

ASPHALT 와 CARBON BLACK으로 處理된 高耐久性 포틀랜드시멘트의 水化特性

趙 憲 英 · 金 喜 洛 · 洪 元 杓

忠南大學校 工科大學 化學工學科

(1992년 1월 15일 접수, 1992년 2월 14일 채택)

The Hydration Characteristics of High - Durable Portland Cement Treated with Asphalt and Carbon Black

Heon - Young Cho, Hee - Rack Kim and Won - Pyo Hong

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(Received January 15, 1992; accepted February 14, 1992)

요 약 : 콘크리트의 내구성을 향상시키는 기존의 공법과는 다르게, 시멘트 입자 표면에 아스팔트 膜을 부분적으로 형성시킨 후 카본블랙을 處理하여 콘크리트의 전반적인 耐久性을 현격히 향상시킨 高耐久性 포틀랜드시멘트(ACTPC)의 水和反應 特性을 X-Ray, SEM, 전도열량계 등을 사용하여 조사한 결과는 다음과 같다.

ACTPC가 물과 접촉하면 발수성을 나타내는 아스팔트 膜은 시멘트 粒子와 물의 접촉 및 시멘트 粒子로부터 각종 이온들의 溶出을 방해하여 初期 水和反應이 억제되지만, 카본블랙은 결정핵 역할을 하므로 일정기간이후의 水和反應을 촉진한다.

Abstract: For the enhancement of the concrete durability, we developed high - durable portland cement (ACTPC) by physical treatment of ordinary portland cement with asphalt and carbon black. In this research, the hydration reaction characteristics of ACTPC were studied by using SEM, X-Ray, Conduction Micro Calolimeter etc.

When the ACTPC is mixed with water, it is believed the asphalt films on cement particles suppress the early stage of hydration reactions of cements, because the films hinder the contact with water and the elution of soluble ions from particles. But the carbon blacks on the cement particles accelerated the hydration reactions of cement after a while, because the micro particles can be used as seed crystals in $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ gel formation.

1. 序 論

半永久的이라 생각하였던 시멘트콘크리트 構造物이 凍結融解에 의한 파손[1], 보강된 철근의 腐蝕에 의한 파손[2], 각종 화학약품이나 유해가스 등으로 인한 腐蝕[3]등에 의하여 그 수

명이 현격히 줄어들면서, 근년에 와서는 高耐久性을 지닌 시멘트콘크리트 構造物의 중요성이 새롭게 부각되고 있다[4]. 특히 自然骨材 고갈에 따른 海沙의 사용, 産業의 발달에 따른 海上 構造物의 급증, 放射性 廢棄物의 지하 혹은 해저 매립 등에 따른 콘크리트 중에서의 철근 腐

蝕問題[5]와 콘크리트 도로 포장, 교량 및 댐 공사등이 많아짐에 따라서 凍結融解에 의한 콘크리트 破損問題등이[6, 7] 심각하게 야기되고 있으므로 全 世界的으로 시멘트 콘크리트의 耐久性問題는 재검토되고 있다.

한편, 國內에서는 既存의 여러 방법과는 달리 보통 코틀랜드 시멘트 粒子 주위에 化學的으로 不活性이 강한 asphalt 皮膜을 物理的인 방법에 의해서 形成시킨 후 carbon black을 첨가하여 시멘트콘크리트의 全般的인 耐久性을 현격하게 향상시키는 獨創的인 研究[3, 8-10]가 進行되고 있다. 특히 最近에는 asphalt와 carbon black으로 처리된 高내구성 포틀랜드시멘트의 최적조성에 관한 연구가 수행된 바 있다[9, 10].

따라서 本 研究에서는 X-Ray, SEM, 전도열량계 등을 사용하여 asphalt 와 carbon black으로 處理된 高耐久性 포틀랜드시멘트의 水化反應 特性을 重點的으로 調査하였다.

2. 材料 및 方法

2. 1. 材料

(1) 보통 포틀랜드 시멘트 (OPC) : 國內 S 사 製品으로 그 化學的 組成과 物理的 特性은 Table 1과 같은 type I 시멘트를 사용하였다.

