1

불산부생 Ⅱ형 무수석고가 시멘트의 수화속도 및 강도에 미치는 영향

이병기* · 김승문 · 노재성 〈충남대 정밀공업화학과〉
황 의 환 〈천안공업전문대 화학공학과〉
임 채 영 〈송학기업(주) 품질관리실〉

1. 서 론

국내의 천연석고는 품질상 SO_3의 함량이 낮기 때문에 국산 천연석고의 대부분은 시멘트용으로 사용되고 있으며, 현재는 시멘트의 생산량이 비약적으로 증가함에 따라 화학석고를 사용하게 되었다. 이러한 화학석고는 시멘트, 석고보드, 프라스타 등으로 사용되고 있다. 국내에서 발생되는 화학석고로는 대표적으로 인산석고, 배연탈황석고 및 불산석고 등이 있는데 인산석고 및 배연탈황석고는 반수석고 혹은 이수석고로 생성된다. 반면에 불산석고는 제조공정이 450℃ 이상의 고온에서 불산과 형석을 반응시키기 때문에 Ⅱ형 무수석고로 직접 생성되는 특성을 갖고 있으며, 현재 발생량은 계속해서 증가하고 있는 추세이다.

특히 시멘트산업에 있어서 석고는 결정수에 따라 다양한 기능을 부여한다. 이수석고는 시멘트의 응결지연제로 사용되고 있고, 무수석고는 특수한 용도로 사용되는데 고강도 시멘트, 초속경 시멘트, 팽창 시멘트, 무수축재 등으로 그 이용범위가 점차로 넓어지고 있고, 수요도 증가하고 있는 추세이다. 최근에는 건축물의 다양화와 콘크리트에 대한 다기능적 요구에 따라 기본적인 고강도 콘크리트의 필요성이 크게 증가하고 있다. 따라서 Ⅱ형 무수석고의 고강도화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나 현재 국내에서는 불산부생 Ⅱ형 무수석고의 활용에 대한 연구가 진행되지 않아 슬래그 시멘트의 원료만으로 사용되고 있다. 따라서 불산부생 Ⅱ형 무수석고의 활용에 대한 연구가 매우 필요하다.

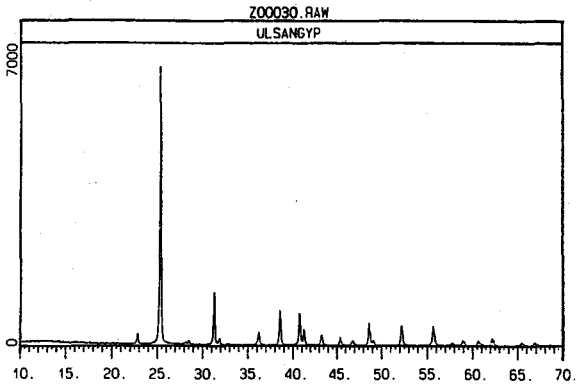
한편 콘크리트 2차제품의 고강도화를 위해서 일반적으로 증기양생 혹은 오토클레이브양생을 이용하고 있는데, 오토클레이브양생은 큰 비용의 설비투자나 유지비가 필요한 단점을 지니고 있다. 그러나 증기양생 방법은 비교적 저온에서 Ⅱ형 무수석고를 이용하여 고강도화 시키기 때문에 설비투자나 유지비가 오토클레이브양생보다 적게 드는 이점이 있다. 따라서 선진외국의 경우 Ⅱ형 무수석고를 첨가함으로써 고강도를 발현하는 연구가 상당히 진행되고 있다. 또한 무수석고의 종류 및 온도변화에 따른 영향에 대한 연구도 보고되고 있다. 국내에서도 현재 Ⅱ형 무수석고에 대한 연구가 상당히 진행되고 있지만, 국내에서 불산제조공정시 발생되는 Ⅱ형 무수석고에 대한 활용에 대한 연구는 현재까지는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구는 현재 국내에서 불산제조공정시 부산물로 발생되는 Ⅱ형 무수석고의 활용을 위한 기초연구로 실행되었다. 먼저 프라스타로 이용하기 위하여 Ⅱ형 무수석고에 슬래그 및 각종 경화촉진제를 첨가하여 압축강도를 검토하였고, 콘크리트 2차제품의 고강도용 분말혼합재로 응용하기 위하여 시멘트 페이스트의 응결시간 및 모르타르의 압축강도에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

U사에서 불산제조공정시 부산물로 발생되는 석고는 XRD 분석한 결과 〈그림 1〉과 같이 2θ값



〈그림 1〉 분산부생 Ⅱ형 무수석고의 X-ray 분석 결과

25.4에서 주피크를 갖는 Ⅱ형 무수석고임을 알 수 있었고, 햄머밀로 분쇄한 분말의 성상을 알아보기 위하여 SEM 분석을 한 결과를 〈그림 2〉에 나타내었다. 이때 평균입도는 1.7μm이었다. 불산부생 Ⅱ형 무수석고(이하 Ⅱ형 무수석고)를 프라스타에 활용하기 위해 고로수쇄슬래그 및 세가지 경화촉진제를 사용하였다.

