

화력발전소 바닥재로 제조된 결정화 유리의 미세구조

강승구

경기대학교 재료공학과, 경기도 수원시 영통구 이의동 산 94-6

Microstructure of Glass-ceramics Made from Bottom Ash Produced at a Thermal Power Plant

Seunggu Kang

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received December 30, 2008 : Accepted January 21, 2009)

Abstract Glass ceramics were made from coal bottom ash by adding CaO and Li₂O as glass modifiers and TiO₂ as a nucleating agent in a process of melting and quenching followed by a thermal treatment. The surface of the glass ceramics has 1.6 times more Li₂O compared to the inner matrix. When TiO₂ was not added or when only 2 wt% was added, the surface parts of the glass ceramics were crystalline with a thickness close to 130 μm. In addition, the matrixes showed only the glass phase and not the crystalline phase. However, doping of TiO₂ from 4 wt% to 10 wt% began to create small crystalline phases in the matrix with an increase in the quantity of the crystalline. The matrix microstructure of glass ceramics containing TiO₂ in excess of 8 wt% was a mixture of dark-gray crystalline and white crystalline parts. These two parts had no considerable difference in terms of composition. It was thought that the crystallization mechanism affects the crystal growth, direction and shape and rather than the existence of two types of crystals.

Key words glass-ceramics, bottom ash, microstructure, surface crystallization, TiO₂, bulk crystallization.

1. 서 론

최근 들어, 전력사용량의 증가로 화력발전소로부터 발생하는 석탄재의 양이 나날이 증가하고 있다. 석탄재는 포집되는 위치에 따라 비산재(fly ash)와 바닥재(bottom ash)로 나뉘며, 그 발생비율은 8:2 정도이다.¹⁾ 국내에서는 비산재의 대부분이 시멘트 산업 분야에 재활용되지만 바닥재의 경우에는 그 활용분야가 전무한 실정으로서 재활용방안에 대한 연구가 시급히 요구된다. 석탄 바닥재의 재활용율이 저조한 것은 미연탄소가 많이 함유되어 있을 뿐 아니라 그 입자 크기 및 형상이 불균일하기 때문이다.²⁾

그러나 석탄 바닥재는 SiO₂와 Al₂O₃가 주성분이므로 적절한 유리 수식제(modifier)와 혼합하면 유리화하기 용이한 조성을 갖고 있다.³⁾ 실제로 유럽 등지에서 석탄 바닥재를 용융한 뒤 열처리하여 결정화유리(glass-ceramics)를 제조하는 연구가 발표된 바 있다.^{4,5)} 석탄 바닥재에 Li₂O 등을 혼합하여 용융 및 열처리한 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂계 결정화유리는 매우 낮은 열팽창계수를 나타내므로 다

양한 분야에 응용될 것으로 기대된다.⁶⁾

본 연구에서는 석탄바닥재를 사용하여 유리 수식 산화물(glass modifier oxides)로 Li₂O와 CaO를 선택하고 결정화 seed로 TiO₂를 이용하여 결정화 유리를 만들고 그 미세구조를 분석하였다. 특히 결정화 유리의 표면결정화(surface crystallization)와 TiO₂ 첨가에 따른 내부결정화(bulk crystallization) 간의 결정성장 경쟁이 미세구조에서 어떤 형태로 나타나는지 관찰하였고, 각각의 결정성장 기구에 따라 성장된 결정의 형상을 분석함으로써 석탄 바닥재를 결정화유리 제품으로 재활용하는데 필요한 기초적 데이터를 제공하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 석탄 바닥재는 국내 'Y' 발전소에서 채취된 분말형태의 것으로 주성분인 SiO₂와 Al₂O₃가 각각 45.5 및 18.6 wt% 포함되어 있다 (Table 1). 실험을 행하기전에 바닥재의 미연 탄소 성분을 제거하기 위해 공기분위기에서 1,000 °C-3h 동안 하소하였다. 하소된 바닥재에 유리수식제인 Li₂O와 CaO를 각각 10 wt%가 되게끔 Li₂CO₃와 CaCO₃를 넣고, 핵형성제인 TiO₂를 0~10 wt% 범위에서 첨가하였다. 첨가된 시약의 제조회사 및 순도는

†Corresponding author
E-Mail : sgkang@kgu.ac.kr (S. G. Kang)

Table 1. Composition analysis of coal bottom ash.

