

陶器釉의 表面張力이 Pinhole 現象에 미치는 影響

池 應 業 · 李 景 宰

仁荷大學校 窯業工學科
(1976年 3月 26日 接受)

Influence of Surface Tension on Pinhole Phenomenon of Earthen Ware Glazes.

Eng-Up Chi and Kyong-Jae Lee

Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received March 26, 1976)

ABSTRACT

The correlation between surface tensions and surface appearances of SK O5a opaque glazes for earthen wares were investigated. The surface tension values were theoretically calculated by using Dietzel's factors of constituent oxides of glaze.

The surface appearances of glazes, especially the pinhole phenomena were strongly effected by the surface tension values showing the following general tendencies:

- (1) In the range of 305 ± 3 dynes/cm of surface tensions, glazes showed almost no pinholes.
- (2) In the range of surface tensions less than 300 dynes/cm. the large numbers of small pinholes or eggshell textures were observed.
- (3) In the range of surface tensions higher than 310 dynes/cm, large and deep pinholes were observed.
- (4) The contact angles of glazes on the wall tile body substrate are in the good proportional agreement with the surface tension values calculated by Dietzel's factors.

1. 緒 論

釉藥의 pinhole 現象은 陶磁器類製品의 表面缺點中에서 가장 큰 比重을 차지하는 것으로, 特히 內裝타일의 乳白釉의 경우에는 素地, 製造施設, 工程管理, 使用燃料 및 其他의 製造條件에 따라 多樣하게 變化하며 이것을 完全히 防止하는 것은 매우 어려운 問題로 되어 있다. 現在까지 國內의 덕넬窯에서 生産되는 內裝타일은 pinhole 等の 釉藥表面缺點으로 品質面으로 많은 어려움을 겪고 있으며 大單位 타일 製造業體에서는 海外의 技術導入 或은 自體의 技術開發에 依하여 이 表面缺點을 解決하려고 많은 努力을 하고 있다.

H. J. Knollman¹⁾은 釉藥의 pinhole 發生原因이 釉藥

의 特性, 素地의 特性, 工程上의 問題等에 있다고 하였다. 池應業²⁾은 1971年 高溫에서의 釉藥의 流動性과 pinhole 과의 關聯性에 對한 研究를 하였으며, 釉藥이 그 熟成溫度에서 흘러 내리는 길이를 測定하여 대체적으로 流動性이 좋을수록 pinhole 現象이 적게 나타나는 傾向이 있음을 發表하였다. Blakely³⁾는 釉藥熟成의 mechanism을 充分히 理解하기 위하여 鑛物顯微鏡으로 釉藥內部에서 燒成時에 發生하는 氣泡量을 溫度別로 觀察하였다. 卽 750°C에서는 始初의 調合粒子間의 氣孔間을 觀察할 수 있었으며 氣泡은 發生하지 않았다. 900°C에서는 初期의 氣孔은 사라지고 釉藥內部에 氣泡을 形成하기 始作하여 1,025°C에서는 氣泡자 外部로 빠져나간 狀態를 볼 수 있었다.

Blakely의 釉藥熟成過程을 檢討해 볼 때 發生한 氣

泡가 表面에서 빠져나가고 그 자리에 氣泡의 구멍 자국이 남고 이 자국이 매워지지 않을 때는 pinhole을 形成하는 것이라 볼 수 있다. 따라서 氣泡의 자국과 pinhole 과의 關係, 釉藥의 表面張力과 密接한 相關關係를 가질 것으로 生覺된다. 本 研究에서는 이와 같은 觀點에서 釉藥에 생긴 pinhole 과 表面張力과의 關係와 아울러 pinhole 이 적게 發生하는 條件을 究明하고자 한다. 釉藥의 表面張力を 測定하는 方法은 여러 사람들에 依하여 研究되었는데⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾, Dietzel⁽⁸⁾은 900°C에서의 釉藥의 組成酸化物含量에 따른 表面張力を 理論的으로 計算하였으며 各 酸化物別 係數를 提示하였고 Lyon⁽⁹⁾은 1,200°C와 1,400°C에서의 表面張力係數를 實驗的으로 決定하였다. Babcock⁽¹⁰⁾은 釉藥의 表面張력과 溫度間의 直線關係를 찾아내어 基準 溫度에서의 表面張力值로부터 願하는 溫度의 表面張力值를 換算할 수 있는 方法을 提示하였다. 따라서 本 研究에서 다른 表面張力值는 釉藥의 化學組成에 對하여 Dietzel의 表面張力係數를 利用하여 理論的으로 計算하였고 組成이 다른 各各의 釉藥에 對한 pinhole 狀態를 觀察하여 表面張力值와 pinhole 現象과의 關係를 檢討하였다. 아울러 理論的으로 計算한 表面張力值를 實驗的으로 高溫顯微鏡으로 觀察 測定한 接觸角과 比較함으로써 Dietzel이 提示한 表面張力係數의 正確性 與否도 檢討하였다.

