

## 점토질소지의 공정제어에 따른 저수축 치밀화효과

임희진 · 최성철 · 이응상 · 이진성\*

한양대학교 무기재료공학과

\*한양여자전문대학 도자기공예과

(1995년 12월 13일 접수)

### Effect of Processing Parameters on the Densification-Behaviors by Low Shrinkage in Clay Materials

Hee-Jin Lim, Sung-Churl Choi, Eung-Sang Lee and Jin-Sung Lee\*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

\*Dept. of Ceramic Art, Hanyang Women Junior College

(Received December 13, 1995)

#### 요 약

점토질 소지에 있어서 수축 특성은 성형, 건조 및 소성 공정에 수반되어 치밀화거동에 기여할 수 있는 구동력이 될 수 있다. 점토질 소지에서 저수축 치밀화거동은 입자크기효과와 상전이 특성에 기인하는 열간 반응전이 거동을 포함하는 공정변수에 따라 크게 변화됨을 보였다. 900°C 및 1200°C에서 열처리된 Chamotte의 첨가를 통해서 점토질 소지의 열간 치밀화 과정에 기인하는 공정수축은 크게 억제될 수 있었다. 1200°C에서 열처리된 조대한 Chamotte 입자는 점토 소지의 치밀화 거동을 억제하여 치밀한 소결미세구조를 얻을 수는 없었지만, 조대한 Chamotte 입자의 첨가는 near-net-shape 제어를 촉진할 수 있었다. 점토질 소지에 있어서 미세구조/물성간의 연관관계는 저수축과 치밀화 거동사이의 상반된 특성을 제어함으로써 얻어진 최적조건에 따라 직접적인 영향을 받는 것으로 판단되었다.

#### ABSTRACT

Shrinkage behaviors associated with forming, drying, and firing processes could be a driving force for the densification in materials. Low shrinkage-densification behaviors in clay materials have been shown to be highly dependent upon the processing parameters including particle size effect and kinetic behaviors caused by phase transformation characteristics. Chamottes pre-treated at 900°C and 1200°C had dominant influence upon shrinkage control of materials during heat-treatment. But, Coarse chamotte particles heat-treated at 1200°C did not contribute to any densification behaviors in clay materials, while these added coarse particles could enhance near-net-shape control. Microstructure/property relationships in clay materials have been thought to be directly influenced by optimized characteristics between low shrinkage and densification behaviors.

**Key words:** Clay materials, Low shrinkage-densification, Particle size, Heat-treated chamotte

#### 1. 서 론

도자기 생산 기술의 발전은 보수적인 경향을 띠고 있다. 원료의 선택과 공정 단계 하나 하나에서 관련되는 수많은 변수들이 제품에 미치는 복잡하고 까다로운 영향을 이해하여 조절할 수 없었던 것이다.

삼성 분계 조성<sup>1)</sup>에 해당하는 도자기 소지의 물질로는 점토, 규석, 장석이 대표적이며 소성 과정 중의 열간 변화에 의해 그 특성<sup>2)</sup>이 나타난다. 규석은 소성 단계에서

온도상승시 초기에는 반응하지 않고 용융하지 않아서 기물의 형태를 유지하고, 1200°C 정도 이상시 용융하여 높은 점도를 갖게되어, 기물의 형태를 유지하는 것이 용이하다. 장석질은 용제로서 1140°C 정도에서 용융하며 자화과정(vitrification)에 필요하다. 이 양이 증가할수록 낮은 온도에서 소성할 수 있는 장점이 있으나 기물의 성형에 필요한 점력이 떨어지게 된다. 점토는 성형 상의 점도 증진에 가소성을 부여하므로 일정량 이상의 첨가량을 요구한다. 그러나 점토의 증가량은 더 높은 소성

온도를 갖는다. 이 1000℃ 정도의 고온에서부터 생기는 자화과정을 통한 치밀화 과정이 도자기 소성의 가장 중요한 단계이다. 기공들이 감소하고 치밀화 되어 감에 따라 기물의 수축이 일어나게 되는데, 이때 수반되는 변수에 의한 불규칙한 수축 성향<sup>2)</sup>은 도자벽돌등 치수 제어를 요구하는 요업체에서 문제점으로 인식되었다. 이로 인해 치밀하면서도 수축이 작은, 성형시의 의도와 부합되는 소결체를 얻을 수 있는 방안을 검토하여 보았다. 일반적으로 도자기 소지에 샤모트나 제반혼합토를 첨가해 소결시 수축을 줄이는 방법을 사용하지만 그 양이 많으면 가소성이 떨어지고 강도가 저하되어 세라믹스의 기준에 미달하게 된다. 실제적으로 점토질 소지를 사용하는데 있어서 필요치에 대한 결함과 이에 대한 분석치가 마련되어 있지 못함 점에 본 연구에 의미를 부여하게 되었다.

그리하여 수축성을 작게 제어하는 방법으로 점토 소지의 미분을 하소하여 샤모트를 제작하여 소지 내에 다시 배합하여 보았다. 이미 수축이 어느 정도 진행된 샤모트 입자의 첨가에 따른 영향을 검토하던 중 샤모트 제작시의 최적온도와 입계분포시 입도 조성 비율이 점토와의 조합에 따라 변화가 있음을 발견하고 샤모트 혼합비를 각각 점토 소지 2에 샤모트 1, 2, 4의 무게비율로 첨가량을 달리하여 수축거동을 관찰하였다.

