

포틀랜드 시멘트 페이스트 및 몰탈의 물성에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향

김창은 · 이승헌 · 김원기 · 이경원 *

연세대학교 요업공학과

* 국립공업시험원

(1987년 4월 24일 접수)

Influences of Sodium Gluconate on the Physical Properties of Portland Cement Pastes and Mortars

Chang-Eun Kim, Seung-Hung Lee, Won-Ki Kim and Kyeong-Won Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

*National Industrial Research Institute

(Received April 24, 1987)

요 약

글루콘산 나트륨을 포틀랜드 시멘트 페이스트 및 몰탈에 첨가하여 물성의 변화를 연구하였다. 분산효과와 감수효과를 알아보기 위하여 침강 실험, flow table 실험, 점도 측정을 실시하였고 수화지연효과를 알아보기 위하여 시간에 따른 점도의 변화와 수화 발열 속도를 측정하였다. 그리고, 시멘트 페이스트와 몰탈의 물성의 변화를 응결 시간과 압축 강도료써 고찰하였다.

ABSTRACT

The changes of physical properties of portland cement pastes and mortars were investigated by addition of sodium gluconate. Flow table experiment and viscosity measurement were took in order to find dispersing effect, and time-dependent changes of viscosity and rates of hydration heat evolution were carried out for the sake of finding retardation effect of hydration. And changes of physical properties of cement pastes and mortars were discussed by setting time, compressive strength and porosity.

1. 서 론

건축공사의 대형화 및 기계화 시공에 따라, 시공중에 콘크리트의 성질을 자유로이 조절하고, 경화후 콘

크리트 구조물의 보다 우수하고 신뢰성있는 성능을 얻기 위하여 혼화제의 사용이 점차 일반화되고 있다.

ASTM C 494-'81¹⁾에 콘크리트용 혼화제의 규격이 나와 있는데, 여기에는 촉진제, 지연제, 감수제, 초가

소재, 공기연행제 등이 있다. 이중 가장 널리 쓰이는 것이 지연제와 감수제이다. 대개의 지연제는 유기 체면활성제로서 다소의 감수성을 갖고 있다. Young²⁾에 의하면, 유기혼화제는 시멘트 입자의 무수표면에 흡착하거나, 혹은 불용성의 침전을 형성하여 물과 시멘트의 접촉을 차단하거나, 시멘트 수화물과 착체를 형성하여 시멘트 수화물의 핵형성 및 성장을 억제하여 시멘트의 수화를 지연시키는 것으로 알려져 있다. 한편으로, Hattori³⁾, 宛玉⁴⁾ 등에 의하면 이러한 혼화제는 시멘트 표면에 흡착되어 표면의 zeta 전위를 증가시켜, 시멘트 입자와 입자사이를 분산시킴으로써 적은 양의 물로도 혼합을 쉽게 하는 감수효과를 나타낸다고 한다.

이와같은 성질을 가진 유기화합물중 수화지연성이크고, 감수효과도 양호한 것으로 기대되는 것이 분자구조중 HOCH-COO-의 관능기를 갖고있는 글루콘산 나트륨(HOCH₂(HCHO),COONa)이다. 글루콘산 나트륨(이하 SG라 함)은 보통, 인공감미료인 글루타민산 나트륨의 정제과정중 부산물로 산출되고 있어서 저렴한 가격으로 공급이 가능할 것으로 기대된다.

Wilding⁵⁾은 포틀랜드 시멘트에 여러가지 글루콘산염을 동일한 당량으로 첨가하여 수화발열속도를 측정하였는데, 이중 가장 큰 수화 지연 효과를 나타내는 것은 SG로서, 이것은 각 알칼리 이온들의 이온 반경과 전기음성도 차이와 관계가 있다고 주장하였다. 한편으로 포틀랜드 시멘트 구성광물에 대하여 글루콘산⁶⁾ 혹은 SG의 흡착거동 연구결과⁷⁾, C₃A에 대한 대량 흡착이 관찰되었고, 흡착기구는 -COO- 관능기와 complex 양이온 사이의 배위결합으로 알려졌다. 또 C₃A+gypsum계에 SG를 첨가하여 수화거동을 연구한 결과⁸⁾, SG와 gypsum 사이의 경쟁흡착으로 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 형성이 억제되는 것으로 알려졌다.

