

Portland Cement Clinker 生成反應에 미치는 CaSO_4 및 BaSO_4 의 影響

徐 一 榮 · 崔 相 紇
漢陽大學校 窯業工學科
(1973年 12月 5日 接受)

Effect of CaSO_4 and BaSO_4 on the Formation of Portland Cement Clinker

Il-Young Seo and Sang-Heul Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

Effect of calcium sulfate and barium sulfate on the formation of portland cement clinker was studied by means of chemical analysis, DTA and X-ray diffraction analysis. In the presence of liquid phase, effect of the additives on the formation of tricalcium silicate was examined according to the reaction, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, which is the principal reaction in portland cement clinkerization, and optimum conditions in firing clinker concerning amount of additive, firing time and temperature were determined, and its kinetics was referred to. The experimental results are summarized as follow:

- (1) Appropriate burning temperature range of cement clinker is more limited as the content of calcium sulfate in clinker is increased. Amount of calcium sulfate, firing time and temperature in proper condition of clinkerization is related to each others. Being added suitable quantity of calcium sulfate, firing temperature of clinker can be lowered about 100°C .
- (2) When 3-5 mole% of calcium sulfate is added, firing time of 15-30 minutes at about 1380°C is reasonable, and if the content is over 7 mole %, firing for 1 hr. or more at 1350°C is anticipated to be optimum condition.
- (3) In the reaction of tricalcium silicate formation, the role of barium sulfate as a mineralizer is similar to that of calcium sulfate, but the optimum firing temperature of cement clinker containing barium sulfate tends to be $20-30^\circ\text{C}$ higher than that of clinker containing calcium sulfate.
- (4) When barium sulfate is used as mineralizer, 2-3 mole % of it to tricalcium silicate is recommended and if it is added more than this amount, free CaO is increased rapidly in clinker and alite formation is inhibited.

I. 序 論

Portland cement clinker 生成反應에서 主要反應인 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 및 alite 生成反應은, 比較的低溫에서 固相反應에 依하여 生成된 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와 CaO 가 溫度上 昇과

함께 生成된 clinker 融液中에서 서로 擴散하여 그들 成分으로 過飽和된 融液에서 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 가 生成하며, 이와같이 融液相의 存在는 反應을 促進하는 効果를 보이고 있음을 이미 報告하였으¹⁾ Christensen 과 Simonsen 도 確認하였다²⁾.

$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應速度는 原料의 化學組成 및 鑛物組成, 粒度, 結晶狀態 등에 따라 좌우되며 添加成分에 依한 影響도 크다 添加劑의 影響에 對하여는 지금까지 先行研究者들에 依하여 많이 研究 報告되었다.

P_2O_5 는 alite 와 belite 의 結晶을 不規則的으로 成長시키고, free-CaO 量을 增加시키고 氣孔率을 크게하는 傾向이 있으며³⁾, 固溶限界以上の 添加는 CaO 와 SiO_2 의 反應性 低下로 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成을 억제하고⁴⁾, alite 의 分解를 促進하⁵⁾, 水和強度를 低下시키는⁶⁾ 등 逆效果를 가져오게 되지만 固溶限界以下の 添加는 오히려 水和力을 向上시킨다⁷⁾. B_2O_3 의 添加도 비슷한 傾向을 가진다^{4, 6)}.

P_2O_5 , B_2O_3 ⁹⁾, Cr_2O_3 , V_2O_5 , BaO ¹⁰⁾, CaSO_4 ¹¹⁾ 는 β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 安定化로 dusting 을 防止시키는 效果가 強하나 一般적으로 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 安定劑 使用은 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 로의 反應性을 低下시키는 傾向이 있다⁹⁾.

P_2O_5 는 clinker 鑛物의 硬度를 높이지만 Cr_2O_3 , V_2O_5 , BaO ¹²⁾, CdO ¹³⁾, TiO_2 , Mn_2O_3 ¹⁴⁾ 添加는 硬度를 낮추므로 粉碎效率를 向上시킨다. TiO_2 , MnO_2 는 初期 水和力은 낮게하나 後期硬度는 增進시킨다¹⁴⁾.

