

論文 石灰石焼成粘土セメントの水和反応解析および選択溶解法の検討

吉田 亮佑*1・吉田 夏樹*2・近藤 早瑛*3・新 大軌*4

要旨：石灰石焼成粘土セメント（Limestone Calcined Clay Cement）の水和反応解析を行い、煨焼カオリンの反応率算出方法については、Durdziński らの提唱するマスバランス法と選択溶解法を比較して、選択溶解法の適応可能性を検討した。煨焼カオリン（MK）は高い活性を示し、初期材齢において高炉スラグ微粉末を超える圧縮強さを示した。反応率算出のため 2 つの選択溶解法を適用した結果、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法がマスバランス法により算出した反応率とほぼ一致する結果となった。MK 反応率の算出には HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法の適用が有効であると考えられた。

キーワード：石灰石焼成粘土セメント, 煨焼カオリン, 石灰石微粉末, R³test, 水和反応解析, 選択溶解法

1. はじめに

近年、セメント産業からの CO₂排出量削減のための一手段として、セメント中の少量混合成分を増大させることや、高炉スラグ微粉末（以下、BFS と表記）などを大量に使用してクリンカ比率を低減させる取り組み²⁾が行われている。その例として、セメントの 60~70 % を BFS とした ECM（Energy・CO₂ Minimum）セメントが提案されており、これによる CO₂削減効果は材料レベルで 60~80 % 程度と期待されている³⁾。一方で、混合セメントの生産量は年々減少の傾向を示しており⁴⁾、BFS やフライアッシュ（以下、FA と表記）などの現在利用されている SCMs（Supplementary Cementitious Materials）は需給が逼迫し、今後の利用拡大は困難となる可能性が指摘されている⁵⁾。

このような状況において、新たなセメント系材料が提案されている。Scrivener らはカオリナイトを含有する粘土と石灰石微粉末をクリンカの一部と置換した石灰石焼成粘土セメント（Limestone Calcined Clay Cement）を提唱し、主に国外にて研究が進められている⁶⁾。カオリナイトを含有する粘土は 800 °C 程度で加熱することで非晶質化し（煨焼カオリン）、非常に高いポゾラン活性を示すことが報告されている⁷⁾。また、粘土は必ずしもカオリナイトが高含有である必要はなく、このような粘土は世界的に分布しており、多量に入手可能とされる。本研究では、日本国内における石灰石焼成粘土セメントの適用を念頭に、現在国内で利用されてる SCMs を用いたセメントと比較しながら、水和反応解析を検討する。

煨焼カオリンの水和反応解析においては、XRD や TG-DTA などを用いた測定のみならず、活性度評価の手法で

ある R³ test（ASTM C1897）や Chapelle test（NF P 18-513（フランス規格））が用いられ、煨焼カオリン反応率については、Avet らにより走査型電子顕微鏡（SEM）などの機器分析を用いた反応率算出が行われており、マスバランス法、熱力学的モデリング法、XRD/PONKCS（Partial or not Known Crystalline Structure）法が検討されている⁸⁾。その中でも、マスバランス法（手法は後述する）による煨焼カオリン反応率の算出が最も信頼性の高い結果が得られると評価している⁸⁾。一方で、従来から、FA や BFS の定量分析のために選択溶解法⁹⁾、¹⁰⁾が利用されており、SEM を所有していない機関においても、化学分析により水和反応解析を行える利点がある。

そこで本研究では、BFS、FA、煨焼カオリンに石灰石微粉末を併用した系において水和反応解析を行うとともに、2 つの選択溶解法を比較することで、反応率算出方法に適用が可能であるか、実験的検討を行った。

2. 実験概要

2.1 試験体の概要

(1) 使用材料

本研究では、普通ポルトランドセメント（OPC）、BFS、FA、煨焼カオリン（MK）、石灰石微粉末（LSP、粉末度 5040 cm²/g）を使用した。表-1 に OPC、BFS、FA および MK の物理的性質および化学組成を示す。なお、煨焼カオリンは、オーストラリア産の市販カオリンを原料として使用し、造粒後、小型キルンを用い焼点温度 1050 °C で焼成した。焼成後、ボールミルで粉砕し、粉末にして使用した。また、カオリンの純度（カオリン中のカオリナイト含有率）について、カオリナイトの脱水は 400~600 °C で起こると報告

