

## 발전소의 석탄재로부터 결정화유리의 제조 및 물리적 특성

김재명 · 김석원\* · 허증수\* · 김형순†

순천대학교 재료·금속공학과

\*경북대학교 금속공학과

(2002년 3월 30일 접수; 2002년 6월 11일 승인)

### Development and Physical Properties of a Glass-ceramic from Fly Ash of Power Station

Jae-Myung Kim, Seok-Won Kim\*, Jeung-Soo Huh\* and Hyung-Sun Kim†

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

\*Department of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Deagu 702-701, Korea

(Received March 30, 2002; Accepted June 11, 2002)

#### 초 록

국내화력발전소의 비산재를 재활용하고자 결정화유리를 제조하여 그 물리적 특성을 평가하였다. 용융석탄재의 용점을 낮게 하기 위하여 CaO와 유리의 결정화를 유도하기 위하여 TiO<sub>2</sub>를 첨가하였다. 저용점의 유리를 제조 후, 일단계 열처리(950~1050°C에서 30~240분)에 의하여 결정화유리를 제조하였다. 그 결과로, 제조된 결정화유리는 새로운 미세한 결정상(a=7.4480, b=10.2381, c=4.3940 Å, α=94.9, β=98.6, γ=108.5°)을 갖고, 높은 경도(7.1~7.6 GPa)와 고 내마모성을 나타냈다. 이처럼 화력발전소의 비산재와 CaO의 공급원인 조개껍질로 제조된 결정화유리는 자원 재활용, 건축자재로 사용될 수 있는 새로운 응용성을 보여주었다.

#### ABSTRACT

Coal fly ash, produced from a power plant in Korea was used for the production of glass-ceramics and the physical properties of glass-ceramics were evaluated. CaO and TiO<sub>2</sub> were added into the fly ash during the melting process to reduce the viscosity of molten glass and to induce internal crystallization of glass, respectively. Glass-ceramic was produced through a single stage heat treatment (at 950~1050°C for 30~240 min) after preparing glass from fly ash powder. As a result, a new tiny rod type crystals (a=7.4480, b=10.2381, c=4.3940 Å, α=94.9, β=98.6, γ=108.5°) was found in the glass-ceramics, which showed attractive mechanical properties, high hardness (7.1~7.6 GPa) and wear resistance (by erosion test). Thus a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ash and cell as a source for CaO exhibits a suitable treatment for the recycling and exploitation of waste materials and would be acceptable for a new application for building materials.

**Key words :** Fly ash, Glass-ceramic, Hardness, Crystallisation, Wear resistance

#### 1. 서 론

화력발전소로부터 발생하는 석탄재는 그 양이 날로 증가하여 석탄재의 매립 처분장이 한계에 도달하고 있다. 이 석탄재가 유효하게 활용되는 것은 전체의 40%에 지나지 않고, 나머지는 매립 처분되는 것이 현재의 상태이다. 화력발전소에서 배출되는 불 연소물 중에 일반적으로 규산염, 황산염, 탄산염, 인산염 기타 미량의 성분이 함유되어 있으며, 통상적으로 석탄연소 보일러에서 사용된 석탄의 약 20% 정도가 석탄재로 배출된다. 따라서, 대

량의 석탄재 처리와 동시에 부가가치가 있는 제품으로 제조하는 방법이 요구되고 있다.<sup>1)</sup>

석탄재는 일반적으로 시멘트 원료와 혼합물질로 사용되며, 건축용으로 온돌 바닥재, 토목용으로 지반성 토재, 도로 공사 등에 사용 중이다.<sup>2)</sup> 그러나 현재 재활용되고 있는 석탄재는 용점 이하의 낮은 온도에서 소결과정을 이용한 방법들이 주로 이용되고 있으며, 또한 용점에서 유리를 제조하여 장식재료로 활용되기도 한다.<sup>3)</sup> 이러한 방법들은 저가의 수송비, 저가로 대용량 생산, 원료가 미분으로 분말준비 및 소지공정에서 용이성 및 경제성의 장점이 있는 반면에, 용융유리로부터 제조된 제품은 낮은 강도, 낮은 파괴인성으로 인하여 그 사용범위가 제한되고 있는 상황이다. 최근에 이탈리아, 스페인, 터키, 영국 등지에서 석탄재를 용융 후, 그 유리를 재 열처리하여서 결

†Corresponding author : Hyung-Sun Kim

E-mail : hskim@sunchon.ac.kr

Tel : +82-61-750-3555 Fax : +82-61-750-3550

정화유리를 제조하여 인조대리석 및 건축자재로 제조하는 연구가 진행되고 있다.<sup>5-9)</sup> 그러나, 이들 연구의 대부분은 석탄재의 조성조절에 의한 결정상 관련하여 미세조직의 결과만을 제시하고 있는 단계로서, 결정화유리를 제조 후 물성평가에 대한 연구는 매우 미흡한 단계이다. 따라서, 실제 비산재를 산업체에 활용할 수 있는 재료로서 물리, 기계, 열적인 특성들이 종합적으로 비교되어야 하는 필요성이 요구되고 있다.

본 연구는 석탄재의 처리기술에 관한 내용으로 국내 화력발전소에서 발생하는 석탄재를 높은 내마모성을 갖춘 건축자재로 재활용하여 효율적으로 이용하기 위한 제조방법을 찾고자 한다. 원료로 석탄재에 염가의 재료를 첨가하고 적당한 열처리를 하여 결정화유리를 제조하는 공정을 연구하였으며 제조된 결정화유리의 기계적 물성을 평가하였다.