C_2O_3 는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 에 約 0.25% 添加로 水和力을 向上시키며^{7, 14)}, electrical conductivity, dielectric constant 를 增加시켜 p-type 半導體로서의 特性을 가지게 된다¹⁵⁾, 그 添加量과 作業者에 對한 습진 유발 가능성에 주의해야 된다¹⁶⁾.

Bereczky¹⁷⁾ 는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應 促進에 有効한 陽ion 으로 Na^+ , Mg^{++} 와 陰ion 으로 halogen 族 ion 들을 들고 있는데, CaF_2 의 鑛化劑 效果는 많이 報告되었^{18, 19)}.

CaSO_4 添加는 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 에 固溶되어 β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 安定化, 格子擴大를 일으키며²⁰⁾, clinker 製造時 少量添加일 경우 低溫燒成에서는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 生成促進, alite 의 結晶成長, 水和強度向上效果가 있으나^{21, 22)} 多量添加 高溫燒成에서는 오히려 alite 의 生成을 防礙하게 된다²³⁾.

5~14% BaO 의 添加는 耐熱性을 向上시키며²⁴⁾, 5% 添加는 早強性 및 強度를 높일 수 있다^{25, 26)}. 耐火알미나 cement 에 BaO 의 添加는 坩堝의 容易, 水和強度의 增進 등 品質改善에 이바지 할 수 있으며²⁵⁾, barium aluminate cement 에서 4% 以下の 過剩 BaO 는 setting time 을 短縮시키나 그 以上에서는 短縮은 이르킨다²⁵⁾.

한편 clinker 融液의 粘性에 미치는 添加成分의 影響^{1, 27~29)}, 擴散係數에 미치는 影響도 檢討되었다¹⁶⁾.

本 研究에서는 添加成分으로서 CaSO_4 및 BaSO_4 가 portland cement clinker 燒成時 主反應인 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

生成反應에 미치는 影響을 熱分析, X線分析 등으로 檢討하고 速度論的으로 考察하였다.

II. 實驗方法

1. 出發物質

本 實驗에서 使用한 出發物質은 反應系를 가능한 限 單純化 시킴으로써 結果의 解析을 容易하게 하기 爲하여 試藥 特級 또는 一級의 炭酸칼슘, 酸化알미늄, 酸化第 2 鐵, 및 石英砂를 粉碎 酸處理하여 使用하였으며, 이들로부터 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, portland cement clinker glass 相을 合成하였다¹¹⁾.

2. 實驗方法

融液存在下에서 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 미치는 添加物의 影響을 檢討하기 爲하여 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와 CaCO_3 를 molar ratio 로 1이 되게 調合한後 이 調合物에 對한 30wt. %의 glass 相을 加한것에 添加物 CaSO_4 , BaSO_4 를 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 에 對하여 molar ratio 로 各各 0~0.05 의 範圍를 0.01 간격으로 添加하여 充分히 混合한後 加壓成形(500kg/cm²)하여 錠劑트 한것을 試片으로 하였다.

所定溫度(1350°, 1380°, 1410°, 1440°C)로 유지시킨 siliconcarbide 電氣爐에서 上記 試片을 白金容器에 넣어 急熱하고 所定時間 유지시킨後 爐밖으로 꺼내 空氣中에서 急冷하였다. 이때 加熱爐는 豎型爐로 試片容器는 白金線으로 떠달아 急熱急冷이 自由롭게 하였다.

燒成이 完了된 試片은 反射顯微鏡觀察 및 X線回折分析 하였으며 改良型 Franke 法에 依해 free-CaO 分析을 行하여 反應率을 計算하고 反應速度를 구하였다.

한편 CaCO_3 와 SiO_2 들 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相成으로 調合한後 所定量의 添加劑를 加하고 充分히 混合한後 高溫 DTA 도 行하였다.

