

Meta Kaolin 및 Silica Fume을 이용한 고성능 고강도 시멘트 모르타르 특성에 관한 연구

정민철

한일시멘트 공업(주) 대전연구소
(1995년 12월 21일 접수)

Studies on the Properties of High Performance and High Strength Cement Mortar Using Meta Kaolin and Silica Fume

Min-Chul Chung

Taejon Research Center, HANIL CEMENT MFG. CO., LTD
(Received December 21, 1995)

요 약

시멘트 수화시 생성되는 수산화칼슘은 시멘트 모르타르의 강도 및 내구성을 감소시킨다. 이에 포졸란물질인 meta kaolin 및 silica fume을 이용하여 이러한 결점을 해결하고자 하였다. Meta kaolin 및 silica fume의 함량변화에 대한 수산화칼슘의 감소는 Fourier의 시차열분석에 의해 규명되었고, meta kaolin 및 silica fume을 무첨가(0%)에 비하여 10% 이상 첨가시 수산화칼슘양이 큰 폭으로 감소함을 나타내었다. 이는 meta kaolin 및 silica fume의 SiO₂ 성분과 시멘트의 CaO와의 포졸란반응에 의한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Calcium hydroxide produced by cement hydration decreases the durability and the compressive strength of cement mortars. Pozzolanic property of meta kaolin and silica fume allows to avoid this drawback. Calcium hydroxide consumption according to pozzolanic reaction is evaluated by Fourier differential thermal analysis. Particularly, the properties of high performance and high strength of cement mortar containing above 10% meta kaolin and silica fume were resulted in the pozzolanic activity.

Key words: Pozzolanic property, Meta kaolin, Silica fume

1. 서 론

일반적으로 시멘트 모르타르를 이용한 고성능 고강도 grout재는 기계기초의 충전재로 가장 범용적으로 사용되고 있으며, 보수 및 보강용 grout 재료로도 상당한 연구가 진행되고 있다. Grout재에 요구되는 품질항목으로는 유동성, 재료분리저항성, 내구성등 시공성에서 요구되는 기본적 품질특성을 비롯하여 grout재 충전후 구조체와의 일체성을 확보하기 위해 grout재와 base concrete 사이의 부착특성 또한 중요한 품질특성으로 요구된다¹⁻⁴⁾.

본 연구에서 사용한 모래는 금강 강모래이고, 팽창재료는 에트링자이트의 생성을 이용한 칼슘술포알루미네이트계 팽창재료를, 또한 미분말 포졸란물질로는 meta

kaolin과 silica fume을 이용하여 치밀하고 고강도의 특성을 가진 무수축 grout재를 제조하고 그의 기초물성측정과 미세구조의 변화에 대한 관찰을 하였다.

2. 실험방법

Grout재에 사용된 원료로는 칼슘술포알루미네이트계 팽창재(C₄A₃S계)와 고강도용 혼합재인 초미분 실리카질 meta kaolin 및 silica fume등을 이용하여 시멘트계 고성능 고강도 무수축 grout재를 제조 시험하였다⁵⁻⁸⁾. Table 1은 본 연구의 사용원료에 대한 화학성분을 나타낸 것이다.

본 실험은 고강도용 혼합재로 사용한 초미분의 실리카질인 meta kaolin과 silica fume을 사용하여 고강도의

Table 1. Chemical Compositions of Used Materials.

Materials	Chemical compositions (wt%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	Ig. Loss
C ₄ A ₃ S	2.06	16.19	0.71	51.59	0.81	26.70	—	—	—	1.51
Meta kaolin	51.06	45.98	0.90	—	—	0.5	1.0	—	—	1.0
Silica fume	88.6	2.44	2.56	0.2	0.6	—	0.2	0.5	3	1.5

Table 2. Mixing Proportion of Additive for High Strength.

Sample No.	Meta Kaolin	Silica Fume	W/C (%)	Remark
M-5	5	—	38	Meta kaolin: C×5%
M-10	10	—		Meta kaolin: C×10%
M-15	15	—		Meta kaolin: C×15%
S-5	—	5		Silica fume: C×5%
S-10	—	10		Silica fume: C×10%
S-15	—	15		Silica fume: C×15%
M/S-0	—	—		Meta kaolin and Silica fume: C×0%

특성을 유도하였고, 물/시멘트비의 감소를 위해서 고성능 감수제로 melamine계 유동화제(상품명 : Melment F-10)를 전체량에 1 wt% 사용하여 강도증진을 기하였다¹¹⁾. 본 grout재의 기본배합으로는 시멘트와 모래비율을 1 : 1로 고정시험하였고, 고강도용 혼합제에 대한 사용비율은 Table 2에 나타내었다.