따라서 본 연구에서는 SG의 지연 및 감수혼화제로서의 가능성을 지연효과, 감수(분산)효과, 그리고 시멘트 페이스트 및 몰탈의 물성에 미치는 영향을 중심으로 고찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료

실험에 사용한 포틀랜드 시멘트는 국내 D사 제품으로 그 화학성분은 Table 1에 나와있다. 본 시멘트의 비중은 3.14 이고 Blain 공기투과장치로 측정된 비표면적은 3220 cm²/g이었다. 혼화제 SG는 본 실험에서는 일제일급시약(WAKO)을 사용하였다.

2-2. 분석 및 측정

2-2-1. flow table 실험

SG첨가에 따른 몰탈의 유동성의 변화를 알아보기 위하여 flow table을 사용하여, 몰탈의 flow값을 측정하였다. 시멘트와 모래의 혼합비는 1 : 2.45로 하였으며, 혼합수량은 시멘트 무게의 0.5(W/C ratio = 0.5)로 동일하게 하였다. 몰탈의 혼합은 paddle mixer를 사용하여 ASTM C 305-'82의 기계적 혼합방법에 따라 하였다. flow 값은 몰탈 원판의 직경을 비균대에서 측정하여 합산한 값으로 하였다.

2-2-2. 점도측정

Stomer Rotary visco-meter (Mitamura Riken Kogyo Inc.)를 사용하여 시멘트 페이스트의 질보기점도를 측정하였다. W/C를 0.5로 하여 25 ± 1°C에서 실험하였다. 시멘트 180 g에 SG 수용액 90 cc를 가하고 3분간 유리봉으로 교반후, 5분에서 점도를 측정하였다. 시간에 따른 점도 변화 거동을 알아보기 위하여 여러 시간 간격에서 측정을 실시하였다. 이때, bleeding 현상을 방지하기 위하여 매 측정시 마다 1분간 유리봉으로 교반하였다.

2-2-3. 수화발열속도

multi-purpose conduction calorimeter (Tokyo Rico MPC 113)를 사용하여 25°C에서 시멘트의 수화발열속도를 측정하였다. SG 수용액과 시멘트 입자의 충분한 접촉을 위하여 W/C를 5.0으로 하였다. 수화발열속도의 계산은 기저의 열량(10 mw × 1 hr)을 한개의 cell에 가해주었을 때 나타나는 면적을 기준으로 하였다.

2-2-4. 표준주도 및 응결시간

Vicat 장치를 사용하여 SG 첨가에 따른 시멘트 페이스트의 표준주도의 변화를 살펴보았다. SG 첨가량에 따른 각각의 표준주도를 구하고 이 표준주도로 혼합한 시멘트 페이스트의 응결시간을 길모어침을 사용

Table 1. Chemical Composition of Portland Cement .

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	{ Na ₂ O K ₂ O	Ig. loss	Insol. res.
21.0	5.4	3.5	62.4	3.0	2.3	1.3	1.0	0.2

하여 결정하였다.

2-2-5. X선 회절 분석

SG 첨가에 따른 시멘트 수화생성물을 비교하기 위하여 다음과 같이 X선 회절 분석을 하였다. 우선 3일, 7일, 28일 수화된 시멘트 페이스트를 아세톤속에서 분쇄하여 수화를 정지시켰다. 이 수화물 분말을 Rigaku사의 X선 회절기로 Cu K α 2 θ 5~60°C범위의 회절상을 구하였다.

2-2-6. 압축강도 측정

ASTM C 109-'80에 준하여 몰탈의 압축강도를 측정하였다. 단, 이때 시멘트:모래의 비는 1:2.45로 하였다. SG 무첨가시, W/C를 0.485로 하고, SG 첨가시는 무첨가와 동일한 flow값을 갖도록 혼합수량을 변화시켰다. 24~36시간후 경화된 시편을 몰드에서 꺼내어, 25°C의 Ca(OH)₂ 포화용액에서 수중양생시키면서 3일, 7일, 28일후의 강도를 Tokyo Testing Machine MFG. Co.의 type RAT 30 Torsee's Universal Testing Machine으로 측정하였다.

