

Research Paper

감수제의 사용이 micro-POFA 혼입 시멘트 페이스트의 초기 수화 특성에 미치는 영향에 관한 실험적 연구

Experimental Study on the Influence of Superplasticizer on the Early Hydration Properties of Cement Paste Containing Micro-POFA

위광우¹ · 이한승² · 임승민^{3*}

Wi, Kwangwoo¹ · Lee, Han-Seung² · Lim, Seungmin^{3*}

¹Doctor's Course, Department of Civil, Construction, and Environmental Engineering, Iowa State University, Ames, 50014, USA

²Professor, Department of Architectural Engineering, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 15588, Korea

³Assistant Professor, Department of Architecture, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea

*Corresponding author

Lim, Seungmin

Tel : 82-33-250-6216

E-mail : smlim@kangwon.ac.kr

Received : June 2, 2021

Revised : July 12, 2021

Accepted : July 20, 2021

ABSTRACT

Palm Oil Fuel Ash(POFA) has been widely used to replace Portland cement to enhance the mechanical properties and durability of concrete. However, it reduces the workability of concrete due to the high content of unburnt carbon and its angular shape requiring the usage of superplasticizer to ensure a proper flowability. In this study, effects of different types and dosage of superplasticizer on the early mechanical and hydration properties of cement paste containing micro-POFA were evaluated using mini-slump test, early compressive strength, TGA, XRD, and SEM. The results indicated that the flowability of cement paste containing micro-POFA reduced as the replacement ratio of micro-POFA increased. As the dosage of superplasticizer increased, the flowability was also increased. In addition, the usage of superplasticizer reduced the early compressive strength, and the strength decreased with an increase in the dosage of superplasticizer. It was confirmed that superplasticizer hindered the formation of C-S-H leading to a relative increase in the formation of Ca(OH)₂.

Keywords : micro-POFA, superplasticizer, cement hydration, microstructural analysis

1. 서론

1.1 연구의 배경 및 목적

식용 식물성 기름인 팜유(Palm Oil)의 생산은 말레이시아, 태국, 인도네시아 등 동남아시아 국가들의 주력 산업 중 하나이다[1]. 하지만 팜유 생산과정에서 팜 열매껍질, 섬유질 등과 같은 부산물들이 발생한다. 대부분의 부산물이 적절한 처리 과정을 거치지 못한 채 매립지 혹은 도로에 방치되어 토질환경에 악영향을 미치고 있다. 따라서, 팜유 부산물들의 처리 방법이 동남아시아 국가들 사이에서 사회적 문제로 대두되고 있다.

팜유 최대 생산국 중 하나인 말레이시아의 경우 연간 천만 톤의 부산물이 발생한다고 보고되고 있으며, 팜유 부산물들은 주로 팜유 생산을 위한 전력 공급용 연료로 사용되어 환경부하 저감을 위해 노력하고 있다[2]. 하지만, 연소 후에도 Palm Oil Fuel Ash(POFA)라 불리는 재가 부산물로 발생하고, 이 또한 중대한 토양오염을 초래하고 있다. 이에, 학계를 중심으로 POFA를 건축, 토목 재료로 사용하고자 하는 연구가 이어지고 있다[3-5].



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

포졸란 재료의 사용은 콘크리트의 강도 증진과 더불어 내구성을 크게 개선한다고 알려져 있다[6,7]. POFA는 주로 실리카 성분으로 구성되어 있으며, 시멘트 수화생성물인 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과의 포졸란 반응을 통하여 시멘트 매트릭스의 미세 구조를 개선하는 효과가 있다[8]. 따라서 플라이애쉬, 실리카 흙 등 기존 포졸란 재료들과 마찬가지로 환경친화적 시멘트계 혼화재로 사용이 확대되고 있다. 적당량의 시멘트를 POFA로 치환하면 콘크리트의 강도 등 물성 개선 효과가 있다[9]. 또한, 콘크리트의 내구성 관점으로 봤을 때, POFA의 사용이 알칼리-실리카 반응으로 인한 부피팽창을 줄이고, 황산염 침식 저항성을 높여 콘크리트의 내구성을 증대시킨다고 보고되고 있다[10,11].

하지만 POFA 혼입에 따른 워커빌리티 저감, 초기강도 저하, 사용량에 따른 물성의 영향 등 여러 가지 문제 또한 제기되어 POFA의 시멘트계 혼화재로의 적극적인 사용에 대한 우려 섞인 시선 또한 존재한다[10]. 특히, POFA의 낮은 비표면적으로 인한 낮은 반응성과, 높은 강열감량(Loss on ignition, LOI), 각진 입자적 특성 등의 영향으로 나타나는 워커빌리티 감소는 건설현장에서 POFA의 실용적 사용에 큰 걸림돌이 된다. 특히 POFA 내에 존재하는 다량의 다공성 미연탄소(Unburnt carbon)가 콘크리트의 유동성을 크게 저하한다고 알려져 있다[12]. 따라서 감수제의 사용은 불가피하지만, 감수제가 POFA를 혼입한 시멘트 페이스트/콘크리트의 수화특성에 관한 연구는 부족한 실정이다.

