

3CaO·SiO₂ 생성 반응과 미세조직에 미치는 K₂SO₄와 Na₂SO₄의 영향

정해문 · 한기성* · 최상홀

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 8월 25일 접수)

Effects of K₂SO₄ and Na₂SO₄ on 3CaO·SiO₂ Formation and its Microstructure

H.M. Cheong, K.S. Han* and S.H. Choi

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

*Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received August 25, 1993)

요 약

C₃S의 생성 반응과 미세조직에 미치는 K₂SO₄와 Na₂SO₄의 영향에 대하여 연구하였다. K₂SO₄는 SO₃ base 6.0 wt%까지 첨가하더라도 C₃S 생성 반응에 별 영향이 없었으나, Na₂SO₄는 첨가량이 1.0 wt%만 첨가하여도 C₃S 생성이 저하되었다. Na₂SO₄에 의한 C₃S 소성성 저하현상은 Na⁺와 SO₄²⁻가 C₂S를 안정화시켜 C₃S 생성 반응이 진행되지 못하기 때문으로 보인다. 또한, K₂SO₄는 다른 성분과 반응하지 않고 K₂SO₄ 자체로만, Na₂SO₄는 Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆, (Na_{0.8}Ca_{0.1})₂SO₄, Na₂SO₄로서 간극에 존재하고 있었다.

ABSTRACT

Effects of K₂SO₄ and Na₂SO₄ on C₃S formation and its microstructure were investigated. C₃S formation was not influenced by addition up to 6.0 wt% of K₂SO₄ as SO₃ base, however it was prevented by only 1.0 wt% of Na₂SO₄ addition. C₃S prevention by added Na₂SO₄ was the reason why C₂S stabilized by Na⁺ and SO₄²⁻ could not react to C₃S. Added K₂SO₄ appeared as K₂SO₄, however added Na₂SO₄ appeared as the form of Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆, (Na_{0.8}Ca_{0.1})₂SO₄ and Na₂SO₄ in interstitial phase.

1. 서 론

현대의 시멘트 산업에 있어 소성 기술의 발전, 에너지 절감에 대한 요구, 고품위 원료 사용의 제한, 환경적 제약 등으로 인하여 미량 성분에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다¹⁾. 실제로 시멘트 원료, 연료, 소성장치의 내화물 또는 다른 공장재료로부터 들어간, 혹은 일부러 첨가한 소량의 성분 들은 시멘트 클링커 생성 반응에 좋은 영향을 줄 수도 있지만, 때로는 소성성의 저하 등 클링커와 시멘트 품질에는 물론 시멘트 제조 공정에도 좋지 않은 영향을 주고 있다.

습식 공정에서 대부분 건식 공정으로, 또한 주연료원도 석탄으로 바뀌면서, alkali와 황산염도 그 양이 증가하고

있고, 이 alkali와 황산염의 제거는 경제적·기술적으로 힘든 문제로서 많은 난점을 갖고 있기 때문에, 이러한 성분을 많이 함유하여도 시멘트 품질에는 별 영향을 주지 않는다는가, 혹은 이들 성분이 함유된 클링커 화합물을 제조하는 방향으로의 연구가 진행되고 있다.

alkali와 sulfur의 함유 화합물은 클링커 내에 잔존함은 물론, kiln lining, preheater, kiln dust, flue gas, 저장 silo 등 시멘트 제조 전 공정에서 존재한다고 볼 수 있다²⁾. alkali와 sulfur는 함께 존재하면 우선적으로 중성염인 alkali sulfate를 생성하고 alkali가 존재하지 않는다면 SO₃는 CaSO₄로 생성되고 반응한다^{3,4)}. 더 높은 온도가 되면 alkali sulfate는 휘발하고, CaSO₄는 부분적으로 분해된다¹⁾. 즉 alkali sulfate의 최종적인 양은 total alkali와 sul-

fate와의 비에 의하여 결정된다. 이러한 alkali와 sulfur는 시멘트 kiln내에서 분해, 증발, 응축의 재순환 과정 등으로 복잡한 반응을 일으킨다²⁾.

필자 등은 용액이 존재하는 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (이하 C_3S 로 표기) 생성 반응에서 alkali가 존재하지 않을 때 SO_3 의 영향을 검토하였고³⁾, 과잉의 SO_3 가 소성성을 저하시키는 mechanism에 대하여 고찰한 바 있다⁴⁾. 본 연구에서는 액상이 존재할 때의 C_3S 생성 반응과 미세조직에 미치는 alkali sulfate의 영향을 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 선택하여 알아보았다.

2. 실험방법

2.1. 클링커의 제조

클링커 용액이 존재할 때 클링커 용액으로의 C_2S 와 CaO 의 확산반응에 의한 C_3S 생성에서의 영향을 검토하기 위하여 먼저 C_2S 와 클링커 용액을 제조하였다. C_2S 는 CaCO_3 와 SiO_2 를 mole비로 2 : 1로 하여 충분히 혼합한 다음, 1400°C 에서 3시간 소성하여 500°C 이하까지 서냉시켜 γ -type의 C_2S 를 제조하였다. Clinker melt는 공융점이 1338°C 인 4성분계 조성(CaO 54.8 wt%, Al_2O_3 22.7 wt%, Fe_2O_3 16.5 wt%, SiO_2 6.0 wt%)으로 하여 1450°C 에서 3시간 가열 용융하여 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다.