III. 實驗結果

融液存在下에서 γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와 CaO 의 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 대한 CaSO_4 , BaSO_4 의 影響을 X線回折分析 結果中 添加劑, 添加量, 溫度 및 유지時間에 對한 傾向을 檢討하기 爲하여 그들中 一部를 添加劑別로 Fig. 1, 2에 圖示하였다(圖中 CaSO_4 x mole % 添加소칭한 것을 C(x), BaSO_4 x mole % 添加소칭한 것을 B(x)로 表記하였음). Fig. 3은 CaSO_4 4mole % 添加 1350°C 15分間 燒成한 試片의 反射顯微鏡寫眞이다. 또 CaSO_4 4mole %, BaSO_4 3mole % 添加한 경우 各溫度에서 燒成한 것의 燒成時間에 對한 反應率과의 關係를 Fig. 4에 圖示하였다. 한편 添加劑의 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 對한 檢討를 爲하여 添加劑를 加한것과 無添加의 것을 高溫 DTA 한 結果는 Fig. 5에 圖示하였다

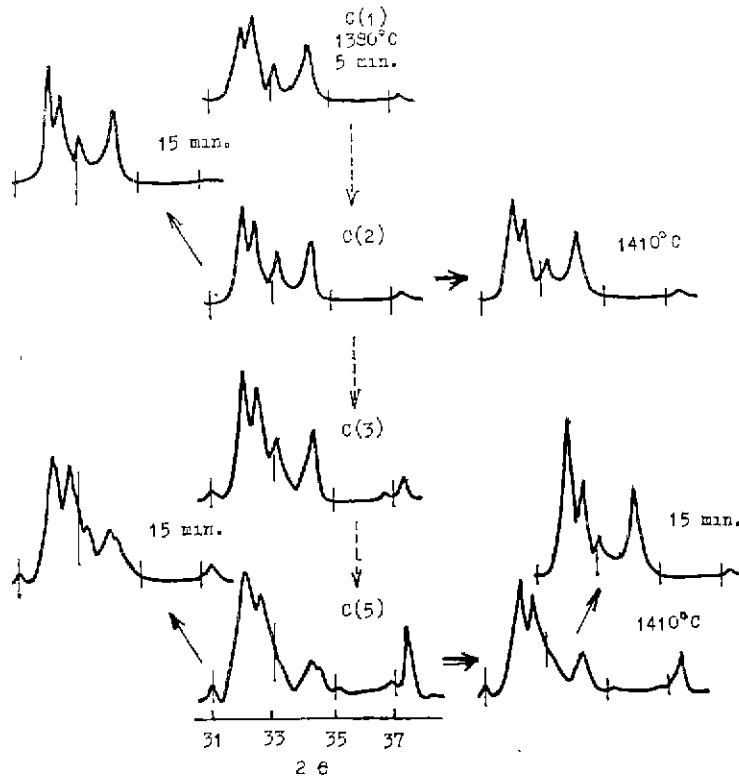


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of cement clinkers containing CaSO_4 .
 a series of various CaSO_4 content
 ——— a series of various firing temperature
 - - - a series of various soaking time

IV. 考 察

1. $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 미치는 CaSO_4 및 BaSO_4 의 影響

Cement clinker 生成反應에서 添加劑는 cement 鑛物 構成體에 置換固溶되어 固溶體를 形成함으로써 그들의 結晶構造에 影響을 미칠뿐 아니라 融液相의 粘度에 影響을 미쳐 反應成分의 融液을 통한 擴散速度를 달라지게 하여 擴放律遲延^(1,2) 鑛物生成速度를 左右하게 된다.

添加物의 影響은 그 添加量에도 크게 左右된다. 添加量이 固溶限界 以下이면 그로인한 結晶缺陷이 發生하여 一般적으로 水和力이 增加되며 適合添加量은 固溶限界와 密接한 關係를 가지게 되는데 普通 固溶限界보다 낮다⁷⁾

本實驗에서 X-ray 回折 (Fig. 1, 2), free CaO 分析에 依한 反應率(Fig. 4), DTA 結果(Fig. 5)에서 CaSO_4 添加는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成溫度를 低下시킴을 보여 주었다.

