

$C_2S-C_4A_3\bar{S}-CS$ 3성분계 시멘트의 수화에 미치는 Potassium Oxalate 첨가의 영향

강승규 · 최상홀*

한라시멘트 기술연구소

*한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1998년 2월 13일 접수)

The Effect of Potassium Oxalate on Hydration of Cement with the Ternary System of $C_2S-C_4A_3\bar{S}-CS$

S. G. Kang and S. H. Choi*

Halla Cement Research and Development Center

*Department of Inorganic Materials Engineering Hanyang University

(Received February 13, 1998)

요 약

저온 소성 시멘트용 클린커의 수화를 촉진시키기 위한 방법을 찾기 위해 $\beta-C_2S$ 와 $C_4A_3\bar{S}$ 를 각각 독립적으로 합성하여 수화시 그 계의 반응속진을 위하여 potassium oxalate를 첨가하였다. 첨가된 potassium oxalate는 수화시 용액내에서 칼슘이온의 농도를 감소시키면서 계속적인 수화의 진행을 활발하게 하였다. 그 결과를 토대로하여 위 두 광물이 공존하는 클린커를 1300°C에서 합성하여 수화시 potassium oxalate를 첨가한 후 수화거동을 살펴보았다. 수화 초기에는 에트린자이트의 생성을 촉진시켰으며, 수화일이 지날수록 C-S-H의 형성속도를 가속시켜 주어 높은 강도를 나타내었다.

ABSTRACT

$\beta-C_2S$ and $C_4A_3\bar{S}$ were synthesized separately and potassium oxalate was added to each system. The additive caused calcium ions in solution to decrease at early time in hydration and promoted hydration reaction. And then clinker which is mainly composed of $\beta-C_2S$ and $C_4A_3\bar{S}$ was synthesized at 1300°C. After adding potassium oxalate to it, behavior of hydration was observed. It showed that the additive promoted ettringite formation at early time and C-S-H formation as time went on.

Key words : $\beta-C_2S$, $C_4A_3\bar{S}$, Potassium oxalate, Ettringite, C-S-H

1. 서 론

$C_2S-C_4A_3\bar{S}-CS$ 계는 비포틀랜드계 벨라이트 시멘트 성분으로서 시멘트를 구성하는 광물들의 구성비나 종류 등을 변화시켜 제조 공정상에서는 클린커 제조에 필요한 소성온도를 낮출 수가 있고, 사용되는 석회석의 양을 감소시키며^{1,2)} 소성온도가 낮아 용액생성이 많지 않기 때문에 분쇄성이 좋은 것으로 알려져 있다.³⁾ 또한 시멘트 특성면에서는 초기의 높은 강도를 얻을 수 있으며,^{4,5)} 벨라이트의 함량에 따라 저발열, 후기강도의 증진, 고내구성 등을 기대할 수 있다.^{6,8)} 이 시멘트는 포틀랜드시멘트에서 초기 응결과 경화를 나타내는 역할을 하는 C_3S

를 없애고 낮은 CaO 함량을 필요로 하면서도 초기의 응결과 경화를 발현할 수 있는 활성이 크고 반응성이 좋은 $C_4A_3\bar{S}$ 를 시멘트 조성중에 생성시켜 기존의 시멘트 조성을 변형시킨 것이다.¹⁻³⁾

이 시멘트의 수화 및 강도 발현기구는 초기에는 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화에 의한 에트린자이트의 생성으로 설명되고 수화가 진행될수록 C_2S 의 수화로 인해 생성되는 CH와 C-S-H에 의한 강도 증진으로 설명되어져 있다. 그러나 modified belite cement에 관련된 시멘트의 대부분은 $C_4A_3\bar{S}$ 를 주체로 한 시멘트의 팽창성과 제조 방법에 대한 이해를 증진시키는데 목적이 있었으며, 그 수화물인 에트린자이트의 생성시기와 생성량에 관심을 보였다.

이러한 종류의 시멘트는 수화초기에 에트린자이트의 생성으로 상당한 강도를 발현하지만, C_2S 의 수화시기가 늦어 강도발현이 둔화되는 현상을 보이므로 본 연구에서는 이 시멘트의 초기 수화시 에트린자이트의 생성이 완료되는 수화 3일에서 7일 시점후부터 이 계의 취약점인 중장기 강도 개선의 가능성을 찾기 위한 방법의 하나로, 후기강도에 영향을 미치는 C_2S 의 수화를 촉진시키며, 동시에 초기강도에 영향을 미치는 $C_4A_3\bar{S}$ 에도 효과를 줄 수 있는 첨가제로 potassium oxalate($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$)를 선택하여 각각 첨가제 하에서 어떠한 수화특성을 보이는지에 관해 알아보았다. 이를 위해 먼저 각각의 상에 대해 시험한 후에 그 결과를 바탕으로 하여 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ 의 4성분을 출발원료로하여 제조된 시멘트에 그 첨가제를 재적용하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. C_2S 의 수화

C_2S 는 시약 급의 SiO_2 , $CaCO_3$ 를 혼합하여 하소하고, 안정화제로 알려진 산화물중 borax($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)를 선택^{9,10)}하여 3 wt% 첨가하여 1400°C에서 소성하여 합성하였다. 합성된 C_2S 를 분쇄하여 첨가제를 넣지 않은 plain, 반응촉진제로써 potassium oxalate(이하 PO로 약함)를 C_2S 에 대하여 2 wt% 첨가한 것과 0.1M(0.92 wt%) 용액으로 만들어 첨가한것등 3종의 시료를 선택하여 수화실험을 하였다. 첨가된 PO는 옥살라트($C_2O_4^{2-}$)라는 두자리 리간드를 포함하는 첨가제로써 금속이온과 결합하여 착물을 형성하는 성질을 보이므로 수화용액중 칼슘이온과 결합하여 용액중 그 이온농도를 낮추어 줄 것으로 예상된다.