Table 1. Chemical Compositions and Physical Properties of Ordinary Portland Cement (wt.%)

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Igni. loss	Total
62.27	21.71	5.46	3.45	2.61	2.11	0.89	98.50
Blaine (cm ² /g)	Soundness exp. (%)	Specific gravity	Sieve residue (%)		Setting time (min.)		
			44μm	88μm	Initial	Final	
3465	0.05	3.18	9.7	1.1	264	394	

(2) Straight Asphalt (SA) : 國內 U 사 製品으로 그 物理的 및 化學的 特性이 Table 2와 같은 AP-3를 사용하였다.

(3) Carbon Black (CB) : 國內 L 社 製品으로 그 物理的 및 化學的 特性이 Table 3과 같은 것을 사용하였다.

Table 2. Characteristics of Straight Asphalt

Penetration depth	Softening point (°C)	Specific gravity
95mm	36	0.96
CCl ₄ soluble (%)	Resin (%)	Asphaltene (%)
99.8	21.2	13.4

Table 3. Characteristics of Carbon Black

Iodine adsorption No. (mg/g)	DBP absorption No. (cm ² /100g)	Sludge pH	Volatile content (%)	Ash Content (%)	Pour density (g/cm ³)	325mesh residue (%)	Tinting strength
29	70	9.0	1.5	0.75	0.48	0.01	120

(4) Asphalt와 carbon black으로 處理된 포틀랜드 시멘트 試料 : asphalt 코팅용 特殊 攪拌機[8]에 上記한 OPC 약 15kg을 넣고, asphalt를 OPC 重量의 0.6% 添加한 다음, 약 40분간 200rpm 정도로 攪拌하면, 자체의 마찰열에 의해서 내용물의 온도가 약 120°C 정도로 되면서 시멘트 분말입자에 asphalt가 部分的으로 處理된 시멘트 (OPC-A)가 된다. OPC-A에 OPC重量의 0.5% carbon black을 넣고 20분정도 더 攪拌하여서 asphalt와 carbon black으로 處理된 포틀랜드시멘트 (ACTPC)를 製造하여 試料로 使用하였다. 실험에 사용한 OPC-C는 OPC에 단지 0.5% carbon black만을 넣고 20분정도 攪拌하여서 충분히 혼합한 시멘트이며, 시멘트 粒子에 asphalt가 處理된 정도 確認方法은 시료를 물위에 뿌려서 가라앉음의 정도로 確認하였다[8-10].

본 實驗에서 使用한 시멘트 試料의 명칭은 Table 4와 같다.

Table 4. Notations of Cement Treated with Asphalt and Carbon Black

Sample	Composition (wt.%)
OPC	Ordinary Portland Cement 100
OPC-A	OPC 99.4 + Straight Asphalt 0.6
OPC-C	OPC 99.5 + Carbon black 0.5
ACTPC	OPC 98.9 + Straight Asphalt 0.6 Carbon black 0.5

2. 2. 方法

(1) 시멘트의 粉末度 (blaine) 測定: 空氣透過 裝置에 의한 시멘트의 粉末度 試驗方法 (KS L 5106) 에 따라서 測定하였다.

(2) 시멘트의 眞比重 測定: 試料 15g 정도를 0.1mg까지 精確히 측량하여 MICROMERIT-ICS製 眞密度 測定기에 넣고 약 30분간 진공펌프로 空氣를 탈기하여 10torr 以下로 眞空시킨 후, He 가스를 注入하여 시멘트 試料의 참부피를 구하고 眞比重을 계산하였다.

(3) 시멘트 시료의 물에 대한 接觸角 測定: 1.0g 정도의 시멘트 試料粉末을 IR spectrophotometer 試料 준비용 몰드에 넣고, 600atm 정도로 수분간 加壓하여 직경 1cm 정도의 원형 disk 試料를 製作한 후, 接觸角 測定機(SERIAL NO. 20980, ERMAR OPTICAL CO., LTD.)에 넣고 주사기를 使用하여 試料 表面에 물방울을 接水시킨 후 15초 以內에 接觸角을 測定하였다.

(5) 시멘트 반죽의 凝結時間 測定: 시멘트 試料 200g에 물 60g (W/C=0.30)을 넣고 약 5분간 잘 비빈후, 길모아 針에 의한 시멘트의 凝結時間 試驗方法 (KS L 5103)에 따라서 測定하였다.

