

메타카올린 고성능 콘크리트 제조시 혼화재료가 Workability에 미치는 영향

안태호* · 김용태 · 강범구 · 손현식 · 김병기

<경기화학공업 연구개발센터>

1. 서 론

최근 건축물의 대형화 및 고층화가 진행되어 집에 따라 초고층 빌딩 등 여러 분야에서 유동성이 좋으면서도 압축강도가 높은 고성능 콘크리트의 수요가 증가되어지고 있다. 이러한 고성능 콘크리트를 제조하는 방법으로는 여러 가지를 예를 들 수 있지만 작업성 등을 고려하여 실리카흙, 플라이애쉬, 슬래그와 같은 무기물 혼합재료와 고성능 감수제 등과 같은 화학 혼화제를 사용하여 작업성이 좋은 콘크리트를 개발하고 있다. 특히 400 kgf/cm^2 이상의 고강도를 요구하는 건축, 토목 구조물의 경우 압축강도 증진 효과가 뛰어난 실리카흙과 콘크리트의 유동성에 있어서 불 배어링 효과를 보여주는 플라이애쉬를 혼합하여 사용하고 있는 추세이며, 3성분계 시멘트 조성물을 만들어 최적의 배합을 도출해내고 있는 실정이다. 그러나 실리카흙의 경우 장기 고강도 및 화학적 내구성 등 건설재료로서의 우수성이 있음에도 불구하고 국내의 경우 수입에 의존하여 사용되어지고 있는 실정으로서 많은 건축물에서 폭넓게 응용되어지고 있지는 못한 실정이다. 최근 이러한 실리카흙 대체재료로서 부각되어지고 있는 재료로 메타카올린 재료가 있다. 메타카올린 재료는 국내 풍부한 자원인 카올린 원료를 특수한 전처리를 거친 후 이를 소정의 조건으로 소성 하여 제조한 다음 일정한 입도로 미분화 한 것으로써 실리카흙에 비하여 국내 자원이 풍부하기 때문에 시공시 건설재료 비용 부담 측면에서 많은 장점을 가지고 있으며, 그 성능 또한 대등하게 나타나고 있다. 또한 이

미 미국, 일본, 유럽 등 선진국에서는 이러한 메타카올린에 관한 연구가 많이 진행되어져 상용화되어 시멘트, 콘크리트 제조시 활발히 응용되어지고 실정이다. 최근 국내의 경우에도 이러한 추세에 맞추어 고성능 콘크리트 제조시 메타카올린을 이용하는 기초 연구가 일부 진행되어지고 있으며 1000 kgf/cm^2 의 강도를 가지는 메타카올린 콘크리트 또한 설계되어지고 있다.^{1,2,3)} 그러나 이러한 콘크리트들의 문제점으로 대두되어지고 있는 것은 메타카올린을 이용하여 콘크리트 제조시 재료 특성상 빠른 수분 흡수로 인한 초기 유동성 감소 및 점도의 증가로 실제 현장에 적용하고자 할 경우 콘크리트 타설시 콘크리트 Workability에 다소 문제가 발생할 수도 있음이 보고되어지고 있다.^{1,3,4)} 따라서 본 고에서는 이러한 메타카올린 콘크리트의 workability 문제점을 개선하기 위한 방법의 하나로 메타카올린을 첨가한 고성능 콘크리트 조성에 여러 화학 혼화제를 첨가하여 유동성 및 압축강도를 증진시키는 연구를 하였으며 또한 메타카올린과 플라이애쉬 첨가량에 따른 3성분계 시멘트 조성물에서의 유동성 관계를 연구하여 향후 포틀랜드시멘트-메타카올린-플라이애쉬 시멘트 조성물의 콘크리트 응용가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

메타카올린을 이용한 고성능 콘크리트를 제조하기 위해 먼저 다음과 같은 재료를 사용하였으며 사용된 재료의 화학 성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of mineral admixtures

Content	OPC	MK	FA
SiO ₂	21.0	56	58.6
Al ₂ O ₃	5.4	37	23.6
Fe ₂ O ₃	3.13	2.4	7.45
MgO	3.06	0.3	0.9
CaO	62.11	2.4	3.13
TiO ₂	-	0.2	1.15
K ₂ O+Na ₂ O	1.2	0.9	1.6
Blaine(cm ² /g)	3,386	12,000	3,900
Appearance	Gray	Light Pink	Gray

* OPC : Ordinary Portland Cement,
MK : Metakaolin, FA : Fly ash

본 실험에 사용되어진 시멘트는 국내 생산되는 H사 보통 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 혼화재료들은 메타카올린, 플라이애쉬 2종류를 사용하였다. 화학분석표를 보면 메타카올린의 경우 SiO₂ 성분 56%, Al₂O₃ 성분 37%로 플라이애쉬와 유사한 조성을 가지고 있는 것을 볼 수 있으며, 두가지 모두 포졸란 재료의 특성을 가질 수 있는 것을 알 수 있다.

메타카올린을 함유한 모르타르 및 콘크리트의 화학혼화제 종류에 따른 유동성 및 압축강도 특성을 검토하기 위해 다음과 같이 PNS(Poly Naphthalene Sulfonate), PNS based blend (PNS+Ad), PC (Polycarboxylate : 일본산)의 3가지 종류의 혼화제를 사용하였다. 사용된 혼화제들의 고형분은 모두 40% 였으며, PNS based blend 경우 PNS에 PNS와 상용성이 있는 폴리 카르본산계 첨가제를 (Ad) 넣어 혼합한 후 사용하였다. 사용된 각 혼화제의 화학구조식은 Fig. 1에 간략히 나타내었다.

