

시멘트 클린커 생성과정에 미치는 Potassium의 영향

I. 불안정 상태의 알칼리

서 일 영* · 최 상 출
한양대학교 무기재료공학과
(1984년 12월 26 일접수)

Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation

I. Unstable Free Alkali in Clinker

Il-Young Seo* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorganic Material Eng., Han Yang Univ.

(Received 26 Dec., 1984)

ABSTRACT

The states of alkali occurring in Portland cement clinker were studied. Potassium was added to raw mixture by three kinds; K_2SO_4 , K_2CO_3 and KOH. In case of K_2CO_3 and KOH addition, the new state of unstable alkali was found when alkali content is high and SO_3 content is low in the clinker. Unstable state of highly basic free K_2O causes lowering burnability much more than alkali sulfate, especially at the early stage of burning. Lowered burnability by K_2O became more serious with higher LSF. Unstable free- K_2O , which is readily soluble with water, reacts with gypsum to form $Ca(OH)_2$ and syngenite as soon as water is added. As a result, the liberation rate of heat of hydration at the early hydration process (1st peak) was increased.

1. 서 론

시멘트 클린커중 알칼리는 대부분이 potassium이나 sodium으로서 0.5~2.0% 함유되어 있는 티타늄분이나 클린커의 주성분인 calcium에 비하여 이온의 활성도 즉 확산속도 및 집기흡성도가 크기때문에 calcium의 반응특성에 큰 영향을 미치고 있으며, 고온에서 휘발성이 크기 때문에 킬른내 순환에 의한 클린커 소성특성의 변화 및 coating 문제 등 복잡한 결과를 야기시키기도 한다. 클린커 소성과정에서 알칼리는 공존성분(sulfur, chloride 등)에 따라 그 영향이 크게 달라지는데, 그중 sulfur가 존재할 경우 우선적으로 결합하

여 알칼리 황산염이 형성되며, 나머지 알칼리는 클린커 용액에 용해되어 있다가 이중 일부가 C_2S , C_3A 와 같은 클린커 광물에 고용된다¹⁻⁵⁾. 클린커 용액에 용해된 알칼리는 CaO의 용해속도를 저하시키며^{6,7)}, C_2S 의 안정화⁸⁻¹⁰⁾, 및 C_3S 분해 촉진작용^{11,12)}에 의해 클린커 광물조성에 큰 변화를 주며 알칼리 고용에 의해 클린커 광물의 수화활성이 달라지는 것도 보고되고 있다.^{4,10,13-15)}

알칼리가 시멘트수화반응에 미치는 영향으로는 급결^{7,16-19)}, 가용결²⁰⁾, 강기강도 저하^{19,21-29)}, 알칼리 폼체 반응에 의한 구조물의 열화, 수화팽창, 수축율의 증가²¹⁾, 백화발생^{30,31)}, 등이 보고되고 있다.

이상에서와 같이 시멘트클린커 제조과정 및 그 제품의 특성에 대한 알칼리의 영향은 많이 보고되고 있으나, 검토조건에 따라서는 상반된 결과도 많고 대부분

*쌍용중앙연구소
(Ssangyong Research Center)

Table 1. Chemical Composition(%) of Raw Mixture.

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	Sum	LSF	SM	IM
1	14.6	4.1	2.5	42.5	2.0	0.15	0.02	33.9	99.9	90.4	2.23	1.64
2	15.0	4.3	2.4	41.7	2.0	0.16	0.01	34.4	100.0	86.1	2.24	1.79

이 sodium 을 검토대상으로 하고 있으며 potassium 에 대해 검토된 보고는 적다. 그러나 국내의 시멘트 제조용 원료중에는 sodium 은 지코(클린커중 0.1~0.3%) 대부분이 potassium(클린커중 0.6~2.0%)이므로 이에 대한 이론경험이 시급한 실정이다.

본 보고에서는 주로 potassium 을 대상으로 클린커 내에서의 그 존재상태를 파악하고자 수행되었으며, 그 결과 "불안정 알칼리"라는 새로운 상태가 존재하는 것이 인정되어지므로, 그 특성과 함께 검토된 결과를 보고 하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 실험에 사용된 원료는 1급 또는 특급시약으로서 CaO는 CaCO₃ 로, SiO₂는 α-quartz 분말(Blaine 비표면적 : 4600cm²/g)을, MgO는 염기성 탄산마그네슘을, Na₂O는 Na₂CO₃ 를, K₂O는 K₂SO₄, K₂CO₃ 및 KOH 상태별로 수용액으로 K₂O 및 SO₃ 함량을 정량하여 사용하였다.

2.2. 조합원료의 조제

알칼리로서 potassium 을 검토 대상으로하여, 우선 이를 제외한 성분은 건합의 시약은 사용 배합하여 기준 조합원료로 하고, 여기에 potassium 을 상태별, 함량별로 첨가하여 그 영향을 검토하였다.

기준 조합원료로서는 현 국내 보통 도플랜드 시멘트 클린커 조건의 modulus, Na₂O 및 MgO 함량이 되도록 한 것(table 1의 No. 1)과 알칼리와 석회포화도(lime saturation factor : 이하 LSF라 함)와의 관계를 알아 보기 위해 LSF를 낮게 조정된 것(No. 2)의 2종으로 하였다.

potassium 은 K₂SO₄, K₂CO₃, KOH 상태별 특급시약을 물에 용해시키고 조합원료의 성구시 첨가 하였다. 첨가량은 소성클린커중 K₂O 함량이 1~2%범위에서 예비실험으로 결정된 량을 첨가하였다.

