

## 포틀랜드 시멘트 수화반응에 있어 Zinc Chloride의 영향에 관한 연구

정현구 · 이경희 · 조재우 · 이재원

성호기술연구소, 명지대학교 세라믹공학과,  
한국건설자재시험연구소, U.C Davis 화학 재료공학과  
(2000년 5월 15일 접수)

### A Study on the Influence of Zinc Chloride In Portland Cement Hydration Reaction

Hyun-Ku Jung, Kyung-Hee Lee, Jae-Woo Jo, Jae-Won Lee

Seongho Technical Institute, Department of Ceramics Myongji University, Young-in, 449-728, Korea  
Korea Institute of Construction Materials, Department Chemical and Material Engineering U.C Davis  
(Received May 15, 2000)

#### 초 록

Zinc Chloride 첨가가 시멘트 수화반응에 어떠한 영향을 주는가에 대한 연구를 위하여 Zinc Chloride ( $ZnCl_2$ )를 시멘트의 0.1~0.3 wt% 첨가시켜 그 영향을 연구하였다. Zinc Chloride를 0.1~0.3 wt% 범위에서 첨가시키면서 수화 반응열, 경화체의 비표면적 관찰을 하였으며 시멘트가 수화반응할 때의 pH조건에 따라 생성되는 생성물을 관찰하기 위해  $Ca(OH)_2$  포화수용액을 만든 후 Ca/Zn의 몰비에 따라  $ZnCl_2$  수용액을 혼합하여 그때의 pH측정과 침전물에 대한 연구를 하였다. 그 결과  $ZnCl_2$ 의 첨가는 시멘트 수화를 정량적으로 지연가능하며 그 이유는 첨가된  $ZnCl_2$  성분이 용액의 pH 변화에 따라 ZnO를 형성하게 되고 이것이 미수화물 표면에 흡착되면서 일어나는 현상임을 알 수 있다.

#### ABSTRACT

The influence of  $ZnCl_2$  in portland cement hydration was studied. The hydration reaction was progressed with  $ZnCl_2$  solution to observe the adiabatic hydration exothermic and hydration products. To compare with cement hydration,  $Ca(OH)_2$  solution reacted with  $ZnCl_2$  was carried out. The addition of  $ZnCl_2$  solution to the portland cement was retarded hydration quantitatively. Because ZnO which was produced in certain pH adsorbed with unhydrated cement made retarded the hydration reaction.

**Key Words :** Cement, Zinc Salt, Zinc Chloride, Hydration reaction

#### 1. 서 론

시멘트의 수화반응 지연제는 그것을 적당량 사용하여 응결, 경화 시간을 수시간에서 수일간 지연시키며, 더욱이 그 이후의 강도 발현에는 전혀 지장을 주지 않는 물질을 말한다. 지연제는 크게 나누어 유기질<sup>1,3)</sup> 및 무기질로<sup>4,6)</sup> 크게 분류 가능하며 지연기구는 침전설, 착염생성설, 흡착설, 핵생성 억제설 등이 있으나 그 모두를 하나로 설명하기는 어렵다. 현재 무기질 지연제로는 규불화물, 인산염, 붕산염 등이 잘 알려져 있으나 본 연구에서는  $ZnCl_2$ 를 사용하여 수화지연의 기구를 밝히기 위한 연구 검토를 행하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 출발원료

본 연구에서 사용한 시멘트는 국내의 D사에서 생산한 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 비중은 3.15, 비표면적은  $2967 \text{ cm}^2/\text{g}$ 을 나타내고 있다. 이에 대한 화학 조성은 Table 1에 나타내었다. 지연제로서는 일본외 Junsei사의 제품인 Zinc Chloride 특급시약을 사용하였다.