본 실험에 사용된 Ⅱ형 무수석고와 슬래그의 화학조성은 〈표 1〉과 같고, 경화촉진제로서는 1급 시약용인 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$(이하 AKS로 표기), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\sim18H_2O$(이하 AS로 표기) 및 K_2SO_4(이하 KS로 표기)를 사용하였다.

콘크리트 2차제품의 고강도용으로 사용하기 위해 S사의 보통포틀랜드시멘트와 주문진 표준사를 사용하였다.

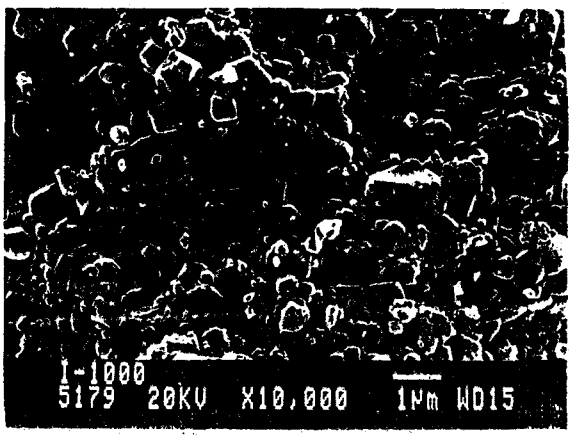
2.2 실험방법

Ⅱ형 무수석고를 프라스타로 활용하기 위한 기초연구로 〈표 2〉와 같이 Ⅱ형 무수석고 단독 및 Ⅱ형 무수석고-슬래그계에 반응촉진제를 첨가하여 압축강도를 검토하였다. 이때 물고형분비를 0.45로 조절하였고, 2×2×2cm의 몰드로 시편을

불산부생 Ⅱ형 무수석고 및 슬래그의 화학조성

〈표 1〉

구 분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Ig.-Loss
Ⅱ형 무수석고	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	-	-	0.24
슬래그	33.4	15.6	0.8	42.9	6.3	-	0.45	0.22	-



〈그림 2〉 햄머밀로 분쇄한 불산부생 Ⅱ형 무수석고의 SEM 분석 결과

제조하였다. 이 성형시편의 압축강도는 20℃, 50%의 상대습도를 유지하고 있는 항온항습기에서 1, 3, 7일 동안 수화반응을 시킨 후 탈형하여 측정하였다. 그리고 7일 압축강도를 측정한 시편을 아세톤으로 수화정지 시킨 후 45℃에서 건조시켜 각 시편의 수화생성물을 관찰하였다.

고강도용 콘크리트 2차제품의 분말혼합재로 Ⅱ형 무수석고의 사용방안을 검토하기 위하여 〈표 3〉과 같이 배합하여 길모어침으로 시멘트 페이스트의 초결 및 종결시간을 측정하였고, 〈표 4〉와 같이 시멘트 모르타르 배합비를 설계하여 압축강

Ⅱ형 무수석고와 슬래그 및 반응촉진제의 배합비

〈표 2〉 (wt%)

Ⅱ형 무수석고	슬래그	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	K_2SO_4	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16\sim18H_2O$	W/S ratio
1.00	-	0.12	0.03	0.12	0.45
0.80	0.20	0.12	0.03	0.12	

응결시간 측정을 위한 Ⅱ형 무수석고계 시멘트 페이스트 배합비

〈표 3〉 (wt%)

Sample Name	Cement	Admixture			W/C ratio
		Ⅱ형 무수석고	슬래그	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
Plain	1.00	-	-	-	0.330
Adm-1	0.90	0.10	-	-	0.330
Adm-2	0.90	0.10	-	0.10	0.330
Adm-3	0.90	0.08	0.02	0.10	0.330

압축강도 측정을 위한 Ⅱ형 무수석고계 시멘트 모르타르 배합비

〈표 4〉 (wt%)

