

Influence of Limestone Powder on the Hydration of Cement Contained much Chloride

Chan-II Jeong,[†] Eui-Hak Lee, and Kyung-Hee Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received May 25, 2006; Accepted August 9, 2006)

석회석 미분말이 염소고함유시멘트의 수화반응에 미치는 영향

정찬일[†] · 이의학 · 이경희

명지대학교 무기재료공학과

(2006년 5월 25일 접수; 2006년 8월 9일 승인)

ABSTRACT

Length change, hydration heat, setting time and compressive strength of OPC were measured by adding KCl and replacing limestone powder so as to examine the influence of limestone powder on hydration of the OPC contained much chloride. In general, the chloride modified cement was high in heat of hydration, short in its setting time, low in its fluidity and low in its strength at 28 days due to the sudden hydration in its initial stage. As a result of the experiment, it has been demonstrated that heat of hydration became low as one replaced limestone powder to the chloride modified cement, and the fluidity and shrinkage rate of mortar decreased without change in setting time; furthermore, the compressive strength at 28 days was improved.

Key words : KCl, Limestone powder, Fluidity, Mortar shrinkage, Compressive strength

1. 서 론

최근 시멘트 제조에 있어서 각종 슬러지, 소각재 및 산업 폐부산물 등의 다양한 폐기물을 시멘트의 원료 및 연료로 적극적으로 사용하고 있는 추세이다. 그러나 이러한 폐기물의 종류 및 양이 증가함에 따라 미량성분(Cl, P, S, Na, K)들의 증가, 특히 염소함량 증가는 시멘트 제조공정과 품질에 큰 영향을 줄 수 있어,^{1,2)} 기존 시멘트 제조공정에서는 염소 bypass system을 설치하여 KCl을 주성분으로 하는 미세한 dust 형태로 염소를 제거하고 있다.

국내 경우 아직 시멘트에 대한 염소함량 규격은 없으나, 외국의 규격은 ISO 0.1% 이하, 일본의 OPC는 0.035% 이하, 에코시멘트(JISR5214)는 규격을 제정하여 보통에코시멘트 0.1% 이하, 속경에코시멘트 0.5~1.5%로 염소함량을 규제하고 있다.³⁾

본 실험은 KCl 다량함유시멘트에 혼합재료를 치환하여 작업성 및 물성을 개선하고자 한다. 이 때 특히 석회석 미분말은 시멘트의 유동성 개선을 위해 사용되고 있는 분체계 재료이고,^{4,5)} 시멘트의 초기수화반응의 촉진효과가

있다고 보고⁶⁻⁸⁾된 바 있다.

따라서 본 실험에서는 염소 bypass dust의 주성분인 KCl을 속경에코시멘트 염소함량까지 첨가한 염소고함유형시멘트의 수화반응에 미치는 석회석 미분말의 영향에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 사용재료

시멘트는 H사 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였고, 석회석 미분말(LSP)은 국내 O사의 제품으로 평균입경이 10 μm , CaCO₃ 품위가 96%를 사용하였다. 염소는 염화칼륨 시약급을 사용하고, 분산제는 D사의 나프탈렌계 고유동화제를 사용하였다. OPC와 LSP에 대한 화학 성분 및 물리성능은 Tables 1, 2에 정리하였고, 입도분포는 Fig. 1에서와 같이 OPC와 거의 동일하다.

2.2. 수화발열온도 및 응결시간 측정

KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 LSP를 0, 5, 10, 20 wt% 씩 치환한 시료에 분산제 1.0 wt%, W/S를 0.3로 하고, 상온에서 자체 제작한 단열식 열량계를 사용하여 수화 발열온도를 측정하였다. 응결시간은 “KS L5103 길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법”에 의해 측정하였다.

[†]Corresponding author : Chan-II Jeong
E-mail : jcil@hdcement.co.kr
Tel : +82-43-420-8692 Fax : +82-43-420-8888

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss	f/CaO	CaCO ₃
OPC	21.64	5.38	3.46	62.68	2.14	2.14	0.85	0.06	1.46	1.80	
LSP	0.63	0.15	0.26	54.12	1.54	-	0.06	-	42.82	-	96.60-

(wt%)

Table 2. Physical Properties of Portland Cement

Density (g/cm ³)	Fineness		Setting time (min.)		Compressive strength (kg/cm ²)			
	Residues 44 μm (%)	Blaine surface area (cm ² /g)	Initial	Final	1 d	3 d	7 d	28 d
3.15	10.12	3,536	255	360	91	204	283	398

