

시멘트에 함유된 석고가 분산제의 분산특성에 미치는 영향

Effect of Gypsum in Cement on Dispersive Characteristics of Dispersants

김은영* · 홍성수 · 김도수 · 노재성

〈충남대학교 정밀공업화학과〉

1. 서론

최근 시멘트 콘크리트 분야에 있어서 초고강도와 고유동화가 주목을 받고 있다. 이러한 배경으로 사회적 요구에 따른 신기능 혼화제의 개발 보급과 시멘트 콘크리트의 재료 과학적인 측면에서의 연구가 바탕을 이루고 있다.

1970년대 이후에는 급속한 사회발전과 더불어 건축물의 초고층화, 대형화 추세에 따라 고강도 콘크리트의 수요가 급증하게 되었으며, 초고층 RC조 건축물에 이용되는 콘크리트는 고강도인 동시에 내구성을 높일 필요가 있으므로 필연적으로 낮은 물/시멘트 비와 단위수량이 요구되어 혼화제의 사용이 불가피하게 되었다.

시멘트의 초기수화를 조절할 목적으로 석고는 시멘트 무게에 대해 약 3~5% 정도 첨가되고 있다. 여기서 석고의 역할은 시멘트가 물과 접촉하게 되면 시멘트 구성물인 알루미늄산 3칼슘(이하 C_3A)과 ettringite를 형성하여 초기수화를 억제하게 된다. 이때 석고는 제조공정에 따라 이수, 반수, 무수석고가 다른 비율로 첨가되어 지는데, 이로 인한 석고의 종류, 비율에 따라 매우 상이한 특성을 나타낸다. 또한 시멘트에 분산제가 첨가되었을 때에 역시 매우 상이한 거동을 나타낸다. 시멘트 분산제는 가장 초기에 알려진 naphthalene formaldehyde sulfonate salts(이하 NSF) 그후의 lignosulfonate(이하 NLG), hydroxylcarboxylic acid salts 그리고 최근의 서방성 고분자(이하 MA)를 들 수 있다. 이들

분산제를 사용하여 유연학적 특성 및 물에 미치는 영향등에 대한 연구들이 선행되었고, 수화거동을 밝히고자 하는 연구들이 추가적으로 수행되고 있다. 이에 본 연구는 시멘트에 첨가되어 있는 석고가 이들 분산제의 분산특성에 어떠한 영향을 미치는지 시멘트내의 석고 존재 유무에 따라 분산제 NLG, NSF, MA를 첨가하여 레올로지적 특성을 통한 유동성을 측정하여 이들의 분산기작을 규명하고자 하였다.

시멘트의 수화는 시멘트의 7~15%를 차지하는 C_3A 가 가장먼저 일어나고(수화시간 : 수분 이내) 다음은 약 8%를 차지하고 있는 테트라 칼슘 알루미늄 페라이트(이하 C_4AF)(수화시간:수십분 이내), 약 45%인 규산 3칼슘(이하 C_3S)(수화시간:수시간), 약 25%인 C_2S (수화시간 : 수일) 순으로 일어나는 것으로 알려져있다. 이에 이들 물질들의 수화 정도는 수화생성물의 증가로 인한 pH의 증가와 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 량의 소모정도에 따라 확인할 수 있다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 시멘트의 성분 분석 결과를 Table 1과 같이 나타내었다. 석고를 첨가한 시멘트와 이를 제거한 시멘트의 비표면적은 동일한 것을 사용하였다. 첨가한 분산제의 종류 및 첨가량은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Chemical Composition of Ordinary Potland Cement

Comp.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Ig. Loss	Total	Blaine(cm ² /g)
wt. %	62.27	21.71	5.46	3.45	2.61	2.11	0.89	98.50	3465

Table 2. The Added amount of Surfactants

Surfactants	NLG	NSF	MA	NSF:MA=8:2
wt. %	0.3	1.0	1.0	1.0

2.2. 실험 방법

유동곡선을 측정하기 위하여 먼저 분산제를 첨가한 물에 시멘트를 넣은 후 1분간 수혼합하여 1.5분간 정지시킨 다음 다시 1분간 수혼합하였다. 1분 동안 전단속도를 0~100(1/s)으로 증가시켜 그에 따른 전단응력을 측정하였고 이후 30분 간격으로 2시간 동안 전단응력의 변화를 살펴보았다. 측정 전에 1분간 수혼합하였다.

