



Cement와 弗素化學

노 재 성 (충남대학교 공과대학 정밀공업화학과 교수)

1. 서 론

시멘트는 1824년 Joseph Aspdin의 발명에 의해 현재 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트(Portland Cement)로 발전하였다. 포틀랜드 시멘트 제조에 필요한 주원료는 석회석, 점토, 규석 및 석고로서 석회질 원료와 점토질 원료를 4 : 1의 비율로 섞어 그 일부가 용해될 때까지 소성하여 얻어진 클링커에 석고를 약 3~5% 정도 첨가하여 미분쇄하여 분말로 한 것이다. 화학성분은 점토에 포함되어 있는 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3)와 석회석의 석회(CaO)의 3가지 중요성분 이외에 소량의 산화철(Fe_2O_3), 마그네시아(MgO), 아황산(SO_3), 알칼리($\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$), 탄산가스(CO_2) 및 물 등의 원소의 산화물을 포함하고 있으며, 일반적인 화학조성은 <표-1>과 같다.

아래와 같은 화학성분들이 소성공정에 의하여 복잡한 혼합물을 형성하게 되는데 주요 구성 화합물은 아리트(alite, 50~70%), 베리트(belite, 20~38

%), 알루미늄네이트(aluminate, 5~12%) 및 페라이트(ferrite, 5~13%) 등의 클링커 성분과 응결제어 목적으로 가하여지는 석고(3~5%)이다. 이러한 조성을 갖는 포틀랜드 시멘트의 수화반응은 시멘트 화합물의 단독수화를 총괄한 수화와 비슷하나 그들의 상호작용과 그 이외에도 각종 첨가제, 혼합재의 영향으로 상당히 복잡 다양하다.

최근 시멘트·콘크리트의 기능에 대한 요구가 다양화되어짐에 따라 시멘트, 물, 골재 이외의 재료로 콘크리트의 혼합시 필요에 따라 모르타르나 콘크리트의 한 성분으로 첨가하여 굳지 않은 콘크리트나 경화한 콘크리트의 제성질을 개선, 향상시킬 목적으로 혼화재료를 하게 되었다. 또한 특수기능을 부여하기 위하여 여러가지 첨가제가 연구개발되고 있고, 특히 규불화마그네슘 이외에 각종 불소화합물을 사용하기 위한 연구가 진행되고 있고, 이미 제품으로 판매되고 있기도 하다. 한편, 시멘트 제조기술의 발전에 따라 여러가지 새로운 특수시멘트가 개발되어 실용화되고 있고, 또 연구되고 있다. 이들 중 대표

<표-1> 포틀랜드 시멘트의 화학성분의 범위 (wt. %)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	강열감량 (Ig. Loss)	불용잔분 (insol.)
21.0~22.5	4.5~6.0	2.5~3.5	63.0~66.0	0.9~3.3	1.0~2.0	0.5~1.3	0.2~0.9



적으로 연구되고 있는 특수시멘트는 다음과 같다.

- ① 초속경 시멘트 ($11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$)
- ② 유정 및 지열정 시멘트
- ③ 에너지 절감형 시멘트

불소는 특이한 원소로 플루오르스파 (fluorspar) CaF_2 , 크리올라이트 (cryolite) Na_3AlF_6 및 플루오르아파타이트 (fluorapatite) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})$ 로서 널리 존재한다. 이러한 광물로부터 Moissan 은 1886년에 처음으로 불소를 분리하게 되었다. 불소는 모든 원소 중에서 화학적으로 가장 반응적이고 상온이나 고온에서 O_2 , He, Ne 및 Kr 이외의 모든 원소와 직접 결합하며 때때로 대단히 심하게 반응하게 된다. 그리고 독성이 강하기 때문에 쉽게 질식시키게 된다. 따라서 유리 실험장치를 탈피하게 되었고, 이것에 요구되는 시간과 비용이 크기 때문에 불소화학의 연구는 제한되어 왔다.

그러나 최근 불소를 함유한 무기, 유기, 고분자 등의 불소화합물은 불소원자의 특이한 성질에 의해 새로운 화학정보와 많은 새로운 유용한 화합물을 제공하기 때문에 불소화학이라는 새로운 분야가 창조되었다.

특히 무기분야에 있어서 과인산석회 그외에 인산 비료를 제조하는 경우에 인광석을 무기산(황산 혹은 인산)으로 처리하면, 4불화규소(SiF_4) 가스가 발생되는데 물에 흡수시키면 규불화수소산(H_2SiF_6)으로 되고, 이것을 알카리 등에서 중화하면 Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , ZnSiF_6 , MgSiF_6 등의 염류가 발생된다. 이러한 규불산은 도금, 콘크리트 경화촉진제, 소독제, 목재 방부제, 각종 금속불화물, 금속규불화물 등의 제조에 이용된다.

앞에서와 같이 최근에는 규불화수소산 혹은 규불화염을 시멘트·콘크리트 혼화제로 사용하는 방안이 일부 검토되고 있고, 일부는 이미 실용화 단계를 거쳐 상품으로 생산되고 있다. 그러나 아직까지 자세

한 문헌보고는 이루어지지 않고 있는 실정이지만, 시멘트·콘크리트에 대하여 잠재적인 성질을 개선시킬 수 있는 새로운 용도의 개발 가능성이 충분하다고 생각된다.

