

알루미늄을 첨가한 CaO의 치밀화와 내수화성 증진

이용구 · 이철규 · 전병세
경남대학교 무기재료공학과
(1993년 9월 27일 접수)

Densification and Enhancement of the Hydration Resistance of CaO with Aluminum

Yong-Goo Lee, Cheol-Gyu Lee and Byung-Sei Jun
Dept. of Inorganic Mater. Eng., Kyungnam University
(Received September 27, 1993)

요 약

본 연구에서는 CaO의 내수화성을 증진시킬 목적으로 알루미늄을 첨가하였을 때 CaO 입자의 재배열과 치밀화 거동에 대해 알아보고자 하였다. Al 0.5 vol.% 첨가 시편의 경우 액상 알루미늄에 의한 CaO 입자의 재배열은 Ar 분위기에서 이론적으로 고상의 부피분율이 0.74에 이르는 1400°C 부근에서 끝났으며, 분위기를 O₂로 바꾼 소결 중기, 말기에서 1550°C-5시간 소결했을 때 밀도는 96% TD였다. 이 시편을 상대습도 72%, 온도 26°C에서 보관하여 수화에 의한 무게증가를 측정할 결과 60일 경과 후 1% 미만이었다.

ABSTRACT

In this research, the emphasis was focused on the rearrangement and densification behavior of CaO particles when the aluminum was added to improve the hydration resistance. For the case of 0.5 vol% Al added specimen, the rearrangement of CaO particles due to liquid aluminum was terminated near 1400°C where the theoretically calculated fractional volume of solid reached 0.74 under Ar atmosphere. The density of the specimen sintered at 1550°C for 5 hrs reached 96% of relative theoretical density when the ambient was switched to O₂ at intermediate and final stages of the sintering. The weight gain due to the hydration after 60 days under 72% of relative humidity at 26°C was less than 1%.

Key words: Sintering, CaO with Al, Hydration

1. 서 론

염기성 내화물로서의 사용이 기대되는 CaO는 내열충격성과 슬래그(slag)에 대한 저항성이 뛰어난 고용점(약 2580°C) 산화물이다¹⁻⁴⁾. 또한 해리산소압과 증기압이 낮으며, 진공 그리고 환원분위기에서도 매우 안정하며 용강 중의 Al₂O₃ 등과 같은 비철개재물을 포착하는 등 제철 제강로용 내화물로서 우수한 물성을 가지고 있다⁵⁾. 그러나 CaO는 수분과 접촉시 쉽게 반응을 하여 소회(sla-king) 현상을 일으키므로 사용에 큰 제약을 받고 있다.

지금까지 CaO계 재료의 수화를 방지하려는 연구가 많이 진행되어 왔으며 고온소성, 표면피복, 첨가제 등이 CaO의 내수화성을 높이기 위한 대표적인 연구들이다. 고온에서 소성하는 방법⁶⁻⁸⁾은 소결조제를 소량 첨가하

거나 또는 첨가하지 않고 밀도증진과 입자성장을 시키는 방법인데 이는 수분과 접촉하는 면적을 작게 하여 내수화성을 증가시키는 방법이다 그러나 이 방법으로 제조된 CaO는 기대했던 만큼 큰 수화방지효과가 나타나고 있지 않다. 또한 CaO를 CO₂ 기체의 존재하에 300~800°C의 온도범위에서 가열처리하여 표면을 CaCO₃로 피복하는 방법⁹⁾이 일본을 중심으로 활발히 연구되고 있다. 그러나 CaO의 결정 표면에 CaCO₃ 결정이 형성될 때 용적이 증가하게 되고 이로 인해 두 결정 사이에 비틀림이 발생하여 계면분리가 발생한다¹⁰⁾는 주장도 있다. 첨가제에 의한 방법은 저온점의 반응 생성물을 계면에 형성시켜 CaO 입자를 피복함으로써 수분과의 접촉을 막는 방법으로 현재 가장 많이 행하여지고 있다. 첨가물 중 가장 내수화성 증진에 효과적인 것으로는 Fe₂O₃가

알려져 있으나¹¹⁾, Fe₂O₃를 첨가할 경우 생성되는 2CaO·Fe₂O₃와 CaO 간의 열팽창계수의 차이에 의해 CaO 입자를 덮고 있는 2CaO·Fe₂O₃ 피막에 균열이 발생하여 그 균열을 따라 수화가 진행된다고 보고되었다⁹⁾. 또한 고온에서 저융점 화합물의 생성에 의하여 이들 첨가제를 사용한 CaO계 내화물은 열충격 저항 및 열간강도의 저하가 나타난다^{12,13)}. 그 밖에 많은 산화물 첨가제들도 내수화성 증진에 효과가 있는 것으로 보고되어 왔다¹⁴⁻¹⁶⁾. 그 중에 Al₂O₃는 계면에 비교적 고융점의 화합물을 생성하나, 치밀한 소결체를 얻기 힘들어 내수화성이 떨어진다. 따라서 현재까지는 첨가제의 선택과 제조공정이 까다롭다는 점과 고온에서의 강도 등 여러가지 문제로 인해 효과적인 CaO의 수화방지에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 CaO에 알루미늄 분말을 소량 첨가하여 Ar 분위기하에서 액상 알루미늄에 의한 CaO 입자의 재배열을 유도하고 그 이후에 산소분위기 하에서 입계에 존재하는 알루미늄을 산화시키고, 치밀화함으로써 내수화성을 도모하고자 한다.

