

활성화 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 클링커와 인산용액을 사용한 초속경시멘트에 관한 연구

김세기* · 송태웅

(경남대학교 무기재료공학과)

I. 서론

물 또는 용액과 혼합한 후 대체적으로 3시간 이내에 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상의 실용 압축강도를 발현하는 초속경시멘트는 치과용 시멘트에서부터 토목·건축물의 긴급시공이나 보수에 이르기까지 다양한 분야에 다양한 종류가 사용되게 되었으며 최근에 산업과학의 발달에 따라 더욱 특수한 조성과 물성의 초속경시멘트가 요구되어지고 있다.

지금까지의 초속경시멘트는 그 경화 메카니즘에 따라 크게 두 종류로 나눌 수 있는데 첫째는 수화중 ettringite가 급속히 생성되어 속경성을 나타내는 것이고 다른 하나는 산-염기반응에 의한 중화물의 생성으로 속경성을 나타내는 것이다.^{1, 2, 3)} 그중, 후자에 속하는 인산염계 초속경시멘트로서는 토목·건축용으로 사용될 수 있는 인산마그네슘시멘트와 치과용의 옥시클로라이드, 카복실레이트계 인산시멘트 및 wollastonite($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)-인산계 등이 알려져 있으며 P_2O_5 를 제외한 무기질 성분은 주로 MO ($\text{M} : \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn}$ 등), Al_2O_3 , SiO_2 가 주류를 이루고 있다.

한편 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 이하의 온도범위에서 고상-액상간의 화학반응에 의한 화학활성화에너지에 의해 고결되고 그후엔 일반 소결체에 필적하는 강도와 기능을 갖도록하여 소결에 비해 여러가지 잇점을 얻는 소위 CBCs(Chemically Bonded Ceramics)^{4, 5)}가 근래에 연구되고 있는 바, 여기에서도 지금까지는 위와 같은 C-A-S-P-(H)(C : CaO , A : Al_2O_3 , S : SiO_2 , P : P_2O_5 , H : H_2O)계, 즉 인산염계가 주 연구대상이 되고 있으며 그 까닭은 PO_4 radical이 가진 다양한 물질과의 화합능력 때문이다.^{6, 7)} 이때 반응성을 높이기 위하여 고상원료는 시멘트광물, 유리 등의 형태를 많이 사용하며 상압보다는 포화증기압의 수열분위기를 쓰는 경우가 많다. 한편 반응의 화학종과 결합메카니즘으로 볼 때 인산시멘트류는 상온상압에서 반응시키는 인산염계 CBCs의 범주에 든다고

할수 있다. 이때에도 수열분위기에서와 마찬가지로 인산과 반응할 수 있는 산화물의 종류가 다양하고 또한 산화물의 반응성도 큰것이 요구되게 된다.

이상의 상압 및 수열합성 CBCs에서 가능한 여러 가지 계 중 C-A-P-(H)계에 대해서는 수열분위기 내에서의 crandallite, hydrogarnet, berlinite, hydroxylapatite, monetite 그리고 Ca 및 Al의 인산수화염등의 생성이 연구되어진바 있다.^{8, 9, 10)} 이들 연구에서 분말원료(P_2O_5 성분외)는 대개 소결로 얻은 calcium aluminates를 사용하였다.

이러한 calcium aluminates 시멘트광물중 CA_2 는 한때 수화하지 않는 광물로 알려졌을 정도로 수화반응이 매우 느리기 때문에 그동안의 C-A-P-(H)계에 대한 연구는 A/C 값이 큰 Al_2O_3 -rich 영역의 경우, 고체성분원료의 활성이 적은 상태에서 이루어진 것들이라 할 수 있다. 그러나 근년 CA_2 조성의 원료조합물을 소성-수화-재소성하는 과정을 거쳐 CA 보다도 활성이 큰 CA_2 를 합성하는 방법(수화-소성법)^{11, 12, 13)}이 발표되었기 때문에 이를 이용한 Al_2O_3 -rich형 C-A-P-(H) 중심의 CBCs에 대한 새로운 연구가 필요할 것으로 보인다.

본 연구는 이와같은 활성화 CA_2 클링커를 분말원료로, 각종농도의 인산용액을 액체원료로 하는 C-A-P-H계 인산염반응 중에서 초속경시멘트로서의 활용가능성이 있는 "상압반응" 부분에 관한 것으로서 Fig. 1과 같은 조성역내에서 인산용액의 농도, 액체/고체 비의 변화가 40°C 이하에서의 경화체 생성반응에 미치는 영향을 검토하여 새로운 조성의 초속경시멘트경화체의 가능성을 알아보고자 하였다.

II. 실험방법

1. 출발원료

1-1. 활성화 CA_2 클링커의 합성

C-A-P-H계 속경성 시멘트의 출발원료인 활성화 CA₂ 클링커의 제조용 원료는 Bayer법으로 제조한 알루미나와 석회석을 이용하여 수화-소성법으로 합성하였다. 이들 원료를 Al₂O₃/CaO 몰비 2가 되도록 조합한후 74μm 이하로 불밀분쇄하여 균일하게 혼합한 후 여기에 소량의 물을 가하여 직경 1~2 cm의 pellete를 만들었다. 건조된 pellete를 전기로에서 8℃/min의 승온속도로 1300℃까지 소성, 급냉한 후 74μm 이하로 불밀 분쇄하고 이를 water/cement 비 0.7로 40℃의 항온항습기 내에서 수화시켜 직경 5cm, 길이 20cm의 과상 수경체를 만들었다. 활성화 CA₂ 클링커는 이들 과상수경체를 직경 2~3cm 정도의 크기로 파쇄한 후 1270℃까지 가열하는 방법으로 제조하였으며 이를 74μm 이하가 되도록 불밀분쇄한 후 본 실험의 CaO 및 Al₂O₃ 성분의 분말원료로 사용하였다.