2. 실험방법

석탄재로부터 유리의 제조를 위해 원료로 석탄재(하동 발전소의 비산재) : 50~90 wt%, CaO : 10~30 wt% (조개 껍질로부터 제조된 상용화된 CaO 분말(CaO:98.03; Na<sub>2</sub>O: 1.06 wt%) (현무산업, 한국), TiO<sub>2</sub>(Aldrich, 미국, 99.9%) : 2~11 wt%를 취한 후 균질한 시료의 혼합을 위하여 지르코니아 볼과 에탄올을 사용하여 24시간 동안 습식 볼 밀링을 행하고(사용된 석탄재의 조성 Table 1; 사용조성 Table 2) 혼합 분말을 150°C에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말은 시료내 유해가스를 제거하기 위하여 950°C에서 3시간 동안 알루미늄 도가니에서 하소처리하고 백금 도가니를 이용하여, 전기로에서 용융하였다. 로의 최대온도 1450°C까지 충분한 용융을 위하여 4시간 동안 유지 후 냉각하였다. 이렇게 얻어진 유리(분말크기: 212-425 μm)를 열 분석기(DTA, DTA-TA 1600, 미국)를 이용하여 열처리 온도를 측정하였다. 이때 10°C/min의 승온속도로 1450°C 까지 가열하였다. 유리의 결정화 처리를 위하여 괴상의 유리를 제조하였다. 이렇게 얻어진 유리는 최대발열 시작 온도 근처에서 열처리하여 각 시험 편에 대한 결정화 상태(내부, 표면 결정화)를 조사하였다.

석탄재 및 조개껍질의 조성은 X-선 형광분석기(XRF, PW 2400, Philips, 네덜란드), 제조된 결정화 유리는 분말 X-선회절 법(XRD, X'Pert APD system, Philips, 네덜란드)을 이용하여 성분 분석 및 결정상 분석을 하였다. XRD 분석에서는 Cu 타겟을 사용하고, 스캔속도 : 2°/min, 회절각(2θ)은 10~70°의 범위까지 측정하였다. 유리 및 결정화

Table 2. Compositions of Mixed Materials (wt%)

Samples	Fly Ash (raw material)	CaO (from cell)	TiO <sub>2</sub>
F11	88	10	2
F12	85	10	5
F13	83	10	7
F14	79	10	11
F21	78	20	2
F22	75	20	5
F23	73	20	7
F24	69	20	11
F31	68	30	2
F32	65	30	5
F33	63	30	7
F34	59	30	11

유리의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 미지의 결정상 분석에는 격자상수를 측정하기 위하여 CRYSFIRE 프로그램을 사용하였으며 결정화유리의 결정화도 측정에는 피크분리법에 의한 결정화도 산출법으로 XRD 2000 프로그램(Rigaku, Japan)을 사용하였다. 결정화유리의 결정상 관찰을 위하여 연마한 시편을 2% HF 수용액

Table 3. Crystallisation Types after Heat Treatment at 1000°C for 1 h for Glass Compositions (coarse powder, 212~425 μm)

Samples	Thermal Property* (°C)			Crystallization type
	T <sub>g</sub>	T <sub>p</sub>	T <sub>l</sub>	
F0	-	-	1400	Surface
F11	709	1055	1339	Surface
F12	685	994	1334	Internal
F13	688	1074	1307	Internal
F14	714	1089	1297	Internal
F21	719	1023	1328	Surface
F22	747	1044	1241	Surface
F23	717	1005	1227	Surface
F24	692	993	1255	Surface
F31	737	1152	1219	Surface
F32	723	990	1226	Surface
F33	745	1046	1245	Surface
F34	705	997	1269	Surface

\*T<sub>g</sub> : Glass transition temperature  
 T<sub>p</sub> : Exothermal peak temperature  
 T<sub>l</sub> : Liquidus temperature

Table 1. Composition of Fly Ash (wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SrO	ZrO <sub>2</sub>	BaO	Total
58.90	23.07	6.67	6.31	0.93	0.54	1.43	0.80	1.24	0.20	0.09	0.30	100

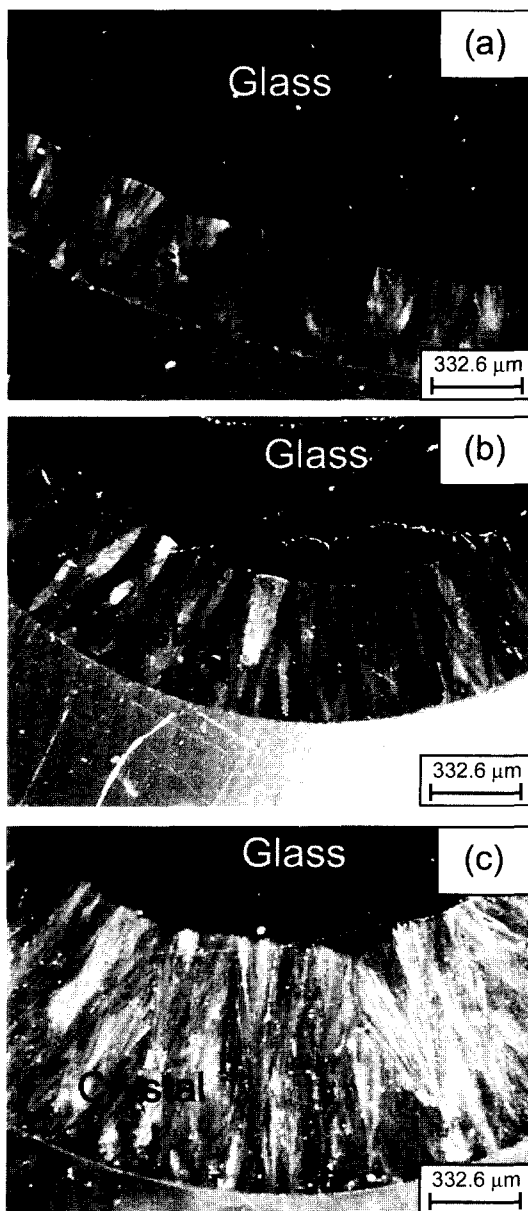
에서 부식한 후 다시 15% HCl 수용액에서 후처리 한 후 수세하여 주사전자현미경(SEM, S-3500N, Hitachi, 일본)과 전계방사형 주사전자현미경(FESEM, S-4200, Hitachi, 일본)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 경도측정은 비커스 경도계(Vickers Hardness Tester, MVK-E3, Akashi, 일본)를 사용하였으며, 사용하중은 300 g으로 하였으며, 시험하중의 유지시간은 15초를 유지하였다. 마모시험은 시험체를  $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ 의 크기로 제작한 후 시험체 무게를 측정 후 수평면과  $45^\circ$ 의 각도로 경사지게 장치하고, 1100 mm의 높이에서 KS L 6508에 규정한 탄화규소 연삭재 C의

