

## 수화-소성법에 의한 $CA_2$ 클린커의 합성 (I) : 합성에 미치는 온도의 영향

송태웅\* · 한기성

\*경남대학교 무기재료공학과

인하대학교 무기재료공학과

(1990년 3월 5일 접수)

---

### Synthesis of $CA_2$ -based Clinker by Hydration-Burning Method (I). Effects of Temperature on Synthesis

Tae-Woong Song\* and Ki-Sung Han

\*Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyung Nam Univ

Dept. of Ceramic Eng, Inha Univ.

(Received March 5, 1990)

#### 요 약

$CaCO_3$ 와  $Al_2O_3$ 의 혼합물을 1차 소성한 후 그 수화물을 열분해-게가열하여 비표면적과 수화반응성이 매우 큰  $CA_2$  조성의 클린커를 비교적 저온에서 합성하였다. 이 때 1차 클린커는 8% CaO가 남지않는  $1200^\circ C$  이상에서 소성했을 때에만 경화제로 수화되었으며,  $1300^\circ C$  이상으로 소성온도를 높히는 것은 그의 수화반응성이 감소하여 효과가 없었다.

1차 클린커의 수화물은 치밀한 조각이 되지않도록  $35^\circ C$  이상에서 수화시키는 것이 효과적이었다.

클린커 소성중에는  $1150^\circ C$ 부터  $CA_2$ 가 생성되기 시작하여 온도가 높아질수록 그 양이 증가하나, 이와 동시에 클린커의 비표면적이 급감하므로  $1300^\circ C$  이하의 소성이 효과적이었다.

#### ABSTRACT

$CA_2$ -based clinker with highly activated surface and hydraulic properties was synthesized at a comparatively lower temperature than that of conventional synthesis by "hydration-burning method". This consists of calcining the mixture of  $CaCO_3$  and  $Al_2O_3$  to obtain a primary clinker, hydrating the primary clinker and reburning the hydrates to obtain final clinker.

Burning of primary clinker above  $1200^\circ C$  was necessary to eliminate free CaO in it and to obtain its solid hydrate. However, rising the burning temperature above  $1300^\circ C$  is ineffective due to the decrease in hydraulic properties of the primary clinker with the temperature.

Hydration of primary clinker at the elevated temperature ( $>35^\circ C$ ) was required to obtain the hydrate with more porous structure and final clinker with more active surface.

$CA_2$  was formed and increased with temperature at above  $1150^\circ C$ , finally became a primary phase of the final clinker. However, burning at the temperature above  $1300^\circ C$  resulted in reverse effect on the hydraulic

properties of the final clinker due to rapid decrease in its surface area with the temperature.

## 1. 서 론

$CA_2$  (C : CaO, A :  $Al_2O_3$ )는 지금까지 알려진 水硬性 calcium aluminate중에서 가장 알루미늄 함량이 많고 내화도가 높아<sup>1-4)</sup> 고내화도용 HAC(high alumina cement)의 주성분으로서 CA 보다 매우 유리한 조성의 광물이다. 그러나 이의 수화반응성이 너무 느리기 때문에 보통의 HAC는 CA를 수화성 주광물로 하고 클린커 분쇄시에 거의 동량까지의  $\alpha$ -알루미나를 혼합하는 방법으로 A/C비와 내화도를 높이고 있으며, 이 때 적정의 수화강도를 유지하기 위해서 시멘트 중의 총 알루미늄 함량을 약 80% 정도로 제한하고 있다<sup>5-8)</sup>. 따라서 광물 자체의 조성만으로도 알루미늄 함량이 78%를 넘는  $CA_2$ 의 수화반응성을 적당한 방법으로 촉진시킨다면 내화시멘트로서의 활용성은 매우 클 것으로 기대된다.

이러한  $CA_2$ 의 활성화 방안으로 반응성 첨가제의 사용, 미분쇄 등의 방법이 소수 제안되고는 있으나 첨가제의 효과에 대해서는 아직도 견해가<sup>9-11)</sup> 엇갈리는 실정이며 클린커 미분쇄의 효과에도 한계성이 따르게 되므로 보다 근본적인 다른 방법을 모색할 필요가 있다.

