

Physical properties of EAF dust-loaded glass-ceramics

Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received November 3, 2008)

(Accepted November 14, 2008)

Abstract The glass and glass-ceramics containing EAF dust 30~70 wt% were fabricated and the dependence of physical properties upon crystal phases and microstructure formed was studied. The crystallization behavior of glass and glass-ceramics containing various contents of EAF dust composing of mainly Fe_2O_3 and ZnO was analyzed by crystal identification and microstructure observation. The glass specimen with EAF dust 30 wt% showed a typical amorphous pattern in XRD results and the specimen with above 30 wt% EAF dust had some un-dissolved crystals which was originated from EAF dust. The all glass-ceramics had franklinite, willemite and augite crystal phases. The density of glass-ceramics was higher than that of same composition glass, and it increased with EAF dust contents. In addition, the thermal expansion coefficient of glass increased with EAF dust contents while it decreased for the glass-ceramics. The vickers hardness for the glass and glass-ceramics increased with EAF dust content, the glass-ceramics always being higher those of glass of same composition.

Key words EAF dust, Glass-ceramics, Franklinite, Willemite, Thermal expansion, Vickers hardness

EAF dust가 첨가된 결정화 유리의 물리적 특성

강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2008년 11월 3일 접수)

(2008년 11월 14일 심사완료)

요 약 Fe_2O_3 , ZnO 등이 주성분인 EAF dust를 30~70 wt% 첨가한 규산염계 유리 및 결정화유리를 제조하고, 시편내부에 생성된 상 및 미세구조와 물리적 특성과의 관계를 고찰하였다. 또한 제조된 유리 및 결정화유리의 결정화 거동을 상분석 및 미세구조 관찰을 통하여 분석하였다. EAF dust가 30 wt% 첨가된 용융체의 경우 전형적인 비정질 XRD 패턴을 나타냈으며, 그 이상 첨가된 용융체에는 미용해 된 결정상이 일부 존재하였다. 모든 결정화유리에서는 franklinite, willemite 그리고 augite 결정상이 형성되었다. 결정화유리의 비중은 같은 조성의 유리에 비하여 높았고, EAF dust 함량에 따라 함께 증가하였다. 또한 결정화 유리의 열적 및 기계적 특성이 유리보다 우수하게 나타났다. 즉 유리는 EAF dust 첨가량과 함께 열팽창 계수가 증가하였으나 결정화유리에서는 반대로 감소하였다. 또한 EAF dust 첨가량에 따라 비커스 경도는 유리 및 결정화 유리 모두 증가되었으며 같은 조성에서 결정화 유리의 경도값이 항상 더 높게 나타났다.

1. 서 론

EAF dust(이하 더스트)는 고철 등을 전기로에서 처리할 때 발생하는 물질로 다량의 중금속, 즉 Fe, Zn, Pb, Cr, Cd 등을 포함하고 있는 지정폐기물이기 때문에 재활용하거나 매립처리하려면 먼저 이러한 중금속들을 안정화 공정이 요구된다[1]. 더스트를 적절하게 원료로 사용한다면 환경보존 뿐만 아니라 제품에 독특한 특성을 부여하는 유

용한 대체자원으로 활용된다는 장점 때문에 더스트의 순환 자원화에 관련된 연구가 많이 진행되어 오고 있다.

더스트를 점토와 혼합 소결하여 안정한 세라믹 제품을 제조하는 연구의 경우, 성형공정에서 이온교환과 흡착반응에 의해 중금속들이 일차적으로 안정화되고, 이후 소성 공정에서 공융반응에 의해 생성된 액상으로 중금속을 용해함으로써 이차적으로 안정화된다고 발표되었다[2-4].

더스트가 포함된 유리를 결정화시켜[5] 화학적 내구성을 향상시킨 연구결과도 발표된 바 있으며, 특히 Kim 등은 생성된 결정상 중 franklinite는 화학적 내구성과 기계적 강도가 다른 생성상보다 우수하므로 franklinite 결정상 분율을 높여야 우수한 결정화 유리가 제조된다고 하였다[6].

