

고강도 콘크리트용 미분체의 배합조건에 따른 시멘트페이스트의 유동-점도-응결특성에 관한 연구

김도수* · 김재호 · 노재성

<충남대학교 공과대학 정밀공업화학과>

1. 서 론

현재 국내 시멘트·콘크리트업계에서는 재령 28일 압축강도, $\sigma_{28}=1000\text{kgf/cm}^2$ 이상의 초고강도 콘크리트의 제조를 위하여 고강도콘크리트용 혼합재를 자체 생산은 물론 현장적용 등에 실용화하고 있다. 이들 혼합재는 그 주요성분으로 무수석고와 실리카가 주종을 이루고 있으며 양생방법에서도 기존의 방법과는 다른 방법(증기양생)을 채택하여 실시하고 있다. 또한 이들은 시멘트 조성광물중 C_3A 의 초기수화 반응성을 향상시켜 에트링자이트(ettringite)를 다량 생성시키는 동시에 C_3S 의 수화를 촉진시켜 수화물량의 대폭적인 증가 및 공극충진 등의 물리·화학적인 작용으로 콘크리트의 고강도를 발현하는 것으로 알려졌다.

그러나 아직까지 국내업계에서는 이들 고강도용 혼합재의 자체 생산 및 수급에 있어서 기술이전에 따른 고가의 royalty를 지급하고 있는 실정이다. 따라서 혼합재 제조시의 자체 원료이용은 물론 제조 후 물성적용 및 현장시공 등의 검증을 통하여 기존의 고강도혼합재에 상용하는 성능을 지닌 신형혼합재에 대한 개발 및 연구가 절실한 실정이며 이미 국내 일부업체에서는 이들에 대한 연구개발에 주력하고 있다.

본 연구는 산업부산물로 대량 발생되고 있는 무수석고, 플라이 애쉬, 실리카 흙 등의 원료를 이용하여 현재 널리 이용되고 있는 고강도혼합재의 혼입에 따른 시멘트-콘크리트의 제반물성과 동등이상의 효과를 보이는 고강도콘크리트용 신형 혼합재를 개발함으로써 이들의 대체효과를 모색하기위한 일환으로 출발하였다.

즉, 산업부산물의 적극적 재활용 및 고강도용

신형혼합재의 자체개발이라는 이중효과를 모색하여 실제로 콘크리트 2차제품에의 적용과 고성능 콘크리트 제조에 대한 활용방안을 강구하고자 연구를 시작하게 되었다.

따라서 기존 고강도용 혼합재의 주요 화학조성으로부터 착안하여 고강도시멘트는 물론 속경성시멘트, 팽창시멘트, 무수축재 등 그 이용범위가 점차로 확대되고 있는 무수석고계로서 불산(HF) 제조시 부산물로 발생하는 II-형 무수석고(II-Anhydrite)와 기타 미분체의 상대배합율을 조절하여 이들을 시멘트에 일정비율($C \times 11\%$)로 치환하여 사용하였다.

성능평가 및 물성적용 실험으로는 고성능감수제의 첨가하에서 각 미분체의 배합에 따라 제조된 시멘트페이스트의 초기 유동성, slump의 경시변화성, 경과시간별 점성거동 및 수화응결성 등을 측정하였다. 이를 통하여 각 미분체의 혼입량 증감에 따른 시멘트페이스트의 유동-점성-응결특성을 파악하는 동시에 이들을 콘크리트에 적용시 강도, 내구성 등의 최종물성평가를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험 재료 특성 및 조건

Table.1 Kinds and properties of fine powders

Fine powder	Properties	Particle size(μm)
II-Anhydrite	By-product for manufacturing HF ($\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$)	1.7
Fly ash	Spherical and hard powder	Type 1 : 10.6 Type 2 : 5.0
Active silica	Fine powder with high active silica porous, 3-dimensional network	2.2

