

## 改質한 轉爐슬래그의 水和反應

嚴 泰 善·崔 相 紇  
漢陽大學校 無機材料工學科  
(1981年 4月 16日 接受)

### Hydration of Modified Converter Slag

Tai-Sun Um and Sang-Heul Choi  
Hanyang University  
(Received April 16, 1981)

#### ABSTRACT

A converter slag has been heat-treated above melting point at reduced condition by cokes. As the result, most iron was separated. To make hydraulic compounds, calcium oxide was added to the reduced converter slag and the mixtures were sintered. This modified converter slag clinker mainly contained tricalcium silicate and calcium aluminates, and have a great potential to be a good hydraulic cement.

The hydrates of the hydraulic compounds and gypsum with and without granulated slags, were mainly C-S-H, ettringite, calcium monosulfoaluminate hydrate, calcium aluminate hydrate, and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

#### I. 緒 論

최근 클링커製成熱량을 節減하기 위해서, 여러形態의 kiin이 開發되고 있고<sup>(1-3)</sup>, 슬래그, 低質炭等 廢·副産資源도 活用되고 있으며<sup>(3-6)</sup>, 클링커 鑛物組成의 變化에 대해서도 研究되고 있다<sup>(5-8)</sup>.

또, 各種 混合시멘트도 檢討되고 있는데<sup>(9-10)</sup>, 그 中 高爐水碎슬래그는 여러 刺戟劑의 刺戟效果가 밝혀지고 있어<sup>(11-15)</sup>, 그 特性을 살린 시멘트가 開發되고 있다<sup>(16-17)</sup>.

한편, 轉爐슬래그는 시멘트成分인  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  등 有用成分을 갖고 있으나, 水硬性을 갖지 못해, 시멘트産業에서는 별로 活用되지 않고 있어, 이의 活用을 爲한 研究도 進行되고 있다<sup>(18-21)</sup>. 본 研究는 슬래그資源活用研究의 일환으로 遂行된 것으로 轉爐슬래그를 水硬性化合物로 改質하고, 그 水和反應을 檢討함으로써, 시멘트資源으로써의 活用과 나아가 새로운 시멘트의 開發에 기여하고자 하였다.

#### II. 轉爐슬래그의 改質

##### 1. 試料

###### ㄱ) 轉爐슬래그

P社産 轉爐슬래그를  $\phi$  0.3~0.7mm의 크기로 粉碎하여, 試料로 하였다. 이것의 化學組成은 表 1 과 같으며 鑛物組成은 그림 1의 X-ray 回折圖에서 보이듯이, 거의  $\text{C}_2\text{F}$ 와  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ 로 되어 있다.

Table 1. Chemical Composition of Converter Slag

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
Converter Slag	15.0	5.6	29.1	40.9	7.9

###### ㄴ) $\text{CaCO}_3$

日本 關東化學(株)의 特級試藥을 使用하였다.

###### ㄷ) 코우크스

工業用 코우크스를 使用하였다.

##### 2. 還元處理에 대한 熱力學的 考察

轉爐슬래그에 관련이 있는 各 酸化物的 自由에너지는

Table 2. Free Energy of Oxides

Reaction	Free Energy	Temperature(°K)
$\text{FeO(S)} = \text{Fe(S)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$	$\Delta G_T^\circ = 62050 - 14.95T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 1642^\circ\text{K}$
$2\text{P(g)} + \frac{5}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{P}_2\text{O}_5(\text{g})$	$\Delta G_T^\circ = -370000 + 123.3T \text{ cal.}$	$631^\circ\text{K} < T < 1400^\circ\text{K}$
$\text{Mn(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{MnO(S)}$	$\Delta G_T^\circ = -95400 + 19.62T \text{ cal.}$	$1500^\circ\text{K} < T < 2051^\circ\text{K}$
$\text{Si(S)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{g})$	$\Delta G_T^\circ = -208300 + 43.31T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 1700^\circ\text{K}$
$\text{Ti(S)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{TiO}_2(\text{S})$	$\Delta G_T^\circ = -219400 - 3.46T \log T + 54.15T \text{ cal}$	$298^\circ\text{K} < T < 2000^\circ\text{K}$
$2\text{Al(l)} + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	$\Delta G_T^\circ = -386250 + 66.45T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 2300^\circ\text{K}$
$2\text{Fe}_2\text{O(S)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{S})$	$\Delta G_T^\circ = -59250 + 33.62T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 1460^\circ\text{K}$
$3\text{Fe O(S)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{S})$	$\Delta G_T^\circ = -74620 + 29.9T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 1462^\circ\text{K}$
$\text{C(S)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = -26700 - 20.95T \text{ cal.}$	$298^\circ\text{K} < T < 2500^\circ\text{K}$

