

## 석고형태에 따른 Belite-rich Cement의 수화 및 유동특성

정재현 · 황인수 · 송종택<sup>†</sup>

단국대학교 재료공학과

(2001년 2월 7일 접수; 2001년 5월 10일 승인)

### Rheological Properties and Hydration of Belite-rich Cement Paste with Various Calcium Sulfate Types

Jae Hyun Jung, In Soo Hwang and Jong Taek Song<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received February 7, 2001; Accepted May 10, 2001)

#### 초 록

본 논문에서는 석고형태에 따른 belite-rich cement(BRC)의 수화성상 및 혼화제의 흡착거동으로부터 시멘트의 유동성에 미치는 영향성을 조사하였다. 또한, 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)의 경우와도 그 영향성을 비교 검토하였다. 유동특성을 측정한 결과, 폴리카복실산계 혼화제 사용시 반수와 이수석고를 첨가한 BRC가 미니슬럼프 값이 약  $\pm 20$  cm 근방의 수치를 보였으며, 무수석고를 첨가한 것과 OPC에서는 낮은 슬럼프치를 보였다. 초기 수화의 경우, XRD와 DSC에서  $\text{Ca(OH)}_2$ 의 생성량의 정도가 BRC 2-C(반수) > BRC 1-C(이수) > BRC 3-C(무수)의 순서로 줄어들기 때문에 장기강도측면에서도 반수석고와 이수석고를 동시에 사용하는 것이 우수할 것으로 추정된다. 또한 이 결과는 비표면적의 데이터와도 일치함을 보였다.

#### ABSTRACT

Hydration and rheological properties of belite-rich cement (BRC) paste with various calcium sulfate types were investigated in this study. And also it was compared with the ordinary portland cement (OPC). According to the measurement result of rheological properties, when the polycarbonate superplasticizer was added, mini-slump value of BRC with gypsum or hemihydrate had about  $\pm 20$  cm. However slump values of BRC with anhydrite and OPC were lower than its. In the case of early hydration, it was considered that BRC used with hemihydrate and gypsum was more effectively in the long-term strength aspect because the amount of  $\text{Ca(OH)}_2$  was reduced in order of BRC 2-C (hemihydrate) > BRC 1-C (gypsum) > BRC 3-C (anhydrite) in XRD and DSC analyses. Also this was consistent with BET data.

**Key words :** Belite-rich cement, Rheology properties, Calcium sulfate types, Hydration, Adsorption behaviour

#### 1. 서 론

고유동 · 고강도 콘크리트에 있어서, 시멘트 양의 증가나 고성능 감수제를 이용했을때 콘크리트의 품질이 중요시 하게 되었으며, 보다 저발열로 고성능감수제를 첨가한 콘크리트 사용시 유동특성이 좋은 시멘트가 요구되었다. 따라서, 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  성분이 많고 간극 성분이 상대적으로 적기 때문에 혼화제의 흡착에 따른 분산 효과가 좋아 우수한 분산능력과 유동성 유지능력을 갖는 belite-rich cement(BRC)의 성질이 재평가되었고, 실제 공사에서의 실적부터 저열 포틀랜드 시멘트의 특성이 평가되었다. 이러한 belite-rich cement(BRC)는 고강도 콘크리트, 고유동 콘크리트에 폭넓게 사용되어지고 있으며, 실제 공사에

있어서도 일반적인 콘크리트에 이용되고 있는 것과 같이 그 용도가 고기능성으로 폭을 넓히고 있는 실정이다. 또한, belite-rich cement(BRC)는 여러 우수한 특성에도 불구하고 초기수화를 주도하는 알라이트(alite) 및 간극상 함량이 적기 때문에 응결 및 경화가 다른 타입의 시멘트 보다 늦어지게 되어 초기 강도 측면에서 불리한 물성을 보이는 문제점이 있다. 그래서 belite-rich cement(BRC)의 초기강도 증진에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. 일반적으로 소성정도, 분말도, 입자의 분포와 같은 시멘트의 특성은 유동성에서 매우 중요하며, 카복실산계(PC)와 나프탈렌계(PNS) 혼화제를 함유하고 있는 시멘트 페이스트의 유동성은 칼슘 설 페이트의 양과 종류에 크게 의존한다. 왜냐하면 설페이트는 간극상의 혼화제의 흡착을 억제하고 시멘트의 구성물인  $\text{C}_3\text{A}$ 와 반응하여 에트링자이트(ettringite)를 형성하고 초기수화를 억제하기 때문으로 알려져 있다.<sup>1-9)</sup>

<sup>†</sup>Corresponding author : song8253@anseo.dankook.ac.kr

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Materials

(wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	Total (wt%)
Belite clinker	26.03	3.26	4.14	62.44	2.52	0.52	0.55	99.46
OPC	20.4	6.0	3.2	62.6	2.8	2.2	1.7	98.9
Belite 1 (gypsum)	25.33	3.15	3.94	61.36	2.39	2.20	1.41	99.78
Belite 2 (hemihydrate)	25.41	3.27	3.93	61.58	2.33	2.15	0.88	99.55
Belite 3 (anhydrite)	25.51	3.09	4.03	62.02	2.25	2.14	0.71	99.74

따라서, 본 연구에서는 석고 첨가에 따른 유동성과 흠착 거동의 관계에 대해 석고의 용해도에 따른 영향을 조금 더 명확하게 하기 위한 검토를 행하였다. 따라서 BRC 클링커에 이수석고, 반수석고 또는 무수석고를 사용하여 시멘트 제조를 하였으며, 이에 따른 시멘트의 수화성상 및 혼화제의 흠착거동으로부터 시멘트의 유동성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한, 보통 포트랜드 시멘트의 경우와도 그 영향성을 비교 검토하였다.

