

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C04B 5/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월10일 10-0577879 2006년05월02일
--------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7014290	(65) 공개번호	10-2002-0042529
(22) 출원일자	2001년11월09일	(43) 공개일자	2002년06월05일
번역문 제출일자	2001년11월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/002150	(87) 국제공개번호	WO 2001/72653
국제출원일자	2001년03월19일	국제공개일자	2001년10월04일

(81) 지정국 국내특허 : 브라질, 중국, 대한민국,

(30) 우선권주장 JP-P-2000-00088858 2000년03월28일 일본(JP)

(73) 특허권자 제이에프이 스틸 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다구 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방 3고

(72) 발명자 마쓰나가히사히로
일본지바켄지바시쥬오꾸가와사끼쵸가와사끼세이데쓰가부시킴가이샤기
쥬쥬켄쥬쇼나이

 다카기 마사토
일본지바켄지바시쥬오꾸가와사끼쵸가와사끼세이데쓰가부시킴가이샤기
쥬쥬켄쥬쇼나이

 고기꾸 후미오
일본지바켄지바시쥬오꾸가와사끼쵸가와사끼세이데쓰가부시킴가이샤기
쥬쥬켄쥬쇼나이

 아이카와마끼꼬
일본지바켄지바시쥬오꾸가와사끼쵸가와사끼세이데쓰가부시킴가이샤기
쥬쥬켄쥬쇼나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김범수

(54) 슬래그 경화체의 제조방법

요약

본원은 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그를 15 ~ 55 질량% 및 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그를 5 ~ 40 질량% 함유하는 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법을 제공한다. 더 바람직하게는 입경이 1.18 mm 이하인 용선 예비처리 슬래그를 15 ~ 55 질량%, 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그를 3 ~ 36 질량% 및 플라이애시를

1.5 ~ 30 질량% 함유하고, 또한 이 고로 슬래그와 플라이애시의 합계에 대한 플라이애시의 질량비가 0.1 ~ 0.75 인 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법을 제공한다. 어떠한 제조방법으로도 종래 슬래그 경화체의 원료로서는 적합하지 않았던 제강 슬래그를 이용할 수 있고, 또한 강도 부족이나 표면 균열이 발생되지 않은 슬래그 경화체를 얻을 수 있다. 이 경화체는 노반재, 건축재, 토목재 또는 콘크리트 대체품으로서 유용하다.

명세서

기술분야

본 발명은 슬래그 경화체의 제조방법에 관한 것으로, 특히 노반재, 토목재, 인공석, 해양 블럭, 기타 콘크리트 대체품 등과 같은 토목·건설자재에 대한 유효한 이용이 종래에 어려웠던 분말입자형상의 용선 예비처리 슬래그를 이용하고, 제조한 후의 경화체의 강도를 높이거나 균열을 저감하는 기술에 관한 것이다.

배경기술

제강 공정에서 발생하는 슬래그는 염기도가 높고, CaO 를 일차화합물의 상태 (이하, 유리 CaO 라고 함) 로 다량으로 함유하고 있다. 그 때문에, 수분을 흡수하여 팽창되기 쉽고 고로 슬래그와 같은 토목·건설자재로서의 용도에는 적합하지 않아 오랫동안 그 처치나 활용이 문제로서 남아왔다. 그래서, 이러한 상황을 타파하기 위해서, 제강 슬래그를 적극적으로 활용하는 몇가지 기술 개발도 시도되어 왔다. 특히, 고로 슬래그와 같은 실리카 함유물질과 제강 슬래그를 조합하여 활용하는 시도가 보인다.

예컨대, 일본 공개특허공보 평10-152364 호는 제강 슬래그를 함유한 골재와 잠재 수경화성을 갖는 실리카 함유 물질과 포졸란 반응성을 갖는 실리카 함유 물질 중 1 종 또는 2 종을 50% 이상 함유하고 수화반응에 따라 경화되는 결합재를 혼합하여 제조한 수화 경화체를 개시하고 있다. 또한, 일본 공개특허공보 평2-233539 호는 결합재, 가는 골재, 굵은 골재 모두를 분쇄 및 과쇄한 철강 슬래그로 함과 동시에 상기 결합재에 고로 슬래그와 제강 슬래그를 혼합한 철강 슬래그를 사용하여 제조한 슬래그 블럭을 개시하고 있다. 그리고, 일본 공개특허공보 평1-126246 호에는 전로 슬래그를 5mm 이하로 분쇄한 후 자선 (磁選), 건조시키고 3000 ~ 5000cm³/g 이 되도록 분쇄한 후 고로 슬래그 미분말 (微粉末) 에 10 ~ 30 중량% 혼합한 전로 슬래그를 사용한 고로 시멘트의 예를 개시하고 있다. 또한, 우리들은 앞에서 EP 0994196A1 에서 입경이 5mm 이하인 제강 슬래그를 50 중량% 이상 함유하는 제강 슬래그와 SiO₂ ≥30 wt% 를 함유하는 물질의 혼합물을 수화반응으로 고화시키는 제강 슬래그의 덩어리형성화 방법을 제안하였다. 또, 일본 공개특허공보 소59-169966 호에서는 고로 수쇄 슬래그에 전로 슬래그 더스트를 절대건조 중량비로 10 ~ 60% 첨가 혼합한 노반재가 개시되어 있다.

그러나, 본 발명자가 상기한 종래 기술을 이용하여 제강 슬래그를 원료로 하는 슬래그 경화체 (이하, 간단히 경화체라고도 함) 를 시험제작한 결과, 아래와 같은 문제점이 분명해졌다.

먼저, 일본 공개특허공보 평10-152364 호, 일본 공개특허공보 평1-126246 호 및 EP 0994196A1 에 기재된 방법에 따르면, 제강 슬래그로서 전로 슬래그를 사용하면 20℃ 수중에서 양생 (cure) 하였을 때에 경화체가 붕괴되어 만족할 수 있을 정도가 되지 않는 경우가 있었다. 그래서, 그 원인을 상세하게 조사하였다.

최근에는 전로의 내장력 내화물을 보호하기 위해서 드로마이트나 마그네시아클링커 등이 슬래그에 첨가되어 있어 이것에서 기인하여 전로 슬래그 중의 MgO 농도가 높아진다. 이러한 MgO 농도가 높은 전로 슬래그를 사용한 경우에 이 전로 슬래그에 함유된 일차화합물 상태의 MgO (이하 유리 MgO 라고 함) 가 수중 양생에서 수화 팽창되어 제조되어야 할 경화체가 붕괴되는 것이 판명되었다.

이 견지에 따라 본 발명자는 제강 슬래그로서 유리 MgO 를 거의 함유하지 않은 용선 예비처리 슬래그를 사용하기에 이르렀다. 그래서, 상기 일본 공개특허공보 평10-152364 호에 기재된 제강 슬래그의 골재에 상기 용선 예비처리 슬래그를 채택하여 동일한 조건하에서 슬래그 경화체를 시험제작하였다. 그러나, 얻어진 경화체의 압축 강도는 20N/mm² 에 만족하지 못해 시멘트·콘크리트의 대체로서 사용할 만한 것은 아니었다.

여기에서, "용선 예비처리" 란 용선을 전로에서 정련하기에 앞서 전로로 공급하기 전의 용선에 미리 각종 정련제를 첨가하여 탈 Si, 탈 P, 탈 S 등의 처리를 하는 것을 말한다. 본원에서는 이 전처리에서 발생된 슬래그를 "용선 예비처리 슬래그" 라 하고, 제강 슬래그의 범주에 포함시키고 있다. 이하, "탈 Si 슬래그", "탈 P 슬래그" 및 "탈 S 슬래그" 등의 표현은 용선을 각각 탈 Si 예비처리, 탈 P 예비처리 및 탈 S 예비처리를 하였을 때에 발생하는 슬래그를 의미한다.

