

세멘트技術關係解説

시멘트概說 (5)

企劃調査部

1. MgO 가 Portland Cement 에 미치는 影響

現在 우리나라 뿐만 아니라 世界 各國에서는 거의 共通的으로 Cement 에 含有되어 있는 MgO 의 量을 制限하고 있다.

이와 같이 MgO 의 量을 制限하게된 由來는 일찍이 外國에서 Concrete 에 큰 龜裂이 생겼을때 그 原因을 調査한 結果 그 Cement 의 MgO 의 含有量이 많았다는 것을 發見하였다.

이것이 動機가 되어 當時 世界 여러 나라에서는 一般的으로 MgO 의 含有量을 3% 以內로 嚴格하게 規定한바가 있었다. 그러나 後 美國의 有名한 Cement 研究學者의 한사람인 베-쓰 (Bates) 氏 등의 基礎적인 研究^① 에 依하여 MgO 는 約 8~9% 程度까지 含有되어도 그다지 品質에 큰 影響을 주지 않는다는 것을 主張하기에 이르렀다.

그後 부터 各國의 Cement 中 MgO 의 含有量은 大體로 4~5% 程度로 緩和하기에 이른것이다.

그러나 Portland Cement 中에 包含되는 MgO 의 含有量이 多少 程度가 才 適當한가 하는 問題는 아직도 一定한 科學的인 結論을 얻지 못하고 있다.

그러나 MgO 가 Cement 製品에 어떠한 惡影響을 미친다는 것은 거의 틀림없는 事實이며 이와같은 影響을 防止하기 爲해서 일찍 부터 Cement 中의 遊離石灰의 量을 調節하는 問題, 其他의 化學

* ① P.H. Bates; Thechnologic Papers of the Bureau of Standards No. 102

組成問題 或은 Cement 의 粉末度를 높이는 問題 또는 Cement 에 少量의 藥劑(添加劑)를 집어넣는 問題等 여러가지 問題가 研究되어 왔다. 그러나 이와같은 研究들도 亦是 Cement 中에 包含되어 있는 MgO 의 量이 어떠한 限度以下の 境遇에는 어느 程度 效力을 볼수있으나 그 限度가 넘으면 이와같은 手段도 別效果를 거둘수가 없다는 것이 거의 共通된 結論이다.

그러한 까닭에 原石의 純度가 낮은 나라에서는 일찍부터 이 問題에 대한 여러가지 研究가 活潑히 進行되어 왔으며 따라서 研究의 方向은 自然 高마구네시아型 Cement 를 研究하는 方向으로 움직이고 있다.

예를 들면 MgO 의 量이 많은 Cement 에 시리카, 포소란 등을 添加하여 Cement 를 安定시키는 研究가 길-래(Gille)氏 등에 依하여 研究되었으며 그 以外에도 Budnikov, Slatanoff Rosa 等 諸氏의 研究結果가 있으나 여기에서는 Cement 와 MgO 의 相關性의 問題를 綜合적으로 생각해 보기로 한다.

그러면 우선 MgO 가 Cement 中에 어떠한 形態로 있는가?

美國의 專門家 Bates 氏의 研究에 依하면 MgO 는 普通遊離狀態로 存在하나 CaO 가 MgO 로 置換되었을때에 限해서 MgO 는 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 等과 相互結合物의 形態로 存在한다는 것이다.

또한 X線을 應用한 調査에 依하면 MgO 가 C₃S, 나 C₄A 와 固溶體를 만들고 그以上の 殘餘 MgO 는 그대로 遊離狀態로 存在한다는 것이다.

그러나 다른 說에 依하면 高마구네시아 Cement 의 境遇에는 MgO 가 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 等과 結合한 어떠한 化合物을 構成할 수 있으나 普通 Portland Cement 와 같이 比較的 石灰質이 많은 境遇에는 다른 鉍物과 結合하지 않을 것이라는 것이다. 卽 이 말은 平衡狀態에서의 MgO 는 他化合物과 結合하지 못한다는 것이다.

