

# XRD상 분석을 통한 크링카 광물조성의 정량적 해석 고찰

위 동 수 (한일시멘트 단양공장 연구개발팀)

## 1. 서 론

### 가. 개 요

시멘트는 크링카에 석고를 첨가하고 분쇄하여 제조된다. 크링카는 시멘트 반제품으로 석회석, 점토, 철광석, 경석, 규석 등을 조합하여 1450°C 정도에서 소성하여 제조되며, 이러한 크링카가 시멘트 특성을 결정한다고 해도 과언이 아니다.

크링카를 구성하는 주요 광물로써는 Alite( $C_3S$ ), Belite( $C_2S$ ), Aluminate( $C_3A$ ), Ferrite( $C_4AF$ ) 등이 있으며, 이들의 함량 차이에 의해 시멘트의 특성이 좌우된다. 즉 크링카 구성광물의 함량 조정은 압축강도, 유동성, 응결 등 시멘트의 물리적 특성을 개선하는데 있어서 매우 중요한 요소이다.

이러한 크링카 구성광물의 함량을 결정하는 방법으로는 현재 Bogue식에 의한 정량평가를 이용하고 있다. 이 연산식은 크링카를 구성하는 성분의 산화물을 Bogue가 제안한 식에 의해  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  함량을 결정하는 방식으로, 현실적으로 시멘트 업계에서는 적극적으로 활용하지 않고 있다. 크링카 구성광물 함량변화는 원재료 조합 및 열적특성에 의해 결정되지만, Bogue식에 있어서는 소성 및 냉각조건에 의해 구성광물의 함량변화를 고려하지 않았기 때문에 실공정에서의 차이가 발생된다.

그러나, 최근에 XRD(X-Ray Diffractometer)에 의해 크링카 구성광물의 정량법이 상용화되었다. 정

량방법은 Rietveld Method라 불리며, Bogue식의 화학분석에 의한 연산식으로 정량하는 방법과 달리, 구성광물의 결정학적 Data를 이용하여 측정된 XRD 피이크를 구성광물별로 단독으로 분리하여 정량화하는 방법으로, 크링카 소성온도에 따른 구성광물의 변화에도 정확한 결과를 나타내고 있다.

IMF이후 건설시장에서 공기단축, 고유동화에 의한 인건비 절감 등 신공법 및 시멘트의 특성개선에 대한 요구가 증가하고 있으며, 향후 새로운 기능에 대한 수요가 늘어날 전망이다. 이러한 환경하에서 크링카 구성광물의 정확한 정량 분석을 통하여 크링카의 본질 및 특성을 조정함으로써 시장에서 요구하는 신기능 수요에 대해 대응하는데 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

본고에서는 Rietveld Method에 의한 XRD 정량을 크링카, 시멘트, 석고에 대해서 정량화하는데 있어, 크링카 및 시멘트의 본질을 파악할 수 있는 기초적 자료 측면으로 고찰하였다.

### 나. 크링카 구성광물을 정량하기 위해 어떠한 X-Ray를 사용하는가?

높은 에너지의 전자가 원자에 쪼이게 되면 높은 에너지를 받은 원자는 안정하려고, 원자핵 주위의 전자가 여기(Excite)상태에서 바닥(Ground)상태로 내려오기 위해, Shell(L, M Shell)에 위치한 전자가 원자핵 쪽으로 이동하면서 에너지를 방출한다.

