



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0059865

(43) 공개일자 2020년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 18/14 (2006.01) C04B 22/12 (2006.01)

C04B 22/14 (2006.01) C04B 28/26 (2006.01)

C04B 40/02 (2006.01) C04B 111/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 18/141 (2013.01)

C04B 22/126 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0145134

(22) 출원일자 2018년11월22일

심사청구일자 2018년11월22일

(71) 출원인

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

송진규

광주광역시 북구 설죽로 600, 102동 502호(일곡동, 삼호아파트)

이광명

서울특별시 서초구 서초중앙로 188, 1610호(서초동, 아크로비스타 C동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고로슬래그기반 무시멘트 결합재의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제, 상기 알칼리활성화제를 포함하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재, 상기 결합재를 포함하는 콘크리트조성물 및 콘크리트 2차 제품

(57) 요약

본 발명은 알칼리 활성 슬래그 결합재를 이용한 고온양생용 무시멘트 친환경 결합재에 관한 것으로, 고온양생 시 강도발현이 낮은 기존 고로슬래그 기반 무시멘트 결합재의 문제점을 개선하여 고온양생 시에도 높은 탈형 강도를 확보하여 양생시간을 단축시킴으로써 친환경 프리캐스트 콘크리트 및 친환경 콘크리트 2차 제품에서 사용 할 수 있는 고로슬래그기반 무시멘트 결합재 기술에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C04B 22/147 (2013.01)

C04B 28/26 (2013.01)

C04B 40/02 (2013.01)

C04B 2111/1037 (2013.01)

(72) 발명자

이방연

광주광역시 서구 죽봉대로 31, 5동 1111호(화정동,
화정삼익아파트)

송금일

광주광역시 북구 저불로 21, 103동 705호(용봉동,
모아미래도아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 18SCIP-B103706-04

부처명 국토교통부

연구관리전문기관 국토교통과학기술진흥원

연구사업명 건설기술연구사업

연구과제명 자기치유형 친환경 콘크리트 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교산학협력단

연구기간 2015.09.14 ~ 2020.02.13

명세서

청구범위

청구항 1

메타규산나트륨(Na_2SiO_3) 7~15 중량부, 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 1~ 5 중량부 및 황산나트륨(Na_2SO_4) 1~3 중량부를 포함하는 고로슬래그기반 무시멘트 결합재의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제.

청구항 2

고로슬래그 100중량부당 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제 9중량부 내지 23 중량부를 포함하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

플라이애쉬 5중량부 내지 15중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 분말형 알칼리활성화제는 메타규산나트륨(Na_2SiO_3) 7~15 중량부, 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 1~ 5 중량부 및 황산나트륨(Na_2SO_4) 1~3 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 포함하는 모르타르조성물.

청구항 6

제 5 항의 모르타르조성물을 60℃이상 100℃이하의 온도에서 24시간 이하로 고온양생 시키는 단계를 포함하여 제조되는 모르타르 2차제품.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 모르타르 2차제품은 재령 1일의 압축강도가 35MPa이상인 것을 특징으로 하는 모르타르 2차제품.

청구항 8

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 포함하는 콘크리트조성물.

청구항 9

제 8 항의 콘크리트조성물을 60℃이상 100℃이하의 온도에서 24시간 이하로 고온양생 시키는 단계를 포함하여 제조되는 콘크리트 2차제품.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 콘크리트 2차제품은 재령 1일의 압축강도가 35MPa이상인 것을 특징으로 하는 콘크리트 2차제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알칼리 활성 슬래그 결합재를 이용한 고온양생용 무시멘트 친환경 결합재에 관한 것으로, 고온양생 시 강도발현이 낮은 기존 고로슬래그 기반 무시멘트 결합재의 문제점을 개선하여 고온양생 시에도 높은 탈형 강도를 확보하여 양생시간을 단축시킴으로써 친환경 프리캐스트 콘크리트 및 친환경 콘크리트 2차 제품에서 사용할 수 있는 고로슬래그기반 무시멘트 결합재의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제, 상기 알칼리활성화제를 포함하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재, 상기 결합재를 포함하는 콘크리트조성물 및 콘크리트 2차 제품에 관한 것이다.