따라서 CaO에 알루미늄을 첨가한 시스템에서 액상소결 초기단계인 알루미늄에 의한 CaO 입자의 재배열 과정을 온도, 시간 그리고 알루미늄 양에 따른 치밀화 속도와 재배열에 필요한 활성화 에너지를 계산하여 정량적으로 규명하고자 하였다. 또한 분위기를 O₂로 바꾼 후 소결 중기, 말기단계에서 CaO 시편의 치밀화 거동을 밀도측정과 미세구조로 알아보고 이에 따른 내수화성을 일정한 조건하에서 시편의 수화에 의한 무게증가를 측정하여 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

CaO는 CaCO₃ 분말을 SiC 발열체를 사용한 전기로에서 승온속도를 300°C/hr로 고정하여 공기중에서 1000°C, 2시간 하소한 후 얻었다. 이 CaO에 알루미늄을 각각 0.3, 0.5, 1 vol.% 첨가한 후에 알루미늄 막사발에서 약 1시간 동안 혼합한 다음 5g 씩 칭량하여 직경 2cm의 금속 볼드(mould)에서 18.7 MPa로 일축가압성형하였다. CaCO₃와 알루미늄 분말은 순도 99% 이상의 일급시약(덕산사)을 사용하였다. 또한 CaCO₃와 알루미늄의 입도 분석(SK 7000S)을 행한 결과 평균입경은 각각 14.3 μm, 24.2 μm였다. Ewing 등¹⁰⁾에 의하면 CaCO₃를 하소하여 얻은 CaO는 CaCO₃의 처음 크기와 입자의 형태에서는 차이가 없고 단지 다기공의 강한 응집체(aggregate)와

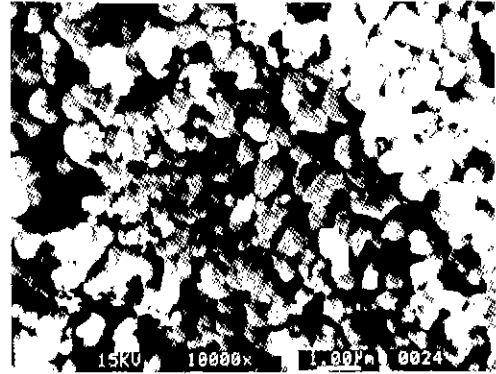


Fig. 1. SEM micrograph of CaO particle calcined from CaCO₃.

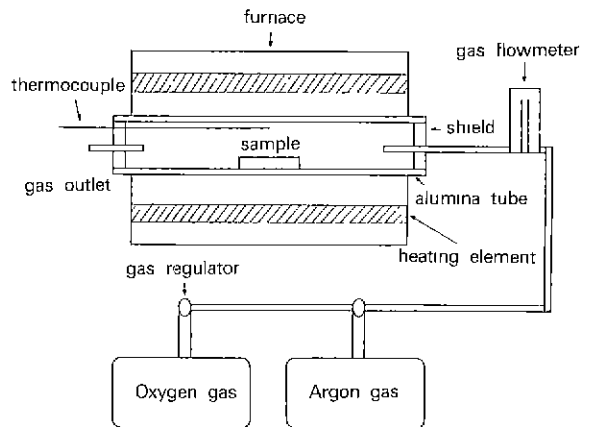


Fig. 2. Schematic of heat treatment apparatus.

같은 형상을 가진다고 보고하였다. 하소한 CaO의 입자를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 소결장치 및 소결

MoSi₂ 발열체를 사용한 전기로에 알루미늄 튜브를 로 중앙에 위치시킨 분위기를 사용하였다. 코크를 통해 Ar과 O₂ 기체를 바꿀 수 있게 하였고 레귤레이터(regulator)로 유입되는 가스유량을 5 cc/sec로 고정시켰으며 기체유량계(gas flowmeter)로 확인하였다. 시편은 백금도가니에 넣어 튜브 중앙에 위치하도록 하여 소결하였다. Fig. 2에 본 실험의 소결장치를 나타내었다. 온도측정은 Pt·Rh 40%—Pt·Rh 20% 열전대를 사용하여 측정하였다. 재배열이 끝나는 온도를 알아보기 위해 Ar 분위기에서 1400°C 까지 유지시간 없이 소결하였고, 그 이후에는 O₂ 분위기에서 각각 온도를 1500, 1550, 1600°C로 올리고

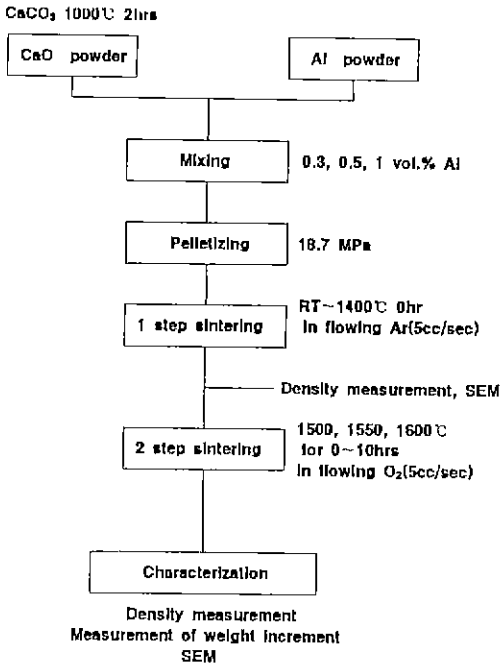


Fig. 3. Schematic diagram of experimental procedure.