<표-1> X-Ray를 이용한 분석개념의 차이

구분	XRD(X-Ray Diffractometer)	XRF(X-Ray Fluorescence)
분석방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 정성분석(Qualitative Analysis) : 시료가 어떤 성분으로 구성되어 있는가를 알기 위한 분석.</li> <li>▶ 정량분석(Quantitative Analysis) : 정성분석된 결과로 시료를 구성하는 물질성분의 양적 관계를 알기 위한 분석.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ 정성분석(Qualitative Analysis) : 시료가 어떤 원소로 구성되어 있는가를 알기 위한 분석.</li> <li>▶ 정량분석(Quantitative Analysis) : 시료를 구성하고 있는 원소의 함량을 산화물로 환산하여 그 물질의 양적 관계를 알기 위한 분석.</li> </ul>
분석결과(예)	시멘트	
	정성분석 결과 CaCO <sub>3</sub> CaO CaS Ca <sub>2</sub> S Ca <sub>3</sub> A C <sub>4</sub> AF CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	정량분석 결과 좌향의 결정질 광물 형태로 정량 가능
		정량분석 결과 좌향의 원소 함량에서 산화물로 환산되어 정량 (SiO <sub>2</sub> , CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

이것이 X-ray이며, 이 방사 X-ray를 시편(Sample)에 조사하면, 어떤 원자냐에 따라 발생하는 X-ray의 특성(파장)이 달라지게 됨으로써 우리가 알고자 하는 정보를 나타내어 주는데, 시편에서의 회절(Diffraction)이나 원자의 광전효과(Flourescence)의 이용방법에 따라 XRD(X-ray Diffraction)와 XRF(X-ray Fluorescence)로 크게 구분하여 사용하고 있다. XRD와 XRF의 차이점은 <표-1>과 같다.

다시 말하면 XRF는 알고자 하는 원소를 고정하여 산화물의 형태로 환산하여 정량분석되는 정밀기기로 시멘트 산업에서는 주로 크링카 원료의 Modulus 관리에 이용하고 있으며, XRD는 원부재료나 크링카가 어떠한 광물로 구성되어 있는가를 규명하기 위하여 이미 알고 있는 재료의 Index를 사용하여 정성분석한 후 정성분석된 광물의 정량(Rietveld Method)에 이용하며, 정량결과는 품질관리 자료로 유용하게 사용되고 있다.

<표-2>에서 나타나듯이 XRD가 X-ray의 파장( $\lambda$ )을 고정하고 격자면간 거리(d 값)를 측정하는 원리를 이용하는 반면, XRF는 격자면간 거리(d 값)를 고정하고 X-ray의 파장( $\lambda$ )을 측정하는 원리를

적용하여 정성 및 정량분석에 이용한다.

#### 다. XRD(X-Ray Diffractometer)에 있어서의 Rietveld method의 활용

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 계산 강도와의 차를 제공한 값이 최소화되도록 변수를 변화하여 가장 근접한 값을 결정구조의 정보로 취하는

<표-2> XRD와 XRF의 특성 차이 비교

분석	알고 있는 값(고정)	알고자 하는 값	측정값(기기)
XRD	$\lambda$	d 값	$\theta$
XRF	d 값	$\lambda$	$\theta$

〈표-3〉 Rietveld Method 정량에 필요한 주요 변수

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

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 상반응 해석 등에 유용하다.

쉽게 표현하면 XRD에 의해 측정된 Data를 이용하여 먼저 어떠한 광물 성분이 있는가를 분석한 후 Rietveld Method를 이용한 정량 프로그램으로 분석 Data가 측정 Data에 근접하도록 관계 변수를 조정 정량화하는 것이다. Rietveld Method 정량에 필요한 주요 변수로는 〈표-3〉과 같으며, 실제 운영과정에서는 운영 System에 대한 해석순서 등이 정확한 분석 수행에 큰 영향을 준다.

## 2. 실험방법

본 실험은 NIST 표준시료를 이용하여 XRD 정량 결과를 검증, 확인하고, Lab.에서 크링카를 제조

하여 Bogue 정량 결과와 비교하였으며 시멘트 및 석고를 제조하여 XRD 정량을 실시하였다.

### 가. 출발원료

#### (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)를 마노유발에서 분쇄하여 325mesh(44 $\mu$ m) Sieve에 완전 통과시켜 XRD 분석을 실시하였다. NIST 표준시료에 대해 공지된 Data는 〈표-4〉와 같다.

