

포틀랜드 시멘트 클린커 鑛物組成의 X線回折에 의한 定量分析

張世景·李鎔·韓基成

仁荷大學校 無機材料工學科

(1986年 3月 5日 接受)

Quantitative Analysis of Mineral Composition in Portland Cement Clinker by X-ray Diffraction

Se-Kyung Chang, Jhun Rhee and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha University

(Received 5 March, 1986)

ABSTRACT

In this investigation, x-ray diffraction method was mainly studied for quantitative analysis of clinker mineral composition. And also optical microscopic observation and Bogue calculation method were applied to compare with the x-ray diffraction method.

In the procedure of x-ray diffraction analysis, graphite monochromator, automatic divergence slit and spinner for sample holder were used for minimizing the error due to the operation of the equipment. Especially, the separation of overlapped peaks were proceeded by micro-processor automatically.

The results of x-ray diffraction method for synthesized clinker were consistent with the Bogue value and the results of optical microscopic observation. However, the results of quantitative analysis of mineral composition for commercial clinker containing solid solution of minor components were different from the Bogue value. On the other hand, they agreed reasonably well with results of the optical microscopic observation.

1. 緒 論

포틀랜드 시멘트 클린커는 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 등의 鑛物相物質로 구성되며 시멘트의 凝結, 硬化, 化學抵抗性등의 物性에 큰 영향을 미치고 있다.

따라서 이들 클린커 鑛物組成의 定量分析에 대하여 많은 연구자들이¹⁻⁴⁾ X線回折法을 이용하여 연구하였으며, 이들의 연구결과에서 나타난 문제점들은 標準物質의 選定, 定量分析에 적용할 피이크의 설정과 겹쳐진 피이크의 처리방법, 試料板에 試料를 채울때 結晶들의 配向에 따른 오차 등이었다. 微量成分이 클린커의 主鑛物에 固溶됨에 따른 피이크의 이동은 인정하고 있지만⁵⁾ 이동된 피이크에 대한 補

正方法에 대하여는 아직 보고된바 없다.

본 연구에서는 microprocessor의 프로그램을 이용, 이동된 피이크의 정확한 위치를 자동 추적하였고, 부분적으로 겹쳐진 α - C_2S 와 C_3A 의 피이크면적은 공통 background를 빼고 분리 계산하여 C_3A 의 定量分析을 하였으며, 結晶들의 配向에 의한 오차를 배제하기 위하여 試料板을 自動回轉시켰고, 入射X線의 양을 조절하기 위하여 automatic divergence slit를 사용하는등 장치적인 특성을 살려서 시멘트 클린커 광물에 대한 定量分析이 정확하고 신속하게 이루어지도록 하였다.

標準鑛物로서는 C_3S , β - C_2S , C_3A , C_4AF 등을 순수하게 合成하여 檢量線을 작성하는데 이용하였

고, X線回折分析에서의 内部標準物質로는 실리콘을 사용하였다. 또한 試藥을 사용하여 合成한 포틀랜드 시멘트 클린커와 여러 공장에서 채취한 공장 생산 클린커에 대한 X線回折分析을 하여 작성한 檢量線의 적용성 여부를 검토하였다. 또 反射顯微鏡을 이용한 定量분석과 Bogue式에 의한 鐵物組成을 계산하여 X線回折分析 방법에 의한 定量분석 결과와 비교, 검토하였다.

2. 實驗 方法

2.1 試料의 준비

1) 標準시멘트 클린커 鐵物の 合成

C₃S, C₂S, C₃A 및 C₄AF의 標準시멘트 鐵物은 特級試藥(wako製)인 CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃를 각각의 mole比로 혼합하여, C₃S는 1450°C에서 8시간씩 3회, β-C₂S는 1400°C에서 4시간, C₃A는 1350°C에서 10시간씩 3회, C₄AF는 1275°C에서 8시간씩 2회 加熱하여 合成하였다. β-C₂S의 γ-C₂S로의 轉位를 방지하기 위하여 B₂O₃ 0.5%를 가하였다. 合成한 標準鐵物들은 X線回折方法으로

확인하였고 定量한 遊離石灰量은 0.5%내외로서 비교적 양호함을 보여주었다.

