

초미분말 고로슬래그가 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 영향

유창달* · 권종원 박효상 · 변승호 · 송종택
 <고려시멘트> <단국대학교>

1. 서 론

현재 건축구조물이 고층화, 다양화 되면서 콘크리트에 대한 내구성 및 신뢰성 향상이 요구되어 우수한 강도와 유동성을 갖는 콘크리트의 필요성이 증가되고 있다. 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 각종 혼합재에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예로 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카 폼 등이 있다.¹⁻⁴⁾

저자 등은 실리카폼의 높은 단가로 인하여 동등한 성능을 지니는 메타카올린(OPC-Metakaolin System)을 대체하여 유동특성을 수행하였고, 더 나아가 유동성을 향상시키기 위하여 고로슬래그를 첨가하여 삼성분계 페이스트(OPC-Metakaolin-BFS System)의 유동특성도 검토하였다. 특히, 일정량의 고로슬래그 치환은 유동성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있으나, 주로 4000~8000cm²/g인 분말도에서 주로 검토되어 왔으며,²⁻⁴⁾ 초미분말 고로슬래그의 유동특성에 관한 연구들은 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 초미분말 고로슬래그(9600 cm²/g)가 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 주로 미니슬럼프시험, 회전식 점도계를 이용하여 유동특

성을 조사하였다. 또한 폴리카르복실레이트계 고유동화제(PC)에 대한 영향성도 함께 검토하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 시멘트는 H사의 보통 포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였으며, 혼합재로 S사의 고로슬래그(이하 슬래그라 함)를 사용하였다. 각 재료의 화학조성은 Table 1.에 나타내었다. 슬래그는 Blaine을 각각 3500, 9600cm²/g (이하 S1, S2 라 함)으로 분쇄하여 제조하였으며, 모든 슬래그의 화학조성은 같다. 고성능 유동화제로서는 국내L사의 폴리카르복산계 고유동화제(이하 PC라 함)를 사용하였으며 천연무수석고를 각각 첨가하여 모두 SO₃함량을 약 2.5%로 고정을 하였다.

본 실험에서 사용된 배합비는 Table 2.에 나타내었으며, 초미분말 슬래그의 치환량, PC 첨가량에 따른 페이스트의 미니슬럼프, 회전식 점도계를 통하여 유동 특성을 조사하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

									(wt.%)
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	IL	Blaine(cm ² /g)
OPC		22.34	5.09	3.62	61.32	2.46	2.03	0.85	3,240
BFS	S1	35.06	15.09	0.79	43.84	4.27	2.5	-	3,500
	S2								9,600

Table 2. Batch Ratio of Cements Containing Blastfurnace Slag

System	Notation	OPC	S1	S2
OPC-BFS system (50 : 50)	S1	50	50	-
	S1 : S2 (40 : 10)		40	10
	S1 : S2 (30 : 20)		30	20
	S1 : S2 (20 : 30)		20	30
	S1 : S2 (10 : 40)		10	40
	S2		-	50

2.2. 실험방법

미니슬럼프 시험은 유동성을 알아보기 위하여 시멘트 페이스트의 배합에 따른 초미분말 슬래그와 PC의 첨가량을 달리하여 측정하였다. 실험은 2-3-2교반 법으로 하였으며 미니슬럼프 콘에 시멘트 페이스트를 채운 다음 1분간 정제 후, 미니슬럼프 콘을 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 재어 페이스트 넓이를 구하여 그 결과를 표시하였다.⁵⁾

유동특성 시험은 Table 2.의 배합된 페이스트를 3분간 교반 후 원통형 용기에 넣고 스피ndl을 1rpm에서 150rpm으로 순차적으로 상승 후 하강하여서 측정하였다. 본 시험에서는 rpm의 하강시 나타나는 shear stress를 통하여 plastic viscosity 및 yield stress를 계산하였다. 시험에 사용된 회전식 점도계는 Brookfield사의 RVDV II+(USA)이며, spindle은 SC4-21을 사용하였다. 또한 모든 페이스트의 슬래그 치환량은 50wt%이며 W/B 0.35(PC 0.15%, 0.2%, 0.25%, 0.3% 첨가)로 하여 시험을 수행하였다. 또한 위의 결과를 통하여 선형회귀분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미니슬럼프

