

## MgO-SiO<sub>2</sub>系 磁器에 관한 研究

이응상 · 이종근 · 임대영 · 최성철  
한양대학교 무기재료공학과  
(1982년 4월 10일 접수)

### A Study on the Porcelain Body of MgO-SiO<sub>2</sub> System

Eung-Sang Lee, Chong-Keun Lee, Dae-Young Lim and Sung-Churl Choi  
College of Engineering Han Yang University  
(Received April 10, 1982)

#### ABSTRACT

This study has examined closely on the various fundamental conditions for the fitting in steatite porcelain as a industrial porcelain of superior quality, and as a decorated porcelain. The materials consisting of the Kyul Sung talc, and the sea water magnesia clinker power which was produced from Sam Hwa-Hwa Sung, as major constituents have been used, and also used Hyup Jin kaolin as clay minerals to give them plasticity.

First, the mixture was made of corresponding in the theoretical composition of enstatite with Kyul Sung talc and sea water magnesia clinker, and kaolin was added in various kinds of 1%, 2.5%, 5%, 10%, and 20% by weight of the mixture.

Next, the mixture was fired at the various temperatures from 1330 to 1450°C.

After we examined closely the physical properties and microstructures, we achieved the results that noted from this study were listed below.

1. The addition amount of kaolin should generally be from 5% to 10% by weight of the mixture to give mixture plasticity in steatite porcelain, but preferably about 20% to consider the firing temperature.
2. The temperature of the optimum firing range is from 1390 C to 1420°C
3. A case, which the A<sub>2</sub> composition had been fired at 1420°C, showed a good effect in the strength, but showed a bad result in the absorption. Therefore, the specimens of A<sub>1</sub> the composition has excellent in properties of matters when the composition is fired at 1420°C. Also, we consider that the specimens of the A<sub>5</sub> composition, which is fired at 1390°C, is suitable for the MgO-SiO<sub>2</sub> porcelain bodies with respect to the various properties.

#### 1. 序 論

MgO-SiO<sub>2</sub>系 結晶을 主成分으로 하는 소지는 투광성이 좋아서 장식용 또는 工業用 고급 자기에 속하며, 골회자기와 유사한 우수한 特性을 지니고 있어 輸出用 노벨티나 고급 식기류의 生産에 적합하다. 또 한 dielectric loss 나 power factor 가 적어서 고주파 절

연체로도 많이 使用되고 있다<sup>4)6)7)</sup>.

그러나 1972年 특히로서 日本<sup>1)2)</sup>, 美國에서 發表된 것을 제외하고는 研究 結果로서 直接 發表된 것이 없으며, 우리나라에서는 활석, 마그네시아, 규석등 이에 소 요되는 原料資源이 풍부하게 있음에도 불구하고 이에 對한 研究가 不足하며, 技術이 도입된 바가 없어서 그 의 生産을 착수하지 못하고 있는 實情이다.

MgO-SiO<sub>2</sub> 계에서 많이 사용되는結晶은 MgO와 SiO<sub>2</sub>의 비가 1:1인 Steatite 나 MgO와 SiO<sub>2</sub>의 비가 2:1인 Forsterite 인데 Steatite 가 두광성도 좋고 Thermal expansion 이 적어서 열 충격저항이 크므로 본 研究에서는 國內에서 生産되는 Talc 와 해수마그네시아에 가소성 原料인 Kaolin 을 변화하여 첨가시키고 소성은 도를 변화시켜 Clino-enstatite 가 主結晶인 Steatite 자기 소지의 제조 조건을 규명해서 노벨티나식기류에 應用하여 品質을 向上시키며 同時에 製品을 고급화하여 부가가치를 높이고, 국제 경쟁력을 강화시키는 데 目的을 두고 1차년도에는 그 基礎적인 研究를 하였다.

