

Physical Properties of Ultrafine Ash Blended Cement

Dong-Woo Yoo, Seung-Ho Byun, and Jong-Taek Song[†]

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received August 14, 2007; Accepted September 14, 2007)

초미분말 애시를 혼합한 시멘트의 물성

유동우 · 변승호 · 송종택[†]

단국대학교 신소재공학과

(2007년 8월 14일 접수; 2007년 9월 14일 승인)

ABSTRACT

Effects of ultrafinely ground ash on the rheological properties of cement paste were investigated. Also compressive strength development and setting time of ultrafine ash blended cement mortar were investigated in the study. A sample with silica fume was included for comparison. According to the results of ultrafine ash blended cement paste in the lower W/B ratio, the fluidity were high, and the setting time was a little retarded. And the compressive strength of ultrafine ash blended mortar was increased in the long term. In the case of hardened cement paste at 28 days, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contents was decreased in order of control, ultrafine ash, silica fume blended cement due to difference of the pozzolanic reaction.

Key words : Rheology, Grinding ash, Blended Cement

1. 서 론

최근 건축 및 토목분야에서 사용되어지는 콘크리트의 경우 대형화, 기능화가 가속 되어 지고 있으며, 이에 따른 고성능 콘크리트의 수요가 증가하고 있는 실정이다.

고성능 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 각종 시멘트 혼합재에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예로 플라이 애시, 고로슬래그, 실리카 폼 등이 있다.¹⁻⁴⁾

특히 고강도 콘크리트에서 이들 시멘트 혼합재들의 물성에 따라 유동특성의 변화가 나타나고 있으며, 혼합 시멘트의 유동성은 콘크리트의 성능 향상과 깊은 관련이 있다. 유동성은 고성능 콘크리트의 가장 중요한 변수 중 하나라고 생각된다.

이들 혼합재중 플라이 애시의 경우 화력 발전소에서 부산물로 발생되며, 국내의 화력 발전소는 전력수급의 증가에 따라 중요한 전력원으로 점차 비중이 확대되고 있다. 석탄회(ash, 원료회)는 화력발전소에서 석탄의 연소 후 배연 가스와 함께 보일러에서 배출되어, 말단의 집진기 하부로 발생하는 회분을 말한다. 이것을 분급하여 얻는 세분은 콘크리트 혼합재로 널리 사용되어지고 있는 플라이 애시(fly ash)이고, 이때 발생하는 조분의 것을 잔사회(reject

ash)라 한다. 플라이 애시는 거의 전량을 건축·토목 분야에서 시멘트 혼합재로서 사용하고 있으나, 잔사회의 경우 폐기물로 지정 처리하고 있는 실정이기 때문에 매립지 자연환경 파괴와 발전소의 수명 단축을 초래하고 있다.

본 연구에서는 플라이 애시 고유의 특성을 가진 잔사회를 가공하여, 고강도 영역에서 주로 사용 되어지는 실리카폼의 대체품으로서 가능성을 보고자 하였다. 또한 이 초미분말 애시를 시멘트 혼합재에 도입함으로 초미립분말의 효과를 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료 및 조건

본 연구에 사용된 시멘트는 S사의 보통 포틀랜드시멘트(이하 OPC라 함)를 사용하였으며, 혼합재로는 S사의 고로슬래그(이하 BFS라 함)를 사용하였다. 플라이 애시는 하동화력 발전소에서 발생하는 것(이하 FA라 함)을 사용하였고, 실리카폼은 E사의 제품(이하 SF라 함)을 사용하였다. 초미분말 애시의 경우 진동밀을 사용, 잔사회를 블레인 분말도 $14,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로(이하 UFA라 함) 제조하여 사용하였다. 각 재료의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 고성능 감수제는 국내 W사의 폴리카르복시산계 고유동화제(이하, PC라 함)를 사용하였다. 또한, 이들 재료의 XRD 피크를 Fig. 1에 나타내었다. SF의 경우 다른 원료에 비하여, 매우 높은 할로우 피크를 나타내어 포졸란 수화 활

[†]Corresponding author : Jong-Taek Song
E-mail : Song8253@dankook.ac.kr
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ig.loss	Average particle Size (μm)
OPC	5.20	21.62	3.64	62.78	2.69	0.82	0.00	2.35	0.90	15.5
BFS	7.65	23.10	1.25	56.10	2.58	0.53	0.20	0.53	0.02	10.0
FA	14.70	41.20	18.10	16.00	1.36	2.38	0.61	1.03	1.60	17.6
SF	0.00	95.90	0.18	1.01	0.09	0.44	0.00	0.11	0.70	-
UFA	17.40	53.10	16.00	6.42	0.79	1.45	0.18	0.24	6.46	4.8
Reject ash	16.20	50.70	16.40	7.75	1.07	1.47	0.23	0.28	5.63	78.2

