

磁器 素地の 物性に 미치는 陶石添加의 影響

이 응 상 · 임 대 영
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
(1982년 7월 8일 접수)

A Study on the effect of the Pottery Stone added to the Porcelain Body

Eung-Sang Lee and Dae-Young Lim

Department of Ceramic Engineering, Han Yang Univ.
(Received July 8, 1982)

ABSTRACT

This study is to investigate the effect of a domestic pottery stone as a batch inclusion on the synthesis of porcelain bodies and their physical properties.

The basic composition of porcelain bodies studied was consisted of 50wt% kaolin, 25wt% feldspar and 25wt% quartz.

The inclusion of pottery stone was performed by partial substitution for either quartz or feldspar up to 25% of the total weight of batches.

Sixteen porcelain bodied different in batch composition were prepared by firing them in the temperature range from 1100°C to 1350°C and their physical properties and microstructures were carefully examined.

It was found that the inclusion of pottery stone could reduce the firing temperature for vitrification up to 50°C but appreciably decreased the mechanical strength of sintered bodies.

The most favorable result could obtain with the partial substitution for both quartz and feldspar at a same time up to 25% of the total batch weight.

1. 서 론

도자기 소지의 기본광물에 관한 연구는 多角度로 진행이 되어있다.

W. Vernadsky¹⁾ 등은 1924년에 Kaolinite의 分解過程 연구로 카올린의 영향을 보고했으며 E. Schramm²⁾ 등은 소오다-장석과 카리장석을 비교연구하여 발표했으며, Krause와 Hamano^{3), 4)} 등은 石英의 粒子크기가 10 μ -30 μ 범위에 있을때 最大强度가 나타나며 일반적으로 石英의 添加量이 증가할때 강도가 커진다는

Porcelain filler로 사용되는 石英에 관한 연구를 하였다. 그러나 담미로서 도자기 소지를 生産할 수있는 도석의 영향에 관한 연구는 그다지 많지않다. 그러므로 본연구는 長石과 矽石의 일부를 국내에서 생산되는 청송도석으로 치환 시켰을때 物理的인 特性 및 미세구조 등에 미치는 영향을 규명하는 한편 도석의 適正使用條件을 提示하는데 그 目的을 두고 있다.

2. 실험 방법

2-1 出發原料

본 실험에서 사용한 원료는 카올린 공급원으로 가야백토를 사용했으며, 규석의 공급원으로는 김천규석을 사용하였고, 도석은 청송도, 카리장석은 관인산을 사용하였다. 選定한 원료들은 20mesh 以下로 粗분쇄한 後 Ball mill 을 사용하여 가야백토는 24 시간, 김천규석은 80 시간, 청송도석과 관인장석은 함께 30 시간 습식 미분쇄를 하였다. 각원료의 화학분석치와 입도분포는 Table 1.과 Fig. 1 에 各各 나타나 있다.

Table 1 Composition of Raw Materials (wt%)

Minerals Composition	Kaolin	Quartz	Pottery Stone	Feldspar
SiO ₂	45.45	91.71	73.65	61.17
TiO ₂	0.20	0.12	0.64	0.43
Al ₂ O ₃	33.98	4.02	16.11	22.90
Fe ₂ O ₃	0.933	0.269	0.359	0.34
Na ₂ O	0.65	0.40	0.23	2.43
K ₂ O	0.65	0.89	2.37	5.28
CaO	1.90	0.88	0.73	0.88
MgO	0.74	0.63	0.63	0.42

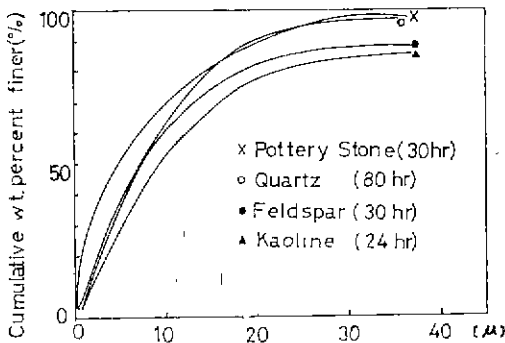


Fig. 1 Particle size (μ)

2-2 Batch 의 조제 및 시편제작.