배경 기술

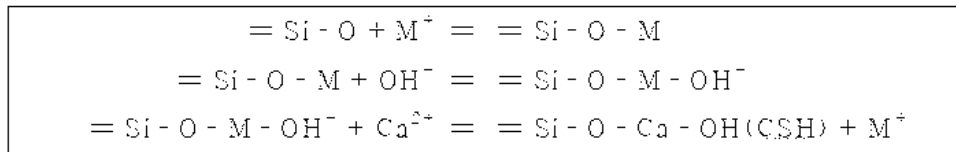
[0002] 무시멘트 결합재는 보통 포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하지 않고 CaO, Al₂O₃ 및 SiO₂를 주요 구성성분으로 갖는 원재료(source material)와 알칼리금속이온을 포함하는 알칼리 활성화제로 구성된다. 무시멘트에 사용되는 주요 원재료는 위의 세 가지 주요 구성성분 중 칼슘 성분이 많은 고칼슘 기반(high calcium system)의 고로슬래그와 칼슘의 성분이 적은 저칼슘 기반(low calcium system)의 플라이애시가 대표적이다.

[0003] 이런 원재료의 성상은 고온에서 구성성분들이 용융되어 있다가 급결에 의해 결정화되지 못한 유리질이다. 유리질인 원재료는 물과 만나더라도 원활한 수화반응이 일어나지 않기 때문에 활성화제를 통해 유리질인 원재료를 용해시켜 수화반응을 유도한다. 이런 활성화제로는 주로 강알칼리성을 띄는 알칼리수산화물(MOH) 또는 규산염(M₂O · (n)SiO₂)을 이용한다. 여기서 M은 Na, K 및 Li과 같은 알칼리금속이온이다. 원재료로서 칼슘성분이 많은 고로슬래그를 이용할 경우 주요 수화생성물은 Na 또는 Al과 연결된 CSH(calcium-silicate hydrate)겔인 반면, 칼슘성분이 적은 F급 플라이애시는 알루미늄실리케이트반응에 의한 지오라이트 상(Na₄Al₃Si₃O₁₂OH 및 NaAlSi₂O₆ · 3H₂O, N-A-S-H)이 주로 생성된다. 이에 따라 플라이애시가 원재료로 이용된 경우 지오폴리머(geopolymer) 결합재라 명명되고 있기도 하다.

[0004] 이런 무시멘트 결합재의 수화반응기구 및 그에 따른 수화생성물은 원재료의 화학적 조성, 활성화제의 특성 및 농도, 그리고 양생온도 등에 따라 다양하게 존재하므로 그에 대한 평가는 아직도 활발히 논의되고 있다. 일반적으로 제시되는 무시멘트 결합재의 수화반응기구는 알칼리금속이온의 높은 pH에 의해 원재료의 Si-O-Si 및 Al-O-Si 등의 공유결합이 분해되어 콜로이드(colloid) 상으로 변환되며, 각 이온들 간의 상호반응으로 응결구조가 형성된다. 그러나 이들 반응기구 및 응결구조는 원재료의 화학적 조성에 의해 상당한 차이를 보인다.

[0005] 먼저, 고칼슘 기반의 고로슬래그 기반 무시멘트 결합재의 경화기구 특성과 수화생성물에 대해 살펴보면, 고로슬래그는 유리구조를 이룰 수 있는 망상조직형성체(network-former)의 음이온([SiO₄]⁴⁻, [AlO₄]⁵⁻, [MgO₄]⁶⁻) 뿐만 아니라 이 유리구조를 분해할 수 있는 망상조직변형체(network-modifier)의 양이온(Ca²⁺, Al³⁺, Mg²⁺)을 둘 다 가지고 있다. 이런 고로슬래그에 알칼리활성화제와 물을 투입하면 알칼리활성화제에 의해 유리질의 망상구조가 분해되고 슬래그 자체의 양이온이 급속도로 용출됨으로써 유리질의 분해가 가속화된다. 그리고 하기 표1과 같은 반응메커니즘 순서에 의해 수화생성물이 석출된다.

표 1



[0006]

[0007]

여기서 M^+ 은 활성화제에서 용출된 알칼리금속이온으로서 단지 수화 초기에 촉매역할을 할 뿐이며 고로슬래그 자체의 Ca^{2+} 이온에 의해서 최종 수화생성물인 CSH가 형성된다.

