

식기용 자기소지에 관한 연구

장승현 · 정형진
한국과학기술원 건축재료연구소
(1982년 5월 10일 접수)

A Study on the Dinnerware Porcelain Bodies

Seung-Hyun Chang and Hyung-Jin Jung
Building Materials Lab., KAIST
(Received May 10, 1982)

ABSTRACT

Two dinnerware porcelain bodies involving partial replacement of feldspar and kaoline by about 35 wt% domestic GYUNGJU-pottery stone were developed and their properties such as shrinkage, porosity, firing range, linear thermal expansion, pyroplastic deformation, degree of whiteness and mechanical strength were compared with those of a traditional clay-flint-feldspar body.

The experimental results showed that one of the clay-flint-feldspar-pottery stone body with 1% ZnO addition had the firing range of 1150°~1210°C, whereas the traditional body had the firing range of 1225°~1290°C.

The linear drying shrinkage and linear dry-to-fired shrinkage of all bodies were 2.5~4.5% and 15~18%, respectively.

And the major crystalline phases of sintered bodies were α -quartz and secondary mullite surrounded by glassy phases. The modulus of rutpture of sintered bodies was ranged from 860 to 870 kg/cm², and the microhardness of sintered bodies was 680 kg/cm².

I. 서 론

도자기는 자기(porcelain), 도기(earthenware), 석기(stoneware), 토기(clayware)와 특수도자기등으로 대별할 수 있는데, 일반적으로 자기는 점토-규석-장석의 배합원료를 1300°~1450°C 정도의 고온에서 유리화(vitrification)적진까지 소성한 것이다. 자기질 소지는 보통 백색도가 높고, 흡수성이 없으며, 투광성이 있으며, 두드러진 금속음을 내고 기계적강도가 높으며 그 파단면은 패각상(concoidal)을 나타내는 것이 특색이다¹⁾.

그런데, 제품생산에 특히 고온이 요구되는 도자기 공업에서는 에너지 절감이 중요한 과제가 되어 왔으며 가증되는 연료비의 압박으로 그 중요성은 더욱 커지고 있다. 에너지 절약은 2가지 측면에서—열관리 측면과 활석, 규회석, 요회석(spodumene), 하석(nepheline

syenite)등을 용제 또는 저온소성용 원료로 사용하여 소성온도를 낮추거나 급속소성을 이루고자 하는 측면—진행 되었다^{2),3),4)}.

특히 우리나라 도자기공업의 경우, 에너지 절약에 대한 관심과 필요성은 지대할바 있어서, 근래에 들어와서 저온소성을 위한 천연원료로서 도석의 공업적인 이용이 증가하고 있다.

그러나 실제로 도자기공업에서 도석이 많이 이용되고 있음에도 이를 사용하여 제조한 도자기 소지에 대한 기초적인 자료가 빈곤한 실정이다. 그리하여, 본 연구에서는 우리나라에서 광범위하게 산출되고 있는 도석중에서 경주도석을 이용한 점토-규석-장석-도석계 식기용 자기소지를 제조하고 그 특성을 종래의 전통적인 점토-규석-장석계 자기소지의 특성과 비교 검토하고자 하였다.

제조한 소지는 본 실험실 국내의 한 도자기회사에서

사용한 소지와 동일한 조성의 소지 1종, 도석을 포함하는 소지 2종등 모두 3가지로서 후자의 1가지 소지는 용제로서 ZnO 를 1% 함유하는 것이다.

II. 실험방법

II-1 시편제조

II-1-1 소지

소지제조에 사용한 원료는 Table 1 에 나타낸 원료와 시약급 ZnO 이었다. 본 실험에서 제조한 소지의 원료 조항과 실험식은 Table 2 에 나타냈는데, B-0 소지는 국내 M 도자기회사에서 사용하던 소지의 조성으로서 전통적인 점토-규석-장석계 소지에 해당한다. B-3 소지는 34%의 도석외에 1%의 ZnO 와 2.5%의 멘토나이트를 함유하고 B-5 소지는 33%의 도석을 포함한다.

소지 시편을 제조하기 위해서 먼저 40 mesh 이하로 준비된 원료들을 Table 2 의 조성을 갖도록 칭량한 다음, 원료의 0.1wt% Na₂CO₃ 와 0.2 wt% 물유리를 보조제로 첨가하여 Al₂O₃ ball mill 에서 24시간 습식으로 혼합 분쇄하였다. Ball milling 한 소지 니장(slip)은 SmCo 자석을 사용하여 탈철과정을 거쳤으며, 이때 B-0, B-3 및 B-5 소지 니장의 비중은 각각 1.66, 1.72, 1.69g/cm³이었다.

