

Effect of Shell Structure of Artificial Lightweight Aggregates on the Emission Rate of Absorbed Water

Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea
(Received November 4, 2008; Revised November 17, 2008; Accepted November 19, 2008)

인공경량골재의 표피층 구조가 흡수된 물의 방출속도에 미치는 영향

강승구[†]

경기대학교 신소재공학과

(2008년 11월 4일 접수 ; 2008년 11월 17일 수정 ; 2008년 11월 19일 승인)

ABSTRACT

The artificial aggregates with dense surface layer (shell) was fabricated and the dependence of water emission rate upon the shell structures was studied. The EAF dust containing many flux components and waste white clay with ignition loss of above 48% were used as for liquid phase and gas forming agents during a sintering process respectively. In addition, the shell structure was modified with various processes and the modification effect on water emission rate was analyzed. The pores under 10 μm were found in the sintered artificial light aggregates and disappeared by incorporating to a bigger pore during re-sintering. The water emission rate in an initial step depended on a void content of aggregates filled in a bottle rather than a shell structure. But, after 7 days where the water emission of the aggregate with a shell is above 40%, the shell of aggregates suppressed the water emission. The core of aggregates was exposed and most shell was lost when crushed to smaller size so, the ability for suppressing water emission of the crushed aggregates decreased. The activation energy for the water emission was $3.46 \pm 0.25 \times 10^{-1} \text{ J/mol}$ for the most specimens showing that the activation energy is irrelevant to the pore size distribution and shell structure.

Key words : Artificial lightweight aggregates, Shell, Emission rate, Pore distribution, Void content

1. 서 론

인공경량골재는 자연경량골재에 비하여 기공분포, 기공율, 밀도, 크기 그리고 형상 등의 특성을 제어할 수 있어 고기능성이 요구되는 분야에 적용된다.^{1,2)} 예를 들어 난 등 수분유지가 필수적인 식물을 키울 때, 단순한 흙보다는 기공율이 높은 경량골재를 사용하면, 난 뿌리를 단단히 고정함과 동시에 물과 영양분을 공급하여 쾌적한 성장 환경을 갖출 수 있다. 이때 사용되는 경량골재는 통기성 및 보수력이 중요하므로 높은 기공율이 요구될 뿐만 아니라, 기공 안에 저장된 물을 시간에 따라 서서히 방출할 수 있는 수분 방출 특성도 우수해야 한다.^{3,4)}

다공성 재료의 수분 방출 특성은 일반적으로 기공율 및 기공크기 분포에 크게 좌우되지만, 인공적으로 소결 제조된 골재 경우에는 표면에 생성된 치밀한 구조의 표피층(shell)에도 많은 영향을 받을 것으로 생각된다. 소결과정에서 내부보다 빨리 고온에 도달하는 표면에 액상이 먼

저 생성되는 경우, 이 액상이 표면의 미세기공을 채움과 동시에 소결속도를 높여주기 때문에 내부보다 더 치밀한 구조를 갖는 외부 껍질을 갖게 되는데 이를 표피층(shell)이라 한다.^{5,6)}

따라서 본 연구에서는 경량골재를 제조함에 있어 치밀한 표피층을 형성시키고 그에 따른 수분 방출 특성을 분석하고자 한다. 이와 더불어 다양한 방법으로 골재 표피층 구조를 변화시키고 이것이 골재가 흡수하고 있는 물의 방출속도에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 원래부터 표피층이 존재하지 않는 자연난석에 대한 특성도 함께 비교하고자 한다. 본 연구에서는 소결과정 중 액상형성과 가스발생을 위해 첨가재로서 용제 성분이 많이 포함된 더스트 및 강열 감량이 높은 폐백토를 사용하였다. 이러한 폐기물의 사용은 기능성의 저렴한 원료를 공급한다는 관점 외에도, 자원 재활용이라는 환경보전 효과도 갖는다.⁷⁻¹⁰⁾

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 여러 원료들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 점토는 일반 점토벽돌을 제조하는데 사용

[†]Corresponding author : Seunggu Kang
E-mail : sgkang@kgu.ac.kr
Tel : +82-31-249-9767 Fax : +82-31-244-8241