1-2. 인산용액의 제조

시판용의 시약급 85% H₃PO₄용액(Junsei Chemical Co. Ltd.)에 일정량의 증류수를 혼합하여 각종 농도의 인산용액을 제조하여 P₂O₅ 성분의 용액원료로 사용하였다.

2. C-A-P-H계 초속경시멘트경화체의 제조

Fig. 1에 나타낸 조성역내에서 여러가지 조성의 C-A-P-H계 초속경시멘트경화체는 앞에서와 같이 합성한 CA₂ 클링커 분쇄물을 분말원료로, 그리고 85% H₃PO₄와 증류수로써 조절한 각종 농도의 인산용액을 용액원료로 하여 Fig. 2의 공정도와 같은 방법으로 제조하였다. 이때 반응 및 양생조건은 H₃PO₄의 농도를 5~85% 범위로, Liquid/Powder ratio를 0.5~1.5 범위로, 그리고 수화온도를 -5~40℃ 범위로 하였다. 분체와 액체를 혼합한 직후 페이스트를 직경 3cm 높이 4cm의 실린더에 넣어 밀봉한 상태에서 소정온도에서 1시간~7일동안 방치해 두었다.

3. 측정 및 관찰

Fig. 1의 조성역내에는 L/P비(고체/액체 비)와 인산용액의 농도에 따라서 성형 가능한 paste제조용이도가 매우 다양하므로 우선 각 조성의 시료를 몰탈에서 혼합하면서 이를 관찰하였다. 정상적인 paste의 제조가 가능한 영역내에서의 응결-경화속도는, 조성에 따라서는 혼합후 수분내에 경화되는 시료에

Fig. 1 Diagram of the system CaO-Al₂O₃-P₂O₅-H₂O showing studied composition in the work.

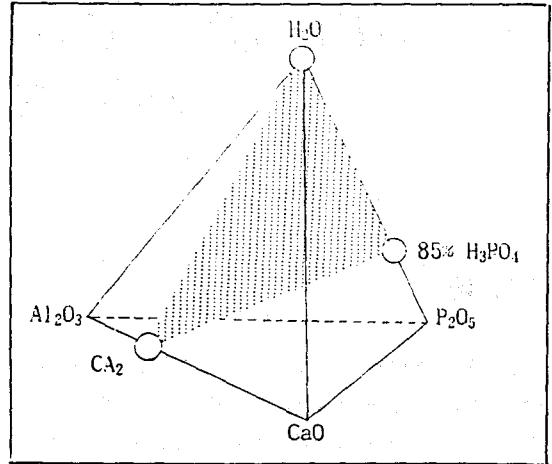
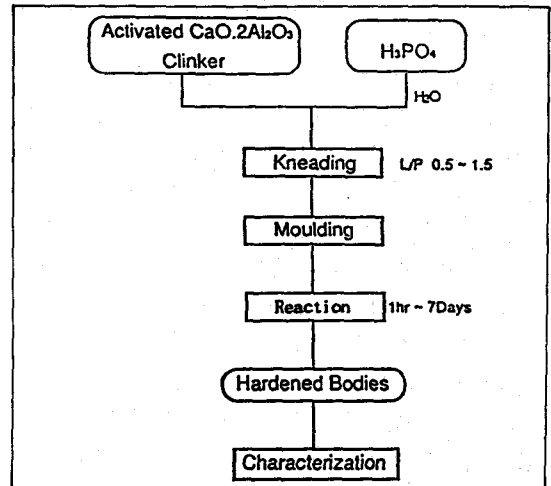


Fig. 2. Experimental process for preparing-hardened body in the system C-A-P-H.



있어서 기존의 방법으로는 측정이 불가능하였으므로 다음과 같은 방법으로 상호 평가하였다. 즉 시간의 경과에 따라 우선 목측으로 응결을 확인한 후 3단계로 설정한 높이에서 길모어중첩침을 낙하하여 각 경화체 표면에 같은 흔적이 생기는 시간을 측정하는 방법으로 시료간의 속경성을 상호비교하였다. 반응중의 발열량도 간이제작한 수화열측정장치를 사용하여 시료간 상호비교하는 방법을 사용하였다.

일정시간이 경과한 경화체는 실린더 몰드에서 탈형하여 상하부를 절단하고 직경 3cm, 높이 3cm의 크기로 한후 압축강도를 측정하였다.

