

## 석탄회-점토계 슬립의 분산상태에 따른 소결체의 물리적 특성

강승구<sup>†</sup> · 이기강 · 김유택 · 김정환  
경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공  
(2003년 4월 2일 접수; 2003년 6월 7일 승인)

### Physical Properties of Sintered Body for Coal Fly Ash-clay Slip of Varying Dispersion State

Seunggu Kang,<sup>†</sup> Ki-Gang Lee, Yoo-Taek Kim, and Jung-Hwan Kim  
Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea  
(Received April 2, 2003; Accepted June 7, 2003)

#### 초 록

석탄회·점토의 무게비가 7:3인 슬립에 대하여 그 해교정도에 따라 slip을 F(Flocculated), M(Moderate) 및 D(Dispersed)의 3종류로 제조하고 이로부터 소결체를 합성하여 시편의 물성과 슬립 특성과의 관계를 분석하였다. Slip F는 응집입자의 크기분포가 넓은 반면 slip D는 입도분포가 좁고 11  $\mu\text{m}$  이상의 큰 응집입자가 거의 존재하지 않았다. 성형체의 기공은 슬립의 종류에 관계없이 1~4  $\mu\text{m}$  범위 내에 분포하며 소결 후에는 1  $\mu\text{m}$  이하의 미세기공은 거의 소멸된 반면, 큰 기공은 1  $\mu\text{m}$  정도 더 성장하였다. Slip F의 경우에 소결 후 기공분포는 slip M과 D에 비하여 주피크의 높이가 높고 폭이 좁았으며, large pore limit (가장 큰 기공 크기)가 5.1  $\mu\text{m}$ 로 다른 슬립 성형체보다 작았다. 입자가 잘 분산된 슬립(slip D)보다는 약간 응집된 슬립(slip F)이 소결시 시편내 거대기공의 생성을 억제함으로써 높은 압축강도를 얻는데 유리하였다. 이상의 결과로부터 소결체의 기계적 특성은 기공분포에 크게 의존하며, 이는 슬립의 분산특성을 제어함으로써 가능함을 알 수 있다.

#### ABSTRACT

The physical properties of sintered body made from 3 kinds of slip, F (Flocculated), M (Moderate), and D (Dispersed) for coal fly ash 70-clay 30 (wt%) were studied in terms of slip states and pore size distribution of sintered bodies. The floc particle size distribution for slip F was wider than slip D and the slip F contained flocs larger than 11  $\mu\text{m}$ . The pore size distribution of the green body of all slips ranged over 1~4  $\mu\text{m}$ . The pores smaller than 1  $\mu\text{m}$  almost disappeared during the sintering process, while the larger pore of 2.5~3  $\mu\text{m}$  grew by 1  $\mu\text{m}$ . The pore distribution for the green body of slip F became a narrow in width and high in height after sintering and the large pore limit in a slip F sintered body was 5.1  $\mu\text{m}$  which is smaller than that of other slip. The slip F rather flocculated was favorable over slip D well dispersed, in offering a higher compressive strength. From these results, the mechanical strength of sintered body is dependent on the pore distribution which could be controlled by dispersion state of the slips.

**Key words :** Coal fly ash, Clay, Slip, Dispersion, Particle size distribution, Pore size distribution, Compressive strength

#### 1. 서 론

석탄 화력 발전과정에서 발생하는 석탄회는 원탄량의 15~40% 비율로 우리나라에서 연간 200만톤 이상 발생되고 있으나, 그 재활용률이 10% 정도로 선진국의 30~50% 재활용률에 비해 매우 저조하다. 또한 선진국에서는 시멘트분야, 골재, 건축재료, 토목 등 광범위한 분야에 응용되는 반면 우리나라에서는 주로 시멘트 혼화제 등 특정분야에만 한정되어 있는 실정이다. 따라서 석탄회의 안정적 처리는 환경보전과 폐기물 재활용 차원에서 연구가 활발히 진행되어야 할 중요한 과제이며 최근 10년간 많은 연