입도 20번을 무게 10 kg 낙하시킨 다음 시험체에 부착된 가루를 제거하고 시험체의 무게(0.01 g까지)를 측정하여 그 무게 감량을 마모감량으로 하였다.

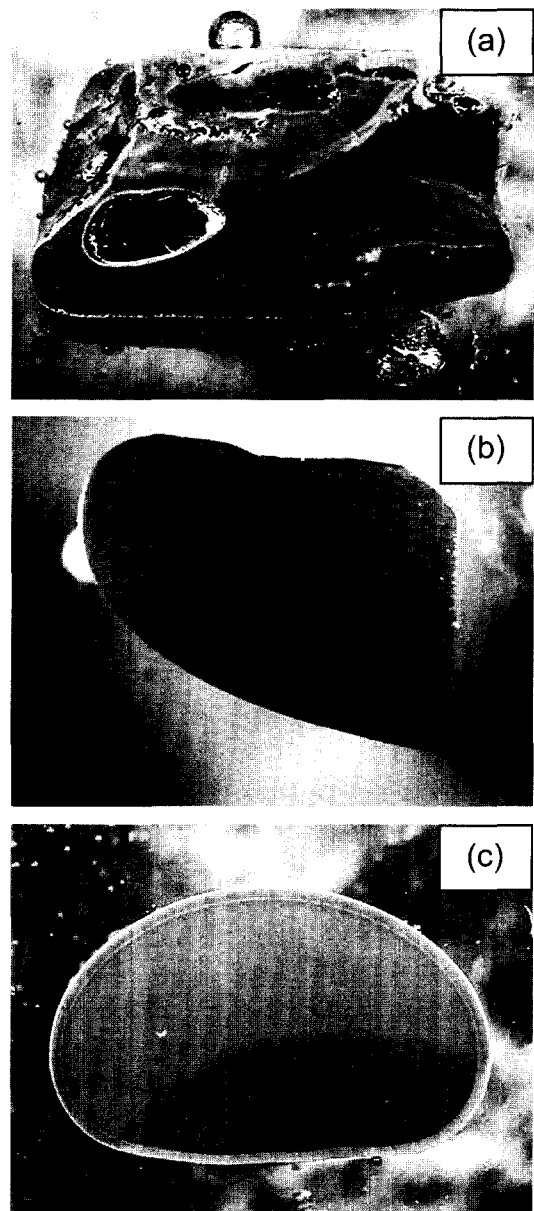
### 3. 결 과

#### 3.1. 결정화유리 제조

석탄재에 첨가된 CaO와  $\text{TiO}_2$  양에 따른 유리의 결정화 상태를 Table 3에 나타내었다. 여기에서 CaO는 석탄재의 용융시에 온도를 저하시키고  $\text{TiO}_2$ 는 내부결정화제로 사



**Fig. 1.** Surface crystal growth of ash including only CaO (30 wt%) as a function of temperature (a)  $950^\circ\text{C}$ , (b)  $1000^\circ\text{C}$  and (c)  $1100^\circ\text{C}$  for 30 min.



**Fig. 2.** Crystallization result of fly ash glasses after heat treatment at  $1000^\circ\text{C}$  for 1 h. (with CaO (10 wt%) and  $\text{TiO}_2$  (a) 2 (b) 5 (c) 7 wt%).

용하였다. 석탄재만의 용점은 1400°C이었으나 조개껍질로부터 제조된 CaO 첨가로 혼합 석탄재 용점은 1350°C 이하로 떨어졌으며, CaO만이 첨가된 유리는 Fig. 1처럼 표면결정화를 나타내었다. 한편, CaO가 첨가된 유리에 TiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 때 첨가 양에 따라 용점은 계속 떨어지는 경향이었으나 CaO가 30 wt% 이상 첨가된 경우에는 용점은 반대로 약간 높아지는 경향이였다(Table 3). TiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우에 대부분의 조성에서 표면결정화가 나타났으나, 10 wt% CaO와 5 wt% TiO<sub>2</sub> 이상이 첨가된 조성(F12, 13, 14)에서만 내부결정화가 일어났다. 표면결정화의 최대발열온도는 약 1000~1055°C에서 나타났으나, 내부결정

