

규불화마그네슘에 의한 포틀랜드 시멘트의 수화 지연효과

한상호 · 이경희 · 정성철 · 김남호*

명지대학교 무기재료공학과

*동양 중앙 연구소

(1996년 12월 26일 접수)

The Effects of Hydration Retarding of Portland Cement by $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$

S. H. Han, K. H. Lee, S. C. Jung and N. H. Kim*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

*Dong Yang Central Laboratories

(Received December 26, 1996)

요 약

대표적인 무기계 지연제인 규불화마그네슘($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)을 시멘트 수화반응시 첨가했을 때의 수화반응의 지연 효과 및 특성과 수용액 이온농도 변화 고찰하기 위하여 규불화마그네슘을 시멘트 질량의 0.3wt%에서 5wt%까지 변화시키면서 그 영향을 연구 검토하였다. 시멘트 모르타르의 flow는 지연제의 첨가에 따라 감소하는 경향이 있으며 응결 시간은 지연제의 첨가량에 따라 지연되었다. 모르타르의 압축 강도는 지연제의 첨가량에 따라 3일, 7일 까지는 지연제를 첨가하지 않은 plain mortar에 비하여 약간 낮은 강도를 나타내나, 시간이 지남에 따라 회복되어 28일이 지나면 plain 모르타르와 같은 강도를 나타낸다. 규불화마그네슘이 첨가되면 수화 초기 단계에서 시멘트로부터 용출된 알칼리 이온과 반응하여 K_2SiF_6 의 생성이 일어나며 그와 동시에 Ca^{++} 와 F^- 와의 반응에 따라 CaF_2 화합물이 생성됨을 확인하였다. 이때 생성된 K_2SiF_6 및 CaF_2 생성물의 비표면적은 대단히 컸으며 이들 물질이 수화반응 초기에 미수화 시멘트 입자 표면에 생성되어 시멘트의 수화가 지연되는 것으로 검토된다 또한 수화초기의 수화 용액의 Ca^{++} 및 K^+ 이온 농도의 저하 역시 포틀랜드 수화반응속도를 지연시키 주는 이유가 된다.

ABSTRACT

The retarding effects of $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ on the hydration of portland cement were studied. The setting time, flow value and compressive strength of mortar were measured and the mechanism of retardation was also studied by ion concentration in solution, SEM, BET, and X-ray diffraction. The results are as follows ;

1. Setting time was delayed by the addition of $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$.
2. The flow value of mortar decreases depending upon the amount of $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$
3. The compressive strength was almost same or some increase on 28 days hydration.
4. The main retardation mechanism of $MgSiF_6$ on the hydration of portland cement may be explained by the following hypothesis. $MgSiF_6$ depressing the Ca^{++} and K^+ ion concentration of cement paste solution because of the recrystallization of K_2SiF_6 and CaF_2 phase. The new products of K_2SiF_6 and CaF_2 deposit on the surface of unhydrated cement powder and harzard the mass transfer through these layer. The low concentration of Ca^{++} , K^+ ion in solution was decreasing the hydration rate of portland cement.

Key words : *Magnesium hexafluorosilicate hexahydrate, The retarding hydration, Cement mortar.*

1. 서 론

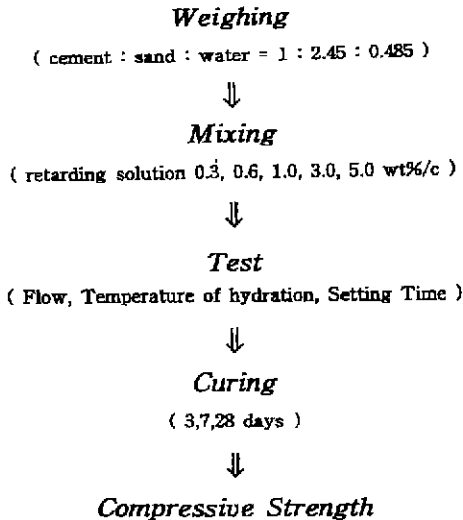
건축물의 대형화와 도심 교통의 혼잡화 토목공사의 매스화 등으로 인한 콘크리트 타설시 발생하는 cold

joint 문제, slump loss의 문제, 수화발열에 의한 콘크리트 균열의 문제 등이 심각하게 대두되고 있다.^{1,2,3)}

본 연구는 이러한 문제점을 풀기 위하여 콘크리트 응결 경화 속도의 조절^{4,5)} 및 발열 속도의 지연 및 저감을

Table 1. Chemical Composition of the Cement

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F · L	Ig · L
Content	20.91	5.57	2.93	62.28	3.26	2.11	0.89	0.08	0.77	1.61

**Fig. 1.** Flow chart of experimental procedure.

목표로 규불화마그네슘을 사용하여 시멘트 수화반응 지연 및 발열 속도 조절기능을 살펴보고 그러한 현상의 원인을 검토하는데 목적을 두고 있다. 저자의 연구결과¹⁾에서는 수화발열속도 및 초기응결시간과 강도변화등에 미치는 MgSiF₆·6H₂O의 영향이 검토되었으나 수화 수용액의 거동에 관한 검토는 이루어지지 못해 전체적인 해석이 미흡하였다.

