

Obliczenie krytycznie przesyconego obszaru ettringitu w układzie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ w 20°C

Calculation of the critically supersaturated domain of ettringite in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 20°C

1. Wstęp

Warunki powstawania ettringitu jak również trwałość tej fazy stanowią bardzo ważne czynniki w zrozumieniu roli jaką odgrywa ta faza w wewnętrznej jak i zewnętrznej korozji siarczanowej. Określenie rozpuszczalności ettringitu, lecz również rozpuszczalności faz zwykle występujących w zaczynie cementowym, czyni możliwym poznanie, dzięki zastosowaniu termodynamiki, obszaru trwałości ettringitu w zależności od temperatury i obecności jonów takich jak alkalia, które zwykle występują w fazie ciekłej w porach (1). Jednak termodynamika nie pozwala ustalić szybkości rozpuszczania lub strącania ettringitu, co należy do zagadnienia kinetycznego. Strącanie jest złożonym procesem i stosunek szybkości zarodnikowania i wzrostu kryształów odgrywa ważne znaczenie w odniesieniu do wielkości kryształów ettringitu.

Składy fazy ciekłej prowadzące do bardzo szybkiego zarodnikowania i w związku z tym natychmiastowego strącania, mogą być określone poprzez obszary krytycznego przesyconia. Przestrzenne wymiary tych obszarów zależą od ilości składników w hydratwach w podobny sposób jak warunki równowagi. Na przykład w przypadku hydratu złożonego z dwóch składników obok wody, która z założenia jest w nadmiarze, krytycznie przesycony obszar jest powierzchnią ograniczoną krzywą, która jest nazywana krzywą krytycznego przesyconia. W tym przypadku, obszar pomiędzy krzywą równowagową a krytycznie przesyconą krzywą prowadzi do strącenia hydratu po okresie indukcji, którego trwanie zależy głównie od wskaźnika nasycenia. Dobrym przykładem jest C_2AH_8 ; krytycznie przesycona krzywa została wyznaczona doświadczalnie (2), a także obliczona (3). Znajomość krytycznie przesyconej krzywej jest bardzo ważna dla zrozumienia mechanizmu hydratacji ponieważ te obszary mogą utrudniać powstawanie innych hydratów, nawet jeżeli faza ciekła jest przesycona w stosunku do nich. Wyjaśnia to także, że krytycznie przesycony obszar nie może być wyznaczony dla wszystkich hydratów.

Szereg danych doświadczalnych prowadzi nas do postulowania obecności krytycznie przesyconej powierzchni ettringitu (ponieważ ilość składników w przypadku ettringitu wynosi 3 w miejsce 2

1. Introduction

The conditions of ettringite formation as well as the stability of this phase are very important factors to understand the role played by ettringite in internal or external sulfate attacks. The determination of the solubility of ettringite, but also of the solubility of the phases usually found in a cement paste, made it possible to know, thanks to a thermodynamic approach, the stability domain of ettringite as a function of the temperature and of the presence of ions such as alkaline ions which generally remain in the aqueous phase contained in the porosity (1). However, thermodynamics does not allow to know the rates of dissolution or precipitation of ettringite which rely on kinetics. Precipitation is complex and the ratio between rates of nucleation and growth is very important with respect to the size of the ettringite crystals.

Aqueous phase compositions leading to very fast nucleation rate, and thus instantaneous precipitation, can be defined by critically supersaturated domains. The spatial dimension of these domains depends on the number of constituents of the hydrates in a similar manner as equilibrium conditions. For example for an hydrate containing two constituents in addition to water which is considered to be in excess, the critically supersaturated domain is a surface delimited by a curve which is called critically supersaturated curve. In this case, the domain between the equilibrium curve and the critically supersaturated curve, leads to the precipitation of the hydrate after an induction period which duration mainly depends on the saturation index. A good example comes from C_2AH_8 ; the critically supersaturated curve have been determined experimentally (2) and also calculated (3). The knowledge of critically supersaturated curve is very important to understand the hydration mechanism because these domains can inhibit the formation of other hydrates even if the aqueous phase is supersaturated with respect to them. This also explains that a critically supersaturated domain cannot be determined for all hydrates.

Several experimental facts lead us to postulate to the existence of a critically supersaturated surface of ettringite (as the number of constituents of ettringite is 3 instead of 2 for C_2AH_8 , we have to

dla C_2AH_8 , musimy rozważać powierzchnię zamiast krzywej). We wszystkich następujących układach: CA + gips (4), $C_{12}A_7$ + gips (4) oraz C_3A + gips (5 - 7), C_2AH_8 nie jest już pierwszym powstającym hydratami, którym jest w tych przypadkach ettringit. Tak więc C_2AH_8 nie tworzy się ponieważ skład fazy ciekłej osiąga obszar krytycznego przesylenia w stosunku do ettringitu przed dojściem do analogicznego obszaru dla C_2AH_8 . W konsekwencji musimy wyznaczyć krytycznie przesyconą powierzchnię ettringitu jeżeli chcemy ustalić czy będzie zachodziło strącanie ettringitu w danym układzie, a jeżeli tak to z jaką szybkością.

2. Doświadczalne wyznaczenie obszaru krytycznego przesylenia ettringitu: powierzchnia E

Jeżeli naniesiemy rzut powierzchni równowagowej ettringitu na płaszczyznę [Ca]-[Al] dla danego stężenia $[SO_4]$ okaże się, że część krzywej od średniego do dużego stężenia glinu jest quasi-liniowa (rysunek 1). Nachylenie pozostaje stałe, lecz położenie tej prostej części jest przesunięte w stronę większego stężenia wapnia dla większych stężeń siarczanu. W szeregu badań układów glinianu wapnia i siarczanu wapnia, w których występowało znaczne stężenie glinu na początku hydratacji, Fentiman i inni (8) zawsze stwierdzali strącanie ettringitu na początku hydratacji i w konkluzji zaproponowali „doświadczalny plan” określony następującym równaniem:

$$[Ca] \text{ mmol/kg} = 1,415 + (0,526 \cdot [Al] \text{ mmol/kg}) + (0,905 \cdot [SO_4] \text{ mmol/kg})$$

Ten doświadczalny plan odpowiadał składowi fazy ciekłej, który nie mógł być przekroczony doświadczalnie; jest to więc pewien rodzaj granicy doświadczalnej. Odnosząc się do poprzedniego rysunku pokazującego rzut powierzchni równowagowej ettringitu na płaszczyźnie [Ca]-[Al] można stwierdzić, że plan doświadczalny odpowiada linii prostej, która należy do obszaru przesyconego (rysunek 1). Ponadto jeżeli naniesiemy na krzywą I (krytycznie przesycona krzywa C_2AH_8) na ten sam rysunek (rys. 1), okaże się, że „plan doświadczalny” jest usytuowany przed krzywą i może być osiągnięty przed tę krzywą jeżeli rozważamy rozpuszczanie glinianu wapniowego w obecności gipsu. W konsekwencji plan doświadczalny Fentimana i innych (8) jest częścią powierzchni E odpowiadającej powierzchni krytycznego przesylenia ettringitu.

