

공장 클링커의 냉각속도와 강도발현에 대한 정량적 해석

노갑수 · 김병권 · 김창범 · 길준호* 김영석 · 배재순 · 김신섭

<쌍용양회 기술연구소>

<쌍용양회 영월공장>

1. 서 론

시멘트 공장 클링커의 특성은 구성 화학조성이나 광물 함량 등 비교적 관리하기 쉬운 인자들을 충분히 관리해도 매 시간, 매일 변동된다고 할 수 있으며, 때로는 문제에 대한 대처방안도 뜻대로 되지 않는 경우가 있다.

이것은 클링커를 구성하는 광물들의 특성이 킬른 내의 생성과정 및 냉각과정에서 열적 이력이나 분위기 등 여러 조건에 의해 다양하게 변화되기 때문으로 이해할 수 있지만 그 복잡성 때문에 많은 연구 보고들이 단편적인 현상의 파악에 그치고 실제 제조공정에 적용할 수 있는 조치는 제한적인 것이 현실이다.

그러나 클링커에 포함된 킬른, 쿨러 등의 공정을 이해하는데 중요하고 품질에 관련된 수많은 정보들 중에서 여러 가지 주요한 특성이 갖는 의미를 정량적으로 해석하여 지수화 할 수 있다면 품질과 관련된 공정 조건의 능동적인 관리가 가능해질 것으로 기대된다.

클링커의 품질에 미치는 여러 가지 공정 요인들 중에서 클링커의 냉각상태에 대한 평가는 현미경 관찰을 이용하는 Ono에 의한 방법^{1,2)}이 대표적인 예이지만, 실제 동일한 공정상태에서 얻어진 클링커라 할지라도 입경의 크기, 입자 내부와 외부 등에 따라 냉각상태는 크게 달라지므로 실제 공장 클링커는 다양한 냉각상태를 가진 클링커 입자들의 집합체라고 할 수 있다. 따라서 몇 개의 클링커 시료에 대한 박편을 사용하는 경우 클링커 품질특성의 대표성 확보가 어렵고 클링커 분말 시료를 사용하는 경우 대표성은 확

보할 수 있지만 불규칙한 결정입자 형상과 크기의 차이 등으로 정확한 관찰이 힘들고 개인차이도 생기게 되므로 현미경 관찰만으로는 냉각상태와 품질, 공정의 관계에 대한 총량적인 해석은 어려운 것으로 여겨진다.

이에 대한 대체방안으로 분말 X-선 회절법^{3,4)}은 현미경법의 단점을 해결하는데 적합한 방법이라 생각된다. 즉, 시료의 대표성을 확보하는 것, 또 개인차가 없는 결과를 도출하는 것이 가능하기 때문이다. 게다가 이러한 분말 X-선 회절법의 일반적인 특징과 더불어 공정조건에 의해 클링커 구성광물의 다형, 격자정수 및 결정성 등이 변화하며, 이것들이 시멘트의 강도발현성의 특성으로 될 가능성이 높기 때문이다.

본 보고에서는 실제 동일한 시간에 얻어진 다양한 냉각상태를 가지고 있는 공장 클링커의 총량적인 냉각 상태에 대한 정보를 지수화 할 수 있는 수단으로서 냉각속도를 달리한 실험실적 클링커를 제조하여 특성을 분석하고 split형 모형함수를 사용한 parameter를 도출하였으며, 이를 이용하여 실제 공장 클링커에 대해 ferrite상의 회절 패턴을 분해함으로써 냉각지수를 정량적으로 산출하는 방법을 검토하였다. 또한 작성된 프로그램을 이용하여 profile fitting으로 산출한 공장 클링커의 냉각지수와 강도와의 상관성에 대해서도 고찰하였다.

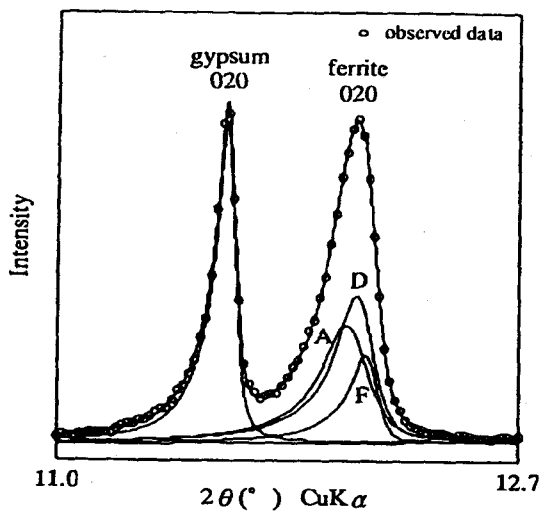
2. Ferrite상의 분말 X-선 회절패턴 분해

보통 포틀랜드 시멘트 클링커를 구성하는 alite,

belite의 미세조직이 강도발현과 관련된 대표적인 특성치 중의 하나라는 것은 잘 알려져 있다³⁵⁾. 따라서 강도발현성을 예측, 관리하기 위해서는 이들 클링커 구성광물의 미세조직을 정확히 판정할 필요가 있다.