Table 3. Reduction Free Energy of Oxides

Reaction	Free Energy	Temperature(°K)
$\text{FeO(S)} + \text{C(S)} = \text{Fe} + \text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 35250 - 35.9T \text{ cal.} = -RT \ln K_p$	$298^\circ\text{K} < T < 1642^\circ\text{K}$
$\text{P}_2\text{O}_5(\text{g}) + 5\text{C(S)} = 2\text{P} + 5\text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 236500 - 228.05T \text{ cal.} = -RT \ln K_p$	$631^\circ\text{K} < T < 1400^\circ\text{K}$
$\text{MnO(S)} + \text{C(S)} = \text{Mn(l)} + \text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 68700 - 40.5T \text{ cal.} = -RT \ln K_p$	$1500^\circ\text{K} < T < 2051^\circ\text{K}$
$\text{SiO}_2(\text{g}) + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 154900 - 85.2T \text{ cal.} = -RT \ln K_p$	$298^\circ\text{K} < T < 1700^\circ\text{K}$
$\text{TiO}_2(\text{S}) + 2\text{C(S)} = \text{Ti(S)} + 2\text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 16000 + 3.46T \log T - 96.05T \text{ cal}$ $= -RT \ln K_p$	$298^\circ\text{K} < T < 1700^\circ\text{K}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S}) + 3\text{C(S)} = 2\text{Al(S)} + 3\text{CO(g)}$	$\Delta G_T^\circ = 306150 - 129.3T \text{ cal} = -RT \ln K_p$	$298^\circ\text{K} < T < 2300^\circ\text{K}$

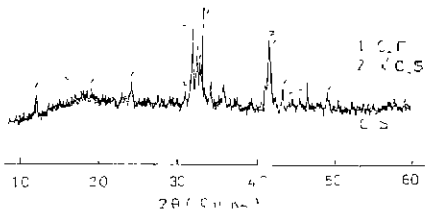


Fig. 1. X-ray Diffraction Pattern of Crystallized Converter Slag

表 2 와 같으며 酸化物의 還元自由에너지를 求하면 表 3 과 같이 된다. 이 表에서 轉爐슬래그를 還元雰囲気에서 1400°C로 加熱하면,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  등이 分離될 수 있고, 좀더 高溫으로 하면,  $\text{MnO}$ 도 分離가 可能함을 알 수 있다.

3. 實驗方法

1) 還元處理

轉爐슬래그에서 이들 金屬成分을 分離하기 위하여, 熔融還元處理하였다. 高알루미나質 도가니에 轉爐슬래그와 코우크스를 그 重量比를 變化시켜 넣고, 處理溫度 및 時間을 變化하면서 適當한 溫度와 還元劑의 量,

및 處理時間을 구하였다. 이때 코우크스를 轉爐슬래그와 고투 혼합하여 도가니에 넣고 그 위에 코우크스를 약간 덮어주었으며, 轉爐슬래그가 熔融되는 溫度인 1400~1450°C 범위에서 30~60分 間 處理하였다.

1) 還元處理한 슬래그의 檢討

還元處理하여 一部 金屬成分을 分離한 슬래그를 急冷하여, 이것을 化學分析, DTA 및 X-ray 回折分析을 하였다.

2) 水硬性 클링커 製造

水硬性 化合物 組成이 되도록 하기 爲하여, 金屬酸化物成分을 分離한 슬래그에  $\text{CaO}$ 를 重量比로 0.8 및 1로 混合한 다음 blaine 3000 $\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 微粉碎하고, 1370~1390°C로 燒成하여 2種의 클링커를 얻었다. 이때 燒成溫度는 예비實驗에서 얻었다. 이들을 클링커 I, 클링커 II라 한다. 클링커는 化學分析과 X-ray 回折分析으로 그 組成을 檢討하였다.

