

공장 클링커의 Rietveld 광물조성과 강도발현에 대한 고찰

김병권* · 노갑수 · 김창범 · 서병현 강현택 · 여중구

<쌍용양회 기술연구소>

<쌍용양회 동해공장>

1. 서 론

시멘트 클링커를 구성하는 광물의 특성은 클링커의 생성과정에서 열적 이력이나 분위기 등의 여러 조건에 의해 다양하게 변화하며 시멘트 품질에도 관여하고 있다. 다시말해, 클링커를 구성하고 있는 광물들에는 킬른이나 cooler 등의 공정을 이해하거나 시멘트의 품질을 관리하기 위해 필요한 수많은 정보가 포함되어 있다고 할 수 있다.

시멘트 클링커는 alite(C_3S), belite(C_2S), aluminate(C_3A), ferrite(C_4AF)의 주요광물과 유리 석회 및 기타 미량의 광물들로 구성되며, 이 구성광물의 함량과 특성이 시멘트의 응결, 경화, 강도 및 유동성 등 물성에 영향을 미치게 되므로, 클링커의 여러가지 특성과 시멘트 물성과의 관계를 규명하기 위한 연구들이 다양하게 이루어져 왔으며 구성광물의 양을 파악하는 것은 매우 중요하다.

오늘날까지 클링커 및 시멘트 구성광물의 함량을 정량하는 방법으로는 Bogue식에 의한 연산법, X선 회절에 의한 내부표준법, 광학현미경을 이용한 정량 등 여러 방법이 사용되고 있다. Bogue식 연산은 미량성분에 의한 광물조성의 변화나 연료, 원료, 소성조건의 변화로 인한 클링커의 조성적, 광물학적 변화의 영향을 고려하지 않고 단순히 화학성분만을 기초로 하여 산출하는 방법으로서, 특히 클링커는 냉각과정을 거치면서 평형상태와는 달라지므로 이러한 화학양론적인 계산에 의한 광물조성은 실제 광물조성과 차이가 나게 된다.1) 광학현미경에 의한 정

량은 시료의 전처리 과정이 다소 복잡하고, 시간이 많이 걸릴 뿐 아니라 시료의 대표성 문제나 주관적 분석에 따른 데이터의 정확성에 대한 신뢰도가 문제될 수 있다.

실제로 시멘트 공장에서 원료 및 클링커의 화학조성이나 $f-CaO$ 등 비교적 관리하기 쉬운 인자들을 충분히 관리해도 클링커의 특성은 매시간, 매일 변동된다고 할 수 있으며, 때로는 문제에 대한 대처방안도 뜻대로 되지 않는 경우가 있다.

따라서 연속해서 대량 생산되는 시멘트 산업의 특성을 고려할 때, 이러한 방법에 의한 품질 관리는 어려움이 많은 것이 사실이다.

한편 X-선 회절분석법(X-Ray Diffraction)은 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단으로 사용되며, 결정에 대한 정보를 해석할 수 있는 분석기법으로서 시멘트 산업에서도 폭넓게 활용하고 있으나, 광물의 함량을 결정하기에는 클링커 주요 광물의 중복 피크 분리에 따른 전문적인 지식이나 전처리 과정(선택용해법)에서의 숙련도가 필요하므로 정량분석용으로 사용하기에는 제한적이었다.

그러나 Rietveld에 의하여 광물의 격자정수, 공간군 등 파라미터를 고려한 결정구조를 해석하는 방법이 개발되면서 중복 피크의 분리문제가 해결되었고, 또한 컴퓨터의 발달과 더불어 X-선 회절분석을 이용한 혼합물의 정량분석이 가능하게 되었다.

본 보고에서는 실제 공장에서 일정기간 동안 생산된 클링커들에 대하여 Rietveld 법에 의해 생성 광물들의 함량을 정량한 결과로부터 클링

커의 강도 발현과의 상관성을 분석 하였으며, Bogue 식에 의해 산출한 광물 함량과 Rietveld 정량에 의한 광물 함량치의 차이 및 이들 차이와 클링커 생산 과정에서의 공정상태의 영향에 대하여 고찰 하였다.

2. Rietveld법에 의한 정량분석의 개요

X-선 회절분석에 의한 정량분석 방법으로서 Rietveld 법은 분말시료에 대해 측정된 회절패턴을 계산한 패턴과 비교해서 결정구조를 해석하는 방법으로, 특정피크가 아닌 전체 회절 패턴에 대한 프로파일을 정련하는 방법이며 프로파일(profile)해석법이라고도 한다. 즉, X선 회절로부터 얻어진 회절 data(Observed powder pattern)를 여러 함수를 이용하여 선택한 모델에서의 계산값(Calculated powder pattern)과 최적의 될때까지 주어진 변수들을 최소자승법으로 정련(refine)하여 결정에 대한 여러가지 정보를 얻는 결정구조 분석방법이다.

Rietveld 해석의 기본기법은 관찰된 강도와 계산강도와 차를 제공한값이 최소화되도록 변수 factor를 구하여 가장 근접한 값을 결정구조의 정보로 취하는 것이다.

Rietveld 법에 의한 해석결과는 단결정법에 비하여 정도는 약간 떨어지지만 단결정을 육성할 수 없는 물질과 단일상을 얻을 수 없는 물질에 적용해서 좋은 성과를 올리고 있다. 즉 다성분계 분말 혼합물의 동시 구조해석, 표준시료를 필요로 하지 않는 혼합물의 정량, 고온체의 상반응의 해석등에 유용하다.

