



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0000535
(43) 공개일자 2015년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 22/00 (2006.01) C04B 18/14 (2006.01)
C04B 18/06 (2006.01) C01B 17/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0072338
(22) 출원일자 2013년06월24일
심사청구일자 2013년06월24일

(71) 출원인
한국석회석신소재연구재단
충북 단양군 매포읍 우덕리 63
(72) 발명자
조진상
충북 제천시 내토로65길 17, 101동 402호 (장락동, 천일베리굿아파트)
문기연
충북 충주시 동수5길 34, 가동 305호 (연수동, 낙원아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김정현

전체 청구항 수 : 총 7 항

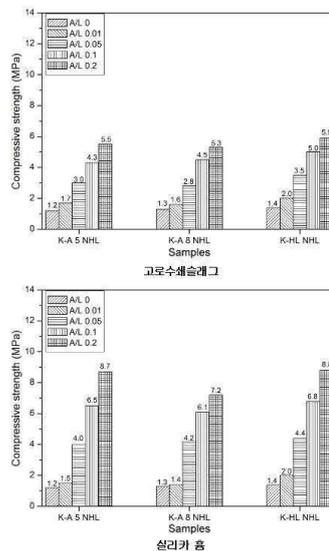
(54) 발명의 명칭 천연수경성석회 모르타르 조성물

(57) 요약

본 발명은 국내 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성석회를 포함하는 천연수경성석회 모르타르 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자크기가 10~20mm인 국내 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성한 후 수화반응시켜 얻어진 천연수경성석회, 잔골재 및 무기질 혼화재를 포함하는 천연수경성석회 모르타르 조성물에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, SiO₂와 Al₂O₃의 함량이 높은 저품질의 국내 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성석회를 포함함으로써 국내 석회석 광물자원의 고부가가치를 창출할 수 있고, 온실가스 저감효과와 더불어 친환경재료의 국산화에 기여할 수 있다.

대표도 - 도22



(72) 발명자

조계홍

서울 관악구 은천로 93, 107동 1505호 (봉천동, 관악벽산블루밍아파트)

최문관

충청북도 단양군 단양읍 상진2로 17 두진아파트
102동 1804호

백철승

대전 대덕구 동춘당로 178, 107동 601호 (법동, 보람아파트)

안지환

서울 영등포구 여의나루로 121, 2동 201호 (여의도동, 서울아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

입자크기가 10~20mm인 국내 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성한 후 수화반응시켜 얻어진 천연수경성석회;

잔골재; 및

무기질 혼화재;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 천연수경성석회 모르타르 조성물은

천연수경성석회 100중량부에 대하여

잔골재 100 내지 400중량부; 및

무기질 혼화재 10 내지 50중량부;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 천연수경성석회는 입자크기가 100~200mm이고, SiO₂ 함량이 1 내지 25중량%인 국내 석회석 원석을 10~20mm 크기로 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성하는 단계; 및 상기 소성된 석회석을 증류수에 넣어 10분간 침지시킨 후 300rpm으로 교반하면서 30~40분간 수화반응시키는 단계;로 제조되는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 천연수경성석회는 소성된 석회석:증류수의 비율 1:4, 교반속도 300rpm의 조건으로, 소성된 석회석을 증류수에 넣어 10분간 정치시킨 후 300rpm에서 30분간 교반하여 수화반응시키는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기질 혼화재는 분말도가 4,000~8,000cm²/g인 고로수쇄슬래그 미분말, 평균입경 0.2~0.5μm, 비표면적 200,000cm²/g인 구형의 실리카 흙 및 이들의 혼합물 중 선택된 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 천연수경성석회 모르타르는 무수석고, 이수석고, 시멘트, 활성황토, 황토, 플라이애쉬, 천연섬유, 음이온 계면활성제, 유동화제 및 축진제 중 선택되는 어느 하나 이상을 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 천연수경성석회 모르타르는 고기능 단열 내장재, 친환경 건축용 내·외장 마감재, 실내 미장재, 조적재, 보수·보강재, 토질개량재 또는 오염도양 고화재용으로 사용되는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 국내 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성석회를 포함하는 천연수경성석회 모르타르 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 입자크기가 10~20mm인 국내 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성한 후 수화반응시켜 얻어진 천연수경성석회, 잔골재 및 무기질 혼화재를 포함하는 천연수경성석회 모르타르 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 18세기 후반 영국을 중심으로 한 산업혁명에 의해 각종 제조업 분야의 획기적인 발전으로 인류는 엄청난 기술문명의 발전을 이루어 왔다. 사회전반에 걸쳐 이루어진 기술문명의 발달은 석유나 석탄과 같은 화석연료의 소비량을 급증시켰으며, 제조업에 대한 혁신적 발전으로 자연이 파괴되면서 온실가스가 환경변화의 주요인으로 거론되기 시작하였다. 즉, 온실가스에 의한 오존층의 파괴, 그에 따른 지구온난화가 지구환경 파괴의 주요인자로 부각되면서 온실가스가 환경에 미치는 영향은 세계적인 관심사가 되었다.

[0003] 온실가스 배출량을 감소시키기 위하여 우리 정부 역시 2020년까지 '온실가스 배출 전망치(BAU) 대비 국가 온실가스 배출량의 30% 감축'을 발표하였으며, BAU 대비 국가 온실가스 배출량 30% 감축을 주요 목표로 정한 '저탄소 녹색성장 기본법'을 시행함으로써 '저탄소 녹색성장'에 대한 의지를 공식화하여, 온실가스 배출량 규제에 대한 세계적인 흐름에 대응하고 있다.

[0004] 이러한 「온실가스저감」에 대한 의지의 실현을 위해 중요한 산업 중에 하나가 시멘트 산업이다. 산업문명이 발달하면서 건축물의 수요 또한 급격하게 증가하였고, 그에 따라 시멘트의 수요도 함께 증가하였다. 세계 시멘트 산업은 현재 최대 규모의 이산화탄소 배출 분야 중 하나로서, 시멘트 1,000kg을 생산하는데 평균 830kg의 이산화탄소가 발생하게 된다. 석회석(CaCO₃)을 생석회(CaO)로 바꾸는 과정에서 대부분의 이산화탄소가 발생하고, 나머지 30~40%의 경우 석회석의 탈탄산을 위하여 석탄과 같은 화석연료를 연소하는 과정에서 발생하는데, 매년 시멘트 생산량이 증가함에 따라, 세계 이산화탄소 발생량의 5~6%를 차지하고 있다. 시멘트 산업에서 발생하는 이산화탄소의 배출량을 줄이기 위해서는 생산 공정에서 에너지 소비량을 감소시키거나, 시멘트를 대체할 수 있는 원료를 사용함으로써 시멘트 생산량을 줄여 배출가스 발생량을 줄이는 방법이 있다.

[0005] 한편, 최근 국내에서는 실내공기질 관리법 시행 및 웰빙에 대한 중요성이 강조되고, 건강에 대한 사회적 관심이 높아짐에 따라, 주거환경에 있어서도 환경친화적인 건축마감재가 다양하게 요구되고 있으며, 이러한 국내외 건축 환경 변화로 살펴볼 때, 시멘트계 모르타르가 주를 이루고 있는 국내 건축시장에서도 석회계 모르타르의 도입 가능성은 매우 높다 할 수 있다.

[0006] 석회석은 국내에서 유일하게 자급자족이 가능한 천연자원으로 그 매장량이 약 122억 톤에 이른다. 그러나, 국내 석회석 생성연대의 특성상 고품위 석회석은 많지 않은 상황이며 중·저품위 석회석이 대부분을 이루고 있다. 이러한 저품위 석회석은 대부분 저부가가치 시멘트용이나 골재용으로 활용되어 왔으며, 별도의 고품위화 및 고품위가가치화 연구개발은 미미한 상태이다.

[0007] 한편, 일반적으로 석회에는 공기 중으로 부터 CO₂를 흡수하여 경화하는 기경성과 물과 반응하여 경화하는 수경성 두 종류가 있다. 기경성 석회는 혼합물 중의 Ca(OH)₂와 대기 중의 CO₂사이에서 화학적인 반응이 일어나면서 경화하는 탄산화 작용이며 부석회와 석회 퍼티로도 알려져 있으며, 높은 투과성, 유연성, 가소성 등의 특징이 있으며, 경화 초기단계에 수축하는 경향이 있고, 물에 용해되며 낮은 내구성을 가지고 있다. 수경성 석회는 기경성과 수경성을 동시에 갖는 시멘트로 점토분이 15~20% 함유된 점토질 석회암(저품위 석회석)을 소성하여 생석회의 일부를 점토질 석회석 중에 함유된 규산(SiO₂) 및 알루미늄(Al₂O₃)과 반응시켜 수경성 광물인 규산석회(3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂)와 알루미늄산석회(3CaO·Al₂O₃)를 생성시키고, 이를 물로 수화하여 분쇄, 분급한 것으로 석회

특유의 기경성에 수경성이 더하여져 일반 석회의 낮은 초기경화성이 보완되고 내수성이 높아진다.

[0008] 이러한 복합적인 경화특성을 가지는 석회를 천연수경성석회(Natural Hydraulic Lime NHL)라고 한다. NHL은 1824년 포틀랜드 시멘트가 발명되기 전에 중요한 토목건축용 재료로 사용되었으나 포틀랜드 시멘트의 출현으로 사용 범위가 축소되어 건축물의 도장재료로 그 명맥을 유지하여 왔다. 근래들어 석회가 온실가스를 저감시킬 수 있고 친환경성 재료라는 장점이 부각되면서 다시 재평가되고 주목을 받기 시작하였다. 그리고 단순매립되거나 골재용 등 저부가가치 용도로 사용되고 있는 저품위 석회석은 NHL의 원료가 될 수 있어 천연자원의 효율적인 이용을 통해 고부가가치화 할 수 있는 유용한 제품이다.

[0009] NHL의 제조는 크게 원료분쇄, 소성 킬른의 선정 및 소성, 수화, 건조, 분쇄, 배합 및 출하의 공정으로 제조된다. 원료는 주로 SiO₂ 및 Al₂O₃ 등이 일반 석회석 광물 중 불순물로서 존재하는 저품위 석회석을 이용하게 되며, NHL의 종류에 따라 대상 원석을 선택하게 된다. 석회석 원석은 소성이 원활하게 이루어 질 수 있도록 사용 소성 킬른의 종류에 따라 적절한 크기로 파쇄한다.

[0010] 파쇄된 저품위 석회석은 킬른에서 소성이 이루어지게 되는데, 소성온도는 원석에 따라 차이가 있겠지만 대략 1,200℃ 이하이다. 그 이상의 온도에서는 원석의 melting 등 공정에 문제가 발생할 수 있기 때문에 조심해야 한다. 소성 공정을 통해 제조된 석회는 NHL 제품을 만들기 위한 중간 제조품으로 소성된 석회 내 CaO 성분을 모두 Ca(OH)₂로 전환시키기 위해서 수화과정을 통하게 된다. 석회 내에 생성된 시멘트 광물상인 C₂S상은 그 수화속도가 상당히 늦기 때문에 비교적 시간이 짧은 수화과정에서는 C₂S상의 분해는 거의 일어나지 않게 된다.

[0011] 수화공정을 거쳐 나온 제품은 100℃ 이상 온도에서 건조를 하고 분쇄공정을 거쳐 최종 NHL 제품이 생산되게 된다. 분쇄공정은 보통포틀랜드시멘트 클링커에 비해 상당히 낮은 에너지로도 분쇄가 용이하게 이루어 질 수 있으며, 이에 따른 추가적인 에너지소비가 감소되기 때문에 온실가스 저감효과도 부가적으로 얻을 수 있다. 이렇게 만들어진 종류별 NHL은 용도에 따라 적절한 모래의 종류를 선택하고 배합하여 사용하게 된다.

