

## By-pass Dust를 이용한 혼합 시멘트의 제조 및 특성평가(I)

나종윤 · 성진욱 · 김창은 · 이승현\* · 권우택\*\* · 이호형\*\*

연세대학교 세라믹공학과

\*군산대학교 제료공학과

\*\*쌍용양회 중앙연구소

(1999년 2월 27일 접수)

## The Preparation and Characterization of Blended Cement used By-pass Dust(I)

Chong Yoon Rha, Jin Wook Seong, Chang Eun Kim,  
Seung Heun Lee\*, Woo Taek Kwon\*\* and Ho Hyung Lee\*\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Department of Materials Engineering Kunsan University, Kunsan 573-360, Korea

\*\*Ssangyong Research Center, 100 Shinsong-Dong Yusong-Ku, Taejeon 305-345, Korea

(Received February 27, 1999)

### 초 록

보통 포틀랜드 시멘트(OPC) 및 혼합시멘트에 by-pass dust(BD)를 첨가하여 시멘트 수화 및 기계적성질에 미치는 영향을 검토하였다. BD량이 증가함에 따라 수화발열속도는 가속되고, 총 수화발열량도 증가하였다. 압축강도와 결합수량은 OPC와 슬래그 시멘트의 경우 각 재령에서 BD 5 wt%에서 최대값을 나타냈다. OPC의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  양은 BD량과 재령에 따라 증가하였으나 혼합시멘트의 경우 포줄란 반응으로  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  양이 감소하였다. BD량에 따라 Friedel's salt( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )에 의한 희석피크의 강도가 증가하였고, 전자현미경 사진으로부터 BD량이 증가함에 따라 Type II C-S-H(II)가 우세한 치밀한 미세구조를 관찰할 수 있었다.

### ABSTRACT

Influence of addition of by-pass dust(BD) to ordinary Portland cement(OPC) and blended cement systems on the hydration and mechanical properties of the cements was investigated. BD content increment in OPC and blended cement systems shortened induction period. In each curing time, both OPC and slag cement systems showed their maximum value of compressive strength and bound water content at 5 wt% of BD addition. As curing time passes by, while the content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in OPC increased, that of blended cement decreased. From XRD results the peak of Friedel's salt ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) grew gradually, as BD content increased. With BD,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  content decreased in blended cement comparing control case. As BD content increased, it was observed by scanning electron microscope that C-S-H(II) was dominant hydrate and the microstructure of hardened cement pastes had been more dense than that of neat paste.

**Key words :** By-pass dust, Blended cement, Friedel's salt,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , C-S-H(II)

### 1. 서 론

근래에 와서 시멘트·콘크리트 분야에서 환경친화 재료로서 시멘트를 활용하고자 하는 또는 환경친화사업으로 시멘트 플랜트를 이용하고자하는 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>1)</sup>

시멘트 설비를 폐자원을 재활용하는 시스템으로 이용함으로서 환경보호 및 자원보존 그리고 원료 및 연료의 절감으로 얻어지는 경제적 이득등의 장점을 얻을 수 있다. 그러나, 일반적인 폐자원들은 다량의 일칼리와 염화

물을 함유하고 있기 때문에 이를 성분이 휘발하여 일으키는 제조공정상의 문제와 또한 제조설비에 농축되어 발생되는 최종 제품의 품질관리문제와 같은 단점도 존재한다. 따라서 시멘트 설비를 재활용 시스템으로 활용하기 위해서는 시멘트 설비에 휘발성분을 제거하기 위한 집진장치를 설치하여야 한다. 그러나 이로부터 kiln dust가 발생하게 되므로 또 다른 2차 폐자원을 발생시키는 환경문제를 갖게된다. 결국 시멘트 설비를 재활용 시스템으로 활용하기 위해서는 집진장치를 통해서 발생되는 2차 폐자원인 kiln dust의 활용방안이 선결과제라 할 수 있다.

