

Bogue 式의 工程管理에의 이용에 관하여

韓 基 成

〈仁荷大學校 教授〉

1. 緒 論

Portland cement 는 主要 化學成分으로서 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 와 여기에 약간의 微量成分으로서 MgO , Na_2O , K_2O 등을 함유하고 있다.

이들 化學成分이 함유된 原料를 水硬性 시멘트化合物을 生成하는데 적합하도록 調合하여 燒結溫度인 약 $1,450^\circ\text{C}$ 에서 燒成하면 alite, belite, Ca-aluminate 및 Ca-ferrite 등의 크링커礦物이 生成된다. 이들 크링커礦物은 水和特性이 서로 달라 凝結時間, 強度, 水和熱의 發生 및 耐化學性等 物理的, 化學的인 物性이 다르다. 따라서 여러가지 特性이 다른 시멘트를 製造하거나 이용하기 위해서는 시멘트를 構成하고 있는 크링커礦物의 種類와 量을 定量的으로 把握하는 것이 중요하다.

현재 工程管理나 品質管理面에서 이러한 크링커礦物의 種類와 量을 計算하는 방법으로 보통 Bogue 式을 이용하고 있으나 이것은 크링커의 化學分析值를 사용하여 計算하는 間接的인 方法으로 크링커안에 실제로 生成된 量이 아니기 때문에 이들이 서로 일치한다고 보기는 어렵다. 여기서는 工程管理에서 Bogue 式을 이용할 때 直接的인 方法으로 測定하는 X線回折方法 및 金屬顯微鏡으로 觀察하는 方法들과 어떠한 차이를 나타내는가에 대하여 考察해 보고자 한다.

2. Clinker 礦物과 工程管理

시멘트工業에 있어서의 工程管理은 사용목적에 적합한 品質의 시멘트를 生産할 수 있도록 클링커내에 적합한 크링커礦物이 원하는 量만큼 生成되도록 조정하는 것이 중요하다. 대체적인 크링커礦物 組成과 시멘트의 性質과의 관계를 다음 〈표-1〉에 표시하였다.

이와같이 物理的, 化學的인 性質이 다른 여러가지 크링커礦物의 生成量을 달리함으로써 각종 特性이 다른 시멘트를 生産하게 된다. 다음 〈표-2〉에 여러가지 포틀랜드시멘트의 種類와 크링커礦物의 組成을 표시하였다.

각종 용도에 적합한 시멘트를 生産하기 위한 品質管理項目으로는 위에서 표시한 크링커礦物을 적절히 生成시키도록 하는 工程管理에서 중요하다고 인정되는 것 등을 선정해야 한다.

- 1) 그중 가장 기본적인 것은 化學分析에 의한 化學成分의 定量이다. 重量法, 容量法, 分光法 등이 이용되어 왔으나 X線螢光分析法이 가장 보편적으로 이용되고 있다.
- 2) 이들 化學成分의 分析值를 이용하여 각종 成分比率이 적합하도록 조정 관리한다. 포틀랜드시멘트에서 일반적으로 적용하고 있는 化學成分의 比率은 다음과 같다.

$$L.S.F = \frac{\text{CaO}}{2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3} \quad (0.9 \sim 1.0)$$

$$S.M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.2 \sim 3.0)$$

$$I.M = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (1.2 \sim 2.2)$$

$$H.M = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2.0 \sim 2.2)$$

<표 - 1> Composition of Clinker Minerals and the Properties of Cement.¹⁾

Properties of Cement	Clinker Minerals			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Rate of hydration	Large	Small	Large	Medium
Heat of hydration	Medium	Small	Large	Small
Drying shrinkage	Medium	Small	Large	Small
Chemical resistance	Medium	Large	Small	Large
Strength	Short period	Medium	Small	Large
	Long period	Large	Large	Small

<표 - 2> Composition of Clinker Mineral for Various Portland Cement.¹⁾

Kind of Cement	Composition of Clinker Mineral (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
General use cement	45 - 52	24 - 29	8 - 11	8 - 10
Rapid hardening cement	53 - 68	10 - 20	7 - 10	7 - 9
Moderate heat cement	32 - 42	34 - 44	4 - 6	12 - 14
White cement	28 - 35	40 - 45	12 - 14	1 - 2
Sulphate resistant cement	37 - 39	41 - 45	3 - 5	7 - 9

3) 클링커 鑛物의 生成反應은 高温에서의 固相反應이기 때문에 原料調合物의 微粉碎와 均一한 混合이 필요하다. 이를 위하여 현재 premixing system의 도입으로 많은 效果를 보고 있다.