각각 900℃와 1200℃에서 하소한 샤모트를 소지 내에 첨가하고 입도 조성의 비율을 달리하여 sieving 하였을 때와 ball milling 하였을 때의 4가지 기본 영역으로 실험을 출발시켰다. 이렇게 제작한 시편들을 1200℃에서 단일 소성하였을 때 저수축성에 따른 강도 조건과의 관계를 고찰하였다. 단일소성<sup>8-10)</sup>에 따른 강도조건에 있어 샤모트 혼합시 가소성이 저하되고 기공이 증대되어 결국 강도 저하에 영향이 미침을 고려하여 적절한 샤모트 혼합 비율과 치밀화에 기인하는 packing density의 관계와 기공성에 따른 저수축성을 유도하는데 그 목적을 두었다.

또한, 도자기 제품에서 폐기되는 900℃까지 소성된 1차소성 도자기편들과 1200℃에서 소성된 무유 도자기편들을 수집하여 분쇄 공정후 샤모트화하여 도자기 점토 소지에 이용 가능성 여부를 알아보고 자원의 재활용에의 기인될 수 있는 조건과 가능성을 고찰하였다.

백자소지와 청자소지등에 첨가되는 샤모트 또한 백자 소지에 백자 샤모트를 청자소지엔 청자 샤모트를 첨가 하였을 때 청자 또는 백자소지의 응용성에 무리가 가지 않도록 하여 소성후 발색에 영향이 없도록 하였다.

이렇게 샤모트의 비율별 첨가시 소성온도별 분포에서

발생되는 상변화와 치밀화 거동에 따른 강도와 기공율의 관계 조건에 최적 상태를 유도하여 최근 뉴세라믹에 관심이 모아지는 가운데 퇴보되고 있는 고전세라믹의 분야인 도자기 제품의 생산성 및 작품성 확대를 증진 하는데 참고가 될 수 있는 방안을 모색하여 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발 원료 및 시료 조합

본 실험에서 사용된 소지는 한양여전 도예 연구소에서 제작한 청자소지와 백자소지이다. 소지원료의 화학성분 표와 각소지(백자, 청자)의 조합비를 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

기본 조성은 kaolin재 점토질 소지인 청자소지에 같은 원료인 청자소지 powder를 하소하여 조합비로 배합하였고 백자소지 역시 같은 방법으로 행하였다.

#### 2.1.1. 샤모트 제작

건조된 점토 소지인 백자소지 미분과 청자 소지 미분을 각각 kantal로에서 900℃와 1200℃에서 2시간 유지시키 두 종류의 샤모트를 제작하였다.

#### 2.1.2. 시료조합

각각 건조된 소지를 Table 1과 같이 조성 비율로 나누어 분류하였다.

#### 2.1.3. 시편 성형 및 소결

##### 1) Ball Milling용 시료 제작

60 mesh 체로 sieving한 후 각각 900℃와 1200℃에서

Table 1. Compositions of the Specimens.

	Clay:Chamotte (wt.)	Particulate Process
White Ware	2:1	Ball Milling
	2:2	
	2:4	
	2:1	Sieving
	2:2	
	2:4	
Cerdon Body	2:1	Ball Milling
	2:2	
	2:4	
	2:1	Sieving
	2:2	
	2:4	

[\*Clay:Chamotte = 2:1(A), 2:2(B) and 2:4(C)]

**Table 2.** Chemical Compositions of Raw Materials

(wt.%)

Raw materials	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	TiO <sub>2</sub>	1 g. loss.
Hadong kaolin	42.66	41.13	0.72	0.90	0.59	—	—	—	14.00
China clay	49.40	31.37	0.64	0.17	0.19	0.65	0.04	0.40	16.64
Obu clay	46.48	36.20	2.45	0.83	0.50	—	—	—	13.35
Pochun clay	75.30	14.00	0.96	3.44	1.72	—	—	—	3.22
Kimchun quartz	98.81	0.04	0.19	0.36	0.55	—	—	—	0.05
Anyang feldspar	68.08	17.17	0.49	0.87	0.15	1.84	10.05	—	1.33
Haenam pyrophyllite	72.72	19.43	0.29	0.24	0.05	—	—	—	3.45
Kyoungju potterystone	78.66	17.41	0.57	5.80	1.47	—	—	—	1.45
Woosan potterystone	75.20	15.60	0.34	—	0.32	—	—	—	2.40

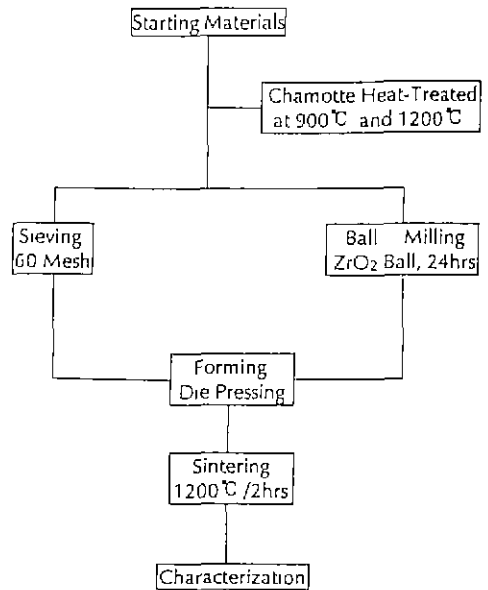
**Table 3.** Compositions of Bodies

① Compositions of White ware (wt.%)

Raw materials	Composition
Hadong kaolin	25
Kimchun quartz	15
China clay	19.5
Woosan potterystone	19.5
Kyoungju potterystone	21

② Compositions of Ceradon baby (wt.%)

Raw materials	Composition
Obu clay	44
Pochun clay	27
Hadong kaolin	20
Haenam pyrophyllite	5
Anyang feldspar	4



**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental procedure.

하소한 샤모트를 소지와 각 비율로 조합한 뒤 지르콘 불을 이용하여 각 24시간 동안 증류수를 첨가하여 습식법으로 볼밀링 하였다. 볼밀링 후 액상 소지를 60°C 항온 건조기에서 흡착 수분을 제거한 후 유발에서 다시 분쇄 혼합하였다.

