

C₃S-C₃A 계의 초기 수화반응 특성에 미치는 석고의 영향 (I)

신규연* · 한기성

인하대학교 무기재료공학과

*쌍용중앙연구소

(1989년 3월 27일 접수)

Effect of Gypsum on the Characteristics of Early Hydration of the System C₃S-C₃A (I)

Gyoo Youn Shin* and Ki Sung Han

Dept. of Ceramics Eng., Inha Univ.

*Ssangyong Research Center

(Received March 27, 1989)

요 약

C₃S-C₃A 계의 수화 메커니즘을 규명하기 위한 연구의 일환으로 C₃S/C₃A 함량비 변화 및 석고 존재여부에 따른 초기 수화반응 특성을 고찰하였다.

C₃S-석고계 수화는 C₃S 단독 수화에 비하여 C₃S의 용해속도가 증가함으로써 C₃S 수화반응 단계에서 유도기가 짧아지고 가속기에서 Ca(OH)₂ 생성속도가 증가한다.

C₃S-C₃A 계 수화에서는 C₃A의 수화반응에 의한 수용액상 중의 Al³⁺이 C₃S의 초기수화 생성물인 CSH에 결합됨으로써 C₃S의 수화반응 속도를 지연시키나, C₃S-C₃A-석고계 수화에서는 monosulfate 생성반응이 속도결정단계가 됨으로써 C₃S의 수화지연 현상이 나타나지 않는다.

ABSTRACT

The early hydration characteristics according to the C₃S/C₃A ratio and presence of gypsum, in order to establish the hydration mechanism of the system C₃S-C₃A, have been studied.

The rate of C₃S dissolution in the system C₃S-Gypsum was higher than that in the system C₃S. Consequently, the induction period was reduced and the rate of Ca(OH)₂ formation in the acceleration period was increased. The hydration of C₃S in the system C₃S-C₃A was retarded because Al³⁺ in the liquid phase originating from the hydration of C₃A was incorporated into calcium hydrosilicates formed.

The retardation phenomenon of C₃S hydration was not appeared in the system C₃S-C₃A-gypsum because the reaction of monosulfate formation became the rate-determining step.

1. 서 론

포틀랜드시멘트 클링커의 주요 구성광물인 C₃S* 및 C₂A*의 수화반응에 관해서는 수많은 보고¹⁻¹⁰⁾가 있다. 그러

나 이들 대부분의 연구가 각 광물의 개별적 수화거동에 대한 것으로서 이들 두 광물이 공존하는 C₃S-C₃A-계의 수화에서 상호간에 미치는 영향¹¹⁻¹⁵⁾에 대해서는 극히 한정되어 있으며, 특히 CaSO₄·2H₂O(이하 석고로 약기)가 첨가된 C₃S-C₃A-석고계의 수화에서 복합적으로 일어나는 수화반응 메커니즘에 대해서는 거의 보고된 바 없다. 그러나 실제적으로 시멘트가 수화할때는 C₃S, C₃A 및 석고의 각 광물이 개별적으로 수화반응이 일어나는 동시에 이들 반응이 상호간의 수화작용에 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 C₃S-C₃A 계의 수화 메커니즘을 규명하기 위한 연구의 일환으로 C₃S/C₃A 함량비 변화에 따른 초기 수화반응 특성을 석고 존재여부에 따라 검토하였다.

*Cement chemists' nomenclature is used :