유지시간을 1, 3, 5, 10시간 변화시키면서 소결하였다.

2.3. 밀도측정 및 미세구조 관찰

밀도는 KSL 3114에 의거하여 측정하였으며 각 시편의 상대이론 밀도(ρ_1)는 다음 식²¹⁾으로부터 구하였다.

$$\rho_1 = \frac{\rho_1 \rho_2}{X_1 \rho_2 + X_2 \rho_1}$$

X_1, X_2 는 각 조성의 부피분율, ρ_1, ρ_2 는 이론밀도이다.

Ar 분위기하에서 소결시킨 시편의 경우는 알루미늄 첨가량에 따라 CaO와 알루미늄의 부피분율을 고려하여 이론밀도를 계산하였으며, 미세구조 관찰은 SEM(ABT-32 Topcon, Japan)으로 시편의 파단면을 관찰하였다. 또한 O₂의 분위기하에서는 알루미늄의 산화를 고려하여 Al₂O₃로 부피분율을 환산하여 밀도를 계산하였다. 또한 미세구조는 표면을 연마한 후 1500°C에서 10분 동안 열에칭(thermal etching)하여 관찰하였다.

2.4. 내수화성 측정

각각 온도와 유지시간을 달리한 시편을 항온습습기에 상대습도 72%와 온도 26°C의 일정한 조건에서 보관하여 수화에 의한 무게증가를 측정하였다.

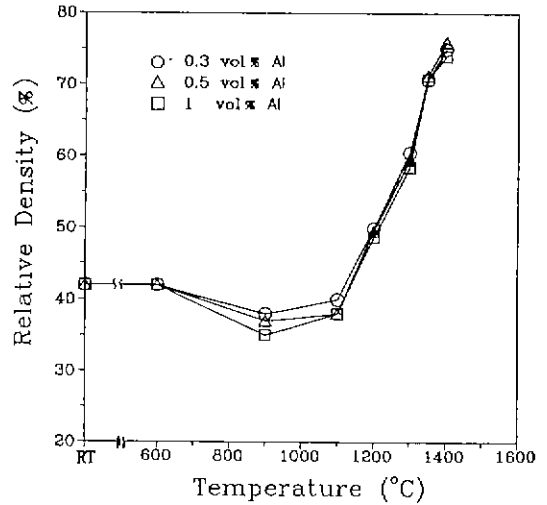


Fig. 4. Change of relative density with an increase in sintering temperature at various amount of Al addition in Ar atmosphere.

Fig 3은 본 실험에 관한 공정도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재배열 과정

CaO에 알루미늄 양을 0.3, 0.5, 1 vol.% 첨가시킨 시편을 알루미늄의 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기에서 유지시간 없이 온도를 올리면서 소결하여 밀도를 측정할 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 알루미늄의 액상이 형성된 후 900°C까지는 오히려 밀도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 액상생성시 부피팽창과 알루미늄의 CaO에 대한 젖음이 용이하지 않은에서 기인한 것으로 사료된다. 1100°C 이후부터는 치밀화가 급격하게 진행되는데 이는 계면에너지가 온도에 영향을 받아 변화된 결과라 여겨진다. 일반적인 액상의 표면에너지는 모든 방향으로 균일하기 때문에 온도증가에 따라 그 값이 단순히 감소하는 것으로 알려져 있으며 액상-고상간의 표면에너지 γ_{LV} 는 온도에 의존하여 다음과 같이 감소한다²²⁾.