일반적으로 시멘트 제조 공정상 발생되는 dust는 bypass dust, filter dust, exhaust dust로 분류할 수 있다. 이중 bypass dust는 시멘트 퀄론의 inlet 부위에 설치되어 시멘트 퀄론으로부터 발생되는 휘발성물질을 주로 포집하는 bypass precipitator로부터 발생되는 dust를 말한다. 따라서 bypass dust는 상당한 알칼리와 염화물을 함유하는 것이 일반적이다. 이들 성분들이 시멘트 kiln에 coating되어 설비를 부식시키고 저융점 반응생성물의 형성, 소성온도의 불균일성 등 공정상 문제를 일으키며. 예측하기 어려운 형태로 최종제품에 농축됨으로서 시멘트 제품의 품질관리를 어렵게 한다.<sup>3)</sup>

따라서, 본연구에서는 시멘트 퀄론의 bypass pre-

cipitator로부터 발생되는 bypass dust를 세가지 시멘트 시스템( opc, opc-slag and opc-fly ash system)에 첨가하여 시멘트의 수화특성 및 기계적성질에 미치는 영향을 bypass dust의 주성분인 염화물을 중심으로 검토함으로서 bypass dust의 실제적인 응용가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

I종 보통 포틀랜드 시멘트를 이용하였고 혼합재로서 광양산 고로수체슬래그와, 삼천포산 정제 플라이 애시(class F)를 사용하였다. By-pass Dust(○)와 BD로 약함)

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ig loss	f-CaO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cement	20.7	6.2	3.2	63.6	2.2	0.11	0.81	1.91	1.4	1.1	0	0
Slag	34.2	15.6	1.1	42.2	6.3	0.24	0.48	0.08	0	0	0	0
Fly-ash	63	21.5	5.6	4.3	1	0.73	1.25	0.18	1.2	0	0.91	0.4
Bypass dust	20.4	5.2	3	58.9	2.6	0.09	1.62	1.82	6.4	0	0	0
True density(g/cm <sup>3</sup> )												
Cement	3.15											
Slag	2.9											
Fly-ash	2.23											
Bypass dust	2.4909											
Average particle size(μm)												
Cement	17.2											
Slag	10.5											
Fly-ash	45.9											
Bypass dust	23.8											

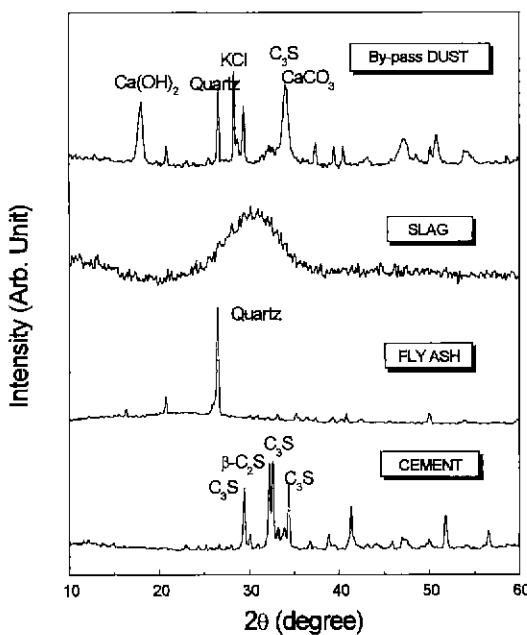


Fig. 1. XRD patterns of starting materials.

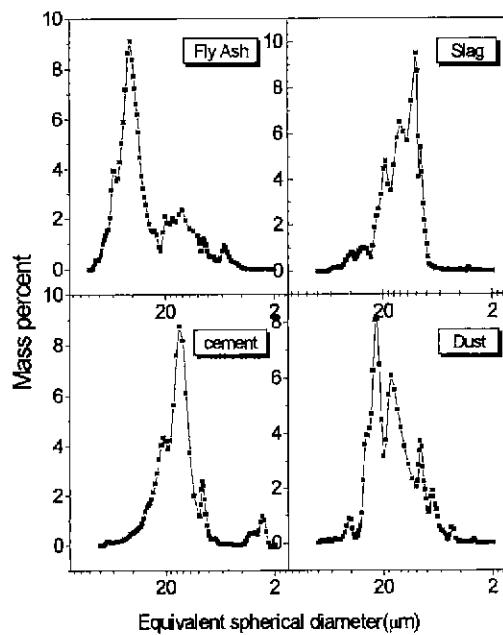


Fig. 2. Particle size distribution of starting materials.

는 kiln의 inlet부위에서 뿐아낸 kiln dust에 KCl을 첨가하여 Cl<sup>-</sup> 수준을 5 wt%(Cl/BD)로 제조하여 사용하였다. 이들에 대한 화학분석 결과와 물리적 성질을 Table 1에 정리하였고 XRD 결과와 입도분포를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타냈다. BD는 평균입경이 1종포틀랜드 시멘트보다 약간 커졌으며 입도가 넓게 분포하였고 시멘트 구성광물 외에 α-SiO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> 등으로 구성되어 있었다.

