

$C_4A_3\bar{S}$ -Calciumsilicate 系 크링커의 水和反應

李承柱 · 崔相紘
漢陽大學校 無機材料工學科
(1981年 12月 30日 接受)

Hydration of $C_4A_3\bar{S}$ -Calciumsilicate Clinker

Seung-Ju Lee and Sang-Heul Choi
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.
(Received Dec. 30, 1981)

ABSTRACT

The clinkers were obtained when a raw mixture consisted of limestone, slags and gypsum was burned at 1340°C for 30 minutes, and 1280°C for 30 minutes adding CaF_2 as a flux. The principal compounds of these clinkers were C_3S , β - C_2S , $C_4A_3\bar{S}$.

To investigate hydration behavior, cements were made and hydrated at constant humidity cabinet ($W/C=0.5$ $20\pm 1^\circ C$). X-ray diffractometer, SEM, and conduction calorimeter were employed to examine the hydration behavior. The hydrates were mainly C-S-H, ettringite, $Ca(OH)_2$. By the hydration of C_3S and $C_4A_3\bar{S}$, the needle-like ettringite filling the inner vacant spaces of the hardened body might contribute to the rapid-hardening and high-strength phenomena. Furthermore, the hardened body became stronger due to the hydration of C_2S at later period. The addition of granulated blastfurnace slags have a potential to be a blended cement.

I. 序 論

시멘트産業에서 資源과 에너지의 節減은 當面問題이며, 한편 急激한 産業發展과 함께 날로 增加一路에 있는 副産資源의 再活用 또한 切實한 課題로서, 이에 對한 研究가 行하여 지고 있으며¹⁾, 한편 低溫燒成 시멘트 클링커에 對해서도 研究되고 있다.

Mehta²⁾는 시멘트 클링커 鑛物組成中 高에너지 消費型 化合物인 C_3S 의 量을 줄이고 低에너지 消費型 化合物인 C_2S 와 $C_4A_3\bar{S}$ 를 主鑛物로 하는 클링커를, 낮은 溫度에서의 生成을 試圖하여 1,200°C에서 클링커를 燒成하여 速硬, 普通 및 緩硬性의 3가지 시멘트를 製造하였다.

Akiyama³⁾는 高爐슬래그, 石灰石, 石膏를 配合하여 $C_4A_3\bar{S}$ 와 C_3S 를 主鑛物로 하는 클링커를 1,360°C~1,400°C에서 生成하였으며, flux를 添加하였을때는 1,260°C에서 燒成하였다.

Sudch⁴⁾는 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ 系에서 $C_4A_3\bar{S}$, C_2S , CaO 를 主化合物로 하는 클링커를 1,250°C~1,300°C에서 合成하여 速硬性 및 高強度를 내는 시멘트를 만들었다.

本 研究에서는 資源 및 에너지 節減型 시멘트의 開發을 爲한 研究의 일환으로 高爐슬래그, 轉爐슬래그等 副産資源을 活用하여 低溫燒成이 可能한 $C_4A_3\bar{S}$ - C_3S - C_2S 系의 클링커를 合成하고 그 水和反應을 檢討함으로써 資源의 再活用과 에너지 節減을 위한 基礎資料를 얻고자 하였다.

II. $C_4A_3\bar{S}$ -Calciumsilicate 系 클링커의 合成

1. 原料

1) 슬래그: P社産 高爐슬래그와 轉爐슬래그를 使用하였다. 이들의 化學組成은 表 1.과 같으며, 高爐水碎슬래그는 거의 유리質로 되어있고 轉爐슬래그는 主로 C_2F 와 α' - C_2S 이다.

Table 1. Composition of Raw Materials (wt%)

Materials Composition	Limestone	B. F. Slag	Converter Slag
SiO ₂	3.7	31.6	15.0
Al ₂ O ₃	1.3	17.3	5.6
Fe ₂ O ₃	0.6	1.3	29.1
CaO	50.1	41.8	40.9
MgO	3.3	5.8	7.9
Na ₂ O+K ₂ O	0.34	—	—
Ig. Loss	39.7	—	—

ㄱ) 石灰石 : 石灰石은 Y地區에서 産出되고 있는 石灰石을 使用하였다. 化學分析値는 表 1. 과 같다.

