

## 리트벨드법에 의한 세멘트의 조성상정량

김강일, 송창진

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 사회주의경제발전의 요구에 맞게 인민경제 모든 부문의 생산기술공정과 생산방법, 경영활동을 새로운 과학적도대우에 올려세우는데서 나서는 과학기술적문제를 전망성있게 풀어나가야 하겠습니다.》(《김정일선집》 증보판 제11권 138페이지)

건설에서 가장 일반적으로 리용되는 포르틀란드세멘트에는 많은 상들이 포함되어있는데 조성상들을 신속정확히 정량분석하는것은 세멘트의 세기와 질을 높이고 생산공정을 과학화하는데서 필수적인 문제로 나선다.

세멘트조성상분석방법에는 중액법을 리용한 분리농축법과 X선회절분석법, X선형광분석법 등이 리용되고있다. 여기서 X선회절분석법은 원가가 낮고 분석속도가 빠르며 비파괴적으로 세멘트조성상들을 분석할수 있는것으로 하여 제일 많이 리용되고있다.[2] 특히 리트벨드법은 원자자리표까지 밝혀진 결정학적자료를 리용하여 매 조성상들의 리론적인 회절도형을 얻고 여기에 봉우리모양함수, 배향함수들을 고려하면서 그것들을 조합하여 측정도형과 일치시키는 방법[1, 3]으로 조성상들의 함량을 결정하는 방법으로서 표준물질이 없이도 분석정확도가 매우 높다.

우리는 리트벨드법으로 세멘트조성상들의 함량을 결정하는 과정에 봉우리모양함수와 결정배향효과가 미치는 영향을 평가하였다.

고분해능X선회절분석기(《SmartLab》)로 보통 포르틀란드세멘트시료의 X선회절도형을 얻은 다음 MDI JADE 5.0과 TOPAS 3.0으로 상정성 및 정량분석을 하였다.

세멘트시료의 X선회절도형과 정성분석결과 세멘트시료의 X선회절도형은 그림과 같다.

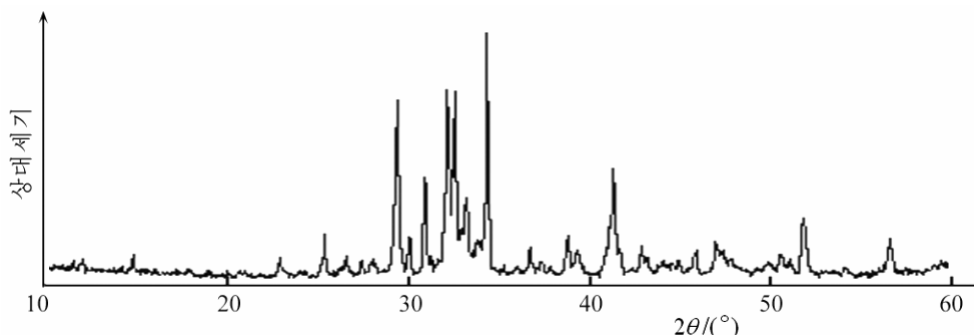


그림. 세멘트시료의 X선회절도형

MDI JADE 5.0을 리용한 세멘트시료의 상정성분석결과는 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 시료에는 세멘트의 4대광물 즉 알리트(C3S), 벨리트(C2S), 알루미나트(C3A)와 켈리트(C4AF)외에도 고회석과 산화마그네시움, 석영, 무수석고가 들어있다는것을 알수 있다.

표 1. 세멘트시료의 상정성분석결과

No.	상 이름	화 학 식	공 간 군	살 창 상 수					
				$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
1	알리트	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	Cm	33.19	7.05	18.56	90	94.22	90
2	벨리트	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	P21/c	9.31	6.76	10.44	90	148.3	90
3	알루미나트	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Pa-3	15.26	15.26	15.26	90	90	90
4	펠리트	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Ibm2	14.6	5.58	5.37	90	90	90
5	고회석	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	R-3	4.81	4.81	16.02	90	90	90
6	산화마그네슘	MgO	Fm3m	4.21	4.21	4.21	90	90	90
7	석영	$\text{SiO}_2$	P322	4.91	4.91	5.40	90	90	90
8	무수석고	$\text{CaSO}_4$	Bmmb	6.99	7.00	24.96	90	90	90

세멘트조성상들의 리트벨드정량분석결과 세멘트조성상들의 결정구조자료들과 기대상수값들을 TOPAS 3.0에 입력하고 조성상함량을 계산하였다. 이때 매 상들의 살창상수들과 립자크기, 응력, 배경다항식계수들을 변수로 선정하였다.

세멘트시료의 조성상정량분석결과는 표 2와 같다.

