

Effect of Limestone Powder on Hydration of $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ System

Jong-Kyu Lee[†], Yong-Sik Chu, and Hun Song

Green Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received October 7, 2011; Revised October 26, 2011; Accepted November 25, 2011)

$C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 계의 수화반응에 미치는 석회석 미분말의 영향

이종규[†] · 추용식 · 송 훈

한국세라믹기술원 그린세라믹본부

(2011년 10월 7일 접수 ; 2011년 10월 26일 수정 ; 2011년 11월 25일 채택)

ABSTRACT

In this work, effects of limestone powder on hydration of $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system was discussed based on the XRD Quantitative analysis, and the possibility of Delayed Ettringite Formation was also discussed. The early hydration of C_3A was delayed by addition of $CaCO_3$ powder. The delay effect was enhanced by increasing of $CaCO_3$ content and finer powder of $CaCO_3$ addition. After consumption of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, the reaction of $CaCO_3$ is started. Delayed Ettringite Formation would take place because monosulfoaluminate is not stable in presence of $CaCO_3$. In order to prevent the delayed ettringite formation in $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ system, the reduction of monosulfoaluminate formation is important. Therefore, by increasing the amount of $CaCO_3$ addition and finer $CaCO_3$ powder addition, the delayed ettringite formation can be prevented.

Key words : Limestone powder, Initial hydration, Monocarboaluminate, Delayed ettringite formation

1. 서 론

건설기술의 고도화, 다양화에 대응하고, 지구환경을 고려한 건설재료의 순환시스템 확립을 위해 시멘트·콘크리트 재료 화학의 기초적인 연구가 더욱 중요해 지고 있다. 석회석은 시멘트·콘크리트의 재료로서 시멘트의 원료로서 이용되어지고 있고, 완전리사이클을 위한 콘크리트용의 세·조골재 등으로 사용하려는 움직임이 일고 있다. 또한 석회석을 분쇄한 미분말의 경우 고강도·고유동 콘크리트용의 혼화재로 일본 등에서는 이미 활용되어지고 있다. 최근 국내에서는 저품위의 석회석 미분말을 시멘트에 다량 혼합하는 혼합시멘트로 활용하고자 하는 움직임이 일고 있다.¹⁻³⁾ 이와 같은 석회석 미분말의 이용은 원가절감 차원에서 시멘트산업에서 매우 중요하며, 특히 에너지절감 및 시멘트 산업에서 이산화탄소 감축목표를 달성하기 위한 목적으로도 더욱 중요한 재료가 될 것이다.

석회석 미분말은 일반적으로 시멘트와 반응을 하지 않는 비활성 물질로 여겨지고 있지만 실제로는 시멘트 광물중 가장 활성이 높고 초기 수화반응에 큰 영향을 미치는 C_3A 와

반응을 하여 monocarbonate를 생성한다는 것과 C_3S 의 수화반응을 촉진시킨다는 보고가 되어 있지만, C_3A 와 $CaCO_3$ 의 수화반응에 대해서는 정량적인 관점에서의 상조성의 변화 등을 밝힌 연구는 아직 없다.^{4,8)}

따라서 본 연구에서는 석회석미분말과 C_3A 와의 수화반응을 정량적으로 검토하기 위하여 실험실적으로 제조한 C_3A 와 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 일정 조성에 $CaCO_3$ 를 첨가하여 XRD 정량분석을 실시하여 수화거동을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

C_3A 는 시약의 $CaCO_3$ 와 Al_2O_3 를 소정의 비율로 혼합하고, 전기로에서 $1350^\circ C$, 3시간 소성을 2회 반복하여 합성하였다. XRD에 의해 순수한 C_3A (BET 표면적 : $0.48 m^2/g$)임을 확인하였다. 석고는 BET 비표면적 $0.40 m^2/g$ 의 분말도를 가지는 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 사용하였다. 석회석미분말(이하, $CaCO_3$ 로 표기)의 비표면적영향을 분석하기 위해서 각각 $0.75 m^2/g$ 과 $1.70 m^2/g$ 을 사용하였다. 또한 $CaCO_3$ 는 석회석을 분쇄한 것으로 XRD에 의해 전부 calcite임을 확인하였다.

