

고상반응법과 화학합성법에 의한 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 의 제조 및 수화 특성

배승훈, 김형철*, 김훈상**, 송종택

단국대학교 신소재공학과

* 이건설업(주)

** 기초소재(주)

1. 서론

시멘트 콘크리트는 인장강도와 탄성율이 작기 때문에 외부응력외에 경화시 건조수축, 수화열에 의한 온도응력 등으로 인하여 균열이 발생하는 결점을 가지고 있다¹⁾. 또한, 최근 환경, 공해 폐기물, 자원 및 에너지 등의 문제가 시멘트 산업에서 당면 과제로 부각되면서 에너지 절감, CO₂배기 gas 저감 및 시멘트의 결점을 개선한 고기능성의 시멘트가 연구되고 있다. 그 대체방안으로서 연구되어지고 있는 것 중의 하나로서 칼슘설포알루미네이트(이하 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)계 시멘트의 개발이다.^{2,3)}

보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)의 클링커는 1450°C 정도의 고온에서 생성되며, 주요 광물로는 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 이다. 한편, 칼슘설포알루미네이트계는 첨가되는 원료에 따라 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 등의 조성을 얻을 수 있으며, 그 소성온도는 OPC에 비해 100~200°C 정도 낮다.⁴⁾ 또한, 기본 화학조성이 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계로써 조성에 따라 속경성, 고강도성, 팽창성 등 다양한 기능을 부여해 줄 수 있어 저온고기능성 시멘트로서 시멘트 콘크리트의 여러 분야에서 활용되고 있다.⁵⁾

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 는 시멘트 및 물과 접촉시 수화 반응에 의해 침상 및 주상의 에트링자이트, 모노설페이트 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등의 수화물을 생성시켜 보통 포틀랜드 시멘트의 결점인 건조수축 균열을 방지하고 경화속도 향상, 약한 인장강도 등을 개선시킬 수 있다.⁶⁾

본 연구에서는 여러 온도범위에서 고상반응법(700°C ~ 1350°C, 이하 SSR) 및 화학합성법(700°C ~ 1300°C, 이하 CS)을 사용하여 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 클링커를 제조하였으며, 제조한 클링커 중 가장 잘 발달된 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 클링커(SSR : 1350°C, CS : 1100°C, 1300°C)를 각각 이용하여 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 계로 수화실험을 행하였다.

2. 실험 방법

2.1 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 클링커의 제조

고상반응법으로 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 를 제조하기 위해 출발원료로서 시약급의 CaCO_3 , Al_2O_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 각각 $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 4:3:1$ 의 물비가 되도록 조정하였으며, 조합된 원료는 불밀에서 에탄올을 첨가하여 24시간 혼합하였고, 진공건조기 안에서 건조하였다. 혼합·건조된 시료는 지름 1cm 정도의 성구로 제작하여 1일 동안 공기중에서 건조시켰고, 소성은 전기로에서 승온속도 5°C/min로 900°C에서 2시간 탈탄산 후, 여러 소성온도에서 1시간 동안 유지시켜 소성하였다.

화학합성법으로 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 를 합성하기 위해 Pyrex bowl 속에 화학당량비를 조절한 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 용해하여 5% poly vinyl alcohol(PVA) 용액에 넣어 hot plate 위에서 90°C로 수분을 증발시키면서 교반하여 겔화하였다. 겔상태의 시료를 hot plate에서 200°C 정도로 건조시켰고, 알루미늄 도가니 또는 사각boat에서 소정의 온도로 holding 시켰다. 얻어진 시료는 전기로에서 승온속도 5°C/min로 여러 가지 온도로 소성하였다.

2.2 수화실험

SSR 및 CS에 의해 제조된 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화를 알아보기 위해 실험은 $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ 계로 진행하였으며, SSR은 1350°C, CS는 1100°C와 1300°C에서 소성된 $C_4A_3\bar{S}$ 를 각각 사용하였다. 고체/물비는 SSR : 0.5, CS : 1.0으로 하였고, 플라스틱통에 넣어 항온항습기(23.5°C, RH=90%)에 보관하였다. 수화시료는 2, 6, 24, 72hrs에 메탄올과 아스피레이터를 이용하여 수화정지하였다. 수화정지한 시료는 60°C의 건조기에서 3일간 건조시킨 후, 데시케이터안에 보관하였다. 또한, 별도로 각 시료의 수화발열속도의 측정은 Conduction Calorimeter(TCC형)로 하였으며, 수화시간에 따른 액상내 이온량을 알아보기 위해 W/S : 10으로 수화시킨 후, 5배로 희석하여 ICP-MS(ARL3410, FISONS)을 이용하여 실행하였다.