2-2-7. 기공률 측정

항온조에서 3, 7, 28일 양생한 시편을 불이 포화된 상태에서 1000°C의 온도로 강열하여 시편의 총합수량을 구하였다. 한편으로 과잉의 아세톤속에서 동일한 시편을 갈아엎은 현탁액을 여과하여, 여과지에 걸러진 잔량을 아세톤속에서 다시 세척하여 유리수분을 완전히 제거하였다. 이것을 다시 건조한 다음, 진공 배시케이터속에서 진공펌프로 아세톤을 완전히 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 몰탈 분말을 강열하여 시멘트와 반응하여 결합해 있는 결합수량을 결정하였다. 이상과 같은 방법으로 구한 시편의 총합수량과 결합수량을 사용하여 시편내의 기공은 유리수분으로 채워져 있다고 가정하여 아래식에서 기공률을 구하였다.

$$P = \frac{(W_T - W) \cdot \rho_w}{(100 + W) / \rho_H + (W_T - W) / \rho_w}$$

W_T = total water content(g) per 100 g of dried material

W_C = combined water content(g) per 100 g of dried material

ρ_w = density of water

ρ_H = density of hydrated material by picnometric method

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SG 첨가량에 따른 몰탈의 flow 값의 변화를 낸 것이다. SG 첨가로 몰탈의 유동성이 증가하여 flow 값도 증가한다. 그러나 0.1% 이상 첨가시 더

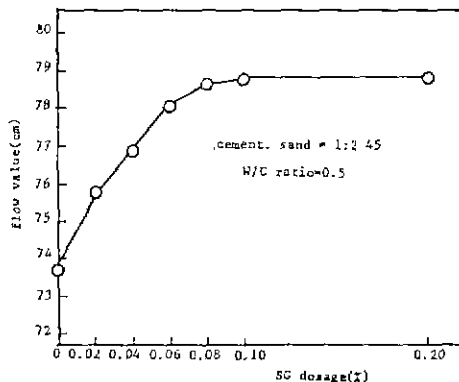


Fig. 1. Flow value of cement mortar versus SG dosage.

이상의 유동성 증가는 관찰되지 않았다. 즉, 0.1% 이하의 범위에서 유동성의 증가로 SG의 분산효과를 확인할 수 있었으나, β -NSFHC (β -Naphthalene Sulfonate Formaldehyde High Condensate)를 시멘트에 첨가한 Hattori³⁾의 실험결과와 마찬가지로 유동성이 더 이상 증가하지 않는 혼화제 첨가량(본 실험에서는 0.1%)이 존재하였다. 兪玉⁴⁾에 의하면 고성능 감수제의 흡착 평형 농도가 증가함에 따라 zeta-전위의 절대값은 증가하나, 어느 이상 첨가시 더 이상 증가하지 않는데 이것은 서로 다른 입자표면에 흡착된 polymer의 상호 bridging effect에 기인하는 것이라 한다. 그러나 SG의 경우에 있어서는 SG가 monomer의 형태를 취하므로 이러한 효과에 기인한다고 생각하기는 어렵다. 따라서 이 점에 있어서는 앞으로 보다 자세한 검토가 요구된다.

3-2. 점도측정

flow table 실험으로 SG 첨가에 따른 초기의 시멘트의 유동성 증가를 알 수 있었다. 그러나 시간에 따른 유동성의 변화 또한 실제 콘크리트 시공시 중요한 문제이므로 회전 점도계를 사용하여 유동성의 변화에 대한 SG의 영향을 고찰하였다.

