

Analysis of Ca-rich efflorescence in ceramic bodies

Ki-Gang Lee[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received April 17, 2006)

(Accepted June 12, 2006)

Abstract The efflorescence mechanism of ceramic bodies with different sintering temperature was studied by quantitative analysis for the effect of various metal ions and anions. SEM and EDS characterization for efflorescence formed on the surface of the ceramic body showed that the main components of the efflorescence were Ca and S atoms. Leaching concentrations of various metal ions and anions for the ceramic bodies prepared by wet mixing with pH 7 and pH 10 were evaluated by ICP and IC analysis. The results of leaching test showed that the concentration of Ca ion at pH 7 body was eight times more than that of pH 10 body. Ca-rich efflorescence was not formed on the surface of ceramic body which prepared at pH 10 and sintered over 1100°C.

Key words Efflorescence, Ca ion, S ion, Ceramic body

세라믹소지에 생성되는 석회에 의한 백화현상분석

이기강[†]

경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

(2006년 4월 17일 접수)

(2006년 6월 12일 심사완료)

요약 세라믹소지에 발생하는 온도별 백화생성기구를 백화를 형성하는 양이온과 음이온을 분석하여 규명하였다. 백화가 발생된 세라믹 소지의 표면을 SEM과 EDS 분석을 하여 백화의 주 성분은 Ca와 S임을 확인 하였다. 세라믹소지를 pH 7 과 pH 10에서 각기 습식혼합 하였으며, 이때 여과된 액을 ICP와 IC 분석을 하여, 양이온 및 음이온 농도분석을 하였다. pH 7에서 제조된 세라믹 소지의 Ca 이온농도는 pH 10에서 제조된 세라믹소지의 Ca 이온농도의 8배 값을 보였으며, pH 10에서 제조된 세라믹소지는 1100°C 이상으로 소결된 소지에서도 백화가 발견되지 않았다.

1. 서 론

친환경제품 구매법이 2005년 7월부터 발효됨에 따라 순환자원을 재활용하여 벽돌을 생산하는 공장이 급격히 증가하고 있다. 그러나 순환자원을 재활용한 벽돌은 표면에 백화가 발생하여 벽돌의 품위를 저하시키므로 재활용도가 제한을 받고 있는 실정이다.

백화에 관한 연구는 유리에서 많이 진행되었는데, Clark[1] 등에 의하면 유리의 내구성에 영향을 미치는 표면변화에는 대기와의 반응으로 Type 1과 Type 2의 weathering이 존재한다고 하였다. Type 1은 유리표면에 응축된 대기중의 수분이 점차 모여 유동성을 갖고 주변의 석출된 반응물들을 씻겨내는 형태이며, 이는 조적

된 벽돌에서 발생하는 백화현상과 일치하는 것이다. 또한 Type 2는 유리표면에 반응물이 남아있는 형태로 유리표면에 얇은 막의 수분이 존재하면 그 막은 대기중의 산성기체인 CO₂, SO₃ 등과 반응하여 각각의 염을 생성한다. 이는 성형된 벽돌이 건조중에 벽돌표면에 응축된 양이온 또는 음이온이 벽돌소결과정에서 흡착되면서 벽돌소결체의 표면에 흰색의 반점을 나타내는 백화와 일치한다[2-5].

Type 1의 백화는 김[6] 등의 연구에 의하면 기공의 구조와 양에 관계된다고 하였으며, 일반적으로 흡수율 10% 이하인 KS 1 종벽돌에서는 크게 발견되지 않는 현상이다. 그러나 Type 2의 백화는 특히 순환자원을 재활용 할 때 순환자원에 포함된 유리 양이온 및 음이온 등이 백화를 더 많이 발생시키는 것으로 알려져 있다 [3, 7].

본 연구에서는 순환자원으로 재활용 된 3종의 벽돌-적벽돌, 미색벽돌, 환무늬 미색벽돌-에 생성된 백화를 규명

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-249-9762

Fax: +82-31-244-5012

E-mail: gglee@kyonggi.ac.kr

하기 위하여 미세구조와 정성분석을 FESEM (field emission scanning electron microscope)과 EDS (energy dispersive spectrometer)로 관찰하고, 백화의 주된 원소를 규명하여 그 주된 원소가 벽돌표면에 흡착되지 않는 조건을 찾기 위하여 원료들의 pH별 양이온 및 음이온의 용해도를 분석하고 백화가 생성되지 않는 조건을 규명하여 순환자원의 재활용도를 증진시키는데 본 논문의 의미가 있다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 원료는 일반적인 벽돌공장에서 사용하는 적점토(red clay)와 고령토(white clay)를 사용하였으며, 이들의 정량분석 값을 Table 1에 나타내었다. 석탄회(coal fly ash)는 무연탄 발전소에서 나오는 부산재를 사용하였으며, 탄(coal)은 국내산 탄광에서 나오는 무연탄이며, 이들의 정량분석 값도 Table 1에 나타내었다.