자기 소지의 기본組成인 카올린 50%, 장석 25%, 규석 25%를 표준 시편으로하여, 카올린 50%를 고정시키고, 나머지 50%의 장석과 규석은 도석을 첨가하여 Fig. 2 와 같이 장석—규석—도석의 三成分系로 변화시켰다. A-계열은 규석의 量을 25%로 고정시키고, 장석을 도석으로 0-25%범위에서 5%씩 치환시켜 도석의 添加量이 많아짐에 따라 A₁부터 A₆까지 區別하였다. B-계열은 장석의 量을 25%로 고정시키고 규석을 도석으로 0-25%까지 5% 간격으로 치환시켜 도석의 첨가량이 많아짐에 따라 B₁에서 B₅까지로 하였다. C-계열은 장석과 규석을 동시에 도석으로 치환시켜 도

석의 첨가량에 따라 C₁에서 C₆까지로 하였다. 위와같이 조합한 後 고무묵을 사용하여 3 시간 동안 습식 혼합하였다. 시편은 1 개당 調合土 12 g 으로서 10.0×1.0×0.7cm 의 크기가 되도록 800kg/cm²의 압력을 가하여 성형하였다.

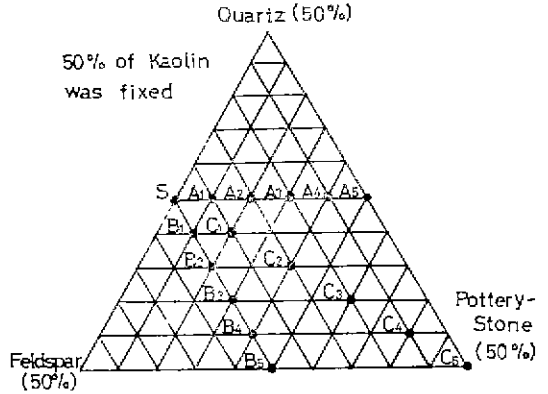


Fig. 2 Batch Composition of Bodies in Quartz, Feldspar and Pottery Stone.

2-3 物理的 性質 測定

비중과 흡수율은 KSL-3114 에 의하여 측정하였고, 燒成線收縮率은 KSL-4004 에 의하여 測定하였다. 熱충격 실험은 각 시편을 미리 120°C로 유지된 kanthal 냉線 爐에 20 분간 넣어 두었다가 꺼낸후 20°C의 물에 급냉시킨다음 赤色 잉크를 묻혀 균열 有無를 관찰하고 균열이 없는 시편은 건조후에 위의 온도보다 30°C가 높은 온도에서 반복실험 하여 균열이 확인되는 온도까지 측정하였다. 또한 적임장도는 Instron Universal Test Machine 으로 抗折荷重을 측정하여 구하였다. 各 실험은 5 개의 시편을 가지고 측정하였으며 근似的 3 개의 값을 취하여 평균값을 구하였다.

2-4 微細構造

各 組成物은 燒成한 後 X-線 회절 분석과 편광현미경으로 結晶相과 미세구조를 검토하였다.

3. 結果 및 考察

3-1 흡수율

장석을 도석으로 치환한 A-계열은 Fig. 3 과 같이 표준시편의 흡수율과 전반적으로 비슷한 형태를 나타내며, 1200°C에서 흡수율의 급격한 감소, 1300°C에서 흡수율 0, 1350°C에서 흡수율 증가등 크게 3 부분으로 나눌 수 있다.