*1 島根大学 自然科学研究科 環境システム科学専攻 物質化学コース（学生会員）

*2 島根大学 学術研究院環境システム科学系 特任准教授（正会員）

*3 太平洋セメント株式会社 中央研究所

*4 島根大学 学術研究院環境システム科学系 准教授（正会員）

表-1 使用材料の物理的性質および化学組成

結合材	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	I _g loss (%)	化学組成							
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
OPC	3.14	3290	2.31	20.31	4.85	3.00	63.96	1.72	2.18	0.30	0.45
BFS	2.91	4140	"±"0.02	34.56	14.18	0.33	43.57	5.62	0.03	0.21	0.30
FA	2.31	3370	1.49	56.55	23.53	6.61	5.21	1.79	0.94	1.58	1.26
MK	2.48	25290	0.68	52.45	45.86	0.17	0.16	0.00	0.00	0.08	0.27

表-2 配合条件

配合の名称	W/P (%)	配合 (%)				混和剤
		セメント	SCMs	LSP	石膏	
BFS30-LSP13	50	55	30	13	2	無し
MK30-LSP13		55	30	13	2	有り
MK37-LSP13		48	37	13	2	有り

されており¹¹⁾、この脱水による質量減少から純度は90.2%であった。既報において、石灰石焼成粘土セメントの反応に硫酸塩が不足するとの報告があり¹²⁾、これを避けるため二水石膏を添加した。

(2) 配合条件

本研究で作製した試験体の配合条件を表-2に示す。試験体の作製には、OPC、BFS、MKおよびLSPを用いた。配合名MK30-LSP13は典型的な石灰石焼成粘土セメントの配合条件¹³⁾とし、BFS30-LSP13はBFSを同置換率で配合したものとした。また、MK37-LSP13は、MK30-LSP13からセメントとMKの比率を変えた条件とした。MKを含む系においては、高い粉末度に起因する流動性の低下が確認されたため、ポリカルボン酸系AE減水剤を添加して流動性を確保した。

各粉体100gをプラスチック容器に入れて注水したのち、回転数700rpmのミキサーで5分間攪拌した。ペーストを練り混ぜたのち、25mLのスチロール瓶に入れ、養生温度20℃で所定の日数封緘養生した。

2.2 実験方法

(1) SCMs活性度試験(R³test)

BFS、FA、MKを試験対象とし、R³testにより活性度を試験した。Rapid, Relevant, Reliableの頭文字からR³testと呼ばれる当該試験は、SCMsの活性度を評価する試験方法として、ASTM C1897-20に試験方法が規定されており、本研究ではMethod Aの累積発熱量測定法(Cumulative Heat Determination by Isothermal Calorimetry)を用いた。

R³testは、水酸化カルシウム(以下、CHと表記)、SCMs、石灰石微粉末を混合した系で硫酸塩とアルカリ量を調整し、実際の混合セメントの状態を模擬することで、SCMsの反応性を評価するものである¹²⁾。同方法に準拠し、試料については、SCMs:CH:LSPが2:6:1となるよう配合した。カリウムアルカリ溶液はKOHを4g、K₂SO₄を20g量り取り、1Lのイオン交換水に溶解させたものを使用

した。上記の試料および溶液がW/P=1.2となるように混合し、1600rpmで2分間攪拌を行った後、40℃に設定したコンダクションカロリメータを用いて試験を行った。

(2) 圧縮強さ試験

表-2に示す水準で、JIS R 5201に準拠した圧縮強さ試験を行った。測定材齢は7日、28日および91日とした。

(3) 粉末X線回折(XRD)による水和生成物の分析

所定の日数養生した硬化体をスチロール瓶から取り出して粗粉碎し、多量のアセトンを用いて試料中の未反応水を除去した。その後、アスピレーター(0.02MPa)を用いて24時間減圧乾燥し、水和停止処理とした。水和停止した試料を150μm以下(篩:100メッシュ)の粒径まで粉碎し、分析試料とした。