백화분석에 사용된 원료의 조합과 소결온도를 Table 2에 정리하였다. A는 적점토에 석탄회가 혼합된 조합으로 적벽돌이며, B, C는 미색벽돌의 조합이다. 각 벽돌의 표면에 생성된 백화를 FESEM(JEOL JSM-6500F)으로 미세구조를 관찰하였고, EDS(OXFORD 7557)로 백화의 정성분석을 수행하였다.

백화는 성형된 벽돌이 건조되면서 수용성이온이 물과 함께 표면으로 빠져나오면서 벽돌표면에 응축되어 생성되므로, 벽돌소지내의 수용성 이온 농도와 밀접한 관계가 있다. 원료들을 Table 2와 같이 A, B, C로 조합하고, 40 mesh(0.42 mm) 체의 통과분을 사용하였다. 원료와 증류수의 비를 1 : 10으로 하여 pH 7과 pH 10으로 적정하였으며, 자석교반기에서 6시간 동안 교반하여 5 μ m 필터로 여과한 상등액을 ICP(inductively coupled plasma)

와 IC(ion chromatography)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 백화분석

석탄회가 혼합된 적벽돌(A)과 미색벽돌(B)의 백화가 발생한 표면부위를 SEM으로 미세구조관찰을 하였고, EDS로 정성분석 하였다. Fig. 1은 1050°C로 소결된 적벽돌 표면의 백화이며, 미세구조상 특별한 결정상을 관찰하기 힘들었다. 또한 EDS 분석결과 Ca atom이 농축된 것으로 판명되었다. 또 Fig. 2는 1130°C로 소결된 미색벽돌표면의 백화로서, 미세구조는 Fig. 1과 대동소이한 무정형을 보인다. EDS 분석 결과도 알루미늄 실리케이트 광물에 Ca atom이 많은 것으로 Fig. 1과 비슷한 결과이다. Kang[2] 등에 의하면 유리에 생성되는 Ca-rich 백화는 육각형이나 다각형의 형태를 보이며, CaCO₃로 판단된다고 하였으나, 본 실험의 백화는 특별한 형태가 없으므로 CaCO₃ 등의 탄산염 형태는 아니고, Kim [6] 등에 밝힌 Ca-rich 백화와 비슷한 황산염 형태의 백화라고 사료된다.

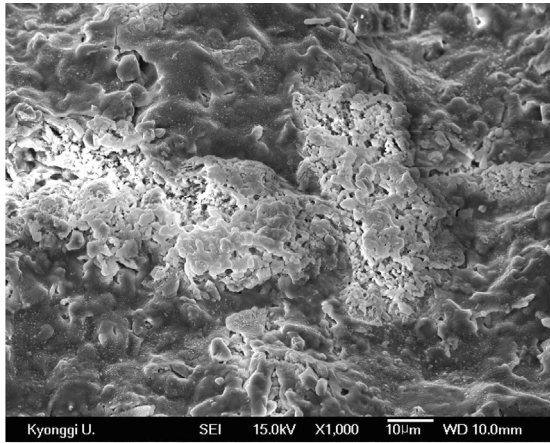
환형태의 무너를 가진 미색벽돌(C)은 약 5 wt%의 연탄을 함유함으로써 벽돌소결과정에서 환원된 연탄이 벽돌표면에 무너를 나타나게 되는 것이다. Fig. 3, 4는 환 무너 미색벽돌 표면의 백화로서 미세구조는 Fig. 1, 2와는 다르나 역시 무정형이며, Fig. 3의 1080°C로 소결한 벽돌에서는 위에서 예측한 대로 S atom의 존재가 확인됨으로써 황산염 형태의 Ca-rich 백화라고 말할 수 있으며, 1130°C로 소결한 Fig. 4의 경우에도 고온에서 S atom의 산화/증발이 일어나 S atom의 농도가 거의 없으나, 역시 황산염 형태의 Ca-rich 백화라고 생각된다.

