

제올라이트가 함유된 시멘트의 수화 특성

이창용[†] · 김연철* · 이종집**

공주대학교 환경공학과, *공주대학교 고분자공학 전공, **공주대학교 화학공학부
(2011년 5월 23일 접수, 2011년 6월 1일 심사, 2011년 6월 4일 채택)

Hydration Characteristics of Cement Containing Zeolite

Chang-Yong Lee[†], Youn Cheol Kim*, and Jong-Jib Lee**

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Chungnam 330-717, Korea

*Major in Polymer Engineering, Kongju National University, Chungnam 330-717, Korea

**Division of Chemical Engineering, Kongju National University, Chungnam 330-717, Korea

(Received May 23, 2011; Revised June 1, 2011; Accepted June 4, 2011)

경북 대포 지역에서 채취한 제올라이트의 시멘트 혼합재료로의 이용 가능성을 검토하기 위하여 제올라이트가 함유된 시멘트의 수화 특성을 연구하였다. 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트에 대하여 수화발열 속도, XRD, EDS, 질소 흡착, 수은 침투 등의 분석을 수행하였다. 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트에서는 제올라이트 양이 증가함에 따라 응결시간이 빨라지고 시멘트의 수화가 촉진되는 경향을 나타내었다. 제올라이트가 함유된 모르타르에서는 제올라이트 양이 증가함에 따라 플로우가 크게 감소하였다. 또한 플레인 모르타르와 비교하여 단기에 강도증진이 나타났다. 이러한 결과는 시멘트의 수화시 알칼리에 의한 제올라이트의 탈알루미늄 과정에서 제올라이트 입자로부터 이탈한 활성 알루미늄 종과 관련이 있는 것으로 보인다.

Hydration characteristics of cement containing zeolite mined at Daepo in Gyeongbuk province were studied for use as a mineral admixture. The cement paste containing zeolite was characterized by the measurement of heat evolution, XRD, EDS, nitrogen adsorption and mercury intrusion porosimetry. The cement paste containing zeolite exhibited tendencies toward acceleration of paste setting and promotion of cement hydration with the increase of zeolite content. The flow of mortar containing zeolite strongly reduced with increase of zeolite content. Compressive strength of the mortar containing zeolite increased very rapidly at an early age in comparison with plain mortar. These results would be related to aluminum species escaped from zeolite particles during the alkali dealumination of zeolite by the hydration process of cement.

Keywords: zeolite, mortar, admixture

1. 서 론

오늘날 건축 및 토목 구조물은 점차 대형화 및 초고층화되는 추세이며, 해양 구조물이나 원자력 발전소처럼 특수한 용도의 구조물이 증가함에 따라 고품질 및 고강도 콘크리트에 대한 요구가 커지고 있다. 이에 따라 새로운 시멘트 혼합재료를 개발하기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 광물질계 혼화제 가운데 플라이애쉬, 실리카흙, 고로 슬래그 등이 활발히 연구되어 왔으며 부분적으로 실용화되고 있다[1-4]. 실리카흙의 경우 고강도 콘크리트용으로 활용성이 인정되지만, 국내 실정상 전량 수입해야 하는 문제가 있다. 이 때문에 경제적으로 이용할 수 있는 양질의 혼화제의 개발이 절실한 실정이다.

한편 천연 제올라이트를 시멘트 혼화재료로 이용하는 연구가 시도되어 왔다[5-9]. 화학공업, 에너지, 제약, 환경 등 다양한 분야에 활용되고 있는 합성 제올라이트와는 달리, 천연 제올라이트는 결정성이

낮고 석영, 장석, 철 등과 같은 불순물을 비교적 많이 포함하고 있어 국내의 경우 천연 제올라이트는 동물사료 첨가제, 토질 개량제, 담배 필터 첨가제 등으로 소량 사용되고 있는 실정이다. 따라서 현재 국내에서 그 활용도가 매우 적은 국내산 천연 제올라이트를 새로운 혼화재료로 이용하려는 연구는 새로운 혼화제를 개발하는 측면 뿐 아니라 국내 부존자원을 적극적으로 활용하는 측면에서도 매우 중요하다.

본 연구에서는 경북 대포 지역에서 채취한 제올라이트를 대상으로 시멘트 혼합재료로서 이용 가능성을 검토하기 위하여 시멘트 페이스트와 모르타르 실험을 실시하였다. 수화발열 속도, XRD, EDS, 질소 흡착, 수은 침투 등의 분석을 통하여 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트와 모르타르에서 시멘트의 수화 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

경북 대포 지역에서 채취한 제올라이트를 분쇄하여 실험에 사용하

[†] 교신저자 (e-mail: cylee@kongju.ac.kr)

Table 1. Chemical Composition of Natural Zeolite and Cement

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Ig. loss
Zeolite	66.74	12.77	2.10	2.71	0.41	2.31	-	4.02	-	0.46	8.48
Cement	20.36	5.77	2.84	64.33	2.05	-	2.51	1.30	0.30	0.24	0.29

