

## 도자기 소지와 유약의 잔류 응력이 기계적 강도에 미치는 영향에 관한 연구

이진하 · 나은상 · 최성철  
한양대학교 무기재료공학과

### A Study on the Effect of Residual Stress between Body and Glaze of Pottery on the Mechanical Strength

Jin-Ha Lee, Eun-Sang Na and Sung-Churl Choi

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1998년 11월 25일 받음, 1998년 12월 16일 최종수정본 받음)

**초 록** 현재 전승 도요지에서 생산중인 백자소지 1종과 유약 4종을 선택하여 잔류 응력이 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다. dipping 방법에 의하여 시유 시간을 달리하여 유약 층의 두께를 조절하고 이후 1200℃에서부터 1350℃까지 50℃간격으로 각각 2시간 유지하여 소성하였다. XRD, EPMA, FEM, UTM 등을 이용하여 소지와 유약 층 사이의 계면 형성과 잔류 응력 형성, 그리고 잔류 응력이 도자기의 기계적 강도에 미치는 영향을 분석하였다. 1300℃에서 소성한 시험편이 최대 밀도 값과 최대 강도를 나타냈다. 소성 온도가 일정할 때 FEM 분석결과 소지 층의 표면에 발생하는 잔류 응력은 특정한 유약 두께에서 최소 값을 나타내 이때의 기계적 강도가 가장 우수하였다.

**Abstract** In this study, the effect of residual stress on mechanical strength was investigated with 1 kind of whiteware body and 4 kinds of glazes which are produced in succeeding ceramic art place. Using dipping method, the body was coated for different times in order to manipulate the coating thickness and sintered in the different temperatures (1200℃, 1250℃, 1300℃, 1350℃) for two hours. The sintered bodies were characterized by XRD, EPMA, FEM and UTM in order to study the forming of reaction layer between body and glazes, residual stresses and the effects of residual stresses on mechanical strength of pottery. At 1300℃, we obtained maximum density and mechanical strength. By the finite element method, the residual stresses in surface of body were minimum in specific thickness of glazes and the mechanical strength of body in that thickness of glazes showed maximum when the firing temperature was settled.

### 1. 서 론

국내 도자기 산업은 풍부한 천연 원료와 세계적인 명품의 고려 상감 청자 및 조선 백자의 빛나는 전통 기술에도 불구하고, 여러 가지 사회적 요인으로 그 맥을 그대로 유지하지 못하고 있는 실정이다. 현대에 와서는 양적 발전 중심으로 도자기 산업이 이루어져 풍부한 도자기 원료 자원과 고급 노동 인력에도 불구하고 수출에 있어서는 외국 도자기 업체에 비해 국제 경쟁력 약화를 가져왔다. 또한 미세구조의 제어, 원료 및 제조 공정의 개발 등과 같은 일련의 과학적 연구는 도자기 성분의 다양성 및 도자기 제품의 낮은 부가가치로 인하여 다른 산업의 연구에 비해서 상대적으로 등한시 되어왔다.

이러한 현실을 감안할 때, 기존의 경험에 의존하는 상태를 벗어나기 위해서는 도자기에 대한 과학화와 체계화가 요구되고 있다. 기존의 도자기 강도에 대한 연구는 alumina의 첨가량이 도자기 소지의 강도에 미치는 영향이나 기공률에 대한 고려가 주된 방향<sup>1-5)</sup>이었으나 도자기 제조 공정 중

에 발생하는 열 응력 및 강도와와의 관계에 대해서는 체계적인 연구가 이뤄지지 않았다.

일반적으로 도자기 유약과 소지에 발생하는 응력은 열처리 온도의 변화와 재료의 탄성적인 성질 및 팽창 계수에 의존한다.<sup>6,9)</sup> 유약과 소지 사이에 충분한 용착을 얻기 위해서는 실온까지 냉각한 이후에 유약이 압축 응력 상태로 있는 것이 바람직하다고 알려져 있다.<sup>6)</sup> 일반적으로 유리와 세라믹스 사이의 압축 응력 상태는 바람직한 상태이지만 과도한 압축 응력은 buckling과 같은 결함을 유발할 수 있다. 만일 인장 응력이 발생하는 경우, 유약의 인장 강도보다 크게 되면 유약에 균열이 가기 쉽다. 이러한 균열은 Griffith 식 ( $\sigma_c \propto \alpha^{-1/2}$ )<sup>7)</sup>에서 보여진 바와 같이 도자기 강도를 저하시키는 원인이 된다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 우리 나라 도자기에 대한 과학적 이해의 일환으로서 현재 국내 전승 도요지에서 생산중인 백자 원료를 분석하여 열적 및 탄성 특성을 측정하였고, 도자기의 소지와 유약 층간의 서로 다른 열적 특성에 기인하는 잔류 응력을 유한 요소법을 이용하여 계산하여, 이러한 잔류 응력

과 열처리 온도가 도자기의 기계적 강도에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다. 열처리에 의한 응력 발생 및 기계적 강도에 대한 영향 평가를 통하여 고강도 도자기에 대한 기초적인 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 실험 공정도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같으며 각 공정에 대한 세부적인 내용은 다음과 같다.