Table. 2 Experimental conditions and substitution ratio of fine powders

Sample name	Substitutional ratio(%)					Dosage of sup. (C×%)
	Cement	II-type Ant.	SiO ₂ source			
			Fly ash-1	Fly ash-2	Active silica	
Plain	100	0	0	0	0	1.5~3.0
CFA-1	89	7	4	-	0	
CFA-2	89	7	3	-	1	
CFA-3	89	7	2	-	2	
CFA-4	89	7	1	-	3	
CCA-1	89	7	-	4	0	
CCA-2	89	7	-	3	1	
CCA-3	89	7	-	2	2	
CCA-4	89	7	-	1	3	
S-1000	89	11				

· Substitution ratio of fine powders = Cement × 11.0%

2.2 실험 항목 및 조건

2.2.1 초기 유동성 실험(Mini-slump)

미분체의 치환을 변화가 시멘트페이스트의 유동성변화에 미치는 효과를 파악하기 위하여 미분체 치환 시멘트페이스트의 유동성을 W/C=35%, superplasticizer의 첨가량=C×1.5, 2.0, 2.5, 3.0%로 변화시켜 가면서 측정하였다.

2.2.2 경시변화 실험

미분체의 치환을 변화가 시멘트페이스트의 경시별 슬럼프 증감에 미치는 영향을 관찰하기 위해 superplasticizer 첨가량 = CX1.5, 2.0%에서 30분간격으로 120분까지의 슬럼프 변화를 측정하였다.

2.2.3 점성변화 실험

미분체치환 시멘트페이스트의 경시별 점성거동 변화 측정을 위해 superplasticizer = CX1.5, 2.0, 2.5%각각에서의 RVDV=II⁺ type Brookfield Viscometer을 이용하여 No of spindle = RV-5 RPM of spindle = 50 조건하에서 2분간격으로 120분까지의 점성거동변화를 확인하였다.

2.2.4 응결 실험

주도실험을 통하여 W/C = 25%에서 미분체로 치환된 시멘트페이스트의 초, 종결시간변화 관찰을 위해 superplasticizer = CX1.5, 2.0, 2.5%에서 Gillmore needles법을 이용하여 미분체 종류 및 치환에 따른 응결시간을 KSL 5103에 따라 측정하였다.

2.3 실험 장치

2.3.1 Mini-slump apparatus

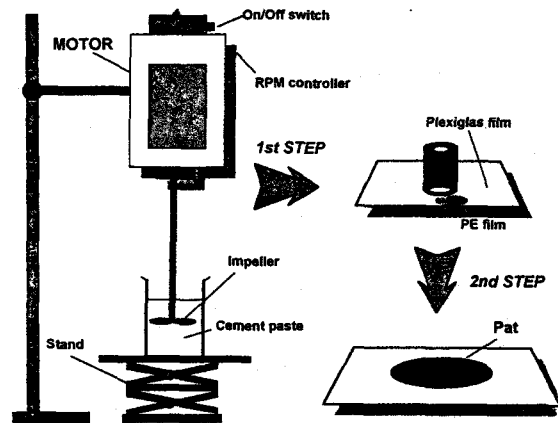


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for mini-slump

2.3.2 Viscometer apparatus

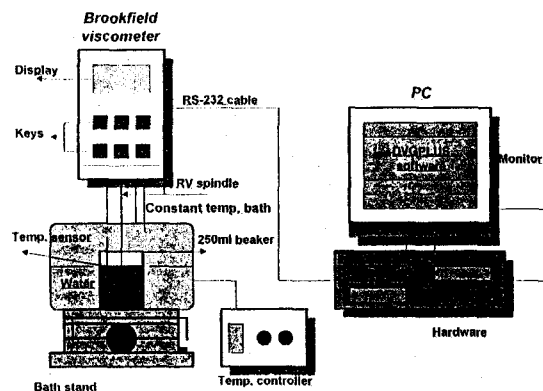


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus for viscosity

3. 실험 결과

3.1 미분체 치환-시멘트페이스트의 유동성

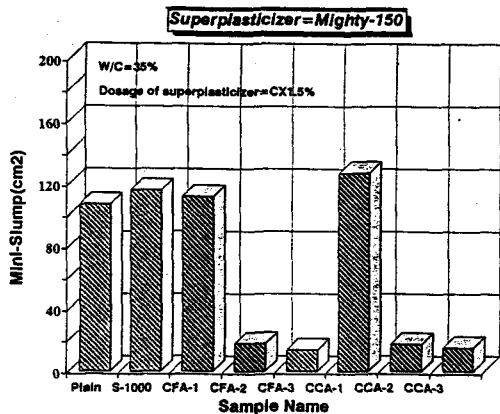


Fig. 3 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders(Substitution ratio=CX 11.0%, Dosage of Sup.=CX1.5%, W/C=35%)