또 물 비를 10으로하여 수화용액을 수화일 벨로 얻어 그 용액 내에 존재하는 칼슘이온 농도를 ARL 3410기종의 ICP(inductively coupled plasma spectrometry)를 사용하여 분석하였다.

2.2. $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화

$C_4A_3\bar{S}$ 는 시약 급의 Al_2O_3 , $CaCO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 사용, 혼합하여 하소하고 1320°C에서 1시간 소성하여 얻었다.¹¹⁾ 시료는 2.1 항과 같은 방법으로 3가지 형태를 취하였고, 수화시 $CaSO_4/C_4A_3\bar{S}$ 의 비를 물 비로 2로하여 천연무수석고를 첨가하여 주었다. 수화물의 특성을 XRD, SEM으로 관찰하였고, 물비를 10으로하여 수화일에 따른 수화용액을 취하여 습식 화학분석법(EDTA 적정법)에 의해 칼슘이온 농도를 측정하였다.

2.3. $C_2S-C_4A_3\bar{S}-C\bar{S}$ 의 수화

초기 강도발현과 후기 강도가 우수한 저온 소성 클린커의 합성을 위해 클린커의 목적 광물을 $C_4A_3\bar{S}$ 와 C_2S 가 wt%로 1:1이 되도록 설정하여 시약 급의 $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 목적 조성에 맞도록 조합한 후 혼합하여 1000°C에서 하소후 소결하였다. 이때 C_2S 의 안정화제로 borax를 3 wt% 첨가하였다. 이 계의 소성온도는 1250-1300°C의 범위를 갖는 것으로 알려져 있는데¹²⁾ 본 실험에서는 1300°C를 소성온도로 선택하여 1시간 동안 소성하였다. 합성된 클린커는 XRD로 분석하였고 내부표준법에 의한 정량분석법^{13,14)}으로 구성광물들의 구성비를 구하였다. 이때 사용된 내부표준물질은 $\alpha-Al_2O_3$ 로 클린커 광물에 대해 0%, 30%, 60%, 90%로 중량비를 변화시켜 가면서 구해진 회절 강도비로 구성비를 계산하였다.

합성된 클린커를 미분쇄하여 여기에 물 비로 $CaSO_4/C_4A_3\bar{S}=3$ 이 되도록 석고를 첨가한 후 혼합하였다. 이때 첨가된 석고의 양은 $C_4A_3\bar{S}$ 와 반응하는 석고의 이론적인 물 비는 2이나^{15,16)} 이후에 석고가 이계의 수화로 인해 발생하는 CH와 AH₃와 결합하여 다시 에트린자이트를 생성시키는 반응¹⁷⁾을 고려하여 2몰 이상을 혼합하였다. 제조된 시멘트에 PO를 각각 wt%로 0%, 1%, 1.5%, 2%로 하여 첨가하였다. 물 비를 0.5로하여 제령 1, 3, 7, 14, 28일간 양생시켰다. 제조된 시멘트의 초기 미소 수화열을 측정하였고, 수화물들은 XRD, SEM 등으로 분석하고 경화체의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. C_2S 의 수화반응

1400°C에서 소성된 클린커는 $\beta-C_2S$ (Fig. 1)로 이루어져 있으며, 수화 3일, 14일에 대하여 생성된 수화물의 XRD 관찰 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 수화 3일에서 PO가 첨가된 시편에서는 C-S-H의 피크가 미소하게 나

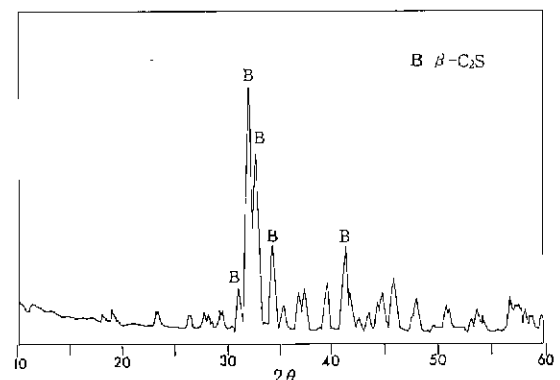


Fig. 1. XRD pattern of $\beta-C_2S$ synthesized at 1400°C.