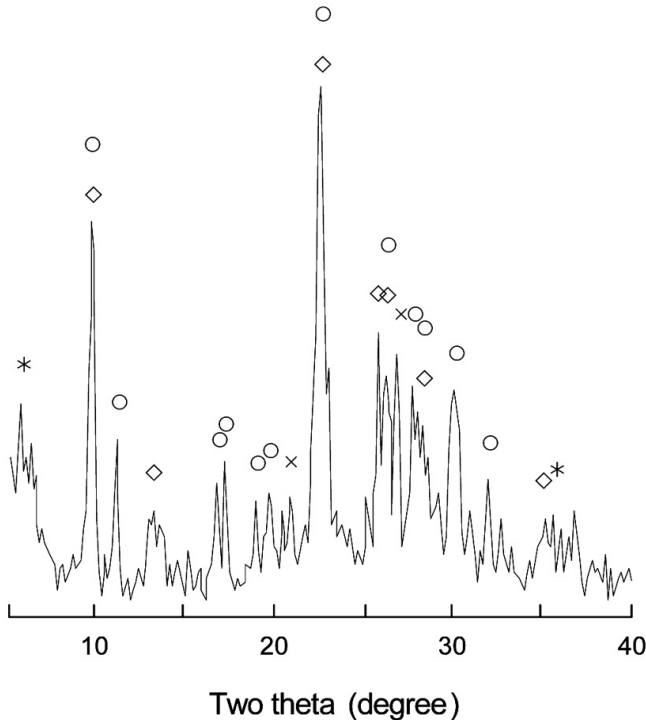


Figure 1. XRD powder pattern of zeolite. ○ : clinoptilolite, ◇ : mordenite, * : montmorillonite, × : quartz.

였다. 제올라이트 미분의 비중은 2.16이었다. Figure 1은 실험에 사용한 제올라이트의 X-선 회절도이다. 천연 제올라이트인 clinoptilolite와 mordenite가 확인되는데, 경북 지역 제올라이트의 경우 clinoptilolite가 주성광물로 알려져 있다[10]. 또한 점토성 물질인 montmorillonite와 석영 등이 확인된다. 실험에 사용한 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트 (KS L 5201)였으며 비중은 3.15였다. Figure 2에 나타난 것처럼 제올라이트 미분과 시멘트의 입도에는 큰 차이가 없었다. Table 1에 제올라이트와 시멘트의 화학조성을 나타내었다. 모르타 실험에 사용한 모래는 KS L 5100 시멘트 강도시험용 표준사를 사용하였다.

2.2. 시멘트 페이스트 실험

시멘트 페이스트 시료를 대상으로 XRD, EDS, 세공분포 등의 분석 실험을 하는 경우 물/시멘트 비 40%의 시멘트 페이스트(이하 plain)와 시멘트 증량의 일정량을 제올라이트로 대체시킨 시멘트 페이스트를 ϕ 30 mm, h 10 mm의 PVC 관을 사용하여 성형하였다. 시멘트 페이스트 시료를 항습기에 보관하고 기간별로 샘플링하여 분석하였다.

2.2.1. XRD

제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트의 수화 진행에 따른 수화 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 분석에 사용한 기기는 Rigaku사의 Geigerflux RAD-C이며 X선원은 CuK α였다.

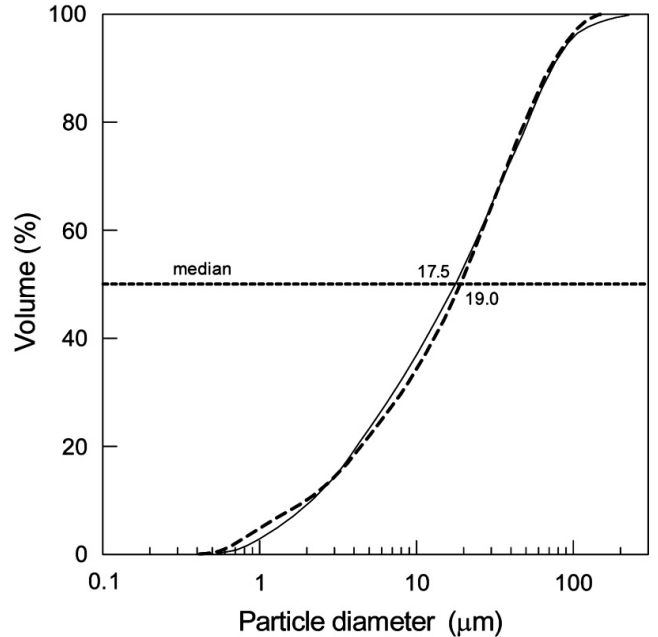


Figure 2. Particle size distribution curves of zeolite and cement. Solid line : zeolite, dotted line : cement.