1200°C에서의 급격한 흡수율 감소는 주로 장석의 용해와 점토의분해등으로 인한 green body의 open pore

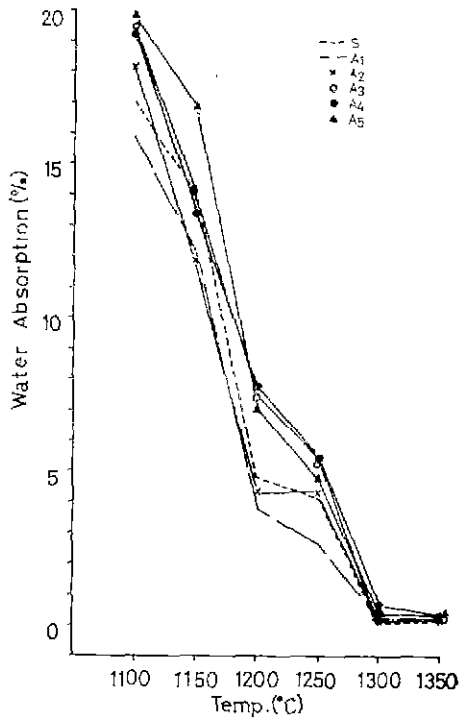


Fig. 3 Water Absorption of S and A-Series

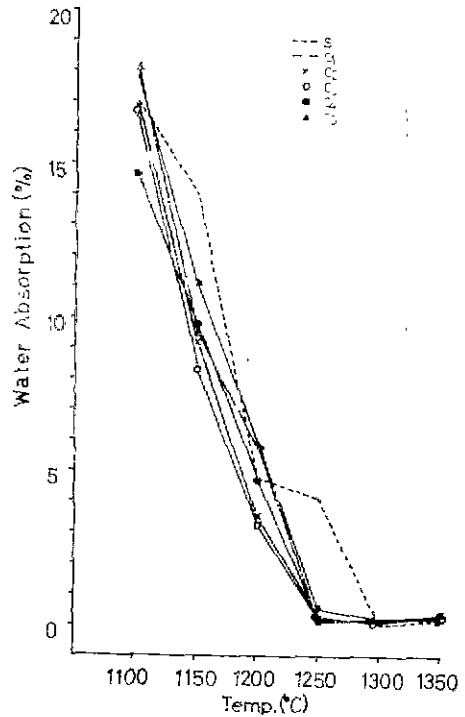


Fig. 5 Water Absorption of C-Series

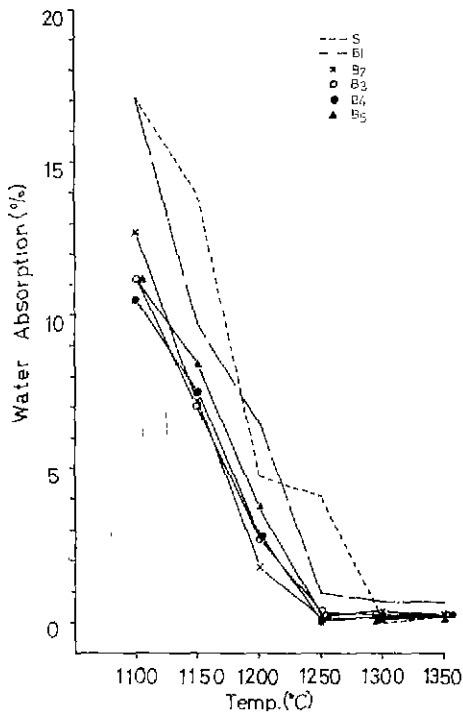


Fig. 4 Water Absorption of B-Series

감소로 생각되며 1300°C에서는 全原料가 相關된 유리
 질물이 증가하여, open pore를 완전히 채워주기 때문
 에 흡수율이 0으로 되었다고 생각되며, 또한 1350°C
 에서 소성온도가 높음에도 불구하고, 다시 흡수율이 증
 가하는 것은 Sulfate 형태로 존재한 Alkali impurity의
 分解로 인해 gas가 발생되어, 이 gas가 pore를 재형
 성시키고, 또 이 온도에서는 소지가 過繼되기 때문이
 라고 생각된다. 규석을 도석으로 치환한 B-계열은
 Fig. 4와 같이 전반적으로 S보다 적은 흡수율을 가지
 며, 특히 磁化가 되는 온도는 S보다 50°C 낮은 1250°C
 가 된다. 이때 도석의 첨가량이 많을수록 磁化는 빨리
 진행된다. 규석과 장석을 동시에 도석으로 치환시킨
 C-계열에서는 Fig. 5와 같이 나타나며, 도석첨가가 20
 %와 30%인 C₂, C₃가 좋은 첨가효과를 보여주고 있다.

3-2 線收縮率

磁器의 수축과정은 장석에서 형성된 matrix와 전토
 구성물 사이의 반응에 의해서 근본적으로 조정될 수 있
 다.

수축은 neck 영역에서 빈 공간으로 液相이 이동하는
 것과 粒子의 일부가 液相을 형성하는데 그 原因이 있
 다는 보고가 있다⁴⁾. A-계열에서는 Fig. 6과 같이 S와

비교하여 큰 차이가 없으며 전반적으로 1300°C까지는 수축율이 증가하나 1350°C에서는 대부분 수축률이 감소, 정지하는 경향을 보이고 있는데 이것은 소지내에

있는 기공이 glass matrix에 의해 완전히 채워졌기 때문이라고 생각된다. B-계열에서는 Fig. 7과 같이 모두 S보다 큰 수축율을 나타내고 있으며 C-계열에서는 S보다 50°C정도 낮은 1250°C에서 수축이 정지되며, 도석의 첨가량이 많을수록 적게 수축된다. A, B, C 계열 모두 흡수율이 0으로 되는 온도와 收縮이 정지되는 온도가 잘 일치하고 있다.

