

## Effect of Blastfurnace Slag Fineness on the Rheological Properties of Cement Pastes

Jong Taek Song,<sup>†</sup> Chang Dal You, and Seung Ho Byun\*

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea  
\*R&D Center, Sung Shin Cement Co. Ltd., Cheungwon-kun 363-940, Korea  
(Received November 27, 2006; Accepted January 11, 2007)

### 고로슬래그 분말도가 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 영향

송종택<sup>†</sup> · 유창달 · 변승호\*

단국대학교 신소재공학과  
\*성신양회 기술연구소

(2006년 11월 27일 접수; 2007년 1월 11일 승인)

#### ABSTRACT

In this study, the rheological properties of cement pastes containing blastfurnace slag of different fineness were investigated. The fluidity of cement pastes with low Blaine value blastfurnace slag was increased with decreasing the plastic viscosity and the yield stress of pastes. And the optimum dosage of polycarboxylate type superplasticizer to the cement pastes was confirmed according to the fineness and the replacement ratio of blastfurnace slag. All cement pastes showed the thixotropy behavior. And also it was formed that the segregation range of cement pastes was occurred below 10 D/cm<sup>2</sup> of the yield stress and below 350 cPs of the plastic viscosity by the coaxial cylinder viscometer.

**Key words :** Rheological properties, Polycarboxylate type superplasticizer, Plastic viscosity, Yield stress

#### 1. 서 론

최근 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 고로슬래그(이하 슬래그라 함), 플라이 애쉬, 실리카 폼 등 혼합재에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 슬래그는 선철의 제조 시 부산물로서 얻어지는 잠재수경성 물질로서 미분말의 형태로 시멘트에 혼합되어 사용되어지고 있다. 시멘트 혼합재로서 슬래그 미분말을 사용할 경우, 시멘트 제조 시에 소요되는 막대한 에너지를 절약할 수 있기 때문에 에너지 절약형 시멘트로서 큰 장점을 가지고 있다. 또한 고로슬래그 미분말을 혼합한 시멘트는 보통포틀랜드시멘트(OPC)와 비교하였을 때 장기재령에서의 강도가 높으며, 초기수화열이 낮고, 내구성 증진, 화학적 안정이 되는 등의 시멘트 경화체의 물성을 개선시켜주는 장점이 있다.<sup>1,2)</sup>

이러한 이유로 최근 슬래그의 특성을 살려 주로 슬래그의 치환량과 분말도에 따른 기초물성에 관한 연구가 대부분을 이루고 있다.<sup>3,4)</sup> 특히, 일정량의 슬래그 치환은 유동성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있으나,<sup>5,6)</sup> 초미분말 슬래그의 유동특성에 관한 연구들은 미비한 실정이다. 따

라서 본 실험에서는 분말도의 범위를 넓혀 Blaine값 3500, 6600, 9600 cm<sup>2</sup>/g인 슬래그에 대해서 첨가량을 달리하여 유동특성을 조사하였다. 또한 고유동성을 발현하는 폴리 카르복실 레이트계 고유동화제(이하, PC라 함)의 영향성도 함께 검토하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 재료

본 실험에 사용된 재료는 H사의 보통포틀랜드시멘트(OPC), S사의 슬래그를 사용하였으며, 화학조성과 배합비는 Tables 1과 2에 나타내었다. 이들 원료 중에서 슬래그는 Blaine값을 각각 3500, 6600, 9600 cm<sup>2</sup>/g(이하 S1, S2, S3라 함)으로 구분을 하였으며, 모든 슬래그의 조성은 같은 것을 사용하였다. 고성능 유동화제로서는 국내 L사의 PC를 사용하였으며, 슬래그에 천연무수석고를 각각 첨가하여 모두 SO<sub>3</sub> 함량을 약 2.5%로 고정을 하였다.

