

高性能콘크리트 제조를 위한 國內의 混和劑 製造現況, 特性 및 反應 機構 (高性能 AE 減水劑를 中心으로)

노 재 성

<충남대학교 공과대학 정밀공업화학과 교수>

1. 서 론

최근의 시멘트·콘크리트 분야에 있어서 초고강도화와 고유동화가 주목을 받고 있다. 이러한 배경으로는 사회적 요구에 따른 新機能 混和劑의 개발·보급과 시멘트·콘크리트의 材料科學的인 측면에서의 연구가 바탕을 이루고 있다.

혼화제는 1930년대 미국에서 우연히 발견된 AE제를 출발점으로 잡을 수가 있다. 그후 1960년대에 일본과 서독에서 독자적으로 高性能減水劑와 高流動化劑라 일컬어지는 나프탈렌술포산 포르말린 縮合物(NSF)과 멜라민술포산 포르말린 縮合物(MSF)이 개발되어 혼화제의 역사에서 제2의 혁명기를 맞게 되었다. 이들 혼화제는 添加率을 높게 하여 사용할 수 있고 凝結의 遲延과 過剩으로 공기량을 連行하는 악영향이 없으며 單位水量(물/시멘트 比)의 대폭적인 감소 혹은 일정 단위수량에서 Workability를 현저하게 증가시킬 수 있는 혼화제로서 높이 평가되고 있다. 이들 혼화제의 개발당

시 일본에서는 단위수량의 低減效果를 이용하여 고강도콘크리트의 제조에 사용되었고 서독에서는 Workability의 증대효과를 이용하여 流動化콘크리트의 제조에 사용되었으나 현재에는 이들 兩者의 사용법이 전세계적으로 보급되고 있다.

1966년 일본에서는 고성능감수제를 Autoclave養生에 사용하여 壓縮強度 700kg/cm²의 PC파일을 제조하였고 1969년에는 蒸氣養生과 Autoclave양생을 병용하여 압축강도 900kg/cm²의 파일제조에 성공하였다. 이때부터 고성능감수제와 Autoclave양생등과 같은 促進養生을 병용함으로써 고강도콘크리트를 제조하는 기술이 확립되었다.

1970년대 이후에는 급속한 사회발전과 더불어 건축물의 초고층화 대형화 추세에 따라 고강도콘크리트의 수요가 급증하게 되었으며 NSF와 MSF의 수요도 전세계적으로 급신장하게 되었다. 한편 초고층 RC造 건축물에 이용되는 콘크리트는 고강도인 동시에 耐久性을 높일 필요가 있으므로 필연적으로 낮은 물/시멘

트 비화 단위수량이 요구되어 혼화제의 사용이 불가피하게 되었다.

1980년대에 NSF계 고성능감수제가 국내에 도입되었고 그 사용도가 급속하게 확대되고 있다.

그러나 고성능감수제는 개발 당시부터 슬럼프의 經時變化가 크다는 단점을 안고 있어 공사 현장에서의 제조에 따른 여러가지 문제점들 때문에 그 발전이 저해되어 왔다. 즉 혼화제의 투입작업에 따른 要員配置, 첨가량의 관리, 레미콘車의 高速攪拌에 의한 경음등 많은 문제를 안고 있어 여러가지 장점을 갖고 있으면서도 그 보급율은 대단히 낮은 상태이다.

초고층 RC造 건축물의 개발 당초에 혼화제의 사용 방법으로서의 레미콘 공장에서 AE 감수제 및 고성능 감수제 分割添加하거나 後添加하는 방법을 이용하였다. 그러나 AE감수제는 工場添加形으로 사용이 가능하나 사용량을 늘려도 어느 일정치의 감수율 이상을 얻을 수 없을 뿐 만 아니라 공기량이 너무 과잉으로 연행된다는 문제가 있다. 따라서 “高減水·低슬럼프 로스”에 상당하는 우수한 특성을 갖는 혼화제의 출현이 기대되어 왔다.

시멘트·콘크리트 분야에 있어서 슬럼프 로스의 문제는 최근 최대의 관심사가 되고 있다. 이 문제가 해결된다면 하나의 기술적인 혁신이며 혼화제 역사상 제3의 혁명기가 될 것이다. 즉 슬럼프 로스의 방지가 가능하다면 레미콘 공장에서 단위수량을 낮춘 고감수 콘크리트의 제조, 운반 및 취급이 용이하고 종래의 콘크리트와 같이 취급되어 사용될 수 있기 때문에 폭넓은 용도로 보급이 이루어 질 것이다.

일본에서는 최근들어 높은 감수성과 장시간 슬럼프를 유지하는 동시에 적당한 공기 연행성을 갖고 있어 現場施工에 적합하고 종래의 AE제 또는 감수제와 같이 공장에서 믹서에 직접 투입하여 다른 재료와 동시에 혼합시키는 방법을 이용할 수 있으며 Plain콘크리트에 비하여 18~20% 정도 감수율을 얻을 수 있고 특히 슬럼프 로스 방지 기술에 중점을 둔 고성능

AE감수제가 개발·시판되고 있다.

일본에서 고성능 AE감수제를 사용하는 목적으로는 1) 1992년 일본 건축학회가 제정한 JASS 5의 단위수량 상한 규제에 대한 대응책, 2) 콘크리트의 고내구성화(단위수량의 저감), 3) 유동화콘크리트의 대체, 4) 고강도 콘크리트의 제조등을 거론할 수 있으나, 주 용도로 보면 일반 콘크리트의 단위수량 저감대책과 고강도 콘크리트의 제조로 나눌 수가 있다.

本稿에서는 콘크리트용 화학혼화제의 종류와 특징, 혼화제의 품질규정, 혼화제의 반응 메카니즘과 함께 본인이 수년간 행한 혼화제의 제조 및 성능시험 결과를 보고한다.

2. 콘크리트용 화학혼화제의 종류와 특징

화학 혼화제는 계면활성제의 일종으로 물에 녹는 경우 이온 특성에 따라 음이온, 양이온, 비이온과 양성 계면활성제로 분류된다. 그리고 계면 화학적 성질인 起泡, 分散, 濕潤의 3가지 특성을 가지고 있다.

화학 혼화제를 용도별로 구분하면 다음과 같다.

1) Workability 및 耐凍結融解性を 향상시킴...AE제, AE감수제

2) 所要의 단위수량 및 단위 시멘트량을 감소시킴...감수제, AE감수제

3) 2)와 비교하여 더욱 큰 감수성능에 의하여 큰폭으로 강도를 증가시키고 슬럼프 유지성능을 갖는것...고성능AE감수제

4) 3)과 동일한 감수효과를 이용하여 유동성을 대폭으로 개선시킴...고유동화제

5) 凝結, 硬化時間を 조절함...촉진제, 지연제, 초지연제, 急結劑

6) 鹽化物量에 의한 鋼材의 腐食을 억제함...방청제

7) 기포의 발생에 의하여 충전성의 향상 및 경량화등을 도모...起泡劑, 發泡劑

8) 점성 및 응집력의 향상에 의한 재료분리를 억제함...水中不分離劑, 增粘劑, 펌프壓送助劑

9) 이외에도 각 회사가 표시한 사용효과를 발휘함...防水劑, 保水劑, 消泡劑, 收縮低減劑 中性化抑製劑, 水和熱抑製劑, 防凍·耐寒劑, 粉塵 저감제등이 있다.

AE제의 화학 성분은 천연 수지의 鹽類, 합성 세제계 물질, 표백제등으로 분류되고, 감수제와 AE감수제는 리그린 술폰산염계, 옥시 카르본산염류, 알킬 아릴 술폰산염계, 멜라민 술폰산염계, 폴리 카르본산염계와 폴리오올 誘導體 등으로 분류된다. AE제는 氣-液界面으로 吸着配向하여 액의 표면장력을 낮추고 기포성 및 기포의 안정성을 증가시켜 콘크리트중에 미세한 獨立起泡를 연행시킴으로써 콘크리트의 Workability와 耐凍害性을 개선한다.

감수제는 固-液계면으로 흡착되어 시멘트 입자 표면에 흡착층을 형성하고 흡착층의 帶電에 의한 靜電氣的 반발 또는 立體的 장해작용에 의하여 시멘트 입자를 분산시키고 재응집을 방지함으로써 시멘트 페이스트의 유동성을 늘려 슬럼프를 증대시킨다.

고성능 감수제 또는 유동화제는 나프탈렌 술폰산 고축합물과 멜라민 술폰산 고축합물이 주종을 이루고 있다. 그 특징은 사용량을 증가시켜도 과도한 응결지연이나 공기연행을 하지 않으며 감수율을 최고 20~30%로 증가시킬 수 있다.

服部健一은 시멘트·콘크리트용 화학 혼화제를 다음과 같이 8종으로 분류하였다.¹⁾ I. 리그닌계, II. 폴리오올계, III. 글루콘산계, IV. 폴리 카르본산계, V. 계면활성제계, VI. 폴리 알킬 아릴 술폰산계, VII. 縮合芳香族 多環系, VIII. 멜라민수지 술폰산계로서 이들의 화학 구조식을 그림 1에 나타내었다.

剛田 英三郎은 服部가 분류한 8종의 혼화제를 수정하여 I을 리그닌 술폰산계, II는 다당류계, III는 옥시 카르본산계, VI 및 VII를 함께 묶어 다환방향족 술폰산계로 분류하였다.²⁾

주요 화학 혼화제의 특성을 요약하면 다음과 같다.

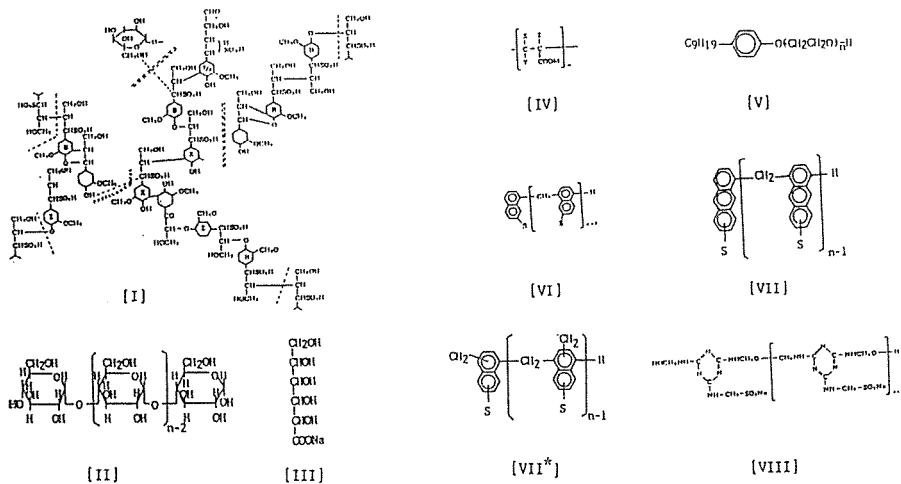


Fig. 1 Chemical structures of water reducing agents for concrete.

a) 리그닌 술폰산계

리그닌 술폰산염은 1930년대부터 이용되어 진 역사가 깊은 콘크리트용 혼화제이다. 本劑는 지연작용이 커서 유동화제로서는 사용할 수

없다. 최근 지연작용을 억제하는 여러가지 제 품이 나오고 있고 유동화제로 사용될 수 있도록 연구가 진행되어 실용화되고 있다. 리그닌 술폰산염은 亞黃酸 펄프제조시의 廢液속에 50