2. 實驗 및 實驗方法

2.1 豫備實驗

本 研究에서 使用한 釉藥의 基本組成은 熔倒溫度 SK O5a의 Seger 組成을 基準으로 하였으며 이것에 適切한 乳白効果를 얻기 위하여 豫備實驗을 充分히 行한 다음 0.31 몰의 SiO₂를 ZrO₂로 代置하여 formula 1과 같은 釉藥을 基本으로 하였다.

Formula 1. Standard glaze formula

0.229 Na ₂ O	} 0.571 Al ₂ O ₃ 0.457 B ₂ O ₃	3.127 SiO ₂
0.086 K ₂ O		0.340 ZrO ₂
0.428 CaO		
0.257 MgO		

이 釉藥의 熔倒溫度는 SKO5a 이고 熱膨脹係數, α₂₅²⁵는 172.5×10⁻⁷의 zircon 乳白劑이다.

2.2 原料 및 素地

이 實驗에 使用한 原料 및 化工藥品의 化學組成은 Table 1에 나타내었다.

實驗에 使用한 素地는 最高溫度 1100°C의 터널窯로

Table 1. Chemical Composittons of raw materials used for glazes

Raw Materials & Chemicals	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. Loss	B ₂ O ₃	ZrO ₂
1. An Yang Feldspar	69.96	17.64	0.51	0.96	0.16	0.36	9.56	1.47		
2. San Cheoung Kaolin	15.92	35.56	0.68	1.48	0.29			13.53		
3. Kim Cheon Quartz	99.06	0.04	0.19	0.36	0.55			0.05		
4. Cheong Ju Limestone	0.82	0.08	0.16	55.60	0.67			42.96		
5. Zircon	35.00									65.00
6. Magnesium Carbonate					47.30			52.70		
7. Borax							16.25	47.23	36.52	
8. Boric Acid								43.75	56.25	
9. Potassium Nitrate (Tech)						46.30		53.70		

초별구이를 한 것을 使用하였으며, 그 原料 組合比 및 物理的 特性을 Table 2와 Table 3에 各各 表示하였다.

2.3 實驗方法

2.3.1 試驗用 釉藥의 製造

試驗釉藥의 原料는 1kg 單位로 調合하여 乳鉢에서 充分히 混合한 後에 水 mortar에 넣어 粉砕한 後에 325 mesh 標準체

에서 1,400°C로 4時間 동안 粉砕되도록 하여 原料속에 함유된 水分 其他의 分解性 物質을 除去하여 可能한 限 原料中에서 發生하는 가스에 의한 pinhole 現象을 減少시키도록 하였다. 熔融이 끝난 粉砕는 1 kg potmill 속에서 粉砕 : 물 : 珠石을 1:0.7:1의 比率로 混合하여 24時間동안 粉砕하고 325 mesh 標準체 에 0.3% 殘渣가 남도록 微粉碎한 釉藥스리를 乾燥器

Table 2. Batch composition of wall tile body used

Raw Materials	%
Ham Pyung Clay	15
Jin Do Pyroplillite	15
Pocheon Clay	20
Ha Dong Kaolin	30
Kyung Ju Pottery Stone	5
Dong Du Cheon Feldspar	15
Total	100%

Table 3. Physical properties of wall tile body used.

Physical Properties	
1. Water Absorption	20.4%
2. Thermal Expansion	215×10^{-7} (325°C / 25°C)
3. Total Shrinkage	0.5%
4. Modulus of Rupture	179kg/cm ²

에서 水分을 完全히 乾燥하여 試驗用 釉藥으로 使用하였다.

2.3.2 實驗方法 및 本實驗

本實驗에서는 series A, series B, series C 및 series D 4 가지 系列로 나누어서 各各 表面張力值가 相異한 釉藥試料를 製造하고 內裝타일素地에 施釉하여 工場生産用 타일窯에서 試片을 製造하였다. 이때 釉藥의 施釉 두께는 0.45mm 로 하였으며, pouring 方法에 依하여 施釉한 후 乾燥器에서 105°C 로 30分間 乾燥시켜 最高溫度 1,000°C 로 燒成하였다.

燒成過程의 加熱速度는 100°C/hr 로 하였으며, 10時間 後에 最高溫度인 1,000°C 까지 到達하였고 最高溫度에서 1時間 동안 維持하였다. Series A 에서는 SiO₂ 量을 變化시켰고, series B 에서는 R₂O, RO 成分의 變化, series C 에서는 Al₂O₃의 變化, 그리고 series D 에서는 SiO₂/Al₂O₃ 比를 變化시켰으므로 各各의 表面張力值의 變化와 釉藥의 pinhole 現象에 對하여 比較檢討하였다. Series A, series B, series C 및 series D 의 各 釉藥의 調合比는 Table 7, Table 9, Table 11 및 Table 13에 나타내었다. 各 調合比에 따른 釉藥에 對한 表面張力值를 計算하기 위하여 基本調合의 釉式을 基準으로 酸化物的 重量百分率을 計算하고 Dietzel 및 Lyon 의 酸化物表面張力係數를 利用하여 計算하였다.

