

常溫에서의 Calcium Silicate 水和物の 生成反應

韓 基 成

<仁荷大學校 教授>

1. 緒 論

Calcium silicate 水和物은 鑛物學上으로는 물론 常溫에서의 Cement의 水和, Pozzolan 反應, 硬化 Paste 및 Concrete의 여러 가지 성질을 究明하기 위해서 뿐만 아니라 高溫, 高壓下에서의 Sand lime brick나 輕量斷熱材의 硬化組織 形成에 관한 문제 또는 Boiler 안에서 Scale 生成 문제 등을 究明하기 위해서 廣範圍하게 研究되고 있다.

특히 普通 Portland cement에는 主成分으로서 C_3S 와 C_2S 가 약 75% 정도 含有되어 있으므로 이들 成分의 水和에 의한 Cement의 凝結·硬化 및 硬化後의 성질에 큰 영향을 주고 있으며 또한 混合 Cement系에서는 Pozzolan 反應으로 Calcium silicate 水和物이 生成되어 硬化組織을 형성한다.

Calcium silicate 水和物の 實驗室的 合成에 있어서는 生成物의 종류와 性質에 미치는 因子로서 出發物質의 種類, 粒度, 溫度, 壓力 및 攪拌의 정도 등을 들 수 있고 또한 이들은 이 系의 反應에 각각 예민한 영향을 주게 되므로 安定된 平衡生成物을 얻기가 곤란하다. 더우기 生成反應의 安定化에는 상당히 오랜 시간을 요하게 되며 生成物은 單一物質이 아닐 뿐더러 구조가 극히 微細하기 때문에 物理的 또는 化學的 성질에 관한 研究에 많은 곤란한 문제가 있다.

Calcium silicate 水和物을 合成하는 方法으로는

- 1) 無水 Calcium silicate(C_3S , β - C_2S)를 水和시키는 方法^{1)~4)}
- 2) $Ca(OH)_2$ 와 SiO_2 또는 Silica gel을 Paste나 懸濁狀態로 직접 反應시키는 方法^{5)~8)}
- 3) Ca鹽의 溶液과 水溶性 珪酸鹽을 作用시켜 沈澱시키는 方法^{1), 9)}

등으로 大別할 수 있다. 그러나 이들 각각의 方法에는 다음과 같은 문제점이 있다. 즉 水和方法에서는 $Ca(OH)_2$ 가 公존하게 되며, 直接法에서는 常溫에서의 反應이 상당히 느리고, 沈澱方法에서는 Alkali 成分이 Ca의 일부를 置換하게 되는 문제들이 있다. 直接法에서의 反應을 촉진시키기 위하여 水熱反應이 또한 이용되기도 한다.

筆者는 Pozzolan 作用에 관한 研究¹⁰⁾에서 基本反應인 $CaO-SiO_2-H_2O$ 系의 基礎實驗을 하였고 이 實驗에서는 여러 가지 조건으로 Calcium silicate 水和物을 生成하였으며 本稿에서는 이들의 生成反應條件, 水和生成物의 特性 및 그들의 Pozzolan 性能과의 관계 등에 대하여 검토하였다.

2. Calcium silicate 水和物の 生成反應條件

Pozzolan 反應은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 작용하는 Silica 成分의 特性 특히 Pozzolan 物質中에 함유되어 있는 Silica 成分의 형태가 크게 영향을 미치게 될 것이므로 이들 Silica 物質을 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 Paste 상태에서 반응시킨 결과와 이들의 Pozzolan 性能을 연관시켜 검토하여 보았다.

Silica 物質의 選定은 우리나라 Pozzolan 原料中 品質特性이나 經濟的인 與件이 가장 우수하다고 생각되는 浦項産珪藻土¹¹⁾ 中에 함유되어 있는 Silica 成分인 無定形의 Soluble silica, α -Quartz 및 α -Cristobalite를 택하였다. 실제적으로는 反應系를 단순화시키고 한편 再現性을 높이기 위하여 試藥級의 無定形 Silica gel과 結晶形 Quartz를 사용하였고 珪藻土의 Silica 成分組成에 접근시키기 위하여 이 두가지 試料를 重量比로 20%씩 변동시켜 配合하여 基礎試料로 하였다. 한편 Silica 物質의 一種으로서 대표적인 珪藻土¹²⁾를 試料로 택하여 天然産 Silica 物質로서의 反應性도 아울러 검토하였다. Cristobalite도 다른 형태의 Silica 物質로서 사용해 보고 싶었으나 순수한 상태로 얻기가 곤란하여 이번 實驗에서는 珪藻土 안에 존재하는 α -Cristobalite가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하는 상태만을 X線回折分析으로 검토하였다.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 基礎試料인 Silica 物質과의 配合은 重量比로 1:2로 하였으며 각 試料의 混合量, 물의 添加量 및 L/SG($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 Silica gel의 Mol 比)를 <Table-1>에 표시하였다.

<Table-1> Mixing composition (g) and L/SG (mole ratio) of lime, siliceous materials and water.

Sample	LS-1	LS-2	LS-3	LS-4	LS-5	LS-6	LD
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (L)	16	16	16	16	16	16	16
Silica gel (SG)	32	25.6	19.2	12.8	6.4	—	—
Quartz (Q)	—	6.4	12.8	19.2	25.6	32	—
Diatomaceous earth (D)	—	—	—	—	—	—	32
Water	80	68	56	46	36	24	85
L/SG mol ratio	0.49	0.61	0.81	1.22	2.45	—	※ (0.71)

※ Figure in parentheses shows the ratio of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /soluble silica.