##### 2.2. 실험방법

Zinc Chloride 지연제의 첨가는 시멘트 혼합에 사용할 물에 녹여 수용액 상태로 사용하였으며, 시멘트에 대해 Zn이

Table 1. Chemical Composition of the OPC

	Chemical Composition(wt%)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	F-CaO	I/L
OPC	20.91	5.57	2.93	62.28	3.26	2.1	0.889	0.08	0.77	1.61

온의 질량비로 0.1, 0.2, 0.3 wt%로 첨가하여 실험하였다. 이 때 혼합은 paste 혼합, mortar 혼합 모두 행하였으며, paste 혼합으로서는 물/시멘트 비를 0.6으로 하였으며, mortar 혼합은 시멘트, 모래, 물의 비율을 1:2.45:0.485로 하여 KS L 5109(수경성 시멘트의 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 의하여 혼합하고, 수화 발열 속도 측정, 경화체의 비표면적 및 강도를 측정하였다. 수화 반응 속도의 측정은 실험실에서 자체 제작한 단열식 수화열 측정기로 측정하였으며, flow 값의 측정은 KS L 5111(시멘트 시험용 테이블)에 의하여 측정하였고, 응결시간의 측정은 KS L 5108(비카트 침에 의한 시멘트 응결시간 측정방법)에 의하여 측정하였다. 압축강도 측정은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 의해 공시체를 제작하여 24시간동안 습윤 양생시킨 후 탈형하여 일정 수화기간(3일, 7일, 28일)동안 수증양생시킨 후에 시험에 사용하였다. 한편 Zinc Chloride 첨가에 의한 지연 mechanism을 밝히기 위해 시멘트의 주요성분중의 하나인 Ca이온과 Zn이온을 Ca/Zn 몰비 0.1~5까지 변화시켜 그때의 용액의 pH 및 생성물에 대해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Zinc Chloride 첨가에 따른 시멘트의 수화반응

수화발열과 수화반응 속도가 반드시 비례관계이지는 않지만 수화발열속도에 따라서 수화과정이 파악되므로 수화발열 속도 변화에 따른 수화반응 속도변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 Zinc Chloride의 첨가량이 증가함에 따라 수화반응 속도도 함께 지연되고 있음을 알 수 있었다. 더욱이, Zinc Chloride의 첨가량이 0.05~0.3 wt%까지 첨가되었을 경우 수화반응속도의 지연은 첨가량의 증가에 따라 거의 비례적으로 지연되고 있음을 알 수 있었지만, 첨가량이 시멘트에 대해 0.6 wt% 이상인 경우에는 Zinc Chloride 첨가량과 지연시간과의 비례관계는 보이지 않았다.

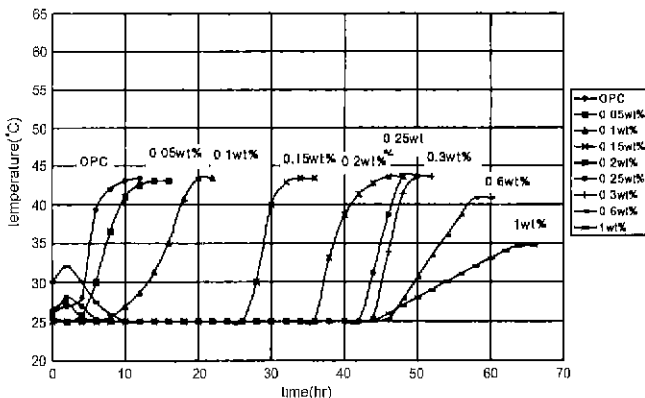


Fig. 1. Adiabatic heat liberation.

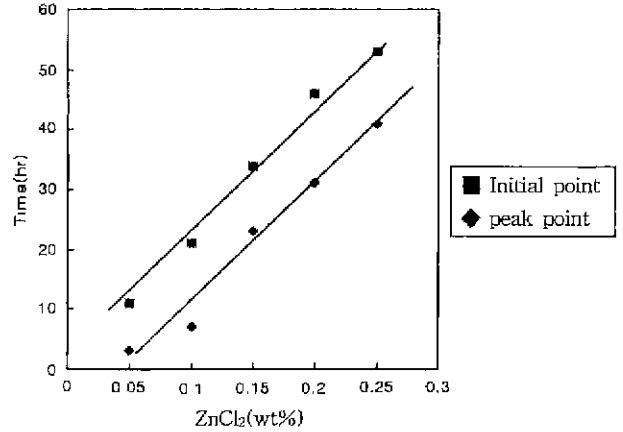


Fig. 2. Initial and peak point of heat liberation.