**2. 실험방법**

**2.1. 실험재료**

실험에 사용된 BRC 클링커, OPC 및 석고 종류에 따라 제조된 BRC의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 시멘트에 첨가한 석고의 형태를 변화한 클링커와 함께 분쇄하면 시멘트의 입도분포가 달라질 수 있다. 이 때문에 여기서는 석고 형태가 변화하여도 시멘트의 입도 분포를 같게 하기 위해서 시멘트 클링커를 Blaine 비표면적 3,450 cm<sup>2</sup>/g으로 분쇄하고, 이것에 시약급의 이수석고와 반수석고를 사용하였으며, 무수석고는 이수석고를 800°C에서 2시간 소성하여 얻어진 것을 사용하였다. 각 석고 종류에 따른 SO<sub>3</sub> 함량은 2.1%로 고정하였다. OPC의 Blaine는 3,200 cm<sup>2</sup>/g을 사용하였다. 유기 혼화제로서는 국내 L사의 나프탈렌계(PNS) 혼화제와 국내 K사의 카르복실산계(PC) 혼화제를 사용하였으며, 이를 105°C에서 24시간동안 증발건조하여 산출된 고형분은 약 41.8%와 19.3%였다. 각각의 석고와 2종의 유기혼화제 첨가에 따른 BRC와 OPC의 시료명을 Table 2에 나타내었다.

2.1.1. GPC에 의한 유기혼화제의 분자량 분포 및 평균분자량 측정

본 실험에 사용된 유기혼화제의 분자량 분포 및 평균분자

**Table 2.** Sample Notation

	PC type	PNS type
OPC	OPC-C	OPC-N
Belite 1(gypsum)	BRC 1-C	BRC 1-N
Belite 2(hemihydrate)	BRC 2-C	BRC 2-N
Belite 3(anhydrite)	BRC 3-C	BRC 3-N

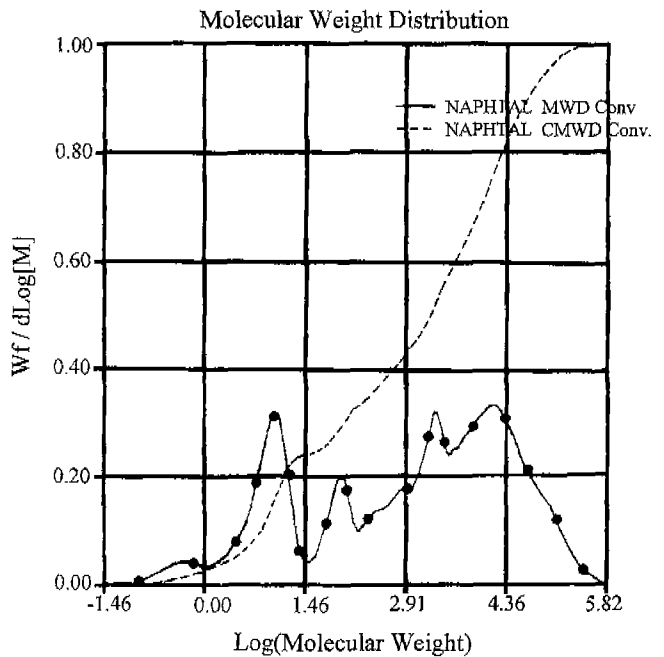
량을 분석하기 위해 사용한 GPC는 Showa Denko Co. (Japan)의 Shodex STANDARD P-82, Column OHPak SB-803 HQ를 연결하여 사용하였다. Solvent로는 0.1 N-NaNO<sub>3</sub>를 사용하였고, Detector로는 RI를 이용하였다. 분자량의 계산은 폴루란과 에틸렌 글리콜을 혼합하여 표준시료로서 행하였다. Fig. 1, 2에는 분자량 분포곡선을 나타내었으며, 측정된 PNS, PC의 평균분자량(M<sub>w</sub>)은 약 16,500과 2,620이었다.

**2.2. 실험방법**

석고 첨가에 따른 유동성과 흠착거동의 관계에 대한 석고의 용해도에 따른 영향을 조금 더 명확하게 하기 위한 검토를 행하기 위해 미니슬럼프, 걸보기 점도, 비표면적, 흠착량 측정 및 수화생성물 확인하였으며, 이때 사용된 고유동화제의 함량은 시멘트비에 대해 1.0 wt%로 고정하였다.

2.2.1. 미니슬럼프의 측정<sup>10-12)</sup>

시멘트 페이스트의 유동특성을 알기 위해 미니슬럼프를 측정하였다. 2-3-2 교반에 의해 교반을 하였으며 미니슬럼프



**Fig. 1.** Molecular weight distribution of polynaphthalene sulfonate (PNS) superplasticizer.

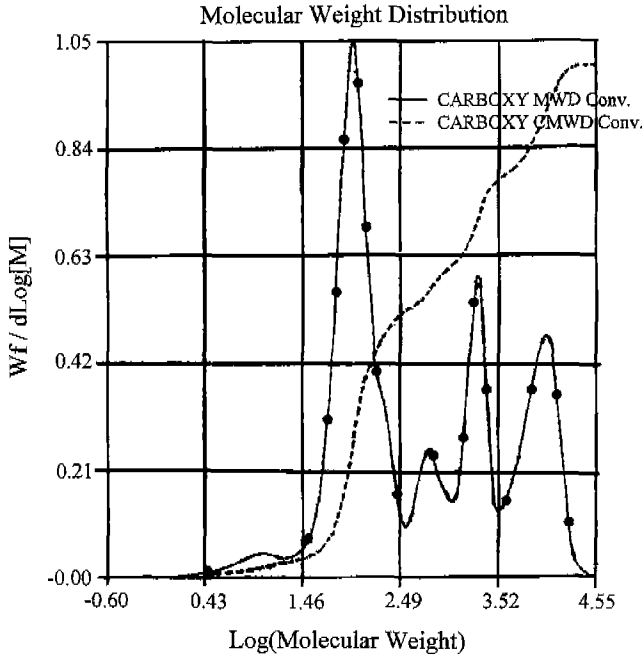


Fig. 2. Molecular weight distribution of polycarbonate (PC) superplasticizer.