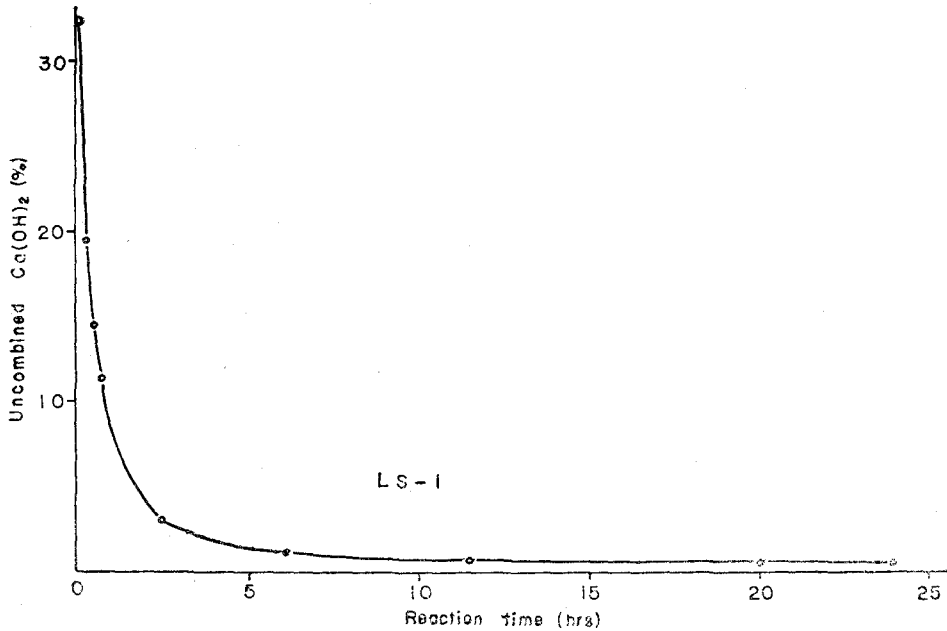
완전히 混合한 試料配合混合物은 일정한 Consistency를 갖도록 所定의 水分을 첨가하여 Paste를 만들고 이들을 Poly-ethylene 容器에 넣어 密閉한 다음 $23^\circ \pm 1.7^\circ\text{C}$ 로 조정된 養生槽에 넣어 所定期日 동안 養生시킨 후 水和停止를 시켜 基礎反應結果를 보기 위한 試料로 하였다.

3. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - SiO_2 - H_2O 系의 反應 및 水和生成物의 特性

여러 가지 조건으로 反應시킨 Calcium silicate 水和物の 試料들에 대하여 各種實驗을 하였고 그들의 결과를 종합 검토함으로써 水和生成物의 特性을 고찰하였다.

3-1. $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系의 反應

所定期日 水和養生시킨 각 試料에 대한 未結合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 定量結果는 <Fig-1> 및 <Fig-2> 와 같다.

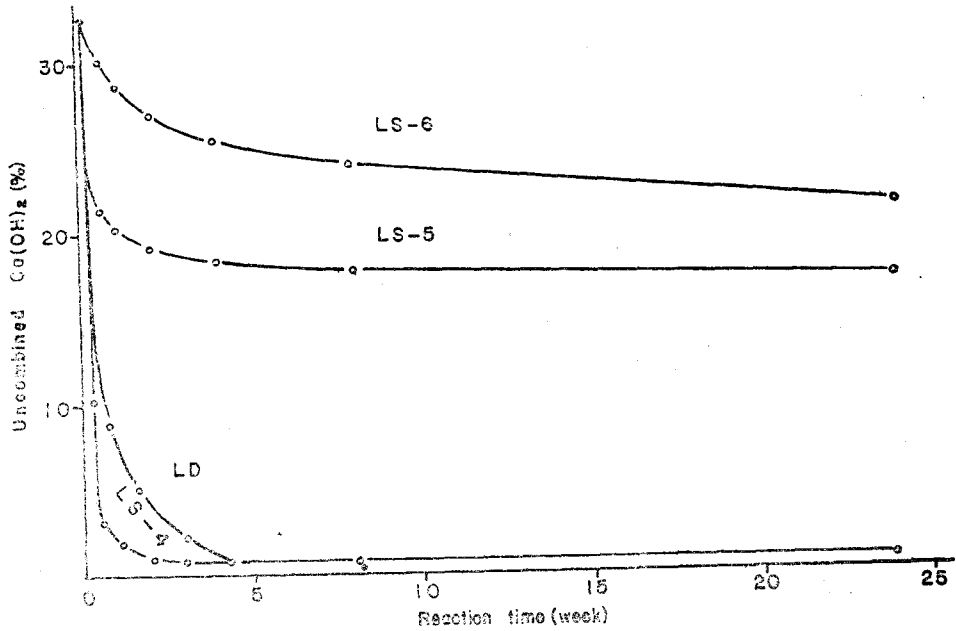


<Fig-1> Uncombined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of sample LS-1 after hydration.

常溫에서 Paste 상태로 작용시킨 결과를 검토하여 보면 反應初의 L/SG와 反應期間이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 SiO_2 의 反應速度에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

L/SG가 0.81 以下일 때는 반응이 몹시 빨라 3日水化物에서 未結合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 全然 檢出할 수 없었고 試料 LS-1(L/SG=0.49)의 短時間內 反應實驗結果 <Fig-1>을 보면 6時間以內에서 이미 未結合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 消失하고 있음을 알 수 있다. 이러한 現象은 DTA, X線回折分析結果 (<Fig-3, 4, 6, 7>)에서도 공통적으로 나타나 있다. <Fig-2>에서 보는 바와 같이 LS-4(L/SG=1.22)에서는 14日後 未結合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 消失하여 安定된 상태를 나타냈고 L/SG가 2.45 以上인 LS-5와 LS-6에서는 24週後에도 대부분의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 結合하지 않은 상태로 존재하는 것으로 보아 이 系의 反應速度는 Silica gel의 양에 의하여 가장 큰 영향을 받고 있고 Quartz의 反應性은 극히 미약함을 알 수 있다.