(wt %)

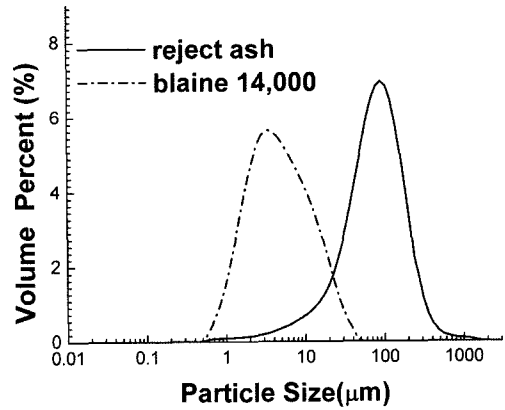
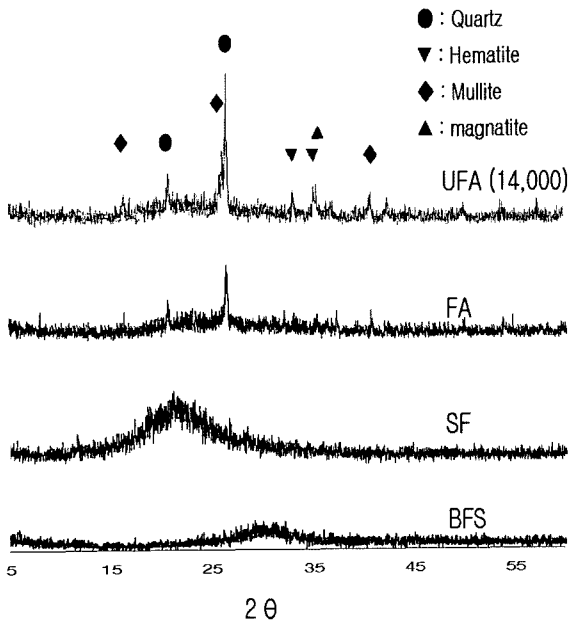


Fig. 2. Particle size distribution of ultrafine ash and reject ash.

Fig. 1. XRD patterns of raw materials.

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials

System		OPC	BFS	FA	SF	UFA
OPC system	OPC	100	-	-	-	-
	OPC-SF	90	-	-	10	-
	OPC-UFA	90	-	-	-	10
Blended cement (BL system)	BL	60	25	15	-	-
	BL-SF	50	25	15	10	-
	BL-UFA	50	25	15	-	10

※ OPC:ordinary portland cement, BFS:blast furnace slag, FA:fly ash, SF:silica fume, UFA:ultra fine ash, BL:blended cement.

성이 높을 것으로 예상되었고, BFS, FA, UFA 모두 SF에 비하여 낮은 할로우 피크를 나타내었다. 이때 사용한 XRD는 Rigaku사의 DMax-2200H이다.

본 실험에서 혼합재의 사용을 OPC 단순계와 OPC+BFS+FA의 복합계에서 각각 SF와 UFA를 OPC에 치환 적용하여 실험하였고, 혼합재의 치환 배합을 Table 2에 나타

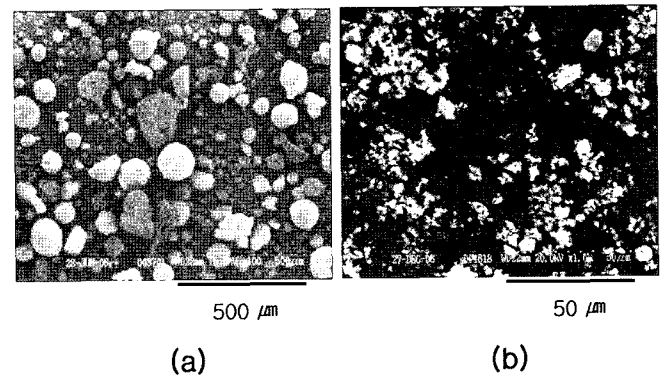


Fig. 3. SEM photographs of reject ash(a) and ultrafine ash(b).

내었다.

각각의 시멘트 페이스트 실험을 위하여 W/B=50%, 및 60%에서 실시하였으며, 특히 W/B=24%에서는 복합계에 SP(B×1.8%)를 적용하여 실험을 실시하였다.