표 2. 세멘트조성상들의 함량

조성상	알리트	벨리트	알루미나트	펠리트	고회석	석영	무수석고	산화마그네슘
함량/%	39.94	31.70	8.88	5.49	8.27	0.58	2.60	2.54

분석결과 계산값과 측정값사이의 최소두제곱오차가 20.15%로서 잘 일치하지 않는다. 이것은 분석과정에 시료에서 나타나는 배향효과를 고려하지 않고 봉우리모양함수를 Lorentzian으로 설정한데 있다. 따라서 리트벨드정량분석에서는 장치에 맞는 봉우리모양함수를 정확히 선택하고 매 상들에 존재하는 배향효과를 보정해주어야 한다.

봉우리모양함수의 선택 X선 회절분석에 이용되는 봉우리모양함수에는 Gaussian, Voigt, Lorentzian, Pseudo-Voigt, Pearson VII 등이 있는데 회절분석기와 회절각에 따라 측정되는 회절봉우리의 모양이 달라지므로 봉우리모양함수를 잘 선택하는것이 중요하다.

다른 인자들을 고정하고 봉우리모양함수만 변화시키면서 최소두제곱오차  $R_{wp}$ 를 계산한 결과는 표 3과 같다.

표 3. 봉우리모양함수에 따르는 최소두제곱오차변화

봉우리모양함수	Gaussian	Lorentzian	Voigt	Pseudo-Voigt	Pearson VII
최소두제곱오차/%	25.14	20.15	19.81	16.20	18.34

표 3에서 보는바와 같이 Pseudo-Voigt함수를 봉우리모양함수로 리용할 때 최소두제곱오차가 제일 작다. 따라서 리트벨드정량분석에서 봉우리모양함수로 Pseudo-Voigt함수를 리용하였다.

배향효과의 보정 봉우리모양함수를 Pseudo-Voigt함수로 선택하여도  $R_{wp}$ 값은 여전히 큰 값을 가지는데 이것은 분석과정에 매 상들에서 나타나는 배향효과를 보정하지 않았기때문이다.

우리는 계산값과 측정값사이에 불일치가 나타나는 위치에 있는 봉우리가 어느 상의 봉우리이며 그 봉우리의 면지수가 얼마인가를 확정한 다음 그 면을 배향면으로 선정하고 다시 분석하였다.

세멘트조성상들의 배향면들을 보면 알리트에서  $[10\bar{1}]$ 면, 벨리트에서  $[100]$ 면, 알루미나트에서  $[10\bar{1}]$ 면, 켈리트에서  $[010]$ 면, 고회석에서  $[104]$ 면, 석영에서  $[101]$ 면이다.

이 배향면들로 배향효과를 보정하여 얻은 리트벨드정량분석결과와는 표 4와 같다.

표 4. 배향면보정한 세멘트조성상들의 함량

상	알리트	벨리트	알루미나트	켈리트	고회석	석영	무수석고	산화마그네시움
함량/%	42.61	27.63	7.66	4.71	8.90	1.91	3.94	2.76
화학분석값/%	44.1	28.2	7.5	4.4	8.5	1.6	3.7	2.2

표 4에서 보는바와 같이 배향면보정한 후 계산값과 측정값사이에 차이가 거의 없다. 또한 최소두제곱오차도 10.02%로서 배향면보정하기 전보다 훨씬 감소하였다.

대상물분석 논문에서 확립한 리트벨드법으로 세멘트시료를 분석한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 대상물분석결과

상	리트벨드법			화학분석법			상대오차/%
	시료 1	시료 2	시료 3	시료 1	시료 2	시료 3	
알리트/%	42.61	43.28	41.85	44.1	42.7	42.7	1.4
벨리트/%	27.63	26.87	28.30	28.2	27.1	28.6	1.4
알루미나트/%	7.66	7.78	7.56	7.5	7.6	7.4	2.1
켈리트/%	4.71	4.63	4.60	4.4	4.5	4.4	4.7
고회석/%	8.90	8.75	9.03	8.5	8.4	8.8	3.8
석영/%	1.91	2.03	2.07	1.8	1.9	1.9	7.5
무수석고/%	3.94	4.05	3.68	3.7	3.9	3.8	2.4
산화마그네시움/%	2.76	2.61	2.91	2.5	2.4	2.8	7.4

표 5에서 보는바와 같이 리트벨드법으로 결정한 상정량분석결과와는 화학분석결과와 잘 일치한다는것을 알수 있다.

## 맺 는 말

리트벨드법을 리용하여 세멘트시료속의 조성상들의 함량을 결정하는 방법을 확립하였다. 봉우리모양함수와 배향효과를 고려하여 상정량분석의 정확도를 높일수 있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Tetsuro Matsushita et al.; J. Struct. Constr. Eng., 73, 623, 2008.
- [2] G. Walenta et al.; International Cement Review, 6, 51, 2001.
- [3] Fethi Kooli; Thermochimica Acta, 551, 7, 2013.

## **Quantitative Analysis of Mineral Phase of Cement by Rietveld Method**

*Kim Kang Il, Song Chang Jin*

We established the determination method of the amount of the crystal mineral phase in cement using Rietveld quantitative analysis method. We can analyze the crystal phase in cement with high accuracy by considering the peak shape functions and orientation effect.

Key words: Rietveld method, X-ray analysis