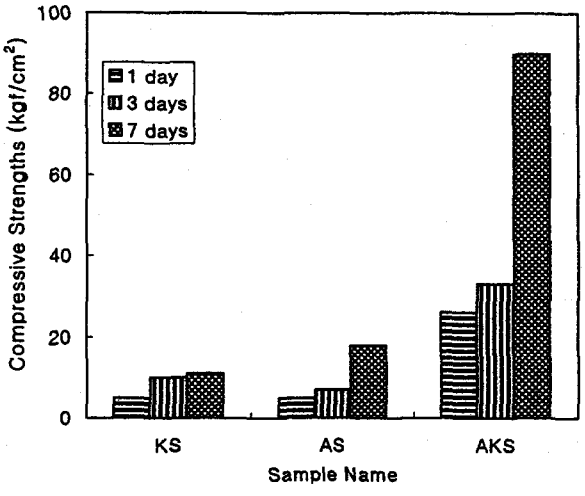
Sample Name	Cement	Sand	Admixture			W/C ratio
			Ⅱ형 무수석고	슬래그	$AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
Plain	1.00	2.45	-	-	-	0.485
Adm-1	0.90	2.45	0.10	-	-	0.485
Adm-2	0.90	2.45	0.10	-	0.10	0.485
Adm-3	0.90	2.45	0.08	0.02	0.10	0.485

도를 측정한 후 아세톤으로 수화정지시켜 수화생성물을 확인하였다. 이때 물시멘트비는 공히 0.485로 조정하였고, 20℃ 수중양생과 80℃ 상압증기양생을 하여 각각 3, 7, 28일 압축강도를 측정하였다.

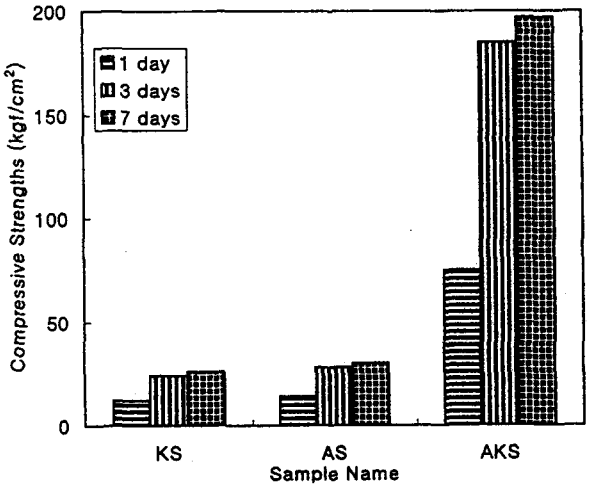
3. 결과 및 고찰

3.1 Ⅱ형 무수석고의 압축강도 및 수화생성물

Ⅱ형 무수석고에 각 경화촉진제를 첨가하여 수화반응시킨 경우 압축강도는 〈그림 3〉과 같다. 각 경화촉진제에 따른 강도변화는 〈그림 3〉과 같이 두드러진 차이를 보이고 있다. KS나 AS를 사용하였을 때는 수화반응 7일까지 Ⅱ형 무수석고의 강도발현이 거의 나타나지 않았다. 그러나 AKS를 Ⅱ형 무수석고대비 12wt% 사용한 계에서는 재령 1일 강도가 40kgf/cm²까지 나타내었고, 계



〈그림 3〉 경화촉진제를 첨가한 Ⅱ형 무수석고의 압축강도

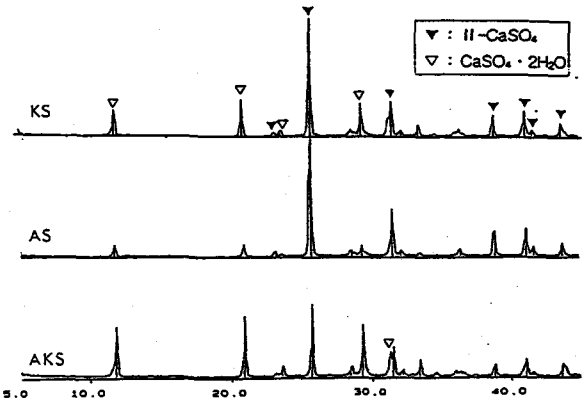


〈그림 4〉 슬래그와 경화촉진제를 첨가한 Ⅱ형 무수석고의 압축강도

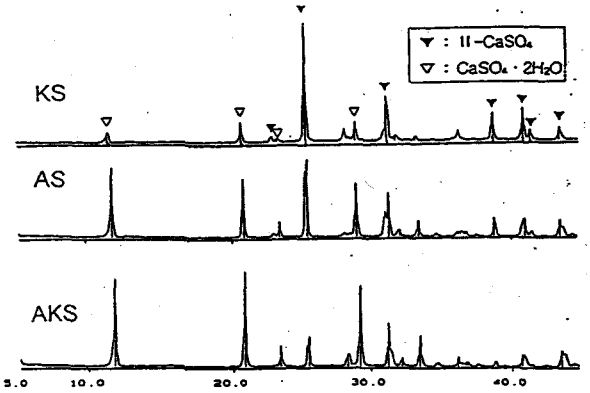
속해서 압축강도는 서서히 증가하여 재령 7일 강도는 약 95kgf/cm²에 이르렀다. 따라서 Ⅱ형 무수석고의 강도를 증가시키기 위한 경화촉진제로서는 AKS가 가장 적당한 것으로 판단된다.

