

## 메타카올린을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성

송종택<sup>†</sup> · 최해영

단국대학교 신소재공학과  
(2003년 10월 27일 접수; 2003년 12월 5일 승인)

### Rheological Properties of Cement Pastes Containing Metakaoline

Jong Taek Song<sup>†</sup> and Hae Young Choi

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea  
(Received October 27, 2003; Accepted December 5, 2003)

#### 초 록

최근 광물 혼합재로서 메타카올린의 이용이 주목되어지고 있다. 본 연구에서는 메타카올린을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동특성에 관해 조사하였다. 시멘트 페이스트의 레올로지는 실린더형 스피들을 갖는 회전형 점도계를 사용하여 평가하였다. 메타카올린을 혼합한 시멘트 페이스트의 유동성은 물/고체비의 증가와 고성능 감수제의 치환량의 증가에 따라 증가하였다. 또한 메타카올린을 일부 치환한 시멘트 페이스트는 dilatant 거동을 나타내었다. Dilatancy는 물/고체비와 메타카올린의 양에 영향을 받았으며, 실리카 폼의 경우는 thixotropy를 나타내었다.

#### ABSTRACT

The utilization of metakaoline as a mineral admixture for cement has received considerable attention in recent years. This paper investigates the rheological properties of cement pastes containing metakaoline in view of fluidity. The rheology of the paste is assessed by using a BROOKFIELD RVDV II + viscometer (SC4-21, 29) having cylindrical spindle. The results show the fluidity of cement pastes with metakaoline is increased by increasing W/S ratio and the dosage of superplasticizer. And also cement pastes with metakaoline as a partial replacement of cement show a dilatant behavior. Dilatancy is heavily influenced by W/S ratio and by the amount of metakaoline. However the thixotropy of the pastes is increased by silica fume.

**Key words :** Metakaoline, Rheological properties, Cement paste, Dilatancy, Superplasticizer

#### 1. 서 론

건축, 토목분야의 기술발달로 인한 구조물의 대형화 및 미용화가 진행되어짐에 따라 과밀 철근 콘크리트에 시공성의 향상 등을 위하여 고강도 및 고유동 특성이 강하게 요구되어지고 있는 추세이다. 이러한 요구에 의해 고성능 콘크리트를 제조하는 방법 중의 하나로 혼합재료 개발을 통한 콘크리트의 고성능화라는 방향이 제시되고 있다.<sup>1-4)</sup>

시멘트 혼합재의 대표적인 것으로는 플라이 애쉬, 고로 슬래그, 실리카 폼 등이 있다.<sup>1-6,9)</sup> 실리카 폼의 경우, 고강도 및 화학적 내구성 등이 우수하여 사용되어지고 있으나, 수입에 의존해야 하는 실정으로 인해 국내에서는 사용 시 단가가 높은 문제점이 있다. 이러한 관점에서 실

리카 폼의 대체 재료로서 최근 주목받고 있는 혼합재가 메타카올린이다.<sup>1,2,5)</sup>

메타카올린이란 균질하게 성분 조합한 카올린(kaoline)을 특수한 전처리를 거친 후 이를 소정의 조건으로 소성하여 활성화시킨 다음 일정한 입도로 미분화한 것<sup>2,7,8)</sup>으로써, 약 10% 전후를 시멘트에 혼합 사용함으로써 초기 강도, 내구성 등 콘크리트의 각종 물성을 현저하게 개선시키는 효과가 있다고 보고 되어 있다.<sup>1,2,8,9)</sup>

메타카올린은 실리카 폼을 대체할 혼합재로서의 가능성은 높으나,<sup>1,9)</sup> 물/고체비의 상승과 유동성의 향상을 위한 연구가 아직 미비한 실정<sup>1,2)</sup>으로, 본 연구에서는 국내의 메타카올린을 사용하여 보통 포트랜드 시멘트(OPC)-메타카올린계 페이스트의 유동 특성에 관한 기초데이터를 얻고자 하였다. OPC 보다 높은 비표면적을 갖는 혼합재인 메타카올린을 첨가함에 따른 그 유동특성의 변화를 관찰하였으며, 고성능 감수제(PNS, PC)의 첨가에 의한 영향을 살펴보았다. 또한, OPC-실리카 폼계에 대하여서도 동일한 실험을 하여 비교 검토했다.