4) 원하는 양질의 클링커 鑛物을 얻기 위하여는 燒成管理가 중요하며 生産된 클링커의 遊離石灰(free lime)를 測定하고 L.C.F.를 計算 管理한다. 일반적으로 free lime의 量은 1.0% 미만으로 燒結되어야 하며

$$L.C.F. = \frac{CaO - free\ CaO}{2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3} \quad (0.85 \sim 0.95)$$

으로 한다.

5) 기타 시멘트 製品의 粉末度, 凝結時間, 強度, 安定度 등을 管理한다.

그러나 위와 같은 化學分析이나 物理性能試驗 등으로는 클링커중에 生成된 鑛物成分을 測定, 定量할 수는 없다. 여러가지 測定機器를 이

용한 測定方法이 있으며 가장 보편적으로 사용되고 있는 것으로서는 反射顯微鏡에 의한 觀察方法, X線回折에 의한 定量方法, electron microprobe analyzer를 이용하는 方法등이 있으며 試料의 채취 및 취급방법, 機器의 測定條件, 計算상의 문제점 등에 따라 測定結果가 서로 일치하지 않는 것이 보통이다. 그리고 測定에 있어서 機器를 다루는 技能上的 熟練, 結果를 解析하는데 있어서의 經驗등 고려되어야 할 점이 많이 있다.

그런데 R.H. Bogue가 제안한 化學分析值를 이용한 시멘트化合物(클링커 鑛物)의 計算方法²⁾은 현재 가장 일반적인 시멘트化合物에 대한 평가방법으로서 공정관리 및 品質管理에 이용되고 있다. 그러나 시멘트의 原料인 石灰石, 粘土, 矽石 등은 天然產出原料를 그대로 사용하므로 產出狀態에 따라 化學組成 및 鑛物組成도 매우 다르다. 또 이들 原料를 調合, 燒成 및 冷却工程을 거치는 條件도 같지 않다. 따라서 製成된 시멘트의 化學分析值가 매우 近似하더라도 시멘

트化合物의 量的關係는 반드시 같다고 볼 수 없다.

따라서 Bogue 式에 의하여 計算한 시멘트化合物(클링커鑛物)의 값이 다른 機器를 이용한 測定結果와 어떠한 차이를 나타내는지 工程管理에 이용하는데 問題點이 없는지 검토해 보고자 한다.

3. Bogue 式의 基本概念

포틀랜드시멘트 클링커를 構成하는 클링커鑛物(시멘트化合物)을 計算하는 Bogue 式이 成立하는 데는 몇가지 假定을 설정하여 이들이 만족될 것을 요구한다. 즉 클링커의 燒結反應은 化學적으로 완전히 平衡狀態이어야 하며 이때 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 CaO 는 완전히 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 등의 化合物로 轉換되어 있어야 하고, 미량의 附隨鑛物은 무시하거나 다른 化合物을 生成하지 않는 것으로 한다. 따라서 시멘트化合物이 生成되어가는 과정은 다음과 같은 假定을 전제로 하여 計算하게 된다.

- (1) Fe_2O_3 는 전부 Al_2O_3 및 CaO 와 化合하여 C_4AF 를 生成한다.
- (2) C_4AF 와 化合하고 난 나머지의 Al_2O_3 와 CaO 는 反應하여 C_3A 를 生成한다.
- (3) C_4AF , C_3A 와 化合하고 난 나머지의 CaO 는 SiO_2 와 反應한다.
- (4) CaO 와 SiO_2 의 反應은 우선 C_2S 가 生成되고 나머지의 CaO 는 C_3S 를 生成한다.

