

Cement의 수화반응 및 물리특성에 미치는 ZnO의 영향

김흥기 · 추용식* · 이경희 · 송명신

명지대학교 무기재료공학과
*한라시멘트(주) 기술연구소
(1997년 1월 9일 접수)

The Effect of ZnO on the Hydration Reaction and Physical Properties of Cement

Hong-Ki Kim, Yong-Sik Chu*, Kyung-Hee Lee and Myung-Shin Song

Dept of Inorg., Mater. Eng., Myungji Univ.

*Research Center, Halla Cement Mfg Co.

(Received January 9, 1997)

요 약

ZnO의 첨가량에 따른 수화특성으로는 ZnO의 첨가량이 증가할수록 수화열은 낮아지는 경향이 있었다. ZnO를 단 순혼합한 경우 0.6wt.%이상 첨가시에는 응결이 일어나지 않아 28일에서도 강도값을 갖지 못했다. 물리적 특성으로는 ZnO의 첨가에 따라 Blaine값은 낮아졌고, 45 μm 90 μm잔사는 상승하였다. 즉 ZnO의 첨가에 따라 분쇄성이 불량해졌다. ZnO의 첨가에 따라 색상에는 큰 차이가 없으나 과량 첨가함에 따라 명도는 백색쪽으로, 색상은 적황색으로 되었다.

ABSTRACT

With the increase of ZnO content, heat of hydration decreased. For specimens containing ZnO more than 0.6wt.%, the compressive strength of cement cured for 28 days could not be measured because setting was not occurred. With the increase of ZnO content, Blaine specific surface area of cement was decreased and the residue of 45 μm and 90 μm was increased when cement was ground. That is, grindability became worse as ZnO increased in clinker. The difference of color as a function of ZnO content could not be observed, but in the excess of amount of ZnO added, color became more white and reddish yellow.

Key Words : ZnO, Cement, Hydration reaction, Physical property, Retarder

1. 서 론

Clinker를 미분쇄하여 물과 반응 시키면 급결이 일어나므로, 통상 시멘트에는 응결지연제로서 3~5wt%의 석고가 첨가된다. 최근 교통난등으로 인한 ready mixed concrete이 운송지연 문제를 해결하기 위해서, 또는 더운 날씨에 콘크리트를 타설하는 경우, oil well 시멘트와 같은 특수 시멘트를 타설할 경우 지연제의 역할 및 지연 메카니즘의 규명이 중요해진다.

지연제는 시멘트 콘크리트의 응결, 경화시간을 수시간부터 수일 까지 임의로 지연시키고, 그 후의 강도 발현에 악영향을 미치지 않는 물질을 말한다. 현재 사용되고 있는 지연제에는 유기계로서 ligninsulfuric acid나 그

염류, hydroxy carboxylic acid와 그 염류, cellulose 등이 있으며, 무기계로서는 인산염, 불화물, 산화마그네슘 염 및 ZnO 등이 있다.

지연제 첨가시의 작용기구에 대해서는 지금까지 많은 연구가 되어 왔다.¹⁻³⁾ Young¹⁾은 유기혼화제를 첨가함에 따른 수화지연 현상을 1) 흡착(吸着), 2) 침전물 형성, 3) 착화합물 형성, 4) 핵형성등으로 분류하였고, 유기화합물이 시멘트 수화시 생성되는 Ca(OH)₂핵에 흡착되어 Ca(OH)₂의 결정성장을 방해함으로써 시멘트의 수화를 지연시킨다고 하였다.⁵⁾

赤津 健⁶⁾등은 ZnO가 원료로부터 혼합되어 소성된 시멘트의 경우 시멘트의 응결은 지연되고 강도는 저하한다고 하였다. 田中光男⁷⁾등은 물에 접한 alite 표면으로

부터 초기 Zn²⁺ 용출과 더불어 재흡착량의 증가 혹은 검출 불능의 극미량인 Free-ZnO의 공존에 의해서 수화지연이 이루어 진다고 추정하였다. Free-ZnO의 응결지연 작용에 대해서는 Lieber⁸⁾가 그 원인을 설명하였지만 clinker중의 Zn화합물에 의해서 응결지연 현상이 일어난다는 지는 불명확하다고 하였다.

