

Silica fume, 미분말 slag 및 수용성고분자를 포함한 cement paste의 유동특성에 관한 연구

(Studies on the rheological properties of cement paste containing silica fume blastfurnace slag and water-soluble polymer)

정 연 식

1. 서 론

Concrete 시공기술 분야에 있어서 신뢰성의 향상, 시공의 합리화, 절약화 등이 요구되어지고 있으며 cement-concrete의 고기능, 고성능화가 이루어지고 있다. 이와같은 배경으로 시험되어지고 있는 concrete의 고성능화의 실례를 들어보면 silica fume과 감수제를 배합하여 혼수량을 감소시키면서 고유동성을 갖는 초고강도 concrete가 있다. 또한 높은 변형성을 갖고 concrete의 구성재료가 수중에서 분리되지 않는 수중불분리성 concrete가 실용화 되어지고 있다. 더우기 기존의 재료를 이용하여 초기결합이 적어 내구성이 뛰어나고 충전이 필요없는 high-performance concrete가 제안되어지고 있다.

사회간접자본으로서의 중요성과 함께 신공법, 신재료의 출현에 의해 고성능화 concrete의 실용화가 시작되고 cement-concrete의 유동특성(rheology)의 중요성이 표면화되었기 때문에 cement concrete의 유동성메카니즘 및 유동특성의 평가에 대한 연구와 연구 data의 축적등이 요구되어지고 있다.

concrete는 cement paste를 matrix로한 입자분산형의 복합재료이기 때문에 matrix인 cement paste의 유동특성을 적절히 조절함으로써 concrete의 고성능화가 이루어진다고 생각된다. 또한 concrete에는 여러가지 혼화재료가 이용되어지고

있다. 널리 사용되고 있는 fly ash와 입자분산제를 비롯하여 최근에는 silica fume, 미분말 slag, 수용성고분자등 cement paste의 유동특성을 크게 향상시키는 소재가 주목받고 있다.

본 연구는 silica fume, 미분말 slag, 수용성고분자의 첨가가 cement paste의 유동특성에 미치는 영향을 실험 검토한 것이며, cement-물계의 유동특성에 미치는 입도분포 및 용액점성의 영향에 관해 고찰하였다. 또한 유동특성 측정방법 중의 하나인 음편형 진동식 점도계의 진동관에 가해지는 가진력과 진폭치로부터 전단응력과 전단속도를 얻는 계산방법을 제안했다.

2. 실험 및 결과

2-1 진동식 점도 측정 장치의 개량과 해석방법

본 점도계는 감응관에 작용하는 가진력 $F(N)$ 과 감응관의 진폭치 $X(\mu m)$ 로 나타낸다. Fig. 1-1과 같이 감응관에 작용하는 가진력 $F(N)$ 는 전자코일에 흐르는 구동전류 $I(mA)$ 에 의해, 감응관의 진폭치 X 는 비접촉형 변위센서에서 검출되는 진동폭을 센서의 출력 $V(mV)$ 에 의해 구해진다.

그러나 유동특성을 검토하기 위해서는 전단응력과 전단속도의 관계를 측정할 필요가 있다. 가진력과 진폭치로부터 전단응력과 전단속도의 data 해석방법을 다음과 같은 식을 제안하여 확립하였다.

$$\sigma = 1.591$$

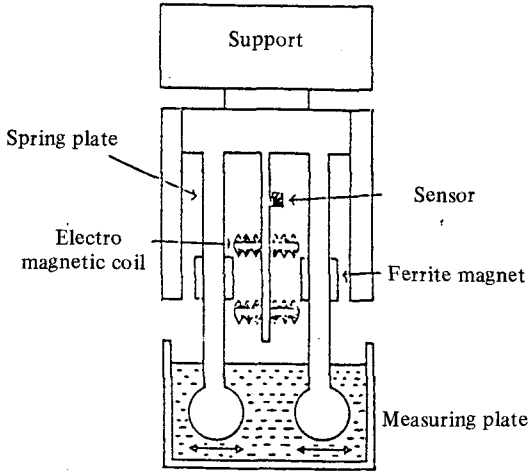


Fig. 1-1. Scheme of the vibrational viscometer apparatus.

$$\dot{\gamma} = 0.04 \frac{V^{2.13}}{T^{1.13}}$$

여기에서 σ 는 전단속도(Shear rate), $\dot{\gamma}$ 는 전단 응력(Shear stress)이다.