## 2. 實驗方法

### 2-1 出發原料

본 實驗에 使用한 原料는 結晶 滑石과 蛻化회성에서 生産되는 해수 Magnesia 분말을 사용하였으며 가소성을 부여하는 粘土質原料로서 철분 함유량과 Alkali 成分이 적은 협진 Kaolin 을 사용하였다.

각 原料는 20 mesh 以下로 조분쇄한 후 Talc는 60 時間 以上 미분쇄를 하여야 가소성이 증대하나<sup>3)</sup> 가소성 성분인 Kaolin 을 첨가하므로써 工業적으로 분쇄시간을 단축할 수 있도록 30時間 미분쇄를 행하였으며 Kaolin 은 24時間 습식 미분쇄를 하이 모두 250 mesh 以下로 입도 조정을 하였다.

각 原料의 化學 分析値는 Table. 1 과 같다.

Table 1 Composition of raw materials (Wt.%)

Minerals Composition	Sea water magnesia	Talc	Kaolin
SiO <sub>2</sub>	1.0	64.9	43.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	2.6	39.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	0.2	0.5
CaO	1.4	0.8	1.6
MgO	61.6	27.2	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.46	0.06	0.20
K <sub>2</sub> O	0.41	0.04	0.63
TiO <sub>2</sub>	Tr	Tr	Tr
MnO <sub>2</sub>	0.03	0.03	0.02
Ig.loss	33.5	4.4	13.9

### 2-2 Batch 의 조제 및 시편 製作

Steatite 磁器의 主結晶인 Clino-enstatite 기 組成되도록 Talc 를 主原料로 하고 不足한 MgO 의 供給源으로 해수 Magnesia clinker 분말을 첨가하여 MgO:SiO<sub>2</sub> 비

Table 2 Batch compositions

Materials Batch	Talc	MgO clinker	Kaolin
A <sub>1</sub>	MgO 1.59 SiO <sub>2</sub>	0.59 MgO	1%
A <sub>2</sub>	MgO 1.59 SiO <sub>2</sub>	0.59 MgO	2.5%
A <sub>3</sub>	MgO 1.59 SiO <sub>2</sub>	0.59 MgO	5%
A <sub>4</sub>	MgO 1.59 SiO <sub>2</sub>	0.59 MgO	10%
A <sub>5</sub>	MgO 1.59 SiO <sub>2</sub>	0.59 MgO	20%

가 1:1이 되도록 하였다.

그 후 Kaolin 양을 1%, 2.5%, 5%, 10%, 20%로 증가시켜 첨가하여 각 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub>로 하였다.

各試料의 組成表는 Table. 2 와 같다.

이와 같이 조합한 후 Ball Mill에서 고무製球를 使用하여 3時間동안 습식 혼합하였다.

시편의 形状은 試料 3g을 稱量하여 直径 2.54cm 두께 0.3cm의 시편을 800kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압 成形 하였다.

成形한 시편은 dry oven에서 완전히 건조한 후 소성하였다. 시편의 소성은 Siliconit 발열체 전기로에서 200°C/hr의 상승 속도로 승온시켜 1330°C에서 30°C 간격으로 1450°C까지 변화시키고 각 최고 온도에서 2시간 유지시킨 후 자연냉각시켰다.

### 2-3 物性測定

비중과 흡수율은 KSL-3114에 의하여 측정하였고, 소성 선수축율은 KSL-4004에 의하여 측정하였다.

열 충격 저항 실험은 각 시편을 미리 120°C로 유지시킨 Kanthal 선로에 20분간 넣었다가 꺼낸후 20°C의 물에서 급냉시킨 다음 적색 잉크를 묻혀 균열 유무를 관찰하고, 균열이 없는 시편은 건조후에 위의 온도보다 30°C 높은 온도에서 반복 실험하여 균열이 확인되는 온도를 측정하였다.

또한 꺾임 강도는 Instron Universal Test Machine으로 항절하중을 측정하여 구하였고 열팽창 계수는 無荷重式 Dilatometer를 사용하여 자동기록 측정하였다. 각 실험은 5개의 시편을 가지고 측정하여 근접한 3개의 값을 취하여 평균값으로 구하였다.

