

Cement 혼합재로서 Fly ash 활용방안에 관한 연구

이 대 호* · 안 재 찬 박 상 업

<한라시멘트(주) 기술연구소>

<강릉대 재료공학과>

1. 서 론

일반적으로 화력발전소의 미분탄 연소 보일러에서 발생되고 있는 ash는 크게 Bottom ash, Cinder ash, Fly ash로 구분할수 있는데 이중 전기집진기의 각단에서 포집한 Fly ash가 전체 발생 ash의 약 80%를 차지하고 있다.

그런데 Fly ash는 현재 산업폐기물로 분류되어 대부분이 매립, 폐기되고 있는 실정이나 폐자원의 재활용이라는 유효 측면에서 널리 사용할 수 있다. 특히 Fly ash는 인공 포졸란의 일종으로 cement나 concrete에 사용할 경우 수화열의 완화, 작업성 개선, 그리고 포졸란 반응에 의한 장기강도 증진 및 내구성 향상이라는 장점 이외에 무엇보다도 cement 사용량 절감에 따른 경제적 이익을 고려할수 있다.^{1,2)} 그러나 Fly ash는 화학적, 물리적 특성이 우수한 자원으로 다양한 활용가치를 가지고 있으나 coal의 性狀, 產地, 보일러의 연소조건에 따라 다른 특징을 지니고 있어 활용에 어려움을 지니고 있으며, 불안정한 Fly ash를 사용할 경우 품질의 불안정, 초기 강도의 저하, 미연탄소에 의한 concrete내에서 공기연행제의 흡착 등³⁻⁵⁾ 단점을 지니고 있다. 한편 미연탄소량이 적은 것이 좋은 Fly ash의 필요조건으로 강조되고 있지만 Fly ash중의 미연탄소량이 어느정도 존재해도 이것이 경화한 concrete의 성질에 미치는 영향은 무시할 정도이다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 화력발전소에서 발생하는 EP

각 단별 Fly ash 3종을 비롯하여 총 5종의 Fly ash를 입수하여 cement 혼합재로 활용할수 있는지를 검토해보고자 하였다. 또한 Fly ash의 입경에 따른 물리적 특성 변화를 검토해 보고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 Fly ash는 총 5종으로 A1, A2, A3 Fly ash는 화력발전소에서 발생한 무연탄 Fly ash를 EP각단에서 포집한 것이고, B Fly ash는 유연탄 Fly ash중에서 미연탄소를 정제한 것이며, C Fly ash는 모회사에서 발생한 폐부산물이다. Fly ash의 특성 분석은 화학분석, 입도분석, XRD, SEM 등을 통하여 실행하였다. 한편 cement 제조에 사용된 clinker는 당사 #1 line clinker를, 그리고 석고는 화학석고를 사용하였으며 분석결과는 표 1에 나타내었다.

실험은 혼합 분쇄실험과 첨가실험 두가지로 구분하여 실시하였으며(그림 1), Fly ash첨가량은 5, 10, 15%로 변화시켰다. 시료조제후 각 시료에 대해 수화열(31/1422, Setaram), 입도분석(Granulometer-715, Cilas), 색상분석(SN C5850, Huntlab)과 물리실험을 실시하였고 또한 수화특성을 관찰하기 위해서 W/C = 0.5로 paste 시편을 제작한 후 3, 7, 28일 수중양생후 수화물에 대해 X-선 회절분석(D/Max 2500, Rigaku), Porosity(MIP 401, Micromeritics), TG-DTA(PT-10A, Rigaku), SEM(XL-20, Phillips), 그리고 KSL 5120에 의한 Ca(OH)₂

실험에 사용된 clinker와 석고의 화학조성

표 1

조성 시료	Ig-Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	In.sol	Total	F-CaO
clinker	0.20	21.87	5.54	3.21	65.10	3.16	0.43	-	-	-	99.51	0.88
화학석고	19.09	11.39	0.93	0.16	30.18	0.28	38.10	-	-	0.05	100.13	-