ㄴ) 其他 : 石膏 및 螢石은 試藥(特級)을 使用하였다.

2. 實驗方法

原料를 C₄A₃S̄-C₃S-C₂S 系의 클링커가 生成될 수 있도록 表 2. 와 같이 調合하여 Blaine 値 3000cm²/g 以上으로 微粉碎 하였다. 한편 flux 로 CaF₂ 를 添加하여 클링커의 燒成溫度의 低下도 試圖하였다. 이들 原料調合物을 直徑 1~2cm 의 球形으로 만들어 1,250~1,360°C 內의 溫度範圍에서 30分間 燒成하고 空氣中에서 急冷시켰다.

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials

Material Sample	Limestone	B. F. Slag	Converter Slag	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaF ₂
A	56.16	34.56	—	8.21	1.08
B	58.57	33.26	—	7.09	1.08
C	56.30	36.59	—	6.05	1.06
D	53.69	32.51	1.97	10.34	1.48
E	56.77	34.93	—	8.30	—

얻어진 各 클링커는 化學分析, X-ray 回折分析 및 Fukuda²⁾와 Bogue³⁾의 方法으로 生成鐵物相의 鐵物組成을 檢討하였으며, 光學顯微鏡과 走査型 電子顯微鏡을 利用하여 微細構造를 觀察하였다.

3. 結果 및 考察

클링커의 燒成條件은 豫備燒成試驗으로 얻었다.

그림 1. 은 原料調合物(B)을 1,250°C, 1,280°C, 및 1,320°C 에서 30分間 燒成한 클링커의 X-ray 回折圖의 例이다. 클링커는 flux 를 添加하지 않은 경우는 1.340°C 에서 30分間, flux 를 添加한 경우는 1.280°C 에서 30分間 燒成함으로써 얻어졌다. 表 3. 은 이들 클링커의 化學組成인데, Al₂O₃, SO₃ 는 보통 포틀랜드 기멘트보다 많으며 SiO₂, Fe₂O₃, CaO 는 적게 含有되어 있다.

主鐵物組成은 C₃S, β-C₂S, C₄A₃S̄이며, CaF₂ 를 添加한 경우는 微量의 C₁₁A₇·CaF₂ 가 生成된다.

各 클링커에 對해서 鐵物組成을 比較 檢討하여 表 4. 에 나타내었고, 또 Mehta²⁾ 및 Akiyama³⁾가 製造한 클링커와도 比較하였다. Mehta 의 클링커는 C₃S 가 生成되지 않고, β-C₂S 와 C₄A₃S̄ 가 主鐵物相으로 되어 있고, Akiyama 의 클링커는 C₃S 와 C₄A₃S̄ 가 主鐵物相으로 되어 있다. 그림 2. 는 클링커의 走査型 電子顯微鏡 사진의 例이다.

Nakamura⁷⁾는 CaO/(Al₂O₃+2SiO₂+3Fe₂O₃)의 mole 比가 1 以下이면 C₄A₃S̄ 가 生成되지 않고, C₂AS, CAS₂ 가 生成된다고 하였다. 또한, CaCO₃/2SiO₂의 mole 比가 1 以上일 때는 2(C₂S)CaSO₄가 生成되며, CaCO₃/2SiO₂의 mole 比가 1보다 적을 때는 SO₃가 揮發되고 C₃S₂ 또는 α-CS 가 生成된다고 하였다.

原料中의 石灰飽和도를 높게 할 경우는 水和反應性이 낮은 C₂S 는 잘 生成되지 않고, 高石灰型의 C₃S 相으로 된다.

C₃A 가 生成되지 않는 理由는 石膏가 슬래그中の alumina 成分과 結合하여 C₄A₃S̄ 로 安定化하여 C₃A 의 生成을 抑制하기 때문이다.³⁾

CaF₂ 의 添加는 클링커에서 C₁₁A₇·CaF₂ 相을 生成한다. 또 β→γ-C₂S 의 polymorphic transition 의 促進과 C₃S 相의 不安定化說⁸⁾, C₃S 의 結晶格子에 CaF₂ 가 들어가 이 相의 水和反應性を 減少시키며 壓縮強度가 낮아진다는 報告⁹⁾도 있다.