타나고 있는 것으로 보아 첨가제가 C₂S의 수화를 촉진시킨 것으로 보여진다. 수화 14일에서도 plain보다 PO가 첨가된 시편에서 C-S-H가 지속적으로 발달하고 있

음을 알 수 있다. 그러나 수화 14일에서 CH는 발견되지 않았다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 수화 3일의 수화층 표면은 다공성의 수화물들이 분포하는데, 이것은 첨가

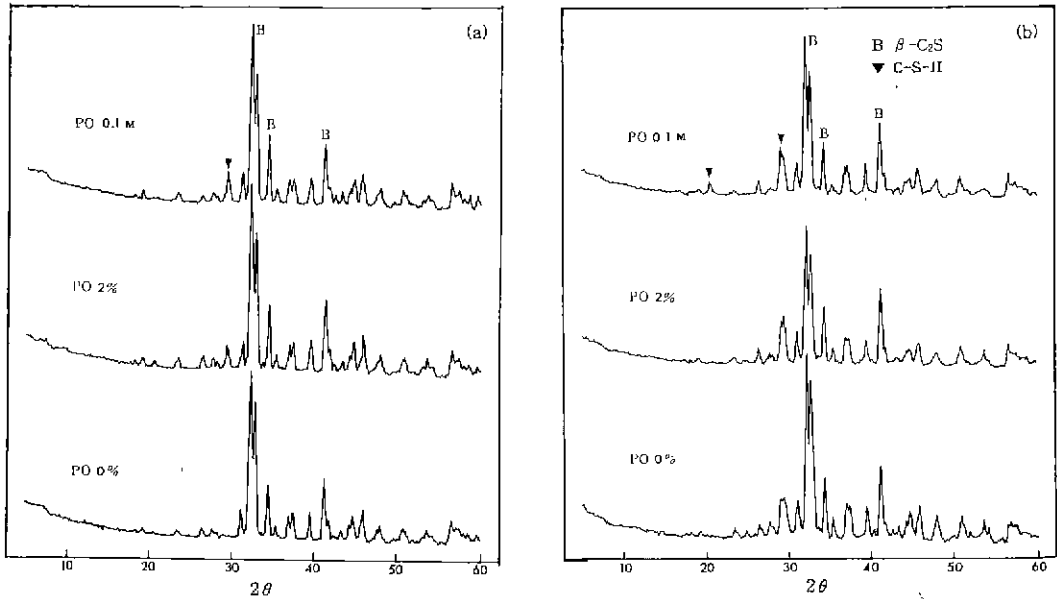


Fig. 2. XRD patterns of hydrates cured for (a) 3 days and (b) 14 days.

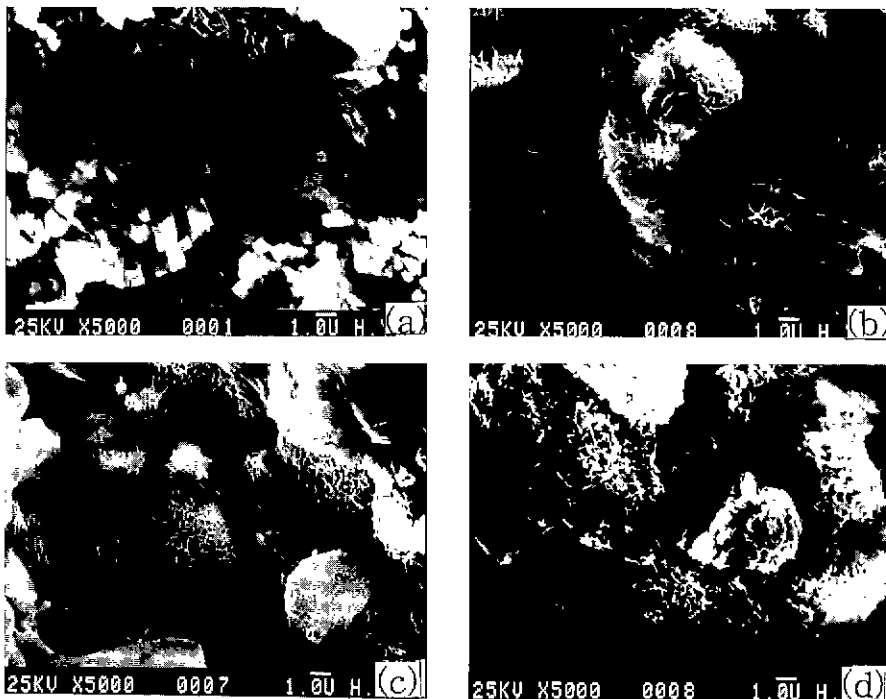


Fig. 3. SEM photographs of hydrates with the additive and curing time. (a) potassium oxalate 0%, 3 days, (b) potassium oxalate 0%, 14 days, (c) potassium oxalate 0.1M, 3 days and (d) potassium oxalate 0.1M, 14 days.

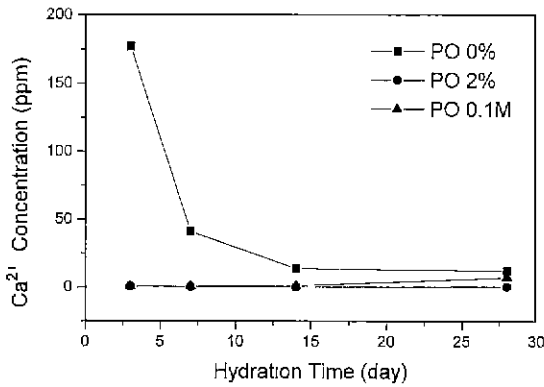


Fig. 4. Ca²⁺ concentration in hydrating solution of C₂S.