2.2. 분쇄 애시의 성상

원료 잔사회와 분쇄 후 14,000 cm²/g 블레인 값을 나타내는 애시의 입도 분포를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 3은 이들 시료의 입자형태를 전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. UFA(b)는 잔사회(a)에서 보이는 다공질체는 나타나지 않았으며, 비교적 둥근 형태의 입자 형상을 나타내었다. 이는 다공질성의 입자가 외력에 대한 분쇄정

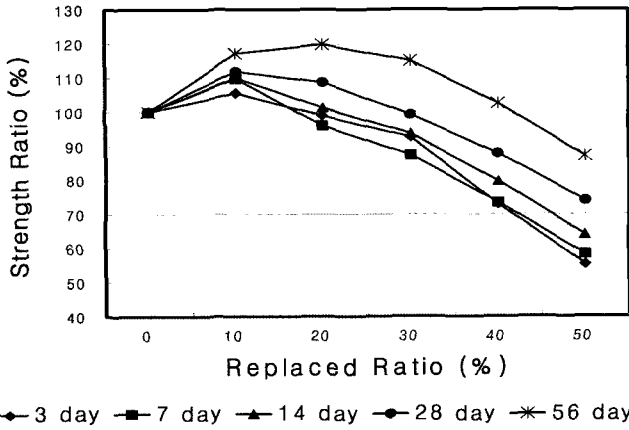


Fig. 4. Relative compressive strength of cement mortars for the samples containing different replace ratio of UFA.

도가 상대적으로 높기 때문인 것으로 보이며, 진동밀의 분쇄 메카니즘에서 충격, 마찰, 전단력이 동시에 작용하기 때문인 것으로 보인다.

분쇄된 애시와 분쇄원료인 잔사회를 XRF(Rigaku사, ZSX Primus II)를 사용하여 성분 분석한 결과, 분쇄후에도 원료 물질인 잔사회와 큰 성분의 차이를 관찰할 수 없었다. 이들 시료의 XRF 성분분석의 결과를 Table 1에 나타내었다.

제조된 분말도 14,000 cm²/g의 애시 시료를 함량별로 모르타르 압축강도를 측정하여, OPC 100%에 대한 강도비를 Fig. 4에 나타내었다. 분말도 8,000 cm²/g에서 재령 28일에 40%까지 압축강도가 증가한다는 보고가 있으나,⁵⁾ 본 실험에서는 10% 치환에서는 재령에 상관없이 OPC에 대비하여 높은 강도를 나타내었고, 28일 재령에서는 20%까지 향상되었으며, 재령 56일에는 40% 치환까지 높은 강도비를 나타내었다. 특히 20% 치환율에서는 재령 56일에 약 120%의 높은 강도비를 나타내었다.

2.3. 유동특성 실험

시멘트 페이스트의 유동 특성을 파악하기 위하여, 페이스트의 미니 슬럼프를 측정하였고, 회전식 점도계를 사용하여 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 측정 후, 이때 응력변화를 나타내는 히스테리시스곡선의 면적을 측정하여 유동성을 판단하였다. 시멘트 페이스트 플로우 시험에 사용된 미니 슬럼프 콘의 내경은 아래지름 38.1 mm, 윗지름 19 mm, 높이 57.2 mm의 것을 사용하였다.

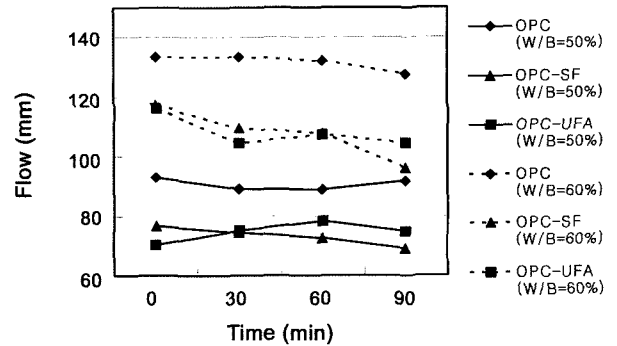
히스테리시스 곡선의 면적은⁷⁾ 항온이 가능한 원통형 용기에 넣고 회전속도(1/s)의 범위를 0 rpm에서 최고 200 rpm 까지 각 단계별 200초간 상승 및 하강시켜 측정하였다. 본 실험에 사용된 회전식 점도계는 HAKKE사의 Rheo-stress 600이며, spindle은 Z40DIN을 사용하였다.