2) Sieving용 시료 제작

각각 900°C와 1200°C에서 하소한 샤모트를 소지와 조합한 뒤 60 mesh 체로 sieving한 분상을 유발에서 혼합하였다.

각 조성별로 Ball Milling한 것과 Sieving한 것의 재료를 유발에서 다시 혼합 분쇄 후 약 3g씩 평량하여 40×10×3(mm) Bar 형태로 유압 press(300 kgf/cm<sup>2</sup>, psi)하여

성형하였다.

로의 승온속도는 5°C/min으로 하여 소성온도에서 2시간동안 유지 시간을 주었으며 로내 서냉하였다. 본 실험의 과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 물성측정

원료의 반응성 및 소결 후 수축된 길이를 측정하여 KSL-4004에 의하여 각 조성에서 수축의 진행 상태를 알아보았다. 소성 정도 및 시편의 소결밀도를 알아보기 위해 KSL-3114에 의해 겔보기 기공율 및 흡수율을 구하였다. 각 조성별, 소성 온도별 시편을 각 3개씩 제작

하고 각 소결체의 기계적 강도를 관찰하기 위하여 KSL-3110에 의하여 MOR 시험기를 사용하여 4점 꺾임강도를 측정하였다.

소결체의 열적 성질을 알아보기 위하여 green body로 제작하여 1200°C까지 승온시켜 열팽창계수를 측정하였다.

시편의 소결 거동의 치밀성과 소결 상태의 미세 구조상을 알아보기 위하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)장비를 사용하여 구조 및 물성을 검토하였다. 또한, 소결체의 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray 회절 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. XRD 분석

출발 물질인 백자소지와 1200°C에서 열처리한 백자소지의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. X-선 회절도를 분석해 보면 백자소지에서는 Sericite와 Kaolinite, Quartz가 주된 peak를 나타내고 있고 열처리한 (a)에서는 1200°C로 소결되는 과정에서 Mullite와  $\alpha$ -quartz,  $\alpha$ -cristobalite로 전이된 동질 이상체의 주 Peak로 나타나고 있다. 이는 Sericite와 Quartz, Kaolinite 성분이 소성온도가 증가함에 따라  $\alpha$ -quartz와  $\gamma$ -alumina가 생

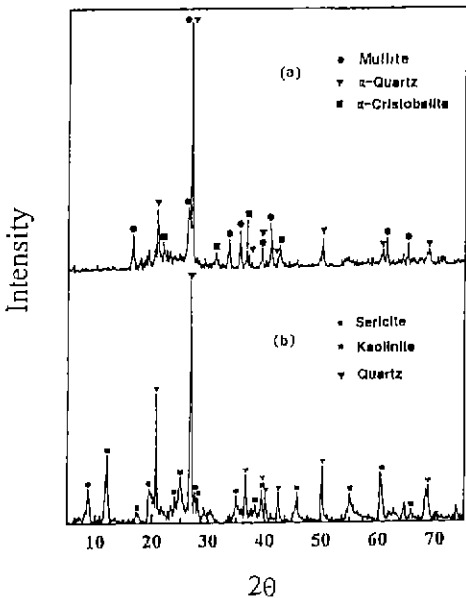


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the sintered white ware specimen at 1200°C (a) and the starting white ware powder (b).

성되고 좀 더 온도가 높아지면 spinel은 없어지고 cristobalite와 강도 증진에 기여할 수 있는 Mullite가 생성된 것<sup>11-13)</sup>으로 관찰되었다.

#### 3.2. 소성 수축율

수축율은 neck 영역에서 빈 공간으로 액상이 이동하는 것과 일부가 액상을 형성하는데 그 원인이 있다<sup>11,13)</sup>. 동일 조건으로 제작한 시편을 상온에서 1200°C까지 소성함에 따라 소결수축이 진행됨을 시료의 조합과 900°C와 1200°C로 열처리한 시편의 소결간 수축거동을 Fig. 3, 4에 나타내었다.

Fig. 3, 4는 청자소지와 열처리한 사모트를 Sieving한 뒤 소결하여 각 구간마다의 소성 수축을 나타낸 것으로 전체적으로 볼 때 500~600°C 구간에서의 약간의 팽창은  $\alpha$ -quartz가  $\gamma$ -quartz로 전이되는 가역 변화 과정이다. 여러종류의 점토질 원료에서 가장 많이 발견되는 광물은

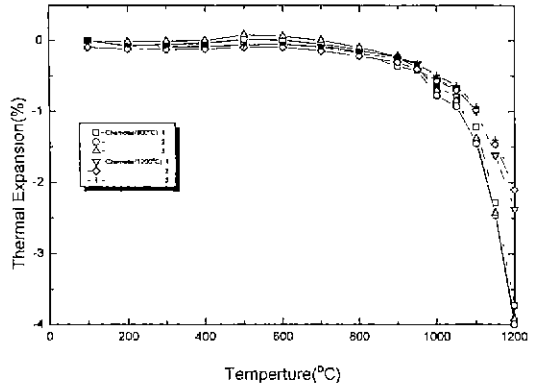


Fig. 3. TMA profiles of green ceradon specimens with added chamottes after sieving.