												(wt%)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	
58.5	23.9	10.4	2.8	1.0	0.2	0.7	1.7	0.4	0.3	0.0	0.1	100.0

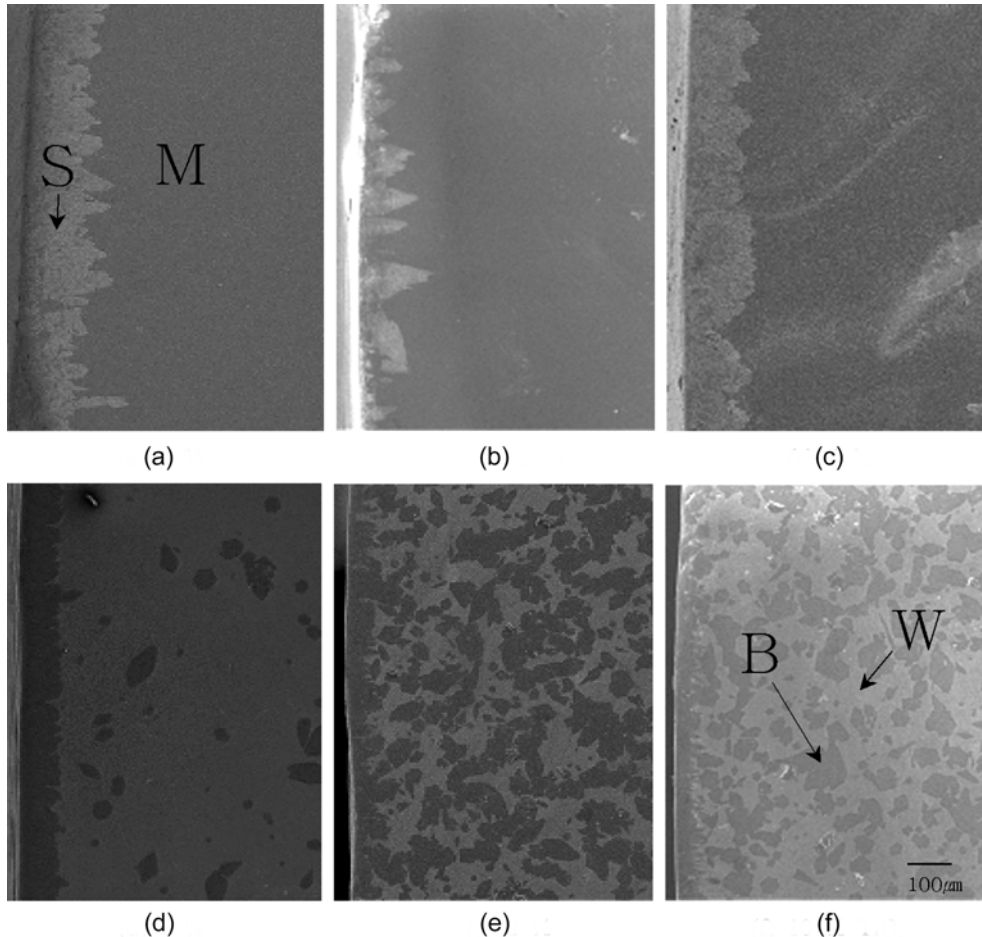


Fig. 1. The SEM view for polished section of the 80B/A-10Li₂O-10CaO glass-ceramics with various TiO₂ contents heat treated at 676 °C/ 1hr (magnified by × 100); (a) 0 %, (b) 2 % (c) 4 %, (d) 6 %, (e) 8 % and (f) 10 % TiO₂.

CaCO₃(High Purity Chemicals, 99%+), Li₂CO₃(JUNSEI, 99%+) 그리고 TiO₂(High Purity Chemicals, 99.9%) 이다.

준비된 배치(batch) 분말을 지르코니아 볼을 사용하여 24 h 동안 건식으로 ball milling한 뒤, 알루미나 도가니에 넣고 1350 °C에서 20 min 간 용융시켰다. 용융된 용체를 550 °C로 예열된 흑연몰드에 부어 15 분간 유지한 후 상온으로 서냉하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 선행연구에서 밝혀진 결정화온도인 673 °C에서 1시간 동안 결정화시켰다.⁷⁾ 제조된 결정화 유리의 미세구조는 관찰하기 위해 시편을 절단한 뒤 0.01 μm 알루미나 입자로 연마하고 2 vol % HF 용액에서 10 초간 부식시켰다. 관찰에 사용된 기기는 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)이었으며, 관찰된 상들의 성분분석은 EDXS (Energy