이들 판정법으로는 현미경에 의한 광학적인 특성을 직접 관찰하는 방법이 가장 일반적이지만, 미소한 변화를 감지할 수 있게 되기까지는 상당한 숙련을 필요로 하고, 개인차도 크다고 할 수 있다. 따라서 그 대체법으로서 belite의 미세조직에 영향을 주는 클링커 냉각속도를 ferrite상의 회절선의 변화로부터 판정하는 방법^{6,7)}, 즉, profile fitting법을 이용하여 다양한 속도로 냉각된 집합체로 되어있는 클링커 및 시멘트중의 ferrite상의 회절패턴을 사전에 선정해 둔 냉각속도가 다른 여러 실험실 클링커의 회절 profile로 분해함으로써 그 적분강도 비율로부터 냉각속도를 판정하는 방법에 대해 검토하였다.

Profile fitting법은 <그림 1>과 같이 peak위치나 형상이 다른 회절선이 서로 겹쳐있는 평균화된 공장 클링커 및 시멘트중의 ferrite상의 020면의 회절패턴을 상호 냉각속도가 상이한 A,D,F로 한 클링커 성분들로 분리함으로써 간극질(C₄AF)의 석출상태(클링커의 냉각속도)를 평가하여 냉각지수(급냉 클링커의 비율,A)를 산출하는 방법이다



<그림 1> Ferrite상의 020의 분말 X-ray 회절패턴 분해 예시도⁷⁾

이러한 원리를 이용하여 X-ray 회절 패턴의 변화를 정량적으로 해석하기 위해 profile fitting법에 의해 background와 각 회절선으로 분리하는 컴퓨터 프로그램을 작성하였다.

프로그램 작성시 ferrite상의 회절 패턴 분해를 위해 적용한 profile 함수는 split형 pseudo-Voigt함수로서 이 함수는 peak 정점의 저각도측과 고각도측을 따로따로 정의하고 있으며, 저각도측의 식은 각도x(2θ)의 함수로서 다음과 같이 정의할 수 있다⁶⁾.

$$P(x)_{low} = \frac{(1+A)[y^{A/x} + (1-y^{A/x})]}{y^{A/x} + (1+y^{A/x})(\sqrt{\ln 2})^{1/2} + A[y^{A/x}]} \cdot \frac{(\sqrt{\ln 2})^{1/2}}{+(1-y^{A/x})(\sqrt{\ln 2})^{1/2}}$$

$$x \left\{ y^{A/x} \frac{2}{\sqrt{W}} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(\frac{x-T}{W} \right)^2 \right]^{-1} + (1-y^{A/x}) \frac{2}{W} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[- \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \ln 2 \left(\frac{x-T}{W} \right)^2 \right] \right\} \quad (x \leq T)$$

여기서 W : 반가폭

η_{low}, η_{high} : 저각도측, 고각도측 각각의 Lorentz 함수와 Gauss함수의 성분비(Lorentz 성분의 비율)

A : 저각도측과 고각도측에서의 반가폭의 비 (W_{low}/W_{high})

T : Peak 정점의 각도 (2θ)

마찬가지로 고각도측의 $P(x)_{high}$ 는 η_{low} 와 η_{high} 를 바꿔 넣고, A를 1/A로 하면 얻을 수 있다. 모형함수에서 background를 BG(x), 각 회절선의 적분강도(integrated intensity)를 I_i 로 하면, $Y(x)=BG(x) + \sum(I_i \times P(x)_i)$ 가 계산에 의해 그려지는 회절 패턴이 된다.

따라서 작성된 프로그램을 이용하여 상기 함수에 의해 측정으로부터 얻은 적분강도 $Y(x)_{obs}$

와 계산으로부터 얻은 적분강도 $Y(x_i)_{cal}$ 와의 잔차제곱합을 최소화하는 해찾기로 profile fitting을 실행하였다. 프로그램에서 background함수는 일차식으로 하였고, $Ka1$ 과 $Ka2$ 의 회절강도는 1:0.497로 profile은 동일하게 적용하였으며, fitting의 적합성의 정도 R_{wp} 는 다음식으로 정의⁴⁾하여 fitting의 정확도의 척도로 활용하였다.

$$R_{wp} = 100 \left\{ \sum w_i [P(x_i)_{obs} - P(x_i)_{cal}]^2 \times [\sum w_i P(x_i)_{obs}^2]^{-1} \right\}^{1/2}$$

여기서 $w_i = P(x_i)_{obs}^{-1}$

3. 실험 및 결과 고찰

3.1. 실험실적 클링커 제조

(1) 출발원료

먼저 profile fitting에 의한 ferrite상의 회절 패턴 분해를 위한 profile 함수중의 parameter를 도출하여 프로그램에 적용하기 위해 냉각 속도를 각각 달리한 실험실적 클링커를 제조하였다.

