

特殊시멘트의 研究動向

(膨脹·急硬·高強度시멘트)

李 卿 喜

(明知大學校教授·工博)

緒 論

最近 시멘트業界의 연구는 美國을 위시하여 세계 각국에서 그리 활발하다고는 볼 수 없으나 그중에서도 한가닥 왕성한 연구가 행하여지고 있는 부분이 있다면 그것은 特殊시멘트에 관한 연구들을 들 수 있다.

이 연구의 基本 立場은 '지금까지 機械材料의 세라믹化가 주로 Al_2O_3 系, SiC系를 중심으로 展開되어 왔으나 特殊部材를 제외한 대부분의 機械材料 특히 그중에서도 Mould材와 같은 것을 金屬을 대신하여 水硬性材料인 시멘트로서 대체시키려는 노력으로 볼 수 있다.

Roy¹⁾는 시멘트 페이스트에서 물-시멘트비를 9.3%로하여 Hot press 成形시킴으로써 $5,000 \text{ kgf/cm}^2$ 의 超高強度製品의 가능성을 보여 주었으며 또한 Birchall²⁾은 시멘트에 水溶性 高分子을 물-시멘트비 20% 이하로 하여 Twin Roll 반죽 加熱下에 프레스시켜 PC로서 600 kgf/cm^2 의 곡강도, 알루미늄시멘트로서 $1,500 \text{ kgf/cm}^2$ 의 곡강도를 얻고 있다.

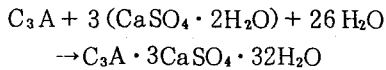
한편 最近 日本에서는 CSA(Calcium Sulfur Aluminate)系 시멘트를 사용하여 각종 프레스 몰드는 물론 自動車生産用 프레스 몰드로까지 使用可能한 物性の 시멘트開發에 박차를 가하고 있는 실정에 있다. 本報文은 이와 같은 特殊시멘트 研究動向의 하나로서 에트링가이트를 중심

으로 한 膨脹性 및 高強度化와 急硬性에 대하여 三宅씨의 학위논문을 중심으로 既存研究結果들을 정리한다.

1. 膨脹性

에트링가이트 水和物에 의한 膨脹性 시멘트는 ACI에 의하면 K型($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, CaO, $CaSO_4$ 系), S型(PC중의 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 $CaSO_4$ 量의 增加), M型(CA, $C_{12}A_7$, $CaSO_4$ 系) 등으로 분류되고 있으며³⁾ 膨脹性에 크게 기여하는 水和反應으로서는 水酸化칼슘, 에트링가이트, 모노설페이트 등을 들 수 있으며 化學量論적으로 計算하면 이들 粒子들은 각각 水和에 의하여 그 體積이 水酸化칼슘의 경우 1.9배, 에트링가이트의 경우는 9.3배, 모노설페이트의 경우는 4.1배로 膨脹된다.⁴⁾ 한편 PC시멘트 水和는 基本的으로 收縮을 同伴하게 된다. 그것은 比重 3.17의 시멘트가 完全 水和하기에 필요한 물의 양($W/C=0.28$)과 反應하여 比重 2.2의 水和物이 되었을 경우 1.0ml의 시멘트(3.17g)와 0.89ml의 물($3.17 \times 0.28g$)이 反應하여 1.84ml의 水和物을 형성함에 있어서 시멘트와 물의 양의 합인 1.89ml로부터 1.84ml의 시멘트 수화물이 얻어지는데 原因이 있다. 이러한 관점에서 볼 때에는 단순히 C_3A 로부터 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 인 에트링가이트의 생성을 볼 때 C_3A 粒子 그 자체의 체적은 약 9배

의 體積 膨脹이 오지만 좀더 자세히 살펴보면 C_3A (分子量 270, 比重 3.03)가 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (分子量 172, 比重 2.32)와 물(分子量 18, 比重 1) 등과 反應하여 에트링가이트(分子量 1,254, 比重 1.76)가 생성될 경우

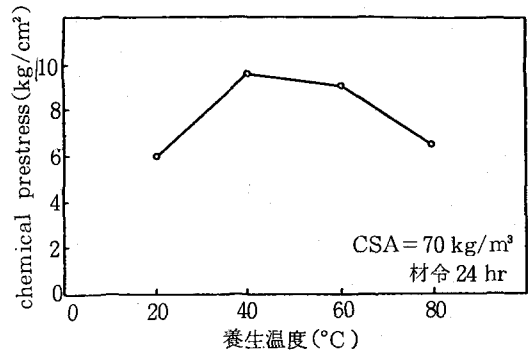


의 反應에서 그 體積을 通算해 보면 出發物質의 全體積 1ml로부터 에트링가이트 0.91ml이 생성되며 결과적으로 약 9%정도 體積의 감소가 일어나게 된다.