자연체로서 상용화되어 있는 규불화마그네슘($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 초속경 시멘트인 $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 는 한가지 예로 들 수 있다. 따라서 본 논문에서는 시멘트와 반응성이 높고, 시멘트·콘크리트에 다양한 기능을 부여하는 규불화수소산 혹은 규불화염에 대하여 소개하고자 한다.

2. 불소화학의 연구배경

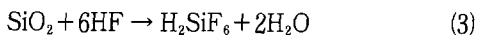
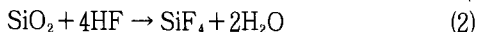
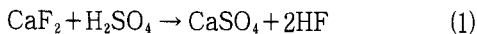
무기불소화학에 대한 연구는 1930년경 공업적으로 석영, 빙정석을 비롯하여 불산, 규불산 및 그들의 염이 합금공업(鐵, 銅, 鉛, 알루미늄 등의 합금용)과 규산염공업(유리腐蝕, 乳濁劑, 시멘트充填材, 에나멜釉藥 등)에 활발하게 이용되었다. 무기불소화합물에도 각종의 새로운 화합물이 생성되고, 흥미깊은 용도의 화합물이 개발되었다.

한편 1800년대 후반 유기화합물에서 불소의 작용은 반응이 매우 급격하게 일어나기 때문에 명확한 생성물을 얻기 힘들었다. 그후 1890년대에 들어와서 Swarts에 의해 유기불소화합물의 합성이 체계적으로 연구되기 시작하여 1931년경부터 공업적으로 프레온이 냉각기의 냉매로 대량 사용되기 시작하였다. 최근에는 프레온(냉매, 살충제, 소화제 등)을 비롯하여, 고분자 물질(불소수지, 불소고무 등), 潤滑油, 염료, 표면활성제, 撥水·撥油劑, 의약품, 살충제 등 널리 이용되고 있다.

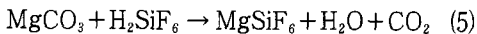
그러나 불소화학 (fluorine chemistry) 이라는 학문이 체계적으로 정립된 것은 제2차 세계대전 중 미국에서 원자폭탄을 제조하기 위해서 농축우라늄을 제조할 때 6불화우라늄 (UF_6)을 대량으로 생산하기

시작하면서 부터이다. 이때 공업적으로 무수불산이 대량으로 제조되기 시작하여 현재에 이르게 되었다.

현재 시멘트의 지연제로 가장 많이 사용되고 있는 규불화마그네슘은 불산제조공정시 부산물로 발생하는 규불화수소산으로부터 쉽게 제조할 수 있다. 반응공정은 아래와 같이 두단계로 진행이 되는데 (1) 식과 같이 주반응에서 불산이 제조되고, (2) · (3) · (4) 식의 부반응에 의해서 규불화수소산이 제조된다. 이때 불산을 함유하고 있는 화합물의 반응성이 높기 때문에 반응은 자발적으로 급격하게 진행된다.



여기에서 제조된 규불화수소산은 (5) 식과 같이 Mg^{2+} 이온과 반응하여 규불화마그네슘을 생성한다.



Mg^{2+} 이온 이외에 Zn^{2+} , K^+ , Na^+ 등의 이온을 사용하면 쉽게 규불화아연 (ZnSiF_6), 규불화칼륨 (K_2SiF_6), 규불화나트륨 (Na_2SiF_6) 등의 규불화염을 제조할 수 있다. 이들 중에서 규불화아연은 현재 목재 방부제로서 목재건축물 및 목재구조물 등에 사용이 되고 있다.

3. 불소화합물의 용도

(1) 시멘트의 지연제로서의 용도

지연제는 시멘트·콘크리트의 응결 및 경화시간을 수시간부터 수일간까지 임의로 지연시키고 그후의 강도발현에 대해 악영향을 미치지 않는 물질로, 순수지연제와 감수성을 가진 지연제가 있고, 야간작업

을 하지 않고 연속작업을 가능케 하는 초지연제도 있다.

그 용도로는 서중 콘크리트 시공시 워커빌리티의 저하 및 레디믹스 콘크리트의 운반거리가 멀어 장시간 소요되는 경우에 효과적이고, 또 수조, 사일로 및 대형구조물 등 연속타설을 필요로 하는 콘크리트 구조에서 작업이음(cold and weak joint) 발생 등의 방지에 효과적이다.

현재 사용되고 있는 지연제로는 크게 유기계와 무기계로 아래와 같이 분류할 수 있다.

① 유기계 : Ligninsulfuric acid와 그 염류

Hydroxy carboxylic acid와 그 염류
Cellulose 등

② 무기계 : 인산염

불화물(규불화마그네슘)

산화아연

마그네슘염 등이 있다.