分析試料について、XRD法により、水和生成物の定性分析を行った。分析条件は、管球Cu、線源CuKα、管電圧30kV、管電流10mAとした。

(4) 熱重量-示熱分析(TG-DTA)によるCH量分析

分析試料について、TG-DTAを用い、CH量を分析した。分析条件は、昇温速度を10℃/minとし、1000℃まで昇温した。CH量は、405℃から515℃付近に確認される質量減少から算出した。

(5) SCMs反応率の算出

MKの反応率は、Durdzinskiらの報告¹⁴⁾に示すマスバランス法を用いて定量した。マスバランス法の概要について、反応可能なMgOはすべてハイドロタルサイト(4MgO·Al₂O₃·10H₂O)を形成すると考え、初期のAl₂O₃量からハイドロタルサイトのAl₂O₃分を差し引く。次に、すべてのFe₂O₃は、Fe-珪素ハイドロゲネット(3CaO·Fe₂O₃·0.84SiO₂·4.32H₂O)を形成すると考え、必要なSiO₂とCaO量を、各初期値から差し引く。残りのSiO₂はすべてC-A-S-Hにあると仮定し、SEM-エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDS)により、試料のAl/Ca、Si/Caモル比を推定することでC-A-S-Hに含まれるAl₂O₃とCaOを差し引く。

エトリンガイト ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) の量は、XRD-Rietveld 法で定量した。この際、MgO を標準物質として内割で 10% 添加し、セメントおよび SCMs 由来の結晶相を定量した。解析時には、定量対象外の物質も算出されるが、本研究ではこれらを非晶質相 (未反応の SCMs や C-A-S-H など) とした。この結果から SO_3 、 CaO 、 Al_2O_3 の量を差し引く。残りの Al_2O_3 は、モノカーボネート ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CO}_2\cdot11\text{H}_2\text{O}$) の生成に使用され、 CO_2 を消費する。残った CaO は、CH 生成に消費される。MK が反応すると Al_2O_3 と SiO_2 が追加で供給されるため、残存する CaO 量は少なくなり、最終的に生成する CH 量は小さくなる。TG-DTA の脱水による質量減少から算出した CH 量と比較することで MK 反応率を推定することができる¹⁴⁾。なお、本研究では、WDS (波長分散型 X 線分析装置) を備えた EPMA を用い、加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA、測定時間 40 msec/pixel、pixel サイズ 1 μm 、 200×200 pixels の条件で面分析を行って 2 次元ヒストグラムを作成し、C-A-S-H の Al/Ca および Si/Ca を 0.05 単位で推定した。

また、マスバランス法と比較し、従来から用いられている選択溶解法の適用性を確認した。選択溶解法には、サリチル酸-アセトン-メタノール選択溶解法¹⁵⁾ (主に、BFS の反応率の分析に用いられる) および塩酸-炭酸ナトリウム選択溶解法¹⁶⁾ (主に、シリカ質混和材や FA の反応率の分析に用いられる) により、未反応の SCMs 量を定量し、SCMs の反応率を算出した。なお、あらかじめ同一の方法で SCMs および LSP の溶解量を求めることで補正項の算出を行い、強熱減量 (1000 °C) による補正を行った。ただし、BFS は 800 °C 以上で結晶化¹⁷⁾及び質量増加¹⁸⁾を伴うため、強熱温度は 700 °C とした。

