

광물혼화제가 혼합된 시멘트 페이스트 시스템의 레올로지 특성에 관한 연구

A Study of Rheological Properties on Cement Paste System Mixed with Mineral Admixtures

박 대 효* 노 명 현** 박 춘 근***

Park, Tae Hyo Noh, Myung Hyun Park, Choon Keun

ABSTRACT

The rheological properties of cement paste system mixed with mineral admixture for the purpose of increasing the strength and improving durability and rheology of concrete were investigated. The results were as follows: The rheological properties of one-ingredient paste system were improved with increasing the dosage of superplasticizer. For two-ingredients paste system, increasing the replacement rate of BFS(blast furnace slag) and FA(fly ash), the yield value and plastic viscosity were decreased compared with non-replacement. In the OPC(ordinary portland cement)-SF(silica fume) system, increasing the replacement rate of SF, the plastic viscosity and yield value increased linearly. In three-ingredients paste system, both OPC-BFS-SF and OPC-FA-SF system, the rheological properties were improved compared with the only replacement of SF. Both two- and three- ingredients paste system, the rheological properties using BFS were improved more than FA.

Keywords: Rheology, Cement paste sytem, Mineral admixture, superplasticizer

1. 서론

시멘트 페이스트나 콘크리트의 유동성을 측정하기 위해 기존의 정성적인 평가방법인 플로우 테스트나 슬럼프 테스트 이외에 각종 시험 방법이 개발되고 있으며, 유동성을 정량화 하기위해 대부분 소성점도(plastic viscosity)와 항복치(yield value)라는 레올로지 정수가 이용되고 있다. 최근 연구결과¹⁻³⁾ 시멘트 페이스트나 콘크리트의 항복치는 슬럼프와 관련되며, 소성 점도는 점착성(stickness), 성형성(placeability), 분출성(pumpability), 마감성(finishability)과 재료분리(segregation)와 같은 특성들과 관련된다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 BFS, FA, SF의 3종류의 MA를 종류와 함량별로 혼합하여 1성분계(one-ingredient system), 2성분계(two-ingredients system), 3성분계(three-ingredients system)로 구분하여 MA가 혼합된 페이스트 시스템의 레올로지 특성을 비교·분석하였고, 각각의 광물 혼화제가 페이스트의 유동성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. MA가 혼합된 시멘트 페이스트의 레올로지 실험을 수행함으로써 향후 고성능 콘크리트의 기반연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험개요

2.1. 사용재료

본 연구에서 바인더로 사용된 재료는 시멘트와 광물 혼화재(MA)이며, 시멘트는 국내 S사의 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC, Blane 값: 3290cm²/g)이고, BFS, FA, SF의 3종의 MA를 사용하였다. 또한 SP는 K사의 액상 나프탈렌 설포네이트계 고성능 감수제를 사용하였다. 사용된 시멘트, MA, SP의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

*정회원, 한양대학교 토목공학과 부교수, 공학박사

**정회원, 한양대학교 토목공학과 대학원

***정회원, 한국생산기술연구원 수석연구원, 공학박사

2.2. 페이스트 배합

본 연구에서는 W/B=0.35, SP=2.0%(B×wt%)를 일정하게 고정시키고, 1성분계(one-ingredient system), 2성분계(two-ingredient system), 3성분계(three-ingredient system)의 혼합 페이스트 시스템을 구성하기 위해 Table 2와 같은 배합을 두었다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 측정장비 및 측정방법

본 실험에서는 페이스트의 레올로지 측정을 위해 HAAKE사의 Rotovisco RT20(Model) 레오미터를 사용하였으며, 페이스트의 레올로지 정수의 측정을 위해 소정의 시멘트, 물, MA, SP를 600 ml 비커에 넣고 일정속도로 2분간 손 믹싱한 후, 시료를 레오미터 측정용기에 붓고, 불안정한 시료가 일정 수준의 평형에 이르게 하기 위해 약 30초 동안 정지시간을 둔 뒤 측정하였다. 측정 시 용기 내 시료의 온도를 20±1℃로, 전단 속도의 범위를 0 s⁻¹에서 150 s⁻¹범위로 정하고 각각 1분씩 전단속도의 상승과 하강과정을 반복하며 레올로지 정수를 측정하였다.

