

과량의 SO₃가 존재할 때 3CaO·SiO₂의 생성 저하 메커니즘

정해문·한기성*·최상훈

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 3월 24일 접수)

Mechanism of 3CaO·SiO₂ Prevention in Presence of Excess SO₃

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

Dept. of Inor. Mat. Eng., Hanyang University

*Dept. of Ceramic Eng., Inha University

(Received March 24, 1993)

요 약

클링커 액상이 존재하는 C₃S 생성 반응에서 과량의 SO₃가 존재하면 C₃S 생성이 저하되는 현상에 대해서 고찰하였다. SO₃의 분위기인 (NH₄)₂SO₄를 첨가했을 경우는 SO₃가 C₂S를 안정화시키고 또한 C₂S 입자 표면에 SO₃가 농축되어 C₂S가 클링커 용액으로의 용해를 방해받기 때문이다. CaSO₄를 첨가할 경우는 (NH₄)₂SO₄와 마찬가지로 양상을 보이긴 하지만, 1000°C 이하에서 생성된 C₂AS와 C₄A₃S가 소성온도인 1450°C 까지 남아 있어, C₃S 생성 반응에 참여할 CaO가 이러한 중간 생성물 반응에 참여하기 때문인 영향이 더욱 크다.

ABSTRACT

The phenomena that excess sulfate hindered the C₃S formation in the presence of clinker liquid phase were investigated. In the case of (NH₄)₂SO₄, assuming SO₃ atmospheric condition, sulfate stabilized C₂S and was enriched at the surface of C₂S grains, so C₂S was prevented from being dissolved into clinker melt. CaSO₄ showed the similar aspect with (NH₄)₂SO₄, however, the prevention of C₃S formation by CaSO₄ took more influence that C₂AS and C₄A₃S were formed below 1000°C, and remained upto clinkering temperature, 1450°C, thus these intermediate phases caught CaO which would participate the C₃S formation.

1. 서 론

포틀랜드 시멘트 클링커는 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 4대 주요 성분으로 이루어져 있으며, 이외에 MgO, SO₃, alkali 등과 같은 미량 성분으로 구성되어 있다. 이러한 미량 성분들은 일반적으로 어느 한계량까지는 클링커 생성반응 및 초기 수화 촉진 등 시멘트 품질에 좋은 영향을 주지만, 그 한계량을 넘어서 많은 양이 존재하면, C₃S 생성량의 감소, 시멘트 킬른 coating 형성, 시멘트 강도 저하 등 여러 좋지 않은 영향을 끼친다고 알려져 있다^{1,2}.

Butt와 Timashev³는 C₃S 생성에 대한 여러 미량 성분들의 영향에 대해서 종합하였는데, SO₃가 과량일 경우

의 C₃S의 생성 저하 양상은 P₂O₅와 Cr₂O₃와 비슷하지만, S 자체의 휘발과 복잡한 복합상들의 생성으로 실험결과 재현성이 좋지 못하다고 하였다. 또한 Gutt와 Smith⁴는 alumnium과 sulfur가 C₂S에 모여서 이들의 복합작용으로 C₃S 생성을 억제한다고 하였고, Akhmedov⁵와 Park 등⁶은 SO₃를 과량 첨가할 때 C₂S 표면에 n(C₂S)·CaSO₄라는 반응테(reaction rim)가 생성되어 C₂S가 클링커 용액으로의 용해를 방해해 C₃S 생성이 억제된다고 하였다. 이들의 연구에서 SO₃원으로 모두 CaSO₄를 사용하였다.

펠자 등⁷은 SO₃의 분위기이든지 CaSO₄로 첨가되든지 C₃S 생성에 양호한 한계량으로는 1.4 wt% 정도이고, 이보다 많은 양이 첨가되었을 때 C₃S 생성이 저하된다고

보고한 바 있다. 이와 같이 SO₃가 어느 한계 이상 첨가되었을 때 C₃S가 줄어들고 free CaO가 증가하는 메카니즘에 대해서는 아직 규명되지 않은 상태이다.

본 연구에서는 SO₃원료로 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 선택하여, SO₃ 분위기와 CaSO₄를 원료로 첨가했을 때, 과량의 SO₃에 의한 C₃S 생성 저하 메카니즘을 비교·고찰하였다.

2. 실험

2.1. 클링커 조합 및 합성

클링커 용액이 존재할 때 C₂S와 CaO의 반응에 의한 C₃S의 생성을 보기 위해 먼저 C₂S와 클링커 용액을 제조하였다. C₂S는 CaCO₃와 SiO₂를 mole비로 2 : 1로 배합하여 1000°C에서 1시간 동안 탈탄산시킨 다음, 1400°C에서 3시간 소성하고 서냉시켜 γ-type을 얻었다. 클링커 용액은 4성분계 공용 혼합물 조성(CaO 54.8 wt%, Al₂O₃ 22.7 wt%, Fe₂O₃ 16.5 wt%, SiO₂ 6.0 wt%, 공용점 1338°C)으로 조합하여 1450°C에서 3시간 가열 용융한 것을 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다. 사용한 원료는 모두 시약급이었다. SO₃ 원료로는 (NH₄)₂SO₄, CaSO₄·2H₂O를 사용하였다.

