

XRD를 이용한 크링카 相의 定量分析

鄭 顯 一 (譯)

〈亞細亞시멘트 品質管理課代理〉

1. 序 論

포틀랜드 시멘트의 舉動(예를 들어 凝結, 水和熱, 강도 그리고 황산염에 대한 저항력)은 일반적으로 그 組成 즉 어떠한 相이 어떠한 비율로 존재하는가에 달려 있다고 생각된다.

따라서 시멘트나 크링카에 있는 각각의 相 비율을 알면 포틀랜드 시멘트의 거동을 예측할 수 있다. 相 비율을 定量的으로 측정하는 방법이나 과정에는 定量的 X-ray diffraction(QXRD), 광학현미경(OM), 走査전자현미경(SEM) 그리고 化學分析에 의한 계산(전통적인 Bogue 방법)이 포함된다.

化學分析으로부터 가능한 相 組成의 계산은 간접적인 방법으로서 이에 몇 가지의 假定¹⁾(Taylor)이 필요하고 이 假定들이 서로 일치하지 않을 때는 예러가 발생한다. QXRD 분석과 현미경 분석은 간접적인 방법이다. 본 보고서에서는 QXRD 분석에 대해 논하고자 한다.

이 보고서의 목적은 두 가지이다. ① QXRD 분석의 최근 발전현황에 대해 논하고 ② 포틀랜드 시멘트 크링카의 QXRD 분석에 대한 標準試驗方法을 개발하기 위한 ASTM의 노력을 소개코자 함이다.

2. 시멘트 및 크링카의 QXRD 分析 技術現況

X-ray diffraction은 여러해 동안 시멘트 및 크링카의 특성을 파악하기 위한 연구도구로 이용되어 왔고 오랫동안 시멘트 및 크링카 相의 定量分析을 제공하는 방법으로 인식되어 왔다. 그러나 QXRD 분석에는 아래에서 거론되는 바와 같이 많은 어려움이 있다. 다소의 예외가 있을 뿐 시멘트 및 크링카에 대한 定量分析 방법은 정확성과 재현성에 있어서 아직 충분치 못하다.

또 한 가지 어려움은 QXRD 分析을 위한 標準順序가 없다는 것이며 이것은 모든 試料의 QXRD 分析에서 공통적인 어려움이다. 이는 실험순서의 세부사항들이 매우 다양하고 분석된 시료는 물론 분석에 사용되는 장치까지도 여러가지이기 때문이다. 매 경우에 따라 内部標準을 사용할 것인지 아닌지 또는 peak intensity를 어떻게 測定할 것인지, diffractometer는 어떤 측정조건에서 사용할 것인지, 그리고 peak intensity와 각 相比率 사이의 관계를 경험적으로 측정할 것인지 아닌지를 명확히 결정해야 한다.

또 다른 어려움은 시멘트와 크링카의 특성이다. 예를 들어 대부분의 크링카 相이 組成과 結晶構造(polymorphism) 또는 結晶化도에 있어서 각기 다르기 때문에 QXRD 分析을 방해한다. 포틀랜드 시멘트의 각 相에 있어서 XRD pattern은 다른 相들과 많이 겹치는 peak를 갖고 있으며 따라서 定量分析시 겹쳐지지 않은 peak의 선택이 매우 어렵다. 결국 시멘트 또는 크링카 相의 定量分析을 위한 표준시료와 표준순서로서 제공될 수 있는 다른

분석순서는 없다. 제반 표준지침 없이 QXRD 순서의 정확도를 평가하기란 불가능하다. 하지만 이런 상황은 National Institute of Standards and Technology (NIST)에 의해 현재 개발되어 있는 크링카 Set들(표준시료 8486~8)을 사용하면 많은 도움을 얻을 수 있을 것이다.