#### (2) 크링카 제조

크링카 광물조성의 정량적 해석을 위한 기준방법(Bogue)과의 비교 검토를 위해 당사 혼분 〈표-5〉을 채취하여 소성온도(1300, 1350, 1400, 1450 $^{\circ}$ C) 별로 Lab.에서 10 $^{\circ}$ C/min로 승온하여 최대 소성온도에서 30분간 유지한 후 급냉하여 크링카를 제조하였다.

#### (3) 시멘트 제조

시멘트 중의 석고 정량을 확인 검증하기 위해, 실 공정 크링카에 시약 이수석고(1급)를 5% 첨가하여 시멘트를 제조하였으며, 이에 대한 XRD 정량을 실시하였다.

#### (4) 혼합 석고 제조

시약 이수석고(1급)와 제조 무수석고를 정량

〈표-4〉 RM 8488 크링카 표준시료의 화학조성(XRF) 및 광물함량

(wt. %)

구 분	화 학 조 성						크 링 카 광 물					
	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
합 량	22.68	4.90	4.07	66.50	0.98	0.31	0.21	99.66	64.97	18.51	4.34	12.12

주) NIST에서 제시한 자료임.

〈표-5〉 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
합량	13.58	3.28	2.36	41.61	1.71	0.33	36.17	99.04

(50:50)적으로 혼합하여 이들 혼합석고에 대한 XRD 정량 검증을 실시하였다.

무수석고는 시약 이수석고(1급)를 750°C의 전기로에서 1시간 동안 열처리하여 제조하였으며, XRD를 통하여 II형 무수석고임을 확인하였다.

### 나. 사용기기

소성 크링카와 제조 시료의 광물구성과 함량을 측정하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 사용기기는 Philips사 PW 3710 generator를 사용하였다. 측정조건은  $2\theta=10\sim60^\circ$ , scan speed =  $0.02^\circ/\text{sec}$

## 3. 실험결과

기존 Bogue식 정량 결과와 Rietveld Method를 이용한 XRD 정량 결과를 비교 검증하기 위하여 다음과 같이 XRD 분석을 실시하였다.

### 가. NIST 표준시료(크링카)의 XRD 정량분석

XRD 정량 Data의 신뢰도를 검증하기 위하여

NIST에서 제조한 크링카 표준시료를 사용하였으며, NIST에서 제시하고 있는 크링카 표준시료 RM 8488의 광물비는 〈표-6〉에서 보는 바와 같이 Alite(C<sub>3</sub>S) 64.97%, Belite(C<sub>2</sub>S) 18.51%, Aluminate(C<sub>3</sub>A) 4.34%, Ferrite(C<sub>4</sub>AF) 12.12% 이다.

이 RM 8488을 이용하여 XRD 정량한 결과를 〈표-6〉에 나타내었다.

〈표-6〉에서 보는 바와 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.

〈그림-1〉은 NIST RM 8488 크링카 표준시료의 XRD 정량(Topas 프로그램)분석 결과를 보여 주고 있다.