[0012] 그러나 이같은 천연수경성석회가 온실가스 저감, 자원의 고부가가치화, 친환경성 재료로서 외국에서 일찍이 상용화되어 왔음에도 불구하고 우리나라에서는 외국 제품을 이용한 특성평가 및 천연수경성석회의 소개 정도에 관한 논문이나 소식회 계열 수경성 석회 제조에 관한 학술적인 데이터가 거의 전무한 상태이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 국내등록특허 제10-0595427호

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Boynton R. S., "Chemistry and Technology of Lime and Limestone", A Wiley-Interscience Publication, 1980

(비특허문헌 0002) Oates J. A. H., "Lime and Limestone", WILEY-VCH, 1998

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 저품질의 국내 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성 석회를 포함함으로써 국내 석회석 광물자원의 고부가가치를 창출할 수 있고, 온실가스 저감효과와 더불어 친환경재료의 국산화에 기여할 수 있는 천연수경성석회 모르타르 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한 본 발명은 국내 석회석을 이용하여 최적의 소성조건에서 소성함으로써 제조하여도 외국산 천연수경성석회와 동등 수준 이상의 물성을 나타낼 수 있는 천연수경성석회를 포함하는 모르타르 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 또한 본 발명은 잠재수경성 및 포졸란 활성을 가지는 무기질 혼화재를 사용하여 압축강도 및 응결특성이 현저히

향상된 천연수경성석회 모르타르 조성물을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 입자크기가 10~20mm인 국내 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7 시간 동안 소성한 후 수화반응시켜 얻어진 천연수경성석회; 잔골재; 및 무기질 혼화재;를 포함하는 것을 특징으로 하는 천연수경성석회 모르타르 조성물을 제공한다.
- [0019] 상기 천연수경성석회 모르타르 조성물은, 천연수경성석회 100중량부에 대하여 잔골재 100 내지 400중량부; 및 무기질 혼화재 10 내지 50중량부; 를 포함한다.
- [0020] 상기 천연수경성석회는 입자크기가 100~200mm이고, SiO₂ 함량이 1 내지 25중량%인 국내 석회석 원석을 10~20mm 크기로 파쇄하는 단계; 상기 파쇄된 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성하는 단계; 및 상기 소성된 석회석을 증류수에 넣어 10분간 침지시킨 후 300rpm으로 교반하면서 30~40분간 수화반응시키는 단계;로 제조할 수 있다.
- [0021] 상기 잔골재는 SiO₂ 함량이 83.4중량%, 겉보기 밀도가 2.64g/cm³, 흡수율이 0.42%인 바다모래(주문진 표준사) 또는 SiO₂ 함량이 96.6중량%, 겉보기 밀도가 2.62g/cm³, 흡수율이 0.32%인 ISO 표준사를 사용할 수 있다.
- [0022] 상기 무기질 혼화재는 분말도가 4,000~8,000cm²/g인 고로수쇄슬래그 미분말, 평균입경 0.2~0.5μm, 분말도 200,000cm²/g인 구형의 실리카 흙 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0023] 상기의 천연수경성석회 모르타르 조성물은 고기능 단일 내장재, 친환경 건축용 내·외장 마감재, 높은 조습작용을 요하는 실내 미장재 및 타일이나 벽돌 등의 조적재와 보수·보강재, 토질개량재, 오염토양 고화재 등 시멘트 대체품으로 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따르면, 저품질의 국내 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성석회를 포함함으로써 국내 석회석 광물 자원의 고부가가치를 창출할 수 있고, 온실가스 저감효과와 더불어 친환경재료의 국산화에 기여할 수 있는 효과가 있다. 뿐만 아니라, 국내 석회석을 이용하여 최적의 소성조건에서 소성함으로써 제조하여도 외국산 천연수경성석회와 동등 수준 이상의 물성을 나타낼 수 있는 천연수경성석회를 포함하며, 잠재수경성 및 포졸란 활성을 가지는 무기질 혼화재를 사용하여 압축강도 및 응결특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일실시예에 사용되는 6종의 국내 석회석 원석에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 도 1은 본 발명의 일실시예에 사용되는 6종의 국내 석회석 원석들의 편광현미경 관찰결과를 나타낸 것이다.
- 도 3 및 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성 온도별로 석회석 종류에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따라 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성온도별 기공분포를 측정된 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따라 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성온도를 1,200℃로 하여 소성 유지시간에 따른 기공분포 변화를 측정된 결과이다.
- 도 7은 본 발명의 일실시예에 따라 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성온도에 따른 기공률 변화를 나타낸 것이다.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 따라 소성온도 1,100℃와 1,200℃에서 소성시간에 따른 기공률 변화를 나타낸 것이다.
- 도 9 및 도 10은 본 발명의 일실시예에 사용되는 6종의 국내 석회석 원석을 1,200℃에서 2시간 소성할 경우 기공분포도와 기공률을 나타낸 것이다.

도 11 내지 도 13은 본 발명의 일실시에 따라 제조한 국내 천연수경성석회(NHL) 모르타르와 외국산 NHL 모르타르의 흡수율을 측정한 결과이다.

도 14는 본 발명의 일실시에 따라 국내 천연수경성석회(NHL)에 무기질 혼화재를 첨가한 모르타르의 흡수율을 측정한 결과이다.

도 15 내지 도 17은 본 발명의 일실시에 따라 제조한 국내 천연수경성석회(NHL) 모르타르와 외국산 NHL 모르타르의 기공분포를 측정한 결과이다.

도 18 내지 20은 본 발명의 일실시에 따라 상대습도 95%에서 양생된 국내 및 외국산 모르타르의 기공분포를 측정한 결과이다.

도 21은 본 발명의 일실시에 따라 국내 천연수경성석회(NHL)에 고로수쇄슬래그 및 실리카 흙을 첨가한 모르타르의 기공분포를 측정한 결과이다.

도 22는 본 발명의 일실시에 따라 국내 천연수경성석회(NHL)에 고로수쇄슬래그 및 실리카 흙의 혼입율에 따른 압축강도를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0027] 본 발명에서는 국내 저품위 석회석의 고부가가치화와 온실가스 저감, 그리고 친환경재료의 국산화를 위하여 최초로 국내 석회석 원석을 이용하여 천연수경성석회를 제조하고, 이를 모르타르에 응용하고자 하였다.
- [0028] 즉, 본 발명은 국내 충북지역에서 산출된 저품위 석회석을 이용하여 천연수경성석회를 제조하고, 이를 모르타르에 적용하여 국의 상용화 제품과 물리·화학적 특성을 비교검토함으로써 친환경 건축용 내외벽 미장재, 블록의 결합재, 문화재 구조물의 보수보강재, 토질개량재, 오염토양 고화재 등에 대한 적용 가능성을 제시하고자 하였다.
- [0029] 이러한 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물은, 입자크기가 10~20mm인 국내 석회석 2~2.5kg을 1,200℃에서 5시간 동안 소성한 후 수화반응시켜 얻어진 천연수경성석회, 잔골재 및 무기질 혼화재를 포함한다.
- [0030] 이하, 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물의 각 성분에 대해 설명한다.
- [0031] 본 발명의 모르타르 조성물에 포함되는 상기 천연수경성석회(Natural hydraulic lime, NHL)는 점토 또는 규산(SiO₂)을 함유하는 석회석을 소성한 후 수화시켜 제조되는 분상의 석회로, 모든 천연수경성석회는 수경에서 경화하는 성질과 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 경화하는 성질을 가진다.
- [0032] 상기 천연수경성석회의 원료인 석회석은 천연수경성석회의 제조 원료로 사용가능한 석회석이라면 그 종류가 제한 없이 사용될 수 있으며, 특히 본 발명에서는 국내에서 산출되는 석회석 중 단양·제천 지역의 석회석 광산에서 SiO₂ 함량이 높은 저품위 석회석을 원료로 선별하여 사용하는 것이 좋다. 구체적으로, 석회석 중 SiO₂ 함량이 1 내지 25중량% 범위인 것을 사용하는 것이 더욱 좋다.
- [0033] 상기 천연수경석회는 석회석의 입자 크기, 석회석 중량 등에 따라 소성의 온도나 수화반응조건이 달라질 수 있으나, 국내에서 산출된 석회석 원석을 이용하여 통상의 천연수경성석회의 제조방법에 따라 석회석 원석을 소성에 적당한 크기로 파쇄하여 소성한 후 수화반응시켜 제조할 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기 천연수경성석회는 입자크기가 100~200mm이고, SiO₂ 함량이 1 내지 25중량%인 국내 석회석 원석을 10~20mm 크기로 파쇄하여 소성에 적당한 크기로 준비한다. 그 다음, 상기 파쇄된 석회석을 800~1,300℃, 10℃/min의 승온속도의 조건으로 1~24시간 동안 소성한다. 이때, 소성조건에 따라 CaO, C₂S, SiO₂ 등 합성되는 주요 화합물들의 광물상 비율이 변화하게 된다. 따라서, 상기 파쇄된 석회석(2~2.5kg)을 1,000~1,250℃에서 3~7시간 동안 소성하는 것이 C₂S 생성이 최적으로 이루어지고, 공기량, 흡수율, 기공율, 응결, 안정도 등 물성이 우수한 최적의 천연수경성석회의 제조에 있어 보다 바람직하다. 그 다음, 상기 소성된 석회석은 소성에 의해 생성된 CaO를 Ca(OH)₂로 전환시키기 위해 수화공정을 거치게 된다. 상기 수화공정은 소성된 석회석과 증류수의 비율을 1:4, 교반속도는 300rpm으로 하여, 소성된 석회석을 증류수에 넣어 10분간 침지시킨 후 300rpm으로 교반하면서 30~40분간 수화반응시킨다. 이렇게 수화과정을 거친 시료는 여과 후 건조기에서 건조시킨 후 일정한 입도로

분쇄하여 최종 천연수경성석회를 얻을 수 있다.

- [0035] 상기와 같은 천연수경성석회는 일반 시멘트계와는 달리 다공성 구조를 가지며, 이에 따른 통기성 및 흡수율이 높아 자기 습도조절이 가능하며, 석회자체의 알칼리성 등으로 인해 항균, 항곰팡이 등의 기능도 함께 가진다.
- [0036] 또한 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물에 포함되는 상기 잔골재는 경화체의 강도를 증진시키고 건조수축을 줄일 뿐만 아니라 통기성 등의 효과를 배가시키는 작용을 한다.
- [0037] 상기 잔골재는 천연수경성석회 100중량부에 대하여 100 내지 400중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 200 내지 300중량부로 포함되는 것이다. 그 함량이 100중량부 미만일 경우에는 천연수경성석회의 함량 증가로 인해 작업성 확보를 위한 물 함량이 증가되어 건조수축증가 및 강도저하를 발생시킬 수 있고, 400중량부를 초과할 경우에는 천연수경성석회의 본래 특성을 발현시킬 수 있는 장점 저하와 더불어 결합재로서의 역할을 할 수 없어 강도 저하가 유발될 수 있다.
- [0038] 또한 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물에 포함되는 무기물 혼화제는 잠재수경성이나 포졸란 활성을 가지는 혼화재료로, 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물의 압축강도와 응결 특성을 향상시키는 작용을 한다.
- [0039] 상기 무기물 혼화재료는 통상 모르타르 조성물에 사용되며, 천연수경성석회의 압축강도와 응결 특성을 개선할 수 있는 무기물이면 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 특히 고로수쇄슬래그, 실리카 흙 등이 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 고로수쇄슬래그는 선철의 제련 시 발생하는 고온용융상태의 고로슬래그를 물로 급냉처리한 후 건조 및 분쇄하여 고로수쇄슬래그 미분말을 얻을 수 있다. 이러한 고로수쇄슬래그 미분말은 급냉시켜 유리화한 것이기 때문에 반응성이 높으며, 잠재수경성을 갖고 있기 때문에 과혹한 환경조건하에 있는 구조물의 축조에도 적용이 가능하다.
- [0041] 상기 고로수쇄슬래그는 분말도가 4,000~8,000 cm^2/g 이고, 천연수경성석회와의 치환율을 10~50%인 것을 사용하는 것이 효과 발현에 있어 더욱 좋다.
- [0042] 또한, 상기 실리카 흙은 제철용 탈산제로 사용되는 페로실리콘과 반도체용 금속실리콘의 제조 시 발생하는 SiO_2 가스를 응축시켜 포집한 재료로서, 입자형상이 구형이고 평균입경 0.2~0.5 μm , 비표면적 200,000 cm^2/g 인 초미립자이며, 포졸란성 재료이다. 이러한 실리카흙은 SiO_2 를 85% 이상 함유하고 있으며, 종류는 포집된 원래의 상태인 분말상(undensified), 압축시킨 과립상(densified), 물에 현탁한 슬러리상이 있다. 이때, 다른 분체와의 혼합을 위해서는 분말상 실리카 흙을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 실리카 흙은 입경이 0.2 μm 수준의 초미립자이므로 천연수경성석회의 점성을 낮추며, 경화 천연수경성석회에서는 수화물 공극을 충전하여 압축강도와 내구성을 향상시키는 마이크로 필러(micro filler)로 작용한다. 한편, 실리카 흙의 실리카 성분(SiO_2)은 석회석의 수화로 생성되는 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 반응하여 C-S-H 수화물을 생성하여 압축강도를 향상시키게 된다.
- [0044] 상기와 같은 무기물 혼화제는 천연수경성석회 100중량부에 대하여 10 내지 50중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 20 내지 30중량부로 포함되는 것이다. 그 함량이 10중량부 미만일 경우에는 목표로 하는 강도증진 효과가 미비하며, 50중량부를 초과할 경우에는 천연수경성석회의 본래 특성을 발현시키기 어려울 뿐만 아니라 경제성 측면에서도 문제가 발생할 수 있다.
- [0045] 상기와 같이 국내 석회석을 사용하여 제조한 천연수경성석회, 잔골재 및 무기질 혼화제를 포함하는 본 발명의 천연수경성석회 모르타르 조성물은 필요에 따라 무수석고, 이수석고, 시멘트, 황성황토, 황토, 플라이애쉬, 천연섬유, 음이온 계면활성제, 유동화제, 촉진제 등을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 국내에서 생산되고 있는 SiO_2 함량이 높은 저품위 석회석을 이용하여 제조된 천연수경성석회는 국외 천연수경성석회(NHL)와 비교하여 동등 수준 이상의 물성을 보이며, 잔골재와 무기질 혼화제의 첨가로 압축강도와 응결 특성을 더욱 개선하여, 고기능 단열 내장재, 친환경 건축용 내·외장 마감재, 높은 조습작용을 요하는 실내 미장재 및 타일이나 벽돌 등의 조적재와 보수·보강재, 토질개량재, 오염토양 고화제 등 시멘트 대체품으로의 활용이 가능하다.
- [0047] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0048] 원료준비

[0049] (석회석)

[0050] 단약지역 3개의 광산에서 채취한 저품위 석회석으로, A1, A5 및 A8은 동일 광산의 다른 광구에서, HR과 HL 또한 동일 광산 다른 광구에서 채취하였으며, KJ는 상기 석회석들과 다른 광산에서 채취하였다. 상기 석회석들의 SiO₂ 함량은 A1 1~5중량%, A5 5~8중량%, A8 8~12중량%, HR 13.5중량%, HL 15.1중량%, KJ 21.0이었다. 상기 6종의 석회석의 화학분석 결과를 하기 표 1에 나타내었으며, XRD 분석결과를 도 1에, 편광현미경 관찰 결과를 도 2에 나타내었다.