현재 시멘트 수화에 있어서의 응결 및 경화 지연에 관한 많은 연구가 진행되고 있지만 아직도 수화반응의 응결이 어떻게 지연이 되는 것인지, 지연작용의 메카니즘은 무엇인지, 특히 장시간 응결지연이 있는 후 활발한 수화반응이 어떻게 일어나는 것인가에 대한 사항들은 명확하게 밝혀지지 않고 있다.

또한 이러한 지연제는 시멘트와의 작용이 상당히 민감하여 혼화제 사용량 및 방법과 온도 등에 따라 콘크리트의 물성에 상당한 변화를 가져올 수 있다. 지금까지 지연제로서 규불화마그네슘은 상품화되어 많이 사용되고 있으나, 연구결과를 보고한 문헌은 거의 없는 실정이다. 현재까지 발표된 규불화마그네슘의 지연작용 메카니즘을 정리하면 다음과 같다.

시멘트가 물과 접촉하면 초기에 시멘트 성분의 용출에 의하여 용출된 이온과 규불화마그네슘6수화물 ($\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)의 성분이 반응하여 보다 용해도가 낮은 규불화염을 빠르게 석출하게 된다. 즉 시멘



트 초기수화 과정에서는 Ca^{2+} , Si^{4+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , $Ca(OH)_2$, Na^+ , K^+ 등과 같은 이온들이 용출하게 되는데 이때의 용출속도는 K^+ , Na^+ 이온의 용출이 가장 빠르게 일어나게 된다. 한편 시멘트 클링커 광물속에 Na^+ , K^+ 의 고용은 주로 유리질 상을 이루고 있는 칼슘알루미네이트 상에서 찾아볼 수 있다. 여기에서 빠르게 석출된 용해도가 낮은 규불화염은 미수화시멘트 입자 표면에 고르게 분포되어 미수화시멘트 입자가 수화하는 것을 방해하는 작용에 의해서 시멘트의 수화를 지연시키는 것으로 판단된다.

즉 상온에서 높은 용해도를 가진 규불화마그네슘6수화물($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$)은 즉시 용해되어 Mg^{2+} 이온이 시멘트로부터 용출되어 나온 Ca^{2+} , K^+ 등의 이온과 치환하여 상온에서 용해도가 극히 낮은 규불화칼슘($CaSiF_6$), 규불화칼륨(K_2SiF_6) 등을 생성하게 된다. 이 새로운 생성물은 미수화 시멘트의 입자계면을 덮어 시멘트 입자의 수화를 지연시키게 된다.

지연제로서 규불화마그네슘을 시멘트 모르타르에 첨가하게 되면 응결시간이 지연됨에도 불구하고 특이하게 슬럼프가 증가하게 된다. 그리고 지연작용에 영향을 받아 초기 압축강도는 약간 감소하지만, 28일 이후의 압축강도는 보통포틀랜드 시멘트와 비슷한 것으로 보고되고 있다. 슬럼프 감소 원인은 규불화칼슘($CaSiF_6$) 및 규불화칼륨(K_2SiF_6)의 입자크기가 매우 작기 때문에 주변에 많은 물을 흡착하기 때문으로 생각된다.

(2) 시멘트 · 콘크리트 방청제로서의 용도

일반적으로 시멘트 · 콘크리트는 수화시에 발생하는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)에 의해 고알카리 분위기로 된다. 따라서 철근은 부식으로부터 보호되므로 내구성이 있는 건설재료로 널리 사용되고 있다. 고알카리 분위기하에서 철은 표면에 안정한 수산화제2

철의 피막을 형성하게 되어 부식억제 작용을 하게 된다. 그렇지만 염분이 콘크리트 중에 도입되는 경우 염소이온(Cl^-)의 작용에 의해 보호피막이 파괴되어 철근이 조기에 부식하여 강도가 저하될 뿐만 아니라 균열이 발생하여 철근콘크리트의 내구성은 현저하게 저하된다. 따라서 구조물의 붕괴에 의해 인명과 재산에 막대한 손해를 입힐 수 있다.

철근콘크리트는 값싸고 강력할 뿐만 아니라 장수명이므로 토목과 건축의 시설물에 널리 이용되고 있다. 그러나 이에 사용되는 양질의 골재(자갈과 모래)가 나날이 감소해서 벌써 품귀상태에 있으므로 앞으로는 염분이 많은 바닷모래와 바닷자갈을 이 철근콘크리트에 사용하지 않을 수 없다. 신문지상에 의하면 건축물 부실공사의 가장 큰 원인인 바닷모래는 지난 80년대부터 10년이 넘도록 모래 수요량의 절반 이상을 공급하여 왔다고 한다. 또 바닷모래와 바닷자갈을 清水로 씻어서 사용할 수 있으나 경제적 사정과 농업용수의 부족으로 그것도 여의하지 않다.

그러나 人口의 팽창과 자원의 고갈이 推移로 볼 때 앞으로 인류는 해양으로 널리 진출하지 않을 수 없고, 이를 위해서는 해안과 해중에 대형의 철근콘크리트 구조물을 많이 건설하지 않을 수 없다. 그러므로 우리들은 철근콘크리트에도 염분이 많은 바닷모래와 바닷자갈을 자연스럽게 사용할 수 있도록 事前에 대책을 강구하지 않으면 안된다.