구가 진행되어 왔다.<sup>1-4)</sup>

석탄회는 그 성분분포, 내화도 및 입도분포 등이 점토와 비슷하여 점토 대체재료로서 사용이 가능하나 소지의 가소성 저하 등이 문제가 될 수 있다. 슬립을 사용하는 성형 공정에서 작업성 및 소지의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 슬립의 안정성과 유동학적 거동이다. 슬립의 안정과 유동학적 거동에는 입자들 사이에 작용하는 힘과 첨가제의 역할이 매우 중요하다.<sup>5)</sup> Lange은 슬립내에서 입자사이에 Van der Waals 인력, 정전기적 반발력, hydration 반발력 등이 작용한다고 하였다.<sup>6)</sup> Lee 등은 pH 등을 조절하여 석탄회-점토계 슬립의 가소성 증진시키는 연구를 수행하였고,<sup>3)</sup> 또한 여러 해교기구를 이용하면 석탄회로 점토를 70%까지 대체할 수 있다고 발표하였다.<sup>2)</sup> 또한 주입공정의 경우에는 잘 분산된 상태의 슬립이나 약간 응집된 슬립이 유리하며 의도적으로 슬립의 응집을 이용한

<sup>†</sup>Corresponding author : Seunggu Kang  
E-mail : sgkang@kyonggi.ac.kr  
Tel : +82-31-249-9767 Fax : +82-31-249-9775

**Table 1.** Chemical Composition of Raw Materials

Composition	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	Others	I.L.*
Clay	63.3	24.0	1.6	1.4	0.2	0.3	1.1	0.4	7.7
Fly ash <sup>†</sup>	64.4	22.8	4.3	1.4	0.8	0.2	0.8	1.4	3.9

\*I.L. is an ignition loss.

<sup>†</sup>Fly ash produced from the Korea Fly Ash Cement Co., Boryong, ChoongBuk.

성형연구도 많이 이뤄지고 있다.<sup>7-11)</sup>

본 연구에서는 점토에 분산제를 이용하여 석탄회를 70 wt% 혼합하여 슬립을 제조한 후 이로부터 소결체를 제조하여 슬립의 분산상태가 시편의 물리적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 통하여 슬립내 응집체의 크기를 조절하고 슬립의 해교곡선과 젤커브를 구하였으며, 여러 종류의 슬립별 성형체 및 소결체의 입도분포와 소결체의 압축강도와의 관계를 규명하였다.

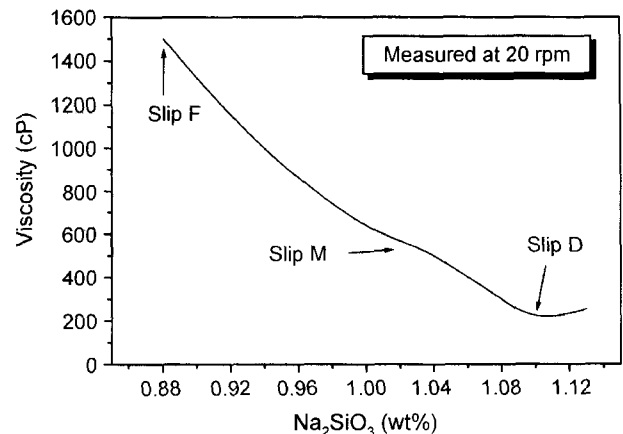
## 2. 실험방법

### 2.1. 원료

본 실험에 사용된 원료의 화학분석을 Table 1에 나타내었다. 점토는 경기도 이천의 백자토를 사용하였고, 석탄회는 한국 fly ash 시멘트공업(주) (충남 보령 소재)에서 생산되는 것을 사용하였다. 석탄회 분말은 형상이 cenosphere인 것이 주종을 이루며, 결정상은 mullite와 quartz로 이루어져 있다.<sup>2)</sup> 본 연구에 사용된 석탄회의 화학적 조성은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 1:2 정도로 점토와 비슷하므로 대체원료로의 사용이 가능하다.

