

고성능감수제를 사용한 시멘트복합체의 유동성 손실에 대한 연구

A Study on the Flow Loss of Cement-Based Composites Using High Range Water Reducing Admixture

문 한 영* 김 기 형**
Moon, Han Young Kim, Ki Hyung

요 약

고강도용 시멘트 복합체의 유동성 손실을 감소시키기 위한 연구의 일환으로 시멘트계 입자에 대한 고성능감수제의 흡착특성, 현탁액 속에서의 응집특성을 관찰하여 시멘트풀과 모르타의 유동성과 관련시켜 고찰하였다.

본 연구결과 알루미늄에이트계 화합물이 많이 함유된 보통포틀랜드시멘트의 흡착률이 가장 크며, 시멘트풀 및 모르타의 유동성 손실도 크게 나타났다. 고성능감수제의 첨가시기는 30분후 첨가방법이 동시첨가방법보다 유동성 손실이 작았으며 나프탈린계 고성능감수제가 유동성 손실면에서 얼마간 유리하였다.

Abstract

For the purpose of reducing the flow loss of high strength cement-based composites, the adsorption property of high range water reducing admixture(HRWR) on cement particles and the aggregation property of cement particles in suspension are considered with respect to the fluidity of cement paste and mortar.

The following results are acquired. 1) The ordinary portland cement containing relatively large amounts of aluminate compound has the highest adsorption ratio of HRWR and has the largest flow loss in cement-based composites. 2) For minimizing the flow loss of cement-based composites, 30 minutes delayed dosage of HRWR is more effective than simultaneous dosage and HRWR of highly condensed naphthalene sulfonated composite is more advantageous to some extent.

Keywords : high range water reducing admixture, flow loss, adsorption, aggregation, suspension, aluminate compound, 30 minutes delayed dosage, simultaneous dosage.

* 정희원, 한양대학교 공과대학 토목공학과 교수

** 정희원, 한양대학교 대학원 토목공학과 박사과정

1. 서 론

콘크리트의 시공성개선 및 고기능화에 따른 품질향상을 목적으로 1960년대 서독과 일본에서 각각 개발된 유동화제(superplasticizer), 고성능감수제(high range water reducing admixture)의 사용량은 매년 크게 증가 추세에 있을 뿐만 아니라 근년에 와서는 이런 종류의 혼화제를 사용한 고강도콘크리트와 관련된 연구성과가 눈에 띄게 늘어나고 있는 실정이다.

그러나 고성능감수제가 개발, 실용화된 역사가 비교적 일천하여 콘크리트구조물에 응용된 실적이 많지 않을 뿐만 아니라 믹싱후 경과시간에 따른 유동성 손실(slump loss)이 큰 점 등 현장에서 사용했을 때 발생하는 몇몇 문제점들이 완전히 해결되지 않고 있어 이들 혼화제의 사용범위가 크게 제약 받고 있다고 하겠다.

그래서 고성능감수제를 사용한 고강도용 굳지않은 콘크리트의 믹싱후 경과시간에 따른 유동성 손실 문제를 해결하기 위한 연구내용이 많이 발표되고 있다. 예를들면 혼화제의 병용사용,⁽¹⁻⁴⁾ 지연제의 첨가사용,^(5,6) 과립상의 감수제사용⁽⁷⁾ 및 고성능감수제의 지연첨가방법^(8,9) 또는 분할첨가방법^(10,11)등이 제안되고 있으나 현 단계에서는 이렇다 할만한 충분한 대책이 없는 실정이다.

본 연구에서는 고성능감수제를 사용한 고강도용 시멘트 복합체의 유동성 손실을 최소화하기 위한 연구의 일환으로 시멘트계 3종류, 고성능감수제 2종류를 선택하여 시멘트계 입자에 대한 고성능감수제의 흡착특성, 현탁액중의 시멘트계 입자의 응집의 정도와 시멘트풀, 모르타의 유동성 손실과의 관계에 대하여 실험을 통하여 고찰하였다.

2. 실험개요

2.1. 사용재료

(1) 시멘트 및 플라이애쉬: 시멘트는 보통(OPC 로 약함) 및 중용열포틀랜드시멘트(MPC 로 약함)이고, 플라이애쉬는 국내 화력발전소에서 발생된 것으로 각각 화학성분 및 물리적 성질은 Table.1과 같다.

(2) 고성능감수제(HRWR로 약함): 본 실험에서는 멜라민계(NP HRWR)와 나프탈린계(RH HRWR)의 2종류를 사용하였으며 주성분 및 물리적 성질은 Table.2와 같다.

(3) 잔골재: 모르타 시험을 위하여 KS L 5100의 표준모래를 잔골재로 사용하였다.

