

## Wollastonite에 관한 연구(Ⅱ)

— Mosaic Tile 素地에 對한 添加效能 —

李喜洙 · 鄭國三\*

延世大學校 理工大學 窯業工學科, \*化學工學科  
 (1974年 6年 3日 接受)

### A Study on the Wollastonite(Ⅱ)

— Effect of Wollastonite Additions in Mosaic Tile Body —

Hee-Soo Lee and Kuk-Sam Chung\*

Department of Ceramic Engineering \*Department of Chemical Engineering,  
 College of Science and Technology, Yonsei University

#### ABSTRACT

A study was performed to investigate the effect of wollastonite additions with distinguishing form  $\beta$  and  $\alpha$  for wollastonite in a mosaic tile body.

In this study, the efficiencies by the amounts of additive, maturing conditions and moulding pressure, etc., have been studied mainly with a measurement of thermal analysis, and physical properties; absorption shore's hardness, linear shrinkage, apparent feature and so on.

As a result of study, tile body which was contained the wollastonite was reducing the maturing temperature, reducing the absorption ratio, increasing the hardness in proportion to the amounts of wollastonite above the range of 1150°~1175°C

On the basis of this experiment, the optimum conditions for production species were obtained when wollastonite was added in the range 6%, maturing conditions was operated in the range of 1150°~1175°C, for 3—4 hrs.

#### I. 序論

Wollastonite를窯業原料로添加,活用하면反應性이優越하여製造工程上素地自體의燒結性 및釉藥과의密着反應이顯著하게促進되며燒成時間도 매우短縮되어陶磁器短燒成用原料로서必須不可缺少하다고 알려져 있다.<sup>1)2)</sup> 이以外에乾燥 및燒成收縮率이極減되며製品에對하여는破壞強度를크게하고<sup>3)4)</sup>電氣絶緣性を증게한다는<sup>5)6)</sup>等多樣하게그効能이認定되고있어 매우期待되는新窯業原料라고思料된다.

우리나라에서는天然 wollastonite가大部分石灰石表層에附屬으로서産出되기 때문에그埋藏量推定이 어려운實情이다. 또한不純物로서石灰石以外에石榴石,透輝石 등이混在하고 있다고 알려져 있기는<sup>7)</sup>하나 그의多樣的인効能을勘案하여볼때 이의活用に關한研究開發이時急히要望되는바이다.

本研究遂行을爲해서著者は 이미 wollastonite合成에對한研究結果를報告하였으며<sup>8)</sup>本研究는그應用的 하나로서 mosaic tile 素地에對한添加效能을究明하여國內天然 wollastonite의活用價値를評價함과

아울러 窯業原料를 産業界에 널리 普及시켜 보급자 하는데 目的이 있다.

本 實驗에서는 같은 素地에  $\beta$  form 및  $\alpha$  form의 合成 wollastonite를 各已 一定量씩 添加, 變化시켰으며 또한 燒成溫度, 熟成時間 및 成形壓力를 變化시켰기에 따른 吸收率, Shore's 硬度, 線收縮率, 겉보기 상태 등을 測定하므로써 産業界에서의 活用과 直結시킬 수 있도록 하였다.

II. 實驗

Table 1 Chemical Composition of Raw Materials for the Mosaic Tile Body

Material	Composition								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
Mosaic Tile Body	71.65	22.10	0.30	1.06	0.44	4.45			
$\beta$ -Wollastonite	49.44	—	—	46.59	—	—	—	—	3.97
$\alpha$ -Wollastonite	49.44	—	—	46.59	—	—	3.97	—	—
Natural Wollastonite	46.05	2.79	1.20	42.16	1.32	—	—	—	—

\*Choong Cheong Puk Do, Dan Yang (mean value)

