

칼슘 설포알루미늄에이트계 팽창재를 혼합한 시멘트 경화체의 내해수성(I)

전준영* · 송종택†

단국대학교 신소재공학과

*현대시멘트 연구개발과

(2002년 12월 21일 접수; 2003년 2월 18일 승인)

Resistance to Sea Water of Hardened Cement with Calcium Sulfoaluminate Type Expansive Additives(I)

Jun Young Jeun* and Jong Taek Song†

Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

*Research & Development Center, Hyundai Cement Co, Ltd., Youngwol-Gun 230-845, Korea

(Received December 21, 2002; Accepted February 18, 2003)

초 록

보통 포틀랜드 시멘트에 CSA계 팽창재를 10 wt% 혼합한 시멘트 경화체를 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 10 wt%로 제조된 용액에 침지시켜 물성을 측정하였다. 재령의 경과에 따라서 압축강도, 수화생성물 및 미세구조변화를 관찰한 결과 천연원료로 제조된 CSA계 팽창재[No. 6(C/\bar{S} : 2.29, A/\bar{S} : 0.16)]는 초기에 미세한 에트링자이트 생성 및 후기에는 β - C_2S 의 수화 반응으로 경화체가 치밀화되어 OPC 보다 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 이온의 확산에 대한 저항성이 증가되었다.

ABSTRACT

Hardened cement pastes of OPC which contains 10 wt% CSA type expansive additives were immersed in aqueous solution of 10 wt% $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ and then investigated by compressive strength, XRD, SEM and DSC etc.. According to the results including the hydration products and the microstructure of the hardened paste, the case of CSA type expansive additives[No. 6 (C/\bar{S} : 2.29, A/\bar{S} : 0.16)] prepared from raw materials increased the resistance to Mg^{2+} , SO_4^{2-} ion diffusion than that of OPC paste due to the densification by the formation of fine ettringite in the first stage and the hydrates according to β - C_2S hydration in the late period.

Key words : Calcium sulfoaluminate, $MgSO_4$, Ettringite, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$

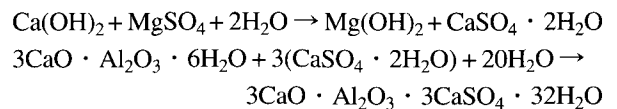
1. 서 론

시멘트 콘크리트는 뛰어난 건설재료로서 사용되고 있으나 그 환경에 따라서는 물리적, 화학적 침식 등에 의한 열화가 수반되어 그 기능을 상실할 수도 있다. 특히 해양 콘크리트는 육상에 건설되는 구조물과는 달리 해수에 의한 경화체의 열화현상 및 철근부식의 영향을 받는 등 매우 가혹한 환경에 처해있다.¹⁾

주요한 구조재인 콘크리트는 황산염을 함유한 토양, 지하수 등 해수와의 작용에 민감하여 그에 따른 물리적, 화학적 영향을 받고 열화나 손상을 일으켜 내구성이 문제로 대두되고 있다. 해수중에는 중량으로 3.5% 정도의 각종 염류가 용해되어 있으며, 1 L당 2.7 g의 NaCl, 0.32 g

의 $MgCl_2$, 0.22 g의 $MgSO_4$ 를 함유하고 있으며, pH는 7.5 ~ 8.4이다.

일반의 황산염에 의한 침식 메커니즘으로서는 SO_4^{2-} 이온의 경화체 내부로의 확산과, $Ca(OH)_2$ 와의 반응에 의한 석고의 생성,²⁾ 최종적으로 에트링자이트 수화물이 과량으로 생성되는 것에 의해 시멘트 콘크리트를 팽창파괴시키는 원인으로 작용하며, 반응 메커니즘은 아래와 같다.



따라서 본 연구에서는 칼슘설포알루미늄에이트(CSA)계 팽창재가 초기에 에트링자이트의 수화물을 생성시켜 건조수축 저감으로 인한 균열방지 및 모세관 공극의 감소로 경화체를 치밀화시킬 수 있다는 연구결과를 토대로 내해수성 시멘트로의 적합성 여부를 파악하고자 하였다.