2.2 실험방법

Table 2는 본 실험에서 제조된 모르타르 배합비를 나타낸 것으로 KS L 5105 규격에 따라 모르타르를 제작하였으며 Table 3은 제조된 고성능 콘크리트 배합비로서 KS F 2402, 2405에 준하여 콘크리트를 제조하고 압축강도 특성을 검토하였다. 또한 메타카올린이 첨가되어진 시멘트 페이스트 및 모르타르에서 여러 혼화제가 미치는 영향을 검토하기 위해 수화일에 따른 XRD 분석 및 SEM (EDAX) 분석을 시행하였으며 시멘트-메타카올린-플라이애쉬 3성분계 유동성 기

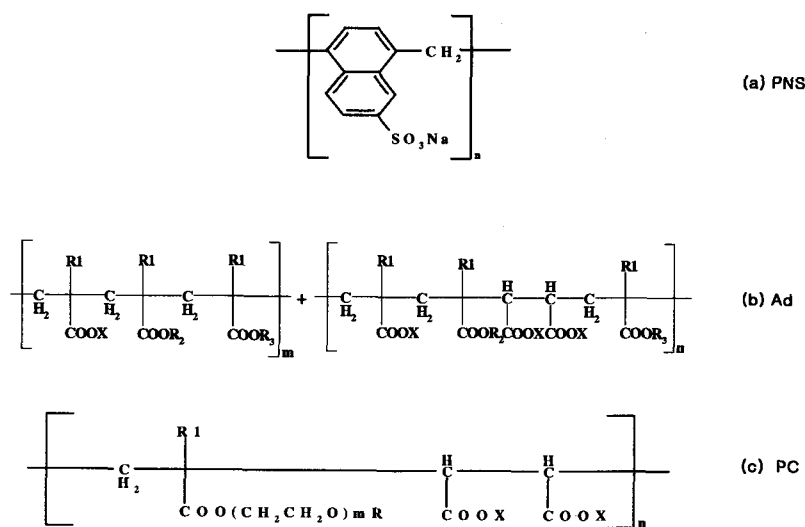


Fig. 1. Chemical structure of PNS, Ad and PC

Table 2. Mixing proportions of mortar

W/B	B	S	W	AD
40%	900g	1926g	360g	0.65-1.75%

* Binder (B) : OPC 90% + MK 10%

초실험으로는 Water/Binder비 40%, 혼화제로는 PNS를 사용하여 메타카올린과 플라이애쉬 치환율에 따른 미니슬럼프 테스트를 실행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 혼화제 종류에 따른 메타카올린 모르타르 및 콘크리트의 workability 변화

메타카올린을 이용한 고성능 콘크리트의 workability를 개선하기 위한 방법으로 먼저 혼화제 종류에 따른 모르타르의 유동 특성을 검토하였다. Fig. 2는 첨가되어진 혼화제 종류에 따른 모르타르의 플로우 측정 결과이다. 목표 플로우 값은 180mm로 하고 PNS, PNS based blend (PNS+Ad), PC (일본산) 등과 같이 3종류의 혼화제를 선택하여 유동성 변화를 검토하였다. 그 결과 PNS의 경우 다른 혼화제들과는 달리 빠른 유동성 감소가 발생하는 것을 알 수 있었으며, PNS based blend 경우에는 PNS에 비하여 유동성이 개선되어진 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 혼화제들은 초기 단계에서는 주로 PNS에 의한 전정기적 반발력으로 시멘트 입자를 분산시키고, 후기 단계에서는 PC의 입체적 반발력에 의해 시멘트의 입자가 분산되어진 것으로 보여진다.⁵⁾ 한편 PC 만을 단독으로 첨가한 경우가

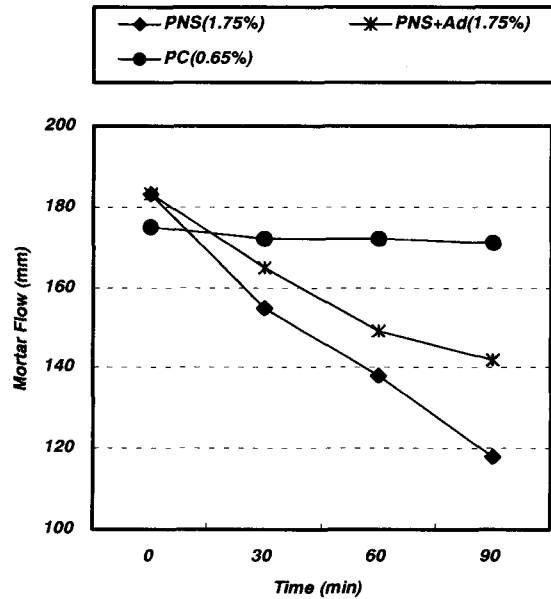


Fig. 2. Effect of superplasticizer type on the fluidity of MK mortar.

