

규불화아연($ZnSiF_6$, aq)이 첨가된 시멘트의 유동성과 수화특성

김도수[†] · 김배수 · 임현성* · 남재현** · 노재성***

(주)알엔에프텍 기업부설연구소

*한국화학연구원 분석실

**대전대학교 건축공학과

***충남대학교 정밀공업화학과

(2001년 11월 2일 접수; 2001년 12월 28일 승인)

Fluidity and Hydration Properties of Cement Paste Added Zinc Fluosilicate($ZnSiF_6$, aq.)

Do Su Kim[†], Bae Su Khil, Heon Seong Lim*, Jae Hyun Nam** and Jae Seong Rho***

R & D Center, Recycling and Fluorine Tech. Co. Ltd., Daejeon 305-764, Korea

*Chemical Analysis Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Architectural Engineering, Daejeon University, Daejeon 300-716, Korea

***Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received November 2, 2001; Accepted December 28, 2001)

초 록

금속염으로 산화아연(ZnO)과 규불화수소산(H_2SiF_6)을 이용하여 용액법으로 규불화아연($ZnSiF_6$, 농도 15%)을 제조하고 이를 시멘트용 혼화제로 첨가하여 시멘트의 유동성과 수화특성에 미치는 영향을 파악하였다. 규불화아연의 첨가량을 시멘트량 대비 1.0~4.0%로 증가시켜 첨가한 시멘트 페이스트의 초기 유동성과 유동성의 경시변화를 측정하였다. 초기 유동성은 mini-slump 시험을 통해 평가하였고, 유동성의 경시변화는 slump loss 시험을 통해 평가하였다. 또한 규불화아연을 시멘트에 1.0~3.0%로 첨가하였을 때 시멘트의 응결시간에 미치는 영향과 시멘트 수화열 변화에 미치는 영향을 파악하였다. 시멘트 페이스트의 유동성은 규불화아연이 2.1% 첨가되었을 때 가장 높게 나타났으나 경시변화는 다소 큰 것으로 나타났다. 시멘트 응결시간은 규불화아연의 첨가량 증가에 따라 지연되는 특성을 보였으며, 시멘트 수화열은 첨가량에 비례하여 감소되는 경향을 보였다.

ABSTRACT

Zinc fluosilicate ($ZnSiF_6$, 15% aqueous solution) was prepared using zinc oxide (ZnO) and fluosilicic acid (H_2SiF_6) by solution synthetic method. The fluidity and hydration properties of cement which was added $ZnSiF_6$ (aq.) as an additive for cement were studied. At water to cement ratio (W/C) equals to 0.45, the initial fluidity and slump loss of cement paste which the addition of $ZnSiF_6$ (aq.) was increased from 1.0% to 4.0% based on cement weight were investigated. Initial fluidity of cement paste was measured by mini-slump test and slump loss was examined by measuring the fluidity variation of cement paste with time elapsed from 0 min to 120 min at intervals 30 min. Also, the effect of $ZnSiF_6$ addition on the setting and hydration of cement paste when $ZnSiF_6$ increased in the addition range 1.0% to 3.0% were investigated. The fluidity of cement paste which was added 2.1% $ZnSiF_6$ (aq.) presented the highest value among all addition ranges. The setting time of cement paste was retarded gradually and the heat evolution of hydrated cement was reduced with the increasing of $ZnSiF_6$ addition.

Key words : Zinc fluosilicate salts, Mini-slump, Slump loss, Fluidity, Cement hydration

1. 서 론

현재 국내에서는 형석(fluorite, CaF_2)과 황산을 이용하여 불화수소산(HF) 제조하는 공정중에 부생가스로 사불화규소(SiF_4) 가스가 발생되는데, 이를 물에 흡수시키는 공정 혹은

실리콘 반도체 표면을 세척하는 공정을 통해 다량의 규불화수소산(H_2SiF_6)이 공정부산물로 발생되고 있다. 일반적으로 불소화합물은 염화물, 산화물, 탄산염 형태의 금속염과의 높은 반응성으로 다양한 불화칼슘(CaF_2), 불화마그네슘(MgF_2), 불화알루미늄(AlF_3)와 같은 금속불화물(metal fluoride) 혹은 규불화아연($ZnSiF_6$), 규불화마그네슘($MgSiF_6$), 규불화동($CuSiF_6$) 및 규불화나트륨(Na_2SiF_6)과 같은 규불화염(fluo-