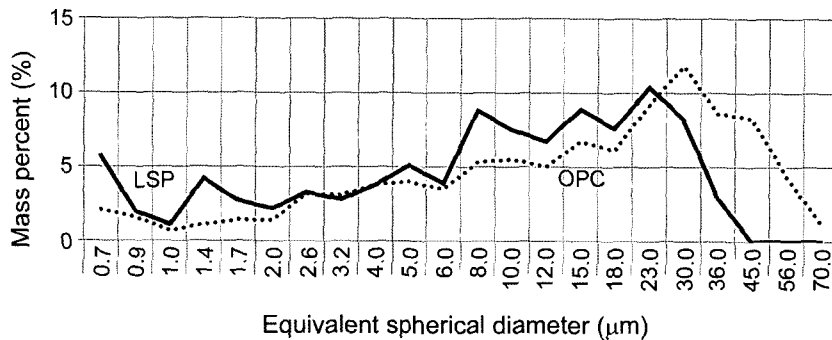


Fig. 1. Particle size distribution of OPC and LSP.

2.3. Cement Paste Flow

KCl 첨가에 따른 유동성 변화를 관찰하기 위해 OPC에 분산제 1.0 wt%, 물/고체 (이하 W/S로 표기함)중량비를 0.3으로 하고, KCl의 첨가량을 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 wt%로 하여 측정하였다. 또한 flow 개선효과를 보기 위하여 각각의 시료에 LSP를 10 wt%씩 치환하여 측정하였다. 유동성의 경시변화는 30분, 60분의 flow치로 관찰하였다. 이때 flow 측정기구은 높이 50 mm × 밑면 50 mm이다.

2.4. XRD 분석

Cement 페이스트 시료를 W/S 중량비 0.5로 충분히 혼합한 후 폴리스티렌 병에 약 10 g씩 넣고 완전 밀봉한 후 22±1°C로 유지된 양생실에서 소정기간 양생하고, 아세톤을 이용하여 충분히 수화 정지시켜 60°C 건조기에서 24시간 건조시킨 다음 데시케이터내에서 냉각시켰다. XRD 분석은 Rigaku사 X-Ray Diffractometer D-MAX 2000를 이용하여 재령 1일, 3일, 7일의 시료를 측정하였고, 측정조건은 40 kV-30 mA Cu target(λ=1.5415), Ni filter, scanning speed 1°/min, 1000 cps로 측정하였다.

2.5. 모르타르 길이변화

길이변화는 OPC와 KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC를 LSP 0, 10, 20 wt%씩 각각 치환하고, 분산제 1.5 wt%을 사용하여 모르타르 flow로 180±10 cm가 되도록 물량을 조절

하고, 100×200 mm 몰드로 10⁻³ mm까지 측정 가능한 레이저빔에 의한 길이측정 장치(Keyyence, Japan)로 측정하였다.

2.6. 주사전자현미경(SEM) 관찰

W/S 중량비 0.5로 충분히 혼합한 후 22±1°C로 유지된 양생실에서 4시간 양생한 시료를 아세톤을 이용하여 충분히 수화 정지시켜 60°C 건조기에서 24시간 건조시킨 다음 데시케이터내에서 냉각시켰다.

각 경화체의 파단면을 금증착한 후, SEM(HITACHI S-4300)을 이용하여 가속전압 15 kV로 미세구조 관찰을 했다.

2.7. 압축강도 측정

압축강도는 “KSL 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화발열온도

시멘트 초기 수화과정은 유동성, 응결 및 초기강도발현 등의 물성에 영향을 주기 때문에 KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 LSP 치환을 5, 10, 20 wt% 변화시킨 시료의 주수 후 24시간까지의 수화발열온도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

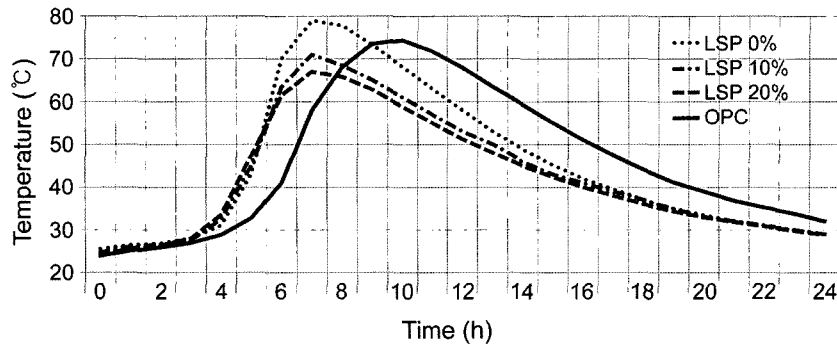


Fig. 2. Hydration temperature of OPC with KCl 1.0 wt% and various amount of LSP (W/C=0.3).

