



초지연제 및 플라이애쉬를 사용한 콘크리트의 응결시간 예측

한민철^{1)*}

¹⁾청주대학교 건축공학부

Prediction of Setting Time of Concrete Using Fly Ash and Super Retarding Agent

Min-Cheol Han^{1)*}

¹⁾Div. of Architectural Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

ABSTRACT This paper presents a method to estimate the setting time of concrete using super retarding agent(SRA) and fly ash(FA) under various curing temperature conditions by applying maturity based on equivalent age. To estimate setting time, the equivalent age using apparent activation energy(E_a) was applied. Increasing SRA content and decreasing curing temperature leads to retard initial and final set markedly. E_a at the initial set and final set obtained by Arrhenius function showed differences in response to mixture type. It is estimated to be from 24~35 KJ/mol in all mixtures, which is smaller than that of conventional mixture ranging from 30~50 KJ/mol. Based on the application of E_a to Freisleben-Hansen and Pederson's equivalent age function, equivalent age is nearly constant, regardless of curing temperature and SRA contents. This implies that the concept of maturity is applicable in estimating the setting time of concrete containing SRA. A high correlation between estimated setting time and measured setting time is observed. Multi-regression model to determine appropriate dosage of SRA reflecting FA contents and equivalent age was provided. Thus, the setting time estimation method studied herein can be applicable to the concrete containing SRA and FA in construction fields.

Keywords super retarding agent(SRA), fly ash, maturity, setting time, equivalent age

1. 서 론

초지연제란 임의로 혼입률을 조절함에 따라 콘크리트의 응결 및 경화시간을 수시간에서 수일까지 지연시키고, 또한 강도발현에는 악영향을 미치지 않는 혼화제를 말한다.

필자 등은 건축 구조물 기초 매트부위의 매스 콘크리트 시공 시 수화열 조절을 위하여 당류계 초지연제를 이용하여 응결시간차 공법을 개발한 바 있는데¹⁾, 이렇게 개발된 공법은 실무현장에서 매스 콘크리트의 수화열 균열 억제 등 품질 및 시공성 개선을 위한 방안으로 많이 활용되고 있다.

그런데, 실무건설공사 현장에서는 매스 콘크리트 배합 계획 시 콘크리트의 수화열 저감 및 경제성 확보 등의 측면에서 플라이애쉬(FA)와 같은 광물질 혼화제를 치환하는 저발열 배합이 많은 현장에서 활용되고 있는데, 이때 초지연제와 혼합 사용시 예상 목표 응결지연시간에는 변동이 예상되어 이로 인한 문제점이 발생할 수 있다.

더욱이 우리나라 실무현장에서는 4계절의 변화가 뚜렷하여 콘크리트는 외기온 변화 및 수화열의 영향 등 다양한 온도환경에 처하게 되는데, 이 경우 플라이애쉬와

초지연제를 병용한 콘크리트는 부가적으로 외기온 및 수화열의 영향 등을 받게 되어 응결 및 강도발현성상에 더욱 큰 영향을 미치게 된다. 이에 정확한 응결시간 및 강도발현의 예측은 수화열 균열 방지, 거푸집 탈형시기 결정과 초기동해 방지기간 결정 등의 품질관리 및 후속공정의 원활화를 위하여 매우 중요한 사항이다.

한편, 이러한 강도발현 예측을 위해서 온도와 재령과의 관계를 복합적으로 고려하는 적산온도 방법이 적용되고 있는데, 적산온도 방법은 재령과 온도의 관계를 단순히 고려하는 방법과 시멘트의 화학반응속도를 고려하는 방법 등이 제시되어 있다. 그런데 이러한 적산온도의 적용시점은 종결이후 콘크리트 강도가 발현되는 시점부터 적용 가능한 것으로 대부분의 문헌은 보고하고 있는데²⁾, 엄밀하게 적산온도는 시멘트의 수화반응율에 온도가 미치는 영향을 예측하기 위한 것으로, 이러한 수화반응은 이미 응결 이전 시점에서부터 미약하게나마 시작되며, 응결에 가장 중요한 영향을 미치는 것은 역시 시멘트의 수화반응이라는 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서 시멘트의 수화반응의 관점에서 판단할 경우는 응결시점에 대하여도 수화반응과 연관하여 적산온도의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

이러한 응결시간예측에 적산온도방법을 적용한 연구로서 Pinto 등은³⁾ 응결시간을 이용하여 수화반응속도에 의한 겔보기 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 이렇게 구

*Corresponding author E-mail : twhan@cju.ac.kr
Received April 28, 2006, Accepted October 4, 2006
©2006 by Korea Concrete Institute

한 겉보기 활성화 에너지(E_a)는 ASTM C 1074⁴⁾에서 제시한 값과 유사하고, 이를 Freisleben-Hansen⁵⁾의 등가재령에 의한 적산온도식에 대입할 경우 응결시간을 예측할 수 있다고 보고한 바 있고, Schindler⁶⁾ 등은 수화도를 고려하여 이를 적산온도개념에 도입하여 ASTM방법에 의한 응결시간을 예측한 결과를 제시하기도 하였다.

아울러 국내의 경우 한⁷⁾ 등은 Pinto의 개념에 근거하여 초지연제 사용 콘크리트의 응결시간예측 모델을 제시한 바 있다.

그러나 기존의 연구는 대부분 보통포틀랜드시멘트를 사용한 모르타르를 대상으로 한 연구로서 적용의 타당성에 대한 검토만 이루어진 상태이고, 특히 초지연제를 사용한 콘크리트의 응결시간 예측에 대한 연구는 거의 보고된 바 없을 뿐만 아니라 플라이애쉬와 초지연제를 병용한 경우의 영향에 대한 연구 역시 전무한 실정으로 향후 초지연제를 사용한 콘크리트의 응결과 관련한 품질관리를 위하여 그 필요성이 대두된다.

따라서, 본 연구에서는 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률 변화에 따른 양생온도별 응결시간 변화를 실험하고, 이의 결과를 토대로 적산온도방법에 의한 응결시간 예측식을 제안함으로써 플라이애쉬와 초지연제를 사용한 매스 콘크리트의 품질관리에 기여하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 적산온도

적산온도는 콘크리트의 강도증진에 있어서 양생온도와 시간이 미치는 영향을 정량적으로 표시하는 함수로서, 일정기준온도이상에서 양생온도와 시간함수의 조합을 의미한다.