### 나. 제조 크링카의 소성 온도별 XRD 정량

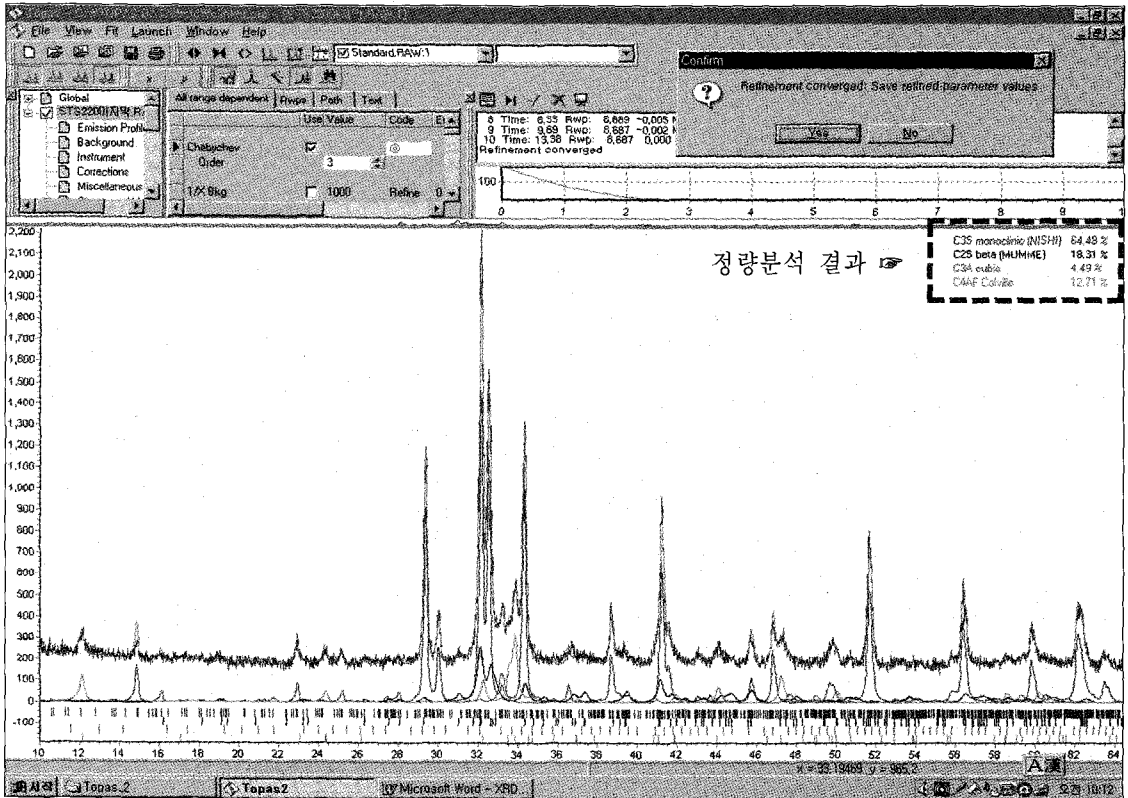
#### (1) 화학(습식)분석 결과

〈표-7〉은 〈표-5〉의 Raw Mix(혼분)를 이용하여 각 온도별로 소성한 크링카를 화학(습식)분석한 결

〈표-6〉 NIST의 RM 8488 크링카 표준시료 정량 결과

(wt. %)

Compound	XRD 정량(Topas)				NIST	Bogue 식
	분석1	분석2	분석3	평균	공지 Data	연산 Data
Alite(C <sub>3</sub> S)	64.70	64.65	64.46	64.60	64.97	59.62
Belite(C <sub>2</sub> S)	18.20	18.14	18.91	18.42	18.51	20.05
Aluminate(C <sub>3</sub> A)	4.20	4.77	4.90	4.62	4.34	6.10
Ferrite(C <sub>4</sub> AF)	12.90	12.44	11.73	12.36	12.12	12.39



〈그림-1〉 NIST RM 8488 크링카 표준시료 분석결과

과로서, 소성온도에 따라 f-CaO의 차이는 나타나지  
만, 성분의 함량은 거의 유사함을 알 수 있다.

