

석탄바닥재로 제조된 결정화 유리의 물리적 특성에 미치는 Li₂O 첨가 영향

엄누리 · 강승구[†]
경기대학교 신소재공학과

Influence of Li₂O Addition on Physical Properties of Glass-Ceramics Fabricated Using a Coal Bottom Ash

Noo Li Um and Seunggu Kang[†]

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

(2010년 1월 11일 접수 : 2010년 1월 28일 최종수정 : 2010년 1월 30일 채택)

Abstract Glass-ceramics were fabricated by heat-treatment of glass obtained by melting a coal bottom ash with Li₂O addition. The main crystal grown in the glass-ceramics, containing 10 wt% Li₂O, was β -spodumene solid solution, while in Li₂O 20 wt% specimen was mullite, identified using XRD. The activation energy and Avrami constant for crystallization were calculated and showed that bulk crystallization behavior will be predominant, and this expectation agreed with the microstructural observations. The crystal phase grown in Li₂O 10 wt% glass-ceramics had a dendrite-like shaped whereas the shape was flake-like in the 20 wt% case. The thermal expansion coefficient of the Li₂O 10 wt% glass-ceramics was lower than that of the glass having the same composition, owing to the formation of a β -spodumene phase. For example, the thermal expansion coefficient of Li₂O 10 wt% glass-ceramics was 20×10^{-7} , which is enough for application in various heat-resistance fields. But above 20 wt% Li₂O, the thermal coefficient expansion of glass-ceramics, on the contrary, was higher than that of the same composition glass, due to formation of mullite.

Key words glass-ceramics, coal bottom ash, Li₂O, crystallization, thermal expansion coefficient.

1. 서 론

국내 'Y' 화력 발전소로부터 발생하는 석탄재의 양은 연간 600만 톤으로, 이중 가버워서 집진기로 포집되는 비산재는 약 80%, 연소로 밑으로 배출되는 바닥재는 약 20%를 차지한다.^{1,2)} 비산재의 경우에는 많은 재활용 연구가 진행되어 콘크리트, 벽돌, 시멘트 제품 등에 사용되고 있지만, 바닥재의 경우 조성이 균일하지 못하여 관련 연구가 많지 않은 실정이다. LAS(Li₂O-Al₂O₃-SiO₂)계 결정화 유리는 열적 특성이 우수하기 때문에 가스레인지 상판, 방화창, 난로의 열선 투과용 부품 등에 사용되고 있다. 화력 발전소의 부산물인 석탄 바닥재는 주성분이 SiO₂와 Al₂O₃이어서 적절한 수식제를 첨가하면 용융 및 유리 형성이 쉽게 된다는 특징이 있다. 이에 따라 최근에는 바닥재를 재활용하여 물성이 좋은 결정화 유리(glass-ceramics)를 만드는 연구가 일부 진행되고 있다.³⁾ Kniess는 석탄 바닥재를 이용하여 결정화 유리를 제조하고 그 열적 특성을 분석하였고,⁴⁾ Kang 등은 석탄 바닥재-Na₂O-Li₂O

계 유리의 결정화 거동을 연구하였다.⁵⁾ 본 연구에서는 석탄바닥재를 유리의 주원료로 재활용하고, 이에 수식제로 Li₂O를 첨가하여 LAS계 유리를 제작하였다. DTA를 이용한 비등온 열 분석법으로부터 계산된 결정화 온도를 측정하여, 유리의 열처리 조건을 선택하고, 이로부터 β -spodumene 결정상이 생성된 결정화 유리를 제조하였다. 활성화 에너지 및 Avrami 상수를 계산하여 결정화 거동을 예측하고 이를 실제 미세구조와 연계하여 평가하였다. 또한 Li₂O를 첨가된 유리 및 결정화 시편의 열팽창 계수를 측정하여 내열 분야로의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 석탄 바닥재의 화학적 성분 분석을 Table 1에 나타내었다. 석탄바닥재는 약 18 wt%의 미연 탄소를 함유하고 있으므로, 이를 그대로 용융하면 가스를 발생시켜 유리 내 결함의 원인이 될 수 있다. 따라서 실험 전에 바닥재를 1000°C에서 3 시간 동안 하소 처리를 하여, 미연 탄소를 제거하였다. 미연 탄소가 제거된 바닥재의 용융 온도를 낮추기 위하여 수식제로서 Li₂CO₃를 선택하였다.

