(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093107
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 28/06 (2006.01) *C04B 7/02* (2006.01)
C04B 7/13 (2006.01) *C04B 7/19* (2006.01)
C04B 7/24 (2006.01) *C04B 111/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 28/065 (2013.01)
C04B 7/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0176055
(22) 출원일자 2022년12월15일
심사청구일자 2022년12월15일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
박솔뫼
부산광역시 남구 신선로 490, 103동 602호(대연동, 삼성아파트)
멜라쿠, 나홈 세이후
부산광역시 남구 유엔평화로41번길 91, 205호(대연동, 대연빌)
(74) 대리인
김정수

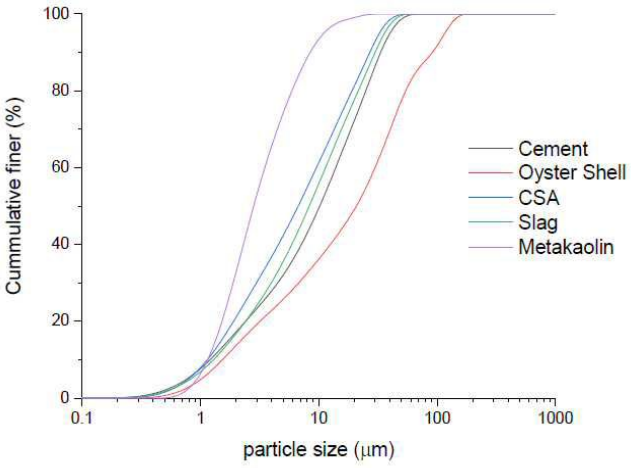
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **굴패각을 포함하는 콘크리트 결합재용 시멘트 조성물 및 이를 포함하는 콘크리트 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC), 칼슘설포알루미네이트(calcium sulfoaluminate cement, CSA) 시멘트, 혼화재(supplementary cementitious material, SCM) 및 굴패각(oyster shell, OS)을 포함하는 콘크리트 결합재용 시멘트 조성물 및 상기 시멘트 조성물을 포함하는 콘크리트 조성물에 대한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 7/13 (2013.01)
C04B 7/19 (2013.01)
C04B 7/24 (2013.01)
C04B 2111/00017 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1615012704
과제번호	CD202104790001
부처명	국토교통부
과제관리(전문)기관명	국토교통과학기술진흥원
연구사업명	국토교통기술촉진연구
연구과제명	DFT-열역학 시뮬레이션 기반 해석기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC);

칼슘설포알루미네이트(calcium sulfoaluminate cement, CSA) 시멘트;

혼화재(supplementary cementitious material, SCM); 및

굴패각(oyster shell, OS);을 포함하는

콘크리트 결합재용 시멘트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

포틀랜드 시멘트, 칼슘설포알루미네이트 시멘트, 및 혼화재로 구성된 3성분계 시멘트 100 중량부; 및

굴패각 20 중량부;를 포함하는 것을 특징으로 하는

콘크리트 결합재용 시멘트 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 혼화재는 고로 슬래그(blast furnace slag, BFS) 또는 메타카올린(metakaolin, MK)인 것을 특징으로 하는 콘크리트 결합재용 시멘트 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 3성분계 시멘트는,

포틀랜드 시멘트 25 ~ 50 중량%; 칼슘설포알루미네이트 시멘트 25 ~ 50 중량%; 및 고로 슬래그 25 ~ 50 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는

콘크리트 결합재용 시멘트 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 3성분계 시멘트는,

포틀랜드 시멘트 25 ~ 50 중량%; 칼슘설포알루미네이트 시멘트 25 ~ 50 중량%; 및 메타카올린 25 ~ 50 중량%;를 포함하는 것을 특징으로 하는

콘크리트 결합재용 시멘트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 시멘트 조성물, 잔골재, 굵은 골재 및 물을 포함하는 콘크리트 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 콘크리트 제조시 결합재(binder)로서 포함되는 시멘트계 조성물 및 이를 포함하는 콘크리트 조성물에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 굴의 전체 중량 중 약 70%를 구성하는 굴패각은 국내에서 매년 약 300,000톤 가량 발생하나 이를 대량으로 처리하기 위한 기술이 현재까지 미비한 상태이며 발생량 중 재활용 되는 것은 50%에 불과하며, 나머지는 대부분 매립되거나 불법 야적되면서 악취, 해충발생, 침출수로 인한 수질오염 등과 같은 2차 환경오염을 유발하고 있기에 재활용 방안의 모색이 시급한 실정이다.

[0003] 한편, 현대 건축물에 빠지지 않고 사용되는 콘크리트의 주재료인 시멘트는 제조 과정에서 지구 온난화를 초래하는 엄청난 양의 이산화탄소를 발생시키며, 그 양은 연간 약 22억 톤에 달해 세계 전체 이산화탄소 배출량의 약 8%를 차지하고 있다. 그에 따라, 시멘트 산업은 포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC) 등의 시멘트 제조시 발생되는 이산화탄소의 배출량을 줄이기 위해 각종 산업 부산물을 연료의 대체재로 사용하거나 건설 폐기물을 재활용한 콘크리트 2차 제품을 개발하는 등 환경부하 저감 산업으로 변모하기 위해 노력하고 있다.

[0004] 이에, 굴패각을 콘트리트 제조시 구성 재료로 활용할 경우, 생산 과정에서 톤당 0.5 ~ 0.8톤의 이산화탄소를 발생시키는 포틀랜드 시멘트의 사용량을 줄임으로써 건설 부문 이산화탄소 발생량 저감에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1536118호 (등록일 : 2015.07.07)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 굴패각을 포함하는 콘크리트용 시멘트 조성물 및 이를 포함하는 상기 시멘트 조성물을 포함하는 콘크리트 조성물의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 전술한 기술적 과제를 해결하기 위해, 포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC), 칼슘설포알루미네이트(calcium sulfoaluminate cement, CSA) 시멘트 및 혼화재(supplementary cementitious material, SCM)로 구성된 3성분계 시멘트 및 굴패각(oyster shell, OS)을 포함하는 콘크리트 결합재용 시멘트 조성물을 제공한다.

[0008] 이때, 상기 콘크리트 결합재용 시멘트 조성물은, 포틀랜드 시멘트, 칼슘설포알루미네이트 시멘트, 및 혼화재로 구성된 3성분계 시멘트 100 중량부 및 굴패각 20 중량부를 포함해 이루어질 수 있다.

[0009] 또한, 상기 혼화재는 고로 슬래그(blast furnace slag, BFS) 또는 메타카올린(metakaolin, MK)인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 혼화재가 고로 슬래그인 경우, 상기 3성분계 시멘트는 포틀랜드 시멘트 25 ~ 50 중량%, 칼슘설포알루미네이트 시멘트 25 ~ 50 중량% 및 고로 슬래그 25 ~ 50 중량%로 구성될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 혼화재가 메타카올린인 경우, 상기 3성분계 시멘트는 포틀랜드 시멘트 25 ~ 50 중량%, 칼슘설포알루

미네이트 시멘트 25 ~ 50 중량% 및 메타카올린 25 ~ 50 중량%로 구성될 수 있다.

[0012] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 3성분계 시멘트 및 굴패각을 포함해 이루어지는 시멘트 조성물, 잔골재, 굵은 골재 및 물을 포함하는 콘크리트 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 시멘트 조성물을 이용해 콘크리트를 제조하면 이산화탄소 발생량을 종래 기술 대비 절반 정도로 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 활용되지 못하고 대량으로 폐기되어 악취 및 해충발생, 수질오염, 비산먼지 등의 2차 환경오염의 원인이 되고 있는 굴패각의 재활용률을 크게 높임으로써 탄소 저감 및 환경 개선 효과를 동시에 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본원 실시예에서 사용된 재료의 입자 크기 분포를 보여주는 그래프이다.

도 2(a) 및 도 2(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P100 샘플에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 3(a) 및 도 3(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P50C25S25, P50C50 및 P50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 3(c) 및 도 3(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P50C25S25, P50C50 및 P50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P25C5050, P50C50 및 C50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 4(c) 및 도 4(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P25C5050, P50C50 및 C50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, S: 스트랫링자이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 5(a) 및 도 5(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P25C25S50, P50S50 및 C50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 5(c) 및 도 5(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P25C25S50, P50S50 및 C50S50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, S: 스트랫링자이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P50C25M25, P50C50 및 P50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 6(c) 및 도 6(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P50C25M25, P50C50 및 P50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 7(a) 및 도 7(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P25C50M25, P50C50 및 C50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 7(c) 및 도 7(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P25C50M25, P50C50 및 C50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, S: 스트랫링자이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 8(a) 및 도 8(b)는 각각 28일 양생 후의 샘플(P25C25M50, P50M50 및 C50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이고, 도 8(c) 및 도 8(d)는 각각 90일 양생 후의 샘플(P25C25M50, P50M50 및 C50M50)에 대한 TG 및 DTG 그래프이다(E: 에트링자이트, M/H: 모노카보네이트/헤미카보네이트, S: 스트랫링자이트, P: 포틀란다이트, C: 탄산칼슘).

