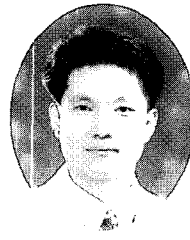


# 특 집

|| 최신 혼화재료 ||

## 콘크리트용 혼화재료로서 메타카올린의 특성 및 활용 - Properties & Applications of Metakaolin as a Mineral Admixture for Concrete -



김병기\*  
Kim, Byung Gi



이상수\*\*  
Lee, Sang Su

### 1. 서 론

최근 건축물의 대형화 및 고층화가 진행되어짐에 따라 초고층 빌딩 등 여러 분야에서 유동성이 좋으면서도 압축강도가 높은 고성능 콘크리트의 수요가 증가되어지고 있다. 이러한 고성능 콘크리트를 제조하는 방법으로는 여러 가지가 있으나 작업성 등을 고려하여 실리카 폼, 플라이 애쉬, 슬래그와 같은 무기물 혼합재료와 고성능 감수제 등과 같은 화학 혼화제를 사용하여 제조하는 방법이 있다. 특히 40 MPa 이상의 고강도를 요구하는 건축, 토목 구조물의 경우 압축강도 증진효과가 뛰어난 실리카 폼과 콘크리트의 유동성에 있어서 불 배어링 효과를 보여주는 플라이 애쉬를 혼합하여 사용하고 있는 추세이며, 3성분계 시멘트 조성물을 만들어 최적의 배합을 도출해 내고 있는 실정이다. 그러나 실리카 폼의 경우 장기 고강도 및 화학적 내구성 등 건설재료로서의 우수성이 있음에도 불구하고 국내의 경우 수입에 의존하고 있어서 많은 건축물에 폭넓게 사용되지 못하는 실정이다. 최근 이러한 실리카 폼 대체재료로서 고강도, 고성능 콘크리트를 제조할 수 있는 재료로 카올린족 광물의 메타카올린(metakaolin)이 연구되고 있다. 메타카올린이란 균질하게 성분 조합한 카올린(kaolin)을 특수한 전처리를 거친 후 이를 소정의 조건으로 소성하여 활성화시킨 다음 일정한 입도로 미분화한 것으로써 메타카

올린은 시멘트의 혼화재료로 약 10% 전후를 시멘트에 혼합 사용함으로써 콘크리트의 각종 물성을 현저하게 개선시키는 효과가 있다고 보고되고 있다<sup>1,2,3</sup>. 또한 단기적으로 에트링자이트(ettringite)의 생성과, 시멘트 중의 주요광물인 알라이트(alite)의 활성화로 인한 반응속도의 증가로 초기강도를 증가시키고 중장기적으로는 시멘트의 수산화칼슘과의 포졸란반응으로 콘크리트 조직이 치밀화 되어 강도 및 내구성을 향상시키어 특히, 고강도용 콘크리트에 큰 효과를 발휘한다고 보고되고 있다<sup>4</sup>. 또한 실리카 폼에 비하여 국내 자원이 풍부하기 때문에 시공 시 건설재료 비용 부담 측면에서 많은 장점을 가지고 있으며, 그 성능 또한 대등하게 나타나고 있다. 또한 이미 미국, 일본, 유럽 등 선진국에서는 이러한 메타카올린에 관한 연구가 많이 진행되어져 상용화되어 시멘트, 콘크리트 제조 시 활발히 응용되고 있는 실정이다. 최근 국내의 경우에도 이러한 추세에 맞추어 고성능 콘크리트 제조 시 메타카올린을 이용하는 기초 연구가 일부 진행되어지고 있으며 100 MPa의 강도를 가지는 메타카올린 콘크리트 또한 설계되고 있다<sup>5,6</sup>. 본고에서는 향후 국내 사용되는 고가의 실리카 폼을 대체할 수 있는 가능성이 높은 메타카올린 재료를 사용한 연구 결과를 검토하였으며, 고강도 콘크리트 제조 시 메타카올린을 혼화재료로 사용할 경우의 유동성과 압축강도 특성에 대한 결과를 고찰하였다. 또한 메타카올린을 사용한 콘크리트의 염화물 침투저항성을 검토함으로써 콘크리트용 혼화재료로서 메타카올린의 응용 가능성을 검토하였다.

\* 정회원, (주)경기화학 연구개발센터 팀장

\*\* 정회원, (주)대우건설기술연구소, 선임연구원

## 2. 메타카올린(metakaolin)

### 2.1. 카올린족 광물의 국내현황

시멘트·콘크리트에 적용할 수 있는 메타카올린은 카올린을 특수 처리하여 제조하게 되는데 이때 사용되는 카올린은 할로 이사이트질 고령토로서 풍화 잔류형 광상에 분포하며 국내에서는 서부 경남지역에 많이 분포하고 있다. 초기 경남하동, 산청 지역에 분포하는 고령토 광상 조사는 1968년부터 1970년까지 국립 지질광물연구소에 의해 조사, 연구되어졌는데  $Al_2O_3$  단성분 기준 28% 이상을 매장량 산정 한계 품위로 하여 추정매장량을 산출 하였던 경우도 있었다. 최근에는 1992년부터 1995년까지 4년에 걸쳐 서부 경남의 산청지역, 하동지역, 합천지역, 단성지역 등을 한국자원연구소에서 수입대체효과 및 국내부존자원의 활용을 위한 목적으로 카올린을 등급별 재구성하여 매장량을 조사하였으며 그 결과 4지역에서만 약 2,656만 톤 가량의 카올린이 매장되어 있는 것을 확인 할 수 있었다<sup>7)</sup>(표 1 참조). 또한 아직 미개발 내지 개발 가능한 잠재광상(개발 가능 광상구획 53개 지역)이 분포하고 있는 것을 알 수 있었으며 서부 경남지역은 산업자원으로 중요한 카올린 분포지로 확인되었다. 그러나 이러한 카올린 원료가 국내 건설산업현장에서 적용되고 있는 사례를 확인하는 것은 아직까지는 어려웠으며, 카올린을 처리하여 메타카올린 제품을 생산하는 업체들은 확인할 수 있었다.