2.2.2. SEM/EDS

제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트의 수화 진행에 따른 제올라이트 입자 부근의 표면 조성을 알아보기 위하여 SEM/EDS 분석을 실시하였다. 분석에 사용한 기기는 Jeol사의 JSM 5410이다.

2.2.3. 세공분포

제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트의 수화 진행에 따른 세공분포의 변화를 측정하기 위하여 질소 흡착과 수은 침투 분석(mercury intrusion porosimetry)을 실시하였다. 질소 흡착은 시료를 200 °C에서 4 h 탈기한 후 77 K에서 질소를 사용하여 흡탈착 등온선을 구하고 BJH법을 사용하여 세공분포를 측정하였다. 실험에 사용한 기기는 Micromeritics사의 ASAP 2000E이다. 수은 침투 분석은 시료를 150 °C에서 24 h 전처리한 후 Micromeritics사의 Poresizer 9320을 사용하여 세공 분포를 측정하였다.

2.2.4. 시멘트 수화발열 속도

제올라이트가 함유된 시멘트의 수화발열 속도를 측정하였다. 제올라이트가 함유된 시멘트 3.0 g과 물 1.5 g을 혼합하여 20 °C에서 분석하였다. 분석에 사용한 기기는 Tokyo Riko사의 TCC-26이다.

2.2.5. 시멘트 응결시간

제올라이트가 함유된 시멘트의 응결시간을 측정하였다. KS L 5102에 따라 표준 반죽질기의 시멘트 페이스트를 만들고, KS L 5103의 길모어 칩에 의한 방법으로 응결시간을 측정하였다.

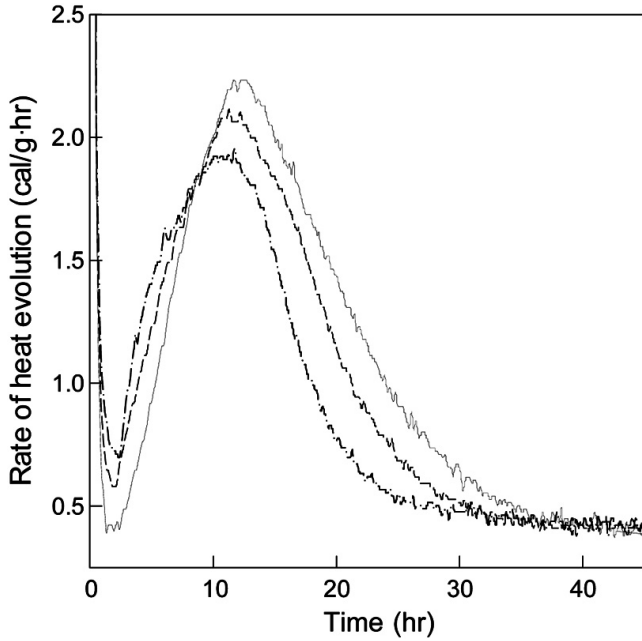


Figure 3. Heat evolution of cement containing zeolite. Solid line : 0%, dotted line : 10%, dash line : 20%.

Table 2. The Setting Time of Cement Pastes Containing Natural Zeolite

Zeolite content (%)	Initial setting time (hr : min)	Final setting time (hr : min)
0	2 : 54	4 : 04
10	2 : 30	3 : 48
20	2 : 15	3 : 16

2.3. 모르터 실험

KS L 5105에 준한 방법으로 공시체를 제작하고 수중 양생한 다음 재령 7일, 28일 및 91일에 각각 3개를 한 조로 모르터의 압축강도를 측정하였다. 제올라이트를 사용하지 않은 모르터의 배합은 물/시멘트 비 48.5%, 시멘트와 표준사의 중량비 1 : 2.45로 하였다. 시멘트 중량의 일정량을 제올라이트로 대체시킨 모르터의 배합은 물/시멘트 비 48.5%, 결합재(시멘트 + 제올라이트)와 표준사의 중량비 1 : 2.45로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시멘트 페이스트

Figure 3은 제올라이트 대체율에 따른 시멘트의 수화발열 곡선이다. 제올라이트가 함유된 시료와 순수 시멘트 시료의 2차 피크 발생시간은 거의 차이가 없지만, 제올라이트 대체율이 커질수록 2차 피크에서 발열곡선이 가파르게 상승함을 볼 수 있다. 또한 제올라이트 대체율이 증가할수록 2차 피크의 크기는 작아지지만 최고점은 1차 피크쪽으로 이동하는데, 20% 대체 시료의 경우 순수 시멘트 시료보다 90 min 정도 빨라졌다. 수화발열 곡선에서 2차 피크는 일반적으로 C₃S의 수화에 기인하며 2차 피크의 발생시간은 시멘트의 응결시간과 상관관계가 있다[11]. Table 2에 제올라이트의 대체율에 따른 시멘트의 응결시간을 나타내었다. 제올라이트의 대체율이 커지면 시멘트의 초결과 종결이 빨라지는데, 20% 대체 시료의 경우 순수 시멘트 시료보다 초결과 종

