

2성분 규불화염계 혼화제가 첨가된 시멘트의 수화반응 및 수밀성 변화

김재온[†] · 남재현 · 김도수* · 길배수* · 이병기*

대전대학교 건축공학과

*(주) 트라이포드

(2004년 6월 19일 접수; 2004년 8월 30일 승인)

Changes in Hydration and Watertightness of Cement Containing Two-Component Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture

Jae On Kim,[†] Jae Hyun Nam, Do Su Kim,* Bae Su Khil,* and Byoung Ky Lee*

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

*Tripod Co., Inc., Daejeon 306-808, Korea

(Received June 19, 2004; Accepted August 30, 2004)

초 록

불화규산(H_2SiF_6)은 인산 혹은 불산 제조공정에서 발생하는 사불화규소(SiF_4)의 흡수공정에 의해 수용액 상태로 회수된다. 불화규산과 금속염의 반응에 의해 생성된 규불화염을 시멘트에 첨가하면 시멘트와의 특이 수화반응에 의해 독특한 불성을 발휘된다. 본 연구에서는 상기 공정에 의해 회수된 불화규산(농도 : $25 \pm 2\%$)과 금속염을 반응시켜 3가지 농도(4%, 6%, 8%)의 2성분 규불화염계 혼화제(MZ)를 제조하고, 시멘트 중량의 동일 첨가량($C \times 1.0\%$)에서 시멘트 수화반응 및 수밀성에 대해 MZ의 농도변화에 따른 효과를 관찰하였다. MZ가 첨가된 시멘트 수화과정중 CaF_2 와 같은 난용성 금속불화물과 가수분해에 의한 가용성 실리카가 새로이 생성되었다. MZ가 첨가된 경화시멘트의 총 공극율은 난용성 금속불화물의 충전작용과 가용성 실리카의 포졸란 작용에 의해 감소되었다. 궁극적으로 시멘트와 MZ간의 특이 수화반응에 의해 MZ가 첨가된 시멘트 경화체의 수밀성이 개선되는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Fluosilicic acid (H_2SiF_6) is recovered as aqueous solution which absorbs SiF_4 produced from the manufacturing of industrial-graded H_3PO_4 or HF. Generally, fluosilicate salts prepared by the reaction between H_2SiF_6 and metal salts. Addition of fluosilicate salts to cement endows odd properties through unique chemical reaction with the fresh and hardened cement. In this study, two-component fluosilicate salt based chemical admixtures (MZ) of 4%, 6%, and 8% concentration were prepared by the reaction of H_2SiF_6 ($25 \pm 2\%$) and metal salts. The effect of concentration of MZ at a constant adding ratio on the hydration and watertightness of cement were investigated respectively. In a cement containing MZ, metal fluorides such as CaF_2 and soluble silica by hydrolysis were newly formed during hydration. The total porosity of the hardened cement was lower in the presence of MZ because of packing role of metal fluoride and pozzolanic reaction of soluble SiO_2 . Consequently, the watertightness of the hardened paste containing MZ was more improved than non-added (plain) due to an odd hydration between cement and MZ.

Key words : Fluosilicate salt, Hydration, Watertightness, Metal fluoride

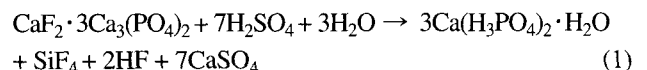
1. 서 론

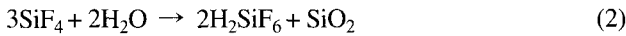
현재 불화규산(H_2SiF_6)은 국내 U사, N사에서 공업용 불산(HF) 및 비료용 인산(H_3PO_4)을 제조하는 공정중 발생하는 부생가스(SiF_4)의 흡수처리를 통해 약 20~40% 농도의 수용액 상태로 매년 많은 양이 발생되고 있다. 이 중 비료용 인산 제조공정중에 불화규산의 발생형태에서 인

광석(apatite)에 고용된 형석(CaF_2)중에 불소(F)가 2.3~4.8% 함유되어 있고, SiO_2 도 불순물로서 다량 함유되어 있다. 따라서 인산 제조시 황산(H_2SO_4)을 이용한 인광석의 분해반응은 반응식 (1)과 같이 인광석과 석고($CaSO_4$)가 주요 반응생성물로 발생되고, 기체상태의 SiF_4 (10,000 ppm 농도) 및 HF가 부반응 생성물로 발생된다.

이때 SiF_4 를 상온의 공정수로 세정하면 일정농도의 SiO_2 를 함유한 불화규산이 수용액 상태로 회수된다.

