Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 44, No. 8, pp. 430~436, 2007.

Rheological Properties of Cement Paste Containing Ultrafine Blastfurnace Slag

Chang Dal You, Seung Ho Byun, and Jong Taek Song†
Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
(Received May 31, 2007; Accepted July 13, 2007)

초미분말 고로슬래그를 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성

유창달 · 변승호 · 송종택†
단국대학교 신소재공학과
(2007년 5월 31일 접수; 2007년 7월 13일 승인)

ABSTRACT

Rheological properties of cement paste containing ultrafine blastfurnace slag (UBS, 9600 cm^2/g) were investigated by mini-slump test, pH meter, conduction calorimeter and coaxial cylinder viscometer. In order to improve rheological properties of the cement paste, granulated blastfurnace slag (GBS, 3500 cm^2/g) and polycarboxylate type superplasticizer (PC) were also used in this experiment. The fluidity of cement paste containing UBS was decreased. The yield stress and plastic viscosity of cement paste was increased with increasing UBS. But the rheological properties were improved when GBS and PC were added to UBS blended cement paste. In the relationship between the yield stress and the plastic viscosity or the mini-slump value, the yield stress of the cement paste was proportional to the plastic viscosity of it. However the cement paste mini-slump value was in inverse proportional to the yield stress.

Key words **: *Rheological Property, Yield stress, Shear stress***

1. 서 론

현재 건축구조물이 고층화, 다양화 되면서 콘크리트에 대한 내구성 및 신뢰성 향상이 요구되어 우수한 강도와 유동성을 갖는 콘크리트의 필요성이 증가되고 있다. 콘크리트의 품질을 향상시키기 위하여 각종 혼합재에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 대표적인 예로 플라이 애쉬, 고로슬래그, 실리카 퓸 등이 있다.[1-4]

저자 등은 실리카 퓸의 높은 단가로 인하여 동등한 성능을 지니는 메타카올린(OPC-Metakaolin System)을 대체하여 유동특성을 수행하였고,[1] 더 나아가 유동성을 향상시키기 위하여 고로슬래그를 첨가하여 삼성분계 페이스트(OPC-Metakaolin-BFS System)의 유동특성도 검토하였다.[5] 특히, 일정량의 고로슬래그 치환은 유동성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있으나, 주로 4000~8000 cm^2/g인 분말도에서 주로 검토되어 왔으며,[2-4] 초미분말 고로슬래그의 유동특성에 관한 연구들은 미비한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 초미분말 고로슬래그(9600 cm^2/g)가 시멘트 페이스트의 유동특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 주로 미니슬럼프시험, 회전식 점도계를 이용하여 유동특성을 조사하였다. 또한 폴리카르복실레이트계 고유동화제(PC)에 대한 영향성도 함께 검토하였다.

†Corresponding author : Jong Taek Song
E-mail : song8253@dankook.ac.kr
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

2. 실 험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 시멘트는 H사의 보통 포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였으며, 혼합재로 S사의 고로슬래그(이하 슬래그라 함)을 사용하였다. 각 재료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 슬래그는 블레인 값은 각각 3500, 9600 cm^2/g(이하 S1, S2 라 함)으로 분쇄하여 제조하였으며, 모든 슬래그의 화학조성은 같다. 고성능 유동화제로서는 국내 L사의 폴리카르복실레이트 고유동화제(이하 PC라 함)를 사용하였으며 천연무수석고를 각각 첨가하여 모두 SO_3 함량을 약 2.5%로 고정을 하였다.

