

등가재령을 이용한 초지연 모르타르의 응결시간 예측식 제안

Prediction Equation of Setting Time for Mortar Using Super Retarding Agent Using Equivalent Age

한민철¹ · 현승용^{2*} · 김 종³

Min-Cheol Han¹ · Seung-Yong Hyun^{2*} · Jong Kim³

(Received February 25, 2022 / Revised March 14, 2022 / Accepted March 15, 2022)

This study is to provide an prediction model of setting time of super retarding mortar based on equivalent age method under various super retarding agent contents, curing temperature, and water-binder ratio (W/B). An equation for predicting setting time using maturity was proposed. Test results indicated that the setting time can be predicted by determining the curing temperature, W/B, and super retarding agent contents and substituting it into the equation proposed in this study. The coefficient of determination of the equation is 0.9 or more, and the reliability was confirmed through the F-test. Finally, using the equation proposed in this paper, reasonable quality control is possible regarding the setting of super retarding concrete in practice.

키워드 : 초지연제, 응결시간, 예측모델, 등가재령

Keywords : Super retarding agent, Setting time, Prediction model, Equivalent age

1. 서론

최근 우리나라의 건축물은 랜드마크 조성 및 초대형 프로젝트 수요의 증가로 인해 초고층화 및 대형화될 뿐만 아니라 건축현장의 다양한 환경 및 시공 조건에 따라 특수한 성능을 갖는 콘크리트의 수요도 증가하고 있다. 특히 공기단축 및 비용절감 등을 목적으로 응결시간, 수화열 및 강도 발현 시기 등 콘크리트의 수화반응을 자유롭게 관리할 수 있는 기술의 필요성이 증대되고 있다.

이와 관련하여 콘크리트의 응결 및 수화반응을 수시간에서 수 일까지 지연시킬 수 있는 초지연제의 활용이 주목받고 있으며, 매스콘크리트의 수화열 저감 및 레미콘 운반시간 연장 등 여러 방면으로 활용되고 있다. 최근에는 “주 52시간 근무제” 및 “레미콘 8·5제”(DNEWS 2021) 등에 의해 하루에 타설할 수 있는 콘크리트의 양이 제한됨에 따라 건축 구조물의 이음부(Joint)가 증가하고 있는데, 이러한 이음부에 초지연제를 적용하면 신규 타설 콘크리트의 응결시간을 조절시켜 계면부를 일체화시킬 수 있을 것으로 사료된다.

하지만 초지연제를 사용하기 위해서는 실무 현장의 조건 및 콘크리트의 배합 등 여러 영향요인을 고려하여 그 혼입량을 조절해야 하는데, 이러한 절차가 번거롭고 많은 인력과 시간이 소요되는 문제점이 있다. 즉, 초지연제를 사용하고자 하는 현장의 외기온 조건 및 콘크리트의 재료 배합조건에 따른 정확한 응결지연 성능을 예측하고 적정 혼입률을 산정할 수 있는 기법이 필요한 상황이다.

콘크리트의 수화반응은 온도에 영향을 받게 되고 이러한 온도에 따른 수화반응의 영향을 정량적으로 평가할 수 있는 적산온도 방법을 활용하면 응결시간을 예측할 수 있을 것으로 판단된다. Pinto and Hover(1999)는 시멘트의 수화반응에 따른 겔보기활성화에너지를 산정하여 수화도와 응결시간과의 관계를 이용한 응결시간 예측모델을 제안한 바 있으나, 초지연제를 사용하지 않은 일반 조건에서의 결과만을 제시하고 있어 초지연제를 사용한 콘크리트의 응결지연 성능을 예측하는 방법에 대해 연구할 필요가 있다.

따라서, 초지연제 혼입률, 양생온도 및 강도수준 변화에 따른 응결지연 특성을 실험적으로 고찰하고, 응결시간과 수화반응속도

* Corresponding author E-mail: yc0933@naver.com

¹청주대학교 건축공학과 교수 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Cheongju, 28503, Rep. of Korea)

²청주대학교 건축공학과 박사과정 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Cheongju, 28503, Rep. of Korea)

³청주대학교 건축공학과 조교수 (Department of Architectural Engineering, Cheongju University, Cheongju, 28503, Rep. of Korea)

관점에서 이들의 영향을 정량적으로 평가할 수 있는 적산온도를 이용한 응결시간 예측식을 제안하고자 한다. 이를 위해서 초지연 제 혼입률별 응결시간을 측정하고, 겔보기활성화에너지 및 등가재령을 산정하여 그 결과를 기반으로 초지연제 혼입률, 양생온도 및 강도 수준을 고려한 응결시간 예측 모델식을 제시하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 등가재령

적산온도는 콘크리트의 강도증진에 있어서 양생온도와 시간이 미치는 영향을 정량적으로 표시하는 함수로서, 일정기준온도 이상에서의 양생온도와 시간의 조합을 의미한다. 적산온도 식은 Saul 에 의한 온도와 재령에 의한 선형 관계식, Freisleben and Pederson(1997)에 의한 Arrhenius 화학반응속도식(식 (1))을 이용한 등가재령식(식 (2))으로 표현된다. 등가재령은 실제 콘크리트의 양생에 있어서 동일한 적산온도가 되는 표준온도(20 °C)에서의 양생시간을 의미한다.

$$k_T = A \cdot e \quad (1)$$

여기서, k_T : 속도상수 (rate constant)

A : 빈도계수

E_a : 겔보기 활성화 에너지 (kJ/mol)

R : 가스 상수 (8.314 J/mol · K)

T_K : 절대온도 (K, 273+°C)

$$t_e = \int_0^t \exp(E_a/R \cdot (1/293 - 1/(273 + T))) dt \quad (2)$$

여기서, t_e : 등가재령

T : 양생온도 (°C)

2.2 겔보기 활성화 에너지

활성화 에너지란 반응에 필요한 최소한의 에너지를 의미하는데, 시멘트의 수화반응은 여러 광물이 동시에 복합으로 반응하기 때문에 엄밀한 의미에서는 활성화 에너지라고 표현할 수 없고, 겔보기 (Apparent) 활성화 에너지라 칭한다. 시멘트의 수화반응에 필요한 겔보기활성화 에너지를 구하는 방법은 ASTM C 1074에 제시되어 있는데, 다음과 같은 절차를 통해 겔보기 활성화 에너지를 산정한다.