2. 실험

2.1. 출발원료

시멘트 : 본 연구에서 사용한 시멘트는 2967 cm³/g의 비표면적을 가지며 비중이 3.15인 국내 D사에서 제작된 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 그 화학 조성을 Table 1에 나타내었다.

지연제 : 지연제는 순도가 98%인 일본 Junser사의 규불화마그네슘(Magnesium Hexafluorosilicate Hexahydrate, MgSiF₆·6H₂O) 특급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

실험의 전체적인 흐름을 Fig. 1에 나타내었다.

시멘트, 모래, 물의 비율을 1:2.45:0.485로 하고 지연제를 수용액 상태로 하여 시멘트 무게에 대해 0.3, 0.6, 1.0, 3.0, 5.0wt%를 첨가하여 KS L 5109(수경성 시멘트

의 반죽 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 의하여 혼합하였다.

수화 반응 속도의 측정은 단일식 수화열 측정기로 측정하였으며 flow value의 측정은 KS L 5111(시멘트 시험용 flow table)에 의하여 측정하였고 응결 시간의 측정은 KS L 5108(비카트 침에 의한 시멘트 응결 시간 측정 방법)에 의해 측정하였다

압축 강도 측정은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축 강도 시험 방법)에 의해 공시체를 제작하여 24시간 동안 습윤 양생시킨 후 탈형하여 수증 양생시킨 후 일정 수화기간(3일, 7일, 28일)이 경과된 후에 시험에 사용하였다.

한편 규불화마그네슘 첨가에 의한 지연 mechanism을 밝히기 위하여 시멘트 paste의 수화 도중의 침출액의 각 이온 농도의 변화를 추적하였다. CaO의 농도 측정은 시멘트와 물의 비율을 1:1로 하여 각 지연제 첨가량에 따른 시멘트 paste 수용액의 CaO의 농도 변화를 JIS R 5202(포틀랜드 시멘트의 화학적 분석 방법)에 의한 방법으로 측정하였고 K⁺ 및 Na⁺의 농도 측정은 시멘트와 물의 비율을 1:2.5로 일정한 반응을 시킨 시멘트를 원심 분리하여 미수화 반응물을 제거하고 여액에 지연제를 첨가하였다. K⁺ 및 Na⁺의 농도 변화는 AAS(원자 흡수 분광기)를 사용하여 측정하였다. 수화생성물은 시멘트와 물의 비율이 1:0.5인 시멘트 paste에 지연제를 첨가하여 일정 시간 반응시킨 후 ethyl alcohol로 수화 정지시킨 후 X-ray와 BET로 분석하였으며 또한 시멘트 paste의 자유 침강 체적을 관찰하였다. 수화물의 미세구조 및 수화물의 형태는 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 규불화마그네슘 첨가에 따른 시멘트의 수화발열 및 물성변화

3.1.1. 단일 온도 상수

수화 발열과 수화 반응 속도가 반드시 비례 관계이지는 않지만 수화 발열 속도에 따라서 수화 과정이 파악되므로 수화 반응에 따른 단일 온도 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 의하면 지연제의 첨가량이 증가함에 따라 시멘트가 물과 접촉한 후 수분 사이의 초기 발열이 크게 나타나고 있다. 이것은 뒤에서 X-ray 결과 및 액상분석에서 볼 수 있드시 시멘트 구성

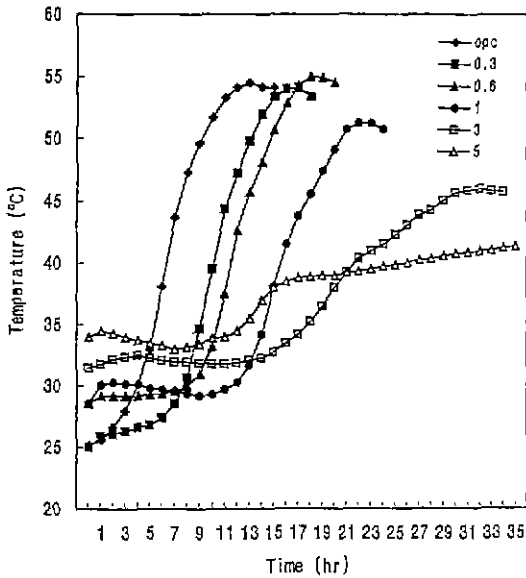


Fig. 2. The profile heat evolution of mortar depend on the retarder content.

