

시멘트의 품질 특성에 미치는 MgO의 영향성 검토

이의학* · 장순희

〈현대시멘트(주) 품질관리실〉

1. 서 론

시멘트는 물과 반응하여 각종 수화물을 형성하면서 응결 경화한다. 그러나 수화생성물, 수화반응 속도, 기구 및 강도발현 상태는 시멘트가 함유하고 있는 광물조성과 미량성분 및 분말도, 수화온도 등의 수화반응 조건에 따라서 다르며 매우 복잡하다. 특히 MgO가 시멘트에 미치는 영향은 여러가지로 알려져 있으며 그 영향성으로 인하여 여러 나라에서 시멘트중 MgO의 허용한계를 규격으로 제한하고 있다.

시멘트중의 MgO는 시멘트원료에 기인되는 것으로 주원료인 석회석의 $MgCO_3$ 성분이 주공급원이다.

이러한 $MgCO_3$ 성분은 1,400°C 이상의 크링커 소성온도에서 dead burned MgO로 되어 시멘트 수화과정에서 장기간에 걸쳐 서서히 수화반응이 진행되어 시멘트 경화체의 내구성과 강도에 영향을 미치며 이밖에 시멘트 소성반응이나 색상 등에도 영향을 미친다.

2. MgO 성분이 시멘트의 수화에 미치는 영향

2-1 MgO의 수화반응

시멘트 크링커 중의 magnesia는 cement clinker compound에 2% 내외 고용되고 이외에 간극 물질(interstitial material) 중에 glass질로써 존재하거나 free MgO(periclase)로써 존재한다.

Free MgO가 존재하지 않는 MgO 고용한계 내에 있어서는 MgO의 수화팽창은 문제가 되지 않으나 periclase로서 존재하는 MgO는 cement clinker 광물처럼 수화가 급속히 진행되지 않고 cement paste나 concrete가 경화한 후에 서서히 수화하여 $Mg(OH)_2$ 용적팽창을 일으켜 균열발생의 원인이 된다.

2-2 Periclase Grain Size에 의한 영향

고용되지 않고 남은 periclase입자의 particle size는 paste나 concrete의 팽창에 커다란 영향을 미친다.

Periclase grain size는 clinker의 cooling 조건에 따라 달라지는데 급냉된 크링카속에서는 액상이 glass질로써 잔류되어 periclase 입자는 아주 미세한 결정을 이루고 있으나 서냉된 크링카에서는 액상이 결정화되어 큰 입자로써 periclase가 존재한다.

periclase의 입자가 작을수록 팽창에 미치는 영향은 적으며 particle size와 팽창과의 관계는 다음과 같다.

particle size	% Required to produce expansion
5 μ under	4~6%
5~15 μ	2%
15~30 μ	1.5%
30~60 μ	1.0%

2-3 시멘트의 수화강도에 미치는 MgO의 영향성

시멘트의 belite는 Na_2O 가 고용됨으로 인하여 고온변태로 되어 α 상이 안정화되고 MgO의 고용으로

α' 상이 안정화된다. 따라서 Na_2O 가 증가되면 α 상이 다량으로 남게 되고 MgO가 증가하면 $\alpha' \rightarrow \beta$ 전이에 의해 β 상이 남게 된다.

시멘트의 장기강도에 중대한 영향을 미치는 것은 belite의 α 상이 다량으로 남게 되느냐의 여부가 가장 중요한 문제이다. 그러나 단순히 belite의 α 상이 강도라는 것이 아니고 α 상으로 존재하는 Belite가 결정구조가 단순하고 결정도가 낮은 β 상과 조합됨으로써 전체의 고강도를 나타내는 것이다.

따라서 MgO와 같이 α' 상을 안정화시키는 것이 다량으로 존재하면 α 상은 잔류하지 않고 $\alpha' \rightarrow \beta$ 상으로 전이가 쉽게 이루어져 결정도가 높은 저강도 β 상으로 완전히 전이하여 장기강도 저하의 원인이 된다.

3. 시험방법

3-1 사용 주·부원료

본 시험에 사용된 주·부원료는 당 공장의 석회석, 철광석, 경석, 셸 등을 사용하였으며 MgO 시약은 日本 共榮화학의 시약 1급을 사용하였다.

사용 주·부원료의 화학성분은 <표-1>과 같다.

3-2 배합비

혼합원료의 배합은 LSF : 95, SM : 2.3, IM : 1.71로 일정하게 유지하여 배합한 후 MgO를 1~6% 수준으로 하였다. 배합비는 <표-2>와 같다.