Table 4는 Dietzel⁸⁾과 Lyon 에 의한 成分 酸化物이 表面張力에 기여하는 係數를 g-mole 基準으로 나타낸 것이고 Table 5는 百分率比에 따라 表面張力을 計算하

Table 4. Effect (in dyne/cm) of 0.1g. mole of each oxide on surface tension of glazes.

Group	Dietzel at 900°C	Lyon	
		at 1, 200°C	at 1, 400°C
Li ₂ O	13.7		
Na ₂ O	9.3	7.9	6.9
K ₂ O	9.4	(0.0)	(-7.6)
MgO	26.6	23.3	22.1
CaO	26.9	27.6	27.6
BaO	56.7	(56.7)	(58.3)
ZnO	38.2		
B ₂ O ₃	20.4	19.5	19.5
TiO ₂	23.0		
ZrO ₂	50.5		
PbO	26.8		
FeO	32.2		
Fe ₂ O ₃	—	(71.9)	70.3
CoO	33.7		
NiO	33.6		
MnO	31.9		

Table 5. Factors of calculating surface tension of glazes at 900°C (in dyne/cm) from % composition (after Dietzel)

Group	Factors (in dyne/cm)	Group	Factors (in dyne/cm)	Group	Factors (in dyne/cm)
MgO	6.6	CoO	4.5	TiO ₂	3.0
Al ₂ O ₃	6.2	NiO	4.5	Na ₂ O	1.5
V ₂ O ₅	6.1	MnO	4.5	PbO	1.2
CaO	4.8	ZrO ₂	4.1	B ₂ O ₃	0.8
ZnO	4.7	CaF ₂	3.1	K ₂ O	0.1
Li ₂ O	4.6	BaO	3.7		
Fe ₂ O ₃	4.5	SiO ₂	3.4		

Table 6. Variation of SiO₂ in series A glazes. Standard glaze formula

$$\left. \begin{array}{l} 0.229 \text{ Na}_2\text{O} \\ 0.086 \text{ K}_2\text{O} \\ 0.428 \text{ CaO} \\ 0.257 \text{ MgO} \end{array} \right\} 0.571 \text{ Al}_2\text{O}_3 \left. \begin{array}{l} 0.457 \text{ B}_2\text{O}_3 \\ 0.340 \text{ ZrO}_2 \\ (\mu) \text{ SiO}_2 \end{array} \right\}$$

glaze no	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈
μ (SiO ₂)	2.8	3.0	3.2	3.4	3.6	3.8	4.0	4.2

는데 使用하는 係數를 表示한 것이다.

Series A 에서는 Table 6에서 볼 수 있는 것과 같이

Table 7. Molecular equivalent and wt % of series A glazes.

Glaze No.	A ₁		A ₂		A ₃		A ₄		A ₅		A ₆		A ₇		A ₈	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. An Yang Feldspar	0.234	33.5	0.234	32.6	0.234	31.8	0.234	31.0	0.234	30.2	0.234	29.5	0.234	28.7	0.234	28.0
2. Potassium Nitrate	0.162	3.8	0.162	3.7	0.162	3.6	0.162	3.5	0.162	3.4	0.162	3.3	0.162	3.2	0.162	3.2
3. Cheon Ju Limestone	0.428	9.9	0.428	9.6	0.428	9.4	0.428	9.2	0.428	8.9	0.428	8.7	0.428	8.5	0.428	8.3
4. Magnesium Carbonate	0.257	5.0	0.257	4.9	0.257	4.7	0.257	4.6	0.257	4.5	0.257	4.4	0.257	4.3	0.257	4.2
5. San Cheong Kaolin	0.313	19.4	0.313	18.9	0.313	18.4	0.313	17.9	0.313	17.5	0.313	17.0	0.313	16.6	0.313	16.2
6. Boric Acid	0.457	13.0	0.457	12.7	0.457	12.3	0.457	12.0	0.457	11.7	0.457	11.4	0.457	11.2	0.457	10.9
7. Zirconium Silicate	0.340	14.5	0.340	14.0	0.340	13.7	0.340	13.3	0.340	13.0	0.340	12.7	0.340	12.4	0.340	12.0
8. Kim Cheon Quartz	0.064	0.9	0.264	3.6	0.464	6.1	0.664	8.5	0.864	10.8	1.064	13.0	1.264	15.1	1.464	17.2

Table 8. Variation of R₂O, RO in series B glazes.

Standard glaze formula	0.229 Na ₂ O	0.457 B ₂ O ₃
	(X) K ₂ O	0.340 ZrO ₂
	(Y) CaO	3.200 SiO ₂
	0.257 MgO	
		0.571 Al ₂ O ₃

Glaze No.	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	B ₇	B ₈	B ₉	B ₁₀
X (K ₂ O)	0.005	0.026	0.046	0.066	0.086	0.106	0.126	0.146	0.166	0.186
Y (CaO)	0.509	0.488	0.468	0.448	0.428	0.408	0.388	0.368	0.348	0.328

基本釉式에서 SiO₂ 成分을 A₁의 2.8몰에서 0.2몰씩 增加시켜 A₈의 4.2몰까지 變化시켰다.