본 연구에서는  $CaCO_3$ 와  $Al_2O_3$ 를 조합하여 遊離 CaO가 남지 않을 정도의 온도에서 소성한 1차 클린커(primary clinker)를 수화시킨 후 그 경화체를 열처리-재가열하는 방법(이하 수화-소성법이라 칭함)으로 활성이 큰  $CA_2$ 조성의 클린커를 비교적 저온에서 합성할 수 있었다. 합성과정에서 1차 클린커의 수화물은 열분해 결과 비표면적이 매우 큰 분해생성물이 되며, 이들은 내화물용으로 제조된 HAC 수화물을 가열할 때와 마찬가지로 일반적인 합성온도보다 훨씬 낮은 온도에서 calcium aluminates가 제합성되었고, 이 클린커는 일반적인 방법으로 합성한 클린커에 비하여 비표면적이 매우 큰 미세다공성의 solid agglomerate<sup>12)</sup>로서 그 피분쇄성과 수화반응성이 크다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 1차 소성, 수화, 재합성에 이르는 각 단계에서의 온도변화가 광물상과 미구조에 미치는 영향을 구명하여 수화-소성법으로  $CA_2$ 위주의 활성화 클린커를 합성하기 위한 1차 소성온도, 수화온도 및 클린커소성온도의 최적 범위를 구명코자 하였다

## 2. 실험 방법

시약 1급의  $Al_2O_3$ 와  $CaCO_3$ 를 A/C몰비 2가 되도록 조합한 후 소량의 증류수를 넣어 직경 약 1cm의 pellet를 만들고 이의 건조물을 1000-1400°C까지의 각기 다른 온도에서 가열, 30분씩 유지한 후 급냉하여 1차 클린커를 만들었다. 이를 74 $\mu$ m 정도로 분쇄한 후 W/C=0.7이 되도록 증류수와 혼합하여 10°C 및 40°C의 항온습기에서 24시간 수화시켜 1차 클린커 수화물을 만들었으며, 이때 얻어진 경화체를 직경 1cm 정도로 조쇄, 공기건조한 후 진기로에서 150°C/min의 승온속도로 1000-1400°C사이의 각기 다른 온도까지 가열, 급냉하여 여러가지 2차 클린커를 합성하였다.

이와 같이 제조한 각종 1차 클린커와 2차 클린커들을 74 $\mu$ m 이하의 입도로 분쇄한 후 X-선 회절 분석으로 광물상을 조사하였으며 1차 클린커, 그의 수화물 및 수화물을 가열하여 얻은 여러가지 시료에 대해 SEM, BET surface area analysis 및 mercury intrusion porosimetry를 실시하여 미구조의 특성을 관찰하였다. 이때 수화물에 대해서는 일정수화기간이 지난 다음 아세톤에 침적, 진공건조하여 수화를 중단시킨 후 시료로 사용하였고 BET 비표면적 측정은 약 74 $\mu$ m 정도의 균일한 입도로 분쇄한 시료를 사용하였다. 또한 일정기간 수화시킨 각종 1차 클린커 및 2차 클린커의 수화물은 TG와 DTG(derivative TG)로써 수화수량을 측정하고 수화상을 동정하였으며, 일부 클린커에 대해서는 microcalorimeter로 수화발열특성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 1차 클린커 소성온도의 영향

각 온도에서 열처리 한 1차 클린커 중의 광물 생성 상태를 X-선 회절 분석 peak의 강도로 비교하여 Table 1에 나타내었다. 1차 클린커는 1000-1400°C의 전 온도범위에서 CA,  $CA_2$  및 alumina의 혼합물로 구성되었으며  $C_{12}A_7$ 은 생성되지 않았다. 한편 遊離 CaO가 1100°C까지 존재하였는데, 이러한 1차 클린커의 수화시에는 다량의  $Ca(OH)_2$ 가 생성되어 응결이나 경화현상이 일어나지 않았으며, 본 연구에서는 경화체의 가열변화를 이용하여 최

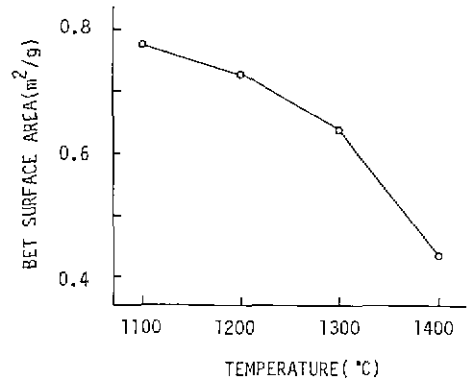
**Table 1.** Mineral Composition of Primary Clinker Measured by Relative Peak Intensity of XRD with Various Burning Temperature.

