(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월20일
(11) 등록번호 10-2146455
(24) 등록일자 2020년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 18/14 (2006.01) *C04B 22/06* (2006.01)
C04B 24/04 (2006.01) *C04B 28/04* (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01) *C04B 111/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 18/141 (2013.01)
C04B 22/064 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0102206
(22) 출원일자 2018년08월29일
심사청구일자 2018년08월29일
(65) 공개번호 10-2020-0025211
(43) 공개일자 2020년03월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170118581 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
오재은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
염우성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
제일특허법인(유)

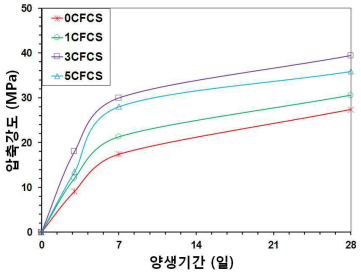
심사관 : 이동욱

(54) 발명의 명칭 **고로슬래그 기반 조성물 및 이의 경화체**

(57) 요 약

본 발명의 경화체는 고로슬래그에 활성화제로서 산화칼슘 및 보조 활성화제로서 포름산칼슘이 첨가된 조성물로부터 양생되어 높은 압축강도를 가지면서, 염화칼슘 등의 부식성 활성화제를 사용하지 않아서 철근 부식의 문제도 없다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 24/04 (2013.01)
C04B 28/04 (2013.01)
C04B 38/0051 (2013.01)
C04B 2111/1037 (2013.01)
C04B 2201/05 (2013.01)
C04B 2201/50 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180088774 A*
Cement and Concrete Research, (2004), 34, 1051-1056*
Cement and Concrete Research, (2009), 39, 644-650*
KR1020160140114 A
KR1020180088773 A
한국콘크리트학회 학술대회 논문집 , VOL.30 NO.1 463-464
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1615010179
부처명 국토교통부
연구관리전문기관 국토교통과학기술진흥원
연구사업명 국토교통기술사업화지원
연구과제명 잔골재(모래) 고갈 문제 해결을 위한 산업부산물(고로슬래그 및 바텀애시) 활용 20MPa급 잔골재 및 제조 공정 개발
기 여 율 1/1
주관기관 주식회사 하우이씨엠
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 3~6 중량부, 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함하는 조성물로서,

상기 고로슬래그가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 85~95 중량%로 포함되고, 상기 조성물이 양생 7일차에 25 MPa 이상의 압축강도를 갖고, X선 회절(XRD) 스펙트럼 상에서 C_2AH_8(dicalcium aluminate octahydrate) 피크를 나타내는, 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화칼슘이 수중에서 상기 고로슬래그와의 포졸란 반응을 유도하여 경화시키는 것인, 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 포름산칼슘이 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 3~5 중량부로 포함되는, 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 고로슬래그가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 90~95 중량%로 포함되는, 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이, 양생 이후에, 30 MPa 이상의 압축강도를 갖는, 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고로슬래그가

5~20 ㎛의 평균 입경을 갖고,

CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO 및 SO_3를 각각 38.0~46.0 중량%, 30.0~36.0 중량%, 12.0~18.0 중량%, 1~10.0 중량% 및 0.5~5.0 중량%의 함량으로 포함하는, 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 조성물이 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 포함하지 않거나, 조성물의 총 중량을 기준으로 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 각각 1 중량% 미만으로 포함하는, 조성물.

청구항 8

(1) 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 3~6 중량부, 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함하는 조성물을 제조하는 단계; 및

(2) 상기 조성물에 물을 혼합하여 양생하는 단계를 포함하고,

상기 고로슬래그가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 85~95 중량%로 포함되고, 상기 조성물이 양생 7일차에 25 MPa 이상의 압축강도를 갖고, XRD 스펙트럼 상에서 C_2AH_8 피크를 나타내는, 경화체의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 조성물이, 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 고로슬래그를 90~95 중량%로 포함하고,

상기 조성물이 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 포함하지 않거나, 조성물의 총 중량을 기준으로 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 각각 1 중량% 미만으로 포함하는, 경화체의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서, 상기 조성물 100 중량부 대비 30~40 중량부의 물을 혼합하여 양생하는, 경화체의 제조방법.

청구항 11

고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 3~6 중량부, 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함하는 조성물을 양생시켜 얻어진 경화체로서,

상기 고로슬래그가 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 85~95 중량%로 포함되고, 상기 경화체가 양생 7일차에 25 MPa 이상의 압축강도를 갖고, XRD 스펙트럼 상에서 C_2AH_8 피크를 나타내는, 경화체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 경화체가

10~30 %의 공극률 및 10~20 nm 범위의 평균 공극 직경을 갖고,

직경이 50 nm를 초과하는 공극을 전체 공극 100 부피% 기준으로 10 부피% 이하로 함유하는, 경화체.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 경화체가 XRD 스펙트럼 상에서 C-S-H(calcium-silicate-hydrate)의 피크를 더 나타내는, 경화체.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 경화체가 승온 시에 50~70℃ 및 80~100℃ 구간에서 각각 0.06%/℃ 이하 및 0.04%/℃ 이상의 질량 감소율을 나타내는, 경화체.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 포름산칼슘이 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 3~5 중량부로 상기 조성물에 포함되고, 상기 경화체가 35 MPa 이상의 압축강도를 갖는, 경화체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고로슬래그 기반 조성물, 이의 제조방법 및 이로부터 얻은 경화체에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 산업부산물인 고로슬래그에 첨가제를 혼합한 조성물을 이용하여, 기존의 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있는 강도가 우수한 경화체를 제조하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 포틀랜드 시멘트는 산업의 근대화 과정에서 가장 중요하고 널리 사용되어 온 건설용 구조 재료로서, 도로, 교량, 터널, 항만, 주택, 건물 등 각종 사회간접자본(SOC)의 건설에 있어 기본이 되는 재료이다. 이러한 시멘트는 석회석 등을 주원료로 하여 소성 과정, 즉 클링커 제조시 고온(약 1,500℃) 상태에서 제조되는데, 이 과정에서 생성되는 시멘트 1톤 당 0.7~1.0톤의 이산화탄소 가스를 배출하게 된다. 이에 따라, 환경적인 측면에서 산업부산물을 이용하여 시멘트를 대체하기 위한 연구가 계속 진행되고 있다(한국 공개특허공보 제2002-0070527호 참조).

