

메타카오린의 포조란 효과에 의한 콘크리트 내 알칼리-실리카 반응 억제 효과

The Inhibition Effect of Alkali-Silica Reaction in Concrete by Pozzolanic Effect of Metakaolin

이 호 민 (Hyomin Lee)^{1,*} · 전 쌍 순 (Ssang-Sun Jun)² · 황 진 연 (Jin-Yeon Hwang)¹ ·
진 치 섭 (Chi-Sub Jin)² · 윤 지 해 (Jihae Yoon)¹ · 옥 수 석 (Soo Seok Ok)³

¹부산대학교 지질학과, ²부산대학교 토목공학과, ³경성대학교 교양과정부

요약 : 알칼리-실리카반응은 시멘트 내의 알칼리와 화학적으로 불안정한 반응성 골재와의 화학반응으로서, 그 결과 콘크리트의 팽창과 균열을 발생시키는 작용이다. 본 연구에서는 우수한 포조란반응 특성을 나타내는 새로운 광물혼화제로 부각되고 있는 메타카오린의 알칼리-실리카반응 억제 효과에 대하여 연구하였다. 다양한 치환율로 메타카오린을 혼합한 모르타르 공시체를 제작하여, 알칼리-실리카 반응성 시험(ASTM C 1260), 압축강도 시험 및 유동성 시험을 실시하고, 시멘트 수화물에서의 구성성분 변화에 대한 XRD 정량분석을 실시하였다. 그 결과, 메타카오린의 혼합은 시멘트 페이스트내의 가용 포트랜드아이트의 함량을 급속히 감소시키는 빠른 포조란반응 및 수화반응 특성을 나타내어, 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창을 억제하고 우수한 압축강도를 발현하는 것으로 나타났다. 시멘트에 메타카오린의 혼합에 의한 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창억제는 치환율 15% 이상, 즉 시멘트 페이스트 내의 가용 포트랜드아이트 함량이 약 10% 이하가 될 경우 효과적이다. 메타카오린의 혼합에 의한 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창 억제는 유해성이 높은 알칼리-칼슘-실리카 겔의 형성이 억제된 결과와 포조란 효과에 의한 치밀하고 균질한 시멘트 페이스트 형성으로 인한 알칼리 용액의 침투가 억제된 결과에 의한 것으로 생각된다. 15% 이상의 메타카오린의 혼합은 보통의 모르타르보다 높은 초기강도를 발현하였으며, 후기강도는 전 치환율 범위에서 보통의 모르타르 이상의 아주 우수한 강도를 나타내었다. 강도발현 특징은 메타카오린에 의한 빠른 포조란반응 및 수화특성을 반영하고 있다.

주요어 : 메타카오린, 알칼리-실리카반응, 포조란반응, 포트랜드아이트, 팽창

ABSTRACT : Alkali-silica reaction (ASR) is a chemical reaction between alkalis in cement and chemically unstable aggregates and causes expansion and cracking of concrete. In the present study, we studied the effects of metakaolin, which is a newly introduced mineral admixture showing excellent pozzolanic reaction property, on the inhibition of ASR. We prepared mortar-bars of various replacement ratios of metakaolin and conducted alkali-silica reactivity test (ASTM C 1260), compressive strength test and flow test. We also carefully analyzed the mineralogical changes in hydrate cement paste by XRD

*교신저자: hmlee61@pusan.ac.kr

qualitative analysis. The admixing of metakaolin caused quick pozzolanic reaction and hydration reaction that resulted in a rapid decrease in portlandite content of hydrated cement paste. The expansion by ASR was reduced effectively as metakaolin replaced cement greater than 15%. This resulted in that the amounts of available portlandite decreased to less than 10% in cement paste. It is considered that the inhibition of ASR expansion by admixing of metakaolin was resulted by the combined processes that the formation of deleterious alkali-calcium-silicate gel was inhibited and the penetration of alkali solution into concrete was retarded due to the formation of denser, more homogeneous cement paste caused by pozzolanic effect. Higher early strength (7 days) than normal concrete was developed when the replacement ratios of metakaolin were greater than 15%. And also, late strength (28 days) was far higher than normal concrete for the all the replacement ratios of metakaolin. The development patterns of mechanical strength for metakaolin admixed concretes reflect the rapid pozzolanic reaction and hydration properties of metakaolin.

Key words : metakaolin, alkali-silica reaction, pozzolanic reaction, portlandite, expansion

서 론

콘크리트의 내구성이란 풍화작용, 화학물질의 작용 또는 마모 등의 원인에 의해 유발되는 성능저하에 대하여 그 본래의 형상과 질을 유지하는 성질을 의미한다. 성능저하는 콘크리트의 내적구성요소들의 화학적 및 광물학적 결합에 따라 유발되기도 하며, 외부의 화학물질의 유입에 의한 화학반응의 결과 그 구성요소의 광물학적·화학적 변화에 의해 콘크리트의 성능이 급속히 저하되기도 한다. 최근에는 콘크리트의 용도와 활용이 더욱 다양해짐에 따라 그 설치환경 특성에 따라 발생할 수 있는 특징적인 성능저하 방지를 위해 다양한 혼화재(admixture)를 사용한 고내구성 및 기능성의 특수 목적용 콘크리트의 개발 및 활용에 대한 관심이 증가되고 있다. 다양한 광물혼화재(mineral admixture)가 콘크리트의 내구성, 작업성, 경제성 등을 개선 향상시키기 위하여 사용되고 있다. 전통적으로 화산회가 천연 포조란(pozzolan)으로서 고대로부터 사용되어 왔으며, 점토광물, 제올라이트, 응회암, 세일, 사암, 규조토 등의 다양한 천연광물들도 혼화재로 사용되어왔다. 근래에 와서는 산업폐기물의 활용과 자원절약의 차원에서 플라이애쉬, 고로슬래그 미분말과 실리카흄의 광물혼화재로의 사용 및 적용 방안이 널리 연구되고 있으며(김형태, 1991; 오병환과 고재균, 1991; Chan and Ji, 1999; Li and Zhao, 2003), 최근에는 메타카오린과 같은 소성점토(calcined clay)가 우수한 포조란반응 특성을 나타낼 수 있는 새로운 광물혼화재로서 특수목적용 및 고기능성 콘크리트

개발로의 그 활용 가능성이 선진국을 중심으로 연구가 시작되고 있다(김용태외, 2001; 김진만 외 2003; Oriol and Pera, 1995; Gruber *et al.*, 2001; Sabir, 2001). 특수목적용 혹은 고기능성 콘크리트라고 하면 특정 환경 및 용도에서 원래의 콘크리트보다 우수한 내구성을 발휘할 수 있는 콘크리트를 일반적으로 지칭한다.

