Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 49, No. 3, pp. 216~220, 2012.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.3.216

Mullite Formation and Effect in Porcelain Body by Replacing Kaolinite with Pyrophyllite

An-Na Kwak, Geun-Hee Kim, Jae-Hwan Pee†, Jong-Young Kim, Woo-Seok Cho, Kyeong-Ja Kim, and Jong-Keun Lee*

Whiteware Ceramic Center, KICET, Icheon 467-843, Korea
*Daehan Ceramics Co., Ltd., Jeonnam 526-891, Korea

(Received October 17, 2011; Revised December 8, 2011, March 9, April 26, 2012; Accepted April 27, 2012)

납석으로 카올린을 대체한 도자기 소지의 뮬라이트 형성과 특성

곽안나 · 김근희 · 피재환† · 김종영 · 조우석 · 김경자 · 이종근*

한국세라믹기술원 도자세라믹센터
*대한세라믹스 주식회사

(2011년 10월 17일 접수 ; 2011년 12월 8일, 2012년 3월 9일, 4월 26일 수정 ; 2012년 4월 27일 채택)

ABSTRACT

Mullite formation in a porcelain body was promoted extensively by replacing kaolinite with pyrophyllite. Effects of mullite formation and vitrification by substitution of kaolinite with pyrophyllite on the mechanical and thermal properties were investigated. Addition of 45-55% pyrophyllite (pyrophyllite (45-55%)-feldspar (30%)-Gairome clay (20%)) could vitrify the sintered samples (water absorption : 0.05%, bulk density : 2.66g/cc) and improve the flexural strength (122MPa) when fired at 1280°C. Mullite formation was found to be decreased with increasing content of pyrophyllite. On the contrary, beyond 50% of pyrophyllite quartz and cristobalite phases was found to be increased. Thermal expansion coefficient of the samples decreased with increase of mullite phase. In triaxial system of pyrophyllite-feldspar-clay, the mullite formation of the samples with 50% pyrophyllite reaches about 78.7% and thermal expansion coefficient was found to be 5.4×10^{-6}/K.

Key words : Porcelain, Pyrophyllite, Kaolinite, Mullitization, Densification

1. 서 론

납석(Pyrophyllite)은 두개의 SiO_4 사면체판 사이에 $AlO_4(OH)_2$ 팔면체판이 결합한 2:1층형 층상규산염 점토광물이다. 우리나라에는 전남일대를 중심으로 약 730만 톤이 부존 되어 있으며 생산량은 2005년 기준 약 74만 톤으로 시멘트, 타일, 분체 등 다양한 용도로 사용되고 있다.[1-3] 일반 자기 소지의 원료인 고령토의 주성분은 카올리나이트(Kaolinite)이며 화학식은 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$로 이론 조성은 SiO_2-46.5 wt%, Al_2O_3-39.5 wt%, H_2O-13.9 wt%이다. 납석의 화학식은 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$이고 이론 조성은 SiO_2-66.7 wt%, Al_2O_3-28.3 wt%, H_2O-5.0 wt%로 카올리나이트에 비하여 구조수(構造水) 함량이 낮다. 납석의 이러한 특성은 가열시 상대적으로 비정질에 가까운 메타카올리나이트(Metakaolinite)로 상분해 되는 카올리나이트에 비하여 디하이드록실화(Dehydroxylation)에 의하여 구조가 교란 받을 여지가 적어 초기 뮬라이트 구조로의 전이가 쉽다.[4-6] 납석을 가열하게 되면 약 800°C에서 탈수작용 등에 의한 흡열반응이 끝난 후에도 가열 전의 납석과 구조 변화가 거의 없는 파이로필라이트디하이드록실레이트(Pyrophyllite dehydroxylate) 상태를 1050°C까지 유지하며 입자의 가장자리로부터 안쪽으로 뮬라이트상이 침상으로 성장한다.[4-6] 이는 카올리나이트에서 뮬라이트가 뚜렷한 방향성 없이 생성 되는 것과 구별된다. 따라서 일반 자기소지의 원료인 고령토를 납석으로 대체 하였을 때 보다 나은 뮬라이트 생성 촉진을 기대할 수 있다. 일반적으로 도자기 소성과정에서 생성된 뮬라이트는 강도와 열 충격 등 물리적 특성에서 유리한 역할을 한다고 알려져 있다.[6-10] 기존 고령토를 사용한 소지는 뮬라이트 생성에 한계가 있어 이를 납석으로 대체하여 우수한 물성의 고급 자기 소지로의 개발이 가능하다.