프 콘을 제거한 후 페이스트의 유동이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경으로 그 결과를 표시하였다. 또한, 1시간 30분까지의 경시변화를 측정하였으며 측정 전 1분간 재교반 하였다.

2.2.2. 겉보기 점도의 측정

시멘트 페이스트의 점도는 페이스트를 3분간 교반 후 Viscometer(Brookfield RVDV II+, spindle No.6, USA)를 사용하여 점도가 비교적 안정화되는 20초 후에 측정을 수행하였다.

2.2.3. 경화체의 제작

제조된 시멘트에 대한 석고 종류에 따른 영향성을 알아보기 위하여 준비된 시료들을 W/C=0.35으로 하여 3분간 교반후 항온항습기(23°C, RH 90%)에서 30 min/1, 3, 6 hr/1, 7, 28 day 동안 습윤양생을 하였다. 이때 사용된 나프탈렌계와 카르복실산계 유기 혼화제는 시멘트에 대해 1.0 wt%로 고정하였다. 양생후 시편들을 아세톤에 의해 수화 정지 시켰으며 수화정지된 시편들은 45°C 건조기에서 24시간 건조하였다.

2.2.4. 비표면적과 흡착량

석고종류가 BRC의 초기수화에 미치는 영향을 알아보기 위해 30분부터 1일까지의 BET(MICRO MERITICS ASAP 2400, USA)로 비표면적을 측정하였고, TOC(SHIMADZU TOC-5000, Japan)와 UV(HITACHI U-2000, Japan)로 흡착량을 측정하였다.

2.2.5. 수화생성물의 확인 및 관찰

양생 시간별로 수화정지된 시편을 각각 XRD(SHIMADZU

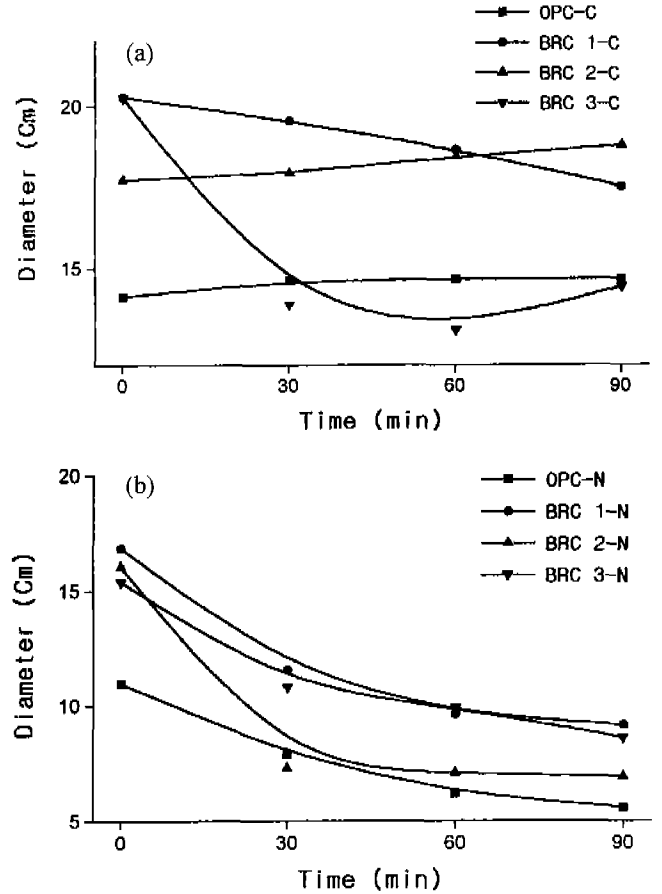


Fig. 3. Mini-slump of cement pastes in the presence of superplasticizers. (a) PC 1.0 wt% (b) PNS 1.0 wt%.

DX-D1, Japan), DSC(SHIMADZU DSC-50, Japan)로 상분석 및 열분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 페이스트의 유동성

석고의 형태를 달리하여 첨가한 BRC 클링커와 OPC의 미니 슬럼프를 Fig. 3에 나타냈다. 석고의 용해도가 반수>이수>무수 석고의 순으로 알려져 있는 것과 같이 PC 혼화제를 사용했을 경우, 반수와 이수석고를 첨가한 BRC가 미니슬럼프 값은 약 ±20 cm 근방의 수치를 보였으며, 무수석고와 OPC는 낮은 슬럼프치를 보였다. 또한 이수석고는 초기부터 90분까지 시간이 경과할수록 수치가 다소 감소하였으며, 반수석고는 시간이 경과함에 따라 증가하고 있음을 확인하였다. 1시간에서 반수석고를 첨가한 BRC가 이수석고를 사용한 것보다 높은 슬럼프 값을 보이므로, 1시간 이전에서는 이수석고가, 1시간 이후에는 반수석고를 첨가한 쪽이 우수함을 보였다. 반면 PNS 혼화제를 사용한 경우에는 석고의 형태에 관계없이 30분 이후부터 슬럼프 손실이