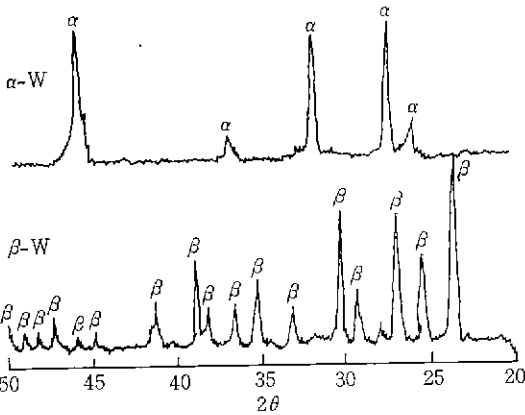


Fig.1 X-ray Diffraction pattern for Synthesis Wollastite ( $\beta$ -W &  $\alpha$ -W)

2. 試片製作

$\beta$ -W,  $\alpha$ -W mosaic tile 素地土에 所定量 添加하고 여기에 一定量의 蒸溜水를 加하여 比重이 約 1.8 (open-top viscometer의 orifice를 通해 200ml의 slip이 흘러내리는데 要하는 時間이 35~40sec)되는 slip狀<sup>9)</sup>으로 하고 濕式으로 均質, 混化시킨 다음 約 5%의 含水物이 될 때까지 半乾시킨다. 이것을 所定 成形壓으로서 지름 25mm, 두께 5mm의 disc 狀으로 成形하고 恒量이 될 때까지 105°~110°C에서 乾燥시킨 後 siliconit 電氣가마에 裝入, 燒成하였다. 이때의 昇溫速

1. 素地物質

靑松陶石, 東豆川長石, 廣川白土, 河東 kaolin 및 威平粘土를 原料로 한 mosaic tile 素地土를 母體出發物質로 하였다. 添加物로는 第一報<sup>4)</sup>에서 選定한 合成 低溫型( $\beta$ 型)과 高溫型( $\alpha$ 型)의 wollastonite (以下  $\beta$ -W,  $\alpha$ -W로 略記함)를 擇하여 이의 170 mesh 通過粉末를 使用하였다. 使用原料들의 化學組成은 Table 1과 같다.

또한 選定한 合成 wollastonite의 X-線 回折分析 結果는 Table 1과 같다.

度는 150°~200°C/hr. 로써 所定의 燒成條件으로 燒成한 後 250°~300°C/hr의 速度로 常溫까지 冷却하여 試片으로 하였다.

3. 實驗方法

$\beta$ -W,  $\alpha$ -W를 添加한 各 試片의 配合組成은 Table 2와 같다. 同 試片에 對하여 Table 3와 같이 燒成溫度, 熟成時間 및 成形壓力를 系列別로 變化시켰으며 各 實驗值는 同時 單味の mosaic tile 素地의 物性과 比較, 檢討하였다.

Table 2. Batch Compositions of Each Species

Body	Material	Content (Wt. %)					
		100	97	94	91	88	85
Additive (Each)	$\beta$ -Wollastonite	0	3	6	9	12	15
	$\alpha$ -Wollastonite						

4. 試驗

Tile 素地의 反應性을 究明하기 爲하여 吸收率, Shore's 硬度, 線收縮率 및 겉보기 상태의 龜裂試驗을 行하였다.<sup>10)</sup>

III. 結果 및 考察

各 試片에 對한 吸收率 測定 結果를 Fig. 2~Fig. 6에 顯示하였으며 各測定值가 密集되어 있기 때문에 이를 區分하기 爲하여 測定值를 Table 1에 나타내었다.

