

시멘트 경화체의 강도특성에 미치는 혼합재료의 영향

추용식·김정환*

인하대학교 공과대학 무기재료공학과

*한일시멘트 연구소

(1994년 6월 16일 접수)

Effects of Blending Materials on the High Strength of Hardened Cement Paste

Y. S. Chu and J. H. Kim*

Dept. of Ceramic Eng., Inha University

*Hanil Cement Research Institute

(Received June 16, 1994)

요 약

고강도 시멘트 경화체를 얻기 위해서 DSP 기법을 이용하였고 혼합재료로서는 포졸란 성능을 갖는 물질을 사용하였으며 포졸란 반응이 고강도 시멘트 경화체의 강도증진에 미치는 영향을 검토해 보고자 하였다. 포졸란 물질로서는 규조토, fly ash, 합수실리카(white carbon)들을 선정하여 시멘트에 각각 치환 첨가한 후, 고유동화제를 첨가하여 시편을 성형하였다. 규조토를 10 wt.%와 15 wt.% 치환 첨가한 시편이 60일 양생후에 우수한 강도특성을 나타내었으며, 합수실리카는 7 wt.% 치환 첨가한 시편이 60일 양생후에 가장 높은 강도값을 나타내었고, 이때 압축강도값은 800 kg/cm² 이상이였다.

ABSTRACT

DSP technique was applied to improve the high strength characteristics of hardened cement paste using pozzolan materials as blending materials, and pozzolan reactivity was investigated. Pozzolanic materials such as diatomaceous earth, fly ash and hydrated silica were used as blending material. And also superplasticizer was added to cement for molding the specimens. After curing for 60 days, the specimens substituted with 10 and 15 wt.% of diatomaceous earth showed better strength characteristics than the specimen with fly ash. The specimen substituted 7 wt.% of hydrated silica exhibited excellent strength with above 800 kg/cm².

1. 서 론

일반 건축재료로 널리 사용되고 있는 시멘트는 오랜 역사를 가지고 있으며 또한 사회적 필요성의 증대와 함께 시멘트는 점차 다품종화, 고기능화 되어가고 있다. 그리고 현재는 특수기능을 갖는 시멘트의 개발이 요청되고 있는 실정므로, 이러한 추세에 부응하여 특수한 기능성 시멘트의 개발이 활발히 진행되고 있다.

지금까지 전 세계적으로 사용되고 있는 막대한 양의 일반시멘트가 구조재료로서 사용되고 있으나, 이는 압축강도가 약 300~500 kg/cm² 정도이고, 꺾임강도는 약 50~100 kg/cm² 정도로 매우 낮은 강도 특성을 나타낸다.

이와 같이 낮은 강도 특성을 향상시키기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 여러가지 방법들중 1980년대 이후 가장 활발히 진행되고 있는 방법으로는 MDF 시멘트 경화체¹⁻³⁾와 Bache 등이 주장한 DSP(densified system containing homogeneously arranged ultrafine particles) 기법이 새로이 대두되고 있으며 실용화를 위한 연구도 많이 시도되고 있다⁴⁻⁶⁾.

DSP 기법은 분체의 최밀 충진을 기본으로 하며 혼합수량을 낮게 하고도 성형성을 유지시킬 수 있는 기술로서 시멘트와 미립의 혼합제를 사용하며 여기에 고유동화제와 물을 넣어 혼련을 행하는 것이다. 이때 첨가하는 고

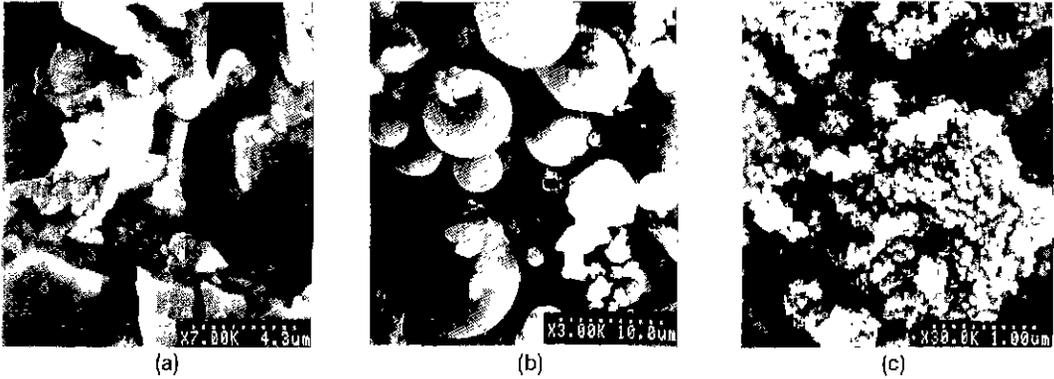


Fig. 1. SEM micrographs of blending materials.
(a) diatomaceous earth (b) fly ash (c) hydrated silica

유동화제의 영향으로 W/C비를 크게 낮추어 줄 수 있다. 이렇게 성형한 시멘트 경화체는 기공이 대폭적으로 줄어들어 조직이 매우 치밀화된다.

