

고로슬래그와 폴리카르본산계 유기 혼화제를 첨가한 Belite-rich Cement 모르타르 유동특성

송종택 · 조현태 · 황인수 · 박춘근*

단국대학교 재료공학과, *쌍용양회(주) 중앙연구소
(1999년 12월 8일 접수)

Rheology Properties of Belite-rich Cement Mortar Added Blastfurnace Slag and Polycarbonate-based Superplasticizer

Jong Taek Song, Hyun Tai Cho, In Soo Hwang and Choon Keun Park*

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

*Research & Development Center, Ssangyong Cement Co. Ltd., Daejeon 305-345, Korea

(Received December 8, 1999)

초 록

분말도가 다른 고로 슬래그(4500, 6000, 8000 cm²/g)와 폴리카르본산계 유기 혼화제를 첨가한 belite-rich cement(BRC)의 유동특성을 알아보기 위해, 미니 슬럼프와 모르타르 슬럼프 경시변화를 측정하였다. 첨가된 슬래그의 비표면적이 감소하거나 유기 혼화제의 함량이 증가할수록 유동특성이 우수하였으며, 슬럼프 손실은 폴리카르본산계 유기 혼화제의 입체적인 장애효과로 인해 효과적으로 제어되었다. 그 결과, 유기 혼화제 함량 1.5%, blaine 4500 cm²/g 고로슬래그를 30% 첨가한 경우, 재료분리 현상이 없이 가장 우수한 모르타르 슬럼프를 나타내었다.

ABSTRACT

In order to investigate the rheological properties of belite-rich cement(BRC) added polycarbonate-based superplasticizer and blastfurnace slags which have different blaines at 4500, 6000 and 8000 cm²/g, the change of minislumps and mortar slumps are measured with time. The rheological properties improve as specific surface area of added slag decreases or amount of polycarbonate-based superplasticizer increases. The slump loss can be controlled effectively by the steric hinderance effect of polycarbonate-based superplasticizer. According to the results, when mix proportion of the mortar is 1.5% mass content of superplasticizer and 30% mass addition of blastfurnace slag which blaine is 4500 cm²/g, the best mortar slump can be achieved without any significant segregation of materials.

Key words : Rheology properties, Belite-rich cement, Mortar slump, Slump loss, Polycarbonate-based superplasticizer

1. 서 론

최근 사회간접자본(SOC)사업이 본격화되고 고품질 구조물의 건설이 사회적으로 요구되면서 시멘트와 콘크리트 재료에 대한 특성 발현요구가 갈수록 다양화 되어지고 있다. 이러한 사회적인 요구에 따라 새로운 기능을 가지는 혼화제의 개발 및 보급과 시멘트, 콘크리트재료의 과학적인 분야에서 새로운 측면으로의 접근이 시도되고 있다. 특히 급속한 사회발전과 더불어 콘크리트 구조물이 초고층화, 대형화 추세에 있고 지하, 해양 환경등 특수한 건설 환경하에서 시공이 날로 늘어나고 있으므로 콘크리트도 고강도, 고유동, 저발열, 고내구성 등의 고성능화가 요구되고 있는 실정이다.^{1,2)}

보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)를 사용할 경우 이런 특성발현을 만족시키기 위해서는 슬래그, 플라이 애쉬 또는 실리카 흙 등의 혼화제와 유기 혼화제를 첨가하여 제조하는

방법이 있으나, 품질 관리상 취급이 어렵고, 구조물에서 요구되는 특성을 동시에 모두 만족하기에는 어느정도 한계가 따르게 되었다. 이를 해결하는 방안으로 벨라이트 리치 시멘트(Belite-rich cement, 이하 BRC)가 최근 각광을 받게 되었다. BRC는 시멘트 중에 존재하는 광물상인 벨라이트(Belite, C₂S)함량이 OPC에 비해 많고, 얼라이트(Alite, C₃S) 및 알루미네이트(Aluminate, C₃A), 페라이트(Ferrite, C₄AF) 함량이 작으므로 BRC를 사용할 경우 장기적으로 고강도 특성을 가지고 있을 뿐만아니라, 수화시 저발열 특성을 가지고 있다. 또한 그 자체만으로도 고유동성을 지니고 있고 유기 혼화제의 흡착이 간극상에 대해 적어 고유동화 콘크리트용 시멘트로도 적당하다. BRC의 생산시 비교적 낮은 온도 범위내에서 소성을 할수 있으므로 에너지 소비 절약 및 환경문제 등에 능동적으로 대처할 수 있어서 고기능성 시멘트 재료로 폭넓게 인식되어지고 있으며 연구 및 개발이 활발하