Zinc Chloride의 첨가량이 0.05~0.3 wt%까지 첨가되었을 경우 수화반응속도의 지연과 첨가량과의 비례관계를 확인하기 위해 수화반응이 시작하는 시간(발열 시작 시간) 및 수화반응이 최고점에 도달했을 때의 시간(발열곡선의 최고점 시간)과 첨가량과의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 수화반응의 시작시간과 지연제의 첨가량 사이에는 등 비례적인 관계에 있음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 지연제의 첨가량 조절에 의해 수화반응 속도의 조절이 가능함을 알 수 있었다. 즉, Zinc Chloride를 0.05~0.3 wt%까지 첨가했을 경우, 보통 포틀랜드 시멘트보다 2시간~40시간 정도의 수화반응 속도 조절이 가능하다.

3.2. Ca이온과 Zn이온과의 반응

Zinc Chloride 첨가에 의한 지연반응 기구를 알아보기 위해 시멘트의 주요성분중의 하나인 Ca이온과 Zn이온을 Ca/Zn 몰비 0.1~5까지 변화시켜 그때의 용액의 pH 및 생성물에 대해 분석하였다. Ca/Zn 몰비는 Ca(OH)<sub>2</sub> 포화수용액과 Zinc Chloride 수용액을 혼합하여 조절하였고, 용액의 pH 변화와 그때 생성된 화합물을 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과,

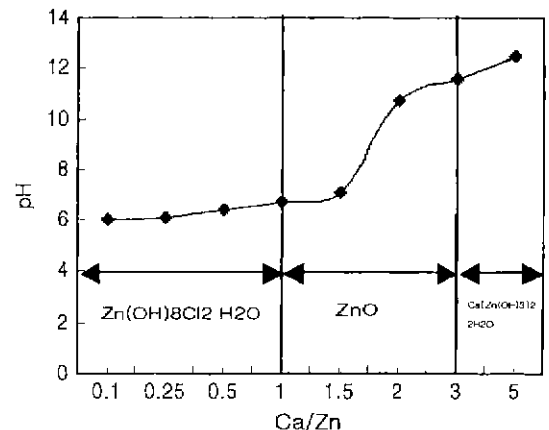


Fig. 3. Solution pH and Ca/Zn molar ratio.

Ca/Zn 몰비가 0.1에서 1.5까지의 pH는 6정도에서 거의 일정한 값을 유지하다가 Ca/Zn 몰비가 1.6 이상이 되면 급격하게 증가되어 pH는 11 이상이 되고, Ca/Zn 몰비 3 이상에서 pH는 12이상이 된다. 일반적으로 시멘트의 수화반응은 시멘트와 물과의 접촉에 의해 시멘트중의 C<sub>2</sub>S 및 C<sub>3</sub>S로부터 Ca<sup>2+</sup>이 용출되어 과포화용액이 되었을 때 시멘트의 수화 생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 C-S-H 수화물이 생성된다. 따라서 수화반응 중에 있는 시멘트 페이스트 및 시멘트 경화체의 세공용액의 pH는 12 이상의 값을 유지한다.

Ca/Zn 몰 비에 따른 침전 생성물을 알아보기 위해 각각의 몰 비에서 생성된 침전물의 XRD분석을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그 결과, pH가 6 전후까지 비교적 낮은 경우에는 Zinc Chloride의 가수분해에 의한 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O가 주 생성물로서 생성되었고, pH가 11이 되면 난용성인 ZnO가 생성되었다. 또, pH가 12 이상으로 높아지면 Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O가 생성되었다. 이 결과로부터 Zinc Chloride의 지연 기구를 고려해 보면, 시멘트에 Zinc Chloride가 첨가되면 먼저 Zinc Chloride의 가수분해가 일어나 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O가 생성되고, 시멘트로부터의 Ca<sup>2+</sup>의 용출이 계속되어 일정 pH영역(약 pH 7~11)이 되면 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O은 용해되어 pH 7~11에서 보다 안정된 ZnO로서 석출된다. 이 ZnO는 난용성으로서 석출과 동시에 시멘트 입자 주위를 피복 하여 시멘트와 물과의 접촉을 방해하여 수화반응을 지연시킨다. 그러나 난용성인 ZnO는 양쪽성 물질로서 강산 및 강알칼리에서 용해도는 증가하는 성질을 갖고 있다. 따라서 일시적으로 시멘트의 수화반응을 지연시키지만 시멘트 입자로부터 Ca<sup>2+</sup>이 계속 용출되어 pH=11 이상이 되면 ZnO는 다시 재 용해되고 강알칼리 영역에서 안정된 Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O으로서 석출됨과 동시에 시멘트의 수화반응은 다시 일어난다고 생각된다.