먼저, 3수준의 온도조건에서 양생한 모르타르의 응결 및 압축 강도를 각 재령별(종결시간의 2, 4, 8, 16, 32, 64배 되는 시점)로 측정된 후 재령의 역수와 강도의 역수와의 관계를 1차 회귀식으로 구하고, 회귀선의 절편을 기울기로 나누어 반응속도 상수 k_T 를 구한다. 그리고 식 (1)의 양변에 자연로그를 취해 식 (3)과 같은 형태를 얻은 뒤 상기에서 구한 $\ln(k_T)$ 값과 $1/T$ 의 값의 관계를 1차 회귀식으로 표현한다. 이렇게 얻어진 1차 회귀식의 기울기 값이 E_a/R 값이 되고 기울기 값에 기체상수인 R 을 곱하여 E_a 값을 얻을 수 있다(Carino 1991).

$$\ln(k_T) = \ln A - (E_a/RT) \quad (3)$$

2.3 적산온도 방법을 이용한 응결시간 예측

적산온도를 응결시간 예측에 적용하기 위해서는 몇가지의 절차와 가정이 필요하다. 우선, 초결과 종결시점까지의 겔보기활성화 에너지를 구해야 하는데, 겔보기활성화에너지는 초결과 종결의 시점에서도 시멘트 수화반응에 의한 미세구조가 어느 정도 생성된다고 가정하여 구하게 된다(Han 2006).

즉, α 를 초결에서의 수화도라고 표현하고, α_f 를 종결에서의 수화도라고 하면, 다음과 같이 가정을 한다.

1) 초결에 소요되는 시간(t_i)은 α 에 도달하는 시간과 같다.

2) 종결에 소요되는 시간(t_f)은 α_f 에 도달하는 시간과 같다.

여기서, 수화반응이 빨리 일어날수록 초결 및 종결시간은 짧아지기 때문에 초결과 종결에 도달하는 시점은 수화반응속도 상수 (k_T)와 반비례한다고 할 수 있다($k_T \propto 1/t_{i\ or\ f}$).

상기의 조건과 가정하에서 Arrhenius 함수에 의한 초결과 종결 시점에서의 겔보기활성화 에너지를 구할 수 있다. ASTM C 1074에서 제안하고 있는 방법을 이용하여 $\ln(k_T)$ 대신 $\ln(1/t_{i\ or\ f})$ 로 대체하고 절대온도의 역수($1/T_K$)와의 관계식을 통해 초결과와 종결시점에서의 겔보기활성화 에너지를 구한다. 이러한 방법으로 산정된 겔보기활성화 에너지를 Freisleben and Pederson(1997)의 등가재령 식에 대입하면 초결과와 종결시점에서의 등가재령을 산정할 수 있을 것으로 사료되며, 최종적으로는 응결시간 예측 모델식을 구축할 수 있을 것이다.

$$\ln(1/t_{i\ or\ f}) = \ln A - (E_a/RT) \quad (4)$$

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험계획

본 연구의 실험계획은 Table 1과 같고, 배합사향은 Table 2와 같다. 먼저, 모르타르 배합비(B:S)는 1:3, 물결합재비(W/B)는 현장에서 사용하는 다양한 강도 수준에 대하여 검토하기 위해 45, 55, 65, 75 %로 계획하였다. 일반적으로 레미콘 제조시 3성분계(OPC, FA, BS)를 사용하는데, 예비실험을 통해 경제성 및 실용성을 바탕으로 OPC:FA:BS = 50:15:35의 질량 비율로 혼합 사용하였다. 목표 공기량은 4.5 ± 1.5 %에 만족하도록 배합설계하였다. 초지연제 혼입률은 기존 문헌을 통해 그 혼입률의 한계를 설정하였는데, 기존 문헌에 의하면 0.5 % 이상 혼입한 경우 응결시간이 크게 지연되는 것으로 나타났다. 따라서, 본 연구에서는 0~0.5 %까지 0.1 %씩 증가하여 총 6수준에 대하여 검토하고자 하였다. 양생온도는 겔보

기활성화에너지를 산정하기 위한 방법으로 ASTM C 1074에서 제안하고 있는 수준의 온도조건을 선정함과 동시에 더 많은 온도 조건을 고려하고자 하였다. 즉, 겔보기활성화에너지 산정의 정확성을 높이고자 5, 10, 20, 35 °C로 총 4수준에 대하여 검토하는 것으로 계획하였다.

3.2 사용재료

본 연구에서 사용한 시멘트는 국내 A사의 1종 보통포틀랜드시멘트를 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 3과 같다. 플라이애시 및 고로슬래그 미분말은 각각 국내 S사의 2종을 사용하였으며, 그 물리·화학적 성질은 Table 4 및 5와 같다. 잔골재는 국내 S사에서 판매되고 있는 양호한 품질의 석산을 사용하였는데, 그 물리적 성질은 Table 6과 같다. 혼화제로 AE제는 국내 D사의 음이온계를 사용하였으며, 그 물리적 성질은 Table 7과 같다. 초지연제는

Table 1. Experimental plan

Factors		Items						
Mixture	Binder:Sand	1	1:3					
	Water/Binder (%)	4	45	55	65	75		
	Binder (%)	1	OPC : FA : BS = 50 : 15 : 35					
	Air contents (%)	1	4.5 ± 1.5					
	Super retarding agent contents (%)	6	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
	Curing temperature (°C)	4	5	10	20	35		
Experimental	Fresh mortar	1	Setting time					

Table 2. Mixture properties of mortar

B:S	W/B (%)	Weight (kg/m ³)					AE agent (%)	Super retarding agent (%)
		Water	Cement	Fly ash	Blast furnaceslag powder	Crushed sand		
1:3	45	220	245	73	171	1467	0	0
	55	255	233	70	163	1396	0.0007	0.1
	65	287	222	67	155	1332	0.0010	0.2
	75	311	212	64	148	1272	0.0035	0.3

Table 3. Physical properties of cement

Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Soundness (%)	Setting time (min.)		Compressive strength (MPa)		
			Initial	Final	3 days	7 days	28 days
3.15	3 390	0.05	230	345	24.8	39.3	56.9

Table 4. Physical properties of fly ash

Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	L.O.I (%)	SiO ₂ (%)	Moisture contents (%)
2.27	3 919	2.8	67.2	0.09

Table 5. Properties of Blast furnace slag powder

Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	L.O.I (%)	Chemical composition (%)				
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃
2.95	4 012	2.5	34.2	14.6	0.32	42.3	6.40

Table 6. Physical properties of crushed sand

Density (g/cm ³)	Water absorption rate (%)	Passing ratio of 0.08 mm sieve (%)	Fineness modulus
2.59	1.92	2.5	2.96

Table 7. Physical properties of super retarding agent

Agent	Density (g/cm ³)	Basis	Appearance
White sugar	1.60	Sucrose	White, solid
Viscosity modifying agent	1.00	Poly ethylene oxide	White, grain
AE agent	1.04	Sodium lauryl sulfate	Yellow, aqueous



Fig. 1. Curing chamber

직접 제조하여 사용하였는데, 백설탕액(물:백설탕=1:1): PEO증점제(증점제:물=4:996) :AE제(원액)=2:1:0.05로 혼합하였으며, 제조에 사용되는 재료의 물리적 성질은 Table 7과 같다.

