



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월13일
(11) 등록번호 10-1621024
(24) 등록일자 2016년05월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 7/345 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7027645
(22) 출원일자(국제) 2008년07월16일
심사청구일자 2013년07월16일
(85) 번역문제출일자 2009년12월31일
(65) 공개번호 10-2010-0040703
(43) 공개일자 2010년04월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/005785
(87) 국제공개번호 WO 2009/015770
국제공개일자 2009년02월05일
(30) 우선권주장
10 2007 035 259.1 2007년07월27일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
Journal of the American Ceramic Society,
vol.82, no.11, 1999, pp.3225-3230
Journal of the American Ceramic Society,
vol.90, no.3, 2007, pp.900-907
JP2001122653 A
- (73) 특허권자
칼스루헤 인스티투트 뒤어 테흐놀로지
독일 칼스루헤 카이저슈트라쎄 12 (우: 76131)
(72) 발명자
베우히르, 귄터
독일 76185 칼스루헤 카이저알레 109
스텨메이어만, 페터
독일 76149 칼스루헤 암 가르텐베르크 355
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 단상의 수경성 바인더, 이의 제조 방법 및 이를 사용하여 제조된 건축 재료

(57) 요약

본 발명은 배열된 실리콘, 칼슘, 산소 및 수소 원자들을 함유하는 단상의 수경성 바인더뿐만 아니라 상기 바인더를 함유한 혼합물에 관한 것으로 상기 바인더는 $Q^{1.5}$ 이하의 평균 연결성을 가지는 실리케이트 빌딩 유닛들 및 실라놀 그룹들을 포함하며, 일부분의 상기 칼슘 원자들이 산소와 6배 또는 더 높게 배워진 금속 원자 $M[6]^{x+}$ 에 의해 치환되거나 모든 상기 칼슘 원자들이 상기 산소와 6배 또는 더 높게 배워진 상기 금속 원자 $M[6]^{x+}$ 에 의해 치환되지 않으며/않거나 일부분의 상기 실리콘 원자들이 산소와 4면체로 배워진 금속 원자 $M[4]^{y+}$ 에 의해 치환되거나 모든 상기 실리콘 원자들이 상기 산소와 4면체로 배워진 상기 금속 원자 $M[4]^{y+}$ 에 의해 치환되지 않으며,

$[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 몰비는 0.75 내지 2.75의 값을 가지며, 상기 바인더는 3.5 중량% 내지 20 중량%의 H_2O 를 함유한다.

더구나, 본 발명은 칼슘-함유 및 실리케이트-함유 출발 원료들을 칼슘 히드록소실리케이트를 적어도 부분적으로 함유하는 선행생산물로 변환시키며, 그 뒤를 이어 단상의 수경성 바인더가 형성될 때까지 상기 칼슘 히드록소실리케이트를 그라인딩하며, 그리고 상기 단상의 수경성 바인더를 3.5 중량% 내지 20 중량%의 H_2O 의 함유량까지 선택적으로 건조시키는 단계에 의해 상기 바인더 또는 상기 바인더를 함유하는 혼합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

마지막으로, 본 발명은 상기 바인더 또는 상기 바인더를 함유하는 혼합물을 물로 세팅하고 그 뒤를 이어 경화시킴으로써 제조되는 건축 재료에 관한 것이다.

(72) 발명자

슈바이커, 우베

독일 76185 칼스루헤 암 리엔부켈 27

갈베브, 크라지미르

독일 76344 에겐슈테인-레오폴트샤펜 알베르트-아
인슈테인-슈트라쎈 2

명세서

청구범위

청구항 1

배열된 실리콘, 칼슘, 산소 및 수소 원자들을 함유하는 단상의 수경성 바인더에 있어서, 상기 바인더는 적어도 $Q^{1.5}$ 보다 작거나 같은 평균 연결성을 가지는 실리케이트 빌딩 유닛들 및 실라놀 그룹들을 포함하며, 일부분의 상기 칼슘 원자들이 산소와 6배위 이상으로 배위결합된 원소 $M^1[6]^{x+}$ 에 의해 치환되거나 모든 상기 칼슘 원자들이 상기 산소와 6배위 이상으로 배위결합된 상기 원소 $M^1[6]^{x+}$ 에 의해 치환되지 않으며/않거나 일부분의 상기 실리콘 원자들이 산소와 4면체로 배위결합된 원소 $M^2[4]^{y+}$ 에 의해 치환되거나 모든 상기 실리콘 원자들이 상기 산소와 4면체로 배위결합된 상기 원소 $M^2[4]^{y+}$ 에 의해 치환되지 않으며,

$[CaO + (x/2) \cdot (M^1[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M^2[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 몰비는 0.75 내지 2.75의 값을 가지며, 여기서 M^1 은 Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe[+II] 또는 Al[+III] 원자이고, M^2 는 Al, Ge, B, P, Fe, Be 또는 Ti 원자이고, 여기서 지수 $x+$ 및 $y+$ 는 상기 M^1 및 M^2 의 각각의 양이온의 전하를 나타내며,

상기 바인더는 3.5 중량% 내지 20 중량%의 H_2O 를 함유하는 것을 특징으로 하는 단상의 수경성 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,

$[CaO + (x/2) \cdot (M^1[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M^2[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 상기 몰비는 1.0 내지 2.0 미만의 값을 가지는 것을 특징으로 하는 단상의 수경성 바인더.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 칼슘 원자들의 일부분이 Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe[+II] 또는 Al[+III] 원자들에 의해 치환되는 것을 특징으로 하는 단상의 수경성 바인더.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 실리콘 원자들의 일 부분이 Al, Ge, B, P, Fe, Be 또는 Ti 원자들에 의해 치환되는 것을 특징으로 하는 단상의 수경성 바인더.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 바인더에 물이 첨가되었을 때, 수화물이 발생되며, $[CaO + (x/2) \cdot (M^1[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M^2[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 몰비가 1.5 미만인 칼슘 실리케이트 수화물이 상기 수화물의 50 중량%를 초과하는, 단일상 수경성 바인더.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 따른 단상의 수경성 바인더를 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 7

제6항에 있어서,

적어도 10 중량%의 상기 단상의 수경성 바인더를 함유하는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 8

제1항에 따른 단상의 수경성 바인더를 제조하는 방법에 있어서:

- (a) 실리콘, 칼슘, 산소 및 수소 원자들을 함유하는 고체 재료들의 혼합물을 제공하며 상기 혼합물을 실라놀 그룹들을 포함하는 칼슘 히드록소실리케이트로 변환시키는 단계,
- (b) 상기 단상의 수경성 바인더가 형성될 때까지 상기 칼슘 히드록소실리케이트를 그라인딩하는 단계, 및
- (c) H₂O의 함유량이 20 중량% 초과인 한 상기 단상의 수경성 바인더를 3.5 중량% 내지 20 중량%의 H₂O의 함유량까지 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 단상의 수경성 바인더를 제조하는 방법.

청구항 9

제6항에 따른 혼합물을 제조하는 방법에 있어서:

- (a') 실리콘, 칼슘, 산소 및 수소 원자들을 함유하는 칼슘-함유 원재료들과 실리케이트-함유 원재료들의 혼합물을 제공하며 상기 혼합물을 실라놀 그룹들을 포함하는 칼슘 히드록소실리케이트를 부분적으로 함유하는 선행생산물로 변환시키는 단계,
- (b') 상기 칼슘 히드록소실리케이트로부터 단상의 수경성 바인더가 형성될 때까지 상기 선행생산물을 그라인딩하는 단계, 및
- (c') 이의 H₂O의 함유량이 20 중량% 초과인 한 상기 형성된 단상의 수경성 바인더를 함유하는 상기 혼합물을 3.5 중량% 내지 20 중량%의 상기 단상의 수경성 바인더의 H₂O의 함유량까지 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼합물을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

실리케이트-함유 원재료들로서 석영, 실리카, 운모, 장식들, 유리들 또는 슬래그들과 칼슘-함유 원재료들로서 CaO, CaCO₃ 또는 Ca(OH)₂ 또는 실리케이트-함유뿐만 아니라 칼슘-함유 원재료들을 함유하는 콘크리트들이 단계 (a')를 수행하기 위해 제공되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

단계 (a)에서 모노머로서 실라놀 그룹들을 가지는 실리케이트 빌딩 유닛들을 포함하는 칼슘 히드록소실리케이트가 생성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

단계 (a) 중에 상기 고체 재료들의 혼합물이 140℃ 내지 300℃의 온도에서 수증기와 반응하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

다량의 가성 알칼리 용액(lye)이 첨가되어 11 내지 13의 pH값이 나타나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 따른 상기 단상의 수경성 바인더 또는 상기 단상의 수경성 바인더를 함유하는 혼합물을 물로 세팅하고 그 뒤에 경화시킴으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 건축 재료.