도 9는 28일 및 90일 양생 후의 P100 샘플의 XRD 패턴이다.

도 10(a) 및 도 10(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P50C25S25, P50C50 및 P50S50 샘플의 XRD 패턴이다.

도 11(a) 및 도 11(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P25C50S25, P50C50 및 C50S50 샘플의 XRD 패턴이다.

도 12(a) 및 도 12(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P25C25S50, P50S50 및 C50S50 샘플의 XRD 패턴이다.

도 13(a) 및 도 13(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P50C25M25, P50C50 및 P50M50 샘플의 XRD 패턴이다.

도 14(a) 및 도 14(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P25C50M25, P50C50 및 C50M50 샘플의 XRD 패턴이다.

도 15(a) 및 도 15(b)는 각각 28일 및 90일 양생 후의 P25C25M50, P50M50 및 C50M50 샘플의 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0016] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 목적으로 제공되는 것이 아니다.

[0019] **<실시예>**

[0020] 본 실시예에서 시멘트 조성물을 제조하기 위해 포틀랜드 시멘트(Portland cement, PC), 칼슘설포알루미네이트 시멘트(calcium sulfoaluminate cement, CSA), 고로슬래그(blast furnace slag, BFS), 메타카올린(metakaolin, MK) 및 굴패각(oyster shell, OS) 분말을 사용했다. X-선 형광분석을 통해 얻은 상기 재료들의 화학 성분과 입도 분포를 각각 표 1과 도 1에 나타냈다.

[0021] <표 1> 각 재료의 화학적 조성

Table 1. Chemical compositions of the materials used in this study

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	SrO	Na_2O	Cl	MnO	LOI*
PC	62.13	17.01	4.37	3.54	2.97	2.37	1.03	0.36	0.11	0.09	-	-	-	6.01
CSA	45.2	7.65	33.2	1.96	7.37	1.76	0.72	1.65	-	-	0.25		0	0.23
BFS	46.77	31.31	13.90	0.43	1.69	3.29	0.62	0.84	-	-	0.28	-	0.49	0.91
MK	0.19	49.75	45.29	1.14	-	-	0.22	2.13	0.11	-	-	-	-	0.89
OS	53.23	0.69	0.25	0.1	0.35	0.27	0.07	-	0.08	0.13	0.63	0.24	-	43.97

* Loss on ignition

[0022]

[0023] 혼합 비율은 아래 표 2에 요약되어 있다. 물 대 분말 비(water-to-powder ratio)는 메타카올린 함유 샘플의 경우 0.9, 나머지 샘플의 경우 0.5로 동일하게 유지했다. OS는 바인더(PC+CSA+BFS+MK)의 질량에 대하여 20%로 첨가하였다. 건조 혼합물을 기계 믹서를 사용하여 1분 동안 혼합한 후 물을 첨가하고 추가로 3분 동안 혼합하해 얻어진 페이스트 샘플을 몰드로 옮기고 플라스틱 랩으로 밀봉했다. 그리고, 샘플을 지정된 시험일(28일 및 90일 후)까지 밀봉된 상태로 실온에서 양생시키고, 열중량 측정(TGA) 및 X선 회절 분석을 이용해 샘플 분석을 실시하였다.

[0024] <표 2> 샘플별 성분 중량비

Table 2. Mixture proportions

Sample ID	PC	CSA	BFS	MK	OS	water
P100	100	0	0	0	20	60
P50C25S25	50	25	25	0	20	60
P25C50S25	25	50	25	0	20	60
P25C25S50	25	25	50	0	20	60
P50C50	50	50	0	0	20	60
P50S50	50	0	50	0	20	60
C50S50	0	50	50	0	20	60
P50C25M25	50	25	0	25	20	108
P25C50M25	25	50	0	25	20	108
P25C25M50	25	25	0	50	20	108
P50M50	50	0	0	50	20	108
C50M50	0	50	0	50	20	108

[0025]

[0026] 도 2(a)에 표시된 양생 28일 후 P100에 대한 TGA 곡선은 주요 질량 손실과 관련된 4개의 험프(hump)를

보여준다. ~ 75 ℃에서의 첫 번째 험프는 에트링자이트(ettringite)의 존재와 관련이 있지만 ~ 125 ℃에서의 두 번째 고비는 모노카보네이트(monocarbonate) 또는 헤미카보네이트(hemicarbonate)의 존재에 따른 것일 수 있다. TGA 분석에서는 상기 이들 상(phase)을 정확하게 구분할 수 없기 때문에 XRD와 같은 다른 테스트 결과를 통해 분석할 때까지는 해당 피크를 모노카보네이트 또는 헤미카보네이트로 간주한다. ~ 415 ℃에서의 세 번째 피크는 포틀란다이트(portlandite) 때문이고 ~ 660 ℃에서 마지막 피크는 탄산칼슘(calcium carbonat)의 탈탄소화에 기인한다.

[0027] P100 샘플에 존재하는 상은 탄산칼슘 및 생성된 모노카보네이트/헤미카보네이트를 제외하고는 수화된 PC 페이스트에 대해서는 일반적인 상이다. OS는 주로 탄산칼슘이기 때문에 이 샘플에서 관찰된 탄산칼슘의 탈탄소화는 혼합물에 OS가 포함되었기 때문일 수 있다. 모노설페이트(monosulfate)가 없는 것도 OS 바인더의 존재와 관련된 것일 수 있다.

[0028] 도 2(b)에 도시된 양생 90일 후의 P100의 TGA 곡선은 28일 TGA 곡선에 추가 질량 손실 관련 범프를 보여준다. 새로운 피크는 C-S-H의 분해로 인해 ~ 40 ℃에서 관찰되었으며, 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트, 포틀란다이트 및 탄산칼슘 피크는 각각 ~ 72 ℃, ~ 118 ℃, ~ 423 ℃ 및 ~ 692 C에서 발생했다.

[0029] 고정된 양의 PC를 포함하는 BFS-포함 샘플(P50C25S25, P50C50 및 P50S50)은 포틀란다이트를 제외하고 유사한 상을 갖는 것으로 밝혀졌다(도 3(b)). 세 가지 샘플 모두에서 에트링자이트는 ~ 70 ℃, 모노카보네이트/헤미카보네이트 120-130 ℃, 탄산칼슘 660-670 ℃에서 각각 관찰되었다. 그러나, 포틀란다이트는 ~ 410 ℃에서 50% BFS 함유 샘플에서만 관찰되었다.

[0030] 도 3(b)의 DTG 곡선은 50% BFS 함유 샘플보다 나머지 두 샘플에서 에트링자이트의 양이 더 많다는 것을 보여준다. 두 샘플의 모노카보네이트/헤미카보네이트에서도 동일한 결과가 나타났다. 참조 샘플(P100)과 비교해 에트링자이트 및 모노카보네이트/헤미카보네이트 함량이 샘플 P50C50 및 P50C25S25에서 함량이 더 많고, 샘플 P50S50에서는 더 적은 양으로 발견되었다. 그러나, P100의 탄산칼슘 양은 세 가지 샘플 모두보다 많은 것으로 보였다. P100의 포틀란다이트 양도 P50S50의 양보다 많았다. 얻어진 TG 곡선은 각 시스템에서 형성된 수화 생성물의 총량에 대한 통찰력을 제공한다. 샘플 P50C50이 가장 큰 질량 손실을 보였고 샘플 P50C25S25 및 P50S50이 그 뒤를 이었다(도 3(a)). 이는 PC의 함량이 일정할 때 CSA 함량을 증가시키면 수화 생성물의 양이 증가한다는 것을 나타낸다.

[0031] 양생 90일 후, 샘플들은 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘의 존재로 인해 각각 70-72 ℃, 120-129 ℃ 및 675-692 ℃에서 질량 손실 범프를 나타냈다(도 3(d)). 반면에 샘플 P50S50은 28일 양생 후의 샘플에서 관찰되지 않았던 ~417 ℃에서의 피크에 대응하는 포틀란다이트와 ~40 ℃에서의 피크에 대응하는 C-S-H를 가졌다. P50C25S25 및 P50C50 샘플은 유사한 양의 에트링자이트를 함유한 반면 P50S50은 가장 적은 양을 함유하는 것으로 나타났다. 모노카보네이트/헤미카보네이트의 경우, P50C50이 가장 많은 양을 가졌고 샘플 P50C25S25 및 P50S50이 그 뒤를 이었다.

[0032] 참조 샘플(P100)과 비교하면 P50S50은 동일한 상이 생성되지만 항상 더 적은 양으로 생성되었음이 드러났다. P50C25S25 및 P5C50 샘플의 경우 탄산칼슘을 제외한 모든 상이 참조 샘플보다 더 많은 양이었다. 도 3(c)는 CSA의 증가가 28일 양생 샘플과 동일한 효과를 나타냄을 보여준다.