3.3 실험방법

본 연구의 실험방법으로 모르타르의 혼합은 KS L 5109에 준하여 실시하였고, 굳지않은 모르타르의 특성 실험으로 공기량은 KS L 3136에 의거하여 실시하였다. 특히, 응결시간은 Fig. 1과 같이 5, 10, 20, 35 °C가 유지되는 양생 챔버(Chamber)에 응결 측정용

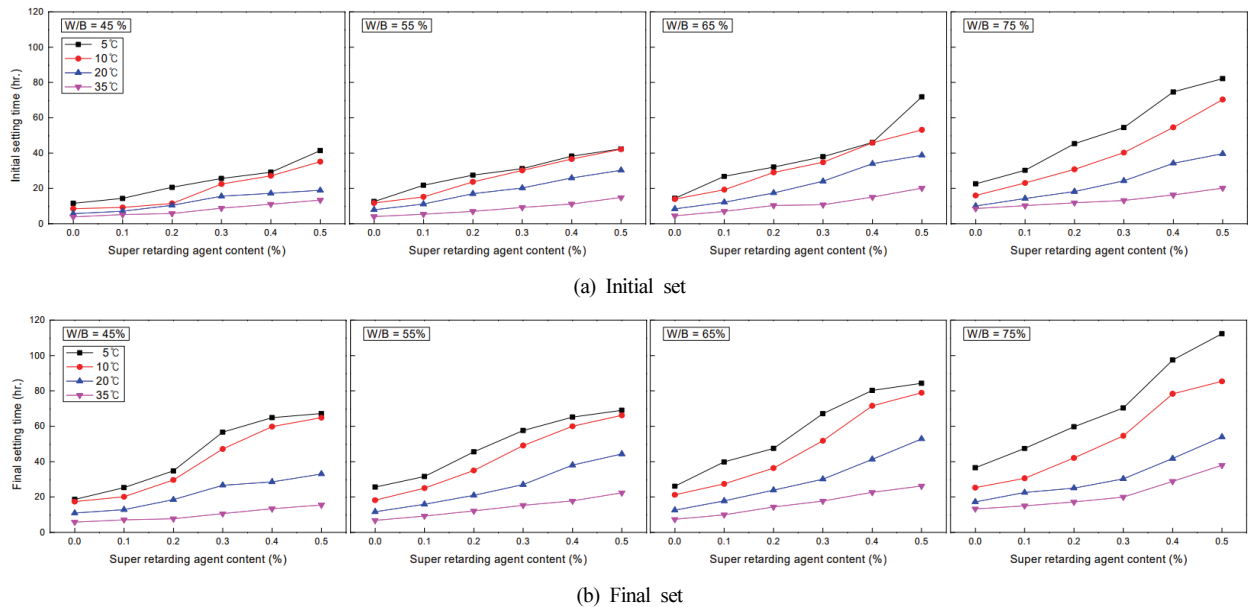


Fig. 2. Initial and final setting time depending on super retarding agent contents

공시체를 배치하고 소정의 기간 동안 봉함양생을 실시하면서 KS F 2436에 의거하여 응결시간을 측정하였다.

4. 실험결과 및 분석

4.1 모르타르의 응결 특성

Fig. 2는 물결합재비 및 양생온도별 초지연제 혼입률 변화에 따른 응결시간을 도식화하여 나타낸 것이다. 전반적으로 물결합재비 증가, 양생온도 감소 및 초지연제 혼입률 증가에 따라 응결시간이 지연되는 것으로 나타났다. 이는 물결합재비가 증가함에 따라 단위시멘트량이 감소하고 단위수량이 증가함에 기인한 것으로 판단된다. 양생온도에 따라서는 양생온도가 감소함에 따라 수화반응이 늦어짐에 기인하여 응결시간이 지연되는 것으로 분석된다. 초지연제에 혼입에 따라서는 초지연제 제조시 혼입되는 주재료인 설탕이 시멘트 입자에 흡착하여 시멘트 입자와 물간의 접촉을 억제함에 기인하여 응결시간이 지연되었으며, 그 혼입률이 증가함에 따라 설탕의 양이 증가하여 응결시간이 더 지연되는 것으로 분석된다(Han 2006; Juenger and Jennings 2002; Al Khafaji and Ruddock 2018; Young 1972).

4.2 응결시간 예측

4.2.1 응결시간 예측 모델 구축

Fig. 3은 초지연 모르타르의 응결시간 예측 모델식을 구축하는 일련의 과정을 나타낸 것이다. 먼저, 강도수준 및 결합재 조성비 등 배합, 초지연제 혼입률 및 양생온도 변화에 따른 응결시간을 KS 규격에 의거하여 측정한다. 측정된 양생온도별 응결시간 결과를 기반으로 Arrhenius 함수식을 이용하여 겔보기활성화에너지를 산정한다. 산정된 겔보기활성화에너지를 등가재령식에 대입하여 배합별 등가재령을 산정하고, 이를 기반으로 응결시간 예측 및 초지연제 혼입률 산정 모델식을 구축하고 제시한다.

4.2.2 겔보기 활성화 에너지(E_a) 산정

Fig. 4는 Arrhenius 함수를 이용하여 양생온도 변화에 따른 초결 및 종결시간의 관계를 물결합재비 및 초지연제 혼입률별로 나타낸 것이다. 즉, Han(2006)에서와 같이 Arrhenius 함수식 ($\ln(k_T) = \ln A - (E_a/RT)$)에서 k_T 를 $1/t_{i,orf}$ 로 치환하여 $\ln(1/t_{i,orf})$ 을 y축에 도시하고, 양생온도(절대온도)의 역수($1/T$)를 x축에 도시하여 이들의 관계로부터 1차 회귀식($y = a + bx$)을 도출하였다. 전반적으로 초지연제 혼입률 및 물결합재비 변화에 관계없이 $\ln(1/t_{i,orf})$ 와 $1/T$ 이 선형관계로 나타났는데, 이는 Pinto and Hover(1999)의 연구 결과와 동일한 경향을 알 수 있었다. 즉,