Niższa część powierzchni E odpowiadająca mniejszemu stężeniu glinianu może być otrzymana przez rejestrację składu fazy ciekłej odpowiadającej najwyższemu stężeniu glinu na początku hydratacji C_3A + gips w wodzie lub roztworze wapnia, a także w układzie C_3A + CH + gips. W przypadku małego stężenia glinianu położenie rzutu powierzchni E na płaszczyźnie [Ca]-[Al] przy danym stężeniu $[SO_4]$ oraz krzywa I są bardzo bliskie.

3. Numeryczne wyznaczenie powierzchni E w 20°C

Nawet jeżeli krytycznie przesycona krzywa i powierzchnia zależą

consider a surface instead of a curve). In all the following systems: CA+gypsum (4), $C_{12}A_7$ +gypsum (4) and C_3A +gypsum (5-7), C_2AH_8 is no longer the first hydrate formed and it is replaced by ettringite. Thus C_2AH_8 is not formed because the aqueous phase composition reaches critically supersaturated domain of ettringite before arriving to similar domain for C_2AH_8 . In consequence the critically supersaturated surface of ettringite has to be determined if we want to be able to determine if ettringite precipitates in a given system and if yes at what rate this would occur.

2. Experimental determination of the critically supersaturated domain with respect to ettringite: surface E

If we plot a projection of the equilibrium surface of ettringite on the [Ca]-[Al] plan at a given $[SO_4]$ concentration, it appears that the part of the curve at moderate to high aluminate concentrations is quasi-linear (Fig. 1). The slope remains constant but the position of this straight part is shifted to higher lime concentrations at higher sulfate concentrations. From several experiments in calcium aluminate and calcium sulfate systems, which lead to important aluminate concentrations at the hydration beginning, Fentiman et al (8) always found the precipitation of ettringite at the hydration beginning and concluded to the presence of what they called an „experimental plan” having the following equation:

$$[Ca] \text{ mmol/kg} = 1.415 + (0.526 \cdot [Al] \text{ mmol/kg}) + (0.905 \cdot [SO_4] \text{ mmol/kg})$$

This experimental plan corresponds to aqueous phase compositions that cannot be over-passed experimentally ; thus it represents a kind of experimental boundary. Reported to the previous graph showing the projection of the equilibrium surface of ettringite on the [Ca]-[Al] plan, the experimental plan corresponds to a straight line which belongs to supersaturated domains (Fig. 1). Moreover if we plot, curve I (critically supersaturated curve of C_2AH_8) on the same graph (Fig. 1), it can be seemed that the experimental plan is located before curve I and thus reached before this curve if we consider the dissolution of calcium aluminate in the presence of gypsum. As a consequence the experimental plan defined by Fentiman et al (8) is a part of surface E corresponding to the critically supersaturated surface of ettringite.

Lower part of surface E corresponding to lower aluminate concentrations, can be obtained by recording the aqueous phase composition corresponding to the highest aluminate concentration at the hydration beginning of the C_3A +gypsum system hydrated in water or lime solutions and also for the C_3A +CH+gypsum system. For low aluminate concentrations, the position of the projection of surface E on the [Ca]-[Al] plan at a given $[SO_4]$ concentration and curve I are very close.

3. Numerical determination of surface E at 20°C

Even if critically supersaturated curve and surface depend on kinetics, they can be calculated from solubility constant of the hy-

od kinetyki, mogą one być obliczone na podstawie stałej rozpuszczalności hydratu opartej na termodynamice i dodatkowym czynnikiem odpowiadającym zmiennemu wskaźnikowi nasycenia. Na przykład jeżeli rozważamy krzywą krytycznego przesylenia C_2AH_8 , krzywą I, tę krzywą możemy wyznaczyć w $20^\circ C$ z następującego równania (3):

$$(Ca^{2+})_2(Al^{3+})_2(H^+)^{-10}(H_2O)^{13} = K_i(Al)$$

gdzie: $\ln K_i(Al) = \ln K_{C_2AH_8} + \ln \beta_2([Al])$,

$$\beta_2([Al]) = 2,934156 \cdot 10^{0,05235 \cdot [Al]}$$

[Al] w mmol/kg i $T = 20^\circ C$.

Ogólnie stosujemy to samo równanie co dla C_2AH_8 , lecz przy wprowadzeniu stałej równowagi, która zmienia się ze stężeniem glinianu w fazie ciekłej. Tak więc każdemu stężeniu glinianu odpowiada inny wskaźnik nasycenia dla C_2AH_8 ; krzywa krytycznego przesylenia nie jest izoprzesyconą krzywą.

W przypadku powierzchni E można zastosować podobne rozwiązanie, z tym wyjątkiem że K_E jest funkcją dwóch stężeń glinu i siarczanu, przy czym $\ln K_E([Al], [SO_4]) = \ln K_{ettringite} + \ln \beta_E([Al], [SO_4])$.

Jeżeli rozważamy część powierzchni E, która odpowiada planowi doświadczalnemu to możemy otrzymać zależność łączącą β_E z [Al] i $[SO_4]$. Na rysunku 2 pokazano zmiany β_E w zależności od [Al] przy ustalonym stężeniu $[SO_4]$. Te zmiany są podobne; wzrost β_E

rate that rely on thermodynamics and an additional term which corresponds to a variable saturation index. For example, if we consider the critically supersaturated curve of C_2AH_8 , curve I, this curve can be calculated at $20^\circ C$ taking into account the following equation (3):

$$(Ca^{2+})_2(Al^{3+})_2(H^+)^{-10}(H_2O)^{13} = K_i(Al)$$

with $\ln K_i(Al) = \ln K_{C_2AH_8} + \ln \beta_2([Al])$,

with $\beta_2([Al]) = 2.934156 \cdot 10^{0.05235 \cdot [Al]}$,

with [Al] in mmol/kg and $T = 20^\circ C$.

Globally we are using the same equation than for C_2AH_8 but here with an equilibrium constant that varies with the aluminate concentration of the aqueous phase. Thus each aluminate concentration induces a different saturation index with respect to C_2AH_8 ; a critically supersaturated curve is not an isosupersaturated curve.