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

Table 1. Chemical composition 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	P ₂ O ₅	MnO	C	ZrO ₂	lg. loss
45.5	18.6	8.1	2.2	0.8	0.2	0.5	1.3	0.2	0.1	18.1	0.3	4.1

원료 분말들의 혼합은 지르코니아 불을 이용하여 24 시간 건식 불밀을 하였다. 혼합된 배치(batch) 분말은 알루미나 도가니를 이용하여 전기 용융로에서 1350°C로 20 분간 용융한 후, 시편의 파괴 방지를 위하여 미리 열처리된 흑연 몰드에 부어 유리 시편으로 제조하였다. 얻어진 유리 시편의 기본적인 열분석을 위하여 45 μm 이하로 분쇄한 후 백금 도가니를 이용하여 20 K·Emin⁻¹의 승온 속도로 DTA 분석을 실시하였다. 분석 결과로부터 결정화 온도를 확정하고, 그 온도에서 유리 시편을 5 시간 동안 열처리를 하여 결정화 유리를 제작하였다.

결정화 유리의 결정상 분석을 위하여 XRD(X-ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.) 분석을 실시하였고, 열적 특성은 CTE(Coefficient Thermal Expansion; DIL 402, NETZSCH)를 이용하여 측정하였다. 결정화 유리의 절단면에 대한 미세구조 분석을 위하여 2 vol%의 HF 용액에 30초 동안 에칭(etching) 처리한 후 SEM(Scanning Electron Microscope; JSM-6500F, JEOL Co.)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

석탄 바닥재(coal bottom ash)의 용점을 낮추기 위하여 수식제로 Li₂O를 선택하여 0~30 wt% 범위로 첨가하였다. Li₂O의 첨가량이 5 wt% 이하인 경우에는 1600°C 이상의 고온에서만 용융이 가능하였고, 25 wt% 이상에서는 용융을 시킨 후 냉각할 때 유리가 형성되지 않고 바로 결정화가 발생되었다. 본 실험에서 제조된 유리의 R(망목구조 형성이온 당 산소이온 비)값을 계산하여 Table 2에 나타내었다. 여기서 시편명의 B는 바닥재(bottom 분), L은 Li₂O, 그리고 마지막에 쓰인 숫자는 Li₂O 첨가량 (wt%)을 뜻한다. 순수한 SiO₂ 유리에 대하여 R = (2 oxygens)/(1 silicon) = 2로 계산되며, 수식 산화물이 첨가되면 R 값은 2보다 크게 되는데 이 경우, 순수 SiO₂ 유리에 비하여

망목구조의 끊어짐이 발생되면서 구조가 약해지고 따라서 그 용융점이 낮아진다.⁶⁾

예비 실험 결과, 석탄 바닥재-Li₂O계에서는 1350°C로 용융시키기 위해서는 R > 2.2, 실투(devitrification)가 발생하지 않으려면 R < 5.0 인 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 유리 형성에 적절한 Li₂O의 첨가량을 10~20 wt% 범위로 정하였으며 이는 R = 2.6~3.7 범위에 해당한다. 제조된 유리에 대하여 승온 속도를 달리하여 측정된 DTA 그래프를 Fig. 1에 나타내었다. 유리를 가열하면 먼저 유리상과 과냉각액체 구조로 전이되면서 흡열반응이 발생하는 데 이때 온도를 유리 전이온도(T_g)라 한다. 이후 더 높은 온도에서 결정화가 발생하면서 발열반응이 일어나는데 이때 온도를 결정화 온도(T_p)라고 한다. Fig. 1의 DTA 결과에서 전형적인 흡열 반응 피크 온도인 T_g 및 발열 반응 피크 온도인 T_p를 여러 개 확인할 수 있다. 발열피크가 많은 것은 그만큼 다양한 결정상들이 생성된 것을 의미한다. 승온 속도가 증가하면 전반적으로 피크의 위치가 더 높은 온도로 이동하고, 발열과 흡열 피크의 강도가 증가하였다. BL10 과 BL15 시편의 주 발열 피크 위치는 서로 유사하며 따라서 동일한 결정상 생성에 따른 발열 현상으로 생각된다. 그러나 BL20은 주 발열 피크 위치가 BL10 및 BL15에 비해 매우 낮은 온도 쪽에 위치함으로 BL10 및 BL15 시편과는 다른 새로운 결정상이 형성된 것으로 생각된다.