4. 結果 및 考察

1) 還元處理

轉爐슬래그를 코우크스와 함께 熔融還元處理하여 金屬酸化物을 分離 할 때, 코우크스의 量이 많으면(15% 以上) 分離時間이 길어지고 있으며, 적으면 金屬成分의 分離가 完全히 되지 않음을 알 수 있었다. 一例를

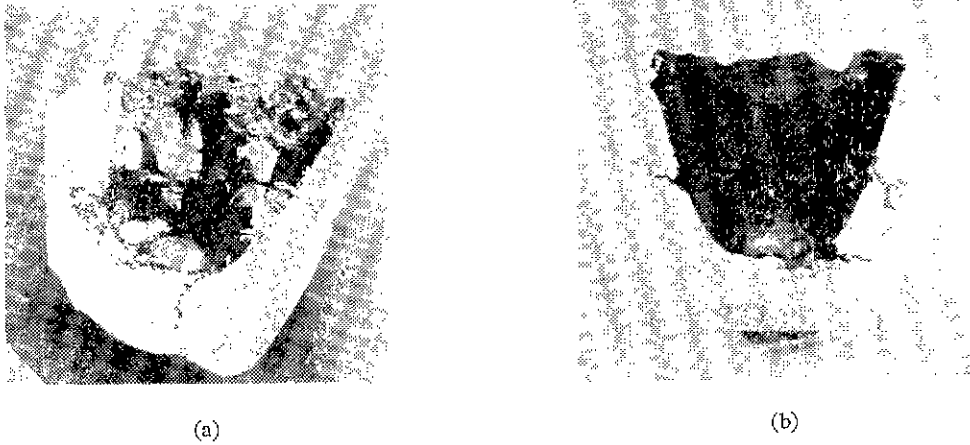


Fig. 2. Reduced Converter Slag

들면 코우크스의 量을 12%로 했을 때 未分離 鐵分은 8.5%였다. 또 處理溫度를 높여주면, 還元時間이 짧아 짐을 알 수 있었으며, 이와같은 豫備實驗 結果에 따라 코우크스의 量을 15%, 處理溫度를  $1420 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 하였고 處理時間을 30分以上으로 하였다. 그림 2에서 (a)는 處理時間이 30분미만의 것으로 金屬成分이 완전히 분리 되지 않은 예이며 (b)는 30分以上 處理한 경우 主金屬成分이 分離되어 밑부분에 모여 있음을 보여준다.

即 分離溫度는  $1420 \pm 5^\circ\text{C}$ , 還元處理時間은 30~40 분, 코우크스量은 약 15%가 적당하였다. 久保<sup>(19)</sup>등은 약  $1800^\circ\text{C}$ 까지 加熱熔解 還元處理했으며, 成田<sup>(20)</sup>등의 의하면, 열기도가 낮을수록 還元速度는 커지고 금속의 分離性이 좋아졌으며, 열기도가 클수록  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ 가 增大된다고 하였다.

ㄴ) 還元處理로 分離된 슬래그

還元處理하여 얻어진 轉爐슬래그의 化學分析値는 表 4와 같다.

即 還元處理로 過剩의 鐵分은 거의 分離되었다. 이때 얻어진 轉爐슬래그는 急冷에 의해서 유리質이었다. 이 유리質 슬래그의 示差熱分析結果,  $830^\circ\text{C}$  근처에서 glass가 轉移하면서 結晶化가 始作됨을 보여주고 있다. (그림 3) 이 유리質 슬래그를 結晶化한 것의 X-ray 回折分析한 結果는 그림 4와 같은데, 主鑄物組成은 gehlenite, calcium silicate(주로  $\text{C}_2\text{S}$ ), akermanite와 calcium aluminate이다.

ㄷ) 改質轉爐 슬래그 클링커

還元處理한 轉爐슬래그에 석회를 添加 燒成하여 얻어진 클링커의 化學組成은 表 5과 같으며, X-ray 回折圖는 그림 5와 같다.