C_2S 와 CaCO_3 를 mole비로 1 : 1이 되게 하고, 이론적 C_3S 생성량의 25 wt%의 clinker melt를 혼합한 것을 기본조성으로 하고 여기에 alkali sulfate의 source로서 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 를 SO_3 base로 Table 1과 같이 조합하여 충분히 혼합한 다음 1000°C 에서 1시간 하소하고 800 kg/cm^2 의 압력으로 pellet를 만들어 1450°C 에서 30분간

소성한 후 공기 중에 급냉시켜 clinker를 얻었다.

2.2. 클링커의 분석

제조한 클링커에 대하여 KS L 5120의 방법으로 화학 분석(유리 CaO , SO_3 , alkali oxide)을 하였다 또한 XRD로 생성된 상을 분석하였다. XRD로 C_3S 의 정량분석을 위하여 표준 C_3S 를 제조하였는데 Takashima⁵⁾가 제시한 방법을 참고하여 제조하였다. 즉, 본 실험에서 SO_3 가 배제된 기본조성으로 1450°C 에서 30분간 소성한 클링커에 CaO 와 클링커 용액을 각각 20 wt%씩 첨가해서 1450°C 에서 3시간씩 2회에 걸쳐 소성하여 C_3S 를 모두 C_3S 로 전환시켰다. 이렇게 얻은 클링커에 대하여 SM(salicylic acid-methnol 용액) 처리하여 calcium silicate와 free CaO 를 모두 용출시키고 난 잔분을 측정해 본 결과 43.03 wt%였고, free CaO 는 13.08 wt%, Ig. loss는 1.227 wt%였다. 따라서 제조한 클링커에는 42.667 wt%의 C_3S 가 존재하고 있다고 할 수 있다. 이렇게 제조한 표준 C_3S 와 표준물질로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 100 : 20으로 혼합하여 XRD 분석을 한 후 보정식을 작성하여 C_3S 의 양을 정하였다.

클링커의 미세조직은 광학현미경으로 분석하였고, 클링커 광물에 alkali와 SO_3 의 고용량 측정은 EDS로 분석하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성반응에 미치는 영향

Fig. 1은 K_2SO_4 함량을 변화시켜가면서 1450°C 에서 30분간 소성했을 때의 XRD 결과로서, K_2SO_4 의 첨가량이 많아지더라도 C_3S 생성 반응에는 별 영향을 끼치지 않고

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials (wt%)

Sample Name	C_2S	CaO	Melt	$\text{K}_2\text{SO}_4[\text{SO}_3]$	$\text{Na}_2\text{SO}_4[\text{SO}_3]$
K-1	55.41	18.03	24.46	2.18[1.00]	
K-2	54.18	17.64	23.94	4.35[2.00]	
K-4	51.88	16.88	22.92	8.71[4.00]	
K-6	49.68	16.17	21.95	13.06[6.00]	
N-0.5	56.07	18.26	24.78		0.89[0.50]
N-1	55.58	18.10	24.56		1.78[1.00]
N-1.5	55.09	17.93	24.35		2.66[1.50]
N-2	54.60	17.77	24.13		3.55[2.00]
N-4	52.69	17.15	23.28		7.10[4.00]
N-6	50.83	16.54	22.46		10.65[6.00]

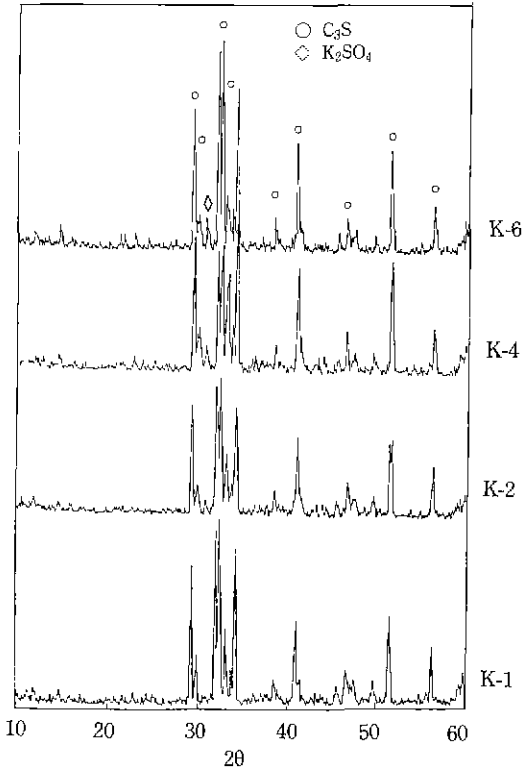


Fig. 1. XRD patterns of the clinkers with various amounts of K₂SO₄ sintered at 1450°C for 30 min.

있음을 볼 수 있으며, 다만 첨가량이 많아지면서 K₂SO₄의 peak가 보이고 있다.

Fig. 2는 Na₂SO₄를 첨가한 경우로서 첨가량이 1.0 wt% 이상부터 C₃S 생성량이 줄어들고, 2.0 wt% 이상에서 Na₂SO₄와 (Na_{0.9}Ca_{0.1})₂SO₄의 peak가 약간 보이고 있다.

이 두 시리즈에 대하여 XRD로 C₃S의 생성량을 분석한 결과가 Fig. 3에 나와 있다. K₂SO₄의 경우에는 그 첨가량이 증가하면서 약간씩 C₃S의 생성량이 줄어들긴 하지만, 이는 첨가된 K₂SO₄의 양이 증가하면서 그만큼의 생성된 C₃S의 양이 상대적으로 줄어들었기 때문으로 이를 고려하면 생성된 C₃S의 양은 변화가 없었다. 그러나 Na₂SO₄의 경우는 첨가량이 많아지면서 C₃S의 생성량이 현저히 줄어들어 4.0 wt% 첨가때부터는 C₃S가 생성되지 않고 있다.