2.3 기기분석

여러 온도로 소성하여 얻어진 클링커의 광물상을 확인하기 위해 XRD(DX-D1, SHIMAZU), SEM(JSM-5200, JEOL)을 사용하여 각 온도별 광물상을 확인하였다. 각 양생시간에 수화 정지된 시편은 175mesh 채(sieve)로 통과시켜 BET(Autosorb-1, Quantachrome), XRD, SEM, DSC(DSC-50, SHIMAZU), Solid-State ^{27}Al -NMR(DSX400, Bruker)을 가지고 실행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 클링커의 제조

3.1.1 고상반응법에 의한 $C_4A_3\bar{S}$ 의 제조

Fig. 1은 SSR에 의해 여러 온도로 소성된 XRD 분석 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 SSR은 700°C에서 반응물인 $CaCO_3$, $CaSO_4$, Al_2O_3 가 확인되었고, 900°C에서 $C_{12}A_7$ 이 처음으로 생성되었으며, free CaO도 확인 할 수 있었다. 소성온도 1100°C 이상에서는 CaO가 거의 소비되었고, CA_2 생성을 확인 할 수 있었다. 온도가 올라감에 따라 CA_2 와 $C_{12}A_7$ 은 미반응 $CaSO_4$ 및 Al_2O_3 와 반응하여 $C_4A_3\bar{S}$ 를 생성하는 것으로 보이며, 1300°C에서는 약간의 $C_{12}A_7$ 외에는 거의 $C_4A_3\bar{S}$ 로 전이되었다. 조합원료중의 $CaSO_4$ 는 $C_4A_3\bar{S}$ 를 생성하는 외에 CaO, SiO_2 와 반응하여 1000°C 이상에서 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 를 생성하기 시작하였으며, 1350°C에서 소멸되는 것으로 보아 분해된 것으로 생각된다. 일반적으로 β - C_2S 의 안정화에는 SO_3 가 유효하다고 알려져 있으며, 과잉의 $CaSO_4$ 첨가에 의해 C_2S 중에서 SO_3 의 고용이 촉진되어 β - C_2S 가 안정하게 된다고 알려져 있다.^{6,7)}

Fig. 2에 제조한 $C_4A_3\bar{S}$ 의 SEM사진을 나타내었다. SEM에 의한 관찰에서도 XRD와 마찬가지로 700°C까지 소성이 일어나지 않은 것으로 보였으며, 900°C부터 $CaCO_3$ 가 분해되면서 $C_4A_3\bar{S}$ 가 생성되는 것으로 관찰되었다. 소성온도 1100°C 이상에서는 출발원료는 칼슘알루미늄에이트광물로 변환되는 것으로 보이며, 1350°C에서 잘 발달된 $C_4A_3\bar{S}$ 상을 관찰 할 수 있었다. 질소분위기에서 측정된 소성온도 1350°C시료의 비표면적은 0.54 m^2/g 로 나타났다.

3.1.2 화학합성법에 의한 $C_4A_3\bar{S}$ 의 제조

Fig. 3은 CS에 의해 여러 온도로 소성된 XRD 분석 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 500°C에서 비정질 상태의 피크들과 CA_2 피크만이 확인 되었으며, CA_2 피크는 소성온도 1000°C까지 증가하는 경향을 보이다가 비정질 기지(Matrix)안에 있는 Ca, Al, SO_4 이온들과의 지속적인 반응으로 $C_4A_3\bar{S}$ 를 생성하며 약 1300°C에서 거의 소멸되어지는 것으로 추정된다. $C_4A_3\bar{S}$ 는 900°C에서 처음 생성되고, 소성온도가 증가함에 따라 그 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 가장 잘 발달된 $C_4A_3\bar{S}$ 는 1300°C에서 보이고 있다. Fig. 4에 제조한 $C_4A_3\bar{S}$ 클링커의 SEM을 나타내었다. 50

0°C에서 비정질의 상들을 확인 할 수 있었으며, 900°C에서 비정질상들이 용융되어 일부 액상이 형성되는 것으로 추정된다. 1100°C에서부터 $C_4A_3\bar{S}$ 상의 핵 생성을 확인 할 수 있었고, 소성온도가 올라갈수록 미립자의 상들이 확인되었다. 완전히 발달된 $C_4A_3\bar{S}$ 상은 XRD결과와 마찬가지로 1300°C에서 확인 할 수 있었다. 질소분위기에서 측정된 비표면적은 1100°C는 $2.5m^2/g$, 1300°C는 $1.0m^2/g$ 을 각각 나타내었다.

3. 2 클링커의 수화 특성

3. 2. 1 수화발열속도 측정

CS 클링커의 수화는 SSR 클링커의 수화에 비해 유도기가 긴 것을 알 수 있다. 이는 CS 클링커는 물과 접촉시 급격한 반응으로 인해 $C_4A_3\bar{S}$ 주위를 얇은 비정질막이 둘러 쌓는 것으로 추정하고 있다.