C₂S와 CaCO₃를 mole비로 1 : 1로 배합하고, 이론적인 C₃S 생성량의 25 wt%의 클링커 용액을 혼합한 것을 기본 조성으로 하고 Table 1과 같이 SO₃원료 1.0, 2.0, 6.0 wt% 첨가한 조합물을 만들었다. 이는 전보⁷⁾에서 1450°C에서 30분간 소성을 하였을 때 1.0 wt% 첨가 때 소성성이 좋았고, 2.0 wt%에서는 소성성이 저하하기 시작하였으며, 6.0 wt%에서는 C₃S가 보이지 않았었기 때문에 이 조성들을 선택하였다. 이 조합물들을 충분히 혼합하고, 1000°C에서 1시간 탈탄산시킨 후 800 kgf/cm²의 압력으로 가압 성형한 다음, 소성온도인 1450°C까지 온도가 올라가는 과정의 각 온도에서 일어나는 반응을 비교해 보

기위해 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450°C의 각각의 온도까지 승온시켜 목적 온도에 도달했을 때 급냉시켜 그 온도에서 생성된 중간상을 분석하였다.

2.2. C₂S와 SO₃와의 반응성 검토

Akhmedov⁵⁾와 Park 등⁶⁾이 제시한 reaction rim설, 즉 C₂S 표면에 SO₃가 농축된다는 주장에 따라 C₂S와 SO₃의 반응성 검토를 위하여 C₂S, CaSO₄, 클링커 용액만을 조합한 소성물을 만들기 위해 C₂S와 CaSO₄의 화합물인 2(2CaO·SiO₂)·CaSO₄(이하 C₅S₂S̄로 표기)의 조성으로 하고 25 wt%의 클링커 용액을 섞어 혼합한 것을 1000°C에서 1시간 하소하고 2.1.의 방법과 같은 방법으로 1100~1450°C까지 온도를 올리면서 소성한 다음 급냉시켰다.

2.3. 클링커의 분석

합성한 클링커에 대해 KS L 5120의 분석 방법에 따라 free CaO 함량을 분석하였다. 클링커의 중간 생성상 동정을 위해 X-ray 회절 분석을 행하였고, 반사현미경, SEM/EDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한계량 이하의 SO₃가 첨가되었을 때의 현상

전보⁷⁾에서 광화 효과가 있던 1.0 wt% 첨가시료에 대해서 1450°C까지 가열시의 반응을 알아보기 위해 1100, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450°C의 각각 온도에서의 소성물에 대한 XRD 결과를 Fig. 1과 2에 나타내었다. (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 첨가한 두 경우 모두 1300°C까지는 C₂S와 CaO만 보이다가 1350°C부터 C₃S가 조금씩 보이기 시작하고, 1400°C 이상에서는 free CaO는 보이지 않고 C₃S peak만이 보이고 있다. 따라서 1300~1350°C의 온도에서 용액이 생성되어, C₂S와 CaO의 용액으로의

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

(wt%)

Sample Name	C ₂ S	CaO [CaCO ₃]	Melt	SO ₃ [(NH ₄) ₂ SO ₄]	SO ₃ [CaSO ₄ ·2H ₂ O]
S-1	56.01	18.24 [32.55]	24.75	1.0 [1.65]	
S-2	55.45	18.05 [32.22]	24.50	2.0 [3.30]	
S-6	53.19	17.31 [30.89]	23.50	6.0 [9.90]	
C-1	56.01	17.54 [31.30]	24.75		1.0 [2.15]
C-2	55.45	16.65 [29.72]	24.50		2.0 [4.30]
C-6	53.19	13.11 [23.40]	23.50		6.0 [12.90]

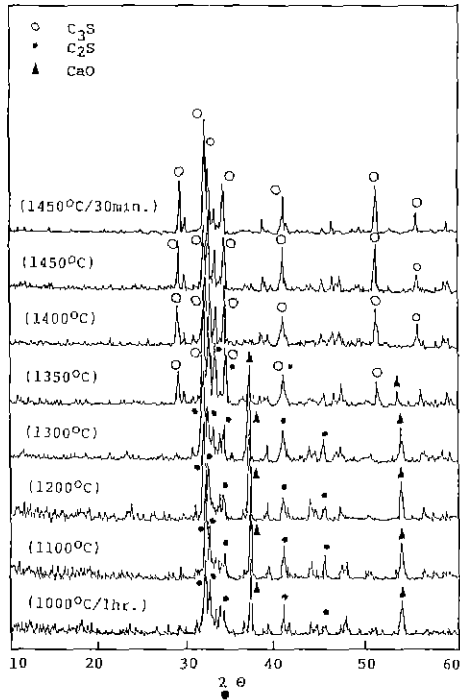


Fig. 1. XRD patterns of the clinkers with 1.0 wt% of (NH₄)₂SO₄ burned at each temperatures.