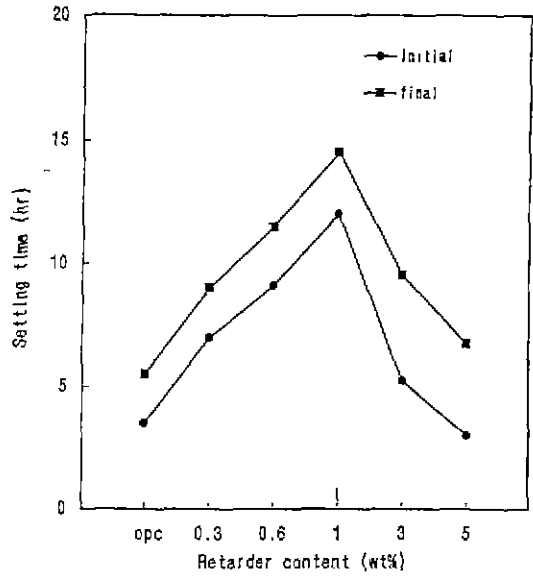


Fig. 4. The setting time of cement mortar depend on the amount of retarder.

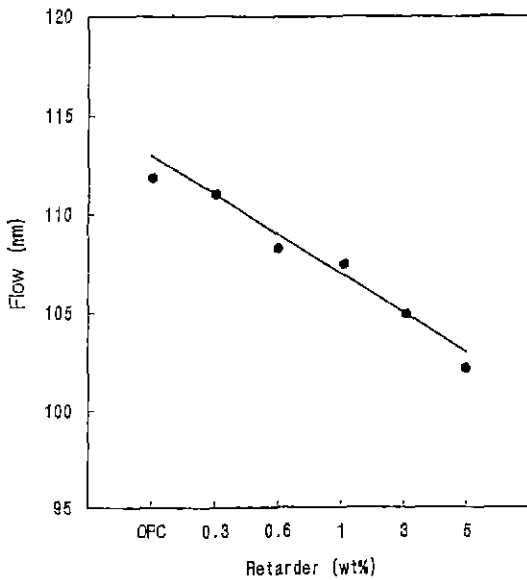


Fig. 3. The variation of flow value of the mortar by the amount of retarder.

광물의 수화 반응이라기 보다는 첨가된 규불화마그네슘과 시멘트 수용액에 용출되어 있는 알칼리 이온과의 반응으로 인한 발열에 의한 것이다. 초기 발열이 있는 후의 발열 곡선은 지연제의 첨가량이 증가할 수록 수화의 지연에 의한 유도기가 길어지게 되며 또한 그 후의 최고 발열에 이를 때까지의 시간이 늦어짐과 동시에 최고 발

열 온도가 55°C에서 40°C까지 낮아짐을 알 수 있다.

3.1.2. Flow value

규불화마그네슘 첨가에 따른 시멘트 모르타르의 Flow value의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. plain mortar의 경우 111.3 mm인데 반하여 지연제의 첨가에 따라서 111 mm~102 mm까지 감소되었다. 한편 3.0wt%와 5.0wt% 첨가시에는 가응질(false setting) 현상이 나타났다.

3.1.3 응결시간

규불화마그네슘의 첨가량에 따른 응결 시간의 변화를 Fig. 4에 나타내었다 plain mortar의 경우에는 초결이 3.5, 종결이 5.5시간인데 반해 0.3, 0.6, 1.0wt%까지는 지연제의 첨가량이 증가할수록 초결은 각각 7, 9, 12시간으로 나타났으며, 종결은 9, 11.5, 14.5시간으로 나타나 초결과 종결 모두 3~8시간, 4~10시간 길어졌으며, 3.0wt% 이상에서는 가응결로 인한 초결 및 종결의 시간이 짧게 나타난다.

3.1.4 압축강도

규불화마그네슘 첨가에 따른 압축 강도 측정 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 3일 강도의 경우에는 지연제를 첨가함에 따라 압축 강도는 감소하는 경향을 나타내며 5.0wt%첨가 시에는 240 kgf/cm²으로 plain mortar에 비하여 약 10%이상 감소하였다 그러나 7일 강도의 경우에는 강도가 서서히 회복되고 있음을 볼 수 있었으며 28일 강도의 경우에는 첨가량이 많은 5.0wt%의 경우에도 385 kgf/cm²로 나타나 plain mortar와 비슷하거나

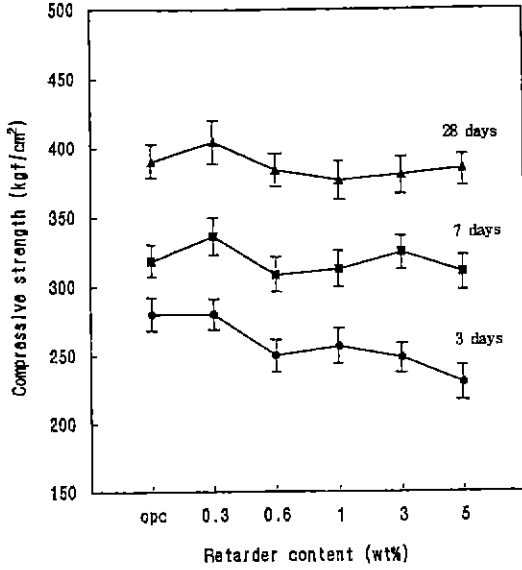


Fig. 5. The compressive strength of cement mortar depend on the amount of retarder.