게 이루지고 있다.^{3,4,5)}

본 연구에서는 고기능성을 갖는 BRC의 유동특성에 초점을 맞추어 분말도가 각기 다른 고로 슬래그(이하 슬래그, Blaine 4500, 6000, 8000 cm²/g)와 고유동성을 발현하는 폴리 카르본산계 유기 혼화제의 영향성을 규명하여 슬럼프의 경시변화가 적고 고유동성 증진을 위한 방안을 모색하고자 모르타르 유동특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용한 시멘트 재료로는 BRC(Blaine 4000 cm²/g)를 사용하였다. 또한 첨가된 슬래그는 Blaine를 각각 4500, 6000, 8000 cm²/g으로 구분하였으며 그 화학조성 및 Bogue 식에 의해 산출된 광물상 조성을 Table 1과 Table 2에 나타내 주고 있다. 첨가된 유기 혼화제로는 폴리 카르본산계 유기 혼화제를 사용하였으며, 이를 105°C에서 24시간 증발건조하여 산출된 고형분은 약 15.1%였다.⁶⁾ 모르타르 실험에서 사용되어진 표준사는 KS L 5100에 준하는 주문진 표준사를 사용하였다.

2.2. 실험방법

비표면적에 대한 유기 혼화제의 최적 흡착량과 모르타르 유동특성을 알아보기 위해 미니 슬럼프 및 모르타르 슬럼프를 측정하였다.

2.2.1. 미니 슬럼프^{7,8,9)}

미니 슬럼프는 2-3-2 혼합법을 사용하여 만들어진 시멘트 페이스트를 미니 슬럼프 콘에 채운 다음 1분간 방치 후 조심스럽게 들어올려 시멘트 페이스트의 흐름이 정지하였을 때 각각 다른 지점에서 4회 직경을 측정하여 평균직경을 계산한 후 이것을 미니슬럼프 값으로 하였다. 유동특성을 발현하는 최적 흡착량은 유동화제 함량 변화에 따른 슬럼프의 변곡점을 기준으로 결정하였다.

2.2.2. 모르타르 슬럼프

슬럼프 콘은 KS L 5111에 명시되어있는 플로우데이블용틀을 사용하였으며, 경시변화는 90분까지 30분 간격으로 측정하였다. 측정전 30초간 재교반을 하였으며 혼합은 KS L 5109에 준하여 모르타르 혼합을 하였다. 이렇게 혼합되어진 모르타르를 플로우데이블용 틀에 채운다음 90초 후 제거하였을 때 그 모르타르의 유동성이 완전히 종료되었을 때 중심을 지나는 대각선의 4방향의 직경으로 그 결과를 표시하였다. Table 3은 본 실험에 사용된 모르타르 배합표를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착거동

유동특성의 경우 시멘트 및 수화물 입자간 접촉점 수와 유기 혼화제의 흡착량에 강하게 의존한다는 것을 착안하여,¹⁰⁾ 각 단미 즉, BRC, 슬래그 4500, 6000, 8000등의 비표면적에 대한 폴리 카르본산계 유기 혼화제의 흡착거동을 측정함으로써 비표면적과 흡착량간의 연관성을 규명해 보았다. 비표면적의 측정은 BET법(Micrometrics Digisorb 2600 V4.02)에 의해 측정하였으며, 그 측정값은 Table 4에 나타내었다.