표 1

[0051]

Element (중량%)	A1	A5	A8	HR	HL	KJ
CaO	50.707	46.533	41.583	42.585	41.424	42.216
SiO ₂	3.912	7.890	13.946	13.489	15.128	21.028
Al ₂ O ₃	0.795	1.960	2.990	1.370	2.274	-
MgO	0.784	1.266	1.344	2.102	1.185	0.127
Fe ₂ O ₃	0.427	0.942	1.122	0.540	0.937	0.114

[0052]

도 1은 본 발명의 실시예들에서 사용되는 6종의 석회석에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 공통적으로 주요 광물상은 CaCO₃, SiO₂이었으며, HL의 경우 30° 부근에서 dolomite(CaMg(CO₃)₂) 피크도 확인할 수 있었다. 또한 26.5° 부근의 피크를 통해서 각 저품위 석회석의 SiO₂ 함유량의 차이를 확인할 수 있었으며, 화학분석결과에서와 마찬가지로 KJ 석회석이 다른 원석들에 비해 SiO₂ 함유량이 월등히 높다는 것을 확인할 수 있었다. KJ 다음으로 A8, HR, HL, A5, A1의 순으로 SiO₂ 함유량이 많다는 것을 확인할 수 있었으며, 다량의 SiO₂와 CaCO₃의 반응으로 C₂S의 합성이 가능할 것임을 알 수 있었다.

[0053]

도 2는 본 발명의 실시예들에서 사용되는 6종의 석회석에 대한 미세조직, 입자의 분포를 알아보기 위하여 각각의 석회석에 대한 편광현미경 관찰 결과를 나타낸 것이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 각각의 석회석 종류에 따라 결정립 크기 차이를 확인할 수 있었다.

[0054]

이와 같이 각각의 광구에 따라 석회석의 결정립도도 각각 다르게 나타남을 확인할 수 있었으며, 석회석의 소성시 이런 결정입도의 차이에 따라 소성성상도 다르게 나타날 것임을 예측할 수 있다.

[0055] (잔골재)

[0056]

천연수경성석회 모르타르의 특성분석을 위하여 실제 건축물 등으로의 적용을 가정한 해외 제품과의 비교검토를 위해서 바다모래(주문진 표준사)와 유럽규격인 BS EN 459의 부합화 연구를 위해 ISO 표준모래를 사용하였다.

[0057]

각 모래에 대한 물리·화학적 특성분석을 하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0058]

구분	화학 조성 (중량%)							밀도 (g/cm ³)
	SiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
ISO 표준사	96.6	0.03	0.04	2.36	-	0.08	0.77	2.62
주문진 표준사	83.4	0.19	0.09	9.02	0.01	1.06	5.88	2.64

[0059]

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, ISO 표준사의 경우 SiO₂ 함량이 96.6중량%로 주문진 표준사보다 높게 나타났다. 겉보기 밀도와 흡수율은 상대적으로 입자크기가 작은 주문진 표준사가 2.64g/cm³의 높은 밀도와 ISO 표준사보다 0.1%정도 높은 ISO 표준사에 비하여 작은 입자가 많이 존재함을 확인할 수 있었다.

- [0060] (무기질 혼화제)
- [0061] 고로수쇄슬래그는 국내에서 생산되고 있는 제품인 고로슬래그 미분말(한국기초소재(주))을, 실리카 흡은 베트남산의 실리카 흡(실리카 흡, Elkem)을 사용하였다.
- [0062] 상기 고로수쇄슬래그 및 실리카 흡의 화학성분 및 입도분석 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	화학 조성(중량%)								sum
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	
고로수쇄슬래그	29.6	46.9	5.54	13.5	0.42	2.01	0.19	0.45	98.59
실리카 흡	89.9	5.35	0.73	1.20	0.24	0.09	0.17	1.50	99.18

[0064] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 고로수쇄슬래그는 주성분으로 CaO 46.9중량%, SiO₂ 29.6중량% 및 Al₂O₃ 13.5중량%를 함유하고 있으며, 실리카 흡은 대부분이 SiO₂로 89.9중량%의 함량을 보였다.

[0065] 실시에 1. 천연수경성석회 제조

[0066] 상기 준비된 입자크기 100~200mm인 6종의 석회석(A1, A5, A8, HR, HL, KJ)을 죠크러셔(독일 Retsch, BB 300)를 사용하여 소성에 적당한 크기인 10~20mm로 파쇄하였다.

[0067] 그 다음, 상기 파쇄된 석회석을 800~1,300℃의 범위 내에서 100℃ 간격으로 조절하면서 10℃/min의 승온속도로 1, 2, 3, 5, 7, 10, 24시간 동안 소성시켰다. 상기 C2S의 생성이 최적이 되는 소성조건을 찾기 위해 소성 후 각각의 온도에서 소성된 시료에 대하여 XRD, 밀도, 기공률, SEM 분석을 실시하였다.

[0068] 상기 소성된 석회석을 4배의 증류수에 넣은 후 10분 동안 정치시킨후 30분 동안 300rpm으로 교반하여 수화반응시켰다. 이렇게 수화과정을 거친 시료는 여과 후 건조기에서 105±5℃의 온도로 24시간 동안 건조시켰다. 건조 시료는 ACM(air classifying Mill)을 이용하여 일정한 입도로 분쇄하였다. 분쇄공정을 거쳐 최종 제조된 시료에 대해 XRD, DSC, 밀도 분석을 실시하였다. 이때, 상기와 같이 제조된 천연수경성석회의 특성을 비교분석하기 위하여 6종의 외국산 NHL을 사용하였다.

[0069] 실험예 1. 천연수경성석회의 최적 소성조건 도출

[0070] 1-1. X-선 회절 분석

[0071] 상기 실시에 1에서 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성온도 및 소성 유지시간에 따른 광물상의 생성특성을 X-선 회절에 의해 분석하였다.

[0072] 도 3은 소성온도별로 석회석 종류에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. A1, A5, A8, HR, HL 및 KJ의 6종의 석회석은 공통적으로 800℃에서 완전한 탈탄산이 이루어지지 않아 열분해가 일어나지 않은 CaCO₃가 상당량 존재함을 알 수 있었으며, 900℃ 이상의 온도에서는 CaCO₃의 탈탄산에 의한 CaO 생성(38%부근), CaO와 SiO₂의 고상반응에 의해 생성된 C₂S(30%부근) 및 Quartz(SiO₂)가 주요 광물상임을 확인할 수 있었다.

[0073] 또한 소성 유지시간을 2시간으로 고정하고 800, 900, 1,000, 1,100, 1,200, 1,300℃로 각각 소성하였을 경우 1,100℃ 이상의 온도가 C₂S생성에 가장 적합한 온도라고 판단되었으며, 1,200℃의 온도에서는 SiO₂가 C₂S생성에 거의 모두 소진되는 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 한편, A8 석회석의 경우 원석의 특성에 따라 1,200~1,300℃의 고온에서 소성시 melting 현상과 주생성물 외에

다른 생성물들과의 합성이 진행됨을 알 수 있었다. KJ의 경우 원석자체의 SiO₂ 함량이 가장 높았기 때문에 소성 시 C₂S의 함량이 가장 높을 것으로 예상하였으나, SiO₂ 함량이 가장 낮은 A1 과 비슷한 양의 C₂S 화합물이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이는 원석자체에 대한 SiO₂ 함량 편차가 심하여 소성온도가 상승함에도 불구하고 주생성물은 C₂S의 함량이 낮은 것으로 생각되었다.

[0075] XRD 분석을 통해 소성 전과 후에 육안 관찰 시 유난히 하얗게 나타나는 부분이 SiO₂ 덩어리라는 것을 확인하였다. 이로부터 KJ 석회석은 SiO₂의 분포가 고르지 않아 CaO와 SiO₂가 고상반응을 일으키는데 필요한 이온 확산이 어려워 C₂S 생성이 어려울 것으로 판단되었다.

[0076] 온도조건에 따른 소성특성을 실험한 결과 CaO의 생성 및 C₂S 합성에 있어서 1,100~1,200℃의 온도가 가장 적합하다고 판단되었으며, 이에 따라 같은 광산에서 채취하였지만 SiO₂ 함량이 다른 A5와 A8 석회석을 대표로 하여 C₂S의 합성이 활발하게 일어나는 1,000, 1,100, 1,200℃의 온도에서 유지시간 변화에 따른 XRD 분석을 실시하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0077] 그 결과 도 4에 나타낸 바와 같이, 온도가 높아질수록 유지시간이 길어질수록 C₂S의 생성율이 높아짐을 확인할 수 있으며, 소성온도 1,200℃에서 유지시간 3~7시간 일 때 최적의 조건으로 나타남을 알 수 있었다.

[0078] 1-2. 밀도

[0079] 상기 실시예 1에서 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 소성조건에 따른 밀도 변화를 알아보기 위하여 대표적으로 A5, A8에 대하여 소성온도 및 소성 유지시간에 따른 겉보기 밀도를 측정하고, 그 결과를 하기 표 4 내지 8에 나타내었다.

표 4

[0080]

1,200℃, 2hr	A1	A5	A8	HR	HL	KJ
원석 질량(g)	1.0831	1.0072	1.0002	1.0275	1.0205	1.0261
1회소성(g/cm ³)	3.2298	3.1907	3.1122	3.0735	2.9818	2.8932
2회소성(g/cm ³)	3.2313	3.1889	3.1056	3.0671	2.9916	2.8720
3회소성(g/cm ³)	3.2259	3.1886	3.1093	3.0699	3.0005	2.8811
평균(g/cm ³)	3.2290	3.1894	3.1090	3.0702	2.9913	2.8821

[0081] 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 1,200℃와 2 hours의 소성조건에서 A1, A5, A8, HR, HL, KJ 시료의 밀도를 측정한 결과 석회석 종류별 밀도는 2.9~3.2로 사용된 석회석 원석의 밀도보다는 전체적으로 높게 나타났으며, A1, A5, A8이 다른 석회석 원석을 소성한 경우보다 다소 높은 밀도를 나타내었다.