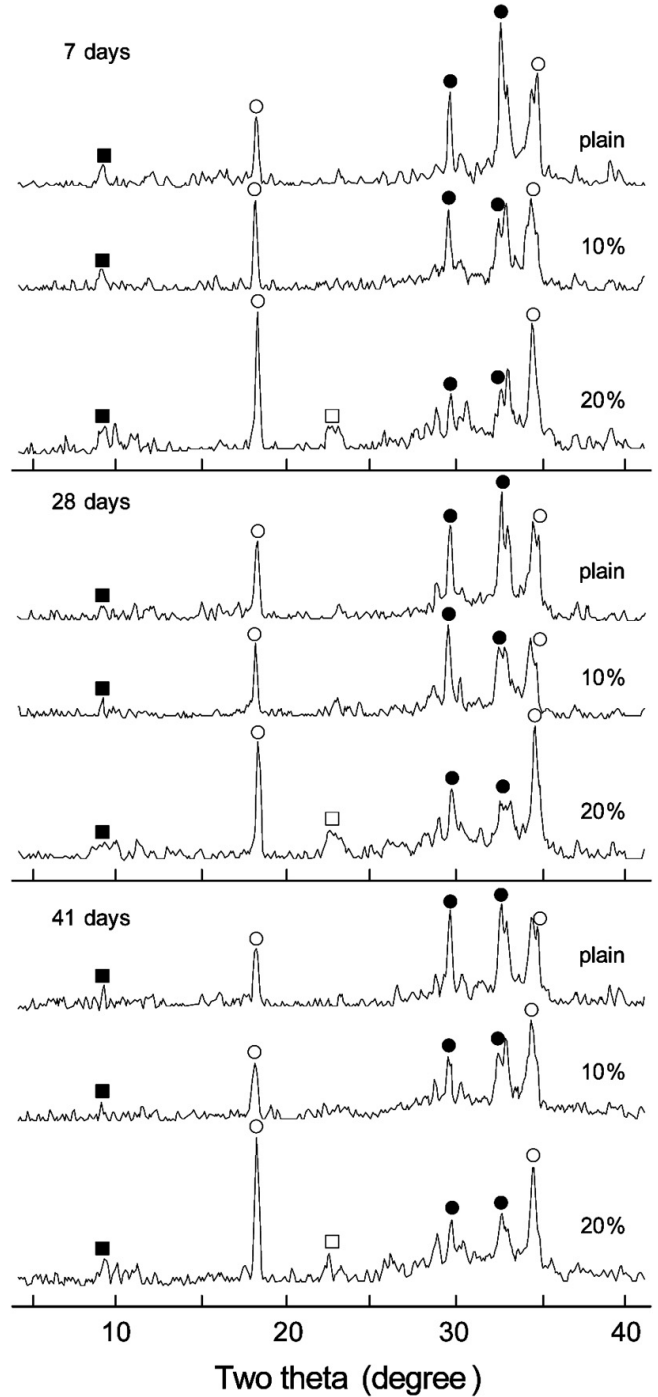


Figure 4. XRD powder patterns of hardened cement pastes containing zeolite. ● : C₃S, ○ : Ca(OH)₂, ■ : ettringite, □ : zeolite.

결이 각각 40 min과 50 min 정도 빨라졌다. 따라서 이들 결과로부터 제올라이트가 함유된 시멘트에서 C₃S의 수화가 촉진된다고 판단할 수 있다.

Figure 4는 시멘트 페이스트 시료에 대한 X-선 회절도이다. 재령에 관계없이 plain에 비하여 제올라이트가 함유된 시료에서 제올라이트 대체율을 감안하더라도 C₃S 특성피크가 작게 나타났으며, 20% 대체 시료에서 C₃S 특성피크가 더욱 작게 나타났다. 반면 Ca(OH)₂ 특성피크는 plain과 비교하여 제올라이트가 함유된 시료에서 오히려 크게

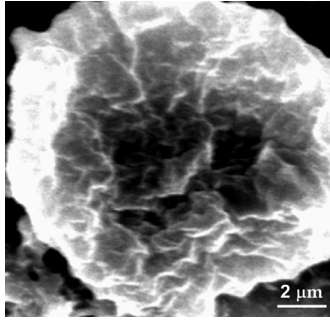


Figure 5. Scanning electron micrograph (× 7500) of hardened cement paste containing zeolite (41 days).