[0008]

반면, 플라이애시나 메타카올린과 같은 저칼슘 기반 원재료인 지오폐리머의 주요 수화생성물은 Si 함량이 많은 지오라이트(N-A-S-H)상이다. 지오라이트 상의 생성을 위해서는 pH 13 이상의 알칼리 금속이온이 필요하며, 알루미늄노실리케이트 겔 형성을 위해서는 원재료의 Si/Al 비는 약 1.6~1.8이 최적이라고 알려져 있다. 알루미늄노실리케이트는 알칼리 용액과 접촉하면 다양한 화학종(chemical species)으로 용해되는데 그 첫 번째 종이 실리카와 알루미늄 단량체(monomer)들이다. 이런 단량체들은 수소결합의 이합체(dimer)를 형성하며, 다시 단량체와 이합체들의 상호결합으로 삼합체(trimer)와 사합체(tetramer)들을 형성한다. 이때 알칼리 용액이 포화에 이르게 되면 Al 함량이 많은 N-A-S-H 상이 석출된다. Al-O 결합력은 Si-O 결합력보다 약하므로 알칼리 용액에 의해 다시 알루미늄노실리케이트가 용해되고 Si 함량이 많은 N-A-S-H 상으로 변한다. 이런 N-A-S-H 상들은 중합반응에 의해서 N-A-S-H 겔이 형성된다. 알루미늄노실리케이트의 용해반응은 저온보다 고온일 때 활발한 반응이 일어나기 때문에 일반적으로 저칼슘 기반 알칼리활성결합제인 지오폐리머는 소요강도를 얻기 위해 고온양생을 실시한다.

[0009]

한편, 알칼리활성 무시멘트 결합제는 경화를 위해 고로슬래그의 유리질 피막을 벗기거나, 플라이애시의 알루미늄노실리케이트 구조를 분해하기 위해서 강알칼리상태가 필요한데, 높은 반응성을 위해 농도가 높은 강알칼리용액을 사용한다. 하지만, 알칼리 활성화제를 용액상태로 사용하게 되면, 포장, 이동, 저장 등이 어려우며 고농도의 강알칼리용액은 폭발이나 오염의 문제가 있기 때문에 실용화가 어렵다. 그래서 이런 단점들을 극복하기 위해 물에 녹아 강알칼리성을 띄는 분말형 염을 무시멘트 결합제의 알칼리활성화제로 사용하고 있다.

[0010]

특히, 고로슬래그기반 원재료를 자극하기 위해 사용되는 알칼리활성화제 사용되는 물에 녹아 강알칼리성을 띄는 분말형 염은 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등 알칼리염과 메타규산나트륨과 같은 규산염이 대표적인데, 주 활성화제로서 표 2 내지 표 4에 제시된 바와 같이 단독으로 사용하여 고로슬래그기반 원재료의 경화가 가능하다.

표 2

[0011]

No.	고로슬래그 (단위: 중량%)	NaOH (단위: 중량%)	압축강도 (MPa)		
			3일	7일	28일
1	98	2	4.8	11.5	10.5
2	97	3	3.8	12.0	12.1
3	96	4	8.7	14.1	12.7
4	95	5	9.4	14.9	16.4
5	94	6	11.0	15.5	17.6

표 3

No.	고로슬래그 (단위: 중량%)	Na ₂ SiO ₃ (단위: 중량%)	압축강도 (MPa)		
			3일	7일	28일
1	98	2	7.8	16.9	19.0
2	97	3	9.2	17.4	21.8
3	96	4	11.5	19.2	23.4
4	95	5	14.0	20.8	25.8
5	94	6	17.4	23.2	27.4

[0012]

표 4

No.	고로슬래그 (단위: 중량%)	Na ₂ SiO ₃ (단위: 중량%)	압축강도 (MPa)		
			3일	7일	28일
1	98	1	4.21	5.04	9.45
2	97	3	5.90	6.76	10.14
3	96	5	7.60	8.68	11.28
4	95	7	7.43	8.51	13.01
5	94	10	9.10	11.35	14.28

[0013]

[0014]

또한, 주활성화제를 사용하는 알칼리활성 무시멘트 결합재에 탄산염, 황산염, 불화규소염 등을 첨가하면, 주활성화제만 사용한 무시멘트 결합재보다 높은 강도를 발현하는 특성이 있는데, 이때 사용되는 탄산염, 황산염, 불화규소염 등은 보조활성화제라고 부를 수 있으며, 주 활성화제 없이 보조활성화제 만으로는 강도발현은 어렵다.