적산온도 식은 Saul에 의한 온도와 재령에 의한 선형관계식인 식 (1)과 Freisleben-Hansen에 의한 Arrhenius 화학반응속도식 (2)를 이용한 적산온도식인 등가재령식 (3)으로 표현된다. 등가재령은 실제 콘크리트의 양생에서 동일한 적산온도가 되는 표준온도(20°C)에서의 양생시간을 의미한다.

1) 온도와 재령에 의한 선형적산온도

$$M = \int_0^t (T_c - T_0) dt \quad (1)$$

여기서,

M : 적산온도(°C·day)

T_c : 시간 t동안의 온도(°C)

T_0 : 기준온도(일반적으로 -10°C)

2) Arrhenius의 화학반응속도에 의한 적산온도

$$k_T = A \cdot \exp \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

여기서,

k_T : 속도상수(rate constant)

A : 빈도계수

E_a : 겉보기 활성화 에너지(KJ/mol)

R : 가스 상수(8.314J/mol·K)

T : 절대온도(°K, 273+°C)

$$t_e = \int_0^t \exp \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) dt \quad (3)$$

여기서,

t_e : 등가재령

T_r : 20°C에서의 절대온도(293°K)

2.2 겉보기 활성화 에너지(E_a)

활성화 에너지란 반응에 필요한 최소한의 에너지를 의미한다. 그런데, 시멘트의 수화반응은 여러 광물이 동시에 여러 반응의 복합으로 진행되기 때문에 엄밀한 의미에서는 활성화 에너지라고 표현할 수 없고, 겉보기(apparent) 활성화 에너지라 칭한다²⁾. 시멘트의 수화반응에 필요한 겉보기 활성화 에너지를 구하는 방법은 ASTM C 1074에 제시되어 있는데, 이러한 겉보기 활성화 에너지를 이용하여 포틀랜드시멘트의 수화반응을 설명할 수 있다. 포틀랜드시멘트는 비빔 후 수시간 경과 뒤, 응결과정 및 장기재령 등 각기 시간에 따라 수화반응의 패턴이 다르기 때문에 각 시간 단계별로 겉보기 활성화 에너지는 다르고 또한 겉보기 활성화 에너지는 시멘트와 혼화재료의 특성에 따라 다르게 나타난다고 알려져 있다²⁾. 몇몇 연구자들은 초기재령에서의 겉보기 활성화 에너지는 33.5~47 KJ/mol로 보고하고 있고, 장기재령에서는 10~20 KJ/mol로 보고하고 있으나²⁾, ASTM C 1074에서는 혼화재료를 사용하지 않은 1종 시멘트의 경우 40~45 KJ/mol로 보고하고 있다. 한편, ASTM C 1074에서는 식 (2)를 이용하여 겉보기 활성화 에너지를 구하고 있는데, 먼저 3수준의 온도조건에서 양생한 모르타르의 응결 및 압축강도를 각 재령별로 측정된 후(중결시간의 2, 4, 8, 16, 32, 64배 되는 시점)재령의 역수와 강도의 역수를 회귀분석하여 1차회귀식을 구한 다음, 회귀선의 절편을 기울기로 나누어 반응속도 상수 k_T 를 구한다.

그리고 나서 식 (2)의 양변에 자연로그를 취해 식(4)와 같은 형태를 얻는다.

$$\ln k_T = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

상기의 식(4)로부터 겉보기 활성화 에너지 E_a 값을 얻을 수 있는데, 이는 실험 데이터로부터 $\ln(k_T)$ 값과 $1/T$ 의 값을 플로트한 후 직선회귀로 구하여 얻어진 1차 회귀식의 기울기 값이 E_a/R 값이 되고 이 값으로부터 E_a 값을 얻을 수 있다.

2.3 적산온도 방법의 응결시간 적용³⁾

적산온도를 응결시간 예측에 적용하기 위해서는 몇가

지의 질차와 가정이 필요하다. 우선, 초결과 종결시점까지의 겔보기 활성화 에너지를 구해야 하는데, 겔보기 활성화 에너지는 초결과 종결의 시점에서 시멘트 수화반응에 의한 미세구조가 어느 정도 생성된다고 (어느 정도의 수화가 일어남) 가정하여 구하게 된다.

즉, α_i 를 초결에서의 수화도라고 표현하고, α_f 를 종결에서의 수화도라고 하면, 다음과 같은 가정을 한다.

- 1) 초결 t_i 에 소요되는 시간은 α_i 에 도달하는 시간과 같다.
- 2) 종결 t_f 에 소요되는 시간은 α_f 에 도달하는 시간과 같다.

여기서, 수화반응이 빨리 일어날수록 초결과 종결시간은 짧아지기 때문에 초결과 종결에 도달하는 시점은 수화반응 속도 상수(rate constant ; k_T)와 반비례한다고 할 수 있다($k_T \propto 1/t_i$). 상기의 조건과 가정하에서 Arrhenius 함수에 의한 초결과 종결시점에서의 겔보기 활성화 에너지를 구할 수 있는데, ASTM C 1074에서 제안하고 있는 방법을 이용하여, $\ln(k_T)$ 대신 $\ln(1/t_i)$ 로 대체하고, 이를 절대온도(T)의 역수와의 함수관계식을 구하고 이를 회귀 분석하여 초결과 종결에서의 겔보기 활성화 에너지를 구하게 된다.