(2) XRD 및 Bogue식에 의한 크링카 광물의  
정량결과 비교

〈표-8〉은 이와 같이 Lab에서 소성온도별로 조성

한 크링카의 정량분석 방법별 광물조성을 정량 비교  
한 결과로 XRD 정량(Topas 프로그램 이용)분석에  
서는 소성온도별 광물조성이 변화를 보이는데 반해,  
기존 Bogue식의 경우에는 소성온도에 따른 광물조  
성의 변화가 없음을 보여주고 있다. 이는 앞서 언급  
한 바와 같이 기존 Bogue식의 경우에는 소성조건

〈표-7〉 소성 크링카의 화학(습식)분석 결과

(wt. %)

소성온도(°C)	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	f-CaO
1300	22.32	4.89	3.62	64.77	2.62	0.32	0.32	98.86	4.51
1350	22.41	4.87	3.72	65.06	2.72	0.12	0.17	99.07	3.54
1400	22.50	4.88	3.78	65.34	2.82	0.07	0.15	99.54	1.98
1450	22.53	4.95	3.72	64.91	2.92	0.09	0.18	99.30	0.86

〈표-8〉 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

〈표-9〉 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	58.05	16.13	6.59	11.63	1.78	0.66	5.16
	2	58.61	16.90	5.54	11.28	1.92	0.68	5.07

의 변화에 의한 크링카의 조성적/광물학적 변화의 영향을 고려치 않고 화학성분(〈표-7〉)만을 연산하여 산출한 결과로 실공정 적용시 이에 대한 기존 Bogue식의 오류를 입증하는 결과라 하겠다.

한편, f-CaO를 고려한 Convert Bogue식의 경우, 간극질상의 양은 큰 변화가 없었으며, Alite와 Belite의 증감 경향만이 나타났다. 문헌에 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 공간 격자 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 간

극상의 C<sub>4</sub>AF를 증가시킨다고 할 수 있다. 따라서 Convert Bogue식 역시, 간극질상의 정량에는 그 한계를 보여준다고 말할 수 있다.

#### 다. 제조 시멘트의 XRD 정량

실공정에서 소성한 크링카에 시약(1급) 이수석고를 5% 첨가하여 제조한 시멘트를 XRD로 분석하여 정량한 결과를 〈표-9〉에 나타내었다.

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

〈표-9〉의 XRD 정량 결과에서 석고의 함량이 실첨가량에 비해 다소 높게 나타났지만, 이는 석고의

〈표-10〉 제조 석고의 XRD 정량 결과

(wt.%)

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

미량 첨가에 의한 시험오차 범위내로, XRD 정량 결과를 상용하기에 무리가 없을 것으로 판단된다.

#### 4. 제조 혼합 석고의 XRD 정량

〈표-10〉은 시약(1급) 이수석고 50%와 제조 무수석고 50%를 혼합하여 제조한 석고를 XRD로 분석하여 정량한 결과이다.

제조석고의 XRD 정량 결과에서 나타나듯이 이수석고와 무수석고의 구성함량이 배합비와 거의 유사한 값으로 정량이 됨을 확인하였다.

##### (1) 석고 구성광물의 정량분석 범위 비교

〈표-11〉에 석고 구성광물의 정량분석 범위를 각 분석 방법별로 간략히 비교하여 나타내었다.

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.

#### 5. 결 론

가. 표준시료(NIST-RM 8488)에 대해 NIST에서 제시하고 있는 구성광물비와 XRD 정량값이 거의 유사하게 나타남. 이는 본 XRD 정량 측정값의 신뢰성이 매우 높은 것으로 판단된다.

나. Reitveld Method에 의한 정량방법은 소성온도별 달리 분포하는 크링카 구성광물까지도 정량분석이 가능하였다.

다. 부원료인 석고 형태별 정량이 가능하여 시멘트의 물성 예측 및 안정적 품질관리에 많은 효용 가치가 있을 것이라 판단된다.

라. 본 분석방법은 신속, 정확하기 때문에 빠른 시간에 공정 Feedback이 가능함으로 실공정 품질관리에 용이하게 활용되리라 판단된다.

마. XRD 정량에 의해 크링카의 본질 규명, 제조 공정상태 분석에 적용할 수 있으며, 특히 저소성 크링카 개발 및 향후 특수크링카 개발에도 그 활용범위가 높을 것으로 기대된다. ▲

〈표-11〉 석고 구성광물의 정량분석 범위 비교

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