3. 実験結果および考察

3.1 R³ test による SCMs の活性度評価結果

図-1 に R³ test の結果を示す。この結果から、BFS および FA と比較して、MK の発熱量は非常に大きいことが分

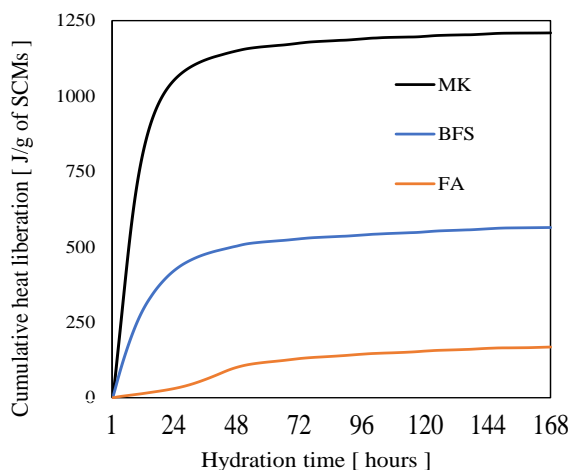


図-1 各 SCMs の積算発熱量

かる。MK は 1 時間から 24 時間において急激に反応が進み、24 時間後には発熱量が 1000 J/g of SCMs を超えた。一方で、BFS の 24 時間後の発熱量は 400 J/g of SCMs 程度、FA は 29 J/g of SCMs 以下であった。また、MK の発熱速度は 24 時間以降で緩やかになり、試験を終了した 168 時間後では約 1200 J/g of SCMs となった。BFS も同様に、発熱速度は 24 時間以降で緩やかになり、168 時間後は約 560 J/g of SCMs となった。FA は 24 時間以降も継続的に反応し、168 時間後には約 160 J/g of SCMs となったものの、MK および BFS と比較すると発熱量は小さい結果となった。以降の実験は試料数を絞り、MK と BFS の比較で行うこととした。

3.2 圧縮強さ試験結果と SCMs 活性の相関関係

表-2 に示す配合条件における 7 日、28 日および 91 日における圧縮強さ試験結果を図-2 に示す。

7 日において、MK30-LSP13 が最も高い圧縮強さを示し、次いで MK37-LSP13、BFS30-LSP13 の順となった。反応初期で高い活性を示した MK (図-1) は、初期の強度発現にも寄与し、MK を含む系 (MK30-LSP13 および MK37-LSP13) は BFS 系を上回る結果となった。28 日においても MK30-LSP13 が最も高い圧縮強さを示し、BFS30-LSP13