측정에 사용한 점도계는 회전방식 점도계로 Rheolab UM MC 20(PHYSICA), 측정 용기는 Z3 DIN(Bob radius 12.5mm, Cup radius 13.56mm, Maximum shear stress 1441 Pa)을 사용하였다.

물/시멘트 비는 분산제를 첨가하지 않을 시는 40%, 35%로 하였고, 분산제 첨가시는 35%로 하여 각각의 시간에 따른 유동곡선의 변화를 측정하였다.

2.3. Ca²⁺ 및 SO₄²⁻ 량의 결정

분산제 첨가에 따른 시멘트 성분에 미치는 분산제의 흡착 영향을 알아보고자 하였다. 석고 첨가 유무에 따른 Ca²⁺ 량의 변화를 알아보기 위하여 EDTA 적정을 통하여 CaO의 량을 측정하였고, SO₄²⁻ 량의 변화를 알아보기 위하여 BaCl₂를 첨가하여 SO₃의 량을 중량분석 하였다. 이에 탈 이온화시킨 증류수 100g에 각각의 분산제를 첨가하여 시멘트 2g을 넣어 교반시킨 후 여과하여 적정 또는 중량분석 방법으로 각각의 량을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경시변화 따른 유동곡선 측정

Fig.1과 2는 물/시멘트 비를 40%로 하였을 때 석고 존재 유무에 따른 시멘트 페이스트의 전단속도에 대한 전단응력을 수화시간에 따라 나타낸 것이다.

두 시멘트 페이스트의 전단응력 측정값은 수화시간 5분의 경우를 제외하고는 매우 유사한 거동을 나타내었다. Fig.1, 즉 석고가 존재하는 시멘트 페이스트의 5분수화에 따른 전단응력의 측정값이 전단속도 100에서 64.391의 값으로 석고가 존재하지 않을 때의 값인 33.999보다 높게 측정되었는데 이는 수화시간 5분 이내에 일어나는 석고의 수화 때문으로 볼 수 있었다.

유동곡선의 형태는 물/시멘트비, 혼합조건, 측정방법, 수화시간, 분산제의 첨가유무 및 시멘트의 구성 성분등에 따라 달라지나, 위에 나타난 유동곡선의 형태는 빙햄(Bingham)거동으로 판단되었다. 이는 항복점과 plastic viscosity를 갖는 거동을 말한다.

물/시멘트 비를 40%로 하여 측정된 시멘트 페이스트에서는 석고 존재 유무에 따른 영향을 알 수 없어서, 물/시멘트 비를 35%로 낮추어 수화시간에 따른 전단속도 대한 전단응력을 측정하였다. 그 결과로서 Fig.3과 4에는 물/시멘트 비를 35%로 하여 석고 존재 유무에 따라 수화시간에 따른 유동곡선을 나타내었다.

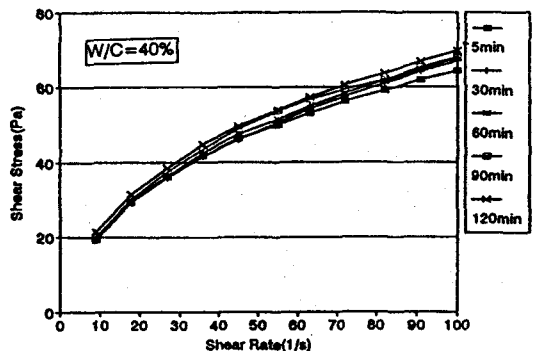


Fig. 1 The flow curve of cement paste after hydration (W/C=40%)

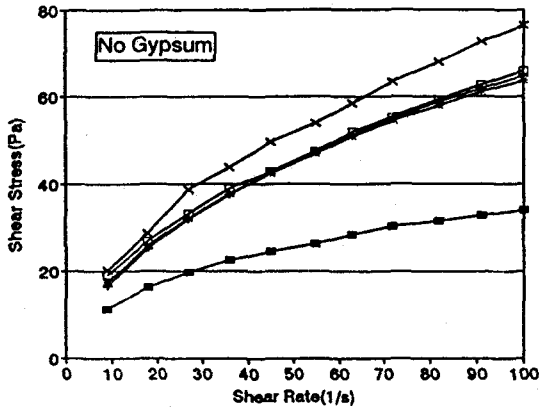


Fig. 2 The flow curve of no gypsum cement paste after hydration(W/C=40%)