화에서 최대발열온도는 994~1089°C의 높은 온도에서 발생한 것으로 보아 이때 생성된 결정상이 다른 것으로 생각된다. 표면결정화의 결정상은 anorthite(CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 내부결정상은 미지의 상으로 XRD 분석에서 나타났(Fig. 3). 열처리 온도 1000°C 미만에서는 유리상과 함께 공존된 결정상이 온도증가와 함께 뚜렷한 단일 결정상을 나타내었으며, 그 결정의 격자상수는 (a=7.4480, b=10.2381, c=4.3940 Å, α=94.9, β=98.6, γ=108.5°)으로 측정되었으며 삼사정계구조를 가졌다. 이때 Fig. 3(b)의 2θ=26.6°에서 높은 피크 강도는 결정상의 우선방위(주상 방향성장)로 인하여 분말시편의 특성상으로 나타난 것으로 보인다(Fig. 3).

결정화 처리된 재료의 미세구조가 Fig. 4에서 보여주는 것처럼 미세한 침상이 주상으로, SEM 관찰에 의하여 2×0.3×0.015 μm<sup>3</sup>의 크기 상이 나타났다. 한편, 온도증가에 따라 결정의 형상은 폭이 넓은 주상을 갖는 결정이었으나, 결정의 면밀도는 상대적으로 낮아지는 경향을 보여 주었다. Fig. 4의 결과로만 보아서는 열처리온도 증가에 따라 결정상의 크기 및 결정화도는 큰 변화가 없는 것 같이 보여 주고 있으나 (d)의 1020°C에서의 조직은 상대적으로 큰 결정의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 결정화유리의 결정화도는 1000°C에서 최대의 75% 보였으나 그 이상의 온도에서는 결정화도가 감소되었다(Fig. 5(a)). 이 현상은 유리의 용점에 접근할수록 유리의 점도의 저하로 결정성장의 속도가 둔화되는 일반적인 결과에 기인되었다.<sup>19)</sup> 또한 1020°C 이상의 온도에서는 급격한 점성의 저하로 열

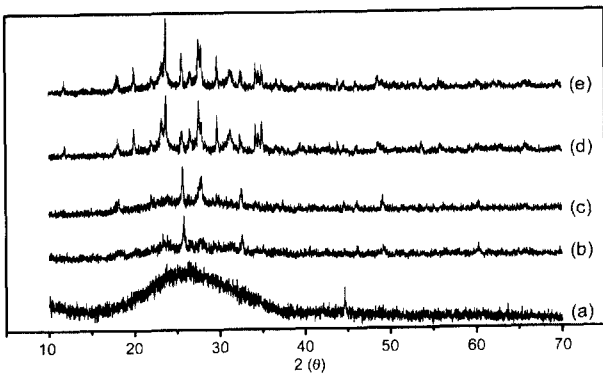


Fig. 3. XRD result of (a) glass and glass-ceramic (F13) heat treated at (b) 950°C, (c) 980°C, (d) 1000°C and (e) 1020°C for 120 min.

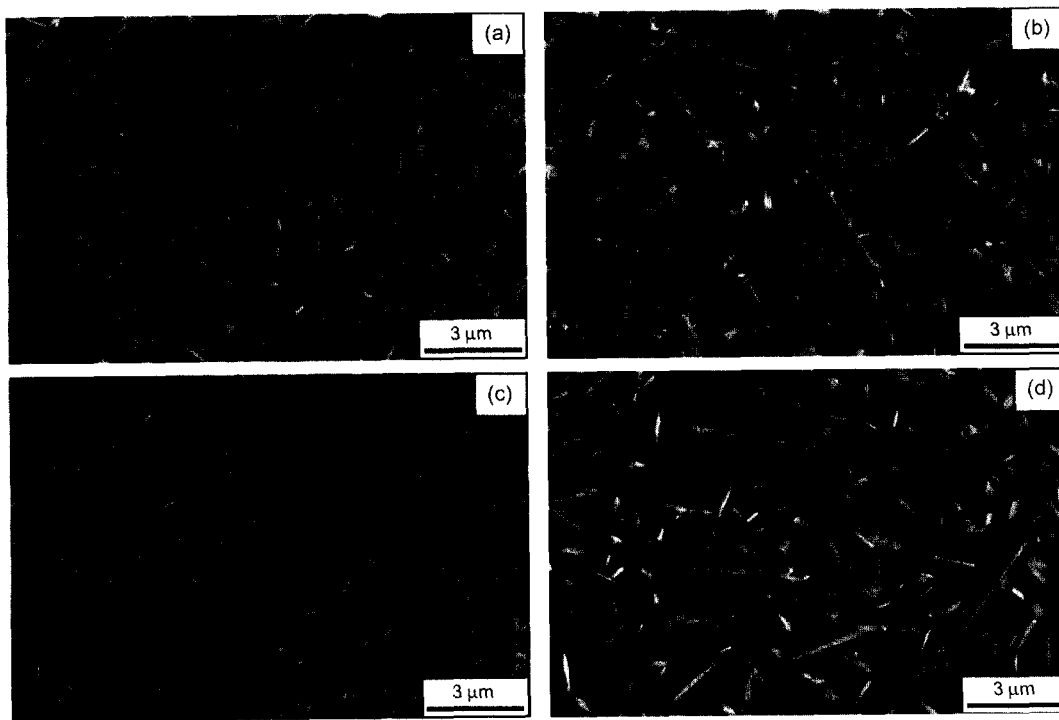


Fig. 4. Microstructure of glass-ceramic (F13) produced at (a) 950°C (b) 980°C (c) 1000°C (d) 1020°C for 120 min.

