

Asphalt 와 Carbon Black 처리양이 포틀랜드 시멘트의 물리적 특성 및 초기수화에 미치는 영향

홍원표 · 조헌영 · 황의환*

충남대학교 공과대학 화학공학과

*한국표준연구소 방사선연구실

(1989년 6월 28일 접수)

Effect of the Treated Amounts with Asphalt and Carbon Black on the Early Hydration and the Physical Properties of Portland Cement

Won-Pyo Hong, Heon-Young Cho and Eui-Whan Hwang*

Dept. of Chem. Eng., Chung Nam National University

*Radiation Lab., Korea Standards Research Institute

(Received June 28, 1989)

요 약

내구성이 우수한 시멘트 개발을 목적으로 보통 포틀랜드 시멘트 입자 주위에 시멘트중량의 0.3~1.5 wt.%의 아스팔트와 0.5~1.0 wt.% 카본블랙으로 처리한 시멘트의 물에 대한 접촉각, 시멘트 페이스트의 응결시간 및 초기 수화열 발생 양상등을 조사해 본 결과 아스팔트를 시멘트 중량의 0.6 wt.% 이상 처리한 시멘트는 물에 대한 접촉각이 80도 이상으로 강한 발수성을 나타내었으며, 아스팔트 처리량이 0.3 wt.%씩 증가함에 따라서 시멘트 페이스트의 응결시간은 약 20분씩 지연되었고, 아스팔트 첨가는 시멘트 초기 수화반응중 1, 3 단계를 억제하고 유도기를 연장시키는 반면, 카본블랙 첨가는 전반적으로 수화반응을 약간씩 촉진 시키는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

For the development of high durable portland cement, it was tested that the some physical properties of ordinary portland cements (OPC) treated with 0.3-1.5 wt.% asphalt and 0.5-1.0 wt.% carbon black. From the results, the contact angles of water against cements treated with more than 0.6 wt.% asphalt were increased over 80 degrees, the initial and the final setting times of cement paste were delayed about 20 min. according to the every 0.3 wt.% increase of asphalt. The first and the second pick heights of the hydration curve of the cement were considerably decreased and the induction period of that was increased. And so, the cumulative hydration heat of the cement which was treated with 0.6 wt.% asphalt and 0.5 wt.% carbon black was lower about 10 cal/g than that of ordinary portland cement during 42 hydration times.

1. 서 론

산업이 발달함에 따라서 시멘트 콘크리트 분야에도 각종 특이한 성질들이 요구되어 감수제, 공기 언행제, 방청제, 방수제등 여러가지 콘크리트 혼화제가 개발되고 있을뿐만 아니라, 각종 특수 시멘트 개발에 많은 연구진들이 박차를 가하고 있다¹⁾.

이중 값이 싸고 발수성이 강한 아스팔트와 각종 충전제들을 시멘트나 콘크리트에 첨가하여 콘크리트의 내구성에 결정적으로 영향을 주는 투수성이나 투기성을 억제해 보고자 하는 노력은 1940년대부터 계속 되어 왔으나²⁻⁷⁾ 아직까지 많은 문제점을 안고 있었다.

그러나 근년 특수 공법으로 일반 포틀랜드 시멘트 입자에 아스팔트 피막을 얇게 형성시키고 카본블랙과 같은 충전제를 첨가한 시멘트를 사용한 콘크리트는 수밀성 뿐만 아니라 각종 강도 및 내구성등이 일반 시멘트를 사용한 콘크리트보다 월등히 우수한 것으로 발표된 바 있으므로⁸⁻¹⁰⁾ 본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트에 상기 공법에 따라서 아스팔트 처리양과 카본블랙 첨가량을 변화시켜서 제조한 시멘트의 밀도, 분말도, 물에 대한 접촉각 및 시멘트 페이스트의 응결시간, 물과 접촉후 42 시간 내의 수화열 발생 양상등을 중심으로 면밀히 검토해 보았다.

