

# 무수석고가 시멘트 경화체의 강도특성에 미치는 영향

전 용 희\* · 김 정 환

〈한일시멘트 대전연구소〉

## 1. 서론

시멘트 수화의 응결지연제로 가장 많이 사용되는 2수석고와는 달리 무수석고는 시멘트계에 있어서 특수 용도로써 사용이 증가하고 있으며, 고강도 시멘트, 속경성 시멘트<sup>1)</sup>, 팽창 시멘트<sup>2)</sup>, 무수축재<sup>3)</sup> 등 그 이용 범위가 점차로 넓어지고 있으며 수요도 커지고 있는 추세이다. 그중에서도 최근 건축물의 다양화와 콘크리트에 대한 다기능적 요구에 따라 가장 기본적인 고강도 콘크리트의 필요성도 증가하고 있다.

현재 고강도화를 위해서는 일반적으로 오토클레이브 양생을 이용하지만 큰 비용의 설비투자나 유지비가 필요하다. 그러나 일반 PC(Pre-stressed Concrete)공장에서 이루어지고 있는 증기양생 콘크리트에서 무수석고를 이용하여 보다 고강도화 시키는 것이 가능하다면 큰 이점이 있을 것으로 생각된다. 또한 외국의 경우 무수석고를 첨가함으로써 고강도를 발현하는 연구<sup>4-7)</sup>가 상당히 진행되고 있고, slag cement에 무수석고를 첨가하여 상압증기양생<sup>8)</sup>을 하거나 calcium sulphoaluminate계 belite시멘트에 무수석고를 첨가하여 고강도를 발현하는 보고<sup>9)</sup>도 발표되고 있다. 또한 무수석고에 있어서의 종류, 및 온도 변화에 따른 영향에 대한 연구도 보고<sup>10-12)</sup>되고 있다.

본 연구에 있어서는 이러한 무수석고(II-CaSO<sub>4</sub>)를 이용하여 고강도의 강도발현 mechanism을 다음의 2가지 관점을 중심으로 검토하였다.

### ① 에트린자이트의 생성

- 에트린자이트가 생성할 때 자유수와 반응하여 실

질적으로 물/시멘트를 작게하는 효과를 갖는다.  
- 침상결정의 에트린자이트가 시멘트 경화체의 공극을 감소시켜 조적을 치밀화 시킨다.

### ② C<sub>3</sub>S의 수화반응 촉진

- II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가함으로써 C<sub>3</sub>S가 수화촉진한다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 석고의 전이

일반적으로 알려진 온도변화에 따른 석고의 전이를 Fig. 1에 나타내었다. 제조하고자 하는 II-CaSO<sub>4</sub>는 230~350℃에서 부터 형성됨을 알 수 있다.

### 2-2. II-CaSO<sub>4</sub>의 제조

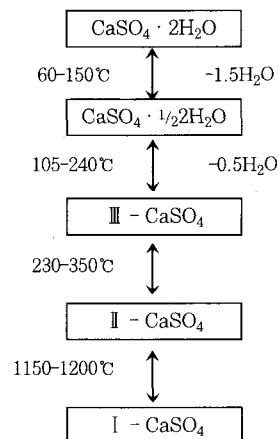


Fig. 1 Transition of gypsum at various heating temperature

화학 2수석고(인산석고)를 150~1,000℃까지 열처리하여 II-CaSO<sub>4</sub>를 제조하였다.

2-3. C<sub>3</sub>S의 수화촉진 실험

C<sub>3</sub>S의 수화촉진실험을 위한 공정도를 Fig. 2에 나타내었다. CaCO<sub>3</sub>의 탈탄산으로 얻어진 CaO와 SiO<sub>2</sub>를 몰비 3:1로 혼합하여 균일하게 mixing한 후, 1450℃에서 40시간 소성하여 순수한 C<sub>3</sub>S(F-CaO : 0.8%)를 제조한 뒤 II-CaSO<sub>4</sub>를 10wt% 첨가하여 표준양생 및 상압증기양생을 실시하였다.

2-4. 양생방법

보통 포틀랜드 시멘트에 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 경우와 C<sub>3</sub>S의 수화촉진실험의 경우, 모두 표준양생 및 상압증기양생을 실시하였다. 양생시간은 물리적 특성검토에 있어서는 1, 3, 7, 28일 양생을 하였으며, 수화촉진실험의 경우 3, 8시간, 7일 양생하였다. 상압증기양생 할 경우에 있어서는 Fig. 3과 같은 공정을 통하여 실시하였다.

2-5. 물리화학적 특성

고강도를 발현하기 위해 공극을 감소시키기 위한 가장 일반적인 방법으로서, 먼저 반죽 혼합수량을 감소시키기 위해 물/시멘트비를 낮추어 경화체를 제조한다. 이를 위해 고성능감수제(상품명: Mighty 150) 1wt%를 첨가하고, 물/시멘트비를 0.3으로 하여 시편을 제조하였다. II-CaSO<sub>4</sub> 첨가량은 2.5~10wt%로 하였다.

II-CaSO<sub>4</sub>에 대한 물성측정은 XRD분석에 의한 정성분석 및 화학분석에 의한 용해도를 측정하였으며, 시멘트 경화체의 수화특성 또한 XRD분석, DTA분석, 기공률측정, SEM관찰을 실시하였다.

