

# 산업 폐기물을 사용한 Calcium Sulfoaluminate 클링커의 합성 및 특성

이건호\* · 김춘식 · 송태웅

<경남대학교 신소재공학과>

## 1. 서 론

포틀랜드시멘트(Portland cement, PC)를 사용한 일반 시멘트 콘크리트는 인장강도가 약하고 탄성율이 작아서 경화중에 수화열에 의한 온도 응력과 건조수축에 기인하여 쉽게 균열이 발생하는 단점을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 콘크리트 구조물의 내구성 저하를 저감하는 노력은 오래 전부터 연구되어 왔지만 시멘트 페이스트 자체의 수축성을 개선하지 않고는 근본적으로 건조수축 및 수축균열의 유발을 억제할 수 없다.<sup>2)</sup> 시멘트 페이스트의 수축을 개선하기 위해 경화시에 적당한 팽창성과 chemical prestress를 발현하여 수축량을 보상해 주는 방법이 있는데 이러한 팽창반응을 일으키는 물질로는 칼슘술포알루미네이트(Calcium sulfoaluminate,  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ , 이하,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 로 표기)가 있으며 우수한 특성을 나타내는 혼화제이다.<sup>3)</sup> CSA계 팽창제는 소성온도가  $1300^\circ\text{C}$  내외로 에너지 절약형일 뿐만 아니라 기본적인 화학조성이  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계로서 시멘트에 혼합하면 수화 반응에 의해 주로 수산화칼슘[ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] 또는 에트링자이트(Ettringite,  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )를 생성하여 콘크리트를 팽창시키고 미세공극을 충전 함으로써 고강도 콘크리트를 가능케 하며 에트링자이트의 생성시기를 조절하여 콘크리트에 급결성을 부여하기도 한다.<sup>4,5)</sup> 그리고  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 주성분으로 하는 시멘트는  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{CaO}$ 의 혼합물의 조성에 따라  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 성분이 많으면 조강성,  $\text{SO}_3$ 성분이 많으면 고강도성,  $\text{CaO}$ 성분이 많으면 팽창성의 특성을 가지게 된다.<sup>6)</sup> CSA 클링커의 합성

에는 석회질 원료, 알루미나질 원료 및 석고가 필요한데 이들은 모두 산업 폐기물로 대체 가능한 것들이다. 특히 국내에는 보오크사이트와 같은 알루미나원이 산출되지 않아  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 같은 고가의 인공원료를 사용해야 하는 실정으므로 이를 대체할 수 있는 폐기물의 재활용 방안이 시급히 요구된다. 따라서 본 연구에서는 산업 폐기물만을 선택적으로 사용하여  $\text{CaO}$ 원으로서 폐 폐각을,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 원으로는 정유 폐 촉매와 비교 시험용  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를, 그리고  $\text{CaSO}_4$ 원으로는 배연탈황이수석고를 각각 사용하여 특수시멘트 혼합용  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커를 합성하였으며, 이때 원료의 특성분석 및 광물상과 미세구조 관찰을 중심으로 클링커 합성 거동을 규명하였다. 또한 제조된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커를 보통포틀랜드시멘트(이하, OPC로 표기)에 10wt% 치환하여 수화특성, 압축강도, 유동성 등의 기본물성을 검토하고 시판되는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커와 비교하여 폐기물만을 사용하여 제조한 CSA 클링커의 실용성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 출발원료의 특성

석회질 원료로는 통영지역의 수하식 굴 양식 산업에서 배출·매립되는 굴 폐각을 사용하였고, 알루미나질 원료로는 정유 공장의 FCC(Fluid catalyst cracking) 공정에서 발생되어 폐기되는 폐 촉매를 사용하였으며, 이와 비교하기 위하여 우리나라에서 생산되는 공업용 수산화알루미늄

Table 1. Chemical Composition of Starting Raw Materials

Raw materials	Chemical composition (%)								SUM	Ig. loss
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl		
Oyster shell	0.220	-	97.889 CaCO <sub>3</sub>	0.474	0.202	-	0.686	0.312	98.785	44
Spent catalyst	-	99.925	0.05	-	-	0.015	-	-	99.984	25
Al(OH) <sub>3</sub>	-	100	-	-	-	-	-	-	100	34
Desulfurized gypsum	2.759	0.882	46.465	1.894	0.08	-	46.945	0.064	99.089	26

을 사용하였다. 한편 석고는 화력발전소의 배연 탈황 공정에서 회수된 배연탈황석고를 선택함으로써 모든 원료를 산업 폐기물만으로 조합하였다. 이들은 몇 가지 분석을 통하여  $C_4A_3S$  클링커 제조용 원료로서의 성분상의 타당성과 열분해 특성 및 광물 조성상의 적합성을 판단하였으며, 출발원료의 화학조성 결과를 Table 1에 나타내었다.