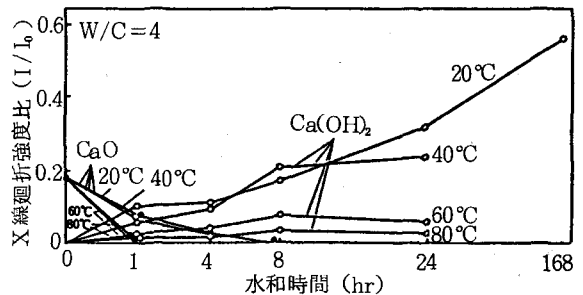
이와 같이 全體積上으로는 감소가 일어나는 反應이 어째서 水和膨脹의 原因이 되는 것일까. 그것에 관해서는 結晶成長說⁶⁾, 再結晶說⁶⁾, 粉化說⁷⁾, 膨潤說⁸⁾ 등 여러가지 주장이 있을 수 있으나 일반적으로는 에트링가이트의 針狀結晶이 成長될 때에 동반되는 成長壓에 의하여 시멘트 粒子間 혹은 水和物 사이를 밀쳐내는 힘에 의한 것이라는 설명이 有力시되고 있다. 이때의 成長壓은 結晶의 單位圓周當 일정하며 하나의 針狀結晶에 대하여 同一한 半徑의 10개의 짧은 결정이 약 10배의 成長壓을 나타내게 된다. 즉 결정이 긴 경우에는 膨脹의 寄與도는 상대적으로 적어지게 되며 예를 들어 큰 膨脹力을 얻기 위해서는 CaO 濃도가 높은 강알칼리성 水溶液下에서 微細한 結晶을 많이 석출시키는 편이 유효하다. 또한 시멘트 경화체의 膨脹에는 이와 같은 結晶成長壓이 발휘되는 시기의 선택(양생조건)이 크게 作用하게 된다.

<그림-1>은 칼슘실포알루미네이트(CSA)를 混和材로 사용한 PC의 水和反應時 일어나는 膨脹에 의한 케미컬 프리스트레스의 양을 測定한 결과이다. <그림-1>에 의하면 케미컬 프리스트레스의 양은 양생 온도가 40~60°C에서 가장 큰 값을 나타내고 있으며 이것은 養生溫度에 의한 膨脹因子 즉 水和生成物 및 생성시기의 相違에도 기인됨을 암시한다.

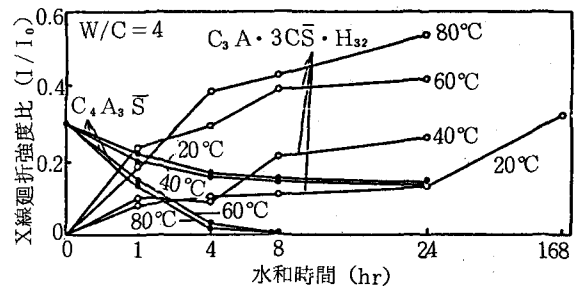
예를 들어서 $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ 를 合成하여 $CaSO_4$ 와 CaO를 添加시킨 후(K型) 水·固體比 4의 條件에서 水和시켜 各反應時間에 따라 水和生成物의 變化를 보면 <그림-2, 3>과 같다. <그림-2, 3>에서 알 수 있듯이 20~40°C 부근



