

## Effect of limestone addition on mechanical properties of ceramic tiles with fly ash

Jin-Wook Lee, Kyu-Sung Han, Kwang-Taek Hwang and Jin-Ho Kim<sup>†</sup>

*Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea*

(Received October 1, 2018)

(Revised November 14, 2018)

(Accepted November 27, 2018)

**Abstract** A great amount of fly ash, which is a waste from a thermal power plant, has not been appropriately recycled until now. Landfill of fly ash causes environmental pollution and enormous economic costs. In this study, manufacturing of architectural ceramic tile was investigated replacing fly ash with clay raw material. The properties of porcelain tile was analyzed after manufacturing porcelain tile with mineral based glaze and fast firing process. In particular, the effect of the fly ash addition on the properties of ceramic tile was investigated by increasing the amount of limestone addition. Porcelain tile with fly ash showed excellent bending strength, water absorption, warping and abrasion resistance. However, a significant decrease in durability was observed through the autoclave test. Addition of limestone increased the water absorption, twisting and hydration expansion of the ceramic tile, but it was confirmed that the durability of the ceramic tile with fly ash was greatly improved. In conclusion, recycled architectural ceramic tiles, which can meet domestic construction standards, could be manufactured with the addition of fly ash and limestone.

**Key words** Ceramic tile, Fly ash, Limestone, Moisture expansion, Durability

## 플라이애시가 첨가된 도자타일 성능에 석회석 함량이 미치는 효과

이진욱, 한규성, 황광택, 김진호<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2018년 10월 1일 접수)

(2018년 11월 14일 심사완료)

(2018년 11월 27일 게재확정)

**요약** 화력발전소에서 발생하는 폐기물인 플라이애시(fly ash)는 현재까지도 상당량이 재활용되지 못하고 매립되어 환경오염 및 막대한 경제적 비용을 발생시키고 있다. 본 연구에서는 플라이애시를 건축 도자타일의 점토 원료를 대신함과 동시에 양산 공정을 그대로 적용하여 최종 제품을 제조하였다. 광물형 원료를 사용하여 소지와 1차(엔고베)와 2차(표면) 유약을 제조하고, 신속 소성(fast firing) 과정을 적용하여 도자타일을 제조한 후 도자타일의 성능을 측정하였다. 특히 소지에 첨가되는 석회석 함량을 증가시켜 플라이애시 첨가에 따른 도자타일 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 플라이애시가 첨가된 다공성 도자타일은 굽힘 강도와 흡수율, 뒤틀림 및 내마모성은 우수하지만 오토클레이브 실험을 통한 내구성은 크게 저하된 것을 확인하였다. 반면에 석회석을 첨가할 경우 도자타일의 흡수율과 뒤틀림 및 수화팽창은 증가하는 결과를 보이지만, 플라이애시가 첨가된 도자타일의 내구성을 크게 향상시키는 것으로 확인되었다. 결론적으로 플라이애시와 석회석 첨가를 통하여 국내 건축기준을 만족하면서 기존 도자타일 성능과 유사한 플라이애시 재활용 건축 도자타일을 제조할 수 있었다.

### 1. 서론

화력발전소에서 발생하는 석탄회의 85%를 차지하는 플라이애시(fly-ash) 시멘트 원료나 혼화재 또는 경량골재 등의 건축재 원료로 재활용되고 있다[1-3]. 그러나

2015년 기준으로 300만 톤 이상의 플라이애시가 매년 재활용되지 못하고 매립 처리됨에 따른 환경오염 및 경제적 비용 발생은 시급히 해결되어야 할 문제로 지적되고 있다. 플라이애시는 실리카( $\text{SiO}_2$ )와 실리카-알루미나 화합물( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ )이 주성분으로 이루어져 있으며, 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )과 알칼리 산화물이 일부 포함되어 있기 때문에 건축용 도자세라믹 제품의 원료 성분과 매우 유사하다. 특히 높은 제품 단가를 갖는 건축용 도자타일 분야

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jino.kim@kicet.re.kr

에서 원료를 플라이애시로 대체하고자 연구는 매우 활발하게 진행되고 있다.

2013년 Rajamannan 등은 플라이애시를 도자타일의 소지에 첨가하여 첨가량과 소성 온도에 따른 굽힘 강도 및 흡수율의 변화에 대하여 보고하였다[4]. 2010년 Sokolar 등은 플라이애시의 입도 제어 및 소결조제 첨가를 통하여 도자타일 소지의 내부 기공 분포의 변화 및 물성 변화 등에 대하여 보고하였다[5]. 또한 2017년 Mishuloich 등은 플라이애시를 기존에 양산용 건축 도자타일의 소지와 공정 조건에 적용한 후 플라이애시에 포함된 카본이 도자타일의 기계적 물성에 미치는 영향과 가능성에 대하여 고찰하였다[6]. 2017년 Kim 등은 플라이애시를 사용하여 도자타일 소지의 원료인 점토를 일부 대체하고 굽힘 강도와 흡수율이 건축재 기준을 만족하였음을 보고하였다[7].