한편 아세톤에서 분쇄, 상온건조한 시료를 가지고 TG/DTA(DAINI SEKOSHA, SSC/560 GH)를 이용하여 미분열증량측정(DTG)을 하는 한편

XRD(Shimadzu XD-160)로 경화체의 광물상을 분석하였다. 경화체표단면의 미세구조는 SEM(Topcon ABT32)으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 조성에 따른 혼합특성과 경화속도

활성화 CA_2 클링커와 인산용액의 혼합시의 특성은 Fig. 3과 같이 인산용액의 농도, L/P비(Liquid/Powder Ratio)에 따라 크게 5영역으로 나눌 수 있었다. 영역 A는 L/P비가 매우 낮은 영역(0.5이하)으로 이 조성에서는 CA_2 클링커와 인산용액의 균일 혼합이 불가능하였다. 즉, 특별한 혼합기를 사용하지 않고는 균일혼합이 불가능하였으므로 본 실험에서는 이 영역을 제외하였다. 영역 B는 L/P비가 비교적 높아 혼합에는 문제가 없었으나 인산용액의 농도가 낮은 영역으로서 활성화 CA_2 클링커와 인산용액을 혼합한 후 수일이 경과하여도 경화체를 형성하지 않는 응결지연현상이 공통적으로 나타났다.

이것은 Somiya의 보고^{14, 15)}와 같이 CA_2 입자의 표면에 고정화된 Al-P-O-OH 중합체의 피막이 형성되므로 인해 시멘트클링커와 물의 접촉을 방해하여 응결지연현상을 나타내거나 또는 인산의 농도가 낮으므로 상대적으로 pH가 높아 약한 산성분을 가지게 되므로 반응성이 느려짐에 원인이 있을 것이다. 영역 C는 L/P 비도 높고(약 2.0이상), 인산용액의 농도도 높은(60% 이상) 영역으로 분말과 용액의 반응이 급격하여 폭발적인 발열과 함께 혼합물이 끓어 넘치면서 곧 발포상태로 경화하는 조성으로 치밀한 경화체의 제조가 불가능한 영역이었다. 그리고 영역 D는 인산용액의 농도는 적당하였으나 L/P비가 높은 관계로 초속경시멘트로서의 알맞은 강도를 형성하지 못하는 영역이다. 마지막으로 영역 E는 조성에 따라 양상이 다양하기는 하나 대체적으로 혼합성형이 용이하고 적절한 시간에 응결·경화함으로써 초속경경화체의 제조에 가장 유리한 조성영역인 것으로 관찰되었다.

Fig. 4는 앞의 Fig. 3의 E영역내 각 조성의 경화속도를 나타낸 것이다. 이는 길모아침의 종결침을 일정 높이에서 경화체 표면에 떨어 뜨렸을 경우에 침의 흔적이 남지 않게 되는 시간을 각 시료별로 측정한 후 중간치인 ⊕(Medium)을 기준으로 다섯가지로 분류, 비교한 임의적인 방법의 결과이다.

Fig. 3. Areas of composition of samples in the system $CA_2-P_2O_5-H_2O$.

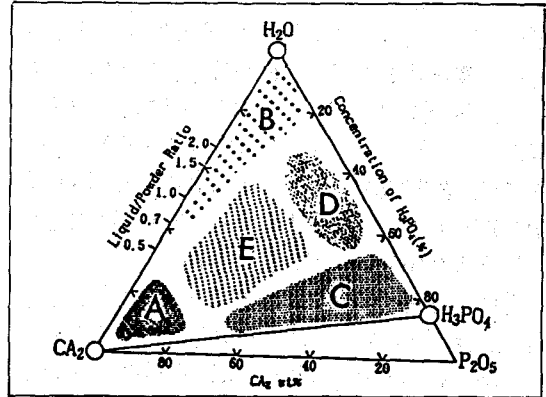


Fig. 4. Hardened properties of samples of different composition in the system $CA_2-P_2O_5-H_2O$.

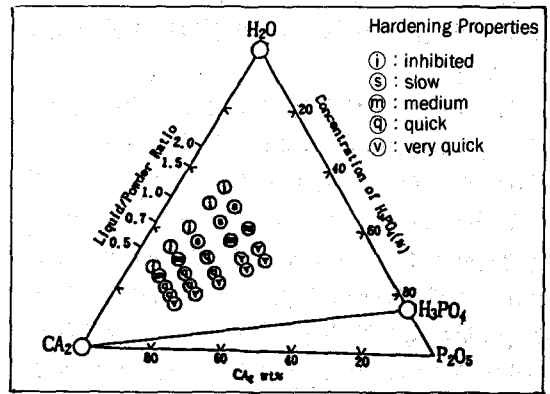
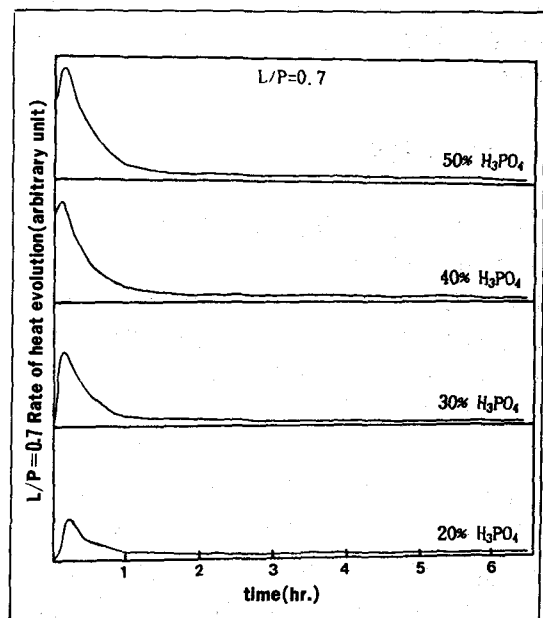