Fig. 2에서와 같이 OPC에 비해여 KCl이 1.0 wt%가 첨가되면 Alite의 수화가 촉진되어 반응최고온도가 높아지고,⁹⁾ 최고점 도달시간도 10시간에서 7시간으로 짧아진다. 그러나 KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LSP가 치환되고, 그 치환량이 많아질수록 주수후 2시간까지의 발열온도는 낮으나, 주수 3~5시간에서의 제 2피크는 빨라지고, 반응최고온도는 낮아지는 것을 볼 수 있다.

이 같이 주수 직후의 수화발열온도가 LSP 치환량이 증가할수록 낮아지는 것은 LSP의 혼합에 의해 C₃A의 수화가 주수 후 1시간 정도까지는 억제되기 때문이라는 Lee⁷⁾의 연구와 일치하고 있다. 주수 1시간 이후에서는 CaCO₃가 모노카보네이트 생성의 핵으로 작용하고, C₃A의 수화는 CaCO₃의 첨가에 의해 촉진된다.⁷⁾ 또한 LSP 혼합에 의해 제 2피크의 시작이 약간 빨라지는 경향이 있는 것은 Alite의 수화가 촉진^{8,10)}되는 결과로 생각된다.

OPC에 KCl이 첨가하면 수화발열온도가 높아지지만, LSP를 치환하는 것으로 수화발열온도가 낮아지는 것을 알았다.

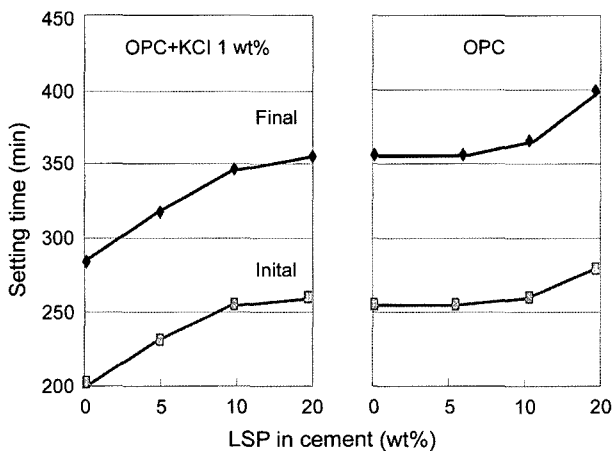


Fig. 3. Relations between LSP addition and setting time of OPC with or without KCl.

3.2. 응결시간

KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC와 무첨가 OPC에 LSP를 0, 5, 10, 20 wt%씩 각각 치환한 시료의 응결 결과는 Fig. 3과 같다. 시멘트가 물과 접촉하면 우선 알루미늄네이트상 이 급속하게 반응해서 ettringite를 생성하고, 다음으로 Alite의 활발한 수화에 의해서 C-S-H gel이 생성된다. Uchikawa¹⁰⁾는 간극질상 및 Alite로부터 수화생성물 합계가 일정량에 도달할 때가 응결의 초결 및 종결이라고 하였다.

Fig. 3에 의하면 OPC에서는 LSP의 치환량이 5 wt%까지는 응결시간이 거의 변화가 없지만, LSP 치환량이 10, 20 wt%에서는 응결시간이 길어지게 되는데, 이것은 LSP 치환에 따른 Alite의 수화촉진보다는 시멘트의 절대량이 감소함에 따른 수화생성물량의 감소로 인하여 응결시간이 길어진 것으로 사료된다.

한편 KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에서는 KCl에 의한 시멘트 수화가 촉진되어 응결시간이 과도하게 짧아진다. 그러나 LSP가 치환되고, 그 치환량이 많아질수록 응결시간은 늘어나 10, 20 wt%에서는 OPC와 거의 같은 응결시간을 나타낸다.

시멘트 수화에서 응결시간은 작업성 확보라는 측면에서 매우 중요한 의미를 지니고 있기 때문에 KCl에 의한 과도한 응결시간의 단축을 LSP를 치환함으로써 일정한 응결시간을 유지할 수 있다.

3.3. Cement Paste Flow

Fig. 4(a)는 OPC, (b)는 유동성 개선을 위하여 OPC에 LSP를 10 wt% 치환하여 KCl의 첨가량 변화에 따른 페이스트 flow와의 관계를 나타냈다.