$$\gamma_{LV} = \gamma_0 \left(\frac{1-T}{T_c} \right)^n$$

n, 약 1.2

T_c, γ_0 : 물질의 parameter

따라서 온도가 증가하면서 액상-고상간의 표면에너지

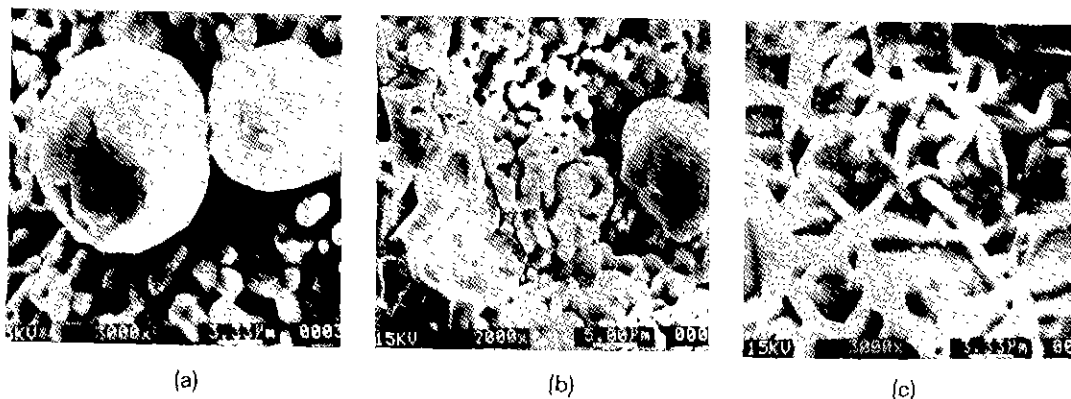


Fig. 5. SEM micrograph of the fracture surface of CaO specimens with 0.5 vol.% Al sintered at various temperatures in Ar atmosphere. (a) 1200°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C.

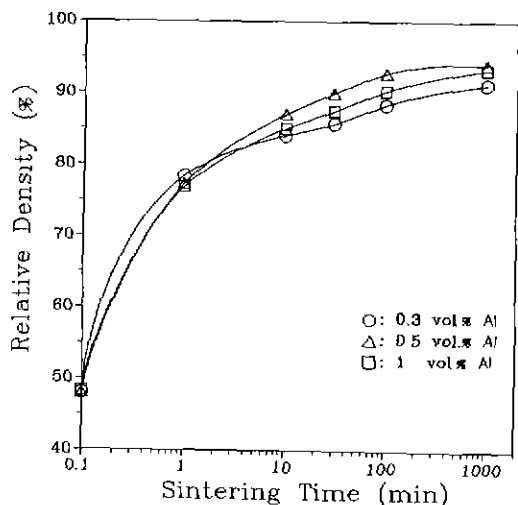


Fig. 6. Densification as a function of time for various Al contents at 1400°C in Ar atmosphere.

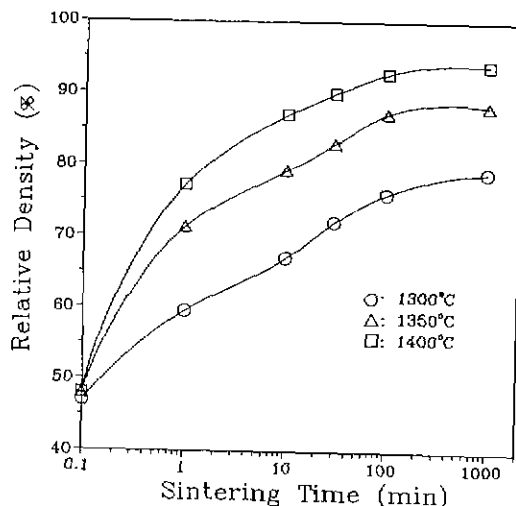


Fig. 7. Densification as a function of time for various temperatures with 0.5 vol.% Al in Ar atmosphere.

를 낮추게 되고 이로 인해 알루미늄 액상의 퍼짐(spreading)이 용이하게 된 것으로 사료된다. 액상소결 중 재배열 단계는 이론적으로 고상의 입자들이 최밀충진을 이루어 부피분율이 0.74에 이를 때까지라고 할 수 있다. 따라서 본 시스템의 경우는 CaO의 부피분율이 0.74에 이르는 약 1400°C 부근에서 재배열이 끝났다고 볼 수 있다. Fig. 5는 각각 온도를 올린 후 시편의 파단면을 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 1200°C 시편의 경우는 알루미늄이 CaO에 퍼지지 못하고 응집된 형태로 남아 있으며 온도를 1350°C, 1400°C로 올린 시편의 경우 점점 CaO 입자에 알루미늄의 액상이 젖는 정도를 보여주고 있다.

재배열 단계의 정량적인 묘사를 위해 1400°C에서 등온소결(isothermal sintering)한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 재배열에 의한 치밀화 속도는 액상량이 많을수록 증가한다고 보고²⁹되었으나 본 실험계에서는 알루미늄을 0.5 vol.% 첨가시킨 시편이 오히려 1 vol.% 첨가한 시편보다 치밀화 속도가 빠르게 나타났는데 이는 Al 1 vol.% 시편의 경우 알루미늄 첨가량이 더 많아 액상이 많이 생성되지만 알루미늄이 660°C 부근에서 이미 액상을 형성하므로 고온에서 그 증기압이 상당히 클 것으로 예상되며 이에 따른 영향인 것으로 사료된다. 또한 Al 0.3 vol.% 첨가 시편의 경우 치밀화 속도가 가장 느리게

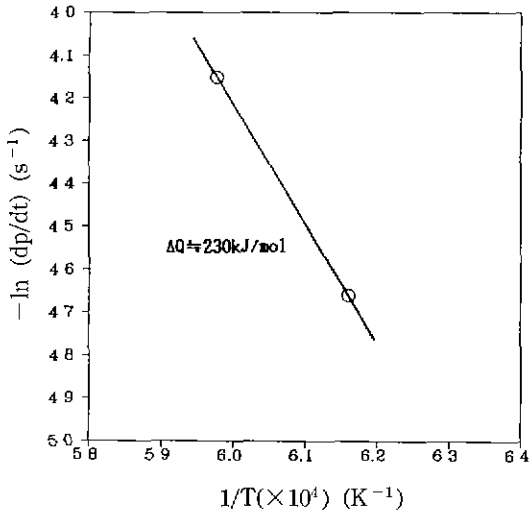


Fig. 8. Activation energy measurement for rearrangement of CaO particles with 0.5 vol.% Al in Ar atmosphere.