제가 칼슘이온을 킴플렉스시켜서 용액내의 칼슘이온의 농도가 낮아지고 따라서 초기 수화층에 Ca/Si가 낮은 치밀하지 않은 표면구조가 발달되어 나타난 것이라 보이며, 이것은 첨가제가 초기수화 속도를 증가시킨 것으로 보인다.

Fig. 4는 물/고체의 비율 10으로하여 측정된 용액내의 Ca²⁺ 농도를 수화일에 따라 나타낸 것이다. 수화 3일에서 용액내의 칼슘이온의 농도는 PO가 첨가된 경우에 현저하게 낮은 농도값을 가지게 됨을 알 수 있다. 초기에는 앞서 예상한 바와 같이 첨가된 PO에 포함된 옥살라트와 반응하여 용액중에 칼슘이온은 착물로 형성되어²⁸⁾ 감소하고, 그 결과 계속적으로 수화가 진행되면서 칼슘이온이 초기 수화물 층에 과량으로 재흡착될 때 생성되는 치밀한 구조를 막아주어 그 수화 표면은 permeability가 증가하고, 이온들의 이동이 쉽도록 해주어 계속적으로 수화반응이 가속화해주는 역할을 하는 것으로 생각된다. 그러한 효과는 수화 7일까지 이어지며 14일 이후부터는 용액내의 칼슘이온의 농도는 모든 시편에서 비슷한 값을 가지게 된다. 이것은 앞선 XRD와 전자현미경에 의한 관찰과 잘 일치하고 있다.

3.2. C₄A₃S̄의 수화반응

합성된 클린커는 1300°C의 온도에서 다른 중간상의 생성없이 C₄A₃S̄만으로 합성되었다(Fig. 5). 수화 제령 1일의 XRD 관찰결과 PO가 첨가되었을 때, 에트린자이트의 초기 생성이 향상되었음을 알 수 있다(Fig. 6). 수화일이 3일, 7일로 이어지면서 석고의 뚜렷한 소비로 에트린자이트의 생성은 많아진다. Fig. 7은 수화 1일과 3일에서 수화물의 파단면을 관찰한것으로, PO가 첨가된 시편이 에트린자이트가 더 활발하게 생성되었음을 보여주고 있다.

C₄A₃S̄는 미반응 입자의 용해를 동반하는 액상에서 예
요업학회지

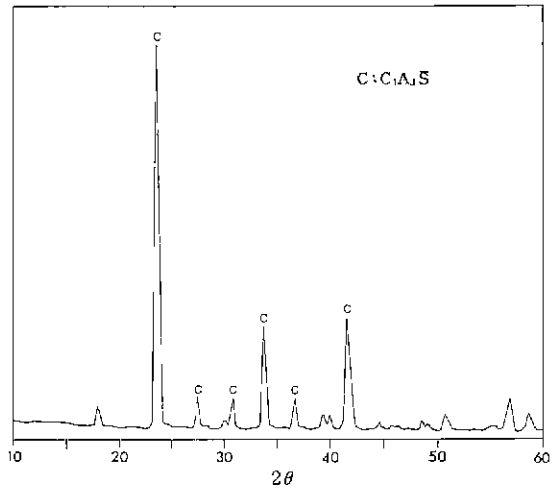


Fig. 5. XRD pattern of C₄A₃S̄ synthesized at 1320°C.

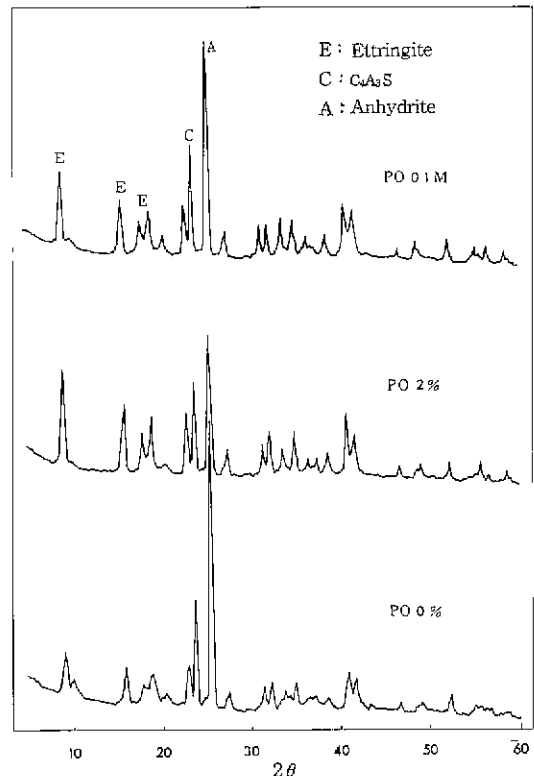


Fig. 6. XRD patterns of hydrates cured for 1 days.