Non-Newton 유체의 예로서 Blaine 비표면적 8460cm²/g의 slag에 분산제 3%를 첨가하여 물비 0.4로한 현탁액을 일반적으로 널리 사용되어지고 있는 회전식 점도계와 진동식 점도계로 측정된 값을 앞의 식을 이용하여 그 유동곡선을 Fig. 1-2에 표시했다. 점성계수의 값은 진동식 점도계 회전식 점도계가 거의 일치하는 것을 알 수 있었고 본 진동식 점도계는 조작성과 신속성이 우수하며 제조 processing 과정중에서 연속적으로 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다.

2-2 cement-물계의 유동특성에 미치는 미분말 slag 및 silica fume 혼화재의 영향

cement에 slag를 배합한 2성분계 paste의 유동곡선을 Fig. 1-3에 표시했다. 혼합물은 중량비에 대해서 cement : slag가 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40이고 분산제는 고체중량에 대해 3%를 첨가하였다. slag의 첨가에 의해 cement paste는 dilatant 성질이 나타났고 혼합물이 20%까지는 paste의 점도가 감소하지만 30%이상에서는 점도가 증가하였다. slag를 배합한 2성분계의 분말 dumping충진밀도의 실험결과를 Fig. 1-4에 나타냈

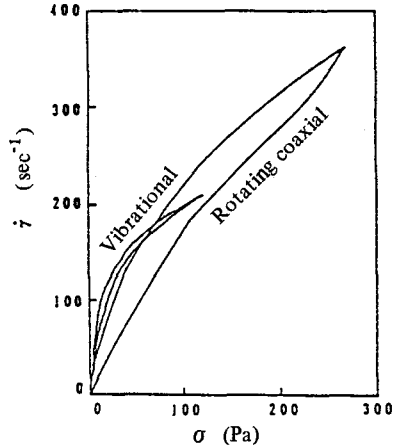


Fig. 1-2. Comparison of fluid curve of slag paste measured by vibrational viscometer and rotating coaxial viscometer.

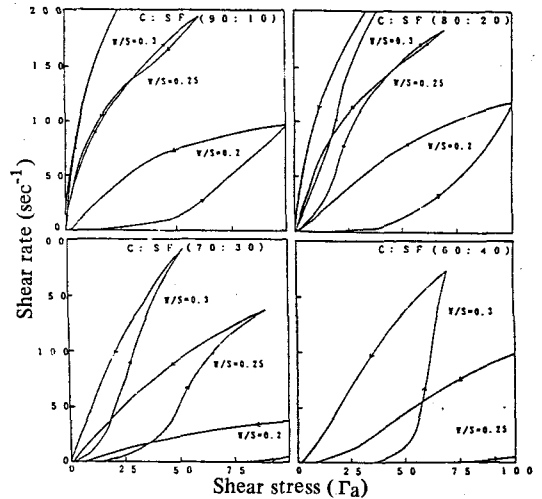


Fig. 1-3. Changes in rheological properties of cement-slag paste containing 3% plasticizer with slag to cement ratio and water to solid ratio.

다. 혼합물이 20%에서 dumping충진밀도가 그밖의 혼합계와 비교할 때 가장 높은 값을 나타냈기 때문에 이 혼합계에서는 paste점성과 분체의 충진성 사이에 밀접한 관계가 있는 것을 알 수 있다.

cement에 silica fume를 배합한 2성분계 paste의 유동곡선을 Fig. 1-5에 나타냈다. 실험은 slag의 경우와 동일하다. silica fume의 첨가에 의해 thixotropic성질 및 소성유동이 나타났다. slag와 비교할 때 각 중량비, 각 물비에서 유동곡선이

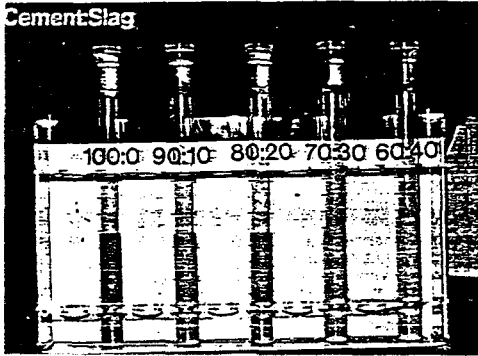


Fig. 1-4. Dumping test of cement-slag particles.