##### 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

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong Taek Song  
E-mail : song8253@dankook.ac.kr  
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-554-4769

**Table 1.** Chemical Compositions of Raw Materials

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	I.L.	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
OPC		22.34	5.09	3.62	61.32	2.46	2.03	0.85	3,240
	S1								3,500
BFS	S2	35.06	15.09	0.79	43.84	4.27	2.5	-	6,600
	S3								9,600

1분간 정제한 후, 미니슬럼프 콘을 들어 올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 재어 페이스트 넓이를 구하여 그 결과를 표시하였다.<sup>7)</sup>

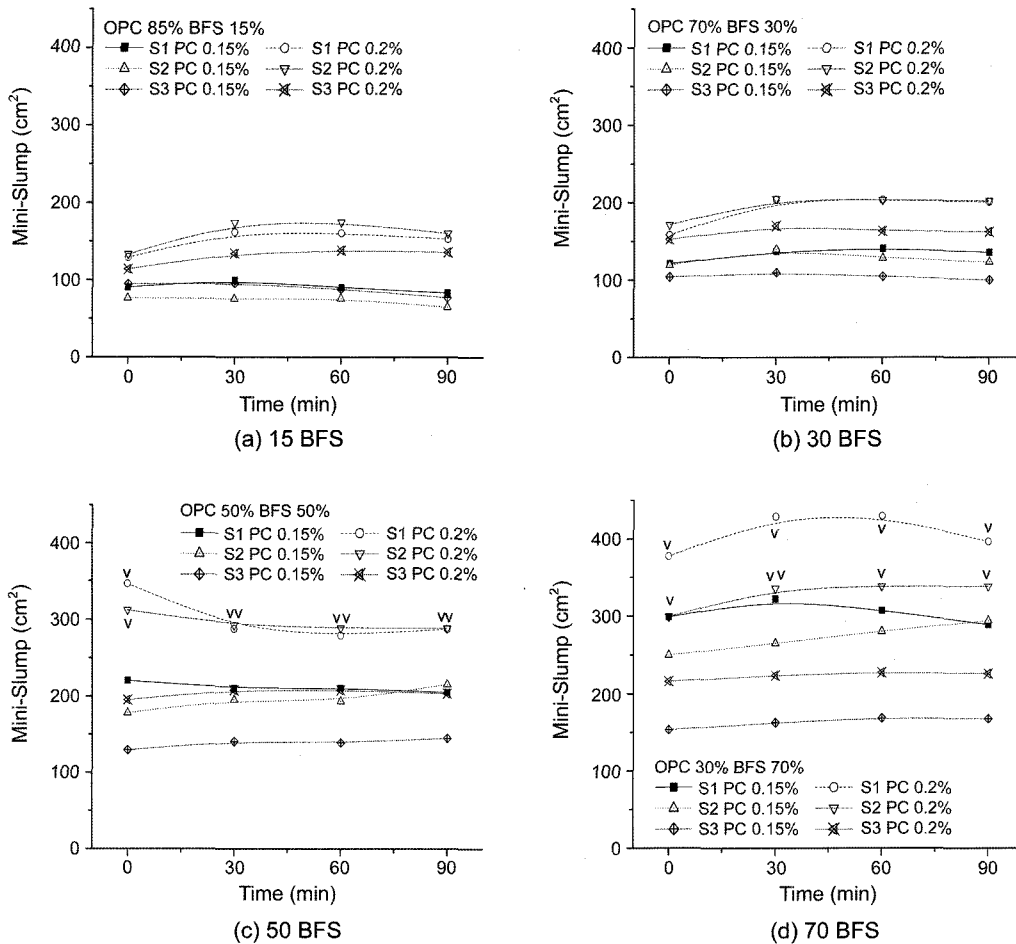
점도측정은 3분간 교반 후 회전식 점도계(Brookfield RVDV II+, 100 rpm, spindle No. 6)를 사용하여 점도가 비교적 안정화되는 30초 후에 측정을 수행하였다. 점도의 경시변화는 미니슬럼프 측정방법과 동일하게 하였다.<sup>8)</sup>

유동특성 시험은 Table 2의 배합된 페이스트를 3분간 교반 후 원통형 용기에 넣고 SC4-21 spindle을 1 rpm에서 150 rpm으로 순차적으로 상승 후 하강하여서 측정하

**Table 2.** Experimental Factors

Levels	Factors
W/B	0.35
Admixture	BFS (S1, S2, S3)
Replacement ratios of mineral admixture	15, 30, 50, 70 (wt%)
Dosages of PC	0.15, 0.2 (wt%)

였다.<sup>9)</sup> 본 시험에서는 rpm의 하강시 나타나는 shear stress를 통하여 plastic viscosity 및 yield stress를 계산하였다.



**Fig. 1.** Change of minislump with time in cement pastes containing different fineness of blast furnace slags (√ : segregation).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미니슬럼프

슬래그의 치환량, 분말도, PC 첨가량을 변화하였을 때 페이스트의 미니슬럼프 및 경시변화 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 슬래그 분말도가 낮고 치환량이 증가할수록 미니슬럼프 측정값이 증가하고 PC 첨가량 증가시에도 측정값의 증가를 확인 할 수 있었다.