반면에 건축 핵심부재로 사용되는 도자타일에 있어서 중요한 물성인 내구성에 관한 플라이애시 사용에 따른 연구는 현재까지 거의 이루어지지 않았다. 건축 내장재로 사용되는 도자타일은 흡수율이 18% 이하의 도기질(earthenware) 타일로서 다공질의 미세구조를 갖는다. 따라서 계절의 변화 및 수분과 반응하여 발생하는 수화팽창(moisture expansion)으로 인한 표면 크랙(crack) 등의 결함이 보고되기도 한다[8-10]. 또한 타일 소지와 표면 유약의 열팽창 계수 차이로 인하여 발생하는 뒤틀림(warping) 현상 또한 내장용 도자타일의 내구성과 관련하여 중요한 관리 지표가 되고 있다.

본 연구에서는 화력발전 폐기물인 플라이애시를 전처리 과정 없이 광물형 원료와 혼합한 후 신속 소성(fast firing) 공정이 적용되는 건축 도자타일의 제작 공정을 그대로 적용하였다. 플라이애시는 도자타일의 표면결함 및 내부 기공을 발생시킬 수 있는 미연소 카본(unburned

carbon)이 약 15% 정도 포함되어 있으며, 따라서 신속 소성(fast firing) 공정 조건을 제어하여 이들 미연소 카본의 제거를 진행하였다. 또한 소성 과정에서 강력한 용제로 작용하는 산화칼슘(CaO)이 포함된 석회석(limestone) 원료가 플라이애시가 첨가된 도자타일의 수화팽창 거동 및 내구성에 미치는 효과에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

도자타일 시편은 광물형 원료를 사용하여 분쇄·혼합을 거쳐서 제조되며, Table 1은 실험에 사용된 원료의 성분 분석 결과를 보여주고 있다. 도자타일 시편 제작에 사용되는 원료는 점토(clay), 석회석(limestone), 도석(pottery stone), 납석(pyrophyllite), 고령토(kaolin), 장석(feldspar)과 플라이애시(fly ash) 등이다. 국내 화력발전소에서 공급받은 플라이애시는 증류수에서 위로 떠오르는 중공체 형태의 분말을 제거하고 바닥에 가라앉은 분말만 건조하여 사용하였다.

Table 1에서 플라이애시는 실리카( $\text{SiO}_2$ , 58.7%)와 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 24.5%)가 주성분이며, 기타 성분으로 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5.8%), 산화칼슘(CaO, 2.2%), 산화마그네슘(MgO, 2.4%) 등이 관찰되었다. 결과에서 플라이애시의 화학 조성은 점토와 유사한 것을 알 수 있으며, 따라서 점토의 일부를 플라이애시로 치환하여 소지 원료를 조합하였다. 2017년 Kim 등은 플라이애시 사용량은 소지 전체의 30 wt%까지 첨가되었을 때 가장 우수한 기계적 물성을 보였으며[7], 본 연구에서도 점토와 플라이애시의 첨가량을 각각 24 wt%와 12 wt%로 선정하였다.

Table 2는 도자타일 시편의 원료 조합비를 보여주고

Table 1  
ICP-OES analysis results of raw materials (unit: wt%)

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	LOI
Limestone	0.54	0.13	0.06	54.61	0.02	1.60	-	-	43.04
Clay	61.20	19.10	3.03	0.56	0.96	2.35	0.69	-	12.11
Pottery stone	75.00	16.14	1.14	0.20	0.24	3.96	-	-	3.32
Pyrophyllite	87.3	8.8	0.44	0.10	0.15	0.47	-	-	2.74
Kaolin	48.1	34.4	1.45	4.85	0.46	0.53	1.21	-	9.00
Feldspar	70.90	16.80	0.70	0.26	0.02	4.15	6.08	-	1.09
Fly ash	58.7	24.5	5.8	2.2	2.4	0.6	0.8	0.8	4.2

Table 2  
Batch composition of green body of ceramic tile (unit: wt%)

	Limestone	Clay	Pottery stone	Pyrophyllite	Kaolin	Fly ash
A	12	24	42	12	10	-
B	12	12	42	12	10	12
C	12+5	12	42	12	10	12
D	12+10	12	42	12	10	12