청구항 15

제14항에 있어서,

알칼리-민감 첨가제들을 함유하는 것을 특징으로 하는 건축 재료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단상의 수경성 바인더, 이와 같은 바인더를 함유하는 혼합물, 상기 바인더 및 상기 혼합물을 제조하기 위한 방법뿐만 아니라 상기 바인더 또는 상기 혼합물로 제조된 건축 재료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수경성 반응(hydraulic reactivity)은 고형물이 형성되도록 하기 위한 물과 바인더의 반응을 말한다. 이 과정의 정의는, 포틀랜드 시멘트(Portland cement)와 같은, 종래의 알려진 수경성 바인더들에 기초하여 만들어진다. Klausen의 Technologie der Baustoffe[건축 재료들의 기술], C.F. Mueller Verlag, 하이델베르크, 1996, p. 53에서 Haerig와 Guenther에 따르면, 수경성 바인더들은 공기 중에서뿐만 아니라 물이 첨가된 후에 수중에서 경화된다. H.F.W. Taylor의 The chemistry of cements, 아카데미 프레스, 런던 1964, p. 2 이하의 참조에 따르면, 시멘트는, 물과 혼합되어 페이스트(시멘트 페이스트)로 되고, 독립적으로 굳어지기 시작하여 상기 물과 상기 시멘트에 존재하는 화합물들 사이의 화학적인 반응들 때문에 시멘트 스톤(cement stone)으로 경화되는 수경성 바인더이다. 이 과정에서, 굳는 것과 경화하는 것은 건조시키는 것에 의존하지 않으며 또한 공기로부터 나온 CO₂와 의 반응들에 의존하지 않는다. 그러므로, 상기 반응은 공기 중에서뿐만 아니라 수중에서 일어난다.

[0003] 더구나, (소위 포졸란 바인더들(pozzolanic binders)이라 불리는) 잠재성의 수경성 바인더들이 알려져 있다. (위에 보인) Haerig에 따르면 상기 바인더들은 물이 첨가된 후에 활성화제가 있을 때에만 경화된다. 상기 세팅 반응을 시작하기 위해서, 예를 들면 소석회 또는 포틀랜드 시멘트가 첨가되지만; 그러나, 독립적인 반응은 없을 것이다.

[0004] 실리케이트들(silicates)에 기초한 종래의 알려진 수경성 바인더들은 어떤 물 분자도 함유하지 않으며, 이들의 수경성 성분들은 이들의 합 의 식에 수소를 함유하지 않으며, 대부분에 대한 상기 수경성 성분들은 결정성 알칼리 (토) 실리케이트들로 이루어진다. H.F.W. Taylor의 The chemistry of cements, 아카데미 프레스, 런던 1964, p. 2 이하의 참조에 따르면, 상기 수경성 활성 상들(hydraulically active phases)의 상기 실리케이트 이온들이 하나의 고립된 또는 단량체의 실리케이트 4면체(Q⁰)의 형태로 존재한다. 하나의 예외는 희박 상의 벨리나이트(belinite)이며, 이는 사이클로 실리케이트이며 염소를 함유한다. 벨리나이트에서, 각각의 실리케이트 4면체는 공유 산소들을 통해 두 개의 또 다른 실리케이트 4면체(Q²)와 연결된다. 실리케이트들에 기초한 모든 종래의 알려진 수경성 바인더들은 적어도 두 개의 CaO: SiO₂의 몰비(molar ratio)를 함유한다.

[0005] 이와 같은 수경성 바인더들은 순수하게 사용되거나 또는 콘크리트, 모르타르 또는 특별한 바인더들과 같은 고체 건축 재료들을 제조하기 위한 다양한 방식들로 시멘트와 같은 다른 재료들과 혼합된다. 더구나, 대체로 고농축 실리케이트의 두 개의 다른 타입들 및 비결정질(그러나 수경성이 아닌) 바인더들은 기술적으로 중요성을 가지며, 다시 말하면 하나는 물유리들(water glasses)이며 다른 하나는, 고로 슬래그들, 비산재들(fly ashes) 등과 같은, 잠재성의 수경성 또는 화산회(pozzolana) 재료들이다.

[0006] 1. 시멘트는 대략 1,450℃에서 탄산 칼슘과 실리케이트 캐리어(silicate carrier)를 연소시킴으로써 (시멘트)클링커(clinker)로 불리며 대체로 수경성으로 반응하는 클링커 상의 제3칼슘 실리케이트(tricalcium silicate)(엘라이트(alite), Ca₃SiO₅), 제2칼슘 실리케이트(벨라이트, 특히 β-Ca₂SiO₄) 및 하위 레벨의 제3칼슘 알루미늄이트(tricalcium aluminate: Ca₃Al₂O₆)와 칼슘 알루미늄이트 페라이트(Ca₄(Al, Fe)₄O₁₀)으로 이루어진 제품으로 제조된다. 특히 반응 지연체들로서 석고 또는 경석고와 같은, 추가 재료들을 그라인딩하여 추가함으로써, 소위 포틀랜드 시멘트(CEM I)가 획득된다. CEM I은 잠재성의 수경성 실리케이트들과 함께 종종 CEM II 내지 CEM V의 상기 시멘트 타입으로 그라인딩된다. 상기 그라인딩은 상기 수경성 반응의 속도를 가속시키는 더 높은 표면을 생성한다. DIN 1164에 따르면, 포틀랜드 시멘트는 61% 내지 69%의 산화칼슘(CaO), 18% 내지 24%의 이산화규소(SiO₂), 4% 내지 8%의 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 1% 내지 4%의 산화철(Fe₂O₃)로 이루어진다.

[0007] 2. 추가로, 소위 물유리들이 제조된다. 이들은 고체이지만, 대략 1,400℃에서 용융되는, 알칼리 산화물들 및

SiO₂로부터 만들어지는 수용성 유리들이다. 물유리들은 농축된, 강 알칼리성의 용액들 또는 분말들로 사용된다.

