

# XRD 상분석을 통한 크링카 광물조성의 정량적 해석 고찰

위동수\* · 서신석 · 허권희 · 전용희 · 윤용식 · 이덕우  
<한일시멘트 단양공장>

## 1. 서론

### 1. 개요

포틀랜드 시멘트 크링카는 alite( $C_3S$ ), belite( $C_2S$ ), aluminat( $C_3A$ ), ferrite( $C_4AF$ )로 구성되며, 이 구성광물의 함량에 따라 시멘트의 응결, 경화, 강도 및 화학저항성 등의 시멘트 물성에 영향을 미치므로, 크링카 및 시멘트의 본질을 정확히 파악하고, 다양한 기능과 용도로 활용하기 위해서는 무엇보다 우선하여, 크링카 구성광물의 함량을 정확히 판정하는 일이 중요하다고 할 수 있다.

현재 크링카 및 시멘트의 정량에는 <표1>에서 보는바와 같이 Bogue식에 의한 연산법, X선 회절에 의한 내부표준법, 광학현미경을 이용한 정량 등 여러 방법이 사용되고 있지만, Bogue식 정량은 연료/원료/소성조건의 변화로 인한 크링카의 조성적/광물학적 변화의 영향을 고려하지 않고, 단순히 화학성분만을 연산하여 산출하고 있으며, 광학현미경에 의한 정량은 시료의 전처리 과정이 다소 복잡하고, 공정영향 인자의 배제 및 주관적 분석에 따른 Data의 정확성에 대한 신뢰도가 의심스러운 문제가 있으며, 또한 시간적인 제약에 따라 대량 생산되는 시멘트 산업의 특성을 고려할 때, 품질관리의 세부 Data로의 활용과 실효성에 있어서는 많은 제약이 있다.

한편, XRD(X-Ray Diffraction)는 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단으로 사용되며, 결정에 대한 정보를 해석할 수 있는 분석기기로써, 각종 무기재료에 함유된 성분을 빠르고 정밀하게 분석(정성분석)할 수 있어 시멘트 산업에서 폭넓게 활용하고 있으나, 광물의 함량(정량분석)을 결정하기에는 크링카 주요광물의 중복 Peak 분리에 따른 전문적인 지식이나 전처리과정(선택용해법)에서의 숙련도가 필요하므로, 정량분석용으로 사용하기에는 제한적이었다.

그러나 Rietveld에 의하여 광물의 격자상수, 공간군 등 Parameter를 고려한 결정구조를 해석하는 방법이 개발되면서 중복 Peak의 분리 문제가 해결되었고, 이에 따라 컴퓨터의 발달과 더불어 XRD를 이용한 혼합물의 정량분석이 가능하게 되었다<sup>1,2)</sup>.

<표1> 크링카의 정량분석 비교

구 분	XRD 정량		광학 현미경	Bogue식
	Rietveld 법	내부표준법		
대상광물	$C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$	$C_3A, C_4AF$	$C_3S, C_2S$ , 간극질	$C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$
정량방법	결정구조 이용	검량선 이용	point count method	연산식 이용
신뢰도	매우 높음	높음	높음	낮음
분석시간	소	중	대	대
활용도	매우 높음	높음	높음	낮음
오차(분석지)	낮음	낮음	숙련도 필요	보통

## 2. X선 회절 분석(X-Ray Diffractometer) 원리

진공중에서 고전압에 의하여 가속된 초고속의 전자(Electron)를 만들어 음극(Target)에 충돌시키면 X선이 발생하는데, 이 X선이 결정에 의해서 회절(Diffraction)한다는 원리를 이용하고 있으며, 이 회절 현상은 원자의 배열과 밀접하게 관련되어 있다.

따라서, X선 회절 Pattern으로 물질의 결정 구조를 해석하며, 금속, 중합물질이나 고체들의 물리적 성질을 명확하게 이해하고, 물질의 내부 미세구조를 밝히는데 매우 유용한 수단으로 사용된다.

- ▶ 정성분석(Qualitative Analysis) : XRD 분석에서 시료가 어떤 성분으로 구성되어 있는가를 알아내기 위한 분석으로 JCPDS Card라는 Index를 사용하고, X선 회절 Pattern과 JCPDS Card와의 동정에 의해 결정질 물질의 성분을 정성분석 한다.
- ▶ 정량분석(Quantitative Analysis) : 정성분석된 결과를 이용하여 시료를 구성하는 물질성분의 양적 관계를 알아내기 위한 분석으로 XRD 정량에는 내부표준법(검량선 이용)과 Reitveld Method(결정구조 이용) 등이 있다.

## 3. XRD 상분석에 대한 Rietveld method 개요

XRD 정량분석 방법 중 Rietveld Refinement Method는 X선 회절로부터 얻어진 회절 Data (Observed powder pattern)를 여러 함수를 이용하여 선택한 model에서의 계산값(Calculated powder pattern)과 최적의 일치가 일어날 때까지 주어진 변수들을 최소자승법으로 정련(refine)하여 결정에 대한 여러가지 정보를 얻는 결정구조 분석 방법이다.