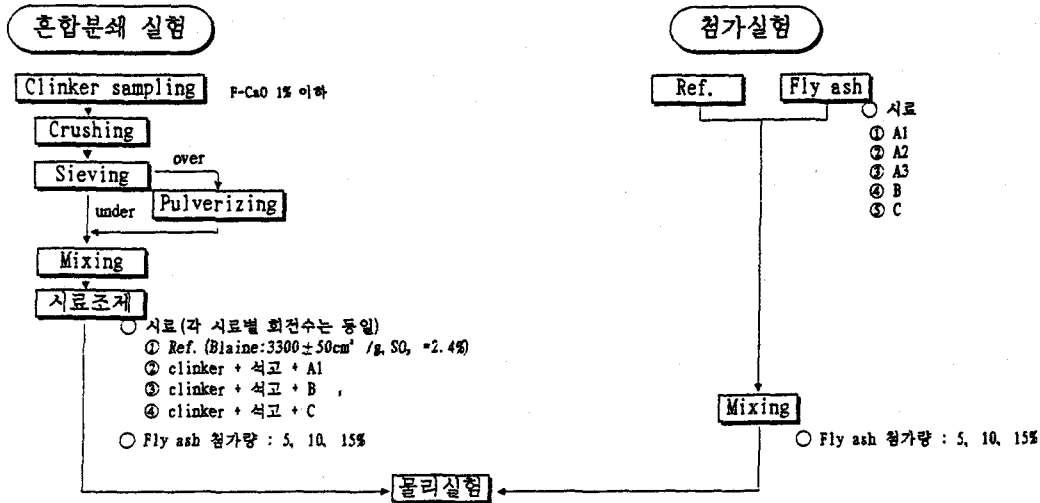


그림 1. 실험방법

정량분석등 수화물 특성분석을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Fly ash 특성

실험에 사용된 Fly ash에 대한 화학,물리적 분석결과를 표 2 및 그림 2에 나타냈다. 이중 전기

집진기의 각단에서 포집한 A1, A2, A3 Fly ash는 평균 입경이 각각 34.9, 24.8, 4.6 μ m으로 입도 특성이 포집장소에 따라 큰 차이를 나타내고 있을 뿐만 아니라 미연탄소 함량 및 화학 조성도 다르게 나타나고 있다. B Fly ash는 미연탄소의 정제로 인하여 낮은 Ig-loss를 지니며 SiO₂ 함량이 상당히 높다. 한편 C Fly ash는 Fly ash의 표준규격인 KS⁷⁾, ASTM⁸⁾에는 만족하지 않지만

실험에 사용된 Fly ash의 화학,물리적 특성

표 2

Fly ash 종류	A1	A2	A3	B	C	KS L 5405	ASTM C 618
성분							
Ig-Loss	15.80	18.53	8.16	5.07	3.90	5% ↓	6% ↓
SiO ₂	45.82	44.02	47.28	63.50	39.10	45% ↑	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ 70% ↑
Al ₂ O ₃	29.02	28.32	33.61	25.52	10.33	-	
Fe ₂ O ₃	3.68	3.93	4.94	2.73	8.72	-	
CaO	0.94	0.80	0.84	1.51	36.04	-	-
MgO	0.67	0.64	0.74	0.20	0.57	-	-
SO ₃	0.17	0.21	0.23	0.19	2.55	-	5% ↓
Na ₂ O	0.20	0.20	0.20	0.15	0.36		1.5% ↓ (Na ₂ O base)
K ₂ O	2.90	2.97	3.94	0.85	0.15	-	
TOTAL	99.22	99.62	99.84	99.72	101.72	-	-
비중(23℃)	2.16	2.25	2.47	2.28	2.86	1.95 ↑	-
비표면적(cm ² /g)	2511	2706	5916	3242	2811	2400 ↑	-
평균입경(μ m)	34.9	24.8	4.6	17.9	22.8	-	-

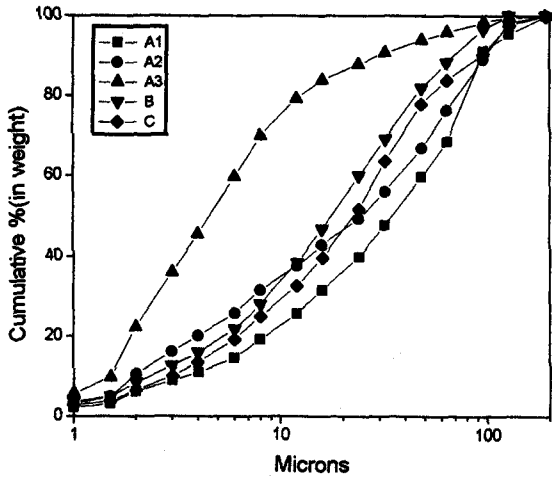


그림 2. Fly ash의 입도분포

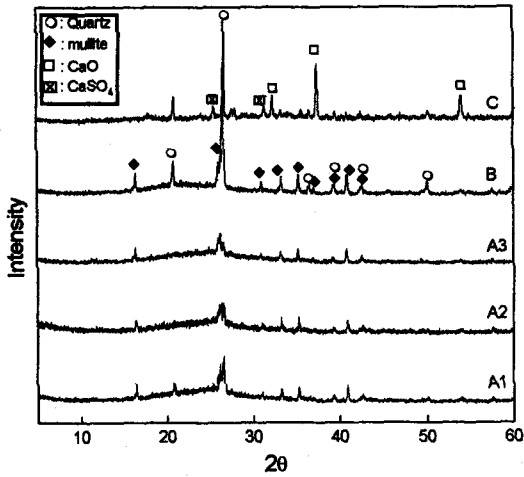


그림 3. Fly ash의 XRD분석결과

cement의 주성분인 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃가 많이 존재하고 alkali의 함유량이 낮아 cement의 물리적인 특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 실험에 사용하였다.

X-선회절분석결과 A1, A2, A3 Fly ash와 B Fly ash는 주로 유리질로 구성되어 있고 주요 구성광물은 quartz와 mullite이다. 이중 SiO₂는 quartz 및 유리질로 존재하며, mullite로 존재하는 Al₂O₃를 제외한 기타 Al₂O₃는 유리질로 존재한다.⁶⁾ 반면에 C Fly ash는 결정질로 주로 SiO₂, CaO로 구성되어 있다(그림 3).