Table 3. Chemical Composition of Hardened Cement Pastes Obtained from EDS Analysis

	Plain	20%	
		(with zeolite particle)	(without zeolite particle)
Si	24.8	32.6	33.8
Al	5.1	5.3	6.6
Ca	61.9	44.5	54.5
Mg	3.6	1.8	2.4
Fe	2.3	1.3	1.6
K	1.8	5.6	1.5
Na	0.5	8.9	0.6
Si/Al ratio	4.8	6.1	5.1

나타났다. C₃S는 시멘트 화합물 중에서 가장 많이 존재하는 성분으로서 물과 반응하면 Ca²⁺이 용출되고 액상은 강알칼리성이 되며 과포화 상태에 도달하면 Ca(OH)₂ 결정이 석출된다. 동시에 (SiO₄)⁴⁻는 (Si(OH)₆)²⁻으로 되고 C₃S 입자 주위에 Ca²⁺과 결합하여 규산칼슘 수화물(C-S-H)이 생성된다[12]. 따라서 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트에서 제올라이트가 시멘트의 수화를 촉진하는 역할을 한다고 판단된다.

Figure 5는 재령 41일의 제올라이트가 함유된 시료의 절단면에 대한 SEM 사진이다. SEM 사진에 나타난 것은 제올라이트 입자로서, 뚜렷하지는 않지만 입자 표면이 다소 용해된 것처럼 보인다. Table 3에 시멘트 페이스트 시료에 대한 EDS 분석 결과를 나타내었다. 제올라이트는 시멘트보다 Si와 Al 함량은 많고 Ca 함량은 매우 적으므로, plain과 비교하여 제올라이트가 함유된 시료에서 Si와 Al의 성분비는 증가하였고 Ca는 감소하였다. 하지만 제올라이트 입자만 보이는 Figure 6에 대한 분석 결과와 동일한 비율로써 제올라이트 입자 근처에 대한 분석 결과와 비교해 보면, Al 성분비는 후자가 오히려 높았고 반면 Na와 K 성분비는 전자가 높았다. 이러한 결과는 시멘트 페이스트의 수화 과정에서 생성된 강알칼리성 액상에서 제올라이트 결정으로부터 탈알루미늄 현상이 일어나기 때문으로 판단된다. 아울러 Si/Al 비가 큰 클리노프틸로라이트와 모더나이트 등의 제올라이트 결정 구조에서는 Mg²⁺나 Fe³⁺와 같은 다가 이온의 안정성이 낮기[13] 때문에 Na⁺와 K⁺ 이온은 상대적으로 제올라이트 결정 구조에 존재할 가능성이 상대적으로 크다고 볼 수 있다.

따라서 상기 분석 결과들로부터 제올라이트가 시멘트의 수화를 촉진시키는 현상을 다음과 같이 설명해 볼 수 있다. 제올라이트가 함유된 시멘트의 수화가 시작되면 생성된 강알칼리성의 용액에 의하여 제올라이트 결정 구조로부터 탈알루미늄 일어난다. 제올라이트 결정의

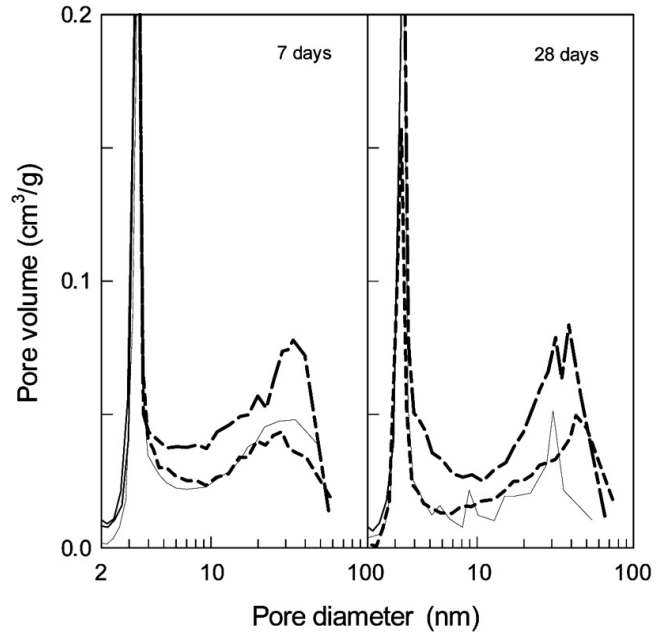


Figure 6. Pore size distributions obtained from the adsorption isotherms of nitrogen at 77 K on hardened cement pastes containing zeolite. Solid line : plain, dotted line : 10%, dash line : 20%.