S2(9600cm²/g)와 PC의 함량을 변화하였을 때 시멘트 페이스트의 미니슬럼프 값 및 경시변화

결과를 Fig. 1에 나타내었다. 동일한 PC 첨가량 일 경우 S1(3500cm²/g)을 단독 사용시 가장 높은 측정값을 나타냈으며 S2(9600cm²/g) 첨가량 증가시 낮아지는 것을 값을 확인하였다. 이들 실험 결과로부터 고분말 BFS의 첨가량이 증가할수록 미니슬럼프 측정값이 감소함을 보여주고 있다. 이것은 슬래그의 Blaine이 증가함에 따라 단분자 흡착에 필요한 유기 혼화제의 첨가량이 증가하고 슬래그의 수화활성이 증가하기 때문에 유동특성 저하현상이 발생하기 때문이라고 생각한다. 그러나, S2(9600cm²/g)의 첨가량이 증가할수록 재료분리 저항성의 증가로 인하여 적정 PC 첨가량이 증가함에 따라 가장 높은 슬럼프 값을 관찰 할 수 있었다. 또한 PC 첨가에 따른 유동성발현은 물과 혼화제의 첨가직후부터 발생함을 보여주고 있으며, 그 함량이 증가할수록 페이스트의 유동특성이 증가함을 보여주고 있다.

슬래그의 Blaine의 차이로 인해 시료별 재료분리 저항성이 변화하게 된다. 이러한 이유로 적정 PC 첨가량이 변화하면서 저분말 슬래그일수록 재료분리 시점이 빨리 찾아오며 고분말 슬래그일수록 그 반대의 경향이 나타남을 관찰하였다.

측정된 경시변화를 살펴보면, 모든 시료에서 90분까지도 슬럼프 손실(slump loss)은 거의 발생하지 않았고, 시간이 경과함에도 불구하고 높은 유동성을 유지하고 있다. 이것은 PC의 고분자 사슬(graft chain)이 입체적 반발력(steric repulsive force)에 의해 시멘트 입자의 응집을 방해하기 때문에 오랜 시간동안 유동성을 유지할 수 있기 때문이라고 생각한다.^{6,7)}