철근콘크리트용 바닷모래의 염분함량의 규격을 보면 한국공업규격(KS)에는 레미콘용 천연골재(잔골재)는 염분함도가 0.04% 이하라야 하고, 주문자의 승인이 있는 경우에는 그 한도는 0.1% 이하를 원칙으로 하고 있다.

철근콘크리트에 대한 鹽害의 방지는 이미 1960년대부터 선진제국에서 연구되고 있다. 철근콘크리트의 염해방지에는

- ① 철근의 콘크리트 피복두께 증가법

② 철근의 이연 혹은 에폭시수지의 코팅법

③ 철근의 음극방식법

④ 콘크리트 표면의 수지침투법

⑤ 철근의 방식제 첨가법 등이 연구되고 있다.

이중에서 ①~④의 방법은 초기 사용단계에 있고, ⑤의 철근방식제 첨가법은 아직 기초연구 단계에 있다. 특히 ①은 무난한 방법이나 경제적 부담이 과중하고, ②는 철근콘크리트의 장수명에 문제가 있으며, ③은 가장 완전한 방법이나 수중 콘크리트에 적용이 한정되고, ④는 시공이 복잡하고 장수명에 문제가 있다. 따라서 최근에는 방식제 첨가법에 의한 방식연구가 이루어지고 있으며 국내의 경우 아래와 같은 기준이 정해져 있다. 건축물의 구조기준 등에 관한 규칙(건설부령 제432호-1988. 1. 6) - 제4 절 철근콘크리트 구조

A. 콘크리트의 재료(제44조)

철근콘크리트 구조에 사용하는 콘크리트의 재료는 다음의 기준에 적합한 것이어야 한다.

- ① 모래·자갈·쇄석 및 물에는 철근(鐵筋)을 녹슬게 하거나 콘크리트의 응결에 유해한 양의 산·염·유기물 또는 진흙이 함유되지 아니하여야 한다.
- ② 자갈 또는 쇄석은 경질로서 철근과 철근 사이 및 철근과 거푸집 사이를 쉽게 통과할 수 있는 크기여야 한다.

B. 방청조치(66)

내력부분(內力部分)에 사용하는 구조용 강재(鋼材)는 녹슬지 아니하도록 방청도료를 바르거나 이와 동등 이상의 효과를 가지는 방청구조로 하여야 한다.

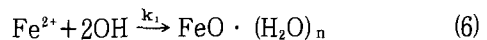
전술한 바와 같이 철근은 콘크리트 중에서 고알칼리 분위기에 의해 부식으로부터 보호되고 있지만 이것은 Pourbaix의 열역학적 평형론에 의해서도 수산

화제2철($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$)의 생성에 의해 부동태 피막을 형성하여 철의 부식을 방지하는 것을 알 수 있다. 부식반응은 일종의 전기화학 반응으로 실제로 철근의 부식을 촉진시키는 것은 금속의 표면에 생성된 국부전지이다. 즉 철근의 표면상에 양극(anode)과 음극(cathode)로부터 무수한 국부전지가 형성되어 중성으로 되어 부식이 진행된다.

〈양극 (Anode) 반응〉
$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$
$Fe^{2+} + 2OH \rightarrow Fe(OH)_2$
$Fe(OH)_2 + 1/2H_2O + 1/4O_2 \rightarrow Fe(OH)_3$
〈음극 (Cathode) 반응〉
$2e + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2OH^-$

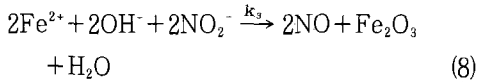
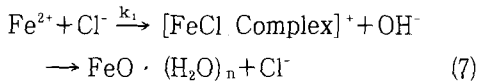
콘크리트 중 철근의 방식제로는 최근까지 일반철강 방식제로 사용되던 아질산소다, 크롬산칼륨, 안식향산소다 등과 그 혼합제가 연구되어 왔고, 1970년대부터는 염화물이 있어도 철근의 방식성이 있고 기계적 강도를 저하시키지 않는 아질산칼슘($Ca(NO_2)_2$)의 연구가 시작되었다. 이들의 연구는 Rosenberg 등에 의해서 아질산칼슘을 ASTM C 494 Specification의 콘크리트 방식제로 등장시켰고, 이 방식제를 30% 함유한 안정한 아질산칼슘 용액이 시판되고 있다. 아질산칼슘은 Na와 K계통의 방식제와는 달리 콘크리트의 기계적 강도를 저하시키지 않는다고 보고되고 있다. 아질산칼슘에 의한 방식메카니즘은 콘크리트 중의 철근은 염화물이 있는 경우 다음과 같이 부동태화된다고 한다.

콘크리트 중에 염소이온이 없을 때는 (6)식에 의해서 철이온이 양극표면에서 빨리 수산화제1철로 바뀌므로 철근은 정상적인 이 불활성화 반응에 의해서 부동태 피막을 형성해서 더이상 부식하지 않게 된다.