吉井와 須藤 등¹³⁾은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 飽和溶液에서 Silica gel을 Mol 比를 달리하여 (C/S=0.55~3.55) 反應시킨 결과 90日頃에 反應이 安定된다고 하였는데 이로 보아 Paste 상태에서 反應시켰을 때와 서로 다른 결과를 보여 주고 있음을 알 수 있다.



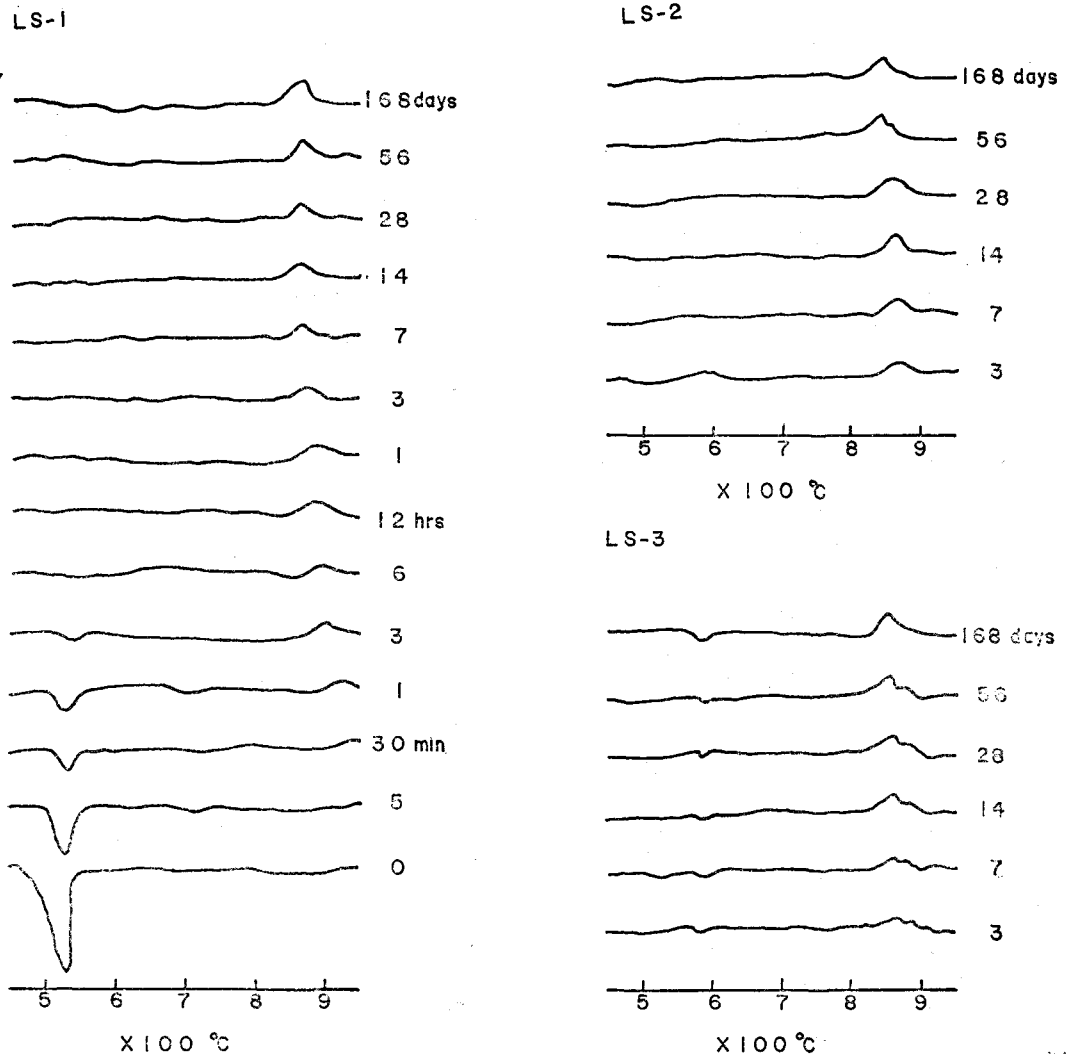
<Fig-2> Uncombined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content of samples LS-4, LS-5, LS-6 and LD after hydration.

그런데 이와 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 Silica gel의 Paste 狀態에서의 反應이 상당히 迅速한 것으로 나타나 있으나 이들의 物質이 水分存在下에서 接觸과 동시에 실질적인 反應過程이 진행되어 완전한 Calcium silicate의 水和物을 생성하는 데서 오는 것이라고 볼 수는 없다. 즉 Pozzolan activity나 Mortar 強度의 實驗結果(<Table-2. 3>)에서 보는 바와 같이 Silica gel은 珪藻土보다 Pozzolan 性能이 현저히 낮게 나타나고 있어 Silica gel의 신속한 反應이 Pozzolan 反應과 直結되어 있지 않고 있기 때문이다.

그러므로 이러한 現象은 우선 Silica gel의 강력한 吸着能에 의하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 吸着으로 인한 Chemisorption 作用을 일으켜 잠정적인 吸着平衡을 이룬 뒤에 서서히 結晶化해 가는 것이라 생각된다.

Taylor¹³는 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系 反應에서 CSH 生成物이 $\text{CSH}_n-\text{C}_2\text{SH}_n$ 의 범위에서 연속적인 成分變化를 나타내고 이것이 吸着 또는 어떤 종류의 固溶體를 형성할 것이라 했고 Roller와 Ervin¹⁴은 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系에서 CaO의 吸着平衡이 존재함을 지적한 바 있다.