또한 고강도용 혼합재의 평균입도는 meta kaolin 5 μm, silica fume 0.5 μm의 것을 사용하였고, 본시료인 grout재 혼합으로는 자동 mortar mixer(ELE사 제작)를 이용하여 5l 원통용기에 물을 넣고 배합시료를 1분에 걸쳐 투입한 후 1속(140±5 rpm)으로 30초간, 2속(285±10 rpm)으로 60초간씩 차례로 혼합하여 시험에 적용하였다.

물성측정으로 flow loss를 시험(KSL 5111) 및 압축강도시험을 실시하였고, 메카니즘 규명을 위해 XRD, DTA, 기공률 및 SEM 관찰을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 fresh 상태의 혼합된 시료의 flow loss를 시험결과를 나타낸 것이다.

Flow loss를 시험결과, meta kaolin의 경우 첨가량증

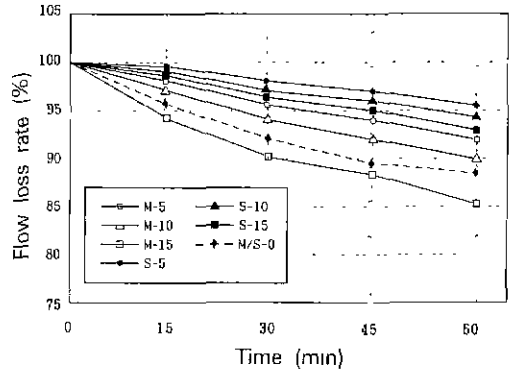


Fig. 1. The change of flow loss with time.

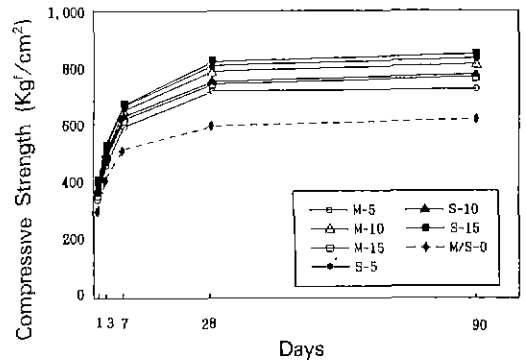
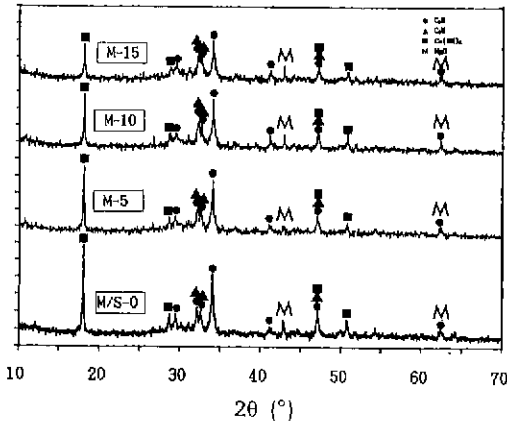


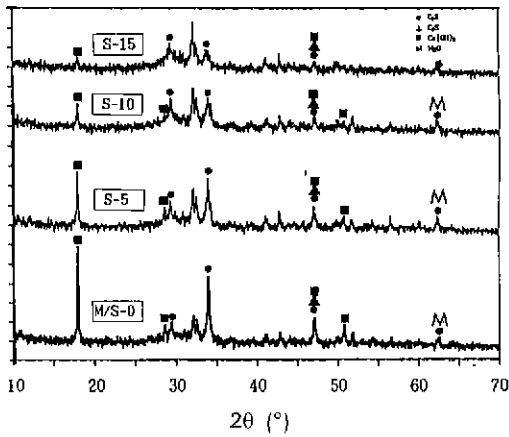
Fig. 2. Compressive strength of cement mortars for several mixed raw materials with different hydration time. (w/c=0.17, 23±1°C)

