

Development of ceramic glazes utilizing wasted porcelains

Jea-Il Lee and Byung-Ha Lee[†]

Department of Materials and Engineering, Myongji University, Yongin 499-728, Korea

(Received February 21, 2011)

(Revised March 3, 2011)

(Accepted March 11, 2011)

Abstract The purpose of this study is to develop ceramic glazes for the pottery production by utilizing wasted white porcelain, celadon porcelain and bone china thrown away from the areas of Icheon and Yeosu. Most of Korean pottery manufacturers are located in the both areas. According to the XRF analysis, the wasted white porcelain contains over 67 % of silica. It is enough to make a transparent glaze without adding silica. The wasted celadon porcelain contains much Fe_2O_3 , which is suitable for producing a celadon glaze. The wasted bone china contains 22 % of P_2O_5 , which is suitable for making a milky white bone china glaze. As a result, it is expected that production of pottery glaze using the wasted porcelains will reduce pollution problems comes from the landfill, and obtain economic effects in terms of resources recycling. It is also expected to be utilized as alternative materials of imported ones.

Key words Recycle, Ceramic glazes, Waste porcelains

폐도자기를 활용한 도자기 유약 개발

이제일, 이병하[†]

명지대학교 신소재공학부, 용인, 449-728

(2011년 2월 21일 접수)

(2011년 3월 3일 심사완료)

(2011년 3월 11일 게재확정)

요약 본 연구에서는 우리나라의 도자기 제조업체가 밀집되어 있는 경기도 이천, 여주 지역에서 발생하는 백자, 청자, 분차이나 폐도자기를 도자기 유약용 원료로서 재활용하여 도자기 제조에 적합한 도자기 유약을 개발해 보고자 한다. 연구 결과, 폐백자분에는 규석이 많이 함유되어 있어서 규석을 사용하지 않고서도 맑고 투명한 백자 유약을 만들 수 있다. 또한 폐청자분에는 Fe_2O_3 이 많이 함유되어 있어서 청자유약제조에 적합하였다. 폐분차이나분에는 P_2O_5 이 많이 함유되어 있어서 부드러운 느낌의 유백유약제조에 적합하였다. 이와같이 폐도자기를 사용하여 도자기 유약을 제조함에 의해 매립에 의해 발생하는 환경 문제를 해결함과 동시에 자원의 재활용, 특히 일부 수입되고 있는 도자기 원료의 대체원료로서의 활용도 기대되어 경제적 효과도 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

1. 서론

우리나라는 오천년의 문화민족으로 토기-청자-분청-백자로 이어지는 독창적인 도자기 문화를 꽃피워 왔고, 현재에도 도자기를 통하여 세계적으로 우수한 기술과 아름다움을 알리려는 노력과 연구 활동이 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 노력에 의해 도자기 제조 시 공정의 안정성이 이루어져 점점 그 수율은 상당히 향상되어져 왔지만, 아직 원료, 성형, 소성 등의 각각의 공정

에 있어 발생하는 다양한 변수에 대한 복합적이고 정확한 제어가 어렵기 때문에 다수의 불량품이 발생하고 있는 실정이다. 이러한 폐기물은 일부 원료로서 재활용되어 타일, 벽돌 산업에 이용되기도 하지만, 양적으로는 미미한 실정으로서, 대부분은 매립에 의해 처리되고 있고, 이는 심각한 환경문제로서 대두되고 있다. 이러한 세라믹폐기물의 발생에 의한 환경문제를 해결하기 위하여 일본과 유럽에서는 오래전부터 세라믹업체와 관련기관의 기술적인 협조와 연구가 진행되고 있으며, 특히 원료의 재활용에 대한 연구가[1-4] 활발히 이루어지고 있으나, 우리나라에서는 아직도 환경오염을 줄이고 자원을 재활용 하려는 노력과 폐도자기의 연구는[5, 6] 부족한 상태이다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-330-6461

Fax: +82-31-330-6457

E-mail: 1bh@mju.ac.kr

Table 1
Chemical compositions of raw materials for glaze materials (%)

Composition Raw Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss
Albite (Pu Yeo)	74.20	15.10	0.06	0.02	0.41	6.47	3.35	-	-	-	0.39
Limestone (KumSan)	5.87	1.18	0.35	0.03	48.41	0.34	0.17	2.10	-	-	0.23
Quartz (Pu Yeo)	99.36	0.06	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	-	-	-	0.48
Apple tree ash	12.20	5.40	1.35	11.67	51.00	0.41	6.56	0.23	0.40	10.79	-
WP (WhiteWare)	67.31	20.69	1.19	0.48	2.32	1.27	2.86	0.16	0.01	0.01	-
WC (Celadon)	62.01	20.96	2.95	0.66	3.60	1.11	3.13	0.29	0.05	0.13	-
WB (Bone China)	32.83	17.38	0.23	0.75	25.81	0.32	0.82	-	-	21.75	0.48