### 2.2 메타카올린의 제조 공정 및 물리·화학적 특성

이러한 카올린 원료는 다음과 같이 hydrated aluminum disilicate,  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  로 보통 정의된다. 이러한 카올린족 광물은 기본 화학식이  $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$  또는  $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O]$ 이며 이에 속하는 동질 이상체로서 카올린나이트(kaolinite), 나크라이트(nacrite), 디카이트(dickite), 할로이사이트(halloysite)의 네 가지가 있으며 이 중 할로이사이트 기본 조성은 카올린나이트나 기타 이상체와 같지만 과잉의 수분을 함유하여  $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O]$ 로 되어 있는 것이 있고, 결정도도 낮은 광물이다. 이러한 카올린 원료에 열을 가하여 수분을 탈수시키면 카올린족 광물은  $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$ 의 화학식으로 표시

표 1. 국내 서부 경남지역의 카올린 매장량 (단위 : 톤)

지역	등급별 매장량	지역별 매장량	총매장량
산청지역	백색 6,400,000	14,600,000	백색 9,713,000 도색 16,847,000 총매장량 26,560,000
	도색 8,200,000		
하동지역	백색 460,000	5,520,000	
	도색 5,060,000		
합천지역	백색 2,750,000	5,760,000	
	도색 3,010,000		
단성지역	백색 103,000	680,000	
	도색 577,000		

되는 메타카올린(meta-kaolin)으로 변하게 된다. 따라서 이러한 열간 반응을 기초로 하여 카올린을 소성하여 메타카올린을 제조하게 되는데 제조공정은 일반적인 세라믹제조 공정과 유사하다. 먼저 원료를 투입 후 분쇄하여 1차 건조 후 rotary kiln에서 소성한 후 생성된 클링커를 입도분포를 조절하여 분쇄하여 제조하게 되는데 역시 이러한 공정에서도 중요한 변수는 많이 작용한다. 소성시간, 소성온도, 입도분포, 원료의 성분 등 이러한 인자들을 정확하게 제어하지 못하면 균일한 제품의 메타카올린을 얻기 힘들기 때문이다. 특히 시멘트, 콘크리트에 사용되는 메타카올린의 경우 포졸란 특성을 가지고 있어야 하는데 이러한 재료의 특성을 가지게 하기 위해서는 카올린이 가능하면 과열이 없이 거의 완전하게 탈수가 이루어 져야 한다. 이렇게 생성된 메타카올린의 경우 높은 pozzolanic을 가지는 것을 알 수 있으며, 또한 과열 소결되어 플라이트가 생성되면 메타카올린은 반응성은 떨어지게 된다. 즉 최적의 메타카올린을 생성하기 위해서는 카올린나이트가 완전히 탈수되어야 하지만 그러나 결코 하소되어서는 안되는 것이다.<sup>8,9)</sup>

메타카올린(meta-kaolin : MK)은 카올린(kaolin, 고령토)을 활성화하여 카올린 내부의 결합수 및 층간수를 탈수시킴으로써 잠재수경성을 갖도록 한 것을 말하며, 콘크리트에 혼입할 경우 콘크리트 내부의 수산화칼슘과 반응하여 포졸란 반응을 일으키는 재료이다.

표 2. 각종 포졸란계 재료의 화학조성비

종류	기호	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
고로슬래그 미분말	BS	34.0	16.0	0.3	36.9	8.8	0.9	2.7
플라이 애쉬	FA	49.1	26.4	9.3	1.4	1.4	5.0	0.8
실리카 폼	SF	92.0	0.7	1.2	0.2	0.2	2.0	-
메타카올린	MK	52.1	41.0	4.3	0.1	0.2	0.9	-

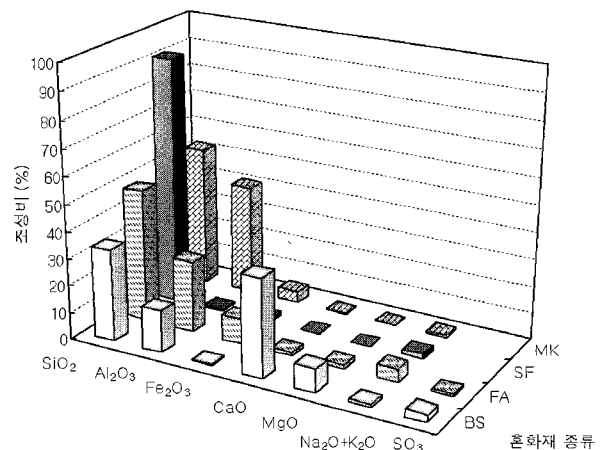


그림 1. 혼화재 종류에 따른 화학조성비

콘크리트에 사용되는 혼화재료는 플라이 애쉬(fly ash : FA), 고로슬래그 미분말(blast-furnace slag : BS) 및 실리카 폼(silica fume : SF) 등을 들 수 있으며, 각각의 혼화재료는 분말도 및 화학적 조성에 따라 콘크리트의 물리적 성질에 영향을 주게 된다. <표 2> 및 <그림 1>은 각종 포졸란계 재료의 화학조성비를 나타낸 것이다.

고로슬래그 미분말은 SiO<sub>2</sub>와 CaO로 구성되어 있으며, 실리카 폼의 주성분은 SiO<sub>2</sub>로 되어 있는 반면, 플라이 애쉬 및 메타카올린은 구성비에는 다소 차이가 있지만 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주성분인 것을 알 수 있다.

메타카올린의 주성분인 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비는 대략 1.18 정도인 것으로 보고되고 있으며, 원료가 되는 카올린 광물의 화학조성 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양의 차이에 의해 백색 혹은 연황색 등을 띄게 된다.

국내에서 생산되는 메타카올린은 해외에서 사용되고 있는 제품에 비하여 비표면적이 다소 작으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 성분함량이 다소 높아 연황색을 띄고 있으며, 강열감량도 다소 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>10)</sup>

표 3. 각국의 메타카올린 화학 성분표(MK : 메타카올린)

구분	미국				프랑스 MK(%)	한국 MK(%)
	MK1(%)	MK2(%)	MK3(%)	MK4(%)		
SiO <sub>2</sub>	54.32	50.5	51.37	50.55	54.12	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.9	44.56	42.96	44.62	40.28	40.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	0.6	0.75	0.53	2.05	3
MgO	0.27	0.03	0.04	0.04	0.27	0.5
CaO	0.04	0.05	0.05	0.03	0.17	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.03	2.02	2.72	1.88	1.72	0.35
Na <sub>2</sub> O	0.1	0.19	0.04	0.1	0.08	0.4
K <sub>2</sub> O	2.84	0.13	0.35	0.18	1.34	0.6
Ig-Loss	1.25	0.64	0.85	1.71	0.57	1.85
S/A	1.33	1.13	1.2	1.13	1.34	1.29