장 유동성이 향상되어졌으나 응결지연 및 블리딩 현상이 발생하는 것을 확인 할 수 있었으며 이러한 현상을 제어하고자 첨가되어진 0.65% 보다 더 소량을 첨가한 경우에는 목표 플로우 값을 얻을 수 없었다. 이러한 PC의 경우 소량에서도 PNS 첨가한 경우보다 시멘트 입자의 분산효과 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데 메타카올린 수화시 생성되어지는 AFt 상 및 AFm 상과의 반응성이 떨어져 흡수율이 PNS, PNS based blend에 비하여 흡착소모량이 떨어지는 것으로 보여진다.^{4,5)}

Fig. 3-6 은 수화일에 따른 시멘트 페이스트들의 XRD 분석결과 이다. Fig. 3은 OPC에 PNS를 첨가하여 제조한 시편과 메타카올린을 10%

Table 3. Mixing proportions of concretes with various superplasticizer

Binder (superplasticizer)	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+Ad)	30	42	2.5	150	500	719	1004
MK (PC)	30	42	1.2	150	500	719	1004

* Binder (B) : OPC 90% + MK 10%

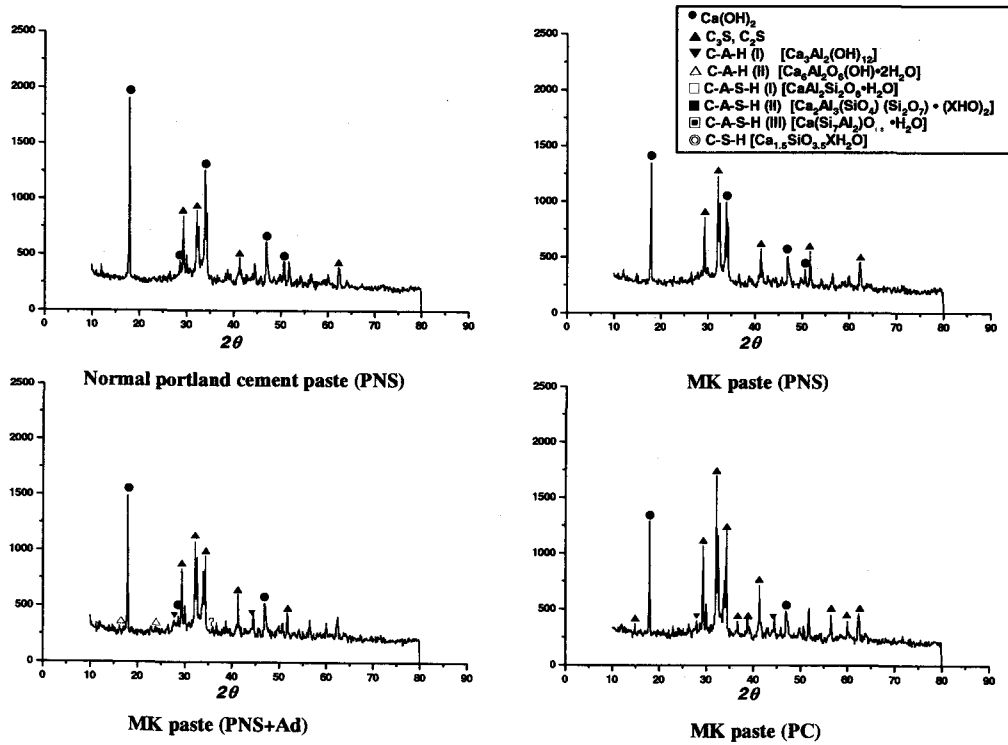


Fig. 3. XRD patterns of each paste sample at 1 day.

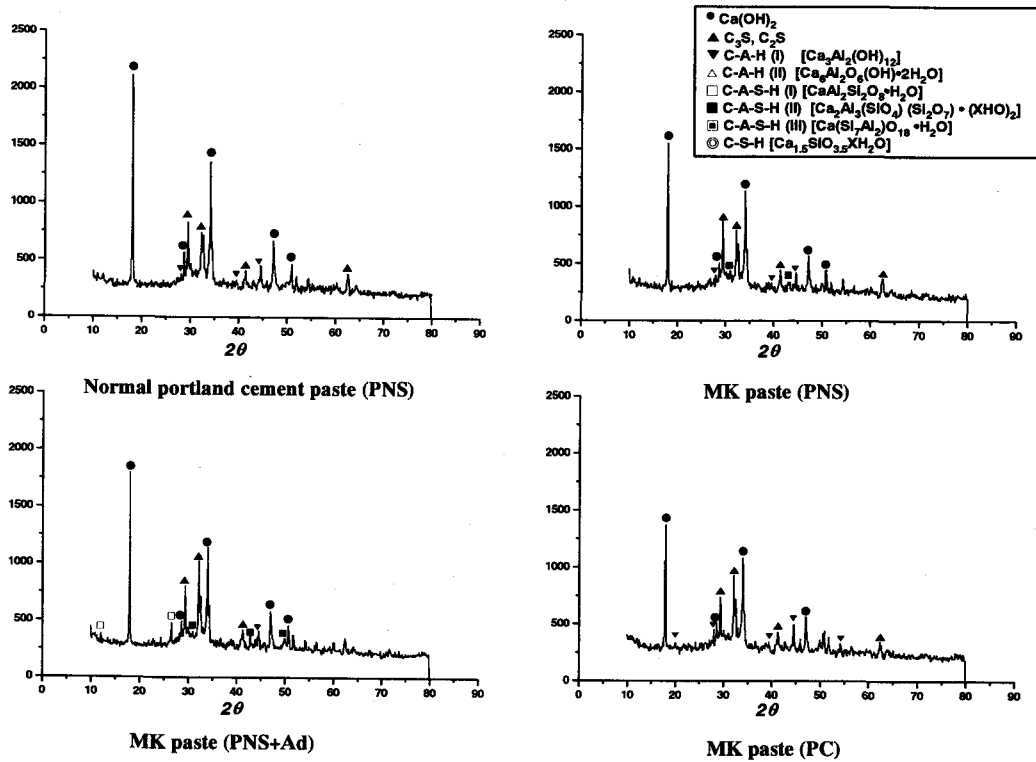


Fig. 4. XRD patterns of each sample at 3 days.