있으며, 시편 A는 표준시편(플라이애시 첨가 없음)이며, 시편 B는 표준시편(A)에 플라이애시를 점토(clay) 대신에 12 wt% 첨가하였다. 또한 시편 C와 D는 석회석(limestone)의 첨가량을 표준 대비 5 wt%와 10 wt% 추가하였다. 도자타일 시편의 소지 제작은 조합 원료를 24시간 불밀 혼합 후 분무건조기(Spray dryer, EYERA SD-1000)를 이용하여 과립분말로 제조하고, 이후에 금속 몰드에 장입한 후 2000 Kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 일축 가압하여 정사각형(50 × 100 mm) 형태로 제작하였다. 제작된 소지 시편은 속성 연속식 가마(Roller hearth kiln)를 이용하여 최대온도 1300°C, 송차 시간 1시간 조건으로 1차 소성하였다. 플라이애시가 포함된 시편의 경우에는 미연소 카본을 제거하기 위하여 750°C 구간에서 송차 시간을 10분 연장하였다. 1차 소성된 비스킷 표면에 1차 유약(엔고베, engobe) 슬러리를 스프레이(spray) 공정으로 도포하고 3시간 상온 건조 후 2차 유약 슬러리를 동일한 스프레이 공정으로 1차 유약층 위에 도포하였다. 이후에 상온 3시간 동안 건조한 후 검은색 세라믹 잉크를 2차 유약(표면 유약)에 프린팅하고 속성 연속식 가마에 최대온도 1050°C, 송차 시간 45분 조건으로 2차 소성하여 도자타일을 제작하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 (a) 속성 연속식

Table 3  
ICP-OES analysis results of frits (unit: wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
Frit 1	57.59	8.30	11.40	3.30	2.46	5.86	11.09
Frit 2	48.00	14.45	7.52	3.92	3.96	2.28	19.87
Frit 3	54.39	6.41	7.12	2.48	3.39	3.14	23.07

가마와 (b) 소성 이력곡선을 보여주고 있다. 1차 유약은 프리트(frit) 60 wt%, 장석 23 wt%, 고령토 15 wt%, 지르콘 2 wt%의 조합으로 제조하였으며, 2차 유약은 프리트 92 wt%와 고령토 8 wt% 조합으로 제조하였다. Table 3은 1차 유약과 2차 유약에 사용된 프리트 3종의 화학 조성 결과를 보여주고 있다.

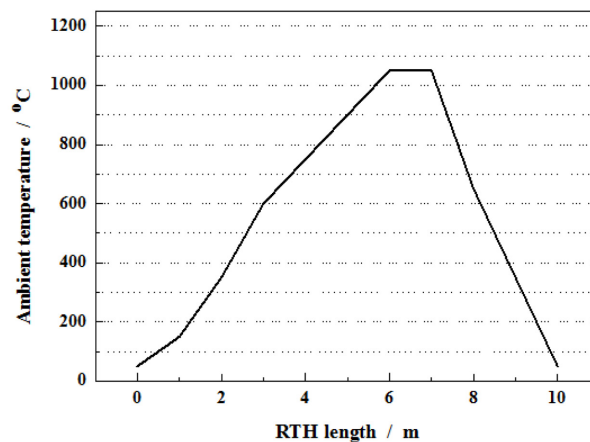
도자타일 시편의 굽힘 강도(bending strength)는 만능 시험기(UTM Inspekt 250, Sweden)를 이용하여 3점 굽힘 시험 방법(식 1)으로 측정하였다.

$$\sigma_{b3} = 3PL/2\omega t^2 \quad (1)$$

( $\sigma_{b3}$ : 3점 굽힘 강도(MPa), P: 시험편이 파괴되었을 때의 최대하중(N), L: 하부지점 간의 거리(m),  $\omega$ : 시험편의 폭(m), t: 시험편의 두께)



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Roller hearth kiln in KICET and (b) thermal history curve of 2<sup>nd</sup> sintering process.

