

3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 물성과 요구 성능에 관한 문헌 조사

Literature Review on Rheological Properties and Required Performances of 3D Printable Cementitious Materials

오상우¹ · 홍근태² · 최성철^{3*}Sangwoo Oh¹ · Geuntae Hong² · Seongcheol Choi^{3*}

(Received December 20, 2020 / Revised January 19, 2021 / Accepted February 1, 2021)

3D printing techniques have been recently adopted in the construction industry. It mainly utilizes additive manufacturing which is the fabrication process depositing successive layers of materials without any formworks. Conventional cementitious materials may not be directly applicable to 3D printing because 3D printable cementitious materials is required to satisfy such characteristics as pumpability, extrudability, and buildability in a fresh state. This study aimed to investigate rheological properties and required performances of 3D printable cementitious materials, by reviewing existing studies. Test methods and equipments, evaluation results and characteristics of mixture additives were compared. Based on reviews of existing studies, this study indicates that the viscosity is mainly relevant to the pumpability of 3D printable materials whereas the yield stress and thixotropy are important in securing buildability of the materials.

키워드 : 3D 프린팅, 유변학, 적층성, 항복응력, 틱소트로피**Keywords** : 3D Printing, Rheology, Buildability, Yield stress, Thixotropy

1. 서론

최근 건설 산업에서 3D 프린팅 기술 적용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 3D 프린팅 시공기술은 기존의 시공방식과는 달리 주로 거푸집 없이 시멘트계 재료를 적층하여 생산하는 방식(Additive Manufacturing, AM)을 활용한다(Chua and Leong 2014). 3D 프린팅 시멘트계 재료는 비빔 후, 이송관을 타고 노즐을 통해 토출되어 층층이 쌓아지는 일련의 과정을 겪게 된다.

Table 1은 3D 프린팅 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태에서 요구되는 성능을 나타낸 것이다. 3D 프린팅 시멘트계 재료는 펌프를 통한 이송 성능이 우수함과 동시에 재료 분리가 발생해서는 안되며(Pumpability), 그 후 프린터의 노즐을 통해 일관적인 너비와 두께로 원활하게 토출되어야 하고(Extrudability), 마지막으로 자중을 포함한 외부의 힘으로부터 큰 변형 없이 적층이 되면서 동시에

층간 병합이 무리 없이 이루어질 수 있어야 한다(Buildability). 추가적으로 재료의 프린팅 가능한 시간도 고려하여야 한다(Open time).

Table 1의 요구 성능을 만족하기 위해서 시멘트계 재료의 유변학적 물성을 파악하는 것은 매우 중요하다. 지금까지 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태의 평가는 흔히 작업성(Workability)을 기반으로 하여 주로 슬럼프 시험, 플로우 테이블 시험 등과 같은 경험적인 방식에 의존해왔다(Young et al. 2002). 그러나 다양한 종류의 굳지 않은 시멘트계 재료의 물성 평가를 슬럼프로만 평가하는 것이 타당하지 않다고 생각된다(Tattersall 1991).

특히, 3D 프린팅과 같은 새로운 형식의 시공방식에서는 경험적인 방식을 통해 굳지 않은 시멘트계 재료의 물성을 평가하기엔 충분하지 않으므로(Schwartzentruber et al. 2006; Ferraris 1999; Beaupre 1994; Fares and Khan 2019), 3D 프린팅 기술을 건설

* Corresponding author E-mail: schoi@cau.ac.kr¹중앙대학교 토목공학과 석사과정 (Department of Civil Environmental Engineering, Chung-Ang University, Seoul, 06979, Korea)²중앙대학교 토목공학과 박사후연구원 (Department of Civil Environmental Engineering, Chung-Ang University, Seoul, 06979, Korea)³중앙대학교 건설환경플랜트공학과 교수 (Department of Civil Environmental Engineering, Chung-Ang University, Seoul, 06979, Korea)

Table 1. Required performances of cementitious materials for 3D printing(Buswell et al. 2018; Paul et al. 2018; Li et al. 2020)

Performance	Description
Pumpability	The ability of materials to move smoothly through a pipe
Extrudability	The ability of materials to be extruded out of nozzles at a printing head as a continuous filament
Buildability	The ability of materials to retain its shape under self-weight, weight from subsequently deposited layers and extrusion pressure, respectively
Open time	The time between when water is added to cement and when the mixture does not either flow or extrude

산업에 적용하기 위하여 연구자들은 재료의 굳지 않은 상태에 대하여 체계적이며 정량적으로 접근하기 위해서 추가로 유변학적 특성을 고려하기 시작했다(Nair et al. 2019; Panda et al. 2018; Zhang et al. 2019). 현재 3D 프린팅용 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태에서의 유변학적 특성에 관한 연구들이 국내외에서 활발히 진행되고 있지만 유변물성 측정장치에 따라 값이 상이하게 나오며 통일되지 못한 실험 방법에 대한 명확한 표준 없이 연구자마다 각기 다른 방식으로 분석 및 평가를 하는 실정이다(Le et al. 2012; Paul et al. 2018).

이 연구의 목적은 국내외의 3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 특성에 관한 연구 사례들을 비교 분석하여 3D 프린팅 시멘트계 재료의 요구 성능과 유변학적 물성과의 연관성을 조사하는 것이다. 따라서 3D 프린팅 시멘트계 재료에서 고려되어야 할 유변학적 물성에 대해 간단하게 이론적 배경을 서술하였고 연구 사례들을 조사하고 비교 분석하였다. 분석한 결과를 바탕으로 3D 프린팅 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태에서 유변학적 물성과 연관 지어 3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 요구 성능을 조사하였다.