실험 배합비는 Table 2에 나타내었으며, 초미분말 슬래그의 치환량, PC 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 미니슬럼프, pH 미터, 미소수화열량계 및 회전식 점도계를 통하여 유동 특성을 조사하였다.[4,5]

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 1분간

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

(wt%)

Raw Material \ Chemical Compositions		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	I.L	Blaine (cm^2/g)
OPC		22.34	5.09	3.62	61.32	2.46	2.03	0.85	3,240
BFS	S1	35.06	15.09	0.79	43.84	4.27	2.5	-	3,500
	S2								9,600

Table 2. Batch Ratio of Cements Containing Blastfurnace Slag

(wt%)

	Notation	OPC	S1	S2
OPC-BFS system (50:50)	S1	50	50	-
	S1:S2 (40:10)		40	10
	S1:S2 (30:20)		30	20
	S1:S2 (20:30)		20	30
	S1:S2 (10:40)		10	40
	S2		-	50

정체한 후, 미니슬럼프 콘을 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 재어 페이스트 넓이를 구하여 그 결과를 표시하였다.[6,7]

pH시험에서는 분체에 대해 W/B=10으로 하여 pH 미터(Istek사의 Model 750P)를 사용하여 측정하였다. 경시변화는 초기부터 10분까지는 1분당, 10분에서 30분까지 5분당, 이후 90분까지는 30분당 측정을 수행하였다.

미소수화열 측정에서는 PC첨가량별 재료분리가 되는 첨가량이 각각 다르기 때문에 재료분리현상이 없었던 PC 0.15%의 시료들의 수화발열 특성을 미소수화열량계(Tokyo Ricko사의 TCC-26)를 이용하여 측정하였다.

유동특성 시험은 Table 2의 배합된 페이스트를 3분간 교반 후 원통형 용기에 넣고 스핀들을 1 rpm에서 150 rpm으

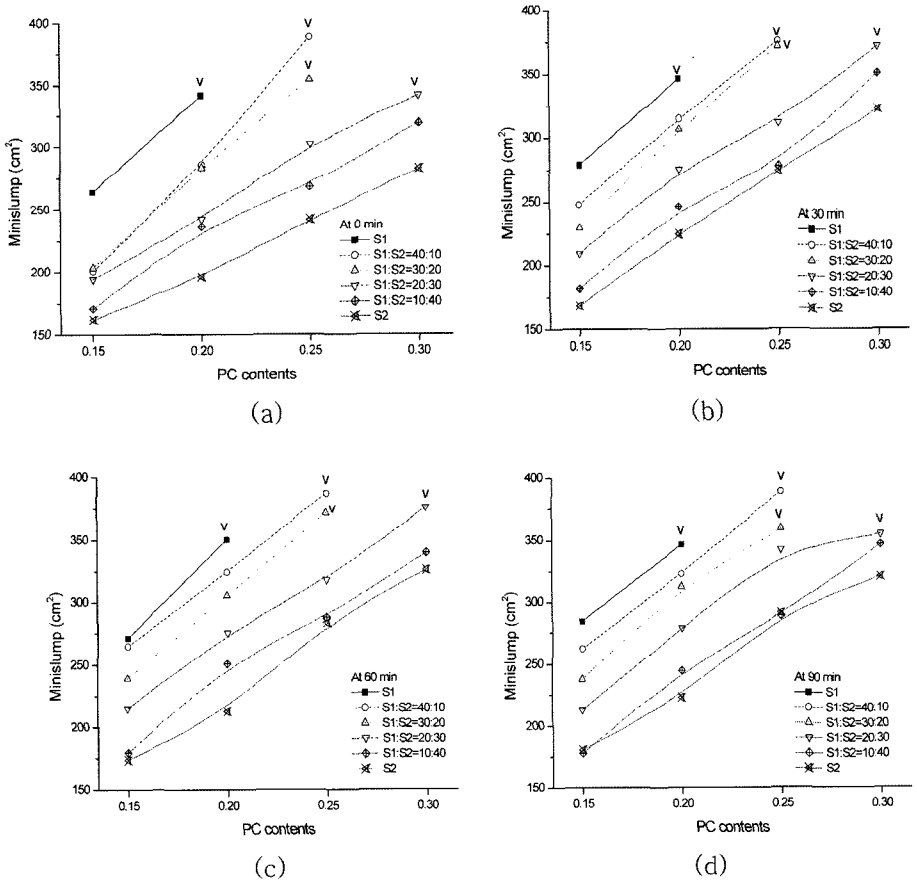

Fig. 1. Mini-slump values as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag (v: segregation) ; (a) after mixing, (b) at 30 min, (c) at 60 min, and (d) at 90 min.