Rietveld 해석의 기본 기법은 관찰된 강도와 계산강도와와의 차를 제공한 값이 최소화되도록 변수 Factor를 구하여 가장 근접한 값을 결정구조의 정보로 취하는 것이다. Rietveld Method에 의한 해석결과는 단결정법에 비해서 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 해석 등에 유용하다.

Rietveld Method 정량에 필요한 주요 변수로는 <표2>와 같으며, 실제 운영과정에서는 운영 system에 대한 해석순서 등이 정확한 분석 수행에 큰 영향을 준다.

<표2> Rietveld Method 정량에 필요한 주요 변수<sup>3)</sup>

항 목	관 계 변 수
전체 회절무늬	영점이동(Zero Point Shift)과 Background.
Peak Pattern	반가폭(FWHM) 변수, Gaussian Lorentzian 반가폭의 비, 비대칭 변수 등.
결정구조	격자정수와 구조인자에 포함되어 있는 원자의 좌표, 열진동인자 등.

즉, Rietveld Method는 분말 시료에 대해 특정한 회절 패턴을 계산한 패턴과 비교해서 결정구조를 해석하는 방법으로, 프로파일(Profile) 해석법이라고도 한다.

따라서 본 연구에서는 이러한 배경을 바탕으로 XRD 상분석을 통한 크링카 광물 조성의 정량 결과를 기존 크링카 광물의 정량분석에 사용되었던 Bogue식 및 현미경분석과 비교 검증하고, 이를 통해 공정 크링카 및 시멘트를 정량분석하여 시멘트 품질관리에 필요한 Data 해석에 기초자료

로 활용함과 동시에 양질의 시멘트 제조를 위한 품질관리의 방향을 모색하고자 본 검토를 진행하였다.

## II. 실험방법

### 1. 출발원료 및 시료조제

#### 1.1. 크링카 표준시료

Rietveld Method의 분석 결과를 검증하기 위하여 국제적으로 공신력이 높은 NIST (National Institute of Standards and Technology)에서 제조한 크링카 표준시료(RM 8488)을 마노유발에서 분쇄하여 325mesh(44 $\mu$ m) Sieve에 완전 통과시켜 XRD 분석을 행하였다.

NIST 표준시료에 대해 공지된 Data는 <표3>과 같다.

**<표3> RM 8488 크링카 표준시료의 화학조성(XRF) 및 광물함량<sup>4)</sup>**

(wt. %)

구분	화 학 조 성								크링카 광물			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	Sum	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
함량	22.68	4.90	4.07	66.50	0.98	0.31	0.21	99.66	64.97	18.51	4.34	12.12

### 1.2. 크링카 제조

크링카 광물조성의 정량적 해석을 위한 기존방법(Bogue 및 광학현미경)과의 비교 검토를 위해 당사 혼분<표4>을 채취하여 Lab에서 소성온도별<표5>로 크링카를 제조하였다.

**<표4> Raw mix 화학분석 Data**

(wt. %)

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	Sum
함량	13.58	3.28	2.36	41.61	1.71	0.33	36.17	99.04

**<표5> 온도별 크링카 소성 조건**

Press Machine(Model : X-Press 3624B-115)에서 2ton으로 가압하여 시편 성형			
구분	최대 소성온도(°C)	소성조건	냉각조건
전기로 소성	1,300	900°C : 30분 하소 900 ~최대 소성온도 : 10°C/분 최대 소성온도 : 30분 유지	공냉
	1,350		
	1,400		
	1,450		

### 1.3. 시멘트 제조

시멘트 중의 석고 정량을 확인 검증하기 위해, 실공정 크링카(당사 #1, 5K/L)에 시약 이수석고(1급)를 5% 첨가하여 시멘트를 제조하였으며, 이에 대한 XRD 정량 검증을 행하였다.

### 1.4. 혼합 석고 제조

시약 이수석고(1급)와 제조 무수석고를 정량적(50:50)으로 혼합하여 이들 혼합석고에 대한 XRD 정량 검증을 행하였다.

무수석고는 시약 이수석고(1급)를 750°C의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여, 결정수를 탈착하여 Lab.에서 제조하였으며, XRD와 열분석기를 통하여 II형 무수석고임을 확인하였다.

### 1.5. 혼합물질 제조

시멘트와 관련된 기타성분을 정량분석 하기 위해 상기 이수석고(60%)와 무수석고(20%) 및 생석회(15%), 규사(5%)를 혼합하여, 혼합물질을 제조하였다. 규사는 시약 SiO<sub>2</sub>(1급)을 사용하였고, CaO는 시약 CaCO<sub>3</sub>(특급)를 950°C 전기로에서 1시간동안 가열하여 CaO를 제조하였으며, XRD와 열분석기를 통하여 CaO임을 확인하였다.