보통 유기 혼화제에 의한 분산특성은 정전기적 반발력과 입체장애적 반발력의 합에 의해서 발생하게되며,¹¹⁾ 각 반발력 및 흡착량은 제타전위 측정, TOC(Total Organic Carbon Analyzer), UV-vis에 의한 측정등에 의해 측정을 하였으나, 본 실험에서는 유기 혼화제의 함량 변화에 따른 페이스트 미니슬럼프를 측정하여 최적 유기 혼화제 함량에 해당하는 미니 슬럼프의 변곡점을 단분자 흡착량으로 하였다. 그 결과는 Fig. 1에 나타내 주고 있다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 비표면적이 증가할수록 각 단미의 최적 유기 혼화제 함량이 증가함을 나타내주고 있다. 최적 유기 혼화제 함량은 유동화제의 단분자 흡착량과 거의 일치하며, 이것보다 많이 첨가되면 유동성 발현이 그리 커지지 않았다. 또한 대체로 유기 혼화제의 함량이 작은 영역에서는 큰 입자의 유동성이 우수하였고, 유기 혼화제의 함량이 큰 영역에서는 반대의 경향성을 보였다. 이것은 비표면적이 작을수록 유동성을 나타내는데 요구되어지는 유기 혼화제의 함량이 작아지게 되며, 이에 따라 유기 혼화제의 함량이 작을수록 비표면적이 작은 입자가 유동측면에서 우수해짐을 보여준다. 슬래그 8000의 경우 전체적으로 작은 측정값을 나타내고 있는데 이는 미립자들간에 작용하는 표면장력이 크므로 응집현상에 의해 발생되었다고 생각된다.

이런 결과들을 토대로 비표면적과 유기 혼화제의 최적흡착량과의 관계를 슬래그 4500의 실측값을 기준으로 하여, BET 측정에 의한 각각의 비표면적에 대해 비례식으로 산출한 계산값과 비교하여 도시하여 보면 비표면적이 증가할수록 유기 혼화제 첨가량이 비례적으로 증가하고 있음을 Fig. 2에서 보여주고 있다.

3.2. 모르타르 슬럼프

모르타르에서 폴리 카르본산계 유기 혼화제와 분말도가 다른 슬래그의 첨가시 BRC 유동특성에 미치는 영향성과 유동특성 발현에 있어서 가장 적합한 모르타르 배합을 얻기

Table 1. Chemical Composition of BRC and Slags

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	f-CaO
BRC	24.61	3.36	3.88	62.46	2.10	0.41	0.03	1.93	1.22	0.47
Slag	31.85	14.15	0.41	44.47	5.44	0.24	0.45	2.42	-	0.57

Table 2. Compound Composition of BRC

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
BRC	33.56	45.26	2.33	11.80

Table 3. Mix Proportions of Mortar

	Cement(BRC)	Sand	Slag(%)	Water
C/S(1/2.45)	300	735	0 (0)	145.5
			45 (15)	
			90 (30)	
			150 (50)	
C/S(1.5/2.45)	450	735	0 (0)	218.25
			67.5 (15)	
			135 (30)	
			225 (50)	
C/S(2/2.45)	500	735	0 (0)	291
			90 (15)	
			180 (30)	
			300 (50)	

【Dosage of superplasticizer : 0.7, 1.0, 1.5, 2.0% (C × %)】

Table 4. BET Surface Area of the Raw Materials

	BRC	Slag 4500	Slag 6000	Slag 8000
BET(m ² /g)	1.43±0.02	1.16±0.03	1.67±0.01	2.42±0.04

위해 KS L 5105에 준하는 시멘트:표준사비인 1:2.45와의 배합외에 시멘트 함량이 많은 경우의 유동특성에 대해 측정을 수행하여 보았다. 이때 슬래그의 함량은 시멘트에 대해 각각 0, 15, 30, 50%를 물비를 고려치않고 첨가를 하였으며, 모든 경우에 있어서 물비는 시멘트에 대해 0.485로 하여 유기 혼화제를 함량별(0.7, 1.0, 1.5, 2.0%×C)로 첨가를 하였다.