## 2.2 $C_4A_3S$ 클링커의 합성

출발원료는 성상과 분말도 및 피분쇄성이 다르므로 각각의 공정으로  $100\mu\text{m}$  이하의 건조 분말이 되도록 분쇄한 후,  $C_4A_3S$ 의 화학조성비가 되도록 조합하고 소량의 물로 직경 1cm 정도의 pellet으로 만들었다. pellet은  $40^\circ\text{C}$  dry oven에서 24시간 건조하였으며, 건조된 pellet을 전기로에서  $900\sim 1300^\circ\text{C}$  범위의 여러 온도까지 가열한 후 1시간 동안 유지, 급냉하여  $C_4A_3S$  클링커를 제조하였고, 합성된  $C_4A_3S$  클링커는 분쇄하여 광물상과 화학성분, 미세구조와 같은 클링커로서의 기본특성을 평가하였다.

## 2.3 분석 및 측정

각 단계에서 시료의 화학조성, 광물상, 미세구조 및 열분석은 각각 XRD(Phillips, PW 3710, Holland), XRF(Phillips, PW 2400, Holland), FEG-SEM(Hitachi, S-4200, Japan) 및 DTA/TG(TA 4100, USA)를 사용하여 측정하였다. 전체

적인 실험 공정도는 Fig. 1과 같다.

## 2.4 수화반응

제조한  $C_4A_3S$  클링커를 OPC에 10wt% 치환, 혼합하여 팽창시멘트를 제조하였으며, 제조한 팽창시멘트를 이용하여 W/C = 0.5의 비로 수화실험을 진행하였다. 수화실험에 사용한 팽창재의 조성을 Table 2에 나타내었으며  $C_4A_3S$  클링커에 대한 석고의 함유량을 7wt% 및 3wt%로 고정하였다. 수화는 습기함( $23\pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도 95%

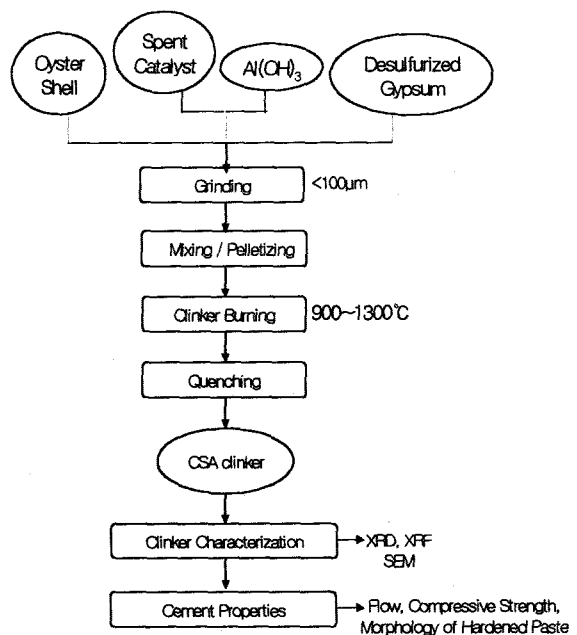


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

Table 2. Mixing Ratio of Cements Containing CSA Expansive Additives

Sample	Mixing Ratio		
	OPC	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CaSO <sub>4</sub>
OPC	100	-	
OPC-C-7	90	7	3
OPC-C-3		3	7
OPC-F-7		7	3
OPC-F-3		3	7
OPC-A-7		7	3
OPC-A-3		3	7

Table 3. Mixing Ratio of Paste and Mortar

Sample	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ clinker	OPC	Standard Sand	W/C
Paste for slump test	0.1	0.9	-	0.5
	0.2	0.8		
Mortar for compressive strength test	0.1	0.9	2.45	0.485
	0.2	0.8		

이상)에서 양생시간 1일과 3일에 각각 아세톤을 사용하여 수화정지 시키고 40°C 건조기 안에서 1일간 건조 후 분쇄하여 전자현미경을 이용하여

미세구조를 관찰하였다.