2. 실험

2.1. 실험재료

2. 1. 1 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)

국내 S사 제품으로 화학적 조성과 물리적 특성이

Table 1. Chemical Compositions of Ordinary Portland Cement(wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Ig.Loss
22.8	4.6	3.4	62.3	3.0	1.0	0.15	2.1	0.8

Table 2. Physical Properties of Ordinary Portland Cement

Blaine (cm ² /g)	Soundness Exp. (%)	Setting Time		Compre. Strength (kg/cm ²)	
		init.	fin.	7 days	28 days
3465	0.05	264	6' 34	281	423

Table 3. Physical and Chemical Properties of Carbon Black.

Iodine adsorption number(mg/g)	29
DBP absorption number (cm ² /100 g)	70
Sludge pH	9.0
Volatile content(%)	1.5
Ash content(%)	0.75
Pour density(Kg/m ³)	480
325 mesh residue(%)	0.01
Tinting strength (% vs IRB #3)	120

Table 4. Properties of Asphalt.
ASPHALT 85-100(AP-3)

Characteristics	ASTM test method	Specification
Specific Gravity, 25/25°C	D-70	0.984
Flash point, COC °C	D-92(KSM 2056)	min. 230
Softening point °C	D-36(KSM 2250)	40-60
Ductility, 25°C, 5 cm/min : cm	D-113(KSM 2254)	min. 100
Penetration, 25°C, 100 g, 5 sec	D-5(KSM 2252)	85-100
Solubility in CHCl ₃ : %	D-2042(KSM 2256)	min. 99.0
After thin film oven test,	D-1754(KSM 2258)	
Retained penetration : %	D-5(KSM 2252)	min. 47
Ductility, 25°C, 5 cm/min : cm	D-113(KSM 2254)	min. 75

Table 1, 2와 같은 것을 사용하였다.

2. 1. 2. 카본블랙(CB)

국내 L사 제품(안료용)으로 Table 3과 같은 물성을 지닌 것을 사용하였다.

2. 1. 3. 아스팔트(AS)

국내 Y사 제품으로 Table 4와 같은 물성을 지닌 것을 사용하였다.

2.2. 시료

아스팔트 코팅용 특수 교반기에 상기한 OPC와 0.3-1.5 wt.% 아스팔트를 넣고 약 40분간 교반후 다시 0.5-1.0 wt.% 카본블랙을 첨가한후 20분간 더 교반하여 Table 5와 같이 각 시료를 제작하였다.

2. 3 실험방법

Table 5. Notation of sample

Sample no.	Mixing ratio of several samples.
1	OPC
2	OPC 99.7 wt. % + asphalt 0.3 wt. %
3	OPC 99.4 wt. % + asphalt 0.6 wt. %
4	OPC 99.1 wt. % + asphalt 0.9 wt. %
5	OPC 98.5 wt. % + asphalt 1.5 wt. %
6	OPC 99.5 wt. % + carbon black 0.5 wt. %
7	OPC 99.0 wt. % + carbon black 1.0 wt. %
8	OPC 99.2 wt. % + AS 0.3 wt. % + CB 0.5 wt. %
9	OPC 98.9 wt. % + AS 0.6 wt. % + CB 0.5 wt. %
10	OPC 98.6 wt. % + AS 0.9 wt. % + CB 0.5 wt. %
11	OPC 98.3 wt. % + AS 1.5 wt. % + CB 0.5 wt. %

2. 3. 1. 분말도(Blaine)측정

공기투과 장치에 의한 시멘트의 분말도 시험 방법(KS L5106)에 따라서 측정하였다.

2. 3. 2. 진비중 측정

15g 정도의 시료를 0.1mg 까지 정확히 칭량하여 진밀도 측정기기(미국 micro meritics 제)에 넣고 약 30 분간 진공 펌프로 탈기하여 10 torr 이하로 진공시킨 후 He 가스를 주입하여 시멘트 시료의 참부피를 구하여 진비중을 계산하였다.

2. 3. 3. 물에 대한 접촉각 측정

1.0g 정도의 시멘트 시료 분말을 IR spectropotometer 시료 준비용 몰드에 넣고 600 atm 정도로 수분간 가압하여 직경 1cm 정도의 원형 disk 시료를 제작한 후 접촉각 측정기(SERIAL NO. 20980, ERMAR OPTICAL CO. LTD)에 넣고 주사기를 사용하여 시료표면에 물방울을 점수시킨 후 15 초 이내에 접촉각을 측정하였다.

