



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0007301
(43) 공개일자 2017년01월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C04B 28/06 (2006.01) C04B 14/06 (2006.01)
 C04B 14/30 (2006.01) C04B 20/10 (2006.01)
 C04B 22/06 (2006.01) C04B 28/14 (2006.01)
 C04B 7/32 (2006.01) C04B 7/47 (2006.01)
 C04B 7/52 (2006.01) C04B 103/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C04B 28/065 (2013.01)
 C04B 14/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7032015
 (22) 출원일자(국제) 2015년05월13일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2016년11월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/FR2015/051275
 (87) 국제공개번호 WO 2015/173525
 국제공개일자 2015년11월19일
- (30) 우선권주장
 1454425 2014년05월16일 프랑스(FR)
- (71) 출원인
 케르네오스
 프랑스 에프-92800 퀴토, 파리스 라 디펜스, 이머
 블러 퍼시픽, 11쿠어 발미
- (72) 발명자
 투조, 브루노
 프랑스, 에프-69330 메이지유, 10 뒤 드 브레스트
- (74) 대리인
 특허법인세신

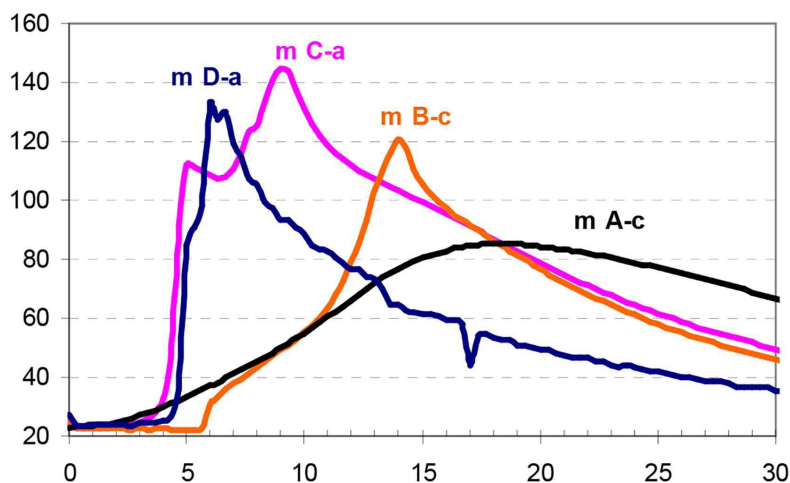
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 비정질 칼슘 알루미늄에이트 계 초고속 응결 시멘트

(57) 요약

본 발명은 초고속 응결 시멘트 조성물로서, 비정질 칼슘 알루미늄에이트 총 중량에 대하여, (a) 칼슘 옥사이드 CaO (C) 35 내지 55 중량%; (b) 알루미나 Al₂O₃ (A) 19 내지 55 중량% (C/A 몰비는 1.5 이상임); 및 (c) 실리카 SiO₂ 0 내지 10 중량%를 포함하는, 적어도 비정질 칼슘 알루미늄에이트를 함유하고, 상기 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 (d) 산화 철 Fe₂O₃ 5 내지 16 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 또한 상기 시멘트 조성물의 제조 방법 및 그것들의 용도들에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 14/303 (2013.01)

C04B 14/308 (2013.01)

C04B 20/1022 (2013.01)

C04B 22/064 (2013.01)

C04B 28/14 (2013.01)

C04B 7/32 (2013.01)

C04B 7/47 (2013.01)

C04B 7/52 (2013.01)

C04B 2103/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

초고속 응결 시멘트 조성물로서,

비정질 칼슘 알루미늄네이트 총 중량에 대하여,

(a) 칼슘 옥사이드 CaO (C) 35 내지 55 중량%

(b) 알루미늄나 Al_2O_3 (A) 19 내지 55 중량% (C/A 몰비는 1.5 이상임)

(c) 실리카 SiO_2 0 내지 10 중량%를 포함하는, 적어도 비정질 칼슘 알루미늄네이트를 함유하고

상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 (d) 산화 철 Fe_2O_3 5 내지 16 중량%를 포함하는, 초고속 응결 시멘트 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 비정질 칼슘 알루미늄네이트 총 중량에 대해 5 내지 10 중량%, 바람직하게는 5 내지 8 중량%의 산화 철 (d)를 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 비정질 칼슘 알루미늄네이트 총 중량에 대해 42 내지 52 중량%, 보다 바람직하게는 47 내지 51 중량%의 산화 칼슘 (a)을 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 비정질 칼슘 알루미늄네이트 총 중량에 대해 25 내지 48 중량%, 바람직하게는 34 내지 42 중량%의 알루미늄나 (b)를 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 비정질 칼슘 알루미늄네이트 총 중량에 대해 1 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 실리카 SiO_2 (c)를 추가로 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 물에서 $15.10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상의 분해 속도를 갖는, 시멘트 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 비정질 칼슘 알루미늄네이트는 2000 내지 7000 cm^2/g 범위의 표준 NF EN 196-6에 따라 측정된 비표면적(Blaine value)을 갖는, 시멘트 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 2개의 친수성 작용기 및 1개의 소수성 체인을 포함하는 유기 화합물을 포함하는 안티-에이징 표면 처리제를 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 시멘트 조성물의 총 중량에 대해 40 내지 70 중량%의 칼슘 سيل레이트와 30 내지 70 중량%의 비정질 칼슘 알루미늄네이트를 포함하는, 시멘트 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 초고속 응결 시멘트 조성물의 제조방법으로서,

- i) 원료 소스들을 용융하기 위한 로(furnace) 내로 적어도 칼슘 옥사이드, 알루미늄 및 산화 철을 장입하는 단계;
- ii) 액상 칼슘 알루미늄네이트 클린커를 형성하기 위해, 조성물의 용융을 가능케 하는 최소 온도에서, 원료들의 완전 용융을 이룰 수 있는 시간 주기 내에, 용융로에서 베이킹하는 단계;
- iii) 로의 출구에서 바로 상기 액상 칼슘 알루미늄네이트 클린커를 회수하는 단계;
- iv) 칼슘 알루미늄네이트계 클린커의 온도를 결정화 온도 아래의 온도로 급냉하고 그리고 비정질 칼슘 알루미늄네이트를 얻기 위하여, 상기 액상 칼슘 알루미늄네이트계 클린커의 베이킹 후에 냉각하는 단계;
- v) 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 얻기 위해, 선택적으로 칼슘 설페이트 및/또는 (상술한 것과 같은) 유기 제제로 이루어진 안티-에이징제와 함께, 단계 iv)에서 얻어진 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 클린커를 선택적으로 파쇄하는 단계; 및
- vi) 안티-에이징 표면 처리제를 구비한 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 얻기 위해, 칼슘 설페이트와 단계 v)에서 얻어진 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 선택적으로 결합하는 단계 및/또는 유기 화합물을 선택적으로 첨가하는 단계-단계 v) 동안 그것들이 첨가되지 않은 경우-를 포함하는 초고속 응결 시멘트 조성물의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 용융로는 반사로인, 초고속 응결 시멘트 조성물의 제조방법.

청구항 12

포틀랜드 시멘트들의 응결을 가속화하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 초고속 응결 시멘트 조성물의 용도.

청구항 13

에트링가이트를 형성하기 위한 제9항에 따른 초고속 응결 시멘트 조성물의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 모르타르 또는 콘크리트를 제조하는데 사용될 초고속 응결 시멘트의 분야에 관한 것이다.