[†]Corresponding author : Jae On Kim
E-mail : kds@tripod2003.co.kr
Tel : +82-42-628-4333 Fax : +82-42-628-4332





상기 공정에 의해 회수된 불화규산을 염화물, 산화물, 탄산염 형태의 금속염과 반응시키면 불화칼슘(CaF₂), 불화마그네슘(MgF₂), 불화알루미늄(AlF₃)과 같은 금속불화물(metal fluoride) 혹은 규불화아연(ZnSiF₆), 규불화마그네슘(MgSiF₆), 규불화동(CuSiF₆) 및 규불화나트륨(Na₂SiF₆)과 같은 규불화염(fluosilicate salts) 형태의 화합물이 용이하게 형성되며, 이들은 주로 1 μm 이하의 매우 미세한 백색입자로 용액반응중 난용성 침전물의 형태로 생성된다.¹⁾

특히 규불화염은 산성조건에서는 안정화되지만 시멘트-물계와 같이 pH가 높은 알카리 조건에서는 금속불화물(metal fluoride)과 SiO₂로 전이되는 특성을 지닌 것으로 알려져 있다.²⁾

종전에는 규불화염이 시멘트 수화응결을 지연시키거나 방오효과 및 콘크리트 표면을 강화시킬 목적으로 사용되었으며, 이들과 관련된 연구논문도 발표된 사례^{4,6)}가 있다. 그러나 이들 연구는 결정수분을 함유한 분말상태의 규불화마그네슘(MgSiF₆ · 6H₂O)만을 첨가하여 시멘트 혹은 콘크리트의 물성변화에 미치는 영향을 소개한 경우가 대부분이며, 시멘트 수화반응에 미치는 영향성과 물성변화를 이론적으로 규명한 연구는 거의 발표되지 않고 있다.

향후 규불화염이 시멘트 콘크리트의 성능개선을 위한 혼화재료로서의 중요한 위치를 차지할 것으로 기대되므로 이들의 첨가가 시멘트에 미치는 특성 및 물성변화에 대해 체계적이고도 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 국내 공정부산물의 재이용이라는 자원효율적 측면에서 불화규산으로부터 이온교환반응을 통해 제조된 규불화아연(ZnSiF₆)과 규불화마그네슘(MgSiF₆)을 주요 성분으로 하는 2성분 규불화염계 혼화제(이하 MZ로 표기함)를 농도별로 제조하고, 이들이 첨

가가 시멘트의 수화반응 및 수밀성에 미치는 영향을 파악하고, 이를 이론적으로 규명하여 향후 수밀 콘크리트용 혼화제로서의 활용 가능성을 평가하기 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료 및 배합

2.1.1. MZ 제조 및 특성

본 연구에 사용된 불화규산은 국내 N사에서 비료용 인산제조시 공정부산물로 발생하는 것으로 주요특성은 Table 1과 같다. 불화규산을 물로 희석한 후 아연 및 마그네슘계 금속염의 조성 및 첨가량을 조절하여 규불화아연 및 규불화마그네슘의 물조성을 9/1로 조절한 상태에서 2성분으로 이루어진 규불화염의 농도를 4%(MZ-4), 6%(MZ-6), 8%(MZ-8)까지 3종으로 구분하여 MZ를 제조하였다. 이때 제조과정중 규불화염은 가수분해에 의해 가용성 실리카(SiO₂)로 전이되는 특성을 나타낸다. 이와 같이 제조된 MZ의 농도별 주요특성을 요약하면 Table 2와 같다.

2.1.2. 시멘트 페이스트 배합

본 실험에 사용된 시멘트는 국내 S사에서 제조된 1종 보통 포틀랜드 시멘트이며, 물리적 특성 및 화학적 조성은 Table 3과 같다. 실험을 위해 MZ를 적용한 시멘트 페이스트 배합은 Table 4와 같으며, 이때 각 재료는 시멘트 → 혼합수 → MZ 순서로 혼합하였다. 이때 혼합수량은 MZ에 함유된 물의 함량(96~92%)을 보정하여 적용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 수화반응 해석

MZ가 첨가된 시멘트의 수화반응을 파악하기 위해 재령별로 시멘트 수화생성물 변화를 X-선 회절분석장치(X-

Table 1. Properties of Fluosilicic Acid(H₂SiF₆) Recovered as By-product in the Manufacturing of Industrial-Grade H₃PO₄

Physical properties				Chemical composition (wt%)					
pH	S.G	Odor	Appearance	H ₂ SiF ₆	HF	Pb	Hg	Cu	Bi
1.2	1.22	Characteristics	Colorless	25 ± 2	≤1.0	≤0.02	≤0.02	≤0.02	≤0.02

Table 2. Physical and Chemical Properties of MZ

Main	Minor	Concentration	pH	S.G	Appearance
Two components (MgSiF ₆ , ZnSiF ₆)	Soluble SiO ₂	4, 6, 8%	2.8~3.0	1.16~1.22	Light brown