[†]Corresponding author : succer77@empas.com

silicate salts) 형태의 화합물이 용이하게 형성되며, 이들은 주로 $1\ \mu m$ 이하의 매우 미세한 입자로 용액반응중 난용성 침전물의 형태로 생성된다.¹⁾

그러나 이러한 화합물 형성에서 HF, H_2SiF_6 와 같은 불소 화합물은 pH가 높은 알카리영역에서는 금속염과 반응하여 금속불화물을 주로 생성시키지만 산성영역에서는 오히려 규불화염을 생성시키는 반응이 우세한 것으로 알려지고 있다.²⁾

이러한 규불화염중 Lee 등³⁾의 연구결과에서 규불화마그네슘 수화물($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)이 시멘트에 1.0% 이상 첨가되면 시멘트의 초결 및 종결이 4~8시간까지 지연효과가 뚜렷하다고 발표한 것과 같이 규불화마그네슘은 주로 시멘트 분야에서 시멘트의 수화반응을 지연시키기 위한 무기계 응결 지연제(retarder)로 사용되고 있다. 이 때문에 규불화마그네슘은 한중(寒中) 콘크리트 공사, 수화열 저감이 필요한 댐과 같은 매스(mass) 콘크리트 시공시 필수 불가결한 혼화재료로 평가되고 있다. 그러나 규불화아연과 규불화동은 화합물내 불소의 항균 특성을 이용하여 해양 콘크리트 구조물에 서식되는 조류, 곰팡이 등의 발생을 억제하는 방오(防汚) 콘크리트용 혼화재료로도 사용된 보고⁴⁾가 있다. 그리고 이들 규불화염이 시멘트에 첨가되면, 미세한 입자상인 규불화염이 시멘트 수화과정중에 발생하는 간극 및 공극을 충전함으로써 강도증진에도 효과가 있을 것으로 기대되고 있다.^{5,6)}

이와 같이 규불화염이 시멘트 분야에서 시멘트 콘크리트의 성능개선을 위한 특수용도로 사용되는 다양한 금속염과 불소화합물을 반응시켜 생성된 여러 형태의 규불화염이 앞으로 시멘트 혼화재료의 한 위치를 차지할 것으로 기대되어 이들의 첨가가 시멘트에 미치는 특성 및 물성변화에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 시멘트의 적정 지연효과 및 강도개선을 위한 혼화재료로서 중요한 위치를 차지할 것으로 기대되는 규불화염중 종래에 보고^{2,3)}된 규불화마그네슘과 달리 규불화아연($ZnSiF_6$)이 첨가된 시멘트의 특성변화를 파악하고자 하였다. 이를 위해 산화아연과 HF 제조과정중에 부산물로 발생하는 고순도의 규불화수소산을 출발물질로 하여 규불화아연을 15% 수용액 상태로 제조하였다. 이 때 제조된 규불화아연 수용액의 비중, pH등을 측정하고, 시멘트에 첨가하였을 때 규불화아연이 시멘트 페이스트의 유동성과 수화특성에 미치는 효과를 관찰하고자 하였다.

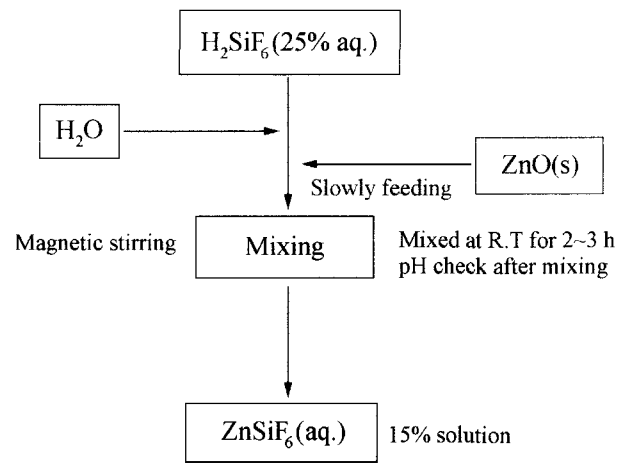


Fig. 1. The Schematic diagram of $ZnSiF_6(aq.)$ manufacturing process.