3. 실험 계획 및 방법

3.1 실험계획

본 연구의 실험 계획 및 배합사항은 Tables 1 및 2와 같다. 먼저, 콘크리트는 W/B 50% 1수준에 대하여 목표

Table 1 Experimental plan

Factors		Items	
Mixture	W/B(%)	1	50
	Slump (mm)	1	150±10
	SRA contents(%)	4	0, 0.1, 0.2, 0.3
	Curing temperature (°C)	3	5, 20, 35
	Experimental	Fresh concrete	5
1			·Compressive strength* (3, 7, 28 days since final set)
	Hardened concrete		

*Specimens were cured at only 20°C

Table 3 Physical properties of cement

Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	Soundness(%)	Setting time(min.)		Compressive strength(MPa)		
			Ini.	Fin.	3days	7days	28days
3.15	3,265	0.07	232	429	24.5	33.1	43.9

Table 4 Physical properties of aggregates

Aggregates	Density(g/cm ³)	Fineness modulus	Absorbion ratio(%)	Unit weight(kg/m ³)	Passing amount of 0.08 mm sieve(%)
Fine aggregate	2.55	2.95	1.80	1,520	1.5
Coarse aggregate	2.67	6.9	0.69	1,567	0.2

슬럼프 150±10 mm, 목표공기량 4.5±1.5%를 만족하도록 하였고, 플레인과 플라이애쉬 치환 콘크리트는 초지연제 혼입률을 0~0.3%로 변화시켜 조합한 총 12배치에 대하여 배합설계를 실시하였다. 실험사항으로 특히, 응결시간 측정은 각 배치별 양생온도 5, 20 및 35°C에 대하여 실시하였다.

3.2 사용 재료

본 실험에 사용한 시멘트는 국내산 A사의 보통포틀랜드시멘트를 사용하였는데 그 물리적 성질은 Table 3과 같고, 잔골재는 충북 청원군 옥산산 강모래를 사용하였으며, 굵은골재는 충북 청원군 옥산산 25 mm 부순 굵은골재를 사용하였는데 각각의 물리적 성질은 Table 4와 같다.

또한, 혼화제로 플라이애쉬는 분급 정제된 보령화력산을 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 5와 같다. 혼화제로 AE감수제는 나프탈렌계를 사용하였으며, 초지연제는 당류계에 발생하는 블리딩 및 공기량 감소에 대응하기 위하여 소량의 증점제와 AE제를 혼합한 것이었다. 즉, 당류계 초지연제는 실험을 통하여 백설탕용액(물:백설탕 1:1 희석), 증점제(물에 4/1,000 희석) 및 AE제를 2:1:0.005의 비율로 혼합한 것을 사용하였다.

Table 2 Mixture proportions of concretes

W/B (%)	Water content (kg/m ³)	S/a (%)	FA (C×%)	SRA (C×%)	AE WRA (%)	Weight(kg/m ³)			
						C	S	G	FA
50	185	48	0	0	0.2	371	798	905	-
						371	798	905	
						371	798	905	
						371	798	905	
						371	798	905	
						371	798	905	
			10	0.1	0.1	334	793	900	37
						334	793	900	37
						334	793	900	37
						334	793	900	37
						334	793	900	37
						334	793	900	37
20	0.08	0.08	296	788	895	74			
			296	788	895	74			
			296	788	895	74			
			296	788	895	74			
			296	788	895	74			
			296	788	895	74			

C: cement, S: sand, G: gravel, FA: fly ash

Table 5 Physical properties of fly ash

Density(g/cm ³)	Blaine(cm ² /g)	L.O.I(%)	Comp. st. ratio(%)	SiO ₂ (%)	Moisture content(%)	Ratio of water content(%)
2.30	3,368	4.5	93	66.8	0.2	99

Table 6 Physical properties of super retarding agent

Agent	Basis	Appearance	Density(20°C)
White sugar	Sucrose	White, solid	1.60
Viscosity modifying agent	Poly ethylene oxide	White, grain	1.00
AE agent	Sodium lauryl sulfate	Yellow, aqueous	1.04

3.3 실험방법

본 연구의 실험 방법으로 콘크리트의 혼합은 강제식 팬믹서를 사용하여 혼합하였다. 굳지않은 콘크리트의 실험으로 슬럼프는 KS F 2402 규정에 의거 실시하였고, 슬럼프 플로우는 KS F 2594 규정에 의거 실시하였으며, 공기량 및 단위용적질량은 KS F 2421 및 2409의 규정에 따라 실시하였다.

응결시간은 KS F 2436의 프록터 관입저항 시험방법에 의거 측정하였는데, 응결 측정용 공시체는 성형 후에 5°C, 20°C 및 35°C가 유지되는 각각의 양생조에 공시체를 배치한 후 소정의 기간동안 봉합양생하면서 응결시간을 측정하였다.

한편, 경화 콘크리트의 실험으로 압축강도는 KS F 2405 규정에 의거 실시하였다.

4. 실험 결과 및 분석

4.1 콘크리트의 기초 물성

4.1.1 유동성 및 공기량

Fig. 1은 플라이애쉬 치환율별 초지연제 혼입률 변화에 따른 유동성 및 공기량을 나타낸 것이다. 먼저 유동

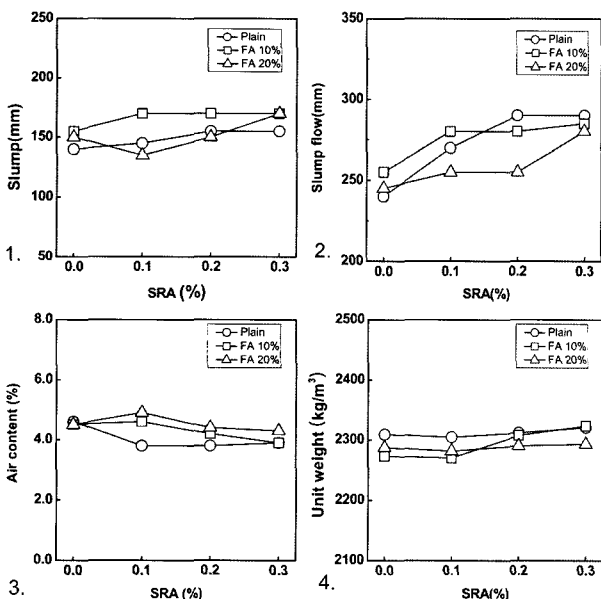


Fig. 1 Fluidity and air content depending on SRA dosages

성의 경우는 초지연제 혼입률이 증가할수록 전반적으로 유동성은 약간 증가하는 것으로 나타났으며, 플라이애쉬 치환율이 증가함에 따라 약간 증가 또는 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 오차 일 뿐 별다른 차이는 없는 것으로 판단된다.

공기량의 경우는 전반적으로 초지연제 혼입률이 증가할수록 약간 저하하는 경향을 보이지만 플레인과 비교하여 1% 이내로 큰 차이는 아닌 것으로 판단된다.

