

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	PA25045
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	한라엔컴 주식회사
【특허고객번호】	1-2002-048170-7
【출원인】	
【명칭】	주식회사 바센
【특허고객번호】	1-2025-075433-9
【대리인】	
【성명】	조성광
【대리인번호】	9-2007-001263-1
【포괄위임등록번호】	2023-068688-4
【포괄위임등록번호】	2025-056532-0
【발명의 국문명칭】	내한용 혼화제 및 이를 이용한 내한 콘크리트 조성물
【발명의 영문명칭】	Cold-resistant admixture and cold-resistant concrete composition using the same
【발명자】	
【성명】	강흥구
【성명의 영문표기】	Kang, Heung-Koo
【국적】	KR

【주민등록번호】 660420-1XXXXXX

【우편번호】 08861

【주소】 서울특별시 관악구 난곡로 30(신림동, 관악산휴먼시아아파트) 107동 1905호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 김충겸

【성명의 영문표기】 Kim, Choong-Gyum

【국적】 KR

【주민등록번호】 740904-1XXXXXX

【우편번호】 22735

【주소】 인천광역시 서구 청라라임로 109 호반베르디움 259동 402호(호반 14블럭)

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 이승엽

【성명의 영문표기】 Lee, Seung-Yeop

【국적】 KR

【주민등록번호】 871111-1XXXXXX

【우편번호】 18311

【주소】 경기도 화성시 봉담읍 수영리 690 중흥S클래스더센트럴아파트 207동 403호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 권범진

【성명의 영문표기】 Kwon, bum jin

【국적】 KR

【주민등록번호】 740504-1XXXXXX

【우편번호】 02027

【주소】 서울특별시 중랑구 신내로17길 41 진로아파트 715동 1301호

【거주국】 KR

【발명자】

【성명】 정동근

【성명의 영문표기】 Jeong, dong geun

【국적】 KR

【주민등록번호】 741228-1XXXXXX

【우편번호】 16949

【주소】 경기도 용인시 기흥구 트리플힐스로 7-10

【거주국】 KR

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【취지】 위와 같이 지식재산처장에게 제출합니다.

대리인 조성광

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 37 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 11 항 727,000 원

【합계】 773,000원

【감면사유】 소기업(70%감면)[1], 중견기업(30%감면)[1]

【감면후 수수료】 386,500 원

【첨부서류】 1.기타첨부서류[중소기업확인서외1_주식회사바센]_1통

1 : 기타첨부서류

[PDF 파일 첨부](#)

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

내한용 혼화제 및 이를 이용한 내한 콘크리트 조성물{Cold-resistant admixture and cold-resistant concrete composition using the same}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 콘크리트 조성물에 첨가되는 폴리카르본산계 혼화제로 콘크리트 조성물에 혼합 시 유독성 질소가스가 생성되지 않고 강도증진 및 내한성능을 향상시키는 내한용 혼화제 및 이를 이용함으로써 콘크리트 자체에 방동 성능이 확보되도록 하는 내한 콘크리트 조성물에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0003】 외기 온도가 낮은 동절기에 시공되는 콘크리트 구조물은 콘크리트의 수화반응이 현저히 지연되거나 정지되어, 초기강도 발현이 늦어지고 전체적인 양생기간이 증가하는 문제가 발생한다. 특히, 시멘트 수화에 필요한 수분이 동결될 경우 체적 팽창에 따른 미세균열이 형성되어, 강도 저하 및 내구성 열화가 초래될 수 있다. 따라서, 동절기 콘크리트 시공은 배합수의 온도, 양생온도, 타설시기 및 타설시간의 변경과 같은 동절기에 최적화된 시공법을 적용하는 것 이외에, 일반적으로 콘크리트 타설의 초기강도 발현성능을 극대화하여 거푸집 탈형에 필요한 시간을 단축시킴으로써 시공기간을 단축시키기 위하여 혼화제를 사용하고 있다.

【0004】 종래의 내한용 혼화제는 일반적으로 나프탈렌계, 리그닌계, 폴리카르본산계 등을 적용하며, 최근 폴리카르본산계 중에서 폴리카르복실레이트 에테르(PCE)를 주성분으로 하는 고성능 AE 감수제가 주로 사용되고 있다.

【0005】 또한, 폴리카르복실레이트 에테르(PCE)이외에 아민(amine) 또는 아질산염/질산염계 화합물도 우수한 경화촉진효과를 보여, 저온에서 콘크리트의 수화 반응을 촉진하거나 동결을 지연시키는 용도로 적용된다. 특히, 아질산염계의 화합물은 우수한 내한, 조강, 부동효과를 보여 내한용 혼화제의 원료로 적합하나, 유독성 물질에 해당하여 '화학물질 등록 및 평가 등에 관한 법률(화평법)'에서 이를 다루는 업체는 위험물 취급에 대한 허가를 받도록 규정하고, 아질산염계의 혼합비율을 25% 미만으로 제한하는 등 화합물의 유독성으로 인하여 취급이 어렵다.

【0006】 그러나, 상승효과를 도출하기 위하여 우수한 내한효과를 가진 폴리카르본산계와 아질산염을 혼합 적용할 경우 유해성 질소가스가 발생하여 제조/시공 단계에서 작업자의 안전을 위협하고, 환경을 오염시키는 문제점이 있어, 폴리카르복실레이트 에테르(PCE)와 아질산염의 혼합사용은 그 성능에도 불구하고 현장적용에 어려움이 있다.

【0007】 아래, [참고도 1]은 폴리카르본산계 혼합물과 아질산염을 혼합하여 교반한 시설에서 유독성의 질소가스가 발생하는 사고현장의 상태를 촬영한 것으로, 적갈색의 이산화질소(NO_2) 기체가 공기중에 배출되고 있는 사고현장의 모습이다.

【0008】 이와같이, 폴리카르본산계 혼합물과 아질산염을 혼합물은 단순 혼합 교반만으로도 질소가스가 발생하며, 교반과정에서 유독성의 질소가스가 누출될 경우 오염을 제거하기 위한 방제작업이 별도로 진행되어야 하므로, 실제 현장에서 즉석에서 혼합하여 시공하는 경우 작업자가 상당한 위험에 노출될 수 있다.