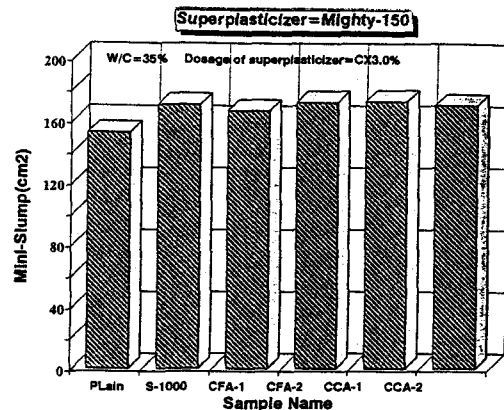


Fig. 6 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders(Substitution ratio=CX 11.0%, Dosage of Sup.=CX3.0%, W/C=35%)

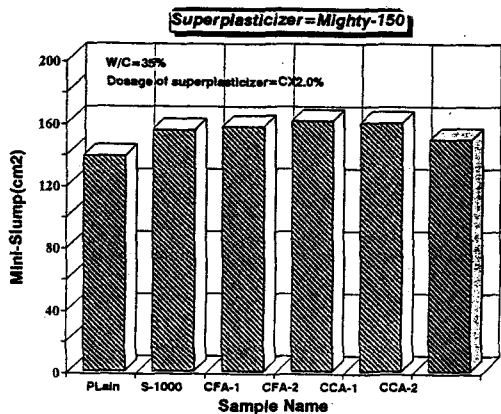


Fig. 4 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders(Substitution ratio=CX 11.0%, Dosage of Sup.=CX2.0%, W/C=35%)

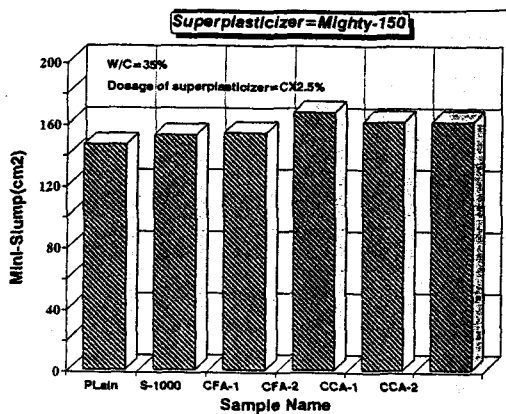


Fig. 5 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders(Substitution ratio=CX 11.7%, Dosage of Sup.=CX2.5%, W/C=35%)

Fig. 3, 4, 5, 6 은 시멘트의 11.0%를 혼합재로 치환하고 고성능감수제로 M-150의 사용량을 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%로 변화시키며 W/C=35%의 시멘트 페이스트에 대한 비빔직후의 초기유동성 결과를 나타낸 것이다.

고성능감수제의 첨가량이 1.5%일 경우 CFA-1, CCA-1만이 기존의 S-1000과 동등이상의 유동성을 보였으며 다른 시료, 특히 반응성실리카가 혼합된 시료 CFA-2, 3 및 CCA-2, 3의 유동성이 현저히 저하됨을 알 수 있었다. 이는 반응성실리카의 입도가 매우 작아 비표면적이 다른 분체에 비하여 상당히 크기 때문에 상대적으로 물에 대한 흡수능이 강한 특성과 또한 시멘트입자표면에 흡착되어 분산성을 발휘해야할 고성능감수제의 일정 성분을 반응성실리카가 대신 흡착하기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다.

그러나 반응성실리카가 고성능감수제를 다량 흡착하기 때문에 일어나는 현상은 제의 첨가량을 2.0%이상으로 과량 투입함으로써 반응성실리카에 포화흡착한 후 잉여감수제 성분이 시멘트입자에 흡착하여 반응성실리카의 혼입시료에 대해서도 유동성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7 은 고성능감수제로 나프탈렌계의 β -NSF를 2.0, 2.5, 3.0%로 증가시켜 초기유동성 결과를 본 것이다.