C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, \bar{S} =SO₃, H=H₂O

Ettringite=Ca₆Al₂(OH)₁₂(SO₄)₃·26H₂O

Monosulfate=Ca₄Al₂(OH)₁₂(SO₄)·6H₂O

2. 실험방법

2. 1. 시멘트클링커 광물의 합성

C₃S는 monoclinic 상의 C₃S 교용체를 인기 위하여 Jeffery¹⁶⁾가 제시한 화학조성비(54 CaO·16 SiO₂·Al₂O₃·MgO)로, C₃A는 cubic 상¹⁷⁾을 얻기 위하여 CaO/Al₂O₃ 물비가 3이 되도록 특급시약(Junsei Co.)을 사용하여 조합물을 만들었다. 이들 조합물들을 1000°C에서 1시간 하소시킨후 200 kg/cm² 압력으로 가압성형하여 저름 3 cm의 pellet으로 만들어 백금 도가니에 넣어 전기로에서 C₃S는 1600°C, C₃A는 1360°C에서 6시간 소성한 다음 공기 중에서 급냉시키 미분쇄한 후 다시 이 과정을 3회 반복 시행하였다. 합성된 광물들은 먼저 편광현미경으로 관찰하여 유리상(glass phase)이 존재하지 않음을 확인한 후, 화학분석(Table 1)으로 잔존하는 유리석회 함량 및 X선

Table 1. Chemical Compositions of Synthetic Cement Clinker Minerals. (unit : wt.%)

Samples	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	f-CaO
C ₃ S	23.3	2.9	73.3	1.1	0.2
C ₃ A	tr	38.3	62.1	tr	0.5

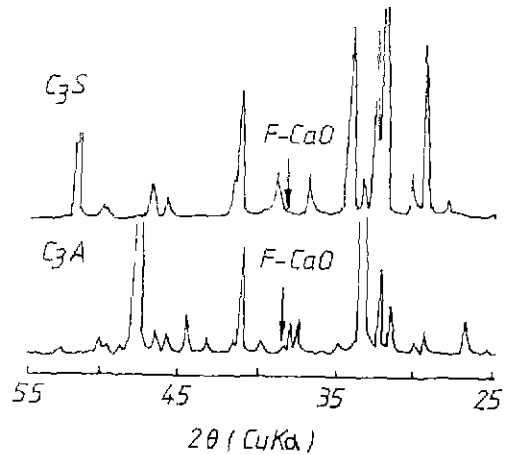


Fig. 1. Powder X-ray diffraction patterns of synthetic Cement clinker minerals.

회절분석(Fig. 1)으로 각각의 광물 결정상이 합성되었음을 확인하였다. 클링커 광물은 분말도가 Blaine 공기 투과 방법에 의한 비표면적이 3000 cm²/g이 되도록 분쇄하였다.

2. 2. 수화반응 실험

C₃S/C₃A 함량비 변화 및 석고 존재 여부에 따른 수화반응 특성을 규명하기 위하여 Table 2에 나타낸 배합표에 따라 시멘트 광물들을 조합하여 수화반응 실험을 행하였다. 20°C에서 W/S(Water/Solid) 비 0.5로 하여 미소 전도열량계(Twin type conduction calorimeter)를 이용하여 수화반응시 나타나는 수화발열 속도를 측정하였다. 또한 특정시료의 수화반응 과정에서 일정 수화시간 경과 후 아세톤을 사용하여 수화를 정지시킨 후, SEM-EDS 분석장치, X선 회절분석장치 및 열분석장치를 이용하여 수화 생성물을 분석하고 수화반응의 진행 과정을 규명하였다.

Table 2. Mixing Ratio of Cement Clinker Minerals for Samples.

Sample No.		Mixing ratio (wt.%)
Without gypsum	With 10% gypsum*	
AO	AG	100% C ₃ S
BO	BG	75% C ₃ S-25% C ₃ A
CO	CG	50% C ₃ S-50% C ₃ A

* : Gypsum % for the total weight of C₃S+C₃A.

3. 결과 및 고찰

C₃S/C₃A의 함량비 변화에 따른 수화 발열속도 측정결과를 석고가 존재하지 않는 경우는 Fig.2에, 석고가 존재하는 경우는 Fig.3에 도시 하였다. Fig.2 및 Fig.3에서 1차 발열 peak(이하 peak I으로 약기)의 변화는 C₃A 함량이 증가함에 따라 비례적으로 높게 나타났다.