흡수율(water absorption, WA)은 소성 후 도자타일 시편을 150°C 항온기에서 3시간 건조 후 건조무게(W1)를 측정하고, 증류수 속에 담가 3시간 이상 끓인 후 실온까지 냉각하여 포수시료를 만든 후 물속에서 매단 채 무게(W2)를 측정한다. 그 후에 물속에서 시편을 꺼내어 표면의 물기를 제거한 후 무게(W3)를 측정하여 흡수율을 계산하였다.

$$WA(\%) = (W3 - W1)/W1 \times 100 \quad (2)$$

도자타일 시편의 뒤틀림(warping)은 50 × 100 mm 규격의 시편을 길이 방향으로 80 %에 해당하는 80 mm 간격으로 측정하였다. 내마모성(abrasion resistance)은 규격화된 탄화규소 연막재 분말을 낙하시킨 후 타일의 전후 무게 차이를 측정하였다. 도자타일 시편의 내구성(durability)은 시편을 오토클레이브(autoclave)에 장입하여 밀폐한 후 약 1시간에 1 Nmm<sup>2</sup> 압력이 되도록 온도를 높인 후, 가압 상태에서 1시간 유지하는 과정을 10회 반복 후 유기염료를 시편의 표면에 도포하여 균열의 유무를 관찰하여 측정하였다. 수화팽창(moisture expansion)은 내구성을 측정하는 방법과 동일한 방법으로 오토클레이브 처리하여 전후의 치수 차이를 백분율로 계산하여 수화 팽창율로 표시하였으며, 수화반응 무게(hydrated weight)는 무게 차이를 백분율로 계산하고 수화반응 무게 변화율로 표시하였다.

플라이애시 분말의 결정구조와 입도 분석은 X선회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, D/2500VL/PC)와 입도분석기(particle size analyzer, PSA, LA-950V2, HORIBA)를 이용하였다. 원료 분말과 도자타일 시편의 미세구조는 주사 전자 현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6390) 이용하여 분석하였으며, 화학조성 분석은 유도결합 플라즈마 분광분석기(ICP-OES, OPTIMA 5300 DV)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 실험에 사용된 플라이애시 분말의 입도(a), 결정구조(b) 및 미세구조(c) 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 2(a)의 입도분석 결과에서 플라이애시는 0.1 μm부터 수백 μm 범위의 넓은 입도 분포를 보이고 있으며, D10, D50, 및 D90은 각각 185 nm, 38 μm, 340 μm로 측정되었다. Fig. 2(b)의 XRD 분석 결과에서 플라이애시는 퀴츠(quartz, SiO<sub>2</sub>)상과 몰라이트(mullite, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub>)상이 관찰되고 있으며, 20° 영역에서의 비정질 실리카 상의 존재가 확인되었다. 플라이애시에 약 15 wt%가 포함된 미연소 카본은 비정질의 무정형 탄소구조를 갖기 때문에 20° 영역의 비정질 피크에 포함되어 관찰되

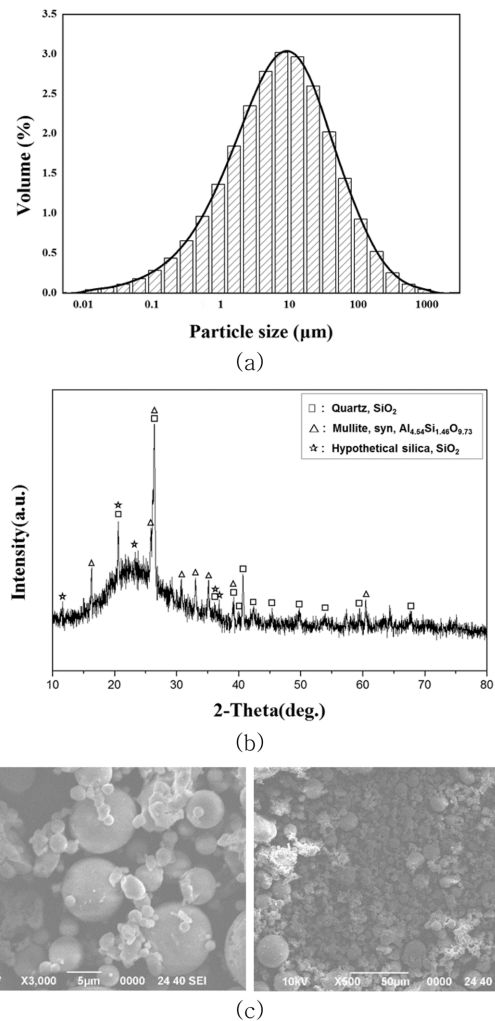


Fig. 2. (a) particle size distribution, (b) XRD profile and (c) SEM images of fly ash used in this study.

지 않은 것으로 판단된다. Fig. 2(c)의 SEM 분석 결과에서 플라이애시는 수백 nm에서 수십 μm 크기를 갖는 분말이며, 이는 입도분석 결과(Fig. 1(c))와 일치하고 있다. 확대된 SEM 이미지에서 수십 μm 크기의 구형 입자와 각진 형상을 갖는 수백 nm 크기의 미세 입자가 관찰되고 있으며, 구형의 입자는 유리상(glass phase)의 비정질 실리카로 알려져 있다[6].