1) X선 회절 분석

Pillips사의 PW-3710을 이용하여 XRD분석을 실시하였다. 측정조건은 Cu K<sub>α</sub> (Ni filter), 40KV, 20 mA, scanning speed : 0.04° /sec, 2θ : 5~70 로 하였다.

2) 시차열분석

영국 PL-Thermal Science사의 STA-1640으로 승온속도 20℃/min으로 하여 1,000℃까지 측정하였다.

3) 주사전자현미경 관찰

일본 Jeol사의 Jeol 6400을 사용하여 가속전압 10KV, 측정배율 ×10,000까지 주사전자현미경 관찰을 실시하였다.

4) 기공률 측정

시멘트 경화체의 pore size distribution을 확인하기 위하여 Micromeritics사의 수은압입법을 이용한 Autopore II 9220을 사용하였으며 최대압입력은

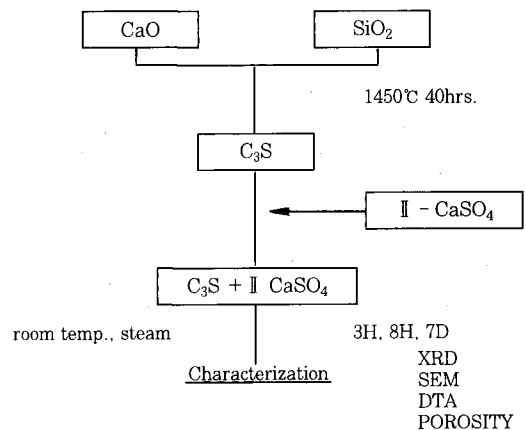


Fig. 2 Flow chart of hydraulic activation of C<sub>3</sub>S with II-CaSO<sub>4</sub>

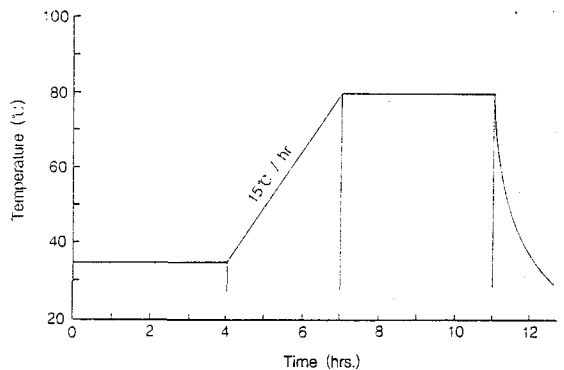


Fig. 3 Procedure of steam curing

60,000 psi로 하였다.

5) 압축강도 측정

보통 포틀랜드 시멘트 경화체 및 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 시멘트 경화체에 대한 paste의 압축강도 측정을 KS L 5103의 시험방법에 의해 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. II-CaSO<sub>4</sub> 제조

Fig. 1의 석고전이에 따라 150~350℃까지 열처리한 결과 Fig. 4에 나타낸것 같이 2수석고가 무수석고 및 반수석고로 탈수되어 공존하고 있는것으로 나타났다.

따라서 II-CaSO<sub>4</sub>를 제조하기 위해서 500~1,000℃까지 온도를 증가시켜 열처리한 바 이 온도 범위에서 나타나는 피크를 보면 거의 대부분이 II-CaSO<sub>4</sub>이었으며 온도증가에 따라 II-CaSO<sub>4</sub> 주 피크가 계속 성장함을 볼 수 있었다.

본 연구의 목적중의 하나인 에트린자이트의 생성을 활발하게 하기 위해, 500~1,000℃ 열처리 sample중에서 SO<sub>3</sub>가 가장 쉽게 용출하여 나오는 sample을 확인하여야만 되었다. 따라서 이들 sample에 대한 용해도를 검토하였다. 먼저, 500ml의 증류수가 담긴 600ml 비이커에 각온도에서 열처리한 1g의 II-CaSO<sub>4</sub>를 넣고 25℃에서 magnetic stirrer로 500 rpm으로 3시간 교반한 후 수용액으로 용출된 SO<sub>3</sub>양을 화학분석으로 정량하였다.

용해도 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 나타나는 바와 같이 800℃에서 열처리하여 제조한 II-CaSO<sub>4</sub>의 경우 SO<sub>3</sub> 용해도가 가장 높았다. 본 실험에 사용되는 II-CaSO<sub>4</sub>는 800℃에서 열처리한 sample이며 그 화학조성과 비표면적을 Table 1에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 불순물로 함유되어 있는 SiO<sub>2</sub>는 대부분 비정질의 SiO<sub>2</sub>임을 확인하였다.

Table 1. Chemical composition of II-CaSO<sub>4</sub>

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SO <sub>3</sub>	Ig.loss	Sum	BET(cm <sup>2</sup> /g)
7.84	2.14	0.81	37.29	49.48	2.28	99.84	12,000