슬래그 S1(3500 cm<sup>2</sup>/g)과 S2(6600 cm<sup>2</sup>/g)은 치환량 또는 PC의 첨가량이 많아질수록 미니슬럼프 측정값이 증가하였으나, 슬래그 S3(9600 cm<sup>2</sup>/g)의 경우에는 전자의 경우만큼의 증가는 작은 것으로 관찰되었다. 이것은 분말도 또는 비표면적이 증가함에 따라서 단분자 흡착에 필요한 PC의 첨가량이 증가하고 수화활성이 증가하기 때문에 유동성 저하현상이 발생하기 때문이다. 또한 PC는 시멘트에 함유된 간극상과 SO<sub>3</sub> 성분에 우선 흡착을 하므로 비교적 슬래그 치환량이 많아질수록 시멘트 함량이 감소하므로 슬래그 입자에 대한 PC의 영향성이 증가하기 때문이라고 사료된다.

측정된 경시변화 결과를 살펴보면, 90분까지 slump loss는 거의 발생하지 않았고, 시간이 경과함에도 불구하고 높은 유동성을 유지하고 있다. 이것은 PC의 고분자 사슬이 시멘트 입자의 응집을 입체적으로 방해하기 때문에 오랜 시간동안 유동특성을 유지할 수 있기 때문이다.<sup>10)</sup>

#### 3.2. 점도

Fig. 2는 시멘트 페이스트의 초기 점도값 및 90분까지의 경시변화에 대한 결과를 나타내고 있다. 측정된 점도값은 PC의 함량이 많아질수록, 그리고 치환된 슬래그의 분말도가 감소할수록 감소하는 경향성을 보여주고 있다. 이는 미니슬럼프의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다.

S1(3500 cm<sup>2</sup>/g), S2(6600 cm<sup>2</sup>/g)를 치환한 경우, 치환량과 유기혼화제의 첨가량이 증가할수록 대체적으로 점도값이 저하함을 보여주고 있지만, 슬래그 S3(9600 cm<sup>2</sup>/g)를 치환한 경우는 치환량이 증가할수록 점도값이 30분과 90분의 점도값이 약간의 상승을 나타내었다. 이는 시간에 따라 빠른 속도로 Ca<sup>2+</sup> 이온 등의 용출량이 많아지고 혼화제의 흡착량이 많아져 유동성이 저하한 것으로 생각된다.

