



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0036643
(43) 공개일자 2023년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 28/02 (2006.01) C04B 14/10 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01) C04B 22/06 (2006.01)
C04B 22/14 (2006.01) C04B 24/02 (2006.01)
C04B 24/26 (2006.01) C04B 24/32 (2006.01)
C04B 24/38 (2006.01) C04B 103/30 (2006.01)
C04B 103/44 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C04B 28/02 (2013.01)
C04B 14/104 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0119382
(22) 출원일자 2021년09월07일
심사청구일자 2021년09월07일

(71) 출원인
동남기업 주식회사
경기도 평택시 포승읍 평택항만길 356
디엘이앤씨 주식회사
서울특별시 종로구 통일로 134 (평동)

(72) 발명자
한형섭
경기도 평택시 비전2로 317 (비전동, 소사별 반도
유보라아이비파크 201동 1503호)

이동규
충청북도 청주시 상당구 중흥로 71 (용암동 건영
아파트 109동 1003호)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인 태웅

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물**

(57) 요약

본 발명은 시멘트를 포함하는 결합재, 물, 폴리칼본산계 감수제, 셀룰로스 증점제, 수축저감제가 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C04B 20/1055 (2013.01)
C04B 22/06 (2013.01)
C04B 22/066 (2013.01)
C04B 22/147 (2013.01)
C04B 24/02 (2013.01)
C04B 24/2647 (2013.01)
C04B 24/32 (2013.01)
C04B 24/38 (2013.01)
C04B 24/386 (2013.01)

(72) 발명자

박중필

경기도 평택시 청북읍 안청로4길 42 (EG더원 102동 802호)

유병현

경기도 평택시 신흥1로 67 (e편한세상 104동 1203호)

황병일

경기도 안양시 동안구 경수대로883번길 33 비산한 화꿈에그린아파트(107동 1501호)

김용로

서울특별시 도봉구 마들로 616 대상타운현대아파트 103동 1303호

구정모

서울특별시 강동구 고덕로 333 고덕그라시움 125동 1601호

최영락

서울특별시 성북구 북악산로 851, 106동 703호

김래환

경기도 광주시 태성로 130 힐스테이트태전 1615동 403호

명세서

청구범위

청구항 1

시멘트를 포함하는 결합재, 물, 폴리칼본산계 감수제, 셀룰로스 증점제, 수축저감제가 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 수축저감제는 부틸디글리콜, 부틸트라이글리콜, 메틸디글리콜, 부틸폴리글리콜, 에틸폴리글리콜, 메틸트라이글리콜, 에틸글리콜, 모노에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 중 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

아민계 첨가제 및 과황산나트륨이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

폴리에틸렌옥사이드, 마그네슘알루미늄실리케이트가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 5

제 3항에 있어서,

소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 6

제 4항에 있어서,

수산화마그네슘이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

칼슘설포알루미늄네이트, 석고, 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 중유동 콘크리트 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 동시에 만족되는 물론 수축저감제의 첨가에 의해 균열저항성을 향상시키면서도 강도저하를 제어할 수 있는 콘크리트 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 콘크리트 또는 시멘트 모르타르 등과 같은 시멘트 조성물은 시멘트와 물과의 반응으로 경화되는 수경성 반응물로서 물의 사용량에 따라 경화 후 압축강도 등의 물성이 바뀔 수 있다. 일반적으로 물의 첨가량이 증가하면 작업성이 향상되나 압축강도 등을 저하시키고 균열 발생을 초래할 수 있으므로, 시멘트 조성물에 대한 물의 사용량이 제한되며, 이러한 물성의 약화를 극복하기 위해 혼화제를 더 첨가하기도 한다.

[0004] 일반적으로 혼화제는 크게 AE제(air entraining admixture), 감수제(water reducing admixture), 고성능 감수제(high range water reducing admixture) 등이 사용된다. 이 중 AE제는 감수제 또는 고성능 감수제와 혼합되어 AE 감수제 및 고성능 AE 감수제로 분류되어 있다.