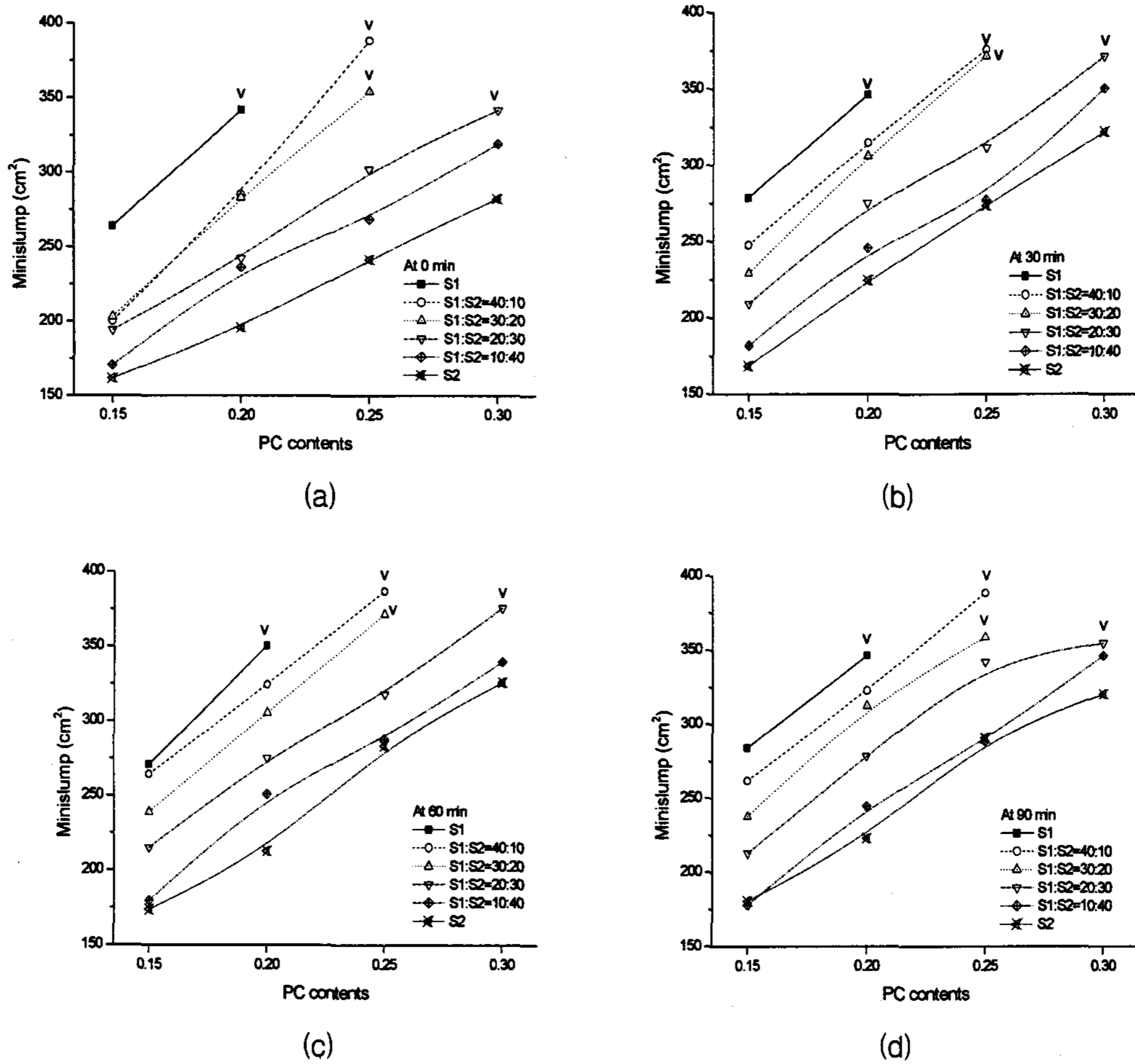


Fig. 1 Mini-slump values as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag (√: segregation) ; (a) after mixing, (b) at 30 min., (c) at 60 min., (d) at 90 min.

3.2. 유동특성

S2(9600cm²/g)와 PC의 함량을 변화하였을 때 시멘트 페이스트의 유동곡선의 측정을 통하여 shear stress와 viscosity의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

유동곡선의 하강곡선에서 slope는 소성점도, 전단응력 축의 절편은 항복응력을 의미한다. S2(9600cm²/g) 첨가량 증가시 slope가 증가하여 소성점도의 값은 증가하며, 또한 항복응력의 값들도 증가한다. 또한 Hysteresis loop의 면적도 증가하고 있는데 이 면적이 갖는 의미는 페이스트가 수화가 진행됨에 따른 붕괴된 구조의 양을

의미하는 것이다. 따라서 S2의 양이 증가시 수화활성, 접촉면적, 접촉점수 등이 증가하여 보다 수화가 진행되기 때문에 소성점도, 항복응력, Hysteresis loop의 면적등과 같이 유동특성을 좌우하는 인자의 증가를 알 수 있었다.^{8,9)}

또한, PC첨가시 유동특성을 향상시키기 때문에 소성점도, 항복응력 및 Hysteresis loop의 면적 등을 감소시킴을 확인하였다.

