

Synthesis of Mullite Whisker from Fly Ash

Sung-Hwan Kim,** Hee-Gon Bang,* and Sang-Yeup Park***†

*Department of Ceramics Engineering, Kangnung Nat'l University, Kangnwon-do 210-702, Korea

**Technology Innovation Center for Fine Ceramics at Kangnung National University, Kangnwon-do 210-702, Korea

(Received October 21, 2005; Accepted November 8, 2005)

플라이 애쉬로부터 물라이트 휘스커의 합성

김성환** · 방희곤* · 박상엽***†

*강릉대학교 세라믹공학과

**강릉대학교 파인세라믹 기술혁신센터

(2005년 10월 21일 접수; 2005년 11월 8일 승인)

ABSTRACT

In this study, we attempted to recycle the fly ash as a mullite whisker with addition of Al_2O_3 to obtain the high yield of mullite whisker. During the reaction process, mullite whisker was formed with the reaction of amorphous α -Cristobalite and Anorthite above $1350^\circ C$. With increasing the heat treatment temperature and time, the mean length and aspect ratio of mullite whiskers was gradually increased.

Key words : Fly ash, Mullite whisker, Alumina, Aspect ratio

1. 서 론

산업폐기물인 플라이 애쉬는 일반적으로 화력발전소에서 연소 후 잔류물로 배출되는 것으로 조성은 Al_2O_3 와 SiO_2 , 미량의 알칼리 금속과 미연 탄소분으로 이루어져 있으며, 국내 화력발전을 통해 배출되는 플라이 애쉬의 양은 약 4 백만톤으로 2010년에는 거의 6백만톤으로 증가할 것으로 보인다. 그러나 플라이 애쉬 총생산량의 20%만 이용되고 있고 나머지는 폐기되고 있어 심각한 환경오염이 우려되고 있으며, 캐나다, 일본, 유럽등의 선진국에서는 플라이 애쉬 재활용기술이 30~50%인 것에 비해 국내의 경우 그 이용률은 20% 정도로 매우 저조한 실정이다.^{1,4)} 플라이 애쉬의 경우 재활용 용도로 시멘트 제조시 집토 대체재로 가장 많이 활용되고 있으며, 이외에도 시멘트 혼화재, 토양성도재, 인 공경량골재 및 규산비료등으로 이용되고 있다. 플라이 애쉬의 화학성분을 고려하면 주된 조성이 Al_2O_3 와 SiO_2 로 구성되어 있으므로, 이를 이용하여 펠렛형태로 제조하고 고온에서 열처리할 경우 바늘 모양의 물라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 형성이 가능하다. 일반적으로 물라이트는 낮은 열전도도와 열충격 저항성, 크립 저항성, 고온에서의 안정화도가 높기 때문에 세라믹 분야에 널리 이용되어 왔으며 물라이트 휘스커는 금속 혹은 세라믹 재료에 있어 기계적 특성 및 열

적 특성을 증진시키는 강화재로서 많은 관심을 지니고 있다.^{5,6)} Perera & Allott⁷⁾ 등은 카올린 광물을 $1400\sim 1600^\circ C$ 에서 열처리 하여 종횡비 8이하를 갖고 입자 크기가 $5\mu m$ 이내인 바늘형상의 물라이트를 보고하였으며, Ping Peng⁸⁾ 등은 Topaz를 분해하여 물라이트 휘스커를 제조하였다. 그러나 현재까지의 연구⁹⁻¹¹⁾들은 주로 치밀한 벌크 및 다공체 내부에서 물라이트 휘스커를 생성시킨 것으로 물라이트 휘스커만 별도로 추출하는 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 산업폐기물인 플라이 애쉬를 사용하여 물라이트 휘스커를 제조하고자 하였으며, 물라이트의 합성률을 높이기 위해 플라이 애쉬에 알루미늄을 첨가한 후 열처리 온도와 시간을 변화하여 종횡비가 크고 균일한 분포를 갖는 휘스커를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 플라이 애쉬($d_{90} < 60\mu m$, 충남 서산 당진, 이하 RF라 칭함)의 화학적인 조성은 Table 1에 나타내었으며 물라이트의 합성률을 높이기 위해 플라이 애쉬에 알루미늄(AES11, Sumitomo, Japan)를 16.67~50 wt%의 비율로 첨가하였다. 각 첨가 비율에 대한 표시는 플라이 애쉬와 알루미늄의 무게비에 대한 백분율(wt%)로써 나타낸 값을 무게비로 환산하여 0.2~1.0로 표시하였다.