이에 말레이시아 공과대학교에서는 추가적인 분쇄 및 소성 과정을 거쳐 POFA의 반응면적을 높이고, 다공성 미연탄소를 줄인 micro-POFA(mPOFA)를 개발하였다[13]. 하지만, 여전히 시멘트 대비 높은 강열감량을 보여 적절한 감수제의 사용이 수반되어야 할 것으로 사료되며, 혼화재로서 사용을 위한 기초연구가 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 mPOFA 치환율(0, 10, 20, 30%), 감수제 종류(폴리카르보산계, 나프탈렌계) 및 감수제 첨가량(0, 0.5, 1, 1.5%)에 따른 시멘트 페이스트의 초기 물리적 특성 변화와 수화 특성에 미치는 영향을 규명하고자 한다.

1.2 연구의 방법 및 범위

본 연구에서는 mPOFA 치환율과 감수제 종류 및 사용량에 따른 시멘트 페이스트의 초기 물리적 특성 변화와 수화 특성을 mini-slump, 압축강도, 미세분석(Thermogravimetric analysis(TGA), X-ray Diffraction(XRD), Scanning Electron microscope (SEM))을 통해 파악하였다. 초기 물리적 특성 변화와 수화 특성에 미치는 영향을 규명을 위하여 mini-slump를 제외한 모든 실험은 재령 3일로 설정하여 진행하였다.

2. 실험 계획

2.1 실험재료 및 실험체 제작

본 실험에서는 S사의 1종 보통 시멘트를 사용하였으며, 물리, 화학적 특성은 Table 1과 같다. mPOFA는 말레이시아 남부 지역인 Johor에 위치한 팜유 생산 공장에서 공장 가동을 위한 연료로 사용되는 Kernel Shells과 Palm Oil Fibers가 연소되고, 이때 부수적으로 발생하는 재를 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 유지되는 오븐에 24시간 동안 존치하고, $300\mu\text{m}$ 체로 불순물을 일차적으로 걸러내고, $45\mu\text{m}$ 체로 90% 이상 통과될 때까지 분쇄하여 사용하였다. mPOFA의 물리, 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용한 감수제(Superplasticizer(SP))의 경우, D사의 폴리카르보산계(P-SP)와 나프탈렌계(N-SP) 감수제를 사용하였다.

Table 2는 본 연구에서 사용된 시멘트 페이스트의 배합을 나타낸다. w/b는 0.4로 고정하였고, 시멘트 중량에 대한 mPOFA 치환율을 0, 10, 20, 30%로 설정하였다. 감수제는 바인더(시멘트+mPOFA) 중량에 대해 0, 0.5, 1, 1.5%로 첨가하였다. 예를 들어 mPA_P_10_0.5 실험체의 경우 P, 10, 0.5는 각각 감수제의 종류, 시멘트 중량에 대한 mPOFA 치환율, 및 바인더 중량에

대한 감수제 첨가율을 나타낸다.

Table 1. Chemical and physical properties of cement and mPOFA

	Cement(%)	mPOFA(%)
SiO ₂	19.47	70.90
Al ₂ O ₃	5.24	5.63
Fe ₂ O ₃	2.69	3.51
CaO	61.80	5.78
MgO	3.72	3.61
SO ₃	2.49	-
Na ₂ O	0.18	0.39
K ₂ O	0.87	5.66
LOI	2.60	10.10
Specific gravity	3.15	2.30
Specific surface area(cm ² /g)	3578	6091

Table 2. Mix proportion of cement pastes

Mix ID	w/b(%)	Mixing ratio of materials(%)						
		Cement	mPOFA	P-SP	N-SP			
mPA_P_0_0	0.4	100	0	0	0			
mPA_P_0_0.5				0.5				
mPA_P_0_1.0				1.0				
mPA_P_0_1.5				1.5				
mPA_P_10_0				90		10	0	
mPA_P_10_0.5							0.5	
mPA_P_10_1.0		1.0						
mPA_P_10_1.5		1.5						
mPA_P_20_0		80	20				0	
mPA_P_20_0.5							0.5	
mPA_P_20_1.0				1.0				
mPA_P_20_1.5				1.5				
mPA_P_30_0				70		30	0	
mPA_P_30_0.5							0.5	
mPA_P_30_1.0		1.0						
mPA_P_30_1.5		1.5						
mPA_N_0_0		0.4	100				0	0
mPA_N_0_0.5								0.5
mPA_N_0_1.0	1.0							
mPA_N_0_1.5	1.5							
mPA_N_10_0	90			10	0			
mPA_N_10_0.5					0.5			
mPA_N_10_1.0			1.0					
mPA_N_10_1.5			1.5					
mPA_N_20_0			80		20	0		
mPA_N_20_0.5						0.5		
mPA_N_20_1.0	1.0							
mPA_N_20_1.5	1.5							
mPA_N_30_0	70			30		0		
mPA_N_30_0.5						0.5		
mPA_N_30_1.0			1.0					
mPA_N_30_1.5			1.5					

ASTM C109에 따라 50mm x 50mm x 50mm 압축강도용 실험체를 제작하였다. 모든 실험체는 24시간 후에 탈형 하였으며, 추가로 2일 동안 수중 양생을 실시하였다.

