J Rec Const Resources 5(4)353-358(2017)
https://doi.org/10.14190/JRCR.2017.5.4.353

Print ISSN : 2288-3320
Online ISSN : 2288-369X

산업부산물 치환 및 저점도형 고성능 감수제를 사용한 시멘트 계열 재료의 점도저하 방안 연구

A Study on Viscosity Reducing of Cement-Based Materials by Replacing Byproducts and Adding Low-Viscosity Type HRWR

손배근[1] · 한동엽[1]*
Bae-Geun Son[1] · Dongyeop Han[1]*

(Received July 21, 2017 / Revised August 28, 2017 / Accepted August 28, 2017)

The aim of this research is providing a fundamental idea on reducing viscosity of high performance cementitous materials. In rheological aspect, to determine the fluidity of the cementitious materials, both yield stress and viscosity should be controlled. For the high performance cementitious materials with low water-to-binder ratio and high volume fraction, it was difficult to reduce the viscosity with superplasticizer while reducing yield stress was relatively easy. Hence, in this research, with the goal of reducing viscosity of the cementitious materials, both ways of reducing viscosity were suggested: achieving proper combination of powder conditions, and adding low-viscosity typed water reducer. First, by replacing various byproduct powders, specifically, raw coal ash and wasted limestone powder showed favorable results on reducing viscosity of the cement paste. Regarding the low viscosity typed superplasticizer, it showed a good performance on reducing viscosity comparing with generic superplasticizer. Therefore, based on the results of this research, it is expected to provide a fundamental idea on reducing viscosity of cementitious materials by various methods.

키워드 : 소성점도, 산업부산물 분말, 저점도형 고성능 감수제, 고성능 감수제, 고성능 시멘트 페이스트

Keywords : Plastic viscosity, Byproduct powders, Low viscosity type water HRWR, High range water reducer, High performance cement paste

1. 서 론

고성능 콘크리트란 대체적으로 물결합재비가 낮고, 시멘트 대신 분체계 재료를 치환하는 것을 특징으로 하고 있다(Punkki et al. 1996). 분체량이 많은 고성능 콘크리트는 유동성이 저하하며 이러한 유동성 저하특성을 상쇄하기 위해 고성능 감수제를 사용한다. 그러나 분체량이 높은 시멘트 계열 재료는 레올로지적인 관점에서 볼 때, 높은 항복치와 높은 점성을 갖게 된다. 즉, 분체량이 많은 데에 기인하여 Coussot(2005)의 정리에서 보는 바와 같이 유체가 흐를 수 있는 공간을 입자들이 채움에 따라 점성이 증가하고, Nehdi et al.(1998) 등의 정리에서와 같이 물이 감싸야 하는 면적이 증가함에 따라 항복치가 증가하게 된다. 다만, 기존의 감수제는 항복치 저감 위주의 유동성 증진효과를 가지고 있었다.

즉, 감수제는 분산제로서 시멘트 계열 재료에서 재료를 구성하는 입자들의 표면에 흡착되어 전기적인 반발력과 더불어 고성능 감수제의 경우는 입체적인 반발력을 가해 유동성을 증진시키는 화학혼화제이다. 다만, Wallevik et al.(2011)의 정리에서 보는 바와 같이 감수제는 시멘트 계열 재료의 항복치를 저감시키는 데에는 효과적이나 점성을 저하시키는 데에는 한계가 있다. 즉, 감수제를 사용하는 경우에는 시멘트 입자에서 골재에 이르는 콘크리트 구성 재료간의 응집을 방지하여 입자들이 보다 자유롭게 유동할 수 있는 조건을 마련한다. 다만, 이러한 분산에 의한 유동성 개선 방법은

* Corresponding author E-mail: donald.dyhan@gnu.ac.kr

[1]경상대학교 건축도시토목공학부, 공학연구원 (Department of Architectural Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Korea)

Copyright ⓒ 2017 by Korean Recycled Construction Resources Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited

레올로지적인 관점에서 보았을 때 항복치의 개선에는 효과가 있으나 여전히 입자들이 존재하므로 점성에는 개선의 효과가 적다. 그러므로 분체량이 많고, 섬유를 포함하는 경우의 고성능 콘크리트 배합에서 고성능 감수제를 사용하였을 때에 콘크리트가 스스로 유동을 시작하지만 유동 속도가 매우 느리고 작업을 위해 콘크리트를 뜨는 경우에 어려움을 겪는 경우가 발생한다(Kuder et al. 2007). 이는 유체의 초기 유동을 위한 항복치는 감수제를 이용하여 저감되었으나 재료간의 점성이 높은 상태로 유지되는 현상으로 고성능 시멘트 계열 재료에 있어서 원활한 작업성을 확보하기 위해 점성의 저하가 필요함을 알 수 있는 부분이다. 반면, 시멘트 계열 재료는 각각의 재료들이 서로 분리되지 말아야 한다. 결국, 점성을 어느 정도를 확보하여야 재료분리가 없는 균일한 시멘트 계열 재료를 확보할 수 있는 동시에 너무 높으면 시공성이 저하하게 된다. 그러므로 시멘트 계열 재료에서는 점성을 적절한 정도로 조절해야 하며 그러한 요구에서 개발된 화학혼화제로는 증점제가 있다. 그러나 증점제는 점성을 증가시키는 역할을 수행하는 혼화제로서 지금까지는 점성을 저하시키는 역할을 수행하는 재료에 대한 연구는 많이 진행되지 않았다.

이에 본 연구에서는 고성능 콘크리트의 점도를 저하시키기 위한 방안으로 산업부산물을 치환하거나 최근 개발된 저점도형 고성능 감수제를 사용하고자 한다. 본 연구를 통해 얻어진 결과는 고성능 콘크리트의 점성 제어에 기초적인 연구자료로 활용될 것으로 기대하며 특히, 저점도형 고성능 감수제의 기초적인 점성 제어 능력에 대한 정보를 제시할 것으로 기대한다.

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획

본 연구는 고성능 콘크리트를 대상으로 점도 저하를 위한 방안을 모색하는 것을 목표로 하여 다음의 Table 1과 같은 실험계획을 준비하였다. 먼저, 점도저하방안으로서 산업부산물 치환을 통한 분체 구성을 변화하는 방안과 화학혼화제를 사용하는 방안의 두 가지 방안을 준비하였다. 첫 번째 실험으로 산업부산물 치환은 플라이애시 생산과정에서 발생하는 원분, 정분(플라이애시), 그리고 리젝트 애시를 치환하고, 시멘트 생산과정에서 발생하는 폐석회석 미분말을 치환하고자 하였다. 이러한 산업부산물 치환에 따른 분체조건 변화를 레올로지적 거동과 연계시키기 위해 분체조건을 검토하였으며 시멘트 페이스트 조건에서 레올로지 거동을 측정하였다. 시멘트 페이스트는 물결합재비를 0.35로 고정하였다. 준비된

Table 1. Experimental plan

Mixture conditions				Tests
Phase 1	w/b		0.35	· Powder conditions · Flow curve
	Powder replacement	Type	Raw ash, Refined fly ash, Reject ash, Wasted limestone powder	
		Ratio (%)	0, 10, 20, 30	
Phase 2	w/b		0.35	· Flow curve
	Admixture addition	Type	Generic HRWR, Low viscosity type HRWR	
		Dosage (%)	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5	

Table 2. Physical properties of cement

Specific gravity	Blaine (cm^2/g)	Setting time (min.)		Compressive strength (MPa)		
		Initial	Final	3 D	7 D	28 D
3.15	3,390	230	345	24.8	39.3	56.9

분체는 시멘트로만 구성된 control과 각각의 산업부산물을 치환하는 네 가지 경우의 총 다섯 가지 분체조합을 준비하였으며 각각의 산업부산물은 시멘트 질량에 대해 10, 20, 그리고 30%로 치환하여 사용하였다. 유동성 측정에 대해서는 레오미터를 이용하여 레올로지적 거동을 평가하였다.