2.5 시멘트 페이스트 및 몰탈 실험

합성된 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커를 분쇄하여 보통포틀랜드시멘트(OPC)에 10wt% 치환하여 시멘트 페이

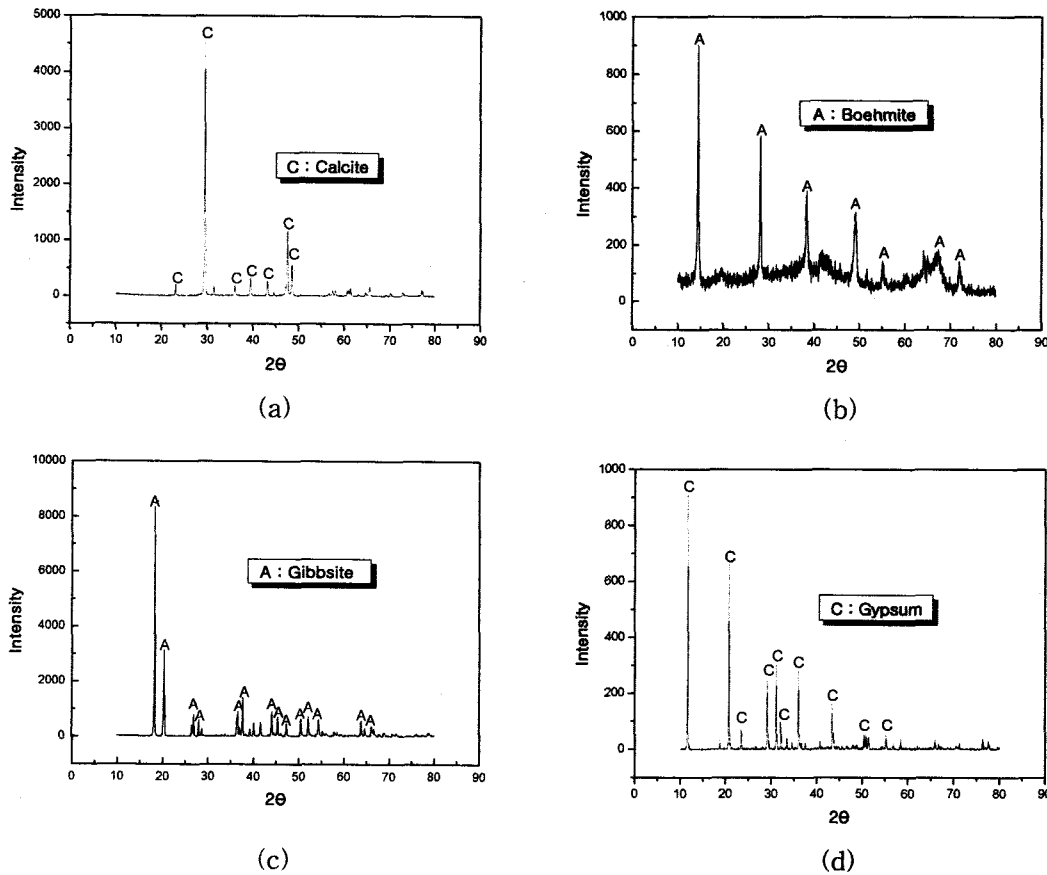


Fig. 2 XRD pattern of (a)oyster shell, (b)waste catalyst, (c)aluminum hydroxide and (d)desulfurized gypsum.

스트 및 몰탈의 물성을 측정하였으며, Table 3에 물성측정 배합 비를 나타내었다. 먼저 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 알아보기 위해 물/시멘트 비(w/c)를 0.5로 하고 교반기를 사용하여 일정시간 균일하게 혼합 후 cone몰드에 혼합시료를 투입한 다음 1분 후 cone을 들어올려 퍼진 시멘트 페이스트의 직경을 측정하는 방법으로 하여  $C_4A_3\bar{S}$  클링커의 치환량에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 측정하였다. 또한 CSA계 혼화재의 첨가가 시멘트 몰탈의 강도에 미치는 영향을 비교하기 위해 KS L 5105에 준하여 시멘트 : 표준사 : 물 = 1 : 2.45 : 0.485의 비율로 혼합하여 성형 몰드에 채운 후 습기함(23±2°C, 상대습도 95%이상)에서 24시간 양생 후 탈형하여 1일 압축강도를 측정하고 나머지 시료는 수중에서 계속 양생하여 3일, 7일 및 28일 압축

강도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 출발 원료의 타당성 검토

출발 원료들의 X-선 회절분석 결과와 열분석 결과는 각각 Fig. 2 및 3과 같다. 굴 폐각은 약 98%의 고순도 탄산칼슘으로서 결정형은 방해석임을 알 수 있고, 정유 폐 촉매는 거의 순수한 boehmite이며, 비교용의 수산화알루미늄은 순수한 gibbsite, 그리고 배연탈황석고는 gypsum으로 나타났다. 이러한 원료들의 화학 분석 결과에 따르면 MgO, Cl 및  $P_2O_5$  등과 같은 성분들이 함유되어 있지만 그 함량은 소성 과정에서 클링커 광물 중에 고용되거나 다른 성분과 함께 유