각 소지니장은 2×2×20cm 의 석고형에서 주입성형하여 특성측정을 위한 시편을 제조하였다. 그 다음 이 시편은 110°C 로 24시간, 전기 oven 에서 건조시킨 후 공히 850°C 에서 1시간동안 전기로에서 하소시켰다. 그후에 하소한 소지시편 위에 유약을 시유하거나 또는 소지만을 1100~1300°C 온도범위에서 25°C 간격으로

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

Raw material		Chemical composition(wt %)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss
GYUNGJU	pottery stone	75.90	13.40	0.26	0.24	0.06	3.10	5.00	1.20
GAYA	kaoline(white)	45.26	37.45	1.22	3.13	0.32	0.68	0.71	12.28
GAYA	kaoline(pink)	53.20	32.27	0.85	3.19	0.45	0.56	1.55	9.90
YILEE	kaoline	71.08	16.95	1.33	0.55	0.68	2.57	3.45	3.60
POCHUN	clay	74.40	12.07	2.82	1.79	0.82	1.77	2.59	3.62
HAMPYUNG	clay	58.84	23.64	1.22	0.05	1.41	0.59	1.84	14.40
HAENAM	clay	57.16	28.21	1.86	0.28	1.08	0.57	2.10	11.38
JANGGAE	feldspar	62.20	20.20	0.06	0.02	0.13	2.73	14.80	0.16
GAEBUK	feldspar	64.92	20.80	0.31	0.02	0.80	9.40	3.02	0.30
JANGGAE	flint	99.36	0.13	0.10	0.05	—	—	—	0.26
NAKSAN	bentonite	70.0	16.0	2.2	1.5	1.8	0.5	—	8.0

Table 2. Batch formulations and emperical formulas of bodies.
(wt %)

Body		(wt %)		
		B-0	B-3	B-5
Raw material				
GYUNGJU	pottery stone	—	34.0	33.0
GAYA	kaoline(white)	20.0	15.0	20.0
GAYA	kaoline(pink)	15.0	10.0	12.0
YILEE	kaoline	11.0	—	—
POCHUN	clay	14.0	15.0	10.0
HAMPYUNG	clay	2.5	2.5	3.0
HAENAM	clay	2.5	—	2.0
JANGGAE	feldspar	12.0	15.0	3.0
GAEBUK	feldspar	12.0	—	7.0
JANGGAE	flint	11.0	5.0	10.0
NAKSAN	bentonite	—	2.5	—
ZnO	(reagent grade)	—	1.0	—

Body	B-0	B-3	B-5
Emperical formula	0.164K ₂ O	0.260K ₂ O	0.159K ₂ O
	0.166Na ₂ O	0.163Na ₂ O	0.176Na ₂ O
	0.118CaO	0.111CaO	0.115CaO
	0.057MgO	0.046MgO	0.041MgO
		0.065ZnO	
	1.000Al ₂ O ₃		1.000Al ₂ O ₃
	0.030Fe ₂ O ₃	1.00Al ₂ O ₃	0.026Fe ₂ O ₃
		0.030Fe ₂ O ₃	
	4.934SiO ₂		5.600SiO ₂
		5.867SiO ₂	

1 시간씩 소성하였다. 소성은 C. M. 회사의 Rapid Temp. Furnace에서 특별한 소성분위기의 조성없이 수행하였고, 소성온도까지의 승온속도는 200°C/hr 였으며 냉각은 토냉시켰다.

II-1-2 유 약

본 실험에서는 소지에 시유한 유약이 소지의 기계적 강도(꺾임강도)에 미치는 효과를 조사하기 위하여 Table 3 과 같은 유약식을 갖는 5 종의 유약을 제조하였다.

G-1, G-2 및 G-3 유약은 생유약(raw glaze)이고, G-5 유약은 frit 유약이며, G-4 유약은 G-5 유약을 10% 함유하는 유약이다. 생유약은 앞의 소지니장을 제조한 방법과 동일하게 제조하였으며, frit 유약은 1350°C에서 1 시간 응응한 후 frit 화 하였다.

모든 유약은 소지에 시유하기 위하여 비중 1.38g/cm³로 조정하여 10조동인 달금법에 의하여 0.4~0.5mm 두께로 시유하였으며, 이때 채택한 소지는 B-5 소지였다.

Table 3. Empirical formulas of glazes.

Glaze	Empirical formula		
G-1	0.191K ₂ O 0.249Na ₂ O 0.151CaO 0.429MgO	0.870Al ₂ O ₃ 0.013Fe ₂ O ₃	3.755SiO ₂
G-2	0.082K ₂ O 0.119Na ₂ O 0.468CaO 0.041MgO 0.101BaO 0.189ZnO	0.356Al ₂ O ₃ 0.011Fe ₂ O ₃	2.847SiO ₂
G-3	0.071K ₂ O 0.089Na ₂ O 0.496CaO 0.038MgO 0.100BaO 0.206ZnO	0.327Al ₂ O ₃ 0.006Fe ₂ O ₃	2.830SiO ₂
G-4	0.033K ₂ O 0.061Na ₂ O 0.547CaO 0.078MgO 0.082BaO 0.199ZnO	0.308Al ₂ O ₃ 0.005Fe ₂ O ₃ 0.026B ₂ O ₃	2.863SiO ₂
G-5	0.642CaO 0.358MgO	0.353Al ₂ O ₃ 0.207B ₂ O ₃	2.320SiO ₂

II-2 특성조사

건조, 하소 및 소성의 제단계에서 소지의 결보기 비중, 부피비중, 결보기 기공율과 흡수율 측정은 KSL 3114에 맞추고, 진비중 및 폐기공율 측정은 KSL 3304에, 선수축율은 KSL 4004에 의거해서 측정하였다.