(6) 시멘트 반죽의 初期 水和熱: 試料 3g, W/C=0.50, 霧圍氣온도 20℃에서 twin conduction micro calorimeter (TCC-26)를 使用하여 미분水和熱을 測定하고, 접수한 후 24시간 동안에 發生되는 累積熱量을 계산하였다.

(7) SEM을 이용한 시멘트 반죽 硬化體의 組織觀察: W/C=0.50으로 하여 5분간 비빈후 플라스틱 병에 넣어 20±3℃, 相對濕度 80% 以上되는 濕氣습에서 28일간 養生한 試料를 파쇄한 후 파쇄 斷面을 金으로 코팅하여 SEM(Akashi제 Model ISI DS-130)을 使用하여 組織을 觀察하였다.

(8) XRD를 이용한 시멘트 반죽 硬化體의 水和物 分析: 시멘트 반죽을 W/C=0.50으로 하여 7일과 28일간 養生시킨 후 각 재령별로 아세톤을 使用하여 水和反應을 停止시킨 試料를 X선 회절장치 (Rigaku, Model 2028)로 CuKa (Ni filter), 35KV, 15mA, scanning speed 2°/min., range full scale 2000 CPS의 條件下에서 시멘트 水和物의 成分들을 分析하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1. 아스팔트와 카본블랙으로 處理된 포틀랜드 시멘트의 物性

OPC에 아스팔트를 0.6% 處理하고 카본블랙을 0.5% 添加한 포틀랜드 시멘트의 物性は Table 5와 같다.

Table 5. Physical Properties of Portland Cements Treated with Asphalt and Carbon Black

Sample	Blaine (cm ₂ /g)	Soundness exp.(%)	Specific gravity	Sieve residue	
				44μm	8 8μm
OPC	3465	0.05	3.18	9.7	1.1
OPC-A	3200	0.06	3.16	10.5	2.0
OPC-C	3650	0.05	3.17	9.6	1.0
ACTPC	3350	0.07	3.15	10.7	2.1

즉 OPC에 아스팔트를 0.6%정도 處理하면 粉末度가 265cm²/g 정도 감소하고, 比重이 0.02정도 감소되는 반면, 44μm 및 88μm 체 通過 잔유량이 약간씩 증가된다. 이와 같은 現象은 比重이 0.96밖에 안되는 아스팔트가 시멘트 粒子에 코팅되면서 아스팔트 成分中 接着性을 나타내는 樹脂[11]에 의하여 시멘트 粒子들이 合體化 되기 때문에 보인다.

또한 OPC에 카본블랙을 0.5% 添加하면 比重과 안정성, 44μm 및 88μm 체 통과 잔유량에 큰 변화가 없으나, 분말도는 OPC에 比하여 약 200cm²/g 정도 증가되었다. 이것은 시멘트의 평균 粒子 크기가 200nm정도이지만, 카본블랙은 3-4nm 정도로 극히 微細하고[12] 氣孔度가 높기 때문에 OPC에 카본블랙을 약간만 첨가해도 비표면적이 크게 증가되는 것으로 보인다.

OPC에 아스팔트 0.6%와 카본블랙 0.5%를 處理한 ACTPC는 아스팔트와 카본블랙을 添加한 效果가 複合的으로 일어나서 OPC에 比하여 粉末度는 약 115cm²/g 정도 감소하고, 比重이 약간 적게 나타나는 것을 알 수 있다.

3. 2. 시멘트 粉末의 물에 대한 接觸角과 시멘트 반죽의 凝結時間

아스팔트와 카본블랙을 處理한 시멘트 粉末이 물을 吸水하는 정도를 알아보기 위하여 시멘트 粉末에 대한 물의 接觸角을 측정된 결과와 시멘트 반죽의 凝結時間을 測定한 結果는 Table 6과 같다.

Table 6. Contact Angles of Water and Setting Times of Portland Cements

Sample	Contact angle (degree)	Setting time(min.)	
		Initial	Final
OPC	unmeasurable	264	394
OPC-A	78	310	470
OPC-C	10	245	375
ACTPC	82	279	454

OPC는 물과 親和力이 좋으므로 물에 대한 接觸角을 測定할 수 없을 정도로 시료표면에서 물이 빠르게 吸水되었으나, OPC-A는 발수성[10, 13]이 강한 아스팔트 막이 시멘트 粒子表面에 形成되었기 때문에 물에 대한 接觸角이 78° 로 크게 증가되며, 이러한 발수성막은 또한 시멘트 粒子로부터 Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, SO₄⁻ 등의 溶出을 妨害하기 때문에 OPC-A의 凝結時間은 OPC에 비하여 初結時間은 50분, 終結時間은 80분정도 遲延되는 것으로 나타났다[14-16].