각각 알루미늄이 혼합된 분말은 일정한 압력을 가하여 성형체로 제조하였으며, $1450^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리한 뒤 물라이트의 합성률이 최대가 되는 조건을 결정하기 위

†Corresponding author : Sang-Yeup Park

E-mail : sypark@kangnung.ac.kr

Tel : +82-33-640-2363 Fax : +82-33-640-2770

Table 1. Chemical Composition of Fly Ash Used in This Study

Starting raw material	Chemical composition (wt%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Fly ash	54.1	26.9	6.09	1.11	6.79	1.02	0.69	1.38	0.402	0.923

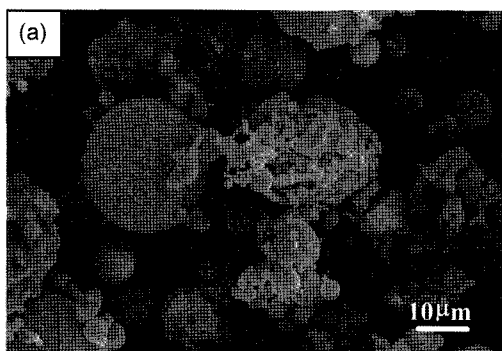
하여 X-선 회절분석기(MO3XHF, MAC Science, Japan)를 이용하였다. 플라이트 합성률이 최대가 되는 조건에서 플라이 애쉬와 알루미나 분말은 증류수와 알루미나 볼과 함께 220 rpm의 속도로 1시간 동안 Planetary Ball Mill (Pulverisette 5, FRITSCH, Germany)에서 습식 혼합하였다. 혼합된 용액을 60°C의 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 분말의 열적거동을 살피기 위해 동시 열분석기(STA409PC, NETZSCH, Germany)에서 1450°C까지 20°C/min의 속도로 TG/DSC를 측정하였다.

플라이트 휘스커의 성장거동을 살피기 위해 1300°C에서 1450°C까지 열처리 온도를 변화하며 2시간 동안 열처리한 후 X-선 회절 분석기를 통하여 상분석하였다. 또한 플라이트 휘스커의 종횡비의 변화를 살펴보기 위하여 소결 온도의 변화와 함께 1400°C에서 유지시간을 2, 4, 8, 16시간으로 하여 열처리하였으며, 열처리시 승온 및 냉각속도는 분당 10°C로 하였다. 열처리된 시편들은 증류수로 희석된 불산용액과 함께 테프론 통에 넣어 50°C에서 6시간 동안 반응시켰으며, 동시에 초음파를 가하여 휘스커 추출효율을 높이려고 하였다. 추출된 플라이트 입자들은 알코올과 증류수로 수회 세척하여 불순물들을 제거하였으며, 건조된 플라이트 휘스커의 형상 및 종횡비의 변화는 주사전자현미경(LEO420, LEO Electron, UK)과 상분석기(Omnimet Advantage, Buehler, USA)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라이트 휘스커의 합성조건 설정

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 플라이 애쉬 원료분말(RF) 사진과 1250~1450°C 사이의 열처리 후 분말의 XRD 분석



결과이다. RF 분말의 입자들은 주로 구형을 나타내고 있으며, 열처리 전의 분말은 Mullite, α-Quartz 그리고 Calcite (CaCO₃)로 이루어져 있다. 열처리에 따라 1250°C에서는 α-Quartz의 전이상인 α-Cristobalite가 나타났으며 CaO와 Al₂O₃, 그리고 여분의 실리카와 결합하여 Anorthite(CaAl₂Si₂O₈)가 형성되었다. 더욱 온도를 증가시키면 1450°C에서 α-Quartz는 완전히 비정질화되었다. 따라서 플라이트의 합성률을 높이기 위해서는 일정량의 알루미나를 첨가하는 것이 바람직하다.