C₄A₃S̄ 는 CaO-Al₂O₃-SO₃ 系에서 唯一한 三成分化合物이며 900~1,000°C 에서 生成되기 始作하여 1,400°C 까지 安定하다¹⁰⁾. R. Kondo¹⁰⁾는 이 二成分化合物이 Häuyne type 에 屬하는 化合物의 하나이며, Häuyne 의 모든 Na 와 Si 를 各各 Ca 와 Al 로 치환한 것이라고 하였다.

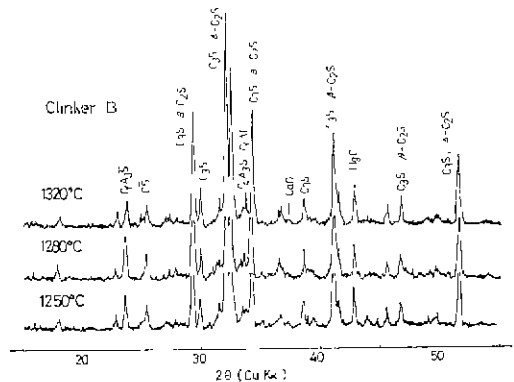


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of clinker(B).

Table 3. Chemical Composition of Clinkers

Clinker	Clinkering Temp. (°C)	Chemical Composition (%)						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃
A	1280	17.8	8.1	0.7	58.2	5.0	0.54	5.5
B	1280	18.3	8.2	0.8	60.0	4.9	0.50	4.1
C	1280	18.6	8.3	0.8	58.3	4.7	0.53	4.6
D	1280	17.3	7.8	1.3	57.1	4.9	0.53	7.0
E	1340	17.7	8.1	0.9	59.9	5.0	0.50	5.4

Table 4. Mineral Compounds of Clinkers

Sample		Composition	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄	C ₄ AF	C ₂ S
This Experiment	A		×××××	×××	××××	××	××
	B		×××××	×	××××	×	×
	C		×××××	×××	××××	×	×
	D		×××××	×××	××××	×	×××
	E		×××××	×	××××	×	×
Mehta's Experiment ²⁾	M ₁		×	××××	××××	××××	××××
	M ₂		×	××××	××××	×	××××
	M ₃		×	×××××	×	×	×
Akiyama's Experiment ³⁾	A ₁		×××××	×	×××××	×	×
	A ₂		×××××	×	××××	×	×
	A ₃		××××	×	×	×	×

note (××××× : remarkably much ×××× : very much)
 (××× : proper ×× : a little)
 (× : hardly identified)



Clinker A



Clinker B

Fig. 2. Scanning Electron Micrographs of Clinkers.

III. 水和反應

1. 試料

- ㄱ) 클링커: II에서合成的 클링커를 사용하였다.
- ㄴ) 高爐水碎슬래그: II에서 사용하였던 것과 동일한 것을 사용하였다.
- ㄷ) 石膏: 石膏는 試藥(特級)을 사용하였다.

2. 實驗方法

ㄱ) 試料配合

合成的 各 클링커에 高爐水碎슬래그와 石膏를 添加 調合하여 Blaine 值 3,000cm²/g 以上으로 微粉碎하여 表5.와 같은 種類의 시멘트 試料를 만들었다.

ㄴ) 水和

各 시멘트에 w/c=0.5로 하여 20±1°C의 恒濕室안에서 水和시킨 다음 아세톤을 사용하여 水和를 停止시켜, X-ray 回折分析을 하고, 走査型 電子顯微鏡으로 水和生成物을 檢討하였다.

ㄷ) 水和熱 測定

Twin 型 conduction calorimeter^{1D}를 사용하여 20°C에서 w/c=0.5로 測定하였다.

