

금속 산화물이 도자기 소지중 SiO₂상 생성에 미치는 영향

김윤주

동신대학교 세라믹공학과, 나주, 520-714

Effect of metal oxides on the types of SiO₂ phase of vitreous porcelain body

Yun-Ju Kim

Department of Ceramic Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

요 약 자기질 도자기 소지조성에 필수적으로 함유되는 부산화물들(K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂)이 순수한 SiO₂의 상형태에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 이용하여 조합된 자기질 도자기 소지 조성에서 SiO₂/Al₂O₃의 비를 조정하여 안정화된 β-cristobalite 상을 갖는 도자기 소지 조성을 개발하였으며, 여기에 첨가된 부산화물들이 SiO₂의 상형태에 미치는 영향을 조사하였다. SiO₂에 K₂O와 MgO를 첨가할 경우 준안정한 주상은 α-cristobalite, CaO와 Al₂O₃를 첨가할 경우 α-quartz, 그리고 TiO₂를 첨가할 경우는 비정질 상이었다. 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 사용하여 조합한 도자기 소지에서 SiO₂/Al₂O₃ 비가 작아질 수록 β-cristobalite 상의 안정화가 촉진되었으며, β-cristobalite 상이 안정화되는 임계의 SiO₂/Al₂O₃의 비는 68.10/22.75이었다. Cristobalite 상이 안정화된 실용 도자기 조성에 부산화물들이 첨가될 경우 α, β-cristobalite 상생성이 억제되었다.

Abstract The effect of metal oxides(K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, and TiO₂) on the kinds of pure SiO₂ phase, and SiO₂ phases in the composition of vitreous porcelain body was investigated. Also, the effect of the ratio SiO₂ to Al₂O₃ in the composition of porcelain body with stabilized of cristobalite phase was investigated. In the case of the addition of K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, and TiO₂ to pure SiO₂, the major phase was α-cristobalite, α-cristobalite, α-quartz, α-quartz and amorphous, respectively. As the ratio of SiO₂ to Al₂O₃ in the composition of porcelain body was decreased, the stabilization of cristobalite phase was promoted and only the critical value of SiO₂/Al₂O₃ ratio that stabilizing the cristobalite phase in it

was 68.10/22.75. The addition of K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, and TiO₂ to the composition of porcelain body stabilized already did not affect on the formation of α -cristobalite phase which degraded the thermal properties of porcelain body, and suppressed the formation of α , β -cristobalite.

1. 서 론

도자기제품의 특성은 소지의 주 성분인 SiO₂상의 종류에 따라 달라진다. 특히, 도자기 소지내에 상전이 온도가 180~230°C 정도로 낮은 α -cristobalite[1-3]가 다량 존재할 경우 도자기 제품은 열충격에 매우 약하다. 따라서 α -cristobalite의 상생성을 억제하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔다[4-7]. 그러나 SiO₂상의 종류는 출발원료, 소결조건, 그리고 소지의 조성(특히, 알칼리 또는 알칼리 토류 산화물)에 의존하므로 SiO₂상의 형태를 임의로 조절하기는 매우 어렵다. 따라서 부산화물의 양이나 소결조건의 변화에 의해 α -cristobalite 상이 생성되지 않는 도자기 소지 조성의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 먼저 도자기 소지를 구성하는 산화물들 중 주성분인 SiO₂를 제외한 다른 산화물(K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂)들이 순수한 SiO₂의 상생성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 이용하여 조합된 도자기 소지에 Al₂O₃ 함량을 증가시키면서 안정화된 β -cristobalite가 생성되는 소지 조성을 개발하였다. 여기에 도자기 소지를 구성하는 다른 부산화물(K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂)들을 첨가함으로써 이미 안정화된 β -cristobalite 상이 어떻게 전이하는지 조사하였다.

2. 실험 방법

시약급의 SiO₂에 K₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, Al₂O₃, 그리고 TiO₂를 1~10 mol % 첨가하여 12 시간 동안 ball milling 하였다. Ball milling된 슬러리를 건조 후 1000°C에서 3시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 재분쇄 후 1250°C에서 2 시간 동안 소결하였다. 이 시편들을 분쇄 후 DTA와 XRD 분석을 하였다.

