

## 시멘트 클린커鑛物의 水和에 미치는 海水成分의 影響 (II) 人工海水에서의 促進試驗

申道喆 · 宋泰雄 · 崔相紘\* · 韓基成  
仁荷大學校 無機材料工學科  
\*漢陽大學校 無機材料工學科  
(1987年 12月 3日 接受)

### The Effect of Seawater on the Hydration of Clinker Minerals (II) Acceleration Experiment in the Artificial Seawater

Do-Cheol Shin, Tae-Woong Song, Sang-Heul Choi\* and Ki-Sung Han  
Dept. of Ceramic Eng., Inha University  
\*Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University  
(Received December 3, 1987)

#### 要 約

本 研究에서는 80C<sub>3</sub>S-15C<sub>4</sub>AF-5C<sub>3</sub>A 시멘트 클린커 鑛物 組成比인 시편에 각종 混合材로 高爐슬래그, 珪藻土, 실리카 폼 등의 양을 각각 달리 첨가하여 시편을 제조한 후, 자연 海水組成의 2倍 濃度의 人工海水에서 週期別로 浸漬와 乾燥를 반복한 시편에 대하여 耐海水性에 관한 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

시멘트 硬化體 시편내부에서는 Cl<sup>-</sup> 이온과의 반응생성물인 Friedel's salt가 주로 생성되었으며 외부에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과의 반응생성물인 gypsum과 ettringite가 생성되었다. SO<sub>3</sub> 함량증가에 따라 ettringite의 생성은 증가하는데 반해 내부에서 생기는 Friedel's salt는 감소하였다. 시편내부에 침투한 Cl<sup>-</sup> 이온과 외부에서 溶出되는 Mg(OH)<sub>2</sub>가 증가함에 따라서 시편의 細孔量도 증가하였다.

#### ABSTRACT

In this study, the specimens of cement clinker minerals such as 80C<sub>3</sub>S-15C<sub>4</sub>AF-5C<sub>3</sub>A added various blending materials were immersed in artificial seawater.

In order to ascertain the effect of SO<sub>3</sub> and blending materials on seawater resistance of the specimens, the acceleration experiment in the artificial seawater was carried out by repeating of immersion and drying operation periodically.

As inner part of the specimen immersed in artificial seawater, Friedel's salt was produced by reaction with Cl ion. In outer part of the specimen, gypsum and ettringite were mainly formed. With the increase of SO<sub>3</sub> content in the specimen the formation of ettringite was increased and Friedel's salt in inner part was decreased. Total pore volume of the specimens was increased according to the amount of Cl ion penetrated and Mg(OH)<sub>2</sub> leached in the solution.

### 1. 緒 論

海水 중에 들어있는 염소이온, 나트륨이온, 황산염이온, 마그네슘이온등의 염류들은 海洋環境하에서 시멘트·콘크리트의 劣化 및 철근부식등과 같은 영향을 일으키는 원인이 되고 있다. 특히 염소이온과 황산염이온등은 시멘트 水和物과 반응을 잘하여 海水에 의한 侵蝕을 일으키는 주요한 원인이 되고 있다.

많은 연구자들에 의해 염소이온과 황산염이온의 侵蝕作用과 擴散에 관한 연구가 진행되어 왔으며<sup>1-10)</sup> 여러 混合材를 혼합한 混合시멘트의 耐海水性에 대해서도 연구가 행해지고 있다.<sup>11-16)</sup> 前報<sup>9)</sup>에서 시멘트를 구성하고 있는 각 클린커 鑛物과 이들 鑛物組成比에 따라 MgSO<sub>4</sub> 및 MgCl<sub>2</sub> 용액에서의 侵蝕作用과 슬래그, 珪藻土, 실리카 폼, 실리카 겔 등과 같은 混合材의 영향에 대해서도 검토한바 있다. 시멘트 鑛物組成比 중 C<sub>3</sub>A 함량이 적을때 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온에 대한 저항성은 증가하나 Cl<sup>-</sup>이온의 침투를 많이 받고 있으며 混合材를 혼합함에 따라서 양 용액에 대해 전반적으로 좋은 저항성을 나타내었다.

本 研究에서는 前報에 이어 시멘트의 耐海水性에 큰 영향을 미치는 C<sub>3</sub>A 함량을 소량(5wt %) 調合한 시료에 대해 SO<sub>4</sub> 성분과 混合材로 高爐슬래그, 珪藻土, 실리카 폼 등의 양을 변화시켜 混合한 시편들을 자연 海水組成의 2 배 농도의 人工海水에서 浸漬와 乾燥操作을 반복하는 促進試驗을 통하여 단기간내에 長期侵蝕에 상당하는 耐海水性의 영향을 검토하였다.