<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 Composition of Raw 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
SF	92	0.3	0.8	0.4	0.3	-	-	1.1	2.0	150,000 - 300,000

**Table 2.** Experimental Factors

Levels	Factors
W/C	0.38, 0.4, 0.45, 0.5
Admixture	MK, SF
Dosages of mineral admixture	5, 10, 15, 20 (wt%)
Dosages of PNS	0.5, 0.7, 1.0, 1.5 (wt%)
Dosages of PC	

**Table 3.** Batch Ratio of Pastes

	OPC	MK	SF
OPC	100	-	-
MK5	95	5	-
MK10	90	10	-
MK15	85	15	-
MK20	82	20	-
SF10	90	-	10
SF20	80	-	20

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 재료 및 조건

본 연구에 사용된 시멘트는 보통 포틀랜드시멘트(이하 OPC)를 사용하였으며, 혼합재료로 국내에서 제조 및 시판되고 있는 메타카올린(이하 MK)과 국외 E사의 실리카 폼(이하 SF)을 사용하였다. 각 재료의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 시멘트 페이스트 제조 시 유동성 확보를 위하여 L사의 나프탈렌계(PNS, 고형분 40%)와 S사의 폴리 카르본산계(PC, 고형분 16%) 고성능 감수제를 사용하였다. 페이스트의 W/S, 메타카올린의 치환량, 혼합재의 첨가량에 따른 페이스트의 미니슬럼프 및 유동 특성을 파악하기 위하여 본 실험의 조건 및 치환량을 Table 2와 같이 결정하였다.

또한, 사용된 배합비는 Table 3에 나타내었다.

### 2.2. 미니슬럼프의 측정<sup>10-12)</sup>

시멘트 페이스트의 유동성을 알아보기 위해 미니슬럼프 실험을 하였으며, W/S, MK의 치환량, 고성능감수제의 첨가량에 따른 경시변화를 측정하였다. MK 분체 및 고성능 감수제(PNS, PC)를 첨가하여 2-3-2 교반법에 의해 교반을 하였으며 minicone(아래지름 38.1 mm, 윗지름 19 mm, 높이 57.2 mm)에 시멘트 페이스트를 채운 다음 1분간 정

치한 후, minicone을 들어올려 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나는 대각선 4방향의 평균직경으로 그 결과를 표시하였다. 또한, 페이스트의 교반 직후부터 90분 경과 후까지 30분 간격으로 측정하였으며, 측정 시간 1분 전에 교반을 시작하여 초기 유동성 및 경시변화를 측정하였다. 이를 근거로하여 W/S 및 고성능감수제의 적정 첨가량을 유동 특성 실험에 반영하였다.

### 2.3. 유동 특성 실험<sup>7,10-13)</sup>

미니슬럼프 실험을 통하여 적정 W/S 및 고성능감수제 첨가량을 결정하여 유동 특성을 관찰하였다. 시멘트 페이스트는 소정의 분체 및 고성능 감수제 등을 넣고 페이스트를 3분간 혼합하여 제조하였으며, 항온이 가능한 원통형 용기(SSA; Small Sample Adaptor)에 넣고 실온에서 회전속도의 범위를 최소 0 rpm에서 최고 150 rpm까지로 하여 10 rpm 단위로 상승 및 하강시켜 유동 특성을 관찰하였다. 본 실험에 사용된 Viscometer는 Brookfield사의 RVDV II+ (USA)이며, spindle은 SC4-21과 29 두 종류를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 물/고체비의 영향

OPC의 W/S 변화에 따른 flow를 Fig. 1에 나타내었다. W/S에 대한 flow는 0.5 > 0.45 > 0.4의 순으로 감소함을 알 수 있었으며, W/S가 증가할수록 flow가 커지는 것을 나타내었다. W/S 0.5일 경우에는 재료분리가 발생하였으며, 또한 W/S 0.4일 때 경시변화는 확인할 수 있었으나 혼합재를 치환했을 경우 flow의 감소를 확인하기에는 매우 작은 값을 나타내었다.