### 3. 메타카올린을 이용한 고성능 콘크리트 제조 시 유동성 및 압축강도 특성

시멘트 콘크리트에서 메타카올린 적용성을 검토하기 위해 Kostuch<sup>11)</sup> 등은 경화시간에 따른 메타카올린 콘크리트에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 함유량 변동을 검토하였다. <그림 2>는 이러한 결과를 나타낸 그래프로서 경화시간과 치환수준에 따라서 Ca(OH)<sub>2</sub>가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 Ca(OH)<sub>2</sub>를 제거하기 위해 요구되어지는 메타카올린의 양 또한 변할 수 있는 것을 볼 수 있다. 메타카올린을 시멘트에 20% 치환하여 사용하였을 경우 수화 28일에서 첨가량 10%에 비하여 거의 Ca(OH)<sub>2</sub>가 소모되어진 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 메타카올린이 포졸란 재료로서 활발히 작용하고 있는 것을 보여주고 있는 예이다. 그러나 Oriol<sup>12)</sup> 등은 물-결합재(W/B) 비가 0.5인 메타카올린-시멘트 (이하 MK-PC) 페이스트가 수화 28일에서 Ca(OH)<sub>2</sub>를

거의 소모시키기 위해서는 메타카올린 치환량이 30% ~ 40%인 것으로 보고하였다. 그러나 이러한 메타카올린의 변동량 변화는 시멘트의 조성이나 메타카올린의 순도, 물-결합재 비 등에 따른 수화물이나 포졸란 활성화도 차이에 의해 발생하는 것으로서 포졸란 반응을 활성화시키기 위해서는 각 조건에 맞는 치환율을 선택하여야 할 것을 보인다. 또한 실제 콘크리트에서의 Ca(OH)<sub>2</sub>는 시멘트 페이스트 보다 더 희석되어져 있어 실제 정량적으로 측정하기에는 어려운 점이 있다.

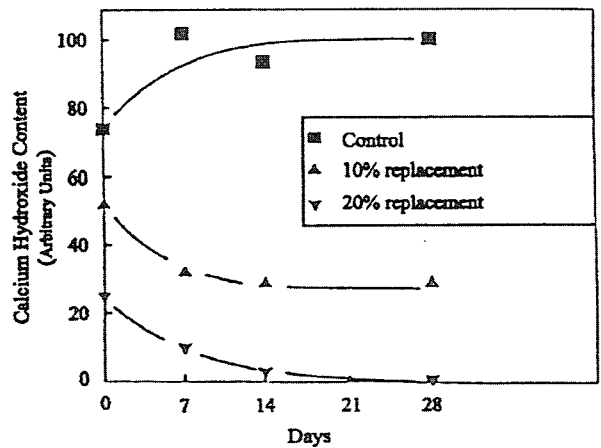
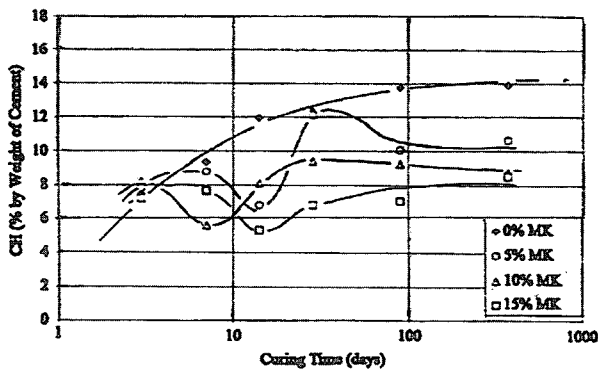


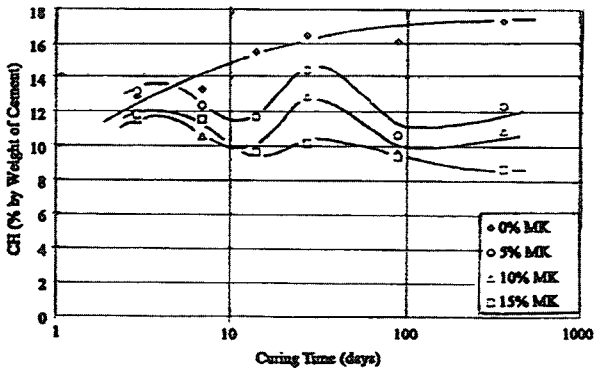
그림 2. 수화일에 따른 콘크리트의 CH함량에 있어 메타카올린의 치환효과

Wild와 Khatib<sup>13)</sup>는 20°C 수중에서 양생한 MK-PC 페이스트와 모르타르에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 소모와 압축강도와의 상관 관계를 연구하였다. 실험에서 메타카올린은 시멘트에 부분적으로 0, 5, 10, 15% 치환하였으며 365일 동안의 여러 단계에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 함유량을 TG 분석을 통하여 분석하였으며 그 결과는 <그림 3>과 같다. <그림 3>에서 보면 약 수화 14일에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 값이 최소값을 가지는 것을 볼 수 있었으며 이러한 현상은 메타카올린과 Ca(OH)<sub>2</sub>가 반응하여 시멘트 페이스트로부터 Ca(OH)<sub>2</sub>가 감소되어진 포졸란 반응으로 보여진다. 또한 시멘트에 메타카올린을 15% 치환한 후 1년 후 관찰한 결과에서도 여전히 Ca(OH)<sub>2</sub>는 남아 있는 것을 확인 할 수 있는데 이러한 것은 첨가되어진 메타카올린의 순도와 시멘트에 의해 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양, 즉 시멘트 화학 조성비나 물-시멘트 비에 의해 시멘트에 치환되어져야 할 메타카올린의 수준을 고려해야 함을 알 수 있다.

<그림 4>는 시멘트 페이스트와 모르타르의 상대적인 압축강도 발현비를 나타낸 그래프이다. 실험은 동일 양생기간동안 메타카올린을 치환하지 않은 모르타르 및 시멘트 페이스트의 압축강도를 기준으로하여 메타카올린을 치환한 경우를 상대적으로 비교하였는데, 상대적인 압축강도가 약 수화 14일에서 포졸란 반응이 활성화되어진 것과 일치하게 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 메타카올린을 첨가하지 않은 것에 대하여 약 40% 정도의 압축강도 증진율을 보이고 있었으며 이러한 상대적인 압축강도