†Corresponding author : Jong Taek Song
E-mail : song8253@dku.edu
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

Table 1. Chemical Compositions and Mixing Ratio of Portland Cement Containing CSA Type Expansive Additives

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.Loss	Mixing ratio				Remark
								C ₄ A ₃ \bar{S} /CaO	C ₄ A ₃ \bar{S} /CS	C/ \bar{S}	A/ \bar{S}	
No.1	22.21	5.97	3.54	61.96	2.08	2.41	0.94	-	-	-	-	OPC
No.2	1.60	13.20	0.75	52.40	0.80	30.6	0.69	-	-	2.45	0.34	J*-1
No.3	3.92	12.13	1.13	58.40	1.00	23.0	0.62	-	-	3.68	0.41	C*-2
No.4	16.07	10.68	1.28	52.26	1.38	17.71	0.36	7.0	3.5	4.21	0.47	-
No.5	14.46	9.34	1.18	56.17	1.40	16.71	0.40	3.0	3.0	4.80	0.44	-
No.6	9.84	6.19	0.79	49.33	1.70	30.77	0.35	4.0	0.8	2.29	0.16	-
No.7	7.76	4.70	0.62	48.36	1.80	35.12	0.35	3.0	0.5	1.97	0.11	-

OPC : Ordinary Portland Cement

*-1 : Japan(Blaine 2830 cm²/g) *-2 : China(Blaine 4170 cm²/g)

- : (Blaine 3500 cm²/g)

즉, 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)에 CSA계 팽창재를 10 wt% 혼합하여 제조된 시편을 MgSO₄·7H₂O를 10 wt%로 제조된 용액에 침지시켜 재령의 경과에 따른 제반물성을 측정하였으며, 수화생성물의 변화와 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. CSA계 팽창재의 제조

시험에 사용된 OPC는 H사의 제품을 사용하였고, C₄A₃ \bar{S} 클링커는 국내 원료를 사용한 공업적 개발을 시도하기 위해서 석회석, 카올린, 이수석고를 1350°C(승온속도: 5°C/min, 유지시간: 1시간)에서 소성하였으며, 소성된 클링커의 광물은 C₄A₃ \bar{S} , β-C₂S, C₃S이었다.³⁾ CSA계 팽창재는 C₄A₃ \bar{S} 클링커와 CaO(88 μm, 잔사 15%), CaSO₄(Blaine : 4000 cm²/g)를 C/ \bar{S} , A/ \bar{S} 몰 조성비를 달리하여 제조하였다. 제조한 팽창재의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. No. 2와 No. 3는 각각 일본(Blaine : 2830 cm²/g) 및 중국(Blaine : 4170 cm²/g)에서 시판되고 있는 팽창재이다.

2.2. 압축강도

내해수성에 미치는 영향성을 검토하기 위하여 OPC에 CSA계 팽창재를 10 wt% 혼합하여 W/S 비를 0.5로 만든 후 φ3×5 cm의 폴리에틸렌 실린더 몰드에 넣어 성형하고 항온항습기(23±2°C, RH 95%)에서 1일간 양생하여 탈형 후 에폭시로 2회 도포 하였으며, 제조된 시편은 항온항습기에서 7일간 양생후 MgSO₄·7H₂O 10 wt% 용액에 침지시켜 재령 7, 28, 90, 180일의 압축강도를 측정하였다.

2.3. 경화체의 확인 및 관찰

재령 180일 된 시편의 열화정도를 파악하기 위하여 용액에 침지된 시편을 꺼내어 표면을 깨끗이 세척한 후 현미경 시편 제작용 다이아몬드 연삭기로 시편을 표면에서부터 내부로 500, 1000, 1500 μm로 절단하여, 진동밀로 분

말을 만들었다. 제조한 후 경화체의 수화생성물 형태 및 열화정도를 XRD(SHIMAZU DX-D1), DSC(SHIMAZU DSC-50)로 확인하였다. 미세구조는 기공율(PORESIZER 9320, V2, V5) 및 SEM(JEOL JSM-5200)으로 경화체의 열화 정도를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시멘트의 수화반응과 물성에 미치는 침지용액의 영향

OPC에 자체 제조된 시료와 일본 및 중국에서 시판되고 있는 CSA계 팽창재를 10 wt% 첨가하여 MgSO₄·7H₂O 10 wt% 용액에 침지시켜 내해수성 시멘트로서의 적합성 여부를 비교 검토하였다.