한편, 상기 일본 공개특허공보 평2-233539 호에 기재된 방법으로 전로 슬래그를 원료로 한 슬래그 경화체를 제조하기 위해서는 슬래그를 미세 분쇄할 필요가 있다. 그러나, 전로 슬래그 중에는 상기한 바와 같이 유리 MgO 가 비교적 많이 함유되어 있다. 그 때문에, 슬래그 자체가 딱딱해서 미분말이 잘 되지 않아 반응성이 높은 미분말로까지 분쇄하기 위해서는 분쇄 비용이 비싸진다는 문제가 있었다. 그래서, 상기와 마찬가지로 유리 MgO 를 거의 함유하지 않은 용선 예비처리 슬래그를 사용하고, 상기 일본 공개특허공보 평2-233539 호에 기재된 원료 배합에 따라 슬래그 경화체의 제조를 시도하였다.

또한, 일본 공개특허공보 평1-126246 호의 전로 슬래그 대신에 용선 예비처리 슬래그를 사용한 결과, 얻어진 경화체의 압축 강도는 20N/mm² 에 만족하지 못해 시멘트·콘크리트의 대체로서 사용할 만한 것은 아니었다. 또, 3000cm³/g 이하, 즉 약 0.07mm 이상의 용선 예비처리 슬래그를 포함한 경우에도 경화체 강도가 부족하거나 다수의 균열이 발생하였다.

그리고, EP 0994196A1 에 개시된 원료 배합에 따라 제강 슬래그로서 용선 예비처리 슬래그를 이용하여 슬래그 경화체를 제조하면, 경화체에 다수의 균열이 보이는 경우도 있었다. 이들 경화체는 특히 강도와 외관의 미려함이 요구되는 블럭형 건설용 슬래그 경화체에는 도저히 사용할 만한 것이 아님이 판명되었다.

또한, 일본 공개특허공보 소59-169966 호에 기재된 전로 슬래그 더스트를 용선 예비처리 슬래그 더스트를 대신하여 슬래그 경화체의 제조를 시도한 결과, 슬래그가 응집되는 것만으로 콘크리트와 같은 경화체는 도저히 얻을 수 없었다.

본 발명은 이러한 사정을 감안하여 제강 슬래그를 원료 일부에 사용해도 제조된 경화체의 강도 부족이나 균열 발생이 생기지 않는 슬래그 경화체의 제조방법을 제안하는 것을 목적으로 하고 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 개시

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량% 및, (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 5 ~ 40 질량% 를 함유하는 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법이다.

또한, (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량%, (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 3 ~ 36 질량% 및, (c) 플라이애시 : 1.5 ~ 30 질량% 를 함유하고, 또한 이 고로 슬래그와 플라이애시의 합계에 대한 플라이애시의 질량비가 0.1 ~ 0.75 인 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법의 발명이다.

또, 상기 두 제조방법에서는 (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그, (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및, (c) 플라이애시의 합계에 대한 이 용선 예비처리 슬래그의 질량비가 0.2 를 초과하는 것이 바람직하다.

또한, 상술한 어떠한 제조방법에서도 기재된 함유물에, 추가로, 알칼리금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물 그리고 알칼리토류금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 이 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계에 대하여 0.2 ~ 20 질량% 첨가하는 것이 바람직하다.

그리고, 상술한 어떠한 제조방법에서도 기재된 함유물에, 추가로, 나프탈렌술폰산류 및 폴리카르복실산류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 상기 고로 슬래그, 플라이애시 및 입경이 0.1mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계에 대하여 0.1 ~ 2.0 질량% 첨가하는 것이 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하에 본 발명의 실시형태를 상세하게 설명한다.

먼저, 본 발명에서는 제강 슬래그로서 다음과 같은 이유로 용선 예비처리 슬래그를 사용한다.

(1) 용선 예비처리에서는 정련제에 MgO 를 첨가하지 않기 때문에 발생된 슬래그는 원래 MgO 농도가 낮고 또한 CaO/SiO₂ 가 낮다. 또한 약간 함유된 MgO 도 거의 Ca₂MgSi₂O₇ 과 같은 고차화합물로서 존재하여 유리 MgO 가 거의 존재하

지 않는다. 반면에 전로 슬래그에 함유된 MgO 는 거의 유리 MgO 로서 존재한다. 유리 MgO 는 유리 CaO 와는 달리 에이징 처리에 의해 안정된 수산화물로 하는 것이 어렵다. 따라서, 종래 전로 슬래그를 원료로 하여 사용한 경우에 발생된 유리 MgO 의 수화 팽창에 의한 경화체의 균열, 분말화, 변형, 강도 저하 등의 문제를 일소시킬 수 있는 가능성이 있다.

(2) 용선 예비처리 슬래그는 상기와 같이 CaO/SiO₂ 가 낮고 또한 P₂O₅ 농도가 높아서, CaO 는 2CaO·SiO₂ , 3CaO·P₂O₅ 등과 같은 고차화합물로서 존재하는 경우가 많다. 따라서, 유리 CaO 농도가 낮다. 그래서, 유리 CaO 에 의한 수화 팽창성도 낮고, 제강 슬래그 중 유리 CaO 의 수화 팽창에서 기인하는 경화체의 균열, 분말화, 변형, 강도 저하 등의 문제도 일소시킬 수 있는 가능성이 있다.

(3) 미분말이 많고 수화 반응성이 높아서, 그 자체가 다른 배합물질인 고로 슬래그 미분말이나 플라이애시의 대체가 될 수 있다.

(4) 유리 MgO 가 거의 존재하지 않기 때문에, 슬래그 자체가 딱딱하지 않아 전로 슬래그에 비교하여 매우 잘 분쇄된다.

(5) 용선 예비처리 슬래그가 미분말이면, 용선 예비처리 슬래그, 상기 고로 슬래그 미분말 및 플라이애시의 3자 상호간에 수화 반응되기 쉬워져 더 높은 강도화를 도모할 수 있다.

그러나, 경화체를 시험제작한 바 단순히 용선 예비처리 슬래그를 채택한 것만으로는 경화체 강도나 균열에 대한 효과가 아직 충분하지 못했다.

그래서, 본 발명자는 용선 예비처리 슬래그 중에 경화 반응에 크게 기여하는 것은 어떠한 입경의 것인지를 상세하게 조사하였다. 그 결과 입경 1.18mm 이하의 것이 반응성이 양호하여 얻어진 경화체 강도가 높아지고 또한 균열 발생이 현저히 작아지는 것을 발견하였다. 그래서, 본 발명에서는 용선 예비처리 슬래그에 포함된 입경 1.18mm 이하인 것의 함유량을, 물체외한 전체 배합물 중에서 특히 한정하도록 한 것이다. 이 중에 더 바람직한 입경은 0.425mm 이하이고, 특히 바람직하게는 입경 0.1 ~ 0.425mm 이하이다. 또, 이런 점은 배합할 용선 예비처리 슬래그 중에 입경 1.18mm 보다 크기가 큰 용선 예비처리 슬래그가 함유되는 것을 방해하는 것은 아니다. 입도가 큰 용선 예비처리 슬래그는 분쇄 과정에서 분쇄되기 어려웠음을 의미할 뿐이며, 그 자체가 어느 정도의 강도를 갖고 있어 증량재로서 또한 활성이 높아서 결합재로서도 기여하게 된다.

