

# Cement 中の MgO 와 限界點

韓一세멘트工業株式會社

丹陽工場 試驗室 李 起 俊

目 次
1. 序 論
2. MgO 의 性質
3. Free MgO
4. 遊離 MgO 와 膨脹
5. 結 論

## 1. 序 論

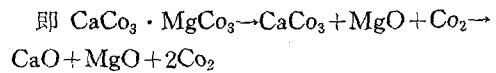
一般的으로 Portland Cement 를 製造함에 있어서 ASTM, KS 등의 規格에 依하여 行하여 지겠지만 實際적으로 볼때 Mgo 量에 따라서 原料調整에 있어서 여러가지 難관이 있고 또한 Clinker 生産性에 미치는 영향 및 製品의 Soundness 等に 關係된다는 것은 너무나도 重要な 問題이기 때문에 여기에 對한 보다 實用的인 基準을 세움으로써 Cement 製造工程에 다소나마 寄與를 바라는 마음에서 未備하나마 간추려 이에 小考를 提出하는 바이다.

## 2. MgO 의 性質

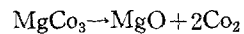
### (1) 熱的分解

보통 Mgo 가 Cement 원료에 包含되는 것은 原石中에 Dolomite 層이 있

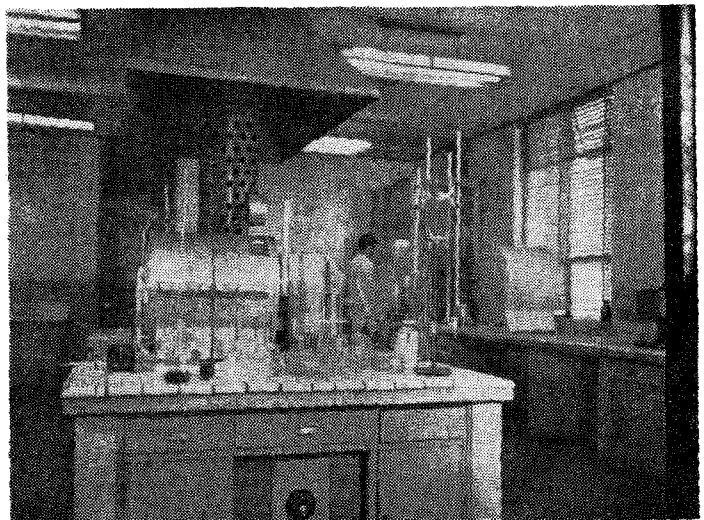
거나 혹은 粘土나 원석에 적은 양으로 存在하는  $MgCO_3$  (magnesite)로서 섞여 들어오게 되는데 이것들은 外觀의으로서 無色, 白色, 灰色帶黃色 or 黑色을 띠우며 Dolomite 는 비중이 2.8~2.90 정도로서 750~800°C 또는 950°C 前後에 다음과 같이 熱분해한다.



Magnesite 는 비중이 2.96, 600~700°C 에서 Periclase 가 된다.



그런데 以上の Magnesia 가 1000°C 內外에서 燒成된 것은 不安定하나 이것을 1600°C 以上  $Fe_2O_3$  을 加하여 燒成한 것은 耐化性이 있는 硬燒 or 死燒 (dead-Burnt)라 하여 安定性이 있는 物質이 되나 Cement 제조공정에 있어서는 over-Burning 現象이 일어나 實際로는 不可能한 일이다.



## (2) 水和와 着色

원래 MgO는 Portland cement clinker compounds에 있어서 어떤 物質과 서로 結合하지 않는다. 그러므로 홀로 존재하는 MgO는 C<sub>3</sub>S나 C<sub>2</sub>S처럼 Hydration을 빨리 하지 않고 일단 Concrete가 硬化후에 서서히 Periclase로 존재하는 MgO가 水和하여 Mg(OH)<sub>2</sub>로 부피팽창을 일으키어龜裂發生의 원인이 된다.

또한 Cement의 Color에도 MnO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같이 着色에 영향을 주는데 MgO량이 增加함에 따라 帶黃灰綠色, 淡灰綠色이 되고 1.3% 이상이 될때 비로소 灰綠色이 된다.