가에 따라 점도가 상승하여 첨가량 15%에서 60분 경과후 85%까지 flow loss를 가져와 적정첨가량을 넘어선 것으로 판단되고, 첨가량 10%에서 양호한 물성을 나타냈다. 그리고 silica fume의 경우는 첨가량 증가에 따라 점도 증가는 없었으나 재료특성상 초미립분이 표면에 떠오르는 재료분리현상이 발생하였다. 이는 적정첨가량을 넘어선 초과 미분때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2는 고강도용 혼합재인 meta kaolin 및 silica



(1) Meta kaolin



(2) Silica fume

Fig. 3. XRD patterns of cement mortar containing various (1) meta kaolin and (2) silica fume (90 days).

fume을 이용한 압축강도시험결과를 나타낸 것이다.

압축강도 시험결과, 고강도용 혼합재가 첨가되지 않은 M/S-0의 경우는 제령 90일에서 압축강도가 650 kg/cm²에 그치고 있으나 고강도용 혼합재로 meta kaolin과 silica fume을 사용한 경우는 강도증진이 20~30%까지 상승되었음을 알 수 있었다^{9,10}. 이는 고강도용 혼합재로 사용한 meta kaolin 및 silica fume이 시멘트수화시 생성되는 Ca(OH)₂와의 포졸란반응으로 C-S-H 수화물을 생성하여 시멘트 모르타르의 조직을 안정화시켰고⁹, 또한 고강도용 혼합재의 초미립특성으로 미립분이 시멘트입자와 입자사이를 충전함으로써 치밀도를 상승시켜 강도증진이 이루어졌으리라 판단된다.

Fig. 2의 압축강도시험결과에 대한 강도증진 메카니즘

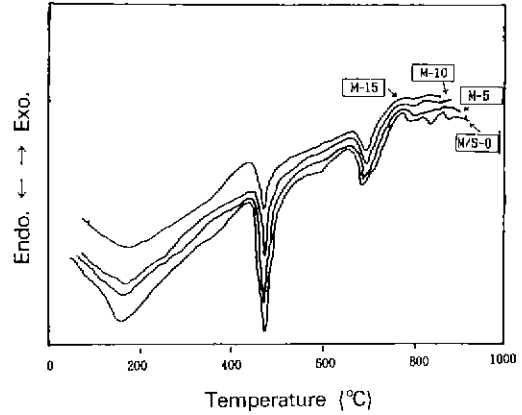


Fig. 4. DTA curves of cement mortars containing various meta kaolin (90 days).

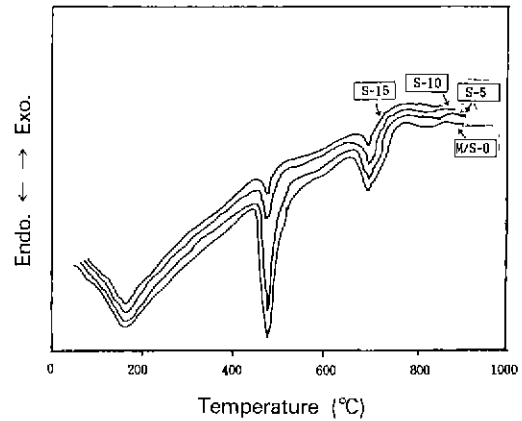


Fig. 5. DTA curves of cement mortars containing various silica fume (90 days).

규명을 위해 XRD, DTA, 기공율 및 SEM 관찰을 실시하였다.

Fig. 3은 meta kaolin 및 silica fume 첨가에 따른 제령 90일에서의 XRD 시험결과를 나타낸 것이다.

Fig. 3의 (1) 및 (2) 모두 meta kaolin과 silica fume의 첨가량 증가에 따라 Ca(OH)₂ 생성 peak가 점차 감소되어 감을 나타낸 것으로 시멘트 케이스트 성분중 CaO와 meta kaolin과 silica fume의 SiO₂ 성분과의 포졸란반응으로 Ca(OH)₂ 생성을 억제한 것으로 판단된다.