또한, 미세분석을 위한 실험체를 동일 조건으로 별도 제작하였다. TGA, XRD 및 SEM을 이용한 수화생성물의 정량 및 정성 분석을 위해 샘플들을 다음과 같이 수화정지 시켰다. 압축강도 실험체와 동일한 재령 일에 미세분석용 실험체를 아세톤에 24시간 침지한 후, 60°C를 유지하는 건조로에 24시간동안 존치하였다. 그 후, 일정 온도 및 습도를 유지하는 진공 데시케이터에 측정일 까지 보관하였으며, 측정 일에 실험체를 75 μ m 채를 통과할 때까지 분쇄한 후 사용하였다[9].

2.2 실험방법

시멘트 페이스트의 유동성 측정을 위해 mini-slump 실험을 진행하였다. mini-slump 콘에 시멘트 페이스트를 채운 후 1분 동안 정치하고, mini-slump 콘을 들어 올린다. 페이스트의 퍼짐이 멈추었을 때 중심을 지나가는 대각선의 직경을 구하고, 4개 측정값의 평균값을 mini-slump 결과로 사용하였다.

재령 3일 실험체들의 압축강도는 ASTM C109에 따라 3개 샘플의 측정값의 평균값을 압축강도 결과로 사용하였으며, 측정장비는 Universal Test Machine(UTM)을 이용하였다.

수화생성물의 정량분석을 위해 시차 열 중량분석(TGA)을 진행하였으며, Shimadzu Corporation의 DTG-60을 사용하였다. 측정 조건으로는 20°C에서 1000°C까지 10°C/min 속도로 승온시키고, 105°C에서 20분 동안 온도를 유지하여 자유수를 제거하였다.

또한, 수화생성물의 상분석을 위해 X선결정학분석(XRD)을 진행하였다. Rigaku Corporation의 D/Max 2500을 사용하였으며, 측정각 $2\theta=5^{\circ}\sim 65^{\circ}$, scan speed는 5°/min으로 측정조건을 설정하였다.

이외에도, 수화생성물을 직접 관찰하기 위해 Hitachi Ltd.의 Hitachi-S4800을 이용하여 주사전자현미경(SEM)분석을 진행하였고, 배율은 10,000배로 고정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 mini-slump

mPOFA 혼입률, 감수제 종류 및 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 유동성을 평가하기 위해 mini-slump 실험을 진행하였으며, 그 결과는 Figure 1, 2에 나타난다.

감수제를 첨가하지 않았을 경우, mPOFA 혼입률이 증가함에 따라 mini-slump 값이 감소하는 것을 확인하였다. mPOFA는 물에 분산될 때 입자 표면이 음전하로 대전되며 입자들의 정전기적 반발력에 의해 분산성을 가진다. 하지만, 시멘트 메트릭스 내에서는 Ca(OH)₂에 의한 높은 pH 값으로 인해 mPOFA 입자 표면의 실라놀 그룹들이 분해되어, 정전기적 반발력을 상실하여 응집성을 나타낸 것으로 사료된다[14]. 또한, 2가 양이온인 Ca²⁺에 의한 Bridge 효과로 인해 분산성을 잃고 응집하는 경향을 나타내는 것으로 판단된다[15]. 이외에도, mPOFA의 높은 비표면적과 강열감량으로 인해 많은 물이 입자 표면에 흡착되어, mPOFA의 혼입률이 증가할수록 유동성이 감소하는 것으로 판단된다.

폴리카르본산계 감수제를 0.5% 첨가한 경우 모든 실험체에서 mini-slump 값이 크게 증가하는 것을 확인하였으며, 무첨가 대비 약 2배 이상 mini-slump 값이 증가하였다. 1% 이상 혼입한 실험체들의 경우 mini-slump 값이 증가하였지만 재료 분리 현상이 관찰되었다. 감수제의 과사용으로 인한 결과로 사료되며, 적정 폴리카르본산계 감수제의 사용량은 0.5% 이내로 사료된다.

나프탈렌계 감수제를 사용한 경우, 1%까지 첨가했을 때 mini-slump의 선형적 증가를 확인하였다. 하지만, 폴리카르보산계 감수제 대비 동일 사용량에서 더 낮은 증가 폭을 나타냈다. 1.5% 혼입한 경우 mini-slump의 증가는 크지 않았으며, mPOFA를 혼입하지 않은 실험체(mPA_N_0_1.5)에서 재료분리 현상을 확인하였다.

동일 첨가량 대비 폴리카르보산계가 나프탈렌계 감수제보다 더 높은 성능을 나타내는 것은 분산 메커니즘의 차이 때문이라고 판단된다. 나프탈렌계 감수제의 경우 시멘트 및 mPOFA 입자 표면에 술폰산기($-SO^3$)에 의한 강한 정전기적 반발력으로 인해 입자상호간 분산성을 나타내며[16], 폴리카르보산계의 경우 입자들의 입체방해 효과로 인한 분산성을 나타낸다[17]. 실험 결과를 토대로, mPOFA가 혼화 재료로 시멘트와 함께 사용될 때 폴리카르보산계 감수제를 사용하여 시멘트 페이스트의 유동성을 확보하는 것이 더 유리할 것으로 사료된다.