Table 3. Physical and Chemical Properties of Cement

Physical properties	S.G	Fineness (Blaine, cm ² /g)	Time of set (h-m)			Soundness	Compressive strength (kg/cm ²)			
			Initial	Final	3 d		7 d	28 d		
	3.15	3,300	4:10	7:40	good	200	285	375		
Chemical composition (%)	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

Table 4. Mix Proportion of Cement Paste Used in This Study

Specimen	Conc. of MZ (%)	W/C (%)	Adding ratio of MZ (C×%)
Plain	-		0
MZ-4	4	30~35	1.0
MZ-6	6		1.0
MZ-8	8		1.0

ray diffractometer, Philips PW 1710)를 이용하여 CuK α , 40 kV-20 mA, scanning speed 8°/min, 회절각(2 θ) 5~70° 범위에 대해 측정하였다. 또한 MZ가 첨가된 시멘트 수화과정중 열역학적 특성을 관찰하기 위하여 시멘트 수화열변화를 미소수화열량계를 이용하여 측정하였다. 즉, 시멘트 5 g에 MZ를 각 농도별로 시멘트량의 1.0%로 고정 첨가하고, 혼련 후 48시간까지 20°C의 단열상태에서 수화속도(cal/g/h) 및 수화발열량(calorie, %)을 측정하였다.

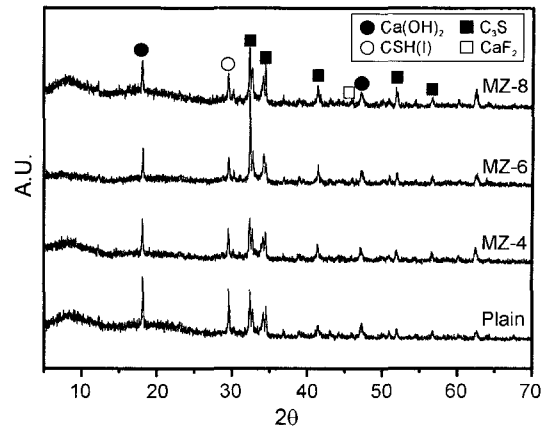
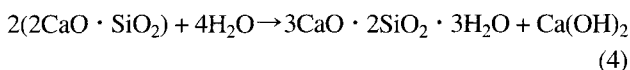
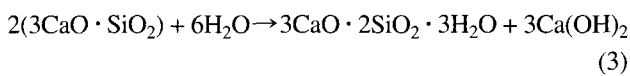
2.2.2. 수밀성 평가

시멘트의 수밀성은 MZ를 농도별로 시멘트량의 1.0% 첨가한 후 재령 3, 7, 28일별로 아세톤으로 1일간 수화정지시킨 다음 45°C에서 1일간 건조시킨 시멘트 경화체를 대상으로 평가하였다. 시멘트의 경화조직은 SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM-840 A, Philips)을 이용하여 배율 1,000배에서 관찰하였다. 또한 수은압입장치(Mercury Intrusion Porosimeter, Autopore III 9400, Micrometrics)를 이용하여 MZ가 시멘트 경화체중 공극율(porosity) 및 공극분포(pore size distribution)변화에 미치는 영향을 파악하였다. 이때 진공압(Evacuation pressure)은 50.0 mmHg, 진공시간은 5분, 수은 주입압력은 0.45 psia 조절하였다.