도리어 높은 강도를 나타냈다. 이 결과로 부터 규불화 마그네슘은 응결 이후의 강도발현에는 악영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 이것은 초기 생성물인 K_2SiF_6 가 경화체 조직의 치밀화에 기여한 것과 수화반응의 완만한 진행으로 조직의 치밀화에 기여한 것으로 판단되나 좀더 확실한 이유는 앞의로의 연구과제라 생각된다.

3.2. 시멘트 paste 수용액의 이온 농도 변화

시멘트가 물과 반응하여 수화가 진행될 때 paste 내의 수용액의 각 이온 농도의 경시 변화는 시멘트의 수화 반응 속도 및 생성물과 깊은 관계가 있다. 규불화마그네슘을 첨가하였을 경우에 수용액의 이온 농도 변화를 알아보기 위하여 시멘트 paste수용액의 알칼리 이온 농도 변화를 측정하였다. CaO농도 변화는 Fig. 6에 나타냈다. 시간의 변화에 따른 CaO 농도의 변화를 보면 규불화마그네슘의 첨가에 따라 CaO의 초기 과포화 농도는 급격하게 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 첨가된 규불화마그네슘이 반응 초기의 시멘트 수용액 내의 Ca^{2+} 와 반응하여 $CaSiF_6$ 와 같은 화합물 혹은 CaF_2 와 같은 화합물이 형성되고 그것이 미반응시멘트 입자의 표면을 덮어 그 후의 용출을 조절하기 때문으로 보인다.²⁵⁾

Fig. 7은 K^+ 와 Na^+ 의 시간에 따른 농도 변화를 나타냈다. 결과에서 알 수 있듯이 K^+ 의 농도는 첨가된 지연제의 양이 증가할 수록 농도의 급격한 감소가 나타나고 있음을 볼 수 있다. Na^+ 의 경우는 미량으로써 그 차이를

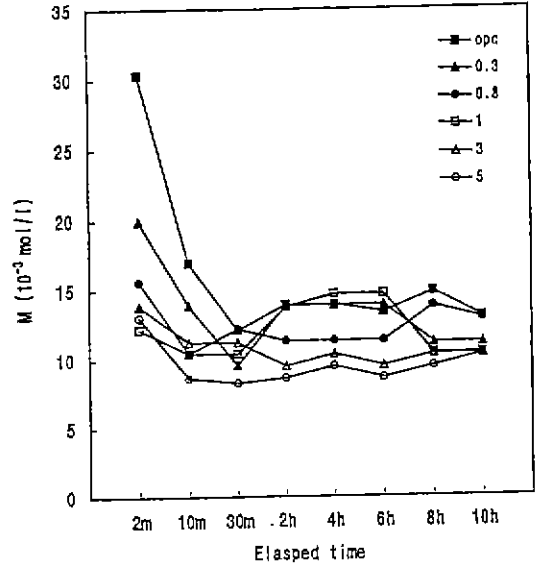


Fig. 6. The CaO concentration depend upon the hydration time of solutin in cement past.

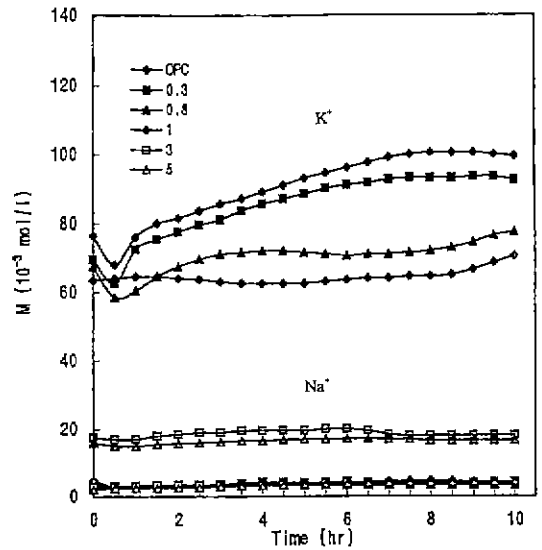


Fig. 7. The concentration of K^+ and Na^+ depend upon the hydration time of solutin in cement past.

측정할 수 없었다. 이에 규불화마그네슘 첨가량과 K^+ 와 Mg^{2+} 의 치환반응량을 측정하기 위하여 Mg^{2+} 의 수용액 속의 이온 농도와 수용액에서 감소되어지는 K^+ 농도와 의 관계를 Fig. 7로부터 산출하여 그 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Fig. 8에 의하면 첨가된 규불화마그네슘에서의 Mg^{2+} 은 K^+ 과 치환 반응하여 감소되어지고 있음을 알

수 있는데 이때의 치환은 거의 100%에 이르고 있음을 알 수 있어 결국 초기에 투입된 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 는 용해되어 용액 중의 K^+ 과 반응하여 K_2SiF_6 으로 됨을 알 수 있다. 이와 같이 반응 초기의 Ca^{++} 및 K^+ 농도의 감소는 Fig. 6 및 Fig. 8의 결과를 종합적으로 검토하면 첨가된 규불화마그네슘과의 반응에 의한 $CaSiF_6$ 및 K_2SiF_6 와

CaF_2 의 생성에 의한 것이라 생각되어지나,²⁵⁾ 이것을 알아보기 위하여 시멘트 paste를 30분간 반응시킨 후 반응 수용액에 지연제를 첨가하고 이때 생성되는 수화물을 XRD로 분석한 결과(Fig. 9), 수화 반응 중인 시멘트 수용액에서 규불화마그네슘에 의해 새로이 생성되는 수화 생성물은 K_2SiF_6 와 CaF_2 였으며 $CaSiF_6$ 의 존재는 확인이 되지 않았다.