3. 2. 2 XRD 분석

$C_4A_3\bar{S} + H_2O$ 계에 대한 XRD 분석결과는 Fig.6에 나타내었다. Fig.6에 나타난 것처럼 수화 2시간과 6시간에서는 CS1100°C, 1300°C에서는 아직까지 어떤 수화 피크도 발견할 수 없었으나, SSR은 수화 2시간부터 주 수화 생성상인 Monosulfate와 $Al(OH)_3$ 피크를 발견할 수 있었다. 수화 1일과 3일에 CS1100°C, 1300°C에서 다량의 Monosulfate 피크를 발견할 수 있었고, $Al(OH)_3$ 피크도 확인할 수 있었다. 또한, 모노설페이트 생성이 빨랐던 SSR은 미수화 $C_4A_3\bar{S}$ 클링커가 CS에 비해 많이 남아 있는 것을 확인 할 수 있었다.

이는 앞선 수화발열속도 data와 종합해 보면, 화학합성법으로 제조된 시료는 물과 접촉시 급격한 반응으로 인해 $C_4A_3\bar{S}$ 주위를 비정질 막이 둘러쌓아 반응이 지연되어 유도기간이 길어진 것으로 생각된다. 이와 같은 유도기간은 주 수화생성물인 Monosulfate와 $Al(OH)_3$ 의 핵이 형성되고 성장되기 시작하면 수화가 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.⁸⁾

3. 2. 3 DSC 분석

Fig. 7은 $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ 계에 대한 DSC 분석결과이다. 앞선 XRD data와 마찬가지로, 화학합성법은 수화 2시간과, 6시간에서는 생성된 수화 피크를 확인 할 수 없었으며, SSR은 2시간부터 100°C와 180°C부근에서 모노설페이트 피크를 확인할 수 있었고, 250°C부근에서 $Al(OH)_3$ 피크를 확인할 수 있었다⁹⁾. 수화 1일과 3일에서는 세 시료 모두 모노설페이트와 $Al(OH)_3$ 피크를 확인할 수 있었으며, CS1100°C와 CS1300°C는 210°C 부근에서 CAH상으로 추정되는 피크도 확인할 수 있었다.⁷⁾

3. 2. 4 NMR 분석

²⁷Al MAS-NMR 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. $C_4A_3\bar{S}$ 의 Al은 수화되기 전에는 Al-O결합으로써 4배위의 사면체(tetrahedral)배위수를 갖으며, 62~126 ppm에서 chemical shift를 갖는다. 하지만 수화된 후에는 Al-OH결합으로써 6배위의 육면체(octahedral)배위수를 갖으며, 15~-10 ppm에서 chemical shift를 나타낸다.¹⁰⁾

모든 $C_4A_3\bar{S}$ 클링커에서 재령 2시간에 미약한 6배위의 Al 피크를 확인할 수 있었으며, 6시간 이후로는 많은 6배위의 수화된 Al 피크를 확인 할 수 있었다. 하지만 상대적으로 화학합성법에 비해 고상반응법에 의한 클링커에서 더욱 많은 양의 6배위 Al을 확인할 수 있었다. 이는 고상반응법으로 제조된 시료는 결정크기나 포함된 불순물의 차이 등으로 인해 화학합성법보다 초기 반응성은 빠르지만, 후기 반응성은 늦은 것으로 추정된다.

Fig.9에 수화진행에 따른 수화율을 나타내었다. $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화율 계산은 4배위와 6배위의 Al 피크의 면적을 구해서 다음의 식을 이용하여 계산하였다.¹⁰⁾

$$C_4A_3\overline{S} \text{ Hydration Ratio}(\%) = \frac{Al [6] Intensity}{Al [6] Intensity + Al [4] Intensity} \times 100$$

SSR 클링커의 경우 6시간에 61%의 수화율을 보이며 초기에 수화가 매우빠르게 진행하였고, 72 시간에서는 74%의 수화율을 나타내었다. CS1100℃ 클링커와 CS1300℃ 클링커는 수화 6시간에 각각 16.5%, 10%의 수화율을 보이며 천천히 진행하였지만, 수화72시간에 100%와 91%의 수화율을 보였다. 초기 수화율은 SSR이 CS1100℃, CS1300℃에 비해 훨씬 높은 수치를 나타냈지만, 수화가 진행됨에 따라 CS1100℃, CS1300℃의 수화진행율이 높은 수치를 나타냄을 확인할 수 있었다.