[0005] 한편 시멘트 경화체의 수축에 영향을 미치는 메커니즘은 표면자유에너지, 모세관 장력, 수분의 이동 및 분리압으로 크게 4종류를 들 수 있다. 이들 이론 중 건조수축에서 가장 많은 지지를 받고 있는 이론은 모세관 장력이론과 수분의 이동이론이다. 이러한 건조수축 진행과정은, 콘크리트가 건조 조건에 놓이면 표면부에 수분이동 발생하고, 표면부가 건조함에 따라 표면장력에 의한 내부수분이 표면부로 이동하며, 콘크리트 모세관내 압력 발생에 따른 수분의 이동 가속화가 진행되고, 내부수분이 차지하고 있는 체적이 감소되며, 이에 콘크리트내의 인장응력 유발되고 허용응력 초과시 건조수축균열 발생하게 되는 것이다.

[0006] 이러한 건조수축균열에 대한 저항성을 향상시키기 위한 기술의 예로서 대한민국 특허등록 제1568765호에서는 시멘트, 모래 및 물에 트레할로스(trehalose)를 첨가하되, 상기 시멘트 : 30 ~ 40 중량% 및 모래 : 60 ~ 70 중량%를 포함하는 결합재와, 상기 결합재 100 중량부에 대하여, 10 ~ 20 중량부로 첨가된 물 및 0.1 ~ 0.6 중량부로 첨가된 트레할로스를 포함하고, 상기 시멘트는, 포틀랜드 시멘트 : 25 ~ 30 중량%, 규사 : 35 ~ 45 중량%, 탄산칼슘 : 15 ~ 25 중량%, 소포제 : 0.05 ~ 0.10중량%, 수축저감제 : 0.1 ~ 5 중량%, 메틸셀룰로오즈(methyl cellulose) : 0.1 ~ 0.3 중량% 및 메틸에틸셀룰로오즈(methyl ethyl cellulose) : 0.1 ~ 0.2 중량%를 포함하며, 상기 규사는 0.01 ~ 0.3mm의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 건조수축 및 균열 방지용 콘크리트 조성물을 제시하고 있다.