2) 포틀랜드 시멘트 클린커의 合成

合成을 하기위한 시멘트 클린커의 化學組成은 Cement Data Book⁹⁾에 따르면 I·M.*¹⁾은 1.6으로 고정시키고 5개의 시료를 한 그룹으로하여 S·M.*²⁾을 2.2, 2.4, 2.6, 으로 변화시켰고 각 그룹에서는 試料의 L·S·F.*³⁾를 각각 90에서 98까지 변화시켰으며 이들을 Table 1에 나타내었다.

전술한 特級試藥을 사용, Table 1의 組成에 따라 완전혼합후 1000°C에서 1시간 脫炭酸시켜 260 kg/cm²로 加壓, 직경 2.2cm, 높이 0.7cm로 成形한 뒤 1450°C에서 40분간 燒成하여 공기중에서 냉각하였다.

合成한 클린커 鐵物은 X線回折分析으로 확인하였고 遊離石灰의 양을 추정한바 대부분 0.2% 내외로서 클린커 鐵物이 잘 발달되었음을 알수있었다.

3) 工場生産 시멘트 클린커 試料

본 실험에 사용하기 위하여 工場에서 생산된 클린커 시료를 채취하였으며 이들의 化學分析結果와 成分比를 Table 2에 표시하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Mix for Synthesized Clinker.

Sample No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Total	S. M.	I. M.	L. S. F.
1	66.74	22.86	6.40	4.00	100	2.2	1.6	90
2	67.23	22.53	6.30	3.94	100	2.2	1.6	92
3	67.70	22.21	6.21	3.88	100	2.2	1.6	94
4	68.16	21.89	6.12	3.83	100	2.2	1.6	96
5	68.60	21.59	6.04	3.77	100	2.2	1.6	98
6	67.08	23.24	5.96	3.72	100	2.4	1.6	90
7	67.56	22.90	5.87	3.67	100	2.4	1.6	92
8	68.03	22.57	5.79	3.64	100	2.4	1.6	94
9	68.48	22.25	5.70	3.57	100	2.4	1.6	96
10	68.93	21.93	5.62	3.51	100	2.4	1.6	98
11	67.36	23.57	5.58	3.49	100	2.6	1.6	90
12	67.85	23.22	5.50	3.43	100	2.6	1.6	92
13	68.31	22.88	5.42	3.39	100	2.6	1.6	94
14	68.77	22.55	5.34	3.34	100	2.6	1.6	96
15	69.21	22.24	5.26	3.29	100	2.6	1.6	98

$$*1 \text{ I} \cdot \text{M} \cdot = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$*2 \text{ S} \cdot \text{M} \cdot = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$*3 \text{ L} \cdot \text{S} \cdot \text{F} \cdot = \frac{100 \text{ CaO}}{2.8 \text{ SiO}_2 + 1.18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

Table 2. Chemical Composition of Commercial Clinker.

Sample No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig. loss	S.M.	I.M.	L.S.F.
Y. 1	22.10	5.50	3.50	63.20	3.10	0.10	1.44	0.60	0.70	2.46	1.57	89.00
Y. 2	22.10	5.40	3.20	63.30	3.10	0.08	1.28	0.40	1.20	2.60	1.69	90.00
Y. 3	22.20	5.20	3.20	63.10	3.10	0.09	1.22	0.50	1.20	2.64	1.63	89.70
Y. 4	21.50	5.50	3.60	63.40	3.10	0.25	1.41	0.30	1.00	2.36	1.53	91.80
Y. 5	22.20	5.50	3.70	61.90	3.80	0.12	1.47	0.70	0.40	2.41	1.49	87.10
Y. 6	21.40	5.70	3.40	63.30	3.20	0.09	1.17	0.80	1.00	2.35	1.68	92.00
H. 1	22.19	5.20	3.22	63.31	3.06	-	-	-	1.35	2.64	1.61	90.00
H. 2	22.00	4.94	3.44	62.89	3.14	-	-	-	0.76	2.63	1.44	90.30
H. 3	22.56	5.41	3.05	63.23	2.90	-	-	-	0.83	2.67	1.77	88.40
D. 1	21.30	5.80	3.00	64.10	3.20	0.21	1.33	0.20	0.70	2.42	1.93	94.10
D. 2	22.30	4.40	3.40	65.70	2.80	0.18	0.68	0.20	0.30	2.86	1.29	94.30