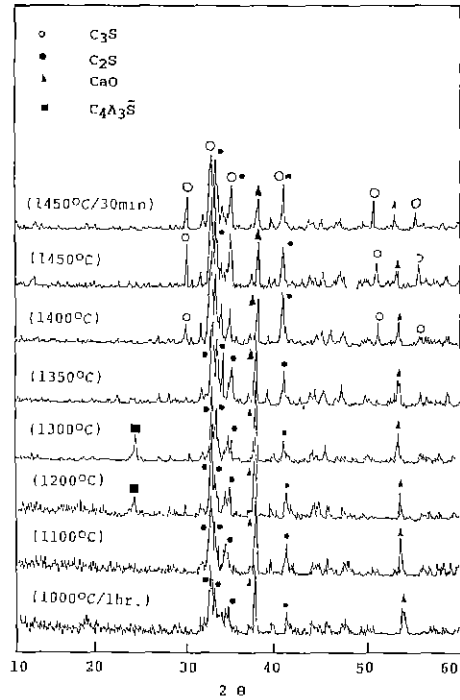


Fig. 3. XRD patterns of the clinkers with 2.0 wt% of (NH₄)₂SO₄ burned at each temperatures.

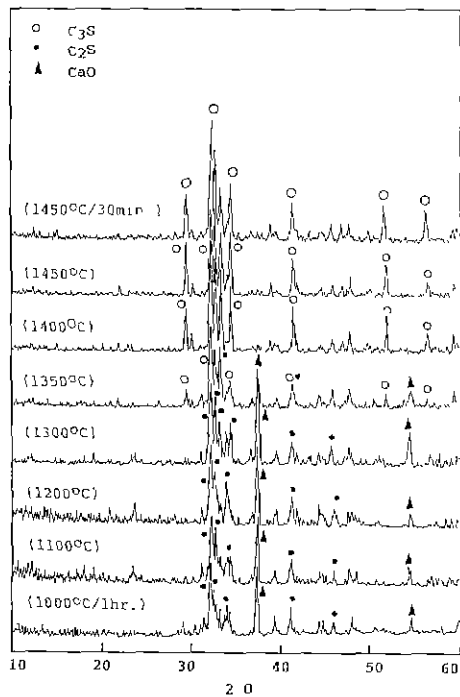


Fig. 2. XRD patterns of the clinkers with 1.0 wt% of CaSO₄ burned at each temperatures.

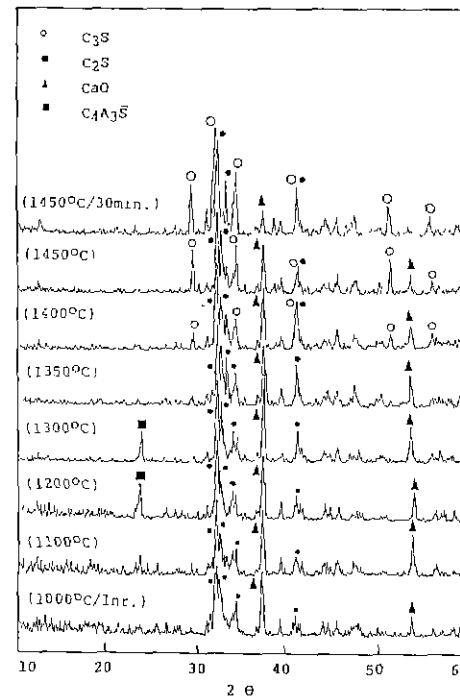


Fig. 4. XRD patterns of the clinkers with 2.0 wt% of CaSO₄ burned at each temperatures.

