

## Rheological Properties of Cement Pastes Containing Mineral Admixtures and Superplasticizer

Jong Taek Song<sup>†</sup> and Jin Ho Shin

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheon-An 330-714, Korea  
(Received September 23, 2005; Accepted October 27, 2005)

### 광물질 혼합재와 고유동화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동특성

송종택<sup>†</sup> · 신진호

단국대학교 신소재공학과

(2005년 9월 23일 접수; 2005년 10월 27일 승인)

#### ABSTRACT

Rheological properties of ordinary portland cement (OPC) containing metakaoline (MK), granulated blast furnace slag (GBS) and polycarboxylate type superplasticizer (PCA) were investigated using a mini-slump test, sedimentation test and viscometer. Fluidity of cement pastes containing MK (OPC-MK, OPC-MK-GBS systems) with PCA were higher than those of the cement pastes without MK (OPC, OPC-GBS systems). Colloid suspensions with 0.1% PCA were changed from stable sedimentation behaviors to flocculation behaviors in the OPC-MK, OPC-GBS and OPC-MK-GBS systems. The colloid suspensions showed stable sedimentation behaviors with PCA greater than 0.2%. The OPC system showed shear thinning behavior. However, the other systems showed weak shear thinning behaviors with PCA. Rheological properties of cement pastes were improved when MK and GBS were contained together. The rheological properties of OPC-MK, OPC-GBS and OPC-MK-GBS systems were improved by PCA added greater than 0.2%.

**Key words :** Cement, Rheology, Metakaoline, Granulated blast furnace slag, Superplasticizer

#### 1. 서 론

건축구조물에서 콘크리트는 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 구조물이 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 플라야에쉬, 고로슬래그(Granulated Blast Furnace Slag, 이하 GBS라 함), 실리카 폼(Silica Fume, 이하 SF라 함) 등이 있다.<sup>1-3)</sup>

특히, SF는 강도나 내구성 측면에서 우수하여 고강도 콘크리트등에 활용되고 있으나 전량 수입에 의존하여 단가가 높아서 건설비용이 상승하게 되는 문제점이 있다. SF와 동등한 성능을 가지면서 경제적인 혼합재로서 메타카올린(Metakaoline, 이하 MK라 함)이 있으며, MK는 시멘트의 혼합재로 약 10%를 시멘트에 혼합 사용하여 초기강도, 내구성등 콘크리트의 각종 물성을 현저하게 개선시키는 효과가 있다.<sup>1-4)</sup> 그러나 MK를 첨가하면 유동성이

급격하게 저하되므로 유동성을 향상시키는 방법의 하나로 GBS를 같이 사용하는 방법이 있다. 유동성을 향상시키기 위해 고유동화제가 현재 현장에서 널리 쓰이고 있으며 본 시험에서는 폴리카복실레이트계 유동화제(이하 PCA라 함)를 사용하였다. 그러나 PCA는 페이스트중의 입자에 흡착을 하여 분산을 나타내므로 첨가량의 제한이 있으며, 균일하게 흡착하지 않으므로 광물질 혼합재의 종류와 치환량에 따라 유동성, 분산 능력과 점성등의 특성이 변하게 된다.<sup>6-8)</sup>

본 연구는 MK, GBS와 PCA를 첨가한 시멘트 페이스트에 GBS와 PCA의 첨가량을 달리하였을 때 나타나는 시멘트 페이스트의 유동성, 분산 능력과 점성의 변화를 검토하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1. 재료

실험에 사용된 재료는 H사의 보통 포틀랜드시멘트(OPC), K사의 MK 및 S사의 고로슬래그를 사용하였으며, 화학조성은 Table 1에 나타내었다. PCA는 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트/메타크릴산의 몰비가 0.3이고 에틸렌옥사이드의 반복단위가 46인 Combo형 폴리카복실레

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

**Table 1.** Chemical Compositions of 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>	F/CaO	K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	I.L.	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
OPC	21.62	5.20	3.28	62.80	2.39	2.20	1.61	-	1.00	3200
MK	56	37	2.4	2.4	0.3	-	-	0.9	-	12,000
SLAG	35.06	15.09	0.73	43.84	4.27	0.09	-	-	0.01	3440

이트계 유동화제를 실험실에서 제조하여 사용하였다.<sup>7)</sup> 페이스트는 OPC계, OPC-MK계, OPC-GBS계와 OPC-MK-GBS계로 구분하였으며 MK의 첨가량은 10%, GBS의 첨가량은 10%, 15%와 20%로 하였다. PCA는 0.1%, 0.2%와 0.3%를 첨가하였으며 MK, GBS와 PCA(고형분 기준)의 첨가량은 binder(OPC와 광물질 혼합재의 총계)의 weight%(이하 %라 함)로 계산 하였다.