2. 유변학에 대한 이론적 배경

굳지 않은 시멘트계 재료는 유변학적 관점에서 현탁액(Suspension)으로서 비뉴턴, 점탄성(Visco-elastic), 점소성(Visco-plastic) 재료로 해석되고 있으며(Chidiac and Habibbeigi 2005), Banfill(1990)은 항복 응력의 존재로 인하여 시멘트계 재료를 점소성으로 분류하였다.

유변학 모델은 빙햄 모델(Bingham model), 허셀-버클리 모델(Herschel-Bulkley model), 캐손 모델(Casson model), 로버트슨 강성 모델(Robertson-Stiff model) 등이 있으며 굳지 않은 시멘트계 재료에 다양하게 적용되고 있다. Fig. 1은 대표적인 선형 모델인 빙햄모델과 비선형 모델인 허셀-버클리 모델을 나타낸다. 해석의

편리함을 이유로 굳지 않은 시멘트계 재료는 주로 가장 간단한 모델인 식 (1)에 해당하는 빙햄 모델을 통해 해석한다(Feys et al. 2008).

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \tag{1}$$

여기서, μ 는 점성[Pa·s], τ_0 는 항복응력[Pa], τ 는 전단응력[Pa], $\dot{\gamma}$ 는 전단속도[s⁻¹]를 각각 의미한다.

실제 굳지 않은 시멘트계 재료는 여러 요인에 의해 점성이 변화하는 전단담화(Shear thinning) 혹은 전단농화(Shear thickening) 거동을 보이므로(Feys et al. 2009), 전단응력과 전단속도가 비선형 관계로 나타내는 식 (2)의 허셀-버클리 모델이 시멘트계 재료의 유변학적 거동을 설명하는 데에 더욱 적절할 수 있다(Ukrainčik 1980; De Larrard et al. 1998).

$$\tau = \tau_0 + a\dot{\gamma}^b \tag{2}$$

여기서, a, b는 각각 재료의 물성과 연관된 상수이다.

3. 3D 프린팅용 시멘트계 재료의 유변학적 물성

3.1 점성

점성은 ‘흐름에 대한 저항’으로 Fig. 1의 전단응력-전단속도 그래프에서 기울기에 해당한다(Barnes et al. 1989). 굳지 않은 재료에서 점성은 재료 분리(Segregation), 블리딩(Bleeding), 표면 정착(Surface settlement)과 관련이 있다(Khayat et al. 2002; Møller et al. 2006). 시멘트계 재료의 점성은 3D 프린팅 적용 측면

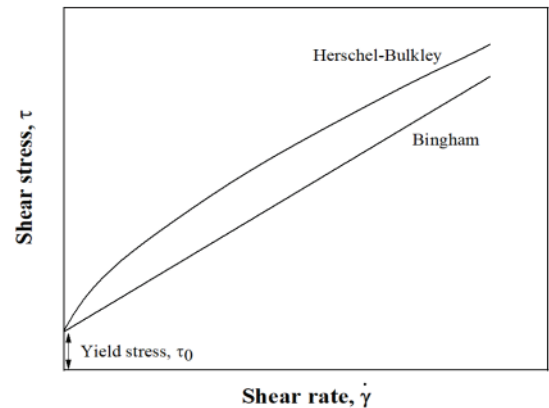


Fig. 1. Bingham model and Herschel-Bulkley model

Table 2. Viscosity of 3D printable cementitious materials in previous studies

Author	Equipment	Method	Viscosity (Pa · s)	Mixture additives				Remark
				FA	SF	FB	NC	
Panda et al. (2018)	Viskomat XL Rheometer	FCT	0.039-0.048	O	O	X	X	GGBS, K-silicate, Thixotropic additives
Paul et al. (2018)	Viskomat XL Rheometer	FCT	113-186	O	O	O	X	Alkali activated geopolymer, Rheology modifier, Plasticizer, Potassium silicate, Potassium hydroxide
Zhang et al. (2018, 2019)	Brookfield Rheometer	FCT	3.8-4.5	X	O	X	O	HRWR, Thicker, Retarder
Chen et al. (2020)	Malvern Kinexus Lab+	FCT	2.41-2.56	X	X	X	X	CSA cement, HPMC, WRA, Tartaric acid, Metakaolin
Jo et al. (2020)	Slump Test	ST	-	X	X	X	X	-

FCT : Flow curve test; ST : Slump test; FA : Fly ash; SF : Silica fume; FB : Fiber; NC : Nano clay; CSA : Calcium sulfoaluminate; HPMC : Hydroxypropyl methyl cellulose; WRA : Water reducing admixtures; GGBS : Ground granulated blast-furnace slag; HRWR : High range water reducers