이러한 어려움에도 불구하고 시멘트와 크링카에서의 相 비율은 몇몇 실험실에서 QXRD로서 현재까지 측정되고 있다. Taylor¹⁾에 의해 최근 요약된 4가지 주요 크링카 相들은 QXRD에 의해 만족스럽게 측정될 수 있다. 만일 가장 효과적인 실험순서가 채택된다면 그 정밀도는 alite와 belite에 대해 약 2~5% 정도, aluminate와 ferrite에 대해 1~2% 정도이다.

크링카의 QXRD에 대해 추천된 실험순서는 ① 内部標準 強度에 대하여 상대적인 각 相의 diffraction pattern(전체의 pattern 또는 하나 혹은 그 이상의 選擇된 peaks)의 강도와 ② 内部標準 比率에 상대적인 그 相 比率 사이의 관계를 실험적으로 측정하는 것이다.²⁾ 이 檢量線은 合成 크링카 相의 混合物를 이용하여 작성하였는데 이 실험방법에는 일반적으로 알려진 크링카 각 相間의 组成的, 結晶學的 변화들을 무시해 버리는 동시에 임의의 시멘트와 크링카 相들을 대표할 수 있다는 假定이 포함되어 있다. 순서는 영국시멘트협회³⁾에서 많은 수(4가지 주요 크링카 相 각각에 대하여 4~10개)의 合成 相을 사용하여 개발하였다.

지난 20년 동안 컴퓨터화한 diffractometers의 사용은 相의 定性 및 定量分析에 있어서 점차 보

편화되고 있다. Sarker와 Roy⁴⁾는 최근 시멘트와 크링카 相의 定量分析에 있어서 현대식으로 컴퓨터화한 diffractometers의 사용으로 얻어지는 이익에 대해 논한 바 있다. 컴퓨터화한 diffractometers는 相의 定量分析을 쉽고 빠르게 만들었으며 따라서 종전의 실험순서를 따르는 것은 너무 시간 낭비가 되었다. 예를 들면 각 相에 대하여 여러 개의 peak가 사용될 수 있다. 컴퓨터화한 profile-fitting algorithms(윤곽-조립 연산)은 부분적으로 peak가 겹치는 경우에 더 재현성이 우수한 intensity를 얻을 수 있어 전체의 diffraction intensity를 사용할 수 있다.⁵⁾

이보다 훨씬 최근의 발전은 相의 定量分析을 행하는데 있어 계산된 XRD pattern을 사용하는 기술이다. 한 가지 解法은 Rietveld technique이라고 하는 것으로서 이는 시멘트나 크링카가 아닌 복잡한 혼합물에 대해 적용된 바 순수한 相들의 혼합물을 사용한 經驗的인 檢量線에 의한 것과 견줄만한 精密密度를 提供하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 더욱 최근에 Taylor는 계산된 pattern을 이용한 시멘트의 QXRD 분석을 기술한 바⁶⁾ 그의 첫 실험에서 순수한 相의 혼합물을 사용한 檢量線으로부터 精密密度가 우수한 결과를 얻었다. 만일 이러한 새로운 방법이 추가시험을 통해 확인된다면 檢量線이 필요한 相을 合成할 필요가 없기 때문에 시멘트와 크링카의 QXRD 분석에 도움이 될 것이 확실하다.

3. 標準試驗方法의 開發

NIST 크링카 相의 比率(wt. % 크링카)

<表-1>

RM Instr. Phase	RM 8486			RM 8487			RM 8488		
	QXRD	OM	SEM	QXRD	OM	SEM	QXRD	OM	SEM
C ₃ A, cubic	0.92	*	*	10.49	*	*	1.52	*	*
C ₃ A, orthorhombic	3.75	*	*	0.83	*	*	2.90	*	*
C ₃ A, total	4.67	1.15	5.6	11.32	12.09	8.4	4.42	4.34	10.6
C ₄ AF	11.07	13.68	13.4	2.07	3.27	8.2	11.60	12.12	12.4
MgO	3.35	3.21	5.1	0.34	0.09	0.0	0.16	0.05	0.0
Total	19.09	18.04	24.1	13.73	15.45	16.6	16.18	16.51	23.0

註 : * 현미경분석으로는 C₃A의 立方, 斜方의 区分이 되지 않음.

