

## 시멘트工場에 있어서의 品質向上을 爲한 分析技術

企 劃 調 査 部

物質의 諸性質은 그 物質을 構成하고 있는 各物質의 配合率과 構造 그리고 混合의 比率, 微構造(이는 그物質속에 包含된 諸化合物의 形態, 크기, 混合率等を 意味한다)에 依하여 決定된다.

이와같은 概念은 金屬學者 陶磁器 技術者 其他 여러 物質研究家들이 그 物質의 諸性質을 說明하는데 重要한 役割을 担当하여 왔으며 따라서 科學者들은 物質에 對한 이와같은 研究와 實驗을 土台로 自己가 希望하는 物質을 만들수가 있었던 것이다.

그러므로 萬若 工場에 있는 化學技術者들에게 驗物分析에 充分한 器具만 마련된다면 그 工場에서 製造되로 窯業製品은 均一한 質을 保證할수 있다는 것이다.

事實上 工場製品의 質의 向上과 質의 均一을 爲하여 이와같은 方法을 工場에서 實在로 利用하고있는 例는 매우 廣範圍하지만 土木建築의 基本材料인 시멘트를 製造하는 工場에서는 아직껏 그 應用度가 매우 적다. 現在까지의 例로서는 이와같이 分析을 利用하여 實質的인 向上을 꾀하는 方法은 시멘트工場에 있어서는 極히 初步的인 研究實驗에만 實施되고 實在的인 工場製品의 品質管理에는 別로 利用되지 못하고 있는 形便이다.

그러면 現在까지 大部分의 「시멘트」工場에서는 그 製品의 品質을 어떻게 調整하고있는 것인가? 于先 現在 大部分의 工場에서 使用하는 方式은 窯(Kiln)속에서 燒成되는 크렁카-의 平衡反應에 依한 間接的인 推測方法에 依存하고 있다.

即 그方法은 모든 酸化鐵은 于先  $C_4AF$ 속에 있고 그나머지가  $C_3A$ 에 存在할 것이다. 또한 酸化「시리카」는  $C_2S$ , 가되고  $CaO$ (酸化칼슘)은  $C_2S$ 와 結合하여  $C_3S$ 가된다. 各酸化物들의 量은 在來의 分析方式으로 決定한다는 것이다. 이와같은 方法은 때때로

때우 不正確한 境遇가 發生되기 쉽다. 그 理由로서는

1. 첫째로 平衡反應의 狀態는 普通 工場에서의 燃燒中에는 達成되지 못한다.

2. 「크림카」의 熱處理時에는 所謂 液相이 形成된다. 工業用 키튼에서는 不可避하게 發生되는 「크림카」 冷却速度의 不均은 物體의 結晶에 對하여 큰影響을 주게 된다. 이로因하여 工業用크림카에는 当初에 豫測한 完全結晶은 期待하기 困難하다고 보아야 할 것이다.

3. 計算上으로는 化合物이 完全히 순수한것으로 보지만 實在로는 分子式에 나타난 以外에 少量의 酸化物이 包含되어 있는것이 常例이다. 事實上 「포-트랜드, 시멘트」에 있어서  $C_3S$ 는 alite 속에서 發見될수 있으며 이 alite에는 大部分의  $C_3S$ 와  $C_4A$  그리고 酸化 마구베슌의 混晶이 存在하고 있는것이다. 또한  $C_2S$ 에는  $Na_2O$ ,  $Al_2O_3$  및  $MgO$ 와 같은 酸化物이 包含되어 있다.

4. 一般的인 分析方法만으로서는 酸化物에 對한 正確한 判斷을 내리기가 매우 困難하다. 一般的으로  $R_2O_3$ 는  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 만으로서 構成되어 있다고 생각한다. 그러나 實在로는 이以外에  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$  등과 같은 酸化物들이 少量式이기는 하지만 包含되어 있으며 이와같은 酸化物의 量을 度外視한다면 前記  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 의 量이 實在보다 어느程度 多量으로 算出되므로서 結果적으로는 그릇된 分析結果를 가져오게 될것이다. 實例로서 Moore氏에 依한 Portland Cement 샘플의 分析結果에 依하면 한 研究所는 그 分析結果에 있어서 上記한 바와같은 問題로 생기는 差異를 約 5~6%로 보고 있다.

事實上 지난 20年間 Cement 生産工場에 있어서 分析方法에 向上을 爲한 研究調査에 結果를 보면 各種酸化物들의 完全檢出을 爲한 質量分析方法의 向上과 XRay을 利用한 分析方法에 重點적으로 注力하고 있다.