클링커 원료는 공장 클링커의 조성과 유사한 클링커 제조를 위해 공장 생산 조합원료를 사용하였으며, 모듈조정을 위해 석회석과 규산질 원료를 소량 보정하여 사용하였고, MgO 함량에 따른 반가폭 영향을 살펴보기 위해 MgO특급시약을 사용하여 보정하였다.

<표 1>은 클링커 제조를 위해 사용한 출발원료인 조합원료의 화학성분을 나타낸 것이다.

(2) 클링커 제조 조건

소형의 전기로를 이용하여 간극질 석출상태를 달리한 클링커를 제조하였다. 먼저 일정한 크기로 성구한 클링커 원료를 900℃에서 30분 동안 하소한 후, 1500℃까지 30℃/min의 승온속도로 승온하여 5분간 유지한 후 1450℃까지 40℃/min로 낮추어 1450℃에서 40분간 유지하였다. 소성 완료 후에는 다음 <표 2>에서와 같이 냉각속도를 서로 달리하여 냉각하였고, 제조 클링커는 각각 급냉(A클링커), 중냉(D클링커), 서냉(F클링커)클링커로 구분하여 특성을 분석하였다.

3.2. 제조 클링커 미세조직 관찰

각각 냉각조건을 달리하여 제조한 클링커 광물

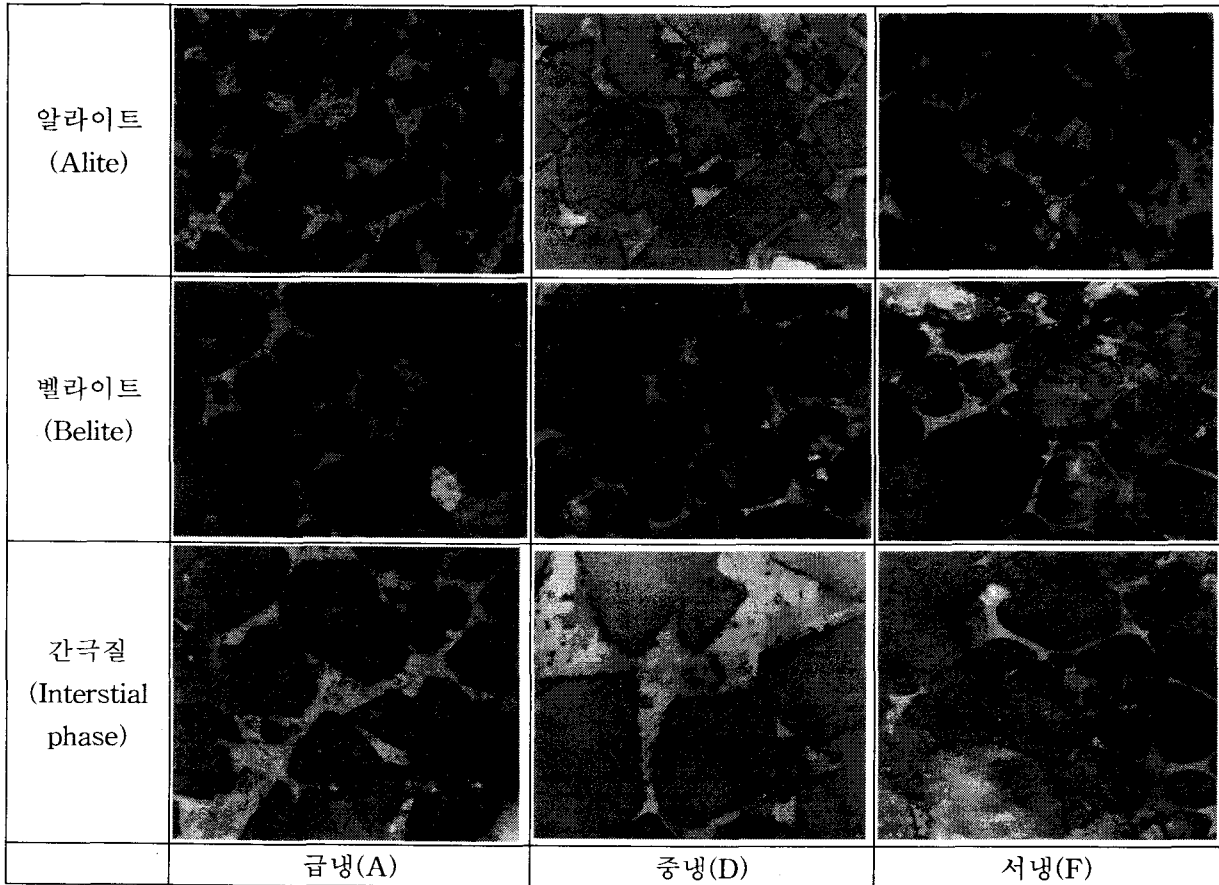
<표 1> 조합원료 화학성분

(단위 ; wt %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	LOI
14.49	3.43	1.99	41.95	1.77	0.92	0.43	34.42

<표 2> 클링커 제조시 소성 및 냉각조건

구분		조건	
소성		900℃(하소:30분) → 1500℃(5분)	1450℃(40분)
냉각	급냉(A)	1450℃ → 상온	강제공냉