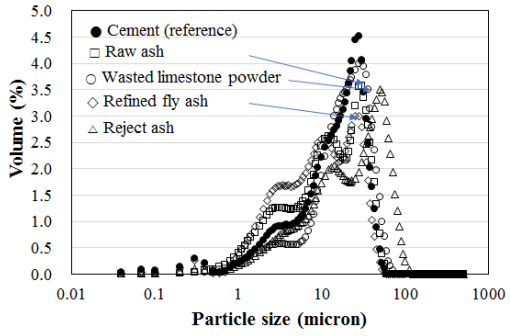
두 번째 방법으로 화학혼화제를 사용한 점도저하 경향을 판단하고자 하였다. 이 방법으로는 저점도형 고성능 감수제를 사용하였는데, 기존의 고성능 감수제와 비교하는 방식으로 진행되었다. 실험계획으로는 시멘트 페이스트의 레올로지 거동을 측정하였는데, 시멘트 페이스트는 물시멘트비 0.35로 고정하고 고성능 감수제와 저점도형 고성능 감수제를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 그리고 1.5의 비율로 첨가하여 레올로지 거동 추이를 평가하였다.

2.2 사용재료 및 시험 방법

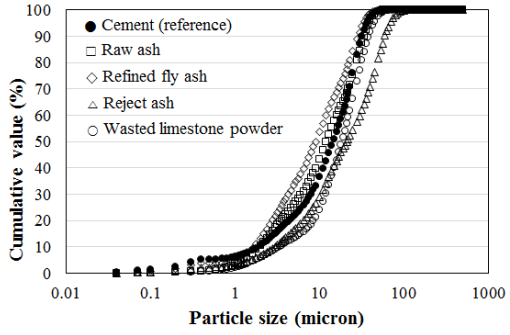
본 연구에서는 시멘트 페이스트 상태에서 실험을 실시하였다. 사용된 시멘트는 보통포틀랜드 시멘트로서 일반적으로 얻어지는 시멘트이고 물은 수돗물을 사용하였다. 시멘트의 물리적 특성은 다음의 Table 2에 나타내었다. 시멘트 페이스트의 점도저하를 위해 사용한 산업용 부산물 분체는 석탄재 원분, 플라이애시, 리젝트 애시 및 폐석회석으로 석탄재의 경우 모두 동일한 업체에서 얻어진 재료이고, 폐석회석은 국내 시멘트 공장에서 시멘트로 사용할

Table 3. Physical properties of byproducts to be replaced

Powder	Cement (reference)	Raw ash	Refined fly ash	Reject ash	Wasted limestone powder
Packing density(%)	0.967	0.945	0.947	0.968	0.963
Particle mean size (mm)	0.001	0.011	0.001	0.001	0.001
Specific surface area (mm^2/kg)	0.0014	0.0864	0.0014	0.0806	0.00567



(a) Particle size distributions



(b) Cumulative value

Fig. 1. Particle size distributions of the powders(the arrows indicate the maximum value of PSD volume)

수 없어 폐기되는 석회석 분말을 사용하였다. 사용된 산업 부산물 분체의 물리적 특성과 입도분석결과를 Table 3과 Fig. 1에 나타내었다. 또한, 저점도형 고성능 감수제의 효과를 확인하기 위한 일반형 고성능 감수제와 저점도형 고성능 감수제의 특성은 Table 4에 나타내었다. 본 연구에 사용된 모든 재료는 국내에서 얻어지는 재료들을 사용하였다. 실험에 사용된 샘플은 시멘트 페이스트로서 실험계획에 제시된 물시멘트비를 바탕으로 시멘트 페이스트 3L를 5L 용량의 테이블믹서를 이용하여 KS L 5109 방법에 의거하여

Table 4. Physical properties of HRWR

HRWR	Phase	Color	Main component	Specific gravity	Solid content (%)	pH
Generic type	Liquid	Brown	Polycar-boxylate	1.048	20	5.4
Low viscosity type	Liquid	Transpa-rency	Polycar-boxylate	1.200	38	6.5

배합하였다. 배합 및 측정은 기온 20±2°C, 습도 60±10%의 실험실 실내조건에서 진행되었다.