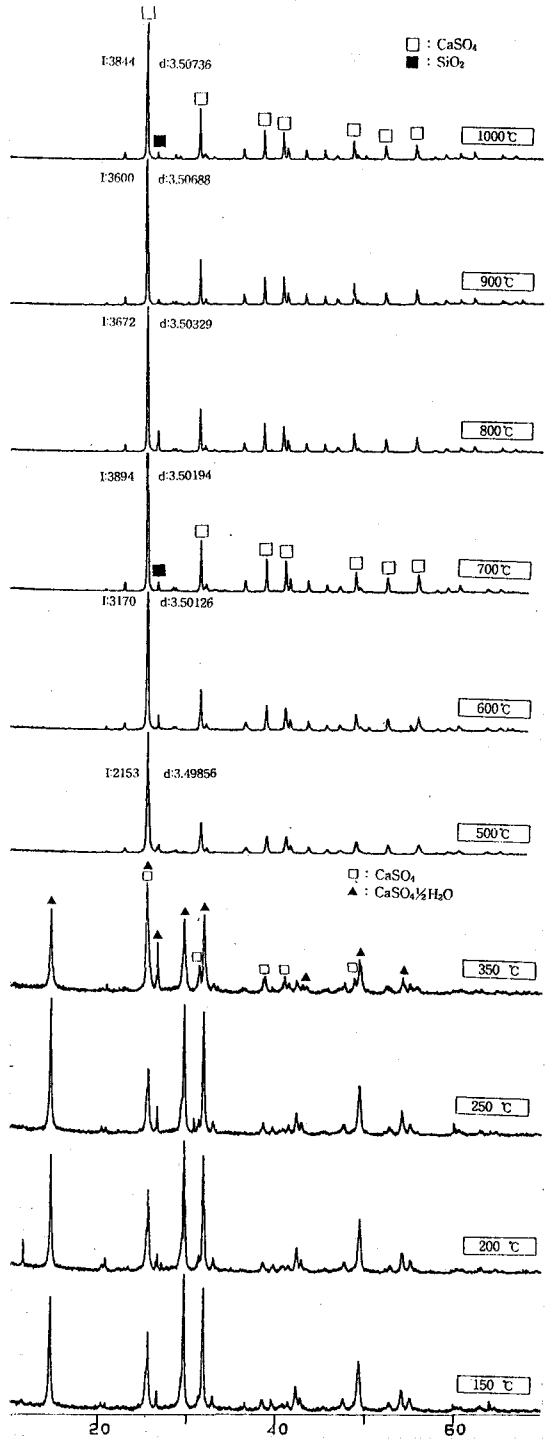


Fig. 4 XRD patterns of phospho-gypsum at various temperature

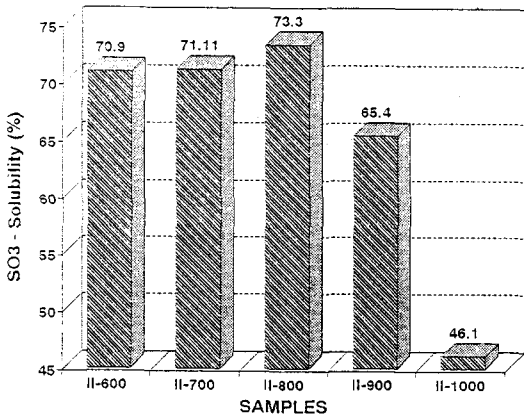


Fig. 5 Solubility of II-CaSO<sub>4</sub> made from phosphogypsum at various heating temperature

3-2. 보통 포틀랜드 시멘트에 II-CaSO<sub>4</sub> 첨가

3-2-1. XRD 분석

보통 포틀랜드 시멘트의 경화체에 대한 재령에 따른 XRD 회절도를 Fig. 6에 나타내었으며 II-CaSO<sub>4</sub>

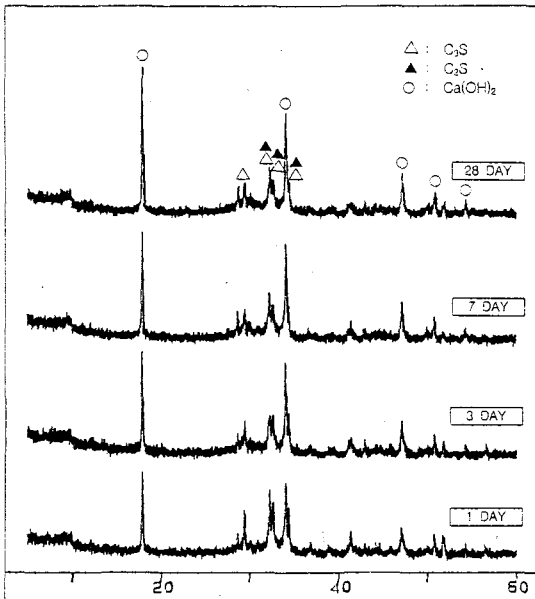


Fig. 6 XRD patterns of hardened cement paste at standard curing

를 7.5wt% 첨가한 시멘트 경화체에 대해서는 Fig. 7에 나타내었다.

보통 포틀랜드 시멘트 경화체의 경우, 양생시간이 커짐에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub> 피크가 크게 성장하고 시멘트 광물 피크(주로 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S)가 작아지는 전형적인 pattern을 보여주고 있다. 그러나 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 경우(그림 7)에 있어서 첨가하지 않을 때와 다른 점은 1일에서 부터 에트린자이트가 생성하며 28일까지 계속 생성, 유지하고 있었다. 또한 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성 및 성장이 적었다. 이는 II-CaSO<sub>4</sub>의 SO<sub>3</sub> 용해에 의해 에트린자이트가 생성하였으며 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 높은 이온농도에 의해 용액내의 OH<sup>-</sup> 이온농도<sup>7)</sup>가 떨어져 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성이 낮아진 것으로 판단된다. 또한 에트린자이트의 다량생성으로 Ca<sup>2+</sup> 이온의 소비에 의해 Ca(OH)<sub>2</sub>의 생성이 낮아지는 것으로 생각된다.