3. 2. 5 SEM 분석

Fig. 10에 수화상의 SEM 관찰결과를 나타내었다. SSR은 XRD, DSC data와 마찬가지로 2시간과, 6시간에서 모노설페이트 상을 확인할 수 있었다. CS1100℃와 1300℃에서는 수화물이 생성되고 있었고, 수화가 점점 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 1일과 3일에서는 모든 시편에서 모노설페이트 상을 관찰 할 수 있었고, 수화가 진행됨에 따라 겔 형태의 상들이 표면을 덮는 것으로 확인되었다. 이는 수화가 진행될수록 $C_4A_3\overline{S}$ 자체의 SO_3 의 이온농도의 감소와 함께 모노설페이트 상이 미립자의 CAH상으로 변해가기 때문에 수화물 표면을 미립자 상들이 덮기 때문이라고 추정된다.

3. 2. 6 액상분석

Fig.11에 액상분석결과를 나타내었다. SSR 클링커는 수화 2시간에 모노설페이트 생성에 의한 CaO와 Al_2O_3 농도의 감소와 SO_3 농도의 증가되고 있다. 하지만, 수화 6시간 이후부터 수화상의 생성에 의해 CaO와 Al_2O_3 의 농도가 감소하고 있는 것을 볼 수 있으며, 24시간이후에는 농도의 증감이 큰 변화를 보이고 있지 않는 것을 볼 수 있다.

CS1100℃ 클링커와 CS1300℃ 클링커는 수화 20시간까지 수화지연으로 인해 CaO와 Al_2O_3 의 농도가 증가하고 있으나, SO_3 는 에트링자이트의 생성으로 인해 지속적으로 감소하고 있다. 20시간이후에는 유도기가 끝나고 빠르게 수화가 진행되어 CaO와 Al_2O_3 의 농도가 지속적으로 감소하는 것을 볼 수 있고, SO_3 의 농도는 수화 10시간과 20시간에서 0.02ppm이하로 검출이 불가능할 정도로 소비되었다. 이것은 다량의 Al과 Ca를 함유하는 저결정성층이 유도기에 생성되었다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

① 고상반응법에 의한 클링커의 제조는 소성온도 900℃, 1100℃에서 각각 free CaO, $C_{12}A_7$ 과 CA_2 상이 확인 되었다. Free CaO는 1100℃에서 거의 모두 소비가 되었고, CA_2 상은 $CaSO_4$ 와의 반응해서 $C_4A_3\overline{S}$ 상으로 변환되며, 1350℃에서 잘 발달된 $C_4A_3\overline{S}$ 상이 생성됨을 확인할 수 있었다.

② 화학합성법에 의한 클링커의 제조는 소성온도 500℃에서 비정질 상이 나타났으며, 900℃에서는 CA_2 , $C_4A_3\overline{S}$ 상과 free CaO가 최초로 나타났다. Free CaO는 온도가 올라감에 따라 감소되어 1100℃에서 거의 다 소비되었다. CA_2 는 SO_3 와의 반응해서 $C_4A_3\overline{S}$ 상을 생성하며, 1300℃에서 잘 발달된 $C_4A_3\overline{S}$ 상을 관찰할 수 있었다.

③ C_4A_3S + H_2O 계의 수화에서, 주요 수화생성물은 모노설페이트와 $Al(OH)_3$ 였고, 고상반응법에 의한 클링커는 2시간에서 모노설페이트를 생성하였으며, 화학합성법에 의한 클링커는 1일제에서 모노설페이트를 생성하였다.

④ SSR은 6시간까지의 수화율(61%)은 높지만, 그 후 수화진행속도는 완만해진다. 반면에, CS시편은 초기 6시간까지 $CS1100^\circ C$: 16.5%, $CS1300^\circ C$: 10%을 보이며 수화율이 낮았으나, 수화가 진행되면서 그 수화진행속도는 빨라져 수화3일에 $CS1100^\circ C$: 100%, $CS1300^\circ C$: 92%의 매우 높은 수화율을 보였다.

⑤ CS 클링커는 물과 접촉시 빠른 반응성으로 인해 C_4A_3S 주위를 Al과 Ca를 다량 포함하는 저결정성의 coating층이 형성되어 클링커를 둘러싸면서 수화 반응이 지연되어 유도기간이 길게 나타났다.