## 2. 사용기기

### 2.1. 열분석기

열분석(TG/DSC)은 석고와 제조시료(CaSO<sub>4</sub>, CaO)의 물리, 화학적 변화를 확인하고자 Rheometric Scientific사의 TG/DSC를 사용하였다. 측정조건은 <표6>과 같다.

<표6> 열분석 조건

구 분	분 석 조 건
Model	STA-1500
Type	TG/DSC
승 온속도	20℃/분
분석범위	25~ 1000℃
로내 분위기	Static Air

## 2.2. XRD

X선 회절분석에는 Philips사의 PW 1830 generator를 사용하였으며, 소성 크링카와 제조 시료의 광물구성과 함량을 측정하기 위하여, <표7>의 조건으로 XRD 분석을 행하였으며, Bruker사의 Diffrac<sup>Plus</sup> Basic으로 정성분석 후 Diffrac<sup>Plus</sup> Topas 프로그램을 이용하여 정량분석을 행하였다.

<표7> XRD 측정조건

구 분	측 정 조 건
Tube	2.2 kV Cu, long fine focus
Tube Power	40 kV, 30mV
Scanning Axis	$\theta/2\theta$ 방식
Scanning type	Continuous Scanning
측정범위( $^{\circ}2\theta$ )	10~65
Step size( $^{\circ}2\theta$ )	0.02
Sample stage	fixed
Monochrometer	사용안함

## 2.3. 광학현미경

반사 현미경 관찰은 LEITZ사의 Orthoplan-Pol를 이용하여, 소성크링카의 광물형태와 광물분포를 500배로 관찰하였다.

## 3. XRD 정량분석 절차

XRD 정량분석을 다음과 같은 순서로 행하였다.



정량 프로그램(Bruker社의 Topas 프로그램 사용)은 XRD 분석 Data를 Rietveld method를 이용하여 빠른 시간에 정량화 할 수 있도록 최적화 한 프로그램으로, XRD 정량을 하기 위해서는 정성분석한 후 정량 프로그램을 이용하여 정성분석된 광물을 정량 한다.

### III. 실험결과 및 고찰

기존 Bogue식 및 광학현미경 정량 결과와 Rietveld Method를 이용한 XRD 정량 결과를 비교 검증하기 위하여 다음과 같이 XRD 분석을 행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

#### 1. NIST 표준시료(크링카)의 XRD 정량분석

Topas S/W에 의한 XRD 정량 Data의 신뢰도를 검증하기 위하여 NIST에서 제조한 크링카 표준시료를 사용하였으며, NIST에서 제시한 크링카 표준시료 RM 8488의 광물비는 <표8>에서 보는 바와 같이 Alite( $C_3S$ ) 64.97%, Belite( $C_2S$ ) 18.51%, Aluminate( $C_3A$ ) 4.34%, Ferrite( $C_4AF$ ) 12.12% 이다.

이 RM 8488을 이용하여 Topas 프로그램으로 정량한 결과를 <표8>에 나타내었다.

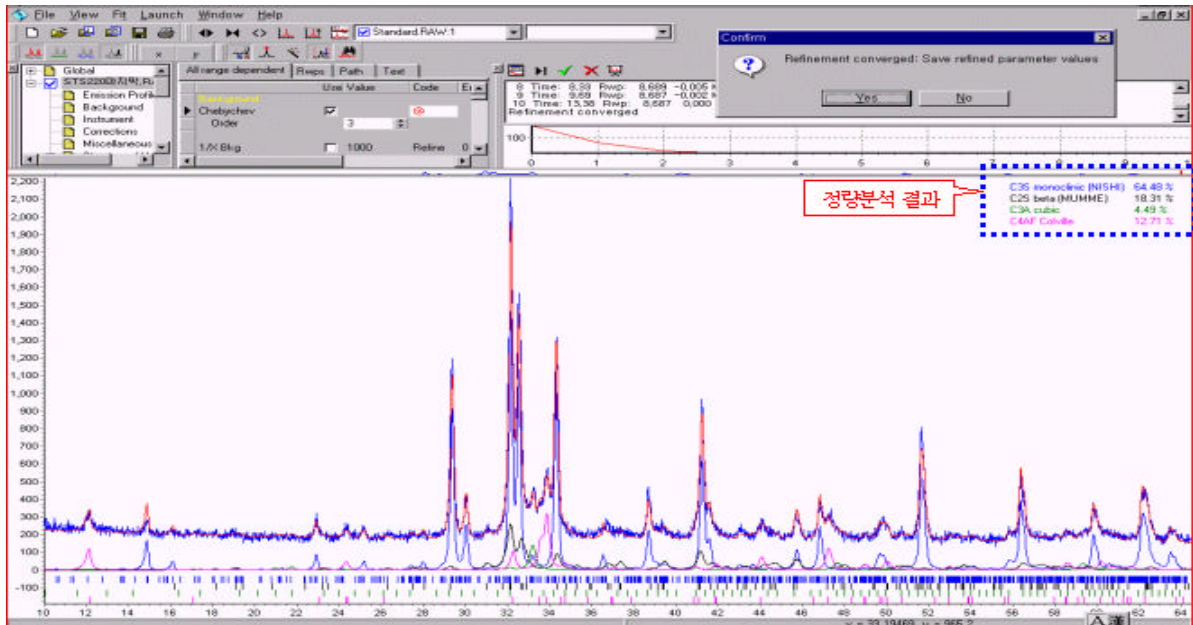
<표8> NIST의 RM 8488 크링카 표준시료 정량 결과

(wt. %)