Dispersive X-ray Spectrometer; Oxford EDS 7557, Oxford Co.)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 결정화 유리의 절단면을 연마하여 TiO₂ 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 100 배로 관찰하였다(Fig. 1). Fig. 1의 모든 사진에서 왼쪽부분이 표면(surface, S로 표시)이고 오른쪽은 모상(matrix, M으로 표시)이다. TiO₂가 첨가되지 않은 시편은 표면에 두터운 결정층이 성장되었으나, TiO₂ 첨가량이 증가하면 표면 결정층 두께는 얇아졌다. TiO₂가 첨가되지 않은 시편의 경우, 표면 결정층 두께는 약 130 μm 였고, 모상에는 결정상이 존재하지 않았다. 이러한 미세구조 형상은 TiO₂가 2 % 첨

Table 2. Element analysis obtained by EDXS for various parts from Fig. 1.

Part	M*	S*	B**	W**
Element				
O	55.0	50.6	49.4	50.2
Si	15.6	12.2	10.8	11.4
Li	18.3	28.3	29.5	27.6
Al	5.6	4.9	4.0	4.2
Ca	3.6	2.7	2.3	2.8
Fe	1.5	1.1	1.5	1.6
Ti	0.0	0.0	1.5	1.5
Others	0.4	0.2	1.0	0.7
Total	100	100	100	100

* were indicated at Fig. 1(a).

** were indicated at Fig. 1(f).

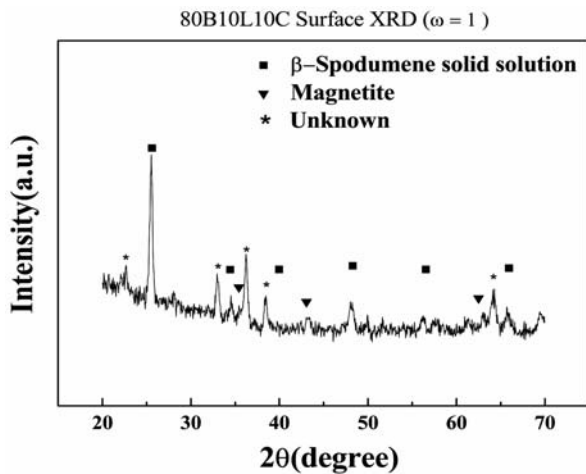


Fig. 2. XRD patterns for the surface of glass-ceramics without TiO₂ addition (excerpted from reference 7).

가된 시편에서도 비슷하게 나타났지만 결정의 두께는 불균일하였다. TiO₂가 4% 첨가된 시편의 표면 결정층은 0% 시편과 유사하지만 모상 부분에 미세하고 하얀 점들이 많이 존재하였다.

TiO₂가 6% 첨가된 시편에서는 표면 결정의 두께는 90 μm 정도로 감소되고 모상 내에 짙은 회색의 큰 결정입자들이 드문드문 생성되었다. TiO₂가 8%로 증가되면 표면 결정층의 평균 두께가 50 μm 정도로 얇아지고, 동시에 모상 내에 짙은 회색 결정의 분율이 증가하면서 서로 연결된 형태를 하였다. TiO₂가 10% 첨가된 시편은 표면 결정층이나 모상의 형태가 8% 시편과 유사하였다.

이와 같이 TiO₂가 첨가되지 않은 bottom ash-CaO-Li₂O계 시편은 표면 결정화가 우세한 것으로 나타났으며, TiO₂ 첨가에 따라 표면 결정화가 억제되고 내부 결정화가 우세하였다. 우리는 선행 연구를 통해 bottom ash-