2.4. 수화특성 실험

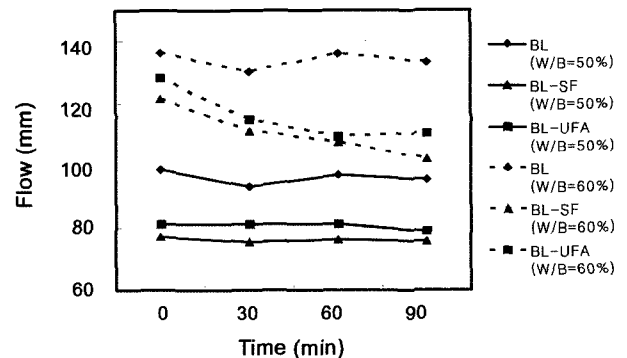
각 시료의 유동특성에 pH가 미치는 영향을 알아보기

위해서 분체에 대해 10배 희석을 하여 pH meter(Hanna사 pH211)을 사용하여 실험을 수행하였다. 경시변화는 초기부터 30분까지 5분당, 이후는 20분당 측정하였다.

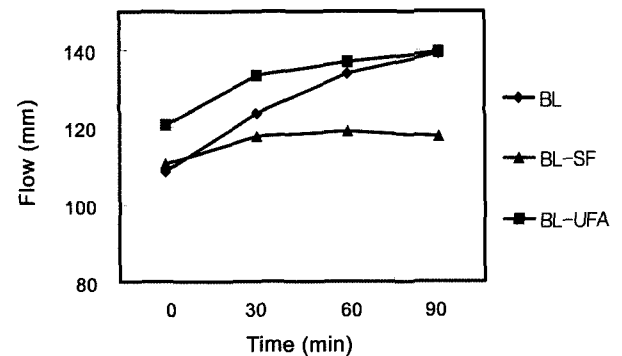
초미분말이 첨가된 시멘트 모르타르의 응결특성을 알아보기 위해서 W/B비 0.45, 0.40, 0.24에서 시험 하였으며, 20°C의 대기 온도 조건하에서 data logger(Kyowa사 UCAM-209C)를 이용하여 24~40시간동안의 수화발열 온도를 비교하였다. 이때 사용한 단열용기는 내용적이 (100×100×



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Change of mini-slump with time in cement pastes. (a) OPC system (W/B=50%, 60%), (b) BL system (W/B=50%, 60%), and (c) BL system (W/B=24%, SP=1.8%)

100) mm³이고, 외부 크기가 (250×250×250) mm³인 단열 용기를 제작하여 사용하였다.

사용 잔골재는 표준사(KS L 5100)를 사용하였고, 정확한 수화발열 온도를 측정하기 위하여 B:S=1:1로 하였다.

경화 시멘트 페이스트의 분석은 페이스트의 기공률을 재령 3, 7, 28일에 실시하였고, DCS에 의한 Ca(OH)₂의 정량은 28일 재령에서만 실시하였다. 이때 기공률 측정은 mercury porosimeter(Micromeritics사 Auto Pore 9420)를 사용하였다.

2.5. 시멘트 모르타르 압축강도 측정

시멘트 모르타르 압축강도는 고강도 영역에 해당하는 W/B=24%에서의 SP량을 B×1.8% 사용하였고, 사용 잔골재는 시멘트 모르타르의 고강도 확보를 위하여 인조규사 5호사(조립율 2.82)와 4호사(조립율 3.03)을 각각 50%씩 사용하여, B:S=1.06:1의 조건에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유동특성

각각의 시멘트 페이스트 미니슬럼프 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 미니슬럼프 시험을 수행한 결과 W/B가 높고 SP를 사용하지 않은 영역에서는 OPC 단독이나 BL 배합이 가장 유동성이 좋은 결과를 나타내었고, 유동성 측면에서는 OPC(BL)>UFA>SF 순으로 나타났다.

높은 W/B에서 OPC 만을 사용한 단순계와 BFS와 FA를 포함한 복합계의 유동성 및 유지력의 차이는 다소 있었지만 큰 차이는 나타나지 않았다. 그러나 낮은 W/B(24%)에서 SP를 1.8% 적용시에는 BL-UFA가 BL-SF보다 유동성이 좋게 나타났으며, 유동성 측면에서 보면 BL-UFA>BL>BL-SF의 순으로 나타났다.

이는 SF가 시멘트 페이스트나 콘크리트의 작업성을 저하시키고, 고성능 감수제의 소모량을 늘리는 것으로 보고되고 있는 것과 일치한다.^{2,6,8)} 이러한 현상은 SF가 초미립 분말이기 때문에 SP 분자에 다층으로 흡착하여 겔층

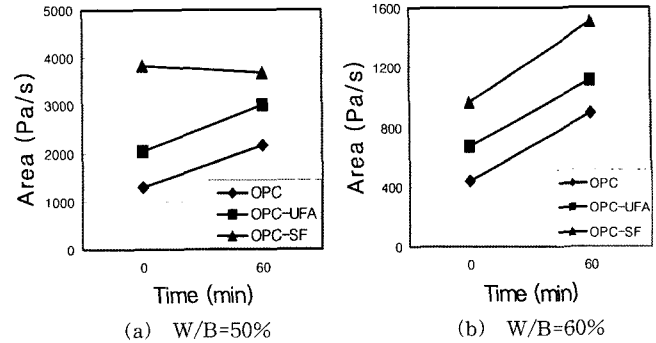


Fig. 6. Change of hysteresis loop area with time in cement pastes of OPC system.