이에 본 연구에서는 우리나라의 도자기 제조업체가 밀집되어 있는 경기도 이천, 여주 지역에서 발생하는 백자, 청자, 분차이나 폐도자기를 도자기 유약용 원료로서 재 활용하여 도자기 제조에 적합한 도자기 유약을 개발해 보고자 한다. 이와 같이 폐도자기를 사용하여 도자기 유약을 제조함에 의해 매립에 의해 발생하는 환경 문제를 해결함과 동시에 자원의 재활용, 특히 일부 수입되어지는 도자기 원료의 대체원료로서의 활용도 기대되어 경제적 효과도 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험방법

2.1. 사용 원료

본 실험에서 사용된 기본 원료는 부여장석, 금산석회석, 부여규석, 사과나무재, ZnO, BaCO₃, 폐도자기분쇄분을 사용하였다. 다음과 같이 사용한 원료들의 성분 분석표를 Table 1에 나타내었다.

2.2. 소지 시편

본 실험에 사용된 시편의 소지는 백자소지는 백자분쇄분이 20 wt% 첨가된 소지, 청자소지는 청자분쇄분이 30 wt%, 분소지는 분차이나분쇄분이 20 wt% 첨가된 소지를 사용하였다. 시편의 제작은 도판기를 사용하여 두께 6 mm 가로 50 mm 세로 50 mm 정사각형 타일을 제작하였으며 UV 분석을 위하여 표면형태는 요철을 주지 않고 매끄러운 상태로 제작하였다. 제작되어 건조된 시편을 전기 가마에서 800°C로 1차 소성하여 사용하였다.

2.3. 시유 및 소성

준비된 원료를 조합하여 100 ml의 비이커에 적당량의 물과 함께 30분간 교반하여 준비된 시편에 1.5~2 mm 정도의 두께가 되도록 손으로 담금법 시유를 하였다. 소

성은 백자유는 실리콘리트 머플가마(Siliconite muffle furnace)를 사용하여 상온~900°C까지는 5°C/min, 900°C에서 소성온도인 1250°C까지 3°C/min로 승온하였다. 이후 1시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다. 청자유는 1 m³의 가스 가마를 사용하여 환원소성을 하였으며, 소성온도는 최고 온도가 1250°C이며 환원분위기로 전환한 온도는 950°C이다. 소성 시간은 최고 온도에서 1시간 유지한 후 자연 냉각하였다. 본 유약은 실리콘리트 머플가마를 사용하여 상온~900°C까지는 5°C/min, 900°C에서 소성온도인 1200°C까지 3°C/min로 승온하였다. 이후 1시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다.

2.3.1. 장석과 석회석과 사과나무재의 삼성분계 실험

이 실험에서 백자, 청자유는 부여장석과 금산석회석

Table 2
Lime-apple tree ash glaze compositions (wt%)

Number	Compositions		
	Albite	Limestone	Apple tree ash
1	80	10	10
2	70	10	20
3	60	10	30
4	50	10	40
5	40	10	50
6	30	10	60
7	70	20	10
8	60	20	20
9	50	20	30
10	40	20	40
11	30	20	50
12	60	30	10
13	50	30	20
14	40	30	30
15	30	30	40
16	50	40	10
17	40	40	20
18	30	40	30
19	40	50	10
20	30	50	20
21	30	50	10

Table 3
Content change of waste white ware (waste celadon) in lime-apple tree ash in gram (g)

Number	Compositions				
	Albite	Limestone	Apple tree ash	WP (WC)	Quartz
1	7.0	2.0	1.0	0.0	0.0
2	5.4	1.5	0.8	0.0	2.3
3	4.4	1.3	0.6	0.0	3.7
4	3.7	1.1	0.5	0.0	4.7
5	3.2	0.9	0.5	0.0	5.4
6	6.2	1.8	0.9	1.1	0.0
7	5.1	1.5	0.7	0.9	1.7
8	4.2	1.2	0.6	0.8	3.2
9	3.6	1.0	0.5	0.7	4.2
10	3.1	0.9	0.4	0.6	5.0
11	5.6	1.6	0.8	2.0	0.0
12	4.9	1.4	0.7	1.8	1.2
13	4.1	1.2	0.6	1.5	2.7
14	3.5	1.0	0.5	1.3	3.8
15	3.0	0.9	0.4	1.1	4.6
16	5.1	1.4	0.7	2.8	0.0
17	4.7	1.3	0.7	2.5	0.8
18	3.9	1.1	0.6	2.1	2.3
19	3.4	1.0	0.5	1.8	3.4
20	3.0	0.8	0.4	1.6	4.2
21	4.6	1.3	0.7	3.4	0.0
22	4.5	1.3	0.6	3.2	0.4
23	3.8	1.1	0.5	2.7	1.9
24	3.3	0.9	0.5	2.4	3.0
25	2.9	0.8	0.4	2.1	3.8