Fig. 4(a)와 같이 OPC 단독에서는 KCl 첨가량이 증가할수록 페이스트 flow는 감소한다. 이 같은 유동성 저하는 KCl의 첨가에 의해 시멘트의 수화 촉진¹²⁾과 KCl이 첨가되면 ettringite 생성과 동시에 Friedel's salt(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O)생성도 동시에 일어난다는^{13,14)} 등의 이유로 유동성이 저하되는 것으로 생각된다.

그러나 LSP를 10 wt% 치환한 경우는 Fig. 4(a), (b)에서

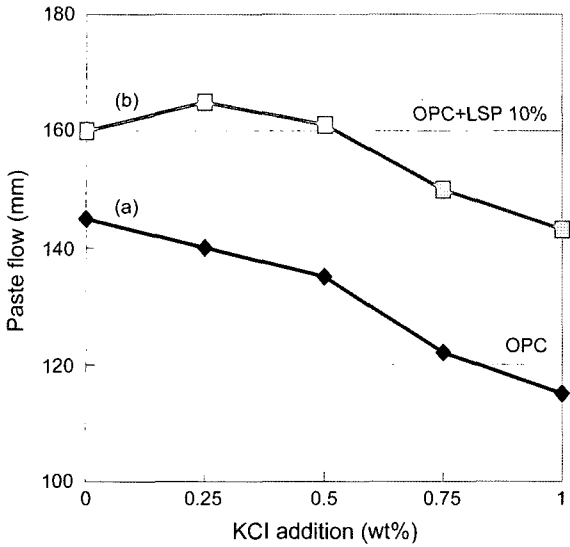


Fig. 4. Relations between KCl addition and paste flow.

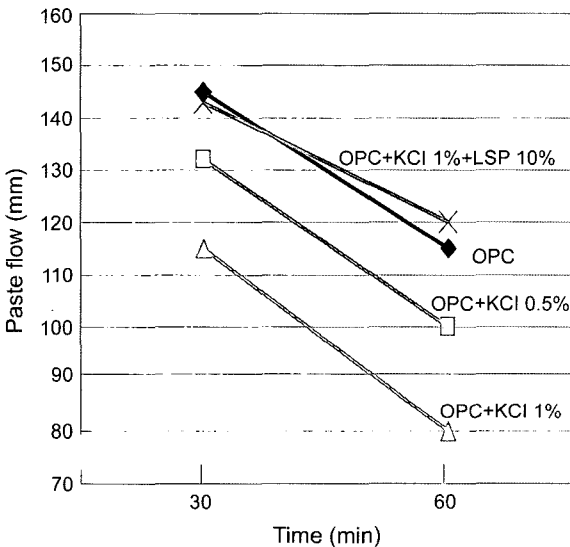


Fig. 5. Relations between time and paste flow.

와 같이 유동성은 약 10 wt%에서 20 wt%까지 유동성이 개선됨을 볼 수 있다. 결과적으로 LSP를 10 wt%를 치환하면 flow가 개선되어 KCl 첨가에 따른 유동성 감소분을 회복하여 OPC 단독일 경우와 같은 유동성을 갖게 된다.

Fig. 5는 경시변화에 따른 paste flow를 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 OPC에 KCl이 첨가되면 OPC 단독에 비해서 시간이 경과되면서 flow가 현저히 감소함을 볼 수 있다. 그러나 LSP 10 wt%가 치환되면 유동성이 크게 개선된다.

Figs. 4, 5와 같이 LSP의 치환에 의해 시멘트 paste의 유동성이 개선되는 것은 LSP가 주수 직후에 있어서 시멘트와 비교하면 활성도가 낮고, 치환되는 LSP량 만큼 시멘트량이 감소하게 되어 그로 인해 수시간 이내의 초기 수