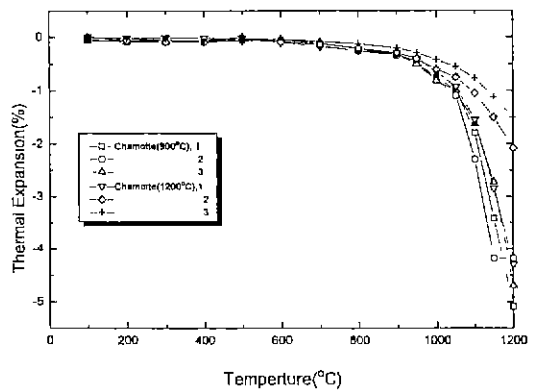


Fig. 4. TMA profiles of green ceradon specimens with added chamottes after ball milling.

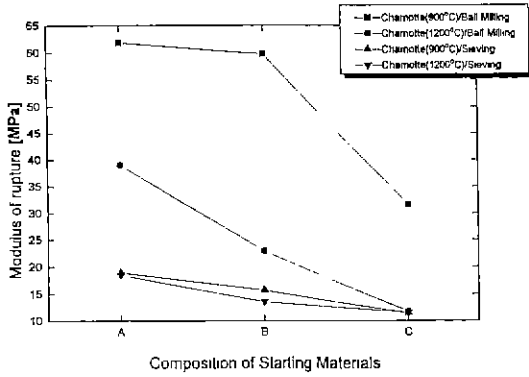


Fig. 5. Flexural strength variations of sintered white-ware specimens with added chamotte (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

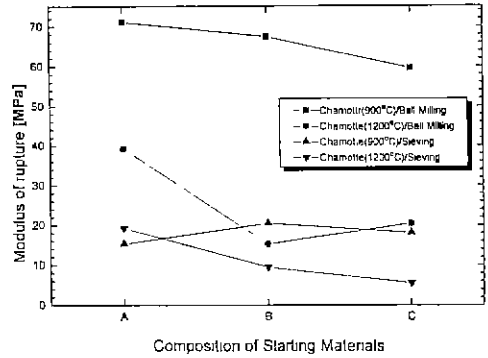


Fig. 6. Flexural strength variations of sintered ceradon specimens with added chamotte (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 나  $Al_2Si_2O(OH)_4$ 로 나타낼 수 있는 kaolinite이다. 이 kaolinite는 500~600°C 구간에서 층간수 및 결정수가 탈수되는 흡열반응이 일어나서 수축이 진행된다가 900°C 이후 현저한 수축이 발현되는 것은 생성된 meta-kaolin( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )이 분해되고 산화물들은 amorphous 상태가 되고 소지내 장석질 성분이 용융되어 빈 neck 영역을 채우고 있음을 알 수 있다. 950~1000°C 구역에서는  $\gamma-Al_2O_3$ 가 결정화되는 발열반응이 일어나며 약간 flat한 수축을 보이다가 1000°C 이후 2차 수축이 진행되고 있는 이유는 용융된 장석질 안에 1차(primary) mullite가 형성되고 있는데 이 1000°C 정도의 고온 영역은 자화과정을 통한 치밀화(densification)과정으로 도자기 소성의 가장 중요한 단계이다<sup>16)</sup>. 이 과정은 kaolinite 반응이 진행된 상태로 kaolinite의 잔류형태 안에 비정질  $SiO_2$ 와 1차 mullite가 존재하고 장석질이 용융하기 시작하였으나 액상의 점도가 높기 때문에 원래의 형태가 유지된다. 1100~1200°C 영역은 secondary mullite( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )가 형성되고 규석이 Cristobalite 구조로 전이되기도 한다. 이것은 치밀화 과정의 발달과정으로 수축의 폭은 미미하다.

Fig. 3과 4는 청자소지를 Sieving과 Ball milling한 것의 소성수축분포도이다. 전체적으로 Sieving한 것의 소성수축이 Ball milling한 것보다 적었고 1200°C로 열처리한 chamotte의 첨가 시편들이 수축이 덜했다. 조성비율로 보면 chamotte의 비율이 많이 첨가될수록 저수축성향을 보였다. 이는 도자기 소지내에 이미 열처리 과정을 통해 수축이 끝난 샤모트입자들의 첨가가 전체적인 수축 성향을 완화시킨 것으로 사료된다.

### 3.3. 강도

점토질 소지의 강도에 미치는 인자는 매우 복잡하지만 크게 두가지 확실히 요약되고 있다. 첫번째는 소지내에서 성장한 침상형의 mullite의 Interlocking에 의하여 강도가 증가되며 두번째는 석영 입자가 온도상승에 따라 입자 크기는 줄어들고 격자간 거리는 늘어나기 때문에 인장응력이 발생하여 강도를 증대시킨다는 quartz의 Pre-stress 이론이다<sup>17)</sup>. 이에 본 실험에서는 저수축성에 기인하면서 점토질 소지에 적합한 강도를 갖는지 여부를 살펴봐왔다. Fig. 5와 6은 각각 청자소지와 백자소지의 조성별 열처리한 샤모트첨가 비율과 입도 상태에 따른 격임 강도를 나타내었다. 저수축성에 기인하였던 1200°C 하소 샤모트첨가량이 많았던 Sieving한 시편에서 강도 발현은 도자기 소지에 기인한 30~70 MPa 범위<sup>18)</sup>에 미치지 못하고 있었다. 이는 저수축성과 치밀화에 관계가 서로 상충하지 못하고 있음을 나타낸다. 1200°C 부근에서는 10 micron 이하의 장석질 입자들은 모두 용융하여 주위의 점토질들과 반응하여 소멸되고, 큰 입자들도 점토와의 작용으로 유리상이 생성된다. 이 때 장석의  $Na^+$ 와  $K^+$  등의 alkali 이온들은 이동성(mobility)이 커서 다른 부분으로 흘러들어 간다. 유리상의 표면장력이 주위의 입자들을 끌어당기는 모세관 현상으로 glass matrix가 결점을 완전히 결합시켜주기 때문에 최대강도를 발현한다. 입자가 미세할수록 수축은 크고 강도 또한 높았다. 하소 샤모트의 첨가에 있어 900°C 열처리 샤모트를 첨가하고, 점토의 비율이 높았던 시편이 강도에서 좋은 값을 나타내고 있다.