Fig.3은 석고가 첨가된 시멘트 페이스트의 유동곡선을 측정함으로써 시멘트 내에 첨가된 석고와 C_3A 가 ettringite를 형성시켜 C_3A 에 의한 수화가 억제되어 수화시간에 따른 전단속도와 전단응력을 측정할 수가 있었다. 그러나 Fig.4는 석고를 제거한 시멘트 페이스트의 유동곡선으로 수화시간 5분에서만 전단속도에 대한 전단응력을 측정할 수 있었다. 이는 접수 30분 이전에 이미 시멘트의 초기수화가 일어났음을 보여주는 것이기도 하였다. 이로써 이미 보고된 바와 같이 석고는 시멘트의 초기수화를 억제하기 위하여 첨가되고 있음을 확인 할 수 있었다.

이에 시멘트에 첨가되는 분산제가 이러한 석고의 존재 유무에 따라 어떠한 영향을 끼치는지 분산제 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 유동곡선을 조사하였다.

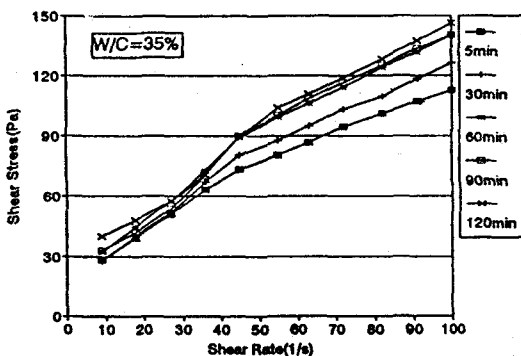


Fig. 3 The flow curve of cement paste after hydration (W/C=35%)

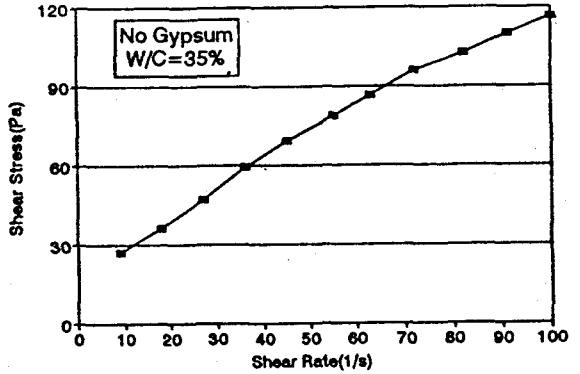


Fig. 4 The flow curve of no gypsum cement paste after hydration(W/C=35%)

Fig.5와 6은 물/시멘트 비를 35%로 하고 분산제 NLG를 시멘트 무게에 대해(이하 wt.%) 0.3를 첨가하여 석고의 존재 유무에 따라 시멘트 페이스트의 수화시간에 따른 전단속도에 대한 전단응력을 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Fig.5는 석고를 첨가한 시멘트에 분산제 NLG를 첨가하여 측정된 유동곡선으로, 각 수화시간에 따라 전단응력의 값이 30~10%씩 증가하는 경향성을 나타내어 약간의 경시변화가 관찰되었다. 그러나 분산제가 첨가되지 않은 물/시멘트 비 35%인 시멘트 페이스트의 유동곡선에 비해 30~5% 정도 낮은 전단응력을 나타내 약간의 분산성을 갖는 것을 볼 수 있었다. Fig.6에 나타낸 석고가 존재하지 않는 시멘트 페이스트에 첨가된 분산제 NLG의 특성은 동일 시멘트

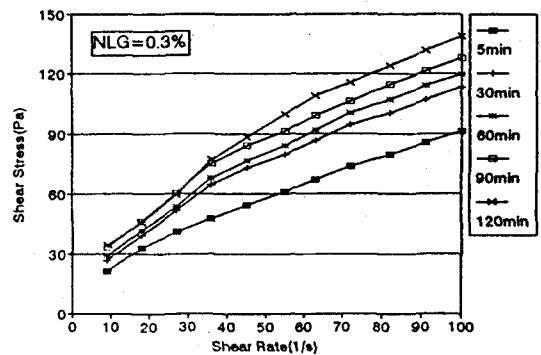


Fig. 5 The flow curve of cement paste in the presence of surfactant NLG(0.3wt%) after hydration (W/C=35%)

