

The Influence of Polymers on the Hydration of Modified Cement System

Phil-Hwan Park[†] and Kyoung Hee Lee*

ISOKOREA CO.,LTD, Kyeonggi-do 443-813, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, MyongJi University, Kyeonggi-do 449-728, Korea

(Received August 16, 2007; Accepted September 13, 2007)

속경형시멘트의 수화거동에서 폴리머의 영향

박필환[†] · 이경희*

(주)아이에스오코리아

*명지대학교 신소재공학과

(2007년 8월 16일 접수; 2007년 9월 13일 승인)

ABSTRACT

The properties of the polymer-modified mortars are influenced by the polymer film, cement hydrates and the combined structure between the organic and inorganic phases. Also, this quality of polymer modified cement strongly depend on weather condition. To overcome this problem, polymer-modified cement based on rapid setting cement mortars were prepared by varying polymer/cement mass ratio (P/C) with a constant water/cement mass ratio of 0.5. The effect of polymer on the hydration of this polymer cement is studied on different curing temperature.

The results showed that the polymer mortar which is modified with rapid setting cement have superior physical strength properties on independent curing temperature. In addition the P/C ratio, the compressive strength, flexural strength, tensile strength and adhesion strength of mortar is enhances and polymer-modified cement based on rapid setting cement is more beneficial to the improvement of the mortar properties in jobsite.

Key words : CSA, Polymer Cement, Polymer film, Rapid setting cement, Hydrate

1. 서 론

폴리머시멘트 복합체는 일반 시멘트의 취약한 물성을 개선할 목적으로 결합재로 사용되는 시멘트를 일정량 대체 사용하여 강도개선(휨, 인장, 접착, 압축강도)과 폴리머 시멘트의 복합층에 의한 신축성, 접착성, 수밀성, 내약 품성, 내마모성, 방수성, 내동결융해성 등을 개선시키는 재료이다.¹⁻⁵⁾

폴리머 시멘트 복합체에 대한 연구는 약 70여년의 역사를 가지고 있고, 1980년대 Ohama^{3,5)}는 시멘트 혼화용 폴리머에 대한 양생조건별 물성에 대해 보고하였으며, 조영국⁶⁾은 폴리머-시멘트의 양생조건별 접착강도 특성에 대해 연구한 바 습윤조건에서 2일, 상온이나 35°C에서 20 일 이상 건조과정을 거쳤을 때 양호한 물성을 확보 할 수 있고, 폴리머의 종류, 형태에 따른 물성차이는 거의 미미한 것으로 보고하고 있다. 또한 폴리머시멘트비가 증가함에 따라 압축강도는 약간 감소하고, 휨강도와 접착강도는

증가한다고 보고 되고 있다. 시멘트의 초기 수화반응 단계에서 수화속도에 영향을 주는 인자는 온도이다. 폴리머 시멘트 복합체의 양생조건은 충분한 수화반응에 이어 폴리머의 건조과정이 진행되어야 복합체의 물성을 얻을 수 있다. 선행연구에서 폴리머시멘트 비가 증가할수록 복합체의 압축강도는 약간 감소하는 경향을 나타내며, 휨강도는 저온에서는 감소, 상온 이상온도에서는 증가하였고, 양생온도에 따른 폴리머시멘트 비 별 물리성능의 영향은 온도가 낮은 조건에서는 시멘트 수화반응의 지연으로 폴리머 사용량이 증가할수록 전체적인 강도 값이 저하된다.⁷⁾

일반적으로 시멘트와 폴리머의 복합화에는 두 가지 이론이 있다. 하나는 시멘트와 폴리머가 반응하지는 않지만 서로 작용하여 복합매트릭스를 강화한다는 이론이다.⁸⁻¹⁰⁾ 폴리머 입자와 시멘트모르타르는 균질하게 혼합되고 이 복합상에서 시멘트 겔은 조금씩 수화되고 물은 수화과정에서 생성된 수산화칼슘으로 포화된다. 그리고 폴리머 입자들은 시멘트 겔 상과 미 수화 시멘트 입자 혼합물의 표면에 쌓이게 된다. 액체상의 수산화칼슘은 칼슘실리케이트 층을 형성하는 응집체의 실리카표면과 재 반응하는 것 같은 상황이 된다. 그 후 시간이 지나면 시멘트 겔 구조가 형성되면서 물이 빠져 나가게 되어 폴리머 입자들은

