Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 44, No. 1, pp. 6~11, 2007.

Effect of Particle Size Distribution of Binder on the Rheological Properties of Slag Cement Pastes

Hae-Jeong Hwang, Seung-Heun Lee,† and Won-Jun Lee*
Major of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea
*R&D Center, Basic Materials, Inchen 401-010, Korea
(Received August 30, 2006; Accepted November 20, 2006)

결합재의 입도분포가 슬래그 시멘트 페이스트의 유동 특성에 미치는 영향

황해정 · 이승헌† · 이원준*
군산대학교 신소재공학전공
*기초소재(주)
(2006년 8월 30일 접수; 2006년 11월 20일 승인)

ABSTRACT

The rheological properties of slag cement pastes by effect of particle size distribution of binder were investigated using a Rheostress 1 rheometer (Haake) with a cylindrical spindle and the relationship between fluidity particle size distribution using the Rosin-Rammler equation. Samples are combined the two types of slag powder and OPC, fine slag particles sized Blaine specific surface area 8,000 cm^2/g, coarse slag particles sized Blaine specific surface area 2,000 cm^2/g, intermediate OPC particles 3,450 cm^2/g, used to search for the combination that would yield the best quality product. The all flow curves which were measured by rheometer showed hysterisis and could be classified into 4 types. When the combination was based on a ratio of 15-20 vol% fine particles, 40-50 vol% intermediate particles, 30-40 vol% coarse particles of the total volume, a high fluidity and low yield-strength was achieved. The Rosin-Rammler function can explain aboved correlation flow curve types. On type 1, the n-value had a correlation with plastic viscosity however the blend of type 2 and 3 showed consistent n-value regardless of plastic viscosity. In addition, the blend in type 4 tended to a rise in fluidity according to the increase of the n-value.

Key words **: *Rheology, Fluidity, Cement, Blast furnace slag, Particle size distribution***

1. 서 론

최근 건축산업은 대형화, 고층화 및 특수한 목적의 건축물 등 여러 분야에서 고성능 콘크리트의 수요가 증가되고 있는 실정이다. 재료적인 측면에서의 고성능 콘크리트는 고강도, 고내구성, 고유동화를 지닌 콘크리트라 할 수 있다. 고강도를 발현하기 위한 방법은 물/결합재의 비를 줄이는 것이다. 하지만 물/결합재의 비를 줄이면 유동성이 떨어지기 때문에 고성능 감수제나 AE제와 같은 혼화제를 콘크리트 제조 시 첨가하여 시멘트 입자 사이에 전기적 반발력을 형성하거나, fly ash나 고로 수쇄 슬래그 등의 혼화재를 첨가하여 결합재의 입도분포를 조정하여 유동성이 우수하면서도 강도발현이 우수한 고성능의 콘크리트를 제조하는 방법이 흔히 쓰이고 있다.[1-4)]

Fly ash의 경우 인위적인 입도분포의 조정이 용이하지 않아서 보통 고로 수쇄 슬래그를 이용해서 입도분포를 조정해 고성능의 콘크리트를 제조하고 있다. 고로 슬래그는 잠재 수경성을 갖고 있기 때문에 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합 사용한 경우, 수산화 칼슘이나 황산염의 자극 작용에 의해 수화열에 의한 온도상승 억제, 알카리 실리카 반응, 황산염 및 해수에 대한 화학저항성, 염화물 이온이나 산소 침투 저항성 향상 등의 장점이 있어 해양이나 해안가 등의 가혹한 환경조건하에 있는 구조물의 축조에 있어서 철근 보호 효과 등이 있는 것으로 보고되어 있다.[5,6)]

또한, 고로 수쇄 슬래그를 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합 사용할 경우, 시멘트 산업의 환경적인 측면에서도 천연 자원의 보호, CO_2 배출량 감소 등의 환경부하를 감소시키는 경향이 있는 것으로 보고되고 있다.[7)]