모르타르 슬럼프 초기값 및 경시변화 결과를 Fig. 3~8에 나타내고 있다. 모든 경우에 있어서 슬래그의 분말도가 커짐에 따라 유동성이 감소하고, 유기 혼화제의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 비표면적에 대한 영향성 때문이라고 생각되어지며, 분말도가 높은 슬래그의 첨가량이 증가할수록 동일한 유동특성을 갖기 위해서는 많은 양의 유기 혼화제가 필요로 함을 나타내 주고 있다.¹³⁾

시멘트:표준사의 비가 1:2.45인 경우의 결과를 살펴보면, 첨가된 슬래그의 량이 증가할수록 유동특성이 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 고분말도 슬래그일수록 이러한 경향성이 크게 나타나고 있다. 특히 최대 함량인 50%를 첨가하였을 때, 유기 혼화제의 함량이 2.0%를 첨가했음에도 불구하고 슬래그 4500을 제외하고는 유동성이 거의 없었다. 이것은 슬래그를 물비와 고려치 않고 첨가하였기 때문에 분체 량에 대해 물량이 상대적으로 작아져서 구속물비(분체가 구

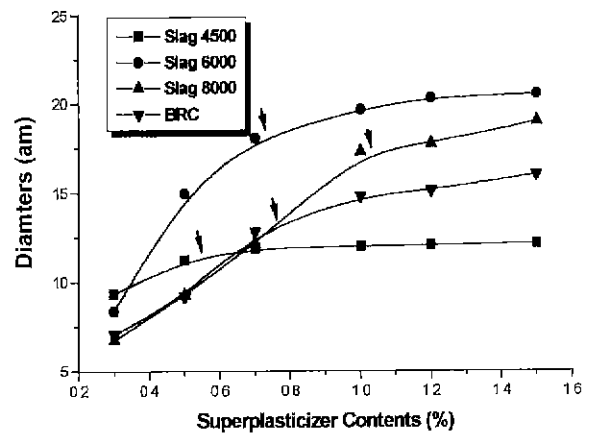


Fig. 1. Change of minislump according to dosage of superplasticizer in raw materials.

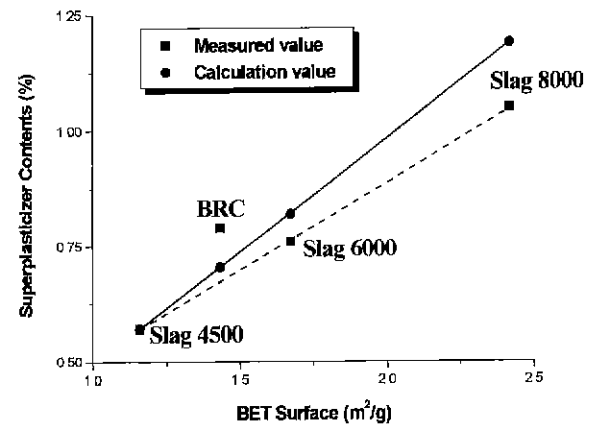


Fig. 2. Relationship between BET surface area and dosage of optimum superplasticizer.

속하는 물의 양으로써 이보다 많은 물을 부여하지 않을 경우 유동성이 없는것)에 이르지 못하였기 때문이다.¹⁴⁾

시멘트량이 표준사에 비해 50%가 많이 첨가된(C:S=1.5:2.45) 경우, 시멘트 표준사비 1:2.45의 결과와 비교하여 유동특성이 더 우수해짐을 보여준다. 모르타르 유동특성은 잔골재 사이에 존재하는 페이스트 입자들간의 유동특성에 의해 크게 의존하게 되므로 유기 혼화제의 함량이 충분할 경우 시멘트와 슬래그 미립자들의 양이 증가함에 따라서 유동특성이 증가한다. 하지만 유기 혼화제가 적정량보다 과다하게 첨가하게 되면 시멘트풀과 표준사의 재료분리 현상이 발생하고 있는 것이 보여지고 있다. 이것은 미립자간의 반데르 발스힘(Van Der Waals)등에 의해서 발생하는 응집력과 모세관력에서 기인된 점착력이 유기 혼화제에 의해 거의 소실되어서 발생되어지는 것으로 사료된다. 또한 이러한 미립자간의 점착력은 단위 미립자의 양에 비례하게 되는데 첨가한 유기 혼화제에 비해 미립자의 양이 적거나 단위수량이 너무 많아져도 재료 분리현상이 발생하게 된다. 본 실험에서 시멘트:표준사비 1.5:2.45나 2:2.45에서 발생되어지고 있는 재

