

무기미분체와 고유동화제가 첨가된 시멘트 페이스트의 유변학적 특성

Rheological Properties of Cement Paste Added Inorganic Fine Powders and Superplasticizer

김재호*

Kim, Jae Ho

김도수**

Kim, Do Su

노재성***

Rho, Jae Seong

ABSTRACT

Under concentrational paste and dilute suspension systems, we have been tested the effects in the dosage of two superplasticizers [naphtalenic(NSF) and polycarboxylic(NT-2)] which has been varied from 0 to 2.0 wt%, in both one case of cement II-anhydrite and fly ash itself and the other case that cement has been substituted 10wt% to II-anhydrite and fly ash.

The result of tested zeta potential tells that zeta potential values increase in addition to increasing of the NSF dosage. And it's effect was high in case of fly ash. We has confirmed the 10wt% substitution of II-anhydrite and fly ash would be more effective than the cement itself in initial fluidity and stable fluidity.

And in case of NT-2 and NSF, addition of 1.0wt% NT-2 improved the fluidity of paste cement more than that for NSF.

1. 서론

본 연구에서는 플라이애쉬 및 분산제조공정시 부생되는 II형 무수석고 등의 무기미분체가 혼입된 저농도 현탁계 및 고농도 시멘트페이스트계에 분산제 첨가시 분산제의 첨가농도 변화에 따른 무기미분체의 분산성과 분산안정성을 파악하고자 하였다.

무기미분체의 분산성은 무기미분체가 수중에 부유되어 있는 저농도 현탁계에서 분산제의 첨가농도 변화에 따른 미분체의 제타전위변화를 관찰하였다.

이 때 고유동화제는 나프탈렌계(이하 NSF로 표기)단독 및 NSF에 폴리카르본산계(이하 PC로 표기)를 일정비율 혼합하여 제조한 NT-2, 2종을 사용하였으며 이들의 첨가량 변화에 따른 시멘트에 무기미분체를 일정비율로 혼입한 고농도 시멘트페이스트의 유동성을 상호 비교하였다. 시멘트 페이스트의 유동성에 미치는 영향은 페이스트의 초기 유동성변화, 시간경과에 따른 겔보기 점도변화를 통하여 파악하였다.

* 충남대학교 대학원 석사과정

** 충남대학교 대학원 박사과정

*** 정희원, 충남대학교 정밀공업화학과 교수

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 시멘트, II형 무수석고 및 Fly Ash

시멘트는 국내 S사의 보통포틀랜드 시멘트이며, II형 무수석고는 국내 U에서 450℃에서 불산제조공정($\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$)중에 부생되는 불산 무수석고(이하 II-A로 표기)를 이용하였다.

플라이 애쉬(이하 FA로 표기)는 보령 화력발전소에서 발생하는 석탄회를 정제한 것을 사용하였다.

2.1.2. 고유동화제

NSF는 국내 J사(고형분 함량 : 42wt%)의 시판제품을 사용하였으며 NSF첨가에 의한 유동성 손실을 억제하기 위하여 사용한 NT-2는 합성한 폴리카르본산계 고유동화제를 NSF에 20wt% 혼합하여 제조한 것을 사용하였다. 이와같은 혼화제(NSF, NT-2)들의 기본적 물성을 표 1에 나타내었다.

표 1. 화학혼화제의 물리적 특성

Properties Admixture	Specific gravity	pH	Viscosity (CP)	Appearance
NSF	1.32	10.98	190	Dark brown liquid
NT-2	1.48	8.81	400	Dark brown liquid

2.1.3. 저농도 현탁상 시료의 제조

제타전위 측정을 위한 시편의 제조는 무기미분체 3종(시멘트, 무수석고, 플라이애쉬)을 가지고 제타전위 측정조건에 따라 Cell농도에 맞도록 분체/증류수 = 300mg/ℓ로 고정시켜 실험을 진행하였다. 또한 분산제(NSF)를 3.0wt%(1mg/ℓ), 15.0wt%(5mg/ℓ), 30.0wt%(10mg/ℓ), 60.0wt%(20mg/ℓ)의 4종의 첨가량을 투입하여 그에 따른 제타전위의 값의 변화를 확인하였다.