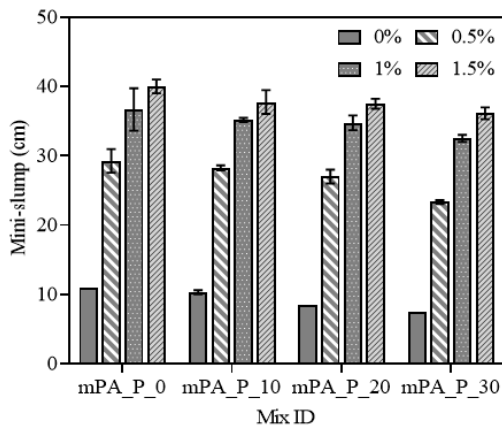


Figure 1. Mini-slump for pastes with Polycarboxylic SP

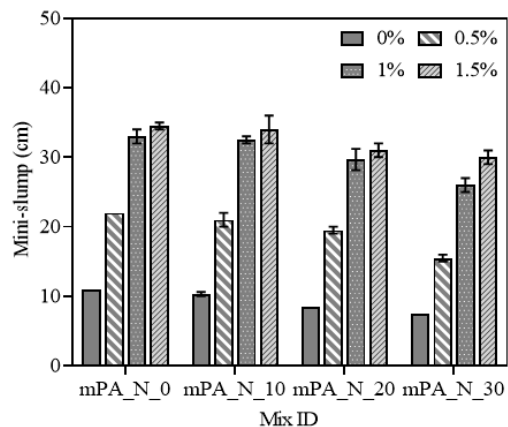


Figure 2. Mini-slump for pastes with naphthalenic SP

3.2 압축강도

시멘트 페이스트의 초기 압축강도에 mPOFA 혼입률, 감수제 첨가량 및 종류가 미치는 영향을 평가하기 위해 재령 3일 실험체들의 압축강도를 측정하였으며, 실험 결과는 Figure 3, 4에 나타난다.

mPOFA를 10% 치환한 경우를 제외하고, 혼입률이 증가할수록 압축강도가 감소하는 경향을 보였으며, 10%를 치환한 경우 치환하지 않은 실험체보다 높은 압축강도를 나타냈다. K_2O 함량이 높은 mPOFA는 시멘트 페이스트의 pH를 증가시키고, C_3S 의 반응성을 촉진하여 초기에 많은 양의 C-S-H를 생성하기 때문에 초기 압축강도가 증진되었을 것이라고 사료된다[13]. 또한, mPOFA는 시멘트보다 약 2배 높은 비표면적을 가지고 있기 때문에 시멘트 페이스트의 공극을 충전시키고, 미세 구조를 밀집하게 하여 초기 강도를 증진 시켰을 것이라고 판단된다. 하지만, mPOFA의 치환율이 증가함에 따라 C-S-H의 생성을 위한 시멘트의 절대량이 감소하여 최종적으로 낮은 압축강도를 나타냈다.

폴리카르보산계 감수제의 경우 감수제의 사용량이 증가함에 따라 압축강도가 낮아지는 경향을 나타냈다. 감수제를 1% 이상 혼입할 경우 압축강도가 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 앞서 mini-slump 결과에서 언급했던 바와 같이 재료 분리 현상으로 인한 압축강도 저하라고 판단된다. 나프탈렌계 감수제를 사용한 경우 폴리카르보산계 감수제 결과와 유사하게 첨가량이 증가함에 따라 실험체들의 압축강도가 감소하는 경향을 나타낸다.

감수제를 0.5% 사용한 경우, 두 감수제 모두 압축강도를 저하했으며, 폴리카르보산계 감수제보다 나프탈렌계 감수제를 사용했을 때 감소의 폭이 더 큰 것으로 확인되었다. 이는 나프탈렌계 감수제가 폴리카르보산계 감수제보다 초기 시멘트 수화반응을 지연시키는 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

일반적으로, 감수제는 시멘트 입자 표면에 흡착하여 분산성을 높이는 방법으로 시멘트 페이스트의 유동성을 증가시킨다 [18]. 하지만 시멘트 표면에 흡착한 감수제는 시멘트-물 접촉면에서 이온과 물의 반응을 방해하여 시멘트의 수화반응을 지연한다[19]. 또한, 감수제는 결정핵 생성 및 성장을 저해하여 수화생성물 형성에 영향을 준다[20].

감수제의 첨가량이 늘어남에 따라 시멘트 및 mPOFA 표면에 흡착된 감수제의 양이 증가하고, 이는 초기 압축강도(재령 3 일)에 부정적으로 영향을 끼친 것으로 판단된다. 하지만, 재령 일이 증가함에 따라 강도 발현 지연효과는 사라질 것으로 예상되며, 감수제를 첨가하지 않은 실험체의 압축강도만큼 혹은 그 이상 강도 발현을 나타낼 것으로 예상된다[21].