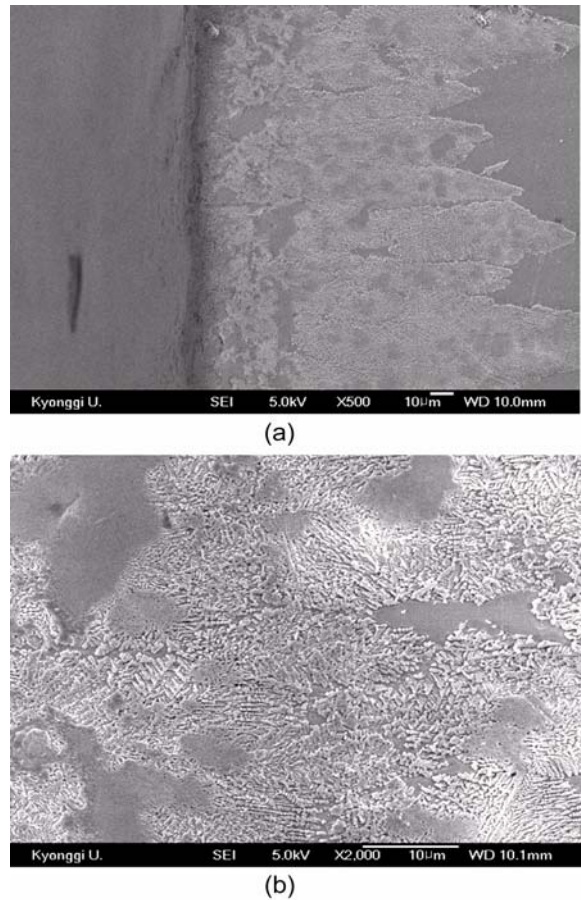


Fig. 3. Enlarged microstructure for the surface crystal of glass-ceramics without TiO₂ content. The magnification ratio is (a) × 500 and (b) × 2,000.

CaO-Li₂O계 유리의 Avrami 상수는 DTA 분석으로부터 약 0.9 임을 밝혔으며,⁷⁾ 이는 결정화 유리의 Avrami 상수 값이 1에 가까우면 표면 결정화가 우세하다는 이론과 본 연구결과가 부합됨을 보여준다.⁸⁾

본 실험에서 제조된 결정화 유리에 생성된 결정 및 유리질 모상의 조성분석을 EDXS로 행하여 Table 2에 나타내었다. 여기서 Li 원소는 EDXS 기기 특성상 검출할 수 없으므로, 시편 내 원소들은 모두 산화물 형태로 존재한다고 가정하고, 산소와 다른 원소들의 at. %로부터 그 함유량을 계산하였다. TiO₂가 첨가되지 않은 시편의 표면 결정층(S in Fig. 1)과 결정이 발생하지 않은 모상(M in Fig. 1) 부분을 비교하면, 표면 결정층의 Li 성분이 모상에 비해 1.6 배 이상 높고 Si, Al, Ca 량은 약간씩 낮은 것으로 나타났다. 이러한 원소분석 결과는 선행 연구에서 coal bottom ash-CaO-Li₂O계 결정화 유리에는 β-spodumene 고용체가 주 결정상이라는 XRD 분석(Fig. 2)과 일치한다.⁷⁾

TiO₂가 10% 첨가된 시편의 모상에서 짙은 회색의 결정(B in Fig. 1)과 흰부분(W in Fig. 1)은 서로 성분



Fig. 4. Enlarged microstructure showing the interface of surface crystal and glassy matrix for glass-ceramics containing 2 wt% TiO₂ (magnified by $\times 5,000$).

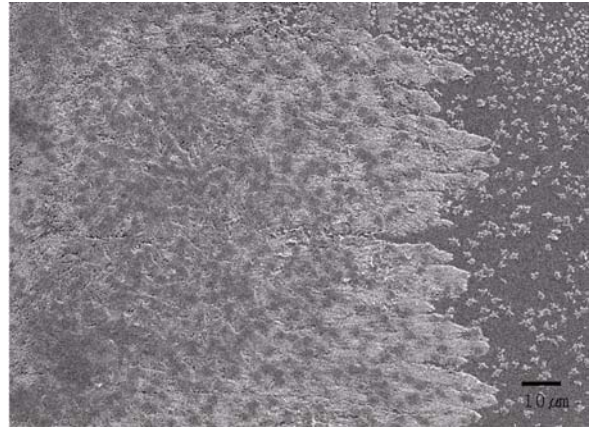
차이가 별로 없으며 또한 TiO₂가 첨가되지 시편에서의 표면 결정층 부분(S)과도 유사한 조성을 갖는다. 이는 본 조성 시스템에서 결정성장 거동이 결정의 종류에 미치는 영향은 미미하며 대부분 결정의 방향 및 결정의 형태에 영향을 주는 것을 의미한다.