Fig. 2는 플라이 애쉬에 알루미나 첨가량 변화에 따른 X선회절 측정 결과로서 플라이트 합성률이 최대가 되는 조건을 분석한 것이다. 플라이 애쉬에 알루미나의 양을

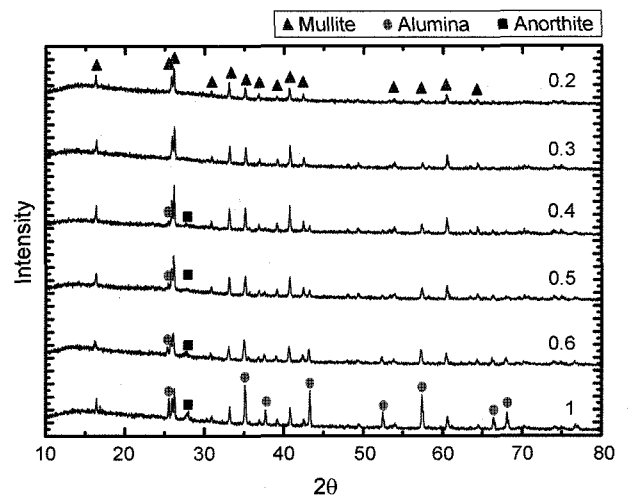


Fig. 2. XRD pattern showing the mullitization of RF powder with alumina addition (heat treated at 1450°C, respectively).

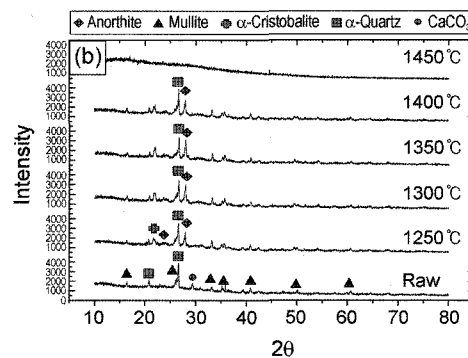


Fig. 1. (a) SEM micrograph of RF powder and (b) XRD analysis of RF powder with heat treatment between 1250 and 1450°C.

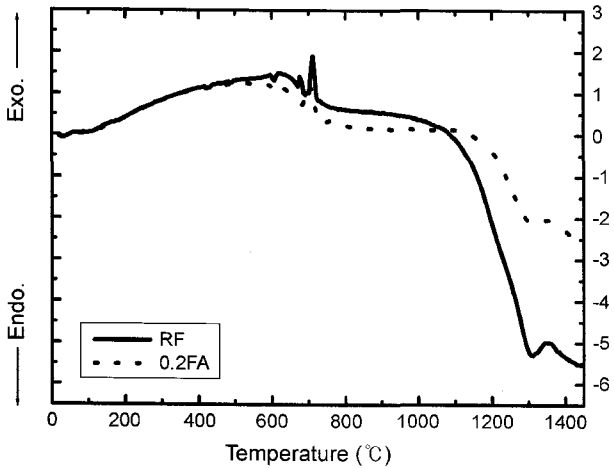


Fig. 3. DSC(Differential Scanning Calorimetry) analysis of RF and 0.2FA powder as a function of temperature(~1450°C).