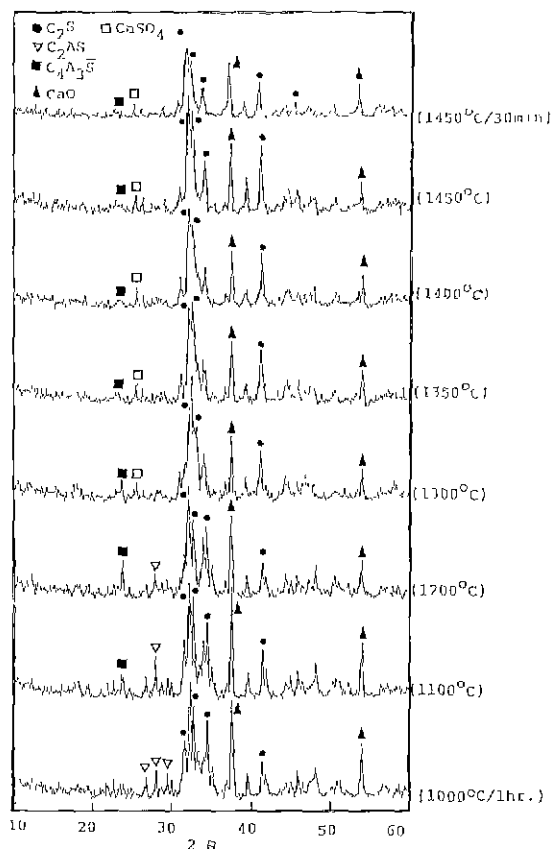


Fig. 5. XRD patterns of the clinkers with 6.0 wt% of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ burned at each temperatures.

용해에 의해 C_3S 생성반응이 일어남을 알 수 있다.

3.2. 한계량 이상의 SO_3 가 첨가되었을 때의 현상

소성성이 저하되기 시작하였던 2.0 wt% 첨가 시료에 대해서도 마찬가지로 실험을 해 본 결과, Fig. 3과 4에 나타난 것과 같이, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 CaSO_4 를 첨가한 두 경우 모두 1300°C에서 $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$ (이하 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 로 표기)가 소량 생성되었다가 1350°C에서는 분해했고 1400°C 이상에서 C_3S 의 생성이 보이긴 하지만, free CaO가 1450°C까지 남아 있는 것으로 보아 C_2S 와 CaO가 클링커 용액으로 모두 용해되지 않았음을 알 수 있다.

또한 C_3S 가 전혀 생성되지 않았던 6.0 wt% 첨가했을 때 승온에 따라 생성하는 중간상을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 5와 6에 나타냈다.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 첨가의 경우 미반응의 CaO가 1450°C에서 30분 소성했을 때까지 계속 많은 양 남아 있고, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는 1100°C부터 생성되어 1300°C 이상의 온도에서 많은 양

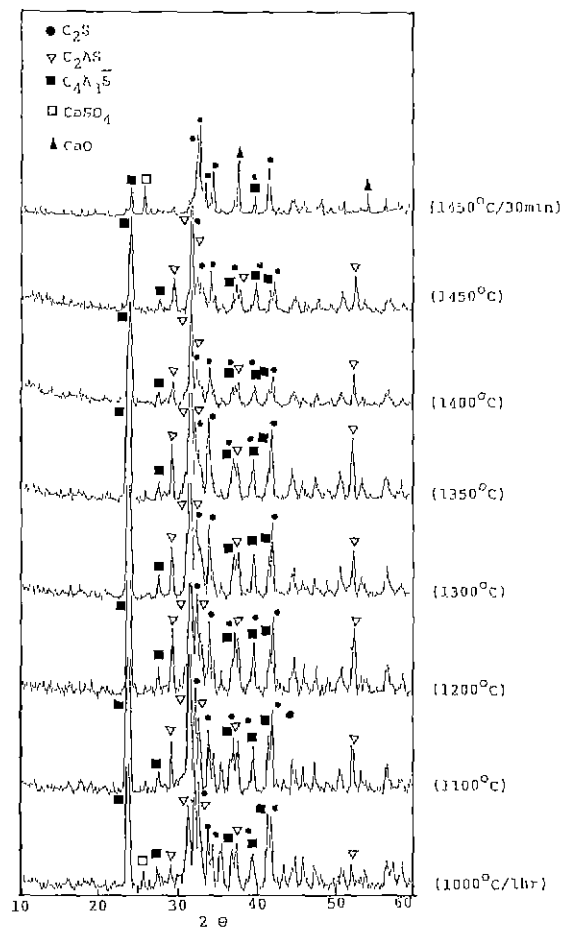


Fig. 6. XRD patterns of the clinkers with 6.0 wt% of CaSO_4 burned at each temperatures.

분해하였으며 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 분해와, SO_3 와 미반응 CaO와의 반응으로 생성된 CaSO_4 가 1300°C부터 나타나 1450°C에서 30분 소성했을 때까지 잔존하고 있다. 또한 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (이하 C_2AS 로 표기)가 1000°C 이하의 온도에서 생성되어 1200°C까지 잔존하다 분해하였다.