**Table 3.** Additive Content, Firing Condition & Moulding Pressure

(a) Firing Temp. vs. Various Additive Content

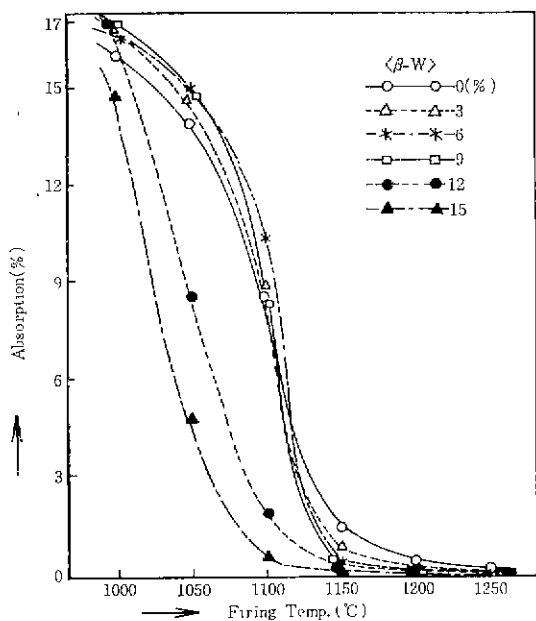
Additive	Content (wt %)	Firing Temp. (°C)	Soaking Time (hr.)	Moulding Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )
$\beta$ -W	0, 3, 6	1000, 1050, 1100	2	300
$\alpha$ -W	19, 12, 15,	1150, 1200, 1250		

(b) Soaking Time vs. Various Additive Content

Additive	Additive Content (wt%)	Firing Temp (°C)	Soaking Time (hr.)	Moulding Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )
$\beta$ -W	0, 3, 6 9, 12, 15	1150°	1, 2, 4, 7, 11	300
$\alpha$ -W	"	1175	1, 2, 4, 7	300

(c) Moulding Pressure vs Selected Additive Content & Firing Condition

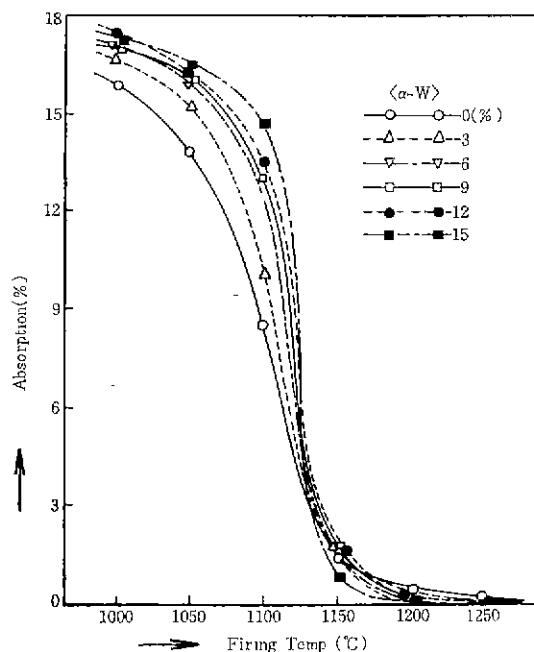
Additive	Additive Content (wt. %)	Firing Temp. (°C)	Soaking Time (hr.)	Moulding Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )
$\beta$ -W	6	1150	2	0, 300, 600 900, 1200, 1500
$\alpha$ -W	6	1175	2	"



**Fig. 2** Absorption vs. Firing Temp. &  $\beta$ -W Content

Fig. 2에서 1000°~110°C까지는 각기 一定한 燒成溫度에서  $\beta$ -W의 添加量이 增加함에 따라 6~9%範圍에서는 多少 吸收率에 增加하다가 그 以上の 含量으로 되면서 急格한 減少現象을 보이고 있으며 特히 12%以上에서는 더욱 甚하다.

한편 1150°C 以上에서는 添加量 增加에 따라 全體의 吸收率이 急格한 減少現象을 보이고 있다. 全體적으로 볼 때 添加量의 增加 및 燒成溫度의 上昇에 따라 吸收率이 比例的으로 減少하고 있으며 特히 1100°~1150°C 範圍에서 添加量 增加에 따른 吸收率 減少폭이 매우



**Fig. 3** Absorption vs. Firing Temp. &  $\alpha$ -W Content

같아서 그 이상의 온도에서는 0.1% 이하로 거의 無視할 정도의 흡수율을 나타내고 있다. 이 온도範圍는  $\beta$ -W의 轉移溫度(1120°~1150°C)<sup>11)</sup>에 相當하며 同溫度範圍 以上으로 되면 添加量 增加에 따른 結晶能이 愈 좋아지기 始作하기 때문이라고 推想된다.