또한, 본원에서 말하는 입경이란 체질 시험으로 구한 수치로, JIS A1102, JIS A1103 등과 같은 방법으로 측정할 수 있다.

본 발명에서는 제강 슬래그에 유리 MgO 상이 거의 존재하지 않는 것을 사용하고 또한 그 사용량을 적절한 범위로 제한하도록 하였기 때문에, 유리 MgO 는 수중 양생에서 수화 팽창을 일으키지 않게 된다. 그 결과, 제조된 슬래그 경화체는 강도가 높을 뿐아니라 균열도 존재하지 않게 된다. 또, 슬래그 경화체의 건조 수축에 의한 균열도 거의 존재하지 않게 된다.

또, 본 발명에서는 이러한 입경 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 양을 한정하는 한편, 이것과 반응하는 SiO₂ 함유물질도 적정량으로 배합하도록 하였다. 이러한 SiO₂ 함유물질은 잠재 수경화성 또는 포졸란 반응성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는 고로 슬래그의 미분말을 단일로 하거나 또는 고로 슬래그 미분말과 플라이애시의 혼합물 사용이 바람직하다. 이하, 본원에서 말하는 고로 슬래그의 미분말이란 입경이 0.1mm 이하인 것으로, 바람직하게는 0.07mm 이하, 즉 브레인 방법에 의한 비표면적 : 3000 ~ 5000cm²/g 이다. 이러한 고로 슬래그 미분말로는 물로 분쇄한 고로 슬래그를 바람직하게 사용할 수 있다. 고로 슬래그의 입경을 0.1mm 이하로 하는 것은, 0.1mm 를 초과하면 제강 슬래그 및 플라이애시의 반응성이 낮아지기 때문이다. 또, 본원에서 말하는 플라이애시는 고로 슬래그 미분말과 동일하게 잠재 수경화성 또는 포졸란 반응성의 SiO₂ 를 함유하는 물질로, 석탄 연소에 의해 생성된다. 또한, 플라이애시의 입경은 본원에서는 한정하지 않지만, 일반적으로는 입경 0.2mm 이하이며, 즉, 브레인 방법에 의한 비표면적 : 1500cm²/g 이상에 상당하고, 그 자체가 극미분말이다. 이것을 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 일부로 대체하여 사용하면 용선 예비처리 슬래그와의 반응성이 한층 더 향상되고, 경화체의 균열 발생 억제와 장시간 양생 후의 강도 향상이 가능해진다. 또, 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그를 단일하게 사용하는 경우에는 그 적정 함유량은 5 ~ 40 질량% 로 한다.

본 발명에서 용선 예비처리 슬래그 및 고로 슬래그 미분말의 함유량을 상술한 바와 같이 한정하는 이유는 다음과 같다.

즉, 입경 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 함유율이 15 질량% 미만이거나 또는 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그의 함유율이 40 질량% 초과하는 경우에는, 상대적으로 SiO₂ 와 반응시키는 알칼리금속이온 또는 알칼리토류금속이온의 공급 밸런스가 맞지 않게 되어 얻어진 경화체 강도가 저하되기 때문이다. 또, 입경 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 함유

율이 55 질량% 초과하거나 또는 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그의 함유량이 5 질량% 미만인 경우에는, 용선 예비처리 슬래그 중의 수화 팽창성을 갖는 CaO 등의 성분을 고정시키는 SiO₂ 가 부족해지는 경향이 있어 얻어진 경화체를 수증 양생하는 과정에서 경화체의 팽창이나 분말화가 발생되고 강도가 현저히 저하되기 때문이다.

즉, 본원의 제 1 발명은 (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량% 및, (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 5 ~ 40 질량% 를 함유하는 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법이다.

또, 상술한 물과의 혼합 작업에서는 수량이나 교반수단은 특별히 한정되지 않는다. 그러나, 슬래그간의 수화반응을 촉진시키기 위해서는 슬러리상으로 하는 것이 바람직하고, 슬러리상으로 하면 유동성이 부여되어 성형 작업도 쉬워진다. 본 발명의 원료 슬래그류는 모두 미분말이고, 물로 슬러리로 하여 성형용 주형에 넣어 수화 경화시키는 방법이 가장 바람직하다. 그러나, 케익형상으로 하여 성형하거나 성형하지 않고 사용하는 것을 배제하는 것은 아니다. 본 발명의 배합물을 슬러리상, 즉 슬럼프 3cm 이상으로 하기 위해서 사용되는 바람직한 수량은 배합물에 대하여 6 wt% 이상이며, 더 바람직하게는 8 ~ 13 wt% 이다. 배합물에 대하여 4 ~ 8 wt% 정도의 수량에서는 슬럼프 3cm 미만의 케익형상이 된다. 또, 이들은 사용원료 및 배합에 따라 다르기 때문에 슬럼프 시험에 의해 바람직한 수량을 정하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 SiO₂ 함유물질로서 고로 슬래그 미분말과 플라이애시의 혼합물을 사용하는 경우에는 (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량%, (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 3 ~ 36 질량% 및, (c) 플라이애시 : 1.5 ~ 30 질량% 를 함유하고, 또한 이 고로 슬래그와 플라이애시의 합계에 대한 플라이애시의 질량비가 0.1 ~ 0.75 인 함유물로 한다. 이 배합물을 물과 혼합한 후 경화시켜 슬래그 경화체를 제조한다.

이렇게 한정하는 이유는 다음과 같다

먼저, 입경 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 함유율을 15 ~ 55 질량% 로 한 이유 및 고로 슬래그의 입경을 0.1mm 이하로 한 이유는 이미 서술한 이유와 동일하여 생략한다. 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 미분말을 3 ~ 36 질량% 로 한 것은 3 질량% 이상이면 고강도 경화체를 얻을 수 있기 때문이다. 한편, 36 질량% 초과에서는 강도 증가가 포화되어 그 이상의 효과를 바랄 수 없으며 비경제적이기 때문이다. 플라이애시는 그 함유량이 1.5 질량% 이상이고 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계 함유량에 대한 플라이애시 함유량의 비가 질량비로 0.1 이상인 경우에 그 효과가 현저하다. 단, 플라이애시는 상온에서의 경화성이 고로 슬래그 미분말보다 뒤떨어지는 경향이 있어 플라이애시의 함유율이 30 질량% 를 초과하거나 또는 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계 함유량에 대한 플라이애시 함유량의 비가 질량비로 0.75 를 초과하면 슬래그 경화체의 전체로서의 경화를 지연시키게 되기 때문에 바람직하지 않다. 따라서, 플라이애시의 함유율은 1.5 ~ 30 질량% 이고 또한 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계 함유량에 대한 플라이애시 함유량의 비가 질량비로 0.1 ~ 0.75 로 한다.

덧붙여, 본 발명에서는 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그, 플라이애시, 입경 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계 함유량에 대한 용선 예비처리 슬래그의 함유량 비가 질량비로 0.2 초과로 하는 것이 한층 더 바람직하다. 이렇게 하면 용선 예비처리 슬래그로부터 공급되는 알칼리금속이온의 양 및/또는 알칼리토류금속이온의 양과 SiO₂ 함유물질 중의 반응성 SiO₂ 의 양적 밸런스가 한층 더 적정으로 되어 경화체의 균열 방지 효과가 높아지기 때문이다.