Clinker 融液에서 $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加는 粘度를 增加시키고 있으며 $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加는 粘度를 低下시키고 있다^{1,28)}. 少量의 BaO 添加²⁹⁾ Cr_2O_3 , TiO_2 , MgO 2~3% 添加³⁰⁾는 粘度를 低下시킨다. Budnikov 등³⁰⁾은 融液中 Ca 이온의 擴散速度에 미치는 BaO의 影響을 報知하였다.

添加이온은 表面活性作用으로 結晶面들의 成長速度를 달라지게 하여 結晶의 micro-structure 에도 影響을 준다.

CaSO_4 添加에 있어서 添加量을 달리했을 경우 어느 限界까지는 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成을 增加시키고 있으나 그 限界가 지나면 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 生成이 低下되니 free-CaO가 增加된다. 한편 燒成時間이 길어지면 이 限界도 높아진다. 例를 들면 1380°C 5분 燒成에서는 2mole%까지, 1380°C 15분 燒成에서는 3mole%까지이며 (Fig. 1), 그 以上일 때는 free-CaO 量이 늘어나고 있다.

또 燒成溫度의 影響도 크며 添加量에 따라 適正溫度

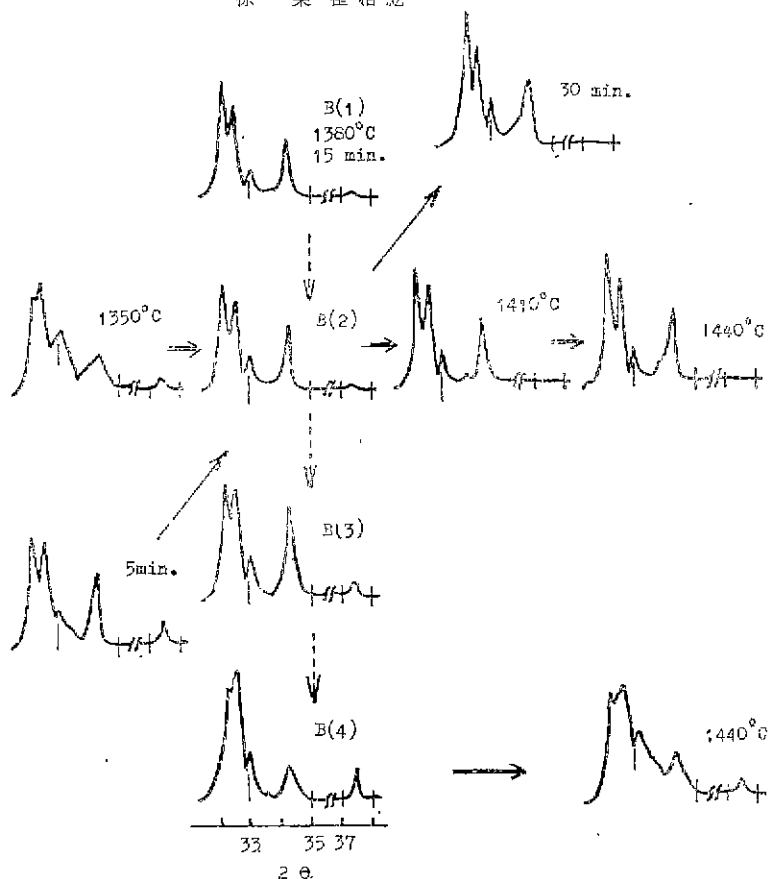


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of cement clinkers containing BaSO₄.