한편, 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 사용하여 도자기의 주 성분인 SiO₂와 Al₂O₃의 비가 75.20/15.65, 71.34/19.51, 그리고 68.1/22.75가 되도록 조합한 후 12시간 동안 ball milling 하였다. 이때에 다른 산화물들의 양은 일정하게 고정시켰다. Ball milling 된 슬러리를 건조 후 1250°C에서 2시간 동안 소결한 후 XRD 분석을 하였다. 안정화된 β -cristobalite 상이 생성된 세 번째 조성(SiO₂와 Al₂O₃의 비가 68.1/22.75)을 모조성(Table 1)으로 택하여 도자기 소지를 구성하는 다른 산화물(K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂)들이 모조성의 SiO₂의 상전이에 미치는 영향을 조사하였다. SiO₂의 함량에 대해 1,5,10 mol%의 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂를 모조성에 첨가하여 이들이 모조성의 주성분인 SiO₂의 상변화에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 각각의 조성에 맞게 조합된 시료를 12시간 동안 ball milling 하였다. Ball milling된 시료를 건조 후 1250°C에서 2시간 동안 소결하여 분쇄한 후 DTA

Table 1
The chemical composition of vitreous pocelain body

Sample	Chemical composition (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss
Parent body	68.1	23.9	0.11	0.25	0.12	1.70	1.01	0.04	4.7

Table 2
The major phase of SiO₂ containing of 5 mol% of K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ sintered at 1250 °C for 2 hrs

Composition	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Major phase	α - cristobalite	α - cristobalite	α - quartz	α - quartz	Amorphous
Minor phase	Tridymite	β - cristobalite spinel	α - cristobalite	β - cristobalite amorphous	β - cristobalite

와 XRD 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

도자기의 주성분인 SiO₂와 부성분인 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂와의 상평형도는 이미 잘 알려져 있다. 그러나 SiO₂와 각각의 산화물들이 공융온도 이상에서 짧은 시간 반응한 후 냉각될 경우 액상의 높은 점도로 인해 반응은 비평형이 되어 항상 준안정상이 생성된다. 5 mol%의 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂가 1250 °C에서 2시간 동안 SiO₂와 반응하여 생성된 비평형상들이 Table 2에 나타나 있다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 SiO₂에 5 mol% K₂O를 첨가할 경우 주상(major phase)은 α -cristobalite이며 부상(minor phase)은 tridymite이다. 또한 5 mol% MgO를 첨가할 경우 주상은 α -cristobalite이며 부상은 β -cristobalite와 spinel (Al₂O₃-MgO)이다. 5 mol% CaO를

첨가할 경우 주상은 α -quartz이며 부상은 α -cristobalite이다. SiO₂에 5 mol% Al₂O₃를 첨가할 경우 주상은 α -quartz이며 부상은 β -cristobalite와 유리상이다. 한편, 5 mol% TiO₂를 첨가할 경우 주상은 유리상이며 부상은 β -cristobalite이다. 이 결과로부터 MgO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂가 β -cristobalite 상의 생성에 효과적임을 알 수 있다. 또한 이들중 Al₂O₃가 α -cristobalite의 상생성을 가장 효과적으로 억제시키고 있음을 알 수 있다.

Fig. 1은 SiO₂에 1, 3, 5, 7 mol% K₂O를 첨가하여 1250 °C에서 2시간 동안 소결한 후의 DTA 분석결과이다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 SiO₂에 K₂O가 첨가될 경우 α -cristobalite와 tridymite 상이 생성되며, K₂O 양이 증가함에 따라 tridymite 상의 양이 증가하는 것을 열분석 결과로부터 확인할 수 있었다. 즉, Fig. 1에 나타난 바와 같이 1 mol% K₂O가 첨가될 경우 tridymite 상의 양이 적어 180 °C 부근에서 α -cristobalite → β -cristobalite 상전이로 인한 하나의 흡열피크

