

Studies of Sulphate in Portland Cement Clinker

(Cement Technology 1971. 9)

W. Gutt
M. A. Smith

吳 熙 鉀 譯
<雙龍洋灰東海工場品質管理室參事>

I. Abstract

1) electron-microprobe 를 응용하여 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계에서 生成한 C_2S , C_3S 에 存在하는 sulfate 의 solid, solution 을 定量的으로 구할 수 있었으며 이 결과로 C_2S 에 Al_2O_3 , SO_3 등이 solid soln 등으로 침적되고 이들이 C_3S 의 生成을 억제한다는 mechanism 이 확인되었다.

2) phase equilibrium (相平衡) 에 의하면 Na_2SO_4 , K_2SO_4 는 mineralizer 로서 作用하며 C_3S 의 生成을 돕는다. 그러나 K_2SO_4 와 Al_2SO_3 가 結合狀態로 存在할 경우는 1,400°C 에서 광범위한 liquid 를 生成하며 quenching 하면 glass 質과 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 만이 얻어지고 C_3S 는 生成되지 않는다. 또 이를 1,250°C 까지 서냉하면 C_2S 와 Ca, K, Al, S, 등을 함유한 새로운 物質이 生成된다.

3) $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계에서 C_3S 의 生成에 미치는 Na_2SO_4 , K_2SO_4 의 영향을 실험실적으로 검토한 結果 complex interaction 이 확인되었으며 Na_2SO_4 는 어떤 경우에는 mineralizing effect 를 상실한다는 재미 있는 사실이 발견되었다.

II. 技術的 연역

1) clinker 중 sulphate level 의 上昇은 폐 dust 의 이용과 oil 중 S 함량에 기인한다는 사실

은 널리 알려졌다.

2) clinker 중 SO_3 상승은 規格에 設定한 限界內에서 석고 첨가량이 제한을 받으며 이로 인하여 setting 및 optimum strength 를 위한 석고 control 에 제한을 준다.

3) 그러나 그간 연구 결과에 의하면 high SO_3 clinker 로부터 야기되는 技術的 問題點으로서 水和에 대한 영향과 석고 첨가량 등에만 국한되지 않았으며 sulphate 영향도 세심히 관찰되어야 한다. 즉 high SO_3 와 alkali level 에 의해 kiln 內의 내구성은 주목할 만하며 특히 大型 kiln 에서는 더욱 그렇다.

4) Gutt 와 Smith 는 cement 제조에 있어서 CaSO_4 의 기능에 관하여 檢討하였으며 $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaSO}_4$, $3\text{CA}\cdot\text{CaSO}_4$ 등 복염에 관해서도 연구하였다. 그 결과 MgO alkali 가 存在하지 않는 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계에서는 Al_2O_3 와 SO_3 가 結合하면 C_3S 의 生成을 억제하며 $\text{Al}_2\text{SO}_3-\text{SO}_3$ 를 함유한 (solid soln) C_2S 가 우선적으로 生成된다. 그러나 MgO 가 存在할 경우에는 이러한 성질을 억제한다(이 점에서는 MgO 가 이로운 점이다).

5) 4) 에서 Al 대신 Fe 가 존재할 경우에는 그러한 현상은 나타나지 않는다.

6) Pollitt, Brown 은 최근 portland cement clinker 에서 alkali 의 distribution 에 관한 광범한 실험을 하였으며 Na_2O , K_2O 와 SO_3 간의 distribution, Na_2O , K_2O 와 Al_2O_3 , SiO_2 간의 distribution 에 관하여 상세히 檢討했다.

Composition of mixes C_3S - $CaSO_4$ with alkalis added as oxalates

<表-1>

Mix number	Theoretical composition (percentage weight)								After ignition-analysis results					Results of examination by X-ray ana. Phase identified and intensity of pattern vs=very strong s=strong; m=medium w=weak; vw=very weak
	C_3S	SO_3	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO in $CaSO_4$	SO_3	K_2O	Na_2O	F. CaO		
37	98		2.00					5.74	0.25			nd	s; $-C_2S$; $Ca(OH)_2$	
21	83.98	8.20	2.07				5.74	6.06	2.08			2.69	s; triclinic C_3S ; vw: CaO ; $CaSO_4$; C_2KS_3	
23	81.91	8.20	2.07	2.07			5.74	6.51	1.96			15.32	s; $-C_2S$; CaO ; w: triclinic C_3S ; vw: $CaSO_4$	
30	79.84	8.20	2.07	2.07	2.07		5.74	6.32	2.08			0.73	s; monoclinic C_2S ; vw: CaO ; $CaSO_4$; C_2KS_3	
26	81.91	8.20	2.07		2.07		5.74	2.38	0.26			2.00	s; monoclinic C_2S ; vw: CaO ; $CaSO_4$; C_2KS_3	
34	79.84	8.20	2.07		2.07		5.74	6.96	1.90			1.43	s; monoclinic C_2S ; vw: CaO ; C_2KS_3 ; $CaSO_4$	
38	98			2.00						0.54		14.23	m; triclinic C_3S ; CaO ; C_2S	
22	83.98	8.20		2.07			5.74	7.04		1.76		1.60	s; triclinic C_3S ; vw: CaO ; $CaSO_4$	
24	81.91	8.20		2.07	2.07		5.74	6.99		1.83		18.61	s; $-C_3S$; CaO ; vw: $CaSO_4$; Trace; $NaSO_4$	
31	79.84	8.20		2.07	2.07		5.74	7.15		1.83		3.65	s; monoclinic C_3S ; vw: $-C_3S$; $CaSO_4$; CaO	
27	81.91	8.20		2.07	2.07			7.25		1.72		4.74	s; monoclinic C_3S ; vw: $CaSO_4$; CaO	
35	79.84	8.20		2.07	2.07			7.17		1.80		1.92	s; monoclinic C_3S ; vw: $CaSO_4$; CaO	
25	81.91	8.20	1.04	1.04	2.07		5.74	2.38	0.26	0.70		20.10	s; C_2S ; CaO ; vw: $CaSO_4$	
32	79.84	8.20	1.04	1.04	2.07		5.74	1.93	0.64	0.71		2.00	s; monoclinic C_3S ; vw: $-C_3S$; $CaSO_4$; CaO	
28	81.91	8.20	1.04	1.04	2.07		5.74	7.04	1.06	0.99		1.55	s; monoclinic C_3S ; vw: CaO ; $CaSO_4$; C_2KS_3	
36	79.84	8.20	1.04	1.04	2.07		5.74	7.30	1.06	1.00		1.99	s; monoclinic C_2S ; vw: CaO ; $CaSO_4$; C_2KS_3	
29	81.91	8.20			2.07		5.74	4.81				2.00	vs; monoclinic C_3S ; vw: $CaSO_4$; CaO	
33	81.91	8.20			2.07		5.74	5.88				0.91	s; monoclinic C_2S only	
15	81.00	10.00			2.00		7.00	8.64				3.0	s; triclinic C_3S ; $CaSO_4$; w: CaO . Trace $-C$	
16	81.00	10.00			2.00		7.00	8.45				13.5	s; $-C_2S$; $CaSO_4$; CaO ; w: triclinic C_3S	
repeat 17	81.00	10.00			2.00		7.00	8.49				14.6	s; $-C_2S$; CaO ; w: $CaSO_4$	
16, 15 20	81.00	10.00			2.00		7.00	8.11				2.8	s; triclinic C_3S ; $CaSO_4$; vw: CaO ; C_2S	