Table 4는 유약 도포 과정을 거치고 2차 소성이 진행된 도자타일 시험편(A, B, C, D)의 흡수율, 굽힘 강도,

Table 4  
Physical properties of ceramic tile specimens after 2<sup>nd</sup> sintering

	A	B	C	D
Water absorption (%)	11.2	10.8	12.6	15.4
Bending strength (N/m)	64.8	67.6	66.9	59.3
Warping (mm)	0.48	0.51	0.50	0.82
Abrasion resistance (g)	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

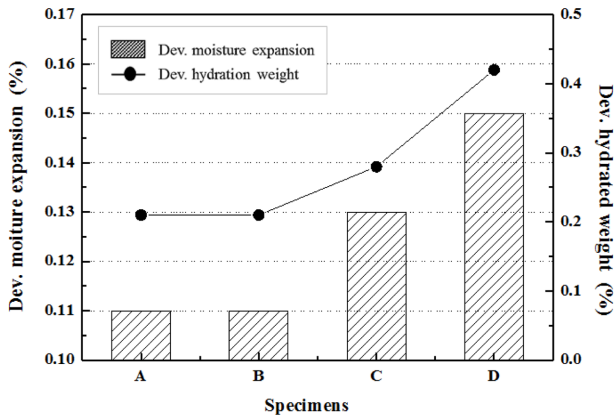


Fig. 3. Hydration properties of ceramic tile specimens after 2<sup>nd</sup> sintering.

뒤틀림 및 내마모성 평가 결과를 보여주고 있다. 건축 도자타일 표준인 KS L\_1001에 따르면 내장타일(벽타일)은 흡수율 18% 이하, 굽힘 강도는 12 N/cm 이상, 뒤틀림은 1.0 mm 이하이며, 표준시편(A)은 기준을 모두 만족하는 것을 알 수 있다. 플라이애시가 포함된 시편(B, C, D)에서도 모두 KS L 1001 기준을 만족하고 있으며, 이러한 결과는 플라이애시에 포함된 약 15 wt%의 미연소 카본이 1차 소성 과정을 통하여 충분히 제거되었음을 의미하고 있다[7]. 결과에서 석회석 첨가량이 증가함에 따라 흡수율은 증가하고 있으며, 특히 석회석 첨가량이 22 wt% (시편 D)에서는 굽힘 강도가 크게 감소하고 뒤틀림이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 강염기인 CaO를 주성분으로 하는 석회석은 소결 과정에서 강력한 용제 역할을 하여 SiO<sub>2</sub>와 반응하여 소결체를 더욱 치밀하게 하고, 수화팽창을 억제하는 것으로 알려져 있다[11, 12]. 그러나 결과에서 석회석 첨가량이 증가된 시편(C, D)에서 흡수율이 더욱 증가하였으며, 이는 건축 도자타일이 1시간 이내의 신속 소성과정을 거치기 때문에 소지 내에 석회석 추가에 따른 소지의 치밀화는 발생하지 않은 것으로 알 수 있다.

수화 팽창(moisture expansion)은 다공성의 도자타일 소지가 대기 중의 습기 혹은 물을 흡수하여 팽창하는 현상을 의미하며, 이와 같은 수화팽창은 도자타일의 유약면에 균열을 발생시키기도 하기 때문에 중요한 관리 인자로 인식되고 있다. Fig. 3은 도자타일 시편에 대한 수화 팽창(Δmoisture expansion, %)과 수화반응 무게비(Δhydrated weight, %)의 측정 결과를 보여주고 있다. 결과에서 수화팽창률과 수화반응 무게비가 석회석 첨가량에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 수화 팽창률은 표준시편(A)에서 0.11%에 반하여 석회석이 10 wt% 추가된 시편 D에서는 0.15%로 증가하였으며, 수화반응 무게비 또한 0.21%(시편 A)에서 0.42%(시편 D)로 크게 증가하였다. 이와 같이 석회석 증가에 따라 수

Table 5

Coefficient of thermal expansion (CTE) of ceramic tile components (green body, engobe, surface glaze) (unit: 10<sup>-7</sup>/°C)

	A	B	C	D	Engobe	Surface glaze
CTE (100~400°C)	73.2	74.0	76.6	78.1	67.0	61.3

화팽창이 발생하는 원인은 미반응 CaO가 대기 중의 수분과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>로 변화하는 현상뿐만 아니라 대기 중의 수분이 결합수로 소지에 존재함으로써 다공질의 벽타일 소지를 팽창시킴에 의한 것으로 판단할 수 있다.