Table 5. Mixing Ratio of Samples

Sample No.	Clinker	Slag	Gypsum
1	95	—	5
2	70	20	10
3	55	40	5

Table 6. Hydration Products of Cements

Sample Days Comp.	B-1				B-2				B-3		
	3	7	21	28	3	7	21	28	3	7	21
C-S-H	×× ××	×× ×××	×× ×××	×× ×××	×××	×× ××	×× ×××	×× ×××	×××	×× ××	×× ×××
Ettringite	×××	×××	×××	××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	×××
Ca(OH) ₂	×××	×××	××	××	×××	×××	×××	××	××	×××	×××
CaSO ₄ 2H ₂ O	××	××	××	××	×××	×××	×××	×××	×××	×××	××
Clinker Mineral	××	×××	××	××	××	×××	××	××	××	×××	××

랜드 시멘트의 水和熱曲線과 比較한 것으로, 이 시멘트들은 보통 포틀랜드 시멘트보다 水和熱이 더 큰 것을 보이고 있다. 한편 4~6時間程度에서 加速期가 始作되고 있으며, 9~12時間안에 最大피크가 보이고

3. 結果 및 考察

ㄱ) 水和生成物

시멘트는 水和가 進行됨에 따라 클링커 鑛物은 점점 줄어들면서 水和生成物인 ettringite, C-S-H의 生成量이 增加하고 Ca(OH)₂가 나타났다. 슬래그 混合時는 水和가 약간 遲延되기는 하지만 3週後부터는 비슷한 程度의 水和를 하고있다.

이들 시멘트의 水和生成物을 表6.~7.에 나타내었다. B-2의 경우는 과잉량의 石膏를 添加하였기 때문에 未反應의 CaSO₄·2H₂O가 많이 남아있다.

高爐水碎슬래그를 混合하여 水和시키는 경우, 水和初期에는 클링커中의 C₃A₃S, free CaO 및 石膏의 反應에 의하여 ettringite를 生成하고 calciumsilicate의 水和에 의해서 C-S-H와 Ca(OH)₂를 生成하고⁹⁾, 또 水和反應에 의해서 生成된 Ca(OH)₂는 水碎슬래그의 潛在水硬성을 刺戟하여¹²⁾ 長期強度를 增大시킬 것으로 期待된다.

表7.은 A, B, C, D 클링커 95%에 石膏를 5% 混合한 시멘트의 水和生成物을 나타내는데, 모두 水和時間이 경과함에 따라 C-S-H의 生成量이 增加하는 것을 보이고 있고 역시 ettringite와 Ca(OH)₂가 水和生成物로서 나타난다.

그림3.은 B-1, B-2 水和生成物의 走査電子顯微鏡사진으로 위의 各 水和生成物들을 보이고 있다.

ㄴ) 水和熱

그림 4-a.는 클링커 A, B, C, D各 95%에 石膏를 5% 加하여 만든 시멘트의 水和熱曲線으로 市販 보통 포틀

랜드 시멘트의 水和熱曲線과 比較한 것으로, 이 시멘트들은 보통 포틀랜드 시멘트보다 水和熱이 더 큰 것을 보이고 있다. 한편 4~6時間程度에서 加速期가 始作되고 있으며, 9~12時間안에 最大피크가 보이고

있다. 그림4-b.는 클링커 B에 슬래그 및 石膏를 混合한 시멘트의 水和熱曲線이다. B-4는 클링커 75%, 슬래그 20%, 石膏 5%를 混合한 것이다. 슬래그를 20% 混

Table 7. Hydration Products of Cements

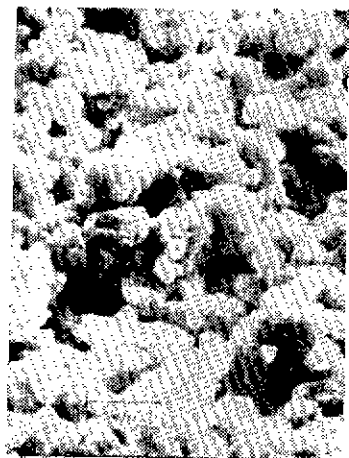
Sample Days	A			B			C			D		
	3	7	21	3	7	21	3	7	21	3	7	21
C-S-H	×× ××	×× ×××	×× ×××	×× ××	×× ×××	×× ×××	××× ××	×× ××	×× ××	××× ×××	××× ×××	×× ××
Ettringite	××	××	××	×××	×××	×××	××	××	×	×	××	××
Ca(OH) ₂	××	×××	××	×××	×××	××	×××	×××	×××	××	×××	××
CaSO ₄ ·2H ₂ O	××	××	××	××	××	××	×	×	×	×	×	×
Clinker Mineral	×× ××	×××	××	×× ××	×××	××	×× ××	×××	××	×× ××	×××	××