표 5

[0082]

A5, 2hr	800℃	900℃	1,000℃	1,100℃	1,200℃	1,300℃
원석 질량(g)	1.0146	1.0399	1.0497	1.0070	1.0072	1.0282
1회소성(g/cm ³)	2.7374	2.9436	3.1303	3.1673	3.1907	3.1815
2회소성(g/cm ³)	2.7362	2.9393	3.1265	3.1712	3.1889	3.1750
3회소성(g/cm ³)	2.7323	2.9401	3.1181	3.1726	3.1886	3.1727
평균(g/cm ³)	2.7353	2.9410	3.1250	3.1703	3.1894	3.1764

표 6

[0083]

A8, 2hr	800℃	900℃	1,000℃	1,100℃	1,200℃
원석 질량(g)	1.0069	1.0010	1.0057	1.0001	1.0002
1회소성(g/cm ³)	2.7374	2.9668	3.0547	3.0462	3.1122
2회소성(g/cm ³)	2.7292	2.9689	3.0505	3.0476	3.1056
3회소성(g/cm ³)	2.7228	2.9655	3.0547	3.0482	3.1093
평균(g/cm ³)	2.7298	2.9671	3.0533	3.0473	3.1090

표 7

[0084]

A5, 1,200℃	1hr	2hr	3hr	5hr	7hr	10hr	24hr
원석 질량(g)	3.0573	1.0072	1.0731	1.0331	1.0764	1.0449	1.0117
1회소성(g/cm ³)	3.1393	3.1907	3.1780	3.1653	3.1665	3.1936	3.1137
2회소성(g/cm ³)	3.5370	3.1889	3.1958	3.1445	3.1868	3.1611	3.1504
3회소성(g/cm ³)	3.1402	3.1886	3.1817	3.1521	3.1590	3.1756	3.1186
평균(g/cm ³)	3.1444	3.1864	3.1851	3.1540	3.1708	3.1768	3.1276

표 8

[0085]

A8, 1,200℃	1hr	2hr	3hr	5hr	7hr	10hr	24hr
원석 질량(g)	1.0837	1.0002	1.0142	1.0655	1.0720	1.0960	1.0256
1회소성(g/cm ³)	3.0853	3.1122	2.9507	3.1329	2.9369	3.1591	3.1014
2회소성(g/cm ³)	3.0534	3.1056	2.9683	3.1227	2.9209	3.1563	3.0924
3회소성(g/cm ³)	3.0550	3.1093	2.9525	3.1294	2.9370	3.1459	3.0721
평균(g/cm ³)	3.0646	3.1090	2.9572	3.1283	3.0657	3.1538	3.0886

[0086]

A5와 A8에 대한 소성온도 및 유지시간 변화에 따른 밀도측정 결과 상기 표 5 내지 8에 나타난 바와 같이, 대체로 소성온도가 높아질수록 밀도가 높아졌는데, 이는 소성온도가 높아질수록 CaO의 결정성장이 촉진되고, C₂S의 생성이 활발해지며, 입자간 공극이 작아지기 때문인 것으로 판단되었다. 소성온도 1,200℃에서 유지시간에 따른 밀도변화 측정 결과 소성 1시간부터 24시간까지 밀도에 대한 변화는 크지 않음을 알 수 있었으며, 1,200℃에서의 유지시간은 광물상 생성을 위한 고상반응에 크게 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

[0087]

1-3. 기공률

[0088]

상기 실시예 1에서 SiO₂ 함량에 따른 석회석을 이용하여 천연수경성석회 제조 시 A5 및 A8에 대한 소성 온도별 기공분포를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5에 도시한 바와 같이, 800℃에서는 아직 탈탄산 및 C₂S생성을 위한 고상반응이 진행되지 않았기 때문에 거의 기공분포가 소성 전의 원석 수준으로 상당히 작았으며, 900℃부근에서 탈탄산이 진행됨에 따라 기공분포가 0.5μm 부근에서 급격히 높아짐을 확인할 수 있었다. 소성온도가 높아짐에 따라 전체적인 기공분포가 큰 쪽으로 이동을 하면서 그 분포범위도 넓어졌다. 한편, A5가 A8보다 기공의 크기가 컸는데, 이는 A8에서 C₂S의 생성이 활발하고, CaO의 결정성장이 활발하게 진행되어 기공이 작아지기 때문인 것으로 판단되었다.

[0089]

또한, 소성온도를 1,200℃로 하여 소성 유지시간에 따른 기공분포 변화를 도 6에 나타내었다. 도 6에 도시한 바와 같이, A5의 경우 소성 유지시간이 증가됨에 따라 기공분포가 다소 작은 쪽으로 이동하였으나, 전체적으로 유지시간에 관계없이 거의 유사한 수준의 기공분포를 나타내었다. A8의 경우에는 유지시간이 증가되면서 0.01μm부터 형성된 기공분포가 소성시간의 증가에 따라 점차적으로 큰 쪽으로 이동하였는데, 이는 CaO의 결정성장과 C₂S 광물상 생성에 따른 기공분포의 변화 때문이라고 판단되었다.

[0090]

도 7에는 소성온도에 따른 A5, A8 원석의 기공률 변화를 나타낸 것이다. 도 7에 도시한 바와 같이, 소성온도 900℃까지는 CaCO₃의 탈탄산에 따라 기공률이 급격히 증가함을 알 수 있으며, 소성온도가 증가하면서 고상반응에 의한 결정성장으로 전체적인 기공률이 감소함을 확인할 수 있었다. A8이 A5보다 10% 정도 낮은 기공률을 나타내었는데, 이는 A8이 A5보다 많은 양의 C₂S광물상이 생성시키고 A8 원석 내 존재하는 다량의 불순물(SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등)로 인해 표면에 부분적인 용융이 일어나 기공을 메우기 때문인 것으로 판단되었다.

[0091]

도 8은 소성온도 1,100℃와 1,200℃에서 소성시간에 따른 기공률 변화를 나타낸 것이다. 도 8에 도시한 바와 같이, 기공률은 감소하다가 증가하면서 일정해지는 경향을 보임을 알 수 있었다. 기공률이 초기에 비해 감소되는 시간은 A5에서 더 늦어지는 경향을 보이는데, 이는 A8보다 광물상 형성이 상대적으로 늦기 때문인 것으로 판단되었다.

[0092] 또한 도 9 및 도 10에는 6종의 저품위 석회석 원석(A1, A5, A8, HR, HL, KJ)을 1,200℃에서 2시간 소성했을 경우 기공분포도와 기공률을 나타낸 것이다. 도 9 및 도 10에 도시한 바와 같이, 전체적으로 기공분포가 22~33% 범위에 있었으며, 기공률은 A8 원석이 가장 낮았고, HL이 가장 높게 나타났다. 이러한 기공률의 형성 정도에 따라 원석의 소성정도를 간접적으로 평가 할 수 있으며, 본 실험결과로부터 실제 상용화 제품에 대한 기공분포는 사용원석에 따라 다소 차이는 있겠지만 22~33% 범위일 것임을 예측할 수 있었다.

[0093] 이상과 같은 결과를 통하여, 천연수경성석회의 제조를 위한 최적의 소성조건은 1,000~1,250℃의 온도에서 3~7시간 동안 유지하는 것임을 확인할 수 있었다.

[0094] 실시예 2. 천연수경성석회 모르타르 조성물 제조

[0095] 상기 실시예 1에서 최적의 소성조건으로 제조된 천연수경성석회, 잔골재로 ISO 표준사 및 물을 1:3:0.5의 중량 비로 혼합하여 BS EN 196-1(2005) 방법으로 모르타르를 제조하였다.

[0096] 상기 실시예 1에서 최적의 소성조건으로 제조된 국내 천연수경성석회(NHL)의 유럽 규격에 따른 NHL 종류 판정을 위하여 BS EN 459-1(2010)에 따라 천연수경성석회(NHL) : 잔골재 : 물을 1 : 3 : 0.5의 비율로 혼합하여 BS EN 196-1(2005) 방법으로 모르타르를 제조하여 압축강도를 측정하였다. W/L 비(물/NHL 비율) 변화에 따른 압축강도의 차이를 확인하기 위하여 L:S 비(NHL:잔골재 비율)는 동일하게 하고, W/L 비를 0.6 및 0.7로 변화시켜 모르타르를 제조하였다. 이때, 잔골재로는 ISO 표준사를 사용하였다. 모르타르는 항온항습기(20℃, R.H. 95%)에서 양생시켰으며, 28일 후 압축강도를 측정하였다. 또한, 압축강도 이외에 유럽규격 부합여부 확인을 위하여 하기와 같은 방법으로 안정도, 공기량 및 응결측정을 실시하였다.

[0097] 또한 잔골재 비율에 따른 압축강도의 차이를 확인하기 위하여 6종의 석회석 원석을 이용하여 제조한 국내 천연수경성석회(NHL) 중 물성치가 좋을 것으로 예상되는 K-A5 NHL, K-A8 NHL, K-HL NHL과 외국산 NHL을 이용하여 시험하였다. Flow값을 165□3mm로 고정하여 W/L 비를 정하였으며, L:S 비를 1:2, 1:2.5 및 1:3으로 하여 모르타르를 제조하였다. 이때, 모래는 주문진 표준사를 사용하였다. 잔골재의 비율과 양생조건에 따른 강도변화를 확인하기 위하여 각각 20℃, R.H. 60% 및 20℃, R.H. 95%에서 양생시킨 후 압축강도를 측정을 하였으며, 각 모르타르 샘플에 대해서 흡수율, 모세관 흡수율, 밀도, 기공분포 및 SEM/EDX 분석을 실시하였다.

[0098] 실시예 3. 천연수경성석회 모르타르 조성물 제조

[0099] 상기 실시예 1에서 최적의 소성조건으로 제조된 국내 천연수경성석회(NHL) 중 A5 NHL, A8 NHL 및 HL NHL에 대한 성능향상 연구를 위하여, 무기질 혼화제로 잠재수경성을 갖는 고로수쇄슬래그와 포졸란 특성을 갖는 실리카 흡(Silica fume)을 첨가하여 모르타르를 제조하였다. 천연수경성석회와 무기질 혼화제의 비율은 중량비(A/L=혼합재/NHL 비율)이며, 그 값은 0.01, 0.05, 0.1, 0.2로 하였다. W/L 비는 flow 값을 165□3mm로 고정하여 정하였으며, 온도 20℃, 상대습도 95%에서 양생을 실시하였다. 잔골재 비율은 NHL : 잔골재 = 1 : 3으로 하였으며, 재령 28일에서의 압축강도와 각 샘플에 대해 흡수율, 모세관 흡수율을 측정하였다. 또한, 기공분포와 SEM/EDX분석을 실시하였으며 초기경화 특성 분석을 위해 응결측정을 실시하였다.

[0100] 상기 실시예 2 및 3에서 제조한 천연수경성석회 모르타르의 물성은 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[0101] ① 공기량 - 국내 및 외국산 NHL의 균지 얇은 모르타르의 공기량 측정을 위하여 BS EN 196-1(2005)에 따라 모르타르를 제조하여 측정하였다.

[0102] ② 흡수율 - BS 1881-122(2011)의 방법으로 잔골재 혼합비율에 따른 재령 28일의 모르타르에 대한 흡수율을 측정하였다. 40×40×40mm의 크기로 샘플링 한 후 72□2시간동안 105□5℃의 온도로 건조 후 무게를 측정하였다. 물이 있는 용기에 샘플을 넣고 10, 30, 60, 90, 120분의 간격으로 시간변화에 따른 무게변화를 측정하여 하기 수학적 식 1에 따라 흡수율을 계산하였다.

[0103] [수학적 식 1]

$$WA = \frac{M_s - M_d}{M_d} \times 100$$

[0104] (여기서, M_d 는 건조 시 질량(g), M_s 는 흡수 후 질량(g), WA 는 흡수율(%)임)

[0106] ③ 기공률 - 10mm 내외의 크기로 샘플링한 후 PRO-TECH KOREA사의 Auto Pore IV 9520 장비를 사용하여 측정하였

다. 수은 압입법을 이용하였으며, 최대압력 60,000psi까지 가하여 0.003~900 μ m 범위의 기공분포를 측정하였다.

[0107] ④ 응결 - 시편 제작은 BS EN 459-2(2010)의 방법으로 실시하였다. 지름 75 \times 10mm, 높이 40 \times 0.2mm의 몰드에 두 번에 나누어 담아 온도 20 $^{\circ}$ C, 상대습도 95%의 항온항습기에서 30분 동안 양생시킨 다음 비카칩 응결측정기를 이용하여 초결(initial setting time)을 측정하였다. 초결 측정 후 몰드를 뒤집어 바닥면의 시편에서 종결(final setting time)을 측정하였다.

[0108] ⑤ 안정도 - W/L 비에 따라 지름 50mm, 높이 10mm의 몰드로 제작하였으며, 온도 20 $^{\circ}$ C, 상대습도 95%인 항온항습기에서 48시간 양생한 후 탈형하여 지름의 평균값(D_e)을 구하였다. 지름을 측정한 시험체를 증기(물 온도 85~95 $^{\circ}$ C에서 발생) 상태에서 90분 동안 처리한 후 40 $^{\circ}$ C 이하의 상태에서 냉각시킨 후 지름의 평균값(D_i)을 구하여 안정도를 측정하였다.

[0109] [수학식 2]

$$(D_e - D_i)$$

[0110]

[0111] (여기서, D_e 는 steaming 후 측정한 2개의 샘플의 평균값, D_i 는 steaming 전 측정한 2개의 샘플의 평균값임)

[0112] 실형예 2. 천연수경성 모르타르의 특성

[0113] 2-1. 공기량

[0114] 공기량의 유럽규격 부합 여부를 검토하기 위하여 상기 실시예 2 및 3에서 제조한 각 NHL 모르타르에 대하여 공기량을 측정하여 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

[0115]

NHL 모르타르	공기량(%)
K-A5 NHL	1.4
K-A8 NHL	1.9
K-HL NHL	2.0
A-NHL 2	1.1
A-NHL 3.5	2.8
A-NHL 5	2.5
B-NHL 2	2.3
B-NHL 3.5	3.1
B-NHL 5	3.1
K-S 20 A5 NHL	2.8
K-S 20 A8 NHL	2.3
K-S 20 HL NHL	2.8
K-SF 20 A5 NHL	2.0
K-SF 20 A8 NHL	2.9
K-SF 20 HL NHL	2.1

[0116] 상기 표 9에서 K-*** NHL은 본 발명에서 제조된 NHL의 종류를, A-NHL **는 미국산 NHL을, B-NHL **는 영국산 NHL을, K-S 20 ** NHL은 본 발명에서 제조된 NHL과 고로수쇄슬래그(20%)의 혼합을, K-SF 20** NHL은 본 발명에서 제조된 NHL과 실리카흄(20%)의 혼합을 의미한다.