- [0008] 3. 추가로, 실리케이트 출발 원료들은 반응에 의해 가성 알칼리 용액(lye)과 반응하여 바인더로 될 수 있으며, 알칼리 수산화물들은 가성 알칼리 용액들로 사용된다. 상기 결과로 생기는 제품은 통상적으로 지오폴리머(geopolymer)로 불리지만, 이는 작은 경제적인 중요성만을 가진다.
- [0009] 타입들(2 및 3), 물유리들 및 지오폴리머들은 이미 용액들로, 말하자면, 고체가 아닌 상태로, 존재하며, 이들의 높은 수용성(알칼리 실리케이트들) 때문에 수중에서 각각, 경화되지 않거나 또는 고체 재료들로서 반응하지 않으며 상기 수경성 반응을 일으키기 위해 CEM I 또는 가성 알칼리 용액과 같은 첨가제들이 필요하므로 도입부에서 언급된 정의들이라는 의미에서 단지 제한된 정도의 수경성 바인더들로 간주될 것이다. 이들의 제조는 이들의 제조를 비싸게 만드는 특별한 출발 원료들과 각각 몇몇의 힘든 절차상의 단계들 양쪽 모두를 필요로 한다. 동시에, 다양한 첨가제들과 이들의 상용성은 매우 높은 pH 값들 때문에 과도하게 제한되며, 일반적으로 매우 낮은, 반응 속도에 효과적으로 영향을 끼치는 것이 불가능하며, 특히, 이를 가속시키는 것이 불가능하다. 상기 제한된 가공성(낮은 경화, 강 알칼리성 반응)과 낮은 강도 때문에 이들의 적용 범위는 제한된다.
- [0010] 가장 잘 알려져 있으며 가장 자주 사용되는 상기 수경성 바인더는 시멘트이며, 특히 포틀랜드 시멘트이다. H.F.W. Taylor의 Cement chemistry, 아카데미 프레스, 런던 1990, p. 64 이하의 참조에 따르면, 시멘트 클링커의 + 1,761 kJ/kg의 이론상 반응 엔탈피로 약 1,450°C까지의 온도에서 선행생산물인 시멘트 클링커의 제조를 위해 요구되는 연소 과정은 특히 많은 에너지를 사용한다. 상기 요구되는 에너지의 가장 큰 몫은 석회석, 석회질 점토 또는 다른 석회질 재료들에서 생성되는 탄산 칼슘의 소성(calcination)(또는 탈탄산화(decarbonation))에 의해 차지된다. 상기 반응은 CO₂를 방출하여 시멘트 클링커의 + 2,138 kJ/kg의 반응 엔탈피를 갖는 강한 흡열성 방식으로 전체 반응에 기여한다.
- [0011] 약 1.2 kg의 석회가 1 kg의 포틀랜드 시멘트를 제조하기 위해 요구된다. 추가로, 상기 수경성의 활성 클링커 상의 얼라이트, 벨라이트, 제3칼슘 알루미늄에이트 및 칼슘 알루미늄에이트 페라이트를 만들어내기 위해 상기 출발 원료들을 부분적으로 용융시키는 것이 필요하다. 상기 이론상으로 요구되는 에너지, 열 손실들, 그라인딩 에너지, 등등의 합계로서, 약 + 4,300 kJ/kg의 실질적인 전체 에너지 소비가 최종 제품인 포틀랜드 시멘트에 대한 결과이다.
- [0012] 포틀랜드 시멘트의 제조 중에, 상당한 양의 CO₂가, 합계로 클링커의 kg당 약 850g의 CO₂까지 가해지는, 재료들을 함유하는 탄산 칼슘으로부터 방출된다.
- [0013] 물과 상기 포틀랜드 시멘트의 반응은 고형화(경화)를 가져온다. H.F.W. Taylor의 Cement chemistry, 아카데미 프레스, 런던 1990, p. 218에 따르면, C-S-H 겔들, 즉, 불완전 결정성 칼슘 실리케이트 수화물들, 뿐만 아니라 칼슘 알루미늄에이트 수화물들 및 포틀랜드아이트(portlandite: Ca(OH)₂)가 생성된다. 후자는 상기 세팅 반응의 필요한 결과이며 세트, 즉, 경화된 시멘트 스톤의 약 20 중량%의 비율로 일어난다.
- [0014] 그렇지 않다면 상기 수경성의 반응성이 심하게 감소할 것이기 때문에 일반적으로 포틀랜드 시멘트에 있는 칼슘의 전체 함유량, 특히 선행생산물인 클링커에 있는 칼슘의 전체 함유량을 실질적으로 낮추는 것은 불가능하다. (CaO):(SiO₂)의 몰비와 우연히 동일한 Ca: Si의 몰비로 표현된 칼슘의 전체 함유량은 항상 3.0 +/- 0.2에 있다. 대체적으로 제3칼슘 실리케이트(Ca₃SiO₅)의 반응으로부터 생성되는 포틀랜드 시멘트로부터 만들어진 상기 시멘트 스톤에 존재하는 C-S-H 겔의 상기 바인더 매트릭스는 1.7 내지 1.8의 Ca: Si의 몰비를 가진다. 여분의 CaO가 수화한 후에 포틀랜드아이트(Ca(OH)₂)로서 존재한다.
- [0015] 포틀랜드아이트는 단지 낮은 정도로 상기 건축 재료의 기계적인 안정에 기여한다. 오히려, 포틀랜드아이트는 상기 시멘트들의 수명 기간 중에 상기 건축 재료의 pH 값을 결정하며, 이는 약 pH 12.5가 될 것이다. 산의 공격들은 처음에 포틀랜드아이트에 의해 완충되지만; 일단 포틀랜드아이트가, 예를 들어, CO₂에 의해 CaCO₃로 변화됨으로써 소비되면, 상기 pH 값은 떨어질 것이며 C-S-H 겔에 의해 만들어진 상기 바인더 매트릭스는 공격을 받을 것이며 분해될 것이다.
- [0016] 가능한 한 치밀한 구조를 만들어냄으로써 상기 반응을 억제하며 그에 따라 물질 이동을 둔화시키는 것이 가능하다. 그러나, 포틀랜드아이트 자체의 분해는 공격을 위한 새로운 기회들을 발생시킬 것이다. 따라서 포틀랜드아이트에 의한 시멘트에서의 pH 값의 완충은 구조용 철강을 위한 제한된 부식 보호를 나타낸다. 이와 대조적으로, 포틀랜드아이트에 의해 발생된 높은 알칼리성은, 유기 섬유들과 같은, 시멘트-결합된 건축 재료들에서 염기성- 또는

알칼리-민감 첨가제들의 사용을 막는다. 9.5보다 높은 pH 값은 부식 방지를 위해 충분할 것이다.