Table 4. Chemical Composition of Reduced Converter Slag

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Reduced Converter Slag	38.0	15.9	1.1	32.5	5.5

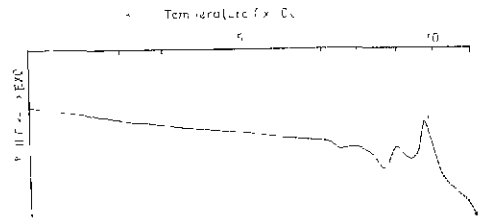


Fig. 3. D. T. A. of Reduced Converter Slag

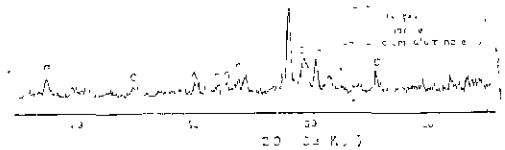


Fig. 4. X-ray Diffraction Pattern of Crystallized Converter Slag

Table 5. Chemical Composition of Clinkers

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Clinker I	21.1	11.3	1.3	60.3	3.7
Clinker II	19.0	9.5	1.3	64.4	3.3

Table 6. Mixing Ratio

	Cement	Slag	Gypsum
Cement 1	96	—	4
Cement 2	65	25	10
Cement 3	40	40	20

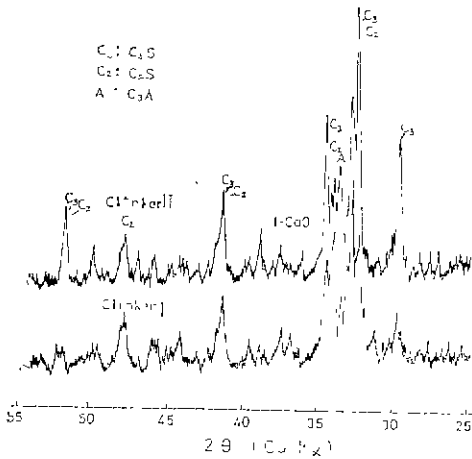


Fig. 5. X-ray Diffraction Pattern of Clinkers

이들 클링커는 calcium silicate, calcium aluminate, 등으로 이루어졌음을 알 수 있다. 클링커 I의 경우는 C<sub>3</sub>S가 적고, β-C<sub>2</sub>S, calcium aluminate가 많으며, 클링커 II의 경우 C<sub>3</sub>S가 상당히 많이 생성되었다. 또 모두 약간의 free-CaO를 함유하고 있다.

III. 수화反應

1. 試料

가) 클링커

앞서 얻어진 改質轉爐슬래그클링커를 使用하였다.

나) 石膏

日本 關東化學(株)의 特級試藥을 使用하였다.

다) 高爐水淬슬래그

P社産 高爐水淬슬래그<sup>(6)</sup>를 使用하였다.

2. 實驗方法

가) 試料配合

클링커에 슬래그와 石膏를 表 6의 같이 配合, 微粉碎(blaine 3000cm<sup>2</sup>/g)하여 시멘트를 만들었다. (클링커 I로 만든 시멘트를 시멘트 I, 클링커 II로 만든 시멘트를 시멘트 II라 한다)

나) 수화

시멘트를 수화하여 (W/C=0.5) 20±1°C에서 3日, 7日, 28日間 養生시킨 다음, 수화도를 증지시켜 X-ray 回折分析으로 수화生成物을 檢討하였다.

다) 수화熱測定

쌍둥이型 conduction calorimeter를 使用하여 20°C에서 수화熱을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

가) 수화生成物

시멘트의 수화反應에 따른 수화生成物의 X-ray 回折圖의 一部를 그림 6, 7에서 보여주고 있다. 이들 시멘트의 수화生成物들은 多少의 差異는 있으나, C-S-H, calcium aluminate 水和物, ettringite, calcium mono-sulfoaluminate 水和物, Ca(OH)<sub>2</sub> 등이 있다.

시멘트 I의 경우, calcium aluminate 水和物, ettringite, 및 C-S-H 등을 生成하고, 水淬슬래그가 混合된 경우는 늦기는 하나 수화進行에 따라 슬래그의 反應에 의한 水和物이 生成된다. C<sub>3</sub>S가 상당히 存在하는 시멘트 II의 경우, C-S-H의 生成도 많으며, 수화도 상당히 빠르게 進行함을 알 수 있다. 클링커의 수화에서 생긴 Ca(OH)<sub>2</sub>의 刺戟으로 슬래그를 비교적 多量 混合했을 경우도 28日 수화는 슬래그를 混合치 않을 때와 비슷하다(그림 7). 이는 수화熱測定에서도 같은 傾向을 나타낸다.