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

Table 1
Weight percent compositions of glass frit and EAF dust (wt%)

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	K ₂ O	MgO	BaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	PbO	SO ₃	Ig. loss
Dust	3.9	0	4.7	4.2	1.3	25.4	2.6	2.1	0	0.1	0.2	0.3	0.2	36.6	1.0	1.5	15.9
Frit	58.3	6.1	2.4	10.6	6.7	7.9	4.3	0.8	2.9	0	0	0	0	0	0	0	0

본 연구에서는 규산염계 유리 frit(이하 프리트)와 더스트를 혼합하여 결정화 유리를 제조함에 있어, 우수한 물리적 특성을 갖는 제품 제조에 기반이 되는 연구를 하고자 한다. 즉 더스트 첨가량을 변화시켜 유리화 시킨 시편과 이를 열처리하여 결정화시킨 결정화유리에 대하여 생성된 결정상과 미세구조를 관찰하고, 이들이 유리 및 결정화 유리의 비중, 열팽창계수, 경도 등 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 각 원료의 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. 더스트는 Fe₂O₃와 ZnO가 주성분이고 기타 알칼리 및 알칼리토금속 산화물과 PbO, Cr₂O₃ 등 유해 중금속이 다량 존재한다. 그리고 사용된 모유리의 원료로는 SiO₂를 주성분으로 하는 규산염계 유리 프리트를 사용했다.

유리 프리트에 더스트를 30, 50, 70 wt%를 첨가하고 지르코니아 불을 이용하여 24시간 동안 건식분말 하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니를 이용하여 1350°C의 전기로에서 20분 동안 용융한 후 600°C로 가열된 후 연몰드에 부어 유리시편을 제조하였다. 제조된 유리 시편을 45 μm 크기로 분쇄한 후 DTA(Differential Thermal Analysis/Thermogravimetric Analysis; STA 409 C/CD, Netzsch Co.)를 통하여 유리의 열적 거동을 분석하였다. DTA결과에 의해 얻어진 결정화온도(T_c)보다 50~100°C 높은 온도에서 유리를 15시간 동안 열처리 하여 결정화 유리 시편을 제조하였다. 본 실험에서 쓰인 시편명을 Table 2에 나타내었다. 시편명의 뒷부분 숫자는 더스트 첨가량을 나타내며, 시편명 앞부분의 GL 및 CR은 각각

Table 2
Identification of specimens of glasses and glass-ceramics

Specimen identification	(Frit/EAFDust) ratio	Specimen character	
		Glass	Glass-ceramics
GL30	7:3	○	
GL50	5:5	○	
GL70	3:7	○	
CR30	7:3		○
CR50	5:5		○
CR70	3:7		○

유리 및 결정화유리를 의미한다. 예를 들어 GL30과 CR30은 각각 더스트가 30 wt% 첨가된 유리 및 결정화유리를 뜻한다.

유리와 결정화유리 구조 내에 생성된 결정상들은 Cu-Kα선 target을 이용한 XRD(X-Ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.)를 사용하여 관찰하였고, 유리 및 결정화유리의 미세구조는 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 통하여 관찰하였다. Dilatometer(NETZSCH DIL 402 C)를 사용하여 열팽창계수 측정하였고 이때 시편크기는 2.5×1×1 cm³로, 승온속도는 5°C/min로 조건으로 행하였다. 시편의 비중은 archimedes method로 측정하였고, 경도는 Hardness Tester(MXT-α, MATSUZAWA SEIKI Co.)를 이용하여 하중 300 g, 지속시간 30초의 조건으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 결정상 분석

유리시편의 열적거동을 관찰하기 위하여 더스트 첨가량에 따른 3가지 조성의 유리시편에 대하여 DTA/TG 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 3가지 시편에서 각각 다른 온도의 결정화 피크(T_c)가 형성된