<그림-1> CSA 混和콘크리트의 Chemical prestress

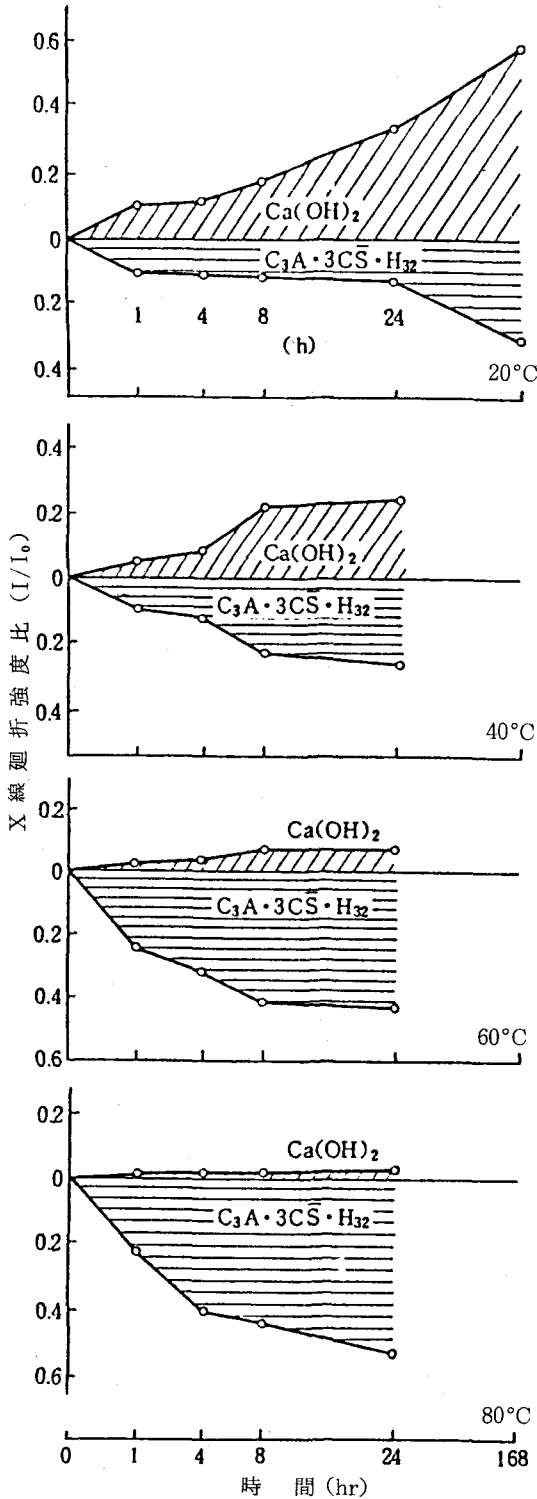


<그림-2> CSA 化合物中 Free-CaO의 水和에 미치는 養生溫度의 영향

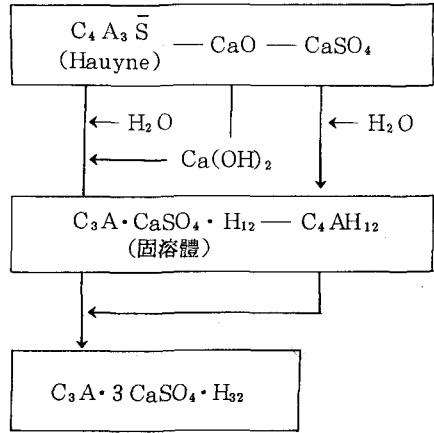


<그림-3> CSA 化合物中 $C_3A \cdot 3\bar{C}S \cdot H_{32}$ 의 生成에 미치는 養生溫度의 영향

의 온도에서 양생된 것은 CaO의 水和反應 生成物인 $Ca(OH)_2$ 의 結晶成長이 시멘트의 수화 및 硬化와 잘 調和를 이루며 進行되고 있음을 보여 주고 있다. 그러나 수화반응 온도가 上昇하게 되면 $Ca(OH)_2$ 의 生成은 $C_4A_3\bar{S}$ 의 水和反應에 소비되어 적어지게 되며 또한 CaO의 수화는 시멘트의 硬化反應速度와 서로 맞지않게 되어 시멘트의 硬化보다도 보다 빨리 水和反應이 終了



〈그림-4〉 수화 생성물에 미치는 수와 온도의 영향



〈그림-5〉 수화 반응의 모형

되고 만다.

〈그림-4〉는 수와 생성물을 정리한 결과이며 Ca(OH)_2 의 생성은 수와 온도의上昇과 더불어 감소하게 되며 그 반대로 $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ 의 생성은增加되고 있음을 나타내고 있다.

한편 전자현미경 관찰 결과에 의하면各溫度에 있어서 2時間 수와 시킨 결과 20~60°C 에 서도 Ca(OH)_2 의 結晶이 크게 발달되어 있으나 80°C가 되면 그 형태를 찾아보기 어렵게 된다. 한편 $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ 의 柱狀結晶은 高溫養生이 될수록 크게 발달되어 있으며 또한 그 양이 많 아지게 되어 X線分析 結果와 잘 일치하게 된다.