Cement 製造過程에 있어서 製造原料나 或은 製品은 모다 酸化物이나 元素에 機械的인 混合物이 아니기 때문에 現在까지 實施하여

은 分析方法은 製品의 量이나 製品過程을 調整하기 위해서는 不適當한 方法이었다고 보아야 할것이다.

이와같은 중요한 問題의 解決方法으로서 螢光 X Ray裝置를 使用하게되면 이 裝置에 所要되는 經費 約 40,000 \$ 內至 50,000 \$ 이나 原料混合物의 原料配合率을 빠르게 또한 正確하게 알아 낼수 있음으로서 工場의 化學技術者로 하여금 製品生産에 重要하고 決定的인 要因을 迅速히 교정 할수가 있게될 것이다. 그러나 여기서 우리가 깊이 鎔心하여야할 重要한 點은 크링카-는 原料의 配合에 依해서만 決定되는것이 아니고 Kiln內의 溫度, 燃燒室內에 있어서의 滯在時間 및 冷却 等等의 諸問題들도 亦是 크링카- 製品의 良否를 決定하는 重要한 問題들이다.

그러므로 이는 化合物들이며 크링카- 나 시멘트製品의 質을 決定하는 要素이기 때문에 이 化合物에 對한 事實과 一致하는 分析方法의 研究가 絶對로 必要한 要素인것이다.

다시말하면 그 製品向上을 爲한 正確한 原料配合를 爲하여 Cement 工業에 있어서는 X Ray 分光, (X-Ray diffraction), 示差熱分析 (Differential thermal Analysis) 或은 顯微鏡檢査에 依한 鉍物分析法를 窺得適用하여야 할 것이다.

그러면 다음으로 上記한바 3가지 方法에 對한 原理와 可能한 應用法을 說明해 보기로 한다.

示差熱分析法 (Differential Thermal Analysis) 示差熱分析法 이란 어떠한 物體에 反應을 가져올때 그 物體의 에네르-기가 吸收 또는 發散되는 것을 利用한것이다.

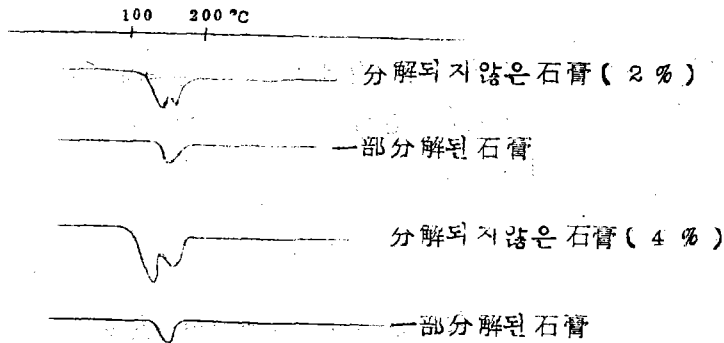
여기서 吸收 또는 發散되는 에너지는 이것이 熱 Energy로 變하게 되는데 때로는 그熱量이 너무 적어서 測定하기에 힘 들때도 있다.

이 示差熱分析法을 D. T. A. 라고도 하는데 이 D. T. A. 法은 이 제부터 分析하고자 하는 物質을 이미 熱에 依한 變化를 이트키지 않을 物質과 같이 옆에 놓고 틀을 同時에 같은 熱量을 준다.

이제 Sample 에 熱을 加하여 어떤 反應이 이어나면 前述한바와 같이 不活性物質과 分析코져 하는 物質 사이에 差異가 나타나게 될 것이다.

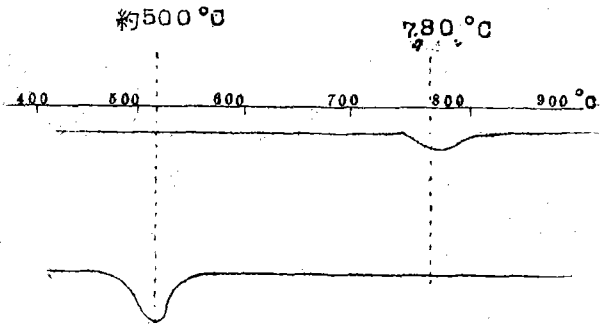
그리하여 이 두物質의 溫度와 時間을 繼續적으로 測定하게 된다.