2. 3. 4. 시멘트 페이스트의 응결시간 측정

시멘트 시료 200g에 물 60g(w/c=0.3)을 넣고 약 5분간 잘비빈후 길모아 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험 방법(KS L 5103)에 따라 측정하였다.

2. 3. 5. 시멘트 페이스트의 초기 수화열

시료 3g, w/c=0.50, 분위기 온도 20°C에서 twin conduction micro calorimeter(TCC-26)를 사용하여 수화 발열 속도를 측정하고, 그것으로부터 24 시간 또는 42 시간 동안 발생하는 열량을 계산하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

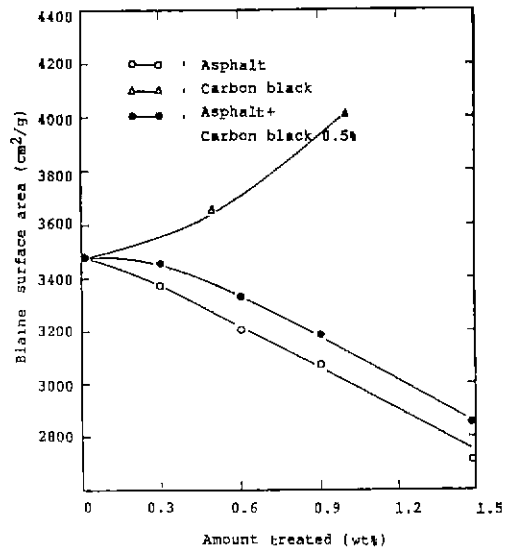


Fig.1. Blaine specific surface area of portland cements treated with asphalt and carbon black.

3. 1. 분말도 변화

분말도가 3465 cm²/g 인 OPC 에 아스팔트 처리량이 0.3 wt. %씩 증가함에 따라서 시료의 분말도는 150cm²/g씩 감소하며, 카본블랙을 0.5 wt. %첨가하면 분말도는 약 200cm²/g 정도 증가되고, 1.0 wt. %첨가하면 600cm²/g 정도 증가되어 나타났다.

한편 보통 포틀랜드 시멘트 중량의 0.3-1.5 wt. %정도 아스팔트를 처리한 시멘트 시료에 카본블랙을 0.5 wt. % 더 첨가한 시멘트의 분말도는 아스팔트 처리량이 0.3 wt. %까지의 OPC와 큰 차이가 없으나, 아스팔트가 그이상 처리되면 아스팔트 처리량이 0.3 wt. %증가함에 따라 분말도는 150cm²/g씩 감소하고, 카본블랙 첨가로 아스팔트만을 처리한 것보다는 전반적으로 100cm²/g 정도 크게 나타남을 Fig.1에서 볼 수 있다.

아스팔트 처리량 증가에 따른 분말도 감소는 시멘트 표면에서 존재하는 아스팔트가 강한 접착력을 나타냄으로 시멘트 입자들 사이에 합체화가 이루어지기 때문이며, 카본블랙 첨가에 따른 분말도 증가는 입자 직경이 20 μm 이상 되는 입자들이 대부분을 차지하는¹¹⁾ 시멘트분말에 30-70 nm 정도의 아주 미세한 카본블랙 입자¹²⁾들이 첨가되어 공극을 메꾸기 때문으로 본다.

3. 2. 시멘트 분말의 진비중 변화

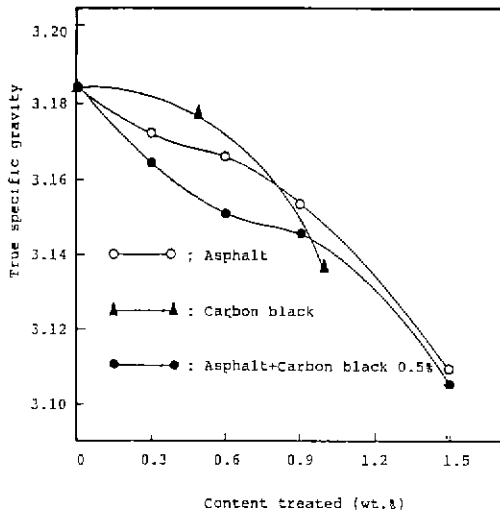


Fig. 2. True specific gravity of portland cements treated with asphalt or carbon black.