Ⅱ형 무수석고를 슬래그로 20wt% 치환하여 혼합한 계에 각 경화촉진제를 첨가한 Ⅱ형 무수석고의 압축강도 결과는 〈그림 4〉와 같다. 경화촉진제의 종류에 따라 강도발현 효과는 차이가 있지만, Ⅱ형 무수석고는 슬래그의 사용에 의하여 사용하지 않았을 때보다 압축강도가 증가하는 결과를 보였다. 경화촉진제로 KS 및 AS를 첨가한 계에서는 재령 7일 강도에서 30kgf/cm² 이하로 슬래그를 사용하지 않은 계보다는 약간 증가하였으나 여전히 강도발현은 작게 나타났다. 반면에 슬래그를 사용한 계에서 AKS를 첨가하였을 때는 재령 3일 강도가 약 185kgf/cm²를 나타내어 강도발현이 세가지 경화촉진제중에서 가장 높게 나타났고 계속해서 압축강도가 서서히 증가하여 재령 7일 강도는 197kgf/cm²까지 이르렀다.

이러한 압축강도 측정결과는 XRD 분석한 결과와 잘 일치하였다. Ⅱ형 무수석고에 각 경화촉진제를 첨가하여 재령 7일에서 수화정지시킨 후 수화생성물을 측정한 결과를 〈그림 5〉에 나타내었다. 그리고 Ⅱ형 무수석고에 슬래그를 20wt% 치환하여 혼합한 계에 각 경화촉진제를 첨가하여 수화생성물을 측정한 결과를 〈그림 6〉에 나타내었다. 〈그림 5〉와 〈그림 6〉에서 나타난 피크는 모두 Ⅱ형 무수석고와 이수석고로 파악되었다. 수화생



〈그림 5〉 경화촉진제를 첨가한 Ⅱ형 무수석고의 7일 수화생성물의 X-ray 결과



〈그림 6〉 슬래그와 경화촉진제를 첨가한 Ⅱ형 무수석고의 7일 수화생성물의 X-ray 결과

성물인 이수석고 및 반응물인 Ⅱ형 무수석고(2θ = 25.4)의 상대강도를 비교하면 전체적으로 압축강도의 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 〈그림 5〉에서 KS와 AS를 첨가한 계에서는 Ⅱ형 무수석고의 피크가 여전이 크게 남아 있어 수화반응이 거의 진행되지 않아 압축강도가 작게 나온 것으로 사료된다. 그리고 AKS를 첨가한 계에서는 상대적으로 Ⅱ형 무수석고의 피크가 크게 감소하였고, 이수석고의 피크는 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 결과로부터 AKS의 첨가에 의해 Ⅱ형 무수석고의 수화반응이 촉진되어 압축강도가 증가한 것으로 판단된다. 이러한 경향은 〈그림 6〉에서 Ⅱ형 무수석고에 슬래그를 사용한 계에서 더욱 확실하게 나타나고 있다.

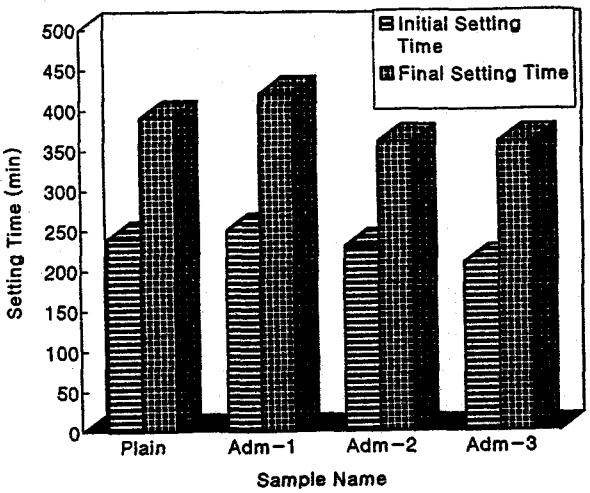
결국, 압축강도 측정결과에서 가장 높은 값을 나타내고 있는 Ⅱ형 무수석고-슬래그-AKS계는 XRD 회절분석 결과 이수석고의 상대적인 피크의 세기가 가장 크게 나타남으로써 슬래그 및 AKS의 사용으로 Ⅱ형 무수석고의 수화반응이 촉진되고, 압축강도가 증가한 것으로 판단된다. 따라서 Ⅱ형 무수석고를 슬래그 및 AKS와 혼합사용하면 프라스타로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