근래에 들어 골재자원의 고갈로 인해 화학적으로 불안정한 쇄석골재의 광범위한 사용과 제조공정의 변화로 시멘트의 알칼리 함량의 지속적인 증가에 의한 알칼리-골재 반응에 의한 콘크리트 구조물의 성능저하 문제는 더욱 심화될 것으로 예상된다(이종득, 2002; British Cement Association, 1992; Mindess *et al.*, 2003). 알칼리-골재 반응은 시멘트 속에 함유되어 있는 알칼리성분(Na_2O 와 K_2O)과 골재 내의 특정성분과 화학적 반응을 일으킴으로서 콘크리트에 유해한 팽창을 일으키는 작용이다. 그 결과 콘크리트에 많은 균열을 발생하여 콘크리트 구조물의 내구성 저하와 함께 심한 경우 구조물의 붕괴를 유발하게 된다. 특히 해안구조물의 경우에 해수에 의해 추가되는 알칼리는 알칼리-골재 반응을 가속화하여 구조물의 내구성을 급격히 저하시킴으로서 이에 대한 특별한 대책이 강구되어야 한다(이효민 외, 2003). 따라서 콘크리트 기술에서 알칼리-골재반응에 의한 피해 방지가 주목받는 분야가 되고 있으며, 이를 방지할 수 있는 고기능성 콘크리트의 개발을 위한 재료적인 개선에 대한 연구의 필요성이 부각되고 있다. 따라서 본 연구에서는 메타카오린의 포조란반응 특성에 따른 수화시멘트의 구성성분의 변화에 따른 콘

Table 1. Chemical compositions of cement and metakaolin used in the study

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ | LOI |
|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|------|
| Cement | 18.97 | 5.00 | 2.96 | 2.07 | 60.91 | 0.23 | 0.71 | 0.18 | 0.16 | 7.73 |
| Metakaolin | 51.70 | 40.31 | 7.43 | 0.49 | 3.31 | 0.99 | 0.47 | 0.02 | 0.20 | 3.83 |

Table 2. Physical properties of aggregate used in the experiment

| Specific gravity | Water absorption (%) | Unit weight (kg/m ³) | Fine aggregate passing No.200 sieve (%) |
|------------------|----------------------|----------------------------------|---|
| 2.64 | 2.08 | 1,557 | 5.16 |

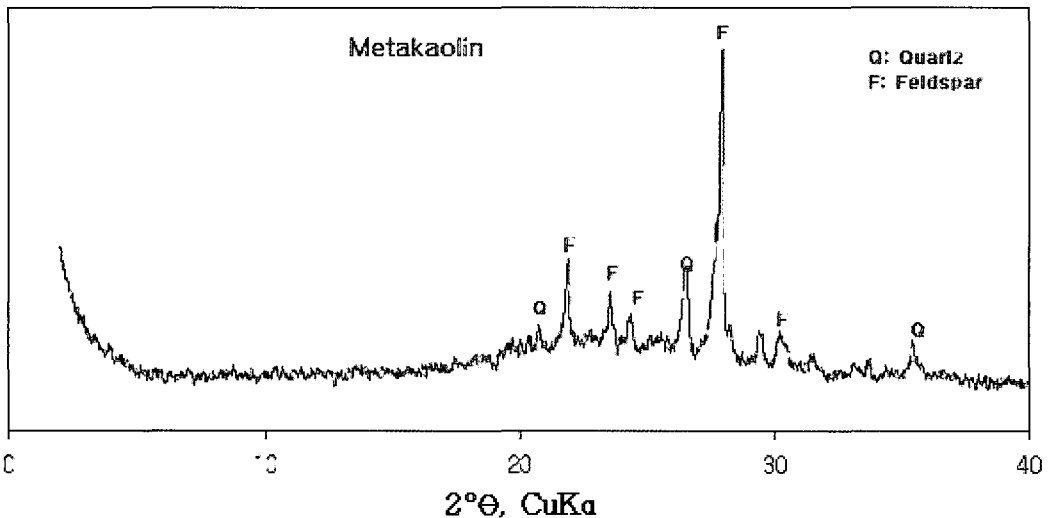


Fig. 1. XRD pattern of metakaolin used in the present study.

크리트의 물성 특성 변화와 알칼리용액의 침투에 의한 알칼리-실리카 반응 및 팽창 억제 효과에 대하여 연구하였다.

실험개요

실험재료

실험에 사용된 시멘트는 국내 S사의 보통포틀랜드 시멘트로서 화학성분은 Table 1과 같다. 알칼리-실리카 반응에 관련된 시멘트의 화학성분은 주로 K₂O와 Na₂O의 알칼리 성분이며, 등가 알칼리량(=0.658 K₂O+Na₂O)으로 환산하면 0.75%이다. 사용된 메타카오린은 하동·산청 지역의 고품석광물을 국내 ○○사에서 소성 제조한 것으로, 화학적 성분은 Table 1과 같다.

XRD로 분석한 결과, 본래의 카오리나이트의 결정구조는 파괴되어 비정질화 되어 나타나며, 상당량의 장석과 석영입자가 불순물로 포함되어 있는 것으로 나타났다(Fig. 1).

실험에 사용된 골재는 잠재적인 알칼리 반응성을 평가하는 모르타르 바(Mortar-Bar) 시험방법인 ASTM C 227 및 ASTM C 1260에 의해 알칼리-실리카 반응성이 나타난 변성암(호온펠스)을 골재를 사용하였다. 실험에 사용된 골재의 물리적 성질은 Table 2와 같다. 주 구성광물 들로서는 석영, 방해석, 장석, 점토광물인 녹니석, 운모 및 일라이트로 구성되어 있는 것으로 나타났으며, 석영은 파동소광을 보여주는 것들이 많았다.

