# 論文 画像解析を用いた高炉セメントペースト硬化体のセメントおよびス ラグ反応率測定

高橋 晴香\*1·山田 一夫\*2·細川 佳史\*3·神田 麻衣子\*4

**要旨**: 高炉セメントペースト硬化体の反射電子像を画像解析することにより、セメントおよびスラグの反応率を測定した。画像解析による未水和高炉セメント中のスラグ含有率 37.7%であり、選択溶解法により求めた結果 40.0%、粉末 X 線回折/リートベルト解析から得られた結果 37.6%であった。また、画像解析によるスラグ反応率は選択溶解法の結果より 15%高くなるが、未反応スラグ粒子径と解像度の影響や、画像解析から得られたスラグ面積率の誤差が大きく影響しているものと考えられた。

キーワード: 画像解析, 反射電子像, 高炉スラグ, スラグ反応率, 選択溶解法, セメント反応率, CH 量

#### 1. はじめに

高炉セメントは、適切に使用することでアルカリ骨材 反応抑制効果や塩分浸透抵抗性の増加といった耐久性 の面で有効である。また、CO<sub>2</sub>削減効果など環境負荷低 減の面にも有効である。

しかし、高炉セメントは収縮ひび割れを起こしやすい という報告もあり、高炉セメントの水和反応の深い理解 が長期的な挙動を予測する上で重要である。この水和反 応解析は、普通ポルトランドセメントの鉱物相に加え、 高炉スラグのガラス相についても行う必要があり、星野 らによる粉末 X 線回折 (XRD) /リートベルト解析によ る手法(リートベルト解析)1)や選択溶解法による手法 2) などの検討がある。しかし、複数の非晶質相が存在す る場合, リートベルト解析単独では評価できず, 選択溶 解法などを併用して未反応スラグ含有量を求める必要 がある1)。また、選択溶解法では、正確な定量のために、 高炉セメントの材料となるセメントやスラグが別途必 要となる(市販の高炉セメント中のスラグ含有量が通常 は不明のため)こと,高炉セメントの水和物の一部が不 溶であるため、高炉スラグの反応率を低く見積もる可能 性があるといった問題点があげられる2)。

一方,近年の画像処理技術の進歩に伴い,セメント硬化体の研磨面を観察し,反射電子像(BEI)の画像解析から未水和物相や水和物相などを定量的に評価する手

法が報告されている<sup>3),4)</sup>。Scrivener らは普通セメントペ ースト硬化体の BEI を用い、未水和セメントの体積率と 空隙率を画像解析により求め、その結果を強熱減量から 求めた未水和セメント体積率およびメタノール吸着法 によって求めた空隙率を比較し、それぞれ高い相関が認 められたことを報告している<sup>5)</sup>。また,五十嵐らはフラ イアッシュやシリカフュームを含むセメントペースト 硬化体の BEI において、未水和セメント・反応生成物・ 混和材を比較的簡便に区別することができ, 混和材の影 響を受けずにセメント水和度を評価できる可能性を報 告している<sup>6</sup>。しかし、高炉セメントペースト硬化体の BEI では、未反応スラグと水和生成物の輝度が近いこと から、この BEI のみで未反応スラグを抽出することは難 しいと考えられている。Feng らはBEIを用い粒子計測を ベースに行い、EDS から得た元素情報を補足的に使用す ることでスラグ反応率を測定することが可能であるこ とを示している<sup>7)</sup>。

そこで、本研究では、画像解析には他の手法と比較し、 測定時間を大幅に短縮できる可能性があることに着目 し、BEI に現れる未水和セメント、未反応スラグ、水和 生成物のわずかな輝度差を的確に分離して、経時的にそ の割合が変化する様子を捉え、高炉セメントペースト中 の各鉱物の反応率を評価することを試みた。また、その 妥当性を評価するため、従来の選択溶解法を併用したリ

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Chemical Composition (mass%)						Mineral Composition (mass%)				
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> S	$C_2S$	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Slag
OPC	3.14	3540	20.4	5.2	2.9	64.2	1.2	2.1	57.7	17.1	8.0	10.4	-
BB	3.05	4270	25.9	8.3	2.0	55.7	3.2	2.5	40.9	4.5	3.0	7.0	37.6

<sup>\*1</sup> 太平洋セメント㈱ 中央研究所 研究開発1部 セメント化学チーム 研究員(正会員)

<sup>\*2</sup> 太平洋セメント㈱ 中央研究所 研究開発1部 セメント化学チーム リーダー 博士(工)(正会員)