본 발명은 상술한 바와 같은 배합으로 제조된 경화체의 강도 향상과 균열 발생을 현저히 저감하는 것이다. 또한, 알칼리금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물 그리고 알칼리토류금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계 함유량에 대하여 0.2 ~ 20 질량% 첨가하는 것이 바람직하다.

또, 나프탈렌술폰산류 및 폴리카복실산류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그, 플라이애시 및 입경이 0.1mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계 함유량에 대하여 0.1 ~ 2.0 질량% 첨가하는 것도 바람직하다.

알칼리금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물 그리고 알칼리토류금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 0.2 질량% 이상 첨가함으로써 슬래그 경화체의 경화를 촉진할 수 있게 되어 양생에 필요한 시간을 단축시킬 수 있기 때문이다. 그러나, 20 질량% 를 초과하여 첨가해도 그 효과가 포화되기 때문에 상한은 20 질량% 로 하는 것이 바람직하다. 이러한 화합물로서 바람직한 것으로 Ca(OH)₂, NaOH, CaO, CaSO₄ · 2H₂O 및 CaCl₂ 등을 예시할 수 있다.

또한, 나프탈렌술폰산류 및/또는 폴리카르복실산류를 첨가하면 원료를 물과 함께 혼합할 때 혼합성이 향상된다. 그래서, 혼합에 필요한 물의 양을 저감할 수 있어 그 결과 더 높은 강도의 경화체를 얻을 수 있게 된다. 이 때 첨가량을 입경이 0.1 mm 이하인 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계 함유량에 대하여 0.1 질량% 이상이 효과가 높지만, 2.0 질량% 를 초과하여 첨가하여도 효과가 포화되기 때문에 0.1 ~ 2.0 질량% 로 한정하는 것이 바람직하다. 나프탈렌술폰산류로는 K&D 화인케미칼(주) 제조의 셀플로우110 이나 선플로우(주) 제조의 선플로우H-60 등이 바람직하다. 또한, 폴리카르복실산류로서 바람직한 것으로 그레이스케미칼즈(주) 제조의 다렉스수퍼 200 등을 예시할 수 있다.

실시에

이하에, 실시예 및 비교예로 본 발명을 설명한다. 또, 사용된 용선 예비처리 슬래그와 전로 슬래그의 조성을 표 1 에 정리하여 나타낸다.

(실시예 1)

배합원료로서 분쇄된 용선 예비처리 슬래그, 입경 0.1mm 이하로 미세 분쇄된 고로 슬래그 (브레인 방법에 의한 비표면적 4000cm²/g) 및 Ca(OH)₂ 를 물로 혼합하고, 슬럼프 3 ~ 25cm 로 하여 형틀에 부어 넣는다. 하루 내지 이틀 후에 형틀에서 분리하고 이것을 20℃ 수중에서 양생하여 경화체로 한다. 배합된 각 원료의 함유량, 비율, 혼합수의 첨가량을 표 2 에 나타낸다. 얻어진 경화체의 28 일 양생 후의 강도, 표면 건조 비중, 표면 균열 개수 및 91 일 양생 후의 강도를 일괄적으로 표 3 에 나타낸다. 또, 표 3 에서 A, B, C, D 라 함은 각각 각 원료의 배합비를 나타내는 값으로, 이하의 실시예에서도 동일하다.

(실시예 2)

배합원료로서 분쇄된 용선 예비처리 슬래그, 입경 0.1mm 이하로 미세 분쇄된 고로 슬래그 (브레인 방법에 의한 비표면적 4000cm²/g), 플라이애시 (JIS 규격 II 중) 및 Ca(OH)₂ 를 물로 혼합하고, 슬럼프 3 ~ 25cm 로 하여 형틀에 부어 넣는다. 하루 내지 이틀 후에 형틀에서 분리하고 이것을 20℃ 수중에서 양생하여 경화체로 한다. 배합된 각 원료의 함유량, 비율, 혼합수의 첨가량을 표 4 및 표 5 에 나타낸다. 얻어진 경화체의 28 일 양생 후의 강도, 표면 건조 비중, 표면 균열 개수 및 91 일 양생 후의 강도를 일괄적으로 표 6 및 표 7 에 나타낸다.

(실시예 3)

배합원료로서 분쇄된 용선 예비처리 슬래그, 입경 0.1mm 이하로 미세 분쇄된 고로 슬래그 (브레인 방법에 의한 비표면적 4000cm²/g), 추가로 일부에 대해서는 여기에 플라이애시 (JIS 규격 II 중), Ca(OH)₂ 및 기타의 첨가제를 첨가하고, 이들을 물로 혼합하고, 슬럼프 3 ~ 25cm 로 하여 형틀에 부어 넣는다. 하루 내지 이틀 후에 형틀에서 분리하고 이것을 20℃ 수중에서 양생하여 경화체로 한다. 배합된 각 원료의 함유량, 비율, 혼합수의 첨가량을 표 8, 표 9 및 표 10 에 나타낸다. 얻어진 경화체의 28 일 양생 후의 강도, 표면 건조 비중, 표면 균열 개수 및 91 일 양생 후의 강도를 일괄적으로 표 11, 표 12 및 표 13 에 함께 나타낸다.

(비교예)

배합원료로서 분쇄된 용선 예비처리 슬래그, 입경 0.1mm 이하로 미세 분쇄된 고로 슬래그 (브레인 방법에 의한 비표면적 4000cm²/g), 추가로 일부에 대해서는 여기에 플라이애시 (JIS 규격 II 중) 및 Ca(OH)₂ 를 첨가하여 본 발명의 한정 범위에서 벗어나는 함유율 조건하에 배합하고, 이들을 물로 혼합하여 형틀에 부어 넣는다. 하루 내지 이틀 후에 형틀에서 분리하고 이것을 20℃ 수중에서 양생하여 경화체로 한다. 배합된 각 원료의 함유량, 비율, 혼합수의 첨가량을 표 14 에 나타낸다. 얻어진 경화체의 28 일 양생 후의 강도, 표면 건조 비중, 표면 균열 개수 및 91 일 양생 후의 강도를 일괄적으로 표 15 에 함께 나타낸다.

한편, 실시예 및 비교예의 균열은 육안으로 측정할 수 있는 개수를 기재하였다.

이상과 같은 실시예 및 비교예에서 얻은 성적은 상기한 각 표를 참조하면 아래와 같이 총괄할 수 있다.

즉, 용선 예비처리 슬래그 중 입경 1.18mm 이하의 것의 함유율이 본 발명의 조건을 만족시키지 않는 비교예 1에서는 제조된 슬래그 경화체는 28일 양생 후에 표면 균열이 3 개/cm² 발생되었다. 또한, 내마모성도 나쁘고 핸들링시에는 상기 경화체의 균열이나 결함이 발생되었다. 반면에, 본 발명예에서는 어떠한 경화체도 표면 균열이 0.5 개/cm² 이하로 균열이 현저히 작다. 또, 내마모성이나 핸들링시의 균열이나 결함의 문제는 발생되지 않았다.

특히, 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그, 플라이애시 및 입경 0.425mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계량에 대한 이 용선 예비처리 슬래그의 질량비(표 중 C로 나타내는 비율)가 0.2 를 초과하는 본 발명예 No.1-1, 1-3, 1-5, 1-6, 1-8 ~ 1-22에서는 경화체의 균열 개수가 0.4 개/cm² 이하로 더욱 적어져 매우 바람직한 결과가 된다. 또한, 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그, 플라이애시 및 입경 0.1mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계량에 대한 이 용선 예비처리 슬래그의 질량비(표 중 D로 나타내는 비율)가 0.2 를 초과하는 본 발명예 No.1-9 ~ 1-21에서는 경화체의 균열 개수가 0.3 개/cm² 이하로 더욱 적어진다. 덧붙여 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그에 추가로 플라이애시를 적당량 배합한 실시예 2의 각 예에서는 경화체의 균열 개수가 한층 더 저감될 수 있다. 또한, 각종 첨가제를 첨가한 실시예 3의 각 예에서는 경화체의 균열 저감에 추가로 강도 향상이 달성되었다.