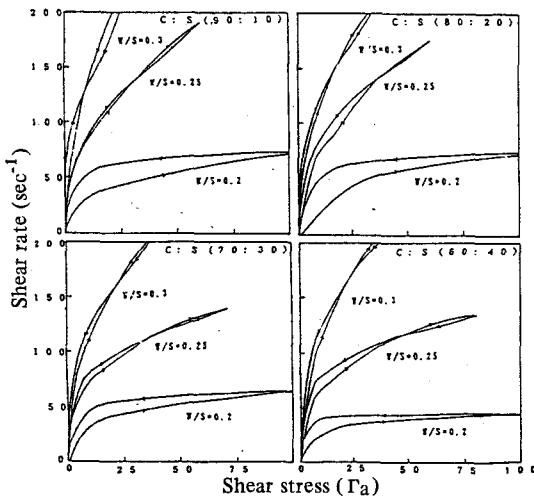


Fig. 1-5. Changes in rheological properties of cement-silica fume paste containing 3% plasticizer with silica fume content and water to solid ratio.

크게 변화하는 것은 응집성이 강한 초미립자로서 유동성에 기여하는 수량이 감소하기 때문이라고 생각되어 진다.

각 성분의 유동곡선을 측정하여 곡선으로 부터 물비 0.25의 상승곡선에서 $\sigma=25\text{Pa}$ 일 때의 겉보기 점도를 Fig. 1-6에 표시했다. slag 또는 silica fume의 혼합량이 증가하면 할수록 겉보기 점도는 감소하였다가 증가한다. 3성분계에서는 slag : silica fume가 2 : 1의 경우에서는 각 단독계보다도 겉보기 점성의 감소가 현저히 나타났고 혼화제의 최적혼합률은 slag가 20~30%, silica fume은 10~15%로 나타났다.

Slag, silica fume 각각 단독으로 첨가한 2성분계 paste와 양자를 동시에 첨가한 3성분계에서는 최적첨가량이 틀리게 나타났고 3성분계에서 그 첨가량이 크게 나타났다. 즉 Fig. 1-7에서 slag만을 첨가한 A paste (cement : slag=80 : 20)와 B paste (cement : slag=70 : 30)에서는 A paste의 점성이 낮게 나타났다. 그러나 silica fume을 첨가한 3성분계(직선AF와 직선BF)에서는 직선 BF상의 paste가 겉보기 점성의 극소치가 낮게 나타나고 그 때의 silica fume첨가량은 많아졌다. 이러한 이유를 silica fume입자간의 입자간거리와 cement slag입자간거리를 계산하여 비교검토 하였다.

현탁액내의 silica fume입자간 거리는 Sherman 식에 의해 계산하였다.

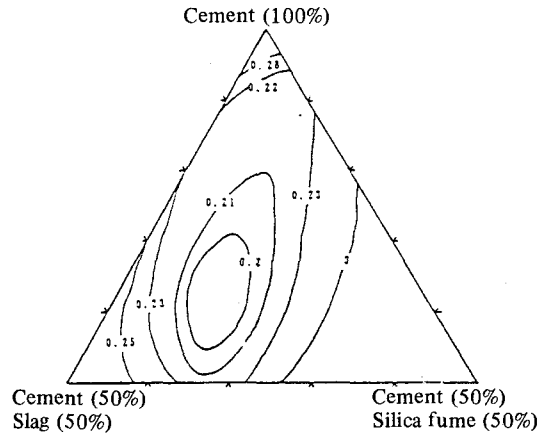


Fig. 1-6. Apparent viscosity ($\sigma=25\text{Pa}$) of three-component system.

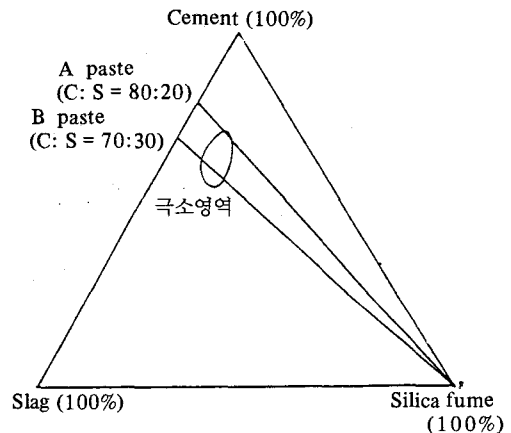


Fig. 1-7. Three component system.

$$am = D [(\phi_{max}/\phi)^{1/3}-1]$$

위의 식에서 am은 입자간거리, D는 입자의 직경 (μm), ϕ 는 분산상의 체적분률, ϕ_{max} 는 분산상의 최대체적분률이다.