[0003] 시멘트를 대체할 수 있는 건설재료로서, 산업 부산물인 고로슬래그 및 플라이애시가 주요 재료로 사용되고 있다. 무시멘트 결합재의 경우 화학 약품 등을 넣어 수화 반응을 유도하여야 하며, 사용되는 화학 약품의 종류 및 첨가량 등에 따라 결합재의 물리적 성질이 크게 변한다. 특히, 무시멘트 결합재를 활성화하기 위해 알칼리 계열의 활성화제가 사용되었는데, 활성화제의 높은 pH로 인해 사용자의 안전성이 위협받고, 가격이 높아지며, 대량 생산이 어려운 문제가 제기되었다.

[0004] 이에 최근 산화칼슘을 활성화제로 사용한 고로슬래그 기반 결합재가 개발되었는데, 이는 저렴한 가격, 저발열, 시멘트와 비슷한 수준의 pH, 높은 강도 등의 장점이 있으나, 조기강도가 낮은 문제가 있었다. 이에, 산화칼슘 활성화 고로슬래그 결합재에 염화칼슘을 보조 활성화제로 첨가하여 결합재의 높은 조기강도 및 장기강도를 도모하고 있으나, 이 경우 염소 성분의 존재로 인해 철근이 부식되는 문제가 있다.

[0005] 따라서 철근을 부식시키지 않으면서도 결합재의 조기강도 및 장기강도를 높일 수 있는 새로운 보조 활성화제가 요구된다.

선행기술문헌

[0006] (특허문헌1) 한국 공개특허공보 제2002-0070527호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 우수한 강도를 갖는 고로슬래그 기반 경화체, 이의 제조방법, 및 이를 제조하기 위한 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 구체적으로 본 발명의 목적은, 조기강도 및 장기강도가 우수하고 철근을 부식시키지 않으면서 가격 면에서도 저

렴한 고로슬래그 기반 결합재 조성물, 및 이를 이용하여 경화체를 제조하는 방법, 및 이를 양생시켜 얻어진 경화체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은 (1) 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함하는 조성물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 조성물에 물을 혼합하여 양생하는 단계를 포함하는, 경화체의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함하는 조성물을 양생시켜 얻어진, 경화체를 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 경화체는 고로슬래그에 활성화제로서 산화칼슘 및 보조 활성화제로서 포름산칼슘이 첨가된 조성물을 양생시켜 얻어짐으로써 높은 압축강도를 가지면서, 염화칼슘 등의 부식성 활성화제를 사용하지 않아서 철근을 부식시킬 염려가 없다.

[0013] 특히 상기 조성물에 첨가된 포름산칼슘은 양생 과정에서 고로슬래그의 유리질을 녹여 더 많은 수화물을 생성시키고 기공 크기 미세화를 유도하여 조기강도 및 장기강도가 향상된 경화체를 제공할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 조성물은, 기존의 포틀랜드 시멘트와 비교하여, 산업부산물인 고로슬래그를 주성분으로 하여 친환경적이고, 대형 제조시설 없이도 재료들을 단순히 혼합하여 제조되므로 제조비용이 매우 저렴하다.

[0015] 따라서, 상기 조성물 및 이로부터 제조된 경화체는 기존의 포틀랜드 시멘트가 사용되었던 일반 토목 분야, 건축 재료, 경량 골재, 농수산 분야 등에 널리 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 시험예 1에서 경화체들의 양생 기간별 압축강도를 측정한 결과이다.

도 2a 및 2b는 시험예 2에서 경화체들의 공극 크기 분포를 측정한 결과이다.

도 3a 및 3b는 시험예 3에서 경화체들의 XRD 스펙트럼을 측정한 결과이다.

도 4a 및 4b는 시험예 4에서 경화체들의 TG 및 DTG 분석 결과이다.

도 5a 및 5b는 시험예 4에서 경화체들의 DTG 분석 결과이다.

도 6a 내지 6c는 시험예 4에서 경화체들의 DTG 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0018] **[조성물]**

[0019] 본 발명에 따른 조성물은 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함한다.

[0020] 상기 본 발명에 따른 조성물은 각각의 구성 성분들이 건식 상태로 혼합된 것일 수 있다. 예를 들어 상기 조성물은 각각의 구성 성분들의 건조 혼합 분말일 수 있다.

[0021] **고로슬래그**

[0022] 상기 고로슬래그(blast furnace slag)는 주원료(철광석)와 부원료(코크스, 석회석)의 회분에 존재하는 SiO_2와 Al_2O_3 등이 고온에서 석회와 반응하여 생성된 것일 수 있다.

[0023] 예를 들어 상기 고로슬래그는 CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO 및 SO_3을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 구체적

인 일례로서, 상기 고로슬래그는 CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO 및 SO_3를 각각 38.0~46.0 중량%, 30.0~36.0 중량%, 12.0~18.0 중량%, 1~10.0 중량% 및 0.5~5.0 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 고로슬래그는 TiO_2, Fe_2O_3, K_2O, MnO 및 Na_2O로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 성분을 각각 0.1~1.0 중량%로 포함할 수 있다.

[0025] 상기 고로슬래그는 분말 형태일 수 있고, 예를 들어 1~100 ㎛, 1~50 ㎛, 3~25 ㎛ 또는 5~20 ㎛의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 입경 범위 내일 때, 경화 속도가 보다 향상되는 이점이 있다.

[0026] 또한, 상기 고로슬래그는 2.88~2.94 g/cm^3의 밀도, 0.4 중량% 이하의 수분, 및 4,000~6,000 cm^2/g의 비표면적을 가질 수 있다.

[0027] 상기 고로슬래그는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 70~98 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 고로슬래그는 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 75~95 중량%, 80~95 중량%, 70~90 중량%, 75~90 중량%, 80~90 중량%, 85~95 중량%, 또는 90~95 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 경화체의 강도를 보다 향상시킬 수 있고 제조 비용 면에서도 유리하다.

[0028] 상기 조성물은 기존의 포틀랜드 시멘트를 거의 함유하지 않고, 바람직하게는 전혀 함유하지 않는다. 예를 들어, 상기 조성물 내의 포틀랜드 시멘트의 함량이 1 중량% 미만 또는 0.1 중량% 미만일 수 있다.

[0029] **산화칼슘**

[0030] 상기 조성물에 첨가되는 산화칼슘(CaO)은 활성화제로서 작용하여, 양생 과정에서 고로슬래그와 화학적으로 반응하여 강도가 우수한 경화체를 형성시킨다. 예를 들어, 산화칼슘은 수중에서 상기 고로슬래그와의 포졸란 반응을 유도하여 경화시킬 수 있다.

[0031] 또한 산화칼슘은 종래에 사용되는 알칼리 활성화제에 비해 가격이 저렴하고 pH가 낮아서 결합재 조성물의 취급성을 개선할 수 있다.