CaSO_4 를 첨가했을 경우에는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 로 첨가했을 경우와 그 양상이 다르게 나타났는데, 1000°C 이하의 온도에서 중간상인 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 와 C_2AS 가 많은 양 생성되어 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는 1450°C에서 30분 소성할 때까지 남아 있지만, C_2AS 는 1450°C까지 잔존하다 1450°C에서 30분 소성했을 때 분해하였다. CaSO_4 는 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 생성에 참여해 1100°C에서 1450°C까지는 거의 나타나지 않다가, 1450°C에서 30분 소성했을 때 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 분해로 인해 보이고 있다. 또한 CaO는 C_2AS 와 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 생성에 참여해 1450°C까

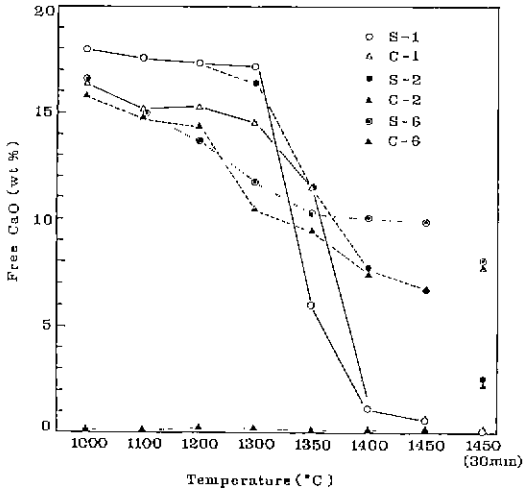


Fig. 7. Variation of free CaO content of the clinkers with SO₃ in according to elevate temperature.

지 거의 보이지 않다가 1450°C에서 30분 소성하였을 때 C₂AS와 C₄A₃S̄의 분해로 인해 많은 양 나타나고 있다.

두 시리즈에 대한 free CaO 함량 분석 결과가 Fig. 7에 보이고 있다. XRD 결과와 마찬가지로 1.0 wt% 첨가 때는 SO₃원에 상관없이 1350°C 이상의 온도에서 free CaO의 양이 급격히 줄어 들지만, 2.0 wt% 첨가의 경우에는 완만하게 줄어 들고 있다. 하지만 6.0 wt% 첨가 때에는 (NH₄)₂SO₄의 경우 XRD 분석결과에서처럼 온도가 올라가면서 완만히 줄지만 최종 온도에서도 매우 많은 양 남아 있는데 반해, CaSO₄로 첨가했을 경우 C₂AS와 C₄A₃S̄의 생성에 참여로 인해 저온에서부터 미반응 CaO가 1 wt% 미만으로 적은 양 보이다가 1450°C에서 30분 소성했을 때 이의 분해로 인해 CaO의 양이 갑자기 증가하고 있다.

3.3. C₂S와 SO₃의 반응성 검토

C₂S와 SO₃의 반응성 확인을 위하여 온도별로 소성하고 XRD 분석한 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 1100°C까지는 원료 조합물인 C₂S와 CaSO₄만 보이고 있고 1200°C에서는 C₄A₃S̄와 C₃S₂S̄가 생성되었는데, C₄A₃S̄는 1450°C까지 잔존해 있고, C₃S₂S̄는 1300°C에서 C₂S와 CaSO₄로 분해하였으며, CaSO₄는 1450°C까지 잔존하고 있다

이 중, 1350°C와 1450°C에서 30분 소성한 시료에 대한 EDS 분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 1350°C의 경우 C₂S 입자 표면 부근에서 매우 많은 양의 SO₃가 농축되어 있었고, 1450°C에서 30분 소성했을 때는 C₂S 중앙과 표면 부근에서의 SO₃ 고용량에 있어 많은 차이가 나지 않았다.