[0007] 그러나 건조수축균열 등 균열저항성을 향상시키기 위해 수축저감제를 첨가하는 경우 초기 강도는 물론 장기강도에 있어서도 불리한 효과가 발현되는 문제가 있으며, 상기 기술에 의해서 근래에 요구되는 높은 감수성과 충분한 유동성 및 재료분리에 대한 저항성을 만족하기가 용이하지 않은 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허등록 제1568765호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 작업성, 재료분리에 대한 저항성을 향상시키는 것은 물론 균열에 대한 저항성을 향상시키기 위해 수축저감제의 적용에도 강도가 저하되는 것을 제어할 수 있는 콘크리트 조성물을 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명의 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 우수한 저수축 증유동 콘크리트 조성물(이하 "본 발명의 조성물"이라함)은, 시멘트를 포함하는 결합재, 물, 폴리칼본산계 감수제, 셀룰로스 증점제, 수축저감제가 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 하나의 예로 상기 수축저감제는 부틸디글리콜, 부틸트라이글리콜, 메틸디글리콜, 부틸폴리글리콜, 에틸폴리글리콜, 메틸트라이글리콜, 에틸글리콜, 모노에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 하나의 예로 아민계 첨가제 및 과황산나트륨이 더 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 하나의 예로 폴리에틸렌옥사이드, 마그네슘알루미늄실리케이트가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 하나의 예로 소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 하나의 예로 수산화마그네슘이 더 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 하나의 예로 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 더 포함되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 콘크리트 조성물은 작업성 및 재료분리에 대한 저항성이 향상되며 특히 수축저감제의 첨가에 의해 균열저항성을 향상시키면서도 강도 저감이 없는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 발명의 실시 예 및 실험 예를 첨부되는 도면을 통해 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0024] 본 발명의 조성물은, 시멘트를 포함하는 결합재, 물, 폴리칼본산계 감수제, 셀룰로오스 증점제, 수축저감제가 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명은 이하에서 설명하는 폴리칼본산계 감수제, 셀룰로스 증점제, 수축저감제가 포함되는 혼화제에 시멘트를 포함하는 결합재, 물을 포함하는데, 여기서 결합재에는 시멘트 외에 플라이애시, 고로슬래그 등이 포함될 수 있다.
- [0026] 상기 시멘트는 당업계에서 모르타르 또는 콘크리트 등에 포함되는 것이라면 종류에 한정하지 않으며, 바람직하게는 일반 포틀랜드 시멘트, 조강 포틀랜드 시멘트, 초조강 포틀랜드 시멘트, 중용열 포틀랜드 시멘트, 내황산염 포틀랜드 시멘트, 백색 포틀랜드 시멘트 및 초속경 시멘트 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니며, 시멘트 분말형태 뿐만 아니라 클링커 형태도 사용 가능하다. 다만 시멘트 클링커를 사용하는 경우 전처리로 소성 및 분쇄과정을 거친 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 물은 종류에 한정하지 않으나, 불순물이 없고 깨끗하게 정제된 물을 사용하는 것이 좋다. 또한 물과 결합재(W/B)는 설계기준강도 및 배합강도와 같은 콘크리트의 강도와 내구성 등을 결정하는 수치로서, W/B가 30 내지 55 중량%가 되도록 하는 것이 콘크리트의 건조수축, 재료 분리 등이 일어나지 않는 조건으로 바람직하다.
- [0028] 상기 고로슬래그는 선철 제조 공정의 부산물인 수재슬래그를 미분쇄한 것으로 시멘트의 장기강도를 높여주고, 수밀성, 내해수성을 증대시키는 역할을 하게 된다. 상기 고로슬래그는 분말도 2,000 내지 15,000 $\mu\text{m}/\text{g}$, 바람직하게는 4,000 내지 8,000 $\mu\text{m}/\text{g}$ 을 사용하는 것이 콘크리트 조성물의 유동성을 유지시키면서 콘크리트 조성물의 강도발현이 저하되지 않아 좋다. 또한 상기 고로슬래그는 전체 100 중량% 중에서 2 내지 6 중량%의 무수황산(SO_3)을 포함하는 것이 좋으며, 바람직하게는 2 내지 3 중량% 첨가하는 것이 좋다. 상기 무수황산은 고로슬래그를 미분쇄할 때 첨가되는 것이며, 보조자극제의 역할을 수행하게 된다.