RM 8488 크링카 표준시료						
Compound	XRD 정량(Topas)				NIST	Bogue식
	분석 1	분석 2	분석 3	평균	공지 Data	연산 Data
Alite( $C_3S$ )	64.70	64.65	64.46	64.60	64.97	59.62
Belite( $C_2S$ )	18.20	18.14	18.91	18.42	18.51	20.05
Aluminate( $C_3A$ )	4.20	4.77	4.90	4.62	4.34	6.10
Ferrite( $C_4AF$ )	12.90	12.44	11.73	12.36	12.12	12.39

<표8>에서 보는바와 같이 XRD의 신뢰도를 검증하기 위해서 NIST RM 8488 크링카 표준시료의 공지된 광물함량을 기준으로 하였다. Bogue식 대입 정량결과는 NIST(표준시료) 광물함량과 많은 차이가 있지만, XRD 정량결과는 NIST에서 제시한 광물함량과 거의 일치함을 볼 수 있다.

<그림1>은 NIST RM 8488 크링카 표준시료의 XRD 정량(Topas 프로그램)분석 결과를 보여 주고 있다.



<그림1> NIST RM 8488 크링카 표준시료 분석결과

## 2. 제조 크링카의 소성 온도별 XRD 정량

### 2.1. 화학(습식)분석 결과

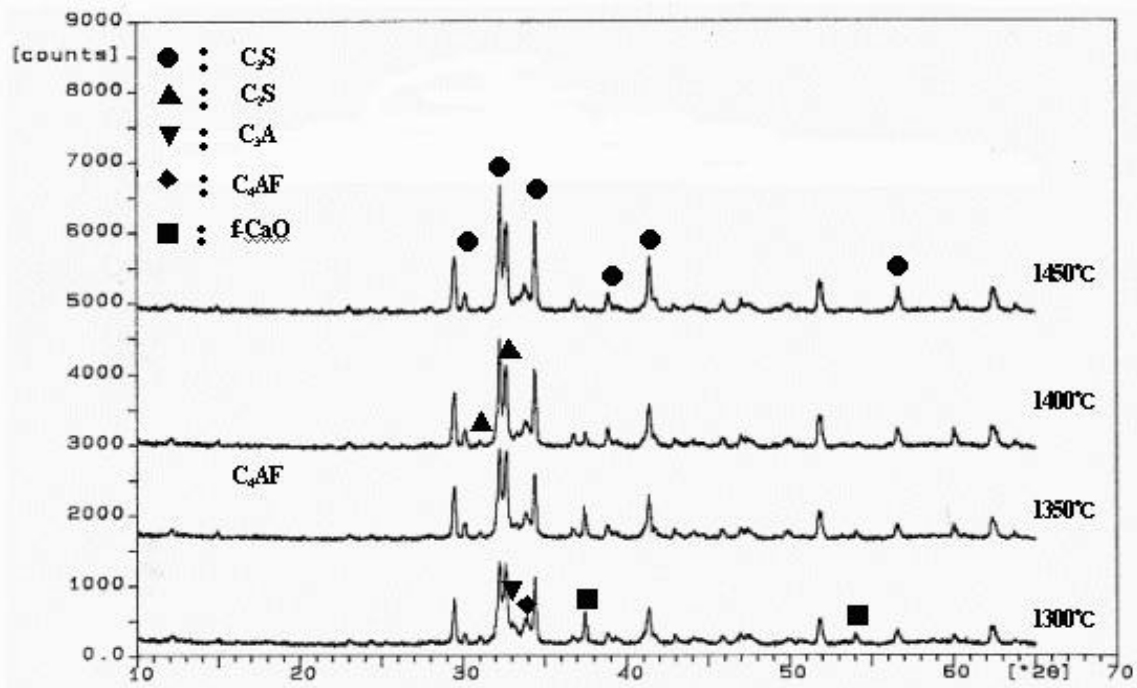
<표9> 소성 크링카의 화학(습식)분석 결과

(wt. %)

소성온도	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	LOI	SUM	불용잔분	f-CaO
1300℃	22.32	4.89	3.62	64.77	2.62	0.32	0.32	98.86	0.17	4.51
1350℃	22.41	4.87	3.72	65.06	2.72	0.12	0.17	99.07	0.09	3.54
1400℃	22.50	4.88	3.78	65.34	2.82	0.07	0.15	99.54	0.11	1.98
1450℃	22.53	4.95	3.72	64.91	2.92	0.09	0.18	99.30	0.04	0.86

<표9>는 <표5>의 Raw Mix(혼분)를 이용하여 각 온도별로 소성한 크링카를 화학(습식)분석한 결과로서, 소성온도에 따라 f-CaO의 차이는 나타나지만, 성분은 거의 유사함을 알 수 있다.