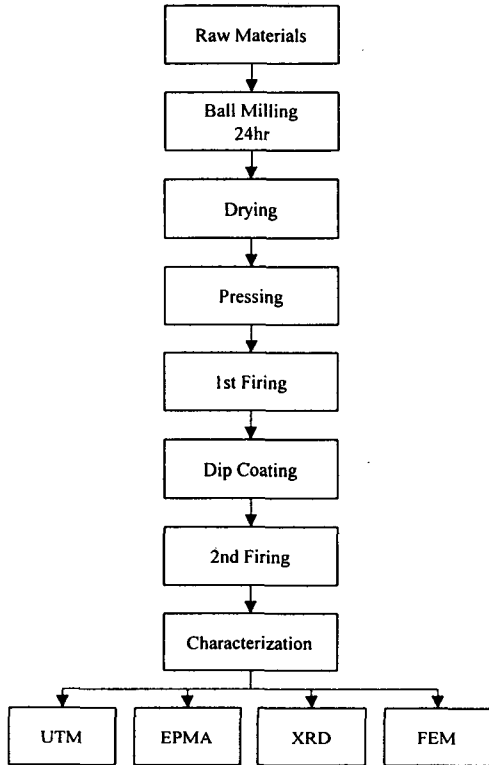


Fig. 1. Experimental procedures.

### 2.1 시편의 제조

본 연구에서 사용된 출발 원료는 전승 도요지에서 생산되고 있는 백자 소지 1종과 유약 4종을 구입하여 사용하였다. 출발 원료(백자 소지)를 건조한 후 물 유리를 분산제로 하여 24시간 습식 ball milling을 실시한 후 건조, 분쇄하여 과립 상태의 분말을 얻었다. 이 분말을 steel die를 사용하여 일정한 압력으로 일축 가압 성형(pressing)하여 5mm 두께의 bar 형태 시편을 얻었다. 성형된 소지는 1000℃에서 1시간 동안 일차 소성을 하여, 약 33%의 기공률을 가지는 소성체를 얻었다. 이후 4종의 유약의 비중을 1.2로 조절하여 dipping method로 10, 15, 20초간 시유하였다. 시유된 시편을 상온에서 24시간 이상 건조한 후 5℃/min의 승온 속도로 1200℃, 1250℃, 1300℃, 1350℃로 전기로에서 2시간 동안 본 소결을 진행하였다.

### 2.2 특성 평가

출발 원료에 대해서는 습식 분석법을 이용하여 화학 성분 분석을 실시하였다. 출발 물질의 조성은 Table 1에 나타냈다. 소결체의 밀도 및 기공율은 ASTM C2D에 의거한 Ar-

chimedes 원리를 이용하여 측정하였으며, 열처리 온도에 따른 광물상의 변화는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, Cu K<sub>α</sub> target, 40kV, 30mA)로 관찰하였다. 소성 온도 변화에 따른 미세구조의 변화는 Scanning Electron Microscopy (SEM, Topcon, SN-300, Japan)를 이용하여 재료의 파단 면을 관찰하였고, Electron Probe Microscope Analysis (EPMA, JAX-8600, Jeol, Japan)를 이용하여 소지와 유약 층간의 반응에 대하여 각 온도에서 제조된 시편의 계면에서 Ca<sup>2+</sup>의 변화로 관찰하였다. 소지의 탄성 계수는 초음파 분석기(Grandosonic, MK5) 및 KS L1594에 의거하여 구하였으며, 유약의 탄성 계수는 화학 조성을 이용하여 계산하였다.<sup>10-12)</sup> 열 팽창 계수는 dilatometer (Netzsch, Dilatometer 402E)를 이용하여 측정, 계산하였다. 소지와 유약 사이의 잔류 응력은 냉각 과정 중 발생하기 때문에 유약의 열팽창 계수 측정용 시편은 slip 상태의 유약을 건조하여 유약 분말을 얻고 이를 다시 1600℃ 이상의 온도에서 3시간 이상 용융하여 액상으로 만든 다음 냉각하여 시편을 제작하였다. 소지와 유약의 열적 및 탄성 특성을 Table 2에 나타내었다.