이러한 原則에 입각하여 네가지 종류의 시멘트化合物의 計算式은 韓國工業規格³⁾에 다음과 같이 규정되어 있다.

$$C_3S = 4.07CaO(\%) - 7.6SiO_2(\%) - 6.72Al_2O_3(\%) - 1.43Fe_2O_3(\%)$$

$$C_2O = 8.6SiO(\%) + 5.70Al_2O_3(\%) + 1.08Fe_2O_3(\%) - 3.07CaO(\%)$$

또는 $2.87SiO_2(\%) - 0.754C_3S(\%)$

$$C_3A = 2.65Al_2O_3(\%) - 1.69Fe_2O_3(\%)$$

$$C_4AF = 3.04Fe_2O_3(\%)$$

그러나 실제 자연原料를 사용하여 燒성한 클링커안에 生成된 클링커鑛物중에는 여러가지 成分이 미량씩 固熔되어 있는 것이 보통이다. 즉

클링커鑛物相을 보면⁴⁾ 다음과 같다.

alite ($C_3S + Mg, Na, K, Al, Fe$)

belite ($C_2S + Mg, Na, K, Al, Fe$)

aluminate ($C_3A + Mg, Na, K, Fe, Si$)

ferrite ($C_4AF + Mg, Na, K, Si$)

이와같이 Bogue 式에 의한 計算方法은 高温에서 相平衡이 이루어진다는 假定과 여러가지 微量成分의 固熔 또는 反應에 관여하는 각종 要因때문에 定量方法으로는 불확실하다고 본다. 그러나 原則적인 면에서 理論적으로 合理的이고 計算이 간편하고 다른 方法과 비교할 때 큰 오차는 없기때문에 일반적인 工程管理에서는 널리 이용되고 있는 것이다.

4. X線回折에 의한 定量方法

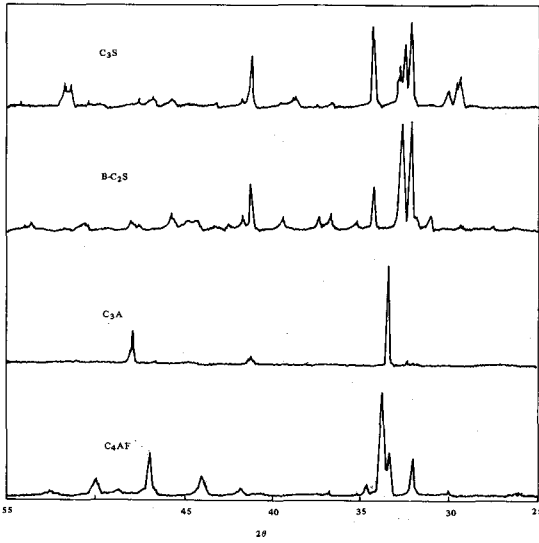
X線回折方法에 의한 클링커鑛物定량을 시도한 研究는 여러 사람들에 의하여 이루어져 왔다.⁵⁻⁸⁾ 그러나 X線回折裝置의 機能上的 問題點, 試料의 特性 및 調製上的 問題點, peak의 겹치기 또는 回折強度의 변화등으로 클링커鑛物의 精確한 定量은 용이한 문제가 아니다.

본 研究에서는 새로 도입된 Philips社의 PW 1710 X-ray Diffractometer를 사용하여 microprocessor의 program을 이용, peak를 자동 추적하여 background를 뺀 鑛物의 回折 peak만의 면적을 계산하여 측정하였다. 이 장치는 X線回折機能을 높이기 위하여 automatic divergence slit, graphite monochromator, sample holder의 spinner 등이 設置되어 있다. 또한 内部標準物質로는 순수한 silicon 粉末을 사용하였다.

각종 試料의 클링커鑛物을 定量하기 위하여 우선 각 鑛物에 해당하는 檢量線을 作成할 必要가 있다. 따라서 순수한 特級試藥을 사용하여 각 시멘트化合物의 成分에 맞게 물비로 섞어 각각의 鑛物이 生成하도록 충분히 소성하였다. 이들의 X線回折圖를 <그림-1>에 나타내었다.

이들 peak중 定量에 이용한 겹치지 않는 peak를 다음 <표-3>에 표시하였다.