[0033] 샘플 P25C50S25, P50C50 및 C50S50은 ~ 70 ℃, ~ 130 ℃ 및 ~ 660 ℃에서 3개의 통상적인 질량 손실 범프를 나타냈다(도 4(b)). 이들 피크는 각각 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘에 대응한다. 스트랫링자이트(Stratlingite)의 존재로 인한 네 번째 범프는 샘플 P25C50S25 및 P50C50에서만 각각 ~ 180 ℃ 및 ~ 220 ℃에서 발생했다. 샘플 P50C50은 3개의 CSA 포함 샘플 중 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 칼슘 카보네이트의 양이 가장 높았고 샘플 P25C50S25 및 C50S50가 뒤를 이었다. 고정된 CSA 함량에서 BFS 함량을 증가시키면 시스템에서 수화 생성물의 양이 감소하는 것으로 보이며, 이는 질량 손실이 BFS 함량 증가에 반비례하여 BFS 함량이 높을수록 수화량이 적음을 의미하는 TG 그래프를 통해 더욱 뒷받침된다.

[0034] 참조 샘플과 비교하여 에트링자이트는 샘플 P50C50에서 가장 풍부한 것으로 나타났고, P25C50S25에서 거의 동일한 양으로, 그리고 C50S50에서는 더 적은 양으로 발견되었다. 샘플 P50C50 및 P25C50S25는 P100보다 더 많은 양의 모노카보네이트/헤미카보네이트를 가졌던 반면 C50S50은 더 적은 양을 가졌다. 참조 샘플에서 탄산칼슘의 양은 역시나 다른 샘플보다 많았다. P50S50 샘플에서 포틀란다이트의 더 작은 피크는 PC를 BFS로 대체하기 때문에 얼라이트(alite) 및 벨라이트(belite)의 가용성 감소와 관련될 수 있다. 도 4(a)는 시스템에 사용된 슬래그 바인더의 양은 시스템의 수화 생성물의 총량과 반비례 관계를 가지고 있음을 보여준다. 그 결과, 샘플 P50C50은

세 가지 샘플 중에서 가장 높은 질량 손실을 보였고, 이는 비교 대상이 되는 나머지 샘플들보다 더 많은 수화 생성물을 가지고 있음을 의미한다.

[0035] 90일의 양생 후의 샘플 모두 에트링자이트(66-70 ℃), 모노카보네이트/헤미카보네이트(125-135 ℃) 및 탄산칼슘(675-680 ℃)을 가졌다(도 4(d)). 초기 샘플과 유사하게, 스트랫링자이트는 C50S50 및 P25C50S25에 대해 180-184° C의 온도에서 나타났다.

[0036] 참조 샘플의 경우 에트링자이트와 모노카보네이트/헤미카보네이트 함량은 참조 시료에서 많이 발견되는 탄산칼슘과 달리 모든 시료보다 낮았다. 도 4(c)에서 볼 수 있듯이 고정된 양의 CSA에서 슬래그 함량의 증가는 시스템에서 수화 생성물 총량의 감소를 초래한다.

[0037] 양생 28일 후 P25C25S50, P50S50 및 C50S50에 대한 TGA 데이터는 도 5(a) 및 도 5(b)에 도시되어 있다. BFS 함량이 일정한 샘플은 이전 샘플과 유사하게 ~70 ℃(에트링자이트), 120-130 ℃(모노카보네이트/헤미카보네이트) 및 660-670 ℃(탄산칼슘)에 위치한 세 개의 피크를 공유했다. 샘플 P50S50 및 C50S50은 스트랫링자이트의 분해로 인해 180-220 ℃에서 또 다른 피크를 가지는 반면, 샘플 P25C25S50은 포틀란다이트에 해당하는 ~410 ℃에서 자기만의 피크를 가졌다. 이들 샘플의 DTG 그래프는 에트링가이트 및 모노카보네이트/헤미카보네이트의 양에 대한 각각의 바인더의 효과가 미미함을 보여준다.

[0038] 그러나, 스트랫링자이트의 양은 P25C25S50에서보다 C50S50에서 현저하게 더 높았다. 50% CSA 및 50% 슬래그를 포함하는 샘플에서의 더 높은 알루미늄 및 실리케이트 함량은 해당 샘플에서 더 많은스트랫링자이트를 형성하게 할 수 있다.

[0039] 28일 양생 샘플과 유사하게 90일 양생 샘플은 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘의 공통된 상을 보여주었다(도 5(d)). 샘플 P50S50은 포틀란다이트로 인해 ~417 ℃에서 추가 질량 손실 범프가 있었다. 대조적으로 샘플 P25C25S50 및 C50S50은 스트랫링자이트의 존재로 인해 ~180 ℃에서 피크를 보였다.

[0040] 도 5(c)에 따르면 샘플 C50S50의 에트링자이트 함량이 가장 높았고 샘플 P25C25S50 및 P50S50이 뒤를 이었다. 포틀랜드 시멘트의 감소 및/또는 CSA의 증가는 탄산칼슘의 감소를 초래했다. 참조 샘플(P100)과 비교하면 참조 샘플이 포틀란다이트뿐만 아니라 탄산칼슘의 함량도 다른 샘플에 비해 가장 높은 것으로 나타났다. 고정된 BFS 함량의 샘플은 도 5(d)에 나타나는 바와 같이 유사한 함량의 수화 생성물을 가진 것으로 드러났다.

[0041] 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘은 28일 양생 샘플 P50C50, P50C25M25 및 P50M50에 대한 DTG 그래프에서 검출된 주요 상이었다(도 6(a) 및 도 6(b)). 슬래그로 부분적으로 대체한 샘플(P50S50)과 달리 메타카올린으로 부분적으로 대체한 샘플(P50M50)에서는 포틀란다이트가 관찰되지 않았다. 에트링자이트의 양은 샘플 P50C50 및 P50C25M25에서 거의 동일한 것으로 보이지만 샘플 P50M50에서는 눈에 띄게 낮았다. 모노카보네이트/헤미카보네이트도 유사한 경향을 따랐고 CSA의 양이 감소함에 따라 함께 감소하는 것으로 나타났다.

[0042] 90일 양생 후, 모든 샘플은 모노카보네이트/헤미카보네이트가 없는 P50M50을 제외하고 28일 양생 샘플과 유사한 상을 가졌다(도 6(d)). 각 상의 양 또한 28일 양생 샘플에서의 결합제 함량에 따른 관계와 동일한 것으로 나타났다.

[0043] 도 7(a) 및 도 7(b)에 도시된 바와 같이, 일정량의 CSA를 갖는 3개의 28일 양생 샘플 모두에서 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘이 공통으로 발견되었다. P25C50M25 및 C50M50 각각은 ~180 ℃ 및 ~230 ℃에서 스트랫링자이트에 대응하는 또 다른 피크가 관찰되었으며, 이는 샘플 P50C50에서는 관찰되지 않았다.

[0044] 에트링자이트의 양은 샘플 P25C50M25에서 더 많았지만 나머지 두 샘플에서는 유사했다. PC의 양이 증가함에 따라 모노카보네이트/헤미카보네이트가 점점 더 많이 형성되는 것으로 나타났다. 반면, 스트랫링자이트는 P25C50M25보다 C50M50에서 더 많은 양으로 발견되었다. 3개의 시료를 참조 샘플(P100)과 비교했을 때, 모든 샘플에서 P100보다 에트링자이트 함량이 높고 탄산칼슘 함량이 낮았으며, C50M50만이 참조 샘플보다 모노카보네이트/헤미카보네이트 함량이 적었다.

[0045] P25C25M50, P50M50 및 C50M50에 대한 TGA 데이터는 도 8에 도시했다. 이전 샘플들과 유사하게 3개의 상 에트링자이트, 모노카보네이트/헤미카보네이트 및 탄산칼슘은 모든 28일 양생 샘플에 대해 공통된 상이었다(도 8(b)). 에트링자이트의 함량은 P25C25M50과 C50M50이 유사한 것으로 나타났으나 P50M50에서는 더 적었다. 모노카보네이트/헤미카보네이트의 경우 P25C25M50이 더 많고 그 다음이 C50M50 및 P50M50이었다. 더 높은 함량의 알루미늄 및 실리케이트를 갖는 시스템(C50M50)가 더 많은 스트랫링자이트를 포함한다는 것이 다시 한번 확인되었다. 참

조 샘플(P100)과 비교할 때, 더 많은 양의 메타카올린의 존재하면 더 적은 모노카보네이트/헤미카보네이트가 형성되는 것으로 확인되었다. P25C25M50과 C50M50은 P100보다 더 많은 에트링자이트가 존재하는 반면, P50M50은 더 적은 양의 에트링자이트를 생성하였다.