Table 3. Mixing specification of mortars

| Replacement ratios(%) | W/C | Unit weight (g) | | | |
|-----------------------|------|-----------------|--------|------------|----------------|
| | | Water | Cement | Metakaolin | Fine aggregate |
| 0 | 0.47 | 206.8 | 440 | - | 990 |
| 5 | 0.47 | 206.8 | 418 | 22 | 990 |
| 10 | 0.47 | 206.8 | 396 | 44 | 990 |
| 15 | 0.47 | 206.8 | 374 | 66 | 990 |
| 25 | 0.47 | 206.8 | 330 | 110 | 990 |
| 35 | 0.47 | 206.8 | 286 | 154 | 990 |

W/C: Water: Cement ratio

실험방법

모르타르바 제작

혼화재의 치환율에 의한 알칼리-실리카 반응의 저감효과는 메타카올린은 시멘트 중량에 대하여 0, 5, 10, 15, 25, 35%로 치환하여 촉진법인 ASTM C 1260 시험법으로 공시체를 제작한 후, 모르타르 길이변화율로 비교하였다. 시험 모르타르는 바인더(binder=cement+혼화재)와 골재를 무게비가 1:2.25가 되도록 하고, 물-바인더비(w/b)는 0.47로 배합을 하였다. 공시체는 2.5×2.5×30 cm 치수의 붓을 사용하여 각 골재당 3개의 길이변화 시편을 제작하였다. 모르타르의 배합표는 Table 3과 같다.

알칼리-반응성 시험

본 연구에서 적용한 ASTM C 1260은 16일 안에 반응성 골재를 판별하는 촉진법으로, 시험 시편의 길이 팽창율이 시편 제작 후 16일(zero reading 후 14일)에 0.1% 미만일 경우 골재는 유해성이 없는 것으로 간주하고, 시편이 0.1~0.2%의 팽창을 나타낸다면 골재는 잠재적인 반응성이 있는 것으로, 그리고 0.2% 이상의 팽창을 나타내는 골재는 반응성 골재로 간주하는 시험방법이다. 시험 시편은 1 N NaOH 용액에 담구고 80±2℃의 온도로 유지시켰다. NaOH 용액이 들어있는 용기는 polypropylene으로 밀봉이 가능하도록 제작하였다. 모르타르바의 길이 변화는 zero reading 후 3, 6, 9, 12, 14일에 대해 매번 같은 시간에 측정하였다.

모르타르 압축강도 시험

메타카올린을 혼합한 모르타르의 압축강도

시험은 KS L 5105 “시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법”에 준하여 수행하였다. 공시체는 모르타르 길이변화 시험과 같은 배합으로 제작하였으며, 양생은 23±2℃, 습도는 90% 이상을 유지하여 재령 7일과 28일에 모르타르의 압축강도를 측정하였다.

모르타르 유동성 시험

메타카올린 치환에 따른 모르타르의 유동성을 파악하기 위하여 모르타르 길이변화 공시체 제작 시 플로우 시험(flow test)을 실시하였다. 플로우치(flow value)는 흐름시험기를 6초 동안 13 mm로 10회 낙하하여 모르타르가 흘러 퍼진 증가된 평균지름을 원래의 지름에 대한 백분율로 나타내었다.

시멘트 수화물에서의 구성성분 변화분석

혼화재 치환에 따른 포조란반응성 검토를 위하여 치환율별 수화시멘트를 따로 혼합하여, 각 재령일별로 XRD분석을 통하여 포트랜드이트(Ca(OH)₂) 및 CSH (Calcium silicate hydrate)함량에서 변화를 Siloquant 프로그램을 이용하여 정량적으로 분석하였다.

결과 및 토의

알칼리-실리카 반응

이해를 돕기 위해 알칼리-실리카 반응과 이에 의한 콘크리트의 내구성 저하에 대하여 먼저 간단히 언급한다. 콘크리트의 구성 요소들간의 화학반응결과 콘크리트 구조물에 심각한 피해를 유발하는 하나의 대표적 현상이 알칼리-골재반

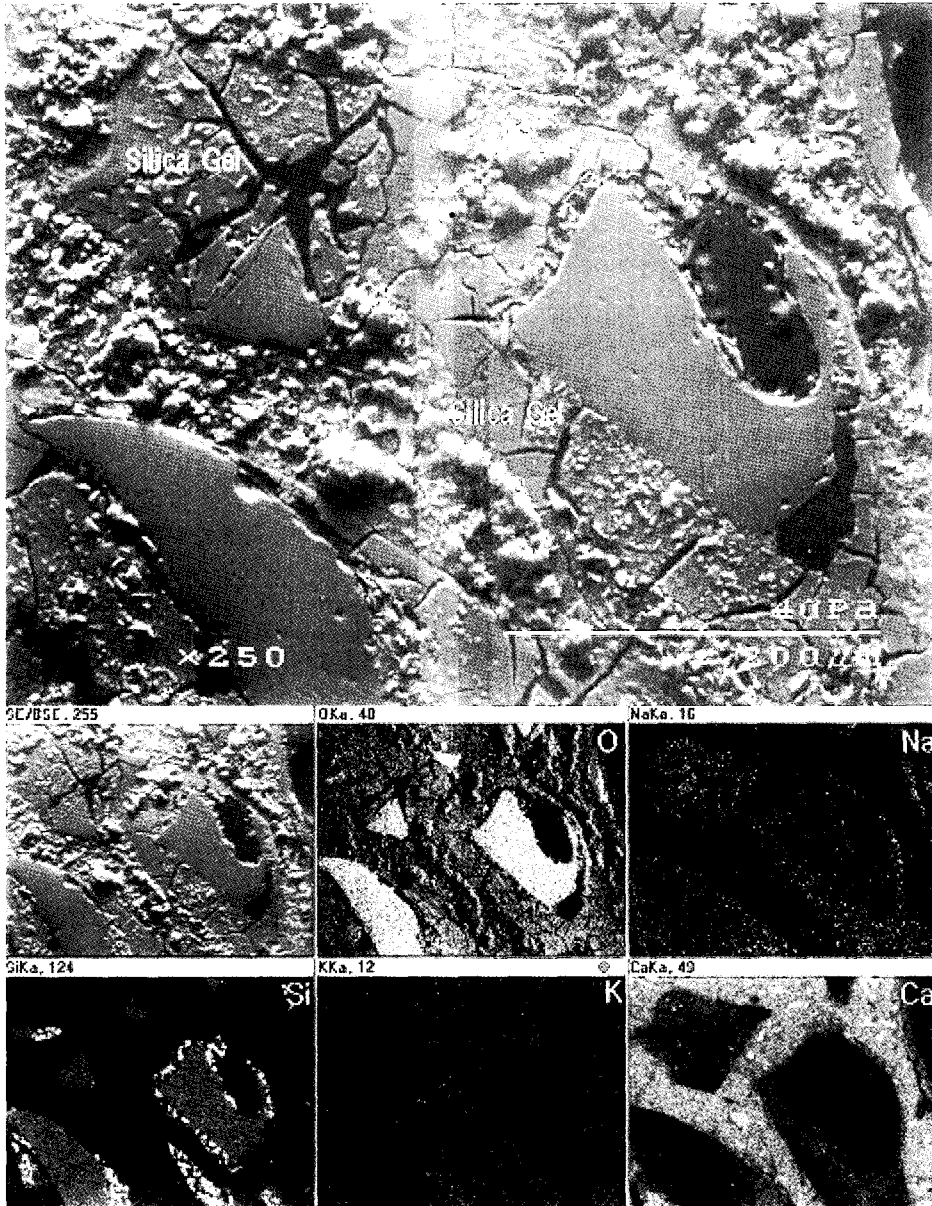


Fig. 2. SEM micrograph and EDS elements maps showing alkali-silica gels formed in cement pastes.