[0002] 특히 본 발명은 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 초고속 응결 시멘트 조성물, 그것의 제조방법 및 그것의 용도에 관한 것이고, 특히 포틀랜드 시멘트들의 응결을 가속하기 위하여 또는 에트링가이트 형성을 최적화하기 위한 것이다.

배경 기술

[0003] 포틀랜드 시멘트계 및/또는 칼슘 알루미늄네이트 시멘트계 모르타르 또는 콘크리트 조성물의 응결의 조절이 예상되는 경우가 많이 있다. 거리 또는 도로 포장물, 보도물과 같은 토목 공사물의 건설 또는 보수가 특히 여기에 해당된다. 전기 케이블망, 가스 및 물 배분을 위한 파이프 망의 보전 및 건설이 또한 언급될 것이다. 기술적 시설의 보수 공사는 지하 공동들(cavities)을 파내는 것을 종종 필요로 하는데, 그런데 그것들이 이러한 시설의 사용자들에게 혼잡함(complications)의 원인이다. 그래서, 상기 시설이 공사의 마감 후에 가능한 신속하게 다시 사용될 수 있도록 이러한 공동들을 신속하게 충전되는 것이 필수적이다.

[0004] 최근 수년 동안, 시멘트 계통들의 조성물은 (매우) 높은 초기 강도를 갖는 콘크리트 제제들에 우호적으로 변해왔다. 그러나, 이러한 높은 기계적 저항성은 종종 (대략 몇 분의) 매우 빠른 초기 응결에 동조하고, 이것은 첨가제가 없는 이러한 형태의 콘크리트 캐스팅을 어렵게 하거나 또는 심지어 불가능하게 한다.

[0005] 이들 응결 시간을 늦추기 위해, 응결-조절제들이 개발되었다.

- [0006] 특허출원 EP 0081385는 응결이 응결 저해제, 예를 들어 붕산을 통해 억제되는 알루미늄 시멘트를 기재하고 있다. 알루미늄 시멘트 응결은 알루미늄 시멘트 중량에 대해 0.1 내지 10 중량% 범위의 양으로 알루미늄 시멘트 내의 재활성제, 예를 들어 석회가 포함되어 발생된다.
- [0007] 또한, 최근에 공지된 WO 2004/060828은 포틀랜드 시멘트 함유 조성물에 대한 응결제를 기재하고 있다. 이 응결제는 수성 형태이고, 칼슘 알루미늄에이트 및 이러한 칼슘 알루미늄에이트의 총 중량에 대해 0.5 내지 4 중량%의 응결 억제제 및 항-응결제를 포함한다. 특히, 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트의 응결 억제제는 붕산, 시트르산 또는 그것들의 염들 중 하나에서 선택된다.
- [0008] JP 2007-297250은 포틀랜드 시멘트, 1.25 내지 1.75의 CaO/Al₂O₃ 몰비를 갖는 비정질 칼슘 알루미늄에이트, 무수 칼슘 설페이트 및 응결-조절제(알칼리 금속 알루미늄에이트 및 유기 산)을 포함하는 초고속 응결 시멘트 조성물을 기재하고 있다.
- [0009] CN 102765738은 비정질 칼슘 알루미늄에이트 조성물 및 그의 제조방법을 기재하고 있다. 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 그것의 응결시간을 개선하기 위하여 시멘트계 조성물을 위한 첨가제로서 또는 강 제조를 위한 첨가제로서 사용될 수 있다. 특히, 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 그것의 총 중량에 대하여 CaO (C) 40 내지 60 중량%, Al₂O₃(A) 30 내지 60 중량%, S 0.01 내지 1 중량%, SiO₂ 1 내지 10 중량%, Fe₂O₃ 0.05 내지 3 중량%, CaF₂ 0.01 내지 5 중량%, MgO 1 내지 10 중량%, TiO₂ 0 내지 3 중량% 및 P 0.01 내지 1 중량%를 포함한다.
- [0010] JP 2007 297250은 포틀랜드 시멘트, 비정질 칼슘 알루미늄에이트, 무수 석고(칼슘 설페이트), 알칼리 금속 알루미늄에이트 및 첨가제들(가스-연행제(gas-entraining agent)) 및 불순물들을 함유하는 시멘트 조성물을 기재하고 있다. 이 문헌은 불순물들의 전체량이 10% 미만인 경우 이 불순물들은 비정질 칼슘 알루미늄에이트 특성들에 영향을 미치지 못하는 것을 교시한다.
- [0011] KR 10200 7001 6170은 칼슘 알루미늄에이트(유리화율이 80% 이상), 석고 및 알칼리 금속 알루미늄에이트를 포함하는 응결 가속제를 기재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 종래 기술의 응결 가속제들이 만족스럽더라도, 시멘트 및 특히 포틀랜드 시멘트와 조합되거나 조합되지 않은 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트의 응결을 조절할 수 있고, 얻어진 모르타르 또는 콘크리트의 기계적 특성들을 보존할 수 있는 새로운 조성물들이 여전히 요구된다.
- [0013] 따라서 본 발명의 목적은 상술한 단점들을 적어도 부분적으로 없애고, 이전에 언급한 최신 기술과 비교할 때 시간에 따라 시멘트의 응결을 특히 더 잘 조절할 수 있는 새로운 초고속 응결 시멘트 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상술한 공지기술의 단점을 제거하기 위하여, 본 발명은 비정질 칼슘 알루미늄에이트 총 중량에 대하여,
- [0015] (a) 칼슘 옥사이드 CaO (C) 35 내지 55 중량%,
- [0016] (b) 알루미늄 Al₂O₃ (A) 19 내지 55 중량% (C/A 몰비는 1.5 이상이고, 바람직하게는 1.7 이상임)
- [0017] (c) 실리카 SiO₂ 0 내지 10 중량%를 포함하는 적어도 비정질 칼슘 알루미늄에이트를 포함하는 초고속 응결 시멘트 조성물을 제공하고, 상기 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 (d) 산화 철 Fe₂O₃ 5 내지 16 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 특정 산화 철 Fe₂O₃ 함량이 얻어진 시멘트의 기계적 저항성 및 특히 그것의 초기 강도를 보전하는 동안 초반응성 비정질 칼슘 알루미늄에이트들의 반응 속도(reaction kinetic)를 조절할 수 있다는 것을 본 출원인은 놀랍게도 발견하였다.
- [0019] 실제로, 비정질 칼슘 알루미늄에이트들의 C/A 몰비가 높을(>1.5) 때, 본 발명에 따른 시멘트 조성물의 경우와 마찬가지로, 비정질 칼슘 알루미늄에이트들의 수화 반응이 초고속이다. 사실상, (약 10분의) 비정질 칼슘 알루미늄에이트들의 매우 빠른 경화 때문에, 이러한 화합물들에 기초한 시멘트 조성물을 구현하는 것은 복잡하거나 또는

심지어 불가능한 것으로 밝혀질 것이다. 전통적으로 알려진 바와 같이, 응결을 지연시키기 위해, 응결 억제제, 예를 들어 붕산 또는 시트르산을 첨가하는 것이 그 다음으로 바람직하다. 그러나, 이러한 첨가제는 기계적 특성들의 개발에 부정적 영향을 미치고 모르타르 또는 콘크리트로 쌓는 강도에 특히 해로운 것이다. 특히, 효과적으로 정확한 응결 시간을 목표로 하기 위한 응결지연제(retarder)의 정확한 첨가는 특히 온도 영향 예측(temperature effect anticipation)을 복잡하게 할 것이다. 따라서, 본 발명의 시멘트 조성물은 유리하게는 이러한 응결-조절제의 사용을 피하게 할 수 있고, 따라서 더 우수한 초기 기계적 저항성을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명의 시멘트 조성물은 유리하게는 종래의 전통적 시멘트 조성물들, 특히 응결 가속제 또는 응결지연제를 갖는 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 조성물들에 사용되는 것보다 더 저렴한 원료들을 사용하여 생산 비용을 감소시킬 수 있다. 실제로, 본 발명에 따르면, 응결 억제제를 첨가하는 것, 또는 알루미나 또는 산화 칼슘이 매우 풍부한 원료들을 선택하는 것이 더 이상 중요하지 않다.