각 시료에 대하여 M-150을 투입한 경우와 유사한 경향을 보이고 있으나 두드러진 차이점으로 는 반응성실리카의 혼입에 따른 유동성 감소를 보충하기 위한 고성능감수제의 첨가영역이 2.5%

로 증가되었다는 점이며 이 이상의 첨가량에서도 현저한 유동성 증가는 확인되지 않고 있다. 또한

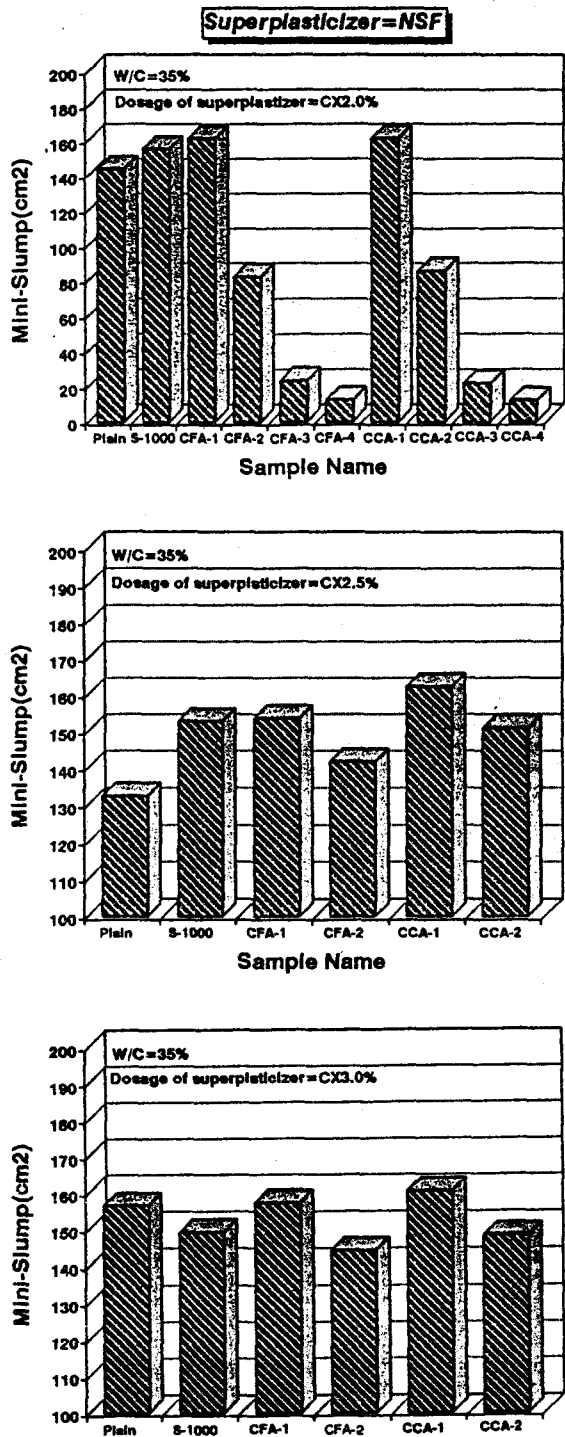


Fig. 7 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders(Substitution ratio=CX11.7%, Dosage of Sup.=CX2.0, 2.5, 3.0%, W/C=35%)

플라이 애쉬의 입도를 구분하여 사용한 CFA-1, CCA-1의 유동성은 큰 차이를 보이지 않아 플라이 애쉬의 분쇄효과가 유동성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 여겨진다.

이상의 유동성 실험에서 무수석고-플라이 애쉬-반응성실리카의 3가지 분체를 혼합하여 첨가한 시멘트페이스트의 유동성은 무수석고 및 플라이 애쉬의 혼입에 따라 다소 증가되는 결과를 보이며 반응성실리카를 소량혼입 할 경우 고성능감수제의 첨가영역에 따라 유동성에 큰 차이가 있으므로 반응성실리카의 첨가시 적절한 혼화제 사용량에 대한 검토가 필요함을 알 수 있었다.