2.3. 클린커 및 시멘트 조제방법

건합에서 성구된 조합원료를 1000°C에서 1시간 탄산시킨 다음 가늠계 부수어 분말상태로한 후 잘 혼합하여 백금도가니에 넣고 각 온도(1400°, 1450°, 1500°C)에서 30분간 처리한 다음 로 밖으로 꺼내어 공기급냉

한 것을 클린커서로 하였다. 이 때 사용한 백금도가니는 모두 동일한 형태 및 크기의 것을 사용하였으며, 일정량(6g)의 원료를 취하여 동일한 충전상태(bulk 비중 : 약 0.8, 기공율 : 약 76%)가 되도록 하여 결과의 비교를 용이하게 하였다. 시멘트는 각 클린커에 시약 1급의 2수석고(Blaine 비표면적 : 3470cm²/g)를 시멘트중 3%되게 첨가하고 Blaine 비표면적이 3000cm²/g 되게 시험실에서 분쇄한 것을 시료로 하였다.

2.4. 시험방법

1) 수용성 알칼리, SO₃ 정량

250ml erlenmeyer flask 에 시료 0.1g 을 정확하게 칭량하여 넣고 뜨거운 증류수(50~60°C) 40ml 로 완전히 풀면서 stirring bar 를 넣어 10분간 교반한 다음 진공 여과하여 여액은 정량용 시료로 하였으며, 알칼리는 원자흡광분석으로, SO₃는 BaCl₂를 사용한 중량법으로 정량하였다.

2) 수화과정의 검토

20°C에서 W/C=0.4로 소경시간 수화시킨 다음 아세톤을 사용하여 수화를 정지시키고 X선회절분석으로 수화진행을 추적검토하였다.

3) 수화 발열과정의 측정

Twin conduction calorimeter 를 사용하여 20°C에서 W/C=0.4로 문을 가한 직후부디의 발열량을 측정하였다.

4) 수화배상중 알칼리 함량변화 측정

시멘트 또는 클린커(Blaine 비표면적 3000cm²/g의 분말) 2.5g 을 CO₂ 를 제거시킨 증류수 100ml 에 넣어 1.5분간 교반한다음 정지하여 소경시간 20°C에서수화시키고 진공여과한 이액에서 알칼리함량의 변화를 측정하였다.

3. 실험결과및 고찰

3.1. 알칼리의 존재상태

시멘트중 알칼리는 수용성("WS-"로 표시함) 알칼리 상태와 고용성("SS-"로 표시함) 알칼리 상태의 두가지 형태가 보고되어지고 있다. 건자는 환산염 등 중성염의 상태로서 클린커 성분과는 분리되어 유리된 상태로 존재하는 성분이다. 즉 K₂SO₄ 용액의 밀도는 약 2.8g/cc 로서 클린커 용액의 밀도(약 3.02g/cc)에 비하여 낮

Table 2. Alkali, SO₃ Balances in Clinkers.

(% in clinker)

Name of clinker	(1) Content in clinker			(2) Water-soluble state			(1)-(2)			(2)/(1)×100			
	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	
1KS	0.83	0.83	0.23	0.7	0.49	0.16	0.6	0.34	0.07	0.1	59	70	86
	1.38	1.38	0.22	1.1	1.08	0.15	1.0	0.30	0.07	0.1	78	68	91
	1.90	1.90	0.19	1.6	1.59	0.14	1.4	0.31	0.05	0.2	84	74	88
1KC	1.06	1.06	0.20	tr	0.20	0.10	tr	0.86	0.10	—	19	50	—
	1.62	1.62	0.20	tr	0.63	0.10	tr	0.99	0.10	—	39	50	—
1KH	1.02	1.02	0.24	tr	0.39	0.12	tr	0.63	0.12	—	38	50	—
	1.45	1.45	0.19	tr	0.67	0.10	tr	0.78	0.09	—	46	53	—
	1.94	1.94	0.19	tr	0.99	0.09	tr	0.95	0.10	—	51	47	—
2KC	0.97	0.97	0.24	tr	0.26	0.08	tr	0.71	0.16	—	27	33	—
	1.66	1.66	0.23	tr	0.60	0.08	tr	1.06	0.15	—	36	35	—
	2.15	2.15	0.20	tr	0.90	0.10	tr	1.25	0.10	—	42	50	—

KS: K₂SO₄, KC: K₂CO₃, KH: KOH. Figure in front of these characters represents No. of raw mixture.

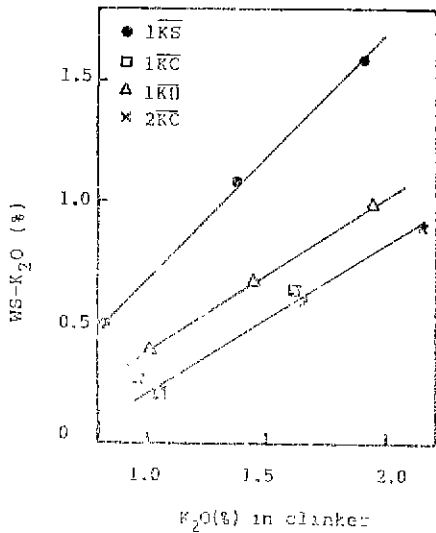


Fig. 1. Effect of added state of potassium on WS-K₂O content in clinker. ("WS-" means "water soluble" state.)

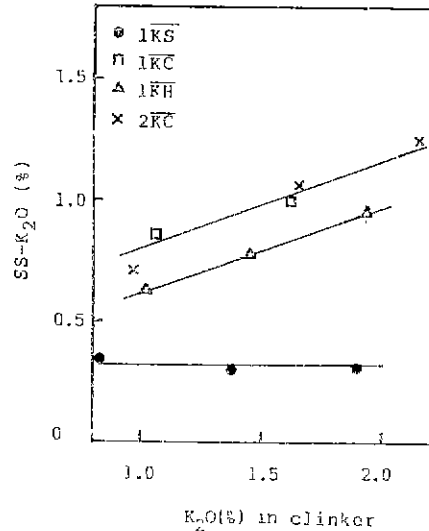


Fig. 2. Effect of added state of potassium on SS-K₂O content in clinker. ("SS-" means "solid solution state".)