2.2 X線 回折分析 方法

X線 回折分析에는 Philips 사의 X線回折裝置 PW 1710을 사용하였으며 測定條件은 CuK α (Ni filter), 40 kV, 25 mA, scanning speed 0.01/S, full scale 2000 CPS 로 하였다.

回折分析에 사용한 각 標準鑛物의 選定된 피이크는 Table 3 에 표시하였다.

Table 3. Selected Peak Position of Standard Minerals.

Minerals	d-Value	(hkl)	Scanning Angle (2 θ)
C ₂ S	1.76	440	51.30 - 52.20
β -C ₂ S	2.87	12 $\bar{1}$	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

2.3 反射顯微鏡 觀察에 의한 定量分析方法

클린커들을 樹脂로 마운팅하고 연마한후 에타놀-질산(100:1)용액에 부식시켜 反射顯微鏡을 이용, 클린커鑛物을 관찰하고 200배로 사진을 촬영, 13 \times 18cm크기로 인화하여 3744점의 그리드(grid)를 사용, 定量分析을 하였다.

2.4 Bogue式에 의한 클린커 組成의 計算

합성 클린커의 鑛物組成에 대한 계산은 KSL5201¹⁴에 따랐다.

2.5 檢量線의 作成

2.1 에서 합성한 표준시멘트 클린커 광물을 마노

Table 4. Mixing Ratio of Clinker Mineral Component for Calibration Curves.

Weight of Comp. (g)	Mixing Ratio (wt. %)	Component				
		C ₂ S	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	Si
C ₂ S	40	1.20	1.00	0.20	0.60	0.15
	45	1.35	0.91	0.19	0.55	0.15
	50	1.50	0.83	0.17	0.50	0.15
	55	1.65	0.74	0.16	0.45	0.15
	60	1.80	0.66	0.14	0.40	0.15
	65	1.95	0.57	0.13	0.35	0.15
	70	2.10	0.49	0.11	0.30	0.15
C ₃ S	10	1.98	0.30	0.18	0.54	0.15
	15	1.87	0.45	0.17	0.51	0.15
	20	1.76	0.60	0.16	0.48	0.15
	25	1.65	0.75	0.15	0.45	0.15
	30	1.54	0.90	0.14	0.42	0.15
	35	1.43	1.05	0.13	0.39	0.15
	40	1.32	1.20	0.12	0.36	0.15
C ₃ A	0	1.74	0.79	0.00	0.47	0.15
	5	1.65	0.75	0.15	0.45	0.15
	10	1.56	0.71	0.30	0.43	0.15
	15	1.47	0.67	0.45	0.31	0.15
C ₄ AF	0	1.94	0.88	0.18	0.00	0.15
	5	1.85	0.83	0.17	0.15	0.15
	10	1.75	0.79	0.16	0.30	0.15
	15	1.66	0.74	0.15	0.45	0.15

