

X선회절분석에 의한 세멘트의 광물조성결정과 세기신속추정방법

송창진, 한룡범

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

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

세멘트속에 들어있는 광물조성과 그 함량을 결정하기 위한 방법으로서 화학적인 분리농축법, X선형광분석을 리용한 계산방법인 보구법, X선회절분석법[2, 6]이 리용되고있으며 분리농축법과 보구법은 세멘트속에 들어있는 모든 광물조성을 결정할수 없는것으로 하여 분석정확도가 높지 못한 결함을 가지고있다. 리트벨드법[7, 8]은 결정상들의 이론적인 회절도형들을 얻고 그것들을 조합하여 측정한 회절도형과 일치시키는 무표준상정량분석방법으로서 정확도가 매우 높다.[9, 10]

세멘트세기를 신속히 결정하기 위하여 시료속에 들어있는 유리석회의 량을 리용한 방법과 고속양생, 수화열측정 및 열전도도측정에 의한 방법, X선회절분석기를 리용하여 몇개 조성광물들의 회절세기를 측정하고 상관분석법으로 세멘트의 세기를 추정하는 방법들[1, 3, 4]이 연구되였다.

그러나 이 방법들로 세기를 결정하면 비교적 시간이 오래 걸리며 생산단위마다 서로 다른 결과를 주게 된다. 그것은 세멘트의 광물조성과 립도를 고려하지 않은데 원인이 있다고 볼수 있다.

우리는 X선회절분석법으로 세멘트속의 조성광물함량을 결정하여 세멘트의 세기를 신속히 추정하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

실험에서는 세멘트공장에서 생산한 세멘트시료 18건을 리용하였다. 장치로는 X선회절분석기(《Rigaku SmartLab》)와 주사전자현미경(《JSM-6610A》)을 리용하였으며 측정조건은 다음과 같다.

고분해능X선회절분석기의 X선관으로는 Cu관($\lambda=0.154\ 06\text{nm}$)을 리용하였으며 관전압은 30kV, 관전류는 60mA로 보장하였다. 측정구간은 $2\sim60^\circ$ 로 설정하고 $2^\circ/\text{min}$ 의 이동속도로 X선을 주사하였다. 단색기로 흑연단색기를, 상정량분석프로그램으로 Topas3.0을 리용하였다.

주사전자현미경의 가속전압은 20kV로, 확대비율은 500배로 설정하고 화상에 나타난 모든 알갱이들의 직경을 측정하는 방법으로 립도분포를 결정하였다. 립도분포결정을 위하여 프로그램 ImageJ를 리용하였다.

세멘트시료에 대한 3, 7, 28d누름세기값은 세멘트시험법[5]에 준하여 결정하였으며 프로그램 Minitab7.0을 리용하여 회귀분석을 진행하였다.

실험결과 및 고찰

광물함량결정 X선회절분석기를 이용하여 세멘트시료들의 X선회절도형을 얻고[2] 리트벨드법으로 시료속의 광물함량을 결정하였다. X선회절분석결과로부터 시료속에 세멘트의 4개의 주요광물인 알리트(C_3S), 벨리트(C_2S), 알루미늄아트(C_3A), 젤리트(C_4AF)와 석회석($CaCO_3$), 무수석고($CaSO_4$) 수산화칼시움($Ca(OH)_2$), 산화칼시움(CaO), 산화마그네시움(MgO), 석영(SiO_2), 2수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)가 들어있다는것을 알수 있다. 또한 시료속에는 미량의 운모성분도 포함되어있다는것을 확인하였다.

이로부터 알리트(C_3S), 벨리트(C_2S), 알루미늄아트(C_3A), 젤리트(C_4AF), 석회석($CaCO_3$), 무수석고($CaSO_4$), 고회석($CaMg(CO_3)_2$), 수산화칼시움($Ca(OH)_2$), 산화칼시움(CaO), 산화마그네시움(MgO), 석영(SiO_2), 2수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)의 결정구조자료와 기대상수값들을 리트벨드정량분석프로그램에 입력하고 계산을 진행하였다.

이때 매 성분들의 살창상수값들과 립자크기, 배경다항식계수들은 정량분석과정에 정밀화되는 변수로, 봉우리모양은 가우스함수로 지정하였고 정량분석과정에 나오는 운모성분의 량은 세멘트조성광물이 아니므로 배제하였다.