[0032] 상기 산화칼슘은 분말 형태일 수 있고, 구체적으로 1~500 ㎛, 1~100 ㎛, 또는 1~50 ㎛의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0033] 상기 산화칼슘은 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 1~10 중량부로 상기 조성물에 포함된다. 구체적으로, 상기 산화칼슘은 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 1~8 중량부, 1~6 중량부, 2~10 중량부, 3~8 중량부, 또는 3~6 중량부로 상기 조성물에 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 경화체의 강도를 보다 향상시킬 수 있고 제조 비용 면에서도 유리하다.

[0034] **포름산칼슘**

[0035] 본 발명의 조성물은 포름산칼슘($Ca(HCOO)_2$)을 보조 활성화제로서 포함한다.

[0036] 이와 같은 포름산칼슘의 첨가는, 산화칼슘 활성화 고로슬래그 결합재의 조기강도 및 장기강도를 증진시킬 수 있다.

[0037] 상기 포름산칼슘은 분말 형태일 수 있고, 구체적으로 1~500 ㎛, 1~100 ㎛, 또는 1~50 ㎛의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0038] 상기 포름산칼슘은 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 1~10 중량부로 상기 조성물에 포함된다. 구체적으로, 상기 포름산칼슘은 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 1~8 중량부, 1~6 중량부, 1~5 중량부, 1~4 중량부, 2~8 중량부, 2~6 중량부, 2~5 중량부, 2~4 중량부, 1~3 중량부, 3~6 중량부, 3~5 중량부 또는 3~4 중량부로 상기 조성물에 포함될 수 있다. 상기 함량 범위 내일 때, 경화체의 강도를 보다 극대화시킬 수 있다.

[0039] **구체 조성예**

[0040] 구체적인 일례로서, 상기 조성물은 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 산화칼슘 3~6 중량부, 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함할 수 있다.

[0041] 구체적인 다른 예로서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 고로슬래그를 90~95 중량%로 포함하고, 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함할 수 있다.

[0042] 구체적인 또 다른 예로서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 고로슬래그를 90~95 중량%로 포

함하고, 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 산화칼슘 3~6 중량부, 및 포름산칼슘 3~5 중량부를 포함할 수 있다.

[0043] 또한, 상기 조성물은 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 포함하지 않거나, 조성물의 총 중량을 기준으로 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 각각 1 중량% 미만으로 포함할 수 있다.

[0044] **양생 이후 특성**

[0045] 본 발명의 조성물의 양생 과정에서, 상기 고로슬래그가 산화칼슘 및 포름산칼슘에 의해 활성화되어 높은 압축강도를 발현시키는 수화물들을 생성시킬 수 있다.

[0046] 이에 따라 상기 조성물은 양생 이후에 X선 회절(XRD) 스펙트럼 상에서 이들 수화물들의 특징적인 피크를 나타낼 수 있고, 열중량 분석 시에 특징적인 온도별 질량 감소를 나타낼 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 조성물은, 양생 이후에, XRD 스펙트럼 상에서 C_2AH_8 (dicalcium aluminate octahydrate, $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$) 피크를 나타낼 수 있다.

[0048] 또한 상기 조성물은 양생 초기에 포름산칼슘이 공극 크기 미세화를 유도하고 시간의 경과에 따른 겔화 등이 억제되어 낮은 공극률 및 미세 공극 크기를 유도할 수 있으며, 그 결과 조기강도 뿐만 아니라 장기강도 면에서도 향상될 수 있다.

[0049] 예를 들어, 상기 조성물은, 양생 이후에, 30 MPa 이상의 압축강도를 가질 수 있다.

[0050] 상기 조성물의 양생 이후의 특성(XRD 피크, 온도별 질량 감소, 공극 분포, 강도)에 대한 보다 구체적인 예시들은, 후술하는 경화체에 대한 설명에서 상세히 기술하였다.

[0051] **[경화체의 제조방법]**

[0052] 상기 본 발명의 조성물은 경화체를 제조하는데 사용된다.

[0053] 즉 본 발명에 따르면, (1) 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함하는 조성물을 제조하는 단계; 및 (2) 상기 조성물에 물을 혼합하여 양생하는 단계를 포함하는, 경화체의 제조방법이 제공된다.

[0054] 이하 각 제조 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0055] **단계 (1) 조성물의 제조**

[0056] 상기 단계 (1)에서는, 고로슬래그, 산화칼슘, 및 포름산칼슘을 포함하는 조성물을 제조한다.

[0057] 상기 조성물 제조시 이들 재료 성분들을 건식 분말 상태로 혼합할 수 있다.

[0058] 상기 조성물에 포함되는 성분들의 혼합 비율은 앞서 다양하게 예시한 바와 같다. 구체적인 예로서, 상기 조성물은, 조성물의 총 중량을 기준으로 상기 고로슬래그를 90~95 중량%로 포함하고, 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 산화칼슘 3~6 중량부 및 포름산칼슘 2~8 중량부를 포함할 수 있다. 또한, 이때 상기 조성물이 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 포함하지 않거나, 조성물의 총 중량을 기준으로 포틀랜드 시멘트 및 염화칼슘을 각각 1 중량% 미만으로 포함할 수 있다.

[0059] **단계 (2) 물과 혼합 (양생)**

[0060] 상기 단계 (2)에서는, 상기 조성물에 물을 혼합하여 양생한다.

[0061] 예를 들어, 상기 조성물 100 중량부 대비 30~70 중량부의 물을 혼합하여 양생할 수 있다. 구체적으로, 상기 조성물 100 중량부 대비 30~40 중량부의 물을 혼합하여 양생할 수 있다. 상기 혼합 비율 내일 때 상기 조성물이 양생 후에 높은 압축강도를 발휘하는데 보다 유리할 수 있다.

[0062] 상기 양생은 1일 이상, 3일 이상, 7일 이상, 15일 이상, 25일 이상, 또는 27일 이상의 기간 동안 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 양생은 1~50일, 3~40일, 7~30일, 15~30일, 또는 25~30일의 기간 동안 수행될 수 있다. 상기 양생 기간 범위 내에서, 상기 조성물이 보다 높은 압축강도를 발휘할 수 있다.

[0063] 상기 양생 시의 온도 조건은 20~50℃ 범위, 20~30℃ 범위, 또는 30~40℃ 범위일 수 있다. 또한 상기 양생 시의 상대습도 조건은 50~95% 범위, 또는 95~99% 범위일 수 있다.

[0064] **[경화체]**

[0065] 또한, 상기 본 발명에 따른 조성물을 양생시켜 얻어진 경화체가 제공된다.

[0066] 즉, 상기 경화체는 고로슬래그 100 중량부, 산화칼슘 1~10 중량부, 및 포름산칼슘 1~10 중량부를 포함하는 조성물을 양생시켜 얻어진 것이다.