[0117] 상기 표 9에 나타낸 바와 같이, 모든 NHL 모르타르가 공기량 5% 이하로 규격에 부합하였으며, 수경성이 활발한 것 일수록 공기량이 많은 것으로 나타났다. 공기량은 분말도가 높을수록 감소하며, 잔골재 혼합비율이 클수록 증가하는데, 상대적으로 입도가 작은 K-A5 NHL, A-NHL 2 및 B-NHL 2가 각각 1.4%, 1.1% 및 2.3%의 공기량을 나타내어 다른 NHL 보다 낮은 공기량을 나타내었다.

- [0118] 또한 국내 NHL과 외국산 NHL을 비교해 보면 평균입도가 작은 국내 NHL이 대체적으로 1% 정도 작은 공기량을 나타내었다. 한편, 포졸란 특성을 가지는 고로수쇄슬래그와 실리카 함 20중량%를 국내 NHL에 첨가하여 공기량을 측정된 결과 2.0~2.9%의 공기량을 나타내어 외국산 NHL과 유사한 결과를 보여 모두 유럽규격에 부합됨을 알 수 있었다.
- [0119] 2-2. 흡수율
- [0120] 상기 실시예 2 및 3에서 제조한 각 NHL 모르타르와 외국산 NHL 모르타르의 흡수율을 측정하고, 그 결과를 도 11 내지 14에 나타내었다.
- [0121] 도 11 내지 13에 도시한 바와 같이, 상대적으로 수화경화 특성이 낮은 K-A5 NHL, A-NHL 2, B-NHL 2의 경우 잔골재 혼합비율이 낮을수록 흡수율이 높게 나타났으며, 수화경화 특성이 높은 K-A8 NHL, K-HL NHL, A-NHL 3.5, A-NHL 5, B-NHL 3.5, B-NHL 5의 경우 잔골재 혼합비율에 상관없이 대체적으로 유사한 흡수율을 보이거나 혼합비율 증가에 따라 약간의 흡수율 증가를 나타냄을 알 수 있었다.
- [0122] 외국산 NHL은 NHL 2가 17.3~19.9%, NHL 3.5가 14.4~16.5% 및 NHL 5는 13.2~14.4%를 보여 수화특성이 높은 NHL일수록 흡수율이 낮아지는 경향을 나타내었으며, 국내 NHL의 경우 13.6~16.2%의 흡수율을 보여 외국산 NHL 3.5와 유사한 흡수율을 보임을 알 수 있었다.
- [0123] 수화경화 특성이 높은 NHL일수록 흡수율이 낮아지는 이유는 수화 및 탄산화가 진행됨에 따라 C-S-H, C-A-H, 에트링자이트 등과 같은 수화생성물과 Ca(OH)₂의 탄산화에 의해 생성되는 CaCO₃가 경화체의 기공을 메우게 되며 수화시간이 경과하면서 이러한 반응에 의해 경화체의 기공률은 감소하게 된다. 따라서, NHL의 수화경화특성이 높을수록 수화시간에 따라 기공률은 빠르게 감소하게 되고 흡수율 또한 빠르게 감소하게 되는 것이다.
- [0124] 또한 도 14는 국내 NHL에 무기질 혼화재를 첨가한 모르타르의 흡수율 측정결과로, 대체적으로 국내 NHL 및 외국산 NHL 보다 비슷하거나 높은 흡수율을 나타내었다. 고로수쇄슬래그를 사용한 경우 13.5~15.9%의 흡수율을 나타내어 외국산 NHL 3.5 및 NHL 5와 비슷하였다. 실리카 함을 사용한 경우 혼입율이 증가할수록 흡수율은 증가하는 경향을 나타내었는데, K-SF 20 A5 NHL은 19.5%의 흡수율을 나타내어 외국산 E-NHL 2의 17.7%보다 더 높은 흡수율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이러한 흡수율의 증가는 재령 초기에 활발한 포졸란 반응으로 수화물을 많이 생성시켜 미세공극을 증가시키기 때문인 것으로 판단되었다.
- [0125] 2-3. 기공율
- [0126] 상대습도 60%에서 양생된 국내 및 외국산 모르타르의 기공분포를 측정하고 그 결과를 도 15 내지 17에 나타내었다. 도 15 내지 17에 도시한 바와 같이, 잔골재의 혼합비율이 증가됨에 따라 전체적인 기공분포가 넓어졌으며, 10 μ m 부근에서의 기공분포가 증가됨을 확인할 수 있다. 이는 잔골재 비율이 증가함에 따라 NHL 함량은 감소하게 되고, C-S-H, C-A-H 및 에트링자이트 등의 수화생성물과 탄산화에 의한 CaCO₃의 감소로 경화체 내의 기공을 충분히 채워주지 못하기 때문으로 예측할 수 있었다. 한편, 도 15를 통하여 국내 K-A8 NHL은 1 μ m 크기의 기공분포가 크게 나타났으며, K-HL NHL의 경우는 전체적으로 기공이 큰 쪽에서 형성되고 있음을 알 수 있었다. 또한 도 16 및 도 17은 외국산 NHL에 대한 모르타르 기공분포를 측정된 결과로, 반응성이 높은 NHL일수록 기공분포는 작아지고 기공이 작은 쪽의 분포가 증가되고 있으며 그 크기도 작게 나타남을 알 수 있었다.
- [0127] 또한, 상대습도 95%에서 양생된 국내 및 외국산 모르타르의 기공분포를 측정하고 그 결과를 도 18 내지 20에 나타내었다. 실험결과, 상대습도 60%일 때와 마찬가지로 잔골재 혼합비율이 증가함에 따라 전체적인 기공분포는 넓어졌으며 기공이 작은 쪽에서 큰 쪽으로 이동하는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0128] 도 18은 국내 NHL를 이용한 경우를 나타낸 것으로, 기공분포의 변화는 양생조건이 상대습도 60%일 때의 기공분포와 비슷한 것으로 나타났으나, 기공의 양은 보다 감소하였고 기공의 크기는 상당히 작은 쪽에서 형성되고 있는 것을 알 수 있다. 상대습도 60%일 때는 기공크기가 1 μ m를 전후하여 형성되었으나, 95%일 때는 0.5 μ m를 전후하여 나타났다. 이는 상대습도가 60%일 때보다 95%일 때 수화물의 생성과 탄산화가 빠르게 진행하기 때문인 것으로 생각되었다. 도 19 및 도 20은 외국산 NHL에 대한 모르타르 기공분포를 측정된 결과로서 상대습도 60%일 때보다 기공분포는 작은 쪽에서 형성되고 있으며, 기공분포의 크기도 상당히 작게 나타났다. 특히 A-NHL 보다는 B-NHL이 더 작은 기공분포를 보이고 있는데, 이는 B-NHL이 초기수화 활성도가 높은 C₃A 함량이 많고, 이 C₃A의 수화에 의해 생성되는 침상형의 에트링자이트가 기공을 보다 많이 채워주기 때문인 것으로 판단되었다.
- [0129] 국내 NHL과 비교하였을 때 K-HL NHL의 경우 외국산 NHL과 유사한 기공분포를 나타내었으며, K-A5 NHL 및 K-A8

NHL은 외국산 보다 다소 기공분포가 큰 쪽에서 형성되어 그 크기도 높게 나타났음을 알 수 있었다.

[0130] 도 21은 고로수쇄슬래그 및 실리카 흙 10중량% 및 20중량%를 국내 NHL에 첨가하였을 경우 기공분포 측정된 결과로, 무기질 혼화제의 혼입율이 증가할수록 기공분포는 감소하는 경향을 나타내었다. 혼화제를 사용하지 않은 국내 NHL 보다 작은 기공분포를 보였으며, 외국산 NHL 3.5 및 NHL 5와 유사하게 1 μ m 이하의 기공분포가 높은 것임을 알 수 있었다. 또한, 실리카 흙을 사용한 경우 1~10 μ m 부근의 기공분포가 다소 크게 나타났는데 이런 이유로 실리카 흙 혼입 모르타르의 흡수율이 다른 NHL 보다 높게 나타난 것으로 판단되었다.

[0131] 2-4. A/L 비에 따른 압축강도

[0132] 상기 실시예 2 및 3에서 국내 NHL의 강도특성 개선을 위해 첨가한 고로수쇄슬래그 및 실리카 흙의 혼입율에 따른 압축강도를 측정하고 그 결과를 도 22에 나타내었다.

[0133] 도 22에 도시한 바와 같이 고로수쇄슬래그 및 실리카 흙 모두 혼입율 증가에 따라 압축강도는 증가되었으며, 실리카 흙을 사용하였을 경우 더 높은 압축강도를 나타내었다.

[0134] 고로수쇄슬래그 10~20중량%를 사용한 경우 4.3~5.9MPa의 압축강도를 나타내어 외국산 NHL 2 및 NHL 3.5와 유사한 압축강도를 나타내었다. 고로수쇄슬래그는 Ca(OH)₂와 같은 강알칼리 물질과 함께 물과 혼합하여 경화작용을 일으키는 잠재수경성의 물질로서 재령 초기에는 반응성이 늦어 강도가 다소 떨어지지만 재령 28일 이후 계속해서 강도가 증진되는 특성을 가지고 있다. 따라서, 재령 28일에서 외국산 NHL에 비해 다소 강도가 떨어졌지만 28일 이후에는 외국산 NHL 보다 더 높은 강도를 보일 것으로 판단되었다.

[0135] 또한 실리카 흙 10중량%를 사용한 경우 압축강도는 최대 6.8MPa를 나타내어 외국산 NHL의 최대 강도인 6.9MPa과 거의 유사하였다. 또한, 실리카 흙 20중량%를 사용한 경우에는 압축강도가 8.8MPa까지 상승하여 외국산 NHL 보다 높은 강도를 나타내었다.

[0136] 2-5. 응결

[0137] 상기 실시예 2 및 3에서 제조한 각 NHL과 외국산 NHL의 응결측정 결과를 하기 표 10에 나타내었다. 응결 측정에 의해 모르타르의 화학적 반응에 의한 경화시간을 예측할 수 있으며, 유럽 규격에 따라 NHL 페이스트를 이용하여 측정하였다.

표 10

[0138]

NHL 모르타르	초결	종결
K-A5 NHL	43시간 30분	66시간
K-A8 NHL	45시간	67시간
K-HL NHL	44시간	69시간
A-NHL 2	10시간 40분	11시간 10분
A-NHL 3.5	5시간 40분	6시간 10분
A-NHL5	4시간	4시간 30분
B-NHL 2	6시간 40분	7시간 10분
B-NHL 3.5	6시간 40분	6시간 45분
B-NHL 5	2시간 35분	3시간 05분
K-S 20 A5 NHL	12시간 10분	15시간 20분
K-S 20 A8 NHL	7시간 5분	7시간 50분
K-S 20 HL NHL	6시간 55분	7시간 30분
K-SF 20 A5 NHL	20시간 50분	35시간 20분
K-SF 20 A8 NHL	15시간 40분	18시간 20분
K-SF 20 HL NHL	14시간 30분	17시간 45분

[0139] 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 외국산 NHL의 응결측정 결과 B-NHL 5가 3시간 5분으로 가장 짧은 응결시간을 보였으며, 반응성이 낮은 A-NHL 2 및 B-NHL 2가 각각 11시간 10분 및 7시간 10으로 다소 늦은 응결시간을 나타내었다.

[0140] 반면, 국내 NHL의 경우 초결은 43~44시간, 종결은 66~69시간으로 외국산 NHL 모르타르 보다 상당히 늦은 응결을 나타내었다. 이는 외국산 NHL이 재령초기에 응결이 빠르게 올 수 있는 C₃S 및 C₃A 광물상을 함유하고 있어 C-S-H 및 C-A-H 등의 수화생성물을 빠르게 생성시켜 경화가 일찍 진행되기 때문인 것으로 생각되었다. 또한, 국내

NHL은 외국산 NHL와 달리 C₃S 및 C₃A 광물상이 거의 존재하는 않아 시멘트 광물상의 수화에 의한 응결보다는 탄산화 반응에 의한 CaCO₃의 생성으로 경화가 진행되어 전체적인 응결이 지연된 것으로 생각된다.