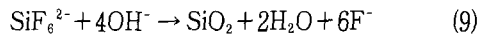
콘크리트 중에 염소이온이 있을 때는 (7) 식에 의해서 양극표면에 철염화물복합체 (iron chloride complex)를 형성하고 수산화제1철은 양극표면에서 약간 떨어진 곳에 생기게 되므로 철근은 계속 부식된다. 그러나 콘크리트 중에 아질산이온이 있을 때는 염소이온이 있어서 (8) 식과 같이 기상(氣相)의 질소산화물을 발생하면서 철근표면에 Fe_2O_3 의 부동태피막을 빨리 형성하므로 철근은 부식하지 않게 된다.



따라서 아질산이온의 철근방식 작용은 염소이온에 앞서서 철이온을 빨리 산화침전시켜서 비교적 불투과성 피막을 형성하는 것이다. 그러나 아질산이온의 농도가 철근의 부동태화에 필요한 限界量 이하로 적으면 염소이온에 의해서 다른 양극방식제의 경우와 같이 국부부식(점식)을 일으킨다. 그리고 Na염이나 K염은 알칼리-실리카 반응으로 콘크리트를 팽창시켜서 파괴할 수 있다. Powers-Steinour model에 의하면 수산화칼슘과 알칼리가 있는 곳에서 활성 규화물은 비팽창성의 규산칼슘알칼리복합체 (calcium alkali-silica complex) 고체나 물의 흡수에 의해서 팽창될 수 있는 규산알칼리복합체 (alkali-silica complex) 고체를 형성하고, Stanton에 의하면 알칼리 농도가 낮으면 초기 생성물이 비팽창

성이고 알칼리 농도가 충분히 높으면 팽창물을 형성한다고 한다. 그러나 아질산칼슘의 첨가는 콘크리트에 칼슘이온 농도를 증가시키므로 Na염에 의한 팽창성을 감소시킨다.

한편 규불화수소산(H_2SiF_6) 으로부터 제조된 규불화마그네슘($MgSiF_6$)과 규불화아연($ZnSiF_6$)의 경우 <표-2>와 같이 용해도가 높기 때문에 쉽게 Mg^{2+} , Zn^{2+} 와 SiF_6^{2-} 로 해리되고, SiF_6^{2-} 는 알칼리분위기하에서 수화에 매우 민감하여 (9) 식과 같이 반응한다. 이때 생성되는 비정질의 규사(SiO_2)는 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)와 반응하여 C-S-H겔을 형성함으로써 강도발현에 기여를 하게 된다.



(9) 식에서 발생하는 불소이온(F^-)은 금속과의 반응성이 매우 뛰어나기 때문에 (6)·(7) 식과 같이 철근표면에서 철이온이 양극표면에서 빨리 FeF_2 · FeF_3 등 용해도가 매우 작은 화합물의 부동태피막을 형성함으로써 더이상 부식이 일어나지 않게 된다. 그 효과는 아질산칼슘보다 빠른 것으로 생각된다. 따라서 규불화염의 방식효과에 대한 좀더 정밀한 검토가 필요하다.

(3) 해양 콘크리트의 방오제로서의 용도

무기화합물 계통의 불소화합물은 불소의 강한 독성을 이용하여 각종 살충제 및 해충제에 사용되고 있으며, 이러한 독성을 이용하여 시멘트·콘크리트와 관련된 방오제에 사용되고 있다.

방오제는 모르타르나 콘크리트 혼합시 첨가하여 수중(해중)에 노출된 콘크리트 표면에 부착하는 각종 미생물, 이끼류, 패류 등 동식물들의 서식을 억제 혹은 방지하므로써 시설물의 효율을 일정하게 유지시키고, 내구성을 증진시키기 위한 특수목적에 사

<표-2> 규불화마그네슘과 규불화아연의 용해도 (Ulman) (g/100g H₂O)

규 불 화 염	Temperature	
	20°C	50°C
규불화마그네슘 (MgSiF ₆)	23.00g	28.54g
규불화아연 (ZnSiF ₆)	35.16g	38.30g

용되는 재료이다. 특히 발전설비의 냉각계통 설비 콘크리트에 사용이 되고 있다. 이러한 방오제에 대한 연구는 선박용으로 사용하는 페인트와 관련하여 많은 연구 결과가 보고되고 있다.

방오페인트가 방오기능을 나타내기 위해서는 적정량의 방오제가 계속적으로 도막에서 용출되는 것이 요구된다. 일반적으로 해중생물의 부착방지를 위해서는 도막 중의 방오제가 용출되는 양이 일정량 이상이 되어야 한다. 방오페인트에서 방오제의 용출메카니즘은 그 형태에 따라 3가지로 대별된다.

① 비마모성 용해형 (Non-polishing soluble matrix type) - 비마모성 용해형의 방오제는 matrix resin이 해수 중에서 용해됨과 동시에 방오제가 용출되는 형태이다. 방오페인트 도막이 해수에 용해되면 방오제도 용출되므로 방오기능이 유효하게 지속될 수 있다.