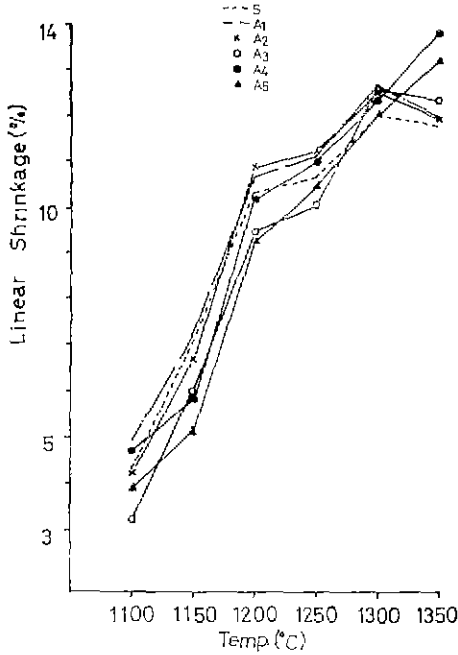


Fig. 6 Linear Shrinkage of S and A-Series

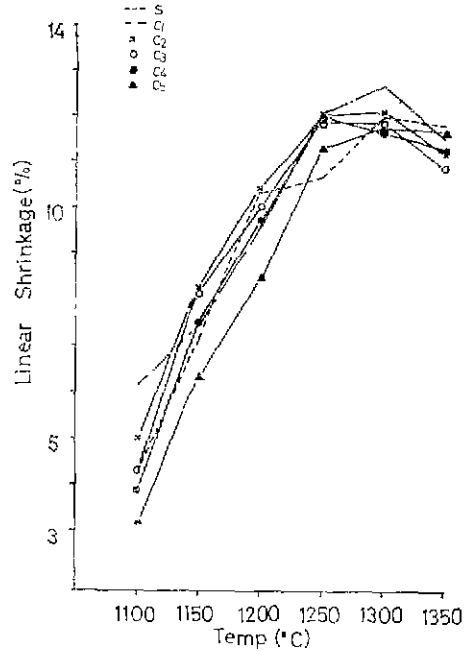


Fig. 8 Linear Shrinkage of C-Series

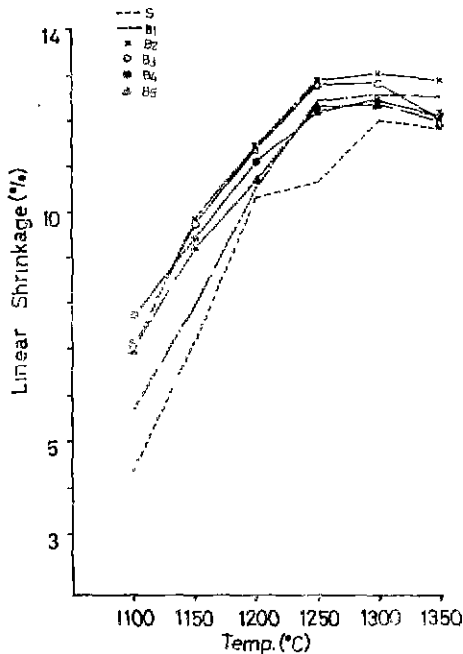


Fig. 7 Linear Shrinkage of B-Series

3-3 적입 強度

자기소지의 強度에 미치는 因子는 상당히 복잡하며, 學說도 여러가지 이지만 크게 두가지로 요약할 수 있다.

첫번째는 소지내에서 성장한 Mullite의 inter locking에 기인한다는 것이고, 두번째는 석영입자가 온도상승에 따라 입자크기는 줄어들고, lattice distance가 늘어나기 때문에 tension이 발생하여 강도를 증대시킨다는 Quartz의 Pre-stress 理論이 그것이다¹²⁾²³⁾.