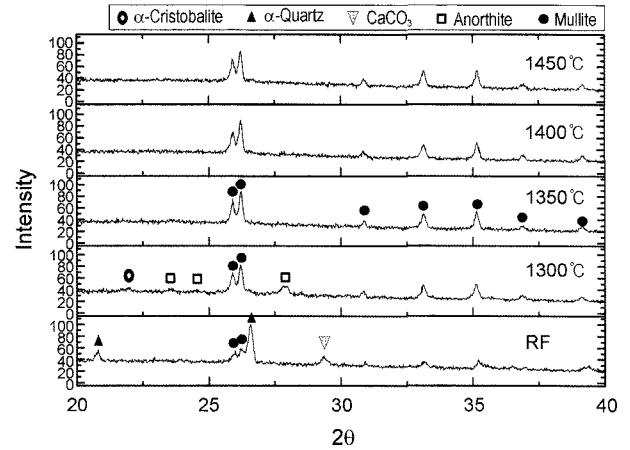


Fig. 4. XRD pattern of 0.2FA specimen with heat treatment temperature and RF powder.

0.2(16.67 wt%)에서 1.0(50 wt%)의 비율로 변화하면서 첨가한 분말을 1450°C에서 2시간 동안 열처리하였다. 알루미늄의 첨가가 0.4 이상으로 증가함에 따라 미반응한 알루미늄과 Anorthite의 피크의 강도는 더욱 높아졌으며, 알루미늄 첨가량이 0.3(23.08 wt%)이하일 때가 전체 물라이트화 된 것으로 보아 이 부근이 물라이트 합성에 있어 가장 적절한 것으로 판단된다. 그러나 Al₂O₃/SiO₂의 비가 높아짐에 따라 휘스커의 길이 성장은 제한을 받으며,¹²⁾ 약간의 SiO₂가 남아있는 것이 반응 후 불산 처리에 의한 물라이트 휘스커의 추출이 용이하기 때문에 본 연구에서는 알루미늄의 첨가량을 0.2(이하 0.2FA)로 설정하였다.

Fig. 3에 1450°C 이하의 온도에서 플라이 애쉬와 혼합된 0.2FA 분말의 시차 주사 열량 곡선(DSC)을 나타내었다. 700°C 부근에서 α-Quartz의 상전리로 보이는 발열반응과 RF 분말이 1100°C 부근부터 여분의 유리질로 인한 급격한 흡열반응을 보이고 있는 반면에, 0.2FA 분말은 1200°C 부근부터 흡열반응이 시작되는 것을 볼 수 있으며 그 원인은 첨가된 Al₂O₃와 SiO₂의 연속적인 반응으로 물라이트 입자들이 생성되기 때문으로 생각된다. 또한 두 RF와 FA 분말의 1350°C 부근에서 나타난 약한 발열피크는 물라이트로의 상전이 피크이며 휘스커로의 성장은 1200°C 부근의 흡열반응이 시작되는 지점부터 일어날 것으로 판단된다.

Fig. 4는 열처리 온도 변화에 따른 0.2FA 성형체의 X선 회절분석 결과로서, 1300°C까지 α-Quartz 상의 전이상인 α-Cristobalite가 관찰되었다. 일반적으로 Quartz같은 상은 1000°C 이후에 급속하게 감소하여 1200°C 이전에는 완전히 사라지는 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ Yukio¹⁴⁾ 등에 의하면 플라이 애쉬를 1200°C에서 처리하는 경우 Calcite에서 CO₂ 가스가 휘발되고 남은 CaO는 Quartz 및 유리상 중의 Al₂O₃와 반응하여 Anorthite가 형성된다고 보고하였으

며, 본 연구에서도 1300°C 이하의 온도에서 Anorthite상이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 1의 결과와 동일하게 α-Cristobalite와 Anorthite의 비정질화에 의해 1350°C의 온도에서 물라이트 단일상이 형성됨을 알 수 있다.

3.2. 물라이트 휘스커의 종횡비 제어

Fig. 5는 1300°C부터 1450°C 사이의 온도에서 소결한 다공체에서 추출해낸 물라이트 휘스커의 형상을 나타내는 것으로, 온도 증가에 따라 휘스커가 성장되는 것을 알 수 있다. 특히 Fig. 5(a), (b)에서는 실제길이 및 종횡비가 작은 휘스커들이 주로 나타나고 있으며, 온도가 증가함에 따라 미세한 휘스커들이 급격히 성장한 모습을 관찰할 수 있었다(Fig. 5(c), (d)).