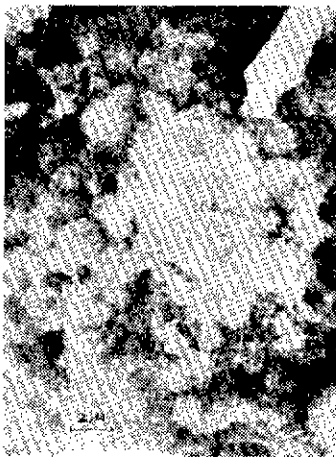
1 day



3 days
(Sample B-1)



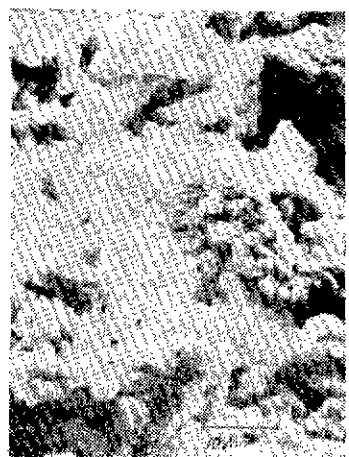
28 days



1 day



3 days
(Sample B-2)



28 days

Fig. 3. Scanning Electron Micrographs of Hydrated Cement

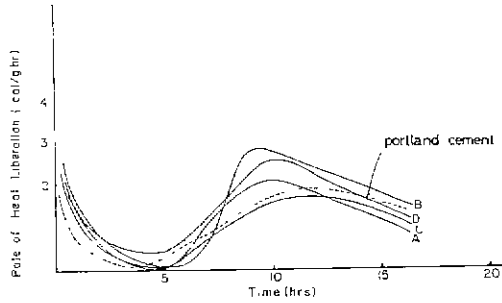


Fig. 4-a Heat Liberation Curves of Cements

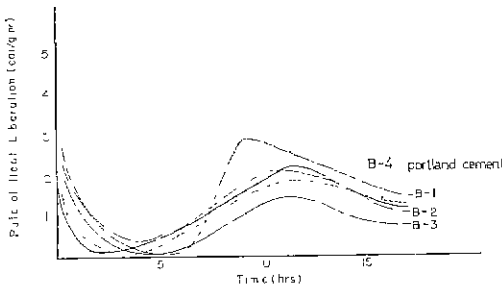


Fig. 4-b Heat Liberation Curves of Cements(B)

합한 B-2, B-4의 경우도 포틀랜드 시멘트의 수화열곡선과 비슷하다.

이와 같은 수화적상은 각 클링커들이 갖고 있는 鑛物組成과 一連의 關係를 갖고 있는 것으로 보인다.

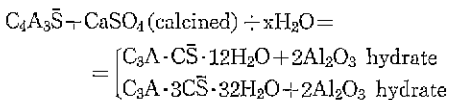
即 $C_4A_3\bar{S}$ 및 C_3S 의 수화速度는 빠른데 비해 C_2S 의 수화速度는 느리기 때문에 포틀랜드 시멘트보다 C_2S 의 量이 적은 이 클링커로 만든 시멘트가 포틀랜드 시멘트보다 發熱이 빠르며 發熱量도 많으므로 速硬性이 豫想된다.

ㄷ) $C_4A_3\bar{S}-C_3S-C_2S$ 系의 수화反應

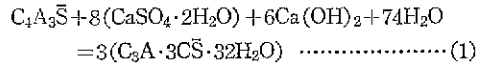
이 系의 수화反應에는 여러 見解가 있다^{4)5)9)12~17)}.

$C_4A_3\bar{S}$ 와 H_2O 만의 수화에 있어서는 low sulphate ($C_3A \cdot C\bar{S} \cdot 12H_2O$)만이 生成되고, high sulphate ($C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot 32H_2O$)는 生成되지 않는다. 그 反應은, $C_4A_3\bar{S} + xH_2O = C_3A \cdot C\bar{S} \cdot 12H_2O + 2Al_2O_3 \text{ hydrate}$ 이다.