Table 1. Target Physical Properties of $ZnSiF_6(aq.)$

Items	Specific gravity	pH	Solubility (g/100gH ₂ O at 20°C)	Solid content (%)
Values	1.29	1.6	35.2	15

2. 실험방법

2.1. 규불화아연($ZnSiF_6$)의 제조

규불화아연을 제조하기 위한 금속염으로는 산화아연(ZnO)을 사용하였으며, 규불화수소산은 HF 제조과정중에 부생되는 고형분 25% 상태의 수용액을 사용하였다. 규불화아연은 Fig. 1과 같이 규불화수소산 → 산화아연 → 물 순서로 투입하고 자석교반기(magenetic stirrer)에 의해 15%의 수용액 상태로 제조하였다. 이와 같이 제조된 규불화아연 수용액의 비중, pH 및 용해도를 측정하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 규불화아연의 특성 분석

수용액 상태로 제조된 규불화아연을 Fig. 2와 같이 여과하고, 진공상태로 결정화시켜 얻은 고형분말 상태의 규불화아연 결정구조는 X선 회절분석기(Model : RTP 300 RC, Rigaku)를 이용하여 측정하였다. 또한 규불화아연의 결정상

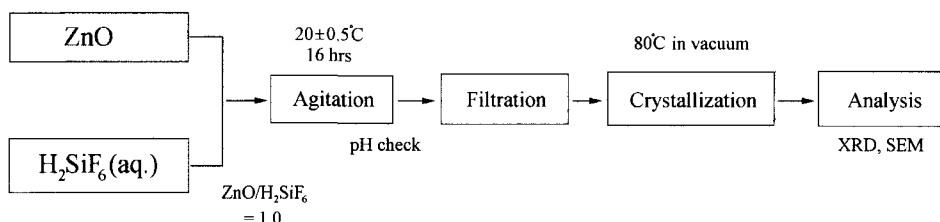


Fig. 2. Preparation process of $ZnSiF_6$ crystalline powder for XRD and SEM analyses.

Table 2. Added Amount Control of ZnSiF₆(aq.) for Experiment of Cement Paste

Type	Added amount of ZnSiF ₆ (C × %)	Testing items
Cement paste	1.0~4.0	Mini-slump, Slump loss
	1.0~3.0	Setting time, Heat evolution

태 및 morphology는 주사전자현미경(Model : JEOL JSM-840 A, Phillips)을 이용하여 관찰하였다.

2.3. 규불화아연의 첨가량 조절

시멘트 페이스트의 초기 유동성 시험(mini-slump)과 경시 변화 시험(slump loss)은 상기 2.1에 의해 제조된 15% 수용액 상태의 규불화아연을 Table 2와 같이 시멘트량 대비 1.0~4.0% 범위내로 첨가하여 진행하였다. 시멘트 페이스트의 응결시간 및 수화열 시험은 규불화아연 수용액(이하 규불화아연으로 표기함)의 과량 첨가 영역인 3.0% 이상을 배제하고 1.0~3.0% 범위내에서 진행하였다.

2.4. 실험재료 및 배합

실험에 사용된 시멘트는 1종 보통포틀랜드 시멘트이며 이들의 물리적 특성 및 화학적 조성을 Table 3에 나타내었다. 시멘트 페이스트의 재료배합은 Table 4와 같이 시험항목에 따라 W/C = 30~45% 범위로 조절하여 시멘트 → 혼합수 → 규불화아연 순서로 배합하였다. 이 때 혼합수량은 규불화아연에 함유된 물의 함량(85%)을 보정하여 첨가하였다.