Fig. 6(b)에서 보이는 바와 같이 혼합재가 치환된 경우에도 W/S가 증가함에 따라, flow가 커지는 것을 확인할 수 있었으며, shear stress와 히스테리시스 면적의 감소를 확인할 수 있었다. W/S가 감소할 경우, 그 반대의 현상이 나타남과 동시에 약하게 보이던 dilatancy의 경향이 두드러지게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. MK 및 SF의 치환량에 따른 영향

MK 및 SF 치환량 변화에 따른 flow를 Fig. 2에 나타내었다. 혼합재의 치환량이 증가함에 따라 flow가 감소하는 것을 알 수 있었으며, 이는 분말도가 큰 혼합재가 치환됨에 따른 비표면적이 증대되어 단위수량이 증가하는 현상

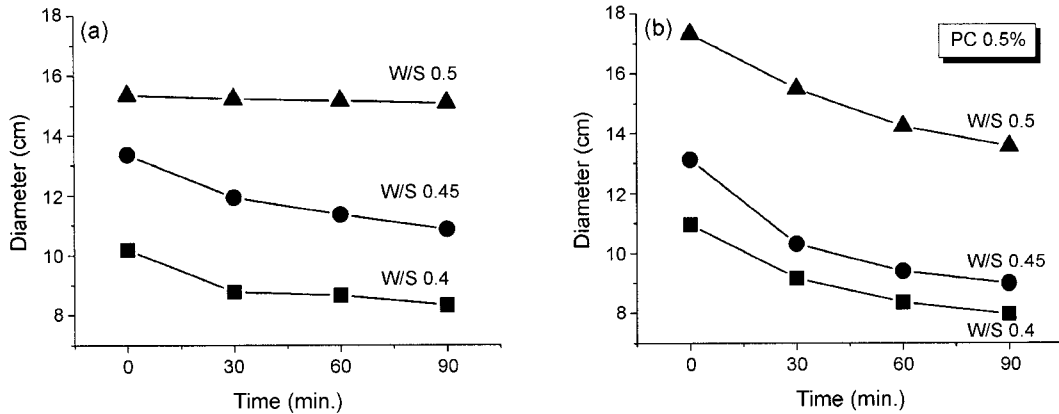


Fig. 1. Fluidity of OPC with various W/S; (a) PNS 0.7 wt% and (b) PC 0.5 wt%.

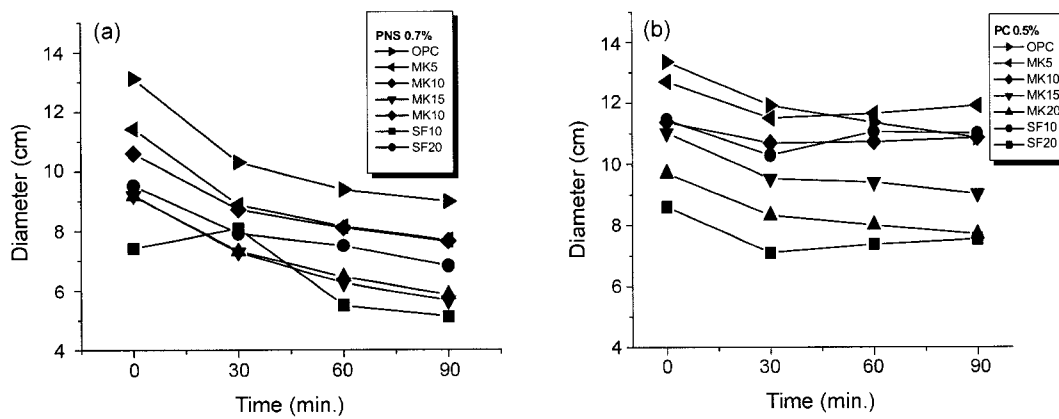


Fig. 2. Fluidity of OPC-MK and SF system with W/S 0.45; (a) PNS 0.7 wt% and (b) PC 0.5 wt%.

이 윤활 역할에 의해 유동성을 개선시키는 효과보다 훨씬 크기 때문이라 알려져 있다.<sup>4,14-15)</sup>

MK에서는 치환율이 각각 5%와 10% 및 15%와 20%일 때 flow가 비슷하게 나타났다. MK와 SF의 같은 치환수준에서의 flow는 MK쪽이 더 높은 flow 값을 갖는 것을 알 수 있었다. SF에서는 MK와 달리 치환량에 따른 flow의 차이가 매우 컸다. 경시변화를 살펴보면 30분 이후에 유동성이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있었으며, SF에서는 30분경과 후 비슷한 flow를 나타내었다가 다시 감소하는 현상을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에서는 각 혼합재의 치환량에 따른 유동 특성을 나타내었다. MK의 경우 5% 치환된 경우부터 dilatancy의 경향이 보였으며, 15% 치환했을 때에는 dilatancy를 뚜렷이 나타냈다. 이는 MK 입자가 각지고 판상인 형태에 의해 입자 결합의 낮은 경향성 때문에 나타난다고 알려져 있으며,<sup>7)</sup> 그 단독 특성에 영향을 받는 것<sup>13)</sup>으로 설명하고 있다. Fig. 4의 SEM 사진을 보면 MK는 입자가 주상과 육상의 여러 형태를 가지고 있으나, SF는 구형의 입자들이 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 5의 MK와 SF의 단독 특성을 살펴보면 MK는 dilatancy