본 연구에서는 입도분포 조정이 용이한 고로 수쇄 슬래그를 이용하여 시멘트 분체계의 입도분포를 최적화하는 것에 의해 충분한 유동성을 확보하여 고유동, 고강도, 고내구성에 기여할 수 있는 시멘트를 개발하는 것을 목적으로 배합비에 따라 시료들을 혼합한 후 각각의 유동성을 측정하고, 입도분포를 측정하여 입도분포와 유동성

†Corresponding author : Seung-Heon Lee
E-mail : shlee@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4733 Fax : +82-63-469-4731

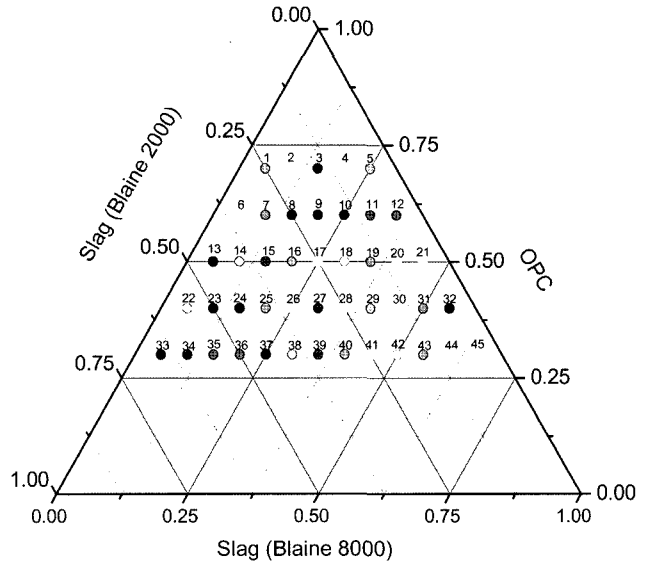

Fig. 1. Experimental mixing ratio of paste (vol%).

과의 관계를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료

실험에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 혼합재로는 광양제철에서 제강과정에 산업부산물로 발생하는 고로 수쇄 슬래그를 볼밀을 이용하여 Blaine 2,000 cm^2/g, 8,000 cm^2/g으로 분쇄하여 분쇄된 고로 수쇄 슬래그를 혼합재로 사용하였으며, 각 원료의 밀도가 서로 다르기 때문에 부피비(vol%)로 배합하였으며, 보통 포틀랜드 시멘트의 변화량을 30~70 vol%로 고정하고, Blaine 2,000 cm^2/g, 8,000 cm^2/g의 고로 수쇄 슬래그를 각각 5~65 vol% 치환 첨가하여 실험시료로 사용하였다. 시료에 함유되어 있는 수분을 제거하기 위하여 80°C의 drying oven에서 24시간 건조하였다. 각 시료의 배합비는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 유동성 측정

설계된 배합비에 맞게 계량하여 혼합용기에 담은 후 균일한 혼합을 위하여 상온에서 5분간 혼합한 후, 물/결합재의 비를 1.4 vol%로 고정시켜 가하고 시약수저를 이용하여 5분간 손으로 교반하였다. Concentric cylinder rheometer를 이용하여 CR(controlled rate) 모드에서 총 3단계로 측정조건을 변화시켜 측정하였다. 제1단계에서 shear rate를 0(1/s)에서 200(1/s)까지 5분간 증가하였고, 제2단계에서 shear rate 200(1/s)에서 5분간 유지하였으며, 제3단계에서 shear rate를 200(1/s)에서 0(1/s)으로 5분간 감소시키면서 측정하였다. 측정 time schedule은 Fig. 2에 나타내었다.

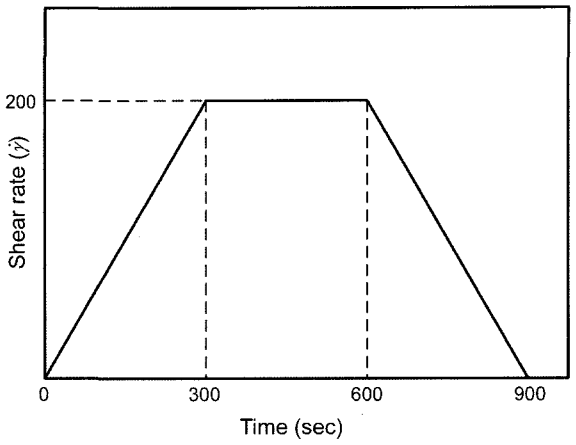

Fig. 2. Measuring time schedule.