3.2 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재가 시멘트 페이스트의 응결시간에 미치는 영향

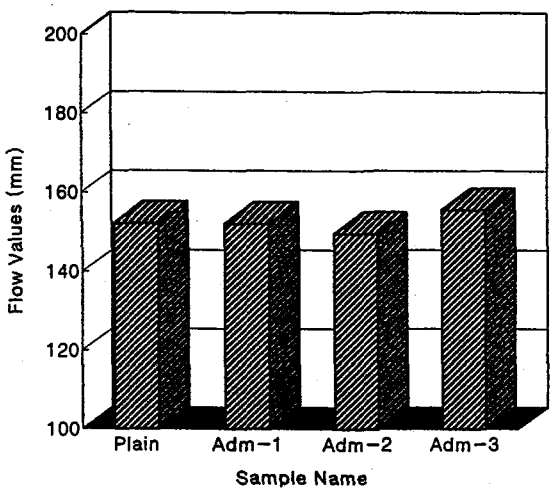
Ⅱ형 무수석고를 〈표 3〉과 같이 배합하여 시멘트 페이스트의 초결 및 종결시간을 길모어침으로 측정한 결과는 〈그림 7〉과 같다. 〈그림 7〉에서 Adm-1은 초결과 종결이 plain에 비하여 약간 지연되었다. 그러나 AKS 및 AKS와 슬래그를 사용한 Adm-2 및 Adm-3의 초결 및 종결시간은 plain에 비하여 약간 촉진되었다. 그러나 그 차이가 미미하기 때문에 응결시간에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재는 시멘트가 수화생성물을 생성하는데 수화초기에서부터 경화까지는 커다란 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.3 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재가 시멘트 모르타르의 플로우에 미치는 영향

평균입도가 1.7μm로 미분말에 속하는 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재가 시멘트 모르타르의 유동성



〈그림 7〉 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가한 시멘트 페이스트의 응결시간



〈그림 8〉 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가한 시멘트 모르타르의 Flow 측정결과

에 미치는 영향을 알아보기 위하여 〈표 4〉와 같이 배합하여 동일한 물시멘트비에서 시멘트 모르타르의 플로우를 측정하여 〈그림 8〉에 나타내었다. 〈그림 8〉에서 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 혼합한 시멘트 모르타르의 플로우는 plain과 거의 유사한 값을 보여 시멘트 모르타르의 유동성에 거의 영향을 미치지 않았다. 일반적으로 콘크리트 2차 제품의 고강도를 위해 사용하는 실리카흄과 같은 미분말은 비표면적이 크기 때문에 동일한 유동성을 부여하기 위해서는 단위 물시멘트비가 커지게 된다.

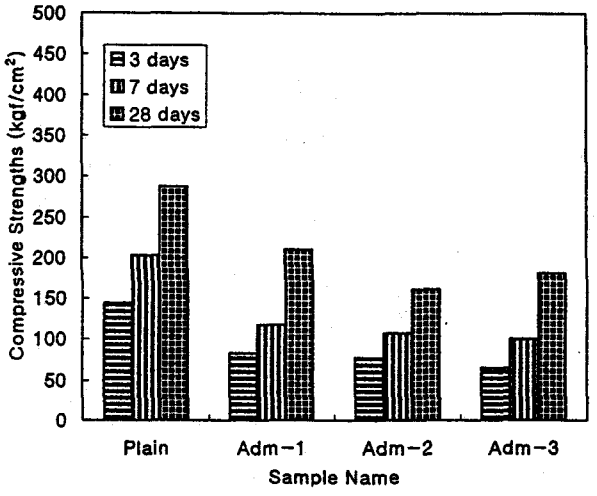
따라서 동일 물시멘트비에서 실리카흄등의 미분말을 혼합한 시멘트 모르타르의 플로우는 크게 감소하게 되어 유동성이 감소하고, 동일한 유동성을 부여하기 위해서는 물시멘트비를 높이게 됨으로써 압축강도 및 내구성에 악영향을 미치는 결과를 낳는다.

그러나 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재는 시멘트 모르타르의 유동성에 영향을 미치지 않기 때문에 실리카흄과 같이 작업성을 증가시키기 위해서 물시멘트비를 증가시킬 필요가 없기 때문에 콘크리트 2차제품의 압축강도 발현 및 내구성에 물시멘트비에 의한 악영향을 실리카흄을 사용했을 때보다 적게 미칠 것으로 판단된다.