유발에서 분쇄, 44 μ m체를 통과시킨후 Table 4에 표시한 混合비에 따라 C₃S는 40wt.%~70wt.%, C₂S는 10wt.%~40wt.%, C₃A 및 C₄AF는 0 wt.%~15 wt.% 범위에서 각각 5wt.% 간격으로 혼합한 다음 混合物 3g에 대하여 0.15g의 Si를 内部標準物質로 가하여 완전히 혼합한후 X線 回折分析을 하였다. 이때 microprocessor를 이용, Table 3에서 선정한 클린커 鑛物の 피이크 면적을 구하고 内部標準物質 Si의 피이크 면적으로 나누어 그들의 비율 얻었으며 5회 반복한 平均置를 취하였고, 이들을 最小自乘法¹⁾ 一次式으로 구하여 Y축에는 標準鑛物과 Si의 피이크 면적비를 X축에는 각 標準鑛物의 무게分率을 표시하여 檢量線을 작성하였다.

2.6 X線 回折分析에 의한 定量分析方法

合成한 클린커들과 공장생산 클린커들을 분쇄, 44 μ m체를 통과시켜 각각 3g씩에 Si 0.15g을 첨가, 혼합한후, X線 回折分析을 하였으며, Table 3에서 선정한 각 鑛물의 피이크의 면적과 Si의 피이크의 면적비를 구하여 각 檢量線에 적용시켜 定量分析을 하였다.

특히 공장생산 클린커에서 미량성분을 고용함에 따라 일어나는 피이크의 이동현상(shifting)과 측정하려는 두成分의 피이크가 부분적으로 겹쳐지는 현

상등은 定量分析結果의 오차의 원인이되므로 본 연구에서는 사용한 X線回折裝置의 microprocessor가 가지는 특수기능을 이용, shift된 피이크의 정확한 위치를 찾아내었고, 부분적으로 겹쳐진 두 피이크의 공동 background를 가능한한 정확히 공제한 후

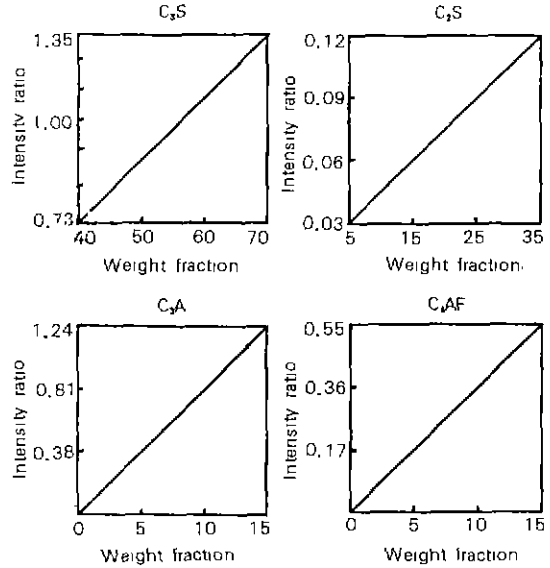


Fig. 1. Calibration curves of cement clinker minerals.

Table 5. Comparison of Mineral Component of Clinker Analyzed by Various Methods for Synthesized Clinker.

Sample No.	Bogue				X R D				Microscope		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ S	C ₂ S	L. P.
1	49.2	28.5	10.2	12.1	53.7	28.5	9.8	8.0	49.7	29.6	20.7
2	54.4	23.7	10.0	11.9	60.0	21.9	8.9	9.2	58.9	20.8	20.4
3	59.5	18.9	9.9	11.7	62.3	20.0	8.7	9.0	58.6	21.0	20.5
4	64.4	14.2	9.8	11.6	66.1	15.0	9.4	9.5	65.1	15.6	19.3
5	69.1	9.8	9.6	11.5	68.8	9.5	10.6	11.1	69.5	11.4	19.1
6	51.0	28.2	9.5	11.3	51.9	28.9	9.5	9.7	49.7	29.4	20.9
7	56.2	23.3	9.4	11.1	58.7	22.6	9.3	9.5	53.9	28.1	18.1
8	61.2	18.6	9.2	11.0	60.9	19.8	10.1	9.3	57.7	21.7	20.6
9	66.2	13.9	9.1	10.8	69.5	11.9	8.8	9.7	62.8	18.6	18.7
10	71.1	9.3	9.0	10.6	69.8	8.6	10.5	9.7	69.6	13.6	16.8
11	52.5	28.0	8.9	10.6	56.3	27.2	8.9	7.7	48.8	30.3	20.9
12	57.8	23.0	8.8	10.4	60.0	22.3	8.8	9.0	56.5	23.1	20.5
13	62.8	18.3	8.6	10.3	60.4	19.9	10.2	9.5	64.5	17.9	17.6
14	67.8	13.6	8.5	10.1	63.7	16.4	10.1	9.8	65.9	15.2	18.9
15	72.6	9.1	8.4	9.9	69.0	11.2	10.5	9.4	67.4	13.8	18.8