[†]Corresponding author : Phil-Hwan Park
E-mail : phpark@isoca.biz
Tel : +82-31-202-9833 Fax : +82-31-273-1991

모세관 기공에 존재하게 된다. 이 폴리머 입자들은 시멘트 겔과 미 수화 시멘트 입자 혼합물의 표면에 연속된 폴리머 입자들로 응집되어 최밀 충전층을 형성하기 위해 모이게 된다. 이들이 시멘트에 있는 수 Å에서 수천 Å의 기공을 채우게 된다. 마지막 단계에서는 시멘트 수화반응이 거의 완료되면서 물이 제거되어 시멘트 수화물 위에 최밀충진 미 수화 시멘트 입자와 시멘트 겔 상의 연속된 필름상을 형성하게 된다. 그래서 시멘트 수화물들이 결합되는 복합매트릭스가 형성된다. 또 다른 이론은 S. Chandra와 P. Flodin은 상온에서 필름형성 능력이 있는 Acrylic계 폴리머의 carboxylate이온과 수용액에서 calcium hydroxide와 calcium trisilicate의 Ca²⁺이온이 상호작용하여 이온성 결합을 이루어 폴리머의 가교결합이 생기고, 또 그 때문에 필름형성능력이 점점 약해져서 침점물이 계속 증가되며 Ca(OH)₂의 양이 적어진다고 보고하였다.^{11,12)} 최근에는 일부 시멘트 수화물과 폴리머의 말단기의 상호작용 특히 Ca²⁺이온 및 Ca(OH)₂와 carboxylate 이온간의 반응기구를 중심으로 연구되고 있다.^{13,14)} Larbi¹⁵⁾ 등은 styrene acrylate와 polyvinylidene chloride와 시멘트 수화중에 방출되는 Ca²⁺, SO₄²⁻, OH⁻ 이온간의 상호작용에 관하여 보고하고 styrene의 경우 수화초기에 Ca²⁺와 폴리머의 반응으로 유리된Ca²⁺는 감소하나 SO₄²⁻는 증가하며Ca²⁺의 감소로 Ca(OH)₂와 ettringite 생성이 감소하게 된다고 하였다. sulfonate계 폴리머와 C₃S에 관한 L.Ben-Dor 등의 연구에서는 흡습성의 sulfonate group이 C₃S를 영구적으로 wetting 하기 때문에 수화가 지연된다고도 보고하였다.¹⁶⁾ 그 외에도 MDF에서의 폴리머와 시멘트의 반응, 치과재료의 카르복실레이트 시멘트의 반응을 보면 공통적으로 폴리머의 카르복실레이트의 음이온(COO⁻)와 금속양이온이 서로 반응하는 것을 알 수 있다.

국내에서 사용되고 있는 폴리머-시멘트 복합체의 응용 분야는 대부분 상온조건에서 사용이 되며 폴리머-시멘트의 복합매트릭스를 형성하여 물리적인 특성을 보완하는 정도이다. 폴리머와의 반응에 대한 연구는 추가로 진행되어야 할 과제로 생각된다. 대표적으로 방수, 바닥재, 콘크리트 보수재, 접착제 분야 등에서 이용되고 있으나 기존 시멘트 모르타르나 콘크리트의 부분적인 물성보완 수준에서 만족하는 정도이다. 폴리머시멘트 재료의 물성은 기대치와는 상당한 차이가 있다. 특히 온도는 높지만 건조과정을 거치지 못하는 장마철이나, 수화반응 보다는 표면 건조나 동결이 빠른 겨울철 공사에서 심하다. 현재 PC, GRC, CRC 분야에서는 공장내에서 양생조건을 준수함으로써 활발하게 사용하고 있으나, 포장, 바닥재, 방수재, 접착제, 보수재, 방식재, 상도재, 페인트 등의 상온양생 제품은 계절별로 나타나는 물성결함이 반복적으로 나타나고 있다. 따라서 온도의존성이 강한 일반 시멘트를 대신하여 강제반응형의 속경형 시멘트를 이용하여 양생온도

별 물리성능을 관찰하고자 한다.