[†]Corresponding author : Jong-Kyu Lee

E-mail : ljk25@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2422 Fax : +82-2-3282-2430

2.2. 수화시료의 준비

C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계에서 CaSO₄·2H₂O의 첨가율은 OPC에서의 C₃A와 석고의 비를 감안하여 C₃A 1몰에 대해서 CaSO₄·2H₂O 2/3몰을 기본으로 하였다. CaCO₃의 첨가량은 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O에 대해서 비표면적 0.75 m²/g을 가지는 것을 중량비로 15%, 30%(내할)첨가를 하였다. 또한 분말도의 영향을 살펴보기 위하여 비표면적 1.70 m²/g의 것을 15% 첨가하였다. 그리고 CaSO₄·2H₂O 첨가량에 따른 영향을 검토하기 위하여 C₃A에 대해서 1/3, 2/3, 1몰을 첨가하여 비교분석을 하였다.

위의 각 조성을 소정의 비율로 혼합한 시료를 물/분체 비 = 0.6, 20°C에서 양생을 하였다.

2.3. XRD에 의한 상조성의 결정

수화물의 합성과 정량방법에 대한 논문을 참고하여 다음과 같이 반응을 및 수화생성물의 정량분석을 실시하였다.^{9,10} C₃A(정량 대상에 대한 측정범위 및 면지수, 2θ: 32.7~33.7°, d: 2.69 Å), CaSO₄·2H₂O(2θ: 28.5~29.5°, d: 7.56 Å) 그리고 CaCO₃(2θ: 29~30°, d: 3.035 Å)에 대해서는 XRD를 이용하여 미반응량을 정량하여 반응율을 구하였다. 내부 표준물질로서는 MgO(2θ: 42.5~43.5°, d: 2.106 Å)을 사용하였으며, 각 시료에 대해서 내할로 10 wt% 첨가하였다. 회절 분석의 면적을 최소이승법으로 측정피크를 fitting한 계수를 수치적분 하여 구하였다. 또한 수화물의 정량은 합성한 표준시료를 사용하여 같은 방법으로 정량분석을 하였다. C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계의 수화물은 ettringite(Ett, 2θ: 8.5~9.5°, d: 9.73 Å), monosulfoaluminate(Ms, 2θ: 9.5~10.5°, d: 8.92 Å), monocarboaluminate(Mc, 2θ: 11~12°, d: 7.6 Å), Hemicarboaluminate (Hc, 2θ: 9.8~11°, d: 8.27 Å) 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. C₃A-CaSO₄·2H₂O계의 수화반응에 미치는 CaCO₃의 영향

OPC에서의 일반적인 C₃A와 CaSO₄·2H₂O 비율인 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O에 대해서 CaCO₃ 첨가에 따른 영향을 알아보기 위하여 CaCO₃의 첨가량 및 비표면적 변화시켰을 때의 XRD 정량분석 결과에 따른 C₃A의 반응율을 Fig. 1에 나타내었다. C₃A의 초기수화반응은 CaCO₃ 첨가에 따라 억제되어지고 있음을 알 수 있다. 또한 15% 첨가였을 때 보다 30%로 첨가량이 많을수록 억제 효과는 크게 나타났다. 그리고 석회석 미분말의 첨가량이 15%로 동일 할 경우 비표면적이 낮은(0.75 g/m²) 조성보다 비표면적이 높은(1.70 m²/g) 조성에서 초기의 C₃A의 수화반응 억제 효과가 크게 나타났다. 수화반응 6시간 이후부터는 C₃A의 반응이 급격하게 일어나고 있으며, C₃A의 반응율은 CaCO₃를 첨가하지 않은 조성보다는 CaCO₃를 첨가한 조성에서 C₃A의 반응율은 전체

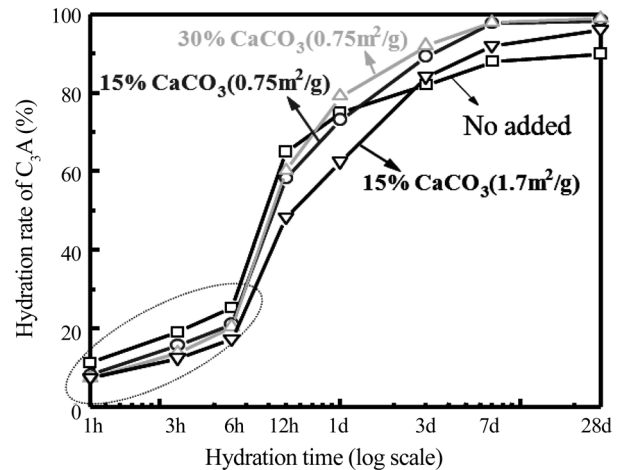


Fig. 1. Hydration rate of C₃A for C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃ system.