[0067] 상기 경화체의 원료가 되는 조성물에 포함되는 성분들의 혼합 비율은, 앞서 조성물에 대한 설명에서 다양하게 예시한 바와 같다. 예를 들어, 상기 포름산칼슘이 상기 고로슬래그 100 중량부 대비 3~5 중량부로 상기 조성물에 포함될 수 잇다.

[0068] 또한 상기 경화체의 양생 조건은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 상기 조성물을 23℃ 및 상대습도 95% 조건에서 물과 혼합하고 3일, 7일 또는 28일간 양생시킨 것일 수 있다.

[0069] 상기 경화체는 양생 과정에서 상기 고로슬래그가 산화칼슘 및 포름산칼슘에 의해 활성화되어 생성된 다양한 수화물 및 광물 등을 포함할 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 경화체는 상기 조성물의 성분들로부터 생성된 C-S-H(calcium-silicate-hydrate), 아커마나이트(akermanite), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 스트라틀링가이트(stratlingite), 포틀랜다이트(portlandite) 및 C_2AH_8(dicalcium aluminate octahydrate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0071] **XRD 스펙트럼**

[0072] 이에 따라 상기 경화체는 X-선 회절(XRD) 스펙트럼 상에서 특징적인 피크를 나타낼 수 있다.

[0073] 일례로서, 상기 경화체는 XRD 스펙트럼 상에서 C-S-H, 아커마나이트 및 하이드로탈사이트의 피크를 나타낼 수 있다.

[0074] 다른 예로서, 상기 경화체는 XRD 스펙트럼 상에서 포틀랜다이트의 피크를 나타낼 수 있다.

[0075] 또 다른 예로서, 상기 경화체는 XRD 스펙트럼 상에서 C-S-H, 아커마나이트, 하이드로탈사이트 및 포틀랜다이트의 피크를 나타낼 수 있다.

[0076] 또 다른 예로서, 상기 경화체는 XRD 스펙트럼 상에서 C-S-H 및 C_2AH_8의 피크를 나타낼 수 있다.

[0077] 또 다른 예로서, 상기 경화체는 XRD 스펙트럼 상에서 C-S-H, 아커마나이트, 하이드로탈사이트 및 C_2AH_8의 피크를 나타낼 수 있다.

[0078] **TG/DTG 분석**

[0079] 상기 경화체는 열중량 분석 시에 특징적인 온도별 질량 감소를 나타낸다.

[0080] 일례로서, 상기 경화체는 80~100℃의 승온 구간에서 0.04%/℃ 이상, 구체적으로 0.04~0.08%/℃의 질량 감소율을 나타낼 수 있다.

[0081] 다른 예로서, 상기 경화체는 50~70℃의 승온 구간에서 0.06%/℃ 이하, 구체적으로, 0.02~0.06%/℃의 질량 감소율을 나타낼 수 있다.

[0082] 구체적인 예로서, 상기 경화체는 승온 시에 50~70℃ 및 80~100℃ 구간에서 각각 0.06%/℃ 이하 및 0.04%/℃ 이상의 질량 감소율을 나타낼 수 있다.

[0083] 상기 바람직한 범위 내일 때, 상기 경화체 내의 C_2AH_8의 함량이 높으면서 AH(alumina hydroxide) 겔로의 변환이 적어 압축강도를 향상시킬 수 있다.

[0084] **공극**

[0085] 상기 경화체는 미세 공극들을 가질 수 있다.

[0086] 예를 들어, 상기 경화체는 공극률(porosity)이 10~50 %, 10~40 %, 10~30 %, 또는 10~20 %일 수 있다. 또한, 상기 경화체는 공극들의 평균 직경이 10~50 nm, 10~40 nm, 10~30 nm, 또는 10~20 nm일 수 있다. 공극률 및 공극의 평균 직경이 일정 수준 이하로 작을수록, 경화체의 압축강도 면에서 유리할 수 있다.

[0087] 특히 직경 50 nm를 초과하는 공극은, 크리프(creep; 일정한 하중이 장기간 유지될 때 변형이 증대되는 현상) 및 수축 등에 의해 장기강도에 부정적인 영향을 미칠 수 있어 바람직하지 않다. 따라서, 상기 경화체는 직경이 50

nm를 초과하는 전체 공극 100 부피% 기준으로 30 부피% 이하, 10 부피% 이하, 5 부피% 이하, 또는 1 부피% 이하로 포함할 수 있다.

[0088] 바람직한 일례로서, 상기 경화체는 10~30 %의 공극률 및 10~20 nm 범위의 평균 공극 직경을 갖고, 50 nm 이상 직경의 공극을 전체 공극의 부피 기준으로 10 부피% 이하로 함유할 수 있다.

[0089] **압축강도**

[0090] 상기 경화체는 높은 압축강도를 갖는다.

[0091] 예를 들어, 상기 경화체는 15 MPa 이상, 20 MPa 이상, 25 MPa 이상, 30 MPa 이상, 또는 35 MPa 이상의 압축강도를 가질 수 있다.

[0092] 구체적으로, 상기 경화체는 25~55 MPa, 30~50 MPa, 35~50 MPa, 또는 35~45 MPa의 압축강도를 가질 수 있다.

[0093] 특히, 상기 경화체는 양생 7일차의 압축강도가 25 MPa 이상, 또는 30 MPa 이상, 구체적으로 25~40 MPa, 25~35 MPa 또는 30~35 MPa 범위일 수 있다.

[0094] 상기 압축강도는 예를 들어 KS L 5204의 규준에 따라 측정된 것일 수 있다.

[0095] **[실시예]**

[0096] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 이하 실시예에서 사용한 재료 및 구체적인 조성은 다음과 같다.

[0098] - 고로슬래그 미분말(GGBFS): 평균입경 약 15㎛, 한남시멘트사, 한국

표 1

[0099]

고로슬래그 미분말(GGBFS) 내 성분별 함량 (중량%)										
CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	SO_3	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MnO	Na_2O	기타
44.78	34.28	13.18	3.48	1.75	0.67	0.51	0.48	0.34	0.29	0.24

[0100] - 산화칼슘 분말: CaO, 대정화금사, 한국

[0101] - 포름산칼슘 분말: $Ca(HCOO)_2$, Aladdin사, 중국

[0102] **실시예 1. 결합재 조성물의 제조**

[0103] 고로슬래그 미분말, 산화칼슘 분말 및 포름산칼슘 분말을 아래 표 2와 같은 함량으로 건식 배합하여, 각각의 결합재 조성물을 얻었다.