또, 비교예 4는 일본 공개특허공보 평2-233539 호에 기재된 실시예에 상당하는 배합량과 입경에 따라 제조한 경화체이지만, 60일 후에 유리 MgO의 수화 반응에서 기인하는 팽창에 의해 붕괴되었다. 또한, 비교예 6은 일본 공개특허공보 평 10-152364 호에 기재된 실시예에 상당하는 배합량과 입경에 따라 제조한 것이지만 35일 후에 유리 CaO의 수화 반응에서 기인하는 팽창에 의해 붕괴되었다.

[표 1]

품목	화학적 조성 (질량 %)										팽창률 (%)*
	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	총 Fe	금속 Fe	유리 CaO	유리 MgO	
예비처리 탈S슬래그	43	30	1	2	3	0.2	8	3	0.1	0.1	0.1
예비처리 탈P슬래그	34	18	1	3	6	0.2	20	6	0.2	0.2	0.2
예비처리 탈S슬래그	35	17	1	3	3	0.4	20	6	0.3	0.2	0.3
전로슬래그 A	50	15	10	4	2	0.2	16	6	0.8	9	0.4
전로슬래그 B	53	13	7	4	2	0.2	17	5	2.5	5	1.2

* JIS A 5015에 의한 팽창시험

[표 2]

시험에 No	에비처리 종류	에비처리슬래그 (질량%)						고로슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)	물 (성분 이외의 추가되는 질량%)			
		0.1mm 이하	0.1 ~0.425 mm	0.425 ~1.18 mm	1.18 ~2mm	2~ 5mm	5~ 13.2 mm					13.2 ~20 mm	20~ 40mm	
1-1	탈S슬래그	0.5	7	18	17	27	5	3	3	20	0	Ca(OH) ₂	2.0	12
1-2	탈P슬래그	1	4	10	10	18	9	3	3	40	0	Ca(OH) ₂	4.0	14
1-3	탈S슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	30	0	Ca(OH) ₂	3.0	10
1-4	탈P슬래그	2	5	12	12	20	11	4	3	30	0	Ca(OH) ₂	3.0	13
1-5	탈S슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	Ca(OH) ₂	1.9	10
1-6	탈P슬래그	2	5	16	16	27	15	5	4	10	0	Ca(OH) ₂	1.0	8
1-7	탈P슬래그	1	4	10	11	14	10	10	10	30	0	Ca(OH) ₂	3.0	13
1-8	탈S슬래그	2	5	16	16	27	9	3	2	19	0	Ca(OH) ₂	1.9	10
1-9	탈S슬래그	3	6	18	18	30	10	3	2	10	0	Ca(OH) ₂	1.0	8
1-10	탈S슬래그	8	17	18	4	9	13	5	4	22	0	Ca(OH) ₂	2.2	13
1-11	탈S슬래그	7	13	17	6	12	17	7	4	17	0	Ca(OH) ₂	1.7	11
1-12	탈P슬래그	5	11	15	7	15	21	8	6	12	0	Ca(OH) ₂	1.2	9
1-13	탈P슬래그	17	35	7	4	7	9	4	3	14	0	Ca(OH) ₂	1.4	14
1-14	탈S슬래그	11	24	9	6	12	17	6	5	10	0	Ca(OH) ₂	1.0	11
1-15	탈S슬래그	12	25	9	6	13	18	6	5	5	0	Ca(OH) ₂	0.5	9
1-16	탈P슬래그	9	17	19	4	7	10	4	3	27	0	Ca(OH) ₂	2.7	15
1-17	탈P슬래그	11	11	15	4	6	8	4	3	38	0	Ca(OH) ₂	3.8	15
1-18	탈S슬래그	5	12	15	7	13	19	8	5	16	0	Ca(OH) ₂	1.6	11
1-19	탈S슬래그	6	13	16	7	14	20	9	5	10	0	Ca(OH) ₂	1.0	9
1-20	탈P슬래그	20	13	15	9	12	7	3	2	19	0	Ca(OH) ₂	1.9	14
1-21	탈S슬래그	25	12	14	7	10	8	4	3	17	0	Ca(OH) ₂	1.7	15
1-22	탈S슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	-	-	10

[표 3]

시험에 No	A	B	C	D	양생조건	28일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	91일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	28일 양생후의 표면 건조비중	28일 대기 양생후의 표면관열 (J/cm ²)
1-1	0	0.56	0.27	0.02	20°C 수중	25	33	2.47	0.4
1-2	0	0.29	0.13	0.04	20°C 수중	35	46	2.43	0.5
1-3	0	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	32	40	2.42	0.4
1-4	0	0.39	0.18	0.05	20°C 수중	35	46	2.43	0.5
1-5	0	0.52	0.27	0.09	20°C 수중	26	35	2.52	0.4
1-6	0	0.70	0.41	0.17	20°C 수중	22	28	2.57	0.3
1-7	0	0.39	0.14	0.03	20°C 수중	34	45	2.44	0.5
1-8	0	0.55	0.29	0.11	20°C 수중	27	35	2.52	0.4
1-9	0	0.72	0.45	0.21	20°C 수중	23	30	2.58	0.3
1-10	0	0.67	0.54	0.27	20°C 수중	33	43	2.49	0.2
1-11	0	0.69	0.54	0.29	20°C 수중	30	38	2.56	0.1
1-12	0	0.72	0.57	0.29	20°C 수중	27	36	2.61	0.1
1-13	0	0.80	0.78	0.54	20°C 수중	26	39	2.47	0.1
1-14	0	0.82	0.79	0.54	20°C 수중	21	34	2.56	0.1
1-15	0	0.90	0.88	0.70	20°C 수중	20	31	2.59	0.1
1-16	0	0.62	0.49	0.25	20°C 수중	35	45	2.42	0.1
1-17	0	0.49	0.37	0.22	20°C 수중	42	52	2.39	0.2
1-18	0	0.67	0.52	0.25	20°C 수중	26	35	2.54	0.1
1-19	0	0.77	0.65	0.36	20°C 수중	22	30	2.58	0.1
1-20	0	0.71	0.63	0.51	20°C 수중	35	48	2.52	0.1
1-21	0	0.75	0.69	0.60	20°C 수중	39	52	2.56	0.1
1-22	0	0.52	0.27	0.09	20°C 수중	20	26	2.55	0.4

A: [플라이애시/ (양생0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시)]
 B: [1.18mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선애비처리슬래그)]
 C: [0.425mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선애비처리슬래그)]
 D: [0.1mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선애비처리슬래그)]

[표 4]