### 2. 實驗方法

#### 2.1 原 料

실험에 사용된 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>A, C<sub>4</sub>AF 등의 標準 시멘트 클린커 鑛物 및 混合材인 高爐슬래그, 珪藻土, 실리카 폼은 前報<sup>9)</sup>와 동일한 것을 사용하였다. 실리카 폼은 BET에 의한 比表面積이 25 m<sup>2</sup>/g의 高粉末度를 가지

며 X線 回折分析결과 유리질로서 평균입경 0.1 μm의 球狀粒子가 응집되어 있다. 混合材의 化學組成을 Table 1에 나타내었다.

#### 2.2 試片의 成形 및 浸漬

Table 2에 표시한 비율에 따라 조합한 시료를 물/고체비 0.5로 하여 混練한 다음 10 × 10 × 10 (mm)의 아크릴 몰드에 주입성형하였다. 상온(25 ± 3 °C)에서 1일간 濕空養生하고 탈형하여 다시 7일간 水中에서 養生한 것을 시편으로 하였다. 각 시편들은 ASTM D1141 (Table 3)에 따른 2 배 농도의 人工海水에서 6시간을 주기로 浸漬와 乾燥操作을 반복하였다. 이때의 건조온도는 50 ± 2 °C로 일정하게 유지시켰고 이 용액의 교체는 실험시작후 종료시까지 10 cycle을 週期로 하였다.

#### 2.3 反應生成物의 檢討

20 및 60 cycle 썩의 浸漬와 乾燥操作을 반복한 시편들을 꺼내어 시편표층부에서 5 mm 깊이까지는 외부, 5 mm에서 중심부까지는 내부로 구분하여 아세톤을 사용, 水和를 정지시킨후 각각의 反應生成物을 X線回折分析으로 分析하였고 에너지 分散分光法(EDS)로 내부의 시편에 대하여 元素分析을 하였다. 硬化體 試片의 細孔徑 分布는 水銀壓入法으로 0.01 ~ 100 μm 사이의 細孔徑을 측정하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3.1 水和生成物

각 試料 調合物로 제작한 시편들을 人工海水에서 각각 20 cycle, 60 cycle 썩 浸漬와 乾燥操作을 반복한 후 시편의 내부, 외부로 구분하여 X線回折分析한 결과를 Table 4에 나타내었다. 대부분의 경우 각 시료마다 많은 Ca(OH)<sub>2</sub>가 생성되었음을 보여주고 있으나 珪藻土를 혼합한 시편(sample 4, 5)에서는 거의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성을 볼 수 없으며 다른 混合材도 그 혼합량이 증가함에 따라 外層部에서 현저하게 감소되

Table 1. Chemical Composition of Blending Materials.

Component Materials	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	lg-loss	Fineness (Blaine) cm <sup>2</sup> /g
Slag	34.26	16.76	1.20	41.39	6.53	0.16	0.41	—	0.94	5,200
Diatomaceous earth	78.5	9.4	1.7	0.8	0.2	0.42	1.00	—	7.9	10,200
Silica fume	86.9	2.1	2.2	0.8	0.3	1.03	1.89	—	—	(BET) 25 m <sup>2</sup> /g

(%)

Table 2. Mixing Ratio of Samples. (wt. %)

Sample No.	80C <sub>3</sub> S - 5C <sub>3</sub> A - 15C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O (SO <sub>3</sub> basis)	Slag	Diatomaceous earth	Silica fume
1 - 1	100	1			
- 2		3			
2 - 1	70	1	30		
- 2		3			
3 - 1	40	1	60		
- 2		3			
4 - 1	90	1		10	
- 2		3			
5 - 1	70	1		30	
- 2		3			
6 - 1	95	1			5
- 2		3			
7 - 1	90	1			10
- 2		3			

Table 3. Composition of Artificial Seawater.

(g/l)				
NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	KCl
24.53	11.10	4.10	1.54	0.695

고 있는데 이것은 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>가 포졸란반응 외에 Cl<sup>-</sup>이온 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과의 反應에 의한 것이며 内部에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과의 반응이 약화되거나 일어나지 않았음을 알 수 있다. 硬化體 중의 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub>는 海水成分 중 Mg<sup>2+</sup>이온과의 반응으로 다량의 Mg(OH)<sub>2</sub>가 表層部에 생성되고 있음을 알 수 있다. 生成量의 차이는 별로 없으나 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub>의 生成량이 적은 포졸란 물질이 첨가된 시편에서 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다.

CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O도 주로 시편의 表層部에서 생성되고 있으며 浸漬와 乾燥 cycle의 증가와 더불어 生成량이 증가하고 있다. ettringite도 시편의 表層部에서 생성되거나 SO<sub>3</sub> 함량이 1%에서 3%로 증가함에 따라서 시편 내부, 외부에서의 生成량이 증가하며, 浸漬초기에 ettringite의 생성이 증가함에 따라 외부에서 생성되는 Friedel's salt는 상대적으로 감소하고 있다. 이것은 시멘트 페이스트 내부로 Cl<sup>-</sup>이온 擴散이 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온보다 빠르며 浸漬초기에 Cl<sup>-</sup>이온 浸透에 따라 생성된 Friedel's salt가 장기간 후에는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온과 반응하여 ettringite를 생성하기 때문이다. 특히 SO<sub>3</sub> 함량이

Table 4. XRD Analysis for Specimens Immersed in Artificial Seawater.

Sample No.	SO <sub>3</sub> (%)	Part	Cycle	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Friedel's salt	Ettringite	
1 - 1	1	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
2 - 1	1	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
3 - 1	40	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
4 - 1	90	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
5 - 1	70	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
6 - 1	95	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
7 - 1	90	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
			60	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X	
		3	O	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X
			I	20	XXXXXXXXXX	XXXXXXXXXX	XXXXX	XXXX	X

Remark, x : very little  
 xx - xxx : little  
 xxxx - xxxxx : medium  
 xxxxxx : much  
 xxxxxxxx : very much  
 o : Outer part I : Inner part

증가함에 따라서 외부 및 내부에서의 生成량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 小林<sup>10)</sup>에 의하면 SO<sub>3</sub>함량이 많아지면 Friedel's salt의 생성이 감소하여 장기간 浸漬 후에는 表層部의 ettringite 생성에 기인하는 강도저하 현상이 감소한다고 보고하였다.

混合材로서 슬래그를 혼합한 試片系列(sample 2, 3)에서는 다른 시편에 비해 슬래그의 水和시에 생성되는 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> 水和物과 Cl<sup>-</sup>이온과의 반응으로 다량의 Friedel's salt가 생성되고 있으나 시멘트 팽창과피의 주된 원인이 되는 gypsum, ettringite의 생성은 그 混合량이 60%로 많아짐에 따라서 감소하고 있다. 水和生成物로서 비교해 볼때 混合材를 혼합하지 않은 試片系列(sample 1)이 海水成分의 浸蝕을 가장 많이 받고 있는데 반해 珪藻土를 혼합한 시편이 浸蝕을 가장 적게 받고 있다.

海洋環境하에서 시멘트의 化學的 浸蝕의 주된 원인은 Ca(OH)<sub>2</sub>와 海水成分과의 반응에 기인하는 것이며 장기간의 海水抵抗性を 증진시키기 위해서는 적합

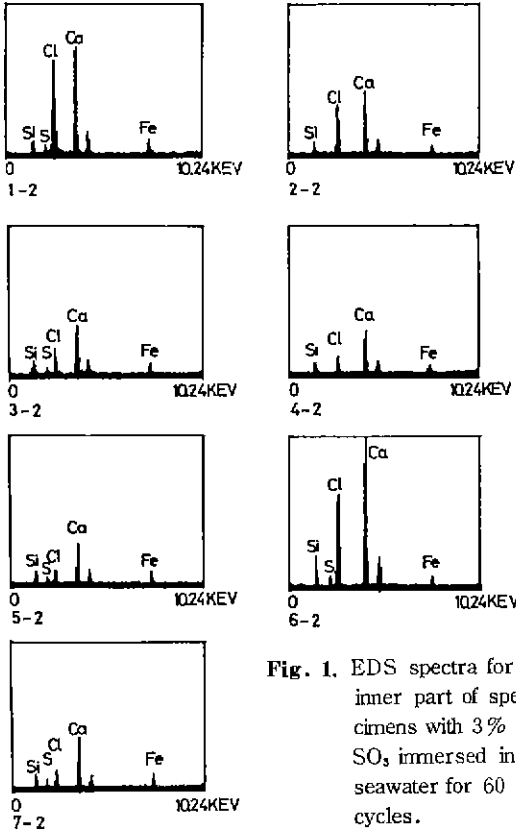


Fig. 1. EDS spectra for inner part of specimens with 3% SO<sub>3</sub> immersed in seawater for 60 cycles.

한 포졸란材料를 적당량 혼합함으로써 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성을 감소시키는 것이 중요하다고 생각한다.

