

유리연마슬러지를 사용한 경량골재의 미세구조 및 기공 특성

Pore properties and Microstructure on the each regions of a Light-Weight Aggregate using Glass Abrasive Sludge

권 춘 우* 추 용 식** 김 영 엽* 정 석 조* 송 훈** 이 종 규***

Kwon, choon woo Chu, yong sik Kim, young yup Jung, suk joe Song, hun Lee, jong kyu

ABSTRACT

A light-weight aggregate with a surface layer was fabricated using glass abrasive sludge and expanding agents. The glass abrasive sludges were mixed with expanding agents (Fe_2O_3 , graphite, $CaCO_3$) and formed into precursors. These precursors were sintered in the range of 700-900°C for 20min. The sintered light-weight aggregate had a surface layer with smaller pores and an inner region with larger pores. The surface layer and pores controlled the water absorption ratio and physical properties. As the expanding agent fraction and the sintering temperature increased, the porosity and pore size increased. The light-weight aggregate with Fe_2O_3 and graphite as the expanding agents had a low water absorption ratio while the porous material with $CaCO_3$ as the expanding agent had a higher water absorption ratio and more open pores.

1. 서론

인공경량골재는 조성, 밀도, 표면조직, 기공율, 수분의 흡수 및 흡수율 등이 매우 다른 물질이며, 경량골재를 제조하기 위해서는 expanded clay, shale, perlite, vermiculite, expanded polystyrene 등 다양한 원료가 사용되고 있다.^{(1), (2)} 그러나 이들 원료를 사용한 다공성 소재는 높은 흡수율, 저단열 특성 및 낮은 기계적 강도 등으로 응용분야의 한계를 갖으며, 이에 따라 흡수율을 제어하기 위한 다양한 방법의 개발이 요구되고 있다.^{(3), (4)} 일부 보고에서는 코팅층을 형성하기 위한 방법 등이 보고되고 있기도 하나, 아직까지 상용화를 위한 적절한 방법이 도출되지는 못하고 있는 실정이다.^{(5), (6)} 특히 경량골재 내에 존재하는 기공의 종류가 폐기공 혹은 개기공인가에 따라 흡수율은 큰 차이를 보일 수 있으며, 또한 경량골재의 표면 상태(개기공의 크기 및 양 등 존재여부)에 따라 흡수율은 달라질 수 있다.⁽⁷⁾ 그러므로 기공 및 골재의 표면 상태는 골재의 물성에 미치는 매우 중요한 인자라 할 수 있을 것이다.

경량골재의 기공 및 골재의 표면 상태를 제어하기 위한 방법들 중의 하나로 적절한 출발원료를 선정하는 방법이 있다. 이중 산업폐기물중의 하나로 단순 매립 처분되고 있는 유리연마슬러지를 들 수 있다. 유리연마슬러지와 발포제를 혼합하여 제조한 경량골재는 최근까지 연구되고 있는 인공경량골재와는 달리, 표면층(surface layer)을 형성할 수 있고, 기공 형성을 제어할 수 있는 기술로 예측되고 있다. 특히 표면층은 내부보다 작은 크기의 많은 폐기공으로 구성되어, 수분 흡수율을 충분히 조절할 수 있을 것이다. 그러므로 본 연구에서는 유리연마슬러지와 3종류($CaCO_3$, Fe_2O_3 , graphite)의 발포제를 사용하여 경량골재를 제조하고 표면층 형성 여부와 더불어 소재의 각 영역별 기공 특성을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험

* 정희원, 요업기술원 연구원

** 정희원, 요업기술원 선임 연구원

*** 정희원, 요업기술원 책임 연구원

2.1 출발 원료

판유리 공장의 면취과정 중 발생하는 유리연마슬러지와 Kanto chemical社의 CaCO_3 , Fe_2O_3 및 graphite 등의 발포제를 사용하여 경량골재를 제조하고자 하였다. 경량골재에서의 기공 생성 메커니즘은 CaCO_3 및 Fe_2O_3 의 분해에 의한 CO_2 및 O_2 gas 발생 및 graphite의 산화반응에 기본을 두고 있다. 본 연구에 사용된 유리연마슬러지의 화학분석 결과는 표 1에 나타내었으며, 유리연마슬러지의 평균입경은 $4.71\mu\text{m}$, 비중은 2.51이었다.