결정화 유리 시편은 Fig. 1의 DTA 그래프로 부터 측정된 주 발열 피크 온도에서 5시간 열처리하여 제조하였다. 유리 및 결정화 유리의 결정상 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유리 시편 (a)에서는 Li₂O 첨가량에 관계없이 모두 결정상 피크가 보이지 않고, 넓고 완만한 전형적인 유리질 패턴을 나타내었다. 결정화 유리 시편(b)에서는 Li₂O 첨가량이 10 및 15 wt% 인 경우에 주 결정상으로 β-spodumene이 나타났으며, 그 외에 약간의 Li₂SiO₃ 및 mullite 상도 형성되었다. Li₂O 첨가량이 20 wt%가 되면, β-spodumene 결정상 피크는 소멸되고 mullite 상이 주결정상으로 나타났다. Fig. 1의 DTA 그래프와 Fig. 2의 XRD 결과를 연계하여 분석하면, β-spodumene은 680°C, mullite는 520°C에서 생성되는 것을 알 수 있다.

유리 시편을 열처리하여 결정화시킬 때 활성화 에너지, E는 DTA 그래프에서 얻어진 정보를 이용하여 다음과 같이 Kissinger 식으로 계산할 수 있다.⁷⁾

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \left(\frac{E}{RT_p}\right) + constant \quad (1)$$

Table 2. R-values* of glass specimens.