이상과 같은 結果로부터 보면 K型 膨脹材의 경우 20°C 부근에서는 膨脹의 原動力이라 볼 수 있는 것은 CaO와 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 수이며 溫度의上昇과 더불어 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 수와가 膨脹의 主原動力이 되고 있음을 알 수 있다.

즉 CSA의 수와反應은 〈그림-5〉와 같이 정 리 가능하다.

2. 高強度化

시멘트 페이스트 강도는 그 硬化體속의 空隙에 의하여 定義된다. 시멘트 硬化體의 空隙率을 감소시키면 強度는 크게 증가된다. 空隙의 감소에 의한 強度의 增加方法은 다음과 같다.

- ① 물-시멘트의 비를 적게 한다.
- ② 프레스에 의하여 餘分으로 存在하는 물을

짜낸다.

③ 空隙을 다른 物質로 메꾼다.

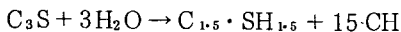
시멘트 硬化體의 強度와 空隙率 사이에는

$$\sigma = \sigma_0 \exp -bp$$

의 관계가 성립된다. 또 하나의 예로서 合成된 Alite 몰탈 및 合成 에트링가이트의 加壓成形體의 強度는 Alite 몰탈의 경우 空隙率 0의 假想 強度가 2,800 kg/cm²가 되며 空隙率 20% 이상의 硬化體인 경우는 100 kg/cm² 이하로 된다. 한편 에트링가이트의 경우 空隙率 0의 強度는 1,000 kg/cm²로서 Alite에 비하여 적으나 강도의 空隙依存性은 Alite 보다 적어서 空隙率 40%라 하더라도 100 kg/cm² 이상의 強度를 유지한다.

시멘트의 硬化란 물속에 떠 있는 시멘트 입자 사이와 골재 사이를 시멘트 水和物이 架橋가 되어 流動性을 줄여주고 나아가서는 自由水가 차지하고 있던 부분을 水和物이 충전시켜 硬化되어 가는 과정을 말한다.

$C_3A + 3\overline{CS}H_2 + 26H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3\overline{CS} \cdot H_{32}$ 에서는 $C_3A \cdot 3\overline{CS}H_2$ 1 ml 는 수화하여 에트링가이트를 만들면서 1.44 ml 의 물을 固化시키는 결과를 가져오며 한편



에서는 C_3S 1 ml 은 0.75 ml 의 물을 固化시키게 된다. 즉 알루미늄이트로로부터 에트링가이트를 生成시키는 反應이 실리카이트의 水和反應에 비하여 얼마나 효과적으로 물을 固化시킬 수 있는가 하는 점을 알 수 있다.

CSA系 水和物을 사용하여 高強度 시멘트가 얻어질 수 있음을 처음으로 시사한 사람은 V.V. Mikhailov⁹⁾이며 한편 水-시멘트비의 감소를 위한 노력의 결과 高強度用 감수제의 개발이 이루어졌다.

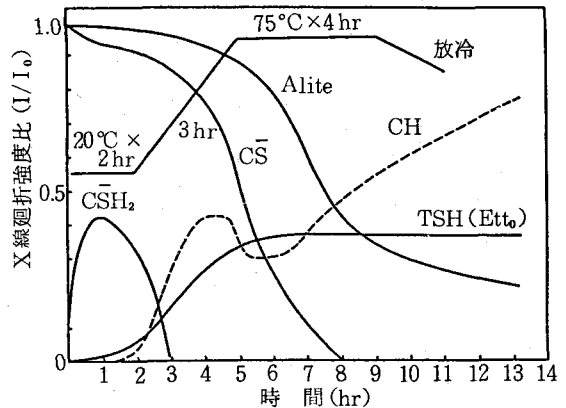
<表-1>과 같은 化學組成을 가진 高強度用 混和材를 사용하여 實驗한 결과를 정리하면 다음과 같다.