- [0017] 포틀랜드 시멘트는 세트될 때에 높은 반응 엔탈피를 방출하며, 이는 대체적으로 포틀랜드아이트의 형성으로부터 초래되며 크고, 대량이거나 용적이 큰 빌딩 요소들에 열 축적을 일으킨다. 단위 시간 당 온도 축적은 입자 확대, 첨가제들 또는 비산제들에 의한 회석에 의해 반응 속도를 감속시킴으로써 감소될 수 있다. 그러나, 이는 또한 강도 향상을 늦춘다.
- [0018] 상기 시멘트 스톤의 강도는 단지 약 50 중량%이며 주요 성분인 C-S-H 겔에 의해 결정된다. 그러므로, 포틀랜드 시멘트로부터 만들어진 시멘트 스톤의 강도-결정 구성물들을 제조를 위한 효과적인 에너지 소비는 대략 8,600 kJ/kg이다. 본질적으로 칼슘 알루미늄에이트 수화물들 및 포틀랜드아이트인, 상기 시멘트 스톤의 나머지 반은 상기 재료 또는 건축 재료의 강도에 거의 기여하지 못하며, 강도에 관해서 이는 바람직하지 않은 부산물이다. 포틀랜드아이트의 양은 마이크로-실리카(micro-silica) 또는 잠재성의 수경성 물질들을 혼합함으로써 기술적인 시스템들에서 뒤이어 감소될 수 있다. 여분의 포틀랜드아이트는 그 후에 마이크로-실리카를 소비함으로써 추가적인 칼슘 실리케이트 수화물들과 천천히 반응할 것이다. 그러나, 상기 과정은 어려우며 비용이 많이 든다.
- [0019] 더구나, C-S-H 겔들은 다양한 양들의 칼슘을 포함할 수 있다. 상기 칼슘의 함유량이 증가할 때, 상기 연관된 실리케이트 빌딩 유닛들(silicate building units)의 연결성은 감소할 것이며 상기 건축 재료의 강도뿐만 아니라 이들의 화학적 안정에 대한 기여가 감소할 것이다. 세트된 포틀랜드 시멘트 스톤에서 C-S-H 겔들이 1.7 내지 1.8의 Ca: Si의 몰비로 존재한다. 이와 대조적으로, 칼슘 실리케이트 수화물들이 0.5 내지 3.0의 Ca: Si의 몰비의 범위에 존재한다. 이는 자연적으로 생기거나 합성하여 생산된 고체 재료들에 의해 증명된다.
- [0020] 언급된 바와 같은 이유들 때문에 일반적으로 경화된 수경성 바인더에서 그리고 특히 포틀랜드 시멘트로부터 만들어진 시멘트 스톤에서 낮은 칼슘 함유량을 가지는 C-S-H 겔들을 얻으려는 것은 의미가 있을 것이다. 그러나, 회전로(rotary kiln)에서 포틀랜드 시멘트 클링커의 생산 중에 상기 칼슘 함유량의 약간의 감소는 더 적게 반응하는 칼슘 실리케이트들과 특히 벨라이트의 함유량의 증가를 초래한다. 상기 칼슘 함유량의 추가적인 감소는 규회석(β -CaSiO₃), 유사 규회석(α -CaSiO₃) 또는 랭킨나이트(rankinite: Ca₃Si₂O₇)와 같은 수경성으로 비활성인 제품들을 초래한다. 이런 방식으로, 말하자면, "클링커 루트(clinker route)"에서, 낮은 칼슘의 수경성 바인더들을 획득하는 것이 불가능하다.
- [0021] CaO-SiO₂-H₂O의 시스템에서 2.0보다 작으며 특히 1.0보다 작거나 같은 Ca:Si의 몰비들을 가지는 순수 칼슘 실리케이트 수화물들이 있다. 토버모라이트(tobermorite)-11 Å, 토버모라이트-14 Å, 조노트라이트(xonotlite), α -C₂SH, 또는 [Young-Hwei Huang의 수올루나이트(suolunite), 새로운 광물, American Mineralogist 53 (1968), p. 349의 예 따른] 수올루나이트와 같은 자연적으로 발생한 광물들뿐만 아니라 합성 제품들이 알려져 있다. 이들의 Ca: Si의 몰비 때문에 상기 화합물들은 Q⁰와 Q³ 사이에 실리케이트 연결성을 가지며 몇몇의 경우에 실라놀(silanol) 그룹들을 함유하지만, 상기 상들 중의 어느 것으로부터도 수경성의 활성 또는 잠재성의 수경성 거동은 알려져 있지 않다.
- [0022] 더구나, 상기 칼슘 이온들이 부분적으로 치환되는 화합물들이 있다: M^(+II) = 알칼리 토류 금속 및 M^(+I) = 알칼리 금속을 가지는 M^(+II)_xM^(+I)_(2-x)[SiO₄]. 상기 경우에 Ca: Si의 유사한 몰비들과 그에 따른 상술한 순수 칼슘 실리케이트 수화물들과서와 같은 유사한 연결성이 또한 발생하며 몇몇의 경우에 실라놀 그룹들이 다시 발생한다. 상기 상들 중의 어느 것으로부터도 수경성 반응 또는 잠복성의 수경성 거동은 알려져 있지 않다.
- [0023] 독일특허 DE 10 2005 037 771 A1은 벨라이트 바인더들을 제조하는 방법을 개시하며, 여기서 2.5:1 과 1.5:1 사이의 Ca: Si의 몰비의 산화 칼슘과 이산화 실리콘을 가지는 출발 원료는 α -2칼슘 실리케이트 수화물, α -C₂SH로부터 나온 종자 결정들(seed crystals)과 혼합된다. 따라서 변경된 상기 출발 원료는 그 다음에 100 및 300°C 사이의 온도에서 열과 수에 의해 처리되며 그에 의해 이는 주로 중간 제품(α -C₂SH)으로 바뀐다. 500°C 및 1,000°C 사이의 온도에서 상기 중간 제품의 건조하며 그 뒤를 이어 냉각한 후에 상기 요구되는 벨라이트 바인더가 쌓일 것이다.
- [0024] 국제특허 WO 2007/017142 A2는 벨라이트 바인더들을 제조하는 방법을 개시한다. 벨라이트는 산소와 결합되는 어떤 수소도 함유하지 않으며 Q⁰의 연결성을 가진다.
- [0025] 독일 특허 DE 22 22 545 B2는 산소에 결합된 수소를 함유하는 상기 조노트라이트의 칼슘 실리케이트를 제조하기

위한 방법을 개시하며, 상기 조노트라이트는 결정질이다. 열과 수의 사용에 의한 제조(hydrothermal manufacture) 때문에, 이 특허에 설명된 상기 비결정질의 선행생산물은 수경성으로 경화되지 않는 수화물이다.

[0026] 유럽특허 EP 0 500 840 B1은 텍토알루모 실리케이트 시멘트(tectoalumino silicate cement)뿐만 아니라 제조 방법을 개시하며, 상기 텍토알루모 실리케이트는 Q^4 의 연결성을 가진다. 게다가, 상응하는 화합물들의 수경성 경화는 C-S-H 상들의 형성을 기초로 하지 않는다.

[0027] 해체 재료로부터 2차 원재료들을 제조하기 위한 방법을 설명하는 독일특허 DE 195 48 645 A1에 따르면, 콘크리트 해체 재료는 그라인딩에 의해 활성화된다. 그러나, 상기 그라인딩은, 시멘트 원료 혼합 구성물로 사용되는 제품이 형성되지만, 수경성 제품이 형성되지 않도록 만들어진다. 만약 콘크리트 해체 재료가 사용된다면 출발 성분은 반응 제품으로 단상의 제품의 제조를 방지해야 하는 설페이트 캐리어(sulfate carrier)를 함유한다.

발명의 상세한 설명

[0028] 이로부터 시작하여, 단상의 수경성 바인더, 이와 같은 바인더를 함유하는 혼합물, 건축 재료의 제조를 위한 방법들 및 상기 혼합물뿐만 아니라 상술한 결점들 및 제한들을 가지지 않는 상기 바인더 또는 상기 혼합물로 제조된 건축 재료를 제안하는 것이 본 발명의 목적이다.

[0029] 특히, 실리케이트에 기초한 단상의 수경성 바인더 및 이 바인더를 함유하는 혼합물은, 종래의 포트랜드 시멘트 및 수경성 또는 잠재성의 수경성 바인더들 각각과 비교되어, 제공되며,

[0030] - 상기 바인더의 제조 중에 에너지 소비를 낮추며, 즉 상기 바인더가 낮은 온도들에서 제조되며,

[0031] - CO_2 배출량을 낮추며,

[0032] - 수화 중에 열의 더 낮은 전체 방출 또는 더 균일한 방출을 보이며, 그리고

[0033] - 상기 바인더를 사용하여 만들어진 건축 재료들 및 재료들의 각각의 더 높은 내구력과 강도를 달성한다.

[0034] 상기 목적은 상기 단상의 수경성 바인더에 관한 청구항 1의 특징들에 의해, 상기 혼합물에 관한 청구항 6의 특징에 의해, 상기 제조 방법에 관한 청구항 8 또는 9 중의 어느 한 항의 특징들에 의해 및 상기 건축 재료에 관한 청구항 14의 특징들에 의해 달성된다. 상기 종속항들은 본 발명의 유익한 실시예들을 각각 설명한다.

실시예

[0035] 본 발명의 수경성 바인더는 칼슘, 실리콘, 산소 및 수소를 함유하는 수경성으로 활성화된 실리케이트 화합물이다. 다른 원소들은 또한 상기 바인더의 구성물들일 수 있으며 이들의 결합의 타입에 따라 구별된다: 알칼리 금속들, 특히 나트륨; 알칼리 토류 금속들, 특히 마그네슘, 또는 다른 2가 양이온들, 특히 Fe^{+II} 및 망간; 3가 양이온들, 특히 Al^{+III} 은, 산소와 6배위 또는 더 높은 배위로 결합된 $M[6]^{x+}$ 로서 포함되며, 상기 $M[6]^{x+}$ 는 부분적으로 상기 칼슘을 치환한다. 상기 칼슘 원자들의 일부분이 Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe^{+II} 또는 Al^{+III} 원자들에 의해 치환될 수 있다. 산소에 의해 4면체로 배워진 원소들은, 특히 3가 인, 알루미늄 또는 Fe^{3+} 는, 산소 음이온들을 형성하며 실리콘을 부분적으로 치환하는 $M[4]^{y+}$ 와 같은 4면체의 위치들에 인산염, 알루미늄네이트 또는 철산염으로 포함된다. 상기 실리콘 원자들의 일 부분이 Al, Ge, B, P, Fe, Be 또는 Ti 원자들에 의해 치환될 수 있다. 상기 산과 염기 두 가지로 작용하는 알루미늄은, 마그네슘과 마찬가지로, 양쪽 모두의 변형들에 적합하다. 지수들(x+ 및 y+)은 상기 관련된 양이온의 전하를 각각 나타낸다.

