

시멘트 페이스트에서 유동성과 입도분포와의 관계

황해정* · 이승헌 · 민경산

<군산대학교 신소재 · 나노화학공학부>

1. 서론

최근 시멘트 및 콘크리트는 고품질화 고기능화 또는 특성화 등이 요구되고 있으며, 특히 고유동화가 관심의 대상이 되고 있다. 기존 국내의 유동성에 관한 연구의 대부분은 보통 포틀랜드 시멘트를 베이스로 하여 고성능 감수제나 AE제와 같은 혼화제를 단순 혼입해 유동성 및 충전성, 재료분리저항성 등을 지닌 고유동 결합재의 개발에 관한 연구가 많이 선행되었다. 또한 플라이 애시나 고로 수쇄 슬래그 미분말과 같은 광물 혼화제도 강도향상과 내구성 및 유동성 향상을 위해 이용되어왔으며, 혼화제의 배합설계를 통하여 입도분포를 변화시켜 충전성을 향상시키면 유동성이 증가하는 것으로 보고 되어 왔다.

시멘트의 유동성은 콘크리트의 성능 향상과 깊은 관련이 있고, 유동성은 고성능 콘크리트의 가장 중요한 변수 중 하나라고 생각된다. 최근에는 시멘트 페이스트의 항복값과 콘크리트의 슬럼프와 같은 경향을 보이며, 소성 점도는 콘크리트의 점착성, 안정성, 유동성, 재료분리 등과 밀

접한 연관이 있다고 보고 되었다.¹⁾²⁾

본 실험에서는 입도 분포의 조정이 용이한 고로 수쇄 슬래그를 이용하여 유동성 확보를 위한 최적의 입도분포를 얻기 위하여 배합 설계된 총 45개의 시료를 레이저 회절 입도분석기를 사용하여 입도분포 형태를 4가지로 분류하고 대표적인 시료를 선택하여 입도분포의 형태에 따른 유동특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 원료

실험에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 혼합재로는 광양제철에서 제강 과정에 산업부산물로 발생하는 고로 수쇄 슬래그를 불밀을 이용하여 Blaine 2250cm²/g, 8300cm²/g으로 분쇄하여 분쇄된 고로수쇄 슬래그 미분말을 혼합재로 사용하였다. 각 시료의 밀도가 서로 다르기 때문에 부피비(vol%)로 배합

Table 1. 실험 원료의 화학분석 결과(wt%)

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Ig. loss
보통포틀랜드시멘트	62.51	21.10	5.13	3.30	2.72	2.73	1.39
고로수쇄슬래그	44.3	33.3	13.3	0.3	5.8	0.2	0.6

Table 2. 실험 원료의 물리적 특성

	Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	Mean particle size(μm)
보통포틀랜드시멘트	3.15	3450	12.2
고로수쇄슬래그	2.90	8300	26.0
고로수쇄슬래그	2.89	2250	5.1

하였으며, 보통 포틀랜드 시멘트의 변화량을 30~70%로 고정하고 조립분과 미립분인 Blaine 2250cm²/g, 8300cm²/g인 고로 수쇄 슬래그 미분말을 첨가하여 실험원료로 사용하였다. 보통 포틀랜드 시멘트와 고로 수쇄 슬래그의 화학조성과 물리적 특성을 Table 1, Table 2에 각각 나타내었다.

2.2 실험 장비

유동특성은 물리적으로 한정된 상태에서 shear rate와 shear stress 사이의 연관성으로부터 페이스트의 유동특성을 연속적으로 측정 가능한 실린더형의 톱니형의 스피들이 장착된 Rheometer(Rheostress 1, Haake)를 사용하여 측정하였다. 소성점도와 항복값은 Fig. 1에 보여지는 방법으로 계산되었다. 측정 시료와 스피들 사이에 발생하는 수막의 영향을 최소화 하기 위하여 사용한 톱니형의 스피들과 샘플 컵은 Fig. 2에 나타내었다. 스피들과 샘플 컵은 등축이며, 같은 방위로 회전한다.