에서 주로 이송성, 토출성과 연관이 있다. 이송관 내부에서 재료 분리가 일어난다면 이송관 막힘 현상(Blockage)이 발생할 수 있으므로 적당한 점성을 가짐으로써 재료 분리 현상이 발생하지 않게 하는 것이 중요하다(Jolin et al. 2009). 또한, 굳지 않은 시멘트계 재료는 주로 전단담화 거동을 보이므로 이송관을 통과하는 동안 재료의 점성이 손실되는 것을 고려하여야 한다(Yim and Kim 2014). Table 2는 3D 프린팅 시멘트계 재료의 점성 측정을 진행했던 연구 사례들을 요약한 것으로 기존의 연구들이 항복응력과 텍스트로피에 대해 많이 다룬 반면 점성을 정량화하려는 연구들은 그 수가 매우 한정적이었다. Table 2에서 흐름곡선시험(Flow curve test, FCT)은 전단속도를 시간에 따라 변화시켜 흐름곡선을 만든 후 유변학 모델에 적용하여 유변학적 물성을 구하는 방식이며, 응력성장시험(Stress growth test, SGT)은 일정 시간 동안 일정한 낮은 전단속도를 가해 대응되는 전단응력을 얻는 방식이다. SGT 결과에서 나타나는 최대 전단응력은 정적 항복응력을 의미하고 수렴하게 되는 값은 동적 항복응력을 의미한다. 점성을 측정하는 대부분의 실험 방식은 흐름곡선시험이며 이를 통해 얻은 점성 값은 연구자에 따라 많은 편차를 보였다. 주목할만한 것은 Panda et al.(2018)과 Paul et al.(2018)의 연구 결과인데 두 연구에서 동일한 레오미터 장비를 사용했음에도 불구하고 점성값은 매우 큰 편차를 보였다. 해당 결과로부터 3D 프린팅이 가능한 시멘트계 재료의 점성은 시멘트계 재료의 종류 혹은 배합에 따라 편차가 클 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3은 Banfill(1990)이 제시한 시멘트계 재료의 종류에 따른 일반적인 유변학적 물성값을 정리한 것이다. 시멘트계 재료의 점성은 최소 0.01Pa · s에서 최대 100Pa · s로 재료 종류에 따라 편차가 크다. 그리고 Table 2의 3D 프린팅 시멘트계 재료의 배합들

Table 3. Rheological properties of cementitious materials(Banfill 1990)

	Cement paste, grout	Mortar	Flowing concrete	Self-compacting concrete	Concrete
Viscosity (Pa · s)	0.01-1	1-3	20	20-100	50-100
Yield stress (Pa)	10-100	30-400	400	50-200	500-2000

간 점성 차이도 일반적인 시멘트계 재료의 종류들 간 점성 차이 만큼 크다. 3D 프린팅 과정에서 펌프압과 이송 중 발생하는 전단력으로 인해 시멘트계 재료는 점성이 감소하여 여러 문제가 발생하기도 하지만 재료 분리가 일어날 정도의 저점성이 아닐 경우, 3D 프린팅 재료의 적층 성능 측면에서 점성의 중요도는 항복응력과 텍스트로피에 비해 제한적일 것으로 판단된다.

3.2 항복응력

유변학에서 물질은 항복응력 이상의 힘을 받지 않으면 고체와 같이 탄성 거동을 하고, 항복응력 이상의 힘을 받았을 때 흐르는 점성 거동을 한다. 항복응력의 개념은 목적에 따라 물질이 완전히 정지된 상태에서 물질이 흐르는 데에 필요한 최소한의 응력을 의미하는 정적 항복응력(Static yield stress), 물질이 흐르고 있는 상태에서의 흐름을 유지하는 데 필요한 최소한의 응력을 의미하는 동적 항복응력(Dynamic yield stress)로 세분화하여 사용하기도 한다(Chen et al. 2020; Zhang et al. 2019). 항복응력은 측정의 한계와 존재 유무 자체에 대한 논란은 있지만, 실용적인 목적에서 매우 유용하다(Møller et al. 2006). 특히, 항복응력은 굳지 않은 시멘트계 재료의 특성을 파악하는 데에 중요하다. 만약 재료가 적

정한 항복응력을 가지고 있지 않으면 재료는 자중을 견디지 못하고 형태가 무너질 것이고 반면 항복응력이 적정 수준 이상을 초과하면 재료는 충분한 유동성을 가지지 못해 작업성에 큰 문제가 생기게 된다.

항복응력은 3D 프린팅 적용 재료의 요구성과 연관성이 크다. 3D 프린팅 시멘트계 재료는 이송관을 통한 흐름이 원활히 유지될 수 있도록 이송 중에는 항복응력을 작게 유지하여야 한다. 토출된 굳지 않은 재료는 자중과 토출압을 견딜 수 있어야 하고 이후 다음 층이 연속적으로 적층이 되었을 때 아래층에 있는 굳지 않은 재료는 위층의 굳지 않은 재료의 자중까지 큰 변형 없이 충분히 견딜 수 있어야 한다.

Table 4는 3D 프린팅 시멘트계 재료의 항복응력 측정을 진행했던 연구 사례들을 정리한 것이다. 측정 장비, 실험 방식 등이 연구자들 간 서로 다를 뿐만 아니라 측정된 항복응력에 대해서도 Chen et al.(2020); Paul et al.(2018)과 같이 정적 항복응력과 동적 항복응력 구분지어 측정된 연구도 있는 반면 구분 짓지 않은 연구도

있다(Nair et al. 2019).

항복응력은 레오미터를 활용한 흐름곡선시험, 응력성장시험 외에도 다양한 방식으로 측정이 진행되었는데 Rubio et al.(2017)은 레오미터의 측정 범위 한계로 인해 슬럼프 시험(Slump test, ST)을 통한 항복응력 변환식을 활용하였고, Dressler et al.(2020); Khalil et al.(2017)은 레오미터를 직접 활용하지 않고 관입저항평가(Penetration resistance test, PRT)를 통해 측정된 값을 항복응력을 구하였다.