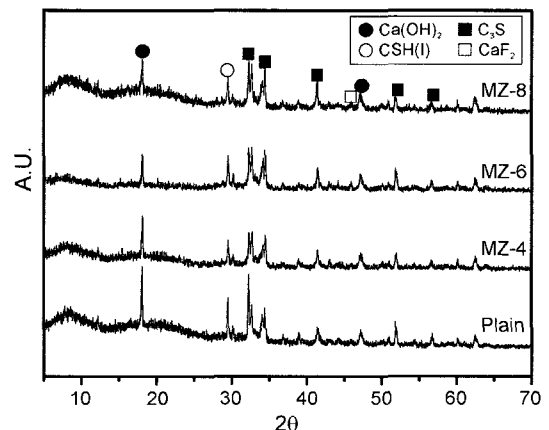
3. 결과 및 고찰

3.1. 수화생성물 및 수화열 변화

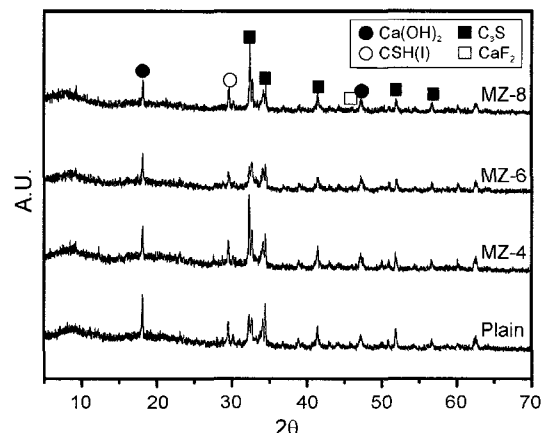
Fig. 1은 MZ를 W/C=0.35로 제조된 시멘트 페이스트에 대해 시멘트량의 1.0%씩 첨가하고, 재령 3, 7, 28일에서 수화정지시킨 시멘트 경화체의 분말 X-선 회절분석결과를 도시한 것이다. 재령에 관계없이 무첨가에 비해 MZ를 첨가하면 2 θ =17.9°에서 확인되는 Ca(OH)₂의 제 1 결정피크가 서서히 감소되는 현상을 확인할 수 있었다. 일반적으로 시멘트의 수화반응중 C₃S(3CaO·SiO₂) 및 C₂S(2CaO·SiO₂) 등의 칼슘실리케이트계 조암광물은 반응식 (3) 및 (4)와 같은 수화반응에 의해 비정질 칼슘실리케이트 수화물(3CaO·2SiO₂·3H₂O)과 Ca(OH)₂를 각각 생성시키게 된다.



(a) Cured at 3 days



(b) Cured at 7 days



(c) Cured at 28 days

Fig. 1. XRD patterns of hardened cement paste containing MZ cured at 3, 7, and 28 days (Adding ratio of MZ : C × 1.0%).

이때 규불화염(MSiF₆, M: Zn, Mg)이 첨가되면 상기 수화반응들에 의해 생성된 Ca(OH)₂가 규불화염과 반응하여 난용성 금속불화물(MF₂) 및 가용성 실리카(SiO₂)를 생성시키는 하기 반응식 (5)에 의해 Ca(OH)₂가 소비되는 현상을 유발하게 되며, 이러한 반응은 규불화염이 모두 소

비될 때까지 계속 진행되는 것으로 판단된다.



상기 반응에 의해 생성된 난용성 금속불화물 분석결과, $2\theta=47.0^\circ$ 부근에서 확인되었으며, 이들은 일반적으로 $1\mu m$ 이내의 초미립자로 $Ca(OH)_2$ 가 주로 분포되는 시멘트 입자의 표면 및 간극 등에 생성되어 시멘트 경화체의 간극 혹은 공극 등 결합부분을 물리적으로 충전함으로써 치밀한 경화체를 형성시키는 역할을 한다. 또한 규불화염의 첨가로 생성된 가용성 실리카는 C-S-H겔을 생성시키는 포졸란 활성반응을 촉진시켜 시멘트 경화체를 더욱 치밀하게 하는 역할을 한다. 본 연구에서 규불화염이 첨가된 시멘트 수화생성물 변화에 있어서, $Ca(OH)_2$ 는 규불화염의 농도에 대비하여 소모되며, 이들의 소모반응에 의해 난용성 금속불화물(특히 CaF_2)과 가용성 실리카가 새로이 생성되는 것으로 판단된다. 따라서 난용성 금속불화물은 시멘트 경화체의 결합부분을 충전하고 가용성 실리카는 포졸란 활성반응에 의해 경화조직을 치밀하게 함으로써 궁극적으로 시멘트 경화체의 수밀성을 향상시키는 주요 요인이 된다.^{7,8)}

Fig. 2는 규불화염의 농도가 4%, 6%, 8%인 MZ를 시멘트량의 1.0% 첨가한 시멘트의 수화속도(cal/g/h)를 48시간까지 측정하고, 이를 plain과 비교한 것이다. 칼슘알루미네이트(C_3A)의 수화반응은 수화초기에 거의 종결되어 확인할 수 없었으나 칼슘실리케이트(C_3S)의 수화반응에 있어서 C_3S 의 수화열이 최대에 도달되는 시간이 plain은 약 14시간인 반면 규불화염의 농도가 4%→6%→8%로 증가되면 24시간→33시간→44시간으로 지연되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 하기 반응식 (6)과 같이 규불화염에서 해리된 규불화이온(SiF_6^{2-})이 가수분해에 의해 가용성 실리카 및 자유 불소이온(F^-)을 생성시키는데, 이때 불소이온이 C_3S 표면에서 용출된 Ca^{2+} 과의 반응에 의해 CaF_2