한편, OPC-C는 시멘트 粒子들 사이에 강한 疏水性을 나타내는 카본블랙이 存在하지만, 그 양이 적으므로 물에 대한 接觸角이 OPC와 큰차이 없이 나타났다. 그러나 OPC-C의 凝結時間은 OPC에 비하여 初結과 終結時間 모두 20분정도 단축되어 나타났다. 이와같이 카본블랙이 添加됨으로써 凝結時間이 단축되는 것은 초기 水和熱 측정실험 결과나 SEM에 의한 組織觀察에서 後術하는 바와 같이 카본블랙은 微粉末이므로 slag 粒子가 C-S-H 結晶의 析出 site로 作用하여 시멘트의 水和反應을 促進하듯이[17] carbon black이 水和物 結晶이 쉽게 생성할 수 있는 核 역할을 하며, 카본블랙 표면에는 각종 관능기들이 있으므로 이들이 시멘트 성분들과 反應하여 시멘트 水和反應 속도를 촉진하기 때문으로 사

료된다[17, 18].

ACTPC는 아스팔트와 카본블랙을 각각 處理했을 때 나타나는 效果가 保合의으로 작용하므로 OPC에 비하여 물에 대한 接觸角이 82° 정도로 크며, 시멘트 반죽의 凝結時間은 OPC에 비하여 初結에서 15분정도, 終結에서 60분정도 遲延되는 것으로 나타났다.

3. 3. 시멘트 반죽의 初期 水和熱

시멘트의 초기 水化반응 과정을 편의상 Fig 1과 같이 5단계로 나누어 고찰해 볼 때 [9, 17]발수성이 강한 아스팔트가 시멘트 粒子 表面에 부분적으로 코팅되어 있는 OPC-A의 水化반응은 OPC에 비하여 stage 1 즉 ettringite 생성과 C₃S 水和物 생성이 현저히 적으며, stage 2 水化반응이 길게 일어나고 stage 3 반응이 완만하게 서서히 가속되는 것으로 나타났다. 반면, 疏水性이 강하지만 粒子표면에 -COOH, -OH, =O와 같은

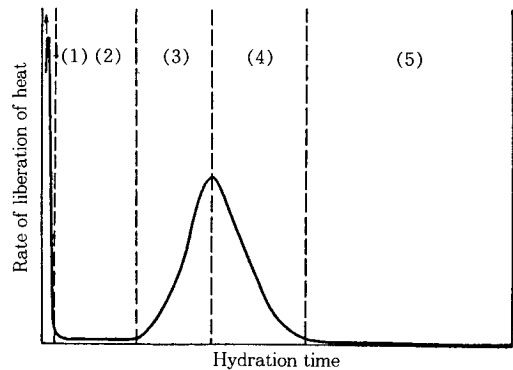


Fig. 1. Schematic representation of the hydration stages of cement.

反應基를 가진 카본블랙을 첨가한 OPC-C는 OPC에 비하여 모든 stage 反應이 촉진되는 것을 Fig. 2와 3에서 볼 수 있다[19, 20].

또한, 아스팔트가 處理되고 카본블랙이 添加된 ACTPC는 添加된 카본블랙의 상당량이 시멘트 粒子表面에 부착되어 있는 아스팔트에 의하여 고착되어 있으므로, 카본블랙 添加에 따른 水和反應 促進效果가 아스팔트를 처리하지 않았을 때보다 많이 상쇄되지만, 그래도 아스팔트만을 處理한 OPC-A보다는 水和反應이 약간 促

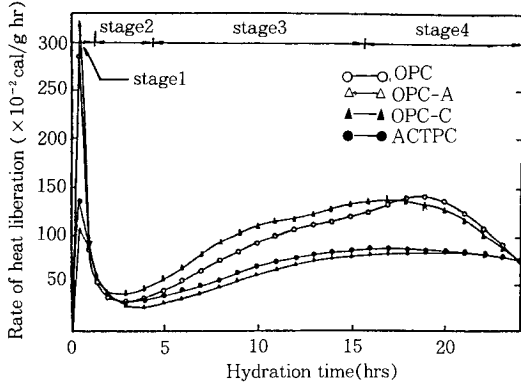


Fig. 2. Rate of heat liberation vs. hydration time in the portland cements.