Specimen I.D.	R-value
BL5	2.2
BL10	2.6
BL15	3.1
BL20	3.7
BL25	4.3
BL30	5.0

*R = (oxygen/network former cation) ratio

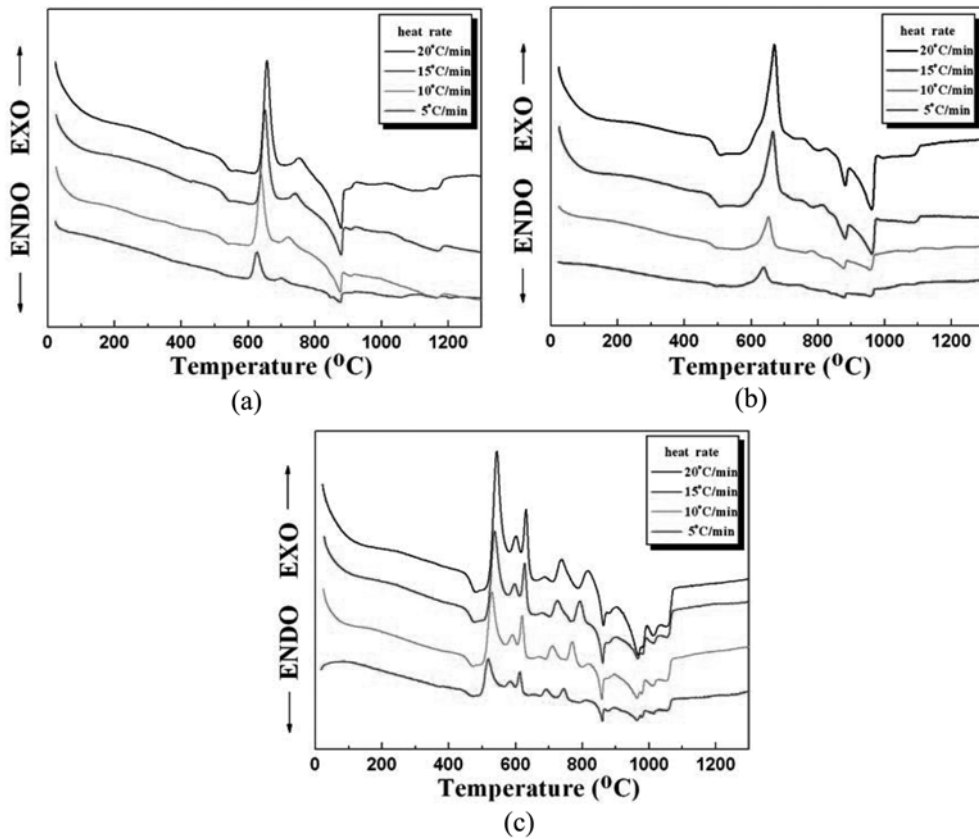


Fig. 1. DTA curves for glass with different heating rates. (a)BL10, (b)BL15 and (c) BL20.

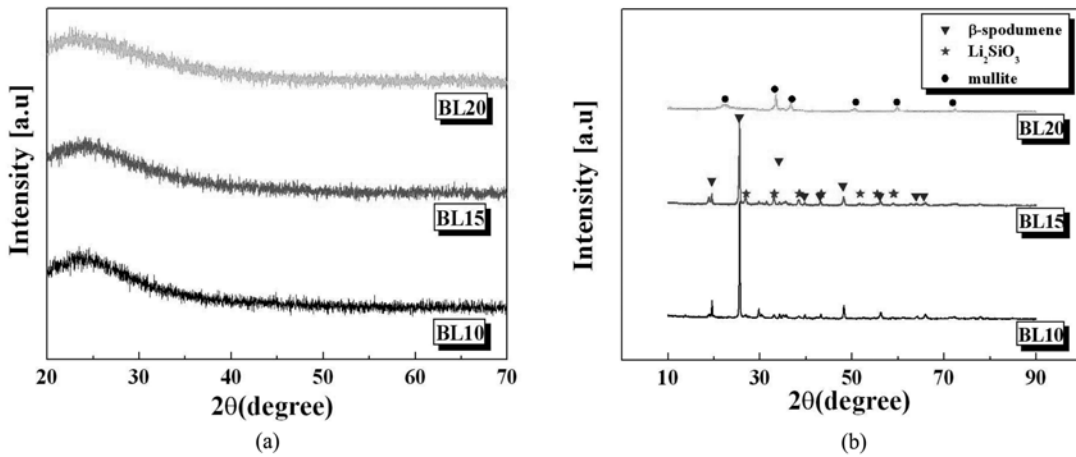


Fig. 2. XRD results for (a) glass and (b) glass-ceramics specimens.

T_p 는 주 발열 피크(K), α 는 승온속도($K \cdot \text{min}^{-1}$), R 는 기체상수 ($8.3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)이다. 식 (1)로부터 얻어진 결정화 활성화 에너지 값을 Table 3에 나타내었다. 결정화 유리에서 결정 형성에 따른 활성화 에너지는 보통 200~400 $\text{kJ} \cdot \text{Emol}^{-1}$ 범위인데 200에 가까울수록 내부 결정화 기구에 의해 결정이 형성된다고 알려져 있다.⁸⁾ 본 연구에서 제조된 결정화 유리 시편들은 활성화 에너지가 273~290 $\text{kJ} \cdot \text{Emol}^{-1}$ 범위에 있어 비교적 내부 결정화 거

동이 우세할 것으로 예상된다.