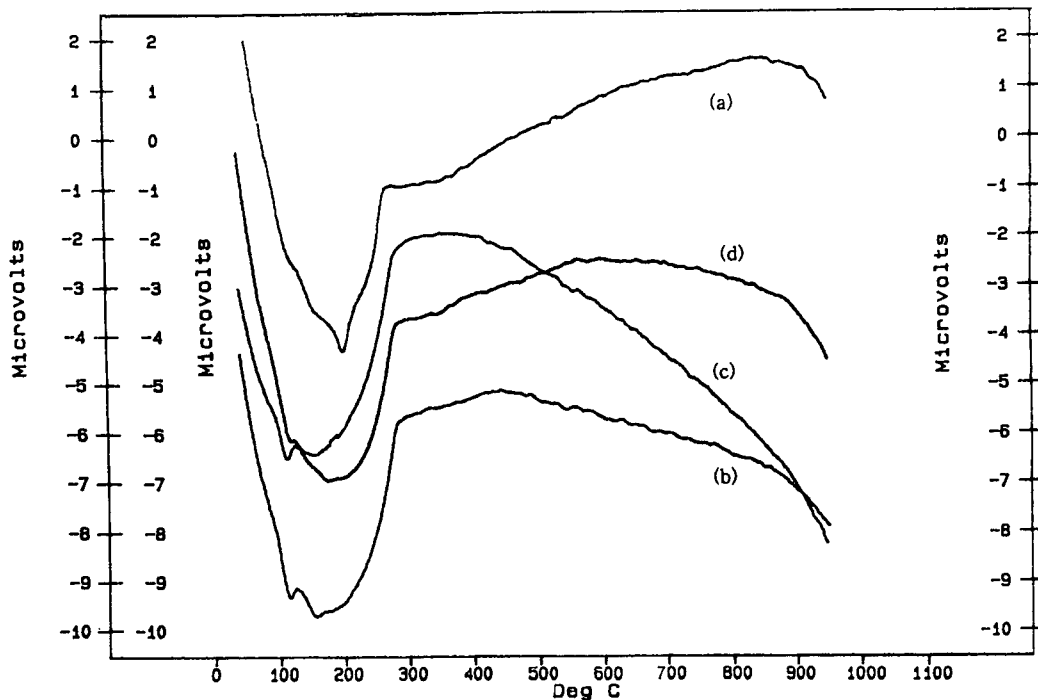


Fig. 1. DTA curve of SiO₂ containing of K₂O sintered at 1250°C for 2 hrs((a) 1 mol%, (b) 3 mol%, (c) 5 mol%, (d) 7 mol% of K₂O).

만 관찰되나, 3 mol% 이상의 K₂O가 첨가된 경우 저온형 tridymite → 고온형 tridymite (105°C 부근)와 α-cristobalite → β-cristobalite(180°C 부근)의 두개의 상전이 피크가 관찰되었다.

Table 2로 부터 Al₂O₃가 α-cristobalite의 상생성을 가장 효과적으로 억제시키고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Table 1의 산화물 조성에서 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 사용하여 도자기의 주 성분인 SiO₂와 Al₂O₃의 비를 75.2/15.65, 71.34/19.51, 그리고 68.10/22.75로 변화시키면서 1250°C에서 2 시간 동안 소결한 후 SiO₂ 상의 종류를 XRD를 이용하여 조사한 결과 SiO₂/Al₂O₃의 조성비가 75.2/15.65일 경우 α-cristobalite와 α-quartz가 주상이었으나, Al₂O₃ 함량이 증가함에 따라 α-cristobalite에 비해 β-cristobalite

의 양이 점점 증가하여 SiO₂/Al₂O₃가 68.10/22.75인 Table 1의 소지 조성에서 Fig. 2의 XRD 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 안정화된 β-cristobalite 상과 α-quartz 상이 존재하였다.

장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 사용하여 도자기 소지를 조합할 경우 주성분인 SiO₂를 제외한 부성분 산화물들의 양을 정확히 제어하기란 쉽지가 않다. 따라서 안정한 β-cristobalite 상이 함유된 도자기 소지 조성을 합성하였다 할지라도 원료가 바뀌어 부산화물의 양이 달라질 경우 SiO₂의 상은 달라질 수가 있다. 따라서 안정화된 β-cristobalite 상과 α-quartz 상만이 존재하는 Table 1 조성에 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂ 등의 부산화물들을 첨가하여 SiO₂의 상생성 특성을 조사하였다. Fig. 3은 Table 1 조성

