

Study on the glass-ceramics containing coal bottom ashes fabricated by 2-stages heat treatment method

Sinae Jo and Seunggu Kang[†]

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

(Received November 8, 2010)

(Revised December 3, 2010)

(Accepted December 10, 2010)

Abstract The glass-ceramics containing bottom ash (B/A) which was a by-produced from an electrical power plant was fabricated and its crystalline phase, microstructure and mechanical properties were analyzed. At first, the glass was fabricated by adding modifier oxide Li_2O to lower the melting temperature of coal bottom ash. The glass obtained was heat-treated by using a 2-stage process to crystallize, that is to say, to increase the degree of crystallization in the glass-ceramics, the first heat treatment for nucleation was performed followed by the secondary one for the growth of nucleates. The main crystalline phase formed in the glass-ceramics was β -spodumene and the secondary phase was Li_2SiO_3 . It was recognized that the degree of crystallization of glass-ceramics was increased with a holding time of the secondary heat treatment stage. In the case of the specimens hold up to 3 hour, the crystallization was not completed and the microstructures and morphologies of crystalline phase were not uniform. In the specimens of holding time over 9 hours, the cracks were generated inside of it, so its compressive strength would decrease due them. In conclusion, it was able to obtain the optimum condition to fabricate the glass-ceramics having the properties of high crystallization degree, uniform microstructures and morphologies and the high mechanical strength.

Key words Coal bottom ash, Glass-ceramics, 2-Stage heat treatment, Nucleation, Crystal growth, Compressive strength

2단계 열처리법으로 제조된 석탄바닥재가 주성분인 결정화 유리에 관한 연구

조시내, 강승구[†]

경기대학교 신소재공학과, 수원, 443-760

(2010년 11월 8일 접수)

(2010년 12월 3일 심사완료)

(2010년 12월 10일 게재확정)

요 약 화력발전소에서 배출된 석탄 바닥재(bottom ash, B/A)를 이용하여 결정화 유리를 제조하고 그 결정상, 미세구조 및 기계적 특성을 분석하였다. 먼저 바닥재의 용융점을 낮추기 위해 수식제로 Li_2O 를 첨가하고 용융하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 2단계 열처리 공정을 이용하여 결정화시켰다. 즉 핵형성을 위한 1차 열처리를 한 후 결정성장을 시키는 2차 열처리를 행함으로써 결정화도를 높이고자 하였다. 제조된 결정화유리에는 주 결정상으로 β -spodumene상이 그리고 부차적인 상으로 Li_2SiO_3 이 생성되었다. 결정화된 시편의 결정화도는 2차 열처리 공정의 유지시간이 길수록 증가하였다. 유지시간이 3시간 이하일 때의 시편의 미세구조는 결정화가 완전히 일어나지 않았고 불균일한 형상을 보였으며 또한 9시간 이상이면 시편 내부에 균열이 발생하였으며, 이로 인하여 기계적 강도가 감소하였다. 결론적으로 시편의 결정화도가 우수하고, 미세구조가 균일하면서 기계적 강도값이 가장 높은 물성을 갖는 유리상의 제조가 가능한 조건을 얻을 수 있었다.

1. 서 론

최근들어 국내 화력발전소 건설이 계속 증가추세에 있으며[1], 더불어 화력발전소에서 배출되는 석탄재의 양도

늘어나 연년 약 6백만 톤에 달한다고 알려져 있다[2]. 석탄재 배출량 증가로 인하여 발전소 내 매립지(reclamation pond)도 점차 한계에 도달하고 있는 실정인어서, 석탄재를 안정적인 방법으로 대량 처리할 뿐만 아니라 동시에 부가가치가 있는 제품으로 제조하는 방법이 절실히 요구되고 있다.