또한 각 소지의 원료조합에 대하여 TRACOR 회사의 Model DTA-202를 사용하여 공기분위기에서 5°C/min의 승온속도로 1100°C까지 시차열분석을 수행하였다.

Wilson Tukon Hardness Tester를 사용하여 소성한 소지의 미세경도를 측정하였고, 하소와 소성한 소지시편의 꺾임강도(σ_F)는 Instron을 사용하여 three point bending을 실시하고 다음의 식(1)에 의거하여 산출하였다.

$$\sigma_F = \frac{3P_F L}{2bd^2} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 P_F는 파괴시의 하중, L은 span의 거리, b는 시편의 폭, d는 시편의 두께이다.

또한 소성시 소지의 변형(pyroplastic deformation) 정도를 조사하였다. 이것은 0.5×1.5×10cm 크기의 하소한 소지시편을 8cm 떨어진 2개의 내화물 받침대에 놓고 소성한 후, 시편의 처짐(sag) 정도를 지지대 사이의 거리에 대한 백분율로 나타내었다.

소성한 소지의 백색도는 Beckman 회사의 DU-2 분광광도계로 400~750nm 간의 분광반사율을 측정하여 시약급 MgO 분말의 반사율에 대한 백분율로 표시하였다.

그리고, 소성한 소지의 X-선 회절분석을 통하여 광물상을 조사하였으며, 표면을 연마하고 10% HF로 20초간 부식시킨 소지의 미세조직을 광학현미경과 전자현미경으로 조사하였다.

소성한 소지의 선열팽창계수는 유약의 선열팽창 계수와 함께 Theta 회사의 dilatometer를 이용하여 170°C/hr의 승온속도로 600°C까지 열팽창곡선을 구한다음 이로부터 산출하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1 건조 및 하소후의 소지

꺾임시험후에 110°C에서 24시간 건조시킨 B-0, B-3 및 B-5 소지의 비중, 건조선수축율, 꺾임강도와 850°C에서 1시간 하소시킨 소지의 무게감량, 비중, 기공율, 흡수율 및 꺾임강도를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 소지의 건조선수축율과 꺾임강도는 건조, 또는 하소후의 모든 경우에 있어서 B-3 소지가 B-0 소지 및 B-5 소지보다 높았다. B-3 소지의 건조선수축율이 4.59%, 건조강도가 1.80

Table 4. Properties of dried and calcined bodies.

Property	Body	B-0	B-3	B-5
After drying at 110°C				
Bulk density (g/cm ³)		1.45	1.45	1.54
Linear drying shrinkage (%)		2.4	4.6	3.3
MOR (kg/cm ²)		0.97	1.80	1.51
After calcination at 850°C				
Weight loss (%)		5.60	4.71	5.51
Bulk density (g/cm ³)		1.44	1.41	1.46
True density (g/cm ³)		2.59	2.63	2.64
Apparent porosity (%)		40.62	41.39	40.44
Closed porosity (%)		44.40	46.39	44.70
Water absorption (%)		28.22	29.38	27.70
MOR (kg/cm ²)		27.21	60.25	31.03

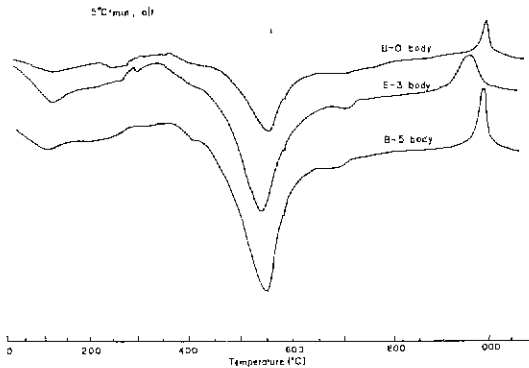


Fig. 1 DTA curves for mixtures of raw materials.

kg/cm²으로서 가장졌던 것은 B-3 소지에 포함된 2.5%의 벤토나이트내의 주광물상인 montmorillonite의 팽윤성과 점결성에 기인한다고 본다.

또한, 하소한 후의 쥐임강도도 B-3 소지가 60.25kg/cm²으로 가장 높았는데, 이것은 B-3 소지에 포함된 ZnO가 응제로 작용하여 입자간의 결합을 증진시킨데 기인한다고 할 수 있는데, 이때에도 기공율은 다른 소지와 거의 유사하였다.

