

KCl를 첨가한 시멘트 Paste 물성과 몰탈 압축강도에 미치는 석회석 미분말의 영향

정찬일*, 김형선, 박수경, 이경희
 현대시멘트 단양공장, 명지대학교 무기재료공학과

1. 서론

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 휘발성 미량성분(Chlorine, Phosphorus, Sulfur, Alkali 등)들의 증가, 특히 염소함량의 증가는 시멘트 제조공정이나 품질에 큰 영향을 줄 수 있어, 기존 시멘트 제조공정에서는 염소 bypass-system을 설치하여 KCl를 주성분으로 하는 미세한 dust 형태로 염소를 제거하고, 이 dust는 다시 마무리 분쇄공정인 시멘트 밀에 투입되고 있다.

외국의 염소함량 규격은 ISO규격은 0.1% 이하, 일본은 예코시멘트(JISR5214) 규격을 제정하여 보통 예코시멘트는 0.1% 이하, 속경 예코시멘트는 0.5 ~ 1.5%로 염소함량을 규제하고 있다.

한편 시멘트의 품질설계에 있어서 시멘트 제조의 생산성도 고려할 필요가 있다. 즉 효율 좋고 대량으로 생산되는 범용성시멘트를 기본 시멘트로 해서 KCl(염소 bypass-dust)과 혼합재료를 첨가, 병용하는 것으로 이들의 장단점을 서로 보완하게 되어 작업성이 우수하고, 탈형 필요강도를 조기에 확보할 수 있도록 하는 방향성도 고려할 수 있다. 이 때 석회석 미분말은 시멘트의 유동성 개선을 위해 사용되고 있는 분체계 재료이고, 시멘트의 초기수화반응의 촉진효과가 있다고 보고^{1,2,3,4,5)}된다.

따라서 본 실험에서는 염소 bypass-dust의 주성분인 KCl을 JIS R5214 속경예코시멘트 염소함량까지 첨가한 시멘트 paste 물성과 몰탈 압축강도 발현성에 미치는 석회석 미분말의 영향에 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 사용재료

시멘트는 당사 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였고, 석회석 미분말은 국내 O사의 제품으로 평균입경이 10 μ m, CaCO₃ 품위가 96%의 석회석 미분말을 사용하였다. 염화칼륨은 시약급을 사용하고, 분산제는 D사의 나프탈렌계 고유동화제를 사용하였다. 시멘트와 석회석 품위에 대한 화학 성분 및 물리성능은 Table 1, 2에 정리하였고, 입도분포는 Fig.1에 나타내었다.

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
Cement	21.64	5.38	3.46	62.68	2.14	2.14	0.85	0.06	1.46	1.80	
Limestone	0.63	0.15	0.26	54.12	1.54	-	0.06	-	42.82	-	96.60

Table 2. Physical Properties of Portland cement

Type	Density (g/cm ³)	Fineness		Setting(min)		Soundness	Compressive Strength of Mortar(kg/cm ²)			
		44 μ m(%)	Blaine(cm ² /g)	Initial	Final		1 d	3 d	7 d	28 d
Cement	3.15	10.12	3,536	255	360	0.10	91	204	283	414

2-2. 수화발열온도 측정

OPC에 KCl을 1.0wt% 첨가와 석회석 미분말을 0,5,10,20,40wt% 씩 첨가한 시료의 수화발열온도를 측정온도 20℃, W/S를 0.3(질량비)로 하고, 자체 제작한 단열식 열량계를 사용하여 측정하였다.

2-3. 응결시간 측정

OPC에 KCl을 1.0wt% 첨가와 석회석 미분말을 0, 5, 10, 20, 40wt% 씩 각각 첨가한 시료의 응결시간은 "KS L5103 길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법"에 의해 측정하였다.