3.2 실험방법에 따른 물리적 특성

실험방법에 따른 시료의 물리적 특성 결과를

표 3에 나타내었다.

1) 분말도

혼합 분쇄실험, 첨가실험 모두 Ref.에 비해 Blaine이 높게 나타났다. 혼합 분쇄실험의 경우는 유리질인 Fly ash 입자가 분쇄시 응집을 억제하는 분쇄조제 역할을 수행하여 Fly ash 첨가량 증가에 따라 분쇄효율이 상승된 것으로 사료된다.

첨가실험의 경우는 cement보다 비중이 낮은 Fly ash의 영향으로 Blaine이 높게 나타난 것으로 사료된다. 한편 잔사의 경우 혼합 분쇄실험 시료는 Fly ash의 분쇄조제 역할로 인하여 Ref. 보다 낮게 나타났으나, 첨가실험 시료는 Fly ash가 갖는 입도특성(그림 2)에 따라 잔사의 차이를 보였다. A3 시료의 경우 Fly ash 입자가 cement

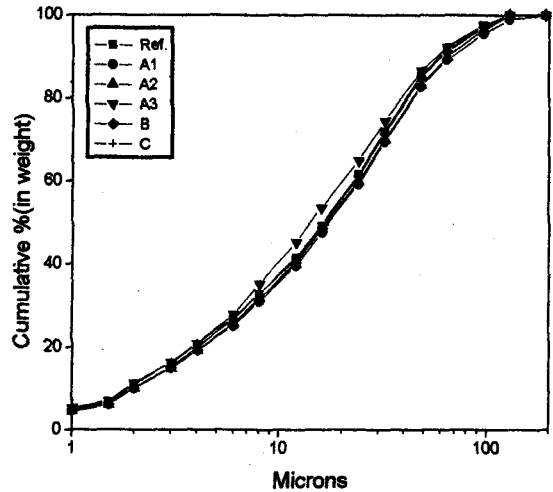


그림 4. Fly ash첨가 cement의 입도분포

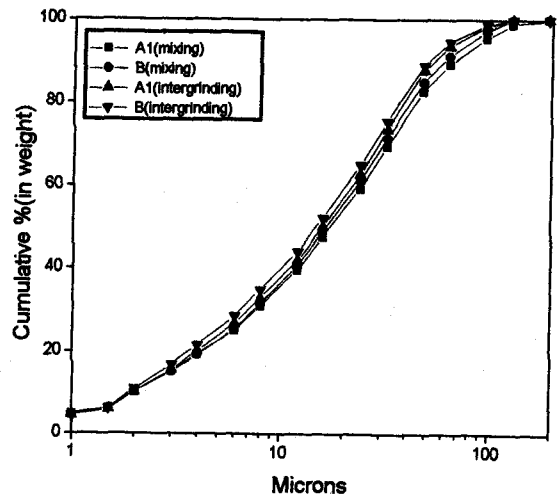


그림 5. 혼합 분쇄실험과 첨가실험의 입도분포 비교

실험방법에 따른 물리적 특성

표 3

시료명	첨가량 (%)	Blaine (cm ² /g)	잔사(%)		주도 (%)	팽창도 (%)	압축강도(kgf/cm ²)				
			44 μ m	88 μ m			3일	7일	28일	90일	
Ref	-	3284	16.4	2.6	23.3	0.19	201	279	348	379	
혼합분쇄 실험	B	5	3462	12.5	1.7	23.9	0.11	223	317	414	462
		10	3789	11.5	1.3	24.5	0.09	220	316	395	481
		15	4012	10.3	0.9	25.3	0.07	213	310	408	520
	C	5	3568	14.8	1.9	23.5	0.14	214	286	359	396
		10	3932	14.8	1.5	23.7	0.13	210	278	344	386
		15	4228	13.1	1.3	24.3	0.12	212	277	357	383
	A1	5	3339	15.3	2.2	23.4	0.13	208	297	382	440
		10	3515	12.6	1.3	23.6	0.12	224	298	392	457
		15	3565	12.0	1.2	24.4	0.10	202	280	380	447
첨가실험	B	5	3480	16.2	2.7	23.6	0.11	202	286	382	400
		10	3482	14.4	2.0	24.4	0.10	199	291	377	426
		15	3500	15.6	2.2	25.1	0.08	183	265	379	441
	C	5	3383	15.4	2.5	23.4	0.16	204	269	337	370
		10	3547	16.0	3.1	23.8	0.15	195	253	320	356
		15	3572	17.2	4.2	24.4	0.14	189	260	335	341
	A1	5	3278	17.8	3.7	22.9	0.13	193	268	358	-
		10	3392	17.5	3.4	22.8	0.12	190	269	343	404
		15	3463	19.0	4.6	22.9	0.12	175	256	330	399
	A2	5	3334	15.3	2.1	22.9	0.13	197	288	353	407
		10	3396	16.1	2.5	23.0	0.10	191	280	377	409
		15	3637	16.5	2.9	23.2	0.10	177	275	362	429
	A3	5	3427	14.2	1.8	23.1	0.12	204	290	365	430
		10	3682	14.8	2.4	22.5	0.08	193	300	398	469
		15	3844	14.6	1.6	22.4	0.06	178	268	402	488

입자(15~17 μ m)에 비해 상당히 fine해 잔사가 낮고 입도분포도 양호하게 나타났다(그림 4).

