

Calciumsilicate 의 生成反應에 미치는 SO_3 의 影響 (I)

林 應 極·朴 炳 哲

서울대학교 大學院 無機材料工學科

(1983年 9月 29日 收受)

Effect of SO_3 on Calciumsilicate Formation (I)

Eung-Keuk Lim and Byung-Chul Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Seoul National Univ.

(Received Sept. 29 1983)

ABSTRACT

In this study, a Comparative investigation of the effect of K_2SO_4 and $CaSO_4$ on the formation of calcium silicate was made.

K_2SO_4 had little effect on C_3S formation. More than 4.0 wt. % of $CaSO_4$ hindered the reaction of C_2S and CaO , so C_3S formation was restrained by forming the reaction rim around C_2S Particles.

And activation energy for C_3S formation was calculated around to be 40 kcal/mol irrespective of the amount of K_2SO_4 .

1. 서 론

포틀랜드시멘트의 주요 화학성분은 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등이고, 그 밖에 MgO alkali, SO_3 가 함유되어 있으며, TiO_2 , Mn_2O_3 , P_2O_5 , SrO , Cr_2O_3 , F^- , Cl^- 등이 미량 포함되어 있다.

클링커소결반응의 최종단계는 C_3S 의 생성이라고 말할 수 있다. 그러나 C_3S 는 CaO 와 SiO_2 가 3:1 의 비율로 고상으로 반응하여 C_3S 가 생성되는 경우는 극히 드물다.

조합원료는 $900^\circ C$ 정도에서 $CaCO_3$ 는 탈탄산되어 CaO 가 되고, 이것과 SiO_2 가 반응하여 C_2S 가 생성된다. 한편 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 등의 산화물은 $1300^\circ C$ 부근에서 액상 생성이 시작되고, C_3S 는 C_2S 와 CaO 가 액상을 매체로 확산되어 생성된다고 알려져 있으며 액상을 이루는 성분과 함량에 따라 C_3S 의 생성에 큰 영향을 미친다. 따라서 C_2S 가 액상에 용해되고 CaO 와 반응하여 C_3S 가 생성되는 과정에서 액상의 표면장력과 점도는 C_3S 생성의 중요한 인자인데¹⁾, 이들은 SO_3 , MgO , alkali 등에 의해 크게 영향을 받

게 된다²⁾.

Timashev³⁾에 의하면 $1450^\circ C$ 에서 C_2S 가 클링커 melt 에 용해되는 속도는 CaO 의 1/3 정도에 불과하다고 보고하였으며, 특히 SC_3 는 클링커 melt 와 서로 섞이지 않는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 따라서 본 연구는 클링커 소결반응에서의 SO_3 역할은 규명하기 위하여 sulphate 의 종류로 K_2SO_4 , $CaSO_4$ 의 2 종류에 대해서 클링커 melt 와 sulphate 액상의 immiscible 에 역점을 두어서 두가지 반응에 대하여 model 을 설정하고 이를 근거로 추적하였다.

2. 실험방법

2.1 출발물질

C_3S 생성반응을 보기 위한 출발물질로 C_2S 와 클링커 melt 를 제조하였다.

시약 1급품의 $CaCO_3$ (Junsei), SiO_2 (Hayashi), Al_2O_3 (kanto), Fe_2O_3 (Kanto), K_2SO_4 (Junsei), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Junsei) 등을 사용하여 이들을 제조하였으며, C_2S 는 $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 2:1 몰비율로 조합하고 불멸에서 8시간 혼합하여 $900^\circ C$ 에서 1시간 탈탄산 시킨후 백금

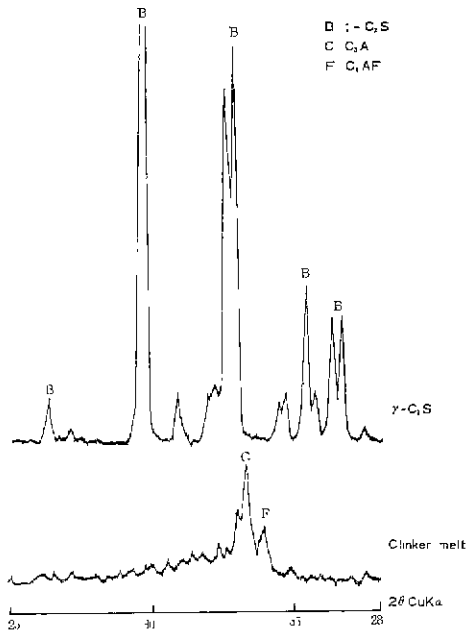


Fig. 1. XRD patterns of γ -C₂S and clinker melt

접시에 넣고 1400 °C에서 2시간 소결하여 순수한 γ -C₂S를 제조하였다. 이 때 제조된 C₂S는 free CaO 분석과 XRD 회절분석을 하여 확인하였다.