Fig. 5. Characteristics of heat evolution of samples with various concentration of phosphoric acid solution at 20°C



이러한 시험결과에 따르면 우선 인산용액의 농도가 약 45%를 넘으면 L/P 값이 커질수록 경화속도가 빨라지고, 같은 L/P에서는 인산용액의 농도가 높아질수록 빨라짐을 알 수 있다. 이와같은 E영역의 경화속도는 본 실험에서 취급하지 않은 D영역과의 경계선 쪽으로 갈수록, 그리고 C영역과의 경계선 쪽으로 갈수록 각각 증가하였다. 따라서 용액원료의 L/P비 및 인산용액의 농도를 조절함으로써 다양한 경화특성을 갖는 초속경시멘트가 가능할 것이다.

한편 사용한 인산용액의 농도가 낮을 때에는 동일한 인산용액이라도 L/P비가 높을수록 경화속도가 더 느려지는 경향을 나타내고 있는데 이러한 현상이 나타나는 시료들은 그 조성점이 앞에서 응결지연을 보인 B영역의 경계에 따라 존재하는 경향을 보임으로써 E영역에서 고찰한 바와같은 이유로 저농도 인산용액이 지연제로 작용하는 효과가 있었기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 5는 실온에서 인산용액의 농도를 달리 하였을 때의 수화열곡선이다. 활성화 CA_2 클링커와 인산용액과의 반응에서는 경화체를 형성하거나 하지 않든간에 인산용액의 농도, L/P비 및 온도에 관계없이 모든 조성에서 1시간 이내에 거의 모든 수화열을 방출하였다. 특히 인산용액의 농도와 L/P비가 증가할수록 발열량은 급격히 증가하였다. 이것은 용액속의 인산량이 증가하여 미반응 활성화 CA_2 클링커와 더 많은 양의 인산이 반응하는데 원인이 있을 것이다. 그러나 상온 범위내에서 수화온도의 변화는 발열량에 영향을 주지 않았다. 이는 성분간의 반응성이 워낙 크기 때문에 수화온도의 영향을 받지 않기 때문인 것으로 보인다.

2. 경화체의 특성

Fig. 6은 20℃에서 활성화 CA_2 클링커와 여러가지 농도의 인산용액을 L/P=0.7로 혼합하여 얻은 경화체의 DTG 곡선이며 Fig. 7은 이 경화체들의 XRD pattern이다. 일반적으로 활성화 CA_2 클링커를 단미로 수화시키면 수화상은 CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 및 AH_3 등이 나타나는데 본 실험의 경우는 인산용액의 농도, L/P비, 수화온도, 수화시간에 관계없이 이러한 상은 전혀 생성되지 않았으며 Fig. 6에서 보는 바와같이 100℃ 이하에서 탈수되는 소량의 A-H gel과 100℃ 부근에서 탈수되는 C-A-P-H gel로 이루어져 있는 것으로 보인다. 이 gel상의 생성량은

Fig. 6. DTG curves of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution for 1 day (L/P=0.7).

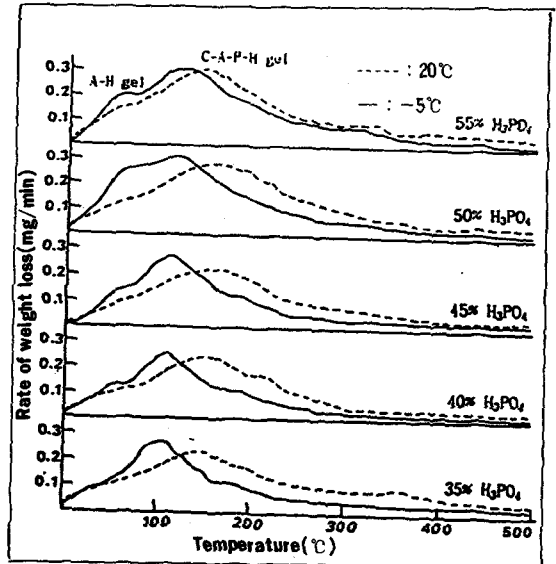
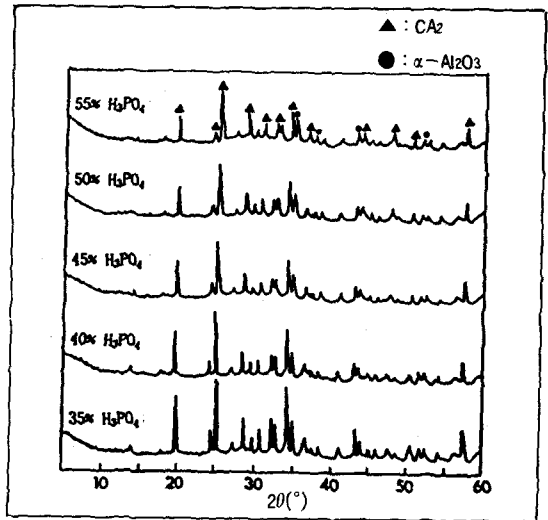


Fig. 7. XRD patterns of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution at 20°C for 1 day (L/P=0.7).