Series B에서는 基本釉式에서 R₂O, RO 成分 卽 K₂O 및 CaO를 變化시켰는데, 0.02몰의 CaO를 K₂O로 代置하여 B₁에서 B₁₀까지 0.005몰의 K₂O를 0.186몰까지 增加시키고 同時에 0.509몰의 CaO를 0.328몰까지 減少시켰다.

Series C에서는 基本釉式에서 R₂O₃ 成分 卽 Al₂O₃를 0.02몰씩 變化시켰다.

Series D에서는 基本釉式에서 SiO₂/Al₂O₃比를 5.0, 5.5, 6.0, 6.5로 變化시켰다.

燒成이 完了된 施釉試片은 Stereo Zoom Microscope 에서 polaroid 寫眞機로 撮影하여 pinhole 및 表面狀態를 觀察하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 表面張力值와 接觸角과의 關係

Series A, B, C 및 D의 各 釉藥에 對한 表面張力值는 Dietzel의 係數를 利用하여 理論的으로 算出하였고 이를 高溫顯微鏡으로 測定한 接觸角과 比較檢討하였다.

이때 表面張力值는 加算性으로 부터 計算하였는데 玆 玆 Table 7, Table 9, Table 11 및 Table 13에 表示된 各 釉藥組成을 化學成分 百分率組成으로 換算한 다음 Table 5에 表示된 Dietzel의 係數를 利用하여 加算性으로 부터 900°C에서의 表面張力值를 計算하는 100°C 높은 1,000°C로 補正算出하였다. 接觸角測定에 使用한 高溫顯微鏡觀察에는 A₁, A₃, A₈, B₁, B₂, B₄, B₅, B₈, B₁₀ 및 C₅ 等 10個의 釉藥을 選定하여 1,000°C에서 觀察한 結果를 Fig 1에 나타내었으며 Table 14에 表面張力值와 接觸角을 比較하여 나타내었다.

Table 14의 表面張力值와 接觸角에 對한 相關圖는 Fig 2과 같고 나타난 直線的인 關係는 Dietzel의 係數들이 接觸角과 잘 符合한다는 것을 알 수 있었다.

3.2 表面張力이 表面 現象에 미치는 影響

Series A, B, C 및 D의 試驗結果를 Table 15에 綜合하여 볼 때 pinhole이 가장 적게 나타나는 表面張力範圍는 305±3 dyne/cm 로 나타나고 있다. 卽 A₃, A₄, A₅, A₆, A₇, B₅, B₆, D₂, D₃, D₄, D₅, D₇ 및 D₉ 釉藥은 거의 pinhole 現象이 나타나지 않거나 아주 적게 나타나고 있으며 300dyne/cm 以下の 낮은 表面張力值

Table 9. Molecular equivalent and wt % of series B glazes.

Glaze No.	B ₁		B ₂		B ₃		B ₄		B ₅	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. An Yang Feldspar	0.234	31.1	0.234	31.0	0.234	30.8	0.234	30.6	0.224	30.5
2. Cheong Ju Limestone	0.509	10.9	0.488	10.4	0.468	10.0	0.448	9.5	0.428	9.0
3. Magnesium Carbonate	0.257	4.6	0.257	4.6	0.257	4.6	0.257	4.6	0.257	4.5
4. San Cheong Kaolin	0.313	17.9	0.313	17.9	0.313	17.8	0.313	17.7	0.313	17.6
5. Boric Acid	0.457	12.1	0.457	12.0	0.457	11.9	0.457	11.9	0.457	11.9
6. Zirconium Silicate	0.340	13.4	0.340	13.3	0.340	13.2	0.340	13.2	0.340	13.2
7. Kim Cheon Quartz	0.774	10.0	0.774	9.9	0.774	9.9	0.774	9.9	0.774	9.8
8. Potassium Nitrate	—	—	0.042	0.9	0.082	1.8	0.122	2.6	0.162	3.5

Glaze No.	B ₆		B ₇		B ₈		B ₉		B ₁₀	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. AnYang Feldspar	0.234	30.4	0.234	30.2	0.234	30.1	0.234	30.0	0.234	29.8
2. Cheong Ju Limestone	0.408	8.6	0.388	8.1	0.368	7.7	0.348	7.2	0.328	6.8
3. Magnesium Carbonate	0.257	4.5	0.257	4.5	0.257	4.5	0.257	4.5	0.257	4.5
4. San Cheong Kaolin	0.313	17.5	0.313	17.5	0.313	17.4	0.313	17.3	0.313	17.3
5. Boric Acid	0.457	11.8	0.457	11.7	0.457	11.7	0.457	11.6	0.457	11.6
6. Zirconium Silicate	0.340	13.1	0.340	13.1	0.340	13.0	0.340	12.9	0.340	12.9
7. Kim Cheon Quartz	0.774	9.8	0.774	9.8	0.774	9.7	0.774	9.7	0.774	9.6
8. Potassium Nitrate	0.202	4.3	0.242	5.1	0.282	5.2	0.322	6.8	0.362	7.5

Table 10. Variation of R₂O₃ in series C glazes.