고, 표면장력도 낮으므로 쉽게 상분리가 일어나 클린커 입자표면에 침적되어 존재하기 때문에 대부분이 수용성의 상태가 되는 것이라 해석되고 있다¹⁾.

본 실험에서 알칼리의 첨가된 상태 및 클린커중 함량에 대해 알칼리의 존재 상태별 balance를 취해 보면

table 2와 같고, 클린커중 K₂O 함량과 수용성 K₂O 함량과의 관계를 Fig. 1에 고용성 K₂O [SS-K₂O(%) = K₂O(%) in clinker - WS-K₂O(%)]와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다(기호 사용 예: 1KS 0.83 : No. 1 raw mixture에 K₂SO₄를 첨가하여 소성한 클린커로서 K₂O

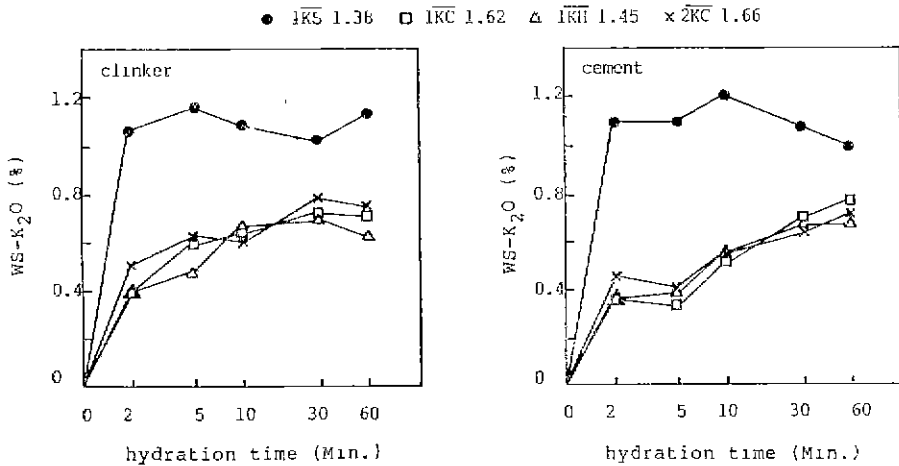
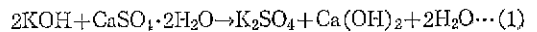


Fig. 3. Change of WS-K₂O content in clinker and cement

함량이 0.83%인 것, 2KC: No. 2 raw mixture에 K₂CO₃를 첨가하여 소성한 클린커, KH: KOH를 첨가하여 소성한 클린커를 나타냄). 이들 결과를 보면 K₂SO₄를 첨가한 경우 (1KS series)는 클린커광물에 고용된 알칼리, SO₃ 함량은 소량으로, 첨가량을 변화시켰을 때에도 거의 일정하며, 대부분은 수용성 상태로써 첨가량 증가에 따라 수용성 K₂O 함량은 직선적으로 증가되고 있으며, 거의가 수용성화되고 있음을 알 수 있다. 또 수용성분중에서는 알칼리 대 SO₃ 몰비가 거의 1인데 비해 고용성 상태에서는 매우 높으며, 고용성 SO₃ 함량이 극히 적은 것은 알칼리 황산염 상태로 클린커 광물에의 고용이 극히 어려워 소량에 국한됨을 의미하고 있다. 이는 S⁺⁶ ↔ Si⁺⁴의 전환시 charge balance가 이루어지기 어렵기 때문일 것이다.

K₂CO₃ 또는 KOH 상태로 첨가한 경우(각각 KC series 및 KH series로 표시함)는 K₂SO₄의 경우에 비하여 수용성 알칼리는 적고 고용성 알칼리는 많다. 또 첨가량 증가에 따라 고용성 K₂O 뿐만 아니라 수용성 K₂O도 직선적으로 증가되고 있다. 이 결과를 Fig. 1, 2에서 계산하면 K₂O 약 0.6%까지는 클린커 광물에 거의 전부가 고용되어지고, K₂O가 이 한계를 초과하면 초과량의 약 40%는 고용상태로 되고 나머지는 수용성상태로 되어진다고 생각된다. 즉 클린커중 K₂O 함량이 증가할수록 수용성 상태의 비율이 증가되고 있는데, 이 수용성 알칼리상태는 현재까지 보고된 결과로는 해석될 수 없는 알칼리의 존재상태가 있음을 의미하는 것이라 생각된다.

Fig. 3은 클린커 및 시멘트 수화용액중 수용성 K₂O 함량의 변화를 나타낸 결과이다. 이 두 결과에서 보인 1KS의 경우는 양자의 수용성 K₂O 함량이 거의 같은 수준인데, 1KC, 1KH, 2KC의 경우는 수화 5~30분에서 시멘트중 수용성 K₂O 량이 클린커 경우보다 적게 나타나고 있다. Fig. 4는 이들 시멘트의 수화시 석고의 소고상태를 X선회절분석 결과로서 나타낸 것인데, 1KC 및 1KH의 경우는 1KS보다 석고의 소고가 빨라지고 있으며, 1KS의 경우도 K₂O 함량이 증가할수록 점차 빨라지고 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 석고-K₂SO₄ 및 석고-KOH 계에서 수화생성물의 X선 회절분석 결과이다. 이때 K₂SO₄ 및 KOH 첨가량은 K₂O로 석고에 대한 30%이하 혼합수에 용해시켜 가하였고, 물/석고 비는 전자가 0.6, 후자가 1.3이었으며, 전자는 수화 60분에서, 후자는 수화 10분에서 아세톤을 사용하여 수화물 정지시킨 시료를 사용하였다. 이 결과에서 보면 K₂SO₄를 첨가한 경우는 석고와의 반응에 의한 syngenite (K₂SO₄·CaSO₄·H₂O)가 생성되어 있으며, KOH를 첨가한 경우는 석고의 소고가 현저하고 syngenite 및 Ca(OH)₂가 다량 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 석고-K₂SO₄계의 경우 양성분이 직접 반응하여 syngenite가 생성된 것이며, 석고-KOH계에서는 다음과 같은 반응과정이 일어났음을 의미하고 있다.