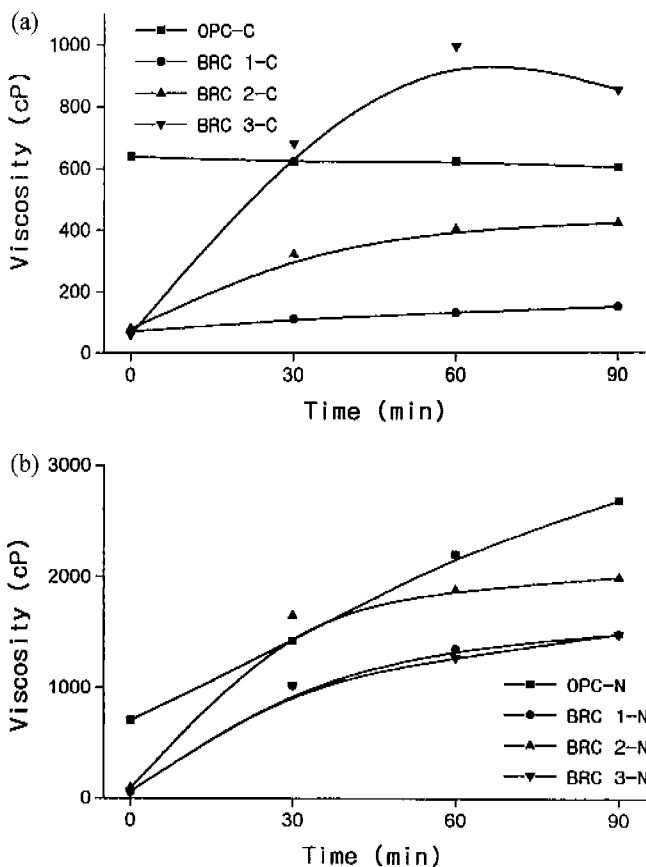


Fig. 4. Viscosity of cement pastes in the presence of superplasticizers. (a) PC 1.0 wt% (b) PNS 1.0 wt%.

크게 발생하였다. 점도 데이터를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 3에 나타난 경향을 점도 측정결과에서도 그대로 확인할 수 있었다.<sup>13-17)</sup>

3.2. 비표면적과 흡착량의 관계

석고종류에 따라 제조된 시멘트의 혼화제에 대한 흡착기동을 알아보기 위하여 30분에서의 비표면적당 흡착량을 Table 3에 나타내었으며, 미니슬럼프 면적비와도 비교 검토하여 보았다. 페이스트의 초기유동성 증진을 위한 혼화제의 최적함량이 0.8 wt%<sup>16)</sup>였기 때문에, 혼화제의 포화흡착을 위해 혼화제의 함량을 1.0 wt%로 고정하였다. PC 혼화제 사용시는 비표면적당 흡착량이 1.14{(mg/g-cement)/(m<sup>2</sup>/g)}에서 1.95{(mg/g-cement)/(m<sup>2</sup>/g)}로 PNS계를 사용했을 때보다 낮았으나, 미니슬럼프 면적비는 오히려 크게 나타났다. 30분에서의 각각의 혼화제를 사용한 시멘트에서 보면, 석고의 용해도는 반수>이수>무수의 순서이지만, 비표면적당 흡착량은 무수>이수>반수의 순으로 나타나 용해도와 반대의 경향성을 보였다. 이 흡착량은 석고의 형태에 크게 영향을 받고 있지 않지만, 비표면적은 석고의 용해도 순, 즉 반수>

Table 3. Relationship between Superplasticizer Adsorption Amount per Surface Area and Mini-slump Area Ratio

	Adsorption amount per BET specific surface area {(mg/g-cement)/(m <sup>2</sup> /g)}	Mini slump area ratio
OPC-C	1.14	7.54
BRC 1-C	1.75	16.10
BRC 2-C	1.68	12.94
BRC 3-C	1.95	6.54
OPC-N	1.96	1.05
BRC 1-N	2.27	3.87
BRC 2-N	2.18	0.77
BRC 3-N	2.64	3.15

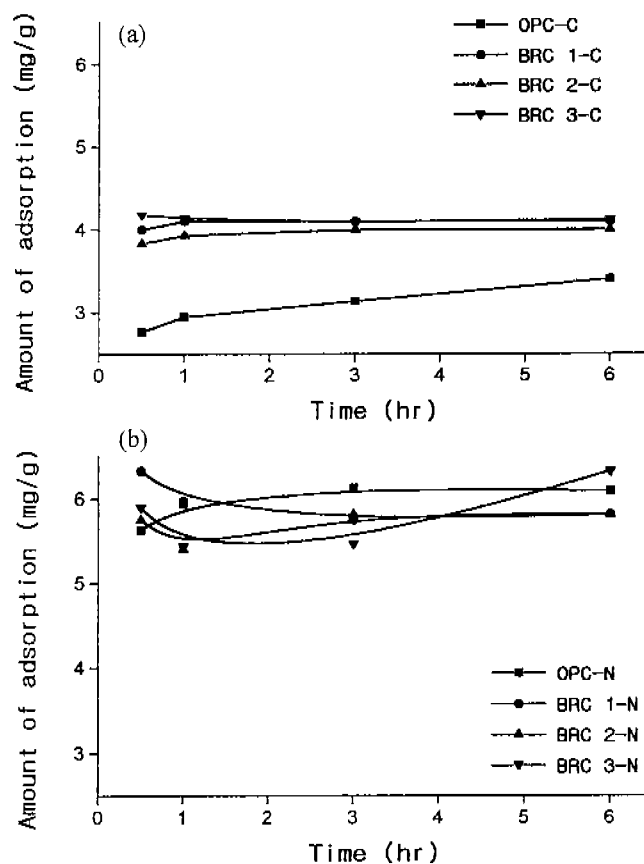


Fig. 5. Adsorption characteristics of superplasticizers for various cement pastes. (a) PC 1.0 wt% (b) PNS 1.0 wt%.

이수>무수의 순서로 영향을 받아 증가하기 때문이다. 또한 표에서 나타낸 바와 같이 30분에서는 이수석고를 사용한 것이 미니슬럼프 면적비가 가장 크게 나타났다.