既知의 共同檢定 混合物의 相 比率(wt. % 크링카)

〈表-2〉

Phase \ No.	A	B	C
C ₃ A, cubic	11.05	1.87	4.93
C ₃ A, orthorhombic	0.0	8.67	1.19
C ₄ AF	5.95	1.87	10.20
MgO	0.0	4.59	0.68

1980년에 化學分析 소위원회(CO1.23)는 시멘트 화합물에 대해 추천된 XRD 定量分析方法의 출판을 결정하기에 앞서 충분한 기술축적이 되어 있는지 확인코자 시멘트 및 크링카의 XRD 분석조사 task group(CO1.23.01)을 결성하였다. 그 초기 작업 중의 하나는 시멘트 및 크링카의 XRD 定量分析에 대한 포괄적이고 일반적인 關係書籍의 目錄 出刊이었다.⁷⁾

Task group의 첫 시도는 QXRD 分析의 정확성과 精密도를 조사하기 위한 크링카의 round-robin 分析을 수행하기 위한 것이었다. 이 round-robin 分析에서 실험순서의 세부항목은 명시되지 않았다. 이 round-robin 分析結果들 사이에는 상당한 차이가 있었던 바 分析順序를 정하지 않음으로써 확실히 커다란 偏差를 가져왔다.

따라서 Task group은 기존방법을 채택키로 결정하였는데 그것은 C 114(Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement)의 任意分析方法을 개발하기 위해 CO1.23 소위원회가 사용한 방법과 유사한 것이었으며 이 QXRD 실험순서 규정에 따른 標準 크링카의 round-robin 分析結果의 정확성과 精密성은 적절한 수준이었다. 일단 정확성과 정밀성의 수준이 확립되었기 때문에 提案될 시험방법은 分析順序에 대해서 보다는 오히려 규정된 수준의 정확성과 정밀성을 만족시켜 주는 실험순서에 대하여 논해야 할 것이다.

共同檢定(cooperative calibration)으로 이루어진 모든 解法은 round-robin 分析法을 따랐으며 共同檢定에 있어서 task group이 만든 合成 相의 혼합물들은 각 相의 비율과 XRD 強度의 관계를 추정할 목적으로 분석하였다. 같은 합성 相으로부터 준비된 2개의 未知 혼합물은 共同檢定の 일부로서 포함시킨 바 그 결과는 檢定 자체의 정확성과

QXRD 분석을 위한 peak 특성치

〈表-3〉

Phase	hkl	d-spacing, nm
C ₃ A, cubic	(023)	0.4236
C ₃ A, cubic	(213)	0.4083
C ₃ A, orthorhombic	(113)	0.4210
C ₄ AF	(130)	0.3654
MgO	(200)	0.2106

정밀도를 측정하기 위해 통계적으로 분석하였다. 共同檢定 결과를 이용하여 task group은 標準 크링카 set로부터 檢定된 각 相의 비율을 측정하기 위해 round-robin 分析을 실시했다. 모든 정확성과 정밀성은 round-robin 分析結果로부터 결정되었다.

NIST가 만든 3개의 크링카 標準試料(RM)가 round-robin 分析에 사용되었다. 이 크링카에서 각 相의 比率는 이미 결정되었으나 그 값은 아직 NIST에 의해 公認되지 않았다. 이 크링카들은 Construction Technology Laboratories(CTL)에서는 QXRD 分析과 정량 광학현미경(OM)을 사용하여 분석하고 NIST에서는 映像分析設置가 달린 scanning electron microscope(SEM/IA)⁹⁾를 사용하여 분석하였다. 이 結果는 〈表-1〉과 같다. 이 분석결과들은 전혀 일치하지 않으며 追加分析이 진행중에 있는데 차후 NIST가 최종 분석치를 決定할 것으로 보인다.