한편 혼합분쇄실험과 첨가실험에 동일하게 사용된 A1, B Fly ash의 입도분포를 비교해 보면 혼합 분쇄실험이 첨가실험에 비해 입도가 양호하게 나타났으며(그림 5), 두 실험 모두 Fly ash의 첨가량 증가에 따라 Blaine이 높게 나타났다.

2) 주도

Fly ash는 입자 형상이 구형으로 ball bearing

작용을 하여 일반적으로 소요 수량을 감소시키며 그 감소율은 Fly ash의 형상, 분말도, 치환율에 따라 다르게 나타난다.⁹⁾ 하지만 혼합 분쇄실험의 경우 분쇄에 의해 Fly ash 입자가 구형의 형상이 깨지면서 Fly ash 첨가량 증가에 따라 주도가 대체적으로 상승하였다. 그러나, 첨가실험의 경우 유연탄 Fly ash인 B Fly ash와 C Fly ash 사용 시료는 첨가량이 증가함에 따라 주도가 상승하였다. 반면에 무연탄 Fly ash인 A1, A2, A3 Fly ash 사용시료는 주도가 Ref.와 비슷하거나 약간

낮게 나타났는데 이는 입자형상이 대부분 구형이기 때문으로 사료된다.

3) 팽창도

Fly ash를 사용한 시료가 모두 Ref.에 비해 안정도가 양호하게 나타났으며 각 시료 모두 Fly ash의 첨가량이 증가함에 따라 안정도가 향상되었다.

4) 압축강도

초기재령(3일)의 경우 Fly ash의 첨가량 증가에 따라 압축강도가 저하되었으나 장기재령(90일)의 경우에는 Fly ash 첨가량 증가에 따라 대체적으로 압축강도가 상승하였다. 이는 Fly ash의 치환에 따라 재령이 증가할수록 Fly ash의 포졸란 반응에 의해 장기강도가 향상되었다고 볼수있다 (그림 6, 7).

첨가실험에서는 Fly ash의 단순혼합으로 인해 3일 재령에서 대체적으로 Ref.보다 낮은 강도를 나타내고 있으나 A3의 경우는 Fly ash의 입자 size가 cement 입경(15~17 μ m)보다 미세하기 때문에 시료내 충전효과에 의해 압축강도가 증가되었다고 사료된다. 山崎는 충전효과에 대해 Fly ash의 미분말이 cement 입자에 의해 생성된 구조내에 침입하여 cement 입자 주변의 수화물 석출공간을 확장시켜 cement의 수화를 증진시키는데 원인이 있다고 추정하여 이를 미분말 효과¹⁰⁾라 하였다.

따라서 전기집진기의 포집위치별 압축강도(그림 6)에서 나타나듯이 Fly ash 입도가 미세함에 따라 압축강도가 상승하고 있다. 특히 평균입경이 가장 fine한 A3에서는 미분말 효과로 인해 촉진된 포졸란반응으로 가장 우수한 압축강도를 발현하고 있다.

한편 C Fly ash 사용시료는 화학조성상 Fly ash의 포졸란 반응을 기대하기 어려우며, cement 보다 coarse한 입자로 인해 장기재령에서도 Ref.에 비해 압축강도가 낮게 나타났다(그림 7).

혼합 분쇄실험의 경우 초기강도 저하라는 Fly ash 고유의 성질에도 불구하고 모든 시료가 3일 재령부터 Ref. 보다 압축강도가 높게 나타났다.

이는 Fly ash의 입자 size가 cement의 평균입경보다 크지만 분쇄에 의해 구형의 입자가 파괴되어 반응할수 있는 비표면적이 증가되었기 때문으

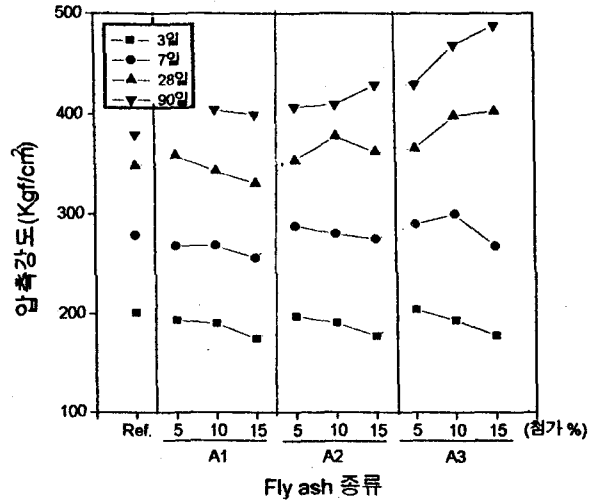


그림 6. 전기집진기의 포집위치별 압축강도 비교(첨가실험)