한편 DSP 페이스트에 첨가한 혼합재의 종류와 형태에 따라 조직의 치밀화 경향은 차이가 있으며, 사용하는 혼합재는 포졸란 물질과 비포졸란 물질로 분류할 수 있다. 혼합재로 비포졸란 물질을 사용하는 경우, 물리적인 충전효과만을 얻을 수 있으나 포졸란 물질을 혼합재로 사용할 경우에는 물리적인 충전효과 뿐만 아니라 화학적인 포졸란 반응효과를 얻을 수 있을 것이다^{7,8)}.

따라서 본 연구에서는 DSP 기법을 이용하여 고강도 시멘트 경화체를 얻고자 하였으며 이때 사용하는 혼합재로서 규조토, fly ash 그리고 함수실리카 등의 포졸란 물질들을 사용하였다. 성형된 시편들은 3일, 7일, 28일, 60일 동안 양생하였으며 이들 혼합재의 포졸란 반응이 시멘트 경화체의 미세구조와 강도증진에 어떠한 변화를 일으키는지 관찰해 보았다.

2. 실험

출발원료로서는 시멘트, 고유동화제 그리고 규조토, fly ash, 함수실리카등의 혼합재를 사용하였다. 시멘트는 시중에서 판매되는 I종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 고유동화제는 비중이 1.21인 나프탈렌계의 sulpho-naphthalene formaldehyde condensate (상품명: Mighty150)의 암갈색 액체를 사용하였다. 규조토는 고온에서 열처리한 것으로 α -cristobalite를 주성분으로 하고 있다. fly ash는 삼천포 화력발전소의 것을 사용하였으며, 함수실리카는 시중에서 판매되고 있는 white car-

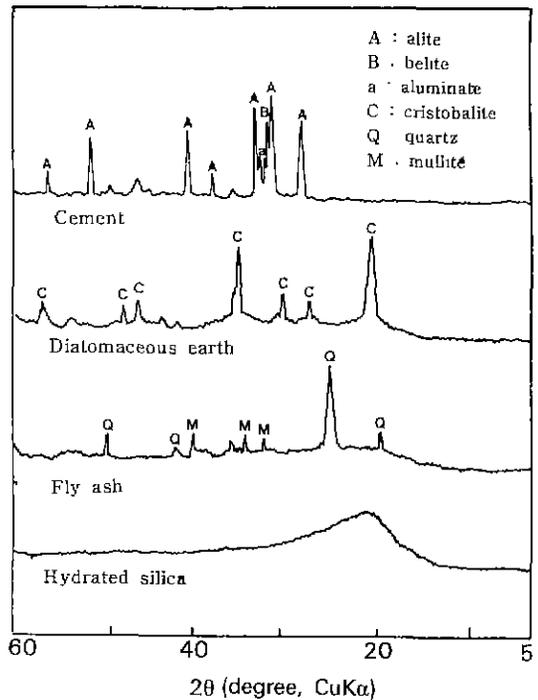


Fig. 2. XRD patterns of starting materials.

bon으로서 무정질의 SiO_2 가 주성분으로 되어있다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 규조토는 평균입경이 약 $6\mu\text{m}$ 의 각이진 형태이며, fly ash는 구형의 입자로서 평균입경이 약 $17\mu\text{m}$ 이었다. 함수실리카는 초미립인 1차 입자가 응집하여 약 $3\sim 4\mu\text{m}$ 의 2차 입자를 형성함을 알 수 있었다. 또한 규조토, fly ash, 함수실리카들의 SiO_2 의 함량은 각각 95%, 69%, 92%를 나타내고 있다. 출발물질들의

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Starting Materials

(a) Portland cement

(wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss	F-CaO	Mean dia (μm)	Fineness (Blaine, cm ² /g)
21.49	5.23	3.72	62.39	2.68	2.38	0.73	1.69	22.4	3,450

(b) Diatomaceous earth

(wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig-loss	F-CaO	Mean dia (μm)	Fineness (Blaine, cm ² /g)
95.1	1.5	1.1	0.3	0.1	0.14	0.3	5.9	5.9	7,950

(c) Fly ash

(wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	Mean dia (μm)	Fineness (Blaine, cm ² /g)
68.9	21.7	3.0	1.2	1.06	-	17.0	4,430

(d) Hydrated Silica

(wt.%)

SiO ₂	Na ₂ SO ₄	Tap density (g/cc)	Surface area BET (m ² /g)	Ultimate particle size (nm)
92 (Min.)	3.5 (Max.)	0.05~0.08	220~280	20 (Approx.)