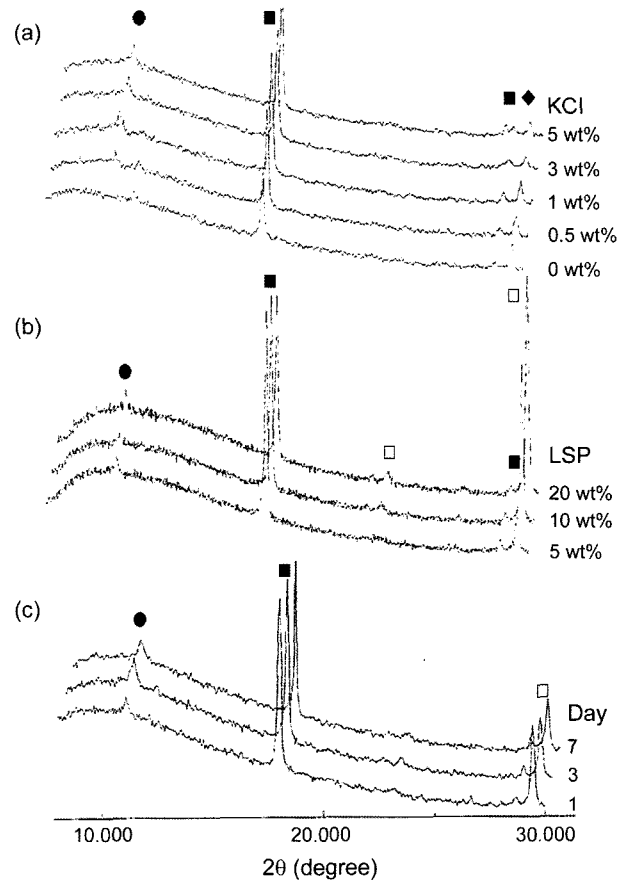


Fig. 6. XRD peak of hardened paste: (a) 1 day, KCl 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 wt%, (b) 1 day, KCl 1.0 wt% and LSP: 5, 10, 20 wt%, and (c) 1, 3, 7 days, KCl 1.0 wt% and LSP 10 wt%. (● : C₃A·CaCl₂·nH₂O, ■ : Ca(OH)₂, ⊙ : C₃S, □ : CaCO₃).

화생성물량이 감소⁵⁾하게 됨으로서 유동성이 향상된다고 생각된다. 또한 LSP의 첨가에 의해 알루미늄네이트상의 수화는 주수 후 1시간 정도에서는 억제⁷⁾되는 것이 유동성의 향상에 관계가 있다고 추정된다.

OPC에 KCl을 첨가하면 그 유동성은 저하되지만, LSP을 치환하는 것으로 그 유동성은 개선된다는 것을 알았다.

3.4. 수화생성물

시멘트 페이스트 수화물의 XRD pattern을 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6(a)는 OPC에 KCl을 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 wt%까지 첨가한 시료의 재령 1일 XRD pattern을 나타냈다.

KCl의 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂의 회절강도는 증가하는데, 이는 KCl을 첨가하는 것에 의해 시멘트 수화반응이 촉진¹¹⁾되기 때문으로 사료된다. 즉 KCl의 첨가에 의해 Alite의 수화초기에 생성된 초기 수화물의 피막을 통하여 OH⁻ 이온과 Cl⁻ 이온의 상호확산 작용에 의해 Alite의 수화가 촉진되기 때문이다.

또한 KCl 첨가량이 증가할수록 Friedel's salt($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$)의 생성에 의한 피크가 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 6(b)는 KCl을 1.0 wt% 첨가한 OPC에 LSP를 5, 10, 20 wt%까지 치환한 시료의 재령 1일의 XRD pattern을 나타냈다. LSP의 치환량이 증가할수록 $CaCO_3$ 의 회절강도는 증가하는데, LSP 치환량이 5, 10 wt%에서의 $Ca(OH)_2$ 회절강도는 LSP의 치환량이 증가하여 시멘트량이 감소함에도 불구하고 거의 유사한 회절피크를 나타내고 있다. 이는 LSP의 치환에 의한 시멘트 양의 감소에 따른 수화물의 감소를 LSP 치환에 의한 Alite의 초기수화속진^{8,12)}에 의해 수화물량($Ca(OH)_2$ 의 회절강도)이 거의 일정하게 보전되기 때문으로 사료된다.

Fig. 6(c)는 KCl을 1.0 wt% 첨가한 OPC에 LSP를 10 wt% 치환한 시료의 재령 1, 3, 7일의 XRD pattern을 나타냈다. 재령 일일이 경과될수록 Friedel's salt($C_3A \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O$)의 생성에 의한 회절강도는 재령 3일까지는 증가하고, 그 이후 7일부터는 약간 증가하거나 거의 비슷한 경향을 나타낸다.

3.5. 모르타르 길이변화

Fig. 7은 LSP 치환에 따른 모르타르의 길이변화를 나타낸 그림이다.