2-4. Cement Paste Flow

Paste Flow는 KCl의 첨가량에 따른 영향성을 관찰하기 위해 OPC에 석회석 미분말을 무첨가와 10wt%, 분산제 1.0wt%로 고정하고, KCl의 첨가량이 0, 0.25, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0wt%로 첨가량이 증가하도록 하여 측정하고, 석회석 미분말의 첨가량에 따른 영향성을 관찰하기 위해 OPC에 KCl 1.0wt%, 분산제 1.0wt%로 고정하고, 석회석 미분말의 첨가량을 0, 5, 10, 20, 40wt% 씩 증가시킨 시료의 주수 직후의 flow치와 주수 30분 후의 flow치를 측정하였다. 측정조건은 물고체비(W/S)를 0.3(중량비)으로 하여, mortar mixer에 의해 3분간 혼련하여, 밀면이 40mm인 Flow 시험기기를 이용해서 유동성을 평가했다.

2-5. XRD 분석

Cement Paste 시료를 물/고체 중량비 0.5로 충분히 혼련한 후 폴리스틸렌 병에 약 10g 씩 넣고 완전 밀봉한 후 22℃로 유지된 양생실에서 소정기간 양생하고, 아세톤으로 충분히 수화 정지시켜 60℃ 건조기에서 24시간 건조했다. XRD 분석은 Rigaku사 X-ray Diffractometer D-MAX 2000를 이용하여 1일, 3일, 7일의 시편에 대하여 측정하였고, 측정조건은 40kV-30mA Cu target($\lambda = 1.5415$), Ni filter, scanning speed 1 °/min, 1000cps로 측정하였다.

2-6. 몰탈 압축강도 측정

압축강도는 OPC에 KCl을 1.0wt% 첨가한 시멘트에 석회석 미분말을 0, 5, 10, 20, 40wt%첨가하여 "KSL 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법"에 의하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1 수화발열온도

시멘트 초기 수화과정은 유동성, 응결 및 초기강도발현 등의 물성에 영향을 주기 때문에 OPC에 KCl을 1.0wt%로 고정하고, 석회석 첨가량을 0, 5, 10, 20, 40wt% 변화시킨 시료의 주수 후 24시간까지의 수화발열온도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 그림에서와 같이 석회석 미분말의 첨가량이 많아질수록 주수 후 2시간까지의 발열온도는 낮으나, 주수 3 ~ 5시간에서의 제2 피크는 빨라지고, 반응최고온도는 낮아지는 것을 볼 수 있다.

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

이 같이 주수 직후의 수화발열온도가 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 낮아지는 것은 석회석 미분말의 혼합에 의해 C_3A 의 수화가 주수 후 1시간 정도까지는 억제되기 때문이라는 Lee²⁾의 연구와 일치하고 있다. 즉 C_3A 의 표면에 CO_3^{2-} 를 함유한 gel상의 생성에 의한 것으로 $CaCO_3$ 의 치환율이 클수록 또한 비표면적이 큰 $CaCO_3$ 을 사용할수록 초기의 반응이 억제되는 경향이 강하고, gel상 수화물중의 CO_3^{2-} 함유량은 증가한다. 주수 1시간 이후에서는 $CaCO_3$ 가 모노카보네이트 생성의 핵으로 작용하고, C_3A 의 수화는 $CaCO_3$ 의 첨가에 의해 촉진된다.

또한 석회석 미분말 혼합에 의해 제 2피크의 시작이 약간 빨라지는 경향이 있는 것은 渡賀喜与志⁴⁾가 제시한 것과 같이 석회석 미분말 혼합에 의해 Alite의 수화가 촉진되는 결과로 생각된다.