## 2.2. 시편제조

1종 포틀랜드 시멘트, 1종 포틀랜드 시멘트-슬래그, 1종 포틀랜드 시멘트-플라이 애시 세가지 기본계에 BD의 첨가량(0, 1, 3, 5, 7 wt%)에 따라 15개의 조성을 기본 조성으로 하였다. 분석용 페이스트 시편은 24시간 건식 혼합한 후 증류수를 첨가(water/solid=0.5)하여 2분간 습식 혼합하여 지름 30 mm 높이 45 mm의 cylindrical P.E. bottle에 50 g씩 주입한 후 탄산화의 영향을 배제하기 위하여 밀봉하고 20°C로 유지된 incubator에서 각 측정일까지 양생하여 제조하였다. 강도 측정용 모르타르는 KS 5105에 따라 제조하여 상대습도 100%, 20°C에서 양생하였다.

## 2.3. 분석

X선회절분석은 1일, 3일, 7일, 28일 재령 시편에 대하여 Rigaku사 Xray diffractometer D-Max/IIICX를 이용하여 수행하였고, 측정조건은 30 kV-15 mA Cu target ( $\lambda=1.5415$ ), Ni filter를 사용하였으며, scanning speed는 2%/min, 1000 cps로 측정하여. 재령에 따른 수화물의 변화를 관찰하였다.

BD가 첨가되어 수화할 때 발생하는 발열속도(rate of heat evolution)와 수화발열량(cumulative heat evolution)의 실험은 Tokyo Rico Co., Ltd의 6점식 Calorimeter를 이용하였으며, 측정온도 23°C, 습도 60%의 측정조건에서 행하였다. 시간에 따라 수화에 미치는 염소의 영향을 살펴보기 위하여 각각 1시간과 72시간인 경우의 수화발열량을 측정하여 비교, 검토하였고. 물과 시멘트 입자의 충분한 접촉을 위하여 시멘트와 물의 비는 1:1로 하였다.

BD 함유량이 시멘트 수화물과 미세구조에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 1일, 3일, 7일, 28일 재령 시편에 대하여 Scanning Electron Microscope(JSM-5400, JEOL Co.)를 이용하여 각 시편의 fracture surface를 관찰하였다.

각 재령일의 시편을 분쇄하여 110°C에서 24시간 건조한 후 3 g을 정량하고 1000°C에서 열처리한 후 정량하여 강열감량을 측정하였다. 3회의 평균값으로부터 조성 및 재령에 따른 결합수량을 계산하였다.

또한 Ca(OH)<sub>2</sub>는 Differential Thermal Analysis/Thermal Gravimetry를 이용하여 Air 분위기에서 800°C까지 측정하여 얻은 열분석 결과로부터 적분하여 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수화발열속도

초기수화반응에 미치는 By-pass Dust의 영향을 검토하기 위하여 전도열량계로 20°C에서 측정한 1종 시멘트에 BD의 첨가시의 수화발열곡선을 Fig. 3에 나타내었다. BD의 첨가로 인해 제 2 피크의 발현시간이 앞당겨졌으며 크기도 증가하여 총 발열량이 증가하였다. 이것은 염화물 이온이 초기에 형성된 초기 수화물의 생성폐막을 통해 OH<sup>-</sup>이온과 Cl<sup>-</sup>이온이 상호화산하여 Alite의 수화를 촉진시켰기 때문이다.<sup>14)</sup> 실험수준에서는 BD의 첨가량이 증가할수록 수화는 촉진되었다. 슬래그 및 플라이 애시를 혼합한 시멘트의 수화발열속도를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타냈다. 혼합 시멘트에서도 BD의 첨가로 인해 수화발열속도가 증가하였고 슬래그나 플라이애시 대체량에도

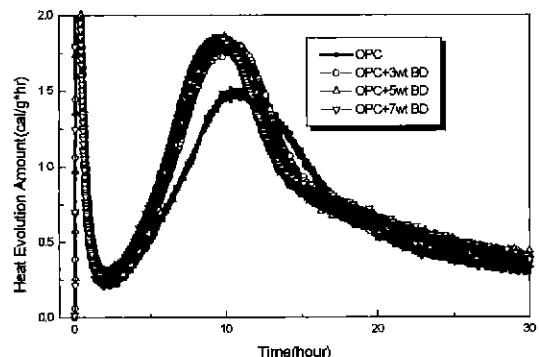


Fig.3 Heat evolution curves of ordinary Portland cement added bypass dust.