~60%까지 포함되어 있는 천연 고분자이다.³⁾ 리그닌 술폰산염의 화학 구조는 펄프 제조에 쓰이는 樹種과 정제 공정중의 화학적 조건에 의해 달라진다. 수종에는 침엽수와 활엽수가 있다. 그 중에서 콘크리트용 혼화제는 침엽수에서 얻어진다. 메톡시基(-OCH₃)가 침엽수 리그닌에 약 15% 함유되어 있고³⁾ 이 양이 많으면 콘크리트중의 공기 연행성이 크게 된다. 술폰산기를 적게한 리그닌술폰산염(탈술폰산화 리그닌)은 분산성이 조금은 떨어지지만 지연성을 완화하는 데에 도움이 된다. 카르복산기가 도입되는 정제 공정도 있다. 리그닌 술폰산염을 유동화제로서 이용하는 경우 지연작용을 갖는 糖類를 어떤 방법으로 제거시킬 것인가가 중요하다. 당류는 통상 醱酵法에 의해 제거되고 있지만(AE감수제는 이 방법에 의해 제조된다.) 제거된 당은 6灰糖이고 5灰糖은 남기 때문에 여전히 지연작용을 갖고 있다. 최근에는 격막법에 의한 지연성분의 제거가 실시되고 있다. 리그닌 술폰산염은 타의 3종이 線狀의 고분자인 것에 대해 사구성(絲絨性)의 형태를 하고 있다.

b) 폴리 카르본산계

시멘트 분산제로서 폴리 아크릴산 나트륨이 비교적 오래전부터 알려져 있다. 시멘트 입자에 대한 분산작용은 우수하지만 지연작용이 크고 또한 시멘트에 대한 凝結作用이 있어 혼화제로서는 이용되지 않는다. 山本, 武田, 夏梅는 그림 1IV의 화합물을 지연형 유동화제로서 재평가하고⁴⁾ 전기의 결점이 없는 혼화제의 실용화를 모색하였다. 폴리 카르본산계 화합물은 공중합계의 합성 고분자이고 疎水基와 親水基로 되어 있는 모노머의 선택에 의해 여러가지 화합물을 만들 수가 있다. 그러나 경제적인 관점으로 볼 때 친수기로서는 아크릴산 혹은(무수)말레인산을 이용하고 소수기로서는 석유 정제중에 생산되는 C₄ 혹은 C₅ 留分, 스티렌과 아크릴 아미드등이 이용되는 것이 많다. 현재 시판되고 있는 유동화제는 C₄- 혹은 C₅-와 말레인산을 공중합한 것이 많다. 소수기와

친수기의 비율은 분산제의 荷電量에 관계하지만 대략1:1이고 C₅와 荷말레인산은 交互로 배열된다.(교호 공중합)

c) 多環芳香族縮合物 술폰산鹽

다환방향족 술폰산을 포르말린으로 축합한 합성 고분자이다. 다환방향족으로서는 여러가지 물질이 있지만 경제성과 안전성의 관점으로 볼 때 나프탈렌 또는 메칠 나프탈렌 혹은 이兩者를 혼합한 것이 많이 사용되고 있다. 메칠 나프탈렌을 많이 함유하면 콘크리트중에서 기포성이 크게 된다. 또한 축합도 n이 작게 되면 표면장력이 저하하고 기포성이 증대한다.

d) 멜라민 수지 술폰산계

1950년대에 나타나고 1960년대에는 콘크리트용으로 응용이 시작되었다. 이 화합물이 중요시되었던 것은 1974년경 서독에서 유동화제로서 공인되어졌기 때문이다. 축합도가 높은 것은 석고플러스터의 분산제로서 시판되어지고 있지만 시멘트 분산에는 효과가 적다.

현재 일본에서 이용되고 있는 고강도 콘크리트용 고성능AE감수제는 여러 제조회사에서 상당수 시판되고 있으나 주성분별로 4가지로 분류할 수가 있다.

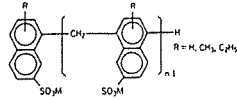
- 1) 나프탈렌계
- 2) 폴리 카르본산계
- 3) 멜라민계
- 4) 아미노 술폰산계

이것들은 감수성분을 주체로한 분류이고, 고성능AE감수제에 부여되고 있는 슬럼프 유지기능에 따라 다음과 같이 3종류로 크게 나눌 수가 있다.

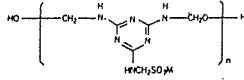
- 1) 2성분계(분산성(감수성) 성분+분산 유지 성분)
- 2) 2성분계(분산 유지성을 갖는 분산성(감수성)성분+분산 유지 성분)
- 3) 1성분계(분산 유지성을 갖는 분산성(감수성)성분)

그림 2에 분산성 성분과 분산 유지성을 갖는 분산성 성분의 推定 化學 構造式을 나타내었다.

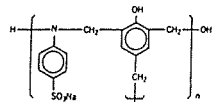
(1) 나프탈렌계
β-나프탈렌술포산염포르말린축합물



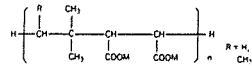
(2) 멜라민계
멜라민술포산염포르말린축합물



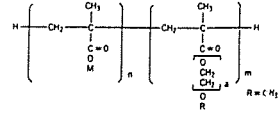
(3) 아민술포산계
방향족아민술포산폴리머



(4) 폴리카복실산계
올레핀-말레인산염공중합체



아크릴산-아크릴산에스테르계 (폴리카복실산에스테르)



아크릴산-아크릴산에스테르계 (다원폴리머)

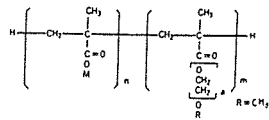


Fig. 2. Chemical Structures with main components of Air-Entraining High Range Water-Reducing Agents

고성능(AE)감수제를 이용하지 않은 콘크리트 및 종래의 (AE)감수제를 이용한 콘크리트에서는 낮은 물/시멘트 비에 있어서 시멘트 입자가 불력상태로 있고 未水和된 시멘트 입자가 많이 함유하여 불균일한 시멘트 페이스트 상태로 되어 있어 물/시멘트 비를 40%이하로 줄여도 강도의 증가가 없으며 Workability가 우수한 콘크리트를 제조하는 것이 불가능하다. 그러나 고성능(AE)감수제는 종래 사용되는 (AE)감수제에 비하여 아주 높은 분산 성능을 갖고 있고 물/시멘트 비가 25% 정도에서도 Workability한 콘크리트를 용이하게 제조할 수 있으며 시멘트 입자가 충분히 분산되기 때문에 시멘트의 수화가 촉진되어 그림-3에 표시된 것처럼 고강도, 고품질 콘크리트를 제조하는 것이 가능하다.⁶⁾

고성능 AE감수제는 성능면에서는 종래의 AE감수제의 특성인 공기 연행 작용, 응결시간의 조정작용을 갖는 것외에 시멘트 분산 작용 즉 감수작용을 크게 증대시키는 것이라 말할 수 있다. 즉 AE고감수제이고 표준형과 지연형

이 있다.

한편 조성적으로 보면 종래 고성능 감수제로 불리는 나프탈렌 술포산 포르말린 축합물 또는 멜라민 술포산 포르말린 축합물의 특성인 고감수성을 유지하고 그 단점인 큰 슬럼프 로스는

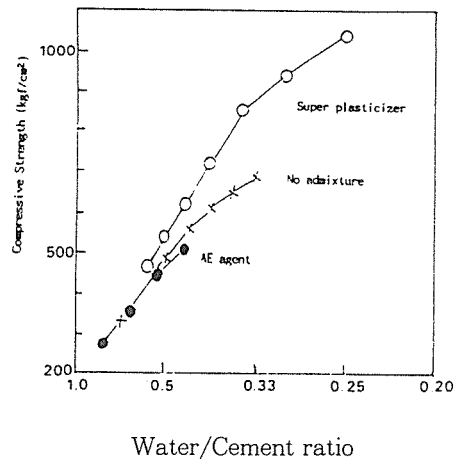


Fig. 3 Effects on the compressive strength of concrete with using super plasticizer

표-1 고성능AE감수제의 조성에 따른 분류

분 류	주 성 분
1. 나프탈렌계	나프탈렌 술폰산 포르말린 축합물 + 특수 리그닌 술폰산 포르말린 축합물
2. 나프탈렌계	나프탈렌 술폰산 포르말린 축합물 + 반응성(서방성)고분자
3. 멜라민계	멜라민 술폰산 포르말린 축합물 + 슬럼프 로스 저감제
4. 폴리 카르본산계	폴리 카르본산 화합물+기타
5. 아미노 술폰산계	방향족 폴리 아미노 술폰산

슬럼프 유지제에 의하여 보완되며 또한 공기 연행제에 의하여 공기 연행 작용을 부여하는 것이 많다. 슬럼프 로스 저감제로서는 特殊 리그닌술폰酸과 反應性 高分子 양자가 사용되고 있다.

또한 최근 높은 분산 작용을 갖는 동시에 슬

럼프 유지 특성을 갖는 신규 화합물이 다량 나오고 있으나 폴리 카르본산계 화합물과 폴리 아미노 술폰산이 상품화되고 있다. 이상 현재 시판되고 있는 것을 조성적으로 분류하면 표-1과 같다.

고성능AE감수제의 감수율은 劑의 첨가율에 따라 폭넓은 콘트롤을 얻을 수 있으나 일반의 레디믹스 콘크리트에 사용하는 경우는 18% 전후이다. 최근에는 혼합후에도 슬럼프의 경시 변화가 작은 고성능AE감수제가 개발되어 고강도 콘크리트를 레미콘 공장에서 제조하여 공사 현장으로 운반·타설하는 것이 가능하게 되었다.

3. 콘크리트용 화학 혼화제의 품질 기준

KS F 2560에 의하면 콘크리트용 화학 혼화제를 AE제, 감수제 및 AE 감수제로 나누어 그 품질을 규정하고 있다. 표-2에 각 혼화제에 대한 품질 기준을 나타내었다.

표-2 콘크리트용 화학 혼화제의 품질기준(KS F 2560)

종 류 품 질 항 목	AE제	감수제		AE감수제		
		표준형	지연형	표준형	지연형	
감수율(%)	6이상	4이상	4이상	10이상	10이상	
블라이딩 양의비(%)	75이하	100이하	100이하	70이하	70이하	
응결시간의 차(min)	초결	-60~+60	-60~+90	+60~+210	-60~+90	+60~+210
	중결	-60~+60	-60~+90	+210~이하	-60~+90	+210이하
압축강도의 비(%)	3일	95이상	115이상	105이상	115이상	105이상
	7일	95이상	110이상	110이상	110이상	110이상
	28일	90이상	110이상	110이상	110이상	110이상
길이 변화비(%)	120이하	120이하	120이하	120이하	120이하	
동결융해에 대한 저항성(상대동탄성 계수, %)	80이상	-	-	80이상	80이상	

그러나 고성능 AE감수제에 대한 품질 기준 뿐만 아니라 고성능 감수제에 대한 품질 기준이 명시되어 있지 않고 있으며, 일본에서도 고

성능 AE감수제에 대한 규격이 정하여져 있지 않다. 일본 건축학회와 토목학회의 연구 위원회가 발표한 고성능 AE감수제에 대한 품질



표-3 고성능 AE감수제 품질규준

종 류 품 질 항 목	고성능 AE감수제		AE감수제		
	표준형	지연형	표준형	지연형	
감수율(%)	16이상	16이상	10이상	10이상	
블라이딩 양의비	60이하	60이하	70이하	70이하	
응결시간	초결	-60~+90	-60~+210	-60~+90	+60~+210
	종결	-60~+90	+210이하	-60~+90	+210이하
압축강도비(%)	재령3일	130이상	120이상	115이상	105이상
	재령7일	125이상	125이상	110이상	110이상
	재령28일	115이상	115이상	110이상	110이상
길이 변화비(%)	110이하	110이하	120이하	120이하	
동결융해에 대한 저항성 (상대동탄성계수, %)	80이상	80이상	80이상	80이상	
슬럼프의 경시변화량 (절대치)(60분후, cm)	4.0이하	4.0이하	-	-	
공기량의 경시변화량 (60분후, %)	1.0이하	1.0이하	-	-	

규준안은 표-3과 같다.