3-2 응결시간

OPC에 KCl을 1.0wt% 첨가와 석회석 미분말을 0, 5, 10, 20, 40wt% 씩 각각 첨가한 시료의 응결시간 결과는 Fig.3과 같다. 시멘트가 물과 접촉하면 우선 간극질상이 급속하게 반응해서 ettringite를 생성하고, 다음으로 Alite의 활발한 수화에 의해서 C-S-H gel 이 생성된다. 内川⁶⁾는 간극질상 및 Alite로부터의 수화생성물의 합계가 일정량에 도달할 때가 응결의 초결 및 종결로 보고 있다. 석회석 미분말의 첨가량을 증가시켜도 응결시간은 거의 변화가 없다. 이것은 Fig.2의 수화발열온도곡선에서와 같이 석회석 미분말의 증가에 따라 주수 후 1시간 정도까지는 C_3A 의 수화가 억제되기 때문에 응결에는 영향을 주지 않고, 주수 후 3~5시간에서 Alite의 수화촉진에 의한 제 2피크가 빨라짐에 따라 응결이 빨라져야 하나, 석회석 미분말의 첨가에 의한 시멘트 양이 감소된 만큼 응결이 지연된 것으로 보인다. 이같이 OPC에 있어서는 석회석 미분말의 첨가에 의한 시멘트 양의 감소에 따른 응결지연을 Alite의 수화를 촉진시키는 것에 의해서 수화물량이 거의 일정하게 보전된다는 것을 예상할 수 있다. 이 결과는 黄内静二⁷⁾가 보고한 석회석 미분말 양이 응결시간에 미치는 영향이 적다는 결과와 일치한다.

Fig.3 Relations between limestone addition and setting time of OPC with KCl 1.0wt%

3-3. Cement Paste Flow

Fig.4에 (A)는 KCl의 첨가량 변화에 따른 OPC 단독 및 석회석 미분말을 10wt%, 분산제를 1.0wt% 고정하여 첨가한 시료의 주수 30분 후 paste flow와의 관계를 나타냈다. OPC 단독에서는 KCl 첨가량이 증가할수록 Paste Flow는 감소하다가, KCl의 첨가량이 1.0wt% 에서 급격하게 감소하여 3.0wt% 부터는 유동성을 완전히 상실하게 된다. 이 같은 시멘트 페이스트의 유동성 저하는 KCl의 첨가에 의해 시멘트의 수화 촉진⁸⁾과 KCl이 첨가되면 ettringite 생성 대신에 Friedel's salt을 생성함으로써 용액중의 SO_4^{2-} 이온의 농도가 높게 되어 분산제 성분의 흡착을 방해^{10,11)}하기 때문에 유동성이 저하되는 것으로 생각된다.

(A) OPC+limestone 0 or 10wt%+sp1wt% (B) OPC+KCl 1wt%+sp1wt%

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

한편 석회석 미분말을 10wt% 첨가한 paste flow는 무첨가(OPC 단독)의 paste flow에 비해서 높은 flow를 나타낸다. OPC 단독에서는 flow가 145mm 이지만, KCl을 1.0wt% 첨가한 flow는 120mm 로 크게 하락하게 된다. 그러나 여기에 석회석 미분말을 10wt%를 첨가하면 유동성을 OPC 단독의 flow를 회복한다.

Fig.4 (B)는 KCl을 1.0wt%를 포함한 시멘트에 석회석 미분말 첨가량 증가에 따른 paste flow와의 관계를 나타냈다. 석회석 미분말이 증가할수록 주수 직후 flow는 완만한 증가곡선을 나타내지만, 주수 30분 후 flow는 급격하게 증가하게 된다.

Fig.4 (A), (B)와 같이 석회석 미분말의 첨가에 의해 시멘트 paste 의 유동성이 개선되는 것은 석회석 미분말이 주수 직후에 있어서 시멘트와 비교하면 활성도가 낮고, 첨가되는 석회석 미분말량만큼 시멘트량이 감소하게 되어 그로 인해 초기 수화생성물량이 감소¹¹⁾하게 됨으로서 유동성이 향상된다고 생각된다. 또한 석회석 미분말의 첨가에 의해 C₃A의 수화는 주수후 1시간정도에서는 억제되는 것이 유동성의 향상에 관계가 있다고 추정된다.²⁾

OPC에 KCl을 첨가하면 그 유동성은 저하되지만, 석회석 미분말을 이용하는 것으로 그 유동성은 개선된다는 것을 알았다. 석회석 미분말의 혼합에 의한 시멘트 paste flow는 KCl 무첨가보다 KCl이 첨가되는 쪽이 유동성 개선효과가 비교적 크게 나타난다.