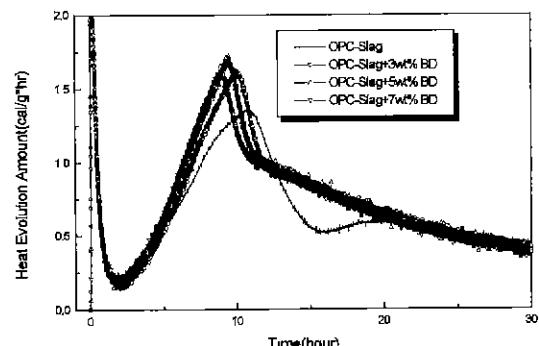


Fig.4. Heat evolution curves of slag blended cement added by-pass dust.

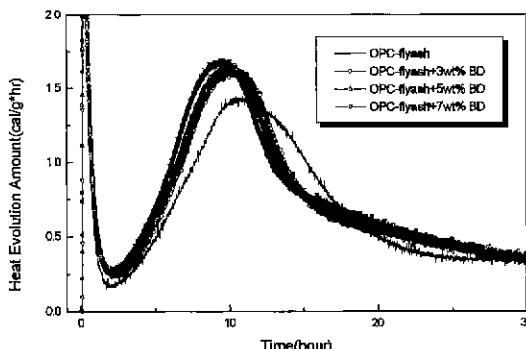


Fig. 5. Heat evolution curves of fly ash blended cement added bypass dust.

불구하고 1종 시멘트의 경우와 유사한 경향을 나타냈다.<sup>3)</sup> 따라서 혼합시멘트에서 혼합재로 인해서 발생되는 초기 수화지연 현상을 개선하는 데 BD의 역할을 기대할 수 있다. 염소가 클링커의 구성광물인 Alinite 시멘트의 경우에는 유도기가 존재하지 않는데 반하여 실시한 실험수준의 BD 첨가범위에서는 유도기가 존재하므로 콘크리트로의 응용시에 성형에 필요한 작업성을 확보할 수 있다.<sup>3)</sup>

### 3.2. 압축강도

압축강도는 KS L 5105에 규정하고 있는 1종 포틀랜드 시멘트 모르타르 시험방법으로 측정하였으며 결과를

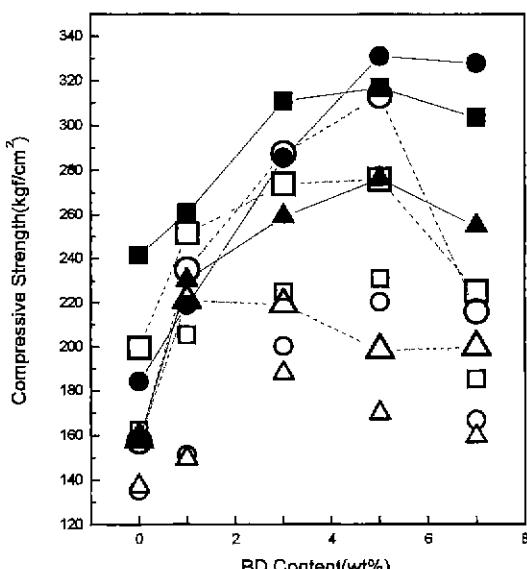


Fig. 6. Compressive strength of various hydrated specimens; (a) □ OPC, (b) ○ OPC-slag, (c) △ OPC-fly ash, 3 days : dotted lines, 7 days : dash-dotted lines, 28 days : straight lines.