2.1.4. 시멘트 페이스트 시편의 제조

초기 유동성 및 겔보기 점도측정을 위한 시멘트 페이스트 시편은 1) 각각의 미분체를 혼합하지 않고 단독으로 제조한 경우와 2) FA와 II-A를 시멘트에 10wt%씩 치환·첨가하여 제조한 두가지 경우에 대하여 상대적인 비교를 하였다. 이 때 고유동화제는 각 시편에 대하여 0~2.0wt% 첨가범위에서 균일하게 첨가하였다. 시멘트 페이스트의 제조시 물/고형분비(water to solid ratio, W/S)는 35wt%로 고정시켰다.

표 2에는 영향인자별(무기미분체 종류 및 치환량, 분산제 종류 및 첨가량)로 구분하여 제조한 시멘트 페이스트 시편의 배합표를 나타내었다.

2.2. 실험 방법 및 장치

2.2.1 시멘트 현탁용액에서의 제타전위

300mg/ℓ의 분산질/분산매 비의 시멘트 현탁용액에 분산제(NSF)를 0mg/ℓ, 1mg/ℓ, 5mg/ℓ, 10mg/ℓ, 20mg/ℓ의 4종의 첨가량을 투입하여 25℃에서 10분간 교반한 후, Micromeritics사의 Zeta Potential Analyzer을 이용하여 제타전위를 측정함으로써 입자 상호간 분산상태를 간접적으로 확인하고 유동성과의 상관관

계를 파악하였다.

2.2.2 시멘트 페이스트의 초기 유동성(Mini-slump)

W/C=35%에서 각 원료물질을 표 2와 같이 혼합한 후 가경식 교반기를 이용하여 교반속도 250rpm에서 일정시간 균일하게 혼합하였다. 혼합시료를 miniature cone에 투입하여 1분 후 cone을 들어올려 퍼진 상태에서 시멘트 페이스트의 직경을 6곳에서 측정하였다. 이를 면적(cm²)으로 환산한 값을 mini-slump로 하여 영향인자에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 상호 비교하였다. 여기서 실험온도는 20℃이었다.

2.2.3 시멘트 페이스트의 겔보기 점도(apparent viscosity) 변화

표 2와 같이 혼합한 시편을 No. of spindle=6, rotational speed of spindle=12RPM, Const.Temp=20℃에서 혼합 직후부터 2 시간까지 3분간격으로 Brookfield(RVDV II+) 회전형 점도계를 이용하여 시간경과에 따른 시멘트 페이스트의 겔보기 점도를 영향인자별로 측정하였다. 이를 통해 II-A 및 고유동화제 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 유동 안정성을 파악하였다.

표 2. 시멘트 페이스트의 배합비

Specimens	Mixing Ratio of Raw Material (wt%)				W/S (wt%)	
	Cement	II-Anhydrite	Fly Ash	Superplasticizer		
				NSF		NT-2
C	100			0 ~ 2.0	35	
A		100				
F			100			
CA	90	10				
CF	90		10			
T-C	100			0 ~ 2.0		
T-A		100				
T-F			100			
T-CA	90	10				
T-CF	90		10			

3. 실험결과 및 분석

3.1. 시멘트 현탁용액에서의 제타전위

시멘트에 대한 제타전위의 감소경향에는 분산제 NSF가 미치는 영향을 파악하기 위해 농도를 300mg/l로 일정하게 한 시멘트 현탁용액에 NSF를 0mg/l, 1mg/l, 5mg/l, 10mg/l, 20mg/l의 4종의 첨가량으로 투입하여 25℃에서 10분간 교반한 후 제타전위를 측정하였으며, 그림 1은 NSF가 각각의 미분체 입자의 제타전위의 변화를 측정된 결과이다.