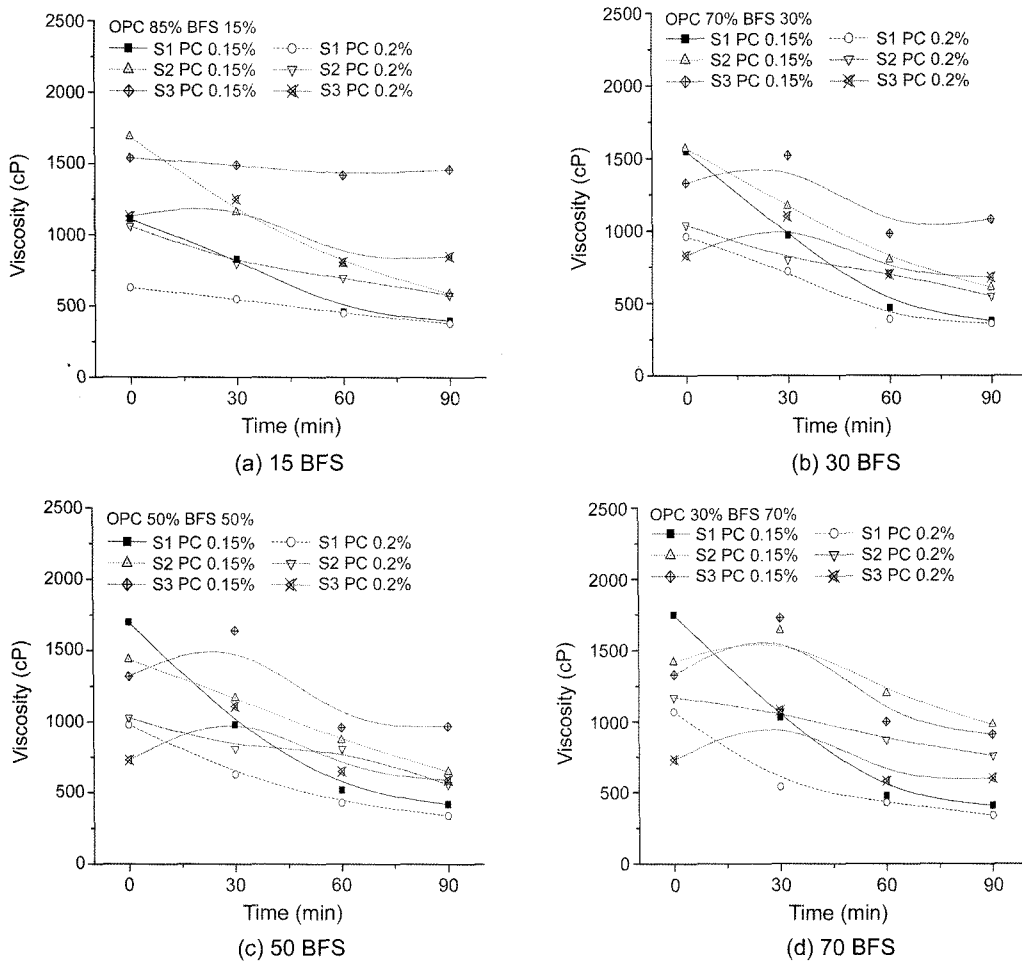


Fig. 2. Change of viscosity with time in cement pastes containing different fineness of blast furnace slags.

이러한 결과로 보아서, 슬래그 분말도 및 비표면적의 증가는 동일한 유동특성을 나타내기 위한 유기혼화제의 필요량을 증가 시키고 있음을 보여주며 유동특성에 큰 영향을 미치고 있음을 확인 할 수 있었다.

경시변화 측정 결과에 있어서 슬래그의 치환량이 증가할수록 시간에 따른 PC의 특성이 나타나는 시기가 빨라지고 있다. 이러한 이유는 상대적으로 수화활성이 작은 슬래그 함량이 증가하면 상대적으로 시멘트량이 감소하여 유동성을 나타내는 시기가 빨라지는 것으로 사료된다.

**3.3. 유동특성**

슬래그 분말도별 치환량과 PC 첨가량을 변화하였을 때 시멘트 페이스트의 유동곡선의 측정을 통하여 shear stress 변화를 Figs. 3, 4에 나타내었다.

유동곡선의 하강곡선에서 slope는 소성점도, 전단응력 축의 절편은 항복응력을 의미한다. 슬래그 분말도 증가시 유동곡선의 slope가 증가하여 소성점도의 값은 증가하며,

