

# 偏光顯微鏡을 이용한 크링카 鑛物의 이력과 28日 強度 평가방법 (ONO法)

李 卿 喜  
〈明知大學校教授·工博〉

## 1. 概 要

小野田 시멘트의 小野氏는 일찍이 Belite 및 Alite의 生成이력을 편광현미경의 복굴절물을 관찰하여 수치화시킴으로써 그 시멘트의 장기 강도 평가 방법을 확립하였다. 이 방법은 단순히 누구나가 理論만 가지고 행할 수 있는 방법은 아니지만 현미경에 친숙한 연구가에 의하여 사용되면 상당한 신뢰도를 얻을 수 있다. ONO氏는 이 방법을 개발하여 세계적으로 많은 시멘트 현장 기술자들의 호감을 불러 일으켜 미국 및 유럽의 시멘트공장 혹은 학계로부터 많은 호응을 받고 있다. 기본적인 이론의 배경을 설명하면 다음과 같다.

## 2. 크링카 鑛物의 形態

포틀랜드 시멘트 크링카 연마부식 면을 편광현미경을 통하여 보면 <그림-1, 2>와 같다.

<그림-1, 2>에서 볼 수 있듯이 6角板狀을 하고 있는 Alite 相 그리고 圓形에 특유한 선이 들어가 있는 Belite 相, 暗灰色을 띠며 結晶의 間隙部分을 차지하고 있는 알루미늄酸 3 矽시움相, 明間隙質部의 鐵固浮體相 및 高屈折率의 遊離酸化칼시움, Pelicase,  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  등의 알칼리黃酸鹽이다.

Alite 結晶은 <그림-1>에서와 같이 6角錐

2개를 서로 겹쳐 놓은듯한 형태로 외형적으로는 6角板狀으로 보이며 生成될 때 液相으로부터析出되는 速度에 따라 (R面) $\{0112\}$  $\{1011\}$  혹은 卓面(C面) $\{0001\}$ 이 發達한 形態를 취한다. C면과 R면을 雙晶面으로 하는 2종류의 雙晶이 쉽게 형성되며 3方晶→單斜晶 轉移시에 波狀消光을 나타내는 轉移雙晶이나 單斜→3斜 轉移時의 集連雙晶이 쉽게 형성된다.

한편 Belite 結晶은 橢圓體狀으로 發達하며 특징적인 lamella 構造에 의하여 切斷面에 交叉線狀을 나타내는 I型, 平行線狀을 나타내는 II型 不規則線狀을 나타내는 III型으로 분류된다. 이러한 형태의 특징과 구조와의 관계는  $\alpha$ 變態의  $\{102\}$ 와 구조적으로 等價인  $\alpha'$ 變態의  $\{101\}$ 이 6方으로 發達된 것이 I型 lamella이며 nicols 없이 보이는 II型 lamella는  $\beta$ 變態(P21/n)의  $\{100\}$  積層構造가  $\alpha'$ 變態(Pnma)의  $\{010\}$ 에 topotaxial로 發達한 것으로서 z방향으로는 lamella에 平行한 集連雙晶 구조가 보인다.

한편 크링카 鑛物의 組成을 보면 <表-1>과 같다. 여기서 잠시 Alite와 Belite의 溫度變態를 살펴보면 Alite의 경우 <表-2> 그리고 Belite의 경우 <表-3>과 같다.