【0009】 [참고도 1]

【0010】

【0012】 위와 같이, 동결기 콘크리트로 폴리카르본산계 혼합물과 아질산염을 혼합하여 적용할 수 있다면 각각의 물질이 가진 성능을 극대화 하여 상승효과를 기대할 수 있으나 제조, 보관, 운반, 시공과정 등에서 질소가스의 발생 위험성으로 인하여, 폴리카르본산계 혼합물과 아질산염을 혼합하여 혼화제로 사용하기 위해서는 혼합과정에서 추가적인 방제작업을 진행하거나, 혼화제가 혼합된 콘크리트 조성물의 알칼리화를 위하여 상당한 양의 재료를 투입해야 하는 등 경제적인 측면에서도 단점이 명확하다. 따라서, 실제 콘크리트 구조물 시공현장에서 폴리카르복실레

이트 에테르(PCE)와 같은 폴리카르본산계 혼합물과 아질산칼슘과 같은 아질산염 혼합물을 혼합하여 혼화제로 적용하는 사례는 찾아보기 어렵다.

【0013】 따라서, 폴리카르본산계와 아질산염 혼합물을 혼합할 때 유독성 질소가스를 발생시키지 않으면서도 상승작용에 의하여 내한성능과 강도를 상당히 증진시킬수 있는 내한용 혼화제에 대한 연구가 필요하다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0015】 (특허문헌 0001) 1. 등록특허 10-1729216 "발열 콘크리트용 내한촉진제 조성물"

(특허문헌 0002) 2. 등록특허 10-1815913 "콘크리트 내한촉진제"

(특허문헌 0003) 3. 등록특허 10-1977148 "저온환경에서의 유무기 복합 액상형 콘크리트 내한 촉진제 조성물과 이를 포함하는 공기단축형 조강콘크리트 조성물, 그리고 그 조강콘크리트의 시공방법"

(특허문헌 0004) 4. 등록특허 10-2771109 "동절기용 혼화제 및 이를 포함하는 수축저감 내한 콘크리트 조성물"

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0016】 본 발명은 폴리카르본산계 용액을 수산화나트륨(가성소다)을 통하여 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 개질함으로써, 아질산염과 혼합 시 질소가스의 발생, 내구성의 저하와 같은 부정적인 영향이 제거되고, 내구성이 증가되는 내한용 혼화제를 제공하고,

【0017】 상기 내한용 혼화제가 포함됨으로써 콘크리트 자체에 대한 성능이 확보되도록 하는 내한 콘크리트 조성물을 제공함에 그 목적이 있다.

【과제의 해결 수단】

【0019】 본 발명은 「폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 형성된 pH 8 이상의 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산염 용액을 혼합하여 조성된 내한용 혼화제」를 제공한다.

【0020】 상기 알칼리 폴리카르본산계 용액은 pH 8 이상에 도달할 때까지 상기 수산화나트륨(NaOH)을 상기 폴리카르본산계 용액 대비 0.1 wt.%씩 증량 첨가하여 제조될 수 있다.

【0021】 본 발명이 제공하는 상기 폴리카르본산계 용액에는 소포제가 0.1~0.5 wt.% 내할 첨가될 수 있다.

【0022】 또한, 상기 알칼리 폴리카르본산계 용액과 아질산염 용액은 중량비 1 : 0.25~2.25로 조성될 수 있다.

【0023】 또한, 상기 아질산염 용액은 고용분 20~30 wt.%인 것일 수 있다.

【0024】 또한, 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA) 및 트라이소프로판올아민(TIPA) 중 어느 한 가지 이상의 아민계 경화촉진제가 3.5~4.5 wt.% 외할 첨가될 수 있다.

【0025】 또한, 본 발명은 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)이 상기 아질산염 용액의 중량만큼 더 첨가될 수 있다.

【0026】 또한, 본 발명은 글리세린이 0.3~0.5 wt.% 외할 첨가될 수 있다.

【0027】 또한, 본 발명은 「결합재, 잔골재, 굵은골재 및 물이 혼합된 콘크리트 조성물로서, 상기 내한용 혼화제가 결합재 대비 0.8~1.2 wt.% 첨가된 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물」을 함께 제공한다.

【0028】 또한, 본 발명의 내한 콘크리트 조성물은 나노실리카가 더 첨가되되, 상기 내한용 혼화제와 나노실리카의 중량비가 1:1.5~2.0로 조성될 수 있다.

【0029】 또한, 본 발명의 상기 결합재는 $400\sim450\text{ kg/m}^3$, 상기 잔골재는 $820\sim850\text{ kg/m}^3$, 상기 굵은골재는 $820\sim850\text{ kg/m}^3$, 물결합재비 35~40 wt.%, 잔골재를 45~50 vol.% 조건으로 혼합될 수 있다.

【발명의 효과】

【0031】 본 발명에 따르면 다음의 효과가 있다.

【0032】 1. 수산화나트륨(가성소다)에 의하여 폴리카르본산계 용액이 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 개질되어 아질산염을 산성의 폴리카르본산계 용액과 혼합할 때 발생하는 질소가스를 원천적으로 차단할 수 있다.

【0033】 2. 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 개질되어 질소가스의 발생이 차단되고 안정성이 확보됨에 따라, 알칼리 폴리카르본산계 용액 및 아질산염을 포함하는 1액형의 혼화제로 제조가능하여 콘크리트 조성물에 바로 투입하여 교반하기만 하면 되므로 시공성을 향상 시킬 수 있다.

【0034】 3. 아민계 경화촉진제와 무기염계 경화촉진제의 상승 효과로 내한 성능이 향상될 수 있다.

【0035】 4. 글리세린을 추가로 첨가하여 동결 시 팽창을 억제하여 동해를 방지할 수 있다.

【0036】 5. 알칼리 폴리카르본산계 용액과 아질산염이 최적의 수치로 혼합됨에 따라 동일한 결합재 조건에서 압축강도를 향상시킬 수 있다.

【0037】 6. 강알칼리화된 혼화제가 C-S-H 형성을 안정화시키며, 장기 구조물 수명을 증가시키고 내구성을 증가시킬 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

【0039】 [도 1]은 본 발명의 내한용 혼화제를 조성하는 과정을 순서대로 도시한 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0040】 본 발명은 「폴리카르복실레이트 에테르(Polycarboxylate ether)로 대표되는 폴리카르본산계 고용분이 혼합된 용액(이하, '폴리카르본산계 용액')에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 형성된 pH 8 이상의 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산염 용액을 혼합하여 조성된 내한용 혼화제」를 제공한다.

【0041】 동절기 환경에서는 수화반응이 급격하게 지연되므로, 조기강도를 빠르게 확보하기 위하여 일반적으로 폴리카르복실레이트 에테르(이하, 'PCE') 개질형 혼화제를 콘크리트 조성물에 혼합할 수 있다.