클링커 melt는 Lea & Parker⁵⁾가 제시한 CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃계에서의 eutectic 조성인 CaO:54.8%, SiO₂:6.0%, Al₂O₃:22.7%, Fe₂O₃:16.5%의 비율로 혼합된 시료를 백금접시에 넣고 1450 °C에서 3시간 용융시킨후 전기로 밖으로 꺼낸 즉시 빙수욕에서 내용물이 젖지 않도록 급냉시켜 생성된 glass를 분석하여 사용하였고 얻어진 glass 질은 XRD 회절분석으로 결정질의 유무를 확인하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같다.

2.2 Wetting 측정

C₃S 생성반응중 K₂SO₄가 C₂S에 대한 wetting 여부를 Leitz사의 고온현미경으로 관찰하였다.

시편제작은 고온현미경 시편제조용 mold로 γ -C₂S를 500kg/cm² 압력으로 molding하고 성형된 C₂S 시편위에 K₂SO₄를 올려 놓고 같은 방법으로 500kg/cm² 압력을 가한 시편을 10°C/min으로 승온시키면서 K₂SO₄가 용융될 때 C₂S와의 wetting 여부를 측정하였다.

2.3 C₃S 생성반응 실험

C₃S의 생성반응에 있어서 K₂SO₄와 CaSO₄가 미치는 영향을 관찰하기 위해 C₂S, CaO, 클링커 melt로 조합된 시료에 K₂SO₄와 CaSO₄를 SO₃ 기준으로 각각 0, 2.0, 4.0, 6.0 wt% 첨가하여 Table 1과 같이 7개의 시료를 조합하였다. 또한 500kg/cm²의 압력으로 시편을 성형하여 1250 °C—1450 °C까지 50 °C 간격으로 30분씩 소성하여 free CaO, SO₃ 함량 분석을 하였고 생성된 광물을 확인하기 위하여 XRD 회절분석, 방사현미경, SEM과 EDAX를 이용하여 원소분석을 하였다.

2.4 Si의 확산계수 및 활성화에너지 계산

Table 1에서의 No. 1, 2, 3, 4 시료를 소결하여 시편 평균위차 반경이 15 μ m이 되도록 분쇄한 후 1350 °C, 1400 °C, 1450 °C에서 각각 30분 소성하여 얻은 클링커의 free CaO 함량을 분석하여 Kondo와 Choi의 depth of dissolved layer⁶⁾에 의한 방법으로 Si의 확산계수를 계산하였다.

$$D = \frac{(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 r_0^2}{2 \cdot \Delta c \cdot t}$$

참고

D: Si의 확산계수

α : 반응율 $(1 - \frac{\text{wt \% free CaO}}{\text{wt \% total CaO}})$

r₀: 처음 입도의 평균 반경

Δc : CaO의 C₂S 경계면에서 Si의 농도 차

t: 시간

Table 1. Chemical composition of samples.

(Unit: wt %)

Sample No.	C ₂ S	CaO	melt	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	Remark
1	56.58	18.42	25.00	0		SO ₃ : 0%
2	54.12	17.62	23.91	4.35		2.0%
3	51.66	16.82	22.82	8.70		4.0%
4	49.20	16.02	21.74	13.05		6.0%
5	55.45	16.65	24.50		3.40	2.0%
6	54.32	14.88	24.00		6.80	4.0%
7	53.18	13.12	23.50		10.20	6.0%

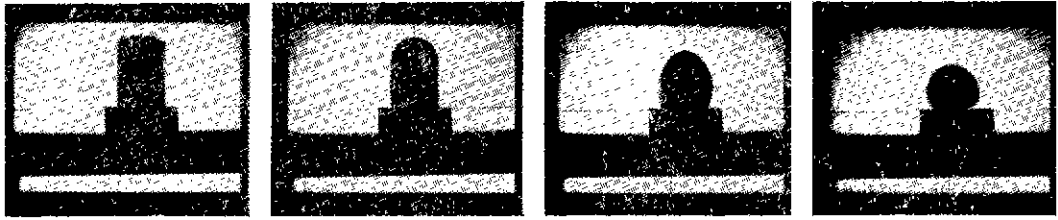


Fig. 2. Heating micrographs of C₂S specimen with K₂SO₄.