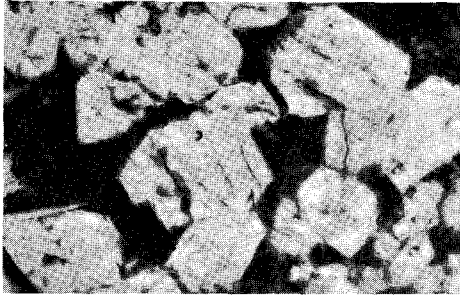
## 3. 편광현미경에 의한 몰탈의 28日 양생압축강도 예측

1.5cm = 40 microns

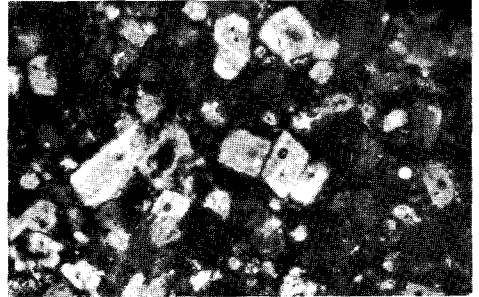
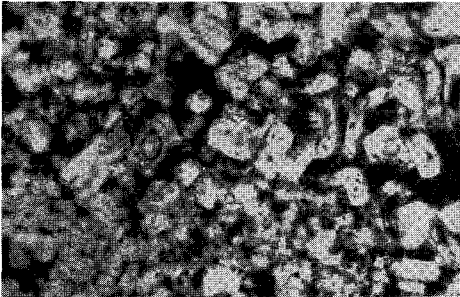
open nicols

closed nicols

1,550°C, 30 min  
A-1  
large alite  
containing  
belite



1,550°C, 30 min  
A-2  
small alite  
containing  
free CaO



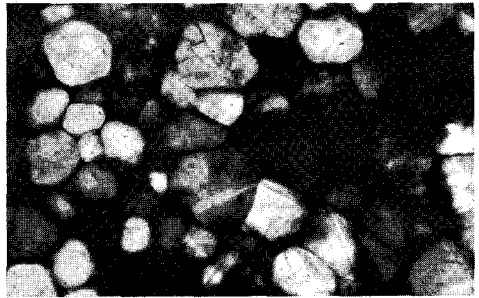
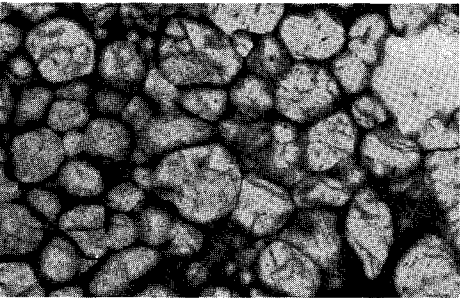
<그림-1> **Alite** 편광현미경 사진

1.5cm = 40 microns

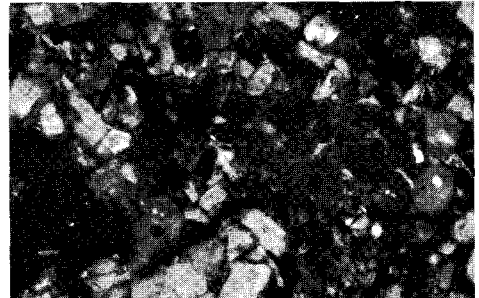
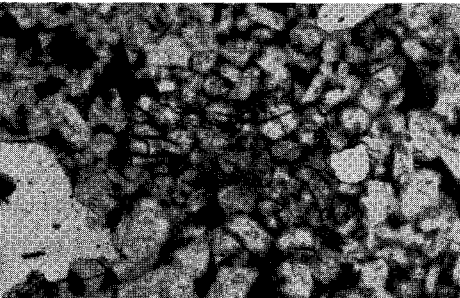
open nicols

closed nicols

1,550°C, 30 min  
C-3  
belite



1,550°C, 30 min  
C-4  
free CaO



<그림-2> **Belite** 편광현미경 사진

시멘트 광물중의 Alite 및 Belite 표준화화식과 조성

<表-1>

| 시멘트광물  | 표준화화식   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|--------|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|
| Alite  | Ca <sub>106</sub> Mg <sub>2</sub> (Na <sub>1/4</sub> K <sub>1/4</sub> Fe <sub>1/2</sub> )<br>O <sub>36</sub> (Al <sub>2</sub> Si <sub>34</sub> O <sub>144</sub> ) | 24.83            | 1.24                           | 0.49                           | 72.23 | 0.98 | 0.09              | 0.14             |
| Belite | Ca <sub>87</sub> Mg Al Fe (Na <sub>1/2</sub> K <sub>1/2</sub> )<br>(Al <sub>3</sub> Si <sub>42</sub> O <sub>180</sub> )   | 32.5             | 2.63                           | 1.03                           | 62.82 | 0.52 | 0.20              | 0.30             |