Fig. 4와 5는 이들 클링커에 대한 화학 분석 결과이다. 먼저 free CaO의 경우 XRD 분석상에서의 마찬가지로 K₂SO₄를 첨가한 경우 그 첨가량이 증가하여도 free CaO 함량은 0.2 wt% 정도로 매우 적은 반면, Na₂SO₄의 경우 첨가량 1.0 wt% 이상부터 free CaO 함량이 5%를 넘었다.

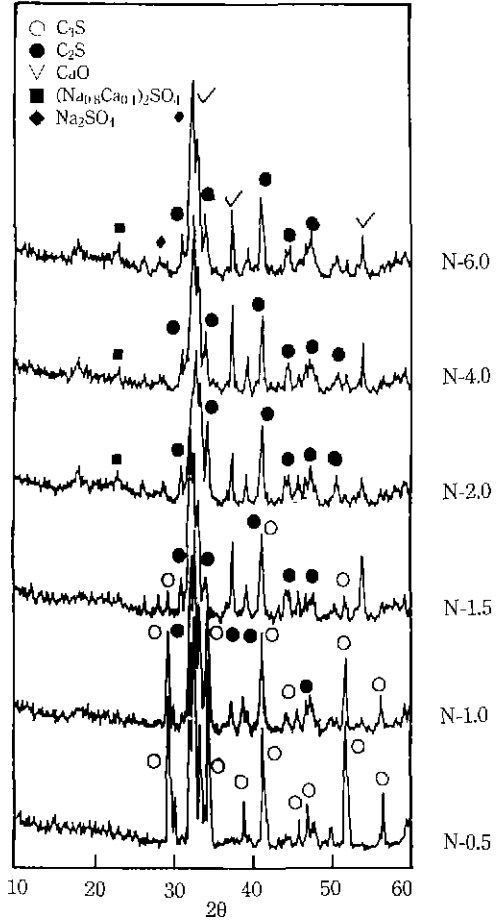


Fig. 2. XRD patterns of the clinkers with various amounts of Na₂SO₄ sintered at 1450°C for 30 min

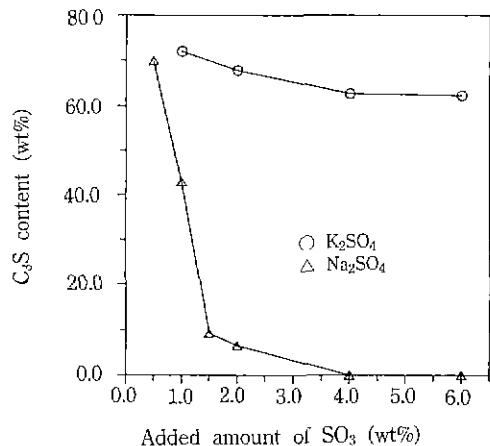


Fig. 3. C₃S content vs. added amount of SO₃ for the clinkers sintered at 1450°C for 30 min.

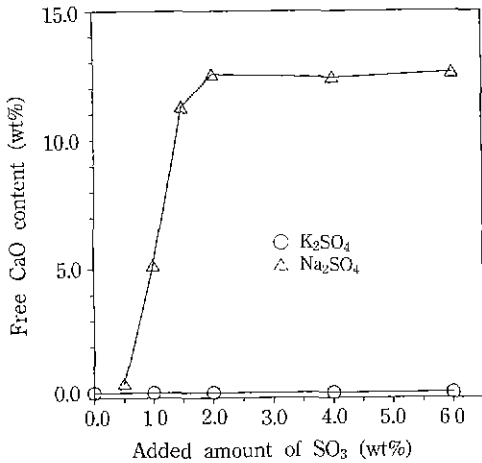


Fig. 4. Free CaO vs. added amount of SO₃ for the clinkers sintered at 1450°C for 30 min.

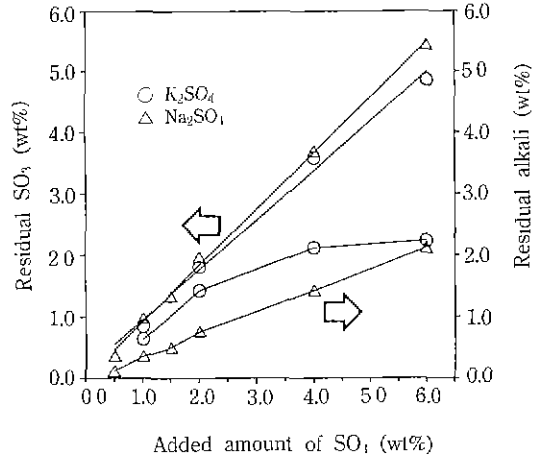
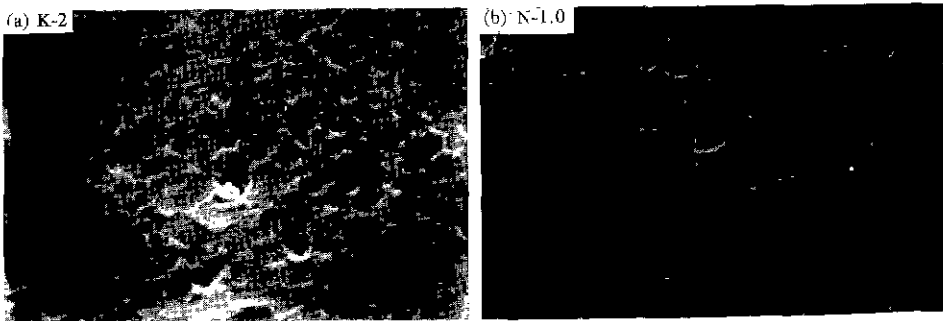


