

(中央工業研究所 窯業科)(4290. 5. 受理)

티타늄琺瑯후릿트에 관한 研究

李 鍾 根 韓 基 成

Studies on Titanium Enamel Frit

There are two problems to be solved by our efforts in the enamel frit. One is how we can cover the enamel frit thin with complete milk white as possible, and the other is how it can be made resistant for chemicals than before one. The frit which can solved the two problems just mentioned above is titanium enamel frit. This frit has been developed in America after War II, and now the research for concerning antimony frit into titanium frit is under development entirely.

In order to develop the enamel industry in Korea, it is urgent problem to convert antimony frit into titanium frit.

By the way the titanium frit is emulsified titanium oxide crystal which made through reheating the supersaturated solution of titanium oxide in the basis of glass. Unfortunately, there are many obscure points in active factor which influence on its composition and characteristics yet.

However, this task was tried for the first in Korea. As first step, the test was carried on the reference books, and we can be possible convert antimony frit into titanium frit as a result of this experiment.

As a conclusion, for the purpose of developing the enamel industry in Korea, we studied that the research for converting antimony enamel frit which has been used popularly into titanium enamel frit which is more economic and resistant for chemicals.

As a result of experiments, the following points concerning with titanium frit have beco-

me clearly.

1. It is better when the composition of titanium enamel frit has as following table.

Man Duck San Silica.....	24
An Yang Feldspar.....	20
Borax	28
Sodium Nitrate.....	4
Cryolite	7
Calcium Carbonate.....	3.6~1
Titanium Oxide.....	10
Calcium phosphate.....	0~3.2
Calcium Fluoride.....	0~1.8
Antimony Oxide.....	0~0.5

2. The amount of TiO₂, to be added is 10% to 12%, CaF₂ is under 1.8%, P₂O₅ is under 1.6%, Sb₂O₃ is under 0.5%.
3. In the titanium frit, the limit of iron oxide amount to be included is under 0.5%.
4. Comparing the titanium enamel frit with antimony enamel frit not only the titanium frit can be saved 20.6% in the price of raw materials, but one time of glazing and heating process is omitted in each case, and it is known the titanium frit is more resistant for chemicals than antimony frit.

National Central Laboratory

Chong Keun Lee Ki Sung Han

1. 緒 論

從來 琺瑯후릿트에 남아 있는 二大課題로서는 어떻게 하면 琺瑯被覆을 얇게 하고서도 完全乳白의 目的을 達成하느냐 하는 課題와 어떻게 하면 化學的 耐久力을 向上시키느냐 하는 問題이다. 이 二大課題를 一舉에 解決한 것이 本 試驗

능타늄후릿트로서 이 新 후릿트는 世界第二次大戰後 美國에서 發展되어 現在 從來의 안티모니 후릿트와의 代置할 程度로 盛行되고 있는 것이다. 그러므로 韓國의 珪瑯工業을 育成하라 하는 見地에서 本 研究에 看手한 것이다.

이 티타늄珪瑯후릿트는 基質유리중에 TiO_2 를 過飽和하게 溶解시키고 이를 再加熱함으로써 TiO_2 의 結晶을 析出시켜 乳白을 얻는 것이며 새로이 發展된 것이므로 그 組成 및 特性에 影響을 주는 諸因子에 關하여서도 不明한 點이 많으며 우리나라에서는 처음의 試圖임으로 爲先 豫備試驗으로 文獻에 나타난 바를 參考로하여 製造試驗을 行하고 韓國現況에 맞고 從來의 안티모니후릿트와의 代置가 容易하다고 認定되는 티타늄후릿트를 얻어 이를 基礎로 하여 諸 主要因子的 影響을 檢討함으로써 티타늄珪瑯후릿트의 製法을 確立하였다.

基礎珪瑯후릿트의 組成은 第一表와 같다.