2. 실험개요

본 연구에서는 일반시멘트를 대신하여 속경성과 고강도 발현 및 수화 내부조직이 매우 안정한 속경형 시멘트를 제조하여 사용하였다.

시멘트 조성은 칼슘설포알루미네이트(Calcium Sulfur Aluminate; 이하 CSA)와, 알루미늄산3칼슘(C₃A)에 응결조절제로 석고를 첨가하였다.^{17,18)} 양생온도에 의한 수화특성을 파악하기 위해 5°C, 20°C, 35°C 조건에서 실험하였다. 폴리머는 폴리머디스퍼전과 분말형태의 재유화형 제품중에서 폴리머 시멘트의 물리특성에서 그 차이가 미미하여 국내에서 가장 많이 적용하고 있는 분말상태의 재유화형 에틸비닐아세테이트(EVA)를 사용한 속경형 폴리머시멘트의 물리성능을 평가하여 다양한 응용분야에서 나타날 수 있는 특성을 파악하고자 한다.

2.1. 사용재료

2.1.1. 속경형 시멘트

본 실험에서 사용된 속경형시멘트는 CSA와 무수석고를 중량비로 1.5:1로 혼합하여 이 혼합물을 H사의 일반 포트랜드시멘트 중량비로 4:1 조합하여 사용하였다. 사용 원시료에 대한 화학조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition of Cement

Chemical composition (wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss
	22.14	5.71	3.36	61.90	2.16	2.34	1.36
Mineral composition (wt%)							
OPC	C3S	C2S	C3A	C4AF		Blain	
	33.82	38.17	9.46	10.2		3,450	
Chemical composition(wt%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Blain
CSA	6.1	32	2.35	41.7	2.6	7.15	6000
Chemical composition(wt%)							
	CaF ₂	CaSO ₄	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Blain
CaSO ₄	>3	38				52<	4500

Table 2. Description of Redispersible Powder Polymer

type of polymer	pH (20°C)	particle size (μm)		bulk density (g/l)	M.F.F.T (°C)
		powder	after absorbing		
VAE	8-9	Max.2% >400	1-5	375±50	0

2.1.2. 폴리머

국내에서 많이 적용되고 있는 EVA(Ethylene-Vinyl Acetate)계 재유화성 분말형 폴리머를 사용하였고 특성은 Table 2와 같다.

2.1.3. 물

본 실험에서 사용된 물은 KASS 05010.2.1.3의 규정에 따라 상수도수를 사용하였다.

2.1.4. 골재

본 실험에 사용한 골재는 규사쇄사 0.3~0.6 mm를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 공시체 제작

KS F 2476(실험실에서 폴리머시멘트 모르타르의 제작 방법에 준하여 속경형 시멘트를 기준으로 polymer/binder 비(%)를 0~20%로 하고 물/시멘트 비를 0.5로 한 시멘트 페이스트 상태에서 점도, 응결시간, 플로우 값을 측정하고 시멘트/모래비를 2.45로 한 모르타르 배합으로 각 시험항목에 해당하는 규격의 공시체를 제작하였다. 하지 피착면은 샌드페이머 및 전동그라인더를 이용하여 레이턴스를 제거하였고, 접착강도용 공시체의 높이는 10 mm 아크릴 형틀에 폴리머시멘트를 도포하였다.

2.2.2. 양생방법

향온 항습실에서 각 5°C, 20°C, 35°C 조건으로 24시간 양생한 다음 탈형하여 동일조건에서 28일 강도를 측정하였다.