이와같은 결론은 Schwiete, Strassen 氏 등이 $MgO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ 의 5成分系를 研究한 結果로서도 說明할 수 있다.^②

普通 MgO 가 Cement 의 各成分中에 包含되는 量은 日本의 真田氏의 研究에 依하면^③

C_3S 에 1~1.5%, C_2A 에는 0.5~0.7%, C_4AF 或은 C_3A_2F 에는 約 1.5% 가 固溶한다고 한다. 그러나 Loche 氏는 MgO 가 Alite 속에 固溶되는 것은 $14,20^{\circ}C$ 에서 1.5%, $1,500^{\circ}C$ 에서 2.5% 라고 한다.

이 결론에 依하면 Kiln 속의 Clinker 燒成溫度는 $1450^{\circ} \sim 1500^{\circ}$ 程度이기 때문에 Alite 에 包含되는 MgO 의 量은 2% 内外가 된다고 보아야 할 것이다.

古來로 부터 Alite 의 主成分은 C_3S 라는것이 널리 알려져 있으며 그以外에 少量의 固溶體가 包含되어 있다고 한다. 近年에 이르러 X-Ray 實驗結果에 依하면 Alite 는 約 4%~7% 의 C_2A 를 가지고 있으며 또한 어느程度의 MgO 를 包含한다고 하는 意見이 支配的이다. Jeffrey 氏는 Alite 의 化學式이 $C_{54}S_{16}A_M$ 라고 主張하고 있다. 또한 Alite 가 어느程度(約 1.5% 内外)의 MgO 를 溶解시킬수 있다는 것은 다른 사람들도 實驗을 通하여 그 確實性を 主張하고 있다. 이와같은 結論으로 MgO 의 量을 計算한다면 Alite 가 全体 Cement 中에서 占하는 量이 約 50~60% 가 된다고 假定하고 Alite 中에 包含될 수 있는 MgO 의 量은 적어도 平均 0.75%~0.9% 가 된다고 볼수 있다. 이것은 또한 그 Cement 속에 Alite 가 量的으로 차지하는 比率이 높으면 높을수록 Cement 原料中에 包含된 MgO 가 많이 Alite 에 固溶體로서 吸收될수가 있다는 것이며 따라서 遊離狀

* ② H. E. Schwiete und H. Zur Strassen
Zement. Nr 49. 843 (1936)

③ セメント技術年報 XIV 33~35 (1959)

態의 MgO의 量이 減少된다는 것을 뜻한다.

다음으로 MgO는 Celite에 對하여도 큰 變化를 가져올만한 影響力을 가지고 있다. Celite가 Cement에서 占하는 比率은 約10~12% 程度이며 約 1350°C를 前後하여 液相으로 生成되기 始作하는 化合物이다.

近來에 알려진 結論은 MgO가 Celite의 主成分인 C₄AF와 化合한다는 것이며 MgO가 C₄AF와 結合되는 量은 約1%以下이며 C₄AF와 MgO와는 MgO 6.5%, C₄AF 93.5%에 共融點이 있으며 그 溫度는 約 1347°C 内外라고 말하고 있으며 이는 上記 함과 Celite가 1350°에 液相이 되는 그 溫度附近에서 이루어진다고 볼수있을 것이다.

또한 MgO가 Celite와 融合하게 되면 Celite部分의 色相이 變化한다는 것도 알려져 있다.

日本秩父 Cement Co의 森, 井上 兩氏의 MgO와 Cement 硬化體의 色에 對한 研究結果에 依하면^① Clinker에 있어서의 色의 變化는 MgO의 量의關係로

色相이 變化하며 MgO가 1%以下일 境遇 色의 明暗 彩度가 增加한다고 報告하고 있다. 또한 다른 說에 依하면 MgO를 包含하지 않은 Cement Clinker는 黃褐色이나 여기에 MgO가 添加되면 黑色으로 變한다고 말하고 있다. 이와같은 여러가지 說을 綜合하여 보면 MgO는 分明히 Cement의 色相을 變化시키는 役割을 하고있으며 그 效果를 가져올수 있는 MgO의 量은 어떠한 最適値에 存在한다는 것이다. 그 最適量은 說에 依하여 一定치는 않으나 遊離 MgO로서 約1%~2%의 範圍에 있다는 것이 通說이다. 勿論 Cement의 色相에 影響을 미치는 化合物은 MgO뿐이 아니고 Fe₂O₃, Mn₂O₃, Al₂O₃ 등의 影響도 크다는 것은 疑心할바 없음을 이에 附言한다.