第一表

Rational	Formula
0.284 CaO } 0.716 Na ₂ O }	0.236 Al ₂ O ₃ } 0.619 B ₂ O ₃ } 2.625 SiO ₂ } 0.420 F ₂ }

第二表

Sample No.	Quartz Sand	Feldspar	Borax	NaNO ₃	KNO ₃	Cryolite	CaCO ₃	TiO ₂	CaF ₂	Ca(PO ₃) ₂	Sb ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
A ₁	24	20	28	4	0	7	6	8	0	0	0	0
A ₂	"	"	"	"	"	"	"	10	"	"	"	"
A ₃	"	"	"	"	"	"	"	12	"	"	"	"
A ₄	"	"	"	"	"	"	"	14	"	"	"	"
A ₅	"	"	"	"	"	"	"	16	"	"	"	"
B ₁	"	"	"	"	"	"	4.8	10	0.9	"	"	"
B ₂	"	"	"	"	"	"	3.6	"	1.8	"	"	"
B ₃	"	"	"	"	"	"	2.4	"	2.7	"	"	"

Composition by weight

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	F ₂
52.38	14.31	7.98	5.29	14.75	5.30

Composition

Quartz Sand	Feldspar	Borax	NaNO ₃	Cryolite	CaCO ₃	TiO ₂
24	20	28	4	7	6	10

上記후릿트를 基礎로하여 다음과 같은 諸因子를 檢討하였다. 卽

1. TiO_2 의 影響
2. CaF_2 의 "
3. P_2O_5 의 "
4. Sb_2O_3 의 "
5. K_2O 의 "
6. Fe_2O_3 의 "

等을 檢討하고 從來의 안티모니후릿트와의 比較試驗을 行하여 그性質을 調査하고 從來의 안티모니후릿트와 代置할수 있는 티타늄후릿트를 얻었으므로 이結果를 發表하는 바이다.

II. 試驗操作

1. 후릿트의 調製

調合原料의 種類와 組成은 第二表 및 第三表와 같다.

B ₁	"	"	"	"	"	"	1.2	"	3.6	"	"	"
B ₅	"	"	"	"	"	"	0	"	4.5	"	"	"
C ₁	"	"	"	"	"	"	4.8	"	0	1.6	"	"
C ₂	"	"	"	"	"	"	3.6	"	"	3.2	"	"
C ₃	"	"	"	"	"	"	2.4	"	"	4.8	"	"
C ₄	"	"	"	"	"	"	1.2	"	"	6.4	"	"
C ₅	"	"	"	"	"	"	0	"	"	8.0	"	"
D ₁	"	"	"	"	"	"	6	"	"	0	0.25	"
D ₂	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.50	"
D ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.75	"
D ₄	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.00	"
F ₁	"	"	"	3	1.2	"	"	"	"	"	0	"
F ₂	"	"	"	2	2.4	"	"	"	"	"	"	"
F ₃	"	"	"	1	3.6	"	"	"	"	"	"	"
F ₄	"	"	"	0	4.8	"	"	"	"	"	"	"
G ₁	"	"	"	4	0	"	"	"	"	"	"	0.2
G ₂	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.4
G ₃	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.6
G ₄	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.8
G ₅	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1.0

第三表

Composition of raw materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO
Manduk-san Quartz Sand	99.44		0.10	

上記 所定組成에 따라서 300g式 調合하여 磁
製乳鉢로 잘 混合하여 60目篩을 通過시키고 유
리試驗도가니에 넣어 重油爐에서 完全熔融시킨
다음에 冷水中에 投入하여 急冷시켜 후릿트를
調製하였다.

2. 耐酸^{3) 4)} 및 耐알카리試驗

Anyang Feldspar	68.50	20.10	0.13	2.45
其他原料는 化學用藥品을 使用하였음				

急冷한 후릿트를 粗粉碎하여 Tyler 標準篩 20 目篩를 通過하고 32 目篩上에 남은 粗粒子を 耐酸 及 耐알카리試驗의 試料로 하였다. 耐酸試驗의 方法은 N-H₂SO₄溶液 100 CC를 후라스크에 넣고 逆流콘텐사를 付하여 加熱沸騰시킨 後에 銀製鋼에 試料 1g 을 담은 것을 浸漬하여 30 分間

加熱을 繼續한 다음에 꺼내어 그減量으로서 耐酸性을 比較檢討하였다 耐알카리試驗은 N-NaOH 溶液으로서 耐酸試驗과 같은 方法을 取하여 試驗하였다.