Notes: 1) $C_2KS_3=2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$, nd =not determined.

2) The polymorphic form of C_3S was determined by visual assessment of the pattern. Measurement of the widths of selected lines is necessary for the indisputable identification of monoclinic or trigonal C_3S .

3) The compound $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ is stable to only $1,011^\circ C$ in the system $CaSO_4 - K_2SO_4$, and it must therefore be concluded that it formed during the cooling of the preparations.

4) The results referring to mixes 15, 17, 20 and 29 are taken from Gutt and Smith (1).

Compositions of mixes in C_3S - R_2SO_4 series

<表-2>

Mix number	Theoretical composition					Ignited composition (results of analysis)					Results of examination by X-ray analysis vs=very strong s=strong m=medium w=weak vw=very weak vvw=
	Sulphate	C_3S	K_2O	Na_2O	SO_3	Al_2O_3	SO_3	K_2O	Na_2O	F. CaO	
46	3.69 K_2SO_4	96.30	2.00		1.69		0.85	0.33		15.3	s; triclinic C_3S m; $-C_2S$; CaO
56	9.24 "	90.75	5.00		4.24		3.82	3.65		1.9	s; triclinic C_3S vw; K_2SO_4 Trace; CaO
57	18.49 "	81.50	10.00		8.49		8.16	9.20		1.0	s; triclinic C_3S w; K_2SO_4
53	3.69 "	94.30	2.00		1.69	2.00	2.22	1.40		4.4	s; monoclinic C_3S w; $-C_2S$; CaO vw; C_2KS_3
59 B	9.24 "	88.93	5.00		4.24	2.00	2.94	3.40		nd	m; $-C_2S$; CaO vw; K_2SO_4 (poor diffuse pat.)
C							2.00	2.25		nil	m; $-C_2S$ only
D							1.64	1.85		nil	m; $-C_2S$; $-C_2S$ w; unidentified phase 'J'
60 B	18.49 K_2SO_4	79.87	10.00		8.49	2.00	4.11	4.60		nd	s; $-C_2S$ w; K_2SO_4 w; unidentified phase 'J'
C							5.75	6.40		nd	m; $-C_2S$ vw; K_2SO_4
D							3.04	3.40		nil	s; $-C_2S$ w; unidentified phase 'J'
E							2.36	3.50		nil	m; $-C_2S$ w; K_2SO_4
47	4.58 Na_2SO_4	95.42		2.00	2.58		1.89		1.73	18.8	vs; $-C_2S$ s; CaO. Possible trace; C_3S
62	11.45 "	88.55		5.00	6.45		5.86		3.45	3.5	s; triclinic C_3S m; $-C_2S$ vw; Na_2SO_4 ; CaO
63	22.92 "	77.08		10.00	12.92		11.87		8.00	0.6	s; triclinic C_3S w; Na_2SO_4
54	4.58 "	93.42		2.00	2.58	2.00	2.31		2.23	15.3	s; $-C_2S$; CaO m; monoclinic C_3S .
64	11.45 "	86.50		5.00	6.45	2.00	4.68		3.85	3.2	s; monoclinic C_3S vw; CaO. Possible trace
65	22.92 "	75.08		10.00	12.92	2.00	11.85		8.00	0.3	s; monoclinic C_3S vw; CaO vw; Na_2SO_4 ; $-C_2S$. Possible trace; a' $-C_2S$
48	27.88 C_2KS_3	72.11	5.88		15.00		7.40	5.90		3.2	s; C_2KS_3 m; triclinic C_3S trace; $-C_2S$
58	55.77 "	44.22	11.71		30.00		23.06	12.21		0.8	s; C_2KS_3 w; triclinic C_3S
55	27.88 "	70.11	5.88		15.00	2.00	12.10	5.50		8.0	s; $-C_2S$; CaO; C_2KS_3 vw; monoclinic C_3S
61 B	55.77 "	42.22	11.71		30.00	2.00	23.04	9.85		nd	m; C_2KS_3 ; C_4A_3S w; $-CS$. Trace; K_2SO_4
C							21.82	10.19		nil	m; C_2KS_3 ; C_4A_3S w; $-CS$. Trace; K_2SO_4

Notes: 1) $C_2KS_3=2CaSO_4, K_2SO_4, C_4A_3S=3CaSO_4$, nd=not determined

2) No attempt was made to distinguish between the a'-H and a'-L forms of C_2S .