Fig. 6에 휘스커들의 실제길이 및 종횡비에 대한 분포도를 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 실제길이와 종횡비가 증가하고 있음을 알 수 있다. 실제길이가 작은 휘스커의 분율은 온도가 증가함에 따라서 감소하는 반면에 길이가 긴 휘스커들의 분율이 점차적으로 증가하였으며(Fig. 6(a)), 1300°C에서 1350°C 이상으로 열처리 온도가 증가함에 따라서 α-Cristobalite와 Anorthite의 비정질화에 의한 액상량의 증가와 함께 종횡비도 증가하고 있다(Fig. 6(b)). 이는 Messing^{12,15)} 등이 액상량의 증가와 함께 액상점도의 감소가 이방적 입자성장을 촉진시킨다는 보고와 일치하는 것이다. 열처리 온도가 증가하면서 종횡비는 증가하였으나 길이 변화는 매우 불균일한 경향을 나타내었으며, 1400°C에서 열처리된 시편의 휘스커의 종횡비는 17.05 ± 7.53을 나타내었고(Fig. 6(b)), 휘스커의 평균 길이와 두께는 각각 14.6 μm ± 6.1, 1 μm ± 0.54로서 매우 균일한 분포를 보였다(Fig. 6(a)).

Fig. 7은 1400°C에서 열처리 시간에 따른 추출된 휘스커들의 길이 및 종횡비에 대한 변화를 나타낸다. 열처리

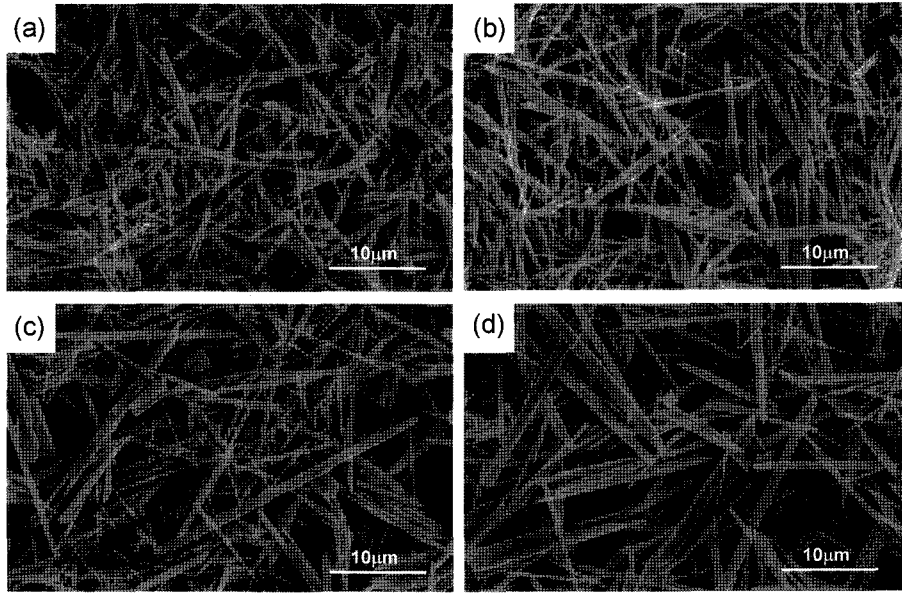


Fig. 5. SEM micrographs of extracted mullite whiskers in 0.2FA specimen heat treated at various temperature; (a) 1300°C, (b) 1350°C, (c) 1400°C, and (d) 1450°C.