XRD 檢定 및 分析은 두 부분으로 나누어 실시되는데 하나는 calcium silicate 相을 측정하는 것이고 다른 하나는 나머지 相(aluminate, ferrite, MgO)을 측정하는 것이다. 이 계획은 분석을 위해 calcium silicate를 분리하고 나머지 相들을 농축하기 위한 화학적 추출법의 사용에 기초를 두고 있다. 크링카는 두 부분으로 나누어 分析하여야 하는데 하나는 화학적 추출전에 C₃S를 측정하는 것이고 다른 하나는 화학적 추출후에 C₃A, C₄AF, MgO를 측정하는 것이다.

지금까지 task group은 아래에서 기술할 C₃A, C₄AF, MgO의 共同檢定을 실시하였고 NIST RM 크링카에서 이 相들을 측정하기 위한 round-robin 分析을 실시중이다. 일단 round-robin 分析이 완결되면 task group은 C₃S 및 C₂S에도 같은 방법

을 적용할 것이다.

1) 分析順序

裝置 및 試料形態에 따라 발생하는 미소변화를 수정하기 위해 内部標準이 사용되었다. 内部標準의 선택은 각자에게 맡겨졌고 표준시료는 rutile (TiO₂)과 silicon이었다. 각 상에 대한 XRD 강도는 적어도 한 개 이상의 peak 면적으로 측정하였다.

10개의 연구소가 C₃A (立方 및 Na로 안정화시킨 斜方), C₄AF, MgO에 대한 최초의 共同檢定에 참여하였다. 檢定用 相 및 混合物은 CTL에서 준비하였고 비율은 <表-2>에 나타나 있다. 또한 같은 相들로 구성된 未知의 시료도 2개를 준비하였다. 각 혼합물은 10μm 이하 95% 수준의 분말도를 목표로 했으나 실제로는 10μm 이하 70% 정도로 나타났다. 이러한 5개의 시료는 각 참여 연구소로 보내졌고 그들은 자신들의 방법을 사용하여 内部標準으로 각 시료에 혼합하였다.

각 혼합물은 2개씩 준비하여 분석하였다. Intensity는 <表-3>에 열거된 특성치뿐 아니라 그것들을 포함하는 각 상에 대하여 측정하였다. 각각의 경우 peak 강도는 background까지 결합한 강도를 측정하였다. 이것은 수동 diffractometer에서도 사용가능토록 하기 위함이다.

<表-3>의 peak 들은 다른 크링카 相들과 심하게 겹쳐지지 않았기 때문에 선택되었다. 이러한 相들의 대부분은 이 定量分析用으로 선택된 peak 들보다 강한 intensity를 나타내지만 대체로 겹치기 때

문에 定量分析에 이용될 수 없다. 그러나 한 개의 peak (0.42nm)에 cubic C₃A에 대한 (023) peak 와 orthorhombic C₃A에 대한 (113) peak가 겹쳐 있다는 것에 주의해야 한다. 參加者에게 cubic C₃A (0.41nm)에 대하여 (213) peak intensity를 근거로 cubic C₃A의 기여도를 결정하여 이 겹침을 수정토록 지시하였다. 이 cubic C₃A 기여도는 orthorhombic C₃A intensity를 산정하기 위해 0.42nm peak intensity로부터 가감해 준다.

3개의 NIST 크링카를 round-robin法으로 분석한 參加者들은 적어도 95%가 10μm 이하이고 5%는 1μm 이하가 되도록 각 크링카를 분쇄했다. 각 크링카는 檢定에 사용된 것과 같은 比率로 선택된 内部標準으로 混合하였고 calcium silicate 相은 추출하여 버렸다. 끝으로 XRD 分析은 같은 4相의 비율을 결정하기 위해 共同檢定에서와 같은 순서로 실시하였다.

