

소결체 미구조의 현미경적 고찰

(카오린-도석 계)

한 상 목*

Micrographical Study on Sintered Body Microstructure

(Kaolin-Pottery stone system)

Sang-Mok Han*

Abstract

The microstructure of sintered body of two component(kaolin-pottery stone) system after firing was examined with scanning electron microscope. At first the pottery stone was melted into glassy phase and the kaolin was decomposed to mullite and silica at higher temperature. The interlocked mullite crystals and silica surrounded by glassy phase are belived to increase strength.

1. 서 론

도자기 소지를 중심으로 한 소결체 제조에는 Parmelee¹⁾의 카오린 분해 연구를 비롯하여, Schramm²⁾에 의한 장석효과 연구, Hamano³⁾의 장석 및 석영에 관한 연구 등 많은 연구가 있었다. 현재까지는 장석-석영-카오린계의 3성분계에 의한 것이 가장 효과적인 소지로 알려지고 있다.³⁾ 그러나 우리나라는 도자기소지로 3성분계에 의한 원료를 옛날부터 사용한 것이 아니라 도석을 중심으로 하거나 아니면 도석에 점토를 첨가하여 사용해 왔다. 이것은 도석을 단미로 사용하여도 가소성이나 소결 강도 등에 결함이 별로 나타나지 않았기 때문이다. 아직까지 우리나라의 전래 도자기 제조방법에 관한 연구가 많지 않은 점을 고려할 때 도석을 이용한 소결체 연구⁴⁾⁵⁾가 활발해 지야 되리라 믿는다. 따라서 본 연구에서는 소결체를 단순화 하

기 위하여 비교적 내화도가 낮은 도석과 카오린의 2 성분계만으로 된 소결체를 만들어 수축율, 흡수율 및 곡강도를 측정하였다. 그리고 가장 강도가 높은 배합비를 조사하고 카오린과 도석 단미의 소성에 의한 미구조와 혼합시의 미구조를 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 소성온도 증가와 함께 실제 소결체 내부에서 유리상의 매트릭스와 mullite 결정이 어떻게 형성되는지를 규명하고자 하는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

2. 실험방법

2-1 사용원료

본 실험에서 사용한 원료는 서산도석과 하동백토였으며 화학분석치는 표 1과 같고 XRD 분석도를 도 1에 보인다. 각각의 원료는 270메쉬 통과분만을 취하여 시편을 제작하였다.

*江原大學校 工科大学 材料工學科 副教授

*Associate Professor, Dep't of Materials Engineering, Kangweon National University

Table 1. Chemical composition of raw materials

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Ig. loss
Pottery stone	75.04	14.69	tr.	0.64	4.76	3.10	0.31	1.48
Kaolin	45.81	38.45	0.35	0.25	1.14		0.70	13.21

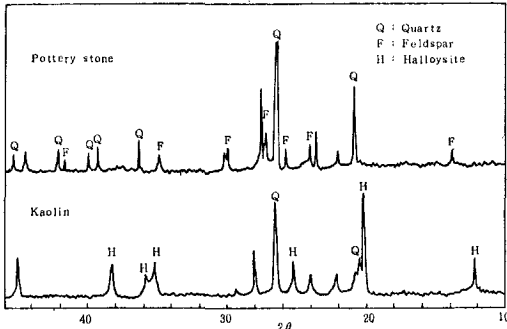


Fig. 1. XRD patterns of raw materials

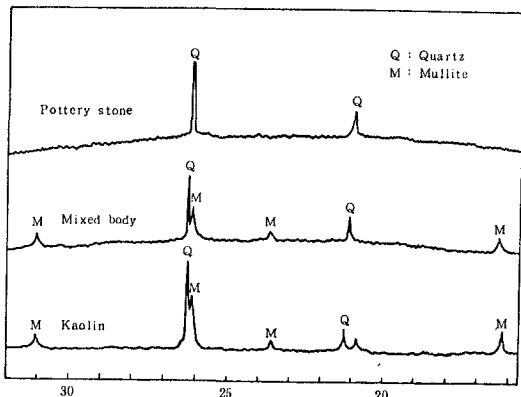


Fig. 2. XRD patterns of raw materials and mixed body after firing at 1260°C

2-2 시편제작

카오린과 도석의 배합비율을 단순화 하기 위하여 카오린:도석, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 및 도석:카오린으로 6종류가 되게 배합(중량 %로) 하였다. 시편은 유발에서 2시간 이상 혼합하여 원주형(φ30mm, h10mm)과 각주형(10mm×10mm×80mm)이 되게 500kg/cm² 압력으로 건식 성형하였다.