<그림-6>은 <表-1>의 組成을 가진 混和材를 일반 PC에 10% 混合시켜 高強度用 감수제인 β-나프탈렌 숄폰 酸鹽 포름알데히드 高縮合物系 감수제를 1.0% 添加시킨 물을 사용하여 물-시멘트비를 30%로 하여 양생시킨 결과

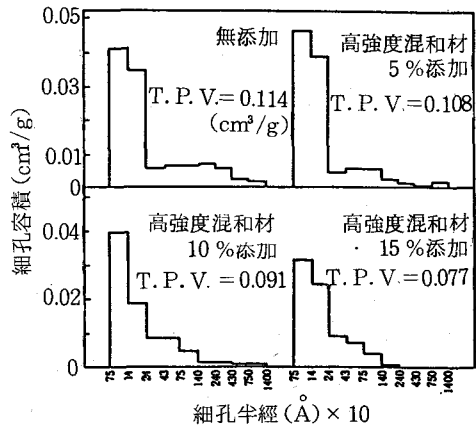
化學組成(%)

<表-1>

Blaine值 (cm ² /g)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	계
7,850	11.1	1.7	0.5	40.6	-	48.1	99.8



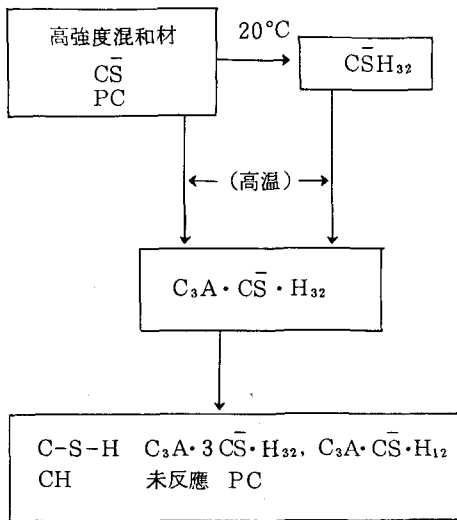
<그림-6> 未水和物과 水和物의 經時變化 (C₃S, II-CS는 相對強度比, 그외는 XR1 強度)



<그림-7> 硬化體의 細孔径分布

얻어진 未水和物과 水和物의 經時變化의 粉末X線廻折結果를 나타낸다.

그림에서 알 수 있듯이 昇溫·高溫유지중을 포함하여 $C_3A \cdot 3\overline{CS} \cdot H_{32}$ 의 生成은 \overline{CS} 의 감소와는 반대로 증가되고 있다. 또한 $C_3A \cdot 3\overline{CS} \cdot H_{32}$ 의 生成은 \overline{CS} 의 소비에 따라 停止된 후 PC의 주요 構成物인 Alite 反應이 활발해짐을 알 수 있다. 이와 같은 급격한 $C_3A \cdot 3\overline{CS} \cdot H_{32}$ 의 生成에



〈그림-8〉 水和過程

따라 경화체 微構造가 어떠한 변화가 일어나고 있는가를 〈그림-7〉에 나타내었다.

水銀壓入法에 의한 細孔徑分布의 결과를 보면 混和材의 混合은 全空隙率을 낮추어 주고 있으며 더우기 큰 空隙이 감소되는 경향이 뚜렷이 나타나고 있다.

즉 $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ 의 生成은 시멘트 硬化體의 空隙을 크게 감소시키고 있음을 알 수 있다. 이 系의 水化반응의 모형도를 〈그림-8〉에 나타낸다.

3. 急 硬 性

시멘트의 急硬性에 영향을 주는 물질로서는 $CaCl_2$, Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, $NaAlO_2$ 등이 알려져 있으나 그중에서도 특히 有用한 것으로서 칼슘 알루미늄네이트系 크링카 鑛物의 効果는 대단히 主目할 만하다. 예를 들어서 合成된 純粹한 $C_{12}A_7$ 의 경우도 물과의 反應이 시작된 후 水분내에 凝結硬化를 나타낸다. $C_{12}A_7$ 單獨水和時 生成되는 水和物은 C_2AH_8 이 주축을 이루게 되며 $C_{12}A_7$ 을 PC에 一定量 配合시킬 경우 急結性을 나타낸다. 이 경우 시멘트 속의 CaO 成分은 $C_{12}A_7$ 과 反應하여 C_2AH_8 와 C_4AH_x 의 混合物를 生成시키며 $CaSO_4$ 가 共存할 경우에는 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 의 針狀結