이상의 결과를 종합하면 K₂O가 K₂CO₃ 또는 KOH 상

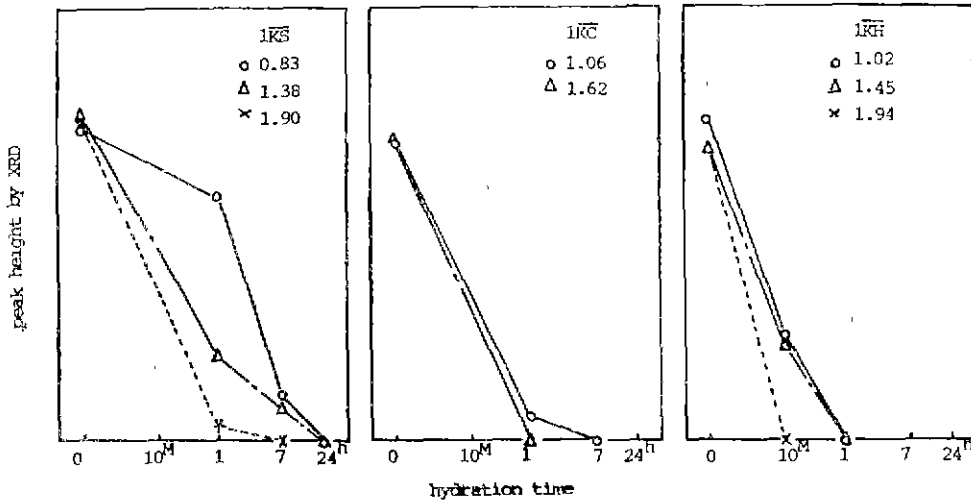


Fig. 4. Change of gypsum content in hydrated samples. (CuK α $2\theta=11.7^\circ$)

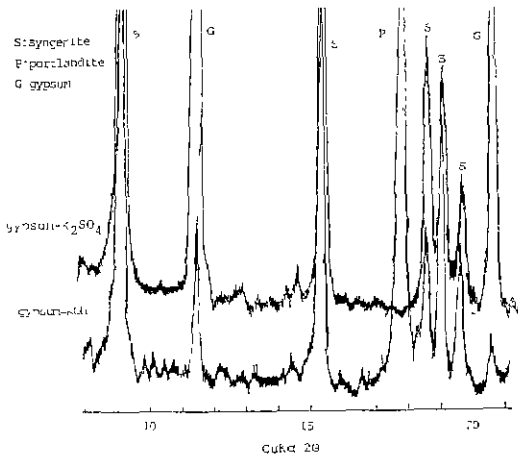


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydrates of gypsum-KOH and gypsum-K $_2$ SO $_4$ systems.

때로 첨가될 경우 소성된 클린커중 K $_2$ O 일부는 고염기성 K $_2$ O 상태로 유리되어 존재하며 이것이 수용성 K $_2$ O로 나타난 것이라 생각된다. 즉 이 불안정 알칼리는 시멘트 수화시 쉽게 물에 용해되어 나오며, 전기음성도가 CaO에 비하여 크기때문에 곧 석고와 반응하여 syngerite 침전을 생성하게 되므로 석고의 소모속도가 빨라지며, 일시적으로 수용성 알칼리 함량이 감소된 것이라 해석된다.

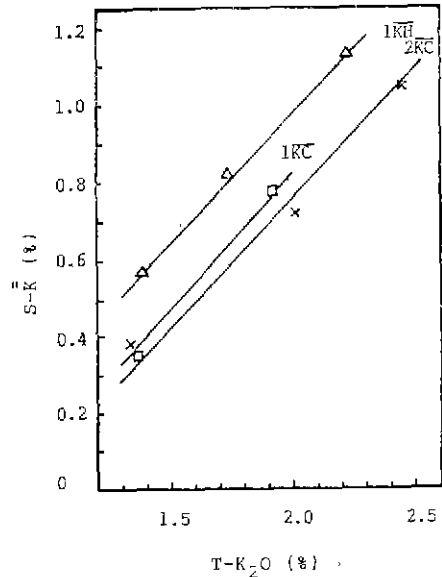


Fig. 6. T-K $_2$ O (K $_2$ O+1.52 Na $_2$ O in clinker) vs S- \bar{K} (unstable alkali)
 $S-\bar{K}(\%) = WS-K_2O(\%) + 1.52WS-Na_2O(\%) - 1.176WS-SO_3(\%)$

Fig. 6은 $\bar{K}C$, $\bar{K}H$ 클린커에서 알칼리함량 [T-K $_2$ O(%)=K $_2$ O(%) + 1.52Na $_2$ O(%) in clinker]과 생성된 불안정 알칼리 [S- \bar{K} (%)=WS-K $_2$ O(%) + 1.52WS-Na $_2$ O(%) - 1.176WS-SO $_3$ (%)]와의 관계를 나타낸 결과이다. 여기에서 보면 $\bar{K}H$ 가 $\bar{K}C$ 의 경우에 비하여 불안정 알칼리 생성량이 많은데, 이는 Fig. 7의