응(alkali aggregate reaction)이다. 이 반응은 시멘트 속에 함유되어 있는 알칼리성분(Na_2O 와 K_2O)과 골재 내의 특정성분과 화학적 반응을 일으킴으로서 콘크리트에 유해한 팽창을 일으키는 작용으로서, 그 결과 콘크리트에 많은 팽창성 균열을 발생하여 콘크리트의 구조물의 내구성 저하를 유발하게 된다. 이러한 알칼리-골재

반응에는 실리카(SiO_2)를 주성분으로 가진 골재와 알칼리가 반응하는 알칼리-실리카 반응(alkali silica reaction)과 탄산염(CO_3)을 주성분으로 하는 골재와 알칼리가 반응하는 알칼리-탄산염 반응(alkali carbonate reaction)이 있다. 국내에서 알칼리-골재 반응이라 하면 주로 알칼리-실리카 반응으로 나타난다. 알칼리-실리카 반응은 퇴적

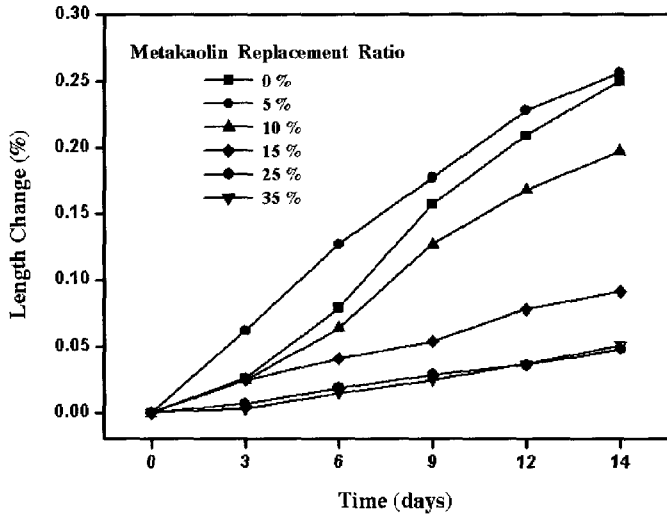


Fig. 3. The alkali-silica expansion of mortar-bars mixed with various replacement ratios of metakaolin.

암, 화산암, 변성암과 같은 다양한 암석에서 나타나며 주로 미소석영, 화산글라스, 크리스토파라이트, 트리디마이트 등의 결정도가 낮거나 비정질일 경우 강한 반응성을 나타낸다(이종득, 2002; British Cement Association, 1992). 특히, 결정격자의 변형으로 파동소광을 하는 석영의 경우에도 강한 반응성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Grattan-Bellow, P. E. 1992; Smith *et al.*, 1992). 이 반응의 결과 용출된 실리카는 골재 내부와 시멘트페이스트에 알칼리-실리카 겔(gel)을 형성하는데(Fig. 2), 이 겔이 콘크리트의 세공용액을 흡수하고 팽윤하여 콘크리트 내부에 강한 팽창압을 가함으로써 골재와 시멘트페이스트에 균열을 발생하게 된다. 최근의 연구에 의하면, 생성되는 겔은 그 화학 조성에 따라 알칼리-실리카겔과 알칼리-칼슘-실리카겔로 구분되어 진다. 알칼리-칼슘-실리카겔은 CaO 함량이 10% 이상 되는 것으로 상대적으로 높은 팽창률을 나타내는 것으로 알려져 있다(Ramachandran, 1998; Sabir, 2001). 또한 생성되는 실리카겔의 양은 가용 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응성 실리카의 양에 따라 좌우되는 것으로 알려져 있다.

알칼리-실리카반응에 의한 팽창 억제 효과

ASTM C 1260에 준하여 측정된 메타카올린의 치환율에 따른 모르타르의 알칼리-실리카 팽

창에 따른 길이 팽창율은 Fig. 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 메타카올린 치환율이 5%인 경우는 기존 모르타르보다 더 큰 팽창을 나타내고 있음이 특이하다. 윤재환(1992)에 의하면 포조란물질의 소량첨가는 팽창을 증가시키는 역효과가 있을 수 있다고 하나, 그 자세한 원인은 현재로서는 불분명하다. 치환율 10%인 경우는 팽창율은 감소하였지만 ASTM C 1260에서 규정하고 있는 0.1% 팽창률을 넘는 것으로 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창억제 효과가 충분하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 메타카올린의 치환율 15% 이상에서는 알칼리-실리카 반응에 의한 모르타르의 팽창이 억제되는 효과를 보여주고 있다. 재령일이 증가함에 따라 치환율에 관계없이 길이변화의 증가율은 약간씩 증가하는 경향을 나타냈으나, 메타카올린을 혼합한 경우보다 혼합하지 않은 경우에는 재령일에 따른 길이변화 증가량이 더 커지는 경향을 알 수 있다. 그리고 25% 이상의 치환율에서 재령일에 따른 길이 증가율이 안정적으로 감소되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에 사용된 알칼리 반응성 골재의 경우 메타카올린 치환율이 15% 이상일 때 모르타르 길이변화율이 감소하는 것으로 나타났으나 재령에 따른 길이변화 증가율도 고려한다면 치환율이 25% 이상일 때 알칼리-실리카 반응에 대한 팽창 저감에 매우 효과적인 것으로 판단된다.