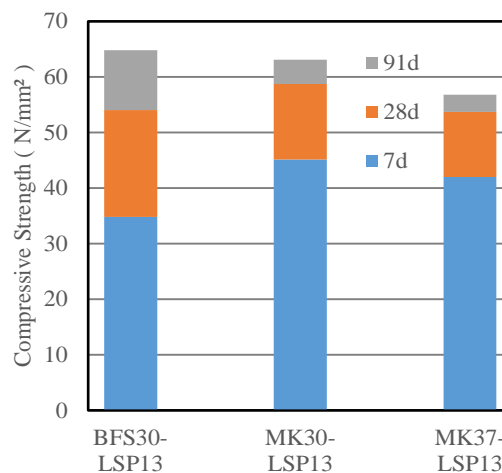


図-2 圧縮強さ試験結果

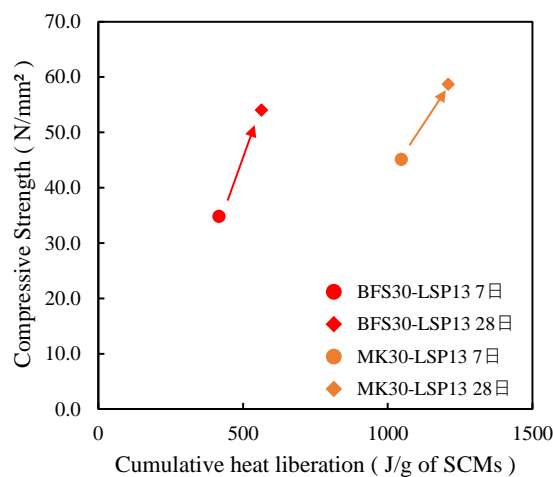


図-3 SCMs の活性と圧縮強さの相関

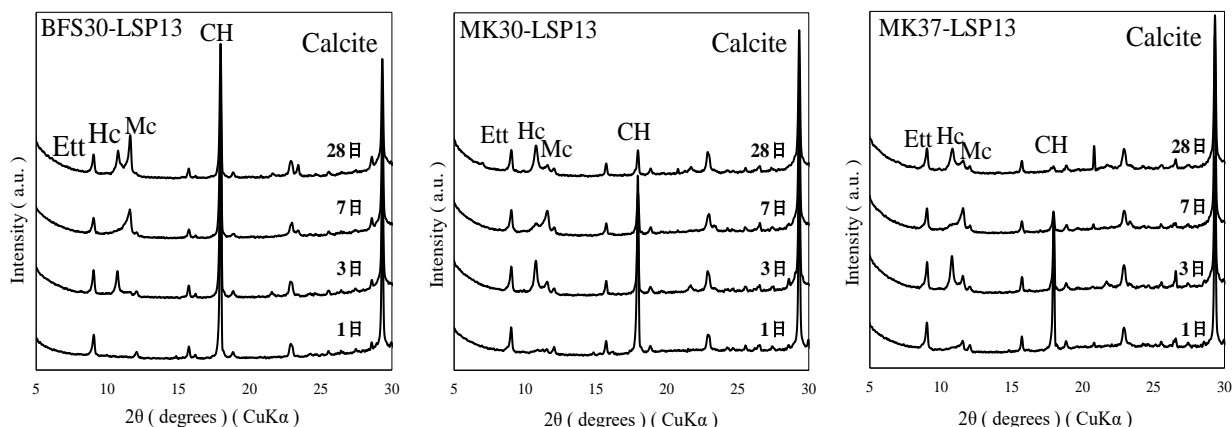


図-4 各試料のXRDパターン

および MK37-LSP13 が同等となった。91 日においては、BFS の長期的な反応によって BFS30-LSP13, MK30-LSP13, MK37-LSP13 の順となったものの、MK30-LSP13 は BFS30-LSP13 と同等の圧縮強さを示した。一方、MK37-LSP13 は、相対的に低い圧縮強さとなったが、これはセメントの比率が低いことに起因するものと推察された。以上より、MK をセメントに混合させた際の圧縮強さは、初期から長期にかけて BFS 系と同等以上となることが示された。

また既往の文献¹⁹⁾において、R³ test の養生開始 75 分～24 時間 (1 日) の積算発熱量は 7 日圧縮強さと、養生開始 75 分～7 日 (7 日) の積算発熱量は 28 日圧縮強さと相関があることが報告されているため、SCMs 1 g あたりの積算発熱量と圧縮強さ試験結果を比較して図-3 に示す。

MK30-LSP13 と BFS30-LSP13 の両系について、積算発熱量と圧縮強さを比較すると、系ごとに積算発熱量が大きくなるにつれて圧縮強さも向上する結果となっている。一方で、MK30-LSP13 と BFS30-LSP13 を比較すると、両 SCMs の活性と強度の関係は、同じ直線上には乗らないことが分かる。これは、それぞれの SCMs に固有な活性と強度の関係があるためと考えられる。これより、R³ test の測定結果から、7 日および 28 日の圧縮強さを単純には推定できないことが分かった。

3.3 XRD を用いた水和生成物の分析結果

各試料の XRD パターンを図-4 に示す。いずれの系においても $2\theta=29^\circ$ 付近に LSP に由来する炭酸カルシウム (Calcite : 以下 CaCO_3 と記載) のピークが確認され、1 日から 3 日においてわずかなピーク強度の低下は確認されたものの、以降の材齢において変化は確認できない。一方で、 $2\theta=18^\circ$ 付近の CH のピークについて、BFS 系 (BFS30-LSP13) と比較して、MK を混合した系 (MK30-LSP13 および MK37-LSP13) では、28 日までピーク強度が明確に減少している。これからも、MK のポズラン反応活性が高いことが分かる。

一方で、カルシウムアルミネート水和物 ($7^\circ\sim 12^\circ$ の範囲) に着目すると、いずれの系も $2\theta=9^\circ$ 付近に 1 日後か