TiO₂가 첨가되지 시편의 표면 결정층을 500 및 2,000 배로 확대한 사진을 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. 500 배를 사진을 보면 표면 결정층이 표면으로부터 모상 방향으로 성장하며, 또한 모상 내에는 결정이 존재하지 않았다. 이를 2,000배로 확대하면 수지상(dendrite)의 결정들을 관찰할 수 있으며 또한 부분적으로 결정화되지 않은 회색의 수~수십 μm 크기의 유리상 부분도 존재한다.

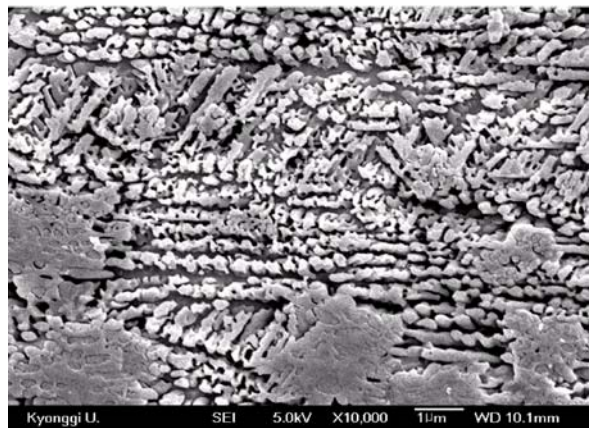
표면으로부터 성장하기 시작한 수지상 결정은 여러 방향으로 성장하지만 다른 수지상 결정과 만나면 그곳에서 성장이 멈춘다. 따라서 거시적으로는 표면에서 모상 방향으로, 즉 사진의 왼쪽에서 오른쪽 방향으로 수지상이 성장한다. 일반적으로 나뭇가지처럼 여러 가닥으로 뻗은 모양의 수지상은 결정성장에 필요한 활성화 에너지가 낮고, 상전이에 따른 잠열(latent heat)이 클 때 나타난다. 즉 결정성장 속도가 매우 높고 이에 따른 발열량이 클 때, 계는 결정성장을 계속 진행하기 위하여 발생된 열을 외부로 빠르게 방출하려고 하며 그 결과, 비표면적이 넓은 결정을 생성하게 된다.⁹⁾

TiO₂가 2% 첨가된 시편에서 표면결정층과 모상의 경계부분을 5,000 배 확대하면(Fig. 4), 표면 결정은 수지상으로 이루어져 있고 모상에는 결정이 존재하지 않은 것을 볼 수 있으며, 이러한 미세구조는 TiO₂가 첨가되지 않은 시편과 유사하였다.

TiO₂가 4% 첨가된 시편의 미세구조를 500 배로 확대한 사진(Fig. 5(a))을 보면, 모상에는 미세한 결정상들이 뿌려져있는 것처럼 존재함을 알 수 있다. 또한 표면



(a)



(b)

Fig. 5. Enlarged microstructure showing (a) the interface of surface crystal and glassy matrix by $\times 500$ and (b) surface crystal part for glass-ceramics containing 4 wt% TiO₂ by $\times 10,000$.

결정층 내부에 어두운 회색 부분이 많이 존재한다. 이 부분을 10,000 배 확대(Fig. 5(b))하면, 구형 또는 타원형인 입자가 모여서 다발 형태를 나타내고 있다. 이는 사진면에 대해 다른 각도로 자라난 결정상인 것으로 생각된다. 즉 표면에서 시작된 결정층 내에 TiO₂에 의해 발생된 결정 다발이 서로 겹치면서 성장된 것으로 보인다.

TiO₂가 6% 첨가된 시편의 500 배 확대된 미세구조(Fig. 6(a))를 보면, 표면 결정층이 매우 짙은 회색을 나타내며 동시에 모상에 미세한 하얀 입자가 가득 뿌려진 듯한 형세를 볼 수 있다. 표면 결정층과 모상의 경계부분을 20,000 배로 확대하면 (Fig. 6(b)), 표면 결정층 끝부분에 존재하는 결정의 가지들은 크기가 작지만 내부에는 결정 줄기가 매우 두꺼운 것을 알 수 있다. 또한 수지상 사이사이에 1 μm 이하 크기의 결정입자가 포함되어 있다. 경계부의 오른쪽에 위치한 모상을 보면, 잎사귀 모양을 포함한 다양한 형태의 결정입자들이 많이 존재한다. 모상내에 고립된 어두운 회색 부분을 5,000 배