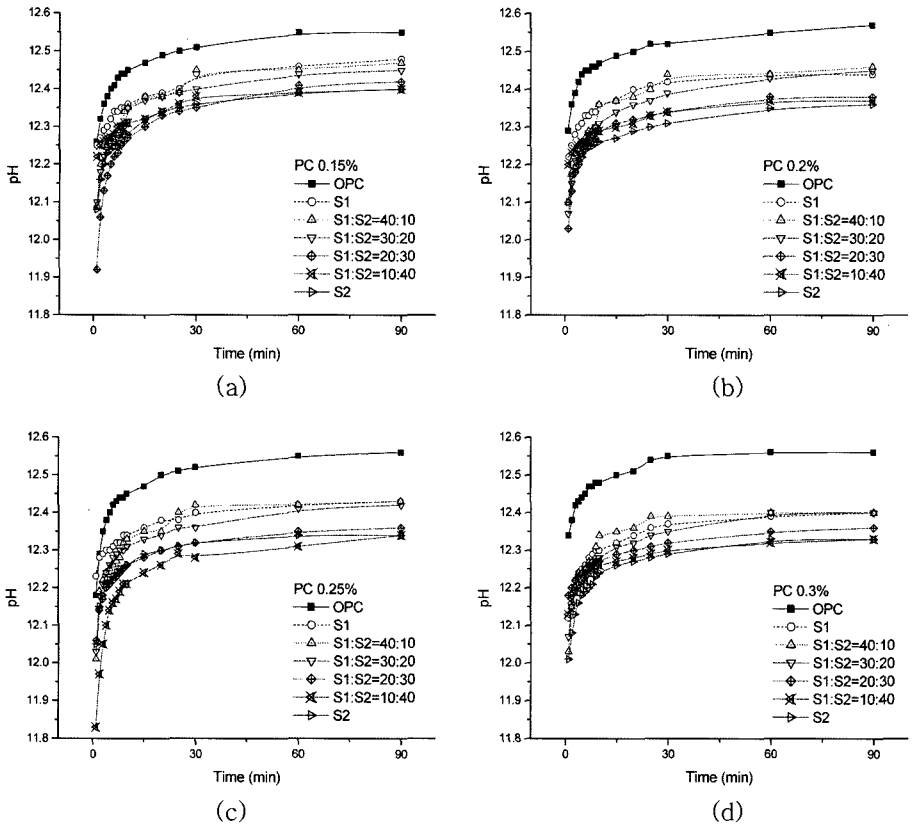

Fig. 2. pH values as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag; (a) PC 0.15%, (b) PC 0.2%, (c) PC 0.25%, and (d) PC 0.3%.

로 순차적으로 상승 후 하강하여서 측정하였다. 본 시험에서는 rpm의 하강시 나타나는 전단응력(shear stress)을 통하여 소성점도(plastic viscosity) 및 항복응력(yield stress)을 계산하였다. 시험에 사용된 회전식 점도계는 Brookfield사의 RVDV II+(USA)이며, 스핀들은 SC4-21을 사용하였다. 또한 모든 페이스트의 슬래그 치환량은 50 wt%이며 W/B 0.35(PC 0.15%, 0.2%, 0.25 %, 0.3% 첨가)로 하여 시험을 수행하였다. 또한 위의 결과를 통하여 선형회귀분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미니슬럼프

슬래그의 배합비와 PC의 함량을 변화하였을 때 시멘트 페이스트의 미니슬럼프 값 및 경시변화 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 동일한 PC 첨가량일 경우 S1(3500 cm^2/g)을 단독 사용시 가장 높은 측정값을 나타냈으며 S2(9600 cm^2/g) 첨가량 증가시 낮아지는 것을 값을 확인하였다. 이들 실험 결과로부터 고분말 슬래그의 첨가량이 증가할수록 미니슬럼프 측정값이 감소함을 보여주고 있다. 이것은 슬래그의 비표면적 값이 증가함에 따라 단분자 흡착에 필요한 유기 혼화제의 첨가량이 증가하고 슬래그의 수화활성이 증가하기 때문에 유동특성 저하현상이 발생하기 때문이라고 생각한다. 그러나, S2(9600 cm^2/g)의 첨가량이 증가할수록 재료분리 저항성의 증가로 인하여 적정 PC첨가량이 증가함에 따라 가장 높은 슬럼프 값을 관찰할 수 있었다. 또한 PC 첨가에 따른 유동성발현은 물과 혼화제의 첨가직후부터 발생함을 보여주고 있으며, 그 함량이 증가할수록 페이스트의 유동성이 증가함을 보여주고 있다.