Fig.2는 W/C ratio = 0.5의 동일한 혼수량에서 시멘트 페이스트의 점도 변화를 여러 시간 간격에서 측정한 결과이다. SG의 첨가로 페이스트의 점도값은 상대적으로 낮은 값에서 시작하여 증가하는 속도도 작음을 알 수 있다. 이 결과는 Fann Viscosimeter를 사용하여 모르타르의 점도를 측정한 Hewlett⁵⁾의 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서 이 사실로 실제 전 실험장에서 몰탈, 혹은 레미콘을 시공할때 SG 첨가로 더 오랜 시간동안 높은 작업성을 유지할 것으로 기대된

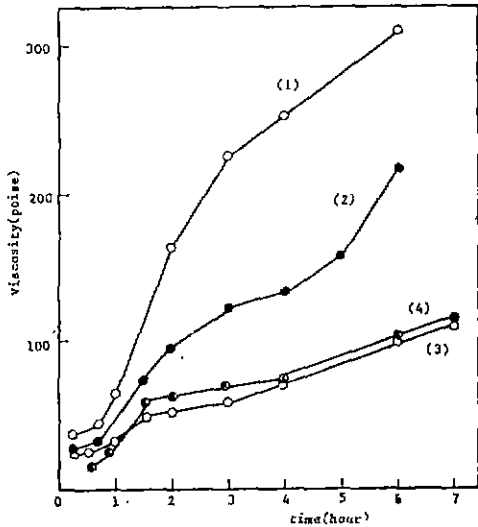


Fig. 2. Changes of viscosity of cement paste at same W/C ratio = 0.5.
 (1) 0 % SG (2) 0.06 % SG
 (3) 0.08 % SG (4) 0.10 % SG

다. Ramachandran¹⁰⁾의 콘크리트 slump 실험에서도 고성능감수제만을 첨가하면 1 시간 이내에 slump loss가 발생하는데, 수화지연제를 혼합첨가하면 오랜 시간동안 높은 slump를 유지할 수 있다는 사실이 알려졌다. Otsubo 등¹¹⁾은 시멘트 페이스트에 있어 시간에 따른 점도의 증가는 시멘트 수화에 기인한 망목구조의 형성이 주원인이라고 설명하였다. 따라서 SG 첨가시 점도의 감소는 초기에는 SG의 분산성에 기인하지만 장기적으로는 SG의 수화지연성에 기인하는 것으로 보인다.

3 - 3. 수화 발열 속도

Fig. 3은 SG의 첨가에 따른 시멘트의 수화발열속도 곡선이다. SG의 첨가량이 증가할수록 유도기의 길이가 증가하며, 최고 발열부(\dot{Q}_{max})의 높이는 낮아진다. 또한 \dot{Q}_{max} 까지의 도달 시간도 길어져 수화가 지연됨을 알 수 있다. Young,²⁾ Tadros와 Skalny¹²⁾에 의하면 시멘트는 수용액에서 불균일하게 용해하므로 표면에 Ca-deficient한 silicate층이 남게 되고, 용액중의 Ca^{++} 는 다시 이표면으로 Chemisorption되어 밀집의 착체를 형성한다. 따라서 용액중에서 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 의 핵형성이 억제되어 핵이 형성될 때까지 Ca^{++} 의 계속적인 용출이 필요하므로 유도기가 존재한다는 것이다.

최근의 C_3A 와 SG사이의 착체 형성에 관한 연구¹³⁾에서 Ca^{++} 와, SG가 용액중에서 해리된 gluconate 음

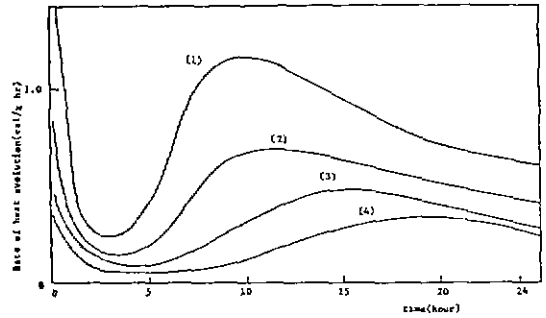


Fig. 3. Influence of SG on cement hydration.
 (1) 0 % SG (2) 0.06 % SG
 (3) 0.10 % SG (4) 0.20 % SG

이온이 1 : 1 착체를 형성하고 이 착체는 가용성이며 비정질인 것이 확인되었다. 따라서 SG도 silicate와 유사한 방식으로 착체를 형성하여 $Ca(OH)_2$ 의 핵형성을 억제하여 유도기가 증가하는 것으로 생각된다.