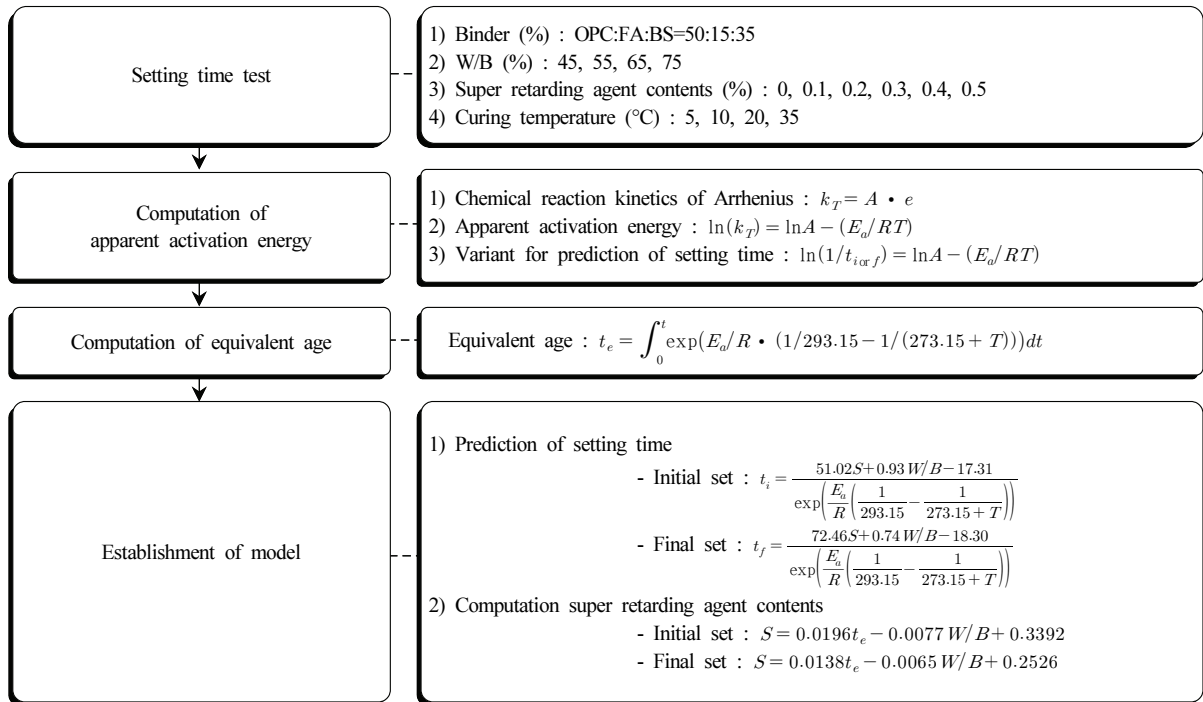


Fig. 3. Flow chart of setting time prediction model

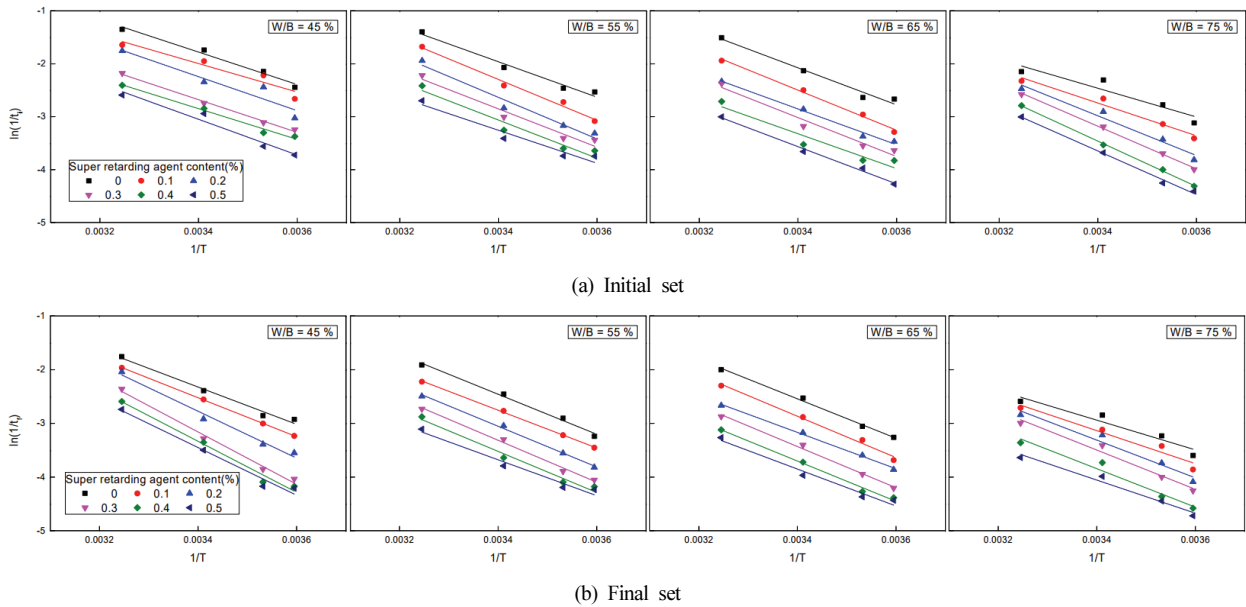


Fig. 4. Determination of apparent activation energy based on Arrhenius equation

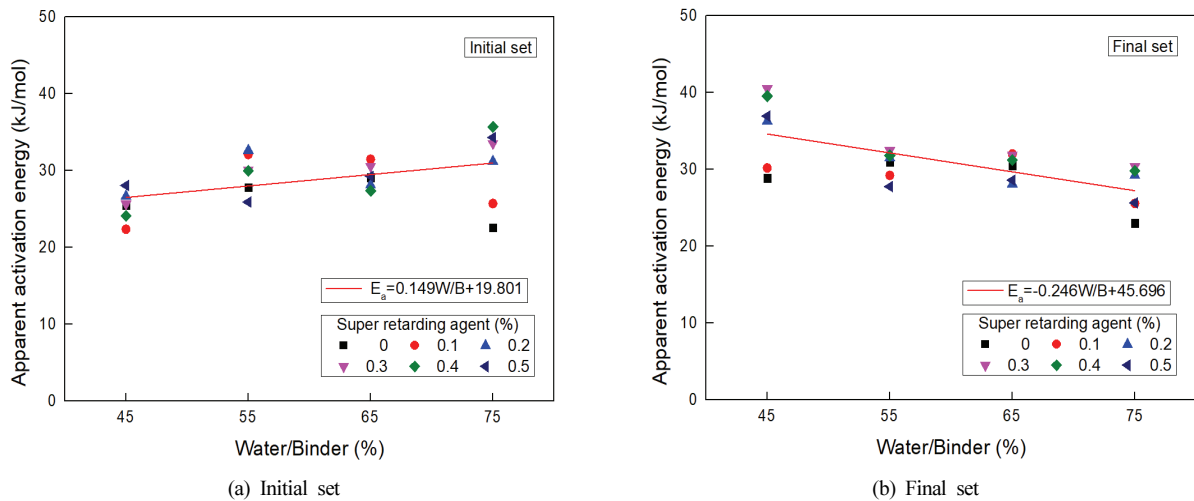


Fig. 5. Apparent activation energy according to W/B and super retarding agent contents

상기의 절차를 통해 겔보기활성화에너지를 구하고 이후 등가재령 식에 적용하면 응결시간 예측이 가능할 것으로 판단된다.