석탄재는 약 20%의 비산재와 80%의 바닥재로 구성 되어 있으며 그중 비산재는 알루미늄 실리카 계통의 구

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-249-9767
Fax: +82-31-244-6300
E-mail: sgkang@kyonggi.ac.kr

형 입자 형태로 포졸란(Pozzolan) 특성을 지니고 있어 1980년대부터 콘크리트, 벽돌, 타일 등의 제품 생산에 재활용되고 있다. 바닥재는 석탄이 발전소 보일러 내에서 연소될 때 괴상 또는 입경이 큰 재 성분이 하부로 낙하된 것으로 이는 비산재와 달리 균일하지 못한 형상 및 조성 등으로 인하여 재활용에 한계가 있어 거의 매립 처리를 하고 있는 실정이다[3-5].

최근 이러한 바닥재를 용융에 의한 유리화 및 열처리에 의한 결정화 유리로 제조하여 건축 및 토목 재료로 사용하려는 연구가 진행되고 있다. 그런데 바닥재는 여러 가지 산화물로 되어있어 유리화가 가능하지만, 용융 온도가 비교적 높은 편이어서 용점을 낮춰주는 수식제를 첨가하는 것이 공정에 유리한 것으로 알려져 있다.

본 연구의 목적은 바닥재에 수식산화물인 Li_2O 를 첨가하여 유리 및 결정화 유리를 제조하고, 이로부터 기계적 강도가 우수한 건축자재로서의 활용방안을 모색하고자 한다. 특히 결정화 유리는 결정화도에 따라 기계적 강도가 크게 변화하므로, 핵형성을 위한 1차 열처리를 한 뒤 결정성장을 위한 2차 열처리를 시키는 2단계 열처리 공정을 적용하였다. 특히 결정성장을 위한 2차 열처리 단계에서 유지 시간에 따른 결정화 유리의 결정화도, 미세구조, 기계적강도의 변화를 집중적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

석탄 바닥재의 화학적 성분을 XRF로 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 석탄 바닥재에는 미연탄소가 약 18 wt%가 존재하는데 이것을 제거하기 위하여 1000°C의 전기로에서 3시간 동안 하소처리를 하였다. 하소된 석탄바닥재는 45 μm 크기의 미분만 걸러낸 후 Li_2O 를 15 wt% 혼합한 뒤 지르코니아 불을 이용하여 24시간 건식불밀 하였다.

혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 1350°C의 전기로에서 20 min 동안 용융한 후 T_g (glass transition temperature)보다 약 10°C 높은 온도인 약 516°C로 가열된 흑연 몰드에 부어 냉각시 발생하는 열응력을 제거하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리 시편을 45 μm 로 분쇄한 후 DTA(Differential Thermal Analysis; STA 409 C/CD, Netzsch Co.)를 통하여 열적 특성을 분석 하

였다.

DTA로부터 얻어진 데이터로부터 핵형성 온도 및 결정성장 온도를 측정하여, 유리시편을 결정화시키기 2단계 열처리를 행하였다. 즉 핵형성을 위한 1차 열처리 및 결정성장을 위한 2차 열처리를 순차적으로 시행하였다. 제조된 결정화 유리 시편의 결정상은 XRD(X-ray Diffractometer; D/MAX-C, Rigaku Co.)로 분석하였다. 또한 결정화유리의 미세구조는 시편을 2% HF용액에서 1분간 처리한 뒤 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; HSM-6500F, JEOL Co.)을 통하여 관찰하였다. 압축강도를 측정하기 위한 시편은 1×1×1 mm인 정육면체로 준비하였고 시편 3개의 값을 평균으로 압축강도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구 전에 실시된 예비실험을 통하여 제조된 유리 시편에 대하여 여러 가열속도에 따른 DTA 분석을 행하였고 그로부터 얻어진 중요한 피크 온도를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 가열속도가 증가할수록 발열 및 흡열 피크 크기가 증가되며, 동시에 피크 온도가 더 높아지는 경향을 나타낸다. DTA의 500°C 부근의 첫 번째 흡열피크는 유리 전이(T_g)에 관련된 것이고, 600~850°C 범위에 존재하는 3개의 발열피크는 결정화와 결정구조의 전이에 관련된 것이다.