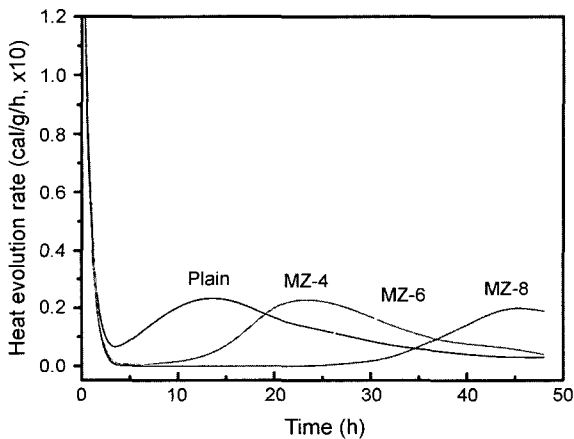


Fig. 2. Effect of concentration of MZ on the heat evolution rate of cement (Adding ratio of MZ : C × 1.0%).

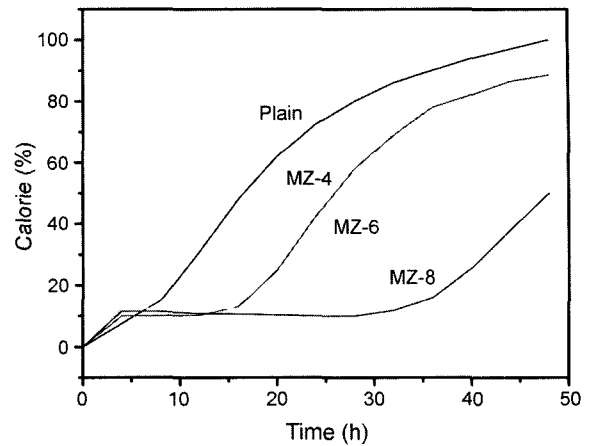


Fig. 3. Effect of concentration of MZ on the hydration heat of cement (Adding ratio of MZ : C × 1.0%).

가 생성되며, 이들이 주로 C_3S 입자표면에 치밀하게 형성됨으로써 물의 침투가 억제된 결과로 판단된다.

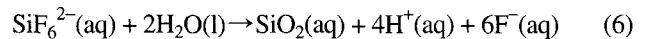


Fig. 3은 동일한 조건에서 시멘트의 수화열을 plain과 비교하여 도시한 것이다. 규불화염의 농도 증가가 동일 수화시간에서 C_3S 의 수화열을 감소시키는 경향으로 나타났으며, 규불화염의 농도가 증가될수록 더욱 현저하게 나타났다. 이는 전술한 칼슘실리케이트(C_3S)의 수화발열이 지연되는 작용 외에도 규불화염의 첨가로 인해 수화과정중 시멘트 수화열의 상승을 억제하는 열역학적 반응과정의 존재를 암시하는 근거가 된다. 이러한 수화열의 저감효과는 하기 반응식과 같이 규불화이온에서 해리된 불소이온이 시멘트중 알칼리 이온과의 반응에 의해 난용성 금속불화물(metal fluoride, MF_2)을 생성시키는 과정이 열역학적 흡열과정($\Delta H > 0$)으로 진행되어 시멘트 수화열을 상쇄시키는 역할을 하는 것⁷⁾으로 판단된다.



3.2. 경화조직 변화

Fig. 4는 규불화염의 농도가 4%, 6%, 8%인 MZ를 $W/C=0.35$ 의 시멘트 페이스트에 $C \times 1.0\%$ 로 고정 첨가하고, 28일간 양생시킨 시멘트 경화체의 표면조직(배율 : 5,000 배)을 SEM으로 관찰한 것이다. 재령 및 규불화염의 농도 차이에 따라 약간씩 차이는 있으나 규불화염의 첨가로 인해 경화조직이 보다 치밀해짐을 알 수 있었다. 특히 무첨가(plain)의 경우 경화체내 수화물 간극 및 공극이 침상결정 형태의 에트링가이트 및 밤톨모양의 C-S-H겔 등의 정상적인 시멘트 수화물에 의해 충전되는 반면 규불화염이 첨가된 경화체는 수화물외에 submicron 크기의 난용성 금속불화물이 응집된 형태로 미립자를 형성하고, 이들이 수화물 사이에 형성된 간극 및 공극을 충전하는 것으로 관