萬若 두 物質間에 溫度差異가 없을 境遇는 一直線을 表示하게 될것이나 萬若 두 物質間에 어떠한 溫度差異가 생기게 되면 凸凹이 생기게 된다. 이와같은 境遇 그 凸凹에 있어서의 溫度를 固定시키고 그 反應으로 생긴 凸凹에 依하여 必要한 分析 結果를 알게 된다.



( Fig I ) 分解되지 않은 或은 이미 一部分解된 Cement 의 DTA 分析

( Fig 2 )  
크림카다스트가 생기는 原因이 C<sub>2</sub>S로부터인가 或은 미연소된 크림카로부터인가를 알아내는 데 D.T.A法이 適用되고있다



表面의 脫水된 CaO

Fig 2는 D. T. A. 法에 依하여 貯藏庫에 있는 크링카다스트가  $BC_2S$ 에서  $RC_2S$ 로 轉換되기 때문에 생기는 것인 가 或은 미연 소 된 크링카 batch인 가를 알아내게 한다.  $7C_2S$ 가  $780^{\circ}C$ 에서 생기게되며 아직 完全이 熱이 加해지지 못한 크링카에 脫水된 石英은 約  $500^{\circ}C$  附近에 있다는 것이다.

이와같이 D. T. A. 法은 簡單한 實驗으로 迅速히 必要한 問題點을 알아내게 하여준다.

混入된 原料中에 包含된 시리카의 出處는 石英으로부터가 아니면 硅酸質石灰(水硬性石灰)나 粘土에서 生成된 Kaloriuite로 부터 생긴다.

石英은 粉碎하기가 困難하고 反應이 容易하지 않기때문에 시리카를 原料에 包含시키기 爲하여 石英을 쓴다는 것은 經濟的인 方法이 되지못한다고 보아야 할것이다.

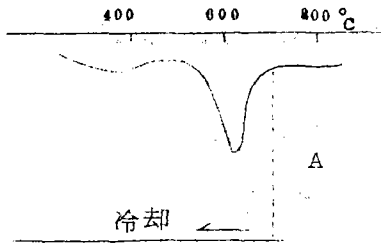
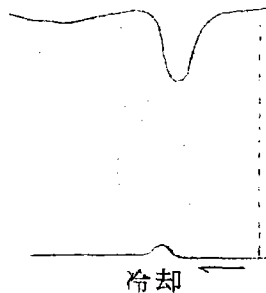


Fig 3

A는 石英을 包含하지 않은 Kaalinite



石英이 包含되어 있는 Kaolinite B에 있어서 X點은 粘土에 包含된 石英의 量을 알아내는데 必要하다.

여기서 Cement에 原料中에 있어서 石英 包含 与否가 量을 알 수 있다.

Fig3은 그러한 境遇 D.T.A. 方法을 써서 原料中에 石英의 包含 与否와 그量을 알아내게 하는것이다.

이와같이 Fig4, 와 Fig5,는 CaO 와 MgO 에 生成原料를 調査하는 例을 나타내고 있다.

이와같은 目的에 使用되는 器具는 炉와 試料취기 (Sample holder) 調整可能한 熱源 그리고 emf (溫度에 差異로 生기는) 와 時間 關係를 繼續記錄할 수 있는 裝置들로 構成되어 있으며 1100°C까지 溫度를 올릴수있는 裝置一式에 價格은 約 3,000 \$ 程度이다.

Fig 3.

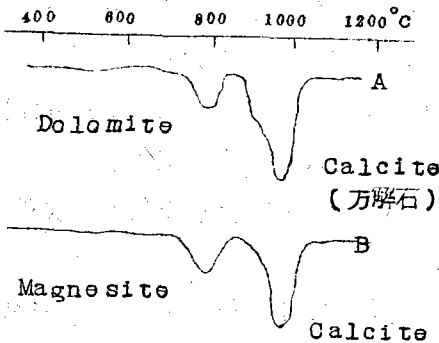
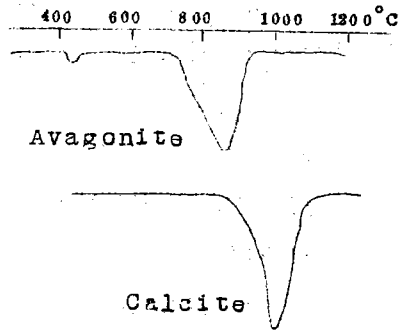


Fig 4.