Fig. 5. Residual SO₃ and alkalis vs. added amount of SO₃ for the clinkers sintered at 1450°C for 30 min.



sample name	point number	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
K-2	1	71.45	22.14	1.45	2.19	1.64	1.14	
	2	54.64	4.60	23.25	14.99	1.7	0.84	
N-1	1	67.75	21.50	5.30	3.87	0.46		1.11
	2	72.20	22.67	2.16	1.38	0.55		1.03
	3	64.35	25.86	3.25	2.21	2.13		2.20
	4	63.42	25.94	3.75	2.42	2.76		1.72
	5	51.89	3.99	24.44	16.76	0.57		2.34

Fig. 6. SEM micrographs & EDS analysis of K-2 and N-1 clinkers sintered at 1450°C for 30 min.

잔존 SO₃는 두 경우 모두 첨가한 양에 대한 잔존률이 70~95%였고, 또한 alkali oxide의 경우 50%~70% 정도 잔존하고 있었다. 화학양론적으로 계산해보면 alkali sulfate로서 보다 sulfate가 더 과잉으로 클링커에 잔존하고 있음을 알 수 있다. 또한 K₂O의 휘발량이 Na₂O보다 더 많은데 이는 고온에서의 K₂SO₄의 증기압이 Na₂SO₄보다

더 크기 때문으로 보인다⁹⁾

3.2. alkali sulfate의 존재 상태

클링커 각성분에 대한 alkali와 sulfate의 고용량을 EDS로 분석한 결과가 Fig. 6에 나타나 있다. C₃S보다 C₂S와 잔극상에 더 많은 alkali와 SO₃가 고용되어 있었고,

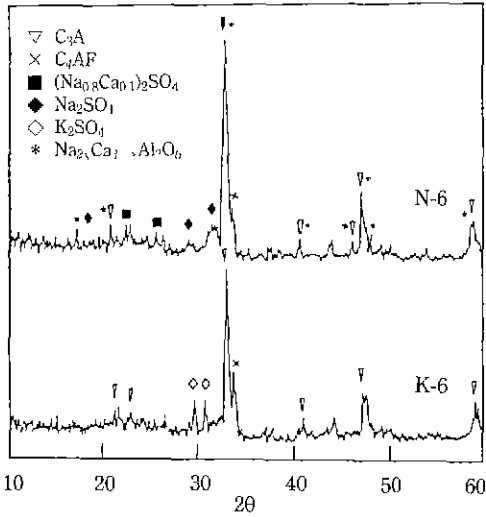


Fig. 7. XRD patterns of the clinkers with K₂SO₄ and Na₂SO₄ after SM treatment.

Na₂O의 경우 간극상에 많은 양 고용되어 있었다. 또한 존재 상태를 알아보기 위하여 각각 SO, base 6.0 wt% 첨가한 클링커에 대하여 SM(salicylic acid-methanol 용

액) 처리해 calcium silicate와 CaO 성분을 용출시키고 간극상만 남게 한 후 XRD 분석을 한 결과가 Fig. 7에 나와 있다. 시멘트 클링커 간극상인 C₃A와 C₄AF 외에 K₂SO₄의 경우 다른 성분과 화합물을 만들지 않고 K₂SO₄로만 존재하고 있는데 반해 Na₂SO₄의 경우에는 Na₂SO₄와 (Na_{0.8}Ca_{0.1})₂SO₄, Na_{2x}Ca_{3-x}Al₂O₆의 형태로 존재하고 있었다.

3.3. 미세조직에 미치는 영향

K₂SO₄를 첨가하고 1450°C에서 30분 소성한 클링커에 대한 광학현미경 관찰 사진을 Fig. 8에 나타냈다. 첨가량이 증가하여도 그 미세조직에는 변화가 없었다. 즉 각주상의 C₃S 결정은 15~20 μm로 그 크기나 외형에 별 차이를 보이지 않았고, 간극물질에도 전형적인 aluminate와 ferrite의 모습을 볼 수 있다.

Fig. 9에는 Na₂SO₄ 첨가의 경우를 나타냈는데, 0.5 wt% 첨가 때에는 20 μm 정도의 C₃S가 고르게 분포되어 있는 반면, 1.0 wt%에서는 40~60 μm 정도로 C₃S가 성장한 반면, C₃S의 수는 줄어들고 C₂S가 많이 보이고 있다. 1.5 wt%와 2.0 wt% 첨가 때 80~160 μm로 거대하게 성장한 C₃S가 소성물 표면쪽에서 관찰되고 있다. 이는 표