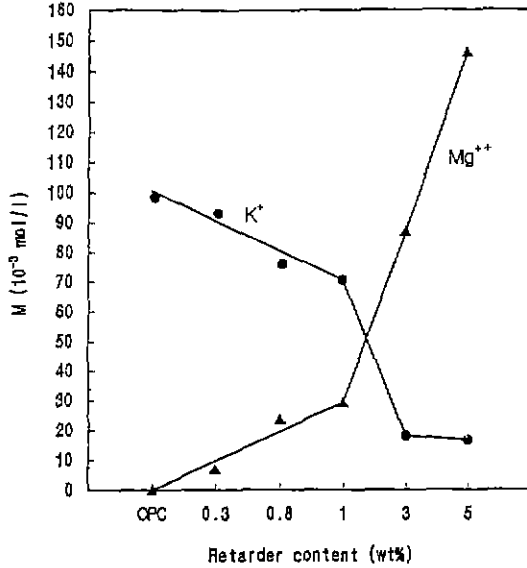


Fig. 8. The concentration of Mg^{2+} and K^+ by the amount of retarder.

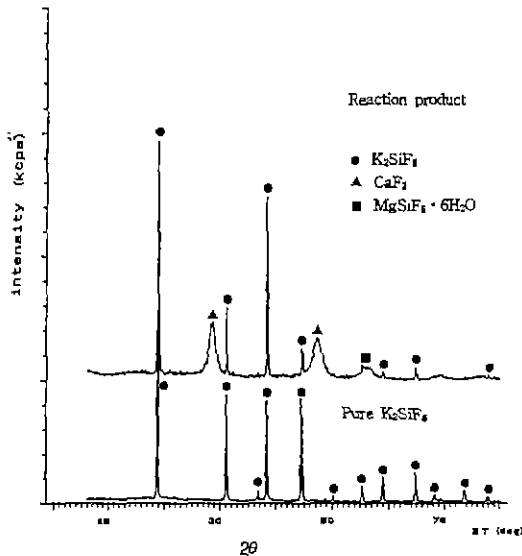


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the reaction product between cement paste solution and retarding solution.

3.3. 수화 생성물

Fig. 10은 규불화마그네슘의 첨가량을 달리한 시멘트 paste(w/c=0.5)를 24시간 수화 반응시켜 XRD로 분석한 결과를 나타냈다. 지연제의 첨가량이 증가함에 따라

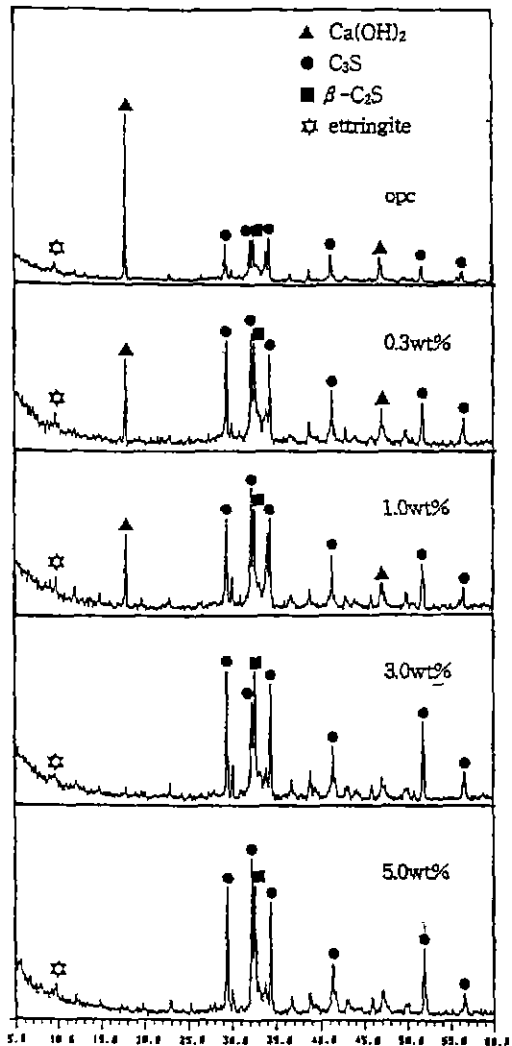


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the paste by the amount of retarder(after 24 hr).