Table 1
Chemical compositions of raw materials (wt%)

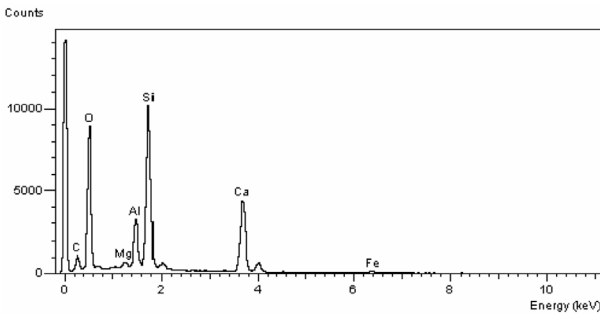
Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	C	Ig. loss	total
Red clay	58.15	19.02	7.05	0.20	1.04	0.09	2.53	0.92	-	11.0	100
White clay	51.58	30.52	1.79	4.76	0.85	2.39	1.03	0.15	-	6.93	100
Coal fly ash	45.02	28.29	4.49	0.78	0.70	0.22	3.42	1.47	14.47	1.14	100
Coal	17.64	6.25	1.03	0.20	0.06	0.27	0.64	0.34	69.26	3.91	100

Table 2
Batch composition and sintering temperature of brick samples

No.	Batch composition	Sintering temp. (°C)
A	70 wt% red clay + 30 wt% coal fly ash	1050
B	80 wt% white clay + 20 wt% coal fly ash	1130
C1	75 wt% white clay + 20 wt% coal fly ash + 5 wt% coal	1080
C2	75 wt% white clay + 20 wt% coal fly ash + 5 wt% coal	1130

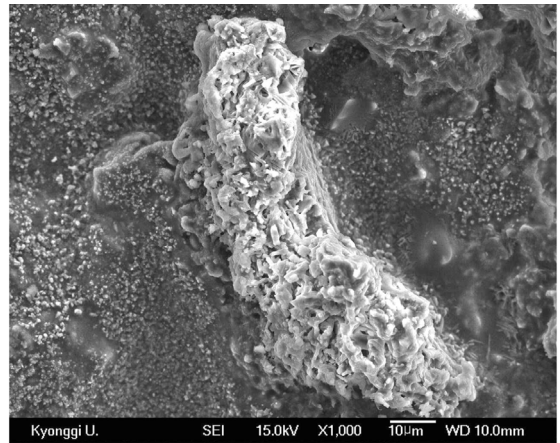


(a)

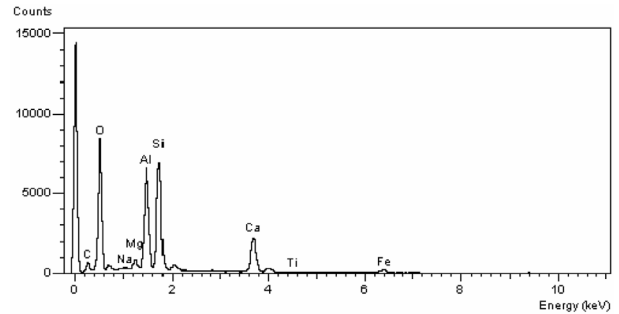


(b)

Fig. 1. Ca-rich efflorescence from A brick; (a) SEM image and (b) EDS spectrum.



(a)



(b)

Fig. 2. Ca-rich efflorescence from B brick; (a) SEM image and (b) EDS spectrum.

따라서 위의 결과들을 종합하여 보면 황산염형태의 Ca-rich 백화가 벽돌표면에 생성되는 것으로 판단되며, 소결온도가 1100°C 이상이 되면 S이 산화/증발하고 Ca 원소만 관찰되는 것으로 판단된다.

3.2. 백화생성 기구

벽돌표면에 생성된 백화는 미세구조와 정성분석을 통해 황산염 형태의 Ca-rich 백화이며, 따라서 Ca이 표면에 편석되는 현상을 규명하면 백화생성기구를 설명할 수 있게 된다.