<sup>\*3</sup> 太平洋セメント㈱ 中央研究所 研究開発1部 セメント化学チーム 主任研究員 博士(工)(正会員)

<sup>\*4</sup> 長岡技術科学大学 工学部建設工学課程 (非会員)

#### 2. 実験概要

#### 2.1 使用材料

本実験では、普通ポルトランドセメントおよび高炉セメント B種を用いた。いずれのセメントとも市販品である。使用材料のキャラクターを Table 1 に示す。なお、セメント鉱物組成はリートベルト解析から求め、高炉セメント B種に含有されるスラグ混合率についても、星野らの手法  $^{11}$  に従ってリートベルト解析から求めた。レーザー回折・散乱法による粒度分布測定の結果を Fig. 1 に示す。普通セメントの平均粒径は  $16.7\,\mu$  m、高炉セメント B種の平均粒径は  $11.8\,\mu$  m であった。

#### 2.2 試料の作製

セメントペーストの配合は普通セメントペースト(以下 BBペースト)のいずれも水セメント比を 0.40 とした。JIS R 5201 に従って練り混ぜ、φ32mm×79mm のポリエチレン円筒容器に詰めて密封した。材料の沈降・分離を防ぐため低速回転機を用い、24時間回転・硬化させた。水和試料は所定材齢(1、3、5、7、28 日)まで 20℃封緘養生とした。所定材齢後、水和試料をダイヤモンドカッターにて 5mm 角程度に切断し、画像解析用試料と分析用試料に分けた。画像解析用試料は切断後、アセトンを用いて水和停止し、7 日間 D-乾燥とした。分析用試料は5mm 角に切断後、鋼鉢を用いて粗粉砕し、アセトンを用いて水和停止した。その後、相対湿度 11%環境下にて7日間静置した。

# 2.3 測定項目

## (1) 強熱減量

1000℃の電気炉で1時間強熱した際の減量分を強熱減量(LOI)とした。なお、BBペーストについては、850℃以上で強熱を行うと、スラグ中の成分が酸化し質量が増加するため、熱する温度を850℃とし、OPCペーストと同様にLOIを算出した。

#### (2) 熱分析

熱重量-示差熱重量分析(TG-DTA)を用い、水酸化カルシウム量(CH)の定量を行った。

# (3) リートベルト解析

相対湿度 11%環境下で 7 日間静置した試料を,ディスクミルを用いて微粉砕した。試料中の非晶質量を定量するため内部標準として  $\alpha$  - $Al_2O_3$ 粉末を内割 10mass%添加し,XRD 分析用試料とした。XRD の測定条件は,ターゲット  $CuK\alpha$ ,管電圧 50 kV,管電流 350 mA,走査範囲  $5\sim65^\circ$  ( $2\theta$ ),ステップ幅  $0.0234^\circ$  ,スキャンスピード  $2^\circ$  /分とした。リートベルト解析による定量には,TOPAS(BrukerAXS 社製)を使用した。未反応鉱物およ

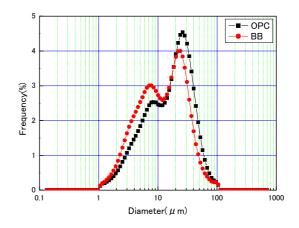


Fig. 1 Particle distribution of cements

び水和生成物の定量は,星野らの方法  $^{1)}$  に従って行い定量対象とした鉱物はエーライト(以下  $C_3S$ ),ビーライト( $C_2S$ ),アルミネート( $C_3A$ ),フェライト( $C_4AF$ ),ペリクレース(MgO),二水セッコウ( $CSH_2$ ),半水セッコウ( $CSH_0.5$ ),カルサイト(CC),水酸化カルシウム(CH),エトリンガイト(AFt),モノサルフェート(AFm),モノカーボネート(Mc),ヘミカーボート(Mc) および内部標準試料として添加した $\alpha$ - $Al_2O_3$  とした。なお,水和試料中の非晶質水和物量は式(1)より算出し,また各セメント鉱物の反応率は式(2)より算出した。各結晶鉱物量は,リートベルト解析から求めた定量値を結合水量で補し,無水物換算で算出した。

$$G = 100 \times (A - R) / [(A \times (100 - R) / 100]$$
 (1)

ここに, *G*: 非晶質量(mass%)

 $A: \alpha - Al_2O_3$  定量値(mass%)  $R: \alpha - Al_2O_3$  添加量(mass%)

$$Rx = 100 - \left\{ \frac{Hx}{[Cx \times (100 - LOI)] \times 100} \right\} \times 100$$
 (2)