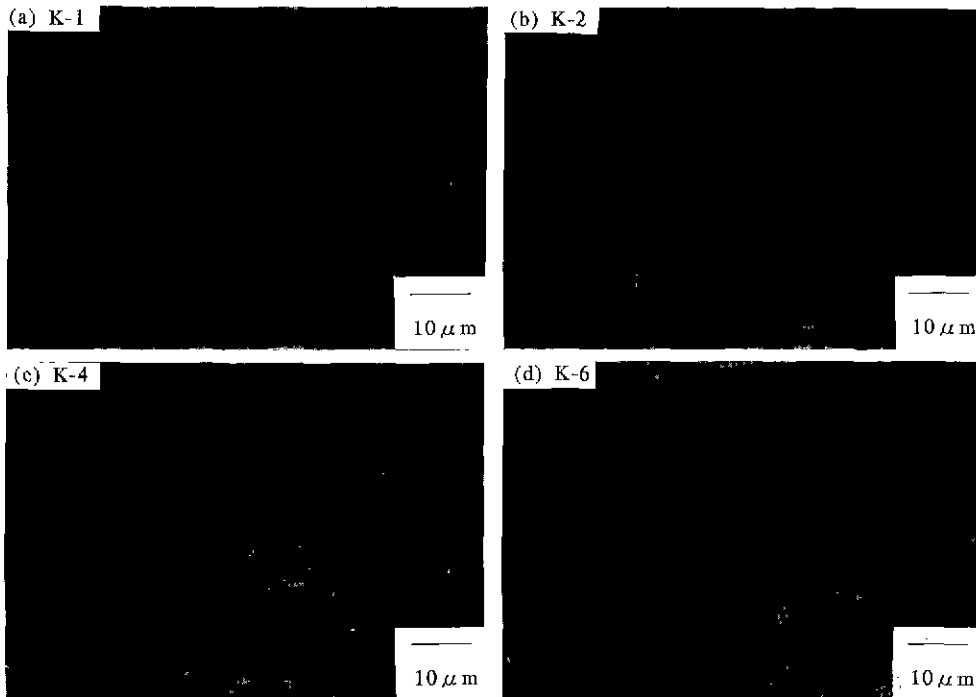


Fig. 8. Optical micrographs of the clinkers with various amounts of K₂SO₄ sintered at 1450°C for 30 min.

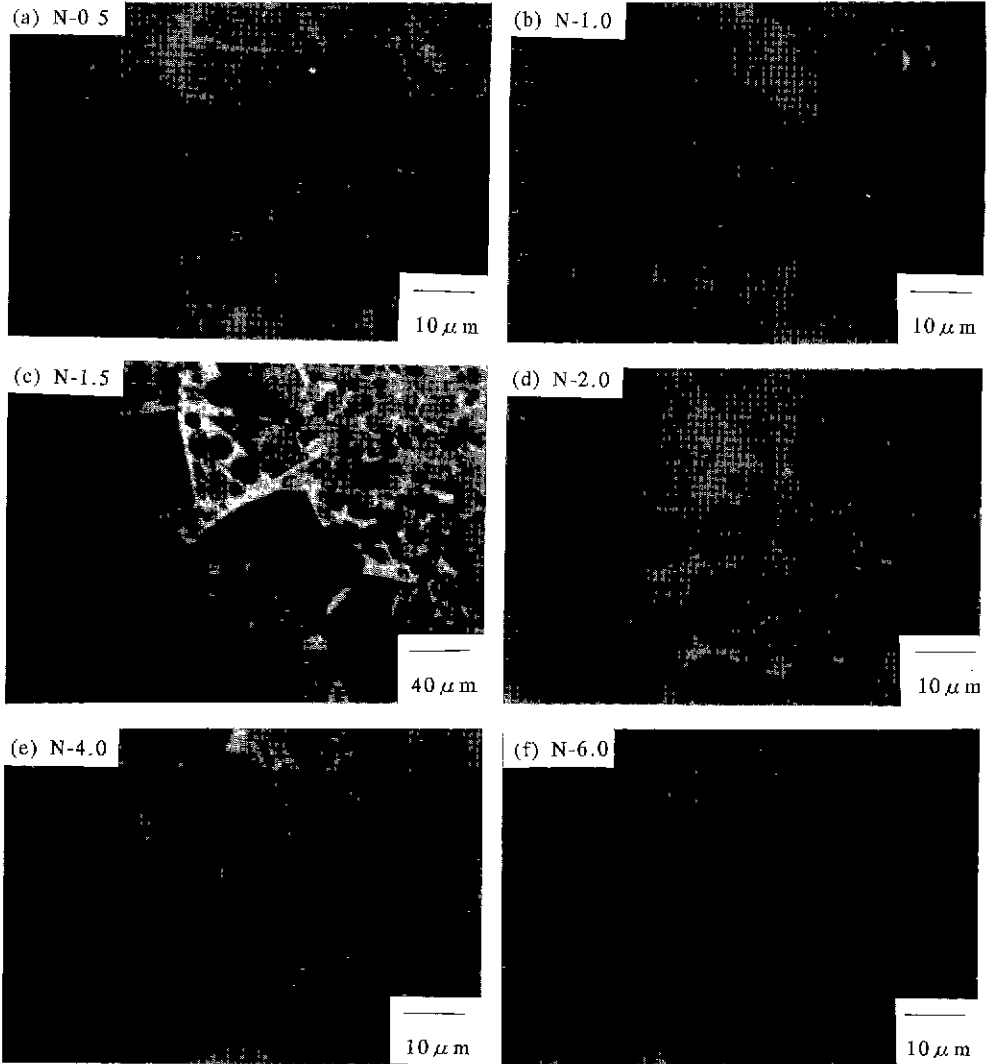


Fig. 9. Optical micrographs of the clinkers with various amounts of Na_2SO_4 sintered at 1450°C for 30 min.

면쪽에서 Na_2SO_4 의 휘발이 더 많기 때문으로 보인다⁶⁾. 4.0 wt% 이상에서는 C_3S 는 관찰되지 않았으며, 생성된 C_2S 는 lamellae 조직을 갖고 있는 것을 볼 수 있고 Na_2SO_4 가 첨가되면서 서로 합쳐진 듯한 불규칙한 amoeba 모양을 하고 있었다.