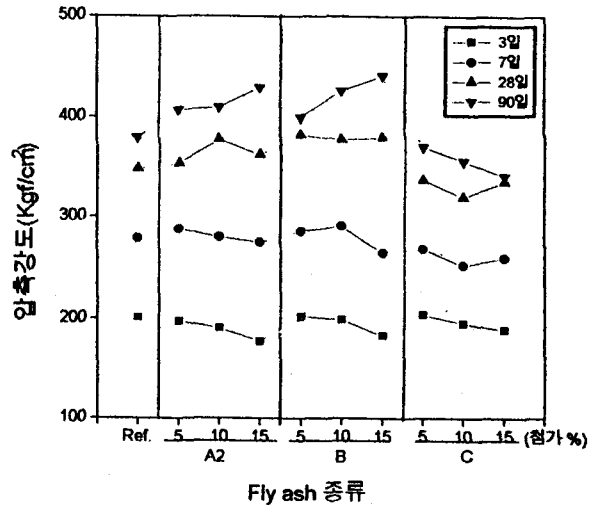


그림 7. 입도특성에 따른 압축강도 비교(첨가실험)

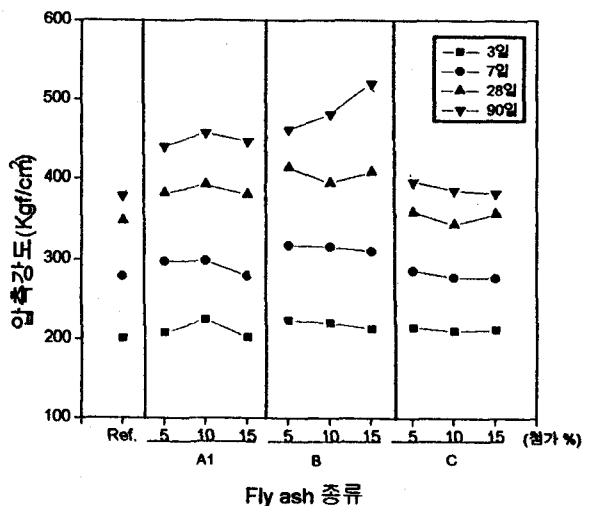


그림 8. 혼합 분쇄실험시 압축강도 비교

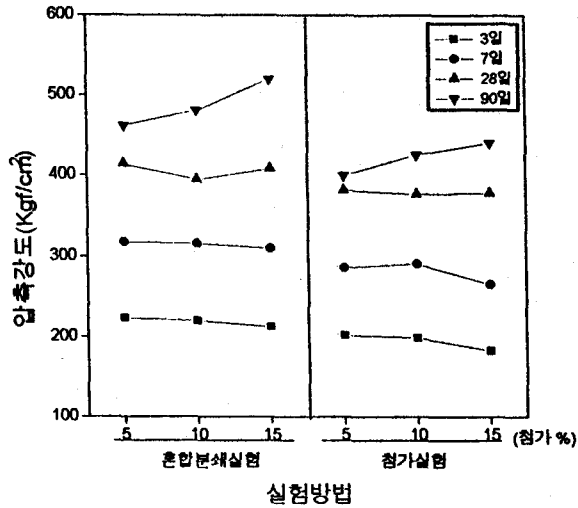
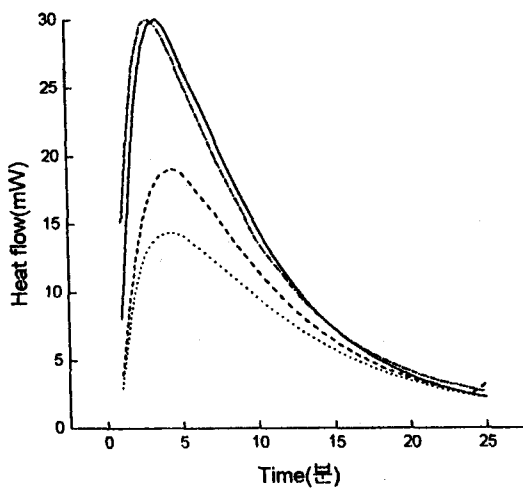


그림 9. 실험방법에 따른 압축강도 비교 (B Fly ash 10% 치환첨가)

로 사료된다. 또한 재령이 증가함에 따라 반응할 수 있는 비표면적의 증가와 함께 촉진된 포졸란 반응의 영향으로 강도 상승율이 Ref.보다 높게 나타났다. 특히 B Fly ash를 15% 혼합 분쇄한 시료는 90일 압축강도가 Ref.에 비해 약 140Kgf/cm²이나 높게 나타나고 있다(그림 8). 또한 반응 비표면적의 증가와 촉진된 포졸란 반응에 의해 혼합 분쇄실험이 전반적으로 첨가실험에 비해 압축강도가 우수하게 나타났다(그림 9).

5) 수화열

첨가실험의 수화열 측정결과 무연탄, 유연탄



Fly ash인 A1, A2, A3, B Fly ash 사용시료 모두 Ref. 보다 낮은 수화열을 나타냈으나, C Fly ash 사용시료의 경우는 반대로 약간 높게 나타났다. (표 4, 그림10) 또한 그림 10에서 보듯이 Ref의 2차 peak가 Fly ash 사용시료에 비해 빨리 나타남으로 인해 Fly ash 첨가시료의 작업성이 Ref.보다 양호한 것을 알 수 있다.