Fig. 6에 나타냈다. 재령 3일에서의 압축강도를 보면 혼합재를 넣은 경화체는 대체로 1종 시멘트 보다 강도 저하를 나타내고 있다. 시멘트 종류에 관계없이 BD가 첨가됨에 따라 5%(플라이 애시 혼합 시멘트는 3%)까지는 강도가 증가하는 경향을 나타냈지만 이후 7% 첨가시에는 강도가 증가하는 경향을 관찰할 수 없었다. BD 5% 첨가시킨 경우 무첨가 시편과 비교하여 강도 증가는 1종 시멘트는 약 1.4배, 슬래그 시멘트는 1.6배, 플라이 애시 시멘트는 1.2배 증가하였다. BD의 첨가로 인한 강도의 증가는 KCl에 의한 Alite의 수화 촉진효과로 볼수 있다. 그러나 BD의 첨가량이 많아지면 Alite 표면으로부터 Ca(OH)<sub>2</sub>가 용해되므로 칼슘규산염 수화물의 핵형성이 억제되는 칼륨에 의한 지연효과가 나타나는 것으로 생각된다. 이와는 달리 슬래그 시멘트에서는 BD중의 일카리 성분이 슬래그의 자극제로 작용했기 때문에 슬래그의 수화가 활발히 진행되어 강도발현 폭이 향상된 것으로 생각된다. 플라이 애시 혼합시멘트는 슬래그 혼합 시멘트보다는 BD 첨가로 인한 강도 발현율이 저조하였다. 재령 7일에서의 강도를 보면 전반적인 경향은 3일 강도와 유사하나 BD 5% 첨가시 슬래그 혼합 시멘트가 1종 시멘트 보다 강도 발현이 우수하였다. 슬래그 시멘트는 보통 28일 이후나 강도의 역전 현상이 발생하는데 비하여 BD 첨가한 슬래그 혼합 시멘트는 재령 7일에서 강도 역전현상이 나타나는 것을 볼 수 있었다. 고로 수화 슬래그에 물을 가하면 칼슘이온이 용출하여 슬래그 표면에 투수성이 나쁜 부정형의 ASH<sub>6</sub>의 막을 형성, 물의 침투 및 이온의 용출을 억제하기 때문에 수화는 진행되지 않는다. 그러나 BD중에 있는 일카리 성분과 KCl은 초기재령부터 슬래그에 OH<sup>-</sup>이온을 흡착시켜 유리구조를 파괴시켜 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO중의 양이온의 용출을 촉진시키고 따라서 액상중의 각 이온의 농도를 증가시켜 수화물을 계속해서 석출시키는 작용을 하므로 강도가 증가된 것으로 생각되었다. 28일 압축강도 역시 7일 강도의 경향과 유사하게 나타났다. BD 첨가로 인해 시멘트의 종류에 관계없이 BD를 첨가하지 않은 1종 보통 시멘트보다 강도 증진 효과가 있었다.<sup>3)</sup>

### 3.3. 결합수량 및 Ca(OH)<sub>2</sub>의 분석

결합수량은 시료를 110°C에서 항량이 될 때까지 건조시킨 후 1000°C에서의 무게감량으로 구했고 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 전반적으로 재령이 경과함에 따라 결합수량은 증가하는 경향을 나타내고 있다. 1종 보통 시멘트는 BD 5%까지는 결합수량이 증가하는 경향을 나타냈지만 7%에서는 5%에서 보다 결합수량이 크게 나타났고 이것은 압축강도 결과와 부합되는 것으로 생각되었다. 슬래그 및 플라이 애시를 혼합한 시멘트는 BD의 첨가량

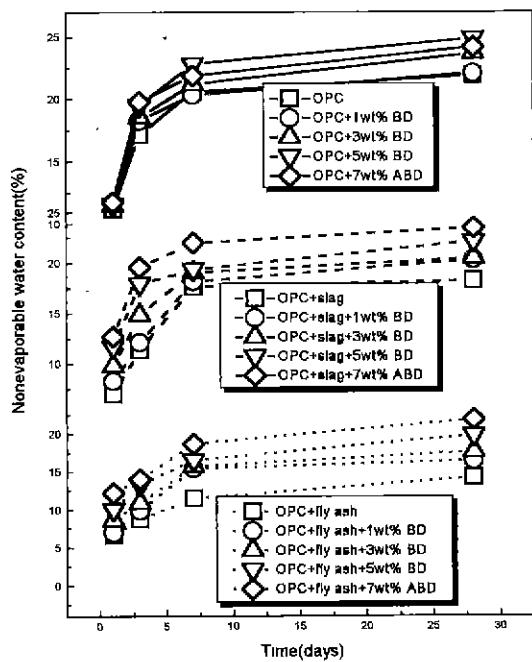


Fig. 7. Nonvaporable water content of OPC, OPC-slag, OPC-fly ash system.