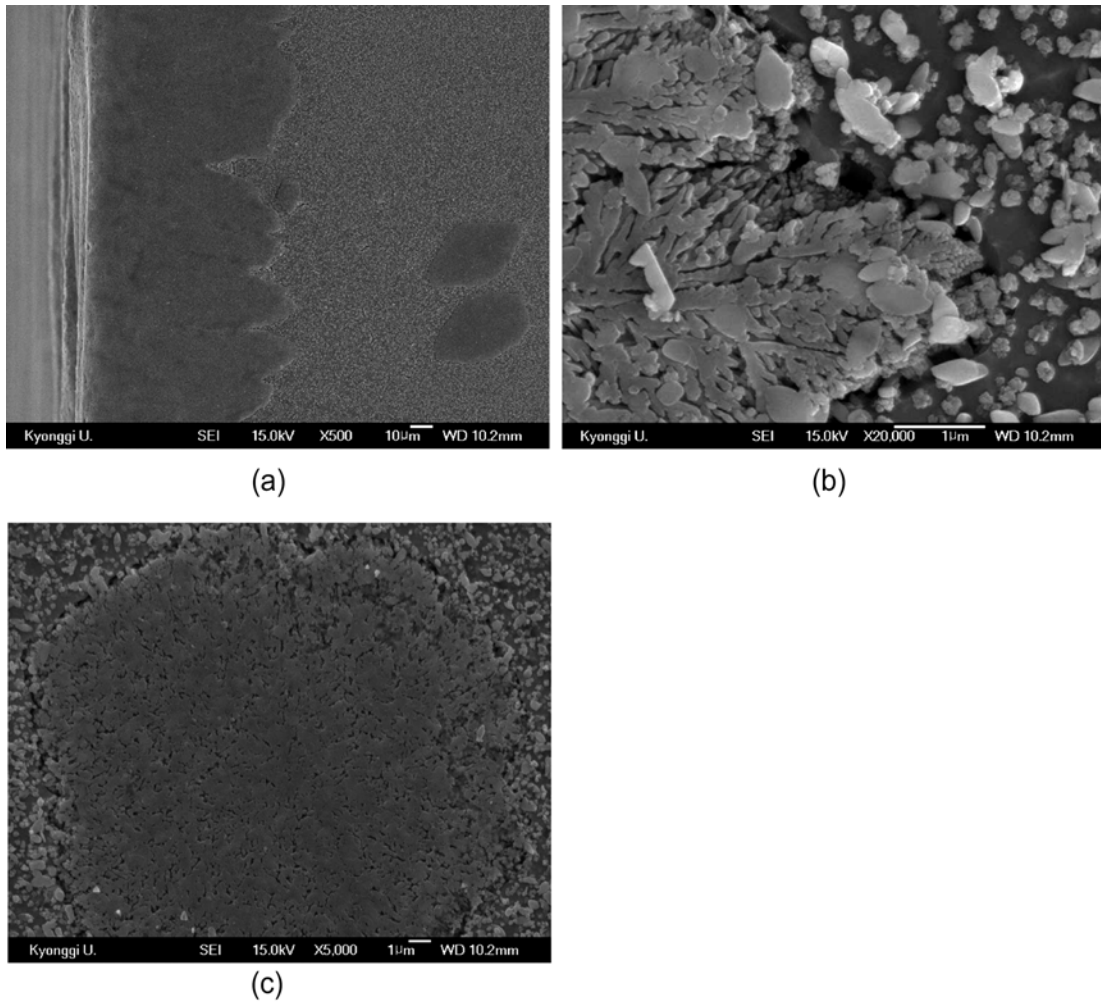


Fig. 6. Enlarged microstructure for the of glass-ceramics containing 6 wt% TiO₂. (a) and (b) is for interface of surface crystal and matrix, and (c) is for the dark-grayed part resided in the matrix.

로 확대한 사진 (Fig. 6(c))를 보면, 그 중심에서 발생한 결정이 방사 형태로 성장되었음을 알 수 있다. 결국 모양은 수지상과 입자상의 결정들이 서로 엉켜있는 어두운 회색과 잎사귀 및 구형 결정들로 구성된 밝은 색의 2 부분으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

