

시멘트의 특성과 사용 온도가 모르터의 물성에 미치는 영향

강석화, 김원기*, 박동철, 손명수

동양중앙연구소 건설재료연구실

에서 응결, 유동성, 강도 및 수화 발열 특성으로 검토하였다.

1. 서론

포틀랜드 시멘트의 화학성분(클링커 중의 구성광물의 양과 반응성, 석고의 존재형태와 양, 기타 미량성분의 양 등), 분말도, 입도분포 등과 사용하는 환경조건(사용처, 대기조건 등)에 따라 콘크리트의 물성(응결특성, 유동특성, 강도특성 등)이 달라진다. 일반적으로 시멘트의 28일 강도가 높을수록 콘크리트의 강도도 높으나, 여름철에 제조하는 레디믹스트 콘크리트에 있어서는 시멘트의 강도가 높더라도 7일-28일 강도 발현이 낮거나, 28일 강도가 낮은 경우가 나타나고 있다. 이것은 온도가 높으므로 초기 재령에서 시멘트의 반응이 지나치게 촉진되는 동시에 콘크리트의 일정한 반죽질기를 얻는데 필요한 단위수량이 증가하기 때문이다. 따라서 시멘트 제조사 측면에서 온도의 영향을 적게 받는 시멘트의 특성을 조사하여 하절기 콘크리트에 적합한 시멘트를 제조할 필요가 있다. 특히, 하절기의 경우는 시멘트 중 클링커의 반응성은 높아지지만 석고의 반응성은 그 존재 형태에 따라 오히려 감소되는 경우가 있고, 분쇄 공정에서 석고의 탈수문제, 수송시의 풍화 및 응집문제 등 복잡한 품질 문제도 나타나고 있다.

본 연구에서는 클링커에 천연이수석고와 천연무수석고를 혼합 분쇄하여 SO₃ 함량, 무수석고 치환율 및 비표면적을 다르게 제조한 시멘트를 사용하여 콘크리트의 물성에 미치는 시멘트의 분쇄 조건과 사용 온도의 영향을 여러 가지 조건으로 혼합한 시멘트 페이스트와 모르터

2. 사용 재료 및 실험 방법

2.1 사용 재료

본 실험에 사용한 클링커는 실제 시멘트 킬른에서 소성한 것으로 jaw crusher를 이용하여 3.36mm 이하로 조분쇄하였다. 석고는 천연이수석고와 천연무수석고를 사용하였으며 건조 후 3.36mm 이하로 조분쇄하였다. 시멘트 분쇄 공정에서 이수석고는 모두 반수석고 이상으로 탈수된다고 가정하여 천연이수석고를 140℃에서 12시간 동안 열처리하였다.

클링커와 석고의 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

혼화제로는 레디믹스트 콘크리트 공장에서 가장 많이 사용하고 있는 리그닌설포산의 칼슘염이 주성분인 리그닌계 감수제(이하 CLS)를 사용하였다.

2.2 실험변수와 배합비

변수로는 시멘트의 SO₃ 함량, 이수석고에 대한 무수석고 치환율, 시멘트의 비표면적이며, SO₃ 함량은 1.9~2.7%, 무수석고 치환율은 0~80%, 그리고, 비표면적은 3,300±50 cm²/g과 3,600±50cm²/g으로 하였다. 이것을 Table 2에 나타냈으며 총 19종의 시멘트를 시험실용 볼밀(stoneware mill)에서 분쇄하였다.

Table 1. Chemical composition of clinker and calcium sulfates

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Ig.loss	f-CaO
clinker	21.54	5.46	3.22	63.50	3.53	0.23	1.06	0.09	0.30	0.15	0.66	1.16
natural dihydrate*	1.62	0.373	0.16	34.19		50.38					12.30	
natural anhydrite	0.50	0.15	0.05	39.07		56.90					2.5	

* heat-treated at 140℃ for 12 hours

Table 2. Experimental parameters

substitution of anhydride(%) total SO ₃ (%)	0	20	40	60	80
1.9	6○		10○		
2.1	7○		11◎		
2.3	1◎	2○	3◎	4○	5◎
2.5	8○		12◎		
2.7	9○		13◎		

○ : Blaine specific surface area 3,600cm²/g
 ◎ : Blaine specific surface area 3,300cm²/g and 3,600cm²/g

Table 3. Experimental conditions of mortar

condition	W/C(%)	flow(%)	addition of water reducer	temperature of cement and sand(°C)	temperature of mortar after mixing(°C)
K	48.5	110±5	×	20	19-20
LF			×		
LAF			○		
HF			×	60	37-38
HAF			○		

* Dosage of water reducer(calcium lignosulfonate) : 0.3% by cement weight

2.3 시멘트 모르터의 혼합조건

본 실험에서 사용한 각 실험조건을 Table 3에 나타내었다. 실험 조건에서 K는 KS L 5105에 규정된 조건으로(W/C=48.5%) 실험한 경우이며 F조건은 모르터의 플로우를 110±5로 일정하게 W/C를 조정해서 한 조건이며, L과 H는 모르터 온도 조건으로 각각 19~20, 37~38°C로 한 조건이고, A는 분산제를 시멘트 무게에 대하여 0.3% 첨가한 조건이었다. 즉 LAF는 레드믹스트 콘크리트 공장에서 봄, 가을에 해당하는 조건이며 HAF는 여름철에 해당하는 조건으로 가정하여 실험하였다.