3.2 경시변화 특성

Fig. 8은 plain, S-1000과 고성능감수제 전첨가 영역에서 비교적 우수한 유동성을 보인 CFA-1, CCA-1를 고성능감수제 1.5, 2.0% 첨가시 시간경과별 유동성 변화(슬럼프 안정성)결과를 나타낸 것이다.

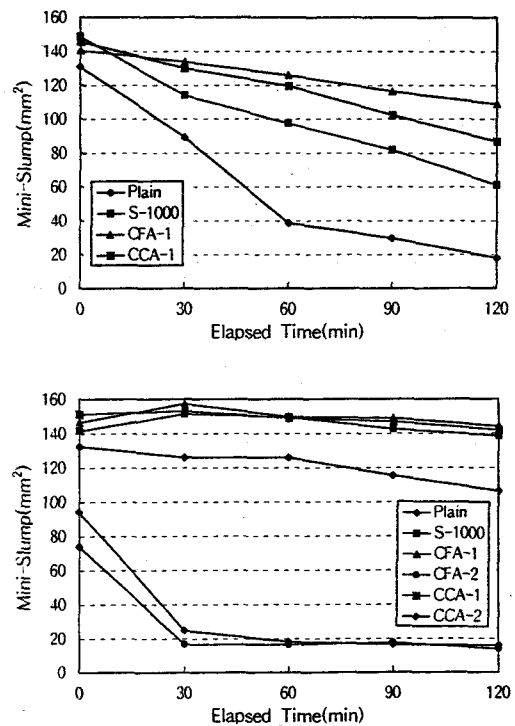


Fig. 8 Change of mini-slump for cement paste substituted by fine powders as a function of elapsed time (Substitution ratio=CX11.0%, Dosage of Sup.=CX 1.5, 2.0%, W/C=35%)

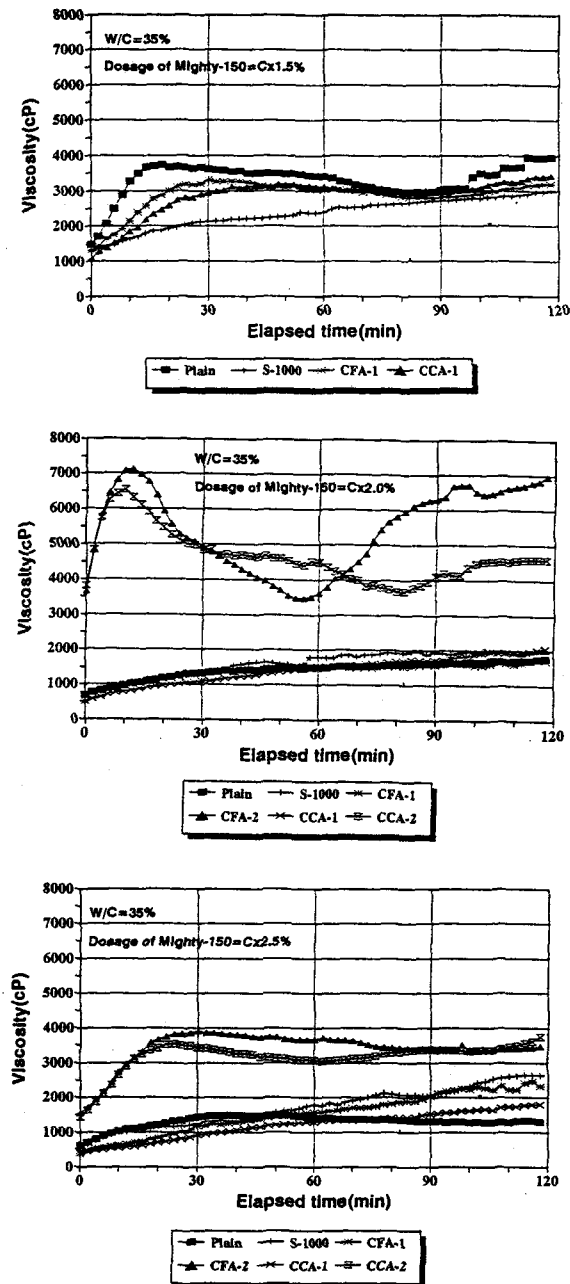


Fig. 9 Change of viscosity for cement paste substituted by fine powders (Substitutional ratio=CX11.0%, Dosage of Sup.=CX1.5, 2.0, 2.5%, W/C=35%)