3-2-2. 주사전자현미경 관찰

보통 포틀랜드 시멘트 경화체의 주사전자현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었으며 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 시멘트 경화체의 주사전자현미경 사진을 Fig. 9에 나

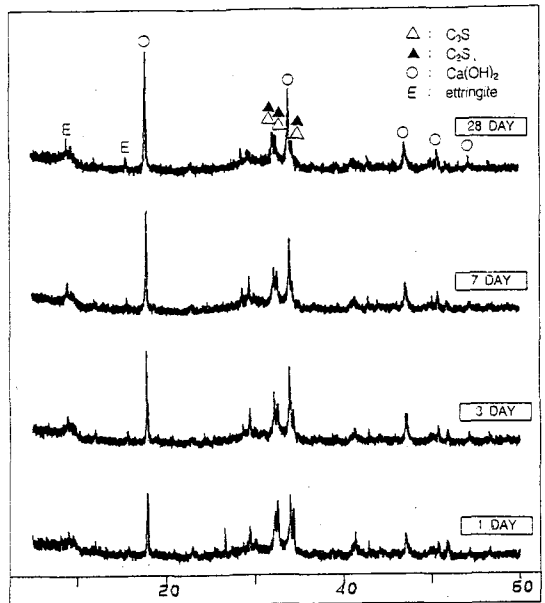


Fig. 7 XRD patterns of hardened cement paste at standard curing added 7.5wt% II-CaSO<sub>4</sub>

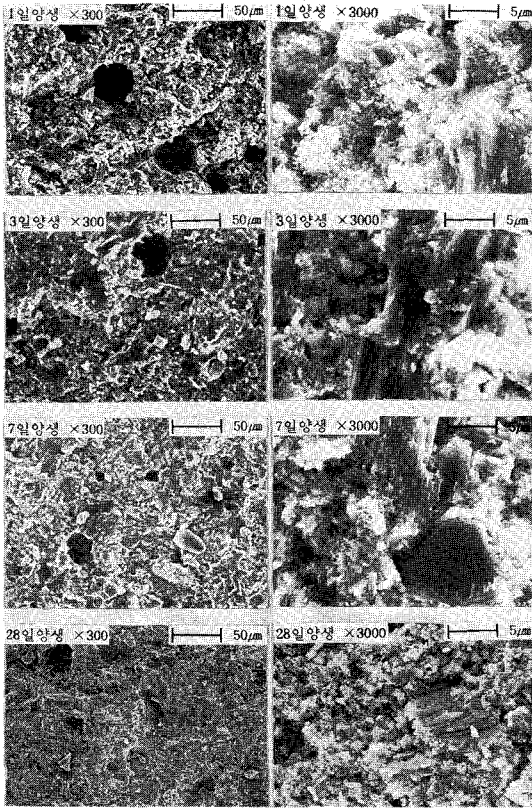


Fig. 8 SEM photographs of hardened cement paste, II-CaSO<sub>4</sub> free

타내었다.

보통 포틀랜드 시멘트의 경우 재령에 따라 조직이 치밀할 뿐 뚜렷한 현상을 찾을수가 없었다. 그러나 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가한 시멘트에 있어서는 XRD에서 나타났듯이 1일에서 부터 에트린자이트가 생성하고 28일까지 지속적으로 유지되었으며, 사진에서 보는바와 같이 기공을 침상결정의 에트린자이트가 채움으로써 조직을 치밀화하고 defect를 제거하는 효과가 있으리라 판단된다.

3-2-3. 압축강도 측정

물/시멘트비 0.3으로 하여 II-CaSO<sub>4</sub>를 2.5~10wt%를 첨가하여 시멘트 경화체를 제조하였다. 양생은 표준양생을 하였다.

Fig. 10에서 보는바와 같이 보통 포틀랜드 시멘트

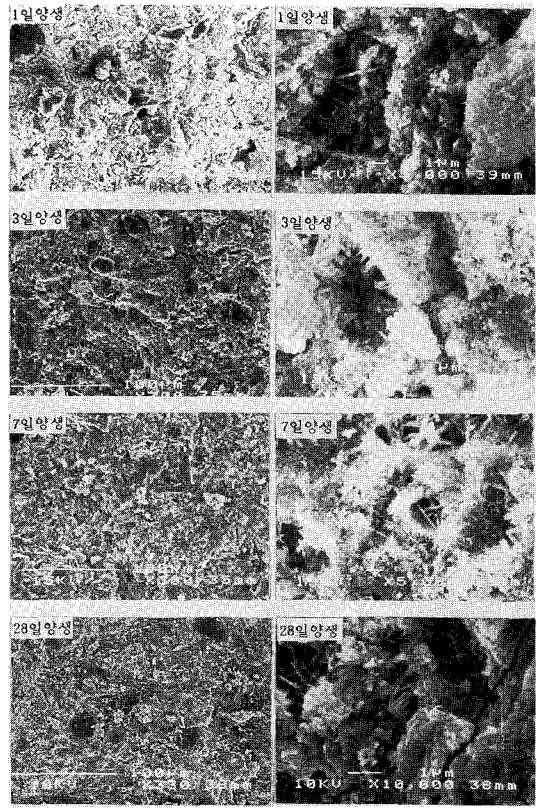


Fig. 9 SEM photographs of hardened cement paste, added 7.5wt% II-CaSO<sub>4</sub> free