표-2에서 고성능 AE감수제는 감수량과 압축강도에서 기존의 AE감수제보다도 월등히 우수한 품질을 요구하고 있으며, 또한 슬럼프와 공기량에서도 경시 변화의 폭이 작도록 규정하고 있다.

4. 콘크리트용 화학 혼화제의 반응 메카니즘

고성능 감수제, 유동화제, 고성능 AE감수제는 콘크리트의 응결에 미치는 효과에 의해 표준형과 지연형으로 분류된다. 그 주성분이 되는 물질은 나프탈렌 술폰산 고축합물계, 멜라민 술폰산고축합물계, 폴리 카르본산계 및 변

성 리그닌 유도체등이 있고 대부분은 음이온계 계면활성제에 속하는 유기 물질이기도 하다.

이들 혼화제들은 액-고 계면에서 시멘트 입자 표면에 흡착하여 帶電層(擴散 電氣 二重層)을 형성하고 그 靜電氣的인 相互 反撥作用에 의하여 시멘트 입자는 각각 분산시키고 재

응집을 방지하며 블럭중에 물 및 공기포를 배방 시킴으로서 시멘트 페이스트의 유동성을 늘려 콘크리트의 슬럼프를 증대시킨다. 그 확산 전기 이중층의 전위차를 “제타전위”라 부른다. 제타전위가 높은 것은 분산력이 강하고 유동성이 우수하게 된다.

제타전위는 劑의 흡착량(사용량)과 더불어 증대하고 또한 시멘트와 물이 접촉할 때 발생하는 초기의 급격한 수화반응이 종료된 후에 劑를 첨가하는 방법이 보다 효과적으로 거론되고 있으며 보다 소량의 첨가로 높은 제차전위를 얻을 수가 있다.^{7) 8)}

슬럼프 로스는 시멘트의 수화에 의하여 대전층의 소실 즉 제타전위의 저하와 시멘트 입자의 물리적 응집작용의 결과에 의하여 발생한다.

슬럼프 로스 저감의 한 방법은 시멘트의 수화를 지연시키거나 또는 시멘트 수화물에 埋沒하기 어려운 분자구조를 이용하여 제타전위의 저하를 방지하는 것이다.

응집된 시멘트 입자를 재분산시킨 후 감수

성분을 보충하는 방법으로는 물리적과 화학적인 두가지 방법이 있다. 전자는 혼화제의 分割添加 또는 類粒狀으로서 첨가와 용해에 시간차를 두는 방법이고, 후자는 물에 불용성의 미립자로 懸濁시킨 혼화제 시멘트중의 알칼리분에서 可溶化시켜 활성화하는 방법이다.

유동화의 메카니즘을 설명하기 전에 종래 콘크리트에 있어서 시멘트 입자의 분산 기구에 관하여 논의 한다.

4. 1. 시멘트 입자의 분산

시멘트 페이스트는 分散質인 시멘트 입자와 分散媒인 물로 이루어진 分散系(분산질이 고체, 분산매가 액체인 suspension)이다. 그러나 시멘트의 경우는 시멘트 입자의 표면에 수화화합물이 생성되어 시멘트 입자로부터 이온이 분산매로 용출되고 재흡착을 하여 시멘트 입자-물의 접촉면이 시간과 함께 계속적으로 변화한다.

일반적으로 서스펜션의 안정화를 도모하기 위하여 분산질과 분산매의 계면에 제3의 물질(분산제)를 작용시켜 고체의 1차입자가 2차입자로 응집하는 것을 방지한다. 분산제에 의한 안정화 작용은 계면에 흡착한 분산제가 기계적으로 입자를 보호하는 立體保護作用과 분산제가 입자와 같은 전하를 부여하여 그 전기적 반발에 의한 입자의 집합을 방해하는 電氣的 反撥力 등의 두가지로 분류된다. 시멘트 분산제에 의한 시멘트 입자의 분산은 電氣的 斥力에 의한 것이다.

나프탈렌계 분산제에 의한 시멘트 입자의 분산 기구에 관해서 服部는 疎水性 콜로이드의 안정화 이론(DLVO 이론)을 이용하여 정성적인 설명을 하였다.⁹⁾ DLVO 이론에 따르면 콜로이드계의 안정성(분산성) V_{st} 는 2개의 콜로이드 입자가 근접할 때 발생하는 정전기적 반발 V_R 과 London vander Waals인력 V_A 의 總和로 결정된다.

액중에 미립자가 존재하고 있는 계의 입자의

응집 분산은 일반적으로 DLVO이론(Derjaguin, Landau, Verway, Overbeek)에 의하면 van der Waals인력과 전기 이중층의 상호 작용력의 합으로 얻어지는 Potential Energy곡선에 의하여 설명된다. 전기 이중층에 의하여 정전기적 반발력이 강하게 되어 입자는 상호 분산되고 약한 응집이 일어난다.

전기 이중층은 Gouy-chapman의 확산 이중층 모델과 이것을 수정한 Stern의 확산 모델이 대표적이다. Stern의 모델에서 입자표면의 근접에 이온의 吸着層(Stern층)이 구성되어 있고 그 외측에 전하의 擴散層이 넓게 위치한다. 확산층은 입자와 함께 이동하는 固定層과 유동가능한 층으로 구분되며 보통 그 경계면에서의 전위인 界面 動電位(제타전위)에 의하여 粒子 電位를 측정하고 있다.

시멘트 입자의 표면은 SiO^- 기가 존재하므로 본래 음전하를 가지고 있는 것으로 생각된다. 시멘트가 수중에 분산되면 Ca^{2+} 이온이 표면에 흡착하여 정전하가 역으로 변환된다.¹¹⁾ 따라서 Ca^{2+} 이온이 시멘트 입자 표면의 電位 決定 이온으로 된다.^{12) 13)}

Muhua와 Roy는 에틸 알콜 또는 1,4-디옥산 비수용매를 첨가한 수용액중에서의 시멘트 입자의 표면 전위와 레올로지 특성을 조사하였는데 Ca^{2+} 이온이 전위 결정 이온으로서 거동

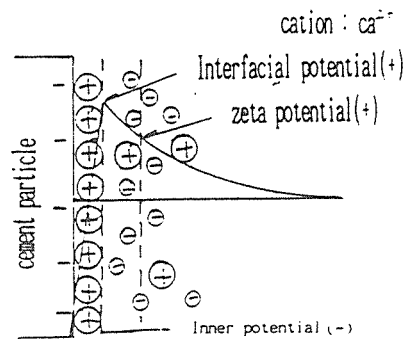


Fig. 4 Diffuse double layer between the cement Particle and liquid phase. (interfacial potential: +)

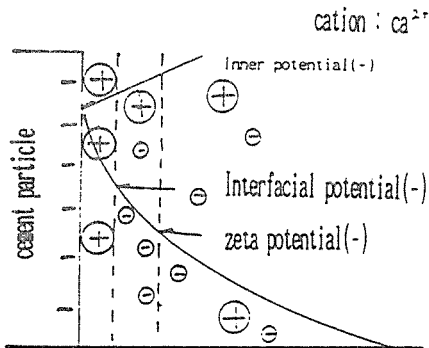


Fig. 5 Diffuse double layer between the cement Particle and liquid phase.
(interfacial potential: -)

하고 전위를 0으로 하는 Ca^{2+} 이온 농도가 존재하여 그 전후의 농도에서 전위의 부호가 역전하는 것을 확인하였고 시멘트 입자와 용액의 계면 근접에 형성되고 있는 확산 전기 이중층을 모식적으로 그림 4 및 그림 5로 나타내었다. 또한 Nagele도 포틀란트 시멘트, 고로 슬라그 시멘트, 플라이애쉬 시멘트의 제타전위를 측정하였는데 그 경시변화, 시멘트 농도 의존성, pH 의존성을 조사하여 같은 결론을 얻었고 Na^+ 와 K^+ 이온도 전위 결정 이온으로서 거동하고 있음을 나타내었다.¹⁴⁾

입자 표면의 전위의 상태는 액상중의 이온의 종류, 농도, pH, 이온強度 등에 의하여 크게 변하고 계면활성제와 혼화제를 첨가하면 입자 표면에 이러한 것들의 흡착에 의해서도 변화하여 입자의 응집 분산에 큰 영향을 부여한다.

名和 등은 시멘트에 대한 나프탈렌 술폰산염계 고성능 감수제(NSF)의 흡착 거동을 4단계로 구분하여 1,2단계는 극히 초기의 接水 때 각각의 C_3A , C_3AF 의 우선 흡착이 일어나고, 3단계는 흡착의 休止기로, 4단계는 접수 15분 이후에 시작되는 C_3S 의 흡착기간으로 정했다.¹⁵⁾ 또한 제타전위의 변화 거동으로부터 정전기적 흡착 기구 이외에 配位子 置換에 의한 흡착 기구도 존재하고 있을 가능성을 시사하였다.¹⁶⁾

그처럼 시멘트 입자와 플라이애쉬 입자 표면으로 흡착되는 계면활성제와 혼화제는 표면 전위를 변화시키거나 그 영향력은 분자중의 極性基의 종류와 입체구조 또는 분자사슬의 길이와 흡착강도 등에 의존하고 있다.

Anderson 등은 멜라민계, 나프탈렌계 및 폴리스틸렌계의 각 술폰산염 폴리머의 흡착과 제타전위를 조사하였고 고분자량의 정도에 따라 제타전위는 크게 변하며 나프탈렌계와 비교하여 폴리스틸렌계는 분자사슬이 길어 흡착강도는 약하나 전기 이중층의 Stren층을 음으로 강하게 대전시키므로 제타전위가 크게 되고 분산성을 향상시키게 된다고 발표하였다.¹⁸⁾ (그림 6).

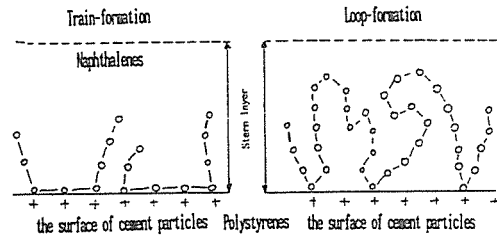


Fig. 6 Conformations of polymers adsorbed on the surface of cement particles

또한 시멘트중에 함유되어 있는 石膏와 黃酸鹽도 제타전위를 크게 변화시켜 응집 분산에 영향을 미치는 것으로 지적되고 있다.^{15) 19)}

시멘트 페이스트의 유동성을 결정하는 주요 인자로서는 1) 분산 매체인 물 또는 용액의 레올로지적 성질, 2) 시멘트 입자간의 분산 응집 性狀, 3) 粒子徑 분포에 의한 입자 충전성(특히 고성능 감수제등의 분산제 첨가제), 4) 接水 초기의 수화에 의한 반응 생성물의 종류와 량, 5) $alite(3CaO \cdot SiO_2(C_3S))$ 水和 加速基의 반응 개시 시간등이다.

용액상의 레올로지적 성질을 적극적으로 개선한 예로서는 水中不分離性 콘크리트가 있다. 鄭然植 등은 메칠 셀룰로스와 유동화제를 첨가

한 수용액은 점성이 높고 의소성(擬塑性)유동(Pseudoplastic flow)을 나타내기 때문에 블리이딩이 억제되고 Selfleveling성과 분리 저항성이 향상됨을 보고하였다.²⁰⁾

시멘트 입자 표면의 전위는 응집 분산 구조에 영향을 미치므로 aluminat제타전위와 시멘트 페이스트의 점도 및 항복치와는 강한 상관성이 있음이 확인되고 있고¹³⁾ 일반적으로 靜電 反撥力이 강할 수록 粘性과 항복치는 저하한다.