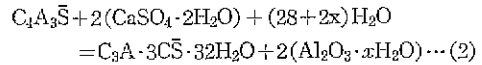
$C_4A_3\bar{S}$, $CaSO_4$ 및 H_2O 의 수화에서는 low sulphate 및, high sulphate가 모두 生成되는데, 이것은 calcined $CaSO_4$ 의 溶解度가 낮기 때문이며 그 反應은 다음과 같다⁵⁾.



한편, $C_4A_3\bar{S}-C_3S-C_2S$ 系의 수화에 있어서는 $C_4A_3\bar{S}$ 가 클링커 中の free- CaO , C_3S 및 C_2S 의 수화에 의해 生成되는 $Ca(OH)_2$ 와 接하게 된다.



그러나, $C_4A_3\bar{S}$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, C_2S 의 수화에 있어서는 다음 反應에 가깝다.



이와 같이 수화反應이 달라지는 것은 C_3S 와 C_2S 의 수화反應 速度差에 의해 生成되는 $Ca(OH)_2$ 의 量이 다르기 때문이다. 即 C_3S 의 수화에 의해 生成된 $Ca(OH)_2$ 의 量은 많기 때문에 $C_4A_3\bar{S}$ 와 C_3S 의 수화에 있어서는 反應(1)에 따르며, $C_4A_3\bar{S}$ 와 C_2S 의 수화에 있어서는 거의 反應(2)에 따른다.

一般的으로 $C_4A_3\bar{S}-C_3S-C_2S$ 의 反應은 反應(1)에 따라 수화가 進行되는데 이 反應은 H_2O 를 添加한 後 몇 時間동안 活性的이 많은 量의 ettringite 結晶이 急速히 生成되기 때문에 急結 및 發熱現象을 나타낸다³⁾.

$C_4A_3\bar{S}-Ca(OH)_2-CaSO_4$ 系의 純粹한 混合物에서 $C_4A_3\bar{S}$ 로부터 ettringite가 生成되는 條件은 $Ca(OH)_2$ 의 存在 여부에 關係없이 $C_4A_3\bar{S}$ 주위의 SO_4^{2-} ion 濃도에 따르며, SO_4^{2-} ion이 充分할 때는 ettringite가 이미 生成되어 安定하게 남아 있지만, SO_4^{2-} ion 濃도가 어느 값 이하로 내려갈 때에는 $Ca_4A_3\bar{S} \cdot C\bar{S} \cdot 18H_2O$ 와 또 다른 calciumaluminate hydrate가 生成된다⁷⁾.

ettringite의 生成은 硬化 concrete에 상당한 부피膨脹을 수반하지만, fresh concrete에서 ettringite가 빨리 生成되면 높은 slump loss를 야기한다. 그러나, ettringite 生成에 關連된 slump loss와 膨脹에 對해서는 아직 完全히 밝혀져 있지 않다^{14~21)}.

이와 같이 $C_4A_3\bar{S}-C_3S-C_2S$ 系 시멘트는 硬化體 内部의 빈 空間에 比表而積이 큰 $1 \sim 2\mu m$ 의 針狀 ettringite가 生成하면서 C_2S 의 수화에 의해서 高强度를 나타내고, C_2S 의 수화에 의해 長期強度를 나타낼 것으로 期待된다.

IV 結 論

石灰石과 高燼슬래그, 轉燼슬래그를 活用하여 低溫燒成이 可能한 $C_4A_3\bar{S}-C_3S-C_2S$ 系 클링커를 合成하고, 그 수화反應을 檢討함으로써 資源 및 에너지 節減型 시멘트의 開發 可能性을 찾았다. 即

1. $C_4A_3\bar{S}$ -calciumsilicate 系의 클링커는 $1,340^\circ C$ 에서 30分間 燒成으로 얻어졌으며, flux를 添加하면 $1,280^\circ C$ 에서 生成되었다.

2. 이 클링커의 主 礦物相은 C₃S, C₄A₃S̄, β-C₂S 로서 포틀랜드 시멘트보다 C₂S가 적다.

3. 이 클링커로 만든 시멘트의 水和生成物은 C-S-H, ettringite, Ca(OH)₂, 등이다.

4. 이 시멘트는 포틀랜드 시멘트와는 組成이 약간 다르나, 水和時 水和速度가 빠르고 水和熱량도 크다. C₃S와 C₄A₃S̄의 水和로 그 硬化體는 硬化體 內部에 針狀의 ettringite가 生成하면서 速硬性과 初期의 高強度를 나타내고, C₂S의 水和로 長期強度를 보일것으로 기대된다.