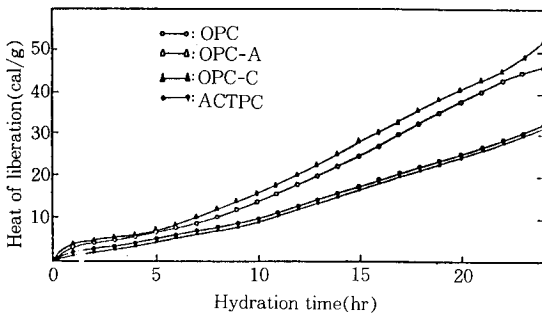


Fig. 3. Cumulative heat liberation vs. hydration time in the portland cements.

進되므로, 시멘트가 물과 접촉후 24시간 동안의 累積水和熱 결과가 OPC에 비해 15cal/g 정도 적게 나타나는 것을 알 수 있다.

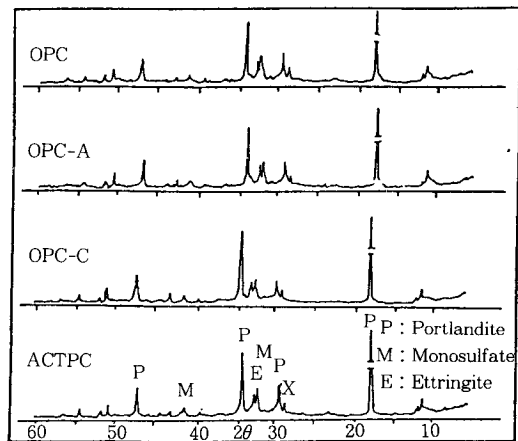
또한, 아스팔트가 處理되고 카본블랙이 添加된 ACTPC는 添加된 카본블랙의 상당량이 시멘트 粒子表面에 부착되어 있는 아스팔트에 의하여 고착되어 있으므로, 카본블랙 添加에 따른 水和反應 促進效果가 아스팔트를 처리하지 않았을 때보다 많이 상쇄되지만, 그래도 아스팔트만을 處理한 OPC-A보다는 水和反應이 약간 促進되므로, 시멘트가 물과 접촉후 24시간 동안의 累積水和熱 결과가 OPC에 비해 15cal/g 정도 적게 나타나는 것을 알 수 있다.

이와같이 OPC-A가 OPC에 비하여 水和反應이 遲延되는 理由는 OPC에 발수성이 강한 아스팔트가 處理됨으로써 OPC 粒子 표면은 마치 스

폰지 형태와 같은 不透水性 膜이 형성되어 시멘트 粒子와 물의 접촉이 방해되기 때문인 것으로 사료되며, OPC-C의 水和反應이 OPC에 비하여 촉진되는 이유는 粒子표면이 Ca^{++} 을 흡착하기 쉽고 表面電位가 큰 음전하를 나타내며, 표면의 활동도가 적고 분말도가 큰것일수록 水和物 석출 위치로서 좋은 기능을 발휘한다는 理論[17]과 $-COOH$ 基와 $-OH$ 基들은 Ca^{++} 나 Al^{+++} 와 錯體를 형성한다는 理論[22]에 비추어 볼 때, 카본블랙이 시멘트에 添加되면 카본블랙의 각종 反應基들이 시멘트成分(Ca^{++} , Al^{+++} 등)과 錯體를 형성하여[22] 시멘트 粒子로부터 각종 이온들의 용출을 촉진하는 동시에 C-S-H나 $Ca(OH)_2$ 등과 같은 水和物 結晶 성장에 핵種效果 (seeding effect)를 나타내어 시멘트의 水和空間이 증가되기 때문에 水和反應이 촉진되는 것으로 고려된다[17, 21].