3. 燒付試驗

G 30 鐵板을 30mm×60mm 의 크기로 切斷하여서 油燒하고 硫酸洗, 水洗, 알카리洗, 水洗한 後에 乾燥, 시키고 下記 組成의 下釉를 900°C 에서 燒付한 것을 試驗片으로 하였다.

第四表 Composition of bottom Glaze

Quartz Sand	Feldspar	CaF ₂	Borax	Na ₂ CO ₃	Cryolite	CaCO ₃	Cobalt Oxide	Nickel Oxide	Manganese Oxide
28	19	7	25	13	2	3	0.3	0.3	0.3

후릿트를 磁製乳鉢에서 微粉碎하고 蛙目粘土 5%와 TiO₂ 1%를 加하고 더욱 微粉碎하여 200 目篩를 通過하도록 하여 試驗片에 塗付 乾燥한 다음에 850°C에서 2分間 燒成하여 燒成狀態와 色相 乳白性等을 比較 檢討하였다.

티타늄산화후릿트는 過飽和된 TiO₂가 再加熱에 依하여 結晶으로 析出되어서 乳白을 나타내는 것이므로 TiO₂의 結晶析出量이 適當한 添加量을 決定하기 爲하여 0~16%를 添加하여 試驗하였다 그러나 6%까지의 添加는 再加熱에 依하여 乳白이 나타나지 않았으므로 이는 畚에서 除外하였다. 그 調合 및 實驗結果는 第五表 및 第一圖 와 같다.

II. 實驗結果 및 考察

1. TiO₂의 影響

第五表

NO	TiO ₂ Addition	Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid-Resist	Alkali Resist
A ₁	8	Yellowish White	Good	Poor	Good	1.23	1.16
A ₂	10	"	Good	Good	"	1.10	0.99
A ₃	12	Yellowish White	"	"	"	1.02	0.99
A ₄	14	"	Poor	"	"	0.94	1.03
A ₅	16	"	"	"	"	0.94	0.90

第一圖

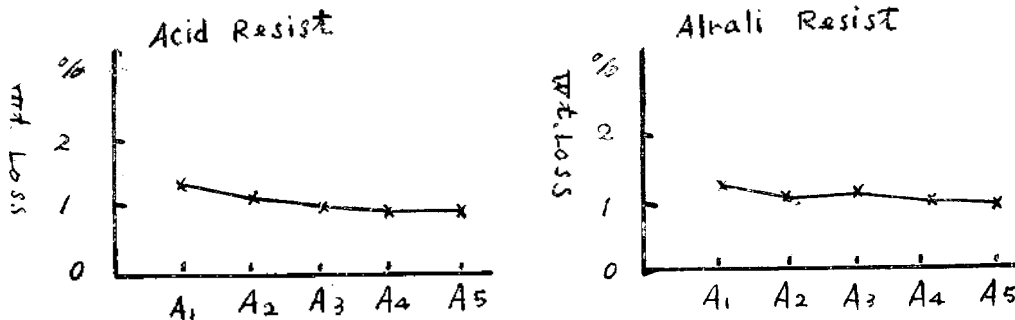


Fig. 1

上記結果에 依하면 TiO_2 의 添加量은 10~12%가 適當하며 化學的 耐久力은 TiO_2 의 增加에 따라 大概 增加하지만 큰 變動은 없다. 그러므로 다음부터는 TiO_2 10%을 添加한 A_2 를 基礎로 하여 實驗하였다.