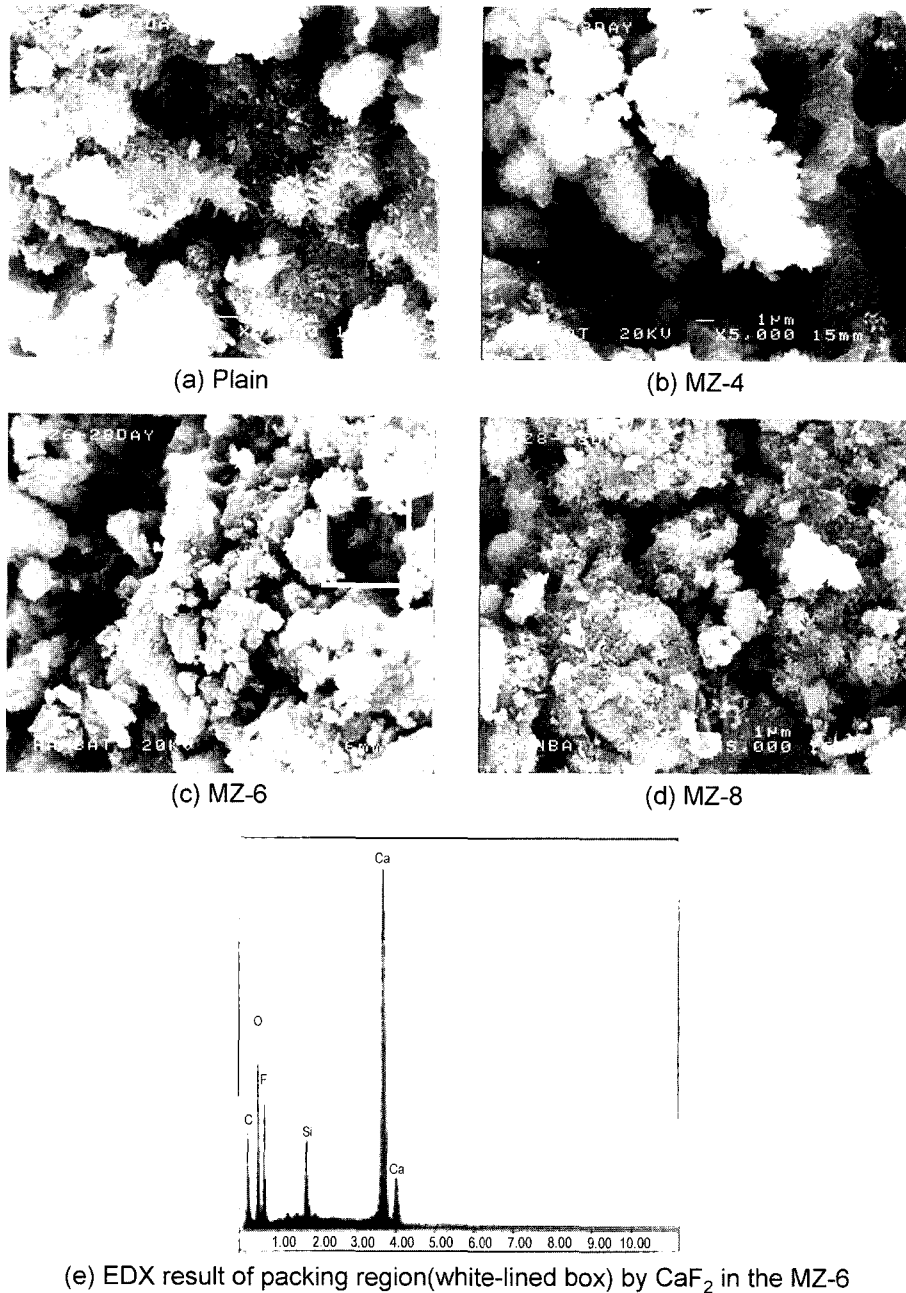


Fig. 4. SEM photographs of hardened cement paste containing MZ cured at 28 days(Magnitude : $\times 5,000$) and EDX result of packing region by an insoluble metal fluoride such as CaF_2 .

찰되었다. 이러한 난용성 금속불화물(특히 CaF_2)의 충전 효과를 보다 구체적으로 확인하고자 Fig. 4(c) MZ-6 이미지 중 공극부분이 미세한 입자로 채워진 흰색 테두리 부분을 EDX(Energy Dispersive X-ray, Model Link System AN 10000, Japan)를 이용하여 분석하였다. 분석결과, CaF_2 에 기인된 Ca, F의 피크와 SiO_2 에 기인된 Si 및 O 피크가 관찰되어 난용성 금속불화물에 의한 경화체의 공극부분에 대한 충전효과 및 포졸란 반응에 참여하는 실리카의 존재를 확인할 수 있었다.