를 SF는 thixotropy를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6(a)와 W/S 0.45일 때의 미니슬럼프 결과를 비교해 보면, MK는 치환율이 각각 5%와 10%일 때 비슷한 shear stress를 나타내었으며, 15%와 20%에서는 다소 차이를 나타내었다. MK에서의 히스테리시스 면적은 MK15까지는 다소 증가하나 MK20에서 다시 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 히스테리시스는 변형, 변형속도 및 응력 등에 의해 물질의 내부 구조가 파괴되거나 생성되는 경우에 관찰되는 것<sup>16)</sup>으로, 고성능 감수제가 첨가되지 않거나 기계적인 혼합이 없는 시멘트 페이스트는 응집된 구조를 형성함에서 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup>

Fig. 3(b)에서 치환량이 늘어날수록 유동 특성이 급격히 저하되었고, 히스테리시스 면적은 약간 감소하였으며, SF20의 경우 thixotropy를 나타내고 있었다. 각 혼합재의 치환량이 증가함에 따라 유동 특성이 감소하는 것을 나타내었다. Fig. 3에서 MK와 SF의 치환율에 따라 비교해 보면 W/S 0.45일 때는 치환율이 10%일 때는 비슷한 유동성을 나타내었으나 20%일 때는 MK가 더 좋은 유동성을 나타내었다. 그러나 Fig. 8의 W/S 0.38로 낮을 때는 다소 차이가 있었다.

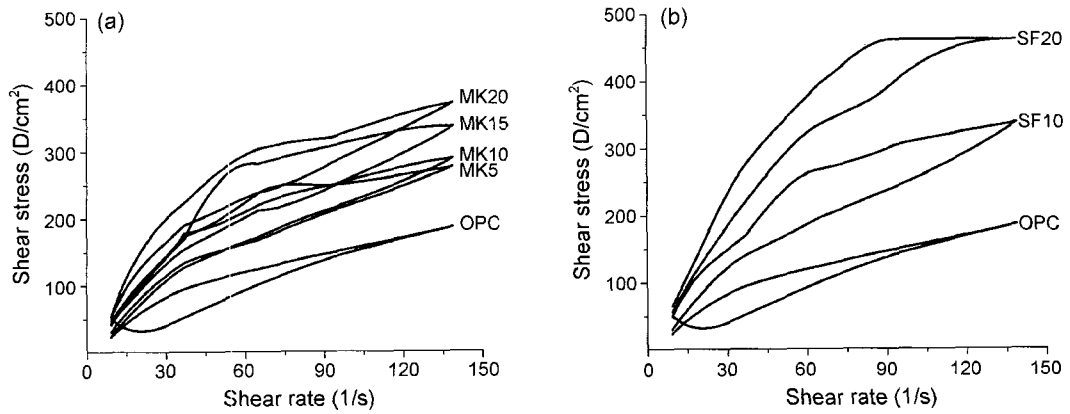


Fig. 3. Flow curves of OPC-MK and SF system with W/S 0.45, PNS 0.7 wt%; (a) MK and (b) SF.