이때 측정된 Si의 확산계수의 온도에 대한 변화율로부터 Arrhenius 식을 적용하여 SO₃ 함량변화에 의한 활성화에너지를 계산하였다.

3. 실험결과

3.1 K₂SO₄와 C₂S의 wetting

C₂S와 K₂SO₄ 사이의 wetting 여부를 측정하기 위한 고온현미경 사진은 Fig. 2와 같다.

C₂S 위에 molding 시켜 올려놓은 K₂SO₄는 1000 °C가 지나면서 수축이 시작되었고 1050 °C부터는 용융이 시작되었다. 이때 용융되는 K₂SO₄는 C₂S에 wetting 되지 않으면서 휘발해 버린 것으로 나타났다.

3.2 C₂S 생성반응에 미치는 K₂SO₄와 CaSO₄의 영향

Table 1의 시료를 소성하여 free CaO 및 SO₃를 분석한 결과는 Table 2, Table 3과 같다.

Table 2에서 K₂SO₄ 첨가시 free CaO 함량은 전체적으로 온도상승에 따라 감소하였다. 그런데 K₂SO₄ 첨가량 변화에 따른 free CaO의 변화는 거의 없는 것으로 보아 K₂SO₄는 C₃S 생성에 영향이 거의 없다고 할 수 있다. 그러나 CaSO₄가 첨가된 경우에는 CaSO₄의 함량이 증가된 경우 소결온도가 높아져도 free CaO는 감

Table 3. The amount of SO₃ in clinker with K₂SO₄ and CaSO₄.

(Unit: wt %)

Temp.	1,250	1,300	1,350	1,400	1,450
Sample No. 1	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
2	2.0	2.0	1.9	1.8	1.8
3	4.1	4.0	3.9	3.9	3.8
4	6.0	6.0	5.9	6.0	5.8
5	2.0	2.0	1.8	1.9	1.6
6	3.9	3.8	3.7	3.8	3.5
7	5.9	5.8	5.6	5.7	5.4

소되지 않고 있다. 즉 C₃S의 생성이 억제되고 있는 것으로 볼 수 있다.

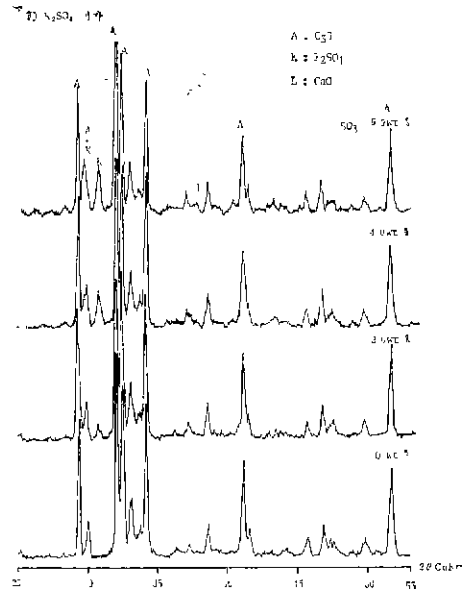


Fig. 3. XRD patterns of clinker with K₂SO₄.

Table 2. The amount of free CaO in the clinker with K₂SO₄ and CaSO₄.

(Unit: wt %)

Temp.	1,250	1,300	1,350	1,400	1,450
Sample No. 1	17.81	17.53	9.73	1.91	0.97
2	17.72	16.75	7.21	1.84	1.38
3	16.43	15.49	9.27	1.92	1.47
4	15.77	14.68	7.64	1.98	1.49
5	18.86	17.30	15.15	6.33	3.40
6	17.31	13.85	11.88	8.86	9.79
7	15.64	14.92	10.89	9.36	9.56

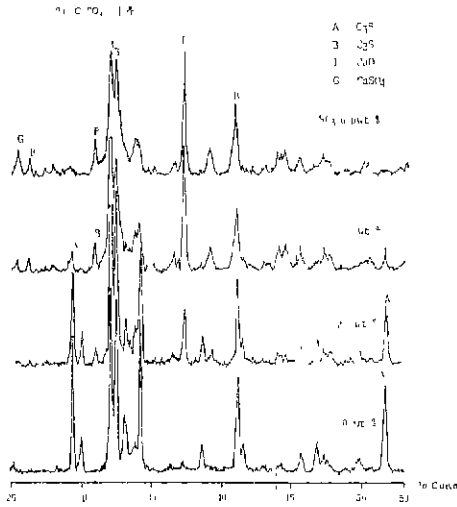


Fig. 4 XRD patterns of clinker with CaSO₄.