한편, 부피밀도의 경우 하소한 소지들의 부피밀도가 건조한 소지들의 그것보다 낮았는데 이것은 소지내에 포함된 유기물질의 연소에 주원인이 있다고 판단되었다. 유기물질의 연소는 Fig. 1의 시차열분석 곡선에서 보는 바와 같이 300~400°C 구간에서 일어난다. 이 Fig. 1은 점토질 광물의 전형적인 시차열분석 곡선을 보여주는데 결정수 분해에 의한 600°C 부근의 현저한 흡열 peak와 γ-Al₂O₃ 또는 mullite 형성에 의한 950~

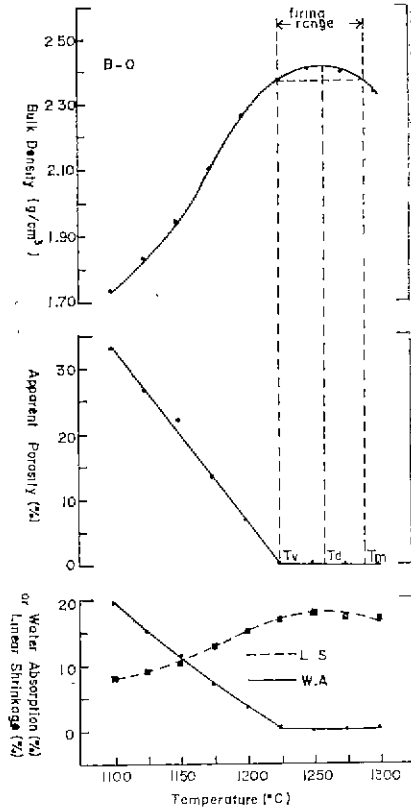


Fig. 2 Range curves of B-0 body.

980°C 부근의 발열 peak를 나타내었다.

III-2 소성온도에 따른 소지의 특성

점토-석영-장석계인 B-0 소지와 점토-석영-장석-도석계인 B-3, B-5 소지를 1100~1300°C 간에서 1시간씩 소성하였을때의 부피비중, 겔보기 기공율, 흡수율과 소성선수축율의 변화는 Fig. 2, 3, 4에 나타내었다.

Fig. 2, 3, 4에서 보는 바와 같이 B-0, B-3와 B-5 소지의 부피비중이 최대가 되는 온도(Td)는 각각 1260°, 1180°, 1250°C로써 겔보기 기공율이 0%가 되기 시작하는 유리화온도(vitrification temperature : Tv)보다 높았다. 이것은 점성을 갖는 유리상(glassy phase)의 도움으로 밀도화가 일어나는 도자기소지의 소결특성에 기인하는 것으로써 소지의 유리화가 달성되었다고 하여도 표면장력에 의한 음(-)의 압력이 폐공내에 작용하므로 아직 소결은 완료되지 못하였기 때문이다⁵⁾.

그런데 유리화온도를 훨씬 초과하는 온도에서 소성하는 경우에는 기공내의 잔존 가스에 작용하는 온도의 영향과 고온에서 일어나는 3Fe₂O₃→2Fe₃O₄+1/2O₂ 등의 분해반응에 의해서 기공율은 증가하게 된다. 이

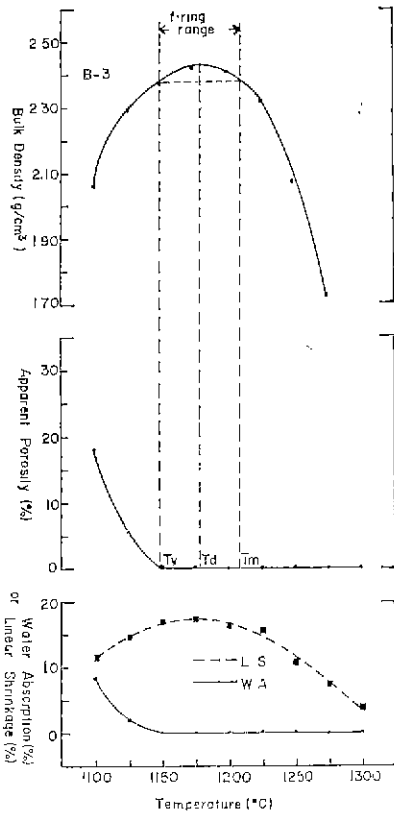


Fig. 3 Range curves of B-3 body.

렇게 상반되는 최종단계의 소결과정과 부풀음(bloating) 과정에 의해서 유리화온도 보다 높은 온도 Td에서 폐공율은 최소가 되게 된다.

또한 소성선수축율의 경우, Td에서 B-0, B-3, B-5 소지는 각각 17.8, 16.9, 15.1%로서 최대값을 나타냈는데 그 이유는 다음과 같이 설명 되어 지고있다. 즉, 유리화로부터 심한 부풀음이 발생하는 온도구간에서의 소지 소결체의 진비중(G)과 무게는 사실상 일정하므로, 크게부피도 일정한 값을 유지한다. 이때 폐기공률(Pc)의 변화는 소성선 수축율(C)과 부피비중(D)에 직접 영향을 끼치게 되는데 이들 사이의 관계는 $Pc = 100(1 - D/G)$, $C = 100(1 - ((100 - Po)/(100 - Pc))^{1/3})$ 과 같으므로 (Po: 소성전의 기공률), 폐공율이 최소일때 부피비중과 함께 소성선수축율은 최대값을 나타내게 된다는 것이다⁵⁾.