경화체 보다 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가하였을 경우 강도가 우수한 것으로 나타났으며 7.5wt% 첨가시 강도특성이

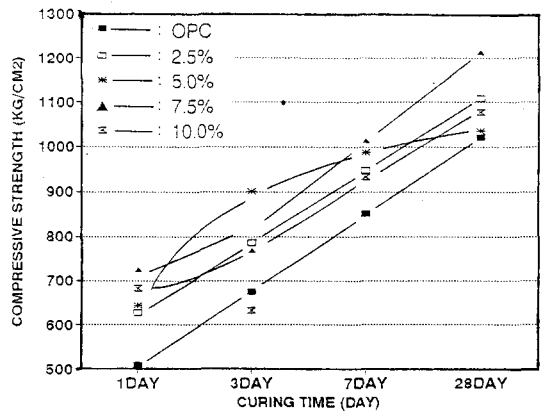
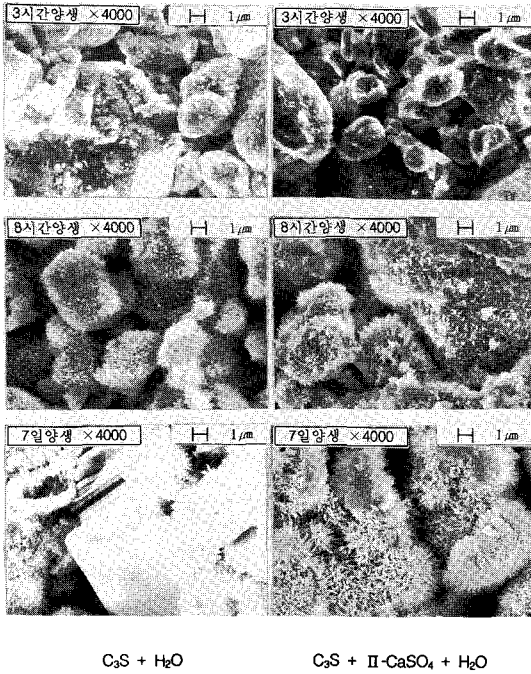


Fig. 10 Compressive strength of hardened cement paste with various II-CaSO<sub>4</sub> contents at standard curing



$C_3S + H_2O$

$C_3S + II-CaSO_4 + H_2O$

Fig. 11 SEM photographs of  $C_3S+H_2O$  and  $C_3S+II-CaSO_4+H_2O$  system at standard curing

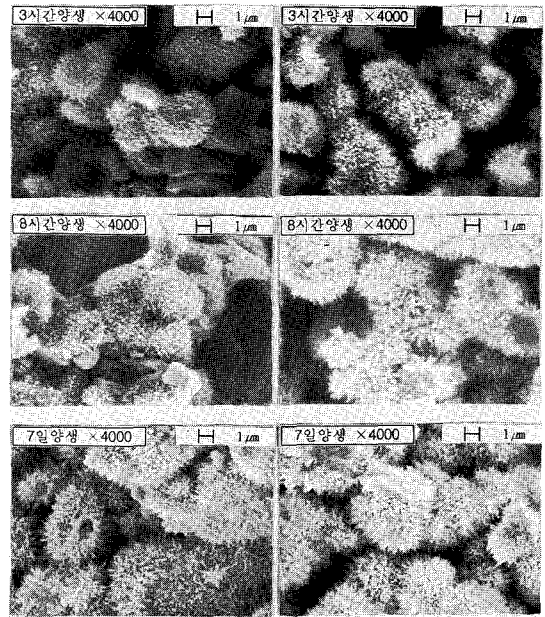
가장 우수하였다. 이것은 앞의 XRD 분석 및 주사전자현미경 관찰로도 알 수 있었듯이  $II-CaSO_4$ 를 첨가함에 따라 에트리사이트가 1일에서 부터 생성되어 28 일 까지 계속 유지됨으로써 강도발현성이 우수한 것으로 판단된다.

### 3-3. $C_3S$ 에 $II-CaSO_4$ 첨가 (수화촉진실험)

Fig. 2와 같은 공정의 수화촉진실험을 실시하였다.

#### 3-3-1. 주사전자현미경 관찰

표준양생한 순수  $C_3S$  및  $C_3S$ 에  $II-CaSO_4$ 를 첨가한 경화체의 주사전자현미경 사진을 Fig. 11에 나타내었고 같은 sample을 상압증기양생한 시멘트 경화체의 주사전자현미경 사진을 Fig. 12에 나타내었다. 표준양생이나 상압증기양생 모두, SEM 사진상으로는  $II-CaSO_4$ 를 첨가함에 따라 수화가 약간 촉진될 뿐 큰 차이를 나타내지 못하였다. 또한 상압증기양생한 경우 3시간에 표준양생에 비해 상당한 수화가 진행됨을 볼 수 있었다.