시멘트 II의 경우, 初期에 Ca(OH)<sub>2</sub>와 calcium aluminate 水和物 등이 生成되었다가 나중에 사라지고 있

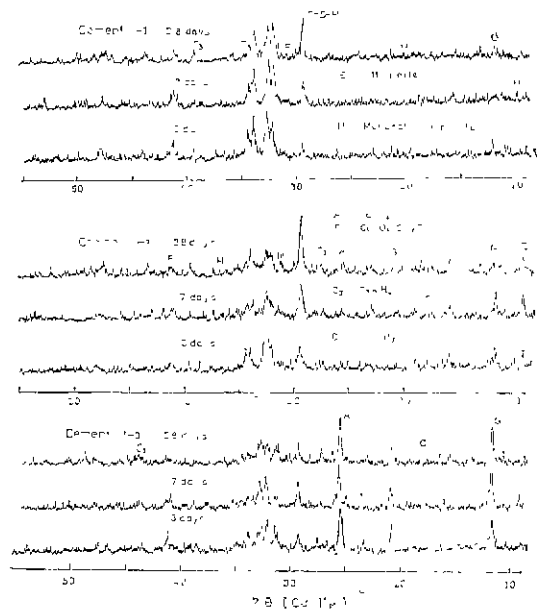


Fig. 6. X-ray Diffraction Pattern of Hydrated Cement I

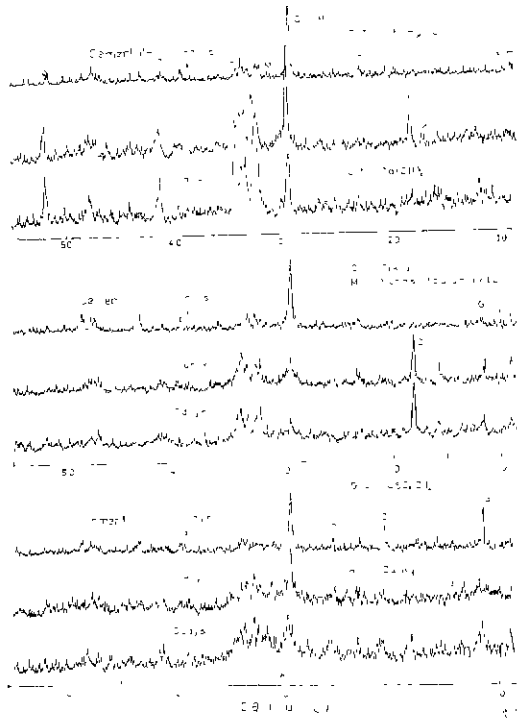


Fig. 7. X-ray Diffraction Pattern of Hydrated Cement II

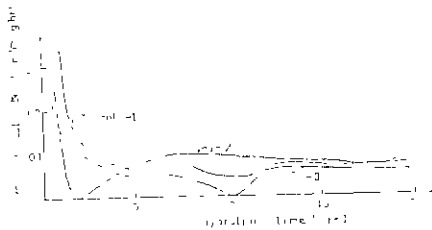


Fig. 8. Heat Liberation Curve of Cement I.

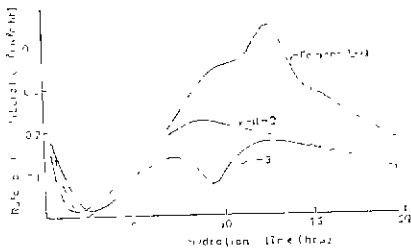


Fig. 9. Heat Liberation Curve of Cement II.

는데 이것은 다음과 같은 메카니즘에 의하는 듯 하다. calcium silicate는 水和할 때, 처음의 silicate와 같은 C/S 률비를 갖는 水和物을 形成하였다가 이 水和物이 CaO 가 더 적은 중간 silicate(C/S=1.5)로 轉換되고, 큰 表面積을 가지며, 다음 더 큰 C/S비를 갖는 安定한 水和物인 最終生成物로 變換한다<sup>(22-23)</sup> 이에 이런 水和過程에서 生成되는 것이 Ca(OH)<sub>2</sub>이다.