3 - 4. 표준주도 및 응결시간

Table 2는 표준주도로 혼련한 시멘트 페이스트의 응결시간 측정 결과이다. 표준주도에서도 0.1% 이상의 SG 첨가에 있어서는 변화가 없어 flow table 실험과 점도 측정 결과와 일치하는 경향을 보인다. 한편으로 응결시간은 SG의 첨가량 증가에 따라 초결과 종결이 모두 무첨가보다 지연되었다. 최대의 감수효과를 나타내는 0.1% SG 첨가시 응결시간의 지연이 6시간 이상이 되었는데, 이것은 지연감수제의 요건인 $3\frac{1}{2}$ 시간 이하 지연을 크게 넘어서는 것이다.¹⁾ 따라서 SG로서 지연감수제의 요건을 만족시키기 위해서 0.05% 이하로 첨가해야 한다. 그러나 한편으로 SG는 새로운 혼화제인 초지연제로 분류할 수 있다. 초지연제란^{6), 14)}

Table 2. Normal Consistency and Setting Time of Cement Pastes with Various SG Dosages.

Serial No.	SG dosage (%)	Normal consistency (%)	Setting Time (hour : min)	
			initial	final
plain	0	25.0	4 : 00	6 : 10
S-1	0.02	24.4	6 : 00	8 : 10
S-2	0.04	23.9	7 : 10	9 : 00
S-3	0.06	23.4	7 : 50	9 : 50
S-4	0.08	23.0	7 : 00	11 : 10
S-5	0.10	22.6	10 : 20	12 : 40
S-6	0.20	22.6	—	18 : 10

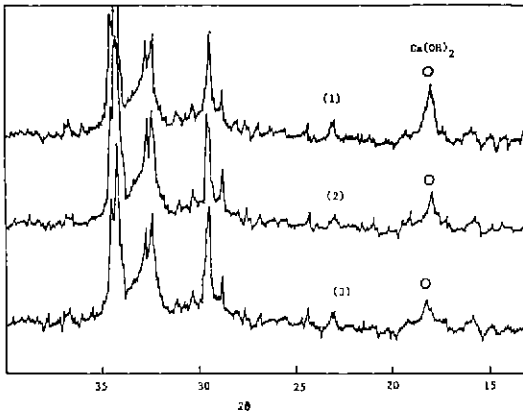


Fig. 4. XRD patterns of cement paste after 3 days.
 (1) 0 % SG (2) 0.06 % SG
 (3) 0.1 % SG

혼화제의 지연효과를 적극적으로 활용하는 것으로서, 저 slump 콘크리트의 작업성 개선 레미콘 수송범위의 확대, coldjoint 방지에 의한 일체화 공법등에 활용할 수 있다. 또한 SG의 첨가량에 따라 응결시간이 선형으로 증가하므로 첨가량의 조절로 시멘트 응결시간의 자유로운 조절이 가능함을 알 수 있다.

3 - 5. X선 회절 분석

Fig. 4는 3일된 경화체의 X선 회절상중 대표적인 것을 나타낸 것이다. 7일과 28일 경과후 회절상은 3일 회절상과 peak의 intensity에서 차이가 날뿐 경향은 같았다. 시멘트 수화물의 X선 회절상에 나타나는 것은 미수화된 alite와 수화물인 calcium silicate hydrate, Ca(OH)₂인데 alite와 C-S-H는 peak의 구별이 어려우므로 18° 부근의 Ca(OH)₂ peak로 수화물을 비교하였다. 그 결과 SG 첨가량 증가에 따라 Ca(OH)₂의 peak가 감소되어 SG에 의해 시멘트의

수화는 지연되었음을 알 수 있다.