[0046] 28일과 90일의 양생 후 참조 샘플(P100)에 대한 XRD 패턴을 도 9에 도시했다. 얻어진 결과는 두 샘플 모두에 에트링자이트, 포틀란다이트, 모노카보네이트, 칼사이트, 얼라이트, 벨라이트, 알루미네이트 및 석영이 존재하는 것을 확인시켜준다. OS의 존재로 인해 모노설페이트보다 모노카보네이트가 관찰되었으며, 이는 또한 에트링자이트를 안정화시켰다. 이러한 발견은 충분한 양의 탄산칼슘을 첨가하면 모노설페이트가 불안정하고 헤미카보네이트와 모노카보네이트가 우선적으로 형성되는 것으로 밝혀진 이전 연구와 일치한다.

[0047] 도 10(a)는 28일의 양생 후 에트링자이트, 모노카보네이트 및 칼사이트의 공통 상을 갖는 P50C25S25, P50C50 및 P50S50 샘플의 XRD 패턴을 보여준다. 얼라이트, 벨라이트, 알루미네이트 및 석영 또한 3개의 샘플 모두에서 발견되었지만 옐리마이트(ye'elimite)는 CSA가 있는 샘플에서만 관찰되었다. 반면에 포틀란다이트는 TGA 결과와 유사하게 P50S50 샘플에만 존재하고 CSA가 포함된 샘플에는 존재하지 않았다. CSA 샘플에서 알라이트 및 벨라이트 클링커의 가용성이 낮기 때문에 포틀란다이트 생성이 감소하고 생성된 포틀란다이트가 옐리마이트와 반응하여 AFm 상을 형성하여 추가적인 감소를 초래한다.

[0048] 샘플 P50C25S25 및 P50C50은 헤미카보네이트를 가지며, 이는 CSA를 함유하는 샘플에서 OS가 반응성이 더 낮음을 나타낸다. 충분한 양의 카보네이트가 혼합물에 첨가되면 헤미카보네이트가 모노카보네이트로 바뀐다. 90일의 양생 후, 도 10(b)에서와 같이 28일 양생 샘플과 유사한 상이 얻어졌다. 90일 양생 CSA 샘플에 헤미카보네이트가 존재한다는 것은 CSA 샘플에서 OS의 반응성에 관한 28일 양생 샘플에 대한 결과의 결론을 강하게 뒷받침한다.

[0049] 28일 양생 후 고정된 양의 CSA를 가지는 샘플의 XRD 패턴은 도 11(a)에 도시되어 있다. 에트링자이트, 헤미카보네이트, 모노카보네이트 및 칼사이트는 모든 샘플에 존재하는 주요 상이었다. 스트랫링자이트는 혼합물에 충분한 양의 알루미늄이 필요하기 때문에 샘플 P25C50S25 및 C50S50에서만 나타났다. 90일의 양생 후 샘플에 대한 XRD 패턴 또한 도 11(b)에서 확인할 수 있는 것처럼 유사한 상을 가지는 것으로 나타났다.

[0050] 도 12(a)는 28일의 양생 후 에트링자이트, 모노카보네이트 및 칼사이트를 공통상으로 포함하는 BFS 양이 고정된 샘플의 XRD 결과를 보여준다. 포틀란다이트는 P50S50에서만 볼 수 있는 반면, 스트랫링자이트와 헤미카보네이트는 P25C25S50 및 C50S50 샘플에서 나타났으며, 90일 양생 P25C25S50 및 C50S50 샘플에서도 볼 수 있었다(도 12(b)).

[0051] 도 13(a)에서 28일 양생 후 PC 양이 고정된 메타카올린 함유 샘플의 XRD 패턴은 에트링자이트, 헤미카보네이트, 모노카보네이트 및 칼사이트가 공통상으로 존재함을 보여준다. 28일 양생 후 슬래그 함유 샘플과 달리 P50M50에는 포틀란다이트가 없었고 모든 샘플은 헤미카보네이트를 가졌다. 90일 양생 후의 샘플은 에트링자이트, 모노카보네이트 및 칼사이트와 같은 공통상을 나타냈다(도 13(b)). 해당 결과에서 알 수 있듯이 헤미카보네이트는 양생 90일 후 P50M50 샘플에는 더 이상 없었지만 P50C50 샘플에는 여전히 존재하며 이는 OS의 반응 정도가 CSA 샘플보다 메타카올린 샘플에서 더 높았음을 의미한다.

[0052] 고정된 CSA 양을 가진 샘플은 28일의 양생 후 주요 상으로 에트링자이트, 헤미카보네이트 및 칼사이트를 가졌다(도 14(a)). P25C50M25 및 C50M50 샘플에는 모노카보네이트가 없었고 스트랫링자이트는 P25C50M25에만 존재했다. 28일 양생 후 BFS 샘플에 모노카보네이트가 존재하고 이전에 언급한 이유로 인해, BFS 샘플과 비교할 때 OS, 더 정확하게는 탄산칼슘이 메타카올린 샘플에서 반응성이 덜하다고 결론지을 수 있다. 스트랫링자이트는 90일 양생 후의 P25C50M25 및 C50M50 샘플에서 나타났지만, 28일 양생 샘플에 존재하는 다른 모든 상들도 90일 샘플에도 존재하는 것으로 관찰되었다(도 14(b)).

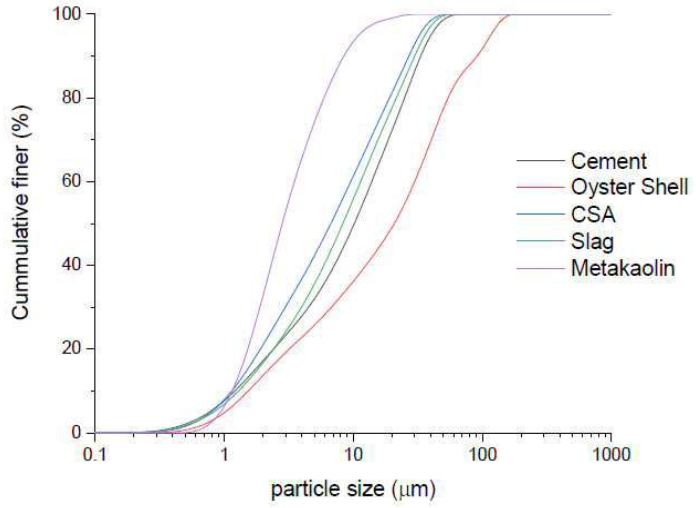
[0053] 양생 28일 후의 고정된 메타카올린 양을 가진 샘플의 XRD 패턴은 도 15(a)에 도시되어 있다. 에트링자이트, 헤미카보네이트 및 칼사이트가 주요 상으로 존재하는 반면 스트랫링자이트는 P25C25M50에만 존재하고 모노카보네이트는 P50M50에만 존재하였다. 그러나, 스트랫링자이트는 동일한 수화 시간에서 P50M50에 대한 TGA 분석시 주요 상 중 하나였다. 이와는 대조적으로, 도 15(b)에 도시한 90일 양생 후의 샘플에 대한 XRD 결과는 P25C25M50 및 C50M50 샘플에서 헤미카보네이트와 스트랫링자이트의 존재를 보여주는 한편, 나머지 상들은 28일 양생 후의 샘플과 동일한 양상으로 나타났다.

[0054] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든

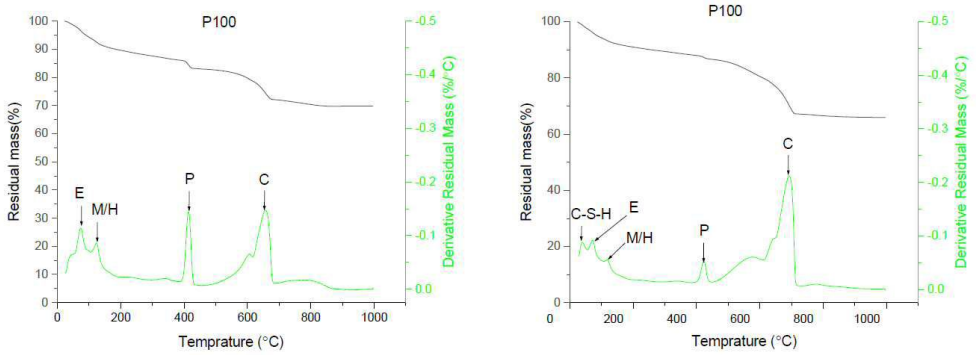
면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1