$C_3S + H_2O$

$C_3S + II-CaSO_4 + H_2O$

Fig. 12 SEM photographs of  $C_3S+H_2O$  and  $C_3S+II-CaSO_4+H_2O$  system at steam curing

#### 3-3-2. XRD 분석

$C_3S$  및 보통 포틀랜드 시멘트내의 alite광물의  $II-CaSO_4$  첨가에 따른 수화촉진을 알아보기 위해 XRD 회절 피크로 상대비교를 실시하였다. 먼저 순수  $C_3S$ 의 수화 촉진에 대한 XRD 상대비교를 Fig. 13에 나타내었으며, 보통 포틀랜드 시멘트의 주광물상인 alite의 수화촉진에 대한 XRD 상대비교를 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 13( $C_3S$ 의 수화촉진)의 표준양생 및 상압증기양생에 있어서  $C_3S$ 에  $II-CaSO_4$ 를 첨가한 경우,  $C_3S$ 의 회절 피크 intensity가 낮아짐을 볼 수 있으며, 특히 낮아지는 정도가 상압증기양생 할 경우 더욱 크게 나타났다.  $C_3S$ 의 피크가 낮아진다는 것은 그만큼 수화가 진행됨을 나타낸다. 위 결과로부터 알 수 있는 것은  $II-CaSO_4$  첨가가 순수  $C_3S$ 의 수화를 촉진시키며 상압증기양생한 경우 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 또한 무수석고 피크는 급속히 떨어짐을 볼 수 있었다.  $Ca(OH)_2$  피크에 있어서 상압증기양생의 경우,  $C_3S$ 에  $II-CaSO_4$ 가 첨가되어 수화가 촉진되었으면 수화촉진된 만큼의  $Ca(OH)_2$  피크는 더욱 커

졌어야 하지만 반대의 경향이 나타났다. 이것은 Table 1에서 보는바와 같이 II-CaSO<sub>4</sub>내에 비정질의 SiO<sub>2</sub>가 C<sub>3</sub>S의 수화에 의해 용출되어 나오는 Ca<sup>2+</sup>와 반응하였을 것으로 생각되며 따라서 Ca<sup>2+</sup>의 과포화로 생성되는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 피이크가 낮아진 것으로 추측된다.

Fig. 14에 있어서, 실제 보통 포틀랜드 시멘트의 alite광물에서도 C<sub>3</sub>S 수화촉진 반응에서와 같은 경향을 나타내는가를 확인하여 보았다. 그 결과 alite의 수화가 촉진되었으며 II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 에트린자이트 피크가 양생기간이 지남에 따라 계속 증가함을 볼 수 있었다. 또한 상압증기양생에서의 피이크는

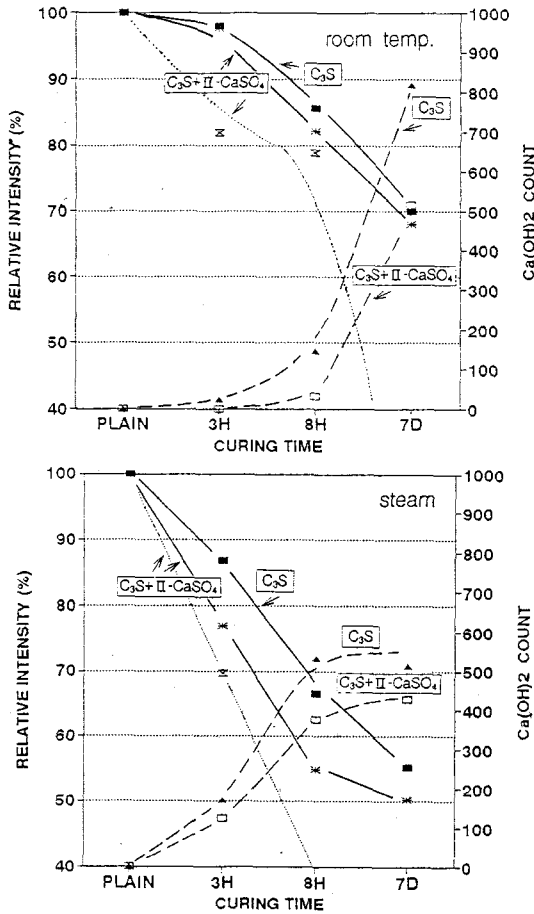


Fig. 13 Comparison of the XRD relative intensity of C<sub>3</sub>S+H<sub>2</sub>O and C<sub>3</sub>S+II-CaSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O system at two curing condition  
 — : C<sub>3</sub>S    - - - : Ca(OH)<sub>2</sub>    ····· : CaSO<sub>4</sub>

더욱 크게 나타났다. 그러나 II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가하지 않은 경우에는 에트린자이트가 3일양생까지 증가하다가 일정한 수준으로 나타났다.

### 3-4. II-CaSO<sub>4</sub> 첨가 영향

앞의 XRD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 에트린자이트가 생성함으로써 강도증가에 기여함을 볼 수 있었고, 또한 C<sub>3</sub>S의 수화촉진실험 즉 보통 포틀랜드 시멘트중의 alite광물의 수화촉진이 강도가 증가하는데도 기여함을 알 수 있었다.