ここに、 $Cx: C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, CC$ の初期定量値(mass%)

Rx: 各セメント鉱物の反応率(%)

Hx:水和後の各鉱物の定量値(mass%)

*LOI*: セメント (ペースト) の強熱減量 (mass%)

# (4) 選択溶解法:スラグ反応率測定

相対湿度 11%環境下で7日間静置した試料を,ディスクミルを用いて微粉砕し,サリチル酸アセトンメタノール溶液を用いた選択溶解法 <sup>2)</sup>により,試料の不溶残分率を求めた。高炉スラグ微粉末 (BFS) の不溶残分率および OPC ペーストの不溶残分率から,未反応スラグ量を求める検量線を作成し,その未反応スラグ量をもとに高炉スラグの反応率を式(3)によりより算出した。

反応率 (%) = (Si-St) / Si ×100 (3) ここに、Si: 初期スラグ含有量 (mass%)

St: 材齢 t (日) におけるスラグ定量値 (mass%)

# (5) 画像解析(スラグ含有量, スラグ反応率, セメント反応率, CH量)

常温硬化型の低粘性エポキシ樹脂を、D-乾燥した試料に含浸させた。樹脂硬化後、表面をSiC 研磨材 (#400, 800, 1000, 1200) およびアルミナ粉末  $(3 \, \mu \, \text{m}, 1 \, \mu \, \text{m}, 0.5 \, \mu \, \text{m})$  とケロシンを用いて研磨を行った。

試料へ導電性を付加するため, 試料表面にカーボン蒸着を施した。また, 高炉セメント中のスラグ含有量測定を行うため, 未水和の高炉セメントと低粘性エポキシ樹脂を 1:1 で練り混ぜた試料を作製し, 水和ペースト試料と同様に研磨およびカーボン蒸着を行った。

試料の観察には反射電子検出器を付属した走査型電子顕微鏡(日本電子社製 JSM-7001F)を使用した。観察条件は、加速電圧  $15 \mathrm{kV}$ 、照射電流  $440 \mathrm{pA}$ 、ワーキングディスタンス  $10 \mathrm{mm}$ 、観察倍率 500 倍とした。統計的変動を考慮し、1 試料毎に 20 視野の画像をランダムに取得した  $^{8)}$ 。なお、1 視野の観察範囲は  $250 \, \mu$  m× $172 \, \mu$  m で画素数は  $2560 \times 1920$  であり、1 画素あたりのサイズは  $0.1 \, \mu$  m× $0.1 \, \mu$  m 相当である。

BBペーストの反射電子像を Fig. 2 に, 輝度と各相の関 係を Fig. 3 に示す。 Fig. 3 で示した輝度範囲で抽出した 未水和セメント,未反応スラグ,CH の粒子について, 各100点ずつEDSによる定量分析を行った結果と平均グ レイレベルを Table 2 に示す。Table 2 の未水和セメント において、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値が 11.1%と化学分析値よりも 高い値を示しているが、水和試料中の未水和セメント粒 子を分析した結果であり、反応の緩やかな C4AF が未水 和セメント粒子を占める割合が増えたことによって, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の定量値が高くなったものと考えられる。また、 未水和スラグと判定した粒子は  $Fe_2O_3$  の定量値は 3.4 mass%と高いが、CaO や SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は高炉スラグ微粉 末の一般的な化学組成に近い値を示した。よって、Fig. 3 で示した閾値を用いて分離・抽出した相は未水和スラグ 粒子, 未水和セメント, CH であると仮定し, セメント 反応率, スラグ反応率および CH 量を求めた。なお, 画 像解析を行う際, セメントペースト中のセメント粒子お よびスラグ粒子は均一に分散していると仮定し, ステレ オロジーの原則に従って, 各相の面積率は体積率に等し いとした<sup>9)</sup>。本研究で用いた W/C=0.40 の OPC ペースト 中のセメント体積率は、配合と密度から算出すると44.8 vol % となる。また、画像解析で抽出した未水和セメン ト粒子とは、C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF の主要 4 鉱物のみを対 象とした。各相の抽出結果の一例を Fig. 4 に示す。各相 の抽出はBEIのグレイレベルの頻度分布を参考に閾値を