이는 일반적으로 동일 수화온도에서 C₃A 용해열이

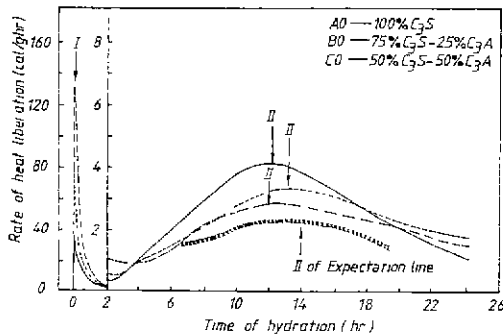


Fig. 2. The curves of heat liberation in the system C₃S-C₃A according to the hydration time.

- 1) I and II : the apex of 1st and 2nd exothermic peak.
- 2) XXX expectation line if C₃AH₆ reaction is not occurred.

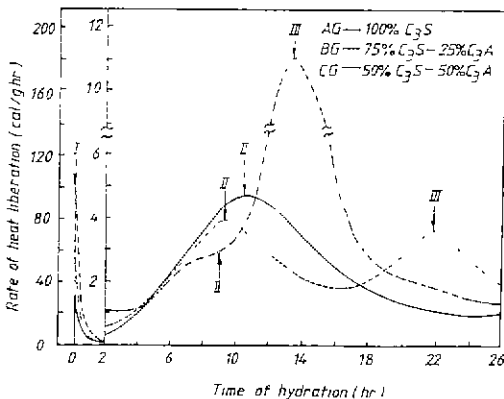


Fig. 3. The curves of heat liberation in the system C₃S-C₃A-Gypsum according to the hydration time.

- 1) I . II and III ; the apex of 1st, 2nd and 3rd exothermic peak.

C₃S에 비하여 높으며, 또한 수화개시 직후 C₃A의 수화반응에 의한 hexagonal calcium aluminate 수화물(석고가 존재하지 않을때 : 2C₃A+21H → C₂AH₆+C₄AH₁₃) 및 ettringite (석고가 존재할때 : C₃A+3CSH₂+26H → C₃A·3CS·H₃₂) 생성 열이 C₃A 증가량에 비례하여 높아지기 때문이다.

그러나 2차 발열 peak(이하 peak II로 약기)는 C₃S/C₃A 함량비 변화 및 석고 존재 여부에 따라 다른데, 이는 수화개시 직후에는 각 광물들의 수화반응이 개별적으로 일어나다가 peak I 정점 도달시간 이후부터는 각 광물들의 수화반응이 상호간에 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 따라서 본고에서는 peak II변화를 중점적으로 고찰하였다.

3. 1. C₃S계의 수화반응

석고 존재 여부에 관계없이 전반적인 수화 발열속도 곡선의 모양(AO 및 AG)은 C₃S의 진형적인 수화 과정에 따라 나타나지만 Ca(OH)₂ 생성에 기인하는 peak II의 정점 도달시간 및 정점에서의 수화 발열 속도는 변화를 보여주고 있다.

즉 석고가 존재하지 않는 경우에는 정점 도달시간이 12시간 5분이며 수화 발열속도가 4.1 cal/g.hr 인데 비하여, 석고가 존재하는 경우에는 10시간 15분, 4.5 cal/g.hr로 peak II정점 도달시간이 빨라지며 정점에서의 발열속도도 빨라진다. 이는 C₃S 수화시 석고가 존재하면 존재하지 않는 경우에 비하여 C₃S의 용해 속도가 증가함으로써 C₃S 수화반응 과정 단계에서 유도기(induction period)가 짧아지고 가속기(acceleration period)에서 Ca(OH)₂의 결정 속도가 증가하는 것을 의미한다. Table 3은 석고 존재 여부에 따른 C₃S 시료에 대하여 수화 실험을 한 결과로서 12시간 경과한 수화물의 X선 회절분석으로부터 미반응 C₃S의 peak 면적비(2θ=51.2°-52.5°)를 계산하여 C₃S의 수화반응율을 구하였고, C₃S의 수화반응

Table 3. Hydration Properties of C₃S with and without Gypsum after 12 Hours of Hydration.

Item	Reaction degree of C ₃ S(%)	Production degree of Ca(OH) ₂ (%)	Cumulative heat liberation(cal/g)
AO	37.2	5.8	32.6
AG	44.4	7.4	36.0

으로 생성된 Ca(OH)₂의 함량은 열분석에 의한 수분 분해량(450~500°C)으로 계산하였다.