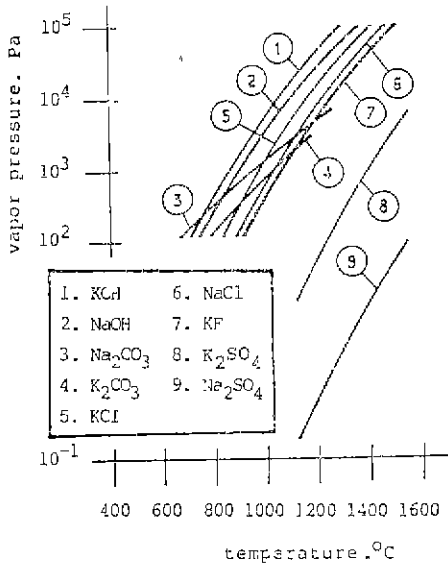


Fig. 7. Vapour pressures of some volatile compounds at different temperatures.³³⁾

Table 3. S-K Content vs. Heat Liberation Rate of 1st Peak.

Name of clinker	Gypsum content (%)	S-K (%)	K ₂ O (%) by KOH	1st peak (cal/g/h)
1KS	0.83	0.03	—	5.7
	1.38	0.13	—	8.0
	1.90	0.15	—	6.1
1KC	1.06	0.35	—	15.4
	1.62	0.78	—	30.8
1KH	1.02	0.57	—	19.5
	1.45	0.82	—	32.4
2KC	0.97	0.38	—	18.8
	"	1.38	1.00	31.8
	"	2.38	2.00	38.4
	"	4	"	19.9
	"	5	"	18.8
	1.66	3	0.72	—

결과³³⁾로 보아 휘발특성과 연관된 결과라 생각된다. 이에 대해서는 추후 상세히 보고할 예정이다.

Table 3은 이들 시멘트 시트와 석고 또는 KOH를 추가 첨가한 경우의 1차수화 발열 peak의 변화를 나타낸 것이다. 이 수화열 특성과 불안정 알칼리 생성량

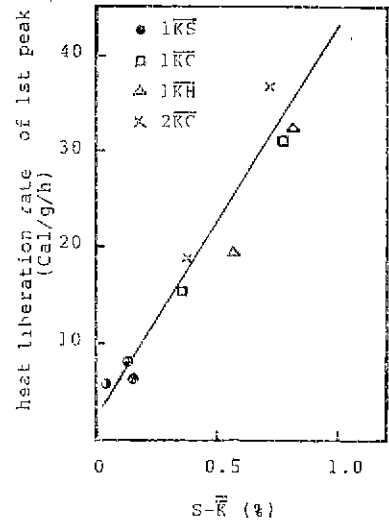


Fig. 8. Effect of unstable alkali (S-K) on heat liberation of cement (1st peak)

과의 관계는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 상관성이 크며, 이 발열반응은 석고의 추가첨가만으로는 제어될 수 없는 것으로 보아 클린커 광물 수화특성민화에 기인된 것은 아니라고 생각된다. 또 KOH를 추가첨가할 경우는 수용액상태로 첨가되었기 때문에 그 영향은 클린커중 불안정 알칼리에 비해 적으나, 추가 첨가량 증가에 따라 수화열도 상승되고 있다.

3.2. 클린커 소성성에 대한 영향

Fig. 9는 각 조합원료의 소성온도별시료에서 free-CaO 량의 변화를 K₂O 함유량에 대하여 plot 한 결과이다. 1KC, 1KH의 경우 특히 1400°C 소성에서 석회결합도가 매우 저조하며, 클린커중 K₂O 함유량이 증가됨에 따라 그 영향이 현저하게 나타나고 있다. 이에 대하여 1KS의 경우는 1400°C 소성에서도 비교적 free-CaO 함량이 낮아 매우 안정된 소성특성을 나타내고 있다. 한편 LSF가 낮은 No. 2 series에서는 알칼리에 의한 소성성 저하작용이 적게 나타나고 있다. 따라서 알칼리의 클린커 소성성에 대한 이와같은 결과는 Azelitskaya 등⁶⁾의 클린커 용액중 CaO 용해도에 관련된 설명이 가장 잘 이해될 수 있다고 생각된다. 즉 염기성 상태의 K₂O는 중성염인 K₂SO₄에 비하여 클린커용액의 염기도 상승에 대한 영향이 크기 때문이다. 또 Glasser⁵⁾의 결과에 의하면 K₂SO₄ 용액은 클린커 용액과 화합하지 않고 분리되어 존재하므로 알칼리의 영향이 더욱 감소