3D 프린팅 시멘트계 재료의 요구되는 유변학적 물성 중에 항복응력은 매우 중요하다고 할 수 있는데 이송성에서부터 적층성까지 모든 과정에서 핵심적인 역할을 하기 때문이다. 특히, 3D 프린팅 제조 과정 특성상 시간에 따른 항복응력 값의 변화 양상이 중요하기 때문에 대부분의 연구가 주로 시간별로 항복응력 값을 측정하여 시간에 따른 재료의 항복응력 추세에 주목했다. Panda et al.(2018); Zhang et al.(2019); Paul et al.(2018)은 항복응력이 특정 범위에 도달하였을 때 이송 및 토출이 되지 않는다는 것을

Table 4. Yield stress of 3D printable cementitious materials in previous studies

Author	Equipment	Method	Yield stress (Pa)		Mixture additives				Remark
			Static yield stress	Dynamic yield stress	FA	SF	FB	NC	
Perrot et al. (2016)	Anton Paar Rheolab QC Rheometer	SGT	5min : 4500 20min : 5000	-	X	X	X	X	Kaolin, Limestone filler, Polycarboxylate polymer powder Superplasticizer
Khalil et al. (2017)	Penetration Test	PRT	10min : 2730 15min : 95541	-	X	X	X	X	CSA cement, Superplasticizer
Rubio et al. (2017)	Slump Test	ST	10min-25min : 900-1150	-	O	O	O	X	Polycarboxylate polymer Superplasticizer
Panda et al. (2018, 2019)	Anton Paar MCR 101	SGT FCT	5min : 5200 15min : 6500	-	O	O	X	O	GGBS
	Viskomat XL Rheometer	FCT	-	5min : 1100 15min : 1250	O	O	X	X	GGBS, K-silicate, Thixotropic additives
Paul et al. (2018)	Viskomat XL Rheometer	FCT	13522 - 17401	2991-3622	O	O	O	X	Alkali activated geopolymer, Rheology modifier, Plasticizer, Potassium silicate, Potassium hydroxide
Zhang et al. (2018, 2019)	Brookfield Rheometer	FCT	-	178.5-359.8	X	O	X	O	Retarder, Thicker
Nair et al. (2019)	TA Instruments AR 2000EX	FCT	-	> 200	O	O	X	X	Limestone powder, Metakaolin, Superplasticizer
Chen et al. (2020)	Malvern Kinexus Lab+	SGT FCT	15min : 300-450 20min : 450-600	Bingham : 530-672 Herschel-Bulkley : 303-386	X	X	X	X	CSA cement, HPMC, WRA, Tartaric acid, Metakaolin
Dressler et al. (2020)	Penetrometer	PRT	5min : < 100000	-	X	X	X	X	GL, Stabilizer, PCE Superplasticizer, Accelerator

FCT : Flow curve test; SGT : Stress growth test; PRT : Penetration resistance test; ST : Slump test; FA : Fly ash; SF : Silica fume; FB : Fiber; NC : Nano clay; CSA : Calcium sulfoaluminate HPMC : Hydroxypropyl methyl cellulose; WRA : Water reducing admixtures; GGBS : Ground granulated blast-furnace slag; GL : Ground limestone; HRWR : High range water reducers; VMA : Viscosity modifying agent

확인하였다. Wangler et al.(2016)는 토출된 한 층의 높이와 전체 프린팅 구조물의 높이를 알면 재료의 항복응력의 증가비로 적층의 가능성을 판단할 수 있다는 공식을 제안하였는데 Khalil et al.(2017)가 직접 구조물을 출력함으로써 해당 공식의 유용성을 확인하였다.

3D 프린팅 시멘트계 재료의 항복응력 요구 성능 정량화의 어려움은 Chen et al.(2020)의 연구에서 나타나듯이 동적 항복응력의 경우, 유변학 모델 선정에 따라 값이 다르다는 점이다. 또한 항복응력은 근본적으로 3D 프린터의 성능 및 구조에 따라 요구되는 정량적 수치가 상이하기 때문에 현실적으로 모든 3D 프린터에 적용되는 일원화된 요구 성능을 제시할 수 없고 각각의 3D 프린터에 적합한 항복응력의 값을 정량화하는 방향으로 연구가 진행되는 것이 타당할 것으로 판단된다.

3.3 텍스토로피

텍스토로피는 전단응력 하에서 점도가 점진적으로 감소하지만, 전단응력이 제하된 이후 휴지기에는 재료 스스로 재구조화되어 점도를 회복하는 현상을 의미하며, 텍스토로피의 영향으로 재료는 일종의 이력현상을 보인다. 굳지 않은 시멘트계 재료에서의 텍스토로피 거동은 시멘트의 수화반응(Hydration)에 의해 비교적 온도에 의한 영향이 크고, 시간에 따른 작업성의 손실이 빠른 편이라고 할 수 있다(Roussel 2006; Roussel et al, 2012).