C<sub>2</sub>S의 각 변태에 대한 諸特性

<表-2>

| 溫度 (°C) | 變態型         | 格子定數   |        |        |       |       |        | 比重 (g/cm <sup>3</sup> ) | 單位格子中의 分子數 | 屈折率                |
|---------|-------------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------------------------|------------|--------------------|
|         |             | a(Å)   | b(Å)   | c(Å)   | α(°)  | β(°)  | γ(°)   |                         |            |                    |
| 1,100   | 菱面體(3方) 晶系R | 7.150  | 7.150  | 25.560 | 90    | 90    | 120    | 3.149                   | 9          | α 1.718<br>γ 1.723 |
| 1,000   | 單斜晶系 M II   | 7.130  | 7.130  | 25.434 | 90    | 90    | 119.88 |                         | 9          |                    |
| 985     | " M I       | 7.125  | 7.125  | 25.420 | 90.13 | 89.88 | 119.84 |                         | 9          |                    |
| 940     | 3斜晶系 T III  | 14.229 | 14.249 | 25.412 | 90.10 | 89.85 | 119.76 |                         | 36         |                    |
| 680     | " T II      | 14.169 | 14.209 | 25.289 | 90.22 | 89.80 | 116.62 |                         | 36         |                    |
| 20      | " T I       | 14.080 | 14.147 | 25.103 | 90.30 | 89.77 | 119.53 |                         | 36         |                    |

Belite의 變態

<表-3>

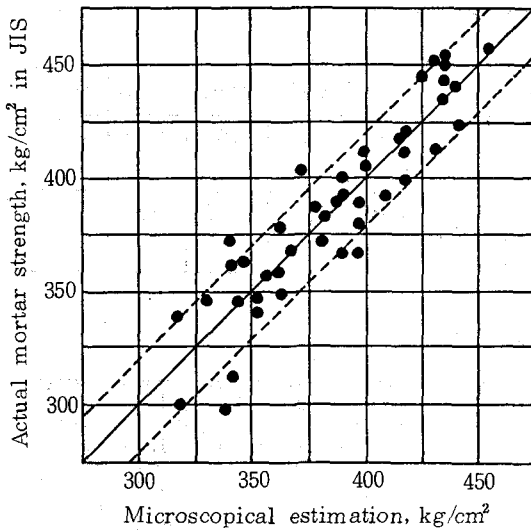
| 變態              | 溫度域 (°C)      | 結晶系  | 空間群    | 格子定數  |       |        | 比重 (g/cm <sup>3</sup> ) | 單位格子中의 分子數 | 屈折率                           |
|-----------------|---------------|------|--------|-------|-------|--------|-------------------------|------------|-------------------------------|
|                 |               |      |        | a(Å)  | b(Å)  | c(Å)   |                         |            |                               |
| α               | > 1,450       | 3方晶系 | P 3 m  | 5.527 | -     | 7.311  | 3.06                    | 4          | 1.700<br>~<br>1.713           |
| α' { α'H<br>α'L | 1,160 ~ 1,450 | 斜方晶系 | Pmcn   | 6.883 | 5.600 | 9.543  | 3.20                    | 4          | 1.710<br>~<br>1.730           |
|                 | 690 ~ 1,160   |      |        |       |       |        |                         |            |                               |
| β               | 630 ~ 690     | 單斜晶系 | P 21/n | 5.507 | 6.754 | 9.317  | 3.307                   | 4          | α 1.717<br>β 1.725<br>γ 1.237 |
| γ               | < 630         | 斜方晶系 | P 6 mm | 5.076 | 6.756 | 11.230 | 2.969                   | 4          | α 1.642<br>β 1.645<br>γ 1.654 |

註: International Critical Table for X-ray Crystallography에 의함.