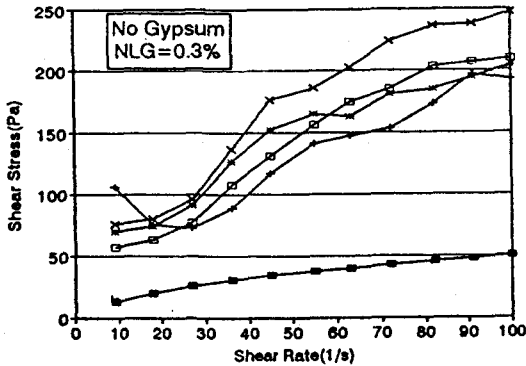


Fig. 6 The flow curve of no gypsum cement paste in the presence of surfactant NLG after hydration (W/C=35%)

에 분산제를 첨가하지 않은 물/시멘트 비 35%인 페이스트의 유동곡선과 비교하였을 때, 측정된 전단응력이 약간의 기복이 있으나 수화시간 120분까지 유동곡선을 측정할 수 있어, 시멘트에 대한 분산성이 있음을 알 수 있었다.

그러나 수화시간 5분의 전단응력 곡선이 크게 나타난 원인은 앞서서도 언급하였듯이 석고의 부재 때문이고, 수화시간 120분 이후까지는 측정할 수 있어 초기 수화 물질에 대한 흡착을 예측할 수가 있었다. 이는 이미 보고된 바와 같이 NLG의 흡착은 CH와 C₃A, C₃S 수화물에 일어난다는 것과 일치하고 있었다.

NLG는 첨가량이 과량일 경우 응결이 되지않는 단점이 있어 최적첨가량을 정확히 잘 지켜야하는 분산제로써, 일반적으로 시멘트 무게의 0.3% 정도가 최적 첨가량으로 알려져 있다.

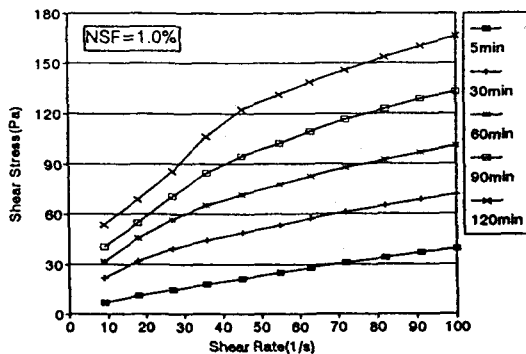


Fig. 7 The flow curve of cement paste in the presence of surfactant NSF(1.0wt%) after hydration (W/C=35%)

Fig.7과 8은 Fig.5와 6의 실험 조건과 동일하게 하고 분산제로서 NSF를 1.0wt.% 첨가하여 측정된 경시변화에 따른 유동곡선 측정결과를 나타낸 것이다.

Fig.7은 석고를 첨가한 시멘트 페이스트에 분산제 NSF를 첨가하였을 때의 시간에 따른 유동곡선을 나타낸 것이다. 수화시간 5분과 60분의 전단응력은 물/시멘트 비 35%인 페이스트에서 측정된 값의 1/4, 1/2에 불과하여 시멘트 페이스트에 대한 수화시간 초기의 분산성이 좋았지만 이후의 수화시간에서는 측정값이 증가하여 시간에 따른 경시 변화가 약 50% 정도로 매우 크게 나타났다. 이와 같이 경시변화가 큰 이유는 NSF의 흡착이 C₃A, C₄AF, C₃S에 일어나고 시멘트에 존재하는 석고는 NSF에 흡착하여 이들의 흡착을 방해하는 것으로 사료되었다.