DTA 분석법은 유리의 비등온 결정화 kinetics를 연구하는 방법으로 넓게 쓰이는데, 동역학적인 지표로 대표적인 것이 활성화 에너지(E)와 Avrami constant(n)이다. Avrami constant의 계산은 Augis-Bennett가 제안한 식 (2)로부터 계산할 수 있다[6].

$$n = \left(\frac{2.5}{\Delta T_{FWHM}} \right) \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (1)$$

여기서 ΔT_{FWHM} 은 DTA 그래프에서 발열피크의 반가폭(the full width at half maximum), T_p 는 결정화온도, E는 활성화 에너지를 의미한다. 승온속도 5°C/min로 분석된 DTA를 통해 얻어진 첫 발열피크 온도(T_{p1}) 668°C를 결정화 온도로 선택할 경우, n 및 E 값은 각각 1.97 및 263 kJ/mol로 계산되었다. 통상 Avrami constant는

Table 1

Weight percent of constitutional oxides of calcined coal bottom ash (B/A) and glass specimen

(wt%)

Oxide	SiO ₂	P ₂ O ₅	ZrO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO	Li ₂ O
Calcined B/A	58.6	0.1	0.4	1.7	23.9	10.4	0.3	0.6	1.0	2.8	0.1	0
Glass	49.8	0.1	0.3	1.4	20.3	8.8	0.2	0.5	0.9	2.4	0.1	15.0

Table 2

The glass transition temperature (T_g) and crystallization temperatures (T_p) analyzed from the DTA curves measured with various heating rates for the glass specimen

	T_g	T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}
5°C	506	668	753	823
10°C	504	664	755	816
15°C	493	651	784	-
20°C	492	636	746	-

1~4범위이며 그 값이 1에 가까울수록 표면결정화 경향이 우세하며, 4에 가까워질수록 내부결정화 경향이 우세하게 발생한다고 알려져 있다. 또한 활성화 에너지는 100 kJ/mol 에 가까우면 내부결정화가 그 이상으로 높아지면 표면결정화가 발생할 경향이 높아진다고 알려져 있다. 따라서 본 조성의 유리시편을 열처리 시 내부결정화보다 표면 결정화가 우세할 것으로 예측할 수 있다[7].

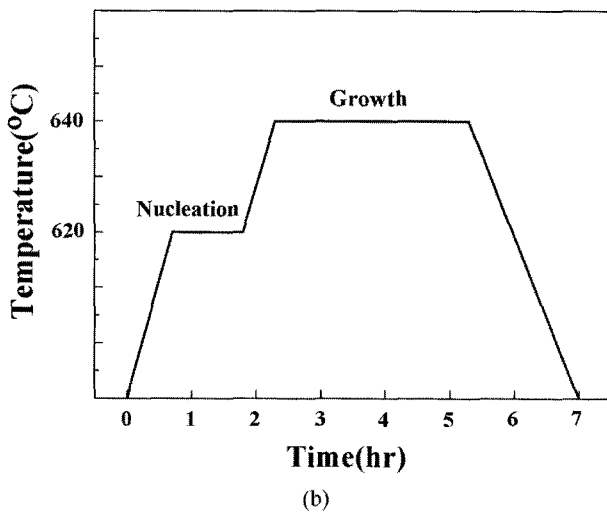
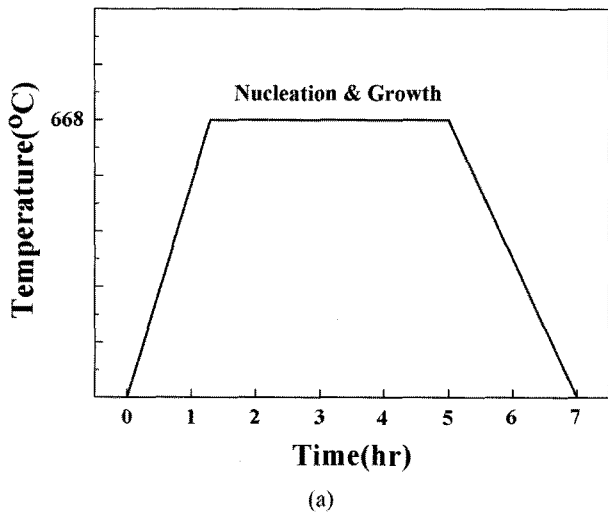


Fig. 1. Heat treatment schedule for glass-ceramics. (a) 2-stages heat treatment consisting of nucleation and growth steps. (b) 1-stage heat treatment in which nucleation and growth steps are overlapped.