2.3 유동성 측정

보통 포틀랜드 시멘트와 Blaine 값이 2250cm²/g, 8300cm²/g인 고로 수쇄 슬래그를 배합비에 맞게 계량하여 혼합용기에 담고, 균일한

혼합을 위해 5분간 상온에서 혼합한다. 물/결합재의 비를 1.4vol%로 고정하여 5분간 교반한 후, 측정용기에 담는다. 측정하는 동안 시료의 온도는 23℃로 자동 온도 조절기에 의해 유지 하였다. 각 샘플은 총 2단계로 shear rate를 적용하여 측정하였다. 시료의 안정화에 대한 영향에 대해 고찰하기 위하여 교반 후 즉시 측정, 10분간 안정화 후 측정으로 분류하여 실험하였으며, 제 1단계는 shear rate를 0(1/s)에서 200(1/s)까지 5분간 일정한 속도로 올리면서 shear stress의 변화를 측정하였으며, 제 2단계에서는 shear rate를 200(1/s)에서 0(1/s)으로 일정한 속도로 내리면서 shear stress의 변화를 측정하였다.

2.4 유동성의 분석

측정된 유동특성의 일반적인 커브는 Fig. 1에 나타냈다. shear rate가 증가할 때의 유동커브의 직선 기울기로 정의되는 소성점도는 불안정하다. 그러나 shear rate가 감소할 때에는 접선의 기울기가 일정하게 나타난다. 특히, shear rate가 200~100(1/s)인 영역에서는 모든 시료에서 직선적으로 나타난다. 따라서 이 영역을 유동특성의 분석에 이용하여 Bingham 식에 의해 소성점도 값을 얻었다. 항복강도의 값도 shear stress 측과 shear rate가 200~100(1/s)로 감소하는 커브를 Bingham 식에 의해 직선회귀하여 얻었다. Bingham 식은 다음과 같다.³⁾

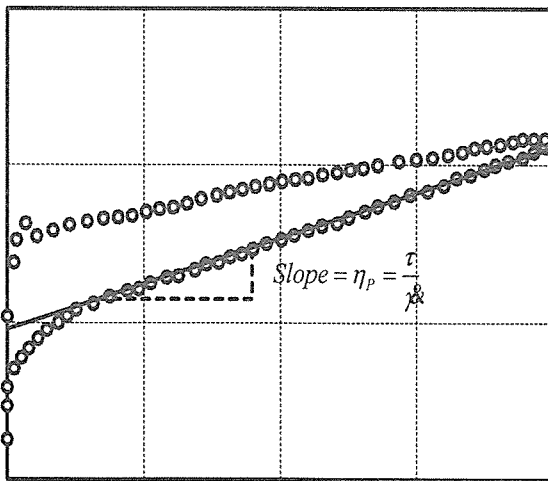


Fig. 1 일반적인 유동 곡선

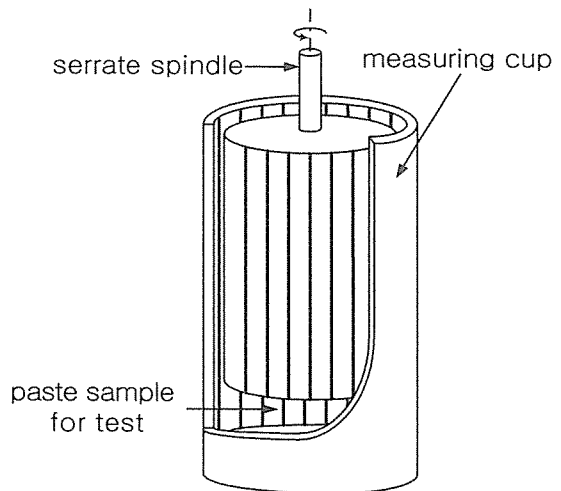


Fig. 2 톱니형 스피들과 샘플 컵의 모식도

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad \dots\dots\dots(1)$$

τ : shear stress

τ_y : yield stress

η_p : plastic viscosity

$\dot{\gamma}$: shear rate

2.5 입도분포 측정 및 분석

보통 포틀랜드 시멘트 및 고로 수쇄 슬래그 미분말(Blaine 2250cm²/g, 8300cm²/g)을 각각 조립분과 미립분으로 사용하여 배합비에 의해 혼합된 45개의 시료의 입도 분포는 레이저 회절 입도 분석기를 이용하여 측정하였다. 입도분석에 이용된 시료의 배합비를 Fig. 3에 나타냈다.