편광현미경으로 시멘트 크링카의 단면을 관찰하여 Alite, Belite의 크기 및 복굴절률을 측정하고 式(1)에 그 수치를 대입하여 구한 28일 양생물탈 압축강도와 그 크링카를 직접 사용하여 만든 물탈시편의 압축강도 실측치를 보면 <그림-3>과 같다.

$$F_{28} = 253 + 6.4 AS + 21.9 AB + 4.0 BS + 21.5 BC \dots\dots (1)$$

AS : Alite Size  
AB : Alite 복굴절률  
BS : Belite Size



〈그림-3〉 편광현미경에 의한 예측강도와 실제강도

BC : Belite Color

#### 4. 燒成條件과 Alite 및 Belite 의 편광현미경 특성

크링카 소성 조건으로서 燒成速度 (Burning

rate), 最高溫度 (Maximum temperature), 燒成時間 (Burning time) 및 冷却速度 (Cooling rate)를 變化시키며 이들 條件下에서 生成되는 크링카를 편광현미경으로 관찰하여 Alite의 크기, Alite의 복굴절률, Belite의 크기 및 Belite의 색을 관찰하면 〈表-4〉와 같다.

〈表-4〉를 보면 燒成速度가 빠를수록 Alite의 크기는 작으며, 燒成速度가 느릴수록 Alite의 크기는 커진다. 강도에 미치는 영향은 Alite 크기가 작을수록 강도증진 효과가 커지며 Alite 크기가 클수록 강도는 약하다.

최고온도는 Alite의 복굴절률에 크게 영향을 주는데 최고온도가 높을수록 Alite의 복굴절률은 크며, 최고온도가 낮으면 복굴절률도 떨어진 다. 강도에 미치는 영향은 Alite의 복굴절률이 높을수록 강도 증진 효과가 크다.

燒成時間은 길어질수록 Belite 크기에 영향을 주어 Belite 크기가 커지고, 소성시간이 짧으면 Belite의 크기가 작아지며 강도에 대한 영향은 Belite 크기가 커질수록 강도 증진 효과가 크다.

냉각속도도 Belite의 색에 영향을 주는데 냉각속도를 빨리 할수록 Belite 색은 투명에 가까워지며, 냉각속도가 느릴수록 Belite 색은 Amber