Table 4
Content change of waste bone china in BaCO₃-apple tree ash in gram (g)

Number	Compositions					
	Albite	BaCO ₃	Apple tree ash	WB	ZnO	Quartz
1	5.0	2.0	3.0	0.0	5	0.0
2	4.0	1.6	2.4	0.0	5	2.1
3	3.3	1.3	2.0	0.0	5	3.4
4	2.8	1.1	1.7	0.0	5	4.4
5	2.4	1.0	1.5	0.0	5	5.1
6	4.5	1.8	2.7	1.0	5	0.0
7	3.8	1.5	2.3	0.9	5	1.6
8	3.2	1.3	1.9	0.7	5	3.0
9	2.7	1.1	1.6	0.6	5	4.0
10	2.4	0.9	1.4	0.5	5	4.7
11	4.1	1.6	2.4	1.8	5	0.0
12	3.6	1.4	2.2	1.6	5	1.1
13	3.0	1.2	1.8	1.4	5	2.5
14	2.6	1.0	1.6	1.2	5	3.6
15	2.3	0.9	1.4	1.0	5	4.3
16	3.7	1.5	2.2	2.5	5	0.0
17	3.5	1.4	2.1	2.4	5	0.7
18	2.9	1.2	1.8	2.0	5	2.1
19	2.5	1.0	1.5	1.7	5	3.2
20	2.2	0.9	1.3	1.5	5	4.0
21	3.4	1.4	2.1	3.1	5	0.0
22	3.3	1.3	2.0	3.0	5	0.3
23	2.8	1.1	1.7	2.6	5	1.8
24	2.5	1.0	1.5	2.2	5	2.8
25	2.2	0.9	1.3	2.0	5	3.7

사과나무재의 조합에 따른 유약의 용융상태를 살펴 보는 실험으로 각 원료의 기본적인 성격을 파악할 수 있는 실험이다. 본 실험에서는 Table 2와 같은 조성으로 실험하였다.

2.3.2. 페백자(페청자) 첨가량 변화에 따른 사성분계 실험
삼성분계 실험 결과 중에서 가장 잘 용융된 Table 2의 7번 시편을 선정하여 페백자 또는 페청자와 규석의 함량 변화 실험을 하였다. 실리카(SiO₂)의 공급원으로는 부여 규석을 사용하였다. 실험과정에 대한 조합은 Table 3에 나타내었다.

2.3.3. 페본차이나를 사용한 유약실험
페본차이나를 유약 원료로 활용하기 위하여 Table 4와 같은 조성으로 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페백자분을 사용한 유약

페백자와 페청자를 재활용하기 위하여 Table 2의 조성

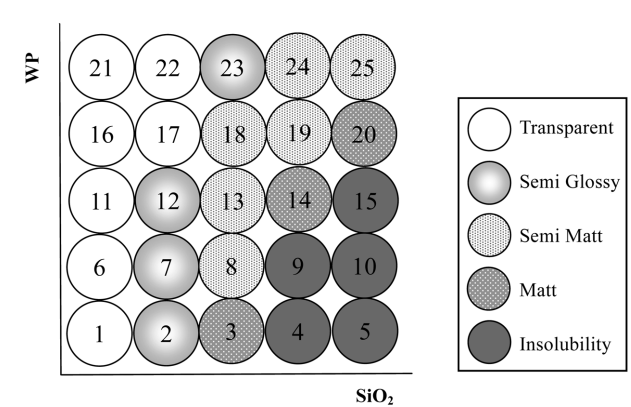


Fig. 1. Glaze appearance characterized by using Lime-WP sintered at 1250°C.

에 맞추어 기본 유약을 실험한 결과 7번 조성인 부여장석 70%, 금산 석회석 20%, 사과나무 재 10%로 만든 조성의 유약이 가장 맑고 투명하여 기본 유약으로 선정하였다.