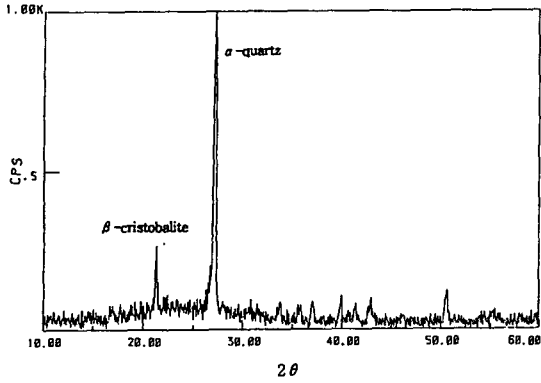


Fig. 2. XRD pattern of parent body sintered at 1250°C for 2 hrs.

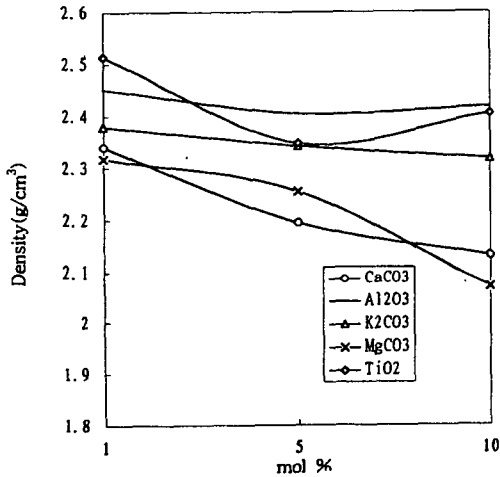


Fig. 3. The apparent density of parent body containing of K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, and TiO₂ sintered at 1250°C for 2 hrs.

의 SiO₂ 함량에 대해 1~10 mol%의 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂를 첨가한 소지 조성의 소결밀도를 나타낸다. 첨가제 종류에 상관없이 첨가제 양이 증가함에 따라 소결밀도가 감소하였다.

모조성에 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂를 각각 1 mol%와 5 mol%를 첨가하여 1250 °C에서 2시간 소결한 시편의 XRD결과를 Figs. 4~8에 나타내었다. Fig. 4에서 1 mol% K₂O가 첨가된 경우 α-quartz와 β-

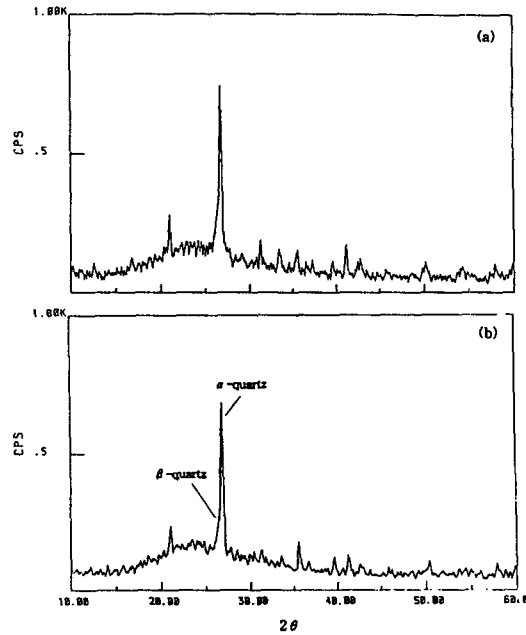


Fig. 4. XRD pattern of parent body containing of (a) 1 mol% and (b) 5 mol% K₂O sintered at 1250°C for 2 hrs.

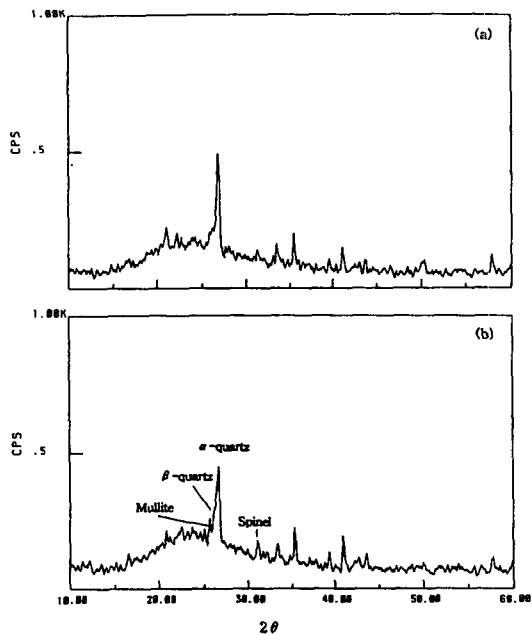


Fig. 5. XRD pattern of parent body containing of (a) 1 mol% and (b) 5 mol% MgO sintered at 1250°C for 2 hrs.