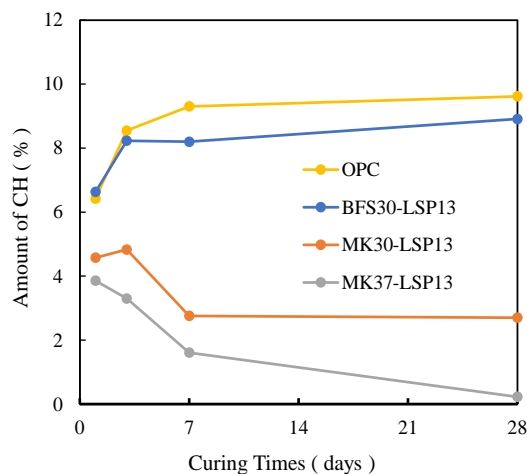


図-5 各試料のCH含有率

らエトリンガイト (Ett) の生成が確認された。また、いずれの系もヘミカーボネート (Hc, $2\theta=10.7^\circ$) およびモノカーボネート (Mc, $2\theta=11.6^\circ$) が生成し、モノサルフェート (AFm) などの他のカルシウムアルミネート系水和物は生成しなかった。LSP 添加系においては、Hc や Mc を生成し、Ett は AFm とならず残存するとの報告があり²⁰⁾、本実験系においても同様の結果が得られた。

3.4 TG-DTA を用いた CH 量分析結果

TG-DTA を用いて算出した各試料の CH 量 (使用したセメント量あたりの CH 量に換算) を図-5 に示す。なお、OPC 単体で水和させた試料の分析結果を比較として併記する (試料名は OPC と表記する)。

OPC の CH 量と比較すると、MK 系は CH が消費され、初期から反応が進行していることが確認でき、本結果からも、MK はポズラン活性が高い材料であることが分かる。一方で、BFS 系と MK 系を比較すると、MK 系の材齢 1 日における CH 量は BFS 系の半分程度しかなく、MK37-LSP13 においては 28 日時点で CH の大部分が消費される結果となった。MK の反応を十分に進行させるためには、CH 量が不足している可能性が考えられる。これは、図-2 に示した材齢 91 日の圧縮強さにおいて、MK 系が BFS 系より低くなった一因と推察される。

3.5 選択溶解法とマスバランス法による MK 反応率の結果

図-6 にサリチル酸-アセトン-メタノール選択溶解法 (SAM 選択溶解法) により算出した BFS および MK の反応率と、2 N 塩酸-5 %炭酸ナトリウム選択溶解法 (HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法) により算出した MK の反応率を示す。

SAM 選択溶解法を用いて算出した反応率について、BFS は 3 日以降で反応率が大きく増加し、28 日では 50 % 以上の反応率となった。一方で、MK を用いた系は、7 日、28 日において、MK の反応率が低下する分析結果となった。これは図-1~図-3 における MK の活性評価の結果と矛盾するものであり、SAM 選択溶解法では正確に反応率を評価できていないと判断できる。これと比較し、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法にて算出した MK の反応率は 7 日以降も上昇する傾向を示した。なお、MK の反応率は BFS よりもやや低く算出された。

次に、MK37-LSP13 の配合条件(材齢 7 日および 28 日) を代表試料とし、Durdzinski らが提案し¹⁴⁾、Avet らが信頼性が高いと評価する⁸⁾マスバランス法と比較した結果を示す。図-7 に、マスバランス法の算出に必要な Si/Ca, Al/Ca モル比を EPMA により推定した結果を示す。材料 7 日の Si/Ca は 0.75, Al/Ca は 0.25, 材齢 28 日の Si/Ca は 1.05, Al/Ca は 0.30 が頻度が高いデータ群 (C-A-S-H の組成) の中央値と推定された。図-8 に、マスバランス法により算出した MK の反応率と、2 つの選択溶解法において算出した反応率を比較して整理する。材齢 7 日および 28 日における反応率について、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法の結果は、マスバランス法とほぼ一致する結果となった。

ここで、SAM 選択溶解法による反応率の算出において、7 日および 28 日の反応率が過小に評価された原因と、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法で反応率の算出が可能となった理由を考察する。SAM 選択溶解法の残渣には、サリチル酸に溶解しない未反応の混和材に加え、間隙相、CaCO₃、無定形 SiO₂ (SiO₂ ゲル) などが残存する^{21), 22)}。MK 系はポゾラ