실험결과 석고 존재 시료가 존재하지 않는 시료에 비하여 C₃S 수화반응율 및 Ca(OH)₂ 생성율이 높으며 또한 수화 12 시간까지의 총수화 발열량도 높게 나타나고 있는 것으로 보아 석고가 C₃S 초기 수화반응을 촉진시켜 줄을 확인할 수 있다.

한편 이러한 결과는 수화 시간에 따른 수용액상의 calcium 이온 농도변화를 측정함으로써 석고 존재시 C₃S 용해율이 증가된다는 Skalny⁹⁾의 실험결과와 일치하고 있다.

3. 2. 75% C₃S-25% C₃A 계의 수화반응

3.2.1. 석고가 존재하지 않는 경우

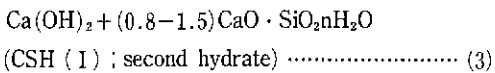
Fig. 2에서 석고가 존재하지 않는 경우의 수화 발열속도 곡선모양(BO)은 C₃S 단독 수화시(AO)에 비하여 전반적으로 곡선 모양이 완만하며, peak II의 정점 도달시간이 13 시간 10 분으로 늦어지고, 정점에서의 발열 속도도 3.3 cal/g.hr 로 낮은 편이다. 이는 C₃S-C₃A 계 수화시 공존하는 C₃A 에 의하여 C₃S 수화반응이 지연되기 때문이라 생각된다. 즉 전형적인 C₃S 수화반응¹⁴⁾이 다음과 같이 진행된다고 할 때



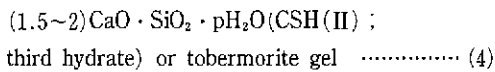
↓



↓



↓



C₃S와 C₃A의 수화반응에서 수용액상으로 용해된 Al³⁺이 C₃S의 초기 수화물인 gel 형태의 calcium silicate hydrates(이하 CSH로 약기)에 결합되어 Al-containing CSH로 되며 이는 C₃A가 존재하지 않을때 생성되는 Al-free CSH에 비하여 안정된 결정구조를 가지게 되므로¹⁴⁾ (2)식에서 (3)식으로의 재결정하는 과정이 지연되는 것으로 생각된다.

Fig.4는 수화 3시간 경과한 시료 BO에 대한 SEM-EDS 분석 결과로서 CSH로 관찰되는 수화물들에서 Al₂O₃ 함량이 4.41% 및 4.78%로 높게 나타나고 있으며, 또한 수화 12시간 경과한 수화물에 대한 시차열 분석결과

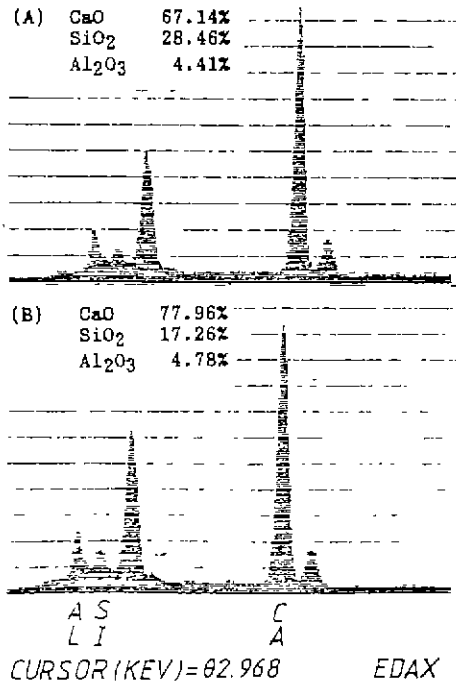
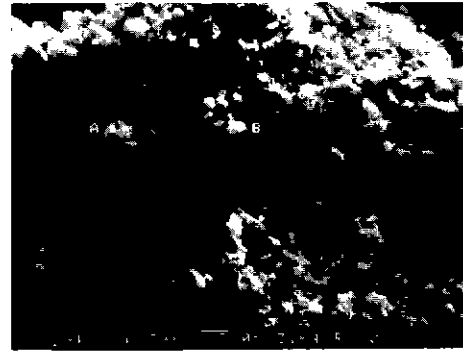


Fig.4. SEM micrograph and EDS analysis of the CSH produced in the system 75%C₃S-25%C₃A (after 3 hours of hydration).