2.3.2. 결과해석

레오미터로 측정된 레올로지 곡선에서, 전단속도의 상승시 페이스트의 점도가 매우 불규칙한 증감을 보이기 때문에 하강시 20 s⁻¹에서 150 s⁻¹ 사이 일정한 증감을 나타내는 데이터를 선형 회귀분석하여 그 기울기를 페이스트의 소성점도, η_{pl}로 가정하였고, 회귀분석된 직선식의 전단응력 축의 절편을 항복치, τ_o로 가정하였다. 여기서 항복치를 실제 측정된 레올로지 곡선상의 절편으로 읽지 않은 이유는 이전에 제안된 여러 모델식 중 가장 간단한 빙함식(Bingham equation)을 적용하여, 소성점도와 항복치를 비교·분석하기 위함이다. 적용된 빙함 모델식은 다음과 같다.

$$\tau = \tau_o + \eta_{pl} \dot{\gamma}$$

3. 실험결과 분석

MA를 각 성분별로 혼합한 페이스트 시스템의 레올로지 특성을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

3.1. 1성분 페이스트 시스템 (One-ingredient paste system: OPC system)

Fig. 1은 SP의 첨가율에 따른 OPC system의 레올로지 특성 변화를 나타내고 있다. SP를 전혀 첨가하지 않은 경우보다 1.0~2.0(B×wt.%)로 첨가한 경우, 항복치는 급격히 저하되고 소성점도도 상당히 감소되고 있음을 알 수 있다. 본 실험에 사용한 나프탈렌계

Table 1. Physical properties of raw materials

Raw materials	Density (g/cm ³)	Specific surface area (cm ² /g)	Mean PD (μm)	Particle shape
OPC [*]	3.15	3290	18.07	Angular
BFS ^{**}	2.91	5962	8.07	Smooth cubic
FA ^{***}	2.25	3650	19.56	Spherical
SF ^{****}	2.05	20,000	0.1	Spherical

Chemical Admixture	Main ingredient	Color	Specific Gravity (20℃)	pH
SP ^{*****}	PNS ^{*****}	Dark brown	1.3±0.05 g/cm ³	8~9

* OPC: Ordinary Portland Cement
 ** BFS: Granulated Blast Furnace Slag
 *** FA: Fly ash
 **** SF: Silica fume
 ***** SP: Superplasticizer Polynaphthalene Sulfonate

Table 2. Mix proportions of each paste (B×wt.%)

System type	Sign	W/B	OPC (%)	MA (%)		Dosage of SP (%)
				BFS (FA)	SF	
One-ingredient	R1	0.35	100	0		0.0
	R2		100	0		1.0
	R3		100	0		2.0
Two-ingredients	BS1	0.35	95	0	5	2.0
	BS2		90	0	10	
	BS3		85	0	15	
	BB1(BF1)		85(90)	15(10)	0	
	BB2(BF2)		70(80)	30(20)	0	
BB3(BF3)	55(70)	45(30)	0			
Three-ingredients	TB1(TF1)	0.35	80(85)	15(10)	5	2.0
	TB2(TF2)		75(80)	15(10)	10	
	TB3(TF3)		70(75)	15(10)	15	
	TB4(TF4)		65(75)	30(20)	5	
	TB5(TF5)		60(70)	30(20)	10	
	TB6(TF6)		55(65)	30(20)	15	
	TB7(TF7)		50(65)	45(30)	5	
	TB8(TF8)		45(60)	45(30)	10	
	TB9(TF9)		40(55)	45(30)	15	

<Sign designation>

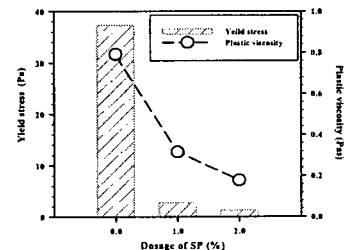
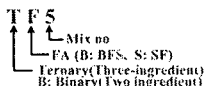


Figure 1. Influence of dosage of superplasticizer on the rheological properties of OPC system

(PNS)계 SP는 분자 구조내에 $-SO^3$ 음이온을 가지고 있어서 SP가 시멘트 입자 표면에 흡착할 경우 입자들 사이에 정전기적 반발력(electrostatic repulsive force)이 생성되며, 이로 인해 입자들 사이에 강한 분산력이 유도되고 유동성이 증가되는 것으로 판단되어 진다.