메타카올린의 포조란 효과에 의한 콘크리트 내 알칼리-실리카 반응 억제 효과

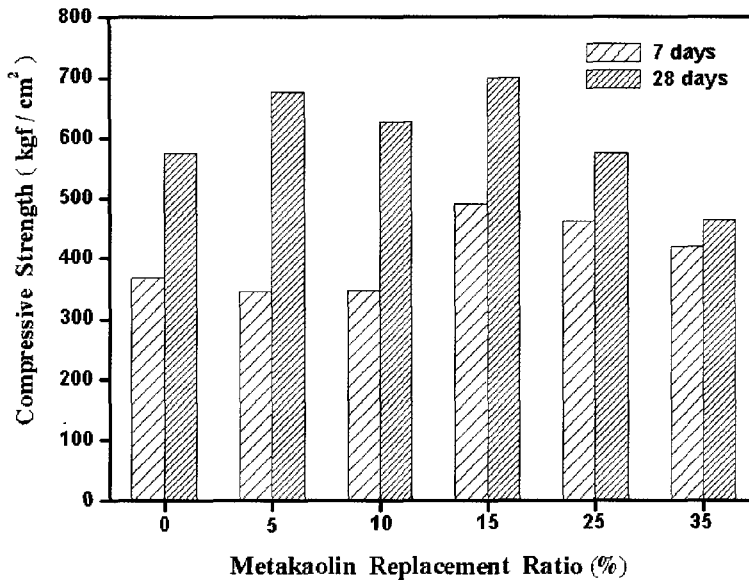


Fig. 4. The compressive strength of mortars mixed with various replacement ratios of metakaolin.

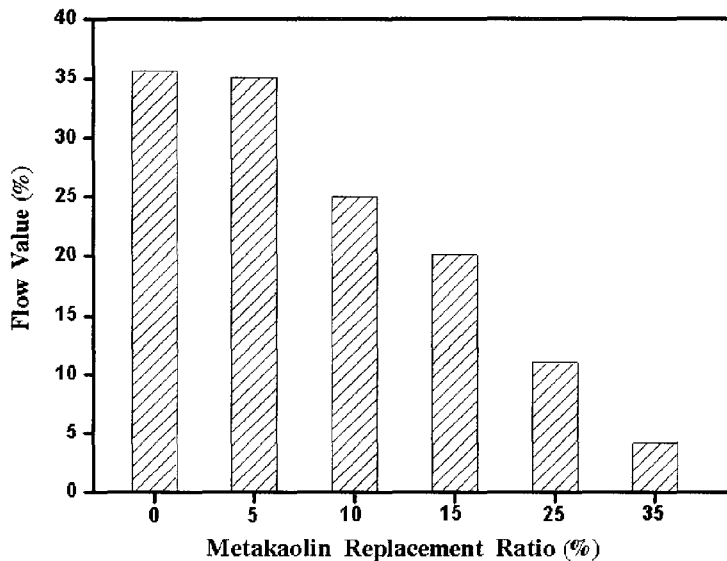


Fig. 5. Flow value of mortars replaced by various ratios of metakaolin.

공학적 물성 특성

Fig. 4는 메타카올린을 시멘트 중량에 대하여 0, 5, 10, 15, 25, 35%로 대체하여 제조한 모르타르의 재령별 압축강도를 나타낸 것이다. 메타

카올린 치환율을 5, 10%로 할 경우 7일 강도는 기존 모르타르보다 약간 낮게 나타났으나, 15% 이상에서는 기존 모르타르 보다 높은 우수한 강도를 발현하였다. 후기강도(28일 강도)는 전 치환율 범위에서 보통의 모르타르 이상의 우수한

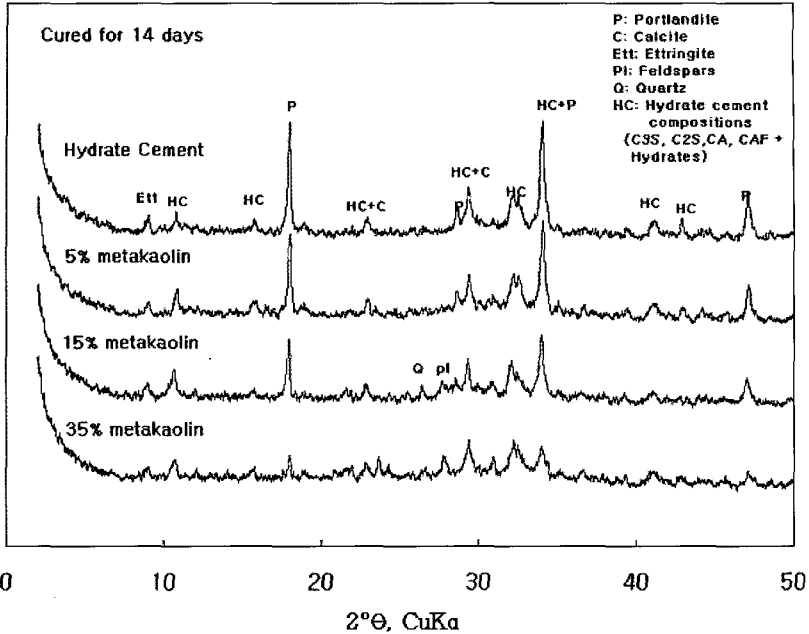


Fig. 6. XRD patterns of hydrated cement pastes cured for 14 days with various replacement ratios of metakaolin.

강도 발현을 보여준다. 특히, 10% 이하의 낮은 치환율에서 초기강도에 비해 후기강도는 현저히 증가하였으나, 25% 이상의 높은 치환율에서는 초기강도와 후기강도의 차이는 낮은 치환율에서와 같이 크게 나타나지 않는 특징을 나타내고 있다.

메타카올린 치환율을 증가시키면서 모르타르 유동성시험 결과, 치환율이 증가할수록 유동성이 저하하는 것으로 나타났다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 10% 이상의 치환율에서 유동성이 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 유동성 저하는 메타카올린의 높은 표면적으로 인한 배합수의 흡수량을 증가시킴으로 발생하는 문제인 것으로 생각된다. 따라서 유동성 개선의 효과가 있는 것으로 알려진 플라이애쉬와 같은 다른 혼화제의 혼합 혹은 감수제의 사용이 고려되어야 할 것으로 생각된다.