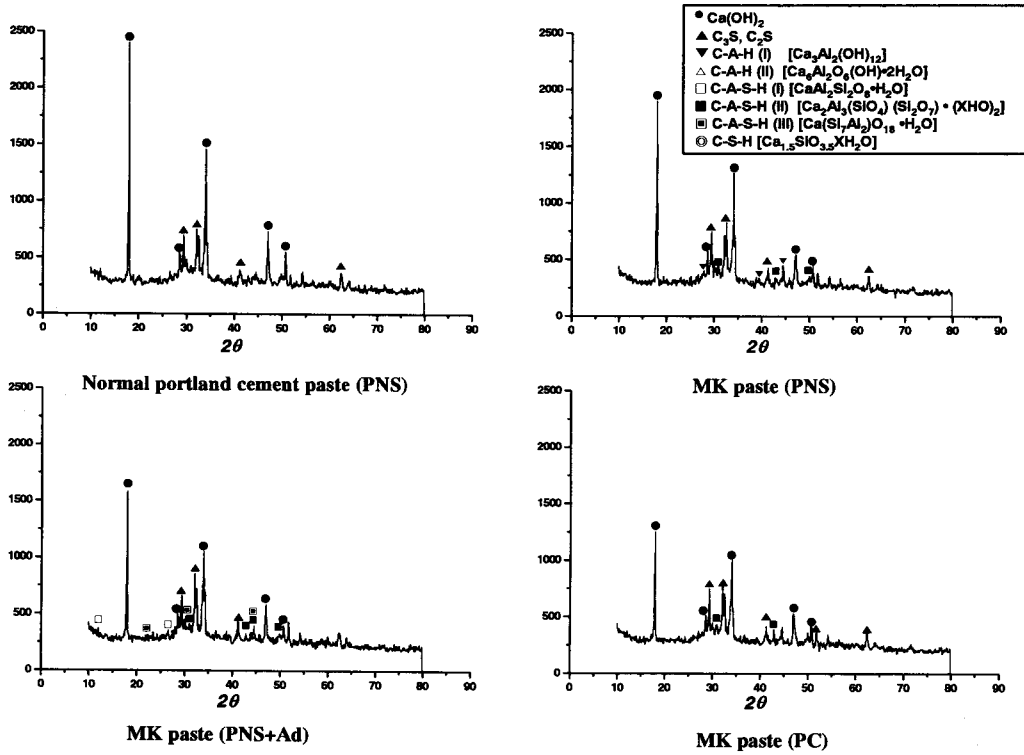


Fig. 5. XRD patterns of each sample at 7 days.