【0042】 조강용 PCE는 조기강도를 향상시키면서도 최종강도에 영향을 주지 않으므로, 조기강도는 우수하나 장기강도에 부정적인 영향을 주는 알칼리 촉진제에 비하여 안정적으로 내한용 혼화제에 적용이 가능하다.

【0043】 본 발명의 내한용 혼화제에 적용되는 폴리카르본산계는 폴리카르복실레이트 에테르(Polycarboxylate ether)와 폴리카르복실레이트 에스테르(Polycarboxylate ester) 중 어느 하나 이상을 적용할 수 있다. 그러나, 에스테르 결합은 알칼리 조건에서 가수분해에 대한 저항성이 낮아지므로, 폴리카르본산계 용액에는 폴리카르복실레이트 에테르(Polycarboxylate ether)를 적용하는 것이 바람직하다.

【0044】 무기계인 아질산염은 부동액, 방청제, 중유 세척제 등에 사용되며, 콘크리트에 적용될 경우 경화 촉진제, 부동액, 방청제의 용도로 사용된다. 질산이

온(NO_2^-)이 수화반응을 촉진하여 조기강도 확보에 유리하며, 공극수의 결빙속도를 지연시켜 수화반응의 진행시간을 확보하고, C-S-H 겔 등의 수화생성물의 형성을 가속화하여 조기강도 확보와 동절기 -5°C 이하의 저온환경에서도 공극수의 결빙을 지연시켜 동절기 콘크리트 공사 진행으로 인한 부작용을 최소화할 수 있다.

【0045】 폴리카르본산계 감수제(PC 감수제)는 시멘트 입자의 분산성을 향상시켜 수화반응 환경을 개선하고 초기반응을 균일화하는 반면, 아질산염계 무기 촉진제는 수화개시를 직접적으로 가속하여 조기강도를 빠르게 발현시킨다. 따라서, 두 성분을 병용할 경우 조기강도 향상과 동결저항성을 동시에 확보할 수 있으며, 또한 폴리카르본산계 감수제가 제공하는 슬럼프 유지 능력이 아질산염 단독 사용 시 발생할 수 있는 응결가속 및 시공성 저하를 완화하여 장기강도의 안정성을 높일 수 있다.

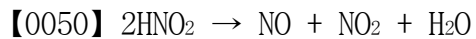
【0046】 특히, 무기계 아질산염의 과도한 사용은 초기 수화반응을 빠르게 하여 수축 및 균열 발생 가능성이 있으나, 폴리카르본산계 용액을 함께 적용하면 콘크리트의 유동성 및 재료 분산성이 개선되므로 이러한 부작용을 완화하는 데 도움이 되어, 상호보완적인 상승효과를 기대할 수 있다.

【0047】 따라서, 폴리카르본산계 용액과 무기염계 촉진제인 아질산염을 콘크리트 조성물에 혼합하여 사용할 경우 내한성능을 상승시킬 수 있으나, 폴리카르본산계 용액과 아질산염을 단순히 혼합하여 사용할 경우 아래와 같은 문제점이 발생한다.

【0048】 폴리카르본산계 용액과 무기염계 촉진제인 아질산염을 혼합할 경우,

폴리카르본산계 용액의 카르복실기(-COOH)가 아질산이온(NO_2^-)을 아질산(HNO_2)으로 환원시키고, 이 HNO_2 는 낮은 pH값에서 분해되어 아래 [화학식 1]과 같이 NO, NO^2 등의 유해성 질소가스류를 생성한다.

【0049】 [화학식 1]



【0051】 이를 위하여, 본 발명에서는 폴리카르본산계 용액의 pH 값을 높이기 위하여 pH 13~14 범위의 강염기성 물질인 수산화나트륨(NaOH)을 적용함으로써, '폴리카르본산계 용액'을 pH 8 이상의 '알칼리 폴리카르본산계 용액'으로 개질시킬 수 있다.

【0052】 이때, 상기 알칼리 폴리카르본산계 용액은 pH 8 이상에 도달할 때까지 상기 수산화나트륨(NaOH)을 상기 폴리카르본산계 용액 대비 0.1 wt.%씩 증량 첨가하여 제조될 수 있다. 즉, 수산화나트륨(NaOH)의 혼합 중량은 알칼리 폴리카르본산계 용액의 pH값에 따라 결정된다.

【0053】 폴리카르본산계는 수용액 형태로 물에 용해될 경우 -COOH(카르복실기)와 -O-(에테르 결합) 부분이 수화되며, 폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가할 경우 산-염기 평형 변화가 발생하여 결과적으로 알칼리 폴리카르본산계 용액 형태로 상태 변화될 수 있다.

【0054】 [화학식 2]



【0056】 또한, 알칼리 폴리카르본산계 용액은 아질산염 용액과 혼합 시 질소 가스가 발생하지 않도록, 수산화나트륨(NaOH)을 증량 첨가하여 pH 8 이상으로 알칼리 폴리카르본산계 용액이 형성될 수 있다.

【0057】 수산화나트륨(NaOH)은 가성소다, 양젯물로도 호칭되는 강염기성 화합물로 1M 농도의 수산화나트륨 수용액은 pH 13~14 정도의 강한 염기성을 가진다.

【0058】 수산화나트륨(NaOH)은 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 등의 약염기성 화합물과 폴리카르본산계 용액의 알칼리 개질에 있어 명확한 차이가 존재한다.

【0059】 수산화나트륨(NaOH)은 강염기의 작용으로 강력한 탈양성자화가 진행되어 $-\text{COOH}$ (카르복실기)를 완전 이온화 시킬 수 있으나, 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 등의 약염기성 화합물은 pH 증가에 한계가 뚜렷하고, $-\text{COOH}$ (카르복실기)의 이온화가 불충분하게 진행될 수 있다.

【0060】 따라서, 최종적으로 수산화나트륨(NaOH)을 혼합하는 경우만이 폴리카르본산계 용액을 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 완전하게 개질할 수 있으며, 탄산수소나트륨(NaHCO_3) 등의 약염기성 화합물은 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 완전하게 개질이 불가능하고, 투입량을 증가시킨다고 하여도 강염기성을 가지지 않으므로 $-\text{COOH}$ (카르복실기)의 이온화에 한계가 명확하므로, 약염기성 화합물은 알칼리 폴리카르본산계 용액의 개질에 적용될 수 없다.

【0062】폴리카르본산계 용액의 pH값이 8 이상의 범위부터 질소가스의 발생을 유효하게 억제할 수 있으며, 보다 자세하게는 pH 8.2 이상의 범위부터 질소가스의 발생을 완전히 억제할 수 있다.