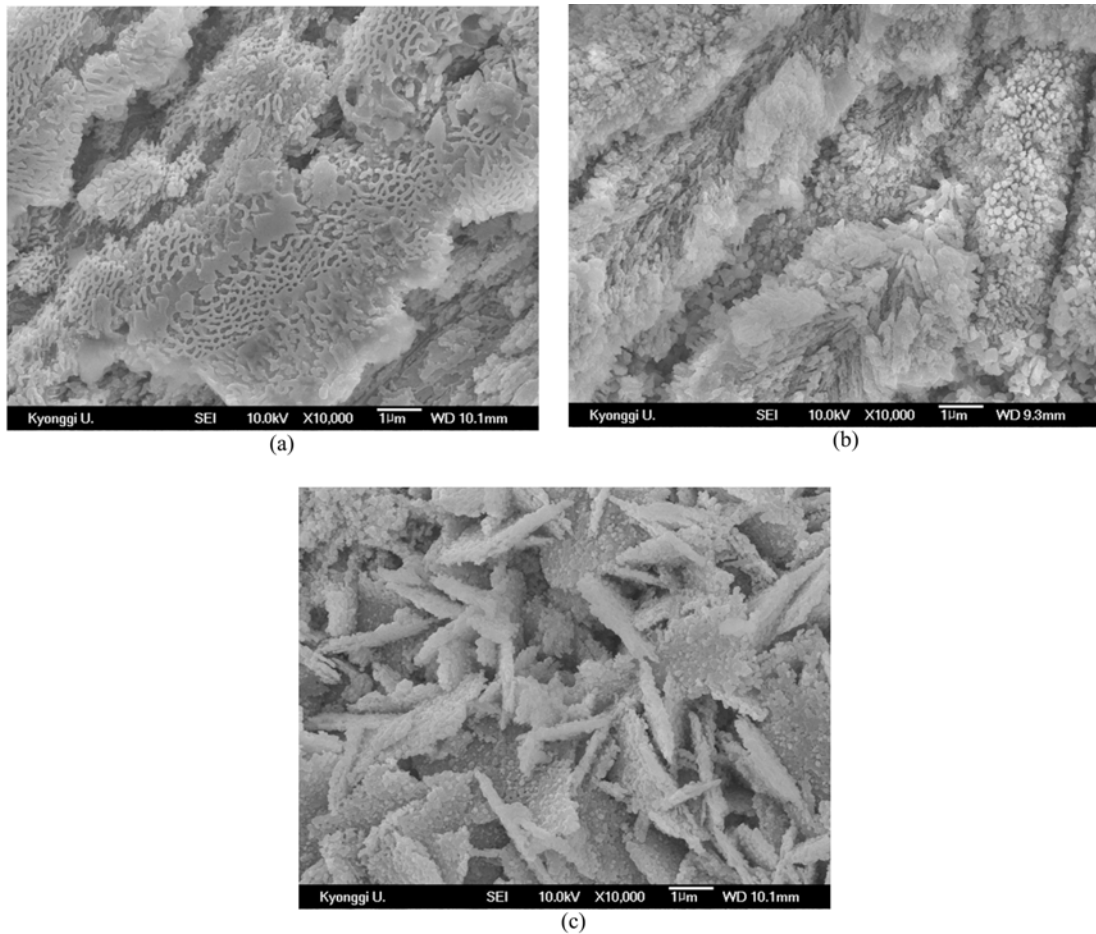
또한, 결정화 과정에서 결정화 거동 특성을 예측하는 기준 중의 하나인 Avrami 상수 값은 Augis-Bennett가 제안한 아래의 식 (2)를 이용하여 계산하였다.⁹⁾

$$n = \frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (2)$$

여기서 ΔT_{FWHM} 은 DTA 그래프에 나타난 주 발열 피크

Table 3. Crystallization temperature, activation energy and Avrami constant for glass specimens.

Specimen I.D.	Exothermal peak* temperature (°C)	Activation energy (kJ/mol)	Avrami constant (n)
BL10	656.85	290.5	2.6
BL15	669.13	274.9	2.4
BL20	543.66	273.4	2.2

*obtained at heating rate 20 K · min⁻¹ in DTA**Fig. 3.** SEM photographs for (a) BL10, (b) BL15 and (c) BL20.

의 반가폭(K)이다. 계산된 Avrami 상수 값을 Table 3에 나타내었다. Avrami 상수는 통상 1~4 범위에 있는데 1에 가까울수록 표면에서 1차원적 결정이 성장되고, 또한 4에 가까울수록 내부에 3차원적 결정이 성장한다고 보고되어 있다.¹⁰⁾ 따라서 Avrami 상수로 부터 본 연구에서 제조된 결정화 유리 시편은 2차원적으로 내부 결정화가 이뤄질 것으로 예상된다.