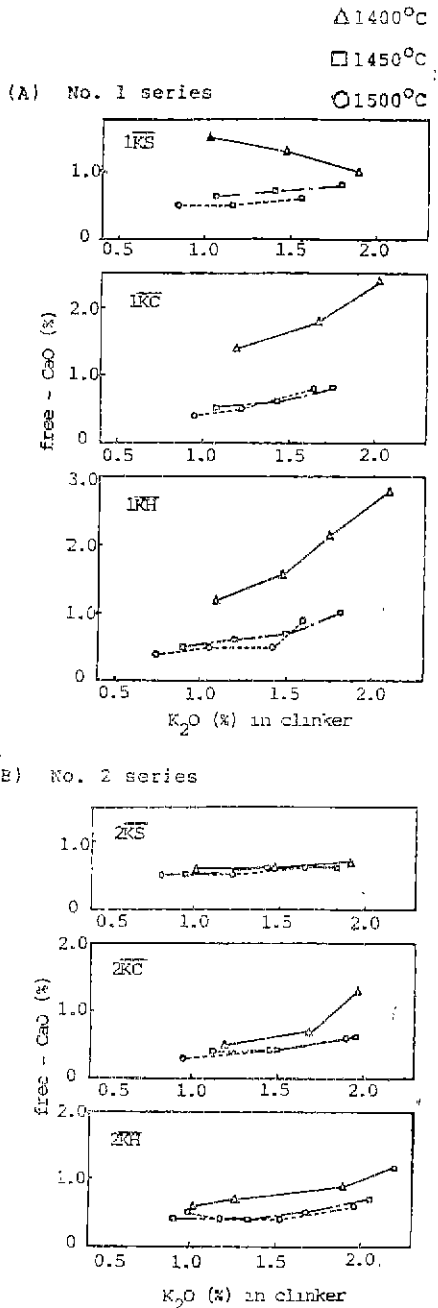


Fig. 9. Effect of added state of potassium on lime combination characteristics of clinker.

된 것으로 보여진다. $\overline{1KS}$ 1400°C 소성에서 나타나고 있는 결과로서 K_2SO_4 함량 증가에 따라 free-CaO 감소 현상은 K_2SO_4 의 광화제적 효과가 그리고되고는 있으나³²⁾ 충분한 설명을 위해서는 추가 검토가 필요하다.

3.3. 클린커 광물에 대한 영향

Fig. 10은 1450°C에서 30분간 소성한 클린커의 X선회절분석 결과이며, 이들의 살칠산-데타놀 용액 처리 전분의 X선회절분석은 Fig. 11과 같다. 전반적으로 No. 1 series(LSF: 90.4)에서는 알칼리 첨가상태에 상관없이 알칼리 함량 증가에 따라 alite peak ($CuK\alpha$ $2\theta=51.8^\circ$ 부근)가 감소하는 경향이 있으며, $\overline{2KC}$ (LSF: 86.1)에서는 K_2O 함량 증가에 따라 alite peak는 오히려 증대되고 있다. 이는 알칼리 고용에 따라 치환 유리된 CaO가 LSF 증가 효과를 주기 때문이며 LSF에서 alite peak의 감소는 알칼리의 소성성 저하, C_2S 의 안정화 및 C_3S 의 분해조장 특성 때문이라 생각된다. K_2SO_4 를 첨가한 경우의 K_2CO_3 또는 KOH를 첨가한 경우의 X선회절도에서 큰 차이점은 33° 및 31.8° 부근 회절 peak의 형태와 간극질의 회절도(Fig. 11)에서 $33\sim 33.2^\circ$ 부근의 C_3A peak의 형태의 차이이다. 이는 K_2CO_3 및 KOH를 첨가한 경우 C_2S 및 C_3A 에 알칼리가 고용되어 $\alpha-C_2S$ ³³⁾ 및 orthorhombic(또는 고용량에 따라서는 triclinic도 가능할 것임) C_3A 가 생성됨에 기인된 것이다. Fig. 12는 $\overline{1KC}$ 1.62의 1450°C에서 30분간 소성한 클린커의 반사원미경 사진으로 간극질 중에서 알칼리가 고용된 주상의 C_3A 결정을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

보통 포틀랜드 시멘트 클린커 조성의 조합원료에 potassium을 K_2SO_4 , K_2CO_3 및 KOH 상태로 첨가하여 소성한 클린커에서 알칼리의 존재상태와 클린커 광물 및 소성성에 미치는 이들의 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) K_2SO_4 상태로 클린커 광물에의 고용은 극히 소량(본 실험조건에서는 SO_3 로서 0.1~0.2%이었음)에 국한되며, 그 이상은 거의 전부가 수용성 상태로 유리 되어 존재한다.

2) potassium이 SO_3 함량이 적어 K_2O 상태로 존재하게 되면 K_2O 가 약 0.6%까지는 클린커 광물에 전부 고용되어진다. 그러나 K_2O 함량이 이 한계를 초과하면 초과량의 약 40%는 고용되어지고, 나머지는 클린커 광물과는 분리되어 유리된 상태로 존재하므로 물을 가하면 즉시 수용성상태로 나타나게 된다. 이 수용성 알