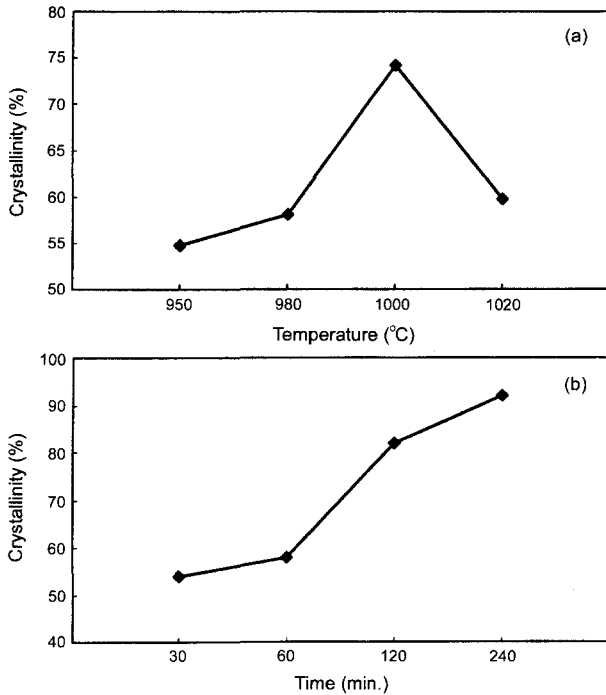


Fig. 5. Crystallinity of glass-ceramic (F13) (a) as a function of heat treatment temperature for 120 min and (b) as a function of heat treatment time at 1000°C.

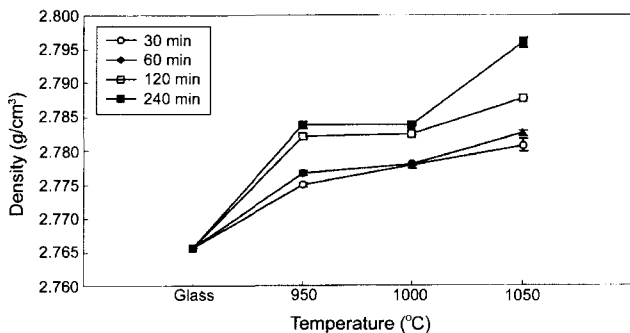


Fig. 6. Density of glass-ceramics (F13) crystallised at 950, 1000 and 1050°C for different holding time.

처리후 시편의 현상이 약간씩 변화가 시작하였다. 한편 1000°C에서 시간변화에 따른 결정화상태는 2시간까지 80%를 결정화도를 보여 주었으나 그 이후에는 완만한 결정 성장속도로 90%에 도달하는 결정상태를 나타내었다(Fig. 5(b)).

### 3.2. 물리적 특성

Fig. 6은 용융 석탄재를 열처리 후 온도와 시간에 대하여 밀도를 측정된 결과이다. 열처리 후 1000°C 이상에서는 시간증가와 함께 밀도가 증가하는 경향이였다. 그러나, 시간변화에 따른 밀도는 2시간 이상에서는 큰 변화가 없었다. 전체적으로 열처리전의 유리(2.765 g/cm³)에서 결

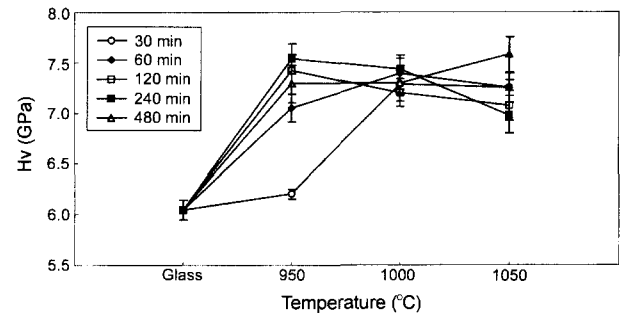


Fig. 7. Hardness of glass-ceramics (F13) prepared at different temperature.

정화유리의 밀도는 2.775~2.795 g/cm³의 정도로 약간 증가변화가 있었다. 결정화유리중 내부의 결정상이 무게비율로 60% 이상을 차지하는 결과(Fig. 4)는 결정상의 밀도가 모유리의 밀도에 비하여 현저한 차이가 없는 것으로 보인다. 그러나 시간과 온도의 증가에 따른 밀도 증가는 모 유리보다 높은 밀도의 결정상의 생성으로 전체적인 결정화유리의 밀도는 증가하는 경향을 보여 주고 있다(Fig. 4). 이와 같은 온도에 따른 밀도의 변화는 상의 생성과 잔류유리의 양과 관련되며 이 결과는 Fig. 3의 XRD의 결정화도로부터 확인할 수 있었다.

여러 온도와 시간에서 열처리된 결정화유리와 용융유리에 대한 경도를 측정된 결과가 Fig. 7에 나타나 있다. 열처리후 새로운 결정상의 생성(Fig. 3)으로 구성된 결정화유리의 경도는 유리상태의 6.04 GPa 보다 높은 7.58 GPa를 나타내었다. 열처리전 유리에서 열처리 온도가 증가함에 따라 경도는 30분 이상에서 열처리하였을 경우 크게 변화가 없었으나 1050°C에서 열처리하였을 경우 감소하는 경향을 보인 후 240분 이상에서는 다시 경도가 증가하는 경향을 나타냈다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 결정상의 크기와 양의 변화에 대한 영향으로 판단된다. 결정화유리의 경도는 Fig. 7의 결과처럼 온도증가와 함께 증가된 경도는 950°C 이상에서는 큰 변화가 없었으며 1000°C 이상에서는 시간증가와 함께 감소되는 경향이 나타났다. 따라서 이 온도이상에서는 상의 성장과 함께 미세조직 측면(Fig. 4)에서 상대적으로 잔류유리의 면적을 증가시켜 경도를 낮게 한 것으로 본다.