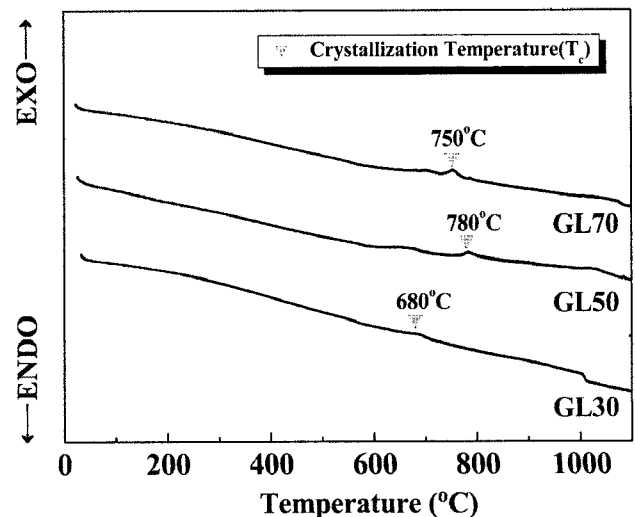
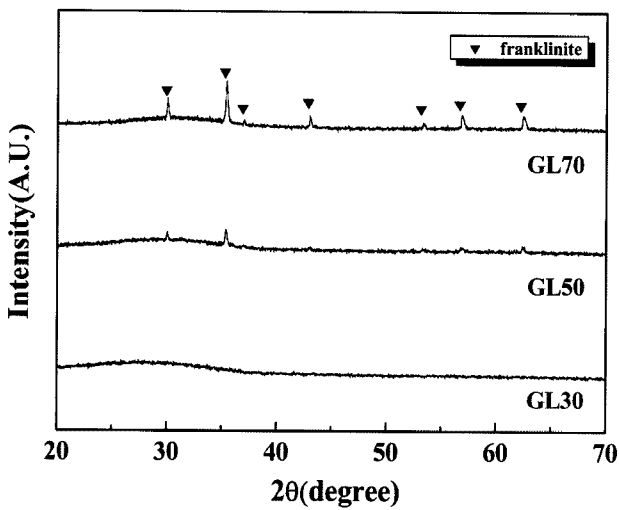


Fig. 1. DTA traces of glass specimens.

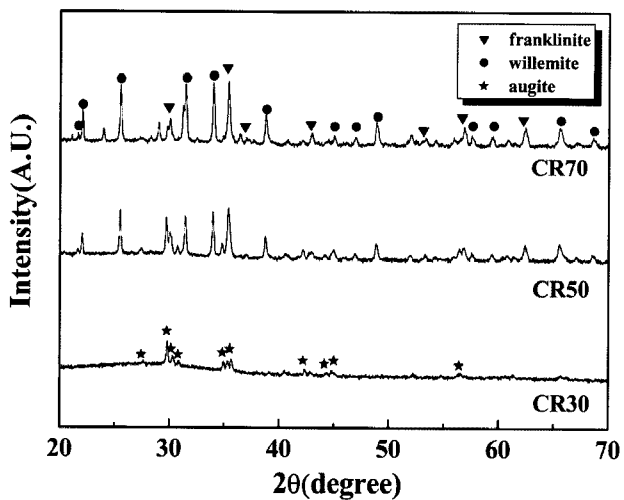
것을 확인할 수 있다. 즉 GL30은 680°C, GL50은 780°C, GL70은 750°C의 결정화 온도를 나타내었다. 일반적으로 결정화유리를 제조할 때에 핵생성단계와 결정성장단계로 나누는 2-stage 방법이 주로 사용된다[5, 7]. 그러나 본 실험에 사용된 조성의 유리는 예비실험을 통해 핵형성 온도와 결정화온도가 근접되어있음을 확인하였고 따라서 핵형성과 결정성장을 동시에 유도하는 1-stage 방법을 선택하였다. 또한 충분한 열에너지공급을 위하여 DTA분석에서 얻어진 각 결정화 온도보다 50~100°C 높은 온도에서 15시간 동안 열처리하였다.

제조된 유리와 결정화유리에 대해 X-선 회절분석을 행하여 Fig. 2(a)에 나타내었다. 더스트 첨가량이 30 wt% 인 GL30 시편은 전형적인 비정질의 회절패턴을 나타냈으나, 더스트 첨가량이 50 wt% 이상 첨가 되었을 때부터 franklinite($ZnFe_2O_4$)상이 나타나기 시작했으며, 70 wt% 이상이 첨가되면 franklinite상의 피크가 상당히 증