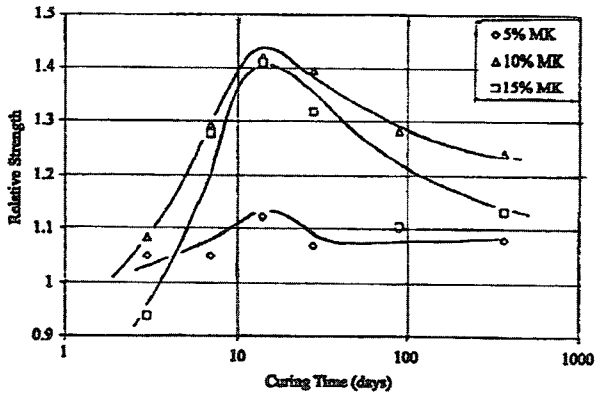


(a) 모르타르

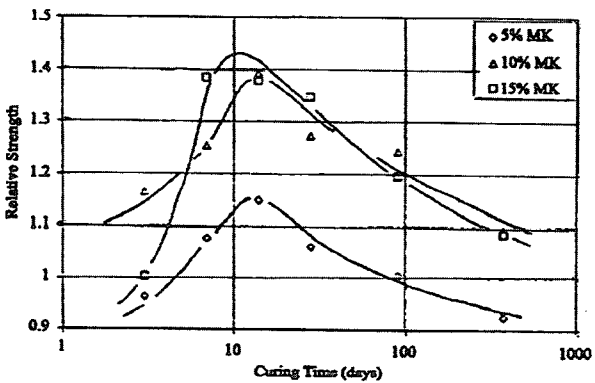


(b) 페이스트

그림 3. 메타카올린 첨가에 따른 Ca(OH)<sub>2</sub>의 변화량



(a) 모르타르



(b) 페이스트

그림 4. 메타카올린이 함유된 시편의 수화일에 따른 상대적인 압축강도 변화비

증진율은 메타카올린이 치환되어진 모든 시편에서 유사한 결과가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. Wild<sup>14)</sup>는 또한 메타카올린의 비표면적의 값이 12,000에서 15,000 m<sup>2</sup>/kg으로 증가되어지는 경우 모르타르의 최대압축강도 발현기간을 줄일 수 있는 것을 확인 할 수 있었으며 메타카올린의 비표면적 증가는 장기강도(90일)에는 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 즉 이러한 비표면적의 증가는 시멘트에 메타카올린을 치환할 수 있는 최적의 수준을 증가시키는 결과를 나타내었다.

Curcio<sup>15)</sup> 등은 시멘트에 메타카올린을 15% 치환하여 제조한 모르타르의 압축강도 특성을 연구하였으며 실험결과는 다음과 같다. 실험은 메타카올린의 출처와 분말도가 다른 경우를 실리카 폼과 비교 분석한 것으로서 (그림 5)에 나타내었는데 고성능 감수제가 첨가되어진 이 모르타르들은(W/B = 0.33) 실리카 폼을 첨가한 경우보다 높은 압축강도를 보였으며 몇몇 시편의 경우 유사한 압축강도를 발현하는 것을 확인 할 수 있었다. 결과적으로 대부분의 메타카올린 콘크리트는 수화 28일 이내에서 포졸란 활성화 피크를 발현한다고 보고하였다.

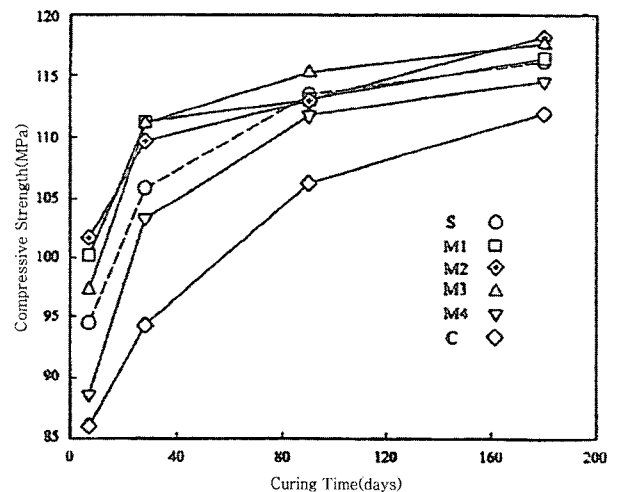


그림 5. 수화일에 따른 압축강도 변화 : 모르타르 : C-control; S-silica fume; M1, M2,M3,M4-메타카올린

또한 안, 김<sup>6,16,17,18)</sup> 등은 국내 생산되는 메타카올린과 여러 고성능 감수제를 사용하여 모르타르 및 콘크리트의 유동성 및 압축강도 특성을 다음과 같이 연구하였다. 시멘트는 국내 생산되는 1종 시멘트를 사용하였으며, 모르타르 실험에서 사용된 모래는 주문진 표준사를 사용하였다. 특히 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 폴리카르복산계 첨가제를 (Ad) 넣어 혼합한 후 사용하였다.

〈그림 6〉은 첨가되어진 혼화제 종류에 따른 모르타르의 플로우 측정 결과인데 목표 플로우 값은 180 mm로 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 보여졌다<sup>6)</sup>. 한편 PC 만을 단독으로 첨가한 경우 가장 유동성이 향상되었으나 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 없었다고 보고하였다. 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 보여졌다.<sup>16)</sup>

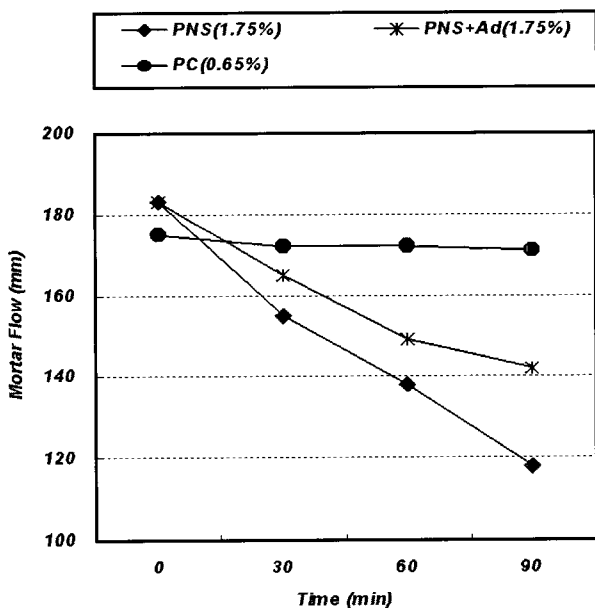


그림 6. 메타카올린 모르타르 유동성에 있어서 고성능 감수제가 미치는 영향

〈그림 7〉은 목표 플로우 값을 180 mm로 하고 PNS, PNS based blend(PNS + Ad), PC(일본산) 등과 같이 3종류의 혼화제를 첨가한 메타카올린 모르타르의 3일 SEM 사진이다. 〈그림 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 변화가 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 아직까지 이온이 확산이 진행되어지지 않아 C-A-S-H계 수화물 생성이 지연되어지고 있음을 확인 할 수 있었다.<sup>19,20,21,22)</sup>

〈그림 8 (a)〉는 혼화제 종류에 따른 콘크리트 슬럼프 플로우 측정결과를 나타낸 것으로 모르타르 실험결과 거의 일치하는 것을 알 수 있었으며 마찬가지로 PNS based blend 첨가 시 PNS를 단독 첨가한 것보다 유동성이 향상되어진 것을 알 수 있었다. (b)의 압축강도 측정결과도 PNS based blend 혼화제 사용 시 압축강도가 향상되어진 것을 알 수 있었으며, PC 첨가 시에는 응결지연 등으로 인한 강도가 적게 발휘되어진 것을 알 수 있었다.