## 2.2. 소성 온도별 크링카의 XRD Pattern 비교



<그림2> 온도별 소성 크링카의 XRD Pattern

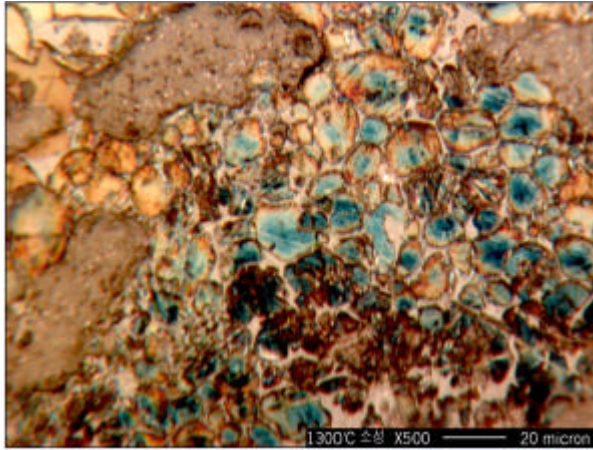
<그림2>에 소성온도별 크링카의 XRD Peak Pattern을 보여주고 있으며, 소성온도가 높을수록 C<sub>3</sub>S Peak의 증가와 함께 f-CaO의 Peak 감소가 뚜렷이 확인되고 있다. 이는 소성온도가 높아질수록 f-CaO가 C<sub>2</sub>S와 반응하여 C<sub>3</sub>S로 전이하는 과정에서 나타나는 전형적인 Pattern임을 알 수 있다.

한편, 간극질상의 C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF의 Peak를 살펴본 결과, 소성온도가 증가할수록 C<sub>3</sub>A Peak Intensity는 점차 감소되는 경향을 보이고 있으며, C<sub>4</sub>AF Peak는 증가되는 경향을 보여주고 있다.

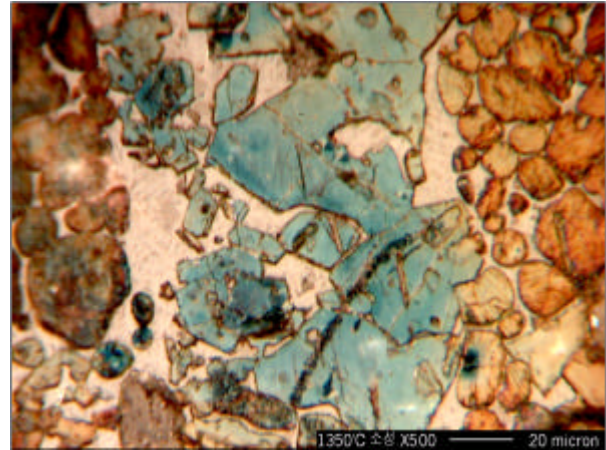
## 2.3. 소성 크링카의 광학현미경 관찰 결과

<그림3>은 Lab 제조 소성 크링카의 반사현미경 사진으로, 소성 크링카를 500배 확대하여 관찰한 결과이다.

