

Microstructural observation of artificial aggregates at various sintering atmospheres

Jiyun Park and Yootaek Kim[†]

School of Advanced Industrial Engineering, Department of Materials Science & Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received November 22, 2005)

(Accepted December 26, 2005)

Abstract The aggregates made of clay, carbon and Fe_2O_3 were prepared to investigate the mechanism of black core formation and the property differences at various sintering atmospheres. The aggregates were sintered at oxidized, neutralized and reduced atmospheres. The specific gravity, absorption rate, percent of black core area were measured at various compositions and sintering atmospheres. The aggregates sintered at oxidized atmosphere showed clear border between shell and black core area. Hence, the aggregates sintered at reduced and neutralized atmospheres showed only black core area in the cross-section of the aggregates. The specific gravity of the aggregates sintered at reduced atmosphere increased with increasing carbon contents and that was the lowest of all aggregates sintered at various atmospheres. Adsorption rate increased with increasing carbon contents at all atmospheres.

Key words Aggregates, Sintering atmosphere, Black core, Carbon, Fe_2O_3

소성 분위기에 따른 인공골재의 미세구조 관찰

박지윤, 김유탉[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공, 수원, 442-760

(2005년 11월 22일 접수)

(2005년 12월 26일 심사완료)

요약 소성 분위기를 변화시켜 골재를 제조할 때 골재의 중앙에 만들어지는 블랙코어(black core) 형성 정도의 차이와 골재 물성의 차이점을 알아보기 위해 적점토, 탄소(carbon), 산화철(Fe_2O_3)이 혼합된 직경 10 mm 구형골재를 조성별로 산화 분위기, 중성 분위기, 환원 분위기에서 각각 소성시키고 각각의 비중, 흡수율, 블랙코어 면적비(%)를 측정하고 비교하였다. 산화 분위기에서 소성시킨 골재는 껍질(shell)과 블랙코어가 뚜렷하게 구분되는 반면 중성 및 환원 분위기에서 소성한 시편에서는 시편의 단면 전체에 블랙코어가 형성되었다. 산화 분위기와 중성 분위기와는 달리 환원 분위기에서 소성된 시편에서는 탄소첨가량이 증가할수록 비중이 증가했으며, 전반적인 비중은 가장 낮았다. 흡수율은 모든 분위기에서 탄소첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

1. 서론

골재를 소성할 때 로내의 분위기 즉 산소의 분압이나 산소의 확산 정도는 골재의 물성이나 골재 내부에 생기는 블랙코어(black core)의 형성 정도에 큰 영향을 미친다[1, 2]. 블랙코어는 골재의 내부 중앙부위에 검은색을 띠는 부분으로서 골재 내부의 산소분압이 충분하지 않으면 점토 내에 포함된 유기물질이 산소와 미처 반응(산화)하지

못해 골재 내부에서 환원반응이 일어나게 되어 형성되며 [1-4], 이것은 산소분압이 상대적으로 높은 골재 외부에 형성된 껍질(shell)부분과 구분된다[3].

산소의 확산은 반응 온도에 의존하며, 골재의 껍질(shell)을 통한 산소확산에 따라 골재 껍질의 두께는 변화하고 이것은 반응 시간에 의존하므로[1-3, 5] 산소량이 증가할수록 블랙코어의 면적은 감소하게 된다[4, 6]. 산소가 유기물질과 접촉할 때의 화학식은 $O_2(g) + [C + I](s) \rightarrow I(s) + CO_2(g)$ 와 같이 나타내어지는데 여기서 I는 탄소(carbon)와 함께 블랙코어를 형성하고[1, 3, 5, 7], CO_2 가스는 외부로 방출되지만 골재표면에 유리질이 형성될 경우 외부로 방출되지 못하고 내부에 갇혀 기포가 되어 발

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9765

Fax: +82-31-257-8784

E-mail: ytkim@kyonggi.ac.kr

포되므로 골재는 경량화 된다[2]. 그러므로 블랙코어 부분에는 기공이 많이 존재하게 되고[6] 껍질부분은 유리질에 의해 매우 치밀한 구조와 점성을 갖게 되어, 발포시 골재의 부피는 증가하고 비중은 작아지며 표면의 유리질 형성의 정도와 발포의 정도에 따라 흡수율이 변화하게 된다.