3.2. 2성분 페이스 시스템(Two-ingredient paste system: OPC-BFS, OPC-FA, OPC-SF system)

OPC-BFS 시스템은 BFS의 치환율이 증가함에 따라 소성점도와 항복치가 낮아지는 경향을 보이고 있다(Fig. 2). BFS의 입자 형상은 구곡상의 파면을 갖는 입방상이며, 입자표면은 부드럽고 밀실하여 다소 매끄럽고 교반시 물을 잘 흡수하지 않는 구조이다. 따라서 평균 입경이 $8.07 \mu m$ 인 BFS 입자가 $18.07 \mu m$ 의 평균입경을 가지는 시멘트 입자사이의 공극에 충전되면, 엉켜붙어 있는 시멘트 입자사이에 마찰력을 저감시켜 유동성 개선에 유효할 것으로 생각된다. 그리고 상대적으로 작은 BFS 입자가 시멘트의 입자속에 결합되면 페이스트의 전체적인 충전율이 높아져 구속수가 줄어들기 때문에 유동성에 관여하는 자유수가 증가하여 시스템의 레올로지 특성이 개선되는 것으로 사료된다. OPC-FA 시스템은 FA를 치환하지 않은 경우보다 치환한 경우의 소성점도가 약간씩 높아지고 있다. FA를 치환한 페이스트의 항복치는 무치환한 페이스트보다 항복치가 낮아지기는 하지만, FA의 입형이 거의 대부분 구형이기는 하지만, 치환율이 증가하면 FA에 미소량 함유된 미연소탄소량이 증가하는데, 이 불순물이 SP에 흡착되어 상대적으로 SP의 효과를 떨어뜨리는 것으로 판단된다. OPC-SF 시스템의 경우 SF 치환율이 증가함에 따라 소성점도와 항복치가 모두 선형적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 2). SF는 초미립분말(평균 분말도= $20,000 (cm^2/g)$)이며 SP 분자에 다층으로 흡착하여 겔층을 형성하려는 성질이 있기 때문에 SF의 치환율이 증가함에 따라 시멘트 입자 표면에 평행 흡착하여 분산을 일으킬 수 있는 SP량이 감소하고 이에 따라 구속수가 증가하고 자유수의 이동이 억제되는 경향이 두드러져 레올로지 정수가 증가되는 것으로 생각된다.

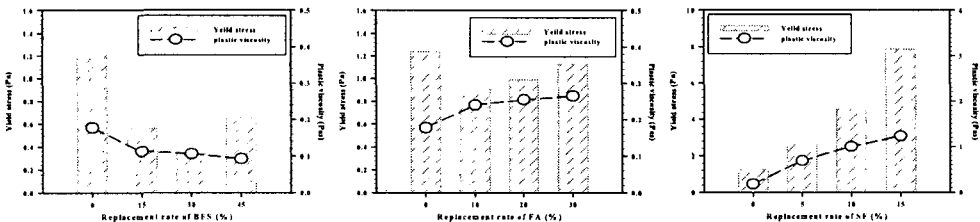


Figure 2. Influence of replacement rate of MA on the rheological properties of two-ingredients paste system

3.3. 3성분 페이스 시스템(Three-ingredient paste system: OPC-BFS-SF, OPC-FA-SF system)

Fig. 3에 각각 OPC:BFS:SF, OPC:FA:SF의 혼합비율에 따른 3성분 페이스트 시스템의 레올로지 특성을 나타내었다. SF를 단독으로 치환하는 것보다 BFS나 FA를 함께 혼합하여 사용할 경우 전체적으로 레올로지 특성이 향상됨을 알 수 있다. 이는 앞서 말한 BFS와 FA의 광물특성이 SF와 혼합하여 사용할 경우에도 그 고유특성이 변하지 않고 남아있기 때문인 것으로 생각된다. OPC-BFS-SF 시스템에서 BFS를 고정시킨 단면을 살펴보면 SF의 치환율이 높은 배합에서 항복치와 소성점도가 높게 나타났는데, 그 이유는 앞서 2성분 페이스트 시스템에서 분석한 것처럼 SP에 겹겹이 흡착하려는 SF의 초미립분말에 의한 영향으로 판단된다. SF를 고정시킨 경우는 BFS의 치환율이 증가함에 따라 유동성이 좋아지는 것으로 나타났다.