Fig.8은 석고를 제거한 시멘트에 분산제 NSF를 첨가한 시멘트 페이스트의 시간에 따른 전단속도에 대한 전단응력을 나타낸 것이다. 물/시멘트 비 35%인 페이스트 보다 분산성이 좋은 것은 물론이고, 40%로 한 시멘트 페이스트의 측정값보다 수화시간 5분, 120분의 측정값을 제외하고는 매우 유사하여 분산성이 우수함을 알 수 있었다. 동일 조건에서 석고를 첨가시킨 시멘트를 사용한 페이스트의 측정 결과값보다 모든 수화시간에서 90% 이상 낮은 전단응력값이 나타나 분산성이 우수하였고, 수화시간 5분을 제외하고는 경시변화도 거의 나타나지 않았다. 이는 NSF의 C₃A에 대한 흡착능으로 초기 수화물인 C₃A의 수화가 억제되었고 이후에 C₄AF와 C₃S에도 차례로 흡착하기 때문으로 판단되었다. 이는 이미 보고된

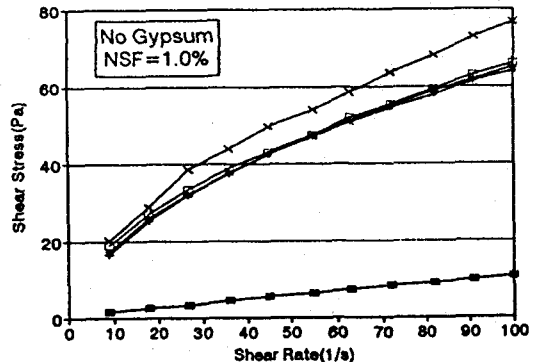


Fig. 8 The flow curve of no gypsum cement paste in the presence of surfactant NSF(1.0wt. %) after hydration (W/C=35%)

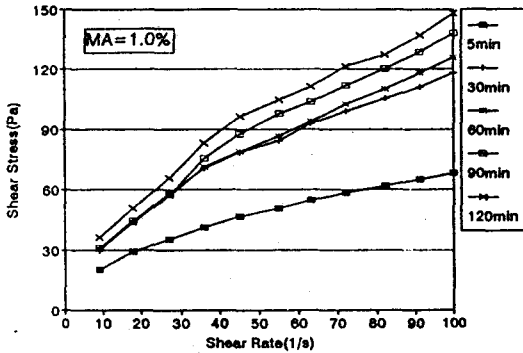


Fig. 9 The flow curve of cement paste in the presence of surfactant MA(1.0wt%) after hydration (W/C=35%)

바와 같이 NSF의 흡착이 C_3A 와 C_4AF 이후에는 C_3S 에도 일어나고 있음과 일치한다.

Fig.9와 10에는 분산제로 서방성 물질인 합성 MA를 첨가하여 석고 존재 유무에 따라 시간에 따른 전단속도에 대한 전단응력을 측정된 결과를 나타내었다.

Fig.9는 석고를 첨가한 시멘트에 서방성 물질인 합성 MA를 첨가하여 측정된 유동곡선을 나타낸 것이다. 이를 분산제를 첨가하지 않은 물/시멘트 비 35%인 페이스트의 유동곡선과 비교하였을 때 측정된 전단응력 값이 수화시간 5분에서 50% 정도 작았을 뿐 그 외의 수화시간에서는 크게 차이가 나지 않았다. 이와 같이 수화시간 5분의 전단응력 측정값이 분산제를 사용하지 않은 물/시멘트 비 35%인 페이스트의 측정값보다 크게 작다고함은 석고의 수화가 일어나지 않음을 나타내는 것으로 이는 석고의 존재시 나타나는 MA의

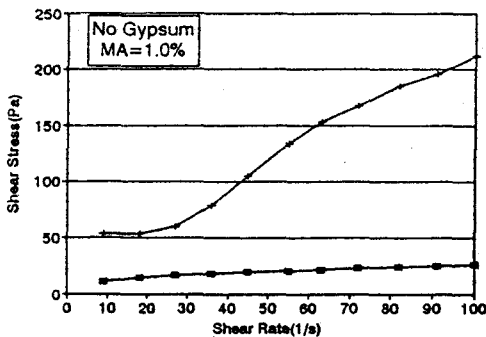


Fig. 10 The flow curve of no gypsum cement paste in the presence of surfactant MA(1.0wt%) after hydration (W/C=35%)

흡착 거동은 석고에 우선함을 알려주는 것이었다.