	중냉(D)	1450℃ → 상온	200℃/min
	서냉(F)	1450℃ → 상온	20℃/min



< 그림 2 > 냉각조건별 실험실적 제조 클링커의 미세조직

의 미세조직을 관찰하였다. <그림 2>의 현미경 사진에서 볼 수 있듯이 냉각 조건별로 alite, belite, 간극질의 미세조직이 상이한 것을 알 수 있었으며, 간극질의 결정석출 상태를 달리하는 사진의 제조 클링커는 X-ray 회절분석을 통해 profile fitting을 위한 parameter 도출 용도로 활용하였다.

3.3. Parameter 도출 및 profile fitting

(1) XRD 측정조건

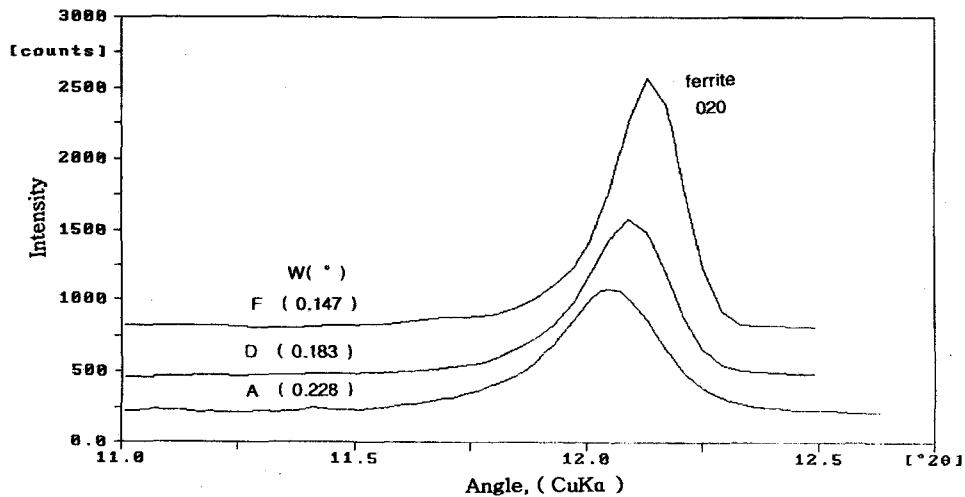
Ferrite상의 X-ray 회절 측정용 시료는 클링커 분말을 Maleic acid(C₄H₄O₄, EP) 처리하여 간극질을 농축한 것을 사용하였으며, 측정에 사용한 X선 회절분석기는 Philips사의 PW 1710 generator를 사용하였다. 측정조건으로는 사용한 X-ray는 CuK α , 관전압 및 관전류는 40kV,

30mV, 발산 및 산란 slit는 1.0. , 수광 slit는 0.3mm로 하였고, ferrite상의 020면의 회절선 측정은 $2\theta=11.0. \sim 12.7.$ 의 범위를 스텝 스캔하였으며, 0.02. 의 간격으로 4초간 행하였다.

측정회수는 fitting의 정밀도를 높이기 위해 동일 시료에 대해 6회 반복 측정한 데이터의 평균치를 profile fitting의 데이터 값으로 하였다.