비중이 3.184 인 OPC 에 비중이 0.984 밖에 안되는 아스팔트를 0.6 wt. %와 1.5 wt. % 처리한 시멘트 시료의 진 비중은 3.166, 3.112로 각각 나타나며, 카본블랙을 0.5 wt. %와 1.0 wt. % 첨가한 시멘트 시료의 진 비중은 3.180, 3.136으로 각각 감소되는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다.

카본블랙 0.5 wt. %와 아스팔트를 0.3-1.5 wt. % 처리한 시멘트 시료의 진 비중은 아스팔트 단독으로 처리한 시멘트 시료보다 카본블랙 첨가에 의해서 더욱 감소되어 아스팔트를 0.6 wt. % 처리한 시멘트는 3.154, 1.5 wt. % 처리한 것은 3.108로 나타났다.

3. 3. 시멘트 시료 분말의 물에 대한 접촉각

OPC는 물과 접촉하면서 곧바로 흡수되어 접촉각을 측정할 수 없었으나, OPC에 아스팔트를 0.3 wt. % 처리했을 경우 물과의 접촉각은 40° 정도로 상승되며, 특히 아스팔트를 0.6 wt. % 이상 처리하면 거의 90° 정도로 물에 대한 접촉각이 크게 상승되어 나타났다.

한편 카본블랙을 0.5 wt. % 첨가했을 경우에는 OPC와 큰 차이 없이 나타났으나, 1.0 wt. % 첨가했을 때는 18° 정도로 접촉각이 약간 상승되며, OPC에 아스팔트를 0.3, 0.6, 0.9, 1.5 wt. % 각각 처리하고 카본블랙을 0.5 wt. % 첨가한 시멘트 분말의 접촉각은 각각 42°, 70°, 82°, 85°로 급상승되어 나타남을 Fig. 3에서 볼 수 있다.

상기 결과로부터 카본블랙은 시멘트의 흡수력에 크게

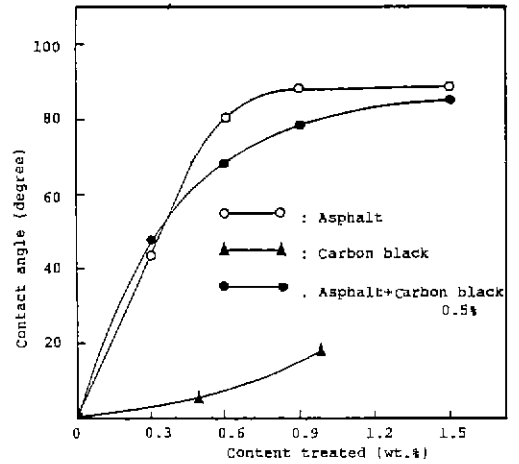


Fig. 3. Contact angle of water against portland cements treated with asphalt and carbon black.

영향을 미치지 않으나, 아스팔트는 강한 발수성으로 시멘트의 흡수력에 강한 영향을 주어 시멘트의 수화반응 속도에 결정적인 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