소성조건과 Alite, Belite의 편광현미경 물성

〈表-4〉

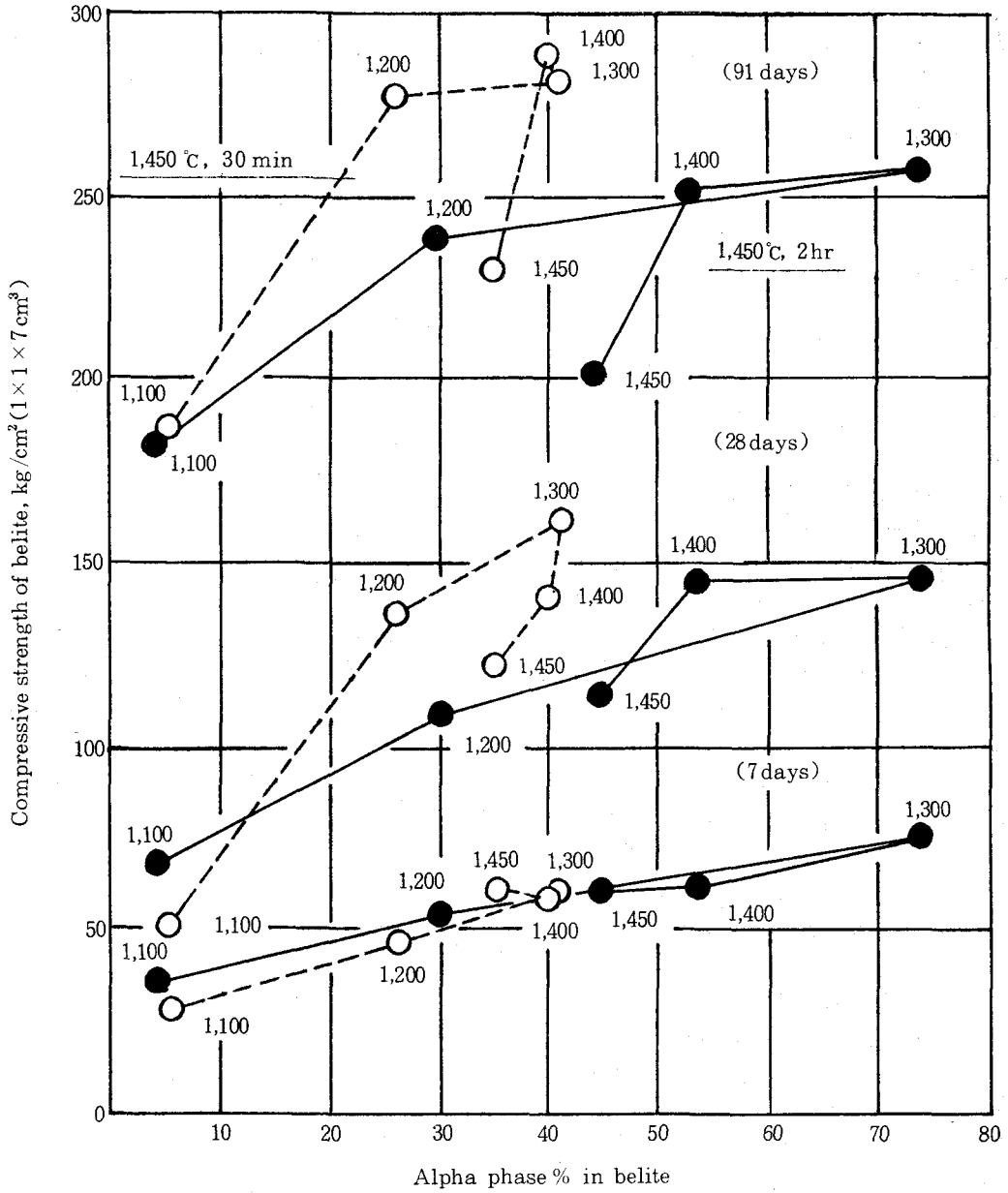
| Hydraulic Property:  | Excellent<br>(+, 4) | Good<br>(vv, 3)   | Average<br>(v, 2) | Poor<br>(-, 1) |
|--|---------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| <b>Burning Rate</b>  | Quick               |                   |                   | Slow           |
| Size of Alite (micron)<br>(other conditions are normal)              | 15-20               | 20-30             | (25)30-40         | 40-60(120)     |
| <b>Maximum Temperature</b>   | High                |                   |                   | Low            |
| Birefringence of Alite<br>(MgO=2%: above+0.001, MgO=1%: above-0.001) | 0.010-0.008         | 0.007-0.006       | 0.006-0.005       | 0.005-0.002    |
| <b>Burning Time</b>  | Long                |                   |                   | Short          |
| Size of Belite (micron)<br>(slow heating: somewhat little)           | (20)25-40(60)       | (15)20-40         | (10)15-20         | 5-10           |
| <b>Cooling Rate</b>  | Quick               |                   |                   | Slow           |
| Color of Belite  | Clear(C)            | faint Yellow (fY) | Yellow(Y)         | Amber(A)       |
| Birefringence of Belite  | 0.012               | 0.015             | 0.017             | 0.018          |
| Alpha Content in Belite  | Abundant(40%)       | Medium(20%)       | Few(10%)          | Nil(0%)        |

에 가까워진다. 강도에 관한 효과를 보면 Belite의 색이 투명에 가까울수록 강도 증진 효과가 크다.

이들 즉 Alite, Belite의 크기 및 복굴절률과

색상을 수치화시켜 대입 계산하는 방법이 식(1)이다.

특히 상기 복굴절률 및 색상은 Alite 및 Belite의 앞에 표기한 變態와 깊은 관계가 있음을



(additives : 1.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% MgO, 2.0% Na<sub>2</sub>O)

〈그림-4〉 Compressive strength of belite, relating with burning time and quick cool beginning temperatures.