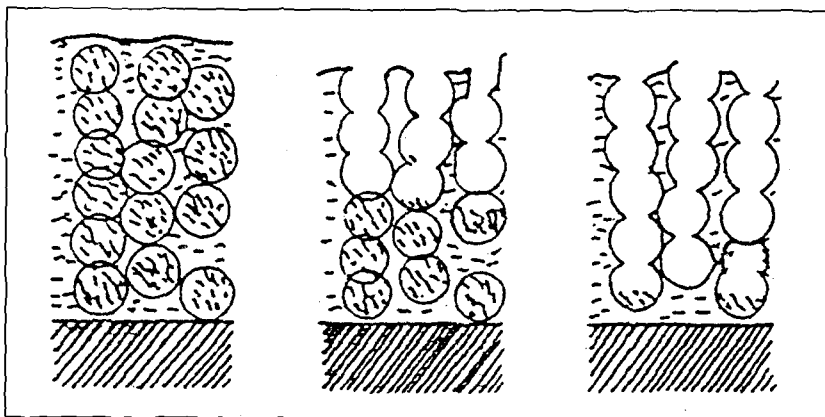
② 비용해형 (Insoluble matrix type) - 비용해형 방오페인트는 방오제가 비용해성 matrix 사이에서 용출되므로 고농도의 방오제를 함유하여 도막중에서 matrix가 용해되지 않고도 방오제의 상호접촉으로 내부의 방오제가 용출되는 형태이다. 이러한 형태의 matrix로는 비닐수지,

염화고무수지 등이 쓰인다. 비용해형의 방오제 중 확산에 의하여 방오제가 용출되는 것을 확산형으로 구분하기도 한다.

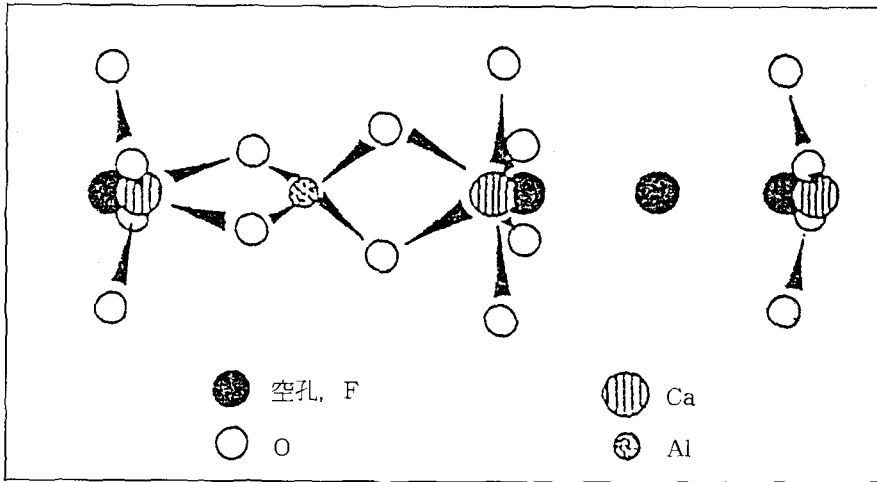
③ 자기마모형 (Self polishing type) - 자기마모형은 matrix가 가수분해와 용해작용이 일어나면서 방오제가 용출되는 유형이다. 이것은 도막 중의 유기주석 화합물 방오제를 일정속도로 용출시키기 위하여 유리주석 화합물을 화학적 결합으로 아크릴수지, 알키드수지, 비닐수지 등을 사용한다.

불소화합물 계통의 방오제로는 TBTF (tributyl tin fluoride)가 사용되는데, 폴리머 시멘트 모르타르를 증류수에 침적하였을 때 방오제 TBTF의 시간에 따른 용출량 및 용출속도를 보면, TBTF 방오제의 용출속도 및 용출량은 온도 증가에 따라 증가를 보이며, 약 30일 이후에는 용출속도가 거의 일정하게 된다. 따라서 장기간에 걸쳐 사용할 수 있는 장점을 지니고 있다.

온도가 증가함에 따라 방오제의 용출속도가 증가하기 때문에 방오제의 용출 메카니즘이 비용해형이고 확산에 의하여 지배되는데 기인하는 것으로 볼 수 있다.



〈그림-1〉 TBTF (tributyl tin fluoride) 방오제의 용출기구



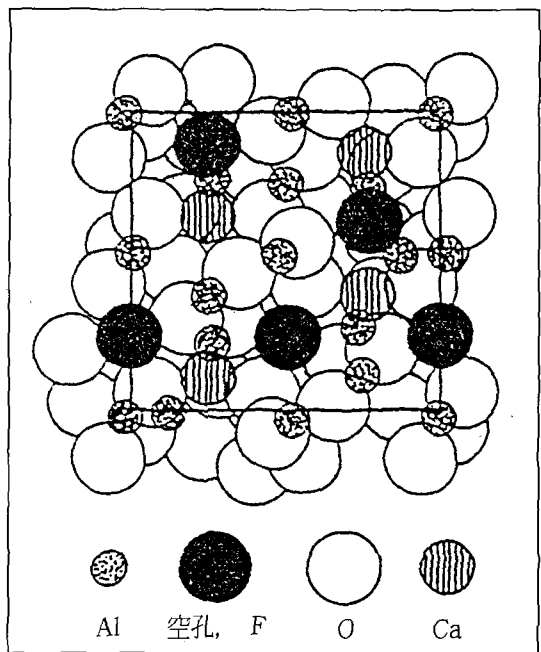
〈그림-2〉 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 칼슘원자 배위상태