활성화 에너지 및 Avrami 상수 값으로 부터 예측된 결정 성장 거동이 실제로 결정화 유리 시편에 나타났는지 평가하기 위하여, 시편의 미세구조를 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 관찰 결과, 모든 시편에서 표면 결정화는 발생하지 않았고, 내부결정화가 나타났다. Fig.

3(a)에 BL10의 경우 그물 망 무늬의 결정상이 형성된 것을 볼 수 있다. 그물 망 형태는 나뭇가지 모양 즉, 수지상(dendrite)의 결정들이 서로 다른 방향에서 성장하다가 서로 교차하여 형성된 것으로 생각된다. 이러한 수지상 및 그물 망 무늬의 결정은 Fig. 2의 XRD에서 확인한 바와 같이 β-spodumene 상이다.

Fig. 3(b)에 BL15의 경우, 얇은 잎사귀 모양의 판상 결정들이 겹쳐진 모습을 보이는데 일정한 방향성을 나타내고 있다. 이는 수지상 결정이 잎사귀 형태로 성장된 것으로 생각된다. 또한 마이크로 미터(µm) 이하 크기의 입자들이 흩뿌려진 형태도 관찰 할 수 있다. Fig. 3(c)의 BL20 시편에는 마이크로 미터(µm) 이하 크기의 판상 결

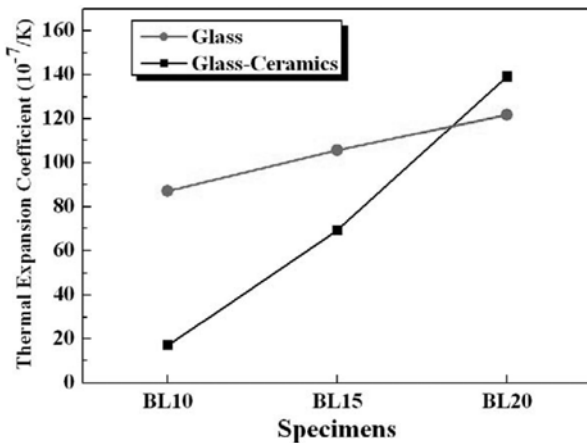


Fig. 4. Thermal expansion coefficient for glass and glass-ceramics containing various Li₂O contents.

Table 4. Thermal expansion coefficient of crystal phases found at glass-ceramics (excerpt from references [11,12]).

Phase	Thermal expansion coefficient
β-spodumene	9×10^{-7} (20~1,000°C)
Li ₂ SiO ₃	66×10^{-7} (20~500°C)
Mullite	61×10^{-7} (20~800°C)

정이 생성되었다. 일부 침상처럼 보이는 결정도 있으나 이것은 얇은 판상 결정이 사진 면에 수직에 가깝게 세워져 있는 것이다. 이 얇은 판상은 Fig. 2의 XRD 결과로부터 mullite 결정상임을 알 수 있다.

본 실험에서 제조된 LAS계 유리 및 결정화 유리 시편의 열팽창 계수를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 유리와 결정화 시편 간에 큰 차이를 볼 수 있다. 예를 들어, BL10의 경우, 유리의 열팽창 계수는 결정화 시편에 비해 4.6 배 높게 나타났다. 유리 및 결정화 시편 모두, Li₂O 첨가량이 증가하면 열팽창 계수가 증가하였으나, 결정질 시편의 증가율이 더 크게 나타났다. 결정질 시편에서 Li₂O 첨가량에 따라 열팽창 계수가 함께 증가하는 것은 Fig. 2의 결정상 결과에 관련이 있다. BL10 시편의 주결정상인 β-spodumene에 비해 Li₂O가 증가됨에 따라 나타나는 Li₂SiO₃ 및 mullite 결정은 Table 4에 나타낸 바와 같이,^{11,12)} 그 열팽창 계수가 6배 이상 높다. 따라서 Li₂O가 증가됨에 따라 결정화 시편의 열팽창 계수도 함께 증가하는 것으로 생각된다. 특히 BL20의 경우, 결정화 시편의 열팽창 계수가 유리의 경우 보다 더 높았다. 이는 Fig. 2(b)의 XRD 결과에서 Li₂O가 20% 첨가된 결정화 유리는 비록 mullite가 주상이긴 하지만 피크 강도가 Li₂O가 15% 첨가된 시편에 비해 크게 낮게 측정된 결과로부터 설명될 수 있다. 즉 Li₂O가 20% 첨가된 결정화 유리는 15% 첨가 시편에 비해 결정화도가 더 낮

으므로, 즉 유리질인 모상의 분율이 높으므로, 그 열팽창 계수 값이 유리와 유사하게 측정된 것으로 보인다.