본 연구에서는 ZnO를 원료로 사용하여 clinker에 고용시킨 경우와 단순히 시멘트에 첨가한 경우로 나누어 시멘트의 물리적 특성과 수화반응에 미치는 ZnO의 첨가효과를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Clinker를 제조하기 위한 출발원료로는 국내 H사 공장에서 사용되는 석회석, 혈암, 규석 및 철광석을 사용하였으며 시멘트를 제조하는데 사용된 석고는 화학석고이며, 이들의 화학조성은 Table 1과 같다. 첨가한 ZnO는 99.0wt.% 1급시약을 사용 하였다.

2.2. Cement의 제조

시멘트는 다음과 같이 2가지로 제조하였다. ZnO를 원료로 사용하여 clinker를 제조하고 분쇄한 것(이하 고용계 시멘트라 함)과 clinker를 제조한 후 ZnO를 시멘트에 단순히 혼합한 것(이하 혼합계 시멘트라 함)으로 구분하였다.

고용계시멘트는 각각의 원료를 일정 Modulus (clnker 기준 LSF:92.5, SM:2.45, IM:1.73)가 되도록 design하여 혼합, 분쇄(44 μm 잔사:31.5wt.%, 88 μm 잔사:13.2wt.%)하고 coal ash를 3wt.%혼합하였다. 이 raw mix에 ZnO를 0.3~5.0wt.%첨가하고 혼합수와시멘트의 비(w/c)를 0.22로 하여 약 25 g의 성구를 제조한 후 실험실 전기로에서 1475°C, 20분간 소성하고 공기중에서 급냉하였다. 이렇게 제조된 clinker를 석고와 95:5 wtwt.%의 비로 혼합하고 실험실 mill에서 동일 회전수 (rpm=50, 1200회)로 분쇄하여 시멘트를 제조하였다.

혼합계 시멘트는 ZnO가 혼합되지 않은 raw mix를 소

성하여 clinker를 제조하고 여기에 석고와 ZnO를 단순 첨가하여 혼합, 분쇄하였다. 이때 ZnO의 혼합량은 고용계 clinker의 ZnO 화학분석값과 동일하게 하였다. Table 2는 고용계 clinker의 ZnO 분석 결과이다.

2.3 특성평가

① 수화 용액중의 Ca²⁺, Zn²⁺농도 측정

w/c비를 10.0으로 하여 수용액을 제조하고 2, 5, 10, 24시간 동안 수화를 진행하였다. 이후 수화시간이 완료 되면 수용액을 여과하여 이 여과액으로 부터 Ca²⁺, Zn²⁺이온 농도를 측정하였다.

② 수화열 측정

w/c비를 1.0로 하여 시멘트 paste를 제조한 후 microcalorimeter (Setaram社)를 사용하여 24시간 동안 수화를 진행시키면서 수화열을 측정하였다.

③ 수화물 분석

w/c비를 0.5로 하여 시멘트 paste를 제조한 후 1일, 3일, 7일, 28일 동안 양생 하였다. 양생이 끝난 직후 아세톤을 사용하여 수화를 정지시키고 XRD, SEM 등의 관찰을 통하여 수화물을 분석하였다.

④ 물리특성

입도 분석기 (Cilas社)를 사용하여 시멘트의 입도 특성을, 색도계 (Hunter Lab.社)를 사용하여 색상실험을 하였다. 또한 Mercury Intrusion Porosimeter (Micromeritics社)를 사용하여 기공률을, KSL9-11에 의거하여 주도, 응결 및 1, 3, 7, 28일 압축강도 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화 용액중의 Ca²⁺, Zn²⁺ 농도

제조된 시멘트를 수화시키면서 24시간 까지 액상의

Table 2. ZnO Content of Clinker (unit:wtwt.%)

| Sample name | Z0.3 | Z0.6 | Z1.0 | Z2.0 | Z3.0 | Z4.0 | Z5.0 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ZnO content | 0.38 | 0.81 | 1.35 | 2.62 | 3.98 | 4.83 | 5.95 |

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials

| Components Materials | L.O.I | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Sum |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|--------|
| Limestone | 39.82 | 6.92 | 1.49 | 0.87 | 47.98 | 2.55 | - | 99.63 |
| Shale | 4.61 | 66.48 | 18.64 | 6.76 | 1.50 | 0.54 | - | 98.53 |
| Quartz | 0.44 | 93.10 | 3.86 | 1.24 | 0.57 | 0.18 | - | 99.39 |
| Iron Ore | 11.25 | 3.84 | 3.15 | 80.80 | 1.88 | 0.04 | - | 100.96 |
| Gypsum | 20.81 | 3.08 | 0.95 | 0.14 | 32.64 | 0.10 | 41.56 | 99.28 |