3.3. 선형회귀분석

점도실험의 유동곡선을 통하여 산출한 소성점도와 항복응력의 값을 선형회귀 분석한 결과를

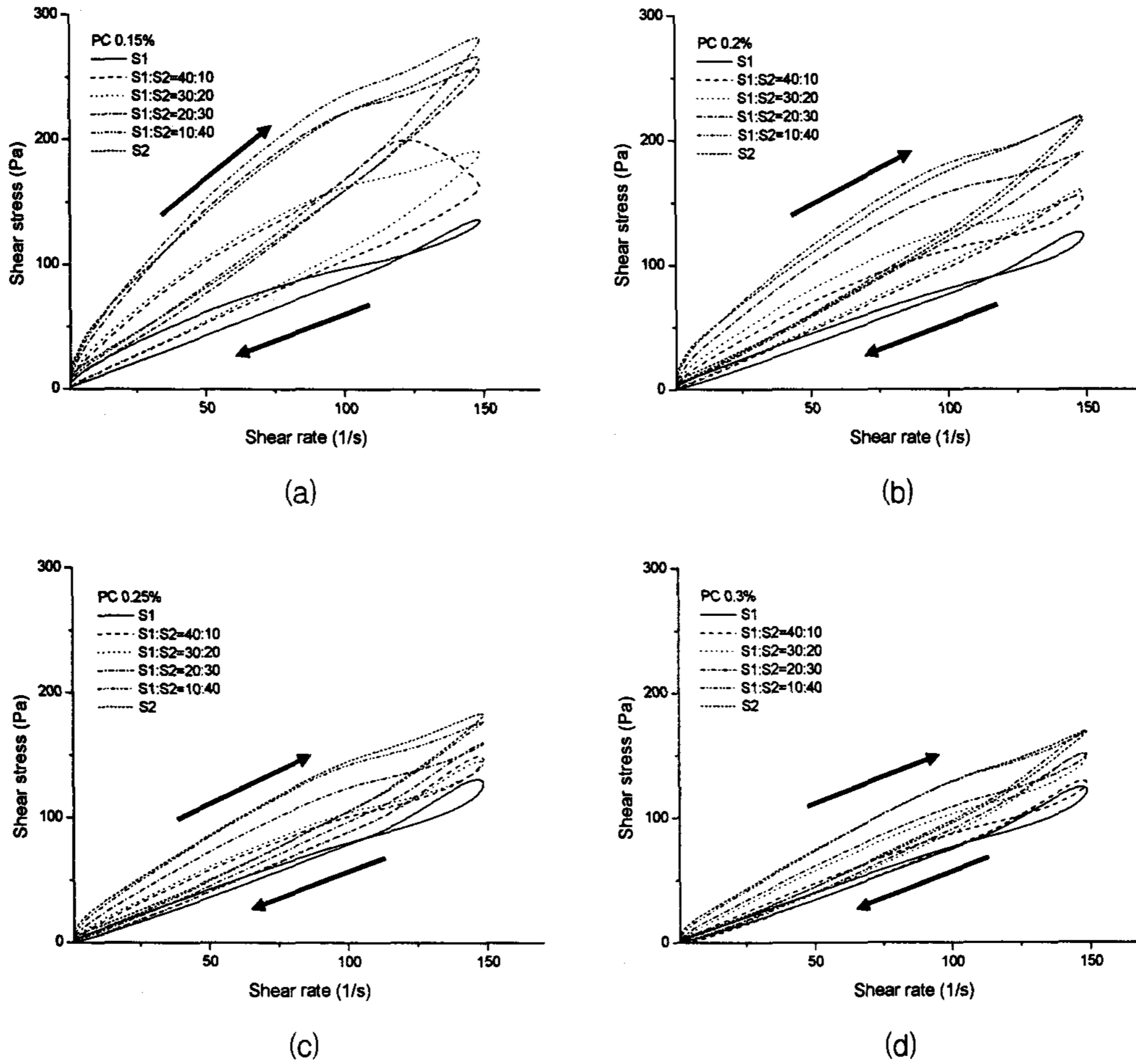


Fig. 2 Rheological curves as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag ;
 (a) PC 0.15%., (b) PC 0.2%., (c) PC 0.25%., (d) PC 0.3%.

Fig. 3에 나타내었다.

앞의 실험들의 결과와 같이 S1(3500cm²/g) 단독 사용시 소성점도와 항복응력의 측정값이 가장 낮았으며 S2(9600cm²/g)와 PC의 첨가량이 증가할수록 전체적인 값들의 증가를 확인하였고 S2(9600cm²/g) 첨가량이 상대적으로 증가하여 미립자들 간에 작용하는 표면장력 및 재료분리 저항성이 증가하므로, 응집현상에 의해 발생되었다고 생각된다. 이는 미니슬럼프 유동특성의 결과와 상응하는 경향성을 보여주고 있다. 또한 PC첨가량을 증가시켰을 경우 소성점도와 항복응력의 감소량이 현저하게 감소함을 관찰하였다.

각 시료 및 PC첨가량별로 선형회귀 분석한 소성점도와 항복응력의 측정값들을 종합하여 Fig.