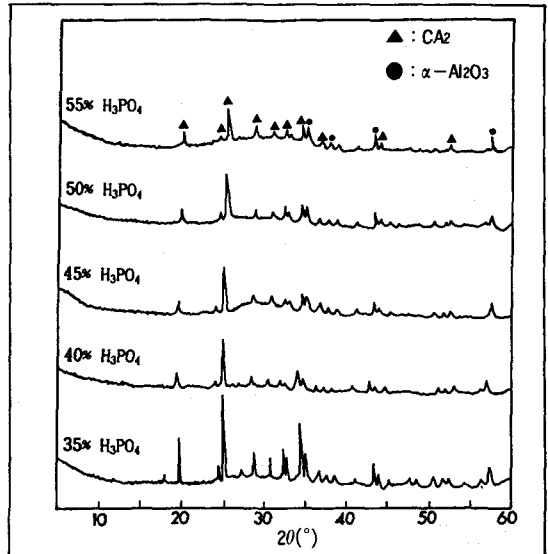
온도의 영향을 거의 받지 않았다. 이것은 이들이 수화할 때에 많은 양의 발열을 동반하므로 온도가 반응에 큰 영향을 미치지 못하기 때문일 것이다. 그러나 이 gel상의 양은 인산농도 및 L/P비에 비례하여 분말 원료에 혼합된 인산의 양이 증가할수록 증대되었다. 이와 같은 열분석 결과는 Fig. 7의 XRD pattern에서도 확인된다. 우선 C-A-P-H계에서 나타날 수 있는 결정성 수화광물은 하나도 생성되어 있지 않으며 미반응 CA_2 와 활성화 CA_2 클링커에 있던

α - Al_2O_3 만^{11, 12, 13)} 검출되고 있으므로 경화체는 X선적으로 비정질인 gel상의 결합으로 형성되어 있음을 알 수 있고, 용액의 인산농도가 높을수록 미반응 CA_2 의 양이 적어져 gel상이 증가하는 것도 DTG 결과와 일치한다. Fig. 7과, Fig. 8에서 이상의 결과는 본 실험에서의 E조성의 모든 시료중의 인산의 양은 CA_2 클링커와 반응하는데에 화학양론적으로 부족한 양임을 보여주고 있다. 그러나 만일 인산의 양을 더욱 증가하게 되면 Fig. 3의 C나 D영역의 조성이 되어 일반적인 방법으로는 paste를 만들 수 없게 된다. Fig. 8은 L/P비를 높였을 때의 XRD pattern으로서 미반응 CA_2 의 양이 더욱 적어짐을 나타내고 기타의 영향은 Fig. 7과 동일함을 보여주고 있다.

3. 미구조 특성

Fig. 9은 수화시간이 다른 경화체의 파단면, Fig. 10은 시판의 초속경시멘트와 본 실험중의 경화체의 파단면 SEM 사진이다. 활성화 CA_2 클링커의 수화조작은 10°C 부근에서는 CAH_{10} 이 주수화상이 되어 치밀한 조직을 이루고 있고 35°C 이상에서는 작은 판상의 gibbsite가 이루는 조직에 C_3AH_6 의 등골고 큰 입자가 섞인 다공성 조직을 이루고 있으며 20°C 부근의 중간온도에서는 판상의 C_2AH_8 이 card house를 하는 구조가 두드러진 것으로 알려져 있다.^{16, 17)} 그러

Fig. 8. XRD patterns of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution at 20°C for 3 day(L/P=1.5)



나 본 실험에서 활성화 CA_2 클링커와 인산용액을 혼합하여 용결·경화시킨 경화체의 미구조는 온도에 관계없이 균질의 치밀한 조직만을 나타내고 있다. 이 조직은 앞의 DTG결과와 XRD 결과로 볼때 100°C 부근에서 탈수하는 X선적으로 비정질인 물질로서 C-A-P-H gel을 주상으로 하여 소량의 AH_3 gel이 섞인 matrix에 미반응 CA_2 클링커가 잔존해 있는

Fig. 9. SEM micrographs of fractured surface of hardened bodies prepared various reaction time at 20°C (50% H_3PO_4 , L/P=0.5)