X-Ray 分光屈折分析法 (X-Ray Diffraction) 簡單한 原理로서 加熱된 휘라벨트에서 나온 電子 (Electron) 가 target 板에 맞고 튀어나오면 그것이 即 X-Ray 로 나타날수 있다. 高位의 Energy level에 있어서 電子는 1S.level로 되면서 電磁波를 나타내면서 매우 짧은 波長 (  $10^{-8} \text{cm}$  ) 을 가져온다.

이 X線이 이와같은 分析에 使用케될 理由는 즉 大部分의 固体 (Cement 原料等) 는 結晶体이며 立体的인 对称 (Symmetvical form) 인 까닭에 結晶에 依하여 屈折되며 이目的에 使用되는 X-Ray 波長은 結晶의 原子間의 距離와 大体로 비슷하다는 것이다.

X-Ray 의 光線이 結晶体에 들어가면 거기서 光波가 分散된다. 그 分散의 形態는 写真 Film으로 나타낼수도 있고 레코-나에 依해서

나타낼 수도 있다.

여기에서 X선의 屈折이 그 物質의 特徵인 物質構造 즉 原子相互間의 距離測定의 基礎資料를 提供케 되는 것이다.

Portland Cement 와 같은 많은 結晶体에 混合體의 X-Ray 를 適用시킬 境遇에는 壓縮한 粉末의 表面을 平하게 하고 거기에 Monochromatic Radiaton (單光 Radiation 이며 낮 켈틸라-을 使用하며 銅 Target 에 依하여 生成됨)을 使用한다.

이렇게 하므로서 우리는 測定코저하는 그 結晶体의 表面들이 나타나 있다고 假定해 볼 수 있다. 이 物質의 表面에서 反射된 光束은 작은구멍을 통하여 X-Ray Detector (탐지기) 에 나타나게 된다. 그리하여 이것은 즉 圖表上에 繼續적으로 나타나게 되는 것이다. 이것에 必要한 XRay 發生器, 測角器 Geiger detector 配電波, 記錄器等을 合하여 約 20,000 \$ 程度에 構入할 수 있다.

Fig 6 은 一般 Portland Cement 를 X-Ray 分光法에 依한 檢出方法을 나타낸 것이다.

여기에 있어서 各物質의 含有量을 나타내는 것은 Fig 6 에 나타나는 突出部の 높이와 그 突出部分의 面積을 同一한 標準物質의 境遇와 參照하여 알게 되는 것이다. 좀더 精密한 結果를 알기 위하여서는 여기에다가 그 物質의 Mass absorption Coefficient 을 考慮하여야 한다.

그 理由는 이 係數 (Coefficient) 가 얇은 物質은 Graph 上에 나타나는 突出部の 높이가 낮아지기 때문이다.

#### 顯微鏡試驗法

物質의 顯微鏡試驗法은 보통 다음 3 가지 方法에 依한다.

1. 試驗片 (Sample) 을 屈折率이 좋은 기름에 적신後 그것을 試驗하는 方法

2. 試料 (Sample) 의 얇은곳에 光束을 過시켜서 調査하는 方法 (이때 두께는 約 20~30  $\mu$  . (주:  $\mu$  = 百万分之一-메-타-))

3. 屈折光線을 研磨한 Sample 表面에 透視시키는 方法等이다.