檢量線의 作成을 위하여 앞에서 合成한 표준 클링커鑛物을 여러가지 混合比率로 섞어 여기에



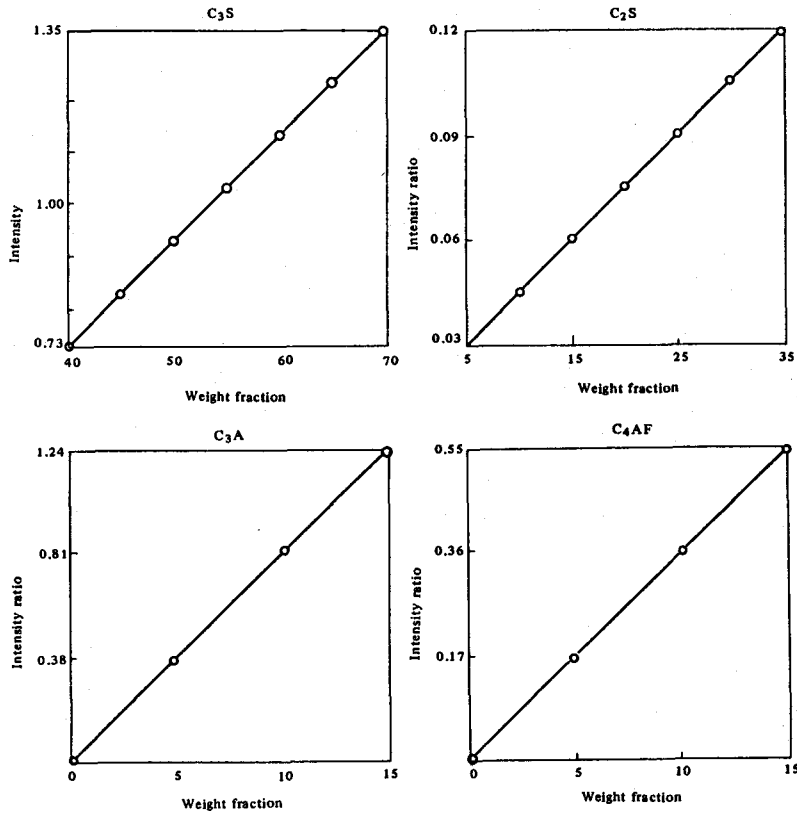
<그림 - 1> X-ray diffraction patterns of standard cement clinker minerals.

内部標準試料로서 silicon을 加하여 X線回折分析을 하였다. 混合基準은 C_3S : 55 wt%, C_2S 25%, C_3A ; 5%, C_4AF ; 15%로 하여 重量을 3g 으로 하였고 여기에 Si 분말을 0.15 g 添加하였다.

이들 試料에 대한 X線回折分析結果는 각 시멘트化合物의 定量을 위하여 選定한 peak들의 面積과 内部標準物質인 Si의 peak面積의 比를 Y軸에, 각 標準礦物의 무게分率을 X軸에 취하여 이것을 最小自乘法 1次式으로 구하여 檢量線을 作成하였다. 作成된 각 標準클링커礦物에 대한 檢量線은 <그림-2>에 나타내었다.

5. 反射顯微鏡 觀察에 의한 定量方法

채취한 試料 클링커를 切斷하고 酸化크롬粉을 사용하여 매끈하게 研磨한 다음 研磨面을 e-



<그림 - 2> Calibration curves of cement clinker minerals.

〈표-3〉 Selected Peak Position of Standard Minerals

Minerals	d-Value	(hkl)	Scanning angle (2 θ)
C ₃ S	1.76	440	51.30 ~ 52.20
β -C ₂ S	2.87	121	30.92 ~ 31.27
C ₃ A	2.69	044	33.15 ~ 33.55
C ₄ AF	2.65	141	33.60 ~ 34.20
Si	3.14	111	28.19 ~ 28.64

thanol 과 HNO₃ 의 100 : 1 腐蝕液에서 5 秒동 안 腐蝕시켜 反射顯微鏡으로 觀察하였다. 平均 的으로 클링커鑛物이 잘 발달된 부분을 200 倍 의 사진을 촬영하여 5×7 (in)의 크기로 인화 하였다. 그 위에 3,500 칸으로 구획이 된 투명 grid 를 올려놓고 각 클링커鑛物의 면적을 計算 定量하였다. 이번 研究에서 촬영한 合成클링커 와 工場에서 생산한 클링커의 사진을 〈그림-3〉

에 나타내었다. 化學試藥으로 合成한 클링커는 結晶面이 깨끗하고 間隙質의 境界가 뚜렷하게 나타나 있고 工場生産클링커는 結晶面에 다양한 色의 변화를 띠면서 표면은 깨끗하지 못하다. 이것은 역시 微量成分의 固熔에서 오는 현상으 로 본다.