표 1에 세멘트의 광물함량에 대한 리트벨드정량분석결과를 주었다.

표 1. 세멘트의 광물함량에 대한 리트벨드정량분석결과(%)

No.	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	CaO	MgO	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	SiO_2	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	$CaMg(CO_3)_2$	$CaSO_4$
1	37.66	29.89	6.97	10.32	9.81	2.59	1.21	2.98	2.48	0.28	1.90	0.57
2	39.68	27.62	5.58	7.55	0.63	4.06	1.72	4.83	2.96	0.53	0.02	1.52
3	34.44	32.12	5.08	12.50	0.53	4.08	1.10	3.24	4.69	2.10	0.01	0.12
4	34.75	30.11	5.58	7.95	0.91	3.24	1.77	2.03	3.30	6.94	1.93	0.65
5	35.56	32.74	6.28	9.45	0.74	3.70	0.28	2.27	3.25	1.23	2.67	1.03
6	37.61	33.64	6.44	7.67	0.70	3.91	0.13	1.80	3.54	0.53	2.19	1.34
7	34.68	31.91	6.27	6.83	0.34	2.76	1.68	8.19	1.59	1.75	1.84	1.67
8	36.40	27.21	6.32	9.72	0.31	6.06	2.24	4.92	1.47	0.15	1.98	0.50
9	44.77	25.48	4.74	10.86	0.58	2.26	1.80	1.22	0.34	1.17	3.74	2.02
10	42.40	28.22	6.64	9.40	0.84	2.73	1.65	1.53	1.58	1.20	0.67	1.51
11	51.14	23.74	4.08	9.42	0.68	2.21	1.47	4.27	1.77	0.02	0.65	0.05
12	39.53	30.15	8.05	10.47	0.61	4.09	0.65	1.56	1.07	1.53	1.64	0.10
13	41.85	24.33	8.01	10.95	0.96	4.92	0.40	2.34	2.88	0.45	2.59	0.06
14	38.64	26.89	7.11	10.82	1.47	4.75	0.92	2.88	3.08	0.61	0.89	1.57
15	39.93	28.22	5.71	9.43	0.88	2.33	1.18	1.93	5.55	0.34	1.63	2.65
16	39.12	30.92	6.52	9.10	0.67	2.65	1.58	2.56	2.13	1.04	2.27	0.65
17	37.61	29.53	8.21	9.13	0.70	3.63	2.60	0.67	4.38	0.00	2.70	0.83
18	39.61	29.24	6.29	9.94	0.48	3.17	1.42	4.03	0.59	0.31	1.98	0.94

세멘트시료의 립도분포결정 표 1에서 No.1 세멘트시료의 주사전자현미경사진은 그림과 같다. 그림에서 보논바와 같이 세멘트시료는 각이한 크기를 가지는 알갱이들로 이루어졌다는것을 알수 있다. 이것은 세멘트크링카에 존재하는 알리트, 벨리트, 알루미늄아트, 젤

리트들의 취성이 서로 다른것으로 하여 각이한 크기를 가지게 된다고 볼수 있다.

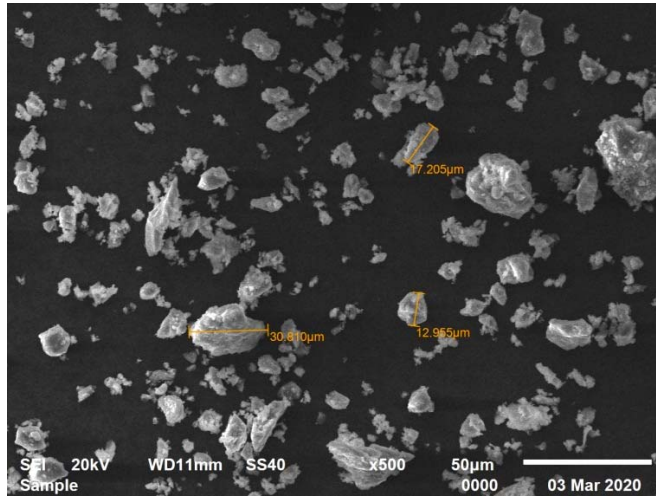


그림. No.1 세멘트시료의 주사전자현미경사진

모든 시료에 대하여 우와 같은 주사전자현미경사진을 얻고 프로그램 ImageJ를 리용하여 결정한 18개 세멘트시료들의 평균립도를 표 2에 주었다.