### 2-4 미세구조

各 試驗片을 소성한 후 X-선 회절분석과 편광 현미경으로 結晶 상과 미세 구조를 검토하였다. X선 회절 분석시의 條件는 다음과 같다.

#### Simatzu VD-1

Cu-target, Ni-filter 30 KV-15mh: G.M

Full Scale: 1000 C/S

Scauning speed: 4°/min

Chart speed: 40mm/min

### 3. 結果 및 고찰

#### 3-1 흡수율

Fig. 1 과 같이 비교적 낮은 소성온도인 1360°C에서와 자화가 일어나는 1450°C에서와 같이 점토의 첨가 증가하면 할수록 소결이 촉진되는 것을 알 수 있다.

즉, 점토의 첨가량이 1%인 A<sub>1</sub>에서는 1450°C가 되어도 약 10% 정도의 높은 흡수율을 보이나 점토가 10% 첨가된 A<sub>4</sub>는 1420°C에서 흡수율이 3% 미만으로 적게 나타나며 1450°C에서는 완전 자화가 일어나는 것을 알 수가 있다.

또한 점토가 20% 첨가된 A<sub>5</sub>는 1390°C에서 흡수율이 1% 미만으로 나타나고 1420°C에서 Zero가 되니 1450°C에서는 過燒된다.

때문에 가소성을 주기 위해서는 점토의 첨가량이 5~10% 정도가 적당한데 점토의 소성 촉진제 役面쪽으로 살펴보면 20% 이상의 첨가가 바람직하다.

1360°C에서 소성온도가 높음에도 흡수율이 증가하는 것은 펄로성분 중의 일부성분이 분해를 일으켜 pore가 多量 생긴 것으로 사료되며, 실제로는 pore의 증가를 후술하는 현미경 관찰에서도 볼 수 있었다.

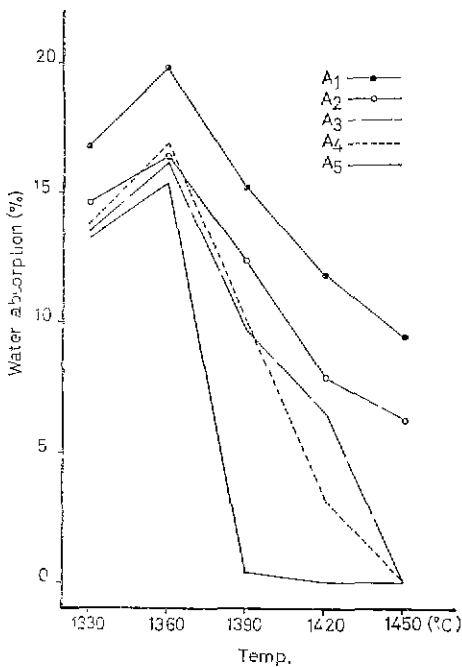


Fig. 1 Water absorption of steatite body added Kaolin.

#### 3-2 선 수축율

Shrinkage는 neck 領域에서 隣 層간으로 액상이 이동하는 것과 입자의 一部가 액상을 形成하는데 그 原因이 있다.

선 수축율은 흡수율과 같이 소결 進行의 척도로 삼을 수 있다.

Fig. 2 에서와 같이 1390°C에서는 점토의 첨가량이 증가 할수록 선수축율도 증가하는 것을 볼 수 있다.

이때 kaolin이 20% 첨가된 A<sub>5</sub>는 12.5% 정도로 1% 첨가된 A<sub>1</sub>의 7.2% 보다 훨씬 크므로 그만큼 open pore가 glass matrix로 채워져 反應이 進行되었다고 사료된다.

한편 1360°C에서 수축율이 감소되는 경향을 볼 수 있는데 이는 sulfate 形態로 치환된 原料의 분해로 인한 pore의 증대가 原因이라 생각된다.