나타났는데 1 vol.% 시편과는 반대로 증기압보다는 액상상의 영향이 더 크기 때문이라 생각된다. Fig. 7은 알루미늄 첨가량을 0.5 vol.%로 고정하고 각각 1300, 1350, 1400°C의 온도에서 소결한 시편의 치밀화 속도를 나타냈는데 온도가 높을수록 치밀화 속도는 증가하는 것을 보여주고 있다.

열적 활성화 반응(thermally activated reaction)에서 활성화 에너지(activation energy)의 실험적 측정이 치밀화의 기구(mechanism)를 규정하는 중요한 방법이다²⁴⁾. Agrawal and Narasimhan²⁵⁾, Singh²⁶⁾ 등은 액상소결에서의 겔보기 활성화에너지(apparent activation energy)를 측정할 결과, 액상량의 증가에 따라 감소하는 것을 발견하였다. Fig. 7로부터 0.5 vol.% Al을 첨가했을 경우 CaO 입자의 재배열에 필요한 활성화 에너지를 구하기 위해 온도에 따른 치밀화 속도를 표시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이때 온도는 재배열에 의한 치밀화가 본격적으로 일어나는 1350°C과 1400°C를 설정하였으며, 치밀화 속도는 재배열 단계와 용해석출 단계가 상당히 중복되는 것을 고려하여 $V_r = 0.65$ 인 점에서 구하였다. 온도와 치밀화 속도의 관계를 직선으로 간주하였을 경우 기울기로부터 아레니우스(Arrhenius) 식을 이용하여 활성화에너지를 구한 결과 Ar 분위기에서 0.5 vol.% 알루미늄에 의해 CaO 입자가 재배열하는데 필요한 활성화 에너지는 약 230 kJ/mol이었다. 액상소결 중 점성유동(viscous flow)에 의한 입자 재배열 과정에서 치밀화 속도와 온도 함수로 활성화에너지를 실험적으로 측정하는데,

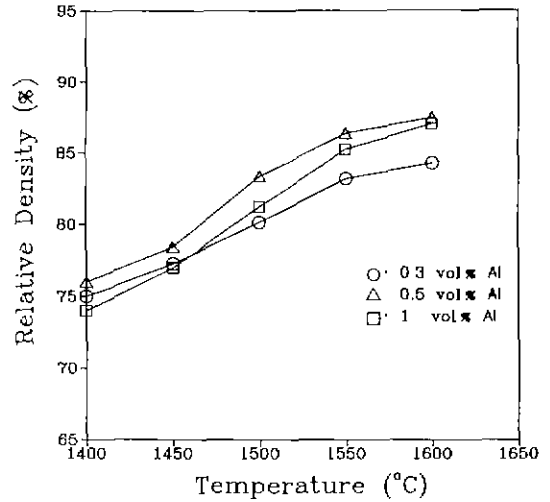


Fig. 9. Effect of Al content and temperature on the relative density change.

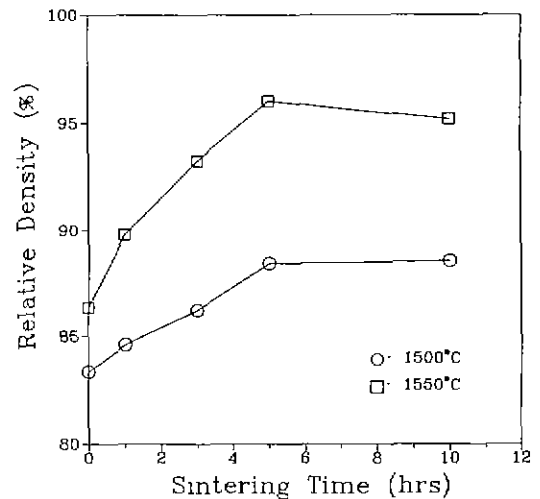


Fig. 10. Effect of sintering time at 1500 and 1550°C on the relative density of the CaO specimens with 0.5 vol.% Al

현재까지 CaO-Al 계에서 재배열에 관련하여 활성화에너지를 구한 보고는 없지만 Al_2O_3 -MAS 계의 경우 재배열의 활성화에너지를 측정한 값이 약 250 kJ/mol이라고 보고^{24,27)}되었고, CAS계 유리(glass)를 첨가한 알루미늄의 액상소결의 경우 230~250 kJ/mol이라고 보고²⁸⁾된 값과 유사한 것으로 보아 본 시스템의 재배열 과정도 점성유동기구에 의해 지배되는 것으로 생각된다.