5. 참고문헌

1. 이경희, "평창, 고강도 및 급경특수시멘트," 요업재료의 과학과 기술, 2(3) 226-234 (1987).
2. M. Mikoc and B. Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," J. Am. Ceram. Soc., 71(7), 1131-1134 (1992).
3. J. Beretka, B. de vite, L. Santoro, N. sherman and G. L. Balenti, "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate-based Cements derived from Industrial Process Wastes," Cem. Conc. Res., 23(5), 1205-1214 (1993).
4. E. SAKAI, M. DAIMON, "Morphology and Formation of Calcium Aluminate Hydrates"(in Jpn), Inorganic Materials, 2(258), 375-382 (1995).
5. E. SAKAI, M. DAIMON, "Morphology and Formation of Calcium Aluminate Hydrates"(in Jpn), Inorganic Materials, 2(258), 375-382 (1995).
6. 노재성, "시멘트 슬러지를 이용한 CSA계 평창재의 제조," 시멘트, 148호 54-61, (1998).
7. 이승규, 최상훈, " C_4A_3S -calcium silicate계 시멘트 개발연구," 시멘트심포지엄, 12회, 76-83 (1982).
8. F. Hanic, I. Kapralik and A. Gabrisova, "Mechanism of Hydration Reactions in the System C_4A_3S -CS-CaO- H_2O Referred to Hydration of Sulphoaluminate Cements," Cem. Conc. Res., 19(5), 671-682 (1989).
9. 世良昇, 土屋通世, "Hydrate Reaction of Calcium Sulfate Aluminate," 시멘트기술년보(日), 22, 95-98 (1968).
10. R. James Kirkpatrick and X.-D. Cong "An Introduction to ^{27}Al and ^{29}Si NMR Spectroscopy of cements and Concretes" : 55-75 in Application of NMR Spectroscopy to Cement Science, Ed. by Pierre Colombet and Arnd-Rüdiger Grimmer, Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, (1994).
- 11) 홍성현, "미국의 첨단시멘트 관련 연구센터(ACBMC)," 세라미스트, 2(2), 62-66(1999).

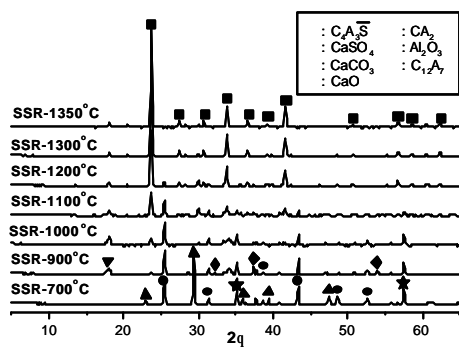
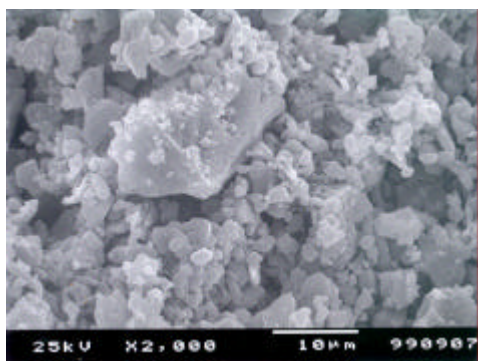
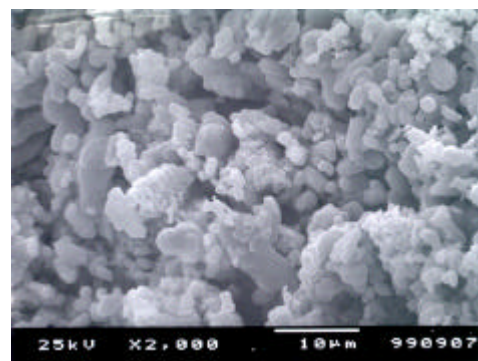


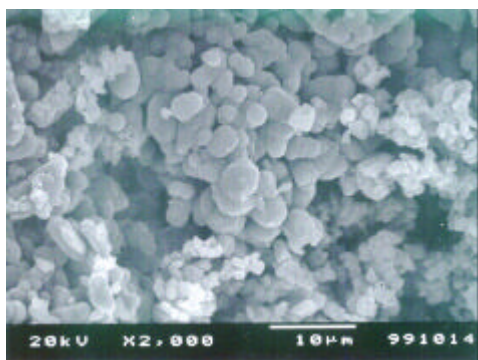
Fig. 1. XRD patterns of SSR at various firing temperatures.



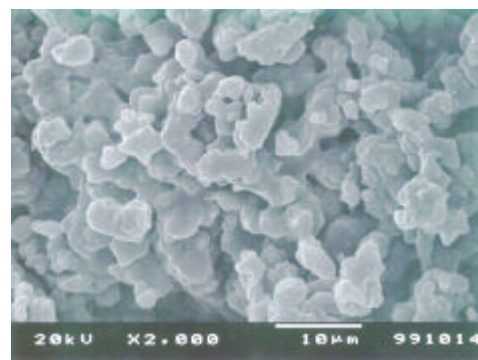
(a) 700°C



(b) 900°C



(c) 1100°C



(d) 1350°C

Fig. 2. SEM photographs of SSR powder at various firing temperatures.