LD의 L/SG <Table-1>은 0.71이므로 珪藻土 안에 있는 Soluble silica가 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 대하여 Silica gel과 같은 反應성을 갖게 된다면 3日 以內에 未結合 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 존재할 수 없을 것이나 실제적으로는 3週後에야 反應狀態가 안정화됨으로써 珪藻土中の Soluble silica와 Silica gel의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 反應機構는 상당히 다름을 나타내고 있다. 이러한 현상은 위에서 지적한 바와 같이 Silica gel은 吸着作用과 化學적으로 순수한 상태이기 때문에 反應이 신속할 것이나 珪藻土중



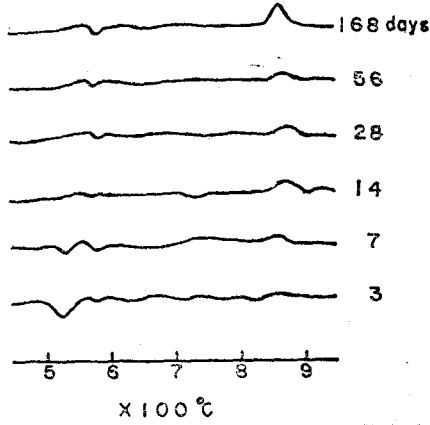
<Fig-3> D.T.A. curves of hydrated samples for LS-1, LS-2 and LS-3.

의 Soluble silica는 附隨鑛物의 여러 成分과 복잡한 結合을 하고 있을 것이므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 反應時 이들 不純物의 影響으로 反應할 수 있는 상태로 溶出되는 데는 어느 정도 시간을 요하게 되기 때문이라 생각된다.

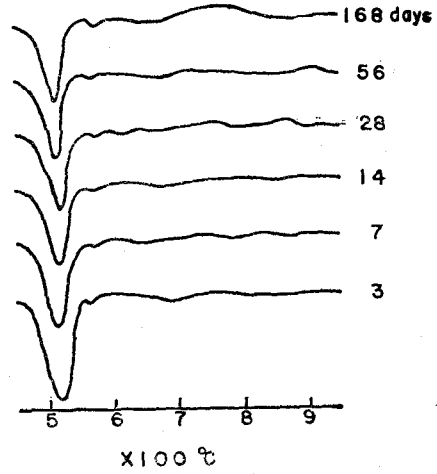
3-2 生成固相에 대한 解析

각종 水和生成物의 生成固相에 대한 解析을 위하여 DTA, X線回折分析 및 電子顯微鏡 관찰을 하였다.

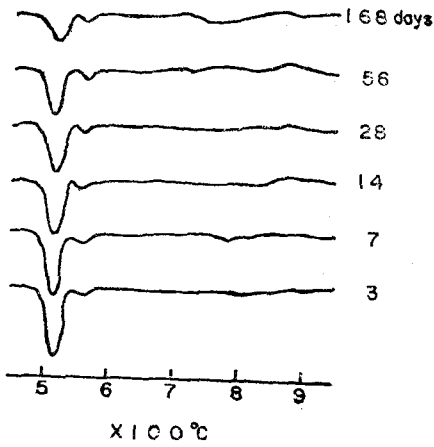
LS-4



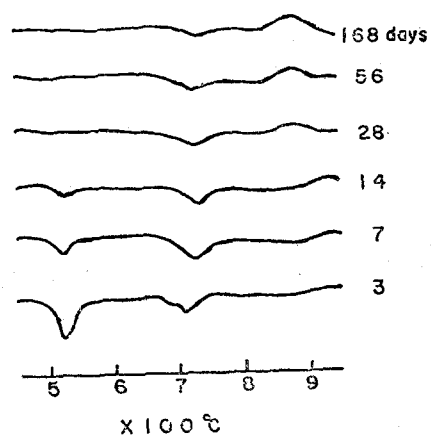
LS-5



LS-5



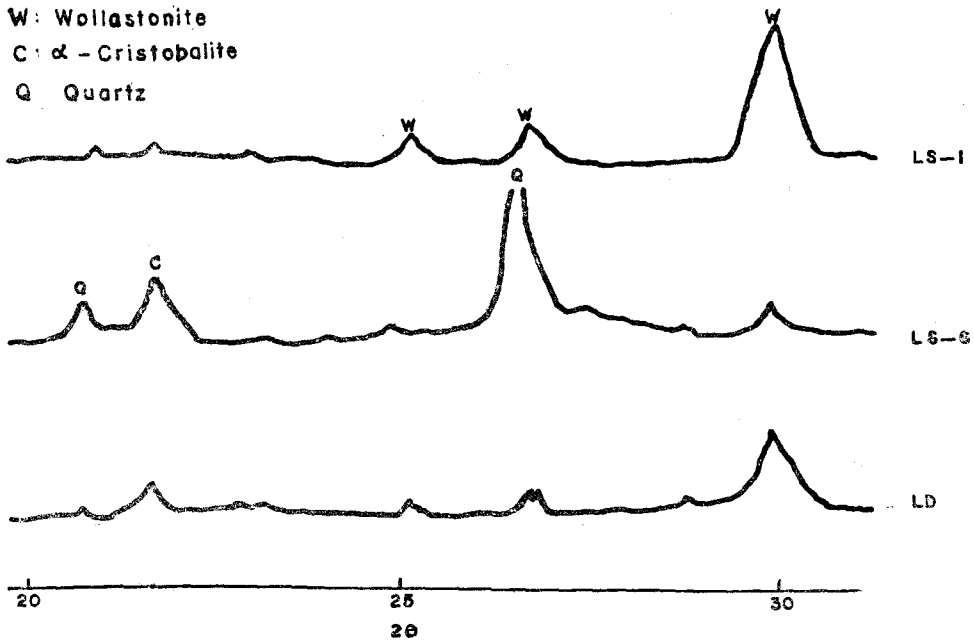
LD



<Fig-4> D.T.A. curves of hydrated samples for LS-4, LS-5, LS-6 and LD.