트린자이트를 석출하는 형식을 취해가고, 생성된 수화물 결정은 미반응 입자 외부에 크게 나타나게 된다. 입자의 용해에 수반한 입자 외부의 액상에서 정출하는 수화물은 미수화 입자와 액상의 감소에 따른 공극에 석출하기 때문에 팽창효과는 일어나지 않는다. 용해된 이온중 과량

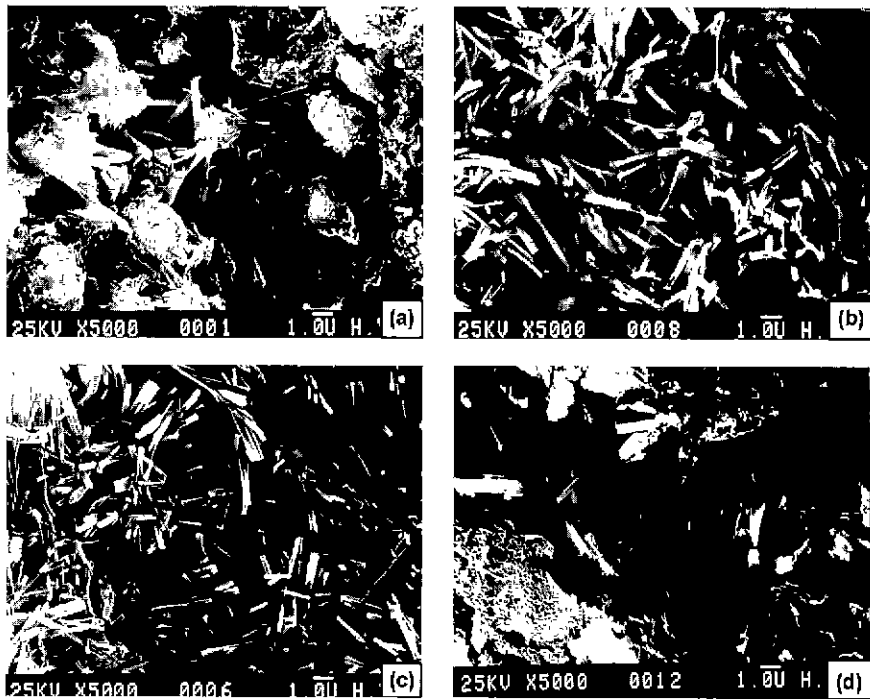


Fig. 7. SEM photographs of hydrates with the additive and curing time. (a) potassium oxalate 0%, 1 days, (b) potassium oxalate 0%, 3 days, (c) potassium oxalate 0.1M, 1 days and (d) potassium oxalate 0.1M, 3 days.

존재하는 칼슘이온이 미반응층에 흡수되면 입자 표면에 코팅을 형성하고 그리하면 계속적인 이온들이 용해되기 힘들어진다. 따라서 그러한 칼슘이온을 감소시켜 줄 필요가 있는데 첨가제가 그러한 역할을 하여 주었다.

Fig. 8은 칼슘이온의 양을 습식(EDTA 적정법)으로 정량한 것이다. 수화용액중의 칼슘이온을 분석해 보면 수화 12시간의 용액 내에서 PO가 첨가된 시편에서의 농도가 plain에서 보다 낮은 값을 가지며 수화 1일에서도 그러한 경향은 이어지고 3일이 되면 용액내의 이온의

양은 거의 같아지게 된다.

3.3. C₂S-C₄A₃S̄-CS̄의 수화반응

1300°C에서 소성된 클린커는 안정화된 β-C₂S, C₄A₃S̄, C₃A가 생성되었음을 Fig. 9의 XRD 분석결과 알 수 있었다. Table 1은 클린커내에 생성된 각 광물의 양을 내부 표준법에 의한 정량분석의 결과를 나타낸 것으로, C₂S와 C₄A₃S̄가 1:1에 가깝게 생성되었다.

Fig. 10은 초기 수화반응 속도를 관찰하기 위해 48시

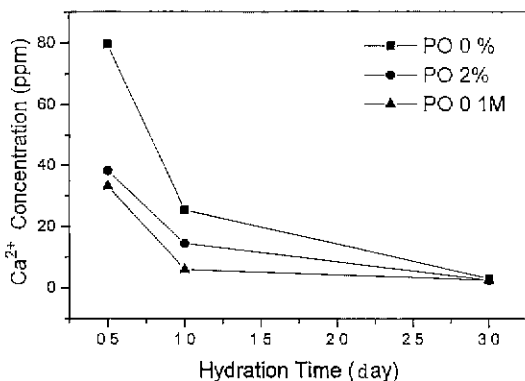


Fig. 8. Ca²⁺ concentration in hydrating solution of C₄A₃S̄.

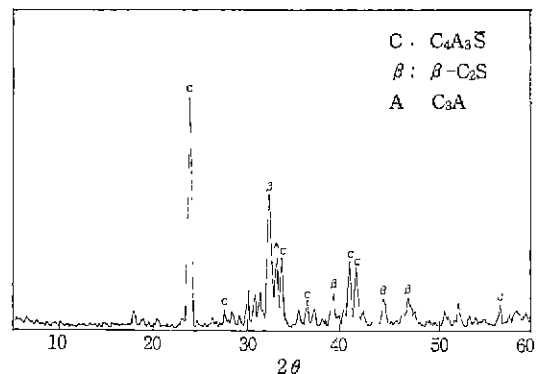


Fig. 9. XRD pattern of modified belite clinker synthesized at 1300°C.