Standard glaze formula

0.229 Na ₂ O	} (Z) Al ₂ O ₃	0.457 B ₂ O ₃
0.086 K ₂ O		0.340 ZrO ₂
0.428 CaO		3.200 SiO ₂
0.257 MgO		

Glaze No.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Z(Al ₂ O ₃)	0.54	0.56	0.58	0.60	0.62	0.64

를 가진 釉藥의 境遇는 微細한 pinhole이 多量 發生하
기나 eggshell 現象을 나타내고 있다. 또한 310dyne/
cm 以上の 높은 表面張力值을 가진 境遇는 pinhole
의 半徑이 크고 깊은 pinhole을 形成하고 있다.

이들의 關係를 더 詳細히 確認하기 위하여 代表的
으로 試片 C₅, A₃, B₁₀ 및 D₁₁을 選定하여 Stereo Zoom
Microscope로 觀察하여 그 表面高價은 Fig 3에 나타내
었다. Fig 3A인 C₅ 釉藥表面은 깊고 큰 pinhole을 나
타내며, Fig 3B인 A₃ 釉藥表面에서는 거의 pinhole을

Table 11. Molecular equivalent and wt % of series C glazes.

Glaze No.	C ₁		C ₂		C ₃		C ₄		C ₅		C ₆	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. An Yang Feldspar	0.234	32.6	0.234	32.5	0.234	32.3	0.234	32.1	0.234	31.1	0.234	31.7
2. Cheong Ju Limestone	0.509	11.5	0.509	11.4	0.509	11.3	0.509	11.3	0.509	11.2	0.509	11.2
3. Magnesium Carbonate	0.257	4.9	0.257	4.8	0.257	4.8	0.257	4.8	0.257	4.8	0.257	4.7
4. Boric Acid	0.457	12.6	0.457	12.6	0.457	12.5	0.457	12.4	0.457	12.4	0.457	12.3
5. Zirconium Silicate	0.340	14.1	0.340	14.0	0.340	13.9	0.340	13.8	0.340	13.7	0.340	13.6
6. San Cheong Kaolin	0.282	17.0	0.302	18.1	0.322	19.2	0.342	20.3	0.362	21.3	0.382	22.4
7. Kim Cheon Quartz	0.530	7.2	0.487	6.6	0.444	6.0	0.401	5.3	0.358	4.7	0.315	4.1

Table 12. Variation of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in series D glazes.

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.0$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$		
	D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆
M(Al_2O_3)	0.56	0.60	0.64	0.54	0.58	0.62
N(SiO_2)	2.80	3.00	3.20	2.97	3.19	3.41
	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.0$			$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6.5$		
	D ₇	D ₈	D ₉	D ₁₀	D ₁₁	D ₁₂
M(Al_2O_3)	0.56	0.60	0.64	0.54	0.58	0.62
N(SiO_2)	3.36	3.60	3.84	3.51	3.77	4.03

Table 13. Molecular equivalent and wt % of series D glazes.

Glaze No.	D ₁		D ₂		D ₃		D ₄		D ₅		D ₆	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. An Yang Feldspar	0.234	33.7	0.234	32.3	0.234	31.1	0.234	33.1	0.234	31.7	0.234	30.5
2. Potassium Nitrate	0.162	3.8	0.162	3.7	0.162	3.5	0.162	3.7	0.162	3.6	0.162	3.5
3. Cheong Ju Limestone	0.428	9.9	0.428	9.6	0.428	9.2	0.428	9.8	0.428	9.4	0.428	9.0
4. Magnesium Carbonate	0.257	5.0	0.257	4.8	0.257	4.6	0.257	5.0	0.257	4.7	0.257	4.6
5. Boric Acid	0.457	13.1	0.457	12.5	0.457	12.1	0.457	12.8	0.457	12.3	0.457	11.8
6. Zirconium Silicate	0.340	14.5	0.340	13.9	0.340	13.4	0.340	14.2	0.340	13.7	0.340	13.1
7. San Cheong Kaolin	0.302	18.8	0.342	20.4	0.382	22.0	0.282	17.2	0.322	18.8	0.362	20.4
8. Kim Cheon Quartz	0.090	1.2	0.210	2.8	0.320	4.1	0.300	4.2	0.440	5.8	0.570	7.1

Glaze No.	D ₇		D ₈		D ₉		D ₁₀		D ₁₁		D ₁₂	
	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %	mol. eq	wt. %
1. AnYang Feldspar	0.234	31.2	0.234	29.9	0.234	28.7	0.234	30.8	0.234	28.0	0.234	28.3
2. Potassium Nitrate	0.162	3.5	0.162	3.4	0.162	3.3	0.162	3.5	0.162	3.2	0.162	3.2
3. Cheong Ju Limestone	0.428	9.2	0.428	8.8	0.428	8.5	0.482	9.1	0.428	8.3	0.428	8.4
4. Magnesium Carbonate	0.257	4.7	0.257	4.5	0.257	4.3	0.257	4.6	0.257	4.2	0.257	4.2
5. Boric Acid	0.457	12.1	0.457	11.6	0.457	11.2	0.457	12.0	0.457	10.9	0.457	11.0
6. Zirconium Silicate	0.340	13.5	0.340	12.9	0.340	12.4	0.340	13.3	0.340	12.0	0.340	12.1
7. San Cheong Kaolin	0.302	17.4	0.342	18.9	0.382	20.2	0.282	16.0	0.322	16.6	0.362	18.9
8. Kim Cheon Quartz	0.650	8.4	0.810	10.0	0.960	11.4	0.840	10.7	1.444	16.8	1.189	13.9