2.5. 실험방법

시멘트 페이스트의 유동성은 mini-slump 시험을 통해 측정하였다. 즉, 재료를 가경식 교반기를 이용하여 교반속도 250 rpm으로 3분간 균일하게 혼합한 시료를 miniature cone에 투입한 후 1분에 cone을 들어 흐름이 정지된 시멘트 페이스트의 직경을 6곳에서 측정하고, 이를 면적(cm²)으로 환산한 값을 mini-slump로 하였다.

경시변화 시험은 각 재료를 혼합한 후 30분 간격으로 2시간까지의 mini-slump 값을 측정하여 나타내었다. 시멘트 페이스트의 응결시간은 KS L 5103의 길모어 침(Gillmore needle)법에 따라 측정하였다. 이 때 물시멘트비(W/C)는 표준주도(standard consistence) 실험을 통해 결정된 W/C = 30%으로 고정하였으며, 규불화아연의 첨가량은 1.0~3.0%

Table 3. Chemical Compositions and Physical Properties of Cement

Chemical comp. (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI	F-CaO
	20.6	6.1	3.1	62.4	2.3	2.0	0.14	0.88	1.9	1.4
Physical properties	Specific gravity				Blaine(cm ² /g)					
	3.15				3.300					

Table 4. Mix Proportions of Cement Paste

Type	Mixing ratio of raw materials (%)			W/C (%)
	Cement	Water	ZnSiF ₆ (aq.)	
Cement paste	100	30~45	1.0~4.0	30~45

범위로 조절하여 응결시간을 측정하였다. 시멘트 수화열은 규불화아연의 첨가량을 각각 1.0%, 2.0%, 3.0%씩 투입하여 48시간까지 규불화아연이 첨가되지 않은 시멘트 페이스트(plain)와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 규불화아연의 특성

70°C 진공상태에서 24시간이상 가열하여 수용액 상태의 규불화아연을 결정화시키면 ZnSiF₆ · 6H₂O formula와 같이 6몰의 결정수를 포함한 규불화아연 분말을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 시멘트용 첨가제로서의 특성규명을 위해 제조된 규불화아연 분말을 XRD 및 SEM을 이용하여 결정구조 및 결정상태를 측정하였으며, 이를 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다. 2θ 값 0~80°에서 측정된 규불화아연의 XRD 분석결과에서 2θ 값 18.8°, 21.3°, 30.5° 및 51.6°에서 확인된 규불화아연의 주피크를 포함한 다수의 결정피크로부터 규불화아연의 결정상태를 알 수 있었다.

또한 Fig. 4의 SEM 관찰결과로부터 규불화아연은 규불화이온(SiF₆²⁻)을 함유하는 이온결정 형태이며, 배위결합을 형

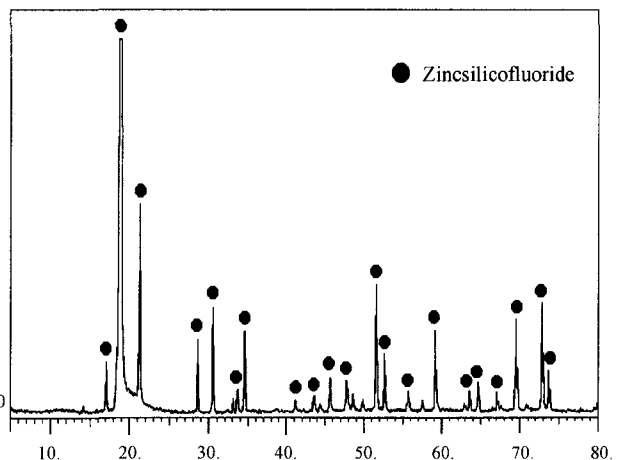


Fig. 3. XRD pattern of ZnSiF₆ crystalline powder.



Fig. 4. SEM photograph of ZnSiF₆ crystalline powder.