### 2.2. 슬립 및 성형체 제조

석탄회 : 점토 = 7 : 3(wt%)를 혼합하여 비중 1.6의 슬립을 준비하였다. 슬립에 sodium silicate(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Showa Chemical Co. Inc.)를 첨가하여 해교된 슬립을 24시간 숙성하였으며, 숙성시킨 슬립을 교반기를 이용하여 교반하면서 물유리를 첨가량을 변화시켜 그 해교정도에 따라 3종류 슬립을 제조하였다. 해교정도는 슬립의 점도로 측정하여 슬립점도가 1500 cP인 것을 slip F, 500 cP에 이르면 slip M 그리고 200 cP까지 낮아진 것은 slip D로 명명하였다(Fig. 1). 여기서 F, M, D는 각각 flocculated(응집상태), moderate(적당히 분산된 상태), 그리고 dispersed(잘 분산된 상태)를 의미하는 용어의 첫 글자이다. 슬립의 제조 공정 중에 점도계(Brookfield Viscometer, DV II+)를 이용하여 해교제 첨가에 따른 점도변화 (20 rpm, 15초 후)를 측정하였다. 또한 0.5 min shear rate의 조건으로 15분간 점도의 변화를 측정하고, 3분 정지하였다가 다시 12분간 동일한 shear rate로 측정하여 유동학적 거동의 시간 의존성을 관찰하였다. 슬립별 응집체의 크기는 X-ray sedimentation (Sedigraph5000ET, Micromeritics, U.S.A.)로 측정하였다.



**Fig. 1.** Deflocculation curve of 70 fly ash-30 clay (wt%) with specific gravity adjusted to 1.6 g/cc.

### 2.3. 소결체 제조 및 물성 측정

제조된 슬립을 석고몰드 위에서 지름 23 mm, 높이 10 mm의 원통형 형틀에 부어 여과 성형하여 건조하였다. 건조 후 10°C/min의 속도로 승온하고 여러 온도에서 (1150, 1200, 1250, 1300°C) 2시간 유지한 후 냉각하였다. 제조된 소결체의 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였고, 시편을 diamond cutter와 사포로 연마하여 6×6×12 mm(중형비=1:2)의 직육면체 모양으로 가공한 후 압축강도를 측정하였다. 성형체 및 소결체의 기공분포는 Mercury Porosimetry (Posizer 9320, Micromeritics, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유동학적 거동에 따른 물리적 특성

Fig. 1에 분산제(Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)의 첨가량에 따른 슬립의 점도를 나타내었다. 분산제 첨가량이 0.8~1.1 wt% 범위 내에서 분산제 첨가량에 따라 점도는 감소한다. 분산제 첨가량을 증가시키는 방법으로 얻을 수 있는 슬립의 최소 점도는 약 200 cP였다.

석탄회-점토계 슬립 3가지 종류에 대하여 젤 곡선(gel curve)을 측정하여 Fig. 2에 표시하였다. 젤 곡선은 일정한 shear rate로 슬립의 점도를 일정시간 측정하다가 잠시 정지 후 다시 동일한 shear rate로 점도를 측정함으로써 슬립의 유동학적 거동의 시간의존성을 나타낸다. 분산이 어느

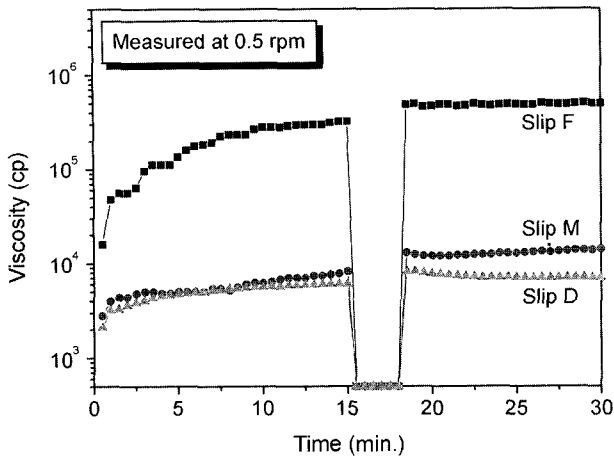


Fig. 2. Gel curve for various slips; slip F, M, and D defined at Fig. 1.

정도 진행된 slip M과 충분히 분산이 되었던 slip D의 경우에는 slip F와는 달리 정지기 직후에 점도가 감소하는 thixotropy 현상을 나타낸다. 이는 shear에 의해 재배열이 일어나면서 입자간 미끄러짐에 의해 점도가 감소하기 때

문이다. Slip M과 D간의 큰 차이는 보이지 않았으며 두 slip 모두 분산상태가 양호하고 안정화되었기 때문이다. 분산 초기상태인 slip F의 경우, 정지기 직후에 점도 측정치가 다소 변동되는 불안정성을 보일 뿐 thixotropy 현상은 나타나지 않았다. 이는 shear에 의해 재배열이 일어나지 않을 정도로 슬립의 응집체가 크기 때문으로 생각된다.

