

규불화염계 수화열 저감제가 첨가된 시멘트 모르타르의 수화열 변화 및 균열저감 특성

김진용 · 이효송 · 이영우[†] · 김도수* · 이병기* · 길배수* · 한승구**

충남대학교 화학공학과

*(주)트라이포드

**계룡건설산업(주)

(2004년 11월 17일 접수; 2005년 1월 10일 승인)

Hydration Heat and Crack-Reducing Properties of Cement Mortar Added Fluosilicate Salt Based Hydration Heat Reducer

Jin Yong Kim, Hyo Song Lee, Young Woo Rhee,[†] Do Su Kim,* Byoung Ky Lee,*
Bae Su Khil,* and Seung Gu Han**

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

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

**Kyeryong Co. Inc., Daejeon 302-717, Korea

(Received November 17, 2004; Accepted January 10, 2005)

초 록

본 연구에서는 규불화염, 가용성 실리카, 방향족계 고분자 축합물 그리고 잠열특성을 지닌 질산염계 무기화합물로 구성된 규불화염계 수화열 저감제를 시멘트 모르타르의 수화열 및 건조수축에 미치는 영향을 조사하였다. 규불화염계 수화열 저감제의 첨가로 시멘트 모르타르의 단열상승온도 및 건조수축에 의한 길이변화가 저감되는 특성을 나타내었다. 또한, 규불화염계 수화열 저감제가 첨가된 판상형 시멘트 모르타르 시험체의 균열 패턴을 측정된 결과, 수화열 저감과 건조수축에 의해 길이변화가 저감되는 복합적 효과를 통해 시멘트 모르타르의 균열저감성이 개선되는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Fluosilicate salts based hydration heat reducer(SWP-HR), used in this study, is composed of fluosilicate salts, soluble silica, aromatic polymer condensate and nitrate salt based inorganic compound with latent heat property. Effects of SWP-HR addition on the hydration heat and anti-crack property of cement mortar were investigated. Adiabatic hydration temperature and drying shrinkage length of SWP-HR added cement mortar had a tendency to decrease compared to those of cement mortar without SWP-HR addition. Also, it was confirmed through crack pattern experiment of plate-form specimen for elucidating crack-reducing characteristic that anti-crack property of SWP-HR added cement mortar was improved.

Key words : Fluosilicate salt based hydration heat reducer, Hydration heat, Anti-crack property

1. 서 론

도심 건축물의 초대형화와 고층화로 인한 cold joint 문제, slump loss의 문제, 수화발열에 의한 균열의 문제 등이 심각하게 나타나고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 콘크리트의 3성분인 물, 시멘트, 골재 외에 혼화제나 첨가제를 사용하여 콘크리트의 특성을 변화시켜 질적 향상을 가져오고 있다.^{1,2)}

현재 국내에서는 형석과 황산을 이용하여 불화수소산(HF) 혹은 인산(H₃PO₄)을 제조하는 공정중 부생가스로 발생되는 SiF₄ 가스를 물에 흡수시키는 공정 혹은 실리콘 반도체 표면을 세척하는 공정을 통해 다량의 불화규산(H₂SiF₆)이 공정부산물로 회수되고 있다. 일반적으로 불소화합물은 염화물, 산화물, 탄산염 형태의 금속염과의 높은 반응성으로 인해 CaF₂, MgF₂, AlF₃와 같은 난용성 금속불화물 혹은 ZnSiF₆, MgSiF₆, CuSiF₆ 및 Na₂SiF₆와 같은 규불화염 형태의 화합물이 용이하게 형성되며 이들은 매우 미세한 입자상으로 생성된다.³⁾ 이들 규불화염이 시멘트에 첨가되면, 미세한 입자상인 규불화염이 시멘트 수화 과정 중에 발생하는 간극 및 공극을 충전함으로써 강

[†]Corresponding author : Young Woo Rhee

E-mail : ywrhee@cnu.ac.kr

Tel : +82-42-821-5688 Fax : +82-42-822-7286

도증진 및 수밀성 증진에 효과가 있을 것으로 기대되고 있다.^{4,5)}

또한, 상기 난용성 불화금속염 생성과정이 열역학적 흡열과정을 통해 진행되므로 시멘트 수화시 발열을 상쇄하는 효과에 의해 수화열을 저감^{6,7)}하고, 수밀성 증진에 따라 시멘트 경화체의 건조수축을 억제하는 효과가 기대되고 있다.