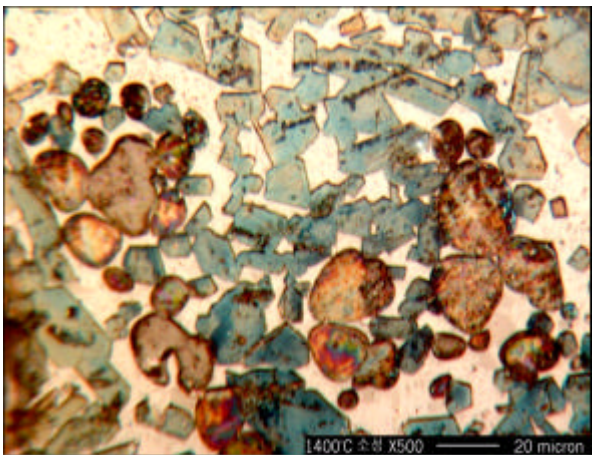




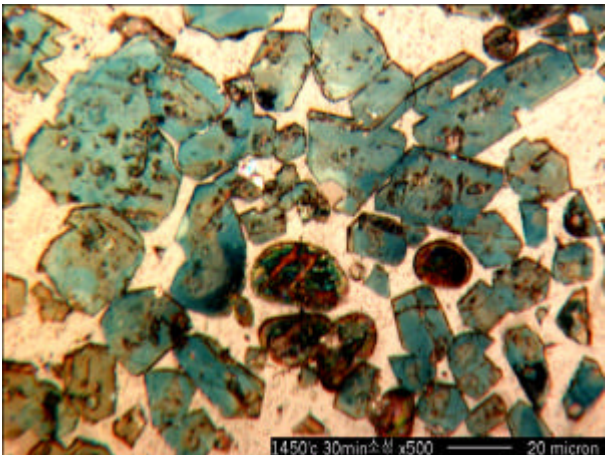
1300 °C 소성



1350 °C 소성



1400 °C 소성



1450 °C 30min소성 x500

**<그림3> 소성 크링카의 광학 현미경 관찰 결과**

반사현미경 관찰에 의한 정량적 분석은 절대적 경향을 파악하기에는 무리가 있으나, 본 실험의 온도별 소성 결과, 그림에서는 온도 증가에 따라 Calcium Silicate의 결정형태가 뚜렷하고 C<sub>3</sub>S의 양적 증가를 볼 수 있었다.

## 2.4. XRD 및 Bogue식에 의한 크링카 광물의 정량결과 비교

<표10> 소성온도별 크링카의 XRD 및 Bogue식 이용 크링카 광물 정량 비교

(wt, %)

구 분	온도(°C)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	f-CaO
XRD 정량	1300	43.69	29.46	8.74	11.42	4.37
	1350	48.70	26.48	7.17	11.90	3.47
	1400	57.08	21.75	3.45	13.56	1.97
	1450	61.53	18.78	2.33	14.69	0.64
Bogue 정량	1300	56.02	21.73	6.83	11.02	
	1350	56.51	21.62	6.61	11.32	
	1400	56.81	21.65	6.54	11.50	
	1450	54.45	23.52	6.82	11.32	
Convert Bogue 정량	1300	37.90	34.70	6.80	11.00	4.51
	1350	42.30	31.90	6.60	11.30	3.54
	1400	49.30	26.90	6.50	11.50	1.98
	1450	50.90	26.00	6.80	11.30	0.86

<표10>은 이와 같이 Lab에서 소성온도별로 소성한 크링카의 정량분석 방법별 광물조성을 정량 비교한 결과로 XRD 정량(Topas 프로그램 이용)분석에서는 소성온도별 광물조성이 변화를 보이는데 반해, 기존 Bogue식의 경우에는 소성온도에 따른 광물조성의 변화가 없음을 보여주고 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 기존 Bogue식의 경우에는 소성조건의 변화에 의한 크링카의 조성적/광물학적 변화의 영향을 고려치 않고 화학성분만을 연산하여 산출한 결과로 실공정 적용시 이에 대한 기존 Bogue식의 오류를 입증하는 결과라 하겠다.

한편, f-CaO와 불용잔분을 고려한 Convert Bogue식의 경우, 간극질상의 양은 큰 변화가 없었으며, alite와 belite의 증감 경향만이 나타났다. 문헌<sup>5)</sup>에 의하면, 소성온도가 증가할수록 alite에 고용되어지는 Mg<sup>2+</sup>의 고용한계는 2%까지 증가되고, Al<sup>3+</sup>의 고용한계는 온도에 상관없이 1.0%로 일정하며, Fe<sup>3+</sup>의 고용한계는 1.1%로 설명하고 있다. 이러한 소성온도 증가에 따른 Mg<sup>2+</sup>의 고용증가는 Fe<sup>3+</sup>와 동일한 공간격자 자리를 차지하기 때문에, alite 내로의 Mg<sup>2+</sup>의 고용증가가 Fe<sup>3+</sup>의 치환량을 상대적으로 감소시킨다고 보고하고 있으며, 이에 따라 용출된 Fe<sup>3+</sup>는 간극상의 C<sub>4</sub>AF를 증가시킨다고 할 수 있다. 따라서 Convert Bogue식 역시, 간극질상의 정량에는 그 한계를 보여준다고 말할 수 있다.

## 3. 제조 시멘트의 XRD 정량

실공정에서 소성한 크링카에 시약(1급) 이수석교를 5% 첨가하여 제조한 시멘트를 XRD로 분석하여 정량한 결과를 <표11>에 나타내었다.

<표11> 제조시멘트의 XRD 정량 결과

(wt. %)

구 분		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	MgO	f-CaO	석고
XRD 정량	#1 K/L	58.05	16.13	6.59	11.63	1.78	0.66	5.16
	#5 K/L	58.61	16.90	5.54	11.28	1.92	0.68	5.07

시멘트에서의 석고는 응결지연을 목적으로 석고를 수% 정도 소량 첨가하지만, 석고의 함량에 따라 시멘트 물성에 미치는 영향은 크므로 정량적인 관리가 필요하다.