각 피이크의 強度에 따라 면적을 분리 계산함으로써 定量分析의 精確성을 기하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 X線 回折分析에 의한 클린커 鑛物의 檢量線

Table 4. 에서 표시한 표준시멘트 클린커 鑛物의 기본混合物을 X線 回折分析하여 시멘트 클린커 구성鑛物의 定量分析에 사용할 檢量線을 작성하여 Fig. 1에 표시하였다.

이때 각 檢量線에 대한 標準偏差는 $C_3S : 0.039$, $C_2S : 0.012$, $C_3A : 0.103$, $C_4AF : 0.064$ 이었다.

3.2 合成한 클린커의 鑛物成分 定量分析

Table 5 에 合成한 클린커에 대한 X線 回折分析, 反射顯微鏡 관찰에 의한 定量分析結果와 Bogue 式에 의한 計算結果를 표시, 比較하였다.

이때 顯微鏡觀察 결과에서는 高温에서의 液相 (Liquid phase)成分인 C_3A 와 C_4AF 는 常温의 固化狀態에서 結晶이 미세하여 判별이 곤란하므로 液相成分 (L. P.)으로서 표시하였다.

각 試料群에서 L. S. F. 가 증가할수록 C_3S 의 양이 증가하며 상대적으로 C_2S 의 양이 감소하는 것을 알 수 있었으나, S. M.의 변화에 따른 C_3S 및 C_2S 의 양적인 변화관계는 명확하지 않았다. C_3A 및 C_4AF 에 대해서는 鑛物의 양이 증가하거나 감소하는 일정한 경향을 나타내지 않았고 서로 數値間에 약간의 偏差를 나타내었다. 이러한 현상은 鑛物이 合成될 때 固熔體의 形成, 格子缺陷, 表面의 結晶化 정도, 結晶의 변화 등으로 X線 회절 강도에 영향을 미치며, 또 실질적으로 주요 광물을 定量할 때 X線 回折分析에 의한 방법은 매우 민감하기 때문이다.⁴⁾

이와같은 2 가지 방법에 의한 定量結果와 Bogue 式에 의한 計算結果를 각각의 도표에 plot 하여 Fig. 2에 나타내었다. 각 광물에 대한 定量分析 結果는 모두다 中心線에 잘 접근하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 이와같이 미량 성분 (K_2O , Na_2O , MgO 등)이 고용되지 아니한 클린커의 定量分析에는 X線 回折分析 方法으로 작성한 檢量線을 적용할 수 있을 것으로 본다.