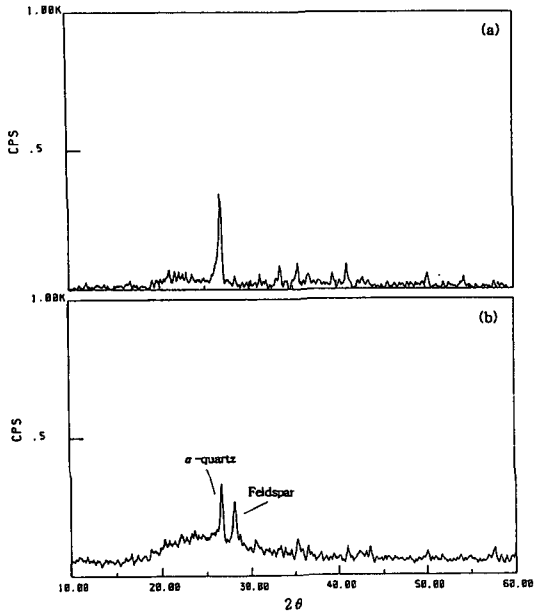


Fig. 6. XRD pattern of parent body containing of (a) 1 mol% and (b) 5 mol% CaO sintered at 1250°C for 2 hrs.

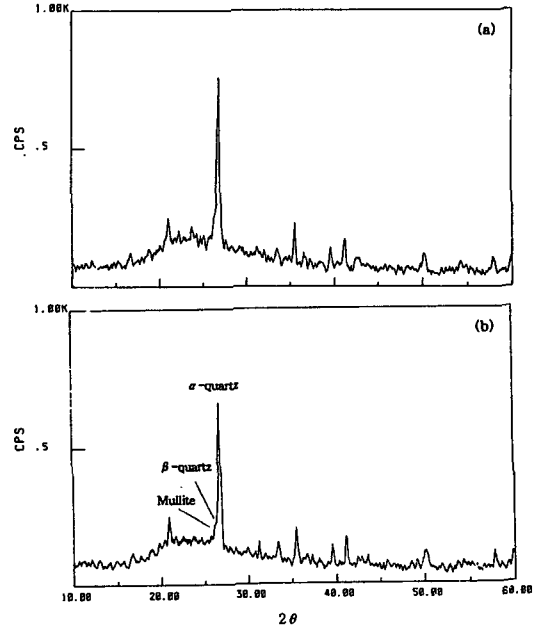


Fig. 7. XRD pattern of parent body containing of (a) 1 mol% and (b) 5 mol% Al₂O₃ sintered at 1250°C for 2 hrs.

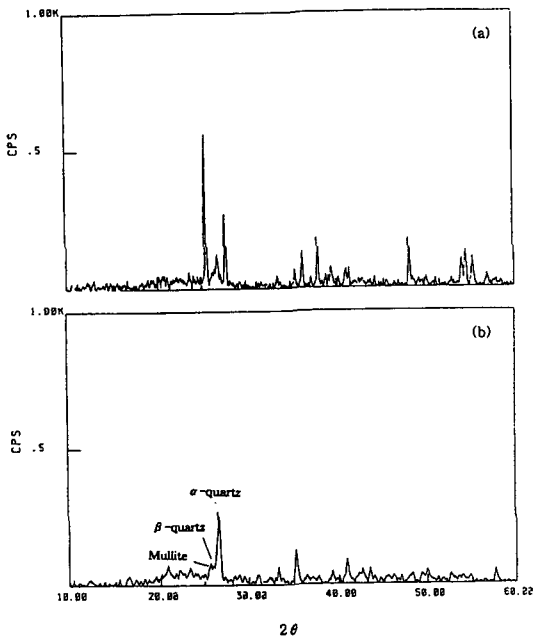


Fig. 8. XRD pattern of parent body containing of (a) 1 mol% and (b) 5 mol% TiO₂ sintered at 1250°C for 2 hrs.