2.4 제조 시멘트의 분석 및 물성 시험

제조한 시멘트는 DTA로 석고 구별 정량을 실시하였으며, Blaine 장치를 사용하여 비표면적을 측정하였으며 air jet sieve로 44µm과 88µm 체 잔분을 측정하였다. 또한, 각 시멘트 별로 KS L 5102 및 5103에 따른 방법으로 각각 표준 주도와 응결 시간을 측정하였다. 모르터의 각 혼합 조건에서 플로우와 W/C를 측정하였으며 KS L 5105에 준한 방법으로 압축강도 측정용 공시체를 제작하여 재령 3, 7, 28일 후 강도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 제조 시멘트의 분석 결과

실험실에서 분쇄한 19종의 시멘트의 석고 구별 정량, 비표면적, 44µm, 88µm 잔분을 Table 4에 나타내었다. 시멘트 내에 존재하는 석고의 존재 형태별 정량 분석 결과, 이수석고는 거의 남아 있지 않고 대부분 반수석고, 가용성 및 난용성 무수석고로 존재함을 알 수 있었다. 여기서 가용성 무수석고는 총 SO₃에서 클링커, 이수, 반수, 난용성 무수석고 중의 SO₃를 제외한 이론적인 값이다.

시멘트중의 석고의 존재 형태는 물-시멘트계에서 석고의 용해도에 영향을 끼치며 시멘트-물 계에서 석고의 용해량에 따라 시멘트의 초기 응결 및 유동성이 크게 좌우된다고 알려져 있다¹⁻²⁾. 클링커의 반응성이 높을 경우에는 ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 생성에 의한 수화 지연 효과도 커야 하므로 석고의 용해량이 함께 높아야 한다. 반면, 클링커의 반응성이 낮은 경우, 석고의 용해량도 낮아야 하며, 만약 석고의 용해량이 많으면 ettringite 생성에 필요한 양보다 과잉의 석고가 용액 중에 존재하게 되므로 이들이 다시 이수석고로 석출되면서 위응결을 일으켜 유동성을 악화시킨다고 알려져 있다. 물-시멘트 계에서 석고의 용해량에 영향을 끼치는 것은 석고의

Table 4. Results of quantitative distinction analysis of calcium sulfate in cements

No.	total SO ₃ (%) ¹⁾	quantative distinction analysis(SO ₃ %)				Blaine surface area (cm ² /g)	Residue(%)	
		dihydrate ²⁾	hemihydrate ²⁾	soluble anhydrite ³⁾	natural anhydrite ⁴⁾		44μm	88μm
1	2.29	0.13	1.60	0.33	0	3,529	15.12	0.58
2	2.23	0.10	1.01	0.45	0.44	3,581	13.65	0.58
3	2.25	0.11	0.75	0.52	0.87	3,529	13.80	0.48
4	2.27	0	0.29	0.46	1.29	3,508	11.73	0.56
5	2.27	0	0	0.35	1.69	3,613	11.06	0.33
6	1.89	0.11	1.45	0.10	0	3,616	13.98	0.70
7	2.05	0.14	1.53	0.38	0	3,645	14.33	0.62
8	2.45	0.17	1.91	0.37	0	3,662	15.55	0.94
9	2.63	0.14	2.17	0.32	0	3,692	17.64	1.10
10	1.94	0	0.45	0.55	0.71	3,633	12.43	0.40
11	2.14	0	0.76	0.36	0.79	3,571	13.52	0.45
12	2.51	0	0.91	0.42	0.95	3,643	13.12	0.53
13	2.70	0	1.13	0.30	1.04	3,611	14.18	0.80
1 ³⁾	2.28	0	1.87	0.18	0	3,292	22.8	4.80
3 ³⁾	2.35	0	0.74	0.51	0.87	3,303	20.9	2.85
5 ³⁾	2.29	0	0.23	0.14	1.69	3,345	17.6	1.89
10 ³⁾	2.13	0	0.65	0.46	0.78	3,260	20.3	3.17
11 ³⁾	2.53	0	0.73	0.73	0.96	3,280	21.2	3.66
12 ³⁾	2.71	0	0.67	0.78	1.04	3,277	20.4	3.66

1) total SO₃(%) in cement by XRF analysis

2) results by DTA

3) calculated value : 1)-0.23(SO₃ in clinker)-2)-4)

4) addition amount in cement mill

5) Blaine surface area 3,300cm²/g

첨가량, 시멘트 분쇄후 석고의 존재 형태, 물-시멘트 계의 온도, 그리고 첨가되는 유기 혼화제의 종류 등이 있는데³⁻⁴⁾ 이들이 본 실험의 결과에 영향을 끼칠 것으로 예측되었다,

3.2 응결 특성에 미치는 영향

시멘트 중의 SO₃ 무수석고 치환량 및 비표면적이 응결 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 시멘트의 표준 주도와 응결 시험 결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