(2) 냉각속도에 따른 클링커의 ferrite상의 분말 X-ray 회절 패턴 변화

<그림 3>은 냉각속도를 달리하여 제조한 클링커에 대한 ferrite상의 020면의 분말 X-ray 패턴 변화를 비교하여 나타낸 그림이다. 냉각속도의 상승에 따라 회절선이 broad화하고 반가폭 값이 커지며 peak 위치(2θ)가 저각도측으로 이동하였다. 반대로 서냉된 클링커 일수록 회절선



<그림 3> 실험실적 제조 클링커의 ferrite상의 분말 X-ray 회절 패턴 변화

이 sharp하고 반가폭 값이 작아지며 peak 위치가 고각도측으로 이동하였다. 이와 같이 냉각속도에 따라 ferrite상의 격자정수(peak 위치)나 결정성(peak 형상)이 변하는 것을 알 수 있으며, 이러한 ferrite상의 회절선의 계통적인 변화로부터 ferrite상의 회절선이 클링커의 냉각속도의 지표가 되고 냉각속도에 의해 변화하는 간극질이나 belite의 미세조직과 깊게 관계되어 있는 것으로 해석된다.

공장 클링커는 클링커 입경 size, 클링커 부위, 즉 표층부 및 내층부 등 서로 다른 냉각상태를 갖는 집합체라 할 수 있다. 따라서 평균화된 공장 클링커는 ferrite상의 회절패턴이 실제로는 격자정수나 결정성 등이 서로 다른 ferrite상의 회절선에 의해 형성되어 있다고 할 수 있다.

따라서 사전에 냉각상태에 따라 간극질의 석

출상태를 달리하는 클링커(A,D,F)의 parameter를 도출함으로써, peak위치나 형상이 서로 다른 회절선이 겹쳐있는 평균화된 공장 클링커 및 시멘트중의 ferrite상의 020의 회절패턴을 분해할 수 있게 된다. 결국 실험실적으로 제조한 클링커 중 급냉 클링커인 A클링커 성분의 적분강도 비를 산출할 수 있으며, 산출된 적분강도 비율을 지수화함으로써 공장 클링커의 냉각상태를 정량적으로 해석하는 것이 가능하게 된다.

(3) Parameter 도출 및 profile fitting

우선, 냉각속도를 A,D,F로 하여 제조한 클링커 각각에 대해 표준화된 앞의 XRD 측정조건으로 측정 후, 작성된 프로그램을 이용하여 ferrite상의 회절선 020의 profile fitting을 실행함으로써 <표 3>에 나타난 바와 같이 각 클링

<표 3> 모형함수중의 도출 parameter

구분	W	η_{low}	η_{high}	A	Difference(.)
A	0.228	0.848	0.583	1.549	0.042
D	0.183	0.867	0.552	1.909	
F	0.147	0.894	0.466	2.141	0.036

커에 대한 split형 모형함수 중의 parameter 값을 도출하였다.

상기의 간극질 석출상태가 서로 상이한 클링커에 대해 도출한 parameter를 이용하여 평균화된 공장 클링커 및 시멘트중의 ferrite상의 회절 패턴을 각각 A,D,F성분의 적분강도 비율로 분해할 수 있었다. 프로그램에 의한 profile fitting시에는 상기 parameter치와 회절 peak 위치(2θ)의 간격을 고정하고 다만 2θ 의 절대값은 가변인자로 하여 실측 데이터로 fitting하게 하였다. fitting의 정확도를 나타내는 R_{wp} 는 3% 전후에서 수행되었으며, 다수의 평균화된 클링커에 대해 ferrite상의 fitting을 시행한 결과 분해후의 A,D,F의 회절선의 강도비는 여러 가지로 변화하였고, 예를 들면 급냉성분인 A의 비율(이하 냉각지수로 표기)은 10~50%의 범위에서 변동하였다.

한편 MgO, K₂O등 미량성분의 함량에 따른 반가폭 변화가 예상되어 MgO 및 K₂O 함량을 변화시켜 실험실적으로 제조한 클링커에 대해 profile fitting을 시행하여 이들의 반가폭 변화를 살펴본 결과 공장 클링커 수준인 MgO 2.7~3.3%, K₂O 1.0~1.7% 범위에서 함량 증가에 따른 반가폭 변화는 무시할 정도로 작게 나타났다. 따라서 본고에서는 평균화된 공장 클링커의 profile fitting시 이들 미량성분들의 영향은 보정하지 않았다.

결과적으로 냉각속도를 달리하여 제조한 클링커의 parameter를 도출하고, 작성된 프로그램을

이용하여 profile fitting을 실행하여 급냉성분 비율(A성분)인 냉각지수를 산출함으로써 평균화된 공장 클링커의 냉각상태를 정량적으로 평가하는 것이 가능하였다. 따라서 공정조건에 따라 다양하게 변화되는 공장 클링커의 냉각상태를 정량적으로 평가하고, 이들 냉각상태가 강도에 미치는 영향에 대한 평가의 기법으로 활용할 수 있었다.