A-계열에서는 Fig. 9와 같이 1200°C에서 초기 강도 발현, 1300°C를 기점으로 최고 강도발현, 1350°C에서 강도의 급격한 감소의 3 단계로 볼 수가 있다. 소성 온도가 높은 1350°C에서 오히려 강도가 급격히 감소되는 것은 흡수율에서 설명한 증가한 open pore의 영향이거나 過量生成된 유리質 matrix에 의한 영향이라고 생각된다. B-계열에서는 Fig. 10과 같이 나타나고 있으며, 1350°C에서는 B₄와 B₅를 제외하고는 급격한

강도의 감소를 보이므로 규석과 도석이 많이 치환 될 수록 강도효과는 좋게 나타난다. C-계열 에서는 Fig. 11 과 같이 전반적으로 S 보다 큰 강도를 보여 주고 있으며 1250°C 에서 도석이 10%, 20% 첨가된 C₁과 C₂가

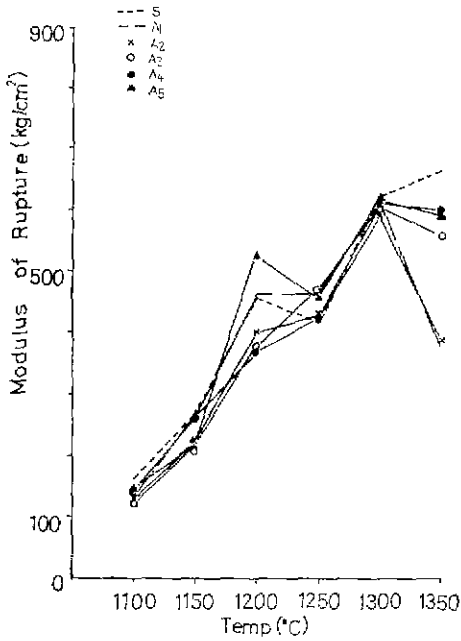


Fig. 9 Modulus of Rupture of Sand A-Series

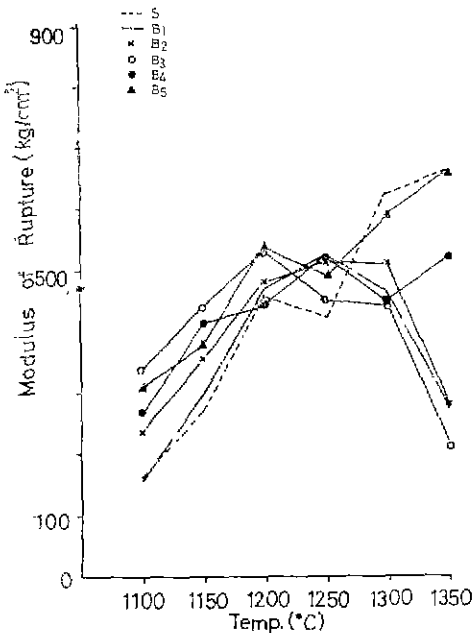


Fig. 10 Modulus of Rupture of B-Series

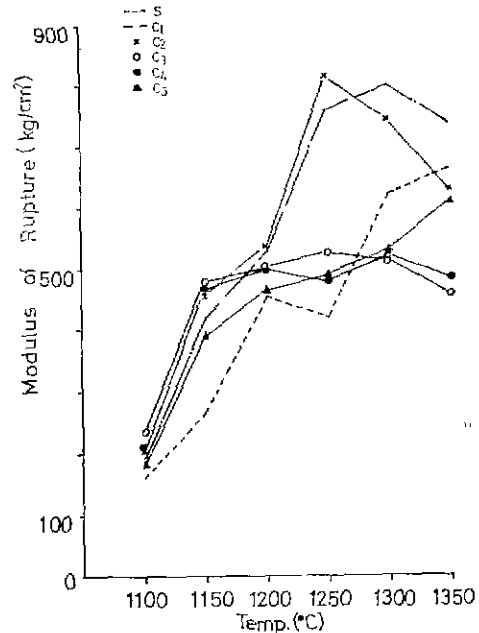


Fig. 11 Modulus of Rupture of C-Series

좋은 강도 발현을 보여 주고 있으나 30%가 치환된 C₃는 급격히 강도가 떨어 지므로 도석 치환의 한계는 30%라고 생각된다.