[0021] 여기서 사용된 "시멘트"는 물과 함께 혼합될 때 페이스트를 형성하고, 반응에 의해 그리고 수화 공정에 의해 응결 및 경화되며, 일단 경화되면 물에서 조차도 저항성이 있고 안정성을 유지하는 수경 바인더, 즉 미세 파쇄 무기 재료를 의미할 것이다(Standard NF EN 197-1).

[0022] 이어지는 모든 명세서에서 달리 특정되지 않는다면, 본 발명에서 "X 내지 Y" 또는 "X와 Y 사이에 포함된"으로부터 범위로 언급된 값들은 X와 Y 값들을 포함할 것이다.

[0023] 여기서 사용된 "비정질 칼슘 알루미늄에이트"는 적어도 60%의 비정질상(amorphous phase)의 비율을 포함하며 그러므로 40% 이하의 결정상의 결정화상 비율을 포함하는 것을 의미할 것이다. 본 발명의 명세서에서, 적어도 60%의 비정질상의 비율은 적어도 65%, 적어도 70%, 적어도 75%, 적어도 80%, 적어도 85%, 적어도 90%, 적어도 95%, 적어도 97%, 적어도 98%, 적어도 99%를 의미할 것이다.

[0024] 결정상은 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2$, $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4$ 또는 그것들의 결합체 중의 하나일 수 있다. 바람직하게는 결정상은 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 또는 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 또는 그것들의 결합의 하나일 수 있다.

[0025] 개별적으로 고려되거나 또는 임의의 기술적으로 가능한 결합에 따른, 본 발명의 조성물의 기타 비제한적이고 유리한 특징들이 아래에 기술될 것이다.

[0026] 본 발명은 또한 다음 단계들을 포함하는, 상술한 초고속 응결 시멘트 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다:

[0027] i) 원료 소스들(raw material sources)을 용융하기 위한 로(furnace) 내로 적어도 칼슘 옥사이드, 알루미나 및 산화 철을 장입하는 단계;

[0028] ii) 액상 칼슘 알루미늄에이트 클린커(clinker)를 형성하기 위해, 조성물의 용융을 가능케 하는 최소 온도에서, 전형적으로 약 1250°C, 최대 2300°C에서, 상기 원료들의 완전 용융을 이룰 수 있는 시간 주기 동안에, 전형적으로 10 분 내지 10 시간 동안에 용융로에서 베이킹하는 단계;

[0029] iii) 일반적으로 1000°C 내지 1600°C의 온도로 로의 출구에서 바로 상기 액상 칼슘 알루미늄에이트 클린커를 회수하는 단계;

[0030] iv) 칼슘 알루미늄에이트계 클린커의 온도를 결정화 온도 아래의 온도(전형적으로 적어도 1200°C)로 급냉하고 그리고 비정질 칼슘 알루미늄에이트를 얻기 위하여, 상기 액상 칼슘 알루미늄에이트계 클린커의 베이킹 후에 냉각하는 단계;

[0031] v) 선택적으로 칼슘 설페이트를 갖는 단계 iv)에서 얻어진 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커를 선택적으로 파쇄(grinding)하는 단계.

[0032] 마지막으로, 본 발명은 또한 포틀랜드 시멘트의 응결을 가속시키고 그리고 특히 비정질 칼슘 알루미늄에이트가 칼슘 설페이트와 결합되었을 때 에트링가이트를 형성하기 위하여 초고속 응결 시멘트 조성물을 사용하는 것에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0033] 비제한적 예들로서 주어진, 첨부 도면들을 참고하여 이어지는 발명의 설명은 본 발명의 내용 및 본 발명이 구현될 수 있는 방법을 보다 잘 설명할 것이다.

도 1은 분 단위의 시간의 함수로서, 4개의 모르타르 조성물들의 온도 증가를 °C로 나타낸 다이어그램이다: m C-a는 본 발명에 따른 것, m D-a는 또한 비정질 칼슘 알루미늄에이트계이지만 낮은 철 함량을 갖는 것, m A-c 및 m B-c는 비교 조성물들로서 결정화된 칼슘 알루미늄에이트들 (발열 반응).

도 2는 도 1에서 나타낸 발열 반응 동안 계산된, 4개의 모르타르 조성물 m C-a, m D-a, m A-c 및 m B-c의 가열 속도(heating rate)를 °C로 나타낸 다이어그램이다.

도 3은 4개의 모르타르 조성물 m C-a, m D-a, m A-c 및 m B-c의 인장 강도 테스트 동안 분 단위의 시간의 함수로서 daN에서 측정된 인장 강도를 나타내는 다이어그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 출원인은 건설 전문가들의 요구들에 맞추어진, 즉 종래의 응결-조절제들의 첨가가 필요하지 않는, 이러한 유형의 시멘트로부터 제조된 이러한 콘크리트 또는 모르타르의 캐스팅을 용이하게 하면서 높은 기계적 성질들을 구비한, 높은 반응성 비정질 칼슘 알루미늄에이트에 기반한 신규한 시멘트 조성물의 개발에 중점을 두었다.
- [0035] 상술한 바와 같이, 본 발명은 비정질 칼슘 알루미늄에이트 총 중량에 대하여 다음을 포함하는 적어도 비정질 칼슘 알루미늄에이트를 포함하는 초고속 응결 시멘트 조성물에 관한 것이다:
- [0036] (a) 칼슘 옥사이드 CaO (C) 35 내지 55 중량%
- [0037] (b) 알루미늄 Al₂O₃ (A) 19 내지 55 중량% (C/A 몰비는 1.5 이상이고, 바람직하게는 1.7 이상임)
- [0038] (c) 실리카 SiO₂ 0 내지 10 중량%를 포함하고
- [0039] 상기 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 (d) 산화 철 Fe₂O₃ 5 내지 16 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 여기에서 사용된 "산화 철 Fe₂O₃ 적어도 5%"는 다음의 모든 중량 퍼센트를 포함한다: 5%, 5.5%, 6%, 6.5%, 7%, 7.5%, 8%, 8.5%, 9%, 9.5%, 10%, 10.5%, 11%, 11.5%, 12%, 12.5%, 13%, 13.5%, 14%, 14.5%, 15%, 15.5%, 16%.
- [0041] 따라서, 당업자에 의해 예측될 수 있는 것과는 반대로, 시멘트 조성물 내의 상대적으로 높은 산화 철 함량은 상대적으로 신뢰할 수 있는 모르타르 조성물을 얻는 동안, 비정질 칼슘 알루미늄에이트의 초-반응성을 손상시키지 않지만, 그것의 응결을 조절하는 것을 단순히 용이하게 한다.
- [0042] 또한, 기계적 강도들을 신속하게 얻는 모르타르 또는 콘크리트를 사용하는 것은 경제적으로 유용하다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 시멘트 조성물 내에 존재하는 칼슘 알루미늄에이트는 철이 풍부하다. 특히, 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 칼슘 알루미늄에이트 총 중량에 대해 (d) 5 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 10 중량%, 가장 바람직하게는 5 내지 8 중량%의 산화 철을 포함할 수 있다.
- [0044] 특히, 비정질 칼슘 알루미늄에이트는 그것의 총 중량에 대해 (a) 35 내지 55 중량%, 바람직하게는 42 내지 52 중량%, 보다 바람직하게는 47 내지 51 중량%의 산화 칼슘을 포함한다.
- [0045] 산화 칼슘의 함량이 35 중량% 미만의 경우, 본 발명에 따른 시멘트 조성물은 덜 반응적인 반면에; 산화 칼슘의 함량이 55 중량% 초과인 경우, 용융로, 특히 반사로에서 화합물을 용융시키는 것이 보다 더 어려워 진다.
- [0046] 전형적으로, 비정형 칼슘 알루미늄에이트는 그것의 총 중량에 대해 (b) 19 내지 55 중량%, 바람직하게는 25 내지 48 중량%, 그리고 심지어 보다 바람직하게는 34 내지 42 중량%의 알루미늄을 포함할 수 있다.
- [0047] 알루미늄 함량은 특히 산화 칼슘 함량에 의존하고, C/A 몰비가 1.5 이상, 바람직하게 2 이상, 및 가장 바람직하게 1.5 내지 3 범위가 될 수 있다.
- [0048] 또한, 비정형 칼슘 알루미늄에이트는 그것의 총 중량에 대해 1 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 3 내지 6 중량%의 실리카 SiO₂를 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 비정형 칼슘 알루미늄에이트는 알루미늄에이트 칼슘 총 중량에 대해 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0 내지 3 중량%의 불순물들(상술한 (a) 내지 (d) 화합물들과 다름)을 포함할 수 있다. 이 불순물들은 예를 들어 산화 티타늄(TiO₂) 또는 산화 마그네슘(MgO)일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명에 따른 시멘트 조성물에 존재하는 칼슘 알루미늄에이트는 $15 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