- [0029] 상기 플라이애시는 포졸란 반응에 의하여 콘크리트의 장기 강도를 증진시키고 콘크리트 조직의 수밀성, 내구성, 내화성을 강화시키는 역할을 하는 것으로, 화력발전소에서 석탄을 사용하고 남은 석탄재로서 완전히 연소되어 비중이 2.0 내지 2.4, 바람직하게는 2.1 내지 2.2 범위에 드는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 분말도는 3,500 내지 4,500cm²/g, 강열 감량은 5% 미만인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한 본 발명의 조성물에는 상기에서 언급한 바는 없으나 굵은 골재와 잔 골재가 더 포함되는데, 상기 굵은 골재는 일반적으로 자갈(gravels)로도 불리며, 당업계에서 일반적으로 사용하는 것이라면 종류에 한정하지 않는다. 상기 굵은 골재는 부순 골재 또는 천연골재를 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 KS F 2502 또는 KS F 2527을 만족하는 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0031] 상기 잔골재는 일반적으로 모래라고 통칭되는 것으로 미세골재, 거친골재 모두 사용이 가능하다. 상기 미세골재는 4번 체(ASTM C125, 4.75mm)를 거의 완전하게 통과하는 물질이 좋으며, 실리카 모래 등을 사용하는 것이 좋다. 상기 거친 골재는 4번 체(ASTM C125, 4.75mm)에 주로 남아있는 물질, 예를 들어 실리카 모래, 석영, 대리석, 화강암, 석회석, 방해석, 장석, 충적사, 기타 모래 등 다른 내구성 골재 또는 이들의 혼합물이 좋다. 또한 본 발명에서는 콘크리트의 유동성을 결정하기 위하여 잔골재율(S/a)이 35 내지 55 부피%를 만족하는 것이 좋은데, 이는 전체 골재(모래+자갈, a)체적에 대한 모래(S)의 체적비로 계산할 수 있다.
- [0032] 상기 폴리칼본산계 감수제의 경우 기존에 사용하던 혼화제에 비하여 우수한 감수성을 발휘할 뿐만 아니라, 슬럼프 로스가 적고, 또한 우수한 혼련성을 가지는 특징이 있다. 이러한 폴리칼본산계는 1개의 주쇄와 측쇄로 구성되어 주쇄는 시멘트 입자의 간격을 넓혀 혼합수가 효과적으로 시멘트와 접촉하여 수화반응을 원활하게 하는 기능을 하여 주로 콘크리트의 감수효과를 높이는 역할을 하고, 측쇄는 시간에 따라 감소하는 콘크리트의 유동특성을 지연시켜 작업성 즉 유동성을 높이는 역할을 하는 것이다.
- [0033] 또한 상기 셀룰로오스 증점제는 재료분리에 대한 저항성을 향상시키도록 하는 것이다. 폴리칼본산계 감수제의 첨가에 의해 작업성이 향상되나 재료분리에 취약할 수 있는 바, 본 발명에서는 셀룰로오스 증점제가 더 첨가되도록 하는 것이다. 여기서 셀룰로오스 증점제는 그 종류를 한정하지 않으나 예로 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스와 같은 메틸계 셀룰로오스; 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카복시에틸셀룰로오스와 같은 에틸계 셀룰로오스; 히드록시프로필셀룰로오스와 같은 프로필계 셀룰로오스에서 선택되는 셀룰로오스계 증점제를 사용할 수 있다.
- [0034] 상기 수축저감제는 물의 물리적 특성을 바꾸는 것을 특징으로 하는 유기계의 혼화제로서 수축을 지배하는 모세관 응축수에 용해하여 표면장력을 저감시킴으로써 건조시에 모세관 장력을 작게 하여 수축을 저감시키는 기능이 발휘되도록 하는 것이다.
- [0035] 상기 수축저감제는 부틸디글리콜, 부틸트라이글리콜, 메틸디글리콜, 부틸폴리글리콜, 에틸폴리글리콜, 메틸트라이글리콜, 에틸글리콜, 모노에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리알킬렌글리콜 중 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 한편 상기 수축저감제는 콘크리트의 Ca²⁺ 농도에 영향을 주어 초기 및 장기강도가 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [0037] 이에 본 발명에서는 수축저감제 등의 첨가에 따라 초기 및 장기강도가 저하되는 것을 제어하기 위해 과황산나트륨 및 아민계 첨가제의 혼합물이 더 첨가되는 예가 제시된다.
- [0038] 상기 과황산나트륨은 조강첨가제로 작용하게 된다. 상기 조강첨가제는 결합제에 고로슬래그가 포함되는 경우 고로슬래그의 표면에 형성된 불투수성 피막을 깨뜨리는 자극제 역할을 수행하며, 시멘트의 반응을 활성화시키는 효과가 있다. 이를 상세히 설명하면, 열분해 시 발생하는 이온 및 반응형 라디칼이 시멘트의 주성분과 반응하여 반응성을 크게 향상시키게 된다. 그 결과, 초기 수화 및 응결 반응이 촉진되며, 콘크리트의 조강성을 향상시킬 수 있다.
- [0039] 이에 더하여 상기 아민계 첨가제는 상기에서 언급한 바와 같이 수축저감제의 첨가에 따라 저하될 수 있는 초기 및 장기강도를 보완하기 위한 것이다. 상기 아민계 첨가제는 콘크리트 내부의 수화반응을 촉진시켜 줌에 따라 수축저감제의 첨가에 따라 수반될 수 있는 초기 및 장기강도 저하를 방지하게 되는 것이다. 이러한 아민계 첨가제는 이하에서 설명하는 과황산나트륨보다는 강도발현 효과는 떨어지지만 강도발현 안정성이 뛰어나다. 그 이유는 과황산나트륨은 콘크리트 내부 조건에 영향을 많이 받지만, 아민계 첨가제는 영향이 상대적으로 적게 받기 때문이다. 따라서 과황산나트륨에 의해 초기강도 저하를 방지하되 아민계 첨가제를 더 배합함으로써 콘크리트가