[0015]

이와 같이 액상형 알칼리활성화제가 아니라 분말형 알칼리활성화제를 주활성화제 및/또는 보조활성화제로 사용한 고로슬래그기반 알칼리 활성 무시멘트 결합재는 상온에서 시멘트와 같은 강도 발현 특성을 보이지만, 고온에서는 시멘트와 달리 강도발현 효과가 거의 없거나 대부분 오히려 강도가 낮아지는 문제점이 있다. 하지만, 콘크리트 2차제품은 제작 및 채고, 출하를 고려할 때 건식 또는 프리캐스트 공법을 사용할 수밖에 없는데, 이는 모두 고온양생을 필요로 한다.

[0016]

따라서, 고로슬래그기반 원재료를 사용하면서도 고온양생을 통해 충분한 강도발현이 가능하도록 고온양생전용 분말형 고로슬래그기반 무시멘트 결합재에 대한 기술이 개발될 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017]

(특허문헌 0001) 대한민국특허등록번호 제10-1461506호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018]

본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 연구 노력한 결과, 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 고온 양생할 수 있는 새로운 조성의 알칼리활성화제를 개발함으로써 본 발명을 완성하였다.

[0019]

따라서, 본 발명의 목적은 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 고온 양생하여 시멘트 제품 수준의 1일 탈형강도를 발현할 수 있는 동시에 분말형상을 갖는 새로운 조성의 알칼리활성화제, 상기 알칼리활성화제를 일정 배합비로 포함하는 무시멘트 결합재, 상기 결합재를 이용한 모르타르조성물 및 콘크리트조성물을 제공하는 것이다.

[0020]

본 발명의 다른 목적은 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 이용하여 시멘트와 동일하게 고온양생 효과가 높고, 제품의 특성상 친환경이 요구되는 콘크리트 2차제품 특히 수변블록(어도블록, 어소블록, 세굴방지

블록 등)이나 지중 매설되는 흙관 및 파일 등에 적용하여 시멘트 콘크리트 제품 적용 시 발생하는 수중 및 지중 환경 오염 문제 발생을 방지할 수 있는 친환경 모르타르 및 콘크리트 2차 제품을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 메타규산나트륨(Na_2SiO_3) 7~15 중량부, 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 1~ 5 중량부 및 황산나트륨(Na_2SO_4) 1~3 중량부를 포함하는 고로슬래그기반 무시멘트 결합재의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제를 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명은 고로슬래그 100중량부당 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제 9중량부 내지 23 중량부를 포함하는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 제공한다.

[0024] 바람직한 실시예에 있어서, 플라이애쉬 5중량부 내지 15중량부를 더 포함한다.

[0025] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 분말형 알칼리활성화제는 메타규산나트륨(Na_2SiO_3) 7~15 중량부, 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 1~ 5 중량부 및 황산나트륨(Na_2SO_4) 1~3 중량부를 포함한다.

[0026] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 포함하는 모르타르조성물을 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상술된 모르타르조성물을 60℃ 이상 100℃ 이하의 온도에서 24시간 이하로 고온양생 시키는 단계를 포함하여 제조되는 모르타르 2차제품을 제공한다.

[0028] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 모르타르 2차제품은 재령 1일의 압축강도가 35MPa 이상이다.

[0029] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 포함하는 콘크리트조성물을 제공한다.

[0030] 또한, 본 발명은 상술된 콘크리트조성물을 60℃ 이상 100℃ 이하의 온도에서 24시간 이하로 고온양생 시키는 단계를 포함하여 제조되는 콘크리트 2차제품을 제공한다.

[0031] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 콘크리트 2차제품은 재령 1일의 압축강도가 35MPa 이상이다.

발명의 효과

[0032] 상술된 본 발명에 의하면 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 고온 양생할하여 시멘트 제품 수준의 1일 탈형강도를 발현할 수 있는 동시에 분말형상을 갖는 새로운 조성의 알칼리활성화제, 상기 알칼리활성화제를 일정 배합비로 포함하는 무시멘트 결합재, 상기 결합재를 이용한 모르타르조성물 및 콘크리트조성물을 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 친환경 모르타르 및 콘크리트 2차 제품에 의하면, 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 이용하여 시멘트와 동일하게 고온양생 효과가 높고, 제품의 특성상 친환경이 요구되는 콘크리트 2차제품 특히 수변블록(어도블록, 어소블록, 세굴방지블록 등)이나 지중 매설되는 흙관 및 파일 등에 적용하여 시멘트 콘크리트 제품 적용 시 발생하는 수중 및 지중 환경 오염 문제 발생을 예방 할 수 있다.