본 연구에서는 시멘트 페이스트의 점성 저하에 초점을 두고 여러 상황에서 레올로지 거동의 변화를 측정하였다. 먼저, 페이스트의 레올로지 거동에 영향을 줄 수 있는 인자로서 산업 부산물 분체에 의한 레올로지 거동을 측정하기 전에 각각의 분체들을 포함한 분말의 특성을 입도분석 결과를 바탕으로 계산하였다. 입도분석은 Cilas사의 1090LD Shape analyzer를 사용하였고, 이 결과를 바탕으로 UNIST의 김재홍 교수가 개발한 PSE 프로그램을 사용하여 채움밀도와 비표면적을 계산하였다. 레올로지 측정은 페이스트 믹싱 직후에 진행되었는데, 레올로지 거동 측정을 위한 시험 방법은 플로우 커브를 이용하여 빙험 관계에 따른 소성점도와 항복치를 산정하는 방식으로 진행하였다. 플로우 커브 유도를 위한 전단변형율(shear rate) 적용은 $5s^{-1}$에서 $25s^{-1}$까지 계단식 방법으로 진행하였으며 각 전단변형율에서는 15초 동안 유지하였다. 레올로지 측정을 위해 사용한 레오미터는 Thermo scientific사의 iQ Rheometer모델이고, 다음의 식 (1)은 빙험모델식을 나타낸다.

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

여기서, τ는 전단응력, τ_y는 항복치, η는 소성점도, 그리고 $\dot{\gamma}$ 전단변형율을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산업 부산물 분체를 이용한 점도 저하

점도 저하를 위해 사용된 분체들은 각각 시멘트에 10, 20, 그리고 30% 치환되었고, Fig. 2와 3은 이렇게 준비된 분말들의 채움밀도와 비표면적의 계산값을 나타낸다. 먼저, 분체별 채움밀도는 리젝트 애시를 사용하였을 경우에 가장 큰 채 움밀도를 달성하였으며 원분의 경우에 가장 낮은 채움밀도를 나타내고 있다. 치환율별

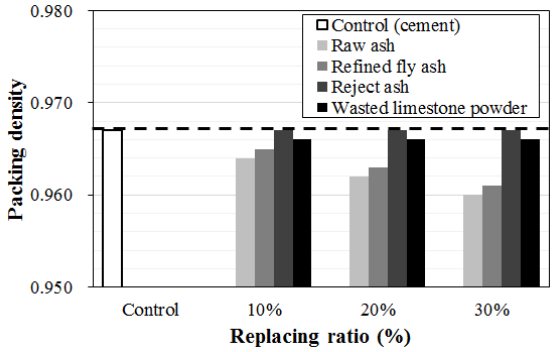


Fig. 2. Calculated packing densities of the powders

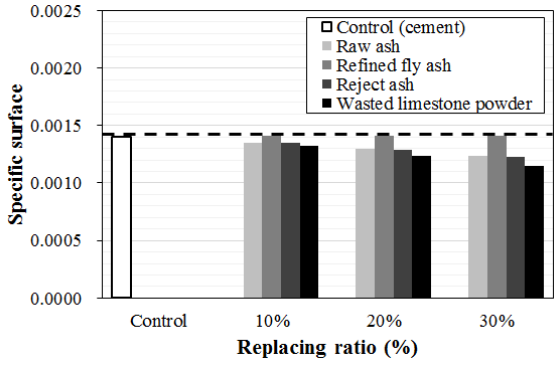


Fig. 3. Calculated specific surfaces of the powders

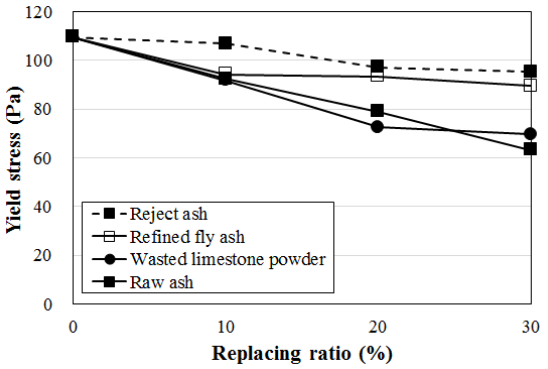


Fig. 4. Influence of byproduct powders replacement on yield stress of the cement paste