2.2.3. 폴리머시멘트의 점도 측정

실험실 조건은 온도 23±0.5°C, 습도 50±5%의 상태이다. polymer/binder 비(%)를 0~20%로 하고 물/시멘트 비를 0.5로 하고, 점도측정은 3분 교반 후 약 30초 후에 회전식 점도계(Brookfield RVDV II⁺, 100 rpm, spindle No. 6)를 사용하여 측정하였다.

2.2.4. 폴리머시멘트의 공기량 측정

폴리머의 사용량 증가에 따른 공기량 변화를 측정하기 위하여 polymer/binder 비(%)를 0~20%로 하고 물/시멘트 비를 0.5로 하여 KS F 2409 굳지 않은 콘크리트의 단위용적 중량 및 공기량 시험방법(중량방법)으로 측정하였다.

2.2.5. 흐름성 측정

시멘트계 셀프레벨링제의 시험 규격 KS F 4041에 의하여 폴리머의 사용량에 따라 시멘트페이스트의 흐름특성을 측정하였다. 폴리머시멘트 복합체의 초기 유동특성에서 폴리머의 사용량이 증가할 경우 유동성은 떨어진다. 속경형 시멘트의 경우 일반 포틀랜드시멘트 보다 분말도가 약 2 배 가까이 높아 흐름성과 상관관계를 보고자 한다.

2.2.6. 응결시간 측정

폴리머의 사용량이 늘어남에 따라 시멘트의 초기 수화 반응에 어떤 영향을 주는지 양생온도에 따라 KS L 5108

에 의하여 실험하였다.

2.2.7. 압축, 휨, 인장강도 측정

압축강도와 휨강도는 KS F 2477(폴리머 시멘트 모르타르의 강도시험 방법)에 준하여 실시하였으며, 인장강도는 KS L 5104 수경성 시멘트모르타르의 인장강도 시험방법에 준하여 실시하였다.

2.2.8. 부착강도 측정

부착강도 시험은 KS F 4715의 5.8에 따라 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

이상의 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

3.1. 폴리머시멘트의 물리특성

3.1.1. 점도

속경형 시멘트의 초기 슬러리의 점도는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 일반 포틀랜드 시멘트에 비해 각 온도에서 약 30% 이상의 점도상승을 나타냈다. 이는 속경형 시멘트에 사용된 CSA 및 석고의 높은 분말도가 주된 이유가

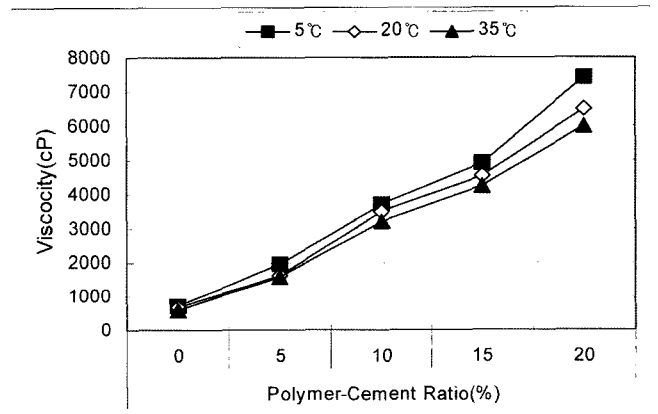


Fig. 1. Change of viscosity of polymer cement with different p/c ratio.

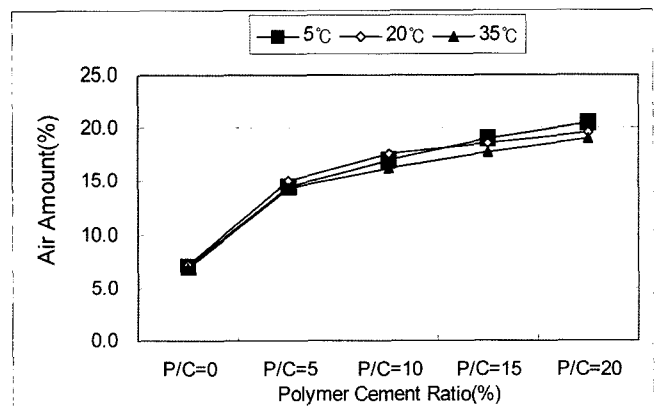


Fig. 2. Change of air content of polymer cement with different p/c ratio.

