

시멘트 중의 혼합재 정량방법 정립

엄태형* · 김원석 · 복장빈 · 전병용 · 이종열
<쌍용양회>

1. 서 론

최근 원가 절감을 위한 시멘트의 혼합재 사용량이 급증할 뿐만 아니라 콘크리트에도 그 첨가량이 급격히 증가되고 있으며 고로 슬래그 시멘트의 생산량이 증가, 3성분계 시멘트 등 특수 시멘트의 개발에 따라 혼합재의 모니터링이 필요하다. 슬래그 첨가량의 모니터링을 위해 선택적 용해 후 슬래그 재결정화 하여 XRD로 정량하는 방법과 Rietveld법을 이용한 비정질 슬래그 분석 방법을 정립하였다.

플라이 애시는 슬래그와 달리 유리화율이 낮고 결정질로 존재하는 부분이 있어 플라이 애시의 산 불용성을 이용하여 습식방법으로 불용해 잔분 분석을 통한 플라이 애시 정량 방법을 검토하였으며, 슬래그의 정량에 적용하였던 Rietveld법을 적용 분석하였다.

2. 시멘트 중의 슬래그 분석방법 정립

2.1 선택적 용해방법에 의한 슬래그 정량방법

1) 표준시료 제조

시멘트 중 슬래그 정량을 위해 표준시료를 제조하였다. 그 방법은 시멘트에 석고가 혼합된 미분말 슬래그를 1종 시멘트의 중량기준으로 2에서 20%까지 2%씩 증가하며 첨가한 후 6각 믹서를 이용하여 1차 혼합하고 아세톤을 이용하여 마노 유발에서 습식 혼합 및 건조를 실시하였으

며 아세톤 혼합을 3회 반복하였다.

2) 선택적 용해법을 이용한 시멘트 중에 혼재하는 슬래그 정량방법

유기산/메탄올 용액을 이용한 선택적 용해 방법을 적용하여 시멘트의 Silicate 상을 용해한다. 900°C 열처리 하여 Gehlenite는 광물로 재결정화 처리를 한다. 표준시료로 실리콘 분말을 일정량 첨가하여 아세톤 혼합을 하여 XRD를 이용하여 분석한 결과는 그림 1과 같다.

측정결과 6~60%까지는 직선성이 양호하였으나 6% 이하의 함량이 낮은 영역에서 직선이 휘어지는 문제가 발생하였다. 저농도 부근의 XRD Pattern을 확인한 결과 Peak의 모양이 농도가 높은 시료와 달리 Peak가 두개로 나뉘지는 오차요인을 확인하였다.

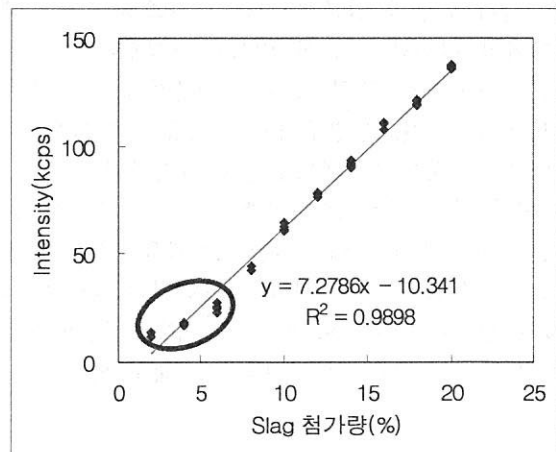


그림 1. SM처리를 이용한 슬래그 측정결과 (2~20%)

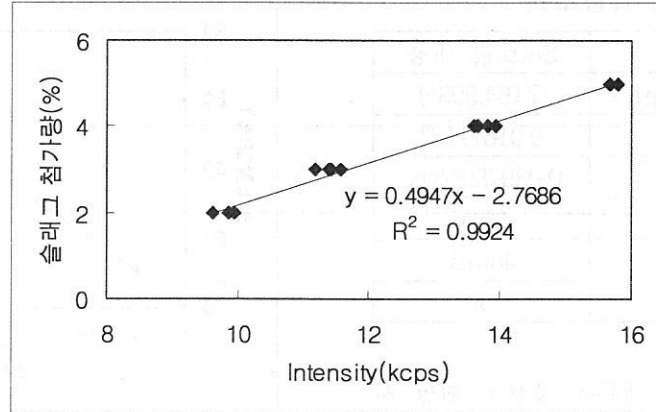


그림 2. SM 처리를 이용한 슬래그 검량선(2~5%)

슬래그 정량을 위해서는 5% 이하의 영역은 별도의 검량선을 사용할 필요가 있어 OPC에 슬래그를 1% 간격으로 5%까지 첨가하고 SM처리, 열처리하여 함량대비 Peak Intensity를 측정하였으며 결과는 그림 2와 같다.