그림 1. 제타 전위 측정 결과

3.2. 시멘트 페이스트의 초기 유동성

3.2.1 무기미분체 단독의 페이스트상태에서의 고유동화제의 영향

현탁상태가 아닌 페이스트상에서 각각의 무기미분체(시멘트, II형 무수석고, 플라이애쉬) 단독에 대한 고유동화제(NSF, NT-2)의 영향을 그림 2에 나타내었다. 물/무기미분체 비를 35%로 고정시킨후에 고유동화제인 (A) NT-2 (B) NSF의 첨가량을 0~2.0wt%로 증가시켰다. NSF, NT-2의 첨가량 증가에 따라 (A), (B) 두 경우 모두 유동성이 크게 향상되었으나 동일한 첨가량에서 NT-2를 첨가한 것이 NSF보다 유동성이 다소 향상되었다. 그리고 플라이애쉬와 무수석고 단독의 경우가 그들의 잠재수경성의 특징으로 인해서 물과의 수화반응을 갖는 시멘트 단독의 경우보다는 slump값이 커짐을 알 수 있었다.

(a) (b)
그림 2 무기미분체(시멘트, 플라이 애쉬, 무수석고) 단독의 초기 유동성 (혼화제 = (a) NSF (b) NT-2)

3.2.2 10wt% 치환된 시멘트페이스트에서의 고유동화제의 영향

시멘트에 FA와 II-A를 10wt% 치환하였을 때 고유동화제 (A)NT-2, (B)NSF 들의 초기유동성에 미치는 영향을 그림 3에 나타냈다. 무기미분체 단독의 실험과 마찬가지로 물/시멘트비를 35%로 고정시킨후에 고유동화제의 첨가량을 0~2.0wt%로 증가시켰다.

NSF, NT-2의 첨가량 증가에 따라 (A), (B) 두 경우 모두 유동성이 크게 향상되었으나 동일한 첨가량에서 NT-2를 첨가한 것이 NSF보다 유동성이 향상되었다. (A)의 NT-2를 1.0wt%첨가시 (B)에서의 NSF를 1.5wt% 첨가한 페이스트의 유동성과 유사한 값을 보였다.

(a) (b)
그림 3 무수석고와 플라이 애쉬가 10wt%치환된 시멘트 페이스트의 초기유동성 (혼화제 = (a) NSF (b) NT-2)

3.3 시멘트 페이스트의 겔보기 점도 변화

3.3.1 무기미분체 단독의 페이스트상태에서의 고유동화제의 영향

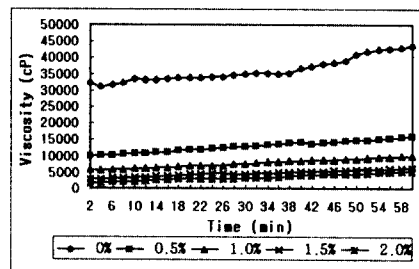
그림 4는 3종류의 미분체 단독에 대한 혼화제를 1.5wt%로 물시멘트비를 35wt%로 고정시킨 뒤 시간경과에 따른 점도수치를 살펴본 것으로서 (A) NT-2 (B) NSF 으로 구분하여 120분동안 그 겔보기 점도의 변화를 살펴본 것이다. 3종류 모두다 비슷한 경향을 보였으며 확연히 (A)의 NT-2가 (B)의 NSF보다는 더욱 분산 안정성이나 겔보기 점도데이터 값에서도 더욱 좋은 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

(a) (b)
그림 4. 무기 미분체 단독의 겔보기 점도 결과 (혼화제 = (a) NSF (b) NT-2)