을 형성하려는 경향이 있다. 그러므로 SF는 시멘트 입자 표면에 평행하게 흡착되어 분산을 유발하는 SP량이 감소하게 되고, 구속수비가 증가되어 자유수의 이동이 억제되는 경향이 두드러지게 된다.^{6,10)} 그러나 일부의 문헌에서는 고성능 감수제의 종류에 따라 SF와 고성능 감수제와의 흡착량의 차이가 있다는 보고도 있다.⁹⁾ 본 실험에서는 낮은 W/B에서 고성능 감수제를 사용하는 경우, SF를 치환 사용시 유동성의 저하를 나타내었으며, UFA를 치환 사용한 경우는 경시변화에 따른 유동성의 증대를 나타내었다.

회전식 점도계를 사용하여 얻은 히스테리시스 곡선의 면적 결과를 Figs. 6과 7에 나타내었다. 히스테리시스 곡선의 면적의 단위는 Pa/s로써 시간당 소모되는 응력으로 해석되며, 회전속도가 상승 될 때와 하강될 때의 곡선의 면적차이를 적분하여 얻은 값이다. 이것은 지속적인 외력에 의해 유동하기 쉬운 정도를 나타내는 것으로 생각된다. 또한, 히스테리시스 곡선의 면적과 소성점도의 측정 결과로 전 믹싱에 따른 시멘트 페이스트의 구조 파괴를 검토한 보고도 있다.⁷⁾ 본 실험에서 측정된 히스테리시스 곡선의 면적은 W/B가 높은 계에서는 큰 차이를 나타내지 않고, SF>UFA>OPC(BL)의 순으로 나타났으며, SP가 사용된 W/B가 낮은 계에서는 BL-SF와 BL-UFA가 매우 큰 값의 차이를 나타내었다. 시멘트 페이스트의 믹싱 후

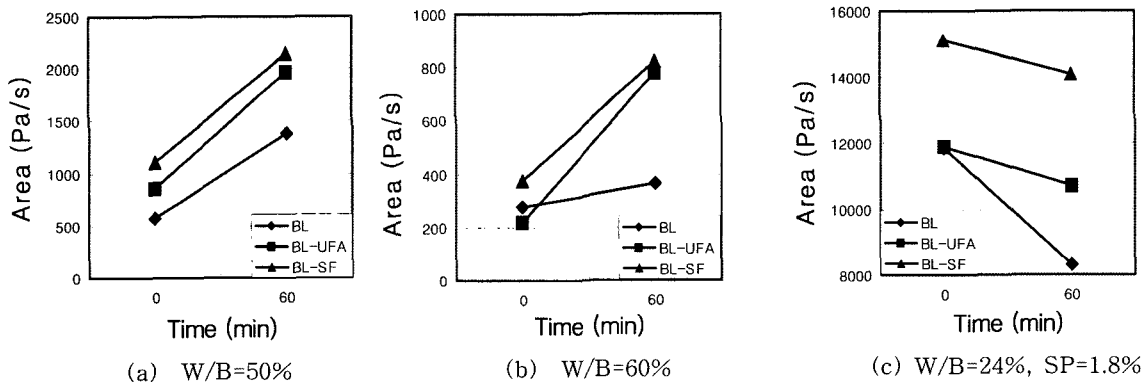


Fig. 7. Change of hysteresis loop area with time in cement pastes of BL system.

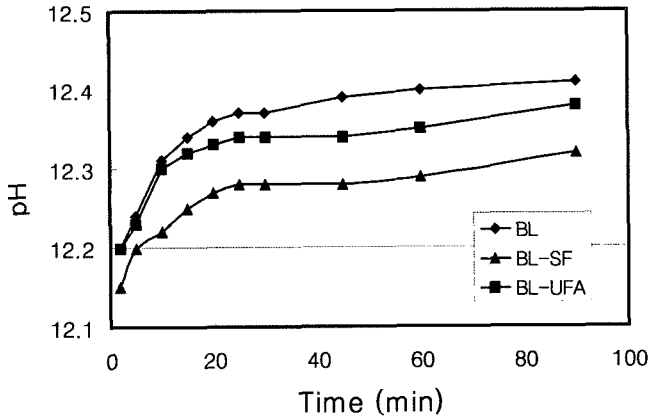


Fig. 8. Change of pH value with time in cement slurries of BL system.