## 2.2. 유동특성 시험

미니슬럼프 시험은 시멘트 페이스트의 배합에 따른 적절한 PCA의 첨가량과 유동성을 알아보기 위하여 PCA 첨가량을 달리하여 측정하였다. 실험은 2-3-2교반 법에 의해 교반을 하였으며 미니슬럼프 콘에 시멘트 페이스트를 채운 다음 1분간 정제한 후, 미니슬럼프 콘을 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경을 재어 페이스트 넓이를 구하여 그 결과를 표시하였다.<sup>8)</sup>

분산 시험은 시멘트 26.7g, 증류수 80g과 소정량의 PCA로 이루어진 시멘트 서스펜션을 눈금이 매겨진 100 mL 매스플라스크에 넣고 상부를 밀봉한 후 1분간 20회 상하로 흔들어서 잘 섞이게 하였다. 그 후 매스플라스크를 평평한 바닥에 놓고 시간의 경과에 따른 침강체적을 측정하였다. 침강실험은 Fig. 1과 같이 (H-h)/H에 의하여 계산하였으며, H는 서스펜션의 초기 높이이고 h는 침전물의 높이이다.<sup>9)</sup>

점도 실험은 배합된 페이스트를 3분간 교반 후 원통형 용기에 넣고 스피ن들을 40 rpm에서 150 rpm으로 순차적으로 상승 후 하강하여서 측정하였다. 본 시험에서는 rpm

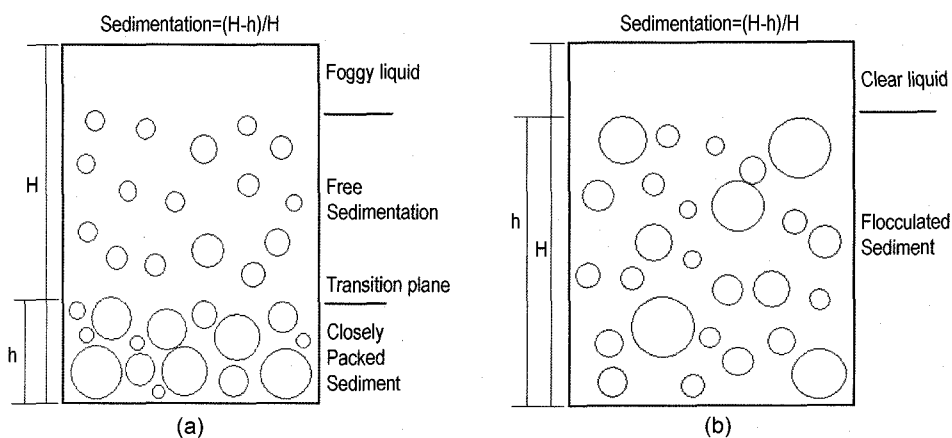
의 하강시 나타나는 점도의 특성을 관찰하였다. PCA가 첨가되지 않은 페이스트와의 비교실험을 위하여 W/B 0.5 (PCA 무첨가)와 W/B 0.35(PCA 0.1%, 0.2%와 0.3% 첨가)로 하여 시험을 하였다. 시험에 사용된 Viscometer는 Brookfield사의 RVDV II+(USA)이며, spindle은 SC4-21과 29 두 종류를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