잔류 응력에 대한 해석은 상용 유한 요소 프로그램인 ANSYS를 사용하여 계산, 해석하였다. Finite Element Method(FEM)는 접합체 내에서 발생되는 최대 잔류 응력의 크기는 접합 부위의 크기 및 형상에 따라 다르게 나타나지만, 잔류 응력의 크기 변화와 발생 위치는 유사하게 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는 25×10×5 mm의 직육면체의 1/4의 형상에 대하여 유약 층의 두께의 변화를 주요 변수로 하여 잔류 응력의 상대적 크기 변화에 대하여 3차원적인 계산을 하였다. 시편의 기계적 강도에 대해서는 Universal Test Machine (UTM, Shimadzu, AGS-500D, Type 1)을 이용하여 4점 곡강도 시험법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소결 특성

Fig. 2에 각각의 온도에서 소성한 소지의 밀도와 기공률의 변화를 나타내었다. 1300℃에서 밀도는 최대 값을 나타내고 이후의 온도에서는 감소하는 경향을 나타냈다. 반면 기공률은 1300℃까지 감소한 이후에 변화하지 않았다. 이와 같은 밀도의 감소는 소지 내 feldspar와 같은 flux 성분이 소성 온도가 증가하면서 많은 액상이 형성되고, swelling 현상이 발생한 것으로 생각된다. 또 소지 내 생성된 과립 기공들이 소성 온도가 증가하면서 팽창하여 소지의 밀도가 감소한 것으로 생각할 수 있다. 액상량의 증가는 XRD, SEM의 결과에서도 확인된다.

소지에 대한 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 1000℃에서 1차 소결을 한 이후에는 silica 상과 미 반응 feldspar 상이 잔존하고 있음을 알 수 있다. 2차 소결을 실시한 이후에는 미 반응 feldspar 상은 사라지고 1200℃ 이상의 온도에서 mullite 상이 생성됨을 관찰할 수 있다. 이 mullite 상은 도자기 소지에 강도를 부여하는 것으로 알려

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	Ig. loss	Total
Body	69.02	19.50	0.31	0.16	0.17	1.74	2.26	0.05	TR	0.02	6.41	100
AZ-1	59.53	13.25	0.54	1.33	10.74	1.37	3.96	0.02	TR	0.01	9.27	100
AZ-2	58.50	11.32	1.20	1.54	12.38	2.51	5.28	0.01	0.01	0.01	7.24	100
AZ-3	62.81	10.03	0.26	0.37	10.15	1.08	2.74	0.05	0.01	0.02	12.48	100
AZ-4	66.99	9.30	0.10	1.07	6.41	3.29	2.11	0.04	0.01	0.02	10.65	100

Table 2. Thermal and Elastic Properties of Body and Glazes.

Sample	Thermal		Poisson's Ratio <sup>9,10</sup>	Thermal Conductivity <sup>9</sup>	T <sub>g</sub>
	Expansion Coefficient (100-700°C)	Elastic Modulus			
Body	$6.472 \times 10^{-6}$ /K	75.05 GPa	0.3	1.2~1.6 W/m·K	-
AZ-1	$4.523 \times 10^{-6}$ /K	69.16 GPa <sup>10~12)</sup>	0.24	1.03 W/m·K	743°C
AZ-2	$4.701 \times 10^{-6}$ /K	71.26 GPa <sup>10~12)</sup>	0.24	1.03 W/m·K	762°C
AZ-3	$4.859 \times 10^{-6}$ /K	64.34 GPa <sup>10~12)</sup>	0.24	1.03 W/m·K	732°C
AZ-4	$4.685 \times 10^{-6}$ /K	62.62 GPa <sup>10~12)</sup>	0.24	1.03 W/m·K	736°C

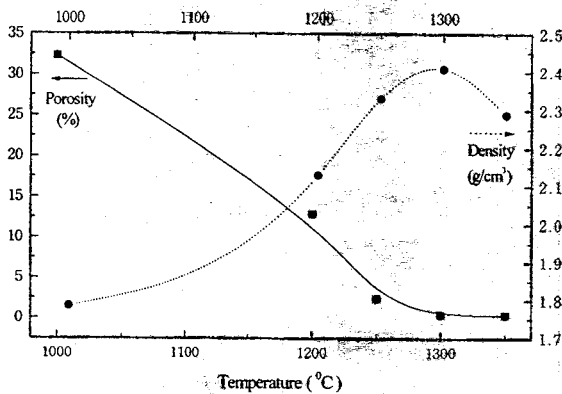


Fig. 2. The effects of firing temperature on bulk density and apparent porosity.