明和등은 C₃S와 C₃A 등의 제타전위를 측정하여 시멘트의 분산응집을 Hetero응집으로서 설명하였다.¹⁵⁾ 즉 혼화제를 첨가하지 않은 페이스트에서는 silicate相과 aluminat相의 제타전위의 부호가 다르기때문에 Hetero응집이 되고 분산제를 첨가하면 표면전위는 同符號로 되어 응집력은 상대적으로 제타전위가 작은

silicate相의 표면 전위에 의하여 지배되었다(그림 7).

또한 혼화제는 aluminat상에 우선적으로 많이 흡착되나 역상중의 SO₄²⁻이온도 혼화제 분자중의 술폰기와 경쟁적으로 흡착되기 때문에 석고보다 용해 속도가 빠른 황산 알칼리의 존재가 중요하게 되며,^{15) 19)} 시멘트 페이스트의 유동성을 높이는 데에는 황산 알칼리에 최적량이 존재한다는 것¹⁵⁾을 지적하고 있다.

시멘트 페이스트의 유동성은 시멘트 입자 표면의 전위에만 한정되며 접수 초기의 수화 생성물에 의하여도 영향을 받는다. 통상 포틀란트 시멘트에 있어서는 주로 ettringite가 생성되기 때문에 ettringite의 생성량과 페이스트의 점도 및 항복치와의 상관성은 밀접하다.²¹⁾ 따라서 초기수화 반응에 관계하는 시멘트의 C₃A량과 석고 형태의 차이에 의한 영향²²⁾도 고려되고 있으나 그것은 사용하는 혼화제의 종류에 의하여도 변화되어 불명확한 점도 많다.

alite가속기의 반응 개시 시간은 일반적으로 콘크리트의 응결시간과 좋은 대응을 나타낸다. 시멘트 페이스트의 항복치는 시간과 함께 변화되고 접수후 1~2시간까지는 間隙質의 수화로, 그후의 변화는 alite의 수화가 영향을 미친다.²³⁾

다음식(2), (3)에서 보는 것처럼 콜로이드의 안정성에는 제타전위와 근사한 $\psi\delta$, 벌크상의 이온 농도, 온도, 입자경등이 관계한다. 그림 6에서는 분산제의 시멘트 입자의 흡착과 그 결과 발생하는 표면 전위(제타전위)와 시멘트 페이스트의 점도 저하(분산성의 증대)가 잘 대응하고 있음을 나타내고 있다.

$$\text{분산 안정성 } V_{st} = V_R + V_A \dots\dots\dots (1)$$

$$V_R = \left(\frac{64RT C_0 \psi^2}{1,000\chi} \right) \exp(-2\chi h) \dots\dots\dots (2)$$

$$\psi = \frac{\exp(2e\psi/12kT) - 1}{\exp(2e\psi/12kT) + 1}$$

R : 기체정수, T : 온도, C_e : 벌크상의 이온의 농도, 1/k : 전기2중층, 2h : 입자표면간의 거

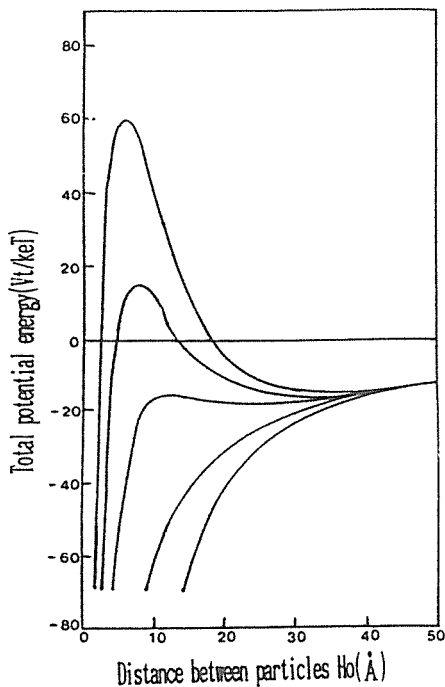


Fig. 7 Total potential energy, Vr, curves of cement particles



리, e : 전자전하, ψ : Stern전위, k : Boltzman
정수

$$V_A = \frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{\xi(\xi+4)} + \frac{2}{(\xi+2)^2} \ln \frac{\xi(\xi+4)}{(\xi+2)^2} \right\} \dots \dots (3)$$

$$\xi = 2h_0/a$$

$2h_0$: 입자표면간의 최단거리, a : 입자반경,
 A : Hamaker정수

4. 2. 슬럼프 로스의 메카니즘

고성능 감수제를 사용한 콘크리트의 슬럼프
로스가 시멘트 페이스트부분의 consistence저
하에 기인한다는 것을 長瀧坂井, 尾岐가 설명
하고 있다.²⁴⁾ 巖谷, 剛, 村瀬도 유동화 콘크리
트의 급격한 슬럼프 로스는 빠르게 페이스트의
항복치가 증대하기 때문으로 같은 결론을 얻고
있다.²⁵⁾

슬럼프 로스를 시멘트 입자의 물리적 응집
과정으로 받아들인 服部 논문²⁶⁾은 슬럼프 로스
기구의 해명과 슬럼프 로스 방지 방법의 개발
에 큰 파급을 미쳤다. 당시 슬럼프 로스는 시
멘트 페이스트가 수화 반응에 의하여 응결·
경화에 이르는 화학적인 과정으로 인식되었다.
剛田英三郎도 수화 반응에 의하여 시멘트 입자
의 형상이 不整化하고 가교가 진행되며 수화핵
이 증대하고 윤회재로서의 自由水가 감소하는
등이 슬럼프 로스의 큰요인이라고 판단하였다.
문헌들중에서도 수화초기의 consistence로스가
화학 반응에 기인한다는 명확한 결론을 내지는
못하고 있다.

服部는 시멘트 응집을 하나의 시멘트 입자가
다른 입자와 충돌하여 응집되어 2차 입자를
생성하고 여기에 다른 입자가 충돌하여 3차
입자로 되며 이러한 현상이 계속되어 3차원인
綱目構造의 입자가 형성된다고 하였다. 즉 콘
크리트 혼합직후에 n_0 개/cm³의 시멘트 입자가
시멘트 입자간의 상호작용 포텐셜 V_{max} 를 넘
어서면 충돌에 의하여 2분자 반응처럼 수가
줄어들며 시간 t 후에 n 개/cm³으로 되는 것을
다음 식으로 나타내었다.

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = 2k_{Kat} \exp(-V_{max}/kT) \dots \dots \dots (1)$$

입자가 반감하는 시간을 $t_{1/2}$ ($n=n_0/2$)로 하면

$$t_{1/2} = \frac{2\pi a^2}{3k} (1 + pc \frac{W}{C}) \exp(V_{max}/kT) \dots (2)$$

[pc : 시멘트입자의 평균밀도, W/C : 물 시멘
트비, k : 볼츠만 상수, a : 입자반경, T : 온
도]

長瀧, 戸失는 服部가 제시한 一次 粒子數로
전체의 슬럼프 로스 현상을 설명하기란 불가능
하며 초기 수화 반응으로 슬럼프 로스의 전부
를 설명하는 것도 다소 무리가 있다고 하였다.
그 근거로서 대량의 지연제를 첨가하여 초기
수화 반응을 억제하는 방법에 의하여 슬럼프
로스를 “水和 制御의 효과와 물리적 응집”의
2항으로 구분하여 두가지 요인이 관여하는 정
도를 나타내었다.

반대로 종래의 연구를 보면 슬럼프 “ettrin-
gite생성량에 비례하며 고성능 감수제 콘크리
트에서는 SO₃량의 증가에 의하여 슬럼프 로스
가 저감되고²⁸⁾ 초기 수화에 의하여 고성능 감
수제가 소비되고 C₃A량이 많아지면 로스도 크
게 된다.²⁹⁾ 고성능 감수제는 고분자 성분의 液
中존재율도 존재한다.³⁰⁾ 시멘트 입자상의 고성
능 감수제 감소와 관련한다.³²⁾ 제타전위의 저
하가 원인이다.³¹⁾ ³²⁾ 등의 견해가 나오고 있다.

실험적 증명으로 얻어지고 있는 상기의 인자
들은 귀중하나 슬럼프 로스를 무리하게 화학적
요인과 물리적 요인으로 나눌 수는 없다고 생
각한다. 물/시멘트 비, 온도, 시멘트 종류(광
물 조성)와 혼화제등을 변화시킨 조건하에 있
어서 초기수화에 관한 데이터가 슬럼프 로스
메카니즘 해명에 필요할 것이다.

4. 3. 슬럼프 로스의 방지책

슬럼프로스 방지 방법은 전절에서 서술한 슬
럼프 로스 메카니즘의 해명이 우선적인 방법이
며 최근 몇년동안 급속한 진보를 보이고 있다.

다음 그림은 슬럼프의 회복에 사용되는 여러 가지 방법을 모식화한 것이다.

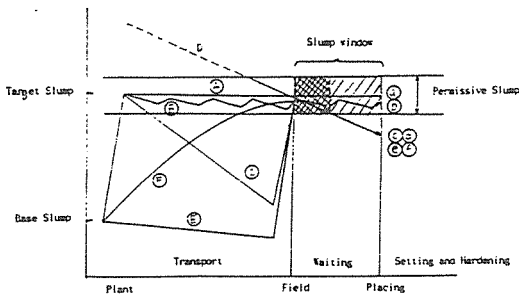


Fig. 8 Method for recovering of Slump loss

(1) 초기 슬럼프를 높이는 방법

그림 4의 D의 방법이다. 슬럼프의 저하분을 見越하여 혼합수를 증량시키고 혼화제를 많이 투입하여 슬럼프를 높이는 방법이다. 이 방법은 본질적으로 슬럼프 로스의 한 과정을 절단한 것으로 타설시의 소정 슬럼프가 인정하지는 않다.

(2) 혼화제의 후첨가

유동화 콘크리트의 제조와 동일한 것으로 혼화제를 후첨가하는 방법(C,E)도 슬럼프 로스 회복의 한가지 방법이다. 이 방법은 유동화 콘크리트가 갖고 있는 단점인 첨가, 교반에 인력이 관계된다. 레미콘차의 경우, 배기가스, 첨가 후의 슬럼프 유지 곤란 등의 문제도 있다.

(3) 지연제의 병용

유동화 콘크리트에 지연제를 첨가하여 슬럼프 로스를 저감하는 시험은 유동화 콘크리트으 개발 초기부터 많이 보고되고 있다. 그러나 경화 지연에 지장이 없는 첨가량 영역에서는 콘크리트에 요구되는 사용 가능한 60~90분을 충분히 만족시키지는 못한다. 낮은 물/시멘트 비와 계속적인 교반에서는 효과가 낮다.

(4) 과립상 유동화제의 사용

Aignesberger, Reicher에 의하여 제안되었

고 長瀧, 坂井, 尾岐에 의하여 그 유효성이 확인되었다.²⁴⁾ 슬럼프 로스의 원인인 유동화제가 경시에 따라 소실되는 현상에 주목하여 혼합수에 과립상 유동화제를 서서히 용해시켜 보충한다는 발상에서 비롯되었다. 服部, 剛田, 土井은 90분간에 걸쳐 슬럼프의 변동이 없이 유지에 (즉 A-a)필요한 과립 물질의 서방 패턴과 그 조제 설계 방법을 발표하였다.³⁴⁾ 더욱이 본제와 표준형 유동화제를 병용하여 현장 시공 실험이 실시된 결과 슬럼프 유지는 가능하나 타설직후 상면에서 미용해된 과립상으로 보이는 블리이딩이 발생하는 것이 발견되었다. 또한 교반의 시간(기계적 에너지 량)에 의하여 슬럼프 유지 시간이 좌우된다는 것과 劑의 제조 비용이 높다는 등의 단점을 가지고 있다.³⁴⁾ 혼합수에 난용성인 고성능 감수제 多價 金屬鹽의 이용도 동일한 발상이다.