For surface E a similar approach can be used except that K_E as to be function of both aluminate and sulfate concentrations with $\ln K_E([Al], [SO_4]) = \ln K_{ettringite} + \ln \beta_E([Al], [SO_4])$.

If we consider the part of surface E that corresponds to the experimental plan, we can obtain the relation linking β_E with [Al] and $[SO_4]$. Figure 2 presents the evolution of β_E with [Al] at fixed $[SO_4]$ concentrations. The evolution is similar, an increase of β_E with both

[Al] and $[SO_4]$ concentrations.

The curve corresponding to $[SO_4] = 1$ mmol/kg can be approximated by the following equation:

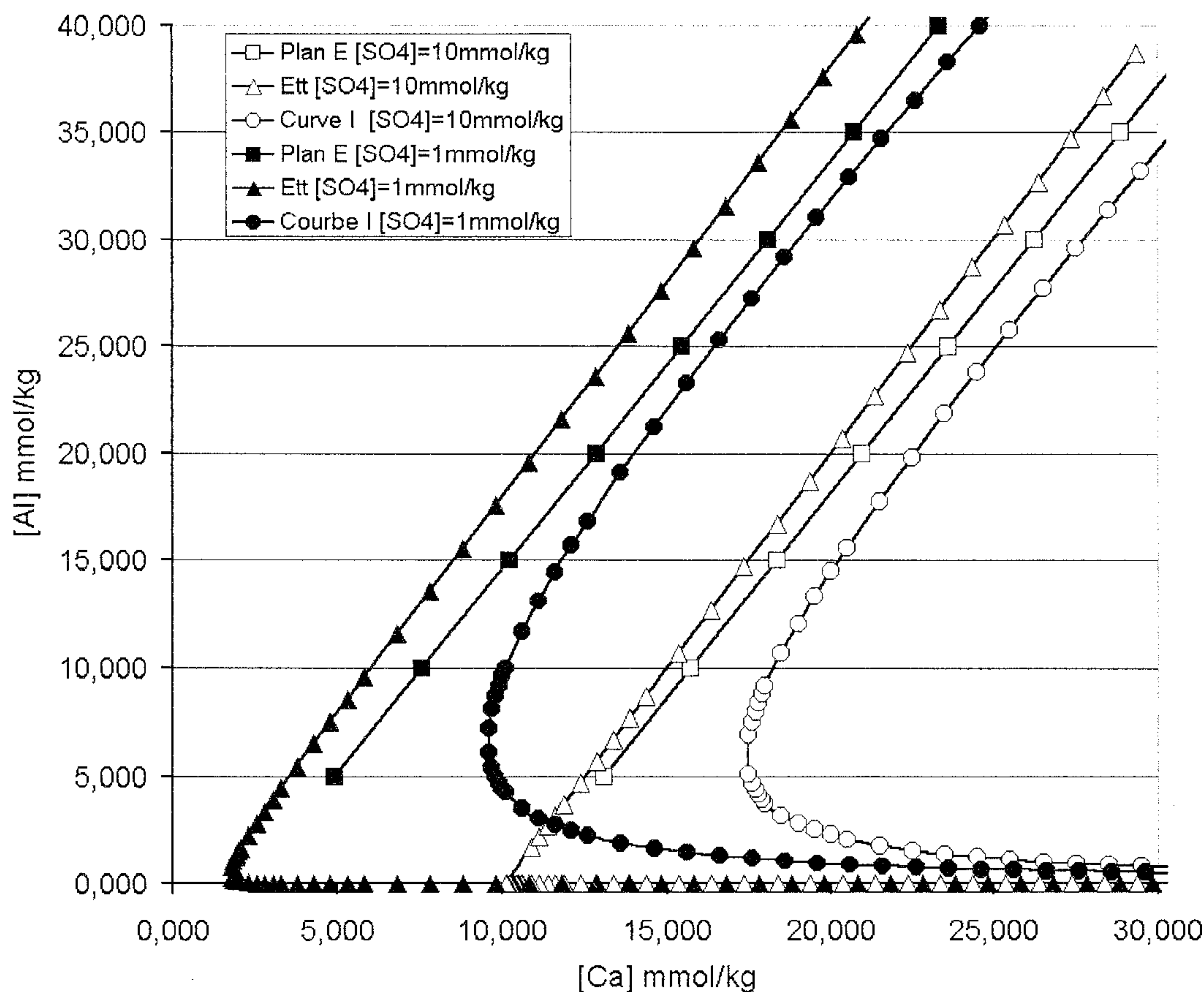
$$\ln \beta_E([Al], 1) = 6.92816 + 4.331082 \ln([Al])$$

A similar increase of β_E is observed if β_E is calculated as a function of $[SO_4]$ at fixed [Al] concentrations. In this case we can normalize the results in order to obtain the relative increase of β_E as a function of $[SO_4]$ which is almost identical whatever the value of [Al] (Fig. 3). This curve can be fitted by the following equation:

$$D \ln \beta_E([SO_4]) = 0.8181946 + 2.205813 \ln([SO_4]) \text{ for all } [Al]$$