Table 1. Composition of the Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	ZnO	PbO	SO ₃	I. loss
Clay	64.8	17.7	7.2	0.2	0.7	0.2	1.8	1.0	0.1	-	-	-	-	-	6.3
Waste White Clay	41.9	5.4	1.7	0.3	0.7	0.3	0.6	0.7	0.1	-	-	-	-	-	48.4
EAF dust	5.5	2.7	42.7	4.2	1.0	3.3	2.3	0.7	0.2	0.4	2.3	10.0	1.2	1.1	22.4
Stone Sludge	66.7	14.9	2.3	2.0	1.1	3.8	5.2	0.3	0.1	-	-	-	-	-	3.6

되는 것이며, 폐백토는 유류 흡착제로 사용된 후 폐기된 것으로 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이지만 강열 감량이 48% 이상으로 휘발성분도 많이 포함되어 있다. 한편 더스트에는 산화철과 산화아연이 합하여 52 wt% 정도로 많이 함유되어 있다. 또한 석분오니(stone sludge)는 주성분이 SiO₂와 Al₂O₃로서 그 함량이 점토와 유사하였다.

점토, 폐백토, 더스트 그리고 석분오니가 60:10:5:25 (wt%) 비율로 배합된 분말을 24시간 습식 혼합한 뒤, 지름이 7.5 mm 정도의 구형 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체를 1125±15°C의 로터리 킬른 내에서 10분 동안 소결하여 다공성의 인공경량골재(SB1)를 제조하였다. 인공경량골재의 표피층 구조를 변화시키기 위하여, 소결된 인공경량골재를 분쇄하여 원래크기의 30~50% 정도로 작게 한 시편(SB2)과, 파쇄시편을 재소결한 시편(SB3)을 제조하였다. 동시에 자연에서 산출되는 자연경량골재(natural light aggregate; N-LA)는 표피층이 존재하지 않으므로 인공경량골재와 비교하기 위하여 특성을 평가하였다.

공극률은 시편이 채워진 용기 내에 시편 점유 공간을 제외하고 남은 부분을 백분율로 계산한 것으로 KSF 2505 실험법을 이용하여 측정하였다.¹¹⁾ 배수속도는 250 ml 용기 안에 포수된 경량골재를 채운 후 항온조에 넣어 시간에 따른 질량감소를 측정하여 계산하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(JSM-6500F, JEOL)을 이용하였다. 기공 크기가 0.01~50 µm의 비교적 작은 영역의 기공 분포는 porosimeter (porpsizer 9320, USA)를 이용하여 측정하였고, 크기가 60 µm 이상인 영역의 기공분포는 porosimeter로 측정이 어려워, 광학현미경으로 찍은 사진에 대하여 Image analyzer software(Total Imaging Solution i-SOLUTION, iMTechnology)를 이용하여 계산하였다.