두 시리즈 모두 첨가량이 증가하여도 aluminat과 ferrite의 간극상의 변화가 보이지 않고, 다만 Na_2SO_4 4 wt% 이상 첨가시 prismatic C_3A 가 보이고 있다. 또 첨가량이 많아짐에 따라 기공의 크기와 수도 많아지는 경향을 볼 수 있다. Bucchi⁷⁾는 K_2O 나 Na_2O 와 같은 alkali oxide는 클링커 용액의 점도를 증가시키고, SO_3 는 점도를 감소

시키는데 K_2SO_4 와 Na_2SO_4 와 같은 alkali sulfate는 SO_3 에 의한 점도 감소효과가 더 크므로 alkali oxide의 점도증가를 보상하고도 클링커 용액의 점도는 감소된다고 하였다. 따라서 고립 기공이 많아지는 것은 클링커 용액의 점도와는 상관이 없고 alkali sulfate의 휘발 때문이라고 보여진다. Na_2SO_4 와 K_2SO_4 는 용점이 각각 887°C , 1066°C 로 클링커 액상이 1250°C 이상의 온도에서 용액을 형성하는데 비해 훨씬 낮은 온도에서 액상을 형성하고, alkali sulfate는 고온에서 alkali oxide와 SO_3 로 분해되기 보다는 alkali sulfate 상태로 휘발하는 경우가 대부분이다. 본 실험에서 alkali sulfate는 클링커 액상과 반응하지

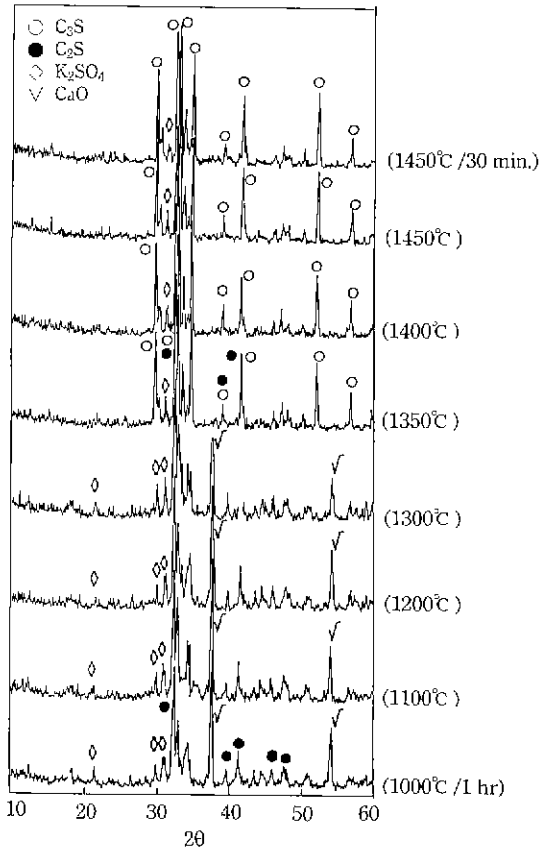


Fig. 10. XRD patterns of the clinkers with 6% K₂SO₄ sintered at various temperatures.

알고 따로 존재하고 있었으며, 4.0 wt% 이상 첨가한 경우 sulfate가 소성후 소성물 바깥쪽과 Pt 도가니 내벽에 응축되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 클링커 내에서 고립되어 있던 alkali sulfate는 낮은 온도에서 액상을 형성하고 고온에서 휘발하여 기공내에서 존재하다가 냉각되면서 응축되고, 외부로 열린 기공 상태에 존재하던 alkali sulfate는 소성물 외부로 휘발하여 기상 상태로 존재하다가 냉각되면서 Pt 도가니 벽과 소성물 표면에 응축된다고 보여진다. 그리고 K₂SO₄보다 Na₂SO₄의 경우의 기공이 더 크게 분산되어 있는 것을 볼 수 있는데 이는 Na₂SO₄의 밀도가 3.0 g/cm³로 클링커 용액의 밀도 3.02 g/cm³와 유사한 반면, K₂SO₄의 밀도는 2.8 g/cm³이기 때문에 상분리의 영향이 더 크기 때문으로 보여진다.

3.4. Na₂SO₄ 첨가시 소성성 저하에 대한 고찰

K₂SO₄는 첨가량이 많아도 C₃S 생성 반응에 별 영향을

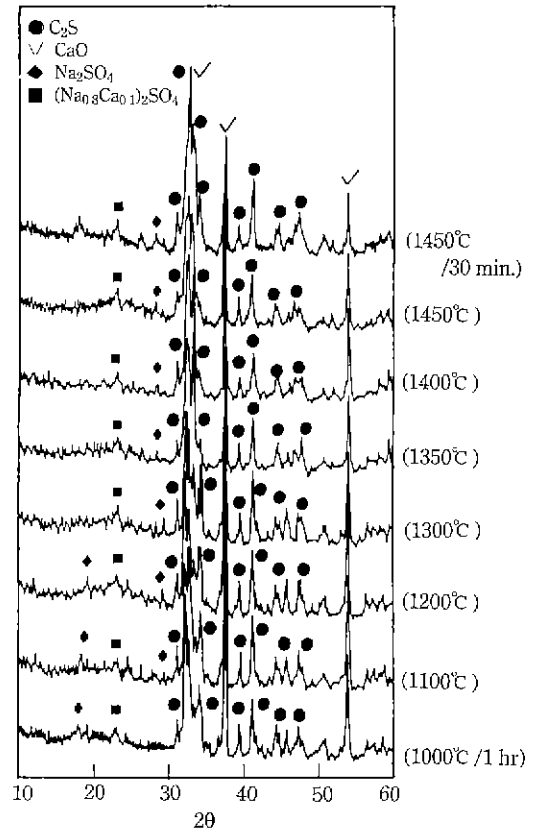


Fig. 11. XRD patterns of the clinkers with 6% Na₂SO₄ sintered at various temperatures.