2.2. 실험기구 및 방법

(1) 흡착시험: 고성능감수제를 물에 혼합하여 소정농도의 용액을 30^{cc} 만들고 시멘트와 플라이애쉬를 각각 10g 씩 용기에 넣고 진동을 가하여 제조된 시료의 액상부를 채취하여 원심분리기로 3600 r.p.m 속도로 10분간 분리시켜 용액의 상등액을 여과지로 여과시킨 후 U.V spectrometer 를 이용하여 농도를 측정하여 흡착량으로 환산하였다.

(2) 침강시험: 물시멘트비 100% 현탁액(suspension)을 모르타 믹서로써 3분간 믹싱한 후 고성능감수제를 시멘트중량에 1%씩 첨가(동시, 3분후, 30분후 및 60분후)하여 다시 1분간 믹싱한 다음 500^{cc} 메스실린더에 넣어 경과시간에 따른 시멘트입자의 응집의 정도를 침강속도 및 침강량으로 구하였다.

(3) X선회절분석: 고성능감수제 1.5%를 동시 및 30분후 첨가한 물시멘트비 35%의 시멘트풀을 경과시간

Table.1 Chemical Composition and Physical Properties of Cement and Flyash

Component	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	lg · loss (%)	Specific Gravity	Specific Surface area (cm ² /g)	Remark
Type of Cement										
Ordinary portland cement	21.8	5.84	3.56	60.62	3.54	2.58	0.95	3.15	3422	OPC
Moderate heat portland cement	23.33	4.19	4.00	62.08	2.33	1.83	0.62	3.20	3100	MPC
Flyash	56.4	26.60	5.50	0.02	0.30	-	6.25	2.15	4835	Flyash

Table. 2 Physical Properties of HRWR

Items	Component	Appearance	Specific Gravity	PH	Standard Dosage Rates (CX %)
Type of HRWR					
NP 20	Highly condensed melamine sulfonate	Brown	1.12~1.14	8±1	0.4~1.8
RH 716	Highly condensed naphthalene sulfonate	Darkbrown	1.17~1.19	8±1	0.9~1.4

1, 2, 3 및 6시간에 각각 샘플링하여 아세톤으로 세척하고 시멘트풀의 수분을 제거시켜 수화반응을 정지시킨 후 분말을 X선으로 회절분석하였다. 측정조건은 CuK (Ni filter) 30KV, 30mA, Scanning speed : 8°/min. Full scale : 500cps, 2θ : 5°~60°로 하였다.

(4) 유동성 시험 : 물시멘트비 35%, 시멘트량에 대한 1%의 고성능감수제의 첨가시기를 변화시켜 시멘트풀을 제조한 후 프리팩트 콘크리트의 주입모르타 유동성 측정용 깔대기(용량 1725cc)를 사용하여 경과시간 90분까지 시료의 유하시간을 측정하였다. 모르타는 시멘트와 표준사를 1:2.45 무게비의 표준배합으로하여 제조한 플로우 값 170±5mm의 모르타를 플로우 값 190±5mm가 되도록 고성능감수제 첨가시기를 변화시켜 경과시간 120분까지 KS L 5105에 의해서 플로우 값을 측정하였다. 이때 시멘트 풀 및 모르타의 온도는 26℃였다.

3. 실험결과에 대한 고찰

3.1. 시멘트계 입자의 고성능감수제 흡착성과 유동성

고성능감수제는 시멘트입자와 같은 분체에 흡착되어 시멘트입자에 부(負)의 전하를 주어 그 정전기적 반발력에 의하여 시멘트입자를 분산시켜 시멘트풀의 유동성을 향상시킨다고 한다.⁽¹²⁾

다시말해서 시멘트계 입자의 고성능감수제 흡착은 시멘트풀의 물리, 화학적 변화의 한 과정으로 굳지 않은 고강도용 콘크리트의 유동성을 파악하는데 매우 중요한 요소가 된다고 한다.^(13~15)

그래서 결합재 3종류에 대한 고성능감수제 2종류의 흡착률을 알아보기 위하여 고성능감수제의 농도를 각각 5단계로 변화시켜 각 결합재가 60분간 흡착한 흡착률을 측정하여 정리한 것이 Fig.1 및 Fig.2이다.