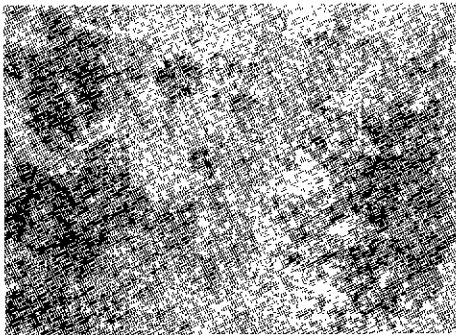


Fig. 5 (a) Optical micrographs of clinker without sulphate.

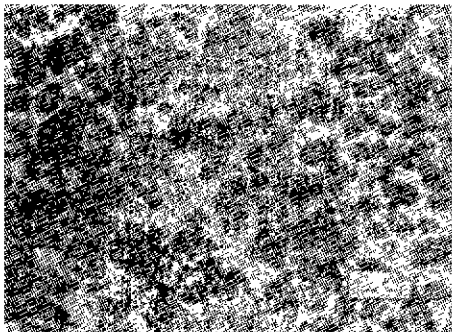


Fig. 5 (b) Optical micrographs of clinker with K₂SO₄ (SO₃ 4.0 wt. %).



Fig. 5 (c) Optical micrographs of clinker with CaSO₄ (SO₃ 4.0 wt. %).

따라서 이 경우론 XRD 회절분석하여 얻은 C₂S, free CaO, C₃S 등 회절도는 Fig. 3, Fig. 4 와 같다.

Fig. 3 에서 K₂SO₄ 첨가시 C₃S 의 길경이 잘 발달하고 free CaO 의 peak 는 찾아 볼 수 없었던 짐은 free CaO 함량 분석과 잘 일치하고 있다. 그러나, Fig. 4 에서 CaSO₄ 를 첨가한 경우 SO₃ 함량 증가에 따라 미반응된 C₂S 와 free CaO 의 peak 가 증가하고 있었으며 C₃S 의 peak 는 짐차 작아지고 있었다.

이들 클링커중 1450 °C 에서 30분 소성된 것을 반사 현미경으로 관찰한 사진은 Fig. 5 와 같다.

Fig. 5 의 (a) 와 (b) 는 SO₃ 가 첨가 안 된 경우와 K₂SO₄ 만 첨가된 경우로 모두 C₃S 의 길경이 잘 발달되었고, free CaO 나 C₂S 는 역시 발견되지 않았다.

(C) 는 CaSO₄ 가 SO₃ 기준으로 4.0 wt % 첨가되었을 때의 사진으로 C₃S 는 생성되지 않았으며 대신에 C₂S 주위에 reaction rim 을 발견할 수 있었으며 free CaO 도 미반응된 상태로 그대로 남아 있었다.

3.3 Si 의 확산계수 및 활성화에너지

Kondo 와 choi 의 depth of dissolved layer 에 의한 방법으로 SO₃ 함량 및 온도 변화에 따른 Si 의 diffusion coefficient 를 계산한 결과는 Table 4 와 같다.

Table 4. (a) Calculation of diffusion coefficient (Free CaO).

		(unit: wt.%)			
SO ₃ %		0	2.0	4.0	6.0
Temp.	1550 °C	6.1	7.0	7.3	7.3
	1400 °C	3.0	3.3	3.0	3.2
	1450 °C	1.1	1.3	1.3	1.2
Total CaO		68.96	66.00	63.03	60.06

Table 4. (b) Calculation of diffusion coefficient(Reaction ratio).

$$\alpha = 1 - \frac{\% \text{ free CaO}}{\% \text{ Total CaO}}$$

Temp. \ SO ₃ %	0	2.0	4.0	6.0
1350 °C	0.91	0.89	0.88	0.88
1400 °C	0.96	0.95	0.95	0.95
1450 °C	0.98	0.98	0.98	0.98

Table 4. (c) Calculation of diffusion coefficient of Si.