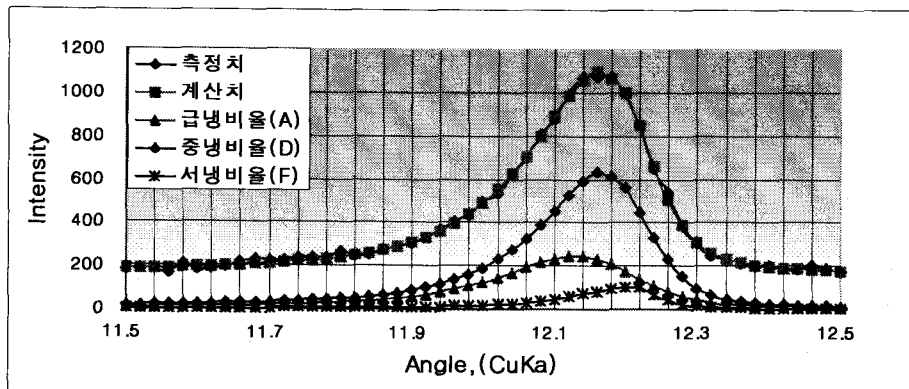
<그림 4>는 작성된 프로그램에 의한 클링커의 profile fitting 결과의 한 예를 보여주는 그림이다.

3.4. 현장 클링커의 냉각지수와 압축강도와의 상관성

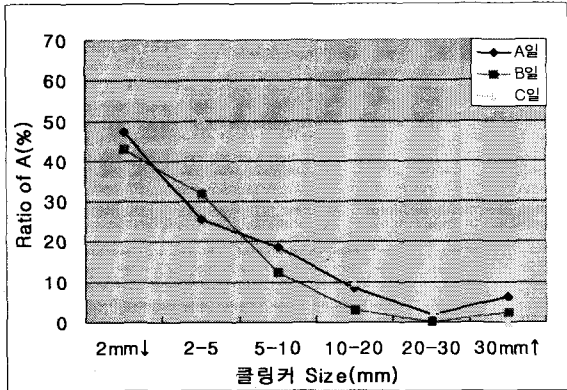
먼저 현장 클링커의 nodule size와 profile fitting에 의해 산출한 냉각지수와 상관관계를 살펴보기 위해 당사 Y 공장의 클링커 시료를 입수하여 일정 입경 구간으로 체분석한 후, 각 size별 클링커에 대해 냉각지수를 산출하였다. 분석은 일간으로 채취한 세 종류의 클링커 시료를 대상으로 하였다.

<그림 5>는 클링커 nodule size별 profile fitting에 의해 산출한 적분강도 A의 비율, 즉 냉각지수와 관계를 나타낸 그림이고, <그림 6>은 A일에 채취한 클링커의 nodule size별 현미경 사진을 나타낸 것이다.

클링커 nodule size별 냉각지수 산출 결과 <그림 5>에서 볼 수 있듯이 클링커 size가 작을



<그림 4> 클링커 profile fitting 예



<그림 5> 클링커 nodule size별 냉각지수

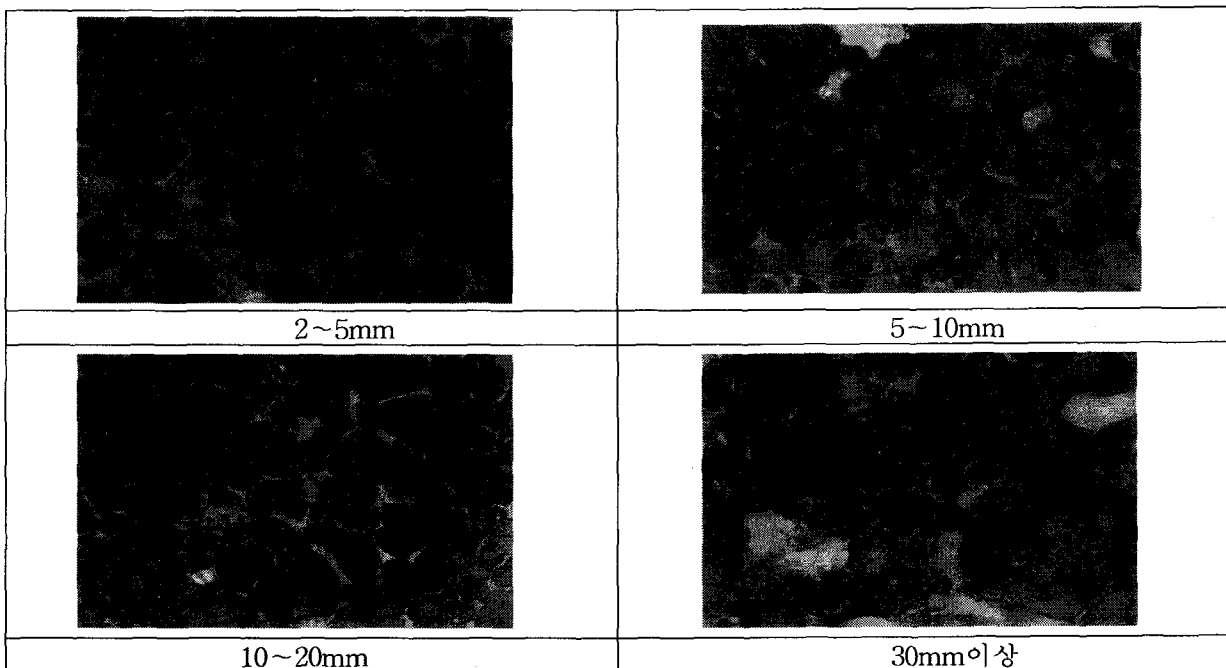
수록 냉각지수가 높게 나타났으며, 동일 시료에 대해 <그림 6>의 광물조직 관찰 사진을 비교해보면, 클링커 입경이 작을수록 belite광물의 결정외각이 clear하며, 간극질의 석출상태도 fine한 반면 입경이 클수록 belite의 결정외각이 일부 분해현상이 나타나고 간극질의 석출상태도 coarse해 지는 것으로 볼 때 입경 size가 작을수록 냉각속도가 빠른 것을 알 수 있었다.