수화시멘트의 성분변화 특성

실험에 사용된 메타카올린은 화학적 성분은 Table 1에서 나타나듯이 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주 구성 성분이며, XRD 분석(Fig. 1)에서 나타나듯이 상당량의 장석과 석영입자가 불순물로 포함되어

있으나, 본래의 카오리나이트의 결정구조는 파괴되어 비정질화 되어 있는 것을 알 수 있다. 메타카올린의 이러한 물리·화학적 특징은 메타카올린이 혼화제로서 시멘트와 적절한 비율로 혼합될 경우 우수한 포조란의 기능을 하게 한다. 포조란반응이란 SiO_2 혹은 $Al_2O_3-SiO_2$ 의 기본 구조를 가지며 그 자체는 거의 교질물질로서의 성질을 가지지 않은 물질(포조란, pozzolan)이 수분이 존재할 경우 포틀랜드 시멘트의 수화반응에 의해 생성되는 포트랜드아이트($Ca(OH)_2$)와 결합하여 교질물질을 형성하는 반응이다. 이때 생성되는 교질물질은 규산석회수화물(calcium silicate hydrate, CSH), 알루미늄산3석회(calcium aluminate hydrate, CAH), 알루미늄규산3석회(calcium aluminosilicate hydrates, CASH)로서 포트랜드 시멘트의 주 구성 성분이 되는 것들이다(Taylor, 1990; Mindess *et al.*, 2003).

메타카올린의 치환율에 따른 수화시멘트의 구성 성분을 XRD로 분석한 결과, 메타카올린의 치환율이 높아질수록 수화된 시멘트에서 포트랜드아이트의 회절선 강도가 낮아지며, 시멘트 수화물들의 회절선 강도는 포트랜드아이트의 회절선 강도와 비교할 때 상대적으로 강도가 증가된 것을 볼 수 있다(Fig. 6). XRD 정량 분석 결과, 14

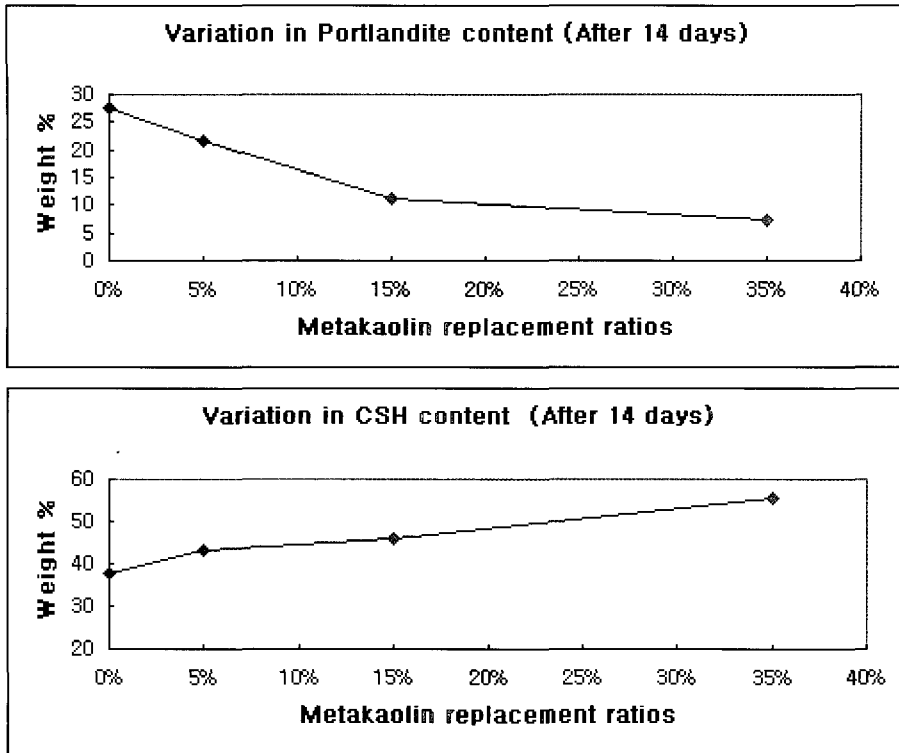


Fig. 7. Variations in compositions of hydrated cement pastes with various replacement ratios of metakaolin after 14 days of curing.

일간 재령한 시멘트 수화물에서 포트랜다이트의 함량은 메타카오린을 치환하지 않은 시멘트수화물에서 약 27% 정도를 구성하는 포트랜다이트 함량이 35%의 메타카오린을 치환한 경우 약 7% 정도로 현저히 감소되고 있는 것으로 나타났다. 그리고 시멘트 수화물 중 규산석회계의 수화물의 함량은 치환하지 않은 시멘트수화물에서의 약 37%에서 35%로 치환한 경우에 약 55%로 증가되는 것으로 나타났다(Fig. 7). 이러한 사실은 메타카오린의 혼합으로 시멘트 수화작용으로 형성되는 포트랜다이트가 포조란반응으로 인해 급속히 소모되고, 그 결과 반응산물 중 하나인 규산석회계 수화물을 형성하고 있음을 잘 나타내고 있다.

재령일수에 따라 모든 치환율에서 포트랜다이트의 함량은 전반적으로 감소되고 있는 것으로 나타났다. Fig. 8에서 나타나듯이, 재령일이 증가됨에 따라 포트랜다이트의 피크는 감소되고, 시멘트 수화물의 피크 양상이 변화됨과 동시에 전반적으로 넓게 분포되어 나타나는 것은

수화진행에 다른 비정질물질인 tobermorite gel의 형성이 증가되고 있음을 반영하는 것이다. 그리고 Fig. 9에서 나타나듯이 메타카오린의 35% 혼합에 따라 포트랜다이트의 함량은 재령 3일 후에 약 9% 이하로 급격히 감소하고 규산석회계의 수화물의 함량은 약 54% 정도로 증가하며, 그 이후의 재령일이 증가함에 따라 아주 작은 폭으로 변화(14일 이후 포트랜다이트 함량은 약 7.2%, 규산석회계 수화물 함량은 55.3%)하고 있다. 이는 메타카오린의 혼합에 의한 포조란반응이 아주 빠른 시간 내에 일어남을 시사하고 있다.

메타카오린의 포조란반응 특성과 상관관계

포트랜드 시멘트의 수화산물로 형성되는 포트랜다이트는 수화시멘트의 주요한 구성 성분이나 이로 인해 다양한 화학반응이 촉진될 수 있다. 이 성분은 콘크리트가 건설될 후 주위의 자연환경에 노출 될 경우 쉽게 용해되어 콘크리트