Rietveld 법에서는 분말 X-선 회절패턴의 각 회절각 2θ 에 대한 관측강도 $y_{obs}(2\theta)$ 와 예상되는 결정구조로부터 계산한 강도 $y_{cal}(2\theta)$ 가 잘 일치하도록 격자정수(lattice parameter), 원자좌표(atomic position), 온도인자(thermal vibration) 등 결정구조 파라미터와 피크와 백그라운드의 형상관계 등에 들어있는 프로파일 파라미터 양쪽을 최소자승법으로 결정한다.²⁾

회절각 2θ 에서의 계산강도 $y_{cal}(2\theta)$ 는 Bragg 반사강도 $\sum_j y_j(2\theta)$ 와 백그라운드 강도 $y_{back}(2\theta)$

의 합으로 나타내어진다.

$$y_{cal}(2\theta) = \sum_j y_j(2\theta) + y_{back}(2\theta) \quad \dots\dots\dots (1)$$

여기서 j 는 Bragg 반사에 붙이는 번호이다. 즉, j 번째 회절의 프로파일은 적분강도 I_j 와 형상함수 $f(2\theta)$ 의 곱으로 표시된다.

$$j_j(2\theta) = I_j \cdot f(2\theta) \quad \dots\dots\dots (2)$$

보통 분말 X-선 회절의 경우 상당히 복잡한 피크 형상함수를 사용하지 않으면 관측치와 계산치가 잘 일치하지 않으며 다음과 같은 형상함수들이 이용된다.

① 가우스 함수 (Gaussian)

$$f(2\theta) = \{ (2\sqrt{\ln 2}) / \sqrt{\pi W} \} \exp\{ -(4\ln 2 / W^2) \cdot (2\theta - 2\theta_j)^2 \} \quad \dots\dots\dots (3)$$

② 로렌츠 함수 (Lorentzian)

$$f(2\theta) = 2/\pi W \cdot [1 + 4/W^2 \cdot (2\theta - 2\theta_j)^2]^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

③ 피어슨VII함수 (Pearson VII)

$$f(2\theta) = [2\sqrt{\{2^{1/n} - 1\} \Gamma(n)} / \sqrt{\pi \Gamma(n-1/2) W}] \cdot [1 + \{4(2^{1/n} - 1) / W^2 \cdot (2\theta - 2\theta_j)^2\}]^{-n} \quad \dots\dots\dots (5)$$

④ 유사 호이트 함수(Pseudo-Voigt)

$$f(2\theta) = A[\eta L(2\theta) + (1-\eta)G(2\theta)] \quad \dots\dots\dots (6)$$

식 (3)에서 $2\theta_j$ 는 피크의 중심위치, W 는 피크의 반가폭(FWHM)을 나타내는 것이다.

또한 식 (5)에서 n 은 피크의 감쇠율, 식 (6)에서 $L(2\theta)$ 은 로렌츠 함수, $G(2\theta)$ 는 가우스 함수를 나타내며 A 와 η 는 그들의 양적인 비에 대한 파라미터이다.

분말 X-선의 프로파일은 일반적으로 비대칭이고, 저각도 측에서는 넓어지는 경우가 많다. 따라서 한개의 피크를 저각도와 고각도 측으로 나누어서 각각 독립적인 프로파일 파라미터를 사용하여 중심에서 서로 연결시키는 split 모형함

수를 쓰는 것이 유용하다.

백그라운드의 원인은 이론적으로 충분히 해결되어 있지 않기 때문에 Rietveld 법에서는 경험적인 다음 식을 사용한다.

$$y_{back}(2\theta) = B_1 + B_2 \exp(-B_3 \cdot 2\theta) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 B1, B2, B3 는 최소자승법에 의해 정해지는 파라미터이다.

실제 해석에서는 0.01 - 0.1°/2θ 간격의 step으로 주사하여 수집한 회절 데이터의 각 step의 강도 $y_{obs}(2\theta_n)$ 와 결정구조 파라미터와 프로파일 파라미터에 적당한 초기치를 가정하여 계산한 각 step의 강도 $y_{cal}(2\theta_n)$ 간의 차이에 대한 제곱이 최소가 되도록 정밀화 하는 방법이다.

$$\Delta = \sum_n w_n [y_{obs}(2\theta_n) - j_{cal}(2\theta_n)]^2 \dots\dots\dots (8)$$

3. 실 험

3.1 현장 클링커의 채취

실제 공장에서 생산된 클링커의 광물조성을 분석하고 해당 클링커 시료의 몰탈 강도실험을 위하여 S 사의 D 공장에서 A, B, C 3개 킬른을 대상으로 하여 일정 기간동안 매 8시간 간격으로 각각 n수가 15개가 되도록 채취하여 사용하였다. 채취한 클링커는 pulverizer에서 조분쇄 한 후 균질하게 혼합한 분석용 시료를 vibrating mill에서 평균입경 10μm 정도가 되도록 미분쇄 하여 화학분석 및 X-선 회절분석을 행하였다.

<표 2> X-선 회절분석기의 측정 조건

구 분	측정 조건
Tube power	40kV, 25mA
Scanning Axis	θ/2θ
Scanning type	Continuous Scanning
측정범위(°2θ)	10~65
Step size(°2θ)	0.03
Scan speed	1.2°/min
Divergent / Split slit	1°/1°
Receiving Slit	0.3mm

<표 1>에 각 킬른별 채취 클링커의 평균적인 Modulus 및 화학조성을 나타내었다.

3.2 X-선 회절분석 및 Rietveld법에 의한 광물의 정량분석 현장 클링커의 채취

채취된 클링커들에 대하여 3.1에 따라 준비한 미분쇄 시료는 Philips사의 PW 1710 X-ray diffractometer 를 이용하여 <표 2> 의 조건으로 X-선 회절분석을 행하였다. X-선 회절분석에서 step size 는 적을수록, step 당 scan 시간은 길수록 정도가 높아지지만 지나치게 긴 측정 시간은 효율성을 저하시키므로 여러 조건의 실험을 통해 정도가 높은 적절한 측정조건을 결정 한 것이다.