晶이 生成되어 初期強度에 크게 기여하게 된다. 한편 $C_{12}A_7$ 부근의 組成을 가진 유리질을 $C_{12}A_7$ 組成에 SiO_2 를 少量 添加하여 溶融後 急冷시켜 만들어 그 粉末을 單獨으로 물과 反應시키면 그 반응 속도는 상당히 느리게 나타난다. 그렇지만 그것에 $Ca(OH)_2$ 를 添加시켜 주면 急硬性이 나타나게 된다. 이때의 水化물은 C_3AH_6 가 주축을 이루게 된다. 한편 $C_{12}A_7$ 유리질 분말에 $CaSO_4$ 를 混合시켜 그것을 PC에 配合시켜 주면 急硬性을 나타낸다. 이때의 水化물은 $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 가 된다.

CSA 系 水和物을 生成시키는 크링카 鑛物이 急硬性을 나타낸다는 사실은 Robson¹⁰의 알루미늄 나시멘트와 PC 混合比를 변화시켜 가며 反應시킨 연구가 그 시초라 할 수 있으나 Mikhailov⁹는 이 系에 石膏를 添加시켜 凝結을 조절시킨 急硬시멘트를 만들었다. 한편 露木¹⁰는 알루미늄 나시멘트-PC- $Ca(OH)_2$ 三成分系에 있어서 옥시칼본산을 사용하여 凝結時間을 조절할 수 있음을 밝힌 바 있다.

그후 Greening¹¹은 $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ - 無水石膏-PC에 지연제를 混合시켜 超速硬 시멘트를 개발하였다. 三宅¹²는 非晶質 CSA 系 크링카와 석고 및 PC를 混合시켜 急硬性 시멘트를 얻었다. 이들은 모두 水和初期에 多量の 에트링가이트의 生成이 急硬性에 크게 기여한 예라 할 수 있다.

일반적으로 PC의 水和는 注水直後에 일시적으로 활발한 水和反應이 일어나지만 얼마안가서 未水和시멘트 粒子가 反應生成物인 水和物에 의하여 被覆되고 水和反應은 다시 침체되어 2~3時間의 誘導期를 가지게 되며 그후 水和物 被覆體가 파괴되어 다시 활발한 水和로 들어가 第2의 水和反應 피크를 나타내게 된다.

시멘트 페이스트의 凝結의 시작은 誘導期가 끝나는 시간과 第2 피크가 일어나는 시점과의 中間으로부터 시작된다.

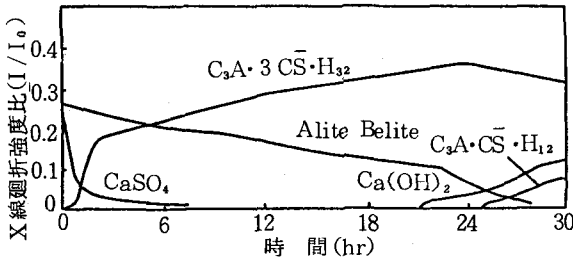
PC에 $C_{12}A_7$ - $CaSO_4$ 系 混和材를 添加시키면 誘導期를 크게 단축시킬 수 있다.

예를 들어서 〈表-2〉의 化學組成을 가진 混和材를 PC에 10~30% 添加시켜 凝結調整劑(옥시칼본酸鹽-無機酸)를 사용하여 水和시켜

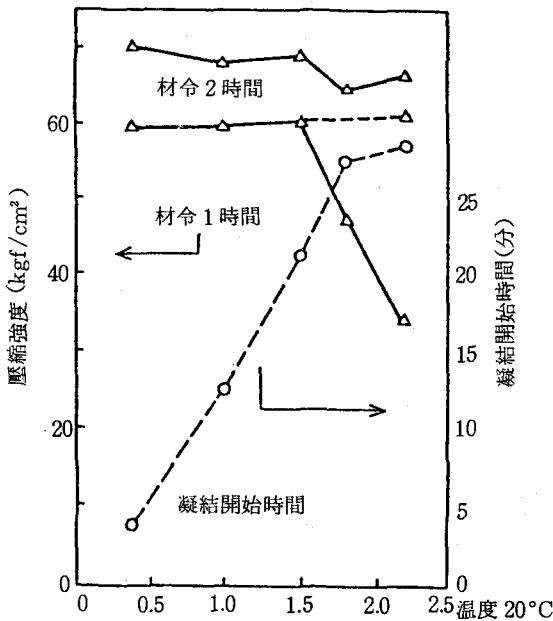
化學組成(%)