3. 4. XRD를 이용한 시멘트 水和物 分析

XRD를 이용하여 시멘트 水和物을 分析해 본 결과, 2θ 가 25도 부근에서 나타나는 portlandite 結晶이 7일간 양생한 硬化體에서는 OPC에 비하여 OPC-A는 약간 적게, OPC-C는 약간 많게, ACTPC는 거의 같게 나타나는 반면, 28일 양생한 硬化체에서는 시료에 관계없이 모든 시멘트 수화물이 거의 같이 나타나는 것을 Fig. 4에서 볼 수 있다.



Cured for 7days

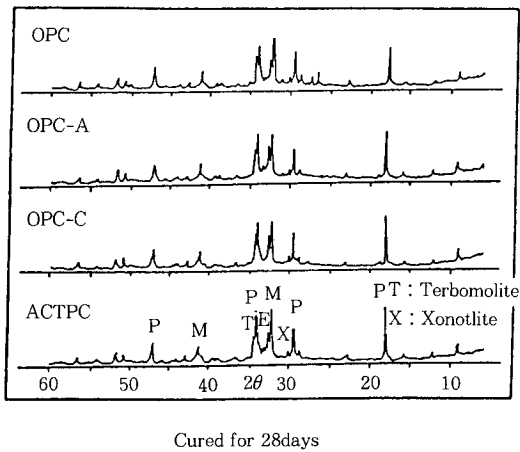


Fig. 4. X-ray diffraction curves of cement pastes.

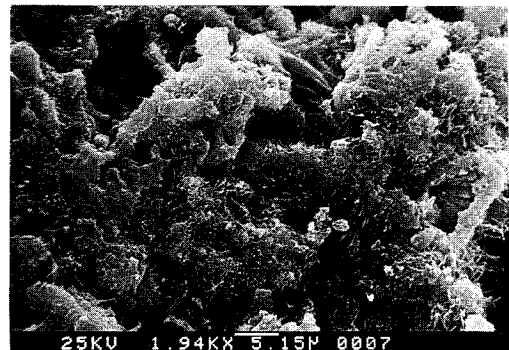
3. 5. SEM을 이용한 시멘트 硬化體의 組織觀察

Fig. 5는 시멘트 硬化체 조직을 SEM으로 觀察한 것으로 OPC에 아스팔트가 處理된 OPC-A

와 ACTPC 硬化體의 組織은 OPC나 OPC-C 硬化體의 組織과는 다르게 예리한 結晶面이 보이지 않고, 국부적으로 시멘트 結晶 사이에 아스팔트가 處理된 OPC-A와 ACTPC 硬化體의 組織은 OPC나 OPC-C 硬化體의 組織과는 다르게 예리한 結晶面이 보이지 않고, 국부적으로 시멘트 結晶 사이에 아스팔트가 엉겨붙어 累積層을 형성하고[23, 24] 있는 것을 볼 수 있다. 또한 硬化體 組織에 존재하는 空隙表面을 SEM으로 觀察한 결과, OPC 硬化本의 空隙 주변에는 水和物들이 OPC보다 많이 성장되어 있으며 구과상구조로 되어 있는데 반하여, ACTPC 硬化體의 空隙 주변에는 수화물 결정들이 OPC-C 수화물과 같이 구과상구조로 성장하지만 결정수가 훨씬 적으며, OPC-A 硬化體의 空隙 주변에는 아스팔트에 의해 水和物結晶이 성장하지 못하고 국부적으로 結晶이 크게 발달되어 있는 것을 Fig. 6에서 볼 수 있다.



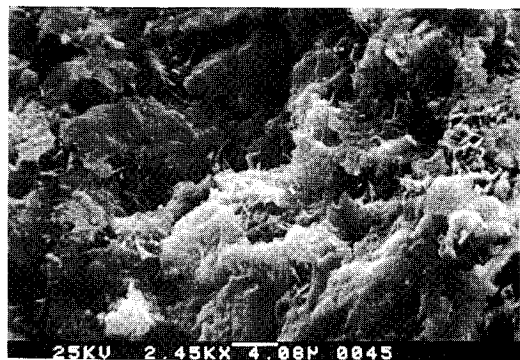
OPC



OPC-4



OPC-C



ACTPC

Fig. 5. SEM micrographs of cement gels hydrated for 28 days.