1) 示差熱 分析

各試料에 대한 DTA 결과는 <Fig-3> 및 <Fig-4>와 같으며 特性 Peak가 나타나 있는 상태를 관찰해 보면 500~550°C의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 分解反應에 의한 吸熱 Peak, 570°C에서의 α -quartz에서 β -quartz로의 轉移에 의한 吸熱 Peak 및 800~900°C에서의 Calcium silicate 水和生成物の 轉移에 따른 發熱 Peak가 L/SG 및 水和養生期間의 차이에 따라 특징적으로 나타나 있다.



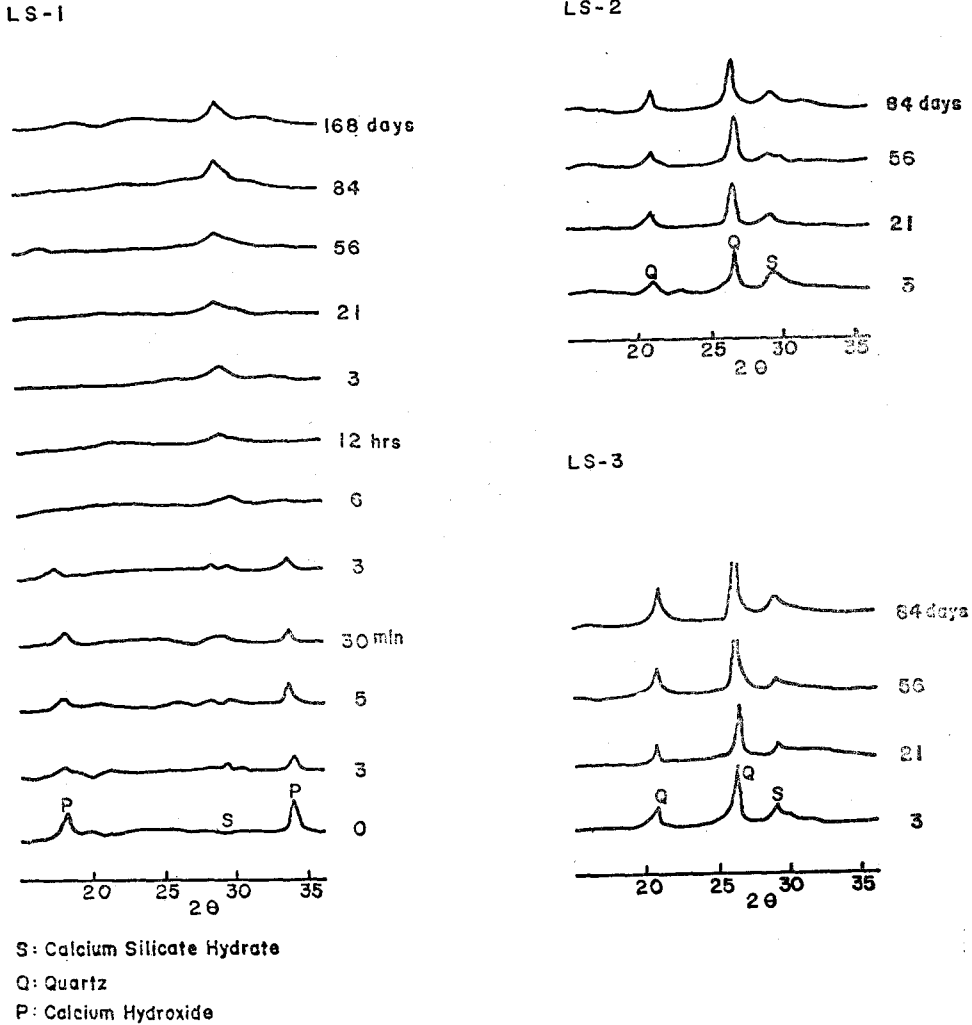
<Fig-5> X-ray diffraction patterns of hydrated samples for LS-1, LS-6 and LD after calcination at 950°C.

水和生成물을 加熱할 경우 試料 LS-1의 水和初期에는 930°C 부근에 낮고 Broad하던 發熱 Peak가 水和가 진행됨에 따라 低溫의 830°C 쪽으로 이행하면서 Sharp 해지고 있으며 LS-2, LS-3, LS-4 및 LD의 경우에도 發熱 Peak의 온도는 다르나 비슷한 경향을 보이고 있다. 이런 경향은 水和 진행중에 형성되는 CSH(I)의 C/S mol 比의 변화와 結晶形成의 진전에서 오는 것으로 본다⁷⁾. 이 Peak는 反應生成物인 CSH(I)이 가열됨으로써 Wollastonite로 轉移됨에 따라 나타나는 현상일 것이다. 이것을 확인하기 위하여 LS-1, LS-6 및 LD의 168日 水和物을 電氣爐에서 950°C로 燒成한 뒤 X線回折分析을 해본 결과는 <Fig-5>와 같다. LS-1의 경우에는 Wollastonite, LS-6 및 LD의 경우에는 Wollastonite 外에 Quartz 및 α-Cristobalite의 Peak를 보이고 있으며 Wollastonite의 Peak intensity는 Silica gel 또는 Soluble silica의 量에 따라 달라지고 있음을 볼 수 있다. Taylor¹⁵⁾는 CaO-SiO₂-H₂O系 反應生成物이 800°C에서 β-Wollastonite가 형성되고 CSH(I)과 거의 같은 構造的 성질을 갖는다고 하였다.

<Fig-3>을 보면 두개의 發熱 Peak가 830~890°C 사이에 나타나 있으며 水和가 진행됨에 따라서 高溫쪽의 Peak는 차츰 없어지고 低溫쪽의 Peak는 커지고 있다. Newman⁶⁾의 보고에서도 이러한 현상이 나타나 있는데 그것은 Paste 안에서 생성되는 CSH의 C/S Mol 比가 달라짐에 따라 나타나는 변화라고 보았다.

