

시멘트 클링커 중의 MgO

崔 相 紇

〈漢陽大學校 無機材料科·教授〉

1. 머리 말

MgO가 시멘트에 미치는 영향은 여러가지 알려져 있으며 여러 나라에서 시멘트 중의 MgO 양을 규격으로 규제하고 있다. 한편 많은 연구자들에 의하여 이에 관한 연구가 행하여지고 있다.¹⁻³⁾

그 영향 중 제일 먼저 드는 것으로는 팽창성으로 특히 이는 시멘트 수화과정에서 천천히 일어나고 장기에 걸쳐 일어난다는 것으로 이는 경화체의 내구성과 강도에 영향을 미친다. 그밖에도 시멘트 소성반응이나 시멘트의 색상 등에도 영향을 준다.

시멘트 중의 MgO는 시멘트 원료에서 들어가는 것이 대부분으로 주원료인 석회석에 있는 $MgCO_3$ 성분이 주공급원이다. 1,400°C 이상의 클링커 소성온도에서 이 성분은 dead burned MgO로 되어 클링커 중에 존재하게 되면 시멘트 수화시 천천히 수화하여 팽창한다.

우리나라의 석회석에는 MgO 함량이 많은 석회석이 많이 부존되어 있어 특히 이에 대한 관심이 크다. 여기에서는 MgO가 클링커 광물에의 고용과 클링커 생성반응에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 클링커 광물 중 MgO의 고용

클링커 광물에 고용된 MgO의 양에 대하여는 여러 연구자들에 의하여 연구되었다 <표-1>.^{2,3)} 그 값은 연구자들에 따라 다소 다르나

대략 $C_3S : C_2S : C_3A : C_4AF$ 의 비는 2:1:3:7로 aluminate나 ferrite에 많으며 특히 glass 상에 많다.

<그림-1>은 MgO를 많이 함유한 클링커의 SEM 및 EDS 분석으로¹⁾ 역시 glass 상에 많은 MgO가 존재하고 있음을 보이고 있다. <그림-2>에서는 claciumsulfoaluminate 상($C_4A_3\bar{S}$)에 MgO가 존재하고 있는 것을 보이고 있는데,¹⁾ 이에 대한 XRD 분석결과 $C_4A_3\bar{S}$ 의 주피크의 d 값이 3.72 Å으로 (순수한 $C_4A_3\bar{S}$ 는 3.76 Å) 이는 $C_4A_3\bar{S}$ 에 Mg가 고용되어 $(C, M)_4A_3\bar{S}$ 형태로 되어 있음을 시사하고 있다.

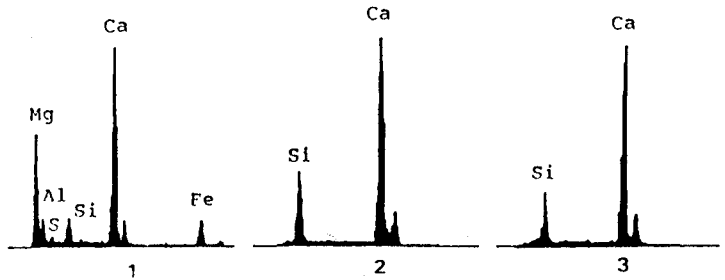
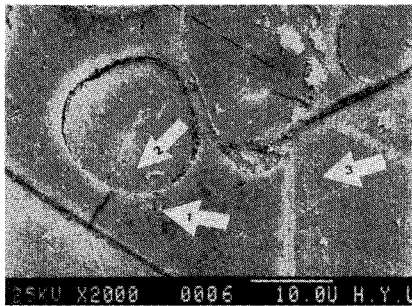
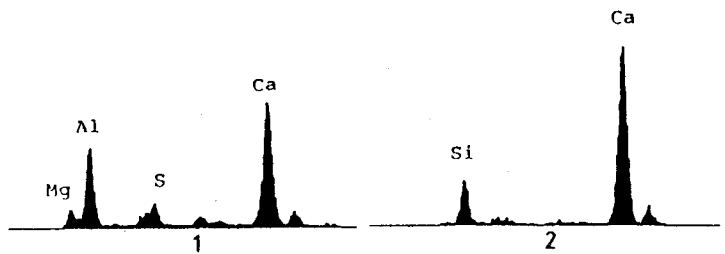
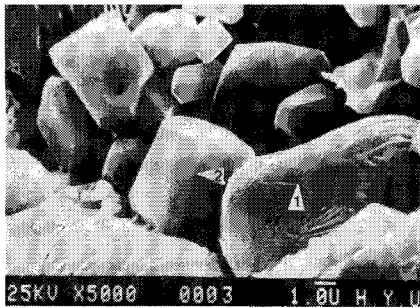
클링커에 고용되는 MgO의 양은 소성온도 상승에 따라 증가하는데 이는 용액상의 MgO의 용해도 증가 및 C_3S 에의 고용도 증가에 기인한다. MgO를 함유한 클링커를 1,400°C, 1,450°C, 1,500°C에서 각각 2시간 소성했을 때 periclase의 양은 각각 1.6, 1.1 및 0.8%로 감소하고 있으며,²⁾ alite 중에 고용된 MgO 양은 1,450°C에서는 1.6%, 1,550°C에서는 2.0%로 증가하고 있다.⁴⁾ 또 클링커 냉각상태의 변화에 따라서도 MgO의 고용상태가 달라진다. <그림-3>은 MgO 함량이 6%인 클링커의 냉각상태에 따른 MgO의 분포상태를 보이고 있는데²⁾ A는 1,450°C에서 공기 급냉한 경우이고 B는 1,450°C에서 1,250°C까지는 로 안에서 냉각(1시간)하고 그후 공냉한 경우로서 서냉한 경우 MgO는 용액부에 집중되어 있음을 보이고 있다.