quartz 상 뿐만아니라 mullite와 spinel 상도 관찰되나, 5 mol% K₂O가 첨가된 경우 α-quartz와 β-quartz 상만이 존재함을 알 수 있다. Fig. 5에서 MgO의 첨가량이 증가함에 따라 α-quartz에 비해 mullite, β-quartz, 그리고 spinel 상의 강도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 6에서 1 mol% CaO가 첨가된 경우 α-quartz 상만이 존재하나, CaO 양이 증가함에 따라 회장석의 피크가 강하게 나타남을 알 수 있다. Fig. 7에서 Al₂O₃량이 증가함에 따라 β-cristobalite상의 양은 점점 감소하고 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂)와 β-quartz 상의 양이 점점 증가함을 알 수 있다. Fig. 8에서 1 mol% TiO₂가 첨가된 경우 β-quartz가 주상이 되거나 TiO₂양이 증가함에 따라 α-quartz가 주상이 됨을 알 수 있다. Table 3은 위의 XRD 결과를 주조성과 부조성으로 구분하여 표로 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있는 것처럼 모조성

Table 3

The phases of parent body containing of 5 mol% of K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, TiO₂ sintered at 1250°C for 2 hrs

Composition	Parent body	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Major phase	α - quartz	α -quartz	α - quartz	α - quartz	α - quartz	α -quartz
Minor phase	β - cristobalite	β - quartz	β - quartz mullite spinel	Feldspar	β -quartz mullite	β -quartz mullite

에 부산화물들을 첨가하면 β -cristobalite 생성이 억제됨을 알 수 있다. 또한 도자기 소지의 열충격 특성을 저하시키는 α -cristobalite도 생성되지 않았다. 따라서 Al₂O₃ 함량의 증가로 안정화된 β -cristobalite 상이 생성된 소지의 조성의 경우 부산화물의 양의 변화에 따라 SiO₂ 상의 형태는 변하지만 α -cristobalite 상은 생성되지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

1) SiO₂에 K₂O와 MgO를 첨가할 경우 준안정한 주상은 α -cristobalite, CaO와 Al₂O₃를 첨가할 경우 α -quartz, 그리고 TiO₂를 첨가할 경우는 비정질 상이었다.

2) 장석, 도석, 카올린, 그리고 점토를 사용하여 조합된 자기질 소지에서 SiO₂/Al₂O₃ 비가 작아질 수록 β -cristobalite 상의 안정화는 촉진되었으며, β -cristobalite 상이 안정화되는 임계의 SiO₂/Al₂O₃의 비는 68.10/22.75이었다.

3) Cristobalite 상이 안정화된 도자기 조성에 과잉의 부산화물 K₂O, MgO, CaO, Al₂O₃, 그리고 TiO₂를 첨가할 경우 β -cristobalite 상 생성은 억제되었으나, 도자기 소지의 열충격 특성을 저하시키는 α -cristobalite 상도 생성

되지 않았다. 따라서 일단 β -cristobalite 상이 안정화된 소지 조성에 첨가된 부산화물들은 α -cristobalite 상생성에 영향을 미치지 않는다.

참 고 문 헌

- [1] G.W. Brindley and M. Nakahira, J. Am. Ceram. Soc. 40 (1957) 346.
- [2] S. Iwai, H. Tagai and T. Shimamune, Acta Cryst. 27 (1971) 248.
- [3] J.E. Comeforo, R.B. Fischer and W. F. Bradley, J. Am. Ceram. Soc. 31 (1948) 254.
- [4] A.J. Perrotta, D.K. Grubbs, E.S. Martin, N.R. Dando, H.A. McKinstry and C.Y. Huang, J. Am. Ceram. Soc. 72(3) (1989) 441.
- [5] M.A. Saltzberg, S.L. Bors, H. Bergna and S.C. Winchester, J. Am. Ceram. Soc. 75(1) (1992) 89.
- [6] N. Otsuka, M. Endo, A. Ueno, M. Yasuoka and K. Okada, J. Jpn. Ceram. Soc. 98(10) (1990) 1139.
- [7] G.W. Brindley and H.A. McKinstry, J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 506.