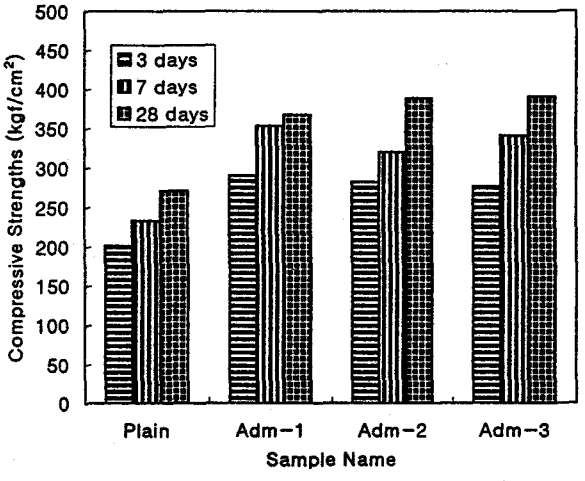
3.4 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재가 시멘트 모르타르의 압축강도에 미치는 영향

Ⅱ형 무수석고를 〈표 4〉와 같이 배합하여 제조한 시멘트 모르타르 시편을 20℃에서 수중양생하여 압축강도를 측정한 결과를 〈그림 9〉에 나타내었고, 80℃에서 4시간 상압증기양생하여 압축강도를 측정한 결과는 〈그림 10〉에 각각 나타내었다. 〈그림 9〉에서 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가하여 수중양생하였을 때 시멘트 모르타르의 압축강도는 모두 plain보다 감소하였다. 그리고 재령의 증가에 따라 압축강도의 발현도 적게 나타났다.

반면에 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가하여 증기양생하면 〈그림 10〉에서와 같이 재령 3일



〈그림 9〉 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가하여 수중양생한 시멘트 모르타르의 압축강도



〈그림 10〉 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가하여 증기양생한 시멘트 모르타르의 압축강도

압축강도가 plain보다 모두 증가하였고, 재령이 증가함에 따라 강도발현도 서서히 증가하여 재령 28일에도 모두 plain보다 높게 나타났다. 특히 AKS와 슬래그를 혼합한 계에서 재령 28일 압축강도는 plain에 비하여 약 43% 증가된 391kgf/cm²을 나타내 압축강도가 가장 크게 발현되었다. 한편 Ⅱ형 무수석고 단독을 첨가한 계에서는 재령 28일 압축강도가 368kgf/cm²으로 plain보다 35% 증가한 값을 보였다.

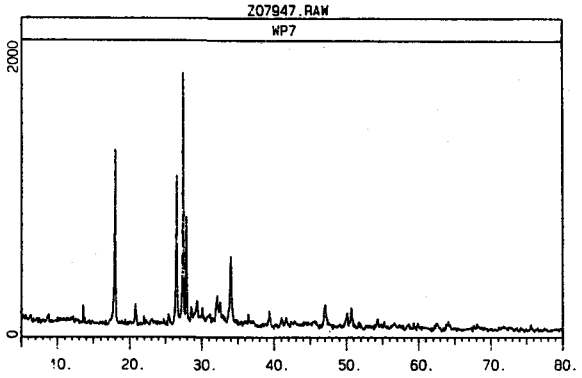
양생초기인 재령 3일 압축강도를 측정한 결과에서는 Ⅱ형 무수석고 단독으로 첨가한 계가 plain에 비하여 약 44% 증가된 290kgf/cm²으로 가장 큰 강도발현을 나타내었다.

그리고 수중양생과 증기양생을 비교해 보면 plain은 재령 3일에서 증기양생한 시편은 201kgf/cm²을 나타내었고, 수중양생한 시편은 144kgf/cm²을 나타내 수중양생에 비하여 증기양생한 시편의 압축강도가 크게 증가하였다. 그러나 재령 28일 강도에서는 오히려 수중양생한 시편의 압축강도가 크게 나타나 plain에서는 증기양생보다 수중양생이 안정적으로 계속해서 강도가 발현되고 있음을 알 수 있다.

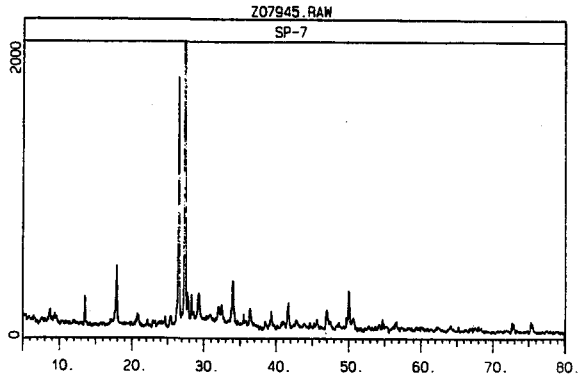
따라서 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재는 증기양생에 의해서 시멘트 모르타르의 강도를 크게 증가시킬 수 있고, Ⅱ형 무수석고에 경화촉진제로서 AKS와 슬래그를 첨가하면 장기강도에서 더욱 큰 압축강도를 얻을 수 있다.