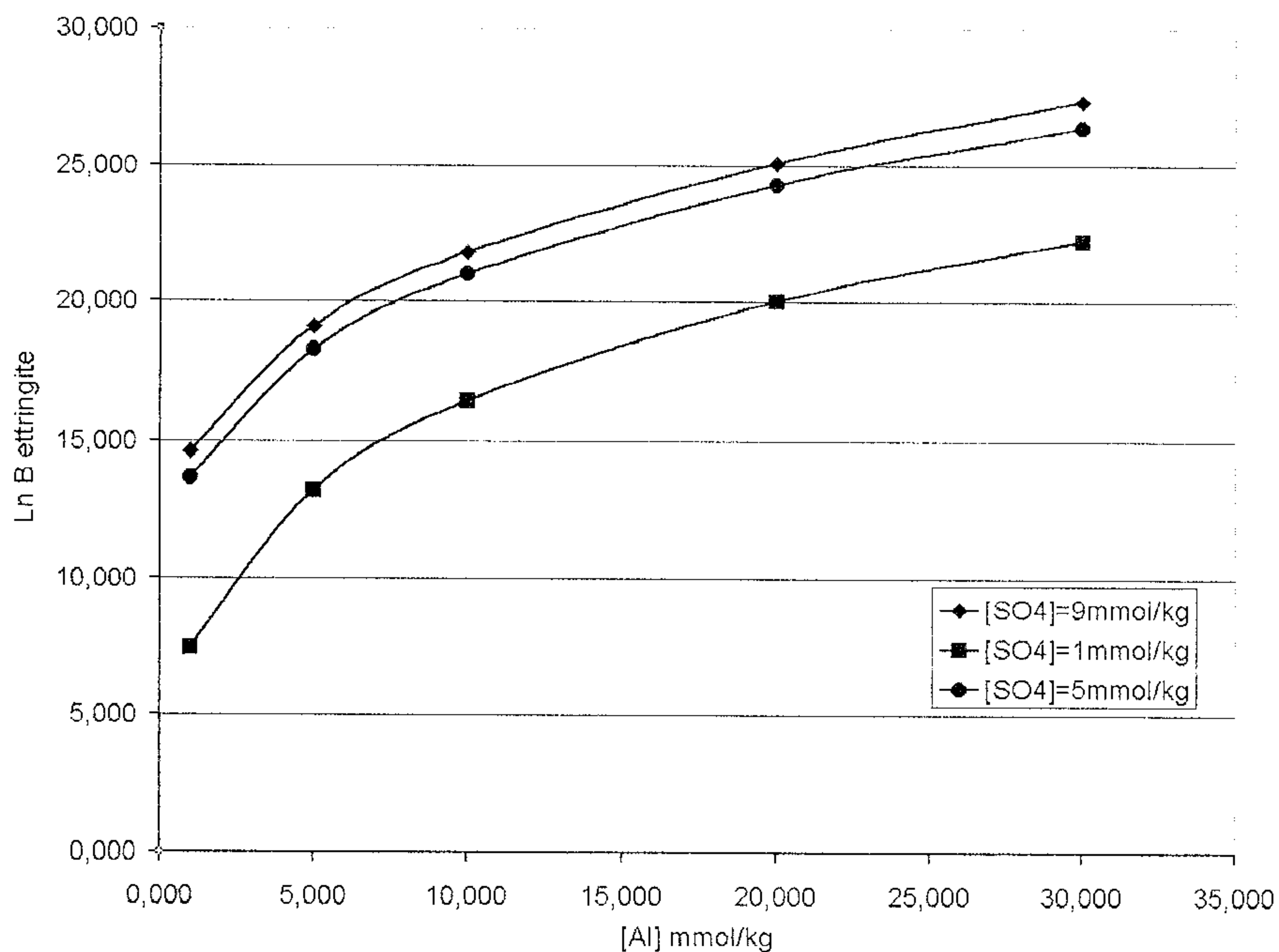
Thus the function corresponding to $\ln \beta_E([Al], [SO_4])$ can be obtained by adding the two previous equations;

$$\ln \beta_E([Al], [SO_4]) = 7.74635 + 4.331082 \ln([Al]) + 2.205813 \ln([SO_4])$$



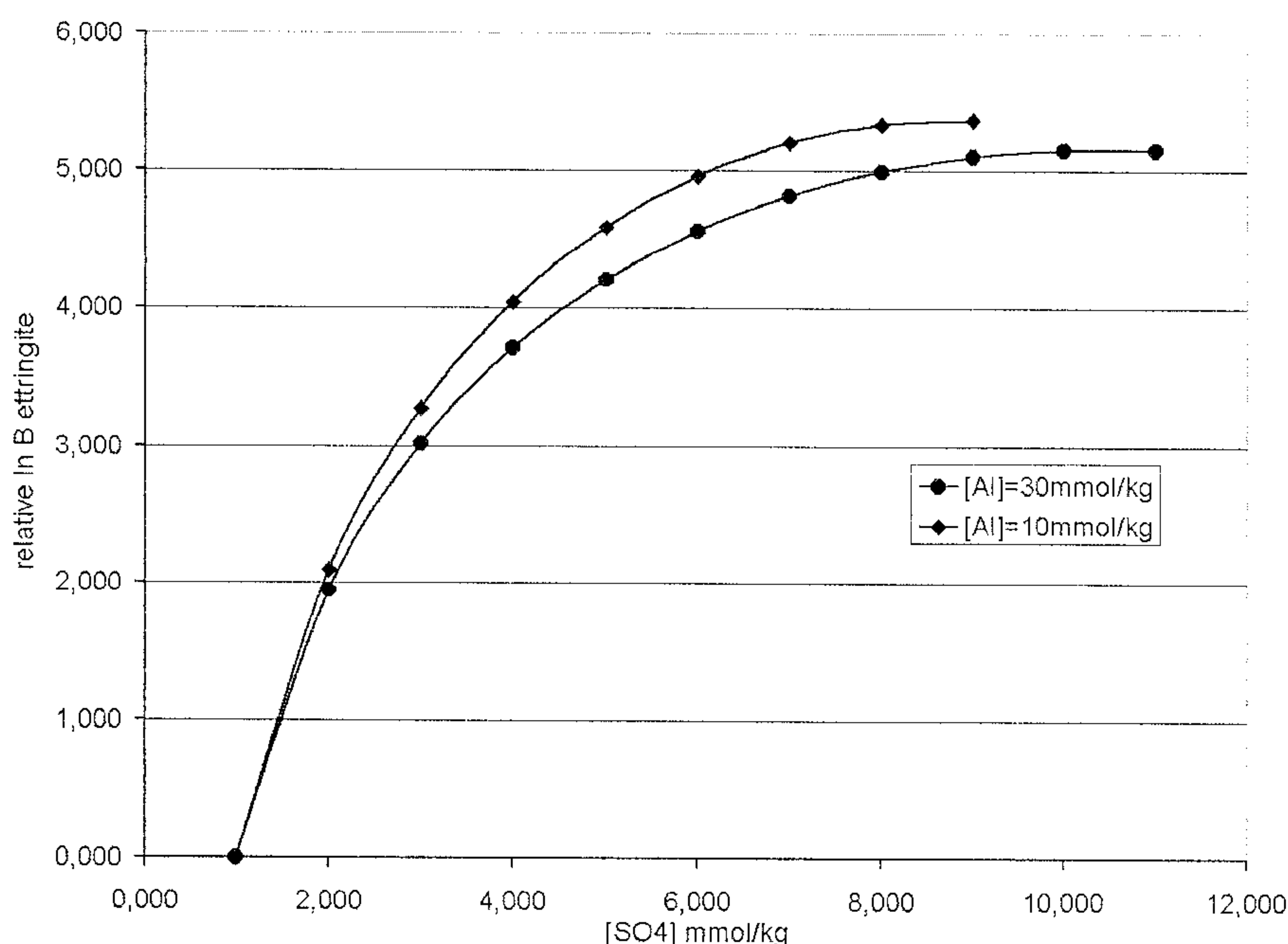
Rys. 1. Położenie powierzchni równowagowej ettringitu, krzywa I i płaszczyzna E na płaszczyźnie [Ca]-[Al] dla ustalonego stężenia siarczanów, 1 i 10 mmol/kg, w $20^\circ C$.