3 - 6. 압축강도

Table 3은 SG 첨가에 따른 플탈의 혼수량과 압축강도의 변화를 나타낸 것이다. flow table 실험, 점도 측정, 표준주도 측정 결과와 마찬가지로 SG를 0.1% 첨가하였을 때, 최대의 감수효과를 나타내었다. 압축강도에 있어서는 SG 첨가시 3일 강도는 모두 SG 무첨가시 보다 감소하였고, 7일, 28일 강도는 증가하는 경향을 보인다. 특히 최대의 감수효과를 나타내는 첨가량인 SG 0.1%에서는 7일과 28일 강도가 각각 SG 무첨가 보다 22%, 33% 증가하는 결과를 보였다. 그러나, 과잉으로 첨가한 SG 0.2%에서는 강도가 오히려 감소하였다

시멘트 경화체의 압축강도를 지배하는 인자에는 시멘트의 화학성분, 양생 일수, 혼합수량, 기공율, 수화도, 양생온도, 습분함량등이 있는데,¹⁵⁾ 본 실험에서 주된 인자는 수화도, 혼합수량, 기공율이다. 그러므로 플탈의 압축강도와 위의 인자들과의 관계를 자세히 알아보기 위하여 수중양생으로 물이 포화된 시편의 표면 수분을 제거한 후, 총합수량을 결정하였고 결합수분과 기공율을 구하였다. 이 결과가 Table 4에 나와있다.

SG의 첨가로 시멘트의 수화가 지연되어 3일, 7일, 28일 경과된 시편의 수화도를 나타내는 결합수량(W_c)은 모두 SG 무첨가보다 감소하는 경향을 보이는데 이것은 X선 회절 결과와 일치하는 것이다. 한편 총합수량과 결합수량을 사용하여 계산한 시편의 기공율은 3일에서는 뚜렷한 경향을 보이지 않으나 7일과 28일 경과된 시편에서는 SG 첨가시 감소되는 경향을 보인다. 이것은 SG의 감수효과로 혼합수량이 감소되어 생긴 결과로 생각된다.

Bensted¹⁶⁾에 의하면 혼합수량이 감소할 때 플과 시멘트의 수화반응이 억제되므로 결과적인 수화물의 결정

Table 3. Compressive Strength of Cement Mortar and Changes of W/C Ratio with Various SG Dosages.

SG dosage (%)	W/C ratio	Water reduction (%)	Compressive strength (kg/cm ²)		
			3 days	7 days	28 days
0	0.485	—	167 (100)	236 (100)	312 (100)
0.02	0.467	3.7	165 (99)	260 (110)	327 (105)
0.04	0.453	6.7	156 (93)	272 (115)	347 (111)
0.06	0.443	8.6	151 (90)	277 (117)	378 (121)
0.08	0.434	10.5	147 (88)	287 (122)	410 (131)
0.10	0.430	11.3	145 (87)	288 (122)	415 (133)
0.20	0.430	11.3	128 (77)	197 (83)	280 (90)

Table 4. Water Compositions and Porosities of Cement Mortar by Addition of SG.

age (day)	SG dosage (%)	W/C ratio	W _T (g)	W _C (g)	porosity (%)
3	0	0.485	17.27	7.10	16.29
3	0.02	0.467	16.24	6.96	15.15
3	0.06	0.443	14.96	6.38	14.19
3	0.10	0.430	13.99	6.10	13.23
3	0.20	0.430	14.05	5.33	14.51
7	0	0.485	18.59	9.71	14.23
7	0.02	0.467	17.47	9.16	13.50
7	0.06	0.443	15.99	8.18	12.89
7	0.10	0.430	15.48	7.98	12.46
7	0.20	0.430	15.54	6.76	14.43
28	0	0.485	19.70	12.35	11.82
28	0.02	0.467	19.39	12.25	11.53
28	0.06	0.443	18.10	11.47	10.88
28	0.10	0.430	16.34	10.94	9.07
28	0.20	0.430	16.50	8.72	12.79

* weight percent by cement weight
 ** total water content(g) per 100 g of dried material
 *** chemically combined water content(g) per 100 g of dried material

성장 또한 적절히 조절되어 치밀한 구조가 형성되므로 경화체의 강도는 증가된다고 한다. 한편으로 Odler,¹⁷⁾ Roy 등¹⁸⁾에 의하면 시멘트 경화체의 압축강도는 시편의 기공률이 작을 수록 증가한다고 한다.