(e) Superplasticizer

pH (20°C)	Specific gravity (20°C)	Viscosity (25°C)	Cl ⁻ ion content (%)	Alkali content (%)
9.5	1.201	180~250 cp	0	3.7

X선 회절분석도를 Fig. 2에 나타내었으며, 이들의 물리적, 화학적 성질을 Table 1에 나타내었다. 시멘트 경화체의 성형방법은 I종 보통 포틀랜드 시멘트에 각각의 혼합재를 Table 2과 같은 혼합비율로 치환 첨가한 후 ball mill에서 2시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 물과 40 wt.%의 고유동화제를 첨가하여 혼련을 행하고 2 cm 입방체 몰드에서 성형하였다. 그리고 25±2°C의水中에서 3일, 7일, 28일, 60일 동안 양생을 행하였다. 양생이 끝난 후 압축강도를 측정하고, 주사전자 현미경 관찰, 수은 압입법에 의한 Autopore II 9220 V2.04의 장치를 사용한 기공률 측정, 에틸렌글리콜법을 이용한 Ca(OH)₂의 정량 분석 등을 행하여 시멘트 경화체의 물성을 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 규조토를 혼합할 때의 영향

3.1.1. 압축강도

규조토를 5, 10, 15 wt.% 치환 첨가하여 시편을 성형한 후 3일, 7일, 28일, 60일 동안 양생을 행하고 압축강도를 측정하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다.

일반적으로 W/S(water/solid)비가 0.16에서 0.28로 증가할수록 압축강도값은 감소하였으며, 양생일이 3일에서 60일로 증가할수록 압축강도값은 증가하였다.

규조토가 치환 첨가된 시편들의 압축강도값은 plain 시편보다 높은 강도값을 나타내었다. 또한 규조토가 치환 첨가된 시편에서는 plain 시편에 비하여 양생일이 증가할수록 즉, 3일 양생된 시편보다는 60일 양생된 시편에서 강도 증가폭이 더욱 뚜렷함을 알 수 있었다. 이는 규조토의 포졸란 반응에 의해서 양생일이 길어질수록 시멘트 경화체의 조직이 좀 더 치밀화 되기 때문이라고 생각

Table 2. Mix Proportion of Specimen

Blending material (wt.%)	Cement (wt.%)	Water/Solid
Plain	100	0.16
		0.19
		0.22
		0.25
Diatomaceous earth	5	0.28
		0.19
	10	0.22
		0.25
	15	0.28
		0.22
Fly ash	5	0.25
		0.28
	10	0.19
		0.22
	15	0.25
		0.28
Hydrated silica	3	0.19
		0.22
	5	0.25
		0.28
	7	0.22
		0.25

된다. 같은 W/S비 0.28에서는 60일 양생하였을 경우, 규조토가 10, 15 wt.% 치환 첨가된 시편에서 우수한 강도특성을 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 시멘트 입자사이를 규조토가 충전해 주는 DSP효과에 기인되는 것으로 생각한다.

3.1.2. 포졸란 반응성

plain 시편과 규조토가 5, 15 wt.% 치환 첨가된 시편을 3일, 28일, 60일 동안 양생한 후 Ca(OH)₂를 분석하여 Fig. 4에 표시하였다.

plain 시편에서는 3일, 28일, 60일로 양생일이 증가함에 따라서 Ca(OH)₂의 양이 점차로 증가하고 있음을 나타내고 있으며, 60일 양생시에는 약 10% 정도의 Ca(OH)₂ 함량을 나타내고 있었다. 그러나 규조토가 15 wt.% 치환 첨가된 시편에서는 28일, 60일로 양생일이 증가함에 따라 점차적으로 Ca(OH)₂의 양이 감소하는 것을 알 수 있었다. 60일 양생시에는 plain 시편에 비하여 Ca(OH)₂의 양이 약 1/2 정도의 값을 나타내었다. 이러한 Ca(OH)₂ 함량의 감소는 규조토와의 포졸란 반응 때문이며, 이러한 포졸란 반응에 의해서도 Fig. 3에서와 같이 점차적으로 강도증진이 이루어진 것으로 생각된다.

Halse와 Pratt 등의 fly ash를 사용한 연구결과에서는 W/C 비가 0.5인 시편에서 60일 양생하였을 경우, Ca(OH)₂의 함량이 약 15% 정도의 높은 값을 나타내었다⁹⁾. 이는 본 실험에서 행한 Ca(OH)₂의 양과 큰 차이가 발생하였다. 그 이유는 본 실험에서는 보다 낮은 W/S비에서 시편을 성형하였고 또한 포졸란 혼합재를 혼합함으로써 시멘트 경화체중에 생성된 Ca(OH)₂와의 포졸란 반응 때문에 감소된 것이라고 생각된다.

