

혼화제 종류에 따른 메타카올린 콘크리트의 특성

Properties of Metakaolin Concrete containing Various Superplasticizers

안 태 호*
Ahn, Tae Ho

김 용 태**
Kim, Yong Tae

강 범 구***
Kang, Bum Gu

김 병 기****
Kim, Byung Gi

Abstract

The properties of mortar and concrete including metakaolin as a partial cement replacement were investigated in terms of fluidity and compressive strength. The results show that mortar and concrete in which 10 % of cement is replaced with metakaolin exhibit much higher compressive strength after 3 days of hydration than ordinary Portland cement, indicating that metakaolin can be used in the production of high strength concrete replacing silica fume. The type of superplasticizer largely affected on the fluidity and compressive strength of mortar and concrete including metakaolin. It was concluded that when metakaolin is used for the purpose of manufacturing high strength concrete, it is desirable to use PNS based blends rather than PNS, PMS and polycarboxylate based superplasticizer.

1. 서론

오늘날 건축 토목 구조물의 대형화, 고층화가 진행되어짐에 따라 고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조하기 하기 위하여 많은 연구들이 진행되어 지고 있으며, 이러한 연구로 인하여 시멘트, 콘크리트 분야의 기술발달은 지난 몇 십 년 동안 실로 눈부신 발전을 거듭하고 있다. 특히 최근 들어서는 콘크리트에 고기능성을 부여하기 위하여 플라이애쉬, 고로슬래그, 실리카흄 및 천연 포졸란과 같은 혼화재료를 많이 사용하고 있는 추세이며 이러한 재료 사용시 콘크리트의 압축강도 및 내구성에 있어서 많은 우수한 특성을 발현한다고 보고되어지고 있다. 최근 이러한 재료중의 하나인 메타카올린은 포틀랜드 시멘트와 혼합 사용시 압축강도 및 내구성에 있어서 우수한 성능을 가지는 것으로 보고되어 지고 있으나¹⁾ 메타카올린을 사용한 고강도 콘크리트 제조시 빠른 슬럼프 감소 등 작업성에 있어서는 개선되어야 하는 문제점 등이 나타나고 있다.²⁾ 고강도 콘크리트 제조시에는 낮은 W/C로 인하여 대부분 시멘트와 고성능 감수제의 반응에 의하여 콘크리트의 유동성이 좌우되어지는 경우가 크므로 본 연구에서는 메타카올린을 이용한 고강도 콘크리트 제조시 작업성을 개선하기 위한 한 방법으로 poly naphthalene sulfonate(PNS), poly melamine sulfonate(PMS), PNS based blends, polycarboxylate based superplasticizer(PC) 등의 5가지 혼화제를 사용하여 메타카올린과의 상용성을 검토하였으며, 또한 실리카흄과의 비교 실험도 실행하였다.

* 정희원, 경기화학공업(주) 연구개발센터 연구원

** 정희원, 경기화학공업(주) 연구개발센터 선임연구원

*** 정희원, (주)이지콘 콘크리트 연구실 과장

**** 정희원, 경기화학공업(주) 연구개발센터 혼화재료팀 팀장 및 (주) 이지콘 콘크리트 연구실 실장

2. 실험계획 및 방법

2.1 재료

모르타르 및 콘크리트 제조시 본 실험에서 사용된 시멘트는 국내에서 생산되는 H사 1종 포틀랜드 시멘트였으며, 혼화재료는 플라이애쉬(FA), 슬래그(SL), 실리카흙(SF) 등을 메타카올린(MK)과 비교하기 위하여 사용하였다. 실리카흙은 체코산이었으며, 메타카올린 및 다른 혼화재료들은 국내산을 사용하였다. 각 재료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 메타카올린의 경우 전체 조성의 56%가 SiO₂, 37%가 Al₂O₃로 구성되어 진 것을 볼 수 있는데 이것은 플라이애쉬와 비슷한 조성을 보이고 있으며, 또한 Fig. 1의 XRD 분석결과 silicate 성분이 실리카흙과 같이 낮은 결정성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