SG의 첨가로 3일, 7일, 28일에서의 수화는 SG의 수화지연 및 감수작용으로 억제되었으나, 7일과 28일 강도는 기공률의 감소로 증가하였다고 생각된다. 그러나 3일에서 강도의 감소는 SG의 수화지연 작용으로 시편의 경화가 지연된 결과로 생각할 수 있다. 이것은 과잉으로 첨가한 0.2%의 SG 첨가시 28일까지의 강도가 SG 무첨가시보다 크게 낮은 값을 나타내는 결과로 뒷받침 된다.

4. 결 론

포틀랜드 시멘트에 글루콘산 나트륨(SG)을 첨가하여 분산효과, 감수효과와 수화지연효과를 알아보았고, 응결시간과 압축강도 측정으로 물성에 미치는 영향을 조사하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) SG의 분산효과로 동일한 양의 혼합수로 시멘트

를 반죽하면, SG 첨가시 유동성이 증가되므로 동일한 작업성을 얻는데 필요한 혼합수량을 감소시킬 수 있었다.

(2) 시멘트 페이스트와 몰탈의 유동성은 SG를 0.1% 이상 첨가할 때 더 이상 증가하지 않았다.

(3) SG가 시멘트의 수화를 지연시키므로 응결시간이 지연되고 초기강도도 감소하나, 감수효과에 의해 시멘트 경화체의 기공률이 감소되어 7일 이후의 압축강도는 증가하였다.

References

1. ASTM C 494-81 "Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete"
2. J.F. Young, "A Review of the Mechanisms of Set-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures", CCR, Vol. 2, pp. 415-433 (1972).
3. K. Hattori, "Experiences with Mighty Superplasticizer in Japan", Superplasticizers in Concrete, pp. 37-66, ACI Pub. SP-62, Detroit, 1977.
4. 兒玉和己, "高性能減水劑のメカニズム", セメント・コンクリート, No. 427, pp. 8~16 (1982).
5. C.R. Wilding, A. Water and D.D. Double, "A Classification of Inorganic and Organic Admixtures by Conduction Calorimetry", CCR, Vol. 14, pp. 185-194 (1984).
6. 伊藤眞純, 竹内徹, "遅延 よび超遅延のメカニズム", セメント・コンクリート, No. 472, pp. 31~37 (1986).
7. 김창은, 이승현, 유종석, 최진호, "3CaO·Al₂O₃의 수화반응에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향(I) - 흡착거동", 요업학회지 23(2), pp. 38~42 (1986)
8. 김창은, 이승현, "3CaO·Al₂O₃의 수화반응에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향(I) - 초기수화거동", 요업학회지, 23(6), pp. 1~6 (1986).
9. R.M. Edmeades and P.C. Hewlett, "Superplasticized Concrete-High Workability Retention", Proceed. of the Intern. Cong.

- on Admixtures, London, pp. 49-72 (1980).
10. V.S. Ramachandran, "Effect of Retarders/Water Reducers on Slump Loss in Superplasticized Concrete", *Developments in the Use of Superplasticizers*, pp. 393-407, ACI Pub. SP-68, Detroit, 1979.
 11. Y. Otsubo, S. Miyai and K. Umeya, "Time-dependent Flow of Cement Pastes", *CCR*, Vol. 10, pp. 631-638 (1980).
 12. M.E. Tadros, J.S. Skalny and R.S. Kalyonku, "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Silicates", *J. Amer. Ceram. Soc.*, No. 59, pp. 344 (1976).
 13. 김창은, 이승현, *요업학회지* 투고중~
 14. 伊藤眞純, 田中恭一, "超遲延劑の應用", *セメント・コンクリト*, No.471, pp.31~37 (1986).
 15. I. Soroka, *Portland Cement Pastes and Concrete*, pp. 81-98, MacMillan Press Ltd., London, 1979.
 16. J. Bensted, "Early Hydration of Portland Cement-Effect of Water/Cement Ratio". *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, pp. 493-498 (1983).
 17. M. Roessler and I. Odler, "Investigations on the relationship between Porosity Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes: I Effect of Porosity", *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp. 320-330 (1985).
 18. D.M. Roy and G.R. Gouda, "Porosity-Strength Relation in Cementitious Materials with Very High Strengths," *J. of Amer. Ceram. Soc.*, 56(10), pp. 549-550 (1973).