(Fig.5)에서 (3)식의 CSH(I)으로 간주되는 100°C 부근의 흡열 peak가 시료 BO에 비하여 시료 AO에서 크게 나타나는 것으로 보아 C₃S-C₃A 계 수화시 C₃A로부터 용해된 Al³⁺이 C₃S의 초기 생성물인 CSH에 결합됨으로서 C₃S 초기수화 속도를 지연시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 이와 같은 결정 전이측면 이외에도 C₃A 수화반응의 결과로 수용액상중의 [Ca²⁺] 및 [OH⁻] 등의 이온 농도 변화가 일어나 C₃S의 수화반응에 영향을 미칠수 있으므로⁸⁾ 이

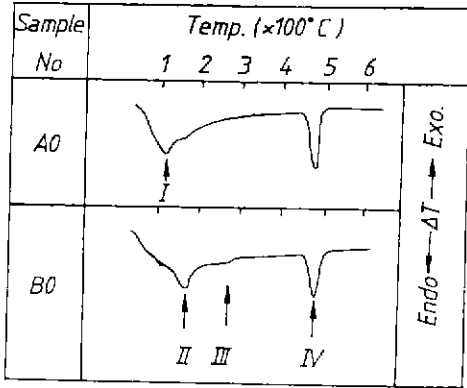


Fig. 5. Thermograms of hydrated products in the system $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ after 12 hours of hydration. (I = CSH(I), II = C_2AH_6 , III = C_3AH_6 , IV = $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

러한 측면에서 좀 더 검토되어야 할 것으로 생각된다.

3.2.2. 석고가 존재하는 경우

Fig. 2와 Fig. 3에서 석고가 존재하는 경우의 수화 발열 곡선의 모양(BG)은 존재하지 않는 경우(BO)에 비하여 peak II의 정점 도달시간이 9시간 10분으로 빠르며, 발열속도도 4.0 cal/g.hr으로 빨라진다. 또한 수화개시 직후 생성된 ettringite와 미수화 상태로 남아있는 C_3A 와의 수화로 생성된 monosulfate에 의한 3차 발열 peak(이하 peak III으로 약기)가 나타난다. 이와같은 peak II의 변화는 석고가 존재하지 않는 경우에는 앞에서 언급한 바와 같이 C_3A 로부터 용해된 Al^{3+} 이 CSH에 결합되어서 C_3S 의 수화반응을 지연시키나, 석고가 존재하는 경우에는 수화개시 직후에 C_3A 와 석고의 반응으로 생성된 ettringite와 남아있는 C_3A 와의 monosulfat 생성반응이 속도결정 단계가 됨으로써 CSH에 결합되는 Al^{3+} 이 감소되어 C_3S 수화반응 지연에 미치는 영향이 감소되기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 수화 3시간 경과한 시료 BG에 대한 SEM-EDS 분석 결과로서 CSH로 관찰되는 수화물들에서 Al_2O_3 함량이 2.08% 및 2.95%로 동일 수화시간의 석고가 존재하지 않는 시료 BO에 대한 측정 결과(Fig. 4)와 비교하면 낮은 값을 나타내는 것으로 보아 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ -석고계 수화시에는 C_3S 수화반응에 대한 Al^{3+} 의 영향이 감소되는 것을 알 수 있다.