한편, Fig. 2, 3, 4에서 보는바와 같이 겉보기 기공율이 Td 전후에서 0%가 되는 온도구간인 소성범위는

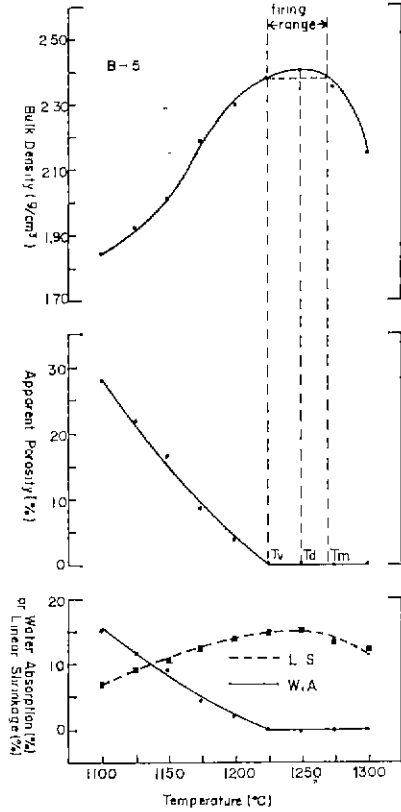


Fig. 4 Range curves of B-5 body.

B-0 소지의 경우, 1225°~1290°C, B-3 소지는 1150°~1210°C 이고, B-5 소지는 1225°~1270°C로서 B-0 소지의 소성범위가 가장 넓었다.

소성온도는 B-3 소지의 경우가 가장 낮았는데 이것은 Table 2에서 보는바와 같이 가장 많은 K₂O, Na₂O 등의 알칼리 함량과 용제 또는 광화제로서의 ZnO 역할에 크게 기인한것으로 사료된다. 도석을 함유한 B-5 소지의 유리화온도는 1225°C로서 B-0 소지와 동일하였는데 이것은 B-5 소지의 도석이 함유한 muscovite와 같은 용제의 역할이 Table 2에서 보는 바와 같이 많은 SiO₂양에 의해서 상쇄되었기 때문으로 본다.

III-3 소지의 백색도

소지의 소성색상은 출발원료, 소성온도, 소성분위기 등의 여러조건에 크게 좌우되며 자기의 품질을 정하는 중요한 인자로서 일반적으로 소지의 백색도가 높을수록 양질의 제품으로 취급되고 있다.

본 실험조건에서의 Td에서 소지의 백색도는 양호하

지 못하였다. 그래서 본 실험에서는 B-0, B-3 와 B-5 소지의 소성범위에서 최고온도(Tm)인 1290°, 1210°, 1270°C 에서 각각 1시간씩 소성한 시편의 백색도를 측정 비교하였고, 광과장에 따른 각소지의 백색도는 Fig. 5 와 같았다.

각 소지의 백색도는 광과장이 증가할수록 향상되었으며, 가시광선 중에서 사람의 눈이 가장 민감하게 감응하는 파장영역인 550nm 에서 B-0, B-3, B-5 소지의 반사율은 각각 89, 91, 94%로써 B-5 소지의 백색도가 가장 양호하였다.

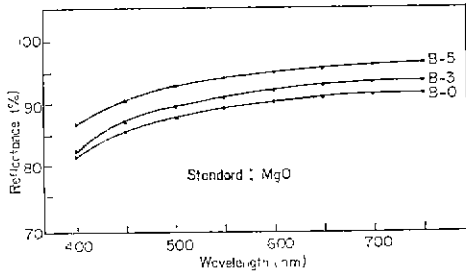


Fig. 5 Reflectance spectra of B-0 body sintered at 1290°C, B-3 body sintered at 1210°C and B-5 body sintered at 1270°C.

III-4 소지의 미세조직과 기계적성질

B-0, B-3 및 B-5 소지를 각각의 소성범위내의 최고 온도인 1290°, 1210°, 1270°C 에서 1 시간씩 소성한 시편의 미세경도와 꺾임강도를 부피비중, 진비중, 폐기공율, 선열팽창계수, 변형율과 함께 Table 5 에 나타내었다.

먼저, 앞의 Table 4 에 나타낸 850°C 에서 하소한 소지시편의 부피비중, 진비중, 폐기공율과 비교하여보

면 소결이 진행됨에 따라서 부피비중은 증가하였으며 폐기공율은 감소하였다. 또한 진비중은 하소한 소지가 소결한 소지의 경우보다 높았다. 이것은 소결이 진행됨에 따라서 하소한 후의 광물상이 파괴되어 유리질화하였기 때문이라고 판단된다.

Fig. 6, 7 은 이들 각 소지의 대표적인 미세조직으로서 유리기질내에, Fig. 8 의 X-선 회절분석 결과로 확인한 마와 같이 α-석영과 mullite 결정상이 존재함을 보여준다. 5~25μ 정도의 α-석영 입자는 광학현미경에서도 흰점으로 그 모습을 나타내었으나 mullite 는 전자현미경 하에서만 미세한 침상으로 존재하고 있음을 확인할 수 있었다.