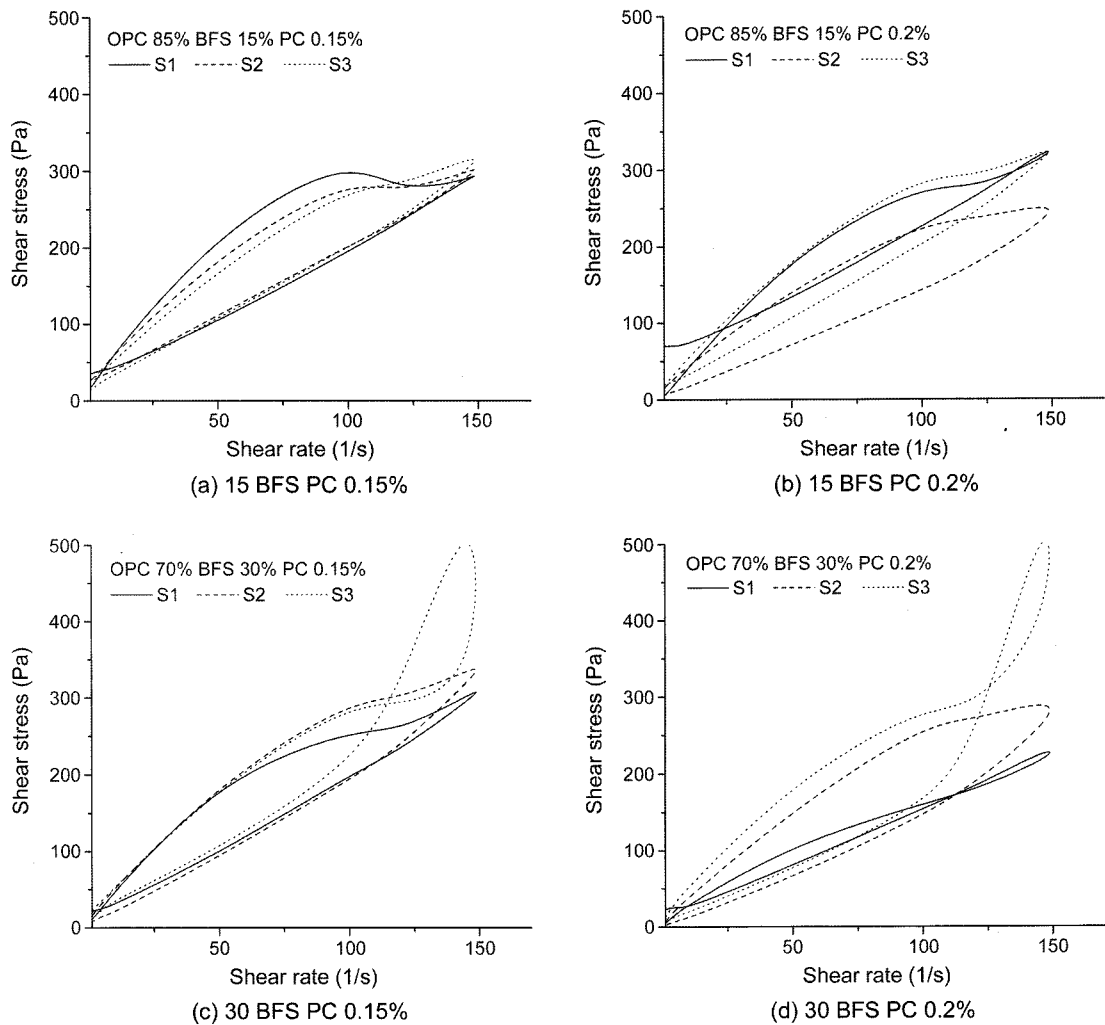
또한 항복응력의 값들도 증가한다. 또한 Hysteresis loop의 면적도 증가하고 있는데 이 면적이 갖는 의미는 페이스트가 수화가 진행됨에 따른 붕괴된 구조의 양을 의미하는 것이다.<sup>12)</sup> 그리고 S2와 S3를 50%, 70%로 치환한 결과에서는 PC 0.15%시 소성점도의 값이 약간 높게 관찰되고 있다. 이는 슬래그의 표면장력 증가로 인한 응집현상에 의한 것이라 생각된다.

또한, PC 첨가시 수화의 진행을 늦춰 유동성을 향상시키기 때문에 소성점도, 항복응력 및 Hysteresis loop의 면적 등을 감소시킴을 확인하였다.

**3.4. 선형회귀분석**

소성점도와 항복응력의 값을 선형회귀 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며 PC 0.1% 첨가 경우의 결과도 함께 나타내었다.

앞의 실험결과들과 같이 S1(3500 cm<sup>2</sup>/g)단독 사용시 소성점도와 항복응력의 측정값이 가장 낮았으며 PC의 첨가



**Fig. 3.** Rheological curves as a function of dosage of PC for the samples containing different fineness of blast furnace slag.