3) Samples 59B, C and D had the same initial composition but received different heat treatments. Samples 60B, C, D and E and samples 61B and C are similarly related to one another.

7) Scholze 와 Hildebrandt 는 Silicosulphate, Aluminosulphate 에 관하여 상세히 檢討하였다.

8) 최근의 연구 과제는 Gutt 와 Smith 가 주장한 것처럼 alkali 가 alite 生成을 억제하는 $Al_2O_3 \cdot SO_3$ 의 生成을 변경시키는지의 여부를 알아내는 것이다.

III. 실험 목적

이 실험은 $CaSO_4$ 의 상태로서 SO_3 가 excess 로 존재할 경우 alkali 의 영향과 $R_2 \cdot SO_4$ 상태로 첨가한 alkali 의 영향을 檢討하기 위함이며 다음 3 가지 항목으로 분류하였다.

1) SO_3 가 excess 로 存在하고 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO 함량이 여러가지로 변할 경우 C_3S 生成에 미치는 K_2O , Na_2O 의 영향

2) C_3S 成分을 Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $CaSO_4$, Al_2O_3 와 각각 단독으로 混合하여 heating 하였을 때 영향

3) raw mix 에 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaSO_4$ 를 각각 또 混合 첨가하여 clinker 를 제조할 때 영향

IV. 시료 준비

- 1) $CaCO_3$ (99.9%)
- 2) quartz (99.9%)
- 3) alumina (99.9%)
- 4) MgO (99.0%)
- 5) Fe_2O_3 (GR)
- 6) Na_2SO_4
- 7) K_2SO_4
- 8) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

9) Potassium Oxalate

10) Sodium Oxalate

上記 試料를 <表-1> 과 같이 mixing 하여 실험 시료로 하였다.

V. 성구 및 Burning

- 1) raw mix 를 $500^\circ C$ 에서 30 분간 dehydrate
- 2) $1,000^\circ C$ 에서 1 시간 30 분간 decarbonate
- 3) 25m/m dia 로 pellet 를 만든다 (compress)
- 4) pellets 를 $1,400^\circ C$ 에서 90 분간 burning
- 5) 100 mesh 통과토록 분쇄하여 re-pellet
- 6) $1,400^\circ C$ 에서 60 분간 再 burning 하여 air quenched
- 7) No. 59, 60 은 cooling 의 영향을 檢討하기 위하여 냉각 조절법 시험을 병행하였다.

VI. 실험 결과

raw mix 成分 및 실험 결과는 <表-1>, <表-2>, <表-4> 와 같으며 <表-1> 은 C_3S 가 $CaSO_4$, Al_2O_3 , MgO 등과 혼합 상태에서 K_2O , Na_2O 상태로 각각 2.07%, 1.04% 의 alkali 를 첨가한 실험이다 (실험 목적 1).

<表-2> 는 alkali source 를 R_2SO_4 상태로 양을 변화시키면서 첨가했다 (실험 목적 2).

<表-3> 은 소성 및 pellet 상태를 관찰한 결과이다.

<表-6> 은 basic clinker 로서 Gutt. Smith 가 실험한 성분과 같으며 SO_3 는 첨가하지 않았다.

<表-3>

소성 조건 및 소성 pellets 의 상태

Mix Number	state of pellets	소 성 조 건
46	1 차 소성 후 → Dust 화 2 차 소성 후 → 하얀 분말로 변화 없음	1 차 소성 : $1,400^\circ C$ 에서 1 시간 2 차 소성 : 분쇄 후 $1,400^\circ C$ 에서 90 분
56	1 차 소성 후 → 부분적으로 Dust 화 2 차 소성 후 → 매우 부드러운 흰색 분말	No. 46 과 동일
57	No. 56 과 유사	No. 46 과 같음
53	2 차 소성 후 → 부드러운 흰색	No. 46 과 동일
59 B	60% 부피 감소, 부분적으로 용해 yellowish glass 가 생성	$1,400^\circ C$ 에서 1 시간

C	용융, light green 물질	59 B 를 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 재소성하여 급냉
D	황갈색, 부분적인 Dust, Melting	59 B 를 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 재소성하여 1,250°C 까지 slow cooling
60 B	황색 Dusting	1,400°C 에서 1시간, 1,250°C 까지 slow cooling
C	Greenish, hard, Melting, glassy matrix	1,400°C 에서 1시간, air quenching
D	황색 물질의 Dust	60 B 를 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 1,250°C 까지 slow cooling
E	greenish, hard, Melting, glassy matrix	60 C 를 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 재소성 air quenching
47	1 차 소성 후 → 40~50% 부피 감소 2 차 소성 후 → 흰색 분말	1 차 소성 : 1,400°C 에서 1시간 2 차 소성 : 분쇄 후 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 소성
62	흰색이 사라지고 아주 단단한 물질	No. 47 과 同一
63	1 차 소성 → greenish 의 견고한 물질 2 차 소성 → 흰색은 사라지고 견고한 물질	No. 47 과 同一
54	흰색, 매우 부드러운 물질	No. 47 과 同一
64	greeny-yellow, 다공성, hard	No. 47 과 同一
65	No. 64 와 同一	No. 47 과 同一
48	1 차 소성 → 40~50% 부피 감소 부분적으로 용융, grey	No. 47 과 同一
58	완전 용융, 매우 연함, 다공성	No. 47 과 同一
55	약간 용융, 견고하고 흰색	No. 47 과 同一
61 B	부분적 용융, 견고함, off-white	No. 47 과 同一
61 C	off-white, hard	61 B 를 1,400°C 에서 1- $\frac{1}{2}$ 시간 재소성 후 air quenching