실시예 No.	에비처리 슬래그 종류	에비처리슬래그 (질량%)										그로 슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)	물 (성분 이외의 추가되는 질량%)
		0.1mm 이하	0.1~0.425mm	0.425~1.18mm	1.18~2mm	2~5mm	5~13.2mm	13.2~20mm	20~40mm						
2-1	탈P슬래그	1	4	10	10	18	9	3	3	38.0	4.0	Ca(OH) ₂	4.0	14	
2-2	탈P슬래그	1	4	10	10	18	9	3	3	20.0	20.0	Ca(OH) ₂	4.0	14	
2-3	탈P슬래그	1	4	10	10	18	9	3	3	10.0	30.0	Ca(OH) ₂	4.0	13	
2-4	탈P슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	20	10	Ca(OH) ₂	3.0	12	
2-5	탈P슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	Ca(OH) ₂	3.0	12	
2-6	탈P슬래그	2	6	16	12	23	13	4	4	12.8	6.4	Ca(OH) ₂	1.9	12	
2-7	탈P슬래그	2	6	16	12	23	13	4	4	6.4	12.8	Ca(OH) ₂	1.9	9	
2-8	탈S슬래그	1	4	10	11	14	10	10	10	20.0	10.0	Ca(OH) ₂	3.0	13	
2-9	탈S슬래그	2	5	15	14	21	8	3	2	10.0	20.0	Ca(OH) ₂	3.0	12	
2-10	탈S슬래그	2	5	16	16	27	9	3	2	12.8	6.4	Ca(OH) ₂	1.9	10	
2-11	탈S슬래그	2	5	16	16	27	9	3	2	6.4	12.8	Ca(OH) ₂	1.9	9	
2-12	탈S슬래그	8	17	18	4	9	13	5	4	14.4	7.2	Ca(OH) ₂	2.2	13	
2-13	탈S슬래그	8	17	18	4	9	13	5	4	6.5	15.1	Ca(OH) ₂	2.2	12	
2-14	탈S슬래그	7	13	17	6	12	17	7	4	11.2	5.6	Ca(OH) ₂	1.7	11	
2-15	탈S슬래그	2	13	17	6	12	17	7	4	6.5	15.1	Ca(OH) ₂	2.2	10	

[표 5]

실시예 No.	에비치리 슬래그 종류	에비치리슬래그 (질량%)						고로 슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분이외의 추가되는 질량%)	물 (성분이외의 추가되는 질량%)			
		0.1mm 이하	0.1~0.425mm	0.425~1.18mm	1.18~2mm	2~5mm	5~13.2mm					13.2~20mm	20~40mm	
2-16	탈P슬래그	17	35	7	4	7	9	4	3	12.3	1.5	Ca(OH) ₂	1.4	14
2-17	탈P슬래그	17	35	7	4	7	9	4	3	4.2	9.6	Ca(OH) ₂	1.4	13
2-18	탈P슬래그	17	35	7	7	8	11	5	4	3.0	3.0	Ca(OH) ₂	0.6	13
2-19	탈P슬래그	11	24	9	6	12	17	6	5	6.4	3.2	Ca(OH) ₂	1.0	11
2-20	탈P슬래그	11	24	9	6	12	17	6	5	3.2	6.4	Ca(OH) ₂	1.0	10
2-21	탈S슬래그	11	20	20	3	6	8	4	2	16.8	9.1	Ca(OH) ₂	2.6	15
2-22	탈P슬래그	11	20	20	3	6	8	4	2	13.0	13.0	Ca(OH) ₂	2.6	15
2-23	탈P슬래그	11	20	20	3	6	8	4	2	9.1	16.8	Ca(OH) ₂	2.6	14
2-24	탈S슬래그	6	13	17	6	13	18	7	5	12.9	1.5	Ca(OH) ₂	1.4	10
2-25	탈P슬래그	6	13	17	6	13	18	7	5	7.4	7.4	Ca(OH) ₂	1.5	10
2-26	탈S슬래그	6	13	17	6	13	18	7	5	5.2	9.6	Ca(OH) ₂	1.5	9
2-27	탈P슬래그	9	17	19	4	7	10	4	3	18.2	9.1	Ca(OH) ₂	2.7	15
2-28	탈P슬래그	9	17	19	4	7	10	4	3	9.1	18.2	Ca(OH) ₂	2.7	14
2-29	탈P슬래그	5	12	15	7	13	19	8	5	10.4	5.2	Ca(OH) ₂	1.6	11
2-30	탈P슬래그	5	12	15	7	13	19	8	5	6.2	10.4	Ca(OH) ₂	1.6	10
2-31	탈S슬래그	11	20	20	3	6	8	4	2	13.0	13.0	-	-	15

[표 6]

시험에 No.	A	B	C	D	양생조건	28일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	91일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	28일 양생후의 표면 긴조비중	28일 대기 양생후의 표면관열 (계/cm ²)
2-1	0.10	0.29	0.13	0.04	20°C 수중	35	50	2.42	0.3
2-2	0.50	0.29	0.13	0.04	20°C 수중	32	53	2.40	0.2
2-3	0.75	0.29	0.13	0.04	20°C 수중	28	51	2.38	0.2
2-4	0.33	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	31	45	2.42	0.1
2-5	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	28	44	2.42	0.1
2-6	0.33	0.56	0.29	0.09	20°C 수중	24	36	2.48	0.1
2-7	0.67	0.56	0.29	0.09	20°C 수중	22	33	2.44	0.1
2-8	0.33	0.42	0.19	0.06	20°C 수중	30	46	2.40	0.2
2-9	0.67	0.42	0.19	0.06	20°C 수중	28	43	2.36	0.2
2-10	0.33	0.55	0.28	0.11	20°C 수중	24	38	2.48	0.1
2-11	0.67	0.55	0.28	0.11	20°C 수중	21	35	2.43	0.1
2-12	0.33	0.67	0.54	0.27	20°C 수중	30	45	2.45	0
2-13	0.70	0.67	0.54	0.27	20°C 수중	28	41	2.41	0
2-14	0.33	0.69	0.54	0.29	20°C 수중	28	41	2.52	0
2-15	0.70	0.60	0.41	0.08	20°C 수중	26	39	2.48	0.1

- A: [플라이애시/ (입경0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시)]
- B: [1.18mm 이하인 용선에비치리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선에비치리슬레그)]
- C: [0.425mm 이하인 용선에비치리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선에비치리슬레그)]
- D: [0.1mm 이하인 용선에비치리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선에비치리슬레그)]

[표 7]

시험에 No.	A	B	C	D	양생조건	28일 양생종의 압축강도 (N/mm ²)	91일 양생종의 압축강도 (N/mm ²)	28일 양생종의 표면 건조비중	28일 대기 양생종의 표면균열 (㎜/cm ²)
2-16	0.11	0.81	0.79	0.55	20°C 수중	25	40	2.43	0
2-17	0.70	0.81	0.79	0.55	20°C 수중	24	35	2.39	0
2-18	0.50	0.91	0.90	0.74	20°C 수중	20	26	2.53	0
2-19	0.33	0.82	0.79	0.54	20°C 수중	19	32	2.52	0
2-20	0.67	0.82	0.79	0.54	20°C 수중	17	28	2.47	0
2-21	0.35	0.66	0.55	0.30	20°C 수중	29	44	2.39	0
2-22	0.50	0.66	0.54	0.30	20°C 수중	28	45	2.37	0
2-23	0.65	0.66	0.55	0.30	20°C 수중	26	42	2.35	0
2-24	0.10	0.72	0.57	0.31	20°C 수중	25	36	2.56	0
2-25	0.50	0.71	0.56	0.30	20°C 수중	23	36	2.54	0
2-26	0.65	0.71	0.56	0.30	20°C 수중	22	33	2.52	0
2-27	0.33	0.62	0.49	0.25	20°C 수중	33	48	2.42	0
2-28	0.67	0.62	0.49	0.25	20°C 수중	30	44	2.42	0
2-29	0.33	0.67	0.52	0.25	20°C 수중	25	37	2.54	0
2-30	0.67	0.67	0.52	0.25	20°C 수중	22	34	2.54	0
2-31	0.50	0.66	0.54	0.30	20°C 수중	20	29	2.39	0