이것은 MgO가 대개 Alite 量의 1% 固溶되고 나머지는 間隙物質(Interstitial Material)중에 0.5~1% 程度 들어가 黑色을 나타내기 때문이며 alite가 보통 clinkers에 50% 전후라면 MgO가 着色에 必要한 量은 clinker의 鑛物組成에 다소 차이가 있겠으나 이상의 합한 全량이 1.0~1.5%이면 MgO로 인한 유일한 色인 灰綠色을 나타내는데 充分하다.

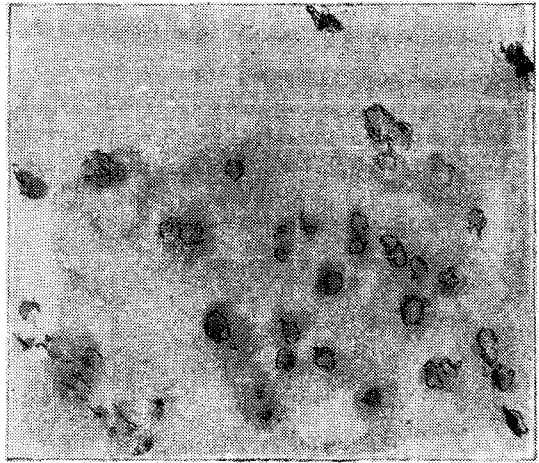
## 3. Free MgO

### (1) 性質과 형상

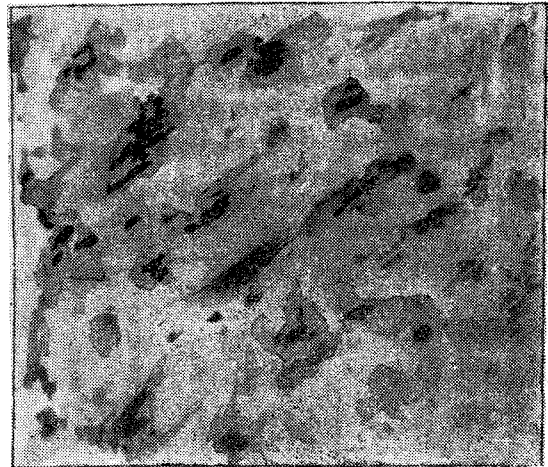
Cement clinker 中の Magnesia는 液相속에서 溶解되어 들어가 glass化로 存在하는 以外에 Free MgO(periclase)로 존재한다. 비중은 3.47~3.64 (Fused oxide), Hardness 6, melting point 2800°C 나 clinker 소성에서는 1338°C isomeric and refractive index 1737 로써 Periclase는 대단히 높은 반사적인 性질의 것이나 MgO는 거의 完全하게 間隙物質속에 생기며 그리하여 마지막 형태는 결정을 이루는 것이다.

Photo micro-graphs로서 본 MgO의 Phase는 아래 그림과 같다.

Fig. 1 quickly clinker



slowly clinker



polished section of clinker selected to show grains of periclase as observed in quickly and slowly cooled clinker No. etch×1000(ward)

液相속에서 Magnesia가 용해되는 사실은 photo-microscopic을 통해서 잘 조심히 닦은 clinker의 부분에서 관찰된 Periclase의 量이 chemical analysis에 의해서 알려진 Total MgO의 量보다 적다는 것을 발견 함으로써 확인되었다.

### (2) 不溶解 MgO

더욱이 급냉한 Clinker 속의 Periclase grains size는 glass相이 높으나 glass相이 낮은 徐冷한 clinker 속의 것 보다 현저하게 작다.

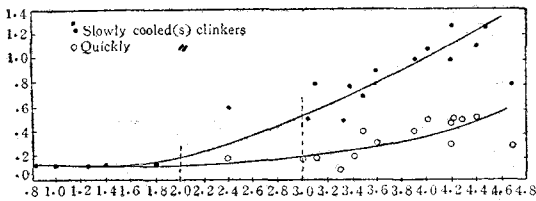
또한 液相속에서 MgO 溶解의 확인은 Heat of Solution method 에 의해 glass 의 계산에서 사용하는 HNO<sub>3</sub> or HF acid Solution 으로 Clinker 을 처리하여 얻어지는 잔여물의 계산이나 관찰에서 알 수 있다.

그 殘餘物은 Lerch 에 의해 Periclase 와 동일하다는 것을 알았다. Systematic examination 은 높은 MgO 組成物에서는 Slowly cooled clinker 는 동일한 quickly cooled clinker 보다도 더 높은 殘餘物을 보여 주는 것으로 나타났다.