도자기 소지내에 존재할 수 있는 mullite 형태는 1 차 mullite 라고 불리는 비늘모양의 mullite 와 2 차 mullite 라고 불리는 침상의 mullite 등 2 가지가 있는데 1 차 mullite 는 고령토 또는 점토로부터 고상반응(solid-state reaction)에 의해서 생성된 것이고, 2 차 mullite 는 aluminosilicate 의 분해와 재결정에 의해서 유리질로부터 형성된다고 한다^{7),8)}.

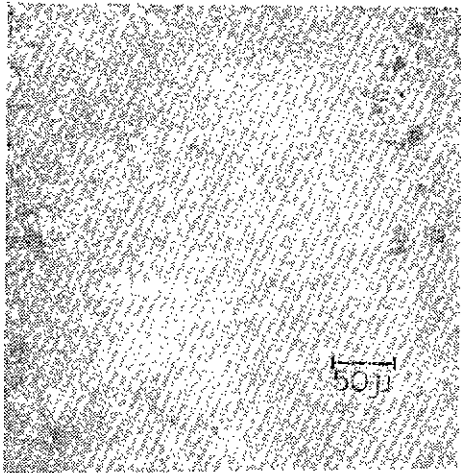
그런데 1 차 mullite 는 유리질과의 반응이 진행됨에 따라서 점차 소멸하고, 2 차 mullite 는 1000°~1100° C 에서부터 장석과 규석이 반응하여 형성되는 것으로 알려져 있다⁹⁾.

Fig. 7 의 B-0, B-3 및 B-5 소지의 미세조직에서는 침상의 2 차 mullite 만을 유리질에 침식되어 가코 있는 석영과 함께 볼 수 있었다.

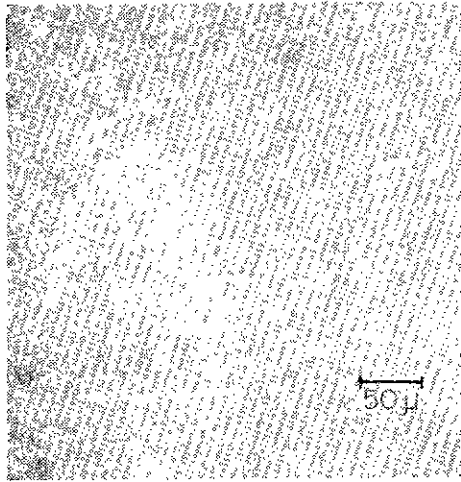
한편, B-0, B-3, B-5 소지의 Vicker 정도는 각각 685, 670, 680kg/cm²이었으며, 꺾임강도는 872, 859, 867 kg/cm²으로서 거의 유사한 값을 나타내었으나 경도값이 큰 소지는 꺾임강도 역시 큰것을 알 수 있었다. 이것은 L. Ainsworth¹⁰⁾의 견해와 같이 미세경도는 유리 기질의 미세적인 강도를 반영하는 것이기 때문으로 생

Table 5. Properties of sintered bodies.

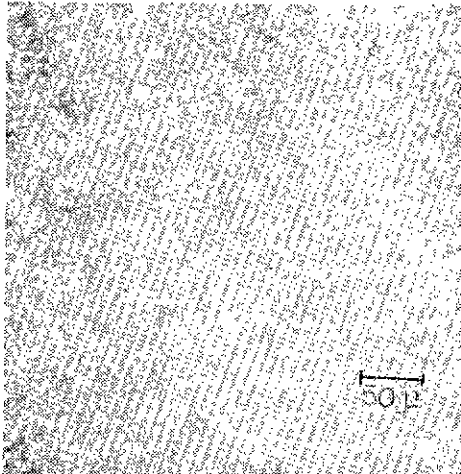
Property	Body	B-0	B-3	B-5
		Sintered at 1290°C for 1hr	Sintered at 1210°C for 1hr	Sintered at 1270°C for 1hr
Bulk density (g/cm ³)		2.35	2.40	2.37
True density (g/cm ³)		2.44	2.52	2.46
Closed porosity (%)		3.69	4.76	3.66
Linear dry-to-fired shrinkage(%)		17.3	15.0	14.2
Linear ther. exp. coeff. (20°~600°C, ×10 ⁻⁷ /C°)		79.4	71.9	58.0
Microhardness (kg/cm ²)		685±30	670±35	680±35
MOR (kg/cm ²)		872	859	867
Pyroplastic deformation(%)		9.1	22.8	8.2



(a)

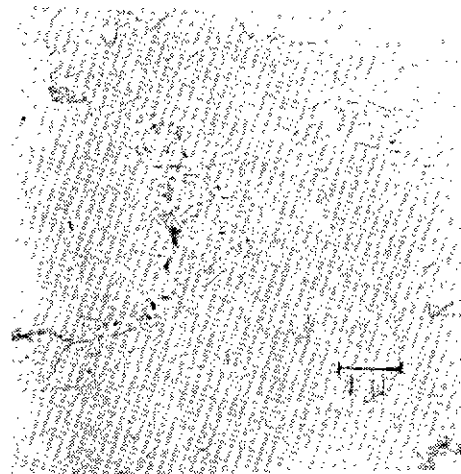


(b)