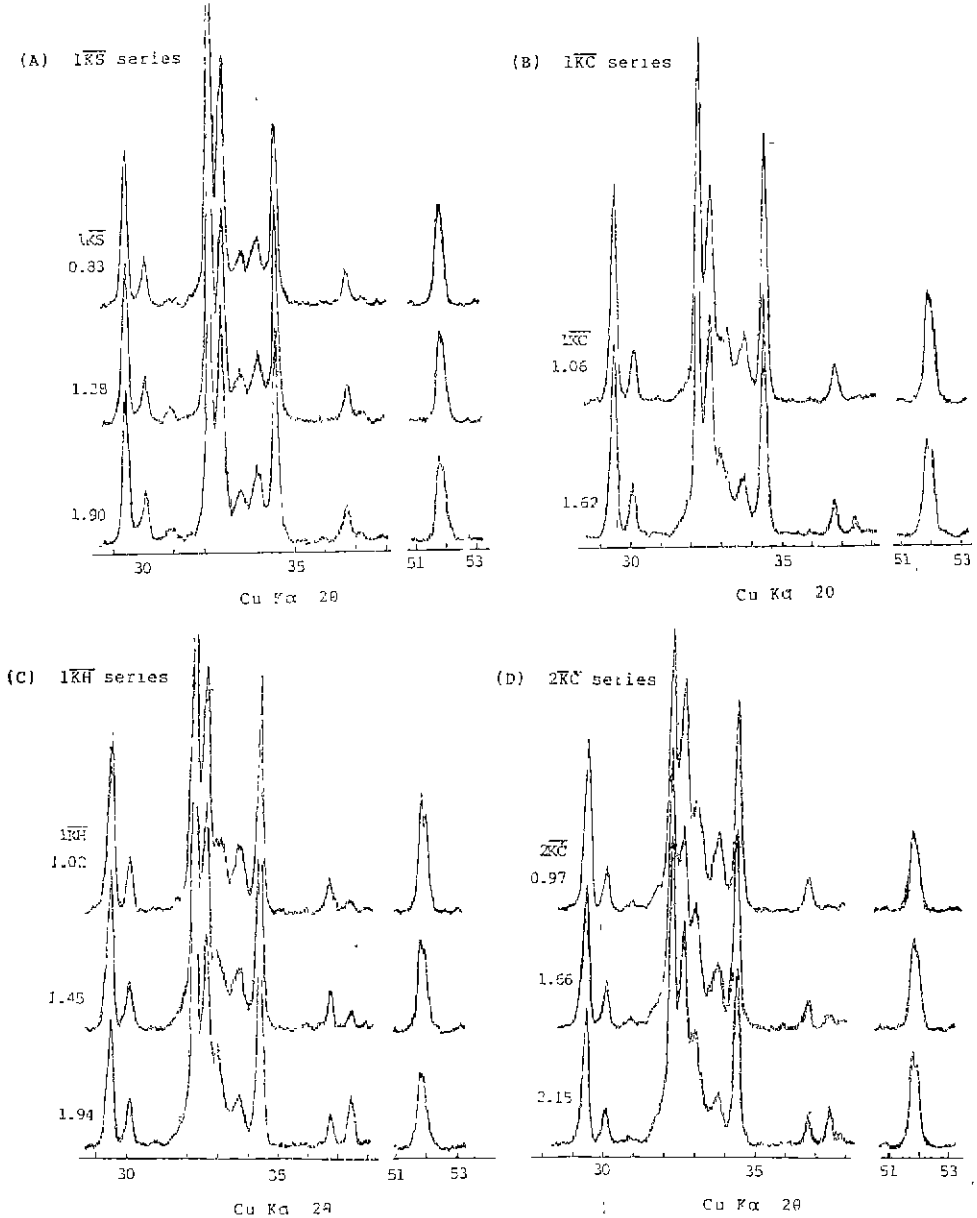


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of clinkers

칼리는 고염기성의 불안정 상태이다.

3) 이 불안정 상태의 수용성 알칼리는 시멘트 수화시 석고와 반응하여 syngenite 취전이 생성되므로 석고의 소모속도가 빨라지며, 일시적으로 수화열량이 크게 증가되어진다. 또 이 현상은 석고침가량 증가만으로는 제어될 수 없는 것으로 보아 플린커 광물 수화특성변화에 기인된 것은 아니라 생각된다.

4) 불안정 알칼리가 생성되는 조건에서는 특히 저온

에서의 플린커 소성성이 크게 저하된다. 이는 플린커 용액중 알칼리 농도가 저온에서는 높고, K₂O의 상태가 중성염인 K₂SO₄에 비하여 고염기성이므로 CaO의 플린커 용액에의 용해도가 저하되기 때문이라 생각된다.

5) LSF가 높은 플린커에서 potassium은 그 침가상태에 관계없이 alite 함량을 감소시키나, LSF가 낮은 플린커에서는 그와 반대 경향이 있다.

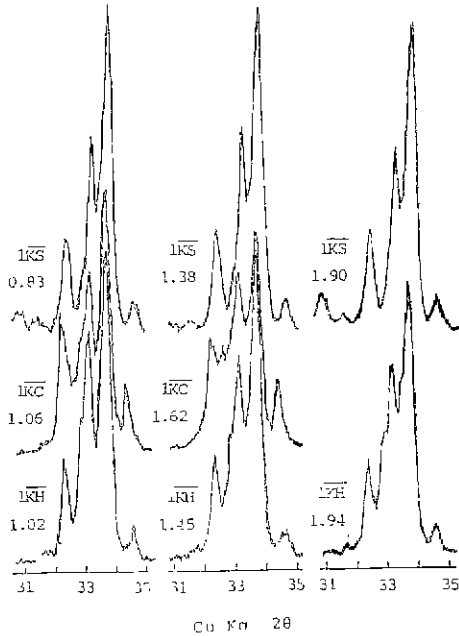


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of interstitial phases.

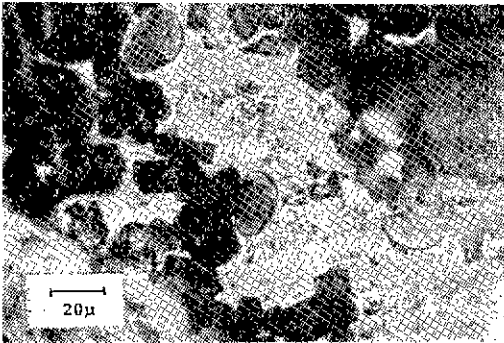


Fig. 12. Morphology of 1KC 1.62 clinker sintered at 1450°C for 30 minutes

Reference

1) I. Jawed and J. Skalny, "Alkalies in cement: A Review I. Forms of Alkalies and Their Effect on Clinker Formation," *Cement Conc Res.*, **7**(6) 719-730 (1977).
 2) Y.B. Pliego-Cuervo and F.P. Glasser, "The Role of Sulphates in Cement Clinkering Reactions: Phase Formation and Melting in the System CaO-Ca₂SiO₄-CaSO₄-K₂SO₄," *ibid.*, **7**(5) 477-482 (1977).
 3) E.M. Gartner, "Chemical Reactions in Cement