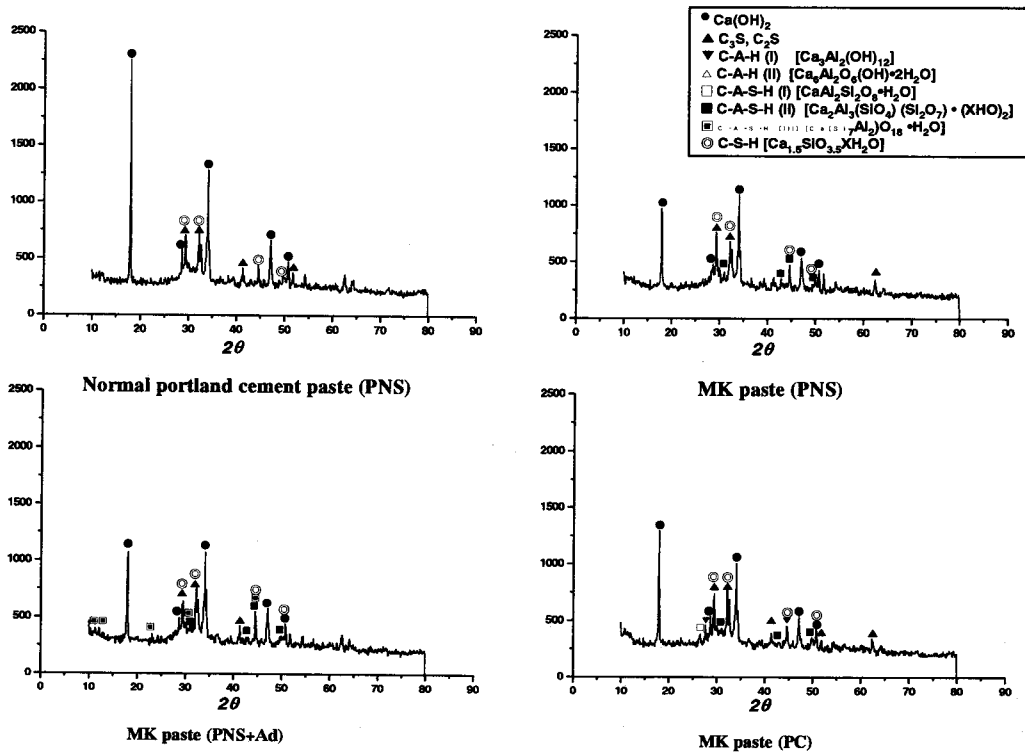


Fig. 6 XRD patterns of each sample at 28 days

씩 치환한 후 PNS, PNS+Ad, PC 혼화제를 첨가한 시편들의 수화 1일 XRD 피크 분석결과이다. 그림에서 보면 OPC에 PNS만을 첨가한 시멘트 수화물과 메타카올린을 치환 첨가한 시편들에 혼화제 종류에 따른 수화반응물이 다른 것을 확

인 할 수 있다. 메타카올린 치환 후 단독으로 PNS 만을 첨가한 경우 수화 3일째에 Type I C-A-H($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) 및 Type II C-A-S-H($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(Al \cdot SiO_2) \cdot XH_2O$) 수화물이 생성되어지는 것을 확인 할 수 있으며