자기수축은 수화반응에 의한 골격이 형성되는 즉, 초결시점인 4시간까지 급격한 수축을 한 후 시간의 경과와 함께 수화의 진행에 따른 자기 수축이 완만하게 나타나고 있다. OPC에서 LSP 치환이 증가할수록 모르타르의 수축은 감소하고 있다. 이것은 용해도가 적은 LSP를 치환하면 수화반응과 filler 효과 등에 의한 수화반응이 활발하게 되어 수화생성물이 증대되고, 그 수화생성물의 겔중에 미립자가 장기간 존재하여 겔구조를 강화¹⁶⁾하기 때문에

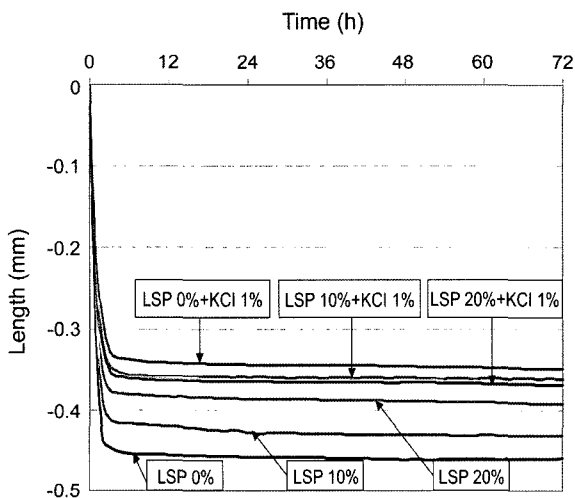
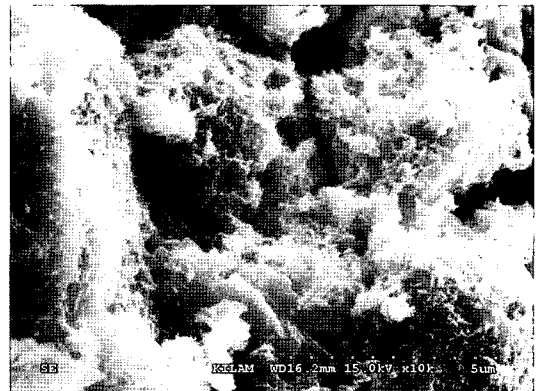


Fig. 7. Effects of KCl and LSP on length change of mortar for 3 days.

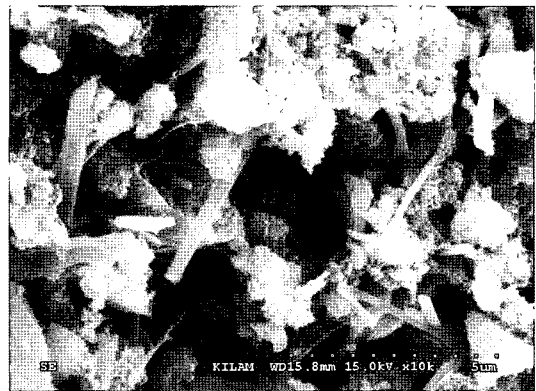
자기수축을 저감시키는 것으로 사료된다.

OPC에 KCl 1.0 wt%가 첨가된 염소고함유형시멘트에 LSP가 치환되면 수축감소 효과가 더 높게 나타난다.

그러나 LSP 첨가량에 따른 수축감소 효과는 OPC 보다는 그 효과가 줄어들고 있다. 이는 KCl의 첨가에 의해 초기에 급격한 수화물 생성으로 침상의 칼슘실리케이트상이 단주상 또는 망목상의 구조¹⁵⁾로 변화하면서 치밀하지 못하고 공극이 큰 골격이 형성되면서 수화물의 형성에 의한 체적감소가 그대로 경화체 전체 수축에 반영되지 않



(a) OPC



(b) OPC+KCl 1.0 wt%



(c) OPC+KCl 1.0 wt%+LSP 10 wt%

Fig. 8. SEM photographs of each hardened cement paste cured for 4 h.

을 뿐만 아니라, 큰 공극이 형성된 곳을 LSP 미립자가 그 공극을 충전하여 수축이 감소하게 된다. 따라서 염소소함 유형시멘트에 LSP를 치환함으로써 조직을 치밀하게 하면서 모르타르의 수축을 감소시킬 수가 있다.

3.6. SEM 관찰

Fig. 8은 OPC, KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC, KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LSP 10 wt%를 치환한 OPC 등을 양생실에서 4시간 동안 수화시킨 수화물 SEM 사진이다. SEM 관찰결과 KCl 무첨가 사진(a)인 OPC에서는 미세한 침상결정이 많아 치밀한 조직을 나타내지만, KCl 1.0 wt%가 첨가된 사진(b)에서는 주상결정들이 많이 존재한다. 이러한 주상결정들이 공극을 크게 하는 역할을 하게 된다. KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에 LSP 10 wt%를 치환한 사진(c)에서는 주상결정들의 성장에 의해 발생된 공극 사이에 LSP 입자들이 충전된 형태가 관찰된다.