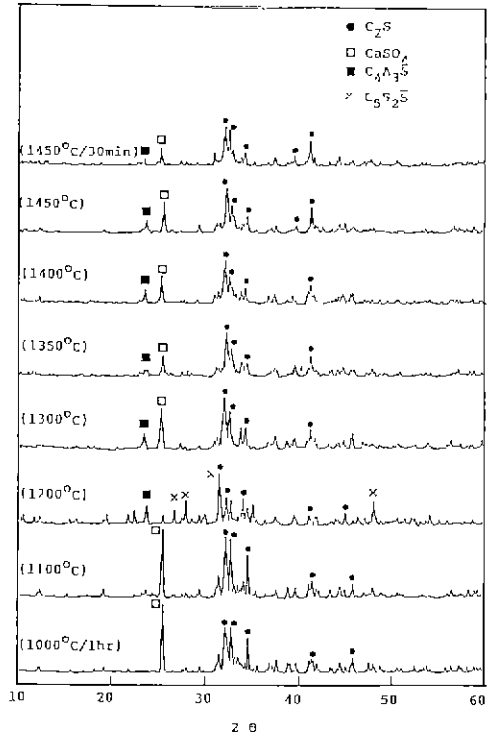


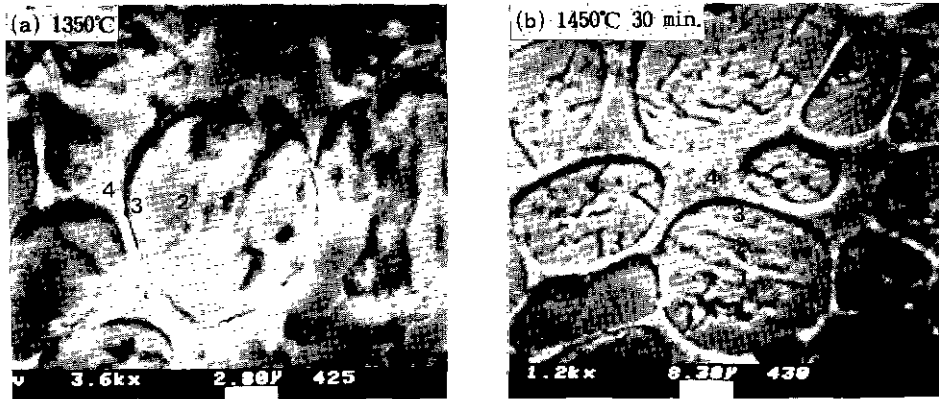
Fig. 8. XRD patterns of the clinkers burned at each temperatures for investigation of reactivity between C₂S and sulfate.

Fig. 10에 광학 현미경 관찰 결과를 나타내었는데, C₂S 입자크기를 보면 1350°C에서 1400°C까지 C₂S의 결정 발달 상태가 양호하지 못하다가 1450°C부터 약 30~50 μm 이상으로 발달하고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 EDS 분석 결과와 비교해 보면 1450°C 이하의 온도까지 SO₃의 농축으로 인해 C₂S 결정이 발달하지 못하다가 1450°C의 온도에서 SO₃의 분해로 인해 결정이 발달하고 있는 것이라 생각된다.

3.4. C₃S 생성 저하 메커니즘

이상의 결과, C₃S가 전혀 생성되지 않은 한계 이상으로 첨가되었을 때의 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. CaSO₄로 첨가했을 경우에 자체에서 공급되는 CaO를 출발물질에서 감량하였기 때문에 화학 조성은 (NH₄)₂SO₄와 같았지만, C₃S 생성 저하 현상의 양상은 달랐다.

먼저 SO₃ 분위기의 영향을 관찰하기 위해 선택한 (NH₄)₂SO₄ 첨가의 경우, CaSO₄ 첨가시와는 달리 출발 물질인 C₂S와 CaO가 클링커링 온도까지 반응하지 않은 채로 남아 있었고 중간상인 C₄A₃S̄와 C₂AS가 저온에서



Condition	point No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
1350°C	Total	46.66	20.77	10.19	2.67	19.72
	1	54.35	36.27	2.66	1.43	5.29
	2	53.09	37.84	3.07	0.82	5.18
	3	45.84	24.77	5.44	2.68	21.18
	4	30.30	1.47	45.50	Tr	22.73
1450°C 30 min	Total	57.89	23.26	4.46	3.01	11.39
	1	64.51	30.25	2.08	Tr	3.16
	2	65.15	28.23	1.69	0.97	3.96
	3	65.95	28.30	1.53	0.09	4.13
	4	49.71	4.56	10.07	6.43	29.24

Fig. 9. SEM micrographs and EDS analysis of the clinkers burned at 1350°C and at 1450°C for 30 minutes for investigation of reactivity between CaO and sulfate.

생성되긴 하였지만 1300°C 이상의 온도에서 많은 양 분해되었다. 이러한 중간상의 생성량, 특히 C_2S 는 $CaSO_4$ 를 첨가했을 경우보다 적은 양이 생성되었기 때문에 쉽게 분해하였다고 보여진다. 즉 CaO와 SO_3 의 반응에 의해 $CaSO_4$ 를 생성하려면 적어도 1000°C 이상의 온도가 필요한데, 280°C 이상에서 $(NH_4)_2SO_4$ 의 분해로 생긴 SO_3 는 저온에서 C_2S 에 고용되기 때문에 $CaSO_4$ 를 첨가한 경우와 출발물질의 화학 조성은 비록 같지만, 고온에서 반응하여 생성되는 $CaSO_4$ 는 $CaSO_4$ 를 출발물질로 첨가할 때보다 적게 된다.

따라서 SO_3 의 분위기에서의 C_2S 생성 저하현상은 1450°C에서 30분 소성할 때까지 C_2S 와 CaO가 반응하지 않고 남아 있는 것으로 보아 SO_3 가 C_2S 를 안정화시키고, 또한 C_2S 와 SO_3 의 반응성 검토 실험에서 C_2S 표면 부근에 SO_3 가 많은 양 농축되어 있는 것으로 보아 C_2S 표면에 SO_3 의 농축으로 인해 클링커 용액으로의 용해가 저하되기 때문으로 보인다. 저온에서 C_2S 에 SO_3 의 우선 고용여부를 확인하기 위해 $(NH_4)_2SO_4$ 6.0 wt%와 $CaSO_4$