(4) 특수시멘트 ($11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$)로의 응용

최근 지하구조물 건설에 이용되는 止水材와 대규모 터널 掘削시에 이용되는 지하압반 흡착 콘크리트용 급결제로서 칼슘알루미네이트(calcium aluminate)계 화합물이 이용되고 있다. 또한 급결제, 그라우트재, 固化材, 鋪裝材 및 팽창제로서도 $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$), $CaO \cdot Al_2O_3$ 와 할로젠화물 ($11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$), 황산염 ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$), 철산염 ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)이 이용되고 있고, 칼슘알루미네이트 관련화합물의 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다.

$C_{12}A_7$ 에 관련된 화합물로 1986년 Williams는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 구조를 〈그림-2〉와 같이 소개하였다. 이것은 이전 Büsser 등에 의해 추측된 구조와 거의 유사하고, $C_{12}A_7$ 의 단위격자 중에 2몰의 산화물 이온(O^{2-})이 4몰의 불화물이온과 치환하여 그 치환반응이 결정격자 중의 공극에서 일어나는 것으로 보고하고 있다. 1972년 山口 등은 초속경 시멘트 중

의 칼슘플로로 알루미네이트상($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$) 결정의 기본구조를 〈그림-3〉과 같이 나타내었다.



〈그림-3〉 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 결정구조

Regulated set cement와 Jet cement는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 를 함유하는 시멘트로서 포틀랜드 시멘트의 알루미늄네이트상을 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 로 대체하고 있는 포틀랜드계의 시멘트이다.

제조방법은 포틀랜드 시멘트와 동일하여 원료로는 포틀랜드 시멘트에 사용되는 것 외에 CaF_2 원료로 보통 형석이 쓰이며 알루미늄나원으로 bauxite가 쓰이기도 한다.

클링커에 반수석고와 무수석고를 첨가하여 비표면적 $550m^2/kg$ 정도로 분쇄하여 시멘트를 제조하는데 무수석고 및 반수석고의 첨가량은 기본적으로 전자는 칼슘숯포알루미늄네이트 수화물이 모노설페이트형이 되도록 첨가하며, 후자는 강도발현과 응결시간 조절에 적당하게 첨가한다. 또 사용할 때 구연산(citric acid)계의 특수 첨가제도 첨가한다.

클링커 광물조성은 대략 alite 50~60%, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 20%, belite 1%, ferrite 5%로 C_3S 고용체, C_2S 고용체 및 ferrite는 포틀랜드 시멘트에 함유되어 있는 것과 비슷하다. $C_{12}A_7$ 은 공공이 많은 결정 구조로 $C_{12}A_7$ 의 공공에는 할로겐원소, 수산기 등이 치환하기 쉬우며 $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ 로 표시되는 치환체를 생성한다. Jet cement 클링커 중에 실제로 존재하는 칼슘플로로 알루미늄네이트는 불소를 2.2% 정도 함유하며 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 보다 CaO가 약간 많고 미량의 $Fe_2O_3 \cdot MgO \cdot SO_3$ 및 극미량의 K_2O 와 Na_2O 가 고용한 고용체이다.

이 시멘트에 물을 가하면 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 용해하여 C_3S 의 수화로 생성한 수산화칼슘 및 석고와 반

응하여 에트링자이트를 생성한다. 20°C에서 수화한 페이스트는 수화 3시간만에 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 40~50%가 반응하여 0.5~ $1\mu m$ 두께의 침상 에트링자이트를 생성하여 서로 엉키면서 조밀한 조직을 형성한다. 다른 성분의 수화는 포틀랜드 시멘트와 같다.

Alite는 수화하여 C-S-H를 생성하는데 보통 포틀랜드 시멘트보다 빨라 수화 1일만에 65% 정도 수화한다. 수화 2~3시간만에 10MPa 정도의 압축강도를 나타내며 7일 후에는 32~44MPa의 강도를 내고 그후의 강도발현은 초조강 포틀랜드 시멘트의 경우와 비슷하다. 응결조절제로 첨가되는 구연산과 석고의 형태는 수화반응과 강도발현에 미묘한 영향을 미친다.

$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 고용체는 그 자체가 급경성을 가진 화합물이고, 용해석출이라는 과정에서 수화물이 생성하기 때문에 칼슘이온의 공급원으로 된다. 즉 앞의 두 항의 조건을 충족시키기 때문에 급결제로서는 매우 유효하다. 지금까지 이용되고 있는 무기화합물계의 급결제로 보여진 결점(현저한 강도의 저하와 백화현상 등)은 보여지지 않는다. 단 현재에는 그 제조(용해법 등)에 비용이 들고, 특수한 용도 이외에는 이용되지 않는 것으로 생각된다.