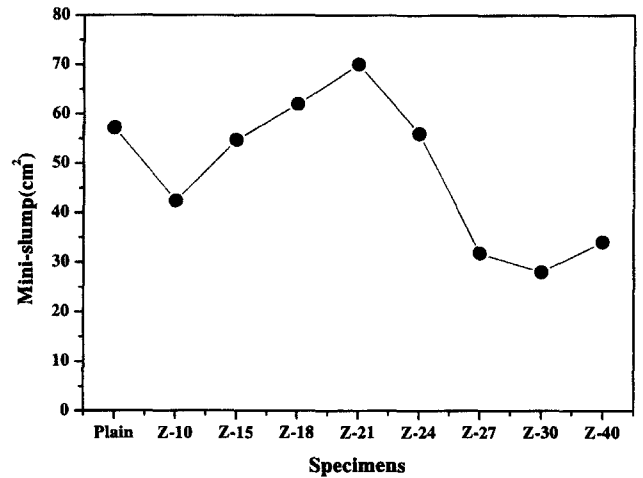


Fig. 5. Effect of ZnSiF₆(aq.) addition on the initial fluidity of cement paste.

Table 5. Mini-slump of Cement Paste Added ZnSiF₆(aq.)

Specimens	Mixing ratio of raw materials (%)		W/C	Mini-slump (cm ²)
	Cement	ZnSiF ₆ (aq.)		
Plain		-		57.2
Z-10		1.0		42.4
Z-15		1.5		54.7
Z-18		1.8		62.0
Z-21	100	2.1	0.45	70.0
Z-24		2.4		56.0
Z-27		2.7		31.8
Z-30		3.0		28.0
Z-40		4.0		34.0

성하는 정팔면체형의 단위격자가 응집된 spherical form의 입자상태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 초기 유동성 변화(Mini-slump)

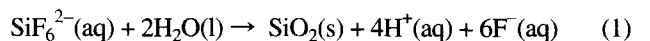
Table 5는 W/C = 0.45에서 규불화아연을 시멘트량 대비 1.0%에서 4.0%까지 첨가한 시멘트 페이스트 시료별 mini-slump 측정값(cm²)을 나타낸 것이며, 이를 도식화하여 Fig. 5에 나타내었다. 규불화아연의 첨가량이 1.5% 이하에서는 plain 보다 초기 유동성이 낮았으나, 1.8%~2.1% 에서는 초기 유동성이 증가되는 경향을 나타냈으며, 특히 2.1% 첨가한 경우에 70.0 cm²로 가장 높은 유동성을 보였다. 그러나 2.4% 이상 과잉 첨가하면 유동성이 현저히 저하하는 현상을 보여 2.4% 이상의 첨가는 오히려 초기 유동성 증가에는 악영향을 미치는 것으로 확인되었다. 따라서 규불화아연의 첨가량이 증가됨에 따라 시멘트 페이스트의 초기 유동성이 감소(1.0~1.5%) → 증가(1.8~2.1%) → 감소(2.4~3.0%)되는 hysteresis한 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 규불화아연의 첨가량 증가에 따른 초기유동성 변화의 변곡점으로 확

인된 2.1%를 중심으로 확연하게 구분되었다. 즉 규불화아연의 첨가량이 2.1% 보다 적은 영역에서 plain 보다 유동성이 감소하는 원인은 규불화아연 수용액내 물량 보정에 의한 전체적인 물시멘트비의 감소와 금속불화물 미립자 생성에 따른 고형분량의 증가때문인 것으로 판단된다. 그러나 2.1%에서는 물시멘트비 감소 및 고형분량 증가의 유동성 감소원인에도 불구하고 시멘트의 지연작용이 우세하게 작용하여 수화반응에 따른 경화이전 workable한 상태의 consistence가 충분히 확보됨으로써 유동성이 향상된 것으로 생각된다. 그러나 2.1% 이상의 과잉첨가영역에서는 이러한 consistence의 유지보다는 오히려 규불화아연에서 해리된 SiF₆²⁻의 가수분해 반응에 의한 SiO₂의 생성과 CaF₂, MgF₂ 등의 미세입자의 생성이 상승적으로 작용하여 고형분량이 급속한 증가된 것이 유동성 감소를 초래한 것으로 판단된다.

따라서 규불화아연을 무첨가한 plain 보다 높은 유동성을 확보하기 위해서는 규불화아연을 시멘트량의 2.1%로 첨가하는 것이 가장 바람직한 것으로 판단된다.