저 있다.<sup>14)</sup> 소결 온도가 증가하면서 XRD pattern의 15~30° 범위에서 유리질 재료의 halo curve 특성이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 flux 성분의 용융에 의한 액상량의 증가에 의한 유리화 현상으로 판단되며, 소지의 소결 거동이 액상 소결임을 알 수 있게 한다. Fig. 4에 나타난 파단 면의 SEM 사진에서도 전형적인 액상 소결체의 파단 면과 같은 모습을 보이고 있다. 1200°C에서는 아직도 많은 기공들이 관찰되나, 소결 온도가 증가하면서 일부 고립 기공만이 남고 치밀화가 이루어지고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 기공률의 감소 및 밀도의 증가 경향과도 일치하는 결과이다. Fig. 5에 Ca<sup>2+</sup> 이온의 EPMA 사진을 나타냈다. 소지와 유약 층간의 concentration gradient가 가장 큰 성분이 CaO이므로 Ca<sup>2+</sup> 이온의 확산 상태를 살펴보면 소지와 유약 층간의 반응 정도를 예상할 수 있다. 그림에서 보여지듯이 유약 층 내의 Ca<sup>2+</sup> 이온이 소지 내로 확산해가고 있으며, 이 확산 반응은 소성 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내면서, 중간 반응 층의 두께가 증가하는 것을 관찰하였다. 이와 같은 소지와 유약 층간의 반응의 증가는 소지와 유약의 결합을 강하게 하여 기계적 강도를 증가

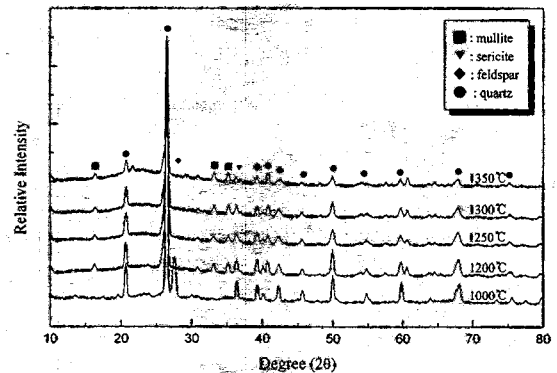


Fig. 3. The XRD patterns of body sintered in different temperatures.

시킬 수 있다.<sup>10)</sup>

이상과 같은 소결 특성을 살펴볼 때 1300°C에서 소결하는 것이 도자기 소지의 기공률을 낮추고 가장 높은 밀도를 얻을 수 있으며, 소지와 유약 층간의 반응도 증가하여 높은 기계적 강도를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.2 유한 요소 법에 의한 잔류 응력 해석

dipping method로 시유 시간을 달리했을 때 유약 층의 두께 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 시유 시간에 대한 유약 층의 두께의 변화 관계를 보면 유약층 두께의 제곱이 시간에 선형적으로 비례하고 있다. 이와 같은 관계는 전형적인 slip casting에서 보여지는 관계로서, 시유 mechanism을 slip casting model로 설명할 수 있다. 따라서 시유 초기에는 유약 층의 두께가 급격히 증가하지만 시간이 경과하게 되면 유약 층 두께 증가는 둔화됨을 예상할 수 있다.

소지와 유약의 열팽창 거동은 Fig. 7에 나타내었다. 열팽창 특성을 측정된 결과 대표적인 열팽창 계수가 소지는 약  $6.47 \times 10^{-6}$ /K, 유약은 약  $4.52 \sim 4.86 \times 10^{-6}$ /K의 값을 나타냈다. 이는 유약의 열팽창이 소지의 팽창에 비하여 작은 경우로서 유약에는 압축 응력, 소지에는 인장 응력이 분포할 것으로 예상된다. 유약에 압축 응력이 발생하고 소지