3-3 각 MgO 수준별 크링카 제조

각 MgO 수준별로 증류수를 사용하여 약 $\phi 1.5\text{cm}$ 의 성구를 만든 후 성구는 110°C 전기로에서 약 2시간 동안 건조시키고 900°C 전기로에서 2시간 동안 하소시켰다. 하소된 성구를 800°C에서 1,450°C까지 13°C/min으로 일정하게 승온시키고 이를 1,450°C에서 10분간 유지한 후 800°C까지 12°C/min으로 일정하게 냉각시키고 이후는 방냉하여 크링카를 제조하였다.

4. 시멘트의 제조

2mm under size로 조쇄한 크링카에 화학석고 ($\text{SO}_3 = 41.43\%$)를 5% 첨가한 후 시제볼밀로 혼합분쇄하여 blaine $3,600 \pm 100\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 미분쇄하여 화학분석과 물리성능 시험을 행하였다.

5. 시험 결과 및 고찰

5-1 화학분석 결과

시멘트를 제조하여 화학분석한 결과는 <표-3>과 같다.

5-2 소성성 검토결과

MgO 함량이 2.7%까지는 MgO 함량이 증가함에 따라 free CaO 함량이 감소하는 경향이 나타났으며 그 이후는 MgO 함량이 증가함에 따라 free CaO 함량이 다소 증가하는 경향이 나타났으나 그 정도는 처음보다 낮아졌다.

<표-1>

사용 주·부원료 화학성분

구 분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	I/L	CaCO_3	MgCO_3
석 회 석	5.75	1.46	0.16	51.07	0.38	—	40.98	91.16	0.79
철 광 석	18.15	7.57	62.78	4.22	2.24	0.15	4.48		
경 석	52.10	18.25	6.61	1.94	3.07	0.29	18.86		
셸	63.37	15.89	6.10	3.12	1.47	0.48	5.32		

<표-2>

원료 배합 중량비

배 합 비 (%)				modulus			화 학 성 분 (%)			
석회석	경 석	철광석	셸	LSF	SM	IM	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
83.20	5.00	1.88	9.92	95.00	2.30	1.71	14.01	3.85	2.25	42.98

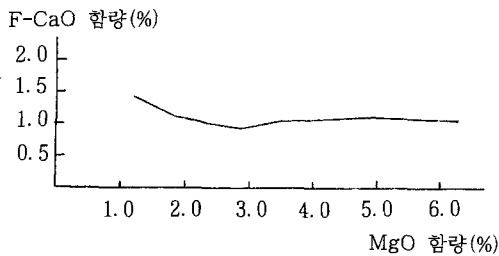
〈표-3〉 시멘트의 화학성분

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	LSF	SM	IM
1	21.04	5.89	3.36	63.37	1.24	2.22	93.13	2.27	1.75
2	21.00	5.88	3.36	63.19	1.69	2.24	93.03	2.27	1.75
3	20.96	5.73	3.39	63.06	2.26	2.26	93.21	2.30	1.69
4	20.68	5.68	3.29	62.80	2.71	2.21	94.09	2.31	1.73
5	20.72	5.71	3.35	62.78	3.50	2.21	93.80	2.29	1.70
6	20.14	5.58	3.13	61.39	4.97	2.29	94.43	2.31	1.78
7	20.08	5.49	3.17	61.36	6.21	2.22	94.75	2.32	1.73

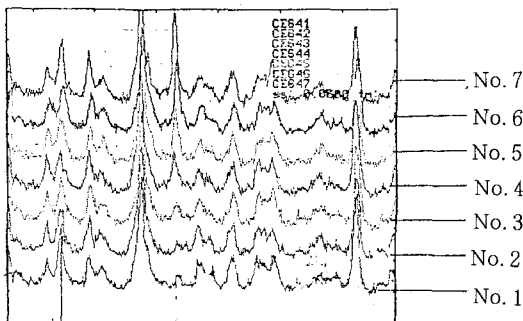
〈표-4〉 MgO 함량에 따른 F-CaO 함량 측정결과

No.	1	2	3	4	5	6	7
MgO 함량(%)	1.24	1.69	2.26	2.71	3.50	4.97	6.21
F-CaO (%)	1.40	1.25	1.07	0.89	1.13	1.25	1.19

X-ray 회절분석에 의한 결과도 free MgO (periclase) peak가 증가함에 따라 free CaO peak는 No. 4시료(MgO 함량 2.7%)까지는 작아지나 그 이후는 Periclase peak가 커짐에 따라 free CaO peak도 다소 커짐을 볼 수가 있다.