표 2

[0104]

조성물내 성분별 함량 (중량부)			
샘플명	고로슬래그 미분말	산화칼슘 분말	포름산칼슘 분말
0CFCS	96	4	0
1CFCS	95	4	1
3CFCS	93	4	3
5CFCS	91	4	5

[0105] **실시예 2. 경화체의 제조**

[0106] 상기 실시예 1에서 제조한 각각의 결합재 조성물 100 중량부에 물 35 중량부를 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 상기 페이스트를 한변이 5cm인 정육면체형의 틀에 넣고 23℃ 및 상대습도 95% 조건을 유지하며 최대 28일까지 양생하여, 경화체를 각각 얻었다.

[0107] **시험예 1. 압축강도**

[0108] 경화체의 압축강도를 백색 포틀랜드 시멘트 물리 성능 규준(KS L 5204)에 따라 측정하고, 그 결과를 도 1에 나

타내었다.

[0109] 도 1에서 보듯이, 포름산칼슘이 첨가된 경우(1CFCS, 3CFCS, 5CFCS)가 포름산칼슘이 첨가되지 않은 경우(0CFCS)에 비해 모든 양생 기간 동안 높은 압축강도를 발현하였다. 이를 통해, 포름산칼슘이 가속화제 및 강도 증진제의 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 특히 3CFCS 및 5CFCS의 압축강도가 높은 것으로 측정되었으며, 그 중에서도 3CFCS의 압축강도가 가장 높은 것으로 측정되었다.

[0111] **시험예 2. 공극 분포 분석**

[0112] 경화체의 공극 분포를 수은압입법(MIP, mercury intrusion porosimetry)에 의해 분석하였다. 양생 3일차 및 28일차의 경화체를 공극률 측정기(Autopore IV 9500, Micrometrics Instrument사, 미국)로 분석하여, 그 결과를 아래 표 3 및 도 2a 및 2b에 나타내었다.

표 3

[0113]

	양생 3일차		양생 28일차	
샘플명	공극률 (%)	평균 공극 직경 (nm)	공극률 (%)	평균 공극 직경 (nm)
0CFCS	36.2	31.4	36.8	17.9
1CFCS	29.9	26.1	34.4	16.5
3CFCS	24.6	17.5	17.3	15.9
5CFCS	21.6	19.9	25.6	11.8

[0114] 상기 표 3 및 도 2a에서 보듯이, 포름산칼슘의 첨가량이 많을수록 공극률이 점점 감소하였으며, 이를 통해 포름산칼슘이 공극 크기의 미세화를 유도하는 것을 알 수 있었다.

[0115] 한편, 5CFCS 샘플이 3CFCS의 샘플보다 낮은 압축 강도를 가짐에도, 양생 3일차에 공극률 면에서 더 작게 측정되었으므로, 강도-공극률의 반비례 관계가 일부 성립하지 않았다. 이와 관련하여, 양생 3일차에 3CFCS가 평균 공극 직경 면에서 5CFCS보다 더 작았으며, 3CFCS의 경우 강도에 영향을 주지 않는 50 nm 이하의 공극들이 주로 생성되었지만, 5CFCS의 경우 50 nm보다 큰 공극들도 많이 생성된 것으로 확인되었다(도 2a의 삽입 이미지 참조). 이러한 차이 때문에 양생 초기(3일차)에 3CFCS가 5CFCS보다 훨씬 높은 압축강도를 갖는 것으로 판단된다.

[0116] 아울러, 상기 표 및 도 2b에서 보듯이, 양생 28일차 샘플에 대해 공극 분포 분석을 실시한 결과, 대부분의 공극들이 50 nm 이하인 것으로 측정되었다. 또한, 포름산칼슘의 첨가량이 많을수록 평균 공극 직경이 더 작아지는 경향이 관찰되었다.

[0117] 또한, 양생 3일차의 측정값과 비교한 결과, 양생 28일차의 공극률은 3CFCS에서만 감소하였고 그 외의 샘플들에서는 비슷하거나 오히려 더 높은 공극률이 측정되었다. 즉 양생 28일차에 5CFCS의 평균 공극 직경이 가장 작게 측정되었지만, 3CFCS의 공극률이 현저히 작아짐으로 인해, 3CFCS의 압축강도가 5CFCS보다 높아진 것으로 보인다.

[0118] **시험예 3. XRD 분석**

[0119] 경화체의 구조 및 특성을 파악하기 위해 X-선 회절(XRD) 분석을 수행하였다. 양생 3일차 및 28일차의 경화체를 분쇄한 뒤, X-선 회절 분석기(D/MAX 2500V/PC, Rigaku사, 일본)로 스펙트럼을 분석한 결과를 도 3a 및 3b에 나타내었다.

[0120] XRD 분석 결과 C-S-H(calcium-silicate-hydrate), 아커마나이트(akermanite), 하이드로탈사이트(hydrotalcite)의 피크가 모든 샘플에서 확인되었다(도 3a 및 3b에 참고로 나타낸 C-S-H의 XRD 패턴은 23년된 완전 수화된 β-C_2S 페이스트의 C-S-H 패턴으로서 $Ca(OH)_2$ 피크를 제거한 것이다).

[0121] 아울러, 포름산칼슘의 첨가량에 따라 두 개의 구분되는 XRD 패턴이 확인되었다. 먼저, 0CFCS 및 1CFCS에서는 강한 포틀랜다이트(portlandite, $Ca(OH)_2$) 피크가 확인되었으며, 기존의 CaO 활성화 고로슬래그 결합재의 반응 생성물과 동일하였다. 다음으로, 3CFCS 및 5CFCS는 포틀랜다이트 피크가 확인되지 않았으며, 강도 발현에 기여하는 C_2AH_8(dicalcium aluminate octahydrate) 피크가 강하게 관찰되었다.

[0122] 0CFCS 및 1CFCS의 양생 28일차 XRD 결과를 보면, 양생 3일차에 비해 포틀랜다이트 피크가 상대적으로 약해진 것으로 나타났는데, 이는 포틀랜다이트가 포졸란 반응에 참여하여 소모되었기 때문인 것으로 추측된다.

[0123] 또한, 3CFCS 및 5CFCS의 양생 28일차 XRD 결과를 보면, 양생 3일차에 비해 C_2AH_8 피크가 상대적으로 약해진 것으로 나타났는데, 이는 C_2AH_8이 준안정상태(metastable)의 물질이기 때문에 시간 경과에 따라 AH 겔 등으로 변했기 때문인 것으로 추측된다.