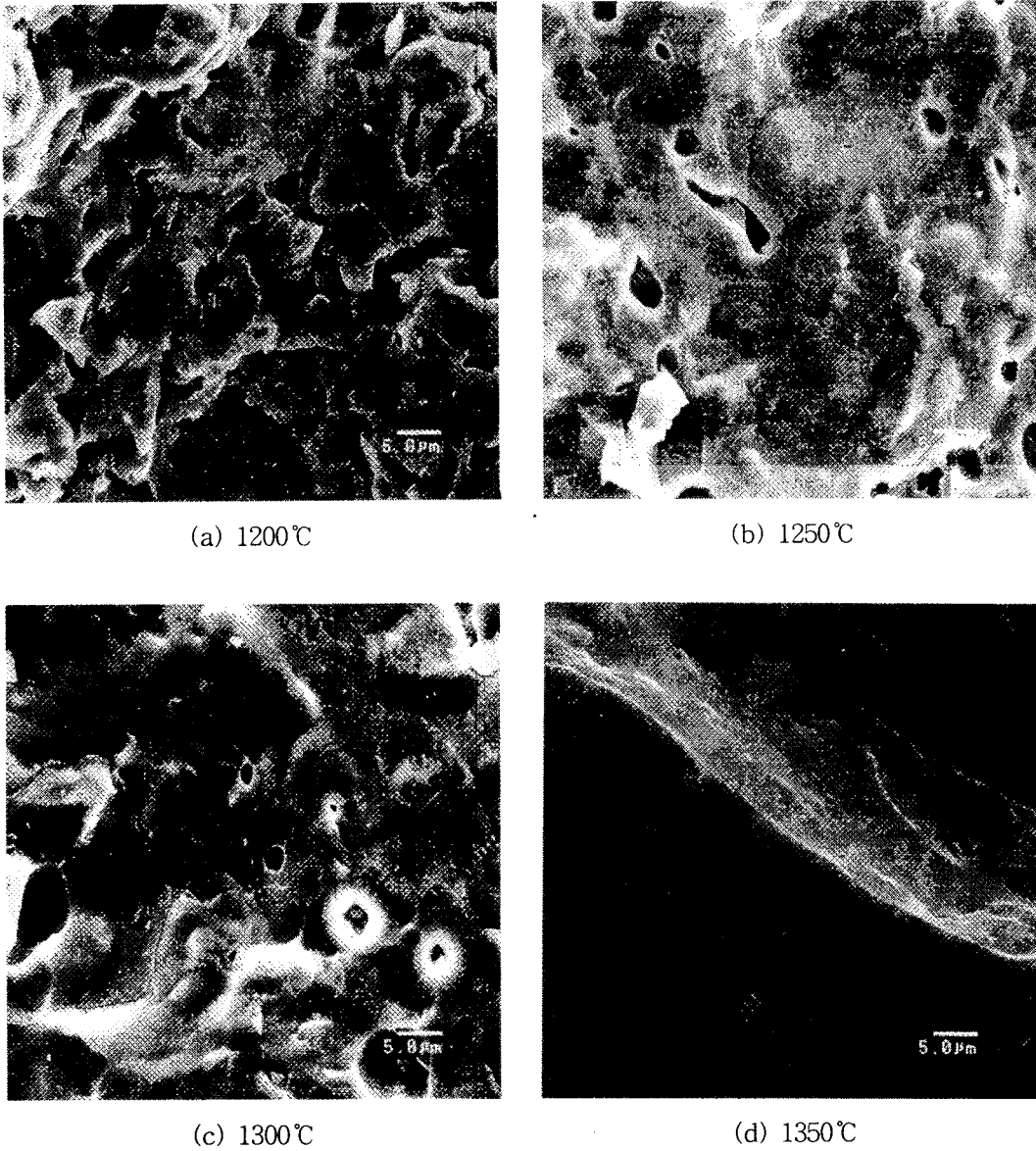


Fig. 4. The SEM images of fracture surface of body as function of firing temperatures.

에 인장 응력이 분포하는 것은 가장 안정되고 바람직한 상태로 알려져 있다.<sup>6,10)</sup> Dilatometer 방식<sup>15)</sup>에 의한 유약의 유리 전이 온도를 Table 2에 나타내었다.

유한 요소 법에 의한 유약 층의 두께 변화에 따른 시편의 대표적인 응력 상태를 Fig. 8에 나타내었다. 유한 요소 법으로 응력 발생을 계산할 때, 열 응력 발생 온도 범위를 유약의 유리 전이 온도부터 상온까지로 하였다. 이는 유약이 용융된 이후 유리 전이 온도 이상에서는 점성 유동이 가능하므로 소지와 유약의 서로 다른 열팽창 거동에 의한 열 응력을 받지 않지만, 유리 전이 온도 이하로 냉각될 시에는 유약의 유동이 불가능하고 소지에 고정되므로 열 응력이 발생한다고 알려져 있고 이 점을 'stress point'라 부른다. 일반적으로 유약의 stress point는 일반 유리의 '유리 전이 점 ( $T_g$ )'과 동일한 온도로 간주한다.<sup>6,10)</sup>

열팽창 특성에서 예상된 바와 같이 유약 층의 전반에는

압축 응력이 분포하고 소지 층에는 인장 응력이 분포하고 있다. 유약 층과 소지 층에서 발생하는 최대 압축 응력과 최대 인장 응력을 Table 3에 나타냈다. 유약의 두께가 증가할수록 최대 압축 응력은 감소하며, 최대 인장 응력은 증가하는 결과를 얻었다. 주목할 사실은 최대 인장 응력이 발생하는 곳이다. 유약의 두께가 얇을 경우 Fig. 8의 (a)에서도 보여지듯이 유약과의 계면 아래 부분부터 소지 층의 표면까지 최대 인장 응력이 발생한다. 유약의 두께가 증가하면 소지와 유약의 계면 아래 부분만으로 최대 인장 응력 발생 부위는 한정이 되고 소지의 표면은 시편의 중심부보다는 낮은 인장 응력이 발생한다. 그러나 유약의 두께가 증가할수록 전체적인 인장 응력이 증가하면서 유약의 두께가 가장 두꺼운 경우 표면의 인장 응력은 최대 값이 아니지만, 유약이 가장 얇은 경우의 최대 인장 응력보다 큰 인장 응력 값을 가지게 된다. (Fig. 9) 따라서 유약의 두께가 변화할