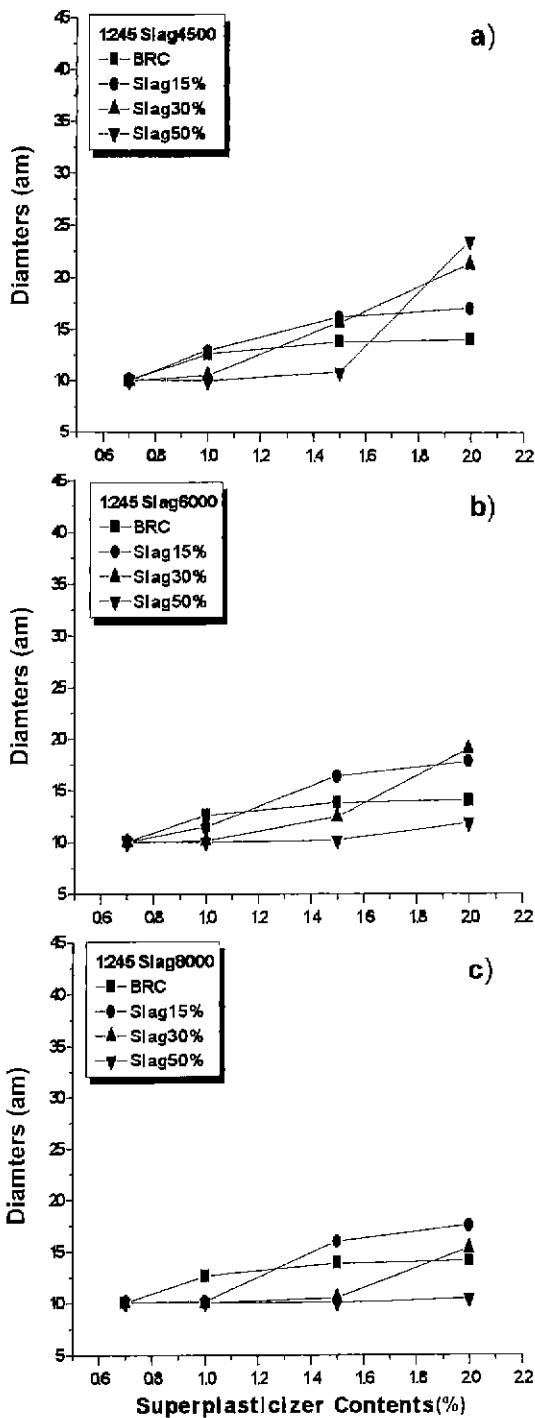


Fig. 3. Initial mortar slump as a function of superplasticizer and slag dosage in C/S=1/2.45.
a) slag 4500 b) slag 6000 c) slag 8000