시멘트페이스트의 슬럼프 안정성에서 M-150, 1.5% 첨가시 120분경과에 S-1000이 약 50%의 슬럼프 감소를 보인 반면 무수석고와 플라이 애쉬만이 혼입된 CFA-1, CCA-1은 각각 20, 35%로 상대적으로 적은 슬럼프 감소(slump loss)를 보였으며 2.0%첨가시에는 슬럼프 감소율이 비슷한 수준에 도달하여 120분 경과에 5% 미만의 극히

낮은 슬럼프 감소를 보임으로써 슬럼프 안정성이 우수한 것으로 나타났다. 또한 M-150의 첨가량이 적은(1.5%)에서는 S-1000의 슬럼프 감소율이 크게 나타난 반면 첨가량을 늘리면(2.0%) 슬럼프의 회복률이 향상되는 특징을 나타냈다.

3.3 점성변화 특성

120분까지 3분 간격으로 미분체 치환 시멘트페이스트의 점성변화를 Fig. 9에 나타내었다.

M-150첨가량 1.5%에서 plain은 초기에 급격한 점성증가를 보이다가 15분경에 시멘트페이스트의 항복치를 나타내며 30분 이후 거의 일정한 값을 보였다. 또한 CFA-1, CCA-1은 S-1000보다 초기에는 viscosity가 다소 크게 나타나다 60분 이후 거의 유사한 값을 보임을 확인 할 수 있었다.

그러나 2.0, 2.5%로 M-150의 첨가량을 증가시켰을 때 초기부터 CFA-1, CCA-1가 S-1000과 유사한 점성거동을 보이면서 서서히 증가하다가 결국 경과시간 120분까지도 점성차이는 거의 발견되지 않았다. 한편 반응성실리카가 혼입된 CFA-2, CCA-2는 다른 시료에 비해 viscosity값이 매우 높으면서도 시간경과에 따라 상당히 불안정한 점성거동변화를 나타내었다.

이러한 점성변화로부터 미분체가 혼합되어 시멘트에 치환된 시멘트페이스트의 유동성을 간접적으로 예측할 수 있으며 이는 앞의 유동성 실험의 경우와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

3.4 응결 특성

주도실험후 W/C=25%에서 M-150을 1.5%첨가시 plain, S-1000, CFA-1, CCA-1의 응결시간 측정 결과는 Fig. 10과 같으며 여기서 CCF-2, CCA-2의 경우는 현저한 작업성 저하로 응결시간 측정을 위한 비빔이 곤란하여 측정대상에서 제외 했으며 M-150을 2.0% 첨가한 Fig. 11에서만 포함시켜 응결시간을 측정하였다.

Plain에 비하여 S-1000, CFA-1, CCA-1의 초, 종결시간이 약간씩 지연되는 현상이 나타났는데, 이는 수화초기에 무수석고에 의한 에트링자이트의 생성촉진때문에 시멘트입자주위에 수화층을 형성함으로써 일시적으로 H₂O의 침투를 저해하

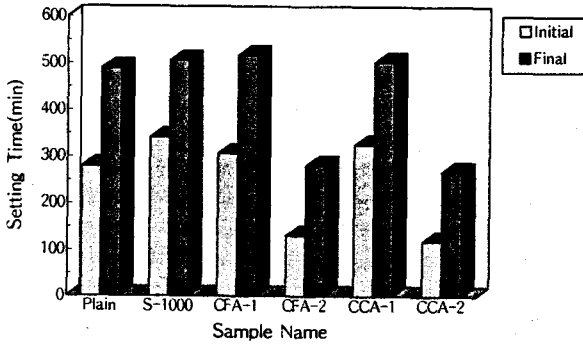


Fig. 10 Initial and final setting time of cement paste substituted by fine powders (Substitutional ratio=CX11.0%, Dosage of Sup.=CX1.5, W/C=35%)

여 시멘트의 수화가 약간씩 지연되는 것으로 추정되나 본 실험에서는 위와같은 이유로 인한 두드러진 초, 종결지연현상을 관찰되지 않았다.