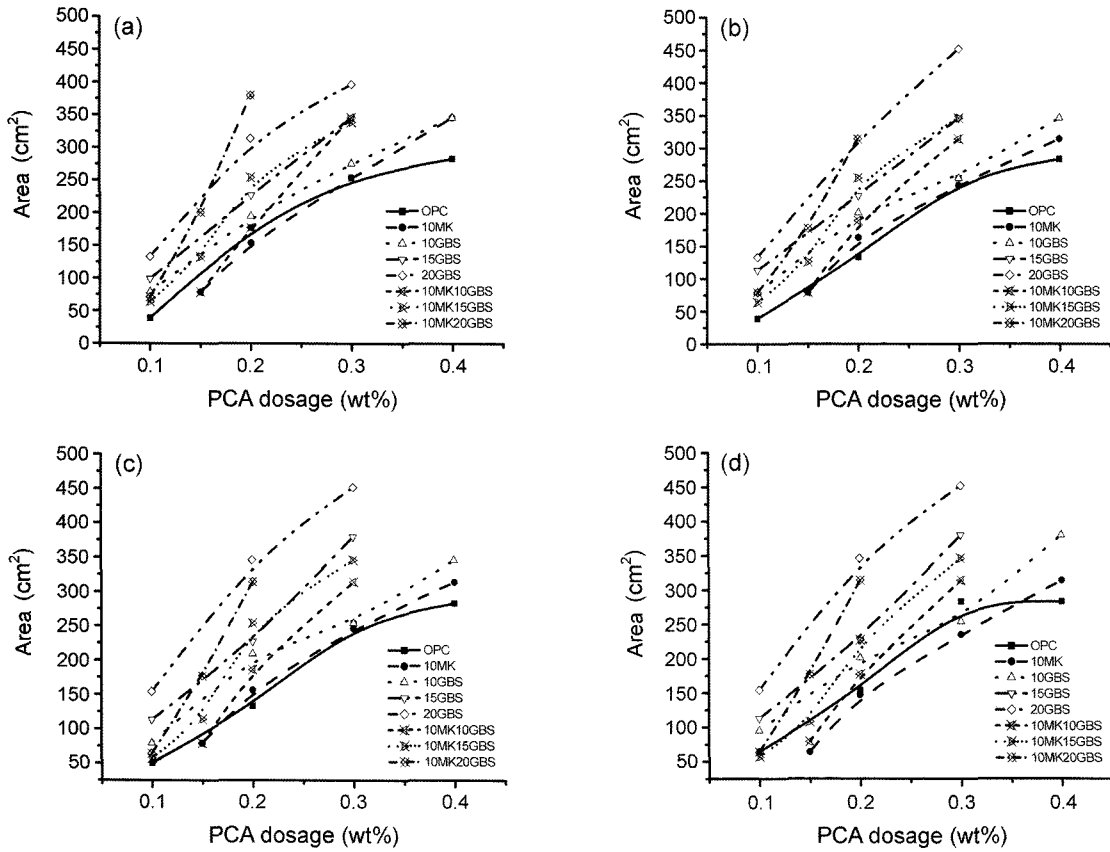
### 3.1. 미니슬럼프

Fig. 2는 PCA의 첨가량에 따른 페이스트의 미니슬럼프 값의 변화를 나타낸 것이다. 교반직후 MK를 첨가한 페이스트(OPC-MK계, OPC-MK-GBS계)에 PCA를 첨가하면 MK를 첨가하지 않은 페이스트(OPC계, OPC-GBS계)보다 유동성이 향상되었다. OPC-MK계는 0.3% 이상의 PCA 첨가량에서 OPC계 보다 유동성이 향상되었다. 10MK10GBS 페이스트는 0.2% 이상의 PCA 첨가량에서 10GBS 페이스트 보다 유동성이 높았으며, 10MK15GBS 페이스트는 0.2% 이상의 PCA 첨가량에서 10GBS 페이스트보다 유동성이 향상되었다. 20GBS 페이스트는 0.15% 이상에서 10MK20GBS 페이스트가 유동성이 더 높은 것이 관찰되었다. 그러므로 PCA를 0.15~0.2% 이상 첨가하면 OPC-GBS계보다 OPC-MK-GBS계의 유동성이 향상되었다.

Fig. 2(b)는 30분 후의 미니슬럼프 유동성의 변화를 나타내었다. GBS 첨가량이 15%와 20%에서 OPC-MK-GBS계의 유동성이 OPC-GBS계와 같아지는 것이 관찰된다. 60분(Fig. 2(c))과 90분(Fig. 2(d)) 후의 미니슬럼프 유동성



**Fig. 1.** Illustrations of sedimentation behaviors of (a) stable dispersion and (b) flocculated suspension.



**Fig. 2.** Mini-slump variations as a function of dosage of PCA for the samples with various replacement ratio of mineral admixture; (a) after mixing, (b) at 30 min., (c) at 60 min., and (d) at 90 min.