출발물질인 점토와 석탄회의 분산제 첨가에 따른 입도 분포 변화를 측정하였다. 먼저 점토에 대한 입도분포를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 점토 슬립, (b)는 분산제인  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 가 0.5 wt% 첨가된 슬립의 입도분포이다. 점토의 경우에는 submicron부터 15  $\mu\text{m}$ 의 넓은 입도분포를 보이며 평균 입자크기는 6.1  $\mu\text{m}$ 이다. 분산제가 첨가된 경우에도 입도분포에 큰 변화가 없었다. 석탄회의 경우에는 Fig. 4(a)에 나타난 바와 같이 평균입자 크기가 24.5  $\mu\text{m}$ 로 점토에 비해 매우 크며, 분산제인 물유리를 0.5 wt% 첨가하면 Fig. 4(b)와 같이 입도분포는 크게 달라진다. 물유리 첨가 후 석탄회의 평균 입자크기는 11.2  $\mu\text{m}$ 로 현저히 작아지며 전반적인 입도분포가 점토와 비슷하게 된다. 이는

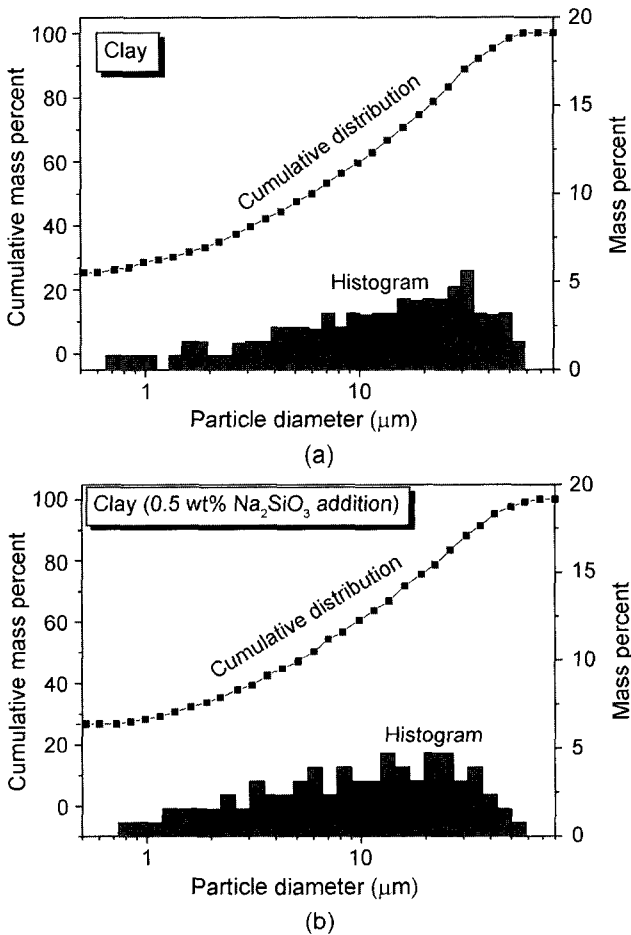


Fig. 3. Particle size distribution of clay containing  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  of (a) 0 wt% and (b) 0.5 wt%.