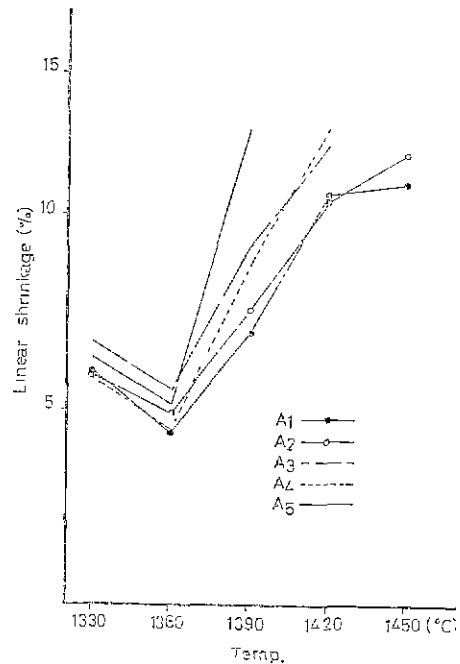


Fig. 2 Linear shrinkage of Steatite body added Kaolin

#### 3-3 꺾임강도

꺾임 강도는 Fig. 3에서와 같이 1420°C에서 소성한 A<sub>2</sub>가 800kg/cm<sup>2</sup> 정도의 좋은 값을 보여주고 있다.

A<sub>3</sub>~A<sub>5</sub> 시료의 1420°C로 소성한 결과가 비교적 낮은 강도를 나타내고 있는 것은, 현미경으로 관찰해 보면 pore의 發生이 集中되어 있음을 볼 수 있는데 이것이 그 原因이라 생각된다.

그러나 A<sub>5</sub>가 자화하는 온도인 1390°C에서 살펴보면

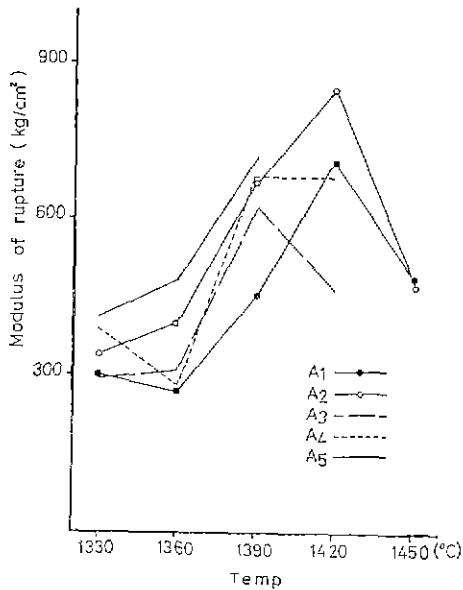


Fig. 3 Modulus of rupture of Steatite body added Kaolin

kaolin 이 1% 첨가된 A<sub>1</sub>이나 10% 첨가된 A<sub>4</sub>는 20% 첨가된 A<sub>5</sub>와 비교하면 큰 差異가 있으므로 強度와 燒成溫度에서의 效果만을 기대한다면 kaolin 첨가량이 20% 까지는 많이 첨가될수록 좋은 效果를 期待할 수 있다.

3-4 길보기 비중

길보기 비중은 Table. 3에 나타나 있듯이 一般적으로 흡수율이 적은 경우 증가하게 된다.

소성 온도각 높은 1360°C에서 오히려 1330°C 때의 비중값 보다 적게 나타나는데 이것은 pore가 증가하여 흡수율이 증가했던 것과 같 一致하고 있다.

소성이 된 시편의 비중은 2.4~2.7 정도가 된다.