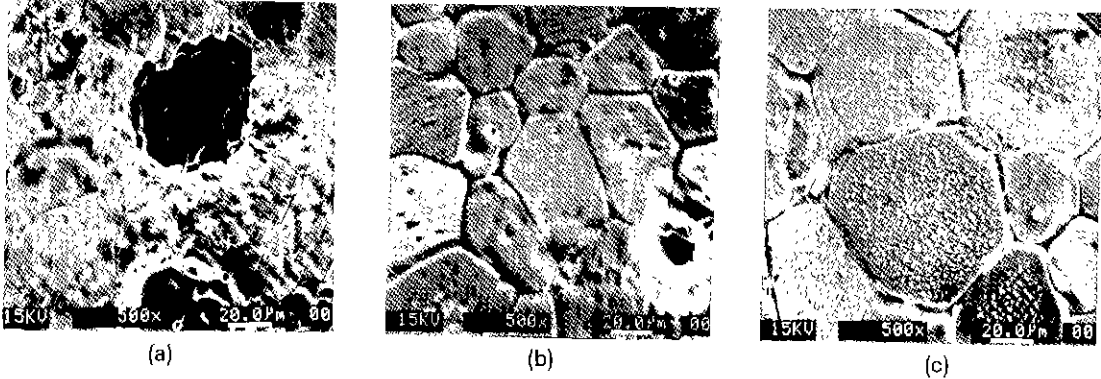


Fig. 11. SEM micrograph of the CaO specimens containing 0.5 vol.% Al sintered at various temperatures and sintering times.
 (a) 1500°C - no sintering time (83% TD), (b) 1550°C - 1 hr (88% TD), (c) 1550°C - 5 hrs (96% TD)

3.2. 중기 말기 치밀화와 미세구조

재배열이 끝난 후 분위기를 O₂로 바꾼 다음 각 시편을 유지시간 없이 1600°C 까지 온도를 올리며 밀도를 측정된 결과 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 0.5 vol.% 시편의 경우 가장 밀도가 높았으며 1550°C 이후 온도에 따른 밀도증가 속도는 점점 낮아지는데 이는 단단한 고상의 골격이 형성된 후 치밀화가 느려지면서 나타난 결과라 사료 된다. 또한 1 vol.% 시편은 1600°C 에 이룰수록 밀도값이 0.5 vol.% 시편에 가까워졌는데 이는 입체에 생성되는 C₁A 화합물의 액상형성온도가 1544°C 부근이므로 상대적으로 액상의 양이 많아졌기 때문에 치밀화가 더 일어난 것으로 생각된다. Fig. 10은 0.5 vol.% 시편을 1500, 1550°C 에서 유지시간에 따른 밀도를 측정된 결과이다. 1550°C 에서 5시간 유지시킨 시편의 경우 이론밀도의 96%에 이르렀으며 그 이상 유지시킨 결과 오히려 밀도가 감소하였는데 이는 전형적인 액상소결시 유지시간이 길수록 밀도가 낮아지는 현상과 일치한다. Fig. 11은 각각의 온도와 유지시간에 따른 Al 0.5 vol.% 첨가 시편의 미세구조 사진이다 (a)는 1500°C 에서 유지시간 없이 소결한 시편인데 입자들이 상당히 불규칙한 형태를 보이고 있고 큰 기공들이 많이 존재하며 또한 기공의 통로(channel)가 형성되어 있는 것으로 보이며 용해-석출 초기단계인 것으로 사료된다. (b)는 1550°C 1시간 유지 시편인데 입자들의 형태로 보아 입자변형이 진행된 것을 보여주고 있고, 부분적으로 개기공(open pore)들이 존재하며 내부에는 폐기공(closed pore)들이 존재하고 있다. (c)의 경우는 1550°C 에서 5시간 유지시킨 시편으로 액상소결의 마지막 단계에 속하며 입자들이 크게 성장하였고 안정한 형태로 존재하고 있음을 보여준다.

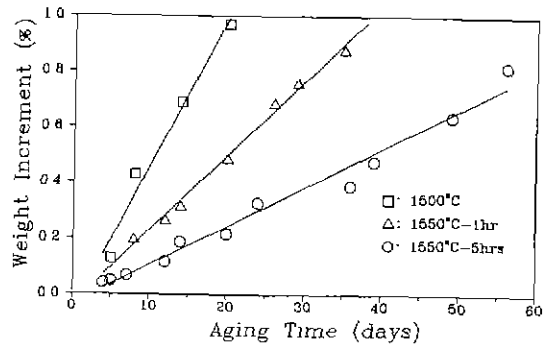


Fig. 12. Degree of hydration under 26°C and 72°C relative humidity of the CaO specimens with 0.5 vol.% Al sintered at various temperature and sintering times.

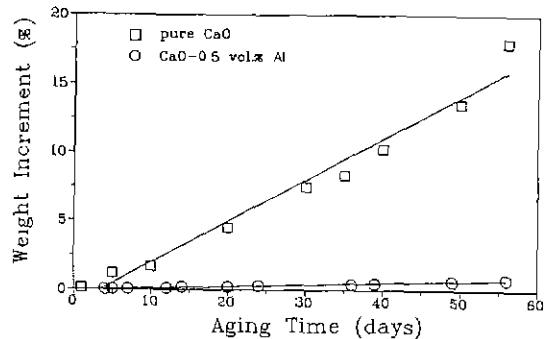


Fig. 13. Degree of hydration under 26°C and 72°C relative humidity of the pure CaO and CaO specimens with 0.5 vol.% Al addition sintered with the same sintering schedule (1550°C - 5 hrs).