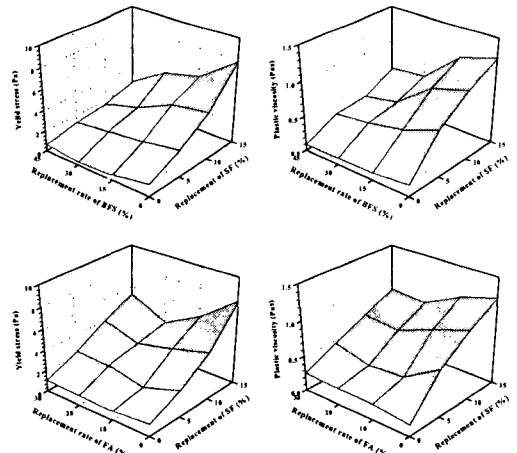


Figure 3. Influence of replacement ratio of MA on the rheological properties of three-ingredients paste system

OPC-FA-SF 시스템에서 FA를 고정시킨 단면을 보면 OPC-BFS-SF 시스템과 마찬가지로 SF의 치환율이 높은 배합에서 항복치와 소성점도가 높게 나타났고, 그 이유는 OPC-BFS-SF 시스템과 동일할 것으로 생각된다. SF를 고정된 경우는 각 고정단면에서 FA의 치환율이 증가함에 따라 항복치가 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였다.

3.4. 2성분 페이스트 시스템과 3성분 페이스트 시스템 비교

2성분 페이스트 시스템에서와 마찬가지로 3성분 페이스트 시스템에서도 BFS를 혼합한 OPC-BFS-SF 시스템이 FA를 혼합한 OPC-FA-SF 시스템보다 레올로지 특성이 좀더 개선되는 것으로 나타났다. 한편 본 실험 범위에서 2성분과 3성분의 페이스트 시스템의 레올로지를 비교하면 OPC-BFS > OPC-FA > OPC-BFS-SF > OPC-FA-SF > OPC-SF 순으로 나타났다. 만일 SF를 배합에 포함시키고자 할 경우 2성분 보다 3성분 페이스트 시스템으로 방향을 정하는 것이 레올로지 측면에서 더욱 유리할 것으로 사료된다. 예를 들면, SF 사용하여 고강도나 치밀한 콘크리트를 제조할시 BFS나 FA를 적절하게 혼합하여 사용하면, SF의 강도증대 효과와 BFS나 FA의 유동성 개선효과를 동시에 만족시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결론

- (1) 1성분 페이스트 시스템에서 SP 첨가율이 증가함에 따라 레올로지가 개선되었다. 시멘트 페이스트 시스템의 레올로지 특성은 SP 첨가율의 증가로 일정수준만큼 제어가 가능하기 때문에, SP는 기본적으로 페이스트의 레올로지 특성을 향상시키는 데 중요한 인자임을 알 수 있었다.
- (2) 2성분 페이스트 시스템에서, OPC-BFS 시스템은 BFS의 치환율이 증가함에 따라 소성점도와 항복치가 낮아지는 경향을 보였고, OPC-FA 시스템은 FA를 치환하지 않은 경우보다 치환한 경우의 소성점도가 약간씩 높아졌지만, 20% 이상 치환한 페이스트는 점도 증가 비율이 매우 낮았다. FA를 치환한 페이스트의 항복치는 무치환한 페이스트보다 항복치가 낮았지만, FA 치환율이 증가함에 따라 항복치가 서서히 증가하였다. OPC-SF 시스템의 경우 SF 치환율이 증가함에 따라 소성점도와 항복치는 급격히 증가하는 것으로 나타났다.
- (3) 3성분 페이스트 시스템에서, SF 단독 치환보다 BFS나 FA를 함께 혼합하여 사용할 경우 전체적으로 레올로지가 개선되었다. OPC-BFS-SF 시스템에서 SF의 치환율이 높으면 항복치와 소성점도가 높게 나타나고, BFS가 치환율이 증가하면 유동성이 좋아졌다. OPC-FA-SF 시스템에서도 SF의 치환율이 높은 배합이 항복치와 소성점도가 높게 나타났고, FA의 치환율이 증가함에 따라 항복치가 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였다.
- (4) 2성분, 3성분 페이스트 시스템 모두 BFS를 혼합한 시스템이 FA를 혼합한 시스템보다 레올로지 특성이 좀더 개선되었다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부의 건설교통기술혁신사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Nehdi, et al, "Rheology of High-Performance Concrete: Effect of Ultrafine Particles," Cement and Concrete Research, vol. 28, No. 5, 1998, pp.687~697.
2. C. F. Ferraris, et al, "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete," Cement and Concrete Research, vol. 31, No. 2, 2001, pp.245~255.
3. C. F. Ferraris, F. de Sarrard, "Testing and Modeling of Fresh Concrete Rheology," NIST, USA, 1998 (NISTIR 6094).
4. C. F. Ferraris, "Measurement of the rheological properties of high performance concrete," State of the art report, J. Res. Nist 104(5), 1999, pp.461~478.