ン反応性の SiO₂ に富み、BFS 系より多くの SiO₂ が系内に供給されるため、SAM 選択溶解法では SiO₂ ゲルが多く残存し、反応率が過小に評価された可能性が考えられる。一方で、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法は、HCl 処理によりセメント水和物の大部分が溶解するうえ、SiO₂ ゲルは Na₂CO₃ 処理で溶解するため²³⁾、未反応の MK が残渣の大部分を占めているものと推察される。これより、MK の反応率算出には、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法が適用できると考えられる。なお、本実験では残渣の詳細な分析はできておらず、今後、さらなる検討が必要である。

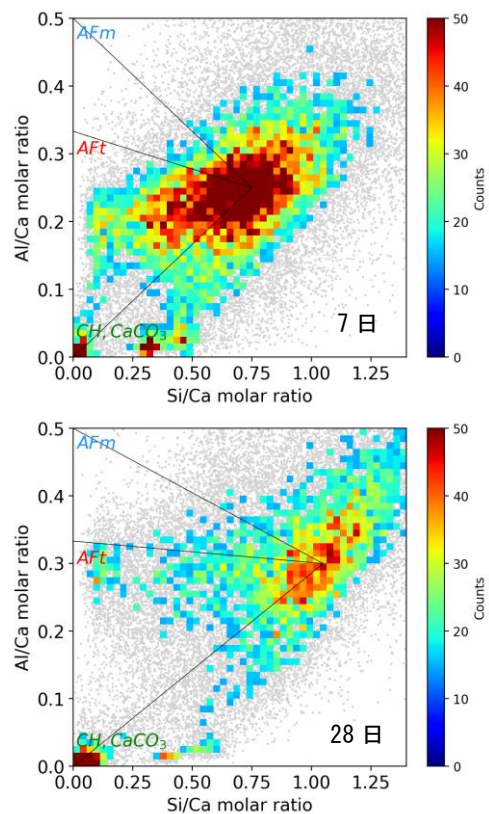


図-7 C-A-S-H の Si/Ca および Al/Ca の推定 (MK37-LSP13)

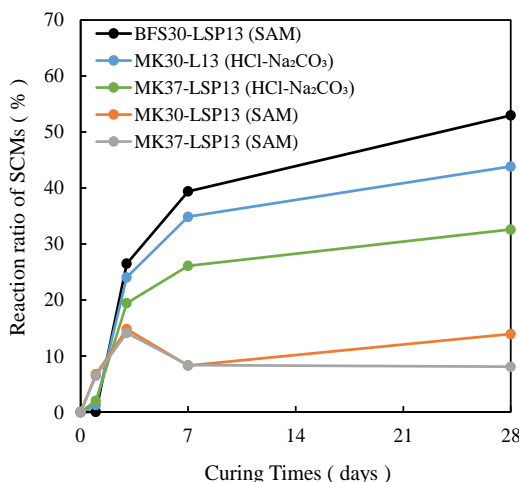


図-6 選択溶解法を用いて算出した SCMs 反応率

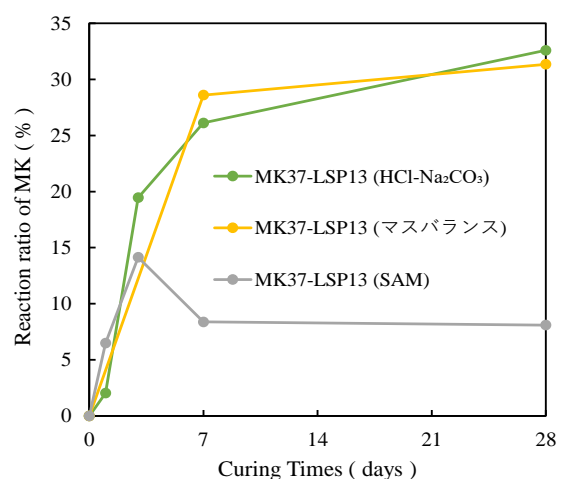


図-8 MK 反応率の算出結果

4. まとめ

本研究では、BFS および FA と比較して、石灰石焼成粘土セメントにおける MK の水和反応解析等を行い、以下に示す結論を得た。

- (1) R³ test で評価した SCMs の活性について、MK は初期に高い活性を有していることが示され、7 日および 28 日の圧縮強さは相対的に高くなった。
- (2) XRD および TG-DTA による分析結果から、MK 系は材齢初期から CH を消費してポズラン活性が高く、R³ test と整合する結果となった。
- (3) 2 つの選択溶解法を用いた MK の反応率算出結果について、SAM 選択溶解法は反応率が低く計算され、R³ test や圧縮強さ試験と矛盾する結果となった。
- (4) HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法とマスバランス法で算出した MK の反応率は、ほぼ一致する結果となった。MK の反応率の算出に、HCl-Na₂CO₃ 選択溶解法は適用できると考えられる。