TiO₂가 8% 첨가된 시편을 500 배로 확대하면 (Fig. 7(a)), 모양에 존재하는 짙은 회색부분이 6% 시편에 비해 증가된 것을 볼 수 있다. 모양은 짙은 회색 부분을 제외하면 모두 밝은 부분으로 구성되어 있다. 표면 결정층을 20,000 배로 확대한 사진 (Fig. 7(b))을 보면, 다양한 방향으로 성장된 수지상 결정들이 골격을 이루고 그 사이를 0.1 µm 이하 크기의 미립결정들이 채워져 있음을 볼 수 있다. 또한 사진면에 다른 각도로 성장된 구형 내지 타원형 결정입자의 다발들이 관찰된다. 이 형태는 Fig. 5(b)에 나타난 4% 시편에서의 짙은 회색 부분과 유사하지만 그 회색부분의 점유율이 4% 시편에 비

해 크게 증가된 것을 알 수 있다. 한편 TiO₂가 10% 첨가된 시편의 확대된 사진을 본 논문에는 나타나지 않았으나, 8% 첨가된 시편과 거의 동일하였다.

표면 결정과 모상 간 경계층에서 관찰된 균열을 Fig. 8에 나타내었다. 수지상의 표면 결정과 유리질의 모상간에는 열팽창계수 또는 몰부피 등의 물성이 크게 다를 것이므로 이 시편을 열처리하고 냉각하는 과정에서 두 부분의 경계에서 발생한 응력이 균열을 유도한 것으로 생각된다. 균열방향은 수지상의 성장과 같은 방향으로 발생되기도 하고 (Fig. 8(a)), 때로는 수직 방향 (Fig. 8(b))으로 발생하기도 하였다. 수지 결정상과 모상 간 경계에서 발견되는 이러한 균열현상은 모상이 유리질일 때 흔하게 나타나지만, 때로는 모상에 결정입자가 많이 성장한 경우에도 나타나기도 하였다 (Fig. 6(b)). 이러한 균열은 결국 결정화 유리 시편의 기계적 강도를 약화시킬 것으로 생각된다.

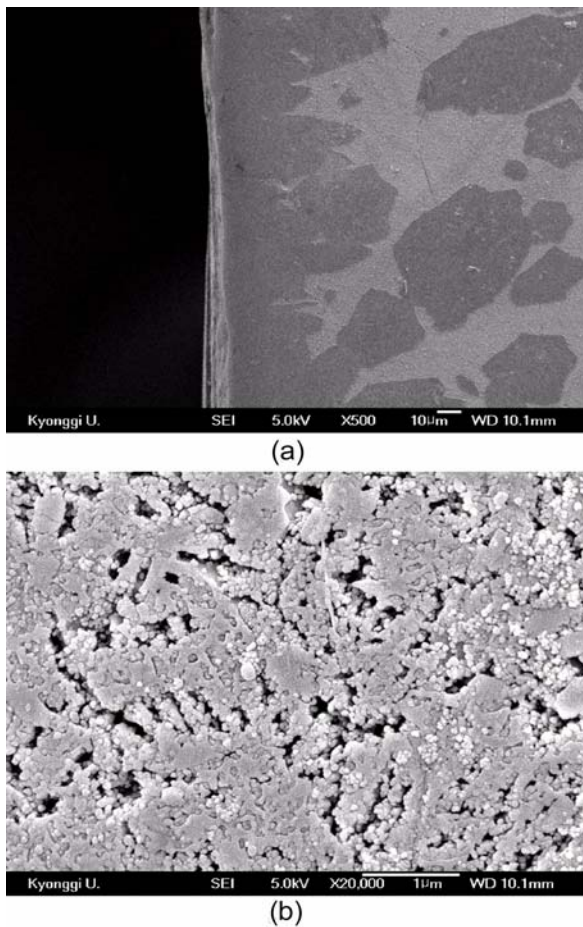


Fig. 7. Microstructure for the glass-ceramics containing 8 wt% TiO_2 . (b) is an enlarged picture ($\times 20,000$) for the dark-grayed part in (a).

4. 결 론

CaO 와 Li_2O 가 첨가된 석탄 바닥재 성분의 결정화유리는 표면에서부터 수지상(dendrite)의 결정이 생성되는 반면 내부 모상에는 생성된 결정이 없이 유리상으로 존재한다. 그러나 TiO_2 가 첨가된 시편에서는 내부 결정화기구에 의해 모든 부분에서 균일하게 결정이 발생한다. TiO_2 첨가량에 따라 내부 결정화도가 함께 증가되면서 표면 결정층의 두께는 감소하고 모상내의 결정 밀도는 높아졌다. 수지상의 표면 결정층 내에 TiO_2 에 의해 형성된 결정이 표면결정 성장과 다른 각도로 성장된 경우, SEM 사진에서 짙은 회색으로 나타나며, 여러 개의 구 또는 타원형 결정들이 모여진 다발 형태를 보였다.