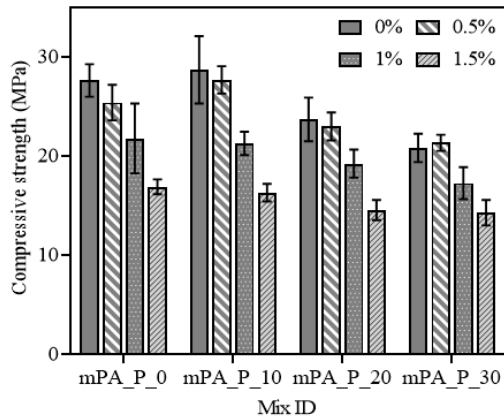


Figure 3. Compressive strength for pastes with polycarboxylic SP

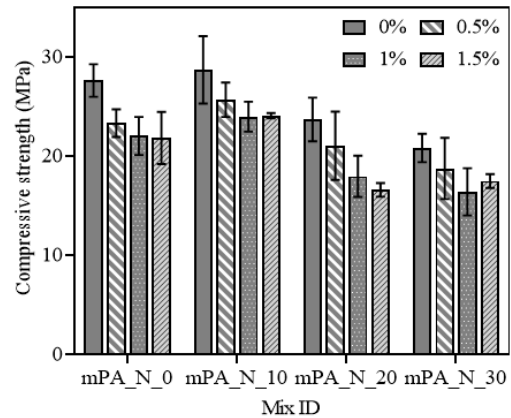


Figure 4. Compressive strength for pastes with naphthalenic SP

3.3 수화생성물 정량 및 정성 분석

3.3.1 TGA를 이용한 수화생성물 정량 분석

C-S-H와 Ca(OH)₂는 시멘트 페이스트의 주요 수화생성물들이다. C-S-H는 시멘트 페이스트의 압축강도에 크게 기여하는 수화생성물이지만, 분해되는 온도 구간에서 다른 수화생성물들 또한 분해되어 C-S-H 만의 질량감소를 측정하기 어렵다. 반면, Ca(OH)₂의 경우 약 450-550°C에서 CaO와 H₂O로 분해되고, 식 (1)을 통해 Ca(OH)₂를 정량적으로 분석이 가능하다. 따라서, 본 연구에서는 Ca(OH)₂를 중점적으로 정량 분석하였다.

$$Ca(OH)_2(\%) = \frac{74.1}{18} \times \frac{M_{450} - M_{550}}{M_c} \times 100 \tag{1}$$

여기에서, M₄₅₀은 450°C에서 시료의 질량, M₅₅₀은 550°C에서 시료의 질량, M_c는 초기 시료의 질량이다.

Figure 5는 폴리카르보산계 감수제를 사용한 실험체의 Ca(OH)₂ 질량백분율을 나타낸다. 감수제 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂ 생성량이 증가하는 경향을 나타냈으며 0.5% 첨가할 경우 가장 크게 증가하였다. 앞서 mini-slump 결과에서 확인한 것처럼, 감수제를 0.5% 사용한 경우 유동성이 크게 증가하였으며 이로 인해 시멘트 및 mPOFA 입자들과 물의 접촉 확률이 증가하여 Ca(OH)₂ 생성량이 크게 증가하였다고 판단된다.

반면, mPA_P_30_0.5의 경우 Ca(OH)₂ 질량백분율의 큰 증가를 확인할 수 없었지만, 1%를 혼입한 경우 크게 증가하는 것을 확인하였다. 이는 mPOFA의 높은 LOI 값으로 인해 감수제가 입자 표면에 흡착되고, 이로 인하여 시멘트 매트릭스 내에서 감수제의 기능을 감소시켰기 때문이며, 감수제 첨가량이 1%를 넘어감에 따라 입자들의 효과적인 분산으로 인하여 기존

의 경향을 되찾은 것으로 판단된다.

Figure 6은 나프탈렌계 감수제를 사용한 실험체의 Ca(OH)_2 질량백분율을 나타낸다. mPA_N_0의 경우 나프탈렌계 감수제를 0.5% 사용할 때 가장 높은 Ca(OH)_2 생성량을 나타냈지만, 감수제의 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. mPA_N_10 및 mPA_N_20의 경우 감수제를 1% 사용할 때 가장 높은 Ca(OH)_2 생성량을 나타냈으며, 0.5%, 1.5% 순으로 Ca(OH)_2 생성량이 감소하였다. mPA_N_30은 감수제를 1.5% 첨가했을 때 가장 높은 Ca(OH)_2 생성량을 보였다. 즉, mPOFA 혼입률이 증가함에 따라 가장 높은 Ca(OH)_2 생성량을 보이는 감수제의 첨가량도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 mPOFA 혼입률이 증가하면서 동시에 LOI 값이 증가하고, 시멘트 매트릭스 내에서 나프탈렌계 감수제의 분산 효율의 감소 때문이라고 판단된다.