Ca²⁺, Zn²⁺이온 농도변화를 Fig. 1~3에 나타내었다. Ca²⁺ 이온 농도는 고용계 시멘트에서 24시간 까지 OPC보다 낮은 농도를 나타내고 있으나, ZnO첨가량이 증가할수록

수화시간이 길어지면서 농도가 증가하였다. 혼합계 시멘트에서는 5시간까지 OPC보다 낮은 농도를 나타내고 있으나, 이후에는 농도가 증가함을 알 수 있었으며 고용계 시멘트에서와 같이 ZnO첨가량이 증가할수록 수화 시간이 길어지면서 농도가 증가하였다. Zn²⁺이온 농도는 고용계 시멘트에서는 거의 검출되지 않았으며 혼합계 시멘트에서는 수화시간의 경과에 따라 농도가 증가하나 24시간에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이것은 alite가 물과 접촉하여 Ca²⁺이온이 용출하고 Si rich 표면에 Zn²⁺이온이 흡착되어 alite표면에 새로운 수화층을 형성했기 때문으로 생각된다.

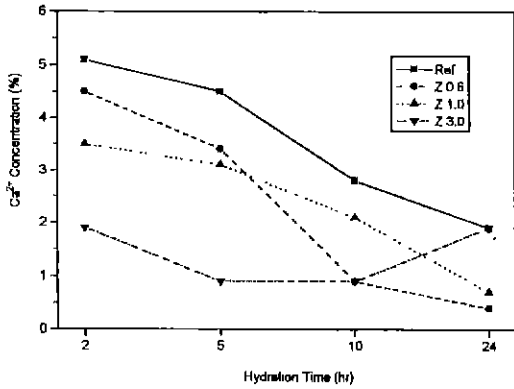


Fig. 1. Concentration of Ca²⁺ in cement slurry (Solid solution system)

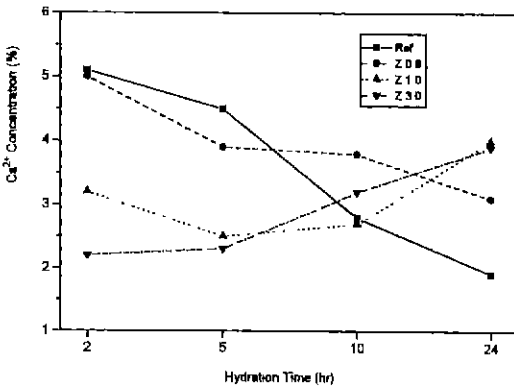


Fig. 2. Concentration of Ca²⁺ in cement slurry (Mixing system)

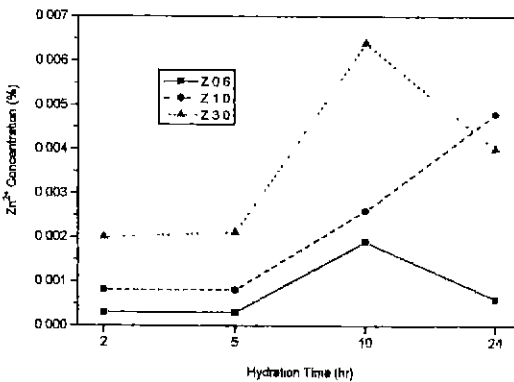


Fig. 3. Concentration of Zn²⁺ in cement slurry (Mixing system)

3.2. 수화열 측정

제조된 시멘트의 24시간까지 수화발열 속도를 microcalorimeter를 사용하여 측정한 결과를 Table 3 및 Fig. 4와 5에 나타내었다. 고용계 시멘트의 경우 초기 5시간까지는 OPC보다 높은 수화열을 나타내고 있으며, 특히 ZnO첨가량이 증가할수록 수화열이 높다. 그러나 24시간까지의 수화열은 OPC와 ZnO 0.6wt.%첨가시료