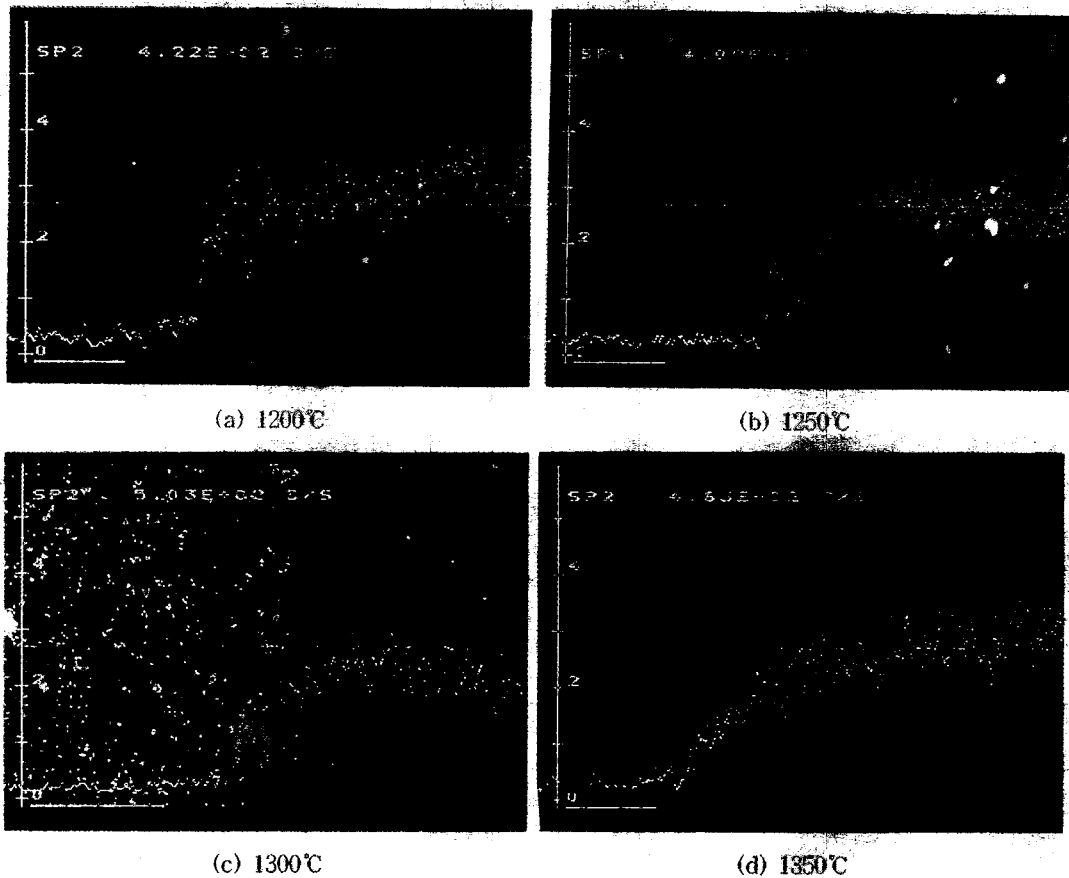


Fig. 5. The EMPA profiles of  $Ca^{2+}$  ion diffusion into body (The right sides are glazes).

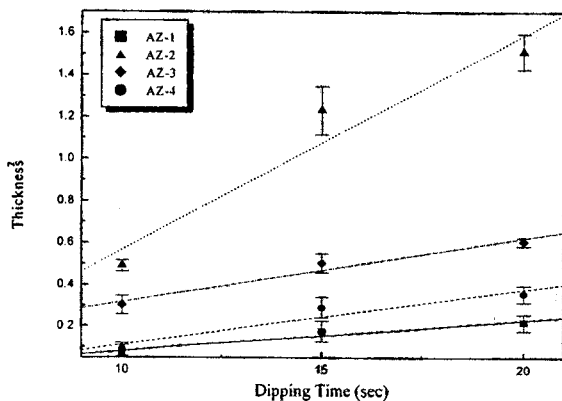


Fig. 6. The variation of glazes thickness as function of dipping times.

경우 소지 표면의 최소 인장 응력 값은 특정한 유약 두께에서 발생하며 본 실험에서는 15초 동안 시유했을 때 최소 인장 응력 값을 얻었다. 따라서 기계적 강도는 소지 표면에서의 인장 응력이 최소가 되는 특정한 유약 두께에서 최대 값을 나타낼 것으로 생각된다.

### 3.3 기계적 특성

시유 시간을 동일하게 하여 유약 층의 두께가 일정할 때, 소성 온도에 따른 강도가 변화를 Fig. 10에 나타냈다. 유약 층의 두께를 일정하게 하여 유약에 의한 잔류 응력의 영

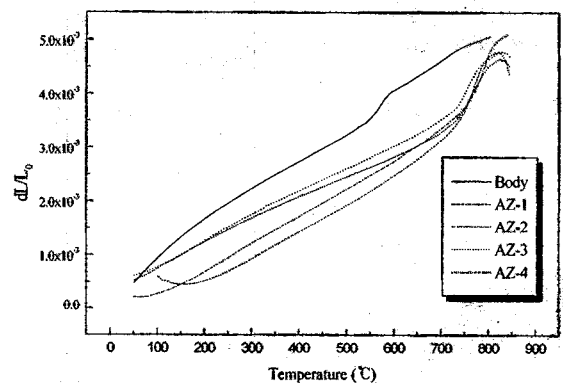


Fig. 7. Thermal expansion behavior of body and glazes.