각 시멘트의 흡착량을 Fig. 5에 나타냈다. PC계의 경우는 무수>이수>반수>OPC의 순으로 흡착량이 많았으나 30분에서 90분까지 4.0 mg/g대에서 그 차이가 거의 미미하여 석고의 형태가 흡착량에 미치는 영향성은 거의 없다고 판단되

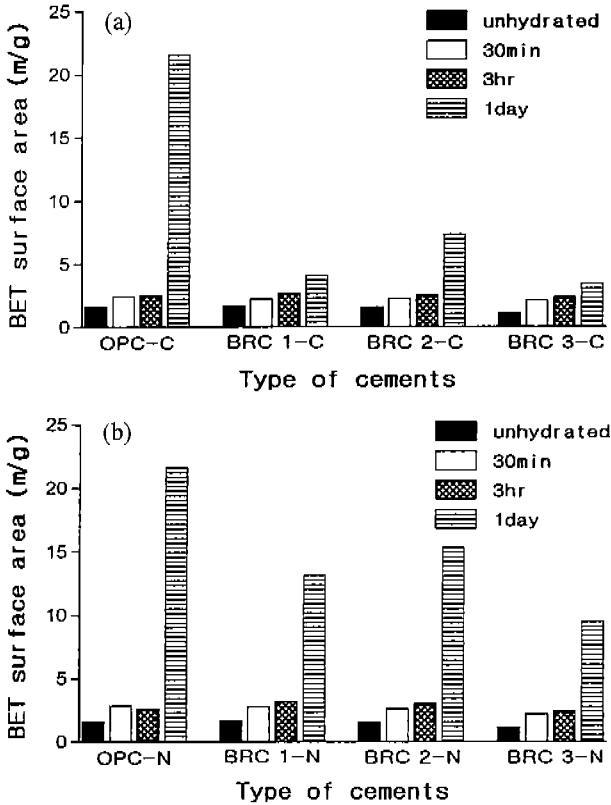


Fig. 6. Specific surface area of unhydrated and hydrated cement pastes with superplasticizers. (a) PC 1.0 wt% (b) PNS 1.0 wt%2.

며, PNS계의 경우는 석고의 형태에 따른 일정한 경향을 찾을 수 없었다. 이것은 수화진행에 따라 비표면적이 증가하면 표면적증가에 따른 혼화제의 요구량도 많아지게 되는데,

본실험에서는 초기유동성에 중점을 두어 혼화제를 1.0 wt%로 고정했기 때문에 비표면적이 증가하여도 석고에 따른 혼화제의 흡착량은 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.<sup>19,20)</sup>

미수화한 제조 시멘트의 비표면적을 Fig. 6에서 확인할 수 있는데, 이수>반수>무수 석고의 순서로 비표면적이 감소하였다. 그러나 일단 수화가 시작되면 이수석고와 반수석고를 사용한 시멘트의 비표면적 차이가 줄어들다가 3~6시간 사이에서 반수석고를 사용한 시멘트가 이수석고를 사용한 것보다 비표면적이 커지게 된다. 또한 1시간대 전후의 유동성이 반수석고를 사용한 것이 가장 우수하기 때문에 초기 유동성과 장기 강도 증진을 위해 반수석고와 이수석고를 동시에 사용하는 것이 우수한 BRC를 만들 수 있다고 판단된다.

3.3. 수화생성물이 유동성에 미치는 영향

시멘트와 물이 접촉하면 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>S, 황산알칼리 및 석고의 가수분해에 의해서 Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 액상중에 용출한다. 다음에 이들 이온과 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF가 반응하고, 액상중 또는 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF 표면에 ettringite, mono-sulfate 및 C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub> 등을 생성한다. 이 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF의 반응은 급격하게 물 주입 후 몇 분내에서 끝나 버리지만, 이 사이에 시멘트 입자는 수화물이 얽히고 마주침에 의해서 응집하여 블록을 형성해 유동성을 잃게된다. 따라서 본 절에서는 석고의 형태를 달리한 BRC에서 초기 수화물 형태가 유동성에 미치는 영향성을 알아보려고 하였다. 또한 OPC와도 비교하여 보았다.

제조 BRC와 OPC의 XRD를 Fig. 7과 8에 나타냈다. 초기 수화기 비표면적에 가장 크게 영향을 주는 9°, 23°(2θ)의 ettringite를 찾코자 하였으나, 6시간 이전 XRD상에서는 거의 모든 시멘트에서 검출하기가 힘들었으며, 전형적인 시

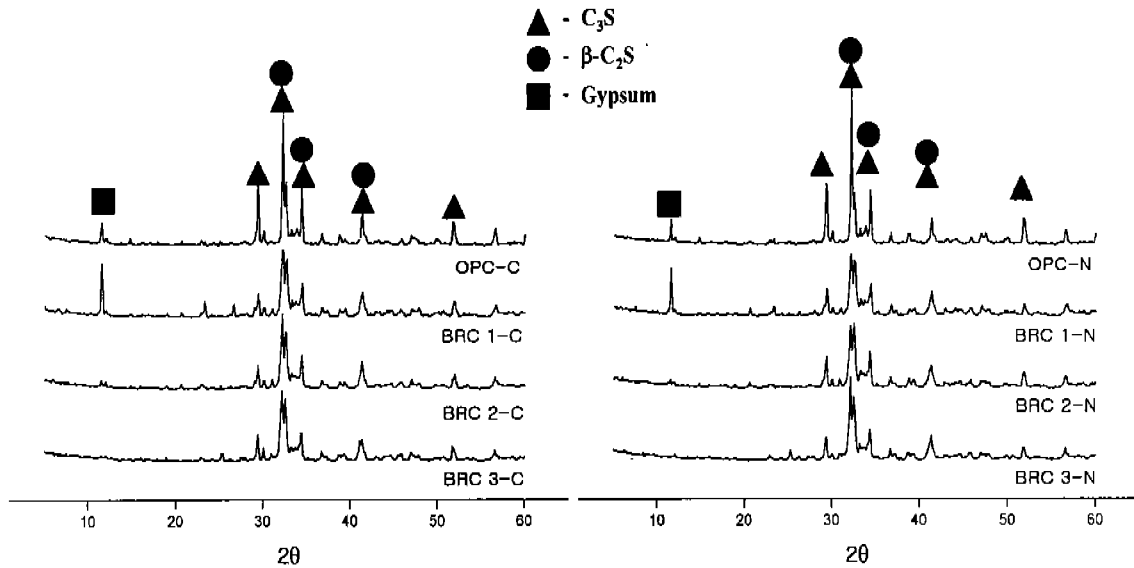


Fig. 7. XRD patterns of cement pastes hydrated for 6 hr.