[0034] 본 발명의 이러한 기술적 효과는 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0036] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0038] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0039] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 본 발명을 설명하기 위해 사용되는 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0040] 본 발명의 기술적 특징은 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 고온 양생하여 시멘트 제품 수준의 1일 탈형강도를 발현할 수 있는 동시에 분말형상을 갖는 새로운 조성의 알칼리활성화제를 개발한 것에 있다. 즉, 지금까지 알려진 고로슬래그기반 원재료를 자극하기 위해 사용되는 분말형상 알칼리활성화제를 포함하는 고로슬래그기반 무시멘트 결합재는 상온에서 시멘트와 같은 강도 발현 특성을 보이지만, 고온에서는 시멘트와 달리 강도발현 효과가 거의 없거나 대부분 오히려 강도가 낮아지는 문제점이 있었기 때문이다.
- [0041] 따라서, 본 발명의 고로슬래그기반 무시멘트 결합재의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제는 메타규산나트륨(Na_2SiO_3) 7~15 중량부, 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 1~ 5 중량부 및 황산나트륨(Na_2SO_4) 1~3 중량부를 포함한다.
- [0042] 여기서, 본 발명의 알칼리 활성화제는 고로 슬래그가 결합재로써 수경성을 갖도록 사용하는데, 활성화제의 계열 및 음이온 별 구분한 3성분계의 알칼리 활성화제를 사용할 수 있다. 알칼리 활성화제는 수화반응을 일으키는 주 활성화제와 수화반응속도 및 장기강도조절의 보조 활성화제를 고려하여 사용한다.
- [0043] 메타규산나트륨(Na_2SiO_3)은 주활성화제로 사용되었는데, 실험결과 수산화나트륨이나 수산화칼슘을 사용한 것에 비해 65℃ 증기양생 10시간 후 1일 탈형강도가 가장 높은 활성화제였다. 메타규산나트륨은 그 첨가량이 높으면 높을수록 높은 강도를 발현하는 특성이 있지만, 전체 결합재내에서 중량비 15%이상을 차지할 경우 매우 높은 점성과 접착성 때문에 배합이 어렵고 탈형이 까다롭기 때문에 현장적용에 어려움이 있다. 이런 이유로 배합이 적합한 적정 첨가율인 중량비 10%에서 추가적인 보조 활성화제를 사용하여 고온양생 효과로 강도발현이 높은 결합재 배합비를 선정하였다.
- [0044] 또한, 고온에서 유리질을 분해하는 보조활성화제로는 불화규소나트륨(Na_2SiF_6)을 사용하였으며, 장기적 강도증진을 위한 보조활성화제로는 황산나트륨(Na_2SO_4)을 사용하였다. 이 때, 강도증진용 보조 활성화제인 불화규소나트륨(Na_2SiF_6)과 황산나트륨(Na_2SO_4)은 각각 결합재 100중량부당 1 ~ 5 중량부 및 1 ~3중량부 범위로 사용할 수 있다. 여기서, 불화규소나트륨과 황산나트륨의 함량비는 고온양생 효과가 가장 뛰어난 배합비를 실험적으로 결정한 것이다.
- [0045] 또한, 본 발명의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재는 고로슬래그 100중량부당 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제 9중량부 내지 23 중량부를 포함한다. 필요한 경우, 무시멘트 결합재의 유동성 확보를 위해 플라이애시를 5 내지 15중량부 더 포함할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명의 모르타르조성물 및 콘크리트 조성물은 상술된 구성을 갖는 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 포함하는데, 본 발명의 모르타르조성물 및 콘크리트 조성물을 각각 60℃ 이상 100℃ 이하의 온도에서 24시간 이하로 고온양생 시키는 단계를 거치면 재령 1일의 압축강도가 35MPa 이상인 모르타르2차제품 및 콘크리트2차제품을 얻을 수 있다.
- [0047] 실시예 1 내지 7
- [0048] 하기 표 5와 같이 메타규산나트륨(Na_2SiO_3), 불화규소나트륨(Na_2SiF_6) 및 황산나트륨(Na_2SO_4)을 배합하여 고온양생전용 분말형알칼리활성화제1 내지 7(실시예활성화제 내지 7)을 준비하였다.