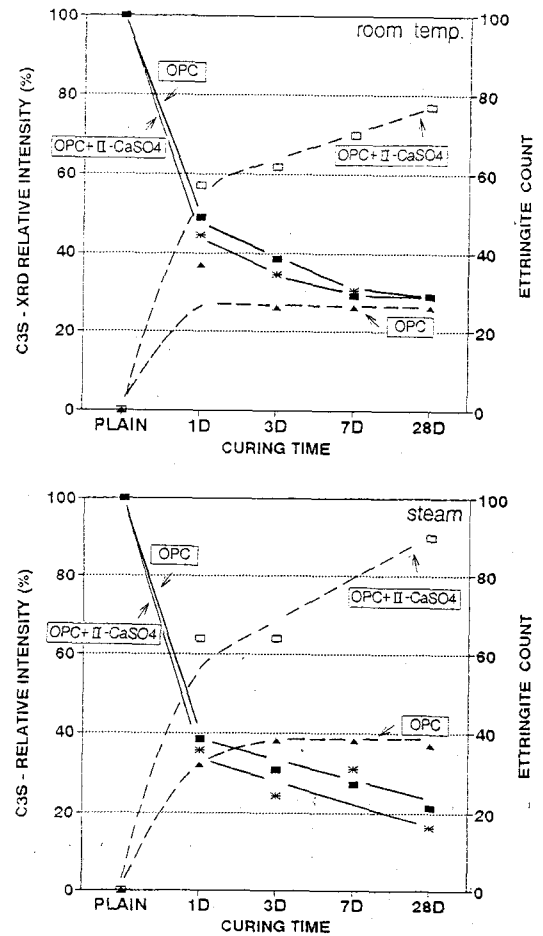


Fig. 14 Comparison of the XRD relative intensity of OPC+H<sub>2</sub>O and OPC+II-CaSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O system at two curing condition  
 — : C<sub>3</sub>S    - - - : ettringite

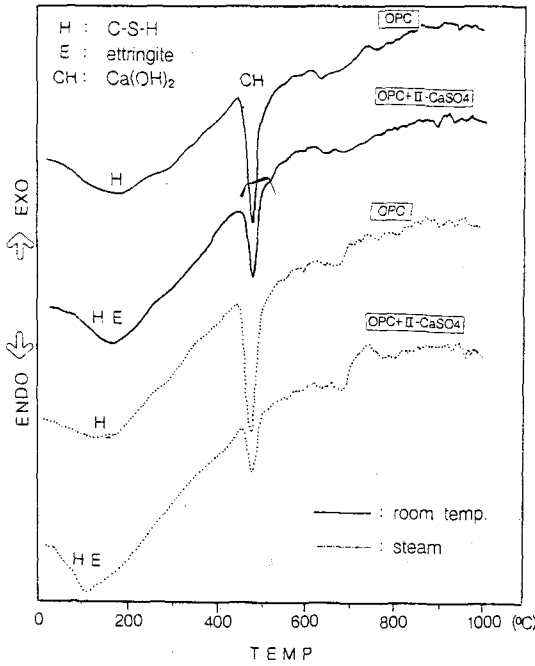


Fig. 15 DTA curves of OPC+H<sub>2</sub>O and OPC+ II-CaSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O system at two curing condition

II-CaSO<sub>4</sub> 첨가 영향에 대한 DTA곡선을 Fig. 15에 나타냈다. 표준양생 및 상압증기양생 모두, II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가함으로써 나타나는 현상은 100~200°C 사이에서 C-S-H 및 에트링자이트의 탈수 피크가 나타나며, 500°C 부근에서 나타나는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수 피크가 작다. 이것은 3-2-1항의 XRD 분석에서와 같이 Ca(OH)<sub>2</sub>가 낮아지는 원인과 같다고 생각된다.

II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따른 기공률 분포 곡선을 Fig. 16에 나타내었다. II-CaSO<sub>4</sub>를 첨가에 따라 표준양생 및 상압증기양생 모두 첨가하지 않은 경우보다 기공률이 낮은 치밀한 조직을 형성하였다. 이는 II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 에트링자이트의 생성 및 alite의 수화촉진으로 기공을 채우고 조직을 치밀화시키는 것으로 판단된다. Etsou Sakai 등<sup>4)</sup>의 보고에 의하면, 무수석고를 첨가한 시멘트의 경우 전체 기공률 및 큰 기공이 수화초기 단계에서 에트링자이트 생성 및 상당한 시멘트 수화에 의해서 감소하는 결과와 잘 일치하고 있다.

II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따른 표준양생 및 상압증기양생

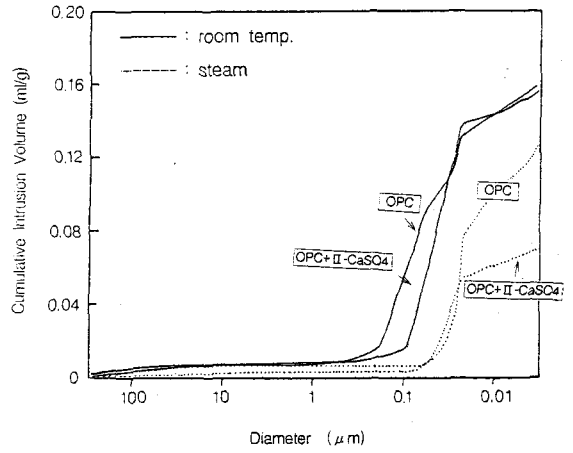


Fig. 16 Pore size distribution curves of OPC+H<sub>2</sub>O and OPC+ II-CaSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O system at two curing condition

한 시멘트 경화체의 압축강도를 Fig. 17에 나타내었다. 표준양생한 경우보다 상압증기양생한 경우가 높은 압축강도를 나타내고 있었으며, 표준양생의 경우 II-CaSO<sub>4</sub>를 7.5wt%, 상압증기양생의 경우 10wt% 첨가시 강도특성이 가장 우수하였다.