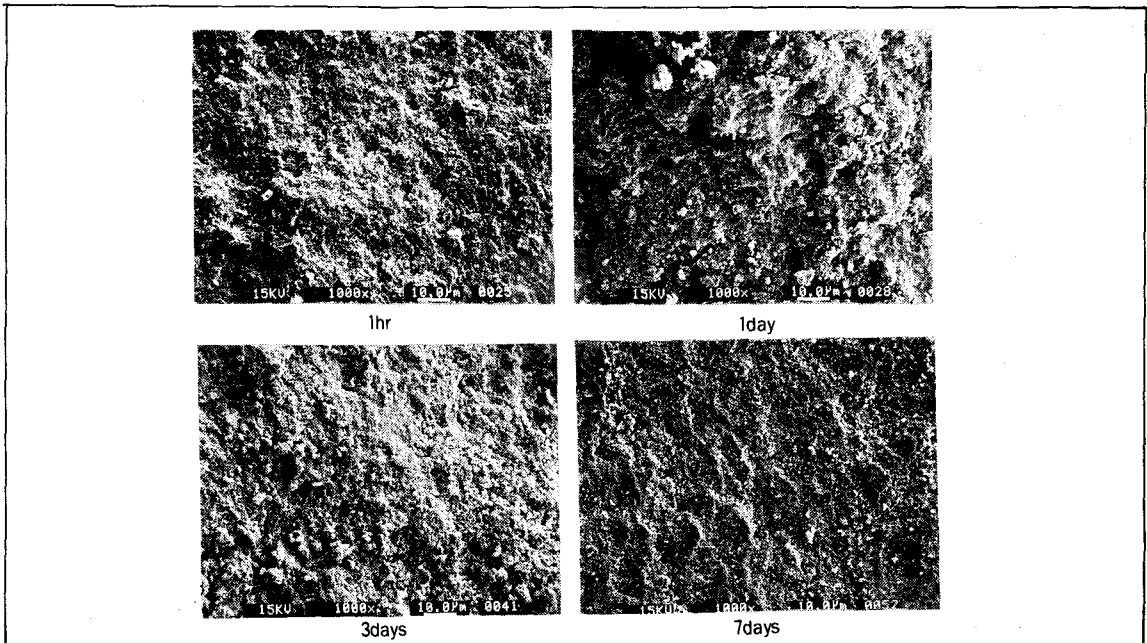
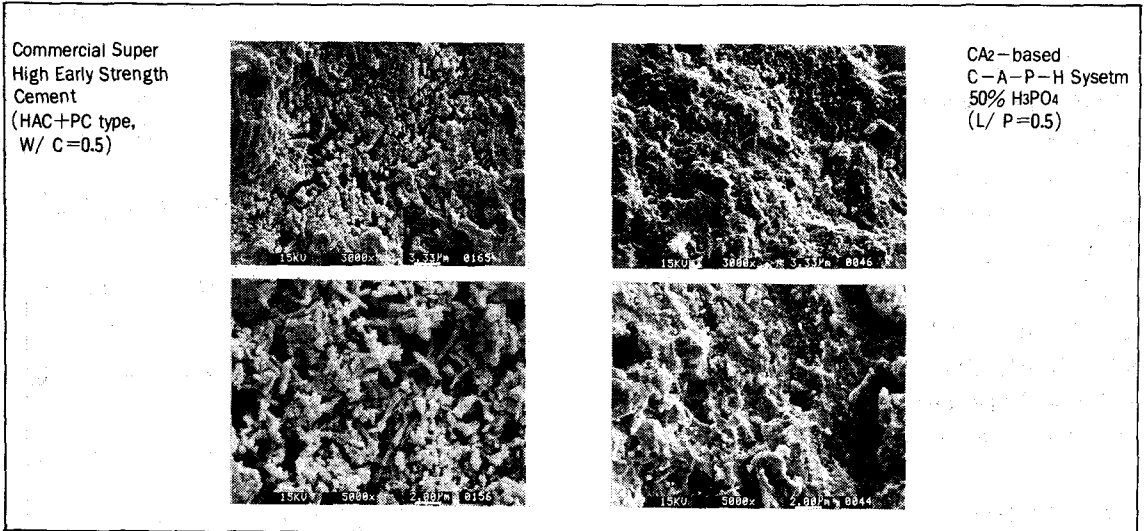


Fig. 10. SEM micrographs of fractured surface of hardened bodies prepared at 20°C for 3 days.



상태인 것으로 해석된다.

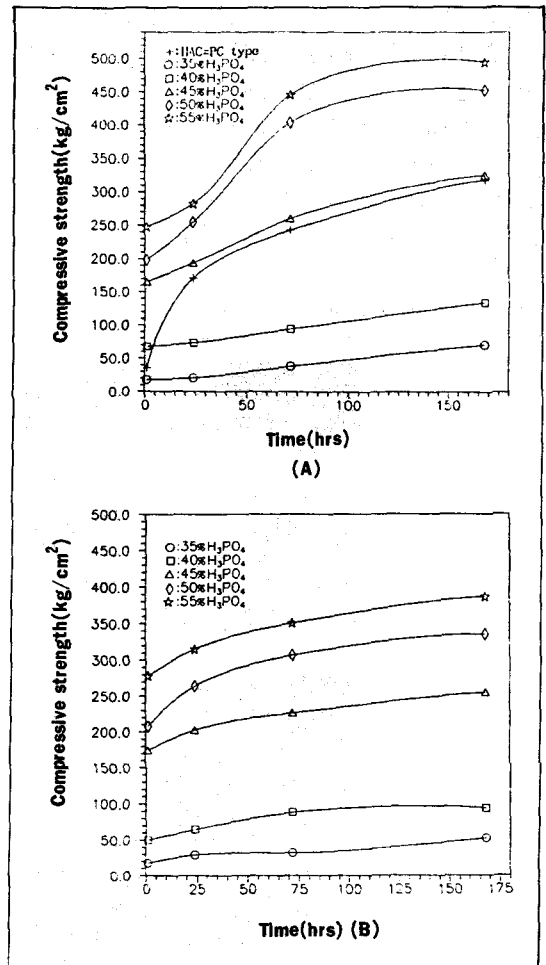
Fig. 10에서 HAC+PC계 초속경시멘트의 경화체는 ettringite로 보이는 결정상에 의해 기공이 많은 구조를 나타내고 있는 반면 황산화 CA₂ 클링커와 인산용액을 사용하여 제조한 경화체는 일정형태의 결정상이 없는 gel상으로 된 치밀한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