주도는 비표면적이 작은 시멘트 군이 비표면적이 큰 시멘트 군보다 낮은 값을 나타내었다. 또한, 무수석고 치환율의 영향을 보면, 주도는 비표면적이 낮은 시멘트 쪽에서는 큰 차이가 없으나 비표면적이 높은 시멘트 쪽에서는 치환율 60%까지 서서히 감소하다가 그 이후에 갑자기 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 클링커 성분(특히 C₃A)의 반응성과 석고의 용해량 관계에 기인하는 것으로 생각되었다. 즉, 동일한 클링커로 제조한 시멘트의 비표면적이 높을수록 반응성도 높기 때문에 용액 내의 석고의 용해량, 즉 SO₄²⁻ 이온 농도도 증가되어야 하나,

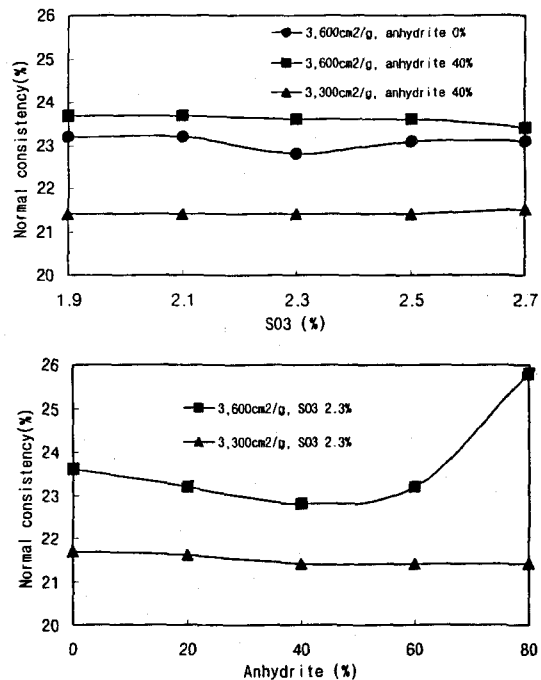


Fig. 1 Normal Consistency of cement pastes

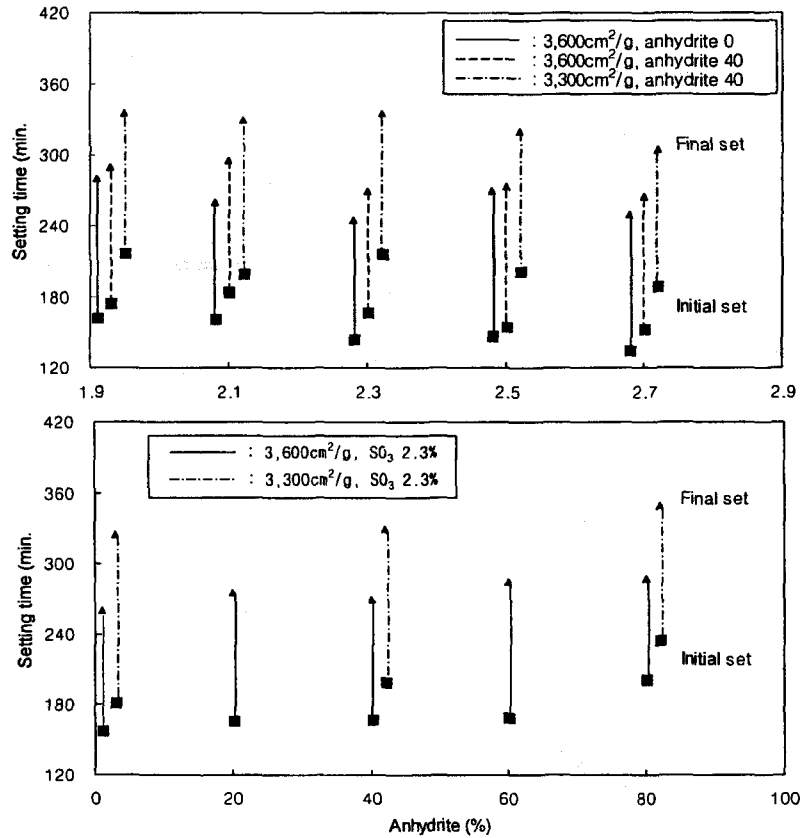


Fig. 2 Setting time of cement pastes

무수석고의 치환율이 60% 이상인 경우 용해도가 감소하기 때문에 SO₄²⁻ 이온 농도가 부족하게 되므로 수화 지연과 초기 유동성 확보에 필요한 에트린자이트의 생성량이 부족하게 되어 주도가 상승한 것으로 생각되었다¹⁻³⁾. 따라서, 시멘트 분쇄시 석고의 탈수로 생성된 반수석고에 의한 위응결 현상을 억제하기 위하여 무수석고를 첨가하는 경우 클랑커의 반응성과 분쇄시 탈수 정도를 고려하여 그 첨가량을 정할 필요가 있다⁹⁾.