이들 그림에서 결합재의 종류와 고성능감수제의 농도에 따라 흡착률이 각각 상이하게 나타났으며, 보통포틀랜드시멘트입자의 흡착률이 가장 큰 반면 플라이애쉬 입자의 흡착률은 가장 작은 값을 알 수 있다. 시멘트입자의 흡착률이 플라이애쉬 입자보다 큰 이유로서는 첫째, 고성능감수제의 분자가 시멘트입자 표면에 붙어있거나 시멘트입자속으로 흡수되어 서로 혼합되는 경우와 시멘트에 층간화합물을 형성하는 등의 다양한 흡착형태가 복합된 형태로 나타나기 때문으로 생각되며,⁽¹⁴⁾ 둘째, 시멘트입자와 플라이애쉬 입자를 확대 비교해 보면 Photo.1

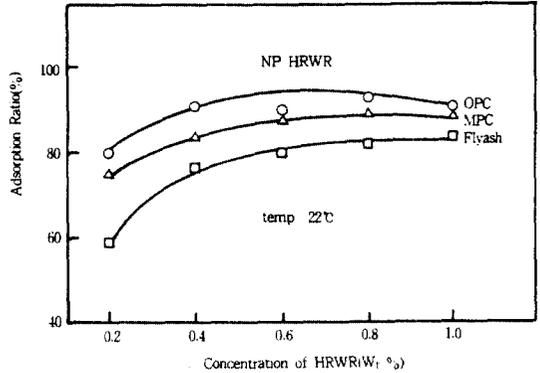


Fig.1 Relationship of Adsorption ratio between Concentration of HRWR

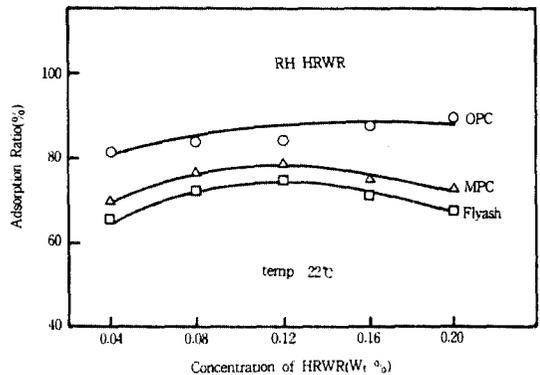


Fig.2 Relationship of Adsorption ratio between Concentration of HRWR

및 Photo.2에서와 같이 입형 및 표면조직이 상이함을 알 수 있다. 플라이애쉬의 입형은 구형이며, 표면이 매끄러운 조직인데 비해 시멘트입자는 각이 지고 거칠은 표면 조직 때문에 고성능감수제를 흡착하기 용이한 입자모양을 갖추었을 뿐만 아니라 플라이애쉬 속의 mullite, 석영 등의 조성광물은 고성능감수제를 거의 흡착하지 않고,⁽¹⁶⁾ 플라이애쉬중의 소량의 미연소탄소분이 고성능감수제를 흡착하는 정도에 지나지 않기 때문에 흡착률이 작다고 생각된다.

그리고 보통포틀랜드시멘트 입자의 흡착률이 중용열포틀랜드시멘트 입자의 흡착률보다 큰 이유는, 시멘트 조성 광물중 C_3A , C_4AF 와 같은 초기수화반응성이 큰 알루미늄네이트계 화합물이 많이 함유된 보통포틀랜드시멘트입자가 고성능감수제의 흡착력이 크기 때문으로 생각된다.

다시말해서 시멘트계 입자 3종류에 동일한 양의 고성능



Photo.1 Shape of Cement particle
(2000×magnification)

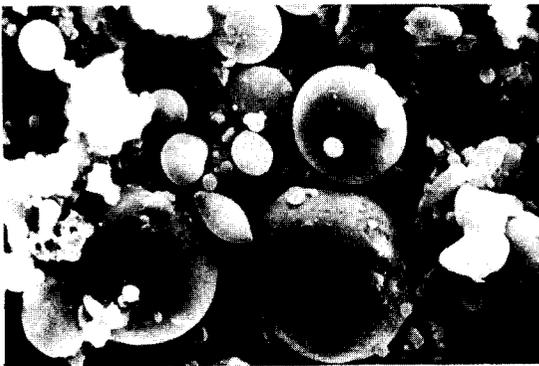


Photo.2 Shape of Flyash particle
(2000×magnification)

감수제를 첨가했을 경우 흡착률이 작은 중용열포틀랜드시멘트 입자나 플라이애쉬 입자가 흡착하고 남은 고성능감수제의 양이 액상에 많이 남게 되어 시멘트풀의 유동성 손실을 줄이는데 유효하게 작용한다고 생각된다.

그래서 포틀랜드시멘트 2종류에 고성능감수제 2종류를 믹싱 30분후 첨가하여 제조한 모르터를 경과시간별 플로우값과 고성능감수제 첨가직후의 플로우값 100에 대한 경과시간별 손실률로 정리한 것이 Fig.3이다.