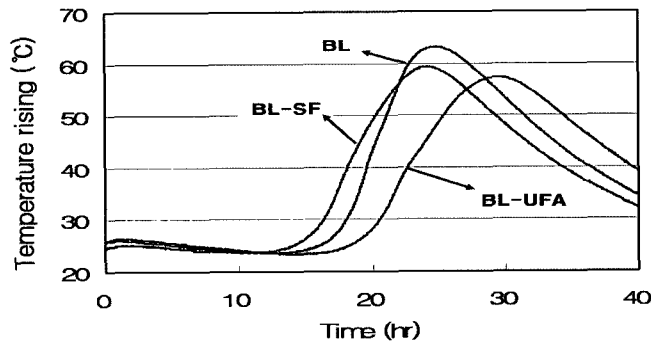


Fig. 9. Heat evolution rate with time in cement mortars of BL system. (W/B=24%, SP=1.8%)

지속적인 외력이 가해지는 경우 BL-SF에 비하여 BL-UFA가 유동하기 쉬운 것으로 나타났다. 또한 높은 W/B의 계와 낮은 W/B의 계의 면적값이 매우 크게 차이가 나타났으며, 낮은 W/B의 계에서는 낮은 수량에 의한 페이스트의 점도 상승과 고성능 감속제의 분산기구에 의해 나타나는 경시변화에 대한 유동성에 대한 유지력을 나타내었다. 이러한 것으로 미루어 볼 때 두 계간의 유동특성이 다른 것으로 보여 진다.

3.2 수화 특성 실험

시멘트 페이스트의 초기 혼합 후 시멘트의 수화에 따른 Ca(OH)₂량의 변화를 관찰하기 위하여, BL 복합계에 대하여 시멘트 페이스트 회석액의 pH 실험을 실시한 결과 90분내의 pH 변화는 BL>BL-UFA>BL-SF순으로 높게 나타났으며, SF를 첨가한 계의 경우 Ca(OH)₂ 소모가 매우 높은 것을 알 수 있었다. 이는 SF입자 표면에서 Ca(OH)₂ 용액중으로 급속한 용해가 나타나 실리케이트가 풍부한 겔층이 형성되면서 Ca(OH)₂를 소모하기 때문인 것으로 생각 된다.¹⁰⁾

초미분말의 혼합에 따른 수화발열 특성의 영향을 확인하기 위하여 시멘트 모르타르에서 수화열을 측정하였다.

그 결과 BL-SF는 BL에 비하여 촉진하는 경향이 있었고, BL-UFA는 지연하는 경향이 나타났다. 이를 Fig. 9에 나타내었다.

이러한 것은 SF의 경우 Ca(OH)₂의 급격한 소모에 의한 C₃S의 수화를 촉진하는 것으로 보여 지며, UFA의 경우는 C₃S의 수화를 지연시키며, 분말도가 높을수록 수화피크를 지연하는 경향이 있는 것으로 보고되어 지고,^{11,12)} 본 실험에서도 같은 경향을 나타내었다.

특히 SF의 경우 C₃S의 수화를 활발하게 하여 C₃S의 유도기를 단축하며, C₃S의 수화시 생성되는 Ca(OH)₂의 이온을 활성화된 SF이 흡착·소비하여 Ca(OH)₂의 농도를 저하시키다. 따라서 SF는 수화피크를 조기에 발생하게 하며, 높이 또한 높아지게 한다는 보고가 있다.¹⁰⁾

고강도 영역에서 초미분말을 사용한 시멘트 페이스트의 경화 후 치밀도와 포졸란 활성을 검토하기 위하여 SP를 적용한 낮은 W/B에서 (24%) 복합계를 각각의 재령에서 수화정지 하여 기공률을 측정하였고, 특히 28일 재령의 시료는 DSC를 사용하여 Ca(OH)₂량을 정량 분석 하였다.

기공률은 Fig. 10에서 나타난 것과 같이 3일 재령에는 BL-UFA>BL>BL-SF의순으로 나타났으나, 7일에는 BL-UFA>BL-SF>BL의 순으로 바뀌었으며, 28일 재령에는 BL>BL-SF>BL-UFA의 순으로 바뀌었다.