6. 여러가지 方法에 의한 클링커鑛物의 定量

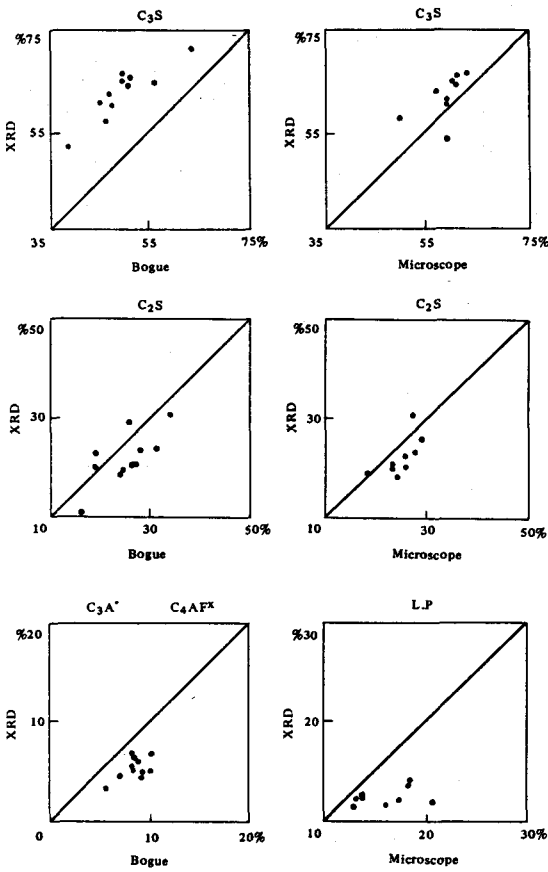
앞에서 기술한 Bogue 式에 의한 計算方法, X 線回折方法에 의한 定量 및 反射顯微鏡 觀察에 의한 定量方法에 따라 클링커鑛物을 測定 서로 비교하여 보았다. 우선 클링커試料를 순수한 化學試藥을 사용하여 實驗室에서 合成하였다. 이 때 S.M.과 L.S.F.를 달리하는 15 種의 組成이 다른 클링커를 合成하였고 free CaO는 1.0% 未滿이었다.

각 方法에 의한 結果를 檢量線에 打點하여 X 線回折方法과 Bogue 式, 또한 X 線回折方法과 顯微鏡觀察法을 서로 비교한 것을 〈그림-4〉에 나타내었다. 여기서는 세가지 方法에 의한 結果가 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그것은 순수한 藥品으로 合成한 클링커試料를 사용했기 때문에 클링커중에 微量成分이 함유되어 있지 않고 實驗室에서 合成한 것으로 合成條件이 일정한 結果인 것으로 생각된다.

다음에는 國內 각 시멘트工場에서 採取한 11 個의 클링커試料에 대하여 위의 세가지 方法으로 定量하였으며 이들의 結果를 X 線回折法에 의한 檢量線에 打點하여 서로 비교하여 보았고 〈그림-5〉에 나타내었다. 이들을 검토하여 보