3.3. 경과시간별 유동성 변화(Slump Loss)

Mini-slump 실험을 통해 규불화아연을 첨가하였을 때 plain에 비해 동등이상의 초기 유동성을 보인 1.5%, 1.8%, 2.1% 외에 2.4%를 시멘트에 첨가한 후 120분까지 30분 간격으로 W/C = 0.45 상태에서 시멘트 페이스트의 유동성 변화를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 규불화아연의 첨가로 경과시간 17분 이후에서 plain보다 slump loss가 커지는 경향을 나타냈다. 이는 3.2에서 전술한 바와 같이 시멘트 수화반응중 높은 알칼리환경에서 규불화아연에서 해리된 SiF₆²⁻가 반응식(1) 과 같이 가수분해된 결과 amorphous한 SiO₂와



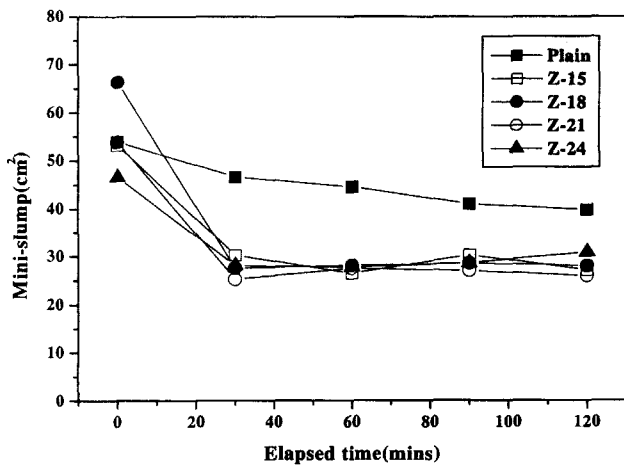


Fig. 6. Effect of $ZnSiF_6(aq.)$ addition on the slump loss of cement paste.

함께 다량의 불소이온을 생성시키는데, 이 불소이온은 시멘트 중 Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} 등의 알카리이온과 급속히 반응하여 CaF_2 , NaF 및 MgF_2 등 미세 입자를 시멘트 수화초기에 급격히 생성시켜 시멘트-물계중 전체적인 고형분량이 증가된 것이 유동성의 저하요인인 것으로 판단된다. 그러나 초기의 급격한 유동성 저하는 17분 이후에는 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.

이와 같은 규불화아연 첨가에 따른 초기 유동성 저하현상을 억제하기 위해서는 slump loss 저감효과를 지닌 아크릴산(acrylic acid) 혹은 메틸메타아크릴레이트(methylmetacrylate) 공중합체 형태의 폴리카르복산(polycarboxylic acid)계 혼화제를 병용하는 것이 필요하리라 생각된다.

3.4. 응결 특성

Fig. 7은 규불화아연의 첨가량 증가에 따른 시멘트 페이스트의 초결 및 종결시간을 측정하고 이를 plain과 대비하여 나타낸 것이다. 규불화아연을 1.5% 첨가하면 초결은 약 110분 이상, 종결은 약 180분 정도 지연되는 것으로 나타났다. 이는 시멘트-물계에 규불화아연을 첨가하여 생성된 CaF_2 , NaF 등의 금속불화물이 시멘트 수화환경과 같은 높은 알카리에서 안정화되고 이들이 미수화 시멘트를 둘러싸서 수화반응을 지연⁷⁾시켰기 때문이다. 한편 규불화아연을 1.8~2.7%로 첨가하면 응결시간이 약간 촉진되는 경향을 보이는데, 이는 시멘트의 수화반응을 지연시킬 목적으로 첨가된 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)중 sulfate ion(SO_4^{2-})이 불소이온으로 치환되어 석고중 일부가 CaF_2 로 전이되어 나타난 현상인 것으로 추정된다. 즉, 불소이온은 석고중 sulfate ion과의 치환반응 보다는 시멘트 수화과정중 용출된 알카리이온과의 금속불화물을 생성하는 반응이 보다 우세하게 진행된다. 따라서 규불화아연을 1.5% 이하로 첨가하면 금속불화물의 생성반응이 우세하여 페이스트의 응결시간이 지

