

# 고상반응법과 화학합성법에 의한 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub>의 제조 및 수화 특성

배승훈\* · 송종택 김형철 김훈상

<단국대 신소재공학과> <이건설업> <기초소재>

## 1. 서 론

시멘트 콘크리트는 인장강도와 탄성율이 작기 때문에 외부응력외에 경화시 건조수축, 수화열에 의한 온도응력 등으로 인하여 균열이 발생하는 결점을 가지고 있다<sup>1)</sup>. 또한, 최근 환경, 공해 폐기물, 자원 및 에너지 등의 문제가 시멘트 산업에서 당면 과제로 부각되면서 에너지 절감, CO<sub>2</sub> 배기 gas 저감 및 시멘트의 결점을 개선한 고기능성의 시멘트가 연구되고 있다. 그 대체방안으로서 연구되어지고 있는 것 중의 하나로서 칼슘 설포알루미네이트(이하 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄)계 시멘트의 개발이다.<sup>2,3)</sup>

보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)의 클링커는 1450°C 정도의 고온에서 생성되며, 주요 광물로는 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF이다. 한편, 칼슘설포알루미네이트계는 첨가되는 원료에 따라 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 등의 조성을 얻을수 있으며, 그 소성온도는 OPC에 비해 100~200°C 정도 낮다.<sup>4)</sup> 또한, 기본 화학조성이 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>계로써 조성에 따라 속경성, 고강도성, 팽창성 등 다양한 기능을 부여해 줄 수 있어 저온고기능성 시멘트로서 시멘트 콘크리트의 여러 분야에서 활용되고 있다.<sup>5)</sup> C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄는 시멘트 및 물과 접촉시 수화 반응에 의해 침상 및 주상의 에트링자이트, 모노설페이트 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 등의 수화물을 생성시켜 보통 포틀랜드 시멘트의 결점인 건조수축 균열을 방지하고 경화속도 향상, 약한 인장강도 등을 개선시킬 수 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 여러 온도범위에서 고상반응법(700°C~1350°C, 이하 SSR) 및 화학합성법(700°C

~1300°C, 이하 CS)을 사용하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커를 제조하였으며, 제조한 클링커 중 가장 잘 발달된 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커(SSR : 1350°C, CS : 1100°C, 1300°C)를 각각 이용하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ + H<sub>2</sub>O계로 수화실험을 행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커의 제조

고상반응법으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 제조하기 위해 출발원료로서 시약급의 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O를 사용하였다. 각각 CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SO<sub>3</sub> = 4:3:1의 몰비가 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 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 합성하기 위해 Pyrex bowl 속에 화학당량비를 조절한 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O를 각각 용해하여 5% poly vinyl alcohol(PVA) 용액에 넣어 hot plate위에서 90°C로 수분을 증발시키면서 교반하여 겔화하였다. 겔상태의 시료를 hot plate에서 200°C 정도로 건조시켰고, 알루미나 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 수화발열 속도의 측정은 Conduction Calorimeter(TCC형)로 하였으며, 수화시간에 따른 액상내 이온량을 알아보기 위해 W/S : 10으로 수화시킨 후, 5배로 희석하여 ICP-MS (ARL 3410, FISIONS)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°C이상에서는 CaO가 거의 소

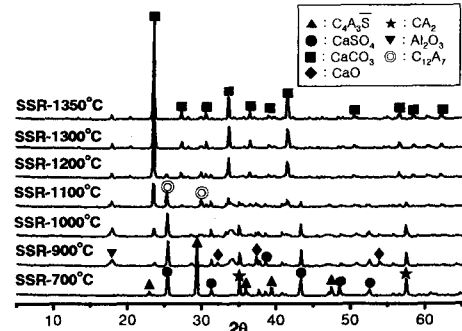


Fig. 1. XRD patterns of SSR at various firing temperatures.