적으로 높게 나타나고 있다.

Fig. 2에 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O의 기본조성에서 CaCO₃ 첨가에 따른 CaCO₃와 CaSO₄·2H₂O의 반응율을 나타내었다. CaCO₃는 CaSO₄·2H₂O가 소멸되기 전에는 거의 반응을 하고 있지 않음을 알 수 있다. 이는 우선적으로 C₃A가 CaSO₄·2H₂O와 반응하여 Ettringite 수화물이 먼저 생기기 때문일 것이라 생각된다. C₃A와 CaSO₄·2H₂O의 반응이 완료되기 시작하는 수화 6시간 이후부터 CaCO₃는 급격한 반응을 보이고 있다. CaSO₄·2H₂O가 소비되는 시간은 CaCO₃의 첨가량이 많을수록 또한 미세한 CaCO₃를 첨가할수록 늦어지고 있음을 보여주고 있다. 또한 비표면적이 0.75 m²/g의 CaCO₃를 첨가한 경우 CaSO₄·2H₂O 남아있을동안의 반응율은 미미하지만, 미세한 CaCO₃(비표면적 1.7 m²/g)를 첨가한 경우 초기에 큰 반응율을 보이고 있다. 따라서 초기반응에서 미세한 CaCO₃를 첨가한 경우 SO₄²⁻ 이온뿐만 아니라 CO₃²⁻ 이온

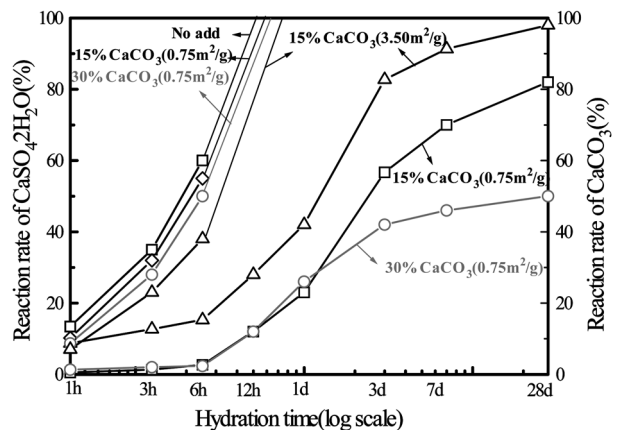


Fig. 2. Reaction rate of CaSO₄·2H₂O and CaCO₃ for C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃ system.

에 의해 초기수화가 억제된다고 판단하였다.

$C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 계의 수화반응을 정량적으로 알아보기 위하여 XRD 정량분석에 의하여 C_3A , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 및 $CaCO_3$ 의 반응율과 $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3$ 계의 수화생성물인 ettringite(이하 Ett로 표기), monosulfoaluminate(이하 Ms로 표기), monocarboaluminate(이하 Mc로 표기), hemicarboaluminate(이하 Hc로 표기)의 정량분석을 기초로 하여 수화반응에 따른 상조성을 나타내었다. 여기에서 $CAHx$ 상을 포함하는 수화물을 겔상 수화물로 반응량과 생성물의 정량결과를 기초로 계산하여 구하였다.

Fig. 3에 먼저 $CaCO_3$ 를 첨가하지 않은 $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 계의 정량분석 결과로 얻은 상조성을 나타내었다. 잘 알려진 대로 반응초기에는 겔상의 수화물과 Ett가 생성하게 된다. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 소비되고 난 후부터 Ett는 Ms 전이를 하기 시작되며, 수화 28일에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하고 있다.

Fig. 4에는 $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 조성에서 비표면적

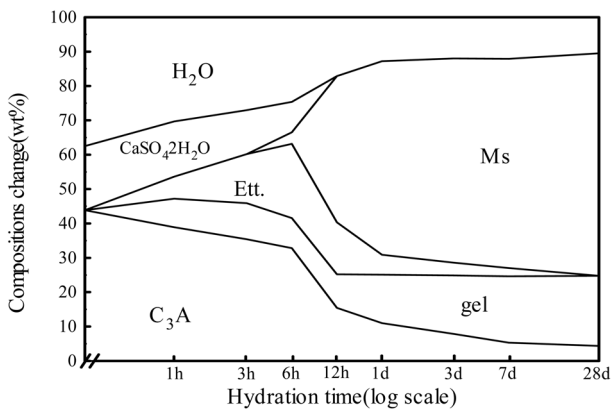


Fig. 3. Phase Composition of $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system.