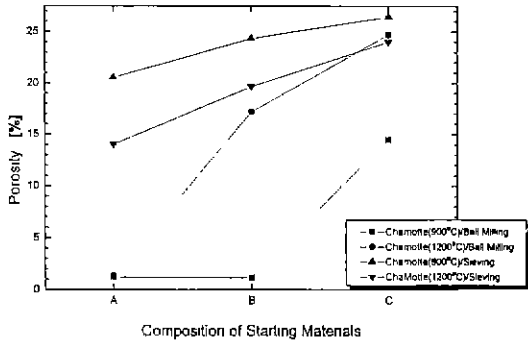


Fig. 7. Porosity variations of sintered white-ware specimens with added chamotte (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

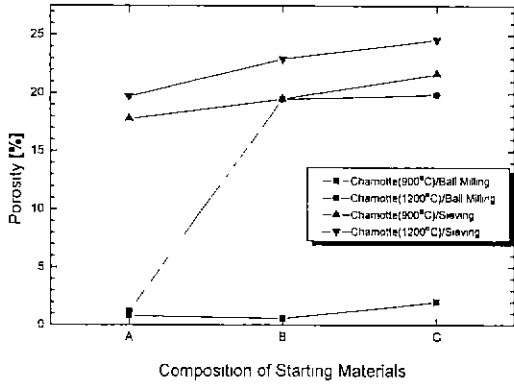


Fig. 8. Porosity variations of sintered ceradon specimens with added chamotte (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

### 3.4. 기공율과 흡수율

저수축 치밀화 소지에 적합한 강도를 갖는 시편의 기공율을 Fig. 7, 8에 나타내었고 흡수율은 Fig. 9과 10에 나타내었다. 대부분의 세라믹스에 있어서 강도에 미치는 주요한 영향은 기공이다. 기공은 하중이 가해지고 있는 부분의 단면적을 감소시킬 뿐 아니라 응력집중을 유도한다. 기공이 있는 세라믹스의 강도는 실험적으로 기공의 증가에 따라 거의 대수적으로 감소하게 된다. 이것은 앞의 강도 변화율과 비교하여 볼 때 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 9, 10에서는 수축율과 같이 샤모트의 첨가량이 증가할수록 흡수율도 증가하는 것을 볼 수 있다. 1200°C 하소 chamotte가 900°C 하소 chamotte보다 흡수율 및 기공성이 큰 것은 이미 1200°C에서 전이가 끝난 상태의 chamotte 입자는 점토 성분의 유리질상과의 융착이

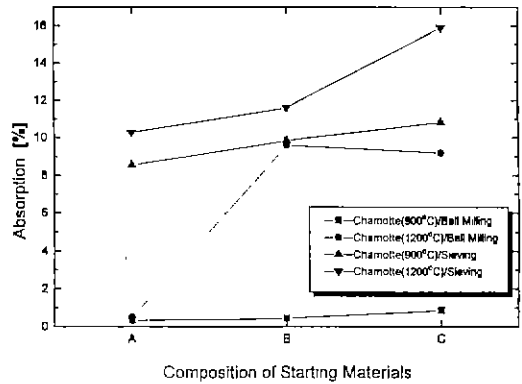


Fig. 9. Absorption rate variations of sintered white-ware specimens with added chamottes (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

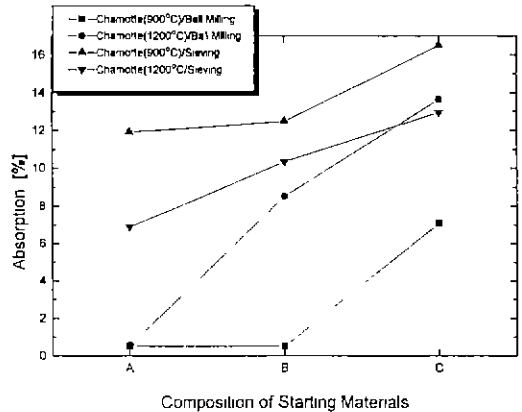


Fig. 10. Absorption rate variations of sintered ceradon specimens with added chamottes (heat-treated at 900°C and 1200°C) after sieving and ball milling, respectively.

900°C 하소 chamotte보다 낮다고 추정되었는데 이는 저수축성 치밀화 자기 소지를 제작하는 데에는 가소성 과점력, 유리상을 형성하는 점토질 소지의 일정한 이상(50%)이 첨가되어야만이 점결력을 증진시켜 재료의 물성을 좋게 할 수 있다는 가능성을 부여하였고, 열처리 된 샤모트의 용도는 초기 수분의 탈수로 인한 1차 수축의 단계를 축소하는 요인으로 작용되었다.