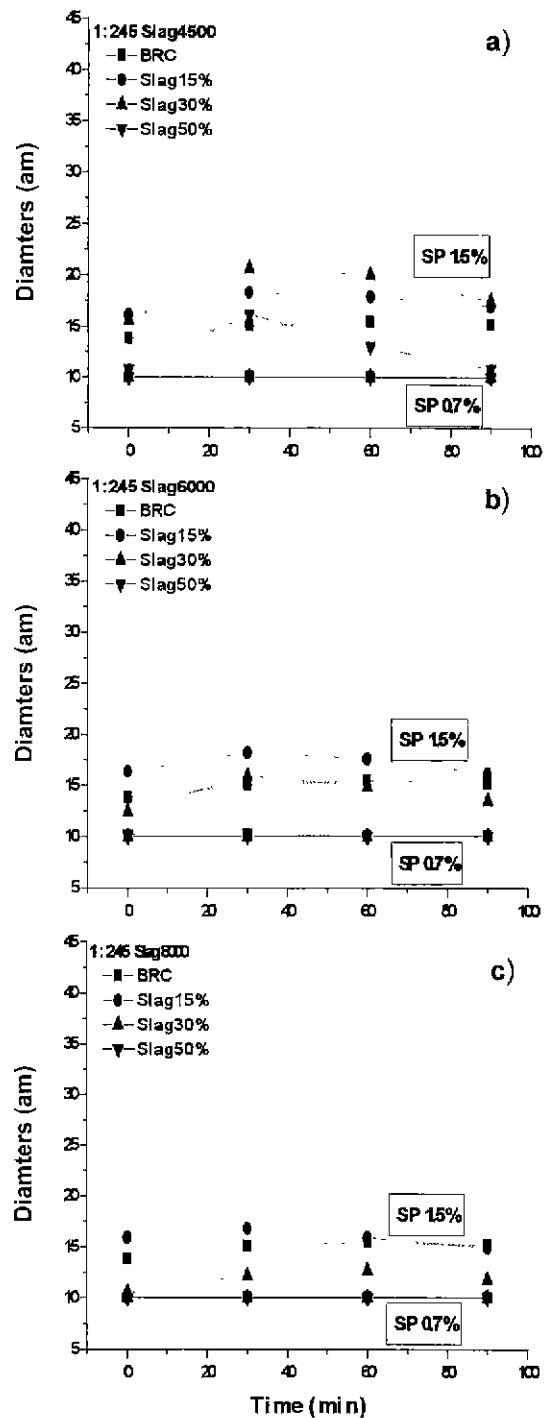


Fig. 4. Change of mortar slump with time as a function of superplasticizer and slag dosage in C/S=1/2.45. (SP : Superplasticizer)
a) slag 4500 b) slag 6000 c) slag 8000

료 분리현상을 보면 유기 혼화제의 함량이 많은 영역일수록, 또한 슬래그 첨가량의 감소에 의한 미립자의 양이 작을수록, 슬래그의 분말도가 작아질수록 많이 발생하고 있음을 보여주고 있다.

시멘트량을 100% 더 첨가시킨 시멘트:표준사비 2:2.45의

경우, 그 경향성은 위에서 언급되어진 두 경우와 유사하게 나타났으며, 시멘트 미립자의 증가에 의해 유동특성이 증가함을 볼 수 있었다. 하지만, 미립자들을 구속하여주는 표준사의 양이 상대적으로 적어지기 때문에 재료분리현상도 같

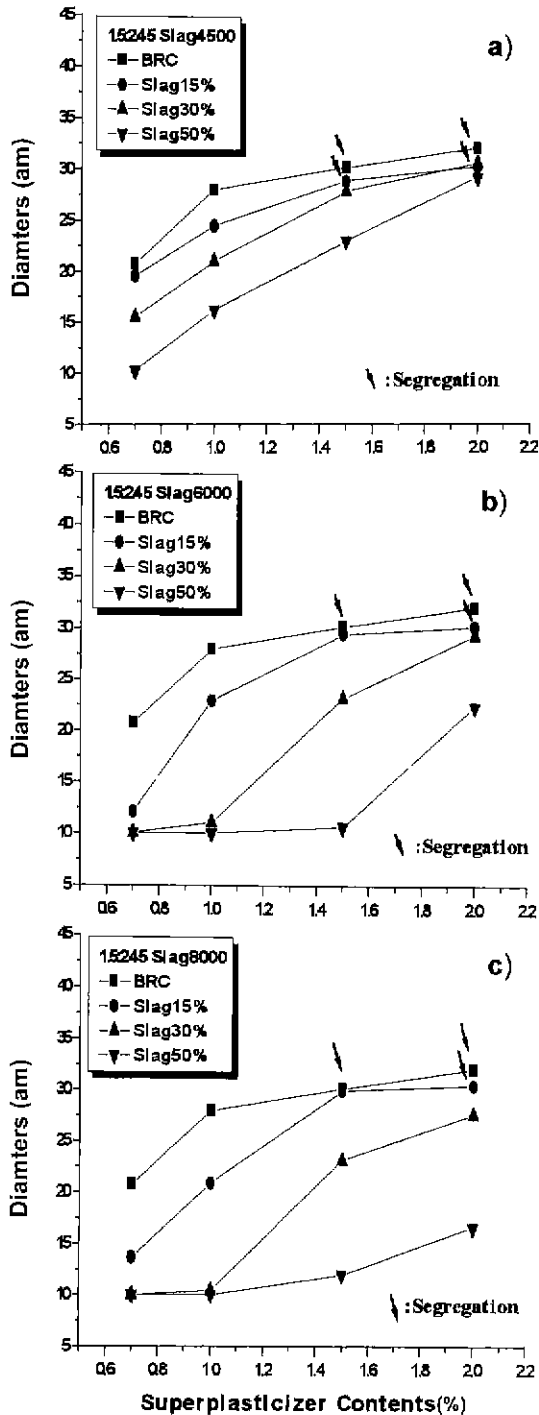


Fig. 5. Initial mortar slump as a function of superplasticizer and slag dosage in C/S=1.5/2.45.
a) slag 4500 b) slag 6000 c) slag 8000

은 배합내에서 증가하고 있음을 보여주고 있다.