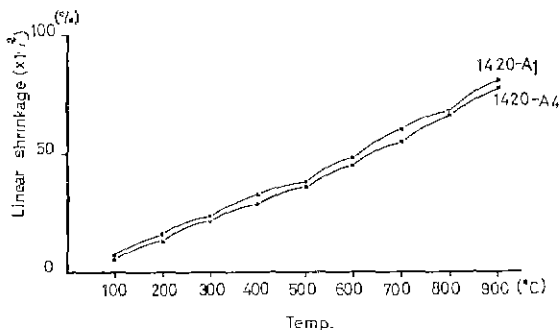


Fig. 4 Thermal expansion of fired samples at 1420°C

Table 3 Apparent density

Sample	Temp. (°C)				
	1330	1360	1390	1420	1450
A <sub>1</sub>	2.06	2.00	2.13	2.28	2.52
A <sub>2</sub>	2.16	2.09	2.25	2.5	2.67
A <sub>3</sub>	2.18	2.08	2.40	2.60	
A <sub>4</sub>	2.16	2.06	2.39	2.70	
A <sub>5</sub>	2.14	2.09	2.71		

3-5 열충격저항

Table 4와 같이 一般적으로 碳化가 된것은 碳化가 되지 않은 것 보다 낮은 값을 보여주고 있으나 대체로 250°C 이상의 좋은 값을 나타내고 있다.

특히 1420°C에서 소성한 A<sub>4</sub>가 350°C로 매우 열충격에 저항이 큰 것을 알 수 있다.

이것은 X-ray 회절 分析에서 나타나는 것과 같이 Thermal expansion이 적은 clino enstatite 結晶과 cordierite 結晶 이 形成되어 inter crack이 發生하지 않는데 기인한다고 생각된다.

Table 4 Thermal shock resistance

Sample	Temp (°C)				
	1333	1360	1390	1420	1450
A <sub>1</sub>	400	400	400	400	400
A <sub>2</sub>	400	400	400	400	400
A <sub>3</sub>	400	400	400	250	
A <sub>4</sub>	400	400	400	350	
A <sub>5</sub>	400	400	300		

3-6 열간선 팽창

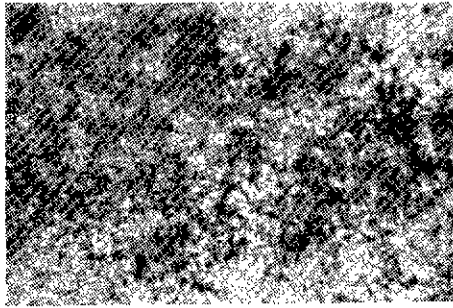
一般적으로 열 팽창성에 影響을 미치는 것으로는 結晶의 配列狀態, 소성 溫度 및 소성 분위기, 기공율, 밀도등 많은 要因이 있다.

그러나 본 실험에서는 Fig. 4와 같이 Kaolin이 Steatite 소지의 열 팽창에 미치는 影響은 적게 나타나 있다.

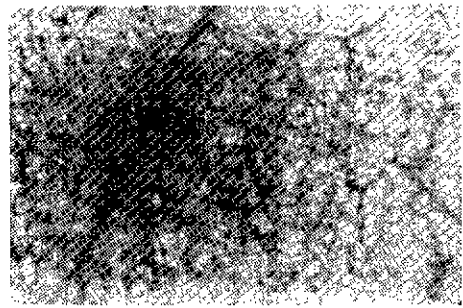
즉, 1420°C에서 소성한 kaolin 첨가량이 1%인 A<sub>1</sub>과 kaolin 첨가량이 10%인 A<sub>4</sub>를 비교하면 일간 선팽창에 큰 影響을 미치지 않는 것을 알 수 있으며, 이때 열 팽창계수는 1420°C에서 소성한 A<sub>4</sub>가 8.7×10<sup>-6</sup>의 값을 가지며 이와같이 극히 작은 열 팽창계수로 말미암아 steatite body는 열 충격에 強한 性質을 갖게 된다는 것을 알 수 있다.