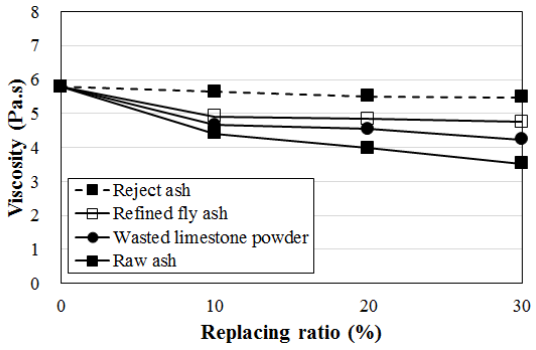


Fig. 5. Influence of byproduct powders replacement on plastic viscosity of the cement paste

로 보았을 때는 10% 치환하는 경우가 전반적으로 가장 높은 채움밀도를 보이고 있지만, 리젝트 애시와 폐석회석분말의 경우는 치환율과 상관없이 높은 채움밀도를 달성하고 있었다. 이는 리젝트 애시와 폐석회석 미분말의 입자구성이 시멘트와 매우 유사하다고 생각되어지며 특히, 리젝트 애시를 제외하고는 시멘트만을 사용하는 Control의 경우보다 낮은 채움밀도를 보이고 있었다. 채움밀도는 동일한 분체율에서 높을수록 좋은 입도를 가지고 있는 것으로 판단되며 이는 곧 낮은 점도를 달성할 수 있는 조건이 된다. 즉, 리젝트 애시와 폐석회석분말이 시멘트 페이스트의 점도를 낮추는데 효과가 있을 것으로 판단된다.

다음으로 분체별 비표면적은 정분 플라이애시를 치환하는 경우에 가장 높은 비표면적을 갖는 것으로 나타났다. 폐석회석 분말의 경우는 가장 낮은 비표면적을 갖는 것으로 나타났는데, 이를 통해 폐석회석 미분말의 경우 점도 저하 효과가 있을 것으로 예측된다. 또한, 비표면적은 분체들의 치환율이 높아질수록 낮아지는 경향을 보이고 있는데, 이를 통해 치환율 증가와 점도저하가 연관이 있을 것으로 생각된다.

먼저, 산업부산물 종류 및 치환율에 따른 시멘트 페이스트 항복치에 미치는 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 실험결과에서 보는 바와 같이 시멘트와 같이 수화반응을 하지 않는 산업 부산물을 치환하는 과정에서 모든 경우에 항복치가 저하하는 모습을 보였다. 특히 원분과 폐석회석 분말의 경우 가장 많은 폭으로 항복치가 저하하였다. 이러한 결과는 앞서, 측정한 채움밀도 및 비표면적 결과에서 폐석회석 분말의 경우 상대적으로 낮은 비표면적 결과에 영향을 받는 것으로 판단된다. 다만, 원분의 경우 상대적으로 높은 비표면적을 나타내고 있는데, 원분에 포함되어 있는 플라이애시의 구형 입자가 항복치를 저감시키는 데에 기여한 것으로 판단된다. 단, 정제된 플라이애시에 비해 낮은 항복치를 보이는 것은 입자구성에서 높은 채움밀도에서 보는 바와 같이 큰 입자들이 포함되어 있기 때문으로 판단된다.

다음으로 산업부산물 종류 및 치환율에 따른 시멘트 페이스트의 소성점도에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 모든 경우에서 점성이 저하하는 모습을 보이고 있으며 특히 원분과 폐석회석 분말의 경우에 점도가 가장 저감하는 모습을 보였다. 폐석회석 분말의 경우는 분말조건에서 상대적으로 높은 채움밀도와 낮은 비표면

적에 기인하여 시멘트 페이스트의 점도를 저하시킨 것으로 판단된다. 원분의 경우는 채움밀도가 낮고 비표면적도 상대적으로 높아 본 연구의 결과로 점도저하 효과를 설명하기 어렵다. 다만, 리섹트 애시의 결과와 비교하여 볼 때, 구형의 입자를 포함하는 것에 기인하여 점도저하 효과가 있다고 판단이 가능하다. 하지만, 플라이애시와 비교하여 점도저하 효과가 큰 것은 추가적인 연구가 필요한 부분이라 생각된다.