### 3.2 元素分析 및 細孔徑測定

SO<sub>3</sub>를 3% 함유한 試片들의 내부시료에 대한 EDS 分析결과를 Fig. 1에 나타내었다. 混合材를 혼합함에 따라 또한 그 양의 증가에 따라 Ca 피크가 크게 감소되고 있다. 이것은 앞의 X線回折分析결과와 같이 混合材의 첨가로 水和시 생성되는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 상대적으로 감소하기 때문이며 특히 珪藻土와 실리카 폼과 같은 포졸란 물질들은 포졸란 反應에 의해 Ca(OH)<sub>2</sub>를 감소시키고 낮은 CaO/SiO<sub>2</sub>비의 CSH를 生成시키고 있음을 알 수 있다. Cl은 混合材를 혼합하지 않은 試片系列(sample 1)과 실리카 폼을 5% 첨가한 試片系列(sample 6)에서 크게 나타나고 있는 반면에 실리카 폼 10%, 珪藻土 30%를 첨가한 試片系列(sample 5, 7)에서 적게 나타났다. Cl<sup>-</sup>이온의 침입에 따른 시편의 多孔化 정도를 알아보기 위하여 SO<sub>3</sub> 3%인 시편의 細孔徑 分布를 水銀壓入法으로 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 混合材를 혼합함에 따라서 氣孔크기

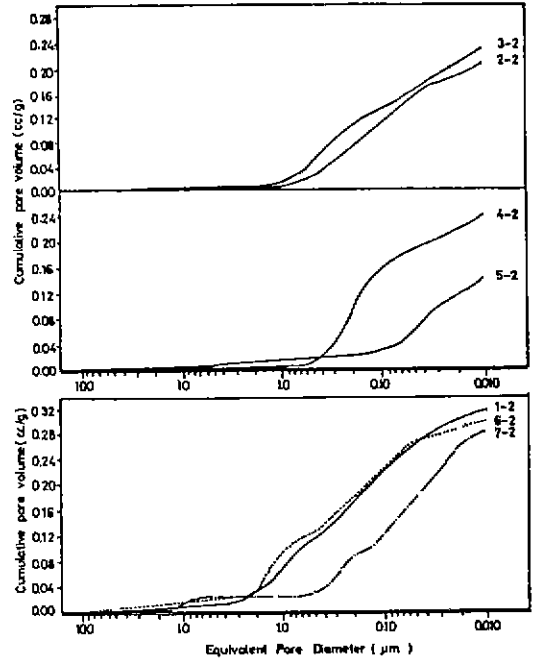


Fig. 2. Distribution of pore diameter for the specimens

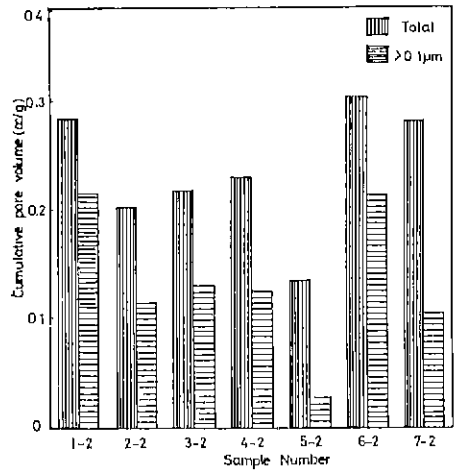


Fig. 3. Pore volume for the specimens.

分布가 작은 쪽으로 이동하고 있으며 특히 珪藻土 30%, 실리카 폼 10% 첨가했을 때 그 현상이 크게 나타났다. Fig. 3은 全細孔量과 0.1 μm 이상의 큰 氣孔량을 알기쉽게 histogram으로 비교한 것이다. 全細孔량은 混合材를 混合하지 않은 시편과 실리카 폼을 5% 혼합한 시편에서 많았으며 슬래그와 珪藻土를 10, 30% 혼합할 때 비교적 全細孔량이 감소하고 있음을 알

수 있다. 0.1  $\mu\text{m}$  이상의 큰 氣孔量을 비교하면 全細孔量과 같은 결과를 나타내고 있지만 실리카 폼 10% 첨가시에는 큰 氣孔量이 많이 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 실리카 폼을 혼합한 시편에서 全細孔量이 많은 것은 실리카 폼 자체가 0.1  $\mu\text{m}$  크기의 초미립자이므로 시편제조시에 발생하는 것이라 생각하며 이는 적당한 減水劑나 시공상의 주의를 요하면 조절가능할 것이라고 생각한다.