3.3 工場生産 클린커의 鑛物成分 定量分析

Fig. 3에는 工場生産 클린커의 X線 回折分析 및 反射顯微鏡 觀察에 의한 定量分析 結果와 Bogue 式

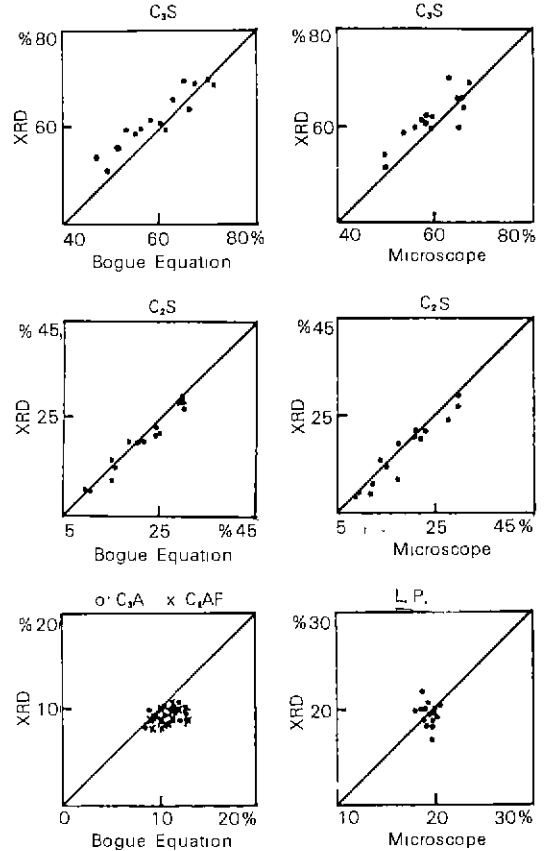


Fig. 2. Comparison of the actual phase composition of synthesized clinker determined by XRD and metallurgical microscope and their potential composition by Bogue equation.

에 의한 광물 조성의 計算結果를 中心線에 plot 하여 比較하였다. X線 回折分析과 Bogue 式結果의 比較에서 4 가지 鑛物成分 모두 中心線에서 벗어나있으며, X線 및 顯微鏡에 의한 定量結果는 Bogue 式의 計算結果와 일치하지 않음을 보여주고 있다. Bogue 式은 클린커 鑛物의 生成 온도에서 원료의 化學成分 사이에 完전한 結合이 이루어지고, 冷却시에 서서히 냉각됨으로써 平衡상태가 이루어져 광물의 結晶化가 完전히 이루어진다는 가정 때문에 실제 다양한 生成조건에 의하여 生成된 클린커의 鑛物組成과는 상당한 차이를 보이는 것이라 생각된다. 그리고 클린커의 冷却速度, I. M., 클린커중의 微量成分 등은 클린커 鑛物成分 生成에 영향을 미치게 된다. 특히 calcium aluminate相의 定量分析은 Bogue 式보다 X

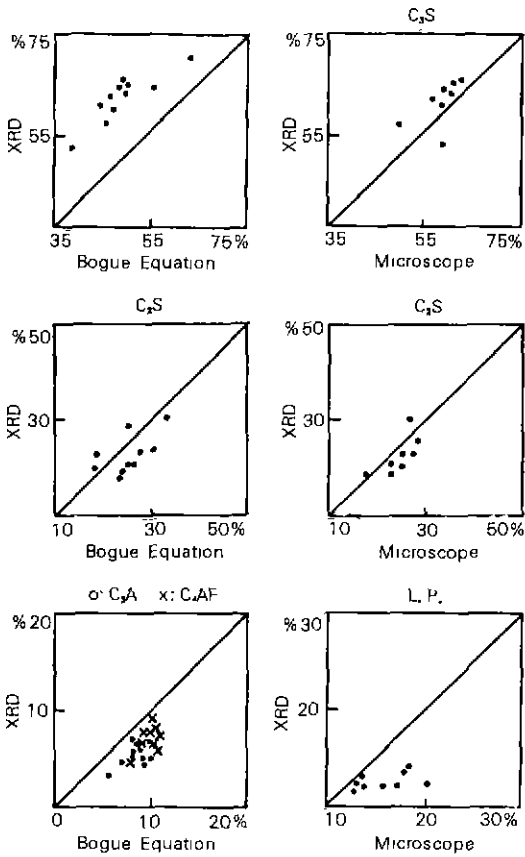


Fig. 3. Comparison of the actual phase composition of commercial clinker determined by XRD and metallurgical microscope and their potential composition by Bogue equation.