6) 색상

Fly ash를 10% 치환첨가한 cement의 경우 색상의 변화는 큰 차이를 보이지 않았다(표 5).

수화열(Fly ash 10% 치환 첨가실험)

표 4 (단위:cal/g)

시료 시간	Ref.	A1	A2	A3	B	C
1시간	4.8	3.5	3.7	3.5	3.1	5.1
24시간	42.7	37.8	38.7	38.9	39.1	43.9

색상분석 (Fly ash 10% 치환 첨가실험)

표 5

시료	Ref.	A1	A2	A3	B	C
明度	52.67	51.96	52.32	52.85	52.98	52.60

3.3 수화물 분석

1) Porosity 측정

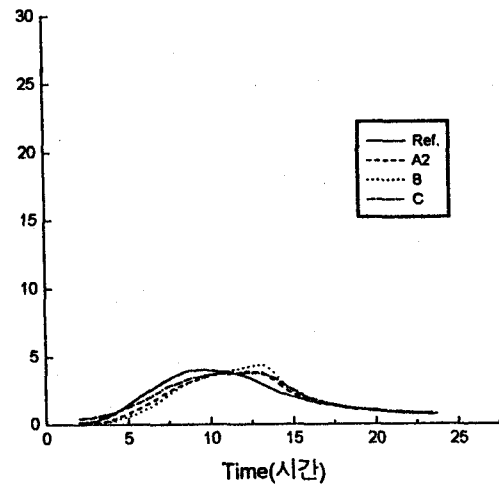


그림 10. 시료에 따른 수화열 비교 (Fly ash 10% 첨가실험)

일반적으로 강도에 영향을 미치는 인자중에서 porosity의 영향을 생각할수 있는데 이는 다음식으로 표현할수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP)$$

- σ : 실제강도
- σ_0 : 이론강도
- P : porosity
- b : 상수

위의 식에 의하면 압축강도는 porosity증가에 따라 지수함수적으로 감소하고 있다. Porosity 분율이 높으면 압축강도는 porosity 분율에 의존하지만 porosity 분율이 낮으면 압축강도는 pore형상, pore 크기분포 등의 함수인 b에 의존한다. 따라서, Fly ash 첨가시료의 압축강도 상승원인

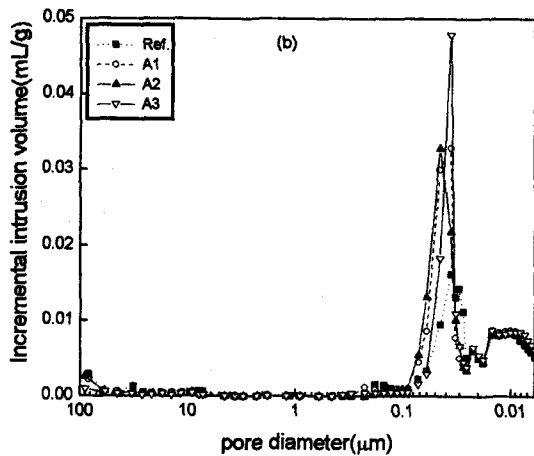
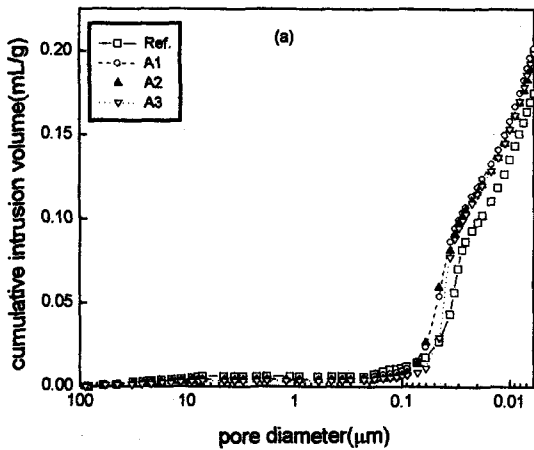
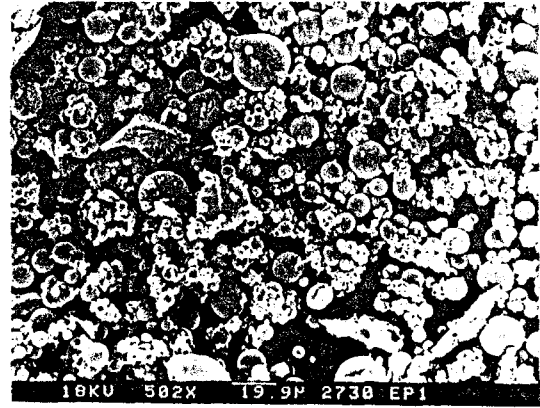
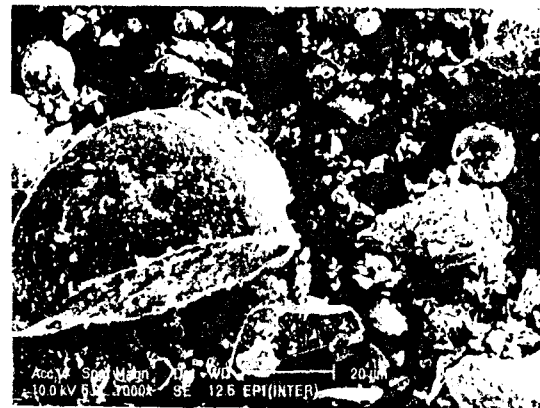