이와 같이 profile fitting에 의한 냉각지수 산출결과와 미세조직 관찰결과가 잘 일치하는 것

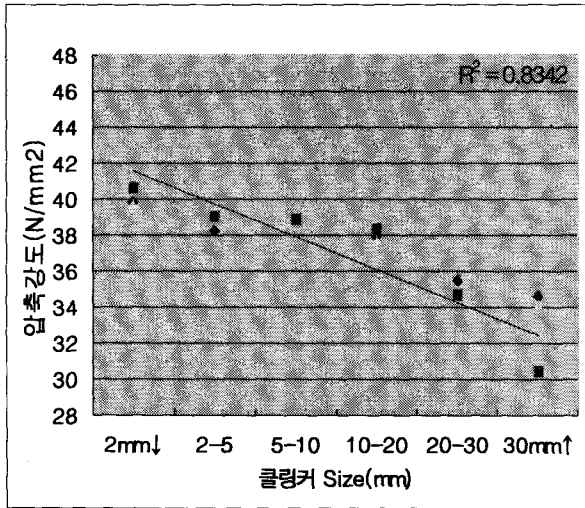
을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 공장 클링커의 냉각속도가 입자 크기와 깊게 관계되어 있다는 것을 증명하고 있는 동시에 패턴 분해법이 클링커의 냉각속도 및 그것에 따라 변화하는 간극질 석출상태를 정량적으로 평가하는 방법으로 적합함을 보여주는 결과이다.

다음은 냉각지수와 압축강도와의 상관성을 살펴보았다. 먼저 <그림 7>은 <그림 5>의 클링커 입경별 일간 시료에 대한 냉각지수와 KS방법으로 측정된 28일 몰탈 압축강도와의 상관성을 보여주는 그림이다. 그림에서와 같이 클링커 입경 size와 압축강도와는 상당한 상관성을 갖는 것을 알 수 있고 결과적으로 입경이 작을수록 냉각이 양호하게 됨으로써 이러한 냉각상태의 결과가 압축강도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

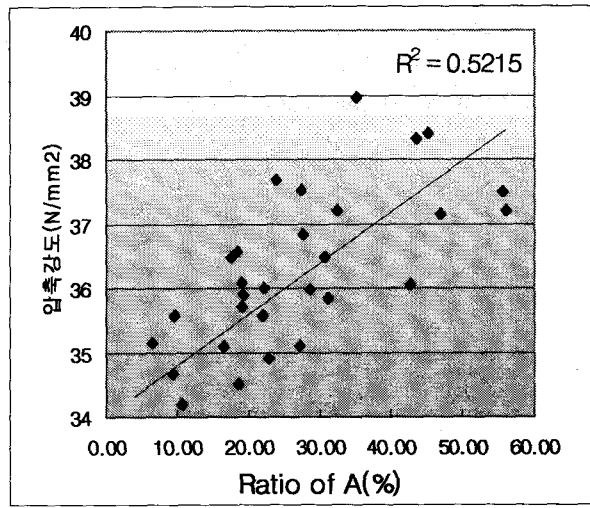
또한 다양한 입경 및 냉각속도가 상이한 집합체로 구성된 평균화된 공장 클링커의 냉각상태와 압축강도와의 상관성을 살펴보았다. 비교대상으로 한 클링커는 공정조건에 따라 일간으로 변동되는 클링커를 채취하여 분석하였다. 시료채취 시에는 수준별 시료가 입자크기에 치우침이 없도록 주의하였으며, 분석은 채취시료를 일정량 축분하여 사용하였다.