Burning Temp. (°C)	CaO	CA	CA <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1000	Xv	X	-	XXXXv
1100	X	XX	-	XXXX
1200	-	XXX	X	XXX
1300	-	XXX	XXv	Xv
1400	-	XXv	XXXX	X

v : very very weak, X : very weak, XX : weak, XXX : medium XXXX : strong

중 클린커를 얻는 것이 목적이므로 1차 클린커 소성온도는 이 온도 이상이어야 함을 알 수 있다.

한편 1200°C 이상에서 제조한 1차 클린커를 동일한 조건으로 수화시킨 후 TG로 수화수량을 측정된 결과(Fig. 1)에 따르면 1차 클린커의 수화성은 1200°C보다 1300°C 소성시에 더 증가하고 1400°C에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 그동안 보고된 수화반응식<sup>9-11,13,14</sup>의 stoichiometry에 따르면 어느 온도에서나 CA보다 CA<sub>2</sub>의 수화에 더 많은 결합수를 필요로 하기 때문에, CA<sub>2</sub>의 생성량이 더 많은 시료에서 수화수량이 감소된 것은 수화성의 감소를 의미한다. 따라서 1400°C 소성시에 증가한 CA<sub>2</sub>는 수화성이 약한 상태의 것임을 알 수 있으며, 이와 동시에 고려할 수 있는 것은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 소성온도의 증가에 따라 1차 클린커의 비표면적이 감소한다는 것이다. 이는 calcium aluminates의 수화 메카니

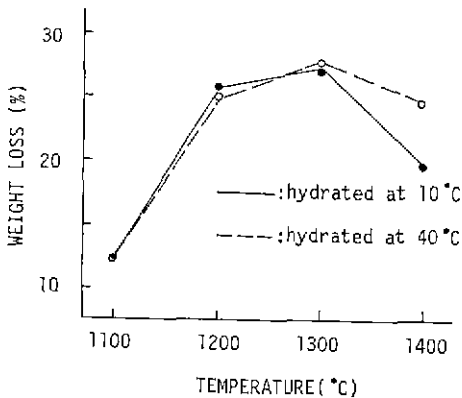


**Fig. 2.** BET surface area of ground primary clinker (74µm) with various burning temperature.

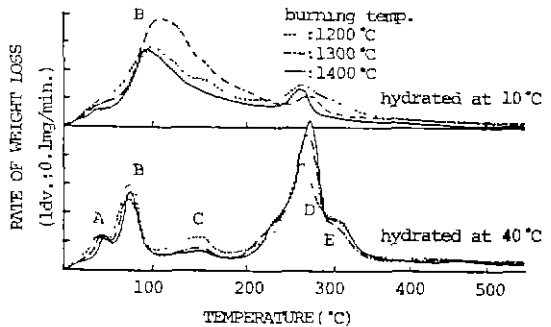
즘<sup>15-17</sup>이 용해-석출 과정이기 때문에 비표면적의 감소는 수화의 초기 용해를 불리하게 할 뿐만 아니라 포면구조상 미수화 입자가 초기수화물로 피막되기도 쉬워 수화를 지연시키는 요인이 될 것이다. 이상의 결과로부터 1차 클린커 소성온도 범위는 1200-1300°C가 유리함을 알 수 있다.