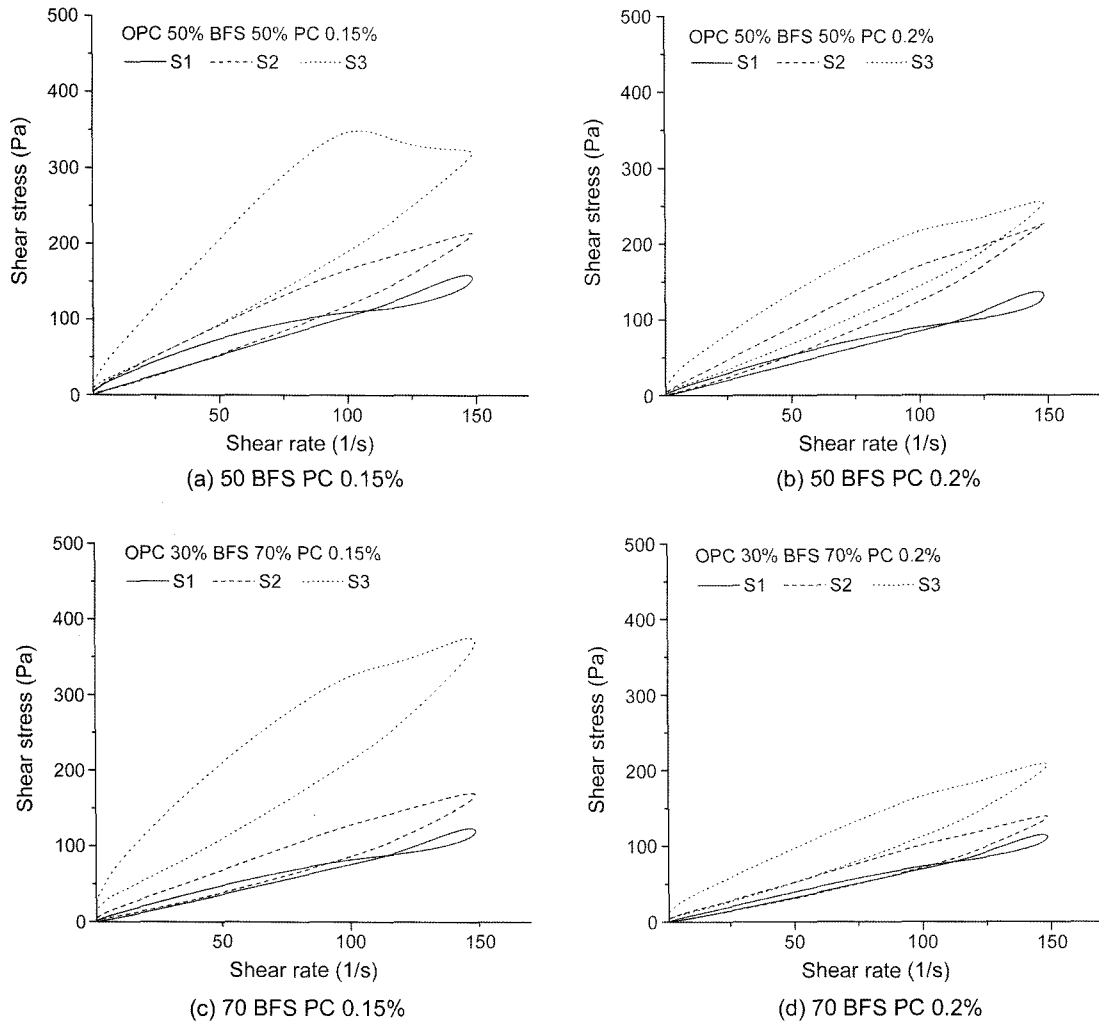


Fig. 4. Rheological curves as a function of dosage of PC for the samples containing different fineness of blast furnace slag.

량이 증가할수록 전체적인 값이 감소하는 경향을 확인하였다. S3(9600 cm<sup>2</sup>/g) 첨가량이 상대적으로 증가하여 미립자들 사이에 작용하는 표면장력 및 재료분리 저항성이 증가하므로, 응집현상에 의해 발생되었다고 생각된다. 이는 미니슬럼프와 유동특성의 결과와 상응하는 경향성을 보여주고 있다. 또한 PC 첨가량을 증가시켰을 경우 소성점도와 항복응력의 감소량이 현저하게 감소함을 관찰하였다.

Fig. 6에 나타난 상호연관성 결과에서는 항복응력과 소성점도는 비례, 미니슬럼프 측정값과 항복응력은 반비례적 상관적인 경향성을 찾을 수 있었고, (a)에서는 10 D/cm<sup>2</sup> 이하, 350 cPs 이하에서 (b)는 280 cm<sup>2</sup> 이상, 10 D/cm<sup>2</sup> 이하의 영역에서 재료분리 범위를 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

고로슬래그의 분말도를 각각 3500, 6600, 9600 cm<sup>2</sup>/g으로 달리한 시멘트 페이스트에 치환량과 PC의 첨가량을

변화시켜 유동특성을 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬래그의 Blaine값이 낮을수록(S1>S2>S3) 또는 치환량이 증가 할수록 유동성이 향상되었다. S1 및 S2을 70% 치환했을 경우, 0.15%에서 가장 안정적이고 우수한 유동특성을 관찰 할 수 있었다.
2. 슬래그 치환량 50%, 70%에서 교반직후부터 유동성을 보였으며 90분까지도 미니슬럼프 손실이 거의 발생하지 않고 유지되는 것을 관찰하였다. 슬래그 분말도 및 치환량별 적정 PC 첨가량을 확인 할 수 있었다.
3. 점도측정에서는 저분말 슬래그 치환량과 PC 첨가량이 증가함에 따라 점도의 감소를 확인하였다. 이는 미니슬럼프 결과와 일치하는 경향을 나타냈다.
4. 모든 페이스트에서 thixotropy 거동을 확인 할 수 있었으며, hysteresis loop의 면적을 통하여 수화의 진행 정도를 추측 할 수 있었다.
5. 선형회귀분석을 통하여 소성점도는 10 D/cm<sup>2</sup> 이하,