90분까지 측정되었던 경시변화결과를 살펴보면 모든 경우에 있어서 시간에 지남에도 불구하고 슬럼프 손실이 거의 발생하지 않고 있음을 보여주고 있으며, 발생하더라도 대체적으로 약 10%내외로 발생하고 있음을 보여주고 있다. 이

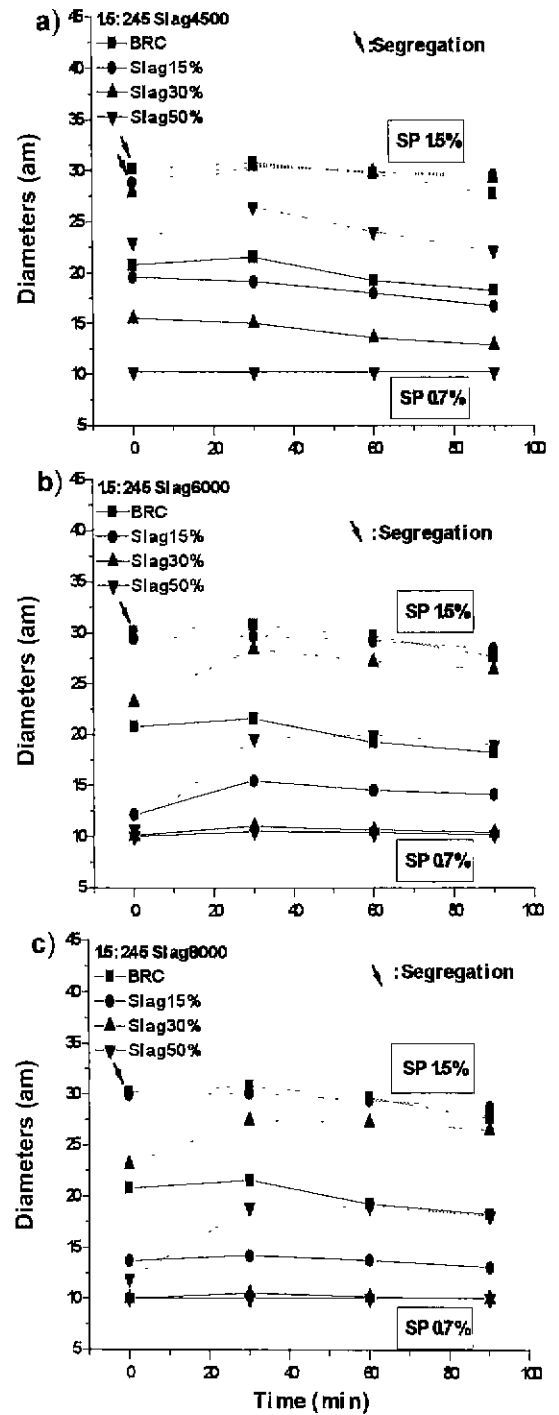


Fig. 6. Change of mortar slump with time as a function of superplasticizer and slag dosage in C/S=1.5/2.45. (SP : Superplasticizer).
a) slag 4500 b) slag 6000 c) slag 8000

것은 첨가된 폴리카르본산계 유기 혼화제의 그라프트(graft) 고분자 사슬들이 시멘트 입자의 2차응집현상을 입체적으로 방해하고 있으며, 생성된 수화생성물에도 고분자들이 둘러쌓여 높은 분산효과를 유지하고 있기 때문이다.¹⁵⁾

있을 경우 재료 분리현상이 발생하고 있음을 보여주고 있다.