Table 5는 3D 프린팅 과정에서 발생하는 시멘트계 재료의 텍스토로피 거동을 나타낸다(Cho et al, 2018). 시멘트계 재료가 펌프의 호퍼에 있을 때 응집이 이루어지고 있는 상태이며 이송이 되거나 재료가 이송 중이거나 휘저어질 때는 응집이 붕괴된다. 마지막으로 재료가 토출되어 적층이 되면 재료는 재응집이 이루어진다. 3D 프린팅 시멘트계 재료는 이송관을 통해 손실된 점성을 텍스토로피 거동을 통해 충분히 회복할 수 있어야 원활한 3D 프린팅이 가능하다(Paul et al, 2018). 그러나 과하게 텍스토로피 거동을 하는 재료는 콜드 조인트(Cold joint) 발생을 유발하므로 층간 병합이 이루어지지 않는다(Wangler et al, 2016). 따라서 프린팅 시간, 이송관의 총 거리 등을 종합적으로 고려하여 적합한 재료의 텍스토로피 거동을 예측 및 분석이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 6은 3D 프린팅 시멘트계 재료의 텍스토로피 측정을 진행했던 연구 사례들을 요약한 것으로 정성적인 지표에 가까운 텍스토로피 특성상 텍스토로피의 정량화 방법이 다양함을 알 수 있다.

Table 5. Thixotropic behaviors in the printing process

Process	Description
Flocculation	The material is in the hopper of the pump
De-flocculation	The material is either pumped through the pipe or agitated by rotational paddles or auger
Re-flocculation	The material is extruded and deposited onto the printing bed or previous layer

Table 6. Thixotropy of 3D printable cementitious materials in previous studies

Author	Equipment	Method	Thixotropy	Mixture additives				Remark
				FA	SF	FB	NC	
Panda et al. (2018)	Anton Paar MCR 102	SGT	5min : 0.34-0.92 10min : 0.46-1.23 20min : 0.66-1.42	O	O	X	X	GGBS
		VRT	13-20%					
Paul et al. (2018)	Viskomat XL Rheometer	FCT	> 10000 Nmm rpm	O	O	O	X	Alkali activated geopolymer, Rheology modifier, Plasticizer, Potassium silicate, Potassium hydroxide
Soltan and Li. (2018)	Slump Test	ST	10min : 1.3 20min : 1.23 60min : 1.05	O	O	O	O	CA cement, HRWR
Zhang et al. (2018, 2019)	Brookfield Rheometer	FCT	> 6284.5Pa/s	X	O	X	O	HRWR, Thicker
Chen et al. (2020)	Malvern Kinexus Lab+	FCT	Bingham : 7000-10000Pa/s Herschel-Bulkley : 11000-16800Pa/s	X	X	X	X	CSA cement, HPMC, WRA, Tartaric acid, Metakaolin
		VRT	66.7%-74%					
Kruger et al. (2019)	ICAR Rheometer	SGT	Rthix = 3.98Pa/s Athix = 0.72Pa/s	O	O	X	X	Superplasticizer

FCT : Flow curve test; SGT : Stress growth test; VRT : Viscosity recovery test; ST : Slump test; Rthix : Re-flocculation rate; Athix : Structuration rate; FA : Fly ash; SF : Silica fume; FB : Fiber; NC : Nano clay; HPMC : Hydroxypropyl methyl cellulose; WRA : Water reducing admixtures; GGBS : Ground granulated blast-furnace slag; GL : Ground limestone; HRWR : High range water reducers; CA : Calcium aluminate

가장 흔히 사용되는 텍소트로피 정량화 방법으로는 Chen et al.(2020); Zhang et al.(2019); Paul et al.(2018)은 흐름곡선시험을 통해 생성된 전단이력곡선의 면적을 텍소트로피 에너지로 간주하여 계산하였다. 그러나 해당 방식은 재료의 텍소트로피 특성을 정확히 나타내기는 힘들다는 한계가 있다(Dolz et al. 1995). 점성회복시험(Viscosity recovery test, VRT)은 전단속도에 변화를 주어 점성의 회복도를 계산하는 방법이다. 이 방식은 항복응력의 중요도가 높은 3D 프린팅 시멘트계 재료 요구 특성을 항복응력 측정없이 이루어진다는 점에서 3D 프린팅 시멘트계 재료의 텍소트로피 평가로 사용되기에는 범용성이 부족할 것으로 판단된다. Kruger et al.(2019)은 3D 프린팅 시멘트계 재료의 텍소트로피 평가 방식으로써 간단하고 실용적인 방식을 제안하였다. 이 방식은 특정 시간마다 응력성장시험을 수행하여 측정된 정적 항복응력 상승 추세를 재료의 재응집 구간(Re-flocculation)과 구조화 구간(Structuration)으로 나눈다. 각 구간에서 기울기를 구하고 3D 프린팅 구조물의 수학적 모델에 대입함으로써 3D 프린팅 출력물 설계에 활용하였다. 기존 연구들을 분석한 결과, 3D 프린팅 시멘트계 재료의 요구 특성 도출을 위해서 텍소트로피는 정량화의 관점보다는 배합 간 비교 분석 혹은 수학적 모델의 인자로서 설계에 활용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

4. 3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 요구특성

Table 7은 3장에서 소개되었던 선행 연구 간 비교 분석 결과에 따른 3D 프린팅 적용 가능한 시멘트계 재료의 유변학적 물성과 3D 프린팅 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태 요구 성능 간의 연관성을 정리한 것이다. 3D 프린팅 시멘트계 재료의 굳지 않은 상태 주요 요구 성능인 이송성, 토출성, 적층성, 유효토출시간과 유변학적 물성인 점성, 항복응력, 텍소트로피의 연관성을 분석하였다. 이송성과 관련하여 매우 높은 연관성을 가지는 유변학적 물성은 항복응력이며 3D 프린팅 재료가 이송관을 타고 믹서에서 프린터 노즐까지 흐를 수 있는 것이 선행되어야 추가로 재료 분리 등을 포함한 점성과 관련된 유변학적 물성을 고려할 수 있기 때문이다.