4((a), (b)), 상호연관성을 고찰하고자 Fig. 4((c), (d))에 나타내었다. 항복응력의 결과에서는 모두 10 D/cm² 이하의 값들을 나타냈을 경우, 소성점도는 약간의 오차가 있지만 대략 320 - 380 cPs 이하의 값을 나타낼 경우 재료분리현상을 관찰할 수 있었다.

상호연관성의 결과에서는 항복응력과 소성점도는 비례, 미니슬럼프 측정값과 항복응력은 반비례적 상관적인 경향성을 찾을 수 있었고, 각각 R²(결정계수)의 값은 0.9364와 0.839를 나타내어 위 결과들의 신뢰성을 뒷받침 해주고 있다. 또한 (c)에서는 (a)와 (b)의 결과와 같이 10 D/cm² 이하, 320 - 380 cPs 이하에서 (d)는 350 cm² 이상, 10 D/cm² 이하의 영역에서 재료분리 범위를 확인

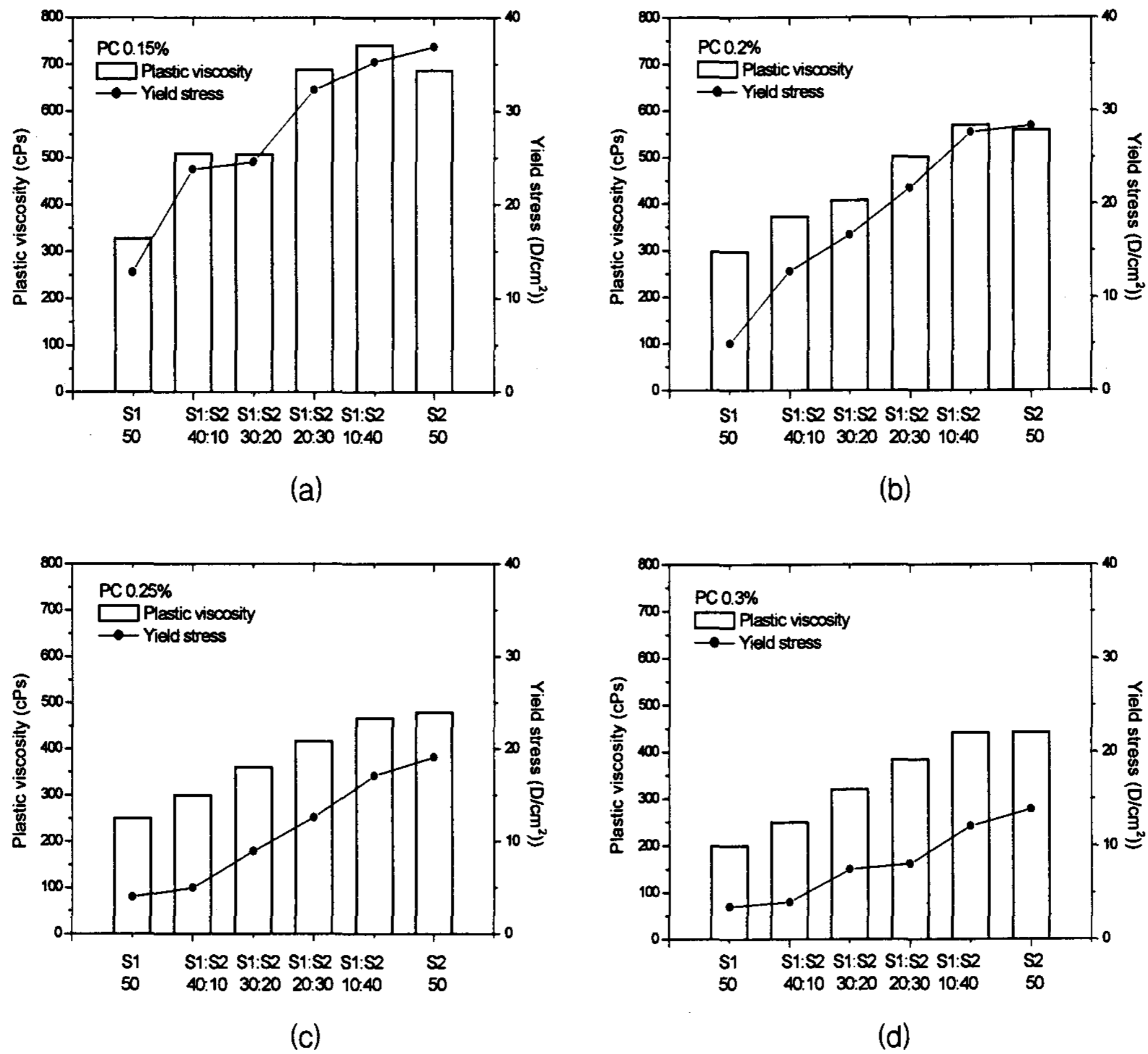


Fig. 3. Change of plastic viscosity and yield stress as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag ; (a) PC 0.15%, (b) PC 0.2%, (c) PC 0.25%, (d) PC 0.3%.

할 수 있었다.

위의 결과들은 본 연구에서 사용한 회전식 점도계(Brookfield, RVDV II+(USA), spindle SC4-21)로 수행을 전제로 하는 결과이며 다른 타사의 점도계 내지는 Rheometer를 사용하거나 spindle의 종류 및 형태에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있다.

4. 결 론

초미분말 고로슬래그가 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. S2(9600cm²/g) 첨가시 전체적인 유동성은 감소하였지만 S2(9600cm²/g) PC 0.25%에서는 S1(3500cm²/g) PC 0.15%보다 높은 유동성을 관찰할 수 있었으며 재료분리저항성의 향상도 관찰할 수 있었다.
2. S2(9600cm²/g) 첨가량이 증가할수록 Hysteresis 면적의 증가를 확인 하였다. 용출된 이온들이 S2(9600cm²/g)의 수화에 소모되기 양의 증가 때문이며 이러한 결과는 시료의 수화속도를 증가시키게 되므로, 유동성을 감소시키는 원인이 될 것으로 생각 된다.