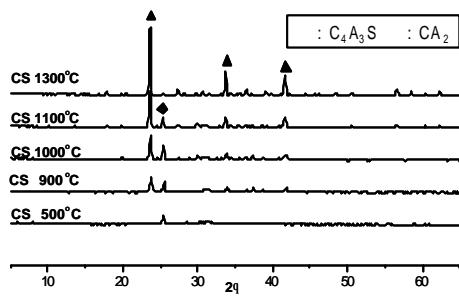
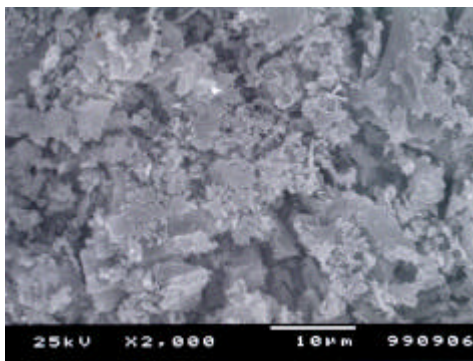
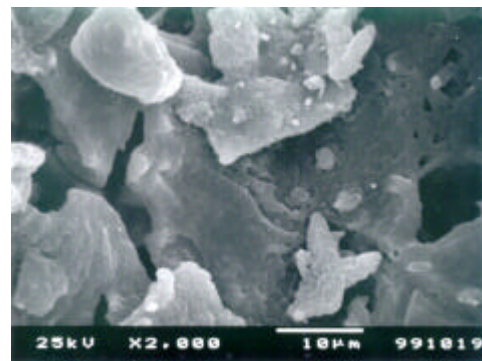


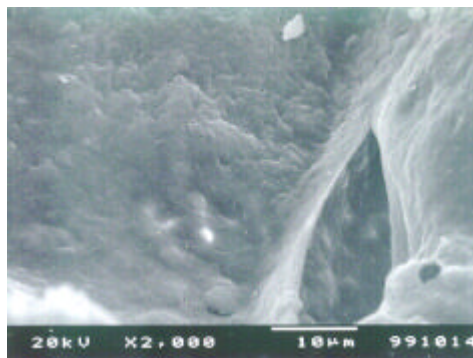
Fig. 3. XRD patterns of CS at various firing temperatures.



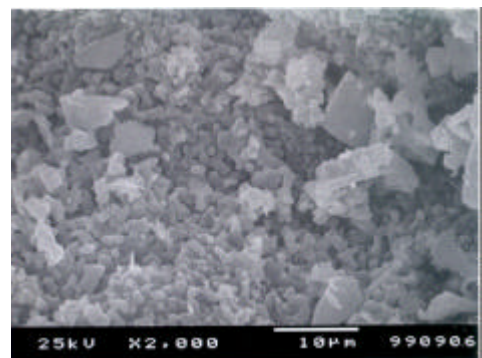
(a) 500°C



(b) 900°C



(b) 1100°C



(c) 1300°C

Fig. 4. SEM photographs of CS powder at various firing temperatures.

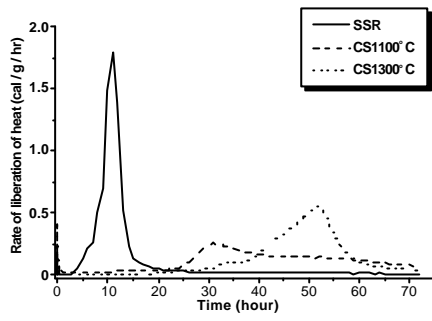
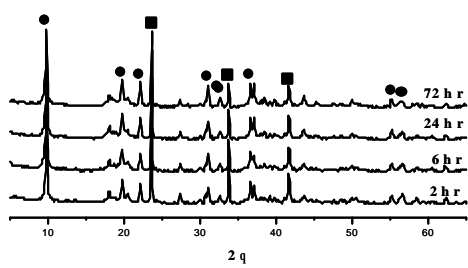
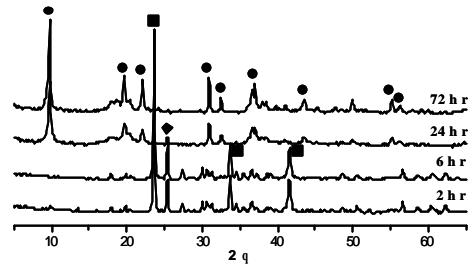


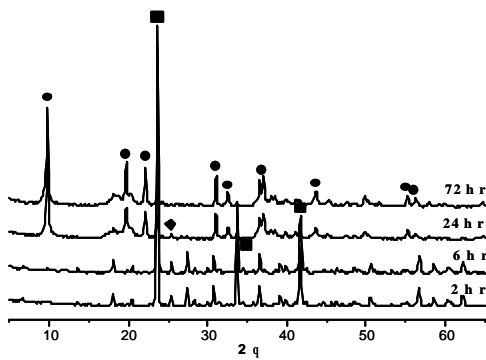
Fig. 5. Rate of liberation of heat in $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ System.