2-3 실험

예비실험을 통해 적당하다고 생각되는 1200°, 1220°, 1240°, 1260°C의 온도를 선정하여 해

당 온도에서 2시간 유지시켜 소성하였다. 소성 시편은 선수축율(KSL4004)과 흡수율(KSL3114)을 측정하였고, 곡강도(modulus of rupture)는 $MOR = \frac{3Fl}{2bd^2}$ 식으로 계산하여 5개 이상의 값을 취해 평균치를 구했다. 물성측정후 XRD 분석을 행하였고 SEM으로 미세조직을 관찰하였다. mullite 관찰을 위하여 40% HF 용액에서 30초간 매트릭스 유리를 부식처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

물성측정 결과를 표 2, 3, 4에 보이며 선수축

Table 2. Linear shrinkage of mixed body

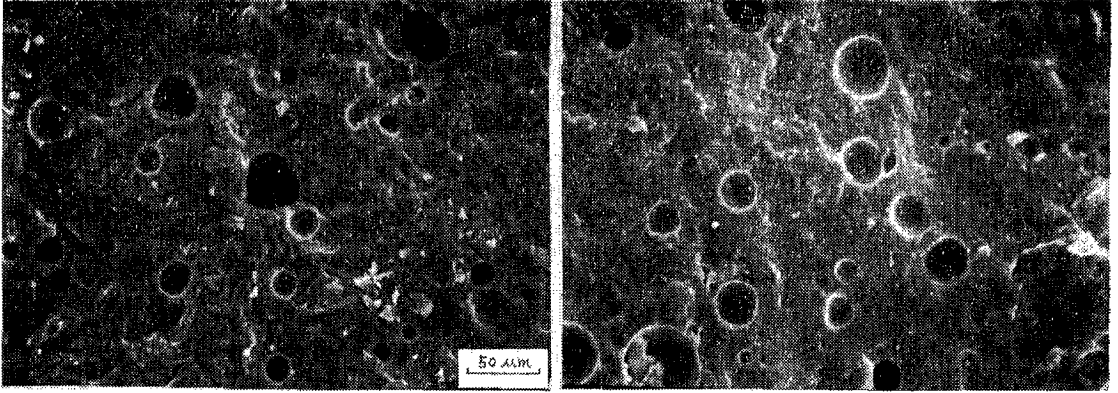
Temp. °C	Ratio					
	Mixing ratio(kaolin : pottery stone)					
	10 : 0	8 : 2	6 : 4	4 : 6	2 : 8	0 : 10
1200	6.44	9.56	14.70	19.12	19.12	19.32
1220	7.73	11.63	14.88	20.94	20.13	18.72
1240	8.56	12.16	14.88	20.54	18.92	17.94
1260	9.56	14.33	18.33	20.33	18.33	17.54

Table 3. Water absorption of mixed body

Temp. °C	Ratio					
	Mixing ratio(kaolin : pottery stone)					
	10 : 0	8 : 2	6 : 4	4 : 6	2 : 8	0 : 10
1200	26.02	17.31	9.01	1.29	0.01	0.01
1220	23.12	14.36	7.92	0.32	0.01	0.01
1240	21.15	12.50	6.33	0.12	0.03	0.01
1260	19.80	10.08	1.78	0.03	0.02	0.01