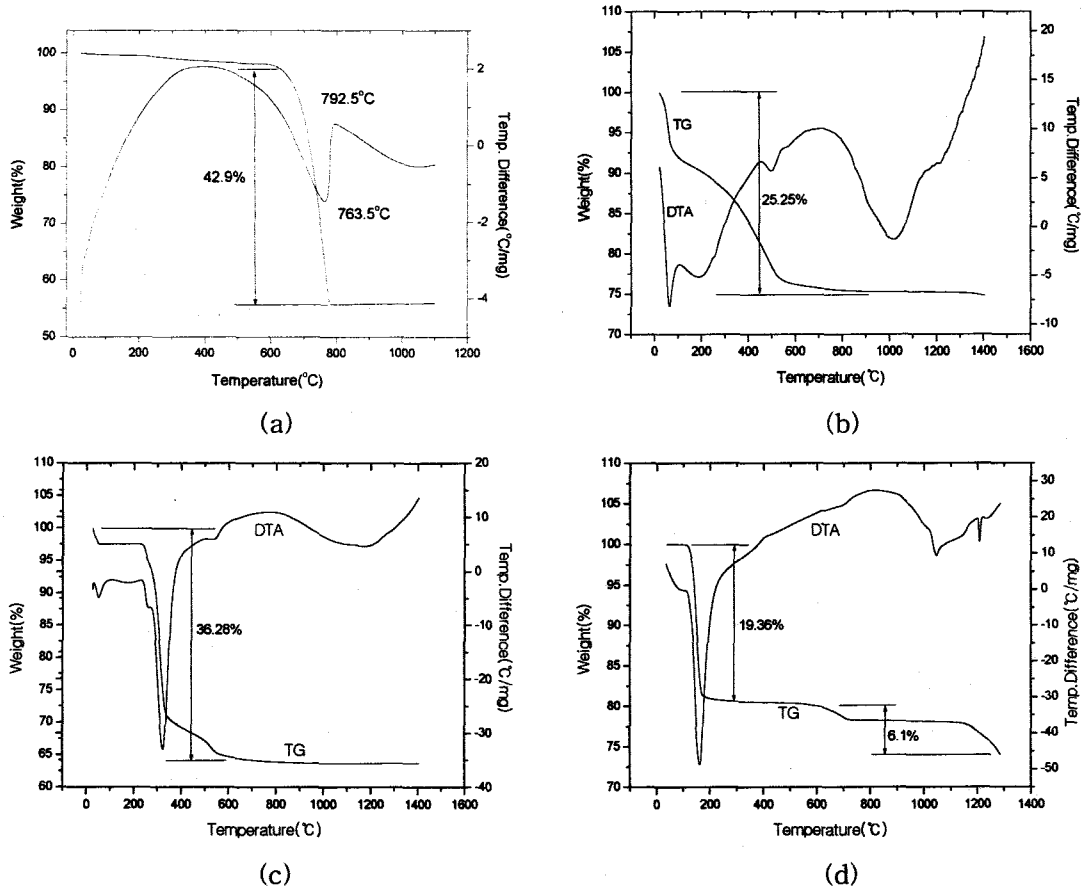


Fig. 3 DTA/TG curves of (a)oyster shell, (b)waste catalyst, (c)aluminum hydroxide and (d)desulfurized gypsum.

리상을 형성하기에 충분할 정도의 소량이라고 판단된다. Fig. 3은 원료들의 DTA/TG 곡선을 나타낸 것이다. 이 결과에 따르면 굴 패각은 천연 석회석의 분해 온도보다 훨씬 낮은 600~800°C 사이에서 CO<sub>2</sub>의 분해가 완료됨으로써 클링커 생성 반응에 석회석 보다 유리할 것으로 예측되며, gypsum을 주광물로 하는 배연탈황석고는 200°C이전에서 결정수의 분해가 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 boehmite를 주 광물로 하는 폐 촉매는 비정질 상을 많이 함유하고 있으며 결정수의 분해가 100~550°C의 넓은 온도구간에서 일어나는데 비하여, gibbsite를 주 광물로 하는 수산화알루미늄은 결정성이 높고 결정수의 분해가 주로 300°C를 중심으로 한 좁은 온도구간에서 일어남을 알 수 있다. 이들 두 가지 시료에서 나타나는 이와 같은 차이점으로 인해 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커의 생성거동에도 차이가 있을 것으로 예상되지만 본 실험에서 선택한 원료는 모두 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커 제조용 출발물질로서 타당성이 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커의 생성