한편  $\alpha$ -W의 添加는 Fig. 3와 같이  $\beta$ -W의 添加 効果와 비슷하나 1150°C까지는  $\alpha$ -W보다 큰 값을 나타내다가 그 以上の 溫度로 되면 反對로 보다 적은 값을 나타내고 있다. 이는  $\alpha$ -W이 高溫型이기 때문에 低溫에서 보다 高溫 處에 이 기, 즉  $\beta$ -W의 轉移溫度 以上에서 좋은 結晶能을 나타내기 때문이라고 推想된다. 또한 이 溫度範圍에서  $\beta$ -W와  $\alpha$ -W의 添加量에 따른 吸水率의 對照值을 比較하여 보면 Fig. 4와 같다.

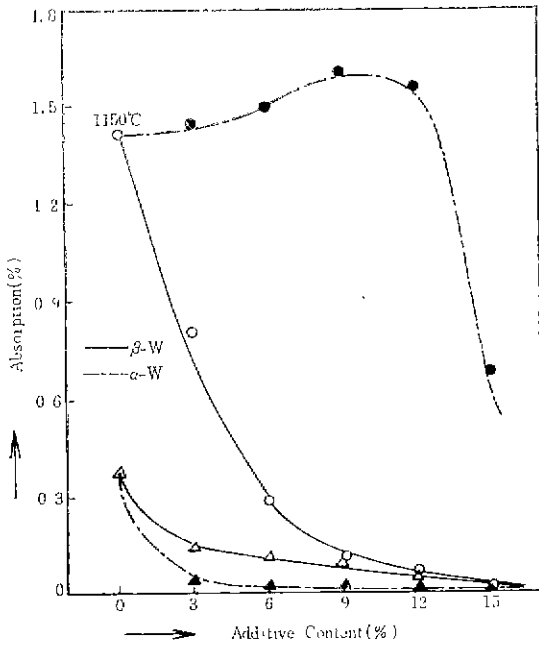


Fig. 4 Absorption vs. Additive Content in  $\beta$ -W &  $\alpha$ -W

지금까지의 實驗結果로서 急激한 減少現象을 보이며, 添加物는 單元素地의 燒成溫度인 1250°C에서 測定된 0.06%의 吸水率에 對照되는 1150°, 1175°C를 各기  $\beta$ -W,  $\alpha$ -W의 添加劑地의 燒成溫度로 選定. 이를 基準로 하여 添加量 및 熟成時間 變化에 따른 吸水率을 測定할 結果, 大體的으로 熟成時間 및 添加量 增加에 따라 相對的으로 吸水率이 減少하고 있는 是를 Fig. 5 및 Fig. 6에서 보여주고 있다.

또한 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 1150°C에서

$\beta$ -W가  $\alpha$ -W에 보다 낮은 吸水率을 나타내었으나 1175°C에서  $\alpha$ -W를 添加시키면 1150°C에서  $\beta$ -W를 添加하였을 때 보다 낮은 값을 나타내었다. 이것으로부터

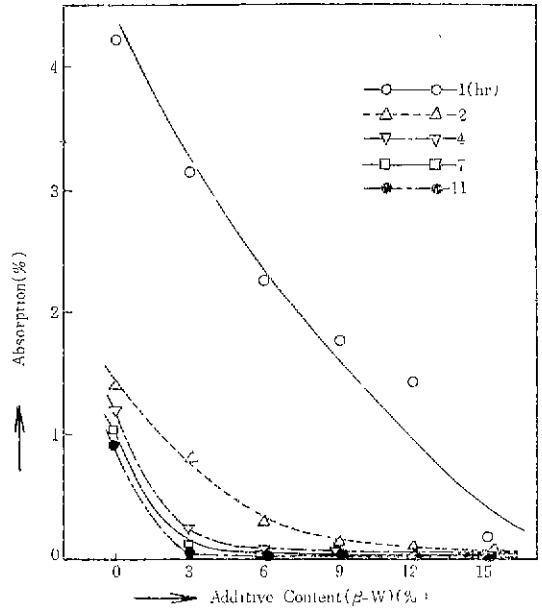


Fig. 5 Absorption vs. Different Soaking Time &  $\beta$ -W Content (1150°C)