3.7. 압축강도

일반적으로 광물질미분말을 치환한 시멘트에서는 무치환의 시멘트에 비해서 동일 W/S 비에서도 실질적으로 물/시멘트비는 높게 된다. 이 때문에 광물질미분말의 치환에 의해서 일반적으로 경화체의 강도는 저하된다.

따라서 Fig. 9의 압축강도는 OPC의 몰탈 flow치를 기준으로 KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC 시료는 물량을 증가시키고, LSP 10 wt%가 치환된 OPC 시료는 물량을 감소시키면서, KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC에 LSP 10 wt%가 치환

된 시료는 물량 변화 없이 각각의 압축강도 시편을 제작하여 압축강도를 측정된 그림이다.

KCl 1.0 wt% 첨가된 OPC의 압축강도는 KCl에 의한 수화촉진으로 1, 3일 재령에서 강도 발현이 큰 폭으로 상승하게 된다. 그 후, 재령 28일 후기 강도는 하락하게 되는데, 이는 초기의 급격한 수화물의 생성으로 인해 수화물이 치밀하지 못하고 공극이 커지기 때문으로 사료된다. 또한 Imoto¹⁵⁾ 등은 28일 수화물의 SEM 사진을 통해 침상의 칼슘실리케이트상이 단주상 또는 망목상의 구조로 변화면서 압축강도가 하락한다고 하였다.

LSP 10 wt%가 치환된 OPC에서는 모든 재령에 있어서 압축강도가 하락하고 있다. 초기재령인 1, 3일에서 강도 하락이 비교적 적게 진행되는 것은 LSP의 혼합에 의해 미립자의 물리적인 충전작용 및 석회석 미분말이 핵생성 조제로서 작용하는 것에 의한 Alite의 수화촉진^{8,12)} 등에 의한 초기 1일과 3일에서의 강도 발현율이 증가하나, 7일과 28일에서의 압축강도에는 영향이 적어 28일 압축강도가 하락하게 되는 것으로 생각된다.

그러나 KCl 1.0 wt%를 첨가한 OPC에 LSP 10 wt%가 치환되면 초기 1, 3일 강도에서 OPC 보다 우수한 강도를 가지면서 KCl 첨가에 의한 28일 후기 강도하락이 개선되었다. 이는 초기 급격한 수화로 인해 수화물의 조직이 치밀하지 못하고 공극이 커지게 된 것을 LSP 미립자가 그 공극을 충전함으로써 28일 강도를 개선하게 되는 것으로 생각된다.

따라서 KCl이 첨가된 염소고함유시멘트에 LSP를 치환함으로써 28일 강도 하락이 개선되고, 초기재령에서 OPC 보다 우수한 압축강도를 갖게 함으로써, 탈형 필요강도를 조기에 확보할 수 있다. 그러나 후기강도 발현율이 낮아, 후기 강도발현에 기여하는 수재슬래그나 fly-ash 등과 같은 시멘트 혼합재와 화학 혼화제 등에 대한 검토가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

염소 bypass dust의 주성분인 KCl를 첨가한 염소고함유 시멘트 특성에 미치는 LSP의 영향에 대해서 검토하기 위하여 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LSP의 치환량이 증가할수록 주수직후부터 1~2시간까지의 발열온도는 낮아지고, 제 2피크의 시작이 약간 빨라지는 경향이 있고, 수화발열 최고온도도 낮아졌다.
2. KCl 1.0 wt%가 첨가된 OPC에서는 응결시간이 과도하게 짧아지나, LSP를 10 wt% 치환함으로써 OPC와 거의 같은 응결시간을 유지할 수 있었다.
3. OPC 유동성은 KCl의 첨가에 의해서 저하되지만, LSP 치환에 의해 크게 개선되었다. KCl이 첨가되는 쪽이 무첨가보다 LSP에 의한 유동성 개선 효과가 비교적 컸다.