CaO원으로서 공히 굴 패각을 사용하고, 알루미늄 원료로서는 폐 촉매와 수산화알루미늄을 그리고 배연탈황석고를 각각 사용하여 1000~

1300°C 사이의 온도에서 얻은 클링커 시료의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 알루미나 원료로 폐 촉매를 사용한 시료에서는 1250°C에서 일회 소성과 급냉으로 거의 순수한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커가 생성됨을 알 수 있다. 이는 폐 촉매의 구성 광물인 boehmite의 분해산물이 비표면적과 활성이 큰 비정질 상태로 유지하다가 900°C부터 CaO와 이수석고와 반응하여 직접 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 생성하기 시작하기 때문인<sup>7)</sup> 것으로 보인다. 1000°C에서 관찰되는 이수석고의 피크는 1100°C에서 크게 감소하면서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 결정 성장에 소비되고 1200°C부터는 석고가 존재하지 않고 소량의 CA를 제외하면 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 주 광물을 이룸을 알 수 있다. 1250°C부터는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 피크 외에 다른 성분들은 나타나지 않음으로서 원료 조합물중의 불순 성분들은 전량이 쉽게 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커 구조에 고용된 것으로 판단된다.

한편 알루미나 원료로 수산화알루미늄을 사용한 시료는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커를 생성시키는 과정은 폐 촉매를 사용한 시료와 유사하나 폐 촉매를 사용한 시료에 비하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 생성 온도가 높아 1200°C의 시료에 다량의 석고가 존재하고 1250°C의 시료에서도 CA가 많이 존재함을 알 수 있다. 이러한 이유는 gibbsite로 이루어진 수산화알루미늄의 열분해 특성 및 그 분해 산물의 반응성이 다공질의 boehmite로 이루어진 폐 촉

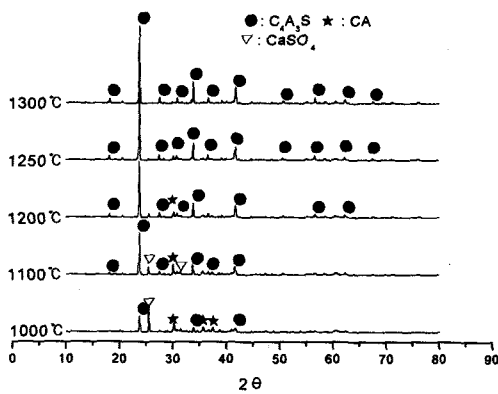


Fig. 4 XRD patterns of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S clinker prepared with oyster shell, spent catalyst and desulfurized gypsum at various temperature.

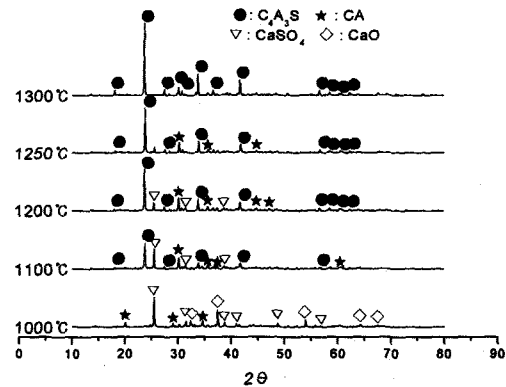


Fig. 5 XRD patterns of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S clinker prepared with oyster shell, Al(OH)<sub>3</sub> and desulfurized gypsum at various temperature.

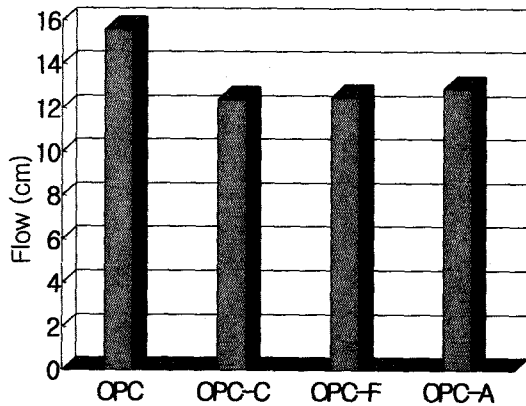


Fig. 6 Flow valves of cement paste containing 10wt% of  $C_4A_3\bar{S}$  clinkers.