Table 1 Chemical composition of mineral admixtures

Content	OPC(%)	FA (%)	SL (%)	MK (%)	SF (%)
SiO ₂	21.0	58.6	35.2	56	94.0
Al ₂ O ₃	5.4	23.6	13.5	37	0.6
Fe ₂ O ₃	3.13	7.45	0.6	2.4	1.3
MgO	3.06	0.9	8.8	0.3	0.1
CaO	62.11	3.13	39.7	2.4	0.3
TiO ₂	-	1.15	0.1	0.2	-
K ₂ O + Na ₂ O	1.2	1.6	0.9	0.9	2.2
Blaine (cm ² /g)	3,386	3,900	6,000	12,000	150,000
Appearance	Gray	Gray	Light gray	Light pink	Gray

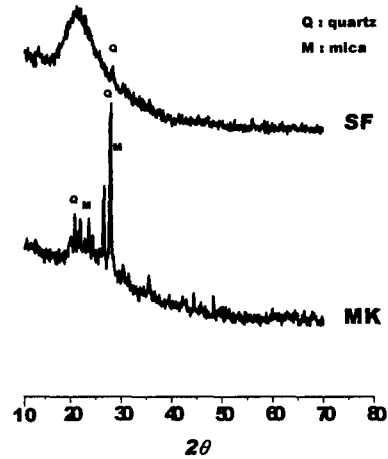


Fig. 1 XRD patterns of silica fume and metakaolin.

-OPC : Ordinary portland cement, FA : Fly ash, SL : Blast furnace slag,
MK : Metakaolin, SF : Silica Fume

2.2 혼화제

여러 혼화재료와 메타카올린과의 유동성 및 압축강도 특성을 비교 관찰하기 위하여 먼저 각각의 모르타르에 PNS를 단독으로 첨가하여 실험을 진행하였으며, 메타카올린을 함유한 모르타르 및 콘크리트의 특성을 관찰하기 위해서는 PNS, PMS, 두가지의 PNS based blends(PNS+PC1, PNS+PC2), PC3 등의 5종류의 혼화제를 사용하여 혼화제 종류에 따른 특성을 고찰하였다. 모든 혼화제의 고형분은 40%였으며 사용된 3종류의 PC는 다음과 같다.

PC1: copolymer of acrylic acid and acrylic ester

PC2: copolymer of acrylic acid, acrylic ester and maleic acid

PC3: copolymer of maleic acid and acrylic ester
(includes ethylene oxide side chains)

2.3 모르타르 및 콘크리트 실험

혼화제 종류에 따른 모르타르 및 콘크리트의 유동성 과 압축강도 특성을 고찰하기 위하여 다음과 같은 실험을 시행하였다. 모르타르 배합비는 Table 2에 나타내었으며, W/B는 40%로 고정하였고 S/B는 2.14로 고정하여 실험을 시행하였다. 혼화재료의 치환은 시멘트에 대하여 각각 10%씩 치환하여 실험하였으며, 혼화제 첨가량은 초기 모르타르 플로우의 값(180mm)을 얻기 위하여 1.25-2.5%까지 각각

첨가하였다. 모르타르 제조 및 압축강도측정은 KS L 5105에 따라 실시하였다. 콘크리트의 경우는 W/B를 0.3, S/A를 0.42로 하였으며 KS F 2402, 2405에 따라 콘크리트를 제조하여 슬럼프 및 압축강도를 측정하였다. Table 3은 콘크리트의 배합비를 보여주고 있다.