[0036] 본 발명의 수경성 바인더의 화학량론은 0.75 내지 2.75, 특히 바람직하게는 1.0 내지 2.0 미만 사이의 Ca: Si의 몰비에 의해 한정된다. 일부분의 상기 칼슘 또는 실리콘 원자들이 상기 치환기들인 $M[6]^{x+}O_{x/2}$ 및 $M[4]^{y+}O_{y/2}$ 각각에 의해 대체되는 경우에, 상기 변경된 몰비 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 는 (CaO):(SiO₂)의 몰비와 동일한, Ca:Si의 간단한 몰비 대신에 나타내어질 것이다.

[0037] 본 발명의 단상의 수경성 바인더는 $Q^{1.5}$ 이거나 이보다 적은 상기 실리케이트 빌딩 유닛들의 낮은 평균 연결성을 특징으로 한다. 상기 값은 저분자의 실리케이트 빌딩 유닛들, 즉 단량체들로부터 삼량체들까지(예를 들면 수올루나이트의 이량체들 또는 로젠하나이트(rosenhahnite)의 삼량체들)의 발생을 나타내며, 고립된 실리케이트들

또는 Q^0 유닛들로 또한 언급된 단량체 실리케이트 빌딩 유닛들이 특히 바람직하다. 본 발명의 단상의 바인더의 다른 특징은 약한 수소 가교들(hydrogen bridges)을 형성할 수 있는 실라놀 그룹들의 형성이다.

[0038] 상기 실리케이트 빌딩 유닛들은 제3메틸 실릴화(trimethyl silylation) 후에 가스 크로마토그래피법(gas chromatography)에 의해 결정된다. 본 발명의 단상의 수경성 바인더는 X선 비결정질이다.

[0039] 따라서, 본 발명은 수경성으로 활성화된 칼슘 실리케이트로 이루어지는 단상의 수경성 바인더에 관한 것이다. 포틀랜드 시멘트와 비교하여 상기 바인더는 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 상기 몰비가 낮아 지도록 더 적은 칼슘 및 더 적은 칼슘-치환 원소들 각각을 함유한다. 본 발명의 단상의 수경성 바인더는 질적으로 포틀랜드 시멘트와 동일한 출발 원료들로부터 제조될 수 있으며, 그러나, 상기 출발 원료들은 포틀랜드 시멘트와 상이한 양으로 사용된다. 더구나, 상기 제조 과정은 더 낮은 온도들을 필요로 하며, 이는 에너지 소비 및 이산화 탄소 배출이 감소될 것이라는 것을 의미한다.

[0040] 더구나, 본 발명은 일정 비율의 본 발명의 단상의 수경성 바인더를 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 비율은 적어도 10 중량%이며, 특히 바람직하게는 적어도 25 중량%이며, 가장 바람직하게는 적어도 50 중량%이다.

[0041] 포틀랜드 시멘트로부터 알려진 바와 같이, 상기 세팅 및 상기 경화는 물과 혼합함으로써 수행되며 수중에서 선택적으로 일어난다. 상기 수화는 기계적으로 고체의 건축 재료를 만들어낸다. 본 발명의 수경성 바인더의 수경성 반응은 포틀랜드이트($Ca(OH)_2$)를 생산하지 않으며 이는 결코 X선 회절로 검출될 수 없다. 더구나, 상기 세팅 반응은 포틀랜드 시멘트의 수화 중에서 보다 적은 열의 방출을 계속한다. 포틀랜드 시멘트의 경우에 이미 알려진 바와 같이, 상기 세팅 속도(setting speed)는 다양한 원소들을 치환, 및 진행과정(즉 그라인딩)을 변경함으로써 뿐만 아니라, 유기 첨가제들과 같은, 표면-활성 첨가제들에 의해 폭 넓은 범위로 조절될 수 있다. 그리고 상기 최대의 수화 열은 몇 분후에 또는 오직 며칠 후에 도달될 것이다.

[0042] 세팅 중에 본 발명의 수경성 바인더는 1.5보다 적은 Ca: Si의 몰비를 가지는 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H 상)과 반응하며, 1.5보다 작은 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 몰비를 가지는 칼슘 실리케이트 수화물이 상기 칼슘 실리케이트 수화물의 50 중량%를 초과한다. 이 과정에서 상기 실리케이트 빌딩 유닛들의 연결성은 분자 레벨의 중합으로 변화하며, 고형화는 육안으로 보이는 레벨에서 일어난다.

[0043] 상기 출발 원료의 조성에 따라, 상기 수화 제품은 1.5보다 작은 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 의 변경된 몰비를 가지는 칼슘 실리케이트 수화물이 발생되도록 선택적으로 추가적인 알칼리 금속들, 알칼리 토류 금속들 또는 다른 원소들을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, 세팅된 포틀랜드 시멘트는 1.7 내지 1.8의 Ca: Si의 몰비를 가지는 C-S-H 겔(시멘트 겔)로 이루어지며 추가적으로 포틀랜드이트($Ca(OH)_2$)를 함유한다.

[0044] 본 발명에 따른 상기 세팅 반응에 의해 제조된 상기 건축 재료는 포틀랜드이트의 부재 때문에, 그리고 포틀랜드 시멘트로부터 만들어진 시멘트 스톤과 비교할 때에 Ca: Si의 더 낮은 몰비 때문에, 포틀랜드 시멘트 스톤보다 화학적으로 더 안정하다. 28일 후에 측정된 압축 강도는 20 N/mm^2 를 초과한다. 이 값은 32.5, 42.5, 및 52.5 N/mm^2 의 강도에 대한 3개의 상이한 종류들을 나타내는 시멘트들을 위한 유럽 표준(EN 197)의 크기의 차수 이내에 있다.

[0045] 만약 본 발명의 바인더가 1% 미만의 Na_2O 를 함유한다면, 이는, 낮은 알칼리 내구성을 가지는 무기 또는 유기 섬유들과 같은, 알칼리-민감 첨가제들과 함께, 본 발명의 건축 재료에 반응할 수 있다.

[0046] 본 발명의 실리케이트 수경성 바인더의 제조는 2-단계 과정으로 만들어진다.

[0047] 제1 단계 (a)에서 물이 있거나 없는 고체 출발 원료들의 혼합물은 칼슘 히드록소실리케이트(calcium hydroxosilicate)로 변환된다. 상기 혼합물은 칼슘, 실리콘, 산소 및 수소를 함유한다. 실리콘은 실라놀 그룹들을 가지는 저분자 실리케이트 빌딩 유닛들의 형태로 상기 칼슘 히드록소실리케이트에 존재한다. 저분자 실리케이트 빌딩 유닛들이, 즉 실라놀 그룹들을 운반하는 단량체들이, 특히 바람직하다. 상기 변환은 기계적, 열적 또는 화학적 에너지를 공급함으로써 만들어진다.

[0048] 단계 (a)에서 제조된 상기 칼슘 히드록소실리케이트는 수소 결합들의 시스템에 의해 안정화된다. 표 1은 결정수(crystal water)를 부분적으로 함유하며 본 발명의 단상의 수경성 바인더를 제조하기에 적당한 종래의 알려진 칼슘 히드록소실리케이트들의 일람표를 보인다.

[0049]

표 1	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	$\alpha\text{-C}_2\text{SH}$
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5\text{CaF}$	
$\text{Ca}_{1.5}[\text{SiO}_3(\text{OH})] \cdot 0.5(\text{Mn}(\text{OH})_2)$	폴더바아라이트(Poldervaarite)
$\text{NaCa}[\text{SiO}_3(\text{OH})]$	
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	아프윌라이트(Afwillite)
$\text{Ca}_3[\text{SiO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaF}_2$	벌폰테인나이트(Bulfonteinite)
$\text{MnCaO}[(\text{SiO}_3(\text{OH}))]$	모자라타이트(Mozartite)
$\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$	로젠하나이트(Rosenhahnite)
$\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	수올루나이트(Suolunite)

[0050] 단계 (b)에 따르면, 본 발명의 단상의 수경성 바인더가 상기 칼슘 히드록소실리케이트를, 바람직하게는 높은 전단 및 압력 효과들 하에서, 예를 들어 디스크 진동 분쇄기, 볼 분쇄기 또는 롤러 분쇄기에서, 그라인딩함으로써 최종적으로 발생된다. 상기 수소 결합들은 상기 그라인딩에 의해 재구성되며 물 분자를 제거함으로써 부분적으로 또는 완전하게 파괴된다. 상기 수소 결합들의 변화 및 물 분자로의 변환은 진동 분광법(vibration spectroscopy)에 의해 검지될 수 있다.