비되었고,  $CA_2$  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  $\beta$ - $C_2S$ 의 안정화에는  $SO_3$ 가 유효하다고 알려져 있으며, 과잉의  $CaSO_4$  첨가에 의해  $C_2S$ 중에서  $SO_3$ 의 고용이 촉진되어  $\beta$ - $C_2S$ 가 안정하게 된다고 알려져 있다.<sup>6,7)</sup>

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°C이상에서는 출발원료는 칼슘알루미네이트광물로 변환되는 것으로 보이며, 1350°C에서 잘 발달된  $C_4A_3\bar{S}$ 상을 관찰 할 수 있었다. 질소분위 기에서 측정된 소성온도 1350°C시료의 비표면적은  $0.54 \text{ m}^2/\text{g}$ 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)

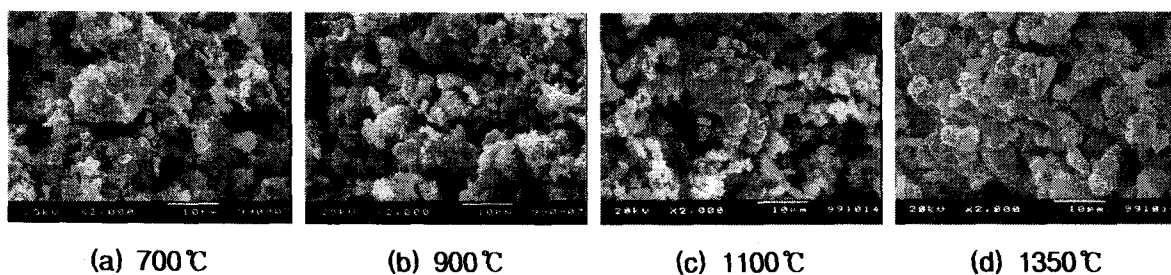


Fig. 2. SEM photographs of SSR powder at various firing temperatures.

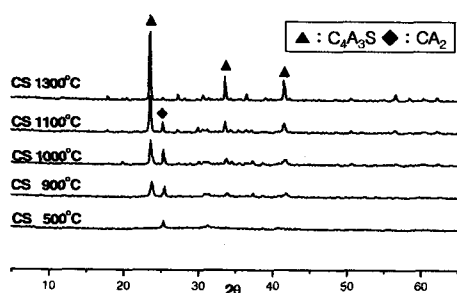


Fig. 3. XRD patterns of CS at various firing temperatures.

안에 있는 Ca, Al,  $\text{SO}_4$  이온들과의 지속적인 반응으로  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 생성하며 약  $1300^\circ\text{C}$ 에서 거의 소멸되어지는 것으로 추정된다.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는  $900^\circ\text{C}$ 에서 처음 생성되고, 소성온도가 증가함에 따라 그 강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 가장 잘 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는  $1300^\circ\text{C}$ 에서 보이고 있다.

Fig. 4에 제조한  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커의 SEM을 나타내었다.  $500^\circ\text{C}$ 에서 비정질의 상들을 확인 할 수 있었으며,  $900^\circ\text{C}$ 에서 비정질상들이 용융되어 일부 액상이 형성되는 것으로 추정된다.  $1100^\circ\text{C}$ 에서부터  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상의 핵 생성을 확인 할 수 있

었고, 소성온도가 올라갈수록 미립자의 상들이 확인되었다. 완전히 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상은 XRD결과와 마찬가지로  $1300^\circ\text{C}$ 에서 확인 할 수 있었다. 질소분위기에서 측정된 비표면적은  $1100^\circ\text{C}$ 는  $2.5\text{m}^2/\text{g}$ ,  $1300^\circ\text{C}$ 는  $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 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  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  주위를 얇은 비정질막이 둘러 쌓는 것으로 추정하고 있다.

#### 3. 2. 2 XRD 분석

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$  계에 대한 XRD 분석결과는 Fig.6에 나타내었다. Fig.6에 나타난 것처럼 수화 2시간과 6시간에서는 CS $1100^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$ 에서는 아직까지 어떤 수화 피크도 발견할 수 없었으나, SSR은 수화 2시간부터 주 수화 생성상인 Monosulfate와  $\text{Al}(\text{OH})_3$  피크를 발견할 수 있었다.