(a) SSR 1350°C



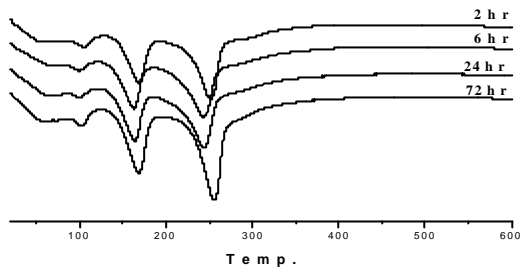
(b) CS 1100°C



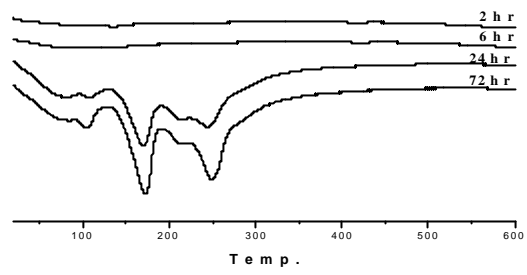
(c) CS 1300°C

● : monosulfate ■ : $C_4A_3\bar{S}$ ★ : $AK(OH)_3$ ◆ : CA_2

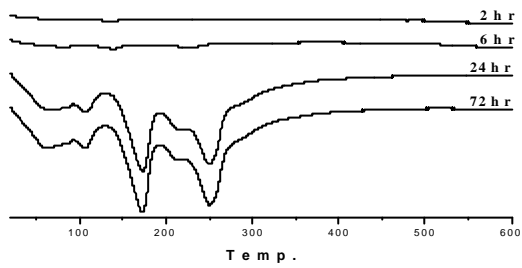
Fig. 6. XRD patterns of $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ system with hydrated time.



(a) SSR 1350°C

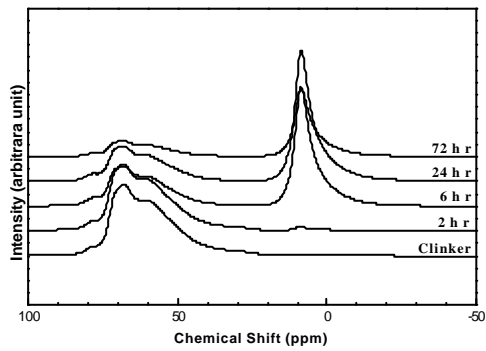


(b) CS 1100°C

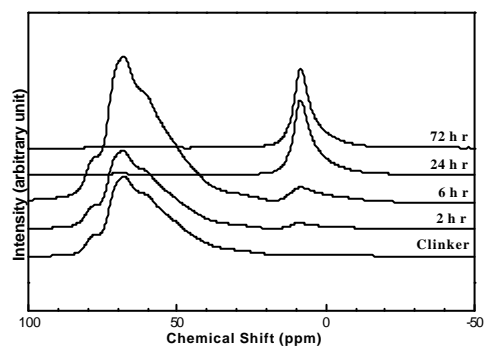


(c) CS 1300°C

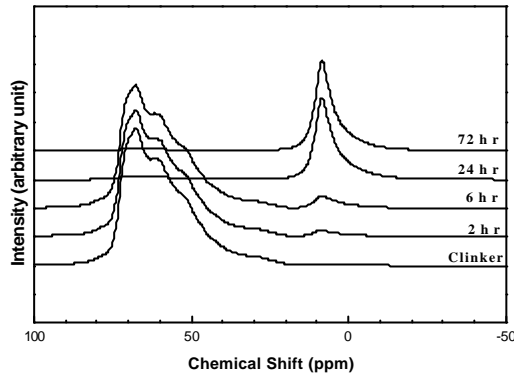
Fig. 7. DSC curves of $C_3A_3\bar{S} + H_2O$ system with hydrated time.



(a) SSR 1350°C



(b) CS 1100°C



(c) CS 1300°C

Fig. 8. ^{27}Al MAS-NMR spectra of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ system with hydrated time.

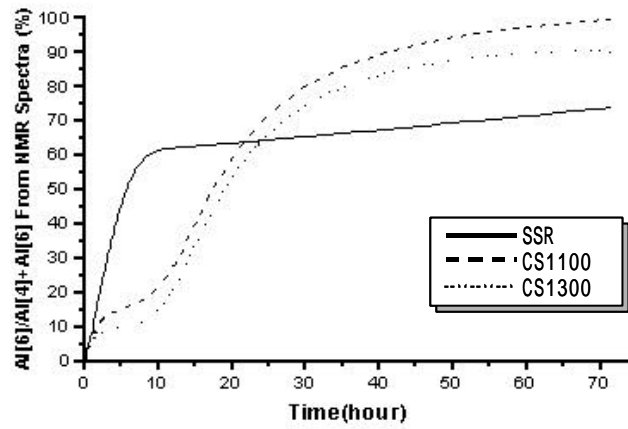
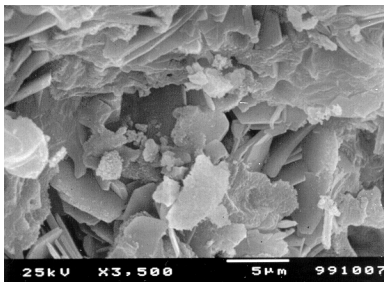
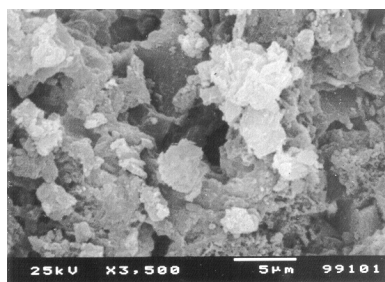