슬래그의 비표면적 값의 차이로 인해 시료별 재료분리 저항성이 변화하게 된다. 이러한 이유로 적정 PC 첨가량이 변화하면서 저분말 슬래그일수록 재료분리 시점이 빨리 찾아오며 고분말 슬래그일수록 그 반대의 경향이 나타냄을 관찰하였다.

측정된 경시변화를 살펴보면, 모든 시료에서 90분까지도 슬럼프 손실(slump loss)은 거의 발생하지 않았고, 시간이 경과함에도 불구하고 높은 유동성을 유지하고 있다. 이것은 PC의 고분자 사슬(graft chain)이 입체적 반발력(steric repulsive force)에 의해 시멘트 입자의 응집을 방해하기 때문에 오랜 시간동안 유동성을 유지할 수 있기 때문이라고 생각한다.[8)]

3.2. pH 변화

수화의 정도가 본 실험에서 유동특성에 미치는 영향을

알아보기 위해 pH를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

전반적으로 OPC(100%)의 경우 가장 높은 pH 측정값을 보이고 있는데, 이는 OPC로부터 Ca^{2+} 이온 등의 용출이 슬래그를 첨가한 다른 시료들보다 상대적으로 많이 용출되고 있음을 보여주고 있다. 또한, S2(9600 cm^2/g) 첨가량과 PC의 첨가량이 증가할수록 pH 측정값이 작아짐을 확인하였다. S2의 첨가량 증가는 슬래그가 물과 반응을 일으키는 비표면적의 증가를 가져오게 되므로, 시간에 따른 Ca^{2+} 이온 등의 용출량이 급격하게 증가하고, 용출된 이온들이 슬래그의 수화에 소모되는 양의 증가 때문이다. 또한 이러한 결과는 시료의 수화속도를 증가시키게 되므로, 유동성을 감소시키는 원인이 될 것으로 생각된다.[9)]

PC에 의한 영향성을 살펴보면 PC 첨가량 증가시 pH 측정값이 감소되고 있다. 이는 PC의 고분자 그라프트 사슬이 시멘트 입자 주위에 두꺼운 흡착층을 형성 시키면서 Ca^{2+} 이온 등의 용출을 방해하여 전체적인 값들을 감

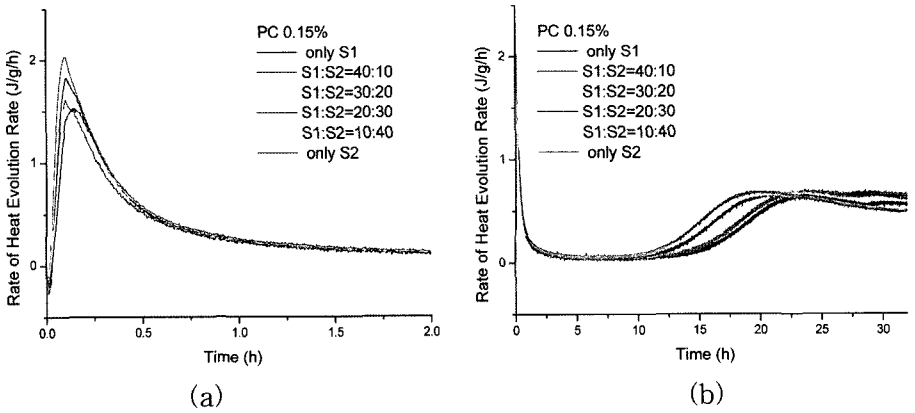

Fig. 3. Rate of Heat Evolution of the cement pastes with various replacement ratio of blastfurnace slag; (a) during 2 h and (b) during 32 h.