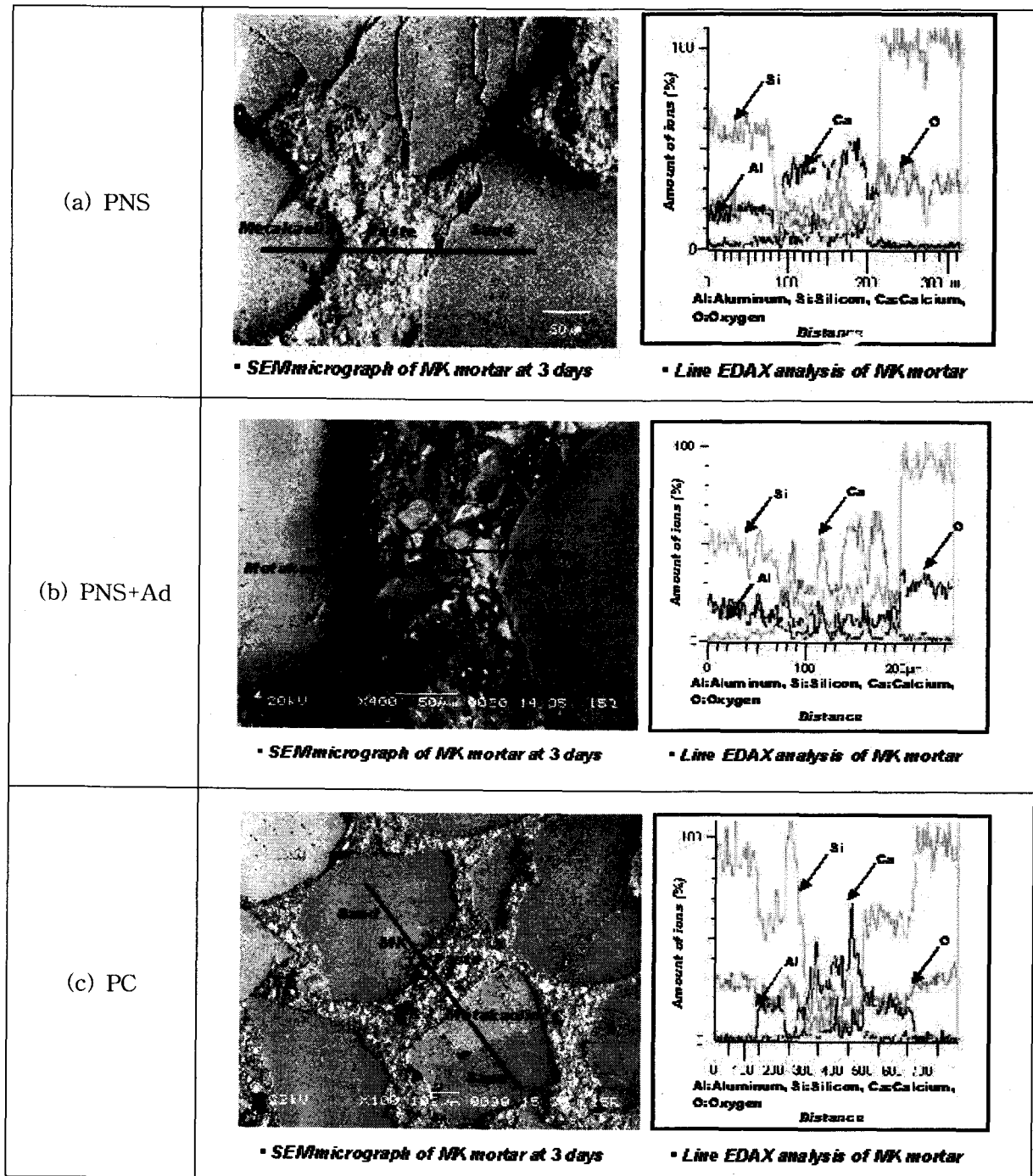


Fig. 7 Behaviors of Al_2O_3 and SiO_2 on MK mortar

수화 7일, 28일까지 Type II C-A-S-H계 수화물이 생성되어 수화물이 더욱더 치밀하게 되어져 압축강도가 증진되어질 것으로 예상되어진다. 또한 메타카올린에 PNS+Ad의 혼화제를 첨가한 경우에는 수화1일에서부터 Type I C-A-H 및 Type II의 C-A-H ($\text{Ca}_6 \cdot \text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 수화물이 생성되어지는 것을 확인 할 수 있었으며 수화 3일에서는 Type I C-A-H, Type I C-A-S-H, Type II C-A-S-H가 생성되어지는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 수화 3일의 경우 메타카올린에 PNS를 단독 첨가한 경우보다 Type I C-A-S-H ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 수화물이 생성되어지진 것을 볼 수 있는데 이러한 Type I C-A-S-H 수화물은 수화7일까지 나타나는 것을 확인 할 수 있으며 수화 7일 이후부터는 Type I C-A-S-H계 수화물에 SiO_2 성분이 첨가되어진 Type III C-A-S-H 계 수화물로 변화되어져 메타카올린에 PNS 만을 단독 첨가한 경우보다 C-A-S-H계 수화물이 더욱더 많이 생성되어져 압축강도가 더욱 더 증진되어질 것으로 보여진다. PC의 경우 수화 3일까지 응결 지연으로 인한 C-A-S-H계 수화물이 나타나지 않는 것을 확인 할 수 있었으며 7일 이후부터 C-A-S-H계 수화물이 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 PNS 및 PNS+Ad를 첨가한 경우보다 수화초기 압축강도가 다소 감소 할 것으로 보여진다. 이렇듯 메타카올린에 PNS+Ad를 첨가한 경우 C-A-S-H계 수화물 생성이 촉진되어지는 이유는 첨가되어진 Ad에 의한 것으로 보여지는데 이러한 첨가물은 첨가 후 초기 90분까지는 시멘트 입자의 분산효과에 작용을 하며 그 이후부터는 메타카올린 성분 중 알루미늄 및 실리케이트의 이온화 속도를 촉진시키는 것으로 보여진다.

Fig. 7은 목표 플로우 값을 180mm로 하고 PNS, PNS based blend (PNS+Ad), PC (일본산) 등과 같이 3종류의 혼화제를 첨가한 메타카올린 모르타르의 3일 SEM 사진이다. Fig. 7 (a)는 PNS를 단독으로 사용하였을 경우의 단면을 보여주고 있는 SEM 사진으로 메타카올린 입자와 시멘트 페이스트 사이의 계면을 Line EDAX로 분석 해본 결과 Al 및 Si 이온의 이동 변화

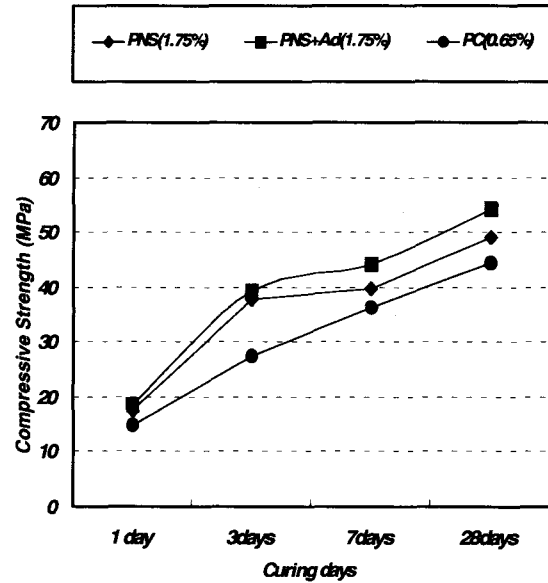


Fig. 8 Effect of superplasticizer type on the compressive strength of MK mortar.

가 아직까지는 적은 것을 확인 할 수 있었는데 (b)의 PNS+Ad를 사용한 경우에는 메타카올린 입자와 시멘트 페이스트 사이의 계면에서 Al 및 Si 이온의 확산되어져 C-A-S-H계 수화물이 생성되어지고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 (c)의 PC를 단독으로 사용한 경우 XRD 분석과 마찬가지로 아직까지 이온이 확산이 진행되어지지 않아 C-A-S-H계 수화물 생성이 지연되어지고 있음을 확인 할 수 있었다.^{6,7,8)}

Fig. 8은 목표 플로우 값을 180mm 하여 제조된 모르타르의 압축강도 결과이다. XRD 및 SEM (EDAX) 분석에서 언급하였던 결과와 마찬가지로 분석결과 PC를 첨가한 경우 초기 압축강도가 PNS 및 PNS+Ad를 첨가한 경우보다 크게 낮은 것을 확인 할 수 있었으며 PNS+Ad의 경우에는 PNS를 사용한 경우보다 압축강도가 더욱더 증진되어진 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 기초적인 물성을 바탕으로 Table 3과 같은 배합으로 고성능 콘크리트를 제조하였다. Fig. 9는 제조된 메타카올린 고성능 콘크리트의 유동성 및 압축강도 결과를 보여주고 있다. Fig.9 (a)는 혼화제 종류에 따른 슬럼프 플로우 측정결과를 나타낸 것으로 모르타르 실험결과 거의 일치하는 것을 알 수 있었으며 마찬가지로 PNS