$$D = 6.25 \times 10^{-7} \times (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2$$

(Unit: x 10⁻⁷ cm²/sec)

Temp. \ SO ₃ %	0	2.0	4.0	6.0
1350 °C	1.92	1.73	1.64	1.59
1400 °C	2.63	2.49	2.54	2.43
1450 °C	3.50	3.33	3.29	3.32

4. 고 찰

Gutt & Smith^{7,8)}는 SO₃가 첨가될 때 C₃S의 생성 및 분해에 대한 연구에서 CaSO₄가 첨가될 때 CaSO₄는 C₃S보다 C₂S의 안전영역을 넓혀주어 C₃S 생성이 억제된다고 보고 하였으며 MgO는 이런 현상을 억제하는 효과가 있다고 하였다.

그러나 Akhmedov⁹⁾ 등은 CaSO₄가 C₂S 주위에 reaction rim을 형성하여 C₂S와 CaO의 반응을 차단하여 C₃S의 생성을 억제한다고 보고하였으나 Gutt & Smith⁸⁾는 이런 reaction rim을 발견하지 못하였다고 하였다.

본 실험은 이런 상반된 의견과 Glasser⁴⁾가 보고한 oxide melt와 sulphate liquid의 immiscible 이론을 근거로 SO₃의 역할을 다음과 같은 두가지 반응 model을 설정하여 설명하고자 한다.

Fig. 6의 A, B 어떤 model도 SO₃와 클링커 melt는

서로 섞이지 않고 분리된 상태로 존재하고 있으나 A model에서는 SO₃가 C₂S와 wetting되지 않아서 독립된 상태로 존재하는 반면, B model에서는 SO₃가 C₂S에 wetting되어 rim의 형태로 존재하고 있다.

C₃S의 생성과정은 앞에서 언급했듯이 초기 생성된 C₂S가 클링커 melt에 용해 확산되어 CaO와 반응하여 배출된다고 볼 때 A model에서는 SO₃가 클링커 melt와 무관하게 존재하므로 C₃S의 생성에 영향을 미치지 않게 되지만, B model에서는 SO₃가 C₂S 주위를 둘러싸서 rim을 형성함으로써 C₂S가 클링커 melt에 용해 작용을 억제하고 있으므로 C₃S의 생성이 억제된다고 볼 수 있다.

크온현미경으로 K₂SO₄와 C₂S의 wetting을 관찰한 Fig. 2의 사진에서 볼 때 K₂SO₄는 C₂S와 전혀 wetting되지 않고 있으며 Glasser⁴⁾의 보고서처럼 클링커 melt와 섞이지도 않는다는 가징에서 보면 A model의 경우처럼 C₃S의 생성을 억제하지 않는 것으로 판단된다.

Table 2의 free CaO 분석치와 Fig. 3의 XRD 회절도를 보아도 K₂SO₄에 의한 C₃S의 생성은 밀로 변화가 없으며, Fig. 5 (b)의 No. 3 시료에 대한 반사현미경 사진을 보아도 C₃S의 결정발달은 양호함을 확인할 수 있으므로 K₂SO₄는 Fig. 6의 반응 model 중 A의 경우로 설명이 가능하다. 그러나 CaSO₄가 첨가된 경우는 K₂SO₄ 첨가시와 상황이 다르게 전개된다.

CaSO₄의 첨가량 증가에 따라 free CaO가 급격히 증가하고 있으며 Fig. 4의 XRD 회절도에서도 역시 CaSO₄ 함량 증가에 따라 C₃S의 생성이 둔화되고 미반응된 free CaO와 C₂S의 peak가 그대로 남아 있었다. 또한 Fig. 5(C)의 No. 6 시료의 반사현미경 사진에서 C₃S의 결정은 전혀 찾아 볼 수 없었으며 C₂S 입자 주위에서 rim을 발견할 수 있었다.