一般的으로 Celite 속에 溶解되는 MgO의 量은 約4% 内外라고

※ ① Cement 技術年報 昭和37年 XVI, P 88

보는 것이 大體的인 綜合結論이며 따라서 Cement 속의 Celite의 量이 約 10 ~ 12 % 程度라고 생각하면 Cement의 最高'約 0.4%에 該當되는 量의 MgO가 Celite 속에 있다고 推測이 된다.

Portland Cement의 그以外的 成分을 合하여 全體的으로 上述한바 Alite에 包含된 MgO의 量을 合하면 約 1.0%以上 이라는 量이 算出된다. 이것은 即 Cement의 基本原料中에 存在하는 MgO가 Cement 製造의 過程을 거쳐서 製品化되는 境遇에도 相當한 量이 이미 Clinker 構成 鈹物中에 融合되고 遊離 MgO의 量은 相當히 적어 질 것이라는 것도 容易하게 짐작이 된다.

勿論 遊離 MgO의 量은 Clinker의 Annealing (燒成後의 冷却過程)의 狀態에 依해서도 相當한 差異를 招來할수 있으며 또한 同時에 後述하는 Periclase Crystal의 發達關係와도 깊은 關係를 나타내게 된다.

이와같이 Clinker 鈹物中에 包含되는 MgO는 Clinker 燒成時 Clinker의 生成溫度를 低下시키므로써 熱經濟의 効率的인 成果를 거두는데 큰 도움이 된다. 많은 實驗結果에서 立証된 바에 依하면 이와같은 境遇에도 MgO는 一定한 最適量이 存在한다는 것이다. 이 最適量의 程度는 그結論이 區區하나 大體的으로 3%를 前後하는 量인 것으로 말하고 있다.

MgO는 또한 媒融劑로서도 作用한다. 即 Cement의 原料가운데 包含되는 MgO는 Cement Clinker의 燒成時 그 生成溫度를 低下시키는 役割을 担当한다.

Hansen, Bogue, Bates, Blank等 諸氏도 實驗을 通해서 MgO 含有 크링카-가 燒成이 比較的으로 容易하다는 것을 거의 共通的으로 立証하고 있으나 그 結論이 꼭 一定하지는 않다.

Hansen, Bogue氏 등은 이 問題에 關하여 MgO가 Free CaO와 置換되는 量이 많으면 많을수록 Clinker의 燒成이 容易하여진다고 말하고 있으나 Bates, Blank氏 등은 MgO가 一定한

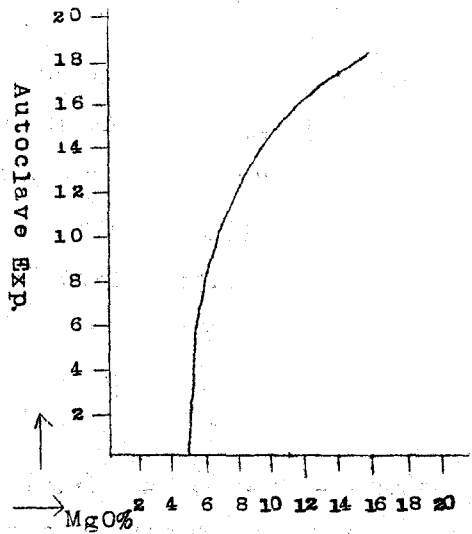
量 以上되면 오히려 Clinker의 燒成이 困難해진다고 말하고 있다. 그러나 이問題에 對한 여러가지 意見을 綜合檢討하여 보면 Clinker 燒成用燃料의 節約은 MgO의 量이 約2~3% 内外일때가 가장 좋다는 것이 一般的인 見解이다.

그러나 Cement에 있어서 MgO와 聯關해서 생각하여야 할 가장 重要的 問題는 MgO가 Cement의 化學的, 物理的 性質에 미치는 影響이라고 볼수있다.