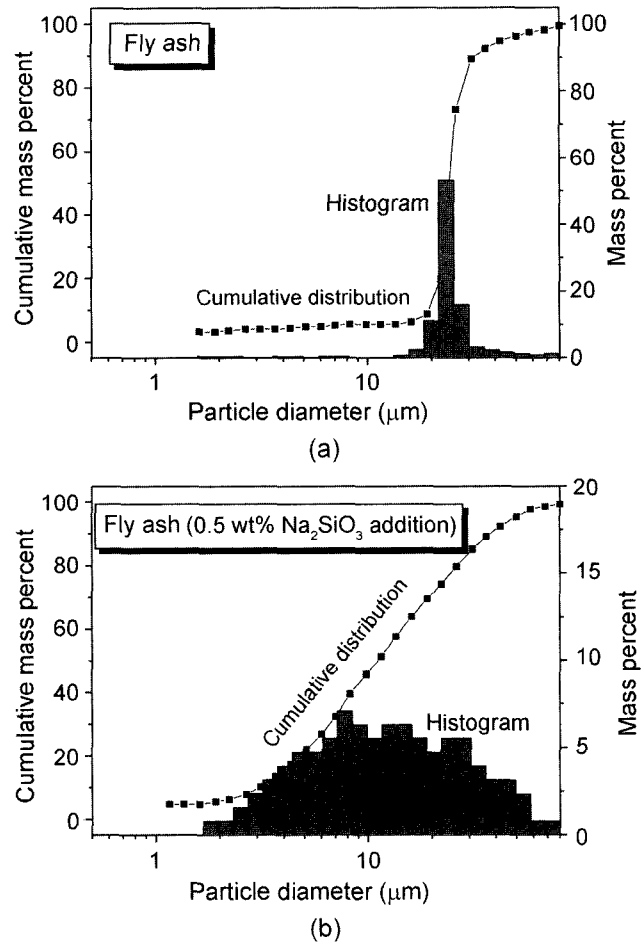


Fig. 4. Particle size distribution of fly ash containing  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  of (a) 0 wt% and (b) 0.5 wt%.

석탄회가 그 성분에 있어서 뿐만 아니라 분산하면 입도까지 점토와 유사하게 되므로 좋은 점토 대체 원료임을 보여준다. 몰유리가 석탄회의 분산제로 큰 역할을 한 것은 석탄회의 표면에 몰유리에 의한 steric stabilization 분산기구가 효과적으로 작용하였기 때문으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

석탄회-점토계 슬립의 입도분포 측정치와 Figs. 3과 4의 결과로부터 계산된 입도분포를 Fig. 5에 비교하였다. 슬립내 석탄회 : 점토 무게비는 7 : 3이며 측정치(■)와 계산값(●)이 거의 흡사하여 슬립내에서 분산상태에 미치는 석탄회와 점토간의 상호 영향은 없는 것을 알 수 있다. 분산상태가 다른 slip F, M 및 D에 대하여 입도분포를 측정하여 Fig. 6에 표시하였다. 분산이 충분치 못한 slip F(■)는 큰 입자가 많이 존재하며 분산상태가 양호한 slip D(▲)는 11 μm 이상의 큰 입자는 교반시 분쇄된 후 재응집하지 않았음을 알 수 있다. Slip F, M, D 순서로 평균 입자의 크기는 10.5, 8.4, 7 μm으로 감소하며, 입도분포는 좁아지는 것을 알 수 있다.

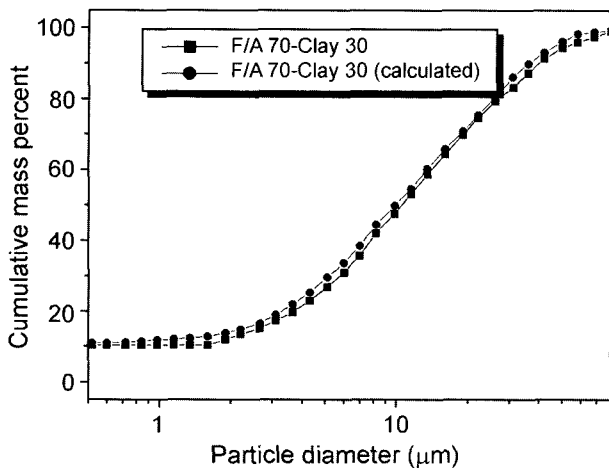


Fig. 5. Particle size distribution of 70 fly ash-30 clay (wt%) slip containing 0.5 wt% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

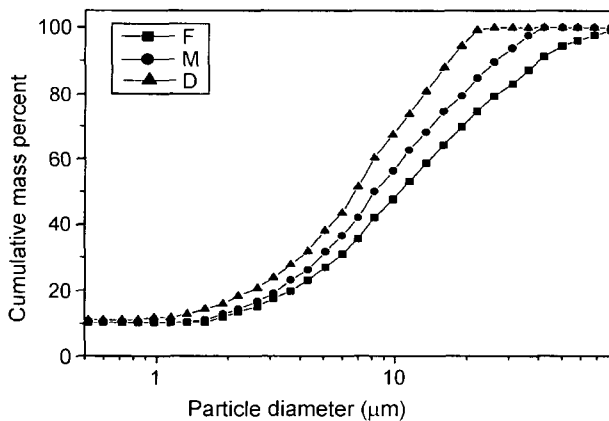


Fig. 6. Particle size distribution for various slips; F, M, and D defined at Fig. 1.