Table 8은 Fig. 2에서의 회귀분석 결과를 정리하여 나타낸 것이다. 즉, 회귀식에서의 y절편은 $\ln A$ 값을 의미하며, 기울기는 E_a/R 로 기체상수($R=8.341 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)를 곱하여 겔보기활성화에너지 (E_a)을 산정할 수 있다.

Fig. 5는 상기 절차를 통해 얻어진 겔보기활성화에너지를 초지연제 혼입률별 물결합재비 변화에 따라 초결과 종결로 구분하여 나타낸 것이다. 전반적으로 초결에서 22~36 kJ/mol, 종결에서 22~

40 kJ/mol로 산정되었다. 이는 Freisleben and Pederson(1997)의 37.6 kJ/mol, ASTM C 1074의 40~45 kJ/mol보다 다소 작은 값으로 나타났고, Han and Han(2005)의 18~24 kJ/mol보다는 다소 큰 값으로 나타났다. 이는 기존 연구들에서 겔보기활성화에너지에 영향을 미치는 요인으로 보고된 결합재 조성비 및 사용재료의 차이에 기인한 것으로 사료된다. 특히, 겔보기활성화에너지는 결합재 조성비 및 결합재의 성분에 따라 차이가 나기 때문에 그 값을 정확하게 정의할 수 없는 것으로 보고되고 있다. 물결합재비에 따라서는 물결합재비가 증가할수록 초결의 경우 증가, 종결의

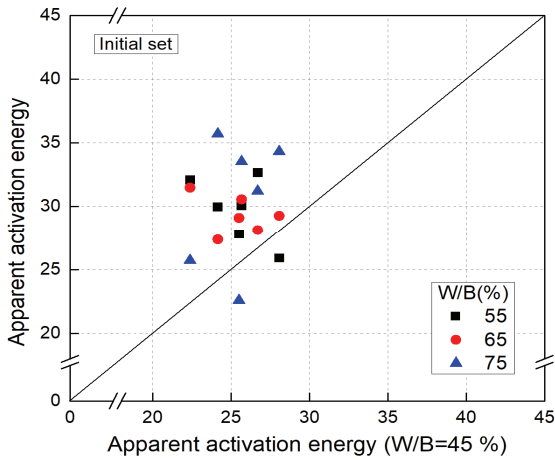
Table 8. Calculation of apparent activation energy based on Arrhenius equation

W/B (%)	Super retarding agent contents (%)	Set	Regression coefficient $\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \ln A - B \cdot \frac{1}{T}$			Ea (kJ/mol)	
			lnA	B(Ea/R)	R ²		
45	0	Initial	8.65	3066.8	0.970	25.5	
		Final	9.49	3474.1	0.977	28.9	
	0.1	Initial	7.16	2691.4	0.874	22.4	
		Final	9.83	3632.3	1.000	30.2	
	0.2	Initial	8.67	3209.9	0.853	26.7	
		Final	12.07	4367.0	0.979	36.3	
	0.3	Initial	7.82	3086.7	0.992	25.7	
		Final	13.41	4874.9	0.987	40.5	
	0.4	Initial	7.03	2904.3	0.980	24.1	
		Final	12.84	4757.0	0.976	39.5	
	0.5	Initial	8.43	3375.6	0.946	28.1	
		Final	11.66	4444.5	0.967	37.0	
	55	0	Initial	9.41	3345.3	0.967	27.8
			Final	10.21	3724.8	0.988	31.0
0.1		Initial	10.83	3861.8	0.981	32.1	
		Final	9.20	3516.9	0.998	29.2	
0.2		Initial	10.72	3929.0	0.948	32.7	
		Final	9.84	3791.7	0.994	31.5	
0.3		Initial	9.45	3618.6	0.941	30.1	
		Final	9.97	3906.8	0.988	32.5	
0.4		Initial	9.19	3604.5	0.924	30.0	
		Final	9.49	3827.9	0.970	31.8	
0.5		Initial	7.34	3117.2	0.918	25.9	
		Final	7.68	3340.6	0.958	27.8	
65		0	Initial	9.83	3500.7	0.967	29.1
			Final	9.94	3670.4	0.993	30.5
	0.1	Initial	10.38	3788.8	0.990	31.5	
		Final	10.23	3851.5	0.986	32.0	
	0.2	Initial	8.65	3384.2	0.985	28.1	
		Final	8.33	3381.8	0.995	28.1	
	0.3	Initial	9.49	3677.5	0.951	30.6	
		Final	9.61	3837.3	0.990	31.9	
	0.4	Initial	7.87	3293.1	0.890	27.4	
		Final	9.06	3753.4	0.987	31.2	
	0.5	Initial	8.41	3521.8	0.988	29.3	
		Final	7.85	3441.3	0.964	28.6	
	75	0	Initial	6.77	2716.7	0.837	22.6
			Final	6.47	2768.0	0.895	23.0
0.1		Initial	7.78	3094.5	0.952	25.7	
		Final	7.32	3075.6	0.926	25.6	
0.2		Initial	9.79	3756.2	0.953	31.2	
		Final	8.64	3515.7	0.946	29.2	
0.3		Initial	10.54	4034.6	0.996	33.5	
		Final	8.93	3655.3	0.965	30.4	
0.4		Initial	11.15	4296.3	0.998	35.7	
		Final	8.35	3585.3	0.949	29.8	
0.5		Initial	10.39	4129.3	0.993	34.3	
		Final	6.44	3086.9	0.961	25.7	

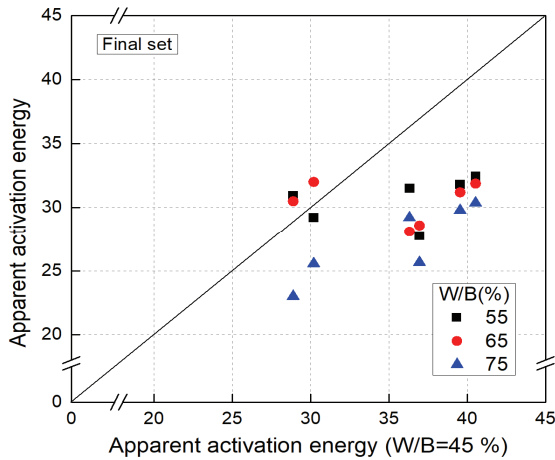
경우 감소하는 경향으로 나타났다. 이는 물결합재비가 증가할수록 초결시점까지 화학반응 속도가 감소하고, 종결시점까지는 화학반응속도가 증가하는 것에 기인한 결과로 사료된다(Pinto and Hover 1999).