Table 1. The Phases Content of Clinker by X-Ray Diffraction Method

Clinker phase	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄	C ₃ A and unreacted material
wt%	45	47	8

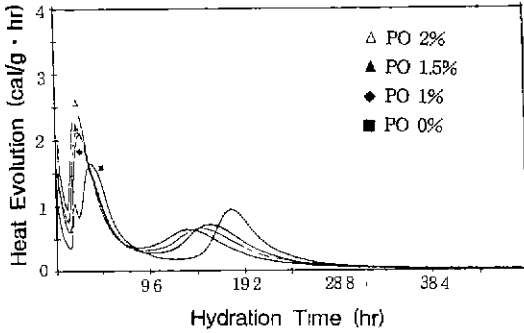
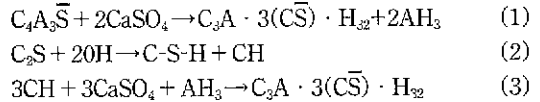


Fig. 10. Hydration heat evolution curve for 48 hours.

간까지의 수화발열 반응의 결과로써 에트린자이트의 생성 때문에 발생하는 초기의 발열은 PO가 2% 첨가된 시편의 경우가 다른 시편의 경우보다 빨라서 약 2시간 30분 후부터 나타나기 시작하였으며, 48시간까지의 발

열량은 첨가량이 많을수록 비례적으로 증가된 것으로 보아 첨가된 PO는 초기 에트린자이트의 생성을 활발하도록 하였음을 알 수 있다. 수화 초기에는 앞선 미소 수화발열을 통해서 보았듯이 수화물로서 에트린자이트가 지배적으로 나타나며 (Fig. 11), 초기 강도를 발현하는데 중요한 역할을 한다. 수화 3일의 경화체중에는 미반응된 C₄A₃S̄는 없고, C₄A₃S̄와 반응하고 남은 석고가 존재하였다. 수화 7일에서 C₂S의 수화물인 C-S-H는 PO가 2%, 1.5% 첨가된 경화체에서 관찰되었다. 수화 14, 28일에서는 모든 시편에서 C-S-H가 관찰되었다. 또한 석고는 수화일이 지날수록 그 양이 감소되는데 이는 C₂S의 수화로 인해 생성되는 CH상과 AH₃와 반응하여 에트린자이트가 생성되기 때문으로 생각된다. 이 관찰 결과는 다음과 같이 수화반응식과 일치하고 있음을 알 수 있다.



이 수화 반응식에서 (1)의 반응은 매우 빠르게 일어나는 반면 (2), (3)의 반응은 그 시기에 있어 (1)과 차이가 있다. 그러므로 이 시멘트의 최종 강도를 높이기 위해서는 (2)식의 속도를 가속시킬 방법이 필요한데, 첨가된

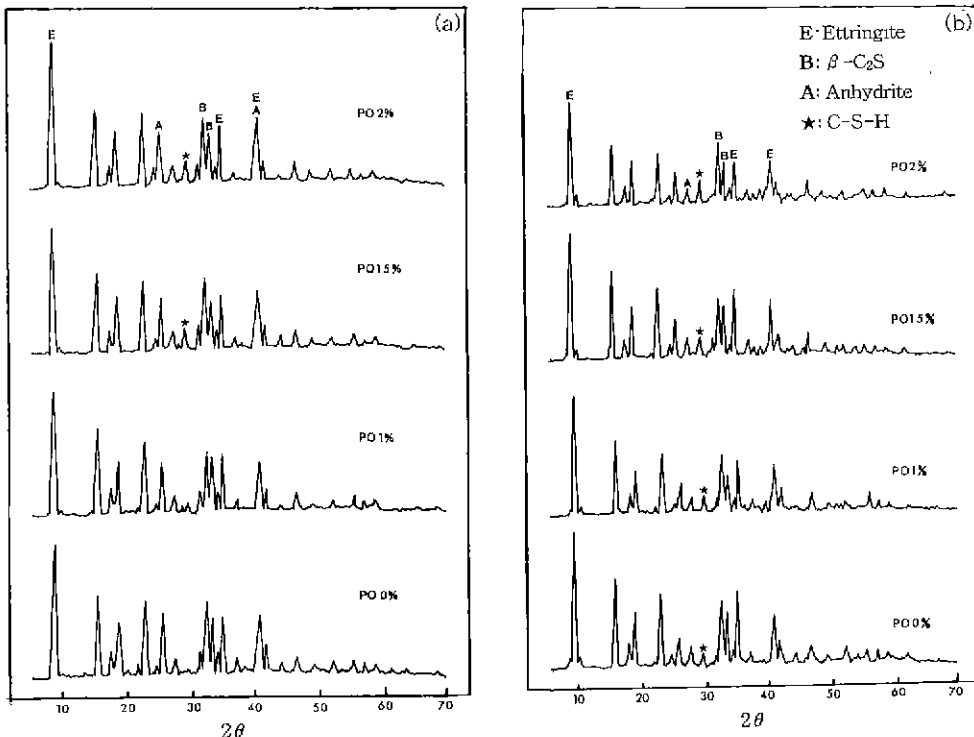


Fig. 11. XRD patterns of hydrates cured for (a) 7 days and (b) 28 days.