3. 4. 시멘트 페이스트의 응결시간

OPC에 아스팔트를 처리했을 경우 아스팔트 처리량이

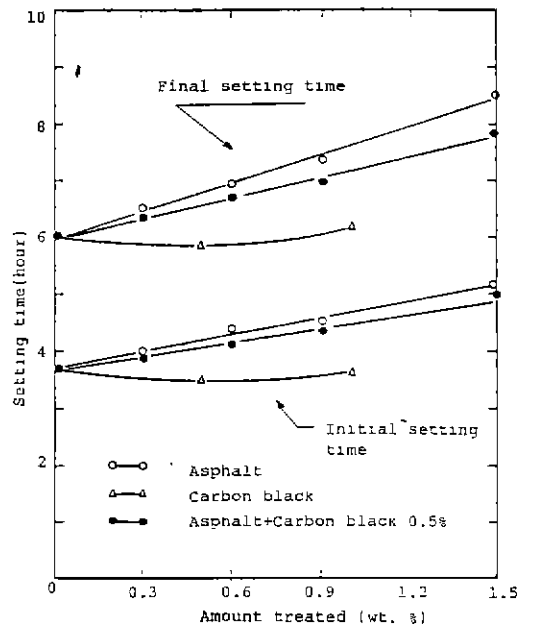


Fig. 4. Setting times of cement pastes (w/c=0.3, 21°C).

0.3 wt. %씩 증가함에 따라서 초결시간은 20 분 정도, 종결시간은 30 분 정도씩 비례적으로 지연되며¹³⁾, 카본블랙을 처리했을 경우에는 오히려 약간씩 빨라지는 것을¹⁴⁾ Fig.4 에서 볼 수 있다. 또한 아스팔트와 카본블랙을 같이 처리했을 경우 아스팔트 처리량이 0.3 wt. %씩 증가함에 따라서 초결시간은 15 분 정도, 종결시간은 20 분씩 비례적으로 지연되는데 이러한 현상은 시멘트 입자에 아스팔트막이 형성되어 있어 시멘트의 수화반응이 방해를 받기 때문으로 본다.

3. 5. 시멘트 페이스트의 초기 수화열 발생 양상

시멘트의 초기 수화 반응 과정을 편의상 Fig.5 와 같이 5 단계로 나누어 고찰해 보고자 한다^{2,17)}

1 단계 : 주로 C_3S , C_2A , 석고의 가수분해 및 수화반응이 일어나는 단계.

2 단계 : 결빙기상 외면적인 변화는 거의 없으나, 실제로는 시멘트 페이스트의 응결현상의 준비가 조용히 일어나고 있는 단계.

3 단계 : 반투수성 막들이 파괴되면서 C_3S 성분들의 수화반응이 다시 촉진되는 단계.

4 단계 : 수화물질의 석출로 미반응 성분들의 수화반응이 저해되어 수화반응 속도가 감소되는 단계.

5 단계 : 완전히 확산이 수화속도를 지배하는 단계.

3. 5. 1. 아스팔트 처리량에 따른 변화

OPC 에 아스팔트를 0.3-1.5 wt. %까지 물리적으로 처리하여 시멘트 입자에 발수성이 강한 아스팔트 피막을 형성시킨 시멘트 페이스트의 수화발열 속도 양상은 1 단계의 반응이 약간씩 길게 나타나는 반면, 수화발열 피크의 높이가 현저히 감소하며, 2 단계인 유도기간이 길어지는 것을 Fig.6 에서 볼 수 있다. 이러한 현상은 시멘트 입자에 발

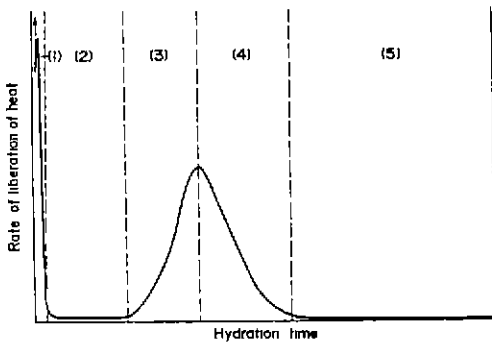


Fig.5. Schematic representation of the different stages of hydration for cement(2).

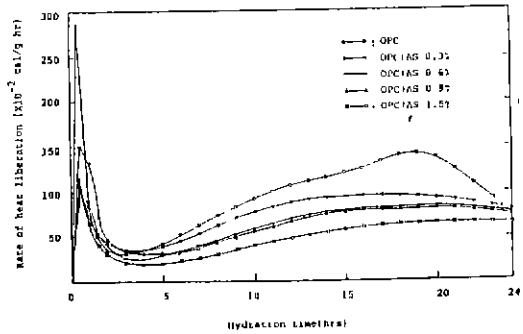


Fig.6. Rate of heat liberation in the hydration of portland cement treated with amounts of asphalt indicated at 20°C, w/c=0.50.