3. 3. 50% C_3S -50% C_3A 계의 수화반응

3.3.1. 석고가 존재하지 않는 경우

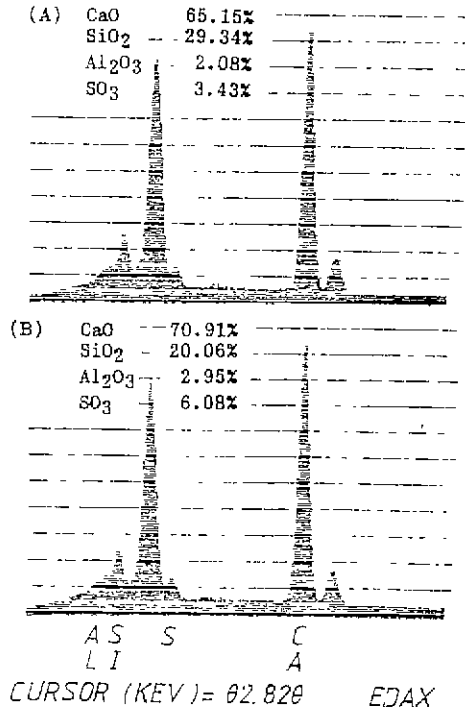
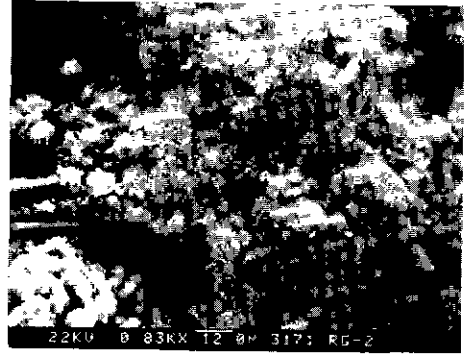


Fig. 6. SEM micrograph and EDS analysis of the CSH produced in the system 75% C_3S -25% C_3A -Gypsum (after 3 hours of hydration)

Fig. 2에서 석고가 존재하지 않는 경우의 수화 발열속도 곡선(CO)의 모양은 25% C_3A 가 존재하는 시료 BO에 비하여 더욱 완만하게 나타나며, peak II 정점 도달시간은 12시간으로 약간 빨라지나 정점에서의 발열속도는 2.8 cal/g.hr로 더욱 낮아진다. 이와같이 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 계 수화에서 $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_3\text{A}$ 함량비 변화에 따른 peak II 정점의 이동, 즉 100% C_3S 수화를 기준으로 하여 볼때, 75% C_3S -25% C_3A 계에서는 peak II 정점 도달시간이 늦어지나 50% C_3S

-50%C₃A 계에서는 다시 빨라지는 이유는 Fig.7의 수화 시간에 따른 수화물의 시차열 분석 결과로부터 알 수 있다. C₃A가 25% 존재하는 시료 BO의 경우 450~500°C 부근에서 Ca(OH)₂와 흡열 peak가 수화 6시간 시료에서 나타나며 280~310°C 부근에서 C₃AH₆의 peak는 수화 72시간 시료에서 나타나고 있으나, C₃A가 50% 존재하는 시료 CO의 경우에는 수화 12시간 시료에서 Ca(OH)₂ 및 C₃AH₆ peak가 함께 나타나며, 또한 수화개시 직후부터 140~200°C 부근에서 C₂AH₈의 peak 크기가 시료 BO에 비하여 크게 나타나고 있다. 한편 수화시간에 따른 이러한 수화 생성물들의 존재는 X선 회절 분석을 병행 실시하여 확인하였다.