본 연구에서는 국내산 납석으로 고령토를 대체하였다.

†Corresponding author : Jae-Hwan Pee
E-mail : pee@kicet.re.kr
Tel : +82-31-645-1426 Fax : +82-31-645-1487

Table 1. Chemical Analysis of Raw Materials (wt%)

Raw materials	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Ig.loss
Pyrophyllite	76.00	18.80	0.30	0.10	0.10	0.08	0.03	0.54	3.78
Na-feldspar	64.91	21.21	0.09	2.74	0.47	1.19	8.76	-	0.76
K-feldspar	66.40	18.32	0.05	0.11	0.04	11.85	2.95	-	0.18
Gairome clay	48.11	34.79	1.11	0.24	0.22	0.56	0.17	0.64	13.86

납석-장석-와목점토로 조성된 소결체의 납석 첨가량 변화에 따른 물성을 평가하고 결정상을 정량 분석하였다. 이와 같은 실험 결과를 토대로 뮬라이트의 생성량을 비교하고, 강도와 열충격 등이 우수한 자기소지에 적절한 납석 양에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

출발 원료는 전남 완도산 납석, 장석, 와목점토를 사용하였다. 상용 자기소지의 소성온도 범위에서 납석을 소결시키기 위하여 장석을 사용하였다. 알칼리(Alkali)성분이(산화나트륨(Na_2O)과 산화칼륨(K_2O)) 납석의 분해와 치밀화 그리고 뮬라이트 생성에 미치는 영향의 차이를 확인하기 위하여 소다장석(Na-feldspar)과 카리장석(K-feldspar) 두 가지로 하였다. 고령토에 비하여 부족한 납석의 가소성을 보완하기 위하여 와목점토를 사용하였다. 각 출발원료의 화학분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

납석의 결정상은 X-선 회절분석 장비(X-ray diffraction, Right D/max 2500 v/pc, Rigaku, Japan)로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 측정결과 납석의 주성분인 엽납석($Al_2Si_4O_{10}(OH)$)과 쿼츠(Quartz-SiO_2) 결정상이 나타났다.

삼성분계 도자기 조성에서 뮬라이트 형성에 미치는 납석의 영향을 확인하기 위하여 장석과 와목점토의 비율을 3:2로 고정하고, 납석의 양은 45%, 50%, 55%로 차등을 두었다. 배합비는 상용 자기소지의 광물조성인 점토 50%-규석 25%-장석 25%을 참고로 하여 조성한 것이다.[7] 볼밀링으로 혼합한 슬러리의 입도를 레이저 회절법(beckman coulter LS13 320, U.S.A)으로 측정하였다. 슬러리를 직사각형(130×35×4 mm) 석고몰드에서 주입성형 하였다. 상온에서 24시간 건조된 성형체는 0.3 m^3 전기로에서 2°C/min의 속도로 1280°C까지 가열하여 고온에서 30분 유지하였다. 소결체의 수축율은 장축방향으로 10 cm의 수축 확인선을 표시하여 소성 전후의 수축비로 계산하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정 하였다. 소결체의 결정상 분석은 X-선 회절분석 장비로 측정하여 리트벨트(Rietveld)법에 의한 정량분석법(QPA: quantitative phase analysis)을 이용하였다. 소결체를 4×3×40 mm로 가공 후 표면 연마하여 0.5 mm/min의 cross head 속도로 3점 꺾임강도를 측정하였다. 소결체를 직경 5 mm, 길이 25 mm의 원통형으로 가공한 후 열팽창측정기(DIL 402 PC, Netzch, Germany)를 이용하여 승온속도 10°C/min으로 상온에서 800°C까지의 열팽창계수를 구하였다.