상기와 같은 효과에 의해 시멘트 콘크리트의 성능개선을 위한 특수 용도로 사용되는 다양한 금속염과 불소화합물을 반응시켜 생성된 여러 형태의 규불화염이 향후 시

멘트 혼화재료로서의 중요한 위치를 차지할 것으로 예상되므로 이들이 적용된 시멘트 재료의 특성 및 물성변화에 대한 지속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

이에 본 연구에서는 규불화염(fluosilicate salt), 가용성 실리카(soluble silica), 방향족계 고분자 축합물 및 질산염계 무기화합물로 구성된 규불화염계 수화열 저감제(fluosilicate salt based hydration heat reducer, 이하 SWP-HR로 표기함)를 사용하여 시멘트 모르타르의 수화온도 및 건조수축 변화에 미치는 영향을 검토하고, 이들 관계로부터 시멘트 모르타르의 소성 수축에 의한 균열패턴 변화를 관찰하여 균열저감에 미치는 효과를 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 규불화염계 수화열저감제의 제조 및 특성

Fig. 1은 규불화염계 수화열저감제(SWP-HR)의 제조공정을 나타낸 것이다. 인산 제조공정에서 불화규산(H₂SiF₆) 기준 농도 25±2% 회수되는 불화규산을 물로 희석하여 가용성 실리카를 함유한 불화규산 희석액에 아연염 및 마그네슘염을 순차적으로 투입하여 규불화아연(ZnSiF₆) 및 규불화마그네슘(MgSiF₆)으로 이루어진 2성분 규불화염을 생성시키고, 방향족계 고분자 축합물 및 질산염계 무기화합물을 연속적으로 투입하여 SWP-HR을 제조하였다. 상기 방법을 통해 제조된 SWP-HR의 주요 특성을 요약하면 Table 1과 같다.

2.2. 시멘트 모르타르 배합

본 실험에 사용된 S사 1종 시멘트의 주요 특성은 Table 2와 같으며, 잔골재는 KS L 5100(시멘트 강도시험용 표준사)에 규정된 표준사를 사용하였다. 시멘트 모르타르의 배합기준은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 물시멘트비(W/C)를 48.5%로 고정하고, 시멘트와 표준사의 중량비가 1:2.45가 되게 하였으며, SWP-HR는 시멘트 중량 대비 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%씩 외할 첨가(SWP-HR-0.5, SWP-HR-1.0, SWP-HR-1.5, SWP-

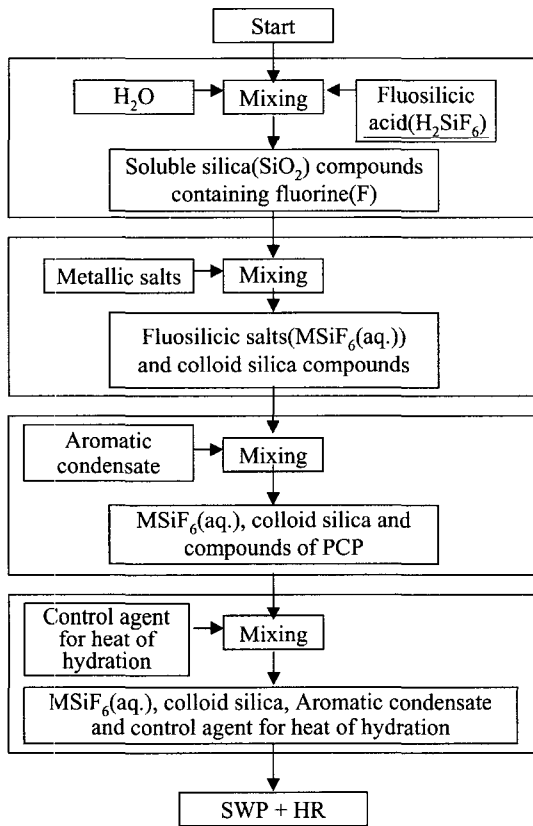


Fig. 1. Schematic diagram of SWP-HR manufacturing process.