3.2 수화온도의 영향

1차 클린커의 수화생성물은 그동안 보고<sup>9-11,13,14</sup>된 calcium aluminate hydrates의 분해 온도, peak의 형태 및 보조 실험을 기초로 하여 Fig. 3과 같이 DTG로 부터 확인하였다. 그 결과 수화생성물은 대개 alumina gel, CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>6</sub>, AH<sub>3</sub> 및 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>로 구성되어 있었으며 10°C 수화물에서는 alumina gel과 CAH<sub>10</sub>이 주수화상을 이루는 반면



**Fig. 1.** Weight loss of hydrated primary clinker after heating to 550°C with burning temperature(W/C=0.7, 24hrs).



**Fig. 3.** DTG curves of hydrates prepared at different temperature from various primary clinkers (Each peak reveals wt. loss by decomposition of alumina gel(A), CAH<sub>10</sub>(B), C<sub>2</sub>AH<sub>6</sub>(C), AH<sub>3</sub>(D) and C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>(E).).

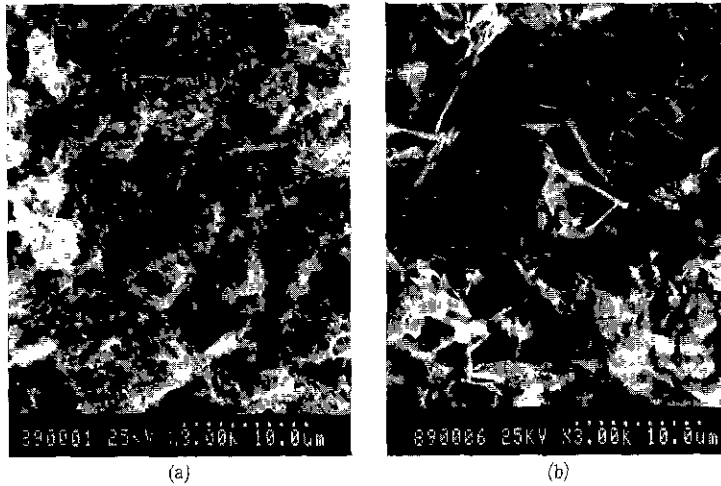


Fig.4. SEM micrographs of fracture surface of hydrates prepared with W/C=0.7 for 24hrs at (a) 10°C and (b) 40°C from primary clinker burnt at 1200°C.

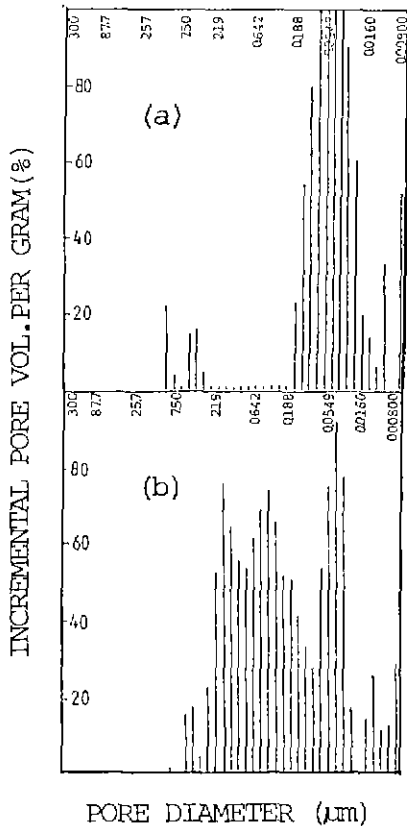


Fig.5. Incremental pore volume–pore diameter diagram of hydrates prepared with W/C=0.7 for 24hrs. at (a) 10°C and (b) 40°C from primary clinker burnt at 1200°C.