Table 7. Relationships between rheological properties and required performances for 3D printing

	Pumpability	Extrudability	Buildability	Open time
Viscosity	○	△	△	△
Yield stress	◎	◎	◎	○
Thixotropy	△	○	◎	◎
Degree of relationship	◎ : Strong ○ : Moderate △ : Weak			

그리고 재료는 이송 중 지속해서 발생하는 전단력을 받고 있으므로 이송성과 텍소트로피 사이의 연관성은 상대적으로 적을 것으로 판단된다.

토출성과 유변학적 물성들과의 연관성은 항복응력, 텍소트로피, 점성 순으로 클 것으로 판단된다. 토출성은 이송성과 요구되는 특성이 비슷하긴 하지만 추가적으로 재료가 일관적인 두께와 너비로 토출될 수 있도록 하는 능력이 요구된다는 점을 고려해야 한다. 그러므로 이송 중 발생한 전단으로 인한 손실된 재료의 물성이 회복될 수 있도록 하는 재료 자체의 텍소트로피 거동이 점성보다 더욱 중요도가 높을 것으로 판단된다.

3D 프린팅 시멘트계 재료가 이송성과 토출성이 일정 수준 충족된 이후, 적층성은 3D 프린팅 구조물의 출력 가능 여부에서 출력물의 품질 수준까지 포함한 프린팅 구조물의 전반적인 역학적 성질을 결정하는 핵심적인 요구 성능이다. 토출된 재료는 자중, 다음 층의 중량, 토출압으로부터 최대한 변형 없이 견딜 수 있어야 한다. 재료의 높은 항복응력은 자중, 토출압으로부터의 변형을 최소화할 수 있으며 재료의 적당한 수준의 텍소트로피 거동은 적층될 다음 층의 중량으로부터 큰 변형 없이 중간 병합도 문제 없이 이루어지게 할 수 있다. 따라서 적층성과 연관성이 높은 유변학적 물성은 항복응력과 텍소트로피인 것으로 판단할 수 있다. 여기서 재료의 항복응력은 높을수록 바람직하다. 텍소트로피의 경우 과할 경우 층간 병합 문제가 발생하지만 부족할 경우 적층에 문제가 생기므로 반복적인 실제 출력 시험과 과학적 분석을 통해 적절한 텍소트로피 수준을 파악하여야 한다.

유효토출시간은 이송성과 토출성이 보장되는 시간, 즉 프린팅 가능한 시간을 의미한다(Le et al. 2012). 적층성을 위해서 유효토출시간을 짧게 하는 것이 유리한 반면 이송성, 토출성과 관련해서는 길게 하는 것이 유리한 것으로 알려져 있다. 그러므로 출력 목표 구조물에 따라 적절한 혼화제의 사용을 통해 유효토출시간을 적절히 제어할 수 있는 방법을 강구하는 방향으로 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다. 유효토출시간은 유변학적 물성들의 시간에 따른 변화 양상과 밀접한 연관이 있다. 주로 3D 프린팅 과정에서 이송성의 문제가 발생하기에 앞서 토출성 문제가 먼저 발생하기 때문에 토출성과 적층성에 주로 영향을 미치는 텍소트로피, 항복응력과의 연관성이 크며 그 중에서도 재료의 회복과 관련된 텍소트로피에 대한 연관성이 가장 클 것으로 판단된다.

5. 결론

본 논문은 3D 프린팅 시멘트계 재료가 굳지 않은 상태에서 충족

되어야 할 요구 성능을 유변학적 접근을 통해 분석하였다. 유변학적 접근을 통해 3D 프린팅 시멘트계 재료의 물성 평가를 진행한 연구들을 정리하여 사용된 혼화제 특징, 측정 장비 및 방식, 측정 값들을 비교 분석하여 3D 프린팅 시멘트계 재료 요구 성능과 유변학적 물성의 상관관계를 나타내었다.

연구 결과에 따르면 현재 주로 언급되는 유변학적 물성인 점성, 항복응력, 틱소트로피 중 항복응력과 틱소트로피에 주목한 연구들이 대다수였고 점성에 관한 연구는 상대적으로 적은 편이었다. 점성은 프린팅 시 재료 분리 발생 및 이송성에 밀접하게 연관되어 있었고, 항복응력과 틱소트로피는 토출성, 적층성, 유효토출시간에 전반적으로 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다.

현재 연구자들마다 유변학적 물성에 대한 측정 장비, 실험 방식 및 평가 등이 통일되어있지 않아 기존 연구에서 측정된 값들을 비교 분석하여 얻은 유변학적 물성값을 3D 프린팅 시 요구되는 특성에 직접 적용할 수 없다는 한계점이 존재한다. 향후 3D 프린팅 시멘트계 재료의 요구 성능이 유변학적 물성값을 통하여 정량화되기 위해선 측정 및 평가 방식에 대한 표준 정립이 일차적으로 선행되어야 하고 3D 프린팅 요구 성능과 유변학적 물성의 상관관계에 대한 명확한 기준이 제시되어야 할 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 연구는 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2020R1A6A3A01100577), 국토교통부 스마트건설기술개발사업의 연구비지원(20SMIP-B156007-01)과 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 환경정책기반공공기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2016000700002).