상기 <표11>의 XRD 정량 결과에서 석고의 함량이 실 첨가량에 비해 다소 높게 나타났지만, 이는 석고의 미량 첨가에 의한 시험오차 범위내로, XRD 정량 결과를 상용하기에 무리가 없을 것으로 판단된다.

#### 4. 제조 혼합 석고의 XRD 정량

<표12>는 시약(1급) 이수석고 50%와 제조 무수석고 50%를 혼합하여 제조한 석고를 XRD로 분석하여 정량한 결과이다.

<표12> 제조 석고의 XRD 정량 결과

(wt. %)

구 분		이수석고	무수석고
XRD 정량	1 회	50.77	49.23
	2 회	49.62	50.38
	평 균	50.20	49.80

제조석고의 XRD 정량 결과에서 나타나듯이 이수석고와 무수석고의 구성함량이 배합비와 거의 유사한 값으로 정량됨이 확인되었다.

#### 4.1. 석고 구성광물의 정량분석 범위 비교

<표13>에 석고 구성광물의 정량분석 범위를 각 분석 방법별로 간략히 비교하여 나타내었다.

<표13> 석고 구성광물의 정량분석 범위 비교

석고 구성 광물	XRD 정량		습식(화학)분석		열분석	
	방 법	정량 여부	방 법	정량 여부	방 법	정량 여부
이수석고	결정 구조인자 해석	가능	CaO, SO <sub>3</sub>	불가능	흡열, 발열에 의한 Peak법	가능
반수석고						불가능
무수석고			가능			
Calcite			불가능			
Quartz			SiO <sub>2</sub>	가능		불가능

일반적으로 시멘트에 첨가되는 석고를 XRD로 정성분석해 보면, 이수, 반수, 무수석고, Calite, Quartz 성분 등이 포함되어 있으며, 이 광물들이 분포하는 양에 의하여 시멘트 물성에 미치는 영향은 크다고 할 수 있다.

따라서 시멘트의 물성을 예측하기에는 정확한 광물별 정량이 필요하지만, 분석방법에 따라 광물별 정량분석이 어려운 경우가 많다.

열분석기에 의해서는 이수석고와 반수석고의 정량이 가능하지만 무수석고의 정량은 불가능하며, 화학(습식)분석에 의해서는 석고의 형태별 정량이 불가능하다. 그러나 XRD 정량은 석고의 형태 및 불순물까지도 정량이 가능함을 보여주고 있다.

#### 4.2. 당공장 시멘트 제조에 사용되는 부산 석고의 XRD 정량

다음 <표14>는 당공장 시멘트 제조시 첨가되는 부산 석고를 XRD로 정량분석한 결과이다.

<표14> 실공정 석고의 XRD 정량분석 결과

(wt, %)

구 분	탈황 석고		인산 석고	
	A사	B사	C사	D사
이수석고	98.63	92.77	86.11	93.56
반수석고	-	-	5.01	2.80
무수석고	-	-	6.17	1.17
Calcite	1.37	0.96	1.04	0.96
Quartz	-	6.27	1.67	1.50

일반적으로, 시멘트 제조시 첨가되는 석고는 대부분 이수석고로, 본 XRD 정량분석 결과, 인산 석고에는 이수석고와 제반 물성이 다른 반수석고 및 무수석고가 일부 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 따라서, 석고의 효과적인 사용을 위해서는 XRD 정량분석을 통해 석고의 품질을 합리적으로 관리할 필요가 있다.

#### 5. 제조 혼합시료의 XRD 정량

시약(1급) 이수석고 60%와 제조 무수석고 20%, 제조 CaO 15%, 시약(1급) SiO<sub>2</sub> 5%를 첨가하여 혼합 시료를 제조하여 XRD로 정량분석 한 결과를 <표15>에 나타내었다.