찾아볼 수 없다. Fig 3C인 B₁₀ 釉藥表面은 微細한 pinhole이 많이 나타나고 있으며 Fig 3D인 D₁₁ 釉藥表面은 小量의 微細 pinhole을 包含한 eggshell 現象을 나타내고 있다.

3.3 pinhole 形成에 對한 考察

pinhole이 적게 發生하기 위한 條件으로서는 (1) 最高 熟成溫度에 到達한 即時 可及의 氣泡가 形

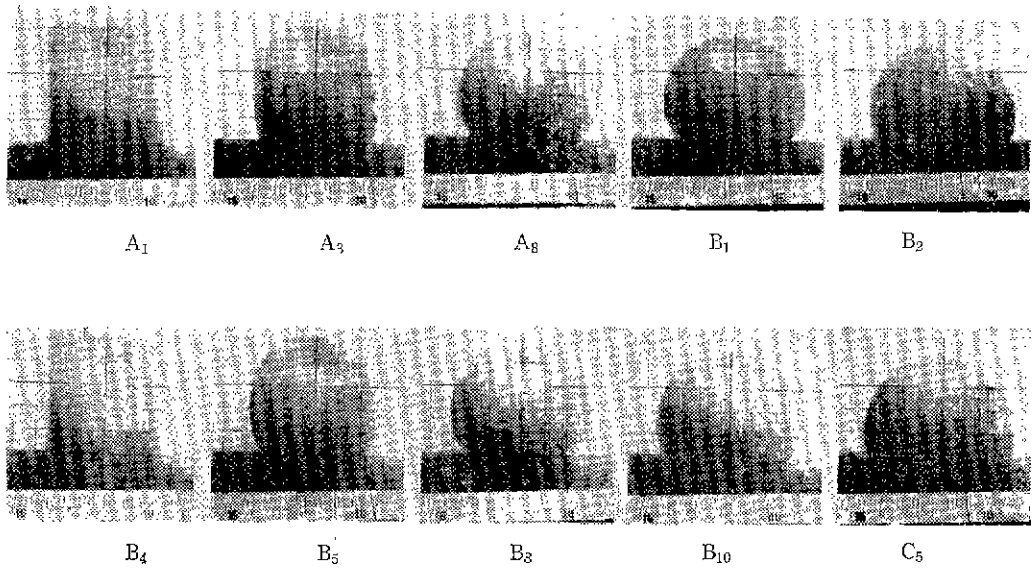


Fig 1. Observed contact angles of various glazes.

Table 14. Comparison of surface tension and contact angles of glazes.

Glaze No.	Surface Tension (dyne/cm)	Contact Angle (°)
A ₁	292.79	120°
A ₃	306.33	133° 30'
A ₈	309.75	126°
B ₁	316.67	145°
B ₂	311.71	140°
B ₄	310.19	139°
B ₅	305.44	133°
B ₈	299.86	128°
B ₁₀	296.22	123°
C ₅	317.90	148°

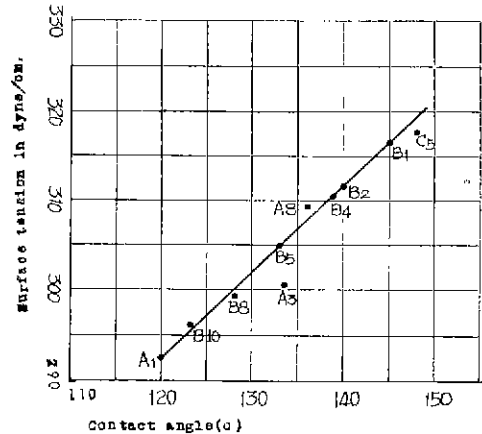


Fig 2. Comparison of surface tension calculated and contact angle measured.

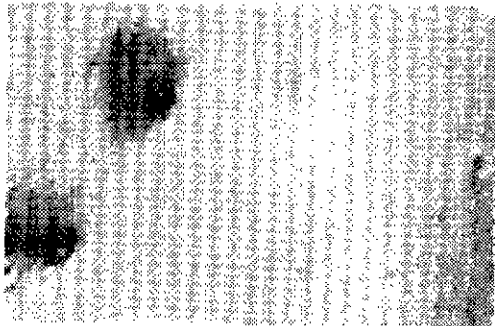
成되어 도망하여 그 자국이 메워질 수 있는 充分한 時間的 餘裕가 있어야 할 것이고, (2) 熟成時間의 後半期에 氣泡가 도망할 境遇에는 形成된 자국이 及時的으로 빨리 메워져야 할 것이며 또한 (3) 釉藥 内部에서 發生한 작은 氣泡들이 모여져서 큰 氣泡를 形成함으로써 쉽게 도망할 수 있도록 되어야 할 것이다. 또한 釉藥의 表面에 影響을 미치는 氣泡로서는 위에서 說明한 釉藥自體에서 發生하는 氣體 以外에 釉藥과 接觸하고 있는 外部 氣體의 影響도 考慮해야 할 것으로 生覺된다. 卽 外部 氣體가 釉藥에 吸着되어 도망하지 못하여 그 表面에 trap되면 pinhole을 形成하는 結果가 될 것

이다.