線 回折分析에 의한 결과가 더 정확하며, C_2S 상에 固溶되는 MgO 는 Bogue式에 의한 결과의 주요한 오차원인이 된다.¹⁶⁾ 간극질인 C_3A 및 C_4AF 에 대한 X線 回折分析値는 시료의 급냉에 따른 유리질의 생성으로 실제적인 量의 감소를 나타내고 있다.¹⁶⁾ 따라서 이와같은 여러가지 이유때문에 공장생산 클린커에서 실제로 소결된 鑛物成分의 量이 Bogue式으로 계산한 결과와 일치하지 않는 것은 당연한 일이라 생각된다.

反射顯微鏡을 이용하여 촬영한 클린커의 사진 (Fig. 6.)에서 실험실에서 합성한 클린커는 C_2S 의 表面이 깨끗하고 C_2S 는 板狀(lamellae) 구조를 나타내면서 結晶相과 間隙質의 경계가 뚜렷함을 알수있었고, 공장생산 클린커는 C_2S 가 다양한 색의 변화

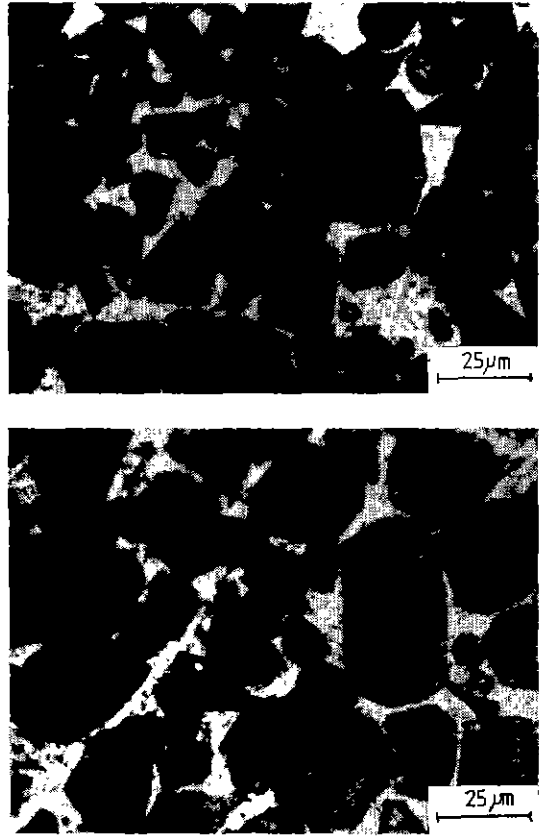


Fig. 4. Optical micrographs :
Synthesized clinker (upper).
Commercial clinker (lower).

를 띠면서 표면이 깨끗하지 못하고 C_2S 는 매우 복잡한 板狀構造를 갖는 것을 알 수 있다. 反射顯微鏡 관찰에 의한 定量方法은 화학조성의 차이나 다른결정의 modification에 민감하지 않으므로 시료채취상의 오차만 배제할 수 있다면 매우 신뢰할수 있는 방법이다.¹⁷⁾

X線 回折分析 結果와 反射顯微鏡 觀察에 의한 定量結果의 비교에서 C_2S 의 경우에는 XRD 결과치가 microscope 관찰값 보다 약간 높으며, C_3S 의 경우에는 XRD 결과치가 microscope 관찰값 보다 약간 낮으나, 비교적 일치하는 경향을 보이고 있다. 그러나 C_3A 및 C_4AF 의 定量結果는 中心線을 상당히 벗어나고 있으며 이것은 클린커 생성시의 融液이 冷却過程에서 일어나는 복잡한 結晶化의 차이 때문인 것으로 생각된다.

4. 結 論

1) 微量成分을 固溶하지 않는 합성클린커의 鑛物組成은 X線 回折方法으로 精량한 結果치와 反射顯微鏡 관찰에 의한 精량結果치가 다같이 Bogue式으로 계산한 結果치와 거의 일치하는 경향을 보인다.