감수제를 사용한 실험체들이 전반적으로 더 높은 Ca(OH)_2 생성량을 나타냈으며, 폴리카르본산계 감수제의 경우 감수제가 첨가량에 증가함에 따라 Ca(OH)_2 생성량이 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 시멘트 수화반응이 촉진되었다고 판단할 수 있지만, 압축강도 결과에서는 반대의 경향을 나타내었다. 감수제의 폴리머 성분이 용해된 Ca^{2+} 이온과 결합하여 수화생성물의 성장을 지연시키며, 특히 C-S-H의 성장을 방해하여 압축강도 발현에 큰 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. 또한, 감수제가 C-S-H 생성을 위한 결정핵 생성 및 성장을 저해하여 상대적으로 Ca(OH)_2 의 생성량이 증가했을 것으로 사료되지만 추가적인 검증이 요구된다.

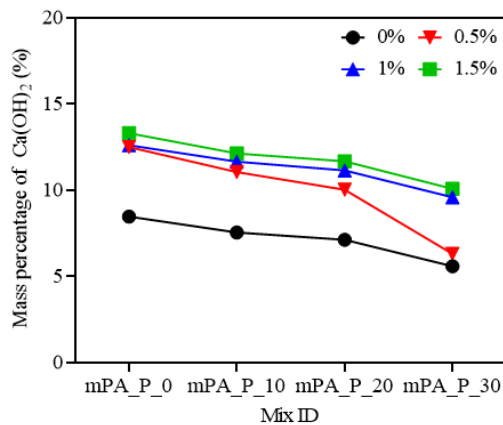


Figure 5. Mass percentage of Ca(OH)_2 for pastes with polycarboxylic SP

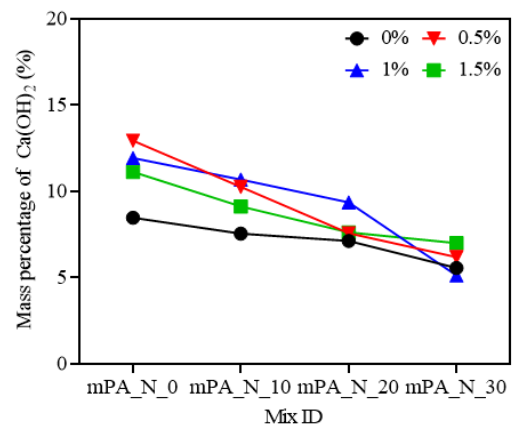


Figure 6. Mass percentage of Ca(OH)_2 for pastes with naphthalenic SP

3.3.2 XRD를 이용한 수화생성물 정성 분석

수화생성물의 정성분석을 위해 XRD 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Figure 7, 8에 나타난다.

mPOFA를 혼입하지 않은 실험체들(mPA_P_0, mPA_N_0)의 경우 C_3S ($2\theta=29.4^\circ, 32.1^\circ$), C_2S ($2\theta=32.1^\circ$), Ca(OH)_2 ($2\theta=18^\circ, 34^\circ$) 피크를 확인할 수 있었다. mPOFA를 혼입한 실험체들(mPA_P_10, mPA_P_30, mPA_N_10, mPA_N_30)의 경우 역시 C_3S , C_2S , Ca(OH)_2 피크를 확인할 수 있었으나, 추가로 Quartz($2\theta=20.8^\circ, 26.6^\circ$) 피크 또한 확인할 수 있었다. SiO_2 가 주성분인 mPOFA로 인하여 mPOFA를 혼입한 실험체들에서 Quartz 피크를 나타냈으며, 치환율이 증가함에 따라 Quartz 피크의 크기 또한 증가하는 것을 확인하였다. 이외에도, mPOFA의 혼입률이 증가함에 따라 Ca(OH)_2 피크의 크기가 감소하였으며, 이는 TGA 결과의 경향과 일치한다.