2) X線回折 分析

X線回折分析 結果를 <Fig-6> 및 <Fig-7>에 圖示하였다. 이로부터 同定한 結果 각 Pattern



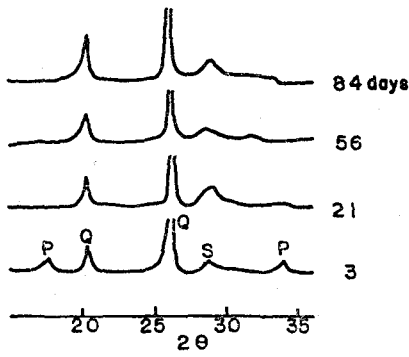
<Fig-6> X-ray diffraction patterns of hydrated samples for LS-1, LS-2 and LS-3.

에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, α -Quartz 및 Calcium silicate 水和物の 特性 Peak가 주로 나타나 있으며 L/SG 및 水和期間에 따라 增減함을 알 수 있다. 특히 珪藻土를 사용한 試料에 있어서는 α -Cristobalite의 Peak가 水和進展에 따라 감소하고 있음을 보여 주고 있다.

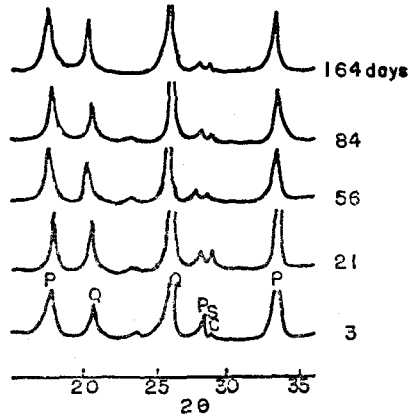
Low speed scanning으로 실험한 결과는 <Fig-8>과 같으며 LS-1은 3.07\AA 과 2.97\AA 에서, LS-3은 $3.04\sim 3.02\text{\AA}$ 에서, LS-6은 3.11\AA 과 3.04\AA 에서 그리고 LD는 3.04\AA 에서 CSH(I)의 特性 Peak를 나타내고 있다.

X線回折分析에서 나타나는 특징은 DTA 결과와 거의 일치하는 경향을 많이 보여 주고 있으나 水和反應生成物은 대부분 gel에 가까운 低結晶性 물질로 되어 있고 Peak의 數도 적다. L/SG가 작은 경우 反應이 진전됨에 따라 $2\theta=28\sim 30^\circ$ 에 Broad한 Peak를 나타내고 있으며 이것은 結晶

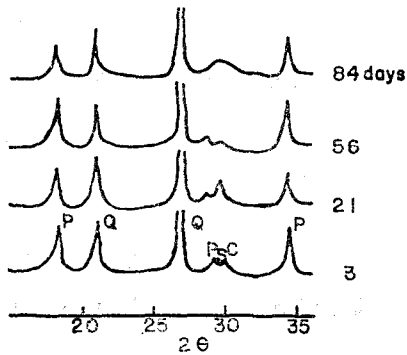
LS-4



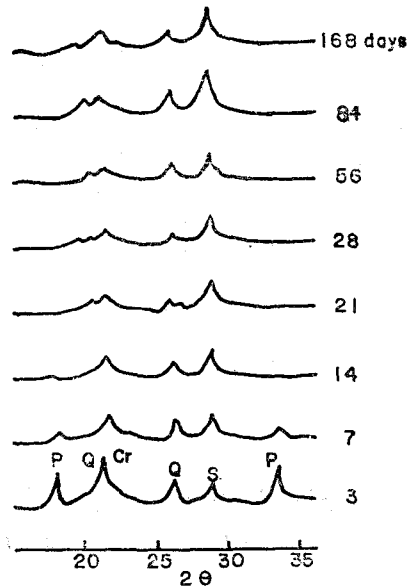
LS-6



LS-5



LD



S: Calcium Silicate Hydrate
 Q: Quartz
 P: Calcium Hydroxide

C: Calcite
 Cr: α -Cristobalite

<Fig-7> X-ray diffraction patterns of hydrated samples for LS-4, LS-5, LS-6 and LD.

이 單一物質로 되어 있지 않고 Tobermorite group의 物質이 복합적으로 生成하여 몇 개의 Peak가 중첩되어 있기 때문에 나타나는 현상이라고 본다.

즉 <Fig-8>에서 보는 바와 같이 LS-1은 Tobermorite group 중 CSH(I)의 3.07\AA , 2.97\AA

의 Peak가 주를 이루고 3.04Å의 Peak가 약간 나타나고 있으나 LS-3, LS-6 등 Silica 物質의 組成이 달라짐에 따라 점차 3.07Å, 2.97Å의 Peak는 없어지고 3.02~3.04Å의 Peak만 나타나고 LD의 경우는 3.04Å의 Peak가 주를 이루고 있다. Taylor¹⁶⁾는 CSH(I)의 低結晶性 生成物에서 2.97Å의 Peak는 나타나지 않는다고 하였다.