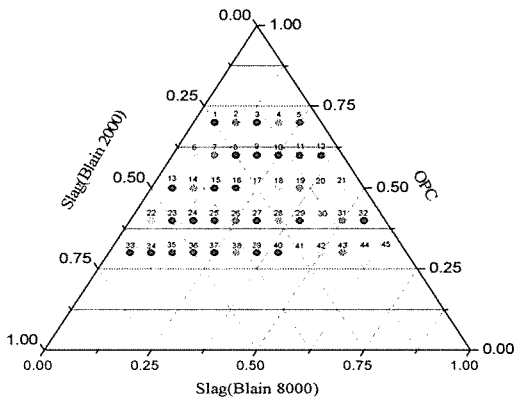


Fig. 3 시험 시료의 배합비

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 사용 시료

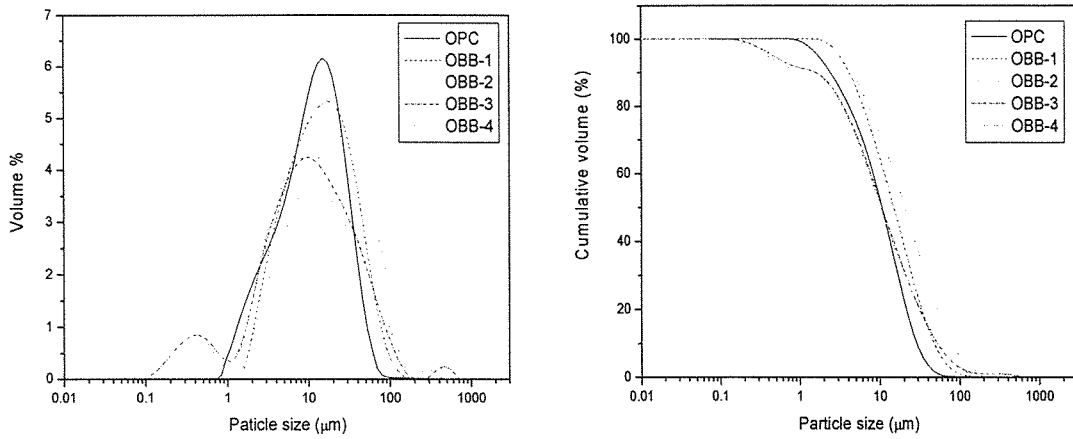
설계된 배합비에 의해 중간립인 보통 포틀랜드 시멘트의 변화량을 30~70%로 고정하고 조립분과 미립분인 Blaine 2250cm²/g, 8300cm²/g인 고로 수쇄 슬래그 미분말을 각각 5~65% 첨가하여 실험원료로 사용하였으며, 총 45개의 시료를 레이저 회절 입도 분석기를 사용하여 입도 분포를 측정하여 4가지의 입도분포 형태로 분류하고 각 입도분포 형태를 갖는 시료 중 1개씩을 채택하여 본 실험에 사용하였다. 총 4가지의 입도분포 형태 각각 다음과 같다.

- type 1: 시멘트와 동일한 대수정규분포.
- type 2: 중간립, 조립분 영역에서 피크를 보이는 이항분포.
- type 3: 미립분, 중간립, 조립분의 영역에서 피크를 보이는 다항분포.
- type 4: 조립분과 중간립의 영역에서 피크를 보이는 이항분포.

채택된 시료의 배합비는 Table 3에 나타내었고, 실험에 사용된 시료의 입도분포는 Fig. 4에 나타내었다.

Table 3. 사용 시료의 배합비 (vol%)

	type of particle size distribution	보통 포틀랜드 시멘트	고로수쇄슬래그 미분	고로수쇄슬래그 조분
OPC	type 1	100	-	-
OBB-1	type 1	70	25	5
OBB-2	type 2	40	20	40
OBB-3	type 3	40	45	15
OBB-4	type 4	30	25	45



(a) 사용 시료의 빈도분포

(b) 사용 시료의 적산분포

Fig. 4 입도분포 측정 결과

3.2 Thixotropy 거동

페이스트에 shear rate를 지속적으로 작용시킬 경우 시간이 경과함에 따라 소성점도가 감소하게 되며, 반대로 shear rate을 제거할 경우 원래의 소성점도로 회복되지 못하여 hysteresis loop를 형성한다. 이러한 거동을 Thixotropy라 하며 hysteresis loop의 면적으로 페이스트의 분쇄된 구조의 양을 알 수 있다.²⁾⁴⁾ 실험에 사용된 모든 시료들은 Thixotropy

거동을 나타내었으나 보통 포틀랜드시멘트의 페이스트는 측정하는 동안에 수화반응이 진행되어 측정 제 2단계에서 생성된 수화물의 파괴에 의한 Dilatant 현상이 발생하였다.⁵⁾ 시료의 안정화 없이 측정된 결과와 10분간의 안정화 후에 측정된 결과가 동일한 형태의 hysteresis loop를 형성하였다. 시료의 안정화 없이 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 10분간의 안정화 후에 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