<表-4>

Composition of mixes in clinker series (percentage weight)

Mix number	Theoretical composition in terms of CASS II and sulphate		Initial Composition			Ignited composition (results of analysis)				Results of examination by X-ray analysis
	CASS II	Sulphate	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F·CaO	Phase identified and intensity of pattern
11	100.00	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2 s; C ₃ S. m: C ₃ A vw; CaO; C ₄ AF
9	93.74	6.26 CaSO ₄	4.00	—	—	3.68	—	—	—	15.3 s; CaO. m: —C ₂ S w; CaSO ₄ trace; C ₄ AF
49	91.30	8.70 K ₂ SO ₄	3.99	4.70	—	1.25	2.55	—	—	1.6 s; C ₃ S. m: C ₃ A. Trace; C ₄ AF
50	91.91	7.09 Na ₂ SO ₄	3.99	—	3.09	1.60	—	1.30	—	18.5 s; CaO. m: C ₃ A; —C ₂ S possibly w; a' C ₂ S trace; C ₄ AF. Possibly trace; Na ₂ SO ₄
51	77.6	222.3 C ₂ K ₂ S ₃	11.99	4.70	—	8.30	4.40	—	—	11.4 s; CaO; —C ₂ S; C ₂ K ₂ S ₃ m: C ₃ A. w; C ₃ S
52	44.2	55.7 C ₂ K ₂ S ₃	29.98	11.79	—	20.88	7.60	—	—	7.6 s; —C ₂ S; C ₂ K ₂ S ₃ w; CaO. vw; C ₃ A

Notes: 1) The results for mixes 9 and 11 are taken from Gutt and Smith(1).

2) The C, S given by these mixes corresponded closely to that of slite of the composition C₁₅₄ M₅A S₅₂—

<表-5>

Results of examination of intermediate stages* in the preparation of the C₃S-R₂SO₄ series

Mix number	Results of chemical analysis (percentage weight)			Results of examination by X-ray analysis
	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Phase identified and intensity of pattern s=strong w=weak vw=very weak
46 A	1.72	2.08		s; CaO. w; quartz
56 A	3.13	3.85	—	s; spurrite. w; quartz; CaO; K ₂ SO ₄ ; possibly —C ₂ S
57 A	7.33	9.00	—	s; spurrite. w; quartz; K ₂ SO ₄
59 A	2.48	2.25	—	s; quartz; CaCO ₃ ; CaO. vw; K ₂ SO ₄ ; Al ₂ O ₃
60 A	7.20	6.38	—	s; CaO; CaCO ₃ . w; quartz; K ₂ SO ₃ ; Al ₂ O ₃ trace; squ trace; spurrite
62 A	5.87	—	4.20	s; spurrite; CaO. w; CaCO ₃ ; trace; quartz; possibly Na Na ₂ SO ₄
63 A	11.82	—	8.40	s; spurrite; CaO. trace; Na ₂ SO ₄
64 A	4.08	—	4.15	s; spurrite; CaO. w; CaCO ₃

* 'decarbonation' at 1,000°C for 30 minutes.
spurrite=2C₂S: CaCO₃

<表-6>

Composition of clinker II

Chemical analysis (percentage by weight)	CaO	67.91
	SiO ₂	21.35
	Al ₂ O ₃	6.28
	Fe ₂ O ₃	2.46
	MgO	2.00
	Total	100.00
	Free CaO	0.7
Moduli	L S F	0.985
	Silica modulus	2.44
	Iron modulus	2.55
Calculated compound composition (percentage by weight)	C ₃ S	68.5
	C ₂ S	9.5
	C ₃ A	12.5
	C ₄ AF	7.5
	MgO	2.0
	Total	100.0

<表-7>

Results of electron-microprobe analysis of C₂S preparations

Mix number	Chemical Analysis (Percentage weight)				Electron probe analysis (Percentage weight)			Phase identified by X-ray analysis
	CaO and SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃		Phase examined	SO ₃	Al ₂ O ₃	
CSS 90	90.0	C ₃ S	10.0	Nil	— C ₂ S	0.50	na	Triclinic C ₃ S; CaSO ₄ ; CaO; —C ₂ S
					C ₃ S	3.8		
CSS 89	75.6	C ₃ S	24.4	Nil	— C S	6.2	na	—C ₂ S; CaSO ₄ ; triclinic C ₃ S
CSS 88	71.1	CC ₃ S	28.9	Nil	a'—C ₂ S	5.8	na	a'—C ₂ S; CaSO ₄ ; (glass)
CASS 44	86.0	C ₂ S	8.9	5.1	— C ₂ S	3.2	1.25	—C ₂ S; CaSO ₄
CASS 45	47.1	28.6	13.0	11.2	a'—C ₂ S	4.5	—	a'—C ₂ S; C ₁ A ₃ S; CaSO ₄
					a'—C ₂ S	7.2	—	

na=not applicable

<表-8>

Results of microprobe analysis of synthetic clinkers

Clinker	Chemical analysis* (percentage weight)			Electron probe analysis (percentage weight)							
	SO ₃	MgO	Clinker 11	Phase	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Total
11	nil	nil	100.00	Alite (i)	na	0.7	0.7	na	—	—	—
				Alite (ii)	na	0.7	0.7	na	—	—	—
10	nil	2.00	98.00	Alite (i)	na	0.7	0.5	1.6	—	—	—
				Alite (ii)	na	0.8	0.5	1.5	—	—	—
7	3.51	2.01	94.48	Alite	0.6	1.5	0.5	1.8	—	—	—
				—C ₂ S (i)	3.2	3.6	0.9	0.7	—	—	—
				—C ₂ S (ii)	3.3	3.6	—	0.7	—	—	—
				Interstitial	12.0	18.9	7.8	2.6	5.4	47.6	93.3
				Interstitial	11.0	16.2	7.4	2.9	8.1	50.8	96.4

* All clinkers have the same basic composition as clinker 11.