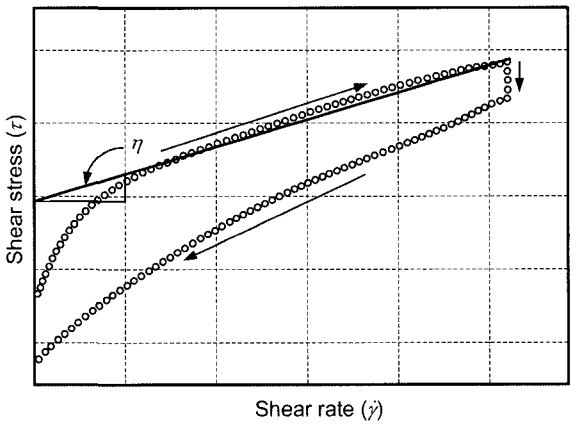

Fig. 3. Model of flow curve for Bingham materials.

2.3. 소성점도와 항복값의 분석

측정된 데이터를 shear rate의 변화에 따른 shear stress의 변화로 변환하여 유동곡선의 형태를 파악할 수 있으며, 일반적인 유동곡선은 Fig. 3에 나타냈다. Shear rate를 0(1/s)에서 200(1/s)로 5분간 증가시킨 제1단계의 데이터 중 shear rate의 증가에 따른 shear stress의 변화가 안정적이고 직선적인 구간을 임의로 선택하여 Bingham 식에 의해 직선회귀하여 소성점도와 항복값을 얻었다.[8,9] Bingham 식은 다음과 같다.

$$\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma} \quad (1)$$

여기에서 τ: shear stress, τ_0: yield stress, η: plastic viscosity, $\dot{\gamma}$: shear rate이다.

2.4. 입도분포 측정 및 분석

보통 포틀랜드 시멘트 및 Blaine 비표면적 값이 각각 2,000 cm^2/g, 8,000 cm^2/g 고로 수쇄 슬래그 분말을 배합비에 맞게 계량하고 5분간 혼합한 45개 시료의 입도분포는 레이저 회절 분석기를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Chemical Properties of Raw Materials (Unit : wt%)

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Ig. loss
OPC	62.51	21.10	5.13	3.30	2.72	2.73	1.39
Blast furnace slag	44.3	33.3	13.3	0.3	5.8	0.2	0.6

측정된 입도분포도를 바탕으로 Rosin-Rammler 분포함수를 이용하여 유동성과 입도분포와의 연관성을 평가하였으며, Rosin-Rammmler 분포함수는 다음과 같다.