Table 2 Mixing proportions of mortar

W/B	B	S	W	AD
40%	900g	1926g	360g	1.25-2.50%

Binder (B) : 1) OPC 100%

2) OPC 90% + FA 10% 3) OPC 90% + SL 10%

4) OPC 90% + MK 10% 5) OPC 90% + SF 10%

3. 실험결과 및 고찰

3.1 혼화재료에 따른 유동성 및 압축강도 특성

Fig.2와 Fig.3은 여러 혼화재료들을 OPC에 대하여 각각 10%씩 치환하여 실험한 모르타르 플로우와 압축강도 결과이다. Fig.2에서 보면 PNS 1.25% 첨가시 플라이애쉬와 슬래그를 치환한 배합에서는 OPC와 거의 유사한 유동성을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 메타카올린과 실리카흙을 10% 치환한 배합에서는 초기 플로우가 급격히 감소하여 목표 플로우(180mm)를 얻기 위해서는 PNS 첨가량을 증가시킬 수밖에 없었다.(메타카올린 경우에는 1.75%, 실리카흙의 경우에는 2.25% 첨가하였다.) 하지만 메타카올린이 치환된 배합에서는 혼화제 첨가량이 증가하였어도 시간에 따른 유동성 감소폭이 다른 재료들에 비하여 크게 나타났으며 혼화제 사용량을 증가하여 PNS 첨가량이 2% 이상이 되도록 할 경우에는 블리딩이 발생하기 시작하여 혼화제 첨가량을 증가시켜 유동성을 향상시키는 방법은 적절하지 않은 것으로 보여졌다²⁾.

Table 3 Mixing proportions of concretes with various superplasticizers

Sample	W/B(%)	S/A(%)	SP(%)	Unit weight (kg/m ³)			
				Water (W)	Binder (B)	Sand(S)	Gravel(G)
MK(PNS)	30	42	2.5	150	500	719	1004
MK(PNS+FC1)	30	42	2.5	150	500	719	1004
MK(PNS+FC2)	30	42	2.5	150	500	719	1004
SF(PNS)	30	42	2.5	150	500	716	1001
SF(PNS+FC1)	30	42	2.5	150	500	716	1001
SF(PNS+FC2)	30	42	2.5	150	500	716	1001

* Binder (B) = cement + metakaolin or cement + silica fume

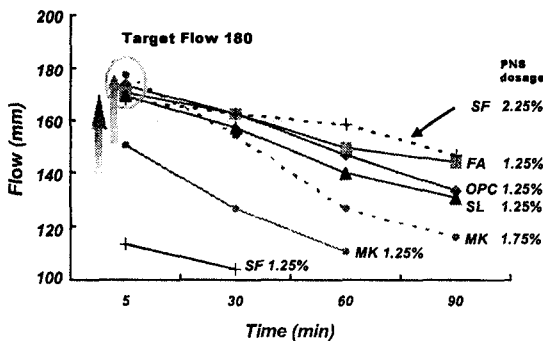


Fig. 2 Effect of pozzolanic materials on the fluidity of mortar including PNS superplasticizer.

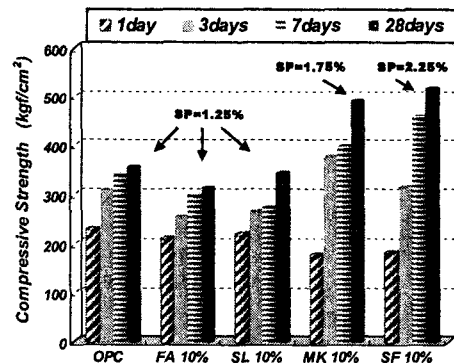


Fig. 3 Compressive strength of mortars made with OPC, fly ash, slag, metakaolin and silica fume.