<表-2>

Blaine值	CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	계
5,500	42.6	23.9	28.3	2.2	0.7	0.2	97.9



<그림-9> 急硬 시멘트 페이스트 중 未水和物 및 水和物の 經時變化



응결조정제-添加率(%)
 C:Q:S:W = 0.75:0.25:1.00:0.56
 J 로트후로值 7.0 秒

<그림-10> 응결조정제-添加率과 凝結開始時間의 關係

未水和物 및 水和物の 經時變化를 粉末 X線廻折에 의하여 分析한 結果를 <그림-9>에 나타낸다. 한편 凝結調整劑의 물을 바꾸어 가며 凝結開始時間과 2時間 후의 壓縮強度 變化를 <그림-10>에 나타냈다.

<그림-9>에서 알 수 있듯이 注水後 30~40

時間은 水和物이 거의 보이지 않으나 그후 약 1時間後에는 CaSO₄가 급격히 감소되고 그와 더불어 C₃A·3CS̄·H₃₂가 다량 조성됨을 알 수 있다. C₃A·3CS̄·H₃₂는 1分子當 32分子라는大量的 물을 시멘트 페이스트 空隙部로부터 吸收함과 동시에 結晶이 크게 발달하여 空隙을 채우게 됨을 예상할 수 있다.

SEM에 의하여 이들 硬化體를 관찰해 보면 C₃A·3CS̄·H₃₂의 微細한 針狀結晶이 무수히 成長되어 서로간에 얽히고 3次元的으로 成長되어 있어 이들에 의한 早期強度發現의 寄與를 잘 알 수 있다.

反應 24時間 후 C₃A·3CS̄·H₃₂의 양은 최대를 나타내게 되며 그와 동시에 Alite의 양이 급격히 감소되어 矽酸矽리케이트 水和物 生成이 空隙을 메꾸기 시작하며 그로 인해 強度發現은 더욱 두드러지게 된다. 그와 동시에 C₃A·3CS̄·H₃₂의 양은 감소되기 시작하여 그 일부는 C₃A·CS̄·H₁₂가 되기 시작하며 注水로부터 3週間 經過되면 C₃A·3CS̄·H₃₂보다도 C₃A·CS̄·H₁₂ 쪽이 많아지게 된다.

4. 에트링가이트系 수화물과 膨脹性, 高強度化 및 急硬性

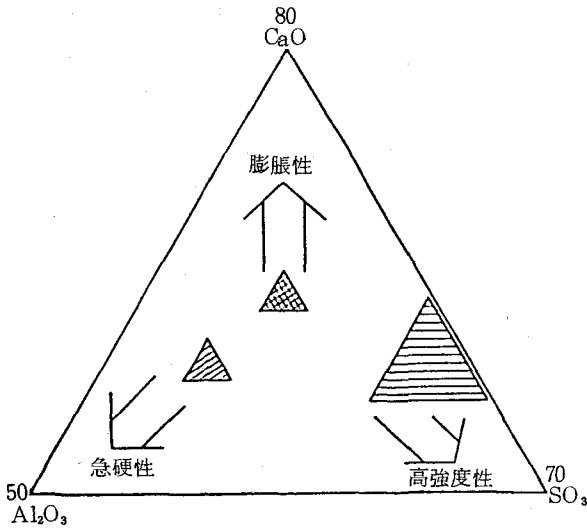
에트링가이트系 水和物은 膨脹性, 急硬性 혹은 高強度化를 나타내는 만능 선수와 같은 면에서도 한편으로는 이해하기 어려운 성질을 가지고 있으나 이와 같은 현상은 단순 에트링가이트系 水和物의 특성만으로는 설명하기 어려우며 이들이 혼화재로 사용될 경우 PC의 수화반응 속도와 에트링가이트系 水和物의 生成時期의 시간적 平衡의 중요성이 만능 선수의 정체를 밝히는데 있어서 가장 중요한 인자가 된다. 또한 組成에 있어서 CaO-Al₂O₃-SO₃ 3成分 중 각각의 成分 含量比에 의한 특성의 變化도 <그림-11>과 같이 아주 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. <그림-11>에 의하면 CaO-Al₂O₃-SO₃ 3成分 중 CaO의 量이 증대되면 膨脹性이 강하게 나타나게 되며 Al₂O₃의 量이 증가되면 急硬性이 그리고 SO₃의 量이 증대되면 高強度性이 증대된다.