6.0 wt%를 첨가하여 1000°C에서 1시간 하소한 시료에 대해 KOSH법⁸⁾으로 처리해 간극상을 용출시킨 후 남은 잔유물에 대해 SO_3 함량 분석을 하여 보았더니 각각 5.3 wt%와 4.2 wt%가 고용되어 있었다. 따라서 SO_3 가 저온에서 C_2S 에 많은 양이 고용되어 C_2S 를 안정화시키고 있음을 확인할 수 있었다. 다만 $(NH_4)_2SO_4$ 의 경우가 $CaSO_4$ 보다 저온에서의 고용량이 더 많은 것은 $CaSO_4$ 가 그 자체로서 C_2S 에 고용되기는 힘들므로 저온에서 해리되어 고용되기가 힘들기 때문으로 보인다.

한편, C_2S 입자 표면에는 SO_3 가 많은 양 농축되어 있었다 그러나 SO_3 가 많은 양 농축되어 있던 1350°C 소성물의 XRD 분석(Fig. 8)을 보면 C_2S 와 $CaSO_4$ 이외의 다른 생성물을 확인하지 못했다. 한편, Akhmedov⁹⁾와 Park 등¹⁰⁾이 제시한 reaction rim은 일정한 화학 조성을 갖는 화합물이기 보다는 $n(C_2S) \cdot CaSO_4$ 조성의 불안정한 혼합물의 형태일 것이라고 하고 Akhmedov는 n값이 약 6~7, Park 등은 4~5 수준이라고 하였다. C_2S 와 SO_3 의 반응성 실험에서 확인된 sulfate rich layer는 Akhme-

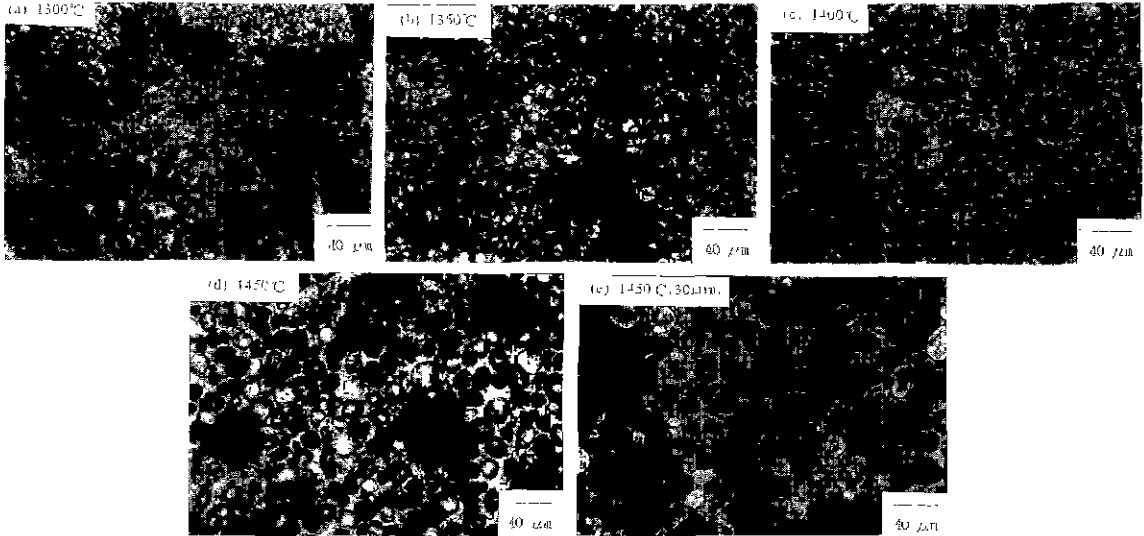


Fig. 10. Optical micrographs of the clinkers burned at each temperatures for investigation of reactivity between C₃S and sulfate.

dov와 Park 등이 제시한 reaction rim 조성으로 계산해 보면 1350°C에서는 그 n값이 약 2 정도의 값을 나타내고, 1450°C에서는 약 5~6 정도라고 할 수 있다. 이 sulfate rich layer의 조성에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각되지만, 본 연구 결과로 보아서는 단순히 CaSO₄가 C₂S 표면에 농축되어 있는 형태일 것이라고 판단된다. Park의 경우 SO₃원으로 CaSO₄를 6.0 wt% 첨가하여 1450°C에서 30분간 소성한 클링커에 대해서 reaction rim을 확인하였고 이것으로 인해 C₃S 생성이 억제되었다고 하였으나, 본 실험 결과 CaSO₄ 6.0 wt%의 경우는 중간상의 생성으로 인한 C₃S의 생성 저하가 영향이 더욱 컸다.