【0063】소포제는 폴리카르본산계 용액을 보완하여 기포발생을 조절하기 위하여 투입되는 것으로, 알칼리 폴리카르본산계 용액에 0.1~0.5 wt.% 범위 내에서 소량 첨가될 수 있다.

【0064】또한, 상기 알칼리 폴리카르본산계 용액과 아질산염 용액은 중량비 1 : 0.25~1.25로 조성될 수 있다. 상기 '내한용 혼화제'는 아질산염 용액의 함량비가 높을수록 조기강도가 증가할 수 있다. 그러나, 아질산칼슘의 혼합비가 낮을 경우 내한성능이 발현되기 어려우며 아질산염 용액의 혼합비가 알칼리 폴리카르본산계 용액대비 1.25가 넘을 경우 반응성이 불안정하게 되어 질소가스의 발생 위험이 있고, 과도한 가속 효과로 콘크리트의 유동성에 부정적인 영향을 줄 수 있다.

【0066】아질산염 용액은 아질산염 고용분이 물과 혼합된 수용액 상태 이루어진 것으로, 아질산염 고용분이 전체 용액에 20~30 wt.% 함량으로 포함된 것이 적용될 수 있다. 아질산염의 함량은 과포화에 따른 침전 또는 결정화를 방지하고 이온혼합의 안정성을 위하여 20~30 wt.% 함량내로 고용분이 혼합되는 것이 바람직하다.

【0068】 또한, 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA), 트리이소프로판올아민(TIPA) 중 어느 한 가지 이상의 아민계 경화촉진제가 3.5~4.5 wt.% 외할 첨가될 수 있다.

【0069】 아민계 경화촉진제인 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA) 및 트리이소프로판올아민(TIPA)은 시멘트 내 석고와의 반응에 의하여 에트링가이트(Ettringite)를 생성하고, 생성된 에트링가이트(Ettringite)가 모노 설페이트(mono sulfate)로의 반응진행을 촉진시켜 결과적으로, 콘크리트 조성물의 초기 수화·강도발현을 촉진시킬 수 있다.

【0070】 무기계 아질산염 촉진제는 공극수의 빙점을 낮추고 초기 수화반응을 가속하여 동결 이전에 구조적 골격을 형성함으로써 직접적인 방동 성능을 부여한다. 또한, 유기계 아민계 촉진제는 시멘트 매트릭스의 미세구조를 균질화하고 공기연행 안정성을 유지하여, 반복적인 동결융해 작용에 대응할 수 있는 완충공극을 확보한다. 따라서, 두 성분의 병용은 ‘결빙 자체 억제’와 ‘결빙 후 구조 안정성 유지’라는 상이한 내한 메커니즘이 결합되어 보다 상승적인 내한 성능을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 혼화제는 강알칼리성 수산화나트륨(NaOH)을 적용하여 알칼리 촉진제와 같이 수화반응을 가속화시킬 수 있으나 아민계 촉진제가 이를 중화하여 안정성의 측면에서 보완작용을 할 수 있다.

【0071】 상기 트리이소프로판올아민(TIPA)은 전체 혼화제의 1 wt.% 이하로 소량 첨가되는 물질로, 시멘트의 수화반응 촉진과 후기강도 개선을 목적으로 혼화제에 투입한다. 상기 트리이소프로판올아민(TIPA)은 주된 반응물질이 아니므로 소

량 첨가될 수 있다.

【0073】 또한, 본 발명은 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)을 상기 아질산염 용액의 중량만큼 더 첨가될 수 있다.

【0074】 무기염계 경화촉진제인 아질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$) 및 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)은 시멘트 클링커 성분 중 C_3S (삼칼슘 실리케이트)의 수화반응을 촉진하여 조성물 내 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)의 과포화도를 빠르게 도달시키고, 이에 따라 초기 시멘트 겔(C-S-H 겔)등 수화생성물의 형성이 가속화되어 초기강도를 발현시킬 수 있다.

【0075】 또한, 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)은 C-S-H 겔의 결정형성에 영향을 주는데, 장섬유상의 결정이 조직을 밀실하게 하여 콘크리트의 강도를 증진시킬 수 있다. 또한, C_3S 가 물과 반응하여 Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온으로 분리되고, Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온이 시멘트 페이스트 안으로 흡착하게 될 때 C_3S 의 표면에 gel상을 형성한다. 이때, 형성된 gel상은 Ca^{2+} 와 다시 결합하여 C-S-H 의 생성과 성장을 유도할 수 있다.

【0076】 따라서, 아질산칼슘과 티오시아네이트 나트륨을 혼합하여 사용하는 경우, 아질산칼슘의 수화개시 가속효과에 더하여, 티오시아네이트 나트륨에 의하여 C-S-H 겔에서 장섬유상의 결정이 조직을 밀실하게 성장시켜 상호보완적인 작용에 의하여 초기강도 및 장기강도가 동시에 증가될 수 있다.

【0077】 이때, 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)과 아질산염 용액은 1 : 1의 비율로 혼합될 경우 압축강도의 향상이 가장 우수하다.

【0079】 결과적으로, 본 발명에서 알칼리 폴리카르본산계 용액, 아질산칼슘, 아민계 경화제 및 티오시아네이트 나트륨을 혼합한 실시예가 각 화합물간의 상호보완적이고 상승적인 작용에 의하여 가장 우수한 내한효과를 보인다.

【0081】 또한, 본 발명은 글리세린이 0.3~0.5 wt.% 외할 첨가될 수 있다.

【0082】 상기 글리세린은 콘크리트의 동해(얼음으로 인한 손상) 방지를 위해 첨가될 수 있다. 글리세린은 콘크리트 내부의 수분을 흡수하고, 동결 시 팽창을 억제해 동해로 인한 콘크리트 구조체의 균열 및 파손을 줄여준다. 특히, 동절기 콘크리트 시공 시, 글리세린을 혼화제로 사용하면 내부 결빙을 방지해 구조물의 내구성을 높일 수 있다. 글리세린이 0.3 wt.% 미만 첨가될 경우 잔류공극수의 결빙억제 효과가 충분히 발휘되기 어려우며, 0.5 wt.% 초과로 첨가될 경우 점도의 상승으로 유동성이 저하되어 시공성에 부정적인 영향을 줄 수 있다.

【0084】 아래는, 본 발명이 제공하는 내한용 혼화제의 제조과정의 실시예를 순서대로 기술한 것이다.