고농도(6~20%)영역의 검량선은 그림 3과 같으며 5% 이하의 측정결과를 별도 처리하며 검량선의 직선성이 향상되었다. 선택적용해법을 이용하여 첨가량 대비 검량선을 작성한 결과의 회귀식을 이용하여 슬래그 혼합량을 측정하면 그림 4와 같다.

SM 처리에 의한 시멘트 중의 슬래그 분석결과 직선성 및 기울기가 양호하고 첨가량 대비 양호한 분석결과를 얻었다.

2. 2 Rietveld법을 이용한 시멘트 중의 슬래그 함량 분석방법

선택적 용해법을 이용한 방법은 시료의 선택적 용해, 열처리, 표준시료 혼합, 측정의 복잡함과 분석시간이 길어 불편하여, 본 실험을 통해 신속하고 재현성이 높은 Rietveld법을 이용한 시멘트, 중의 슬래그 함량 분석방법을 정립하게 되었다.

1) 표준시료 조제

표준시료는 1종 시멘트에 슬래그 분말을 10%에서 60%까지 10%간격으로 혼합하였다. 여기에 외할로 내부 표준 물질인 Al₂O₃(Corundum; α Alumina) 분말 5%를 첨가하고 마노 유발에서 아세톤으로 습식 혼합하였다. 혼합은 3회 반복하

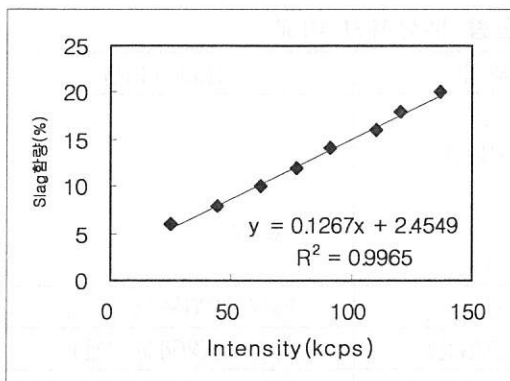


그림 3. SM 처리를 이용한 슬래그 검량선

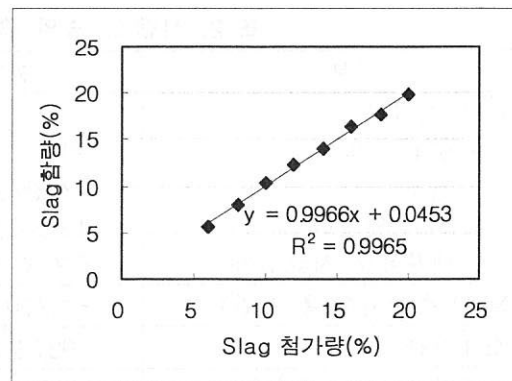


그림 4. SM 처리를 이용한 슬래그 분석결과

표 1. XRD 측정조건

구분	Setting 내용
Start Angle(End Angle)	5°(64.993°)
Step size	0.0167113°
Scan Speed	0.039789°/sec
Voltage	40kV
Ampere	40mA
Sample Spinner	On

였으며 최종 혼합 후 아세톤을 충분히 휘발 시키기 위해 건조기(45℃, 30분)에서 건조하여 표준시료로 하였다.

2) XRD 측정조건

측정장비는 XRD(X Ray Diffraction; 회절 엑스선 분석기 PANalytical사제 Model PW3064 X Pert)를 사용하였으며 측정조건은 표 1과 같다.