### 3.2. 성형체 및 소결체의 기공분포

Fig. 7에 여러 slip으로 부터 제조된 성형체의 기공분포를 나타내었다. 먼저 slip M과 D로부터 제조된 성형체를 보면, 서로 기공 분포가 비슷하며 3개의 큰 피크 (3, 1.5 및 0.5 μm)가 존재한다. 반면 slip F로 제조된 성형체의 경우, 기공분포에 3개의 큰 피크가 존재하지만 가장 큰 피크가 slip M과 D 보다 약간 오른쪽(작은 쪽)에 위치 (2.5 μm)한다. 즉 slip F 성형체의 주 기공크기가 slip M과 D의 경우보다 작다. 이는 slip F의 입도분포가 slip M, D 보다 넓은 까닭에(Fig. 6) 성형시 효과적인 입자 충전이 이뤄지고 그 결과 주 기공의 크기가 감소된 것으로 생각된다.

소결된 시편의 기공분포를 Fig. 8에 나타내었다. 소결시편은 출발 slip의 종류에 관계없이 모두 쌍봉형태(3.5과 1.5 μm)의 기공분포를 나타낸다. 성형체에 존재하였던 1 μm 이하의 작은 기공들은 거의 소멸되었고, 1.5 μm의 기공은 그대로 존재하며 2.5(성형체 F) 또는 3 μm(성형체 M과 D)

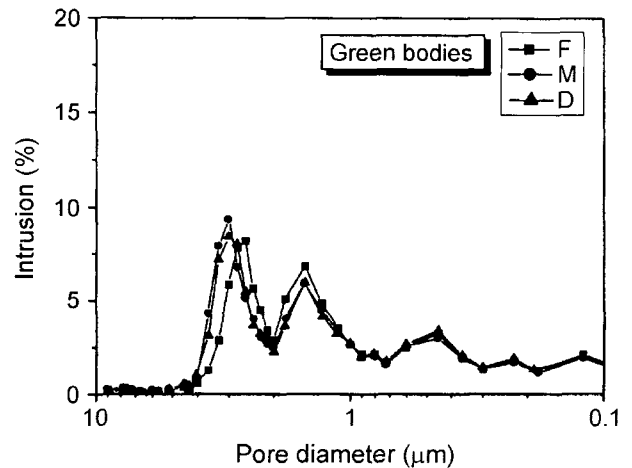


Fig. 7. Pore size distribution of green bodies made from 3 kinds of slip F, M, and D.

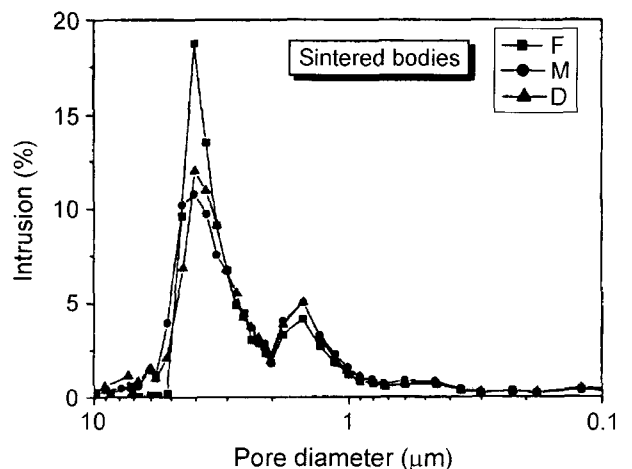


Fig. 8. Pore size distribution of specimen sintered at 1150°C for 2 h prepared from 3 kinds of slip F, M, and D.

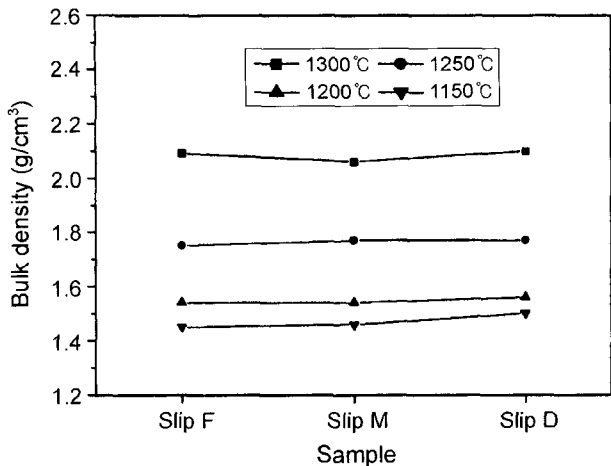


Fig. 9. Bulk density for the sintered bodies at various temperatures for 2 h, prepared from 3 kinds of slip F, M, and D.