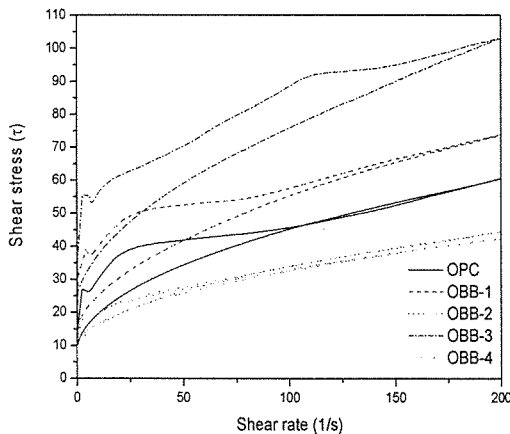


Fig. 5 시료의 안정화 없이 측정된 유동곡선

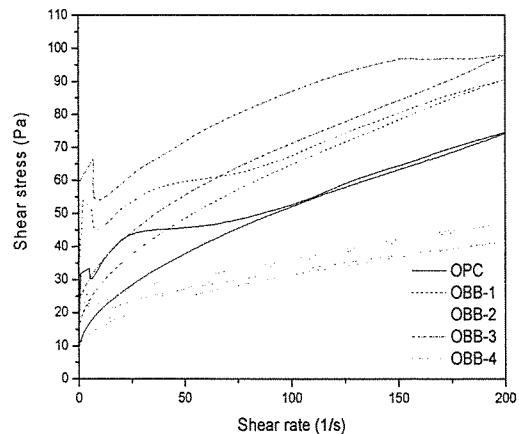


Fig. 6 시료의 안정화를 10분 실시한 후 측정된 유동곡선

조립분인 Blaine 2250cm²/g의 양이 가장 많아 입도 분포의 형태가 type 4인 OBB-4에서 hysteresis loop의 면적이 가장 적었으며, 10분간의 안정화 후에 측정된 hysteresis loop 면적의 증가율도 가장 낮게 나타났다. 미립분인 Blaine 8300cm²/g의 양이 많이 질수록 hysteresis loop의 면적이 크게 나타나며, 10분간의 안정화 후에 측정된 hysteresis loop 면적의 증가율도 증가함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 비표면적이 큰 입자일수록 입자간 접촉점이 많아지며, 반응 속도가 빨라 결합이 쉽게 이루어짐으로써 측정 시에 가해지는 동일한 물리적인 힘에 대하여 결합된 입자의 분쇄되는 양이 증가함을 나타낸다. 입도분포의 형태에 따른 hysteresis loop 면적의 변화를 Fig. 7에 나타내었다.

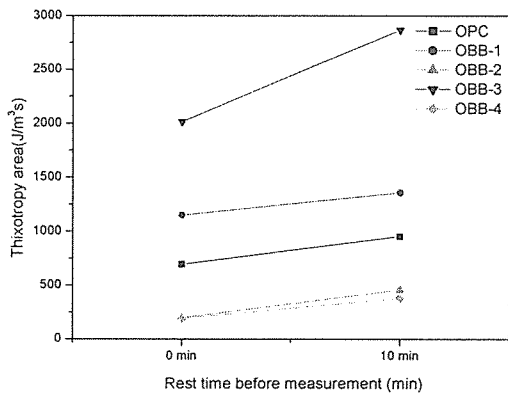


Fig. 7 입도분포에 따른 hysteresis loop 면적

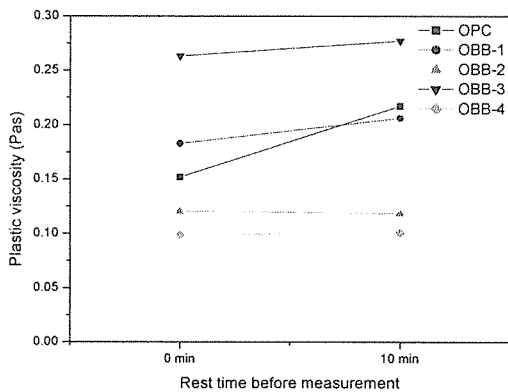


Fig. 8 소성점도 측정결과

3.3 소성 점도 및 항복강도

시료의 안정화 없이 측정된 유동곡선과 안정화를 10분 실시한 후에 측정된 유동곡선에 대하여 shear rate를 감소시키는 단계에서 shear rate가 200~100(1/s)인 구간을 Bingham 식을 이용하여 직선회귀하여 얻어진 소성점도와 항복강도를 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다.