3.2. Mortar의 Flow 및 응결시간, 압축강도

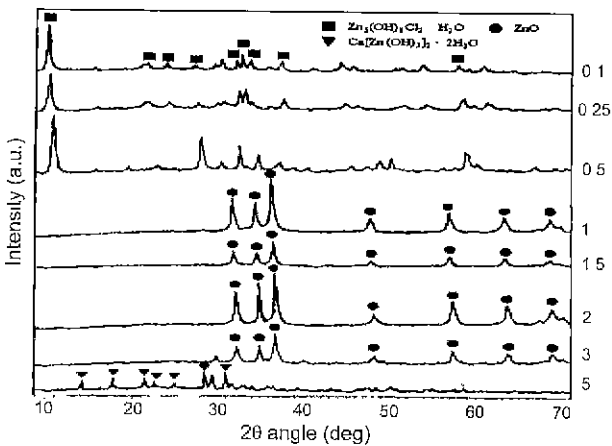


Fig. 4. XRD patterns of the precipitate.

Zinc Chloride의 첨가량에 따른 시멘트 모르타르의 Flow value의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 plain mortar의 경우 약 145 mm인데 반하여 Zinc Chloride의 첨가에 따라서 133 mm~125 mm까지 감소하였다. Zinc Chloride를 0.1 wt% 첨가한 경우 무첨가인 경우 보다 10 mm정도 Flow값이 떨어졌으며, Zinc Chloride 첨가에 의한 Flow값의 저하는 Zinc Chloride가 시멘트와 접촉하기 시작하면서 가수분해가 일어나 새로운 생성물인 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O라는 물질이 생겨나기는 것도 하나의 원인으로 추정된다.

Zinc Chloride의 첨가량에 따른 mortar 응결시간의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. plain mortar의 경우에는 초결이 3시간인데 비하여 Zinc Chloride를 0.1 wt%, 0.2 wt% 첨가했을 때에는 12 h, 18 h로 첨가량에 따라 거의 비례적으로 응결시간이 지연되었다.

Zinc Chloride 첨가에 따른 mortar 압축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기에 있어서의 압축강도 발현성은 Zinc Chloride의 첨가에 의해 낮게 나타나고 첨가량이 증가할수록 낮아지는 것을 알수 있었다. 무첨가한 OPC의 경우 3일 재령에 있어서 약 150 kg/cm<sup>2</sup>인데 비하여 0.3 wt% 첨가된 경화체는 약 80 kg/cm<sup>2</sup>으로 약 55%의 강도 저하를 나타냈지만, 28일 재령에 있어서의 압축강도는 무첨가한 OPC가 250 kg/cm<sup>2</sup>인데 비하여 0.3 wt% 첨가된 경화체는 약 200 kg/cm<sup>2</sup>으로 plain의 80%까지 회복하고 있음을 알

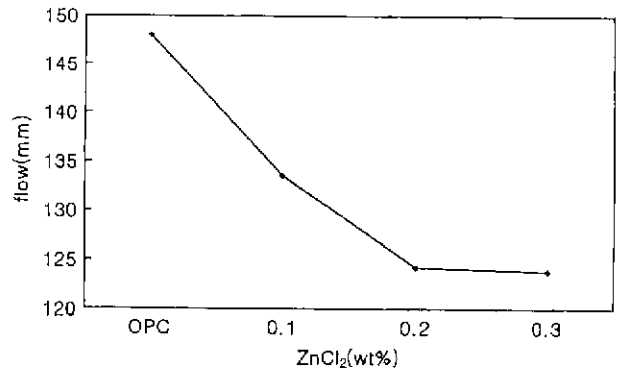


Fig. 5. ZnCl<sub>2</sub> contents and past flow.