..... a series of various BaSO₄ content
 == a series of various firing temperature
 — a series of various soaking time

가 존재한다 卽 一例로(Fig. 1) CaSO₄ 5mole 5分處理에서 1410°C 燒成할때 多量의 free-CaO가 존재하고 있는것으로 보아 1400°C 以下가 適當하다고 본다. 이와같은 傾向은 Kondo¹¹⁾도 言及하고 있다. 이는 添加되는 石膏가 高溫에서의 SO₃ 揮散등에 따른 結果로 보여 지는데, 石膏의 高溫에서의 SO₃ 揮散은 1300°C까지는 거의 없으나 1400°C 以上에서 多量 揮散하고 있다.²²⁾ 赤津은²²⁾ CaSO₄ 添加 clinker 中 SO₃가 2.5~3.0 wt. % 以上에서는 強度가 上昇하지만 그 以下에서는 減少한다고 하였다.

CaSO₄ 適合添加量의 決定은 處理溫度와 時間에 따라 달라지나 適合燒成溫度範圍가 매우 좁고 溫度에 따른 變化가 比較的 적기때문에 燒成時間의 決定에 따라 適合 添加量의 限界가 主로 左右된다.

本 實驗結果에서 CaSO₄ 添加時 燒成溫度는 1380°C 前後로 15分 燒成에서 3mole%, 30分 燒成에서 5mole%

程度가 適合하였으며, 1時間以上 燒成일 境遇는 1350°C에서 7mole% 程度가 適合할것이 豫想된다.

BaSO₄ 添加時드 CaSO₄ 添加의 경우와 비슷한 傾向을 보이고 있으나 適合溫度는 CaSO₄의 경우 보다 약간 높다.

本 實驗結果에서 適合燒成溫度는 1400°C 前後이며, 15分 燒成에서 2mole%, 30分 燒成에서는 3mole% 정도가 適合하였다. BaSO₄ 多量添加는 free-CaO 量을 急激히 增大시키고, alite 生成을 억제한다.

2) 反應速度

Cement clinker 生成反應機構 및 速度에 對하여는 여러가지 model과 速度式이 提案되어 있다. 反應速度가 溶解粒子를 둘러싸고 있는 擴散層의 濃度分配에 比例한다고 보고 擴散斷面積으로 溶解粒子의 表面積을 取할경우

$$[1 - (1 - a)^{\frac{1}{2}}]^2 = \left(\frac{2D \cdot \Delta C}{r_0^2} \right) t \quad (1)$$

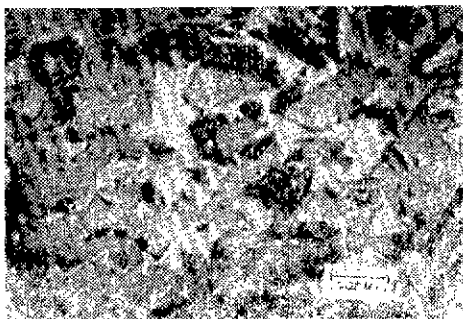


Fig. 3, Metallurgical microscopic observation of the specimen fired at 1350°C for 15min (add. CaSO₄ 4mole %, etched with 1% HNO₃-alcohol solution)

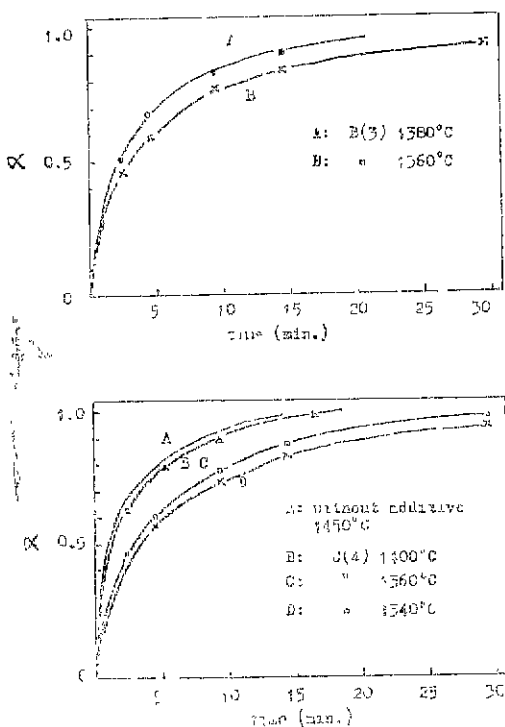


Fig. 4, Fraction reacted (α) vs. firing time.