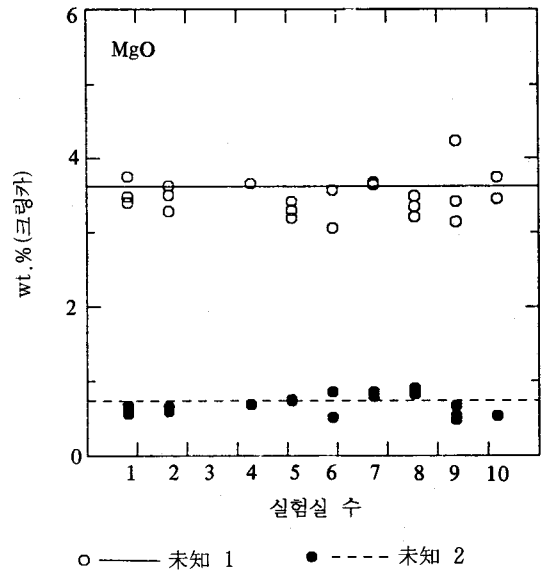
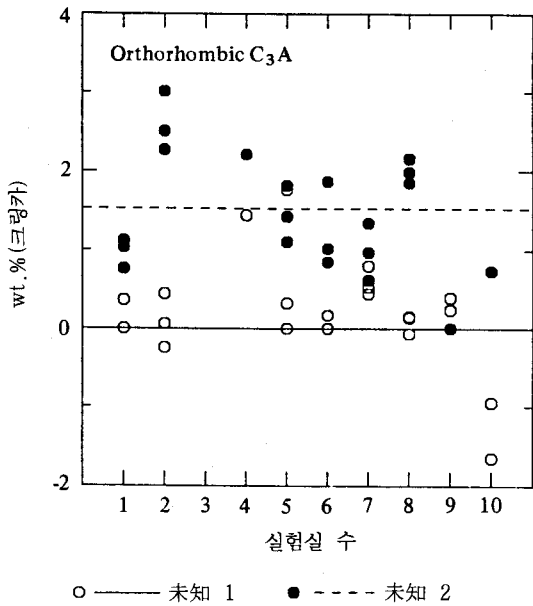
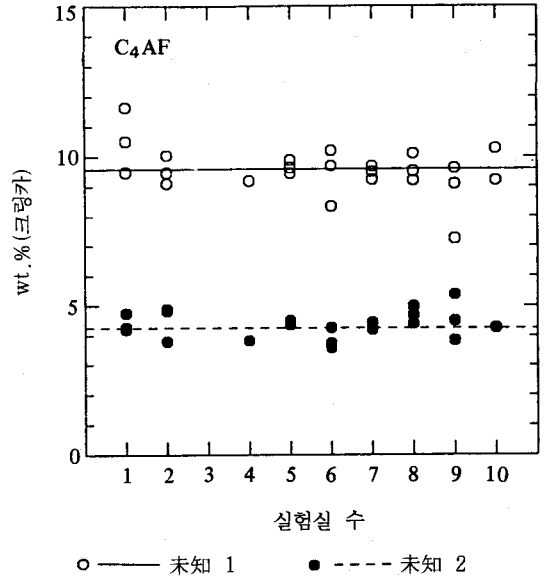
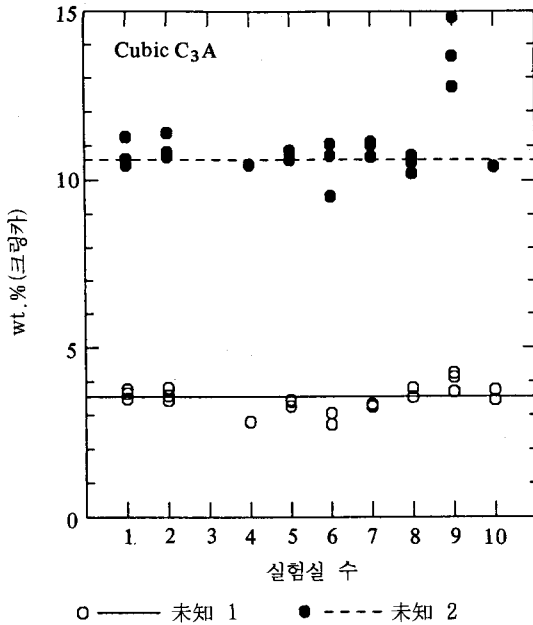
2) 結果