Fig. 6은 물결합재비 45 %에서의 겔보기활성화에너지를 기준으로 물결합재비 55, 65, 75 %의 경우를 상호 비교한 것이다. 물결합재비가 겔보기활성화에너지에 영향을 미치지 않는다면 상호 비교시 거의 유사한 값으로 나타나야 하지만, 전반적으로 물결합재비 변화에 따라 겔보기활성화에너지 값이 서로 상이한 것으로 나타나 물결합재비가 겔보기활성화에너지에 어느 정도 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Fig. 7은 Kim(2021)의 연구에서 압축강도 예측을 위해 산정한 겔보기활성화에너지 값과 Pinto and Hover(1999)의 연구 결과 및 본 논문에서 도출한 겔보기활성화에너지를 도식화한 것이다. 전반



(a) Initial set



(b) Final set

Fig. 6. Comparison of apparent activation energy by W/B

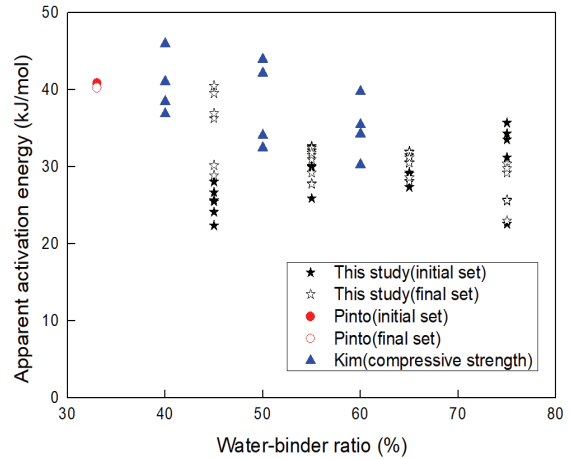


Fig. 7. Apparent activation energy in previous studies

적으로 물결합재비가 증가할수록 겔보기활성화에너지가 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 Fig. 4 (b)에서와 비슷한 경향임을 확인할 수 있었고, 물결합재비 변화에 따라 겔보기활성화에너지가 변화하므로 물결합재비가 겔보기활성화에너지에 어느 정도 영향을 미친다고 가정할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 전반적으로 본 논문에서 산정한 겔보기활성화에너지가 기존 문헌의 실험 결과와 비교하여 낮은 것으로 나타났다. 이는 기존 문헌에서 사용한 결합재 조성비 및 강도수준의 차이로 인해 비교적 낮은 겔보기활성화에너지가 산정된 것으로 분석된다.

종합적으로 물결합재비 변화가 겔보기활성화에너지에 영향을 미치는 것으로 사료되나, 물결합재비와 겔보기활성화에너지와의 관계에 대해 기존 연구가 부족하고 물결합재비가 겔보기활성화에너지에 영향을 미치는 새로운 인자로 발견된 것이기 때문에 추가적인 연구를 통해 입증해야 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

4.2.3 등가재령 산정

등가재령은 상기 절차에서 산정한 겔보기활성화에너지를 등가재령식(식 (2))에 대입하여 산정하였다. 즉, 상기 절차를 통해 산정한 겔보기활성화에너지와 양생온도 및 응결시간을 등가재령식에 대입하여 물결합재비 및 초지연제 혼입률별 양생온도에 따른 등가재령을 산정한다(Han and Han 2005; Han 2006).

Fig. 8은 물결합재비 및 초지연제 혼입률별 양생온도 변화에 따른 등가재령을 초결과 종결로 나누어 나타낸 것이다. 전반적으로 초결 및 종결 모두 양생온도에 따라 다소 차이가 있으나, 그 차이가 적은 것으로 나타났다. 이는 적산온도 개념에 부합하는 것으로 응결시간 예측에 적산온도 개념을 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 물결합재비 변화에 따라서는 물결합재비가 증가함에 따

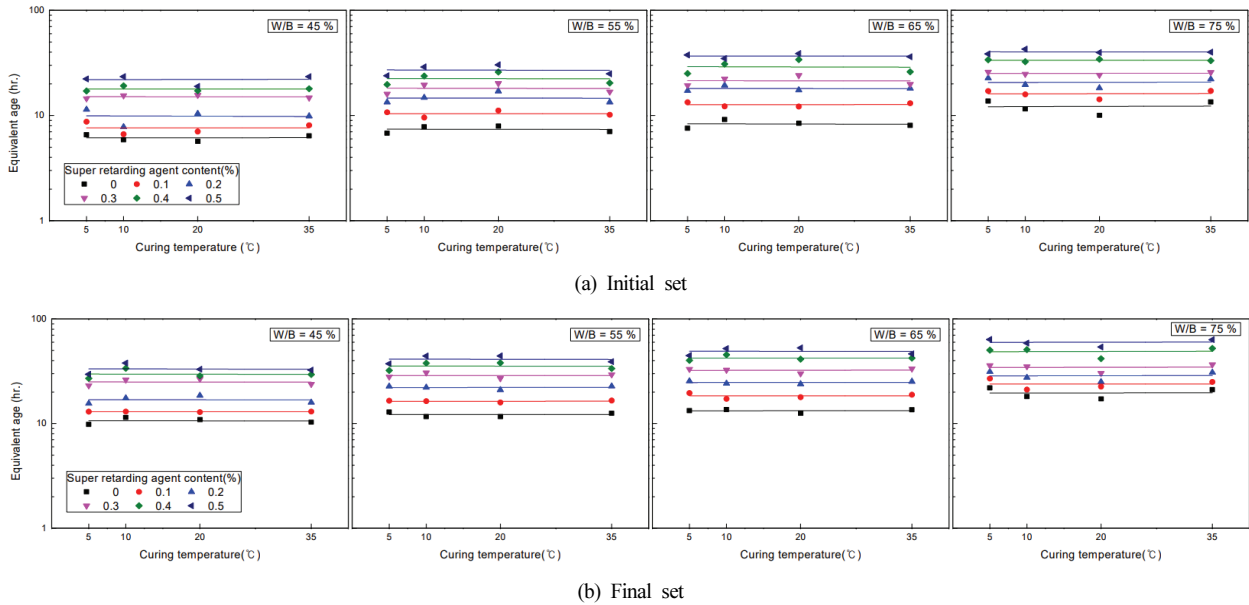


Fig. 8. Equivalent age according to curing temperature

라 등가재령도 증가하는 것으로 나타났으며, 초결에서보다 종결에서 등가재령이 더 크게 나타났다. 이는 물결합재비가 증가할수록 응결시간이 지연됨에 따라 등가재령이 증가하였고, 초결보다 종결이 시간이 더 소요됨에 따른 것으로 판단된다.