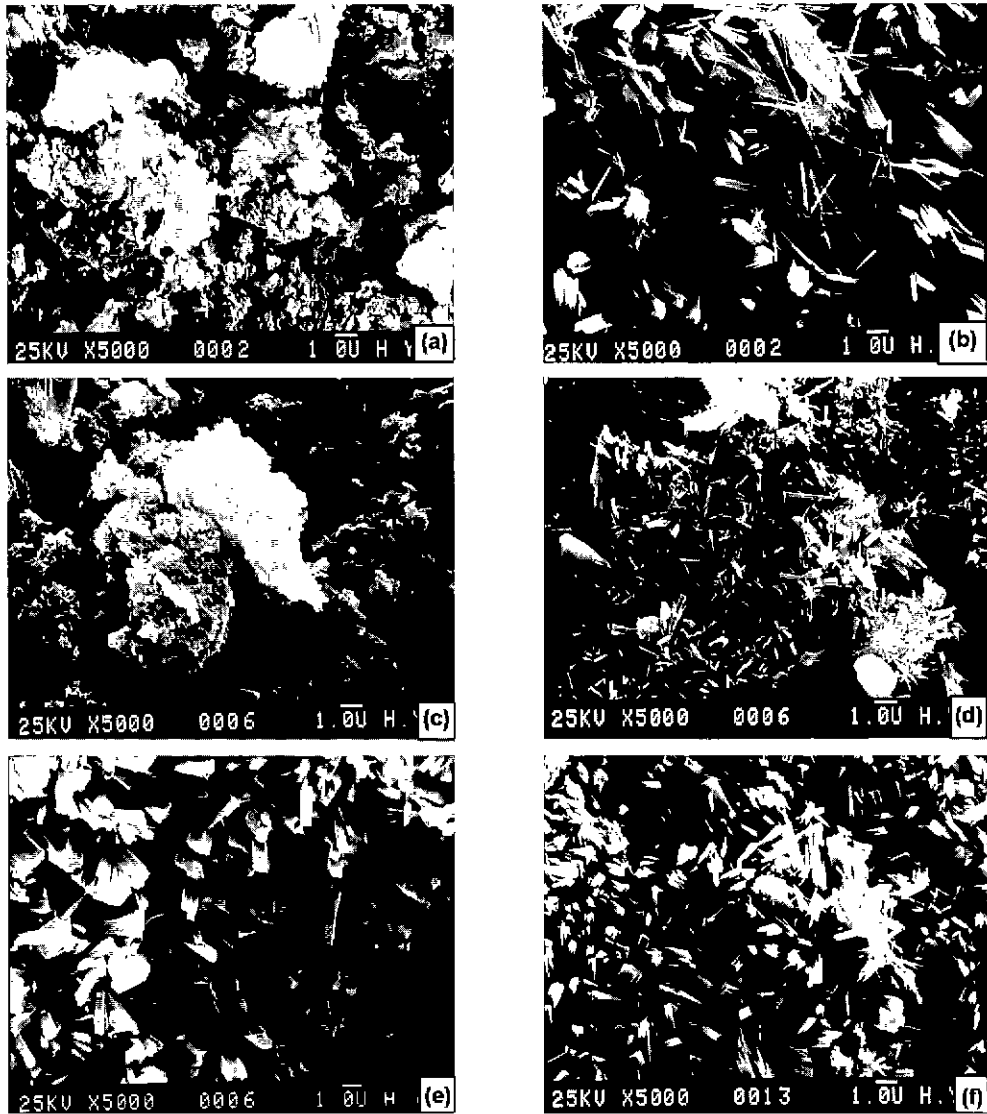


Fig. 12. SEM photographs of hydrates with the additive and curing time. (a) 3 days, (b) 7 days and (c) 28 days under the addition of potassium oxalate 0% and (d) 3 days, (e) 7 days and (f) 28 days under the addition of potassium oxalate 2%.

PO가 바로 이러한 역할을 하여 주고 있다. 이는 경화체의 조직에 있어서 초기에 형성되는 수화물인 에트린자이트의 형상, 크기도 중요하지만 (2)의 반응에 의해 형성되는 수화물의 시기 및 경화체중에서의 분포가 결론적으로 어떠한 미세구조를 가지는가가 중요하기 때문이다. (2) 식에서 CH상의 생성은 수화물의 XRD 관찰에서 나타나지 않는데 이것은 CH상이 지속적으로 존재하는 것이 아니라 중간적인 존재로서 AH₃상과 곧 반응하여 (3)의 반응식과 같은 반응을 나타내는 것이라 보여진다.³⁵⁾ Fig. 12는 경화체의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 것으로

수화물들의 경화체중의 치밀해진 공간적 분포를 보여주고 있다.

수화 3일에서는 에트린자이트가 형성된 양상을 볼 수 있으며, 수화 7일과 14일, 28일로 재령일이 증가하면서 형성된 에트린자이트는 침상과 막대형의 형상을 가지며 발견하고 있고, C₂S의 수화물은 특별한 모양을 띠지 않는 덩어리 형태가 후기에서 대부분을 이루고 있었다. 그 수화물들이 공극으로 확산되어 페이스트는 전체적으로 치밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

치밀한 구조는 경화체의 압축강도 측정 결과(Fig. 13)

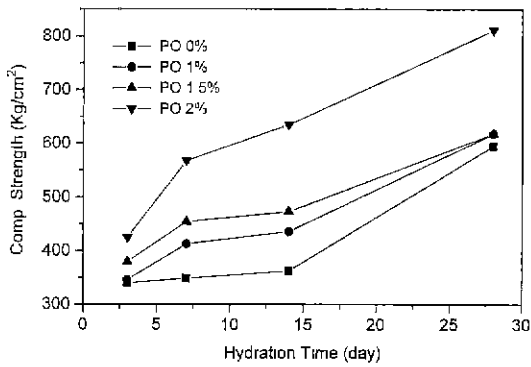


Fig. 13. Compressive strength of hardened pastes with variation of hydration time.