분석된 회절 패턴을 사용하여 Rietveld 법에 의하여 정량분석을 행하였으며, X-선 회절장치의 여러 가지 파라미터들을 입력하여 setting 하고, 클링커 광물들에 대한 결정구조와 파라미터들의 데이터베이스로부터 whole 패턴의 적분강

<표 1> 공장 클링커 시료의 화학분석에 의한 평균조성

킬른구분	Modulus			Bogue 광물조성(%)				기타 화학조성 (%)			
	LSF	SM	IM	B-C ₃ S	B-C ₂ S	B-C ₃ A	B-C ₄ AF	MgO	SO ₃	K ₂ O	f-CaO
A	94.3	2.28	1.95	54.3	19.7	10.9	9.6	2.82	0.46	1.01	1.29
B	94.8	2.25	1.93	55.5	18.7	11.0	9.8	2.93	0.31	0.94	1.16
C	94.9	2.27	1.97	55.3	18.8	11.1	9.5	2.87	0.38	1.02	1.07

도를 정련하여 자동으로 정량치를 산출하는 정량분석 프로그램인 Bruker 사의 Diffrac^{plus} TOPAS 프로그램을 이용하였다.

한편 클링커 분말을 maleic acid(C₄H₄O₄, EP) 처리하여 silicate 상을 제거하고 간극질을 농축한 시료에 대하여 2θ = 11.0 - 12.7° 의 범위를 step 당 0.02° 의 간격으로 4초간 scan 하여 측정된 ferrite 상의 (020) 면의 피크에 대한 반가폭(FWHM)으로 냉각상태를 평가하였다.

3.3 클링커의 몰탈 압축강도 측정 및 해석

채취된 클링커 시료들에 이수석고를 SO₃ 함량 2.0%가 되도록 첨가하여 lab. mill에서 blaine 비 표면적 3,000cm²/g 으로 분쇄하여 KS 방법에 따라 몰탈의 압축강도를 측정하였다.

측정된 각 시료의 Rietveld 광물조성 및 Bogue 식에 의한 광물조성과 몰탈 압축강도와의 상관성을 해석 하였으며, 실제 광물 생성에 미치는 공정인자들에 대한 영향으로써 소성도를 나타내 주는 f-CaO 함량과 냉각상태를 나타내 주는 ferrite 상의 (020)면의 반가폭과 Rietveld 광물조성과의 관계에 대하여 고찰 하였다.

4. 결과 및 고찰

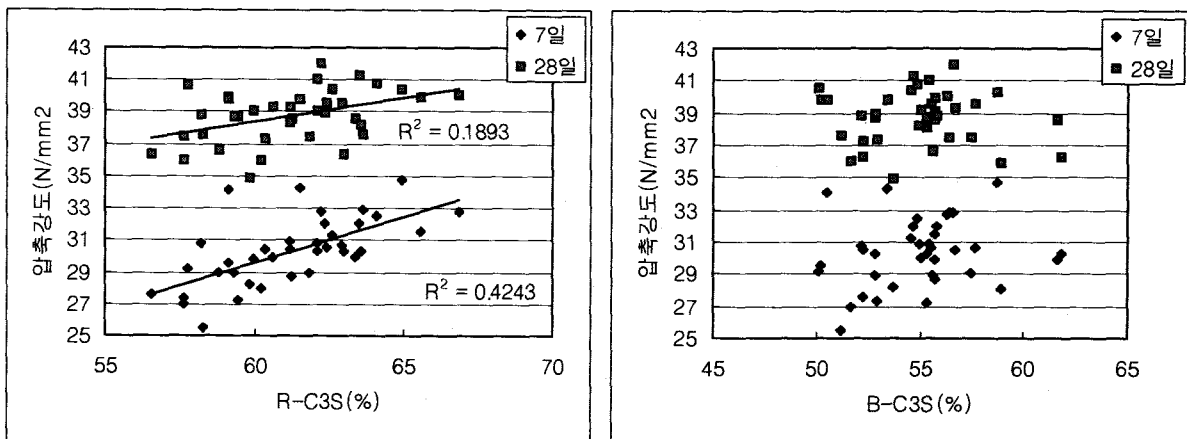
4.1 Rietveld 광물조성의 변화와 압축강도의 상관성

(1) Alite 및 belite 상의 변화와 클링커의 압축강도

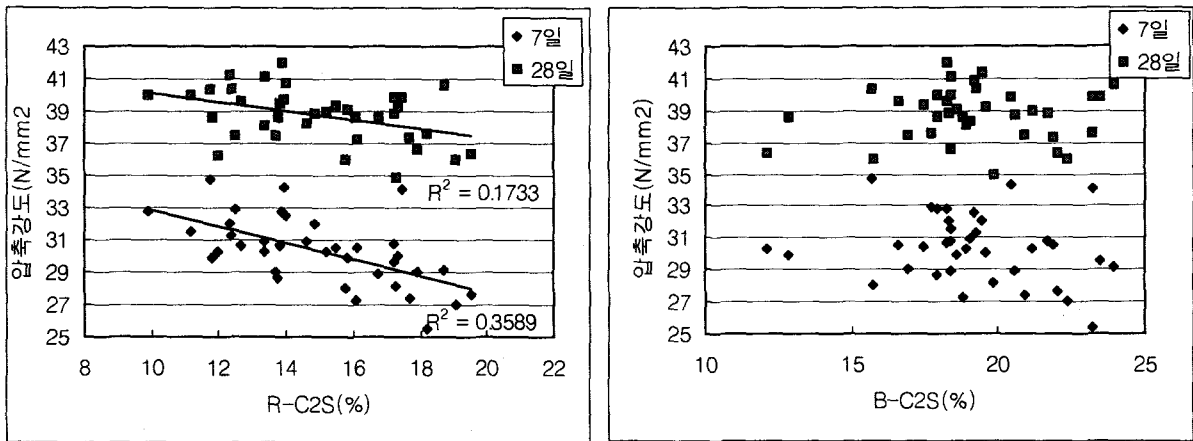
채취된 클링커 시료들의 화학분석 결과로부터 Bogue 식에 의해 계산된 광물 함량에 의하면 C₃S (이후 B-C₃S)는 약 50 - 62% 범위, C₂S (이후 B-C₂S) 는 12 - 24% 범위로 나타났으나, Rietveld 법에 의한 R-C₃S 및 R-C₂S 는 각각 57 - 67% 및 10 - 20% 범위로 나타났다. 즉, 실제 공장 클링커는 화학조성으로부터 계산된 것보다 높은 C₃S 함량과 낮은 C₂S 함량을 가지고 있는 것으로 분석 되었으며, 이는 여러 선행 연구자들의 Rietveld 법에 의한 클링커 광물의 정량결과와도 일치하고 있다.^{1,3,6)}

<그림 1> 과 <그림 2> 는 각각 클링커 광물의 Rietveld 정량치 및 Bogue식 계산치의 C₃S 및 C₂S 함량과 클링커의 압축강도 발현과의 관계를 나타낸 것이다.