Fig. 3은 PNS 혼화제를 첨가하여 제조한 모르타르 압축강도 측정 결과이다.²⁾ 그림에서 보면 3일 이후부터는 메타카올린과 실리카흙의 경우 높은 반응성으로 압축강도가 크게 증진되어 28일에서는 약 500 kgf/cm² 전후의 강도를 발현하고 있는 것을 보아 실리카흙과 더불어 고강도 콘크리트 제조시 사용 가능성이 높은 것을 보여주고 있었다. 이렇게 다른 혼화재료에 비하여 크게 강도가 증진되는 이유는 다른 재료들에 비하여 분말도가 높아 공극을 치밀하게 하며, 또한 수화 반응성이 높아 수화물생성이 촉진되어 강도가 증진되는 것으로 보여진다. 특히 실리카흙은 주로 용해성 실리케이트의 용출로 인한 C-S-H상의 증가로 강도가 증진되어지는 것에 반해 메타카올린은 C-S-H 수화물뿐만 아니라 용해성 알루미늄이온에 의한 C-A-H 및 C-A-S-H[Ca₂Al₂SiO₇H₂O] 상의 증가로 강도가 증진되어지는 효과를 보이고 있는 것으로 추정된다.^{3,4)}(Fig.4) 그러나 메타카올린은 동일한 초기 플로우를 얻기 위해서는 실리카흙에 비하여 PNS 첨가량은 적지만 C-A-H, ettringite, monosulfate 등의 수화물의 빠른 생성으로 PNS 흡착 소모량이 커져 빠른 유동성 감소가 발생하는 것으로 추정되므로 이러한 메타카올린의 유동성 부분은 개선되어야 할 것으로 보여진다.

3.2 메타카올린을 함유한 모르타르에서 혼화제 종류에 따른 유동성 및 압축강도 특성

메타카올린의 유동성을 향상시키기 위한 한 방법으로 혼화제 종류에 따른 메타카올린 모르타르의 유동성 및 압축강도 특성을 조사하였다. PNS, PMS, PNS based blends (PNS + PC1, PNS + PC2), PC3 등과 같이 5가지 종류의 혼화제를 사용하였다. Fig. 5는 각각의 혼화제에 따른 메타카올린 모르타르의 플로우 값을 보여주고 있다. PNS의 경우 다른 혼화제에 비하여 빠른 플로우 로스를 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었으며, PMS 및 PNS based blends 혼화제는 유동성에 있어서 유사한 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있었다. PC3의 경우에는 90min 까지 플로우를 유지시키는 것으로 보아 유지성능이 우수한 것을 확인할 수 있었으나 다른 혼화제에 비하여 응결 지연 및 블리딩 현상이 나타나 압축강도 발현에 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. (Fig. 6) 그러나 PNS와 PC를 혼합한 혼화제의 경우에는 PNS를 단독 사용한 경우보다 유동성이 개선되어진 것을 확인할 수 있었으며, 또한 PNS, PMS, PC에 비하여 메타카올린 모르타르의 압축강도를 증진시킨 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 시멘트에 PNS 및 PMS 종류의 혼화제를 첨가하면 시멘트 입자들 사이에서는 정전기적 힘이 발생하여 시멘트 입자들이 서로 반발하게 되며 그 효과로 인하여 유동성이 유지되는 것을 알 수 있다.⁵⁾ 그러나 메타카올린을 함유한 경우 앞 절에서 언급한 것과 같이 PNS 첨가시 흡착 소모량이 증가하여 유동성이 감소되는 것으로 추정되므로 PNS 및 PMS를 단독 사용하는 것보다는 PNS와 PC를 적절한 비로 혼합하여 사용하는 것이 좀 더 바람직한 것으로 보여진다. 이것은 PC가 다른 혼화제들과는 달리 입체적 반발력에 의해 시멘트 입자들을 분산시키고 또한 AFt 상 및 AFm 상과 반응성이 적기 때문에 메타카올린 수화시 발생하는 AFt 상 및 AFm 상들에 상대적으로 PNS나 PMS에 비하여 흡착 소모량이 적을 것이기 때문이다.⁶⁾ 따라서 PNS와 PC의 비율을 적절히 조절한다면 PNS, PMS 및 PC를 단독 사용하는 것보다는 유동성 및 압축강도 측면에서 더 좋은 효과가 나타날 것으로 기대되어진다.

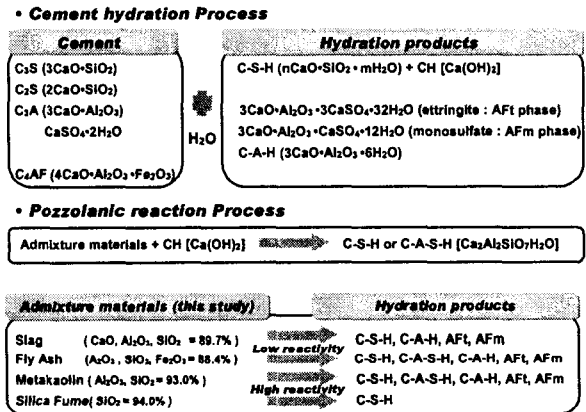


Fig. 4 Hydration process and products of mineral admixtures.