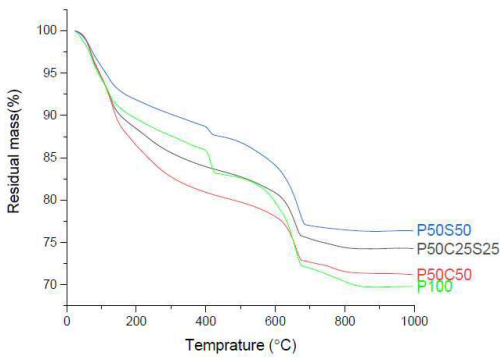


도면2

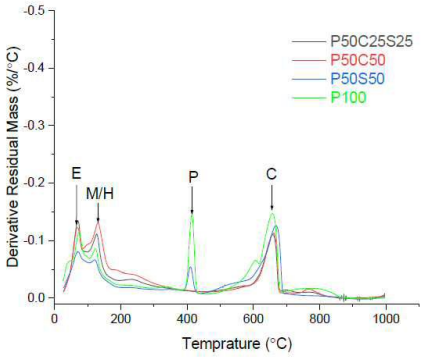


(a) (b)

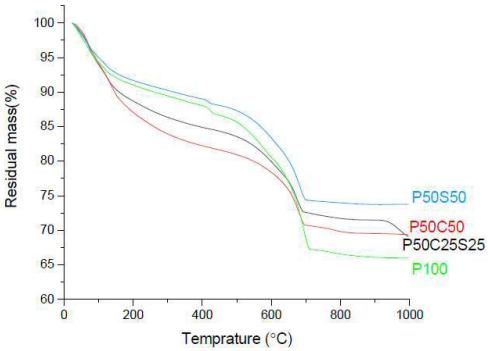
도면3


Residual mass(%)
Temprature (°C)
P50S50
P50C25S25
P50C50
P100

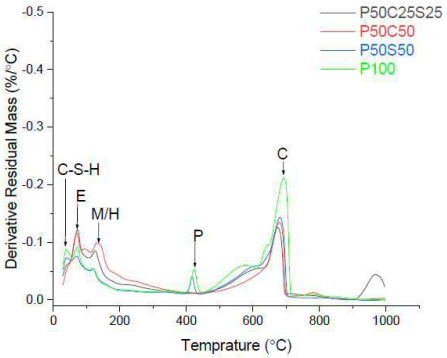
(a)


Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P50C25S25
P50C50
P50S50
P100
E
M/H
P
C

(b)

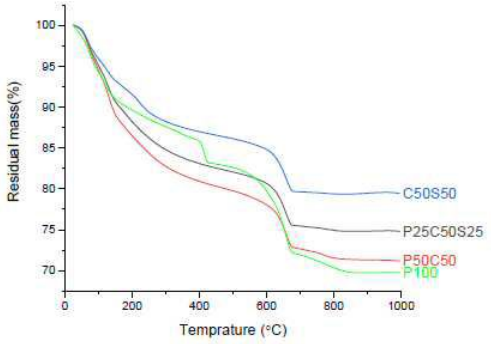

Residual mass(%)
Temprature (°C)
P50S50
P50C50
P50C25S25
P100

(c)

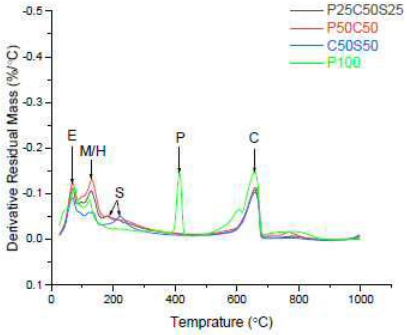

Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P50C25S25
P50C50
P50S50
P100
C-S-H
E
M/H
P
C

(d)

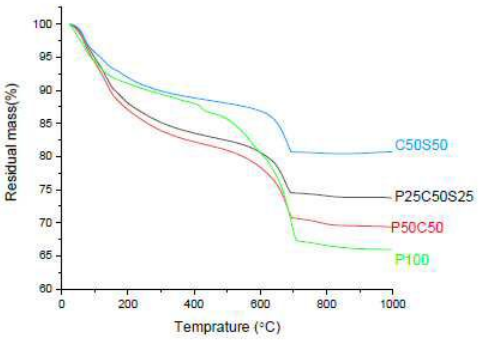
도면4


Residual mass(%)
Temprature (°C)
C50S50
P25C50S25
P50C50
P100

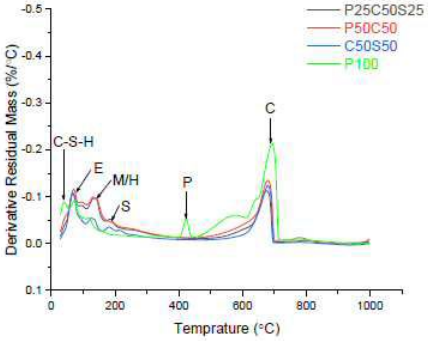
(a)


Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P25C50S25
P50C50
C50S50
P100
E
M/H
S
P
C

(b)

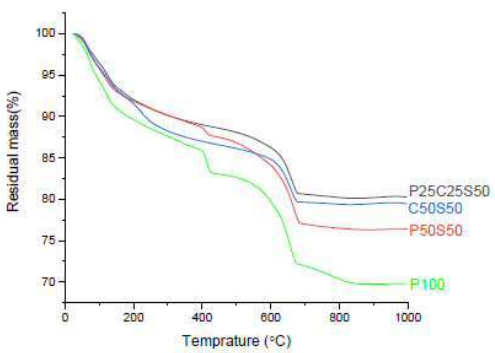

Residual mass(%)
Temprature (°C)
C50S50
P25C50S25
P50C50
P100

(c)

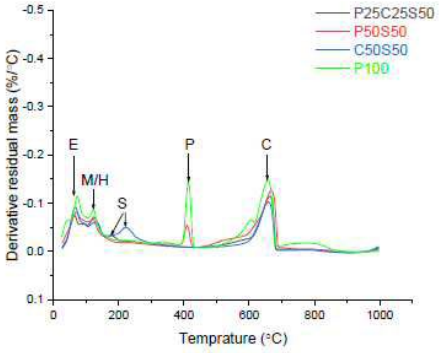

Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P25C50S25
P50C50
C50S50
P100
C-S-H
E
M/H
S
P
C

(d)

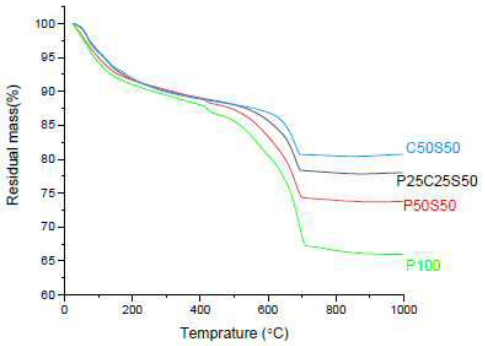
도면5


Residual mass(%)
Temprature (°C)
P25C25S50
C50S50
P50S50
P100

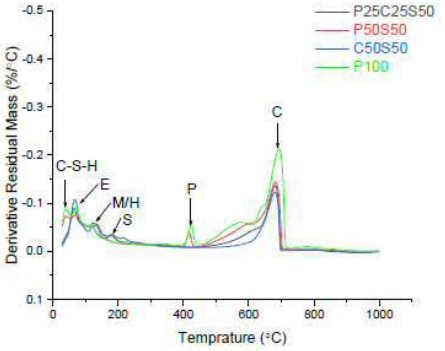
(a)


Derivative residual mass (%/°C)
Temprature (°C)
P25C25S50
P50S50
C50S50
P100
E
M/H
S
P
C

(b)

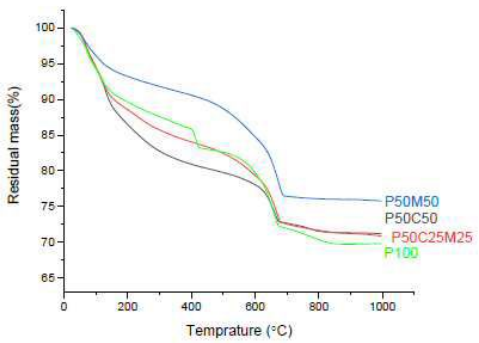

Residual mass(%)
Temprature (°C)
C50S50
P25C25S50
P50S50
P100

(c)

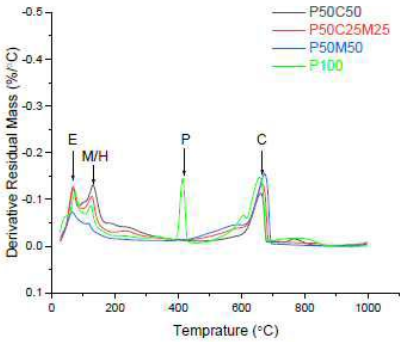

Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P25C25S50
P50S50
C50S50
P100
C-S-H
E
M/H
S
P
C

(d)