따라서 본 연구에서는 이러한 반응 메커니즘을 토대로 하여 다양한 소성 분위기에 따른 골재의 블랙코어 형성 정도와 물성을 비교하여 소성분위기가 블랙코어 형성과 골재의 물성에 각각 어떠한 영향을 미치는지를 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 골재 재료 및 성형

적점토(S사), 비정질탄소(Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd.), Fe_2O_3 (Kanto Chemical Co., Inc.)를 물과 함께 혼합하여 직경 약 10 mm 정도의 구형으로 성형하였다. 비정질탄소와 Fe_2O_3 는 0.0~2.0 wt%까지 첨가량을 변화시켰다.

2.2. 골재 건조 및 소성

성형된 골재를 100°C에서 24시간 건조시킨 후 산화분위기, 환원분위기(골재를 탄소분말속에 묻고 로내로 질소가스 500 ml/min 투입), 중성분위기(질소가스 500 ml/min 투입)에서 소성온도는 1100°C, 1150°C, 1200°C로 변화시키고 소성시간은 각각 10분, 20분, 30분, 60분으로 나누어서 소성하였다.

2.3. 골재 물성측정

소성 분위기에 따른 골재의 물성 차이를 알아보기 위해서 KS F 2503(굵은 골재의 비중 및 흡수율 시험 방법)에 따라 표건비중 및 흡수율을 측정하고, 골재시편의 중앙부분을 다이아몬드 칼날로 절단하여 Camscope 3.0(썸텍비전)으로 골재의 단면을 관찰하고 각 조건변화에 따른 블랙코어의 형성정도 및 블랙코어의 면적비(=블랙코어단면적/전체단면적×100)를 측정·비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

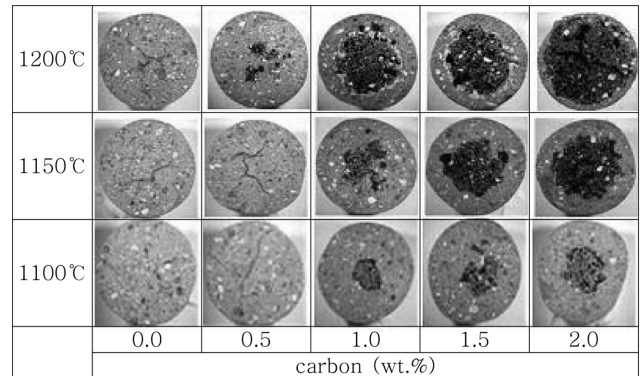
3.1. 소성 분위기에 따른 블랙코어 형성

3.1.1. 산화분위기

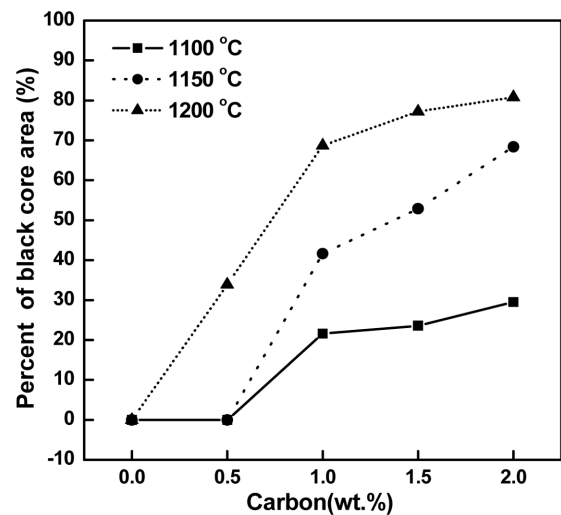
산화분위기는 로내에 어떤 가스도 흘려주지 않은 상태

Table 1
Total Fe analysis of shell and black core area of an aggregate

	Fe	FeO	Fe_2O_3
Shell	< 0.10	< 0.10	8.34
Black core	1.12	2.78	3.20



(a)



(b)

Fig. 1. Percent of black core area at various carbon contents at oxidized atmosphere, (a) cross-sectional view of aggregates at various carbon contents and sintering temperatures, (b) percent of black core area vs. carbon contents.