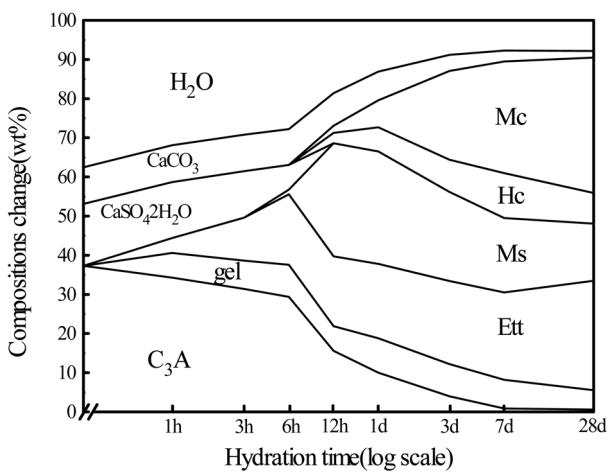


Fig. 4. Phase Composition of $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O-15\% CaCO_3$ ($0.75 \text{ m}^2/\text{g}$) system.

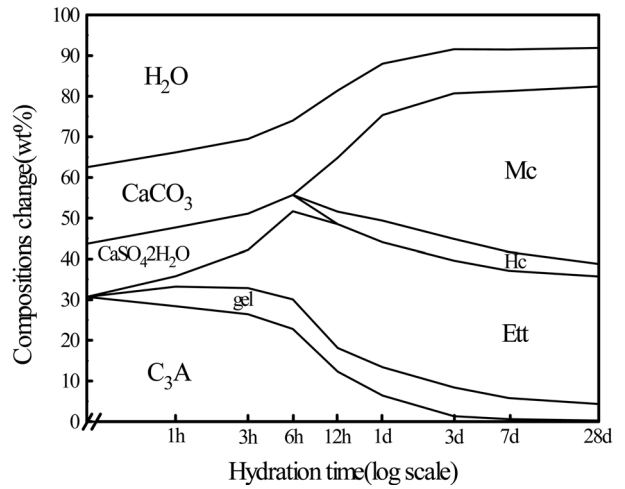


Fig. 5. Phase Composition of $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O-30\% CaCO_3$ ($0.75 \text{ m}^2/\text{g}$) system.

$0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 $CaCO_3$ 를 15% 첨가한 경우의 상조성 결과를 나타내었다. $CaCO_3$ 무첨가와 마찬가지로 반응초기에는 겔상의 수화물과 Ett가 생성되고 있지만, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 소비되고 난 다음부터 Ms가 생성됨과 동시에 $CaCO_3$ 의 반응도 일어나기 시작하여 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. $CaCO_3$ 를 첨가하지 않은 경우에는(Fig. 3) Ett는 모두 Ms로 전이를 하지만 $CaCO_3$ 를 첨가한 경우에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하지 않는다. 이는 미반응의 C_3A 와 Ett와 반응해서 Ms를 생성하는 반응과 C_3A 와 $CaCO_3$ 의 반응하여 Mc 및 Hc가 생성되는 반응이 경쟁적으로 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 5에는 $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 조성에서 비표면적 $0.75 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 $CaCO_3$ 를 30% 첨가한 경우의 상조성 결과를 나타내었다. 수화초기에는 $CaCO_3$ 무첨가(Fig. 3) 및 15% 첨가

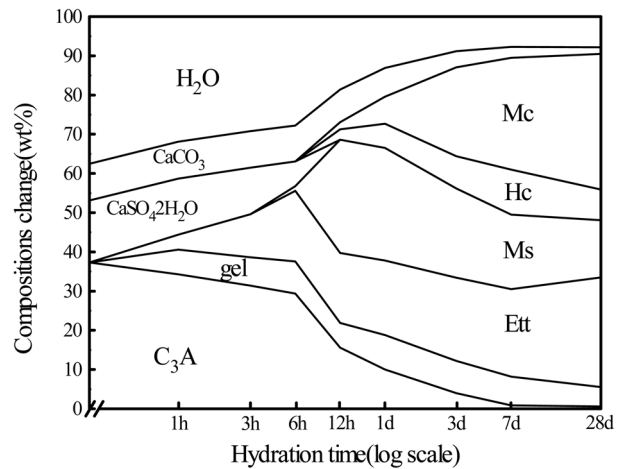


Fig. 6. Phase Composition of $C_3A-2/3CaSO_4 \cdot 2H_2O-15\% CaCO_3$ ($1.70 \text{ m}^2/\text{g}$) system.