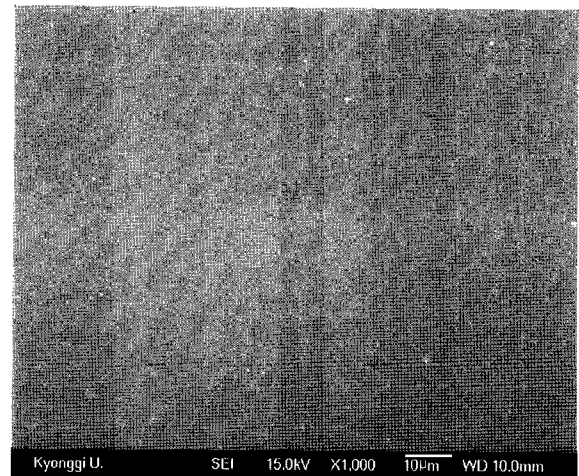
가되었다. 이것은 첨가된 과량의 더스트가 유리 용융과정에서 완전히 녹지 않고 남은 결정상으로 판단된다. 반면에, 결정화유리 시편의 XRD 결과[Fig. 2(b)]를 보면



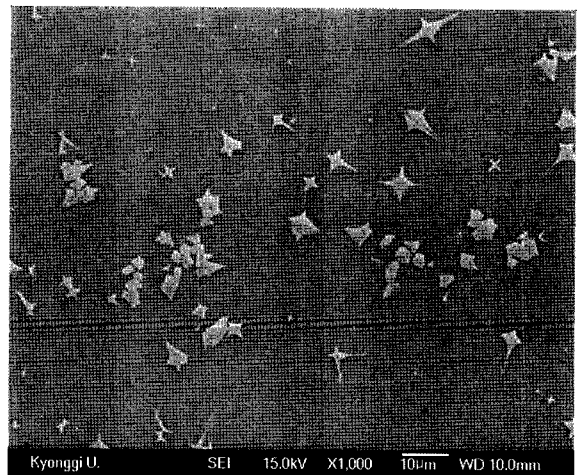
(a)



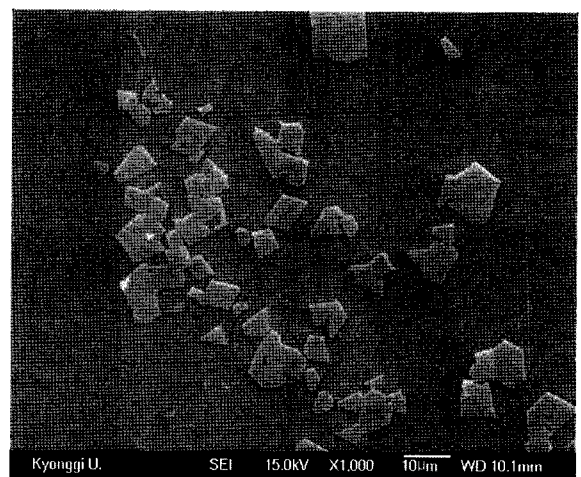
(b)



GL30



GL50

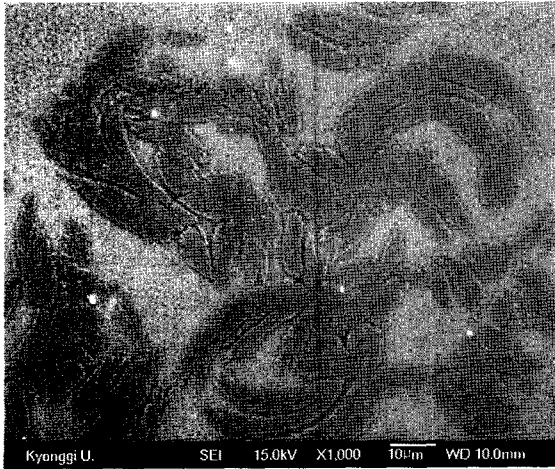


GL70

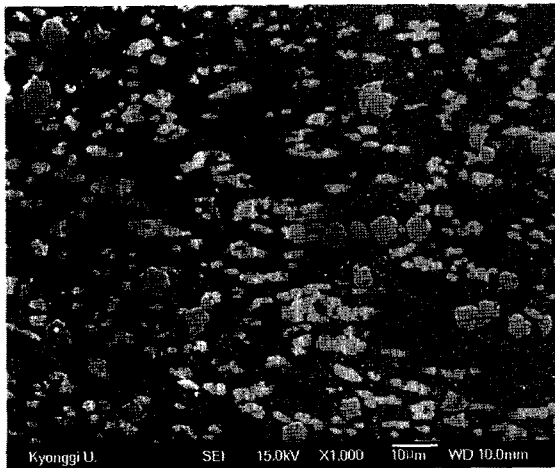
Fig. 2. XRD patterns of (a) glass and (b) glass-ceramics specimens.