따라서 본 연구에서는 표면 결정화가 우세하다고 예상되는 석탄바닥재-Li₂O계 결정화 유리의 결정화도를 증진시키기 위해 2단계 열처리 공정을 선택하였다. 즉 최적의 핵형성온도에서 1차 열처리한 뒤, 최적의 결정성장온도에서 2차 열처리하여 결정성장이 극대화 되도록 유도하였다[Fig. 1(a)]. 우선 최적의 핵형성온도를 구하기 위해 승온 속도 5°C/min로 분석된 DTA에서 측정된 T_g (506°C)와 T_{p1} (668°C) 온도 구간을 7개로 나누어 각각의 온도(T_n)에서 유리를 2시간 동안 핵형성 열처리를 하였다[8].

각 온도(T_n)에서 핵형성 열처리된 시편들에 대해서 다시 DTA 분석을 하여, 결정화 피크(T_p)를 측정 후, 각 시편의 T_n 및 T_p 값을 좌표 상에 표시하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 핵형성 온도가 높

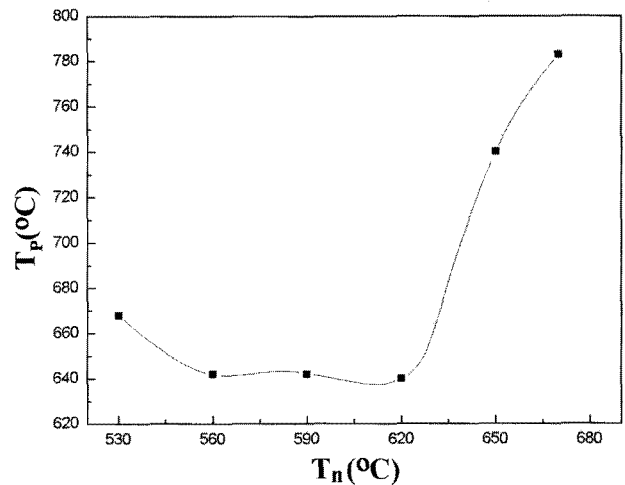


Fig. 2. Relationship between T_p and T_n measured from the DTA for the glass-ceramics.

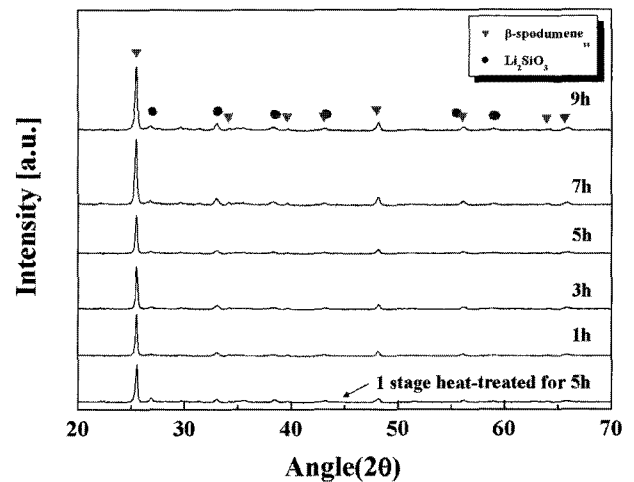


Fig. 3. XRD patterns of glass-ceramics fabricated by 2-stage heat treatment with various holding time 1~9 hr. The graph at the bottom showed the peaks for the glass-ceramics fabricated by 1-stage heat treatment at 668°C/5 hr.

아질수록 결정성장온도는 낮아진다. 일반적으로 핵이 많이 생성된 시료일수록 결정화에 의한 발열피크 온도는 낮아진다고 보고되어 있다[9]. 그러나 핵형성 온도가 620°C를 넘으면 다시 결정성장 온도가 높아진다. 따라서 최적의 핵형성 온도는 620°C이며 이에 따른 최적의 결정성장온도는 640°C로 추정되었다.