에서도 나타난다. 수화 3일에서의 측정된 압축강도는 PO가 2%의 시편에 대해서 가장 높고 1.5%, 1%, 0%의 순으로 나타난다. 이러한 경향은 수화 7일에서도 계속 나타나며 그 후 수화 14일에서 2%시편의 강도는 지속적으로 일정한 비율로 증가하고 있으며, 1.5%, 1%도 미소하게 증가하고 있다. PO가 2% 첨가된 시편에서는 14일 강도가 618 kg/cm², 28일에서 811 kg/cm²이라는 높은 강도의 값을 나타낸다. 이는 PO가 2% 첨가된 시편에서 재령 7일 이후부터 생성된 C-S-H가 에트링자이트와 함께 치밀한 수화물들을 형성하여 고강도를 발현할 수 있었음을 알 수 있다.

4. 결 론

C₂S와 C₄A₃S̄의 각각에 대한 수화 및 그 광물들이 공존하는 클린커의 수화시, 첨가제 PO가 수화에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Borax를 첨가하여 1300°C에서 1시간 소성하여 β-C₂S와 C₄A₃S̄ 및 소량의 C₄A가 존재하는 modified belite cement 조성의 클린커를 얻을 수 있었다.

2. 수화시 첨가시켜준 PO는 초기에 에트링자이트의 빠른 생성을 유도하였다. 또, 수화용액 내에서 칼슘이온을 감소시켜 C₂S의 수화물 표면은 다공성 구조를 갖는 수화물을 형성하도록 하여 계속되는 내부의 미반응물이 수화하는데 필요한 원활한 물질 이동으로 수화 증기부터는 C₂S의 수화를 촉진시켰다.

3. PO가 2% 첨가된 시멘트는 초기에 형성된 에트링자이트와 수화 7일 이후 형성된 C-S-H로 전체적으로 치밀한 경화체 구조를 형성하여 지속적인 강도증진을 보이며, 수화 28일에서는 811 kg/cm²의 높은 강도를 보였다.

4. C₂S-C₄A₃S̄의 클린커에 적절한 양의 석고를 혼합하고, 여기에 두 광물에 동시에 적용될 수 있는 반응촉진제를 선

택하면, 증기의 강도 분화 현상없이 지속적으로 강도가 증가되는 고강도의 시멘트를 얻을 수 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. P. K. Mehta, "Investigation on Energy Saving Cement," *World Cement Technology*, **9**(4), 144-160 (1980).
2. H. Uchikawa, "Present Problem in Cement Manufacturing," *9th Inter. Cong. Chem. Cement*, **VII**, 23-57 (1992).
3. K. Ikeda, "Cement Along the Join C₄A₃S̄-C₂S," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 31-36 (1986).
4. G. Sudoh and T. Ohata, "High Strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ System and Its Application," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **3**, 152-157 (1986).
5. Deng Jun-An and Ge Wen-Min, "Sulfoaluminate Cement Series," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **4**, 381-386 (1986).
6. S. Nagaoka, T. Kuroda and M. Mizukoshi, "Fundamental Studies of Concrete with Belite Type Portland Cement," *JCA Proceeding of Cement and Concrete*, **47**, 154-159 (1993).
7. A. K. Chatterjee, "High Belite Cement-Present Status and Future Technological Options," *Cem and Conc. Res.*, **26**(8), 1213-1225 (1996).
8. K. Yoshida and T. Takahashi, "Belite Cement," *Cement and Concrete*, No. 548, 29-35 (1992).
9. N. Surendra, P. Ghosh and Rao Bhaskara, "The Chemistry of Dicalcium Silicate Material," *J. Mat. Sci.*, **14**, 1554-1556 (1979).
10. G. K. Molr and F. P. Glasscrn, "Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clinker Process," *9th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, 125-152 (1992).
11. Zhang Plexing, Chen Yimin and Shi Liping, "The Crystal Structure of C₄A₃S̄," *9th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, 201-208 (1992).
12. C. B. Kim, K. S. Han and S. H. Choi, "Synthesis and Hydration of Modified Belite Cement Clinker," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(2), 195-200 (1990).
13. Ron Jenkins and R. W. Gould, Dale Gedcke, "Quantitative X-ray Spectrometry," Marcel Dekker Inc. (1992).
14. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction Quantitative Analysis," Addison Welsey Press, 2nd Ed. (1988).
15. M. D. Cohen, "Theories of Expansion in Sulfoaluminate-Type Expansive Cements," *Cem. and Conc. Res.*, **13**, 809-818 (1983).
16. J. Havlica and S. Sahu, "Mechanism of Ettringite and Monosulphate Formation," *Cem. and Conc. Res.*, **22**, 671-677 (1992).
17. Mario Collepardi and Renato Turriziani, "The Paste Hydration of 4CaO · 3Al₂O₃ · SO₃ in Presence of Calcium Sulphate, Tricalcium Silicate and Dicalcium Silicate," *Cem. and Conc. Res.*, **2**, 213-223 (1972).
18. R. Trettin and G. Oliev, "Very Early Hydration of Dicalcium Silicate-Polymorphs," *Cem. and Conc. Res.*, **21**, 757-764 (1991).