共同檢定の 일부로서 未知 混合物로부터 결정된 比率는 <表-4>와 <그림-1>에 나타난 각 상에 대해 알고 있는 값과 유사했다. 이들 결과는 實驗方法의 정밀성을 결정하기 위한 試驗室間 연구지침서인 ASTM practice (E 691) {ASTM Practice for conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method (E 691)} 에 따라 정확성 및 偏向을 측정하기 위해 통계적으로 분석되었다. 이 통계적 분석은 그 혼합물의 反復分析이 같은 實驗室에서는 1.1 wt.%(clinker)

未知의 檢定 混合物의 分析結果(wt. % 크링카)

<表-4>

相	未知番號	平均	既知 값	반복성 편차 Sr	재현성 편차 S _R
Orthorhombic C ₃ A	1	0.45	0.00	0.42	0.81
	2	1.53	1.19	0.33	0.85
Cubic C ₃ A	1	3.56	3.40	0.18	0.41
	2	10.60	10.71	0.56	1.15
C ₄ AF	1	9.58	9.86	0.77	0.81
	2	4.25	4.42	0.43	0.46
MgO	1	3.62	3.74	0.26	0.25
	2	0.73	0.68	0.09	0.13



〈그림-1〉 실제값(실선)과 측정값(점선)을 나타내는 未知의 檢定 混合物的 QXRD 분석결과

이하로, 다른 實驗室에서는 1.7 wt.% 이하로 나타났으며 여기에는 편향이 없는 것으로 나타났다.

共同檢定으로서 未知 混合物的 분석은 효과적임을 알았으나 단일 합성 相이 임의의 크링카 相의

XRD pattern을 항상 대표할 수 있는가라는 중요한 의문에는 答하지 못했다. 그 의문에 答하기 위해서는 相의 비율을 알고 있는 실제의 크링카를 분석해 보아야만 한다. 이번 실험에 참여한 연구소중 단

한곳에서만 NIST 크링카의 round-robin 분석으로부터 얻어낸 결과를 보고하였다. 이 결과를 <表-5> 및 <그림-2>에 나타냈다. 이 결과는 비록 예비실험이긴 했지만 round-robin法과 다른 방법으로 측정된 값과 잘 일치하였다(<表-1>). 그 결과値는 이미 결정된 각 檢定の 정확성 및 정밀성과도 잘 일치하고 있음을 보여준다.

4. 討 論

Task group의 예비실험에서 XRD를 사용하여 측정된 C_3A (cubic 및 orthorhombic), C_4AF 와 MgO 의 含量은 어느정도 정확성과 정밀성을 가지고 있었다. Task group 분석은 가장 유효한 XRD 분석절차를 채택함으로써 기대한 범위내로 정확한 측정을 할 수 있었다.

NIST RM 크링카의 분석에 대한 첫 결과는 合成 相의 檢정을 토대로 하여 실제 크링카를 XRD

NIST 크링카의 QXRD 분석결과(wt. % 크링카)