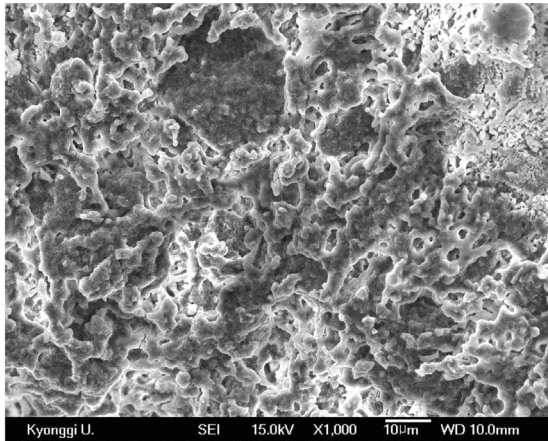
벽돌은 제조과정상 압축성형을 통하여 성형되며 이때 소지내의 수분함량이 17~21% 내외로 존재한다. 성형된 벽돌은 건조로에서 약 60시간에 걸쳐 건조되는데 이 건조과정에서 수용성 이온들이 물과 함께 벽돌표면으로 이동하고, 벽돌표면에서 물은 증발하고 수용성 이온들은 표면에 흡착하게 된다. 특히 수축이 일어나지 않는 건조 단계에서 벽돌표면의 기공은 매우 미세하게 되며, 이러한 미세한 기공들은 강한 모세관 힘을 발휘하여 더 많은 수용성 이온들이 표면에 흡착되도록 유도한다. Kim[6] 등에 의하면 벽돌 소지내의 수용성 이온들은 $SO_4^{2-} > Ca^{2+}$

$> Na^+ > Mg^{2+} > K^+ > Cl^-$ 순으로 물에 용해되며, 건조시 벽돌표면에 가장 많이 흡착되는 이온들은 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 이온이다. 이렇게 표면에 흡착된 SO_4^{2-} 와 Ca^{2+} 이온은 소결과정에서 황산염 형태의 Ca-rich 백화를 형성하게 된다.

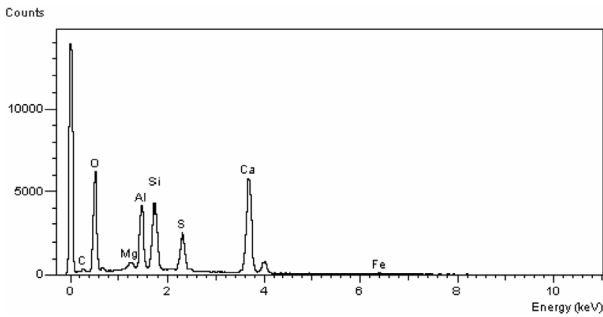
따라서 벽돌의 품위를 저하시키는 백화를 방지하기 위하여서는 수용성 이온들의 용해도를 변경하여야 하며, 특히 Ca^{2+} 이온의 용해도가 저하되는 알칼리 영역에서 벽돌소지를 성형하면 황산염 형태의 Ca-rich 백화를 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

Table 3은 적벽돌(A), 미색벽돌(B), 환무늬 미색벽돌(C) 원료들을 습식혼합 시 pH 7(pH 조절을 안 한 것)과 pH 10으로 적정하여 교반한 후 여과하여 상등액을 분석한 ICP/IC 결과이다. A, B, C 세소지들의 이온농도를 살펴보면 Na^+ 이온이 pH 10에서 급격한 증가를 볼 수 있는데 이는 pH 적정과정에서 NaOH를 사용하였기에 Na^+ 이온 농도가 급격히 증가한 것이다.

또한 SO_4^{2-} 이온 농도는 pH 변화에 상관없이 일정한 값을 보이는데 반하여, Ca^{2+} 이온은 알칼리 영역에서 용해도가 급격히 감소하여 1/5~1/8 정도로 줄어들음을 알 수 있다. 따라서 pH 10에서 습식 혼합된 벽돌소지는 Ca-rich 백화가 억제될 것으로 예측되며, 1130°C에서 소결

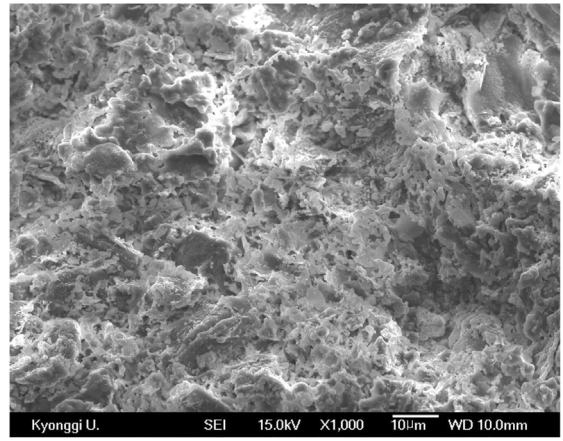


(a)