수성이 강한 아스팔트피막이 형성되기 때문에 시멘트 입자로부터 각종 이온들의 용출이 늦어지고 시멘트 입자와 물과의 접촉이 방해되기 때문으로 사료된다.

한편, OPC 페이스트의 24 시간동안 수화발열량은 약 45 cal/g 인데 반하여 아스팔트를 0.3% 0.6% 처리한 페이스트의 수화발열반응은 각각 38 cal/g, 30 cal/g 으로 거의 처리량이 0.3 wt. %씩 증가함에 따라서 수화발열량은 약 8 cal/g 씩 감소하나 아스팔트를 0.9%, 1.5% 처리한 것은 약 28 cal/g, 23 cal/g 으로 그 감소 폭이 현저히 줄어드는 것을 Fig.7 에서 알 수 있다.

이것으로 부터 아스팔트를 0.6 wt. %정도만 처리하면 시멘트 입자에 거의 일정한 면적의 아스팔트 피막을 형성시킬 수 있음을 알 수 있다.

3. 5. 2. 카본블랙 첨가량에 따른 변화

카본블랙을 0.5 wt % 첨가한 것의 수화열 발생 양은

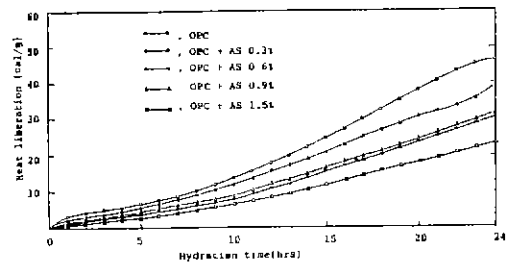


Fig.7. Cumulative heat liberation curves in the hydration of portland cement treated with amounts of asphalt indicated at 20°C, w/c=0.50.

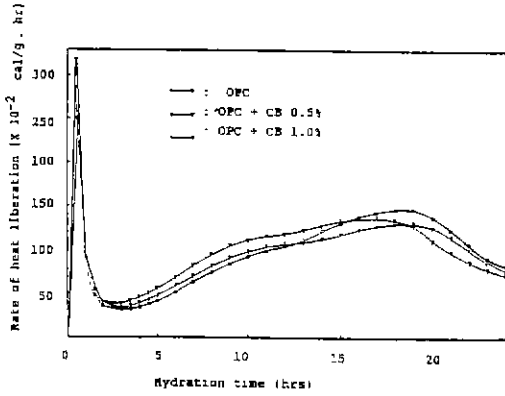


Fig. 8. Rate of heat liberation in the hydration of portland cement with amounts of carbon black indicated at 20°C, w/c=0.50.

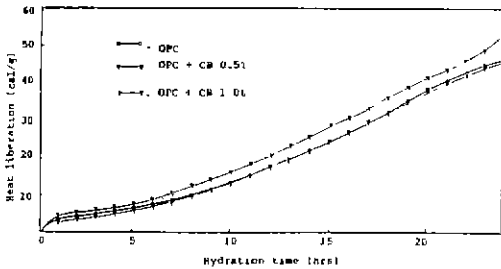


Fig. 9. Cumulative heat liberation curves in the hydration of portland cement treated with amounts of carbon black indicated at 20°C, w/c=0.50.

OPC 페이스트에 비하여 1 과 3 단계에서 높게 나타나고 4 단계에서는 오히려 낮게 나타남을 Fig. 8에서 볼 수 있으며, 24 시간동안의 수화발열량이 OPC 보다 3-8 cal/g 높게 나타남을 Fig. 9에서 볼 수 있다.

이와같이 카본블랙이 시멘트의 초기 수화반응을 촉진시키는 현상은, 카본블랙은 구조상 $=OH$, $-COOH$ 등과 같은 관능기를 갖고 있기¹²⁾ 때문에 이들 관능기와 시멘트 성분중 Ca^{++} 등과 같은 이온들이 착염을 형성하거나^{14,17,18)} 카본블랙 자체가 결정핵 역할을 하여 시멘트 입자로부터 각종이온들의 용출을 촉진하는 동시에 수화물 형성을 돕기^{17,19,20)} 때문으로 사료된다.