Table 1. Physical and Chemical Properties of SWP-HR

Fluosilicate salt	Soluble SiO ₂	Polymer	Nitrate comp.	pH	S.G	Appearance
≤ 60%	≤ 25%	≤ 10%	≤ 5%	2.8~3.0	1.16~1.22	Light brown

Table 2. Physical and Chemical Properties of Cement

Physical properties	S.G	Fineness (Blaine, cm ² /g)	Setting time			Soundness (%)	Compressive strength (kgf/cm ²)			
			Initial (min)	Final (h : min)	3ds		7ds	28ds		
	3.15	3,300	250	7:40	0.02	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

HR-2.0)하여 SWP-HR이 첨가되지 않은 시험체(SWP-HR-0.0)와 구분하였다.

시멘트 모르타르 배합은 강제식 팬타입 믹서를 사용하여 [시멘트+잔골재 : 30초 건비빔] → [물+SWP-HR : 60초 비빔] → [고유동화제 : 60초 비빔]의 방법에 따라 실시하였으며, SWP-HR이 수용액 상태인 것을 고려하여 혼합수와 동시에 첨가하였으며, 플로우는 18 ± 1 cm가 되도록 나프탈렌계 고유동화제의 첨가량을 변화시켜 조절하였다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 단열온도상승

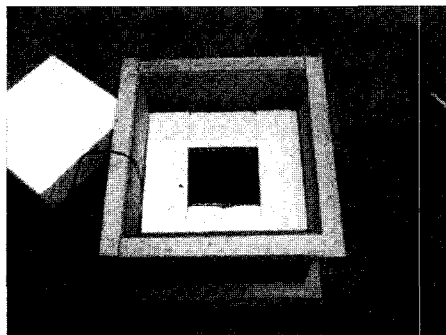
Fig. 2와 같이 두께 10 cm의 스티로폼으로 내장하여 단열처리한 $25 \times 25 \times 25$ cm 입방형 단열거푸집에 시멘트 모르타르를 타설하고 중앙부에 열전대(thermocouple)를 설치한 후 maturity meter를 연결하여 시멘트 모르타르의 수화 온도 변화를 측정하였다. 수화온도 측정시간은 96시간까지 설정하였으며, 동시에 외부온도를 측정하여 시험체의 단열상태를 확인하였다.

2.3.2. 건조수축에 의한 길이변화

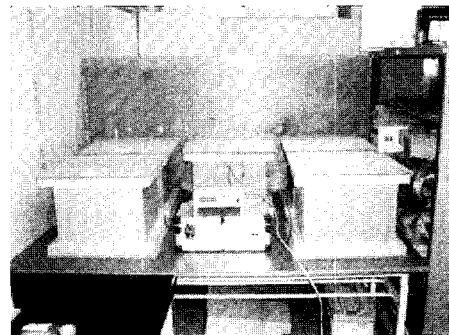
시멘트 모르타르의 건조수축에 의한 길이변화는 KS F

2424(모르타르 및 콘크리트의 길이변화 시험방법)중 다이얼 게이지(최소눈금 0.01 mm) 방법으로 측정하였는데, 시멘트 모르타르 시험체는 $4 \times 4 \times 16$ cm 크기의 각형으로 성형하고 재령 1일에서 탈형한 후 1주일간 수중양생, 그 후 소정의 계획된 재령까지는 온도 $20 \pm 3^\circ\text{C}$, 상대습도 $20 \pm 10\%$ 조건에서 양생하면서 게이지에 의한 길이변화(change in length, μm)를 측정하였다. 단, 본 시험에서는 건조수축에 의한 길이변화 차이를 크게 유도하기 위해 KS에서 제시된 조건과는 달리 상대습도를 낮은 상태로 설정하여 양생하였다.

한편, 무구속 상태에서의 콘크리트의 건조수축에 의한 길이변화는 콘크리트(W/C = 50%, 설계기준강도 : 24 MPa)를 대상으로 하였으며, 배합된 시험체를 $100 \times 100 \times 400$ mm의 길이변화 측정용 각형 몰드로 성형한 후 Fig. 3과 같이 매립형 게이지(PMFL-60)를 시험체 중앙에 매립하였다. 시험체는 1일 후 탈형하고, 28일간 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 수중에서 표준양생한 후 항온항습실(온도 : $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 : $60 \pm 5\%$)에서 측정재령까지 기건양생을 실시하였다. 시험체의 건조수축에 의한 길이변화는 매립형 게이지에 Data Logger를 연결하여 55일간 자동 계측한 결과를 건조수축(drying shrinkage)에 의한 길이변화($\times 10^{-6} \mu\text{m}$)로 표기하였다.