3.2. fly ash를 혼합할 때의 영향

3.2.1. 압축강도

fly ash를 5, 10, 15 wt.% 치환 첨가한 시편을 3일, 7일, 28일, 60일 동안 양생하고 압축강도를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

fly ash를 치환 첨가하여 시편을 성형할 때, 규조토를 같은 첨가율로 혼합하였을 때보다 낮은 W/S비에서 성형이 가능하다. 이는 fly ash가 구형의 입자로서 시멘트 입자사이에서 ball bearing 역할을 하여 유동성이 좋아지고, 또한 비표면적이 낮아 혼련수를 덜 흡수하기 때문이라고 생각된다. 그러나 압축강도에서는 규조토보다도 낮은 강도 특성을 나타내는데, 이는 본 연구에 사용된 fly ash의 입자가 커서 충전성이 우수하지 못하여 DSP용 혼합재로서 적합하지 못할 뿐 아니라 포졸란 반응성도 우수하지 못하기 때문이라고 생각된다.

fly ash가 5, 10 wt.% 치환 첨가된 시편의 압축강도는 3일과 7일 재령에서 일반 plain 시편과 유사하나 15 wt.% 치환 첨가된 시편에서는 오히려 낮은 강도값을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

그러나 60일 양생시에는 fly ash가 15 wt.% 치환 첨가된 시편의 압축강도가 plain 시편 및 fly ash가 5, 10

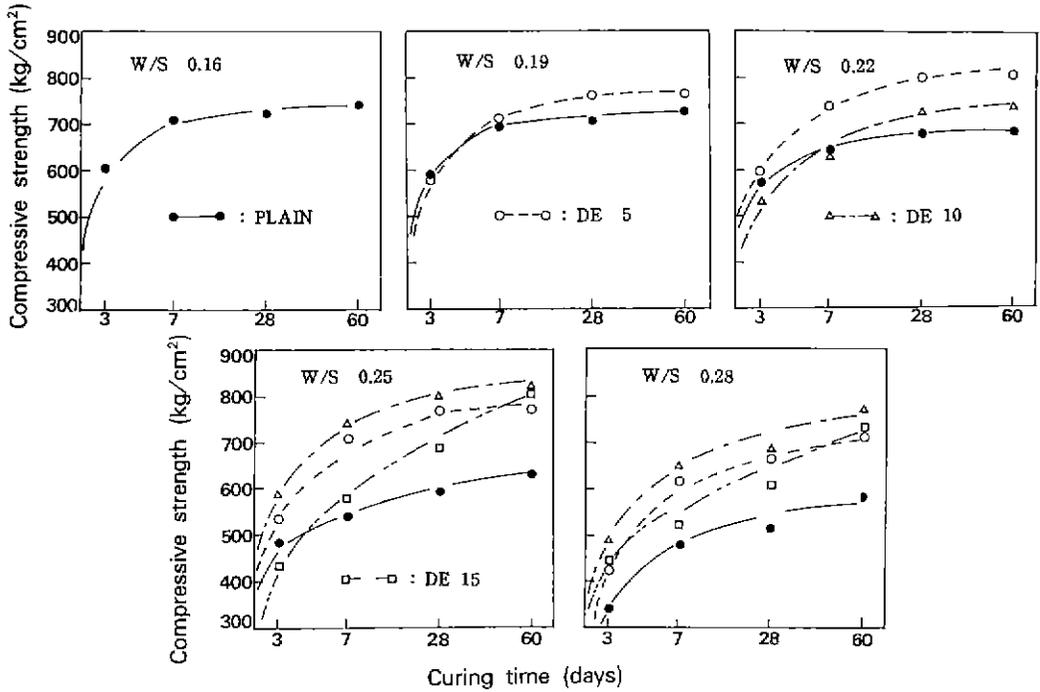


Fig. 3. Compressive strength of hardened cement paste with various amount of diatomaceous earth and curing time.

Plain: plain specimen

DE 5: 5 wt.% of diatomaceous earth

DE 10: 10 wt.% of diatomaceous earth

DE 15: 15 wt.% of diatomaceous earth

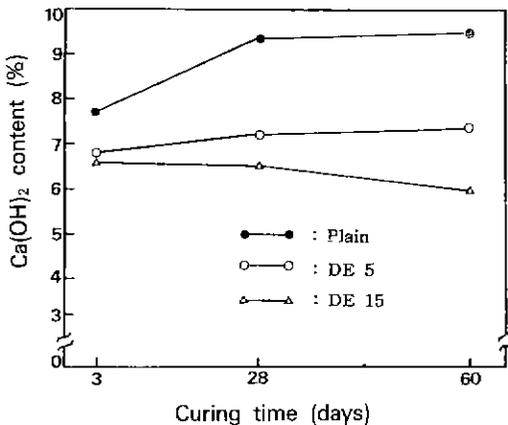


Fig. 4. Ca(OH)_2 content of hardened cement paste with various amount of diatomaceous earth and curing time (W/S: 0.25).

P: plain specimen

DE 5: 5 wt.% of diatomaceous earth

DE 15: 15 wt.% of diatomaceous earth

wt.% 치환 첨가된 시편보다 우수한데, 이는 60일 양생시 fly ash가 포졸란 반응에 참여하고 있기 때문이라고 생각된다.

3.2.2. 포졸란 반응성

fly ash를 5, 15 wt.% 치환 첨가한 시편을 3일, 28일, 60일 동안 양생한 후에 분석한 Ca(OH)_2 의 양을 Fig. 6에 나타내었다.