안, 김<sup>19)</sup> 등은 국산 메타카올린을 10% 치환하여 제조한 모르타르 및 콘크리트는 여러 화학 혼화제 종류에 따라 유동성 및 압축강도에 영향을 받으며, 특히 PNS + Ad를 사용한 경우 유동성 및 압축강도가 PNS, PC 단독사용시 보다 향상되어진다고

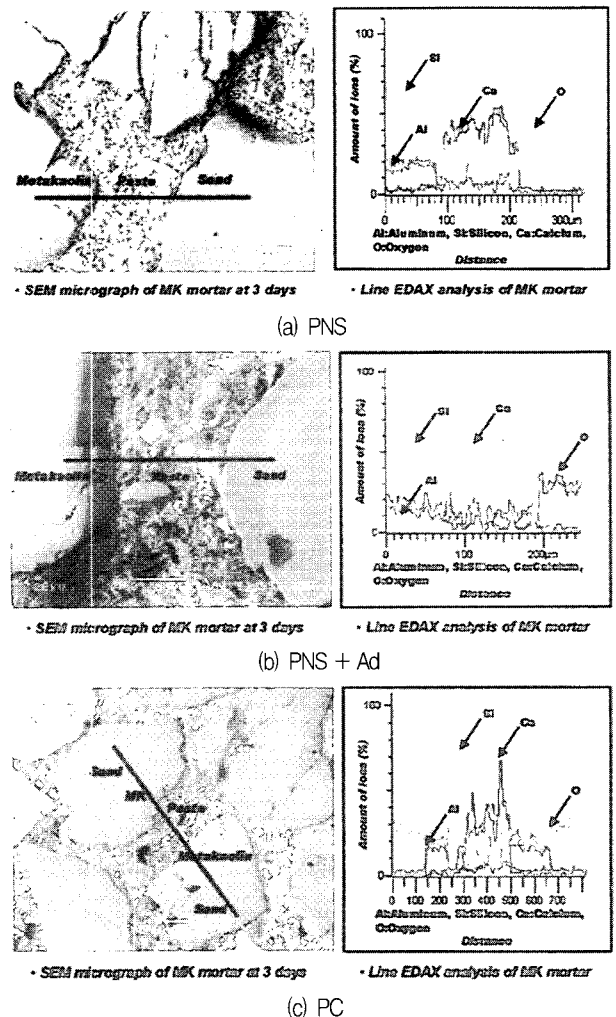
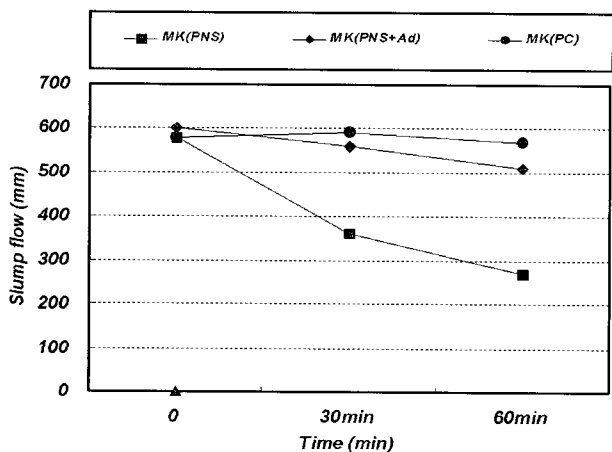
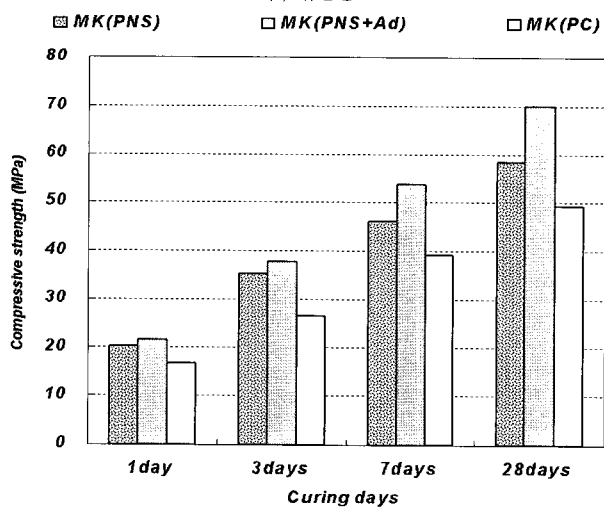


그림 7. 메타카올린 모르타르에 있어서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub> 이온의 거동

보고하였다. 특히 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 향상시킨다고 하였다. 따라서 국산 메타카올린과 이에 적합한 화학혼화제를 사용하면 고유동, 고강도 특성을 가지는 고성능 콘크리트를 제조할 수도 있다고 보고하고 있다.<sup>23,24)</sup>



(a) 유동성



(b) 압축강도

그림 8. MK 콘크리트에 있어서 혼화제 종류에 따른 특성

#### 4. 메타카올린을 혼입한 콘크리트의 염화물 침투저항 특성

Kostuch<sup>11)</sup> 등은 메타카올린이 함유된 시멘트 페이스트와 콘크리트에서 미세구조와 확산특성에 있어서 메타카올린의 영향을 연구하였다. <그림 9>는 모르타르에서의 공극 크기 분포를 나타낸 그림으로 시멘트에 메타카올린이 20% 치환되어진 경우 메타카올린을 첨가하지 않은 시편에 비하여 평균 공극의 크기가 크게 감소한 것을 알 수 있었다. Kostuch 등은 다른 실험에서 메타

카올린이 모르타르에서 Cl<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup> 이온의 확산비 및 물 흡수 비율을 감소시키는 효과를 가지고 있다고 보고하였으며, 이러한 원인은 메타카올린 첨가에 의한 공극 크기 감소에 의한 것으로 언급하였다. 마찬가지로 Bredy<sup>25)</sup> 등은 메타카올린 30%를 치환한 수화된 시멘트는 0.03 μm 이하의 좁은 neck(necked) 공극을 가지고 있으며 따라서 동결융해 조건에 있어서 내구성이 향상되어 질 것으로 예측하였다. 즉 메타카올린 첨가량과 수화일이 증가함에 따라 시멘트 페이스트에서의 공극 크기는 반경이 0.02 μm 이하의 작은 공극 분포를 가지는 것을 알 수 있었으며 이러한 실험들은 앞에서 실험하였던 메타카올린의 포졸란 반응성과 연관시켜 고려하여 볼 때 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