40°C 수화에서는  $CAH_{10}$ 이 급격히 줄고  $AH_3$ 와  $C_3AH_6$ 가 주수화상을 이루고 있었다. 이렇게 수화온도에 따라 수화 생성물이 달라지기 때문에 10°C와 40°C에서 24시간 수화시킨 두 경화체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰 (Fig.4)하였다. 여기에서 볼 수 있듯이 10°C 수화물에서는 alumina gel과  $CAH_{10}$ 의 치밀한<sup>10,19)</sup>조직만을 이루고 있으나 40°C 수화물에서는  $AH_3$ 의 판상결정으로<sup>10)</sup> 인해 전체의 구조가 bulky하고 그 구조의 모세관 공극에 calcium aluminate hydrate와 alumina gel로 보이는 미세조각이 골고루 분산된 다공성의 구조를 하고 있다. 이때 mercury intrusion porosimeter로 기공의 분포를 알아본 결과 (Fig.5), 10°C 수화물에는 0.01~0.1μm의 pore가 많은 데 비하여 40°C의 수화물은 이것이 다소 줄고 0.1~3μm 사이의 pore가 급증되어 있어 두 종류의 pore 증가는 것은 치밀한 조직 내에 존재하는 것이고, 큰 것은 고온수화시에 나타나는 판상조직 중의 capillary pore로 해석된다. 이는 SEM 사진 중에서도 실측되고 있으며 일반 HAC의 사용시 수화온도가 높을수록 통기율과 내폭열성이 향상된다는 보고<sup>10)</sup>는 경화체 내에 이러한 큰 pore가 형성되기 때문일 것이다. 한편 이들 두가지 수화물의 BET 비표면적 ( $m^2/g$ )의 측정 결과 (Fig.6)는 10°C수화시에 3.07, 40°C 수화시에 3.19로서 별 차이를 나타내지 않았다. 그러나 이를 500°C까지 가열하여 대부분의 수화수가 분해된 후에는 각각 10.25와 70.55로 크게 증가하면서 두 시료간에 큰 차이를 나타내었다. 이 값은 가열온도가

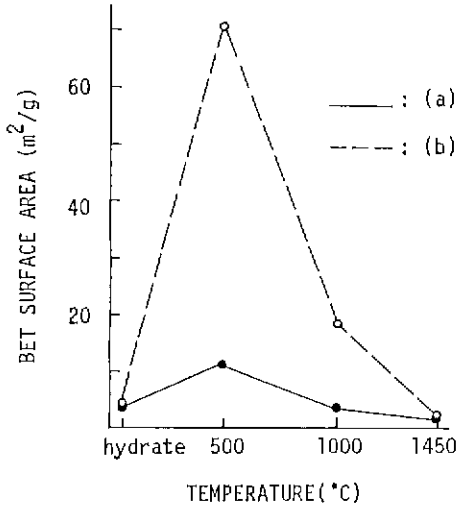


Fig. 6. Changes in BET surface area on heating the hydrates prepared with W/C=0.7 for 24hrs at (a) 10°C and (b) 40°C from primary clinker burnt at 1200°C.

높아짐에 따라 다시 급감하였는데 1000°C 이상의 전 온도 구간에서 40°C 수화시료의 비표면적이 10°C의 경우보다 높은 값(2-5배)을 나타냄으로서 수화-소성법으로 비표면적이 큰 클린커를 얻고자 하는 데는 저온수화보다 고온수화가 유리함을 알 수 있다. 이처럼 최종 클린커의 비표면적이 1차 클린커의 수화온도에 따라 크게 달라지는 것은 수화상이나 pore의 종류와 구성상태 등에 따라 경화체가 열분해시의 내부 수증기압<sup>16)</sup>과 분해생성물의 양상 및 재결합시의 거동이 달라지기 때문일 것이다.

3.3. 클린커 소성온도의 영향

C-A 계 수화물의 가열에 따른 열분해와 광물상의 변화는 내화물용 HAC의 열적 성질 평가와 관련되기 때문에 많은 보고<sup>9-11,18,20,21)</sup>가 이루어져 있고, 본 실험과정에서의 클린커 소성시에도 이들과 거의 동일한 과정을 보였다. 우선 Fig. 3의 DTG 결과와 같이 1차 클린커 수화물의 가열 중에는 alumina gel 중의 약한 결합수의 탈수를 비롯하여 CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>6</sub>, AH<sub>3</sub> 및 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 탈수가 차례로 이어지고 분해 중간에 생성된 소량의 AH와 CH의 탈수를 마지막으로 하여 550°C 정도에서 모든 중량감소가 종료되었다. 한편 HAC 경화체의 경우 이들 수화상은 열분해 직후에 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CH, AH, 고반응성 비정질 알루미늄 및 CaO 등이 되며 이들은 온도의 상승에 따라 비교적 저온부터 반응하여 calcium aluminate로 재합성되기 때문에 수화

Table 2. Mineral Composition of Clinkers\* Measured by Relative Peak Intensity of XRD with Various Burning Temperature.