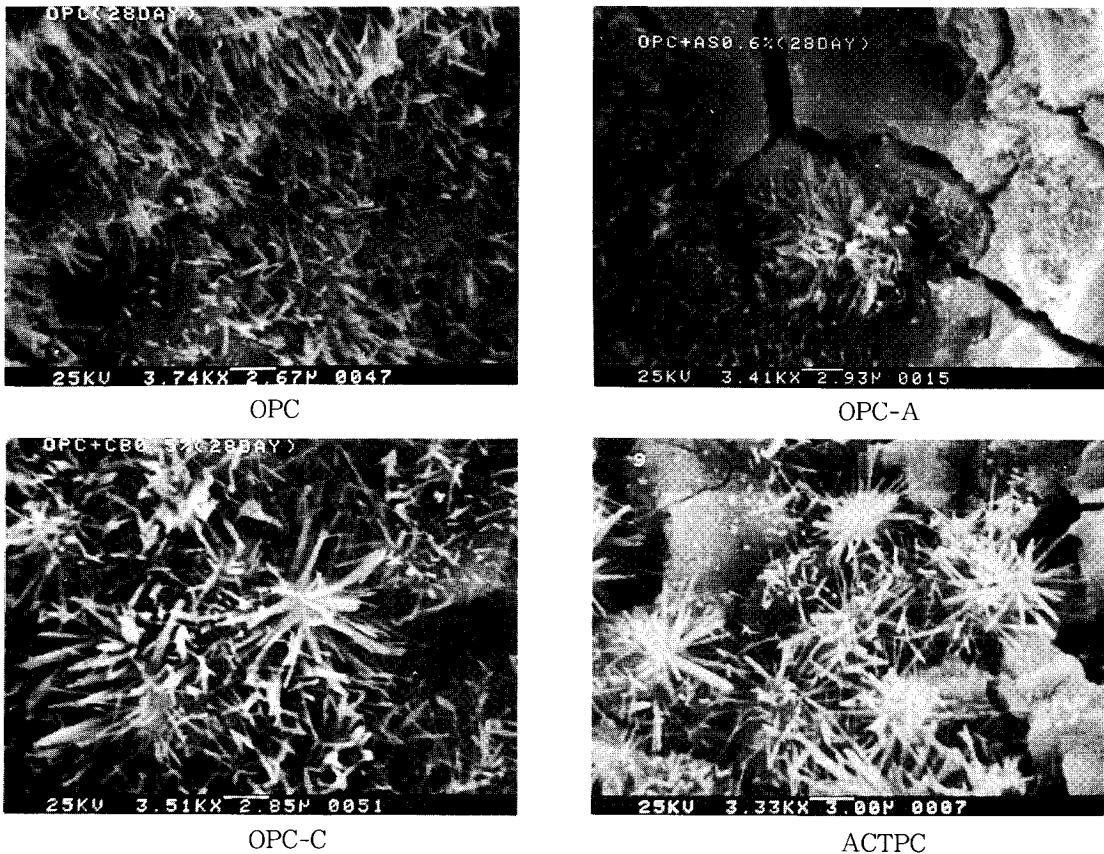


Fig. 6. SEM micrographs of cement gels on the pore surface of cement pastes hydrated for 28 days.

4. 結 論

보통 포틀랜드 시멘트에 機械적으로 아스팔트膜을 형성시키고 카본블랙을 處理한 高耐久性 포틀랜드 시멘트(ACTPC)의 水和反應 特性을 X-Ray, SEM, 전도열량계 등을 사용하여 연구한 결과는 다음과 같이 요약된다.

ACTPC가 물과 접촉하면 발수성을 나타내는 아스팔트 膜은 시멘트 粒子와 물의 접촉 및 粒子로부터 각종 이온들의 溶出을 방해하므로 初期 水和反應을 억제하지만, ACTPC에 존재하는 카본블랙은 결정핵 역할을 하므로 일정기간 이후에서의 水和反應을 촉진하여 재령 7일 이후 ACTPC의 수화반응은 OPC와 거의 같은 정도로 진행된다.