(5) 유동화제의 분할 첨가

橋田, 山川, 服部에 의하여 고안되었다.³⁵⁾ 슬럼프가 일정치까지 저하하면 그 정도에서 시멘트 분산제를 첨가하여 슬럼프를 회복시키는 방법이다(B-b). 유동화 콘크리트의 슬럼프 로스 방지로도 유효한 것으로 보고되고 있다.³⁶⁾ 이 방법을 실용화하기 위해서 레미콘차 드럼중의 콘크리트 슬럼프와 드럼 회전축에 관계되는 힘이 비례한다는 것에 착목하여 드럼 회전축에 관계되는 힘을 센서에서 검출하여 슬럼프 저하에 대응하여 자동적으로 유동화제를 콘크리트에 첨가하는 장치나 다른 방지 방법과 다르게 콘크리트 consistence를 콘트롤하는 것으로 외적조건(기온, 소요슬럼프치, 유동화제등)에 좌우되지 않아 극히 유효한 수단인 것으로 확인되고 있다. 본 방법의 최대 단점은 레미콘차에 장착되는 센서와 유동화제 첨가장치 및 콘크롤의 초기 비용이 많이 소요된다는 것이다.

(6) 저 C₃A 함유 시멘트의 사용

슬럼프 로스의 원인인 수화 초기에 발생하는 ettringite의 생성을 적게 하여 로스를 줄이는 방법이다.²⁴⁾ 충분한 효과는 없으나 보조적인 수단으로서 사용된다. 낮은 물/시멘트 비일 때



와 교반하에서 그다지 유효하지는 않다.²⁴⁾

(7) 분산 능력이 낮은 분산제의 과잉 첨가

유동화제가 초기 수화에 의하여 소비, 무효화하여 슬럼프 유지에 필요한 액상 잔존량이 유지되지 않는다. 액상 잔존량을 유지하기 위하여 분산 능력이 낮은 분산제를 유동화제로 첨가하는 방법이 長瀧, 坂井, 尾崎에 의하여 제안되었다.²⁴⁾ 현장 시공 예에 대한 보고가 없고 효과의 정도도 분명하지 않으나 분산성이 없는 劑를 다량으로 사용하는 것은 경제성에 맞지 않는다고 생각된다. 또한 낮은 물/시멘트 비에서도 유효하지 않다.

(8) 정제 리그닌 숄폰산염의 이용 및 고성능 감수제와의 併用

종래 유동화제로 적합하지 않은 리그닌 숄폰산염에 특수한 처리를 하면 슬럼프 로스 저감에 유효하다고 吉原, 藤丸, 藤岡은 보고하고 있다.³⁷⁾ 吉原, 藤丸, 中本. 藤岡은 정제 LS는 고분자량에 카르복산기가 많아 시멘트에 대한 흡착거동에 있어서 종래 혼화제가 Langmuir형을 나타내는 것에 비하여 첨가율1.0%근접에서도 흡착량이 직선적으로 증가하고 있는 것이 슬럼프 로스 저감과 관계가 있을 것으로 보고 있다.³⁸⁾ 長瀧, 戶失, 川崎는 정제 LS와 고성능 감수제로부터 제조된 유동화제는 동일 제타전위를 얻기 위하여 다량으로 첨가할 수 있고 액상 농도를 높일 수 있으며 또한 수화 발열량도 줄일 수 있는 것이 슬럼프 로스 저감을 가능하게 하는 이유라고 하였다.³⁹⁾ 安藤, 林, 坂井은 FTIR을 이용하여 alite相에서의 정제 LS를 직접 관찰하였다.³¹⁾ 고체 표면으로부터의 소실 속도가 지연되고 제타전위의 경시적 저하도 작아지고 있어 슬럼프 로스가 저감되는 것과 일치하고 있다고 보고하고 있다. Yamamura, Okada, Hattori는 정제 LS를 潛在性 分散劑(Disersant precursors)로 보고 알칼리 환경하에서 서서히 효과적인 분산제로 변화한다는 견해를 발표하였다.⁴⁰⁾ 이와같은 견지로 볼 때 잠재성 분산제는 반드시 정제LS일 필요성은 없고 유동화제로서의 고성능 감수제

를 改質함으로써 슬럼프 로스를 저감할 수 있다고 하였다. 또한 飯塚, 藤生, 山村은 폴리 카르본산계 폴리머에 있어서도 분자량을 조절함으로써 정제 LS과 같은 슬럼프 방지제가 얻어진다는 것을 밝히고 있다.⁴¹⁾ 본 劑의 사용방법과 콘크리트의 성질에 관해서도 여러가지가 보고되어 있으나 服部, 岡田, 山村은 현장 시공 실험에 의하여 슬럼프가 낮은 콘크리트에 있어서 슬럼프 유지가 곤란하고 동계에 응결지연에 대한 많은 배려가 필요하다는 등의 단점을 밝히고 있다.

(9) 반응성 고분자의 이용

藤生, 田中, 飯塚에 의하여 제안되고 있다.⁴²⁾

(4)의 방법에 가까우나 분자 영역에서의 슬럼프 로스 방지기구에 착목하고 있다. 즉 분산제를 사전에 에스테르, 酸鹽化物, 酸아미드, 酸無水基로서 분산성을 일시적으로 무효화하고 콘크리트중의 알칼리 성분에 의해서 경시적으로 가수 분해되어 분산 작용을 발현시킨다. 본 劑에 의한 현장 시공이 현재 실시되고 있다. 중간보고에 의하면 임의의 슬럼프에 있어서 콘트롤이 가능하나 레미콘공장에서 콘크리트 제조에 있어서 종래 콘크리트와 다소 다른 거동이 관찰되고 있다. 그 劑는 다음에 서술할 고성능 AE 감수제로서 유망시되는 것도 사실이다.

4. 4. 고성능 AE감수제의 작용 메카니즘

고강도 콘크리트를 제조하기 위해서 낮은 물/시멘트 비 상태에서 결합재 입자(시멘트, 슬라그, 실리카흄등을 가리킴)의 분산성을 높일 필요가 있다.⁴³⁾

분산계를 생성하는 방법으로는 큰 凝集塊를 기계적이 아닌 물리 화학적으로 미세화하는 “分散法”과 분자 및 이온등을 집합시켜 미립자로 만드는 “凝集法”이 있다.⁴³⁾ 따라서 감수제에 의하여 결합재 입자의 분산계를 생성시키는 방법은 전자에 속하는 것이다.

결합재 입자의 분산계를 안정화하는 데에는 계면 전기적으로 그림 9에⁴³⁾ 표시한 것과 같이 결합재 입자 표면 근접에 형성된 전기 이중

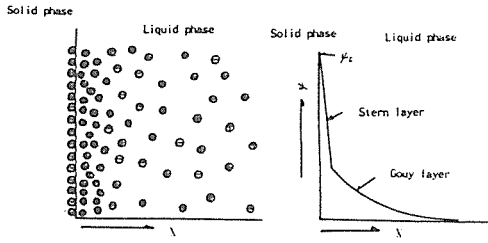


Fig. 9 Electric double layer on solid-liquid interface

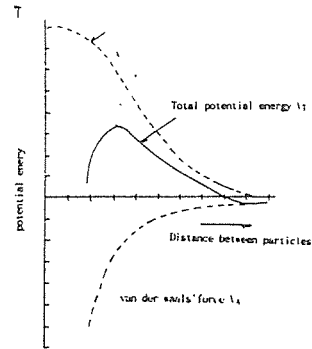


Fig. 12 Potential energy curves obtained by steric effect theory

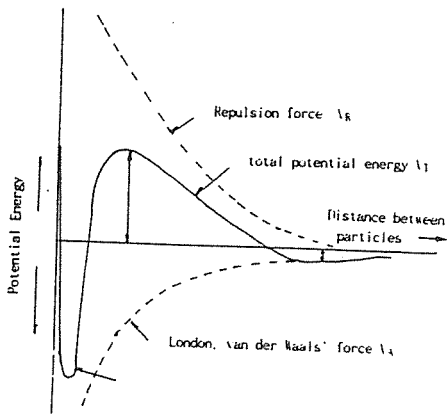


Fig. 10 Potential energy curves obtained by DLVO theory

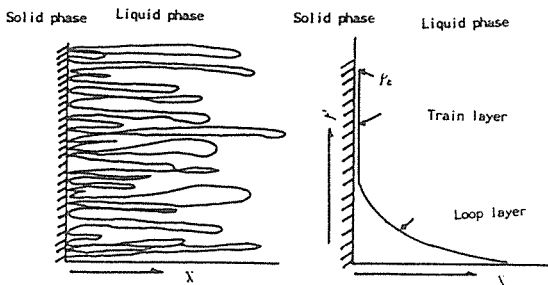


Fig. 11 adsorption layer of polymer on solid-liquid interface

층에 의한 제타전위를 크게하고 그림10에³⁸⁾ 표시된 정전기적 반발력을 높이는 것이 필요하다

또한 입체 효과적으로는 그림 11에서⁴³⁾처럼 결합재 입자 표면으로 흡착된 분산성 고분자가 train층과는 반대측의 액층으로 향하여 3차원적인 퍼짐을 갖는 것과 그림 12에서⁴⁴⁾처럼 입체적 반발력을 갖는 것이다.

나프탈렌계 및 멜라민계등의 감수제의 작용 기구는 그림9 및 그림10을 이용한 DLVO이론에 의해 설명되고 있다.

근년 새로운 분산 성분으로서 폴리 카르본산 및 아미노 술폰산을 주성분으로 하는 고성능 AE감수제가 시판되고 있으나 그것들의 감수 기구는 DLVO이론으로 설명될 수 없다는 것이 밝혀지고 있다. 그림13은 각종 감수성 성분의 사용량과 제타전위의 관계를 나타낸 것이다.

나프탈렌계 및 멜라민계에서는 높은 제타전위를 갖고 있어 고분산성 즉 고감수성을 갖고 있다. 이것에 비하여 폴리 카르본산계의 제타전위 최대치는 나프탈렌계의 약 50%로서 제타전위에 의해서 폴리 카르본산계가 갖고 있는 고감수성을 설명할 수는 없다.

그림 14⁴⁵⁾에 고-액계면에 있어서 고분자의 여러가지 흡착형태를 나타내었다.

이처럼 결합재 입자에 대한 흡착형태는 고분자의 종류 및 구조에 따라 다르기 때문에 감수

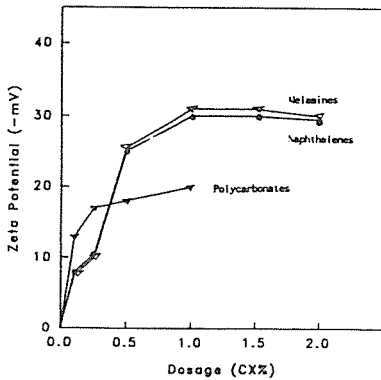


Fig. 13 Relation between Zeta potential and Dosage of admixtures

성능 및 슬럼프 유지 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 나프탈렌계 및 멜라민계는 剛直한 棒狀분자구조를 갖는 것으로 추정되며 그림14(f)의 흡착형태를 취하는 것으로 생각된다. 한편 폴리 카르본산계는 그 구조로 볼 때 그림 14(h)의 빗살형 흡착형태를, 아미노 술폰산계는 그림14(a)또는 (g)의 형태를 취하는 것으로 보인다. 이처럼 고분자는 결합재 입자표면으로 그림11(a)처럼 흡착층을 형성하고 그림11(b)에 나타난 segment 밀도 분포 곡선을 나타내는 것으로 알려져 있다. 그림11(b)에서 TRAIN층으로부터 LOOP층의 경계면에서 큰 밀도변화가 확인되고 있고, 그것은 그림9에 표시한 전기 이중층의 구조와 유사한 것으로 분석된다. 따라서 전기 이중층에 의한 정전기적 반발력과 고분자 흡착층의 상호작용

에 의한 입체적 반발력과는 현상적으로 비슷한 성질임을 알 수 있다.