Table 4. Total Pore Volume and Average Pore Diameter of Hardened Cement Pastes Obtained from Adsorption Isotherms of Nitrogen

	Age	Plain	10%	20%
Total volume (cm ³ /g)	7 days	0.048	0.051	0.078
	28 days	0.036	0.043	0.073
Average diameter (nm)	7 days	9.2	8.3	8.4
	28 days	7.9	8.6	8.4

로부터 용출된 활성 알루미늄 종이 Ca(OH)₂와 직접 반응하고 아울러 C₃S의 수화에 직간접으로 관여함으로써 시멘트의 수화가 촉진된다고 생각할 수 있다. 하지만 제올라이트 결정으로부터 탈알루미늄은 결정 외표면에서 내부로 진행되므로 용출되는 활성 알루미늄의 양은 점차 감소하며[14] 또한 용액 중의 (OH)⁻ 이온 양과 관련하여 시멘트 수화가 진행될수록 감소할 것이다. 이에 따라 제올라이트가 시멘트의 수화에 미치는 영향은 시멘트의 수화 초기에는 기대되지만, 수화가 진행될수록 그 영향은 줄어들거라고 생각할 수 있다.

Figure 6에 시멘트 페이스트 시료에 대한 질소 흡탈착 등온선으로부터 구한 세공분포 곡선을 나타내었다. 재령 7일에서는 plain과 10% 대체 시료는 차이가 없지만 20% 대체 시료의 경우 전범위에서 세공이 발달하였다. 재령 28일에서는 plain에 비하여 10% 대체 시료가 30 nm 이상의 세공이 발달하였다. 또한 20% 대체 시료는 재령 7일과 마찬가지로 전범위에서 세공이 크게 발달하였다. Figure 7은 수은 침투 분석으로 구한 세공분포 곡선이다. 대부분 mesopore 영역의 세공분포를 보여주는 질소 흡탈착 분석과는 달리, 수은 침투 분석은 macropore 영역의 세공분포를 보여준다. 재령 7일에서 plain에 비하여 제올라이트가 함유된 시료는 대체율에 따라 0.06~0.2 μm의 세공이 발달하였다. 재령 28일에서는 모든 시료에서 재령 7일과 비교하여 0.03 μm 이상의 세공은 거의 사라졌다. 또한 plain에 비하여 제올라이트가 함유된 시료가 0.02 μm 이하의 세공이 발달하였다. Figures 6과 7의 결과로부터

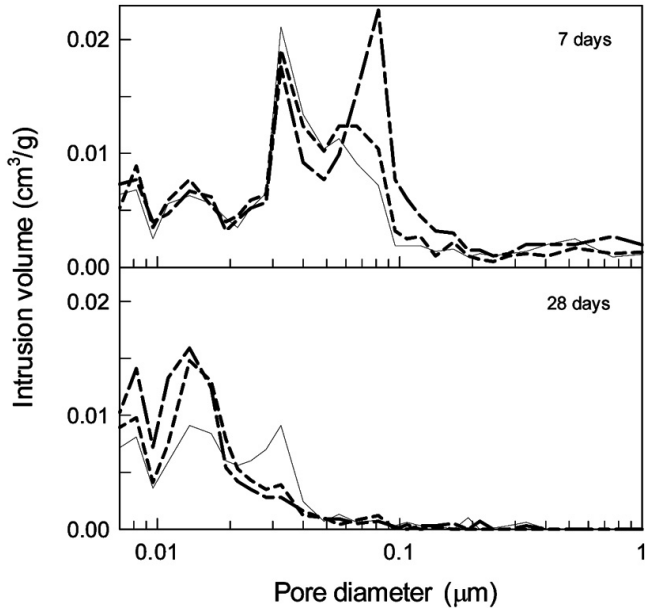


Figure 7. Pore size distributions obtained from mercury intrusion porosimetry on hardened cement pastes containing zeolite. Solid line : plain, dotted line : 10%, dash line : 20%

Table 5. Total Pore Volume and Average Pore Diameter of Hardened Cement Pastes Obtained from Mercury Intrusion Porosimetry

	Age	Plain	10%	20%
Total volume (cm ³ /g)	7 days	0.233	0.258	0.289
	28 days	0.167	0.173	0.199
Average diameter (nm)	7 days	16.2	15.9	18.3
	28 days	10.8	10.3	9.5

계산된 세공부피와 평균 세공경을 각각 나타낸 Tables 3과 4를 보면, 모든 시료에서 재령이 증가하면 세공부피가 감소하는데 이는 시멘트 페이스트가 경화됨에 따라 수화 조직이 치밀화되기 때문이라고 생각된다. 또한 제올라이트 대체율이 증가함에 따라 세공부피가 증가하는데, 수는 침투 분석보다 질소 흡탈착 분석에서 더욱 증가하는 결과를 보여준다. 이와 같은 결과는 plain과 비교하여 제올라이트 입자가 혼화되면 제올라이트 입자와 시멘트 수화물 사이의 경계면 부근에 주로 mesopore 크기의 세공이 형성되기 때문이라고 판단된다.

3.2. 모르터

Figure 8은 제올라이트가 함유된 모르터의 플로우 변화를 나타낸 것이다. 제올라이트 대체율이 증가함에 따라 플로우 값이 크게 감소하였다. 제올라이트 입자가 물과 접촉하면 제올라이트의 큰 세공부피에 기인하여 유동 수량이 많이 흡수된다. 또한 제올라이트 입자 표면에 수화층이 형성되므로, 입자는 접성을 띠게 된다. 이러한 이유로써 제올라이트가 함유된 모르터의 플로우가 크게 감소했다고 판단된다.