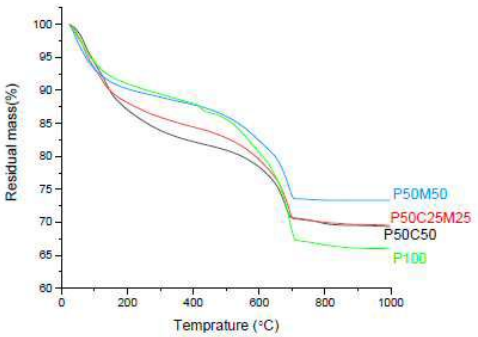
도면6


Residual mass(%)
Temprature (°C)
P50M50
P50C50
P50C25M25
P100

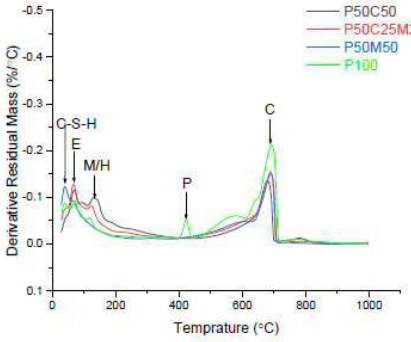
(a)


Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P50C50
P50C25M25
P50M50
P100
E
M/H
P
C

(b)

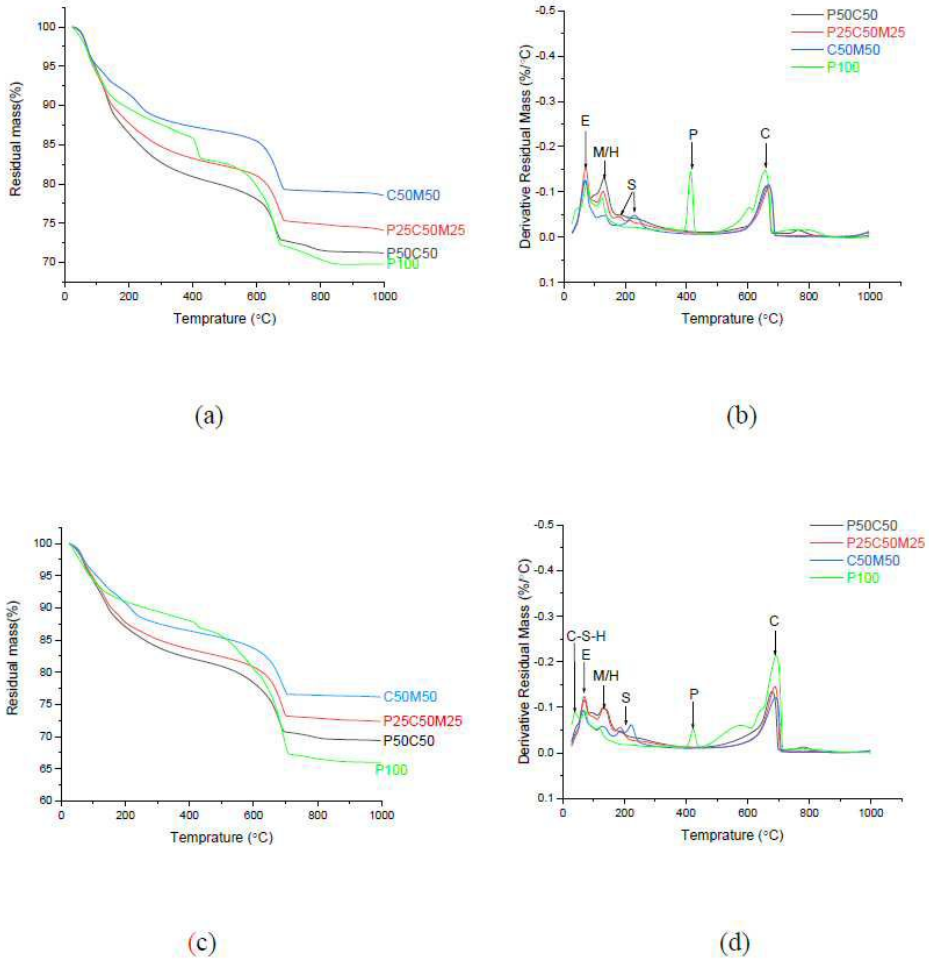

Residual mass(%)
Temprature (°C)
P50M50
P50C25M25
P50C50
P100

(c)


Derivative Residual Mass (%/°C)
Temprature (°C)
P50C50
P50C25M25
P50M50
P100
C-S-H
E
M/H
P
C

(d)

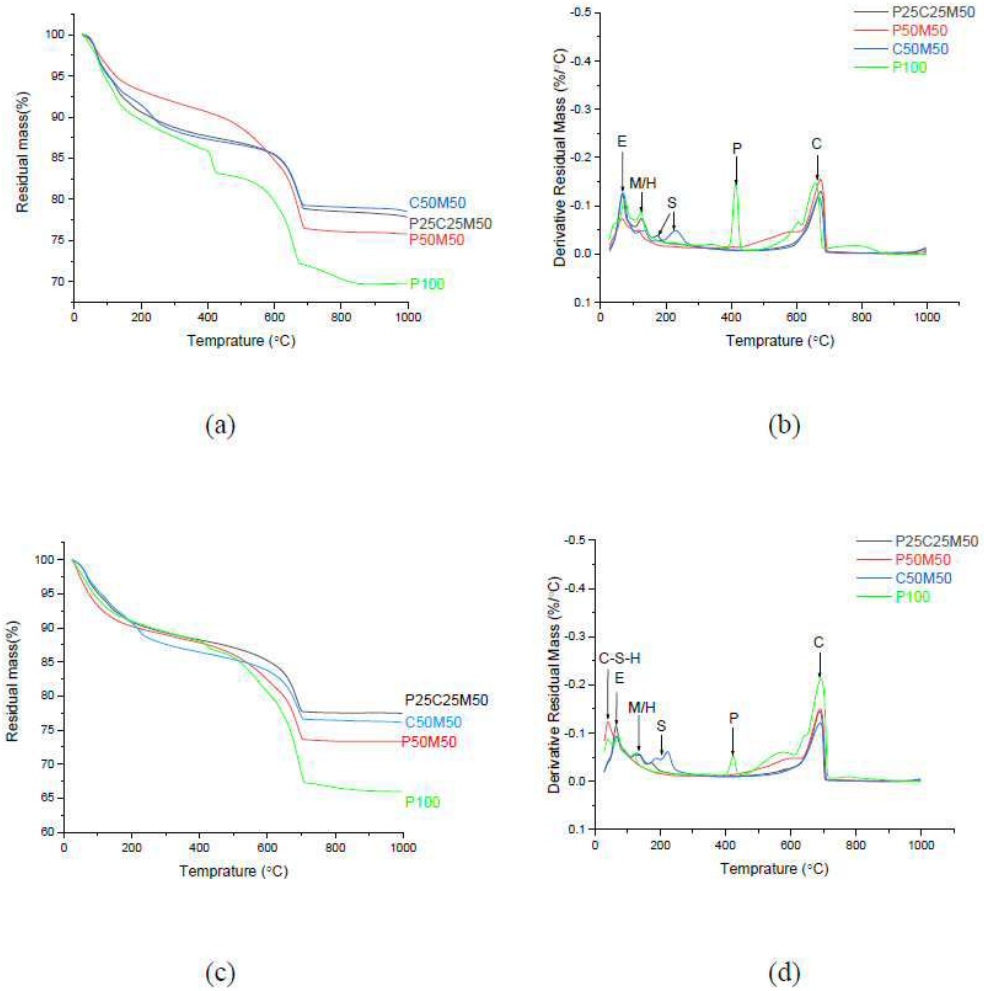
도면7


Residual mass(%)
Temprature (°C)
C50M50
P25C50M25
P50C50
P100
Derivative Residual Mass (%/°C)
E
M/H
S
P
C
C-S-H

(a) (b)

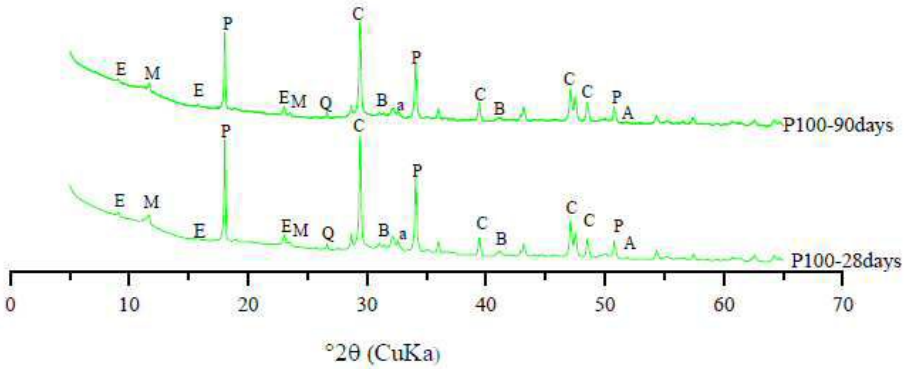
(c) (d)