### 3.5. 미세구조 관찰

백자소지와 청자소지 소성시편의 BSE 사진에서 미세구조를 관찰하였다. Fig. 12는 백자소지에 900°C 하소 백자샤모트 첨가비율별 Ball milling후의 소성 시편의

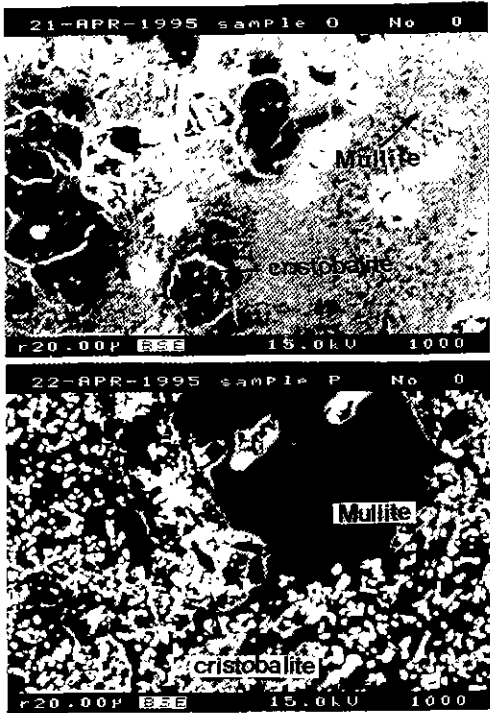


Fig. 11. BSE micrographs of the sintered specimens showing need-like mullite and SiO<sub>2</sub> polymorphic Phases.

미세구조이다. 1100~1200°C 정도 소성구역에서의 변화를 관찰하면 장석질이 용융해 있는 matrix 부분은 자화되어 생성되는 각 결정사이를 spinel과 2차 mullite상들은 성장하여 침상형으로 존재하고 치밀화 거동을 일으키고 있다<sup>19-21</sup>. 이 침상형 mullite 결정들은 요업제품을 기계적으로 강하게 결합시킨다.

Fig. 13은 백자소지에 1200°C에서 하소된 백자사모트 첨가 비율별 Ball milling후의 소성 시편으로 Fig. 12보다 결정부분이 많아지고 1200°C 하소 샤모트량이 많아짐에 따라 pore도 증가되고 있음이 나타난다. Fig. 14, 15의 사진에서는 Fig. 12, 13와 조성조건은 같으나 입도 분포가 다른 Sieving한 시편들로 전체적으로 pore가 증대되고 있다.

청자소지와 900°C 및 1200°C에서 하소한 청자 chamotte를 비율별로 첨가한 조성을 Ball milling과 Sieving한 시편의 미세구조로 백자소지 series와 같은 결과를 나타내고 있다. 저수축성과 치밀화의 관계에서 보면 소지의 성형상의 가소성을 고려하여 볼 때 저수축만을 강조할 수는 없다. 그러기에 점토와의 혼합 비율이 50% 이상은 되어야 가소성에도 무리가 없어 성형이 용이하다고 하

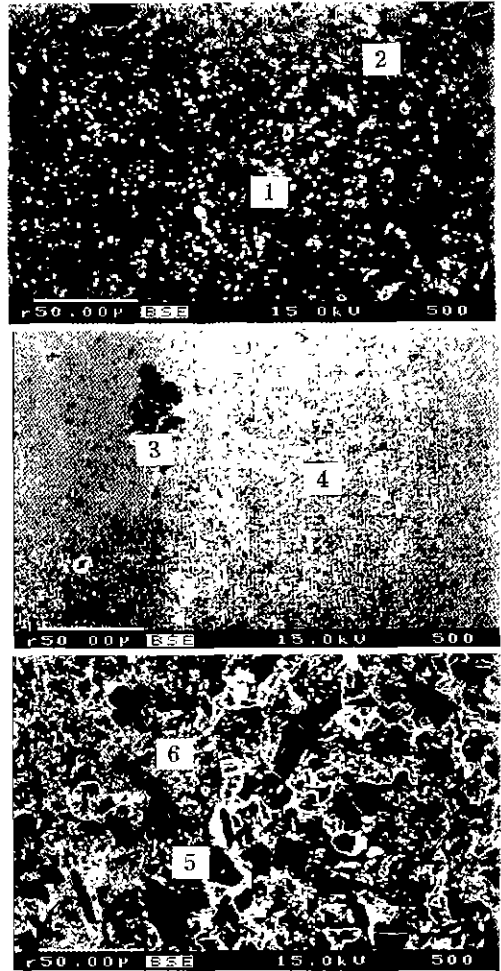


Fig. 12. BSE photographs of sintered white-ware specimens with added chamottes (Heat-Treated at 900°C) after ball milling.

겠다<sup>22</sup>. 900°C에서 하소된 샤모트는 1200°C 하소 샤모트보다 입자전이는 크게 진행되지 않아서 점토와의 친화력이 증대되어 고온 소결시 장석질 용융물 속에 침상의 mullite와 free-silica의 cristobalite로의 전이가 촉진되어 강도를 증대시킨다고 본다. Fig. 11 사진은 장석질 부분에 α-cristobalite와 침상의 mullite상이 생성됨을 나타내고, 남아 있는 구석 주위에는 유리상 액체(solution rim)로 되어 있는 것을 볼 수 있다. 이 치밀화 과정은 비교적 느린 반응으로 소성이 끝날 때 평형에 도달한 상태가 아니고 변화가 진행되다가 중단되어 바위같은 형상을 지니고 있다. 이렇게 과정이 늦은 이유는 액상의 점도가 높아서 확산 속도가 느리고 또 여러상들 사이의 자유 에너지 차이가 작기 때문이다. 온도가 높아짐에 따라