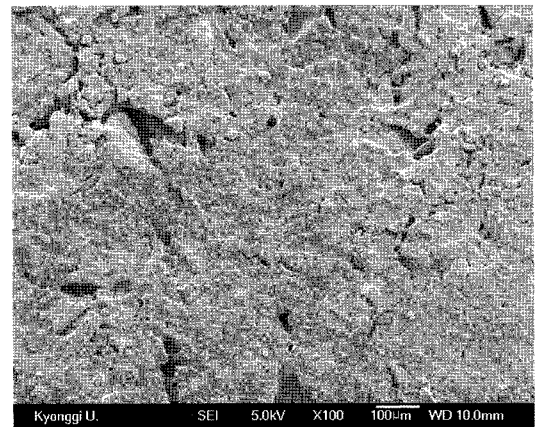
3. 결과 및 고찰

3.1. 미세 구조

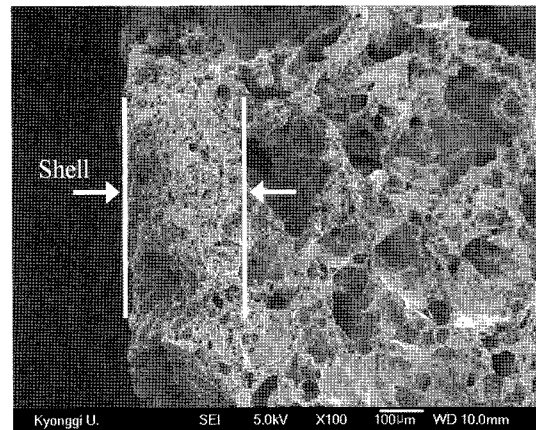
소결된 시편, SB1의 자유표면 및 절단면을 Fig. 1에 나타내었다. 자유표면(a)에는 균열이 존재하지만 절단면(b)을 보면 균열이 내부로 연결되어 있지 않으며 또한 절단면의 표면층은 다공성의 내부에 비해 매우 치밀한 구조를 갖고 있다. 시편 소결과정에서 일반적으로 표면이 먼저 높은 온도에 이르게 되므로 액상은 표면에 먼저 형성

되고, 이것이 표면의 미세기공을 채움과 동시에 액상소결을 유도하여 표피가 내부보다 더 치밀하게 된다. 이러한 과정을 거쳐 내부(core)보다 치밀한 구조를 갖는 외부 껍질층, 즉 표피층(shell)이 형성된다.

또한 시편의 내부(core)에는 표피층에 비하여 큰 기공이 많고 기공율도 크다. 이것은 소결과정 중 시편 내에서 발생하는 가스가 치밀한 표피층에 의해 차단되어 외부로 방출되지 못했고, 따라서 시편 내부가 다공성 구조로 된 것으로 판단된다. 본 연구의 시편 조성은 강열감량이 48%인 폐백토가 함유되어 있어 소결과정에서 시편 발포에 필요한 가스방출이 충분히 발생되었으며, 또한 액상을 형성



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs for sintered body, SB-1 of (a) free surface and (b) cross section.

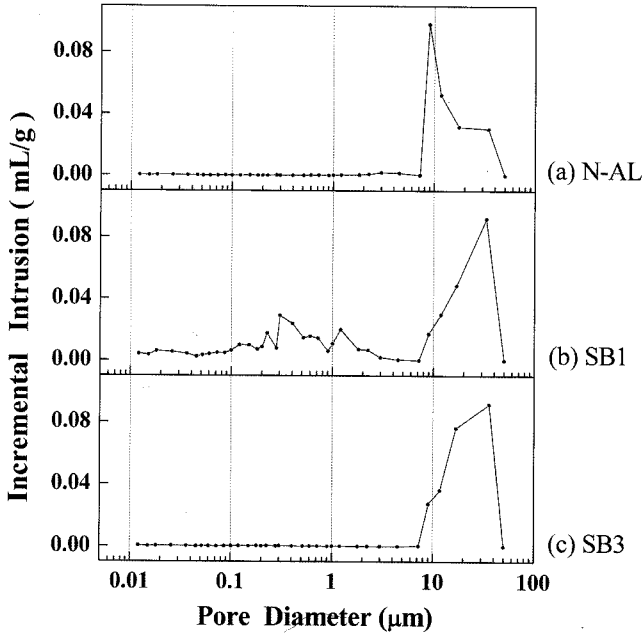


Fig. 2. Small pore size distribution of aggregates obtained by a porosimeter.

하는 용제성분이 많은 더스트가 함유되어 있어 쉽게 표면액상이 형성되었다고 판단된다.

이와 같이 SB1 시편은 표면전체가 치밀한 구조의 표피층으로 둘러싸여 있으므로 개기공(open pores)과 통기공(through pores)은 적고 반면, 폐기공(closed pores)은 많이 존재한다. 반면, 소결 시편을 원래 크기의 1/2~1/3 크기로 분쇄한 SB2 시편은 분쇄과정에서 시편 내부(core)가 노출됨으로서 기공의 대부분은 개기공으로 구성된다. SB2 시편을 재소결시킨 SB3의 미세구조는 마이크로 단위에서는 SB2 시편과 큰 차이를 보이지 않았다.

3.2. 기공 분포 및 공극률

Porosimeter를 이용하여 미세기공분포를 분석하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 경우 시편을 직경 1~2 mm 크기로 분쇄하여 분석하기 때문에, SB1과 SB2 시편의 기공분포는 같을 것이므로 SB2 시편은 기공분포를 측정하지 않았다.