3-4 결보기 비중

전반적으로 결보기 비중은 흡수율이 0 이 되는 온도에서 가장 큰 값을 가지며 대부분 2.5~2.7 경도의 범위에 속해 있다. 결보기 비중과 강도와의 관계는 Fig. 12 와 같이 비중값이 증가하면 강도도 증가하는 것을 알 수 있다.

3-5 열 충격저항

Table 2 와 같이 전반적으로 磁化가 된것은 磁化가 되지 않은 것보다 낮은값을 보여 주고있고, 1250°C와 1300°C에서 燒成한 시편의 열 충격저항값이 1350°C에서 소성 시킨 것보다 비교적 높은 값을 보여 주고 있는 것으로 미루어 보아 磁器의 치밀도가 열 충격 저항에 영향을 미친다고 생각된다.

3-6 X-線 回折分析

시편의 燒成溫度別로 살펴보면 Fig. 13 과 같이 1150°C에서 카리장석의 한 형태인 leucite 와 α-Quartz, α-cristobalite 의 結晶과 少量의 mullite 結晶의 peak 가 나타난다. 1350°C에서는 leucite 의 結晶 peak 가 거의 사라지며, 대부분 mullite 結晶의 Peak 와 α-cristobalite 및 약화된 α-Quartz 의 peak 가 나타난다. 또한

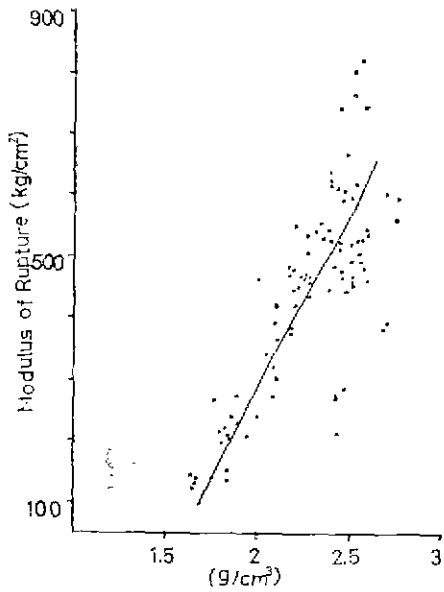


Fig. 12 The Relation M of R with Apperent Bulk Density

Table 2 Thermal Shock Resistance (°C)

Temp. / Comp.	1100	1150	1200	1250	1300	1350
S	340	340	220	250	250	220
A ₁	340	340	220	250	250	220
A ₂	340	310	250	220	250	250
A ₃	340	340	220	310	250	310
A ₄	340	340	220	310	250	310
A ₅	340	340	220	210	220	190
B ₁	340	340	250	220	310	220
B ₂	340	310	250	220	250	220
B ₃	340	310	250	250	220	190
B ₄	340	250	220	250	220	220
B ₅	340	340	250	220	220	250
C ₁	300	340	250	250	310	250
C ₂	340	340	310	250	250	310
C ₃	340	340	250	250	250	310
C ₄	340	250	250	250	250	250
C ₅	340	340	310	250	220	250