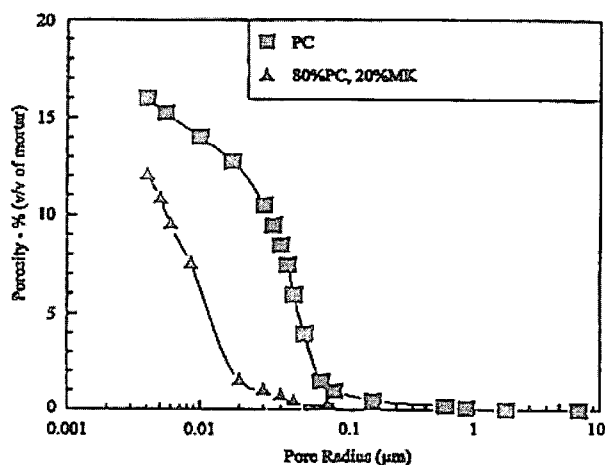


그림 9. 모르타르의 공극 크기 분포에 있어서 메타카올린의 효과-W/B=0.4; aggregate/binder=0.1; age=100 days

이러한 공극 구조는 물의 이동특성과 해로운 이온들의 확산율을 상당히 변화시키게 되는데 메타카올린 첨가에 의하여 일반적인(0.05 ~ 10 μm) 모세관 공극의 부피를 상당히 감소시키게 된다. 시멘트에 메타카올린 20% 치환 첨가하였을 경우 모르타르의 물 흡수율은 절반으로 감소하였으며, 이것은 콘크리트에 있어서 Cl<sup>-</sup> 이온의 진입비율을 감소시키는 효과도 가져온다고 하였다.

이, 김<sup>26)</sup> 등은 국내산 메타카올린을 사용하여 제조한 콘크리트의 염화물 침투저항 특성을 다음과 같이 연구하였는데 실험방법은 Tang & Nilsson이 제안한 비정상상태 하에서의 전기촉진 시험<sup>27)</sup>을 이용하였다. <그림 10>은 각종 혼화제 종류 및 치환율에 따른 염소이온 확산계수를 재령 28일에 평가한 결과를 나타낸 것으로서 Plain의 염소이온 확산계수  $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에 대하여 메타카올린을 치환함에 따라 염소이온 확산계수는 0.79 ~ 1.38  $\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 저감되어 염분의 침투저항성능을 향상시키는 것으로 보고하였다.

혼화제 종류에 따라 살펴보면 메타카올린, 실리카 폼, 고로슬래그 미분말을 치환한 배합의 경우 전반적으로 치환율이 증가함에 따라 염소이온 확산계수는 감소하는 경향을 보이며, 플라이 애쉬는 치환율 증가에 따라 확산계수도 다소 증가하는 경향을 보

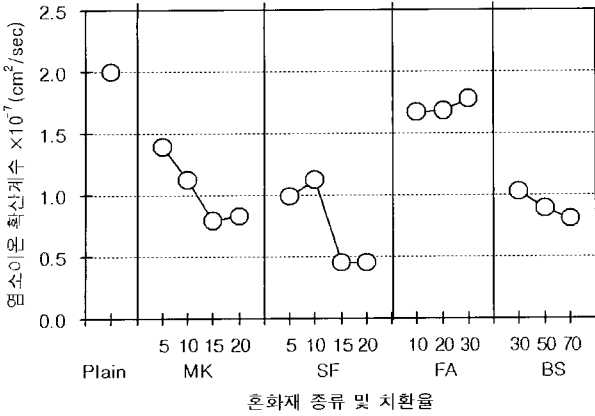


그림 10. 혼화재 종류별 염소이온 확산계수(W/B 45%, 28일)

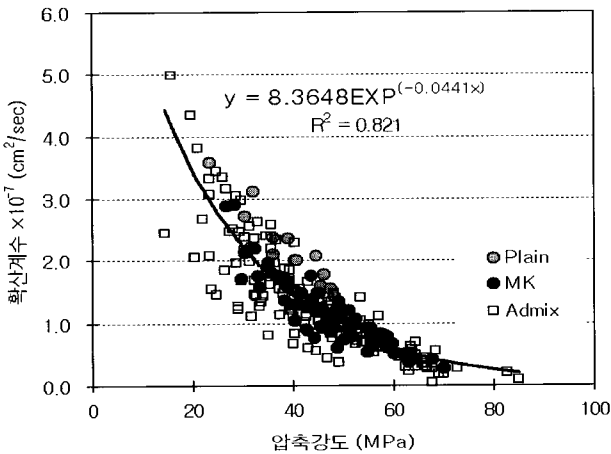


그림 11. 압축강도와 전기축진 시험에 의한 염소이온 확산계수의 상관관계

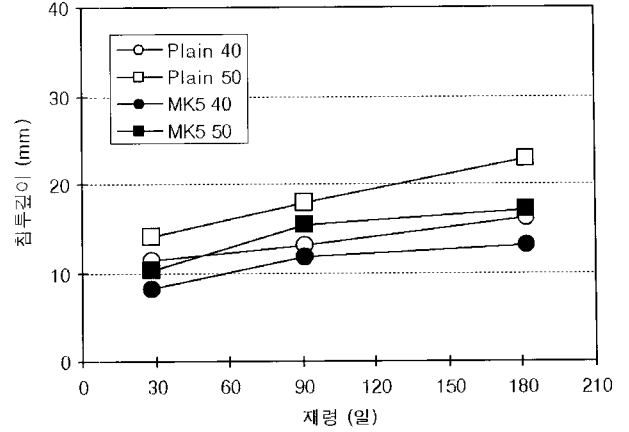


그림 12. 재령에 따른 염화물 침투깊이 측정결과

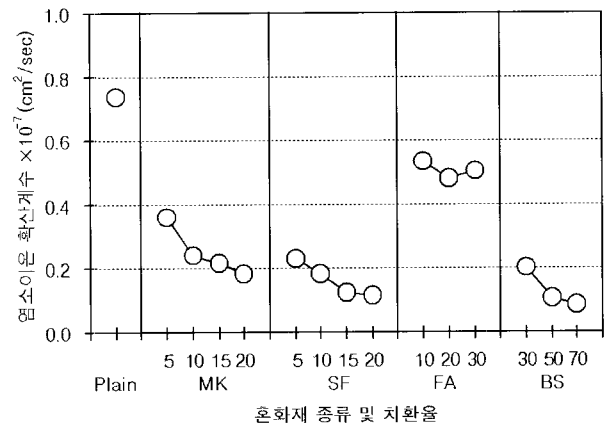


그림 13. 혼화재 종류별 염소이온 확산계수 (W/B 45%, 염수침지재령 182일)

$$Y = 8.3648EXP^{-0.0441X}$$

$$R2 = 0.821$$

이고 있었다. <사진 1>은 전기축진시험에 의한 염소이온 침투깊이를 나타낸 것이다.