Bogue 식에 의해 계산된 C₃S, C₂S 의 함량 변화는 클링커의 압축강도 발현과의 상관성이 그다지 나타나지 않으며, Rietveld 정량에 의한 C₃S 및 C₂S의 함량과는 비교적 높은 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. 이는 단순한 화학조성의 변화보다 소성공정 으로부터의 실제 클링커 광물의 생성량과 결정구조의 변화 등이 강도발현과 더욱 밀접한 관련이 있다는 것으로 생각할 수 있으며, 많은 경우에 생산 현장에서는 같은 킬른의 동일한 Modulus 조건에서도 클링커의 강도발현이 크게 달라지는 경우를 쉽게 접하게 되는 것이 사실이다.



<그림 1> R-C₃S 및 B-C₃S 함량의 변화에 따른 클링커의 몰탈 압축강도



<그림 2> R-C₂S 및 B-C₂S 함량의 변화에 따른 클링커의 몰탈 압축강도

(2) Aluminate 및 ferrite 상의 변화와 클링커의 압축강도

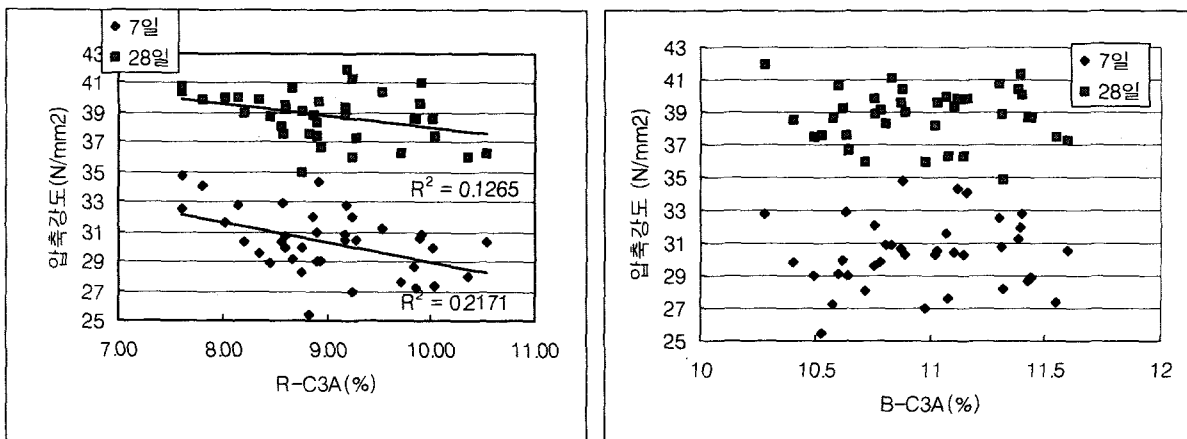
일반적으로 시멘트 클링커를 구성하는 광물중 간극질에 해당하는 C₃A 와 C₄AF 는 시멘트의 응결, 경화 과정에 관여하고 초기강도에는 어느 정도 영향을 미치지만 7일 이후의 장기강도의 발현과는 크게 관련되지 않는 것으로 알려져 있다.

그러나 본 실험결과 현장 클링커의 R-C₃A 및 R-C₄AF 함량과 압축강도와는 상당히 밀접한 관계를 나타내며, R-C₃A 함량이 적을수록, R-C₄AF 함량이 높을수록 클링커의 강도는 증진되는 것으로 나타났다.

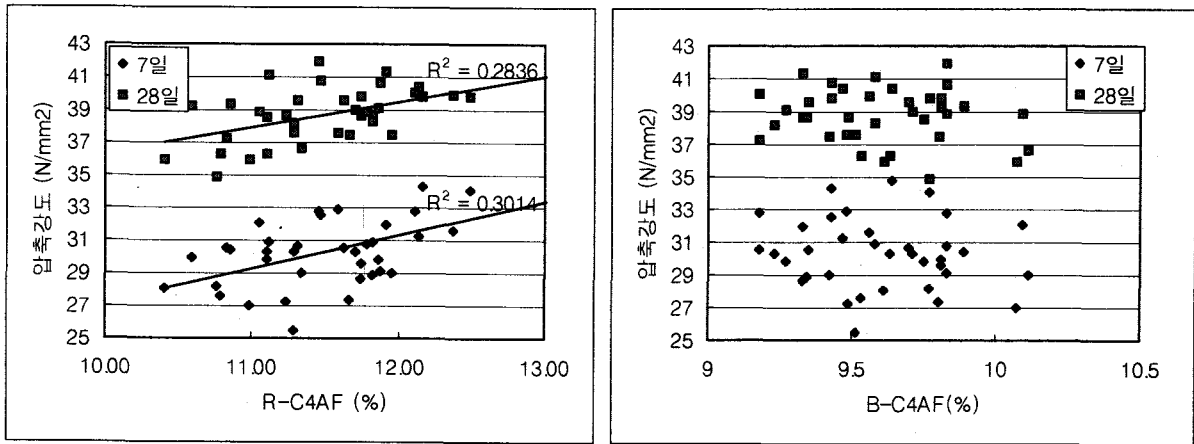
<그림 3> 과 <그림 4>에 나타난 것처럼 Bogue 식에 의해 산출된 C₃A 및 C₄AF는 각각 11% 와 9.5% 의 평균치에서 약 ± 0.5 % 내외의 산포를 나타내는 것으로 보아 생산된 클링커의 IM의 변화는 적은범위임을 알 수 있으나, Rietveld 정량 결과로부터 R-C₃A 는 7.5 ~ 10.5%, R-C₄AF는 10.5 ~ 12.5% 의 넓은 범위의 분포를 보여주고 있다.