도면8



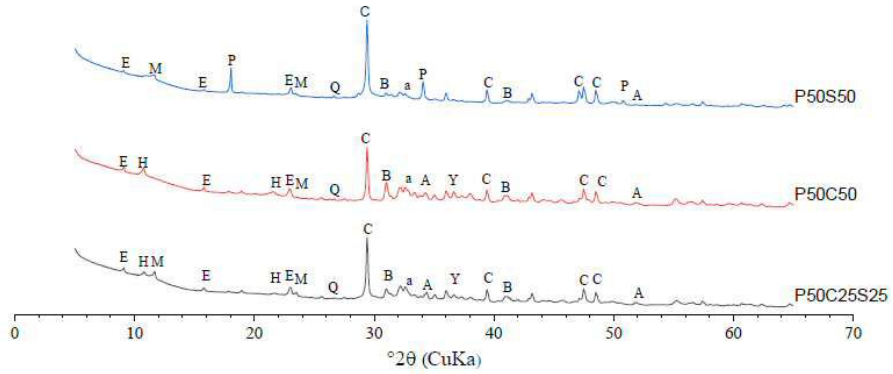
도면9

E: Ettringite, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C_2S, A: C_3S, a: C_3A,



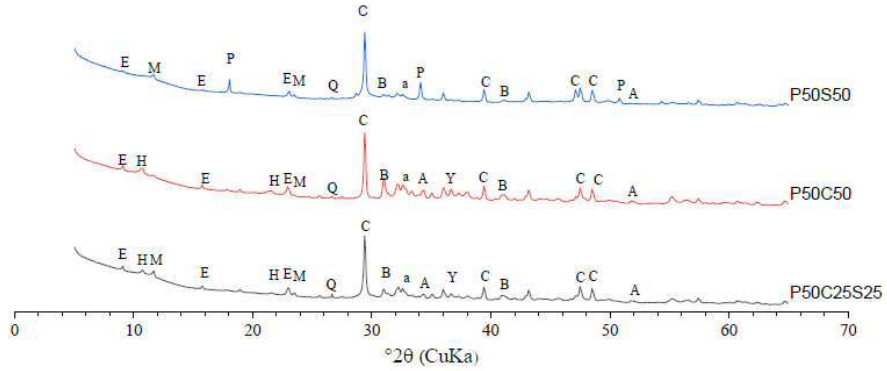
도면10

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C_2S, A: C_3S, a: C_3A, Y: Ye'elimite



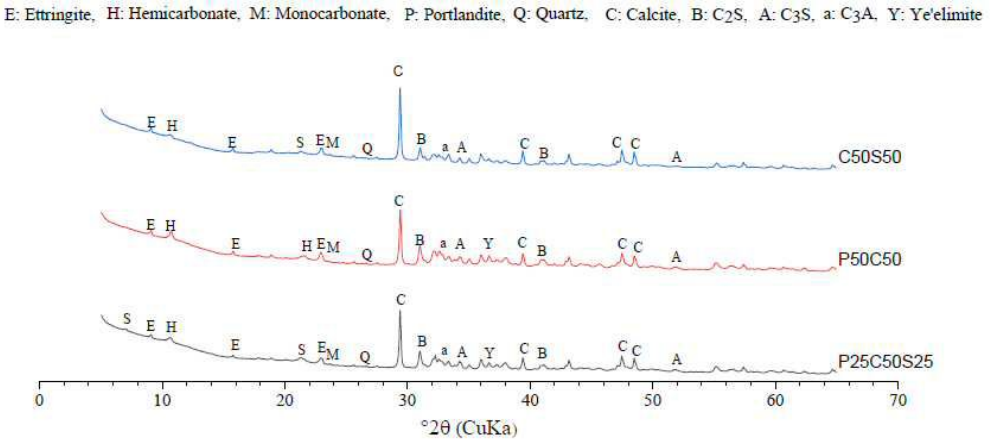
(a)

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C_2S, A: C_3S, a: C_3A, Y: Ye'elimite

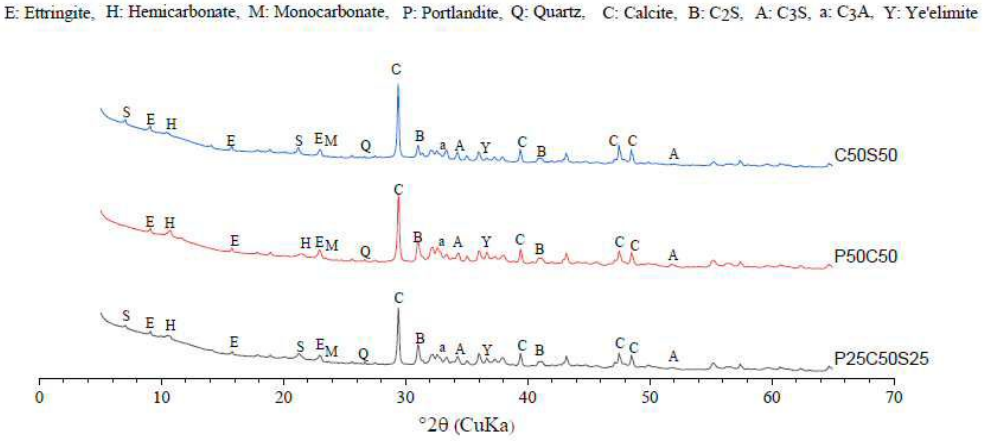


(b)

도면11

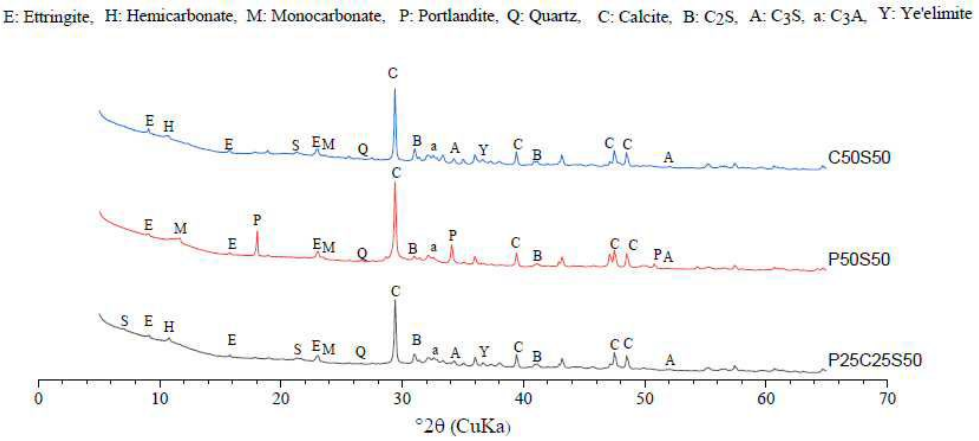

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50S50
P50C50
P25C50S25
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(a)

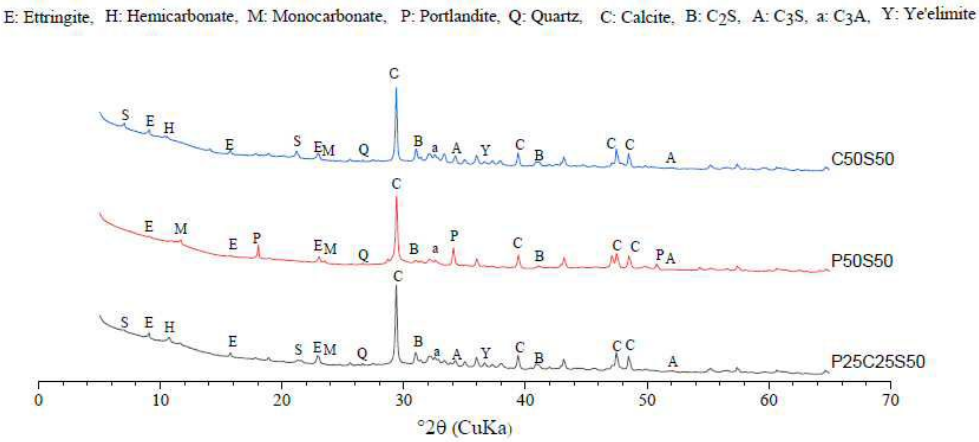

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50S50
P50C50
P25C50S25
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(b)