4. 강도 특성

Fig. 11~13는 몇가지의 서로 다른 온도에서 L/P 비와 인산용액의 농도를 달리하여 만든 경화체의 압축강도측정결과를 나타낸 것이다. Somiya는 일반적인 방법으로 합성한 CA₂ 클링커와 농도 50%인 인산용액을 혼합하였을 때 3일 경과후 부터 초기강도가 발현되기 시작하였다고 보고¹⁸⁾한 바 있으나 본 실험에서는 1시간 경과후 부터 높은 초기강도가 나타났다. 이것은 본 실험에 사용한 황산화 CA₂ 클링커와 인산용액과의 반응성이 크기 때문일 것이며 그 결과 Fig. 12과 같이 영하에서도 우수한 강도를 나타내었다. 모든 시료는 인산용액의 농도가 높을수록 (45~55%) 초기강도(1시간 강도)가 높으며 장기에 걸쳐서 안정한 강도특성을 보였고 반면 인산용액의 농도가 낮을(35~40%) 수록 초기강도는 급격히 감소하고 시간이 경과한 후에도 강도의 증진이 거의 없었다.

또한 40°C 이하의 온도에서 온도에 따른 강도의 차이는 거의 나타나지 않았으나 L/P비가 높을수록 저

Fig. 11. Compressive strength of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution at 20°C (A: L/P=0.5, B: L/P=0.7).



온에서의 초기강도가 낮았다. 그러나 이때에는 강도는 꾸준히 증가하여 7일강도는 Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 20°C 수화시와 비슷한 강도를 나타내었다. 이는 앞의 Fig. 5에서 알 수 있듯이, 초기수화열이 크기 때문인 것으로 생각되어 진다. 한편 강도에 가장 큰 영향을 준 요소는 일반적인 모든 시멘트에서와 같이 L/P비 양이며 이 양이 증가할 수록 강도는 급격히 하락함을 Fig. 13의 결과로 알 수 있다. Fig. 11에는 현재 시판되고 있는 HAC+P 형태의 초속경 시멘트중 한 종류를 택하여 w/c=0.5의 물을 가지고 만든 경화체의 강도를 함께 나타내었다. 그 결과 1일 이후의 강도가 45% 인산용액을 사용 시료와 비슷한 양상을 보였지만 그 이전의 초기강도는 활성화 CA₂를 사용한 본 실험의 C-A-P-H계에 비하여 매우 낮은 강도를 나타내었다.

IV. 결론

수화-소성법으로 활성화시킨 CaO · 2Al₂O₃ 클링커와 각종 농도의 인산용액을 40°C 이하의 상압에서 반응시켜 C-A-P-H계 조성의 새로운 고강도 초속경재료를 얻고자 한 실험에서 다음과 같이 활성화 CA₂ 클링커와 45~55% H₂PO₄용액의 반응으로 치밀한 비정질조직의 속경성, 고강도형 C-A-P-H계 경화체의 제조가 가능함을 알았다.

1. 인산용액의 농도에 따른 경화특성

- 1) 5~20% 농도범위에서는 인산이 CA₂ 클링커의 경화를 지연시켜 경화체가 형성되지 않는다.
- 2) 25~40% 농도범위에서는 응결·경화는 신속하나 용액속의 인산의 양이 적음으로 인하여 CA₂의 반응량이 적고 강도가 약하다.
- 3) 45~55% 농도범위에서는 초기강도가 매우 높고 후기강도도 안정된 고강도의 경화체가 형성된다.
- 4) 60% 이상의 농도에서는 CA₂ 클링커와 인산용액과의 폭발적인 반응에 의해 용액과 분말의 혼합이 불가능하다.

2. 수화상과 미구조

시간, 온도, L/P비에 관계없이 C-A-H계, A-H계 또는 C-A-P-H계 결정상은 나타나지

Fig. 12. Compressive strength of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution at -5°C(A : L/P=0.5, B : L/P=0.7).

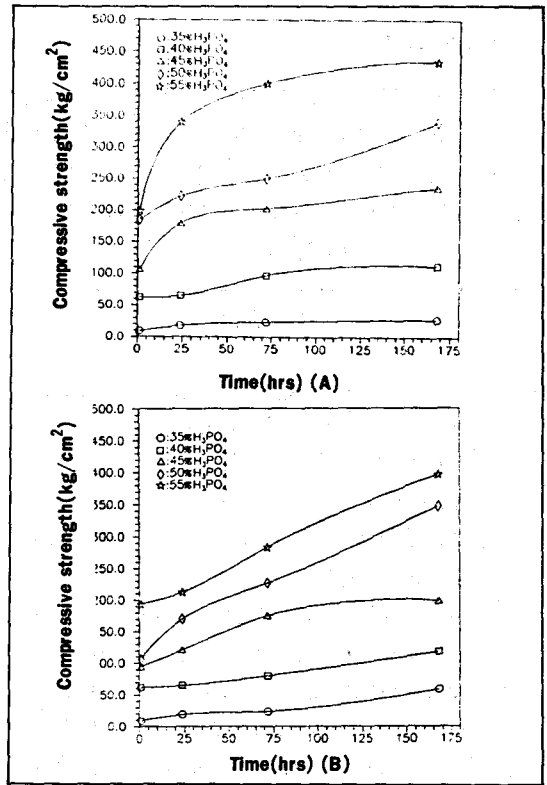
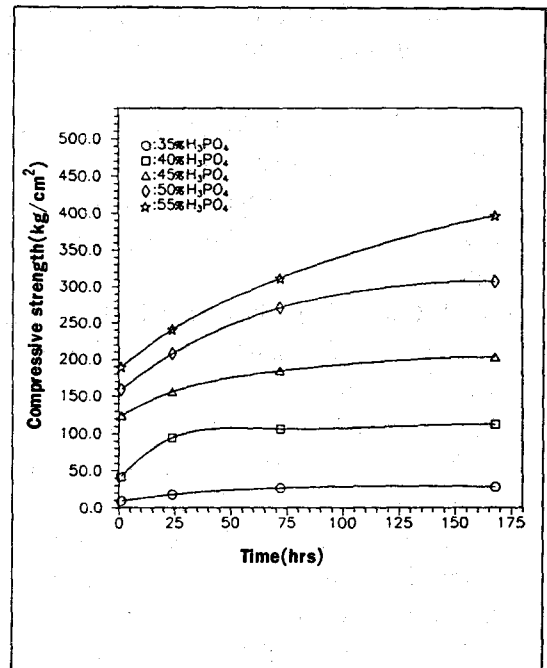