이처럼 간극질 광물의 함량이 설계된 범위보다 넓은 분포를 보이는 것은 화학조성의 영향 이외에 소성, 냉각과정에서 유리질 액상으로 부터의 결정 석출과정이 공정상태에 따라 크게 영향을 받기 때문으로 여겨진다.

한편 Itoh 등은 Rietveld 법에 의한 클링커의



<그림 3> R-C₃A 및 B-C₃A 함량의 변화에 따른 클링커의 몰탈 압축강도



<그림 4> R-C₄AF 및 B-C₄AF 함량의 변화에 따른 클링커의 몰탈 압축강도

간극질 상 변화에 대한 연구결과 소량성분이 간극질의 함량에 영향을 미치며 특히 MgO 가 높을 경우 C₃A 는 감소하며 C₄AF 는 증가하는 경향을 나타내는 것으로 보고 하였으며⁴⁾ 본 실험 결과에서도 같은 경향을 보이며 이는 해당 클링커의 MgO 함량이 2.8~2.9 %로 높기 때문인 것으로 여겨진다.

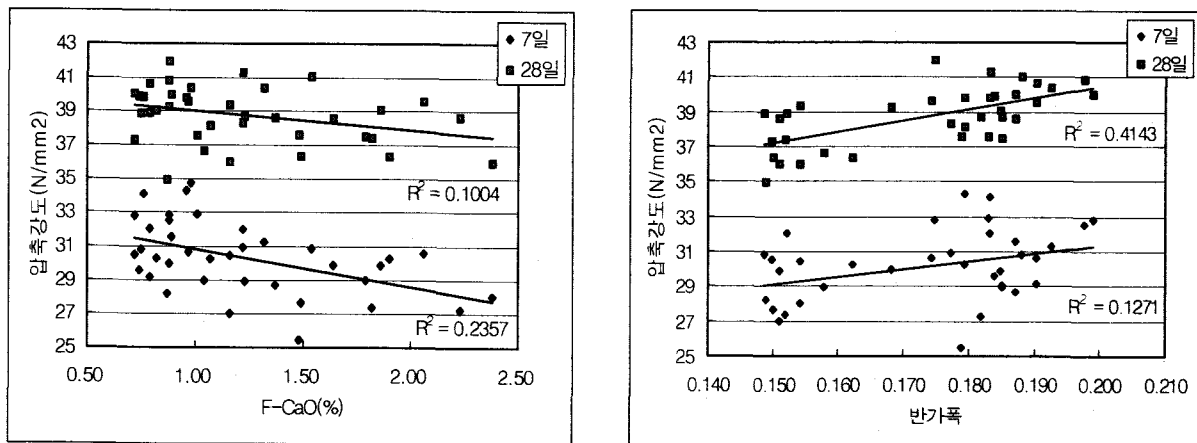
R-C₃A 및 R-C₄AF 함량과 강도발현의 상관성은 광물함량 자체의 영향이라기 보다는 광물생성에 미치는 공정의 영향을 말하여 주는 것으로 생각되며, 간극질 광물의 생성과정은 주로 냉각공정과 관련이 깊은 것으로 보고되고 있다.⁷⁾

즉, C₃A 의 함량과 관계되는 Modulus 인 IM 의 변동이 적은 공장 클링커의 경우 동일한 소

성 열이력과 냉각상태였다고 가정하면 같은 양의 C₃A가 생성 되겠지만, 실 공정에서 소성도가 양호하고 냉각속도가 빠를수록 C₃A의 생성은 줄어들고 상대적으로 C₄AF는 증가하는 경향을 나타내게 되며, 이러한 공정조건에서 생산된 클링커는 강도 발현이 양호한 것으로 이해할 수 있다.

(3) 소성 및 냉각 공정지수와 클링커의 압축강도

시멘트 클링커의 소성도와 냉각속도를 나타내주는 f-CaO 함량과 ferrite 상의 (020)면의 반가폭(FWHM)은 <그림 5>에서처럼 강도발현과의



<그림 5> f-CaO와 반가폭(FWHM)의 변화에 따른 클링커의 몰탈 압축강도

상관성이 높게 나타나고 있으며, 특히 28일 강도와 클링커의 냉각상태와의 높은 상관성은 냉각상태가 소성공정을 거쳐 클링커 생산의 최종단계에서 결정된다는 점에서 클링커의 품질과 관련하여 매우 중요한 공정지수라는 것을 말해 준다.

이처럼 공정과 관련된 지수와 강도발현의 상관성이 높은 것으로부터 소성, 냉각 공정의 상태가 클링커 광물의 생성 과정에 중요한 영향을 미치기 때문이라는 것을 잘 알 수 있으며, 따라서 생산 공장에서는 동등한 수준의 raw mixture 조성에서 강도 발현을 고려한 최적의 광물생성과 발달상태에 대한 축적된 데이터를 통하여 통계적인 기준을 수립하고 그에 준하는 공정조건을 유지하기 위한 여러 가지 공정지수의 정량적 계수치를 도출하여 관리하는 것이 품질향상의 중요한 방법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

4.2 Rietveld 광물조성에 미치는 공정상태의 영향

실제 공장 킬른의 클링커 광물의 조성은 소성 공정에서의 열이력에 의해 영향을 받게 된다.

승온 속도가 빠르고 최고온도가 높은 급열소성 조건에서는 alite 의 핵생성이 활발하여 생성량이 증가하고 작은 크기의 결정들이 발달하며 결과적으로 f-CaO 가 낮고 양호한 소성상태의 클링커를 얻을 수 있게 된다. 반면, 승온속도가

느리고 소성대에서의 체류시간이 길수록 핵생성은 적어지고 결정의 성장이 크게 일어나게 된다.⁵⁾ 클링커의 강도발현은 전자의 경우가 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다.