$$R(Dp) = 100 \cdot e^{-bDp^n} \quad (2)$$

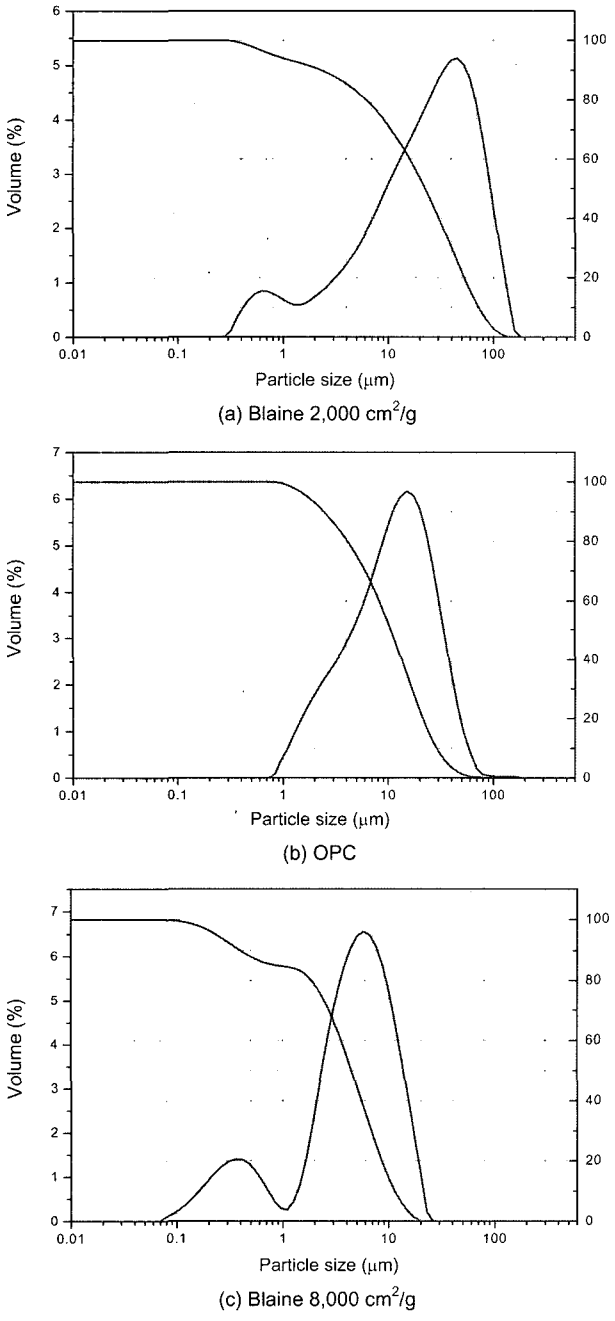

Fig. 4. Particle size distribution of law materials.

여기에서 $R(Dp)$: 적산체상질량(%), Dp: 입자경(μm), b: 입경계수, n: 입경지수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사용 시료

Table 1에 본 실험에 사용한 보통 포틀랜드 시멘트와 고로 수쇄 슬래그의 화학조성을 나타내었다. 그 결과 고로 수쇄 슬래그는 보통 포틀랜드 시멘트와 비교하여 CaO 성분이 약 44.3 wt%로 약 18 wt% 적은 값을 가졌으며 Fe_2O_3와 SO_3 성분도 각각 0.3 wt%, 0.2 wt%로 적은 값을 가졌다. 그 외 SiO_2, Al_2O_3, MgO 등의 성분은 각각 33.3 wt%, 13.3 wt%, 5.8 wt%로 보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 많은 양의 값을 가졌다.

고로 수쇄 슬래그는 분쇄하여 Blaine 2,000 cm^2/g, Blaine 8,000 cm^2/g으로 제조하여 조립분과 미립분으로, 보통 포틀랜드 시멘트는 중간립분으로 배합비에 따라 각 시료들을 혼합하였으며, 각 원재료의 입도분포 분석결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 물리적 특성은 Table 2에 나타내었다. 입도분포 분석 결과 조립분인 Blaine 2,000 cm^2/g의 평균입경은 약 26.2 μm, 중간립분인 OPC의 평균입경은 약 12.4 μm, 미립분인 Blaine 8,000 cm^2/g의 평균입경은 5.3 μm로 나타났다.

3.2. 유동 특성

시멘트 페이스트의 유동특성을 회전점도계에 의해 측정한 결과, 낮은 전단 속도에서는 소성유동을 하지만, 높은 전단 속도에서는 시멘트 페이스트의 내부 구조가 파괴되어 소성유동과는 다른 형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다.[10] Fig. 5에 본 실험에서 측정된 각 배합비에 따른 시료들의 유동곡선 중 대표적인 것을 나타냈다.