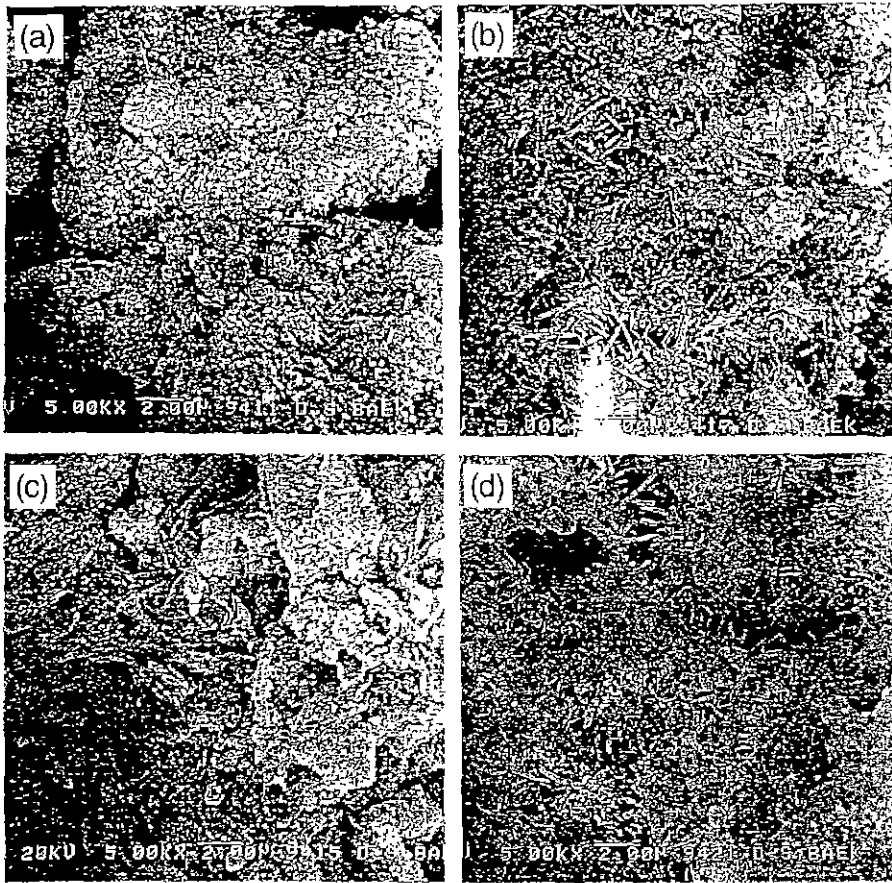


Fig. 11. SEM photograph of hardened cement paste ($\times 5000$). a) cement only 10 hr b) cement only 72 hr c) 1.0wt% 10 hr d) 1.0wt% 72 hr

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성이 극도로 억제되며 3.0wt% 이상에서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성을 확인할 수 없었다. 즉 이것은 지연제에 의한 수화 반응의 지연을 단적으로 보여주는 결과로써 전체적인 수화반응이 MgSiF_6 의 첨가로 늦어지며 이에 따라 미수화시멘트가 거의 반응하지 않은 상태로 남아 있고 수화반응과 더불어 생성되어야 할 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 극도로 억제되고 있다.

Fig. 11은 paste를 각각 10시간, 72시간 반응시킨 후의 수화물의 SEM 사진이다. 반응 10시간에서 지연제를 첨가하지 않은 경우는 활발한 수화에 의한 수화물인 C-S-H생성이 확인되며 72시간 후에는 C-S-H계 화합물이 더욱 치밀하게 생성됨을 볼 수 있다. 한편 지연제 1.0wt%첨가의 경우에는 시멘트 입자의 크기가 구별할 수 없을 정도로 피막에 의하여 덮여 있음을 볼 수 있다. 이것은 피막 형성에 의해 수화가 지연되고 있음을 보여주는 것이라 추정되며, 반응 72시간이 지나면 첨가량에 관계없이 생성물은 C-S-H첨상 구조로써 그 차이를 구별

하기 어려웠으나 지연제 첨가의 경우가 무첨가에 비해 조직이 치밀하지 못하여 수화 반응이 늦어졌음을 보여 준다. Fig. 12는 지연제 첨가량에 따른 수화 30분 후의 각 시멘트 paste의 비표면적을 BET로 측정한 결과를 나타냈다. 지연제의 첨가량이 증가할 수록 반응 초기의 시멘트 paste의 비표면적은 크게 증가되고 있음을 알 수 있다. Fig. 13은 시험관에 시멘트와 물의 비율을 1:2.5로 하고 각각에 지연제의 첨가량을 변화시켜 동시에 반응시킨 후 시간에 따른 수화물의 침강 부피를 나타냈다. 반응 후 8시간 후의 부피를 보면 규불화마그네슘의 첨가량이 증가할 수록 침강부피는 증가됨을 볼 수 있다. 이것은 수화물 속의 저밀도 혹은 미립의 입자가 많다는 것을 뜻하며, 이는 비표면적 측정에서도 확실하게 알 수 있듯이 K_2SiF_6 의 생성에 의한 것으로 추측된다. 즉, K_2SiF_6 는 그 입자의 크기가 매우 적어 미립의 입자가 시멘트 크링 커 표면에 다량 생산되는 것도 시멘트 지연의 하나의 원인이라 생각된다.