키치지 않은 반면, Na₂SO₄의 경우에는 1.0 wt%만 첨가해도 현저히 소성성이 저하되었다. 따라서 각각 본 실험에서 가장 과량이었던 6.0 wt% 첨가했을 경우에 대하여, 하소 후 1450°C 까지 온도를 올리면서 중간과정인 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450°C 가 되자마자 로내에서 꺼내어 급냉시켜, 1450°C 까지 온도가 올라가면서 어떻게 반응이 진행되는가를 확인하여 보았다.

Fig 10이 K₂SO₄ 경우의 XRD 결과로서 1300°C 까지 출발물질인 C₂S, CaO, K₂SO₄만이 보이고 있다가, 1350°C 부터 CaO와 C₂S가 보이지 않고 C₃S와 K₂SO₄만이 보이고 있다. 즉, K₂SO₄는 다른 성분과 반응하지 않고 클링커 용액과는 섞이지 않고 존재하므로, C₂S와 CaO가 클링커 용액으로 용해되어 C₃S로 석출되는데 별 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Na₂SO₄를 첨가했을 경우의 XRD 결과가 Fig. 11에 나와 있다. 이 경우 1450°C 까지도 C₂S와 CaO가 남아있는 것으로 보아 1450°C 까지 승온하여도 C₃S 생성 반응이

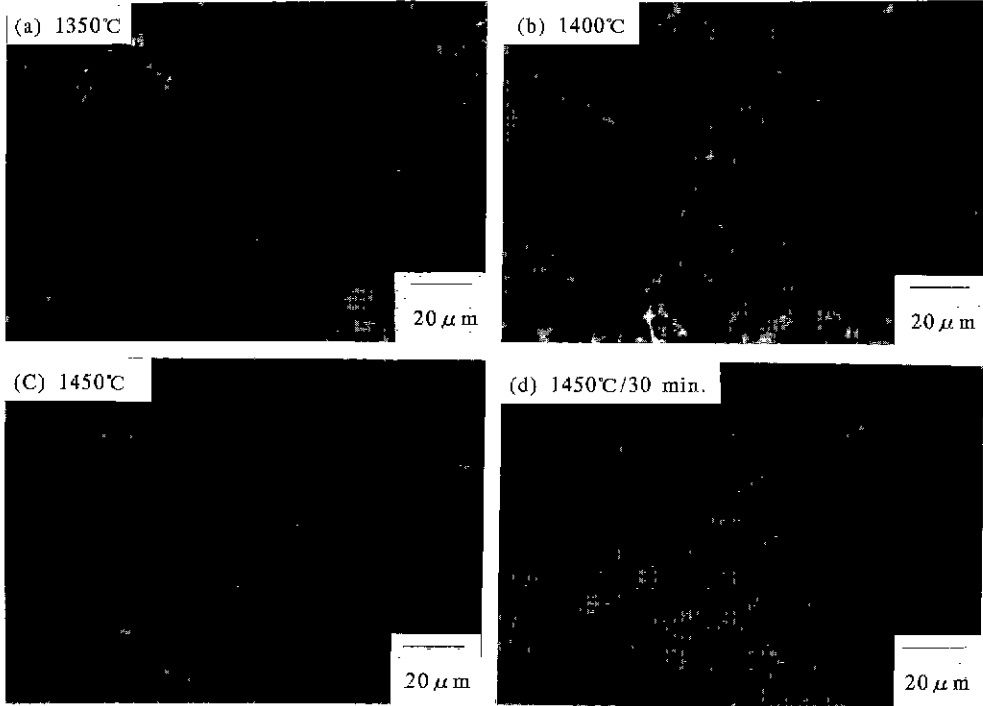
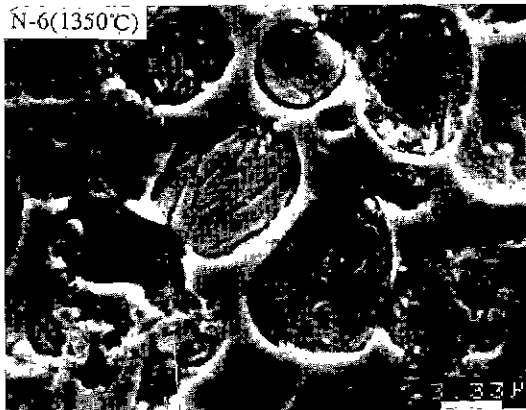


Fig. 12. Optical micrographs of the clinkers with 6% Na_2SO_4 sintered at various temperature.



CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O
56.38	26.60	4.89	3.55	5.80	3.77

Fig. 13. SEM micrographs and EDS analysis of the clinkers with 6% Na_2SO_4 sintered at 1350°C.