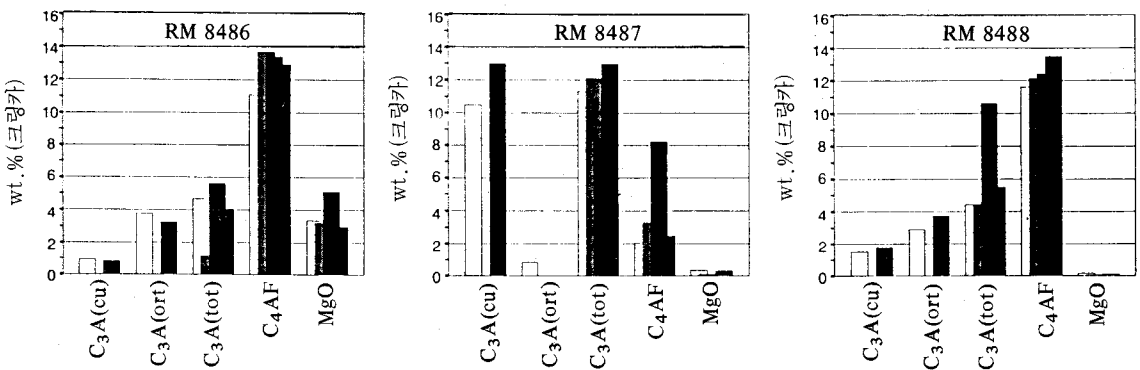
<表-5>

Phase	RM 8486	RM 8487	RM 8488
C_3A , cubic	0.80	12.97	1.77
C_3A , orthorhombic	3.23	0.00	3.73
C_3A , total	4.03	12.97	5.50
C_4AF	12.93	2.47	13.47
MgO	2.97	0.30	0.10
Total	19.93	15.73	19.07

분석한 결과 檢정시 측정된 정확성과 정밀도 수준내에 있었다. 만일 NIST RM 크링카의 추가분석을 통해 잘 일치되는 결과를 얻었다면 이는 단독 合成 相이 크링카 範圍內에서 그 相의 XRD pattern을 나타내는 데 합리적으로 사용될 수 있음을 나타낸다.

Silicate 相에 定量 XRD 방법을 적용하기란 더 어려울 것으로 보인다. 2가지 相(C_3S 및 C_2S)은 많은 겹치는 peak를 가진 유사한 XRD pattern을 갖고 있으며 각 相의 측정은 結晶構造의 변화로 인해 복잡하다. 예를 들어 C_3S 는 몇 개의 結晶 同質異相(rhombohedral, monoclinic, triclinic)으로 존재할 수 있다. 이 同質異相에 대한 XRD pattern의 차이는 포착하기 어렵고 XRD를 사용하여 同質異相의 특성을 구분하기도 어려울 것이다. 또한 몇 개의 C_2S 同質異相($\alpha, \alpha', \beta, \gamma$)도 있다. 비록 하나 이상의 同質異相이 존재할 때 peak가 겹치고 구별이 어렵더라도 이들 同質異相은 XRD pattern으로 구별할 수도 있다. 그러나 적절한 檢定으로 시멘트나 크링카에서 C_2S 同質異相을 定量的으로 측정하는 것은 가능하다. 예를 들어 Gutteridge는 크링카의 β - C_2S 와 α - C_2S 의 定量測定에 대해 보고한 바 있다.³⁾

이밖에도 크링카와 시멘트는 여러가지 相을 함유할 수 있으며 또한 이들은 적절한 XRD 檢定으로 定量分析할 수 있다. 이들에는 微量 크링카 相(alkali sulfate($(K, N)\bar{S}$), calcium langbeinite($KC_2\bar{S}_3$), calcium sulfate($C\bar{S}$)와 free-lime(C), 添加劑인 2水石膏(calcium sulfate



<그림-2> NIST 크링카의 분석결과 비교(□ QXRD ▨ OM ▩ SEM ■ QXRD (Task Group))

dihydrate [CSH₂], 半水石膏(CSH_{0.5}), calcium sulfate [CS]와 calcium carbonate [C \bar{C}] 그리고 水和結晶相(calcium hydroxide [CH], AFt [C₆A \bar{S} ₃H₃₂])과 AFm(C₄A \bar{S} H₁₂)을 포함한다.