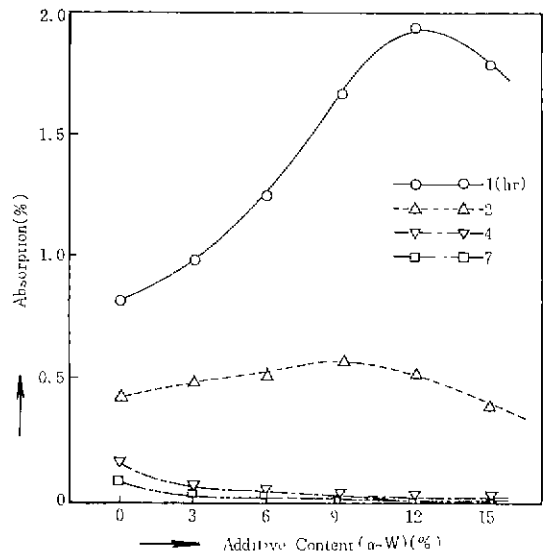


Fig. 6 Absorption vs. Different Soaking Time &  $\alpha$ -W Content (1175°C)

$\alpha$ -W가 1150°C 이상에서는 좁은 溫度範圍에서도 結能에 큰 影響을 미친다는 것을 推定한 수 있다

Table 4 Absorption vs. Firing Temperature and Wollastonite Content

(1) Firing Temperature and  $\beta$ -W Content (Fig. 2)

Firing Temp. (°C)	$\beta$ -W Content (%)	0	3	6	9	12	15
1000		15.91	16.72	16.52	16.82	16.97	14.68
1050		13.85	14.60	14.92	14.71	8.57	4.22
1100		8.48	8.80	10.55	8.36	1.87	0.51
1150		1.41	0.81	0.29	0.11	0.08	0.02
1200		0.38	0.14	0.12	0.09	0.05	0.01
1250		0.06	0.06	0.04	0.02		

(2) Firing Temperature and  $\alpha$ -W Content (Fig. 3)

Firing Temp. (°C)	$\alpha$ -W Content (%)	0	3	6	9	12	15
1000		15.91	16.71	17.09	17.02	17.43	17.39
1050		13.86	15.24	15.80	15.97	16.27	16.52
1100		8.48	10.07	12.39	12.98	13.53	14.72
1150		1.41	1.44	1.48	1.61	1.56	0.71
1200		0.38	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01
1250		0.06					

(3) Additive Content ( $\beta$ -W and  $\alpha$ -W) (Fig. 4)

Firing Temp. (°C)	Additive	Content (%)					
		0	3	6	9	12	15
1150	$\beta$ -W		0.81	0.29	0.11	0.08	0.02
	$\alpha$ -W	1.41	1.44	1.48	1.61	1.56	0.71
1200	$\beta$ -W		0.14	0.12	0.09	0.05	0.01
	$\alpha$ -W	0.38	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01

(4) Soaking Time and  $\alpha$ -W content (1150°C) (Fig. 5)

Soaking Time (h)	$\beta$ -W Content (%)	0	3	6	9	12	15
1		4.22	3.14	2.27	1.77	1.44	0.15
2		1.41	0.81	0.29	0.11	0.08	0.02
4		1.20	0.22	0.05	0.05	0.04	0.01
7		1.05	0.10	0.04	0.03	0.02	0.01
11		0.92	0.05	0.03	0.03	0.02	0.01

(5) Soaking Time and  $\alpha$ -W Content (1175°C) (Fig. 6)

Soaking Time (h.)	$\alpha$ -W Content (%)	0	3	6	9	12	15
1		0.82	0.98	1.25	1.67	1.95	1.80
2		0.42	0.48	0.51	0.57	0.52	0.39
4		0.15	0.06	0.04	0.03	0.02	0.01
7		0.07	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01