Table 4. Modulus of rupture of mixed body

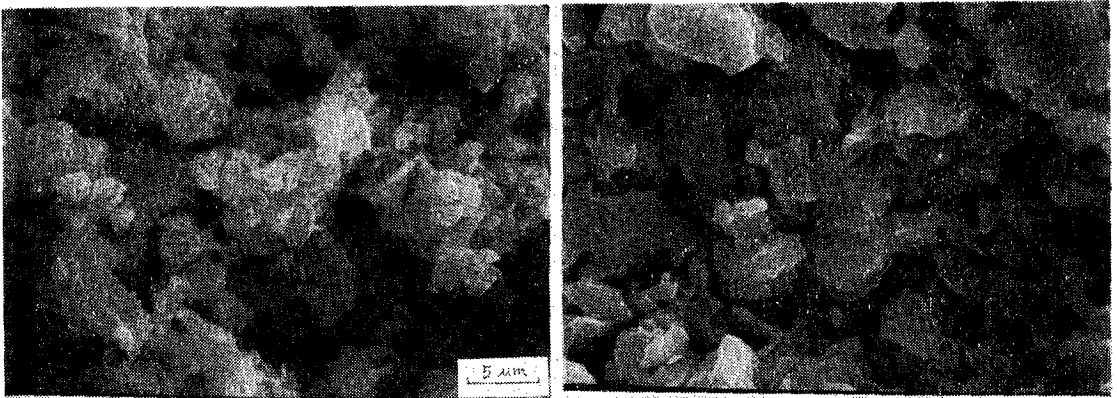
Temp. °C	Ratio			
	Mixing ratio(kaolin : pottery stone)			
	8 : 2	6 : 4	4 : 6	2 : 8
1200	73 kg/cm ²	119 kg/cm ²	331 kg/cm ²	566 kg/cm ²
1220	177	310	388	452
1240	213	193	405	406
1260	204	403	507	412



a) sintered at 1200°C

b) sintered at 1260°C

Fig.3. Scanning electron micrographs of pottery stone body fractured



a) 1200°C

b) 1260°C

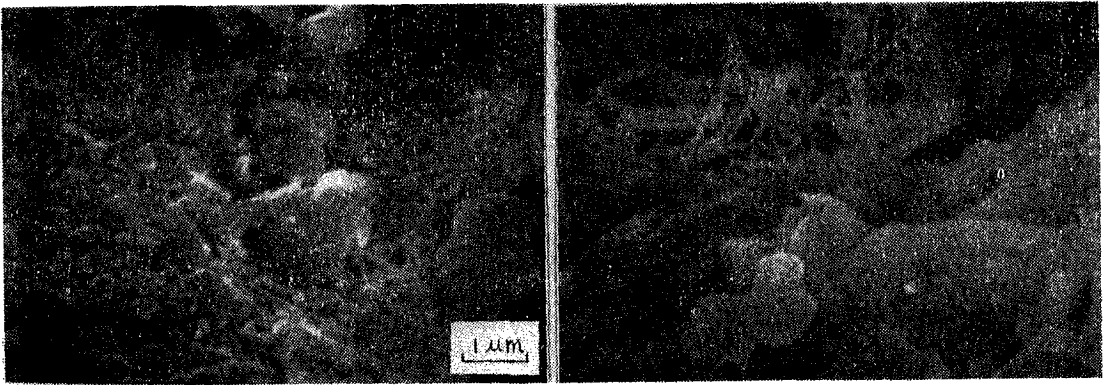
Fig.4. Scanning electron micrographs of kaolin body fractured



a) 1200°C

b) 1260°C

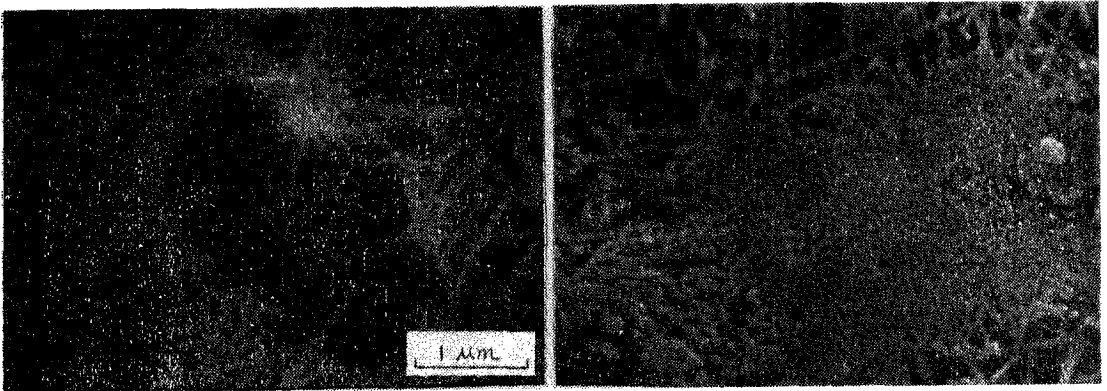
Fig.5. Scanning electron micrographs of mixed body(40% kaolin and 60% pottery stone) fractured