도면12

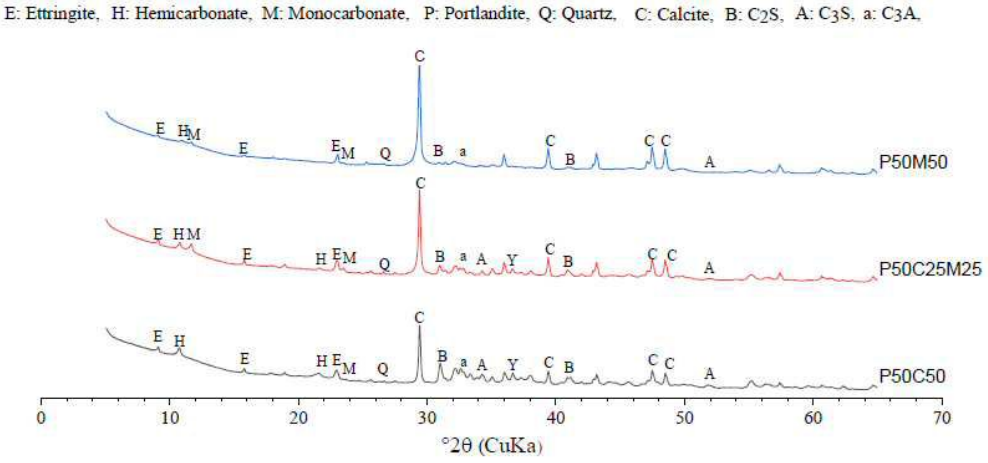

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50S50
P50S50
P25C25S50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(a)

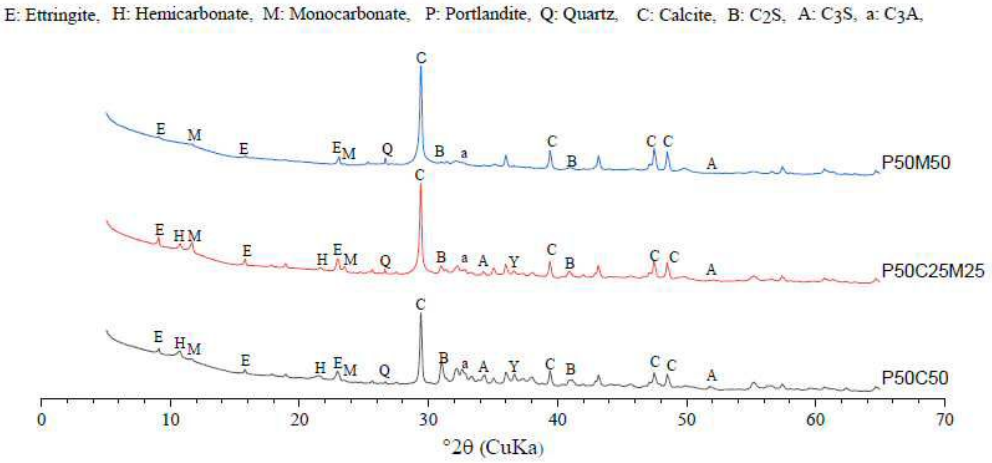

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50S50
P50S50
P25C25S50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(b)

도면13

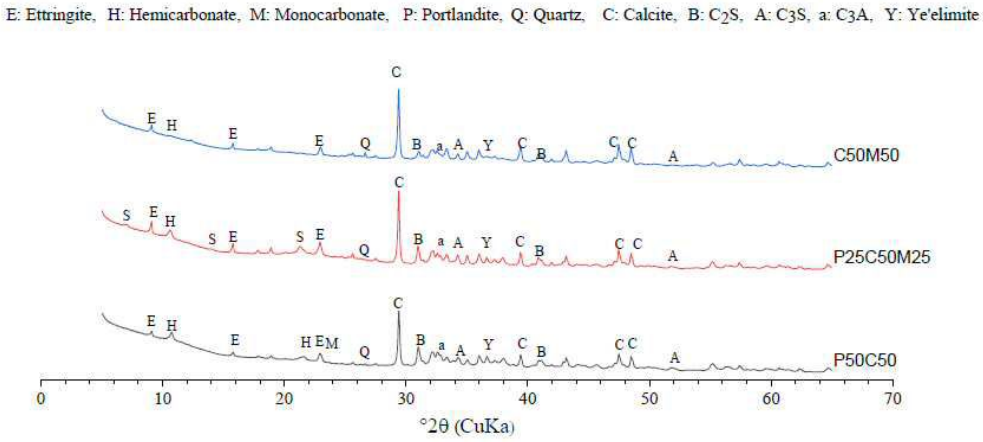

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A,
P50M50
P50C25M25
P50C50
°2θ (CuKa)

(a)

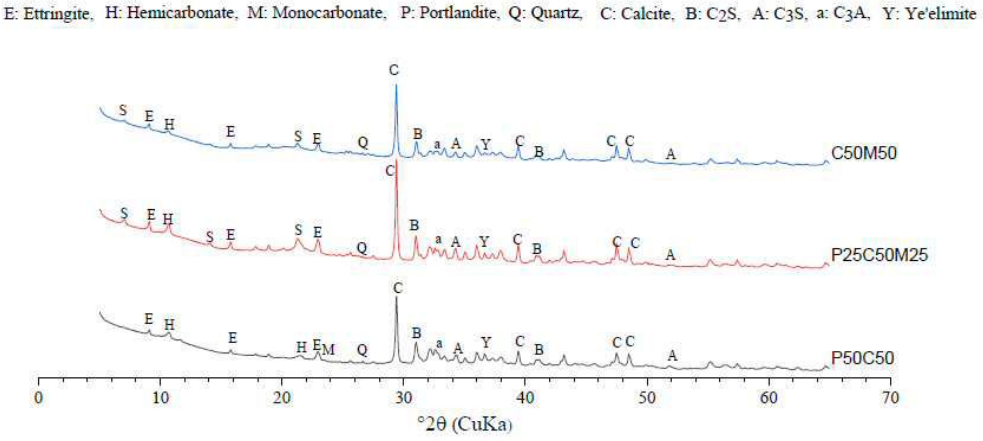

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A,
P50M50
P50C25M25
P50C50
°2θ (CuKa)

(b)

도면14

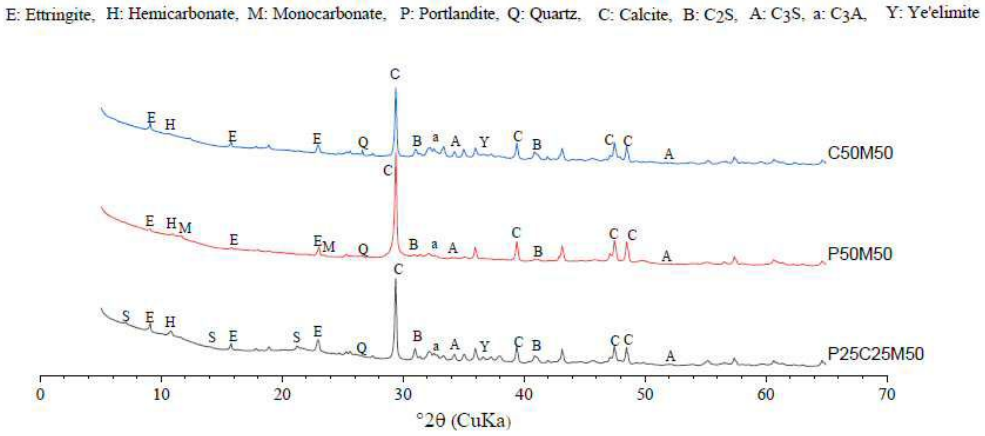

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50M50
P25C50M25
P50C50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(a)

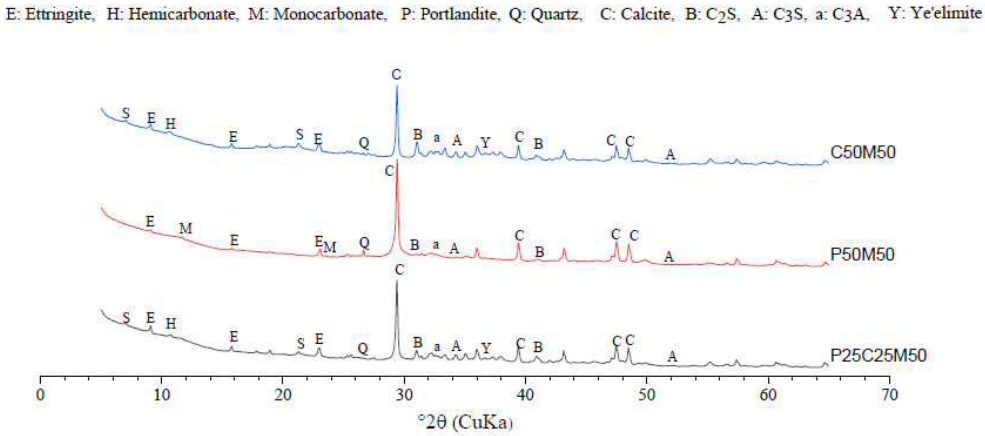

E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50M50
P25C50M25
P50C50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(b)

도면15


E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50M50
P50M50
P25C25M50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(a)


E: Ettringite, H: Hemicarbonate, M: Monocarbonate, P: Portlandite, Q: Quartz, C: Calcite, B: C2S, A: C3S, a: C3A, Y: Ye'elimite
C50M50
P50M50
P25C25M50
0
10
20
30
40
50
60
70
°2θ (CuKa)

(b)