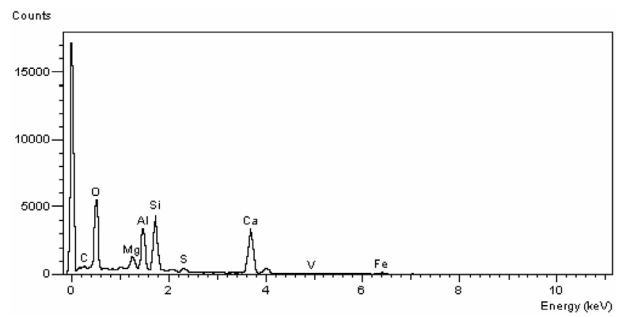


(b)

Fig. 3. Ca and S-rich efflorescence from C1 brick; (a) SEM image and (b) EDS spectrum.



(a)



(b)

Fig. 4. Ca-rich efflorescence from C2 brick; (a) SEM image and (b) EDS spectrum.

된 시편에서 백화발생이 관찰되지 않았다.

4. 결 론

순환자원인 석탄회로 재활용된 벽돌은 제조원가가 저렴하고, 친환경상품 구매법에 의하여 공공기관의 의무구매조항등 영업에 유리한 제품이나, 벽돌표면에 생성되는 백화에 의하여 재활용도가 제한되는 것을 해결하기 위하여 백화의 생성기구를 분석하였다.

순환자원으로 제조된 3종의 벽돌의 표면에 생성된 백화를 분석하여 백화의 종류를 규명하고, 백화의 원인이 되는 양이온 및 음이온의 용해도를 pH를 변화시키면서 ICP/IC 분석을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 순환자원인 석탄회를 재활용한 벽돌의 백화는 황산염 형태의 Ca-rich 백화이다.
- 2) 벽돌의 소결온도가 1100°C 이상이면 황산염 형태의 Ca-rich 백화에서 S의 산화/증발이 일어난다.
- 3) 황산염 형태의 Ca-rich 백화의 주된 이온인 SO₄²⁻와 Ca²⁺ 이온이며, SO₄²⁻ 이온은 pH 변화에 상관없이 일정한 용해도를 갖는 반면에 Ca²⁺ 이온은 pH 10에서 pH 7

Table 3
Concentrations of some ions in supernatant from wet treatment of green bricks (ppm)

ions		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
A	pH 7	5.87	5.54	1.12	21.85	4.28	37.10
	pH 10	157.18	1.32	1.89	4.47	5.61	35.90
B	pH 7	6.56	1.87	0.90	31.26	2.54	56.80
	pH 10	148.93	0.39	1.63	5.00	4.65	60.50
C	pH 7	6.50	2.81	0.96	27.12	2.43	42.60
	pH 10	151.50	0.34	1.52	3.55	3.94	48.30

보다 1/5~1/8로 용해도가 저하된다.

4) pH 10에서 습식 혼합된 석탄회 벽돌은 Ca²⁺ 이온의 용해도가 매우 낮으므로 건조 시 벽돌표면에 응축되지 않으며, 1100°C 이상의 소결온도에서는 백화가 발견되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 ‘2004학년도 경기대학교 학술연구비 지원’에 의해 수행 되었기에, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D.E. Clark, C.G. Pantano Jr. and L.L. Hench, "Corrosion of glass", *Magazines for Industry, Inc.* (1979).
- [2] S.K. Kang, K.G. Lee and M.S. Kim, "Study on the whitening phenomenon on inside of glass bottle by surface analysis methods", *J. of Kor. Ass. of Crystal Growth* (1996) 640.
- [3] M.S. Kim, W.S. Jang, Y.J. Sim, K.G. Lee and J.H. Kim, "A study on the flacking phenomenen by the reaction between glass and solution", *J. of Kor. Ass. of Crystal Growth* (1998) 179.
- [4] Drew Myers, "Surfaces interfaces and colloids", VCH Publishers, Inc. (1991) 251.
- [5] Rosen, Milton J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons Ltd. (1978) 200.
- [6] J.H. Kim, K.G. Lee, Y. Kim and S.K. Kang, "Efflorescence and leaching behavior of metal ions for EAF dust-clay based bricks", *Materials Science Forum* (2004) 241.
- [7] T.H. Um, Y. Kim, K.G. Lee, S.K. Kang and J.H. Kim "Microstructural analysis of sintered brick made of recycled wastes", *J. of Kor. Ass. of Crystal Growth* (2003) 199.

K C I