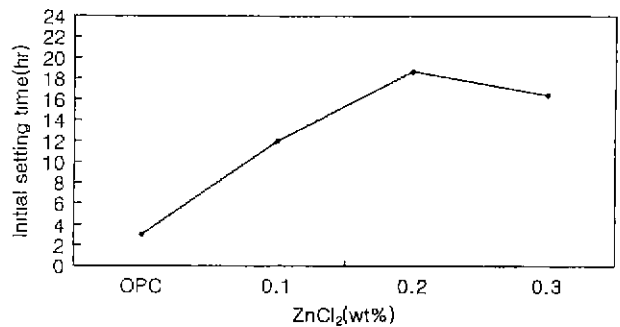


Fig. 6. The setting time of the mortar and Zinc Chloride contents.

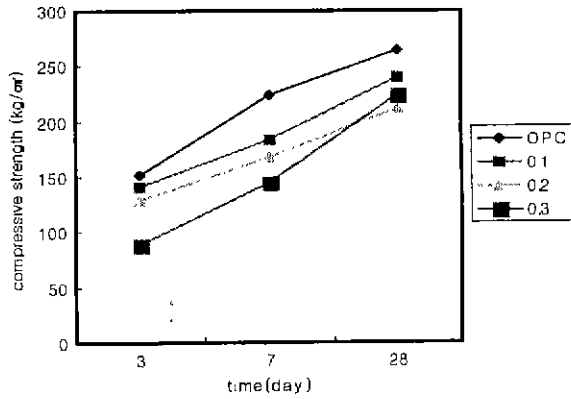


Fig. 7. Compressive strength of mortar.

수 있었다. 이는 Zinc Chloride 첨가에 의해 초기에는 수화 반응의 지연이 일어나 압축강도는 크게 저하되지만 일정시간 이후부터 수화반응은 정상적으로 회복되어 진행되기 때문에 장기간에 있어서의 압축강도 발현은 무첨가 OPC와 거의 비슷한 수준까지 회복된다고 생각되어 진다.

3.3. BET를 통한 비표면적 관찰

무첨가 OPC와 Zinc Chloride를 첨가한 paste 경화체의 1일 양생후의 비표면적 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 전반적으로 cement 경화체의 비표면적은 수화의 경과에 따라 비교적 비표면적이 큰 C-S-H의 수화생성물의 생성에 의해 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 본 연구에서 Zinc Chloride를 첨가하였을 경우 수화반응의 지연에 의해 C-S-H수화생성물의 생성이 지연되고 따라서 무첨가 OPC에 비해 비표면적이 낮게 나타난다. Zinc Chloride를 0.2 wt% 첨가한 경우의 비표면적은 4 m<sup>2</sup>/g으로 무첨가 OPC 경화체의 234 m<sup>2</sup>/g보다 매우 낮은 값을 나타내는 것을 알수 있었다.

또한, Fig. 9에는 paste에 Zinc Chloride 0.1 wt% 첨가한 후 시간변화에 따른 비표면적 변화를 나타내었다. 초기 30분과 7시간까지는 무첨가인 OPC보다 비표면적이 현저하게 낮게 나타나는 것을 알수 있었다. 그러나 7시간 이후부

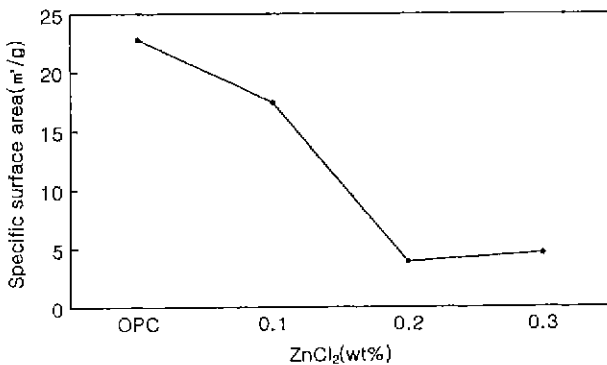


Fig. 8. Specific surface area of cement paste and ZnCl<sub>2</sub> Contents.