이 그림에서 포틀랜드시멘트 2종류중에서 보통포틀랜드시멘트로 제조한 모르터의 유동성 손실이 중용열포틀랜드시멘트 모르터보다 크며, 고성능감수제 2종류중에서 멜라민계를 사용한 모르터의 유동성 손실이 나프탈린계사용 모르터보다 크게 나타났다.

이러한 실험결과는 C_3A 의 함유량이 중용열포틀랜드시멘트보다 많은 보통포틀랜드시멘트의 유동성 손실량이 크다고 하는 長瀧의 연구^(7,17)와도 잘 일치하고 있다. 이러한 일련의 실험결과를 종합해볼 때 고강도용 시멘트풀 및 콘크리트와 같은 시멘트복합체의 유동성 손실은 시멘트계 입자의 고성능감수제 흡착률과도 관계가 있을 것으로 유추된다.

3.2. 현탁액중의 시멘트계 입자의 응집성과 유동성

고성능감수제를 첨가한 현탁액중에서 시멘트계 입자는 경과시간에 따라 개개의 1차입자가 인접해 있는 다른 입자와 충돌하여 2차입자가 되고 또 다른 입자와 충돌하여 3차입자로 되는 물리적인 응집과정이 반복되므로써 고차입자가 되어 침강한다고 한다.^(18,19) 여기서는 시멘트계 입자가 고성능감수제를 첨가한 현탁액중에서 침강하는 양과 속도를 측정하여 시멘트입자의 응집성의 한 지수로 삼기 위하여 멜라민계 고성능감수제의 첨가시기 4단계와 무첨가 현탁액에 대한 시멘트계 입자의 침강량을 경과시간 120분까지 측정하여 정리한 것이 Fig.4이다.

이 그림에서 시멘트계 입자의 침강량은 경과시간에 따라 거의 직선적인 비례관계가 있음을 알 수 있으며, 시멘트의 종류에 관계없이 고성능감수제를 동시첨가 했을 때 침강량이 크게 나타났고, 첨가시기를 지연시킬 경우 침강량이 약간 감소되었으며 고성능감수제를 30분후 첨가했을 경우 침강량이 가장 작게 나타났다. 반면 고성능감수제를 무첨가했을 때 침강량이 가장 크게 나타났다.

이번에는 보통포틀랜드시멘트만을 사용하여 고성능감수제의 첨가시기별 시멘트입자의 침강속도를 비교한 것이

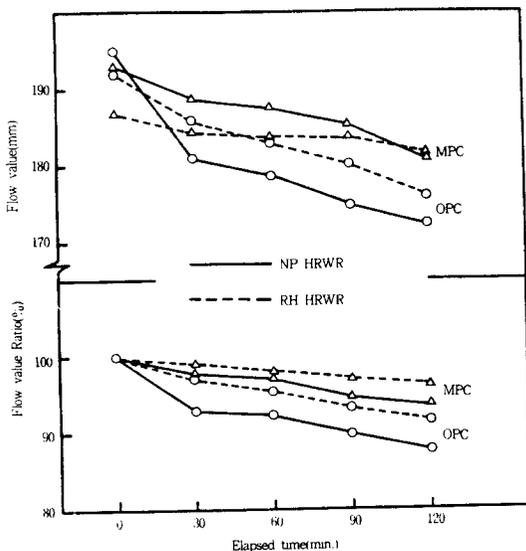


Fig.3 Flow value and Flow value ratio according to Elapsed time
(30minutes delayed dosage)

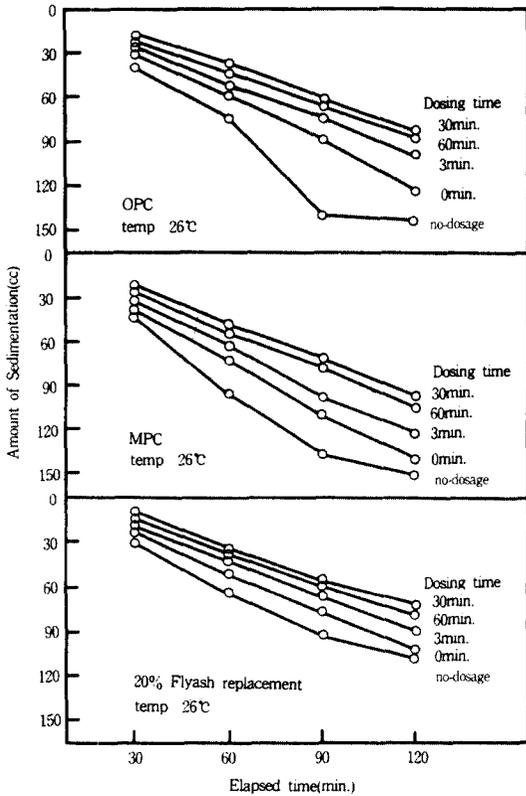


Fig.4 Amount of Sedimentation according to Elapsed time(NP HRWR)