[0124] **시험예 4. TG/DTG 분석**

[0125] 경화체의 구조 및 특성을 좀 더 파악하기 위해 TG(thermogravimetry) 및 DTG(derivative TG) 분석을 수행하였다. 양생 3일차 및 28일차의 경화체를 분쇄한 뒤, 열중량분석기(SDT Q600, TA Instruments사)로 분석하여, 그 결과를 도 4a, 4b, 5a 및 5b에 나타내었다.

[0126] 도 4a에서 보듯이, 포름산칼슘의 첨가량이 많을수록 질량감소가 더 크게 일어났는데, 이는 고로슬래그의 유리질이 더 많이 녹아 반응 생성물의 양이 증가함을 의미한다.

[0127] XRD 결과와 동일하게 0CFCS 및 1CFCS에서 $Ca(OH)_2$가 확인되었지만, 3CFCS 및 5CFCS에서는 확인되지 않았다. 또한, 3CFCS 및 5CFCS에서는 C_2AH_8 및 AH 겔 등이 확인되었다(C_2AH_8의 질량감소 구간은 80℃, 200℃, 350℃ 부근으로 알려져 있다).

[0128] 도 5a에서 보듯이, 200℃ 미만에서 일어난 0CFCS 및 1CFCS의 질량감소는 주로 C-S-H 때문인 것으로 판단되는데, 포름산칼슘이 첨가된 1CFCS에서 더 큰 질량 감소가 일어나 더 많은 양의 C-S-H가 생성되는 것이 확인되었다.

[0129] 3CFCS 및 5CFCS의 경우, 0CFCS 및 1CFCS보다 더 많은 양의 C-S-H가 생성된 것으로 보이나, 이는 80℃ 부근에서 일어나는 C_2AH_8의 피크와 C-S-H의 피크가 겹쳐 과장된 것으로 보인다. 실제로는 포름산칼슘이 첨가된 샘플들이 비슷한 양의 C-S-H를 가지는 것으로 판단되며, 그럼에도 3CFCS 및 5CFCS에서 더 높은 압축강도가 측정된 이유는 C_2AH_8이 생성되었기 때문으로 풀이된다.

[0130] 도 4b 및 5b에서 보듯이, 양생 28일차에는 0CFCS 및 1CFCS에서 비슷한 양의 C-S-H가 생성됨을 확인하였다. 특히, 포름산칼슘이 첨가된 1CFCS에서 양생 3일차에 비해 양생 28일차에 AH 겔의 질량감소가 크게 일어난 것을 확인하였다(3CFCS에서는 거의 발생하지 않았음). 이는 시간이 경과함에 따라 C_2AH_8이 AH 겔로 일부 변환되면서 공극들이 발생하여 샘플의 총 공극률을 증가시켰기 때문인 것으로 보이고, 이러한 현상은 압축강도에도 영향을 줄 것으로 예상된다.

[0131] C_2AH_8가 AH 겔로 변하는 것을 좀 더 알아보기 위해, 포름산칼슘이 첨가된 샘플들(1CFCS, 3CFCS, 5CFCS)의 양생 3일차 및 28일차의 DTG 분석 결과를 비교하여 도 6a 내지 6c에 나타내었다. 도 6a 내지 6c에서 보듯이, 포름산칼슘이 첨가된 샘플들 중 3CFCS에서 가장 적은 변화가 관찰되었다. 즉, 3CFCS에서 상대적으로 적은 양의 C_2AH_8이 AH 겔로 변화하여 가장 낮은 공극률을 갖게 된 것으로 보이고, 이러한 현상이 압축강도에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

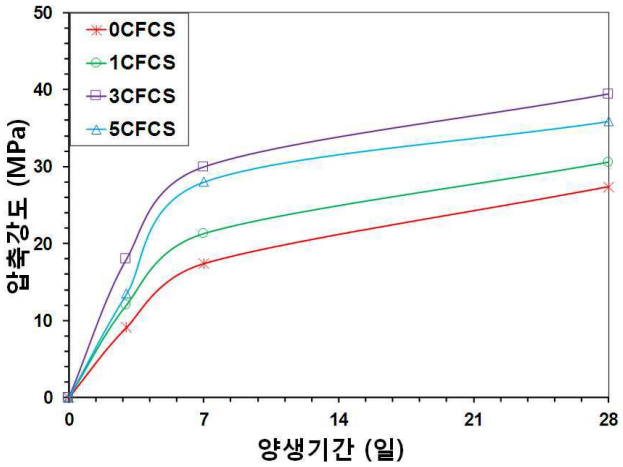
[0132] 이상의 시험을 통해, CaO 활성화 고로슬래그 결합재의 조기강도 및 장기강도를 증진시키기 위해 포름산 칼슘을 보조 활성화제로 적용한 뒤, 그에 따른 영향을 다양한 실험을 통해 분석하였다.

[0133] 압축강도 시험 결과, 포름산 칼슘은 가속화제 및 강도 증진제의 역할을 하는 것을 확인되었다. 강도 발현의 원인으로는 포름산칼슘의 첨가로 인해, i) GGBFS의 유리질을 더 많이 녹여 C-S-H 생성이 증가되었고, ii) 공극 크기의 미세화를 유도하였으며, iii) C_2AH_8이 생성되었기 때문인 것으로 판단되었다. 특히 포름산칼슘이 첨가된 경우 양생 3일차에 C-S-H 및 C_2AH_8의 생성량이 증가하므로 조기강도 면에서도 보다 향상될 수 있었다.

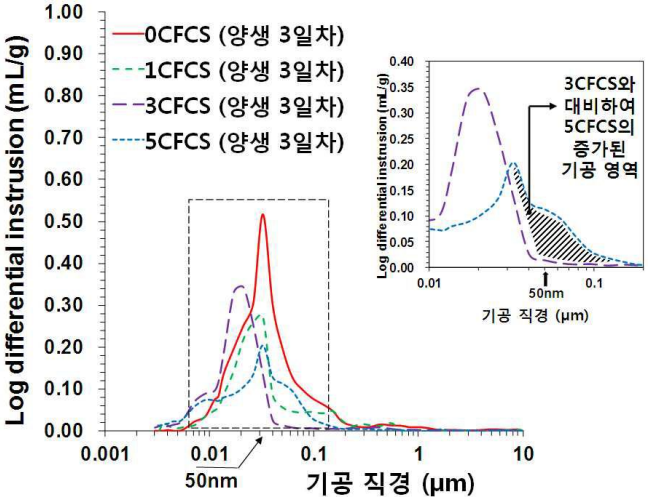
[0134] 또한, 포름산칼슘의 첨가량을 다양하게 변화시켜 시험한 결과 3CFCS 샘플 조성이 최적 배합비로 도출되었고, 이보다 포름산칼슘의 첨가량이 증가한 5CFCS에서 압축강도가 상대적으로 낮아진 이유는, 준안정상태(metastable)의 C_2AH_8이 양생 시간의 경과에 따라 AH 겔로 변하여 공극률을 증가시키기 때문인 것으로 파악되었다.