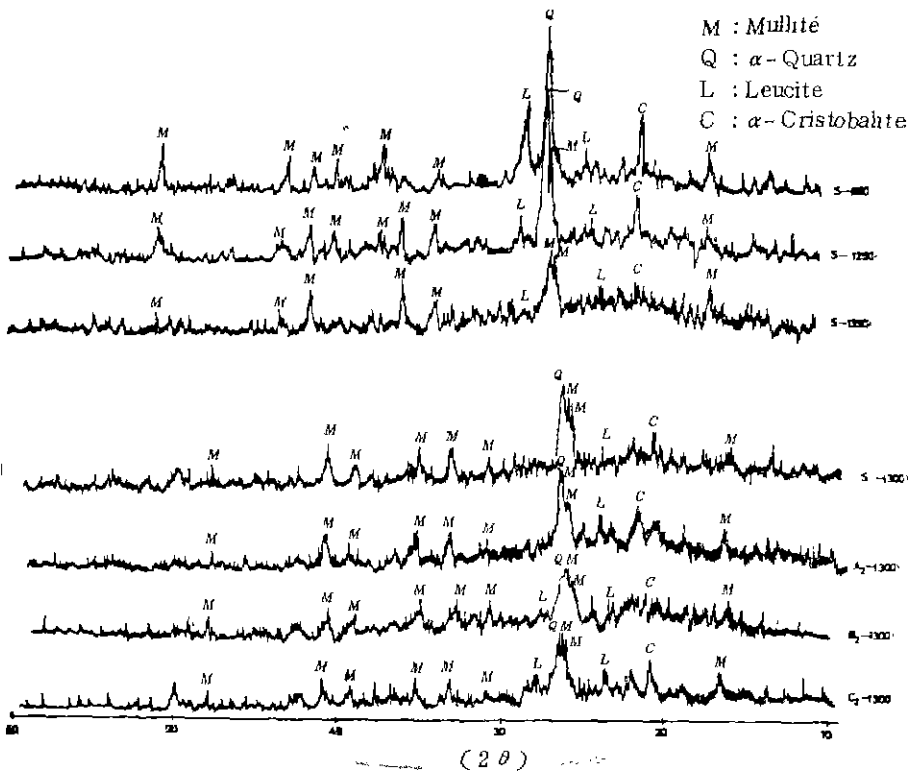
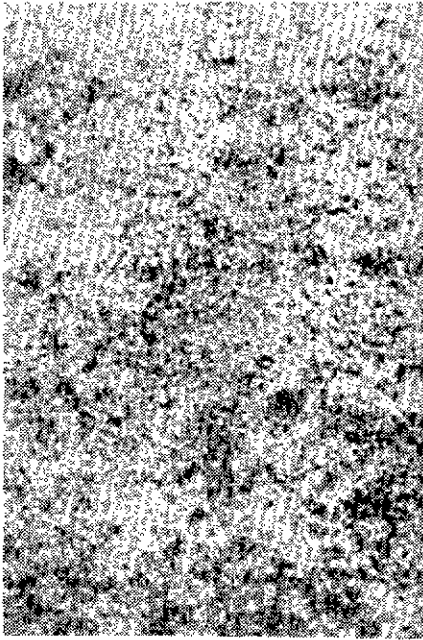
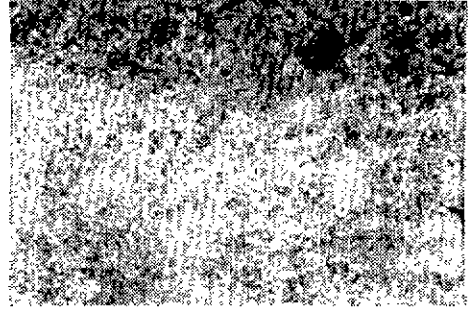


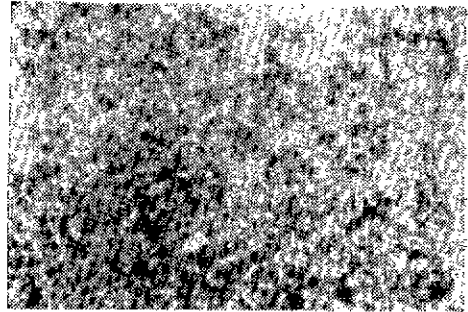
Fig. 13 X-ray diffraction in regard to the firing temperature and the compositions.



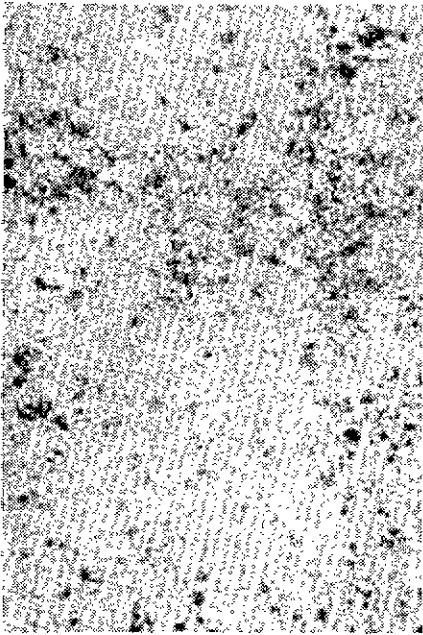
C₂-1250(×100)



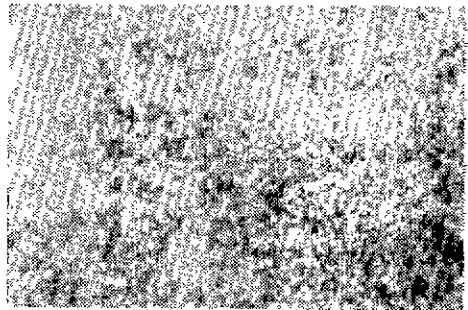
S-1250(×400)