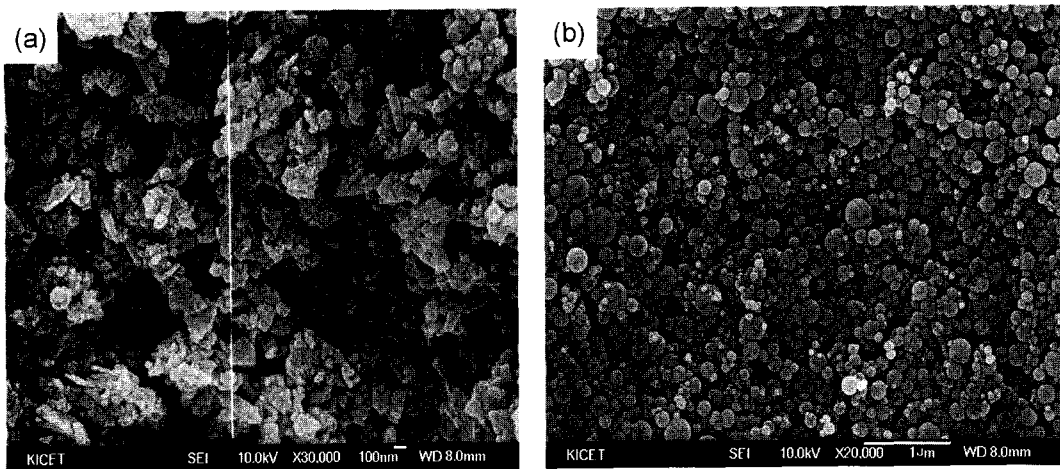


Fig. 4. SEM observations of (a) MK and (b) SF.

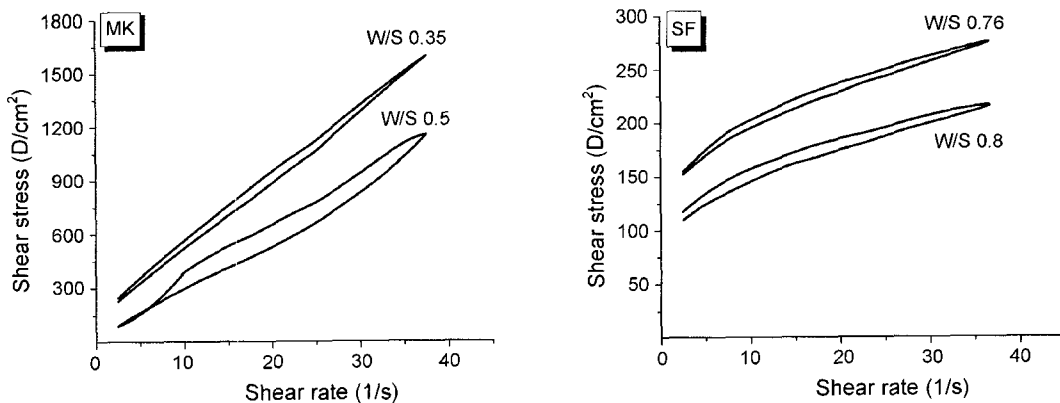


Fig. 5. Flow curves of (a) MK and (b) SF pastes without superplasticizer.

### 3.3. 고성능 감수제의 영향

Fig. 7에 나타낸 바와 같이, PNS계에서는 시간이 경과함에 따라 flow가 낮아지는 것을 알 수 있었으며, PC계 고성능 감수제를 첨가할 경우 물비가 낮음에도 불구하고, 초기부터 30분까지는 flow가 비슷하였으나, 30분 이후와 첨가량이 1.0%일 때는 더 큰 flow를 갖는 것을 확인할 수

있었다.

고성능 감수제의 첨가량에 대한 영향은 첨가량이 증가할수록 flow가 커지는 것을 나타내었다. 1.0% 경우는 0.7% 경우보다 큰 flow를 가졌으며, 0.5%일 때는 작은 값을 나타내었다. 이는 초기 수화 활성화와 W/S, 고성능 감수제와의 상호 작용과 깊은 관계가 있는 것으로 판단되며, PC

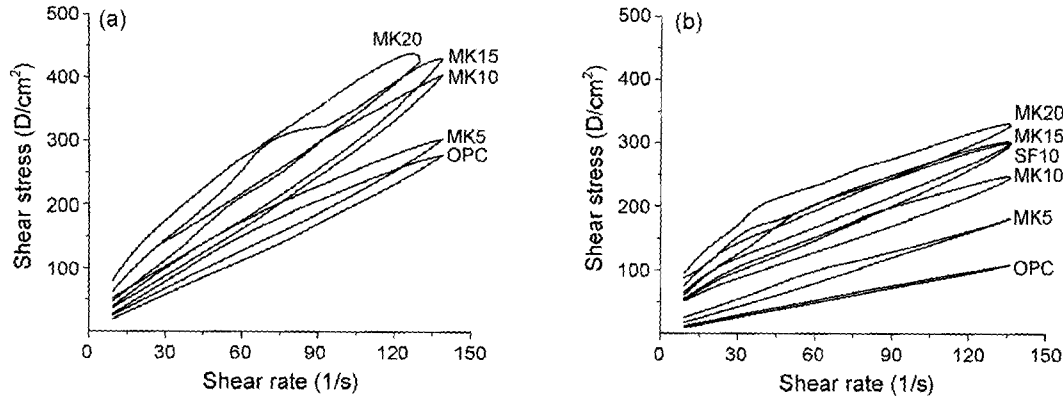


Fig. 6. Flow curves of OPC-MK or SF system with different W/S and PNS; (a) W/S 0.4, PNS 1.5 wt% and (b) W/S 0.45, PNS 1.0 wt%.