<그림 6> 클링커 nodule size별 광물조직 변화



<그림 7> 클링커 nodule size와 압축강도 관계



<그림 8> 평균화된 공장클링커의 냉각지수와 압축강도 관계

<그림 8>은 일간으로 채취한 평균화된 공장 클링커의 냉각지수와 압축강도와의 상관성을 보여주는 그림이다.

그림에서와 같이 클링커 입경 size에 따른 냉각속도의 차이, 일간 공정조건 및 상황에 따른 평균화된 공장 클링커의 냉각상태의 변동이 강도와의 상관성이 상당히 큰 결과로 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이와 같이 공정의 조건에 따라 시시각각으로 변동되는 클링커의 냉각상태를 객관적으로 정량화 할 수 있는 분석기법을 활용함으로써 현장의 공정조건의 변화를 신속하게 예측하고 판단하여 신속한 현장 feed-back이 가능할 것으로 생각되며 공장 조업조건의 관리지표로 유효하게 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

실험실적으로 냉각속도를 달리한 클링커를 제조하여 분석하고 간극질의 결정 석출상태를 달리하는 이들 클링커의 parameter를 도출하는 한편, 이들 parameter를 이용한 분말 X-ray상의 profile fitting방법을 검토하였다. 이를 위해 pseudo-Voigt함수를 이용한 profile fitting 프로그램을 작성하였으며, 작성된 프로그램을 이용하여 공장 클링커의 냉각지수를 산출함으로써 이

들 냉각지수와 강도와의 상관성을 검토한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 냉각속도를 달리한 ferrite상의 회절선의 형상은 냉각속도 상승에 따라 broad화되고 반가폭이 증가하였으며, 회절 peak의 위치가 저각도측으로 이동하였다. 결국 냉각속도에 따라 ferrite상의 회절선의 peak위치나 형상이 변화되는 것을 확인할 수 있었다.

(2) 간극질의 결정 석출상태를 달리하는 실험실적 클링커를 제조하여 parameter를 도출함으로써 이들 parameter를 이용한 profile fitting 프로그램을 작성하였으며, 작성된 프로그램을 이용하여 냉각속도를 달리하는 여러 집합체로 구성된 평균화된 공장 클링커에 대해 냉각지수를 정량적으로 산출하여 비교할 수 있었다.

(3) 본고의 분석기법을 활용하여 클링커 nodule size별 냉각지수를 비교해 본 결과, 입경 size가 작을수록 냉각지수가 크게 나타났으며, 결과적으로 입경 size에 따른 냉각지수가 몰탈 압축강도와의 상관성이 상당히 큰 것으로 나타났다. 또한 평균화된 공장 클링커에 대한 냉각지수와 압축강도와의 상관성도 큰 것을 확인할 수 있었다.

(4) 결과적으로 분말 X-ray 회절 패턴을 profile fitting법을 사용해 분해하는 방법을 실험 및 프로그램 작성을 통해 정립함으로써, 필연적으로 불균일인 공장 클링커 및 시멘트에 포함되는 간극질의 석출상태를 정량적으로 해석 할 수 있었으며, 산출된 냉각지수의 평가를 통해 공장 공정 조건의 변화를 신속하게 예측하여 대처하는 한편 품질관리를 위한 평가기법으로 유용하게 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

< 참고 문헌 >

1. Y.Ono, "Microscopic Analysis of Clinker", Hawaiian Seminar on Microscopy of Clinker, 1-11, 1975
2. 大門正機, 小野吉雄, "光學顯微鏡 による 클링커觀察", 세라믹스, 21, No.11, 1036-1042, 1986
3. G.J.Stanisz, J.M.Holender, J.Soltys, "X-Ray Diffraction Profile Analysis of Powdered Samples" Powder Diffraction, Vol.4, No.2, June, 70-73, 1989
4. H.Toraya, "Array-Type universal Profile Function for Powder Pattern Fitting", J.Appl.Cryst, Vol.23, 485-491, 1990
5. Y.Ono, "Microscopical estimation of burning condition and quality of clinker", 7th International Congress on the Chemistry of Cement Vol. II, 1206-1211, 1980
6. 市川 牧彦, 池田 進, 小向 雄人, "에어라트의 M3, M1 相比率의測定方法と強度發現性に及ぼす影響", 세멘트·콘크리트論文集, No. 48, 76-81, 1994
7. 市川 牧彦, 小向 雄人, 池田 進, "페라이트相의 X線回折 패턴 분해による 클링커 냉각速度的判定と強度發現性との相關性", 세멘트·콘크리트論文集, No.49, 8-13, 1995