매에 비하여  $C_4A_3\bar{S}$ 의 생성에 불리하기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3 페이스트 유동성

Fig. 6은 CSA계 클링커의 첨가가 시멘트 초기 유동성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 유동성을 측정된 결과이다. 시판용 CSA 클링커를 첨가한 OPC-C와 알루미나원으로 폐촉매를 사용한 OPC-F, 수산화알루미늄을 사용한 OPC-A는 유사한 값을 나타내었지만 OPC에 비해 낮은 값을 나타내었다. 이는 OPC에 대한  $C_4A_3\bar{S}$  클링커의 첨가로 인해 ettringite 및  $Ca(OH)_2$  수화물의 생성이 빨라져서 시멘트페이스트가 급경성 및 속경성을 나타내기 때문으로 사료되며 OPC보다 낮은 초기 유동성을 보완하기 위해서는 유동화제와 같은 혼화제를 사용하여 초기 물성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.4 압축강도

제조된  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 OPC에 10wt% 치환하여 재령 1, 3, 7, 및 28일 동안 습기함 및 수중에서 양생한 시험체의 압축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다.  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 10wt% 첨가한 시료 모두 OPC보다 초기에는 높은 강도 비를 나타내지만 재령이 경과할 수록

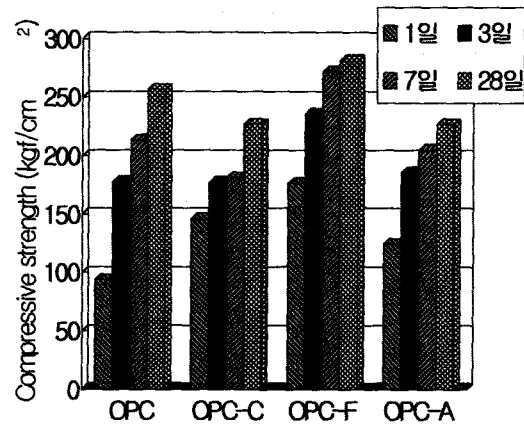


Fig. 7 Compressive strengths of cement mortar containing 10wt% of  $C_4A_3\bar{S}$  clinkers.

강도 비는 줄어들었다. 이는 초기재령에서는 물과  $C_3A$ 의 급격한 수화에 의해 생성한 ettringite에 의해 강도가 증진된 것으로 생각되며, 장기재령에서는 수화가 수 주간 진행되면서  $C_2S$ 가 물과 서서히 반응하여 규산칼슘수화물(Calcium Silicate Hydrate, 이하, C-S-H로 표기)층이 시멘트 입자와 접촉할 수 없어 수화가 정지될 때 까지  $C_2S$ 의 수화가 일어남으로 초기재령에서는  $C_3A$ 의 영향으로  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 혼합한 시료의 강도가 OPC보다 높았으며, 장기 강도에서는 알루미나 원으로 정유 폐 촉매를 사용하여 합성한  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 OPC에 10wt% 치환한 OPC-F시료를 제외하고는 OPC에 약간 못미치는 강도 값을 나타내었다. 그리고 시판 CSA 클링커인 OPC-C와 알루미나 원으로 수산화알루미늄을 사용한 OPC-A의 시료는 OPC보다 1일과 3일에서 높은 압축강도 값을 나타냈지만 7일 및 28일에서는 비슷하거나 낮은 값을 나타내었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 초기 재령 1일 및 3일에서는 CSA 팽창재의 수화 시  $Ca(OH)_2$  및 침상형구조인 ettringite의 생성으로 시멘트 몰탈 구조의 물리적 공극 충전 및 치밀화로 인하여 OPC보다 높은 강도를 나타내지만 장기 강도에서는 C-S-H 화합물이 강도를 좌우하므로 시간이 경과할수록 압축강도의 값이 OPC보다 낮아졌다.

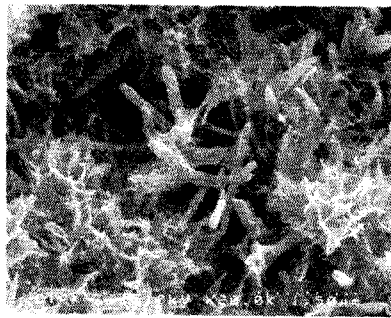
### 3.5 페이스트 초기 수화반응

Fig. 8은  $C_4A_3S$  클링커에 석고의 함유량을 7wt% 및 3wt%로 고정하고 팽창재의 조성을 달리하여 OPC에 10wt% 첨가한 시편의 1일 수화 후의 시멘트 페이스트의 상태를 전자현미경으로 관찰한 결과이다. OPC시편의 경우 팽창성인 ettringite 수화물은 보다는  $Ca(OH)_2$  결정이 비교적 많이 관찰되었다. 나머지 시편은 CSA계 팽창재가 10wt% 첨가된 팽창시멘트의 수화물로서 주 생성상은  $Ca(OH)_2$  결정보다 다량의 ettringite 수화물이 많이 관찰되었고, 석고의 함