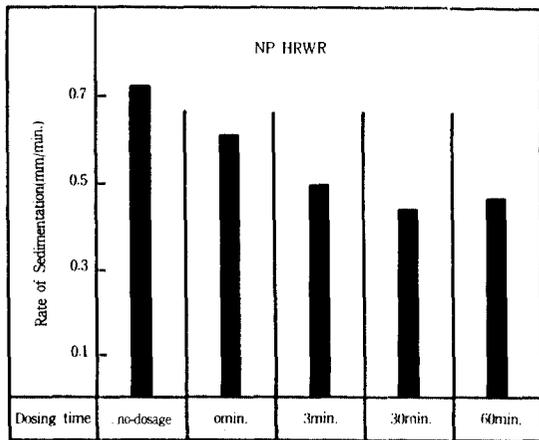


Fig.5 Rate of Sedimentation according to Dosing time(OPC)

Fig.5이다. Fig.4와 Fig.5를 검토해 보면 시멘트계 입자의 침강속도가 빠른순으로 침강량이 크게 나타났으며, 현탁액중의 시멘트계 입자의 침강속도와 침강량과의 사이에는

상관관계가 있음을 알 수 있다.

그런데 시멘트입자와 같은 미립자는 그 표면에너지를 감소시키기 위하여 입자끼리 응집하는 경향이 강하다고 하나⁽¹⁴⁾ 고성능감수제를 첨가하면 시멘트 입자표면에 확산전기2중층(diffusion electric double layer)을 형성하여 대전층의 전위가 서로 비슷한 입자끼리는 서로 반발하여 시멘트 입자가 다시 분산되므로 시멘트풀의 유동성이 향상된다고 한다.^(12,20)

그러나 고성능감수제의 첨가방법에 따라 시멘트 입자의 침강량이 크게 상이하며, 동시첨가방법에 비해 지연첨가방법이 시멘트 입자의 침강량이 작은 이유를 다음과 같이 생각할 수 있겠다.

고성능감수제의 지연첨가방법의 경우에는 시멘트 조성광물 중 초기수화반응성이 큰 C_3A , C_4AF 및 C_2S 등이 각각 표면에 막을 형성하므로써 고성능감수제의 흡착량이 감소되어 액상중에 잔존하는 고성능감수제가 많아져⁽²¹⁾ 시멘트 입자를 반발시켜 응집을 저해하여 시멘트 입자의 침강량이 감소되었다고 생각된다.

그래서 고성능감수제 첨가시기를 4단계로 변화시키고 고성능감수제 2종류를 사용하여 제조한 시멘트풀의 유동성을 유하시간으로 측정하여 정리한 것이 Fig.6 및 Fig.7이다.

이들 두 그림에서 고성능감수제의 종류에 관계없이 동시첨가했을 때 믹싱후 경과시간에 따라 시멘트풀의 유하시간이 가장 길어졌으며 30분후 첨가했을 경우 가장 빠르게 나타났다. 이러한 현상은 시멘트 입자의 침강시험결과 고성능감수제를 동시첨가했을 때 침강량 및 침강속도가

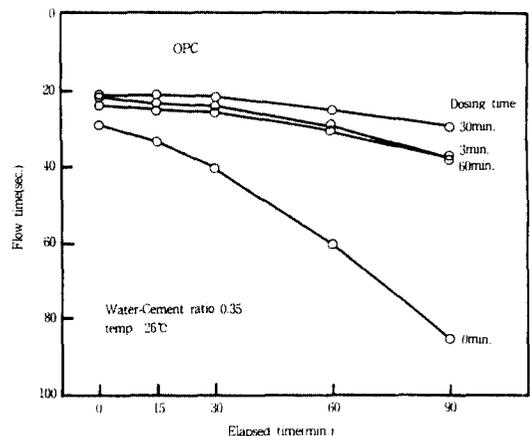


Fig.6 Relationship of Flow time between Elapsed time(NP HRWR)

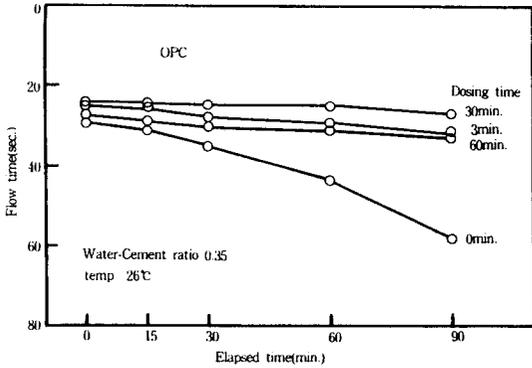


Fig.7 Relationship of Flow time between Elapsed time(RH HRWR)

가장 크고 30분후 첨가했을 때 가장 작은 결과와 잘 일치되는 상관관계를 가졌다고 생각된다.