3일에서 28일로 양생일수가 증가함에 따라서 Ca(OH)_2 의 양은 약간의 증가를 보였으며 60일 양생시에는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. fly ash 5 wt.% 치환한 시편의 3일 양생후의 Ca(OH)_2 양이 plain 시편과 차이가 없었으나 양생일이 28일에서 60일로 증가함에 따라서 Ca(OH)_2 양의 차이는 점차적으로 커지는 것을 알 수 있었다.

3.3. 함수실리카를 혼합할 때의 영향

3.3.1. 압축강도

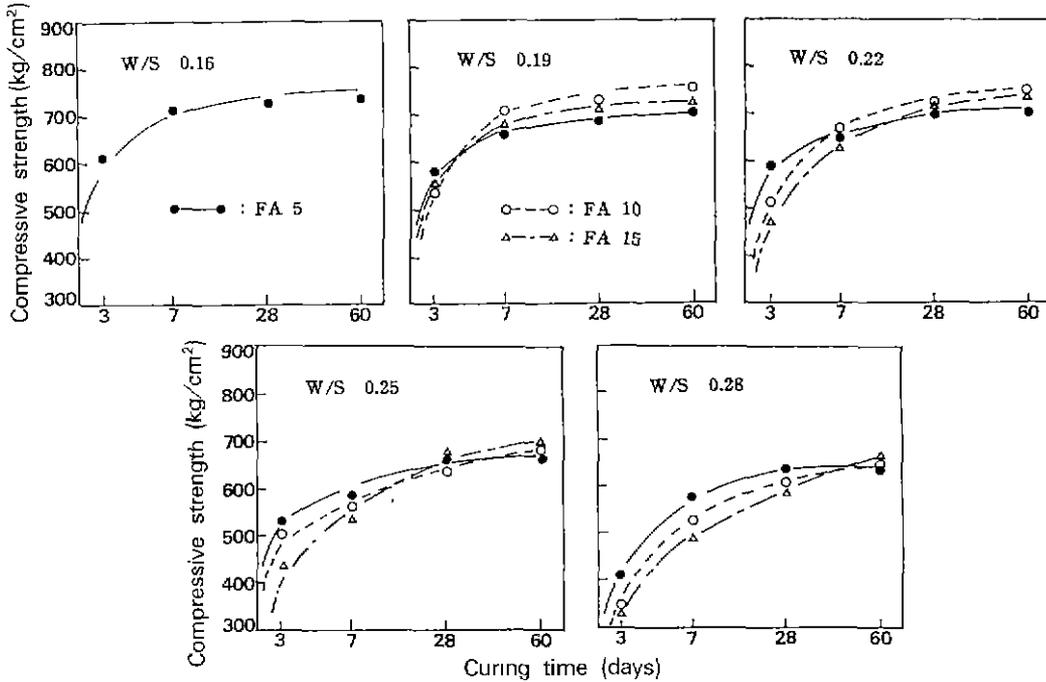


Fig. 5. Compressive strength of hardened cement paste with various amount of fly ash and curing time.

- FA 5: 5 wt.% of fly ash
- FA 10: 10 wt.% of fly ash
- FA 15: 15 wt.% of fly ash

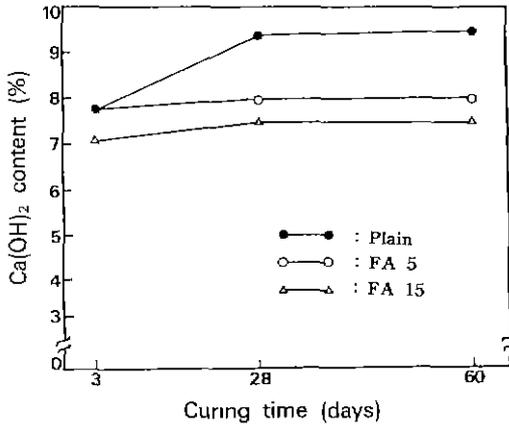


Fig. 6. Ca(OH)_2 content of hardened cement paste with various amount of fly ash and curing time (W/S: 0.25).

- P: plain specimen
- FA 5: 5 wt.% of fly ash
- FA 15: 15 wt.% of fly ash

함수실리카를 3, 5, 7 wt.% 치환 첨가하여 3일, 7일, 28일, 60일 동안 양생한 후 압축강도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

함수실리카가 치환 첨가된 시편에서는 초기강도가 plain 시편에 비하여 매우 높게 나타남을 알 수 있었다. 이는 함수실리카가 초미립이어서 시멘트 입자 사이를 잘 충전시켜 주며 또한 함수실리카의 포졸란 반응이 매우 빠르게 진행되었기 때문이라고 생각된다.

함수실리카가 7 wt.% 치환 첨가된 시편이 60일 양생 후에 가장 우수한 강도특성을 나타내었으며, 이때의 압축강도값은 800 kg/cm^2 이상의 높은 강도값을 얻을 수 있었다.