그림 11. 28일 재령에서의 수화물 MIP
(Fly ash 10% 치환 첨가실험, W/C=0.5)
(a) pore diameter .vs. cumulative intrusion volume
(b) pore diameter .vs. incremental intrusion volume



(a)



(b)

그림 12. SEM 사진 비교(A1 Fly ash)

(a) Fly ash 원형 (b) 혼합 분쇄시 파쇄시 Fly ash

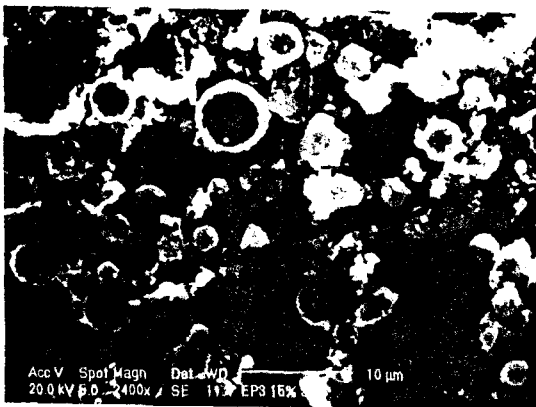
을 파악하기 위해 Ref. 와 A1, A2, A3 Fly ash 첨가 시료 3종에 대해 수화물 시편을 제작하여 28일 양생한후 MIP를 측정하였다(그림 11). 일반적으로 압축강도에 영향을 미치는 porosity는 압축강도가 낮은 Ref.가 A1, A2, A3 Fly ash 사용 시료에 비해 가장 낮게 나타나고 있다 (그림 11(a)). 이는 윗식에서의 이론적인 결과에 위배되는 경향을 나타내고 있기 때문에 압축강도에 영향을 미치는 인자중 pore size distribution을 조사하였다(그림 11(b)). 그 결과 A3 시료의 pore size distribution이 fine pore 쪽에서 가장 sharp하게 나타나고 있다. 즉 균일하고 폭이 좁게 분포된 pore는 crack origin으로부터 발생한 crack의 성장을 완화시켜줌과 동시에 급속한 crack의 성장을 억제함으로써 강도에 좋은 영향을 미친다고 볼수있다. 반면에 Ref. 시료는 pore volume

자체가 적게 존재하지만 fine pore쪽에서의 broad한 pore size distribution과 0.1 μ m이상에서의 macro pore 존재로 인해 압축강도에 악영향을 미친다고 볼수 있다.

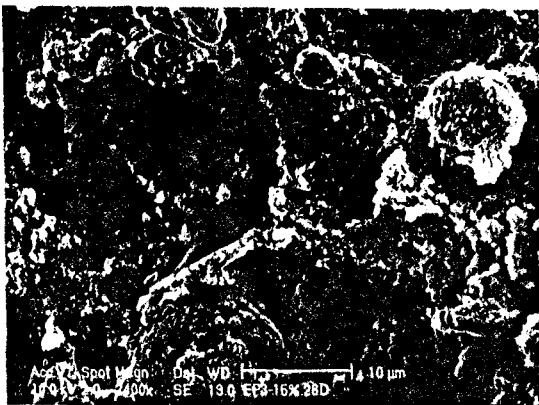
2) SEM 관찰

일반적으로 Fly ash는 구형의 입자로 초기재령에서는 반응이 거의 일어나지 않지만 재령이 증가할수록 cement 수화물과의 포졸란 반응에 의해 압축강도에 기여하게 된다. 그러나 만약 Fly ash가 cement 수화물과 반응할수 있는 비표면적이 커진다면 포졸란 반응은 촉진될수 있을 것이다. 따라서 Fly ash를 혼합분쇄할 경우 Fly ash의 구형 형상이 깨지면서 반응할수 있는 비표면적이 증가되고 이에 따른 포졸란 반응의 촉진으로 압축강도가 상승할수 있다¹¹⁾.(그림 12)

또한 Fly ash의 입자 size가 작을 경우에도



(a)



(b)

그림 13. 수화물 SEM 사진 비교(A3)

(a) 3일 (b) 28일

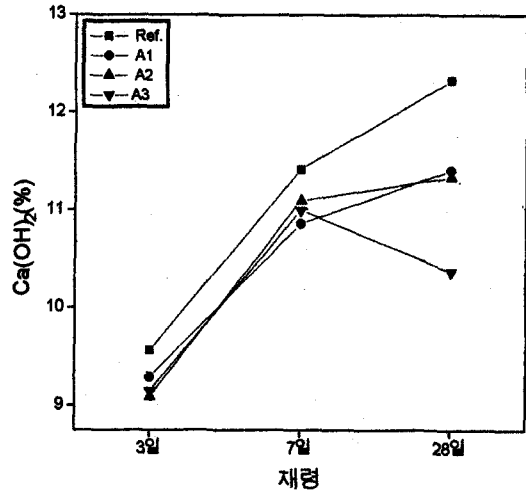


그림 14. Ca(OH)₂ 정량결과(Fly ash 10% 치환 첨가실험)

cement 수화물과의 포졸란 반응이 빨리 일어나 강도가 증진되는 것을 볼수 있다(그림13). 그림13에서 보듯이 3일 재령에서는 포졸란 반응이 일어나지 않아 Fly ash 입자의 표면이 깨끗함을 볼수 있으나 28일 재령에서는 Fly ash가 cement 수화물과 포졸란 반응이 진행되어 입자형상이 변화됨을 관찰할수 있었다.