내마모성은 열처리온도 증가와 함께 비례관계로 향상되었으며, 1000°C에서 가장 좋은 결과를 보여 주었으나 그 후 온도증가에서는 내마모성이 감소되기 시작하였다(Fig. 8). 이 결과는 온도증가에 따라 Fig. 7의 경도와 매우 유사한 관계를 갖고 있다. 열처리 후에 결정상의 생성으로 열처리전 유리의 마모정도 ( $7.75 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ ) 보다 열처리후 결정화유리의 마모율이  $2.16 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ 으로 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 기지의 유리보다 새로운 상의 탄성계수가 높기 때문에 기지인 유리의

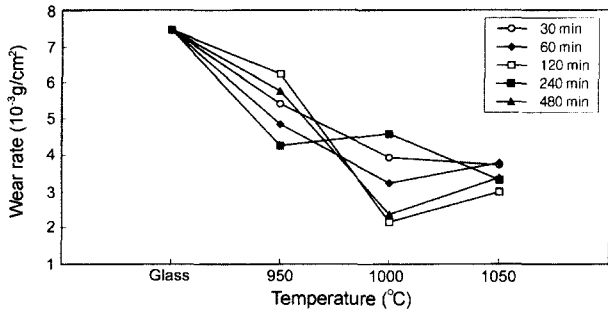


Fig. 8. Wear rate of glass-ceramics (F13) as a function of heat treatment temperature.

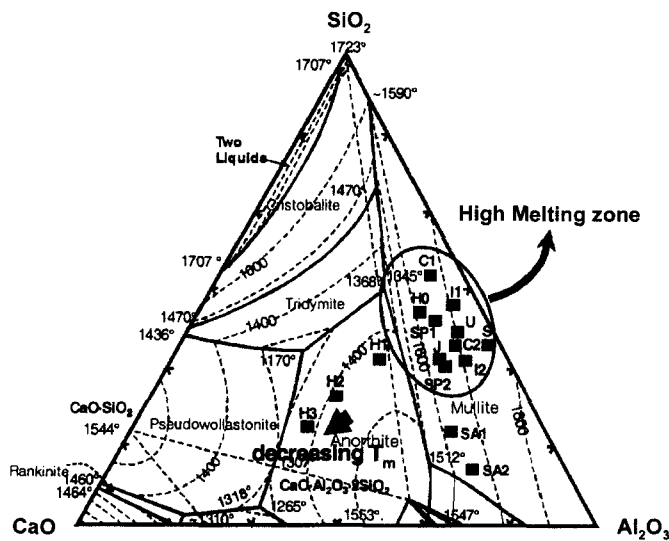
강화제 역할로서 결정상의 영향으로 본다. 한편, 일정한 온도(1000°C)에서 열처리시간의 증가는 결정화도를 증가시켜 약 90%의 치밀한 조직을 나타냈다(Fig. 5). 그러나 Fig. 4에서 나타났듯이 높은 결정화도의 미세조직은 결정의 크기가 작은 미세한 결정크기를 갖는 결과를 초래하였다.

4. 고 찰

석탄재에 다른 폐기물(점토, 폐유리 등)을 첨가시키거나 또는 산화물을 첨가하여 용융 및 결정화를 위한 조성연구가 있다.<sup>3,4,6)</sup> 이들 연구의 방향은 조성을 변화시켜, 즉 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO의 주 성분의 점도조절 및 결정화제의 첨가 등으로 핵생성과 결정성장을 경제적인 관점에서 접근하였다. 지금까지 연구된 비산재의 조성중 주성분을 Fig. 9에 나타 내었을 때, 공통적인 특징으로 10% 이하의 CaO 조성의 영역에서 고용점에 위치하고 있다. 따라서 캐스팅법을 이용한 공정에서는 점도를 저하시키기 위해서는 다른 성분이 첨가될 필요가 있다. 본 연구의 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

계의 조성은 Fig. 9에서 나타낸 것처럼 액상선의 온도는 CaO 첨가에 따른 점도의 변화로 용점을 저하시키는 방향으로 이동을 하였다. 실제 비산재는 1500°C의 전기로에서 용융이 되었으나 점도가 매우 높아 캐스팅공정에 의한 유리제조가 어려웠다. 비산재의 전체 조성 중 6.31 wt%의 CaO(Table 1)은 Fig. 9에서 액상온도를 낮추는 방향으로 가기 위하여서는 여분의 양이 필요하였으나 과잉의 양(30 wt% CaO)은 액상온도를 상승시키는 역효과가 있었다. 이 조성에 과잉의 CaO 첨가는 비가교 산소들을 Ca<sup>2+</sup> 이온의 배위에 참여시키므로 일부 비가교 산소들은 다시 연결되어 유리구조가 강화되어 점도가 상승되는 현상으로 예측된다.<sup>18)</sup> 한편 석탄재의 용점에 미치는 TiO<sub>2</sub>의 첨가(2~11 wt%)의 영향은 현저히 나타나지 않았다(Fig. 3).