Fig. 11의 CFA-2, CCA-2의 응결시간 축진은 반응성실리카의 수분 흡수성 및 고성능감수제의 분산성분 흡착에 따른 현저한 유동성 저하로 시멘트페이스트의 워커블한 상태를 단축시켜 응결, 경화로의 진행시간이 짧아지기 때문에 일어나는 현상으로 여겨진다.

4. 결 론

1. 초기 유동성 시험에서 B-NSF 및 M-150, 1.5% 첨가시 CFA-1, CCA-1이 S-1000에 상응하는 우수한 유동성을 보였다. M-150, 2.0%, β-NSF는 2.5%첨가로 유동성이 다소떨어졌다.

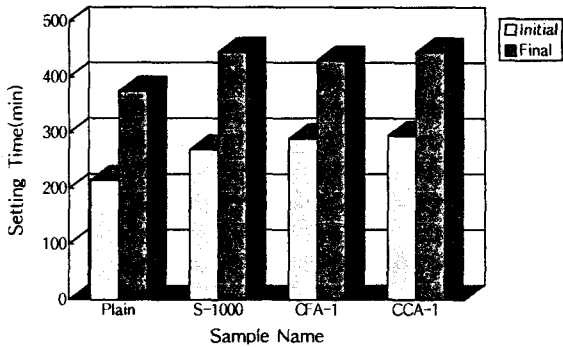


Fig. 11 Initial and final setting time of cement paste substituted by fine powders (Substitutional ratio=CX11.0%, Dosage of Sup.=CX2.0%, W/C=25%)

던 CFA-2, 3 및 CCA-2, 3도 기준 (mini-slump=140~150cm) 보다 높은 유동성을 확보할 수 있었다.

2. 경시변화에 의한 슬럼프 안정성에서 M-150, 1.5% 첨가시 CFA-1, CCA-1이 S-1000 보다 적은 슬럼프 감소(slump loss)를 보였고, 2.0% 첨가시 슬럼프 감소율이 거의 비슷한 수준에 도달하였다.
3. 점성거동 확인에서 M-150, 1.5% 첨가시 S-1000의 점성값이 초기에 가장 낮았으나 90분 이후에는 CFA-1, CCA-1과 비슷한 거동을 보였으며 2.0%첨가시에도 거의 유사한 경향을 나타냈다. 한편, M-150의 첨가량을 2.5%로 늘린 경우 CCA-1의 점성값이 가장 낮게 나타났다.
4. 응결시험결과 M-150, 1.5% 첨가시 S-1000이 CFA-1, CCA-1보다 초, 종결이 다소 증가하였으며 2.0%첨가시 S-1000 및 CFA-1, CCA-1의 초, 종결이 약간씩 지연되나 두드러진 응결 지연 및 축진현상이 확인되지 않았다. 다만 CFA-2, CCA-2의 초, 종결이 다른 시료에 비해 현저히 단축되는 특성을 보였다.

<참고 문헌>

1. 이구중, 이경원, "석고의 이용기술 개발동향", 요업재료의 과학과 기술, Vol. 9, No. 5(1994).
2. 松田應作 외 1인, "粉末二水セッコウから高强度セッコウ硬化體の製造" Gypsum & Lime, No. 149, pp. 9~16(1977).
3. 杉本賢司, "セッコウ系複合建材の開発", Gypsum & Lime, No. 172, pp. 35~40(1981)
4. J. P. Skalny, "Materials Science of Concrete I", The American Ceramic Society, Inc, pp. 106~109.
5. K. Nakagawa, K. Isozaki, "Hydration and Strength of Normal Portland Cement Admixed with Anhydrous Calcium Sulfate", the 7th ICCO, paris, Vol. 2, II-192(1980).
6. Y. Arai, Gypsum & Lime, Vol. 167, No. 140 (1980).
7. Y. Arai, T. Yasue, and Y. Kojima, Gypsum & Lime, Vol. 203, No. 204(1986).