Fig. 4 및 5는 meta kaolin 및 silica fume 첨가량 변화에 따른 DTA 시험결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 보는 바와같이 meta kaolin이 첨가되지 않은 M/S-0와 첨가량변화를 준 M-5, M-10 및 M-15는 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂의 탈수에 의한 peak가

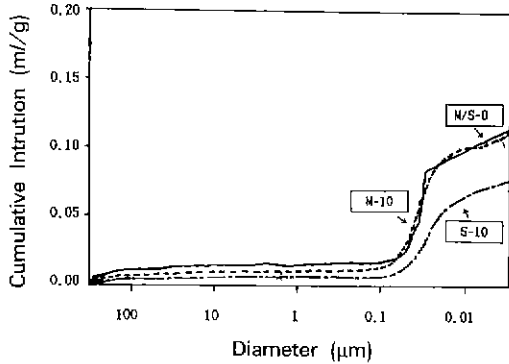


Fig. 6. Pore size distribution curves of cement mortar containing various meta kaolin and silica fume (90 days).

점차 감소되어 감을 알 수 있다. 이는 meta kaolin의 성분중 SiO_2 가 시멘트 페이스트의 CaO 성분과 반응하여 C-S-H 수화물을 생성하고 있음을 또한 나타내는 것이다.

Fig. 5에서 보는 바와같이 silica fume의 성분중 비정질 SiO_2 가 시멘트의 수화에서 생성되는 CaO 성분과의 포졸란반응으로 C-S-H 수화물을 생성시켜 시멘트 모르타르내 조직을 치밀하게 함으로써 강도증진에 도움이 된 것으로 판단된다.

압축강도시험, XRD 및 DTA 시험을 통하여 meta kaolin의 경우 10% 이상 첨가 즉 15% 첨가시 meta kaolin 점성증가로 인하여 grout재 특성인 유동성이 큰 쪽으로 감소하므로(Fig. 1) grout재의 특성을 상실하는 하한선으로써 적정 첨가량을 10%로 하였고, silica fume의 경우 15% 첨가시 반응에 기여하지 못한 잉여분 SiO_2 가 초기 및 장기강도에 악영향을 미쳐 grout재의 특성을 상실하므로 적정 첨가량을 10%로 하였다.

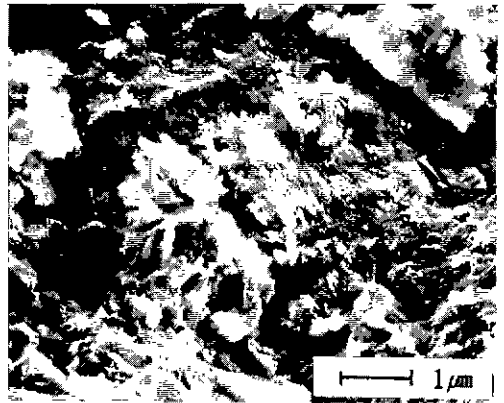
Fig. 6 및 Fig. 7은 적정 첨가량이라고 생각되는 meta kaolin 및 silica fume를 각각 10% 첨가한 것에 대한 기공율 측정 및 SEM 사진결과를 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 보는 바와같이 고강도용 혼합재가 첨가되지 않은 M/S-0에 비하여 고강도용 혼합재가 첨가된 M-10 및 S-10의 경우가 10~100 μm 의 거대기공이 아주 미소하게 존재함을 알 수 있었다. 이와같이 큰 기공이 상대적으로 적게 분포되어 있음은 meta kaolin 및 silica fume를 첨가한 것이 높은 강도를 보여준 압축강도 측정결과와도 잘 일치된다.

Fig. 7의 M/S-0는 포졸란 물질의 미립유로 재령경과에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 지속적인 생성으로 경화체 내부에 공극이 여러 곳에서 잔존해 있고, C-S-H 수화물생성에 있어서도 포졸란물질이 함유된 M-10과 S-10에 비하여



(A) M/S-0



(B) M-10



(C) S-10

Fig. 7. SEM micrographs of cement mortar containing various meta kaolin and silica fume (90 days).