4.1.2 응결 특성

Figs. 2, 3은 플라이애쉬 치환율 및 양생온도별 초지연제 혼입률 변화에 따른 관입저항값 및 응결시간을 나타낸 것이다. 전반적으로 초지연제 혼입률이 증가할수록 양생온도가 낮을수록 응결시간이 지연되는 것으로 나타났고, 초지연제 무혼입의 경우 플라이애쉬 치환 콘크리트는 치환율이 증가할수록 응결시간이 지연되는 것으로 나타났다. 이는 초지연제중 설탕이 시멘트의 용해도를 증가시키고 시멘트 수화물중 Ca(OH)₂ 및 C-S-H에 흡착하여 수화를 지연시키고 그로 인해 이들의 성장을 억제하는 작용에 기인한 것으로 사료된다⁸⁾.

양생온도별로는 양생온도 5 및 20°C의 경우, 동일한 초지연제 첨가량에서 플라이애쉬를 치환한 콘크리트의 응결시간은 초지연제 혼입률이 많아질수록 플레인보다 지연되는 것으로 나타났고, 35°C에서는 비슷하거나 약간 단축되는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 양생온도 20°C 및 35°C의 경우 초지연제 혼입률이 증가할수록 초결부터 종결완료까지 걸리는 시간이 점차로 감소하는 것으로 나타났는데, 양생온도별로 차이는 있으나, 플레인 배합의 경우 대략 5~6시간 정도 소요되나, 초지연제 혼입률이 증가할수록 2~3시간정도로 감소함을 알 수 있었다. 이는 초지연제 혼입률이 증가할수록 응결지연효과에 의하여 응결이 지연되다가 응결지연효과가 제거되어 응결이 시작됨에 따라 잠복기간동안 형성되어 확산된 이온들이 재빠르게 반응을 일으켜 종결까지 걸리는 시간이 감소되는 것으로 사료되며 이러한 효과는 양생온도가 높아질수록 빠르게 진행되는 것으로 사료된다.

4.1.3 압축강도

Fig. 4는 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률별 재령경과에 따른 압축강도 발현을 나타낸 것이다.