[0051] 마지막으로, 필요하다면, 상기 단상의 수경성 바인더의 H_2O 함유량(물 함유량)이 단계 (c) 중에 3.5 중량% 내지 20 중량%의 값으로 설정된다. 이를 위해, 우선 산소/수소 결합들에서 결합된 상기 바인더의 비율이 H_2O 함유량으로 결정된다. 상기 바인더의 H_2O 함유량이 20 중량% 초과인 한, 건조에 의해 조절이 된다.

[0052] 본 발명의 실리케이트 수경성 바인더를 함유하는 혼합물이 2-단계 방법으로 이와 유사하게 또한 제조된다.

[0053] 제1 단계 (a')에서 실리콘, 칼슘, 산소 및 수소 원자들을 함유하는 칼슘-함유 원재료들 및 실리케이트-함유 원재료들이 물과 함께 또는 물 없이 제공되며 실라놀 그룹들을 가지는 칼슘 히드록소실리케이트를 부분적으로 함유하는 선행생산물로 변환된다.

[0054] CaO , CaCO_3 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 칼슘-함유 원재료들로서 특히 적합하다. 실리콘-함유 원재료들로서 석영, 실리카, 운모, 장식들, 유리들 또는 슬래그들이 주로 고려될 것이다.

[0055] 특별한 실시예에서 모든 요구된 원소들을 이미 함유하거나 첨가제들에 따라 선택적으로 설정될 수 있는 단일의 출발 원료가 단계 (a')에 대해 사용된다. 이를 위하여, 실리케이트-함유 및 칼슘-함유 원재료들을 함유하는 옛날의 콘크리트들이 특히 적합하다.

[0056] 이의 뒤를 이어서, 단계 (b')에 따르면 상기 선행생산물은 상기 단상의 수경성 바인더가 상기 칼슘 히드록소실리케이트로부터 형성될 때까지 그라인딩될 것이다.

[0057] 특별한 실시예에서 본 발명의 수경성 바인더는 상기 고체 상태의 다양한 위치들에서 치환을 보인다. 이에 기여하는 원소들은 상기 출발 원료에 이미 함유되거나 상기 출발 원료에 혼합함으로써 상기 제조 과정에 들어간다.

[0058] 상기 바인더는 한편으로는 특정의 조성 및 처리공정 때문에 저장 가능한 상태로 유지되며 다른 한편으로는 상기 바인더가 물과 혼합되어 세팅, 즉 고형화에 이르게 될 때 수경성으로 반응하는 실라놀 그룹들을 가지는 실리케이트 빌딩 유닛들을 함유한다. 상기 처리공정 파라미터들과 함께, 상기 출발 원료들로부터 나온 상기 혼합물의 타입 및 조성은 상기 바인더의 정확한 조성, 구조 및 수경성의 반응성을 결정한다.

[0059] 단계 (a) 및 (a')에서 각각, 또는 기계 화학 합성에서, 선택적으로 수와 열에 의한 순차적 과정(hydrothermal sequential process)의 조합에서, 수행된 수와 열에 의한 합성(hydrothermal synthesis)의 제품들이, 단계 (b)

및 (b') 각각을 위한 합성 출발 원료들로서 적합하다.

- [0060] - 만약 단계 (a) 및 (a') 각각이, 140℃ 내지 300℃의 가압된 압력솔에서 수와 열에 의해 수행된다면, CaO, CaCO₃ or Ca(OH)₂와 같은 칼슘-함유 원재료들과 석영, 실리카, 운모, 장식들, 오래된 콘크리트들, 유리들 또는 슬래그들과 같은 실리콘-함유 원재료들뿐만 아니라 임의의 추가적 반응 파트너들이 가압된 압력솔에서 직접 물 또는 수증기와 반응할 것이다. 가성 알칼리 용액을, 바람직하게는 NaOH 또는 KOH를, 첨가하는 것이 가능하다. 상기 가성 알칼리 용액은 11과 13 사이로 pH 값을 조절하며, 상기 반응 속도를 증가시키며 원재료로서 천천히 반응하는 실리콘 화합물들의 사용을 허용한다.
- [0061] - 만약 단계 (a) 및 (a') 각각이, 기계 화학적 제조에 의해 수행된다면, CaO, CaCO₃ 또는 Ca(OH)₂와 같은 칼슘-함유 원재료들과 실리콘-함유 원재료들은 분쇄기에서 그라인딩될 것이며, 다시 가성 알칼리 용액을 첨가하는 것은 선택사항이다. 예를 들어, 석영 모래를 가지는 CaO와 같은, 무반응 시스템들에서, 위에서 설명된 수와 열에 의한 처리 단계를 계속하는 것이 그 다음에 필요할 것이다.
- [0062] 다른 실시예에서 고로 슬래그, 비산재들, 천연 화산회들 또는 종래의 (포틀랜드) 시멘트를 사용하여 합성 바인더들을 제조하는 것이 가능하다. 본 발명의 상기 시멘트가 매우 빠르게 반응하거나(반응 제어) 상기 출발 원료들의 혼합물이 요구되는 것보다 더 많은 칼슘을 함유한다면, 후자가 특히 흥미를 끈다.
- [0063] 본 발명의 수경성 바인더로부터 만들어진 수화 제품들은 Ca: Si의 낮은 몰비를 가지는 칼슘 실리케이트 수화물들을 함유하며, 포틀랜드이트가 형성되지 않고 상기 실리케이트 빌딩 유닛들이 포틀랜드시멘트 스톤과 비교하여 더 높은 연결성을 가지기 때문에 그에 따라 포틀랜드 시멘트 스톤의 C-S-H 겔보다 화학적으로 더 안정하다. 더구나, 기후-민감(weathering-sensitive) 포틀랜드이트는 약화된 점들이 모르타르들과 콘크리트들의 접합에 형성되지 않도록 모르타르들 또는 콘크리트들의 골재에 대한 상기 바인더의 접촉점에 존재하지 않는다.
- [0064] 만약 본 발명의 바인더가 1%의 Na₂O보다 적은 양을 함유한다면 이로부터 만들어진 상기 바인더의 구조는 알칼리-민감 로딩들이 사용될 수 있도록 이차적으로 일어나는 알칼리 실리카 반응들에 덜 민감하다.
- [0065] 아래에서 본 발명은 실시예들과 관련하여 보다 상세하게 설명될 것이다.
- [0066] 예 1: 출발 원료로서 수소 칼슘 실리케이트(Calcium hydrogen silicate)
- [0067] 수소 칼슘 실리케이트(α -C₂SH)는 NaOH (pH 11-13)가 첨가되거나 없는 140℃ 내지 220℃의 온도에서 종자 결정들(seed crystals)과 함께 석영, 모래, 석회석, 옛날 콘크리트, 유리 또는 슬래그들과 같은 출발 원료로부터 독일특허 DE 10 2005 037 771 A1에 따라 수와 열에 의해 제조되었다. 상기 처리 기간은 6시간과 3일 사이였다. 상기 수경성 바인더는, 다음에 오는 두 개의 변형들에서 설명되는 바와 같이, 그라인딩에 의해 상기 선행생산물(α -C₂SH)로부터 생산되었다. 상기 수소 결합들의 시스템은 이 과정에서 파괴되었으며 물은 부분적으로 제거되었다. 독일특허 DE 10 2005 037 771 A1과는 반대로 부분적인 탈수가 겨우 만들어졌으며; Ca₂SiO₄와 유사한 상으로 변환을 이끄는 완전한 탈수는 불필요하다.
- [0068] 예 1.1: 순수 α -C₂SH의 합성과 그라인딩에 의한 본 발명의 수경성 바인더로 변환
- [0069] 상기 출발 원료들인 모래, 포틀랜드이트, H₂O 및 NaOH(Ca: Si의 몰비 = 2.0)로부터 α -C₂SH의 수와 열에 의한 합성(hydrothermal synthesis)이 72시간 동안 200℃에서 α -C₂SH로부터 나온 종자 결정들을 공급하며 H₂O/에탄올로 세척하며 그 뒤를 이어 24시간 동안 100℃에서 건조시킴으로써 만들어졌다. 60 내지 300초 동안 디스크 진동 분쇄기에서 그라인딩 중에 상기 선행생산물은 부분적인 탈수와 OH 그룹들의 구조조정으로 본 발명의 바인더로 변환되었다.
- [0070] 이 효과는 IR 분광법으로 검출되며 추적될 수 있다: 상기 그라인딩 기간이 증가할 때, 3540 cm⁻¹에서 라인 ν_1