에서 골재가 공기와 직접 접하는 상태에서 소성을 진행하였다. 각각의 소성 온도와 시간 조건에서 여러 조성의 골재들을 소성시킨 결과 Table 1과 같이 산소와 접한 골재 껍질부분은 적색을 띠는 Fe_2O_3 가 블랙코어 부분보다 많이 분포하게 되어 껍질과 블랙코어 사이에 경계가 생기게 되고 이때의 블랙코어의 면적은 Fig. 1과 같이 탄소 첨가량이 증가할수록, 소성온도가 높아질수록 커지는 경향을 보였다.

3.1.2. 중성분위기

중성분위기는 로내에 질소가스를 1분당 500 m³씩 충

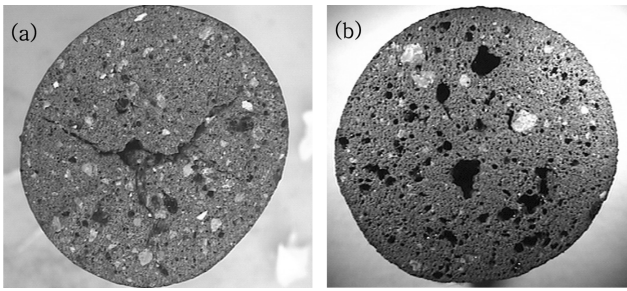


Fig. 2. Cross-sectional view of aggregates with different firing atmosphere of (a) neutralized atmosphere, (b) reduced atmosphere.

분히 흘러주어 골재의 껍질이 산소와 직접 반응할 수 없도록 하여 산화되지 않도록 하였다. 중성분위기에서 소성시킨 결과 Fig. 2(a)처럼 골재의 껍질은 산화되지 못하여 껍질과 블랙코어의 경계가 없어졌으며, 골재의 단면 전체가 약간의 검은 보랏빛을 띠었는데 이것은 외부에 산소가 공급되지 못하는 가운데에서 골재내부에서 자체적인 환원반응이 일어나 골재 단면 전체가 검은빛을 띠는 것으로 사료된다.

3.1.3. 환원분위기

환원분위기는 알루미늄이 도가니 속에 탄소분말을 가득 채워 그 속 깊숙이 골재를 묻어 주위의 탄소로 인해 골재 주위에 환원분위기가 형성되도록 하였으며 동시에 질소가스를 1분당 500 m³/씩 로내에 흘러주어 완전한 환원분위기를 형성하도록 하였다. 골재가 환원분위기에서 소성되었을 때에도 역시 껍질과 블랙코어의 경계는 사라졌고, Fig. 2(b)에서처럼 골재의 단면전체에 완전한 검은색을 띠는 블랙코어가 형성되었는데 그 이유는 골재 내부에 존재하는 탄소가 산소와 반응하여 기체가 되어 날아가지 못하고 미연탄소로 남게 되고 이것이 골재내부에서

환원제로 작용하여 산화철을 환원시킨 결과로 판단된다. 또한 환원분위기에서 소성 시에는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 탄소가 전혀 첨가되지 않아도 외부의 탄소분말에 의해 환원반응이 일어나 블랙코어가 형성되므로 탄소 첨가량에 따른 블랙코어의 형성정도를 구별하기 어려웠다.