앞의 EDS 분석과 같이 시편내부에서 검출된 Cl 양이 많아짐에 따라 細孔量도 증가하였으며 Table 4의 X線回折分析 결과를 통해 시편 외부에서 생성되는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 많아짐에 따라 細孔量도 증가하고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

시멘트의 耐海水性を 검토하기 위하여 80  $\text{C}_3\text{S}$  - 15  $\text{C}_4\text{AF}$  - 5  $\text{C}_2\text{A}$ 의 組成比로 클린커鑛物을 調合한 시료의 시편에 대하여 여러가지 混合材料와 海水成分의 영향에 관하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 人工海水중에 浸漬한 硬化體 시편내부에서는  $\text{Cl}^-$  이온과의 反應生成物인 Friedel's salt가 생성되었고 외부에서는  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 ettringite가 주로 생성되어 表層部에서부터 팽창을 일으키기 시작하였다.
2.  $\text{SO}_3$  함량이 많아짐에 따라 浸漬初期부터 외부에서 ettringite 生成은 증가하며 상대적으로 내부에서 생기는 Friedel's salt는 감소하였다.
3. 시편내부에 침투한  $\text{Cl}^-$  이온과 외부로 용출되는  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 가 많아짐에 따라 細孔量이 증가하였다.
4. 混合材를 혼합함에 따라서 人工海水에 대하여 전반적으로 좋은 抵抗性を 나타내었으며 특히 珪藻土를 30% 혼합한 시편이 전체 細孔量을 감소시키며 海水에 의한 浸蝕을 적게 받았다.

[感謝의 글]

本 研究는 韓國科學財團 차관연구비의 지원으로 이루어 졌으며 이에 感謝의 뜻을 표합니다.

#### REFERENCES

1. G.L. Kalousek, L.C. Porter, E.J. Benton, "Concrete for Long Time Service in Sulfate Environment", *Cem. Con. Res.*, **2**, 79~92 (1972).
2. S. Chatterji, "Mechanism of Sulfate Expansion", 7th Int. Symp. Chem. Cem., Paris, **4**, 586~594 (1980).
3. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, "各種セメントの耐硫酸鹽性に關する研究", *セ技年報*, **28**, 116~120 (1974).
4. 鈴木論一, 小林和一, 岡林茂生, "各種セメントの鹽化物抵抗性に關する研究", *セメント・コンクリート*, No. 345, 12~19 (1975).
5. H.G. Smolczyk, "Chemical Reaction of Strong Chloride Solution with Concrete", 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, **3**, 274~280 (1968).
6. 小林和一, 岡林茂生, "セメントの化學抵抗性に關する研究", *セ技年報*, **30**, 72~75 (1979).
7. 笠井芳夫, 中村 登, "セメントの耐海水性促進試驗方法に關する研究", *セ技年報*, **32**, 92~96 (1978).
8. 신도철, 송태웅, 한기성, 최상훈, "시멘트 클린커 광물의 수화에 미치는 해수성분의 영향(I)  $\text{SO}_4^{2-}$  및  $\text{Cl}^-$  이온에 의한 영향", *요업학회지*, **23** (1), 77~85 (1987).
9. 민경소, 김태현, 최상훈, 한기성, "슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체 중에서의 이온의 확산(I)  $\text{Cl}^-$  이온의 확산", *요업학회지*, **24** (3), 282~288 (1987).
10. 김태현, 최상훈, 한기성, "슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체 중에서의 이온의 확산(III)  $\text{SO}_4^{2-}$  이온의 확산", *요업학회지*, **24** (4), 329~334 (1987).
11. R. Kondo, "Chemical Resistivities of Various Types of Cements", 4th Int. Symp. Chem. Cem., Washington, **4**, 881~888 (1960).
12. P.K. Mehta, "Studies on Blended Portland Cements Containing Santorin Earth", *Cem. Con. Res.*, **15**, 411-420 (1985).
13. R.F. Feldman, HUANG Cheng-yi, "Resistance of Mortars Containing Silica Fume of Attack by a Solution Containing Chlorides", *Cem. Con. Res.*, **15**, 411~420 (1985).
14. L.D. Licolesou, "Concrete with Fly-ash and Blast-furnace Cement Showing High Resistance Towards Chemical Agent",

- Resources and Conservation, **9**, 149~153 (1982).
15. LOU Zonghan, XU Xianyu, YANG Ligun, SHENG Qiz-long, "Dissociation of Al from Slag Glasses and Formation of Etringite", 8th Int. Symp. Chem. Cem., Rio de Janeiro, **4**, 30~35 (1986).
16. 關 博, 野一孝次, "コンクリートの耐海水性に関する研究—材今5年の中間報告", セ技年報, **30**, 395~397 (1976).