Fig. 1. Position of the equilibrium surface of ettringite, curve I and plan E on the [Ca]-[Al] plan for fixed sulfate concentrations, 1 and 10 mmol/kg, at $20^\circ C$.



Rys. 2. Zmiany wskaźnika nasycenia ettringitu jako funkcja stężenia glinu.

Fig. 2. Variation of saturation index of ettringite along the experimental plan as a function of aluminate concentration.



Rys. 3. Zmiany wskaźnika nasycenia ettringitu zgodnie z planem doświadczalnym jako funkcja stężenia anionu siarczanowego.

Fig. 3. Variation of the relative saturation index of ettringite along the experimental plan as a function of sulfate concentration.

wraz ze wzrostem stężeń [Al] i [SO₄]. Krzywą odpowiadającą [SO₄] = 1 mmol/kg można przybliżyć następującym równaniem:

$$\ln \beta_E([Al], 1) = 6,92816 + 4,331082 \ln([Al])$$

Podobny wzrost β_E występuje jeżeli β_E zostaje wyliczony jako funkcja [SO₄] przy ustalonym stężeniu [Al]. W tym przypadku możemy unormować wyniki w celu wyznaczenia względnego wzrostu β_E jako funkcję [SO₄]. Wzrost jest niemal taki sam, niezależnie od

Note that for concentrations lower than 0.01 mmol/kg, the value of $\ln \beta_E([Al], [SO_4])$ can become negative due to the logarithmic regression used. This is not possible as surface E has to be supersaturated with respect to ettringite. If this case occurs in the calculation, the value of $\ln \beta_E([Al], [SO_4])$ is arbitrary fixed to 1 to maintain a small supersaturation.

The results of the calculation are given for two sulfate concentrations (Fig. 4 and 5). The calculation enables to extend the knowledge of the position of surface E at low aluminate concentration. In the case of the dissolution of solids releasing calcium, aluminate and sulfate ions, the projection of surface E is always reached before curve I as expected; at the hydration beginning ettringite is precipitated very rapidly and C₂AH₈ is not formed. Moreover the position of the projection of surface E is found before the equilibrium curve of C₂AH₈ for aluminate concentrations lower than 10 mmol/kg; in this case C₂AH₈ will never form even at longer ages as the aqueous phase is always undersaturated with respect to this solid.

The fact that β_E increases with [Al] indicates that at high aluminate concentrations the values of β_E inducing an instantaneous precipitation (nucleation favored with respect to growth) are more difficult to reach. Thus in these systems ettringite crystals are expected to be bigger and the precipitation rate to be slower, even if the supersaturation value may be high but this value has to be considered relatively to β_E . This can be demonstrated by CA+gypsum and C₃A+gypsum systems which both form ettringite at the hydration beginning but in higher amounts and with smaller crystals in the case of C₃A+gypsum (Fig. 6 and 7).

4. Conclusion

The conditions of formation of ettringite can be precisely defined by knowing both the equilibrium surface of ettringite which is a thermodynamic data and the critically supersaturated surface of ettringite (surface E) which relies on kinetics. This paper presents the first calculation of surface E thanks to an experimental plan found previously.

The knowledge of critically supersaturated curves and surfaces is very important in order to understand the hydration mechanism and also to simulate the reaction path thanks to geochemical codes.

zmian [Al] (rysunek 3). Tę krzywą możemy przybliżyć następującym równaniem:

$D \ln \beta_E([\text{SO}_4]) = 0,8181946 + 2,205813 \ln([\text{SO}_4])$ dla dowolnych [Al].

Tak więc funkcję odpowiadającą $\ln \beta_E([\text{Al}], [\text{SO}_4])$ można otrzymać dodając dwa poprzednie równania;

$\ln \beta_E([\text{Al}], [\text{SO}_4]) = 7,74635 + 4,331082 \ln([\text{Al}]) + 2,205813 \ln([\text{SO}_4])$

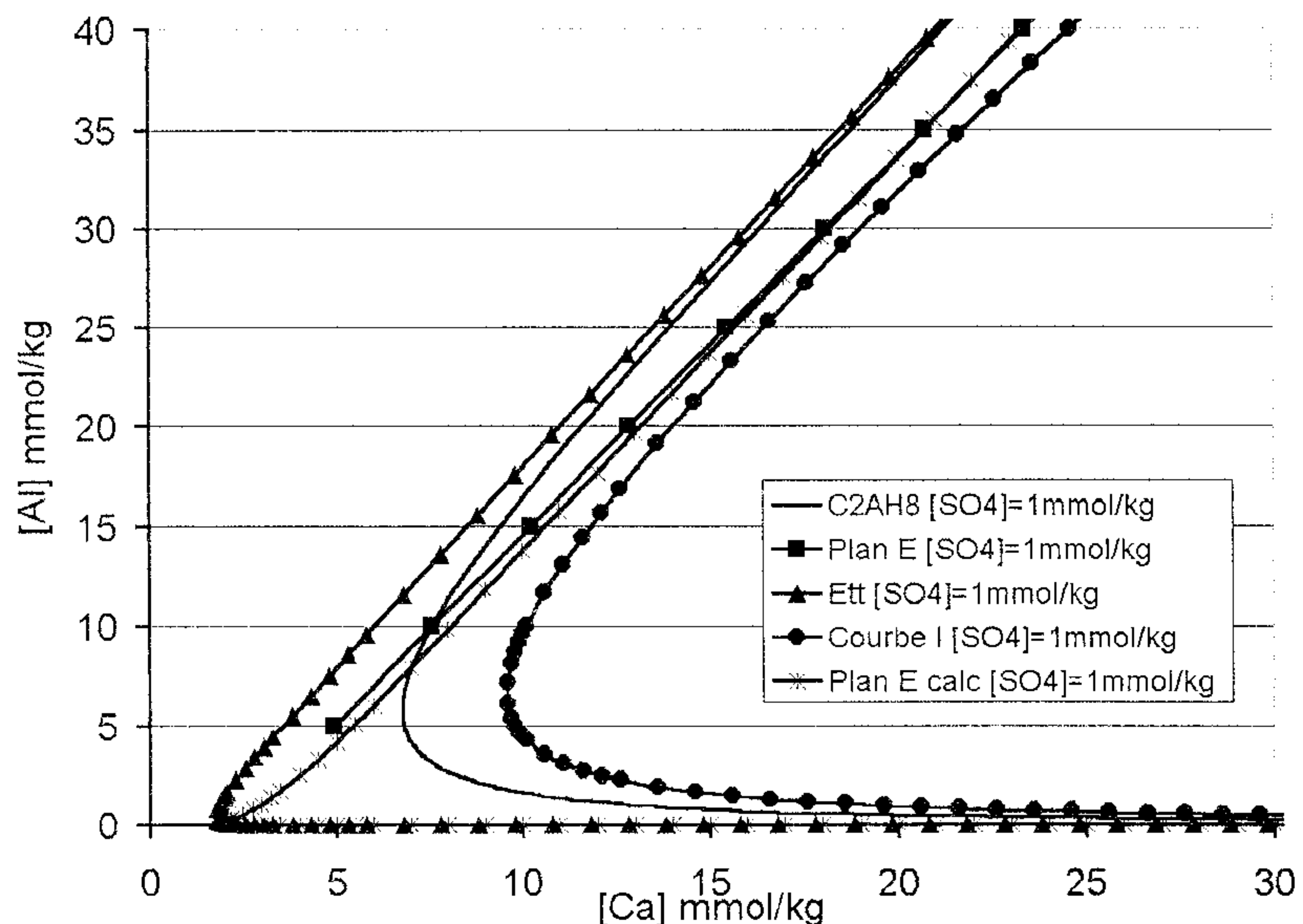
Zwróćmy uwagę, że w przypadku stężenia niższego od 0,01 mmol/kg, wartość $\ln \beta_E([\text{Al}], [\text{SO}_4])$ umownie ustala się 1 w celu zachowania małego przesycenia.