Figure 9는 제올라이트가 함유된 모르터의 재령에 따른 압축강도를 나타낸 것이다. 모르터의 배합비는 Table 6에 나타내었다. 재령 7일에서는 제올라이트 대체율이 가장 적은 5% 시료가 가장 높은 강도를 보였다. 대체율이 증가함에 따라 강도는 감소하는 경향을 보이며, 25% 이상에서는 강도가 낮아져 plain과 비슷해졌다. 재령 28일에서는 제올

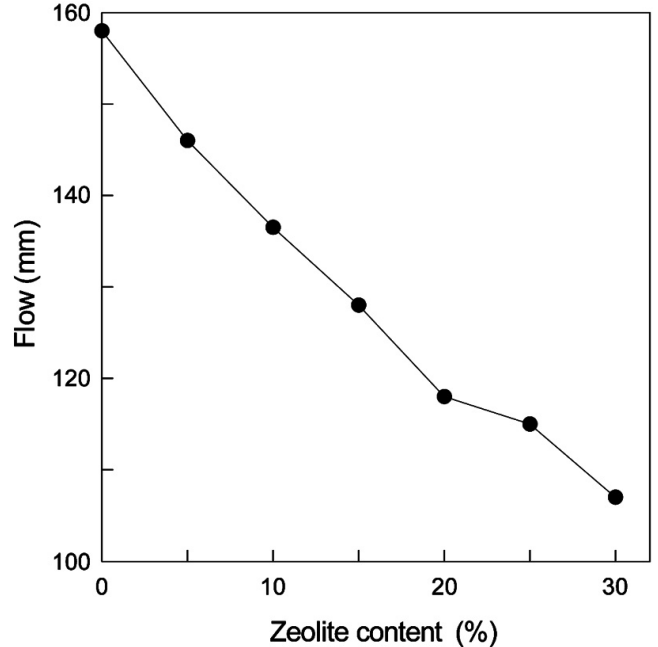


Figure 8. Flow of mortar containing zeolite as a function of zeolite content.

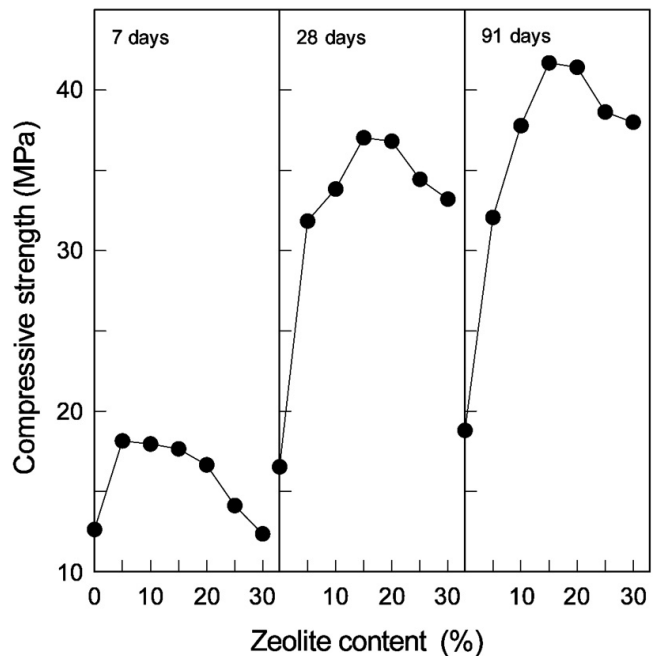


Figure 9. Compressive strength of hardened mortars containing zeolite as a function of zeolite content.

라이트가 함유된 시료의 강도가 plain보다 훨씬 컸으며, 재령 7일에 비하여 강도가 큰 폭으로 증가하였다. 재령 91일에서는 재령 28일과 비교하여 강도 증진이 크게 나타나지 않았다. 이는 모르터의 제조시 동일한 소요수량에 따른 반죽질기의 차이에 기인한 것으로 볼 수 있다. 하지만 plain과 비교하여 플로우 값의 차이가 적은 5% 대체 시료조차 plain보다 훨씬 높은 강도가 발현되며, 특히 재령 28일에서 강도 증진 효과가 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 제올라이트 세공에 함

Table 6. Mixing Proportions of Mortar

Z/(C+Z) (%)	W/(C+Z) (%)	Weight (g)			
		Water	Cement	Zeolite	Sand
0	48.5	368.6	760	0	1862
5	48.5	368.6	722	38	1862
10	48.5	368.6	684	76	1862
15	48.5	368.6	646	114	1862
20	48.5	368.6	608	152	1862
25	48.5	368.6	570	190	1862
30	48.5	368.6	532	228	1862