응결시간에 있어서는 비표면적이 낮을수록 지연되나 SO₃나 무수석고 치환량의 영향은 크지 않았다.

3.3 수화발열 특성

시멘트 중의 SO₃, 무수석고 치환율, 비표면적 변화와 온도에 따른 각 시멘트의 미소 수화 발열량을 측정하였다.

Fig. 3은 SO₃ 함량을 2.3%로 고정시키고 무수석고 치환율과 비표면적을 변화시킨 시멘트의 23℃에서의 수화 발열 곡선이다. 비표면적이 낮을수록 유도기가 더 길고 2차 피크의 최대값이 낮아지는 경향을 나타내었다. 또한 무수석고

치환율의 영향은 비표면적이 낮은 경우에는 치환율이 증가할수록 유도기가 길어지지만 비표면적이 높은 경우 치환율 80%에서 유도기가 단축되는 결과를 나타내었다. 이것은 시멘트의 비표면적이 증가할수록 SO₄²⁻의 농도도 함께 증가해야 하나 용해도가 낮은 무수석고의 양이 증가하였기 때문으로 생각되며, 앞의 주도 실험결과와 일치하고 있다.

Fig. 4는 30℃에서 미소 수화 열량을 측정한 결과를 나타낸 것으로 23℃의 결과에 비해 비표면적과 SO₃에 따른 유도기의 차이는 크지 않았고 가장 큰 차이를 나타낸 것은 비표면적에 따른 1차 피크의 면적이었다. 비표면적의 높을수록 1차 피크 면적이 증가하여 초기의 수화반응이 활발하다는 것을 확인할 수 있었는데 이러한 특성은 모르터나 콘크리트에서 초기의 유동성에 영향을 끼칠 것으로 생각되었다. 또한 유도기가 짧아지고 2차 발열 피크가 크게 증가하므로 유동성 손실도 커질 것으로 예측되었다.