이들의 결과로 볼때 75%C₃S-25%C₃A 계 수화반응에서

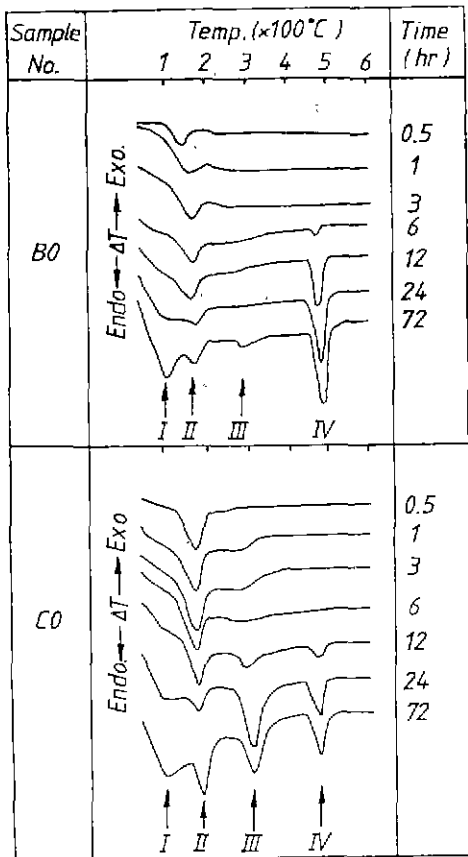


Fig.7. Thermograms of hydrated products in the system C₃S-C₃A according to the hydration time. (I = CSH(I), II = C₂AH₈, III = C₃AH₆, IV = Ca(OH)₂)

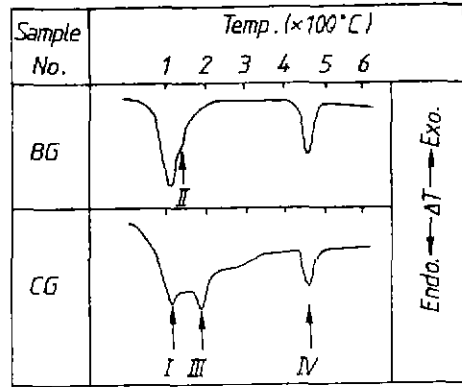


Fig.8. Termograms of hydrated products in the system C₃S-C₃A-Gypsum after 12 hours of hydration. (I = CSH(I), II = ettringite, III = monosulfate, IV = Ca(OH)₂)

C₃A의 수화가 C₃S의 수화반응을 지연시키는 영향을 미치는 것과 유사한 메카니즘으로 50%C₃S-50%C₃A 계에서도 C₃A가 C₃S 수화반응을 지연시키나, 이 계에서는 C₃A의 최종수화물인 C₃AH₆ 생성반응이 속도결정 단계가 됨으로써 CSH에 결합되는 Al³⁺이 감소되며, 또한 C₃AH₆ 생성반응에 의한 수화열이 Ca(OH)₂ 생성열과 합쳐짐으로써 peak II 정점이 빨리 나타난다. 따라서 C₃AH₆ 생성반응이 속도결정 단계로 이루어지지 않았다면 C₃S 초기 수화물인 CSH에 결합되는 Al³⁺이 증가되어 Fig.3에 나타난 바와 같이 peak II 정점 도달시간이 75%C₃S-25%C₃A 계 경우보다 더욱 늦어질 것으로 생각된다.

3.3.2. 석고가 존재하는 경우

Fig.3에서 석고 첨가시의 수화 발열속도 곡선(CG)의 모양은 시료 CG의 C₃A 함량이 시료 BG에 비하여 상대적으로 많아서 monosulfate 생성으로 인한 peak III의 정점 도달시간 및 발열속도가 빨라진다. 즉, 시료 BG에서는 21시간 40분, 4.0 cal/g.hr인데 비하여 시료 CG에서는 13시간 15분, 10.9 cal/g.hr로 빠르게 나타난다. 따라서 peak III이, peak II에 겹침으로서 peak II의 형태를 알아내기 어려우나 이들을 구분하면 peak II의 정점 도달시간은 수화 9시간 정도이고 발열속도는 3.0 cal/g.hr 정도로 추정된다. 이와 같은 peak II의 변화는 시료 BG의 수화 메카니즘과 유사한 것으로서 해석되며 단지 monosulfate 생성 반응이 시료 BG의 경우에 비하여 상대적으로 빨리 일어남(Fig.8)으로써 이 반응에 의한 수화열이 합쳐지기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