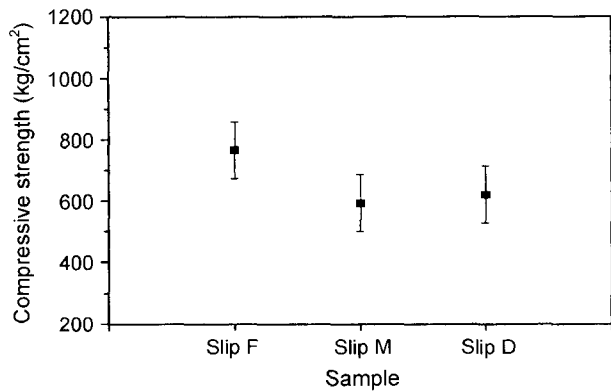


Fig. 10. Compressive strength for the specimen bodies sintered at 1150°C for 2 h, prepared from 3 kinds of slip F, M, and D.

의 기공은 3.5 μm로 성장한 것을 알 수 있다. 소결체의 주 피크를 자세히 관찰하면 slip F 소결체의 경우, 주 피크(3.5 μm)를 나타내는 봉우리가 slip M과 D 보다 높으며 또한 5 μm 이상의 큰 기공은 존재하지 않음을 알 수 있다. 즉 소결체의 미세구조는 기공분포의 관점에서 본다면 slip F 소결체가 가장 균일하며 더구나 5 μm 이상의 큰 기공이 없어 기계적 특성이 우수할 것으로 판단된다.

3.3. 소결체의 물리적 특성

Slip의 종류에 따른 소결체의 부피비중을 Fig. 9에 나타내었다. 우선 소결온도가 1150에서 1300°C로 증가함에 따라 시편의 부피비중도 증가된다. Slip의 종류별에 따른 부피비중은 큰 차이를 보이지 않고 서로 비슷하다.

출발 slip의 종류에 따른 소결체의 압축강도를 Fig. 10에 보였다. Slip M과 D 소결체의 강도는 대략 600 kg/cm<sup>2</sup>로 서로 비슷한 반면 slip F 소결체의 경우는 770 kg/cm<sup>2</sup>으로 slip M 또는 D 보다 약 30% 더 높다. 이는 미세구조 특히 기공분포 결과에 기인하는 것으로 보인다. Fig. 8

의 소결체의 기공분포에서 언급하였듯이 slip F는 주 피크(3.5 μm) 봉우리의 높이가 slip M 또는 D 보다 높으므로 기공분포의 관점에서 미세구조가 균일하다. 소결체의 강도는 그 미세구조가 균일할수록 기공이나 균열 등의 결함이 존재할 확률이 감소하므로 slip F 소결체의 강도가 높은 것으로 판단된다.

더구나 소결체 F의 경우 large pore limit (가장 큰 기공)가 5.1 μm인 반면, 소결체 M과 D의 경우에는 가장 큰 기공 크기가 10 μm 이상이다. 주어진 기공의 모양이 같다면 가장 큰 기공이 응력을 집중적으로 받게 되므로<sup>12)</sup> 가장 큰 기공이 상대적으로 작은 소결체 F의 압축강도가 높은 것이라 사료된다.