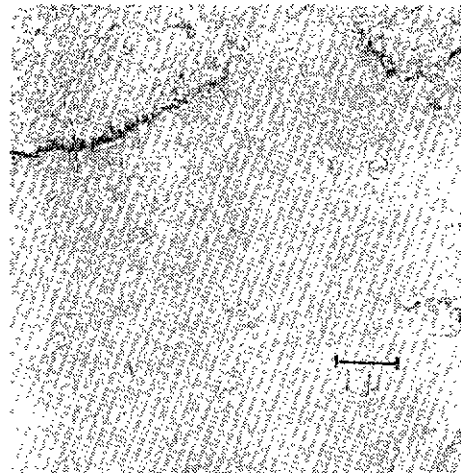


(c)

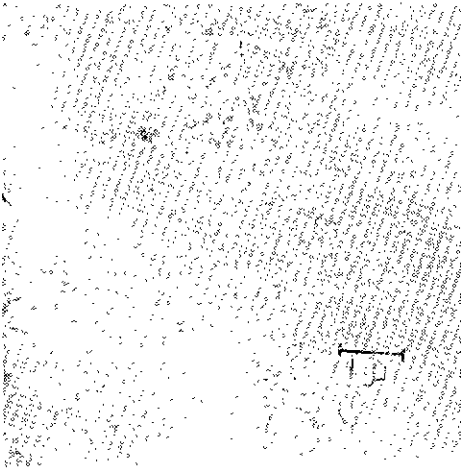
Fig. 6 Optical microphotographs of of B-0 body sintered at 1290°C (a), B-3 body sintered at 1210°C (b) and B-5 body sintered at 1270°C (c).



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 Electron microphotographs of B-0 body sintered at 1290°C (a), B-3 body sintered at 1210°C (b) and B-5 body sintered at 1270°C (c).

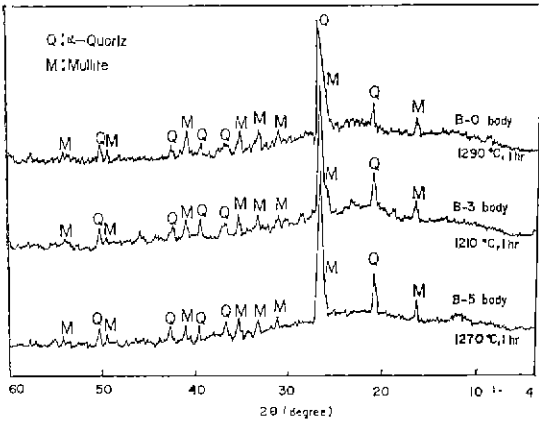


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of sintered bodies.

각된다.

그러나 매우 불균질하고 여러 상(phase)들이 복합적으로 존재하는 미세조직을 갖는 도자기 소지의 기계적 강도는 유리기질의 조성, 석영 또는 mullite와 같은 결정상의 양, 크기, 분포, 형태, 결정상과 유리질 사이의 열팽창 차이에 의한 내부응력의 크기, 기공률 등과 같은 많은 인자들에 의해서 결정된다¹¹⁾.

그런데 유리상이 주된 부분을 차지하는 도자기 소지의 기계적 강도는 mullite의 양 또는 크기 보다는 주 결정상인 석영입자가 유리기질에 발생시키는 압축응력의 크기에 의해서 주로 영향을 받는다고 한다¹²⁾.

본 실험에서의 B-0, B-3, B-5 소지의 선열팽창계수는 Table 5에서 보는 바와 같이 $60 \sim 80 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$ 로서 석영의 선열팽창계수 $230 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$ 보다는 훨씬 작은 값을 나타내는데, 이것은 이들 소지의 기질 내에 석영에 의한 압축응력이 걸리게 됨을 의미하며 이것은 소지의 강도 증가에 기여함을 뜻한다.

그러나 냉각시 석영의 $\beta \rightarrow \alpha$ 전이에 의한 심한 수축으로 발생하는 석영과 유리기질 사이의 괴리는 기계적 강도를 저하시킬 수 있으므로 이들 사이의 강한 화학적 결합이 요구되는 것이다.

또한 도자기의 기계적 강도는 압축응력하의 유약에 의해서 증가한다. 이것은 소지보다 배끄러운 면을 갖는 유약 표면에서의 Griffith 결함의 감소와 유약 표면에 존재하는 결함에 작용하는 압축응력에 기인하는 것이다¹³⁾.

Fig. 9는 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ 구간에서 열팽창계수 $58.0 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$ 를 갖는 B-5 소지에 Table 3과 같은 유약식을 갖고 Table 6과 같은 선열팽창계수를 갖는 유

약을 각각 시유하였을 경우에 B-5 소지의 꺾임강도 변화를 나타낸 것이다. G-5 유약을 시유한 시편을 소성한 경우에는 유약층 표면에 많은 작은 구멍과 기포가 발견되었었다. 일반적으로 유약에 의한 소지강도의 강화를 위해서 유약의 열팽창계수가 소지의 그것보다 작도록 하여 냉각중에 유약층에 압축응력을 형성시키는데, 본 실험의 경우 G-4와 G-5 유약이 이에 해당된다.