Burning Temp. (°C)	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	CA	CA <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
500	X	-	-	XXX
700	XXXX	-	-	XXX
950	XXX	v	-	XXX
1100	X	XXX	X	XX
1200	-	X	XXXX	X
1350	-	v	XXXXXX	v
1450	-	-	XXXXXX	-

v : very very weak, X : very weak, XX weak, XXX medium, XXXX strong, XXXXX very strong  
\* . obtained by burning the hydrates prepared from 1200°C -burnt primary clinker at 40°C

수의 분해 직후부터 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 생성량은 증가하고 1000°C가 되기 전에 이미 CA 및 CA<sub>2</sub>의 생성도 시작되는 것으로 알려져 있다<sup>9,10,14,20)</sup>. 본 실험에서도 Table 2의 XRD 결과와 같이 500°C부터 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 peak가 확인, 점차로 증가되었고 950-1000°C 부근에서는 CA가, 1100°C 부근에서는 CA<sub>2</sub>가 생성되었는데 1차 클린커의 수화온도에 따른 영향은 별로 나타나지 않았다. 이 때 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 peak는 대체적으로 CA peak의 증가에 따라 급감하고 그 후 CA의 peak와 1차 클린커 중에 남아있던 α-알루미나의 peak는 CA<sub>2</sub> peak의 증가에 따라 급감하여 결국 1200°C 이상 가열한 클린커의 광물상은 CA<sub>2</sub>를 주광물로 하고 여기에 소량의 CA와 α-알루미나가 잔존하게 되었으며, 이 잔존량은 가열온도가 높을수록 감소하여 1450°C 이상 부터는 XRD상 CA<sub>2</sub>단독의 peak만이 확인되었다.

이와 같이 최종 클린커의 소성온도가 높아질수록 CA<sub>2</sub>의 생성량은 많아지지만 Fig. 6과 같이 클린커의 비표면적이 급격히 감소하고 CA<sub>2</sub>의 결정성도 증가하여 수화반응성은 차츰 감소할 것이다. 이의 확인을 위해 자기 다른 온도에서 소성한 클린커를 동일한 조건으로 수화시킨 후 TG로 수화수량을 측정된 결과, Fig. 7과 같이 1250°C에 소성한 클린커를 중심으로 수화율이 가장 큰 것으로 나타났다. 이상의 결과로 부터 클린커의 소성온도는 1200-1300°C 사이가 적당함을 알 수 있는데 이와 같이 어느 온도 이상의 고온소성시에 클린커의 반응성이 다시 감소하는 것은 열분해물 통해 agglomerate 형태로 얻어지는 calcium aluminate 계 클린커, 특히 조합물의 A/C 몰비가 1이상인

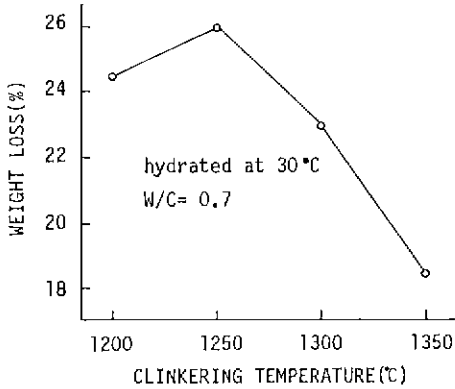


Fig. 7. Weight loss of hydrates of various clinker prepared from 1200°C-burnt, 40°C-hydrated primary clinker, after heating to 550°C with clinkering temperature.

경우의 큰 특징이라고 생각된다.