Fig.10의 석고를 제거한 시멘트를 사용하여 측정 한것 역시 분산제를 사용하지 않은 물/시멘트 비 35%인 페이스트가 수화시간 5분에서만 측정가능 했던것과 비교하여 MA는 약간의 분산성으로 인해 수화 시간 30분까지 전단응력의 측정이 가능하였다. 이는 분산제를 첨가하지 않은 동일 시멘트의 물/시멘트 비 35%인 페이스트의 유동곡선이 수화시간 5분에서만 측정가능 하였던 결과와 비교하였을 때, MA의 흡착이 소량이나마 C_3A 에 흡착하고 있음을 알 수 있었다.

Fig.11과 12는 NSF와 MA를 8:2의 비율로 하여 1.0 wt.% 첨가하여 석고 존재 유무에 따라 시간에 따른 전단속도에 대한 전단응력을 나타내었다

Fig.11은 석고의 존재시 분산제 NSF와 MA를 혼합하여 첨가하여 시간에 따라 전단속도에 대한 전단응력을 측정된 것이다. 물/시멘트 비 35%인 페이스트와 비교하였을 때는 물론 물/시멘트비 40%인 페이스트와 비교해 수화시간 5분에서는 50%, 30분에서는 30%, 60분에서는 15% 정도로 전단응력의 크기가 작았고, 각 수화시간에 따라 약 20% 정도의 경시 변화를 보였다. 전단응력의 크기가 작은 것은 NSF의 C_3A , C_4AF , C_3S 에 대한 흡착력 때문이고, 경시변화는 NSF와 MA의 석고에 대한 우선적인 흡착력 때문으로 판단되었다.

Fig.12는 Fig.11과 동일한 실험조건에서 석고를 제거한 시멘트 페이스트의 경시변화에 따른 전단속도와 전단응력과의 관계를 나타낸 것이다. 석고가 존재하지 않은 관계로 초기 5분의 전단응력이 가장 낮게 측정되

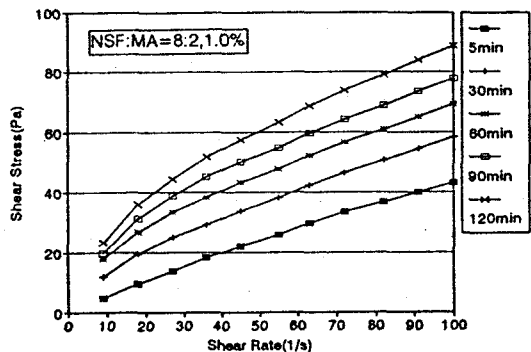


Fig. 11 The flow curve of cement paste in the presence of surfactant NSF:MA=8:2(1.0wt%) after hydration (W/C=35%)

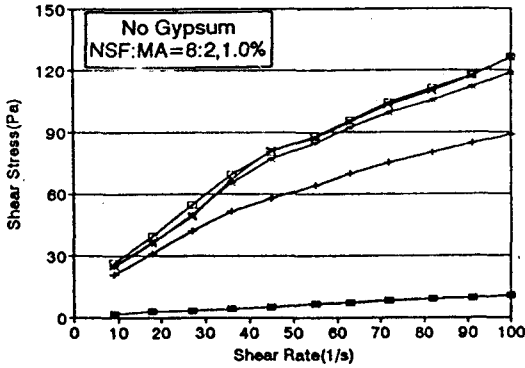


Fig. 12 The flow curve of no gypsum cement paste in the presence of surfactant NSF:MA=8:2(1.0wt%) after hydration (W/C=35%)

었는데 이는 NSF와 MA의 C₃A에 대한 흡착능이 더해졌기 때문으로 사료되었다. 수화시간 30분 이후의 측정값은 석고 첨가시 보다 약 30%정도 큰 값을 나타내지만 이후의 시간에서는 경시변화가 거의 일어나지 않았다. 이는 NSF의 C₄AF에 대한 흡착능을 MA가 방해하여 C₄AF의 수화가 일어난 것으로 예측되었다.