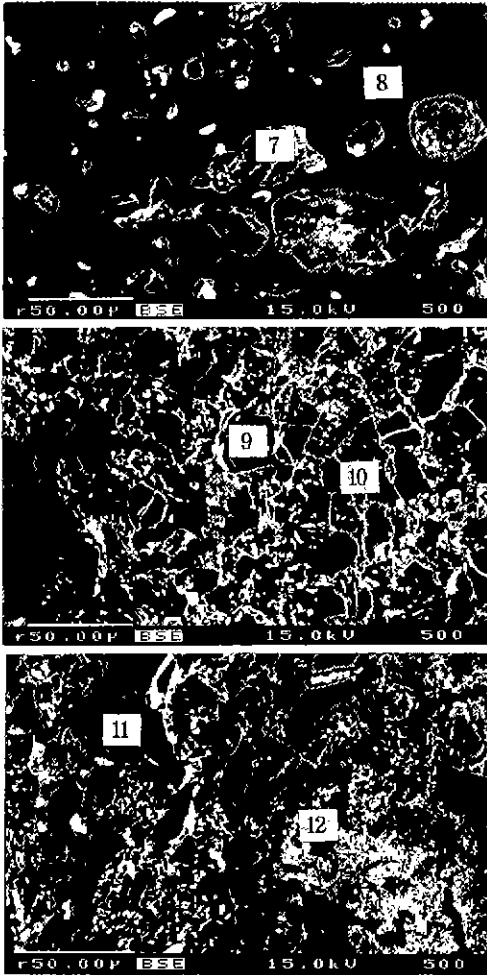


Fig. 13. BSE photographs of sintered white-ware specimens with added chamottes (heat-treated at 1200°C) after ball milling.

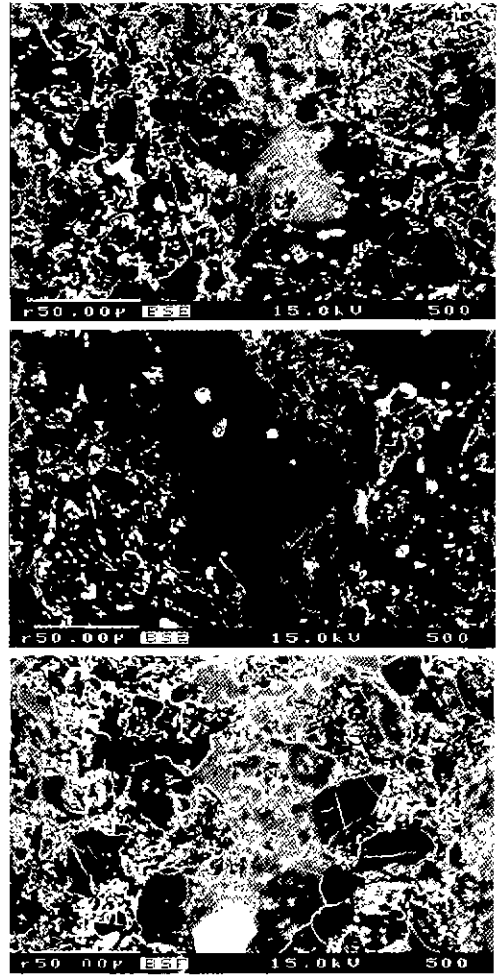


Fig. 14. BSE photographs of sintered white-ware specimens with added chamottes (heat-treated at 900°C) after sieving.

액상이 증가하지만 장석이 점토와 작용하므로 액체에 silica양이 증대되어 높은 점도를 유지하게 된다. 1200°C 이상 가열시 규석 자체가 용융하기 때문에 silica양은 더욱 증가한다. 이런 높은 점도로 인해 자화과정은 더욱 느리게 진행되어 삼성 분계 조성은 도자기의 소성온도 범위가 비교적 넓을 수 있는 이유로 본 실험의 온도범위를 자화 생성전 900°C와 자화진행온도인 1200°C의 두 범위로 지정하였던 것이다.

#### 4. 결 론

점토질 소지에 있어서 치밀화 거동은 점토질 소지의 수축 거동과 관련하는 동질다상전이 단계와 고온에서

생성되는 액상의 침투 단계로 분류되어지며, 출발성분의 상전이와 액상의 생성 및 침투의 연속적인 작용으로 치밀화가 촉진되어지는 것으로 생각된다. 먼저, 900°C 정도에 이르는 동질다상전이 단계에서 구성성분에 존재하는 중간결정수가 분해되어 각 성분상은 meta-Kaolin과 potassium Alumino Silicate 그리고  $\alpha$ - $\beta$ -Quartz로 존재하게 된다.

고온에서 용융된 potassium Alumino Silicate 주변의 meta-Kaolin상은 침상의 mullite로 반응 생성될 수 있었다. 열간 상전이 과정을 통해서 potassium Alumino Silicate glass matrix내에 mullite 침상결정,  $\alpha$ -Quartz 그리고  $\alpha$ -Cristobalite가 분산 상의 형태를 갖는 미세구조를 얻을 수 있었다. 점토질 소지에서 저수축 치밀화



