

고성능 콘크리트 제조시 메타카올린의 응용가능성

안태호* · 김용태 · 김병기 강범구

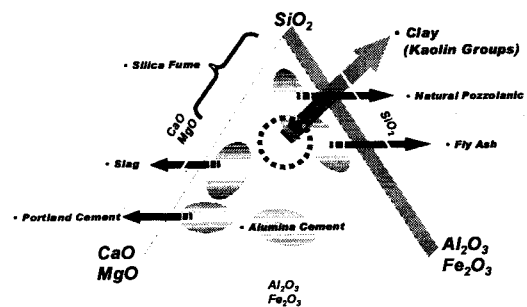
<경기화학공업 연구개발센터> <이지콘 콘크리트연구소>

1. 서 론

오늘날 건축, 토목분야의 기술발달로 인한 구조물의 대형화 및 고층화가 진행되어짐에 따라 과밀 철근 콘크리트에 시공성의 향상 등을 위하여 고강도 및 고유동 특성이 강하게 요구되어지고 있는 추세이다. 이러한 고강도, 고유동 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조하는 방법에는 새로운 건설재료의 개발 등 많은 방법들이 연구되어지고 있으며, 그 중 새로운 건설재료 즉 혼화재료 (포졸란 재료) 개발을 통한 고강도 및 고유동성 콘크리트 제조 방법은 콘크리트의 고성능화라는 새로운 방향을 제시할 수 있게 되었다. 최근 이러한 혼화재료로서 새롭게 사용되어 고성능 콘크리트를 제조할 수 있는 재료로 카올린족 광물의 메타카올린이 연구되어 지고 있다.¹⁾ 메타카올린이란 균질하게 성분 조합한 카올린을 특수한 전처리를 거친 후 이를 소정의 조건으로 소성하여 활성화시킨 다음 일정한 입도로 미분화한 것으로서 메타카올린은 시멘트의 혼화재료로 약 10% 전후를 시멘트에 혼합 사용 하므로써 콘크리트의 각종 물성을 현저하게 개선시키는 효과가 있다고 보고되어 지고 있다.^{2,3)} <Fig. 1>은 메타카올린과 다른 여러 혼화재료와의 화학조성을 비교한 것으로서 메타카올린의 경우 플라이애쉬 및 포졸란 재료와 유사한 조성을 가지는 것을 알 수 있으며, 주로 SiO_2 와 Al_2O_3 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 메타카올린은 수화시 단기적으로 에트링가이트 (ettringite)의 생성과, 시멘트 중의 주요광물인 알라이트(alite)의 활성화로 인한 반응속도의 증

가로 초기강도를 증가시키고 중장기적으로는 시멘트의 수산화칼슘과의 포졸란반응으로 콘크리트 조직이 치밀화 되어 강도 및 내구성을 향상 시키어 특히 고강도용 콘크리트에 큰 효과를 발휘한다고 보고되어 지고 있다. 또한 메타카올린은 미국, 프랑스, 일본 등 선진국에서는 이미 상품화되어 용도에 적합하게 사용되어 지고 있는 추세이며, 현재 고강도 콘크리트 제조시 사용하는 실리카흙의 대체제 및 콘크리트의 물성 개선 용으로 널리 사용되어지고 있는 추세이다.⁴⁾

특히 실리카흙의 경우 장기 고강도 및 화학적내구성 등 우수한 특성이 있어 국내에서도 고강도 콘크리트 제조시 사용되어 지고 있으나 수입에 의존해야 하는 실정 때문에 사용시 많은 애로점이 있다. 메타카올린의 경우 실리카흙과는 달리 국내에 풍부한 카올린 재료를 이용하여 제조가 가능하기 때문에 비용 측면에서 장점을 가지고 있으며, 그 성능 또한 실리카흙과 대등한 성능을 발휘하고 있다. 그러나 이러한 메타카올린을 고강도 및 고기능성



<Fig. 1> General chemical composition of cement and mineral admixtures.