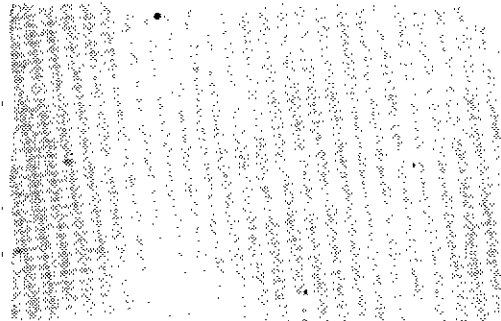
310dyne/cm 以上の 높은 表面張力일 때 큰 pinhole의 形成은 Blakely가 發表한 바 있는 氣泡가 도망한 後의 자국으로 釉藥의 表面張力이 높기 때문에 자국이 完全히 메워지지 않는 것으로 生覺되며 300dyne/cm 以下에서는 釉藥의 表面에 微細한 pinhole이 多量 發生하였거나 또는 eggshell 形狀으로 나타난 것은 釉藥의 表面張力이 낮기 때문에 爐內의 가스의 浸透에 依

Table 15. Surface appearance with respect to surface tension.

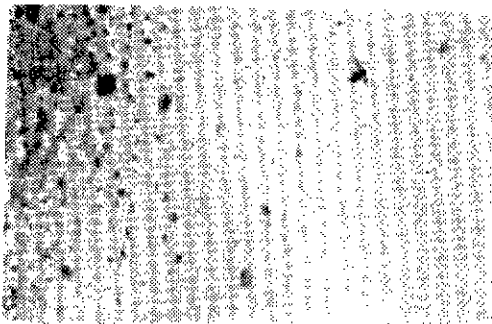
Sample No.	Surface Tension (dyne/cm)	Surface Appearance	Sample No.	Surface Tension (dyne/cm)	Surface Appearance
A ₁	292.79	egg shell	C ₁	316.20	large pinholes
A ₂	305.28	less pinholes	C ₂	315.86	"
A ₃	306.33	almost none pinholes	C ₃	317.24	"
A ₄	306.72	"	C ₄	317.49	"
A ₅	307.47	"	C ₅	317.90	"
A ₆	308.02	"	C ₆	312.83	less pinholes
A ₇	308.75	"	D ₁	302.86	"
A ₈	309.18	few pinhole	D ₂	306.70	almost none pinholes
B ₁	316.67	large pinhole	D ₃	308.89	less pinholes
B ₂	314.71	"	D ₄	303.74	"
B ₃	311.94	"	D ₅	306.17	"
B ₄	310.19	"	D ₆	318.00	large & deep pinholes
B ₅	305.44	less pinholes	D ₇	303.10	less pinholes
B ₆	304.90	"	D ₈	316.52	large pinholes
B ₇	302.88	no gloss, less pinholes	D ₉	308.26	less pinholes
B ₈	299.86	fine pinholes	D ₁₀	309.89	"
B ₉	297.79	"	D ₁₁	285.71	egg shell
B ₁₀	296.22	"	D ₁₂	315.22	large pinholes



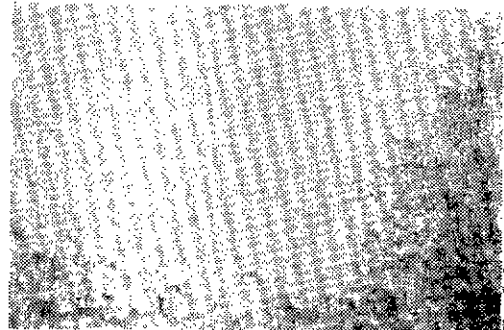
A



B



C



D

Fig 3. Microscopic photographs of surface of various glazes ($\times 69$)