Table 3. Accumulation Heat Liberation Amounts of Various Specimens (unit:cal/g)

| Hydration time | | 1 hr | 2 hr | 5 hr | 10 hr | 24 hr |
|---------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Sample name | | | | | | |
| OPC | | 3.7 | 4.1 | 5.2 | 16.0 | 39.8 |
| Solid solution type | Z0.6 | 4.1 | 4.5 | 5.4 | 20.0 | 40.4 |
| | Z1.0 | 5.2 | 5.5 | 5.6 | 6.2 | 34.4 |
| | Z3.0 | 9.8 | 10.2 | 10.6 | 10.9 | 11.3 |
| Mixing type | Z0.6 | 6.2 | 6.7 | 7.0 | 7.5 | 7.6 |
| | Z1.0 | 6.3 | 6.8 | 7.1 | 8.0 | 10.3 |
| | Z3.0 | 6.2 | 6.8 | 8.5 | 9.9 | 11.0 |

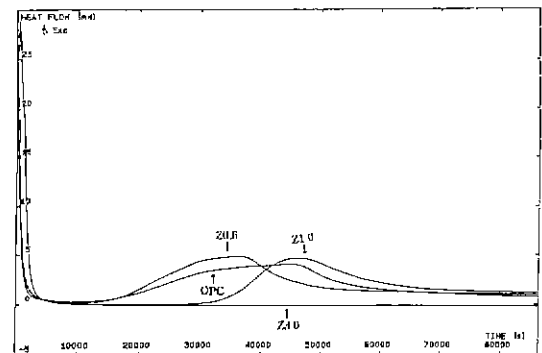


Fig. 4. Curves of heat liberation with ZnO added (solid solution type)

가 비슷한 수화열을 가지며, 첨가량이 증가할수록 수화열은 낮아지고 있다. 혼합계 시멘트의 경우 초기 5시간까지는 OPC보다 높은 수화열을 나타내고 있으나, 이후에는 크게 낮은 값을 나타내고 있다. 특히 수화시간의 경과에 따라 수화열의 증가는 거의 발생하지 않으며 24시간 경과후 수화열은 OPC에 비교하여 약 1/4의 수준을 나타내고 있다.

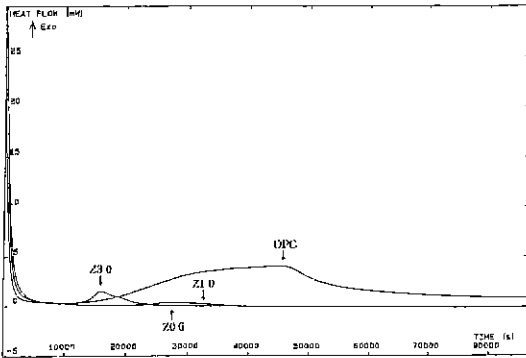


Fig. 5. Curves of heat liberation with ZnO added (solid solution type)

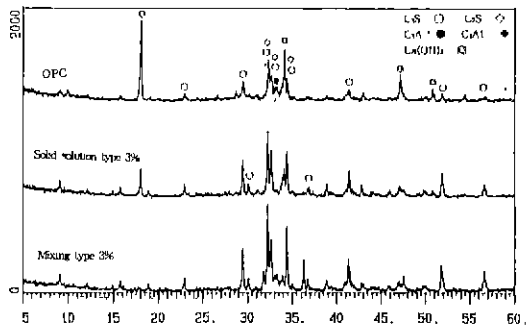


Fig. 6. XRD patterns of hardened cement pastes cured for 3 days

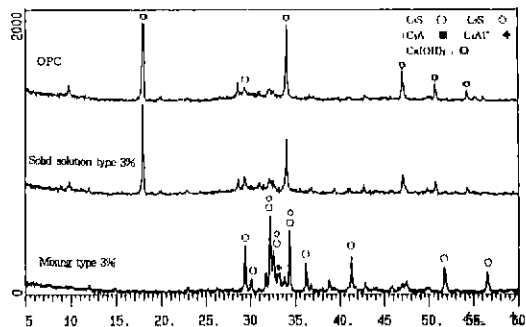
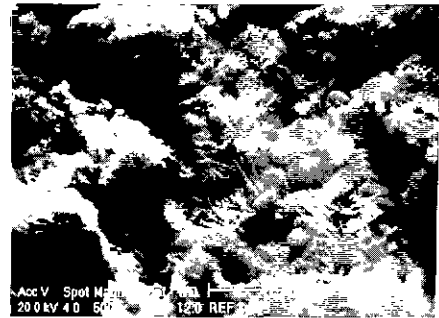