Fig. 3은 620°C에서 1차 열처리하여 핵형성을 시킨 시편에 대하여 640°C에서 2차 열처리를 시킬 때 유지시간을 변수로 하여 제조된 시편의 XRD 측정 결과이다. 결정은 β -spodumene이 주상으로 나타났고, Li_2SiO_3 가 부차적인 상으로 나타났다. 1단계 열처리방법[Fig. 1(b)]으로 제조된 시편의 주피크의 강도가 2단계 열처리 방법

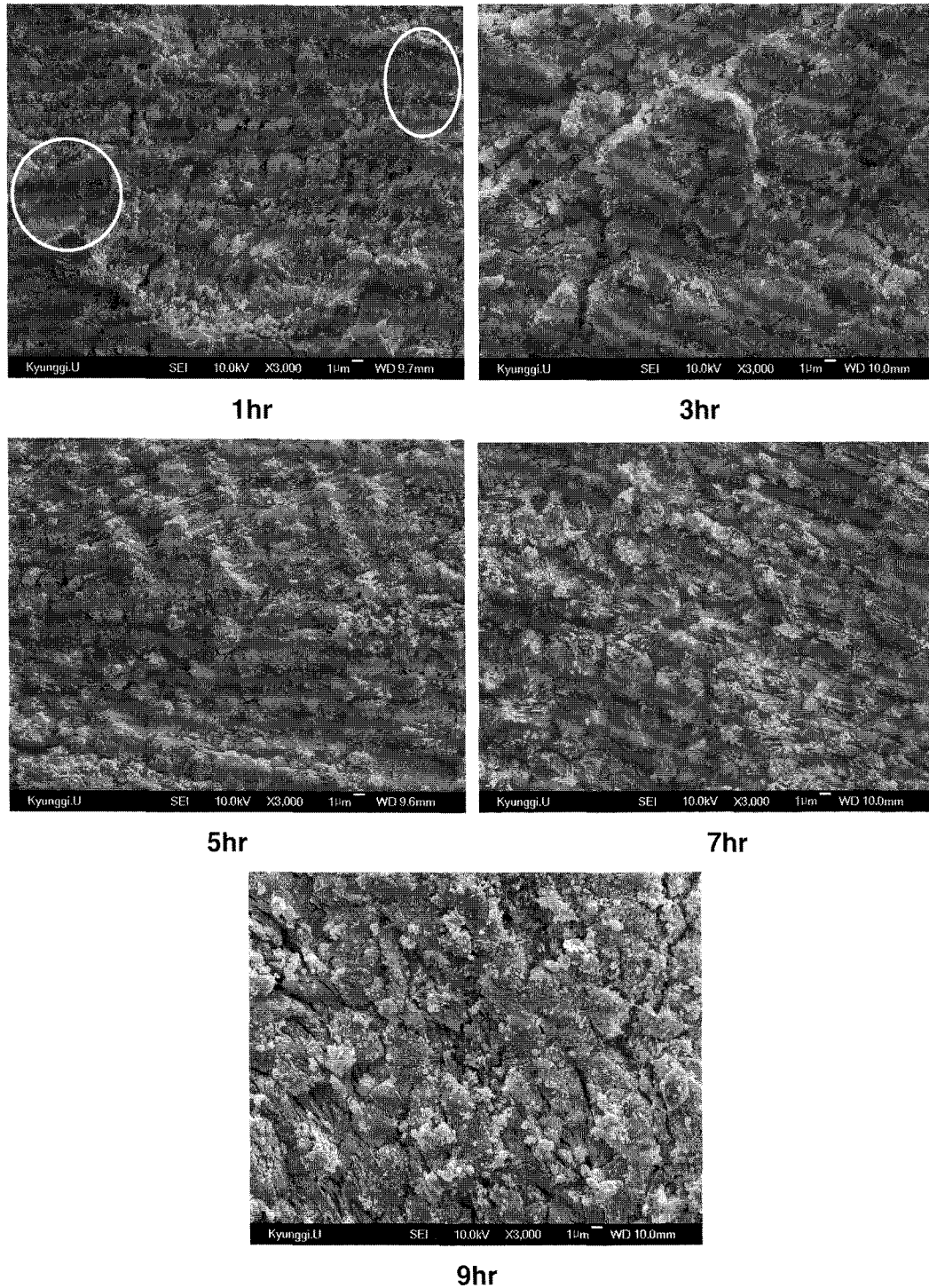


Fig. 4. Microstructures observed by SEM for glass-ceramics heat treated at crystal growth temperature, 640°C with various holding time after nucleated at 620°C for 2 hr. The specimens was treated with 2 % HF solution for 1 min before observation.