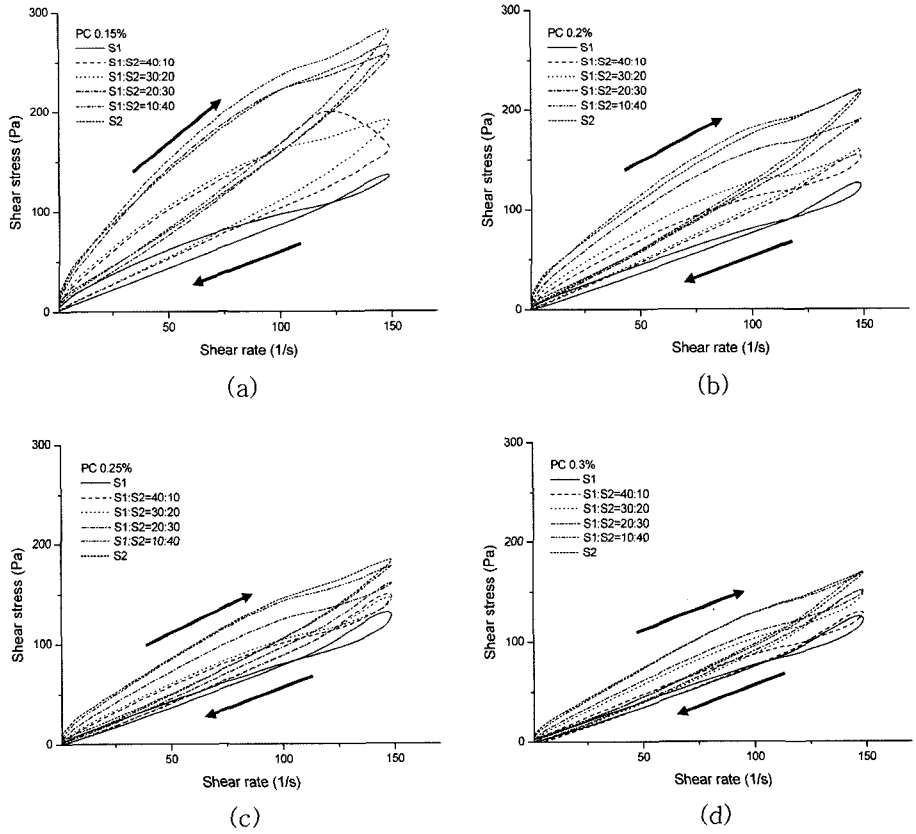

Fig. 4. Rheological curves as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag; (a) PC 0.15%, (b) PC 0.2%, (c) PC 0.25%, and (d) PC 0.3%.

Table 3. Accumulated Hydration Heat of Cements Containing Blastfurnace Slag

Hydration heat	Notation (PC0.15%)					
	S1	S1:S2 (40:10)	S1:S2 (30:20)	S1:S2 (20:30)	S1:S2 (10:40)	S2
Total (J/g)	122.51	132.42	136.55	131.11	136.13	138.40

소시키는 원인이라고 생각된다. 또한 수화가 진행했음에도 불구하고 90분까지도 슬럼프 손실이 거의 없는 것으로 보아 PC가 시멘트 입자의 2차 응집을 막고, 수화생성물에도 그라프트 사슬을 갖는 고분자들이 둘러싸여 분산효과가 유지됨을 추정 할 수 있었다.

3.3. 수화발열속도

PC첨가량별 재료분리가 되는 첨가량이 각각 다르기 때문에 재료분리현상이 없었던 PC 0.15% 시료들의 수화발열 특성을 미소수화열량계를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 수화 시간에 따른 누적 수화발열량을 Table 3에 나타내었다. 수화초기부터 Fig. 3의 (a)와 같이 S2(9600 cm^2/g)의 함량이 증가할수록 수화발열속도가 증가하였으며 (b)에 나타난 것과 같이 수화시간이 빨라지고 있다. 이러한 결과는 pH측정치와도 같은 경향을 보이고 있다.