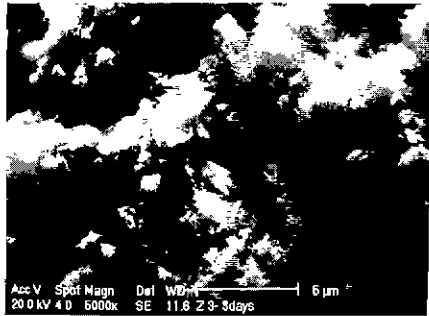
Fig. 7. XRD patterns of hardened cement pastes cured for 28 days

3.3. 수화물 분석

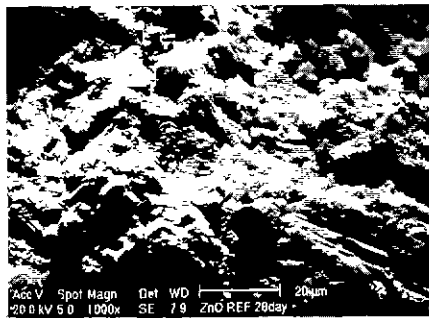
고용계 및 혼합계 시멘트의 수화물 분석을 위해 재령별 양생을 행한후 아세톤을 사용하여 수화를 정지시키



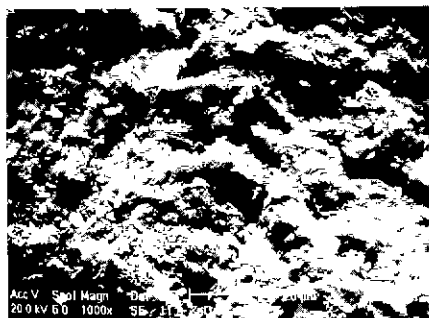
(a) OPC (3days)



(b) Z30 (3days)



(c) OPC (28days)

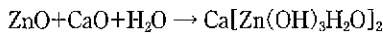


(d) Z30 (28days)

Fig. 8. SEM micrographs of hardened cement pastes

고 이들 수화물을 XRD로 측정하여 이를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 수화생성물은 주로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 이었으며 Lieber가 관찰하였던 수화물인 $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ 는 XRD상으로는 정확히 알수 없었다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량은 3일 재령과 28일 재령에서 OPC, 고용계 3wt.%, 혼합계 3wt.%순으로 작았고, 특히 혼합계 3wt.%에서는 28일 재령에서도 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peak를 관찰해 볼 수 없었는데 이는 ZnO의 응결 지연작용으로 수화가 일어나지 않았음을 나타낸다. 이들을 주사전자현미경으로 관찰한 것이 Fig. 8이다.

고용계에서의 수화 지연 효과는 크게 나타나지 않았으나 혼합계에서의 수화지연 효과가 매우 크게 나타나고 있다. 이를 Lieber는 alite가 물과 접촉하면 Ca^{2+} 이온이 용출하고 Si rich표면에 Zn^{2+} 이온이 흡착됨과 동시에 alite표면에 치밀한 안정층인 calcium hydrozincate $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ 를 형성하고, 이 안정층이 수화를 억제하기 때문이라고 하였다. Lieber가 주장한 반응식과 생성물은 다음과 같다.⁸⁾



3.4. 입도 분포 및 분쇄성

제조된 clinker를 실험실 Mill에서 동일 회전수(rpm=50, 1200회)로 분쇄하였을 때 n값(균질도 상수, 입도 분포폭의 정도를 나타냄.)과 X_o (위치 상수, 전체 입도 분포에서 63.2%통과분의 입자 크기)의 변화를 Fig. 9에

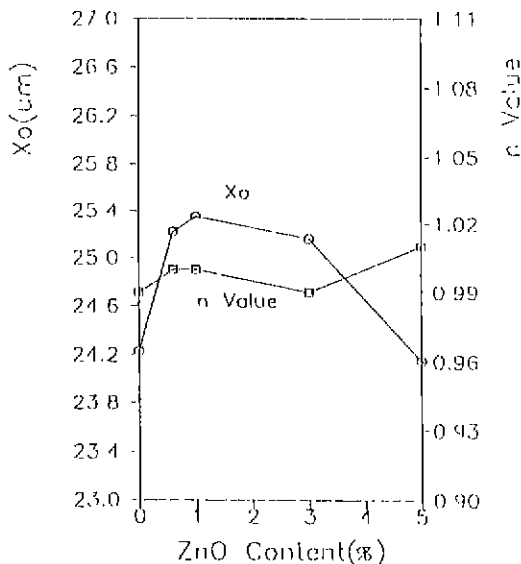


Fig. 9. Inclination parameter (n) and position parameter (X_o) of clinker containing different ZnO amounts

나타내었다. n값은 ZnO 첨가량에 따라 큰 차이가 없으나, X_o 는 OPC에 비하여 ZnO 첨가시 좀 더 높은 값을 나타내었다.