3-7 미세구조

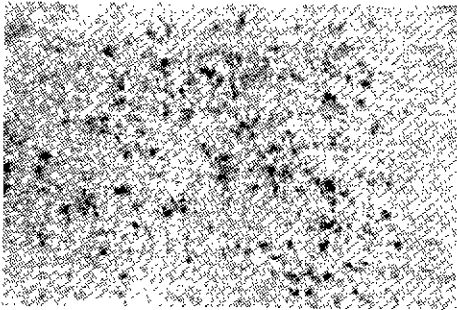
Fig. 5-1에서 보는바와 같이 1360°C에서 소성한 A<sub>4</sub>



1330 °C - A<sub>4</sub> ( × 100 )



1420 °C - A<sub>4</sub> ( × 100 )



1360 °C - A<sub>4</sub> ( × 100 )



1390 °C - A<sub>4</sub> ( × 100 )

Fig. 5-1 Micro structure of A<sub>4</sub> fired at 1330 and 1360°C

는 1330°C에서 소성한 A<sub>4</sub>보다 소성 온도가 높음에도 불구하고 흡수율도 크고 강도도 좋지 못한데, 현미경 사진에서 관찰된 바에 의하면 1360°C에서 소성한 것이 pore가 많은 것을 알수있어 pore의 영향이 物理的 性質에 좋지 않게 미쳤다고 생각된다.

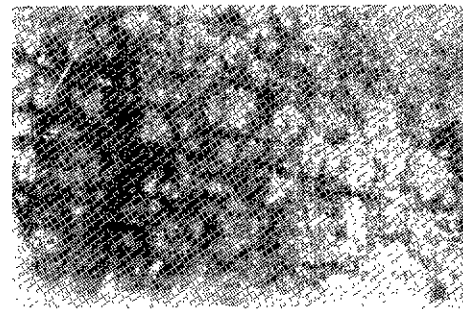
한편 1420°C에서 소성한 A<sub>4</sub>는 제반 物性이 좋게 나타나고 있는데, 이것은 같은 조성이나 소성온도가 낮은 1390°C에서 소성한 A<sub>4</sub>와 비교하면 pore의 양이 상당히 적고, 치밀하게 結晶이 變遷한 것을 알 수 있다(Fig.5-2).

또한 1420°C로 소성온도는 같으나 kaolin 첨가량이 다른 A<sub>1</sub>과 비교하면 A<sub>1</sub>의 결정립은 인접한 2개의 표면을 가지고 있고 A<sub>4</sub>의 결정립은 1개의 경계를 갖고 있는 것으로 비추어보아 A<sub>4</sub>가 소결이 훨씬 잘 진행되었다는 것을 알 수 있다(Fig. 5-2).

### 3-8 X선 회절 분석

Fig. 6이 나타내는 바와 같이 온도밀트 살펴보면 MgO와 SiO<sub>2</sub>의 비가 1:1인 Clino enstatite가 주결정이고 少量의 Cordierite 결정의 peak가 나타난다.

조성별로도 큰 차이 없이 clino enstatite와 cordierite 결정이 나타나고 있어 과잉 MgO나 과잉 SiO<sub>2</sub> 결정이



1120 °C - A<sub>4</sub> ( × 100 )

Fig. 5-2 Micro structure in regard to the firing temperatures and compositions.

단독으로 形成되지 않아 열충격이 좋게 나타난다고 생각된다.

## 4. 結 論

이上和 같은 결과를 바탕으로 다음과 같은 結論을 내릴 수 있다.

1. 가소성을 주기 위해서는 Kaolin 첨가량은 5~10%가 적당하나 소성 온도를 낮추기 위해서는 20%까지 많이 첨가할수록 좋은 效果가 있다.
2. 최적 소성 온도는 1390~1420°C이다.