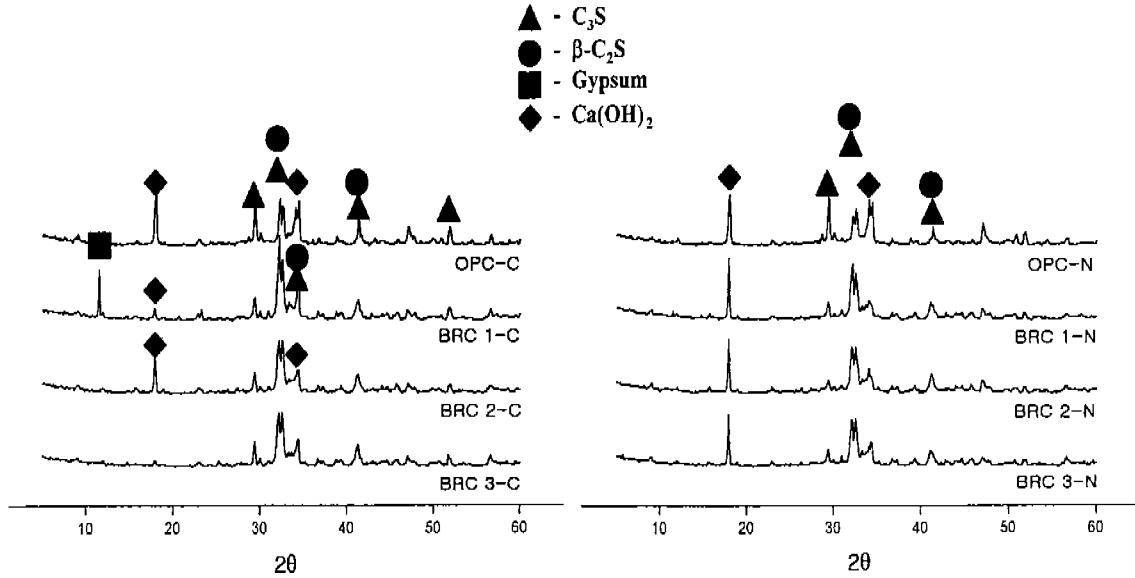


Fig. 8. XRD patterns of cement pastes hydrated for 1 day.

멘트 반응물의  $C_3S$ ,  $C_2S$ , 이수, 반수 및 무수 석고의 피크들만 확인할 수 있었다. 그러나 PC계 혼화제를 사용한 BRC에서는 수화 1일까지도 반응생성물인  $Ca(OH)_2$  피크들이 미미하게 나타나고, 피크 강도도 BRC 2-C > BRC 1-C > BRC 3-C의 순서였기 때문에 앞 3.2절에서 나타난 바와 같이 비표면적의 데이터와 일치하는 경향성을 보였으며, 반수석고와 이수석고를 동시에 사용하여 초기 유동성을 증진시킬 수 있음을 재확인하였다.

Fig. 9와 10에 DSC 측정결과를 나타냈다. 수화 6시간 이전에는 XRD의 경향과 동일하게  $110^\circ C$  근방의 이수석고의

피크만을 확인할 수 있었으며, 또한 반수와 무수석고의 피크는 찾아볼 수 없었기 때문에 30분 이전에 이수석고화 한 것으로 판단된다. 또한 PC계를 사용한 BRC의 경우 수화 1까지도 석고의 피크를 확인할 수 있었다. 수화 1일 이후에는  $90^\circ C$ 의 ettringite,  $450^\circ C$ 의  $Ca(OH)_2$ 가 재령이 지남에 따라 크게 상승하고 있으며, 특히 PNS계를 사용했을 경우는 그 상승폭이 컸다. 7일 이후에는  $120^\circ C$ 의 monosulfate의 피크를 모든 시멘트의 경우에서 찾을 수 있었다.