【0085】 (a) 폴리카르본산계 용액에 소포제를 혼합하는 단계;

【0086】 (b) 상기 소포제가 혼합된 폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨 (NaOH)을 폴리카르본산계 용액 대비 0.1 wt.%씩 증량 첨가하여 pH 8 이상의 알칼리 폴리카르본산계 용액을 형성하는 단계;

【0087】 (c) 상기 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산염 용액을 혼합하는 단계;

【0088】 (d) 유기계인 트리에탄올아민(TEA), 디에탄올아민(DEA) 및 글리세린을 순서대로 혼합하는 단계; 및

【0089】 (e) 무기계인 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)을 혼합하는 단계;

【0090】 위의 단계로 본 발명의 내한용 혼화제를 제조할 수 있다.

【0091】 혼합 시 안정적이고 균일하게 반응하도록 하기 위해서, 위의 각 단계에서 혼합방법은 각각의 단계에서 최소 5분 이상씩 교반하고, 폴리카르본산계 용액의 온도는 10℃ 이상의 온도를 유지해주는 것이 바람직하다.

【0092】 상기 (d) 단계에서 트리에탄올아민(TEA)은 가장 강한 염기성 및 계면활성도를 가져 수화제 초기 반응환경을 형성하고, 디에탄올아민(DEA)이 상기 트리에탄올아민(TEA)이 형성한 반응계 위에서 균일하게 분산되어 안정되게 혼합되고, 글리세린은 고점성을 가지므로, 앞선 트리에탄올아민(TEA), 디에탄올아민(DEA)이 안정정으로 분산된 상태에서 혼합하는 것이 균일한 혼합을 위하여 유리하므로, 트리에탄올아민(TEA), 디에탄올아민(DEA) 및 글리세린을 순서대로 혼합하는 것이 바람직하다.

【0093】 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)은 유기계 혼합물과 혼합될 시 화학반응이 일어날 가능성이 있어, 유기계 혼합물(TEA, DEA, 글리세린)을 먼저 안정적으로 혼합한 뒤에 무기계인 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)을 첨가하여 선행 반응이나 부반응을 예방할 수 있다.

【0094】 이와같이, 본 발명의 내한용 혼화제는 알칼리 폴리카르본산계 용액, 아질산염 용액을 혼합하여 1액형의 혼화제로 조성할 수 있다.

【0095】 기존에는 PCE와 아질산염을 혼합할 경우 질소가스가 생성되어 1액형 혼화제로 조성할 수 없었으나 본 발명은 폴리카르본산계 용액을 알칼리 폴리카르본산계 용액으로 개질하는 조성과정에 의하여 안정화된 상태의 1액형 혼화제를 조성할 수 있다.

【0096】 따라서, 추가적인 성능 향상을 위하여 아민계 경화제 및 티오시아네이트 나트륨을 혼합할 경우에도 알칼리 폴리카르본산계 용액에 의하여 안정된 혼합물로 조성되어 특정한 어려움이 없이 1액형 내한용 혼화제를 조성할 수 있다.

【0098】 또한, 본 발명은 「결합재, 잔골재, 굵은골재 및 물이 혼합된 콘크리트 조성물로서, 내한용 혼화제가 결합재 대비 0.8~1.2 wt.% 첨가된 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물」을 함께 제공한다.

【0099】 상기 콘크리트 조성물에 내한용 혼화제가 0.8 wt.% 미만 첨가될 경우 충분한 내한 성능을 발현하기 어려우며, 1.2 wt.% 초과 첨가될 경우 과도한 응

결가속으로 슬럼프 손실이 증가되어 시공성이 악화되고 기포막이 파괴되어 동결융해에 대한 저항성이 감소될 수 있다.

【0101】 또한, 본 발명의 내한 콘트리트 조성물은 나노실리카가 더 첨가되되, 상기 내한용 혼화제와 나노실리카의 중량비가 1:1.5~2.0로 조성될 수 있다.

【0102】 상기 나노 실리카(SiO_2)는 계면에 농축된 수화반응으로 생성된 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)을 보다 효과적이고 빠르게 흡수하여, 나노 실리카와 수산화칼슘 사이에 2차 수화 반응이 발생한다. 나노 실리카는 시멘트 경화 페이스트에서 수산화칼슘을 흡수하여 시멘트 경화 페이스트의 강도, 특히 조기강도를 향상시키는 역할을 할 수 있다. 특히, 본 발명은 아질산염의 수화촉진 작용으로 수산화칼슘의 생성이 촉진되어 나노 실리카와의 상승작용이 증대되는 장점이 있다.

【0103】 나노실리카의 혼합비가 적을 경우 미세공극 충전성이 저하되며, 너무 높을 경우 응결가속으로 인한 시공성의 저하로 상기 내한용 혼화제와 나노실리카의 중량비는 1:1.5~2.0인 것이 바람직하다.

【0105】 또한, 본 발명의 상기 결합재는 $400\sim 450 \text{ kg/m}^3$, 상기 잔골재는 $820\sim 850 \text{ kg/m}^3$, 상기 굵은골재는 $820\sim 850 \text{ kg/m}^3$, 물결합재비 35~40 wt.%, 잔골재를 45~50 vol.% 조건으로 혼합될 수 있다. 상기 결합재의 혼합비는 믹서 1m^3 를 기준으로

로 자동 배합장치에 입력되는 전체 배치 웨이트(batch weight)를 기준으로 할 때의 배합비이다.

【0107】 이하에서는, 본 발명이 제공하는 '내한용 혼화제'를 콘크리트에 적용함에 따른 압축강도 시험 결과에 따라 본 발명을 설명한다.

【0108】 동결기 콘크리트는 초기강도의 확보가 매우 중요하여, 본 발명의 시험에서는 설계기준강도인 28일 강도보다 앞선 24시간, 48시간, 3일, 7일 경과후의 압축강도를 측정하였다. 특히, 동결기 콘크리트는 본격적으로 겔 구조가 형성됨으로써 초기동해 방지 임계강도 확보를 위한 48시간의 압축강도가 매우 중요하므로, 48시간의 압축강도를 중심으로 성능을 검토하였다.

【0109】 또한, 내한 콘크리트 성능의 지표로 슬럼프(Slump)와 공기량 감소율(Air loss)도 같이 검토하였다. 슬럼프의 경우 슬럼프가 과다할 경우 블리딩수 결빙, 초기동해 저항성이 저하되며, 슬럼프가 부족할 경우 다짐불량으로 인한 공극이 증가할 우려가 있어 적절한 수준의 슬럼프 유지가 중요하다. 또한, 공기량으로 인해 증가된 공극이 얼음팽창 스트레스를 흡수함으로써 콘크리트의 내한성능을 증가시키므로, 공기량이 감소할 경우 공극량 감소로 동해융결에 대한 내구성이 저하되어 공기량 감소도 내한성능에 중요한 지표가 된다.