3.4 유동성에 미치는 영향

19종의 시멘트에 대하여 각 실험 조건에서 모

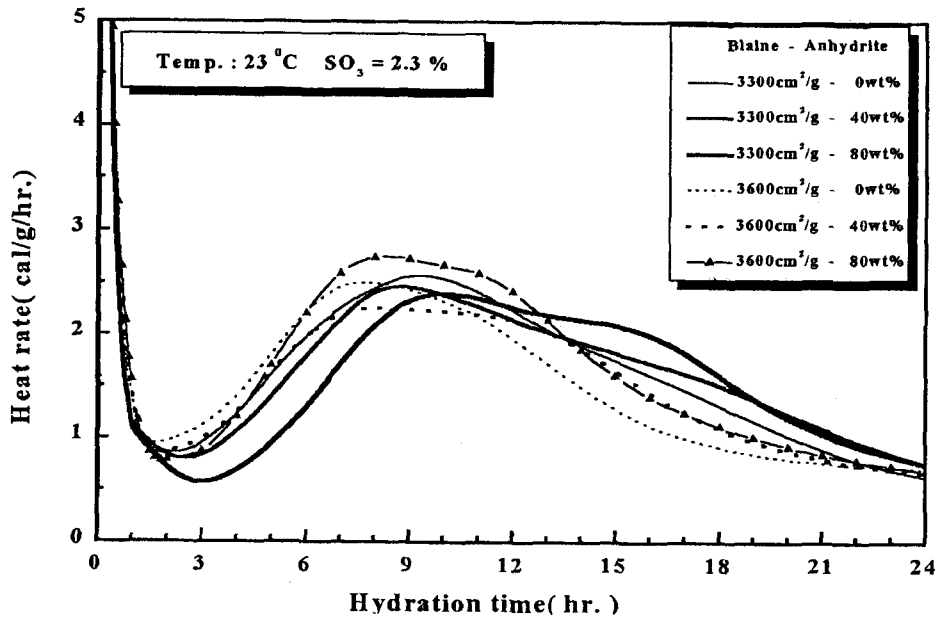


Fig.3 Heat evolution rate curves of cements at 23°C

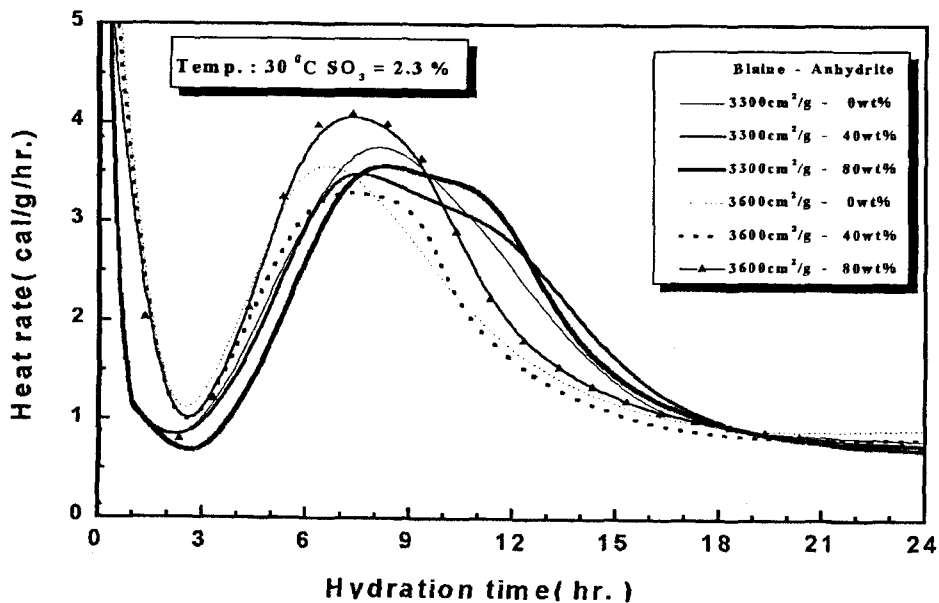


Fig.4 Heat evolution rate curves of cements at 30°C

르터의 유동성을 측정하였다. K조건에서는 플로우의 변화를, LF, LAF, HF, HAF 조건에서는 일정한 플로우를 나타내는데 필요한 W/C의 변화를 측정하였으며 혼화제 첨가 유무에 따른 감수율의 변화, 상온과 고온에서의 유동성의 변화 등을 검토하였다.

우선, K조건에 있어서 모르터의 플로우 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 플로우에 가장 큰 영향을 끼치는 것은 비표면적으로 비표면적이 낮을수록 높은 값을 나타내었으며 유사한 비표면적 범위에서는 SO_3 함량이 증가할수록

감소하는 경향을 나타내나 비표면적에 비해서는 크지 않았다. 한편, 비표면적이 높은 시멘트에서 무수석고 치환율이 40% 이상에서는 플로우의 감소 현상이 나타나나 비표면적이 낮은 시멘트에서는 이러한 경향이 관찰되지 않았다. 이것은 본 실험에서 사용한 클링커의 반응성에 따라 최적의 유동성을 나타내는 석고의 용해도 범위가 존재하는데 SO_3 의 함량이 증가하여 용해도가 일정 이상이면 반수석고가 이수석고로 석출되면서 위응결 경향에 의한 유동성의 감소가 나타난다고 생각되었다¹⁻²⁾. 반면, 난용성인

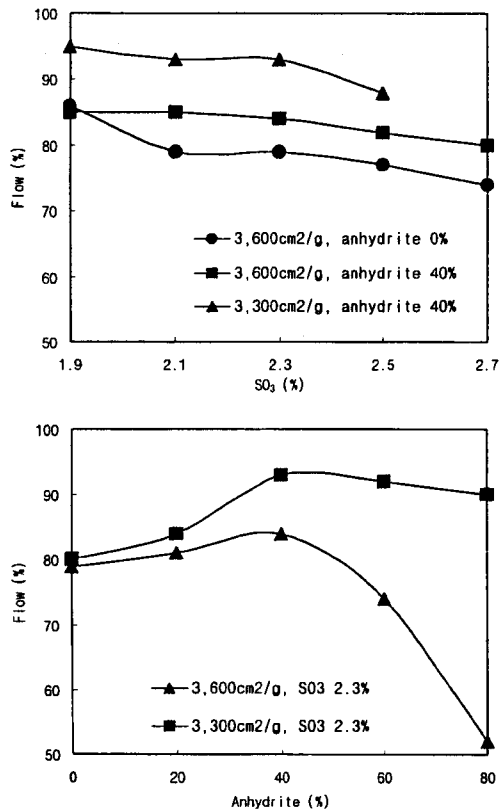


Fig.5 Mortar flows of cements with same W/C at 20°C

무수석고의 치환율이 40% 이상이 되면 석고의 용해도가 떨어져 용액 중 석고의 농도는 감소하게 되는데 상대적으로 비표면적이 낮은 시멘트보다는 비표면적이 높은 시멘트의 반응성이 높으므로 유동성이 급격하게 감소하는 것으로 생각되었다^{1,2,6)}.

20°C에서 플로우 110±5%를 얻는데 필요한 모르타의 W/C를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. CLS의 첨가에 따라 일정한 플로우를 얻는데 필요한 W/C가 감소하는 경향을 보이고 있다. 그 감소 경향(감수율)은 비표면적이 높은 경우보다 낮은 경우 더 커지는 것으로 나타났다. Nawa 등은 시멘트에 감수제를 첨가하여 감수제의 흡착량과 분산성을 검토한 결과 시멘트의 단위표면적당 감수제의 흡착량은 유사하지만 비표면적이 높을수록 절대 흡착량이 증가하므로 용액에 잔존하는 감수제는 감소하게 된다고 하였다. 또한 감수제와 같은 화학 혼화제는 대부분 시멘트 클링커 구성 광물 중 C₃A, C₄AF와 같은 알루미늄에이트상에 주로 흡착되므로 클링커 광물의 대부분을 차지하는 실리케이트 상의 분산을 위해서는 알루미늄에이트상에 대한 포화 흡착량 이상의 첨가가 필요하다고 하였다⁷⁾.