한 경우(Fig. 4)와 마찬가지로 겔상의 수화물과 Ett 수화물이 생성된다. 일반적인 경우에는 Ett는 CaSO₄·2H₂O가 소비되고 난 다음부터 Ms로 전이를 하지만, 30%의 CaCO₃를 첨가한 경우에는 Ms로 전이를 하지 않는다. Ett가 Ms로 전이를 하지 않고, 대신에 다량의 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이는 CaSO₄·2H₂O가 소비된 후 Ett가 C₃A와 반응하여 Ms로 전이를 하는 반응보다 CaCO₃가 다량으로 존재하기 때문에 C₃A와 CaCO₃가 반응을 하여 Mc 및 Hc를 생성하는 반응이 먼저 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 6에는 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O의 조성에서 비표면적 1.70 m²/g의 미세한 입도의 CaCO₃를 15% 첨가한 경우의 상조성 결과를 나타내었다. 수화초기에는 겔상의 수화물과 Ett가 생성되고 있지만, 이 경우에도 30%의 CaCO₃를 첨가된 경우(Fig. 5)와 마찬가지로 Ett는 Ms로 전이를 하지 않고 다량의 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 CaCO₃의 첨가량이 많거나 미세한 CaCO₃를 첨가한 경우에는 CaSO₄·2H₂O가 소비되고 난 후 CO₃²⁻가 빠르게 공급되기 때문에 Ett가 Ms로 전이하는 반응보다 Mc 및 Hc가 생성하는 반응이 먼저 일어나기 때문이라 생각된다.

3.2. CaSO₄·2H₂O 첨가량의 영향

일반적으로 CaSO₄·2H₂O의 함량에 따라 C₃A의 초기 수화반응은 크게 영향을 미친다. 석회석 미분말 존재하의 CaSO₄·2H₂O의 영향을 검토하기 위하여 C₃A 1몰에 대해서 1/3몰, 2/3몰, 1몰의 CaSO₄·2H₂O 조성에서 CaCO₃를 15% 첨가하였을 경우의 수화반응을 정량적으로 분석하였다. Fig. 6에 C₃A-1/3CaSO₄·2H₂O 조성에서 비표면적 0.75 m²/g의 CaCO₃를 15% 첨가한 경우의 상조성 결과를 나타내었다. 앞서 2/3몰의 CaCO₃를 첨가한 경우(Fig. 4)에는 CaSO₄·2H₂O가 완전히 반응하는 시간은 12시간이었으나, 1/3몰로

CaSO₄·2H₂O의 첨가량이 적은 경우에는 수화 6시간 이후에는 CaSO₄·2H₂O가 완전히 반응을 한다. Ett의 경우 2/3몰의 CaSO₄·2H₂O를 첨가한 경우에는 수화 28일까지 남아있지만, 1/3몰로 CaSO₄·2H₂O의 첨가량이 적은 경우에는 Ett는 수화 반응 1일 이후에는 전부 Ms로 전이를 하게 된다. CaSO₄·2H₂O가 빨리 없어지기 때문에 전체적인 반응이 빨리 수화 3시간 이후 CaCO₃가 반응을 시작하여 Mc 및 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에는 C₃A 1몰에 대해서 CaSO₄·2H₂O 1몰로 과량의 CaSO₄·2H₂O를 첨가한 조성에서 비표면적 0.75 m²/g의 CaCO₃를 15% 첨가한 경우의 상조성 결과를 나타내었다.

CaSO₄·2H₂O의 첨가량이 많기 때문에 CaSO₄·2H₂O가 완전히 반응하는 시간은 수화 1일 이후로 좀 더 길어지게 된다. CaSO₄·2H₂O가 소비됨과 거의 동시에 Ett는 Ms로 전이를 하게 되는데 Ms의 생성량을 다른 조성에 비해서는 적게 나타났으며, Ett는 전부 Ms로 전이하지 않고 수화 28일까지 일정량 그대로 유지를 하였다. CaSO₄·2H₂O가 소비됨과 거의 동시에 CaCO₃도 반응을 시작하게 되어 수화반응 1일 이후부터 Mc, Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다.