〈그림-1〉 MgO 함량에 따른 F-CaO 함량 Graph



Overline x : 2θ y : 1875. Linear
4-0829 * MgO Periclase syn ...
4-0777 D CaO Line syn

〈그림-2〉 XRD 분석 결과

DTA에 의한 열특성변화 검토 결과 No. 3시료 (MgO 함량 2.3%)까지는 탈탄산 온도가 790°C 부근으로 낮아지나 그 이후는 MgO 함량이 증가함에 따라 800°C 부근으로 상승함을 알 수 있다.

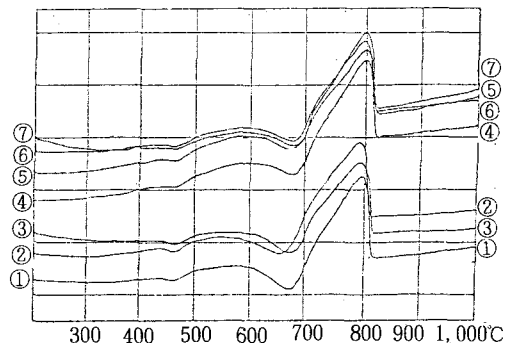
따라서 소성성에 미치는 MgO의 영향성은 MgO가 증가함에 따라 소성성이 향상되나 고용한계(2.5% 내외) 이상의 periclase의 증가는 MgO에 의한 easy burning 효과가 감소하는 것으로 사료된다.

5-3 물리시험 결과

MgO 함량에 따른 시멘트의 물리성능 시험결과는 〈표-5〉와 같다.

5-3-1 압축강도

압축강도는 MgO 함량이 2.3%에서 최대점에 도



〈그림-3〉 DAT 분석 결과

〈표-5〉 MgO 함량에 따른 물리시험 결과

No.	분말도		응결시간(분)		안정도 (%)	압축강도(kg/cm ²)				MgO (%)
	Blaine	잔사	초결	종결		1일	3일	7일	28일	
1	3,559	18.59	144	244	0.092	94	207	281	388	1.24
2	3,672	20.17	140	240	0.132	88	214	288	388	1.69
3	3,638	22.64	130	230	0.161	85	229	290	401	2.26
4	3,664	20.91	135	240	0.325	73	214	286	392	2.71
5	3,618	21.07	135	235	0.736	78	210	292	381	3.50
6	3,648	20.77	120	220	2.120	83	218	278	376	4.97
7	3,710	18.85	130	235	측정不	92	207	263	365	6.21

〈표-6〉 MgO 함량에 따른 색도비교

No.	1	2	3	4	5	6	7
MgO (%)	1.24	1.69	2.26	2.71	3.50	4.97	6.21
L	61.77	60.66	60.67	62.12	62.30	61.57	62.28
a	-2.08	-2.13	-2.15	-2.20	-2.19	-2.14	-2.14
b	8.13	6.15	6.19	7.69	7.89	7.74	8.07

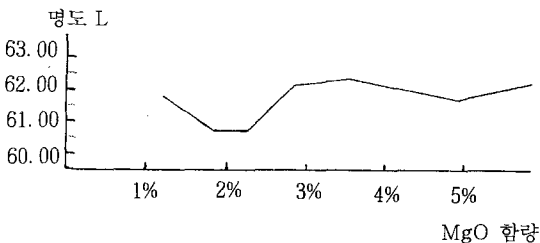
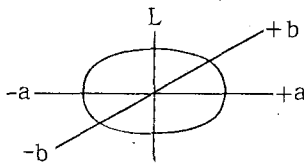
달하였으나 그 이후는 MgO 함량이 증가함에 따라 압축강도가 하락하는 경향이 나타났다.

이는 크링커광물과의 고용한계를 넘은 MgO가 Belite의 α'상을 안정화시키는 작용을 하여 이로인한 α'→β로 전이가 쉽게 이루어져 결정도가 높은 β상으로 전이하기 때문으로 생각된다.

5-3-2 색 도

색도 비교는 L, a, b공간에 의한 삼층성(三層性)의 색표시방법으로 나타내었다.

- L : 명도(밝음,
- a : + 적색, - 녹색
- b : + 황색, - 청색



〈그림-4〉 MgO 함량에 따른 명도(L) 비교

명도 L은 MgO 함량이 1.7~2.3%에서 가장 낮은 값(어두운)을 나타냈으며 그 이후는 MgO 함량의 증가에 따라 L값이 상승(밝은)하였다. 이는 ferrite상(C₄AF) 중 CaO의 MgO에 의한 치환에 의해 명도가 낮아지나 MgO 함량이 증가하면 Mg²⁺→Fe²⁺로의 치환에 의하여 FeO가 증가하며 따라서 결정성의 철이 감소하므로 명도는 높아지게 되는 것으로 생각된다.