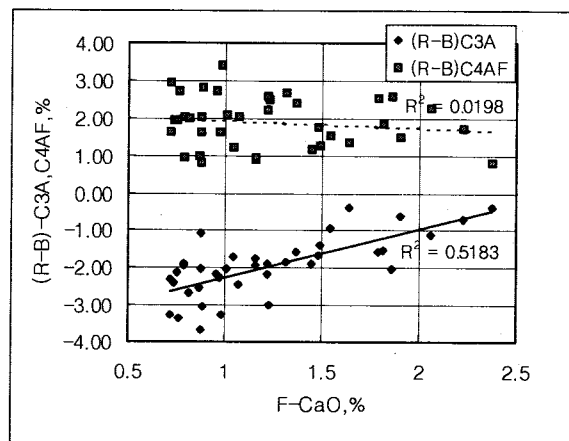
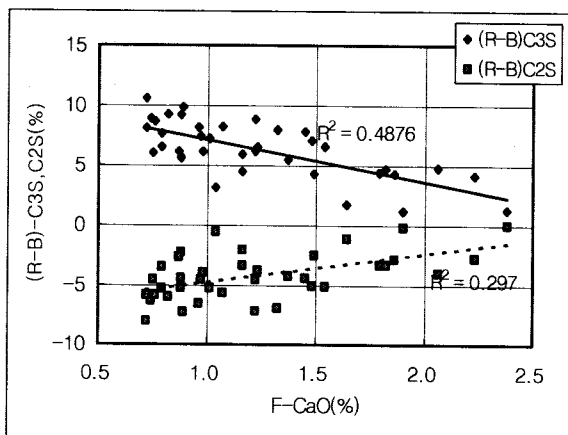
또한 클링커의 냉각속도는 킬른 소성대에서의 최고온도와 체류시간에 따라 결정되는 낙출 클링커의 온도(냉각 개시온도)와 cooler 내의 클링커 bed높이, grate의 stroke, 냉각공기량 및 분포 등 운전조건에 의해 크게 영향을 받으며, 클링커의 입경 크기 또한 중요한 영향인자가 된다.

<그림 6> 은 소성도의 변화와 클링커 광물의 생성의 관계를 나타낸 것이다.

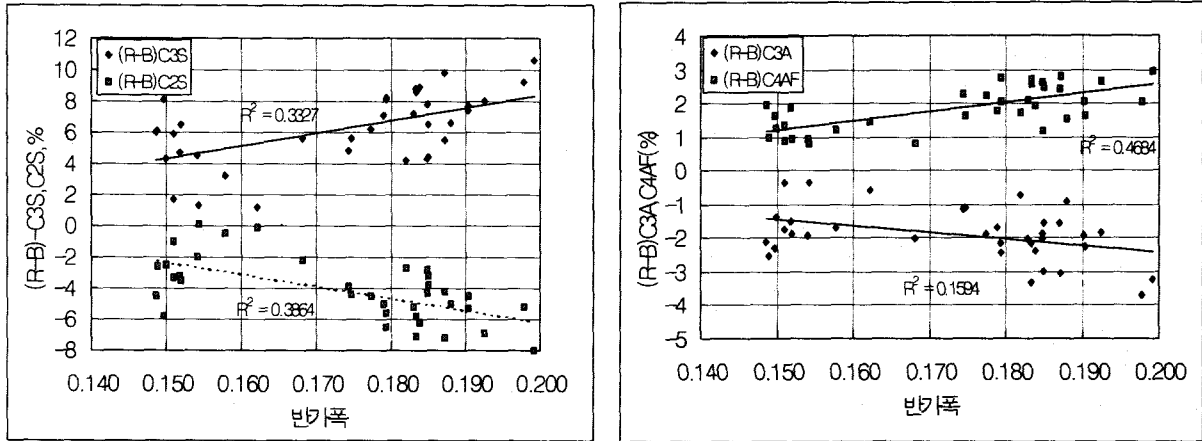
공장 킬른에서 매시간, 일간으로 채취한 클링커 시료를 사용 하였으므로 Modulus 의 상이함에서 올 수 있는 생성광물의 절대량의 차이에 대한 영향을 배제하고 동일한 Modulus 조건에서 실제의 생성량에 미치는 공정상태의 영향을 파악하고자 각 광물의 Rietveld 정량결과로부터 Bogue 식에 의한 광물함량을 제외한 차이로서 나타내었다.

소성도의 증가(f-CaO 함량 감소)에 따라 Rietveld 정량치와 Bogue 식에 의해 산출된 C₃S, C₂S 및 C₃A 광물함량의 차이가 커지며 C₄AF 의 경우는 f-CaO 의 증감에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

즉, f-CaO 의 함량이 낮을수록 C₃S의 생성은 증가하는 반면 C₂S 및 C₃A의 생성은 감소함을 의미하며, 동일한 Modulus 의 원료조합물 조건



<그림 6> f-CaO 함량의 변화에 따른 Rietveld 광물조성의 변화



<그림 7> Ferrite상의 (020)피크의 반가폭 변화에 따른 Rietveld 광물조성의 변화

에서도 소성공정 조건의 조절을 통하여 실제 생성되는 광물함량의 변화가 가능하다는 것을 의미한다.

한편, 소성도의 증가에 따라 R-C₃A 함량이 감소하는 것은 앞서 설명한 바와 같이 킬른 내에서의 소성상태가 냉각과정에도 영향을 미치기 때문으로 여겨지며 <그림 7>의 결과로도 설명될 수 있다.

냉각속도(반가폭)가 커질수록 Rietveld 정량치와 Bogue식에 의한 계산치의 차가 양으로 증가하는 것은 실제 생성량이 증가함을 의미하며, 음으로 증가하는 것은 실제 생성량이 감소함을 나타내 주는 것이다. 즉, 냉각속도가 증가함에 따라 R-C₃S와 R-C₄AF는 증가하고 R-C₂S 및 R-C₃A는 감소되는 경향을 보이고 있다.