석탄재로부터 내부 결정화유리를 제조하기 위해서 결정화제로 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>를 사용하는 것은 오래 전부터 사용된 방법이다.<sup>4,5)</sup> 일찍이 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO계의 55-80 mol% SiO<sub>2</sub> 범위에서 11%TiO<sub>2</sub>, 40~55 mol% SiO<sub>2</sub> 범위에서는 18%TiO<sub>2</sub>의 첨가가 미세한 내부 결정상을 갖는 결정화유리를 제조할 수 있었다.<sup>13,14)</sup> 또한, 일반적으로 2단계의 열처리(핵생성 : 700~800°C, 그리고 결정성장 : 1050~1150°C)을 택하고 있다. 비산재의 결정화처리와 관련하여 MgO와 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 주 결정상으로 anorthite와 cordierite를 포함하는 결정화유리를 제조하는 연구가 이루어 졌다.<sup>5)</sup> 이때 내부결정화를 일으키는 최적조성은 비산재: MgO: TiO<sub>2</sub> = 10: 0.75: 1(무게 비율)의 상태에서 3단계 열처리(결정핵생성, 성장)를 적용하였다. 물리적, 기계적물성은 측정되지 않아 비교할 수 없으나 이 조성에서는 4MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9TiO<sub>2</sub>, 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>의 결정상을 유도하고자 하였다. 그러나 각 단계에서 장시간(8~20 h)의 열처리시간이 문제이었다. 본 연구에서는 조성



H0	Korea 1
H1	Ash+CaO(10wt)
H2	Ash+CaO(20wt)
H3	Ash+CaO(30wt)
S	Korea 2
C1	Colombia 1
C2	Colombia 2
U	USA
I1	India
I2	Italy
J	Japan
SP1	Spain 1
SP2	Spain 2
SA1	South Africa
SA2	South Africa

Fig. 9. Range of fly ash composition through literature survey.<sup>2-11)</sup>

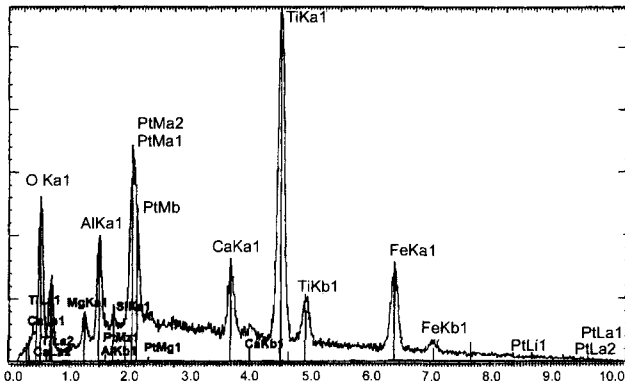


Fig. 10. EDS result of nucleus appeared in the sample (F13) heat treated in a condition at 950°C for 15 min, where Pt comes from coating layer on the sample for EDS analysis.

중에 약 1.24 wt%  $\text{TiO}_2$ 를 함유하고 있으나 실제 내부결정화를 일으키기에는 부족하여 1~11%  $\text{TiO}_2$ 를 추가하여 그 영향을 고찰하였다. 5 wt% 이하에서  $\text{TiO}_2$ 의 첨가의 조성은 열처리 후에 표면결정만을 나타내는 결과는 핵을 생성시키기에 충분한 양이 되지 못하였다. 그 결과로, 일단계의 열처리(950~1050°C에서 2시간)에 의하여 새로운 상으로 이루어진 결정화유리를 제조할 수 있는 조성구와 열처리조건을 택하였다. 일반적으로 석탄재 중의  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  주성분계는 열처리후에 anorthite, cordierite, diopside, eucryptite, pyroxene, and wollastonite 등과 같은 결정상을 갖는 것으로 보고 되고 있다.<sup>2-11)</sup> 그러나 본 연구에서는 새로운 결정상은 첨가된  $\text{TiO}_2$ (5 wt% 이상)와 석탄재에 포함된  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (6.7 wt%)가 함께 작용하여 결정화가 일어난 것으로 본다.<sup>15)</sup> 석탄재에 약 6% 이상의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 pyroxene, anorthite 결정을 포함하는 결정화유리를 제조하였다고 보고하고 있다.<sup>11)</sup> 본 조성에 대해서 핵생성 및 결정성장속도에 대한 연구는 수행되지 않았으나, 950~1100°C 구간에서 일단계의 열처리의 결과는 핵생성과 동시에 결정성장 가능성이 가능한 비산재 조성으로 이루어진 것으로 본다. EDS로 조사된 초기의 결정상(950°C의 15분에 열처리에 의한 시편)을 분석한 결과 Ti, Fe, Ca, Al, O의 원소화인을 하였다(Fig. 10). 이 중 Ti가 가장 크게 나타난 점을 고려하였을 때 핵생성 요소의 주요원인으로 작용하여 결정성장을 유도한 것으로 보인다.