[0141]

이런 늦은 응결시간의 향상을 위해 NHL 제조 시 소성온도를 높여 C₃S 및 C₃A 광물상을 생성시키거나 고알칼리 조건에서 경화특성을 나타내는 고로수쇄슬래그, 플라이애쉬, 실리카 흙 등의 무기질 혼화제를 첨가하여 응결시간을 개선시킬 수 있을 것으로 판단되었다. 이에 국내 NHL의 응결특성 개선을 위해 포졸란 반응특성을 가지는 고로수쇄슬래그와 실리카 흙을 20중량%로 첨가하여 응결시험을 실시하였다. 그 결과, 고로수쇄슬래그를 첨가한 경우 K-S 20 HL NHL이 초결 6시간 55분, 종결 7시간 30분으로 외국산 NHL과 대등한 결과를 보였으며, 실리카 흙을 첨가한 경우는 외국산에 비해 다소 응결이 지연되는 결과를 보였으나 실리카 흙을 첨가하지 않았을 경우보다 15~25시간 정도 응결시간을 단축시킬 수 있었다.

[0142]

2-6. 안정도

[0143]

상기 실시예 2 및 3에서 제조한 각 국내 NHL 및 외국산 NHL의 안정도시험 결과를 하기 표 11에 나타내었다. 안정도 시험은 NHL 모르타르의 수축·팽창 특성을 파악하여 장기 내구성을 예측할 수 있는 시험으로 페이스트 수화특성 연구와 같은 W/L 비로 페이스트 경화체를 만들어 안정도 시험을 실시하였다.

표 11

NHL 모르타르	샘플 1			샘플 2		
	지름1(mm)	지름2(mm)	평균(mm)	지름1(mm)	지름2(mm)	평균(mm)
K-A5 NHL	0	-1	-0.5	0	0	0
K-A8 NHL	0	0	0	0	0	0
K-HL NHL	-1	0	-0.5	-1	-1	-1
A-NHL 2	Crack	Crack	Crack	+1	+1	+1
A-NHL 3.5	Crack	Crack	Crack	+1	+1	+1
A-NHL5	+1	+1	+1	+1	+1	+1
B-NHL 2	+1	0	+0.5	Crack	Crack	Crack
B-NHL 3.5	+0.5	+1	+0.75	+1	+1	+1
B-NHL 5	+1	+1.5	+1.25	+1	+0.5	+0.75
K-S 20 A5 NHL	+1	0	+0.5	0	+1	+0.5
K-S 20 A8 NHL	+1	+1	+1	+1	0	+0.5
K-S 20 HL NHL	+1	0	+0.5	+1	+1	+1.5
K-SF 20 A5 NHL	0	0	0	+1	0	+0.5
K-SF 20 A8 NHL	+1	0	+0.5	0	0	0
K-SF 20 HL NHL	0	0	0	0	+1	+0.5

[0144]

[0145]

상기 표 11에 나타난 바와 같이, 국내 NHL의 경우 K-A8 NHL은 수축·팽창 없이 안정된 경화체를 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 K-A5 NHL 및 K-HL NHL의 경우에는 약 0.5mm 정도의 수축을 나타냈으나, 수축 정도는 매우 낮았다. 유럽규격에는 안정도가 0.2mm 이내로 규정되어 있어 국내 NHL 모두 유럽규격에 부합됨을 알 수 있었다.

[0146]

한편, 외국산 NHL의 경우 수축을 보이는 제품은 없었으며, 대부분 경화체가 팽창현상을 보였다. A-NHL 2, A-NHL 3.5 및 B-NHL 2 일부 팽창이 심하게 일어나 균열이 발생하였다. 그 외에 다른 NHL은 1~1.25mm의 팽창을 나타내었다. 이는 외국 NHL에 존재하는 C₃S와 C₃A 광물상으로 인한 것으로 80℃의 증기로 수화를 가속시키는 안정도 시험 과정에서 수화생성물을 과도하게 성장시켜 팽창을 야기한 것으로 판단되었다. 특히, B-NHL의 경우는 C₃A와 CaSO₄의 반응으로 경화체내 침상형 에트링자이트가 생성되는 압력으로 인해 팽창이 일어나는 것으로 판단되었다.

[0147]

국내 NHL에 고로수쇄슬래그와 실리카 흙을 20중량%로 첨가한 경우 K-S 20 HL NHL은 +1.5로 다소 높은 팽창율을 보였으나, 나머지는 모두 +0.5정도를 나타내어 외국산 NHL에 비해 높은 안정도를 나타냄을 알 수 있었다.

[0148]

이상과 같은 결과를 통하여, 본 발명에 따라 국내 석회석을 원료로 하여 천연수경성석회를 제조하기 위한 최적의 소성 조건은 1,100~1,200℃ 사이의 소성온도에서 3~7시간 유지하는 것이며, 이렇게 제조된 국내 천연수경성

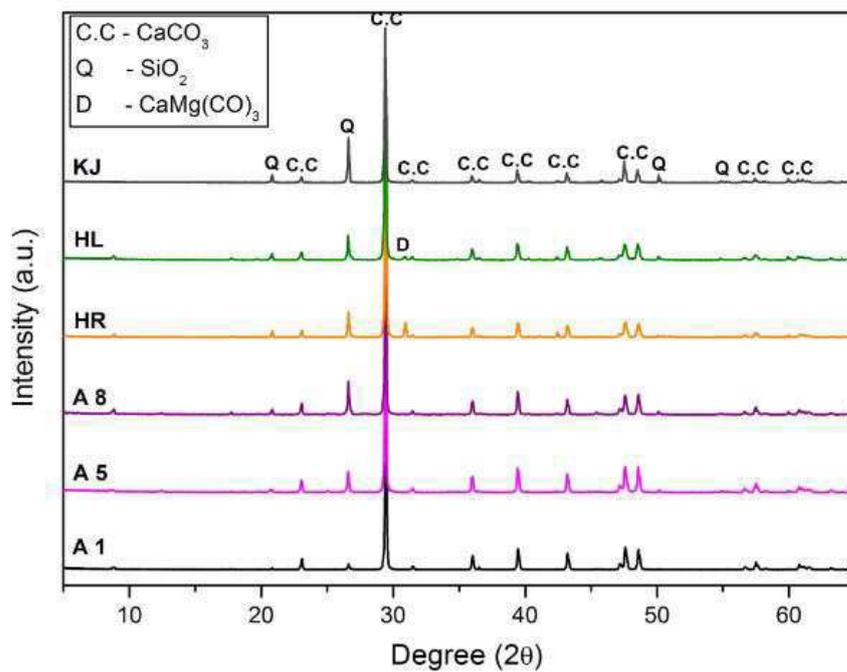
석회에 잔골재와 잠재수경성 및 포졸란 활성 가지는 무기질 혼화재를 포함하는 본 발명의 천연수경성석회 모르타르는 압축강도와 응결 특성이 향상되어 외국산 NHL과 동등 수준 이상의 물성을 가졌다.

[0149] 뿐만 아니라, 이렇게 제조된 본 발명의 천연수경성석회 모르타르는 고기능 단열 내장재, 친환경 건물 내·외장 마감재, 높은 조습작용을 요하는 실내 미장재 및 타일이나 벽돌 등의 조적재로서 활용이 가능할 것으로 예측되었다.

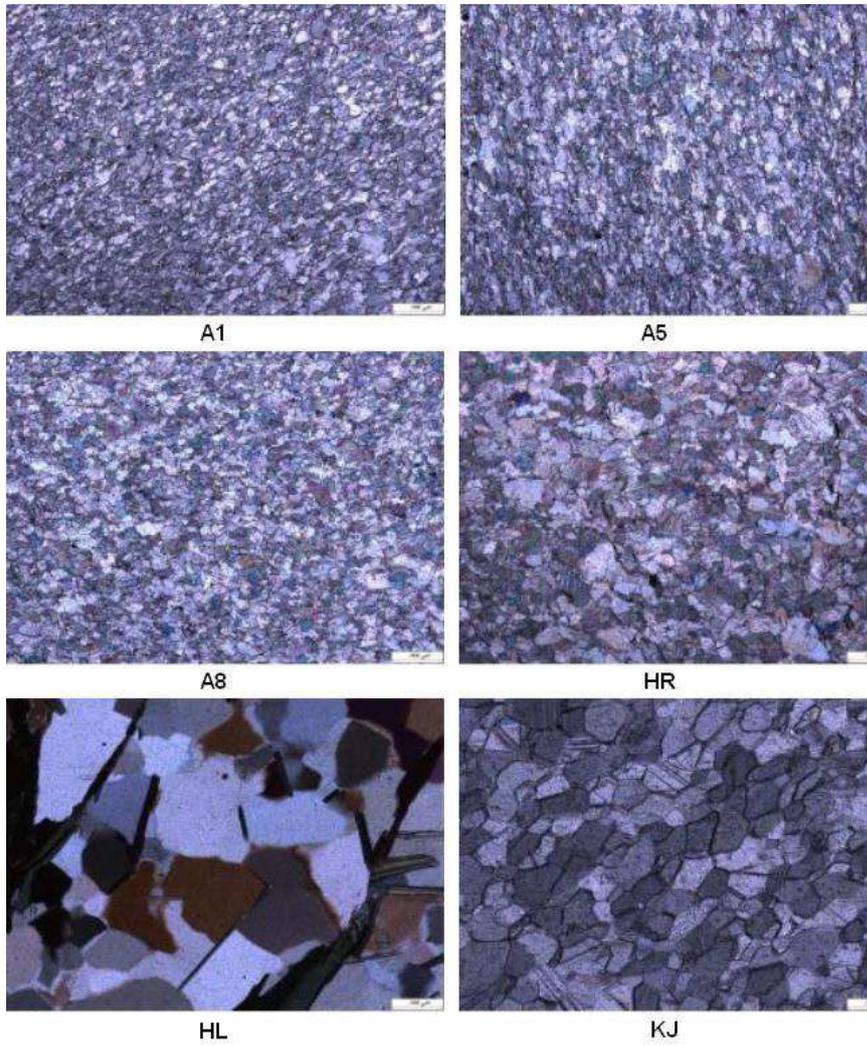
[0150] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한 첨부된 청구 범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

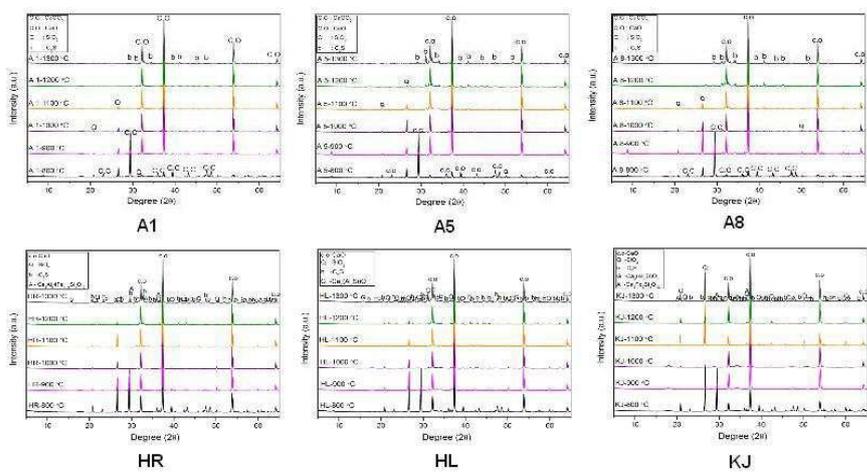
도면1



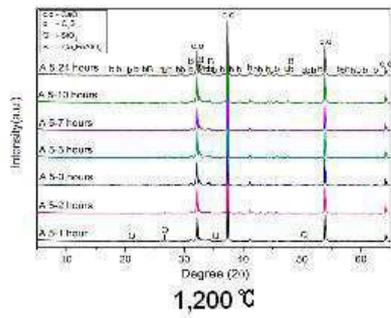
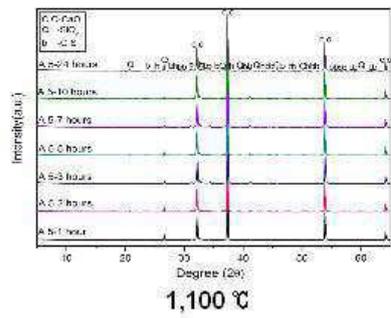
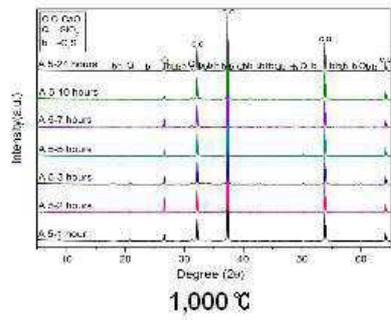
도면2