표 1 Chemical composition of glass abrasive sludge

Comp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
wt%	66.9	1.14	0.16	7.38	3.82	0.28	9.49	0.18

2.2 실험 방법

경량골재의 표면층(surface layer)의 형성 여부 및 기공의 존재 상태를 검토하기 위해서, 다음과 같은 방법으로 실험하였다. 주원료인 유리연마슬러지와 각각의 발포제를 0.3%, 0.6%, 1.0% 및 1.5% 첨가·혼합하였다. 발포제가 첨가된 유리연마슬러지를 ball mill에서 증류수와 함께 24시간 동안 혼합하고, 혼합이 끝난 시료는 disc mill로 분쇄하였다. 분쇄가 완료된 시료는 15%의 증류수를 혼합하여 $3\pm 0.2\text{g}$ 수준의 구형 성구체를 제조하였다. 건조가 완료된 성구를 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 최대온도까지 승온시켜 소성하였으며, 최대온도 및 유지시간은 700°C , 800°C , 900°C 에서 20분으로 고정하였다. 소성이 완료된 경량골재는 구체의 중앙을 절단한 후, 절단면의 미세구조 및 기공 특성을 분석하였으며, 표면층 형성 여부를 관찰하였다. 특히 골재 내부에 존재하는 기공의 크기를 정량화하기 위해서 이미지 분석기(Media Cyberitics社, Image Pro Plus)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 경량골재의 기공특성

유리연마슬러지와 3종의 발포제를 사용하여 제조된 경량골재는 소성온도의 상승 및 발포제의 함량 증가에 따라 기공의 양이 증가하고, 크기도 커지는 현상이 관찰되었다. 본 연구에서는 경량골재의 내부 영역별 기공 크기를 검토해 보고자 하였다. 유리연마슬러지와 graphite 1.0%를 첨가하여 800°C 에서 소성·제조된 경량골재의 미세구조를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서와 같이 경량골재의 내부 기공은 관찰자에 의한 주관적 차이가 있을 수 있으나, 기공의 크기에 따라 2개 혹은 3개 영역으로 구분할 수 있었다. 기공의 크기는 표면층인 "a" 영역의 기공이 가장 작았으며, 소재의 중심부근에 가까울수록 기공의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상들은 발포제의 종류 및 함량에 관계없이 모든 경량골재에서 관찰되는 공통적 특징이었다. 이는 골재의 표면에 가까울수록 발포제로부터 생성된 가스가 골재 밖으로 좀더 용이하게 빠져나가, 기공의 크기가 작아질 수 있기 때문으로 판단된다. 특히 surface layer의 기공을 좀더 자세히 관찰시, 개기공과 폐기공이 혼재해 있음을 확인할 수 있었다. Surface layer에 존재하는 기공을 개기공과 폐기공으로 분류하여 정량화하기에는 어려움이 있으나, 다공성 소재의 중심 영역에서는 폐기공이 줄어들고, 표면에 가까울수록 폐기공이 증가하는 것으로 관찰되었다. 이는 경량골재의 중심 영역에서 발생하는 가스가 surface layer에서 발생하는 가스보다 외부로 빠져나가지가 용이하지 못하여, 발포