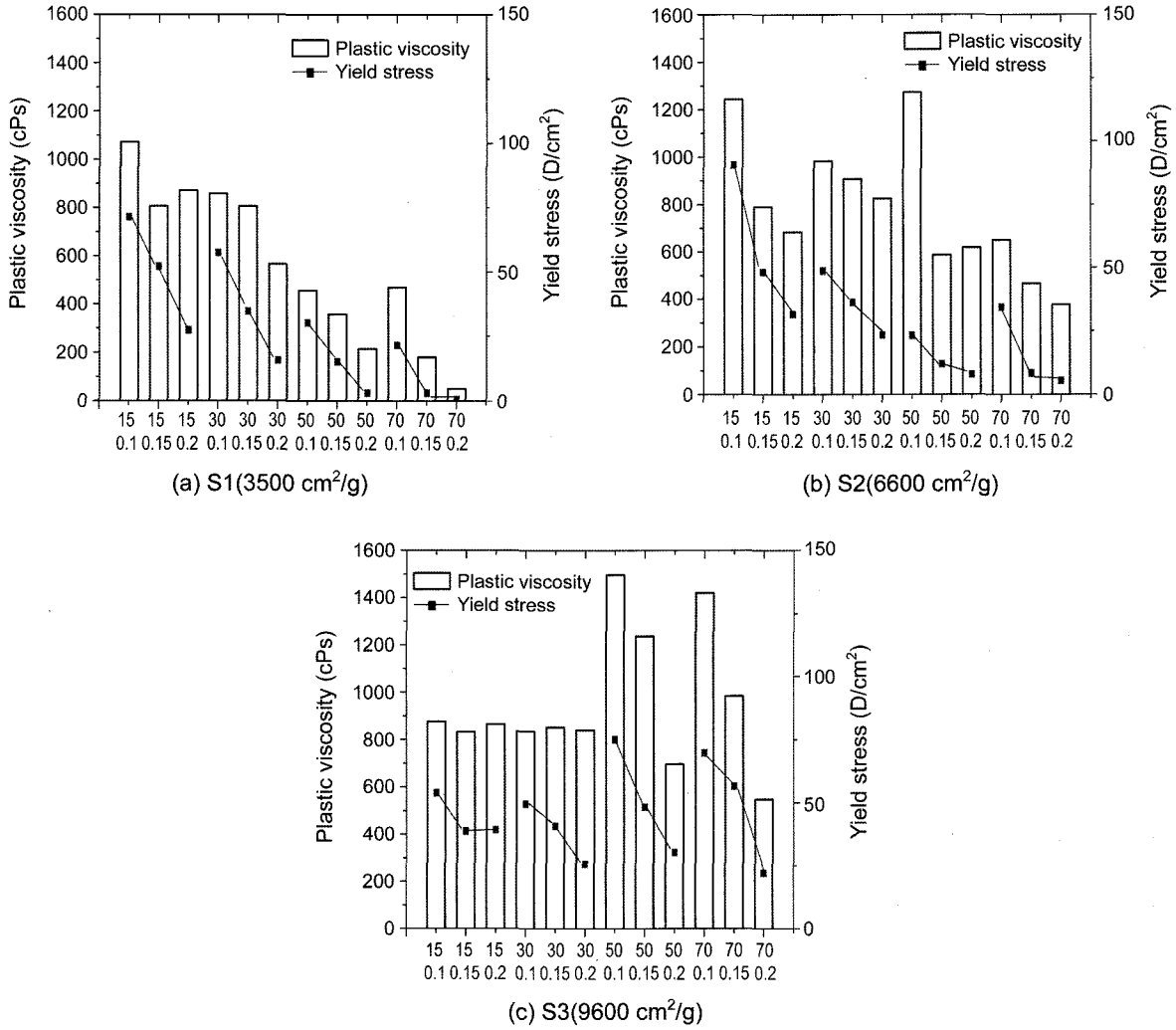


Fig. 5. Change of plastic viscosity and yield stress as a function of dosage of PC for the samples with containing different fineness of blast furnace slag.