Table 5는 도자타일 소지 시편(A, B, C, D)과 1차 유약(엔고베)과 2차 유약(표면 유약)의 열팽창 계수 측정 결과이다. 표준 소지 시편(A)의 열팽창 계수는 73.2 × 10<sup>-7</sup>/°C이며, 플라이애시가 첨가된 B의 경우에 큰 변화는 발생하지 않는다. 반면에 석회석 첨가량이 증가함에 따라 열팽창 계수는 각각 76.6 × 10<sup>-7</sup>/°C(시편 C), 78.1 × 10<sup>-7</sup>/°C(시편 D)로 증가하였으며, 1차 유약(67.0 × 10<sup>-7</sup>/°C)과 2차 유약(61.3 × 10<sup>-7</sup>/°C)의 열팽창 계수와 차이가 더욱 커지는 것을 알 수 있다. 이러한 소지와 유약의 열팽창 계수 차이는 도자타일의 뒤틀림의 원인이며, 따라서 석회석 첨가량이 증가함에 따라 뒤틀림 현상이 심화되는 것은 이처럼 열팽창 계수 차이에 의한 것임을 알 수 있다.

앞선 결과에서 석회석의 첨가는 도자타일의 흡수율을 증가시키고 뒤틀림과 수화팽창을 더욱 크게 발생시키는 것으로 확인되었다. 그러나 다공성 소지를 갖는 도자타일의 소지의 수화팽창과 흡수율 결과로만 제품의 내구성을 판단하는 것은 불가능하다. 도자타일 소지의 수화팽창이 크더라도 유약면에 압축응력이 강하게 발생하는 경우 소재의 팽창을 억제시키기 때문이다. 소지의 팽창이 유약의 압축응력보다 강할 경우에는 유면에 균열이 발생하게 되고, 수화팽창력보다 유약면의 압축응력이 강하면 균열은 발생하지 않는다. 또한 도자타일의 내구성은 시간 경과에 따른 균열의 발생을 의미하기 때문에 오토클레이브 처리 후의 균열의 유무를 확인하는 것이 필요하다.

Fig. 4는 유약을 도포하고 2차 소성을 진행한 도자타일 시편(A, B, C, D)의 내구성 평가 결과를 보여주고 있으며, 각 시편은 10개씩 제조되어 평가가 진행되었다. 표준 시편(A)은 모든 시편이 오토클레이브 실험 후 균열이 발생하지 않은, 즉 내구성 평가를 통과하는 것으로 확인되었다. 반면에 플라이애시가 첨가된 시편 B의 경우에는 통과율이 60%로 크게 감소하였으며, 석회석 첨가량이 증가하여 수분팽창이 증가한 시편 C와 D의 경우에는 통과율이 각각 100%와 80%로 관찰되었다. 시편 B와 D의 표면에서는 크랙 발생으로 인한 파란색의 표면 염료 침투 흔적이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 석회석

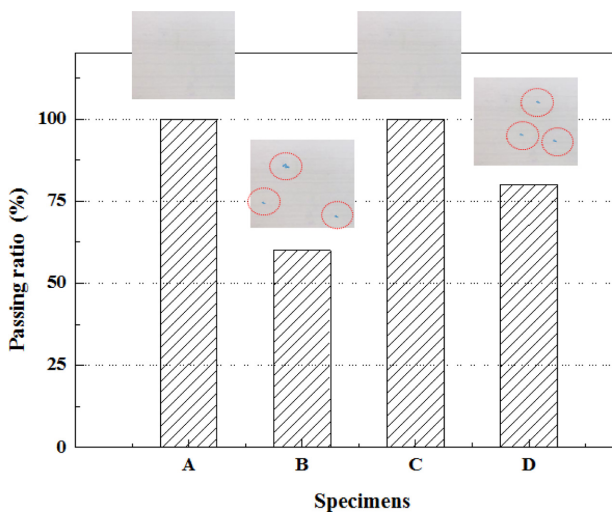


Fig. 4. Duration test results of ceramic tile specimens after 2<sup>nd</sup> sintering.

첨가가 수분팽창을 증가시켜 유약의 압축응력을 제거하여 내구성이 취약해지는 현상보다는 Table 5에서 소지의 열팽창 계수가 증가되어 유약 표면의 압축응력을 증가시키는 것이 내구성 향상에 더욱 크게 기여하는 것을 의미하고 있다. 시편 D의 경우에는 표준 시편(A)과 시편 C와 비교하면 내구성 통과율이 낮은 결과를 보이고 있지만, 동일한 플라이애시가 첨가된 시편 B와 비교하면 내구성이 향상된 결과를 보이고 있다.