2. CaF_2 의 影響

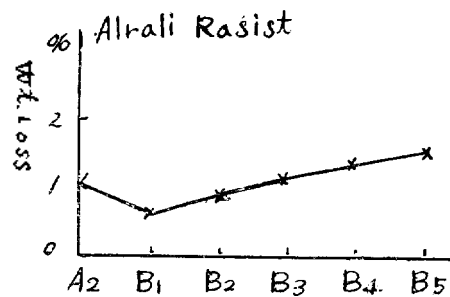
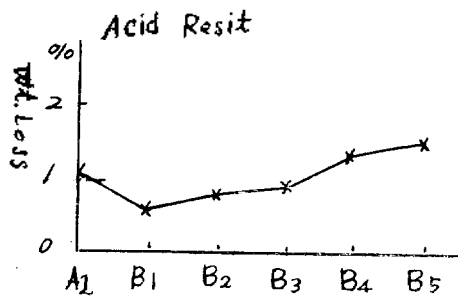
CaF_2 는 乳白劑로서 珪瑯 및 유리에 配合되는 것이며 TiO_2 結晶의 始發點을 低下시키는데 有效하고 그 配合量의 增加에 따라 帶靑色이 나타난다 하므로 $CaCO_3$ 를 CaF_2 로 mol比 置換하여 그影響을 檢討한 結果는 第六表 및 第二圖와 같다.

第六表

No	Ca CO ₃	Ca F ₂	Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
B ₁	4.8	0.8	Yellowish White	Good	Good	Good	0.58	0.70
B ₂	3.6	1.8	"	"	"	"	0.75	1.02
B ₃	2.4	2.7	"	"	"	"	1.00	1.24
B ₄	1.2	3.6	"	"	"	"	1.44	1.48
B ₅	0	4.5	"	"	"	"	1.71	1.66

備考 B₁→B₅ 일수록 若干 帶黃이 弱하여짐

第二圖



上記結果에 依하면 $CaCO_3$ 를 CaF_2 로 置換함에 있어 CaF_2 1.8까지의 置換은 色相 乳白性 및 化學的 耐久力 向上에 有效하나 그 以上の 置換은 化學的 耐久力을 弱화시키므로 不可하다고 認定되었다.

3. P_2O_5 의 影響

P_2O_5 는 乳白原料로서 使用되며 白色安定化作用이 있다 하므로 P_2O_5 의 影響을 檢討할 目的으로 $CaCO_3$ 를 $CaHPO_4$ 로 置換하여 實驗한 結果는 第七表 및 第三圖와 같다.

第七表

No	Ca CO ₃	CaF ₂	Color	Opacity	Gloss	Adhesion	Acid Resist	Alkali Resist
C ₁	4.9	1.6	Yellowish White	Good	Good	Good	1.50	0.59
C ₂	3.6	3.2	"	"	"	"	2.06	1.12
C ₃	2.4	4.8	"	"	"	"	2.14	1.19

C ₁	1.2	6.4	White	"	"	"	2.03	1.25
C ₂	0	8.0	"	"	"	"	1.88	1.26

第三圖

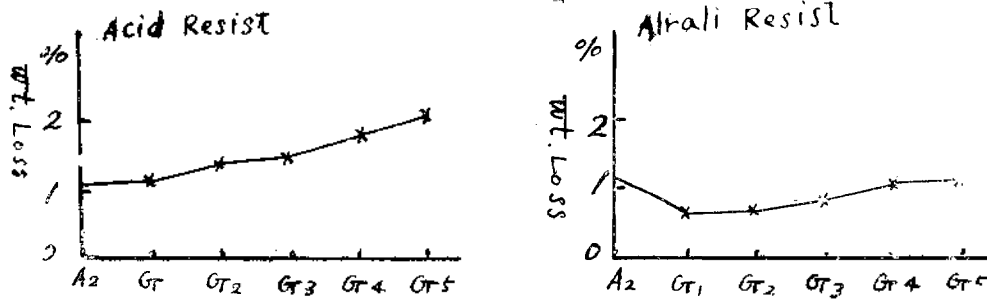


Fig. 3

上記結果에 依하면 P₂O₅는 色相 및 乳白性에 미치는 影響은 良好하나 化學的 耐久力을 弱화시키므로 P₂O₅의 添加는 效果가 없는 것으로 본다.