3. 클링커 광물생성에 미치는 MgO의 영향

Amount of MgO in solid solution with different phases in portland cement clinker ^{2,3)}

〈표-1〉

Investigator (s)	MgO %, fixed in				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Glass
Muller-Hesse and Schwiete	1.0	0.5	2.5	2.0 ~ 3.0	-
Sanada and Miyazawa	1.0 ~ 1.5	-	0.3	-	5.0
Midgley	2.0	~ 0.5	-	-	-
Locher	1.5 ~ 2.5	-	-	-	-
Dreizler and Knöfel	1.3 ± 0.2	0.6 ± 0.2	2.0 ± 0.5	4.5 ± 0.5	-

〈그림-1〉 SEM and EDS analysis of clinker (Series III : M₇F₁S₃)〈그림-2〉 SEM and EDS analysis of clinker (Series IV : M₇F₃S₅)

클링커 중의 MgO는 클링커 용액부에 많이 있으며 이는 클링커 용액의 물성에 영향을 주고 따라서 클링커 생성반응에도 영향을 미치게 된다.

〈그림-4〉는 클링커의 현미경 사진으로¹⁾ MgO 함량이 3%, 5%, 7% 많아짐에 따라 alite의 크기가 작아지고 있음을 보이고 있다. 반면 MgO 양이 일정하고 SO₃의 양이 많아지면서 alite의 크기는 아주 커지고 있다.