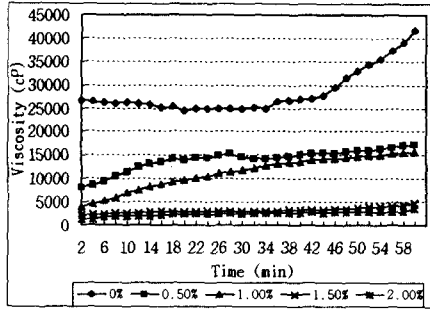
3.3.2 10wt% 치환된 시멘트페이스트에서의 고유동화제의 영향

시멘트에 II-A와 FA를 각각 10wt%를 치환하고 물시멘트비를 35wt%로 고정시킨 뒤 고유동화제를 (A) NT-2 (B) NSF로 구분하여 그 첨가량을 0 - 2.0wt%로 변화시켜 60분동안 그 겔보기 점도의 변화를 그림 5와 그림 6에 나타내었다. 즉, 그림 4의 시멘트 단독에 대한 점도수치보다 확실히 II-A와 FA를 치환한 그림 5와 그림 6이 안정화된 분산성을 보이고 있음을 확인하였다.

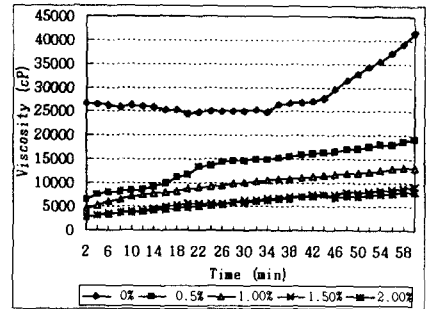
그림 5의 II-A를 치환한 경우에 II-A는 물에 대해 반응성이 거의 없기 때문에 무수석고의 양만큼의 여유분의 물이 유동성에 영향을 미치는 원인으로 사료되며, 그림 6의 FA를 치환한 경우에는 FA의 입자가 구형입자이기 때문에 ball-bearing효과가 나타나서 시멘트 입자들의 분산성을 도와주는 역할을 하게 되므로 그 원인 찾을 수 있다.



(a) (b)
그림 5. 플라이 애쉬를 10wt%치환한 시멘트 페이스트의 겔보기 점도 측정 결과 (혼화제 = (a) NSF (b) NT-2)



(a)



(b)

그림 6 II형 무수석고를 10wt%치환한 시멘트 페이스트의 겔보기 점도 측정 결과 (혼화제 = (a) NSF (b) NT-2)

4. 결론

나프탈렌계 및 폴리카르본산계 고유동화제 첨가하에서 II형 무수석고 그리고 플라이 애쉬를 시멘트에 적용시 현탁상태에서의 페이스트 상태에서의 유동성에 미치는 영향을 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

1. 현탁 상태에서의 제타전위 측정결과 각 분체들이 NSF 첨가량의 증가에 따라 제타전위의 값이 증가 하였다. 또한 각 분체들의 상대적인 수치의 차이는 분체 자체의 특성과 분체내의 silicate의 영향으로 사료된다.
2. 페이스트 상태에서 각 분체 단독에서의 초기 유동성은 NSF와 NT-2 두 경우 모두 그 첨가량이 증가함에 따라 향상됨을 보였다. 그리고 시간경과에 따른 점성거동에서 NSF의 점도상승율이 NT-2의 경우보다 크게 나타나 유동성 손실이 큰 것임을 알수 있었다.
3. 시멘트에 플라이 애쉬와 II형 무수석고를 10wt% 치환시 초기유동성면에서 NT-2 1.0wt%첨가시 NSF 1.5wt% 첨가한 페이스트의 유동성에 상응하는 값을 보였다.
또한 시간경과에 따른 점성거동 측정에서 확연히 NT-2가 NSF의 경우보다 더 낮고 완만한 곡선의 점성거동을 보임으로서 분산안정성에서 더욱 효과적임을 알 수 있었다.
시멘트 단독시의 초기 유동성과 시간경과에 따른 점성거동의 변화에서 플라이 애쉬와 II형 무수석고를 10wt% 치환 첨가한 것이 초기 유동성과 유동안정성 면에서 더 효과적임을 확인하였다.

참고문헌

日本建築學會, "高性能AE減水劑コンクリートの調合・製造および施工指針(案)・同解説, 付3,125-129,(1992).