3.4 수화생성물

시멘트 paste 수화물의 XRD pattern을 Fig.5에 나타냈다. Fig.5(A)는 OPC에 KCl을 0~5%까지 첨가한 시료의 재령1일의 XRD pattern을 나타냈다. KCl의 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂의 회절 강도는 증가하는데, 이는 KCl을 첨가하는 것에 의해 시멘트의 수화반응이 촉진되기 때문으로 사료된다⁸⁾. 즉 KCl의 첨가에 의해 Alite의 수화초기에 생성된 초기 수화물의 피막을 통하여 OH⁻이온과 Cl⁻이온의 상호확산 작용에 의해 Alite의 수화가 촉진되기 때문이다. 또한 KCl의 첨가량이 3% 이상부터는 Friedel's salt(C₃A · CaCl₂ · nH₂O)의 생성에 의한 피크가 나타났다.

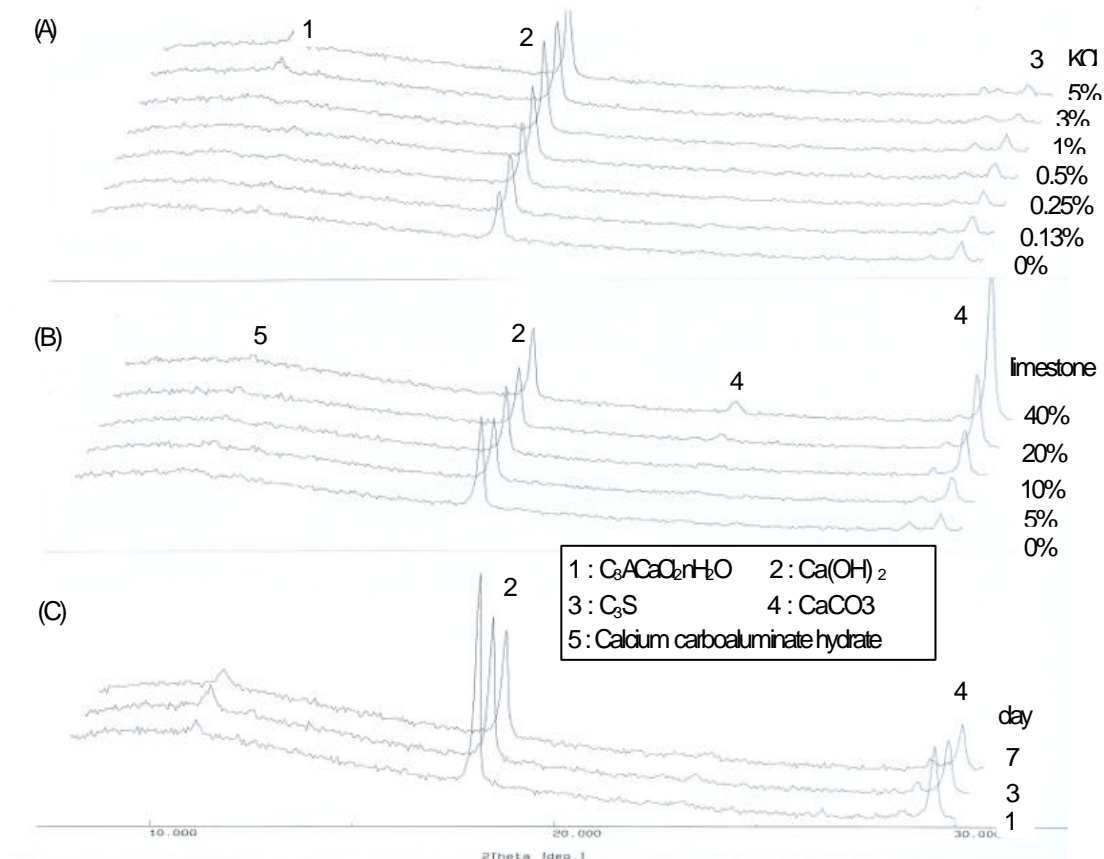


Fig 5. XRD pattern of cement paste[(A : 1day, KCl 0.0% ~ 5.0%), (B : 1day, KCl 1.0% and CaCO₃ : 0.0% ~ 40%), (C : 1, 3, 7day, KCl 1.0% and CaCO₃ 10%)]

Fig.5(B)는 OPC에 KCl을 1.0wt%, 석회석 미분말을 0 ~ 40wt%까지 첨가한 시료의 재령1일의 XRD pattern을 나타냈다. 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 CaCO₃의 회절강도는 증가하는데, Ca(OH)₂의 회절강도는 석회석 미분말의 첨가량이 증가함에도 불구하고 무혼합의 OPC에 근사한 수치를 나타내고 있다. 이는 석회석 미분말의 첨가에 의한 시멘트 양의 감소에 따른 응결지연을 Alite의 수화를 촉진시키는 것에 의해서 수화물량(Ca(OH)₂의 회절강도)이 거의 일정하게 보전되기 때문에 석회석 미분말 양이 응결시간에 미치는 영향이 적은 것으로 사료된다.