3.4. 유동특성

S2(9600 cm^2/g)와 PC의 함량을 변화하였을 때 시멘트 페이스트의 유동곡선의 측정을 통하여 전단속도의 변화에 따른 전단응력의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

유동곡선의 하강곡선에서 slope는 소성점도, 전단응력축의 절편은 항복응력을 의미한다. S2(9600 cm^2/g) 첨가량 증가시 기울기가 증가하여 소성점도의 값은 증가하며, 또한 항복응력의 값들도 증가한다. 또한 히스테리시스 루프(Hysteresis loop)의 면적도 증가하고 있는데 이 면적이 갖는 의미는 페이스트가 수화가 진행됨에 따른 붕괴된 구조의 양을 의미하는 것이다. 따라서 S2의 양이 증가시 수화활성, 접촉면적, 접촉점수 등이 증가하여 보다 수화가 진행되기 때문에 소성점도, 항복응력, 히스테리시스 루프의 면적 등과 같이 유동특성을 좌우하는 인자의 증가를 알 수 있었다.

또한, PC 첨가시 유동성을 향상시키기 때문에 소성점도, 항복응력 및 히스테리시스 루프의 면적 등을 감소시킴을 확인하였다.

점도시험의 유동곡선을 통하여 산출한 소성점도와 항복응력의 값을 선형회귀 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

앞의 실험들의 결과와 같이 S1(3500 cm^2/g) 단독 사용시 소성점도와 항복응력의 측정값이 가장 낮았으며 S2

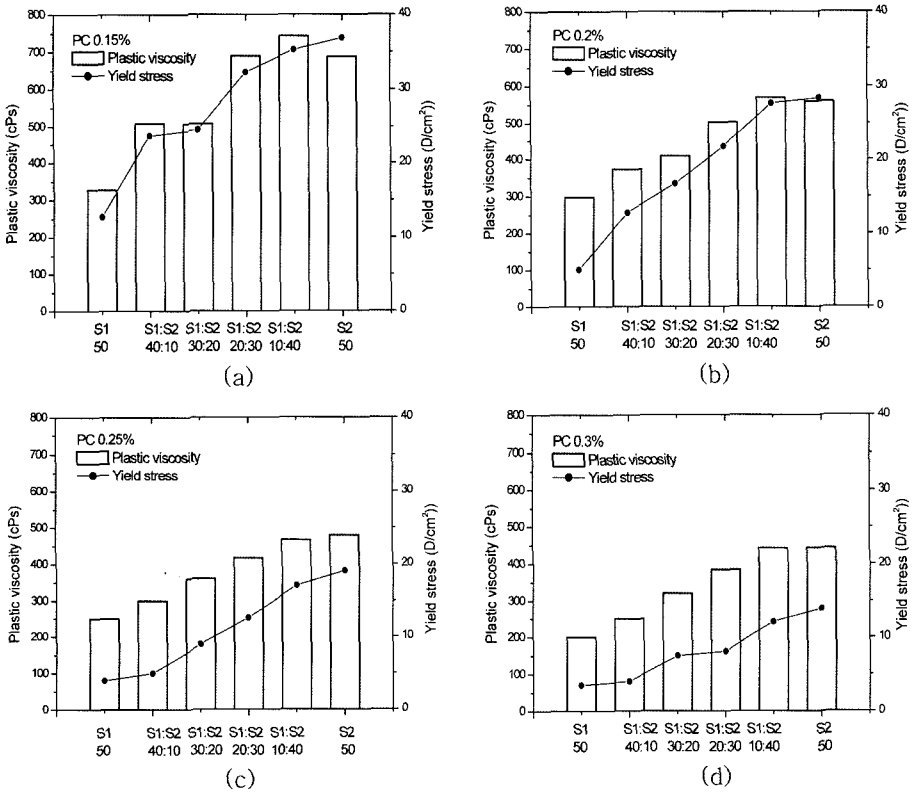

Fig. 5. Change of plastic viscosity and yield stress as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag; (a) PC 0.15%, (b) PC 0.2%, (c) PC 0.25%, and (d) PC 0.3%.