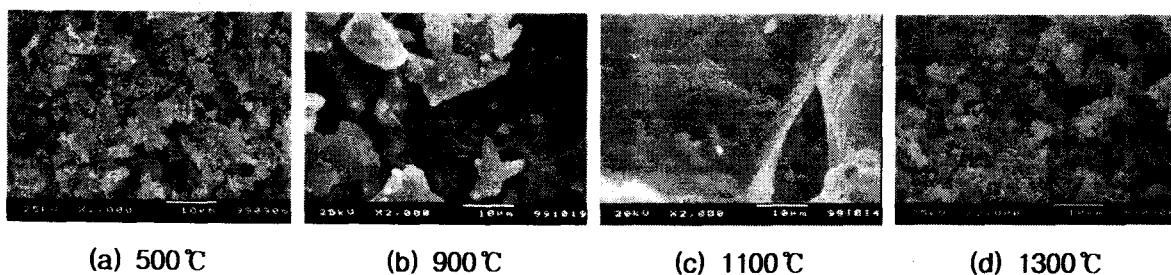


Fig. 4. SEM photographs of CS powder at various firing temperatures.

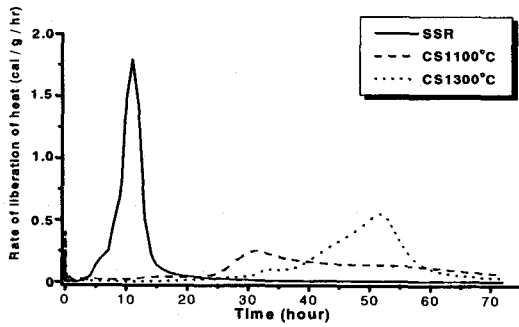


Fig. 5. Rate of liberation of heat in  $C_4A_3\bar{S} + H_2O$  System.

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 확인할 수 있었다.

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

### 3. 2. 3 DSC 분석

Fig. 7은  $C_4A_3\bar{S} + H_2O$ 계에 대한 DSC 분석 결과이다. 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 있었다<sup>9)</sup>. 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.<sup>7)</sup>

### 3. 2. 4 NMR 분석

<sup>27</sup>Al 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.<sup>10,11)</sup>

모든  $C_4A_3\bar{S}$  클링커에서 채령 2시간에 미약한 6배위의 Al 피크를 확인할 수 있었으며, 6시간 이후로는 많은 6배위의 수화된 Al 피크를 확인할 수 있었다. 하지만 상대적으로 화학합성법에 비해 고상반응법에 의한 클링커에서 더욱 많은 양의 6배위 Al을 확인할 수 있었다. 이는 고상반

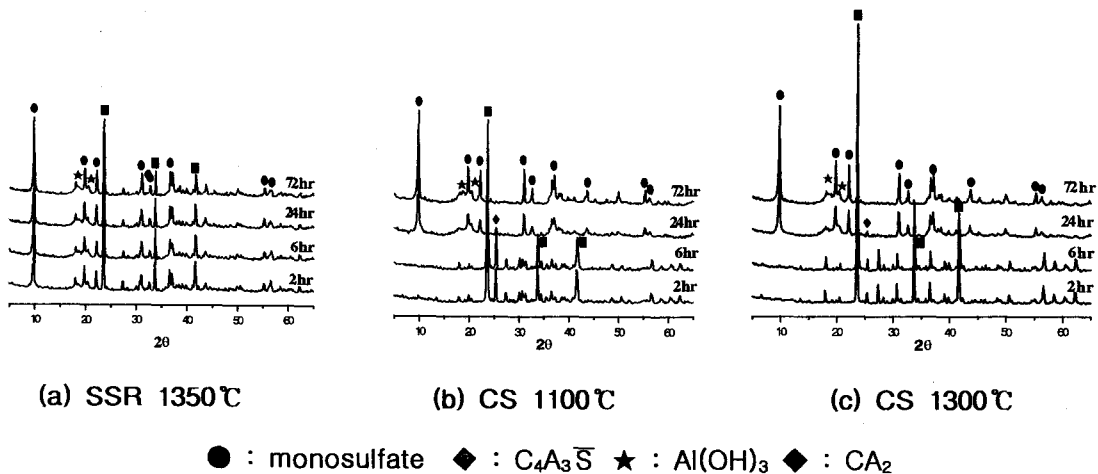


Fig. 6. XRD patterns of  $C_4A_3\bar{S} + H_2O$  system with hydrated time.