안정되게 초기 및 장기강도를 발휘할 수 있도록 하는 것이다. 상기 아민계 첨가제는 특별히 한정할 필요는 없으나, 바람직하게는 TIPA, TEA, 포름 우레아, 하이드록시에틸 우레아로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합물을 사용할 수 있다.

- [0040] 즉 본 발명은 강도보강제로 과황산나트륨과 아민계 첨가제의 혼합물이 첨가되도록 하는데, 과황산나트륨은 고로슬래그의 첨가에 의해 저하될 수 있는 초기강도를 보완하기 위한 것이고, 아민계 첨가제는 수축저감제의 첨가에 의해 저하될 수 있는 초기 및 장기강도 저하를 보완하기 위한 것이다.
- [0041] 그런데 저분체 콘크리트에서 고유동성을 확보하기 위해 폴리칼본산계를 다량 첨가하는 경우 재료분리가 발생되어 상기에서 언급한 바와 같이 셀룰로오스계 증점제가 더 첨가되도록 하나, 셀룰로오스계 증점제는 결합재로 고로슬래그를 사용하는 경우 셀룰로오스계 증점제가 시멘트 입자를 잡아주는 것과는 달리 고로슬래그를 잡지 못해 현탁물질의 양이 증가하게 되는 문제가 있다.
- [0042] 이에 본 발명에서는 시멘트 입자는 물론 고로슬래그 입자의 경우도 재료분리에 대한 저항성 등을 향상시키기 위해 폴리에틸렌옥사이드가 더 포함되도록 하는 예를 제시하고 있다.
- [0043] 그런데 첨가제로 폴리에틸렌옥사이드만을 첨가하는 경우 재료분리방지에는 효과가 발현되나 이러한 혼화제를 콘크리트 조성에 배합하여 사용하는 경우 카르복시메틸 반응에서 물이 생성되는데 이렇게 생성된 물이 입자간 응집력을 강화시켜 덩어리지게 하는 현상이 발생하는 바, 이러한 현상에 의해 작업성이 저하되는 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0044] 이에 본 발명에서는 첨가제로 폴리에틸렌옥사이드에 더하여 마그네슘알루미늄실리케이트가 더 포함되도록 하는 예를 제시하고 있는데, 상기 마그네슘알루미늄실리케이트는 혼화제로서 콘크리트 조성물에 첨가되어 배합될 시에 카르복시메틸 반응에서 생성되는 물을 흡수, 제거함으로써 반응물이 덩어리지는 것을 방지하는 역할을 수행하게 되어 폴리에틸렌옥사이드의 첨가에 의해 재료분리가 방지되도록 하면서 이에 더하여 마그네슘알루미늄실리케이트의 첨가에 의해 작업성이 저하되는 것을 방지토록 하기 위한 것이다.
- [0045] 이에 더하여 상기 첨가제에 마그네슘알루미늄실리케이트가 첨가됨에 의해 상기에서 언급한 바와 같이 카르복시메틸 반응에서 생성되는 물을 흡수함에 따라 보습제로서 기능도 발현되도록 하는 것이다. 즉 균열저항성의 기능도 발현되는 것이다.