따라서 위의 Fig. 5와 Fig. 6의 結果에 따라 單素地 製造時(1250°C로 燒成)의 吸水率보다 약간 높은 값을 나타내며 있으나 成形壓力를 變化시켜 이의 對底值를 引을 수 있으리라 生想되어 Table 3의 (C)項과 같이 變化시켰으나 Fig. 7과 같이 同 成形壓力 增加에

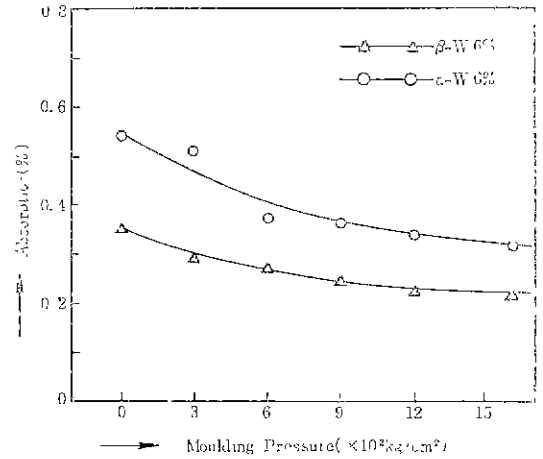


Fig. 7 Absorption vs. Moulding Pressure in  $\beta$ -W &  $\alpha$ -W ( $\beta$ -W: 1150°C,  $\alpha$ -W: 1175°C)