Fig. 10과 Fig. 11은 실험실에서 제조된 시멘트들의 Blaine값과 45 μm , 90 μm 잔사를 나타낸 것이다. Blaine은 OPC에서 높은 값을 나타내며 ZnO첨가량이 증가하면 낮아지는 결과를 나타내고 있다. 잔사 수준도 Blaine과 같은 경향으로 ZnO첨가량이 증가하면 높은 수

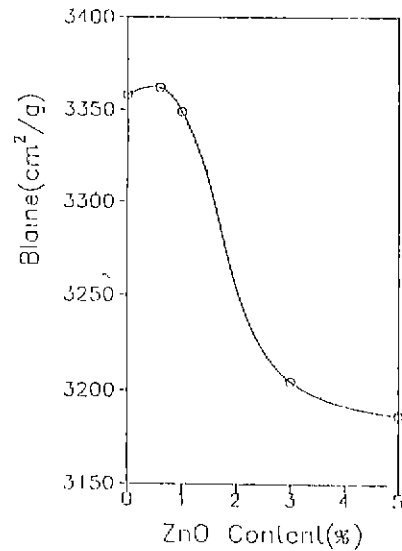


Fig. 10. Blaine specific surface areas of cement containing different ZnO content

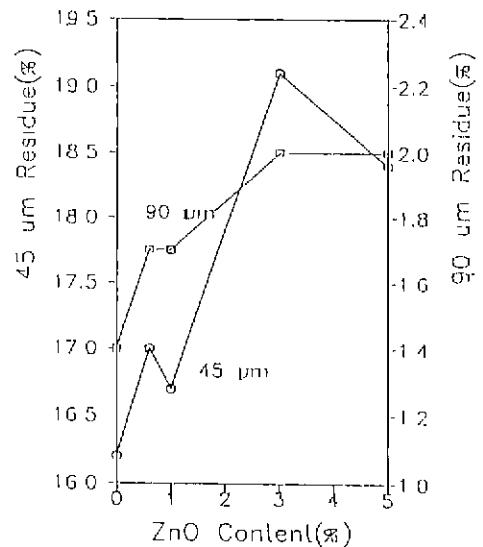


Fig. 11. 45 μm and 90 μm residue of cements containing different ZnO content

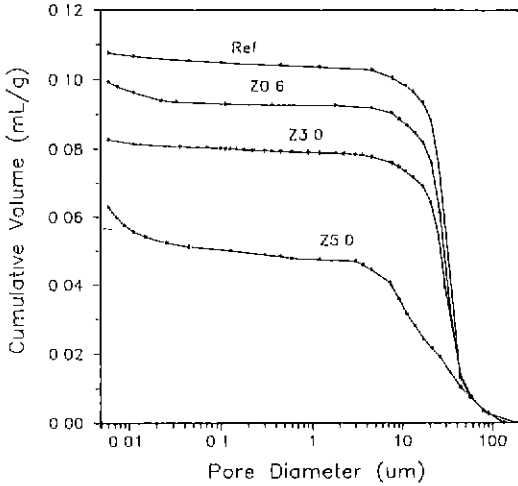


Fig. 12. Porosity of clinker containing different ZnO content

Table 4. Color Analysis of Clinker

| Sample name | OPC | Z0.6 | Z1.0 | Z3.0 | Z5.0 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| L | 49.62 | 49.00 | 49.22 | 51.93 | 65.48 |
| a | -0.46 | -0.51 | -0.52 | -0.43 | 0.08 |
| b | 5.13 | 4.47 | 4.22 | 4.64 | 10.75 |

note) L: → 0 (Black) → 100 (White)
 a : → + (Red) → - (Green)
 b : → + (Yellow) → - (Blue)

준을 나타내고 있다. 이로부터 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 clinker의 피분쇄성이 나빠짐을 알수 있었다.