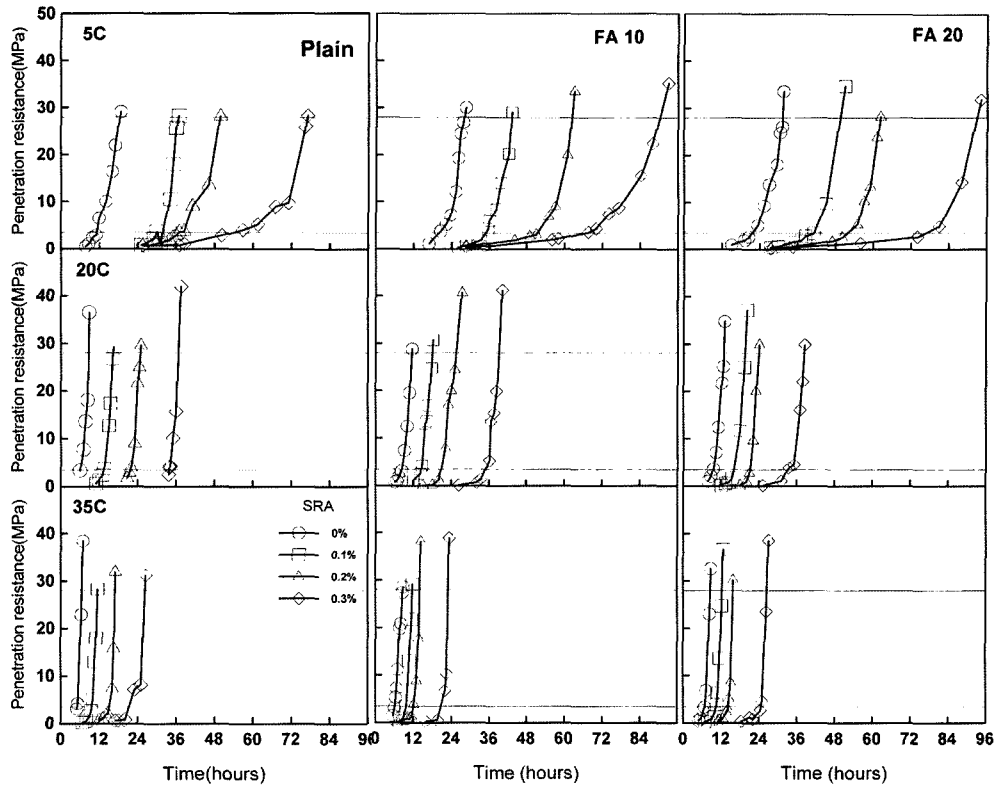


Fig. 2 Penetration resistance versus time depending on SRA dosages

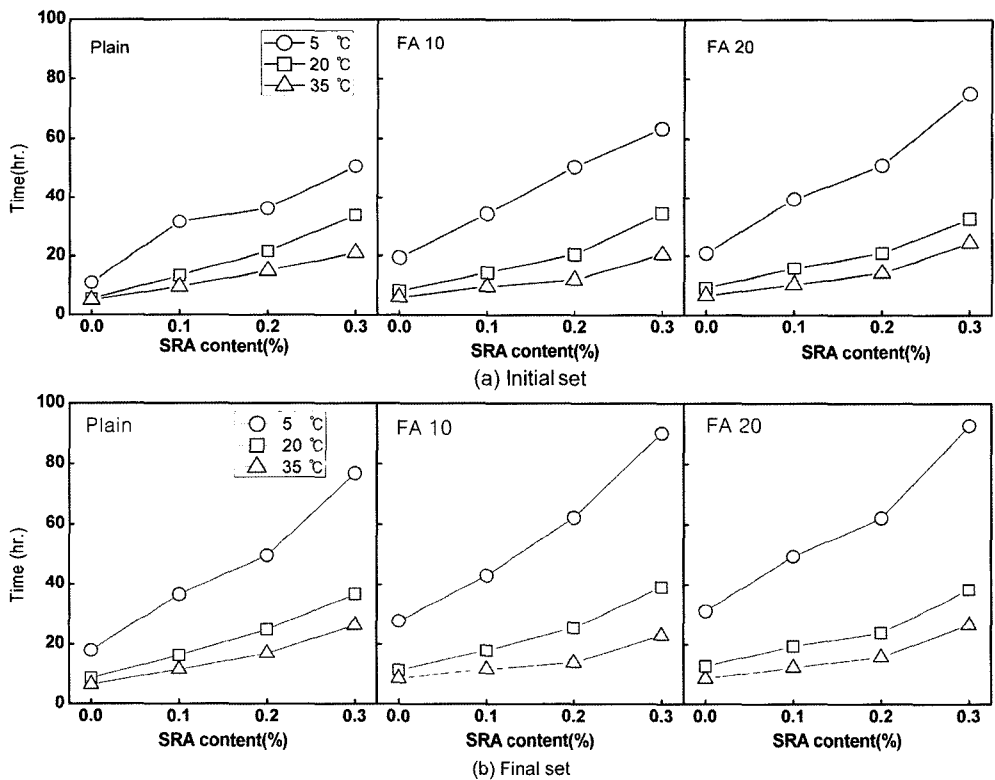


Fig. 3 Setting time depending on SRA content

전반적으로 초지연제 혼입률이 증가할수록 초기강도는 플레인 배합에 비하여 저하되나, 재령 28일 이후부터는 플레인 배합보다 높은 강도로 발현되었는데, 이는 수화 반응 초기에 초지연제 중 설탕이 초기 시멘트의 용해도를 높게 하여 이온의 생성을 증가시키고, 아울러 초지연

제의 응결지연에 의한 잠복기간 동안에 형성된 이온들이 수화생성물로부터 먼거리까지 확산되어 독립적으로 응집되어 있다가 초지연제의 응결지연 효과가 제거되면 확산되어 있는 이온들이 빠르게 수화반응을 하여 C-S-H의 겔을 형성시켜 밀실한 수화생성물이 생성되고 이로 인하

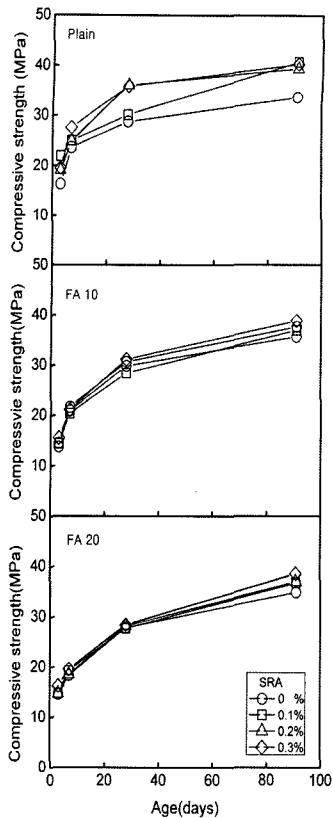


Fig. 4 Compressive strength with age

여 내부조적이 보다 치밀화 되는 것에 기인된 것으로 분석된다⁸⁾.

플라이애쉬 치환율별로는 플라이애쉬 치환율이 증가할수록 초기강도는 저하하나 재령이 경과함에 따라 포졸란 반응에 기인하여 재령 91일에서는 플레인 배합보다 강도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

4.2 응결시간의 예측

4.2.1 겉보기 활성화 에너지 산정

Fig. 5는 Arrhenius 함수를 이용하여 온도변화에 따른 응결시간의 관계를 초지연제 혼입률별로 구분하여 나타낸 것이다. 즉, Arrhenius 함수식에서 $\ln(K_T)$ 를 $\ln(1/t)$ 로 치환하여 Y축에 도시하고, 절대온도의 역수($1/T$)를 X축에 도시하여 이들의 관계로부터 1차 회귀식을 도출하였다.

전반적으로 Fig. 5에서 보듯이 초지연제 혼입률 변화에 관계없이 $\ln(1/t)$ 와 $1/T$ 는 선형관계를 보이고 있어 Arrhenius 함수식을 만족하고 있는 것을 알 수 있었다. Table 7은 초결 및 종결시점에서의 Arrhenius 함수에 의한 선형 회귀분석 결과를 나타낸 것이다. 이 회귀식에서 기울기 값은 E_a/R 값으로 기울기 값에 R (기체상수, 8.341 J/mol·K)을 곱하여 겉보기 활성화 에너지를 산정한다. 상기의 절차를 통하여 얻어진 겉보기 활성화 에너지는 플레인 배합의 경우 초결에서 20.1 KJ/mol, 종결에서는 24.3 KJ/mol로 산정되었고, 이는 기존의 Freisleben의 37.6 KJ/mol, ASTM C 1074의 40~45 KJ/mol보다 작은 값을 알 수 있었는데, 이는 사용재료의 차이에 의하여 기인된 결과로