이 얻어지고, 擴散斷面積으로 粒子의 半徑과 溶解粒子의 半徑에 依한 幾何平均表面積을 relevant surface로 取할 경우

$$\frac{1}{2} [1 - (1-\alpha)^2] - \frac{1}{3} [1 - (1-\alpha)^3] = \left(\frac{D \cdot J C_0}{r_0^2} \right) t \quad (2)$$

가 얻어지는데 實驗值들은 前者로 잘 再現되었다.^{1,3)} CaSO₄ 및 BaSO₄ 添加時의 反應에서도 實驗值들은 同式 範圍에 存在하고 있으며 前者에 더 가깝다. Fig. 6

은 reduced-time scale method로 plot한 結果이다.

(1) 式으로 부터 計算한 反應速度常數 k와 擴散係數 및 Arrhenius 式에 依하여 求한 activation energy 들

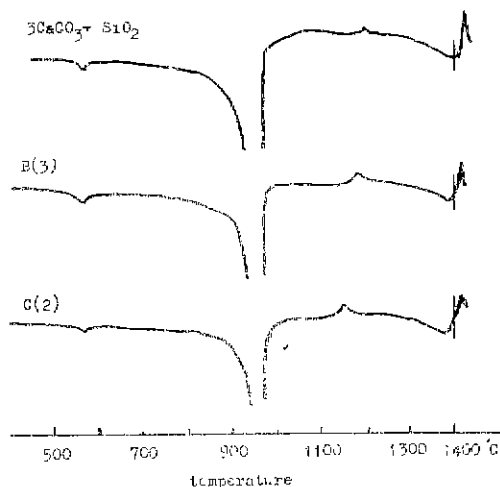


Fig. 5, DTA diagrams of 3CaCO₃+SiO₂ mixture without and with additive.

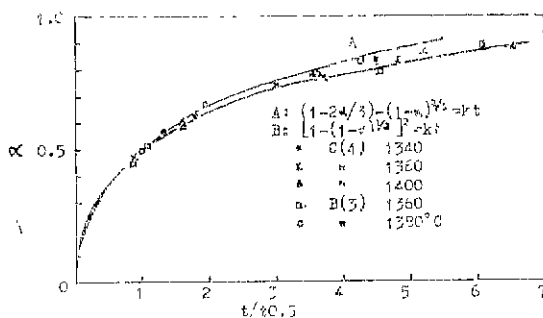


Fig. 6, Fraction reacted (α) vs. reduced time.⁽²⁾

Table I, Reaction rate constants (k), diffusion coefficients of Si (D_{Si}), and activation energies of clinker containing CaSO₄ 4mole % and BaSO₄ 3mole%.

additive & its content	temperature treated (°C)	k	D _{Si} (×10 ⁻⁶) (cm ² /sec)	E (Kcal/mole)
CaSO ₄ 4mole%	1340	0.014	3.9	65
	1360	0.016	4.5	
	1400	0.028	7.3	
BaSO ₄ 3mole%	1360	0.0157	4.4	53
	1380	0.0194	5.4	

table 1에 나타내었다. 이들 값은 實驗溫度範圍가 좁아 充分한 data에서 얻어지지 못했으나 그 order는 先行 研究者들의 文獻値와 비슷하다.

V. 結 論

Portland cement clinker 生成反應에 미치는 添加物 CaSO_4 , BaSO_4 의 影響을 檢討하기 爲하여 그 主要反應인 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 대한 影響을 檢討한 結果는 다음과 같다.

1. 添加劑로 CaSO_4 使用時 cement clinker의 適合 燒成溫度範圍는 添加量이 많아짐에 따라 제한되며, 適正條件으로서의 添加量 燒成溫度 및 燒成時間은 相關關係를 가진다. 適合量의 CaSO_4 를 加하면 clinker 燒成溫度를 約 100°C 低下시킬수 있다.

2) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 에 對해 3~5mole% CaSO_4 添加時 1380°C 前後에서 15~30分 燒成이 適合하며, 7mole% 以上일 경우 1350°C 程度에서 1時間以上 燒成이 適合할것으로 豫想된다.

3) BaSO_4 의 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成反應에 對한 影響은 CaSO_4 의 경우와 비슷하나 燒成適合溫度는 CaSO_4 의 경우보다 $20\sim30^\circ\text{C}$ 程度 높다.

4) BaSO_4 適合添加量은 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 에 對해 2~3mole%가 適合하며 그 以上에서는 clinker中 free-CaO를 急增시키며 alite 生成이 억제된다

References

International Symposium on the Chemistry of Cement will be abbreviated throughout as I. S. C. C.

1) R. Kondo and S. H. Choi, "Mechanism and Kinetics of Portland Cement Clinker Formation in the Presence of Liquid Phase," *The 5th I. S. C. C., Tokyo, 1968*, 1, 163(1968)
 2) N. H. Christensen and K. H. Simonsen, "Diffusion in Portland Cement Clinker," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (7)361 (1970)
 3) M. Musialik and A. Gruszczynska, "Influence of P_2O_5 on the Mineral Structure of Portland Cement," *Cement-Wapno-Gips* **16** (26) 2 (1961); by *Chem. Abstr.*, **55**, 11797a (1961)
 4) A. P. Khashkovskaya, M. M. Sychev and V. I. Korneev, "Composition and Characteristics of the Crystallization of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ in the Presence of Admixtures," *Tr. Gos. Vses. Inst. po Proektir. i Nauchn. Issled. Robotam v Tsementn. Prom.*, No. 20, 13(1964); by *Chem. Abstr.*, **62**, 11515b(1965)

5) J. H. Welch and W. Gutt, "Effects of the Minor Components on the Hydraulicity of the Calcium Silicates," *The 4th I. S. C. C., Washington, 1, 59* (1960)
 6) R. W. Nurse, "Effect of Phosphate on the Constitution and Hardening of Portland Cement," *J. Appl. Chem.*, **2**, 708(1952)
 7) M. M. Sichov, "Problem of Admixtures," *The 5th I. S. C. C., Tokyo, 1968*, 1, 157(1968)
 8) S. Mircea, "Decomposition of Tricalcium Silicate with Boron Oxide," *Silikaty* 9 (1) 34 (1965); by *Chem. Abstr.*, **62**, 11514e (1965)
 9) M. M. Sychev, V. I. Korneev and L. M. Karpova, "Effect of Admixtures of Raw Materials and Alloying Additions on the Solid Phase Reaction in the $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ System," *Tr. Gos. Vses. Inst. po Proektir. i Nauch-Issled. Robotam v Tsementn. Prom.*, No. 28, 16(1964); by *Chem. Abstr.*, **63**, 8016d (1965)
 10) G. V. Kukolev and M. T. Melnik, "The Problem of the Stabilization of Ca_2SiO_4 ," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **109**, 1012(1956)
 11) 近藤連一, ポルトランドセメントグリカー ① 鉱物組成に依る特殊成分の影響, セメント技術年報, **17**, 42(1963).
 12) M. T. Melnik, "Influence of Cr_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 and BaO on the Hardness and the Crushability of Portland Cement Clinker," *Trudy Khar'kov. Politekhn. Inst.*, **17** 239(1958); by *Chem Abstr.* **54** 16782a (1960)
 13) M. R. Raman Kulov, Yu. M. Butt and V. V. Timashev, "Study of Properties of Minerals and Cements Containing CdO and TrO_3 ," *Tr. Mosk. Khim.-Tekhn. Inst.*, No. 45, 38(1964); by *Chem. Abstr.* **63**, 1573g(1965)
 14) R. Kondo and K. Yoshida, "Miscibilities of Special Elements in Tricalcium Silicate and Alite, and the Hydration Properties of Tricalcium Silicate Solid Solutions," *The 5th I. S. C. C. Tokyo, 1968*, 1, 262 (1968)
 15) T. Sakura, T. Sato and A. Yoshinaga, "The Effect of Minor Components on the Early Hydraulic Activity of the Major Phases of Portland Cement Clinker," *The 5th I. S. C. C., Tokyo, 1968*, 1, 300 (1968)
 16) R. Flatt, "The Chromium Content of Cement,"