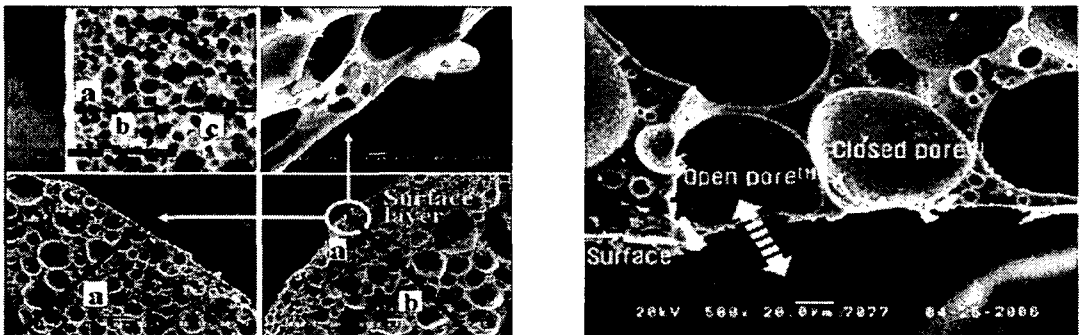


그림 1 SEM photographs of the outer region of the light-weight aggregate (Graphite 0.8%, 800°C)

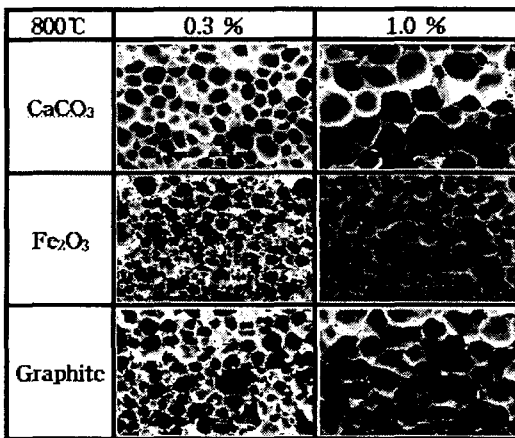
가스에 의해 생성된 기공들이 surface layer 기공들보다 좀 더 쉽게 성장·병합할 것으로 판단되며, 이러한 기공의 성장·병합 과정 중에 폐기공이 개기공으로 전환되는 것으로 추측되어진다.

3.2 내부의 영역별 미세구조 및 기공특성

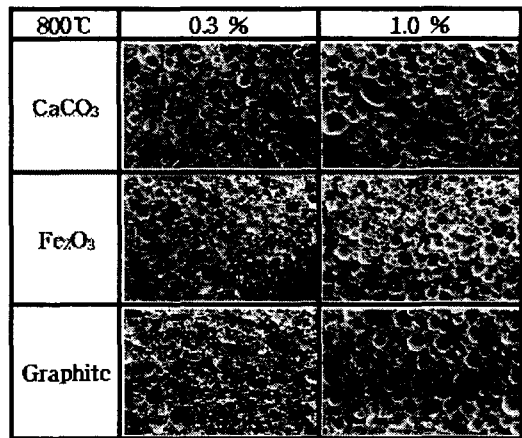
제조된 경량골재의 중앙 절단면에 대한 각 영역별 기공 특성을 분석하기 위해, 중앙 절단면의 각 영역에 존재하는 기공을 SEM으로 관찰한 후, image analyzer를 사용하여 각 영역별 평균 기공 지름을 측정하였다. 특히 “a” 영역과 “c” 영역에 존재하는 기공 지름을 측정하였으며, 이 결과를 표 2에 나타내었다. 그림 2에서와 같이 경량골재의 “a” 영역(surface layer)과 “c” 영역(center area)에서의 기공 크기는 소성 온도의 상승 및 발포제 함량 증가에 따라서 커지는 현상이 관찰되었다. 또한 경량골재는 중심영역((a)사진)에서 좀 더 큰 기공을 가지고 있었으며, surface layer에서 좀 더 작은 기공 크기를 나타내었다. 가장 큰 기공을 갖는 골재는 CaCO₃를 발포제로 1.0% 첨가한 경우이며, 이때 “c” 영역에서의 기공 지름은 1114 μ m이었다. 기공의 지름이 가장 작은 골재는 Fe₂O₃를 0.3% 첨가한 경우이며, 이때 “a” 영역에서의 기공 지름은 9 μ m이었다.

800 $^{\circ}$ C-0.3% 발포제 첨가 조건에서 “a” 영역에 존재하는 기공 지름을 1 이라고 가정할 경우, “c” 영역에 존재하는 기공 지름은 5.25~8.26배로 가장 높은 비율을 나타내었으나, 900 $^{\circ}$ C-0.3% 첨가 조건에서는 “c” 영역에 존재하는 기공 지름이 “a” 영역의 2.55~3.53배로 가장 낮은 비율을 나타내었다. 이러한 경향은 발포제가 1.0% 첨가된 경우에도 유사하였다.