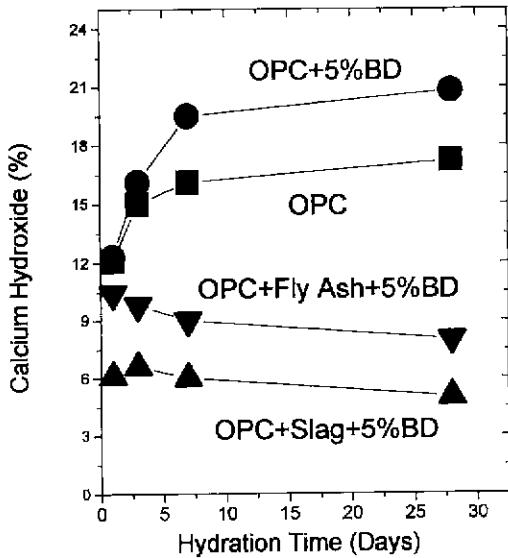


Fig. 8. Calcium hydroxide content of various cement pastes.

i) 많을수록 결합수량이 크게 나타났다.

BD 5%를 첨가한 각종 시멘트의 수화재령에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양을 Fig. 8에 나타냈다. BD 첨가로 인해 1종 시멘트와 혼합 시멘트는 다른 경향을 나타냈다. 1종 시멘트는 재령이 경과함에 따라  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  양은 증가하였

으며, BD 첨가시 수화반응이 촉진되어  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 많았다. 그러나 혼합 시멘트는 재령이 지남에 따라  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 감소하였다. 이것은 BD가 슬래그의 자극제와 포줄란 물질로 작용하여 시멘트 수화생성물인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응한 것으로 생각되었다.<sup>6)</sup> 이로부터 혼합시멘트에 의한 염화물 고정화를 기대할 수 있었다.

### 3.4. X선회절과 미세구조 분석

BD의 첨가에 따른 수화생성물을 관찰하기 위해서 X선 회절 분석을 행하였고 BD를 첨가한 경우와 무첨가경우에 대한 결과를 Fig. 9과 Fig. 10에 나타냈다. 전체적인 수화생성물은 큰 차이를 확인 할 수 없었지만 BD 량에 따라 11° 부근의 Friedel's salt( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )에 의한 회절피크의 강도가 증가하였고 혼합재를 포함하는 계에 BD를 첨가시킨 경우  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 감소하는 경향을 관찰 할 수 있었다.<sup>7,9)</sup>

Fig. 11은 재령 7일에서의 경화체의 SEM 사진으로, 각종 시멘트 경화체에서 BD 첨가에 따른 미세구조의 변화를 나타내었다. BD 무첨가의 경화체를 보면, 1종 시멘트는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 TypeI과 TypeIII의 C-S-H 등이 서로 얹혀있는 구조를 나타내고 있지만 BD 5% 첨가시는 잘 성장된 벌집모양의 TypeII C-S-H가 나타나고 있다. TypeII는 염화칼슘을 첨가한 경우나 고온양생시 생성되는 것으로 이러한 수화물이 공극을 메꿔 치밀한 미세구조를 형성하는 것으로 알려져 있다. 슬래그 및 플라이 에시를 혼합한 시멘트 경화체는 수화지연에 의해 미세구조가 발달하지 못한 반면, 5%의 BD를 첨가한 슬래그

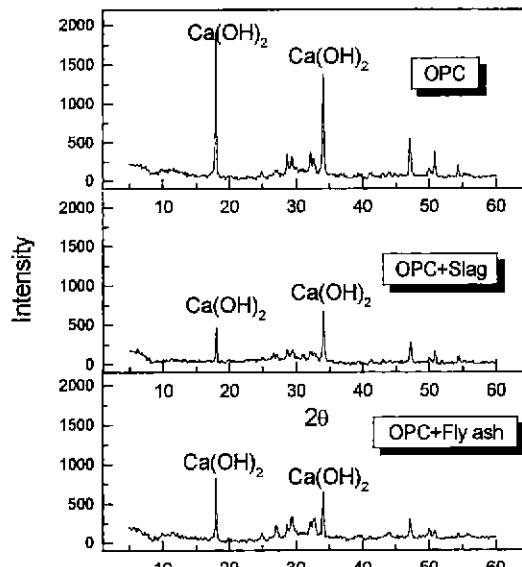


Fig. 9. XRD patterns of specimens hydrated for 28 days.