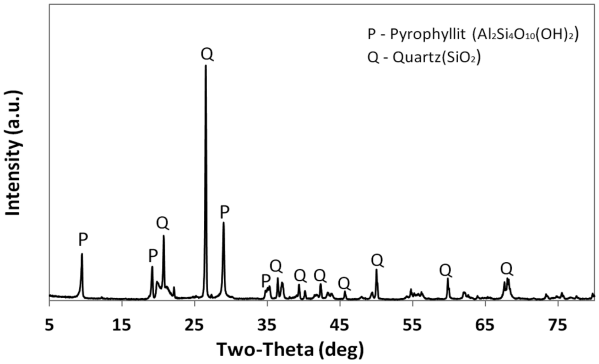


Fig. 1. XRD pattern of pyrophyllite.

3. 결과 및 고찰

각 혼합물의 조합비는 Table 2, 화학조성비는 Table 3과 같다. 납석의 첨가량이 늘어날수록 SiO_2의 함유량이 1.6~1.7 wt% 늘어나고 Al_2O_3의 함유량은 0.6~0.7 wt% 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 소다장석을 첨가한 PN군 시료와 카리장석을 첨가한 PK군 시료에서 산화나트륨의

Table 2. Batch Composition of Samples (%)

Batch	Pyrophyllite	Na-feldspar	K-feldspar	Gairome clay
PN-1	45	33	-	22
PN-2	50	30	-	20
PN-3	55	27	-	18
PK-1	45	-	33	22
PK-2	50	-	30	20
PK-3	55	-	27	18

Table 3. Chemical Composition of the Batches (wt%)

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	Ig.loss
PN-1	66.23	23.12	0.41	1.00	0.25	0.55	2.94	0.38	5.00
PN-2	67.12	22.73	0.40	0.92	0.24	0.51	2.68	0.40	4.89
PN-3	68.01	22.34	0.39	0.84	0.22	0.47	2.41	0.41	4.78
PK-1	66.77	22.18	0.40	0.13	0.11	4.07	1.03	0.38	4.81
PK-2	67.61	21.88	0.39	0.13	0.11	3.71	0.93	0.40	4.72
PK-3	68.45	21.57	0.38	0.13	0.11	3.35	0.84	0.41	4.63

함유량은 1.5~1.9 wt% 차이가 있었으며 산화칼륨의 함유량은 2.8~3.5 wt%의 차이가 있었다. 기타 알칼리 성분인 산화칼슘(CaO)은 PN군의 시료가 0.7~0.8 wt% 높았다. 혼합한 슬러리의 입자크기를 측정한 결과 평균크기는 10.4 ㎛, 누적분포는 Fig. 2와 같다. 가소성을 향상시켜주는 콜로이드(colloid)가 포함된 1 ㎛ 이하의 입자들이 17.7% 이상 확인되었다.

Fig. 3은 소결체의 치밀화 정도를 비교하기 위하여 밀도를 나타낸 것이다. 측정결과 소결체의 밀도는 최소 2.3 g/cc, 최대 2.4 g/cc이며 장석의 종류와 납석양의 차이로 인한 주목할 만한 특징은 관찰되지 않았다.