이번에는 고성능감수제의 첨가시기 및 경과시간에 따른 모르터의 유동성 손실률(flow loss ratio)을 정리한 것이 Fig.8 및 Fig.9이다.

이 그림에서도 모르터의 유동성 손실률이 고성능감수제를 동시첨가했을 때 가장 크고, 30분후 첨가했을 때 가장 작게 나타났다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 고성능감수제 사용 시멘트풀 및 모르터의 유동성 손실이 시멘트 입자

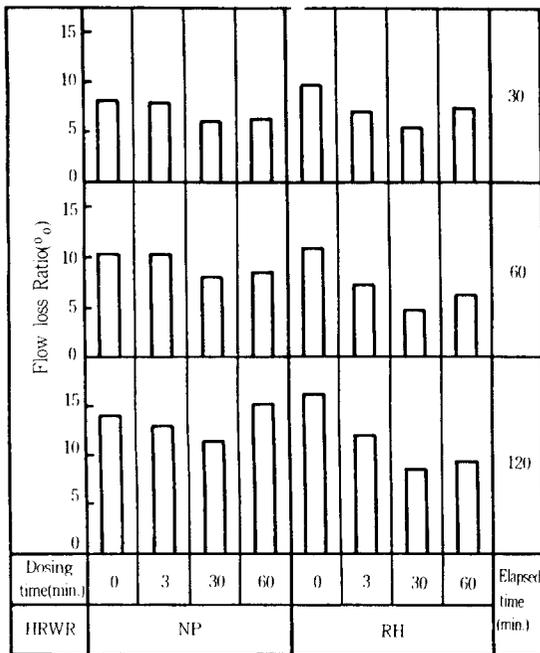


Fig.8 Flow loss Ratio according to Dosing time(OPC)

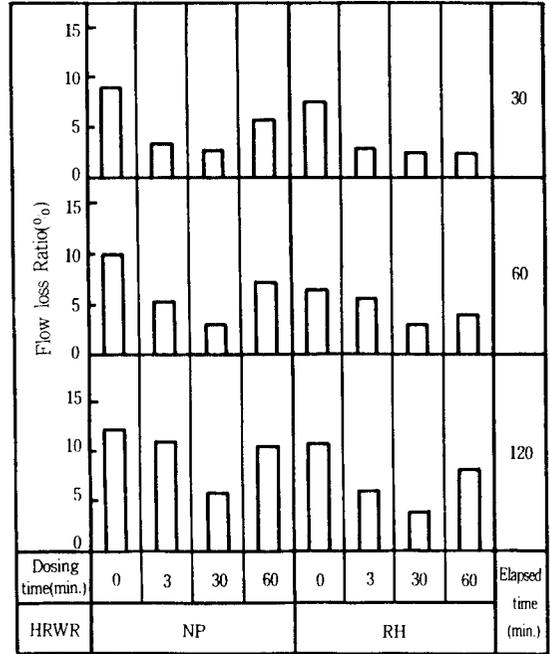


Fig.9 Flow loss Ratio according to Dosing time(MPC)

의 응집성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있을 뿐만 아니라 고성능감수제의 첨가시기가 늦을수록 유동성 손실이 크다는 연구보고(22)와는 상이한 결과이지만 고성능감수제를 30분후 첨가하는 방법이 유동성 손실을 최소화하는데 유효함을 알았다.

3.3. 고성능감수제를 사용한 시멘트풀의 초기수화반응과 유동성

지금까지는 시멘트계 입자에 고성능감수제를 첨가하여 고성능감수제의 흡착성 및 입자의 응집성과 시멘트복합체의 유동성 손실과의 관계에 대하여 고찰하였다.

이번에는 시멘트의 초기수화반응에 따른 화학적변화가 시멘트풀의 유동성 손실에 미치는 영향이 크다는 점(7,23, 25)에 착안하여 고성능감수제를 1.5% 첨가한 물시멘트비 35%의 시멘트풀을 제조하여 1시간, 2시간, 3시간 및 6시간 경과한 후의 수화반응을 X선회절분석한 결과로서 유동성 손실과의 관계에 대하여 검토하고자 한다.

먼저 시멘트풀 중에서 유동성 손실이 가장 컸던 동시첨가방법 및 유동성 손실이 가장 작았던 30분후 첨가방법에 의해 제조된 시멘트풀의 상 조성(相組成)을 나타낸 것이 각각 Fig.10 및 Fig.11이다.