OPC에 석회석 미분말을 첨가하면 Alite의 반응율은 촉진되는데 이는 첨가량, 분말도에 의해서 크게 된다⁴⁾. 이것은 이미 보고된 것과 같이 시멘트의 수화에 의해 생성되는 수화생성물이 석회석 미분말의 표면에서 핵을 생성하고 성장하는 것으로 Alite 표면의 수화생성물 층의 두께가 무첨가의 경우보다 얇게 되어 이온의 확산이 용이하게 되기 때문에 Alite의 수화가 촉진되는 것으로 생각된다.⁵⁾ 또한 석회석 미분말의 첨가량이 5%부터 칼슘카보알루미네이트의 회절선이 발생했다. 이것은 간극질상과 석회석 미분말과의 사이에서 일어난 결과로 생각된다.

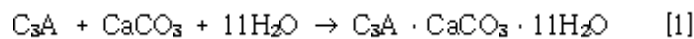
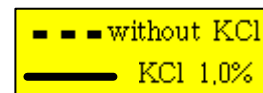


Fig.5(C)는 OPC에 KCl을 1.0wt%, 석회석 미분말을 10wt% 첨가한 시료의 재령 1, 3, 7일의 XRD pattern을 나타냈다. 재령 일이 경과될수록 CaCO₃와 Ca(OH)₂의 회절강도는 낮아지지만, Friedel's salt(C₃A · CaCl₂ · nH₂O)의 생성에 의한 회절강도는 증가하였다.

3.5 몰탈의 압축강도

Fig.6에 점선은 OPC에 석회석 미분말을 0, 5, 10, 20, 40wt% 첨가한 몰탈의 압축강도를 나타낸 그림이다. 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 몰탈의 압축강도는 모든 재령에 있어서도 하락하고 있다. 초기재령인 1일과 3일에서 하락율이 완만하게 진행되나, 7일과 28일에서는 큰 폭으로 하락한다. 이것은 석회석 미분말의 혼합에 의해 미립자의 물리적인 충전작용 및 석회석 미분말이 핵 생성 조절로서 작용하는 것에 의한 Alite의 수화촉진⁸⁾ 등에 의한 초기 1일과 3일에서의 강도발현율이 증가하나, 7, 28일에서의 몰탈 압축강도에는 영향이 적어, 상대적으로 시멘트 양이 감소한 만큼 28일 압축강도가 하락하게 되는 것으로 생각된다.