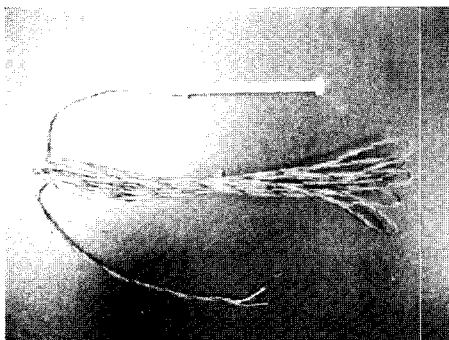


(a) filling of cement mortar in mold

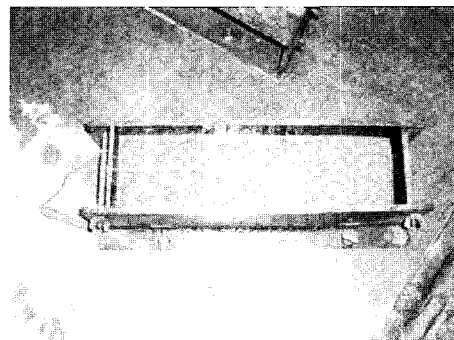


(b) measurement of hydration temperature

Fig. 2. Adiabatic mold for measuring hydration temperature of cement mortar.

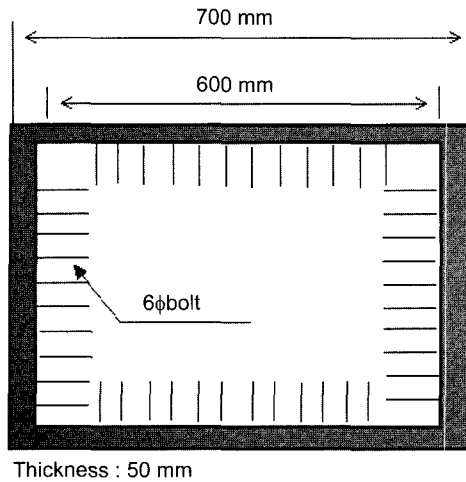


(a) gauge (PMFL-60)

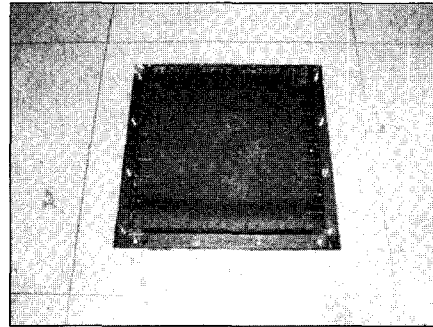


(b) filling-up of gauge to concrete

Fig. 3. Photograph for gauge and filling-up of gauge to concrete in drying shrinkage test.



(a) specification for plate-form mold



(b) plate-form mold used in test

Fig. 4. Specification of plate-form mold for measuring crack pattern of cement mortar.

2.3.3. 판상시험체의 균열패턴 변화

소성수축에 의한 시멘트 모르타르 시험체의 균열패턴 변화는 Fig. 4와 같이 철재로 제작된 규격 600×600×50 mm의 판상형 성형틀 바닥에 시험체가 구속을 받지 않도록 비닐막을 설치하였다. 이때 모르타르의 구속력을 높이기 위하여 성형틀 측면의 중앙을 기점으로 관입 볼트(φ6 mm)를 설치하여 시험체를 구속시켰다. 성형틀에 시멘트 모르타르를 높이 40 mm로 평탄하게 성형하고, 성형 완료 20분 후부터 시험체 표면에 선풍기를 가동하여 풍속 4.5 m/s의 바람이 부는 환경을 조성하였다. 이 후 시험체는 소성균열이 발생될 수 있는 조건으로 28±3°C, 습도 40±5%의 조건에 노출시킨 상태로 타설 후 50일까지 진행시켰다. 균열패턴의 정량적 평가는 시험체 표면에 형성된 균열갯수, 균열길이, 균열면적 및 균열 폭을 대상으로 하였으며, 이를 트리이성 도면을 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단열온도상승