XRD와 DSC에서의 분석에서는 반응생성물인  $Ca(OH)_2$ 의 피크의 크기로 수화율의 정도를 예측할 수 있는 정도의 데

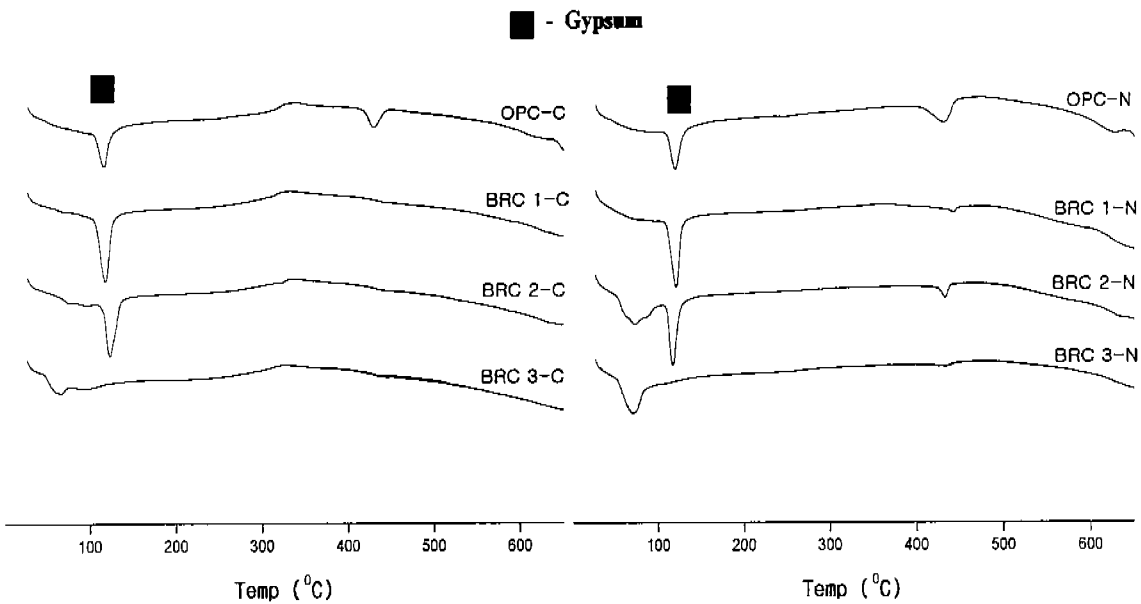


Fig. 9. DSC curves of cement pastes hydrated for 6 hr.

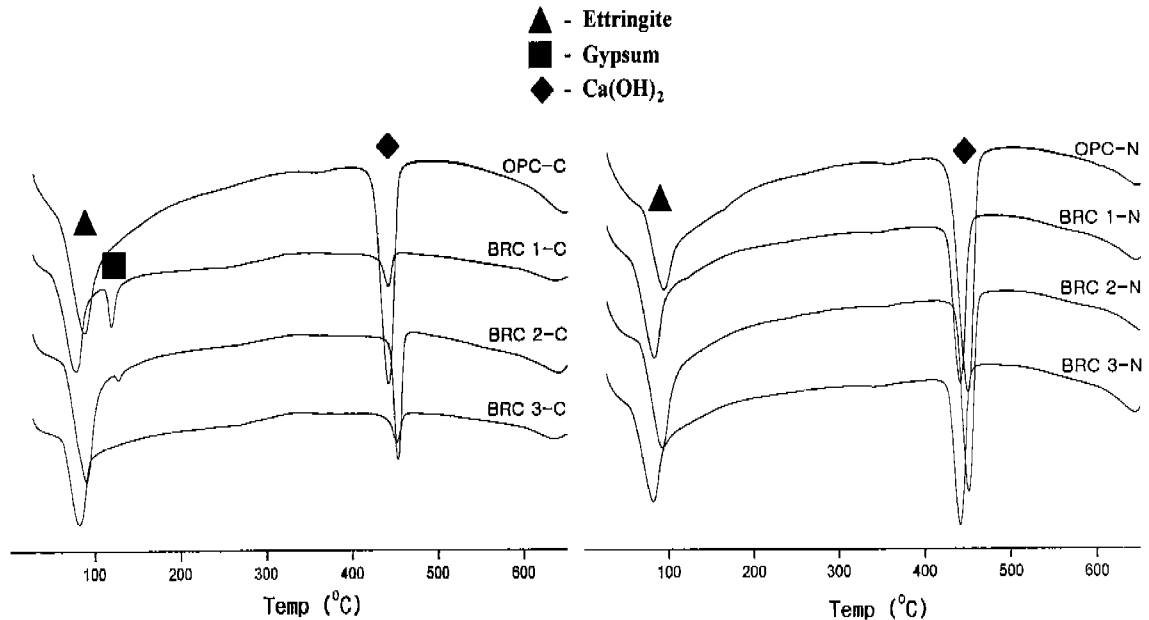


Fig. 10. DSC curves of cement pastes hydrated for 1 day.

이터를 얻었으며, 6시간 이전의 초기 수화생성물 형태의 관점으로부터 혼화제를 첨가한 BRC 페이스트의 유동성에 미치는 석고형태의 영향을 완전히 설명할 수 없었다. 그러나 수화 6시간 이후의 데이터에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량의 정도가 BRC 2-C>BRC 1-C>BRC 3-C으로 줄어들기 때문에 6시간 이전의 수화정도도 BRC 2-C>BRC 1-C>BRC 3-C의 순서로 될 것으로 판단되며, 앞서 설명한 3.2절의 비표면적의 데이터와도 일치함을 확인할 수 있었다.<sup>21-24)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제조된 BRC cinker에 석고형태를 달리하여 시멘트를 제조한 후, 이에 따른 시멘트의 수화 성상 및 혼화제의 흡착거동으로부터 시멘트의 유동성에 미치는 영향성에 대해 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PC계 혼화제 사용시 반수와 이수석고를 첨가한 BRC가 미니슬럼프 값이 약  $\pm 20$  cm 근방의 수치를 보였으며, 무수석고를 첨가한 것과 OPC에서는 낮은 슬럼프치를 보였다. 1시간 이전에는 이수석고가, 그리고 1시간 이후에서는 반수석고가 우수하여, 반수와 이수석고를 동시에 사용하는 것이 초기유동성을 증진시킬 것으로 판단된다. 반면 PNS계 혼화제를 사용한 경우에는 석고의 형태에 관계없이 30분 이후부터 슬럼프 손실이 크게 발생하고 있음을 확인할 수 있었다.

2. PC계 혼화제를 사용한 BRC에서는 비표면적당 흡착량이  $1.14\{(\text{mg/g-cement})/(\text{m}^2/\text{g})\}$ 에서  $1.95\{(\text{mg/g-cement})/(\text{m}^2/\text{g})\}$ 로 PNS계를 사용했을 때보다 낮았으나, 미니슬럼프 면적비는 오히려 크게 나타남을 확인하였다.