3.3. Delayed Ettringite Formation

일반적으로 Delayed Ettringite Formation(이하 DEF로 표기)은 고온양생이나 SO₄²⁻ 이온의 침투에 의한 내·외부적인 요인으로 경화된 후 2차적으로 다시 ettringite가 생성되는 것으로 DEF가 생성되면 부피팽창에 의하여 구조체가 파괴될 가능성이 있다.^{11,12} 석회석 미분말을 첨가하였을 경우에도 이와 유사한 DEF의 가능성이 있다. 일반적으로 CaCO₃ 무첨가의 경우(Fig. 3)에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하게 되고, 어떤 외부적인 요인이 없으면 다시 Ett가 생성되는 DEF는 발생하지 않는다. 이에 반해서 CaCO₃를 첨가한 경우에

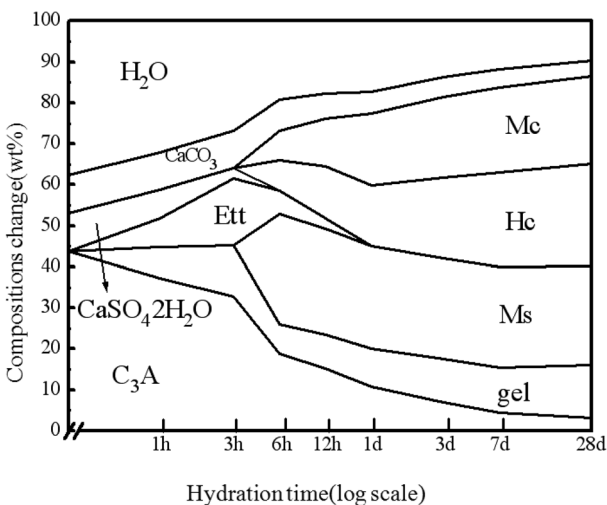


Fig. 7. Phase Composition of C₃A-1/3CaSO₄·2H₂O-15%CaCO₃ (0.75 m²/g) system.

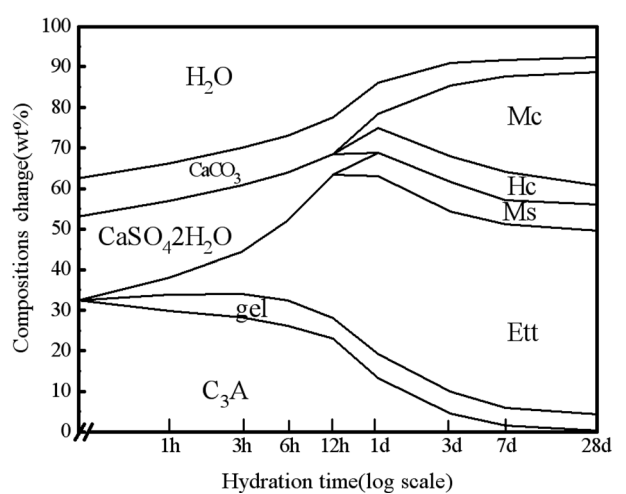


Fig. 8. Phase Composition of C₃A-CaSO₄·2H₂O-15%CaCO₃ (0.75 m²/g) system.

Table 1. Solubility Product of CaCO₃ and Ms, Mc, Ett at 25°C

Salts	Solubility Product at 25°C
CaCO ₃ (Calcite)	8.7×10^{-7}
C ₃ A·CaSO ₄ ·12H ₂ O(Ms)	1.7×10^{-28}
C ₃ A·CaCO ₃ ·11H ₂ O(Mc)	1.4×10^{-30}
C ₃ A·3CaSO ₄ ·32H ₂ O(Ett)	1.1×10^{-40}