자연경량골재 N-AL과 인공경량골재의 기공분포를 비교하면, 주피크의 기공크기가 자연경량골재(a)는 10 μm인 반면 인공경량골재(b~c)는 40 μm이다. 인공경량골재 SB1은 10 μm 이하의 미세기공을 갖고 있으나, 자연경량골재 N-AL과 인공경량골재 SB3에는 존재하지 않는다. 이러한 미세 기공들은 SEM 분석을 통하여 주로 시편의 표피층에 존재함을 확인하였다. SB1에 존재하는 10 μm 미만의 미세기공이 SB3 시편에서 발견되지 않은 이유는 시편을 분쇄하여 재소결하는 과정에서 미세 기공들이 합체되어 더 큰 기공으로 성장했기 때문이다.

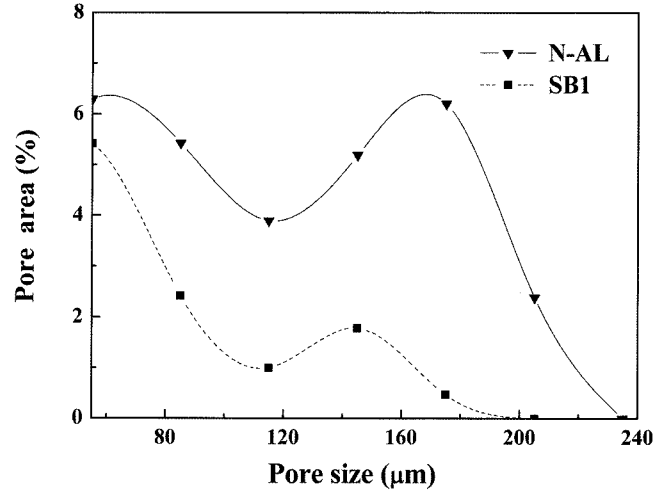


Fig. 3. Large pore size distribution of aggregates calculated from the microstructure pictured by an optical microscope using by an image analyzer software.

이는 10~30 μm 피크강도 변화에서 확인할 수 있다. 즉, SB3의 10~30 μm 피크강도가 SB1 보다 증가된 것으로 보아 SB1 시편에 존재했던 10 μm 이하의 미세기공이 재소결 과정에서 합체되어 큰 기공으로 성장한 것을 알 수 있다. 이와 같이 10 μm 이하의 미세기공은 공정상에서 표피층을 형성시키거나 제거함에 따라 제어할 수 있었다.

크기가 60 μm 이상인 기공에 대한 분포는 전술한 바와 같이 porosimeter로 측정이 어려워, 미세구조 사진에 대하여 상용화된 image analyzer software를 이용하여 측정하였다(Fig. 3). 큰 기공 범위, 60~240 μm에서 인공경량골재 및 자연경량골재 모두 쌍봉 형태의 분포를 나타낸다. 쌍봉 중 오른쪽 끝 봉우리 위치는 인공경량골재 SB1 시편의 경우 140 μm이고 자연경량골재 N-AL의 경우는 180 μm이다. 또한 자연경량골재 그래프가 항상 인공경량골재 SB1보다 높게 위치한다. 즉 60~240 μm의 거대기공은 자연경량골재에 더 많이 존재하였다.

시편의 공극률(percent void)을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 공극률은 시편이 채워진 용기 내에 시편 점유 공간을 제외하고 남은 부분을 백분율로 계산한 것으로, 충전율과의 관계는 다음 식 (2)로 주어진다.

$$\text{공극률(\%)} = 100 - \text{충진율(\%)} \tag{1}$$

Table 2에서 확인할 수 있듯이 모든 인공경량골재의 공극률은 자연난석에 비해 크다. 일반적인 충전율은 시편의 형상분포와 관계되며, 일정한 크기를 갖는 시편보다는 여러 크기의 시편이 혼합되었을 때 높아진다. 인공경량골재는 구(sphere) 형태로 제조되었기에 크기와 형상이 비교적 일정한 반면, 자연경량골재는 부정형으로 크기 분포가 넓어 용기 내에 잘 충전되기 때문에 공극률이 낮았다고 판단된다.