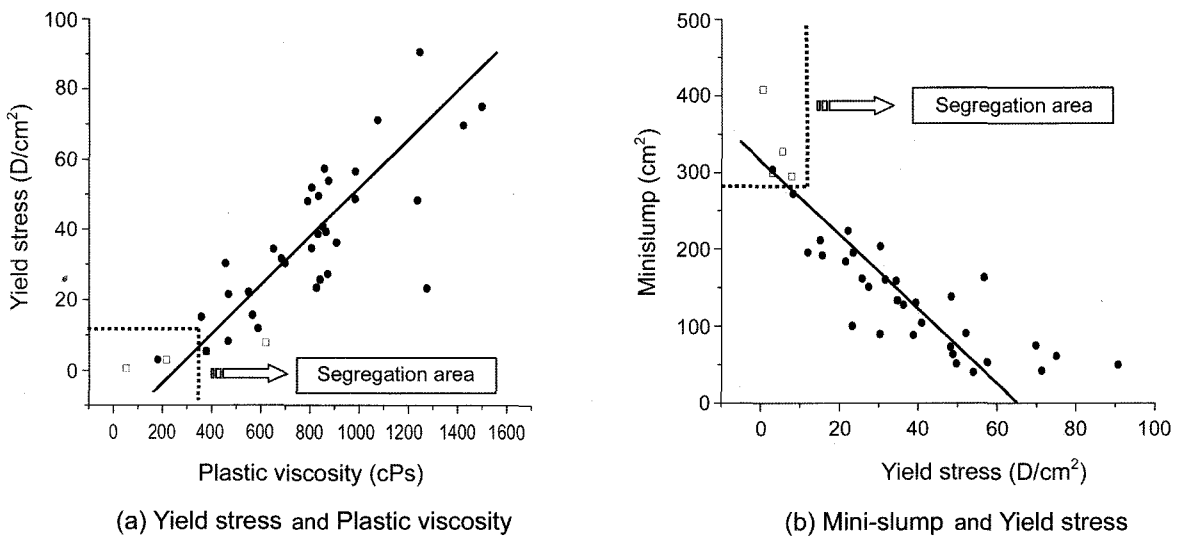


Fig. 6. Rheological factors as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blast furnace slag.

항복응력 350 cPs 이하, 미니슬럼프 값 280 cm<sup>2</sup> 이하의 범위에서 재료분리가 일어남을 확인 할 수 있었다.

REFERENCES

1. C. F. Ferraris, K. H. Obla, and R. Hill, "The Influence of Mixing on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **31** [2] 245-55 (1999).
2. J. T. Song and H. Y. Choi, "Rheoloical Properties of Cement Pastes Containing Metakaoline(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1229-34 (2003).
3. G. F. Ferraris and F. de Larrard, "Testing and Modeling of Fresh Concrete Rheology," NIST, USA, NISTIR 6094, 1-5, (1998).
4. 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] 1301-06 (2001).
5. R. L. Kondo and J. F. Young, "A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures," *Cem. Concr. Res.*, **2** 415-33 (1972).
6. J. T. Song and J. Y. Kim, "Properties of Blended Cement Using Ground Blast Furnace Slag with Low Blaine Value(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [1] 70-6 (2000).
7. H. S. Ryu, "Properties of Cement Pastes and Mortars with Synthesized Polycarboxylate Type Superplasticizer," pp. 3-66, in Ph. D. Thesis, Dankook University, Chungnam, 2004.
8. S. Matsuo, "Slump Retention of a Polycarboxylate-Based AE High-Range Water-Reducing Agent," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **5** 242-47 (1998).
9. J. T. Song and J. H. Shin, "Rheoloical Properties of and Early Hydration of Cement Paste Containing Mineral Admixtures(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [11] 737-42 (2005).
10. J. T. Song and H. T. Cho, "Rheological Properties of Belite-rich Cement Mortar Addede Blast Furnace Slag and Polycarbonate-Based Superplasticcizer(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 145-51 (2000).
11. C. K. Park, M. H. Noh, and T. H. Park, "Rheological Properties of Cementious Materials Containing Mineral Admixtures," *Cem. Conc. Res.*, **35** 842-49 (2005).