Z : zeolite, C : cement, W : water

유된 수분이 제올라이트 입자 주변의 미수화 시멘트 입자의 수화를 유도하며, 앞서 수화발열, XRD, EDS 등의 분석 결과처럼 제올라이트의 탈알루미늄으로부터 용출된 활성 알루미늄 종이 시멘트의 수화를 촉진하기 때문에 추측된다. 이러한 현상은 시멘트의 수화가 진행될수록 약화되므로, 제올라이트가 함유된 시료에서 강도 증진 효과가 재령 28일에서는 뚜렷했지만 재령 91일에서는 둔화되었다고 추측된다. 한편, 재령 28일과 91일에서도 재령 7일과 마찬가지로 제올라이트 대체율 25% 이상에서는 강도가 저하하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 제올라이트 대체율이 커지면 상대적으로 시멘트 양은 많이 줄어들고, 앞서 세공분포 분석 결과처럼 세공이 증가하기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

경북 대포 지역에서 채취한 제올라이트의 새로운 시멘트 혼합재료로의 이용 가능성을 검토하기 위하여 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트와 모르타르에 대한 분석 및 실험 결과는 다음과 같다.

제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트에서 시멘트의 수화가 시작되면 순수한 시멘트 시료에 비하여 제올라이트 대체율이 커질수록 응결이 빨라졌으며, C₃S의 수화가 촉진되었다. 또한 시멘트의 수화로부터 생성된 강알칼리성의 용액에 의하여 제올라이트 결정에서 탈알루미늄 일어났다. 제올라이트 입자로부터 용출된 활성 알루미늄 종이 Ca(OH)₂와 직접 반응하고 C₃S의 수화에 관여함으로써 시멘트의 수화를 촉진시킨다고 추측된다. 제올라이트가 함유된 시멘트 페이스트에서 시멘트의 수화가 진행됨에 따라 순수한 시멘트 시료에 비하여 제올라이트 대체율이 커질수록 제올라이트 입자와 시멘트 수화물 사이의 경계면 부근에 mesopore가 형성되며 시멘트 페이스트 조직의 세공 부피가 증가하였다.

제올라이트가 함유된 모르타르에서 제올라이트 대체율이 커질수록

제올라이트 입자에 수분이 흡수되어 플로우가 저하되었다. 제올라이트가 함유된 모르타르는 순수한 모르타르에 비하여 압축강도가 증가하는데 특히 재령 28일에서 강도 증진이 크게 발현되었다. 이러한 결과는 제올라이트 결정의 탈알루미늄으로부터 생성된 활성 알루미늄 종과 관련있다고 추측되며, 초기 강도 증진은 제올라이트 결정의 탈알루미늄은 시멘트의 수화 초기 가장 활발하며 모르타르의 경화가 진행될수록 약화되기 때문으로 추측된다. 제올라이트 대체율이 25% 이상에서 압축강도가 저하하는 경향이 나타나는데, 이러한 결과는 제올라이트 양이 크게 증가함에 따라 시멘트 양이 크게 감소하고 또한 모르타르 조직에 세공이 크게 증가했기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 공주대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

1. E. Vazquez, Admixture for Concrete Improvement of Properties, p.12, Chapman and Hall, New York (1990).
2. B. H. Oh, J. Y. Uhm, D. H. Lim, S. H. Park, and S. W. Cha, *J. of Korean Society of Civil Engineers*, **14**, 783 (1994).
3. S. Choi, K. M. Lee, S. H. Jung, and J. H. Kim, *J. of Korea Concrete Institute*, **21**, 449 (2009).
4. V. M. Malhotra and P. K. Mehta, Pozzolan and Cementitious Materials, p.45, Gordon and Breach Publishers (1996).
5. N. Feng, C. Ma, and X. Ji, *Cement Concrete Aggregates*, **14**, 93 (1992).
6. B. W. Cho, S. W. Kang, S. K. Park, and J. S. Choi, *J. of Korea Concrete Institute*, **23**, 203 (2011).
7. J. J. Choi, K. H. Lee, and C. Y. Lee, *J. of Korean Society of Civil Engineers*, **16**, 227 (1996).
8. J. J. Choi, *J. of Korea Concrete Institute*, **10**, 205 (1998).
9. C. Y. Lee, J. J. Choi, and J. Y. Han, *J. of Korean Society of Civil Engineers*, **17**, 855 (1997).
10. J. Y. Han, Master Thesis, Hanyang University, Seoul, Korea (1996).
11. J. F. Young, 1980 Cement Chemists' Seminar, Portland Cement Association (1980).
12. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, second edition, p. 24, Thomas Telford Publishing (1997).
13. R. M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, p. 347, Academic Press (1978).
14. E. M. Flanigen, H. Khatami, and H. A. Szymanski, Molecular Sieve Zeolites, p. 201, ACS (1971).