- [0046] 또한 상기 조성들 외에도 소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 더 포함되는 예를 제시한다. 이는 상기에서 언급한 바와 같이 혼화제에 있어 첨가제로 폴리에틸렌옥사이드가 포함되어 재료분리를 방지토록 하는데 폴리에틸렌옥사이드에 의해 점성이 너무 일찍 발현되는 경우 충분한 작업성 및 충전성이 확보되지 않는 문제가 있다.
- [0047] 이에 상기 첨가제에는 상기 조성들 외에도 소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 더 포함되도록 하는데 소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 포함됨에 의해 배합후 타설과정에까지 작업성이 유지되도록 하는 것이다. 즉 폴리에틸렌옥사이드에 의해 배합물이 젤(Gel) 형태가 되는데 소듐 폴리아크릴레이트 스타치의 첨가에 의해 이러한 배합물이 배합과정 등에서 기계적 충돌에 의해 졸(Sol) 형태로 변하여 작업성이 시간적 경과에도 불구하고 유지되도록 하는 것이며 이후 타설후에 기계적 충돌 등 에너지가 제거되면 다시 젤(Gel) 형태가 되도록 하는 것이다.
- [0048] 한편 본 발명의 조성물이 특히 대형 구조물 등의 용도로 사용될 시 상기에서 언급한 바와 같이 마그네슘알루미늄실리케이트의 작용에 의해 수분증발 등에 의한 균열은 제어할 수 있으나 경화과정에서 온도수축에 의한 균열은 제어할 수 없는데 상기 첨가제에는 이러한 온도균열을 제어하기 위한 조성으로서 상기 첨가제에 상기 조성들 외에 수산화마그네슘이 더 포함되는 예를 제시하고 있다. 상기 수산화마그네슘의 경우 페이스트의 경화과정에서 발생하는 경화열을 흡수하여 온도균열을 제어토록 하기 위한 것이다.
- [0049] 바람직하게 상기 혼화제에는 폴리칼본산계 감수제 100중량부에 대해, 셀룰로스 증점제 20 내지 80중량부, 수축저감제 20 내지 80중량부, 아민계 첨가제 및 과황산나트륨 혼합물 1 내지 10중량부, 폴리에틸렌옥사이드 1 내지 10중량부, 마그네슘알루미늄실리케이트 1 내지 10중량부, 소듐 폴리아크릴레이트 스타치 1 내지 10중량부, 수산화마그네슘 1 내지 10중량부가 포함되도록 하는 것이 타당하다. 바람직하게 아민계 첨가제 및 과황산나트륨 혼합물은 중량비로 (7:3) 내지 (9:1)로 배합됨이 타당하다.
- [0050] 한편 상기 혼화제의 첨가에 의해 상기에서 본 바와 같이 건조수축균열, 온도균열은 제어할 수 있으나, 조기강도 확보에 수반하는 페이스트 수축에 따른 균열 등 다양한 원인에 의한 균열의 제어에 부족함이 있을 수 있는 바, 상기 첨가제에는 상기 조성들 외에도 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 더 포함되도록 하는 예를 제시한다. 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트는 폴리칼본산계 감수제 100중량부에 대해 1 내지 10중량부가 배합되