며, P/C가 증가할수록 점도상승폭은 커졌다.

3.1.2. 공기량

폴리머시멘트 슬러리의 공기량은 15~20% 수준으로 폴리머를 사용하지 않은 경우와 비교하면 약 3~4배 정도 높다. P/C가 증가할수록 공기량이 증가하며, 단위용적중량은 감소한다. 공기량의 증가에 의한 강도 하락을 방지하기 위해 소포제 사용이 필요할 것으로 판단된다. Fig. 2에 측정값을 표시하였다.

3.1.3. 흐름성(self-flowability)

Fig. 3의 결과처럼 P/C비가 증가함에 따라 점도의 상승으로 흐름성은 감소하였다. 온도에 따른 흐름성 차이는 없었으며 양생시간에 따른 흐름성은 속경성 때문에 측정의 의미가 없었다. 일반적으로 가사시간 확보를 위해 지연제를 사용하는 것과 같은 맥락이다.

3.1.4. 응결시간

일반 포틀랜드시멘트에 폴리머를 첨가한 시료의 응결시간 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. P/C비가 높아질수록 응결시간은 길어졌으며, 5°C에서는 응결이 현저히 길어졌다. 폴리머 시멘트의 응결은 온도조건에 따라 지배를

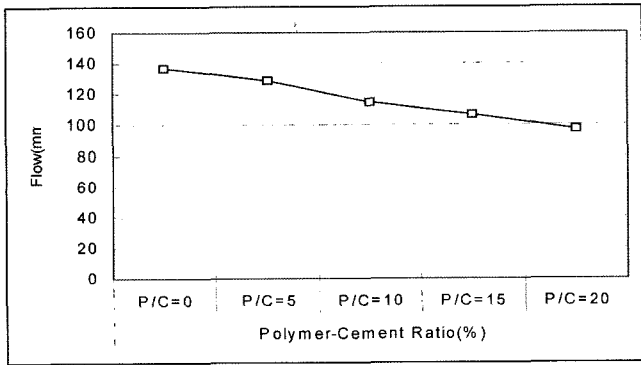


Fig. 3. Change of flow value of polymer cement with different p/c ratio.

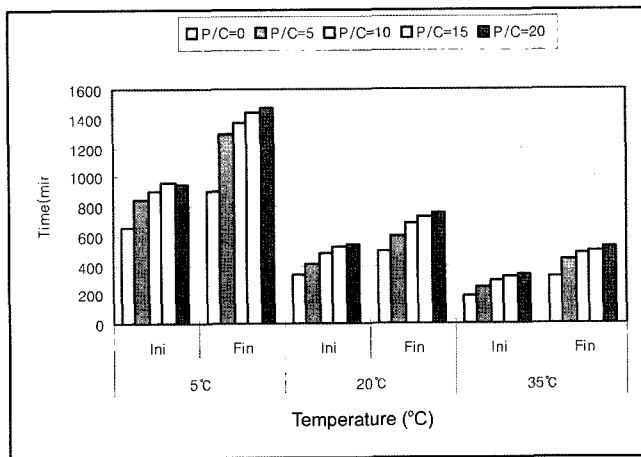


Fig. 4. Setting time of polymer cement based on OPC with different p/c ratio.