석탄재로부터 제조된 재료를 석기, 식기류 등에 적용하기 위해서는 여러물성에 대한 제한조건 중 특히 기계적 강도는 510 kg/cm<sup>2</sup>을 요구하고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 건축자재의 타일용으로 적용하기 위해서는 강도와 함께 경도, 내마모성이 중요한 변수이다. 이 사항에 대해서는 각각 기준이 설정되어 있지 않으나, 결정화유리의 내마모성을 높이기 위해서는 결정상과 잔류유리의 혼합(Fig. 4) 관계에서, 결

정화도, 결정상(크기 및 모양), 결정상 및 잔류유리의 물리, 기계적특성, 결정상과 잔류유리의 계면특성 등에 의존된다.<sup>16)</sup> 이러한 여러 변수들과의 정량적인 관계의 설정은 매우 어려우나 일반적으로 경도 또는 탄성계수는 내마모성(erosion(침식마모))과 직접적인 관계를 갖고 있다.<sup>17)</sup> Figs. 7과 8의 결과로부터 고경도가 내마모성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 석탄재로부터 제조된 결정화유리의 연구 중, cordierite의 생성으로 강도를 증진시키려고 MgO를 첨가하는 경우도 있다.<sup>5)</sup> 그러나 본 연구에서는 용융시점도저하의 목적으로 CaO의 공급원을 폐기물인 조개껍질을 사용하였다. 따라서 원조성에 소량이 포함된 MgO의 영향으로 diopside는 결정상으로 나타날 수 없었으며 새로운 미시상이 나타났다. 내마모성은 주상의 결정상의 영향보다는 결정화도에 큰 영향으로 본다. 내마모 정도는 결정화도에 비례 관련되며(Figs. 5, 6) 미세한 주상으로 이루어진 결정립 관계는 없었다. 차후에 abrasion(연마마모) 시험을 한 후에는 이들 관계가 총체적으로 설명될 수 있을 것 같다.

## 5. 결 론

미분의 석탄재에 CaO의 근원으로 첨가된 조개껍질과 결정화제인  $\text{TiO}_2$ 가 첨가되었을 때 용융후 일단계의 열처리를 통하여 내부결정화유리를 제조할 수 있었다. 점도저하를 위해서 10% 이상의 CaO와 5 wt% 이상의  $\text{TiO}_2$  첨가가 내부결정화를 유도할 수 있었으며, 이때 생성된 결정상은 새로운 삼상정계의 상이 미세한 상으로 나타나서 높은 경도와 내마모성을 보여주었다. 제조된 결정화유리의 내마모성은 경도와 관계를 갖고 있었으며 이상적인 결정화제조의 열처리조건은 1000°C에서 1시간 정도였다. 이러한 물성의 결정화유리는 건축자재의 내마모성을 요구하는 특성에 사용될 가능성을 제시하였다.

## 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단의 2000년 에너지기술 학술진흥사업비에 의하여 진행되었습니다.

## REFERENCES

1. R. Helmuth, "Fly Ash in Cement and Concrete," Portland Cement Association, 203 (1987).
2. I. Queralt, X. Querol, A. Lopez-Soler and F. Plana, "Use of Coal Fly Ash Ceramics: A Case Study for a Large Spanish Power Station," *Fuel*, **76** [8] 787-91 (1997).
3. S. K. Mukherji, B. B. Machhoya, R. M. Savsani, D. R. Vyas and T. K. Dan, "The Utilisation of Fly Ash in the Preparation of Ceramic Table Ware and Artware," *Br. Ceram.*

- Trans.*, **92** 254-57 (1993).
4. E. M. Rabinovich, "Glass-ceramics from Israeli Slag and Coal Ash," pp334-340 in *Nucleation and Crystallisation in Glasses*, ed J. H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, *Advances in Ceramics*, American Ceramics Society, 1983.
  5. R. Cioffi, P. Pernice, A. Aronne, M. Catauro and G. Quattroni, "Glass-ceramic from Fly Ash with added MgO and TiO<sub>2</sub>," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **14** 517-21 (1994).
  6. C. Leroy, M. C. Ferro, R. C. C. Monteiro and M. H. V. Fernandes, "Production of Glass-ceramics from Coal Ashes," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21** 195-202 (2001).
  7. A. Karamanov, I. Gutzow, I. Chomakov, J. Christov and L. Kostov, "Synthesis of Wall-covering Glass-ceramics from Waste Raw Materials," *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.*, **67** 227-30 (1994).
  8. L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, I. Queralt, J. M. Rincon and M. Romero, "Design Obtainment and Properties of Glass and Glass-ceramics from Coal Fly Ash," *Fuel*, **78** 271-76 (1999).
  9. M. Erol, A. Genc, M. L. Ovecoglu, E. Yucelen, S. Kucukbayak and Y. Taptik, "Characterisation of a Glass-ceramic Produced from Thermal Power Plant Fly Ashes," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** 2209-14 (2000).
  10. P. Rocabois, J. N. Pontoire, J. Lehmann and H. Gaye, "Crystallization Kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> Based Oxide Inclusions," *J. Non-Crystal Solid.*, **282** 98-109 (2001).
  11. L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, G. G. Pellacani, J. M. Rincon and M. Romero, "Nucleation and Crystallisation of New Glasses from Fly Ash Originating from Thermal Power Plants," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** 1851-8 (2001).
  13. US patent 2920971.
  14. US patent 4187115.
  15. P. W. McMillan, *Glass-ceramics*, 2nd Ed. p84, Academic Press, New York, 1979.
  16. J. F. Bell and P. S. Rogers, "Laboratory Scale Erosion Testing of a Wear Resistant Glass-ceramic," *Mat. Sci. and Tech.*, **3** 807-13 (1987).
  17. A. J. Sparks and I. M. Hutchings, "Transitions in the Erosive Wear Behaviour of a Glass-ceramics," *Wear*, **149** 99-110 (1991).
  18. H. Scholze, *Glass, Nature, Structure and Properties*, Springer-verlag, New York. 167 1991.
  19. R. H. Doremus, *Glass Science*, 2nd Ed. pp89-93, John Wiley & Sons, New York, 1994.