이로부터, LAS계 유리의 열팽창 계수를 낮추기 위해서는 결정화가 필수이며, 그 중에서도 β-spodumene 상이 생성되어야 함을 알 수 있다. 본 연구에서와 같이 석탄 바닥재에 Li₂O를 첨가하는 경우, 20 wt% 이상이 되면 오히려 유리 시편보다 낮은 값을 갖게 된다. Fig. 4에 보인 바와 같이 Li₂O를 10 wt% 첨가된 결정화 유리 시편의 열팽창 계수는 20×10^{-7} 로서 내열이 요구되는 다양한 분야에 적용될 가능성을 보였다.

4. 결 론

석탄 바닥재로 제조된 유리의 결정화 거동에 수식제인 Li₂O 첨가는 결정 성장 거동, 생성된 상 종류 그리고 물성 등에 큰 영향을 주었다. 석탄 바닥재-Li₂O계에서 1350°C로 용융시키기 위해서는 $R > 2.2$, 실패가 발생하지 않으려면 $R < 5.0$ 인 것으로 나타났다. Li₂O 첨가량이 10 및 15 wt% 인 결정화 유리 시편에서의 주 결정상은 β-spodumene이었으며, 그 외에 약간의 Li₂SiO₃ 및 mullite 상도 형성되었다. Li₂O 첨가량이 20 wt%인 결정화 유리에서는 β-spodumene 결정상은 소멸되고 mullite 상이 주 결정상으로 나타났다. Li₂O가 10~25 wt% 첨가된 시편의 활성화 에너지를 계산한 결과, 내부 결정화가 발생할 것으로 예측되었으며, 이는 미세구조 관찰 결과와도 잘 일치하였다. Li₂O 첨가에 따라 생성된 β-spodumene 결정상은 시편의 낮은 열팽창 계수에 기여하였으나, Li₂O를 20 wt% 이상 첨가하면 mullite가 생성되어 오히려 열팽창 계수가 다시 증가하였다. β-spodumene 결정상은 수직 상이거나 서로 다른 방향에서 시작된 수직상들이 겹쳐져서 그물 망 무늬를 나타낸 반면, mullite 결정상은 직경이 1 μm 이하의 얇은 판상 모양으로 생성되었다. Li₂O를 10 wt% 첨가된 결정화 유리시편의 열팽창 계수는 20×10^{-7} 로서 내열이 요구되는 다양한 분야에 적용될 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 사업, 자원재활용 기술개발 사업단의 연구비(3D-1-1) 지원으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. The Monthly Report in Major Electric Power Statistics, No. 334, Korea Electric Power Corporation, Korea (2007).
2. Press Report, The Office for Government Policy Coordination Korea (2006).
3. S. G. Kang, Kor. J. Mater. Res., **19**(2), 95 (2009).
4. C. T. Knies, J. C. de Lima, P. B. Prates, N. C. Kuhnen and

- H. G. Riella, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**, 4819 (2007).
5. S. G. Kang, *J. Kor. Cryst. Growth & Cryst. Tech.*, **19**(1) 25 (2009).
6. W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, p. 105, John Wiley & Sons, New York, USA (1975).
7. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
8. H. S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **6**(4), 307 (1991).
9. J. A. Augis and J. E. Bennett, *J. Thermal. Anal.*, **13**, 283 (1978).
10. G. X. Zhong, Y. Hui, C. Ming, H. Chen and S. F. Fang, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, **16**(5), 593 (2006).
11. O. A. Al-Harbi, E. M. A. Hamzawy and M. M. Khan, *J. Appl. Sci.*, **9**(16) 2981 (2009).
12. T. Chotard, J. Soro, H. Lemerrier, M. Huger and C. Gault, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 2129 (2008).