석회석의 첨가는 일반적으로 강력한 용제로 작용하여 소지의 치밀화를 유도함과 동시에 소지와 유약 사이에 중간층을 형성시키는 것으로 알려져 있다[13]. Fig. 5는 2차 소성 후 도자타일 시편의 단면(cross section)을 주사전자현미경(FE-SEM)으로 측정한 결과이다. 결과에서 소지 위에 유약(1차, 2차)층은 약 300 μm 두께로 형성되어 있으며, 석회석 첨가량이 증가한 시편(C, D)에서 더욱 소지와 유약의 경계면이 뚜렷한 현상을 보이고 있기 때문에 석회석 첨가를 통한 중간층의 형성은 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 도자타일의 신속 소성 공정에 의한 것으로 석회석 첨가를 통한 내구성의 향상은 중간층 형성이 아닌 열팽창 계수차의 증가에 의한 것임을 확인하였다. 또한 FE-SEM 결과에서 석회석 첨가(C, D)에 따라 표준시편(A)과 시편 B와 비교시 소지의 미세구조가 더욱 치밀해지는 것을 알 수 있는데, 그럼에도 불구하고 흡수율은 증가하는 것을 확인하였다 (Table 4). 따라서 석회석 첨가에 따른 흡수율의 증가는 미반응 CaO의 존재로 인한 수분과의 반응으로 인한 것임을 판단할 수 있다.

이상의 결과에서 화력발전 폐기물인 플라이애시를 도자 벽타일 소지에 첨가하고 양산 공정을 그대로 적용하여 최종 제품의 제조 시 국내 건축도자타일 기준(KS L 1001)을 만족하는 것을 확인하였다. 특히 석회석 첨가를 통하여 소지와 유약의 열팽창 계수를 제어하는 것이 도자타일 내구성에 큰 영향을 미치는 알 수 있으며, 플라이애시가 첨가된 시편의 경우에도 기존 제품과 동일한

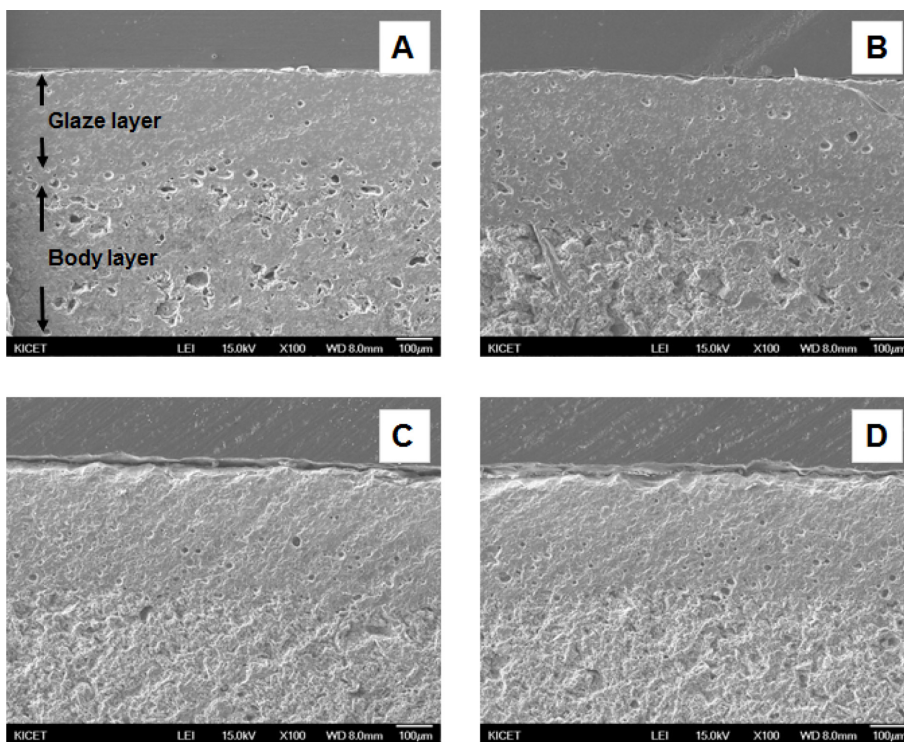


Fig. 5. FE-SEM cross-section images of ceramic tile specimens after 2<sup>nd</sup> sintering.

성능의 제품을 제작할 수 있었다.