으로 제조된 시편과 비교해 확실히 낮은 것을 확인할 수 있었다. 결정화 열처리시 유지시간의 변화는 결정상의 종류에 거의 영향을 미치지 않았으나, 유지시간이 증가할수록 주 피크의 강도, 즉 결정화도가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 유지시간이 9시간인 시편의 피크 강도는 7시간인 시편에 비해 감소되었기에 결정성장을 위한 2차 열처리 공정에서 최적의 유지시간은 7시간으로 나타났다.

Fig. 4은 결정화를 위한 2차 열처리 공정의 유지시간에 따른 결정화 유리의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 1시간 유지된 시편을 보면 결정화가 충분히 일어나지 않고 미세구조가 불균일하다. 시편의 미세구조를 관찰하기 위해 2% HF용액에서 1분간 처리를 하였는데, 1시간 유지시편은 HF에 용출된 흔적이 여러 곳 관찰되었다(흰색 원으로 표시). 유리상은 HF에 대해 내화학성이 결정질에 비하여 매우 낮으므로 이러한 용출 흔적은 1시간 시편이 완전히 결정화되지 못하고 비정질 상이 많이 잔존하였음을 보여준다. 3시간 유지시편의 미세구조는 HF에 용출된 흔적이 관찰되지 않았으나 결정 모양이나 크기가 불균일하여 충분한 결정성장이 이루어지지 않은 것으로 나타났다. 그러나 유지시간이 5시간인 시편에서는 미세구조가 균일하고, 결정덩어리 내 침상다발의 배열이 매우 일정하였다. 본 논문에는 나타내지 않았으나 시편을 고배율로 관찰한 결과 결정덩어리는 한 방향으로 길게 자란 침상의 다발이었다. 7시간 유지 시편 역시 비교적 균일한 크기의 결정덩어리들이 배열된 미세구조를 나타내었다. 그러나 유지시간이 9시간인 시편은 결정 덩어리 간 균열이 뚜렷이 나타났다. 결정화 유리 시편에 균열이 발생하는 것은 모상에 생성된 결정과 유리질 간의 열팽창계수 또는 물부피 등의 물성이 다르므로 시편을 가열 또는 냉각하는 과정에서 결정-모상 경계에 열응력이 발생하기 때문이다. 석탄 바다가 주성분이고 주 결정상이 β -spodumene인 결정화

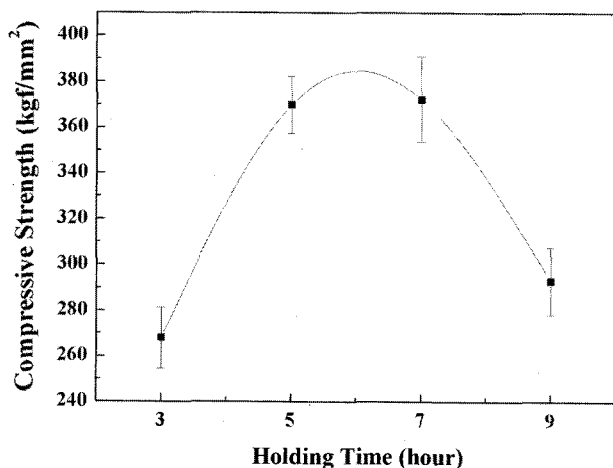


Fig. 5. Compressive Strength of glass-ceramics as a function of holding time at the crystal growth stage.

유리에서 균열이 자주 발생된다고 보고된 바 있다[10].