3.1.1. XRD 분석

Fig. 1은 MgSO₄·7H₂O 10 wt% 용액에 침지시킨 재령 180일 된 시편의 500, 1000, 1500 μm 부위의 XRD 분석 결과이다. 500 μm에서 No. 1은 9.1°(2θ) 부근에서 SO₄²⁻ 이온의 침투로 인하여 에트링자이트 결정이 많이 생성되었으며, 11.6°(2θ) 부근에서는 SO₄²⁻ 이온의 경화체 내부로의 확산과 Ca(OH)₂와의 반응에 의하여 CaSO₄·2H₂O(석고)가 많이 생성되었다. 그러나 CSA계 팽창재를 첨가한 No. 2~7은 초기에 에트링자이트의 생성으로 경화체가 치밀화되어 경화체 내부로 SO₄²⁻ 이온이 적게 확산되어 석고의 생성량이 적었다. 18, 34°(2θ) 부근에서 CSA계 팽창재를 첨가한 것이 Ca(OH)₂의 결정성이 크게 존재하는 것으로 보아 첨가하지 않은 것에 비하여 경화체가 치밀화되어 Ca(OH)₂가 Mg(OH)₂, 에트링자이트, 석고로의 전이가 억제됨을 알 수 있다.⁴⁾ 29°(2θ) 부근에서 5MgO·2Al₂O₃·15H₂O(MAH)의 수화물이 CSA계 팽창재를 첨가할 때 보다 첨가하지 않을 때(No. 1) 많이 생성됨을 볼 수 있다. 이것은 침지 초기에는 에트링자이트를 생성하여 시편을 붕괴시키고, 후기에 이르러서는 에트링자이트가 분해되고, 석고와 5MgO·2Al₂O₃·15H₂O로 생성되는 수

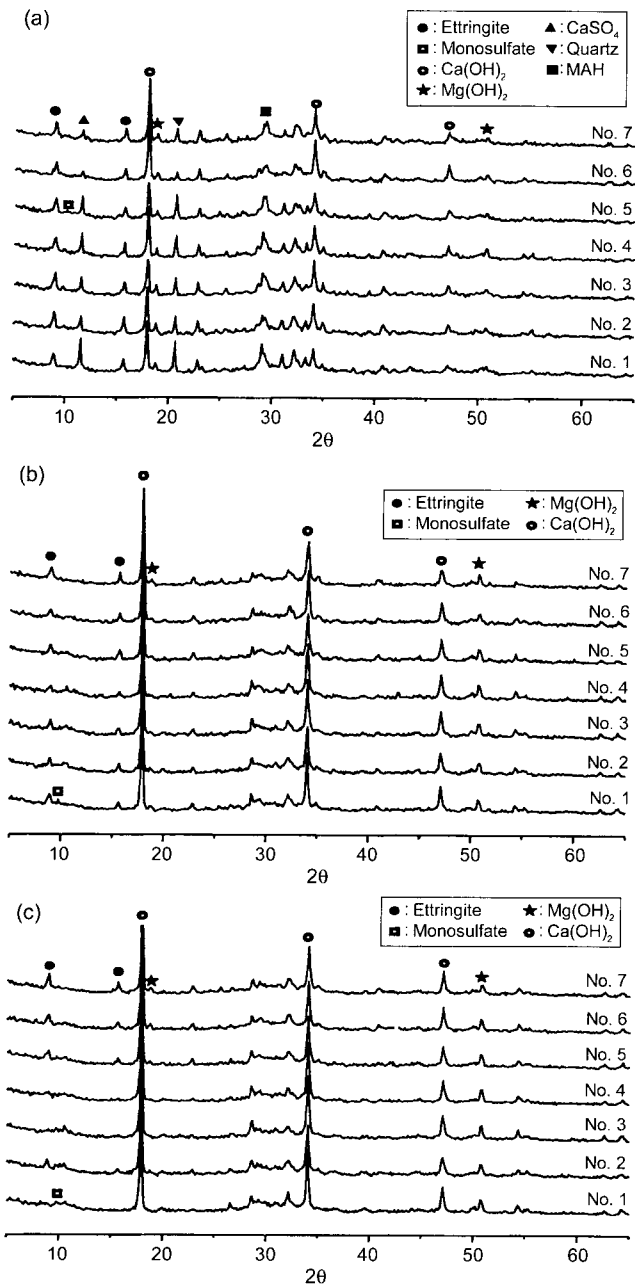


Fig. 1. XRD patterns of (a) 500 μm, (b) 1000 μm, and (c) 1500 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

화물⁵⁾이다. 또한 에트링자이트는 1000 μm 깊이까지 생성되어 SO₄²⁻ 이온이 경화체 내부까지 도달되었으나, 1500 μm에서는 용액의 침식에 의한 특이한 수화생성물은 거의 확인되지 않았다.

3.1.2. DSC 분석

MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% 용액에 침지된 1000 μm 부위의 DSC 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. No. 1의 경우 90°C 부근에서 외부로부터 SO₄²⁻ 이온이 내부로의 확산으로 인