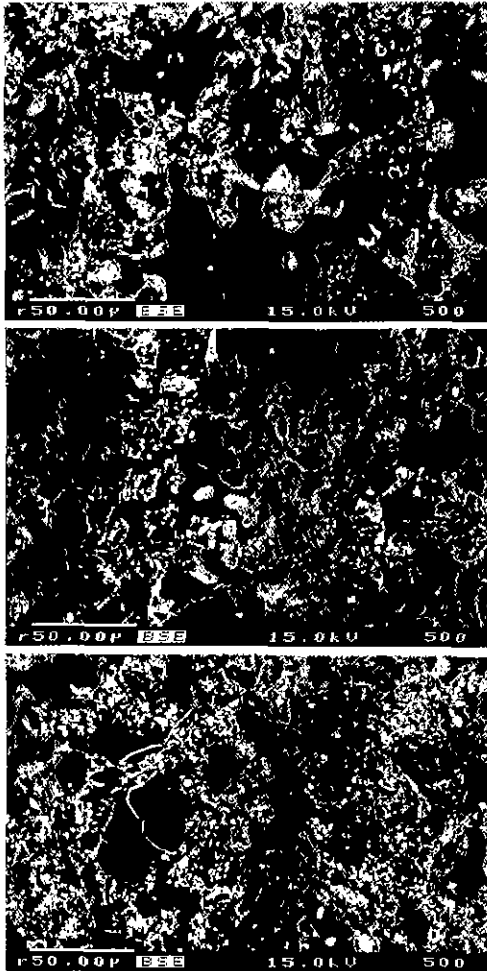


Fig. 15. BSE photographs of sintered white-ware specimens with added chamottes (heat-treated at 1200°C) after sieving.

거동은 입자크기효과와 상전이 특성에 기인하는 열간 반응전이 거동을 포함하는 공정변수에 따라 크게 변화됨을 보였다.

900°C 및 1200°C에서 열처리된 Chamotte의 첨가를 통해서 점토질 소지의 열간 치밀화 과정에 기인하는 공정수축은 크게 억제될 수 있었다. 1200°C에서 열처리된 조대한 Chamotte 입자는 점토 소지의 치밀화 거동을 억제하여 치밀한 소결 미세구조를 얻을 수는 없었지만, 조대한 Chamotte 입자의 첨가는 near-net-shape 제어를 촉진할 수 있었다. 또한 900°C에서 열처리한 미세한 Chamotte 입자의 첨가는 입자의 충전상태를 혼합하지 않은 원료소지와 같은 입자 크기 환경을 만들어 성형 초기

결합력을 증진시키는 최밀 충전효과를 나타내어 1200°C 소성시 강도증가에 원인이 될 수 있었다. 따라서, 점토의 성분은 성형상 결합체로서의 역할로 인식되어지며 그 양 또한 50% 이상 함유되어야만이 도자기 소지가 가질 수 있는 특성을 간직하여 강도 증진과 소결시의 치밀화 요인에 기여하는 것으로 사료된다.

점토질 소지에 있어서 미세구조/물성간의 연관관계는 저수축과 치밀화 거동 사이의 상반된 특성을 제어함으로써 얻어진 최적 조건에 따라 직접적인 영향을 받는 것으로 판단되었다.

## REFERENCES

1. W.D. Kingery and P.B. Vandiver, "Ceramic Masterpiece- Art, Structure, Technology," The Free Press., pp. 33-34 (1986).
2. Allen Dinsdale, "Pottery Science-materials, Processes, and Products," Ellis Horwood Limited, pp. 46 (1986).
3. 윤한호, 김도연, "고상소결 중의 수축률 변화에 미치는 입계 에너지의 영향," *J Korea Ceram. Soc.*, **23**(1), 1-6 (1986).
4. W.D. Kingery and M. Berg. "Study on the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self Diffusion," *J. Appl. Phys.*, **26** (10), 1205-12 (1955).
5. G.C. Kuczynsky, "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles," *Met. Trans.*, **185**, 169-78 (1949).
6. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 787-792 (1961).
7. J.G.R. Rockland, "The Determination of the Mechanism of Sintering," *Acta Met.*, **15**, 277-86 (1967).
8. A Baudran and R Ducarre, "Once Firing: Problems and Solutions," *Inter Ceram.*, **23**(1), 64-66, 68 (1974).
9. W. Harms, "Recent Experience in Fast Firing Ceramic Products," *Ceramics*, **24**(8), 14-25 (1973).
10. A.C. Allen, "how three Men Run an Automated Tile Plant," *Ceram. Inal Mag.*, **94**(2), 30-31 (1970).
11. C.W. Pamellee and Antonio R Rodriguez, "Catalytic Mullization of Kaolinite by Metallic Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(1), (1942).
12. E. Schramm and F.P. Hall. "The Fluxing Effect of Feldspar in White-ware Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**(4), (1936).
13. Kenya Hamano and Eung Sang Lee, "Studies on the Mechanical Properties of Porcelain Bodies," *The Bull. of the Tokyo Institute.*, NOV. 108 March (1972).
14. 吉本文平, "耐火物工学, 2nd ed pp. 75-77, pp. 316-317, 技報堂, 東京, (1963).

15. H. Schneider, K. Okada, and J. Pask, "Mullite and Mullite Ceramics," Jhon Wley and Sons., pp. 106 (1993).
16. P.P. Budnikov, translation by Scripta Technica, "The Technology of Ceramics and Refractories," The M.I.T. Press., pp. 505 (1964).
17. Kenya Hamano and Eung Sang Lee, "Studies on the Densification Process of Kaolin Bodies," The Bull of Tokyo Institute, July 12. (1971).
18. 素木洋一, "わかりやすい 工業用 陶磁器," pp. 290-301 技報堂, 東京 (1963).
19. A.M. Alper, High Temperature Oxides, Part 4: Refractory Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics, pp. 37-76, Academic Press, New York, (1971).
20. "Introduction to Ceramics," by Kingery pp. 506, Fig. 10, 44 (1976).
21. "Physical Ceramics," by L.H. Van. vlack, pp. 112, Fig. 7-19, (1961).