### 3.4. 클린커의 특성

앞의 실험결과에 따라 1차 클린커 소성온도 1300°C, 1차 클린커의 수화온도 40°C, 최종 클린커의 소성온도 1250°C를 택하여 수화-소성법으로 제조한 클린커는 CA<sub>2</sub>를 주광물로 하여 여기에 소량의 미반응 알루미늄과 CA가 함유된 광물구성을 하고있으며 이의 X-선 회절분석결과는 Fig. 8과 같다. 이 클린커의 파단면은 Fig. 9의 주사전자현미경 사진과 같이 1차 클린커 수화물의 morphology

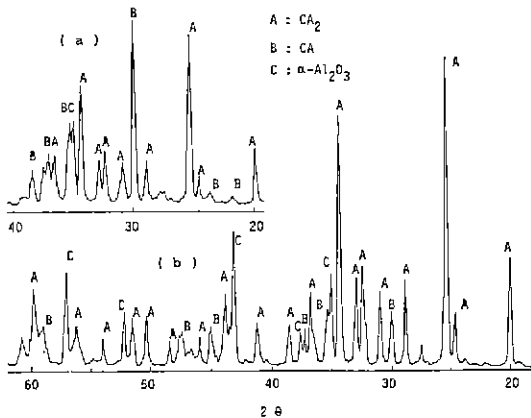


Fig. 8. XRD pattern of primary clinker (a) and CA<sub>2</sub>-based clinker synthesized by hydration-burning method with primary burning, hydration and clinkering temperature of 1300°C, 40°C and 1250°C respectively (b).



Fig. 9. SEM micrograph of fracture surface of CA<sub>2</sub>-based clinker synthesized by hydration-burning method with primary burning, hydration and clinkering temperature of 1300°C, 40°C and 1250°C respectively.

(Fig. 4참조)를 반영하는 solid agglomerate를 나타내고 있으며 이를 74μm 정도로 분쇄한 후의 BET 비표면적은 6.3m<sup>2</sup>/g의 높은 값으로 측정되었다 Fig. 10에는 microcalorimeter를 사용하여 측정한 수화발열곡선을 나타내었는데 여기서 비교시험을 위하여 재래식 고온반복소성으로 합성한 CA 및 CA<sub>2</sub>의 수화발열곡선과 비교해볼 때 본 연구의 수화-소성법으로 합성한 CA<sub>2</sub>의 수화반응성이 매우 활성화되어 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

CaCO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조합물을 1차 소성하고 그 수화물을 재소성하여 합성한 CA<sub>2</sub>조성의 클린커는 비표면적이 매우 큰 미구조를 갖고 CA<sub>2</sub> 외에 소량의 CA 및 α-알루미나가 함유된 상태에서 그 수화반응성이 매우 활성화되어 있었으며 이의 합성에 미치는 온도의 영향을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 1차 클린커의 소성온도는 1200-1300°C가 적당하며 이보다 낮은 온도에서는 遊離 CaO가 남아 경화체를 얻을 수 없고 높은 온도에서는 저활성 CA<sub>2</sub>의 증가와 치밀화에 따라 1차 클린커의 수화성이 다시 감소한다.

2) 중간수화물의 미구조는 클린커의 미구조에 큰 영향을 미치며 비표면적이 큰 클린커를 얻기 위해서 1차 클린

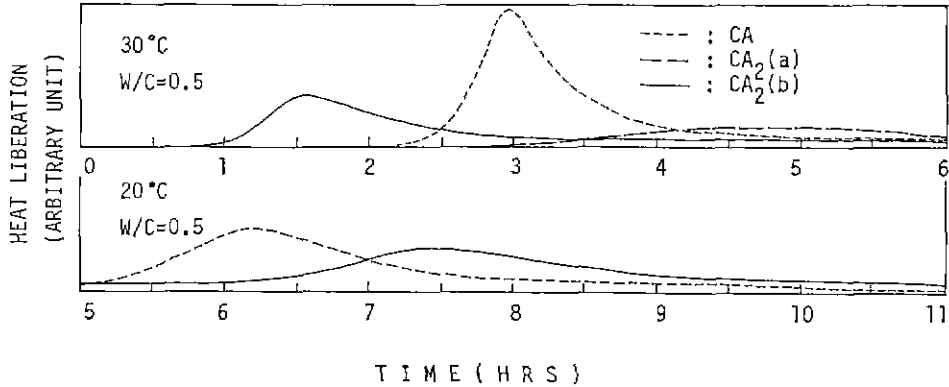


Fig. 10. Curves of heat liberation by hydration of calcium aluminates at different temperature Note  $CA_2$ (a) showing no peaks at 20°C within 11 hours(CA,  $CA_2$ (a) : Synthesized by conventional method,  $CA_2$ (b) : Synthesized by hydration-burning method)