량이 낮은 시편에서도 다량의 ettringite 수화물이 생성되어 있음을 알 수 있다. 이는 OPC로부터 용해되는  $Ca^{++}$  이온의 영향으로 수화 액상 중의  $Ca^{++}$  이온 농도가 높아졌기 때문으로 생각되며, 수화 초기에는 ettringite를 생성하여 수화반응이 진행됨을 알 수 있다. Fig. 9는 3일 수화 후의 시편으로서 (a), (c), (e)시편에는 첨가된 석고가 소비되면서 ettringite가 monosulfate로 전이되어 육각 판상의 monosulfate상이 관찰되어지고, (b), (d), (f)시편에서는 석고의 과잉 공급으로 인해 monosulfate로 전이하지 않고 침상의 ettringite가 주 수화 생성 상으로 발달되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 CSA계 팽창재가 첨가된 팽창시멘트가 시멘트 모르타르 및 콘크리트에 대한 수축보상 역할을 OPC보다 더 많이 한다는 것을 알 수 있다.

### 4. 결론

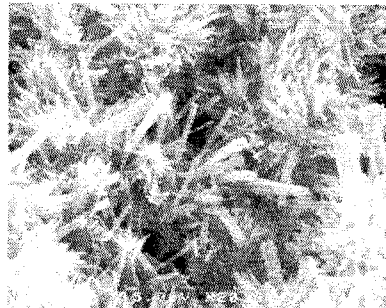
산업 폐기물만을 사용하여  $C_4A_3S$  클링커를



OPC



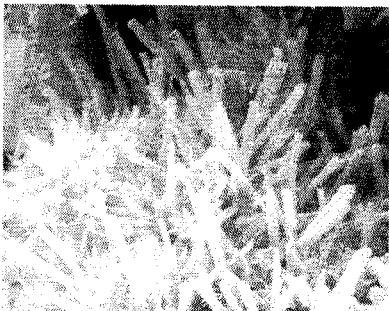
(a) OPC-C-7



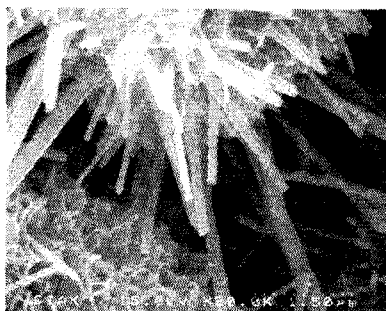
(b) OPC-C-3



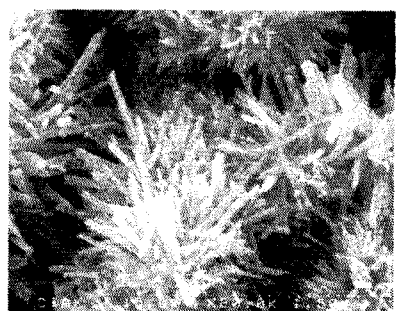
(c) OPC-F-7



(d) OPC-F-3



(e) OPC-A-7

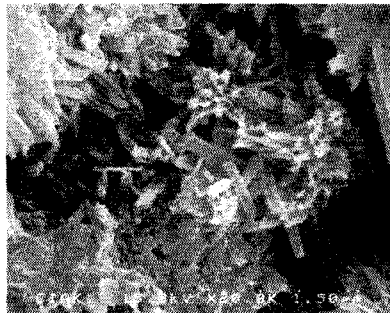


(f) OPC-A-3

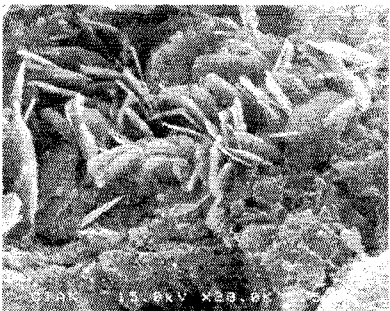
Fig. 8 SEM micrographs of fractured surface of hardened paste prepared with expansive cements for one day.