이상, 바람직하게는 $20 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 이상의 물에서의 분해 속도(dissolution rate)를 갖는다.

- [0051] 이 속도는 $0.5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ 의 슬러리 내의 칼슘 알루미늄에이트에 의해 5분 내에 물에서 방출되는 칼슘을 정량하여 (determination) 측정하였다. 칼슘 농도는 300 초(5분)으로 나누어지며 또한 BET 표면적($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 로 표시됨)과 물질 중량(1 리터당 0.5 g)의 곱에 의해 계산된 칼슘 알루미늄에이트 표면으로 나누어진다.
- [0052] 본 발명의 추가 특징에 따르면, 칼슘 알루미늄에이트는 2000 내지 $7000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 범위의, 바람직하게는 3000 내지 $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 범위의, 표준 NF EN 196-6에 따라 측정된 비표면적(Blaine value)을 갖는다.
- [0053] 본 발명의 추가 특징에 따르면, 시멘트 조성물은 2 내지 $5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위의, 보다 바람직하게는 2.5 내지 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위의, 그리고 가장 바람직하게는 2.7 내지 $3.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 범위의 비중을 갖는다.
- [0054] 전형적으로, 칼슘 설페이트는 천연 또는 합성 기원의 무수물, 석고, 또는 반수화물 형태이다. 바람직하게는, 칼슘 설페이트는 무수물 형태이다.
- [0055] 유리하게는, 시멘트 조성물은 시멘트 조성물의 총 중량에 대해, 이전에 정의한 것처럼, 30 내지 70 중량%의 비정질 칼슘 알루미늄에이트, 그리고 40 내지 60 중량%의 칼슘 설페이트를 포함하고, 특히 본 발명의 시멘트 조성물은 45 내지 55 중량%의 비정질 칼슘 알루미늄에이트 및 45 내지 55 중량%의 칼슘 설페이트를 포함할 수 있다.
- [0056] 이 형태의 화합물들, 즉 이전에 기술한 것과 같은 비정질 칼슘 알루미늄에이트, 및 칼슘 설페이트로 이루어진 모르타르 또는 콘크리트는 전통적인 조성물과 비교하여 많은 이점들을 갖고, 빠른 응결 시간과 빠른 강도의 발전 (development)뿐만 아니라 적절한 수축 보상(shrinkage compensation)이 주 이점이다. 이 이점들은 반수화물 및 무수물 형태에서, 수화 공정 및 특히 칼슘 설페이트의 존재에 구속된다.
- [0057] 시멘트 조성물은 또한 안티에이징 표면 처리를 포함할 수 있다.
- [0058] 적어도 2개의 친수성 작용기 및 1개의 소수성 체인을 갖는 유기 화합물은 얻어진 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트의 반응성 또는 기계적 저항성을 유지하면서, 상기 시멘트의 수명을 개선할 수 있다는 것을 출원인은 또한 놀랍게도 발견하였다.
- [0059] 이러한 유기화합물들은 비정질이 아닌(non-amorphous) 수경 바인더에 관한 WO 03/010109에 기재된 유기화합물들에 해당될 수 있다. 그러나, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 비정질 칼슘 알루미늄에이트들은 결정질 수경 바인더들의 표면 성질들과 아주 다른 표면 성질들을 가지며, 특히 그것들은 본 발명의 시멘트 조성물이 안티-에이징 표면 처리제로 코팅될 수 있는 가능성을 타협하게 할 수 있는 매우 높은 용해율을 가진다.
- [0060] 시멘트 조성물 내의 이러한 유기 화합물의 중량 농도는 유리하게는 시멘트 조성물 중량에 대하여, 0.025 중량% 내지 5 중량%의 범위에 있고, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 2.5 중량%의 범위에 있고, 보다 더 유리하게는 0.1 중량% 내지 1 중량%의 범위에 있다.
- [0061] 여기서 사용된 "친수성 성질(hydrophilic character)"을 갖는 작용기들은 물-함유 매질과 양립성을 보장할 수 있게 하는 작용기들을 의미할 것이다. 또한, 이 친수성 작용기들은 유리하게는 수경 바인더 내에 존재하는 양이온들 또는 금속 원소들과 반응할 수 있다.
- [0062] 본 발명에서 적절하게 사용될 수 있는 작용기들은 특히 카복실산, 산 무수물, 산 할로젠화물 및 1차 아민 작용기들이다.
- [0063] 본 발명의 바람직한 작용기들은 산 작용기들 및 산 무수물 작용기들이다.
- [0064] 유기 생성물의 소수성 성질은 지방족, 방향족, 알킬방향족, 또는 아릴지방족 탄화수소 체인에 의해 제공된다. 지방족, 아릴지방족, 선형, 순환형, 분기형 또는 치환형 체인들이 본 발명에서 바람직하다. 그것들은 유리하게는 2 내지 13 탄소 원자들을 포함한다.
- [0065] 본 발명의 방법의 하기 설명에서 나중에 기술되는 바와 같이, 실시예 1에서의 유기화합물은 분말로서의 상기 유기화합물의 그리고 본 발명에 따른 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커(즉, 높은 산화 철 함량을 가짐)의 공동-파쇄(co-grinding) 단계 동안에 본 발명에 따른 시멘트 조성물에 도입된다. 실시예 2에서 상기 유기화합물은 파쇄되기 전에, 상기 유기화합물의 용융 온도보다 높은 온도이고 또한 그의 분해 온도보다 낮은 온도에서 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커와 함께 고온 혼합된다.