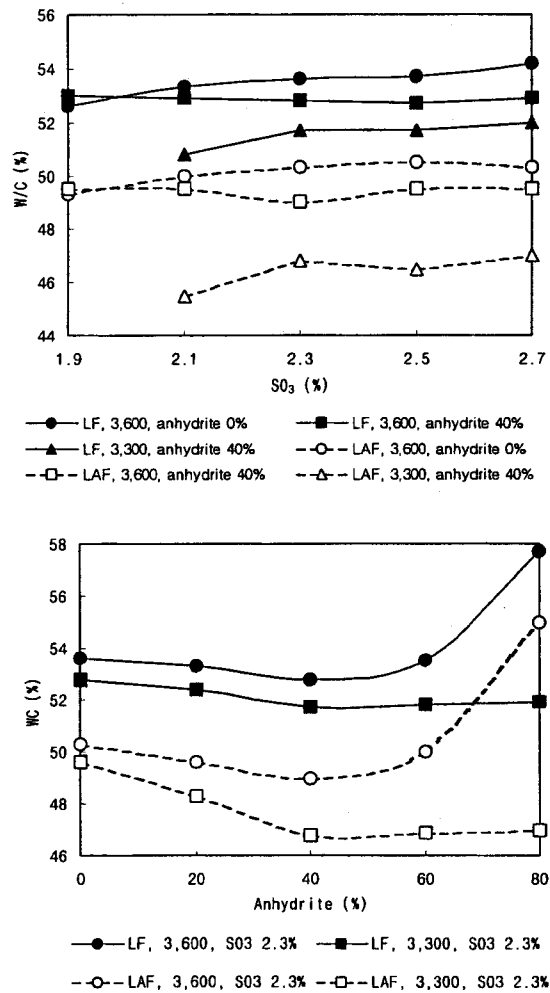


Fig.6 W/C of cement mortars with same flow value at 20°C

따라서, 흡착되지 않고 용액에 잔존하는 감수제가 시멘트에 유동성을 부여하므로 동일한 클링커로 제조한 시멘트에서 비표면적이 낮을수록 유동성에 기여하는 감수제가 용액에 많이 잔존하게 되어 감수 효과가 커진 것으로 생각되었다. 한편, 비표면적이 높은 시멘트에서 무수석고의 치환율 80%에서는 감수제를 첨가하여도 동일한 치환율에서 감수제를 첨가하지 않은 낮은 비표면적의 시멘트보다도 높은 W/C를 나타내었다. Yamada 등은 각종 유기 혼화제 첨가시 석고의 용해도 측정 결과, CLS의 경우 석고의 용해도를 감소시킨다고 하였으며³⁾, Dodson 등에 의하면 무수석고의 경우 CLS 첨가에 의한 용해도 감소가 다른 석고보다 더 큰 것으로 보고한 바 있다⁸⁾. 따라서 이것은 CLS 첨가에 의해 무수석고의 용해도가 급격히 감소하여 CLS 첨가에 의한 유동성 증가 효과가 크게 억제되었기 때문으로 생각되었다⁹⁾.

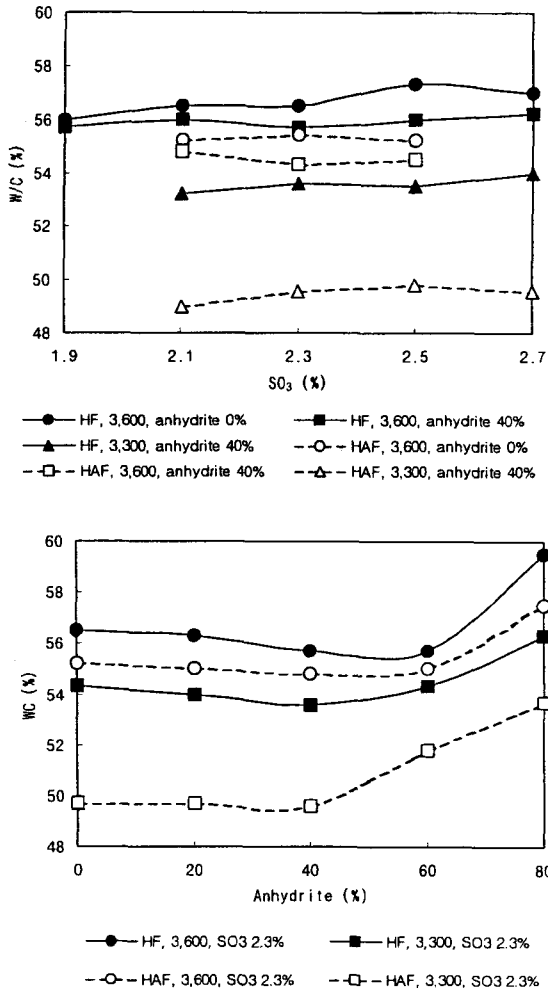


Fig.7 W/C of cement mortars with same flow value at 35°C

모르터의 온도를 35°C 이상으로 높여서 실험한 HF, HAF 조건에서 W/C의 변화를 Fig. 7에 나타내었는데, 20°C에서의 결과보다 W/C가 전반적으로 상승하여 온도 증가에 따라 시멘트 모르터의 유동성이 저하함을 확인할 수 있었다. 특히, 비표면적이 높은 시멘트에서 유동성의 저하 경향이 더 크고, CLS의 감수 효과도 떨어지고 있다. 또한, 비표면적이 낮은 시멘트에서도 무수석고 치환율 60% 이상일 경우 W/C가 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 온도 상승에 따라 시멘트 중 클링커 광물들의 반응성은 증가하지만 석고의 용해도는 감소하므로 유동성이 저하하는 것으로 생각되었다.