표 2. 18개 세멘트시료들의 평균립도

No.	평균립도/ μm	No.	평균립도/ μm	No.	평균립도/ μm
1	7.69	7	6.42	13	4.13
2	6.74	8	7.65	14	4.83
3	9.32	9	8.38	15	5.08
4	7.92	10	4.92	16	5.08
5	4.82	11	4.55	17	4.35
6	4.68	12	3.74	18	5.63

상관성해석 세멘트세기에 결정적인 영향을 미치는것은 크링카의 질, 석고함량, 부가물의 함량과 립도이다.

이로부터 크링카의 기본광물함량과 석고의 량, 부가물함량, 평균립도를 가지고 세멘트세기추정을 위한 회귀분석을 진행하였다.(표 3, R_3 -3d세기, R_7 -7d세기, R_{28} -28d세기, p -평균립도)

표 3. 세멘트세기추정을 위한 회귀모형식들과 표준편차, 상관결수

No.	회귀모형식	표준편차/%	상관결수
1	$R_3 = 149.9 + 0.29C_3S - 2.42C_2S - 1.98C_3A - 0.93C_4AF$	10.98	0.423 5
	$R_7 = 27.9 + 4.06C_3S + 0.17C_2S - 5.21C_3A - 4.49C_4AF$	10.65	0.810 6
	$R_{28} = 43.6 + 5.89C_3S - 0.60C_2S - 5.44C_3A - 3.76C_4AF$	10.38	0.902 7
2	$R_3 = 64.47 + 3.77CaSO_4 \cdot 2H_2O + 0.33CaSO_4$	13.19	0.040 0
	$R_7 = 106.5 + 6.96CaSO_4 \cdot 2H_2O + 0.39CaSO_4$	22.24	0.047 1
	$R_{28} = 179.6 + 7.4CaSO_4 \cdot 2H_2O - 2.6CaSO_4$	30.52	0.030 2

No.	회귀 모형식	표준 편차/%	상관결수
3	$R_3 = 93.4 + 1.30\text{CaO} - 1.17\text{MgO} - 0.29\text{SiO}_2 - 3.53\text{Ca}(\text{OH})_2 - 0.77\text{CaCO}_3 - 5.87\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	12.81	0.336 7
	$R_7 = 194.4 - 4.38\text{CaO} - 12.70\text{MgO} - 1.85\text{SiO}_2 - 4.16\text{Ca}(\text{OH})_2 - 1.83\text{CaCO}_3 - 5.79\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	17.49	0.567 9
	$R_{28} = 292.0 - 4.17\text{CaO} - 12.41\text{MgO} - 4.47\text{SiO}_2 - 6.95\text{Ca}(\text{OH})_2 - 6.05\text{CaCO}_3 - 10.67\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	26.47	0.465 3
4	$R_3 = 156 - 0.19p + 0.22\text{C}_3\text{S} - 2.47\text{C}_2\text{S} - 2.20\text{C}_3\text{A} - 0.88\text{C}_4\text{AF}$	11.43	0.423 7
	$R_7 = 157 - 3.89p + 2.55\text{C}_3\text{S} - 0.82\text{C}_2\text{S} - 9.77\text{C}_3\text{A} - 3.37\text{C}_4\text{AF}$	10.30	0.836 5
	$R_{28} = 80 - 1.10p + 5.47\text{C}_3\text{S} - 0.88\text{C}_2\text{S} - 6.73\text{C}_3\text{A} - 3.44\text{C}_4\text{AF}$	10.74	0.903 8
5	$R_3 = -533 + 7.54\text{C}_3\text{S} + 4.81\text{C}_2\text{S} + 3.63\text{C}_3\text{A} + 3.94\text{C}_4\text{AF} + 4.38\text{CaO} + 13.2\text{MgO} + 9.30\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 5.55\text{SiO}_2 + 2.35\text{Ca}(\text{OH})_2 + 7.45\text{CaCO}_3 - 0.10\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 12.8\text{CaSO}_4$	12.41	0.716 6
	$R_7 = 1021 - 6.48\text{C}_3\text{S} - 10.39\text{C}_2\text{S} - 10.32\text{C}_3\text{A} - 11.37\text{C}_4\text{AF} - 5.39\text{CaO} - 21.72\text{MgO} - 10.44\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 8.59\text{SiO}_2 - 5.21\text{Ca}(\text{OH})_2 - 8.50\text{CaCO}_3 - 6.92\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - 19.79\text{CaSO}_4$	8.773	0.950 6
	$R_{28} = 1134 - 5.27\text{C}_3\text{S} - 11.27\text{C}_2\text{S} - 15.82\text{C}_3\text{A} - 14.19\text{C}_4\text{AF} - 3.86\text{CaO} - 16.64\text{MgO} - 10.44\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 11.65\text{SiO}_2 - 5.83\text{Ca}(\text{OH})_2 - 12.14\text{CaCO}_3 - 8.76\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 - 23.15\text{CaSO}_4$	7.050	0.982 8