3. 2. Ca²⁺ 및 SO₄²⁺량의 결정

Ca²⁺는 EDTA로 적정하여 시멘트의 량에서 CaO의 량으로 환산하였으며, SO₄²⁺는 BaSO₄로 증량분석하여 SO₃의 량으로 환산하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

분산제가 포함된 과량의 물에 각각의 시멘트를 넣어 10분 정도 교반하여 여과시킨 후 CaO의 량과 SO₃의 량을 각각 결정하였다. 석고가 첨가되는 일반적인 OPC의 CaO 측정량은 3.808 wt.%임에 반하여 석고를 제거한 시멘트는 4.396 wt.%로 약 15% 많은 량을 나타냈다. 이는 석고가 존재할 경우 C₃A와 반응하여 ettringite를 형성하였기 때문에 여과되어 나온 CaO의 량이 석고를 제거한 시멘트 보다 더 적은 량을 보인 것으로 예측할 수 있었다.

분산제 NSF를 1.0 wt.% 사용하였을 때 측정된 CaO의 량은 석고가 첨가되는 일반적인 시멘트인 경우 NSF는 우수한 분산력 때문에 시멘트 페이스트의 분산을 원활히 하여 Ca²⁺에의 흡착이 증가하여 CaO의 량이 3.306 wt.%이 되었다고 판단 되었다. 석고를 제거한 시멘트인 경우 NSF의 우수한 분산력과 동시

Table 3. Amounts of CaO and SO₃ in the Presence of Surfactants

Surfactants	Comp.		SO ₃ (wt.%)
	CaO(wt.%)		
	General	No gypsum	
OPC	3.808	4.396	1.691
NSF	3.306	4.236	1.657
MA	3.728	4.318	1.669
NSF:MA=8:2	3.436	4.280	1.643

에 석고와 반응하는 C₃A가 NSF에 흡착하였기 때문에 CaO의 량이 4.236 wt.%로 동일 시멘트 OPC 보다 약 40% 정도 작게 나타났다.

서방성 물질인 합성 MA를 1.0 wt.% 첨가하여 석고를 첨가한 시멘트에서 측정된 CaO의 량은 3.728 wt.%로 나타나 MA의 흡착이 Ca²⁺에 대한 흡착 보다 는 석고에 대한 흡착이 우선적임을 예측 할 수 있었다. 석고를 제거한 시멘트에서 측정된 CaO의 량은 분산제를 첨가하지 않은 동종의 시멘트 페이스트에서 측정된 량보다 약 18%가 적은 4.318 wt.%로 나타나 MA의 흡착이 C₃A에 소량 흡착하는 것으로 판단 할 수 있었다. 따라서 MA의 흡착은 석고의 존재 유무에 많은 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

NSF와 MA를 8:2의 비율로 1.0 wt.% 혼합하였을 때, 석고가 존재하는 시멘트에서는 MA의 분산력 저하와 석고에 대한 흡착 그리고 NSF의 C₃A에 대한 흡착력 때문에 OPC에서 측정된 값 보다 약 10% 작은 3.436 wt.%로 나타났지만 석고를 제거한 시멘트에서는 NSF와 MA의 C₃A에 대한 흡착력 때문에 CaO의 량은 4.280 wt.%로 나타났다.

여과되어 나온 SO₃량은 석고가 첨가되는 일반적인 시멘트에서만 측정을 한 것이다. 분산제를 넣지 않은 OPC의 SO₃ 측정량은 1.691 wt.%로 나타났다. 분산제 NSF를 사용하였을 때는 OPC에 비해 약 2.01% 정도 적은 량인 1.657 wt.%로 나타났는데 이는 NSF의 C₃A와 석고에 대한 흡착 때문으로 사료 되었다.

MA를 첨가하였을 때 여과되어 나온 SO₃의 량은 OPC에 비해 약 1.49% 정도 적은 1.669 wt.%가 측정되었는데, 이는 MA의 흡착이 석고에 우선적으로 일어나고 C₃A에도 소량 흡착 때문으로 예측할 수 있었다. NSF와 MA를 8:2의 비율로 혼합하였을 때는 NSF의 C₃A에 대한 흡착과 MA의 석고에 대한 작용

능이 더해져서 SO_3 의 량이 가장 작은 1.643 wt.%로 나타났다.