따라서 콘크리트의 온도가 높아서 콘크리트의 유동성 저하가 문제로 지적되는 하절기에는 시멘트의 비표면적을 낮게 하는 것이 오히려 바람직하며, 석고의 용해도가 시멘트 중 클링커의 반응성과 조화를 이루도록 할 필요가 있다.

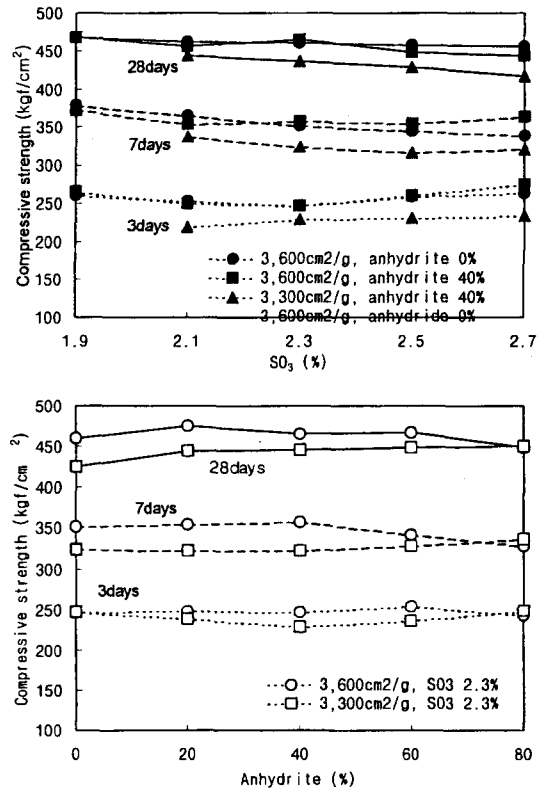


Fig.8 Compressive strength of cement mortars with same W/C at 20°C

본 실험의 클링커에 대해서는 석고의 첨가량이 SO₃ 기준으로 2.3 ~ 2.5% 범위, 천연무수석고의 치환율은 전체 석고에 대하여 40% 이하가 바람직한 것으로 나타났다.

3.6 강도 발현에 미치는 영향

K 조건에서 3, 7, 28일 압축강도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. K 조건에서는 비표면적이 높은 시멘트들이 무수석고 치환율이 80%인 경우만 제외하고 비표면적이 낮은 시멘트들보다 전 재령에서 더 높은 압축강도를 나타내었다. 이것은 W/C는 동일한 반면 시멘트의 반응성은 높기 때문이며, 무수석고 치환율이 80%인 경우에는 모르터의 플로우가 급격히 저하하여 다짐이 불량하였기 때문으로 생각되었다.

Fig. 9는 모르터의 온도 증가와 감수제인 CLS의 효과가 반영된 HAF 조건에서 압축강도의 변화를 나타낸 것이다. 재령 3일이나 7일에서의 초기강도는 비표면적이 높은 시멘트들이 높은 값을 나타내는 반면, 28일 강도는 동등하거나 오히려 낮은 경향을 보이고 있다. 이것은 초기에는 반응성이 높은 시멘트들이 높은 강도를 나타내지만 재령 28일에서는 비표면적이 낮

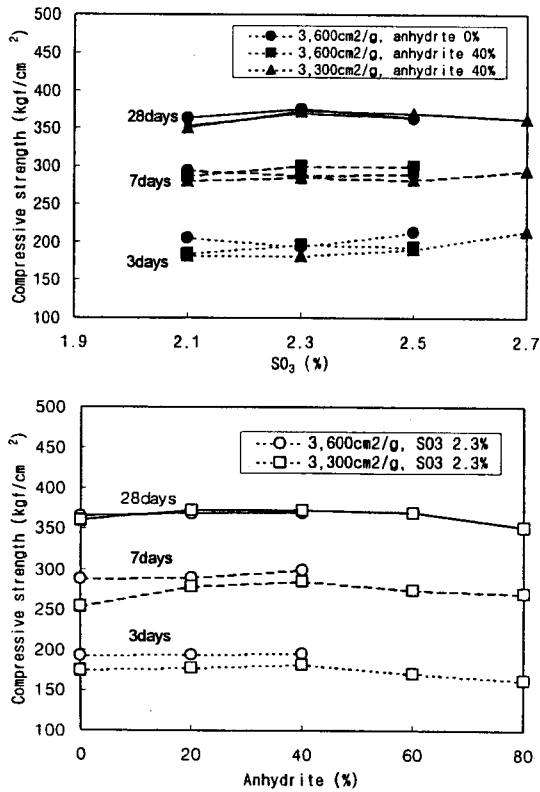


Fig. 9 Compressive strength of cement mortars with same flow and admixture at 35°C

은 시멘트들이 동일한 반죽질기를 얻는데 필요한 W/C가 낮으므로 강도 추이가 역전되는 것으로 생각되었다.