Wyniki obliczeń podano dla dwóch stężeń siarczanu (rys. 4 i 5). Obliczenia pozwalają rozszerzyć rozeznanie na temat położenia powierzchni E przy małych stężeniach glinu. W przypadku rozpuszczenia faz stałych uwalniających jony wapnia, glinu i siarczanowe rzut powierzchni E zostaje zawsze osiągnięty przed krzywą I czego można było się spodziewać; na początku hydratacji bardzo szybko wytrąca się ettringit, a C_2AH_8 nie powstaje. Ponadto położenie rzutu powierzchni E przypada przed krzywą równowagową dla C_2AH_8 w przypadku stężenia glinu niższego od 10 mmol/kg; w tym przypadku C_2AH_8 nigdy nie utworzy się, nawet po dłuższym okresie, gdyż faza ciekła jest zawsze nienasycona w stosunku do tej fazy.

Fakt, że β_E rośnie z [Al] wykazuje, że przy dużych stężeniach glinu wartość β_E wywołujące natychmiastowe strącanie (zarodkowanie przeważa nad wzrostem) jest trudniejsze do osiągnięcia. Tak więc należy przypuszczać, że w tych układach kryształy ettringitu będą większe, a szybkość strącania będzie mniejsza, nawet gdy przesycenie będzie duże, jednak tę wielkość trzeba rozważać w stosunku do β_E . Można to pokazać dla układów CA + gips i C_3A + gips, w których powstaje ettringit na początku hydratacji, jednak w większej ilości i z utworzeniem mniejszych kryształów w przypadku C_3A + gips (rysunki 6 i 7).

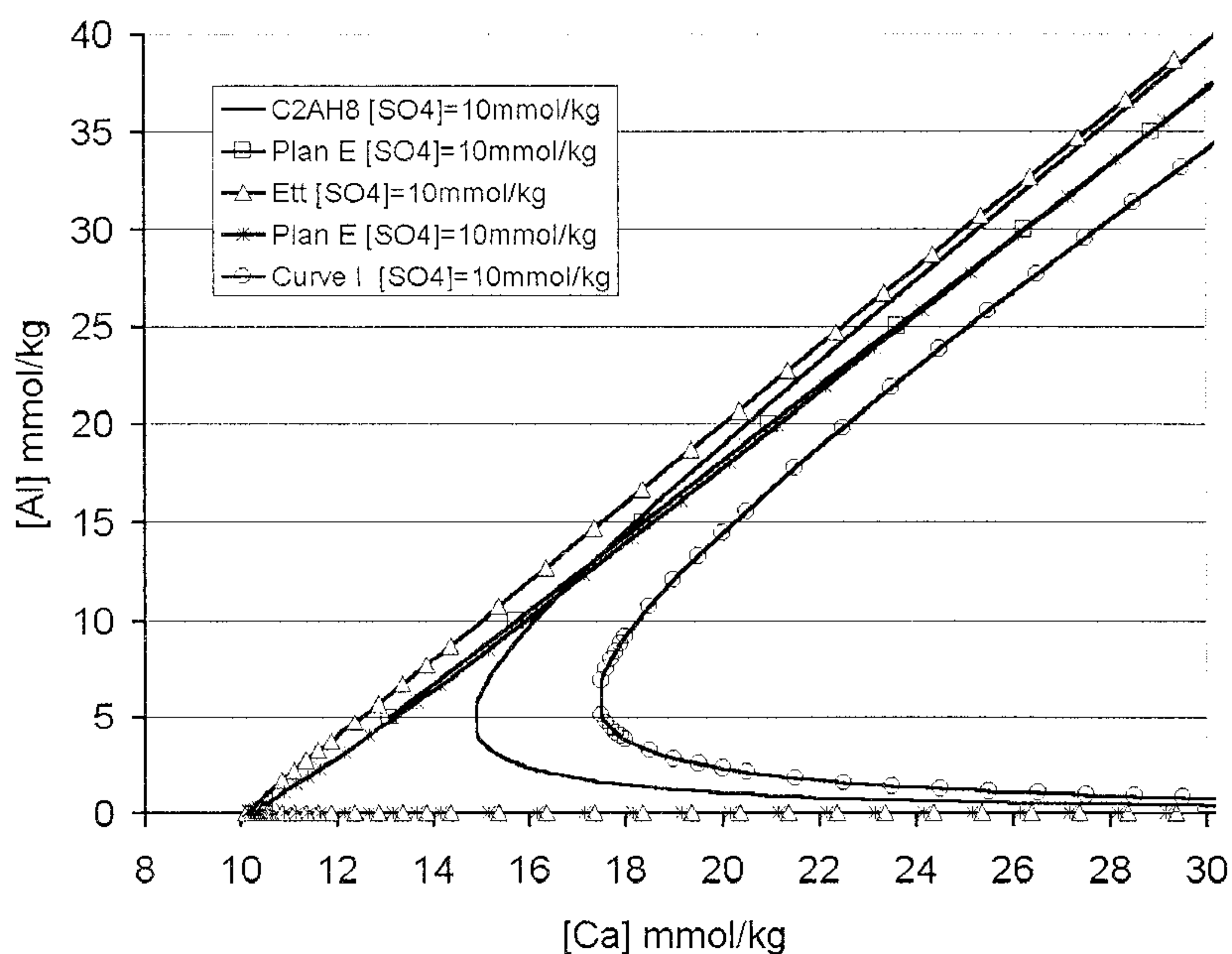
4. Wniosek

Warunki powstawania ettringitu mogą być precyzyjnie określone gdy znamy równowagową powierzchnię ettringitu co umożliwiają dane termodynamiczne i powierzchnię krytycznego przesycenia ettringitu (powierzchnię E), która wynika z kinetyki. Artykuł przedstawia pierwsze wyliczenia powierzchni E dzięki planowi doświadczeń ustalonym wcześniej.