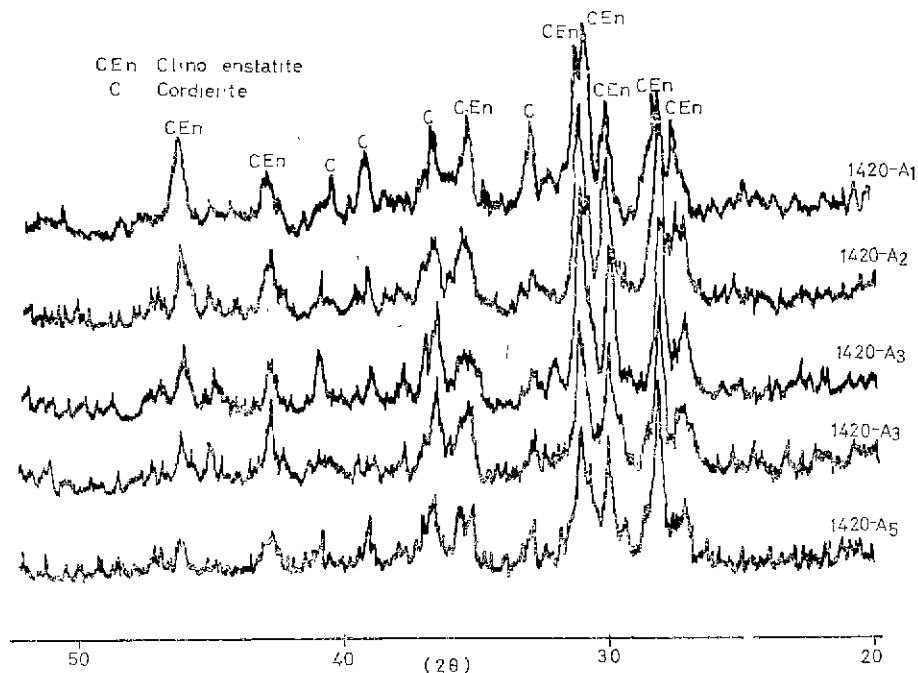


Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of Steatite body.

3. 강도면에서는 1420°C에서 소성한 A<sub>2</sub>가 좋은 효과를 나타내나 다른면에서는 좋지않은 효과를 보여주고 있고 1420°C 소성시 Kaolin을 10% 첨가한 A<sub>4</sub>가 약 700kg/cm<sup>2</sup>로 좋은 질파를 나타내며 열충격 저항값도 350°C로 매우 높게 나타났다. 1390°C 소성시는 Kaolin 첨가량이 증가할수록 강도효과가 좋아서 A<sub>5</sub>의 경우 720 kg/cm<sup>2</sup>의 좋은 값을 보여주고 있다.

4. 열팽창계수는  $8.7 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$ 으로 극히 작으며 Kaolin 첨가량에 큰 영향을 받지 않는다.

5. 제반性質을 綜合 評價한 結果 1360°C 소성시 Kaolin을 20% 첨가한 것과 1420°C 소성시 Kaolin 10% 첨가한 것이 物性이 優秀하게 나타났다.

以上과 같은 1차년도의 결과를 토대로 2차년도의 목표과제를 연구하면 기대하는 효과가 얻이지리라고 확신한다.

附記: 본 연구는 1981년도 문교부 학술연구비에 의하여 수행된 것임

참 고 문 헌

1. Teuko Tsuji, Ceramics for decorative purpose

Japan, 6334 ('56) July.

2. Nippon Toki, Manufacture of a white porcelain body of high translucency and high strength Japan. 233, 440 ('72) Mar.

3. Industrial Ceramics

4. Hand Book 1068 P.

5. Talc as an Auxiliary Flux in Plastically Formed Ceramics. EMERSON W. EMRICH and RICHARD C. HANNON Ceramic Bulletin Vol. 43, No. 3 (1964)

6. Talc as a Body Material C. W. Parmelee and G. H. Baldwin. Trans. Am. Ceram Soc. 15, 532-46 (1913)

7. Physical Chemistry of Firing Steatite Ceramics R. L. Stone, J. L. Stone, J. Am. Ceram. Soc., 26(10), 333-334 (1943)

8. Notes on the Constitution of Steatite. Hans Thurnauer and A. R. Rodriguez J. Am. Ceram. Soc., 25 (15), 443-450 (1942)

9. Some Characteristics of Steatite Bodies L. E. Thiess J. Am. Ceram. Soc., 20(9), 311-314 (1937)