또, calcium aluminate도 우선 hexagonal hydroaluminite phase로 水和한 後, 安定한 cubic C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>로 된다<sup>(25-26)</sup> 이때, 多量의 Ca(OH)<sub>2</sub>가 生成된 것으로 思慮되나, 그것은 Ca(OH)<sub>2</sub>가 유리된 晶 晶相에서 結晶相과 無晶形 形態로 나타나며, X-ray로는 結晶形으로 析出된 Ca(OH)<sub>2</sub>를 觀察할 수 없는 것이다<sup>(25-24)</sup>. 또 無晶形 形態의 Ca(OH)<sub>2</sub>는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>+C<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>+water → C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> (ΔH 298°K=-1987Kcal·mole<sup>-1</sup>) 反應에서 消費된다<sup>(27)</sup>.

ㄴ) 水和熱

시멘트의 水和熱曲線을 그림 8~9에서 보여주고 있다. 시멘트 I은 多量의 C<sub>3</sub>A에 의해서 約 1피크는 크고 이후는 작으며, 一般적으로 急結現象이 있었다. 시멘트 II는 2~3時間 程度에서 加速期가 始作되고, 피크는 10~13시간 間안에 發生한다. 시멘트 II-1의 경우 第3피크는 calcium aluminate의 影響으로 보이며, 石膏量으로 調節이 可能하리라 본다. 시멘트 II-2는 거의 포틀랜드시멘트와 비슷한 水和現狀을 보이고 있다.

一般적으로, 시멘트 水和는 클링커 生成物과 물 사이에 反應이 일어나면서 熱이 放出하는 것으로 알려져 있다. 즉 calcium silicate와 calcium aluminate는 水和하여 準安定 狀態의 中間相이 生成되어, 水침을 妨礙하고 이것이 파괴되면서 다시 水和가 進行되는 것이다<sup>(28)</sup>. 그러나 이런 反應들에서는 發熱反應만이 있는 것이 아니라, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>이 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>+Ca(OH)<sub>2</sub>+water로 變化하면 시 吸熱反應(ΔH=18Kcal·mole<sup>-1</sup>)도 있을 수 있다<sup>(27)</sup>. 따라서 이들 發熱, 吸熱現狀의 複合效果도 考慮되므로 發熱曲線의 特徵을 單調하게 말할 수만은 없다.

IV. 結 論

水硬性이 없는 轉爐슬래그를 改質하여, 水硬性化合物을 만들었으며, 그 水和反應을 檢討하였다.

1) 轉爐슬래그에 코우크스를 還元劑로 使用하여 1420 ± 5°C에서, 30~40分處理함으로써 철분 등 一 次 化合物을 分離할 수 있었다.

2) 還元處理한 슬래그에 石灰를 적당량 加하여 1370 ~ 1390°C에서 焙成하여 클링커로 製造함으로써 水硬性化合物을 製造할 수 있다. 예를 들면 슬래그 1액 대하여

CaO 1의 비로 했을 경우 는 礦物組成이 C<sub>3</sub>S와 calcium aluminat로서 速硬性 클링커를 만들 수 있었다.

3) 이들 클링커로 만든 시멘트의 水和生成物들은 程度의 差는 있으나, C-S-H, ettringite, calciummono-sulfoaluminate 水和物, calciumaluminate 水和物, Ca(OH)<sub>2</sub>등 이었다.

4) 이 클링커에 적당량의 高爐水碎슬래그(20~40%)와 石膏(10%) 添加하여 混合시멘트를 만들 경우 水和反應은 初期에는 若干 늦었으나 28日以後는 슬래그를 섞지 않았을 경우와 비슷하였다.