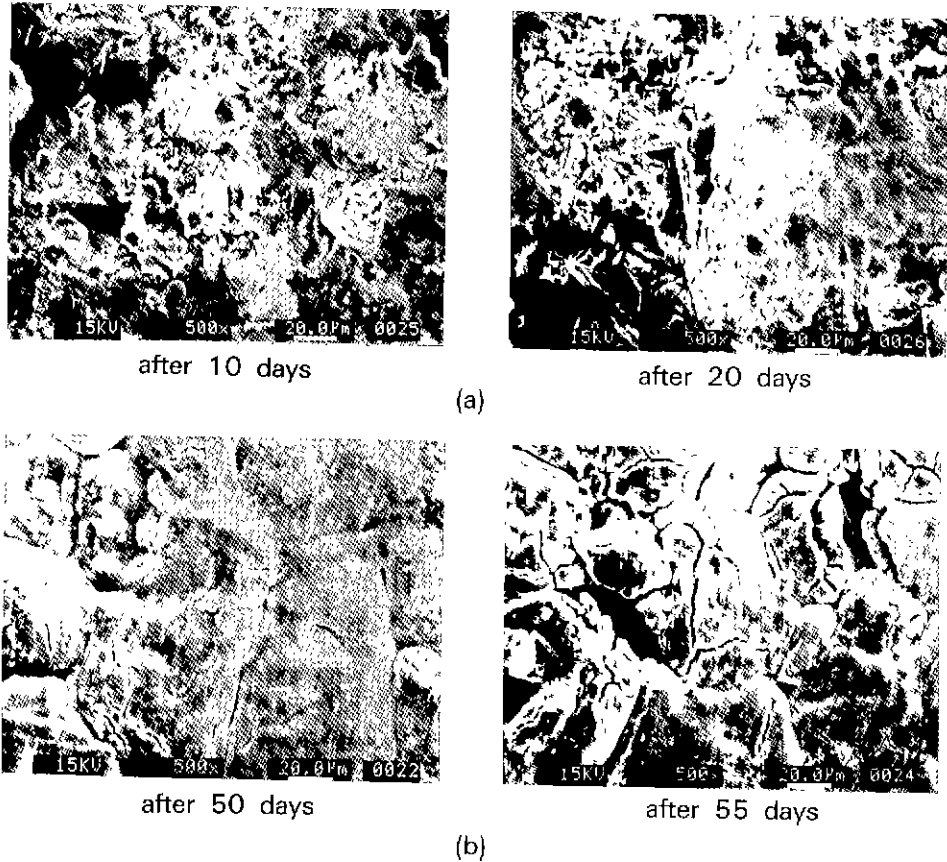


Fig. 14. SEM micrograph of (a) pure CaO specimens and (b) CaO specimens with 0.5 vol.% Al addition showing hydration phenomenon.

3.3. 내수화성

CaO의 내수화성을 측정하는 방법으로는 오토클레이브 (autoclave) 내에서 수화시켜 무게 증가율과 분화율을 측정하는 방법, 상온에서 방치하여 무게 증가율을 측정하는 방법, 그리고 실제 사용조건에서 성형체의 균열을 관찰하는 방법 등이 있다¹¹⁾.

본 실험에서는 항온항습기에서 상대습도 72%와 온도 26°C의 일정조건하에서 시편을 보관한 후 수화에 의한 무게증가율을 측정하였다. Fig. 11과 같이 소결온도와 시간을 달리한 Al 0.5 vol.% 첨가 시편을 시간을 경과시키면서 무게증가율을 측정할 결과는 Fig. 12에 나타내었다. 결과에서 나타냈듯이 소결온도가 높을수록 그리고 유지시간이 길수록 수화에 의한 무게증가는 감소하고 있다. 따라서 밀도가 증가하고 입자크기가 커질수록 수화속도는 감소한다는 것을 알 수 있었다. 1550°C에서 5시간 유지시킨 시편의 경우 60일 경과 후의 무게증가율이

1% 미만이었다. Al 0.5 vol.% 첨가한 시편과 동일한 소결조건으로 공기중에서 소결한 순수한 CaO 시편과의 무게증가를 비교한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림에서 보듯이 순수한 CaO 시편보다 본 방법으로 제조한 시편의 수화속도가 현저히 감소함을 알 수 있다. Fig. 14는 위의 시편들이 시간이 경과함에 따라 수화가 진행되어 가는 과정을 전자현미경을 통해 확인하였다. 순수한 CaO 시편은 10일이 경과하기 전 표면에서 수화로 인한 분화 (dusting)가 진행되고 있고, Al 0.5 vol.% 시편의 경우는 50일이 지난 후에 큰 결정들의 표면에 미세한 균열이 발생하며 수화가 진행되어 가는 것을 보여주고 있다.