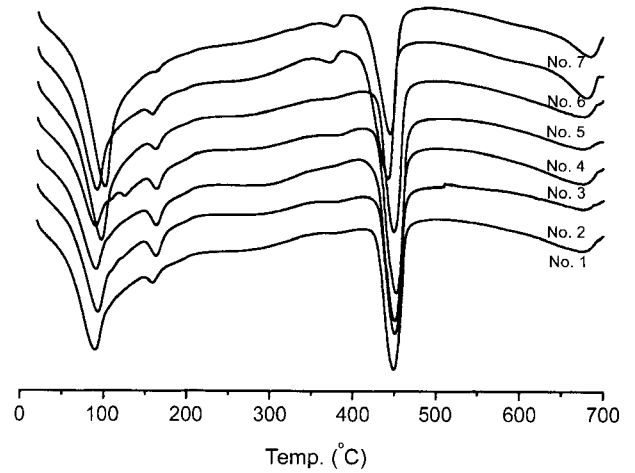


Fig. 2. DSC curves of 1000 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

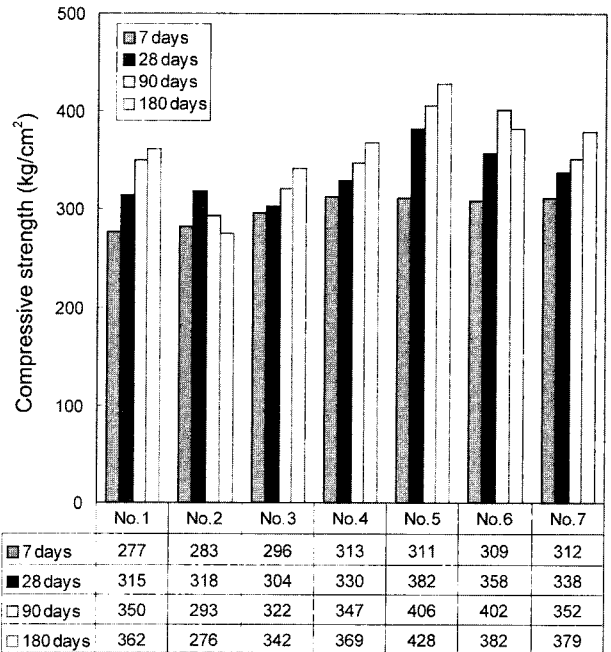


Fig. 3. Compressive strength of specimens immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

하여 에트링자이트 결정이 크게 생성되었다. 이것은 앞의 XRD 분석결과와 일치하였으며, 경화체를 열화시키는 요인으로 판단된다. 450°C 부근에서 No. 1의 OPC는 상대적으로 Ca(OH)₂⁶⁾의 피크가 적은데, 이것은 Ca(OH)₂가 외부의 SO₄²⁻, Mg²⁺ 이온과 반응하여 석고 및 에트링자이트, Mg(OH)₂(Brucite)로 소비되었기 때문이다.

3.1.3. 압축강도

Fig. 3은 재령 7, 28, 90, 180일의 압축강도 측정결과이다. No. 2는 MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% 용액에 침지시 재령 7일에서는 압축강도가 283 kg/cm²이었으나, 재령 180일에

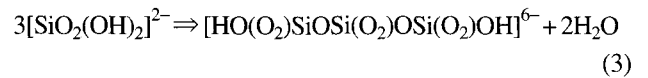
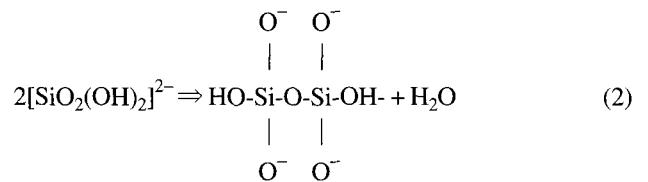
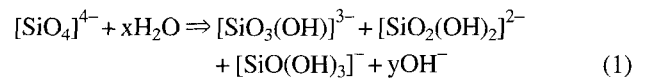
서는 276 kg/cm²로 감소되었다. 이것은 황산마그네슘 용액과 상호반응하여 과량의 에트링자이트, brucite생성 등으로 인한 경화체 다공화의 영향으로 판단된다. No. 4, 5, 6, 7은 자체 제조된 CSA계 팽창재를 혼합한 것으로 압축강도가 OPC를 상회하였다. 이것은 용액에 침지전 7일의 압축강도가 300 kg/cm² 이상으로 치밀화 되어 있으므로, 외부로부터의 Mg²⁺, SO₄²⁻ 이온 등이 경화체 내부로의 침입⁷⁾이 제한되기 때문인 것이며, 또한 β-C₂S상의 반응으로 경화체가 치밀화되어 황산염에 대한 저항성이 증가하여 압축강도가 상승된 것으로 판단된다.