Rys. 4. Położenie powierzchni równowagowej ettringitu, krzywa równowagowa C_2AH_8 , krzywa I i płaszczyzna E na płaszczyźnie [Ca]-[Al] dla $[\text{SO}_4] = 1 \text{ mmol/kg}$.

Fig. 4. Position of the equilibrium surface of ettringite, equilibrium curve of C_2AH_8 , curve I and plan E on the [Ca]-[Al] plan for $[\text{SO}_4] = 1 \text{ mmol/kg}$.



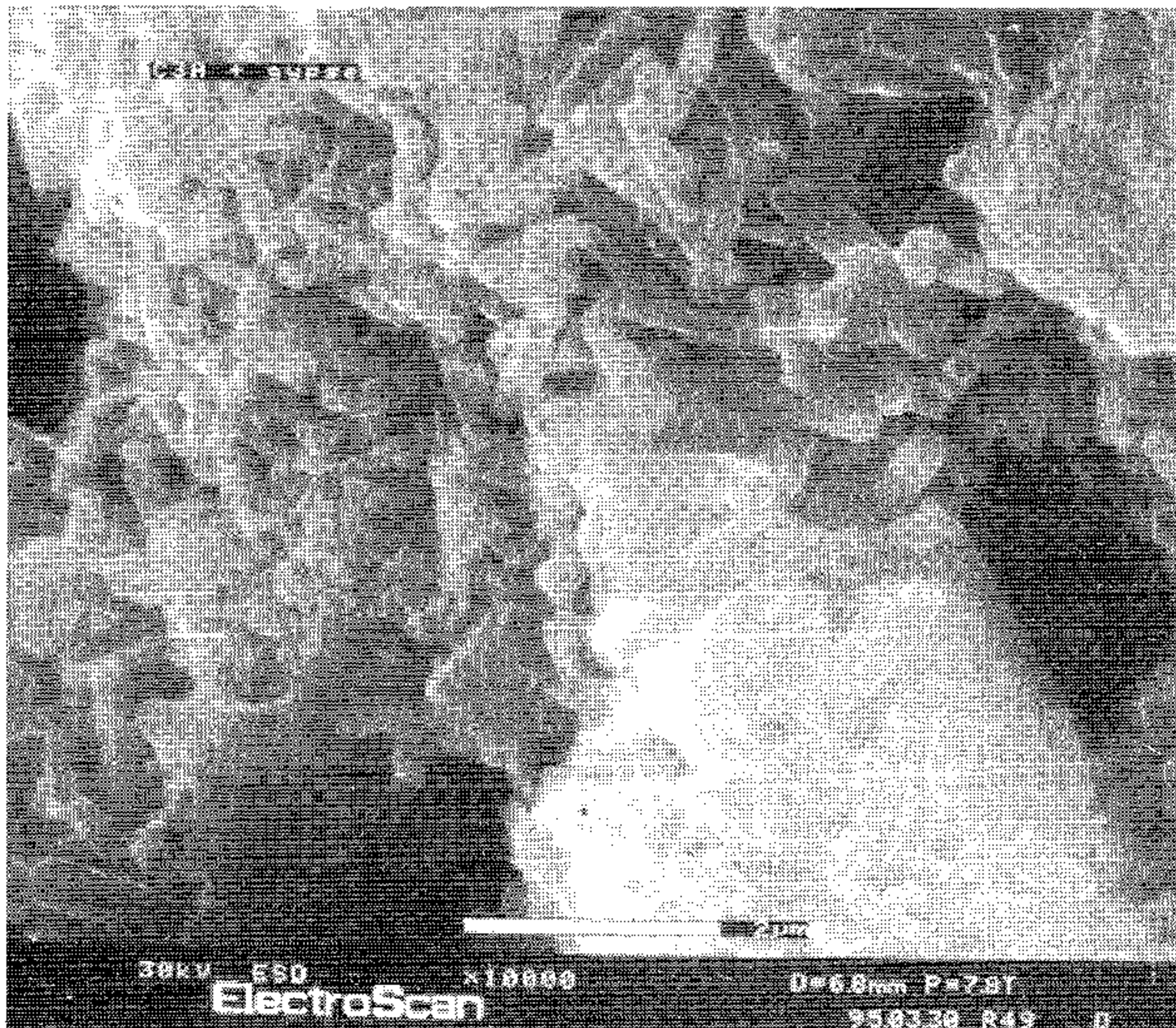
Rys. 5. Położenie powierzchni równowagowej ettringitu, krzywa równowagowa C_2AH_8 , krzywa I i płaszczyzna E na płaszczyźnie [Ca]-[Al] dla $[\text{SO}_4] = 10 \text{ mmol/kg}$.

Fig. 5. Position of the equilibrium surface of ettringite, equilibrium curve of C_2AH_8 , curve I and plan E on the [Ca]-[Al] plan for $[\text{SO}_4] = 10 \text{ mmol/kg}$.

In order to be able to add critically supersaturated domains to geochemical codes, it is possible to extend the methodology developed initially for C_2AH_8 . This method is based on the addition of critically supersaturated solids in the thermodynamic database. Critically supersaturated solids have a variable equilibrium constant:

$$\ln K_{\text{critically supersaturated solid (parameters)}} = \ln K_{\text{solide}} + \ln \beta \text{ (parameters)}$$

with β the saturation index.



Rys. 6. Kryształy ettringitu po 2 minutach hydratacji mieszanki C_3A + gips.

Fig. 6. Ettringite crystals after 2 minutes during the hydration of a C_3A + gypsum mixture.