XRD pattern에서 peak shift는 固溶體인 C₄AF의 A/F 비율을 산정하는데 사용되어 왔으며 그 固溶體의 화학식을 정확히 나타내면 C₂(A, F)이다. 그러나 Taylor에 의해 언급된 바와 같이 이 크링카 相의 組成은 약간 더 복잡하다. 이에선 실제로 Mg, Si, Ti 그리고 근사치이지만 Ca₂AlFe_{0.6}Mg_{0.2}Si_{0.15}Ti_{0.05}O₆가 포함된다. 이러한 각 置換은 XRD pattern에 영향을 주게되고 전체적인 置換은 XRD에 의한 A/F 결정을 매우 부정확하게 한다.

5. 結 論

비록 XRD에 의한 시멘트 및 크링카 相의 定量 分析에는 많은 어려움이 있지만 그 방법은 정확한 분석을 제공하여 준다고 본다. 최근의 계산된 XRD pattern의 이용은 향후 시멘트와 크링카 相의 QXRD 분석을 용이하게 할 것으로 본다.

이 작업이 아직 진행중이어서 이번 결론은 임시에 불과하나 크링카 相의 QXRD 분석에 대한 標準試驗方法을 위해 ASTM 내에서 진전이 이루어지고 있다.

〈參 考 文 獻〉

- 1) Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*, Academic Press Inc., San Diego, CA, 1990.
- 2) Struble, L., "A Review of Clinker Analysis By QXRD," *Characterization and Performance Prediction of Cement and Concrete*, J. F. Young, Ed., United Engineering Trustees, Inc., New York, 1984, pp. 31-37.
- 3) Gutteridge, W., "Quantitative X-Ray Powder Diffraction In The Study of Some Cementive Materials," *The Chemistry and Chemically-Related properties of Cement*, F. P. Glasser, Ed., British Ceramic Society, Shelton, Stoke-on-Trent, UK, 1984, pp. 11-23.
- 4) Sarkar, S. L. and Roy, D. M., "QXRD in Cement

and Clinker Phase Analysis: Its Progress and Limitations," *Proceedings of the 10th International Conference on Cement Microscopy*, International Cement Microscopy Association, Duncanville, TX, 1988, pp. 285-297.

- 5) Howard, S. A., "Quantitative Analysis In Multi-component Systems Using X-Ray Powder Diffraction: Determination of Amorphous Phase Content," presented at the 89th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Pittsburgh, OH, 27-30 April 1987.
- 6) Taylor, H. F. W., "Use of Calculated X-Ray Powder Diffraction Patterns In The Quantitative Phase Analysis of Portland Cement or Clinker," *Advances in Cementitious Materials*, Sidney Mindess, Ed., *Ceramic Transactions*, Vol. 16, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990, pp. 185-198.
- 7) Struble, L., "Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Cement and Clinker: A Bibliography," *Cement, Concrete, and Aggregates*, Vol. 5, No. 1, 1983, pp. 62-69.
- 8) Kanare, H., "Production of Portland Cement Clinker Phase Abundance Standard Reference Materials," final report, CTL Project No. CRA012-840. Construction Technology Laboratories, Skokie, IL, 1987.
- 9) Stutzman, P., Lenker, S., Kanare, H., Tang, F., Campbell, D., and Struble, L., "Standard Cement Clinkers for Phase Analysis," *Proceedings of the 11th International Conference on Cement Microscopy*, International Cement Microscopy Association, Duncanville, TX, 1989. pp. 154-168.
- 10) Struble, L. and Kanare, H., "Cooperative Calibration and Analysis of Cement Clinker Phases," NISTIR 89-4164, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1989.
- 11) Struble, L., "Cooperative Calibration and Analysis of Cement Clinker Phases," Report 2, University of Illinois Civil Engineering Studies, Structural Research Series No. 556, UIUC, Urbana, IL, 1990.

〈資料 : CCA Vol. 13, No. 2, 1991〉