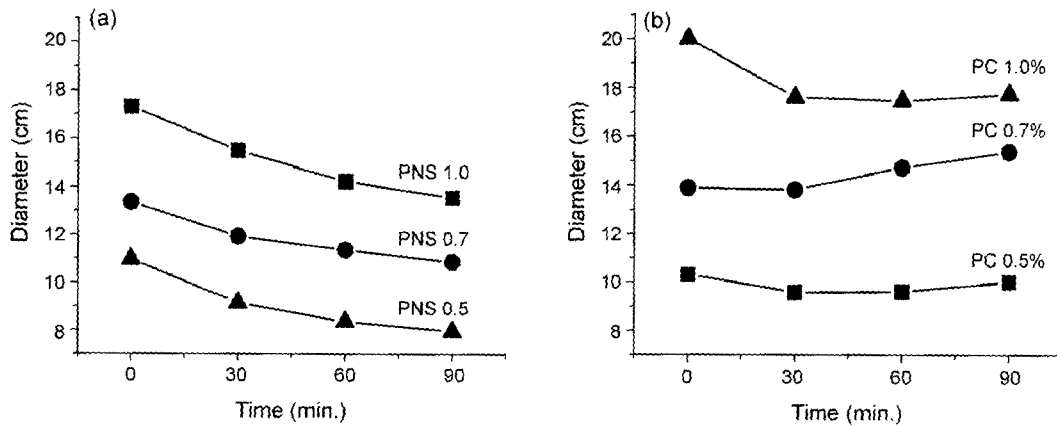


Fig. 7. Fluidity of OPC with W/S 0.45 and superplasticizer; (a) PNS and (b) PC.

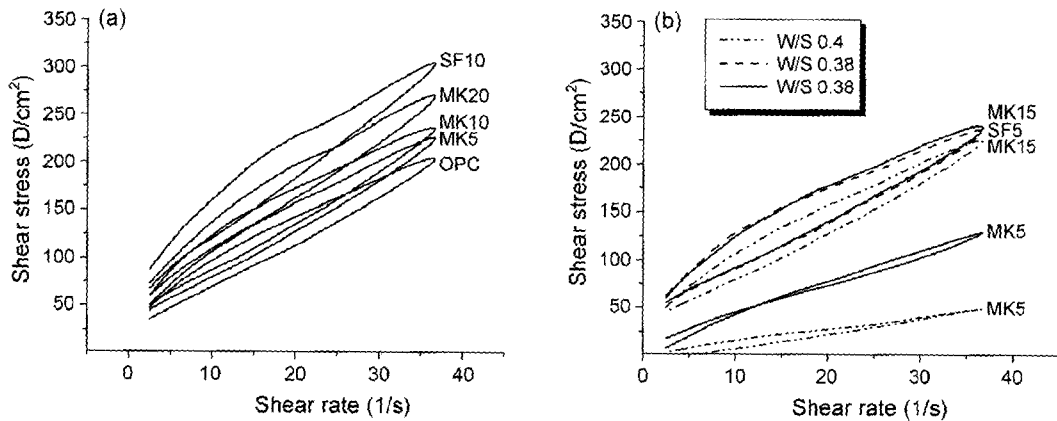


Fig. 8. Flow curves of OPC-MK or SF system with different PC; (a) W/S 0.38, PC 0.7 wt% and (b) W/S 0.38, 0.4, PC 1.0 wt%.

가 첨가된 경우는 시간에 따라 flow가 증가하는 현상을 보였는데, 이는 혼화제의 특성과 관련이 있다고 알려져 있다.<sup>17)</sup>

고성능 감수제의 첨가량에 따라 비교해 보면, 고성능 감수제의 첨가량이 늘어날수록 MK 단독 페이스트가 나타내는 dilatancy에 가까워지는 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

MK를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동 특성을 파악하기 위하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. W/S가 증가할수록 flow가 향상되었다. 즉, 미니슬림 프 실험에서는 W/S 0.4, 0.45, 0.5의 순으로 flow가 증가

하는 것을 확인할 수 있었으나, W/S 0.5에서는 블리딩이 발생하였다. 또한, W/S가 증가함에 따라 shear stress의 감소와 히스테리시스 면적의 감소의 유동 특성이 나타났다.