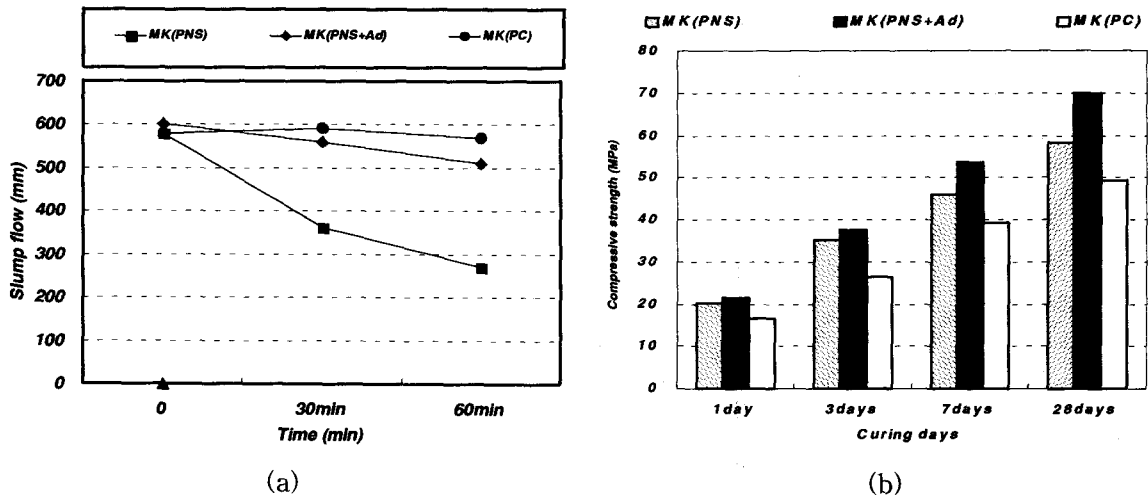


Fig. 9 Effect of superplasticizer type on the fluidity (a) and the compressive strength (b) of MK concrete.

based blend 첨가시 PNS를 단독 첨가한 것보다 유동성이 향상되어진 것을 알 수 있었다. Fig. 9 (b)의 압축강도 측정결과도 모르타르 결과와 유사하게 PNS based blend 혼화제 사용시 압축강도가 향상 되어진 것을 알 수 있었으며, PC 첨가시에는 응결지연 등으로 인한 강도가 적게 발현되어진 것을 알 수 있었다.

3.2 메타카올린 및 플라이애쉬 첨가량 변화에 따른 workability 변화

메타카올린을 이용한 고성능 콘크리트의 workability를 개선하기 위한 두 번째 방법으로

혼합재(플라이애쉬) 첨가에 따른 유동 특성을 검토하였다. 현재 국내 혼합시멘트의 경우 플라이애쉬 포졸란 재료는 범용적으로 사용되어지고 있으며 향후 메타카올린을 콘크리트에 적용시 플라이애쉬 및 슬래그 혼합재들을 함께 병용하여 사용함으로써 많은 분야에서 적절한 용도로 적용되어지리라 보여진다.¹⁾ Fig. 10은 메타카올린 첨가량 증가량에 따른 플라이애쉬의 첨가량을 변화시키면서 유동성을 측정된 3성분계 미니슬럼프 결과이다.

Fig. 10 (a)는 메타카올린 5% 치환시 플라이애쉬 첨가량을 증가시키면서 OPC (Plain)와 유사한 유동성을 갖는 적절한 플라이애쉬량을 검

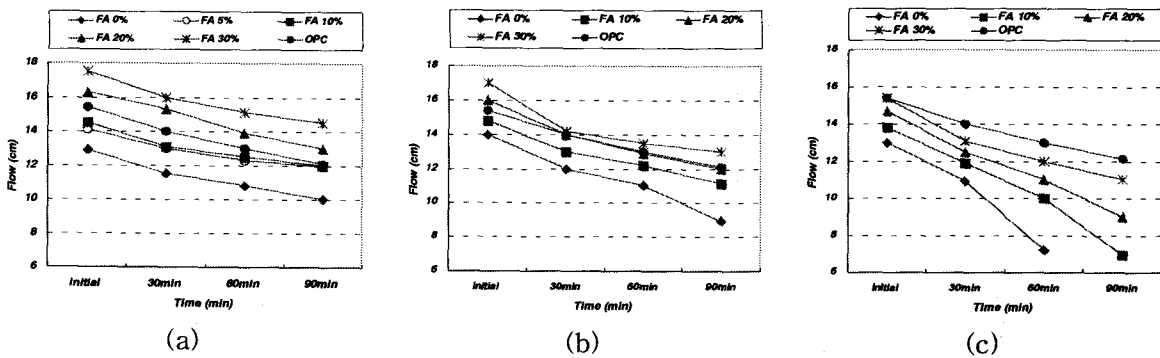


Fig. 10 The effect of fly ash and metakaolin on the workability of mini-slump (a) MK 5% (b) MK 10% (c) MK 15%