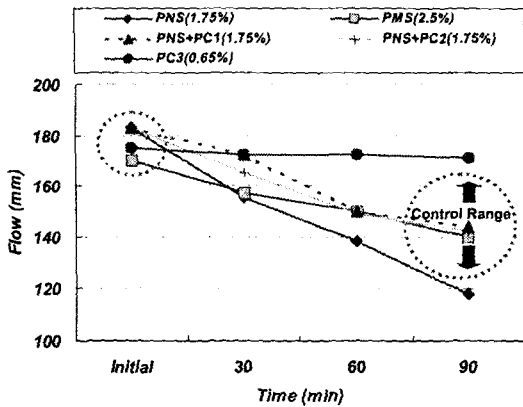


Fig. 5 Properties of metakaolin mortars containing various superplasticizers.

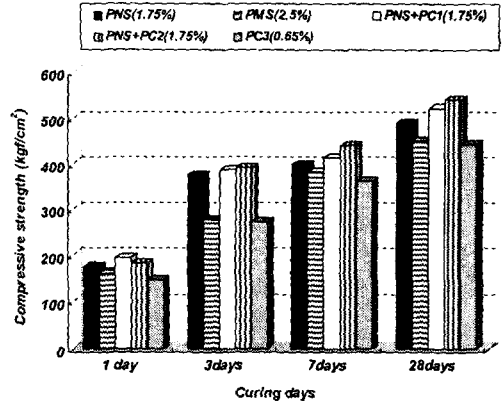


Fig. 6 Compressive strength of metakaolin mortars containing various superplasticizers.

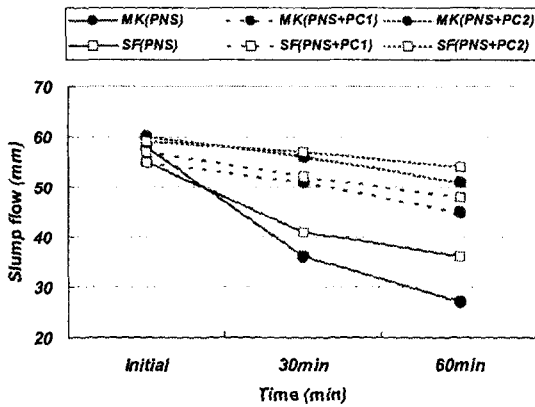


Fig. 7 Effect of superplasticizers on slump flow in concrete including metakaolin or silica fume.

3.3 혼화제 종류에 따른 메타카올린 및 실리카흄 콘크리트 특성

Fig. 7은 메타카올린 및 실리카흄이 시멘트에 각각 10%씩 치환되어 제조된 콘크리트의 슬럼프 플로우 값이다. 혼화제는 PNS, PNS + PC1, PNS+PC2의 3종류가 사용되었다. 그림에서 보면 메타카올린, 실리카흄 모두 혼화제 종류에 따라 유사한 경향을 보이고 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 모르타르 실험결과에서와 마찬가지로 PNS 보다 슬럼프 플로우를 유지하는데 PNS와 PC를 혼합한 경우가 더 좋은 것을 확인 할 수 있었다. 메타카올린 콘크리트의 경우 PNS 첨가시 초기 슬럼프 플로우가 58cm에서 60분 후 27cm로 감소한 것을 볼 수 있었으나 PNS와 PC를 혼합하여 첨가한 경