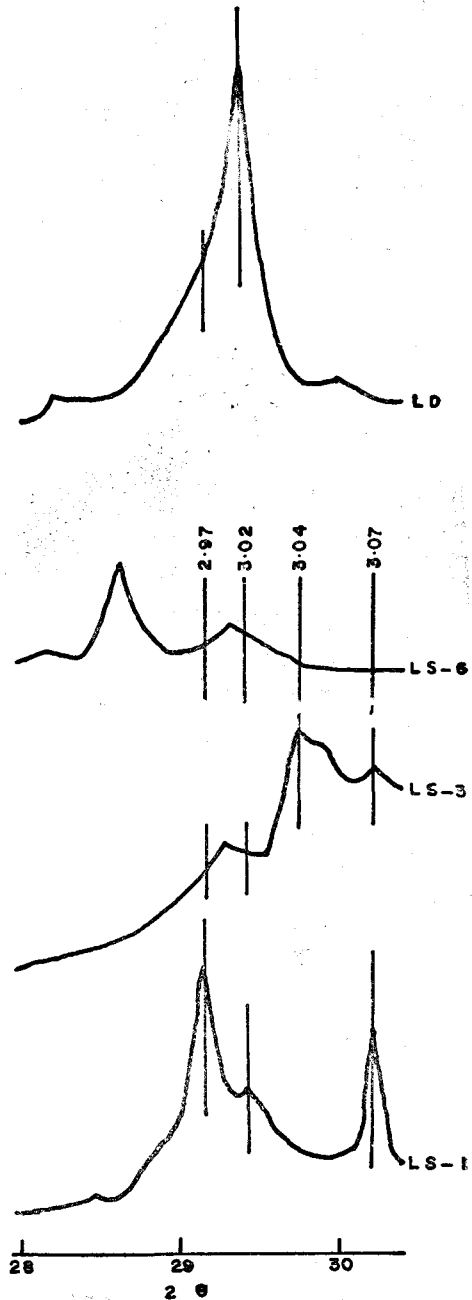
또 LD의 X線回折分析 결과를 보면 水和의 진행에 따라 α-Cristobalite의 Peak가 점차로 감소되어 가는 반면에 α-Quartz의 Peak는 별로 변동이 없는 것으로 나타나 있으므로 常溫反應에 있어서 α-Quartz의 反應性은 극히 약하나 α-Cristobalite에 대하여는 상당한 反應性을 인정할 수 있을 것으로 본다.

3) 電子顯微鏡 觀察

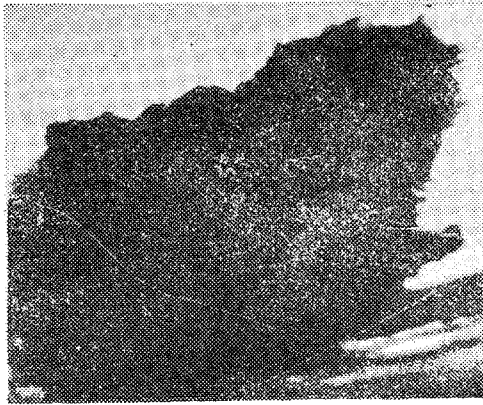
각 試料에 대한 電子顯微鏡寫眞을 촬영하여 그의 일부를 <Fig-9>에 실었다. 水和生成物은 集塊物 주위에 주로 Foil狀의 형태를 보여 주고 있으며 이것은 CSH(I)에 가까운 Gel狀임을 알 수 있다. CSH(I)은 常溫에서 Film狀 또는 Foil狀을 나타내어 集塊를 만들기 쉽고^{17),18)} Autoclave 合成에서는 잘 발달하여 Plate狀으로 되며 또한 纖維狀을 나타내는 경향도 있다¹⁹⁾.

4. Pozzolan 性能과의 관계

Silica gel과 Quartz를 配合(<Table-1>)한 Silica 物質의 基礎試料과 珪藻土로서 Ca(OH)₂-SiO₂-H₂O系の 基礎反應實驗 결과를 위에서 검토하였거니와 이들 Silica 物質을 사용하여 Pozzolan 작용의 物理的인 성능을 판



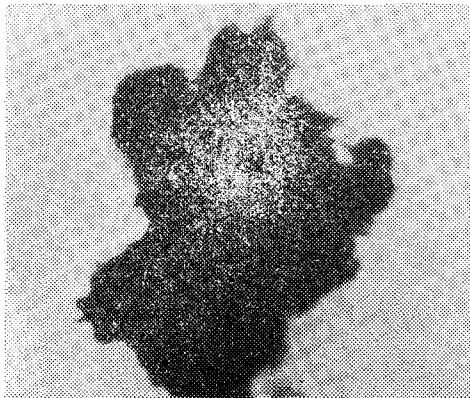
<Fig-8> Low speed scanning X-ray diffraction patterns of hydrated samples for LS-1, LS-3, LS-6 and LD.



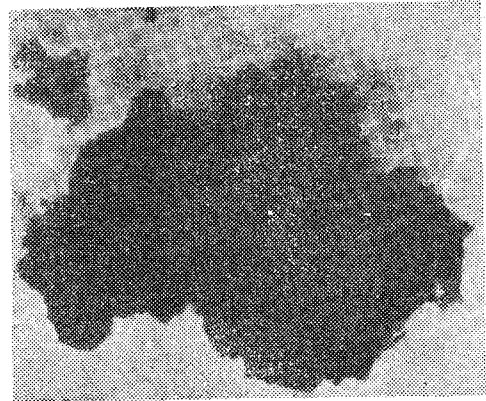
LS-1



LS-3



LS-6



LD

<Fig-9> Electron micrographs of samples hydrated for 168 days($\times 13000$).

별하는 Pozzolan activity²⁰⁾와 Cement와의 Mortar 強度를 측정하여 基礎反應 實驗結果와의 관계를 검토하였다.

4-1 Pozzolan activity

基礎試料과 珪藻土에 대한 Pozzolan activity 測定結果는 <Table-2>와 같다. 표에서 보는 <Table-2>

Pozzolanic activity of samples.

Sample	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	D
Pozzolanic activity (kg/cm ²)	41	28	20	14	13	10	120

바와 같이 珪藻土(D)의 Pozzolan activity가 基礎試料의 것보다 월등히 높은 값을 나타내고 있으며 基礎試料에 있어서는 Silica gel의 含量이 감소됨에 따라 그 값도 감소되고 있다.