【0110】 상기 시험에 적용된 콘크리트는 콘크리트의 장기강도, 수밀성 및 동결융해에 대한 저항성을 증가시키기 위하여 슬래그 파우더를 적용한 것으로, 슬래

그 파우더는 수밀성과 균열방지 등에서 우수한 내한성능을 가지나 느린 수화반응으로 인하여 초기 강도 발현이 지연되어 동절기 공사에 불리한 조건에 해당한다. 이와같이, 불리한 조건하에서도 최적의 성능을 도출할 수 있는지 여부를 검토하기 위하여 이하의 시험에서는 시멘트와 슬래그 파우더를 혼합하여 적용한 실시예를 대상으로 검토하였다.

【0111】 【표 1】

【0112】 위의 [표 1]은 실시예에 사용된 시험체들의 콘크리트 조성물(이하, '실시예 콘크리트'라고 칭함) 배합표로 3종 조강시멘트(C1) 378 kg/m³, 슬래그 파우더(S/P) 42 kg/m³, 해사(Sand 1, 잔골재) 333 kg/m³, 분쇄사(Sand 2, 잔골재) 511 kg/m³, 굵은골재(Gravel) 844 kg/m³, 물결합재비(W/B) 39.5 wt.%, 잔골재율(S/A) 48.9 vol.% 조건으로 배합되었다. 각각의 시험체는 40리터 분량의 콘크리트 시료를 공시체로 제작하여 시행하였다.

【0113】 일반적으로 동절기 콘크리트 배합에서 내한성능을 높이기 위하여 통상적으로 취하는 방법인 결합재에 고로슬래그 미분말, 플라이애쉬 등의 포졸란 재료를 혼합하여 장기적으로 콘크리트의 내부 구조를 치밀하게 만들어 외부로부터의

염분 침투를 막아 콘크리트의 내구성을 향상시키는 방법이 활용되나, 본 발명에서는 슬래그 파우더만을 적용한 일반적인 콘크리트 배합조건을 적용함으로써 일반적인 콘크리트 배합조건에서 내한용 혼화제로써의 유효성을 검토하였다.

【0114】 본 발명에서는 조강폴리카르본산계 용액과 유지폴리카르본산계 용액을 중량비 4:1 비율로 혼합한 폴리카르본산계 용액을 적용하였다. 조강폴리카르본산계 용액만을 적용한 혼화제를 단독으로 사용하면 응결시간이 과도하게 단축되어 시공성이 저하될 수 있으므로, 슬럼프 확보 및 유동성을 보완하기 위하여 유지폴리카르본산계 용액을 약 4:1 비율로 혼합함으로써 초기강도 발현성과 슬럼프 유지성을 동시에 확보할 수 있다. 이는 초기동해 방지 및 충전성 확보라는 내한 콘크리트의 요구조건을 균형 있게 만족시킬 수 있다.

【0116】 1. 아질산염 종류별 성능시험

【0117】 아래 [표 2]는 아질산나트륨, 아질산칼륨, 아질산암모늄, 아질산칼슘 및 아질산리튬이 각각 혼합되었을 때 각 혼합물의 내한성능을 시험하기 위한 것으로, 혼합물의 성분 함량을 나타낸 것이다.

【0118】 아래 [표 2]의 성분표에서 A1은 아질산나트륨, A2는 아질산칼륨, A3는 아질산암모늄, A4는 아질산칼슘, A5는 아질산리튬을 의미한다.

【0119】 또한, [표 2]의 성분 배합은 조강폴리카르본산계 용액 및 유지폴리카르본산계 용액을 혼합한 폴리카르본산계 용액 400 kg/ton에 소포제 2 kg/ton을

혼합한 뒤, pH 8 이상이 될 때까지 수산화나트륨 20 kg/ton을 혼합하여 조성된 알칼리 폴리카르본산계 용액에 A1(아질산나트륨), A2(아질산칼륨), A3(아질산암모늄), A4(아질산칼슘) 및 A5(아질산리튬)을 각각 별도로 500 kg/ton 혼합하여 조성하였다. 각각의 아질산염은 24% 함량의 수용액 형태이다. 국내에서 아질산염은 25% 미만으로 함량이 제한되어 있어 국내기준에 맞춰서 24% 함량의 아질산염 수용액을 적용하였다. 이하의 실험에서, 아질산염은 기본적으로 물과 혼합된 수용액 상태 이루어진 아질산염 수용액을 뜻하고, 24%의 수용액 상태의 아질산염 수용액을 의미한다.

【0121】 【표 2】

【0123】 상기 [표 2]의 배합비로 각각 배합된 5가지의 혼합물은 상기 실시예 콘크리트에 결합재 대비 1 wt.%씩 첨가하여 시험을 진행하였다.

【0124】 즉, 혼합되는 아질산염의 종류만 상이하고, 나머지 성분과 배합 조성은 모두 동일하게 통제되었다. 동결기 저온환경에서 내한성능을 평가하기 위하여 양생온도를 0 ℃로 설정하여 압축강도 측정을 진행하였다.

【0126】 【표 3】

【0127】 위의 [표 3]에 나타난 바와 같이, 아질산염이 적용된 혼합물의 실시예는 모두 0 ℃의 가혹한 조건하에서도 48시간 압축강도에서 10 Mpa에 달하는 우수한 초기압축강도를 보이며, 특히 아질산칼슘(A4)이 적용된 실시예가 14.6 10 Mpa로 가장 높은 압축강도를 보이고 있다.

【0128】 특히, 아질산칼슘(A4)이 적용된 실시예는 슬럼프와 공기 감소율에서도 평균적인 수치를 보이고 있어, 가장 높은 압축강도와 우수한 내한효과를 보이는 것을 알 수 있다.

【0129】 따라서, 본 발명의 내한용 혼화제는 아질산염 중 '아질산칼슘'을 적용하였을 때 가장 우수한 내한성능 및 내구성을 가지는 것으로 확인된다.

【0131】 2. 아질산염 함량별 성능시험

【0132】 【표 4】

【0133】 위의 [표 4]는 아질산염 중 '아질산칼슘'을 적용한 상태에서 아질산칼슘 및 물의 혼합비를 변경하여 적용한 각 실시예의 성분 함량을 나타낸 것이다.