3.2 화학혼화제를 이용한 점도 저하

Wallevik et al.(2011)의 연구결과에서 보는 바와 같이 고성능 감수제는 점도저하에 큰 영향을 주지 않지만, 시멘트 입자들의 분산과정에서 그 속에 구속되어 있는 자유수의 배출에 기인하여 소폭 점도의 저감은 발생한다. 저점도형 고성능 감수제의 점도저감 원리도 이러한 과정의 일환으로 생각되므로 본 연구에서는 일반형 고성능 감수제와 저점도형 고성능 감수제의 시멘트 페이스트의 레올로지 거동에 미치는 영향을 비교분석하였다.

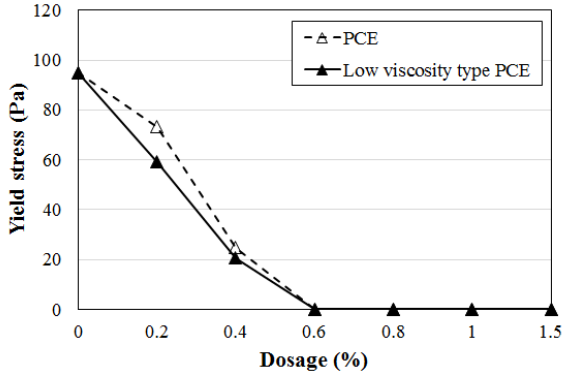


Fig. 6. Influence of HRWR addition on yield stress of the cement paste

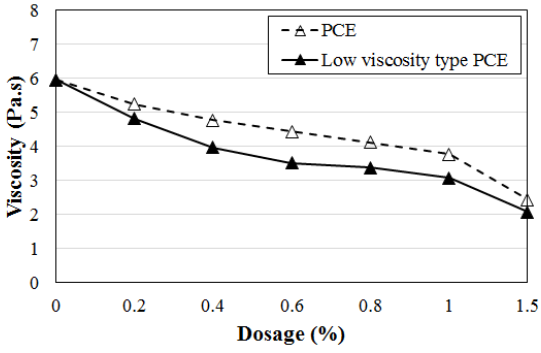


Fig. 7. Influence of HRWR addition on plastic viscosity of the cement paste

고성능 감수제 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 항복치 변화에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 감수제 첨가율 0.6% 이상에서는 항복치값이 0으로 수렴하는 결과를 볼 수 있었다. 또한, 저점도형 고성능 감수제는 항복치 저감효과가 일반형 고성능 감수제보다 다소 높은 경향을 알 수 있었는데, 이를 통해 저점도형 고성능 감수제가 항복치 저감효과 또한 다소 우수한 것으로 판단할 수 있었다.

고성능 감수제 첨가가 시멘트 페이스트의 소성점도에 미치는 요인에 대한 시험 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 저점도형 고성능 감수제의 첨가율이 증가할수록 시멘트 페이스트의 점도가 저감되는 것을 알 수 있었으며 동시에 일반형 고성능 감수제의 경우도 시멘트 페이스트의 점도가 저하함을 알 수 있었다. 이는 Wallevik et al.(2011)의 보고와는 상이한 특징이지만, 이미 널리 알려진 바이다. 즉, 일반형 고성능 감수제도 점도를 저하시키는 데에 기여하고 있으며 이는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 고성능감수제가 시멘트 입자를 분산시키는 과정에서 시멘트 입자 내에 구속되어 있는 배합수가 빠져 나와 추가적으로 유동할 수 있는 폭을 제공함으로써 상대적으로 시멘트 입자의 분말비를 저감시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다. 또한, 항복치의 결과와 비교하여 볼 때, 첨가율 0.6%에서 항복치는 이미 0에 수렴하였으나 소성점도는 지속적으로 유지되며 고성능 감수제의 첨가율의 증가와 더불어 감소되는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 고성능 콘크리트 배합에서 고성능 감수제를 통해 항복치를 저감하여도 여전히 소성점도는 높을 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 결론적으로 저점도형 고성능 감수제는 항복치 저감과 동시에 소성점도를 저감하는 역할을 수행하며 특히 소성점도 저감에 보다 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