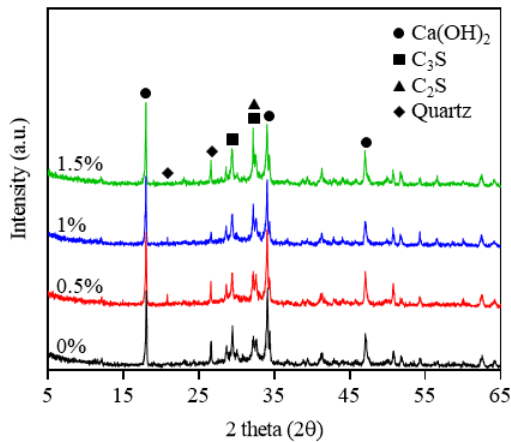


Figure 7. XRD pattern of mPA_P_10

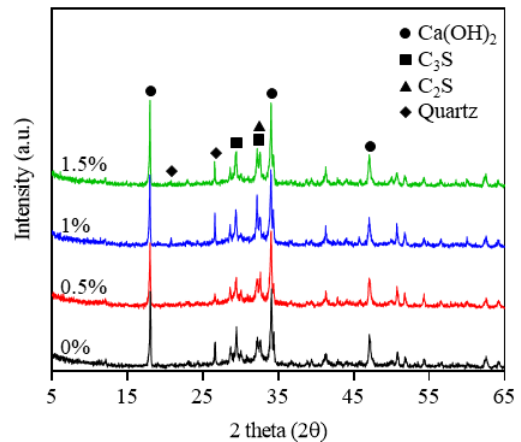


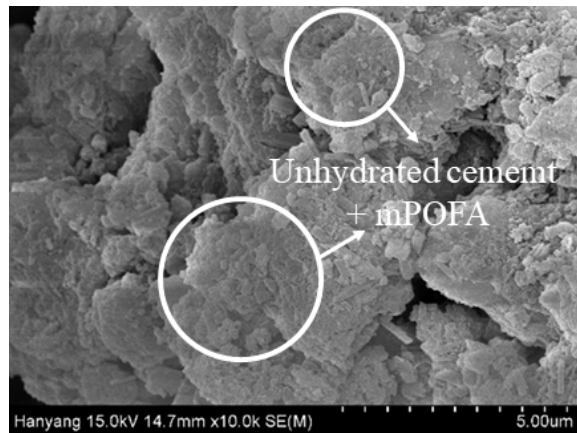
Figure 8. XRD pattern of mPA_N_10

3.3.3 SEM를 이용한 수화생성물 정성 분석

Figure 9는 mPOFA를 10% 치환하고 감수제를 사용하지 않은 실험체(mPA_P_10_0)와 폴리카르보산계 감수제를 1.5% 사용한 실험체(mPA_P_10_1.5)의 SEM 이미지를 나타낸다.



(a) mPA_P_10_0



(b) mPA_P_10_1.5

Figure 9. SEM of mPA_P_10

재령 3일 압축강도, TGA, XRD 결과를 통해, 감수제의 종류와 관계없이 감수제를 첨가함에 따라 압축강도가 저하된 것을 확인하였으며, 이는 감수제가 C-S-H의 생성을 방해하고 상대적으로 Ca(OH)₂의 생성을 증가시켰기 때문이라고 판단되었다.

따라서, 재령 초기 현저한 압축강도의 차이를 보여준 두 실험체를 대상으로 수화생성물의 정성적 형태 관찰을 위해 SEM 분석을 실시하였다.

감수제를 사용하지 않은 실험체의 경우 미 수화 시멘트 입자 표면에 섬유 형태의 C-S-H를 포함한 복잡하게 혼합된 수화 생성물들이 주로 관찰되었다. 반면, 감수제를 1.5% 사용한 실험체의 경우 미 수화 시멘트와 mPOFA 입자들이 밀집한 형태의 매트릭스만을 관찰 할 수 있었다. 향후 본 실험 결과를 뒷받침하기 위하여 SEM-energy dispersive spectroscopy(EDS) 등의 정량적 분석 방법을 실시할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 mPOFA의 치환율과 감수제의 사용에 따른 시멘트 페이스트의 초기 물리적 특성 변화와 수화 특성에 미치는 영향을 규명하였으며, 이를 위해 mini-slump 테스트와 재령 3일 압축강도 측정을 통하여 mPOFA 및 감수제의 물리적 영향을 파악하고, TGA, XRD, SEM 분석을 통해 mPOFA 및 감수제의 시멘트 수화반응에 대한 영향을 검토하였다. 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) mPOFA의 높은 비표면적과 강열감량으로 인해 mPOFA의 치환율이 증가할수록 시멘트 페이스트의 유동성은 저하되었다. 동일 사용량 대비 폴리카르본산계 감수제가 나프탈렌계 감수제보다 분산효과가 우수한 것으로 확인되었다. 폴리카르본산계 감수제의 경우 0.5% 이내, 나프탈렌계 감수제의 경우 1.5% 이내 사용 시 재료 분리 현상 없이 시멘트 페이스트의 유동성을 증진시킬 수 있었다.
- 2) 감수제 종류와 관계없이 감수제의 사용은 실험체의 초기 강도 발현을 저하시켰으며, 첨가량이 증가할수록 재령 3일 압축강도는 감소하는 경향을 나타냈다. TGA, XRD, SEM 분석을 통해 감수제가 C-S-H의 형성을 저해하고, C-S-H의 생성 지연으로 인해 상대적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량이 증가하는 것을 확인하였다.

추후 mPOFA 혼입률, 감수제 종류 및 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 물리적/수화 특성을 장기적인 관점에서 분석하는 연구가 반드시 수반되어야 할 것으로 사료된다.

요약

Palm Oil Fuel Ash(POFA)는 콘크리트의 물리적 특성 및 내구성을 향상시키기 위해 일정량 시멘트를 치환하여 사용된다. 그러나 높은 강열감량과 각진 입자 형상으로 인해 POFA를 사용한 콘크리트의 워커빌리티가 감소한다. 본 연구에서는 micro-POFA를 혼입한 시멘트 페이스트의 초기 물리적, 수화 특성에 감수제 종류 및 사용량이 미치는 영향을 mini-slump 실험, 초기 압축 강도, TGA, XRD, SEM을 이용하여 검토하였다. micro-POFA 치환율이 증가함에 따라 시멘트 페이스트의 유동성은 감소하였으며, 감수제의 사용량이 증가할수록 시멘트 페이스트의 유동성은 증가하였다. 또한, 감수제의 사용은 시멘트 페이스트의 초기 압축 강도를 저하시켰으며, 사용량이 증가할수록 압축 강도 저하가 뚜렷하게 나타났다. 미세분석을 통해 감수제가 C-S-H 형성을 억제하고 상대적으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량을 증가시켰기 때문이라고 사료된다.