입체적 반발력은 흡착 고분자의 구조 및 흡착형태, 또는 흡착층의 두께등에 의한 엔트로피 효과로서 산출되는 값이고 그 입체적 반발력에 의해 분산계의 안정성이 유지된다.

그림12에 그 입체적 반발력이 발생할 때의 입자간의 Potential Energy곡선을 나타내었으나 입체적 반발력(V_R^S)과 van der Waals인력(V_A)의 總和(全 Potential Energy: V_T)가 입자간에 미치는 힘으로, 총화가 충분하면 분산상태로 그렇지 않으면 응집상태로 된다는 것을 나타내고 있다. 따라서 결과적으로는 DLVO이론과 유사한 성질이라고 할 수 있다.

나프타렌계, 멜라민계, 폴리 카르본산계등의 고분자는 여러가지 형태를 갖고 있으면서 결합재 입자에 흡착하고 있으나 결합재는 당연히 불활성이 아니라 경시에 따라 수화반응이 진행되는 대단한 활성을 갖는 미립자이다. 따라서 결합재 표면으로 흡착한 고분자는 수화물과 얽히게 되고 전기적으로 중성으로 되기 때문에 그림10과 그림12에 나타난 정전기적 반발력과 입체적 반발력은 저하하여 균형이 파괴되고 마침내는 van der Waals인력이 우세하게 되어 응집이 시작된다. 이러한 현상을 슬럼프 로스라 불리어 진다. 그림15에 시멘트 페이스트의 혼합후의 경과시간과 제타전위와의 관계를, 그림16에 콘크리트 시험에 있어서 슬럼프의 경시변화를 나타내었다.

폴리 카르본산계에서는 흡착층이 埋沒되고

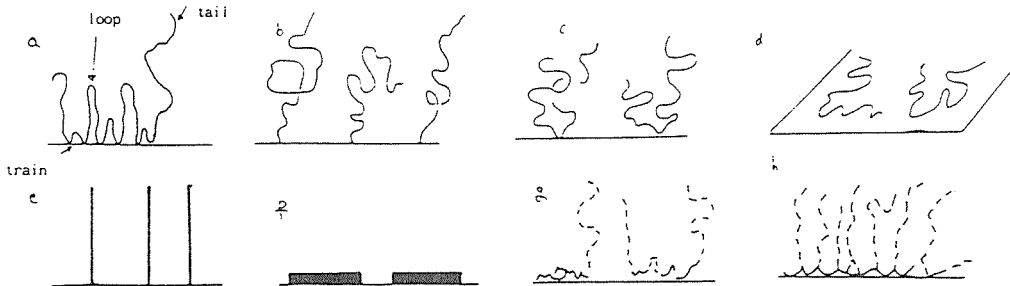


Fig. 14 Various conformations of polymers adsorbed on the surface

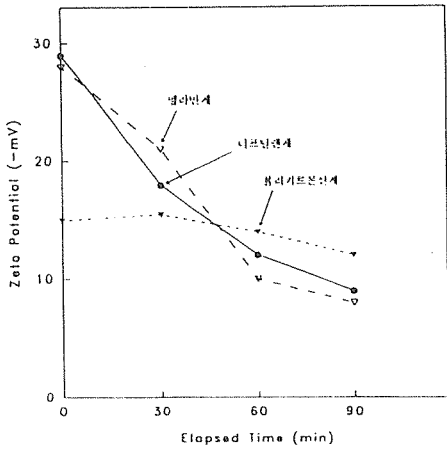


Fig. 15 Various of Zeta potential with elapsed time of cement paste using water reducing agent

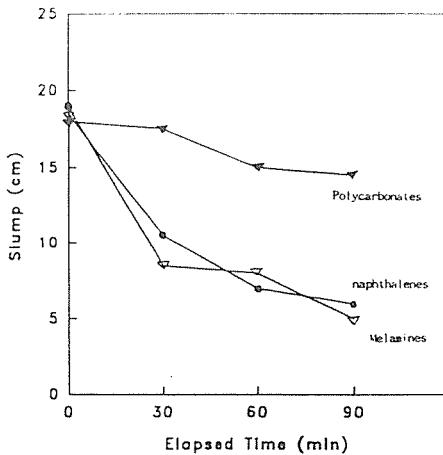


Fig. 16 Various of slump with elapsed time of concrete using water reducing agents

Segment 밀도가 일정치 이하로 되기까지는 반발력은 유지되기 때문에 전기 이중층에 의한 분산성을 보이는 나프탈렌 술폰산계와 멜라민 술폰산계감수제와는 다르며 장시간 슬럼프는 유지되는 것이다. 것처럼 성분으로 어느 정도의 슬럼프 유지성을 갖는 것도 있으나 몇가

지 분산성 성분계에서는 서방제, 반응성 고분자, 활성유지 폴리머 또는 가교 폴리머등을 배합하여 슬럼프 유지성을 확보하고 있다.

가교 폴리머는 알칼리에 의하여 에스테르 결합 재료에 대하여 분산성을 갖는 폴리 카르본산이 방출된다. 폴리 카르본산염 단독에서는 수화반응의 가수분해 반응성을 이용한 폴리 카르본산 架橋體이다. 그 가교 폴리머는 용액의 pH가 중성 영역인 상태에서는 경시에 따른 변화는 확인되지 않고 있다. 그러나 액상의 pH가 12~13으로 되면 경시에 따라 가교 부분이 서서히 절단되어 결합재료에 대하여 분산성을 갖는 폴리 카르본산이 방출된다. 폴리카르본산염 단독에서는 수화반응의 진행과 함께 제타전위가 저하하나 가교 폴리머와 함께 사용하는 계에서는 시멘트의 수화반응의 진행에 따라 분산성 성분이 서서히 방출되어 제타전위의 저하를 억제하게 된다. 또한 가교 폴리머의 알칼리 가수분해 생성물도 폴리 카르본산계 분산제와 같은 구조를 갖고 있으며 전기 이중층에 의한 정전기적 반발력과 입체적 반발력도 함께 갖고 있어 슬럼프 유지효과가 보다 우수하다.

4. 5. 반응성 고분자의 서방기구

반응성 고분자로는 분자내 에스테르, 酸鹽化物, 酸아미드, 酸無水物등의 관능기를 갖고 콘크리트중의 알칼리 성분에 의하여 서서히 가수분해하여 경시적으로 시멘트 입자의 제타전위

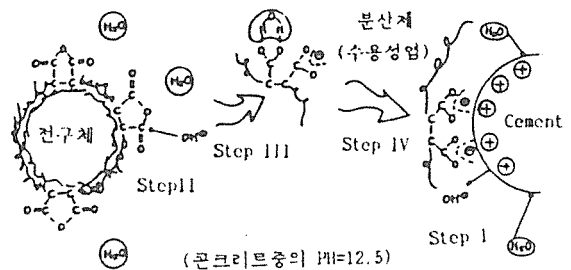


Fig. 17 Dispersing mechanism of reactive polymer



를 높이기 위한 폴리머 前驅體이다. 반응성 고분자는 폴리머의 입체구조등을 고려하여 주로 올레핀/無水말레인산 공중합물을 형성하고 이것을 분쇄기로 미립화하여 사용한다.

시멘트분산제의 전구체인 수불용성 미세입자인 반응성고분자가 콘크리트중에서 가수분해반응에 의하여 서서히 수용성 폴리머로 전환되어 분산성을 발휘하는 작용기구를 그림17에 나타내었다.⁴⁶⁾

그 서방기구는 다음의 4단계로 이루어진 것으로 보고되고 있다.

- Step1 : 시멘트와 물의 수화반응에 의하여 OH 음이온이 발생한다.
- Step2 : OH음이온이 반응성고분자표면의 무수물 부분을 공격한다.
- Step3 : 무수물 부분이 가수분해되어 카르복산형 분산제로서 용해한다.
- Step4 : 시멘트 입자표면에 흡착되어 음전하를 부여하여 분산에 기여한다.

5. 고성능감수제, AE감수제와 고성능AE감수제의 합성과 물성비교 실험결과

5. 1 고성능 감수제 (β -나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물(NSF))

5. 1. 1 β -나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물(NSF)의 합성

표-4 β -NSF의 합성조건

시료명	원료명	몰비(나프탈렌기준)	사용량(g)
NSF-1	공업용 나프탈렌	1.0	1500
	95% 황산	1.1	1329.2
	37% 포르말린	1.2	1140
	증류수	7.6	1594.5

β -나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물

(NSF)의 합성조건을 표-4에 나타내었다.

β -나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물(NSF)의 합성방법은 다음과 같다.

나프탈렌을 165°C까지 승온시켜 녹인 후, 황산을 약 2시간에 걸쳐 서서히 투입을 하고 6시간동안 술폰화를 시킨다. 술폰화 과정이 끝나면 냉각을 시켜 98°C에서 포르말린을 약 3시간동안 dropwise형태로 서서히 투입하는데 이때 점도가 급상승하므로 증류수를 교반에 문제가 없을 만큼만 투입한다. 축합반응시간은 포르말린을 투입시부터 60시간까지 행한다. 축합이 끝나면 30%NaOH용액으로 PH가 8-9가 되도록 중화를 시킨후 1-5°C에서 24시간 동안 망초를 생성시켜 여과분리하고 최종적으로 고형분을 40%로 맞춘다.

5. 1. 2 β -나프탈렌술폰산포름알데하이드축합물(NSF)의 물성시험 결과

NSF-1의 축합시간별 점도변화를 그림18에 나타내었다.

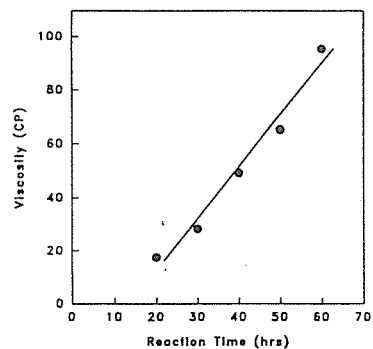


Fig. 18 Variation of viscosity of NSF with reaction times (Solid content of NSF : 40%)

축합시간이 경과할 때 그 점도도 거의 일차함수적으로 증가를 하며 점도의 증가는 결국 축합물 중합도의 증가로 해석될 수 있다. NSF의 축합시간별로 채취한 시료의 콘크리트에 대한 슬럼프 경시변화 및 압축강도를 그림19와 그림20에 나타내었다.