세기 추정을 위한 회귀 모형 No.5의 회귀 분석 결과로부터 세멘트 속에 들어있는 모든 광물들이 28d 누름 세기에 영향을 주며 이 회귀 방정식으로 세기를 추정할 때 상관성이 가장 높다는 것을 알 수 있다. 또한 시료의 립도 변화가 거의 없는 것으로 하여 세기 추정에 영향을 미치지 않았다.

실제 세기(측정값)와 추정 세기의 비교 상관성이 가장 높은 회귀 모형 No.5의 회귀 방정식을 리용하여 시료들의 세기를 추정하고 실지 28d 누름 세기와 비교하였다.(표 4)

표 4. 실제 세기와 추정 세기의 비교

No.	실제 세기 /MPa	추정 세기 /MPa	상대 오차 /%	No.	실제 세기 /MPa	추정 세기 /MPa	상대 오차 /%
1	16.5	16.55	0.32	10	20.8	20.52	1.32
2	21.2	21.44	1.14	11	27.5	27.63	0.48
3	15.8	15.74	-0.35	12	16.5	17.26	4.42
4	17.5	17.49	-0.02	13	19.6	19.33	1.36
5	16.5	16.88	2.25	14	16.8	16.34	2.76
6	18.1	17.81	-1.62	15	18.9	19.18	1.48
7	14.9	14.95	0.35	16	20.4	19.36	5.34
8	17.5	17.51	0.05	17	17.4	17.66	1.50
9	21.2	21.27	0.37	18	19.1	19.20	0.52

표 4에서 알 수 있는 바와 같이 상대 오차의 최대값이 5.34%로서 추정 세기의 믿음성이 비교적 좋다는 것을 알 수 있다.

맺 는 말

세멘트질을 평가하는 중요한 지표인 28d누름세기를 신속히 추정하기 위하여 X선회절분석법과 리트벨드법으로 세멘트속에 들어있는 조성광물들과 그 함량을 결정하고 세멘트세기추정을 위한 회귀모형을 작성하였다. 작성한 회귀모형중에서 세멘트속에 들어있는 모든 광물을 리용한 회귀모형의 상관결수가 0.982 8로서 가장 높았으며 이때 추정세기와 실제세기와와의 상대오차의 최대값이 5.34%로서 비교적 믿음성이 높다는것을 확인하였다.

이로부터 세멘트조성광물함량에 기초한 세기추정모형을 리용하면 세멘트의 28d누름세기를 신속정확히 추정할수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 45, 6, 7, 주체88(1999).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 63, 5, 100, 주체106(2017).
- [3] 김형배 등; 조선민주주의인민공화국 과학원통보, 6, 5, 1996.
- [4] 김형배 등; 분석, 4, 6, 1994.
- [5] 국규 1484 : 1990.
- [6] P. E. Stutzman et al.; Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 121, 47, 2016.
- [7] T. Matsushita et al.; J. Struct. Constr. Eng., AIJ, 73, 623, 1, 2008.
- [8] G. Walenta et al.; Powder Diffr., 19, 40, 2004.
- [9] G. Walenta et al.; International Cement Review, 6, 51, 2001.
- [10] S. Hoshino et al.; Journal of Advanced Concrete Technology, 4, 357, 2006.

주체110(2021)년 4월 5일 원고접수

Determination of Cement Mineral Composition and Rapid Estimation Method of Strength by X-Ray Diffraction Analysis

Song Chang Jin, Han Ryong Bom

In order to estimate rapidly the 28d compressive strength, the important parameter for evaluating the cement quality, we determined the composition minerals and their contents in the cement and made the regression models for cement strength estimation by X-ray diffraction analysis and Rietveld methods.

Keywords: cement strength, X-ray diffraction, Rietveld methods