- A: [플라이애시/ (인경)0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시]
- B: [1.18mm 이하인 용선에비치리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선에비치리슬래그)]
- C: [0.425mm 이하인 용선에비치리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선에비치리슬래그)]
- D: [0.1mm 이하인 용선에비치리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선에비치리슬래그)]

[표 8]

실시예 No.	에비처리 슬래그 종류	에비처리 슬래그 (질량%)										그로 슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)		물 (성분 이외의 추가되는 질량%)
		0.1 mm 이하	0.1 ~ 0.425 mm	0.425 ~ 1.18 mm	1.18 ~ 2mm	2 ~ 5mm	5 ~ 13.2 mm	13.2 ~ 20 mm	20 ~ 40 mm	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O					
3-1	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	1.0		12
3-2	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	3.8		14
3-3	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	NaOH	0.5		13
3-4	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	NaOH	1.0		13
3-5	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	NaOH	2.0		13
3-6	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	12
3-7	탈S 슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 2.0	12
3-8	탈S 슬래그	1	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	1.9	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	13
3-9	탈S 슬래그	1	5	14	14	24	13	5	4	19	0	0	Ca(OH) ₂	1.9	CaSO ₄ ·2H ₂ O 2.0	13
3-10	탈S 슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	15	Ca(OH) ₂	1.5		11
3-11	탈S 슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	15	Ca(OH) ₂	6.0		13
3-12	탈S 슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	15	NaOH	0.5		11
3-13	탈S 슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	15	NaOH	1.5		11
3-14	탈S 슬래그	2	9	20	18	21	0	0	0	15	15	15	Ca(OH) ₂	3.0	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.5	12
3-15	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0				13
3-16	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0	Ca(OH) ₂	0.6		13
3-17	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0	Ca(OH) ₂	1.2		14
3-18	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0	Ca(OH) ₂	2.4		15
3-19	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0	NaOH	0.3		13
3-20	탈S 슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	12	0	0	NaOH	0.6		13

[표 9]

실시예 No.	에비처리 슬래그 종류	에비처리슬래그 (질량%)										고로 슬래그 미분말 (질량%)	플라잉 애시 (질량%)	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)		물 (성분 이외의 추가되는 질량%)
		0.1 mm 이하	0.1 ~ 0.425 mm	0.425 ~ 1.18 mm	1.18 ~ 2 mm	2 ~ 5 mm	5 ~ 13.2 mm	13.2 ~ 20 mm	20 ~ 40 mm	성분 이외의 추가되는 질량%	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)					
3-21	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0	NaOH 12		13
3-22	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0		CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	13
3-23	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0	Ca(OH) ₂ 0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	13
3-24	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0	Ca(OH) ₂ 0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	13
3-25	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0	Ca(OH) ₂ 1.2	CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	14
3-26	탈S슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	12	0	Ca(OH) ₂ 1.2	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	14
3-27	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0		13
3-28	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0.6		13
3-29	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 1.2		14
3-30	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 2.4		15
3-31	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	NaOH 0.3		13
3-32	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	NaOH 0.6		13
3-33	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	NaOH 1.2		13
3-34	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	13
3-35	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	13
3-36	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0.1	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	13
3-37	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 1.2	CaSO ₄ ·2H ₂ O 0.5	14
3-38	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 1.2	CaSO ₄ ·2H ₂ O 1.0	14
3-39	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0.4	CaCl ₂ 0.02	13
3-40	탈P슬래그	14	29	9	4	4	10	13	5	4	4	8	4	Ca(OH) ₂ 0.4	CaCl ₂ 0.10	13

[표 10]

실시예 No.	에비치린 슬래그 종류	에비치린슬래그 (질량%)										고분 슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분 이외의 추가되는 질량%)		물 (성분 이외의 추가되는 질량%)
		0.1mm 이하	0.1~ 0.425 mm	0.425 ~ 1.18mm	1.18 ~ 2mm	2 ~ 5mm	5 ~ 13.2mm	13.2 ~ 20mm	20 ~ 40mm	Ca(OH) ₂	CaCl ₂					
3-41	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	CaCl ₂	0.02	14
3-42	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	CaCl ₂	0.10	14
3-43	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	0.4	NaCl	0.02	13
3-44	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	0.4	NaCl	0.10	13
3-45	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	NaCl	0.02	14
3-46	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	NaCl	0.10	14
3-47	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	0.4	Na ₂ SO ₄	0.02	13
3-48	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	0.4	Na ₂ SO ₄	0.10	13
3-49	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	Na ₂ SO ₄	0.02	14
3-50	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	Na ₂ SO ₄	0.10	14
3-51	틸S슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	Ca(OH) ₂	1.0	나프탈렌술폰산*	0.2	11
3-52	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	나프탈렌술폰산*	1	11
3-53	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	나프탈렌술폰산*	2	9
3-54	틸S슬래그	2	5	14	14	24	13	5	4	19	0	Ca(OH) ₂	1.0	폴리카보네이트**	0.2	11
3-55	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	폴리카보네이트**	1	11
3-56	틸P슬래그	14	29	9	4	10	13	5	4	8	4	Ca(OH) ₂	1.2	폴리카보네이트**	2	9

* K & D 화인케미칼 (주) 제조의 셀플로무 110
 ** 그레이스케미칼즈 (주) 제조의 닥스수퍼 200

[표 11]

실시예 No	A	B	C	D	양생조건	28일 양생강도 (N/mm ²)	91일 양생강도 (N/mm ²)	28일 양생후의 표면 건조비중	28일 대기 양생후의 표면균열 (개/cm ²)
3-1	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	23	30	2.53	0.4
3-2	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	27	35	2.49	0.4
3-3	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	22	26	2.51	0.4
3-4	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	25	31	2.53	0.4
3-5	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	27	34	2.52	0.4
3-6	0.00	0.52	0.26	0.08	20°C 수중	35	46	2.54	0.4
3-7	0.00	0.52	0.26	0.08	20°C 수중	37	46	2.55	0.4
3-8	0.00	0.52	0.25	0.07	20°C 수중	33	43	2.53	0.4
3-9	0.00	0.52	0.25	0.07	20°C 수중	34	45	2.52	0.4
3-10	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	28	44	2.42	0.1
3-11	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	29	40	2.44	0.1
3-12	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	25	33	2.43	0.1
3-13	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	29	42	2.43	0.1
3-14	0.50	0.51	0.27	0.06	20°C 수중	32	50	2.42	0.1
3-15	0.00	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	27	2.56	0
3-16	0.00	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	34	2.57	0
3-17	0.00	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	24	35	2.54	0
3-18	0.00	0.81	0.78	0.53	20°C 수중	25	36	2.51	0
3-19	0.00	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	26	2.57	0
3-20	0.00	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	29	2.58	0

- A: [플라이애시/ (인경)0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시]
- B: [1.18mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선애비처리슬래그)]
- C: [0.425mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선애비처리슬래그)]
- D: [0.1mm 이하인 용선애비처리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선애비처리슬래그)]

[표 12]