3.1.4. 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 4는 No. 1, 2, 6 시편의 1000 μm에서의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정된 결과이다. 시멘트 경화체의 적외선 흡수 스펙트럼에 있어서 3200 cm⁻¹~3600 cm⁻¹의 파장영역에 나타나는 흡수대는 수소결합에 의한 O-H 신축진동이고, 또 1600 cm⁻¹의 흡수대는 H₂O의 굽힘진동, 3640 cm⁻¹의

것은 Ca(OH)₂의 O-H 신축진동에 의한 흡수피크이다. 그리고 1000 cm⁻¹~1020 cm⁻¹에서의 것은 Si-O의 비대칭 신축운동에 의한 흡수대이며, 525 cm⁻¹~546 cm⁻¹의 파장영역에 있어서의 흡수대는 Si-O의 면밖의 굽힘진동, 그리고 457 cm⁻¹~464 cm⁻¹에서의 것은 면내의 굽힘진동에 의한 흡수대라고 알려져 있다.⁸⁾

흔히 수화가 진행되면 실리케이트간의 중합반응이 일어난다. 즉 칼슘실리케이트가 수화하게 되면 monomer SiO₄⁴⁻가 중합하여 dimer Si₂O₇⁶⁻가 되며, 반응이 계속되면 5개 이상의 실리콘 이온을 가지는 폴리머로 변화게 된다. 수화과정 메커니즘은 식 (1), (2), (3)과 같다.



이와 같은 결합상태는 시멘트의 수화정도에 의존하며, 중합도가 증가하게 되면 1000 cm⁻¹~1020 cm⁻¹에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대는 높은 쪽으로 이동하게 된다.⁹⁾ 또한 Ca(OH)₂의 O-H 신축운동에 의한 흡수대는 크게 성장하는 것으로 알려져 있다. 용액에 침지시 3640 cm⁻¹ 부근에서 Ca(OH)₂의 O-H 신축운동에 의한 흡수피크가 No. 1이 No. 2, 6 보다 작는데 이는 Ca(OH)₂가 에트링자이트, 석고로 소비되었기 때문이다. 1000 cm⁻¹~

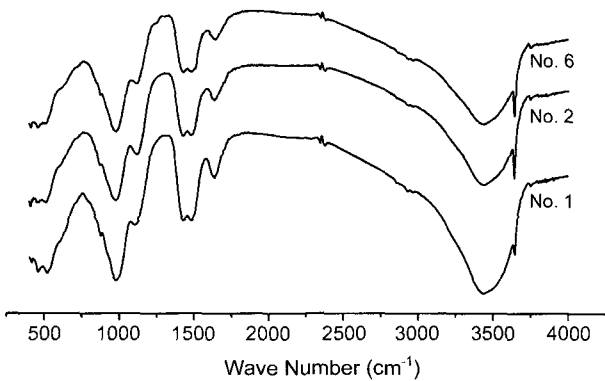


Fig. 4. FT-IR spectra of 1000 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

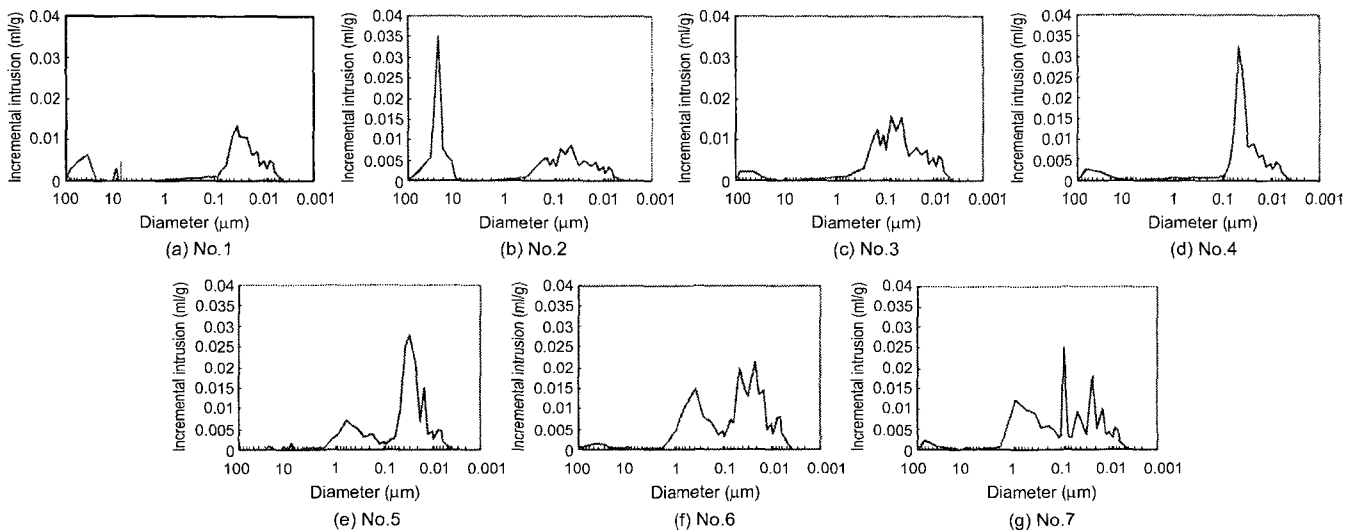


Fig. 5. Pore size distribution of 1000 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

1020 cm⁻¹에서의 Si-O 비대칭 신축운동에 의한 흡수대는 No. 1의 경우가 No. 2, 3 보다 저주파 쪽으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 Mg²⁺ 이온과 SO₄²⁻ 이온에 의한 치환반응 및 흡착에 의한 영향이다.