표 5

구분	메타규산나트륨 (중량부)	황산나트륨 (중량부)	불화규소 나트륨 (중량부)
실시예1(실시예활성화제1)	10	3	3
실시예2(실시예활성화제2)	10	1	3
실시예3(실시예활성화제3)	10	2	3
실시예4(실시예활성화제4)	15	3	3
실시예5(실시예활성화제5)	10	3	2
실시예6(실시예활성화제6)	10	3	4
실시예7(실시예활성화제7)	10	3	5

실시예 8 내지 15

고온양생전용 분말형알칼리활성화제1 내지 7을 이용하여 하기 표 6과 같이 고로슬래그기반 무시멘트 결합재1 내지 8(실시예무시멘트결합재1 내지 8)을 준비하였다.

표 6

구분	고로슬래그 (GGBS)	구분	함량	플라이애쉬
실시예8(실시예무시멘트결합재1)	84	실시예활성화제1	16	-
실시예9(실시예무시멘트결합재2)	86	실시예활성화제2	14	-
실시예10(실시예무시멘트결합재3)	85	실시예활성화제3	15	-
실시예11(실시예무시멘트결합재4)	79	실시예활성화제4	21	-
실시예12(실시예무시멘트결합재5)	74	실시예활성화제1	16	10
실시예13(실시예무시멘트결합재6)	85	실시예활성화제5	15	-
실시예14(실시예무시멘트결합재7)	83	실시예활성화제6	17	-
실시예15(실시예무시멘트결합재8)	82	실시예활성화제7	18	-

(단위 : 중량%)

시험예 1

수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등 알칼리염과 메타규산나트륨과 같은 규산염을 주활성화제로 사용한 고로슬래그 기반 무시멘트결합재에 보조활성화제로 탄산염, 황산염, 불화규소염을 첨가하면 상온에서 시멘트와 같은 강도 발현 특성을 보이지만, 고온에서는 시멘트와 달리 강도발현 효과가 거의 없거나 대부분 오히려 강도가 낮아지는 문제점을 보이는데, 이를 확인하기 위해 표 7과 같은 배합비를 갖는 고로슬래그기반 무시멘트결합재를 준비하여 KS L 5105(시멘트 모르타르 압축강도 시험방법)에 준하여 모르타르 시험체를 제작하였으며, 양생 후 압축강도 시험일 까지 각 시험체는 외기와 닿지 않도록 밀봉양생 하였다. 압축강도 시험은 최대하중 300kN(해상도 10N)의 만능재료시험기(UTM)를 이용하여 시험체 각 배합당 1일, 3일 7일 재령일에 KS L 5105에 준하여 실시하였고, 그 결과를 표 7에 나타내었다. 여기서, 상온양생은 20±2 °C 밀봉양생을 의미하고, 고온양생은 20±2 °C 4h → 65±2 °C 10h → 20±2 °C 10h을 의미한다.

표 7

구분	원재료	주 활성화제	보조 활성화제1	보조 활성화제2	양생 방법	압축강도 (MPa)			
						1일	3일	7일	28일
G1-R	GGBS 93	NaOH 3	Na ₂ CO ₃ 4	-	상온	14.7	19.5	23.2	30.5
G2-R	GGBS 90	Na ₂ SiO ₃ 10	-	-	상온	15.2	19.1	25.1	34.3
G3-R	GGBS 87	Ca(OH) ₂ 7	Na ₂ SO ₄ 3	Na ₂ SiF ₆ 3	상온	-	6.4	27.5	48.1

G1-S	GBBS 93	NaOH 3	Na ₂ CO ₃ 4	-	고온	13.3	15.1	15.3	15.3
G2-S	GBBS 90	Na ₂ SiO ₃ 10	-	-	고온	22.5	26.2	29.5	30.1
G3-S	GBBS 87	Ca(OH) ₂ 7	Na ₂ SO ₄ 3	Na ₂ SiF ₆ 3	고온	15.4	18.9	20.1	22.1

[0057] (단위 : 중량%)

[0058] 표 7 나타난 바와 같이 동일한 알칼리활성화제가 사용된 경우 상온 양생한 경우, 1일 탈형 압축강도는 15MPa 이하의 압축강도를 나타내나 재령 28일에 30MPa이상의 압축강도를 갖는 것을 알 수 있다. 반면, 고온 양생한 경우에는 1일 탈형 압축강도와 재령 28일 압축강도가 차이가 많이 나지 않아 충분한 압축강도 발현 효과를 갖지 못하는 것을 알 수 있다.