References

Banfill, P.F.G. (1990). Rheology of Fresh Cement and Concrete: Proceedings of an International Conference, Liverpool, 1990. CRC Press.

Barnes, H.A. (2000). A Handbook of Elementary Rheology.

Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K. (1989). An Introduction to Rheology, **3**, Elsevier.

Beaupre, D. (1994). Rheology of High Performance Shotcrete, Ph.d Thesis, University of British Columbia.

Buswell, R.A., De Silva, W.L., Jones, S.Z., Dirrenberger, J. (2018). 3D printing using concrete extrusion: a roadmap for research, *Cement and Concrete Research*, **112**, 37–49.

Chen, M., Yang, L., Zheng, Y., Huang, Y., Li, L., Zhao, P., Wang, S., Lu, L., Cheng, X. (2020). Yield stress and thixotropy control of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites with metakaolin related to structural build-up, *Construction and Building Materials*, **252**, 119090.

Chidiac, S.E., Habibbeigi, F. (2005). Modelling the rheological behaviour of fresh concrete: an elasto-viscoplastic finite element approach, *Computers and Concrete*, **2(2)**, 97–110.

Cho, S., Kruger, P.J., Zeranka, S., van Zijl, G.P.A.G. (2018). 3D printable concrete technology and mechanics. In Proceedings of the 19th Annual International RAPDASA Conference, 7–9.

Chua, C.K., Leong, K.F. (2014). 3D Printing and Additive Manufacturing: Principles and Applications(with Companion Media Pack) of Rapid Prototyping Fourth Edition, World Scientific Publishing Company.

De Larrard, F., Ferraris, C.F., Sedran, T. (1998). Fresh concrete: a herschel-bulkley material, *Materials and structures*, **31(7)**, 494–498.

Dolz, M., Hernández, M.J., Pellicer, J., Delegido, J. (1995). Shear stress synergism index and relative thixotropic area, *Journal of pharmaceutical sciences*, **84(6)**, 728–732.

Dressler, I., Freund, N., Lowke, D. (2020). The effect Of accelerator dosage on fresh concrete properties and on interlayer strength in shotcrete 3D printing, *Materials*, **13(2)**, 374.

Fares, G., Khan, M.I. (2019). Rheology and Its relation to strain-hardening properties of strain-hardening cement-based composites, *ACI Materials Journal*, **116(5)**.

Ferraris, C.F. (1999). Measurement of the rheological properties of high performance concrete: state of the art report, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **104(5)**, 461.

Feys, D., Verhoeven, R., De Schutter, G. (2008). Fresh self compacting concrete, a shear thickening material, *Cement and Concrete Research*, **38(7)**, 920–929.

Feys, D., Verhoeven, R., De Schutter, G. (2009). Why is fresh self-compacting concrete shear thickening?, *Cement and concrete Research*, **39(6)**, 510–523.

Jo, J.H., Jo, B.W., Cho, W., Kim, J.H. (2020). Development of a 3D printer for concrete structures: laboratory testing of cementitious