3.2. 경화체의 미세구조에 미치는 침지용액의 영향

3.2.1. 기공률

Fig. 5는 No. 1(OPC)에 CSA계 팽창재를 10 wt%로 첨가하여 제조된 경화체를 MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% 용액에 180일 침적시킨 후 1000 μm 부분의 기공율을 측정된 결과를 나타내었다. SO₄²⁻ 이온의 침식과정은 기공구조로 침식 이온이 확산되고, 침식 이온과 미수화 시멘트 사이

의 반응으로 팽창과 softening reaction이 일어나고, 마그네슘, 칼슘실리케이트, 칼슘알루미늄에이트, Ca(OH)₂ 사이의 화학반응이 발생하여 표면열화와 다공화로 기공구조^{10,11)}를 변화시킨다. No. 1, 2의 경우 100~10 μm의 기공이 많이 존재하고 있으며, 0.1 μm 범위이하의 기공이 적었으나, No. 3 및 자체 조제된 No. 4, 5, 6, 7은 0.1 μm 이하의 기공이 많이 존재하였다. No. 1, 2에서와 같이 큰 모세관공극이 많이 존재하는 이유는 시멘트 조성변화 및 경화체가 치밀화되지 못하여, 과다한 에트링자이트의 생성으로 인한 균열 및 Mg(OH)₂, 석고 등의 생성으로 인한 다공화의 영향이며, 이러한 것은 경화체의 내구성에 큰 영향을 미친다.

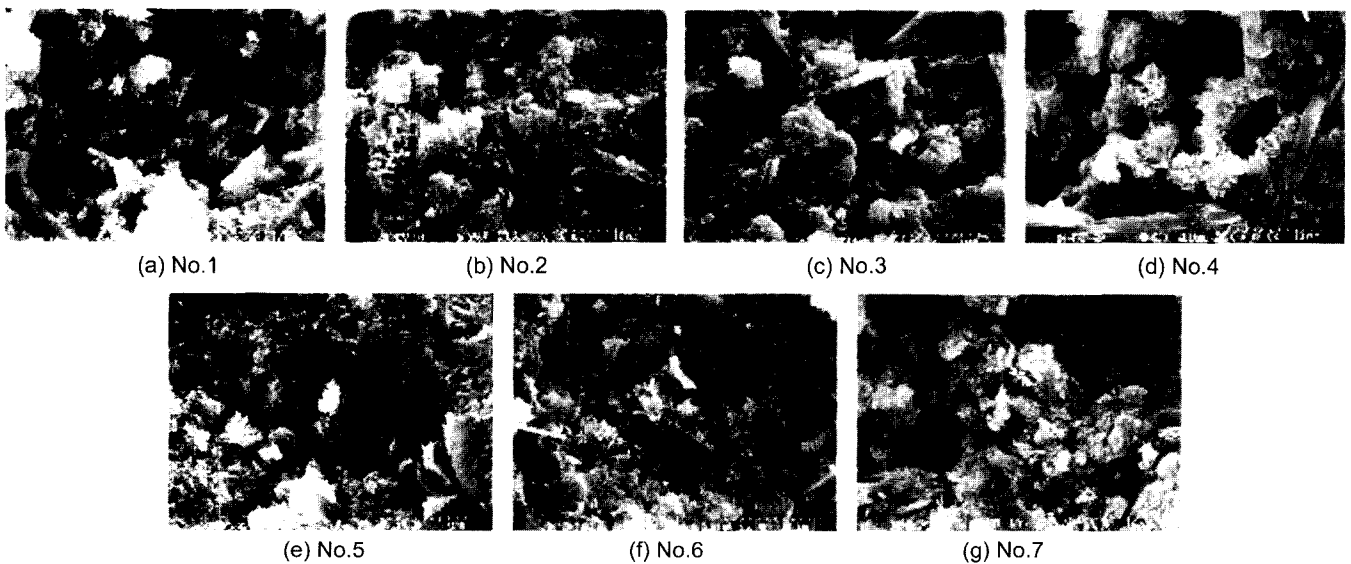


Fig. 6. SEM photographs of 1000 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