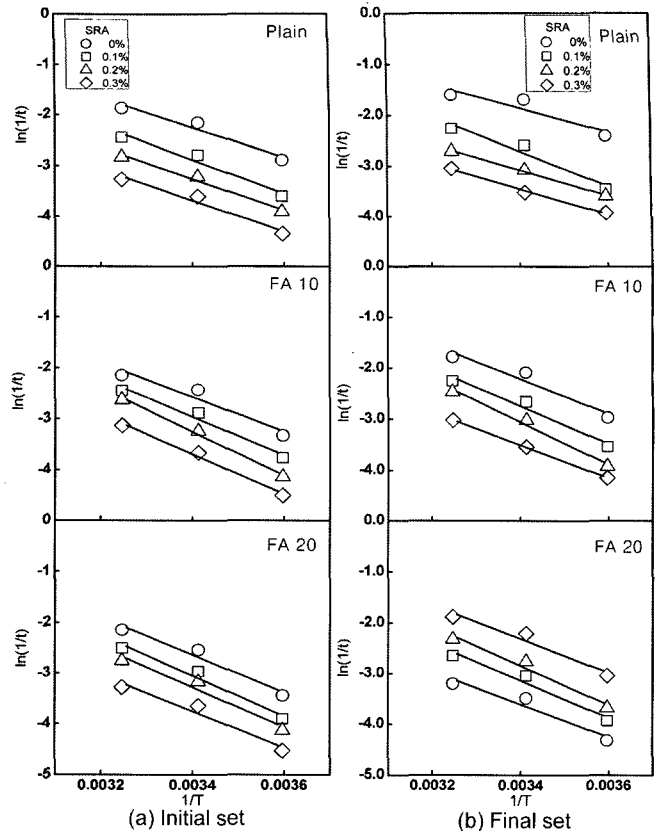


Fig. 5 Determination of apparent activation energy based on Arrhenius equation

Table 7 Calculation of E_a based on Arrhenius equation

Mixture	SRA (%)	Set	Regression coefficient			E_a (KJ/mol)
			$\ln\left(\frac{1}{t_i}\right) = \ln A - B \cdot \frac{1}{T}$	$\ln A$	$B(E_a/R)$	
Plain	0	Ini.	6.01	2,320.2	0.924	20.1
		Fin.	7.64	2,908.6	0.952	24.3
	0.1	Ini.	8.98	3,436.1	0.974	28.7
		Fin.	8.40	3,318.5	0.962	27.7
	0.2	Ini.	5.52	2,526.5	0.998	21.1
		Fin.	7.25	3,090.9	0.982	25.8
	0.3	Ini.	5.04	2,496.4	0.997	20.8
		Fin.	6.79	3,077.8	0.966	25.7
FA 10	0	Ini.	9.35	3,402.5	0.971	28.4
		Fin.	8.89	3,371.7	0.935	28.1
	0.1	Ini.	9.75	3,675.8	0.984	30.7
		Fin.	9.77	3,745.3	0.974	31.2
	0.2	Ini.	11.03	4,143.4	0.994	34.6
		Fin.	11.31	4,286.6	0.994	35.8
	0.3	Ini.	7.43	3,216.7	0.999	26.8
		Fin.	9.60	3,918.8	0.990	32.7
FA 20	0	Ini.	9.01	3,332.3	0.978	27.8
		Fin.	9.98	3,712.6	0.965	31.0
	0.1	Ini.	10.28	3,862.5	0.985	32.2
		Fin.	10.51	3,989.2	0.973	33.3
	0.2	Ini.	9.34	3,671.2	0.982	30.6
		Fin.	10.12	3,940.1	0.962	32.9
	0.3	Ini.	7.33	3,216.6	0.970	26.8
		Fin.	8.47	3,593.0	0.959	30.0

사료된다. 한편, 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 첨가량이 증가할수록 겔보기 활성화 에너지값은 증가하여 배합별로 차이는 있지만, 초결에서는 26~34 KJ/mol 범위로 산정되었고, 종결에서는 28~35 KJ/mol의 값이 얻어졌다.

4.2.2 등가재령에 의한 응결시간 예측

Fig. 6은 Table 7에서 얻어진 E_a 값을 이용하여 양생온도에 따른 등가재령을 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률을 별로 나타낸 것이다. 전반적으로 등가재령은 양생온도에 관계없이 유사한 값을 갖는 것으로 나타났는데, 이는 적산온도개념에 부합하는 것으로 응결시간 예측에 적산온도개념이 적용될 수 있음을 보여주는 것이라 사료된다.

한편, Table 8은 Fig. 6을 토대로 배합조건별 초결 및 종결에서의 등가재령에 따른 초지연제 혼입률과의 관계를 회귀분석하여 나타낸 것이다. 목표 양생온도와 응결시간을 결정하여 등가재령으로 환산하면 그에 따르는 초지연제 혼입률을 Table 8의 모델식에 대입하여 산정할

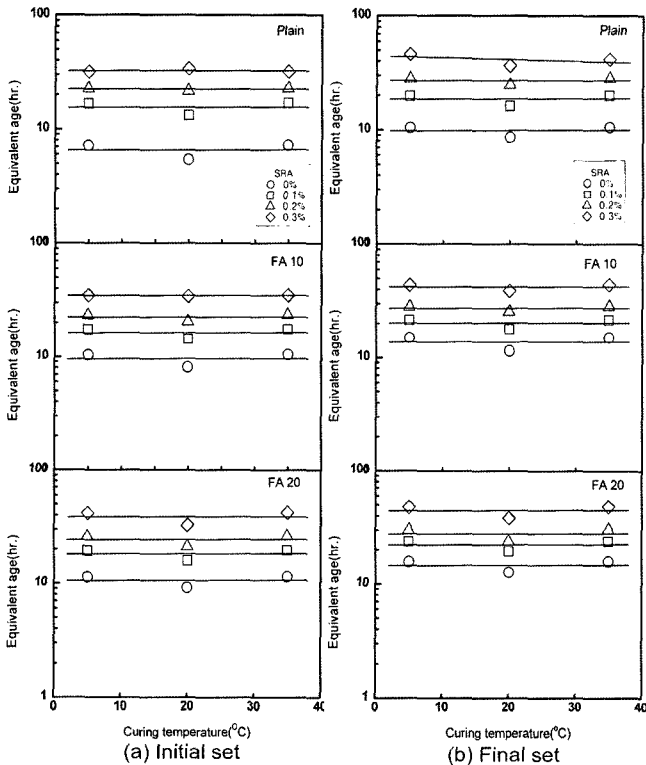


Fig. 6 Relationship between equivalent age and curing temperature

Table 8 Regression model for determining SRA dosages

Mixture	Set	Regression model	R^2
Plain	Ini.	$S = 0.19 \ln t_e - 1.14$	0.95
	Fin.	$S = 0.22 \ln t_e - 1.20$	0.96
FA 10	Ini.	$S = 0.24 \ln t_e - 1.22$	0.99
	Fin.	$S = 0.27 \ln t_e - 1.29$	0.95
FA 20	Ini.	$S = 0.24 \ln t_e - 1.23$	0.99
	Fin.	$S = 0.28 \ln t_e - 1.31$	0.92