3) Ca(OH)₂ 정량분석

첨가실험 시료 (10%치환)를 대상으로 포졸란 반응을 설명하고자 paste 시편을 제작하여 3, 7, 28일 양생한후 수화물분석을 실시한후, 분석결과를 토대로 Ca(OH)₂의 양을 측정하기 위해 KS L5120 방법으로 Ca(OH)₂량을 정량하였다(그림 14).¹²⁾

Ca(OH)₂ 정량결과 재령이 증가할수록 Ref.는 지속적인 수화로 인해 Ca(OH)₂량이 증가하는 반면, A1, A2, A3 사용시료는 7일에서 28일 재령으로 진행되면서 Ca(OH)₂양이 약간 증가하거나 감소하는 경향을 나타내고 있다. 특히 A3 첨가시료의 경우 Ca(OH)₂량이 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 A3 Fly ash의 입자 크기가 작아 다른 Fly ash에 비해 포졸란 반응이 앞당겨졌다고 볼수 있으며 압축강도의 결과와도 일치하고 있다.

결과적으로 수화물의 SEM, DTA, XRD 분석과 Ca(OH)₂ 정량결과 Fly ash 첨가시료의 포졸란 반응을 확인할수 있었으며, Fly ash의 입자 크기가 작을수록 포졸란 반응이 촉진된다는 것을

알 수 있었다.

4. 결 론

산업폐기물로 분류되어온 Fly ash를 cement 혼합재로 사용할수 있는지를 검토하고자 실시한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

- 1) A Series Fly ash(무연탄)가 B Fly ash(유연탄)에 비해 작업성이 우수하였다.
- 2) 초기재령의 경우 Fly ash 첨가량 증가에 따라 압축강도가 저하되었으나 장기재령의 경우에는 포졸란 반응에의해 첨가량이 증가될수록 압축강도가 상승하였다.
- 3) 사용 Fly ash의 입도, 화학적 특성에 따라 최적 첨가량은 변했지만 본실험에 사용된 15% 치환까지는 Ref.에 비해 우수한 압축강도를 나타냈다.
- 4) 혼합 분쇄실험의 경우 압축강도가 우수하게 나타났는데 이는 구형인 Fly ash가 분쇄에 의해 구형의 형상이 깨지면서 촉진된 포졸란 반응으로 사료된다.
- 5) 수화물에 대한 Ca(OH)_2 분석결과 Ref.는 재령이 증가함에 따라 Ca(OH)_2 량이 계속 증가되었으나, 영동 화력발전소 Fly ash 첨가시료는 7일 재령에 비해 28일 재령의 Ca(OH)_2 량이 약간 증가하거나 감소하였다.
- 6) 포졸란 반응은 입도가 가장 미세한 A3 첨가 시료에서 현저히 촉진되었다.

<참 고 문 헌>

1. 한국전력 공사, "석탄회" (1994)
2. R.O Lane, J.F. Best, "Properties and use of Fly ash in portland cement concrete", Concrete international, vol.14, NO7, pp81~92 (1982)
3. Richard C. Mielenz, "Mineral admixture-history and background", Concrete international, vol.15, NO8, pp34~42 (1983)
4. Dan Ravina, "Slump loss of Fly ash Concrete", Concrete international, vol.16, NO4, pp35~39 (1984)
5. 内川 浩外, "フライアッシュのキャラクターと各種 混化済の物性", セメント 技術年譜, 36, pp53 ~ 56 (1982)
6. 國分正胤, "フライアッシュおよび フライアッシュセメント", セメントコンクリート NO.267, pp2~18 (1969)
7. KS L 5405, "플라이 애쉬" (1992)
8. ASTM C 618, "Standard specification for Fly ash and raw or calcined nature Pozzolan for use as a Mineral admixture in Portland cement concrete" (1987)
9. V.H.Price and W.A.Cordon "Development of high quality concrete of low cement for large Dams built by the Bureau of reclamation", Trans. 5th Int. Congress on large Dams, Paris, vol.IV, NO.19 (1955)
10. 山崎寛司, "鑛物質微粉末が コンクリートの強度におよぼす 効果に 關する 基礎研究", 土木學會論文集, vol.85, pp15~44 (1962)
11. Michael Monk, "Portland-PFA cement a comparision between intergrinding and blending", Magazine of Concrete research Vol.35, NO.124 (1983)
12. Robert herman Bogue, "The chemist of Portland cement", pp98~104 (1955)