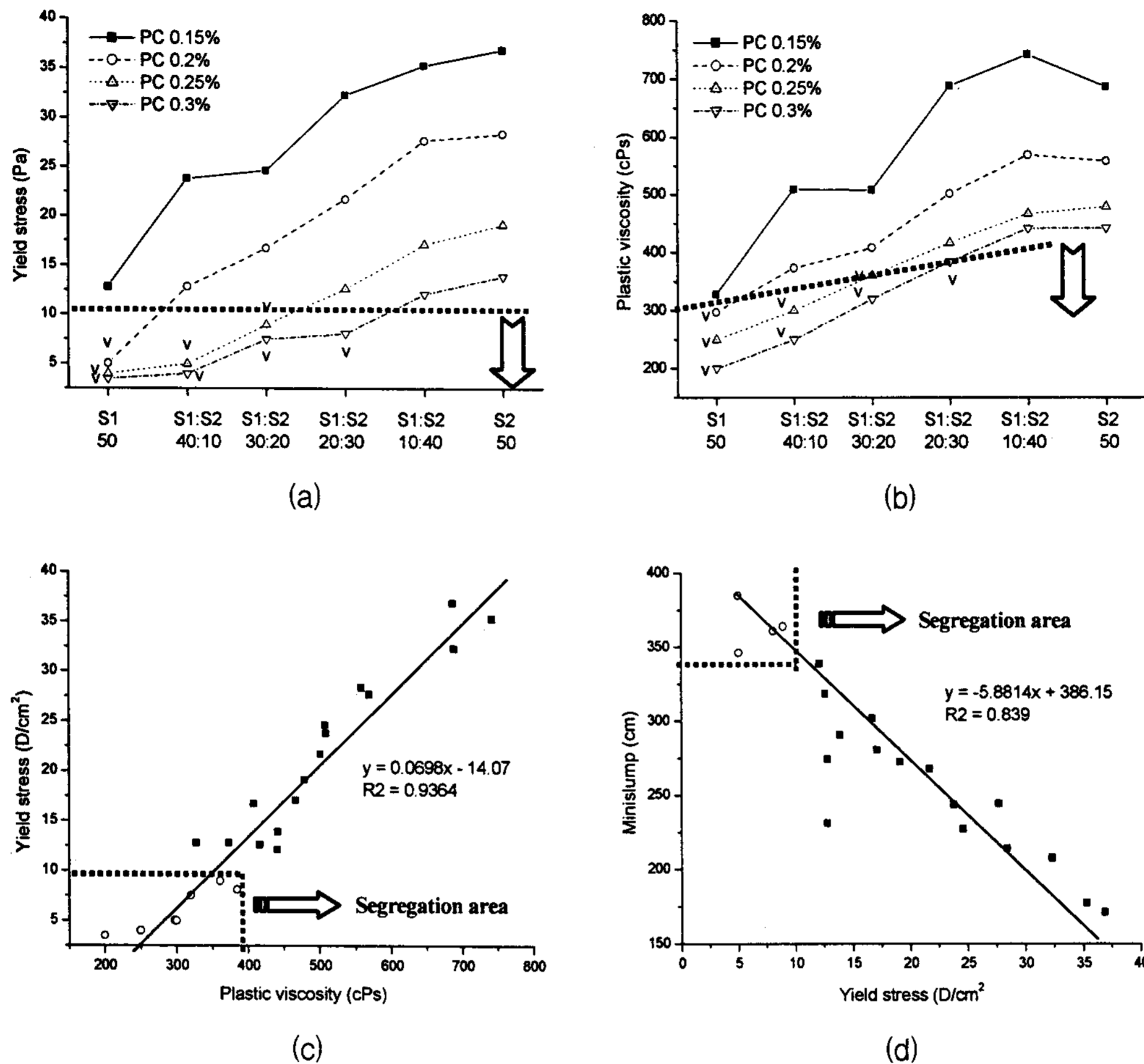


Fig. 4 Rheological factors as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag ; (√, ○: segregation)
 (a) Yield stress., (b) Plastic viscosity., (c) Yield stress & Plastic viscosity.,
 (d) Mini-slump & Yield stress.

3. 슬래그의 Blaine 값의 증가는 수화활성, 접촉면적 및 접촉점수의 증가를 발생시키기 때문에 초미분말 슬래그를 첨가할수록, 미립자들 간에 작용하는 표면장력의 증가로 응집현상이 발생 Yield stress와 Plastic viscosity의 값이 전체적으로 높은 측정값을 나타내었다.

4. Yield stress와 Plastic viscosity 및 Minislump의 관계에서는 Yield stress 10 D/cm² 이하, Plastic viscosity 320 - 380 cPs 이하 또는 Yield stress 10 D/cm² 이하, Minislump 340cm²이상의 범위에서 재료분리

가 발생하였다.

5. Yield stress와 Plastic viscosity는 비례, Minislump와 Yield stress는 반비례적인 상관성의 경향이 나타났다.

< REFERENCES >

1. C.F. Ferraris, K.H. Obla, R. Hill, "The influence of mixing on the rheology of cement paste and concrete," Cem. Concr. Res., 31[2] 245-255 (1999).

2. G.F. Ferraris, F. de Larrard, "Testing and modeling of fresh concrete rheology," NIST, USA, NISTIR., 6094 1-5 (1998).
3. J. T. Song and H. Y. Choi, "Rheological Properties of Cement Pastes Containing Metakaoline," J. Kor. Ceram. Soc., 40[12] 1229-1234 (2003).
4. C. K. Park, et al, "Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures," Cem. Conc. Res., 35 842-849 (2005).
5. R. Wong, C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou and Y. L. Wong, "Rate of Pozzolanic Reaction of Metakaoline in High-performance Cement Paste", Cem. Concr. Res., 31[9], 1301-1306, (2001)
6. Kondo, R. et al., cited in Young, J.F., "A review of the mechanism of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures", Cement and Concrete Research, 2, 415-433, (1972).
7. J. T. Song, J. Y. Kim, "Properties of Blended Cement Using Ground Blast Furnace Slag with Low Blaine Value." J. Kor. Ceram. Soc., 37[1] 70-76 (2000).
8. Shigemi Matsuo et al. "Slump Retention of a Polycarboxylate-based AE High-range Water-reducing Agent," Cem. Scie. and Concr. Tech., 52 242-247 (1998).
9. J. T. Song and H. T. Cho, "Rheological Properties of Belite-rich Cement Mortar Added Blast Furnace Slag and Polycarbonate-based Superplasticizer," J. Kor. Ceram. Soc., 37[2] 145-151 (2000).