#### 4. 결론

이상과 같은 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

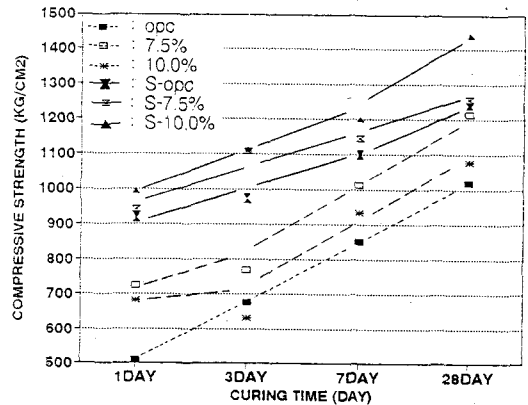


Fig. 17 Compressive strength of hardened cement pastes with various II-CaSO<sub>4</sub> contents at two curing condition



1) II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 에트링자이트의 생성이 활발하였으며, 그에 따른 감수효과 및 조직의 치밀화로 인해 강도증가에 기여하였다.

2) II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 순수한 C<sub>3</sub>S의 수화가 촉진되었으며, 보통포틀랜드 시멘트중의 alite광물의 수화가 촉진되어 강도 증가에 기여하였다.

3) 상압증기양생의 경우, II-CaSO<sub>4</sub> 첨가에 따라 수화촉진효과가 표준양생에서 보다 우수하였다.

4) 페이스트의 압축강도에 있어서, 표준양생한 경우 보통포틀랜드시멘트가 1,020kg/cm<sup>2</sup>, II-CaSO<sub>4</sub> 7.5wt% 첨가시 1,214kg/cm<sup>2</sup>의 강도를 나타냈으며, 상압증기양생의 경우 보통포틀랜드시멘트가 1,238kg/cm<sup>2</sup>, II-CaSO<sub>4</sub> 10.0wt% 첨가시 1,440kg/cm<sup>2</sup>이었다.

5) II-CaSO<sub>4</sub>는 표준양생 할 경우 7.5wt%, 상압증기양생 할 경우 10.0wt% 첨가시 강도특성이 우수하였다.

무수석고를 주성분으로 하는 고강도 혼화제를 첨가한 콘크리트는 증기양생이나 현장타설 콘크리트에 있어서 pole이나 pile 혹은 내마모 콘크리트로 실용화되고 있다. 이 혼화제에 의해 1,000kg/cm<sup>2</sup> 이상의 압축강도를 갖는 콘크리트의 제조가 가능하다.

실제 시판되고 있는 고강도 혼화재료에 있어서, 무수석고 단독으로 사용하는것은 내구성 등의 문제점이 있기 때문에 무수석고를 단독으로 사용하는것 보다는 더욱 우수한 강도발현성을 나타내고 또 내구성을 향상시키기 위한 성분을 첨가하고 있다.

#### 〈참 고 문 헌〉

1. 内川 浩, 宇智田俊一郎, "20℃における 11CaO<sub>7</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CaF<sub>2</sub>-3CaOSiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>系混合物의 수화에對する添加物の影響", 小野田研究報告, 26卷, 1册, 91號, 16-29 (1974)
2. 佐藤雅男, 齊藤兼廣, "石灰-せこう系膨脹材における II型無水せこうの効果" セ技年報, 33, 126-130 (1979)
3. 宮瀧 清, 佐藤雅男, "ボゾラン-無水セッコウ系收縮減少材について" セ技年報, 22, 119-123 (1968)
4. Etsou Sakai, Yoshiharu Watanabe, Seiichi Nakaya, "Relation Between the Application of Ettringite Based Additives for Concrete Products and It's Microstructures", the 3rd Beijing Int. Sym. Cem. Conc., 908-912 (1993)
5. K.Nakagawa, K.Isozaki, Y.watanabe, "Hydration and Strength of Normal Portland Cement Admixed with Anhydrous Calcium Sulfate" the 7th ICCO, Paris, Vol.2, II-192 (1980)
6. 高橋和雄, 重倉祐光, 棚野博之, "高强度コンクリート用混和材料の利用に關する研究", セメントコンクリート, No.466, 7-15 (1985)
7. Zongshou Lin and Shunni Liu, "Influence of Gypsum Morphology on the Structure and Property of Steam Curing Paste Matrix" the 9th ICCO, New Delhi, 404-410 (1992)
8. 中原 泰, 天野文夫, 柳原弘彦, "セメント-スラグ-せっこう系混合セメントの蒸氣養生に關する實驗", セ技年報, 29, 99-102, (1975)
9. G.Sudoh, T.Ohta, H.Harada, "High Strength Cement in the CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> System and It's Application" the 7th ICCO, Paris, Vol.3, V-152, (1980)
10. Y.Tezuka, J.G.Djanikian, H.Uchikawa, "Hydration Characteristics and Properties of Mixtures of Cement and High Content of Calcium Sulfate", the 8th ICCO, Rio de Janeiro, Vol.3, 323-329 (1986)
11. H.J.Kuzel and M.Hauner, "Chemical and Crystallographic Properties of Calcium Sulphate Hemihydrate and Anhydrite III" ZKG, No.12, 628-632 (1988)
12. J.P.Bombled, "Influence of Sulfates on the Rheological Behavior of Cement Pastes and on Their Evolution" the 7th ICCO, Paris, Vol 3, VI-164 (1980)