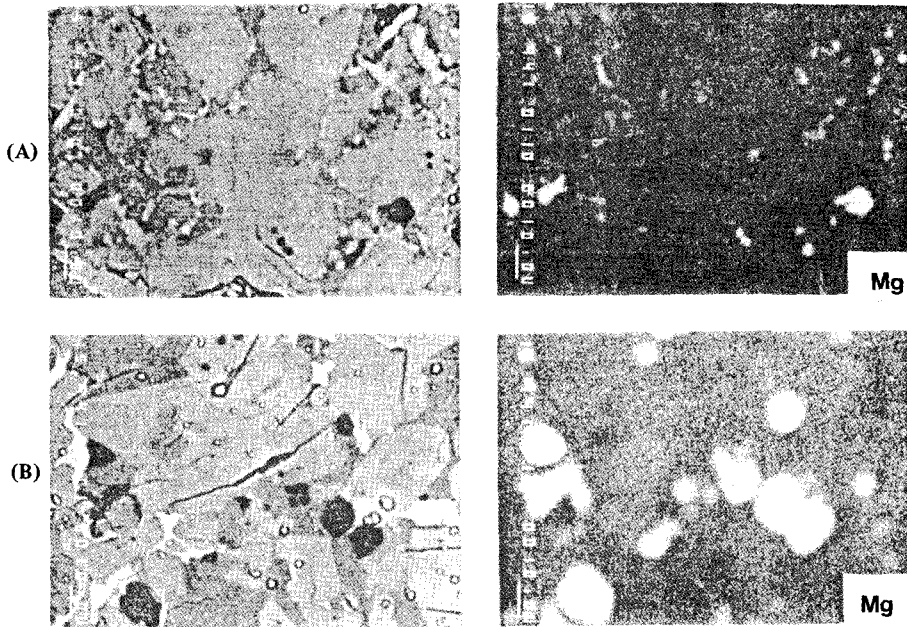
MgO의 증가는 클링커 광물의 생성에도 영

향을 미친다. 〈표-2〉는 MgO 양의 증가에 따라 alite와 ferrite가 증가하고 있음을 보이며 상대적으로 belite, aluminat은 감소함을 보이고 있다.²⁾ 냉각상태도 영향을 미친다. 〈표-3〉은 급냉과 서냉시 (〈그림-3〉과 같은 조건)의 영향으로²⁾ 경향은 같으나 급냉시는 서냉시에 비하여 alite의 생성이 많고 belite나 ferrite의 생성은 적다. 또 급냉시가 periclase의 양이 적음을 보이고 있다.

4. 물성에 미치는 영향

시멘트에 MgO가 5% 이내 함유할 경우 경화제 강도에는 큰 영향을 미치지 않으며 (<표-2> 참조) 클링커를 급냉함으로써 강도 발현이 약간 높아졌다 (<표-3> 참조). 또 보통 포틀랜드 시멘트의 autoclave 시험에서도 5% 이내의

MgO를 함유할 경우는 팽창성을 보이지 않으며 5% 이상 함유시에 급격한 팽창현상을 나타내고 있다.⁵⁾ 그러나 이와 같은 팽창도 적당한 혼화제의 첨가로 제어 가능성이 알려졌다. <그림-5>는 마그네시아 함량이 많은 시멘트(HMC)에 fly ash를 30% 첨가함으로써 장기에 걸쳐서 팽창을 제어하고 있음을 보이고 있

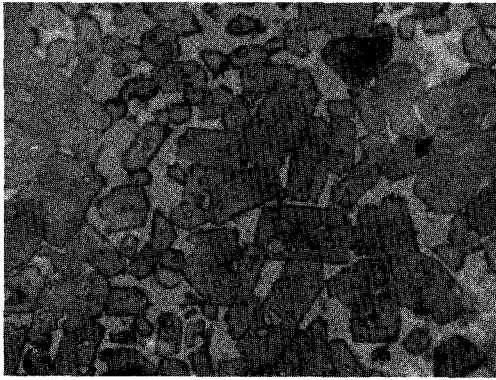
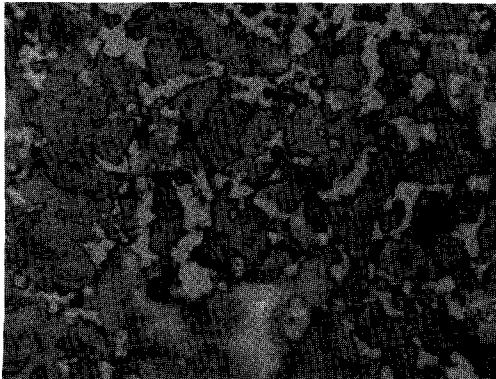


<그림-3> Backscatter electron micrographs and Element distribution maps of rapidly cooled clinker (A) and slowly cooled clinker (B)

Relation between the actual phase content (in per cent by weight), the compressive strength (in N/mm²) and the MgO content of clinker (in per cent by weight)²⁾

<표-2>

MgO-Content in clinker	Alite	Belite	Calcium-aluminate	Calcium aluminoferrite	Periclase	Compressive strength		
						2d	7d	28d
0	59 (58)	15 (18)	17 (13)	9 (11)	0	14	29	43
1	62	11	15	12	0	14	31	45
2	64	9	13	14	0	16	32	46
3	67	6	11	16	<1	18	33	47
4	68	3	10	17	2	16	33	45
5	69	1	9	18	3	16	32	43
6			not determined			14	29	40
8			not determined			14	29	36

 $M_3F_3S_1$  $M_5F_1S_1$  $M_5F_3S_1$  $M_5F_1S_3$  $M_7F_3S_1$  $M_5F_1S_5$

〈그림-4〉 Optical micrographs of clinkers. (Series III)