OH(Ca) 및 1270 cm^{-1} 에서 라인 $\delta\text{OH}(\text{Si})$ 의 강도가 감소하며 동시에 3200 내지 3500 cm^{-1} 의 범위에서 발생하는 폭 넓은 흡수 밴드는 상기 $\nu_1\text{ OH}$ 진동에 할당될 수 있다. OH 진동들로, 즉 678 cm^{-1} 및 713 cm^{-1} (양쪽의 $\nu_L\text{ OH}$)에서, 그리고 747 cm^{-1} 및 754 cm^{-1} (양쪽의 $\nu_1\text{ Si-O(H)}$)에서, 되돌아가 추적될 수 있는 다른 밴드들은 상기 그라인딩 과정에 의해 영향을 받는다. 마지막으로, 수소 결합들에서 OH 그룹들의 신축 진동들의 전형적인 2450 cm^{-1} 및 2840 cm^{-1} 에서 상기 두 개의 밴드들($\nu_1\text{ OH(O)}$)은 상기 그라인딩 기간의 함수로서 변한다. 양쪽 모두의 밴드들은 강도가 감소하며, 이들은 비대칭이 되며, 각각, 2470 및 2930 cm^{-1} 까지 더 높은 파장 수들을 향해 이동하며, 이는 새롭게, 연장된 수소 결합들의 형성을 나타낸다.

[0071] 본 발명의 바인더는 X선 비결정질이며 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 의 매우 약한 반사들에 의해 중첩된 0.4 nm 내지 0.23 nm 범위의 단지 증가된 베이스라인을 통해 X선 분말 회절도(X-ray powder diffractogram)에 나타난다.

[0072] 상기 구조 조정된 OH 그룹들은 물과 또 다른 반응을 위해 자유롭게 이용 가능하다. 상기 바인더의 수경성 반응에서 상기 반응은 상기 $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ 유닛들의 중축합을, 즉 C-S-H 상들의 형성과 강도의 향상을, 초래했다. 0.3 의 바인더에 대한 물의 비율에서 그리고 1부의 바인더에 대해 3부의 모래를 첨가함으로써 20 N/mm^2 의 압축 강도는 28일 후에 초과되었다.

[0073] 상기 수화 중에 열의 발생은 열-전도 칼로리미터에 의해 추적되었다. 이를 위해, 상기 바인더는 물을 첨가함으로써 수화되었다(물: 바인더의 질량 비 = 1.0). (혼합용) 물의 할당 후에 처음 몇 초 내에 습윤열(heat of wetting)의 방출이 관찰되었다. 매우 작은 순 열 방출의 기간(소위 도매토리 기간(dormatory period)) 후에 상기 실제 수화 과정이 시작되었다. 이 과정 중에 상기 순 열 방출은 처음에 기하급수적으로 증가되었으며, 그 다음에 상기 방출이 12시간 후에 그 최대에 도달할 때까지 축소되는 방식으로 증가되었다. 다음의 5 내지 10시간이 지나는 동안에 상기 방출은 처음으로 점차 감소되었으며, 그 다음에 상기 방출이 마지막으로 제로 라인에 점근적으로 접근할 때까지, 축소되는 방식으로 감소되었다.

[0074] C-S-H 상들의 형성이 분말 X선 회절에 의해 검출되었다: 폭 넓은 산란이 2.0 nm 내지 1.0 nm (기저 반사)의 범위에 나타났으며, 마찬가지로 0.31 nm , 0.28 nm 및 0.18 nm 에서 전형적인 폭 넓은 반사들이 나타났다.

[0075] 예 1.2: Al-치환 및 유황-치환 칼슘 하이드록소실리케이트의 제조 및 본 발명의 수경성 바인더로 변환

[0076] 상기 출발 원료들인 모래, 포틀랜드이트, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$, H_2O , 1M-NaOH (상기 몰비들은 $\text{CaO}:[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3] = 2.0$; $\text{SiO}_2:[\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SO}_3] = 7$; $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SO}_3 = 1$ 이었다.)는 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 로부터 나온 종자 결정들과 혼합되었으며 200°C 에서 72시간 동안 수와 열에 의한 처리를 받았다.

[0077] 상기 제조된 칼슘 하이드록소실리케이트는 $\text{Ca}_2[\text{H Al}_{0.08}\text{ S}_{0.04}\text{ Si}_{0.88}\text{ O}_4](\text{OH})$ 의 조성을 가지며, 이는 상기 원소들인 알루미늄과 3가 인이 $\alpha\text{-2}$ 칼슘 실리케이트 수화물($\text{Ca}_2[\text{HSiO}_4](\text{OH})$)의 구조에 포함된다는 것을 의미한다. 상기 구조로의 포함은 4면체의 위치들에서 일어나며 오쏘-사방형(ortho-rhombic)로부터 단사정(monoclinic)으로 대칭을 저하시키며, 이는 상기 분말 회절분석도에서 반사들의 분리에 의해 검출되었다. Al-치환 및 S-치환 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 단 결정들의 IR 스펙트럼들에서 974 cm^{-1} 로부터 980 cm^{-1} 까지 반대칭의 Si-O 신축 진동의 이동이 발견되었다. 상기 치환의 다른 결과는 929 cm^{-1} 로부터 940 cm^{-1} 까지 및 955 cm^{-1} 로부터 947 cm^{-1} 까지, 각각, $\gamma\text{-OH}$ 진동들을 위한 이중 밴드들의 진동수의 변화이다. 나아가, 치환된 $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ 상들에 대하여 순수한 상을 비교하면, 특히 수소가 기여하는 상기 밴드들에서, 강도의 차이들이 발견되었다. 점 결합들이 원자 레벨에서 발생한다. 상기 점 결합들은 작은 각도 경계들, 쌍정 형성들(twinings) 및 분역 구조들(domain structures)을 초래하며, 이는 TEM(투과 전자현미경법: transmission electron microscopy)에 의해 확인되었다.

[0078] 상기 칼슘 하이드록소실리케이트를 H_2O 및 에탄올로 세척하고 24시간 동안 100°C 에서 건조한 후에, 상기 그라인딩이 60초 동안 상기 디스크 진동 분쇄기에서 수행되었다.

[0079] 상기 방식으로 본 발명에 따라 제조된 상기 바인더가 물과 혼합된 후에, 상기 수화 및 강도 향상이 예 1.1보다 확실히 빠르게 진행되었다. 상기 수화 열의 최대는 10시간 후에 도달했다. 0.3의 바인더에 대한 물의 질량 비에서 그리고 바인더 1 부에 대하여 모래 3부를 첨가함으로써 20 N/mm²의 압축 강도는 28일 후에 초과되었다. 본 발명에 따라 제조된 상기 칼슘 히드록소실리케이트 (Ca₂[H Al_{0.08}Si_{0.04}Si_{0.88}O₄](OH))에 있는 알루미늄 및 유황은 본 발명의 바인더로의 상기 반응을 촉진시키며, 물과 반응의 속도를 제어하는, 상기 바인더의 나중에 나타나는 수화에 대한 반응 중심들을 나타낸다. 상기 방식에서, 그러므로 상기 수화 과정의 속도를 높이는 것이 가능하다.

[0080] 예 1.3: 단축된 수화 열에 의한 처리

[0081] 상기 출발 원료들인 모래, 포틀랜드이트, H₂O 및 NaOH(Ca: Si의 몰비 = 2.0)로부터 나온 선행생산물의 상기 수화 열에 의한 합성이 6시간 동안 190℃에서 α-C₂SH로부터 나온 중자 결정들을 첨가함으로써 수행되었다. 상기 결과로 나온 수성 슬러리는 여과되었으며 그 뒤를 이어 70℃에서 48시간 동안 건조되었다.