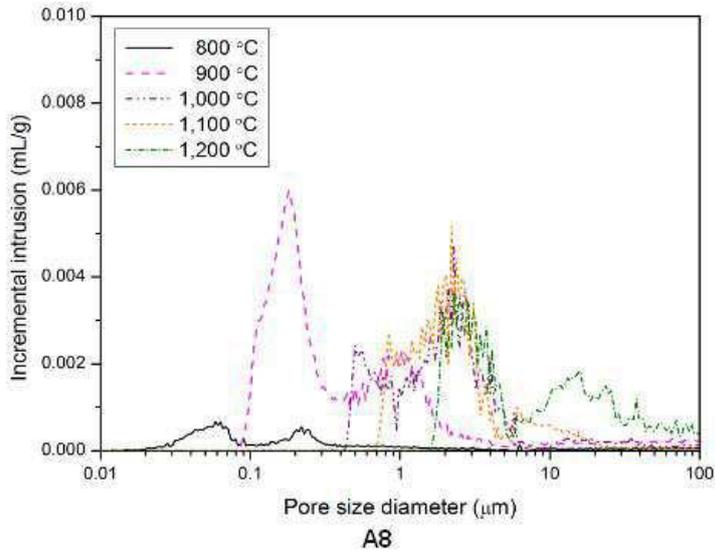
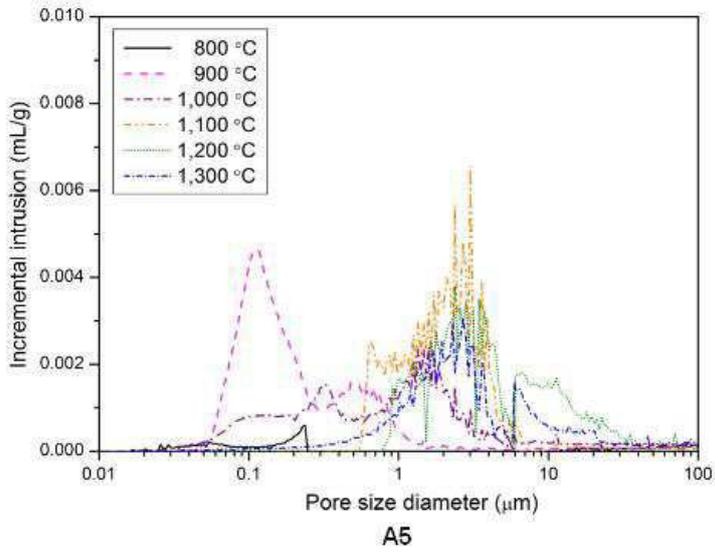
도면3



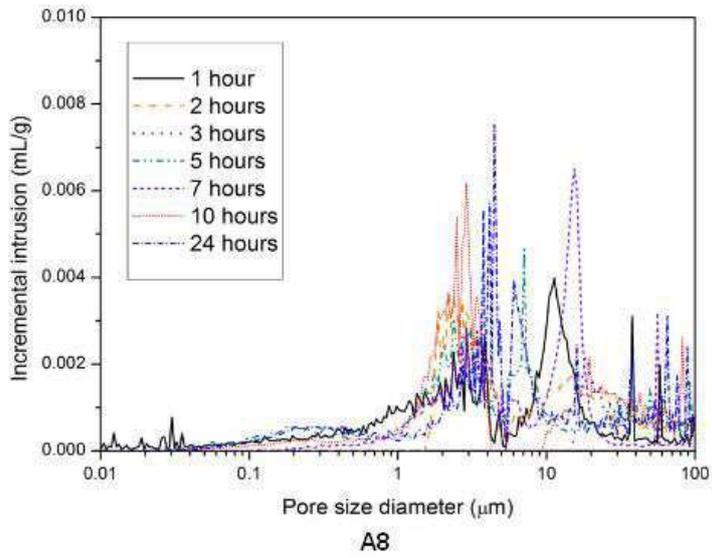
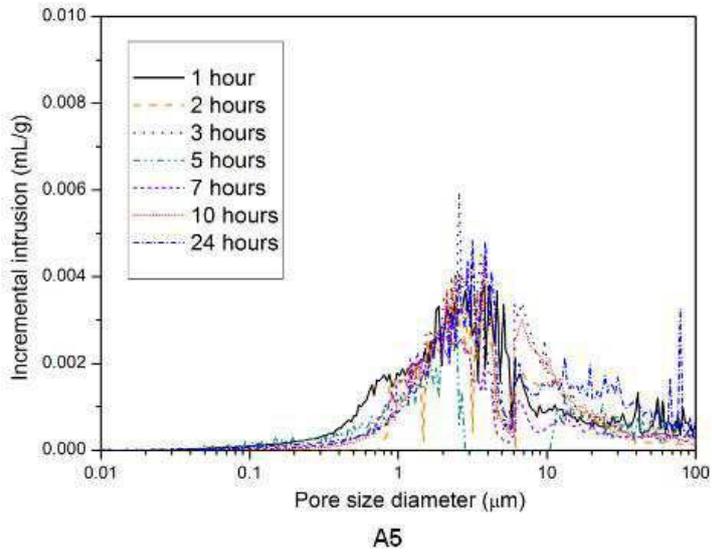
도면4