이루어지지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 12는 이들에 대한 광학현미경 사진이다. 1350°C 이하의 온도에서는 용액이 많이 생성 안돼 시편을 연마할 수 없었다. XRD 결과와

마찬가지로 C_2S 의 결정이 많이 보이고 있고, 온도가 올라가면서 lamellae 조직을 갖고 있는 C_2SO_3 의 결정이 성장해 있음을 볼 수 있다. Fig. 13은 1350°C의 C_2S 결정에 대하여 Na와 S의 고용여부를 보기위하여 EDS 분석한 결과이다. Na와 S가 각각 3.77과 5.80 wt%로 많은 양이 고용되어 있었다.

C_3S 는 시멘트 kiln내에서 클링커 용액의 존재하에 고상 반응으로 생성된다고 알려져 있다. 즉, 저온에서 생성된 C_2S 와 CaO가 클링커 용액으로 용해되어 확산 반응에 의하여 C_3S 를 생성하고 파포화되어 석출한다¹⁰⁾. 따라서 C_3S 생성 반응에 영향을 주는 인자로는 많은 요인이 있지만 그 중에서 액상의 생성 온도, 액상의 양, 액상의 물리적 성질(표면 장력, 점도, 액상중 클링커 성분의 용해도, 확산 속도 등) 등도 중요한 인자로서 미량 성분이 존재하면, 이러한 인자 들을 변화시키므로 C_3S 생성 반응에 영향을 끼치게 된다¹¹⁾. 지금까지의 연구 결과로 보아서는 Na_2SO_4 가 존재하면 액상의 생성온도가 낮아지고 액상의 양이 증가하며, 표면 장력과 점도가 저해된다고 알려져 있어 C_3S 의 생성 반응에 좋은 영향을 끼칠 것이라고 예상되지만, 실제로는 본 실험에서와 마찬가지로 소성성이 떨어졌다는 연구 결과들이 있으나¹²⁾, 그

이유에 대해서는 규명이 되지 못하고 있다.

Na₂SO₄에 의한 소성성 저하현상은 본 실험결과 클링커 액상의 성질의 변화에 의한 것보다는 지금까지의 결과에서 보이듯이, Na₂SO₄ 함유 화합물들은 간극에 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고, 1450°C 까지 C₂S와 CaO의 반응이 이루어지지 않았으며, 또한 용액 생성 초기인 1350°C 에서 C₂S에 Na와 S가 많은 양 고용되어 있는 것으로 보아, Na⁺와 SO₄²⁻가 C₂S의 Ca²⁺와 SiO₄⁴⁻에 치환 고용되어 C₂S를 안정화시켜 C₃S 생성 반응이 진행되지 못하는 것이라 생각된다.

4. 결 론

클링커 용액이 존재하는 C₃S 생성 반응에 미치는 K₂SO₄와 Na₂SO₄의 영향은 다음과 같다.

1. 1450°C 에서 30분간 소성하였을 때, K₂SO₄는 SO₃ base 6.0 wt%까지 첨가하더라도 C₃S 생성 반응에 별 영향이 없었으나, Na₂SO₄는 첨가량이 10 wt%만 첨가하여도 C₃S 생성이 저하되었다.

2. K₂SO₄는 다른 성분과 반응하지 않고 K₂SO₄ 자체로만, Na₂SO₄는 Na₂SO₄, (Na_{0.8}Ca_{0.1})₂SO₄, Na_{2x}Ca_{3-3x}Al₂O₆로서 존재하고, 이들 화합물은 모두 간극에 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고 있었다.

3. Na₂SO₄로 인한 C₃S 소성성 저하현상은 Na⁺와 SO₄²⁻가 C₂S를 안정화시켜 C₃S 생성 반응이 진행되지 못하기 때문으로 보인다.

REFERENCES

1. I. Jawed and J. Scalny, "Alkalies in Cement-A Review I. Forms of Alkalies and Their Effect on Clinker Formation," *Cement and Concrete Research*, 7, 719-730 (1977).
2. I. Worning and V. Johansen, "Alkalies in Cement and Cement Manufacture," Proceedings in 6th Inter Conf. Alkalies in Concrete, 41-52, Copenhagen (1983).
3. T.F. Newkirk, "Effect of SO₃ on Alkali Compounds of Portland Cement Clinker," *J. Res. N.B.S.*, 47(5), 349-356 (1951).
4. R.H. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement," p.129, Reinhold Publishing Co. (1955).
5. F.P. Glasser, "The Sulfur Cycle in Cement Kiln," Review of the 34th General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 20-24, The Cement Association of Japan (1980).
6. H.M. Cheong, K.S. Han and S.H. Choi, "Effect of Sulfate on the Reaction 3CaO·SiO₂ Formation in Presence of Clinker Melt and Its Appearance on Clinker," *J. Korean Ceramic Society*, 30(1), 7-16 (1993).
7. H.M. Cheong, K.S. Han and S.H. Choi, "The Mechanism of 3CaO·SiO₂ Prevention in Presence of Excess SO₃," *J. Korean Ceramic Society*, 30(7), 527-534 (1993).
8. S. Takashima and M. Kato, "Preparation of Standard Ahte," Review of the 15th General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 19-23, The Cement Association of Japan (1961).
9. R. Bucchi, "Features on the Role of Minor Compounds in Cement Clinker-Part 2," *World Cement Technology*, 12(6), 258-273 (1980).
10. R. Kondo and S.H. Choi, "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., Vol. 1, 163-171, Tokyo (1968).
11. Y.M. Butt and V.V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," 6th Inter. Cong. Chem. Cem., 3, Moscow (1974).
12. H. Kramer and H. zur Strassen, "Phase Equilibria and Constitution of Portland Cement Clinker-Discussion," Proc. 4th Inter. Symp. Chem. Cem., Vol. 1, 32-33, Washington (1960).