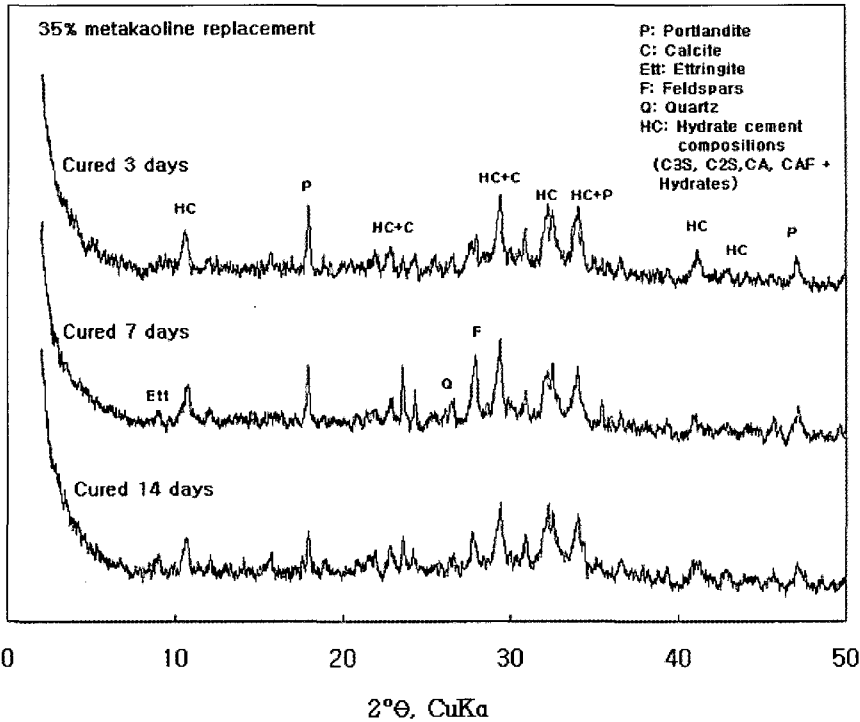


Fig. 8. XRD patterns of hydrated cement pastes replaced by 35% of metakaolin with various curing days.

내 세공용액 속에 용해되어 콘크리트가 강 알칼리성을 유지하도록 pH를 조절하는 기능을 한다. 특히, 최근의 알칼리-실리카 반응성 연구에 의하면, 강한 pH의 용액 속에서 형성된 수산화 알칼리(alkali hydroxide)는 결정질 실리카의 용해도도 증가시킴으로서, 알칼리-실리카 반응을 가속화시키는 것으로 알려져 있다(이종득, 2002; Isaia *et al.*, 2003). 특히, 칼슘이온의 존재는 높은 Ca 함량과 상대적으로 낮은 Na 혹은 K의 함량을 가지는 알칼리-칼슘-실리카 겔을 형성함으로써 알칼리-실리카 반응에 의한 겔 생성과 팽창을 가속화시키는 것으로 알려져 있으며, 겔의 양은 가용한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양과 실리카의 양에 좌우된다(Ramachandran, 1998; Aquino *et al.*, 2001; Sabir, 2001). 이러한 사실은 콘크리트 내 가용 포트랜드아이트의 함량이 많은 경우 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창이 증가될 수 있음을 나타낸다. 따라서 메타카올린의 혼합은 포졸란반응에 의하여 콘크리트 내의 가용 포트랜드아이트의 양을 줄이게 됨으로서 유해성의 “높은 Ca-함유 실리카겔(high Ca-silica gel)”의 형성이 억제되

어 팽창률 감소에 기여하는 것으로 판단된다. 본 실험결과에 의하면, 시멘트에 메타카올린의 혼합에 의한 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창억제는 치환율 15% 이상에서 효과적인 것으로 나타났다(Fig. 3). 이는 가용 포트랜드아이트 함량이 10% 이하로 낮출 경우 포트랜드아이트 시멘트를 사용한 콘크리트에서 알칼리-골재 반응에 의한 팽창을 효과적으로 감소할 수 있음을 시사한다. 실험 결과, 메타카올린을 15% 이상 치환한 콘크리트의 초기 압축강도는 보통 모르타르보다 높은 강도를 발현하였으며, 후기강도(28일 강도)는 전 치환율 범위에서 보통의 모르타르 이상의 우수한 강도 발현을 보여준다. 일반적으로 실리카흙, 플라이애쉬와 같은 포졸란반응성의 미세 광물혼화재의 혼합에 따른 강도 증가는 포졸란반응과 수화작용에 의한 화학적 효과와 모르타르의 미세구조의 개선과 같은 물리적 효과의 복합적인 작용인 포졸란 효과(pozzolanic effect)의 결과로 설명될 수 있다(Isaia *et al.*, 2003). 포졸란반응에 의한 포트랜드아이트의 감소와 CSH, CAH 및 CASH와 같은 교질물질의 증

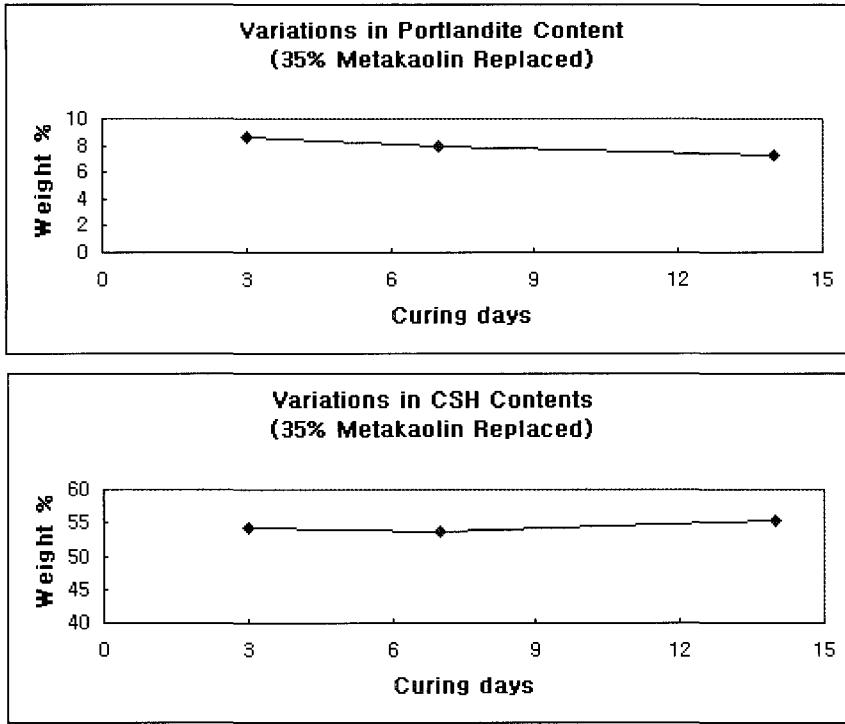


Fig. 9. Variations in compositions of hydrated cement pastes replaced by 35% metakaolin with various curing days.