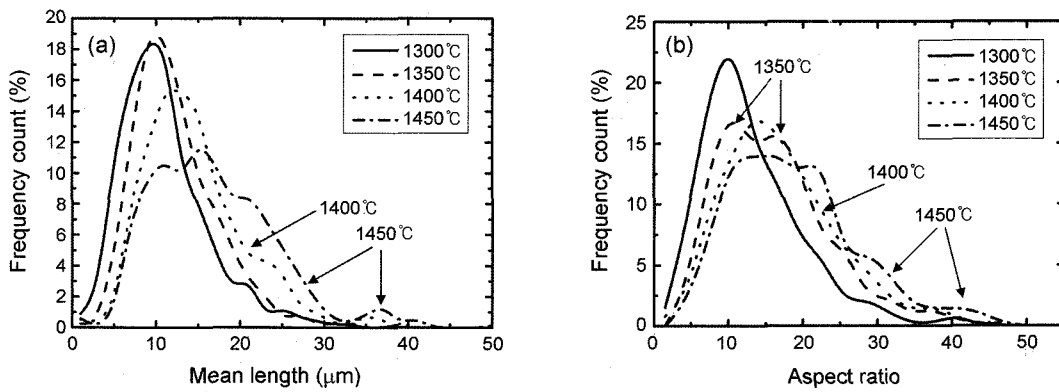


Fig. 6. Distribution of extracted mullite whiskers depending on heat treatment temperature; (a) mean length and (b) aspect ratio.

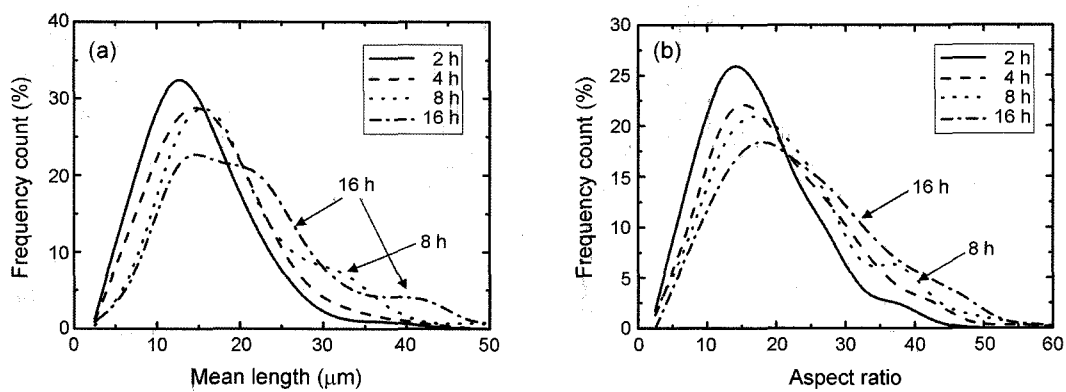


Fig. 7. Distribution of extracted mullite whiskers depending on heat treatment time; (a) mean length and (b) aspect ratio.

시간이 증가할수록 휘스커들의 길이 및 종횡비는 점차적으로 증가하였으며, 특히 8시간 후에는 길이가 긴 휘스커

들의 비율이 매우 높아지면서 불균일해지는 양상을 보였다(Fig. 7(a)). 16시간 열처리된 경우 30~50 μm의 크기를

갖는 휘스커의 분율이 매우 높아졌으며 평균 $21.15 \mu\text{m} \pm 9.93$ 의 분포를 보였다. 열처리 시간이 증가함에 따라서 종횡비도 증가하는 양상을 보였으며, 이는 길이 방향에 비해 휘스커의 두께방향으로의 성장이 매우 작다는 것을 의미한다. 일반적으로 치밀체에서는 소결시간을 유지시킬 경우 휘스커들의 성장에 따른 상호 간에 충돌로 인하여 길이성장에 제한을 받게되므로 두께방향으로 성장하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

4. 결 론

본 연구에서는 플라이트 휘스커를 제조하기 위한 출발 원료로서 산업폐기물인 플라이 애쉬를 사용하여 알루미늄 첨가제로 사용하여 플라이트 휘스커의 생성률을 높임과 동시에 열처리 온도와 시간을 변화하여 종횡비가 크고 균일한 분포를 갖는 휘스커를 얻고자 하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X선 회절분석과 시차주사 열분석의 결과로 부터 1300°C 까지 α -Quartz상의 전이상으로서 α -Cristobalite와 Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)상이 관찰되었으며, 1350°C 이상에서는 비정 질화가 일어나면서 플라이트 단일상이 관찰되었다.