콘크리트에 혼화재료로서 활용하기 위한 연구는 국내에서는 잘 알려져 있지 않으며, 일부 기초적인 연구가 진행되어 지고 있는 것을 알 수 있다.^{5,6)}

본 고에서는 향후 국내에서 사용되는 고가의 실리카흙을 대체할 수 있는 가능성이 높은 메타카올린 재료를 사용하여 고성능 콘크리트를 제조하고자 하였으며, 이러한 콘크리트 제조시 유동성과 압축강도 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

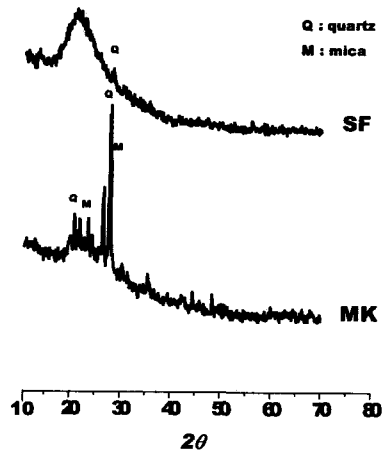
2.1 재료

고성능 콘크리트를 제조하기 위하여 먼저 모르타르 및 콘크리트 실험을 시행하였다. 본 실험에 사용된 시멘트는 국내에서 생산되는 H사 1종 포틀랜드 시멘트였으며, 혼화재료는 플라이애쉬(FA), 슬래그(SL), 실리카흙(SF) 등을 메타카올린(MK)과 비교하기 위하여 사용하였다. 실리카

<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
FeO 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

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



<Fig. 2> XRD patterns of silica fume and Metakaolin

흙은 체코산이었으며, 메타카올린 및 다른 혼화재료들은 국내산을 사용하였다. 각 재료의 화학 조성은 <Table 1>에 나타내었다. 메타카올린의 경우 전체 조성의 56%가 SiO₂, 37%가 Al₂O₃로 구성되어진 것을 볼 수 있는데 이것은 플라이애쉬와 비슷한 조성을 보이고 있으며, 또한 <Fig. 2>의 XRD 분석결과 silicate 성분이 실리카흙과 같이 낮은 결정성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다

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(Poly Naphthalene Sulfonate), PMS(Poly Melamine Sulfonate), 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 PC(Polycarboxylate based superplasticizer)는 다음과 같다.

PC1: copolymer of acrylic acid and acrylic ester

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

<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%

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

2.3 모르타르 및 콘크리트 실험

혼화재료 종류에 따른 모르타르 및 콘크리트의 유동성과 압축강도 특성을 고찰하기 위하여 다음과 같은 실험을 시행하였다. 모르타르 배합비는 <Table 2>에 나타내었으며, W/B는 40%로 고정하였고 S/B는 2.14로 고정하여 실험을 시행하였다. 혼화재료의 치환은 시멘트에 대하여 각각 10%씩 치환하여 실행하였으며, 혼화제 첨가량은 초기 모르타르 플로우의 값(180mm)을 얻기 위하여 1.25-2.5%까지 각각 첨가하였다. 또한 메타카올린의 수화과정을 관찰하기 위하여 수화시편의 XRD 및 SEM 분석을 시행하였다. 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 3>은 콘크리트의 배합비를 보여주고 있다.