The full analysis of this clinker is given in Table 6.

na=Not applicable

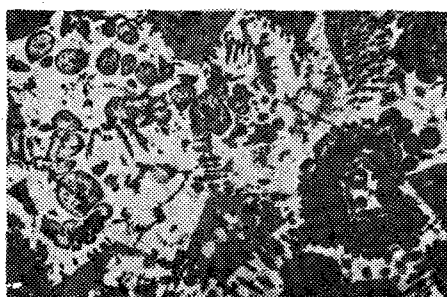
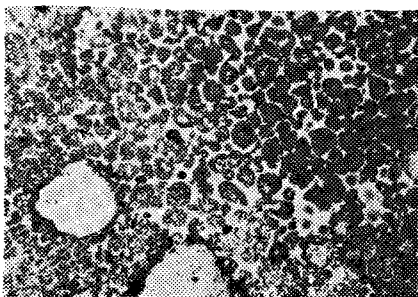
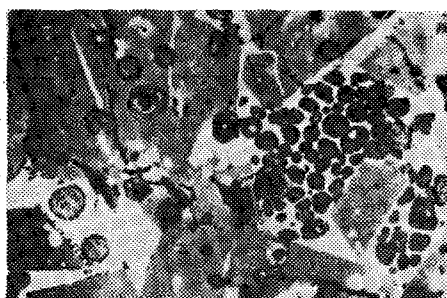
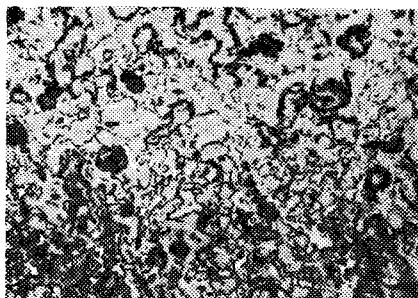
<表-9>

Results of electron-microprobe analysis of plant clinkers

Clinker	Chemical analysis (percentage weight)					Electron probe analysis (percentage weight)			
	SO ₃	S ²⁻	total S as SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃ * Alite	Interstitial	Al ₂ O ₃ Overall	Area of highest concentration
B 3541	0.18	0.14	0.53	0.49	0.27	1.0	6.2	3.4	22.1
B 3154	3.42	0.02	3.47	0.98	0.29	2.2	22.8	—	—
B 3636	1.97	0.49	3.20	2.30	0.37	2.5	26.1	—	—
B 3122	4.60	2.16	10.00	2.40	0.36	5.2	44.2	—	—
B 3286	—	—	1.36	1.45	0.39	—	—	2.9	28.5

* SO₃ calculated on the assumption that the sulphur is all a fully oxidized state.

This 'interstitial' may contain alkali sulphates.



<그림-1> Photomicrographs of synthetic cement clinkers (×175) showing combined effect of sulphate and magnesia on compound formation in the absence of alkalis (reflected light, HF vapour etch).

Clinker 11. Without magnesia or sulphate. Many tricalcium silicate grains. The rounded inclusions inside grains are dicalcium silicate.

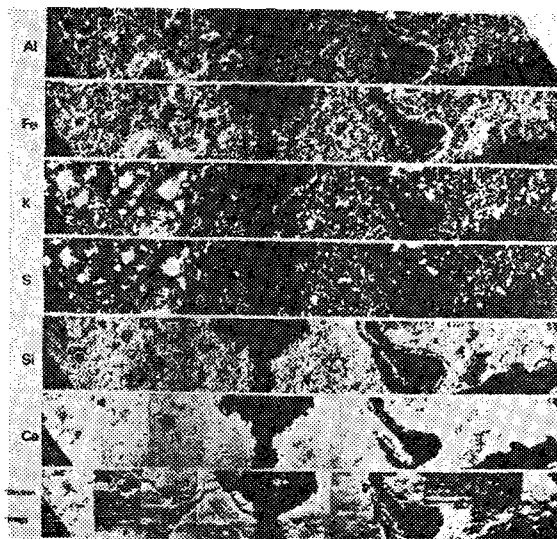
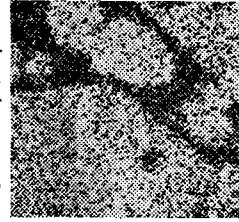
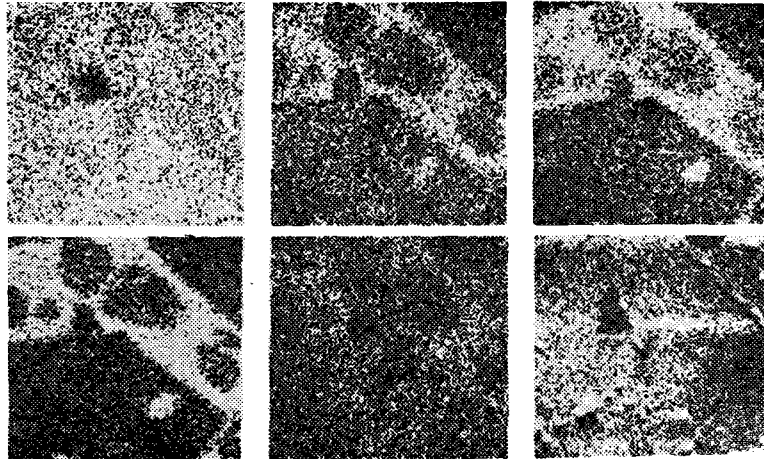
Clinker 9. Without magnesia but with 3.5% of SO₃. Tricalcium silicate absent. Rounded dicalcium silicate grains abundant.