2. MK 및 SF의 치환량이 증가함에 따라 flow의 감소와 유동성이 나빠지는 것을 확인할 수 있었다. MK 및 SF의 20%까지 치환한 경우, MK를 치환한 것이 SF보다 낮은 shear stress를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

3. MK를 첨가한 경우, dilatancy를 나타내고 있었다. 그 특성은 W/S가 낮을수록 고성능 감수제의 첨가량이 증가할수록, 치환량이 증가할수록 두드러졌다.

4. MK와 SF를 치환한 경우 모두 고성능 감수제를 첨가함에 따라 유동성이 향상되었다. PC계를 첨가할 경우, PNS계를 첨가할 때보다 낮은 W/S와 고성능 감수제의 낮은 치환량에도 유사한 flow와 유동성을 나타내었다.

### 감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. Y. T. Kim, T. H. Ahn, B. G. Kang, J. Y. Lee, and B. G. Kim, "A Fundamental Study of Metakaolin as a Pozzolanic Materials," *Proceedings of the KCI*, **13** [2] 281-86 (2001).
2. B. G. Kim and S. S. Lee, "Properties and Applications of Metakaoline as a Mineral Admixture for Concrete," *Proceedings of the KCI*, **15** [5] 24-32 (2003).
3. C. K. Park, M. H. Noh, H. Y. Kim, J. P. Lee, and T. H. Park, "A Study on the Rheology Properties of Cement Paste Variation of Quantity and Type of Mineral Admixture," *Proceedings of the KCI*, **15** [1] 107-13 (2003).
4. Y. S. Jeong, "Tacking Properties and Rheology of Cement: Concrete," *Proceedings of the KCI*, **9** [2] 55-61 (1997).
5. S. K. Yang, W. J. Lee, D. S. Kim, Y. S. Chung, J. S. Ryu, and J. R. Lee, "Rheological Properties of Cement Using Admixture," *Proceedings of the KCI*, **15** [1] 271-76 (2003).
6. 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).
7. F. Curcio and B. A. DeAngelis, "Dilatant Behavior of Superplasticized Cement Paste Containing Metakaolin," *Cem. Concr. Res.*, **28** [5] 629-34 (1998).
8. M. H. Zhang and N. M. Malhotra, "Characteristics of a Thermally Activated Alumino-silicate Pozzolanic Materials and its Use in Concrete," *Cem. Concr. Res.*, **25** [8] 1713-25 (1995).
9. M. C. Jung, "Studise on the Properties of High Performance and High Strength Cement Mortar Using Metakaoline and Silica Fume," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [5] 519-23 (1996).
10. J. Y. Kim, "Hydration Properties of the Portland Cement and Blastfurnace Slag Blended Cement with Low Blaine Fineness," Thesis, Dankook University, Cheon-an (1998).
11. J. H. Jeong, "Rheological Properties and Early Hydration of Belite-rich Cement Paste with Various Calcium Sulfate Types," Thesis, Dankook University, Cheon-an (2000).
12. KS L 5109.
13. C. Legrand, M. Cyr, and M. Mouret, "Study of Shear Thickening Effect of Superplasticizers on the Rheological Behaviour of Cement Pastes Containing or Not Mineral Additives," *Cem. Concr. Res.*, **30** [9] 1477-83 (2000).
14. 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** [10] 1477-83 (2001).
15. J. L. Gallias, R. K. Ali, and J. P. Bigas, "The Effect of Fine Mineral Admixtures on Water Requirement of Cement Pastes," *Cem. Concr. Res.*, **30** [10] 1543-49 (2000).
16. T. M. Salem, "Electrical Conductivity and Rheological Properties of Ordinary Portland Cement-silica Fume and Calcium Hydroxide-silica Fume Pasts," *Cem. Concr. Res.*, **32** [9] 1473-81 (2002).
17. B. G. Kim and S. H. Kim, "Recent Development and Research of Chemical Admixtures for Concrete," *Proceedings of the KCI*, **14** [1] 190-95 (2002).