3.3.2. 미세구조 및 포졸란 반응성

함수실리카를 7 wt.% 치환 첨가하여 성형한 시편을 60일 동안 양생한 후, 18% HCl 용액에 약 2~3초 동안 부식시킨 후 관찰한 주사전자 현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다.

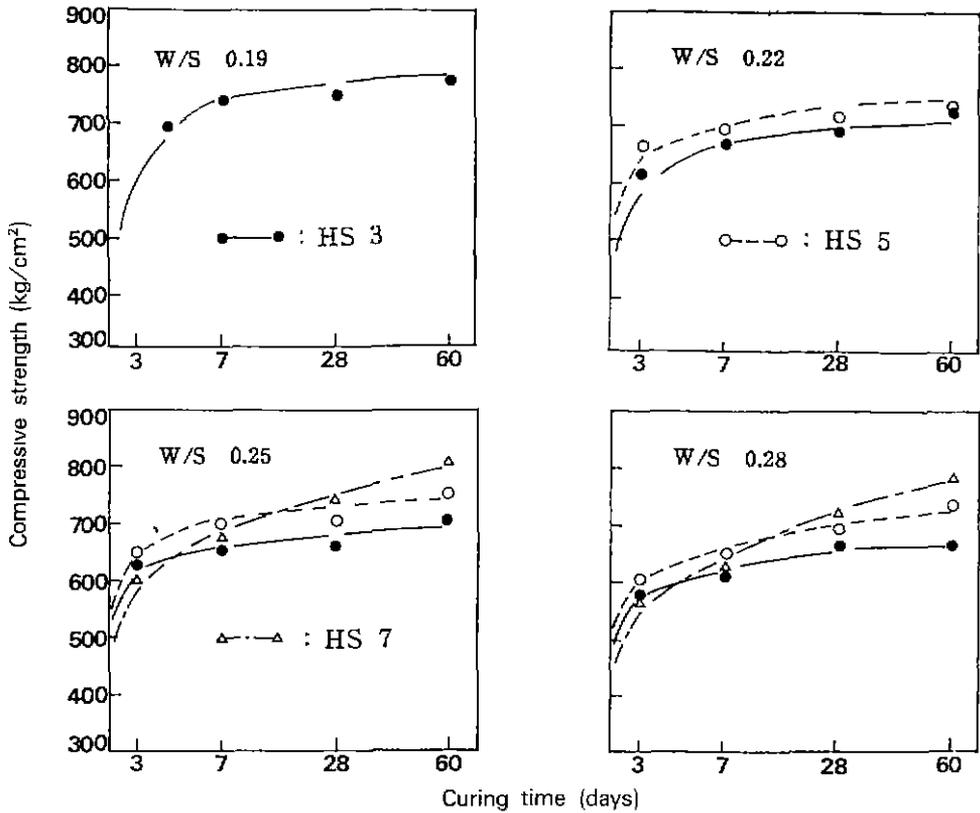


Fig. 7. Compressive strength of hardened cement paste with various amount of hydrated silica and curing time.
 HS 3: 3 wt.% of hydrated silica
 HS 5: 5 wt.% of hydrated silica
 HS 7: 7 wt.% of hydrated silica

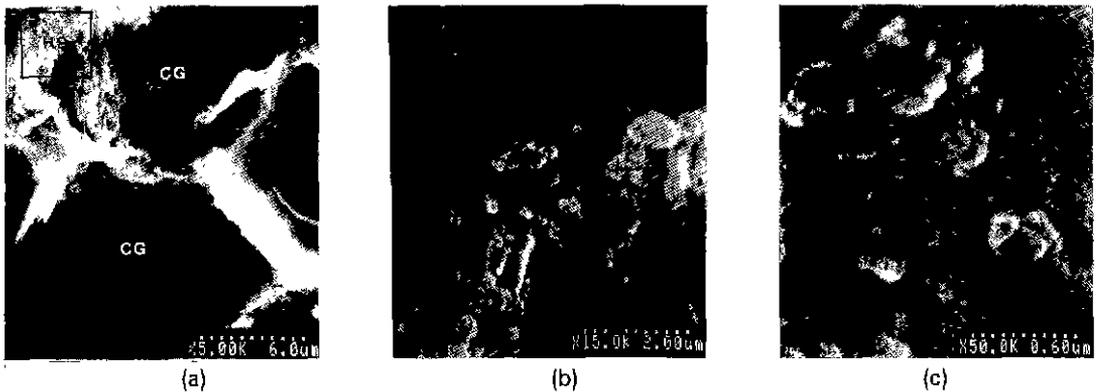


Fig. 8. SEM micrographs of fractured surfaces of hardened cement pastes with 7 wt.% of hydrated silica.
 HS: hydrated silica
 CG: cement grain site

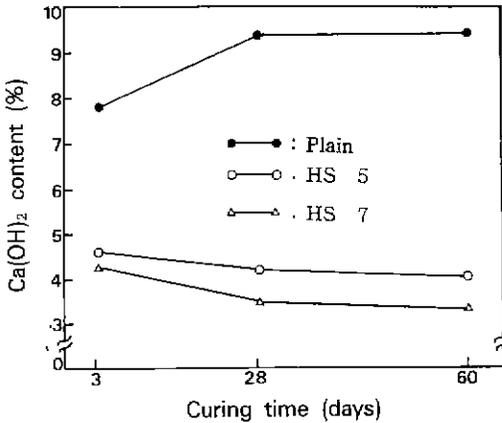


Fig. 9. Ca(OH)₂ content of hardened cement paste with various amount of hydrated silica and curing time (W/S: 0.25).