소성대의 최고온도가 낮아 열이력을 충분히 받지 못하거나 cooler 내의 냉각과정에서 서냉될수록 C₃S는 분해되어 C₂S 및 f-CaO가 증가하고, C₃A의 결정석출은 증가하며, 반대로 소성도가 높고 급냉될수록 C₃S의 생성은 증가하고 액상으로부터의 C₃A의 석출은 적어지게 된다.

<그림 6> 과 <그림 7>의 결과로부터 킬른 공정에서 클링커의 소성, 냉각 상태는 서로 관련되어 있음을 알 수 있으며, 킬른 내에서 승온 속도가 빠르고 최고온도가 높은 조건으로 충분한 열이력을 받아 소성된 클링커는 C₃S의 생성이 증가하고 cooler로 낙출되는 클링커의 온도도 높아져 상대적으로 급냉이 이루어지며 이에 따라

C₃S의 분해가 억제되고 C₃A의 석출량도 감소하게 되는 것으로 여겨진다.

4.3 Rietveld 광물조성에 미치는 소량 및 미량성분의 영향

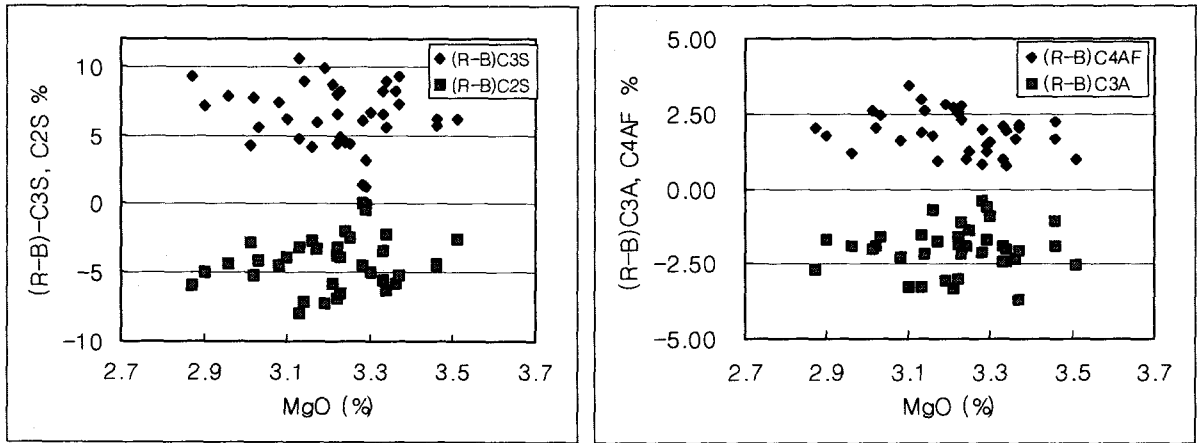
한편 클링커 광물의 양과 결정구조와 같은 특성은 소성, 냉각과정에서의 열이력 이외에도 클링커 중에 함유된 MgO, SO₃, 알칼리 등 소량 및 미량성분에 의해서도 달라지게 된다.

Yamagoshi 등에 따르면 클링커 중의 MgO는 약 1.5%까지는 함량의 증가에 따라 alite 및 ferrite의 함량이 증가하며 aluminat은 감소하는 경향을 보이는 것으로 보고하였다.⁶⁾

<그림 8>은 채취된 클링커의 MgO 함량과 광물함량의 변화를 나타낸 것으로서 D 공장 클링커의 MgO 함량은 약 2.8~3.5% 범위를 가지고 있으며 클링커 주요광물의 생성량과의 상관성은 크게 나타나지 않고 있다.

이것은 해당 클링커의 MgO 함량이 광물 생성량에 영향을 미치는 약 1.5% 이내의 범위보다 높기 때문으로 생각된다.

한편 클링커의 미량성분들은 어느 성분 단독으로 광물생성 과정에 관여하는 것은 아니며 여러 성분들의 상호작용에 의해 달라진다. 특히 알칼리는 SO₃와 반응하여 수용성의 알칼리 황산염을 생성하며 잉여의 알칼리는 클링커 중에 고용되거나 불안정 알칼리로 불리는 수용성 알칼



<그림 8> MgO 함량의 변화에 따른 Rietveld 광물조성의 변화

리 산화물로 존재하게 된다. 따라서 알칼리의 영향은 클링커 중에 공존하는 SO₃의 양에 따라 변화될 뿐 아니라 알칼리 함량에 따른 소성성의 변화 등을 감안하면 상당히 복잡한 양상을 나타내며 연구자들에 따라 상이한 결과들이 보고되고 있다.

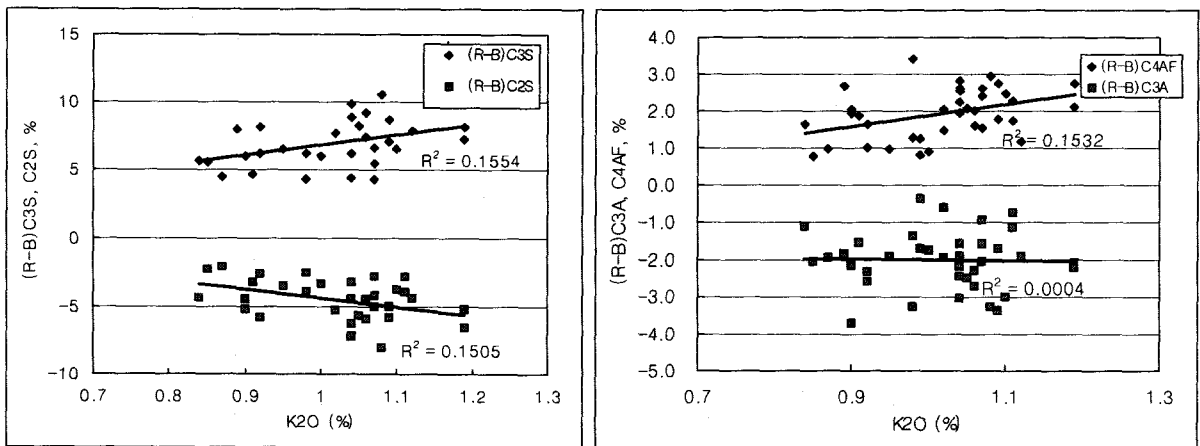
Yamagoshi 의 연구 결과에 따르면 클링커의 알칼리 중 수용성 알칼리를 제외한 고용 알칼리의 양이 증가함에 따라 alite 의 생성량이 증가하는 것으로 나타났으며, 이것은 알칼리도 MgO 와 마찬가지로 alite 의 CaO 와 치환되어 고용되므로 CaO 함량의 증가와 같은 영향을 미치기 때문이라고 하였다.⁶⁾