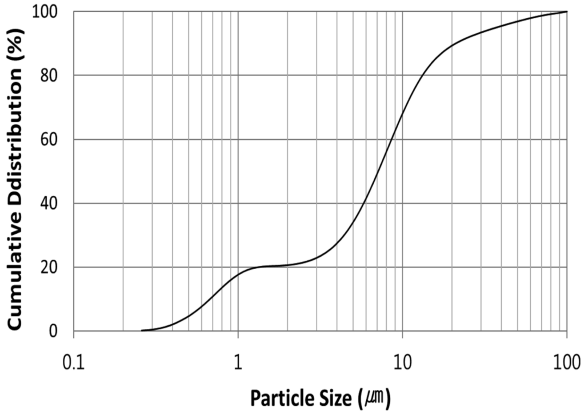


Fig. 2. Accumulated particle size distribution of the mixed slurry (Batch PN-2).

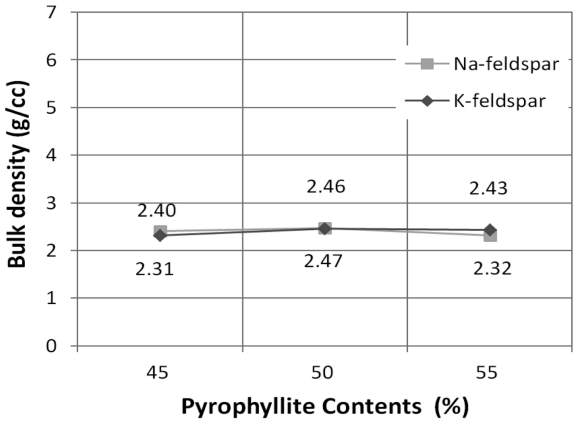
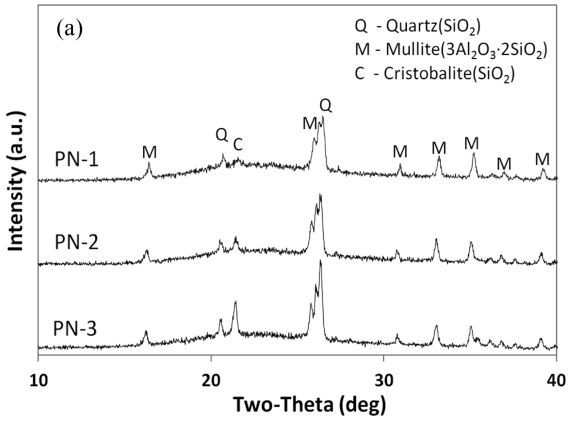


Fig. 3. Effect of pyrophyllite content on the bulk density of porcelain samples sintered at 1280°C.

납석 첨가량에 따른 소결체의 결정상 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 소다장석이 첨가된 PN군으로 위에서 아래로 내려갈수록 납석 첨가량이 늘어난 시료의 결과이다. (b)는 같은 방법으로 PK군을 나타낸 것이다. 납석의 첨가량이 늘어날수록 쿼츠(Q)가 뮬라이트(M) 결정상 주 피크의 강도(intensity)에 비하여 (a)는 33.1%, (b)는 38.7% 높게 형성 되는 것을 확인 할 수 있다. 결정상 비율의 정량분석 결과는 Fig 5에 나타내었다. 정량적으로 제시한 수치는 소결체의 결정상 만을 대상으로 하여 계산한 값이다. 납석 첨가량이 늘어날수록 뮬라이트 생성량이 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. 소성 전 혼합물의 화



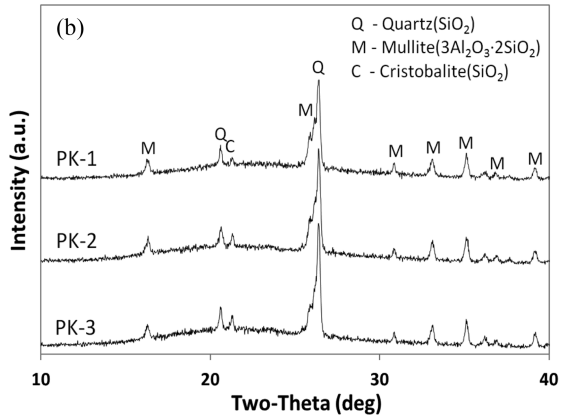


Fig. 4. XRD patterns of porcelain samples sintered at 1280°C (a) with Na-feldspar and (b) with K-feldspar.