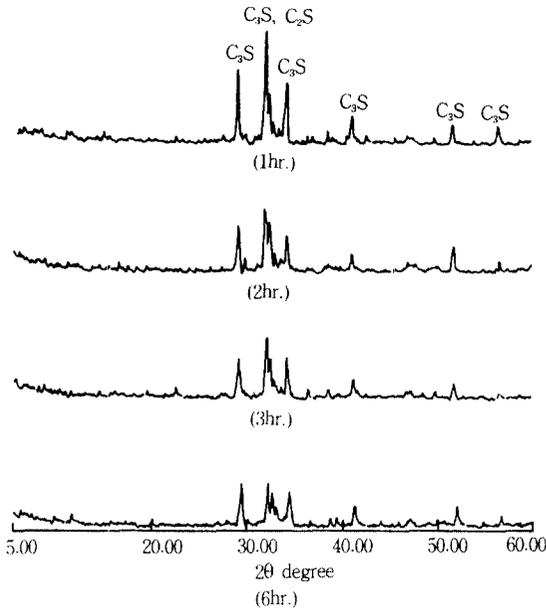


Fig.10 X-ray diffraction diagram(simultaneous dosage)

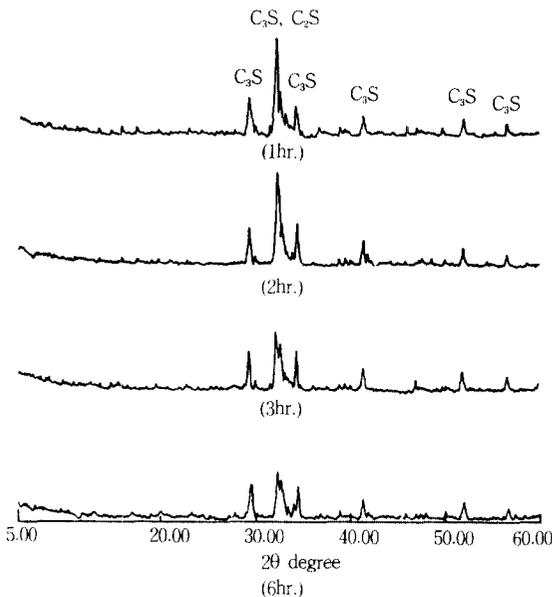


Fig.11 X-ray diffraction diagram(30minutes delayed dosage)

이들 두 그림에서 시멘트풀이 초기수화단계이기 때문에 수화생성물들의 결정이 거의 나타나지 않고 있으나, C_3S 및 C_2S 등의 실리케이트계 화합물의 피크가 주로 나타나고 있음을 알 수 있다.

그래서 이들 그림을 비교해 보면 알 수 있듯이 수화시간이 경과하는데 따라 C_3S 의 피크가 약간 감소되는 경향을 나타내고 있으므로 액상상태로 계속 Ca^{2+} 및 SiO_2 를 용출한다고 생각할 수 있다.

다시말해서 이러한 경향은 고성능감수제를 동시첨가했을 경우가 30분후 첨가했을 경우보다 얼마간 빠르게 나타나고 있어 고성능감수제를 지연첨가함으로써 수화열의 발생이 어느정도 지연되어 유동성 손실에 유리하다는 연구⁽²⁴⁾와도 상관성이 있으며, 아울러 시멘트의 초기수화 반응 속도와 시멘트복합체의 유동성 손실과도 상관성이 있음을 암시하는 결과로 생각된다.

4. 결 론

(1) 고성능감수제를 사용한 시멘트복합체의 유동성과 시멘트계 입자의 흠착성과의 관계에 대하여 고찰해 본 결과 보통포틀랜드시멘트, 중용열포틀랜드시멘트 및 플라이애쉬 순으로 흠착률이 크게 나타났으며, 알루미늄이테계 화합물을 많이 함유한 보통포틀랜드시멘트로 제조한 모르타의 유동성 손실도 가장 크게 나타났다.

(2) 현탁액중 시멘트계 입자의 침강량 및 침강속도로서 구한 응집성은 고성능감수제의 첨가시기에 따라 크게 상이하며 30분후 첨가시의 응집성이 가장 작은 반면 동시첨가시의 응집성이 가장 크게 나타났으며, 시멘트풀 및 모르타에 고성능감수제를 30분후 첨가하는 방법이 유동성 손실을 줄이는데 유효하였다.

(3) 고성능감수제를 첨가한 시멘트풀의 초기 수화생성물을 분석해본 결과 고성능감수제를 동시첨가했을 경우 30분후 첨가했을 경우보다 경과시간에 따른 미수화물의 감소가 빠르며 30분후 첨가시의 모르타의 유동성 손실이 작게 나타났다.