Kilns," *Cement Chemists' Seminar of PCA.* (1980).
 4) J. Mander, "Alkali Compound Formation of Commercial Portland Cement Clinkers," *Eff. Alkalies Prop. Conc. Proc. Symp.*, 3rd, 27-34 (1976).
 5) F.P. Glasser, "The Sulfur Cycle in Cement Kilns," *Rev. 34th Gen. Mtg. Japan*, 20-24 (1980).
 6) A.D. Azelitskaya et. al., "Effect of Alkalies on Composition and Properties of Cement Clinkers," *Izv. Akad. Nauk SSR Neorg. Mater.* **5**, 939 (1969); C.A. No. 76: 33108K.
 7) S. Sprung and W. Rechenberg, "Influence of Alkalies on the Hydration of Cement," *Eff. Alkalies Prop. Conc. Proc. Symp.*, 3rd, 109-123 (1976).
 8) Y. Ono et. al., "On the Influence of Na₂O, K₂O and MgO on the Development of Strength of Portland Cement Mortar," *Rev. 23rd Gen. Mtg. Japan*, 61-65 (1969).
 9) K. Takemoto and Y. Ono, "The Effect of Na₂O and MgO in Clinker on the Strength of Portland Cement," *ibid.*, 45 (1962).
 10) W. Gutt and G.J. Osborne, "The Effect of Potassium on the Hydraulicity of Dicalcium Silicate," *Cement Techn.* **1**(4) 121~125 (1970)
 11) E. Woermann, "Decomposition of Alite in Technical Portland Cement Clinker," *Prod. 4th. Int'l. Symp. Chem. Cement*, Washington, 119-129 (1960).
 12) L. Hives, *Silikaty*, **1**, 42 (1971): by Ref. (1)
 13) L.D. Adams, "The Measurement of Very Early Hydration Reactions of Portland Cement Clinker by a Thermoelectric Conduction Calorimeter," *Cement. Conc. Res.*, **6** 293-308 (1976).
 14) I.A. Kryzhanovskaya et. al., "Hydration of Alkali Minerals in Clinker," *Cement Lime Manuf.*, 1966 May, 45-48 (1966).
 15) I.P. Yaney and L. Mircheva, "Kinetics of Hydration of Cements Containing Alkaline Clinker Minerals," *Proc. 6th Int'l. Congr. Chem. Cement*, Moscow, Part 2-B (1974).
 16) W. Richartz, "Effect of Storage on the Properties of Cement," *Zement-Kalk-Gips*, **26**(2) 67-74 (1973).

- 17) S. Sprung, "Effect of Mill Atmosphere on the Setting and Strength of Cement," *ibid*, **27**(5), 259-267 (1974).
- 18) G. Mussnug, "The Importance of the Different Modifications of Calcium Sulphate for the Setting Time of Cement," *ibid*, **7**(4) 177-185 (1954).
- 19) H. Tokutake, "The Influences of the Chemical Composition of Clinkers and the Amount of Gypsum in Cements on the Properties of Cements," *Rev. 19th Gen. Mtg. Japan* **19**(16), 104-109 (1965).
- 20) Y. Murakami, "Effects of Adding Inorganic Salts to and the Remixing of False Setting Portland Cement," *ibid*, **11**(10) 61-65 (1957).
- 21) M. Nakahara, T. Miyakawa, and K. Suga, "Some Properties of Portland Cements Admixed with Natural Anhydrite and Potassium Sulphate," *ibid*, **16**(9) 64-69 (1962).
- 22) T. Omura and M. Yanagi, "The Effect of SO₃ in Clinker on the Quality of Portland Cement," *ibid*, **18**(11) 82-86 (1964).
- 23) W. J. McCoy and O. L. Eshenour, "Significance of Total and Water Soluble Alkali Contents of Cement," *Prod. 5th. Int'l Symp. Chem. Cement*, Tokyo, Vol. II, 437-443 (1968).
- 24) M. M. G. Niël, "The Influence of Alkali-carbonate on the Hydration of Cement", *ibid*, Vol. II, 472-486 (1968).
- 25) H. Mori, K. Minegishi and T. Ogtam, "Some Properties of C-S-H Gel Formed by C₂S Hydration in the Presence of Alkali," *Proc. 6th. Int'l. Congr. Chem. Cement*, Moscow, Part 2-C(1974).
- 26) B. Osbaeck and E. S. Jons, "The Influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement," *Proc. 7th Int'l. Congr. Chem. Cement*, Paris, Vol. II, II-135-140 (1980).
- 27) B. Oshaeci, "The Influence of Alkalies on the Strength Properties of Portland Cement," *Zement-Kalk-Gips*, **32**(2) 72-77 (1979).
- 28) F. W. Locher, "Setting and Early Strength of Cement," *ibid*, **26**(2) 53-62 (1973).
- 29) V. Johansen, "Influence of Alkalies on the Strength Development of Cements," *Eff. Alkalies Prop. Conc. Proc. Symp.*, 3rd, 81-97 (1976).
- 30) I. Tanaka and K. Mizukami, "Efflorescence on Gypsum Plaster," *Onoda Kenkyu Hokoku*, **31**(1) 18-26 (1979).
- 31) M. Nakahara and S. Aoki, "A Study on the Components of Efflorescence," *Rev. 16th Gen. Mtg. Japan*, **16**(19) 134-139 (1962).
- 32) E. K. Lim and B. C. Park, "Effect of SO₃ on Calcium silicate Formation (III)," *J. Korea Ceram. Soc.*, **21**(3) 221-230 (1984).
- 33) R. Bucchi, "Features on the Role of Minor Compounds in Cement Clinker-Part 2," *Word Cement Techn.*, **12**(6) 258-273 (1981).