(5) 기타 시멘트 · 콘크리트의 용도

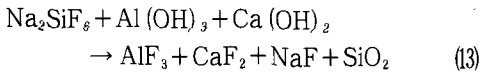
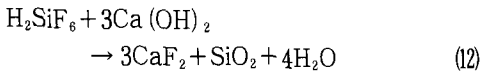
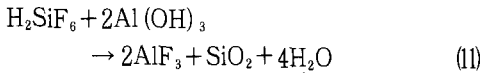
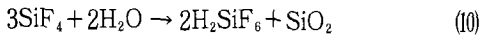
시멘트가 수화하여 콘크리트를 생성할 때 다양한 수화반응을 진행하여 복잡한 수화생성물을 생성하는데, 불소화합물을 첨가하면 아래와 같이 시멘트와 다양한 반응이 일어날 수 있다. 이러한 반응들로 생

〈표-3〉 초속경시멘트(젯시멘트)의 화학성분과 화합물 조성

화 학 조 성 (%)											화 합 물 조 성 (%)			
강 열 감 량	불 용 잔 분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F	Na ₂ O	K ₂ O	SO	C ₃ S	C ₂ S	A ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	C ₄ AF
0.6	0.1	59.1	13.8	11.4	1.5	0.9	0.9	0.3	0.5	10.2	50.4	1.7	20.6	4.7



성된 생성물들은 시멘트·콘크리트의 물성과 내구성을 향상시키는데 기여함으로써 시멘트·콘크리트의 용도를 확대시킬 것으로 생각된다. 현재 선진국에서는 각종 규불화염을 이용하여 경화촉진제, 방수제, 백화방지제, hardner 등으로 제조하여 판매하고 있다. 이러한 혼화재료는 현재 대기중의 아황산가스 및 탄산가스의 증가 등 대기오염 증가, 산성비 등에 영향을 받아 콘크리트 구조물의 내구성이 현저하게 저하하기 때문에 개발이 시급한 분야이다. 따라서 규불화염에 대한 연구가 미약한 국내의 경우 규불화염의 제조 및 시멘트·콘크리트로의 용도개발에 대한 연구가 매우 시급하다.



시멘트가 수화를 시작하면 알칼리 분위기하에서 Ca^{2+} · Al^{3+} 등의 이온이 발생된다. 여기에서 생성된 이온들은 규불화수소산(H_2SiF_6)과 빠르게 반응하여 용해도가 매우 작은 CaF_2 · AlF_3 · MgF_2 및 SiO_2 등의 불화물 미립자를 생성하게 된다. 이러한 미립자들은 시멘트 수화물 입자사이에 형성되는 거대기공을 충전함으로써 방수효과를 가지게 된다.

현재 선진국에서는 규불화마그네슘을 방수제로 판매하고 있다. 그러나 규불화수소산은 산성이므로 시멘트·콘크리트에 직접 사용할 수 없기 때문에 규불화염의 형태인 규불화마그네슘(MgSiF_6), 규불화나트륨(NaSiF_6), 규불화아연(ZnSiF_6) 등으로 제조하여 사용하고 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 이러한 규불화염은 규불화수소산을 사용하여 분말 혹은 액

상으로 쉽게 제조할 수 있다. 그렇기 때문에 시멘트·콘크리트 분야에 응용하기 용이한 장점을 가지게 된다.

그러한 예로서 시멘트·콘크리트 표면에 스프레이 방식 혹은 도포를 하여 미립자를 고르게 분포시킴으로써 시멘트·콘크리트 내부를 대기와 차단시키는 역할을 하게 되어 백화현상을 방지한다.

그리고 표면의 결함부분을 불화물 미립자들이 충전함으로써 시멘트·콘크리트 표면의 hardness를 증진시키기 때문에 hardner로 사용되고 있다. 결국 시멘트·콘크리트 표면에 생성된 불화물 미립자들은 대기중에 존재하는 아황산가스(SO_2), 탄산가스(CO_2) 등의 산성기체 물질에 의한 중성화 반응(부식)을 억제하여 콘크리트 구조체의 내산성을 향상시킴으로써 내구성을 증진시키는데 기여를 한다.

3. 결 론

지금까지 불소화학을 토대로 불소화합물이 시멘트 화학에 미치는 영향들을 몇가지 예를 들어 열거하였다. 과거에 불소화합물은 지금까지 독성이 강하고, 부식성이 있기 때문에 다루기 힘든 물질로 알려져 있었으나, 실험기기 및 합성방법의 발전으로 현재는 자유롭게 다양한 화합물을 합성할 수 있다.

불소화합물은 반응성이 높고, 안정한 화합물을 생성시키기 때문에 시멘트 이외의 다른 용도도 많이 개발되었고, 계속 개발하기 위하여 연구되고 있는 분야이다. 현재 시멘트 화학분야에 불소화합물이 많이 사용되고는 있지만 명확한 반응기구 및 반응생성물을 밝혀내지 못하고 있는 실정이다.

앞에 서술한 듯이 불소화합물은 시멘트 수화물과 반응하여 시멘트·콘크리트의 기능을 다양하게 진보시킬 수 있다. 따라서 이에 대한 지속적인 연구가 학·연·산 협동으로 이루어져야 한다.