- [0066] 그러므로, 필름-형성 성질(film-forming character)을 갖는 유기 화합물들이 바람직할 것이다.
- [0067] 그러나, 이 성질이 바람직한 경우에만 요구된다. 따라서 어떠한 필름 형성 성질도 없지만 습윤 특성을 가져 수경 바인더 그레이들 상에 흡수될 수 있는 유기 화합물이 또한 본 발명에서 적합하다.
- [0068] 본 발명에서 적절하게 사용될 수 있는 유기 화합물로서 언급되는 것은 글루타르산, 숙신산, 아디프산, 옥탄디오산(octanedioic acid), 데칸디오산(decanedioic acid), 도데칸디오산(dodecanedioic acid), 브라실산과 같은 디카르복실산 등의 폴리카르복실산 및 그것들의 무수물 및 산 할로겐화물, 올쏘프탈산, 테레프탈산 또는 이소프탈산과 같은 프탈산들이다. 아디프산이 특히 바람직하다.
- [0069] 본 발명의 보호범위를 이탈하지 않고 산들을 혼합물로서 사용하는 것, 그리고 보다 구체적으로는 아디프산, 숙신산 및 글루타르 산의 결합을 사용하는 것도 예상할 수 있다. 이러한 혼합물은 공업 공정들에서의 아디프산 제조의 부산물이다.
- [0070] 본 발명의 안티 에이징 유기화합물로 그렇게 코팅된 비정질 칼슘 알루미늄네이트들은 수분율(moisture regain)에 덜 민감하여, 예를 들면 사일로, 가방, 용기와 같은 다양한 보관 옵션(conditioning options)에서의 보존가능 기간을 증가시킬 수 있다. 또한, 분말 유동성(powder flowability)은 용기들을 비울 때 증가된다.
- [0071] 또한, 본 발명은 본 발명의 시멘트 조성물의 제조방법에 관한 것이다.
- [0072] 특히, 초고속 응결 시멘트 조성물의 제조방법은 다음의 단계를 포함한다:
- [0073] i) 원료 소스들을 용융하기 위한 로(furnace) 내로 적어도 칼슘 옥사이드, 알루미늄 및 산화 철을 장입하는 단계;
- [0074] ii) 액상 칼슘 알루미늄네이트 클린커(clinker)를 형성하기 위해, 조성물의 용융을 가능케 하는 최소 온도에서, 전형적으로 약 1250°C, 최대 2300°C에서, 상기 원료들의 완전 용융을 이룰 수 있는 시간 주기 동안에, 전형적으로 10 분 내지 10 시간 동안에 용융로에서 베이킹하는 단계;
- [0075] iii) 전형적으로 1000 내지 1600°C 범위의 온도에서 로의 출구에서 바로 상기 액상 칼슘 알루미늄네이트 클린커를 회수하는 단계;
- [0076] iv) 칼슘 알루미늄네이트계 클린커의 온도를 결정화 온도 아래의 온도로 급냉하고 그리고 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 클린커를 얻기 위하여, 상기 액상 칼슘 알루미늄네이트계 클린커의 베이킹 후에 냉각하는 단계;
- [0077] v) 칼슘 설페이트 및/또는 (상술한 것과 같은) 유기 제제(organic agent)로 이루어진 안티-에이징제를 선택적으로 갖는 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 얻기 위해, 단계 iv)에서 얻어진 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 클린커를 선택적으로 파쇄(grinding)하는 단계.
- [0078] vi) 안티-에이징 표면 처리제를 구비한 비정질 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 얻기 위해, 칼슘 설페이트와 단계 v)에서 얻어진 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 선택적으로 결합하는 단계 및/또는 유기 화합물을 선택적으로 첨가하는 단계-만약 단계 v) 동안 그것들이 첨가되지 않은 경우-.
- [0079] 제1 변형 실시형태에 따르면, 칼슘 설페이트 및/또는 안티-에이징 유기 화합물은 파쇄 단계 v) 동안 비정질 칼슘 알루미늄네이트 클린커와 결합될 수 있다. 안티-에이징 표면 처리제를 포함하는 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트를 얻기 위해, 일반적으로 유기 화합물은 분말, 예를 들어 평균 입자 크기 300 μm 이하를 갖는 분말이 된다.
- [0080] 또 다른 변형 실시형태에 따르면, 이 화합물들은 파쇄 단계 v)의 마지막에 얻어진 칼슘 알루미늄네이트계 시멘트와 결합될 수 있다.
- [0081] 일반적으로, (상술한 것과 같은) 유기 화합물은 상기 유기 화합물의 용융 온도보다 높은 온도이고 그것의 분해 온도보다 낮은 온도에서 칼슘 알루미늄네이트-함유 시멘트와 고온-혼합된다. 이 온도들 또는 과정의 온도 범위들은 유기 화합물의 본질(nature)에 따른다.
- [0082] 본 발명의 방법에 따르면, 칼슘 소스는 스틸 생산 또는 전기야금에서 유리된 클린커 또는 다른 슬래그들 또는 이들의 조합물들 중 하나와 같은 석회석, 석회 및 석회석 및 석회를 사용하는 방법들에서 나온 부산물들일 수 있지만; 알루미늄 소스 및 또한 산화 철 소스는 보크사이트(보크사이트 모노하이드레이트 및/또는 보크사이트 트리하이드레이트), 커런덤 휠(corundum wheels), 촉매 기질들, 내화벽돌들, 수산화물들, 야금 등급 알루미늄들, 하소된 알루미늄들 및 용융된 알루미늄들, 알루미늄 공정의 부산물 및 고 함량 알루미늄을 갖는 등외품들(offgrades) 또는 이들의 조합물들 중 하나에서 선택될 수 있다.