Fig. 3. SEM micrograph of glass specimens with various EAF dust contents.

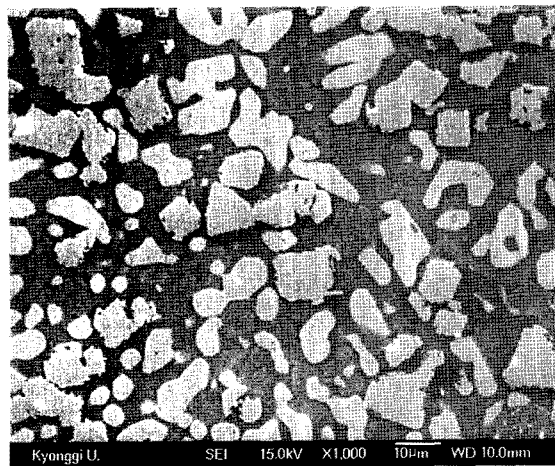
더스트가 30 wt% 첨가된 CR30에서 augite(CaSi_2O_6) 상이 소량 생성되었다. 그러나 더스트 첨가량이 50 wt%로 높아지면 augite 상은 더 이상 성장하지 않고 franklinite



CR30



CR50



CR70

Fig. 4. SEM micrograph of glass-ceramics specimens with various EAF dust contents.

와 willemite 상이 함께 생성되며, 더스트가 70 wt% 첨가됨에 따라 franklinite와 willemite 결정상의 XRD 피크강도는 매우 크게 나타났다. Willemite 상은 열처리과정에서 프리트의 SiO_2 성분과 더스트의 ZnO 성분이 결합되어 생성된 결정상인 반면 franklinite는 원래 더스트에 존재하던 결정상이 용융과정에서 녹지 않은 것으로 판단된다. 이는 GL50에서도 franklinite가 발견된 결과 [Fig. 2(a)]로부터 확인할 수 있다.

유리와 결정화유리의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. GL30 시편은 표면이 매끄럽고 결정상이 관찰되지 않는 전형적인 유리 상태를 알 수 있었고, 이는 Fig. 2(a)의 XRD 결과와도 일치한다. 그러나 GL50 및 GL70 시편에서는 유리 matrix 내에 결정상들이 분포하고 있고, 더스트 첨가량이 증가될수록 결정크기가 증가하였다. 이 결정들은 전술한 바와 같이 더스트에 원래 존재했던 결정상들이 용융과정에서 다 용해되지 못하고 석출된 것으로 Fig. 2(a)의 XRD 결과로부터 스피넬구조의 franklinite임을 알 수 있다.

한편, 결정화유리의 미세구조를 보면(Fig. 4), 더스트가 30 wt% 첨가된 CR30 시편의 경우, GL30과 달리 표면이 매끄럽지 못하고 결정상이 소량 생성되었다. XRD 결과[Fig. 2(b)]로부터 이 결정상은 augite로 판명되었다. 더스트 첨가량이 50 wt% 이상 높아진 결정화유리에서는 결정상 형태가 뚜렷하며 matrix에 비해 결정상 점유율이 매우 높아짐을 알 수 있다. 이때 생성된 결정상은 XRD 결과 franklinite와 willemite로 확인되었다.

3.2. 물리적 특성 분석

유리와 결정화유리 시편의 비중에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 유리의 경우 더스트의 함량이 증가함에