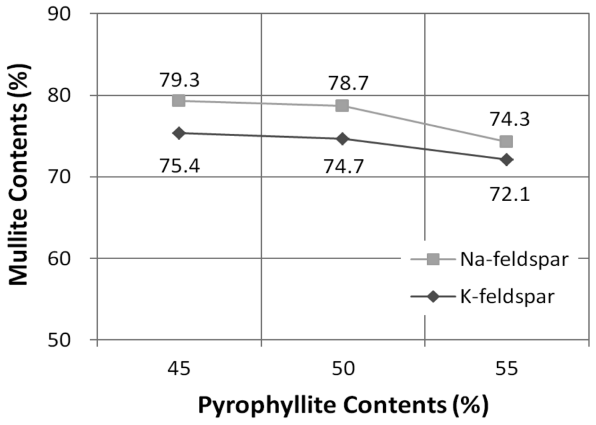


Fig. 5. Phase analysis of porcelain samples with varying pyrophyllite content sintered at 1280°C.

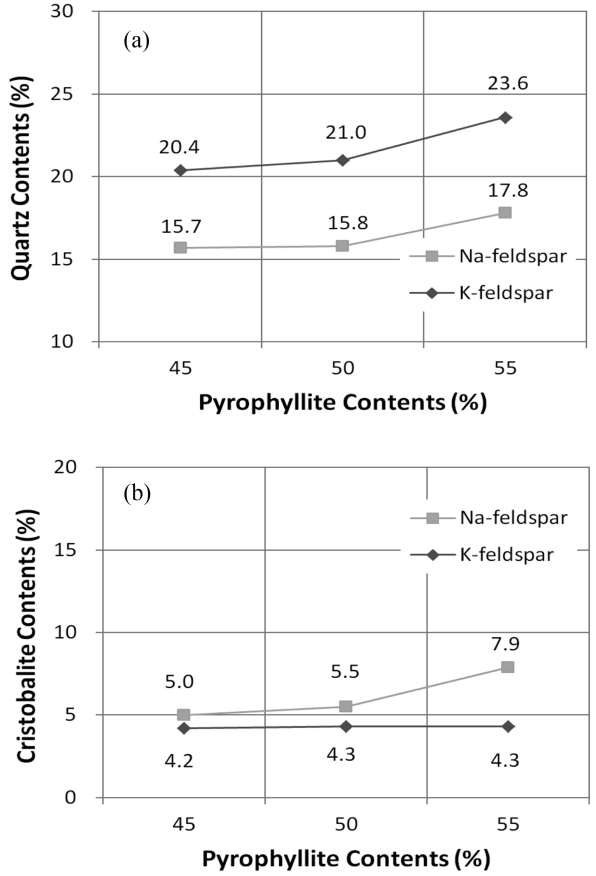


Fig. 6. (a) Variation of quartz and (b) cristobalite contents in porcelain samples with pyrophyllite content.

학조성(Table 3)에서 뮬라이트 생성에 직접적인 영향을 주는 알루미나(Al_2O_3)의 양이 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 6은 소결체의 쿼츠와 크리스토발라이트의 양을 나타낸 것으로 뮬라이트의 생성량이 줄어드는 것과는 반대로 SiO_2의 잔존량이 늘어나는 것을 확인 할 수 있다. 크