따라서 콘크리트의 온도가 높은 하절기에는 시멘트의 유동성의 저하를 억제할 수 있다면 콘크리트의 강도 저하도 최소화시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 이것을 위해서는 온도가 높고 혼화제를 첨가한 조건에서 시멘트 모르터의 유동성이 높은 조건이 바람직한 것으로 생각되었다. 또한, 시멘트의 응결 지연만을 위한 최소 석고 첨가량 이상의 석고는 수화초기에 용적이 큰 에트링자이트(ettringite)의 생성량을 증진시켜 공극을 메꾸어 주고 C₃S(alite)의 수화를 촉진시켜 초기강도를 증진시키지만 28일 강도는 이러한 초기 재령에서 발달한 미세 구조가 더 이상의 수화 반응과 치밀화를 억제하여 감소시키는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 따라서, 시멘트의 반응성을 낮은 쪽으로 조정할 수 있다면 적절한 유동성을 나타내는 범위에서 석고의 첨가량을 감소시킬 수 있으므로 하절기 콘크리트의 문제점인 28일에서의 강도 증진 부족이나 저하 현상을 억제할 수 있을 것으로 생각되었다. 시멘트의 반응성을 낮은 쪽으로 조정하기 위해서

는 클링커 중의 C₃S나 C₃A, 혹은 알카리의 함량을 적게 하는 방법이 있으나 원료 변경에 따른 경제성 문제, 분쇄성 악화 등이 예상되고 있다. 반면, 시멘트의 비표면적을 낮추는 방법은 분쇄 동력비의 절감, 석고 첨가량의 감소 등의 효과가 예상되어 바람직한 방법이라 생각되었다.

4. 결론

시멘트 중의 SO₃ 함량, 무수석고 치환율 및 시멘트 비표면적을 달리 하고 여러 가지 조건으로 혼합한 시멘트 페이스트와 모르터에 대한 응결, 유동성, 강도 및 수화발열 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 하절기 콘크리트의 품질 문제인 온도 증가에 따른 콘크리트의 유동성 저하를 억제하기 위해서는 시멘트의 비표면적을 낮게 하는 것이 바람직하며, 석고의 용해도가 시멘트 중 클링커의 반응성과 조화를 이루도록 할 필요가 있다.
- 2) 본 실험의 클링커에 대해서는 비표면적 3,300±50cm²/g, 석고의 첨가량은 SO₃ 기준 2.3 ~ 2.5%, 천연무수석고의 치환율은 40% 이하가 바람직하였다.
- 3) 하절기 콘크리트 사용 조건에서 28일 강도의 감수를 막기 위해서는 시멘트의 반응성을 낮추는 것이 바람직하며, 이중 시멘트의 비표면적을 낮추는 방법은 분쇄 동력비의 절감, 석고 첨가량의 감소 등의 효과가 예상되어 경제적으로 유리한 방법이다.

References

1. H. Wolter, "Influence of calcium sulphate form and mixing time on stiffening and setting of cement"(in Ger.), Zement-Kalk-Gips, No.7/89, pp.372~375, 1989
2. B. Samet and S. L. Sakar, "The Influence of C₃A content on the rheology of oversulfated and undersulfated cements",

- World Cement Research and Development
June, pp.76~81 (1997)
3. S. Yamada, "Influence of Water Reducer on the Solubility of Gypsum in Cement"(in Jpn), *Semento Gijyutsu Nenpo*, 28, pp.87~90 (1974)
 4. C. Jolicoeur, M. A. Simard, P. C. Aitcin and M. Baalbaki, "Cement- Superplasticizer Compatibility in High-performance Concrete: the Role of Sulfates, Proceedings from the Half-day Open Presentations of the 4th Semiannual Meeting of the Network of Centres of Excellence on High-Performance Concrete, Toronto, 9-27, (1992)
 5. K. Theisen, "Relationship between gypsum dehydration and strength development in portland cement"(in Ger.), *Zement-Kalk-Gips*, No.10, pp.571~577 (1983)
 6. T. Nawa and H. Eguchi, "Influence of Gypsum State on the Fluidity of Cement"(in Jpn.), *Semento Gijyutsu Nenpo*, 41, pp.46~49 (1987)
 7. T. Nawa and H. Eguchi, "Effect of Sulfate on Adsorption Behavior of Superplasticizer"(in Jpn), *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, No. 43, pp .90~95 (1989)
 8. H. Dodson and T. D. Hayden, "Another Look at the Portland Cement/Chemical Admixture Incompatibility Problem", *Cement, Concrete, and Aggregates*, CCAGDP, Vol.11, No.1, pp.52~56 (1989)
 9. S. A. Farrington and D. Consteiner. "Effects of Cement/Admixture Interactions on the Early Stiffening Tendencies of Portland cement Paste", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 3, 3iii013, Gothenburg, Sweden, June, 2~6 (1997)