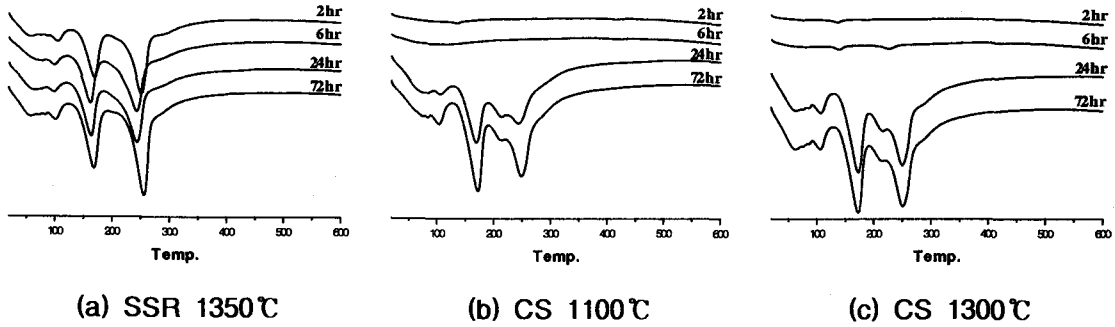


Fig. 7. DSC curves of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  system with hydrated time.

응법으로 제조된 시료는 결정크기나 포함된 불순물의 차이 등으로 인해 화학합성법보다 초기 반응성은 빠르지만, 후기 반응성은 늦은 것으로 추정된다.

Fig.9에 수화진행에 따른 수화율을 나타내었다.  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 의 수화율 계산은 4배위와 6배위의 Al 피크의 면적을 구해서 다음의 식을 이용하여 계산하였다.<sup>10)</sup>

$$\text{C}_4\text{A}_3\text{S Hydration Ratio}(\%) = \frac{\text{Al}[6]\text{Intensity}}{\text{Al}[6]\text{Intensity} + \text{Al}[4]\text{Intensity}} \times 100$$

SSR 클링커의 경우 6시간에 61%의 수화율을 보이며 초기에 수화가 매우빠르게 진행하였고, 72시간에서는 74%의 수화율을 나타내었다. CS1100°C 클링커와 CS1300°C 클링커는 수화 6시간에 각각 16.5%, 10%의 수화율을 보이며 천

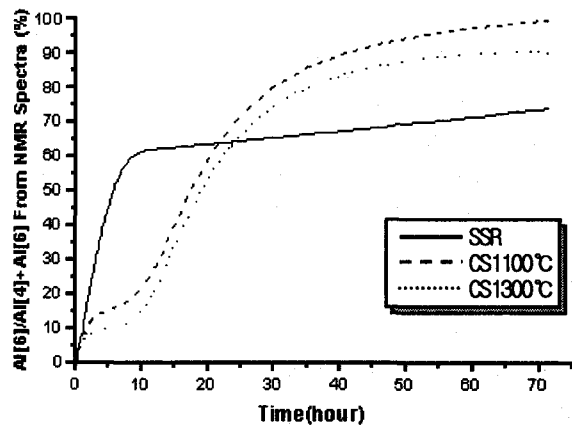


Fig. 9. Progress of hydration of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  system as measured by  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectroscopy

천히 진행하였지만, 수화72시간에 100%와 91%의 수화율을 보였다. 초기 수화율은 SSR이 CS1100°C, CS1300°C에 비해 훨씬 높은 수치를

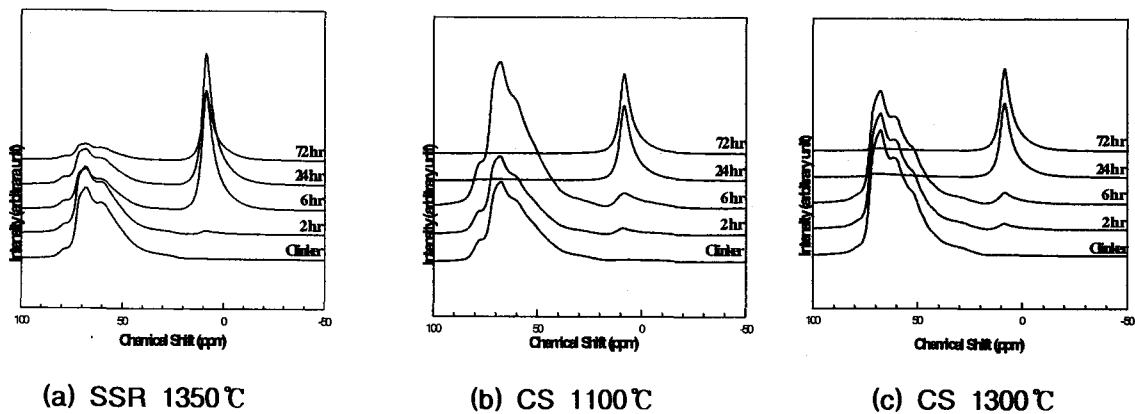


Fig. 8.  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR spectra of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  system with hydrated time.