【0134】 B1은 아질산칼슘 0 kg/ton, 물 578 kg/ton 혼합된 비교예이고, B2는 아질산칼슘 100 kg/ton, 물 478 kg/ton 혼합된 실시예 1이며, B3는 아질산칼슘 200

kg/ton, 물 378 kg/ton 혼합된 실시예 2이고, B4는 아질산칼슘 300 kg/ton, 물 278 kg/ton 혼합된 실시예 3이며, B5는 아질산칼슘 400 kg/ton, 물 178 kg/ton 혼합된 실시예 4이고, B6는 아질산칼슘 500 kg/ton, 물 78 kg/ton 혼합된 실시예 5이다. [표 4]에서 보는 바와 같이, 아질산칼슘 및 물을 제외한 각 성분의 혼합비는 고정하고, 아질산칼슘의 혼합비가 증가함에 따라 물의 혼합비가 낮아지도록 조절하여 전체 배합량은 동일하게 통제하였다.

【0135】 상기 [표 4]의 배합비로 각각 배합된 6가지의 혼합물은 상기 실시예 콘크리트에 결합재 대비 1 wt.%씩 첨가하여 시험을 진행하였다.

【0136】 즉, 혼합되는 아질산칼슘 및 물의 혼합비만 상이하고, 나머지 성분과 배합 조성은 모두 동일하게 통제하였다. 마찬가지로, 동결기 저온환경에서 내한 성능을 평가하기 위하여 양생온도를 0 ℃로 설정하여 압축강도 측정을 진행하였다.

【0138】 【표 5】

【0139】 위의 [표 5]에서 아질산칼슘을 혼합하지 않은 비교예(B1)와 대비하면, 아질산칼슘이 100 kg/ton 혼합된 실시예 1 부터 48시간 압축강도가 10 Mpa에 근접하는 우수한 초기압축강도를 보이며, 아질산칼슘의 혼합비가 증가할수록 이에 비례하여 압축강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 아질산칼슘을 혼합하지 않은 비교예(B1)는 아질산칼슘의 혼합비가 가장 낮은 실시예 1(B2)와 대비했을때 약 절반의 압축강도를 보여, 아질산칼슘의 혼합된 콘크리트의 압축강도가 혼합되지 않은 콘크리트 대비 매우 우수한 초기강도를 보이는 것을 알 수 있다.

【0140】 아질산칼슘의 혼합비가 낮을 경우 내한성능이 발현되기 어려우며, 혼합비가 너무 높을 경우 응결속도가 증가하여 시공성이 악화됨에 따라 내구성이 하락되며, 물의 혼합비가 낮아져 분산성이 저하되어 콘크리트에 고르게 분산되기

어렵다. 따라서, 알칼리 폴리카르본산계 용액과 아질산염 용액은 중량비 1 : 0.25~2.25의 범위로 조성되는 것이 바람직하다.

【0142】 3. 아질산염과 티오시아네이트 나트륨의 함량비별 성능시험

【0143】 아래 [표 6]은 조강폴리카르본산계 용액 및 유지폴리카르본산계 용액을 혼합한 폴리카르본산계 용액 400 kg/ton에 소포제 2 kg/ton을 혼합한 뒤, pH 8 이상이 될 때까지 수산화나트륨 20 kg/ton을 혼합하여 조성된 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산칼슘을 혼합하고, 디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA) 및 트라이소프로판올아민(TIPA)을 각각 20 kg/ton, 20 kg/ton, 10 kg/ton 추가로 혼합한 뒤, 티오시아네이트 나트륨(NaSCN)을 추가로 혼합하여 조성된 혼화제의 실시예이다.

【0144】 【~~丑~~ 6】

【0145】 C1은 티오시아네이트 나트륨 50 kg/ton, 아질산칼슘 450 kg/ton 혼합된 실시예이고, C2는 티오시아네이트 나트륨 100 kg/ton, 아질산칼슘 400 kg/ton 혼합된 실시예이며, C3는 티오시아네이트 나트륨 150 kg/ton, 아질산칼슘 350 kg/ton 혼합된 실시예이고, C4는 티오시아네이트 나트륨 200 kg/ton, 아질산칼슘 300 kg/ton 혼합된 실시예이며, C5는 티오시아네이트 나트륨 250 kg/ton, 아질산칼슘 250 kg/ton 혼합된 실시예이다. [표 4]에서 보는 바와 같이, 티오시아네이트 나트륨 및 아질산칼슘을 제외한 각 성분의 혼합비는 고정하고, 티오시아네이트 나트륨의 혼합비에 따라 아질산칼슘의 혼합비를 조절하여 전체 배합량은 동일하게 통제하였다.

【0147】 상기 [표 6]의 배합비로 각각 배합된 5가지의 혼합물은 상기 실시예 콘크리트에 결합재 대비 1 wt.%씩 첨가하여 시험을 진행하였다.

【0148】 동절기 저온환경에서 내한성능을 평가하기 위하여 더 낮은 양생온도인 -5 °C로 설정하여 압축강도 측정을 진행하였다.

【0150】 【표 7】

【0151】 위의 [표 7]에 나타난 바와 같이, 알칼리 폴리카르본산계 용액, 아질산칼슘 용액, 아민계 경화촉진제 및 티오시아네이트 나트륨의 4성분을 혼합한 실시예는 모두 시험 1, 2보다 더 가혹한 조건인 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 하에서도 48시간 압축강도에 서 20 Mpa에 달하는 매우 높은 초기압축강도를 보인다.

【0152】 모든 실시예는 슬럼프와 공기 감소율에서도 평균적인 수치를 보이고 있어, 높은 압축강도와 우수한 내한효과를 보이는 것을 알 수 있다.

【0153】 특히, 티오시아네이트 나트륨과 아질산칼슘 용액이 1 : 1 비율의 동일한 중량으로 혼합된 경우 가장 높은 압축강도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

【0154】 결론적으로, 알칼리 폴리카르본산계 용액, 아질산칼슘 용액, 아민계 경화촉진제 및 티오시아네이트 나트륨의 4성분을 혼합한 실시예가 초기 압축강

도가 가장 우수하여 높은 내한성능을 가지고, 특히, 티오시아네이트 나트륨과 아질산칼슘 용액이 동일한 중량으로 혼합된 경우 가장 높은 내한성능을 보이는 것으로 확인된다.

【0156】 4. 나노실리카 첨가에 따른 성능시험

【0157】 【표 8】

【0158】 위의 [표 8]은 상기 C5 혼합물을 콘크리트에 결합재 대비 1.0 wt.% 씩 첨가하여 조성된 내한 콘크리트 조성물에 13% 농도의 나노실리카를 각각 0.5 wt.%(D1), 1.0 wt.%(D2), 1.5 wt.%(D3), 2.0 wt.%(D4)씩 첨가하여 측정한 결과표이다.