Clinker 7. With 2.0% of magnesia and 3.5% of SO₃. Large well-formed tricalcium silicate grains with smaller rounded dicalcium silicate grains.

Clinker 6. With 2.0% of magnesia and 8.6% of SO₃, showing dendritic dicalcium silicate.

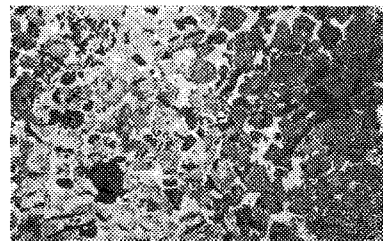
<그림-2> Elemental distribution (white areas) in synthetic clinker (mix 7) containing 3.5% of SO_3 and 2% of MgO (magnification approximately $\times 700$). Angular area high in silicon is C_3S and the rounded areas high in silicon are C_2S . The figure illustrates the higher concentration of Al and S in C_2S compared with C_3S .

(Top) Silicon distribution. (Centre) Calcium distribution, Iron distribution, Sulphur distribution. (Bottom) Aluminium distribution, Magnesium distribution, Electron Image.



<그림-3>

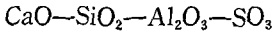
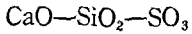
Elemental distribution (white areas) in plant clinker (B3122) containing 4.6% of SO_3 and 2.16% of S^{2-} (10.0% total sulphur). Note: the figure shows a clear association of potassium, sulphur and calcium. X-ray analysis of this clinker showed the presence of $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$.



<그림-4>

Photomicrographs of plant clinker. Clinker B3122 unetched, showing C_3KS_2 as grey phase between lighter silicates and aluminates ($\times 165$). Clinker B3122 etched with HF vapour ($\times 165$). Clinker B3154 etched with HF vapour containing 1.79% of SO_3 , showing well-formed C_3S and dendritic C_2S ($\times 165$).

VI. 結果 檢討



$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SO}_3$ 및 synthetic clinker (No. 7), plant clinker 등에 관하여 calcium silicate 內에 SO_3 의 solid soln 량 electron-microprobe 로서 分析한 結果

1) 실험 1의 결과 alkali와 당량보다 excess로 SO_3 가 존재할 경우 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 化合物이 C_3S 生成을 억제한다(과거와 일치).

2) K_2O 의 存在는 어느 경우에도 lime의 結合을 약간 촉진한다. 그러나 Na_2O 는 반응한 lime을 환원하는 경향이 있다.

3) potassium oxalate의 해리에 의해 生成된 K_2O 는 어느 경우에도 CuSO_4 와 반응하여 2CaSO_4 , K_2SO_4 를 生成한다. 이 $\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$ system은 $1,011^\circ\text{C}$ 까지는 stable하며 따라서 cooling하는 과정에서 신속하게 生成된다고 생각된다.

4) 試料 No. 24에서 X-Ray 分析 結果에 의하면 Na_2SO_4 는 미량만 存在하면 첨가한 Na_2O_4 는 나타나지 않았다.

5) K_2SO_4 만을 첨가한 項目(46, 56, 57)을 관찰하면 K_2SO_4 는 mineralizer로 作用하고 K_2SO_4 첨가량 증가에 따라 C_3S 의 生成은 증진된다. Na_2SO_4 도 같은 效果가 있다. 그러나 CaSO_4 에 비해 K_2SO_4 , Na_2SO_4 는 poor minerizer이다.

6) Al_2O_3 와 K_2SO_4 (K_2O base로 2.0%까지)를 첨가해도 C_3S 는 生成되며 Al_2O_3 와 K_2SO_4 의 combination은 mineralizing action을 증가시킨다. 그러나 K_2SO_4 의 농도를 더욱 증가시키면(59, 60) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 生成되었다.

7) Na_2SO_4 의 存在는 K_2SO_4 와는 다른 결과였다. 즉 Al_2O_3 와 Na_2SO_4 (Na_2O base로 2.0%까지)가 共存할 경우 C_3S 가 극히 미량만 生成되었으며 2% 이상에서는 C_3S 가 쉽게 生成되었다.

8) 매우 높은 sulphate와 混合된 C_2KS_3 는 Gutt, Smith說과 일치한다. 즉 Al_2O_3 가 存在안 할 경우 C_3S 는 生成되나 Al_2O_3 가 첨가되면

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 生成되었다.

9) 냉각 條件이 clinker 광물에 미치는 영향(No. 59, 60)에서는 $1,400^\circ\text{C}$ 에서 quenching한 경우 green-yellow의 glass 물질이 生成되었으며 crystalline phase만이 존재하였으며 C_2S 는 β -form이었다. 또 이 glass는 K_2O , SO_3 , Al_2O_3 lime의 solid를 포함하며 free lime은 檢出되지 않았다. $1,400^\circ\text{C}\sim 1,250^\circ\text{C}$ 까지 slow cooling한 경우 clinker가 dusty한 상태이며 이는 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 로 전이하였음을 의미한다. 실제 X-Ray 分析 結果 γ -form이 檢出되었다.