우 전반적으로 60분까지 슬럼프 플로우가 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 실리카흄 콘크리트에서도 같은 것을 알 수 있으며, 따라서 모르타르 실험결과와 같이 메타카올린 또는 실리카흄을 함유한 굳지 않은 콘크리트에서는 PNS 보다 PNS와 PC를 혼합한 혼화제가 유용성에 있어서 더 효과적인 것을 알 수 있었다. Fig. 8은 이렇게 제조된 메타카올린 콘크리트와 실리카흄 콘크리트의 압축강도 측정결과인데 모르타르 실험결과와 마찬가지로 PNS 단독사용보다는 PC와 혼합사용시 압축강도가 증진되어진 것을 확인할 수 있었으며, 메타카올린과 이에 적합한 혼화제를 사용한다면 고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

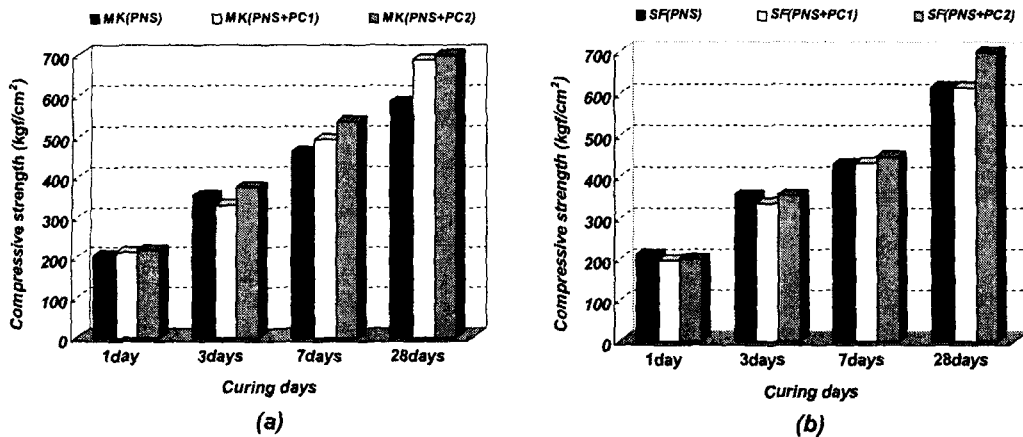


Fig. 8 Compressive strength of concretes containing superplasticizers. (a) Metakaolin (b) Silica fume

4. 결론

고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조하기 위하여 메타카올린을 사용하여 모르타르 및 콘크리트를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트에 메타카올린 10%를 치환하여 모르타르 및 콘크리트를 제조한 결과 압축강도가 향상되어진 것을 확인 할 수 있었다.
2. 메타카올린을 이용하여 제조한 모르타르와 콘크리트는 혼화제 종류에 따라 유동성 및 압축강도가 영향을 받는 것을 알 수 있었으며, 그 중 PNS와 PC를 혼합하여 제조한 혼화제는 PNS, PMS 및 PC를 단독 사용한 것 보다 유동성 및 압축강도에 있어서 더 좋은 성능을 발현하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Caldarone, M.A., Gruber, K.A. and Burg, R.G. "High-Reactivity Metakaolin : A New Generation Mineral Admixture," *Concrete International* : Formwork, 1994, Vol. 16, No.11, pp.37-40.
2. 김용태, 안태호, 강범구, 이정율, 김병기 "콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린의 기초적인 특성연구," 가을학술발표회논문집, 2001, Vol.13, No.2, pp.281-286.
3. M.Frias, M.I. Sanchez de Rojas and J.Cabera, "The Effect that the Pozzolanic of Metakaolin has on the Heat Evolution in Metakaolin-Cement Mortars," *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp.209-216.
4. M. Frias and J. Cabrera "Pore Size Distribution and Degree of Hydration of Metakaolin-Cement Pastes," *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp.561-569.
5. B.G. Kim, S.Jiang, C.Jolicœur, and P.C. Aitcin "The Adsorption Behavior of PNS Superplasticizer and its Relation to Fluidity of Cement Paste," *Cement and Concrete Research*, 2000, 30, pp.887-893.
6. 김병기, 김승호 "콘크리트용 화학 혼화제의 개발 및 연구의 최신 동향," 콘크리트학회지, 2002, Vol.14, No.1. pp.38-43.