4. 결 과

Belite-rich cement(BRC)에서 고유동성을 발현하게 하는 폴리 카르본산계 유기 혼화제와 고로 슬래그의 분말도(4500, 6000, 8000 cm²/g) 및 함량에 따른 유동특성을 확인해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미니슬럼프에 의한 각 단미의 폴리 카르본산계 유기 혼화제 흡착거동을 측정 한 결과, 비표면적이 증가할수록 최적 유기 혼화제 함량이 증가하였으며, 이보다 많은 유기혼화제의 함량에도 불구하고 유동특성발현은 커지지 않았다.
2. BRC 모르타르 슬럼프에서 유동성은 동일 유기 혼화제 함량에서 비표면적이 작을수록 유동성이 증가하였으며, 고분자 사슬에 의한 입체적인 분산력으로 인하여 시멘트 입자간 응집이 장시간 발생하지 않아 슬럼프 손실은 거의 발생하지 않았다.
3. BRC 모르타르 재료분리 현상은 표준사의 함량 및 혼합제량이 적을수록 발생하며 유기 혼화제의 함량이 증가할수록 증가하였다. 즉, 모르타르 슬럼프가 30 cm가 넘거나 시멘트 트량이 시멘트에 비해 50%이상 첨가되면 재료분리현상이 발생하였다.
4. 본 실험에서 얻은 초유동성의 BRC 모르타르 배합은 유기 혼화제 1.5%, blaine 4500 cm²/g 고로 슬래그의 함량이 30%를 첨가한 경우이며, 슬럼프 플로우가 약 27 cm, 90분 까지 경시변화가 10% 이내로 양호하였다.

감사의 글

본 연구는 공업기반기술개발사업과제 중 수행된 연구의 일부로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. 박춘근, "초유동 고강도 저발열성 벨라이트 시멘트의 특성 및 용도." 시멘트, **6**, 47-52 (1999).
2. 정연식, "<기술논총> 시멘트·콘크리트의 유동성," 한국레미콘공업협회, **59**, 24-35 (1999).
3. 정해문, 최상훈, "저에너지 시멘트." 요업과학과 기술, **9**(4), 367-378 (1994).
4. N. Tsuyuki, Y. Kondo and C. Yoshizawa, "The Production and the Properties of Low Heat Cement Using Dephosphorized Slag," *Cement Technology*, 273-280 (1994).
5. 채우형, "Modified Belite Cement의 소성과 수화에 미치는 첨가제의 영향," 박사학위논문 (1996).
6. A. Ohno and M. Nakamura, "Adsorption Behavior of Polycarboxylic Acid Type Admixture on Belite-rich Cement," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **50**, 892-897 (1996).
7. 김재영, "저 분말도 포틀랜드 시멘트 및 고로슬래그 혼합시멘트의 수화특성," 석사학위 논문 (1998).
8. 노재성, 김도수, 신진용, 김재호, "II형 무수석고 혼입시멘트 페이스트의 유동성 및 경 시변화 특성," 25회 시멘트 심포지엄, 110-116 (1997).
9. G.-G. Lim, S.-S. Hong, D.-S. Kim, B.-J. Lee and J.-S. Rho, "Slump Loss Control of Cement Paste by Adding Polycarboxylic Type Slump-releasing Dispersant," *Cem. Concr. Res.*, **29**, 223-229 (1999).
10. T. Okamura, M. Takehiro, S. Uchida, H. Uchikawa and M. Daimon, "Influence of Compacting-Ability of Cement Particles and Its Initial Hydration on the Fluidity of Fresh Cement Paste and Mortar," *Inorganic Materials*, **6**, Jan (1999).
11. K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon and A. Kitahara, "Role of Steric Hinderance in the Performance of Superplasticizers for Concrete," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(10), 2667-2671 (1997).
12. KS L 5109, "수경성 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합 방법," (1996).
13. A. Ohta and T. Umoto, "Study on the Dispersing Mechanism of Polycarboxylate-based Dispersant," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **52**, 138-143 (1998).
14. I. Kurashige, T. Idemitsu, T. Yamasaki and A. Watanabe, "The Fluidity of Cement Paste with Air Entraining and High-range Water Reducing Agent of Polycarboxylic Acid Type," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **52**, 230-235 (1998).
15. S. Matsuo, M. Yaguchi, T. Sugiyama and H. Nagamine, "Slump Retention of a Polycarboxylate-based AE High-range Water-reducing Agent," *Cem. Sci. and Concr. Tech.*, **52**, 242-247 (1998).