향이 서로 같다고 가정했을 때, 강도는 소성 온도에 따른 소지의 밀도 변화와 동일한 경향으로 1300°C에서 최대 강도 값을 낸 이후 감소하는 결과를 나타냈다. 소지 내부의 기공은 소지가 하중을 견딜 수 있는 단면적을 줄이고 stress concentrator로 작용하여 강도를 저하하게 되므로, 기공률이 거의 영에 가까운 1300°C, 1350°C에서 강도는 우수하게 나타날 것이다. 그러나 1350°C의 경우에는 밀도가 감소하여 1300°C보다 높은 강도를 나타내지는 않았다.

Fig. 11은 유약 층의 두께 변화에 따른 1300°C 소성 시편의 강도 변화를 나타냈다. 유한 요소 법에 의한 예상과

Table 3. The Maximum and Minimum of Residual Stress in Body and Glazes Calculated by FEM (unit; MPa)

Sample	Dipping Time	10s	15s	20s
		Maximum Tensile Stress	21.4	28.6
AZ-1	Maximum Compressive Stress	124	120	118
	Maximum Tensile Stress	37.4	45.6	48.5
AZ-2	Maximum Compressive Stress	107	97.4	94.9
	Maximum Tensile Stress	26.2	30.9	32.6
AZ-3	Maximum Compressive Stress	88.7	85.7	84.4
	Maximum Tensile Stress	19.4	28.3	30.4
AZ-4	Maximum Compressive Stress	102	96.7	95.5

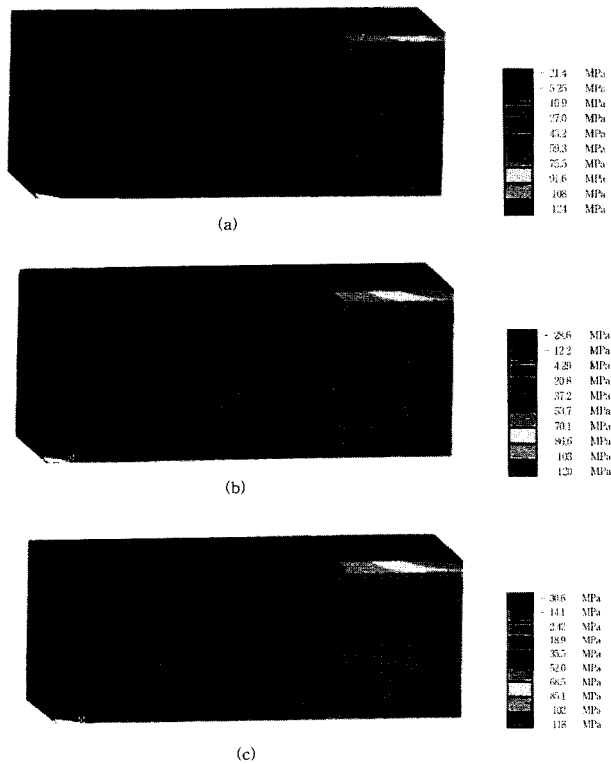


Fig. 8. The distribution of residual stress in samples calculated by FEM (a) represents 10sec dipping, (b) 15sec dipping and (c) 20sec dipping.

일치하는 경향을 나타냈다. 즉 유약 층의 두께가 증가되면서 소지 표면의 낮은 인장 응력으로 초기에는 강도 값이 증가되었다가 유약 층이 두꺼워지면서 강도가 감소하는 결과를 나타냈다. 강도의 변화가 잔류 응력의 변화 경향과 완전히 일치하지 않는 것은 유약 층 내에 존재하는 기포와 같은 결함에 의한 변수인 것으로 생각된다. 제조 공정 중에 유약 층에 발생하는 pin hole이라든가 유약이 용융되면서 발생하는 기포는 일반적인 slip casting 공정에서는 제어가 쉽지 않다. 유약이 용융되어도 높은 점도로 인하여 용융시 발생하는 기포는 쉽게 유약을 빠져나가지 못하고 유약에 남게 되며 유약의 두께가 증가되면 그만큼 결함 밀도도 증가하게 된다. 이러한 결함의 발생으로 잔류 응력이 크게 증가하지는 않았지만, 강도 시험 결과 유약의 두께가 두꺼운 경우에

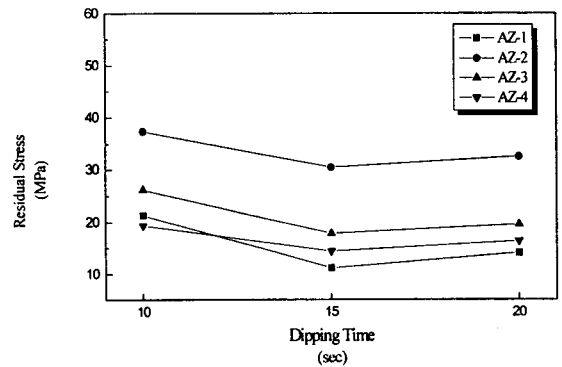


Fig. 9. The residual stress developed in surface of body calculated by FEM.