參 考 文 獻

1. 佐久田昌治, 齊勝俊夫, 柳橋邦生, 田中恭一, 杉山雅, “超耐久性 콘크리트의 改發” 세멘트.콘크리트 No.489. Nov.1987.
2. M. R. RIXOM, “Chemical Admixtures for Concrete”, London. E. & F. N. SPON LTD. 1978.
3. 황의환, “중·저준위 방사성 폐기물 처분 용기용 콘크리트의 물성 개선에 관한 연구”, 충남대 대학원 1988년 2월.
4. 三浦律彦, “シランを用いた 鐵筋의 腐食 防止法”, 콘크리트工學 Vol.24, No. 6, June 1986.
5. 友澤史紀, “最近의 鐵筋콘크리트 構造物의 鹽害と耐久性について” 콘크리트工學, Vol.25, No.11, Nov., 1987.

6. Amitabha Kumar and Della M. Roy, "THE EFFECT OF DESICCATION ON THE POROSITY AND PORE STRUCTURE OF FREEZE DRIED HARDENED PORTLAND CEMENT AND SLAG-BLENDED PASTES", CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, 1986.
7. D. C. Hughes BSc, PhD, "Pore structure and permeability of hardened cement paste", Magazine of Concrete Research: Vol.37, No.133: December 1985.
8. 趙憲英, "아스팔트와 카본블랙으로 처리된 포틀랜드 시멘트의 특성," 忠南大學校大學院, 1990年 2月.
9. 趙憲英, 黃義煥, 洪元杓, "Asphalt와 Carbon Black 처리량이 포틀랜드 시멘트의 물리적 특성 및 초기수화에 미치는 영향", 대한민국 요업학회 논문집 제 26 권 제 5 호, 1989.
10. 홍원표, 황의환, "水密性 포틀랜드 시멘트의 製造方法과 最適組成에 관한 研究", 충남대 공업교육연구소 논문집 제 7 권 제 1 호, 1984,
11. 金崎健兒, 岡田富男, "アスファルト", 日刊工業新聞社, 1967.
12. 카-온블랙協會編, "카-온블랙 便覽", 圖書出版社, 1971.
13. 三本敏晴, 吉田久良, 由田泰弘, 有田靜아, "石油 아스팔트의 硝酸酸化による 니트로프신酸類似物の生成", J. Japan Petrol. Inst. Vol.22, No.1, 1979
14. 高木茂榮, "減水濟添加セメントベ-スト硬化體 組織構造と水和生成物の微細構造", 세技年報 12, 1978.
15. J. F. Young, "A REVIEW OF THE MECHANISMS OF SET-RETARDATION IN PORTLAND CEMENT PASTES CONTAINING ORGANIC ADMIXTURE", CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 2, 1972.
16. 內川浩, 小川賢治, 宇智田 俊一郎, "フライアッシュ-세멘트의 레오로트"-특성におよぼす 混和劑の影響", 세技年報, 1987.
17. 內川浩, "混合セメントの水和および構造形成に及ぼす混合材の効果(その2)", 세멘트 콘크리트 No.484, June 1987.
18. M. M. Sychev and E. N. Kazanskaya, "Investigation of elementary steps of hydration in cements", 1982 Plenum Publishing Corporation, 1982.
19. ALi S. Ngab, Arthur h. Nilson and Floyd O. Slate, "Shrinkage and Creep of High Strength Concrete", ACI JOURNAL, JULY-AUGUST 1987.
20. C. F. Ferraris and F. H. Wittmann, "SHRINKAGE MECHANISMS OF HARDENED CEMENT PASTE", CEMENT and CONCRETE RESEARCH, Vol. 17, 1987.
21. ALFRED G. BISHARA, JAMES D. ROSE, "Shrinkage and Creep Characteristics of Latex-Modified Concrete". ACI JOURNAL, MAY, 1978.
22. 김철규, 정수영, 홍원표, "Asphalt와 Carbon Black이 콘크리트의 水密성에 미치는 영향", 대한건축학회지 28권 21호, 1984년 12월.
23. 候勝誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大間正機, "セメント硬化體の細孔徑分布とイオンの擴散", 세技年報 36, 1982.
24. Yoshio Kasai, "Corrosion of Reinforcing Steel in Concrete and Corrosion Inhibiter", Concrete Journal Vol.21 No.3, March 1983.
25. 邊恒平, 鈴木清孝, 大賀廣行, : "콘크리트中の鐵筋の 腐食", 콘크리트工學 Vol.24, No.10, Oct. 1986.