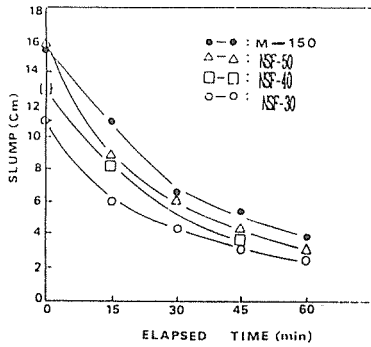


Fig. 19 Slump loss with elapsed time of NSF classified by reaction times (Dosage of NSF : CX 1.0%)

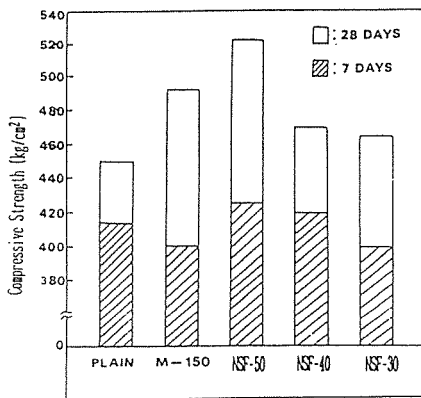


Fig. 20 Compressive strength of NSF classified by reaction times after 7 and 28days (Dosage of NSF : CX 1.0%)

콘크리트의 슬럼프 경시변화는 축합시간이 긴 경우, 즉 축합도가 증가할수록 그 폭이 감소하고, 압축강도는 증가하는 추세를 보이고 있다.

5. 2. AE감수제 (NSF와 LAS축합물)

5. 2. 1 AE감수제 (NSF와 LAS축합물)의 합성방법

AE감수제로 이용하기 위하여 NSA(Naphthalene Sulfonic Acid)와 LAS(Linear Alky1 Bezene Sulfonic Acid)를 표-5와 같은 조건으로 합성을 하였다.

표-5 NSF/LAS Copolymer의 합성조건

공업용 나프탈렌	96.5% LAS	95% 황산	37% 포르말린	증류수
1.0몰	0.067몰	1.5몰	1.067몰	5.067몰

실험방법은 나프탈렌을 술폰화시킨후 120°C에서 LAS를 투입하고 온도를 하강하여 포르말린으로 20시간동안 중합반응을 완료하여 가정소다용액으로 PH가 8~9가 되도록 조정하고 냉동처리하여 망초를 제거한 후 고형분을 40%로 맞추었다.

5. 2. 2 AE감수제의 물성시험

콘크리트실험에 사용된 AE감수제는 NSF와 NL-20의 혼합비가 NL-2와 NL-3의 중간치인 2대 1을 적용한 시료(NL-4)를 사용하였고 비교 대상시료는 국내 H사에서 생산하는 H제품을 이용하였다. 혼화제 첨가량은 NL-4와 H는 시멘트 무게당 0.1%를 사용하였고 각각 10%의 감수율을 적용하였다.

가) 콘크리트의 슬럼프 경시변화 및 공기량
AE감수제로 사용된 NL-5와 H의 콘크리트에 대한 슬럼프 경시변화를 그림21에 나타내었다.

Plain의 초기 슬럼프는 20.9cm이며 60분 경과후 16.2cm로 22.5%의 경시변화를 보이고 있으며 연행된 공기량은 1.8%이었다. AE감수제의 표준시료로 사용된 H의 경우 초기 슬럼프는 19.3cm이고 60분 경과후 12.2cm로 36.8%의 슬럼프 경시변화를 보이고 있고 공기량은 4.1%로 나타났다. NL-5의 경우 초기 슬럼프는 20.7cm로 Plain의 초기슬럼프와 거의 같은 값을 갖고 있고 60분 경과후의 슬럼프는 13.7cm로 33.8%의 경시변화율을 나타내고 있어 H보다 낮은 경시변화를 보이고 있다. NL-5의 공기량은 4.3%를 연행시키고 있다.

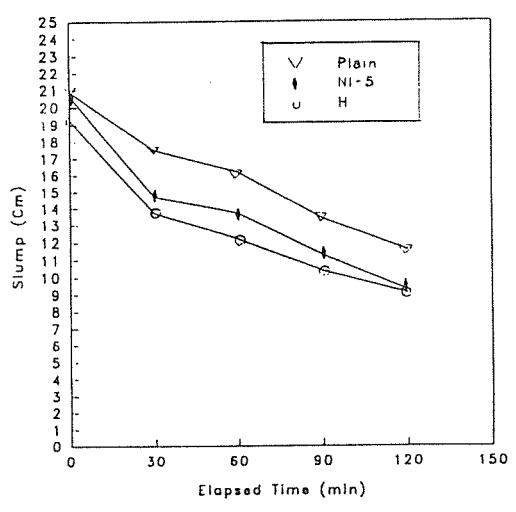


Fig. 21 Slump loss of AE-concretes with elapsed times (Dosage-NL-5 and H : CX 0.1% Water reducing rate of NL-5 H : 10%)

나) 콘크리트의 압축강도

AE감수제로 사용된 NL-5와 H의 콘크리트의 3일, 7일과 28일 압축강도를 그림 22에 나타내었다.

NL-5와 H는 비슷한 강도발현을 나타내고 있으나 28일 압축강도에서 Plain보다 약 16~20% 정도 떨어지고 있다. 감수율 10%를 적용하고 사용량을 0.1%로 고정하였을 때 NL-5와 H는 슬럼프에는 문제가 없지만 압축강도면에서 Plain보다 떨어지므로 물·시멘트비(단위수량)를 줄일 필요가 있으며 따라서 감수율

은 10% 이하로 적용된다고 볼 수 있다.

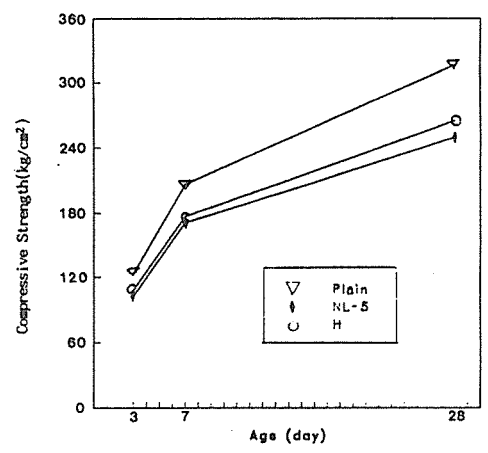


Fig. 22 Compressive strength of AE-concretes with curing ages (Dosage-NL-5 and H : CX 0.1% Cement reducing rate of NL- and H : 10%)

다) AE감수제의 감수율 측정

AE감수제에 대한 감수율을 측정하기 위하여 Plain콘크리트의 slump를 18~20cm로 맞추고 AE감수제를 0.07%, 0.10%와 0.05%씩 첨가하였을 때의 slump를 Plain콘크리트의 slump와 동일치를 얻기 위하여 단위수량을 변화시켰다. NL-5의 첨가량에 따라 얻어진 감수율을 표-6에 나타내었다.

그리고 H의 첨가량에 따라 얻어진 감수율을 표-7에 나타내었다.

표-6. NL-5의 감수율(시료온도 : 17°C)

시료명	단위재료량(kg/m³)					Slump (cm)	Air (%)	감수율 (%)
	C	W	S	G	혼화제			
Plain	373	205	789	997	-	18.0	2.2	-
NL-5(1)	373	199	749	947	0.261(CX0.07%)	18.5	3.5	2.9
NL-5(2)	373	193	756	956	0.373(CX0.10%)	18.6	4.3	5.9
NL-5(3)	373	192	757	957	0.560(CX0.15%)	18.2	5.6	6.3

Plain콘크리트의 배합설계에서 W/C는 55%이고 S/A는 45%를 적용하였다. NL-5를 시멘트 무게의 0.10%를 첨가한 경우 감수율은 5.9%(W/C=51.7%)이고, 0.15%를 첨가한 경우는 감수율이 6.3%(W/C=51.5%)를 나

타내고 있다.

H의 경우 시멘트 무게의 0.10%를 첨가하였을 경우 감수율이 6.3%가 되고 0.15%를 첨가하면 7.8%의 감수율을 보이고 있다.

본 실험에서 AE감수제로 이용한 H나 NL-5

표-7 H의 감수율(시료온도 : 12°C)

시료명	단위재료량(kg/m ³)					Slump (cm)	Air (%)	감수율 (%)
	C	W	S	G	혼 화 제			
Plain	373	205	789	997	-	19.8	2.4	-
H (1)	373	201	747	944	0.261(CX0.07%)	19.8	2.8	2.0
H (2)	373	192	757	957	0.373(CX0.10%)	19.5	4.4	6.3
H (3)	373	189	761	962	0.560(CX0.15%)	19.0	5.0	7.8

는 KS규격에 정하여져 있는 AE감수제의 감수율 10%이상을 넘지 못하고 있다. 이는 10%의 감수율을 적용한 앞의 실험결과중 압축강도가 Plain보다 떨어지는 물성을 나타내는 주요 인자가 됨을 알 수가 있다.

라) 콘크리트의 응결시간과 블리이딩 양의 비
AE감수제(NL-5와 H)에 대한 콘크리트의 응결시간과 블리이딩의 양의 비에 관한 콘크리트의 배합설계와 그 결과를 각각 표-8과 표-9에 나타내었다.

표-8 콘크리트의 배합설계

시료명	단위재료량(kg/m ³)					Slump (cm)	Air (%)	W/C (%)	S/A (%)
	C	W	S	G	혼 화 제				
Plain	373	205	789	997	-	19.0	2.8	55	44
NL-5	360	191	763	965	0.1%	20.0	5.8	53	44
H	360	191	763	965	0.1%	17.0	6.4	53	44

표-9 AE감수제의 응결시간과 블리이딩양의 비

시료명	응결시간(min)		블리이딩양의 비(%)
	초결	종결	
Plain	540	780	100
NL-5	540	840	82
H	480	780	64

NL-5와 H의 Plain에 대한 응결시간 차는 KS에 규정된 -60~+90분 범위를 벗어나지 않고 있고, 블리이딩 양의 비에서 H는 64%로서

KS규정치인 70이하를 만족하나 NL-5는 다소 높은 82%를 나타내고 있다.

5. 3. 고성능AE감수제

5. 3. 1. 고성능AE감수제의 제조

NSF를 Base로 하고 분산유지성분으로 옥시카르본산을 적량 혼입하여 고성능 AE감수제에 해당하는 시료를 제조하였다. 옥시카르본

산의 성상을 표-10에 나타내었다.

표-10 첨가제(비이온계 고분자 계면활성제)의 성상

Additives	PH(1%Solution)	M.W.	Viscosity(CP) (30°C)
OCA	4~7(5% Sol.)	8,400	880(100°C)

5. 3. 2 고성능AE감수제의 물성시험

가) 콘크리트의 슬럼프 경시변화와 공기량
 NC-4와 비교 대상시료로 선정한 일산 M의 콘크리트에 대한 슬럼프 경시변화를 그림23에 나타내었다.

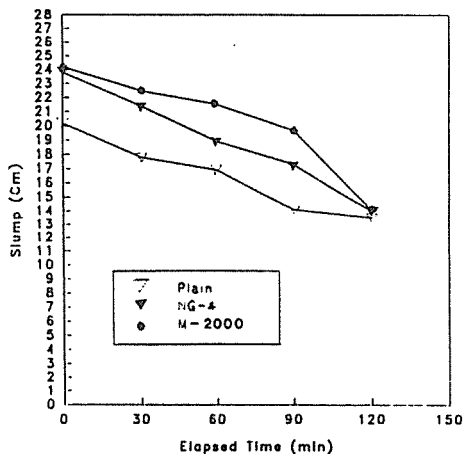


Fig. 23 Slump loss of concretes using NG-4 and M(Dosage-NG-4 and M-2000: CX 1.0% Water reducing rate : 20%)

Plain의 초기 슬럼프는 20.2cm이며 60분 경과후 16.9cm로 16.3%의 경시변화율을 보이고 있고 공기량은 1.5%을 나타내고 있다. 고성능 AE감수제의 표준시료로 사용되고 있는 M은 초기 슬럼프가 24.2cm이고 60분 경과후 21.5cm로 11.2%의 경시변화율을 보이고 있고 공기량은 2.3%이었다. NG-4의 경우 초기 슬럼프는 23.8cm로 60분 경과후 18.9cm이며 20.6%의 경시변화율을 보이고 있고 공기량은 4.3%

이었다. NG-4와 M은 90분까지 Plain보다 높은 슬럼프를 유지하고 있으며 90분경과후부터 슬럼프의 경시변화폭이 커져 Plain과 거의 같아지고 있다.