Fig. 7을 통하여 알 수 있듯이 소성점도는 실험에 사용된 시료 중에 미분(Blaine 8300cm²/g)의 양이 많고 입도분포 형태가 type 3인 OBB-3에서 가장 높게 나타나며, 조분(Blaine 2250cm²/g)의 양이 많고 입도분포 형태가 type 2와 type 4는 보통 포틀랜드 시멘트의 소성점도 값에 비하여 낮은 값을 갖는다. 10분간의 안정화 후에 측정된 결과에서는 보통 포틀랜드 시멘트의 소성점도 값이 크게 증가한 것은 초기 수화반응에 의하여 생성된 수화물에 의해 기인된 것으로 보인다. 일반적으로 시멘트 또는 결합재를 혼합하기 위하여 사용된 물은 시멘트 입자의 공극을 채우거나 입자간의 윤활 작용에 사용된다. 입도 분포가 넓을수록 유동성에 필요한 자유수의 양이 증가하고, 구속수의 양이 감소하기 때문에 유동성이 향상된다.⁶⁾ 본 실험에서도 유동성이 증가하는 경향을 확인할 수 있었으나, 미분(Blaine 8300cm²/g)의 양이 40vol% 이상이며 입도분포의 형태가 type 3일 경우 오히려 유동성이 감소되었다.

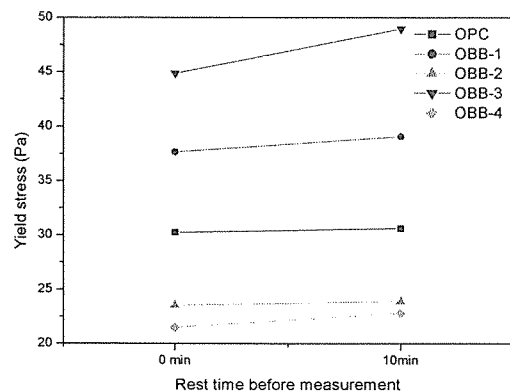


Fig. 9 항복강도 측정결과

항복강도는 소성점도와 같이 미분(Blaine 8300cm²/g)의 양이 많고 입도분포 형태가 type 3인 OBB-3에서 가장 높게 나타나며, 조분(Blaine 2250cm²/g)의 양이 많고 입도분포 형태가 type 2와 type 4는 보통 포틀랜드 시멘트의 항복강도에 비하여 낮은 값을 갖는다.

4. 결론

보통 포틀랜드 시멘트(Blaine 3450cm²/g)와 불밀로 분쇄한 고로 수쇄 슬래그 미분말(Blaine 2250cm²/g, Blaine 8300cm²/g)을 실험 원료로 사용하여 배합 설계한 후 입도분포를 조정하여 입도분포 형태를 4가지로 분류하고 각각의 입도분포 형태를 대표하는 시료를 선택하여 유동특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 실험에 사용된 모든 시료는 Thixotropy 거동을 보였다. 입도분포 형태가 type 2 (중간립, 조립분 영역에서 피크를 보이는 이항분포)와 type 4(미립분과 중간립의 영역에서 피크를 보이는 이항분포)에서 hysteresis loop의 면적이 가장 작았다. 즉, 분계된 구조의 양이 가장 적었다.
- (2) 미분의 양이 적고, 조분의 양이 많은 입도분포 형태인 type 4에서 가장 낮은 유동성을 보였다.
- (3) 항복강도는 미분의 양이 적고, 조분의 양이 많은 type 4의 입도분포를 갖는 시료에서 가장 낮게 나타났다.

< 참고 문헌 >

- 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), 2001, pp. 245~255.
- 2) G.F. Ferraris, F. de Larrard, Testing and modeling of fresh concrete rheology, NIST, USA, NISTIR 6094, 1998, pp. 1~5.
- 3) G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, The Rheology of Fresh Concrete, Pitman, 1983, pp. 356.
- 4) David A. Williams, Aaron W. Saak, Hamln M. Jennings, The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste, Cement and Concrete Research 29, 1999, pp. 1491~1496
- 5) 이승현, 시멘트 콘크리트의 유동성, 시멘트 163, 2003, pp.59~62
- 6) Zhang Chengzhi, Wang Aiqin, Tang Mingshu, The filling role of pozzolanic material, Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1996, pp. 943~947