45개의 시료들의 유동곡선을 살펴 본 결과 시멘트 페이스트의 유동곡선은 4가지로 분류할 수 있었다. 각각의

Table 2. Physical Properties of Raw Materials

	Density (g/cm^3)	Blaine (cm^2/g)	Mean particle size (μm)
OPC	3.15	3,450	12.2
Blast furnace slag (fine particles)	2.90	8,000	5.1
Blast furnace slag (coarse particles)	2.89	2,000	26.0

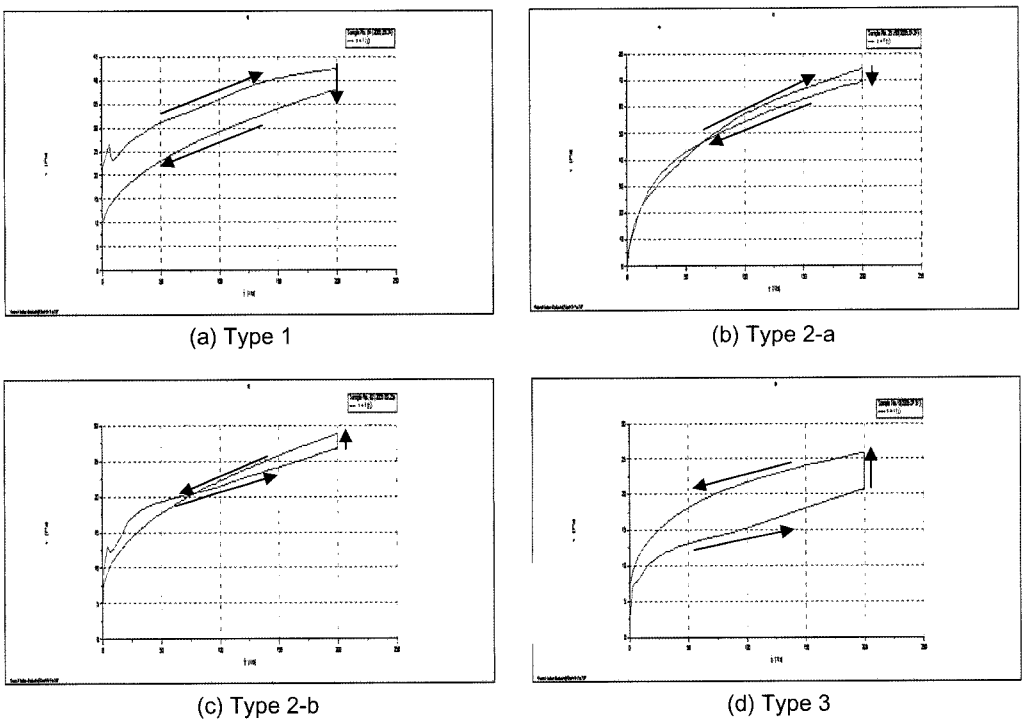

Fig. 5. Result of flow curve for samples.

형태를 나타내는 조합비를 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있었다.

(a) Type 1: 조분의 양이 5~35 vol%, 미분의 양이 35~65 vol%일 경우에 주로 발생
(b) Type 2-a: 조분의 양이 30~40 vol%, 미분의 양이 20~30 vol%일 경우에 주로 발생
(c) Type 2-b: 조분의 양이 40~50 vol%, 미분의 양이 10~15 vol%일 경우에 주로 발생
(d) Type 3: 조분의 양이 55~65 vol%, 미분의 양이 5~10 vol%일 경우에 주로 발생

유동곡선을 해석해보면 Type 1에서 Type 2-a, 2-b로 유동곡선이 변형 될 때 소성점도가 최적의 값을 나타내는 것으로 나타났으며, 또한 유동곡선의 Type이 위와 같이 변화하면서 항복값 또한 작게 변화하는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 소성점도와 항복 강도

소성점도는 회전점도계에 의해 총 3단계의 측정 조건으로 측정된 유동곡선 중 제 1단계의 구간을 Bingham 식을 이용하여 직선회귀분석하여 획득할 수 있었으며, 그 결과를 간단히 Fig. 6에 나타내었다.

실험 결과, 실험에 사용된 모든 시료들은 thixotropy 거동을 나타내었으며, Fig. 6에서 알 수 있듯이 소성점도가 최적인 집합을 얻을 수 있었다.