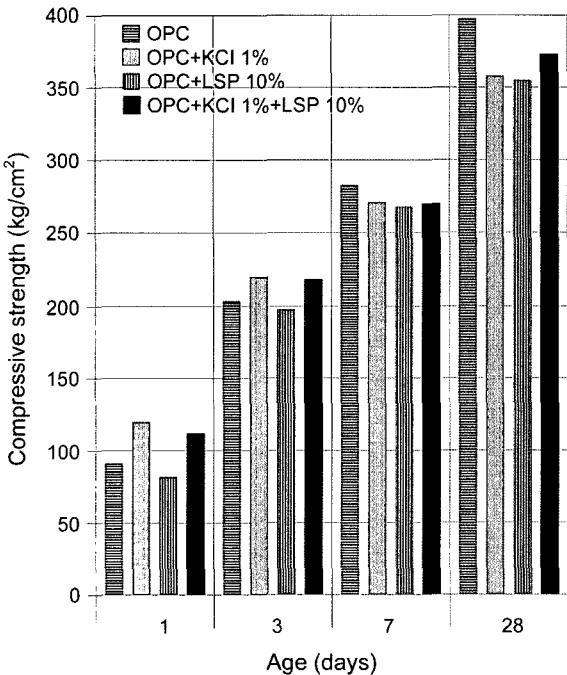


Fig. 9. Relationship between age and compressive strength.

4. OPC에서는 용해도가 적은 LSP를 치환함으로서 뚜렷한 수축저감 효과가 있고, 염소고함유형시멘트에서는 LSP 입자가 겔과 공극에 존재하여 조직을 치밀함으로서 모르타르의 수축이 감소되었다.

5. KCl 1.0 wt%를 첨가한 OPC에 LSP 10 wt%를 치환하여 초기 1, 3일 강도에서 OPC 보다 우수한 강도를 가지면서 KCl 첨가에 의한 28일 후기 강도하락이 개선되었다.

REFERENCES

1. N. K. Ueno, H. Harada, and K. B. Sutou, "Chlorine Bypass System for Stable Kiln Operation and the Recycling of Waste," *International Cement Review*, June, 36-41 (1999).
2. S. Yokoyama, T. Nakano, Y. Tsuchida, and I. Maki, "Influence of Chlorine on Clinker Formation from Incinerated Ash of Urban Composite Waste," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 140-45 (1999).
3. JIS R 5214 Ecocement, Japan Cement Association, 2003.
4. H. Ozu, K. Yamada, M. Yano, and M. Ichikawa, "A Proposal of Three-Component-Blended Cement as a Common Cement -Several Fundamental Properties-," *Cement Science and Concrete Technology*, **55** 89-96 (2001).
5. H. Hirao and S. Yokoyama, "Influence of Limestone Powder on Fluidity and Strength Development of Eco-Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **55** 97-102 (2001).
6. J. Jambor, "Influence of $3\text{CaO} \cdot \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the Structure of Cement Paste," *7th International Cong. on the Chemistry of Cement(Paris)*, **4** 487-92 (1980).
7. J. K. Lee, Y. Ohba, and E. Sakai, "Hydration in the $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ System," *Cement Science and Concrete Technology*, **51** 38-43 (1997).
8. K. Asaga and H. Kuga, "Effect of Various Particle Size of Calcium Carbonate Powders on the Hydration of Portland Cement," *Cement Science and Concrete Technology*, **51** 20-5 (1997).
9. A. Nakamura, H. Imoto, E. Sakai, and M. Daimom, "Quality Control Method by Using Sandwich Calorimeter and Hydration of Alite with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 48-53 (1998).
10. H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry 2rd Edition," Thomas Telford Publishing, 187-225 (1997).
11. H. Uchikawa *et al.*, "Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, and CaSO_4 on the Initial Hydration of Clinker having Different Burning Degree," *Cement and Concrete Research*, **14** 645-56 (1984).
12. S. Miyahara, A. Nakamura, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of Cement with KCl," *Cement Science and Concrete Technology*, **53** 58-63 (1999).
13. H. Kato and K. Yoshioka, "Influence of Sulfate Ion on the Fluidity of Cement Paste Containing Polycarboxylic Type Superplasticizer," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 144-51 (1998).
14. K. Negishi, Y. Nakajima, H. Sugaya, and T. Goto, "Effect of Polymorphism of Calcium Sulfate and Soluble Alkaries on Fluidity of Cement Paste Containing Polycarboxylic Acid Type Superplasticizer," *Cement Science and Concrete Technology*, **52** 152-57 (1998).
15. H. Imoto, E. Sakai, A. Nakamura, and M. Daimon, "Influence of KCl on the Hydration and Strength Development in Alite-KCl System," *J. Soc. Mat. Jpn.*, **50** [8] 807-11 (2001).
16. S. Hiri, T. Nawa, and M. Masanaga, "Influence of Shrinkage-Reducing Admixtures and Inorganic Additives on Autogenous Shrinkage of Mortar," *Cement Science and Concrete Technology*, **58** 346-52 (2004).