또한, 전기축진시험에 의해 산출된 염소이온 확산계수와 동일 재령에서 측정된 압축강도의 상관관계를 <그림 11>에 나타내었는데 콘크리트 조직의 치밀성을 대표하는 압축강도와 염소이온 확산계수는 반비례의 관계를 보이고 있었다. 특히, 압축강도 50 MPa보다 낮은 영역에서는 염소이온 확산계수가 보통(plain) 및 혼화재 치환배합별로 다소 편차를 갖는 경향을 보이고 있지만, 강도가 높은 영역에서는 큰 편차를 보이지 않고 있었다.

메타카올린 치환배합의 압축강도와 염소이온 확산계수의 상관식은 다음과 같이 양호한 관계를 보이고 있었다.

한편, 유사한 강도영역에서 혼화재를 치환하지 않은 보통 배합에 비하여 메타카올린을 치환한 배합의 염소이온 확산계수가 전반적으로 낮게 나타나고 있어 압축강도 수준이 유사한 콘크리트일 경우 메타카올린을 치환한 콘크리트가 혼화재를 사용하지 않은 콘크리트에 비하여 내염성능에 유리할 것으로 보고하였다.

<그림 12>는 물결합재비 40% 및 50%의 수준에서 혼화재를 치환하지 않은 보통 배합과 메타카올린을 5% 치환한 배합의 콘크리트를 7일간 수중양생 한 후, 3.6%의 인공염수에 침지하였을 때 염수침지 재령에 따른 염소이온 침투깊이 측정결과를 나타낸 것이다.

침지재령 28일 및 91일의 경우 보통 배합과 메타카올린 치환 배합의 염소이온 침투깊이는 20 ~ 40 mm 정도의 차이를 보이고 있으며, 침지재령이 증가함에 따라 메타카올린 치환배합과 보통 배합의 염소이온 침투깊이의 차이가 크게 나타나는 경향을 보이고 있다. 이는 염분의 침투가 우려되는 환경조건 하에서 혼화재로서 메타카올린을 치환함으로써 콘크리트의 염분침투 저항성을

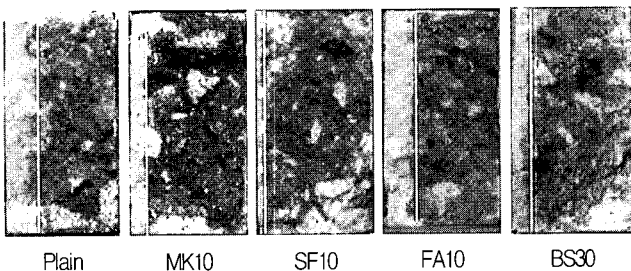


사진 1. 전기축진 시험체의 염소이온 침투성상

향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

5(그림 13)은 182일간 인공염수에 침지한 후 표면으로부터 5 mm 깊이 단위로 측정된 염화물 프로파일을 바탕으로 Fick의 제 2법칙의 일반해에 의해 산출된 염화물 확산계수 측정결과를 나타낸 것이다.

혼화재 종류에 따라 다소의 차이는 있으나 보통 배합에 대하여 모두 염소이온 확산계수가 작게 나타나고 있으며, 각각의 혼화재별 치환율을 증가시키에 따라 염소이온 확산계수는 감소하는 경향이 있었다.

메타카올린을 치환한 배합의 경우 실리카 폼 및 고로슬래그 치환배합에 비하여 다소 높은 확산계수를 보이고 있으나, 플라이 애쉬 치환배합에 비하여 낮은 확산계수를 보이고 있어 염소이온 침투저항성은 플라이 애쉬 보다 효과적일 것으로 판단된다고 보고하였다. 즉 물-결합재비 45% 수준에서 메타카올린을 10% 치환한 콘크리트의 압축강도 발현성상은 초기재령인 7일에는 실리카 폼 10% 치환한 배합과 유사한 강도수준을 발현하였으나, 재령 28일 이후에서 강도증진이 작은 경향을 보였다. 메타카올린 치환율에 따른 압축강도는 물-결합재비 수준에 따라 다소 차이는 있으나 15% 내외의 치환율에서 압축강도 발현 효과가 가장 양호한 것으로 나타났다. 또한 콘크리트 조직의 치밀성을 대표하는 압축강도와 전기축진시험에 의해 산출된 염소이온 확산계수는 반비례의 관계를 갖으며, 압축강도 50 MPa보다 낮은 영역에서는 다소 편차를 갖지만 압축강도가 높은 영역에서는 보다 양호한 상관성을 나타냈다. 또한, 유사 강도영역에서 혼화재를 치환하지 않는 보통 배합에 비하여 메타카올린 치환배합은 전반적으로 낮은 염소이온 확산계수를 갖는 것으로 나타났다. 그 외에 재령에 따른 염소이온 침투깊이 평가 결과 보통 배합에 비하여 메타카올린을 치환한 배합의 경우 염분침투깊이가 작게 나타나 염화물 침투저항성이 우수한 것으로 나타났으며, 염화물 프로파일에 의해 산출된 염소이온 확산계수는 실리카 폼 및 고로슬래그 치환배합에 비하여 다소 높은 확산계수를 보이고 있으나, 플라이 애쉬 치환배합에 비하여 낮은 확산계수를 보이고 있어 염소이온 침투저항성은 플라이 애쉬 보다 효과적일 것으로 보고하였다.

### 5. 맺음말

고성능 콘크리트의 제조 시 사용되는 혼화재료 중 하나인 메타카올린은 시멘트 콘크리트 응용 시 많은 장점을 가지고 있지만 아직까지 국내에서 활용되는 경우는 극히 드문 것으로 보고되고 있다. 그러나 최근 국외에서는 이러한 메타카올린을 이용한 콘크리트를 제조하여 고성능 콘크리트 제조에 새로운 방향을 제시하고 있는 것을 알 수 있었으며, 향후에는 적용범위도 점차 넓어져 시멘트 콘크리트 영역에서 벗어나 시멘트, 콘크리트 2차 제품의 영역 또한 대체해 나가리라 생각이 든다.

본고에서는 향후 국내에서도 활발히 사용되어질 것으로 예상되는 메타카올린에 대하여 기술적인 측면 및 국내의 동향에 대하여 전반적으로 서술하였으나 아직 검토되어야 할 부분이 많이 남아 있다. 메타카올린을 모르타르 및 콘크리트 혼화재료로서 사용하기 위해서는 사용하고자 하는 메타카올린의 분말도, 포졸란 활성도, 치환율에 대하여 충분한 검토가 이루어져야 하며, 콘크리트 제조시 적용되는 혼화제에 대해서도 주의를 하지 않으면 안될 것이다. 또한 메타카올린을 적용한 콘크리트의 내구성을 검토하기 위한 연구도 좀 더 진행되어야 할 것이다.