또한 것으로써 전체적으로 플라이애쉬 첨가율이 증가함에 따라 유동성이 증가하였으며, 플라이애쉬 5%, 10% 첨가시에는 플라이애쉬의 불베어링 효과가 많이 나타나지는 않았다. 또한 플라이애쉬 첨가량 5%-10%사이에서는 혼합시멘트의 유동성이 첨가되어지는 양에 차이 없이 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 플라이애쉬 15% 첨가시 유동성이 OPC 단독사용시의 유동성과 유사하게 나타날 것으로 보여진다. 또한 20%, 30% 첨가시에는 유동성이 많이 향상되어졌으나 이러한 배합으로 고성능 콘크리트를 제조할 경우 포졸란 재료의 다량 첨가로 인한 자기수축 및 초기 압축강도 저하효과가 나타날 가능성도 있어 삼성분계 시멘트 제조시 충분히 고려하여야 할 부분으로 보여진다. (b)는 메타카올린을 10% 치환 고정후, 플라이애쉬를 첨가하면서 변화를 관찰한 결과로서 플라이애쉬가 첨가되어지지 않고 메타카올린만 10% 치환되어진 경우에는 빠른 수분 흡수에 의한 슬럼프 로스가 크게 나타났으며 메타카올린 재료 특성이 발휘되어지는 양으로 추정되어진다. 따라서 메타카올린 10%첨가시에는 메타카올린 재료로서의 특성발휘가 나타날 가능성이 높아 메타카올린 5% 첨가시 보다는 다소 플라이애쉬 량이 증가되어져도 초기 압축강도 저하효과는 다소 줄어들 것으로 보여진다.

(c)의 경우에는 메타카올린을 15%로 고정시킨 후 플라이애쉬 첨가량을 증가시킨 그래프로 일반 OPC와의 유사 유동성을 가지는 경우는 플라이애쉬를 30% 치환한 경우였다. 그러나 메타카올린 치환율이 15%이상 되어질 경우 콘크리트의 결합재 양에서 시멘트 감소로 인한 압축강도가 저하되므로 고성능 콘크리트 나 그 외 더 높은 압축강도를 요구하는 곳에서는 이러한 범위의 3조성 시멘트를 사용하기는 힘들 것으로 보여진다. 즉 메타카올린의 양이 증가되어짐에 따라서 OPC와 유사한 유동성을 가지는 시멘트 조성물은 플라이애쉬의 양이 증가되면서 혼합재/시멘트 비가 커지면서 유동성은 유사하지만 압축강도 범위가 다른 각각의 3성분계 시멘트가 되어질 가능성이 있다. 즉 고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트에서부터 플라이애쉬

콘크리트의 초기 압축강도 저하현상을 보완한 일반강도 콘크리트, 압축강도 범위가 낮은 고화재까지 폭넓은 범위의 모르타르 및 콘크리트가 설계되어 사용되어질 수 있을 것으로 보여진다.

4. 결 론

메타카올린을 이용한 고성능 콘크리트 제조시 workability를 개선하기 위하여 여러 혼화재료를 사용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 메타카올린을 10% 치환하여 제조한 모르타르 및 콘크리트는 여러 화학 혼화제 종류에 따라 유동성 및 압축강도에 영향을 받는 것을 확인 할 수 있었으며, 특히 PNS+Ad를 사용한 경우 유동성 및 압축강도가 PNS, PC 단독사용시 보다 향상되어지는 것을 알 수 있었다.
2. 메타카올린에 PNS+Ad 혼화제를 첨가한 경우 혼화제 성분 중 Ad는 초기 90분까지는 시멘트 입자의 분산효과에 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며 그 이후부터 메타카올린 성분 중 Al 성분 및 Si 성분이온의 용출 속도를 향상, C-A-S-H계 수화물생성을 촉진시켜 압축강도를 향상시키는 것을 알 수 있었다.
3. 플라이애쉬를 첨가하여 제조한 메타카올린-플라이애쉬-포틀랜드시멘트 3성분계 시멘트페이스트의 유동성을 측정하여 본 결과 메타카올린이 증가되어짐에 따라 전반적으로 동일 유동성을 얻기 위해서는 플라이애쉬량이 증가되어지며, 3성분계 조성에 따라 압축강도가 다른 특수 모르타르 및 콘크리트가 제조 가능할 것으로 보여진다.

< 참 고 문 헌 >

1. J.Bai, S. Wild, B.B. Sabir and J.M.Kinuthia
"Workability of concrete incorporating

- pulverized fuel ash and metakaolin", Magazine of Concrete Research, 1999, 51, No. 3 June, pp. 207-216.
2. Michael A. Caldarone, Karen A. Gruber, and Ronald G. Burg "High-reactivity metakaolin : a new generation mineral admixture" 1994. 11.
 3. 김용태, 안태호, 강범구, 이정율, 김병기, "콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린의 기초적인 특성연구" 콘크리트학회 가을학술발표회 논문집, 2001, Vol.13, No2, pp.281-286.
 4. T.H. Ahn, Y.T.Kim, B.G.Kang, B.G.Kim "Development of high performance concrete using metakaolin as a mineral admixture", 5th ISCC, Shanghai, China, 2002, pp. 865-870.
 5. 안태호, 김용태, 강범구, 김병기 "고성능 콘크리트 제조시 메타카올린의 응용가능성" 제 29회 시멘트 심포지움, 2002, pp.115-122.
 6. W.Aquino, D.A.Lange and J.Olek "The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products", Cement Concrete & Composites, 2001, vol 23, pp.485-493.
 7. J.J. Brooks, M.A. Megat Johari "Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete" Cement & Concrete Composites, 2001, vol 23, pp.495-502.
 8. A.H. Asbridge, G.A.Chadbourn, C.L.Page "Effects of metakaolin and the interfacial transition zone on the diffusion of chloride ions through cement mortars" Cement and Concrete Research, 2001, vol 31, pp. 1567-1572.