키워드 : 마이크로 팜오일연료재, 감수제, 수화반응, 미세분석


Funding


This work has supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government (MSIT)(No.2020R1C1C1004299).

This study was supported by 2020 Research Grant from Kangwon National University.

ORCID

Kwangwoo Wi,  <http://orcid.org/0000-0001-9415-3187>

Han-Seung Lee,  <http://orcid.org/0000-0001-9776-5859>

Seungmin Lim,  <http://orcid.org/0000-0002-8425-7043>

References

1. Thomas BS, Kumar S, Arel HS. Sustainable concrete containing palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017 Dec;80:550-61. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.128>
2. Islam A, Alengaram UJ, Jumaat MZ, Bashar II. The development of compressive strength of ground granulated blast furnace slag-palm oil fuel ash-fly ash based geopolymer mortar. *Materials & Design*. 2014 Apr;56:833-41. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.080>
3. Ismail M, Ismail ME, Muhammad B. Influence of elevated temperatures on physical and compressive strength properties of concrete containing palm oil fuel ash. *Construction and Building Materials*. 2011 May;25(5):2358-64. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.11.034>
4. Awal AA, Shehu IA. Evaluation of heat of hydration of concrete containing high volume palm oil fuel ash. *Fuel*. 2013 Mar;105:728-31. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.020>
5. Tangchirapat W, Jaturapitakkul C. Strength, drying shrinkage, and water permeability of concrete incorporating ground palm oil fuel ash. *Cement and Concrete Composites*. 2010 Nov;32(10):767-74. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.08.008>
6. Nath P, Sarker, P. Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete. *Procedia Engineering*. 2011 Oct;14:1149-56. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.07.144>
7. Sasanipour H, Aslani F, Taherinezhad J. Effect of silica fume on durability of self-compacting concrete made with waste recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials*. 2019 Dec;227:116598. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.324>
8. Jaturapitakkul C, Tangpagasit J, Songmue S, Kiattikomol K. Filler effect and pozzolanic reaction of ground palm oil fuel ash. *Construction and Building Materials*. 2011 Nov;25(11):4287-93. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.073>
9. Wi K, Lee HS, Lim SM, Song H, Hussin MW, Ismail MA. Use of an agricultural by-product, nano sized palm oil fuel ash as a supplementary cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2018 Sep;183:139-49. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.156>
10. Ranjbar N, Behnia A, Alsubari B, Birgani PM, Jumaat MZ. Durability and mechanical properties of self-compacting concrete incorporating palm oil fuel ash. *Journal of Cleaner Production*. 2016 Jan;112(1):723-30. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.033>
11. Awal AA, Hussin MW. The effectiveness of palm oil fuel ash in preventing expansion due to alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Composites*. 1997 Aug;19(4):367-72. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(97\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(97)00034-6)
12. Chandara C, Sakai E, Azizli KAM, Ahmad ZA, Hashim SFS. The effect of unburned carbon in palm oil fuel ash on fluidity of cement pastes containing superplasticizer. *Construction and Building Materials*. 2010 Sep;24(9):1590-3. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.036>
13. Wi KW, Lee HS, Lim SM, Ismail MA, Hussin MW. Effect of using micropalm oil fuel ash as partial replacement of cement on the properties of cement mortar. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018 Nov;2018:1-8. <https://doi.org/10.1155/2018/5164030>
14. Depasse J. Simple experiments to emphasize the main characteristics of the coagulation of silica hydrosols by alkaline cations: Application to the analysis of the model of Colic et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999 Dec;220(1):174-6. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6594>
15. Madani H, Bagheri A, Parhizkar T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the

- hydration characteristics of Portland cement. *Cement and concrete research*. 2012 Dec;42(12):1563-70. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.004>
16. Na SH, Kang HJ, Song YJ, Song MS. Effect of superplasticizer on the early hydration ordinary potland cement. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 2010 Sep;47(5):387-93. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2010.47.5.387>
 17. Kim JH, Kim DS, Lee BJ, Rho JS. Effect of adding of ii-anhydrite and superplasticizer on the fluidity of cement paste. *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*. 1998 Jun;9(3):336-41.
 18. Zhang YR, Kong XM, Lu ZB, Lu ZC, Hou SS. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes. *Cement and Concrete Research*. 2015 Jan;67:184-96. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.004>
 19. Liu M, Lei J, Guo L, Du X, Li J. The application of thermal analysis, XRD and SEM to study the hydration behavior of tricalcium silicate in the presence of a polycarboxylate superplasticizer. *Thermochimica Acta*. 2015 Aug;613:54-60. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.020>
 20. Su Z, Bijen JMJM, Larbi JA. Influence of polymer modification on the hydration of portland cement. *Cement and concrete research*. 1991 Mar-May;21(2-3):242-50. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(91\)90004-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(91)90004-2)
 21. Felekoğlu B, Sarikahya H. Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*. 2008 Sep;22(9):1972-80. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.07.005>