이 rim은 Akhmedov⁹⁾가 주장했던 reaction rim인 것으로 예상되며 이 rim이 C₃S의 생성을 방해한 것은

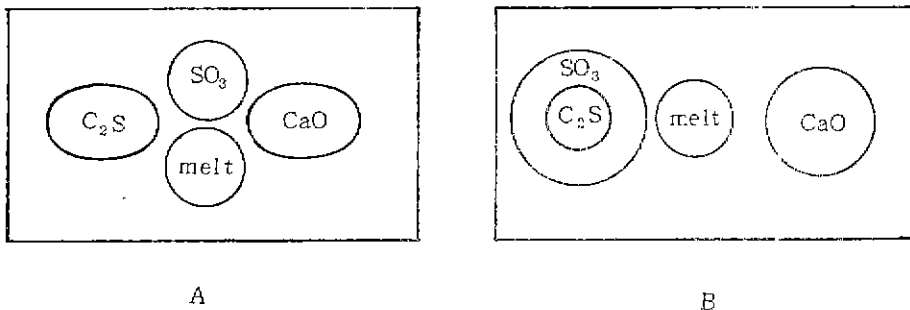
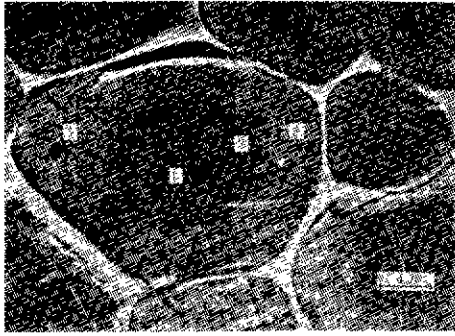


Fig. 6 Imaginary immiscible reaction model between clinker melt and sulphate liquid.



EDAX Data

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
CaO	62.80	63.34	58.99	47.92
SiO ₂	30.10	26.90	28.59	4.85
Al ₂ O ₃	29.3	3.38	4.72	22.44
Fe ₂ O ₃	1.34	1.58	2.12	10.10
SO ₃	2.83	4.80	5.57	14.71

Fig. 7 (a) Scanning electron micrographs and EDAX analysis data of C₂S with CaSO₄ (SO₃ 4.0 wt. %).



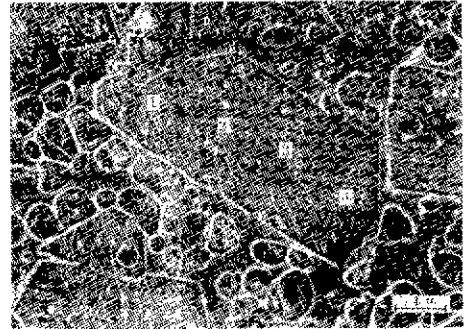
EDAX Data

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
CaO	64.42	60.57	53.20	52.05
SiO ₂	25.59	26.79	26.72	3.49
Al ₂ O ₃	3.56	4.39	4.90	11.47
Fe ₂ O ₃	2.05	2.06	2.72	10.75
SO ₃	4.39	6.19	7.46	22.24

Fig. 7 (b) Scanning electron micrographs and EDAX analysis data of C₂S with CaSO₄ (SO₃ 6.0 wt. %).

로 추측된다. 이것을 더욱 명확히 규명하기 위해 Table 1의 No. 1, No. 7의 조성을 가진 시료를 1450 °C에서 30분씩 소성하여 얻은 클링커를 SEM으로 관찰하고 EDAX로 원소분석한 결과는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7의 (a), (b) 어느 경우에도 C₃S의 생성은 나타나지 않았으며 C₂S주위에 대하여 원소분석한 결과 SO₃의 함량은 내부에서 외부로 옮겨감에 따라 증가함을 알 수 있었다. Fig. 7(a) 클링커의 point 1에서는 SO₃가 2.83 wt. %, 중간에서는 4.80 wt. %이었으나 가장자리에서는 5.57 wt. %로 높아 졌으며 액상성분인 point 4는 SO₃가 14.71 wt. %로 상당히 높게 나타났다. Fig. 7 (b) 클링커 역시 Fig. 7(a)와 마찬가지로 SO₃는 가장자리로 갈수록 높게 나타났다. Fig. 7(a) 클링커에서 rim에 해당하는 point 3의 원소분석 결과를 보면 Akhmedov⁹⁾가 제시한 (C₂S)_n·CaSO₄의 rim에 있어 n=6~7 수준이고 Fig. 7(b) 클링커의 point 3에서는 n=4~5이었다. 이는 SO₃ 함량이 증가하면 (C₂S)_n·CaSO₄에서 CaSO₄의 농도가 증가하고 있음을 보여주는 것이다. 그러나 CaSO₄ 첨가량을 상당히 증가시켰을 때 n 값이 연속적으로 변할 것인가에 대한 앞으로의 연구 검토가 요망된다. 한편 C₃S에서 SO₃의 분포를 측정하기 위해 No. 6의 시료에 MgO를 2.0 wt. % 첨가하여 1450 °C에서 30분 소성시켜 C₃S가 소량 생성되게 한