4.2.4 응결시간 예측식 제시

Table 9는 본 연구의 변수인 초지연제 혼입률, 등가재령(양생온도, 응결시간) 및 물결합재비를 다중상관분석으로 하나의 통합된 모델식을 제시한 것이다. 먼저, 등가재령(t_e)을 x_1 , 물결합재비(W/B)를 x_2 , 초지연제 혼입률(S)을 y 로 설정하여 회귀분석을 실시하였다. 본 모델식은 목표 양생온도 및 응결시간을 결정하여 등가재령을 산정하고 물결합재비를 결정한 뒤 모델식에 대입하면 적정 초지연제 혼입률을 산정할 수 있다(Lee 2012).

즉, 등가재령식에 요구 조건에 맞는 변수(양생온도, 응결시간)를 대입하여 산정한 등가재령과 요구 조건에 맞는 물결합재비를 Table 9에 제시되어 있는 모델식에 대입하면 요구 조건에 만족하는 적정 초지연제 혼입률이 산정된다. 또한, 본 모델식은 결정계수가 0.90 이상으로 산정되었는데, 이는 1에 가까운 수치로써 모델식

의 적합도가 높은 것을 알 수 있다.

Table 10은 Table 9에서 제시한 모델식의 F-검정 결과를 나타낸 것이다. 즉, Table 9에서 제시한 모델식의 회귀계수가 종속변수인 초지연제 혼입률 변화를 설명할 수 있는지 검증한 것이다. 검증의 방법으로는 F-검정을 실시하였는데, 먼저 다음과 같이 기본가설(H_0)과 대립가설(H_1)을 설정하였다(Lee 2012; Jo et al, 2018).

$$\text{기본가설}(H_0) : \beta_0 = \beta_1 = \beta_2 = 0$$

(독립변수가 종속변수를 설명할 수 없다.)

대립가설(H_1) : 독립변수 중 하나라도 종속변수를 설명할 수 있다.

분석 결과를 통해 기본가설이 채택될 경우 독립변수들이 종속변수를 설명할 수 없는 것을 의미하며, 기본가설이 기각될 경우에는 독립변수 중 적어도 하나 이상의 변수가 종속변수를 설명하는데 유의하게 기여한다는 것을 의미한다.

유의수준 $\alpha = 0.05$ 로 F-검정을 실시한 결과, Table 10에서와 같이 모델식의 P 값이 유의수준의 0.05보다 작으므로 기본가설(H_0)을 기각하여 독립변수들 중 적어도 하나 이상의 변수는 종속변

Table 9. Regression model for determining super retarding agent contents

Set	Regression model	R ²
Initial	$S = 0.0196t_e - 0.0077 W/B + 0.3392$	0.901
Final	$S = 0.0138t_e - 0.0065 W/B + 0.2526$	0.904

Table 10. F-test for regression model

Set	Total	DF	Sum of squares	Mean square	F value	P value			
						Model	Intercept	t_e	W/B
Initial	96	2	2.53	1.26	433.66	7.11×10^{-48}	5.65×10^{-19}	6.17×10^{-49}	4.22×10^{-24}
Final	96	2	2.54	1.27	446.51	2.08×10^{-48}	2.93×10^{-13}	1.80×10^{-49}	3.84×10^{-21}

수를 설명하는데 유의하게 기여한다는 것을 확인하였다. 또한, 각 변수에 대한 P 값이 유의수준 0.05보다 작으므로 종속변수에 유의하게 영향을 미치는 것으로 분석된다. 따라서, 모델식의 회귀계수가 초지연제 혼입률 변화를 설명할 수 있는지 통계적으로 입증할 수 있었다.

식 (5) 및 (6)은 Table 9에서 제안한 모델식을 기반으로 등가재량(양생온도, 응결시간)과 초지연제 혼입률 및 물결합재비를 이용한 초지연 모르타르의 초결 및 종결시간을 예측할 수 있는 식을 제안한 것이다. 즉, 상기에서 제시한 모델식을 다음과 같이 이항정리를 통해 도출하였다. 먼저, 좌항에 등가재량(t_e), 우항에 초지연제 혼입률(S), 물결합재비(W/B), y 절편이 되도록 이항정리를 한다. 다음, 좌항의 등가재량은 등가재량식에 의거하여 산정되므로 등가재량식을 대입하여 정리하고, 좌항에 응결시간($t_{i \text{ or } f}$)을 남겨두고 모두 우항으로 이항정리하면 최종적으로 응결시간 예측식인 식 (5) 및 (6)으로 정리된다.

$$t_i = \frac{51.02S + 0.39W/B - 17.31}{\exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T}\right)\right)} \quad (5)$$

$$t_f = \frac{72.46S + 0.47W/B - 18.30}{\exp\left(\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{273 + T}\right)\right)} \quad (6)$$

- 여기서, t_i : 초결시간 (hr.)
- t_f : 종결시간 (hr.)
- S : 초지연제 혼입률 (%)
- W/B : 물결합재비 (%)
- E_a : 겔보기활성화에너지 (kJ/mol)
- R : 기체상수 (8.341 J/mol · K)
- T : 양생온도 (°C)

Fig. 9는 식 (5) 및 (6)을 토대로 산정한 응결 예측치와 실험을 통해 측정된 실측치를 상호 비교한 것이다. 즉, 응결예측시간을 x축에 도시하고 실험을 통해 측정된 실측시간을 y축에 도시하여 비교하였다. 초결의 경우 매우 양호한 상관성을 보이는 것으로 나타났으나, 종결의 경우 응결시간이 지연될수록 상관성이 다소 낮아지는 것으로 나타났다. 하지만, 전반적으로 예측치와 측정치가 양호한 상관성을 보이는 것으로 나타났다.