이 Data 는 아래 그림에서 10分間 처리후에 불용해된 Periclase 를 Slowly and quickly cooled clinker 에서 Total MgO 에 對하여 점을 찍어 그린 것이다.

여기에서 2percent 以上 MgO 을 함유한 조성에서는 Periclase 잔여물은 quickly 보다 Slowly co-

Fig. 2 MgO undissolved-percent



Relation between total MgO and the MgO remaining undissolved (in 420g 2NHNO<sub>3</sub> containing 5 ml 48 per cent HF) after 10 minutes. (Lerch)

oled clinker 에서 더욱 신속하게 Total MgO 의 증가와 같이 증가하는 것을 觀察할 수 있다.

이것은 보다 적은 Periclase 가 quickly cooled clinker 속에서 존재하거나 (MgO 는 glass 相속에서 용해된다) 또는 산성혼합물에서는 더욱 빨리 溶解할 수 있는 더욱 均一한 미세한 상태로 존재함을 意味한다.

여기에 간단히 Periclase 에 對한 Equation 을 소개한다.

MgO 는 Clinker 의 phase composition 의 계산으로 부터 구할 수 있다.

즉  $L = \text{Liquid}$ ,  $G = \text{glass}$ ,  $M = \text{Total MgO}$ ,  
 $P = \text{glass containing dissolved MgO}$

만약 M 이 0.06p 보다 많다면

$$G = 94P, \text{ Free MgO} = M - 0.06P$$

만약 M 이 0.06p 보다 적으면

$$G = P - M, \text{ Free MgO} = 0$$

또한 Free MgO 의 測定方法은 여러가지 있으나 酢酸改良方法에 의해서 JIS R520-1962 에 의해 分析定量할 수 있다.

#### 4. 遊離 MgO 와 膨脹

##### (1) Cooling 조건에 따른 差

MC Burney 는 MgO 가 서서히 Hydration 하여 Mg(OH)<sub>2</sub> 로 변해서 Mortar or concrete 에 cracking 을 일으키어 Expansion 의 원인이 된다는 것을 발견했다.

잘 燒成된 Cement 즉 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S C<sub>3</sub>A 와 C<sub>4</sub>AF 조성을 가지며 또 1percent 以下の MgO 를 갖는 Clinker 는 Cooling 비에 關係없이 24時間동안 Steam 속에서 或은 177°C 의 高壓솥 속에서 처리하였을 때도 다소의 Expansion 현상을 보였다.

그러나 MgO 量이 3에서 5 percent 로 增加함에 따라 더욱 큰 expansion 이 일어났으며 이런 경우에 주목할만한 차이는 Expansion 이 Clinker 의 Heat treatment 에 의존된다는 것을 알 수 있었다.

즉 빨리 冷却한 Clinker 로 제조한 Cement 는 서냉한 Clinker 로 된 Cement 보다 Expansion 이

Fig. 3 It was observed, Further, that when the only variable consisted in a change in the C<sub>3</sub>A C<sub>4</sub>AF ratio, the expansions increased Some what with the increasing C<sub>3</sub>A content.

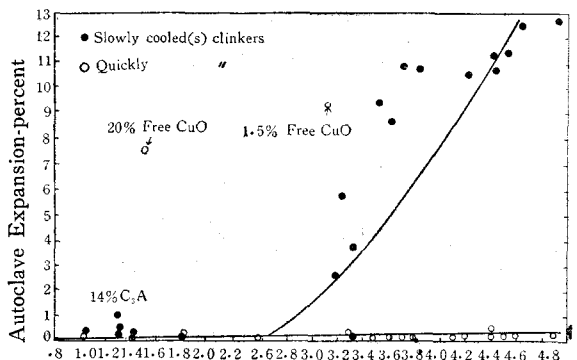


Table MgO-Percent

Relation between MgO content and autoclave expansion (5hrs, at 215°C) of Slowly and quickly cooled clinker

현저히 적다. 이것을 나타낸 것은 Fig 3과 같다.

따라서 MgO 量을 변화함에 따라 얻어지는 결과로서 대개 MgO가 5 percent의 범위까지 Clinker 속에 液相으로서 분해됨을 알 수 있다.

또한 빨리 냉각된 Clinker 속에서는 액상은 glass 질로 凝固됨으로써 Microscopic 시험은 Periclase의 존재를 확인할 수 없거나 조금이라도 존재한다면 그것은 아주 적은 미세한 結晶을 이루고 있다.