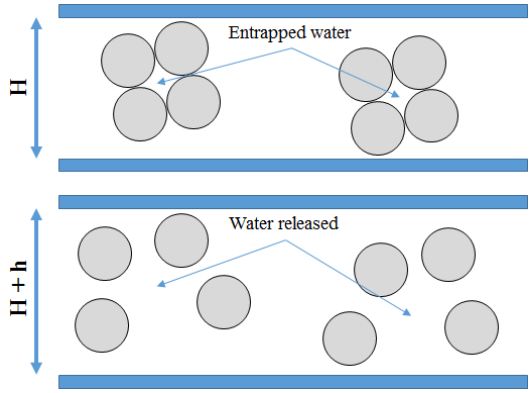


Fig. 8. Schematic idea of decreased viscosity die to the released water by cement particles dispersion

4. 결 론

본 연구에서는 물결합재비가 낮고 분체비율이 높은 고성능 콘크리트에 대하여 점도를 저감시킬 목적으로 입자구성변화와 저점도형 고성능 감수제를 적용하였다. 레올로지 거동을 통한 항복치 및 소성점도를 측정하였고, 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 시멘트를 대체하여 산업부산물을 치환한 결과 채움밀도와 비표면적에 변화가 있었고, 특히 폐석회석분말의 경우 상대적으로 높은 채움밀도와 낮은 비표면적으로 보였다.
2. 산업부산물을 치환한 시멘트 페이스트의 항복치 및 소성점도 변화는 원분과 폐석회석 분말을 치환한 경우에 가장 크게 저하하는 것으로 나타났다.
3. 일반형 고성능 감수제와 저점도형 고성능 감수제를 비교한 결과 항복치를 저감시키는 정도는 유사하였으나 저점도형 고성능 감수제의 경우는 소성점도를 저감시키는데에 상대적으로 유리한 것으로 나타났다.
4. 고성능 감수제에 의한 소성점도 저하는 시멘트 입자의 분산에 의해 갇힌 배합수가 빠져나오면서 점도가 저하한 것으로 판단되며 이러한 현상은 저점도형 고성능 감수제에서도 유사한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2015R1C1A1A02036892)임을 밝히며 이에 감사를 드립니다.

References

Punkki, J., Golaszewski, J., Gjorv, O.E. (1996). Workability loss of high-strength concrete, ACI Materials Journal, **93(5)**, 427-431.

Coussot, P. (2005). Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials, A John Wiley & Sons, INC., U.S.

Nehdi, M., Mindess, S., Aitcin, P. (1998). Rheology of high performance concrete: effect of ultrafine particles, Cement and Concrete Research, **28(5)**, 687-697.

Wallevik, O., Wallevik, J. (2011). Rheology as a tool in concrete science: the use of rheographs and workability boxes, Cement and Concrete Research, **41(12)**, 1279-1288.

Kuder, K., Ozyurt, N., Mu, E.B., Shah, S.P. (2007). Rheology of fiber-reinforced cementitious materials, Cement and Concrete Research, **37(2)**, 191-199.

산업부산물 치환 및 저점도형 고성능 감수제를 사용한 시멘트 계열 재료의 점도저하 방안 연구

본 연구의 목적은 고성능 시멘트계열 재료의 점성을 감소시키는 것에 대한 기초적인 정보를 제공하는 것이다. 레올로지적 측면에서 시멘트 계열 재료의 유동성을 결정하는 것은 항복응력과 소성점도이다. 물결합재비가 낮고 분체비율이 높은 고성능 시멘트계열 재료의 경우, 고성능 감수제로는 항복응력을 줄일 수는 있으나 점성을 낮추는 것이 어렵다. 따라서 이 연구에서는 시멘트계열 재료의 소성점도를 줄이기 위한 목적으로 두가지 방법, 즉, 분말상태의 적절한 조합 및 저점도형 고성능 감수제의 사용을 제시하였다. 첫째, 다양한 산업부산물을 치환하여 석탄재 원분과 폐석회석 분말이 점성저하에 효과가 있음을 밝혔으며 저점도형 고성능 감수제가 일반형 고성능 감수제에 비해 시멘트 페이스트의 점도를 낮추는 것을 확인하였다. 따라서 본 연구의 결과를 바탕으로 다양한 방법의 시멘트계열 재료의 점도를 낮추는 기초적인 방법을 제공할 것으로 기대한다.