의 변화도 동일하였다. OPC-MK-GBS계에서 GBS의 첨가량이 15%와 20%이며 30분 이후부터 OPC-GBS계보다 유동성이 낮아졌다.

### 3.2. 분산

안정한 상태의 분산은 자유침강거동을 보이며 큰 입자는 빨리 침강하고 작은 입자는 혼탁액에 더 오래 남아있게 된다. 그 결과로 Fig. 1(a)와 같은 상부의 흐린 액체, 중앙의 자유침강구역과 바닥의 큰 입자의 침전(h)의 3개의 뚜렷한 층이 나타나며 실린더의 하부에서 상부 방향으로 어두운 경계면이 상승한다. 분산상태가 아닌 응집상태의 현탁액은 개개의 입자보다 플록(floc)의 형태를 이루고 있으며 플록의 크기가 크면 침강속도는 빨라지게 된다. 응집상태의 경계면(h)은 상부에서 관찰되며 하부 방향으로 경계면이 하강한다. 플록 안에 미립자를 포함한 모든 입자들과 물이 가두어지기 때문에 침전물의 양은 안정한 분산상태보다 작으며, 플록과의 침전층과의 경계면을 관찰하기 힘들다.<sup>9)</sup>

Fig. 3은 여러 페이스트의 시간의 변화에 따른 분산 상태의 변화를 관찰하였다. Fig. 3(a)에서 PCA를 첨가하지 않은 모든 페이스트는 응집상태(Fig. 1(b))가 관찰되었다. 15

분 이전에서 OPC계는 초기 급격한 응집현상이 측정되었으나 MK와 GBS를 첨가하면 플록에 포함된 미립자들이 큰 입자들과 뭉쳐서 플록이 커져서 아래로 침강하기 때문에 응집현상이 약해졌다. 즉 OPC-GBS계, OPC-MK계, OPC-MK-GBS계의 순으로 응집현상이 약화되었으며 OPC-GBS계와 OPC-MK-GBS계에서 GBS의 첨가량이 10%에서 15%로 증가하면 응집현상이 약화되었다. 25분 이후 모든 계는 더 이상 침강하지 않는 상태를 유지하였다. OPC계는 빠르게 응집하므로 플록 안에 많은 물이 포함되어 높은 침전층이 측정되었으며 MK와 GBS가 첨가된 계는 미립자들로 인한 침강으로 조밀한 플록을 이루므로 침전층의 높이가 낮게 측정되었다.

Fig. 3(b)는 PCA를 0.1% 첨가한 페이스트의 분산과 응집 상태를 관찰하였다. OPC계는 분산상태(Fig. 1(a))가 관찰되었으며 OPC-MK계, OPC-GBS계와 OPC-MK-GBS계는 분산상태에서 응집상태로 변화하였다. Yang 등은 고유동화제의 첨가량이 증가하면 응집에서 분산상태로 변화한다고 하였다.<sup>9)</sup> OPC-GBS계는 OPC-MK계와 OPC-MK-GBS계 보다 오래 분산상태를 유지하였으며 미니슬럼프 실험에서 OPC-GBS계의 유동성은 OPC-MK-GBS계보다 높게 측정되었다. 그러므로 시멘트 페이스트의 분산상태