3.2. 소성 분위기에 따른 비중 및 흡수율

Fig. 4에서는 여러 가지 소성 분위기에서 탄소 함유량에 따른 비중과 흡수율의 변화를 보여주고 있다. Fig. 4(a)에서는 산화분위기와 중성분위기에서는 탄소첨가량이 증가할수록 내부에 기공을 많이 포함하는 블랙코어의 형성이 원활하여 그에 따라 비중이 감소하는 반면 환원분위기에서는 탄소첨가량이 증가할수록 블랙코어 형성에 영향을 미치는 탄소의 임계량을 넘어서 오히려 타지 못하고 골재 내부에 남게 되는 미연탄소량의 증가로 인한 환원 반응에 의해 비중이 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다. 하지만 Fig. 5에서도 볼 수 있듯이 산화, 중성, 환원분위기의 순서로 환원분위기에서 가장 낮은 비중 값을 보였는데 이것은 각 분위기에서의 CO분압 차에 기인한 것으로 $CO + Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO(l) + CO_2(g)\uparrow$ 의 과정에 의해 1100°C 이상이 되면 FeO가 액상으로 형성되어 골재 내부에서는 치밀화가 일어나고 그로 인해 골재의 비중도 높아지는데 산소가 가장 많이 공급되는 산화분위기에서 CO 분압이 가장 높으므로 FeO의 액상 형성도 원활하게 되고 이에 따라 환원분위기보다는 산화분위기와 중성분위기에서 비중이 높은 경향이 나타난다. 또한 탄소 첨가량이 증가할수록 소성 분위기에 따른 비중의 차이는 감소하는 경향을 보였는데 그 이유는 탄소가 전혀 첨가되지 않은 시편에서는 소성 분위기 변화에 따라 블랙코어 형성조건이 급격하게 변하는 반면 탄소가

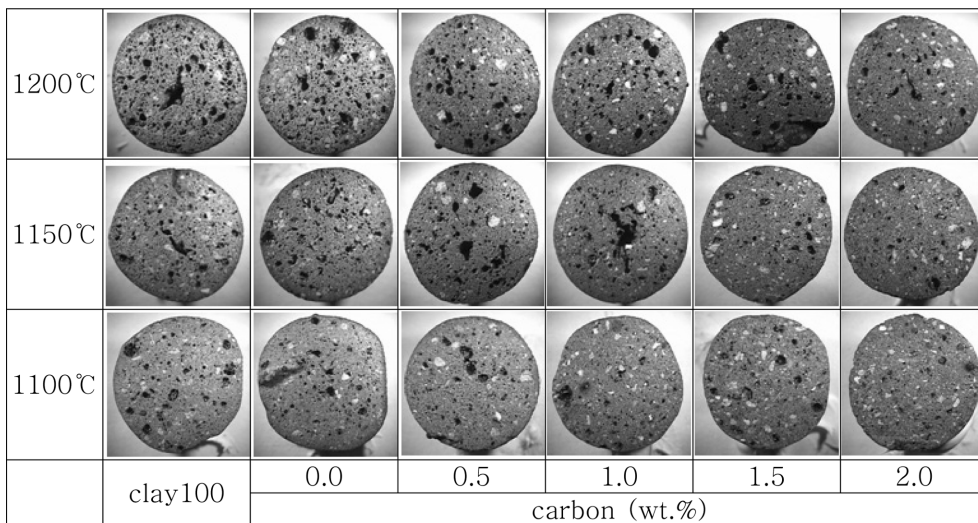


Fig. 3. Cross-sectional view of aggregates at various carbon contents and sintering temperature and reduced atmosphere.