[0082] 상기 단시간의 수화 열에 의한 처리 때문에 상기 선행생산물은 칼슘 히드록소실리케이트와 추가적인 구성물들의 비균질 혼합물이 되었다. 상기 혼합물의 주요 구성물들은 α-C₂SH, 자프페이트(jaffeite)(Ca₆[Si₂O₇](OH)₆) 및 비결정질 공유(amorphous share)였다. 포틀랜드이트, 방해석 및 석영은 제2의 구성물들로서 나타난다.

[0083] 다른 단계에서 상기 선행생산물은 1:1의 질량 비로 모래와 혼합되었으며 360초 동안(본 발명의 혼합물 1) 및 720초 동안(본 발명의 혼합물 2), 각각, 디스크 진동 분쇄기에서 그라인딩되었다.

[0084] 표 2는 비결정질의 단상의 수경성 바인더를 함유하는 상기 두 개의 본 발명의 혼합물들의 구성물들을 보이며, 이는 정량적 리트벨트 분석(quantitative Rietveld analysis)과 내부 표준에 의해 판별되었다.

[0085]

표 2		
구성물	본 발명의 혼합물 1	본 발명의 혼합물 2
α-C ₂ SH	12.9 중량%	12.0 중량%
자프페이트(Jaffeite)	13.0 중량%	10.4 중량%
포틀랜드이트(Portlandite)	검출할 수 없음	검출할 수 없음
방해석	0.2 중량%	0.3 중량%
석영	47.7 중량%	49.0 중량%
비결정질의 단상의 수경성 바인더	26.2 중량%	28.3 중량%

[0086] 상기 칼슘 히드록소실리케이트는 본 발명의 바인더와 단지 부분적으로 반응한다. 이런 현상은 α-C₂SH의 전형적인 상기 밴드들의 강도의 감소에 의한 IR 분광법을 통해 또한 증명되었다.

[0087] 상기 입자 크기의 변화와는 별도로 상기 그라인딩 과정이 본 발명의 수경성 바인더를 초래하는 상기 출발 원료들 사이의 반응에 특히 영향을 끼쳤다. 상기 선행생산물의 BET 표면은 30 m²/g이었고 상기 석영의 BET 표면은 2 m²/g이었으며, 반면에 상기 분쇄기 제품들은 6.6 m²/g(본 발명의 혼합물 1) 및 5.8 m²/g(본 발명의 혼합물 2)의 값들을 가졌다.

[0088] 물이 첨가되었을 때, 본 발명의 혼합물 1 및 2는 수경성으로 반응하였으며, C-S-H 상들을 형성하였으며, 강도를 향상시켰다. C-S-H 상들의 형성은 2 nm 내지 1 nm(기저 반사) 범위의 폭 넓은 산란뿐만 아니라 0.31 nm, 0.28 nm 및 0.18 nm에서 폭 넓은 반사들의 형성을 통해 분말 X선 회절에 의해 검출되었다. C-S-H의 형성이 상기 수화된 제품들의 IR 스펙트럼에서 또한 검출되었다.

[0089] 전도성 칼로리미터들을 사용하는 것에 의한 연구들은 전체로 더 짧은 그라인딩 기간이 열의 더 적은 순 방출을 유발한다는 것을 보였다. 상기 열 방출의 최대는 분명히 낮아졌으며 상기 최대가 도달될 때까지의 시간은 단

축되었다.

[0090] 예 2: 출발 원료로서 나트륨 칼슘 수소 실리케이트

[0091] 석영 모래(SiO_2), CaCO_3 , 물, NaOH 펠릿들($\text{Ca}:\text{Si}$ 의 몰비 = 1.0)이 출발 원료들로서 역할을 했다.

[0092] 상기 출발 물질들인 석영 모래 및 CaCO_3 는 상기 반응을 위해서 양질로 혼합되며 ($25\ \mu\text{m}$ 보다 작은) 작은 입자 크기들을 달성하기 위해 함께 또는 따로따로 그라인딩되었다. 그 다음에 NaOH 및 물이 첨가되었으며 전체 양은 87 시간 동안 강철-케이스의 테프론 압력솥들 내에 220°C 에서 수와 열에 의해 처리되었다. 상기 수와 열에 의한 처리 후에 여과가 이루어졌으며, 상기 제품은 용액으로부터 분리되었으며 NaOH는 회수되었다. 이후에, 부착된 NaOH뿐만 아니라 잉여의 Na_2CO_3 가 물 또는 에탄올로 세척함으로써 분리되었다. 상기 결과로 나오는 중간 제품은, 상기 분말 회절분석도에 의해 보여지는 바와 같이, 거의 완전하게 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 로 이루어진다.

[0093] 물로 행해지는 강한 세척은 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 에 있는 일부분의 나트륨을 수소로 대체할 수 있다. 이때 상기 결과로 나오는 제품은 $x = [0, \dots, 1]$ 을 가지는 $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ 의 조성을 가질 것이다. 30 g의 $\text{NaCa}[\text{HSiO}_4]$ 가 각각 증가된 양의 물(300, 1000, 3000 및 5000 ml, 각각)로 세척되었다. 나트륨에 대한 상기 수소의 치환은 상기 IR 스펙트럼들에서 차이들이 증가함으로써 나타내어진다. 폭 넓은 밴드는 대략 $1300\ \text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며, 이는 추가적인 OH 그룹들을, 상기 Si 4면체에 있는 $\delta\text{-OH}(\text{Si})$ 를 증명한다. 더구나, 몇몇의 상기 밴드들은 750 내지 $1000\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O 신축 진동들)의 범위에서 변한다. 세척 과정 중에, 처음에 동일한 강도를 가지는, 865 및 $930\ \text{cm}^{-1}$ 에 있는 상기 두 개의 밴드들은 $942\ \text{cm}^{-1}$ 에 있는 강한 밴드로 건너뛰다.

[0094] 본 발명의 바인더를 제조하기 위한 제2 단계에서 $x = [0, \dots, 1]$ 을 가지는 $\text{Na}_{(1-x)}\text{Ca}[\text{H}_{(1+x)}\text{SiO}_4]$ 의 조성의 다양한 선행생산물들이 120초 동안 디스크 진동 분쇄기에서 그라인딩함으로써 본 발명의 단상의 수경성 바인더로 변환되었다. 상기 그라인딩 과정은 부분적인 탈수 및 상기 OH 그룹들의 구조 조정의 원인이 된다. 상기 그라인딩 기간의 함수로서 $1397\ \text{cm}^{-1}$ ($\delta\text{-OH}(\text{Si})$)에서 상기 밴드는 강도를 잃는다. 동일한 최종 결과가 $2435\ \text{cm}^{-1}$ 및 $2820\ \text{cm}^{-1}$ (수소 결합들($\nu_1\ \text{OH}(0)$))에 기여하는 OH 그룹들의 신축 진동들에 있는 상기 폭 넓은 밴드들에서 일어난다. 상기 밴드들은 더 작아지며, 더욱 비대칭적이 되며 더 높은 파동 수들을 향해 이동하며, 이는 수소 결합들의 새로운 시스템을 증명한다. 따라서 상기 선행생산물의 구조는 파괴된다. 상기 새롭게 형성된 본 발명의 수경성 바인더는 X선 비결정질이며 단상이다.

[0095] 상기 바인더는 물을 첨가함으로써 수화되었다(물: 바인더의 질량비 = 1.0). (혼합용) 물의 할당 후에 처음의 몇 초 내에 습윤열의 방출이 관찰되었다. 매우 작은 순 열 방출의 기간(소위 도매토리 기간(dormatory period)) 후에 상기 실제 수화 과정이 몇 분 후에 몇 시간까지 시작되었으며, 상기 최대는 나트륨이 적은 예들에서보다 더 일찍 일어났다. 0.3의 바인더에 대한 물의 질량 비에서 그리고 1 부의 바인더에 대하여 3 부의 모래를 첨가함으로써 $20\ \text{N/mm}^2$ 의 압축 강도가 28일 후에 초과되었다.