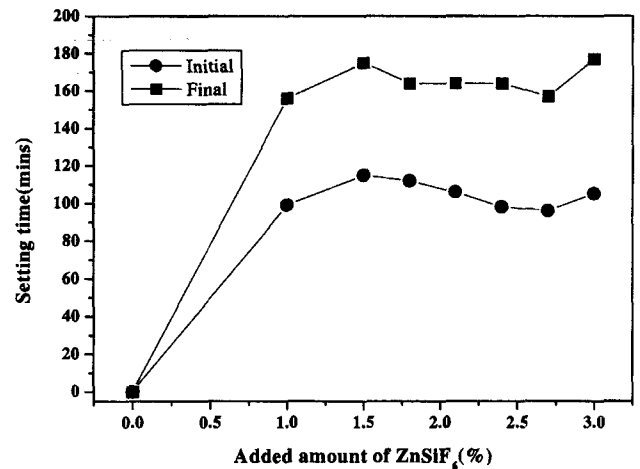


Fig. 7. Effect of $ZnSiF_6$ addition on the setting time of cement paste.

연되지만 1.5%를 초과하면 미반응 불소이온이 석고와 반응하여 CaF_2 로 전이된 결과 시멘트 광물중 석고에 의해 수화지연되는 aluminate(C_3A)의 수화반응이 촉진될 수 있기 때문이다. 한편 3.0%에서의 응결지연 현상은 과량의 미반응 불소이온이 시멘트에서 재차 용출된 Ca^{2+} , Na^+ 등 알카리 이온과 반응하여 생성된 CaF_2 , NaF 가 미수화 시멘트 입자표면에 치밀하게 침적⁸⁾됨으로써 물의 접촉이 억제되었기 때문이다.

3.5. 수화 특성

Fig. 8은 시멘트량 대비 1.0%, 2.0%, 3.0%로 규불화아연을 첨가한 시멘트의 수화발열 속도를 plain과 비교하여 48시간까지 측정된 것이다. 시멘트중 aluminate($3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A)의 수화반응은 수화초기에 거의 종결되어 확인할 수 없

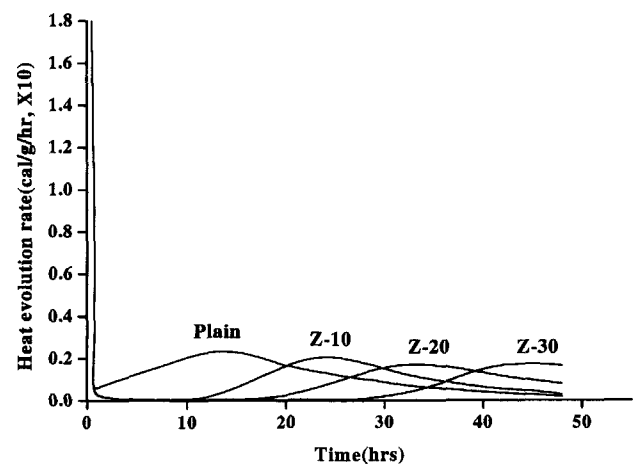


Fig. 8. Heat evolution rates of cement added $ZnSiF_6(aq.)$. (Z-20 indicates specimen when 2.0% of $ZnSiF_6(aq.)$ was added to cement).

Table 6. Maximum Heat Evolution Amounts of Cement Added ZnSiF₆ (aq.)

Specimen	Plain	Z-10	Z-20	Z-30
E _{MAX} * (cal/g)	52.48	47.56	39.74	26.43

*Maximum Heat Evolution Amounts of Cement

었다. 그러나 시멘트 조암광물중 alite(3CaO · SiO₂, C₃S)의 수화반응에 있어서는 C₃S의 수화발열량이 최대로 나타난 시간을 비교하면 plain은 약 14시간인 반면 규불화아연의 첨가량이 1% → 2% → 3%로 증가되면서 최대발열량이 24시간 → 33시간 → 44시간으로 크게 지연되는 것을 알 수 있었다. 즉, 규불화아연의 첨가량이 1.0% 증가시 약 10시간 정도 C₃S의 수화반응이 지연되는 경향을 보였다. 이러한 현상은 시멘트-물계에 잔존하는 CaF₂, NaF 등의 금속불화물 입자가 C₃S 입자표면에 치밀하게 침적되어 형성됨으로써 물의 침투를 과도하게 억제하기 때문인 것⁸⁾으로 판단된다.