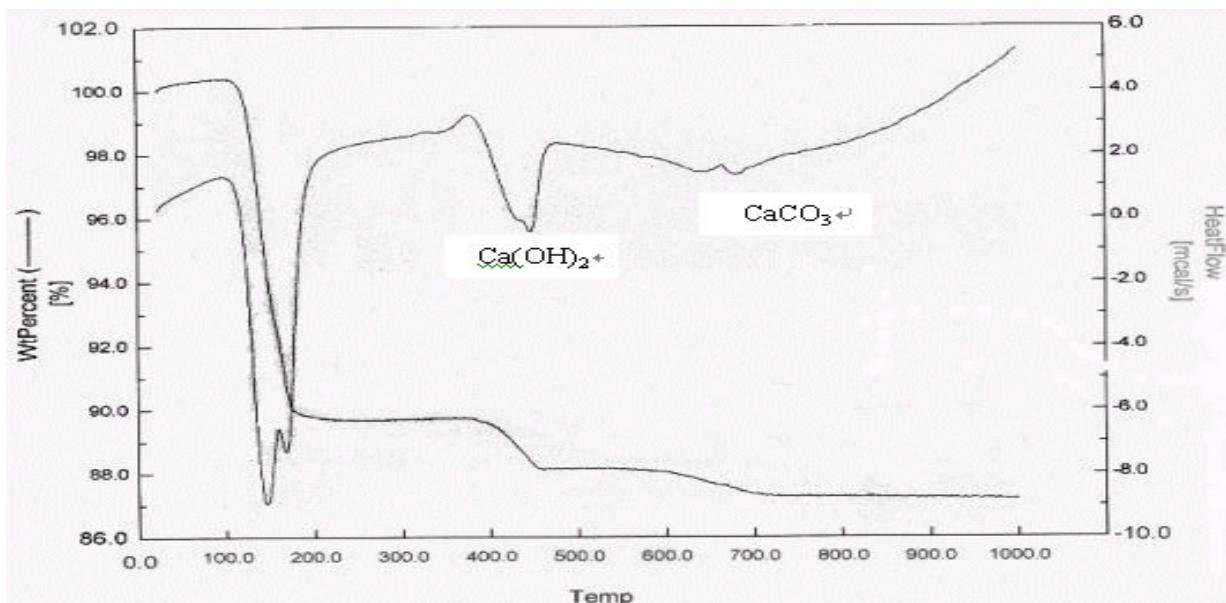
<표15> 제조 혼합시료의 XRD 정량 결과

(wt. %)

구 분		이수석고	무수석고	CaO			SiO <sub>2</sub>	비 고
				CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>		
XRD 정량	1 회	59.30	18.91	11.04	4.58	0.88	5.28	24시간 경과
	2 회	61.18	20.10	5.00	8.24	0.72	4.76	72시간 경과

혼합시료의 XRD 정량에서 이수석고와 무수석고, SiO<sub>2</sub>의 함량은 첨가량과 비슷하게 나타나고 있지만, CaO는 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>가 함께 XRD 정량되었다. 이는 CaCO<sub>3</sub>를 Soft Burning 처리한 불안정한 CaO가 시간이 경과함에 따라 대기중의 수분 및 CO<sub>2</sub>와 반응하여 안정한 상태인 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaCO<sub>3</sub>로 일부 전이한 결과라고 판단되며, 이에 대한 열분석 결과는 <그림4>와 같다.

따라서, 이와 같이 경시변화에 따른 수화물 및 결정상량의 변화도 XRD로 정량 가능함을 보여주는 결과라 할 수 있다.



<그림4> 제조 혼합물질의 열분석 Pattern

#### IV. 결론

- 1) RM 8488 크링카 표준시료의 XRD 정량 결과가 NIST에서 공지한 값과 거의 유사하게 나타나, XRD 정량분석의 신뢰도는 높은 것으로 확인되었다.
- 2) 온도별 소성 크링카의 XRD 정량 결과와 Bogue식 정량결과를 비교해 본 결과, 연료/원료/소성 조건의 변화가 크링카의 조성적/광물적 변화에 미치는 영향을 고려하지 않은 Bogue식 정량 결과 보다는 실제 생성된 광물의 결정구조를 해석한 XRD의 정량 결과가 보다 높은 정확도를 나타냈다.
- 3) 본 XRD 정량분석의 실 공정 적용은 다양한 크링카의 본질 규명에 활용될 수 있으며, 특수 크링카 개발이나 품질개선에 유용하게 이용될 것으로 예상된다.
- 4) 한편, 시멘트 중에 함유된 석고 형태별 정량에 활용이 가능하며, 따라서, 시멘트에 함유된 석고의 형태별 정량을 통해, 분쇄 밀에서의 석고 탈수도 예측이 가능하고, 이에따른 시멘트의 물성 예측 및 판단자료로서의 품질관리 업무에 많은 효용가치가 있을 것이라 판단된다.
- 5) 본 XRD 정량방법은 결정성 원부재료의 광물조성 정량에 확대 활용이 가능하며, 이를 통하여 보다 면밀한 원부재료의 검토 · 관리가 가능하리라 판단된다.
- 6) 또한, 본 분석방법은 신속, 정확하기 때문에 빠른 시간에 공정 Feedback이 가능함으로 실공정 품질관리에 용이하게 활용되리라 판단된다.

## <참고문헌>

- 1) Rainer Schmidt and Arnt Kern, "Quantitative XRD Phase Analysis", *World Cement*, Vol.32 No.2, pp.35-42, 2001.
- 2) *X선 회절 II*, 한국표준과학연구원, pp.17-39, 2000.
- 3) 신형섭, 권순주, "분말 X선 회절무늬의 Rietveld 해석", *요업재료의 과학과 기술*, Vol.8, No.2, pp.166-171, 1993.
- 4) Stanley D. Rasberry, "Reference Materials 8486, 8487, 8488 Portland Cement Clinker", *National Institute of Standards and Technology's Report of Investigation*, pp.1-7, 1989.
- 5) H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, pp.1-32, Academic Press, London, 1990.