는 첨가량이나 비표면적에 따라 DEF의 가능성이 존재하게 된다. Fig. 4의 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O의 조성에서 비표면적 0.75 m²/g의 CaCO₃를 15% 첨가한 경우의 상조성 결과에서 보면, 수화 7일 이후에 Ms는 줄어들고 Ett가 다시 증가하는 DEF가 발생함을 알 수 있다. 이는 수화 7일 이후부터는 Ms가 미반응의 CaCO₃와 반응을 하여 Mc를 생성하게 되어 Ms중의 CaSO₄·2H₂O가 빠져나와 다시 반응을 하여 Ett가 증가되는 것으로 생각된다. 이는 Table 1에 나타난 것과 같이 각 수화물의 용해도적과 관계된 것으로 생각되며, Ms 보다는 Mc, Mc 보다는 Ett가 더욱 안정된 수화물이 된다. 따라서 CaCO₃를 첨가 하였을 경우에는 Ms 생성되지 않아야 DEF를 막을 수 있을 것으로 생각된다. 반면에 비표면적 0.75 m²/g의 CaCO₃를 30%로 첨가량을 늘린 경우와(Fig. 5) 비표면적 1.70 m²/g의 CaCO₃를 15%로 미세한 CaCO₃를 첨가한 경우에는(Fig. 6) DEF가 발생하지 않았다. 이는 앞서 말한 바와 같이 CaCO₃를 첨가량을 늘린 경우와 미세한 CaCO₃를 첨가한 경우에는 Ett가 Ms로 전이하는 반응보다는 Mc 및 Hc가 먼저 생성되기 때문인 것으로 판단된다. 즉 Ms 자체가 생성되지 않기 때문에 DEF도 발생되지 않는다.

4. 결 론

C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계의 수화반응의 정량분석 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계에서 초기수화 반응은 CaCO₃를 첨가함에 따라 지연 되고 있으며 지연효과는 첨가량이 늘어날수록 미세한 CaCO₃를 첨가할수록 증가하였다.

2) CaCO₃는 CaSO₄·2H₂O가 전부 소비되고 난 다음부터 C₃A와 급격한 반응을 일으켜 monocarboaluminate 및 hemicarboaluminate를 생성한다.

3) CaCO₃ 무첨가의 경우에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하지만 CaCO₃를 첨가한 경우에는 Ett는 Ms로 완전히 전이

를 하지 않고 수화 28일 이후까지 남아있게 된다.

4) C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O계에서 비표면적 0.75 m²/g의 CaCO₃를 첨가한 경우 수화 7일 이후 다시 Ett량이 증가하는 DEF가 발생하였다.

5) 30%의 CaCO₃를 첨가하거나 1.70 m²/g의 미세한 CaCO₃를 첨가하였을 경우에는 Ms가 생성되지 않고 Ett는 장시간동안 안정하기 때문에 DEF는 나타나지 않았다.

REFERENCES

1. I. Soroka and N. Stern, "Calcareous Fillers and the Compressive Strength of Portland Cement," *Cement Concrete Res.*, **6** 367-76 (1976).
2. I. Soroka and N. Setter, "The Effect of Fillers on Strength of Cement Mortars," *Cement Concrete Res.*, **7** 449-56 (1977).
3. W. A. Gutteridge and J. A. Daiziel, "Filler Cement : The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement," *Cement Concrete Res.*, **20** 778-82 (1990).
4. P. J. M. Monteiro and P. K. Mehta, "Interaction between Carbonate Rock and Cement Paste," *Cement Concrete Res.*, **16** 127-34 (1986).
5. J. Havlica and S. Sahu, "Mechanism of Ettringite and Monosulphate Formation," *Cement Concrete Res.*, **22** 671-77 (1992).
6. J. Pommersheim and J. Chang, "Kinetics of Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum," *Cement Concrete Res.*, **18** 911-22 (1988).
7. J.-K. Lee, Y.-S. Chu, and C.-W. Kwon, "The Effects of Alkali Sulfate on the Hydration of a C₃A-CaSO₄·2H₂O System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [9] 24-30 (2003).
8. J.-K. Lee and Y.-S. Chu, "A Conversion of AFM Phases by Addition of CaCO₃ CaCl₂ and CaSO₄·2H₂O(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [1] 471-76 (2007).
9. J. K. Lee, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, "The Synthesis of Hydrates of 3CaOAl₂O₃-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃-Na₂SO₄-H₂O System," *J. Inorganic Mater.*, **4** 196-202 (1997).
10. J.-K. Lee et al, "Influence of CaSO₄·2H₂O on the Hydration of 3CaOAl₂O₃-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃ System," *J. Inorganic Mater.*, **5** 194-98 (1998).
11. H. F. W Taylor, C. Famy, and K.L. Scrivener, "Delayed Ettringite Formation," *Cement Concrete Res.*, **31** 683-93 (2001).
12. M. Collepardi, "A State of the Art Review on Delayed Ettringite Attack on Concrete," *Cement Concrete Comp.*, **25** 401-407 (2003).