10) decarbonation 과정에서 복염 $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaCO}_3$ 가 소량 生成되는 것이 관찰되었으며 이는 흥미 있는 사실이다. 또 이 복염은 CaF_2 를 flux로 사용했을 경우 더욱 현저했다. 또 K_2SO_4 , Na_2SO_4 의 存在도 $2\text{C}_2\text{S}\cdot\text{CaCO}_3$ 生成을 촉진한다는 사실이 관찰되었다. 그중 Na_2SO_4 는 Alumina成分의 유무에 관계없이 이 복염 生成을 촉진하나 K_2SO_4 는 Al_2O_3 가 存在할 경우에 복염 生成을 억제한다.

11) clinker에 관한 관찰 結果는 <表-3>, <表-8> CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 만으로 조제된 原料에 CaSO_4 를 첨가 시험한 結果 C_3S 는 生成되지 않았다(<그림-1> 참조: <그림-1>은 clinker 11, 9, 7을 현미경으로 관찰한 것임). 그러나 SO_3 로 4%에 해당하는 K_2SO_4 를 첨가하였을 경우에는 C_3S 生成이 좋았다.

12) Na_2SO_4 를 포함한 clinker(No. 50)는 C_3S 는 거의 없고 X-Ray 分析 結果에 의하면 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 였다. Na_2SO_4 는 C_3S mixes에 mineralizing action과는 달리 clinker에는 해로운 물질이다.

13) clinker 51, 52에서 알수 있는 바와 같이 C_2KS_3 를 excess로 함유한 경우 Gutt, Smith 실험과 일치하며 C_3S 生成이 거의 없다.

14) sulphate만을 함유한 mix에서는 triclinic C_3S 만이 얻어졌으며 Al_2O_3 등 monoclinic C_3S 生成을 촉진하는 物質이 存在할 경우는 monoclinic C_3S 가 얻어졌다.

15) <表-7>의 설명

전자 현미경에 의한 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$, $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 系 clinker의 C_2S 分析 結果

를 表示한 것이며 여기서

① CSS 90, 89, 88 은 C_3S-SO_3 의 結合 상태를 檢討하였다.

② CSS 89, 90 은 $CaO-CaO, SiO_2-CaSO_4$ 가 $\beta-C_2S$ 가 生成되도록 phase-equilibria 에서 이들 조성을 선택했다. 즉 CSS 89는 $C_2S-CaSO_4$ 結合比보다 lime rich 이고 CSS 88 은 silica rich 이다.

16) <表-7>에 의하면 CSS 90 은 C_3S 가 대부분이며 C_2S 는 극소량의 머림으로 存在하였다. 또 sulphur 의 solid soln 에 대한 확실한 근거를 얻기가 어려웠다.

17) <表-7>에서 보던 $\beta-C_2S$ 에는 SO_3 가 0.2~0.5%, C_3S 에는 3.75%였다.

18) CSS 89, 88 은 C_3S-SO_3 結合比에서 비슷한 結果가 얻어졌으며 실험 오차를 감안할 때 차이가 없다고 보겠다. 이는 $C_2S-CaSO_4$ 結合의 변화에 의하여 C_2S 結晶이 $\beta-C_2S$ 에서 $\alpha-C_2S$ 로 변할 때 어떤 뚜렷한 조성 변화를 수반하지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-SO_3$ system 에서 만들어진 $\beta-C_2S$ 와 $\alpha'-C_2S$ 간에는 현저한 차이가 있다(<表-7>). 즉 $\beta-C_2S$ 는 3%의 SO_3 를 포함하고 $\alpha-C_2S$ 를 5.5%의 SO_3 를 함유했다.

19) <表-6>에서 clinker 11 은 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 만을 함유하고 clinker 10 은 2%의 MgO 를 첨가했다. MgO 를 첨가한 경우 alite 중 Fe_2O_3 solid soln 을 0.7%에서 0.5%로 환원했다.

20) clinker 7 은 clinker 10 에 3.5% SO_3 를 첨가했으며 이 경우 alite 중 solid soln 이 0.7%에서 1.5%로 증가했다. 또 $\beta-C_2S$ 중 3%의 SO_3 , 3.6%의 Al_2O_3 solid soln 을 함유했다. <그림-2>에서 볼 수 있는 바와 같이 C_2S 는 C_3S 보다 Al_2O_3, SO_3 함량이 많다.

21) plant clinker 에 관한 microprobe 分析 結果는 <表-9>에 표시되었으며 alite중 SO_3 함량이 최고인 것은 clinker B 3122 로서 檢出된 sulphur 에 해당하는 5.2%였다(B 3122 는 4.6% SO_3 , 2.1%의 $S^{2-}-SO_3$ 로서 total sulphur 의 10%——를 함유한 clinker 이다). 또 alite 중

SO_3 함량이 최저인 것은 B 3541 로서 0.53%였다. 이 사실로서 alite 에서 sulphur 의 농도는 clinker 중 SO_3 함량에 비례해서 증가한다는 사실을 알 수 있다.

22) synthetic clinker 7 에서 보면 sulphate 는 interstitial areas 에 농축된다는 사실을 알 수 있다(<그림-3>).

VIII. 결 론

1) cement 제조에서 함유한 alkali sulphate 가 phase equilibria 에 미치는 영향은 매우 복잡하다.

2) $CaSO_4$ 상태가 excess 로 存在할 경우는 Na_2O, K_2O 는 C_3S 生成에 있어 Al_2O_3 와 SO_3 의 영향은 modify 하지 못한다(이 결과는 Gutt, Smith 說과 一致).