수중양생과 상압증기양생에 의해 압축강도의 차이가 나타나는 원인을 알아보기 위하여 재령 7일에서 압축강도를 측정한 시편의 수화생성물을 XRD 분석을 하여 그 결과를 〈그림 11〉 및 〈그림 12〉에 나타내었다.

〈그림 11〉에서 (a)는 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 사용하지 않은 plain을 수중양생한 시편의 XRD 분석 결과이고, (b)는 증기양생한 시편의 XRD 분석 결과이다. 〈그림 11〉의 (a)와 (b)에서 나타난 피크는 모두 시멘트 수화생성물로 판

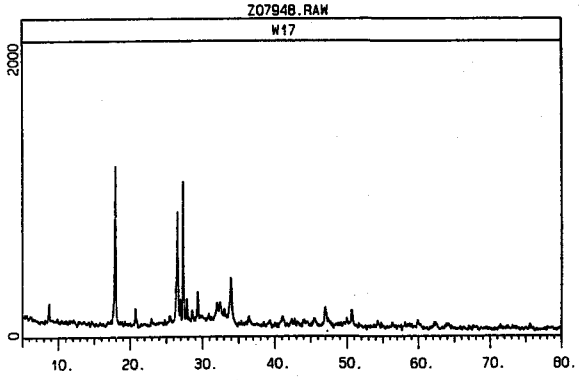


(a) 수중양생

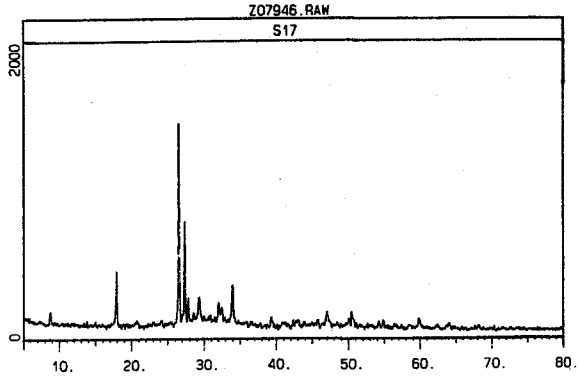


(b) 상압증기양생

〈그림 11〉 시멘트 모르타르의 XRD 분석 결과(재령 7일)



(a) 수중양생



(b) 상압증기양생

〈그림 12〉 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재를 첨가한 시멘트 모르타르의 XRD 분석 결과(재령 7일)

단되는 CSH겔 피크로 확인되었고, 2θ값 18 부근에서 나타난 피크는 시멘트의 수화반응을 통하여 생성된 $Ca(OH)_2$로 확인되었다. 〈그림 11〉의 (a)에서 수중양생을 통하여 $Ca(OH)_2$ 피크는 강하게 나타나고 있고 상대적으로 CSH겔 피크는 약하게 나타나고 있다.

그러나 증기양생을 한 (b)에서는 시멘트 수화생성물로 판단되는 CSH겔 피크의 상대적인 크기가 (a)보다 더욱 강하게 나타나고 있고, $Ca(OH)_2$ 피크는 크게 감소하였다. 이는 상압증기양생으로 시멘트의 수화반응이 촉진되어 $Ca(OH)_2$가 CSH겔로 전이가 빠르게 진행되었기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 〈그림 9〉에서 plain의 재령 7일 압축강도 측정결과와 일치하고 있다. 따라서 상압증기양생에 의하여 시멘트의 수화반응은 CSH겔의 생성이 촉진되어 압축강도가 증가한 것으로 판단된다.

한편 Ⅱ형 무수석고를 사용한 시멘트 모르타르의 수화생성물을 확인한 결과 수중양생한 시편 (a) 및 상압증기양생한 시편(b)의 XRD 분석 결과는 2θ값 9 부근에서 생성된 에트린자이트 피크를 제외하면 〈그림 11〉과 동일한 경향을 보이고 있다. 일반적으로 C_3S의 표준양생 및 상압증기양생에 있어서 C_3S에 Ⅱ형 무수석고를 첨가한 경우, C_3S의 피크강도가 낮아짐으로써 수화반응이 촉진되게 된다.

그리고 피크의 강도가 낮아지는 정도는 상압증기양생을 할 경우 더욱 크게 나타난다. 결국 C_3S의 피크가 낮아진 만큼 수화가 진행되게 되고, 수화생성물의 피크강도가 높아진 만큼 수화가 촉진된 것으로 판단할 수 있다.

따라서 수중양생한 시편의 CSH겔 피크의 상대강도는 증기양생한 CSH겔 피크의 상대강도보다 작게 나타났고, $Ca(OH)_2$ 피크의 상대강도는 이와 반대로 증기양생한 시편에서 작게 나타났다. 이러한 XRD 분석결과는 〈그림 10〉의 압축강도 결과와 잘 일치하고 있다.