Clinker별 pore diameter의 누적 volume을 Fig. 12에 나타내었다. Clinkering동안 기공의 형성과정을 보면, 거대기공으로 용액상이 흘러들거나, 간극질이 침적됨에 따라 거대기공은 줄어들고 1~20 μm크기의 pore들이 주로 형성된다. 따라서 본 연구에서 ZnO의 첨가에 따라 기공율이 줄어드는 것은 ZnO가 clinkering 과정동안 flux로 작용하여 용액의 생성이 많았음을 의미한다. 또한 H. Uchikawa¹²⁾가 보고한 porosity 감소에 따라 분쇄성이 나빠진다는 보고와도 잘 일치하는 결과이다.

3.5. 색상 분석

색상분석 결과를 Table 4에 나타내었다. L값은 OPC에 비하여 ZnO 0.6wt.%와 1.0wt.%에서 낮은 값을 가지며, 그 이상에서는 첨가량이 증가할수록 L값이 높아져 색상은 백색쪽으로 간다. ZnO를 0.6wt.%첨가했을 때 가장 낮은 값을 나타내었다. 赤律 健⁶⁾은 clinker를 굽

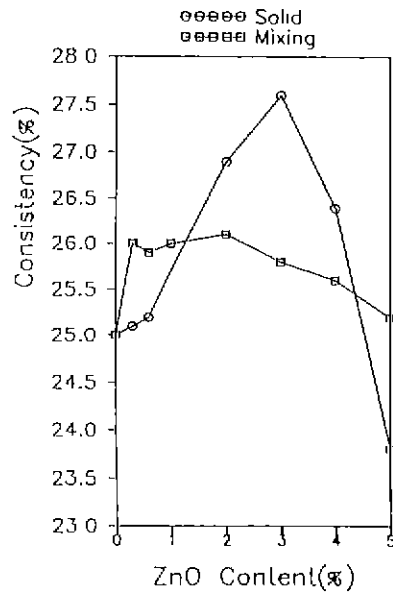


Fig. 13. Consistency of cement different ZnO content

랭하던 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 L값이 감소한다고 하였으나, 본 연구결과에서는 첨가량의 특성값이 존재하며 그 값 이상 첨가할 경우 ZnO첨가량의 증가에 따라 L값도 증가했다. a값과 b값은 1.0wt.%첨가시 가장 낮은 값을 나타내며 그 이상에서는 높아져 황적색을 띠게 된다. ZnO의 첨가량이 많을 경우 황적색을 띠게 되는 이유는 2CaO · ZnO · SiO₂와 같은 새로운 상의 생성 때문으로 생각된다.

2.6. 주도, 응결, 침입도 및 압축강도

ZnO 첨가량에 따른 제조시멘트의 주도 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 고용계 시멘트에서는 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 주도는 증가하나, 혼합계 시멘트에서는 OPC와 비교하여 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이들 시멘트의 응결(초결, 종결) 및 침입도 결과를 보면 고용계 시멘트의 경우 0.3, 0.6wt.%첨가시에는 응결이 약간 증가하나 그 이상에서는 오히려 감소하며, 혼합계 시멘트의 경우 응결이 발생하지 않고 paste상태로 유지되어 초결 및 종결은 나타나지 않는다. 침입도는 고용계 시멘트의 경우 0.3, 0.6wt.%첨가시에는 OPC와 큰 차이가 없으나 그 이상에서는 오히려 좋지 못한 결과를 나타내고 있다. 혼합계 시멘트의 경우도 OPC에 비교하여 좋지 못한 결과를 나타내고 있다.

ZnO첨가량에 따른 제조시멘트의 압축강도 특성을 Fig. 14에 나타내었다. 고용계 시멘트의 경우 OPC와 비교하여 1일 강도에서는 0.6wt.%첨가시까지 큰 차이가

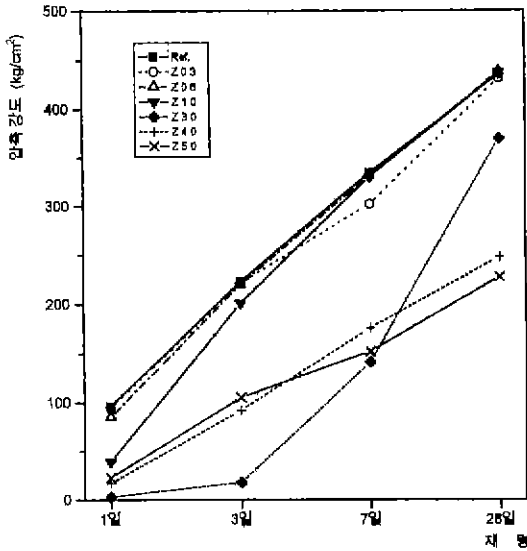


Fig. 14. Compressive strength of hardened cement mortar prepared with cements containing different ZnO content