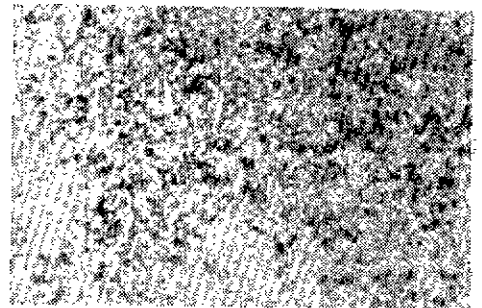
A₂-1300(×400)



C₂-1350(×100)



B₂-1250(×400)



C₂-1250(×400)

Fig. 14 Microstructure of C₂ fired at 1350°C and 1250°C

Fig. 15 Microstructure in regard to the firing temperatures and Composition

組成別로 살펴보면 S, A B, C 모두 1300°C에서 α -Quartz, mullite α -cristobalite의 Peak가 대부분이며, 약간의 leucite의 結晶 Peak도 관찰된다.

3-7 微細構造

C₂는 1250°C에서 燒成한 磁器素地가 1350°C에서 소성 한것보다 흡수율, 강도등 전반적인 物性이 우수하게 나타나는데 이것은 Fig. 14에서 나타났듯이 1350°C에서 소성한 素地보다 기공이 적고 치밀한데 그 원인이 있다고 생각된다. Fig. 15에서 같은 石英量이 첨가된 S와 A₂를 비교하면 1250°C에서 소성한 S보다 1300°C에서 소성한 A₂가 잔류석영이 적게 관찰되며 같은 온도인 1250°C에서 소성한 B₂, C₂가 S보다 잔류석영이 적게 나타나는데 이것은 잔류석영이 적게 나타나는것이 전반적인 物性이 좋다는 일반적인 石英에 관한 연구와 잘 일치하고 있다.

4. 結 論

이상의 결과를 종합하여 다음과 같은 결론을 내릴수 있다.

1. 장석을 도석으로 치환한 A-계열에서는 전반적인 物性에서 S와 큰차이가 없으며 강도면에서는 오히려 좋지 않는 결과를 보였다.
2. 규석을 도석으로 치환한 B-계열에서는 S보다 50°C 정도 낮은 1250°C에서 완전 磁化가 되며 도석의 添加量이 많을수록 좋은 효과를 보이고 있다.
3. 규석과 장석이 함께 도석으로 치환된 C-계열은 S와 비교하여 50°C 정도 낮은 1250°C에서 완전히 磁化가 되며 C₁, C₂, C₃ 모두 좋은 결과를 보이고 있으나 강도면에서 C₃가 급격히 저하 되므로 도석 첨가의 한계는 30%가 된다.

참 고 문 헌

1. C. W. Parmelee and Antonio R. Rodriguez "Catalytic Mullization of kaolinite by metallic oxides" *J. Am. Ceram. Soc.* **25**, (1) (1942)
2. E. Schramm and F. P. Hall. "The fluxing effect of feldspar in white ware bodies." *J. Am. Ceram. Soc.* **19**(4) 1936
3. Kenya Hamano & Eung Sang Lee "Studies on the Mechanical properties of Porcelain Bodies" The Bull. of the Tokyo Institute. NOV. 108 March 1972
4. Kenya Hamano & Eung Sang Lee. "Studies on the Densification Process of Kaolin Bodies" The Bull of the Tokyo Institute. July 12, 1971
5. S. I. Warshaw and R. Seider. "Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica." *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(7) (1967)
6. E. M. H Sallam and A. C. D Chaklader. "Sintering characteristics of porcelain" *Canada Ceramorigia International*, **4**, n. 4 (1978)
7. KSL 3114, 3116, 4004
8. Owillie Hunter, JR, and W. E. Brownell "Thermal expansion and elastic properties of two-phase Ceramic body" *J. Am. Ceram. Soc.* **50**(1) 19-22 (1967)
9. F. H. Norton, F. B. Hodgdon. "The influence of time on the maturing temperature of whiteware bodies (I)" *J. Am. Ceram. Soc.* NoV. 10, (1930)
10. F. H. Norton, F. B. Hodgdon. "The influence of time on the maturing temperature of whit ware bodies (II)" *J. Am. Ceram. Soc.* DeC. 1, (1930)