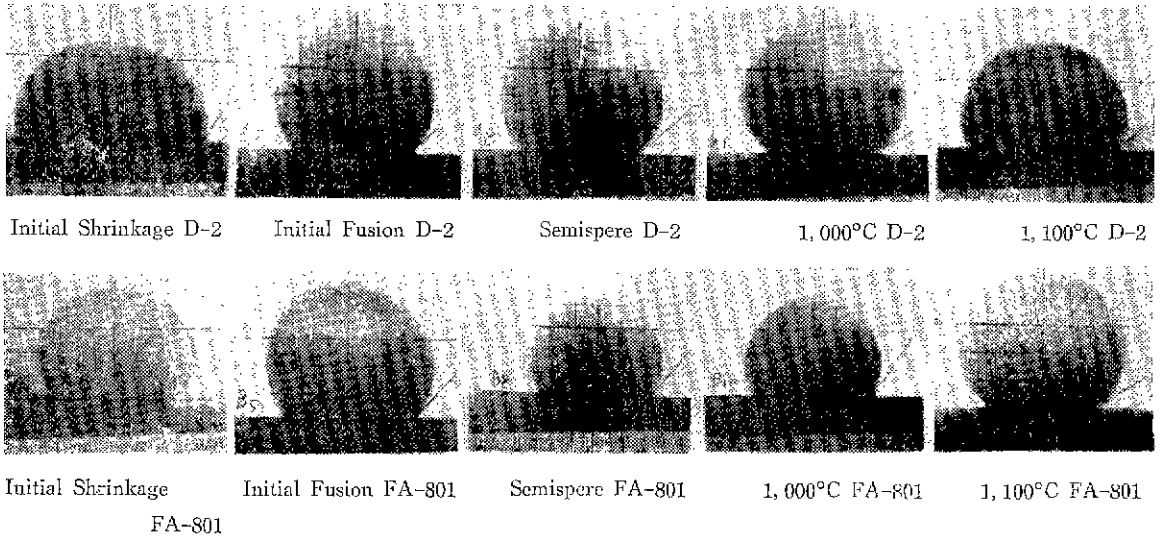


Fig 5. Heating microscopic observation of D₂ and FA-801 glaze.

한 影響이라 生覺된다. 이러한 微細 pinhole과 eggshell 狀態의 形成은 電氣爐에서 보다 油類燒成 터널爐에서 더욱 甚하게 나타나는 것으로 모야 雰圍氣가스의 影響을 크게 받는 것으로 生覺된다. 參考로 本 實驗에서 表面의 pinhole 現象이 가장 良好한 釉藥中の 하나인 D₂ 釉藥과 輸入釉藥인 FA-801(日本製品)과를 高溫顯微鏡으로 觀察하여 Fig 5에 나타내었다. Fig 5에서 볼 때 D₂ 釉藥의 熔倒溫度는 約 10°C 높으나 接觸角은 거의 같으며 熔融狀態도 거의 같이 나타나고 있음을 볼 수 있다.

4. 結 論

熔倒溫度 SK O5a인 陶器用 乳白釉에서 SiO₂分, R₂O. RO分 Al₂O₃分 및 SiO₂/Al₂O₃比를 變化시켰을때, 各 釉藥의 表面張力值를 Dietzel의 表面張力係數로써 計算하고 各 釉藥의 表面 現象을 觀察하여 兩者 사이의 關係性을 比較 檢討한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) Dietzel의 表面張力係數를 利用하여 理論적으로 計算한 表面張力值는 高溫顯微鏡으로 測定한 接觸角과 直線의인 關係를 나타내었으므로 Dietzel의 表面張力係數의 正當性을 確認할 수 있었다.

(2) Pinhole이 가장 적게 나타나는 表面張力範圍는 305±3 dyne/cm이었다.

(3) 300 dyne/cm 以下の 낮은 表面張力範圍에서는 微細한 pinhole이 多量 發生하거나 eggshell 現象을 나타

내었고, 또한 表面現象은 爐內的 雰圍氣가스에 의해서도 큰 影響을 받는 것을 볼 수 있었다.

(4) 310dyne/cm 以上の 높은 表面張力範圍에서는 氣泡가 도망한 後의 자국이 높은 表面張力 때문에 完全히 메워지지 못하여 큰 pinhole을 形成하는 것을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) H. J. Knollman, "An unusual case of pinholing of glazes", *Trans. Amer. Cer. Soc.*, VII, 165 (1915).
- 2) 지용업, 이 전, 안수의, "유백프리트의 유동경과 Pinhole에 관한 연구", *요업회지*, 9 (2), 56(1972).
- 3) A. B. Blakely, "The life history of a glaze. I. Maturing of a whiteware glaze". *Jour. Amer. Cer. Soc.* 21 (7), 239-243 (1938).
- 4) Leo, SHARTSIS & Alden W. Smock, "Surface tensions of some optical glasses", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 30, 130 (1947).
- 5) W. B. Silverman, "Surface tension of glass and its effects on cords". *Jour. Amer. Cer. Soc.* 25, 168 (1942).
- 6) C. W. Parmelee & C. G. Harman, "Effect of alumina on the surface tension of molten glass", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, 20, 224 (1937).

- 7) C. A. Bradley, "Measurement of surface tension of viscous liquids", *Jour. Amer. Cer. Soc.*, **21** (10), 339 (1938).
- 8) A. Dietzel, "Practical importance & calculation of surface tension in glasses", *Glazes & Enamel Sprechsaal*, **75** (82) (1912).
- 9) K. C. Lyon, "Calculation on surface tension of glasses", *J. Am. Cer. Soc.*, **27** (6), 186 (1944).
- 10) C. L. Babcock, "Surface tension measurements on molten glass by modified dipping-cylinder method," *Jour. Am. Cer. Soc.*, **23**(1), 12-17 (1940).