于先 Cement의 強度와 MgO의 問題는 Free Lime 即 CaO와 相関性을 가진다. MgO의 量이 增加하면 CaO는 적어지고 따라서 C₃S가 減少되고 C₂S가 增加하게 된다. 따라서 MgO가 많은 Cement는 MgO가 적은 것보다 強度가 적다는 結果가 된다. 그리고 이傾向은 Clinker의 燒成溫度가 1400°C 前後일때가 가장 顯著하다는 것이다. (日本 Cement 技術年報 37年版 P 57參照)

그러나 이와같은 現象은 MgO의 量이 많을때에 限해서 큰 問題가 되지않 前述한 바와같이 MgO의 量이 적을때는 C₃S의 生成을 容易하게 하는것 같이 오히려 좋은 結果를 가져온다고 보아야 할 것이다.

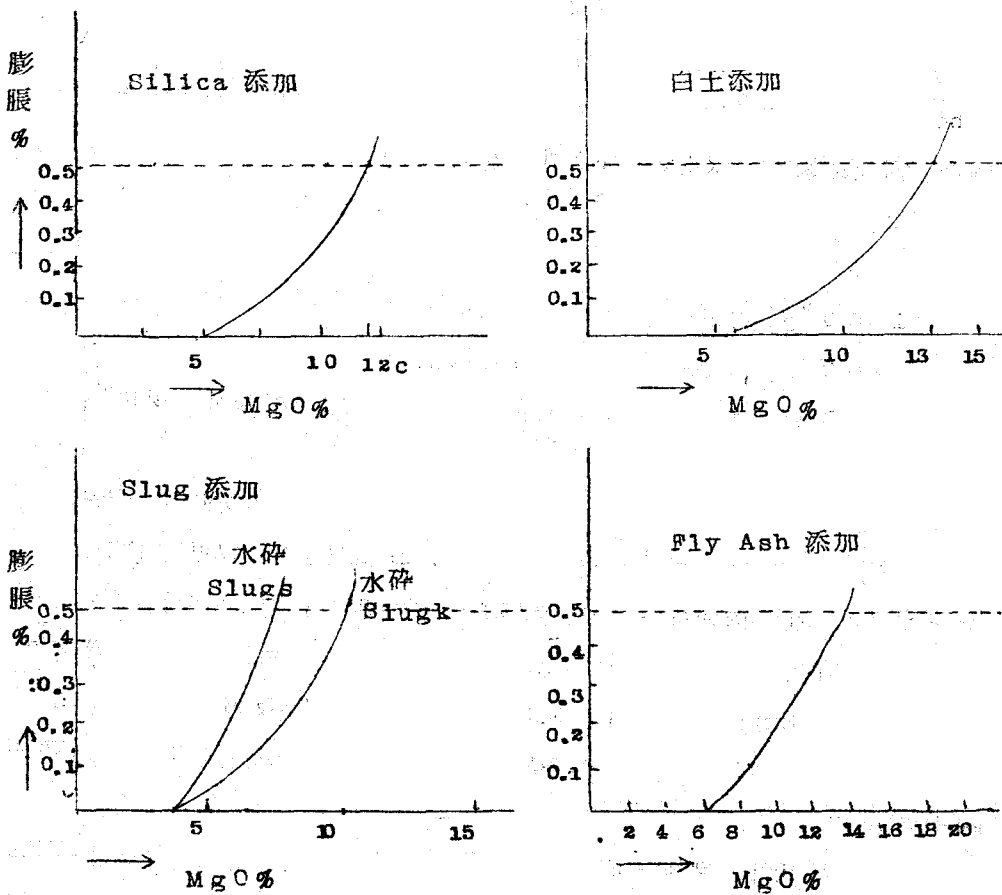
이와같은境遇 Cement에 있어서의 MgO의 量의 最高限度는 約5%以內가 가장 有效하다고 볼수있다. 그理由는 MgO가 5%以內인 境遇는 Cement의 強度에 對해서 別로 顯著한 影響을 미치지 않는다는 것이다. 現在까지 Cement 中에 包含되는 MgO의 量은 別다른 一定한 範圍를 내기는 困難하나 才一圖에서 나타나는



MgO의 量과 Autoclave Expansion (單味試製 Cement를 使用)

現象으로 豫想하면 約 5% 以內인 境遇, 물달이나 Cement 의 膨脹은 別로 念慮할바가 못된다고 보아도 좋을 것이다. 試驗結果에 依하면 一般적으로 Cement 에 包含되는 MgO 의 量은 5% 以內인 境遇에 있어서는 強度나 Autoclave Expansion 에 別다른 惡影響을 주지 않는다는 것이다.