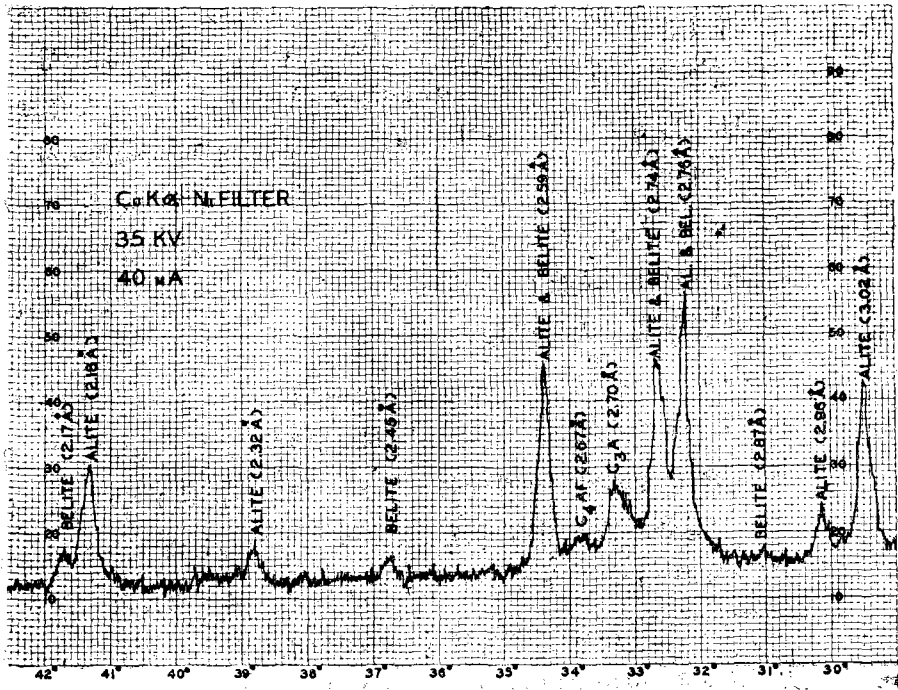


Figure 6—X-ray diffraction pattern of a commercial sample of Type I portland cement.

첫번 2가지 방법들은 그 물질의 종류를 그 물질의 光學的性質에 의하여 識別하는데 利用된다. 그러나 크링카-와 같이 鈹物粒子的 卜界가 不明確하고 屈折率이 높은 物質의 境遇는 이두가지 방법은 卽로 適當하다고 볼수가 없다.

第3의 方法에 있어서는 크링카-의 賦機된 研磨部分은 그크링카-의 組成成分의 檢出이 大端히 容易하다는 것이다. 또한 이는 다른 鈹物들의 系屬分布을 알아내는데도 卽 有益한 點이 많다.

개여지기 쉬운, 例를들면 Portland Cement에서 Clinker의 研 磨된 表面을 檢査할때에는 이 物質을 石灰酸樹脂같은 것에 담아서 後 어느程度 乾燥시킨 然後에 金剛砂같은 것으로 磨은다음 最終的 磨는 回轉Disk에서 鉄円(炭化劑, 金屬研磨用)과 alcohol로써



탁는다。上記와 같은 과정을 거쳐 精選된 試料片은 다시 約 3抄間 蒸留水에 넣어 두었다가 無水酒精(알콜)로 닦아낸다。

이것을 光線으로 (Reflected light) 보면 遊離된  $CaO$ 는 暗色の 円型으로 나타나며 Periclase (化學成分이 大体로  $MgO$ 로 되어 있으나  $MgO$ 의 少部分이  $Fe^{++}$ 와 置換된 形態로서 存在하는 것이 普通이며 等軸晶系로서 그 結晶體는 立方 或은 正八面體임)는 斜方晶系와 같은 높은 反射的인 物體로서 나타난다。

여기에서 초산(Nitric Acid) 1%溶液과 alcohol로서 處理하면  $C_3S$  結晶은 六角形의 板狀으로 나타난다

Both  $C_2S$ 는 twinning Band (雙晶帶)가 있는 円型 暗色の 物質이 나타나고 그사이에 있는 暗色物質은  $C_3A$ 와 유리이며 약간 明郎한 色으로 나타나는 것은 鉄(酸化鉄)이다。 (Fig 7과 8參照)

이와같은 實驗에서 그 定量을 分析하는데 各各의 物質의 Linear Dimension을 측정하여 그것으로서 그 物質의 量을 測定하게 된다。

顯微鏡에 依한 Phase (相 or 位相)의 分布을 觀察하는것은 또한 Process Control (工程調整)에 있어서 有益한 知識을 附加적으로 得得케 하는것이다。 큰  $C_3A$ 中에 있는 작은  $C_2S$ 는 Clinker가 低溫으로 不充分한 熱處理를 받았다거나 또는 燃燒時間이 짧았다는 것을 알게 한다。 때로는 遊離된 石灰가  $C_2S$ 나  $C_3S$  結晶에 包含되어 보이거나 或은 結晶사이에서 나타나는 일이다。 그런데 이 石灰가  $C_3S$ 나  $C_2S$  結晶사이에서 任意로 混合되어 있다는 것은 燃燒가 完全치 못하였다는 것을 말하는 것이며

後者の 境遇는 最初의 原料配合이 完全치 못하였다는 것을 말해 준다。

이와같은 目的에 使用하는 顯微鏡裝置의 가격은 不過 300\$程度이다。

이와같이 價格이 廉하다는 見地에서 보더라도 이는 窯業에 從事하는 사람이나 金屬研究家에게는 必要不可欠한 器具인 것이다。 이 方法은 Cement 工場의 化學技術者가 製品의 工程管理와 質調整에

Fig 7

C<sub>2</sub>S의 結晶이 보인다.