커의 수화는  $AH_3$ ,  $C_2AH_6$ 의 생성이 유리한 고온수화(> 35°C)가 저온수화(<15°C) 보다 효과적이다

3) 클린커 중의  $CA_2$ 는 1200°C부근 부터 주광물로 생성되어 소성온도가 높아질수록 그 양이 증가하나, 이와 동시에 클린커의 비표면적과 활성이 급격히 감소하므로 클린커 소성온도는 1300°C를 넘지않는 것이 좋다

## REFERENCES

1. R W. Nurse, J.H. Welch, A.J. Majumder, "System  $CaO-Al_2O_3$  in a Moisture-free Atmosphere", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64** (9) 409-18 (1965).
2. F.M. Lea, C.H. Desch, *The Chemistry of Cement and Concrete*, 2d ed., p.52. Edward Arnold & Co., London (1956).
3. A. Auriol, G. Hauser, J.G. Wurm, *Phase Diagrams for Ceramists*, *Am. Ceram. Soc. Inc.*, (1964) Fig.232
4. M. Rolin, Pham Huu Thanh, "Phase Diagrams of Mixtures that are Nonreactive with Molybdenum", *Rev. Hautes Temp. Refractaires*, **2** (2) 175-79 (1965).
5. C.M. George, R P. Racher, "Process Control and Quality Assurance of Calcium Aluminate Cements", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9** (12) 91-104 (1988).
6. Specification-SECAR 80, Larfarge Fondu International (1984).
7. Specification-DENKA High Alumina Cement Super, Denki Kagaku Kogyo K.K (1984).
8. Specification-CA-25 Regular, Alcoa (1984).
9. C.M. George, "Industrial Aluminous Cements", p.415 in *Structure and Performance of Cements*. Applied Science Publishers, London (1983).
10. Akira Nishikawa, *Technology of Monolithic Refractories*, Toppan Printing Co., Ltd. (1984).
11. K.M. Parker, J.H. Sharp, "Refractory Calcium Aluminate Cement", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81** (2) 29-56 (1982).
12. G.Y. Onoda, Jr., L.L. Hench, "Physical Characterization Terminology", p.35 in *Ceramic Processing Before Firing*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1978).
13. R. Turriziani, "The Calcium Aluminates Hydrates and Related Compounds", *The Chemistry of Cements*. 1, p.233 Academic Press, London (1964).
14. T D Robson, *High Alumina Cement and Concretes*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1975).
15. P. Barret, D. Menetrier, D. Bertrandie, "Contribution to the Study of the Kinetics Mechanism of Aluminous Cement Setting. 1

- Laten Periods in Heterogeneous and Homogeneous Mediums and the Absence of Heterogeneous Nucleation", *Cem. Concr. Res.*, 4 (4), 545-56 (1974).
16. P. Barret, D. Bertrandie, "Solubility of CA and Partially Dehydrated  $CAH_{10}$  in Water", *Int. Congr. Chem. Cem.*, 7th, 3 (V), 134-39, Editions Septima, Paris (1980).
  17. Kinjiro Fujii, Wakich Kondo, Hisahiro Ueno, "Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (4) 361-64 (1986).
  18. R.E. Farris, J.S. Masaryk, "Mineralogy of Curing and Drying of a Refractory Concrete", *Ceramic Processing Before Firing.*, p.277, John Wiley & Sons, Inc., New York (1978).
  19. Y. Halse, P.L. Prait, "The Development of Microstructure in High Alumina Cement", *Int. Symp. Chem. Cem.*, 8th, 4, 317-21 (1986).
  20. Kornert, W., *Refractory Concrete*, ACI Publication SP-57-6 p.105 (1978).
  21. Delbert E. Day, Gordon Lewis, "Quantative Thermogravimetry of Calcium Aluminate Compounds and Cements After Hydrothermal Treatment", *Ceram. Bull*, 58 (4), 441-47 (1979).