P: plain specimen

HS 5: 5 wt.% of hydrated silica

HS 7: 7 wt.% of hydrated silica

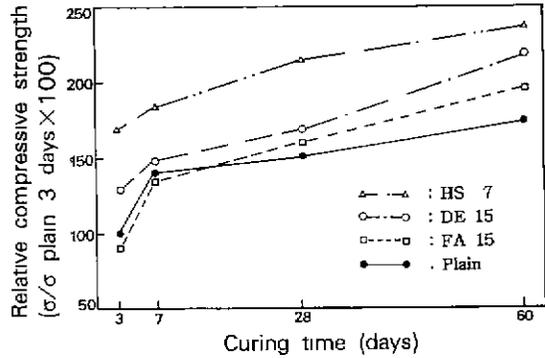


Fig. 11. Relative compressive strength of hardened cement pastes with 15 wt.% of diatomaceous earth, 15 wt.% of fly ash and 7 wt.% of hydrated silica, respectively (W/S: 0.25).

함수실리카가 5, 7 wt.% 치환 첨가된 시편을 3일, 28일, 60일 동안 양생한 후 Ca(OH)₂를 정량분석하여 Fig. 9에 나타내었다.

3일 양생후에 매우 낮은 값을 나타내었으며, 또한 양생일이 증가함에 따라서 점차적으로 감소하고 있다. 이는 함수실리카가 초기에 매우 빠르게 포졸란 반응을 하기 때문이며, 또한 초미립인 함수실리카의 비표면적이 매우 커서 반응이 빠르게 진행되었을 것으로 생각된다.

3.4. 혼합재의 종류에 따른 시멘트 경화체의 고감도화에 미치는 영향

plain 시편과 규조토 15 wt.% 치환 첨가된 시편 및 함수실리카가 7 wt.% 치환 첨가된 시편들을 28일 동안 양생한 후 측정된 기공율을 Fig. 10에 나타내었다. plain 시편이 가장 높은 기공율을 나타내었고 함수실리카를 치환 첨가한 시편이 가장 낮은 기공율을 나타내었다. 이는 Knudsen 등^{10,11)}이 주장한 총기공율이 낮을수록 강도가 증가한다는 일반적인 식과 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편 plain 시편과 규조토를 15 wt.%, fly ash를 15 wt.%, 함수실리카를 7 wt.% 치환 첨가한 시편들의 양생일별 압축강도를 상대적인 비로 나타낸 것이 Fig. 11이다. 즉 각각의 양생일수에서의 압축강도값을 plain 시편의 3일 강도값으로 나누고 100을 곱한 것이다($\delta/\sigma_{\text{plain 3days}} \times 100$).

plain 시편에서는 양생일이 증가함에 따라서 약간씩의 강도 증가를 나타내었다. 함수실리카를 치환 첨가한 시편은 plain 시편보다 전체적으로 매우 높은 강도특성을 나타내었으며 또한 양생일이 증가함에 따라 점진적인 강도증가 현상을 나타내어, 시멘트 입자사이의 충전성

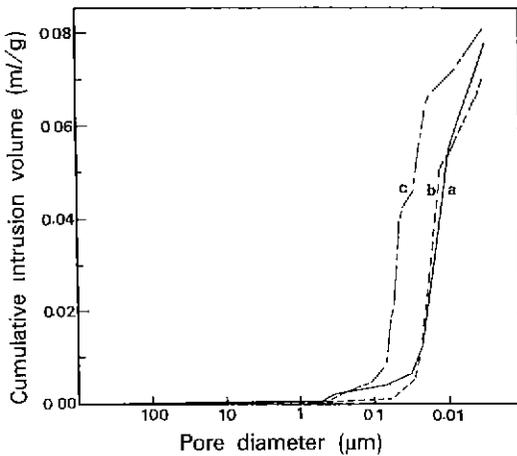


Fig. 10. Pore size distribution curves of hardened cement paste, cured for 28 days (W/S: 0.25).

(a) 15 wt.% of diatomaceous earth

(b) 7 wt.% of hydrated silica

(c) plain specimen

사진 a)에서는 시멘트 입자자리를 확인할 수 있었으며 시멘트 입자사이를 함수실리카가 잘 충전시키고 있는 것을 확대해 본 것이 (b)와 (c)의 주사전자현미경 사진으로서 치밀한 충전상태를 보여주고 있다. 이러한 함수실리카의 우수한 충전성때문에 강도특성이 매우 증진되었다고 생각된다.