메타카올린은 실리카 폼을 대체할 혼화재료로서의 가능성이 높은 것으로 보이나 유동성 향상을 위한 추가적인 연구가 필요하고, 또한 플라이 애쉬 및 슬래그를 사용할 경우 콘크리트의 초기 재령의 압축강도 저하를 줄이는 한 방법으로 메타카올린의 응용 가능성에 대한 연구가 필요한 것으로 사료된다. □

### 참고문헌

1. Jean Pera and Achene Amrouz, "Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge," *Advn Cem Bas Mat*, Vol.7, 1998, pp.49~56.
2. Caldarone, M.A., Gruber,K.A. and Burg,R.G. "High-Reactivity Metakaolin : A New Generation Mineral Admixture," *Concrete Internationa : Formwork*, Vol.16, No.11, 1994, pp.37~40.
3. Hee-Yong Choi, Hey-Zoo Hwang, Moo-Han Kim and Moon-Han Kim, "Activating Temperautre of Kaolin As a Cement Admixture," *KCI Concrete Journal*, Vol.13, No.1, 2001, pp.3~9.
4. E. Moulin, P. Blanc and D. Sorrentino, "Influence of Key Cement Chemical Parameters on the Properties of Metakaolin Blended Cements," *Cement & Concrete Composites*, 23, 2001, pp.463~469.
5. J.Bai, S. Wild, B.B Sabir and J.M.Kinuthia, "Workability of concrete incorporating fuel ash and metakaolin," *Magazine of Concrete Research*, 1999, June, 51, No.3 pp.207~216.
6. 김용태, 안태호, 강범구, 이정율, 김병기, "콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린의 기초적인 특성연구", *한국콘크리트학회 가을 학술 발표 논문집*, 2001, pp.281~286.
7. 김대업, 이동진, 이형재, "경남 산청, 단성, 하동, 합천지역 고품토 광상연구", *연구보고서, 자원연구소, KR-95(C)-7*, 1995.
8. 이종근, "무기재료원료공학", *반도출판사*, 1995, pp.41~51.
9. Advanced Cement Technologies, LLC, "Physical & Chemical & Properties", *Technical report-10. 100*, 2001.
10. 안태호, 김용태, 김병기, "시멘트, 콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린 응용 가능성" *콘크리트학회지*, 14권 제4호, 2002, pp.117~126.



11. Kostuch JA, Walters GV, Jones TR, "High performance concrete incorporating metakaolin - a review," Concrete 2000. University of Dundee; September 1993, pp.1799~1811.
12. Oriol M, Pera J., "Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment", Cement and Concrete Research, Vol.25, 1995, No.2, pp.265~270.
13. Wild S, Khatib JM., "Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars," Cement and Concrete Research, Vol.27, No.1, 1997, pp.137~146.
14. Wild S, Khatib JM, Craythorne MJ. "Strength development of mortar containing metakaolin," In: Proceedings of the fifth international conference on modern building materials, structures and techniques. Lithuania: Vilnius Gediminas Technical University; May 1997, pp.58~63.
15. Curcio F, Deangelis BA, "Metakaolin as a pozzolanic microfiller for high-performance mortars. Cement and Concrete Research, Vol.28, No.6, 1998, pp.803~809.
16. 안태호, 김용태, 강범구, 김병기, "혼화제 종류에 따른 메타카올린 콘크리트의 특성", 한국콘크리트학회 봄학술발표논문집, 2002, pp.539~544.
17. 안태호, 김용태, 강범구, 김병기, "고성능 콘크리트 제조시 메타카올린의 응용가능성", 제29회 시멘트 심포지엄 논문집, 2002, pp.115~122.
18. T.H.Ahn, Y.T.Kim, B.G.Kang and B.G.Kim, "Development of High Performance Concrete Using Metakaolin as a Mineral Admixture", 5th ISCC, 2002, pp.865~870.
19. 안태호, 김용태, 손현식, 강범구, 김병기, "메타카올린 고성능 콘크리트 제조시 혼화재료가 workability에 미치는 영향", 제30회 시멘트 심포지엄 논문집, 2003, pp.256~265.
20. 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, Vol.23, 2001, pp.485~493.
21. J.J. Brooks, M.A. Megat Johari, "Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete," Cement & Concrete Composites, Vol.23, 2001, pp.495~502.
22. 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, Vol.31, 2001, pp.1567~1572.
23. B.G.Kim, Y.T.Kim, B.G.Kang and T.H.Ahn, "Metakaolin as a construction material for new millennium," Proceeding of the international conference on performance of construction materials in the new millennium(ICPCM) Vol.1, 2003, pp.279~288.
24. B.G.Kim, T.H.Ahn, B.G.Kang and Y.T.Kim, "Effect of superplasticizer type on the properties of high performance concrete incorporating metakaolin," 7th CANMET/ACI international conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, (accepted), 2003.
25. Bredy P, Chabannet M, Pera J. "Microstructure and porosity of metakaolin bleued cements. Proc. Mater Res Soc Symp. 1989, 137 : pp.431~436.
26. 김동석, 김진만, 이상수, "메타카올린을 사용한 콘크리트의 강도특성에 관한 연구", 한국콘크리트학회 봄학술발표논문집, 2003.
27. L.Tang and O.Nilsson, "Rapid Determination of the Chloride Diffusivity in Concrete by Applying an Electrical Field," ACI Materials Journal, Jan.~Feb., 1992, pp.49~53.

## "콘크리트 구조설계기준"

### ◆ 소 개

콘크리트 관련 시방서와 설계기준이 건축과 토목분야가 각각 상이하여 현장의 설계나 시공에 상충과 혼란문제가 초래되어 구조설계기준의 통일안 제정이 요구되어 온 바, 이를 위해 금번 새로이 발간하게 되었다. 이번에 개정된 「콘크리트구조설계기준」은 이러한 관점에서 허용균열폭, 피복두께, 인장철근의 정착길이 등 부족한 일부 내용을 다듬고, 벽체의 부재 적용범위에 대한 구체적인 사항을 추가하여 일선에서 건설기술자들이 유용하게 활용할 수 있도록 하였다.

- 제 목 : 콘크리트 구조설계기준
- 저 자 : 사단법인 한국콘크리트학회
- 출판사 : 기문당
- 출판일 : 2003년 5월
- 페이지 : 299 쪽(판형:B5)
- 정 가 : 15,000원