한편 고성능감수제 2종류중 나프탈린계를 사용한 시멘트 복합체의 유동성 손실이 작은 점을 알 수 있었다.

이상의 실험연구는 고강도용 시멘트복합체의 유동성 손실을 줄이기 위한 연구의 초기단계에 지나지 않으므로 계속적인 연구검토가 필요하다고 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 1991년 한국과학재단의 기초연구비에 의하여 수행된 연구의 일부이며 재단당국에 깊이 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 星秀明 外 2名, 高爐슬라그微粉末콘크리트의슬럼프低下傾向について. 高爐슬라그微粉末의콘크리트への適用に関するシンポジウム. 土木學會, 1981. 3. pp.15~16.
2. 松下博通 外 2名, 콘크리트의流動化效果に及ぼす微粉の影響, セメント技術年報 39, 昭和60年, pp.197~200.
3. R.O. Lane, Effect of Flyash on Freshly Mixed Concrete, Concrete International, Oct, 1983.
4. 文翰英, 徐政佑, 플라이애쉬를 사용한 콘크리트의特性, 大韓土木學會誌, 1985.10.
5. V.S. Ramachandrn, Effect of Retard Water Reducers on Slump Loss in Superplasticized Concrete. Second International Conference Superplasticizers in Concrete, Canada, 1981.6.
6. 佐佐木弘美 外 2名, 高強度콘크리트の施工性に関する研究, 土木學會 第33回年次學術講演會概要集, 1979.9.
7. 長瀧重義 外 2名, 高性能減水劑を添加したコンクリートのスランプロス, セメント技術年報, 35, 1981, pp.210~213.
8. 藤丸幸男 外 2名, 콘크리트의流動性に及ぼす플라스틱添加型流動化劑の添加方法の影響, セメント技術年報, 37, 昭和 58年, pp.160~162.
9. 嵩英雄 外, 高性能減水劑の遲延添加による高流動콘クリートの研究, 竹中技術研究報告, その2, 第19號, 1978.4.
10. 服部健一, 高流動化劑を繰返し添加したコンクリートの諸性質, セメント・コンクリート, No.396, Feb, 1980, pp.10~17.
11. 明石外世樹 外 2名, 流動化劑を繰返し添加したコンクリートの物性, セメント技術年報, 37, 昭和58年, pp.179~182.
12. 流動化콘크리트 施工指針(案), 大韓土木學會, 1991. 12, pp.95~131.
13. 鈴江重俊 外 2名, 高性能減水劑のセメントへの吸着舉動, セメント技術年報, 35, 1981, pp.202~205.
14. 服部健一 外 2名, 高性能減水劑のセメント粒子への吸着, セメント技術年報, 35, 昭和56年, pp.202~205.
15. 長瀧重義 外 4名, フライアッシュセメントペーストの流動性と高性能減水劑の吸着, セメント技術年報, 36, 昭和57年, pp.57~60.
16. 文翰英, 徐政佑, 플라이애쉬를 혼합한 굳지않은 콘크리트에 있어서 有機混和劑의 機能에 관한 研究, 大韓土木學會論文集, 第8卷 第2號, 1988.6, pp.117~123.
17. 長瀧重義, 流動化콘크리트의슬럼프로스, セメント技術年報, 37, 昭和58年, pp.163~166.
18. 服部健一, 슬럼프로스의메카니즘およびその對策, 材料, 第29卷 第318號, pp.34~40.
19. 坂井悅郎 外 2名, 高性能減水劑の遲延添加に関する一考察, セメント技術年報, 43, 1989.
20. 服部健一, 特殊減水劑の物性と高強度發現機構, 콘크리트工學, vol.14, No.3, 1976, pp.12~19.
21. 岡田英三郎, 流動化劑の化學と流動化機構, セメント・コンクリート, No.479, Jan, 1987.
22. F.Young, Factors Affecting Slump Loss in Superplasticized Concrete, Proceedings of International Symposium on Superplasticizer in Concrete, Canada, 1981, 6.
23. 岸谷孝一 外 3名, 新高性能減水劑によるコンクリートのスランプコントロール, セメント・コンクリート, No. 478, Dec, 1986.
24. V. Penttala, Possibilities of Increasing the Workability Time of High Strength Concrete, "Properties of Fresh Concrete" Edited by H.-J. Wierig, Chapman and Hall, 1990, 10, pp.92~100.
25. I. Odler 外 2名, On the Combined Effect of Water Soluble Lignosulfonates and Carbonates on Portland Cement and Clinker Pastes. II. Cement and Concrete Research, vol.8, 1978.

(접수일자 : 1992. 3. 5)