3) Al_2O_3 가 없을 경우 K_2SO_4, Na_2SO_4 는 mineralizing action 이 있으나 Al_2O_3 가 存在할 경우는 Na_2SO_4 와 K_2SO_4 의 영향이 다르다. 즉 K_2SO_4 의 낮은 농도에서는 Al_2O_3 存在 상태에서 C_3S 가 生成되나 높은 농도에서는 1,400°C 에서 충분한 liquid 가 生成되며 quening 하면 glass, $\beta-C_2S$, 약간의 K_2SO_4 만 포함한다. Na_2SO_4 는 Al_2O_3 와 共存할 경우 liquid 生成이 그리 많지 않으며 C_3S 는 용이하게 生成된다. $\alpha'-C_2S$ 가 약간 存在할 뿐 C_2S 는 거의 없다.

4) K_2SO_4 와 Aluminium Sulphate를 含有한 原料를 1,400°C 에서 1,250°C 까지 slow cooling 하면 phase J 라 하는 새로운 物質이 生成된다. 이 物質은 calcium-potassium-alumina sulphate 라 생각된다.

5) electron-microprobe 分析에 의하면 $\beta-C_2S, \alpha'-C_2S$ 는 SO_3 를 6% 정도 含有하며 $\beta-C_2S$ 는 $C_2S-CaSO_4$ 가 lime-rich 분위기에서 生成되고 $\alpha'-C_2S$ 는 silica-rich 분위기에서 生成된다.

6) Al_2O_3 가 존재할 경우 $\beta-C_2S$ 는 3%의 SO_3 를 함유하고 $\alpha'-C_2S$ 는 5.5% 정도를 함유한다.

7) synthetic clinker 에서는 3.5%의 SO_3 를 함유하며 C_2S 는 3.25%의 SO_3 와 3.6%의 Al_2O_3 를 함유했다. 그리고 alite phase 中 Al_2O_3 는 0.7

% (SO₃가 없을 경우)에서 1.5% (SO₃가 있을 경우)까지 증가했다.

8) plant clinker 실험 결과 alite 중 SO₃ content는 clinker 중 SO₃ 함량에 비례한다는 사실이 발견되었다.

9) plant clinker는 K₂O와 SO₃가 결합하여 2CaSO₄·K₂SO₄ 상태로 존재함이 분명하며 (X-Ray 분석結果) K₂O·SO₃, CaO 간의 반응은 미미했다.

10) MgO, Al₂O₃, SO₃량이 결여되면 C₃S 생성이 억제되며 K₂SO₄가 少量 존재하면 mineralizing action을 돕게 되나 多量 存在時는 Al₂

O₃와 결합하여 MgO가 存在 않을 경우에는 C₃S 생성을 억제한다.

11) K₂SO₄, Al₂O₃를 함유한 C₃S mix에서 광범위한 liquid phase가 생성되는 것은 매우 유용한 현상이며 실제로 kiln 内部의 一部 coating은 18% 이상의 K₂O와 48% 이상의 SO₃를 함유한다.

12) K₂SO₄-C₃S mix에서와 같이 liquid formation을 증진시키는 成分의 存在는 kiln 内部의 수명에 해를 끼치게 될 수 있으며 따라서 최근 kiln의 大型化는 kiln 内部 안정에 커다란 성과를 올렸다.

》近着外國圖書《

- ◎ BUILDING & CONSTRUCTION, January 1973
 - * Singapore's World Trade/Maritime Service Centre
 - * Thai Building Code to be revised
 - * Hongkong Land in Kuala Lumpur property deal
 - * Metropolitan water intake project in Korea
 - * Container terminal ready 23 months ahead of Govt. schedule
 - * Bringing "Fifth Avenue" way of living to Rajadamri Road
 - * One living unit every three days
 - * Hong Kong: New housing estate to go up in 1976
 - * Real estate development trends in the central area of Singapore-Alan F C Choe
- ◎ BUILDING & CONSTRUCTION, February 1973
 - * Building Display Centre Proposed in Jakarta
 - * Seoul to have new city hall
 - * Multi-storey carpark for airport
 - * Master Plan for Kuala Lumpur drainage system
 - * Road improvement schemes in West Malaysia
 - * US \$105 million contract to construct new airport
 - * Dredging of 36 Korean seaports
 - * Hong Kong's first 1000-room hotel-built in 27 months
 - * To project a modern image
 - * Bamboo scaffolding's vital role in HK building industry, Peter Hiliffe-Moon
 - * "Lazy S" shape for Bali hotel
 - * Work to begin on vast road construction programme

- * HK: Stricter control over building contractors, W Szeto
- ◎ BUILDING & CONSTRUCTION, March 1973
 - * New GPO building soon for Hong Kong
 - * US \$220 million new town at Kuala Lumpur
 - * Colossal multi-function centre in Taipei
 - * Sports complex to be built on Caroline Hill
 - * Anglo-German consultancy for Indonesian hydro-electric scheme
 - * Hong Kong Land's new projects
 - * Go-ahead for the construction of Hong Kong's underground railway
 - * PUB's prize-winning design: Functional integration of form and character
 - * Precast method reduces construction time down to 2/3
 - * AG&P expands in Southeast Asia
 - * Building without approval
- ◎ INDUSTRIAL WORLD, January 1973
 - * Special Report: Instrumentation
 - * World business outlook
 - * To cut costs, redesign with wire
 - * Copper recovered from etching process
 - * Handling bulk the fast way
 - * Major 1973 industrial expositions
 - * More chemicals for Italy
- ◎ INDUSTRIAL WORLD, March 1973
 - * Ecology stars at new refinery
 - * Special Report: Bearings
 - * Air bags protect cargo
 - * Special Supplement: 75 million bearings from Poland