상기 결과를 종합적으로 분석하면 콘크리트의 응결시간 예측에 적산온도가 유효하게 적용할 수 있음을 확인하였다. 또한, 실무조

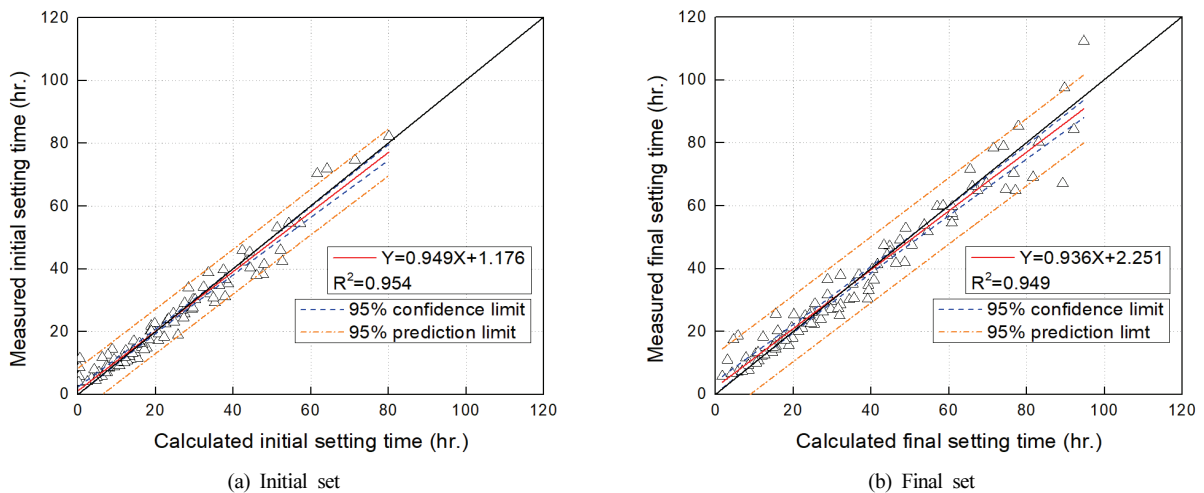


Fig. 9. Comparison of calculated setting times and measured setting times

건에서 물-결합재비 변화에 있어 목표 양생온도 및 응결시간을 결정할 경우 Table 9에 제시되어 있는 모델식을 이용하여 요구조건에 맞는 적정 초지연제 혼입률을 산정할 수 있고, 식 (5) 및 (6)을 이용하면 초지연제를 사용한 배합의 초결 및 종결시간을 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구에서는 다양한 현장의 외기온 및 재료배합 조건하에서 초지연제를 사용한 콘크리트의 정확하고 효율적으로 응결지연을 예측할 수 있는 방법을 제안하기 위해 양생온도와 수화반응속도를 고려한 적산온도를 이용하여 응결시간 예측 방법을 제시하고자 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 초지연제 혼입률이 증가함에 따라 응결시간이 지연되는 것으로 나타났다. 이는 초지연제 제조시 혼입되는 설탕이 시멘트 입자에 흡착하여 시멘트와 물과의 접촉을 차단함으로써 시멘트의 수화가 억제된 것으로 판단된다.
2. 초지연 모르타르의 겔보기활성화에너지는 초결에서 22~ 36 kJ/mol, 종결에서 22~40 kJ/mol로 산정되었으며, 등가재령의 경우에는 양생온도 변화에 따라 큰 변동이 나타나지 않아 응결시간 예측에 적산온도 개념을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.
3. 양생온도와 수화반응속도를 고려한 적산온도를 이용하여 초지연제 사용 모르타르의 응결시간 예측모델을 비선형 회귀분석을 통해 제시하였다. 본 연구에서 제시한 예측모델은 결정계수가 0.9 이상으로 확인되었으며, F-검정을 통해 그 신뢰성을 확인하였다.

이상을 종합하면, 현장조건의 양생온도와 강도수준 그리고 초지연제 사용량을 대입할 경우 본 연구에서 제시된 예측 모델을 통해 목표 응결시간 예측이 가능하며, 실무에서 초지연 콘크리트의 응결과 관련하여 합리적인 품질관리가 가능할 것으로 판단된다.

Conflicts of interest

None.

감사의 글

본 논문은 2021년 한국연구재단의 개인기초연구사업(중견연구)(과제번호:NRF-2021R1A2C2011273)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

References

Al Khafaji, Z.S., Ruddock, F. (2018). Study the retardant effect of using different sugar's types on setting time and temperature of cement paste, *International Journal of Civil Engineering and Technology*, **9(1)**, 519-530.

Carino, N.J. (1991). *CRC Handbook on Nondestructive Testing of Concrete*, CRC Press, 101-146.

DNEWS. (2021). Ready-mixed Concrete in the Seoul is Off Every Saturday, <https://www.dnews.co.kr/uhtml/view.jsp?idxno=202103072055513580085>

Freislenben, H., Pederson, J. (1997). Maturity computer for controlled curing and hardening of concrete strength, *Nordisk Betong*, **(1)**, 19-34.

Han, M.C. (2006). Prediction of setting time of concrete using fly ash and super retarding agent, *Journal of the Korea Concrete Institute*, **18(6)**, 759-767.

Han, M.C. (2006). Prediction of setting time of super retarding concrete incorporating blast furnace slag, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, **22(12)**, 87-96.

Han, M.C., Han, C.G. (2005). Prediction of setting time of concrete using super retarding agent with maturity method, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, **21(5)**, 105-112.

Jo, S.I., Han, J.S., Lee, W.J. (2018). Comparing the performance of likelihood ratio test and F-test for gamma generalized linear models, *The Korean Journal of Applied Statistics*, **31(4)**, 475-484.

Juenger, M.C.G., Jennings, H.M. (2002). New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **32(3)**, 393-399.

Kim, H.S. (2021). An Experimental Study on Compressive Strength Prediction of Concrete with Blast Furnace Slag using a Calorimeter based on the Maturity Method, Master's Thesis, Hanyang University, Korea [in Korean].

Kjellsen, K.O., Detwiler, R.J. (1993). Later ages strength prediction by modified maturity method, *ACI Materials Journal*, **90(3)**,

220–227.

Lee, D.G. (2012). Mitigation of Autogenous Shrinkage for High Strength Concrete Applying Edible Oils, Ph.D Thesis, Cheongju University, Korea [in Korean].

Pinto, R.C.A., Hover, K.C. (1999). Application of maturity approach to setting times, ACI Materials Journal, **96(6)**, 686–691.

Pinto, R.C.A., Schindler, A.K. (2010). Unified modeling of setting and strength development, Cement and Concrete Research, **40(1)**, 58–65.

Young, J.F. (1972). A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures, Cement and Concrete Research, **2(4)**, 415–433.

등가재령을 이용한 초지연 모르타르의 응결시간 예측식 제안

본 연구에서는 초지연제 혼입률, 양생온도 및 강도수준 변화에 따른 응결지연 특성을 실험적으로 고찰하고, 응결시간과 수화반응속도 관점에서 이들의 영향을 정량적으로 평가할 수 있는 적산온도를 이용한 응결시간 예측식을 제안하고자 하였다. 그 결과, 양생온도, 강도수준(물결합재비) 및 초지연제 혼입률을 결정한 뒤 본 연구에서 제안한 모델식에 대입하면 응결시간을 예측할 수 있다. 모델식의 경우에는 결정계수가 0.9 이상으로 나타났으며, F-검정을 통해 그 신뢰성을 확인하였다. 최종적으로 본 논문에서 제안한 모델식을 활용하면 실무에서 초지연 콘크리트의 응결과 관련하여 합리적인 품질관리가 가능할 것으로 판단된다.