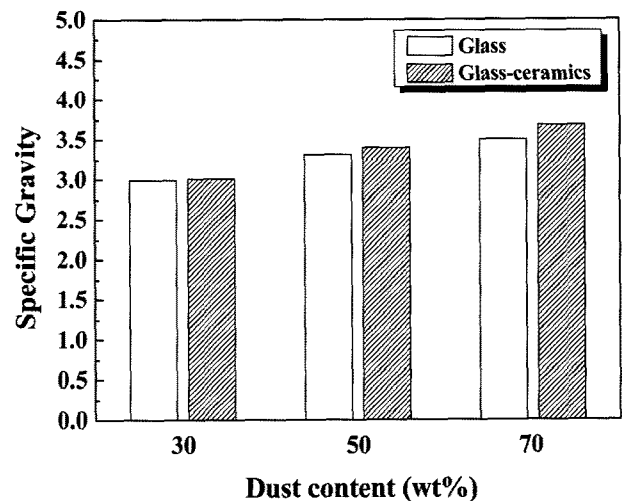


Fig. 5. Specific Gravity of glass and glass-ceramics specimens with EAF dust contents.

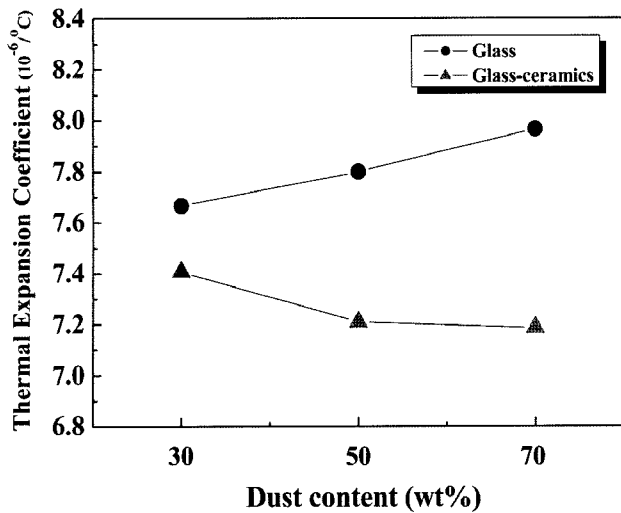


Fig. 6. Thermal expansion coefficient of glass and glass-ceramics specimens with EAF dust contents.

따라서 비중이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 더스트의 함량이 늘어날수록 비중이 비교적 큰 중금속이 시편 내에 증가하기 때문이다. 유리에 비해 결정화유리 시편의 비중이 약간 크게 나타나는데 이는 원자들의 배열성이 유리보다 결정상에서 더 균일하기 때문이다.

결정화유리의 열에 대한 저항성을 확인하고자 시편의 열팽창계수를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 유리에서는 더스트 첨가량에 따라 열팽창계수가 증가한다. 이것은 더스트에 다량 포함된 유리 수식제 성분이 유리의 망목구조를 약하게 한 결과로 보인다. 반면, 결정화유리에서는 더스트 첨가량이 증가하면 열팽창계수는 반대로 감소한다. 이것은 열처리과정에서 생성된 결정상들 때문으로 생각된다. 즉, 비가교산소가 많아 열적으로 불안정한 유리구조에 비해, 원자배열이 치밀한 결정상이 다량 생성된 결정화유리에서 열적 안정성이 향상된 것이다.

유리시편과 결정화유리의 미세경도에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 유리의 경우 더스트 첨가량과 함께 경도가 증가하였다. 더스트 첨가량이 많은 유리는 용융과정에서 미용해된 스피넬상을 석출하게 되는데, 이로 인해 경도가 증가된 것으로 생각된다. 치밀한 구조의 결정질을 다량 함유한 결정화유리는 같은 조성의 유리에 비해 항상 높은 경도를 나타낸다. 결정화유리의 경도는 더스트 첨가량 30~50 wt% 범위에서 더스트 첨가량이 늘어남에 따라 증가되었다. 그러나 CR70의 경우에 CR50보다도 경도가 증가되지 않고 거의 비슷한 값을 나타낸다. CR70에서는 CR50보다 결정상 분율이 높지만 그중 약한 경도를 갖는 willemite 역시 함께 증가한다. 또한 CR70시편 내 결정의 입자사이즈가 CR50시편에 비해 상대적으로 큰 것으로 관찰된 바와 같이(Fig. 4) 파괴진행에 대한 저항성이 CR50에 비해 약할 것이며, 따라서 더스트 첨가량 70 wt%에서는 더 이상의 경도 증