Table 2. Percent Void of Aggregates

	SB1	SB2	SB3	Natural Aggregates
Percent Void (%)	48	46	46	45

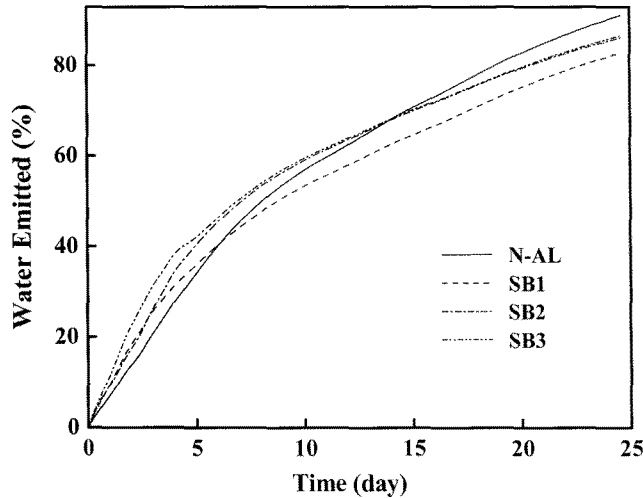


Fig. 4. Weight loss percent of water absorbed of aggregates filled up in a container.

인공경량골재 중 SB2와 SB3 시편은 모두 46%의 공극률을 갖지만 SB1 시편은 48%로 약간 더 높았다. 이는 SB2와 SB3 시편은 모두 SB1 시편을 파쇄한 것이어서 시편 크기에 비례하는 기본 공극 크기가 감소되었고 동시에, 시편 크기 분포가 넓어지면서 충전이 잘되었기 때문에 공극률이 감소되었다고 사료된다.

3.3. 배수 속도

모든 기공이 물로 채워진 시편, 즉 포수시편에 대하여 25°C 대기 중에서 시간에 따른 수분 손실률을 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 대부분의 시편은 실험 시작 후 3일 정도까지의 초기단계에서 수분손실 그래프의 기울기가 직선을 유지한다. 이 초기단계에서 수분 손실율은 20~30% 범위이다. 수분방출 초기단계에서 모든 인공경량골재의 그래프의 기울기, 즉 배수속도는 자연경량골재 보다 크게 나타났다. 흡수되었던 수분의 50%가 손실되는데 소요되는 시간은 7~10일 정도였다. 인공경량골재 SB1 시편의 수분 손실이 40% 이상이 되는 7일 이후부터 자연경량골재의 수분 손실율이 SB1 보다 높아지기 시작하였다. 15일 이후에는 자연경량골재의 수분 손실율이 모든 인공경량골재 보다 높아지며 이때 자연경량골재의 수분 손실율은 70%였다. 배수 실험 25일째에서 수분 손실율은 자연경량골재는 91%, 인공경량골재 SB2와 SB3는 모두 87%, 그리고 SB1은 83%로 나타났다. 초기단계 이후 SB1은 모든 시편들 보다 배출된 수분량이 항상 낮았다.

초기단계에서 시편으로부터 가장 먼저 방출되는 수분

은 표면에 흡착되었거나 표면을 얇게 덮은 수막(water film)을 이루었던 것으로 골재와 골재사이의 공극(void)을 통하여 방출될 것으로 생각된다. 따라서 초기 배수속도는 공극률(Table 2)이 높은 인공경량골재가 자연경량골재 보다 높을 것으로 예측되며 이는 Fig. 4 결과와 일치한다.

표면에 흡착되었거나 수막을 이루었던 수분이 방출된 후에는 시편 기공에 채워져 있던 수분이 빠져나가기 시작할 것이다. 시편 기공에 채워진 수분이 방출되는 경우, 배수속도는 기공크기에 영향을 받는다. 모세관에서 물이 빠져나오는 속도 v 는 다음 식으로 계산된다.¹²⁾

$$v = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta R_c}{\eta 4L} \tag{2}$$

여기서 γ_{LV} =물과 수증기 간 계면장력, θ =물과 모세관 간의 접촉각, η =물의 점도, R_c =모세관 반경, L = 모세관의 길이이다. 식 (2)에서 골재 시편내의 기공에서 빠져나오는 수분의 속도는 기공의 반경에 비례한다. 따라서 수분 방출은 먼저 거대기공에 채워진 것부터 시작되어 가장 미세한 기공에 채워진 것이 마지막으로 이루어 질 것이다. 그러므로 자연경량골재 시편이 7일 이후부터 SB1 보다 수분 손실량이 높아지고 14일 이후에는 모든 인공경량골재 시편들의 수분 손실량을 초과하는 것은, 자연경량골재에 존재하는 60~240 μm 의 거대기공(Fig. 3)들이 수분을 쉽게 방출하는 경로 역할을 하기 때문으로 생각된다.