도록 하는 것이 타당하다.

[0051] 벤토나이트는 수분을 흡수하여 체적을 팽창시킴에 의해 경화과정에서 페이스트의 수축을 보상하여 균열에 대한 저항성을 향상시키기 위한 것이다.

[0052] 여기에 더하여 상기 벤토나이트는 이타콘산이 표면에 코팅되도록 하여 상기 벤토나이트의 수분흡수 과정에서 나트륨이온 등 양이온만이 선택적으로 흡착되도록 하기 위한 것이다.

[0053] 이는 본 발명의 조성물에 있어 조강성을 확보하기 위해 혼화제의 조성으로 과황산나트륨이 함유되는데 과황산나트륨이 첨가되어 모세관현상에 의해 표면으로 나트륨이온이 용출되거나 페이스트에 존재하는 금속이온이 모세관현상에 의해 표면으로 용출되어 표면에 공극을 형성하며 이러한 표면공극은 표면균열의 포인트로서 작용하게 되는 바, 본 발명에서는 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 첨가되도록 하여 벤토나이트의 수분흡수에 의한 팽창과정에서 페이스트에 존재하는 나트륨이온 등을 선택적으로 흡착하여 표면균열을 제어토록 하기 위한 것이다.

[0054] 팽창작용만을 위해 벤토나이트만을 첨가하는 경우에는 수분흡수과정에서 양이온은 물론 음이온도 흡착이 되는데, 이 경우 시멘트 수화반응에서 수산화칼슘을 생성하기 위한 OH-가 흡착되어 수화반응을 저해할 수 있으므로 본 발명에서는 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 첨가되도록 하여 나트륨이온 등 양이온만 선택적으로 흡착되도록 하는 것이다.

[0055] 상기 이타콘산은 음이온성 고분자로서 벤토나이트 표면에 이타콘산이 코팅되도록 하는 방법은 (-)전하를 띠는 이타콘산 수용액에 벤토나이트를 함침시킨 후 건조시켜 제조될 수 있는 것이다.

[0057] 이하 실험예를 통해 본 발명의 실시예를 설명한다.

[0058] 본 실험에서의 각 시료는 하기 표 1에서 보는 바와 같은 배합에 의해 제조되었다. 각 시료에 있어 혼화제(AD)의 조성을 달리 하였는 바, 실시예 1은 혼화제에 폴리칼본산계 감수제 100중량부에 대해, 셀룰로스 증점제 20중량부, 수축저감제 20중량부, 폴리에틸렌옥사이드 5중량부가 포함된 예이며, 실시예 2는 실시예 1과 동일하되 아민계 첨가제 및 과황산나트륨 혼합물(중량비로 8 : 2) 5중량부가 더 포함된 예이며, 실시예 3은 실시예2와 동일하되 마그네슘알루미늄실리케이트 5중량부가 더 포함된 예이고, 실시예 4는 실시예 3과 동일하되 소듐 폴리아크릴레이트 스타치 5중량부가 더 포함된 예이고, 실시예 5는 실시예 4와 동일하되 수산화마그네슘 3중량부가 더 포함된 예이며, 실시예 6은 실시예 5와 동일하되 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 5 중량비가 더 포함된 예이다.

[0059]

표 1

[0060]

배합 구분	W/B (%)	S/a (%)	배합표(Kg/m ³)							AD (%/B)	비고
			W	OPC	FA	BS	S	CS	G		
	49.4	53.0	168	238	68	34	282	666	914	1.1	

표 2

[0062]

구분	길이변화율 (%)	Slump flow (mm)		압축강도(Mpa)			
		즉시	60분	1일	7일	28일	
실시예 1	-0.039	510	470	2.23	23.26	35.19	
실시예 2	-0.042	505	460	2.53	23.71	37.50	
실시예 3	-0.028	515	475	2.51	23.77	37.52	
실시예 4	-0.027	520	485	2.54	23.01	37.03	
실시예 5	-0.019	520	480	2.52	24.52	37.82	
실시예 6	-0.011	515	485	2.51	25.21	38.70	