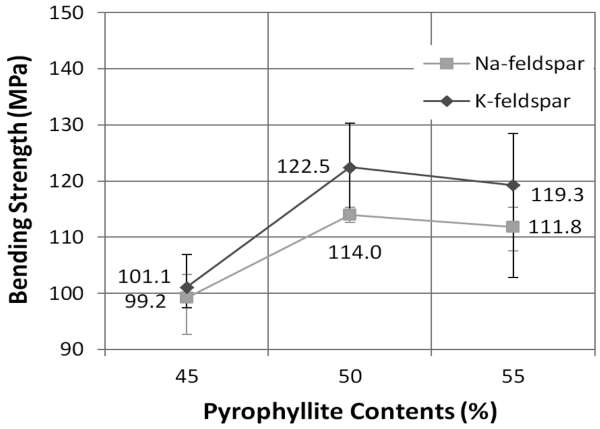


Fig. 7. Effect of pyrophyllite content on the bending strength of porcelain samples sintered at 1280°C.

리스토발라이트는 비정질 실리카로부터 생성되는데[5] 소다장석을 첨가한 소결체에서 더 많이 나타난다. 이는 산화칼륨이 산화나트륨에 비하여 크리스토발라이트의 생성을 억제한다는 기존의 연구결과와 일치한다.[8]

Fig. 7은 소결체의 꺽임강도를 나타낸 것이다. 카리장석을 혼합한 소결체의 강도가 소다장석 혼합 소결체에 비하여 높게 나타났다. 납석을 50%를 혼합한 소결체가 122.5 MPa, 114.0 MPa 로 가장 높은 강도를 나타내었다. 이것은 45% 첨가 소결체의 강도에 비하여 14~21% 높은 수치로 뮬라이트의 생성과 치밀화가 동시에 일어난 결과로 판단된다. 또한 고령토의 7.5%를 납석으로 대체 하여 최대 82.7 MPa의 강도를 얻은 기존의 연구결과에 비하여 47.5% 이상 향상된 값이다.[9]

쿼츠와 비정실실리카의 열팽창계수는 각각 23×10^{-6}/K, 3×10^{-6}/K로 그 차이가 커서 하나의 소결체 안에 공존할 경우 열충격에 취약하다.[7,10] 뮬라이트는 쿼츠에 비하여 낮은 열팽창 계수(4.5×10^{-6}/K)를 가지고 있다. 뮬라이트의 생성량을 늘이고 쿼츠의 양을 제어 하면 소결체에서 결정상들 사이의 열팽창율 차이가 감소된다. 이로 인하여 소결체 내 균열 발생 요인이 줄어들어 열충격에 강해진다.[7,10] Fig. 8은 열팽창 계수 측정 결과를 소결체의 뮬라이트 생성량(Fig. 5) 기준으로 나타낸 것이다. 측정결과 뮬라이트 생성량이 많아질수록 열팽창 계수가 낮아지는 것을 확인 할 수 있다. 고령토를 원료로 한 소결체는 비정질실리카를 제외한 결정상의 정량분석에서 34~44%의 뮬라이트를 가지며 열팽창 계수는 6×10^{-6}/K로 보고되고 있다.[7,9] 본 연구에서는 납석을 원료로 한 자기 소결체가 뮬라이트 생성량이 많아 열팽창 계수를 낮추는데 유리함을 확인 할 수 있었다. 동일한 뮬라이트 생성량의 소결체에서 카리장석을 첨가한 소결체가 소다장석을 첨가한 소결체에 비하여 열팽창 계수가 20% 이상 낮게 나타나는 것은(Fig. 8) 산화칼륨이 산화나트륨에 비하여 열팽창계수를

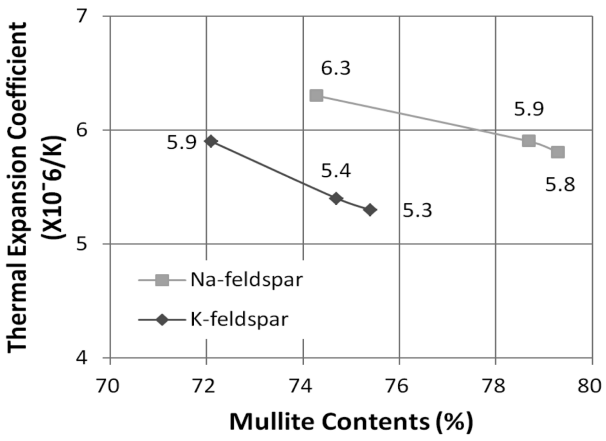


Fig. 8. Effect of mullite content on the thermal expansion coefficient of porcelain samples.