도면

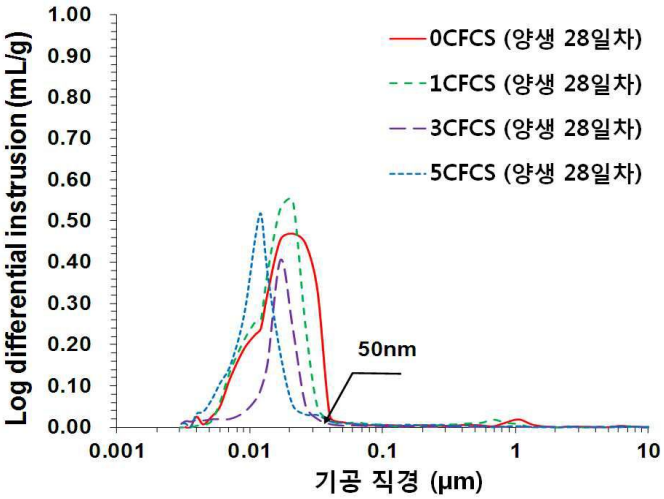
도면1


0CFCS
1CFCS
3CFCS
5CFCS
압축강도 (MPa)
양생기간 (일)
0
10
20
30
40
50
0
7
14
21
28

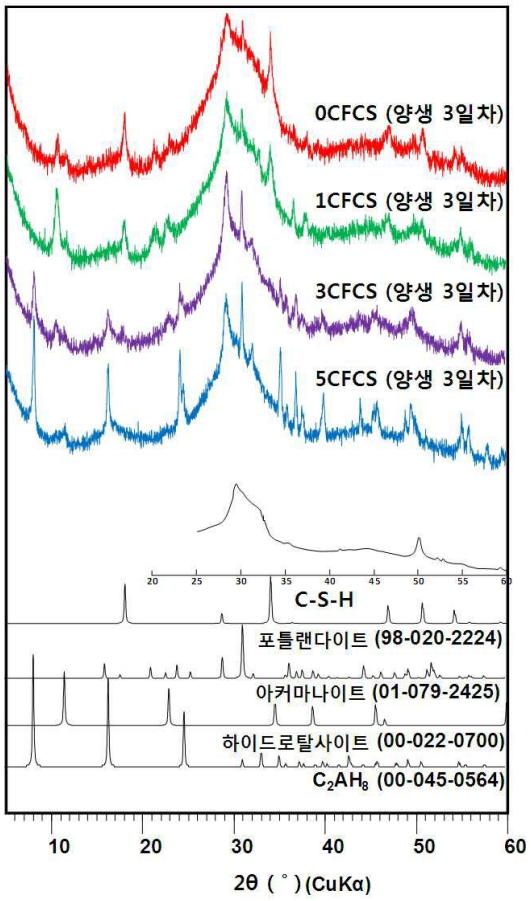
도면2a


0CFCS (양생 3일차)
1CFCS (양생 3일차)
3CFCS (양생 3일차)
5CFCS (양생 3일차)
Log differential instrusion (mL/g)
기공 직경 (μm)
50nm
3CFCS와
대비하여
5CFCS의
증가된
기공 영역

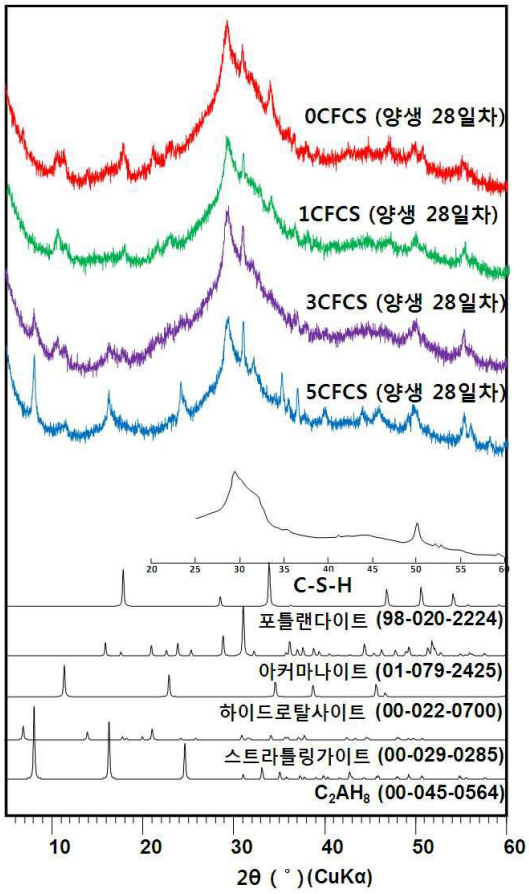
도면2b


Log differential instrusion (mL/g)
1.00
0.90
0.80
0.70
0.60
0.50
0.40
0.30
0.20
0.10
0.00
0.001
0.01
0.1
1
10
기공 직경 (μm)
0CFCS (양생 28일차)
1CFCS (양생 28일차)
3CFCS (양생 28일차)
5CFCS (양생 28일차)
50nm

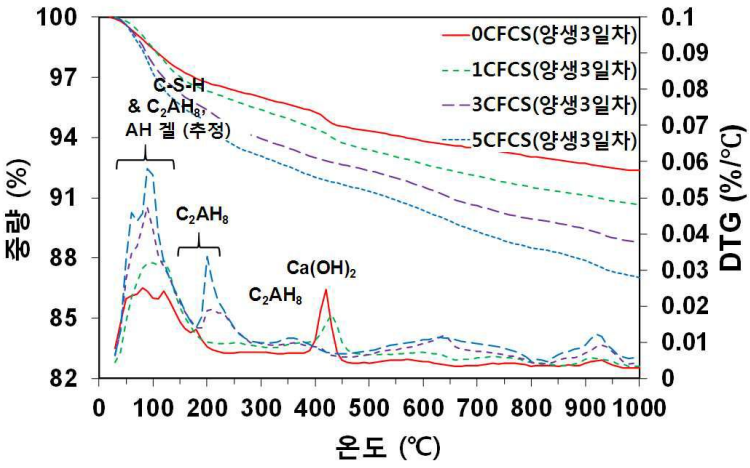
도면3a


0CFCS (양생 3일차)
1CFCS (양생 3일차)
3CFCS (양생 3일차)
5CFCS (양생 3일차)
C-S-H
포틀랜다이트 (98-020-2224)
아커마나이트 (01-079-2425)
하이드로탈사이트 (00-022-0700)
C2AH8 (00-045-0564)
10
20
30
40
50
60
2θ (°) (CuKα)