- [0064] 상기 표 2에 도시된 바는 없으나 실험결과 실시예 1 내지 6 공히 물질량 기준(대한토목학회 기준으로 150mg/l를 초과하지 못하도록 하고 있음)에 비추어 재료분리에 대한 저항성을 만족하고 있는 것으로 판단된다.
- [0065] 길이변화율면에서 실시예 2가 실시예 1보다 다소 불리한 효과가 발현되는 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 2의 경우 첨가제로 과황산나트륨이 더 포함됨에 따라 조강성이 발현되면서 균열저항성이 다소 저하되는 것을 알 수 있다.
- [0066] 또한 실시예 3의 경우가 실시예 1 및 실시예 2보다 유리한 것을 알 수 있는데 이는 상기에서 언급한 바와 같이 마그네슘알루미늄실리케이트가 수분증발에 의한 균열을 제어함에 기인한 것으로 보인다.
- [0067] 또한 실시예 5의 경우가 타 실시예에 비해 길이변화율면에서 유리한 효과가 발현되는 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 5의 경우 수산화마그네슘의 더 첨가됨에 의해 온도균열에 대한 저항성의 향상에 기인한 것으로 판단된다. 또한 실시예 6이 가장 유리한 효과를 발현하는 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 6에서 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 더 첨가되어 페이스트의 팽창과 표면균열을 제어함에 기인한 것으로 판단된다.
- [0068] 한편 실시예 2의 경우가 실시예 1에 비해 다소 유동성면에서 불리한 효과가 발현되는 것을 알 수 있는데 이는 실시예 2의 경우 첨가제로 과황산나트륨이 더 포함됨에 따라 하기에서 보는 바와 같이 조강성이 발현되면서 유동성이 다소 저하되는 것을 알 수 있다.
- [0069] 또한 실시예 3의 경우가 실시예 1은 물론 실시예 2의 경우보다 시간경과(60분)후 유동성에서 유리한 결과가 도출되는 것을 알 수 있는데 이는 실시예 3의 경우 첨가제로 폴리에틸렌옥사이드에 더하여 마그네슘알루미늄실리케이트가 첨가됨에 기인한 것으로 사료되는 바, 상기에서 언급한 바와 같이 마그네슘알루미늄실리케이트가 카르복시메틸 반응에서 생성되는 물을 흡수, 제거함으로써 반응물이 덩어리지는 것을 방지하는 역할을 수행하게 되어 작업성이 저하되는 것을 방지토록 하는 기능이 발현됨에 기인한 것으로 판단된다. 실시예 2에서 보는 바와 같이 과황산나트륨의 첨가에 의해 다소 작업성이 저하되나 실시예 3에서 보는 바와 같이 마그네슘알루미늄실리케이트가 더 첨가되어 조강성이 확보되면서도 작업성이 확보되는 효과가 발현되는 것을 알 수 있다.
- [0070] 또한 실시예 4의 경우가 실시예 3의 경우보다도 시간경과(60분)후 유동성에서 더 유리한 결과가 도출되는 것을 알 수 있는데 이는 실시예 4의 경우 첨가제로 소듐 폴리아크릴레이트 스타치가 더 첨가됨에 기인한 것으로 판단되는 바, 상기에서 언급한 바와 같이 소듐 폴리아크릴레이트 스타치의 첨가에 의해 배합물이 배합과정 등에서 기계적 충돌에 의해 졸(Sol) 형태로 변화하여 작업성이 시간적 경과에도 불구하고 유지됨에 기인한 것으로 판단된다.
- [0071] 한편 강도면에서 보면 실시예 2가 실시예 1보다 초기강도 등에서 다소 유리한 효과가 발현되는 것을 알 수 있는데, 이는 실시예 2가 강도보강제로 과황산나트륨과 아민계 첨가제의 혼합물이 더 첨가됨에 기인한 것으로, 과황산나트륨에 의해 고로슬래그의 첨가에 의해 저하될 수 있는 초기강도를 보완하는 것이며, 아민계 첨가제에 의해 수축저감제의 첨가에 의해 저하될 수 있는 초기 및 장기강도 저하를 보완하게 되는 것이다.
- [0072] 또한 실시예 5의 경우가 실시예 1 내지 실시예 4보다 비교적 강도면에서 유리한 것을 알 수 있는데 이 경우도 상기에서 언급한 바와 같이 수산화마그네슘의 더 첨가됨에 의해 각종 균열에 대한 저항성의 향상에 기인한 것으로 판단된다. 또한 강도면에서 실시예 6이 가장 유리한 효과를 발현하는 것을 알 수 있는데, 이 경우도 이타콘산이 표면에 코팅된 벤토나이트가 더 첨가되어 페이스트의 팽창과 표면균열을 제어함에 기인한 것으로 판단된다.
- [0074] 이상 설명한 내용을 통해 당업자라면 본 발명의 기술사상을 일탈하지 아니하는 범위에서 다양한 변경 및 수정이 가능함을 알 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 정하여져야만 할 것이다.