참 고 문 헌

- 1) 시멘트 기술정보, "시멘트클링커에 있어서 N. S. P. 방식," 6(1), (1980)
- 2) Heng. S. TaO, "Some interesting features of precalcining system", *World Cement Technology*, 11(7), 356, (1980)
- 3) 최상훈, 박용환, 지정식, 오희갑, "시멘트원료로서 폐. 부산자원의 활용," *요업학회지*, 15(3), 149 (1979)
- 4) W. Gutt, M. A. Smith, "The use of phosphogypsum as a raw material in the manufacture of portland cement," *Cement Technology*, 2(2), 41 (1971)
- 5) P. K. Mehta, "Investigations on energy-saving cements", *Wold Cement Technology*, 11(4), 166-, (1980)
- 6) 최상훈, 오희갑, 지정식, 엄태선, "슬래그-석고계 시멘트 개발연구," *요업학회지*, 17 (4), 217 (1980)
- 7) 内田郁夫, 能見清三郎, 峠岸敬一, "高硫酸鹽슬래그시멘트의 水和에 대한 아연주 클링커의 刺激效果," *시멘트技術年報(日)*, XXXIII, 64, (1979)
- 8) 原田 宏, 太田 威, 須藤駿一, "CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系 클링커의 生成反應과 水和性狀", *시멘트技術年報(日)*, XXXIII, 95, (1979)
- 9) 지정식, 최상훈, "슬래그조성변화가 수경성에 미치는 영향", *요업학회지*, 16 (4), 237 (1978)
- 10) M. A. Smith, A. I. Ceram, "Slag/fly ash Cements", *Wold Cement Technology*, 8(6), 221 (1977)
- 11) 오희갑, 최상훈, "슬래그조성변화가 수경성에 미치는 영향", *요업학회지*, 16 (4), 237 (1978)
- 12) V. I. Satarin, "Slag portland cement", 6th *Int. Congress on the cement chemistry*, Moscow, (1974)

- 13) M. Regourd, "Structure and behaviour of slag portland cement hydrate" 7th *Int. Congress on the Cement Chemistry*, Paris, (1980)
- 14) 近藤連一, 宋宗澤, 後藤誠史, 大門正徳, "各種의 刺戟劑에 의한 高爐水碎슬래그의 潛在水硬性" *鐵과 鋼(日)*, 65 (13), 1825 (1979)
- 15) M. Daimon, "Mechanism and kinetic of slag cement hydration," 7th *Int. congress on the cement chemistry*, Paris, (1980)
- 16) 시멘트기술정보, "내황산시멘트," 5(6), 36, (1979)
- 17) S. M. Royok, "Oil-well cement", 6th, *Int. congress on the cement chdmistry*, Moscow (1974)
- 18) 後藤一雄, "轉爐슬래그를 使用한 새로운 시멘트에 대하여," *콘크리트工學(日)*, 15 (10), 34 (1977)
- 19) 久保寺正二, 小山達夫, 安藤達, 近藤連一, "轉爐슬래그개질에 의한 시멘트의 製造," *鐵과 鋼(日)*, 178, (1978)
- 20) 成田貴一 尾上俊雄, 高田仁輔, "용융질르슬래그의 환원거동에 대하여," *鐵과 鋼(日)*, 179, (1978)
- 21) 坪井龍明, 若島勉文, 小出俊治, "轉爐渣의 水硬性," *시멘트技術年報*, XXVII, 98 (1978)
- 22) Mario Collepari Luigi Massidda, "Hydration of beta-dicalcium silicate alone and in the presence of CaCl<sub>2</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(4), 181, (1972)
- 23) I. Odler, H. Dörr, "Early hydration of tricalcium silicate," *Cement and Concrete Reserch*, 9, 239 (1979)
- 24) H. F. W. Taylor, "Structure and composition of hydrates", 7th *Int. Congress on the Cemengt Chemistry*, Paris, (1980)
- 25) Aud Traetueberg, P. E. Grattan-Bellol, "Hydration of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gypsum with and without CaCl<sub>2</sub> ", *J. Am. Ceram. Soc.* 58(5-6), 221 (1978)
- 26) J. F. Young, "Effect of organic compounds on the interconversions of calcium aluminate hydrates", *J. Am. Ceram. Soc.* 58(2), 65 (1970)
- 27) E. A. Corstarje, "Hydration reaction in pastes C<sub>3</sub>S+C<sub>3</sub>A+CaSO<sub>4</sub>·2aq+H<sub>2</sub>O at 25°C," *Cement and Concrete Research*, 3, 791; (1973)
- 28) Albert Joisel, "Some principles in cement hydration" 5th *Int. Congress on the Cement Chemistry*, 2 268, Tokyo, (1968)