2) 공장생산 클린커의 경우에는 X線 回折分析結果치는 Bogue式에 의한 結果치와 상당한 차이를 보이고 있으나 反射顯微鏡 관찰에 의한 精량結果치와는 비교적 일치하는 경향을 보인다.

3) 따라서 실제적인 클린커 鑛物成分의 定量分析에서는 檢量線 작성에 사용할 표준시멘트 광물은 공장생산 클린커의 鑛物組成에 가깝도록 微量成分을 첨가, 합성하여 사용하는 것이 좀더 精確한 結果를 얻을 수 있을 것으로 생각한다.

참 고 문 헌

- 1) D. L. Kantro, L. E. Copeland, C. H. Weise, Stephen Brunauer, "Quantitative Determination of the Major Phase in Portland Cements by X-ray Diffraction Methods," J. PTA Res. Dev. Lab., Jan. 20 - 40 (1964).
- 2) P. K. Mehta, Albany, M. J. Shab, "External Standard Method of X-ray Diffraction Analysis for Determining the Percentage of Compounds in Cement Clinker," U. S. Patent 3428802, Feb., (1969).
- 3) Soda, Yoshiki, "Quantitative Determination of Some Minerals in Portland Cement Clinker by X-ray Diffraction," Semento Gijutsu Nenpo, 29 39-42 (1975).
- 4) A. A. Tabikh and R. J. Weth, "An X-ray Diffraction Analysis of Portland Cement," *Cem. Con. Res.*, 1 317-328 (1971).
- 5) A. Bezjak and I. Jelenic, "Quantitative Determination of Major and Minor Phases in Portland Cements from X-ray Diffraction Patterns Represented by Fourier Series," *Cem. Con. Res.*, 1 475-492 (1971).
- 6) A. Bezjak and I. Jelenic, "New Methods for Phase Analysis of Cement Clinker", 6th Int. Cong. Chem. Cem., Moscow, U. S. S. R. (1974).
- 7) V. P. Ryazin, L. S. Zevin, Yu. S. Malinin, V. N. Vodovichenko, "The Application of X-ray Diffraction for the Determination of the Phase Composition of Clinker and Cement", 6th Int. Cong. Chem. Cem., Moscow, U. S. S. R. (1974).
- 8) Torben Knudsen, "Quantitative Analysis of the Compound Composition of Cement and Cement Clinker by X-ray Diffraction", *Ceram. Bull.*, 55 (12) 1052-2058 (1976).
- 9) W. M. Duda, Cement Data Book, pp. 13-30, Bauverlag GmbH, Wiesbaden (1975).
- 10) M. P. Javellana and I. Jawed, "Extraction of Free Lime in Portland Cement and Clinker by Ethylene Glycol", *Cem. Con. Res.*, 12 399-403 (1982).
- 11) KS L 5201, "포틀랜드 시멘트", pp. 1-3, 한국 규격협회 (1971).
- 12) H. F. W. Taylor, The Chemistry of Cement, pp. 382-402, Academic Press, London & NY (1964).
- 13) F. R. Ruck, "Least Square Approximation", Basic Scientific Subroutine, pp. 7-24, McGraw-Hill Publication Co. NY (1981).
- 14) M. G. Midgley, D. Rosaman, K. E. Fletcher, "X-ray Diffraction Examination of Portland Cement Clinker", 4th Int. Symp. Chem., 69-74 (1960).
- 15) L. P. Aldridge, "Accuracy and Precision of an X-ray Diffraction Method for Analysis Portland Cement", *Cem. Con. Res.*, 12 437-446 (1982).
- 16) F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, pp. 135-149, Chemical Publishing Company, NY (1971).
- 17) F. Hofmanner, Microstructure of Portland Cement Clinker, pp. 33-38, Holderbank Management and Consulting Ltd. Switzerland (1975).