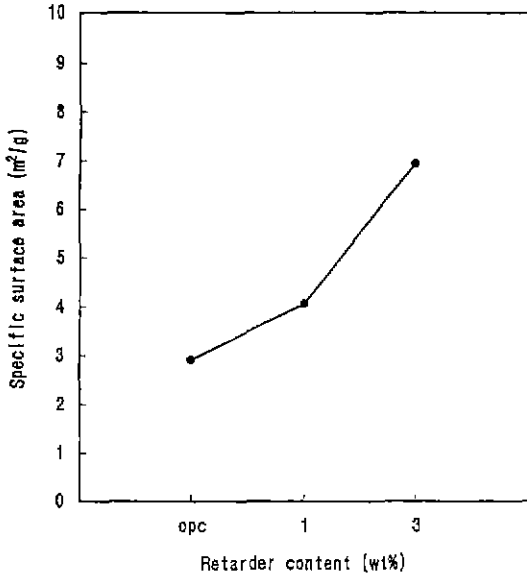


Fig. 12. Specific surface area of hydrate cement paste depend upon the content of $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ (30 min hydration).

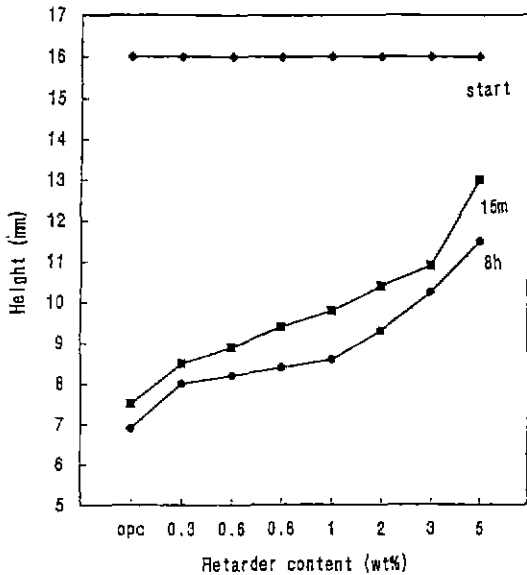


Fig. 13. The volume of cement paste dependd on the amount of retarder.

4. 결 토

무기계 지연제인 규불화마그네슘($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)을 시멘트에 첨가했을 때의 수화 반응 지연은 다음과 같이 검토 된다.

4.1. 응결 시간의 지연

시멘트 paste나 모르타르 등의 응결이관 시멘트 입자가 수화하여 자유수를 고정시켜 생성한 수화물이 서로 접촉, 집착하여 점성이 현저하게 상승한 상태이며 이 시점에서의 입자간의 부착력은 물의 표면장력에 의한 부착력 외에, 새로이 생성된 수화물 상호간의 응집력이 작용하는 것이다. 그러므로 본 실험의 결과에서 규불화마그네슘의 첨가에 따른 응결 시간의 지연은 수화 용액 내의 이온 농도의 저하나 X선 회절 결과에서의 $Ca(OH)_2$ 생성의 지연 등에서 볼 수 있듯이 수화물 생성 속도가 늦어 수화물 상호간의 응집력이 작아지기 때문이라고 생각되며 Flow value와 응결 시간의 결과에서 나타난 3.0wt%와 5.0wt%에서의 가응결 현상은 반응 초기의 새로운 생성물의 급격한 증가에 의한 것이라고 생각되어진다.

4.2. 수화용액의 이온농도

규불화마그네슘을 첨가한 경우, 수화 초기의 K^+ 의 농도는 지연제의 첨가량이 증가함에 따라 급격하게 감소하는데 이것은 첨가된 규불화마그네슘($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)의 Mg^{2+} 과 K^+ 이 치환 반응하여 새로운 수화 생성물인 난용성의 K_2SiF_6 와 CaF_2 를 형성하고 이것의 침전에 따른 결과이다. 물론 이 경우 $CaSiF_6$, $NaSiF_6$ 등의 생성물도 예상되나 본 연구에서 X-선 분석으로 확인이 되지 못했다. 시멘트 초기 수화 과정에서는 Ca^{2+} , Si^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ 등과 같은 이온들이 용출하게 되는데 이때의 용출 속도는 K^+ , Na^+ 이온의 용출이 가장 빠르게 일어나며 시멘트 크랙커 광물 속에 K^+ , Na^+ 의 고용은 주로 알칼리 황산염이나 유리질 상을 이루고 있는 칼슘알루미늄에이트상(C_3A)에서 찾아볼 수 있다. 즉 상온에서 높은 용해도를 가진 규불화마그네슘은 즉시 용해되어 Mg^{2+} 이 생성되며 이것은 시멘트에서 용출된 K^+ 나 Ca^{2+} 와 치환 반응하여 상온에서 용해도가 낮은 난용성의 K_2SiF_6 와 CaF_2 를 생성하게 된다. 또한 이 새로운 수화 생성물인 K_2SiF_6 와 CaF_2 는 BET와 paste의 자유 침강 속도의 실험에서 알 수 있었듯이 비표면적이 상당히 커 지연제의 첨가량이 증가할수록 시멘트 paste의 비표면적을 증가시켰다. 이것은 새로운 수화 생성물인 미립의 불용성의 K_2SiF_6 가 시멘트 입자 표면을 균일하게 코팅되어 시멘트의 수화를 지연시키는 원인이 되고 있음을 암시한다. CaO 농도의 변화는 규불화마그네슘의 첨가량이 증가함에 따라 수화 초기의 CaO 의 과포화 농도가 급격하게 감소하였으며 이때 생성된 수화 생성물은 CaF_2 임을 알 수 있으며 이 또한 수화반응지연의 하나의 이유이다. 다른 한편 수화액 분석에서 볼 수 있듯이 지연제 첨가에 의한 Ca^{2+} 와 K^+ 및 Na^+ 농도의 감소는 C_3S 수화의 지연도 함께 가져온다.