그러나 Cement 中에는 通常 Silica, 白土, Slug, Fly ash etc 等이 흔히 人工的으로 또는 製造工程에서 包含되게 되는데 이들 添加物과 Cement 의 Autoclave 膨脹에 미치는 影響을 文献에 依하여 (日本技術年報 37年版 P-55) 調査하여 보면 다음과 같은 關係를 알수있다.



才 2 圖

才 2 圖에 나타난 各種添加物과 MgO 와 Cement 의 Autoclave 膨脹과의 關係를 보면 結果적으로 Cement 의 MgO 는 Autoclave 膨脹을 0.5% 以下로 하기 爲해서 Silica 는 12% 以下로 白土 는 13% 以下로 Slug 는 7~9% 以下로 하고 Fly Ash 의 境遇는 13% 以下로 하여야 한다는 結論이 된다.

(註 이境遇 添加物에 既히 包含된 MgO 는 考慮하지않았음)

그러나 이것은 어디까지나 特定한 Cement 에 對한 實驗值이고 우리의 境遇 各種 Cement 의 品質, 添加劑의 種類, 粉末度 等에 依하여 이 Curve 는 當然히 달라지는 結果가 될것이다.

이 結果는 또한 Cement 中에 包含되는 마구네시아로 因한 Cement 의 安定度는 여러가지 添加劑에 依하여 그 Cement 製品의 膨脹을 最小限度로 抑制할수 있다는 結論도 된다. 그리고

Cambell 氏에 依한 MgO 와 燒成溫度와 水和作用의 三角關係에 關한 研究結果에 依하면 下記와 같은 結論을 얻었다고 한다.

MgO 의 燒成溫度	水和完了期間
1100 °C 以下	3個月以內
1200 °C 附近	3個年
1200 °C 以上	6年以上

이는 即 MgO 의 水和는 그 燒成溫度에 依하여 相當히 變化가 甚하다는 것을 意味한다.

MgO 는 또한 粒子의 크기에 依하여도 Cement 의 安定에 큰 影響을 준다. 一般적으로 Periclase 는 그 粒子가 크면 클수록 少量의 添加에 依해서도 큰 膨脹을 가져온다는 것이다. 예를 들면 平均直徑이 10u 의 MgO 는 2.5% 를 添加했을때 비로서 Autoclave Expansion 이 0.5 以上이 되는데 反하여 30u 의 MgO 는 1% 의 添加로서 0.5%의 Autoclave Exp. 을 가져왔다는 것이다.

그런데 Word 氏의 말에 依하면 Cement 中에 存在하는 Periclase 의 粒徑은 그 Cement Clinker 를 急冷할때와 徐冷할때에

依해서 달라진다는 것이다.

即 急冷時는 徐冷時보다도 Periclase 의 Diameter 가 相當히 적다는 것이다. 같은 種類의 Clinker 를 二分하여 한쪽은 急冷하고 한쪽은 徐冷한다음 各各 強酸으로 処理하고 處理된後의 殘渣 (Residue) 를 分析하면 쉽게 그 結果를 알수있다.

以上으로서 結論지을수 있는點은 于先 MgO 는 C_3S , C_4AF 와 더불어 Cement 의 色에 影響을 주며 MgO 가 Clinker 鉍物中에 包含되는 量은 約1% 内外라는 것이다. Cement 의 安全性이라는 見地에서 보면 MgO 의 量은 約5% 以内인 境遇가 才一 適當한 量이며 Clinker 製造時는 充分히 燒成할 것과 Clinker 를 食할때는 되도록이면 急冷하는 것이 좋다. 이와같은 見地에서 보면 現下 우리나라의 Cement 規格에 있어서 MgO 의 量이 5% 以内로 되어있는 것도 極히 妥當한 數値이라고 思料된다.

또한 우리는 MgO 가 어떤 龜裂이나 膨脹의 原因이된다고 해서 使用上에 困難을 느낄 必要는 없다고 본다. 비록 Cement 原料中에 MgO 가 多量包含되어 있다고 해도 各種 添加劑를 使用함으로써 어느 程度 그 量을 調整할수가 있다고 생각되기 때문이다.