다.⁶⁾

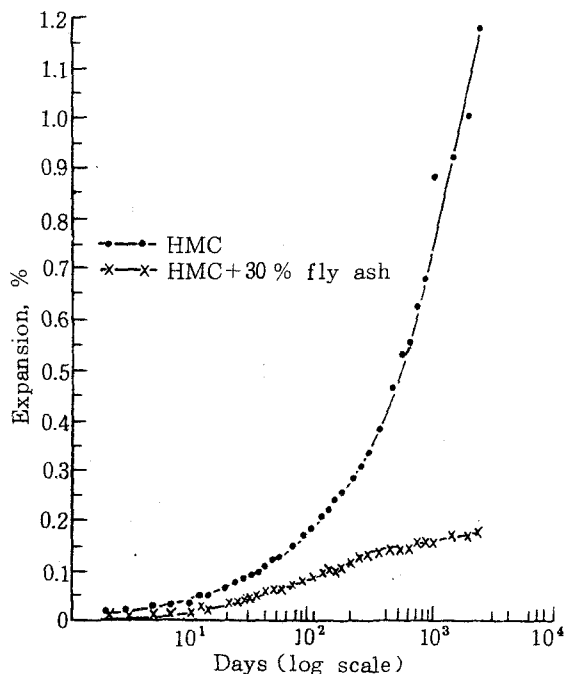
이상 시멘트에서의 MgO의 존재 상태 및 물성에 미치는 영향을 고려할 때,

1) MgO의 클링커 광물체의 고용증대 및 MgO (periclase)가 클링커의 특정 부위에 집중되지 않고 균일 분포하도록 하며,

Quantitative values for phase content of laboratory clinkers with increasing MgO content, for different conditions of cooling (in per cent by weight)²⁾

<표-3>

MgO (%)	Alite	Belite	Calcium-aluminate	Calcium-alumino-ferrite	Periclase
	potential (by Bogue)				
0	60	19	13	8	0
2	59	19	13	8	2
4	58	18	12	8	4
6	56	18	12	8	6
	actual (microscopic determined)				
	rapid cooling				
0	64	10	15	11	0
2	68	5	13	14	0
4	69	5	10	14	2
6	70	5	7	14	4
	slow cooling				
0	61	16	14	9	0
2	63	12	11	13	1
4	63	11	9	14	3
6	64	9	8	14	5



<그림-5> Volume expansion of high-magnesia cement with and without fly ash on continuous storage for 7 years under water at 27±2°C^{3),6)}

Compressive strengths (in N/mm²) of the laboratory cements for different conditions of cooling²⁾

<표-4>

MgO-content	Compressive strength			
	2d	7d	28d	90d
	rapid cooling			
0	15.4	27.7	42.9	50.4
2	12.9	31.2	46.3	55.7
4	11.7	30.1	42.4	56.3
6	12.0	30.1	37.8	43.3
	slow cooling			
0	13.2	24.3	31.4	54.4
2	13.4	25.2	41.1	50.1
4	13.8	27.5	44.1	48.4
6	10.9	26.4	35.9	40.1

2) 적당한 혼화제의 첨가로 팽창의 제어 등 방법을 더 연구함으로써 MgO의 영향을 줄일 수 있을 것으로 본다.

<참 고 문 헌>

1. K. S. Han, S. H. Choi, S. B. Cho, S. Y. Hong, J. H. Kim, "Effect of MgO and SO₃ on the Formation of Cement Clinker", Proc. 2nd NCB Inter. Seminar Cement and Building materials, Vol. 4, IX-54, (1989)
2. I. Dreizler, D. Knöfel, "Effect of Magnesium Oxide on the Properties of Cement", Zem.-Kalk-Gips, 35, 537 (1982).
3. S. S. Rensi, "Magnesium Oxide in Portland Cement", Advanced Cement Technology, ed. S. N. Ghosh, Pergman Press, 467 (1983).
4. E. Woermann, Th. Hahn, W. Eysel, "Chemische und Strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilicat", Zem.-Kalk-Gips, 16, 370 (1963); 20, 385 (1967); 21, 241 (1968); 22, 235 (1969).
5. S. S. Rehsi, A. J. Majumdar, Mag. Concr. Res. 19 (61), 243 (1967).
6. S. S. Rehsi, Proceeding: Minerex 80, Symp. Utilisation of Non-metallic mineral Resources of India, (1980).