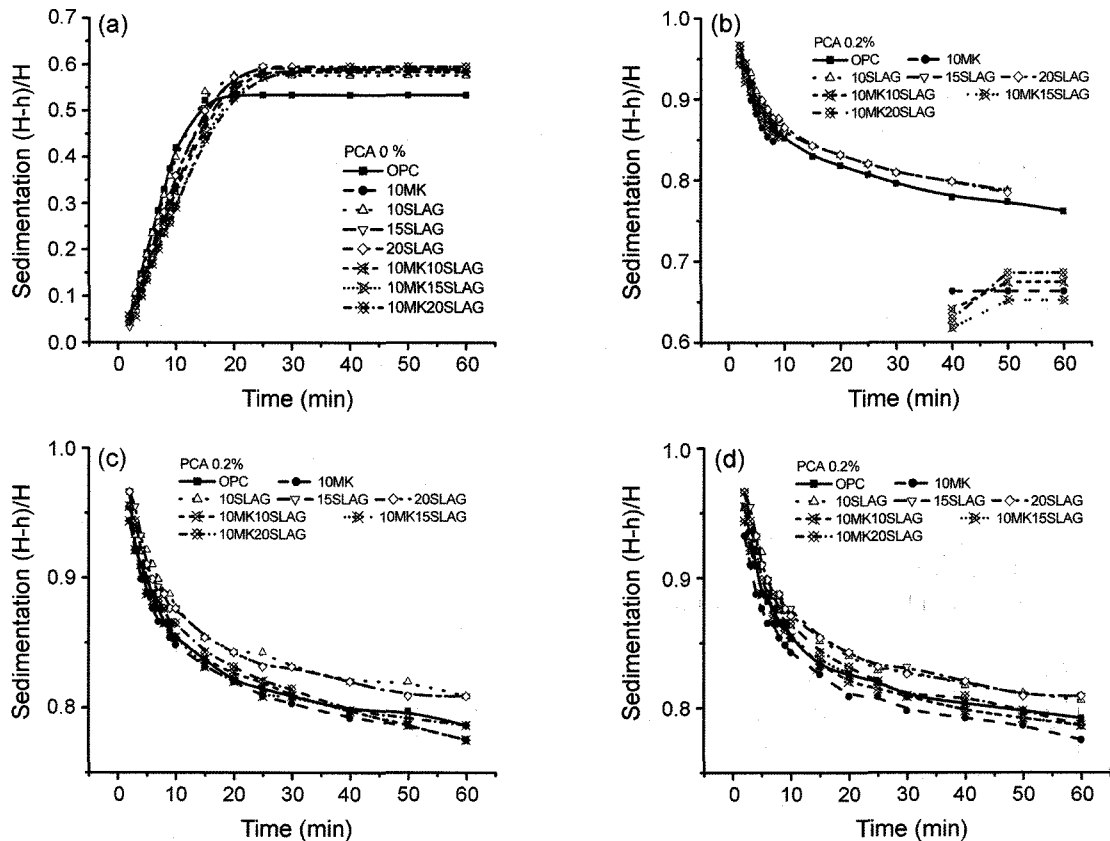


Fig. 3. Sedimentation variations of cement pastes as a function of time for the samples with various replacement ratio of mineral admixture; (a) 0% PCA, (b) 0.1% PCA, (c) 0.2% PCA, and (d) 0.3% PCA.

를 유지하는 것은 유동성을 향상시켰다.

PCA를 0.2%와 0.3% 첨가하면(Fig. 3(b)와 (c)) 모든 페이스트에서 안정한 분산상태가 관찰되었다. 0.2% 이상의 PCA 첨가량에서 미니슬럼프 실험에서 MK가 첨가된 페이스트의 유동성이 MK가 첨가되지 않은 페이스트 보다 높게 측정되었으므로 시멘트 페이스트에 MK를 첨가하여도 안정한 분산상태가 되면 유동성이 향상된 것으로 생각된다.

### 3.3. 점도

PCA가 첨가하지 않은 페이스트는 MK의 W/B 비가 높으므로 상호 비교를 위하여 W/B 비를 0.5로 하여 실험하였다. PCA가 첨가된 페이스트는 유동성이 향상되므로 W/B 비를 0.35로 하여 실험을 진행하였다.

Fig. 4(a) 그래프에서, PCA를 첨가하지 않은 페이스트의(W/B : 0.5) 점도를 측정하였다. OPC계, OPC-GBS계와 OPC-MK계는 강한 shear thinning 거동이 관찰되었다. OPC-MK-GBS계는 10%의 GBS 첨가량에서는 강한 shear thinning 거동을 나타내었으나, 15%와 20%의 GBS 첨가량에서 shear thinning 거동이 약해졌다. OPC계는 분산실험에서 응집상태가 빠르게 진행되고 있었으므로 shear thinning