3. 1시간대 전후의 유동성은 반수석고를 사용한 것이 가장 우수하였기 때문에 초기 유동성 증진을 위해 반수석고와 이수석고를 동시에 사용하는 것이 우수한 BRC를 만들 수 있다고 판단되며, XRD와 DSC에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량의 정도가 BRC 2-C(반수)>BRC 1-C(이수)>BRC 3-C(무수)의 순서로 줄어들기 때문에 장기강도측면에서도 우수할 것으로 추정된다. 또한 이 결과는 비표면적의 데이터와도 일치함을 보였다.

#### REFERENCES

1. K. Yamada *et al.*, "Effect of Naphthalene Sulfate-type and Polycarbonate-type Superplasticizer on the Fluidity of Belite-rich Cement Concrete," TAIHEIYO CEMENT 研究報告, **136**, 18-25 (1999).
2. H. Uchikawa *et al.*, "The Role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture," *Cem. Concr. Res.*, **21**(1), 37-50 (1997).
3. S. Jiang, B-G. Kim and P-C. Aitcin, "Importance of Adequate Soluble Alkali Content to ensure Cement/Superplasticizer Compatibility," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 71-78 (1999).
4. 服部健一, 鈴江重俊, 岡田英三郎, "고성능 감수제의 시멘트 입자로의 흡착" (*in Jpn.*), 시멘트·콘크리트, **416**, 10-19, Oct (1981).
5. T. Okamura, H. Harade and M. Daimon, "Influence of Calcium Sulfate in Belite-rich Cement on the Change in Fluidity of Mortar with Time," *Cem. Concr. Res.*, **28**(9), 1297-1308 (1998).
6. S. Hanehara and K. Yamada, "Interaction between Cement Chemical Admixture from the Point of Cement Hydration, Absorption Behaviour of Admixture, and Paste Rheology,"

- Cem. Concr. Res.*, **29**, 1159-1165 (1999).
7. 조현태, 정재현, 황인수, 송종택, 조계홍, “여러가지 석고에 따른 Belite-rich Cement 초기수화의 영향,” 한국세라믹학회지, **37**(5), 438-443 (2000).
  8. 안민선, 박태균, 황인수, 김병익, “플라이 애쉬-석회계 수열 반응에 있어서 석고 및 시멘트의 영향,” 한국세라믹학회지, **35**(10), 1030-1039 (1998).
  9. A. Ohno *et al.*, “Adsorption Behavior of Polycarboxylic Acid Type Admixture on Belite-rich Cement,” *Cem. Scie. and Concr. Tech.*, **50**, 892-897 (1996).
  10. 김재영, “저 분말도 포틀랜드 시멘트 및 고로슬래그 혼합시멘트의 수화특성,” 석사학위 논문, 1-2, (1998).
  11. G-G. Lim *et al.*, “Slump Loss Control of Cement Paste by Adding Polycarboxylic Type Slump-releasing Dispersant,” *Cem. Concr. Res.*, **29**, 223-229 (1999).
  12. 한국공업규격, KS L 5109.
  13. 松久眞人, 山田一夫, 石森正樹, 金田由久, “시멘트 성질이  $\beta$ -나프탈렌 술폰산계 또는 폴리카르복실산계 혼화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향” (*in Jpn.*), 콘크리트 공학 연차 논문보고집, **20**(2), 73-78 (1998).
  14. 山田一夫, 羽原俊祐, 松久眞人, “혼화제의 흡착 현상으로부터 해석한 폴리카르복실산계 혼화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동화 기구” (*in Jpn.*), 콘크리트 공학 연차 논문보고집, **20**(20), 73-78 (1998).
  15. 加藤弘義, 吉岡一弘, 牛山宏隆, “고성능 AE 감수제의 입체장해 효과에 미치는 황산이온의 영향” (*in Jpn.*), 제51회 시멘트 기술 대회 강연 요지, 116-0117 (1997).
  16. E. Sakai, A. Kawakami, H. Hamamoto, S. Honda, A. Itoh and M. Daimon, “Influence of Various Type of Inorganic Salts on Dispersion Mechanism of Comb-type Polymer Containing Grafted Polyethylene Oxide Chains” (*in Jpn.*), *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**(10), 904-908 (2000).
  17. 大野晃, 中村昌士, “폴리카르복실산계 혼화제의 고 벨라이트계 시멘트에 대한 흡착거동” (*in Jpn.*), 시멘트·콘크리트 논문집, **50**, 892-897 (1996).
  18. 송종택, 조현태, 황인수, 박춘근, “고로슬래그와 폴리카르복실산계 유기 혼화제를 첨가한 Belite-rich Cement 모르타르 유동특성,” 한국세라믹학회지, **37**(2), 145-151 (2000).
  19. H. UCHIKAWA, S. HANEHARA, T. SHIRASAKA and D. SAWAKI, “Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of Fresh Cement Paste,” *Cem. Concr. Res.*, **22**, 1115-1129 (1992).
  20. S. Grzeszyk and L. Kucharska, “Hydrative Reactivity of Cement and Rheological Properties of Fresh Cement Pastes,” *Cem. Concr. Res.*, **20**, 165-174 (1990).
  21. H. Uchikawa *et al.*, “Influence of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaSO}_4$  on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree,” *Cem. Concr. Res.*, **14**, 645-656 (1984).
  22. 이병기 외 4명, “불산부생 II형 무수석고가 시멘트의 수화 속도 및 강도에 미치는 영향,” 제25회 시멘트 심포지엄, 94-101 (1997).
  23. 전용희, 김정환, “무수석고가 시멘트 경화체의 강도특성에 미치는 영향,” 제23회 시멘트 심포지엄, 156-164 (1995).
  24. 임영수, 정현일 “석고형태별 시멘트특성에 미치는 영향,” 제21회 시멘트 심포지엄, 116-125 (1993).