- Chimica*, **13**, 80(1959)
- 17) A. Bereczky, "Reaction Kinetics of the System CaO-SiO_2 in Presence of Catalysts," *Silikattech.*, **11**, 359(1960)
- 18) M. Tanaka, G. Sudoh and S. Akaiwa, "New Compound $\text{Ca}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}\text{F}_2$ in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ and the Role of CaF_2 in the Burning of Cement Clinker," *The 5th I.S.C.C. Tokyo*, 1968, **1**, 122(1968)
- 19) 金嶺元, "Cement Clinker 燒成에서 CaF_2 의 Mineralizer 效果와 Cement 物性에 미치는 影響" 窯業會誌, **6**, (1) 118(1969)
- 20) 福田延衛, "ポルトランドセメント製造原料にカルシウムサルフェイトを添加したセメントに関する研究," *セメント 技術年報* **16**, 78(1962)
- 21) P. P. Budnikov and I. P. Kuznetsova, "Effect of Gypsum on Mineral Formation in Cement Clinker," *Zhur. Priklad Khim.*, **35**, 939(1962)
- 22) 赤津建, 池田五十六, "原料に石てうを添加して燒成したクリニカの強度發見程について," *セメント 技術年報(日)* **26**, 85(1972)
- 23) I. V. Kravchenko, O. K. Aleshina and L. N. Grikevich, "Barium Containing Portland Cement," *Tr. Gos. Vses. Nauch. Issled. Inst. Tsementa. Prom.*, 1970, No. 23, 3; by *Chem. Abstr.* **75**, 9514b (1971)
- 24) W. Kurdowski, "Effect of Additions of Barium on Properties of Portland Cement Clinker," *Pol. Akad. Nauk, Oddzial Krakowic, Pr. Kom. Ceram., Ceram.* No. 18, 65(1972) (Pol.): by *Chem. Abstr.* **77** 117534h (1972)
- 25) A. Braniski and T. Lonesov, "Refractory Alumina Cement containing Barium Oxide," *Zement-Kalk-Gips*, **13** (3) 109(1960)
- 26) B. Rozanowski, M. Knabel, and M. Handke, "Rapid-setting Barium Aluminate-based Cements," *Cement-Wapno-Gips*, **26** (9) 281(1971): by *Chem. Abstr.* **76** 36985h (1971)
- 27) I. I. Kholin, Yu. S. Malinin, and S. B. Entin, "Effect of BaO on Clinkerization. II, Effect of BaO and MgO on the Viscosity of the Liquid Phase," *Silikat Techn.* **12**, 340(1961); by *Chem. Abstr.*, **55** 27837i (1961)
- 28) 崔相紘, 近藤連ン, "クリンカー融液へのクリニカー成分鑛物の溶解," 窯業協會誌(日) **78** (5) 77(1970)
- 29) M. M. Sychev, P. B. Zozulya, M. Stefan and S. M. Ivanetsova, "Effect of Admixtures of Raw Materials and Alloying Additions on the Viscosity of Liquid Phase in Portland Cement," *Tsement*, **32** (4) 5(1966)
- 30) P. P. Bundikov, E. E. Holin and S. B. Entin, "Diffusion Coefficient of calcium in the Liquid Phase During the Calcination of the Portland Cement Clinker," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **144**, 180(1962)
- 31) 崔相紘, "Portland Cement Clinker 生成反應에 關한研究", 瀋陽大論文集, **3**, 379(1970)
- 32) J. H. Sharp, G. W. Brindley and B. N. Narahaiachar, "Numerical Data for some Commonly Used Solid State Reaction Equations," *J. Am Ceram. Soc.* **49**, (7) 379(1966).