a) 1200°C

b) 1260°C

Fig.6. Mullite crystals in kaolin body



a) 1200°C

b) 1260°C

Fig.7. Mullite crystals in mixed body

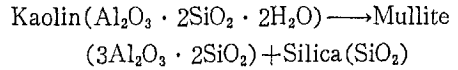
울은 카오린이나 도석단미보다 이들을 혼합한 시료가 더 높았는데 특히 40 : 60의 배합비 경우가 가장 높았다. 흡수율은 도석의 함량이 높을수록 낮는데 이것은 도석의 경우 1200°C부터 대부분이 유리화하기 때문인 것으로 보인다. 폭강도실험에서 단미시료의 경우는 제외하였다. 그 이유는 도석단미의 경우 유리화로 인하여 시편이 약간 변형하여 측정이 곤란하기 때문이었으며 카오린 경우는 하중에 매우 약했으므로 제외시켰다.

위에서 보인 여러가지 물성실험 결과에 의하면 도석은 단미로 쓸 경우보다 카오린과 혼합하여 사용하는 것이 소결체로서 효과적임을 알 수 있다. 선수축율 측정값에서 보아도 카오린과 도석이 40 : 60의 혼합비를 할 때가 가장 높

았으며 이 소결체 내부에서 소결이 진행되어 치밀한 소결체를 얻는 것으로 보인다. 이 혼합비에 대한 흡수율과 폭강도값을 보아도 가장 치밀하고 높은 강도값을 나타냈는데 이유는 카오린과 혼합된 도석이 먼저 유리화 하고 이어서 카오린이 mullite로 결정화되는 과정을 거쳐 mullite 결정이 소결체의 골격을 이루면서 그 주위를 유리질 매트릭스가 감싸고 있는 조직 때문인 것 같다. 또 유리질 형성과 이동때문에 도 기공이 감소하여 강도가 높아지는 것으로 보인다. 도 1의 결과를 보면 사용한 도석원료는 내화도가 낮은 장석질 도석으로 보이며 불순물로 일부의 석영이 포함되어 있다. 카오린의 경우는 할로이사이트광물이며 역시 석영피크가 일부 보인다. 도 2는 1260°C로 소성한

각 원료의 단미소결체와 혼합소결체에 대한 XRD 그림인데 도석의 경우는 유리상으로 변하면서 일부 석영이 남아 있고 카오린 경우도 mullite 질이 생성되긴 하였으나 일부 석영이 남아 있음을 알 수 있다. 40 : 60의 혼합소결체는 mullite와 잔존석영 그리고 할로(halo)형의 베이스라인으로 보아 mullite 결정과 석영이 골격을 이루고 이것을 유리상이 둘러싼 조직임을 알 수 있다.

한편 본 연구의 주목적인 미구조의 현미경 관찰에 대한 결과를 도 3, 4, 5에서 보이며 이 사진을 참고로 하면 물성실험치와 XRD 분석결과를 고찰하는데 큰 도움을 준다. 도 3 도석단미의 경우 1200°C와 1260°C에서 소성처리한 파면구조인데 도석은 이미 1200°C에서 대부분 유리상으로 변한 것을 알 수 있다. 이것은 생성된 기공이 모두 원형에 가까우며 매트릭스 조직이 유리상 특유의 조직을 하고 있는 것으로 보아도 쉽게 이해될 수 있으며 1260°C의 경우는 매트릭스가 더욱 치밀해진 것을 알 수 있다. 이때 일부의 잔존석영은 유리속에 용융되거나 묻히게 됨으로 쉽게 관찰할 수 없을 것이다. 도 4의 카오린단미 조직은 저온의 경우 매우 영성한 조직을 보이며 많은 기공이 존재함을 알 수 있다. 이때 카오린 입자들은 응집된체로 존재하며 1260°C의 경우는 응집된 입자들이 성장한 것을 보여준다. 기공은 저온 경우 보다 감소하였으며 비교적 성장한 결정입자들이 균일하게 배치된 것이 보인다. 도 5는 카오린과 도석을 40 : 60으로 혼합한 시료의 사진인데 저온에서는 도석이 유리상으로 매트릭스를 채우고 있으며 유리상의 내부와 외부에 결정의 조직이 혼재된 것을 알 수 있다. 기공을 보면 작은 것들이 여기 저기 산재해 있으나 고온에서는 기공의 수가 적어지고 큰 기공만 보인다. 이는 유리상이 유동에 의하여 이동하면서 작은 기공을 메우거나 작은 기공이 여러개 합쳐져서 큰 기공으로 변한 결과로 생각된다. 이때 유리상은 mullite 결정과 석영입자를 함유하는 치밀한 구조를 갖는 것으로 생각된다. 카오린의 고온반응을 보면 다음⁷⁾과 같다.