한편 규불화염이 첨가된 시멘트 경화체중 규불화염에서 전이된 난용성 금속불화물 혹은 규불화염중 불소이온의 존재상태를 확인하기 위하여 재령 28일 시멘트 경화체(plain 및 MZ-8)의 SEM 전체 이미지에 대한 EDX 분석을 통해 얻어진 원소별 정량분석 결과를 Table 5에 나타내었다. Plain에서는 시멘트 주요 생성물인 C-S-H 겔 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ettringite, ferrite monophase에 기인된 Ca, Fe, Si, Al, K 및 O 등의 원소피크가 확인되었다. 그러나 규불화염의 농도가 8%인 MZ-8에서는 정상적인 시멘트 수

Table 5. Analysis of Fluorine(F) Atomic Peak in the Hardened Cement Paste Cured at 28 Days

Specimen	Ca	Si	Al	Fe	Mg	K	S	O	F
Plain	26.35	5.22	1.90	2.61	-	0.97	0.62	63.57	-
MZ-8	14.90	6.40	1.43	0.59	0.74	0.51	0.05	71.13	4.23

MZ on the total porosity(%) of hardened cement paste.

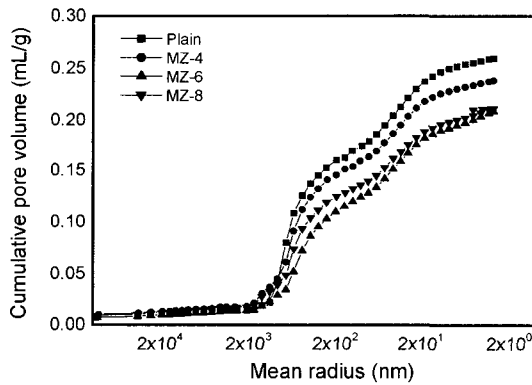
화물에 기인된 원소피크 외에 O보다 약간 높은 potential 에서 F 피크가 확인되었다. 이는 전술한 바와 같이 MZ 와 시멘트간 반응기구와 같이 규불화염중 규불화 이온이

가수분해되어 생성된 불소이온(F⁻)이 시멘트에서 용출된 알칼리 이온 혹은 Zn, Mg와 고알칼리(pH≥13)의 시멘트-물 환경에서 반응하여 생성된 난용성 금속불화물 혹은 미가수분해된 규불화이온(SiF₆²⁻)에서 기인된 것^{7,8)}으로 판단된다.

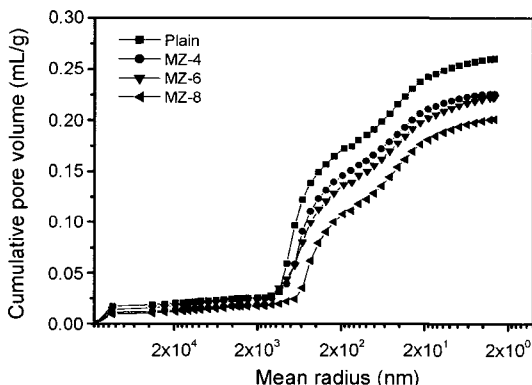
3.3. 공극율 변화

SEM에 의해 시멘트 경화조직을 분석한 결과, 규불화염 이 첨가되면 시멘트 경화체의 수밀성이 향상되는 결과를 확인할 수 있었다. 그러나 실제적으로 수밀성이 향상되는 현상을 공극율 및 공극부피를 통해 정량적으로 확인하는 것이 필요하다. 따라서 SEM 분석에 사용된 경화체를 대상으로 수은압입법(MIP)을 이용하여 누적 공극부피 및 공극율을 분석하였으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Plain에 비해 규불화염의 농도 증가에 따라 시멘트 경화체중 누적공극 부피가 감소되는 경향을 보였다. 또한 재령이 증가됨에 따라 이러한 경향은 더욱 두드러지게 나타났다. 특히, 재령 28일의 경우 규불화염의 농도가 8%(MZ-8)인 것을 첨가한 시멘트 경화체중 공극부피가 무첨가에 비해 가장 큰 감소량을 나타냈으며, 작게는 20%에서 크게는 30% 정도 감소되었다. 이러한 경향은 Fig. 6의 시멘트 경화체의 공극율(porosity) 변화를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, MZ의 첨가가 경화체의 공극율을 감소시키며, 특히 재령 28일에서 규불화염의 농도 증가에 따라 더욱 현저하게 감소되어 약 10.3~31.3%까지 공극율이 감소되었다.

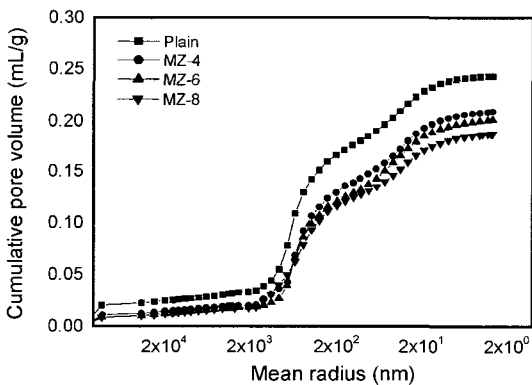
따라서 이상의 분석결과로부터 MZ를 적정 농도로 제



(a) Cured at 3 days



(b) Cured at 7 days



(c) Cured at 28 days

Fig. 5. Effect of concentration of MZ on the cumulative pore volume(ml/g) of hardened cement paste.