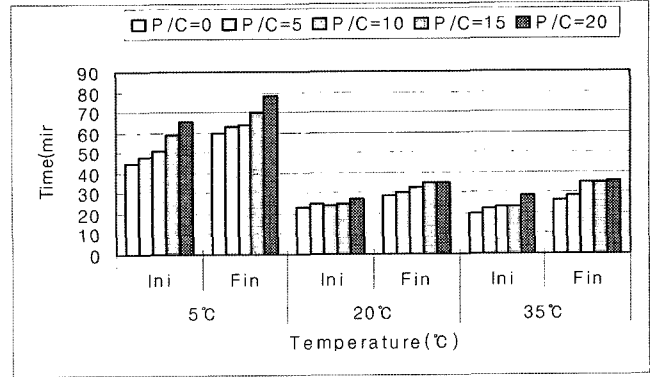


Fig. 5. Setting time of polymer cement based on modified OPC with different p/c ratio.

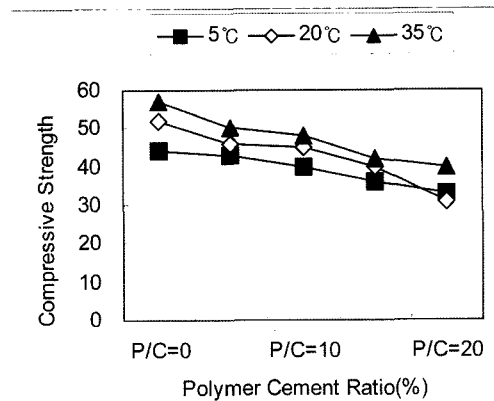


Fig. 6. Compressive Strength of polymer cement based on modified OPC with different p/c ratio.

받으며 저온에서는 수화반응속도가 늦어진다. 또 P/C비가 증가함에 따라 약간 지연되는 경향을 보인다. 이것은 XRD 분석결과에서 P/C의 증가에 따라 Ca(OH)₂의 생성량이 줄어드는 것과 연관이 있다.⁷⁾ 20°C 이상의 온도에서 P/C(%)가 5 이상 적용될 경우에는 초기 응결시간이 너무 길어져 폴리머시멘트의 복합체 물성을 얻기에 한계가 있을 것으로 사료된다.

속경형 시멘트를 사용한 폴리머시멘트 복합체의 응결 시험 값은 Fig. 5에 나타내었다. 5°C에서 응결시간이 초결(0.5 h)-종결(1.2 h)로 일반시멘트를 사용한 폴리머시멘트 복합체의 응결지연의 특성을 해결할 수 있을 것으로 보인다.

3.1.5. 압축강도

일반적으로 폴리머시멘트는 시멘트의 취성을 보완하기 위해 사용하며, 시멘트 수화물사이에 폴리머 필름이 복합적으로 형성되어 내구성이 향상된다. 폴리머의 종류 및 폴리머의 사용량에 따른 강도값의 변화는 공기량이나 폴리머 필름의 유리전이온도에 의존도가 높다. Fig. 6은 양생온도에 따른 압축강도 값을 나타냈다. 일반 시멘트를

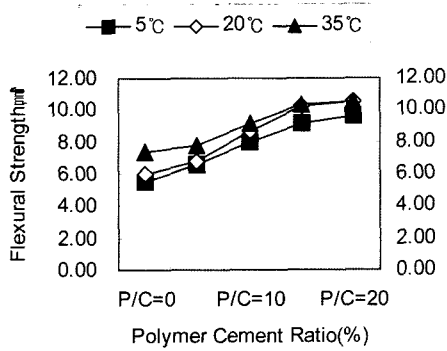


Fig. 7. Flexural Strength of polymer cement based on modified OPC with different p/c ratio.

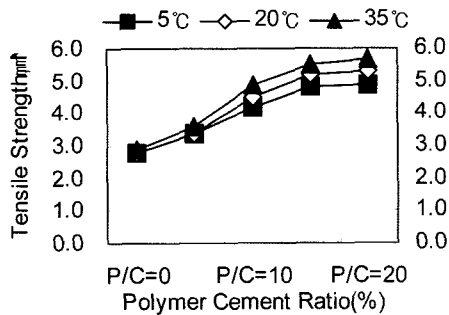


Fig. 8. Tensile Strength of polymer cement based on modified OPC with different p/c ratio.