SWP-HR의 첨가량에 따른 시멘트 모르타르의 수화온도 측정결과는 Fig. 5와 같다. 수화온도가 정점에 도달되는 시간이 SWP-HR이 첨가되지 않은 SWP-HR-0.0에서 가장 빠르게 나타났으며, SWP-HR의 첨가량이 증가되면서 서서히 지연되는 것으로 확인되었다. 특이한 것은 SWP-HR-0.5의 경우 SWP-HR-0.0보다 최대 수화온도가 약 2.8°C 저하되며, 전체 측정시간에서 수화온도 분포가 약 15% 정도 감소되었으며, 최대 수화온도에 도달되는 상승속도도 완만해지는 경향을 보였다. 그러나 0.5% 이상 첨가하면 온도 상승속도가 억제되는 효과는 있었으나 최대 수화온도가 오히려 약간씩 증가되는 것으로 나타났다. 온도 상

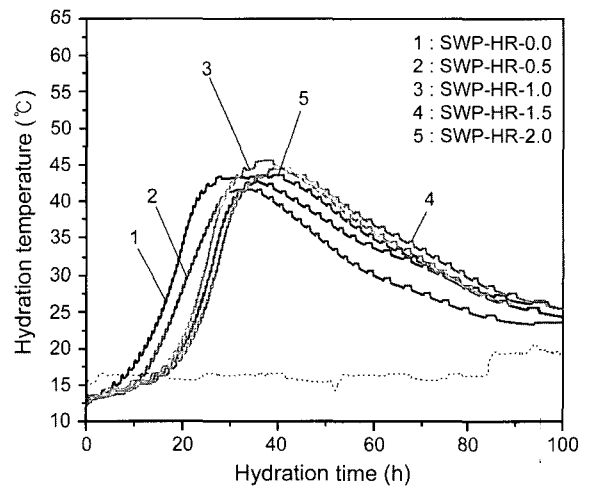


Fig. 5. Hydration temperature patterns of cement mortar with adding ratio of SWP-HR.

승속도가 억제되는 현상은 SWP-HR중 규불화염이 시멘트-물계에 첨가되면 금속이온 및 규불화이온(SiF₆²⁻)으로 해리되는 동시에 시멘트 입자에서 용출되는 알칼리 이온과 반응하여 CaF₂, NaF 등의 난용성 불화금속염을 생성시켜 미수화 시멘트 입자표면에 침적되어 2차적인 수화반응을 저해하는 수화 지연효과에 의한 것이다.^{2,4,7)} 그러나 수화온도가 저하되는 것은 SWP-HR중 질산염계 무기화합물은 주변의 열을 흡수하여 상변화를 일으키는 잠열특성(latent heat property)을 지니는데, 시멘트 수화시 발생하는 발열량의 일정부분을 흡수하여 상변화에 소모시킨 결과에 의해 수화온도가 저하되는 것으로 판단된다. 그러나 질산염계 무기화합물(본 연구에서는 질산칼슘 화합물을 적용하였음)은 잠열특성 외에 일반적으로 시멘트 광물의 수화반응을 촉진시키는 작용으로 수화열을 증가시킬

수 있으므로 SWP-HR의 첨가량이 증가될 경우 오히려 시멘트 모르타르의 수화온도가 상승되는 역작용이 초래된 결과로 판단된다.

즉, 질산칼슘 화합물은 시멘트 수화초기에 발생하는 수화열을 흡수하여 열용량을 향상시키는 잠열작용이 우세하나 시멘트 수화반응이 진행되면서 질산칼슘 화합물의 시멘트 광물에 대한 응결축진 작용이 잠열한계를 초과함으로써 오히려 수화축진에 의해 시멘트 수화열의 상승을 유발시키는 작용이 지배적으로 작용된 결과로 판단된다. 이러한 질산칼슘 화합물의 시멘트 수화축진 및 시멘트 중량의 1% 이상 첨가시 수화열이 상승되는 효과는 Ramachandran의 문헌⁸⁾에서도 확인할 수 있다.