그러나, BL-SF와 BL의 기공률의 차이는 아주 미소한 정도를 나타내었는데 이것은 3성분 복합계에 포함되어 있는 BFS의 충진률 때문인 것으로 생각되며, UFA를 치환한 계가 초기재령에서 높은 기공률을 나타내지만 재령이 증가하면서 기공률이 급격히 저하하는 것은 애시 특유의 장기재령에서의 포졸란 반응성에 기인하는 것으로 생각 된다. UFA의 경우는 애시를 미분화한 것으로 C₃S의 지연작용과 장기 포졸란 반응성이 상승되어진 것으로 추정 된다.

단순계의 OPC도 SP를 적용하여 W/B=24에서 시멘트 페이스트를 제작하여 측정 한 것으로, 초기 3일에는 복합계 비하여 낮은 기공률을 나타내었으나, 7일에는 비교적 높은 기공률을 나타내고, 28일에도 높은 기공률을 나타내

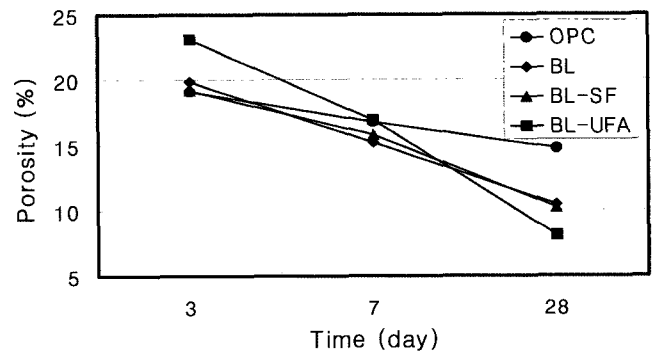


Fig. 10. Total pore volume of cement pasts of BL system with respect to curing time. (W/B=24, SP=1.8%)

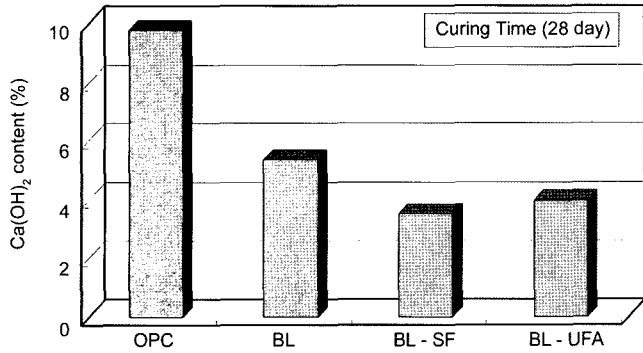


Fig. 11. Ca(OH)_2 content in the hardened cement pastes measured by DSC.

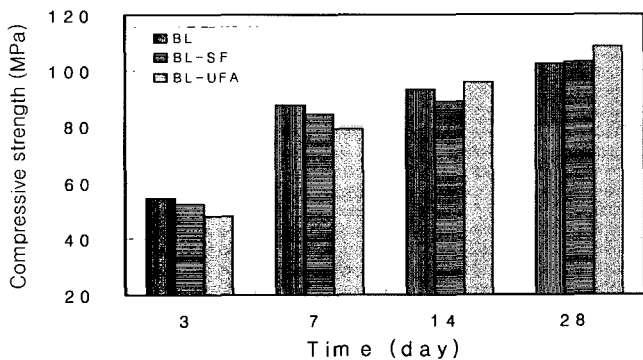


Fig. 12. Compressive strength of cement mortars at BL system.

는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 복합계에 포함되어 있는 BFS와 FA의 포졸란 반응에 의한 치밀상이 생긴 것에 반하여 단순계의 장기재령에서 비교적 반응이 미약하기 때문인 것으로 생각 된다.

재령 28일의 Ca(OH)_2 량을 Fig. 11에 나타내었다. Ca(OH)_2 량은 $\text{OPC} > \text{BL} > \text{BL-UFA} > \text{BL-SF}$ 의 순으로 나타났으며, BL-UFA보다 BL-SF가 포졸란 활성이 높은 것으로 나타났고, 이는 원료의 XRD분석에서 높은 할로우 피크를 보인 것과 일치한다.

DSC 측정결과에서 170°C 부근의 흡열피크가 나타나며, 이는 모노실페이트에 의한 것으로 생각되어지고, OPC보다 복합계에서 상대적으로 큰 피크를 나타내었다. 이는 복합계에서 결합재가 다량 치환되어 있기 때문에 상대적으로 SO_3 의 부족에 기인한 것으로 추정된다.

3.3. 시멘트 모르타르 압축강도

시멘트 모르타르에서의 압축강도는 고강도(설계강도 80 MPa) 영역에서의 초미분말의 압축강도 발현특성을 보기 위하여 SP를 적용하고 $\text{W/B}=24\%$ 에서 $\text{B:S}=1.06:1$ 의 배합으로 실험하였다.