뿐만 아니라 포졸란 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 구조토를 치환 첨가한 시편은 초기재령에 있어서도 plain 시편보다도 높은 강도 증가율을 보였으며 양생일수가 증가함에 따라 강도 증가율이 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. fly ash를 치환 첨가한 시편은 3일 및 7일 재령에 있어서는 오히려 plain 시편보다도 낮은 강도특성을 나타내었으나 양생일이 60일로 증가함에 따라서 점차적으로 강도증진 효과를 나타내어 plain 시편 보다 높은 강도 증가율을 나타내었다. 그러나 이는 구조토 및 함수실리카들이 치환 첨가된 시편보다는 매우 낮은 강도값을 나타내었다.

4. 결 론

고강도 시멘트 경화체의 제조를 위해서 DSP 방법을 이용하였고 포졸란 혼합재로서 구조토, fly ash, 함수실리카 등을 선정하여 경화체의 고강도화에 미치는 영향을 검토하였다.

1. 구조토를 10, 15 wt.% 치환 첨가한 시편은 60일 후에 우수한 강도특성을 나타내었다. 또한 함수실리카를 치환 첨가한 시편은 치환첨가량이 7 wt.%일 때 강도값이 가장 우수하였으며 이때의 압축강도값은 800 kg/cm^2 을 초과하였다. 이는 함수실리카가 초기립이어서 충전성이 좋고 또한 포졸란 반응성이 매우 우수하기 때문이라고 생각한다.

2. fly ash를 치환 첨가한 시편은 3일 및 7일 재령에서, 치환 첨가량이 5, 10 wt.%일 때 일반 시멘트 경화체와 유사한 강도값을 나타내었으나 15 wt.%일 때는 일반 시멘트 경화체보다 오히려 강도가 감소하였다. 이는 fly ash의 입자 크기가 시멘트 입자와 비슷하여 충전효과가 없고 또한 포졸란 반응성도 다른 혼합체에 비하여 좋지 않기 때문이라고 생각된다.

3. 함수실리카를 3, 5, 7 wt.% 치환 첨가한 경우에는 초기부터 빠른 포졸란 반응성이 나타나고 있으며 시멘트 경화체의 초기 강도에 큰 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있었다. 7 wt.% 치환 첨가한 시편을 60일간 양생하였을 때 800 kg/cm^2 의 높은 강도를 나타내었다.

4. 각 시멘트 경화체에 대하여 수화 생성물인 Ca(OH)_2 를 정량분석한 결과, 구조토를 15 wt.% 치환 첨가한 시편에서는 60일 양생후에 plain 시편보다 약 1/2값을 나

타내었으며 함수실리카를 치환 첨가시킨 시편에서는 약 1/3값을 나타내었다. 그러나 fly ash를 치환 첨가시킨 시편에서는 다른 혼합체보다 높은 Ca(OH)_2 의 값을 나타내는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J.D. Birchall, A.J. Howard and K. Kendal, *European Patent Publication*, No. 0021628, Imperial Chemical Industries Ltd (1981).
2. J.H. Kim, S.H. Choi and K.S. Han, "Effect of Microstructure on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste (I)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(7), 861-868 (1990).
3. J.H. Kim, S.H. Choi and K.S. Han, "Effect of Microstructure on the Properties of High Strength Hardened Cement Paste (II)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(8), 1034-1042 (1990).
4. H. Muguruma, I. Mino and E. Sakai, "Microstructure of Ultra-High Strength Cement and the Application of by-products for off-shore Concrete," Utilization of high strength concrete Proceeding of Symposium in Stranger in Norway., 63-72 (1987).
5. 河非徹, 糸田泰夫, "1000 kgf/cm² 콘크리트의實用化への挑戦," *セメントコンクリート*, **508**, 31-38 (1988).
6. Ping Lu, Guokuang Sun and J. Francis Young, "Phase Composition of Hydrated DSP Cement Paste," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1003-1007 (1993).
7. A. Goldman and A. Bentur, "The Influence of Microfillers on Enhancement of Concrete Strength," *Cem. Conc. Res.*, **23**, 962-972 (1993).
8. Jacques Boron and Christian Douvre, "Technical and Economical Aspects of the Use of Limestone Filler Additions in Cement," *World Cement*, **18**, 100-104 (1987).
9. Y. Halse and P.L. Pratt, "Development of Microstructure and Other Properties in Fly Ash OPC Systems," *Cem. Conc. Res.*, **14**, 471-498 (1984).
10. M. Yudenfreund, I. Oider and S. Brunauer, "Hardened Portland Cement Pastes for Low Porosity, I. Materials and Experimental Methods," *Cem. Con. Res.*, **2**, 313 (1972).
11. D.M. Roy and G.R. Gouda, "Porosity-Strength Relation in Cementitious Materials with Very High Strength", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 549 (1973).