사용한 것과는 다르게 5°C조건하에서도 속경형 시멘트의 강제반응으로 양호한 수준의 압축강도 값을 나타낸다. 전체적으로 폴리머 함량이 증가할수록 강도 값이 저하되는 경향을 보이고 있다.

3.1.6. 휨강도

속경형 시멘트를 사용한 폴리머시멘트 복합체의 휨강도 특성을 Fig. 7에 나타내었다. 양생온도에 따른 강도 값 차이는 크지 않았으며, 고온보다는 저온(5°C)에서 약간 낮게 나타났다. 폴리머 사용량이 증가할수록 휨강도는 증가하였으며, P/C(%)=15이상에서는 폴리머 함량이 늘어나도 강도증진 효과는 크지 않아 경제적인 폴리머 사용량을 결정할 때 참고가 되겠다.

3.1.7. 인장강도

속경형 시멘트를 사용한 폴리머시멘트 복합체의 장점인 전·연성 특성을 알기 위해서 휨강도와 인장강도가 중요하다. 폴리머의 분산성과 필름형성 정도에 따라 측정값은 다르게 나타난다. 인장강도 시험결과를 Fig. 8에 나타내었다. 휨강도 특성과 유사하게 나타났으나 일반 시멘트계와는 다르게 고온의 양생조건에서 강도가 증가함은 수화반응에 이은 시멘트의 경화과정과 폴리머의 필름형성에 이은 균질한 건조가 주된 요인으로 보인다.

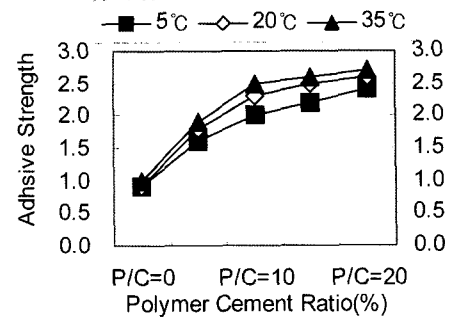


Fig. 9. Adhesive Strength of polymer cement based on modified OPC with different p/c ratio.

3.1.8. 부착강도

양생온도에 상관없이 전체적으로 P/C비가 높아질수록 부착강도 값이 높게 나왔다. 폴리머시멘트 복합체의 가장 우수한 특성이 접착특성이며 아울러 내구성이 증진되는 이유이기도 하다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 약간의 차이는 있으나 저온에서도 폴리머시멘트의 복합체 물성이 양호하게 나타난다. 폴리머시멘트 복합체의 초기 수화과정에서 시멘트의 수화반응을 촉진시키지 않으면 폴리머 사용량이 늘어날수록 수화반응이 지연되며 양생온도가 저온일 경우 수화반응은 현저히 지연된다. 응용분야의 시공 두께가 얇을 경우 대부분의 폴리머시멘트 제품은 미 수화된 생성물 주변에서 폴리머가 먼저 건조되고 이 때 폴리머는 균질하게 분산이 되지 못한 상태에서 양호한 필름을 형성하지 못하게 된다. 시멘트의 수화불량과 폴리머의 균질하지 못한 필름형성으로 폴리머시멘트 복합체의 조직은 시간이 경과될수록 추가적인 반응이 일어나지 않거나 강도저하 등 2차 결함의 주요 원인이 된다.

4. 결 론

속경형 시멘트를 이용한 폴리머시멘트의 초기 물리특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 속경형 시멘트를 사용한 결과 양생온도에 상관없이 1시간 전후에 응결이 완료되어 초기 수화반응에 충실할 수 있었다.
2. P/C 비가 증가할수록 슬러리의 점도가 증가하며, 흐름성은 감소된다. 속경형 시멘트 제조에 사용된 CSA 및 무수석고의 높은 분말도는 점도상승을 가져왔다.
3. 속경형 폴리머시멘트계에서 P/C 비의 증가와 응결지연의 상관관계가 적었다.
4. P/C 비가 증가할수록 압축, 휨, 인장 및 부착강도는 양생온도 조건에 크게 영향을 받지 않고 증가되며, 이는 온도 의존성이 큰 일반시멘트를 사용하는 것보다 강제반응형인 속경형 시멘트를 사용함으로써 저온에서의 폴리머시멘트의 수화불량 문제를 해결할 수 있었다.