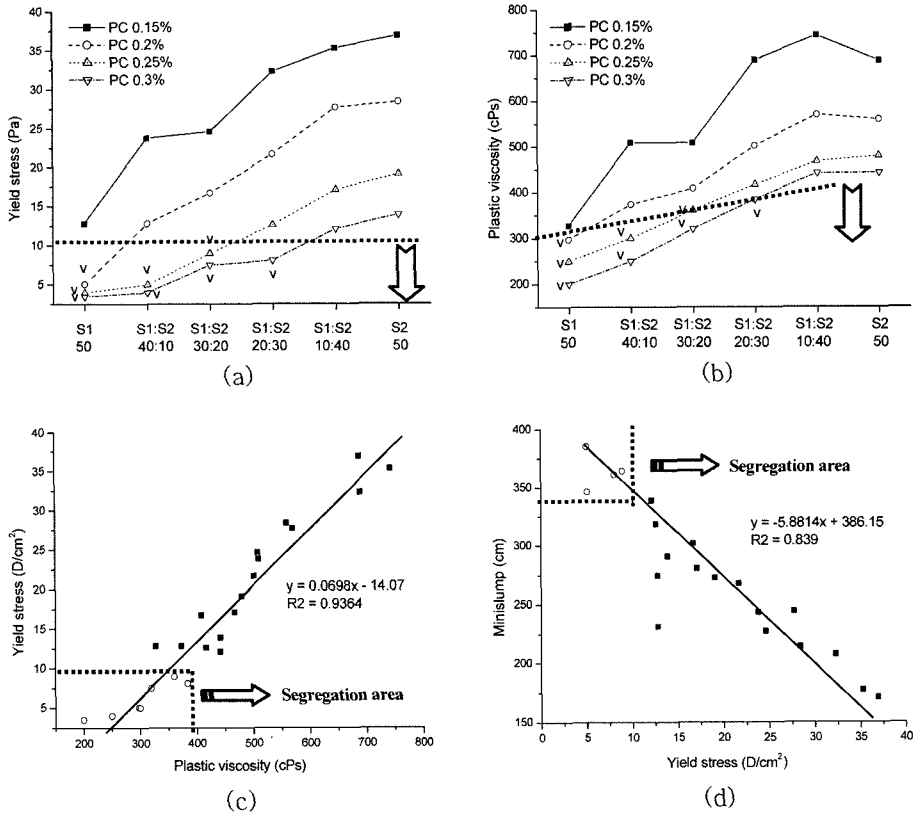

Fig. 6. Rheological factors as a function of dosage of PC for the samples with various replacement ratio of blastfurnace slag (v, o: segregation) ; (a) Yield stress., (b) Plastic viscosity., (c) Yield stress & Plastic viscosity., and (d) Mini-slump & Yield stress.

(9600 cm^2/g)와 PC의 첨가량이 증가할수록 전체적인 값들의 증가를 확인하였고 S2(9600 cm^2/g) 첨가량이 상대적으로 증가하여 미립자들 간에 작용하는 표면장력 및 재료분리 저항성이 증가하므로, 응집현상에 의해 발생되었다고 생각된다. 이는 미니슬럼프와 pH측정 및 유동특성의 결과와 상응하는 경향성을 보여주고 있다. 또한 PC 첨가량을 증가시켰을 경우, 소성점도와 항복응력의 감소량이 현저하게 감소함을 관찰하였다.

각 시료 및 PC 첨가량별로 선형회귀 분석한 소성점도와 항복응력의 측정값들을 종합하여 Fig. 6((a), (b)), 상호연관성을 고찰하고자 Fig. 6((c), (d))에 나타내었다. 항복응력의 결과에서는 모두 10 D/cm^2 이하의 값들을 나타냈을 경우, 소성점도는 약간의 오차가 있지만 대략 320-380 cPs 이하의 값을 나타낼 경우 재료분리현상을 관찰할 수 있었다.