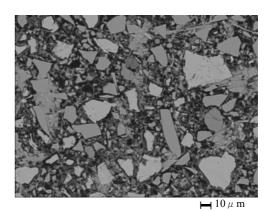


Fig. 2 Backscattered image of BB at 1day

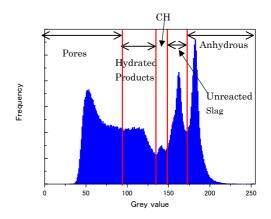


Fig. 3 Histogram of BB paste's greylevel at BEI image

Table 2 Chemical composition of each phases(mass%)

	Greylevel	SiO <sub>2</sub>	A1 <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	$Fe_2O_3$	Ca0	Mg0	SO <sub>3</sub>
Cement	171	15. 1	11.4	11.1	61.3	4. 2	3. 0
Slag	161	34. 1	10. 2	3. 4	47. 9	4. 8	3. 0
CH	146	6.8	2. 0	0. 0	91.9	1.8	3. 0

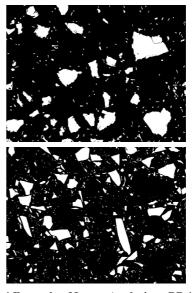


Fig. 4 Example of Image Analysis at BB 1day (upper image is Anhydrous, lower image is unreacted slag)

設定し、その範囲に該当する粒子を抽出・2 値化し、その面積率を求めた。セメント反応率およびスラグ反応率は各相の面積率を用い、式(4)より算出した。

セメント(スラグ)反応率(%) = 
$$\frac{Vint - Vuht}{Vint} \times 100$$
 (4)

ここに、*Vint*: 初期セメント (スラグ) 面積率(vol%) *Vuht*: 材齢 t 日のセメント(スラグ) 面積率(vol%)

#### 3. 実験結果·考察

#### 3.1 CH 量

OPCペーストとBBペーストの水和解析に当たり、特徴的な差はCH生成量に現れると期待できる<sup>9</sup>。そこで画像解析を行う前に、熱分析およびリートベルト解析によってCH量を測定し、その挙動を確認した。熱分析およびリートベルト解析により算出したCH量と材齢との関係をFig.5に示す。両手法においてOPCペーストでは材齢とともにCH量の増加が認められるのに対し、BBペーストでは材齢7日以降でCH量の増加が認められない。これは、セメント鉱物の水和によって生成したCHがスラグとの反応によって消費されたものと考えられ、既往の知見に整合する結果である。

画像解析および熱分析から求めた CH 量の関係を Fig.6 に示す。両手法において良い相関関係が認められたことから、一定の精度をもって CH を抽出できたと考えられる。

# 3.2 セメント反応率

高炉スラグの混合はセメント鉱物の水和にも影響を 及ぼすことが指摘されている<sup>2)</sup>。そこで, リートベルト 解析および画像解析を用いてセメント反応率を, 1-(水 和後のクリンカ鉱物合計量)/(水和前のクリンカ鉱物合 計量) として算出した。リートベルト解析の結果を Fig. 7 に示す。材齢とともにセメント反応率は高くなる傾向を 示したが、OPC ペーストに比べ BB ペーストのセメント 反応率は高くなる傾向が認められた。そこで, 比較的初 期に影響を受ける C<sub>3</sub>S ついて, リートベルト解析の定量 値をもとに前章の式(2)を用い、反応率を算出した。C<sub>3</sub>S 反応率と材齢の関係を Fig. 8 に示す。また、 $C_3S$  に  $C_2S$ を含めたカルシウムシリケート相合計の反応率を算出 した。材齢とカルシウムシリケート相の反応率の関係を Fig. 9 に示す。BB ペーストの C<sub>3</sub>S の反応率は, OPC ペー ストと比較し, 水和初期において促進されていたが, 材 齢 14 日以降は反応率が 85%で停滞する傾向となった。 理由は定かではないが、W/C=0.40の条件で封緘養生した ことが影響している可能性も考えられる。Fig. 9 から分 かるようにカルシウムシリケート相としては、水和は進 行しているので C2S の水和は進行している。カルシウム