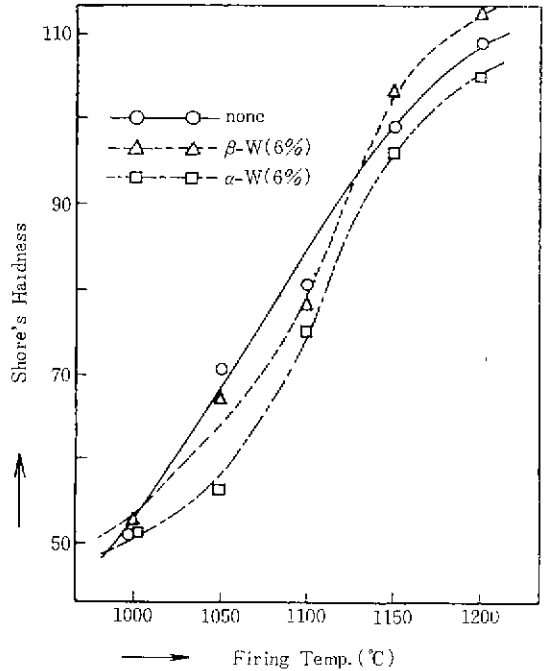


Fig. 8 Shore's Hardness vs. Firing Temp. for Selected Specimens

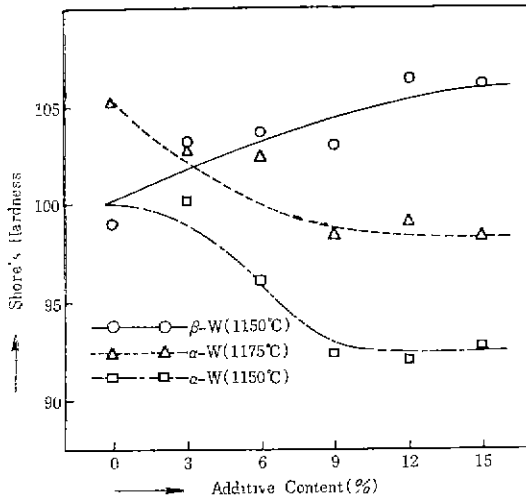


Fig. 9 Shore's Hardness vs. Additive Content for Selected Specimens

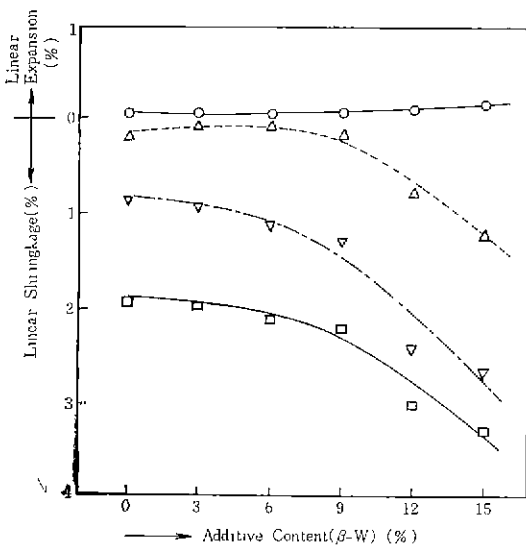


Fig. 10 Linear Shrinkage vs. Additive Content ( $\beta$ -W) & Firing Temp. (Soaking Time: 2hrs)

라 若干의 減少現象을 나타내고 있으며 그 影響은 微微하다. 이 現象으로 보아 構成粒子들의 密着性은 燒結反應의 律速段階을 이루지 못함을 알 수 있다.

또한 Shore's 硬度 測定 結果, 1150°C 以上에서 一定한 比例로 增加하고 있으며  $\beta$ -W 添加量地가 若干 늘은 값을 나타내고 있으며  $\alpha$ -W 添加는 그 量의 增加와 燒成溫度의 增加에 따라 減少現象을 나타내고 있다.

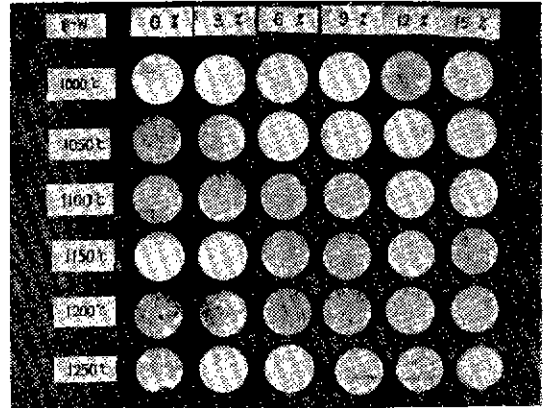


Fig. 11 Appearance vs. Firing Temperature &  $\beta$ -W Content

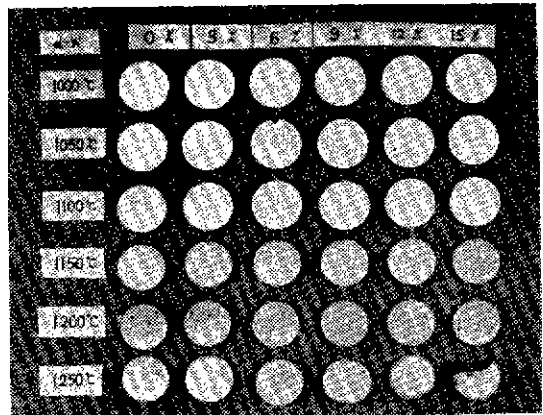


Fig. 12 Appearance vs. Firing Temperature &  $\alpha$  W Content

이 傾向을 吸水率 現象과 對照하여 볼 때, 多少 差異가 있으나 이는 燒結素地의 氣孔性과 磁器化 등이 複合的 關係性을 갖기 때문에 招來되는 現象이라 思料되며, 이중 効率의 燒成溫度下에서의 同 測定值를 Fig. 8 및 Fig. 9 에 圖示하였다.

線收縮率에 있어, 1000°C 度의 것을 除外하고는 모두 收縮現象을 나타내며 그 程度는 燒成溫度 및 添加量 增加에 따라 Fig. 10과 같이 比例的으로 커지고 있으며 1200°C 以上에서는 試片모서리가 둥글게 되어 測定이 困難하였다.

그리고 鏡보기狀態는 Fig. 11과 Fig. 12와 같이 1150°C 以上부터 磁器化 現象이 나타나기 始作하여 添加量 增加에 따라 이에 따른 透光度의 增加와 아울러 試

기의 모서리가 둥글게 됨을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 素地の 燒成能 및 燒成速度에 따른 matrix phase 增加에 基因한다고 思料된다.