Fig. 13. Compressive strength of hardened bodies prepared with various concentration of phosphoric acid solution at 40°C(L/P=1.5).



않고 X선적 비정질인 C-A-P-H계 gel이 균일하고 치밀한 구조를 형성한다.

3. 강도 특성

20°C에서 1시간 강도가 250kg/cm², -5°C에서 1시간 강도는 200kg/cm²까지 발현될 수 있으며 후기 강도도 안정하다. 대체적으로 1일 강도는 7일강도의 70%를 나타내고 3일 강도는 7일강도의 88%를 나타낸다. L/P비는 강도에 매우 큰 영향을 준다.

〈참고문헌〉

- 1) S. S. Seehra, Saroj. Gupta & Stander, "Rapid Setting Magnesium Phosphate Cement for Quick Repair of Concrete Pavements - Characterisation and Durability Aspects." *Cem. Conc. Res.*, 23 (2), 254-266(1993)
- 2) Yukiofukubayashi, Rapid Hardening Cement, *Cement & Concrete*, No. 535 Sept.(1991)
- 3) Hideaki Gomi, Quick Setting Cement, *Cement & Concrete*, No. 535 Sept.(1991).
- 4) M. J. Ohara, J. J. Duga and H. D. Sheets, "Studies in Phosphate Bonding.", *Ceram. Bull.*, 51 (7), 590-595(1972).
- 5) R. Roy. "Recent Advances in Phosphate Chemically Bonded Ceramics." *Proc. MRS. Inter. Meeting on Advanced Materials.*, 13, 213-228(1988).
- 6) W. B. White, D. J. Vesper and J. Kraus, "Structural Organization of Early Gals and Precipitates of Chemically Bonded Ceramics." *MRS. Symp. Proc.*, 121, 213-218 (1988).
- 7) M. J. Ohara, J. J. Duga and H. D. Sheets, "Studies in Phosphate Bonded." *Ceram. Bull.*, 51 (7), 590-595(1972).
- 8) S. J. Yuh and T. J. Rockett, "The System CaO-Al₂O₃-P₂O₅-H₂O at 200°C." *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 491-493(1981).
- 9) Yamazaki, Yamaguchi, Nakazawa, Yoshimura and Somiya, "Reaction Products of the Compounds of the System CaO-Al₂O₃ in Phosphoric Acid Solutions at 200°C under 10Mpa." *Yogyo Kyokai Shi.*, 90(2), 51-63 (1982).
- 10) Richard A. Steinke, M. R. Silsbee, D. K. Agrawal, R. Roy and D. M. Roy, "Development of Chemically Bonded Ceramics in the CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O System," *Cem. Con. Res.*, 21 66-72(1991)
- 11) Tae-woong Song, Ki-sung Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method (I) : Effect of Temperature on Synthesis." *Journal of the Korean Ceramic Society.* 27 (2), 211-218 (1990)
- 12) Tae-woong Song, Ki-sung Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method (II) : Hydranlic Properties of the Clinker." *ibid.*, 27 (3), 383-388(1990)
- 13) Tae-woong Song, Ki-sung Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method (III) : Study on the Microstructural Changes during Clinker Burning." *ibid.*, 28 (10), 751-756(1990).
- 14) Yamazaki, Nakano, Yoshimura and Somiya, "Hydration Products of the Compounds in the System CaO-Al₂O₃ at 35°C and Behavior of Phosphoric Acid." *Yogyo Kyokai Shi.*, 89 (1), 31-40(1981).
- 15) Yamazaki, Yoshimura and Somiya, "Formation of Phosphate-Bondies in the CaO · nAl₂O₃(H₂O) System." *Proc. MRS Inter Meeting on Advanced Materials.*, 13 239-245(1988).
- 16) T. D. Robson, "High Alumina Cement and Concretes," John Wiley and Sons, Inc., New York, 9-224(1975)
- 17) F. M. Lea, "Chemistry of Cement and Concretes." Chemical Publishing, New York, 490-527(1971)
- 18) Somiya, Yoshimura, Nakazawa and Fujii, "Synthesis and stability of New Phosphate Materials under Hydrothermal Conditions." *Report of Res. Lab. Eng. Mater.*, Inst. Tech., 1, 93-104. 5