EDAX Data

	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
CaO	69.59	72.35	70.74	70.81
SiO ₂	25.04	23.84	24.50	24.63
Al ₂ O ₃	1.72	1.53	1.68	1.33
Fe ₂ O ₃	0.60	0.88	0.75	0.94
MgO	1.53	0.48	0.95	1.01
SO ₃	1.51	0.92	1.37	1.28

Fig. 8 Scanning electron micrographs and EDAX analysis data of C₃S with CaSO₄ (SO₃ 6.0 wt. %) and MgO (2.0 wt. %).

다음 생성된 C₃S 결정에 대해 원소분석을 하였으나 이 경우 Fig. 8과 같이 SO₃가 C₂S 내부에서 위치에 관계

없이 전반적으로 고르게 분포하고 있었으며 그 함량은 C₂S의 경우에 비해 일등히 낮은 1~2 wt. % 내외였다.

이런 사실을 종합하여 볼 때 SO₃는 C₃S보다 C₂S 쪽에 농축되며 C₂S의 가장자리에서 (C₂S)_n·CaSO₄의 reaction rim을 형성하고 있는 사실을 확인할 수 있으며 이 reaction rim은 C₂S와 CaO의 반응을 억제하는 장애요소로 C₃S의 생성을 억제하고 있었다.

또한 이 reaction rim은 Fig. 4의 XRD 회절도를 볼 때 C₂S와 CaSO₄의 peak가 각각 독자적으로 나타나고 C₂S의 결정반달도 미흡한 점으로 보아 일정한 화합물이라기 보다 C₂S와 CaSO₄의 혼합물 형태를 이루고 있으며 이 reaction rim은 매우 불안정한 상태로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

이와같이 K₂SO₄와 CaSO₄의 C₃S 생성에 미치는 영향을 각각 비교 관찰해 볼 때 K₂SO₄는 Fig. 6의 반응 model 중 A model, CaSO₄는 B model의 경우에 해당된다고 볼 수 있다.

CaO와 C₂S의 액상을 통한 확산에 의해 일어난 C₃S의 확산기구에 대해서는 많은 학자들이 연구하였다^{6,10,11,12}.

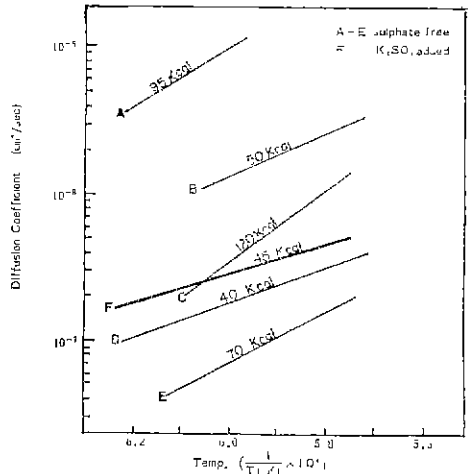
본 실험에서는 Kondo & Choi의 방법으로 K₂SO₄ 첨가시 SO₃ 함량 및 온도변화에 따른 Si의 확산계수 및 활성화에너지를 계산하여 인은 결과가 Table 4인데 이 들트 부터 Arrhenius 식에 적용시켜 SO₃ 함량변화에 대한 C₃S의 생성에 필요한 활성화에너지를 구하여 Table 5에 표시하였다.

이 때 본 실험에서 얻어진 Si의 확산계수 및 활성화에너지는 SO₃ 함량변화에 따라 얻어진 값이며 이를 다른 연구자들이 구한 결과와 비교하여 Fig. 9에 표시하였다.

K₂SO₄의 SO₃ 함량변화에 따른 Si의 diffusion Coefficient는 거의 일정하고 활성화에너지도 약 40 kcal/mol로 거의 일정한 것으로 보아 K₂SO₄의 첨가량 증가는 C₃S의 생성억제 역할을 하지 않는다는 사실을 재확인할 수 있었다.