안정한 유약을 개발하고자 Table 3과 같이 기본 유약에 페백자와 규석 첨가 실험을 하였다. 그 결과 Fig. 1에서와 같이 규석이 적은 조성에서는 투명유약이 만들어졌으나 규석량이 증가함에 따라 반매트 유약이 만들어졌

다. 이는 폐백자 분에 silica 함량이 높기 때문에 나타난 현상으로 폐백자를 활용할 경우 규석을 사용하지 않고서도 맑고 투명한 유약을 만들 수 있다.

3.2. 폐청자분을 사용한 유약

폐청자를 사용한 안정한 유약을 개발하고자 Table 3과 같이 폐청자 분쇄분과 규석을 사용하여 실험하였다. 그 결과 Fig. 2에서와 같이 규석분이 적은 조성에서는 투명 유약이 만들어졌다. 이는 앞의 폐백자분을 사용하였을 경우와 얻어진 결과가 같다. 다만 폐청자분에는 폐백자분과 달리 Fe₂O₃ 성분이 많이 함유되어 있어서 유약의 색상은 부드러운 푸른색을 띠었다. 이것으로 폐청자분을

사용하여 청자 유약을 개발하고자 할 경우 유약에 Fe₂O₃를 첨가하지 않고서도 맑고 부드러운 청자유약을 만들 수 있다.

3.3. 폐본차이나분을 사용한 유약

그 결과 Fig. 3에서와 같이 사과나무재가 가장 많이 들어간 1, 2, 5, 6번 조성에서 얻은 노란색을 띄다가 전체적으로 은은한 빛으로 유백 현상으로 나타났다. 이는 파본차이나 내에 함유되어 있는 P₂O₅ 때문으로 유백제를 사용하지 않고서도 부드러운 느낌의 유백 유약을 만들 수 있다. 특히, 22번 조성은 본 차이나 소지의 특징에 가깝게 나타났다. 점토양이 3 mole% 이하와 규석량이 4, 5 mole%에서는 불용현상이 나타났다.

3.4. UV 분석

유약의 색상을 알아보고자 UV로 분석하였다. 폐백자 소지와 폐청자소지에 석회유약을 적용하였고, 폐본소지에는 석회바륨유약을 적용하였다. 그 결과 Fig. 4와 Table 5에서와 같이 L*a*b*값은 각각 83.65, -2.38, 12.18, 59.87, -6.69, 5.18, 85.91, -1.70, 10.28로 나타났다. 즉, 시험편의 색상은 폐백자를 사용한 유약이 yellowish gray, 폐청자를 사용한 유약은 pale blue 그리고 폐본차이나를 사용한 유약은 yellowish gray로 나타났다.

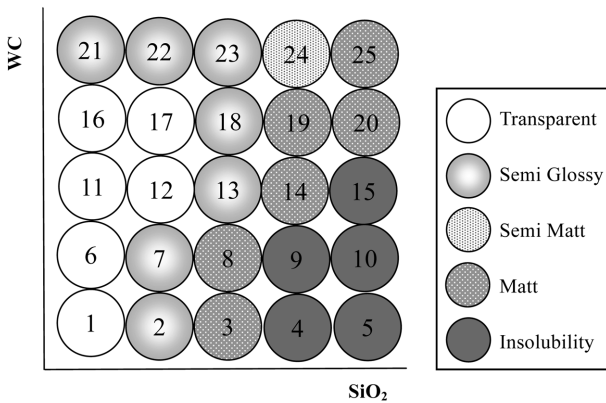


Fig. 2. Glaze appearance characterized by using Lime-WC sintered at 1250°C.

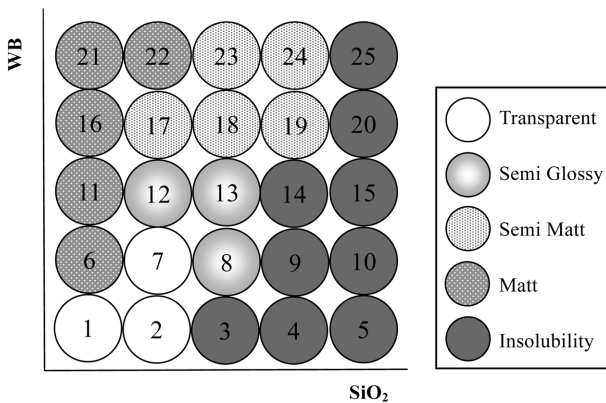


Fig. 3. Glaze appearance characterized by using BaCO₃-WB sintered at 1200°C.