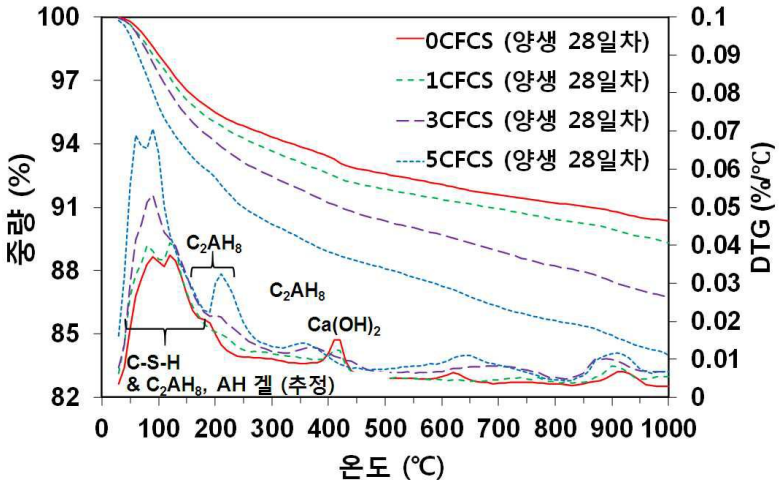
도면3b


0CFCS (양생 28일차)
1CFCS (양생 28일차)
3CFCS (양생 28일차)
5CFCS (양생 28일차)
C-S-H
포틀랜다이트 (98-020-2224)
아커마나이트 (01-079-2425)
하이드로탈사이트 (00-022-0700)
스트라틀링가이트 (00-029-0285)
C2AH8 (00-045-0564)
10 20 30 40 50 60
2θ (°)(CuKα)

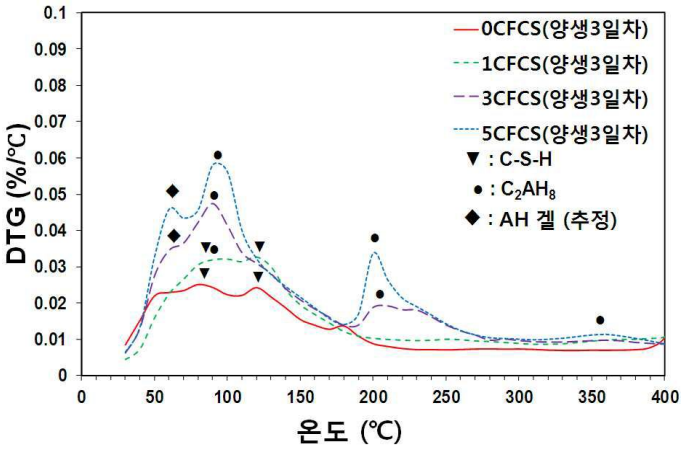
도면4a


0CFCS(양생3일차)
1CFCS(양생3일차)
3CFCS(양생3일차)
5CFCS(양생3일차)
C-S-H
& C2AH8
AH 겔 (추정)
C2AH8
Ca(OH)2
C2AH8
중량 (%)
DTG (%/°C)
온도 (°C)

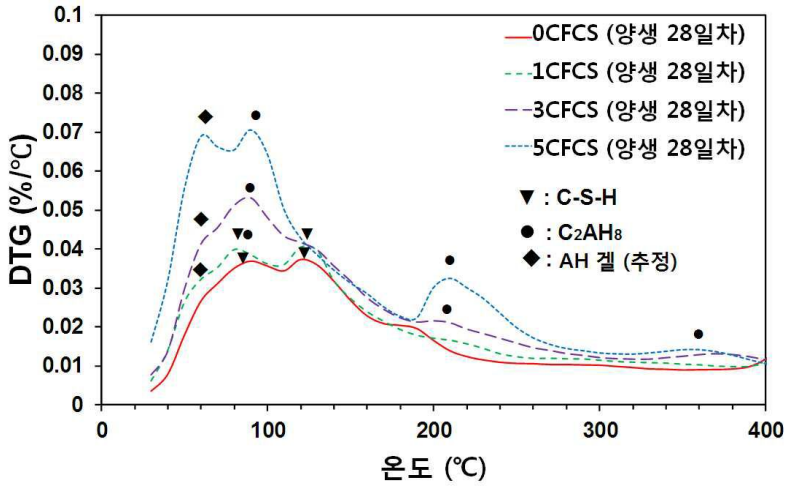
도면4b



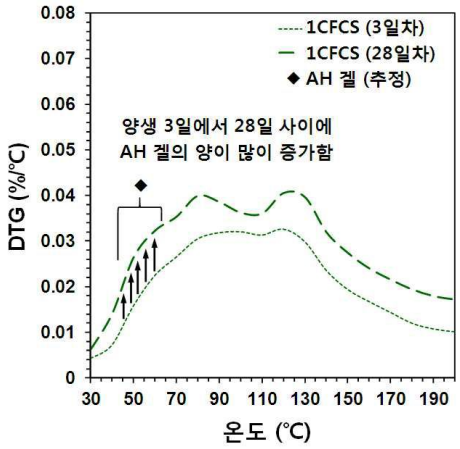
도면5a



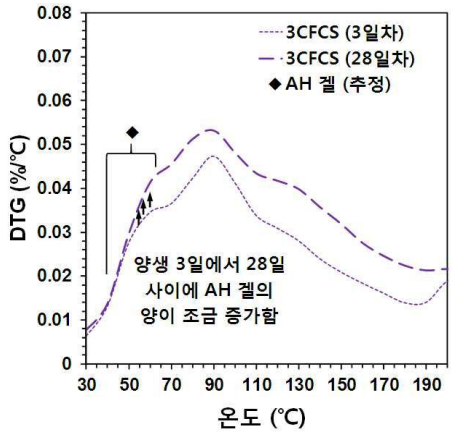
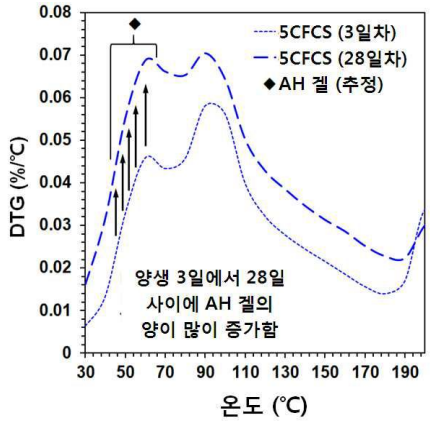
도면5b



도면6a



도면6b



도면6c