따라서 SO₃의 분위기일 경우 SO₃는 저온에서 C₂S에 우선적으로 고용되어 안정화시키고, C₂S와 CaSO₄는 서로 반응성이 있으므로 1100°C 부근의 온도에서 CaO와 SO₃가 반응해서 생긴 CaSO₄가 C₂S 표면에 농축되어 클링커 용액으로 용해되는 것을 방해하기 때문이라고 여겨진다.

한편, CaSO₄로 첨가했을 경우, calcium aluminate와 CaSO₄의 고용체인 C₄A₃S가 1000°C 이하에서부터 생성되어 1450°C 까지 많은 양 잔존하고 있고, 또한 중간상인 C₂AS도 1450°C 까지 잔존한다 1450°C에서 30분간 소성하였을 때 분해하였다. 일반적으로 C₂AS는 900~1100°C 사이에서 생성되어 분해된다고 알려져 있으나 이렇게 많은 양이 분해되지 않고 남아 있는 것으로 보아 SO₃가, 특히 CaSO₄가 안정화시킨다고 생각된다. 따라서 CaSO₄

를 첨가하였을 경우, 이러한 중간상이 생성되어 1450°C 까지 분해되지 않고 남아 있어 C₃S 생성 반응에 참여할 CaO가 중간상 생성에 참여해 C₃S 생성에 미처 참여하지 못하기 때문이다. 또한, 1000~1450°C 까지에서 소성성의 측면에서 free CaO의 함량으로만 본다면 1.0 wt% 이하의 양호한 결과라고 할 수 있으나, 포틀랜드 시멘트의 경우 최종 광물이 C₃S이어야 하는데 C₃S가 생성되지 않았다. 그러므로, 클링커 품질을 미반응 CaO로 소성성의 양호 여부만을 볼 것이 아니라 생성된 상의 동정도 필요하다고 하겠다.

또한 CaSO₄를 첨가할 경우에도 저온에서 C₂S에 많은 양의 SO₃가 고용되어 있었고, C₂S와 CaSO₄의 반응성으로 인해 C₂S 표면에 CaSO₄가 농축되어 있어 SO₃ 분위기일 때와 같은 양상을 보이긴 하지만, CaSO₄가 과량일 때는 C₄A₃S가 생성되는 방향으로 CaSO₄가 소모되므로 중간 생성물로 인한 C₃S의 생성 저하가 더 큰 영향을 미친다고 생각된다. 결국 C₃S의 생성 저하현상은 SO₃ 분위기일 때와 CaSO₄ 첨가시와는 같은 양상이고, 다만 반응에 참여하는 CaSO₄의 양에 따라 어느 영향을 더 많이 받는가가 달라지는 것이라고 생각된다.

4. 결 론

클링커 액상이 존재하는 C₃S 생성 반응에서 과량의 SO₃가 존재할 때 C₃S 생성이 저하되는 현상에 대한 결

론은 다음과 같다.

1. SO_3 분위기인 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 가 과량일 경우에는 SO_3 가 C_2S 를 안정화시키고 또한 입자 표면에 SO_3 가 농축되어 C_2S 가 클링커 용액으로의 용해를 방해받기 때문에 C_3S 생성이 저하된다.

2. CaSO_4 를 과량으로 첨가할 때의 C_3S 생성 저하는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 마찬가지로의 양상을 보이긴 하지만, 1000°C 이하에서 생성된 C_2AS 와 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 가 소성온도인 1450°C 까지 남아있어, C_3S 생성반응에 참여할 CaO 가 이러한 중간 생성물 반응에 참여하기 때문인 영향이 더욱 크다.

3. SO_3 분위기일 때와 CaSO_4 첨가시와는 같은 양상이고, 다만 반응에 참여하는 CaSO_4 의 양에 따라 어느 영향을 더 많이 받느냐가 달라지는 것이다.

REFERENCES

1. H.F.W. Taylor, "Cement Chemistry," Academic Press Limited, p.92 (1990).
2. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix," 7th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, Sub-Theme I-1, Paris (1980).
3. Y.M. Butt and V.V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," 6th Inter. Cong. Chem. Cem., I-3, Moscow (1974).
4. W. Gutt and M.A. Smith, "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker," *Cement Technology*, **2**, 143 (1971).
5. M.A. Akhmedov, "Influence of Sulphates on the Formation of Tricalcium Silicate in Liquid Phase," *Uzbeksk Khim. Zh.*, **10**, 8 (1967).
6. E.K. Lim and B.C. Park, "Effect of SO_3 on Calcium Silicate Formation." *J Korea Ceramic Society*, **20**, 297 (1983).
7. H.M. Cheong, K.S. Han and S.H. Choi, "Effect of Sulfate on the Reaction of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Formation in Presence of Clinker Melt and Its Appearance in Clinker," *J. Korea Ceramic Society*, **30**(1), 10 (1993).
8. W.A.Gutteridge, "On the Dissolution of the Interstitial Phases in Portland Cement," *Cem. Con Res.*, **9**, 319 (1979).