한편 카본블랙을 1.0 wt. % 처리한 시멘트 페이스트의 수화발열 속도가 0.5 wt. % 처리한 것보다 오히려 적게 나타나고, 24 시간 수화발열량에서 OPC와 큰 차이가 없이

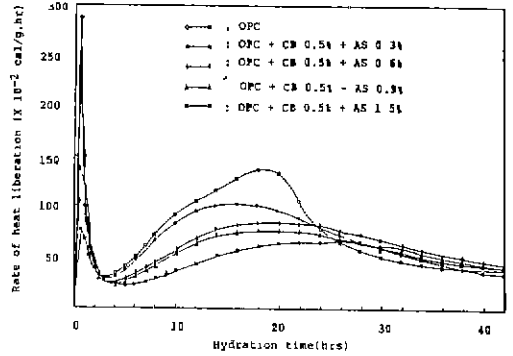


Fig. 10. Rate of heat liberation in the hydration of portland cement with amounts of asphalt and carbon black indicated at 20°C, w/c=0.50.

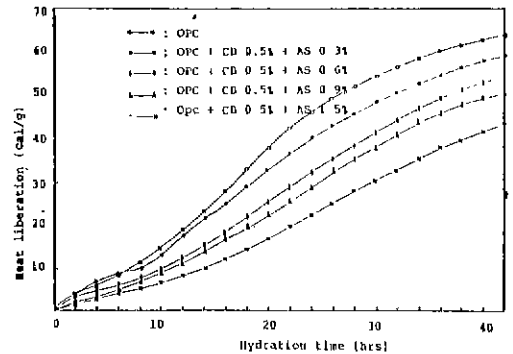


Fig. 11. Cumulative heat liberation curves in the hydration of portland cement treated with amounts of asphalt and carbon indicated at 20°C, w/c=0.50.

나타나는 것은 단위 무게당 시멘트양이 적게 들어갔기 때문으로 고려된다.

3. 5. 3. 아스팔트와 카본블랙을 처리한 시멘트 페이스트의 수화열

OPC에 아스팔트를 0.3-1.5 wt. %씩 각각 처리하고 카본블랙을 0.5 wt. %씩 첨가한 시멘트 페이스트의 42 시간 동안 수화열 발생 양상을 조사해 본 결과 아스팔트만을 처리한 것 보다 1 단계에서만 발열피크가 약간 높았고, 2, 3 단계에서는 큰 차이가 없이 나타났으며, 4 단계인 수화반응 감속기가 완만하면서 길게 나타남을 Fig. 10에 볼 수 있다.

또한 42 시간 동안의 수화발열량도 아스팔트만을 처리한

것과 큰차이 없이 OPC 페이스트가 약 63 cal/g 정도로 나타난 반면, 아스팔트 0.6 wt.%와 카본블랙이 0.5 wt.% 처리된 시멘트는 53 cal/g 정도 열량이 발생됨을 Fig.11에서 볼 수 있다.

이와 같은 현상은 시멘트 입자 표면에 피복되어 있는 아스팔트와 카본블랙은 친화력이 강하여 첨가한 카본블랙의 대부분이 아스팔트에 포착되어 카본블랙 첨가효과가 대부분 상쇄되고, 포착되지 않은 것만이 초기수화반응에 영향을 주기 때문으로 보인다.

4. 결 론

보통 포틀랜드 시멘트에 아스팔트를 0.3-1.5 wt.% 처리하고 카본블랙을 0.5-1.0 wt.%첨가한 시멘트와 시멘트 페이스트의 특성을 조사하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 비중이 3.184 인 보통 포틀랜드 시멘트에 아스팔트 0.6 wt.%와 카본블랙 0.5 wt.%를 처리한 시멘트의 비중은 3.154 가 되었다.

2. 아스팔트를 시멘트 중량에 0.6 wt.%이상 처리한 시멘트의 물에 대한 접촉각은 80 도 이상으로 나타났다.