혼합비율은 미분이 15~20 vol%이고, 중간분이 40~50 vol%,

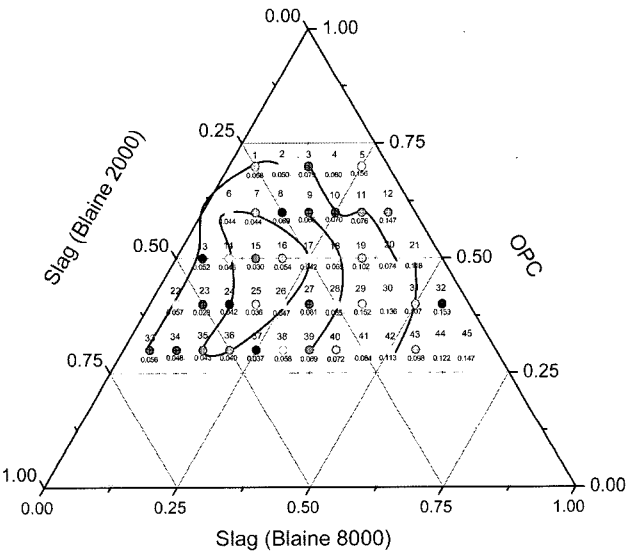

Fig. 6. Result of apparent viscosity for samples.

조분이 35~40 vol%로 혼합한 고로 슬래그 시멘트의 유동성이 증가한다는 결론을 얻을 수 있었다. 일반적으로 시멘트 또는 콘크리트를 혼합하기 위해 사용된 물은 시멘트 입자사이의 공극을 채우거나 상호 입자간에 윤활작용으로 사용된다. 입도분포가 넓어짐에 따라서 유동성에 필요한 자유수의 양이 증가하고, 구속수의 양이 줄어들기 때문에 유동성은 증가한다고 보고되고 있으며, 본 실험에

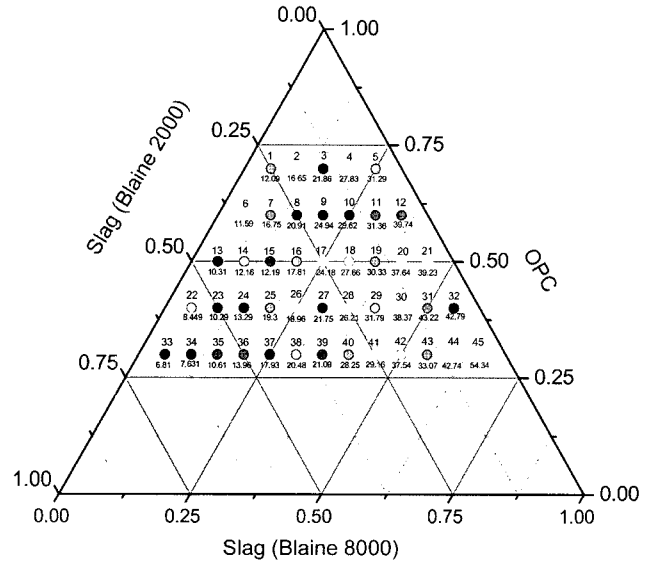

Fig. 7. Result of yield stress for samples.

서 입도분포가 넓어짐에 따라서 유동성이 증가하는 경향을 찾을 수 있었다. 즉, 충전율이 좋은 넓은 입도분포를 가진 시료들이 최적의 소성점도 값을 나타내었다.

Fig. 7은 각 배합비에 따른 항복 강도값을 나열하고 비슷한 값을 갖는 배합별로 나눈 것이다. 결과를 살펴보면, 삼각형의 상태도에서 마치 직선으로 선을 긋듯이 확실하게 구분된다. 즉 미분이 5~10 vol%, 조분이 60~65 vol%일 때의 항복 강도값이 작게 나타났다. 하지만 그 이외의 범위의 시료들은 높은 항복 강도값을 나타냈다. 소성점도 측정 결과와 항복 강도 측정 결과를 비교하여 살펴보면 최적의 소성점도를 갖는다고 생각된 시료들 즉 sample No. 6, 7, 14, 15, 16, 17, 24, 25, 26, 35, 36들이 모두 항복 강도값이 작게 나온 경향을 나타내었다. 따라서 유동성과 항복 강도값은 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