SB1 시편이 7일 이후 자연경량골재는 물론 다른 인공경량골재보다 수분방출이 낮은 것은 표피층 존재 때문이다. 표피층은 유리상이 다량 포함된 치밀한 조직으로서 시편 내 수분의 방출을 늦추기 때문이다. 따라서 표피층을 갖는 인공경량골재는 수분을 천천히 방출하는 특성 즉, 서

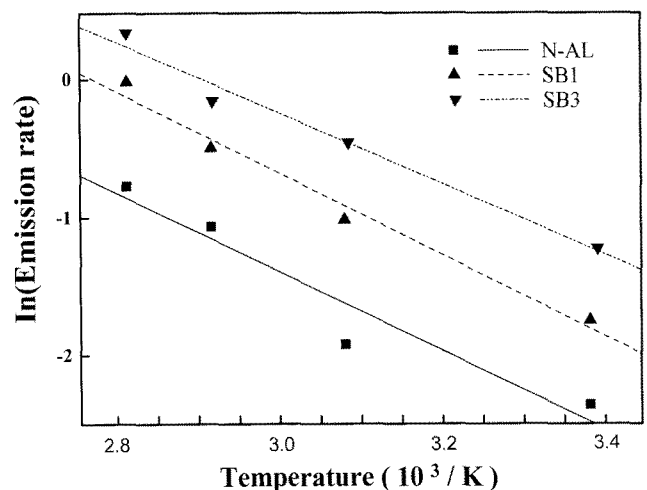


Fig. 5. Ln(initial water emission rate) as a function of reciprocal temperature for natural and artificial aggregates. The activation energy of water emission is calculated from the slop of graph.

방성이 우수한 것으로 나타났다.

그러나 같은 조성의 인공경량골재 일지라도, SB2 시편이나 SB3시편은 수분방출을 억제하는 능력이 SB1 시편에 비하여 떨어진다. SB2 시편은 SB1 시편을 1/2~1/3 크기로 분쇄한 것이고 SB3 시편은 SB2 시편을 1100°C/1h로 재소결(re-sintering)한 시편이다. 따라서 SB2 시편은 표피층 조직이 파괴되었고, SB3 시편에서도 shell 조직이 재생되지 않아 수분 방출 억제능력이 SB1 시편보다 낮다고 생각된다.

결과적으로 배수속도, 배수량과 미세구조와의 관계를 분석해 보면, 3일 이내의 초기배수속도는 공극율에 영향을 받고, 이후에는 160~210 μm의 거대기공과 shell 조직의 존재 여부에 따라 배수량이 정도가 다르게 나타난다고 생각한다.

25~85°C 범위 내에서 온도에 따른 배수속도를 측정할 때, 온도의 역수 $\frac{1}{T}$ 과 배수속도의 자연대수 $\ln(\text{rate})$ 와의

관계를 Fig. 5에 도시하였다. 이때 배수속도는 Fig. 4에서 그래프가 직선인 구간에서 즉, 초기의 것을 사용하였다. Fig. 5에 나타난 그래프의 기울기로부터 수분방출에 필요한 활성화 에너지(Q)를 계산한 결과, 대부분의 시편에 대하여 $3.21\sim 3.69 \times 10^{-1}$ J/mol의 범위로 모두 비슷하였다. 이 결과는 초기의 수분 방출에 필요한 활성화 에너지는 기공분포에 무관함을 보여준다.