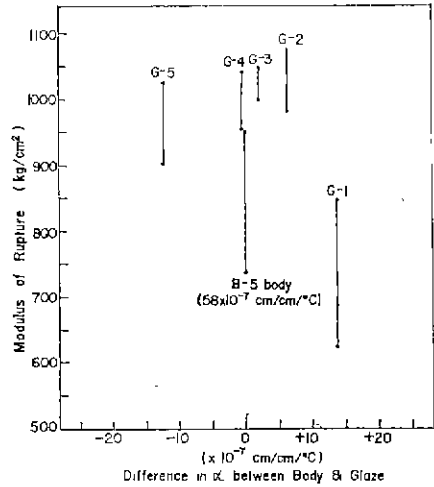


Fig. 9 Effect of linear thermal expansion coefficient (α) mismatch between body and glaze on mechanical strength of glazed B-5 body.

Table 6. Linear thermal expansion coefficients(α) of glazes.

($20\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$, $\times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$)

Glaze	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
α	71.6	64.1	60.1	57.5	47.7

그러나 Fig. 9에서 보는 바와 같이 소지의 강도 받침은 소지와 유약의 열팽창불일치의 크기와 반드시 일치하지는 않았다. 이것은 각 유약이 점성유동을 일으키는 온도의 차이, 소지와 유약층 사이의 결합 정도의 차이와 같은 여러 요인에 기인된 것으로 판단되었다. 본 실험에서는 G-2 유약을 시유한 경우에 그 꺾임강도는 1026kg/cm^2 으로 B-5 소지만의 꺾임강도 867kg/cm^2 보다 18%정도 향상되었다.

IV. 결론

진통적인 점토-규석-장석계 석기용 자기소지인 B-0

소지, 점토-석영-장석-도석제에 1% ZnO 를 첨가한 B-3 소지와 점토-석영-장석-도석제의 B-5 소지의 제조공정에 따른 여러특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. B-0, B-3 및 B-5 소지의 건조선수축율은 각각 2.4, 4.6, 3.3%이었다.
2. B-0, B-3 및 B-5 소지에서 결보기공율이 0%인 소성범위는 각각 1225°~1290°C, 1150°~1210°C, 1225°~1270°C 이었으며, 소성선수축율은 15~18% 이었다.
3. 1270°C 에서 소성한 B-5 소지의 백색도는 광파장 550nm에서 시약급 MgO 의 94%에 달했다.
4. α-석영과 2차 mullite 를 주결정상으로 갖는 B-0, B-3 및 B-5 소지의 꺾임강도는 860~870kg/cm² 이고, 미세경도는 680kg/cm² 정도이었다.

후 기

본 연구는 국내 M 사에 대한 중소기업 기술지원사업의 일환으로 이루어졌으며, 본 연구수행에 많은 도움을 준 M 사 관계직원과 파기원 손 양순 연구조원에 게 깊은 감사를 드린다.

References

- 1) 窯業協會, 窯業工學ハンドブック, 技報堂, (1967).
- 2) C. A. Cowan, G. A. Bole, and R. L. Stone, "Spodumene as a Flux Component in Sanitary Chinaware Bodies", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33**(6), 193(1950).
- 3) M. Vukovich, Jr., "Effect of Wollastonite Substitutions in a Semivitreous Dinnerware Body", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39**(10) 323(1956).
- 4) 장 성도, "이테리 타일 제조 기술의 현황", *요업학회지*, **18**(3), 201(1981).
- 5) W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann Introduction to Ceramics 2nd edition, New York, John Wiley & Sons, (1976).
- 6) A. W. Norris, D. Taylor, and I. Thorpe, "Range Curves; An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies", *Trans. & J. Brit. Ceram. Soc.*, **78**(5), 102(1979).
- 7) G. W. Brindley, and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I. A Survey of Outstanding Problems", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311(1959).
- 8) Joseph J. Comer, "Electron Microscope Studies of Mullite Development in Fired Kaolinites," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **43**(7), 378(1960).
- 9) K. H. Schüller, "Reactions between Mullite and Glassy Phase in Porcelains", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **63**(2), 103(1964).
- 10) L. Ainsworth, "Diamond Pyramid Hardness of Glass in Relation to Strength and Structure of Glass: I. Investigation of Diamond Pyramid Hardness Test Applied to Glass", *J. Soc. Glass Technol.*, **38**(184), 479(1954); "II. Silicate Glasses", *ibid.*, **38**(185), 501(1954).; "III. Structure of Borosilicate Glasses", *ibid.*, **38**(185), 536(1954).
- 11) László Mattyasovszky-Zsolnay, "Mechanical Strength of Porcelain", *J. Amer. Ceram. Soc.* **40**(9) 299(1957).
- 12) Perry L. Studt, and Richard M. Fulrath, "Mechanical Properties and Chemical Reactivity in Mullite-Glass Systems", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(4), 182(1962).