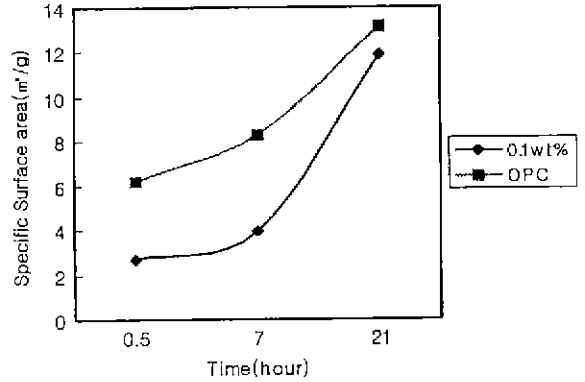


Fig. 9. Change of specific surface area of cement paste and ZnCl<sub>2</sub> contents.

터의 비표면적은 빠르게 증가되어 반응 21시간에서는 무첨가 OPC에 거의 비슷한 값까지 증가되었다. 이는 초기에 있어서 Zinc Chloride 첨가에 의한 수화반응이 지연되다가 7시간 이후부터 서서히 수화반응이 회복되어 정상적으로 진행되기 때문이라고 생각되고, 이결과는 Fig. 1의 수화발열속도변화화도 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

Zinc Chloride의 첨가가 시멘트 수화반응에 어떠한 영향을 주는 가에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Zinc Chloride 첨가에 의해 보통 포틀랜드 시멘트의 수화 지연현상이 나타났으며, 지연시간과 첨가량의 관계에는 비례적이고 직선관계를 나타냈다.
2. Zinc Chloride 첨가시 수화반응 억제에 의한 초기 경화체의 비표면적이 일반 포틀랜드 시멘트의 비표면적 보다 작았으며, 압축강도 발현성 역시 낮았으나, 장기양생에 있어서는 다시 수화반응의 정상적인 진행에 의해 비표면적 및 압축강도가 일반 포틀랜드 시멘트에 상당하는 값까지 회복되었다.
3. Zinc Chloride 첨가에 따른 수화지연은 ZnCl<sub>2</sub> 수용액이 pH의 변화에 따라 ZnO라는 난용성 산화물로 석출되면서 시멘트 입자를 피복하여 수화 반응을 억제시키고, 일정 시간이 지나면서 강 알칼리 분위기가 되면 난용성 ZnO는 다시 용해되면서 시멘트의 수화반응이 진행되고, 최종적으로 강알칼리 분위기에서 안정한 Ca[Zn(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O로 석출된다고 생각된다.

REFERENCES

1. 伊勝直純, 田中添一, “超遲延劑의 應用,” *セメント・コンクリト化學とその 應用*, pp. 79~85, *セメント 協會*, 1987.
2. 伊勝直純, 竹内徹, “遲延および 超遲延의 메カニズム,” *세*

- ント・コンクリト化學と その 應用., pp. 86~92, セメント協會, (1987).
3. J. F. Young, "A Review of the Mechanism of Set-retarding in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures," *Cement Concrete Research.*, **21**(4), p. 415 (1972).
  4. H. Uchikawa and S.Uchida, "Influence of Boric Acid on Hydration of Ultra Rapid Hardening cement," 小野田研究報告., 第29卷 第2册 第98號, pp. 43~51 (1977).
  5. V. W. Lieber und W. Richarts, "Einfluß von Tri thanolamin., Zucker und bors ure auf das Eisstarrenäund Erh rten von zementen," *ZEMENT-KALK-GIPS HEFT.*, Nr. 9, pp. 403~409 (1972).
  6. W. Lieber. "Wirkung anorganischer Zusärtz auf das Erstarren und Erhärten Von portland zement," *ZEMENT-KALK-GIPS HEFT.*, Nr. 2, pp. 75~79 (1973).