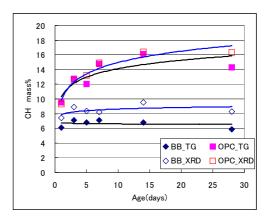


Fig. 5 Amount of CH by TG-DTA and Rietveld

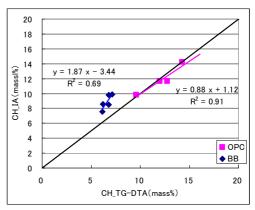


Fig. 6 Relation between TG-DTA and Image Analysis for CH

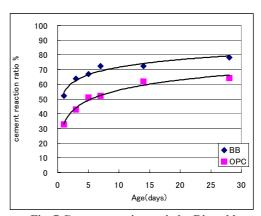


Fig. 7 Cement reaction ratio by Rietveld

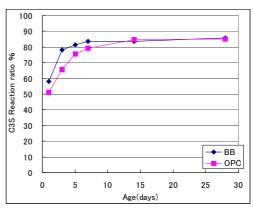


Fig. 8 Reaction ratio of C<sub>3</sub>S

シリケート相の反応率が OPC ペーストと比較し,高い傾向を示していたことから,スラグの存在により反応が促進されたものと考えられる。

画像解析から求めたセメント反応率の結果を Fig. 10 に, リートベルト解析から求めたセメント反応率と画像 解析の結果の関係を Fig. 11 に示す。画像解析においても, セメント反応率は BBペーストが OPCペーストよりも高くなる傾向を示した。また両手法によるセメント反応率には, セメント種類ごとに良い相関関係が認められた。特に BBペーストでは 1:1 のラインに近く, 両者は同等な結果を与えた。 OPCペーストの場合, 画像解析が 5~10%高い値を与えており, 特に若材齢ほど乖離が大きい結果となった。 OPCペーストについて, 今後, 検討の余地はあるものの, リートベルト解析と比較して, セメント反応率で良い相関が得られたことから, 画像解析においても一定の精度で BBペースト粒子が分離できていると考えられた。

#### 3.3 スラグ反応率

未水和試料におけるスラグ含有率は画像解析で 41.8 vol%であり、BB中のBFSの密度を仮に 2.9g/cm³、セメントの密度を 3.16 g/cm³として、この値を質量割合に換算すると 37.7 mass %に相当する。選択溶解法では 40.0 mass%、リートベルト解析では 37.6 mass% であったことから、本研究では画像解析とリートベルトは同等の値を、選択溶解法は 2%程度高い値を与える結果となった。

選択溶解法および画像解析から算出したスラグ反応率の結果を Fig. 12 に示す。画像解析から算出したスラグ反応率の経時的な変化の傾向は,選択溶解法と同様であるが,いずれの材齢においても選択溶解法よりも高めになり,回帰線を考えると乖離は 15%であった。本研究の材齢の範囲では,スラグ反応率は測定方法によって差を生じたが,選択溶解法では加熱・結晶化による手法やリートベルト解析による手法よりも低めになることが報告されていることも一因と考えられる  $^{10}$ )。現状,いずれの方法が真値に近いのか,確実には判断できない。また,既往の研究では,20℃養生の場合,スラグ反応率は材齢 56 日以降で 50%程度となる  $^{11}$ ) が,画像解析ではそれよりも早い材齢 14 日で 50%程度となった。

画像解析によるスラグ反応率の測定結果が,選択溶解 法よりも高めの値を示した原因としては,以下のことが 考えられる。

まず、解像度と検出可能な粒子径の関係をあげることができる。一般的に画像解析による水和率測定では、水和初期において他手法と比較すると高くなるとの報告があるが、これは微粒子側にあるセメント粒子が水和反応層に覆われ、その粒子径が解像度から得られる検出下限値以下になるためと考えられている。<sup>11)</sup>。この反応層

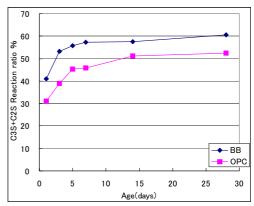


Fig. 9 Reaction ratio of C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S

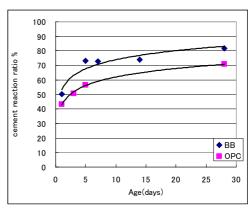


Fig. 10 Cement reaction ratio by Image Analysis

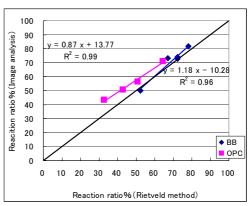


Fig. 11 Relation between Rietveld and Image Analysis for reaction ratio of cement

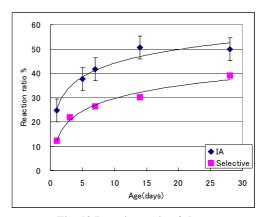


Fig. 12 Reaction ratio of slag

厚さと粒度分布が水和率に及ぼす影響は、小さい粒子が 残存している水和初期においてのみ認められ、材齢7日 以降では他手法と近い値を示すようである。これが、Fig. 11の OPC ペーストにおいて認められたリートベルト解 析結果と画像解析の誤差の一因と考えられる。