압축강도 발현특성을 Fig. 12에 나타내었다. BL-UFA의 경우 재령 3일에는 비교적 낮은 강도 특성을 나타내었지

만, 14일 이후에 매우 높은 강도 발현 특성을 나타내었으며, BL-SF를 경우는 BL에 비하여 14일까지 낮은 값을 나타내다가 28일에 약간 상향하는 값을 나타내었다. 이러한 결과는 시멘트 페이스트 기공률의 측정결과와 동일한 경향을 보이고 있다.

4. 결 론

초미분말 애시를 혼합한 시멘트의 물성에 관한 시험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 시멘트 페이스트 유동특성 시험에서 $\text{W/B}(50\sim60\%)$ 가 높은 영역에서는 UFA의 유동성 증가는 미소한 정도였으나, SP가 적용된 고강도 영역의 낮은 $\text{W/B}(24\%)$ 에서는 미니슬럼프 값, 히스테리시스 곡선의 면적에서 우수한 유동 특성을 나타내었다.

(2) 응결특성의 시험결과 UFA는 시멘트 수화피크를 지연시키는 작용을 하는 것으로 생각되며, 지연현상은 SF에 비교하여 현저하게 나타났다.

(3) 시멘트 페이스트의 재령별 기공률 측정 결과 UFA는 초기재령에서는 높은 기공률을, 장기재령에서 상대적으로 낮은 기공률을 보였으며, 장기 재령에서 시멘트 페이스트의 높은 치밀화가 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

(4) 재령 28일에 DSC를 이용한 Ca(OH)_2 의 정량결과 Ca(OH)_2 량은 $\text{BL} > \text{UFA} > \text{SF}$ 순으로 나타나 UFA, SF 모두 포졸란활성을 나타냈으며, 비정질상이 많은 SF가 가장 낮은 Ca(OH)_2 의 함량을 보였다.

(5) 시멘트 모르타르 압축강도의 경우 UFA는 초기 재령에서 낮은 값을 나타내었으나, 28일에는 가장 높은 값을 나타내어, 이는 시멘트 페이스트 기공률의 결과와 같은 경향성을 나타내었다.

이상으로, 잔사회를 가공한 UFA는 고강도 영역에서 시멘트 혼합재로서 충분한 성능을 가지는 것으로 판단되며, 분말도에 대한 응결지연현상 등은 추후 연구에서 더 진행되어야 하는 것으로 판단된다.

REFERENCE

1. J. T. Song, C. D. Yoo, and S. H. Byun, "Effect of Blast-furnace Slag Fineness on the Rheological Properties of Cement Pastes (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [2] 103-09 (2007).
2. M. Nehdi, S. Mindess, and P. C. Aitcin, "Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles," *Cem. Concr. Res.*, **28** [5] 687-97 (1998).
3. Chiara F. Ferraris, Karthik H. Obla, and Russell Hill, "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **31** 245-55 (2001).
4. H. J. Hwang, S. H. Lee, and W. J. Lee, "Effect of Particle

- Size Distribution of Binder on the Rheological Properties of Slag Cement Pastes (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [1] 6-11 (2007).
5. J. H. Kim, S. M. Kim, H. C. Sik, and J. D. Jang, "A Study on Strength of Cement Mortar with Micro Grinding High-Volume Fly-ash," *J. AIK*, **15** [3] 81-8 (1999).
 6. C. K. Park, M. H. Noh, and T. H. Park, "Rheological Properties of Cementitious Materials Containing Mineral Admixtures," *Cem. Concr. Res.*, **35** 842-49 (2005).
 7. David A. Williams, Aaron W. Saak, and Hamlin M. Jennings, "The Influence of Mixing on the Rheology of Fresh Cement Paste," *Cem. Concr. Res.*, **29** [2] 1491-96 (1999).
 8. P.F.G. BANFILL, "Rheology of Fresh Cement and Concrete," E.&F.N.SPON, 13-26 (1991).
 9. "Committee report on fluidity of cement concrete," Japan cement association, 229-31 (2003).
 10. "CEMENT & CONCRETE Encyclopedia," Japan cement association, 104-06 (1996).
 11. Wei Fajun, Michael W. Grutzeck, and Della M. Roy, "The Retarding Effects of Fly Ash Upon The Hydration of Cement Pastes : The First 24 Hours," *Cem. Concr. Res.*, **15** [1] 174-84 (1985).
 12. Y. Halse, P. L. Pratt, J. A. Dalziel, and W. A. Gutteridge, "Development of Microstructure and other Properties in Flyash OPC Systems," *Cem. Concr. Res.*, **14** [4] 491-98 (1984).