따라서 이들 試驗結果에 依해  $\beta$ -W,  $\alpha$ -W 添加素地の 最適 燒成溫度들 各已 1150°C, 1175°C로 定하였을 때 純粹 單味素地の 燒結性과 類似한 條件을 Table 5와 같이 綜合的으로 整理할 수 있었다.

Table 5. Optimum Conditions for Production Species ( $\beta$ -W:1150°C,  $\alpha$ -W:1175°C)

Additive	Firing Temp (°C)	Additive Content (wt. %)	Soaking Time (hr.)
-	1250	0	2.0
$\beta$ -W	1150°	3	8.5~9.0
		6	4.0
		9	3.5
		12	2.0~2.5
		15	1.5
$\alpha$ -W	1175°	3	4.0
		6	3.0
		9	2.5~3.0
		12	2.5~3.0
		15	2.0~2.5

#### IV. 結 論

Mosaic tile 素地에 對한 wollastonite의 添加効能에 關한 本 研究實驗 範圍內에서 다음과 같은 點을 結論 지을 수 있다.

1) 燒成溫度가 높아짐에 따라 燒結能이 向上되며 待히  $\beta$ -W 添加素地는 1150°C,  $\alpha$ -W의 것은 1175°C 以上일때 보다 큰 燒結能을 나타낸다.

2) 所定 基準溫度에서  $\beta$ -W 및  $\alpha$ -W를 各已 6% 以上 添加하였을때 보다 좋은 反應性을 보여주고 있다.

3) 熟成時間이 길수록 燒結能이 좋아지며 最低 有效 限界値는  $\alpha$ -W,  $\beta$ -W 共히 2時間이다.

4) 素地の 反應性이 比較的 크기 때문에 成形壓은 律的의 되지 못한다.

5) 最適 製造條件은 다음과 같다.

添 加 種	$\beta$ -W	$\alpha$ -W
添 加 量	6 %	6 %
成 形 壓 力	300kg/cm <sup>2</sup>	300kg/cm <sup>2</sup>
燒 成 溫 度	1150°C	1170°C
熟 成 維 持 時 間	4 hrs	3 hrs

#### References

- 1) Dakai, Mukigosei Zairyo do Sono Ouyo, "Introduction of Wollastonite", Gakaku Kogiosia Pub. 14 (6) 254~59 (1970).
- 2) S.J. Park and J. Lee, K.J. Park, "A study on the Dielectric Ceramics of Forsterite", *J Korean Ceram. Soc.*, 5 (1) 82-96 (1968).
- 3) M. Vukovich, "Crystal Structure of Pseudo Wollastonite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 323-29 (1956)
- 4) Fumiko Shido and Hiroshi Hagiwara, U.S. 3,520,705, July 14 (1970).
- 5) W.M. Jackson II, "Electric Characteristics of Various Ceramic Materials", *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 32 (9) 306-308 (1953).
- 6) Kinji Shimada, "Ultra Low Loss of Dielectric Ceramics", *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69 (5) 1029-32 (1966).
- 7) W.E. Ford, "A Textbook of Mineralogy," Fourth Edition, 566~577.
- 8) Hee Soo, Lee and Kuk Sam, Chung, "The Studies on the Synthesis of Wollastonite and its Utilization (I)", *J. Korean Ceram. Soc.*, 10 (1) 32-41 (1973).
- 9) L.S. Williams, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, "Slip Casting Calcium Oxide," 42 (6) 340-43 (1963).
- 10) Korean Standard List 1001 (1970).
- 11) U. Fahrenberger and D. Harkort, "Addition Effects in the Wollastonite Synthesis", *Keram. Zeit.*, 18 (4) 223-30 (1966).
- 12) Masahiro Setoguchi and Chiaki Sakamoto, "Survey of Wollastonite in Giura", *Yogyo Kyokai Shi*, 75(11) 325-29 (1967).