<그림 9>는 본 실험에서의 K₂O 함량과 클링

커 광물 생성량의 관계를 나타낸 것으로서, K₂O 함량의 증가에 따라 R-C₃S 및 R-C₄AF는 증가하며 R-C₂S는 감소하는 반면 R-C₃A 의 생성량은 크게 달라지지 않는 경향을 보이고 있다.

측정 클링커 시료들의 SO₃ 함량은 0.3~0.5%로서 킬른간의 차이는 있지만 동일 킬른의 시료 간에는 큰 차이가 없으므로 K₂O 함량의 증가는 고용성의 K₂O 함량 증가로 볼 수 있으며, 본 실험에서 클링커의 K₂O 함량 증가에 따라 R-C₃S 의 생성량이 증가하고 R-C₂S의 생성이 감소하는 경향은 앞선 Yamagoshi 의 결과와도 일치하고 있다.

반면 K₂O 함량의 증가에 따라 광물내의 알칼리 고용한계가 낮은 C₄AF 의 함량이 증가하는



<그림 9> K₂O 함량의 변화에 따른 Rietveld 광물조성의 변화

것에 대한 원인은 A, B, C 3기의 킬른에서 생산된 클링커 중 B 킬른의 클링커가 상대적으로 K_2O 함량이 낮은 반면 cooler type 의 차이에 따라 냉각지수를 나타내 주는 ferrite (020) 피크의 반가폭이 작은 것에 따라 나타난 결과로 판단되지만, 본 실험의 결과만으로는 해석이 어려우며 추가적인 연구검토가 필요한 것으로 여겨진다.

5. 결 론

공장 클링커의 광물조성과 강도발현의 관계를 명확히 하기 위해서는 실제 소성공정에서 생성되는 클링커 광물의 함량과 특성을 정확하게 분석하여 상관성을 밝히는 것이 무엇보다 중요하며, 본 실험에서 분말 X-선 회절분석을 이용한 Rietveld 법에 의해 정량한 광물함량과 강도의 관계 및 광물의 생성에 미치는 공정 및 기타 영향인자들에 대한 검토 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Rietveld 법에 의해 정량분석한 공장 클링커의 광물함량은 Bogue 식에 의해 계산된 광물함량과 비교하여 C_3S 와 C_4AF 는 높고, C_2S 및 C_3A 는 낮은 것으로 나타났으며, Rietveld 법에 의한 광물조성과 클링커의 강도발현과의 상관성이 높게 나타나는 반면 Bogue 식에 의해 계산된 광물함량과의 상관성은 뚜렷하지 않았다.
- 2) 클링커의 소성도와 냉각속도는 상호 밀접한 관련이 있으며 실제 클링커의 광물생성에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 즉, 소성도가 높을수록 급냉상태를 나타내는 경향이이며, 7일 및 28일 강도는 증가하였다. Rietveld 광물정량 결과 이와같은 공정상태에서 R- C_3S 와 R- C_4AF 는 증가하고 R- C_2S 및 R- C_3A 가 감소하는 경향에 따른 결과로 판단되었다.
- 3) 클링커 광물의 생성에 미치는 소량 및 미량 성분중 MgO 는 2.8~3.5%의 높은 범위에서는 주요 광물의 생성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 여겨지며, K_2O 함량의 증가는 R- C_3S 및 R- C_4AF 의 함량을 증가시키는 것으로 나타났으나 추가적인 연구검토가 필요한 것으로 여겨진다.

< 참 고 문 헌 >

1. Costa U. and Marchi M., "Mineralogical Composition of Clinker by Bogue and Rietveld method", Proceeding of 11th ICC, vol. 1, pp. 151-159, 2003
2. Bruker AXS, TOPAS 2.0 : General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data - User Manual, Bruker AXS, Germany, 1998
3. Yoshino R., Arano N., and Nishioka A., "セメントクリンカーの鑛物組成と製造條件の關係", Cement Science and Concrete Technology, No. 56, pp. 2-7, 2002
4. Itoh T., Masaki K. and Igarashi H., "リートベルト法により定量したアルミネート相とセメントの初期水和反應特性", Cement Science and Concrete Technology, No. 56, pp. 29-34, 2002
5. Masaki K., Suzuki M. and Maki I., "Burning and Nodulization Process of Clinker in the Rotary Kiln as viewed from the Textures of the Constituent Minerals", Cem. Conc. Res., vol. 32, No. 7, pp. 1039-1044, 2002
6. Yamagoshi T., Itoh T. and Yuge M., "リートベルト法により得られるエーライトの量および結晶構造とセメント品質との關係", Cement Science and Concrete Technology, No. 57, pp. 2-8, 2003
7. Uchigawa H. et.al., "化學諸係數がクリンカーの燒成度と特質,水和特性並びにセメントの性質に及ぼす影響", 小野田研究報告, vol. 40, No. 119, pp.123-132, 1988
8. Taylor H.F.W., "Distribution of Sulfate between Phases in Portland Cement Clinker", Cem. Conc. Res., vol. 29, pp. 1173-1179, 1999