2. 1350°C 이상의 열처리 온도에서는 액상량의 증가와 함께 점도가 낮아지면서 물질이동의 확산이 증가되어 휘스커의 이방적인 성장이 뚜렷이 나타났으며, 1400°C 에서 4시간 동안 열처리시 플라이트 휘스커의 종횡비는 20.09 ± 9.47 을 나타내었으며, 실제길이와 두께는 약 $16.35 \mu\text{m} \pm 6.92$, $0.98 \mu\text{m} \pm 0.61$ 로서 매우 균일한 분포를 보였다.

감사의 글

본 논문은 2005년도 강릉대학교 학술진흥 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. H. Lee, C. W. Jeong, H. B. Heo, K. C. Shin, and Y. T. Kim, "The Treatment of Coal Fly Ash for the Recycling as Ceramic Raw Materials: I. The Effect of Calcinations and Elutriation(in Korean)," *J. Kor. Asso. Crystal Growth*, **5** [4] 414-22 (1995).
2. H. B. Heo, C. W. Jeong, J. H. Park, and K. C. Shin, "The Treatment of Coal Fly Ash for the Recycling as Ceramic Raw Materials: II. The Effect of Sampling Condition and pH Treatment in Elutriation(in Korean)," *J. Kor. Asso. Crystal Growth*, **6** [4] 627-39 (1996).
3. I. Kulaots, R. H. Hurt, and E. M. Suuberg, "Size Distribution of Unburned Carbon in Coal Fly Ash and Its Implications," *Elsevier Science Ltd., Fuel* **83** 223-30 (2004).
4. S.-K. Choi, S. Lee, Y.-K. Song, and H.-S. Moon, "Leaching Characteristics of Selected Korean Fly Ashes and Its Implications for the Ground Water Composition Near the Ash Disposal Mound," *Elsevier Science Ltd., Fuel* **81** 1083-90 (2002).
5. L. Montanaro, J. M. Tulliani, C. Perrot, and A. Negro, "Sintering of Industrial Mullites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** 1715-23 (1997).
6. B.-H. Kim and Y.-H. Na, "Fabrication of Porous Mullite Ceramics and Its Properties(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [3] 275-81 (1994).
7. D. S. Perera and G. Allot, "Mullite Morphology in Fired Kaolinite/Halloysite Clays," *J. Mater. Sci. Lett.*, **4** [10] 1270-72 (1985).
8. P. Peng, "Preparation of Mullite Whiskers from Topaz Decomposition," *Mater. Lett.* (2004).
9. O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, and P. Blanchart, "The Influence of Heating Rate on the Thermal Behaviour and Mullite Formation from a Kaolin Raw Material," *Ceram. Int.*, **27** 517-22 (2001).
10. O. Castelein, R. Guinebreteire, J. P. Bonnet, and P. Blanchart, "Shape, Size and Composition of Mullite Nanocrystals from a Rapidly Sintered Kaolin," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2369-76 (2001).
11. S. Hashimoto, "Synthesis of Needlelike Mullite Particles Using Potassium Sulfate Flux," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** 397-402 (2000).
12. E. Gonenli and G. L. Messing, "Texturing of Mullite by Templated Grain Growth with Aluminum Borate Whiskers," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2495-501 (2001).
13. E. M. Dyatlova, "Intensification of Sintering of Mullite-cordierite Ceramics Using Mineralizers," *Glass and Ceram.*, **57** 11-2 (2000).
14. I. Yukio, Report about a Public Nuisance Research of Japan, p. 79-3-1 (1984).
15. S.-H. Hong and G. L. Messing, "Anisotropic Grain Growth in Boria-Doped Diphasic Mullite Gels," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 521-26 (1999).