3.4. 입도분포

레이저회절분석기에 의해 측정된 입도분포 결과를 Rosin-Rammler 분포함수로 비선형 리스트 스퀘어 피팅(nonlinear least squares fitting, NLSF)을 반복적으로 실행한 결과 회귀결과와 실측 값은 양호하게 일치하였다. 일반적으로 시멘트 또는 콘크리트를 혼합하기 위해 사용된 물은 시멘트 입자 사이의 공극을 채우거나 상호 입자간의 윤활작용으로 사용된다. 하지만 시멘트 입자는 물과 접촉하면 습윤작용보다는 표면에너지를 감소시키기 위해 서로 응집하려는 경향이 강하여 유동성에 필요한 자유수(free water)를 가두게 되므로 구속수(filling water)가 많아져 유동성이 좋지 않게 된다. 여기서 큰 입자 사이의 공극에 작은 입자가 이상적으로 채워질 때 구속수는 최소화되고 시멘트의 유동성에 필요한 자유수가 많아지게 된다.[11] 이론적

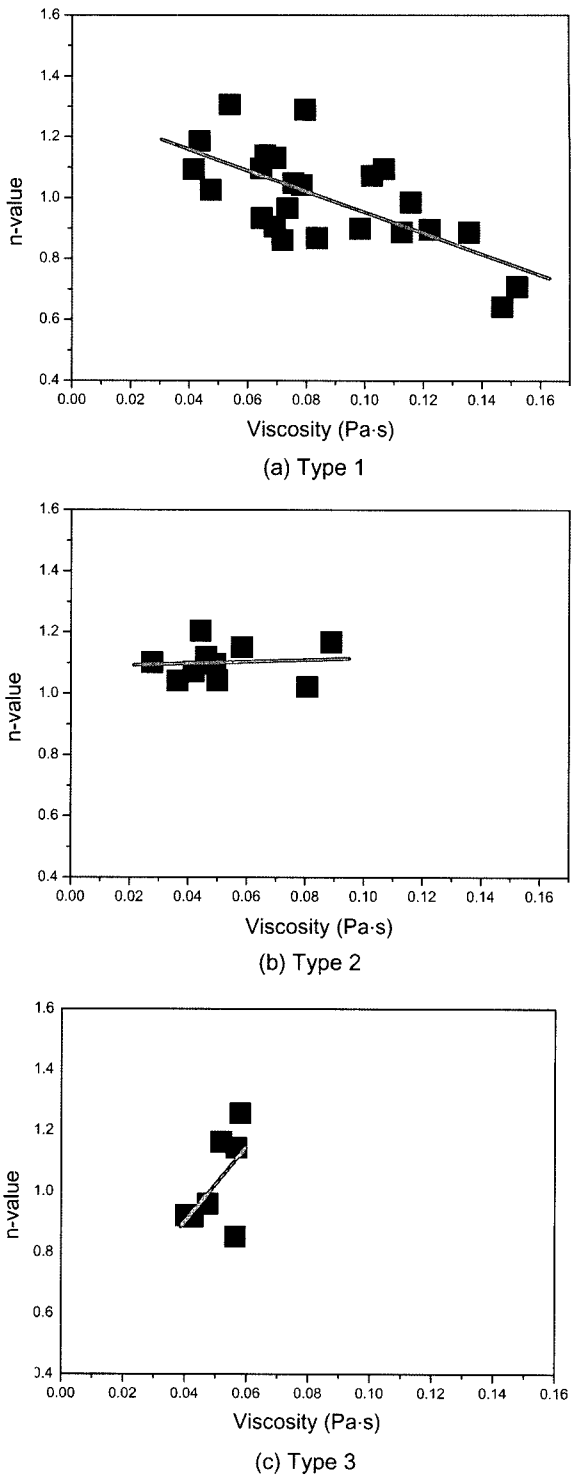

Fig. 8. The relationship between n-value of Rosin-Rammler distribution function and apparent viscosity of slag cement past.

으로 Rosin-Rammler 분포함수에서 입도범위의 넓이를 나타내는 지표 값인 값이 작을수록, 즉 입도분포가 넓을수록 유동성은 증가한다고 알려져 있으며, 값과 유동성과의 관계를 도식화하여 Fig. 8에 나타내었다.