28 d

7 d

3 d

1 d

Fig.6 Relations between limestone addition and compressive strength of OPC with or without KCl

Fig.6에 실선은 OPC에 KCl을 1.0wt%, 석회석 미분말을 0, 5, 10, 20, 40wt% 첨가한 몰탈의 압축강도를 나타낸 그림이다. Fig.6의 점선과 같이 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 모든 재령에서 압축강도가 하락하여, 석회석 미분말의 첨가에 의한 몰탈의 압축강도 증진효과는 KCl의 첨가 여부에 관계없이 나타나지 않았다. 그러나 KCl 1.0wt%가 첨가되면 KCl에 의한 수화축진으로 1, 3일 강도발현율은 큰 폭으로 상승한 후, 재령 28일 후기 강도발현율은 오히려 하락하는데, 이는 KCl의 첨가에 의해 초기에 급격한 수화물의 생성으로 인해 수화물이 침상의 칼슘실리케이트상이 단주상 또는 망목상의 구조로 변화면서 치밀하지 못하고 공극이 커져 압축강도가 하락하게 된 것으로 사료된다.¹²⁾

3.6 고찰

이상과 같이 OPC에 석회석 미분말의 첨가량이 증가함에도 불구하고 응결시간에는 거의 변화가 없는 이유는 시멘트 양의 감소에 따른 응결지연을 Alite의 수화를 촉진시키는 것에 의해서 수화물량(Ca(OH)₂의 회절강도)이 거의 일정하게 보전되기 때문에 석회석 미분말 양이 응결시간에 미치는 영향이 적은 것으로 사료된다. 그러나 몰탈의 압축강도는 하락하는데, 석회석 미분말에 의한 물리적인 충전작용과 Alite의 수화축진 등의 효과보다는 시멘트 양의 감소로 인해 압축강도가 하락한다고 생각한다. 또한 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 주수후 1~2시간에서의 발열온도가 낮아지는 것이 유동성과 관계가 있는 것으로 사료되고, 주수후 3~5시간에서 제2피크 출현이 빨라지는 것은 Alite의 수화축진에 의한 것으로 사료된다.

OPC에 KCl의 첨가량이 증가할수록 시멘트 paste의 유동성이 감소하고, 1wt%부터는 급격하게 감소하기 시작하여, 3wt%에서는 유동성을 완전히 상실하게 된다. XRD분석결과에서도 KCl을 3wt% 첨가한 1일 재령의 수화물에서부터 Friedel's Salt의 회절피크가 관찰되었다.

따라서 KCl을 1.0wt% 첨가한 염소고함유형시멘트에 있어서 유동성 상실을 석회석 미분말 10wt% 첨가하는 것으로 KCl 무첨가와 같은 유동성을 유지할 수는 있으나, 압축강도, 특히 후기강도 하락을 방지할 수가 없게 된다.