또한 b값도 MgO의 함량이 증가할수록 명도가 높은 황색방향으로 나아감이 나타났다.

육안에 의한 색도 비교도 색도계에 의한 비교와 같은 결과를 나타내었다.

5-3-3 입도분포 측정결과

각 MgO 수준별로 크링카 3.5g을 취하여 vibrating mill에서 30초간 일정하게 분쇄하여 granulometer에 의해 입도분포를 측정하였다.

Particle size가 48μ 이상되는 큰 입자는 MgO 함량이 2.7%에서 가장 작으나 그 이후는 MgO 함량이 증가함에 따라 다소 높아졌다.

또한 시멘트의 강도에 가장 큰 영향을 미치는 particlase size가 6μ에서 48μ 사이에 있는 입도분포량(%)은 MgO 함량이 2.7% 부근에서 최대점에

〈표-7〉

입도분포 측정결과 (>48 μ %)

No.	1	2	3	4	5	6	7
MgO 함량 (%)	1.24	1.69	2.26	2.71	3.50	4.97	6.21
함 량 (%)	2.80	2.10	0.80	0.70	1.50	1.20	0.90

〈표-8〉

입도분포 측정결과 (6 μ ~48 μ %)

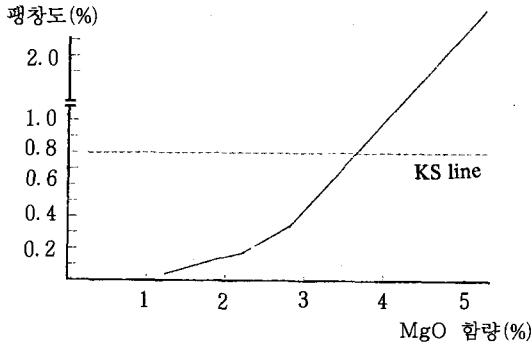
No.	1	2	3	4	5	6	7
MgO 함량 (%)	1.24	1.69	2.26	2.71	3.50	4.97	6.21
함 량 (%)	69.0	71.5	71.8	73.2	71.4	71.1	72.1

도달하고 그 이후는 MgO 함량이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향이 나타났다.

따라서 MgO 함량이 증가함에 따라 크링카의 분쇄성은 상승하나 과잉의 MgO가 존재할 경우에는 오히려 분쇄성이 하락되는 것으로 보인다.

5-3-4 안정도

Autoclave에 의한 팽창도 시험결과 MgO 함량이 증가할수록 팽창도가 상승되며 MgO 함량이 4% 이후는 급격히 팽창하였다. 결과는 〈그림-5〉와 같다.



〈그림-5〉 MgO 함량에 따른 Autoclave 팽창도

6. 결 론

시멘트의 품질특성에 미치는 MgO의 영향성을 검토하기 위해 MgO 수준이 1~6%인 시멘트를 제조하여 소성성 검토, 압축강도, 색도, 입도분포, autoclave 팽창 등을 시험한 결과는 다음과 같다.

- 1) MgO 함량에 따른 소성성 검토결과는 MgO 함량이 2.7%까지는 free CaO 함량이 감소하

였으나 그 이후는 다소 상승하는 경향이 나타났다.

- 2) 압축강도는 MgO 함량이 2.3% 부근에서 최대점에 도달하였으나 그 이후는 하락되는 경향이 나타났다.
- 3) 시멘트의 색은 MgO 함량이 1.7~2.3%일때 명도가 가장 낮았으며 그 이후는 명도가 높아지는 것으로 나타났다.
- 4) Autoclave에 의한 팽창도 시험결과 MgO 함량이 4% 이상에서 현저히 팽창하였다. 따라서 위의 시험결과에 의해 시멘트의 MgO 함량은 3% 이내로 억제하는 것이 가장 이상적이나 앞으로 양질의 석회석자원의 고갈등을 고려하여 과잉의 MgO가 미치는 악영향을 최소한으로 억제시킬 수 있는 소성방법이나 품질개선 방안이 적극적으로 검토되어야 할 것으로 사료된다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 시멘트 기술연보(제19권, pp. 42~48)
-ポルトランドセメント中の MgO가 色および 強さにおよぼす 影響について
-住友セメント株式會社 官澤 清, 富田欽三
- 2) 시멘트 기술연보(제22권, pp. 62~66)
-MgOに によるセメントの 長期強さ低下について
-小野田セメント 宗田義明, 水上國男, 白坂 優
- 3) 시멘트 기술연보(제23권, pp. 63~67)
-セメントの 水和強さにおよぼす Na₂O, K₂O, MgO の 影響
-小野田セメント 小野吉雄, 日高俊典, 白坂 優