Compressive strength of 3CaO, SiO<sub>2</sub> modification

<表-5>

|       | Additives  | Double refraction | 3 day | 7 day | 28 day |
|-------|--|-------------------|-------|-------|--------|
| M III | 1.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.0 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.5 % MgO              | 0.010             | 162   | 270   | 422    |
| M I   | 1.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.0 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 0.004             | 146   | 235   | 379    |
| T II  | 1.5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.003             | 179   | 263   | 352    |
| T II  | 1.0 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.002             | 98    | 154   | 280    |
| T I   | none   | 0.001             | 63    | 85    | 156    |
| R     | 4.5 % ZnO  | 0.006             | 67    | 135   | 224    |
| R     | 2.3 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.0 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | 0.006             | 129   | 308   | 386    |
| R     | 2.0 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.0 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1.7 % TiO <sub>2</sub> | 0.006             | 102   | 169   | 300    |

<그림-4>에 나타낸다. <그림-4>에 의하면 냉각속도에 따른 Belite 내의 α-phase의 함량 변화와 그에 따른 몰탈의 압축강도 변화를 나타낸다.

한편 <表-5>에는 Alite에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgO의 添加量を變化시켜가며 그에 따른 Alite의 結晶 變態 및 複合結晶의 변화와 강도와의 상관 관계를 나타낸다.

單斜晶系, 3斜晶系 및 菱面體에 따라 複合結晶의 변화가 뚜렷하게 나타나며 이에 따른 압축강도의 변화를 한눈으로 알 수 있다. <表-6>은 Belite의 變態에 따른 강도의 변화를 나타내는데 α-type의 含量과 強度와의 관계를 잘 알 수 있다.

결론적으로 ONO법의 신빙성은 <表-7>로 정리된다. <表-7>은 1962~1963년 사이에 46개의 일본 시멘트를 대상으로 하여 HM, F-CaO, Blaine만을 기준으로 강도 예측을 했을 경우와 편광현미경을 사용했을 경우의 강도 예측결과와 실제강도 측정 결과의 비교수치이다.

이 결과에 의하면 HM, F-CaO, Blaine을 측정하여 강도 예측했을 경우 28日 강도기준으로 하여 상관계수(RC)는 0.42이며 표준편차(SD)는 37.8이나 되는 것에 비하여 편광현미경을 이용하면 상관계수는 0.91, 표준편차는 17.1이라는 높은 신뢰도가 얻어졌다.

물론 HM, F-CaO, Blaine과 동시에 편광현미경을 이용하면 신뢰도는 더욱 향상되어 상관계수 0.93, 표준편차는 15.4로서 가장 좋으나

Compressive strength of 2CaO, SiO<sub>2</sub> modification

<表-6>

|             | Additives   | 7 day | 28 day | 91 day |
|-------------|---|-------|--------|--------|
| alpha       | 2.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4.5 % Na <sub>2</sub> O | 51    | 82     | 171    |
| alpha prime | 2.3 % MgO, 3.0 % K <sub>2</sub> O   | 14    | 41     | 82     |
| beta        | 2.5 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2.5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.2 % Na <sub>2</sub> O | 14    | 38     | 49     |

Statistical analysis of compressive strength (46 Japanese cement, 1962 - 1963)

<表-7>

| Variance                         | 7 day |      | 28 day |      |
|----------------------------------|-------|------|--------|------|
|                                  | RC    | SD   | RC     | SD   |
| HM, F-CaO, Blaine                | 0.29  | 23.6 | 0.42   | 37.8 |
| Microscopy                       | 0.74  | 16.7 | 0.91   | 17.1 |
| HM, F-CaO, Blaine and Microscopy | 0.77  | 16.5 | 0.93   | 15.4 |

편광현미경만을 사용했을 때에 비하여 그다지 큰 변화가 없어 단순 편광현미경법의 편리함을 알 수 있다.

ONO는 이 방법을 이용하여 현장에서 단시간내에 크링카 특성을 파악하여 이를 즉시 키른에 feed back시켜 키른 운영 조건을 잡아나가 고품질 시멘트 생산을 위한 Quality Control System을 확립시켰다. ♣