나) 콘크리트의 압축강도

NG-4와 M에 대한 콘크리트의 3일, 7일과 28일 압축강도비를 그림24에 나타내었다.

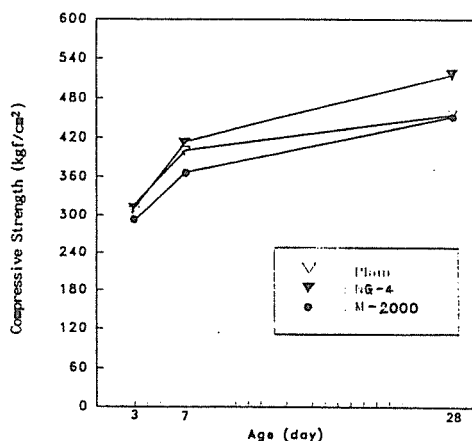


Fig. 24 Compressive strength of concretes using NG-4 and M with curing ages (Dosage-NG-4 and M-2000 : CX1.0% Cement reducing rate : 20%)

3일과 7일의 초기강도에서 NG-4와 Plain은 거의 유사한 값을 나타내지만 M은 약 8% 정도 낮은 압축강도비를 보이고 있다. 28일 압축강도는 NG-4가 500kgf/cm² 이상을 나타내고 있으나 M은 Plain과 비슷한 450kgf/cm²을 나타내고 있다.

다) 감수율 측정

NG-4에 대한 감수율을 측정하기 위하여 Plain의 슬럼프를 18~19cm범위내에 들어오도록 단위재료량을 조정하고 혼화제를 시멘트 무게당 0.7%, 1.0%와 1.5%씩 첨가하여 Plain의 슬럼프와 같아지도록 단위수량을 변화시켰다. NG-4의 사용량에 따라 얻어진 단위수량

표-11 NG-4의 사용량에 따른 감수율(시료온도 : 16℃)

시료명	단위재료량(kg/m ³)					Slump (cm)	공기량 (%)	감수율 (%)
	C	W	S	G	혼화제			
Plain	649	227	514	988	-	18.5	0.8	-
NG-4(1)	649	193	509	977	4.53(CX0.7%)	18.2	3.5	15.0
NG-4(2)	649	185	516	991	6.47(CX1.0%)	18.0	4.0	18.5
NG-4(3)	649	182	518	996	8.44(CX1.5%)	18.5	5.0	20.0

을 표-11에 나타내었다.

Plain콘크리트의 배합설계에서 W/C는 35%이고 S/A는 35%를 적용하였다. NG-4를 시멘트 무게당 0.7%를 사용한 경우 감수율은 15.0%, 1.0%를 사용하면 감수율은 18.5%이고 1.5%를 사용할 때 20.0%를 나타내고 있다. NG-4를 1.0%를 사용하였을 때 적당한 공기를 연행시키고 감수율도 고성능 AE감수

제의 품질규준중 감수율16% 이상을 확보하고 있다.

라) 콘크리트의 응결시간과 블리이딩 양의 비 NG-4에 대한 콘크리트의 응결시간과 블리이딩 양의 비를 측정하기 위한 콘크리트의 배합설계와 그 결과를 표-12와 표-13에 나타내었다.

표-12 콘크리트의 배합설계

시료명	단위재료량(kg/m ³)					Slump (cm)	Air (%)	W/C (%)	S/A (%)
	C	W	S	G	혼화제				
Plain	649	227	514	988	-	17.0	2.2	35	35
NG-4	520	182	556	1068	CX1.0%	21.5	4.3	35	35

표-13 NG-4를 사용한 콘크리트의 응결시간과 블리이딩양의 비

시료명	응결시간(hr-min)		블리이딩양의 비(%)
	초결	종결	
Plain	9-0	11-0	100
NG-4	11-5	12-30	112

NG-4는 고성능 AE감수제 품질규준시안중(표 2참조)응결시간차 -60~90를 적용할 때 초결에서 약 30분정도 더 지연되고 있으나 종결은 품질규준치를 벗어나지 않고 있다. 블리이딩 양의 비에서 NG-4는 112%로 비교적 많은 양의 블리이딩이 일어나고 있어 가장 큰 문제점으로 꼽을 수가 있다. 블리이딩양을 줄

이기 위해서는 앞으로 연구를 계속할 필요가 있으며 또한 블리이딩을 억제시키거나 줄일 수 있는 첨가제의 개발이 요구된다.

6. 국내의 혼화제 제조 현황

1980년대 국내에 나프탈렌계 고성능 감수제가 도입된 이래 국내 업계로는 쌍용이 카르본산계통의 고성능 감수제를 개발하였으나 시판은 되지 않고 있는 상황이며 동양 시멘트와 한일 시멘트에서도 많은 관심을 가지고 있다. 특히 한일 시멘트에서는 충남대와 공동으로 고성능 감수제와 고성능 AE감수제의 제조 및 공정 개발에 박차를 가하고 있으며 조만간 생산

체제에 들어갈 전망이다. 학교 기관으로는 충남대 노재성 교수팀과 경북대 김화중·강인규 교수팀에서 나프탈렌계 고성능 감수제의 합성과 품질 개선 및 고성능 AE감수제의 개발등에 관하여 연구중에 있다.

국내 혼화제 제조 업체들중 외국계 업체로는 동양 마이티, 한국 그레이스 씨카코리아, 코리아 마스터 빌더스와 한국 호세코등이 있으며 국내 업체로는 이건설업, 대주상사, 세일콘등의 업체가 있다. 이들 대부분의 혼화제 제조 업체들은 외국에서 NSF계 고성능 감수제를 분말 혹은 액상으로 수입한 후 다른 화학 첨가제등을 조합하여 판매하고 있는 실정이다.

Reference

1. 服部健一, 콘크리트工学14(3), P.12 (1976)
2. 岡田英三郎, セメント・コンクリートNo. 479, P.133-140, Jan. 1987
3. 野口研究所, 木材化学工業, 誠文堂光社, 昭和36年
4. 山本康弘, 武田一久, 憂梅伊男, 日本建築學會大會學術講演梗概集(昭和 58年 9月), P. 251
5. 兒玉和巳, 岡澤智, “高強度化のための高性能AE減水劑の開発”, セメント・コンクリート, No.546, P.25, Aug., 1992
6. 飛坂基夫, “高性能(AE)減水劑を用いた‘高強度・高品質コンクリート’の諸性質”, セメント・コンクリートNo.548, P.10, Oct. 1992
7. 服部健一, “特殊減水劑の物性と高強度發現機構”, 콘크리트工学 Vol.14 No.13, 1976
8. 服部健一, “流動コンクリートについて”, セメント技術年報 30, 1976
9. 服部健一, 콘크리트工学 14(3), P.12, (1976)
10. E. Nagele, Cement and Concrete Research, 15, 453(1985)
11. D.M. Roy, M. Daimon and K. Asaga, Proc. 7th Inter. Congress Chemistry of Cement, Paris, Vol. II, Communications II -242(1980)
12. P.C.Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, 2nd Ed. (1987)
13. T.Muhua, D.M.Roy, Cement and Concrete Research, 17[6], 983(1987)
14. E.Nagele, Cement and Concrete Research, 18[2], 257(1988)
15. 名和豊春, 江口仁, セメント技術年報 42, 52 (昭和63年)
16. 名和豊春, 江口仁, 鈴木正弘, セメント・コンクリート論文集, 44, 80(1990)
17. E.Nagele, U.Schneider, Cement and Concrete Research, 18[2], 257(1988)
18. P.J.Anderson, D.M.Roy, Cement and Concrete Research 17[5], 805(1987)
19. E.Nagele, U. Schneider, Cement and Concrete Research 17[6] 977(1987)
20. 鄭然植, 鶴見敬章, 淺賀喜三志, 大門正機, セメント・コンクリート論文集 44, 216 (1990)
21. 名和豊春, 江口仁, セメント技術年報 41, 46(昭和 62年)
22. F.Basile, S.Biagini, G.Ferrari, M. Collepari, Cement and Concrete Research, 17[5] 715(1987)
23. 宇智田俊一郎, 岡村陸吉, 武廣實, 内川浩, セメント・コンクリート論文集, 44, 86 (1990)
24. 長瀧重義, 坂井悦郎, 尾崎大輔, セメント・コンクリートNo.416, P.28, 1981: セメント技術年報 35, P.210 (1981)
25. 巖谷孝一, 岡成一, 材瀨欣伸, セメント・コンクリートNo.421, P.20(1982)
26. 服部健一, 材料 29(318), P.240(1980)
27. 長瀧重義, 戸失榮一, 竹内徹, セメント技術年報 37, P.163 (1983)
28. S.M.Khalil and M.A.Ward, Magazine

of Concrete Research 32(110), P.85, 1979

29. 長瀧重義, 坂井悦郎, 三浦律彦, 土木學會
第34回年次學術講演會概要集 V.P.85, 1979

30. 安藤哲也, 渡邊清, 宇田川秀行, セメント
・コンクリート No.430. P.30(1982)

31. 安藤哲也, 林卓治, 坂井悦郎, 第2回セメント
協會研究所討論會要旨集. P.39,(1982)

32. 飯塚正則, 風間良英, 服部健一, セメント
技術年報 33, P.433(1979): 服部健一, セ
メント・コンクリート No.396, P.10 (1980)

33. A.Aignesbesverger and J.Reichert, 4^o
Simposia internacional Sobre Tecnologia
del Concrete, P.121 1979, Mexico

34. 服部健一, 岡田英三郎, 土井國, 佐藤正
春, セメント技術年報 37, P.167(1983): セ
メント・コンクリート No.433, P.10(1984)

35. 橋田, 山川, 服部, 特公 昭51-19856

36. K.Hattori, 4^oSimposia International
Sobre Tecnologia del Concrete, P.247,
1979, Mexico

37. 吉原卓二, 藤丸幸男, 藤岡重信, 第1回コ
ンクリート工學年次講演會論文集, P.109
(1979)

38. 吉原卓二, 藤丸幸男, 中本奉文, 藤岡重

信, 第2回セメント協會研究所討論會要旨集,
P.27(1982)

39. 長瀧重義, 戸失榮一, 川荷戊信, セメン
ト・コンクリート No.447. P.8(1984)

40. M.Yamamura, E.Okada and K.
Hattori, TRB Annual Meeting, 16/1 1985,
Washington D.C.

41. 飯塚正明, 藤生明, 山村正明, セメント
技術年報 39, P.89(1985)

42. 藤生明, 田中秀輝, 飯塚正則, セメント
技術年報 39, P.81(1985)

43. 北原文雄, 吉澤邦夫, 分散, 乳化系の化
學, 工學圖書(株), 1988

44. T.Sato, R.Ruch, Sursactant Science
Series 9.Stabilization of Colloidal Disper
sions by Polymer Adsorption, Marcel
Dekker, Inc., N.Y., 1980

45. Akira Takahashi, Interaction of Poly
mers Adsorbed on Particles and Processing
of Colloidal Dispersions, Ceramic Powder
Science IV, Vol.22, P.242, 1991

46. 巖谷孝一, 國川憲三, 飯塚正則, 水沼達
也, “新高性能AE減水劑によるコンクリートの
スランフコントロール”, セメント・コンクリ
ート No.478, P.9, Dec. 1986

생활화된 분임활동 보람있는 직장생활