次に、未反応スラグの見落としによる影響が考えられる。材齢 0d (注水直後) において、W/C=0.40 の BB ペースト中にセメント粒子と 41.8vol%のスラグ粒子が均一に分散していると仮定すると、BEI を占めるスラグ面積率は、18.8%である。材齢 t 目における未反応スラグ粒子を 1%検出できなかった場合、スラグ反応率は 5%程度増減する。画像解析 20 視野における未反応スラグ面積率の標準偏差は平均して 2%程度であり、この誤差が及ぼすスラグ反応率の差は最大で 13%程度に相当していた。未反応スラグ粒子を抽出するグレイレベルの設定範囲を広くすることで、スラグ面積率は高くなり、高炉セメント中のスラグ含有率は選択溶解法による結果と同程度となるため、閾値の設定方法の検討が必要と考えられる。一方で、選択溶解法の定量精度についても、試製の高炉セメントを用いて、検証する必要がある。

今後、密度や粒度分布などの物性値が既知の高炉スラグ微粉末を添加した水準をもって、スラグ反応率と粒度分布の関係からスラグ反応層厚さを求め、画像解析に及ぼす影響を明らかにするなど、さらに検討が必要であると考える。また、長期材齢においても、各手法によるセメント反応率およびスラグ反応率の関係を明らかにしていく必要があり、今後の追加実験を行い、検討する予定である。

## 4. まとめ

高炉セメントペースト硬化体のBEIを画像解析することにより、セメント反応率およびスラグ反応率を測定することを検討し、得た知見を以下に示す。

(1)未水和高炉セメントの反射電子像を画像解析し,算出した高炉セメント中のスラグ含有量は 37.8 mass% であり,リートベルト解析により求めた 37.6 mass% および選択溶解法から求めた 40.0mass%と同等の値を与えた。(2)画像解析によるセメント反応率測定は,高炉セメントペーストにおいても可能であり,セメント種類ごとにリートベルト解析から得られた結果と良い相関が得られた

(3)画像解析を用いたスラグ反応率の経時変化は、選択溶解法と同様、経時的に増加する傾向を示したが、反応率は選択溶解法よりも15%高くなることが認められた。その原因として、スラグ反応層厚さによる影響やスラグの粒度分布、画像解像度による影響、画像間の統計的変動による影響などが考えられた。

# 参考文献

- 星野清一,平尾宙,山田一夫:非晶質混和材を含むセメントの鉱物の定量における X 線回折/リートベルト法の適用,セメント・コンクリート論文集, No.59, pp.14-21, 2006
- 2) 近藤連一,大沢栄也:高炉水砕スラグの定量および セメント中のスラグの水和反応速度に関する研究, 窯業協会誌, Vol.77, No.2, pp.39-46, 1969
- Scrivener, K.L.: Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification, Cement and Concrete Composites, Vol.26, pp.935-945, 2004
- 4) 胡桃澤清文ほか: 反射電子像とエネルギー分散型 X 線分析により測定した元素分布像によるフライア ッシュ混入セメントペーストの観察例, 日本建築学 会構造系論文集,第603号, I-7, pp.1-8, 2006
- Scrivener, K.L., et al.: Analysis of phases in cement paste using backscattered electron images, methanol adsorption and thermogravimetric analysis, MRS symposium proceedings, Vol.85, pp.67-76, 1987
- 6) Igarashi, S., et al.: Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscattered-based SEM image analysis and calculation based on the Powers model, Cement and Concrete Composite, Vol.26, pp.977-985, 2004
- Feng, X., et al.: Estimation of the degree of hydration of blended cement paste by a scanning electron microscope point-counting procedure, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1787-1793, 2004
- Mouret, M., Rimgot, E., Bascoul, A.: Image analysis: a tool for the characterization of hydration of cement in concrete-metrological aspects of magnification on measurement, Cement and Concrete Composites, Vol.23, pp.201-206, 2001
- 9) 五十嵐秀明, 大崎雅史, 吉田孝三郎: エーライトー ビーライト一高炉スラグ系混合物の水和反応特性, セメント・コンクリート論文集, No.47, pp.46-51, 1993
- 10) 佐川孝広,名和豊春:リートベルト法および選択溶解法による高炉スラグの反応率測定,コンクリート工学論文集,Vol.28, No.1, pp.209-214, 2006
- Scrivener, K. L., et al.: Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1541-1547, 2004