4. Sb₂O₃의 影響

Sb₂O₃는 안티모니후릿트의 主乳白劑이며 유리

質에 少量 添加時는 洗淨作用이 있다.

또한 H. J. Kermans에 依하면 티타늄후릿트^{17, 18}는 Sb₂O₃의 共存에 依해서 優秀性을 나타낸다고 하였으므로 Sb₂O₃를 添加하여 그 影響을 檢討한 結果는 第八表 및 第四圖와 같다.

第八表

No		Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
D ₁	0.25	Yellowish White	Good	Good	Good	0.92	0.68
D ₂	0.50	White Yellow	"	"	"	0.66	0.21
D ₃	0.75	Dark Yellowish White	"	"	"	0.98	1.09
D ₄	1.00	"	"	"	"	1.00	1.32

第四圖

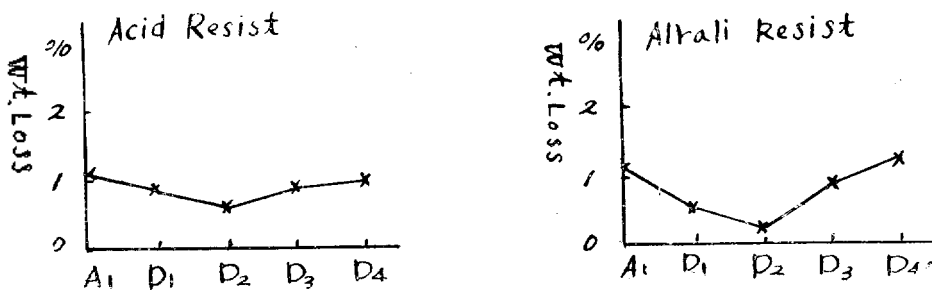


Fig. 4

上記結果에 依하면 乳白性에는 別影響이 없고 色相은 0.5%까지의 添加에는 別變化가 없으

나 그以上の 添加에 依하여서는 灰白化하는 傾向이 있었다 化學的 耐久力은 亦是 0.5%까지의

添加에는 極히 有効하나 그以上の 添加에는 오히려 弱화하므로 Sb_2O_3 는 0.5%까지의 添加가 有効하며 그以上の 添加는 不可하다.

5. K_2O 의 影響

유리質에 있어서는 一般的으로 Na_2O 를 一部

K_2O 로 置換하면 光澤 乳白性 및 化學性等を 向上시키는 것이 普通이므로 $NaNO_3$ 를 KNO_3 로 變換하여 그影響을 檢討한 結果는 第九表 및 第五圖와 같다.

第九表

No	$NaNO_3$ KNO_3		Color	Opacity	Gloss	Adhesion	Acid Resist	Alkali Resist
F ₁	3	1.2	Yellowish White	Good	Good	Good	1.17	0.80
F ₂	2	2.4	"	"	"	"	1.15	0.30
F ₃	1	3.6	"	"	"	"	1.20	0.53
F ₄	0	4.8	"	"	"	"	0.92	0.95

第五圖

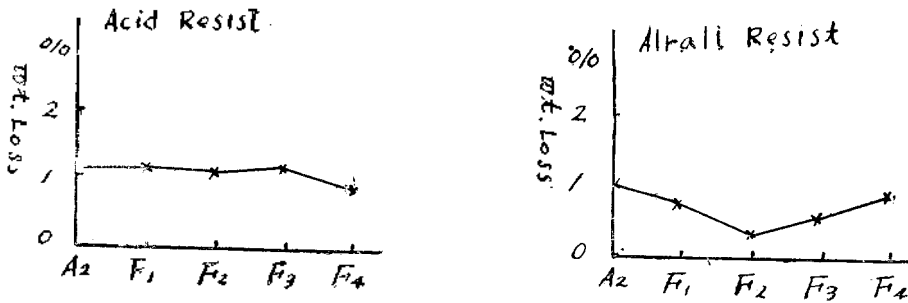


Fig. 5

이 結果에 依하면 Na_2O 로 一部 置換하여도 色相 光澤 乳白性等に 別影響이 없으며 耐알카리性은 오히려 弱化하므로 Na_2O 와 K_2O 의 置換은 不必要한 것으로 認定되었다.