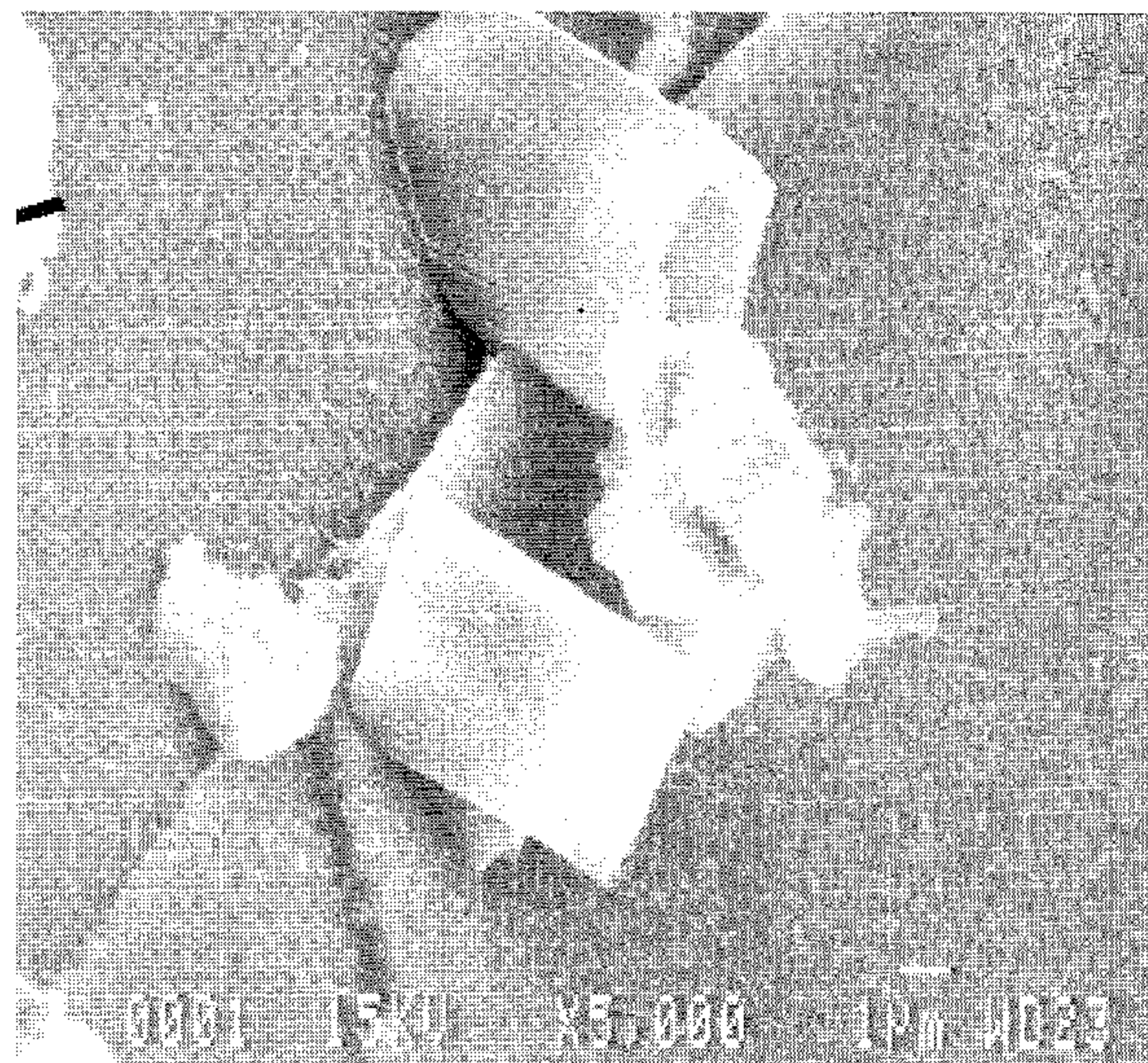
Znajomość krzywych i powierzchni krytycznego przesylenia jest bardzo ważny w celu zrozumienia mechanizmu hydratacji, a także w celu symulacji drogi reakcji w oparciu o kody geochemiczne.

W celu uzupełnienia obszarów krytycznego przesylenia kodami geochemicznymi można wykorzystać rozszerzenie metodologii opracowanej początkowo dla C_2AH_8 . Ta metoda opiera się na dodaniu krytycznego przesylenia faz stałych do termodynamicznej bazy danych. Krytyczne przesylenia faz stałych mają zmienną stałą równowagi:

$$\ln K_{\text{krytyczne przesylenie fazy stałej}} (\text{parametry}) = \ln K_{\text{faza stała}} + \ln \beta (\text{parametry})$$

gdzie: β wskaźnik nasycenia.

Parametrami mogą być stężenia jonowe, lecz również można rozważyć wprowadzenie innych parametrów w celu symulacji ich wpływu na zarodkowanie i wzrost, takich jak temperatura, powierzchnia właściwa w przypadku heterogenicznego zarodkowania, napięcie powierzchniowe w ocenie domieszek... Wprowadzenie krytycznego przesylenia faz stałych do kodów geochemicznych powoduje małe modyfikacje tych kodów.



Rys. 7. Kryształy ettringitu po 15 minutach hydratacji mieszanki CA + gips.

Fig. 7. Ettringite crystals after 15 minutes during the hydration of a CA + gypsum mixture.

The parameters can be ionic concentrations but others parameters can be considered to simulate their effects on nucleation and growth such as temperature, surface area for heterogeneous nucleation, surface tension for effect of admixtures ... The implementation of critically supersaturated solids in geochemical codes induces minor modifications of these codes.

Literatura / References

1. D. Damidot and F.P. Glasser "Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ system at $25^\circ C$ and influence of Na_2O ", *Cem. Concr. Res.*, 23, 221-38, 1993.
2. P. Barret P. and D. Bertrandie "Hydration of aluminate cements" *Advances in cement and concrete, Proc of Engineering Foundation Conference, Durham, Grutzeck and Sarkar Ed.*, pp. 132, 1994.
3. D. Damidot and P. Barret "Calculation of the maximum supersaturation curve of C_2AH_8 in the $CaO-Al_2O_3-H_2O$ system at $20^\circ C$ " 10th Int. Congress on the chemistry of cement, Göteborg, 2ii024, 1997.
4. D. Damidot, A. Rettel, "Effect of gypsum on CA and $C_{12}A_7$ hydration at room temperature", 11th Int. Congress on Cement Chemistry, Durban (South Africa), 2003.
5. D. Menetrier, I. Jawed, I. and J. Skalny, "Effect of gypsum on C_3S hydration", *Cem. Conc. Res.*, vol. 10(5), pp. 697-702, 1980.
6. M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, and M. Corradi, "Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate", *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, pp. 571, 1978.
7. P.W. Brown, L.O. Libermann and G. Frohnsdorff "Kinetics of the early hydration of tricalcium aluminate in solutions containing calcium sulfate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 67, pp. 793-95, 1984.
8. C.H. Fentiman, A. Bonin, M. Testud "Etude de compréhension du système $CaO-Al_2O_3-SO_3-H_2O$ " Internal Report Lafarge, 1990.