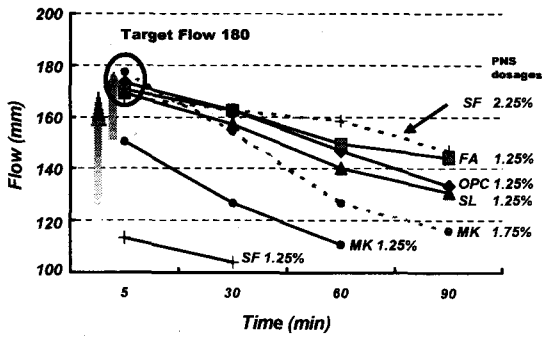
3. 실험결과 및 고찰

3.1 혼화재료에 따른 유동성 및 압축강도 특성

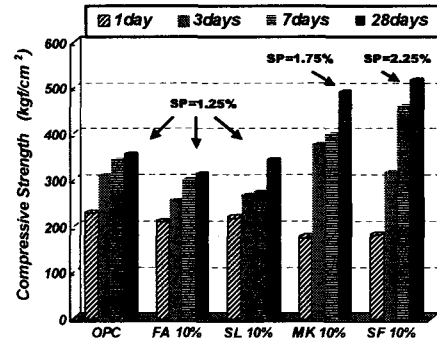
여러 혼화재료와 메타카올린과의 유동성 및 압축강도 특성을 비교 관찰하기 위하여 먼저 혼화재료를 OPC에 대하여 각각 10%씩 치환한 모르타르에 PNS를 첨가하여 제조하였다. <Fig. 3>와 <Fig. 4>는 이렇게 제조되어진 모르타르의 플로우와 압축강도 측정결과이다. Fig.3에서 보면 PNS 1.25% 첨가시 플라이애쉬와 슬래그를 치환한 배합에서는 OPC와 거의 유사한 유동성을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 메타카올린과 실리카흙을 10% 치환한 배합에서는 초기 플로우가 급격히 감소하여 목표 플로우(180mm)를 얻기 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 보여졌다⁵⁾.

<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+PC1)	30	42	2.5	150	500	719	1004
MK(PNS+PC2)	30	42	2.5	150	500	719	1004
SF(PNS)	30	42	2.5	150	500	716	1001
SF(PNS+PC1)	30	42	2.5	150	500	716	1001
SF(PNS+PC2)	30	42	2.5	150	500	716	1001



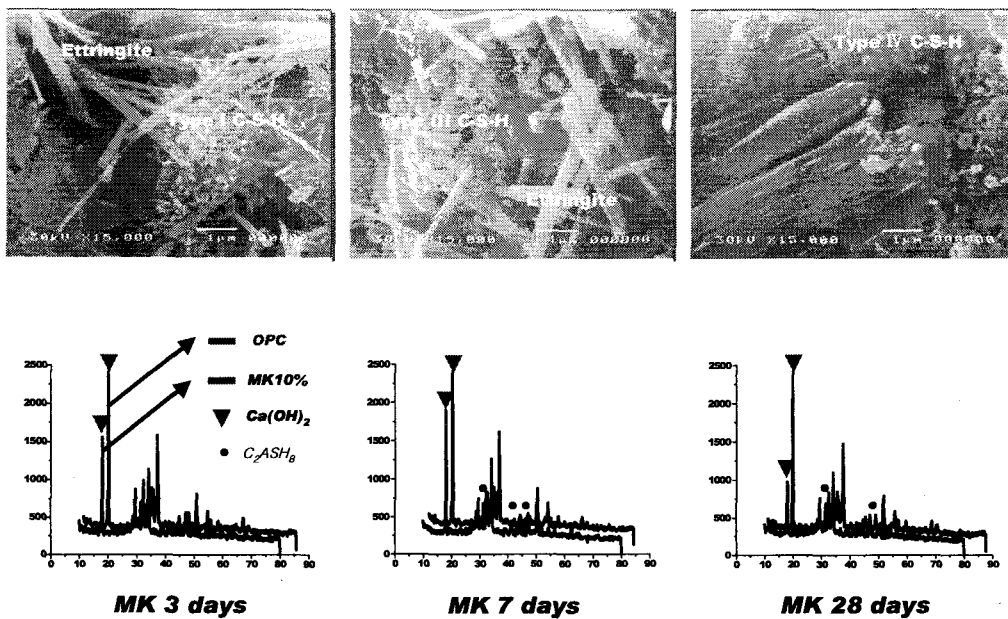
<Fig. 3> Effect of pozzolanic material on the fluidity of mortar PNS superplasticizer