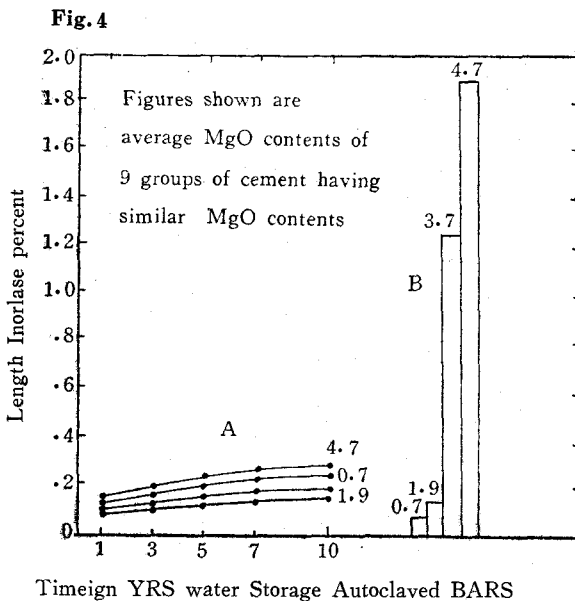
반면에 서서히 冷却된 Clinker에서는 液相은 結晶化 되는데 Microscopic에 의한 시험은 아주 큰 grains으로서 Periclase가 존재하는 것을 나타냈으며 그 量은 실제 Clinker 속에 있는 Total MgO 量과 一致함을 알 수 있었다.

더욱이 MgO는 Clinker中에서 鑛物組成을 형성하는데 들어가지 않는다는 것을 확인하였다.

또한 Steam 처리(Auto-claved-or pet)에서 얻은 觀察은 glass相속에 용해된 Magnesia는 지나친 異狀膨脹을 일으키지 않는다는 결론을 얻게 되었고 이와 반대로 Periclase로 된 Magnesia는 낮은 glass의 組成이며 Cement中에 MgO가 높은 것으로 나타나고 아주 심한 이상 팽창을 일으킨다.

### (2) Auto-Clave 에 의한 팽창

Auto-clave 처리로서 加速 Hydration에서 얻은



Effect of MgO on expansion of neat bars of commercial cement A, Stored in water, and B, autoclaved 24hr at 177°, Stored in water for 7days, and reautoclaved 48hours(Bogue and Lerch)

이 결과는 실내 溫度에서 물속에 10년정도 저장한 적당한 Pastes의 根本 膨脹과 서로 關係가 있었다. 이 실험은 Fig. 4와 같다.

위에서 보다 높은 MgO 量을 가진 Cement는 1年~10年間 물속에 저장하였을 때 더 큰 길이의 增加를 보였다.

그러나 물속에서 5年동안 저장하였을 지라도 5% MgO을 가진 Cement는 Auto-clave에서 큰 팽창을 나타냈으나 3percent 以下는 팽창이 일어나지 않았다.

이것은 비록 물속에서 5年 있을지라도 Cement中的 MgO가 완전히 Hydrated되지 않은 것을 지지하는 것이다.

以上の 試驗결과 加速된 Auto-clave Test와 물속에 오래 저장했을 때의 相互팽창 사이에는 밀접한 關係가 있다는 것을 보여 주었고 5年동안 물속에 저장했을 때 가장 팽창이 심한 Cement는 역시 Mold로서 1日간 Auto-clave로 처리했을 때도 가장 팽창율이 심한 것을 보여 주었다.

이것은 Magnesia의 존재때문에 물에서 나타내는 結果로써 實際 오랜時間 동안을 나타내는 實用的인 加速試驗方法이 Auto-clave 처리임을 암시해주는 것이기도 하다.

### (3) Periclase grains 에 의한 영향

Gille는 또한 Periclase grains의 Particle size가 실제 Specimen의 Expansion에 큰 영향을 준다고 했다.

적은 grains일수록 Expansion이 적다.

예시된 結果는 다음과 같다.

Under 5micron grains 4~6 percent Required to produce Expansion

5~15	◇	2 percent	◇
15~30	◇	1.5	◇
30~60	◇	1.0	◇

이것은 빨리 冷却한 Clinker에 있어서는 酸化物이 glass相속에 溶解되기 때문에 Magnesia에

의한 영향은 적고 서서히 냉각한 Clinaer와 비교할 때 아주 적은 양의 微細한 Periclase의 Crystals을 형성하기 때문에 Magnesia에 의한 영향은 적은 것이다.