없으나 1.0wt.%이상 첨가되었을 경우 압축강도의 감소를 보이며, 28일 강도값은 1.0wt.%첨가시 까지 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러나 3wt.%이상 첨가했을 경우 매우 큰 감소를 나타내고 있다. 혼합계 시멘트의 경우 응결이 일어나지 않아 0.3wt.%첨가시의 7일과 28일 재령을 제외 하고는 강도 측정이 불가능하였다.

4. 결 론

시멘트의 수화반응 및 물성에 미치는 ZnO의 영향을 원료로서 첨가한 경우(고용계 시멘트)와 혼합재로서 단순 첨가한 경우(혼합계 시멘트)로 나누어 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수화열 측정 결과, 고용계 시멘트 및 혼합계 시멘트에서 공히 초기 5시간 까지 OPC 보다 높은 수화열을 나타내고 있다. ZnO 0.6wt.%첨가 고용계 시멘트의 경우에는 24시간 수화열이 OPC와 비슷한 값을 나타내고 있으나, 대부분 ZnO의 첨가량이 증가 할수록 수화열은 낮아지고 있다.

2. 수화생성물 관찰결과 Ca(OH)₂ peak의 intensity는 OPC, 고용계 시멘트, 혼합계 시멘트 순으로 감소하였다. 고용계 시멘트의 28일 압축 강도는 OPC와 비교하여 1.0wt.%첨가시까지 비슷한 값을 나타내고 있다. 그러나 3.0wt.%이상에서는 매우 큰 감소를 보였다. 혼합계 시

멘트에서는 0.3wt.%첨가한 경우를 제외하고는 28일까지도 응결이 일어 나지 않아 압축강도의 측정이 불가능하였다.

3. 입도분포 관찰결과 위치상수 (Xo)는 ZnO 첨가시 높은 값을 나타내었으며 Blaine값은 떨어지고 잔사 수준은 올라갔으며, clinker의 porosity가 감소함으로 부터 ZnO의 첨가량이 증가할수록 clinker의 피분쇄성은 나빠지는 것을 알수 있었다.

4. 색상의 특징으로는 L값의 경우 0.6wt.%, a값과 b값은 1.0wt.%첨가시 가장 낮은 값을 나타내며 그 이상에서는 높아졌다. 이것은 ZnO 첨가시 특성값이 존재함을 의미하며, 그 이상일 경우 명도는 밝은쪽으로, 색상은 황적색을 나타내었다

감사의 글

본 연구수행에 있어 연구비의 일부를 조성하여 주신 명지대학에 대하여 감사드립니다.

REFERENCES

1. 笠井順一, セメント 基礎化學 討論會 資料, p.57 (1972)
2. 露木尚光 外, 日化, pp.2063 (1974)
3. 川田尙哉, 西山雅也, "リゲニスウボン酸カルシウムとセメント構成化合物との作用," セメント技術年報, Vol.14, pp.41 (1960)
4. J. F. Young, "A review of the mechanism of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures," *Cem. Concr. Res.*, 21(4), 415 (1972)
5. J. F. Young, "Reaction mechanism of organic admixtures with hydrating cement compounds," *Transp. Res. Record*, No.564, pp.1-9 (1976)
6. 赤津 健, 井川 健, 前田勝輔, "酸化亜鉛がクリンカーおよびセメントに及ぼす影響," セメント技術年報, 22 pp.47-50 (1968)
7. 田中光男, 内田拂夫, 黒木康貴, "アラ이트の性質におよぼす酸化亜鉛の影響," セメント 技術年報, 38 pp.38-41 (1984)
8. W. Lieber, The 5th International symposium on the chemistry of cement, Tokyo, Part2, pp.444-453 (1968)
9. "수경성 시멘트의 표준주도 시험방법," KSL 5102
10. "수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법," KSL 5105
11. "비카침에 의한 수경성 시멘트의 응결시간 시험방법," KSL 5108
12. 荒井康夫, "セメント材料化學," pp.167, 大日本圖書 (1984)