REFERENCES

1. Y. Ohama, "Properties of Polymer-modified Mortars using Powdered Emulsion," American Concrete Institute, Publication SP-89 319-20 (1985).
2. V. R. Riley and I. Razl, "Polymer Additives for Cement Composites; A Review," *composites(Guildford)*, **5** [1] 27-33 (1974).
3. H. Hashimoti and Y. Ohama, "Effect of Curing Methods on Strengths of Polymer-modified Concretes," *J. of College of Eng., Nihon Univ., Serise, A.*, **9** 113-19 (1978).
4. S. N. Pareek, Y. Ohama, and K. Demura, "Adhesion Mechanism of Ordinary Cement Mortar to Mortar Substrates by Polymer Dispersion Coatings," pp. 442-50, Proceeding of the 6th International Congress on Polymer in Concrete, Beijing, 1990.
5. Y. Ohama, K. Demura, and Y. Jo, "Adhesion of Epoxy Modified Mortars without Hardener," 4th Japan International SAMPE Symposium. Tokyo, 1358-63 (1995).
6. Y.-K. Jo, W.-S. Jeon, and Y.-S. Soh "An Experiential Study on the Effect of Curing Conditions on Improvement in Strength of Polymet-Modified Mortal," *Review of Architecture and Building Sci.*, **14** [3] (1998).
7. Park, Phil-Hwan, "A Study on the Adhesives Properties of Wood Flooring Based on Polymer Cement(*in Korean*)," *Review of Architecture and Building Sci.*, **21** [2] (2001).
8. Ohama, Y., "Study on Properties and Mix Proportioning of Polymer-Modified Mortars for Building(*in Japanese*)," *Report of Building Research Institute*, **65** 100-04 (1973).
9. Schwiete, H. E. Ludwig, U., and Aachen, G. S., "The Influence of Plastics Dispersions on the Properties of Cement Mortars," *Betonstein Zeitung*, **35** [1] 7-16 (1969).
10. Wagner, H. B. and Grenley, D. G., *J. of Applied Polymer Sci.*, **22** [3] 821-22 (1978).
11. S. Chandra and P. Flpdin, "Interaction of Polymer with Calcium Hydroxide and Calcium Trisilicate," Ottawa Conference SP119-14 263-71 (1989).
12. T. Sugama and L. E. Kukacka, "Study of Interactions at Water-Soluble Polymer/Ca(OH)₂," *Cement and Concrete Research*, **119** [6] 857-67 (1990).
13. M. Houkwa, D. Youn, and M. Hassanali, "Effects of Degree of Polymerization of Water Soluble Polymers on Concrete Properties," *Cement and Concrete Research* **23** 122-30 (1993).
14. J. A. Larbi and J. M. Bigen, "Interaction of Polymers with Portland Cement during Hydration: A Study of the Chemistry of the Pore Solution of Polymer-Modified Cement System," *Cement and Concrete Research* **20** 139-47 (1990).
15. L. Ben-Dor, C. Heitner-Wirguin, and H. Diab, "The Effect of Ionic Polymers on the Hydration of C₃S," *Cement and Concrete Research* **119** [6] 857-67 (1990).
16. Yoon Jae Hwan, "Portland Cement and Concrete(*in Korea*)," *SEJINSA*, 51-3 (1990).
17. Lee, Kyoung Hee, "Special Cement of Calcium Sulfur Aluminate(*in Korean*)," *Ceramic Materials Science and Technology*, **2** [2] 1987.
18. A. M. Neville, "Properties of Concrete," Pitman 3rd Edition, 17-9 (1981).