参考文献

- 1) 中口歩香, 黒川大亮, 平尾宙, 上野直樹: 少量混合成分を増量したセメントの品質評価, セメント・コンクリート論文集, Vol.72, pp. 389-395, 2019
- 2) 和地正浩, 米澤敏男, 三井健郎, 井上和政: 高炉スラグ高含有セメントを用いたコンクリートの性質, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp. 485-490, 2010
- 3) 米澤敏男: エネルギー・CO₂ ミニマム (ECM) セメント・コンクリートシステム, Vol.48, No.9, pp. 69-73, 2010
- 4) 長尾之彦: 高炉スラグ微粉末によるコンクリートの CO₂ 削減効果について, コンクリート工学, Vol.48, No.9, pp. 62-65, 2010
- 5) Cuesta, A. et al.: Activation of LC³ binders by C-S-H nucleation seeding with a new tailored admixture for low-carbon cements, ce/papers, Vol.6, No.6, pp.446-453, 2023
- 6) Scrivener, K. et al: Calcined clay limestone cements (LC³), Cement and Concrete Research, Vol.114, pp. 49-56, Dec 2018
- 7) Scrivener, K. et al.: Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC³), Green Materials, Vol.7, Issue.1, pp. 3-14, 2019
- 8) Avet, F. Li, X. Scrivener, K.: Determination of the amount of reacted metakaolin in calcined clay blends, Cement and Concrete Research, Vol.106, pp. 40-48, 2018
- 9) 二戸信和, 羽原俊祐, 伊藤匡, 小山田哲也: 選択溶

解組み合わせ法によるセメント及びペースト中の高炉スラグの定量と反応の検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.31, No.1, pp.49-54, 2009

- 10) 山本準紀, 川上博行, 名和豊春, 西田朗: フレッシュコンクリート中のフライアッシュ量の推定, セメント・コンクリート論文集, Vol.64, pp.147-153, 2010
- 11) Kakali, G. et al.: Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, Applied Clay Science, Vol.20, Issues 1-2, pp. 73-80, 2001
- 12) Avet, F et al.: Development of a new rapid, relevant and reliable (R³) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays, Cement and Concrete Research, Vol.85, pp.1-11. 2016
- 13) Avet, F. Scrivener, K.: Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC³), Cement and Concrete Research, Vol.107, pp.124-135, 2018
- 14) Durdziński, P.T. et al.: Phase assemblage of composite cements, Cement Concrete Research, Vol.99, pp.172-182, 2017
- 15) 近藤連一ほか: 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, pp.39-46 1969
- 16) 大沢栄也, 坂井悦郎, 大門正機: フライアッシュ-セメント系水和におけるフライアッシュの反応率, セメント・コンクリート論文集, Vol.53, pp.96-101, 1999
- 17) 佐川孝広, 名和豊春: X線回折リートベルト法による高炉スラグ量の定量評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.32, No.1, pp. 155-160, 2010
- 18) 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
- 19) Li, X. et al.: Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1, RILEM TC Report, pp. 1-14, 2018
- 20) 坂井悦郎, 市川牧彦, 大門正機: 石灰石微粉末の特性とその利用, コンクリート工学, Vol.1.36, No.6, pp. 3-9, 1998
- 21) セメント協会: セメント化学専門委員会報告 C-12 測定方法の違いによるクリンカー量物の差異の検討, 2008
- 22) 高島三郎: 市販ポルトランドセメント中のベリット, セメントコンクリート論文集, Vol.26, pp.37-40, 1972
- 23) 浅賀喜与志ほか: セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量, 窯業協会誌, Vol.90, pp.397-400, 1982