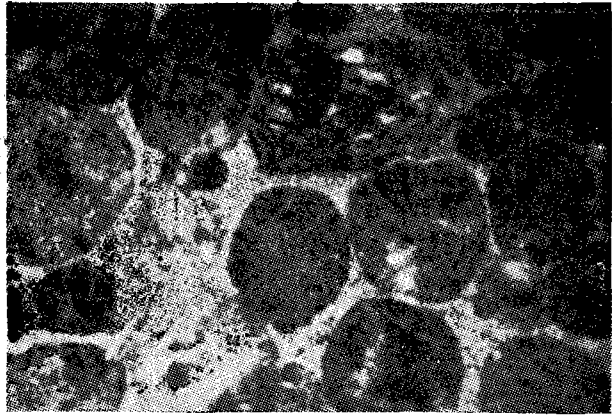


Fig 8

작은 C<sub>2</sub>S가 석진  
C<sub>3</sub>S 結晶體가 보인다.

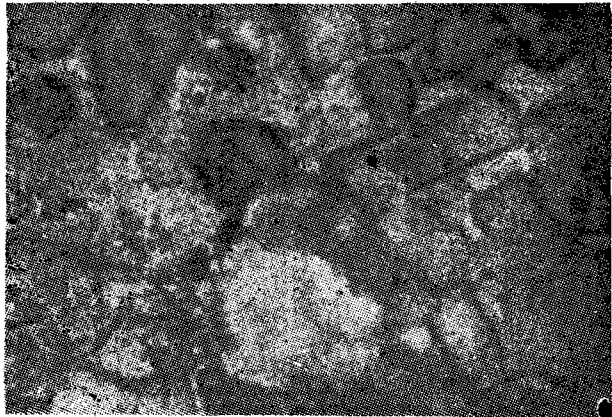
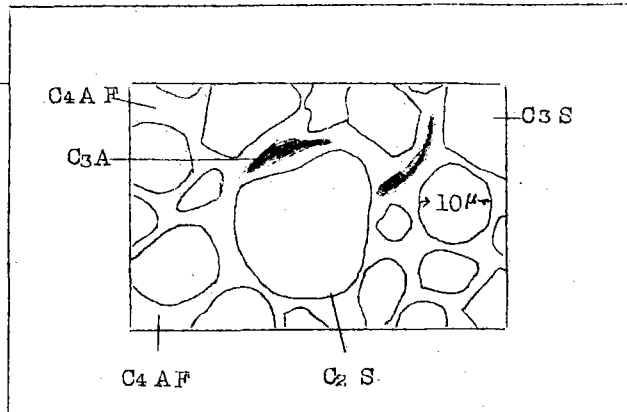


Fig 9

右圖는 Portland Cement Clinker를 Microscopy에 依하여 나타낸 것을 圖示한 것이다.



對하여 큰期待을 가질수가 있다는 것은 凝心할 餘地가 없다。

### 結 論

이와같이 配合率을 上記한 바와같은 方法으로 調整하는 問題가 可能하게된다면 各種 Cement의 質的인 向上은 勿論이며 需要에 알맞는 좋은 Cement가 生産될것은 틀림 없는것이다。 따라서 이제 까지 說明한바와 같은 Cement 製造에 있어서의 새로운 方法의 基礎理論과 그 応用法이 앞으로의 Cement 工業分野에 큰 功獻을 할 것이며 그 研究의 結果로서 이와같은 分析方法도 크게 發展시키게 될것이다。

### 註)

本文은 美國 California 大學의 P. K. MEHTA 教授의 著述로서 어디까지나 美國의 地誌말하면 이와같은 科學的인 分析方法에 對한 多年間의 經驗을 土臺로 한 問題들이다 現下 우리나라의 實情으로는 實質的인 応用面에 있어서 豫期한것 以上の 分析誤差나 或은 Recorder 上의 記錄된 事實에 對한 完全한 理解도 不充分한 點이 許多할것으로 期待된다 本文에 실린 X-Ray Diffraction Method 에 있어서도 그 細部的인 問題는 여기 譯文中에서 除去하였다 나머지 2가지 方法도 定性分析에는 어느 程度 實質的인 可能性을 認定하겠으나 定量에 있어서의 正確性を 期하기 爲해서는 앞으로의 問題가 될것같다 다만 여기서는 이와 같은 分析方法이 앞으로의 迅速하고 正確한 分析技術을 爲하여 꼭 必要하게 될 것이라는 點과 現在 先進國에서는 이와같은 方法을 實在面에 応用하고 있다는 點을 特히 強調하고 싶을 點이 다