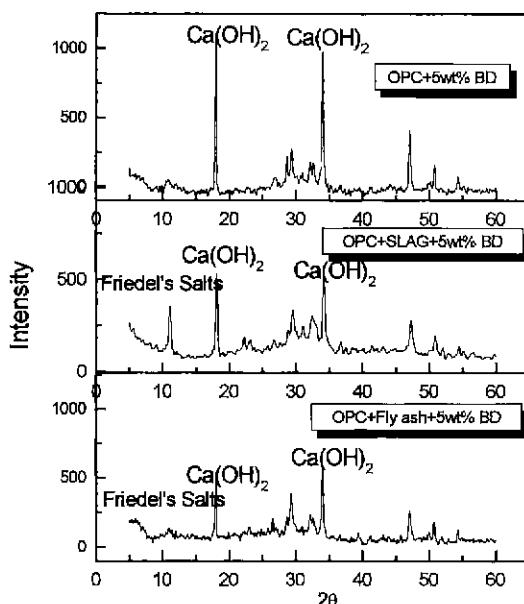


Fig. 10. XRD patterns of specimens containing BD hydrated for 28 days.

혼합 시멘트는 BD가 슬래그의 자극제로 작용하여 슬래그 표면에 TypeI과 TypeII C-S-H가 발달되어 치밀한 미세구조를 갖는 것을 관찰할 수 있었다. 플라이 애시 혼합 시멘트의 경우 플라이 애시 입자 주위의 층상 모양의

기공을 관찰 할수 있는데 저령 14일까지 시멘트 경화체 조직과의 사이에 공극이 존재하고 이 공극은 포출란 반응생성물로 채워지는 것으로 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 플라이 애시 혼합시멘트는 BD 무첨가의 경우 미반응의 플라이 애시와 약간의 TypeI C-S-H가 보여지나 BD를 첨가한 경우는 플라이 애시 주위에 형성된 치밀한 수화물을 볼수 있으며 TypeI과 TypeII C-S-H가 상당히 형성되어 치밀한 미세구조를 이루고 있었다.<sup>11)</sup>

#### 4. 결 론

Kiln의 집진 장치로부터 합성한 BD(By-pass Dust)를 혼합하여 1종 시멘트 및 혼합시멘트의 수화반응특성, 기계적 물성에 미치는 영향에 대한 결과들로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초기에 형성된 초기 수화물의 생성피막을 통해 OH이온과 Cl이온이 상호확산하여 Alite의 수화를 촉진시키므로 BD를 첨가함에 따라 제2 밸열피크의 발현시간이 앞당겨 졌으며 총 수화 밸열량이 증가하는 것이 관찰되었다.

2. 1종 시멘트 모르타르는 BD 5% 까지는 첨가량이 증가할수록 초기재령부터 강도가 증진 되었다. 슬래그 혼합 시멘트는 BD의 염화물과 alkali activation의 영향으로 슬래그 대체 량에 따라 발생되는 초기물성의 저하를 억제하는 효과를 얻을 수 있었다. 플라이애시 혼합시