【0159】 [표 8]에서 보이는 바와 같이 가장 낮은 양생온도인 -10 ℃에서도 48시간 압축강도가 20 Mpa에 달하는 매우 높은 초기압축강도를 보인다.

【0160】 특히 2.0 wt.%의 나노실리카가 첨가된 D4의 경우 가장 높은 초기압축강도와 3일차, 7일차 압축강도에서도 가장 높은 압축강도를 보이는 것을 확인할 수 있다.

【0162】 5. 폴리카르본산계 용액의 pH에 따른 질소가스 발생 여부 시험

【0163】 아래 [참고도 2] 및 [참고도 3]은 각각 조강폴리카르본산계 용액 및 유지폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 형성된 폴리카르본산계 용액에 아질산칼슘 용액을 동일한 중량으로 혼합하였을 때 pH에 따른 질소가스의 발생여부를 촬영한 것이다.

【0164】 해당 폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 폴리카르본산계 용액 대비 0.1 wt.%씩 증량 첨가하여 변화된 pH를 측정하고 각각의 폴리카르본산계 용액을 pH별로 정렬한 뒤, 아질산칼슘 용액을 폴리카르본산계 용액과 동일한 중량으로 혼합하고 질소가스의 발생을 측정하였다.

【0165】 [참고도 2] 조강폴리카르본산계 용액의 pH에 따른 색상변화

【0166】

【0167】 [참고도 3] 유지폴리카르본산계 용액의 pH에 따른 색상변화

【0168】

【0169】 상기 [참고도 2] 및 [참고도 3]에서 보이는 바와 같이 PCE의 종류에 따라서 기본적인 색상이나 발생하는 질소가스의 색상에 차이는 있을 수 있으나 명

확하게 pH 8 을 기준으로 폴리카르본산계 용액의 색상이 뚜렷하게 구분되는 것을 알 수 있다.

【0170】 사진상으로 질소가스의 발생을 명확히 확인할 수 없으나 PCE의 산성으로 인하여 아질산칼슘이 분해되어 폴리카르본산계 용액의 색상이 변경되며, pH 8 부터는 폴리카르본산계 용액의 색상이 변경되지 않고 안정적인 상태를 유지하므로, 이를 통하여 질소가스의 발생여부를 확인할 수 있다.

【0171】 따라서, 알칼리 폴리카르본산계 용액은 반드시 pH 8 이상이어야 질소가스의 발생을 억제할 수 있으며, [참고도 2] 및 [참고도 3]와 같이 pH 7.5 에서도 질소가스가 발생하는 것이 확인된다.

【0172】 보다 자세하게 시험을 진행한 결과 알칼리 폴리카르본산계 용액이 pH 8 이상이면 안정적으로 질소가스가 발생되지 않으나 재료의 종류에 따라 미세한 가스가 발생할 수 있으므로, 재료의 종류, 함량 등의 미세한 요인에 영향을 받지 않고 안정적으로 질소가스를 억제할 수 있는 산도인 pH 8.2 이상으로 알칼리 폴리카르본산계 용액을 개질하는 것이 질소가스의 생성을 완전히 억제할 수 있어 바람직하다.

【0174】 이상에서 본 발명에 대하여 구체적인 실시예와 함께 상세하게 살펴 보았다. 그러나 본 발명은 위의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니며 본 발명의 요지를 벗어남이 없는 범위에서 수정 및 변형될 수 있다. 따라서 본 발명의 청구범

위는 이와 같은 수정 및 변형을 포함한다.

【부호의 설명】

【0176】 해당없음

【청구범위】**【청구항 1】**

폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 형성된 pH 8 이상의 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산염 용액을 혼합하여 조성된 내한용 혼화제.

【청구항 2】

제1항에서,

상기 알칼리 폴리카르본산계 용액은 pH 8 이상에 도달할 때까지 상기 수산화나트륨(NaOH)을 상기 폴리카르본산계 용액 대비 0.1 wt.%씩 증량 첨가하여 제조된 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 3】

제1항에서,

상기 알칼리 폴리카르본산계 용액에는 소포제가 0.1~0.5 wt.% 내할 첨가된 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 4】

제1항에서,

상기 알칼리 폴리카르본산계 용액과 아질산염 용액은 중량비 1 : 0.25~2.25

인 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 5】

제1항에서,

상기 아질산염 용액은 고용분 20~30 wt.%인 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 6】

제1항에서,

디에탄올아민(DEA), 트리에탄올아민(TEA) 및 트리이소프로판올아민(TIPA) 중 어느 한 가지 이상의 아민계 경화촉진제가 3.5~4.5 wt.% 외할 첨가된 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 7】

제1항에서,

티오시아네이트 나트륨(NaSCN)이 상기 아질산염 용액의 중량만큼 더 첨가된 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 8】

제1항에서,

글리세린이 0.3~0.5 wt.% 외할 첨가된 것을 특징으로 하는 내한용 혼화제.

【청구항 9】

결합재, 잔골재, 굵은골재 및 물이 혼합된 콘크리트 조성물로서,

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 내한용 혼화제가 결합재 대비 0.8~1.2 wt.% 첨가된 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물.

【청구항 10】

제9항에서,

나노실리카가 더 첨가되되, 상기 내한용 혼화제와 나노실리카의 중량비가 1:1.5~2.0인 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물.

【청구항 11】

제9항에서,

상기 결합재는 400~450 kg/m³, 상기 잔골재는 820~850 kg/m³, 상기 굵은골재는 820~850 kg/m³, 물결합재비 35~40 wt.%, 잔골재율 45~50 vol.% 조건으로 혼합된 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물.

【요약서】**【요약】**

본 발명은 콘크리트 조성물에 첨가되는 폴리카르본산계 혼화제로 콘크리트 조성물에 혼합 시 유독성 질소가스가 생성되지 않고 강도증진 및 내한성능을 향상시키는 내한용 혼화제 및 이를 이용함으로써 콘크리트 자체에 방동 성능이 확보되도록 하는 내한 콘크리트 조성물에 관한 것이다.

본 발명은 「폴리카르본산계 용액에 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여 형성된 pH 8 이상의 알칼리 폴리카르본산계 용액에 아질산염 용액을 혼합하여 조성된 내한용 혼화제」를 제공한다.

또한, 본 발명은 「결합재, 잔골재, 굵은골재 및 물이 혼합된 콘크리트 조성물로서, 상기 내한용 혼화제가 결합재 대비 0.8~1.2 wt.% 첨가된 것을 특징으로 하는 내한 콘크리트 조성물」을 함께 적용한다.

【대표도】

도 1

【도면】

【도 1】