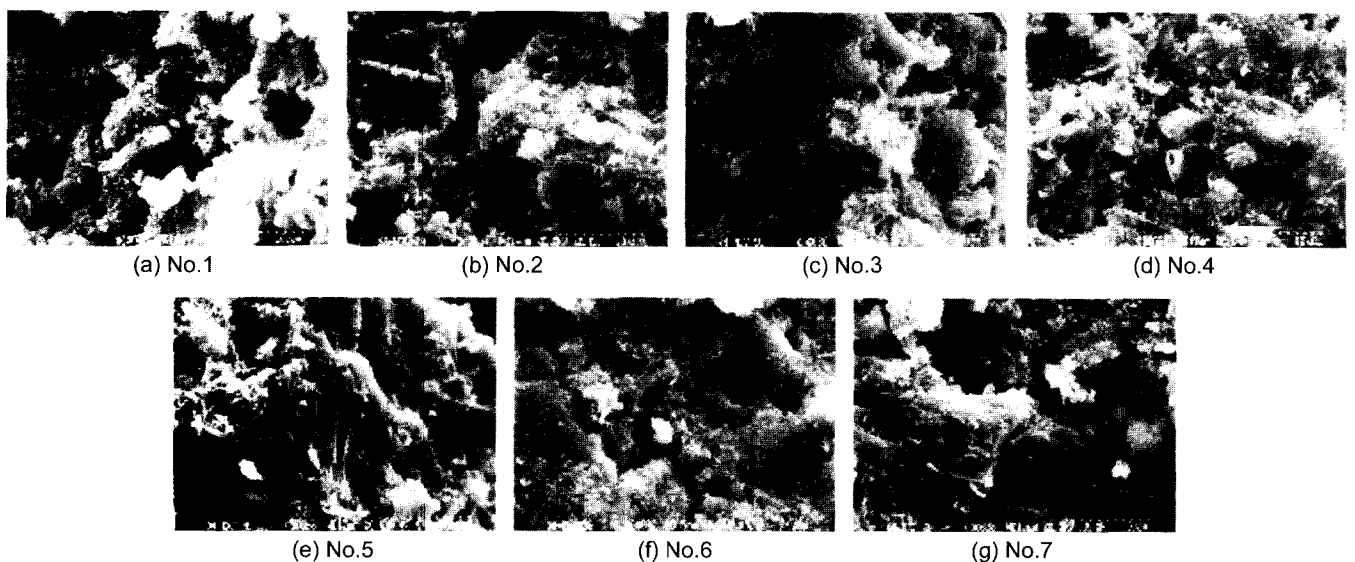


Fig. 7. SEM photographs of 1500 μm parts from specimen surface immersed in MgSO₄ · 7H₂O 10 wt% solution.

Table 2. EDAX Analysis Results of 1000 μm and 1500 μm Parts from Specimen Surface Immersed in $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 wt% Solution

	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$							Remark
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	O	S	
No.1	8.26	2.44	3.35	53.66	1.03	27.61	3.65	1000 μm
	10.06	2.87	3.72	51.24	0.78	27.45	3.34	1500 μm
No.2	10.09	3.42	3.48	48.04	1.52	29.43	4.02	1000 μm
	10.85	3.26	3.23	49.52	0.41	28.80	3.93	1500 μm
No.6	8.22	3.14	3.40	53.37	0.81	27.19	3.87	1000 μm
	10.53	3.21	3.28	53.34	0.45	25.68	3.71	1500 μm

3.2.2. SEM 관찰

Figs. 6, 7은 재령 180일간 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 wt% 용액에 침지된 시편의 1000, 1500 μm 부분의 SEM 관찰결과이다. CSA계 팽창재를 첨가하지 않은 No. 1의 경우 1000, 1500 μm 에서 외부로부터의 SO_4^{2-} 이온의 침투에 의해서 미세한 에트링자이트가 많이 생성되었으며, 또한 무정형의 젤 수화물이 존재하는데, 이것은 수화물중의 Ca^{2+} 이온과 용액중의 Mg^{2+} 이온이 상호 반응하여 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 생성 및 실리케이트상의 분해에 의한 것이다.

No. 2, 3은 에트링자이트 수화물의 과다 생성으로 인하여 경화체가 치밀화되지 않았으며, 자체 제조된 No. 4, 5, 6, 7은 약간의 에트링자이트 수화물의 생성 및 장기수화물인 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 반응으로 인하여 판상의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 증상으로 나타났다.