그러나 cement slag간의 입자간거리는 다음과 같은 식을 유출하여 계산하였다.

$$am = 2We/S = 2(Wr-Ws)/S$$

위의 식에서 am은 입자간거리, Wr은 현탁액내의 물의 전체적, We는 입자표면에 형성된 물막의 체적, Ws는 입자사이의 공간에 채워진 충전수의 체적, S는 표면적이다.

paste의 겔보기 점도와 계산에 의해 구해진 입자간거리를 Fig. 1-8에 표시했다. silica fume첨가량이 적은 경우, 겔보기 점도가 감소하는 것은 cement와 slag입자간거리가 증가하지만 cement와 slag입자간에 silica fume입자가 존재하지 않기 때문인 것을 알 수 있다. silica fume 첨가량이 많은 경우, cement와 slag입자간에 silica fume입자가 존재하여 paste의 겔보기 점도가 증가한 것을 알 수 있다. cement : slag=70 : 30의 B paste를 A paste와 비교할 때, cement slag입자간의 거리가 적기 때문에 silica fume의 최적첨가량이 보다 많

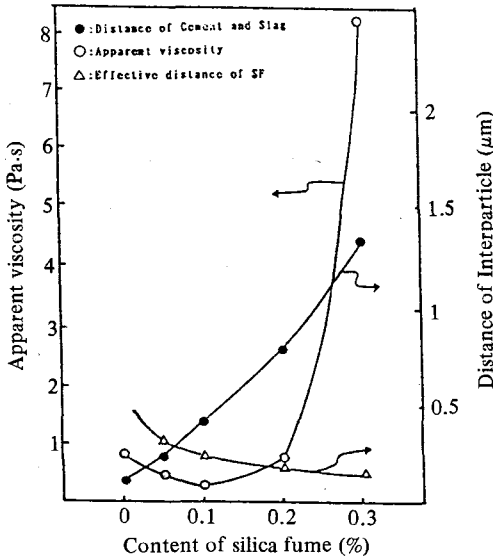


Fig. 1-8. Relationship of apparent viscosity and distance of particles.

아지고 겔보기 점도의 감소작용이 있다.

이상과 같이 이종의 분말 혼합계에서 paste의 유동성을 향상시키기 위해서는 고충진밀도가 되는 입도분포를 실현시키고 동시에, 미세입자간의 거리와 비교할 때 조대입자간의 거리를 극단적으로 크게 하지 않게 하는 것이 효과가 있다는 것을 명백히 하였다.

2-3 cement-물계의 유동특성에 미치는 수용성 고분자의 영향

cement paste에 methylcellulose를 첨가하고 그 첨가량에 따른 유동특성을 Fig. 1-9와 1-10에 표

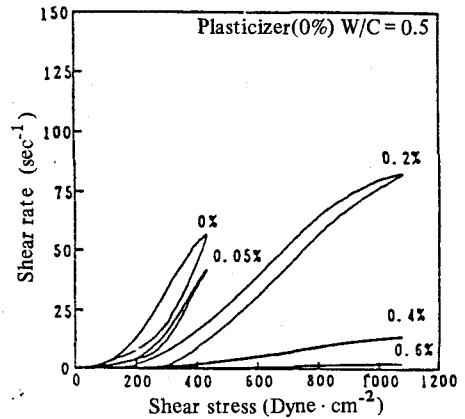


Fig. 1-9. Changes of rheological properties of cement paste with different MC concentration for 0% plasticizer.

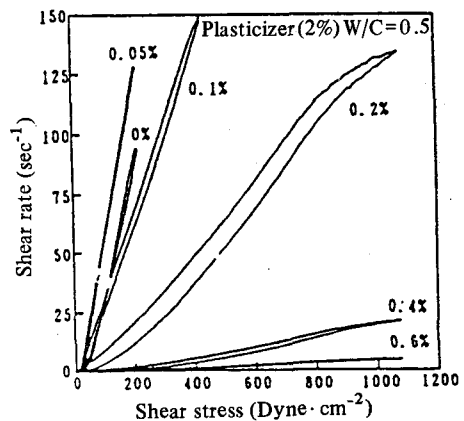


Fig. 1-10. Changes of rheological properties of cement paste with different MC concentration for 2% plasticizer.