거동이 강해지며 점도가 높아지는 것으로 생각된다. OPC계, OPC-MK계와 OPC-MK-GBS계는 높은 shear rate에서 점도의 차이가 작았으나 shear rate가 감소하면서 shear thinning 거동의 차이로 인하여 점도의 차이가 크게 나타났으며 점도의 차이는 응집상태가 약화되는 순으로 낮게 측정되었다. OPC-MK계는 높은 W/B 비를 필요하지만 Fig. 4(a), (c)와 (d)에서 OPC-GBS계의 유동곡선보다 낮거나 유사한 거동이 관찰되었다 따라서, W/B 비를 충족시키거나 PCA에 의하여 감소되었을 경우 고분말의 MK를 첨가한 페이스트는 점도가 향상되었으며, Ferraris 등에 의하면 최적의 입자크기와 충전밀도가 가장 높을 때 유동성이 향상된다고 보고된 것과 일치한다.<sup>2)</sup> 이러한 현상은 MK와 GBS를 같이 혼합하여 사용하였을 경우 더 크게 관찰되었다.

Fig. 4(b), (c)와 (d)는 PCA를 첨가한 페이스트의 W/B를 0.35로 하여 시험을 한 것이다. PCA를 0.1% 첨가한 페이스트에서 OPC-GBS계의 GBS의 첨가량이 15%면 OPC계와 동일한 점도이나 20%의 GBS를 첨가하면 점도는 낮아졌다. 이러한 현상은 GBS는 15% 이하에서 점도에 미치는 영향이 거의 없으나 그 이상의 첨가량은 점도를 크게 감소시킨다고 발표된 것과 일치한다.<sup>5)</sup> OPC-GBS계에

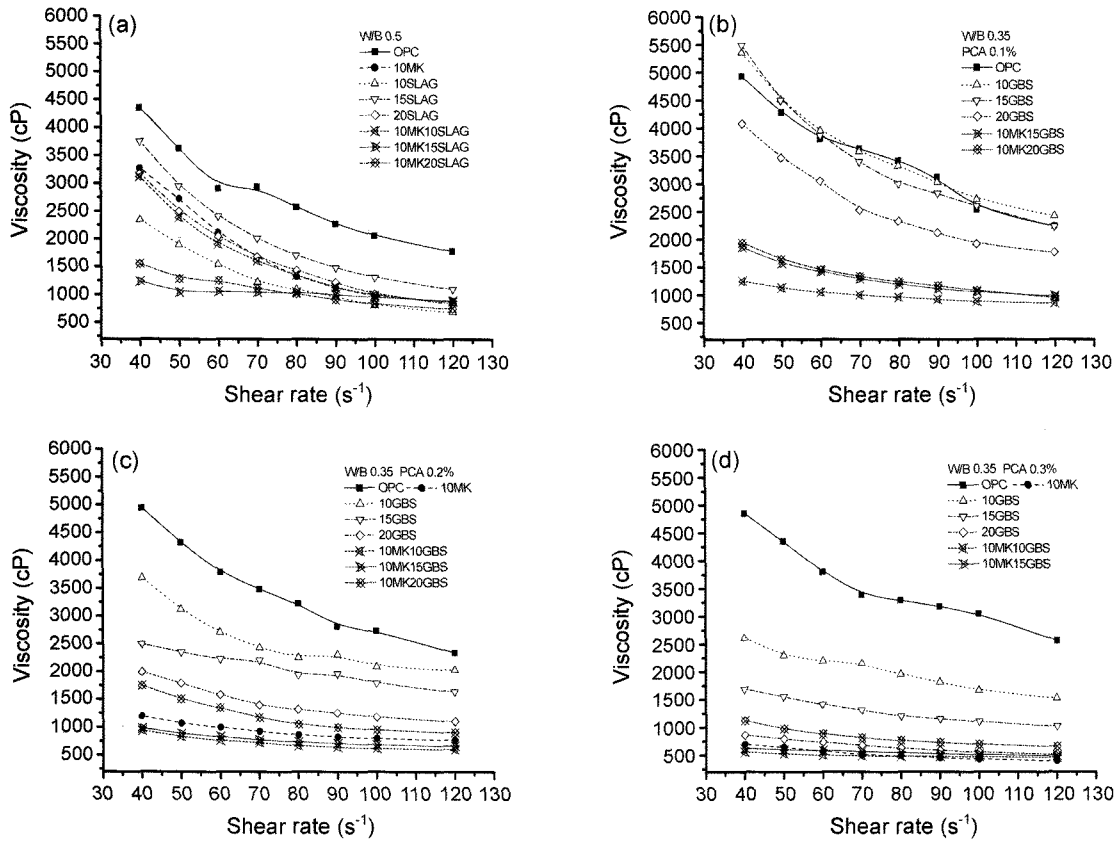


Fig. 4. Apparent viscosities versus shear rate flow curves for cement pastes measured at decreasing shear rate; (a) W/B 0.5, 0% PCA, (b) W/B 0.35, 0.1% PCA, (c) W/B 0.35, 0.2% PCA, and (d) W/B 0.35, 0.3% PCA.