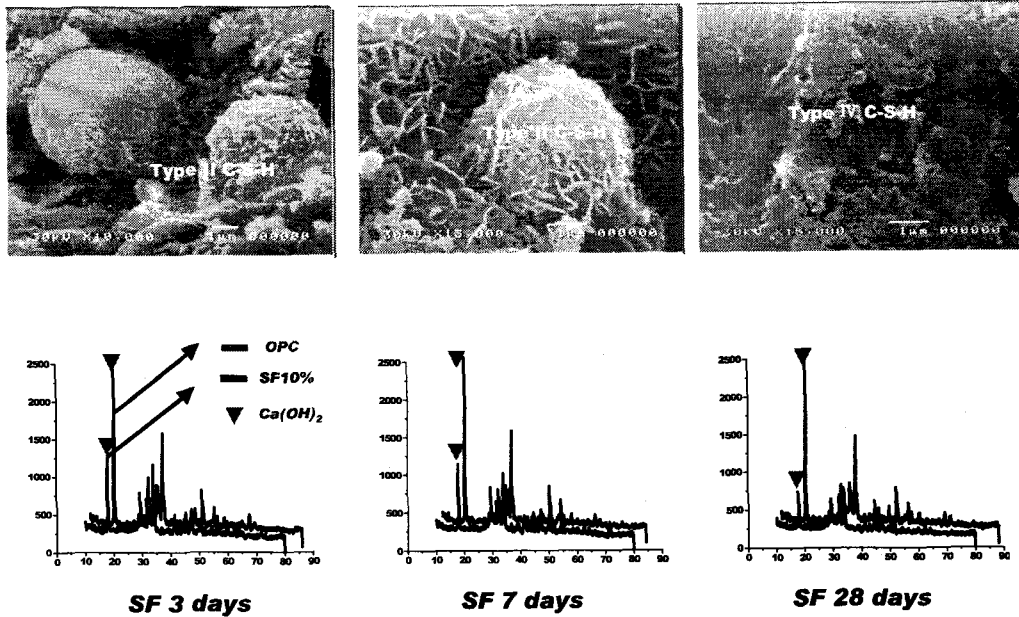
<Fig. 4> Compressive strength of mortars made with OPC, fly ash, slag, metakaolin and silica fume

<Fig. 4>는 PNS 혼화제를 첨가하여 제조한 모르타르 압축강도 측정 결과이다.⁵⁾ 그림에서 보면 3일 이후부터는 메타카올린과 실리카흄의 경우 높은 반응성으로 압축강도가 크게 증진되어 28일에서는 약 500 kgf/cm² 전후의 강도를 발현하고 있는 것을 보아 실리카흄과 더불어 고강도 콘크리트 제조시 사용 가능성이 높은 것을 보여주고 있었다. 이렇게 다른 혼화재료에 비하여 크게 강도가 증진되는 이유를 규명하기 위해 XRD 및 SEM 분석을 시행하였으며 그 결과는 <Fig 5, 6>에 나타내었다. <Fig. 5>의 SEM 분석 결과를 보면 메타카올린 첨가한 경우의 수화 초기

에서 C-A-H 및 ettringite상들과 함께 Type I의 C-S-H 상이 생성되어 지는 것을 볼 수 있었으며 28일에서는 이러한 AFt 상과 함께 경화되어진 Type IV의 C-S-H 상들을 볼 수 있었다. 또한 XRD 분석결과 7일 이후부터는 C-A-S-H [Ca₂Al₂SiO₇H₂O](Strätlingite)계 수화물이 생성되어 지는 것을 확인 할 수 있었다. <Fig. 6>에서는 SEM 분석결과 3일에서 실리카흄 입자가 부분적으로 수화가 진행되어 지는 것을 볼 수 있었으며 7일에서는 수화가 전체적으로 진행되어 Type II의 C-S-H가 생성되어진 것을 확인



<Fig. 5> SEM and XRD analysis of cement paste incorporating metakaolin

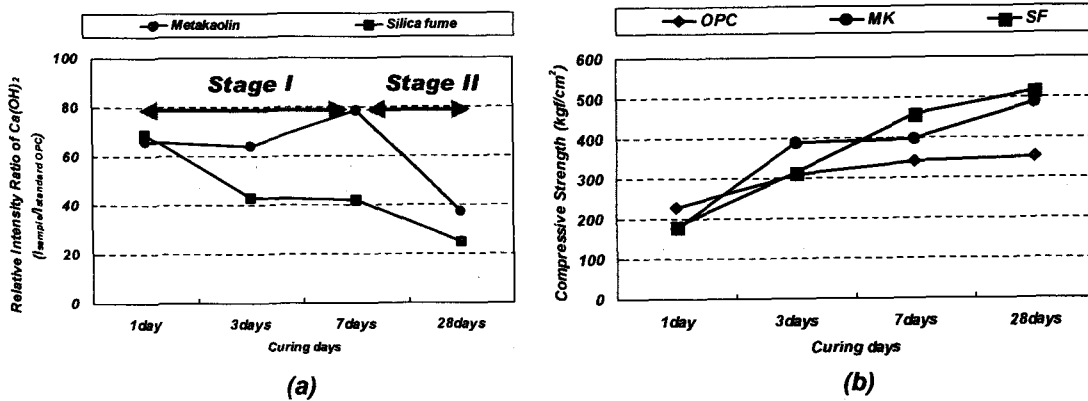


<Fig. 6> SEM and XRD analysis of cement paste incorporating silica fume

할 수 있었다. 또한 28일에서는 메타카올린과 마찬가지로 Type IV의 C-S-H 가 생성되어져 공극을 치밀하게 채우고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