시켰다. Fig. 1-9는 유동화제를 첨가하지 않은 계이고, 1-10은 유동화제를 첨가한 계이다. methylcellulose 첨가에 의해 단독의 cement paste에서 나타나는 thixotropic 성질은 감소하였고 유동곡선의 hysteresis는 작아졌다. 어느쪽의 paste에서도 유동화제의 첨가에 의해 점성은 감소하지만 methylcellulose의 첨가량이 적을 때 유동화제 첨가의 효과가 현저히 나타났고 methylcellulose의 첨가량이 많을 때에는 유동화제 첨가의 효과가 나타나지 않았다. 이와 같은 것은 methylcellulose 자체가 cement 입자의 분산제로서 또는 분산상태를 안정화시키는 효과가 있다는 것을 알 수 있다.

methylcellulose를 0.6%첨가한 paste의 유동곡선을 전단속도의 스케일을 변화시켜 Fig. 1-11에 표시했다. 그 유동곡선은 methylcellulose 수용액이 나타내는 pseudoplasticity 성질이 나타남을 알 수 있다.

Cement에 유동화제를 첨가하지 않은 계에서는 저농도에서는 고분자의 입자간 가교에 의해 응집구조가 형성돼 큰 hysteresis를 갖는 thixotropic성질의 유동곡선이지만 고농도의 경우 polymer의 입자가교에 의한 cement입자의 응집구조가 파괴돼 hysteresis가 감소함을 알 수 있다. 실제로 사용되

어지고 있는 첨가량에 가까운 0.6% 또는 1.0%에서는 methylcellulose의 경우와 같이 pseudoplasticity가 나타났다.

수중불분리혼화제를 첨가한 cement paste에서는 cement입자가 분산상태이고 점성이 높기 때문에 입자의 분산상태가 안정화 된다. 일반적인 cement paste에서는 paste의 걸보기 점도가 높으면 thixotropic성질이 나타나고 yield point가 높아진다.

수중불분리성 concrete용 paste에서는 pseudoplasticity를 나타내기 때문에 점성이 매우 높음에도 불구하고 yield point 및 thixotropic성질이 작은 유동특성과 함께 self-levelling성질을 얻을 수 있다. 또한 수중불분리혼화제가 고농도에서 사용되어지고 있는 것으로 부터 paste의 수중불분리저항성은 수중불분리혼화제의 고분자가 cement입자에 흡착해 입자간의 가교구조형성에 의한 것보다 paste중의 용액점도와 cement입자의 분산응집상태에 의해 지배된다는 것을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 진동식점도계에 의한 non-Newton유체의 유동특성의 해석이 가능하게 되었다.

(2) paste의 유동특성을 향상시키기 위해서는 고충전밀도를 얻기 위한 입도분포를 실현시킴과 동시에 미세입자간의 거리를 비교할 때, 조대입자간의 간격을 극단적으로 크게하지 않는 것이 효과가 있다.

(3) 수용성고분자를 포함한 paste는 점성이 높은 pseudoplasticity성질을 나타내고 수중불분리저항성은 polymer의 cement입자가교에 의한 것이 아니고 paste중의 용액점도의 증가에 의해 나타난다.

* 본 연구는 일본 동경공업대학 무기재료공학과 DAIMON 연구실에서 1988~1992까지 행하여진 것이다.

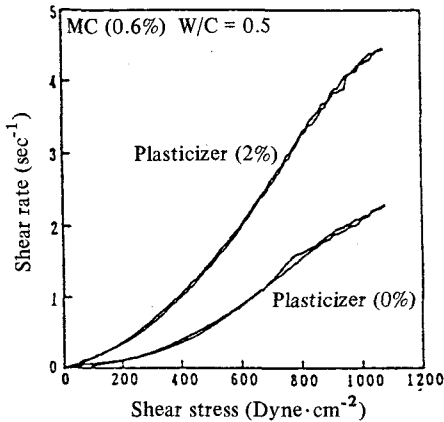


Fig. 1-11. Changes of shear rate scale for MC (0.6%) of fig. 9, 10.