나타냈지만, 수화가 진행됨에 따라 CS1100°C, CS1300°C의 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°C와 1300°C에서는 수화물이 생성되고 있었고, 수화가 점점 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 1일과 3일에서는 모든 시편에서 모노설페이트 상을 관찰 할 수 있었고, 수화가 진행됨에 따라 깎 형태의 상들이 표면을 덮는 것으로 확인되었다. 이는 수화가 진행될수록  $C_4A_3\bar{S}$  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 볼수 있으며, 24시간이후에는 농도의 증감이 큰 변화를 보이고 있지 않는 것을 볼 수 있다.

CS1100°C 클링커와 CS1300°C 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. 결 론

- ① 고상반응법에 의한 클링커의 제조는 소성은 900°C, 1100°C에서 각각 free CaO,  $C_{12}A_7$

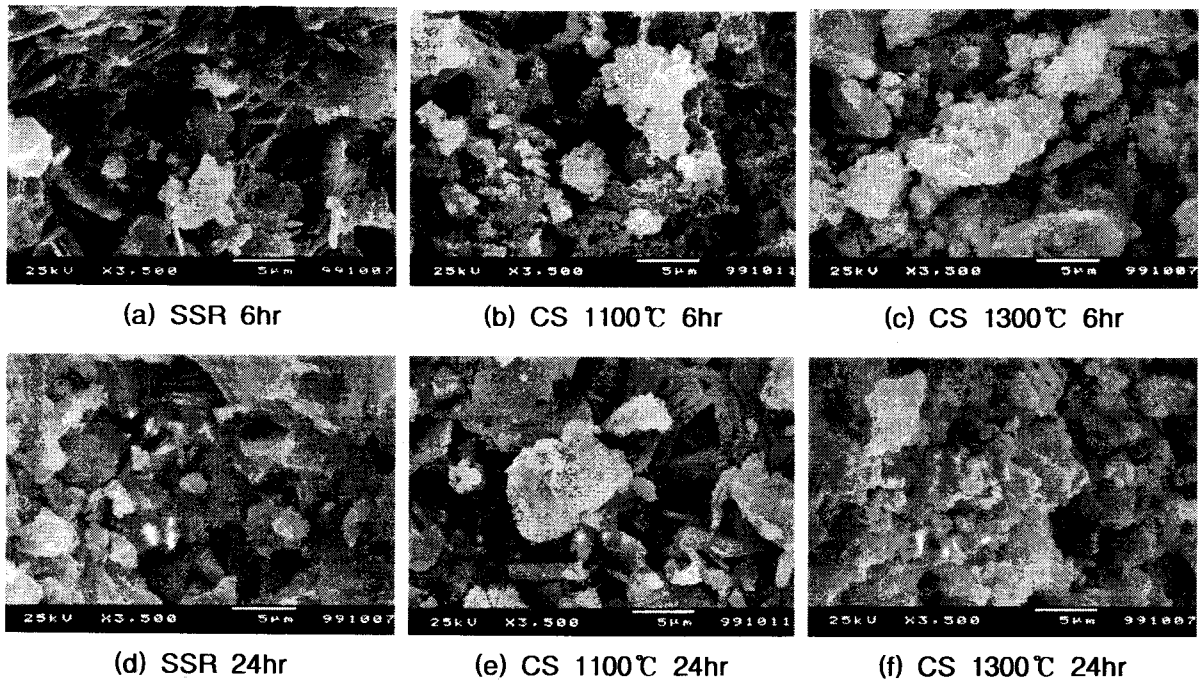


Fig. 10. SEM photographs of  $C_4A_3\bar{S} + H_2O$  System.