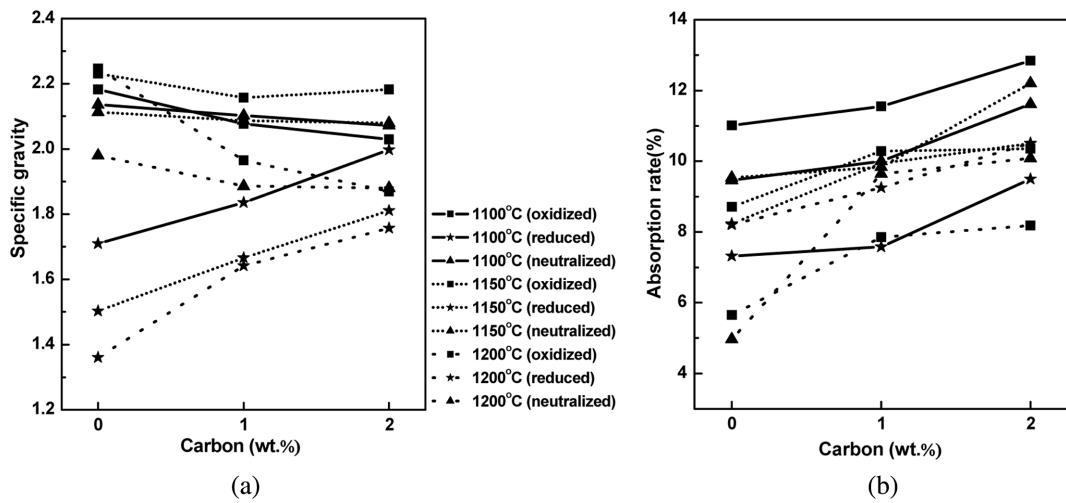


Fig. 4. Specific gravity and absorption rate with various carbon contents at various atmospheres. (a) specific gravity vs. carbon contents, (b) absorption rate vs. carbon contents.

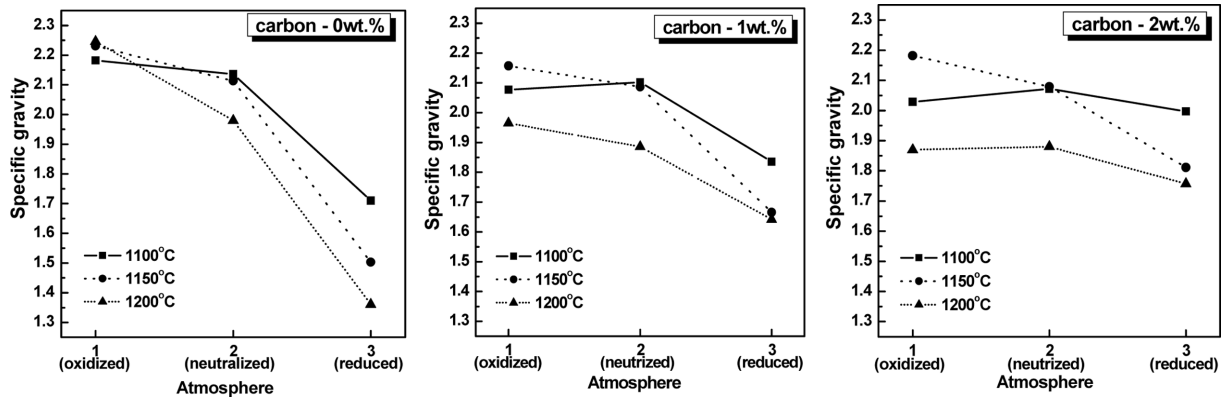


Fig. 5. Specific gravity at various atmospheres with same carbon contents.

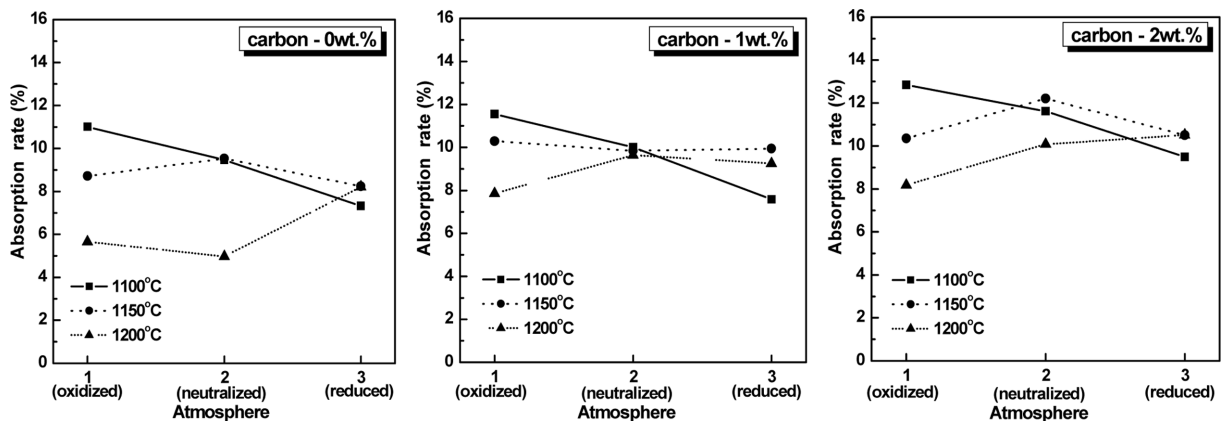


Fig. 6. Absorption rate at various atmospheres with same carbon contents.