가는 강도를 증가하게 된다. 그리고 미세한 입자로 구성된 광물 혼화제에 의해 생성된 극미세 포조란반응 산물들은 시멘트 페이스트의 세공구조를 더욱 미세하게 하는 효과(filler effect)에 의하여 더욱 치밀하고 균질한 시멘트페이스트를 형성함으로써 강도 증가에 기여하게 된다. 본 실험에서 나타난 메타카오린의 혼합에 의한 강도 증가는 이러한 포조란 효과의 결과로 해석할 수 있다. 그리고 15%의 높은 혼합율 이상에서 나타나는 우수한 초기강도 발현과 25% 이상 높은 치환율에서 나타나는 초기강도에 비해 후기강도의 증가율이 크지 않게 나타나는 현상은 메타카오린의 빠른 포조란반응 및 수화반응 특성을 반영하는 것으로 생각할 수 있다.

전술한 바 미세입자로 구성된 메타카오린의 혼합은 평균 세공의 크기를 현저히 감소시키고, 이로 인하여 유해성 외부 화학물질의 확산과 수분 흡수율에 중대한 영향을 미치는 투수계수를 감소시킨다. 이와 같이 극 미세공의 형성에 의한 투수계수의 감소로 외부 기원의 특정 유해성 화학물질의 침투율을 감소시키는 것은 콘크리트

의 내구성에 중요한 영향을 미치는 하나의 요인이 되는 것으로 알려져 있다(Gruber *et al.*, 2001). 따라서 본 실험에 적용된 알칼리 용액의 침투가 현저히 둔화됨에 따라 외부로부터 추가되는 알칼리에 의한 알칼리-실리카 반응도 억제되는 효과도 있었을 것으로 생각된다. 그러나 본 연구의 실험조건에서 10% 이하의 낮은 치환율에서 유해성 팽창을 억제할 수 없었던 것은 이들의 치환량으로는 모르타르 조직의 치밀화로 인한 알칼리 용액의 침투에 대한 혼화제들의 물리적 효과가 불충분했던 것도 하나의 이유로 생각할 수 있다.

결 론

- 1) 메타카오린의 혼합은 시멘트 수화작용으로 형성되는 포트랜드이트의 함량을 급속히 감소하는 빠른 포조란반응 및 수화 반응 특성을 나타낸다.
- 2) 시멘트에 메타카오린의 혼합에 의한 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창억제는 치환율 15%

이상에서 효과적인 것으로 나타났으며, 이는 시멘트 페이스 내의 가용 포트랜드아이트 함량을 약 10% 이하로 낮출 경우 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창을 효과적으로 감소할 수 있음을 나타낸다.

3) 메타카올린의 혼합에 의한 알칼리-실리카 반응에 의한 팽창 억제 효과는 유해성이 높은 알칼리-칼슘-실리카 겔의 형성이 억제된 결과와 포조란 효과에 의한 치밀하고 균질한 시멘트 페이스트 형성에 의한 알칼리 용액의 침투가 억제된 결과에 의한 것으로 생각된다.

4) 15% 이상의 메타카올린의 혼합은 보통의 모르타르보다 높은 초기강도를 발현하였으며, 후기강도는 전 치환을 범위에서 보통의 모르타르 이상의 아주 우수한 강도를 나타내었다. 강도발현 특징은 메타카올린에 의한 빠른 포조란 반응 및 수화특성을 반영하고 있다.

5) 본 실험 조건에서 알칼리-실리카반응에 의한 내구성 저하 방지와 우수한 강도를 발현을 위해서는 메타카올린을 15~25% 정도를 혼합하는 것이 가장 효과적인 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R01-2001-00064)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사한다.

참 고 문 헌

김용태, 안태호, 강범구, 이정율, 김병기 (2001) 콘크리트 혼화재료로서의 메타카올린의 기초적인 연구. 한국콘크리트학회 가을 학술발표회 논문집, 13, 281-286.

김진만, 이상수, 김동석 (2003) 메타카올린을 사용한 콘크리트의 강도특성에 관한 연구. 한국콘크리트학회 봄학술발표논문집, 15, 47-52.

김형태 (1991) 실리카흙 및 실리카흙 콘크리트의 특성과 이용. 콘크리트학회논문집, 3, 23-30.

오변환과 고재균 (1991) 플라이애쉬 콘크리트의 강도 및 역학적 특성에 관한 연구. 콘크리트학회논문집, 3, 87-95.

윤재환 (1992) 콘크리트의 알칼리 · 골재반응과 대책. 콘크리트학회지, 4, 11-16.

이종득 (2002) 콘크리트 알칼리 골재 반응 진단. 도서출판 일광, 211p.

이효민, 황진연, 진치섭 (2003) 해안지역 콘크리트의 성능저하 현상과 이에 수반되는 이차광물의 형성

특징. 대한자원환경지질학회지, 36, 365-374.

Aquino, W. Lange, D.A. and Olek, J. (2001) The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of alkali-silica reaction products. Cement & Concrete Composite, 23, 485-493.

British Cement Association (1992) The diagnosis of alkali-silica reaction (Report of a working party): British Cement Association, Publication 45:042, 44p.

Chan, Sammy Y.N and Ji, Xihuang (1999) Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. Cement & Concrete Composite, 21, 293-300.

Grattan-Bellow, P.E. (1992) Microcrystalline quartz, undulatory extinction and the alkali-silica reaction, In: Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction In Concrete. London, 1, 383-394.

Gruber, K.A., Ramlochan, T., Boddy, A., Hooton, R. D. and Thomas, M.D.A. (2001) Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolin. Cement & Concrete Composite, 23, 479-484.

Isaia, G.C. Grstaldini, A.L.G. and Moraes, R. (2003) Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete. Cement and Concrete Composites, 25, 69-76.

Li, Gengying and Zhao, Xiaohua (2003) Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag. Cement & Concrete Composites, 25, 293-299.

Mindess, S., Young, J.F. and Darwin, D. (2003) Concrete, Prentice Hall. Upper Saddle River, 644p.

Oriol, M and Pera, J. (1995) Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. Cement & Concrete Res., 25, 265-270.

Ramachandran, V. S. (1998) Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures. Cement and Concrete Composites, 20, 149-161.

Sabir, B.B. (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. Cement & Concrete Composite, 23, 441-454.

Smith, B.R., Dunham, A.C and West, G (1992) Undulatory extinction of quartz in British hard rocks, In: Proceedings of the 9th International Conference on Concrete Alkali-Aggregate Reaction. London, 2, 1001-1006.

Taylor, H.F.W. (1990) Cement Chemistry. London, Academic Press Ltd., 475p.

2004년 9월 3일 원고접수, 2004년 9월 13일 게재승인.