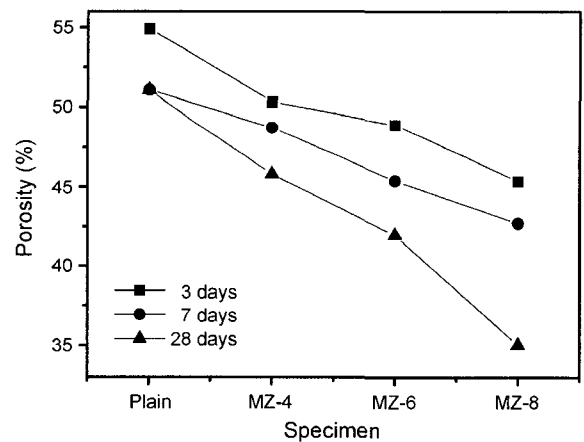


Fig. 6. Effect of concentration of MZ on the total porosity(%) of hardened cement paste.

조하여 시멘트에 첨가하면 특이 수화반응에 의해 생성된 수화생성물의 작용(난용성 금속불화물의 충전작용, 가용성 실리카의 포졸란 반응)으로 시멘트 경화체의 수밀성이 향상되었음을 실험적으로 확인할 수 있었다.

4. 결 론

불화규산과 금속염을 반응시켜 4%, 6%, 8% 농도의 2 성분 규불화염계 혼화제(MZ)를 제조하고, 시멘트중량 대비 1.0%씩 고정 첨가한 상태에서 시멘트의 수화반응 및 수밀성 변화를 파악한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 수화생성물 변화에서 MZ의 첨가로 C₃S 및 C₂S의 수화생성물인 Ca(OH)₂의 생성이 감소되는 것으로 나타났다. 이는 C₃S 및 C₂S 수화시 용출된 Ca(OH)₂가 규불화염과 반응하여 난용성 금속불화물 및 실리카로 전이되는 반응에 소모된 결과로 해석된다.

2. MZ의 첨가로 시멘트 수화열이 무첨가에 비해 크게 저감되었으며, 수화속도는 다소 지연 되는 것으로 확인되었다. 이러한 수화열의 저감 및 지연현상은 규불화염의 농도가 증가됨에 따라 비례하는 경향으로 나타났다.

3. 시멘트 경화조직을 관찰한 결과 규불화염에서 해리된 규불화이온의 가수분해 및 Ca(OH)₂의 수화반응을 통해 생성된 미세한 난용성 금속불화물의 충전작용 및 가용성 실리카의 포졸란 작용에 의해 시멘트의 경화조직이 치밀해지는 것으로 나타났다. 이는 경화조직중 충전부분에 대한 EDX 분석결과를 통해서도 확인할 수 있었다.

4. 재령(3, 7, 28일)에 따른 시멘트 경화체의 공극율 및 누적 공극부피 분석결과, MZ의 첨가로 인해 경화체의 누적 공극부피 및 공극율이 감소되었다. 이러한 현상은 규불화염의 농도 및 재령 증가에 따라 더욱 현저하게 나타났다. 이들 결과로부터 MZ의 첨가에 의해 시멘트 경화체의 수밀성이 크게 향상되는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 한국산업기술평가원 및 중소기업청에서 주관하는 2004년 중소기업기술혁신개발사업의 지원에 따른 것으로, 이에 감사 드립니다.

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] 307-48 (1997).
3. D. S. Kim, B. S. Khil, H. S. Lim, J. H. Nam, and J. S. Rho, "Fluidity and Hydration Properties of Cement Paste added Zinc Fluosilicate(ZnSiF₆, aq.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 178-83 (2002).
4. J. S. Rho, "Cement and Fluorine 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*, 229-30 (1996).
6. J. H. Lee, K. H. Lee, and H. K. Kim, "A Study on the Retarding Effects of Cement Mortar Setting," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [3] 307-12 (1996).
7. J. R. Lee, J. O. Kim, J. H. Nam, Y. S. Park, D. S. Kim, and S. G. Han, "Effect of Effective Concentration of Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture on the Watertightness and Hydration Temperature of Cement Mortar," *Proc. of Archite. Institute of Korea*, 2004 Spring Conference, **24** [1] 291-94 (2004).
8. J. R. Lee, J. O. Kim, S. G. Han, Y. S. Kang, B. S. Khil, and J. H. Nam, "Experimental Study on the Watertightness and Hardening Properties of Concrete using Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture," *Proc. of the Korea Concrete Institute*, **16** [1] 36-9 (2004).