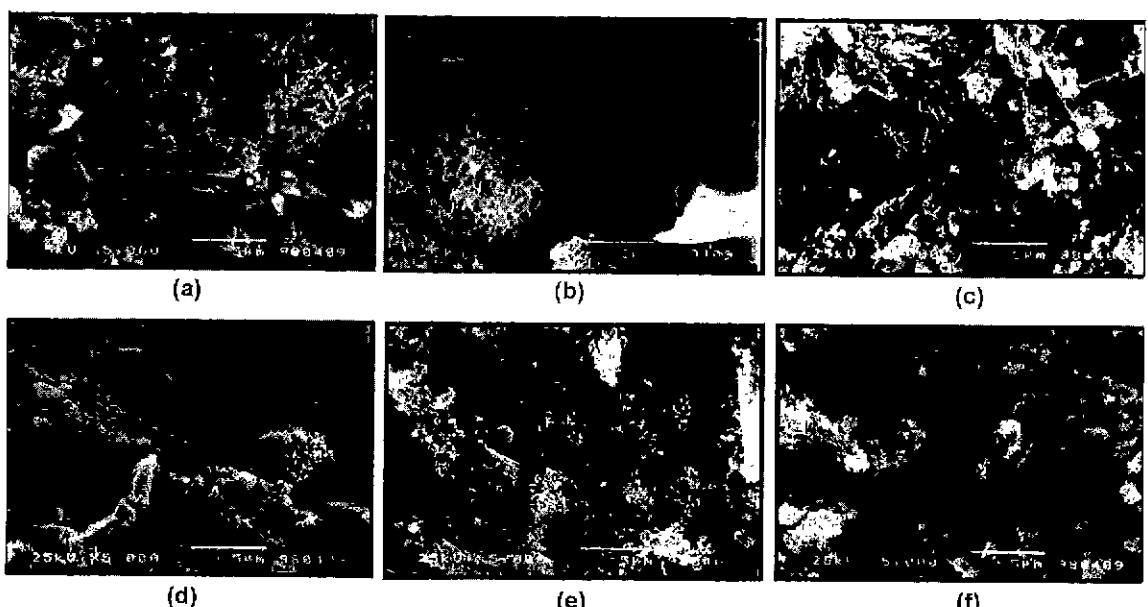


Fig. 11. SEM Photographs of various specimens cured for 7 days : (a) POC, (b) OPC+5 wt%BD, (c) OPC+Slag, (d) OPC+Slag+5 wt%BD, (e) OPC+Fly ash and (f) OPC+Fly ash+5 wt%BD.

멘트는 슬래그와 유사한 경향을 나타냈으나 슬래그 보다 는 강도발현은 높지 않았다.

3. 1종 시멘트는 재령이 경과함에 따라  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  양이 증가하였으며, BD 첨가시 수화반응이 촉진되어  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  의 생성량이 더욱 증가하였다. 그러나 혼합 시멘트에서 는 재령이 지남에 따라 BD가 슬래그의 자극제와 포졸란 물질로 작용하여 시멘트 수화생성물인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  와 반응하여  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  의 생성량이 감소하였다.

4. 혼합재를 포함하는 계에서 BD량에 따라 11°부근의 Friedel's salt( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )에 의한 회절피크가 증가하는 경향을 두드러지게 관찰 할 수 있었고, 또한, BD 5% 첨가시에 미세구조의 변화를 관찰한 결과 시멘트 종류에 관계없이 별집모양의 TypeII C-S-H가 우세하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. A. Croft, "Concrete for the Next Millenium," Concrete, July/August, 18-19 (1997).
2. N. L. Thomas, "Corrosion Problems in Reinforced Concrete : Why Accelerators of Cement Hydration Usually Promote Corrosion of Steel," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3328-3334 (1987).
3. N. Tsuyuki, S. Suzuki and J. Kasai, "Effect of Sea Water on Calcium Mnosulfate Hydrate Contamig Amino Acid," *Proc. of the 9th Inter. Cong. on the Chem. of Cem.*, **4**, 322-328 (1995).
4. A. Nakamura, E. Sakai and M. Daimon, "Influence of KCl on the Hydration of Alite," *J. Jpn. Chem. Soc.*, **6**, 434-435 (1998) (in Jpn.).
5. N. B. Singh, K. N. Bhattacharjee and A.K. Shukla, "Effect of Alkali By-pass Dust on the Hydration of Granulated Blast Furnace Slag Blended Cement," *Cem. and Con. Res.*, **25**(4), 1508-1509 (1996).
6. W. Jiang, M. R. Silsbee and D. M. Roy, "Similarities and Differences of Microstructure and Macro Properties between Portland and Blended Cement," *Cem. and Con. Res.*, **27**(10), 1508-1509 (1997).
7. A. K. Suryavanshi and R. N. Swamy, "Stability of Friedel's Salt in Carbonated Concrete Structural Elements," *Cem. and Con. Res.*, **26**(5), 733-738 (1996).
8. C. K. Larsen and J. Tritthart, "Effect of Temperature on Chloride Ingress and Chloride Binding in Hardened Cement Paste," *Proc. of the 10th Inter. Cong. on the Chem. of Cem. Gothenburg Sweden*, **4**, 4 IV 069, June (1997).
9. A. Nakamura, E. Sakai, N. Nito and M. Daimon, "Hydration of Calcium Silicate Compounds Containing Chlorine," *J. Jpn. Chem. Soc.*, **5**, 373-377 (1997) (in Jpn.).
10. 정석재, 방원근, 김창은, "플라이애쉬 혼합시멘트에 미치는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 영향," 한국요업학회지, **35**(11), 1227-1232 (1998).
11. M. Kawamura, O. A. Kayyali and M. N. Haque, "Effect of Flyash on Pore Solution Composition in Calcium and Sodium Chloride-Bearing Mortars," *Cem. and Con. Res.*, **18**, 770-773 (1988).