합성하고 이를 이용하여 OPC에 10wt% 치환하여 시멘트 페이스트와 몰탈에 적용시켜 여러 가지 물성을 측정된 결과 원료로 사용된 굴 폐각 및 정유 폐 촉매 그리고 배연탈황석고에 함유된 소량의 불순물은  $C_4A_3S$  클링커의 합성에 영향을 미치지 않았으며, 천연원료를 사용한 조합물 보다 비교적 저온인  $1250^{\circ}C$ 에서 1회 소성과 급냉으로  $C_4A_3S$  클링커가 합성이 되었다. 또한 동일한 소성 조건에서 알루미늄 원료로서의 정유 폐 촉매는 공업용 알루미늄원인 수산화알루미늄 보다  $C_4A_3S$  클링커의 생성에 유리하였다. 그리고 산업 폐기물

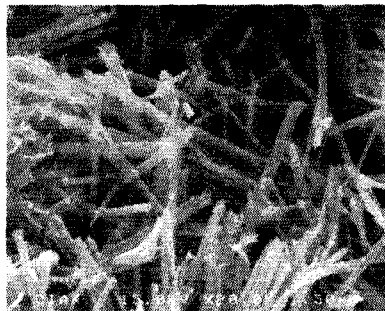
만으로 합성한  $C_4A_3S$  클링커의 첨가는 유동성에 별 영향을 미치지 않으며, CSA계 팽창재가 첨가된 팽창시멘트의 주 수화생성물은 ettringite 및  $Ca(OH)_2$ 였으며,  $C_4A_3S$  클링커가 다량(팽창재내 7wt%)으로 첨가된 시편들은 수화 3일에서 에트링자이트가 모두 monosulfate로 전이하였다. 또한 압축강도 측정 결과는 알루미늄 원으로 정유 폐 촉매를 사용하여 합성한  $C_4A_3S$  클링커를 OPC에 10wt% 첨가한 OPC-F 시료의 압축강도 값이 OPC, 알루미늄 원으로  $Al(OH)_3$ 를 사용한 OPC-A 및 시판용  $C_4A_3S$  클링커를 10wt% 첨가한 OPC-C 시료보다 초기강도 및 장기강도에서 우수한 압축강도 값을 나타내었으며, 뚜렷한 조강성을 나타내었다.



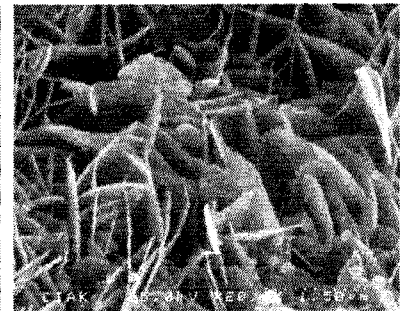
OPC



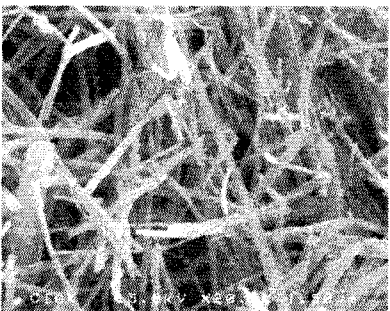
(a) OPC-C-7



(b) OPC-C-3



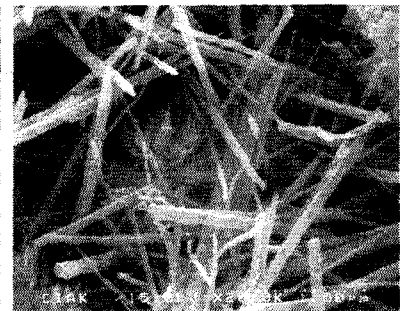
(c) OPC-F-7



(d) OPC-F-3



(e) OPC-A-7



(f) OPC-A-3

Fig. 9 SEM micrographs of fractured surface of hardened paste prepared with expansive cements for 3 days.



## REFERENCES

1. N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro and G.L. Valenti, "Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders Based on Calcium Sulfoaluminate and Calcium Sulfosilicate," *Cem. Conc. Res.*, . 25 [1] 113-27 (1995).
2. 전준영, 김형철, 조진상, 송중택, "고상반응에 의한  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  클링커의 제조 및 수화", *한국세라믹학회지*, 제37권, 제5호, 459-465쪽 (2000).
3. M. Mikoc, and B. Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoalumininate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, . 71 [7] 1131-34 (1992).
4. P. K. Metha, "Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation," *Cem. Conc. Res.*, . 3 [1] 1-6 (1973).
5. 윤성원, 복정수, 송인철, 노재성, "산업부산물을 이용한 CSA계 팽창시멘트의 제조 및 응용", *한국폐기물학회지*, 제21권, 제1호, 83-90쪽 (2004)
6. J. Y. Jeun, "Properties of Hardened Cement with Calcium Sulfoaluminate Type Expansive Additives(in Korean)," pp. 1-4, ph. D. Thesis, Dankook University, Cheonan, 2000.
7. F. W. Dynys et. al, "Alpha Alumina Formation in Alum Derived Gamma Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, . 65 [9] 442-48 (1982).