3.2. 건조수축에 의한 길이변화

Fig. 6은 시멘트 모르타르의 시험체의 재령별 길이변화를 180일간 측정된 결과이다. 초기 재령 1~10일에서는 SWP-HR의 첨가유무에 관계없이 약간 팽창되는 패턴의 유사한 길이변화를 보였다. 그러나 재령 14일 이후로부터 SWP-HR의 첨가 유무 및 첨가량 변화에 따라 길이변화에 있어서 급격한 차이를 보였으며, SWP-HR의 첨가량이 증가됨에 따라 SWP-HR-0.0의 건조수축에 의한 길이변화가 크게 억제되는 것으로 확인되었다. 이러한 경향은 재령 경과에 따라 더욱 현저하였으며, 특히 재령 180일에서 SWP-HR-0.0의 건조수축에 의한 길이변화가 $635 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ 인 반면 SWP-HR-0.5, SWP-HR-1.0, SWP-HR-1.5, SWP-HR-2.0의 길이변화는 각각 $-454 \times 10^{-6} \mu\text{m}$, $-403 \times 10^{-6} \mu\text{m}$, $-324 \times 10^{-6} \mu\text{m}$, $-128 \times 10^{-6} \mu\text{m}$ 로서 30.2~79.8%까지 크게 감소하는 것으로 확인되었다. 따라서 SWP-HR의 첨가량이 증가되면서 시멘트의 경화수축에 저항성이 크게 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 선행연구^{6,7)}에서 보고한

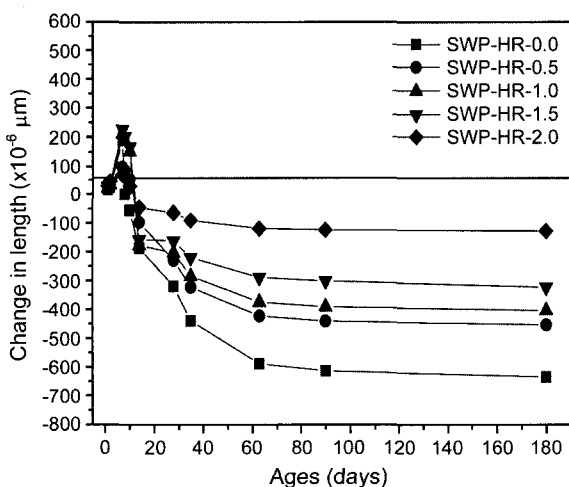


Fig. 6. Change in length of cement mortar with adding ratio of SWP-HR.

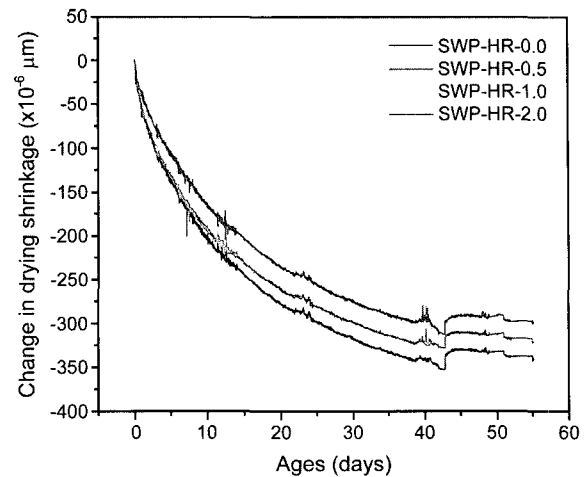


Fig. 7. Change in drying shrinkage of concrete with adding ratio of SWP-HR.

바와 같이 규불화염에서 해리된 규불화이온(SiF_6^{2-})이 시멘트 알칼리 이온과 반응하여 생성된 submicron의 초미립 난용성 불화규속염이 시멘트 모르타르 결합부를 충전하는 작용 및 가용성 실리카로부터 칼슘실리케이트 수화겔(C-S-H gel)의 생성을 촉진하는 포졸란 작용⁹⁾에 의해 수밀성이 증진됨으로써 경화조직이 치밀해진 동시에 시멘트 경화체중 모세관 수축에 대한 저항성이 향상^{6,7)}된다는 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

한편, 재령 55일까지 무구속상태에서 콘크리트의 건조수축에 의한 길이변화를 측정된 결과는 Fig. 7과 같다. 무구속상태에서 SWP-HR의 첨가로 콘크리트의 길이변화가 감소되었으며, 재령이 지나면서 더욱 증가되는 경향을 보였다. 특히, 첨가량을 고려할 때 0.5%의 첨가로도 약 12% 이상 건조수축이 억제되는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 SWP-HR의 주성분인 규불화염 및 가용성 실리카가 콘크리트의 경화조직을 치밀화시켜 경화과정중 자유수 및 모세관내 응축수의 급격한 손실을 억제하여 건조수축이 감소된 것^{6,7)}으로 판단된다.