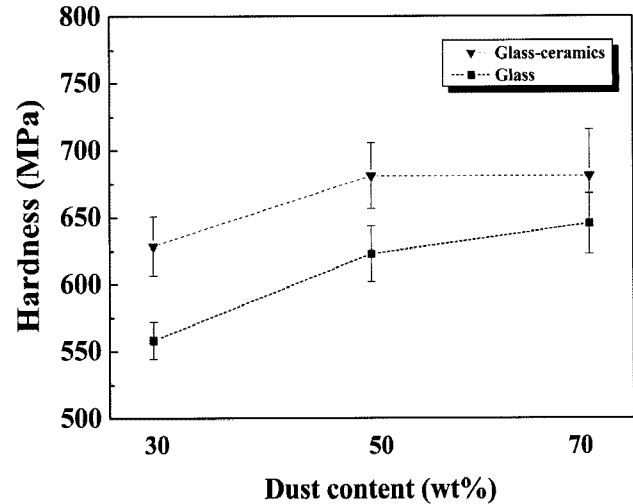


Fig. 7. Hardness of glass and glass-ceramics specimens with EAF dust contents.

가는 나타나지 않는 것으로 사료된다.

4. 결 론

규산염계 유리 프리트에 EAF dust가 첨가된 유리 및 결정화유리에 대하여 결정상과 미세구조가 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 결정화 유리내에 생성된 결정상들은 augite, willemite, franklinite였으며, 더스트 첨가량이 증가됨에 따라 결정화 분율도 높아졌다. 유리의 경우 더스트 함유량 30 wt%까지는 결정이 관찰되지 않았으나 50 wt% 이상이 되면 미용해된 스피넬상이 검출되었다. 유리 내에 더스트 첨가량이 늘어남으로 밀도는 높아지고 열적특성은 저하되었다. 반면 결정화유리에서는 열처리 과정 중에 생성된 상들에 의하여 열에 대한 저항성이 커졌으며, 더스트 첨가량이 70 wt%인 결정화유리의 열팽창계수 값이 $7.18 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 열에 대한 저항성이 가장 우수하게 나타났다.

더스트 첨가량이 증가하면 유리 및 결정화유리의 경도는 모두 증가하였으며, 유리와 비교하여 결정화유리의 경도가 더 우수하게 나타났다. 더스트 첨가량이 50 wt%인 결정화유리에서는 상대적으로 작은 결정들이 생성되었고 이로 인해 제조된 시편들 중 가장 우수한 경도인 681 MPa를 나타냈다. 그러나 더스트가 70 wt% 이상 첨가되면 기계적 특성이 상대적으로 낮은 willemite 결정상 증가로 경도는 더 이상 향상되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 사업, 산업폐기물 재활용 기

술개발 사업단의 연구비(3D-1-1)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] M. Pelio, A. Karamanov, P. Pisciella, S. Crisucci and D. Zonetti, "Vitrification of electric arc of furnace dusts", *J. of the Waste Management* 22 (2002) 945.
- [2] Y.J. Kwon, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang, and J.H. Kim, "Stabilization behavior of heavy metals in the EAF dust-clay body mixtures at various sintering conditions", *J. of the Kor. Ceram. Soc.* 39 (2002) 728.
- [3] J.Y. Lee, S.G. Kang, Y.T. Kim, K.G. Lee and J.H. Kim, "Characterization of colloid interface properties between clay and EAF dust", *J. Kor. Cryst. Growth. and Tech.* 16[2] (2006) 76.
- [4] H.T. Eun, Y.T. Kim, K.G. Lee, Y.J. Kim, S.G. Kang and J.H. Kim, "Properties of heavy metal adsorption of clay minerals", *J. of the Kor. Ceram. Soc.* 39 (2002) 663.
- [5] P. Kavouras, Th. A. Ioannidis, Th. Kehagias, I. Tsilika, K. Chrissafis, S. Kokkou, A. Zouboulis, and Th. Karakostas, "EAFD-loaded vitreous and glass-ceramic materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2317.
- [6] H.S. Kim and S.G. Kang, "Analysis of microstructure for glass-ceramics made of silicate glasses containing EAF dust", *J. Kor. Cryst. Growth and Tech.* 16[5] (2006) 227.
- [7] Y. Masauki, "Glasses", Translated to Korean by W.H. Kang, *et al.*, Chungmoongak, Korea (2002) 34.