- materials, *International Journal of Concrete Structures and Materials*, **14(1)**, 1–11.
- Jolin, M., Burns, D., Bissonnette, B., Gagnon, F., Bolduc, L.S. (2009). Understanding the Pumpability of Concrete.
- Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: laboratory testing of fresh printing mixture, *Construction and Building Materials*, **145**, 639–647.
- Khalil, N., Aouad, G., El Cheikh, K., Rémond, S. (2017). Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars, *Construction and Building Materials*, **157**, 382–391.
- Khayat, K.H., Saric-Coric, M., Liotta, F. (2002). Influence of thixotropy on stability characteristics of cement grout and concrete, *Materials Journal*, **99(3)**, 234–241.
- Koehler, E.P., Fowler, D.W. (2004). Development of a Portable Rheometer for Fresh Portland Cement Concrete.
- Kruger, J., Zeranka, S., van Zijl, G. (2019). 3D concrete printing: a lower bound analytical model for buildability performance quantification, *Automation in Construction*, **106**, 102904.
- Le, T.T., Austin, S.A., Lim, S., Buswell, R.A., Gibb, A.G., Thorpe, T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete, *Materials and Structures*, **45(8)**, 1221–1232.
- Li, Z., Hojati, M., Wu, Z., Piasente, J., Ashrafi, N., Duarte, J.P., ... Radlińska, A. (2020). Fresh and hardened properties of extrusion-based 3D-printed cementitious materials: a review, *Sustainability*, **12(14)**, 5628.
- Lootens, D., Jousset, P., Martinie, L., Roussel, N., Flatt, R.J. (2009). Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests, *Cement and Concrete Research*, **39(5)**, 401–408.
- Ma, G., Li, Z., Wang, L. (2018). Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing, *Construction and building materials*, **162**, 613–627.
- Malaeb, Z., AlSakka, F., Hamzeh, F. (2019). 3D concrete printing: machine design, mix proportioning, and mix comparison between different machine setups, *3D Concrete Printing Technology*, 115–136.
- Møller, P.C., Mewis, J., Bonn, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice, *Soft Matter*, **2(4)**, 274–283.
- Nair, S.A., Alghamdi, H., Arora, A., Mehdipour, I., Sant, G., Neithalath, N. (2019). Linking fresh paste microstructure, rheology and extrusion characteristics of cementitious binders for 3D printing, *Journal of the American Ceramic Society*, **102(7)**, 3951–3964.
- Nerella, V.N., Mechtcherine, V. (2019). Studying the printability of fresh concrete for formwork-free concrete onsite 3D printing technology(CONPrint3D), *3D Concrete Printing Technology*, 333–347.
- Panda, B., Noor Mohamed, N.A., Paul, S.C., Bhagath Singh, G.V.P., Tan, M.J., Šavija, B. (2019). The effect of material fresh properties and process parameters on buildability and interlayer adhesion of 3D printed concrete, *Materials*, **12(13)**, 2149.
- Panda, B., Paul, S.C., Mohamed, N.A.N., Tay, Y.W.D., Tan, M.J. (2018). Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar, *Measurement*, **113**, 108–116.
- Panda, B., Unluer, C., Tan, M.J. (2018). Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing, *Cement and Concrete Composites*, **94**, 307–314.
- Paul, S.C., Tay, Y.W.D., Panda, B., Tan, M.J. (2018). Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **18**, 311–319.
- Paul, S.C., van Zijl, G.P., Tan, M.J., Gibson, I. (2018). A review of 3D concrete printing systems and materials properties: current status and future research prospects, *Rapid Prototyping Journal*.
- Perrot, A., Rangeard, D., Pierre, A. (2016). Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques, *Materials and Structures*, **49(4)**, 1213–1220.
- Roussel, N. (2006). A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications, *Cement and concrete research*, **36(10)**, 1797–1806.
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S., Brumaud, C. (2012). The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **42(1)**, 148–157.
- Rubio, M., Sonebi, M., Amziane, S. (2017). 3D printing of fibre cement-based materials: fresh and rheological performances, *Academic Journal of Civil Engineering*, **35(2)**, 480–488.
- Rushing, T.S., Stynoski, P.B., Barna, L.A., Al-Chaar, G.K., Burroughs, J.F., Shannon, J.D., ... Case, M.P. (2019). Investigation of concrete mixtures for additive construction, *3D Concrete Printing Technology*, 137–160.
- Schwartzentruber, L.A., Le Roy, R., Cordin, J. (2006). Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a self compacting concrete(SCC), *Cement and Concrete Research*, **36(7)**, 1203–1213.
- Soltan, D.G., Li, V.C. (2018). A self-reinforced cementitious composite for building-scale 3D printing, *Cement and Concrete Composites*, **90**, 1–13.

- Standard, A.S.T.M. (2013). F2792-12a: standard terminology for additive manufacturing technologies (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012), P. Jain, AM Kuthe, Feasibility Study of Manufacturing Using Rapid Prototyping: FDM Approach, *Procedia Eng.*, **63**, 4-11.
- Tattersall, G.H. (1991). *Workability and Quality Control of Concrete*, CRC Press.
- Ukrainčik, V. (1980). Study of fresh concrete flow curves, *Cement and Concrete Research*, **10(2)**, 203-212.
- Wangler, T., Lloret, E., Reiter, L., Hack, N., Gramazio, F., Kohler, M., ... Flatt, R. (2016). Digital concrete: opportunities and challenges, *RILEM Technical Letters*, **1**, 67-75.
- Yim, H.J., Kim, J.H. (2014). Physical characterization of cementitious materials on casting and placing process, *Materials*, **7(4)**, 3049-3064.
- Young, J.F., Mindess, S., Darwin, D. (2002). *Concrete*, Prentice Hall.
- Zareian, B., Khoshnevis, B. (2018). Effects of mixture ingredients on extrudability of concrete in Contour Crafting, *Rapid Prototyping Journal*.
- Zhang, Y., Zhang, Y., Liu, G., Yang, Y., Wu, M., Pang, B. (2018). Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink, *Construction and Building Materials*, **174**, 263-271.
- Zhang, Y., Zhang, Y., She, W., Yang, L., Liu, G., Yang, Y. (2019). Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete, *Construction and Building Materials*, **201**, 278-285.

3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 물성과 요구 성능에 관한 문헌 조사

3D 프린팅 시공기술은 주로 거푸집 없이 시멘트계 재료를 적층하여 생산하는 방식을 활용한다. 3D 프린팅 시멘트계 재료는 굳지 않은 상태에서 이송성, 토출성, 적층성 관련 성능이 요구되기 때문에 기존 시공방식에서 사용되던 재료 물성에 대한 추가적인 고려가 필요하다. 이 연구의 목적은 국내외의 3D 프린팅 시멘트계 재료의 유변학적 특성에 대한 기존 연구 사례들을 비교 분석하여 3D 프린팅 시멘트계 재료의 요구 성능과 유변학적 물성과의 연관성을 조사하는 것이다. 3D 프린팅 시멘트계 재료의 점성, 항복응력, 텍스트로피에 대한 실험을 진행했던 이전 연구 사례들의 장비, 실험 및 평가 방식, 사용한 혼화제 특징을 기준으로 분류하여 조사하였다. 본 연구에서는 3D 프린팅 재료의 요구 성능을 정성적으로 유변학적 물성과의 연관성을 나타내었다. 이 연구의 결과로부터 점성은 주로 이송성과 관련이 있고 시간에 따른 항복응력의 변화, 텍스트로피는 3D 프린팅 시멘트계 재료의 적층 성능과 밀접한 관련이 있음을 확인하였다.