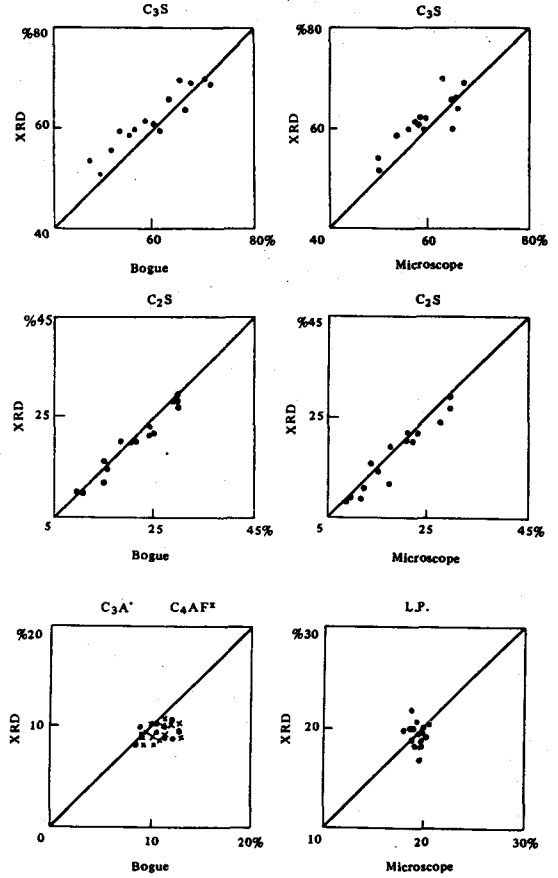
〈그림-3〉 Optical micrographs: synthesized clinker (upper). commercial clinker (lower).



〈그림-4〉 Comparison of the actual phase composition of synthesized clinker determined by X-ray diffractometer and metallurgical microscope and their potential composition by Bogue equation.

면 Bogue 式에 의한 計算値와 X線回折法에 의한 結果가 4 가지 鑛物이 모두 檢量線에서 상당히 벗어나 있으므로 두가지 方法이 잘 일치하지 않음을 알 수 있다. 또 X線回折結果와 顯微鏡 觀察結果에서는 C₃S와 C₂S는 비교적 일치함을 보여주나 融液成分(L.P.) 鑛物인 C₃A와 C₄AF는 일치하지 않는다.

C₃S와 C₂S 鑛物에 대한 定量方法으로서 X線回折法과 顯微鏡 觀察方法은 상당히 정확성 있는 方法임을 나타내며 C₃A와 C₄AF 鑛物에 대해서는 이들 高溫에서의 融液成分이 冷却過程에서 일어나는 복잡한 結晶化의 차이로 정확성이 결여되는 상태를 나타내고 있다.



〈그림-5〉 Comparison of the actual phase composition of commercial clinker determined by X-ray diffractometer and metallurgical microscope and their potential composition by Bogue equation.

7. 結 論

시멘트의 製造工程에서 工程管理나 品質管理를 위하여 클링커鑛物の 定量은 필수적인 일이며 이를 정확하고 간편하게 測定한다는 것은 그리 용이한 일이 아니다. 理論的인 合理性과 간편성 때문에 Bogue 式에 의한 計算方法이 일반적으로 행하여지고 있기는 하나 실제적으로 정확하게 부합된다고는 할 수 없다.

직접적인 測定方法으로서 X線回折方法과 反射顯微鏡을 이용한 觀察方法은 試料採取의 煩雜성과 測定上에 있어서의 번거로움, 裝置의 특

성 및 技能의 숙련성등 많은 問題點이 있기는 하나 C_3S , C_2S 鑛物에 대해서는 상당히 정확한 결과를 나타내고 있다.

따라서 一貫作業의 通常管理에서는 Bogue式에 의한 工程管理도 무방할 것이지만 좀더 정확성을 요하는 경우 또는 本質的인 檢討가 필요할 경우에는 Bogue式 計算方法 이외에 X線 回折方法이나 顯微鏡觀察方法을 겸용 검토해야 될 것으로 본다.

〈 參 考 文 獻 〉

- 1) 後 英太郎, 새로운 시멘트와 시멘트 技術, 誠文堂 新光社 15~16.(1971).
- 2) R. H. Bogue, Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn. 1, (4), 192(1929).
- 3) KSL5201.
- 4) F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, Chem. Pub. Co., 107(1971).
- 5) M. G. Midgley, D. Rosaman, K. E. Fletcher, 4th Int. Sym. Chem. Cem. 69-74 (1960).
- 6) D. L. Kantro, L. E. Copeland, C. H. Weise, Stephen Brunauer, J. PTA Res. Dev. Lab., Jan. 20-40 (1964).
- 7) A. Bezjak, I. Jelenic, Cem. Con. Res., 1, 475-492 (1971).
- 8) L. P. Aldridge, Cem. Con. Res., 12, 437-446 (1982).