4. 결 론



(a) Center area ($\times 50$)



(b) Surface layer ($\times 150$)

Temperature	Content Region	0.3%			1.0%		
		Surface Layer	Ratio (C · A/S · L)	Center Area	Surface Layer	Ratio (C · A/S · L)	Center Area
700 $^{\circ}$ C	CaCO ₃	17	3.47	59	23	3.87	89
	Fe ₂ O ₃	9	5.78	52	11	5.00	55
	Graphite	10	6.10	61	20	4.15	83
800 $^{\circ}$ C	CaCO ₃	23	8.26	190	44	7.90	348
	Fe ₂ O ₃	20	5.25	105	29	6.76	196
	Graphite	20	7.90	158	38	7.10	270
900 $^{\circ}$ C	CaCO ₃	105	2.55	268	301	3.70	1114
	Fe ₂ O ₃	71	3.53	251	145	2.72	394
	Graphite	97	3.02	293	211	2.14	452

그림 2 SEM photographs of Center area(a) and surface layer(b) of light-weight aggregate (Unit : μ m)

본 연구에서는 판유리 면취과정 중 발생하는 유리연마슬러지와 3종의 발포제를 사용하여 경량골재를 제조하였다. 또한 제조된 경량골재의 내부 파단면의 영역별 및 표면 기공특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- (1) 판유리 가공공장에서 발생하는 유리연마슬러지를 사용하여 경량골재를 제조할 경우, 관찰자의 주관에 따라 영역의 구분에 차이가 발생할 수는 있으나, 제조된 경량골재 모두에서 surface layer가 발생함을 관찰할 수 있었다.
- (2) 경량골재의 내부 영역에 따른 기공특성 분석 결과, 경량골재의 중심 영역에 가까울수록 기공의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다. 특히 경량골재의 surface layer에 존재하는 기공의 크기가 가장 작았으며, 정확한 정량은 어려우나 개기공과 폐기공이 혼재하였음이 관찰되었다.
- (3) 기공율 및 기공의 크기는 소성 온도 및 발포제의 함량에 비례하여 증가하는 특징을 나타내었다. 특히 80 0℃-0.3% 발포제 첨가 조건에서 “a” 영역의 기공 지름을 1 이라고 가정할 경우, “c” 영역의 기공 지름은 5.25~8.26배로 가장 높은 비율을 나타내었다.

참고문헌

1. V. Ducman, A. Mladenovic and J. S. Suput, "Lightweight aggregate based on waste glass and its alkali-silica reactivity", Cement and Concrete Research, vol.32, No.2, pp.223-26 (2002)
2. S. Kose, G. Bayer, "Schaumbildung im System Altglas-SiC und die Eigenschaften deratiger Schaumglaser", Glastech. Ber. Vol.55, No.7, pp.151-160 (1982)
3. S. Grandjean, J. Absi and D. S. Smith, "Numerical calculation of the thermal conductivity of porous ceramics based on micrographs", Journal of European Ceramic Society, Vol.26, pp.2669-2676 (2006)
4. Zhenhuan and Paul Steinmann, "RVE-based studies on the coupled effects of void size and void shape on yield behavior and void growth at micron scales", International Journal of Plasticity, Vol.22, pp.1195-1216 (2006)
5. J. H. Seo, "Development status and Properties of Artificial Lightweight Aggregate(in Korean)," Proceeding of the Korea Concrete Institute, Vol.3, No.2, pp.17-21 (1991).
6. S. K. Kim, T. W. Kim, D. K. Kim, K. S. Lee, "Cracking behavior under contact stress in densely coated porous engineering ceramics(in Korean)," J. Kor. Ceram. Soc., Vol.42, No.8, pp.554-560 (2005)
7. Sidney Mindess, J. Francis Young and David Darwin, "Concrete," pp.158-159 (2003)