내재된 시편에서는 탄소로 인하여 골재 내부에 어느 정도 환원분위기가 형성되어 블랙코어를 형성하기 때문인 것으로 판단된다. 흡수율은 Fig. 6에서처럼 각각의 소성 분위기에 따른 큰 차이점은 관찰되지 않으나 Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이 모든 분위기에서 탄소첨가량이 증가

할수록 증가하는 경향을 보였다. 소성된 시편 중 가장 낮은 비중 값을 보인 시편은 탄소첨가량이 0%일 때 1200°C의 환원분위기에서 소성시킨 시편이었다. 비중 값이 이렇게 낮은 이유는 우선 탄소 첨가량이 없어 FeO(l)의 형성이 원활하지 못하고, 환원분위기에서 소성되어

골재 내부 전체에 블랙코어가 형성되었으며, 골재 외부에는 고온소성으로 인해 표면이 자기화 되어 골재 내부에서 발생한 가스를 포집하여 폐기공을 형성했기 때문으로 사료되었다.

4. 결 론

1) 산화분위기에서 소성시킨 골재는 껍질부분에 적색을 띠는 Fe_2O_3 가 블랙코어 부분보다 많이 분포하여 껍질과 블랙코어 부분에 뚜렷한 경계가 생겼고, 중성분위기와 환원분위기에서 소성시킨 골재는 외부에서 산소가 공급되지 못하여 골재 내부의 탄소가 미연탄소로 남게 되고 이것이 골재 내부에서 환원제로 작용하여 산화철을 환원시킨 결과 골재 단면 전체에 블랙코어가 형성된 것으로 판단된다.

2) 산화분위기와 중성분위기에서는 탄소첨가량이 증가할수록 내부에 블랙코어의 형성이 원활하여 그에 따라 비중이 감소하는 반면, 환원분위기에서는 탄소첨가량이 증가할수록 블랙코어 형성에 영향을 미치는 탄소의 임계량을 넘어서 타지 못하고 골재 내부에 남게 되는 미연탄소량의 증가로 인한 환원 반응에 의해 비중이 증가하는 경향을 보이는 것으로 판단된다.

3) 비중은 환원분위기에서 가장 낮은 값을 보였는데 이것은 각 분위기에서의 CO 분압 차에 기인한 것으로 사료된다.

4) 흡수율은 각각의 소성 분위기에 따른 큰 차이점은 관찰되지 않으나 모든 분위기에서 탄소첨가량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 2005학년도 경기대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Escardino, A. Barba, A. Blasco and F. Negre, "Oxidation of black core during firing of ceramic ware: 4 Relationship between effective diffusivity of oxygen through oxidised layer and properties characterising its porous structure", *British Ceramic Transactions* 94(3) (1995).
- [2] Jon Pacini, "Bloating and black coring", Laguna Clay Co, January (1999).
- [3] F. Negre, A. Barba, J.L. Amoros and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware-2. process kinetics", *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 5.
- [4] Y.J. Joo and M. S. Oh, "Unburnt carbon combustion in the production of light weight sintered fly ash", *Proceeding of KSEE conference* (2002) 91.
- [5] A. Barba, F. Negre, M.J. Orts and A. Escardino, "Oxidation of black core during the firing of ceramic ware-3. influence of the thickness of the piece and the composition of the black core", *Br. Ceram. Trans. J.* 91 (1992) 36.
- [6] S.S. Cava, J.A. Cerri, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela, T. Mendoca and C.G. Herter, "Supressing black-coring in single-fire ceramic tiles by controlling klin atmosphere", *Ceramic tile quality* (1998) 15.
- [7] Alexander Karamanov, Paola Piscicella, Carlo Cantalini and Mario Pelino, "Influence of Fe^{3+}/Fe^{2+} ration on the crystallization of iron-rich glasses made with industrial wastes", *J. Am. Ceram. Soc.* 83(12) (2000) 53.