3) 표준시료 측정

검량선 작성은 슬래그 정량용 표준시료를 XRD로 측정하여 비정질 함량을 측정한 결과는 다음 그림 5와 같다. 표준시료의 측정결과로부터 슬래그 함량을 계산하는 식은 다음과 같다.
비정질 함량 측정결과 (%) =

$$100 \times \frac{(A - R)}{(A \times (100 - R) / 100)}$$

여기서 A는 Corundum의 측정값 (%)
B는 Corundum의 첨가량 (%)

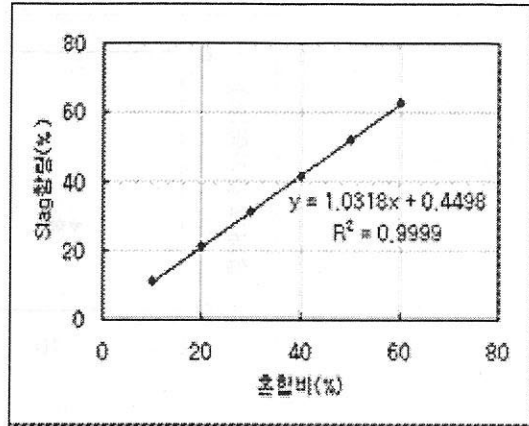


그림 5. 시멘트 중의 슬래그 함량 분석결과

혼합비 대비 측정결과를 이용하여 Plot한 결과는 그림 5와 같다.

혼합비대비 측정결과와 직선성이 양호하며 X축의 기울기도 『1』 근접하는 등 본 시험방법을 시멘트중의 슬래그 분석방법으로 사용 가능한 것으로 판단된다.

2. 3 슬래그 함량 분석방법 비교 (선택적 용해법, Rietveld 법)

시멘트 중의 슬래그 분석방법은 선택적 용해법과 Rietveld법의 분석방법을 비교하면 표 2와 같다.

표 2. 시멘트 중의 슬래그 함량 분석시간 비교

구분	선택적 용해법	Rietveld법
시료 전처리		
- SM 처리	40분/건 (180분/8건)	
- 건조	2시간/8건	
- 900℃ 열처리	15분/8건	5분/건
- 내부표준 시료첨가	5분/건 (40분/8건)	
XRD 측정횟수(총 시간)	5회/건(100분/8건)	1회/건(26분/건)
소요시간	192.5분/건(455분/8건)	33분/건(264분/8건)
클링커 광물 동시정량	슬래그 만 정량	가능

()내는 1일 분석기준

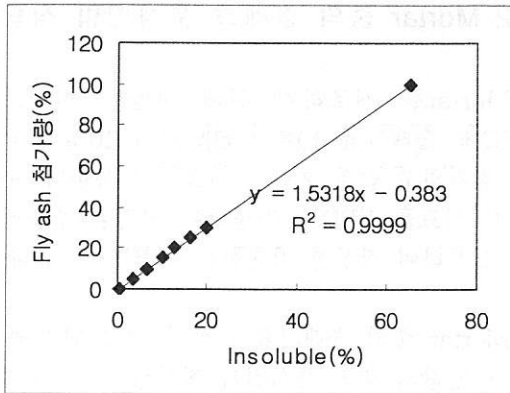


그림 6. Insoluble Residue법에 의한 플라이 애시 검량선

3. 시멘트 중의 Fly Ash 분석방법 정립

3.1 선택적 용해법 이용 시멘트 중의 플라이 애시 분석방법 정립

플라이 애시는 산과 알칼리 처리에 의해 용해가 안 되는 특성이 있어 이를 이용하여 OPC에 혼합된 플라이 애시를 0~100%를 첨가하여 마노유발로 습식 혼합하여 시멘트의 산불용 시험 방법을 적용하여 분석한 결과는 그림 6과 같다.

Insoluble Residue법으로 측정된 결과 검량선의 직선성은 99.99%로 매우 양호하였다. 이 검량선 측정결과를 이용, 결과를 계산하여 플라이 애시의 함량으로 분석한다. 이렇게 측정된 분석 결과를 나타내면 그림 7과 같다.

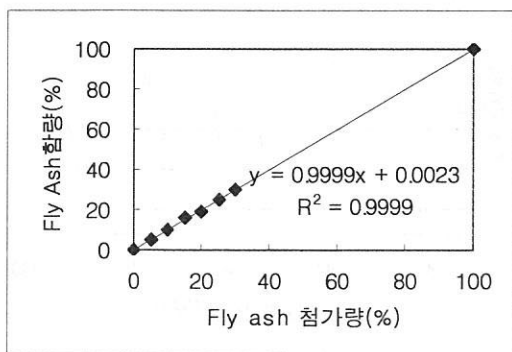


그림 7. Insoluble Residue법에 의한 플라이 애시 측정결과

작성된 검량선으로부터 Fly Ash의 분석결과 직선성, 기울기가 1에 가깝고 Y절편도 영점에 맞는 등 양호한 측정결과로 확인되었다.