#### 4. 결 론

화력발전소에서 발생하는 폐기물인 플라이애시는 시멘트와 경량골재의 첨가제로 일부 활용되고 있으나, 현재도 상당량이 재활용되지 못하고 매립되면서 심각한 환경오염 문제와 경제적 비용을 발생시키고 있다. 본 연구에서는 플라이애시를 건축 도자타일의 소지 원료로 사용하면서 기존 양산 공정을 그대로 적용하여 표면 유약이 도포된 최종 도자타일 제품을 제조하였다. 또한 소지 원료인 석회석의 첨가량을 제어함으로써 플라이애시가 첨가된 도자타일의 내구성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 플라이애시는 실리카와 알루미늄이 주성분으로 점토의 50%를 대신 사용하였으며, 플라이애시에 포함된 미연소 카본은 비스킷을 제조하는 1차 소성 과정을 통하여 충분히 제거할 수 있었다. 결과에서 표준시편(A) 대비하여 플라이애시가 첨가된 시편(B)은 흡수율이 감소하고 굽힘 강도가 증가하는 것을 확인하였다.

그러나 오토클레이브를 이용한 내구성 평가 결과 표준시편은 100% 통과한 반면에 플라이애시가 첨가된 시편은 60%의 통과율을 기록하여, 내구성이 저하된 것으로 확인되었다. 플라이애시가 첨가된 소지에 석회석을 추가한 시편(C, D)의 경우에는 흡수율 및 뒤틀림이 증가하고, 수화팽창 또한 증가하였는데, 이러한 현상은 석회석 과량 첨가에 따른 미반은 CaO 발생에 의한 것임을 확인하였다. 반면에 석회석 첨가 시편은 내구성은 크게 향상시키는 것을 알 수 있는데, 이러한 원인은 석회석 첨가를 통하여 소지의 열팽창 계수를 증가시킴으로서 도자타일 표면에 더욱 큰 압축응력을 유도하였기 때문으로 확인되었다. 이상의 결과에서 기존의 건축 도자타일의 광물형 원료 조합과 양산 공정을 그대로 적용하는 경우에도 플라이애시를 점토 대신에 사용하는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었으며, 석회석이 다공성 도자타일의 내구성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

#### References

- [1] G. Fang, W. Keiho, W. Tu and M. Zhang, "Workability and mechanical properties of alkali-activated fly ash-slag concrete cured at ambient temperature", *Constr. Build. Mater.* 172 (2018) 476.
- [2] K. Shwekat and H.C. Wu, "Benefit-cost analysis model of using class F fly ash-based green cement in masonry unit", *J. Cleaner Prod.* 198 (2018) 443.
- [3] T. Nochaiya, W. Wongkeo and A. Chaipanich, "Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement-fly ash-silica fume concrete", *Fuel* 89 (2010) 768.
- [4] B. Rajamannan, C. Kalyana, G. Viruhthagirl and N. Shanmugam, "Effects of fly ash addition on the mechanical and other properties of ceramic tiles", *Int. J. Latest Res. Sci. Technol.* 2 (2013) 486.
- [5] R. Sokolar and L. Smetanova, "Dry pressed ceramic tiles based on fly ash-clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition", *Ceram. Int.* 36 (2010) 215.
- [6] A. Mishulovich and J.L. Evanko, "Ceramic tiles from high-carbon fly ash", 2003 International Ash Utilization Symposium, <http://www.flyash.info>.
- [7] J.H. Kim, W.S. Cho, K.T. Hwang and K.S. Hang, "Influence of fly ash addition on properties of ceramic wall tiles", *Korean J. Mater. Res.* 27 (2017) 76.
- [8] A.M.G.D. Mendonca, J.M. Cartaxo, L.N.L. Santana, G.A. Neves, H.C. Ferreira and R.R. Menezes, "Moisture expansion of ceramic tiles produced using kaolin and granite wastes", *Ceramica* 58 (2012) 216.
- [9] B. Plesingerova, M. Klapac and M. Kovalcikova, "Moisture expansion of porous biscuit bodies-reason of glaze cracking", *Ceram-Silikaty* 46 (2002) 159.
- [10] D.F. Zvezdin and A.V. Kiryanov, "Moisture expansion of ceramic tiles in double firing", *Glass Ceram.* 63 (2006) 20.
- [11] R.J. Hoard, M.J. O'Brien, M.G. Khorasgany and V.S. Gopalaratnam, "A material-science approach to understanding limestone-tempered pottery from the Midwestern United States", *J. Archaeolog. Sci.* 22 (1995) 823.
- [12] Y. Liu and Y. Yang, "Evolution of the surface area of limestone during calcination and sintering", *J. Power Energy Eng.* 3 (2015) 56.
- [13] B.C. Chukwudi, P.P. Ademusuru and B.A. Okorie, "Characterization of sintered ceramic tiles produced from steel slag", *J. Miner. Mater. Cha. Eng.* 11 (2012) 863.