4. 결론

염소 bypass-dust의 주성분인 KCl를 첨가한 보통포틀랜드시멘트(OPC), 즉 염소고함유형 시멘트에 있어서 그 유동성 및 강도발현성에 미치는 석회석 미분말의 영향에 대해서 검토하고, 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 주수직후부터 1 ~ 2시간까지의 발열온도는 낮아지고, 제 2 피크의 시작이 약간 빨라지는 경향이 있고, 최고 온도도 낮아진다.
- (2) 석회석 미분말의 첨가량이 증가하여도 응결시간은 거의 변화가 없다.
- (3) OPC의 유동성은 KCl의 첨가에 의해서 저하되지만, 석회석 미분말의 첨가에 의해서 크게 개선된다. 또한 KCl 무첨가보다 첨가되는 쪽이 유동성 개선 효과가 비교적 크다.
- (4) KCl의 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂의 회절강도는 증가하고, KCl의 첨가량이 3% 이상부터는 Friedel's salt(C₃A · CaCl₂ · nH₂O)의 생성에 의한 피크가 나타났다. KCl을 1wt% 첨가한 OPC에 석회석 미분말의 첨가량을 증가시켜도 Ca(OH)₂의 회절강도는 무혼합의 OPC에 근사한 수치를 나타내며, 또한 석회석 미분말의 첨가량이 5%부터 칼슘카보알루미늄에이트의 회절 피크가 발생했다.
- (4) OPC에 석회석 미분말의 첨가량이 증가할수록 모든 재령에서 압축강도는 하락한다. 다만 초기 재령인 1일과 3일에서의 하락율이 완만하게 진행될 뿐, 특히 28일에서는 큰 폭으로 하락한다. KCl을 1wt% 첨가한 OPC에 석회석 미분말이 첨가되면 1일과 3일에서의 강도발현율이 KCl 무첨가보다 큰 폭으로 신장되나, 재령 28일에서는 오히려 무첨가보다 하락한다.

KCl을 OPC에 첨가한 염소고함유형시멘트에 석회석 미분말을 첨가함으로써 유동성은 개선되나, 28일 후기강도가 큰 폭으로 하락하게 되어, 장기재령의 강도발현 기여하는 수재슬래그나 fly-ash 등과 같은 시멘트 혼합재와 혼화제 등에 대한 영향성 검토가 필요하다고 생각된다.

참고문헌

- 1) 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), Vol.4, 1980, pp487 ~ 492
- 2) 李琮燾, 大場陽子, 大門正機 : $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 係의 水和反應, *セメント・コンクリート 論文集* No.51, pp.38 ~ 43(1997)
- 3) 李琮燾ほか : $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 係의 水和反應に及ぼすニホセッコウ의 影響, *無機マテリアリ*, Vol.5, pp.194 ~ 199(1998)
- 4) 淺賀喜与志, 久我比宮氏 : 粒度の異なる 炭山カルシム添加が セメント의 水和反應に及ぼす 影響, *セメント・コンクリート 論文集*, No.51, pp20 ~ 25(1997)
- 5) 後藤孝治ほか : セメント의 水和反應に及ぼす 石灰石 微分末의 影響, *石灰石 微分末의 特性と 콘クリートへの 利用に 關する シンポジウム*, pp.147 ~ 150(1998)
- 6) H.Uchikawa et. al. : Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree, *Cement and Concrete Research*, Vol.14, pp645 ~ 656(1984)
- 7) 黄内靜二ほか : 石灰石分を 混入した 콘クリートの 基礎特性, *콘クリート工學年次 論文報告書*, Vol.15, No.1, pp.333 ~ 338(1993)
- 8) Shigeyoshi MIYAHARA, Akinoli NAKAMURA, Etsuo SAKAI, Masaki DAIMON : Hydration of Cement with KCl, *Cement Science and Concrete Technology*, No.53, pp.58 ~ 63(1999)
- 9) H.Kato, K.Yoshioka, "Influence of Sulfate Ion on the Fluidity of Cement Paste Containing Polycarboxylic type Superplasticizer", *Cement Science and Concrete Technology*, No.52, pp144-151,(1998).
- 10) K.Negishi, Y.Nakajima, H.Sugaya, 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*, No.52, pp152-157,(1998).
- 11) Hiroshi HIRAO and Shigeru YOKOYAMA : Influence of limestone powder on fluidity and strength development of Eco-Cement, *Cement Science and Concrete Technology*, No.55, pp.97 ~ 102(2001)
- 12) H. Imoto, E. Sakai, A. Nakamura, M. Daimon, "Influence of KCl on the hydration and strength development in Alite-KCl system", *J. Soc. Mat., Japan*, Vol. 50, No.8, 8, pp807-811,(2001).