C₃S/C₃A 함량비 변화 및 석고 존재 여부에 따른 C₃S-C₃A 계의 초기 수화반응 특성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) C₃S-석고계 수화는 C₃S 단독 수화시에 비하여 C₃S의 용해속도가 증가함으로써 C₃S 수화반응 단계에서 유도기가 짧아지고 가속기에서 Ca(OH)₂ 생성속도가 증가한다.
- 2) C₃S-C₃A 계 수화에서는 C₃A의 수화반응에 의한 수용액상 중의 Al³⁺이 C₃S의 초기수화 생성물인 CSH에 결합됨으로써 C₃S의 수화반응 속도를 지연시킨다. 그러나 C₃A 함량이 많아져 C₃A의 최종 수화물인 C₃AH₆의 생성반응이 속도결정 단계가 될 경우에는 CSH에 결합되는 Al³⁺이 감소되어 C₃S의 수화반응을 지연시키는 영향이 감소된다.
- 3) C₃S-C₃A-석고계 수화에서는 수화 개시 직후에 생성된 ettringite와 미수화 상태로 남아있는 C₃A와의 수화에 의한 monosulfate 생성반응이 속도결정 단계가 됨으로써, C₃S 수화반응에 대한 Al³⁺의 영향이 감소됨으로 C₃A 함량이 많아지면 C₃S의 수화지연 현상이 나타나지 않는다.

REFERENCES

1. F.E.Jones, "The Quaternary System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O at 25°C, Equilibria with Crystalline Al₂O₃ · 3H₂O, Alumina and Solid Solution", *J. Phys. Chem.*, **48**, 311-319 (1944).
2. R.Turiziani, A. Rio, M.Collepari, "Some Observations on the Hydration Mechanism of Tricalcium Silicate", *Ind. Ital. Cemento*, **35**, 635-644 (1965).
3. K.Fujii, W.Kondo, "Kinetics of the Hydration of Tricalcium Silicate", *J. Ame. Cer. Soc.*, **57** (11), 492-497 (1974).
4. A.Traetteberg, P.E.G. Bellew, "Hydration of 3 CaO · Al₂O₃ and 3 CaO · Al₂O₃ + Gypsum with and without CaCl₂", *J. Ame. Cer. Soc.*, **58** (5-6), 221-227 (1975).
5. P.K.Mehta, "Scanning Electron Micrographic Studies of Ettringite Formation", *Cem. Conc. Res.*, **6** (2), 169-182 (1976).

6. A.Bentur, "Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C₃S Pastes", *J. Ame. Cer. Soc.*, **59** (5-6), 210-213 (1976).
7. M.Collepari, G.Baldini, M.Pauri, "Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Lime, Gypsum or Sodium Sulfate", *Cem. Conc. Res.*, **8** (5) 570-580 (1978).
8. M.Collepari, G.Baldini, M.Pauri, "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate", *J. Ame. Cer. Soc.*, **62** (1-2), 33-36 (1979).
9. D.Menetrier, I.Jawed, J.Skalny, "Effect of Gypsum on C₃S Hydration", *Cem. Conc. Res.*, **10** (5), 697-701 (1980).
10. I.Odler, "Interaction between Gypsum and the C-S-H Phase Formed in C₃S Hydration", 7th Int. Symp. Chem., Paris, IV, 493-495 (1980).
11. H.N.Stein, "Influence of some Additives on the Hydration Reactions of Portland Cement.I. Nonionic Organic Additives", *J. Appl. Chem.*, **II** 474-482 (1961).
12. A.Celani, P.A.Moggi, A.Rio, "The Effect of Tricalcium Aluminate on the Hydration of Tricalcium Silicate and Portland Cement", 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, II, 492-503 (1968).
13. N.Tenoutasse, "The Hydration Mechanism of C₃A and C₃S in the Presence of Calcium Chloride and Calcium Sulphate", 5th Int.Symp. Chem. Cem., Tokyo, II, 372-378 (1968).
14. J.G.M. De Jong, H.N. Stein, J.M. Stevels, "Mutual Interaction of C₃A and C₃S during Hydration", 5th Int. Symp. Chem. Cem., Tokyo, II, 311-320 (1968).
15. B.F.Cottin, "Some Interactions between C₃A and C₃S during Cement Portland Hydration", 7th Int. Symp. Chem. Cem., Paris, IV, 504-508 (1980).
16. J.W. Jeffery, "Tricalcium Silicate Phase", 3rd Int. Symp. Chem. Cem., London, I, 30-55 (1954).
17. H.F.W. Taylor, "The Chemistry of Cements", Academic Press, Vol.2, 349-409 (1964).