4. 결 론

폐백토, EAF dust, stone sludge 등의 폐기물을 적절토에 혼합하여 경량골재를 제조하고 표피층의 변화에 따른 수분 방출특성을 평가하였다. 폐백토는 강열감량이 48% 이상인 폐기물로서 소결시 가스를 발생시켜 시편 경량화에 기여하였다. 자연경량골재는 인공경량골재보다 통기공(through pores)이 잘 발달된 미세구조를 보였다. 소결된 인공경량 골재는 미세기공의 분포가 10 μm 이하도 존재하였으나 이를 분쇄 후 재소결한 경우, 미세기공은 서로 합체되어 큰 기공으로 되면서 소멸되었다. 골재의 수분방출 초기단계에서는 표피층의 존재여부보다 골재 충전율에 의존하였으나, 수분량이 40% 이상 방출되는 7일 이후부터는 골재의 표피층에 의한 수분 방출 억제효과가 나타났다. 그러나 인공경량골재를 분쇄한 시편이나 또는 분쇄 및 재소성을 한 시편은 표면의 치밀한 표피층(shell)이 손실되어 수분방출 억제능력이 저하되었다. 25~85°C 범위 내에서 측정된 초기배수속도를 이용하여 계산된 활성화 에너지는 대부분의 시편이 $3.21\sim 3.69 \times 10^{-1}$ J/mol 범위이며 시편 간에 큰 차이를 보이지 않았다. 이로부터 초기

수분방출에 필요한 활성화 에너지는 기공분포에 무관함을 알 수 있었다.

Acknowledgment

“본 연구는 21C 프린티어 사업, 자원 재활용 기술 개발 사업단의 지원으로 수행되었음.”

REFERENCES

1. T. Y. Lo and H. Z. Cui, “Effect of Porous Lightweight Aggregate of Strength of Concrete,” *Mater. Lett.*, **58** [6] 916-19 (2004).
2. T. Y. Lo, H. Z. Cui, and Z. G. Li, “Influence of Aggregate Pre-wetting and Fly ash on Mechanical Properties of Lightweight Concrete,” *J. Waste Management*, **24** [4] 333-38 (2004).
3. D. W. Kim, K. H. Cho, C. H. Park, H. Kang, I. S. So, and B. H. Kwack, “Effect of Substrates on the Growth of *Cymbidium goeringii* and *Cymbidium* ‘Moon Venus’ Seedlings,” *J. Kor. Soc. Hort. Sci.*, **38** 749-53 (1997).
4. H. J. Lee, Y. T. Kim, G. G. Lee, J. H. Kim, and S. G. Kang, “Properties of Artificial Aggregate for Orchid culture Fabricated from Solid Wastes,” *Mater. Sci. Forum.*, **544-545** 601-4 (2007).
5. Y. J. Kwon, K. G. Lee, Y. T. Kim, Y. J. Kim, S. G. Kang, J. H. Kim, and M. S. Park, “Effect of Additives and Sintering Method on the Properties of Light Aggregate Prepared from EAF Dust/Clay,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** 309-16 (2003).
6. J. Park, Y. T. Kim, K. G. Lee, S. G. Kang, and J. H. Kim, “The Mechanism of Black core Formation,” *J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech.*, **15** [5] 208-15 (2005).
7. C. K. Park, B. K. Kim, and K. H. Cho, “Utilization of Industrial By-products and Wastes for Manufacturing Hauyne Clinker and Properties of its Cement,” *J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc.*, **15** 191-95 (1998).
8. J. O. Hong, S. G. Kang, K. G. Lee, Y. T. Kim, Y. J. Kim, J. H. Kim, and M. S. Park, “Characteristics of Sintered Bodies Made from the System of Paper Sludge Ash-Clay,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 908-13 (2001).
9. K. S. Kim, S. G. Kang, K. G. Lee, Y. T. Kim, and J. H. Kim, “The Effect of Al_2O_3 upon Firing Range of clay-EAF dust system Body,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** 494-500 (2003).
10. Y. J. Kwon, Y. T. Kim, K. G. Lee, S. G. Kang, J. H. Kim, and M. S. Park, “Lightweight Aggregate Bloating Mechanism of Clay/Incinerated Ash/Additive System,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** 811-16 (2001).
11. KS F 2505, Testing Method for the Unit Volume Weight and Void Content of Aggregates, Korean Standard Association, 2003.
12. James S. Reed, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, pp. 23-5, John Wiley & Sons, New York, 1989.