6. Fe_2O_3 의 影響

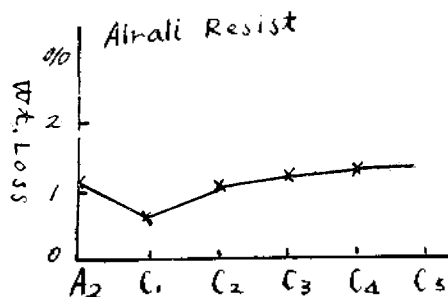
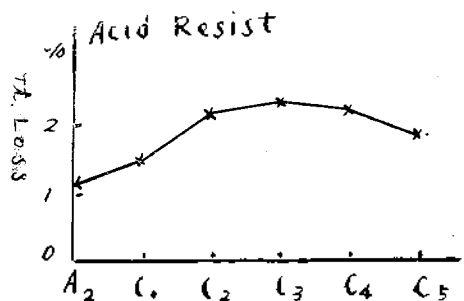
티타늄珪瑯후릿트는 白色후릿트이며 不純物中에서 이色相에 가장 큰 影響을 주는 것은 鐵分이므로 鐵分의 含有限界를 決定할 目的으로 Fe_2O_3 를 添加하여 그影響을 檢討한 結果는 第十表 및 第六圖와 같다.

第十表

No		Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
G ₁	0.2	Yellowish White	Good	Good	Good	1.25	0.67
G ₂	0.4	"	"	"	"	1.44	0.70
G ₃	0.6	"	"	"	"	1.65	0.85
G ₄	0.8	Dirty Yell-Brown	"	"	"	1.90	1.01
G ₅	1.0	"	"	"	"	2.23	1.10

第六圖(別紙)

Fig. 6



上記結果에 依하면 0.6%까지의 添加는 燒付色相을 黃色化할뿐이나 그以上の 添加는 同色相을 黃褐色化하며 化學的耐久力을 보면 耐酸性에 있어서 甚한 侵蝕을 常함을 알수 있고 鐵分の 含有量 增加에 따라서 더욱 甚하며 耐알카리性에 있어서도 鐵分含有量 增加에 따라서 惡化되어 감을 알수 있다. 故로 鐵分の 含有許容限界는 0.6%以下로 해야 할 것이다.

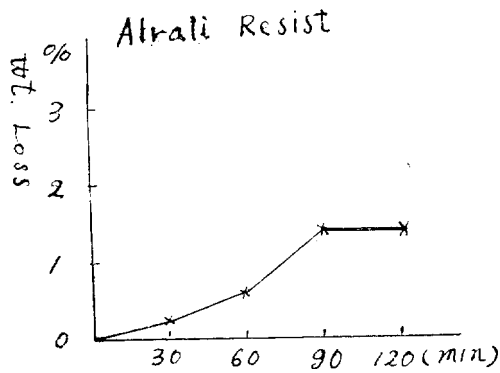
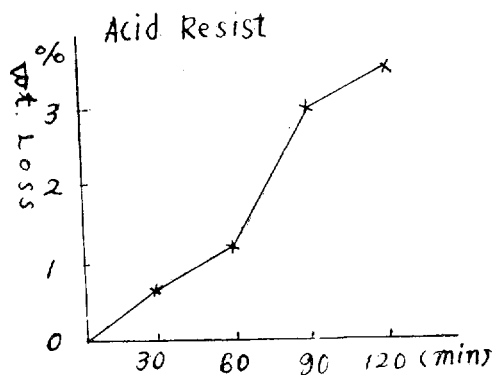
分間으로하여 그減量을 調査한 結果는 第十一表 및 第七圖와 같다.