3.2 Rietveld법을 이용한 시멘트 중의 플라이 애시 정량

1) 표준시료 조제

표준시료는 1종 시멘트에 플라이 애시를 5%에서 30%까지 5%간격으로 혼합하였다. 이후의 처리는 슬래그 정량과 같다.

2) 표준시료 측정결과

XRD를 측정하면 플라이 애시는 결정질인 규석질인 Quartz, 점토질인 Mullite peak가 측정되며 비정질 광물의 분석결과는 그림과 같다. 이렇게 측정된 결정질 함량과 내부표준물질의 측정결과를 바탕으로 비정질 물질을 분석하고 검량선을 작성하여 미리 제조한 표준시료에 대해 플라이 애시를 측정된 결과는 그림 8과 같다.

측정결과 기울기가 거의 1에 가까운 0.9953을 나타내어 직선성과 Recovery가 양호하며 결정계수도 99.5%로 양호하였다. 향후 3성분계 시멘트 등 혼합재 시멘트 중의 플라이 애시의 첨가량 측정방법으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

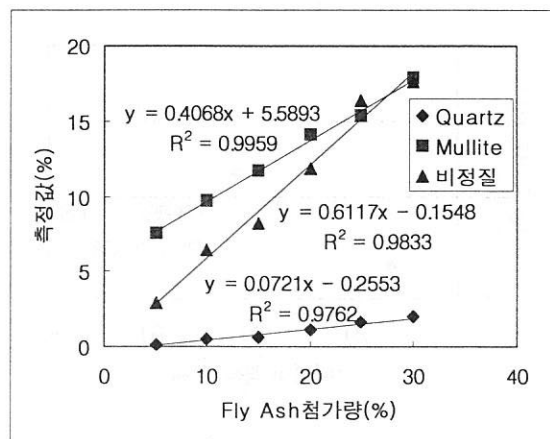


그림 8. 플라이 애시의 결정상 및 비정질 분석결과

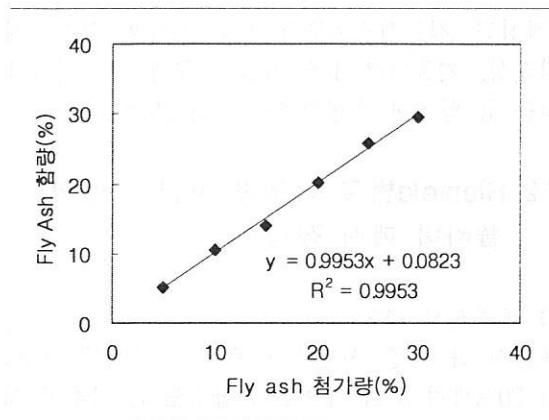


그림 9. Rietveld법을 이용한 시멘트 중의 플라이 애시 분석결과

4. Mortar 중의 혼합재 분석방법 정립

4.1 Mortar 시료 준비

Mortar 중의 혼합재를 정량하기 위해서 Mortar의 제조방법은 KS L 5105 압축강도 시험방법을 사용하였다. 혼합이 시작되고 10분 내에 Fresh Mortar를 채취하여 비이커(400mL)에 담고 아세톤을 150mL 첨가하여 수화정지를 시킨다. 수화정지 후 곧바로 125 μ m Sieve를 이용하여 시멘트 페이스트와 모래를 분리한다. Sieve위에 남은 잔분은 수 차례 아세톤으로 세척하여 남아있는 시멘트가 충분히 Sieve를 통과하게 한다.

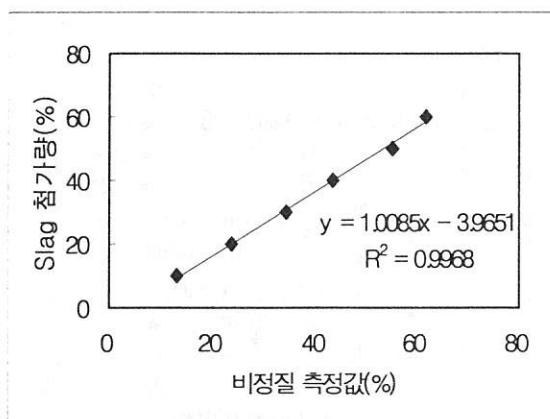


그림 10. Rietveld법을 이용한 Fresh Mortar의 슬래그 분석결과

4.2 Mortar 중의 슬래그 분석방법 정립

Mortar를 제조하기 위해 사용한 시멘트는 OPC에 슬래그를 10에서 60%까지 10% 간격으로 첨가하고 습식 혼합한 시료를 사용한다. 수화정지 시료를 XRD로 측정하여 비정질 광물정량을 실시하여 작성한 검량선은 그림10 과 같다.