Table 6은 plain 및 규불화아연이 첨가된 시멘트의 수화반응시 C₃S의 최대 수화발열량을 나타낸 것이다. 규불화아연의 첨가량 증가에 따라 C₃S의 수화에 의한 최대 수화발열 피크가 지연되는 경향을 보였으며, 최대 수화발열량도 plain이 52.48 cal/g인데 반해 첨가량 1.0%에서 47.56 cal/g, 2.0%에서 39.74 cal/g, 3.0%에서 26.43 cal/g으로 규불화아연의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 규불화아연의 첨가가 시멘트의 응결시간을 지연시키는 경향과 일치되는 것으로 결국 규불화아연의 시멘트 수화반응에 대한 지연작용이 흡열반응으로 진행되어 시멘트중 C₃S의 제 2수화발열 피크의 형성이 지연되고 전체 수화발열량도 감소되는 것으로 판단된다.

따라서 규불화아연의 첨가로 확인된 시멘트의 응결지연 및 수화열 저감효과를 이용하여 서중 콘크리트 혹은 댐과 같은 메스콘크리트에 적용할 수 있는 규불화염계 지연제로서의 활용도 가능하리라 생각된다.

4. 결 론

규불화아연의 첨가량에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성과 경과시간별 유동성 변화와 같은 유동특성과 시멘트의 수화응결 및 수화발열량과 같은 수화특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

규불화아연을 시멘트에 시멘트량 대비 2.1%로 첨가하면

plain에 비해 높은 초기 유동성을 확보하는 것이 가능하였다. 그러나 경과시간에 따른 slump loss가 발생되므로 이를 억제할 수 있는 slump 억제형 혼화제와 병용하는 것이 바람직하다. 규불화아연의 첨가는 시멘트의 응결시간을 지연시키는 경향을 보였으며, 특히 시멘트량 대비 1.5%에서 초결이 약 110분 이상, 종결은 약 180분 지연되는 것으로 나타났다. 1.8~2.7%에서는 응결이 다소 촉진되는 경향을 보였다. 또한 규불화아연의 첨가량 증가에 따라 시멘트 조암광물중 alite(C₃S)의 수화발열량이 감소되며, 수화속도가 지연되는 경향으로부터 무기계 시멘트 지연제로서의 새로운 활용가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청이 주관하는 중소기업기술혁신개발사업의 지원에 따른 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Howe-Grant, Fluorine Chemistry -A Comprehensive Treatment-, pp. 83-95, A Wiley Interscience Publication, New York, 1994.
2. W. Gerhartz, Fluorine Compound, Inorganic, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1, A11, 307-348, 1997.
3. J. H. Lee, K. H. Lee and H. K. Kim, "A Study on the Retarding Effects of Cement Mortar Setting," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **33**(3), 307-312 (1996).
4. J. S. Rho, Cement and Flourine Chemistry, *Cement*, 51-60 (1997).
5. D. S. Kim, S. M. Kim, B. K. Lee and J. S. Rho, "Studies on the Synthesis of Fluosilicates and Reactivity of Raw Materials-fluosilicic Acid," The 9th Symposium on Chem. Eng. Kyushu-Daejon/Chungnam, 229-230 (1996).
6. D. S. Kim, S. M. Kim and J. S. Rho, "Properties of Cement Sludge Treated with Fluosilicic Acid and its Effect on the Hydration of Cement," *1st Proceeding of Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, 181 (1998).
7. V. S. Ramachandran, "Properties Science and Technology," 2nd Concrete Admixture Handbook, p. 1054, Noyes Publications, New Jersey, 1995.
8. P. Paulini, "Reaction Mechanism of Concrete Admixture," *Cement and Concrete Research.*, **20**(1), 910-918 (1990).