where, t_e : equivalent age S : SRA dosages

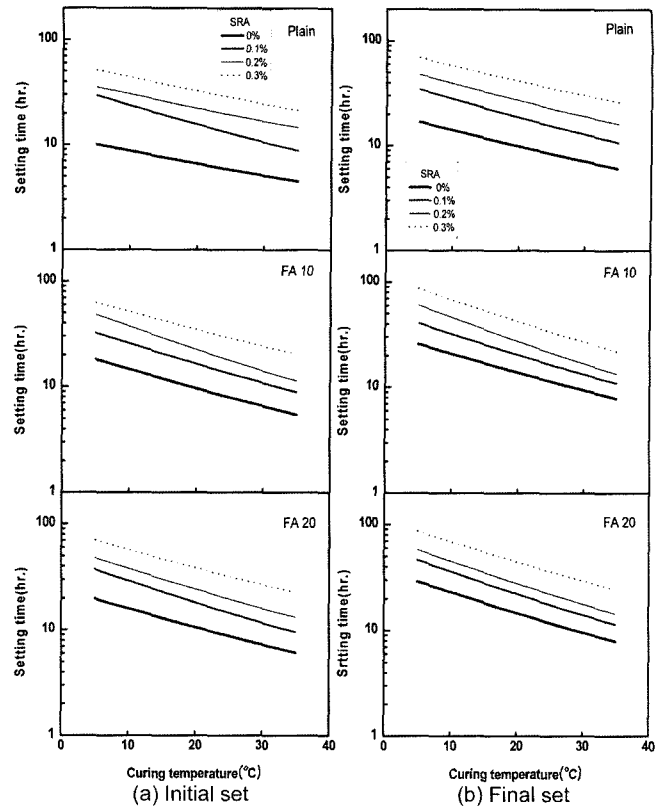


Fig. 7 Relationship between equivalent age and curing temperature

수 있다.

Fig. 7은 상기 Fig. 6 및 Table 8을 토대로 양생온도별 등가재령으로부터 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률을 변화별 초결과 종결시간을 산정하여 나타낸 것이다. 산정된 응결시간은 등가재령 식으로부터 활성화 에너지와 양생온도를 이용하여 계산한 것으로 계산된 응결시간은 양생온도가 낮고, 초지연제 혼입률이 증가하며, 플라이애쉬 치환율이 증가할수록 커지는 것으로, 나타났다.

한편, 본 연구에서 변수로 고려된 등가재령, 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률을 하나의 통합된 모델식으로 제시하기 위하여 다중상관분석을 실시하여 식 (5) 및 (6)을 제시하였다. 이 식들은 목표 등가재령과 플라이애쉬 치환율을 이용하여 그에 따른 초지연제 혼입률을 결정할 수 있다. 즉, 목표응결시간과 양생온도를 결정하고 배합상 플라이애쉬 치환율을 결정하면 아래의 식 (5) 및 (6)에 대입하여 적정 초지연제 혼입률을 결정할 수 있다.

1) 초결시 초지연제 혼입률

$$S = 0.014 \cdot t_e - 0.0021 \cdot FA - 0.0683 \quad (R^2 = 0.967) \quad (5)$$

2) 종결시 초지연제 혼입률

$$S = 0.098 \cdot t_e - 0.0015 \cdot FA - 0.0896 \quad (R^2 = 0.949) \quad (6)$$

여기서,

S : 초지연제 혼입률(%)

t_e : 목표 등가재령(hr)

FA : 플라이애쉬 치환율(%)

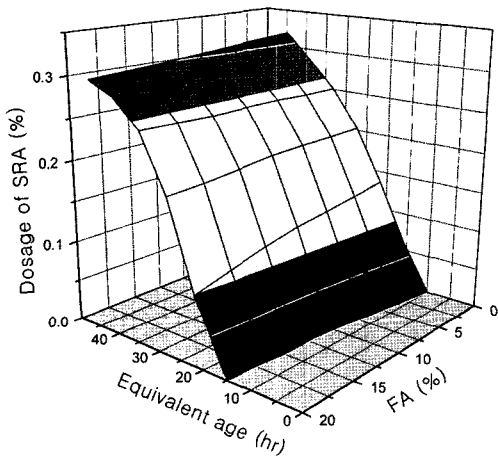
위의 다중상관 모델식은 결정계수 0.94이상으로 산정되어 전반적으로 상관모델식이 등가재령 및 플라이애쉬 치환율에 따라 초지연제 혼입량을 잘 추정하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 식 (5) 및 (6)을 이용하여 목표 등가재령과 플라이애쉬 치환율에 따른 초지연제 첨가량 결정을 위한 다중상관관계를 나타낸 것이다. 전술한 바와 같이 목표 응결시간과 양생온도조건을 설정하고 플라이애쉬 치환율을 결정하여 Fig. 8을 이용하여 필요한 초지연제량을 산정할 수 있다.

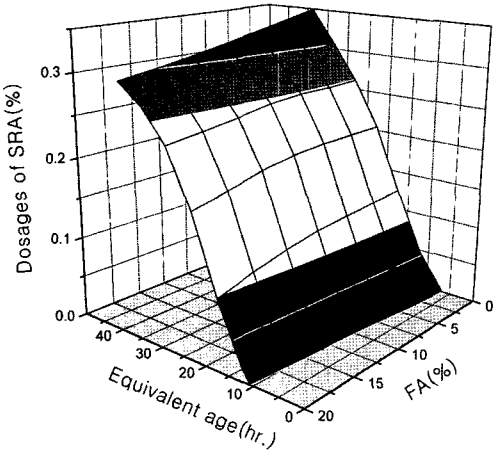
Fig. 9는 Fig. 8과 식 (5) 및 (6)을 토대로 측정된 응결시간과 계산된 응결시간을 상호 비교한 것이다. 전반적으로 측정치와 예측치가 매우 양호한 상관성을 보이는 것으로 나타나 본 방법이 응결시간예측에 매우 유효함을 확인 할 수 있었다.