그리고 일반적으로 상압증기양생을 통하여 생성된 에트린자이트는 침상결정으로 시멘트 수화생성물 사이의 공극을 충전함으로써 고강도가 발현하는 것으로 설명되고 있다.

이러한 결과로부터 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재는 상압증기양생에 의해서 시멘트의 수화반응에서 CSH겔의 생성을 촉진시키고, 침상의 에트린자이트 결정을 형성시킴으로써 압축강도를 증가시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

불산부생 Ⅱ형 무수석고의 활용도를 높이기 위하여 프라스타와 콘크리트 2차제품 고강도용 분말혼합재로 이용할 때 슬래그와 경화촉진제에 따른 압축강도 및 기타 물성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ⅱ형 무수석고의 압축강도를 측정한 결과 경화촉진제로서 $AlK(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$와 고로수쇄슬래그를 사용한 계가 7일 강도 291kgf/cm²으로 가장 높게 나타났고, XRD 분석결과 이수석고로의 결정전이가 가장 크게 나타났다.

2) Ⅱ형 무수석고에 경화촉진제로서 $AlK(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$와 고로수쇄슬래그를 첨가하여 제조한 Ⅱ형 무수석고계 분말혼합재가 시멘트 페이스트의 응결시간에 미치는 영향은 경화촉진제의 유무와 고로수쇄슬래그의 유무에 따라 약간의 미세한 차이만 보였다. 또한 플로우 측정결과 유동성도 미세한 차이만 보였다.

3) 양생방법에 따라 Ⅱ형 무수석고계 고강도 분말혼합재를 사용하여 압축강도를 측정한 결과 증기양생에 의해 강도가 크게 증가하였으며, 특히 28일 강도에 있어서 $AlK(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$와 고로수쇄슬래그를 함께 혼합하여 첨가한 계가 391kgf/cm²으로 plain보다 43% 증가하였다. 이는 XRD 분석결과 증기양생에 의해 CSH겔의 생성속도가 빨랐고, 또한 에트린자이트의 생성에 의한 것으로 판단된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 坂井悦郎, 大門正機, "高強度セメント", Inorganic Materials, Vol. 1, No. 252 (1994).
2. 추용식, 김정환, "시멘트 경화체의 강도특성에 미치는 혼합재료의 영향", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 31, No. 12 (1994).
3. H. Muguruma, I. Mino and E. Sakai, "Microstructure of Ultra-High Strength

Cement and the Application of by-products for off-shore Concrete", Utilization of High Strength Concrete Proceeding of Symposium in Stranger in Norway., 63~72(1987).
4. A. Goldman and A. Bentur, "The Influence of Microfillers on Enhancement of Concrete Strength", Cement & Concrete Research, 23, (1993).
5. M. Yundenfreund, I. Older and S. Brunauer, "Hardened Portland Cement Pastes for Low Porosity, I. Materials and Experimental Methods", Cement & Concrete Research, 23, (1972).
6. 전용희, 김정환, "무수석고가 시멘트 경화체의 강도특성에 미치는 영향", 한국요업학회, 한국양회공업협회, 제23회 시멘트 심포지엄(1995).
7. 김종오, 장봉규, 이상윤, 하승수, 장종태, "태국산 천연무수석고(Anhydrite Ⅱ)가 시멘트 품질에 미치는 영향에 관한 연구", 한국요업학회, 한국양회공업협회, 제24회 시멘트 심포지엄(1996).
8. 高橋和雄, 重倉祐光, 棚野博之, "高強度コンクリート用混和材料の利用に關する研究", セメントコンクリート, No. 466, (1985).
9. Yasuo Arai, "セツコウ化學の研究動向", Gypsum & Lime No. 167(1980).
10. Keigo Karashina and Ichirou Terada, "セツコウプラスター製造方法の變遷", Gypsum & Lime, No. 200, (1986).
11. Minoru Iiji, "セツコウボード業界の概要, Gypsum & Lime, No. 200, (1986).
12. Kenji Suglmoto, "セツコウ系複合建材の開發", Gypsum & Lime, No. 172, (1981).
13. Koichi Kishitani, "セツコウ建材", Gypsum & Lime, No. 167, (1980).
14. Masashi Mori, "Statistical Studies on the Strength of Hardened Gypsum-Tests of Phosphogypsum", Gypsum & Lime, No. 193, (1984).
15. Chuichi Tashiro and Yoshihiro Okubo, "Steam and Autoclave Curing of Blast Furnace Slag-Gypsum-Slaked Lime Cement", Gypsum & Lime, No. 179, (1982).