서 PCA의 첨가량이 증가하면 shear thinning 거동이 약해졌으며 점도가 크게 낮아졌다. OPC-MK-GBS계는 약한 shear thinning 거동이 관찰 되었으므로 MK와 GBS를 같이 첨가하여 유동특성이 향상된 것으로 생각된다.

Fig. 4(c)와 (d)에서, OPC-MK계는 PCA를 0.2% 이상 첨가하여야 점도를 측정할 수 있었으며 OPC-GBS계 보다 낮은 점도와 약한 shear thinning 거동이 관찰되었다. OPC-GBS계는 GBS와 PCA의 첨가량이 증가하면 점도가 낮아졌으며 shear thinning 거동이 약화되었다. OPC-MK계와 OPC-GBS계는 PCA를 0.2% 이상 첨가하여 유동특성이 향상되었다. 그러나 MK는 PCA를 0.2% 이상 첨가하여 유동특성이 향상되었으나 PCA의 첨가량이 증가하여도 유동특성의 변화가 없었다. 따라서, MK와 GBS를 첨가한 시멘트 페이스트는 PCA를 0.2% 이상 첨가하여 유동특성이 향상되었으며 미니슬럼프와 분산 실험도 0.2% 이상의 PCA 첨가량에서 유동특성이 향상되었다.

OPC-MK-GBS계는 다른 계에 비하여 낮은 점도와 약한 shear thinning 거동이 관찰되었다. OPC-GBS계에서 PCA를 0.2% 이상 첨가하여야 나타나는 약한 shear thinning 거동이 PCA를 첨가하지 않은 OPC-MK-GBS계에서 관찰되므로 MK와 GBS를 같이 첨가하여 유동특성이 향상되었다.

#### 4. 결 론

광물질 혼합재와 고유동화제를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동 특성을 파악하기 위하여 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MK를 첨가한 시멘트 페이스트에 PCA를 0.2% 이상 첨가하면 MK를 첨가하지 않은 시멘트 페이스트보다 유동성이 향상되었다.
2. 광물질 혼합재(MK, GBS)를 첨가하면 시멘트 페이스트의 응집현상이 약화되었다.
3. OPC-MK계, OPC-GBS계와 OPC-MK-GBS계는 PCA를 0.2% 이상 첨가하여 안정한 분산상태를 유지하였다.
4. OPC-MK-GBS계는 약한 shear thinning 거동을 나타내므로 MK와 GBS를 함께 첨가하면 유동특성이 향상되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. J. T. Song and H. Y. Choi, "Rheological Properties of Cement Pastes Containing Metakaoline(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1229-34 (2003).
2. C. F. Ferraris, K. H. Obla, and R. Hill, "The Influence of Mineral Admixtures on the Rheology of Cement Paste and Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **31** [2] 245-55 (2001).
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, "Property Improvement of Potland Cement by Incorporating with Metakaolin and Slag," *Cem. Concr. Res.*, **33** [4] 579-84 (2003).
5. X. Zhang and J. Han, "The Effect of Ultra-Fine Admixture on the Rheological Property of Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **30** [5] 827-30 (2000).
6. Z. Chengzhi, W. Aiqin, T. Mingshu, and L. Xiaoyu, "The Filling Role of Pozzolanic Material," *Cem. Concr. Res.*, **26** [6] 943-47 (1996).
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. K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, and T. Enohata, "Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals," *Cem. Concr. Res.*, **32** [10] 1507-13 (2002).
9. M. Yang, C. M. Neubauer, and H. M. Jennings, "Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Review and Results from Pastes," *Advn. Cem. Bas. Mat.*, **5** [1] 1-7 (1997).