24시간 반응시킨 시멘트 paste의 XRD 분석 결과에서 규불화마그네슘의 첨가량이 증가함에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성이 감소되고 있다. 이것은 C_3S 수화에 있어서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 석출은 C_3S 의 용출속도를 가속시킨다는 면에서 볼 때 이러한 반응 초기의 Ca^{2+} 의 과포화 농도의 감소는 수화 지연의 또하나의 원인으로 작용한다.

5. 결 론

대표적인 무기계 지연제인 규불화마그네슘을 시멘트에 첨가하였을 때의 지연 효과 및 특성과 지연의 기구는 다음과 같이 설명이 가능하다.

1. 수화 반응의 단열 온도 변화는 규불화마그네슘의 첨가량이 증가함에 따라 온도 상승 peak 시간이 지연되며 또한 최고 온도 상승 폭이 적어진다.

2. 규불화마그네슘의 첨가에 따라 시멘트 paste 추출액(수용액)의 Ca^{2+} 와 K^+ 이온 농도는 급격히 하강하게 되며 그 이유는 CaF_2 와 K_2SiF_6 의 생성에 의한 것이다.

3. 생성된 K_2SiF_6 는 미립으로 비표면적이 대단히 크며 CaF_2 및 K_2SiF_6 는 시멘트 입자 표면에 생성되어 물질의 이동을 제한하여 시멘트 수화를 저해하는 요인의 하나로 작용하다.

4. 시멘트 수화의 $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 첨가에 따른 수화 지연은 K_2SiF_6 및 CaF_2 생성물과 같은 제3의 물질이 생성되어 초기수용액 알칼리 농도를 급격히 저하시킴과 동시에 생성된 이들 물질들이 미수화물 입자의 표면 피복 효과를 가져와 물질 이동을 지연시키는 것이 주된 요인으로 분석된다.

감사의 글

본 연구 논문은 1996년 과학재단 핵심과제 연구 지원 금에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. 當田文郎, "收縮, 低減劑," *フラインケミカル*, **24**(8) 39~50(1995).
2. 五味秀明, "膨脹材," *フラインケミカル*, **24**(8) 51~62(1995).
3. Kazuo INADA, Noriyuki KOZAKAI, Hisashi INOKAWA and Kiyohiko UCHIDA, "Effect of Heat Controlling Agent in Mass Concrete," *CAJ Proceeding of Cement & Concrete*, No.44, pp198~203(1990).
4. 内川浩·宇智田俊一郎 "Influence of Boric Acid on Hydration of Ultra Rapid Hardening cement." *小野田研究報告* Vol.29, NO.2(1977).
5. Masao SHIMODA, Yoshihiko OKADA, Junichi KASAI, "Studies on the Mechanism of Hydration, Control of CaO by Na_2SiF_6 ," *小野田研究報告*, **29**(1) 91~9 (1977).
6. Hiroshi UCHIKAWA, "What is the Role of Free Lime in the Early Hydration of Alite?-Does It Act as Retarder or Accelerator?," *小野田研究報告* **36**(2) 69~78 (1984)
7. Masao SHIMODA, "Studies on the Mechanism of Hydration of Quick Lime," *小野田研究報告* **27**(1) 12~39 (1975).
8. Masao SHIMODA, "Influence of Inorganic Fluosilicates on the Rate of Hydration of Quick Lime," *Gypsum & Lime*, **102**, pp 243~248 (1969).
9. 村田二郎, 黒井登起雄, 前田光宏 "超遲延混和劑に關する研究" *セメント・コンクリート*, **385**, pp 6~12, Mar(1979).
10. 伊藤眞純, 田中泰一, "超遲延劑の應用," *セメント・コンクリート*, NO 471, pp 31~37 Mar (1986).
11. 伊藤眞純, 竹内徹, "遲延および超遲延のメカニズム," *セメント・コンクリート*, NO.472, June (1986).
12. 田麥典房, "凝結, 硬化調節劑(超遲延劑)," *フラインケミカル*, vol.24, NO.8, pp 20~30 (1995).
13. 이재한, 이경희, 김홍기 "시멘트 모르타르의 응결지연 효과에 관한 연구." *한국요업학회지* **33**(3) 307~312 (1996).