콘크리트의 건조수축에 의한 길이변화가 시멘트 모르타르의 길이변화에 비해 적게 나타난 것은 콘크리트에 배합된 조골재에 의해 경화수축이 완화되는 효과 때문인 것으로 판단되나 SWP-HR의 첨가에 의해 시멘트 모르타르 및 콘크리트의 건조수축에 의한 길이변화가 억제되는 효과는 동일하게 확인되었다.

3.3. 균열패턴 변화

Fig. 8은 시멘트 모르타르 판상 시험체를 대상으로 소성수축에 의한 균열패턴 변화를 관찰하기 위해 균열 패턴을 시험체 표면에 트레이싱한 사진으로서, 전술한 시험의 단열상승온도, 건조수축에 의한 길이변화 시험에서 첨가량 대비 개선효과가 우수한 SWP-HR-0.5[Fig. 8(b)] 및

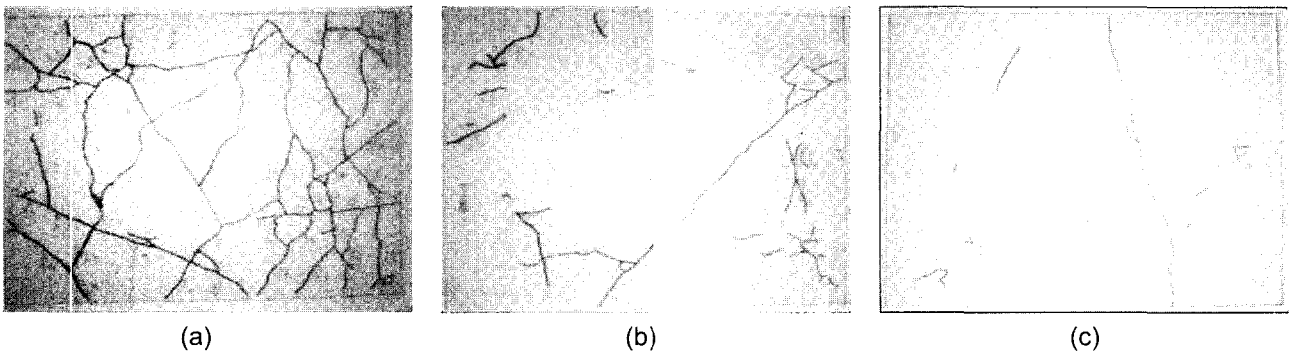


Fig. 8. Photographs for crack patterns: (a) SWP-HR-0.0, (b) SWP-HR-0.5, and (c) SWP-HR-1.0.

Table 3. Quantitative Analysis for Cracks Formed on the Surface of Cement Mortar

Specimen	Quantitative data						
	Number	%	Length (mm)	%	Area (mm ²)	%	Width (mm)
SWP-HR-0.0	48	100	2372.5	100	2017.2	100	0.1~2.0
SWP-HR-0.5	17	35.4	957.4	40.3	410.6	20.4	0.1~0.3

SWP-HR-1.0[Fig. 8(c)]를 SWP-HR-0.0[Fig. 8(a)]과 비교한 것이다.

SWP-HR-0.5 및 SWP-HR-1.0의 경우 비교적 적은 영역에서 불연속상의 국부적 균열발생이 관찰된 반면 SWP-HR-0.0는 연속상의 망상형 균열이 시험체 전면에 발생된 것으로 관찰되었다. 특히, 균열면적에 있어서 SWP-HR을 0.5%, 1.0%를 첨가되면서 무첨가 시험체에 비해 약 79.6% 정도 감소되었으며, 균열갯수, 균열길이에 있어서도 약 60%이상의 저감효과를 보였고, 균열폭도 크게 축소되는 것으로 확인되었다.

균열패턴을 분석한 결과를 바탕으로 균열면적, 균열길이, 균열갯수 등에 대한 정량적 데이터를 Table 3에 요약하였다.

이는 SWP-HR의 주요성분인 규불화염 및 가용성 실리카의 혼입으로 수밀성이 개선되어 팽속이 수반된 상태 및 가온-절건상태의 가혹한 조건에서 시험체 표면에서 수분의 급격한 손실을 억제함으로써 경화이전 소성수축은 물론 경화이후 건조수축에 의한 균열발생이 효과적으로 제어된 결과⁶⁾로 판단된다.