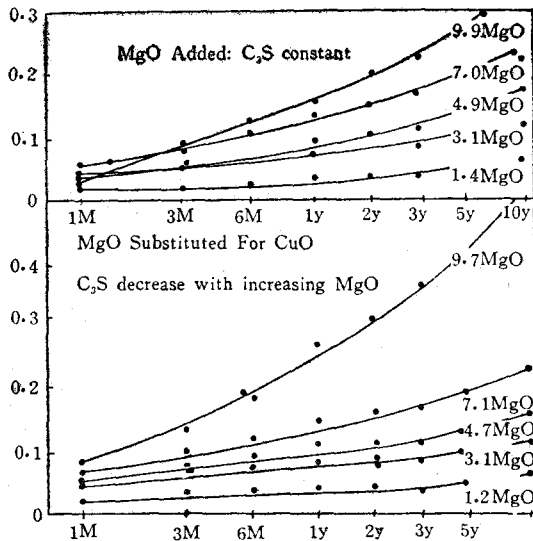
#### (4) 水和반응과 기타

鹽基性 成分인 MgO는 多量 存在할 경우에는 Clinker 礦物中에 固溶體를 形成하여 存在하는데 그 固溶體量은 Clinker의 0.9~1.2%이며 그 이상 존재할 경우에는 MgO는 間隙物質(Interstitial Materials)인 glass 質中에 극히 미세한 Periclase의 결정으로 존재하는데 MgO가 3% 이상인 경우 徐冷한 Clinker에서는 Periclase의 결정이 크게 나타나 미세한 이 결정은 徐徐히 물과 化合하여  $Mg(OH)_2$ 로 變하여 mortar, concrete의 龜裂의 原因이 된다.

Fig. 5는 膨脹의 例다.

Parker에 의한 비슷한 연구에서는 high-glass Cement에서는 Setting의 不安定이 없고 初期強度를 向上시킨다고 했다.

Fig. 5



Expansion of neat Cement bars stored in water, as a function of ago (Bogue and Lerch)

또한 이런 Cement는 水和熱이 Slowly cooled clinker보다 높고, low-glass Cement보다 Dry

Shrinkage가 적다.

The quickly-cooled high glass cement는 역시 loswer glass Content보다 Sulfate Solution에 침식 당하는데 더 강한 抵抗性을 갖는다고 했다.

## 5. 結 論

以上的 여러가지 問題점들을 종합하여 본다면 MgO는 Cement中에 着色을 나타내는것 이의에는 그 重要性은 별로 없고 必要以上の 存在는 오히려 Cement의 Cracking이나 Expansion의 原因이 됨으로 Mortar, or concrete에 不安定한 要素가 된다.

따라서 Cement中에 MgO의 함량은 第1 理想的인 경우는 1.2~1.5%가 適當하고 그렇지 못할 경우 2.0%까지도 무방하겠으나 MgO가 많어 도저히 이상 두 조건을 유지 못할 경우라도 Maximum 3%을 넘어서는 안된다.

또한 燒成하는 Clinker는 加급적이면 急冷却(quencking)함으로서 結晶性 MgO生成을 最大한도로 防止하여 장기에 일어나는 不安定한 異狀膨脹을 未然에 방지하며, Dusting을 방지하고  $C_3A$ 의 組成을 液相中에 남게 함으로 瞬結性을 輕減할 수 있다.

그러므로 비록 MgO가 많은 원료일지라도 燒成量에 다소 차는 있겠으나 Cement의 Soundness를 重要視하여 冷却을 더욱 빨리 조절하므로써 소성된 Clinker는 어느정도 보다 安定性있는 좋은 品質의 製品을 만들어낼 수 있을 것이다.

#### Reference

1. Chemistry of portland cement (Robert Herman Bogue)
2. 窯業工学ハンドブック(窯業協會編)
3. セメント, 石膏石灰(中原万次郎, 村上恵一 共著)
4. セメント(藤田稔)
5. セメント, コンクリート(日本セメント技術協會)
6. 窯業協會誌 Vol 63(1955)
7. " Vol 65(1956) (이상)

(1968. 6. 7 接受)