の骨格構造は異なっていることが分かる。すなわち、W/C=0.30では反応生成物による連続した領域は少ないが、W/C=0.50では系全体にわたって、反応生成物による連続領域が形成されており、より遠距離にあるセメント粒子が連結されている。

低水セメント比での凝結は加速期に入って間もない時点で発現している。この時析出している反応生成物はセメント粒子の縁にわずかに存在しているのみであり、反応生成物による骨格構造は未発達の状態、骨格構造の連続性は低い。しかし、低水セメント比場合、未水和セメント粒子間の距離が近く、わずかな反応生成物によってもセメント粒子同士が結合されやすい。そのため、図-8(a)からも明らかのように未水和セメント粒子間に作用するせん断応力によって凝結時に必要な貫入針に対するせん断抵抗性を発現している¹³⁾¹⁴⁾。一方、高水セメント比ではセメント粒子間の距離が遠いため、反応生成物によってセメント粒子同士が結合されにくい。それにもかかわらず、低水セメント比と同程度の水和度において



(a) W/C=0.30 水和度=31.09% (材齢6時間)



(b) W/C=0.50 水和度=33.60% (材齢24時間)

図-8 同程度の水和度における内部組織構造の違い

低水セメント比と同程度のせん断抵抗性を発現していることになる。よって、高水セメント比では、図-8(b)のように小粒子近傍に析出した反応生成物がセメント粒子同士を包み込むような連続した領域が系全体に広がることで骨格構造を形成しせん断抵抗性を発現している。そのため凝結発現までにより長い時間が必要となると考えられる。以上の結果から、組織内における固体相の連続性および連結性は水セメント比によって異なっており、それが若材齢におけるセメントの物性発現に強く影響していると考えられる。

4. 結論

本研究においては、若材齢期における普通セメントペーストの組織形成過程の特徴を画像解析によって定量的に評価し、電気抵抗率との対応関係から凝結に達するまでの骨格構造の生成過程の特徴について考察した。本研究において得られた主な結果は以下の通りである。

- (1) 若材齢においては、セメントペースト内には、粒径の大きく異なる大小の粒子が存在し、小粒子が凝集して存在している領域では連続した固体構造が形成されやすい。
- (2) 小粒子と大粒子の近傍に存在する水和反応生成物量は異なっており、大粒子の周りには粒子の縁に沿って薄膜状に存在しているが、小粒子の周りでは反応生成物が凝集して存在することが2点クロス相関関数からも示された。
- (3) 誘導期直後においても水和反応生成物による連続領域が局所的に形成されているため、空隙の連続性が変化し電気伝抵抗率は増大する。
- (4) 高水セメント比では系全体でセメント粒子同士を包み込むような骨格構造が形成されることによって凝結時に必要なせん断抵抗性を発現している。
- (5) 組織形成の不均一性による内部組織内の固体相の連続性、連結性の相違が若材齢における物性発現に強く影響を及ぼすと考えられる。

謝辞

本研究の実施にあたり、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究(C), 課題番号 24560564)の交付を受けた。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1) 五十嵐心一, 渡辺暁央, 川村満紀: セメントの粒子径が粗大な毛細管空隙に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, pp.533-538, 2003
- 2) Sant, G., Ferraris, C.F. and Weiss, J.: Rheological properties of cement paste: A discussion of structure

- formation and mechanical development, Cement and Concrete Research, Vol.38, No.11, pp.1286-1296, 2008
- 3) Gregor, T. and Matija, G.: The use of frequency spectrum of ultrasonic P-waves to monitor the setting process of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.43, pp.1-11, 2013
 - 4) Yishun, L. and Xiaosheng, W.: Penetration resistance and electrical resistivity of cement paste with superplasticizer, Materials and Structures, Vol.47, pp.563-570, 2014
 - 5) 岡倉洋平, 五十嵐心一: 若材齢におけるセメントの水和反応の進行と電気抵抗率の対応, コンクリート工学年次論文集, Vol.36, No.1, pp.58-63, 2014
 - 6) Silva, D.A. and Monteiro, P.J.M.: ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste, Cement and Concrete Research, Vol.35, No.10, pp.2047-2050, 2005
 - 7) 五十嵐心一, 米山義弘: 若材齢におけるセメントペーストの組織形成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
 - 8) Katz, A., Bentun, A. and Kovler, K.: A novel system for in-situ observation of early hydration reaction in wet condition in connectional SEM, Cement and Concrete Research, Vol.37, No.1, pp.32-37, 2007
 - 9) 土木学会基準「四電極法による断面修復材の体積抵抗率測定方法(案)(JSCE-K 562-2008)」の制定, 土木学会論文集 E, Vol.64, No.3, pp.427-434, 2008
 - 10) 内藤大輔, 五十嵐心一, 柴山舞, 大地正紘: 鉱物質混和剤の混入による硬化体組織形成過程の変化がセメントペーストの電気伝導特性に及ぼす影響, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp.149-154, 2010
 - 11) McCarter, W. J. and Curren, P. N.: The electrical response characteristic of setting cement paste, Magazine of Concrete Research, Vol.36, No.126, pp.42-49, 1984
 - 12) Xiao, L. and Li, Z.: Early-age hydration of fresh concrete monitored by non-contact electrical resistivity measurement, Cement and Concrete Research, Vol.38, No.3, pp.312-319, 2008
 - 13) Gallucci, E., Mathur, P., Scrivener, K.: Microstructural development of early age hydration shells around cement grains, Cement and Concrete Research, Vol.40, pp.4-13, 2010
 - 14) Ylmen, R. et. al.: Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques, Cement and Concrete Research, Vol.39, No.5, pp.433-439, 2009