- [0083] 예를 들어, 보크사이트 트리하이드레이트는 46 내지 50 중량%의 알루미늄, 14 내지 20 중량%의 산화 철 및 7 내지 12 중량%의 실리카를 포함할 수 있다. 그리고 이것은 알루미늄 및 산화 철 양자의 소스이다.
- [0084] 산화 칼슘, 알루미늄 또는 철의 소스인 이 원료들은 일반적으로 보크사이트와 같은 블록들 또는 석회석 블록들이 된다.
- [0085] 전형적으로, 산화 칼슘 및 알루미늄 소스의 총 중량에 대해, 30 내지 50 중량%, 바람직하게는 35 내지 45 중량% 및 가장 바람직하게는 40 중량%의 산화 칼슘 소스와 50 내지 70 중량%, 바람직하게는 55 내지 65 중량% 및 가장 바람직하게는 60 중량%의 알루미늄 소스(보크사이트)가 로(furnace) 내로 장입된다.
- [0086] 특히, 본 발명의 방법에서 사용된 용융로는 일반적으로 반사로이다.
- [0087] 반사로는 예를 들어 L-섹션, 즉 서로 연통하는(communicate) 수직부와 수평부를 가진다. 수직부는 수 미터의 높이에 이를 수 있다.
- [0088] 일반적으로, 석회석과 보크사이트 블록들이 수직부의 상부 부분에 위치한 구멍(aperture)을 통해 용융로 안으로 장입된다. 이 블록들은 수직부의 체적을 완전히 점하도록 로 안으로 장입되며, 그래서 그것들은 수평부와 수직부의 접합부에서 블록들의 구배-형상 파일(slope-shaped pile)을 형성한다. 그 다음에 후자는 구배-형상 파일의 전방에서, 수평부에 위치한 화염(flame)에 의해 공격을 받는다. 이 화염은 약 1500℃ 보다 높은 온도 또는 심지어 2000℃ 보다 높은 온도로 뜨거워진다. 그래서 화염은 석회석과 보크사이트 블록들을 용융하도록 필요한 열량을 내어, 물질 액체조(material liquid bath)를 형성한다. 로의 원료 온도는 전형적으로 최대 1400 내지 1500℃까지 도달한다. 원료들이 일단 용융되면, 로의 수평부에 위치한 출탕구(tap hole)를 통해 배출된다.
- [0089] 공정 동안에, 연소가스들이 발생하고 상기 블록들과 비교하여 역류 경로(counter-current path)를 지난다. 그 다음에 연소가스들은 로의 수직부의 상부부분에 위치한 가스 스택(gas stack)을 거쳐 배출된다. 그래서 약 1500℃의 온도를 갖는 이 가스들은 구배-형상 파일 위에 있는 블록들 사이를 순환하고 열의 전달을 통해 블록들을 예열한다.
- [0090] 그래서, 원료 블록들은, 그것들이 화염과의 접촉부에 장입되는 순간부터 이미 건조공정을 겪으며, 그 다음에 로의 수직부로 상승하는 연소가스들에 의해 조절된 탈수(dehydration) 및 탈탄산화 과정(decarbonation)을 겪는다. 연소가스들에 의한 원료들의 예열은 보크사이트와 석회석 블록들의 다공성 스테킹에 의해 가능케 되며, 여기서 충분히 큰 직경에 의해 가스들이 그것을 관통할 수 있게 된다.
- [0091] 그래서, 적어도 칼슘 옥사이드, 알루미늄 및 산화철의 원료 소스들의 소성(firing)은 1250 내지 2300℃의, 바람직하게는 1300 내지 2000℃의, 그리고 전형적으로 1400 내지 1600℃의 온도에서, 바람직하게는 5 내지 12 시간 내에서, 특히 6 내지 10 시간의 시간 주기 내에서 이루어진다.
- [0092] 그래서 로의 출구에서, 칼슘 알루미늄에이트 클린커가 얻어진다. 이 클린커는 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커를 얻기 위하여 소성 직후에 급냉(quenched)된다.
- [0093] 바람직하게는, 상기 냉각은 10 내지 25℃/초, 바람직하게는 15 내지 20℃/초의 구배로 수행될 수 있다.
- [0094] 하나의 예로서, 상기 급냉(quenching)은 500℃를 초과하지 않는, 바람직하게는 100℃를 초과하지 않는 공기의 온도로 1 분 이하의, 유리하게는 15 초 이하의 시간 주기 동안에 액상 클린커를 공기 급냉함으로써 이루어질 수 있다. 예를 들면, 수평의 공기 송풍(air blast)이 송풍할 로의 출구에 제공될 것이며 클린커의 냉각을 가속시키기 위하여 클린커를 분산시킬 것이다.
- [0095] 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커가 일단 냉각되면, 500 μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는 비정질 칼슘 알루미늄에이트계(수경 바인더) 시멘트를 얻기 위하여 미세하게 파쇄될 수 있다.
- [0096] 변형 실시예에 의하면, 비정질 칼슘 설페이트-알루미늄에이트 시멘트(calcium sulfo-aluminate cement)를 형성하기 위하여 칼슘 알루미늄에이트 클린커는 칼슘 설페이트와 공동-파쇄될 수 있다.
- [0097] 또 하나의 변형 실시예에 의하면, 칼슘 설페이트는 단계 v)의 마지막에서 앞서 파쇄된 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트와 결합될 수 있다.
- [0098] 본 발명에 따른 시멘트 조성물의 제조 방법이 칼슘 설페이트 첨가의 단계를 포함할 때는, 시멘트 조성물은 바람직하게는 시멘트 조성물 총 중량에 대하여, 비정질 칼슘 알루미늄에이트(앞서 정의된 바와 같은) 40 내지 60 중량% 및 칼슘 설페이트 40 내지 60 중량%를 포함하며 특히, 본 발명에 따른 시멘트 조성물은 비정질 칼슘 알루미

네이트 45 내지 55 중량% 및 칼슘 설페이트 45 내지 55 중량%을 포함할 수 있다.

- [0099] 본 방법은 예를 들면 상술한 바와 같은, 산화철 Fe₂O₃이 풍부한 비정질 칼슘 알루미늄네이트들에 기반한 시멘트 조성물을 제조하는 것을 가능케 한다. 본 방법에 따라 제조된 시멘트 조성물은 본 발명에 따른 조성물과 동일한 특성들을 갖는다. 이 특성들은 이미 앞에서 언급되었기 때문에 이후에는 더 상세하게는 기술되지 않을 것이다.
- [0100] 또한 본 발명의 목적은 포틀랜드 시멘트들의 응결을 가속화하기 위해 상술한 바와 같은 초고속 응결 시멘트 조성물의 용도를 제공하는 것이다.
- [0101] 일반 포틀랜드 시멘트, 고속-응결 포틀랜드 시멘트, 초고속 응결 포틀랜드 시멘트, 화이트 포틀랜드 시멘트 등과 같은 임의의 포틀랜드 시멘트가 적절하게 사용될 수 있다.
- [0102] 이러한 사용을 위해 첨가될 본 발명에 따른 시멘트 조성물의 양은 바람직하게는 사용된 다른 성분들의 본질(nature) 및 예상 특성들에 따라서, 포틀랜드 시멘트 중량의 8 중량%로부터 20 중량%로 변한다. 포틀랜드의 성질, 우선 그의 C3A 함량, 그것의 미세도(fineness), 첨가 유형 및 만약 있다면, 본 발명의 시멘트 조성물에서의 칼슘 설페이트의 성질 또는 포틀랜드에 존재하는 칼슘 설페이트의 성질이 첨가될 양을 결정할 것이다.
- [0103] 본 발명의 시멘트 조성물은 화학 구조(칼슘 설페이트와 결합되거나 결합되지 않은 산화 철이 풍부한 비정질 칼슘 알루미늄네이트) 때문에, 그리고 그것의 비정질 및 미세 특징(fine character) 때문에 칼슘 알루미늄네이트에 강한 반응성을 제공한다. 포틀랜드 시멘트의 설페이트와의 결합율은 종래의 칼슘 알루미늄네이트들(결정화된)의 결합을 보다 더 크고 빠르다. 게다가, 칼슘 설페이트 무수석고의 존재는 포틀랜드의 수화상(hydrated phases)을 보완하는 에트링가이트 형성을 통해 내성들(resistances)을 신속하게 얻는 것을 가능케 한다. 그래서, 본 발명에 따른 시멘트 조성물의 성능(efficiency)은 종래의 칼슘 알루미늄네이트의 성능 보다 더 좋고 동일한 신속(fastness)에 요구되는 양들은 그렇게 많지 않다.
- [0104] 게다가, 본 발명의 목적은 초고속 응결 시멘트 조성물이 칼슘 설페이트를 포함할 때 에트링가이트를 형성하기 위하여 상술한 바와 같은 초고속 응결 시멘트 조성물의 용도를 제공하는 것이다.
- [0105] 본 발명에 따른 시멘트 조성물은 또한 모르타르 또는 콘크리트 조성물들을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0106] 일반적으로 모르타르 조성물은 바로 사용할 수 있는 건조분말의 형태를 가지며 또한 모르타르 조성물은 적어도 위에서 수경 바인더로서 기재된 바와 같은 시멘트 조성물 및 적어도 하나의 골재, 그리고 선택에 의한 하나의 첨가제 및/또는 공동 혼합물(common admixture)을 포함할 수 있다.
- [0107] 예를 들면, 건조 모르타르 또는 건조 콘크리트 조성물은 상기 모르타르 조성물 총중량에 대하여:
 - [0108] - 본 발명에 따른 시멘트 조성물 및/또는 포틀랜드 시멘트와 같은 수경 바인더 15 내지 50 중량%, 바람직하게는 30 내지 40 중량%,
 - [0109] - 무기 충전제들 25 내지 80 중량%, 바람직하게는 50 내지 70 중량%,
 - [0110] - 유동화(fluidizing) 조성물 0 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%,
 - [0111] - 기타 첨가제들(가속제, 응결지연제, 소포제, 공기연행제(air-entraining agents), 콘크리트 가공성-개선제, 발수제) 0 내지 5중량%. 후자들은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0112] 앞에서 언급된 바와 같이, 본 발명에 따른 시멘트 조성물은 수경 바인더(칼슘 설페이트 유·무의 칼슘 알루미늄네이트)의 응결을 조절할 수 있는 산화철이 풍부할 수 있기 때문에, 응결지연제를 건조 모르타르 또는 콘크리트 조성물에 첨가하는 것이 반드시 필요한 것은 아니다.
- [0113] 잘 알려진 바와 같이, 모르타르는 시멘트와 모래/충전제들의 결합을 포함하며, 반면에 콘크리트는 각각은 당업자에게 알려진 비율로 추가적으로 몇몇의 골재들을 포함할 수 있다.
- [0114] 하기 예들은 본 발명을 제한하지 않고 본 발명을 예시할 것이다. 하기 설명에 달리 특정하지 않는다면 퍼센트는 중량으로 표시된다.
- [0115] 실시예
- [0116] **실시예 1**
- [0117] A) 시멘트 조성물들의 제조