[0059] 다만, 고온 양생한 경우에도 메타규산나트륨을 사용한 경우는 어느 정도 강도발현효과가 나타나는 것을 확인할 수 있어 본 발명의 고온양생전용 분말형 알칼리활성화제의 구성성분으로 메타규산나트륨을 채택하였다.

[0060] 실험예 2

[0061] 실시예8 내지 15에서 얻어진 고로슬래그기반 무시멘트 결합재1 내지 8(실시예무시멘트결합재1 내지 8)을 이용하여 KS L 5105(시멘트 모르타르 압축강도 시험방법)에 준하여 모르타르 시험체(1_S 내지 8_S)를 제작하였으며, 양생 후 압축강도 시험일 까지 각 시험체는 외기와 닿지 않도록 밀봉양생 하였다. 압축강도 시험은 최대하중 300kN(해상도 10N)의 만능재료시험기(UTM)를 이용하여 시험체 각 배합당 1일, 3일 7일 재령일에 KS L 5105에 준하여 실시하였고, 그 결과를 표 8에 나타내었다. 여기서, 상온양생은 20±2 °C 밀봉양생을 의미하고, 고온양생은 20±2 °C 4h → 65±2 °C 10h → 20±2 °C 10h를 의미한다. 또한, 1_R에서 1은 고로슬래그기반 무시멘트결합재1을, R은 상온을 의미하고, 5_S에서 5는 고로슬래그기반 무시멘트결합재5를, S는 고온을 의미한다.

표 8

[0062]

구분	양생 조건	압축강도(MPa)		
		1일	3일	7일
1_R	상온	0.7	8.7	22.4
1_S	고온	35.5	41.4	43.6
2_R	상온	0.7	6.9	19.7
2_S	고온	48.0	47.7	50.8
3_R	상온	0.8	6.7	20.0
3_S	고온	47.6	51.1	54.3
4_R	상온	14.1	37.4	45.3
4_S	고온	51.9	59.1	55.0
5_R	상온	0.8	5.9	20.9
5_S	고온	47.3	54.4	52.4
6_R	상온	0.6	13.5	25.4
6_S	고온	46.0	47.9	51.0
7_R	상온	1.1	5.4	18.7
7_S	고온	50.7	56.2	56.4
8_R	상온	1.1	4.5	14.3
8_S	고온	48.8	56.0	55.2

[0063] 표 8에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예들에서 얻어진 고로슬래그기반 무시멘트 결합재1 내지 8을 포함하는 모르타르조성물로 제작된 시험체의 압축강도를 측정한 결과를 보면, 동일한 조성의 모르타르조성물로 제작되더라도 양생조건이 상온인지 아니면 고온인지에 따라 압축강도가 현저하게 상이한 점으로부터 본 발명의 고로슬래그기반 무시멘트결합재가 고온양생전용임을 알 수 있다.

[0064] 즉, 상온 양생의 경우 1일 탈형 압축강도가 가장 높은 6_R의 경우 14.1MPa에 불과하지만, 동일한 결합재를 고온 양생한 6_S의 경우 1일 탈형 압축강도가 51.9MPa로서 거의 4배 이상의 현저한 차이가 있는 것을 알 수 있기 때

문이다.

[0065] 이러한 실험결과로부터, 본 발명의 고온양생전용 고로슬래그기반 무시멘트 결합재를 이용하게 되면 시멘트와 동일하게 고온양생 효과가 높은 콘크리트 2차제품을 생산할 수 있으며, 제품의 특성상 친환경이 요구되는 콘크리트 2차제품에 이용이 가능함을 알 수 있어, 그 동안 벽돌, 블록 등에 알칼리활성 슬래그 결합재를 이용하였으나, 고온양생 시 강도발현이 낮고, 상온양생 시 양생공간의 부족의 문제로 제품화가 어려웠던 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예측된다.

[0066] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.