4. 결 론

화력발전소에서 부산되는 석탄회(fly ash)는 그 성분 뿐 아니라 분산시키면 입도분포가 점토와 비슷하여 점토 대체원료로 이용이 가능하다. 본 실험에서는 석탄회 : 점토의 무게비가 7 : 3인 슬립에 대하여 그 해교정도에 따라 slip F(Flocculated), M(Moderate) 및 D(Dispersed)의 3종류를 제조하고 그 분산정도에 따른 소결체의 물성을 분석하였다. Slip M과 D는 thixotropy 현상을 나타내었으나 slip F는 시간에 따른 점도 변화가 불안정하였다. Slip F는 큰 입자가 많이 존재하며 분산상태가 양호한 slip D는 11 μm 이상의 큰 입자는 해교되어 존재하지 않았다. Slip F, M, D 순서로 평균 입자의 크기는 각각 10.5, 8.4, 7 μm로 감소되며 입도분포는 점차 좁아진다. 응집체의 분포가 넓은 slip F는 성형시 효과적인 입자 충전이 이뤄지고 그 결과 주 기공의 크기가 slip M과 D 성형체보다 낮았다. 소결시편에는 성형체에 존재하였던 1 μm 이하의 작은 기공들은 거의 소멸되었고, 1.5 μm의 기공은 그대로 존재하며 2.5~3 μm의 기공은 3.5 μm로 성장하였다. Slip F 소결체에는 5 μm 이상의 큰 기공은 존재하지 않으며 또한 주 피크(3.5 μm)를 나타내는 봉우리 높이가 가장 높아 기공분포의 관점에서 본다면 slip F 소결체의 미세구조가 가장 균일하다. Slip F 소결체의 압축강도는 770 kg/cm<sup>2</sup>으로 slip M 또는 D 보다 약 30% 더 높았다. 따라서 석탄회-점토계 슬립은 점도가 1500 cP 정도로 약간의 응집이 존재하는 정도로 분산될 경우, 소결체의 기공분포에서 large pore limit (가장 큰 기공)가 작으며 따라서 기계적 특성이 우수하다. 본 연구를 통하여 슬립의 분산정도를 조절함으로써 성형체와 소결체의 기공분포를 변화시킬 수 있었으며 이로부터 소결체의 기계적 특성변화를 예측할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. J. Lee, D. W. Kim, K. G. Lee, Y. T. Kim, S. C. Hong, and

- S. J. Lee, "Analysis of Coal Fly Ash," *J. Kor. Asso. Cryst. Growth*, **3** [2] 185-201 (1993).
2. K. G. Lee, C. J. Park, Y. T. Kim, S. B. Kim, and J. H. Kim, "Rheological Behavior of Coal-Fly-Ash and Clay Slip," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [2] 180-84 (1998).
  3. K. G. Lee, H. J. Lee, C. J. Park, D. W. Kim, Y. T. Kim, and S. B. Kim, "A Study on the Plasticity Enhancement of Coal Fly Ash-clay Bodies," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [2] 135-42 (1996).
  4. C. Black, D. Brockway, S. Hodges, and A. Milner, "Utilization of Latrobe Valley Brown Coal Fly-ash," *Gippsland Basin Symposium*, Melbourne, **22-23** 149-55 (1992).
  5. K. G. Lee, "Slip Casting," *Ceram. Tech.*, **12** [1] 12-8 (1997).
  6. F. F. Lange, "New Interparticle Potential Paradigm for Advanced Powder Processing," pp. 185-201 in *Ceramic Powder Sci. IV*, Ceramic Transactions Vol. 22, Edited by S. Hirano, The American Ceramic Society, Ohio, 1991.
  7. T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader, and L. J. Gauckler, "Direct Coagulation Casting (DCC) : Fundamentals of a New Forming Process for Ceramics," pp. 457-61 in *Ceramic Processing Science and Technology*, Ceramic Transaction Vol. 51, Edited by H. Hausner, The American Ceramic Society, Ohio, 1995.
  8. T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader, and L. J. Gauckler, "High Strength Alumina Produced by Direct Coagulated Casting," pp. 463-67 in *Ceramic Processing Science and Technology*, Ceramic Transaction Vol. 51, Edited by H. Hausner, The American Ceramic Society, Ohio, 1995.
  9. T. J. Graule, W. Si, F. H. Baader, and L. J. Gauckler, "Direct Coagulation Casting: Fundamentals of a New Forming Process for Ceramics," *Ceramic Processing Science and Technology*, Vol. 51, pp. 457-61 Edited by H. Hausner, The American Ceramic Society, Ohio, 1995.
  10. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, "Colloidal Dispersions," Chap. 8, Cambridge University Press, London, 1989.
  11. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, and P. A. Menchhofer, "Gelling of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 612-18 (1991).
  12. R. W. Davidge, *Mechanical Behaviour of Ceramics*; 1st Ed., pp. 81-90, Cambridge University Press, New York, 1979.