<Fig. 7>은 Ca(OH)₂와 압축강도와의 상관관계를 조사하여 본 결과인데 (a)는 각 시편의 XRD의 Ca(OH)₂ 생성 피크를 OPC 생성 피크와 대조하여 나타낸 결과로서 실리카흙의 경우 SiO₂의 계속적인 포졸란 반응으로 인하여 Ca(OH)₂가

시간이 지남에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히 7일 이후부터는 포졸란 반응이 활성화되어 Ca(OH)₂가 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 메타카올린의 경우 초기에는(Stage I) Ca(OH)₂가 주로 Al₂O₃ 성분과 반응하여 AFt 및 AFm, C-A-H 상의 생성시 소모되어지나, 이러한 AFt 상들은 초기 수화속도가 빨라서 3일에서 압축강도가 실리카흙에 비해서도 크게 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 그 이후부터는 AFt

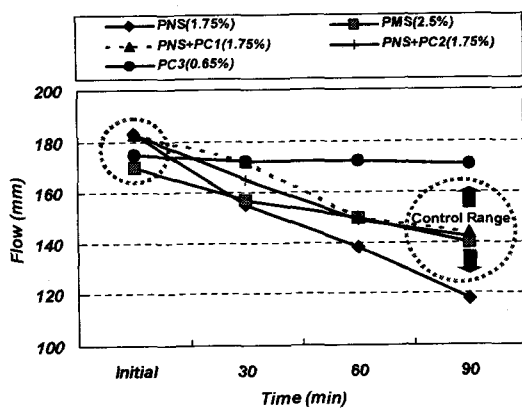


(a) Reduction ratio of Ca(OH)₂ vs OPC using XRD
 (b) Compressive strength of metakaolin or silica fume mortar

<Fig. 7> Relation between Ca(OH)₂ and compressive strength

상들의 반응이 거의 완료되어지므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 소비가 실리카흙에 비하여 상대적으로 감소되어지는 것을 알 수 있으며 Stage II 이후부터는 실리카흙과 마찬가지로 메타카올린 성분 중 SiO_2 수화에 의한 C-S-H 및 C-A-S-H 상의 생성으로 인하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 소비가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 1995년 Zhagn 과 Malhotra의 실험⁷⁾ 및 2001년 Sabir와 Wild의⁸⁾ 실험결과와 유사한 경향을 보이는 것을 확인 할 수 있었다.

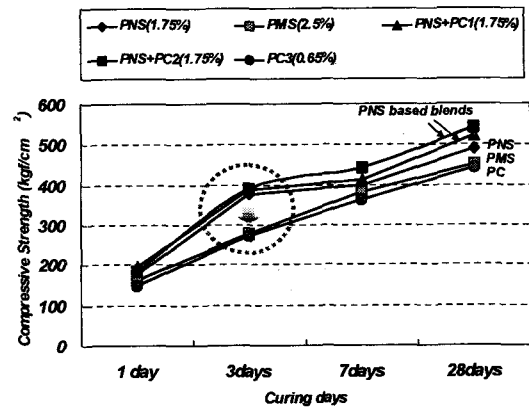
따라서 이러한 메타카올린을 사용한 시멘트에서의 수화 메카니즘은 다음과 같이 정리 할 수 있다. Stage I에서는 기본적으로 C-S-H, C-A-H, AFt, AFm, C-A-S-H 상들이 생성되어지나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 소모하는 주 반응은 C-A-H, AFt 및 AFm 상에 의한 것으로 추정되며, Stage II에서는 C-S-H, C-A-S-H에 의하여 수화가 진행되어지면서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 소모하는 것으로 보여진다. 즉, 메타카올린의 수화 메카니즘을 고려해 볼 때 동일한 초기 플로우를 얻기 위해서는 실리카흙에 비하여 PNS 첨가량은 적지만 수화초기 C-A-H, AFt 및 AFm 상들의 수화물이 빠르게 생성되어지므로 PNS 흡착 소모량이 커져 빠른 유동성 감소가 발생하는 것으로 보여지며 따라서 메타카올린의 유동성은 초기단계(Stage I) 수화시 C-A-H, AFt, AFm 상의 생성과 밀접한 관계가 있는 것으로 추정되어진다.