한편 시멘트의 응결과정과 $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ 의 생성時期와의 關聯性이 각종 특성에 미치는 영향을 <그림-12>에 나타낸다.

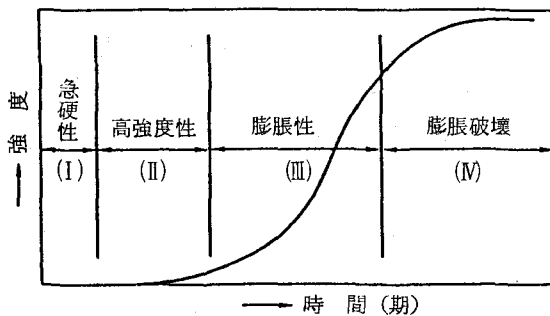
<그림-12>에 의하면 (I)기에 있어서 $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ 가 주로 생성되면 急硬性을 나타내게 되며 (II)기 즉 시멘트의 응결경화가 개시됨과 동시에 $C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ 가 集中的으로 생성되면 高強度性を, 그리고 (III)기에서 생성되면 膨脹性を 나타내게 된다.

즉 다시 말하면 에트링가이트의 생성이 만일 시멘트 페이스트의 硬化後에 일어난다면 그것은 틀림없이 膨脹破壞의 原因이 되는 것이다.

한편 이들 각 단계에서의 SEM 관찰 결과에 의하면 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 系 化合物의 水和와 시멘트 페이스트 硬化體의 組織은 깊은 관계를 나



<그림-11> $CaO-Al_2O_3-SO_3$ 系 混和材의 化學組成과 諸性質



<그림-12> 시멘트 凝結硬化過程과 ettringite의 作用

타낸다.

즉 에트링가이트가 시멘트 硬化體의 조직이 形成되기 전 (I)기에 生成되었을 경우 針狀의 큰 結晶으로 成長되며 強度發現에 크게 기여하게 된다. 또한 (II)기 즉 시멘트 硬化體의 조직이 형성됨과 동시에 에트링가이트의 生成이 집중적으로 일어나면 페이스트 空隙部에 結晶이 成長하여 空隙을 메꾸게 되며 이 경우에는 高強度化에 기여한다.

한편 (III)기 즉 경화체 組織이 어느 정도 정착된 상태에서 에트링가이트의 적은 結晶이 成長되면 膨脹에 기여하게 된다.

<參考文獻>

- 1) D. M. Roy, G. R. Gouda and A. Bobrowsky; "Verg High strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques," cement and concrete Research, Vol. 2, 1972.
- 2) J. D. Birchall, A. J. Howord and K. Kendall.; "Fbexual strength and porosity of cement" Nature, 289, 1981.
- 3) G. L. Kalousek; Development of expansive cement, Klein symposium of Expansive Cements ACI Fall Convention in Hollywood, Fla, Nov., 1972.
- 4) 國分勝郎; 膨脹 콘크리트와 鋼材との 複合效果による研究, 博士論文, 1984. 3.
- 5) 三宅信雄, 永 淵強; 無機系混和材を用いた 高強度 콘크리트의 力學的性狀, 콘크리트工學 Vol. 18, No. 4, 1980. 4.
- 6) 佐藤雅男, 齊藤兼廣; 石灰-세프니라系 膨脹材에 かける II型 無水石膏의 效果, 세멘트技術年報, 33, 1979.
- 7) V. S. Ramachandran, P. J. Ssereda and R. F. Feldman; Nature, 201. 1964.
- 8) P. K. Mehta; Cement and Concrete Res, 3, 1973.
- 9) V. V. Mikhailov; "Stressing cement and the Mechanism of self stressing concrete Regulation," Proceedings of the 4th Int. Symposium on the Chemistry of Cement (Washington), 1960.
- 10) 露木尙光, 笠井順一; "急硬性 세멘트의 研究", 窯業協會誌, Vol. 78, No. 2, 1970.
- 11) N. R. Greening, L. E. Copeland and G. J. Verbeck; U.S. PAT, 3628973, 1971.
- 12) 三宅信雄, 中川晃次, 磯具純; "カルシウムサル フオアルミネート系 세멘트混和材의 基礎性狀", 세멘트技術年報, 29, 1975. ♣