따라서 이때 생성된 실리카는 mullite와 함께 혼재된 체로 유리상속에 남아 있게 된다. 한편 40 : 60의 혼합비를 벗어나 도석량을 증가시키면 유리상이 증가하면서 결정상이 감소하므로 강도는 저하할 것이다. 도 6은 카오린단미를 소성한 후 HF로 유리상을 제거하여 mullite와 그밖의 결정상을 관찰한 것이다. 1200°C 경우 일부 침상 mullite와 석영으로 보이는 과상 결정들이 관찰되며 mullite 결정의 길이도 1마이크론 이내로 보인다. 그러나 1260°C 소성의 경우는 mullite 결정이 저온의 경우 보다 더욱 크게 발달하였고 치밀한 조직을 한 것이 보인다. 도 7은 혼합시료를 소성한 후 역시 유리상을 제거하고 관찰한 사진들인데 유리상 내에 존재하는 mullite의 커다란 침상결정과 석영입자를 쉽게 식별할 수 있다. 따라서 생성된 침상 mullite 결정은 소지내에서 유리상으로 둘러싸이게 되므로 도 5의 사진에서는 관찰할 수가 없었다. 도 7의 사진에서 보는 것처럼 잘 발달된 침상의 mullite 결정은 서로 interlocking이 된 상태로 존재하므로 이런 조직이 높은 강도를 나타내는데⁸⁾ 크게 기여하리라 고 본다.

4. 결 론

저화도의 도석과 카오린으로 구성된 2성분계 소결체의 미세구조를 1200°C부터 1260°C까지 소성한 후 주사현미경으로 관찰한 결과 도석은 낮은 온도에서부터 유리상으로 용융하면서 카오린 입자를 둘러싸고 이때 온도가 증가하면 카오린 입자는 mullite 결정으로 성장한다. 이때 생기는 mullite 침상 결정이 서로 얽히며 성장하게 되는데, 생성된 석영과 불순물로 함유되었던 석영은 유리상으로 녹아들어가거나 아니면 일부는 그대로 남게 되는 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 교내 연구비의 도움으로 수행되었

으며 실험에 도움을 준 이승범, 태원필군에게
감사한다.

참 고 문 헌

1. C. W. Parmelee et al "Catalytic Mullitization of Kaolinite by Metallic Oxides" J. Am. Cer. Soc. 25 (1) (1942)
2. E. Schramm et al "The Fluxing Effect of Feldspar in White Ware Bodies" J. Am. Cer. Soc. 19 (4) (1936)
3. K. Hamano et al "Studies on the Densification of Kaolin-Quartz-Feldspar Triaxial Porcelain Bodies" J. Jap. Cer. Soc. 81 (2) 26(1972)
4. 이승상의 "자기 소지의 물성에 미치는 도석첨가의 영향" 요업학회지 19(3) 215 (1982)
5. 장승현외 "식기용 자기소지에 관한 연구" 요업학회지 19(3) 241 (1982)
6. 浜野健也 "セラミックスの微構造と物性" セラミックス 17(8) 582 (1982)
7. W. F. Ford "The Effect of Heat on Ceramics" Maclaren Pub. London, 112 (1967)
8. 오경영외 "애자의 Toughness" 요업학회지 19(3) 229 (1982)