1) 초결시간

$$t_i = \frac{85.51 \cdot S + 0.18 \cdot FA + 6.35}{\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right)} \quad (7)$$



(a) Initial set



(b) Final set

Fig. 8 Multi relationship between equivalentage and FA contents and dosage of SRA

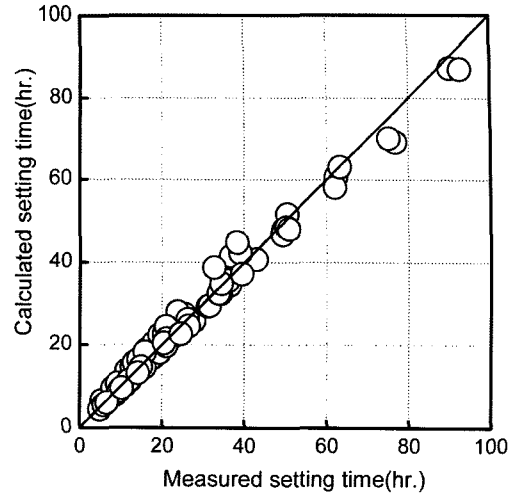


Fig. 9 Comparison of calculated values and measured ones

2) 종결시간

$$t_f = \frac{97.14 \cdot S + 0.16 \cdot FA + 9.72}{\exp\left(\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T}\right)\right)} \quad (8)$$

여기서,

t_i, t_f : 초결, 종결시간(hr)

T : 절대온도(°K)

T_r : 20°C에서의 절대온도(293°K)

참고로 식(7) 및 (8)은 등가재령과 초지연제 혼입률 및 플라이애쉬 치환율을 이용한 콘크리트의 초결 및 종결시간을 예측하는 식을 제시한 것이다.

종합적으로 등가재령 개념을 이용한 적산온도방법이 플라이애쉬 치환 콘크리트의 응결시간 예측에 매우 유효하게 적용될 수 있음을 확인할 수 있었고, 또한, 실무현장에서 초지연제와 플라이애쉬를 혼합 사용시 목표양생온도 및 응결시간을 결정할 경우 Fig. 8 및 식 (5) 및 (6)을 이용할 경우 초기재령에서 콘크리트의 응결과 연관한 보다 합리적인 품질관리가 가능할 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 적산온도 방법에 의해 플라이애쉬 및 초지연제를 병용한 콘크리트의 응결시간 예측 방법에 대하여 분석하였는데, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 플라이애쉬 치환 및 초지연제 혼입률 변화에 따른 양생온도별 응결시간은 초지연제 혼입률이 증가할수록 양생온도가 낮을수록 지연되는 것으로 나타났다.
- 2) Arrhenius의 함수에 의한 겔보기 활성화 에너지는 배합별로 약간의 차이는 존재하지만 전반적으로 24-35 KJ/mol의 범위로 나타났는데, 이는 일반적인 조건에서의 겔보기 활성화 에너지 값의 범위인 30~50 KJ/mol의 범위보다 작은 값으로 나타났다.
- 3) 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률별 겔보기

활성화 에너지를 등가재령식에 대입한 결과 양생온도별로 거의 유사한 값으로 나타나 응결시간 예측에 적산온도 개념의 적용이 유효하게 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

- 4) 등가재령 및 플라이애쉬 치환율에 따른 초지연제 혼입량 추정 다중상관 모델식은 식 (5) 및 (6)과 같이 제안되었고, 이를 이용하면, 적정 초지연제 첨가량 및 응결시간의 예측이 가능할 것으로 사료된다.
- 5) 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률 변화에 따른 양생온도별 응결시간 예측치는 실측치와 매우 양호한 상관성을 갖는 것으로 나타나 실제 실무현장에서 초지연제 및 플라이애쉬를 사용한 콘크리트의 응결시간과 관련하여 보다 합리적인 품질관리가 가능할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. 한천구, 윤치환, “보통 및 초지연 콘크리트의 부어넣기 방법 방법에 따른 매스 콘크리트의 수화열 특성,” 대한건축학회연합논문집, Vol.4, No.3, 2002. 8, pp.35~42.
2. Carino, N. J, *The Maturity Method*, CRC Handbook on Nondestructive Testing of Concrete, CRC Press, 1991, pp.101~146.
3. Roberto, C. A. P. and Kenneth, C. H., “Application of Maturity Approach to Setting Times,” *ACI Materials Journal*, Vol.96, No.6 1999, pp.686~691.
4. ASTM, *Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method*, ASTM C 1074-93, USA, pp.1~10.
5. Freislenben, H. and Pederson, J., *Maturity Computer for Controlled Curing and Hardening of Concrete Strength*, Nordisk Betong, 1977, pp.19~34 .
6. Schindler, A. K., *Concrete Hydration, Temperature Development, and Setting at Early Ages*, Ph.D. Dissertation, The university of Texas at Austin, 2002, 531pp.
7. 한민철, 한천구, “적산온도방식에 의한 초지연제 사용 콘크리트의 응결시간 예측,” 대한건축학회논문집 구조계, Vol.21, No.5, 2005. 5, pp.105~112.
8. Maria, C., Garci, J., and Hamlin, M. J., “New Insights into the Effects of Sugar on the Hydration and Microstructure of Cement Pastes” *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.3, 2002.3, pp. 393~399.

요 약 본 연구에서는 등가재령개념에 의한 적산온도방법을 이용하여 플라이애쉬를 사용한 초지연 콘크리트의 응결시간 예측방법을 제시하였다. 플라이애쉬 치환 및 초지연제 혼입률 변화에 따른 양생온도별 응결시간은 초지연제 혼입률이 증가하고, 양생온도가 낮을수록 지연되는 것으로 나타났다. 또한 Arrhenius의 함수에 의한 겉보기 활성화 에너지는 배합별로 약간의 차이는 존재하지만 24~35 KJ/mol의 범위로 나타났는데, 이는 일반적인 조건에서의 겉보기 활성화 에너지값의 범위인 30~50 KJ/mol 보다 작은 값으로 나타났다. 플라이애쉬 치환율 및 초지연제 혼입률별 겉보기 활성화 에너지를 등가재령식에 대입한 결과 양생온도별로 거의 유사한 값으로 나타나, 응결시간 예측에 등가재령에 의한 적산온도 방법이 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 판단되었다. 아울러 등가재령 및 플라이애쉬 치환율 변화에 따른 초지연제 혼입량 추정에 관한 다중상관 회귀 모델을 제안하여 응결시간 및 초지연제 첨가량을 결정할 수 있도록 하였고 회귀 모델에 의한 해석 예측치와 실측치 간에 매우 양호한 상관성을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제안된 초지연제 혼입률 및 플라이애쉬 치환율별 응결시간 예측 모델은 실무현장에서 초기재령 콘크리트의 응결 시간 평가에 보다 합리적인 품질관리 방법으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

핵심용어 초지연제, 플라이애쉬, 적산온도, 응결시간, 등가재령