낮추는데 유리하다는 기존의 연구결과와 일치한다.[11] 50%의 납석을 원료로 하여 뮬라이트를 다량으로 생성시키고 쿼츠와 비정질실리카의 양을 제어하면 열충격에 강한 자기 소지의 개발이 가능한 것으로 판단된다.

4. 결 론

고령토를 납석 45~55%로 대체한 자기 소지를 제조하여 1280°C에서 소성하였다. 납석 50%에 카리장석을 첨가한 소결체의 꺽임강도는 평균 122.5 MPa로 고령토를 원료로 한 기존의 연구결과에 비하여 47.5% 이상 증가되었다. 뮬라이트 생성량을 확인하기 위한 결정상 정량 분석에서 납석 45%에 소다장석을 첨가한 소결체의 뮬라이트 생성량은 79.3%로 가장 높았다. 열팽창계수 측정결과 납석 45%에 카리장석을 첨가한 소결체의 열팽창계수가 5.3×10^{-6}/K로 가장 낮게 나타났다.

고령토를 납석으로 대체한 결과 소결체의 뮬라이트 생성량이 증가하였고 이로 인하여 강도와 열팽창 등 물성이 향상된 자기 소지를 제작할 수 있었다.

REFERENCES

1. S. M. Koh, "Suggestion on Quality Specifications of Domestic Pyrophyllite According to Utilization (*in Korean*)," *J. Miner. Soc. Kor.,* **20** [1] 61-70 (2007).
2. K. H. Lee, "Supply and Demand Analysis of Pyrophyllite (*in Korean*)," *J. Miner. Soc. Kor.,* **15** [1] 15-24 (2002).
3. H. G. Jho, "Pyrophyllite Application (*in Korean*)," *J. Miner. Soc. Kor.,* **13** [1] 28-38 (2000).
4. S. J. Lee, Y. J. Kim, and H. S. Moon, "Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Mullite Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope," *J. Am. Ceram. Soc.,* **82** [10] 2841-48 (1999).
5. S. J. Lee, Y. J. Kim, and H. S. Moon, "An Investigation of the Transfotmation Sequence from Pyrophyllite to Mullite by EF-TEM (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.,* **38** [2] 199-206 (2001).
6. C. J. Jung, H. J. Jung, and S. Y. Yang, "Preparation of Machinable Ceramics Using Domestic Pyrophyllite (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.,* **28** [7] 531-40 (1991).
7. T. K. Mukhopadhyay, Syamal Ghosh, S. Ghatak and H. S. Maiti, "Effect of Pyrophyllite on Vitrification and on Physical Properties of Triaxial Porcelain," *Ceram. Int.,* **32** 871-76 (2006).
8. C. J. Jung, N. I. Kim, and K. Y. Oh, "Effect of Alkali Oxides on the Cristobalitization of Quartz in Whiteware Body (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.,* **29** [12] 981-89 (1992).
9. T. K. Mukhopadhyay, S. Ghatak, and H.S. Maiti, "Effect of Pyrophyllite on the Mullitization in Triaxial Porelain System," *Ceram. Int.,* **35** 1493-500 (2009).
10. Z. Mattyasovszky, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.,* **40** [9] 299-306 (1957).
11. B. S. Kim, D. Y. Lee, H. K. Kim, and J. W. Jang, "The Decision on the Thermal Expansion Coefficient of the Glass Infiltrated in All Ceramic Crown (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.,* **40** [1] 93-7 (2003).