3. 보통 포틀랜드 시멘트에 아스팔트 처리량이 0.3 wt.%씩 증가함에 따라서 초결시간은 약 20 분정도 증결시간은 30 분 정도씩 지연되었으나, 카본블랙의 첨가는 시멘트 응결시간에 큰영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

4. 보통 포틀랜드 시멘트에 아스팔트를 처리하면 물과 접수 직후에 나타나는 발열속도가 현저히 줄고 유도기간이 길어지며 감속기가 완만하게 저하되는 반면, 카본블랙을 처리하면 초기 1, 3 단계 수화반응이 약간씩 촉진되는 것으로 나타났다.

5. 보통 포틀랜드 시멘트에 아스팔트 0.6 wt.%와 카본블랙 0.5 wt.%처리한 시멘트 페이스트의 42 시간동안의 수화발열량은 63 cal/g으로 보통 포틀랜드 시멘트보다 10 cal/g 정도 낮게 나타났다.

REFERENCES

1. M. R. Rixom, "Chemical Admixtures for Concrete", London, E & F. N. Spon LTD. (1978).
2. S. N. Ghosh, "Advances in Cement Technology",

Pergamon Press (1983).

3. U. K. Patent No. 1434924 (1976).
4. U. K. Patent No. 404787 (1970).
5. U. K. Patent No. 140022 (1973).
6. U. K. Patent No. 505357 (1939).
7. U. K. Patent No. 1216437 (1970)
8. 홍원표, 정수영, 조현영, "Asphalt 와 Carbon Black 으로 처리된 수밀성 포틀랜드 시멘트와 그 콘크리트의 특성", 대한건축학회 논문집, 1 (2) 통권 3, 호 pp. 83-90 (1985).
9. 홍원표, 황의환, 조현영, "Asphalt 와 Carbon Balck 을 처리한 Type I, II, V 시멘트의 몰탈 및 콘크리트 특성", 충남대학교 산업기술연구소 논문집, 2, (2), Dec. (1987).
10. 황의환, 황선래, 홍원표, 조현영, "중·저준위 방사성 폐기물 처분용기용 보강콘크리트의 특성", 한국요업학회지, 25, (5), pp. 455-464 (1988).
11. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", Chemical Publishing Company, Inc, London, (1970).
12. 카-보시브라크協會編, "카-보시브라크便覽", 圖書出版社, pp. 156-264 (1971).
13. 김무한, 홍원표, 황의환, 조현영, "아스팔트로 처리된 포틀랜드 시멘트를 사용한 시멘트 페이스트 및 몰탈의 물리적 특성", 대한 건축학회 학술발표논문집, 6 (2) 통권 12 호, pp. 539-542 (1986).
14. 홍원표, 황의환, 조현영, "Carbon Black 이 시멘트 Paste 및 Mortar 의 물리적 특성에 미치는 영향", 충남대학교 산업기술연구소 논문집, 1 (2), pp. 1-7(1986).
15. Satish Chandra, Per Flodin, "Interactions of Polymers and Organic Admixtures on Portland Cement Hydration", Cement and Concrete Research, 17, pp. 875-890 (1987).
16. J. D. Birchall, A. J. Howard, "Some General Considerations of a Membrane/Osmosis Model for Portland Cement Hydration", 10, pp. 145-155 (1980).
17. 内川浩, "混合セメントのおよび" 構造形成 に及ぼす混合材の効果(その2), セメント-コンクリート, No. 484, June. (1987).

18. V. Lorprayoon and D. R. Rossington, "Early Hydration of Cement Constituents with Organic Admixtures", *Cement and Concrete Research*, **11**, pp. 267-277 (1981).
19. 青木繁樹, 岡昭任, 荒井康夫, 高爐水砕スラグの水和におよぼすの刺激剤の作用", *Gypsum & Lime*, No. 181, pp. 22-28 (1982).
20. N. B. Singh, (Smt) S. Prabha Singh and A. K. Singh, "Effect of Lactic Acid on the Hydration of Portland Cement", *Cement and Concrete Research* **16**, pp. 545-553 (1986).