따라서, 규불화염계 수화열 저감제(SWP-HR)의 첨가에 의한 효과를 요약하면, 수밀성의 개선과 급격한 수화온도의 상승을 억제하고, 첨가량에 따라 최대 수화온도를 제어하는 효과에 의해 온도응력에 의한 균열발생 확률을 축소시키고, 경화전·후 수축저항성을 향상시켜 균열발생을 효율적으로 저감하는 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

향후 시멘트 모르타르를 대상으로 평가한 연구결과를 바탕으로 콘크리트에도 동일한 효과를 부여하는 지를 파악하기 위해 지속적으로 연구를 진행할 계획이다.

4. 결 론

본 연구에서는 규불화염계 수화열 저감제(SWP-HR)를 시멘트 모르타르에 적용하여 단열상승온도, 건조수축에 의한 길이변화 및 균열패턴을 측정하고, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 시멘트 모르타르의 단열상승온도를 측정하고, SWP-HR을 0.5% 첨가한 SWP-HR-0.5에서 SWP-HR-0.0보다 전체 측정시간에서 온도 상승속도가 억제되었으며, 최대 수화온도는 약 2.8°C, 전체 측정시간에서의 수화온도는 약 15% 정도 감소되는 것으로 확인되었다. 그러나 첨가량이 증가되면 온도 상승속도는 억제되나 수화온도가 다소 증가되는 경향을 보였다.

2. SWP-HR의 첨가로 인해 시멘트 모르타르의 건조수축에 의한 길이변화가 30.2~79.8%, 콘크리트에 있어서는 약 12% 정도 감소되는 것으로 확인되었다. 이는 SWP-HR의 첨가로 규불화염에서 해리된 난용성 불화금속염의 충전작용 및 가용성 실리카에 의한 포졸란 작용에 의해 시멘트 모르타르 경화체의 수밀성이 증진되어 건조수축에 대한 저항성이 향상되었기 때문이다.

3. 판상형 시멘트 모르타르의 균열패턴을 분석한 결과, SWP-HR이 첨가된 시험체에 있어서 균열발생이 크게 저감되었으며, 특히 균열면적의 경우 약 79.6%, 균열길이는 약 60% 이상 저감되는 것으로 나타났다. 이는 SWP-HR의 효과인 단열상승온도의 저감, 수밀성 증진에 의한 수축저항성의 향상 등 복합적 효과에 의해 시험체의 균열발생이 효율적으로 억제된 결과로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 중소기업청에서 실시하는 2004년 중소기업 기술혁신개발사업(과제명 : 콘크리트 혼화용 규불화염계 균열저감제의 상용화 기술개발)의 지원에 따른 연구결과물로서, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Inada, N. Kozakai, H. Inokawa, and K. Uchida, "Effect of Heat Controlling Agent in Mass Concrete," *CAJ Proceeding of Cement & Concrete*, **44** 198-203 (1990).
2. J. H. Lee, K. H. Leem, and H. K. Kim, "A Study on the Retarding Effects of Cement Mortar Setting," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [3] 307-12 (1996).
3. J. S. Rho, "Cement and Fluorine Chemistry," *Cement*, 51-60 (1997).
4. S. H. Han, K. H. Lee, S. C. Jung, and N. H. Kim, "The Effects of Hydration Retarding of Portland Cement by $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [2] 163-70 (1997).
5. M. H. Grant, *Fluorine Chemistry(A Comprehensive Treatment)*; pp. 83-95, Wiley, New York, 1994.
6. 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($ZnSiF_6$, aq.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 178-83 (2002).
7. J. O. Kim, J. H. Nam, D. S. Kim, B. S. Khil, and B. K. Lee, "Changes in Hydration and Watertightness of Cement Containing Two-Component Fluosilicate Salt Based Chemical Admixture," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 749-55 (2004).
8. V. S. Ramachandran, *Concrete Admixture Handbook(Properties, Science, and Technology)*, 2nd; pp. 264-66, Noyes Publication, Ottawa, 1995.
9. P. Paulini, "Reaction Mechanism of Concrete Admixture," *Cement and Conc. Res.*, **20** [1] 910-18 (1990).