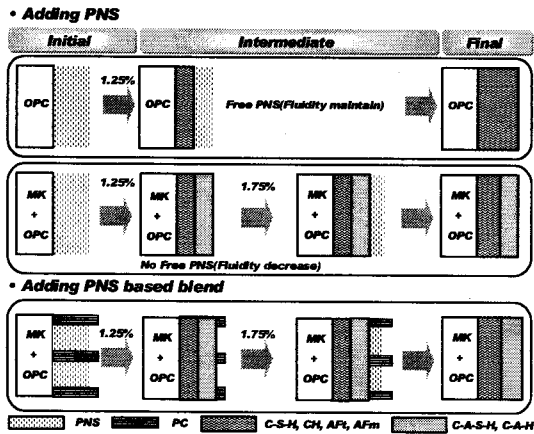
<Fig. 8> Properties of metakaolin mortars containing various superplasticizers

3.2 혼화제 종류에 따른 메타카올린 모르타르의 유동성 및 압축강도 특성

메타카올린의 유동성을 향상시키기 위한 한 방법으로 혼화제 종류에 따른 메타카올린 모르타르의 유동성 및 압축강도특성을 조사하였다. PNS, PMS, PNS based blends (PNS + PC1, PNS + PC2), PC3 등과 같이 5가지 종류의 혼화제를 사용하였다. <Fig. 8>은 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 유지능이 우수한 것을 확인할 수는 있었으나 다른 혼화제에 비하여 응결 지연 및 블리딩 현상이 나타나 압축강도 발현에 많은 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. (Fig. 9) 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



<Fig. 9> Compressive strength of metakaolin mortars containing various superplasticizers

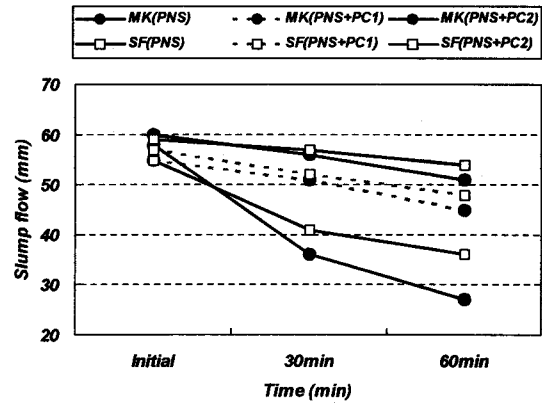


<Fig. 10> Schematic representation of the adsorption state of PNS and modified PNS based blends (in the case of metakaolin cement)

유동성이 유지되는 것을 알 수 있다.⁹⁾

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 적기때문에 메타카올린 수화시 발생하는 AFt 상 및 AFm 상들에 상대적으로 PNS나 PMS에 비하여 흡착

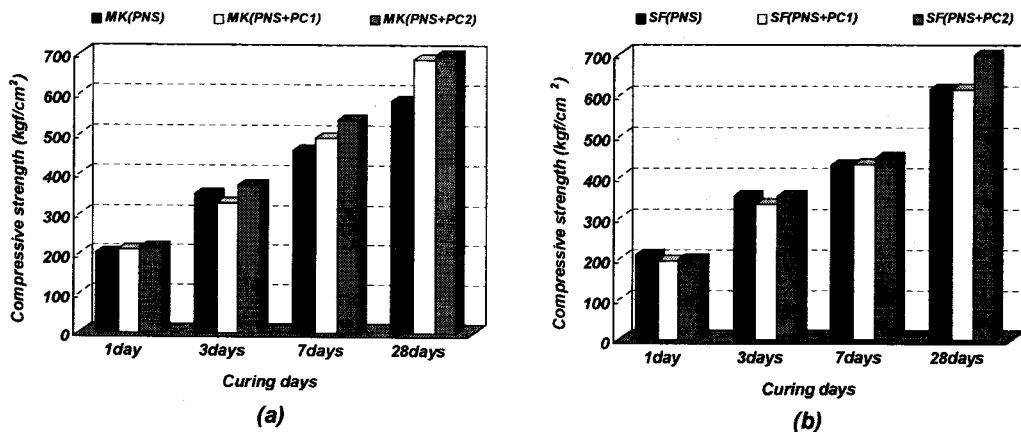


<Fig. 11> Effect of superplasticizers on slump flow in concrete including metakaolin or silica fume