Table 5. Activation energy of C₃S formation in the clinker with K₂SO₄. (Kcal/mol)

wt. % SO ₃	0	2.0	4.0	6.0
$\left(-\frac{Q}{2.30 R}\right)$	-8205	-9316	-9777	-9825
Q(Kcal/mol)	38	43	45	45



- A: 95Kcal: Souquer, Deportes Bessen in 2SiO₂·Na₂O
- B: 50Kcal: Kondo, Choi in 23Al₂O₃·16Fe₂O₃·55CaO·6SiO₂
- C: 120Kcal: Kondo, Choi in 23Al₂O₃·16Fe₂O₃·55CaO·6SiO₂
- D: 40Kcal: Myesin, Esin in 20Al₂O₃·40CaO·40SiO₂
- E: 70Kcal: Towers, Chipman in 20Al₂O₃·40CaO·40SiO₂
- F: 45Kcal: Byung chul, Park in 63.0 CaO·19.4SiO₂·5.2Al₂O₃·3.8Fe₂O₃·8.7K₂SO₄

Fig. 9 Diffusion coefficient of Si vs. temp. and activation energy for various cases.

5. 결 론

- 1) C₃S 생성반응에서 K₂SO₄를 첨가할 때 free CaO 함량은 SO₃ 함량에 관계없이 거의 일정하게 나타나며 C₃S의 양도 큰 변화가 없었다.
- 2) CaSO₄ 첨가할 때 SO₃가 4.0 wt. % 이상되면 free CaO 함량은 급격히 증가되며, C₃S는 SO₃ 함량증가에 따라 감소하고 결정 발달상태도 불량하게 나타나고 있다.
- 3) Si의 확산계수 및 C₃S 생성에 필요한 활성화에너지도 K₂SO₄ 함량에 관계없이 거의 일정하게 나타나고 있으며 활성화에너지는 대략 40 kcal/mol 정도이다.
- 4) CaSO₄를 첨가할 때 C₂S 주위에 SO₃가 농축되면서 reaction rim을 형성하여 C₃S의 생성을 억제한다. 또한 reaction rim 즉 (C₂S)_n·CaSO₄에서 n값은 SO₃(CaSO₄)가 4.0 wt. %인 경우에는 6~7 이었고 6.0 wt. %인 경우에는 4~5 수준이었다. 또한 SO₃ 첨가량이 증가함에 따라 reaction rim의 SO₃ 농도가 증가하였으며, XRD 분석결과로 보아 이 rim은 조성비가 일정한 화합물이라기 보다는 C₂S와 CaSO₄의 혼합물 형태를 존재하고 있다고 볼 수 있다.

References

- 1) Budnikov, P. P. and Kroichuk L. A., *Zh. Vses. Khim. Obshchestva im. D. I. Mondeleeva*, **10**, (5) 545 (1965).
- 2) Bucci R., "Influence of the Nature and Preparation of raw materials of the reactivity of raw mix", *Int. Sym. Chem.*, 7th. Vol. 1, (1980).
- 3) Timashev V. V., "The kinetics of clinker and its phases", 7th Int. Congr. Chem. Cem. Vol. 1 (1980).
- 4) Glasser, F. P., Marr J., "Sulphates in cement Clinkering immiscibility between Sulphate and oxide melts at 1350°C", *Cem. Conc. Res.* **1**, 10 753-758 (1980).
- 5) Lea F. M., "The chemistry of cement and concrete", 3rd Ed. (1970).
- 6) Kondo R., Choi S. H., "Mechanisms and kinetics of portland cement clinker formation for a example of the solid state reaction in the presence of a liquid phase," 5th. Inter. Symp. Chem. Cem. **1**, 163-171 (1968).
- 7) Gutt W., Smith M. A., "Studies of Role of calcium Sulphate in the manufacture of portland cement Clinker", *Trans J. Brif. Ceram. Soc.*, **67**(10) 487-509 (1968).
- 8) Gutt W., Smith M. A., "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker", *cem. Technol.* **2** 143-151 (1971).
- 9) Akhmedov M. A., Rogozina T. A., Surovkin V. M., Kelganov B. A., *Uzbeksk Khim Zh.* **10**(5) 8 (1967).
- 10) Christensen N. H., Jepsen O. L., Johansen V., "Rate of alite formation in clinker Sandwiches", *Cem. Concr. Res.* **8**(6) 693-701 (1978).
- 11) Johansen V., "Model for reaction between CaO particles and portland cement clinker," *J. Am. Ceram. Soc.* **56**(9) 450-454 (1973).
- 12) Christensen N. H., Jepsen O. L., "Diffusion in three component cement clinkers", *J. Am. Ceram. Soc.* **54**(4) 208-210 (1971).