상호연관성의 결과에서는 항복응력과 소성점도는 비례, 미니슬럼프 측정값과 항복응력은 반비례적 상관적인 경향성을 찾을 수 있었고, 각각 R^2(결정계수)의 값은 0.9364와 0.839를 나타내어 위 결과들의 신뢰성을 뒤받침 해주고 있다. 또한 (c)에서는 (a)와 (b)의 결과와 같이 10 D/cm^2 이하, 320-380 cPs 이하에서 (d)는 350 cm^2이상, 10 D/cm^2 이하의 영역에서 재료분리 범위를 확인할 수 있었다.

위의 결과들은 본 연구에서 사용한 회전식점도계(Brookfield, RVDV II+(USA), 스핀들 SC4-21)로 수행을 전제로 하는 결과이며 다른 타사의 점도계 내지는 레오미터(Rheometer)를 사용하거나 스핀들의 종류 및 형태에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있다.

4. 결 론

초미분말 고로슬래그를 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성을 파악하기 위하여 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. S2(9600 cm^2/g) 첨가시 전체적인 유동성은 감소하였지만 S2(9600 cm^2/g) PC 0.25%에서는 S1(3500 cm^2/g) PC 0.15%보다 높은 유동성을 관찰할 수 있었으며 재료분리 저항성의 향상도 관찰할 수 있었다.

2. S2(9600 cm^2/g) 혼합량과 PC의 첨가량이 증가할수록 pH 측정값이 작아짐을 확인하였다. 용출된 Ca^{2+} 이온들이 S2(9600 cm^2/g)의 수화에 소모되기 때문이며, 이러한 결과는 시료의 수화속도를 증가시키게 되므로, 유동성을 감소시키는 원인이 될 것으로 생각된다.

3. 슬래그의 비표면적 값의 증가는 수화활성, 접촉면적 및 접촉점수의 증가를 발생시키기 때문에 초미분말 슬래그를 첨가할수록, 미립자들 간에 작용하는 표면장력의 증

가로 응집현상이 발생 소성점도와 항복응력의 값이 전체적으로 높은 측정값을 나타내었다.

4. 항복응력와 소성점도 및 미니슬럼프의 관계에서는 항복응력 10 D/cm^2 이하, 소성점도 320 -380 cPs 이하 또는 항복응력 10 D/cm^2 이하, 미니슬럼프 340 cm^2 이상의 범위에서 재료분리가 발생하였다.

5. 항복응력와 소성점도는 비례, 미니슬럼프와 항복응력는 반비례적인 상관성의 경향이 나타났다.

Acknowledgment

이 연구는 2006학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. T. Song and H. Y. Choi, "Rheoloical Properties of Cement Pastes Containing Metakaoline," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **40** [12] 1229-34 (2003).
2. 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).
3. 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).
4. Z. Li and Z. Ding, "PropertyImprovement of Portland Cement by Incorporating with Metakaolin and Slag," *Cem. Concr. Res.*, **33** [4] 579-84 (2003).
5. J. T. Song and J. H. Shin, "Rheoloical Properties of Cement Pastes Containing Mineral Admixtures and Superplasticizer," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **42** [11] 737-42, (2005).
6. C. K. Park *et al.*, "Rheological Properties of Cementious Materials Containing Mineral Admixtures," *Cem. Conc. Res.*, **35** 842-49 (2005).
7. J. T. Song and J. Y. Kim, "Properties of Blended Cement Using Ground Blast Furnace Slag with Low Blaine Value," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **37** [1] 70-6 (2000).
8. Shigemi Matsuo *et al.*, "Slump Retention of a Polycarboxylate-based AE High-range Water-reducing Agent," *Cem. Scie. and Concr. Tech.*, **52** 242-47 (1998).
9. J. T. Song and H. T. Cho, "Rheological Properties of Belite-rich Cement Mortar Added Blast Furnace Slag and Polycarbonate-based Superplasticizer," *J. Kor. Ceram. Soc.(in Korean)*, **37** [2] 145-51 (2000).