Mortar 중의 슬래그를 분석한 결과 첨가량 대비 측정값의 회귀 분석결과 직선성, 그 기울기도 양호하여 향후 Mortar나 콘크리트의 슬래그 분석 적용이 가능한 것으로 판단된다.

4.3 Mortar 중의 플라이 애시 분석방법 정립

Mortar를 제조하기 위해 사용한 시멘트는 OPC에 플라이 애시를 5에서 30%까지 5% 간격으로 첨가하고 습식 혼합한 시료를 사용한다. 준비된 시멘트를 이용하여 4.1의 시료준비 방법에 따라 측정용 시료를 XRD를 측정한 Fly Ash의 검량선 결과는 그림 11와 같다.

Mortar 중의 플라이 애시를 분석한 결과 첨가량 대비 측정값의 회귀 분석결과 직선성이 양호하며 그 기울기도 양호하여 향후 Mortar나 콘크리트의 슬래그 함량을 분석하는 데 적용이 가능한 것으로 판단된다.

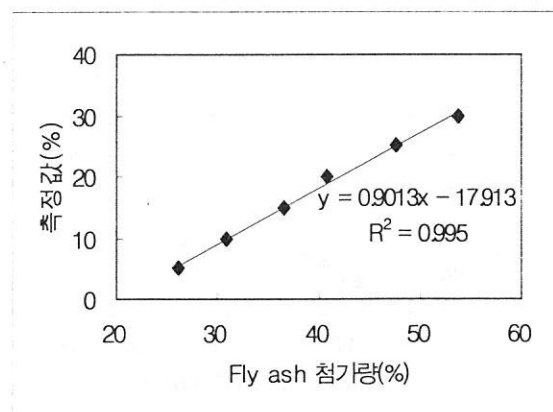


그림 11. Rietveld법을 이용한 Fresh Mortar의 플라이 애시 검량선

구분	혼합재	방법	검량선 범위	검량선	결정계수(R^2)
시멘트	슬래그	선택 용해법	2~5%	XRD Intensity x 0.4947 2.7686	0.9945
			6~20%	XRD Intensity x 0.1267+2.4549	0.9965
	Rietveld법	10~60	$[(A R)/ A x (100 R)] x 1.0318+0.4498$	0.9999	
	Fly Ash	선택 용해법	0~100	$[Insol x 1.5318 0.383] x 0.9999+0.0023$	0.9999
Rietveld법		0~30	$[(C+D)+ \{(A R)/ A x (100 R)\}] x 0.9953 + 0.0823$	0.9953	
Fresh Mortar	슬래그	Rietveld법	10~60	$[(A R)/ A x (100 R)] x 1.0085 - 3.9651$	0.9968
	Fly Ash		0~30	$[(C+D)+ \{(A R)/ A x (100 R)\}] x 0.996 + 0.0709$	0.996

A: α Al₂O₃ 측정값, C: Quartz(%), D: Mullite(%), R: α Al₂O₃ 첨가량(5%)

5. 결 론

시멘트 및 Mortar 중에 함유된 혼합재의 정량을 위한 검량선 작성결과는 위와 같다.

측정결과 검량선의 기울기와 결정계수가 양호하여 혼합재 정량이 가능한 것으로 판단된다.

Reference

1. T. Fullmann, G. Walenta, The Quantitative Rietveld Phase Analysis in industrial application, ZKG International, Vol56, No.5, pp45 53, 2003
2. Seiich Hoshino, Hiroshi Hirao, Kazuo Yamada, Cement Science and concrete Technology, No. 59, pp14 21, 2005.
3. P. S. Whitfield, L. D. Mitchell, Quantitative analysis of the Amrphose content in Cements and clinkers, J. of Material Science, vol.38, No.21, pp4415 4421, 2003
4. K. L. Scrivener, Quantitative analysis of Portland cement Hydration by X Ray Diffraction, Cement and Concrete Reasearch, Vol.34, pp1541 1547, 2004
5. H. W. Meyer, J. Neubaur, S. Malorvch, New Quality Control with Standardless Clinker Phase Determination Using the Rietveld Refinement, ZKG International, Vol.51, No.3, pp152 162, 1998