조직의 치밀도면에서 떨어져고 있다. 이에 반하여 포졸란 물질로 meta kaolin을 첨가한 M-10의 SEM 사진은 시멘트 수화반응시 생성되는 free CaO와의 반응으로 인한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 거의 발견되지 않았고, 반면에 C-S-H 수화

물생성이 활발하여 조직의 치밀도면에서 양호한 결과를 나타내었다. 또한 포졸란 물질로 silica fume을 사용한 S-10의 경우 미세한 silica fume 입자가 시멘트입자 사이의 충전과 함께 포졸란반응의 활성화로 시멘트 입자 사이의 모세관 공극을 최소화함으로써 강도증진에도 기여한 것으로 판단된다. 또한 S-10에 대한 SEM 사진은 silica fume 입자의 포졸란반응으로 원래의 형상인 구형이 점차로 파괴되어 가고 있는 모습을 나타내었다.

4. 결 론

Meta kaolin 및 silica fume을 이용한 고성능 고강도 시멘트 모르타르 특성에 관한 시험결과는 다음과 같다.

1. 압축강도 시험결과 초미분의 혼합재 meta kaolin과 silica fume을 각각 시멘트량에 10% 이상 첨가시 높은 강도를 나타내었다. 이는 포졸란반응 및 pore의 감소로 조직의 치밀도가 증가되었기 때문으로 판단된다.

2. XRD 분석결과 채령 90일에서 meta kaolin과 silica fume을 시멘트량에 10% 이상 치환첨가시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ peak가 감소됨을 알 수 있었다.

3. DTA 분석결과 채령 90일에서 meta kaolin과 silica fume을 시멘트량에 10% 이상 치환첨가시 포졸란 반응의 활성화로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 탈수 peak가 점차 감소함을 알 수 있었다.

4. 기공을 시험결과 채령 90일에서 meta kaolin과 silica fume을 시멘트량에 10% 치환첨가시 적은 기공쪽으로 기공이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

5. SEM 사진결과 채령 90일에서 초미분의 혼합재 meta kaolin과 silica fume을 시멘트량에 10% 치환첨가시 포졸란반응에 의한 C-S-H 수화물의 상당량 생성 및 pore의 감소로 조직의 치밀도가 증가됨을 나타내었다.

REFERENCES

1. P. Bredy, M. Chabannet, and J. Pera, "Microstructure

and Porosity of Metakaolin Blended Cements," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **138**, 275-280 (1989).

2. R.F. Feldman, "Proc. 1st Int. Conf. on the Use of Fly Ash, Silica Fume and Other Mineral By-Products in Concrete, sp-79," *American Concrete Institute, Detroit*, **1**, 415-434 (1983).

3. G.J. Cook, H.T. Cao, and E.P. Coan, "Fly Ash and Coal-Conversion By-Products Characterization, Utilization and Disposal III," *Mat. Res. Soc. Proc.*, **86**, 209-220 (1987).

4. C. Atzeni, L. Massidda, and U. Sanna, "Proc. 1st International RILEM Congress. Pore Structure and Materials Properties," **1**, 195-202 (1987).

5. M. Ortol, and J. Pera, "Pozzolanic Activity of Meta Kaolin Under Microwave Treatment," *Cem. and Conc. Resear.*, **25**(2), 265-270 (1995).

6. Ali, M.M., Gopal, S. and Handoo, S.K., "Studies on The Formation Kinetics of Calcium Sulphoaluminate," *Cem and Conc. Resear.*, **24**(4), 715-720 (1994).

7. Gabrisova, A., Havlica, J. and Sahu, S., "Stability of Calcium Sulphoaluminate Hydrates in Water Solutions with Various pH Values," *Cem. and Conc. Resear.*, **21**, 1023-1027 (1991).

8. 三宅信雄, 中川晃次, 磯具純, "カルシウムサルホアルミネート系セメント混和材の基礎性状," *セメント技術年報*, **29**, 121-126 (1975).

9. 磯具純, 中谷清一, 渡邊義男, 金子勝男, "グラウト 工所用セメントモルタルの基本特性," *セメント技術年報*, **35**, 73-76 (1981).

10. 半田實, 五味秀明, 近藤直孝, "高強度グラウト材の鹽素イオン透過量," *セメントコンクリート論文集*, **48**, 464-469 (1994).

11. Houssam A. Toutanji, and Tahar El-Korch, "The Influence of Silica Fume on the Compressive Strength of Cement Paste and Mortar," *Cem. and Conc. Resear.*, **25**(7), 1591-1602 (1995).