5. 이 클링커에 適當量의 高鹼水碎슬래그와 石膏를 添加하여 混合시멘트도 만들수 있다.

參考 文獻

(1) 崔相乾, 朴容浣, 池政植, 吳熙鉞, “시멘트 原料로서 廢·副産資源의 活用”, 窯業學會誌, **15**(3), 149 (1979).

(2) P. K. Mehta, “Investigations on Energy-Saving Cements”, *World Cement Technology*, **11**, (4) 166(1980).

(3) 秋山桂一, 太田威, 岡元豊重, “早強高鹼시멘트의 製造”, 시멘트技術年報(日), **34**, 98 (1980)

(4) G. Sudon, T. Ohta, H. Harada, “High Strength Cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ System and its Application”, *7th. International Congress on the Cement Chemistry*, **3**, 152, Paris (1980)

(5) N. Fukuda, “Fundamental Studies on the Expansive Cement”, *Proceedings of the 5th. International Symposium on the Chemistry of Cement*, **4**, 341, Tokyo (1968)

(6) F. M. Lea, “Calculation of Constituent Compounds in Cements,” *Chemistry of Cement and Concrete*, 3rd. ed. 114 (1920)

(7) T. Nakamura, G. Sudoh, S. Akaiwa, “Mineralogical Composition of Expansive Cement Clinker Rich in SiO₂ and its Expansibility”, *Proceedings of the 5th. International Symposium on the Chemistry of Cement*, **4**, 351, Tokyo(1968)

(8) V. Johansen, N.H. Christensen, “Rate of Formation of C₃S with Addition of CaF₂”, *Cement and Concrete Research*, **9** (1) 1, (1979)

(9) Ivan Odler, S. Abdul-Maula, “Structure and Properties of Portland Cement Clinker Doped with CaF₂,” *J. Amer. Ceram. Soc.* **63**, (11~12) 654 (1980)

(10) R. Kondo, “Synthesis and Crystallography of the Compounds Belong to Häuyne Type Structure,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **73**, 1, (1965)

(11) 崔相乾, “水和熱 測定에 의한 시멘트 水和反應研究”, 시멘트 심포지움(第6회) 21. (1978)

(12) 内田郁夫, 能見清三郎, 峯岸敬一, “高黃酸鹽 Slag Cement의 水和에 對한 Awin系 클링커의 刺激效果”, 시멘트技術年報(日), **33**, 64 (1979)

(13) Mario Collepardi, Renato Turriziani, “The Paste Hydration of 4CaO·3Al₂O₃·SO₃ in Presence of Calcium Sulphate, Tricalcium Silicate and Dicalcium Silicate,” *Cement and Concrete Research*, **2**, 213 (1972)

(14) 原田宏, 太田威, 須藤儀一, “CaO-Al₂O₃-SO₃-SiO₂系 Clinker의 生成反應과 水和性狀”, 시멘트技術年報(日), **33**, 95 (1979)

(15) P. K. Mehta, “Effect of Lime on Hydration Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminate or Calcium Sulphoaluminates,” *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, (6) 315(1973)

(16) 赤岩重雄, 須藤儀一, 中村孝則, “C₄A₃(SO₃)의 水和膨脹에 關한 研究”, 시멘트技術年報(日) **21**, 156 (1967)

(17) H. G. Midgley, K. Pettifer, “The Microstructure of Hydrated Super Sulphated Cement,” *Cement and Concrete Research*, **1**, 101 (1971)

(18) 福田延衛, 清久長和, “Calcium Sulfoaluminate의 生成에 미치는 Silica의 影響”, 시멘트技術年報(日) **20**, 46 (1966)

(19) P. K. Mehta, “Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation,” *Cement and Concrete Research*, **3**, 1, (1973)

(20) 世郎昇, 土屋通世, “Calcium Sulfoaluminate의 水和反應”, 시멘트技術年報(日) **22**, 95, (1968)

(21) W. Kurdowski, A. Thiel, “On the Role of Free Calcium Oxide in Expansive Cements,” *Cement and Concrete Research*, **3**, 29 (1980)