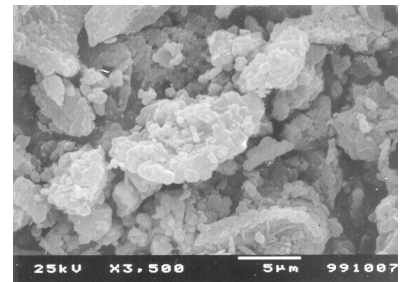
Fig. 9. Progress of hydration of $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ system as measured by ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy



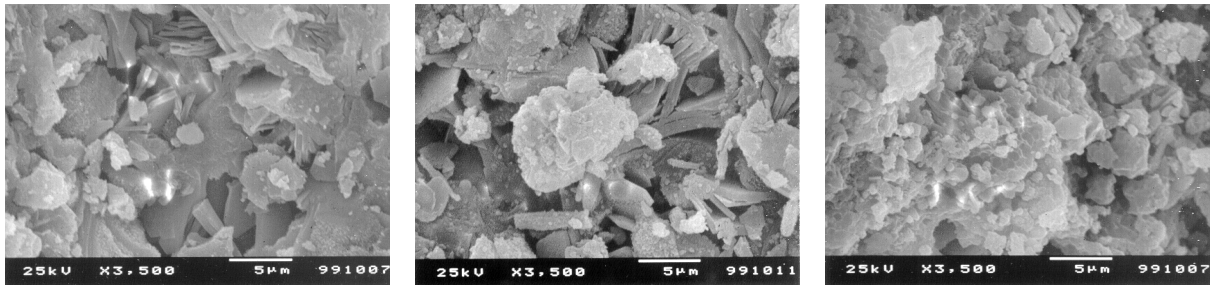
(a) SSR 6hr



(b) CS 1100°C 6hr



(c) CS 1300°C 6hr

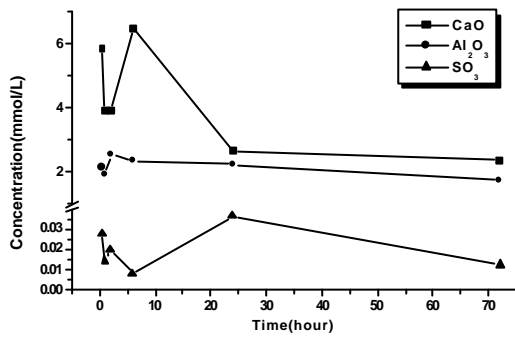


(d) SSR 24hr

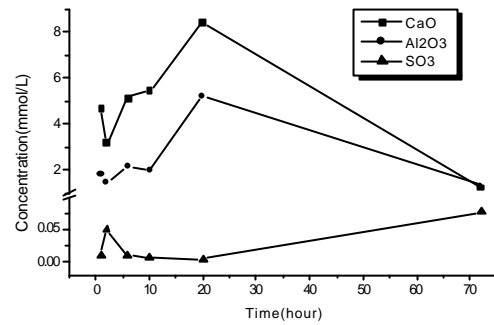
(e) CS 1100°C 24hr

(f) CS 1300°C 24hr

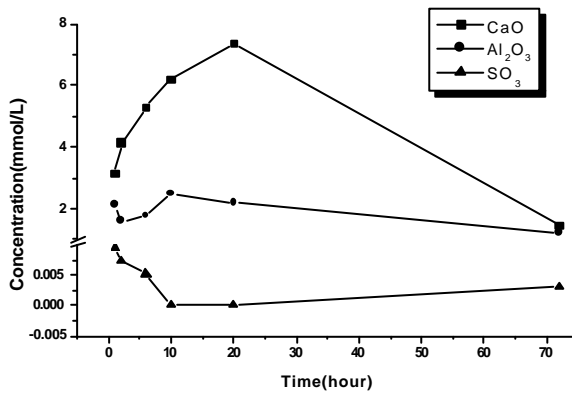
Fig. 10. SEM photographs of $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ System.



(a) SSR 1350°C



(b) CS 1100°C



(c) CS 1300°C

Fig. 11. Concentrations of CaO , Al_2O_3 and SO_3 in solution of $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ System.