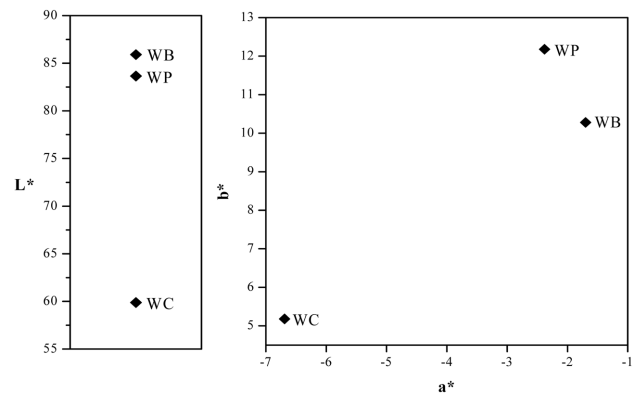


Fig. 4. CIE-L*a*b* colorimetric parameters of glazed samples fired at 1200, 1240 and 1250°C (oxidation firing: 1200 and 1250°C/1 h, reduction firing: 1240°C/1 h).

Table 5 Results of the glazed tiles test in lime glaze and lime barium glaze

Sample	X	L*	a*	b*	(H)	(V)/(C)	Color
WP	61.15	83.65	-2.38	12.18	6.2Y	(8.3)/(1.5)	yellowish gray
WC	25.79	59.87	-6.69	5.18	0.2G	(5.9)/(1.2)	pale blue
WB	65.73	85.91	-1.70	10.28	5.2Y	(8.6)/(1.2)	yellowish gray

4. 결 론

백자, 청자, 분으로 구성된 페도자기 분쇄분을 이용하여 유약을 개발하였고, 그에 따른 발색효과를 알아 보았다.

1) 폐백자 분쇄분이 3.4 mole% 들어간 유약의 제겔식은 KNaO 0.1596, CaO 0.7822, MgO 0.0582, Fe₂O₃ 0.027, Al₂O₃ 0.2914, SiO₂ 1.9846로 Al₂O₃:SiO₂비가 1:6.8106이며, 백자도자기에 잘 어울리는 부드러운 친환경 도자기 유약을 얻을 수 있다. 이 경우 $L*a*b^*$ 값은 83.65, -2.38, 12.18로 나타났다.

2) 폐청자분쇄분이 3.2 mole% 들어간 유약의 제겔식은 KNaO 0.2752, CaO 0.6473, MgO 0.0776, Fe₂O₃ 0.0237, Al₂O₃ 0.4582, SiO₂ 3.6804로 Al₂O₃:SiO₂비가 1:8.0324인 유약이며, 광택유약으로 비취색상의 친환경적인 청자도자기 유약이 개발되었다. 이 경우 $L*a*b^*$ 값은 59.87, -6.69, 5.18로 나타내었다.

3) 분차이나 분쇄분을 사용한 유약은 전체적으로 유백 현상과 부드러운 우유빛 색상을 띄었다. 특히, 폐분분쇄분이 3.0 mole% 들어간 유약의 제겔식은 KNaO 0.0453, CaO 0.3389, MgO 0.0329, BaO 0.0663, P₂O₅ 0.0360, ZnO 0.4806, Fe₂O₃ 0.0013, Al₂O₃ 0.1240, SiO₂ 0.6848로 Al₂O₃:SiO₂비가 1:5.5217인 유약이며, 반매트유약의 Bone china에 잘 어울리는 부드러운 친환경적인 도자

기 유약을 얻을 수 있다. 이 경우 $L*a*b^*$ 값은 85.91, -1.70, 10.28로 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] E.S. Lee, "Studies on the mechanical properties of porcelain bodies", J. Kor. Ceram. Soc. 11(3) (1974) 69.
- [2] F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti and T. Manfredini, "The possibility to recycle solid residues of the municipal waste incineration into a ceramic tile body", J. Mat. Sci. 36(20) (2001) 4869.
- [3] I. Agote, A. Odriozola, N. Gutierrez, A. Santamaria, J. Quintanilla, P. Coupelle and J. Soares, "Rheological study of waste porcelain feedstocks for injection-molding", J. Eur. Ceram. Soc. 21(16) (2001) 2843.
- [4] M. Pelino, C. Cantalini, F. Veglio and P.P. Plescia, "Crystallization of glasses obtained by recycling goethite industrial-wastes to produce glass-ceramic materials", J. Mat. Sci. 29(8) (1994) 2087.
- [5] J.I. Lee, Y.S. Lee and B.H. Lee, "Ceramics body development using waste whiteware", J. Kor. Ceram. Soc. 43(10) (2006) 626.
- [6] J.I. Lee, J.S. Park, Y.S. Lee and B.H. Lee, "Development of ceramics body using waste celadon", J. Kor. Ceram. Soc. 46[6] (2009) 602.