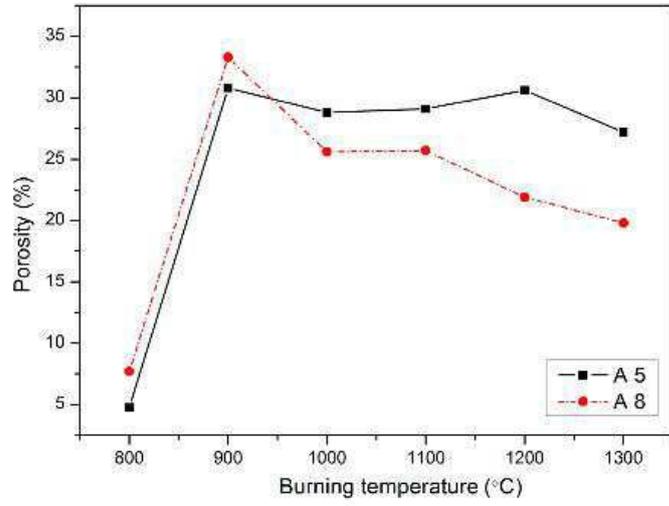
도면5



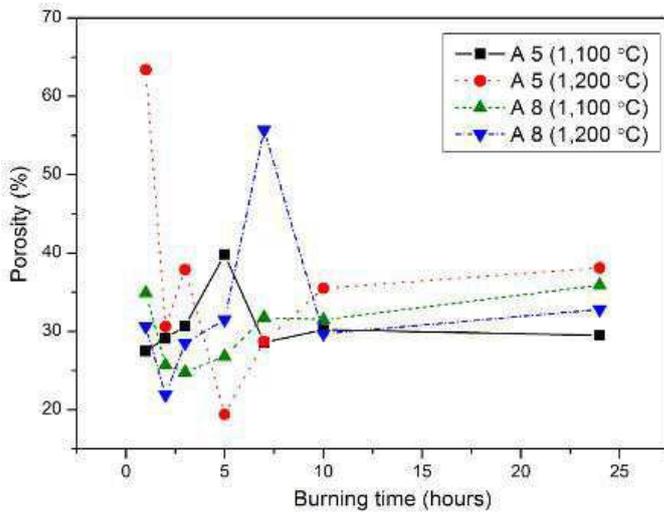
도면6



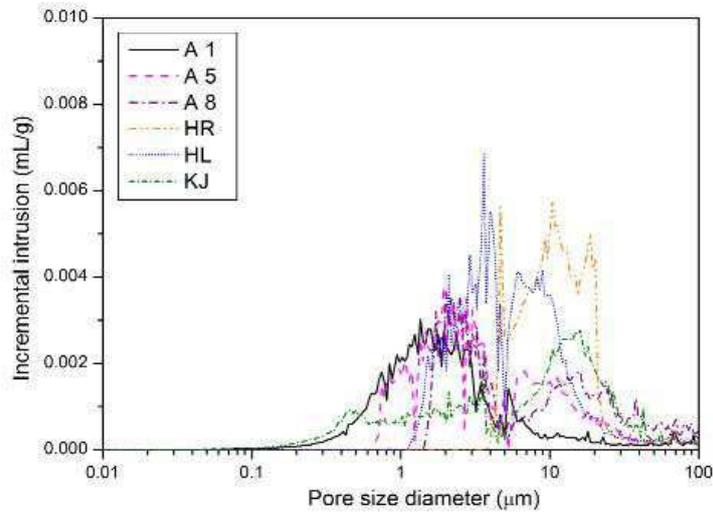
도면7



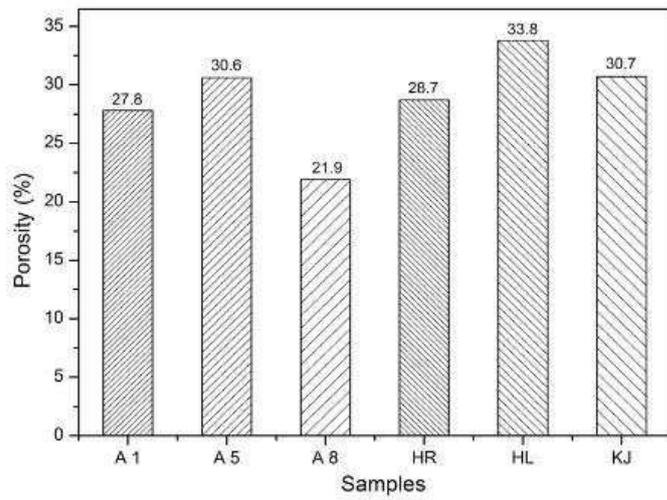
도면8



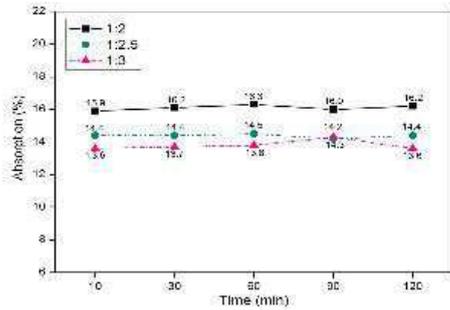
도면9



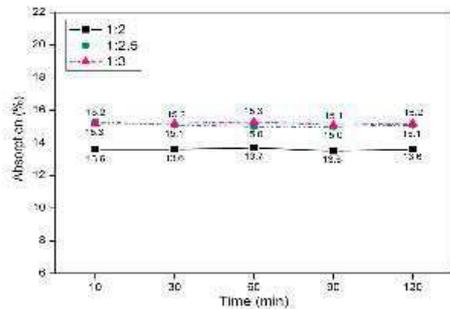
도면10



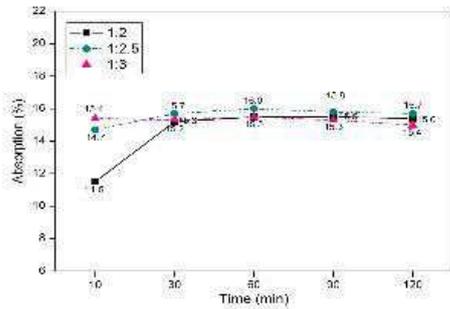
도면11



K-A5 NHL

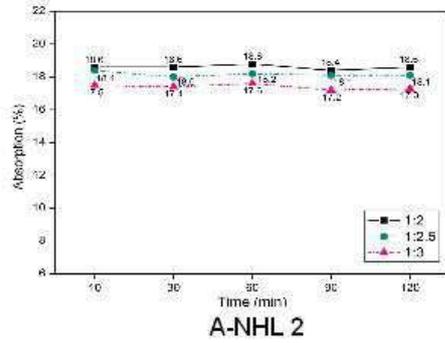


K-A8 NHL

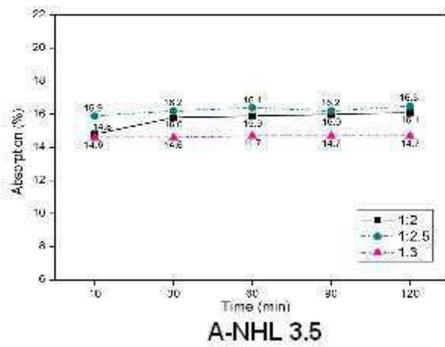


K-HL NHL

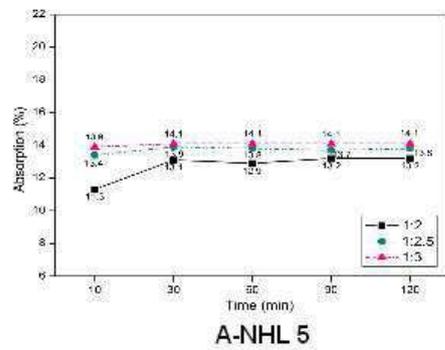
도면12



A-NHL 2

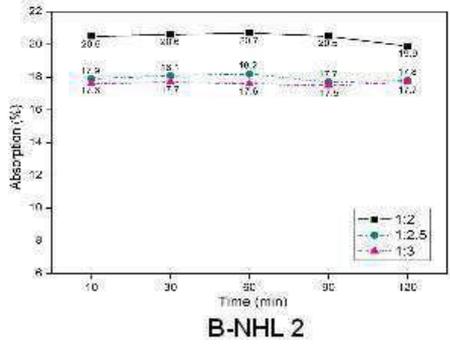


A-NHL 3.5

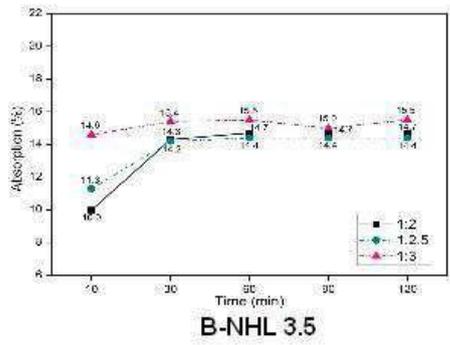


A-NHL 5

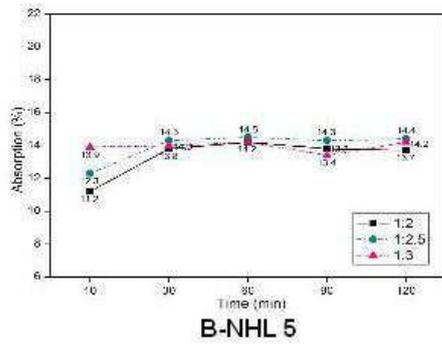
도면13



B-NHL 2

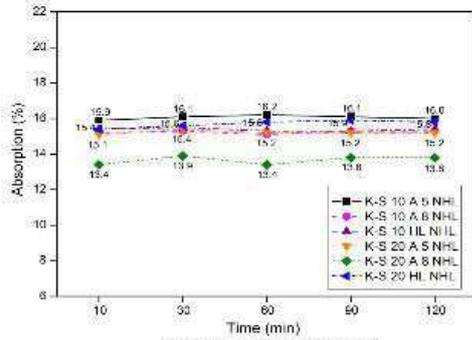


B-NHL 3.5

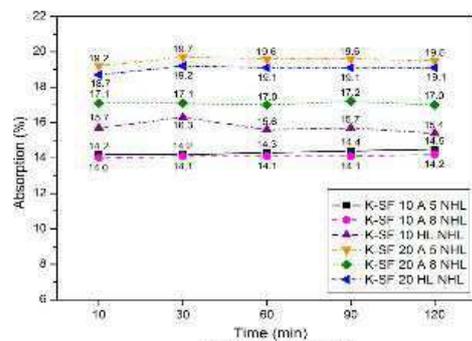


B-NHL 5

도면14

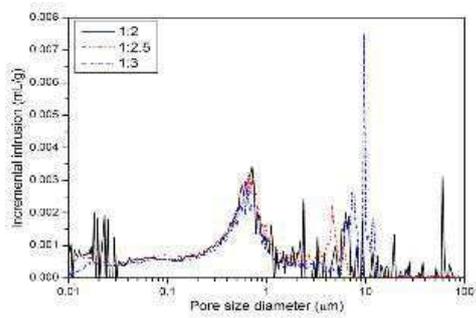


고로수쇄슬래그 첨가

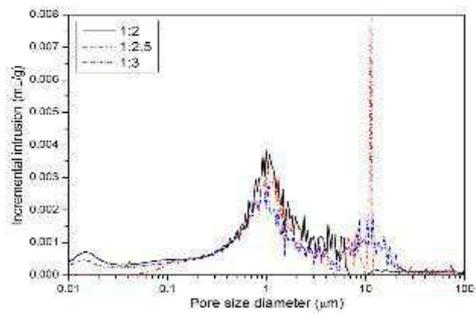


실리카 흙 첨가

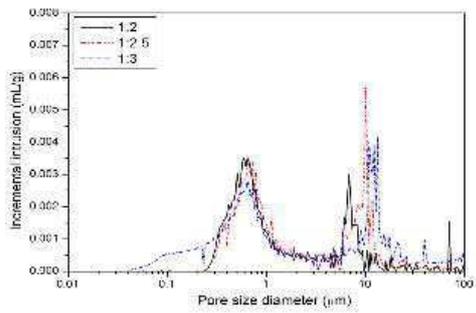
도면15



K-A5 NHL

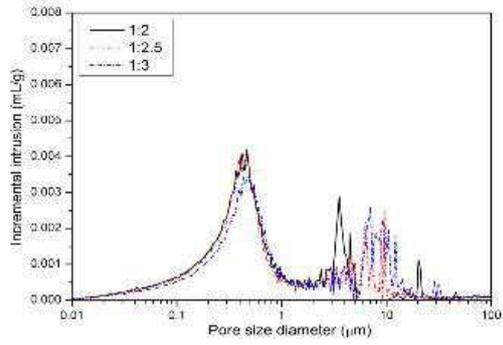


K-A8 NHL

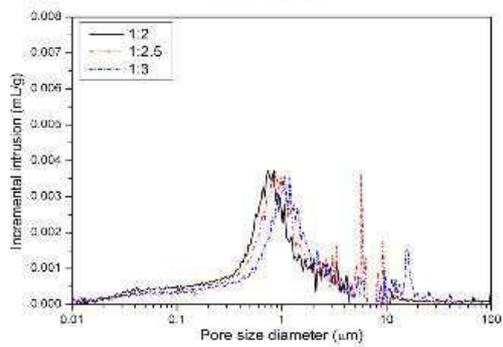


K-HL NHL

도면16

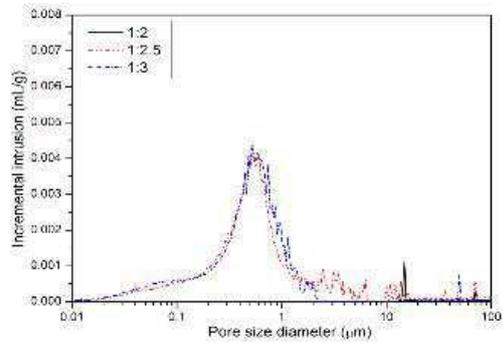


A-NHL 3.5

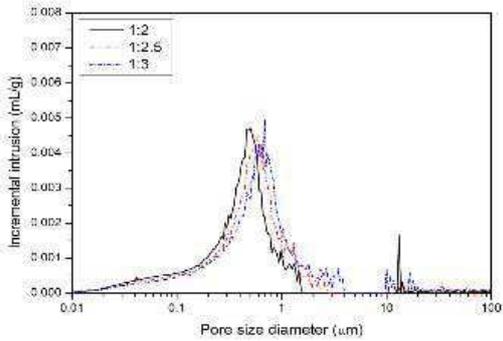


A-NHL 5

도면17

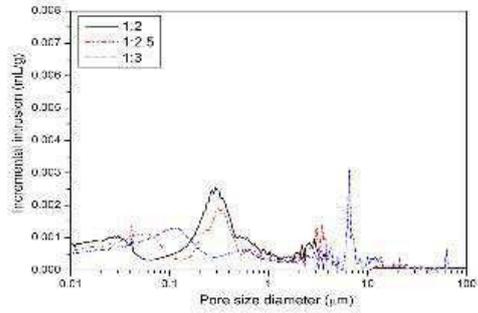


B-NHL 3.5

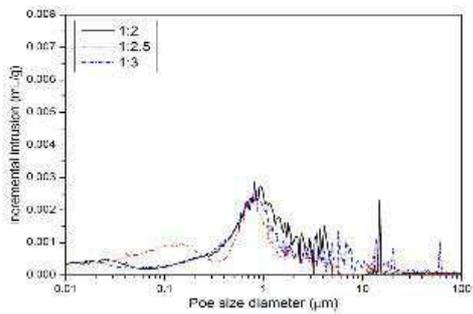


B-NHL 5

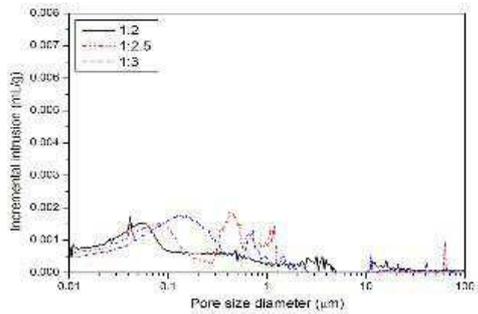
도면18



K-A5 NHL

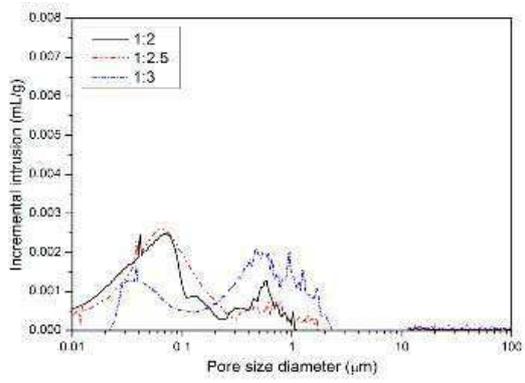


K-A8 NHL

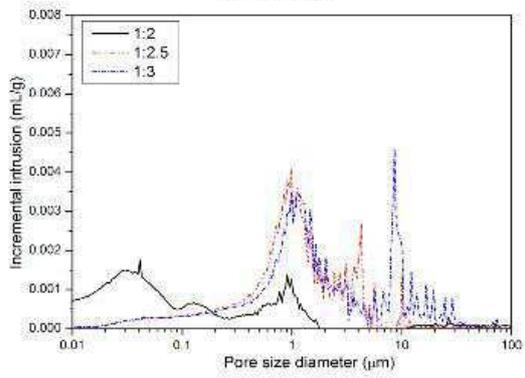


K-HL NHL

도면19

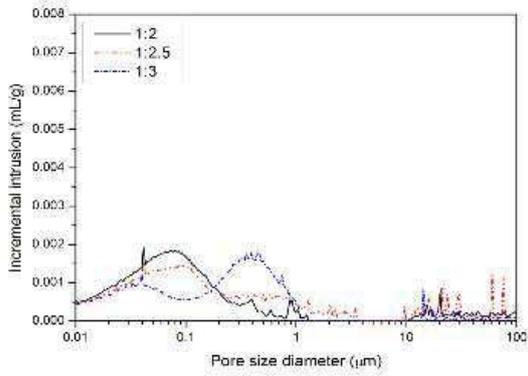


A-NHL 3.5

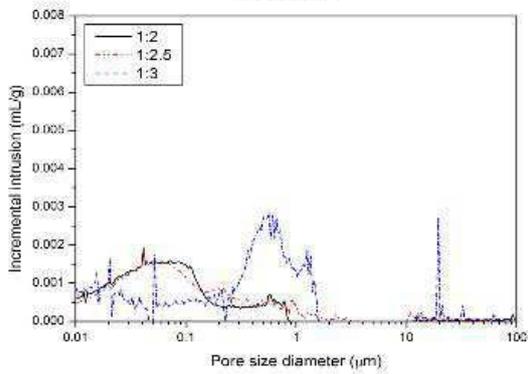


A-NHL 5

도면20

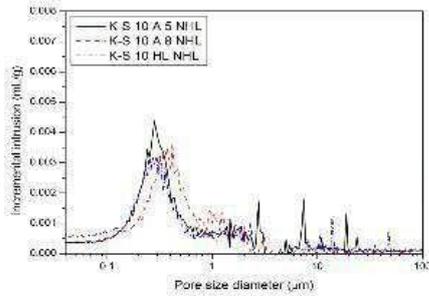


B-NHL 3.5

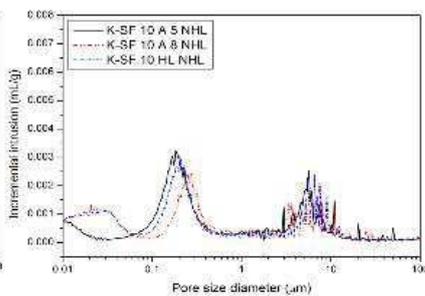


B-NHL 5

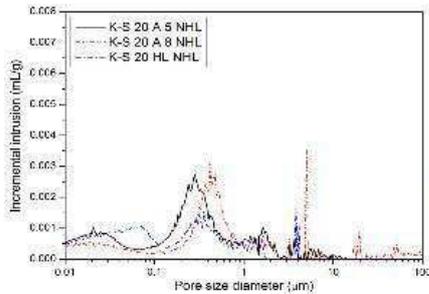
도면21



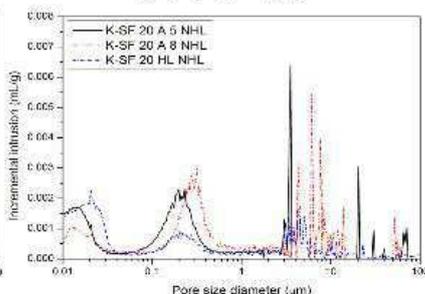
고로수채슬래그 10중량%



실리카 흙 10중량%



고로수채슬래그 20중량%



실리카 흙 20중량%

도면22