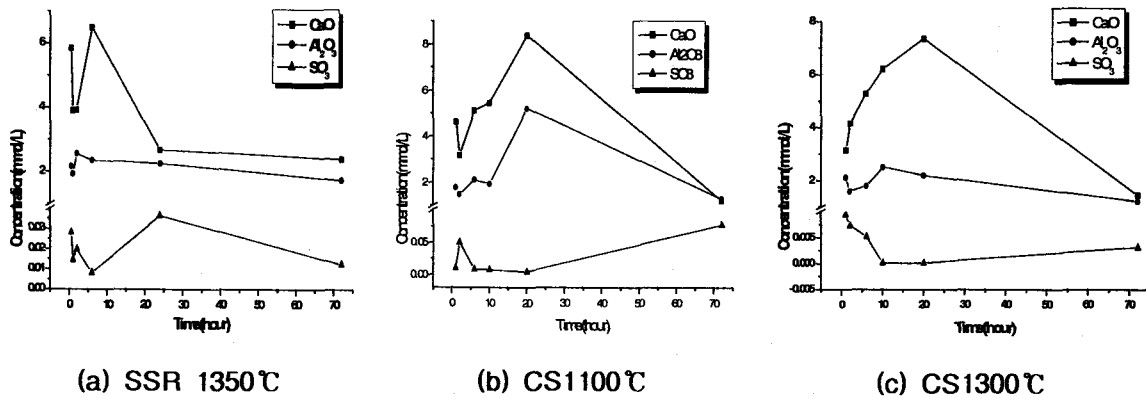


Fig. 11. Concentrations of  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SO}_3$  in solution of  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$  System.

과  $\text{CA}_2$ 상이 확인 되었다. Free  $\text{CaO}$ 는  $110^\circ\text{C}$ 에서 거의 모두 소비가 되었고,  $\text{CA}_2$ 상은  $\text{CaSO}_4$ 와의 반응해서  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상으로 변환되며,  $1350^\circ\text{C}$ 에서 잘 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상이 생성됨을 확인 할 수 있었다.

- ② 화학합성법에 의한 클링커의 제조는 소성온도  $500^\circ\text{C}$ 에서 비정질 상이 나타났으며,  $900^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{CA}_2$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상과 free  $\text{CaO}$ 가 최초로 나타났다. Free  $\text{CaO}$ 는 온도가 올라감에 따라 감소되어  $1100^\circ\text{C}$ 에서 거의 다 소비되었다.  $\text{CA}_2$ 는  $\text{SO}_3$ 와의 반응해서  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상을 생성하며,  $1300^\circ\text{C}$ 에서 잘 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상을 관찰할 수 있었다.
- ③  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ 계의 수화에서, 주요 수화생성물은 모노설페이트와  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 였고, 고상반응법에 의한 클링커는 2시간에서 모노설페이트를 생성하였으며, 화학합성법에 의한 클링커는 1일째에서 모노설페이트를 생성하였다.
- ④ SSR은 6시간까지의 수화율(61%)은 높지만, 그 후 수화진행속도는 완만해진다. 반면에, CS시편은 초기 6시간까지  $\text{CS1100}^\circ\text{C}$  : 16.5%,  $\text{CS1300}^\circ\text{C}$  : 10%을 보이며 수화율이 낮았으나, 수화가 진행되면서 그 수화진행속도는 빨라져 수화3일에  $\text{CS1100}^\circ\text{C}$  : 100%,  $\text{CS1300}^\circ\text{C}$  : 92%의 매우 높은 수화율을 보였다.

- ⑤ CS 클링커는 물과 접촉시 빠른 반응성으로 인해  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  주위를 Al과 Ca를 다량 포함하는 저결정성의 coating층이 형성되어 클링커를 둘러싸면서 수화 반응이 지연되어 유도기간이 길게 나타났다.

< 참고 문헌 >

1. 이경희, “팽창, 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,” CemConc. 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 팽창재의 제조," *시멘트*, 148호 54-61, (1998).
7. 이승규, 최상훈, " $C_4A_3\bar{S}$ -calcium silicate계 시멘트 개발연구," *시멘트심포지엄*, 12회, 76-83 (1982).
8. F. Hanic, I. Kapralik and A. Gabrisova, "Mechanism of Hydration Reactions in the System  $C_4A_3\bar{S}$ -CS-CaO-H<sub>2</sub>O 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 <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>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).