실험에 No.	A	B	C	D	양생조건	28일 양생종의 압축강도 (N/mm ²)	91일 양생종의 압축강도 (N/mm ²)	28일 양생종의 표면 건조비중	28일 대기 양생종의 표면균열 (개/cm ²)
3-21	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	22	31	2.57	0
3-22	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	22	33	2.59	0
3-23	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	27	42	2.58	0
3-24	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	29	44	2.57	0
3-25	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	28	42	2.54	0
3-26	0	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	29	42	2.53	0
3-27	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	20	29	2.48	0
3-28	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	20	37	2.47	0
3-29	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	22	38	2.44	0
3-30	0.33	0.81	0.78	0.53	20°C 수중	23	38	2.41	0
3-31	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	20	30	2.48	0
3-32	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	20	32	2.47	0
3-33	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	32	2.48	0
3-34	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	20	34	2.49	0
3-35	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	24	45	2.47	0
3-36	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	26	47	2.5	0
3-37	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	44	2.43	0
3-38	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	26	45	2.44	0
3-39	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	21	38	2.5	0
3-40	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	41	2.49	0

- A: [플라이애시/ (입径0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시)]
- B: [1.18mm 이하인 용선애비처리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선애비처리슬레그)]
- C: [0.425mm 이하인 용선애비처리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선애비처리슬레그)]
- D: [0.1mm 이하인 용선애비처리슬레그/ (0.1mm 이하인 코르슬레그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선애비처리슬레그)]

[표 13]

시험예 No.	A	B	C	D	양생조건	28일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	91일 양생후의 압축강도 (N/mm ²)	28일 양생후의 표면 건조비중	28일 대기 양생후의 표면균열 (㎍/㎠ ²)
3-41	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	24	41	2.45	0
3-42	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	40	2.45	0
3-43	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	22	43	2.48	0
3-44	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	24	45	2.49	0
3-45	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	23	42	2.46	0
3-46	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	44	2.45	0
3-47	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	23	42	2.50	0
3-48	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	44	2.47	0
3-49	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	24	43	2.44	0
3-50	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	25	45	2.43	0
3-51	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	25	33	2.54	0.4
3-52	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	26	43	2.46	0
3-53	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	28	45	2.47	0
3-54	0.00	0.52	0.26	0.09	20°C 수중	25	33	2.54	0.4
3-55	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	27	43	2.46	0
3-56	0.33	0.81	0.78	0.54	20°C 수중	28	45	2.47	0

- A: [플라이애시/ (입경0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시)]
- B: [1.18mm 이하인 용선에비쳐리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+1.18mm 이하인 용선에비쳐리슬래그)]
- C: [0.425mm 이하인 용선에비쳐리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.425mm 이하인 용선에비쳐리슬래그)]
- D: [0.1mm 이하인 용선에비쳐리슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.1mm 이하인 용선에비쳐리슬래그)]

[표 14]

비교 예 No	제강 슬래그 종류	제강슬래그 (질량%)										고로 슬래그 미분말 (질량%)	플라이 애시 (질량%)	기타 (성분이외의 추가되는 질량%)		물 (성분 이외의 추가되는 질량%)
		0.1mm 이하	0.1~ 0.425 mm	0.425 ~1.18 mm	1.18 ~ 2mm	2~ 5mm	5~ 13.2 mm	13.2 ~20 mm	20~ 40mm	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂					
1	에비처리 탈P슬래그	0	1	3	4	11	25	13	13	30	0	Ca(OH) ₂	3.0	13		
2	에비처리 탈S슬래그	25	12	16	11	13	10	5	4	4	0	Ca(OH) ₂	0.4	15		
3	에비처리 탈P슬래그	25	12	16	11	13	10	5	4	2	2	Ca(OH) ₂	0.4	15		
4	전로슬래그 A	10	12	14	6	5	16	12	17	8	0	-	-	11		
5	전로슬래그 A	10	12	14	6	5	16	12	17	8	0	Ca(OH) ₂	0.8	11		
6	전로슬래그 B	4	12	15	7	12	18	10	8	14	0	-	-	11		
7	전로슬래그 B	4	12	15	7	12	18	10	8	14	0	Ca(OH) ₂	1.4	11		

[표 15]

비교예 No.	A	B	C	D	양생조건	28일 양생후의 입속강도 (N/mm ²)	91일 양생후의 입속강도 (N/mm ²)	28일 양생후의 표면건조 비중	28일 대기 양생후의 표면강도 (J/g/cm ²)
1	0	0.12	0.03	0.00	20°C 수중	26	33	2.32	3
2	0	0.93	0.80	0.86	20°C 수중	13	19	2.65	0
3	0.5	0.93	0.90	0.86	20°C 수중	11	19	2.83	0.0
4	0	0.82	0.73	0.56	20°C 수중	80일후, 유리 MgO의 수화평형에 의한 붕괴	-	-	-
5	0	0.82	0.73	0.56	20°C 수중	65일후, 유리 MgO의 수화평형에 의한 붕괴	-	-	-
6	0	0.69	0.53	-	20°C 수중	38일후, 유리 CaO의 수화평형에 의한 붕괴	-	-	-
7	0	0.69	0.53	0.22	20°C 수중	33일후, 유리 CaO의 수화평형에 의한 붕괴	-	-	-

A: [플라이애시/ (입경 0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시)]
 B: [1.18mm 이하인 제강슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+1.18mm 이하인 제강슬래그)]
 C: [0.425mm 이하인 제강슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.425mm 이하인 제강슬래그)]
 D: [0.1mm 이하인 제강슬래그/ (0.1mm 이하인 고로슬래그+플라이애시+0.1mm 이하인 제강슬래그)]

산업상 이용 가능성

이상 서술한 바와 같이 본 발명에 따라 종래에 그 용도에 문제가 있었던 제강 슬래그를 사용해도 고강도이며 표면층에 균열이 거의 없는 슬래그 경화체를 얻을 수 있게 되었다. 이 슬래그 경화체는 노반재, 토목재, 인공석, 해양블럭, 기타 콘크리트 대체품으로서의 사용이 가능하기 때문에 본 발명은 자원의 재이용, 환경 향상 등에 기여하는 바가 크다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

용선 예비처리 슬래그와 SiO₂ 함유물질을 함유하는 함유물로서,

- (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량% 및,
- (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 5 ~ 40 질량% 를 함유하는 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법.

청구항 2.

용선 예비처리 슬래그와 SiO₂ 함유물질을 함유하는 함유물로서,

- (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그 : 15 ~ 55 질량%,
- (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 : 3 ~ 36 질량% 및,
- (c) 플라이애시 : 1.5 ~ 30 질량% 를 함유하고, 또한

상기 고로 슬래그와 플라이애시의 합계에 대한 플라이애시의 질량비가 0.1 ~ 0.75 인 함유물을 물과 혼합한 후 경화시키는 슬래그 경화체의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- (a) 입경이 1.18mm 이하인 용선 예비처리 슬래그,
- (b) 입경이 0.1mm 이하인 고로 슬래그 및,
- (c) 플라이애시

의 합계에 대한 상기 용선 예비처리 슬래그의 질량비가 0.2 를 초과하는 것을 특징으로 하는 슬래그 경화체의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 함유물에, 추가로, 알칼리금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물 그리고 알칼리 토류금속의 산화물, 수산화물, 황산염 및 염화물로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 상기 고로 슬래그 및 플라이애시의 합계에 대하여 0.2 ~ 20 질량% 첨가하는 것을 특징으로 하는 슬래그 경화체의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 함유물에, 추가로, 나프탈렌술폰산류 및 폴리카르복실산류로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 상기 고로 슬래그, 플라이애시 및, 입경이 0.1mm 이하인 용선 예비처리 슬래그의 합계에 대하여 0.1 ~ 2.0 질량% 첨가하는 것을 특징으로 하는 슬래그 경화체의 제조방법.