3.2.3. EDAX 분석

Table 2에 No. 1, 2, 6의 EDAX 분석결과를 나타내었다. 모든 시편에서 침지용액 중의 SO_4^{2-} 이온이 내부(1000, 1500 μm)까지 도달되었음을 알 수 있으며, 특히 No. 1의 1000 μm 부근에서 SO_4^{2-} 이온이 많이 존재하는 것으로 보아 OPC 자체의 수화물에서는 거의 존재하지 않는 에트링자이트 수화물⁵⁾이 많이 생성되었음을 알 수 있다.

따라서 No. 1은 No. 2, 6에 비하여 상대적으로 SO_4^{2-} 의 이온이 많이 침식되어 있음을 볼 수 있으며, 열화의 정도가 큰 것을 알 수 있다.

4. 결 론

OPC에 CSA계 팽창재를 10 wt% 첨가시킨 후 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 wt% 용액에 침지시킨 경화체의 수화특성 및 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10 wt% 용액에 침지된 시편에 대해 물성을 측정된 결과, 주 수화생성물은 에트링자이트였다. 특히 No. 1의 경우 표층 500 μm 에서 수화물중의 Ca^{2+} 이온과 용액중의 SO_4^{2-} 이온이 반응하여 석고의 생성량이 많았으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크가 크게 감소되었다. 그러나 CSA계 팽창재를 첨가한 No. 6의 경우 초기에 에트링자

이트의 생성으로 경화체가 치밀화되어 경화체 내부로 SO_4^{2-} 이온이 적게 확산되어 석고의 생성량이 적었다.

2. 미세구조 관찰결과 No. 1 및 No. 2는 100~10 μm 의 macro한 기공이 많이 존재하였으나, 자체 제조된 CSA계 팽창재는 초기에 적절한 에트링자이트의 생성 및 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 반응으로 0.1~0.01 μm 의 micro 기공이 증가되었다.

3. 재령 180일 된 시편의 수화생성물의 변화 및 열화 정도를 관찰하기 위하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정된 결과 No. 6의 CSA계 팽창재를 첨가한 것에 비하여 No. 1의 OPC는 1000 cm^{-1} ~1020 cm^{-1} 에서의 Si-O의 비대칭 신축운동에 의한 흡수대가 976 cm^{-1} ~979 cm^{-1} 의 저주파 쪽으로 이동하였다. 이것은 Mg^{2+} , SO_4^{2-} 이온이 경화체와의 치환반응 및 흡착에 의한 영향이다.

향후 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10 wt% 용액에 대한 CSA계 팽창재의 특성을 면밀히 조사하여 내해수성 시멘트(II)로서의 사용성을 검토하고자 한다.

REFERENCES

1. S. Goto, "Chloride in Fresh Concrete(in Jpn.)," Cement-Concrete (Encyclopaedia), Japan Cement Association, 206-08 (1996).
2. M. H. Zhang and O. E. Gjorv, "Effect of Silica Fume on Pore Structure and Chloride Diffusivity of Low Porosity Cement Pastes," *Cem. Con. Res.*, **21** 1006-14 (1991).
3. J. Y. Jeun and J. T. Song, "Synthesis and Properties of Calcium Sulfoaluminate Type Expansive," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [4] 388-94 (2000).
4. K. Kobayashi, S. Okabayashi, and N. Kataoka, "A Study on Sulphate Resistance of Cement(in Jpn.)," *JCA Proceedings of Cem. Con.*, **28** 116-20 (1966).
5. K. S. Han and S. H. Choi, "A Fundamental Study on the Resistance against Sea Water," *Cement Symposium*, **16** 88-95 (1988).
6. R. S. Gollop and H. F. W. Taylor, "Microstructural and Microanalytical Studies of Sulfate Attack III. Sulfate-resisting Portland Cement : Reactions with Sodium and Magnesium Sulfate Solutions," *Cem. Con. Res.*, **25** 1581-90 (1995).

7. E. Sakai, "Sulfalic Acid Resistanc^e(in Jpn.)," *Cement · Concrete (Encyclopaedia), Japan Cement Association*, 204-05 (1996).
8. J. Bensted and S. P. Varma, "Some Application of Infrared and Ramman Spectroscopy in Cement Chemistry," *Cement Technology*, **5** 440-50 (1998).
9. J. Dale Orteo and Y. Barroetr, "Leaching Effects on Silicate Polymerization an FT-IR ²⁹Si-NMR Study of Lead and Zinc in Portland Cement," *Environ. Sci. Echnol.*, **25** 1171-74 (1991).
10. W. K. Bang, "The Characteristics of Fly Ash-slag-cement Composite," Ph. D. thesis, Yonsei University, 86-103 (1997).
11. R. Kondo and H. Ushiyama, "Ion Diffusion in Hardened Cement Paste(in Jpn.)," *JCA Proceedings of Cem. Con.*, **28** 58-61 (1977).