석고가 첨가되는 일반적인 OPC를 사용하여, 분산제 NLG를 첨가한 시멘트 페이스트의 수화거동은 분산제를 첨가하지 않은 시멘트 페이스트와 비교하였을 때 분산제를 넣지 않은 시멘트 페이스트보다 약간의 분산성이 있었고, 수화시간에 따라 pH와 Ca^{2+} 의 량은 증가하고 SO_4^{2-} 의 량은 감소하는 것으로 알려졌다. 이는 NLG가 주로 CH와 C_3A , C_3S 수화물에 주로 흡착하기 때문으로 보고하고 있다.

4. 결론

1. 시멘트 분산제로 사용되는 Lignosulfonate의 수화거동은 석고 존재 유무에 따른 시멘트에 따라 큰 차이가 없었다.

2. 시멘트 분산제인 Naphthalene formaldehyde sulfonate salts의 분산거동은 시멘트 성분인 C_3A 에 흡착하여 초기 수화를 지연시켰을 뿐 아니라 분산성 유지능도 우수하였다. 그러나 석고가 첨가되어질 경우 수화시간에 따른 전단응력의 증가 비가 50% 이상을 나타내 경시변화가 큰 것으로 나타났다.

3. 서방성 물질인 합성 MA는 석고가 존재하는 시멘트에서는 접수 초기에 석고에 우선적으로 흡착하고, C_3A 에는 소량 흡착하여 분산에 기여하는 정도가 낮은 것으로 나타났다.

4. Naphthalene formaldehyde sulfonate salts와 서방성 물질인 합성 MA를 8:2의 비율로한 분산제는 석고가 존재하는 시멘트 페이스트에서는 NSF의 흡착능과 MA의 석고에 대한 흡착능이 가해져서 분산능과 분산성 유지능이 우수하였다.

<참고 문헌>

- P. J. Anderson, A. Kumar, D. M. Roy and D. Wolfe-Confer, *Cement and Concrete Research*, 16, 255 (1986).
- I. Soroka and M. Abayneh, *Cement and Concrete Research*, 16, 495 (1986).
- W. G. Piasts, Z. Sawicz, J. Piasta, *Cement and Concrete Research*, 19, 217 (1989).
- M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon and R. Kondo, *Cement and Concrete Research*, 11, (1981).
- M. Collepardi, S. Mono and C. Moriconi, *Cement and Concrete Research*, 6, 431 (1979)
- H. Olmez and E. Erdem, *Cement and Concrete Research*, 19, 377 (1988).
- U. Hiroshi, A. Shunsuke, S. Tokuhiko and S. Asisuke, *Cement and Concrete Research*, 22, 1115 (1992).
- K. Mitsuo, Y. Toshio and Y. Yasuo, *セメント・コンクリート*, 47, 196 (1993).
- P. F. G. Banfill and D. C. Saunders, *Cement and Concrete Research*, 11, 363 (1981).
- S. Grzeszczyk, L. Kucharska, *Cement and Concrete Research*, 20, 165 (1990).
- S. Minrru, I. Junich, *ACI Material Journal*, July-August, 323 (1992).
- M. Michaux, R. Oberste-Padtberg, C. Defosse, *Cement and Concrete Research*, 16, 921, (1986).
- S. Grzeszczyk, L. Kucharska, *Cement and Concrete Research*, 20, 166 (1990).
- D. M. Roy and K. Asaga, *Cement and Concrete Research*, 10, 39 (1980).
- 노재성 외 4인, 한국화학공학회, 추계 학술발표회 논문 초록집, 37 (1994)
- 노재성 외 4인, *J. of Korean Ind & Eng. Chemistry*, 6(2), 230, (1995)
- J. P. J. Chang, *Cement and Concrete Research*, 18, 911 (1988).
- 윤재환, *포틀랜드시멘트 및 콘크리트*, 24(1989).
- M. R. Rixom, *Chemical Admixtures for Concrete*, E. B. F. N. SPON LTD, 19 (1978).
- R. Lapasin, A. Papo, S. Rajgelj, *Cement and Concrete Research*, 13, 349 (1983).
- P. F. G. Banfill, *Magazine of Concret Research*, 43, 13 (1991).
- M. Michaux, R. Oberste-Padtberg, C. Defosse, *Cement and Concrete Research*, 16, 927 (1986)