[0118] 본 발명에 따른 하나의 시멘트 조성물(C-a)와 3개의 비교 조성물들(A-c; B-c 및 D-a)을 제조하였다: A-c와 B-c는 종래의 (결정화된) 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트인 반면, D-a는 비정질인 칼슘 알루미늄에이트계 시멘트이지만 산화 철 Fe₂O₃을 아주 조금 함유한다(0.7 중량%).

[0119] 모든 시멘트들은 1500°C 온도에서 8시간의 시간 기간 내에 반사 용융로에서 용융 공정을 통해 얻어진다. 로의 출구에서 클린커들 C-a 및 D-a은 비정질 칼슘 알루미늄에이트계 클린커를 얻기 위해 15초 동안 20°C의 공기 흐름으로 급냉(quenching)을 수행하였지만, 클린커들 A-c 및 B-c는 서서히 냉각하였다. 그 후 클린커들은 5000 cm²/g의 비표면적(Blaine value)을 얻기 위해 파쇄되었다.

[0120] 조성물들의 다양한 제제들이 아래의 표 1에 주어진다.

표 1

	중량 %				
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	기타
C-a	47.4	38	4.7	7.2	2.8
A-c	38.6	39	4.5	15.2	2.7
B-c	47.7	37.8	4.2	7.6	2.7
D-a	51.4	39.1	5.7	0.7	2.5

[0122] 테스트된 시멘트들은 다음의 광물학적 상들을 갖는다:

표 2

형태	상들 (%)							
	NC*	C12A7	CA	C3A	C2S	C4AF/CT	C2AS	스피넬
C-a	98	2	0	0	0	0	0	0
A-c	0	4	57	0	12	19	2	6
B-c	0	61	0	0	16	23	0	0
D-a	99	0	0	1	0	0	0	0

[0124] *NC : 비 결정질

[0125] B) 모르타르 조성물들의 제조

[0126] 상기의 4개의 시멘트 조성물들은 4개의 모르타르 조성물들을 제조하는데 사용되고, 이것의 제제들은 다음의 표 3에 주어진다:

표 3

화합물들	기능	양 (중량%)			
		m A-c	m B-c	m C-a	m D-a
A-c	바인더	60	-	-	-
B-c		-	60	-	-
C-a		-	-	60	-
D-a		-	-	-	60
NE 14	모래	To 100			
Conpac500	유동화제(Peramin)	0.2			
시트르산	응결 억제제	-	-	-	0.05
리튬 카보네이트	응결 가속제	0.4	0.15	-	-
물		13	16	13	14

[0128] 이 4개의 제형들의 응결 시간은 응결 조절제들을 사용하여 3분으로 설정되었고, 물 함량은 다양한 테스트된 모르타르 조성물들에 대해 동일한 양상을 얻도록 정해졌다.

[0129] C) 특성(characterization)

- [0130] √ 발열 프로파일
- [0131] 모르타르들을 30초 동안 손으로 혼합하고, 이어서 30g의 혼합된 재료들을 온도 기록 디바이스, 테스트(Testo) 177과 연결된 열전대(thermocouple) 타입 K를 포함하는 실린더형 플라스틱 용기(25 mm × 100 mm, 직경 × 높이)에 즉시 붓는다.
- [0132] √ 인장 테스트
- [0133] 테스트된 조성물들의 매우 짧은 응결 시간에 기인한 실질적인 이유들로, 초기 강도는 적은 재료를 요구하는 인장 테스트를 주로 사용하여 측정하였다.
- [0134] 각 테스트에서, 표준화된 콘크리트 슬래브(30×30×10 cm, Rocholl GmbH)가 사용된다. 10 mm × 70 mm(직경 × 높이)의 9개의 구멍들을 각 슬래브에 뚫었다. 먼지를 각 구멍에서 제거하고, 이어서 구멍을 5분 동안 물로 포화시켰다. 인장 테스트 전에, 과량의 물을 구멍에서 제거하고, 테스트될 모르타르 조성물을 혼합 후 구멍에 캐스팅한다. 그 후에, 스틸 프레임(8 mm × 90 mm, 직경 × 높이)을 모르타르로 즉시 낙하시키고(plunged) 시간의 함수로서 파괴 하중을 측정하는 동력계와 접속한다.
- [0135] D) 결과
- [0136] 상기에서 나타난 것처럼, 발열 프로파일은 스틸 프레임을 통합시키는데 충분히 길고 초고속 경화를 제공하는데 충분히 짧은, 약 3분 내지 6분의 유사한 반응성을 얻기 위해 응결 시간이 조정된, 모르타르들에 영향을 받았다.
- [0137] 따라서, 시멘트들 "A-c" 및 "B-c"로부터 얻어진 모르타르들은 Li₂CO₃로 가속화된다. 시멘트 "D-a"로부터 얻어진 모르타르는 시트르산으로 지연되었지만, 시멘트 "C-a"로부터 본발명에 따라 얻어진 모르타르에는 종래의 응결-조절제가 사용되지 않았다.
- [0138] 수집된 데이터를 도 1에 요약하지만, 도 2는 (피크에서 첫번째 최대 온도의 발생으로부터) 이 실험에서 계산된 가열 속도를 나타낸다.
- [0139] 모든 모르타르들에 대해 시간에 따른 대응 발열 프로파일들은 온도 곡선 형태의 함수로, 2개의 주 그룹들로 분류될 수 있다:
- [0140] - 시멘트들 "B-c" 및 "A-c"에서 얻은 모르타르들, 여기에서 온도의 경미한 증가 및 저온 동역학(각각, "A-c" 및 "B-c"에 대해 5°C/min 및 14°C/min)은 처음 10분 내에 관찰될 수 있음.
- [0141] - 시멘트들 "D-a" 및 "C-a"에서 얻은 모르타르들, 온도가 상승하기 시작한 직후 발열 프로파일의 급격한 증가와 고온 동역학(각각, "D-a" 및 "C-a"에 대해 66.5°C/min 및 56°C/min)이 존재함.
- [0142] 도 3은 인장 테스트의 결과들을 나타낸다.
- [0143] 시멘트들 "A-c" 및 "B-c"에서 얻은 모르타르들과 관련하여, 인장 하중은 모르타르 "A-c"에 대해 1063 daN과 모르타르 "B-c"에 대해 1770 daN을 갖도록 처음 15분 내에 서서히 증가한다. 비교를 위해, 시멘트들 "C-a" 및 "D-a"에서 얻은 모르타르들은 인장 응력에 노출 후 단지 1분 이내에 1800 daN 값들이 얻어진다. 이것은 인장 응력 값이 그 후에 유의적으로 변하지 않고, 이것은 이 2개의 바인더들의 초-반응성을 설명한다.
- [0144] **실시예 2**
- [0145] 안티-에이징 표면 처리제를 제공한 본 발명에 따른 시멘트 조성물, 즉 B3와 안티-에이징 표면 처리제가 없는 본 발명에 따른 조성물, 즉 A3를 준비하였다.
- [0146] 이전처럼, 시멘트들은 1500°C 온도에서 8시간의 시간 기간 내에 반사 용융로에서 용융 공정을 통해 얻어진다. 로의 출구에서 클린커들은 비정질 칼슘 알루미늄이이트계 클린커를 얻기 위해 15초 동안 20°C의 공기 흐름으로 급냉을 수행하였다. 그 후에 클린커들은 테스트된 조성물들에 따라 3000 cm²/g의 비표면적(Blaine value)을 얻기 위해 파쇄되었다.
- [0147] 이 조성물들의 제형들은 다음의 표 4에 주어진다:

표 4

[0148]

시멘트 조성물들의 예시	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	기타	블레인 분말도 (Blaine fineness)(cm ² /g)	표면 처리제(시멘트 조성물의 중량에 대한 중량%)
A3	47.5	36.5	4,4	7,2	4,4	3000	없음
B3	47.5	36.5	4,4	7,2	4,4	3000	0.1% 아디프산 및 0.2% 파라핀

[0149]

중량 재증가 분석(weight regain assay)은 25g의 테스트 시멘트가 채워진 알루미늄 컵을 사용하여 시멘트 단독으로(A3 또는 B3) 수행하였다. 이렇게 준비된 컵의 중량을 재고 온도 20℃와 70% 상대습도 하에 두었다. 중량 재증가 테스트는 노출 시간의 함수로서 컵 중량 전개(evolution)를 모니터링한다. 결과는 시멘트 중량에 대해 중량 재증가%로 나타내었다.

[0150]

본 출원인은 안티-에이징제의 첨가가, 각각, 조성물 A3에 비해 조성물 B3에서 20℃와 70% 상대습도에서 13일간 저장 후에 중량 재증가를 70% 이상(71%) 감소시킬 수 있다는 것을 발견하였다.

[0151]

따라서, 안티-에이징제를 제공한 본 발명에 따른 시멘트 조성물은 종래 기술에 따른 시멘트 조성물들보다 더 적은 중량 재증가를 갖는다.

[0152]

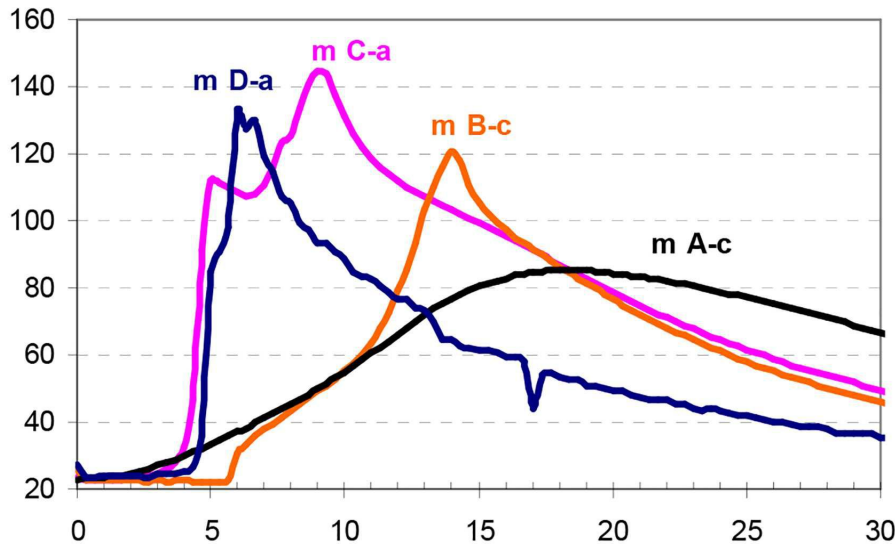
결과적으로, 본 발명의 시멘트 조성물은 수분에 덜 민감하고, 따라서 종래 기술의 시멘트 조성물들과 비교하여 개선된 저장 수명을 갖는다.

[0153]

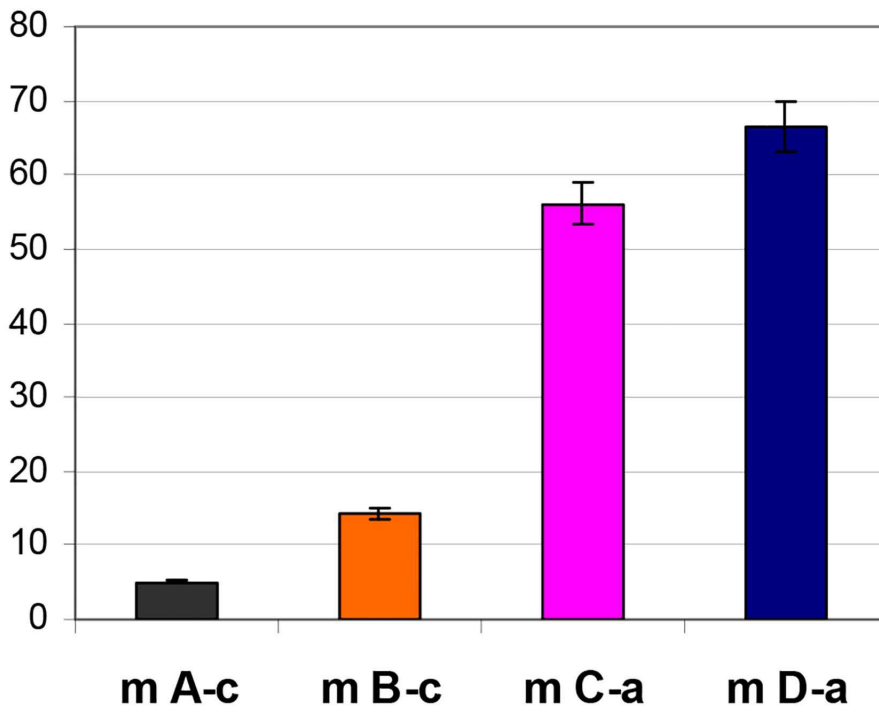
본 발명은 특정 실시형태와 관련하여 설명하였지만, 그것에 한정되지 않고, 기술된 수단들뿐 아니라 이들의 조합들의 기술적 등가물, 본 발명의 범위 내에서 제공되는 것을 모두 포함하는 것으로 이해될 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