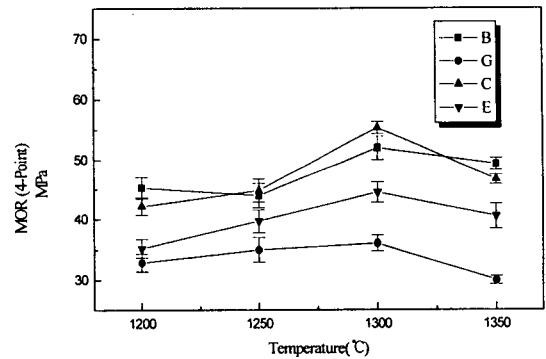


Fig. 10. The effect of firing temperature on fracture strength of body when the dipping time was identical.

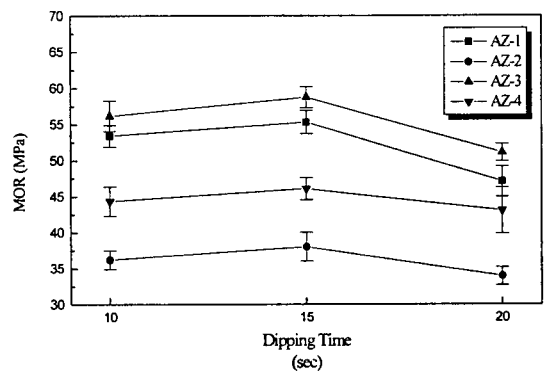


Fig. 11. The fracture strength of body(sintered at 1300°C) as function of dipping time.

는 큰 강도 감소를 나타냈다.

#### 4. 결 론

본 실험의 연구 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 도자기 소지의 강도는 주로 소결 온도의 영향에 의한 밀도 및 기공률의 변화 특성과 일치하는 경향을 나타내며, 밀도가 최대 값을 가질 경우 최대 강도를 나타냈다.
- 2) 유한 요소 법에 의하여 잔류 응력을 계산한 결과, 특정한 유약 층의 두께(본 연구의 결과에서는 15초 시유했을 때의 유약층 두께)에서 소지의 표면에 발생하는 인장 응력이 최소 값이 되었다.
- 3) 4점 법에 의한 곡강도와 잔류 응력과의 관계를 비교했을 때, 소지 표면의 인장 응력이 최소가 되는 시편에서 최대 강도 값을 얻었다.
- 4) 유약 층이 너무 두꺼워지게 되면(본 연구의 결과에서는 20초 시유하였을 때의 유약층 두께) 소지 표면에 발생하는 보다 큰 인장 응력과 유약 층 내에 발생하는 결함의 증가로 인하여 강도는 감소하는 결과를 나타냈다.

#### 참 고 문 헌

1. L. Mattyasovszky-Zsolnay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 299 (1957)
2. C. R. Austin, H. Z. Schofield and N. L. Haldy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**(12), 341 (1946)
3. S. K. Khandelwal and R. L. Cook, *Am. Ceram. Soc.*, *Bull.*, **49**, 3552 (1970)
4. Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi and E. Kato, *Yogyo Kyokaishi*, **95**(9), 887 (1987)
5. M. S. Oral, E. M. Sallam and P. F. Messer, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 31 (1983)
6. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1976)
7. G. R. Irwin, *Handbuch der Physik*, vol. 6, Springer Verlag, Berlin, (1958)
8. 이준근, *세라믹스의 기계적 특성*, 반도출판사, (1994)
9. J. Menčík, *Strength and Fracture of Glass and Ceramics - Glass Science and Technology 12*, Elsevier, Czechoslovakia, (1992)
10. W. G. Lawrence, and R. R. West, *Ceramic Science for the Potter*, 2nd ed., Chilton Book Company, Pennsylvania, (1982)
11. F. P. Hall, *J. Am. Ceram. Soc.*, **13**, 181, (1930)
12. C. W. Parmelee, *Ceramic Glazes*, 3rd ed., Cahners Books, Pennsylvania, (1973)
13. K. Suganuma, *J. Mater. Sci.*, **22**(8), 2702-2706 (1987)
14. W. M. Carty and U. Senapati, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 3-20 (1998)
15. H. Schloze, 이정훈, *유리 공학*, 반도출판사, (1989)