TiO_2 첨가량이 8% 이상인 시편에서는 내부 모상이 흰 부분과 검은 부분으로 구분되어 관찰되었다. 검은 부분은 결정들이 짙게 차 있었으며, 흰 부분은 잎사귀와 구 모양의 결정입자들이 뿌려진 듯한 모습을 나타내었다. EDXS 분석 결과, 그 두 부분의 성분 차이는 거의 없었고 다

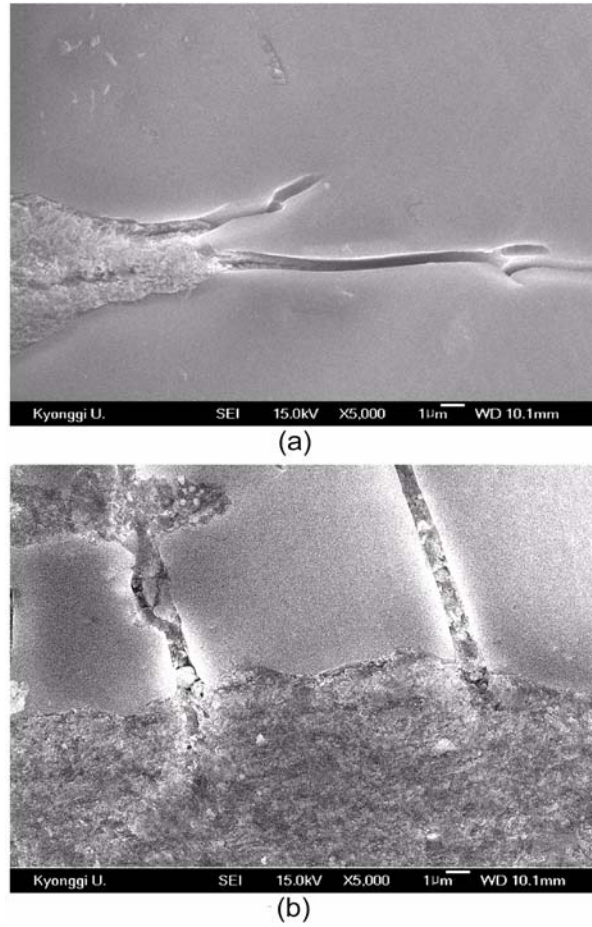


Fig. 8. The cracks occurred at the boundary between the dendrite-shaped surface crystal and glassy matrix propagating toward (a) crystal growth direction and (b) perpendicular to crystal growth direction.

같이 β -spodumene상이며, 이로부터 본 시스템 조성에서 결정성장 거동이 결정의 종류에 영향을 미치는 영향은 미미하며 대부분 결정의 방향 및 형태에 영향을 주는 것으로 보인다. 수지상의 표면결정과 유리질 모상 간의 경계부분에서 균열이 관찰되기도 하였는데 이는 두 영역간의 열팽창계수 차이 또는 물부피에 따른 응력이 발생했기 때문으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교 2008년도 교내 일반 연구과제 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. E. Benavidez, C. Grasselli and N. Quaranta, *Ceram. International*, **29**(1), 61 (2003).
2. S. Kumar, J. Stewart and S. Mishra, *Inter. J. Environ.*

- Studies **61**(5) 551 (2004).
3. C. T. Kniess, J. C. de Lima, P. B. Prates, N. C. Kuhnlen and H. G. Riella, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 4819 (2007).
 4. C. Leroy, M. C. Ferro, R. C. C. Monteiro and M. H. V. Fernandes, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**(2), 195 (2001).
 5. M. Erol, S. Küçükbayrak and A. Ersoy-Mericboyu, *Fuel*, **86** (5-6) 706 (2007).
 6. Z. Strnad, *Glass-ceramic Materials: Glass Science and Technology*, p. 85-97, Elsevier Science Publishing Co., New York, USA (1986).
 7. W. H. Kim and S. G. Kang, *J. Cerm. Proc. Res.*, to be published, (2009).
 8. W. Holand and G. Beall, *Glass Ceramic Technology*, p. 53-55, The American Ceramic Society, USA (2002).
 9. M. F. Berard and D. R. Wider, *Fundamentals of Phase Equilibria in Ceramic Systems*, p. 25, R.A.N., USA (1990).