第十一表

Time (min)	30	60	90	120
Acid Resist	0.56	1.30	3.05	3.34
Alkali Resist	0.21	0.63	1.74	1.74

7. 作用時間에 따르는 耐酸性 및 耐알카리性. 試料番號 D₂의 후릿트를 耐酸性 및 耐알카리性 試驗方法에 따라 作用時間을 30分 乃至 120

第七圖



上記 圖表에 依하면 作用始初에는 減量이 增加하나 作用時間 90分以後에는 減量이 減少하여지며 侵蝕이 줄어들음을 알수 있다.

4. 안티모니후릿트와 티타늄후릿트의比較

從來의 안티모니후릿트와 本 研究에서의 D₂후릿트에 對해서 그 性質 및 經濟的價値를 比較하기 爲하여 比重, 耐酸性, 耐알카리性 1kg當 原料價 同一乳白度를 얻는 施釉量 및 完全 乳白을 얻기 爲한 施釉 및 燒成回數를 調査 檢討한 結果는 第十二表와 같다.

第十二表

	Sb-Frit	Ti-Frit
Specific gravity	2.49	2.51
Glaze coated(gr/cm ²)	0.0089	0.056

Required coating time	2	1
Wt. loss after treatment to 1N H ₂ SO ₄	1.22	0.66
Wt. loss after treatment to 1N NaOH	1.21	0.21
Raw cost per kg (Hwan)	1.84	146

이 比較試驗 結果에 依하면 안티모니 후릿트를 티타늄후릿트로 代置하므로써 白色후릿트 原料價의 20.6%를 節約할수 있고 施釉, 燒成過程中 一回式을 省略할수 있으며 耐酸性에 있어서는 約2倍 耐알칼리性에 있어서는 約6倍의 向上을 볼수있음을 알았다.

안티모니 琺瑯후릿트의 組成은 다음 十三表와 같다.

第十三表

Quartz Sand	Feldspar	CaF ₂	Borax	Na ₂ CO ₃	Cryolite	Nitre	Pb ₃ O ₄	Sb-metal
28	13	3	20	2	12	10	5	7

5. 總括

從來 使用하여 오던 안티모니 琺瑯후릿트를 티타늄琺瑯후릿트로 代置하여 國內琺瑯工業을 育成할 目的下에 티타늄琺瑯후릿트에 關한 研究結

果를 總括하여 보면 다음과 같다.

1. 티타늄후릿트의 組成은 다음과 같이 합이 可하다.

Quartz Sand	Feldspar	Borax	NaNO ₃	Cryolite	CaCO ₃	TiO ₂	Ca(PO ₃) ₂	Ca F ₂	Sb ₂ O ₃
24	20	28	4	7	36~1	10	0~3.2	0~1.8	0~0.5

2. TiO₂의 添加量은 10~12%가 可하며 CaF₂는 1.8%以下 P₂O₅는 1.6%以下 Sb₂O₃는 0.5% 以下の 置換 또 添加가 有效하다.

3. 이 티타늄琺瑯후릿트의 鐵分含有許容限界는 0.6%이다.

4. 이 티타늄琺瑯후릿트를 從來의 안티모니 후릿트와 比較하면 티타늄琺瑯후릿트를 利用하면 후릿트原價의 20.6%를 節約할수 있고 製造工程中 燒成 施釉工程 各一回式을 省略할수 있으며 化學的 耐久力을 相當히 強化할수 있음을 알았다.

Literatures Cited:

(1) Stanford S. Cole, *J. Amer. Ceram. Soc.* 35[7] 181-88(1952)

(2) W. Heim Soeth and F.R. Meyer *Amer. Ceram. Soc.* 34[12] 366-70 (1951)
 (3) T. W. Mellor *Trans. Eng. Ceram. soc.* 34. P 113 (1934-35)
 (4) J. H. Koenig *Ceram. Ind.* 26[2] 134-36 27[2] 108-12 (1936)
 (5) 井本, 山口, 永井, 窯協, 61[679] 15-19(1953)
 (6) 井本, 平尾 63[708] 198-202 (1955)
 (7) H. J. Kermans, *Glass. Email Kermans. Technik* 3[6] 213-15 (1952)
 (8) A. E. Panlish and E. Wainer. U. S. 2, 588, 250 Mar. 4 ([952)