그 결과 이론과는 일치하지 않았지만 유동곡선의 형태에 따라서 다르다는 것을 확인할 수 있었다. Type 1의 경우 값이 감소하는 경향을 보였으며, Type 2의 유동곡선을 나타내는 시료들에서는 값이 비슷한 경향을 나타났다. 그리고 Type 3의 유동곡선을 나타내는 경우에는 값이 증가하는 경향을 보였다.

4. 결 론

입도분포 조정을 위해 Blaine 비표면적 값이 조립분으로 고로 슬래그 2,000 cm^2/g, 중간립으로 보통 포틀랜드 시멘트 3,450 cm^2/g, 미립분으로 8,000 cm^2/g을 사용하여 슬래그 시멘트를 제작한 후 유동성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 혼합비율이 미립분 15~20 vol%, 중간립분 40~50 vol%, 조립분 35~40 vol%일 때, 유동성이 우수한 경향을 나타냈다.

2. 항복 강도값은 미립분의 양이 적고(5~10 vol%), 조립분의 양이 많을 경우(60~65 vol%)에 감소하는 경향을 보였다.

3. 입도분포가 유동성에 미치는 영향을 파악하기 위해 실험한 Rosin-Rammler 분포함수의 값과 유동성과의 관계는 세가지 Type으로 분류할 수 있었다.

(1) Type 1의 유동곡선을 나타내는 시료들의 경우 유동성이 증가함에 따라 값이 감소하는 경향을 보였다.

(2) Type 2의 유동곡선을 나타내는 시료들은 유동성에 관계 없이 값이 일정한 경향이 나타났다.

(3) Type 3의 유동곡선을 나타내는 시료들의 경우 유동성이 증가함에 따라 값이 증가하는 경향을 보였다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지정 군산대학교 새만금환경연구센터의 지원에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Cyr, C. Legrand, and M. Mouret, "Study of the Shear Thickening Effect of Superplasticizers on the Rheological Behaviour of Cement Pastes Containing or not Mineral Additives," *Cement and Concrete Research*, **30** [9] 1477-83 (2000).
2. V. Morin, F. Cohen Tenoudji, A. Feylessoufi, and P. Richard, "Superplasticizer Effects on Setting and Structuration Mechanisms of Ultrahigh-Performance Concrete," *Cement and Concrete Research*, **31** [1] 63-71 (2001).
3. M. Nehdi, S. Mindess, and P.-C. Aïtcin, "Rhology of High-Performance Concrete: Effect of Ultrafine Particle," *Cement and Concrete Research*, **28** [5] 689-97 (1998).
4. C. F. Ferraris, K. H. Obla, and R. Hill, "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cement and Concrete Research*, **31** [2] 245-55 (2001).
5. D. M. Roy, "Alkali-Activated Cement: Opportunities and Challenges," *Cement and Concrete Research*, **29** 249-54 (1999).
6. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, and Y.-B. Cheng, "Resistance of Alkali-Activated Slag Concrete to Acid Attack," *Cement and Concrete Research*, **33** 1607-11 (2003).
7. J. Davidovite, "Proceeding. Engineering Technologies Symposium on Cement and Concrete in the Global Environment," PCA, Chicago, Illiniois, 1993.
8. G. H. Tattersall and P. F. G. Banfill, "The Rheology of Fresh Concrete," Pitman, 356, 1983.
9. D. A. Williams, A. W. Saak, and H. M. Jennings, "The Influence of Mixing on the Rheology of Fresh Cement Paste," *Cement and Concrete Research*, **29** 1491-96 (1999).
10. R. F. G. Banfill and D. C. Saunders, "On the Viscometric Examination of Cement Pastes," *Cement and Concrete Research*, **11** 363-70 (1981).
11. Z. Chengzhi, W. Aiqin, T. Mingshu, and L. Xiaoyu, "The Filling Role of Pozzolanic Material," *Cement and Concrete Research*, **26** [6] 943-47 (1996).