基礎反應實驗에서는 無晶形 Silica인 Silica gel이 많을수록 Ca(OH)₂와의 反應速度가 상당히

빨랐으나(<Fig-1>) Pozzolan activity는 그와 비등하게 뚜렷한 차이를 나타내고 있지 않으며 珪藻土만은 基礎試料과 다른 特異性を 보여 주고 있다.

4-2 Mortar 壓縮強度

基礎試料과 珪藻土의 Portland cement에 대한 Mortar 壓縮強度의 測定結果는 <Table-3>과 같으며 初期強度(3日, 7日)에 있어서는 Quartz의 量이 증가할수록 強度가 높은 경향이었으나 後期強度(14日 以後)에서는 반대로 Silica gel의 含量이 많을수록 強度가 높아지는 경향이 있다. 특히 珪藻土는 초기에는 가장 낮은 값을 나타내고 있으나 後期에는 다른 試料에 비해 월등히 높은 값을 나타내었다.

<Table-3> Compressive strength of mortars for 30% pozzolan and 70% cement.

Sample	Day							
	3	7	14	21	28	56	84	168
Cement	113	163	186	208	228	241	266	270
D	23	71	123	189	214	269	277	286
S-1	74	113	164	191	198	228	229	236
S-2	49	117	153	195	197	210	221	230
S-3	52	98	134	164	190	218	229	226
S-4	56	94	126	147	170	207	217	220
S-5	64	100	122	139	162	203	212	217
S-6	84	109	114	129	136	162	172	189

初期強度에 있어서 結晶形 Silica인 Quartz의 量이 많은 試料일수록 높은 強度를 나타내었으며 이러한 사실은 筆者 등의 既報¹¹⁾한 여러 가지 品質의 珪藻土를 사용하여 실험한 Mortar 壓縮強度에서 나타난 결과와 일치하며 여기서 結晶形의 Quartz는 Pozzolan 反應에 대한 역할보다도 Cement의 硬化時 骨材로서의 역할을 함으로써 나타나는 현상이라 본다. 그리고 珪藻土의 비교적 빠른 反應性과 높은 Pozzolan activity 등 單純 Silica 物質에서 볼 수 없는 特異性은 珪藻土가 가지는 多孔性 微構造에 힘 입은 바가 클 것이며 동시에 그 組成이 순수한 成分으로 되어 있지 않고 각종 附隨礦物과 Alkali 成分 등이 포함되어 相乘的인 Pozzolan 效果로서 나타나기 때문으로 본다.

5. 結 論

Silica gel은 Ca(OH)₂와의 反應에서 C/S Mol 比를 0.49로 하여 作用시킬 때 6時間 以內에 未結合 Ca(OH)₂가 消失하여 상당히 빠른 反應性을 보여 주었으나 이것은 신속한 Pozzolan 作用에 基因하는 것이 아니고 Silica gel의 特性인 강력한 吸着性 때문에 Ca(OH)₂와의 Chemisorption 現象을 나타낸 것이며 잠정적인 吸着平衡을 이룬 후에 점차 Calcium silicate 水和物の 結晶化를 이루어 가는 것으로 보인다. Silica gel의 Pozzolan 特性은 극히 좋지 않았다.

珪藻土의 Ca(OH)₂와의 반응은 3週後에나 反應狀態가 안정화됨으로써 Silica gel의 경우와는

다른 特性을 보여 주었으며 Pozzolan 特性도 월등히 높았다. 이것은 珪藻土의 特性인 微細한 多孔質構造와 附隨鑛物과의 複合的인 영향에 基因하는 것으로 보인다.

結晶形 Silica 중 α -Quartz는 反應性이 극히 약하나 α -Cristobalite는 상당한 反應性을 나타내었다.

水和反應生成物은 Tobermorite系의 CSH(I)임을 나타내며 X線回折分析이나 DTA 結果에서 나타나는 Broad한 Peak로 보아 單一物質이 아니고 C/S Mol이 다른 複合的인 物質임을 보여 주고 있다.

[參 考 文 獻]

- 1) H.F.W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 3682 (1950).
- 2) S. Brunauer, L.E. Copeland, R.H. Bragg, *J. Phys. Chem.* **60**, 112, 116 (1956).
- 3) S. Brunauer, S.A. Greenberg, *Proc. 4th Symp. Chem. Cements*, Washington, 135(1960).
- 4) S. Brunauer, D.L. Kantro, L.E. Kopeland, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 761(1950).
- 5) S.A. Greenberg, T.N. Chang, E. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1151(1960).
- 6) E.S. Newman, *J. Res. NBS*, **59** (3), 187 (1957).
- 7) P.E. Halstead, C.D. Lawrence, *4th Symp. Chem. Cements*, Washington, 321(1960).
- 8) S.A. Greenberg, *J. Phys. Chem.*, **65**, 12 (1961).
- 9) S. Diamond, W.L. Dolch, J.L. White, *Highway Research Record*, **62**, 62(1965).
- 10) 韓基成, 窯業學會誌, **11** (1), 8(1974).
- 11) 韓基成, 文定淵, 崔升煥, 窯業會誌, **9** (3), 54(1972).
- 12) 韓基成, 窯業會誌, **10** (2), 85(1973).
- 13) 吉井豊藤丸, 須藤儀一, 窯協誌(日), **68** (3), 75(1960).
- 14) P.S. Roller, G. Ervin, *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (3) 461(1940).
- 15) H.F.W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 163(1953).
- 16) H.F.W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Vol I, pp 193~203, Vol II, 372(1964).
- 17) 吉井豊藤丸, 須藤儀一, 窯協誌(日), **68** (3), 63(1960).
- 18) 爾見軍治, 시멘트技術年報(日) **11**, 181(1957).
- 19) G.L. Kabusek, A.F. Prebus, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 124(1958).
- 20) ASTM C 595-71 "Blended Hydraulic Cement".