4. 결 론

CaO의 내수화성을 증진시킬 목적으로 알루미늄을 첨가시켰을 경우 알루미늄에 의한 CaO 입자의 제배열 과

정과 치밀화 거동 및 이에 따른 내수화성을 살펴 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알루미늄에 의한 CaO 입자의 재배열 과정을 실험적으로 측정할 바 Ar 분위기하에서 고상의 부피분율이 0.74에 이르는 1400°C 부근에서 끝난 것으로 사료된다.

2. Al 0.5 vol.% 첨가한 CaO 입자의 재배열에 필요한 활성화에너지는 1350°C 와 1400°C 의 온도범위에서 약 230 kJ/mol이다.

3. 분위기를 O₂로 바꾸 후의 소결 증기, 말기 단계에서 0.5 vol.%의 알루미늄을 첨가한 시편을 1550°C 에서 5시간 유지한 결과 이론밀도의 96%에 이르렀다.

4. 위의 시편을 상대습도 72%, 온도 26°C 의 조건을 유지시킨 항온항습기에 보관하여 수화에 의한 무게증가를 측정된 결과 60일 경과 후 1% 미만이었다.

감사의 글

본 연구를 수행하는데 도움을 주신 포항공대 장현명 박사님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. Kawano, I. Yamoto, J. Nomura, J. Yoshitomi, A. Ikesue and H. Sikano, "CaO Clinker Improving Hydration," *Refractories*, **42**(12), 735-742 (1990).
2. R.W. Rice, "CaO-I, Fabrication and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 420-427 (1969).
3. R.W. Rice, "CaO:II, Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 428-436 (1969).
4. D.H. Hubble, "Some Properties of Lime Refractories," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **48**(6), 618-622 (1969).
5. H. Nagayama, "Application of Calcia Electric Arc Furnace Hearth and Its Effect on Oxide Inclusions in Steel," *Testu To Hangane*, **63**(10), 1643-1652 (1977).
6. 山元公聖, 北見幹治, 兼安彰: 特許 60-51, 658.
7. 松井久仁雄, 龍英和: 特許 62-265, 164.
8. 松井久仁雄, 福田隆生: 特許 62-278, 161.
9. Y. Oda, "Preventive Methods for Calcia and Dolomite Clinkers," *Refractories*, **41**(12), 38-47 (1989).
10. 永山宏: 特許 55-35, 354.
11. R.W. McAllister. "High-Calcium Lime Refractories and Method for Making Them," U.S. Patent No.2916389 (1959).
12. K. Hamano, "Lime Refractories," *Gypsum & Lime*, **157**, 224 (1978).
13. S. Motoi, "Review of Lime Refractories," *Gypsum & Lime*, **154**, 123 (1978).
14. N. Nameishi, T. Ishibashi, Y. Yokoyama and T. Shimizu, "Characters of Calcia Clinker," *Refractories*, **33**(12), 661-665 (1981).
15. H. Nagayama, "Study on Preventing Agent Against Slaking of Calcia Clinker," *Yogyo Kyokai Shi*, **87**(1), 22-31 (1979).
16. Y. Hoshino and M. Oishi, "Properties of Lime Clinker," *Refractories*, **33**(12), 670-671 (1981).
17. S. Kitamura, T. Nakazato, Y. Haibara and Y. Kawazumi, "Sintered Calcia Clinker," *Refractories*, **34**(11), 664-666 (1982).
18. S. Tanaka, H. Takahashi, K. Nonobe, K. Anan and M. Takahasi, "Some Considerations on Characteristics of Sintered Calcia Clinker," *Refractories*, **35**(8), 451-455 (1983).
19. Y. Hayashi, Y. Watanabe, N. Shigematsu and A. Yamamoto, "Application of Dry Ramming Materials Containing CaO to Tundish Work Lining," *Refractories*, **41**(7), 354-358 (1989).
20. J. Ewing, D. Beruto and A.W. Searcy, "The Nature of CaO Produced by Calcite Powder Decomposition in Vacuum and in CO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**(11-12), 580-584 (1979).
21. R.M. German, "Liquid Phase Sintering," Plenum Press (1985).
22. C. Isenberg, "The Science of Soap Films and Soap Bubbles," Tieto Ltd., Avon. United Kingdom (1978).
23. W.D. Kingery, "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory," *J. Appl. Phys.*, **30**(3), 301-306 (1959).
24. O.H. Kwon, "Liquid Phase Sintering and Hot Isostatic Pressing of an Alumina Glass Composite: Modeling and Experiments," Ph. D. thesis, Pennsylvania State Univ. (1986).
25. G.N. Agrawal and M.D. Narasimhan, "Studies on the Eutectic Sintering of MgO and Al₂O₃," *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **37**(3), 79-86 (1978).
26. V.K. Singh, "Densification of Alumina and Silica in the Presence of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(10), C133-136 (1981).
27. B.S. Jun, "Rearrangement of the Ultrafine Alumina LPS," Institute of Industry and Technology, Theses Collection, Kyungnam Univ., vol. 8, 287-293 (1990).
28. J.S. Machun and T.B. Yee, "Viscosity Studies of System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂: II. CaO-Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**(7), 200-204 (1948).