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 기대되어 진다. (Fig.10)^{9,10)}

3.3 혼화제 종류에 따른 메타카올린 및 실리카흄 콘크리트 특성

<Fig. 11>은 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 종류



(a) metakaolin (b) Silica fume mortar

<Fig. 12> Compressive strength of concrete containing superplasticizers

에 따라 유사한 경향을 보이고 있는 것을 확인할 수 있었으며, 모르타르 실험결과에서와 마찬가지로 PNS 보다 슬럼프 플로우를 유지하는데 PNS와 PC를 혼합한 경우가 더 좋은 것을 확인할 수 있었다. 메타카올린 콘크리트의 경우 PNS 첨가시 초기 슬럼프 플로우가 58cm에서 60분 후 27cm 로 감소한 것을 볼 수 있었으나 PNS와 PC를 혼합하여 첨가한 경우 전반적으로 60분까지 슬럼프 플로우가 유지되는 것을 인할 수 있었다. 이러한 경향은 실리카흙 콘크리트에서도 같은 것을 알 수 있으며, 따라서 모르타르 실험결과와 같이 메타카올린 또는 실리카흙을 함유한 굳지 않은 콘크리트에서는 PNS 보다 PNS와 PC를 혼합한 혼화제가 유동성에 있어서 더 효과적인 것을 알 수 있었다. <Fig. 12>는 이렇게 제조된 메타카올린 콘크리트와 실리카흙 콘크리트의 압축강도 측정결과인데 모르타르 실험결과와 마찬가지로 PNS 단독사용보다는 PC와 혼합 사용시 압축강도가 증진되어진 것을 확인할 수 있었으며, 메타카올린과 이에 적합한 혼화제를 사용한다면 고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

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 확인할 수 있었다.
2. 메타카올린의 빠른 유동성 감소는 초기 수화시 (Stage I) C-A-H, AFt 및 AFm 상등의 수화물 생성에 의하여 영향을 받는 것을 알 수 있었다.
3. 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 발휘하는 것을 알 수 있었다.

< 참 고 문 헌 >

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. Jean Pera and Achen Amrouz, "Development of High Reactive Metakaolin from Paper Sludge", *Advn Cem Bas Mat*, 1998, Vol. 7, pp.49-56.
3. E.Moulin, P.Blanc and D.Sorrentino, "Influence of Key Cement Chemical Parameters on the Properties of Metakaolin Blended Cements" *Cement & Concrete Composite*, 2001, 23, pp. 463-469.
4. D.M.Roy, P.Arjunan and M.R. Silsbee, "Effect of Silica Fume, Metakaolin and Low-Calcium Fly Ash on Chemical Resistance of Concrete" *Cement and Concrete Research*, 2001, 31, pp.1809-1813.
5. 김용태, 안태호, 강범구, 이정율, 김병기 "콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린의 기초적인 특성연구" 콘크리트학회 가을학술발표회논문집, 2001, Vol.13, No.2, pp.281-286.
6. 안태호, 김용태, 강범구, 김병기 "혼화제 종류에 따른 메타카올린 콘크리트의 특성" 콘크리트학회 춘계학술발표회논문집, 2002, Vol.14, No.1, pp.539-544.
7. M.H.Zhang and V.M. Malhotra, "Characteristics of a Thermally Activated Alumino-Silicate Pozzolan Material and Its Use in Concrete" *Cement and Concrete Research*, 1995, 25, pp.1713-1725.
8. B.B.Sabir, S. Wild and J. Bai, "Metakaolin and Calcined as Pozzolans for Concrete : a review" *Cement & Concrete Composite*, 2001, 23, pp. 441-454.
9. B.G. Kim, S.Jiang, C.Jolicoeur 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.
10. 김병기, 김송호 "콘크리트용 화학 혼화제의 개발 및 연구의 최신 동향" 콘크리트학회지, 2002, Vol.14, No.1. pp.38-43.