기계적 특성을 분석하기 위하여 압축강도 실험을 하였다. Fig. 5은 결정성장을 위한 2차 열처리 시 유지시간을 변수로 하여 제조된 시편의 압축강도 결과이다. 유지시간이 증가할수록 강도가 증가하여 7시간 유지한 시편의 강도가 가장 높게 나타났다. 그러나 9시간 유지 시편의 강도는 오히려 7시간 유지의 경우에 비해 감소하였다. 이는 SEM으로 분석된 미세구조 관찰 결과(Fig. 4)에 나타난 시편의 균열 때문으로 생각된다.

또한 결정화도가 증가할수록 압축강도가 증가하는 것은 XRD 분석의 결과(Fig. 3)로부터 결정화도가 증가한 것에 기인한 것임을 알 수 있었다. 결국 결정화도를 높이면서도 높은 기계적 특성을 나타내는 최적의 결정성장 열처리 시간은 7시간으로 분석되었다.

4. 결 론

석탄바닥재에 Li_2O 를 15 wt% 첨가하여 제조된 유리에 대하여 핵형성온도에서 열처리한 뒤 결정성장온도에서 다시 열처리하는 2단계 열처리방법으로 결정화 유리를 제조하였다. DTA를 분석 및 예비열처리 실험으로부터 최적의 핵형성 및 결정성장 온도는 각각 620 및 640°C로 나타났다. 핵형성 열처리된 시편을 결정성장 열처리한 결과, 주상으로 β -spodumene이 부차적인 상으로 Li_2SiO_3 가 나타났으며 유지시간이 증가할수록 결정화도가 증가하는 경향을 보였다.

또한 SEM으로 관찰된 미세구조는 2차 열처리시간이 1~3시간인 경우, 결정화가 충분히 이루어지지 않고 미세구조가 불균일하였으나, 5~7시간의 경우, 미세구조가 균일하고 결정 성장이 잘 이루어진 것을 확인하였다. 그러나 유지시간이 9시간인 시편에서 결정사이에 균열을 발견할 수 있었고, 이로 인해 기계적 특성이 낮아지는 현상을 초래하였다. 이로부터 2차 열처리 시 유지시간이 7시간인 시편이 높은 결정화도와 물성을 가진 시편인 것을 알 수 있었다.

감사의 글

“본 연구는 한국연구재단에서 지원하는 2009년도 일반연구자 지원사업 중 기본연구 2009-0077077에 의해 수행되었습니다.”

참 고 문 헌

- [1] The Monthly Report in Major Electric Power Statistics,

- Korea Electric Power Corporation, Korea (2007) 334.
- [2] C.P. Choi and S.G. Kang, "Crystallization behavior at nucleation sites on the surfaces of vitreous materials loaded with coal bottom ash", *J. Kor. Physic. Soc.* 54(3) (2009) 1320.
- [3] D.U. Lee and Y.S. Kim, "A study on the strength properties of concrete containing bottom ash as a part of fine aggregate", *J. Architectural Institute Kor.* 22(6) (2006) 79.
- [4] S.U. Shin, S. Kumar, T.U. Jung and B.W. Shin, "The strength and characteristic of PCC bottom ash", *J. Kor. Geo-Environ Soc.* 8(2) (2002) 57.
- [5] I. Kula, A. Olgun, V. Sevinc and Y. Erdogan, "An investigation on the use of tinal ore waste, fly ash, and coal bottom ash as Portland cement replacement materials", *Cement and Concrete Res.* 32 (2002) 227.
- [6] J.A. Augis and J.D. Bennett, "Calculation of the Avrami parameter from heterogeneous solid state reaction using a modification of kissinger method", *J. Thermal, Anal.* 13 (1978) 283.
- [7] S. Jang and S. Kang, "Microstructural analysis for hybrid materials composing of nepheline crystal and glass matrix fabricated from coal bottom ash", *J. Ceram. Proce. Research* 10 (2009) 59.
- [8] B.H. Kim, "Glass-ceramics", *Minumsa* (1984) p.395.
- [9] W.H. Kang, "Glass", *Chungmoongak* (2002) p.152.
- [10] S.G. Kang, "Microstructure of glass-ceramics made from bottom ash produced at a thermal power plant", *Kor. J. Mat. Res.* 19(2) (2009) 95.