전통 생활도자기 경량화 기술개발

글 _ 피재환, 김근희, 곽안나, 이은미, 박흥규, 조우석, 김경자
한국세라믹기술원 이천분원 도자세라믹센터

1. 서론

식기, 위생도기, 점토벽돌, 타일 등은 의식주 생활에서 필수적인 요소이며 전통생활도자기 산업의 대표적인 제품들이다. 그러나 이러한 전통 생활도자기 제품들은 비중이 2.7 이상이어서[1-3] 생활 속에서의 그 수요가 지속적으로 감소되는 추세이다. 특히 한식세계화의 실행 단계인 요즘 고비중 도자식기로 인하여 일반가정 또는 58만개 이상의 대중음식점에서 종사자들의 육체적 노동의 가중화로 도자기 제품의 식기 사용을 기피하는 현상이 발생하고 있다. 특히 150만명에 달하는 유아 (3세 미만)들이 사용하는 식기로 에나멜 제품들이 대중적으로 사용되고 있다. 기존 에나멜 제품들은 저보온성으로 인해 재가열이 필요하다는 것이 소비자들의 불만 사항이다. 뿐만 아니라 재가열시 발생할 수 있는 에나멜 제품의 인체유해성에 대한 미해결로 인해 친환경 제품에 대한 요구가 지속적이다. 하지만 국내의 경우 유아용 도자제품들은 캐릭터 위주의 시각적인 상품에 대한 개발만이 진행되고 있는 실정이다.

건축용 도자제품에서도 같은 현상이 나타나고 있다. 거주공간에는 건축용 도자제품 (타일, 위생도기 등)이 적용되고 있으나 고비중의 도자제품으로 인해 건축물 초고층화에 문제점으로 지적되고 있다.

2008년 기준 도자기의 국내수요는 2003년과 비교해 보았을 때 39.9% 증가하였으며 연 평균 8.7% 증가되었다 (무역위원회). 그 중 국산제품의 수요는 10.3% 증가한 것으로 나타났고 같은 기간 수입제품의 도자기 수요는 102.3% 증가한 것으로 나타났다. 이처럼 도자산업의 경쟁력을 높이고, 도자제품의 수입을 억제하기 위하여 기능성 도자제품 개발이 집중 개발되어야 한다.

특히 국내·외에서 도자기 수요의 확산을 위해 소비자들의 가장 큰 요구인 강하고 가벼운 경량 도자기 제품의 개발이 요구되고 있다. 또한 에너지 절감을 위한 보온성이 탁월한 도자제품의 개발은 생활식기 시장에서 뿐만 아니라 건축시장에까지 널리 요구되는 사항이다.[3]

이러한 경량 고강도 도자기 제품은 한식문화 보급화에 대한 문제점을 개선 할 것이며 고층건물의 건축용 도자제품 점유율을 향상시킬 것으로 판단되다. 이에 본 연구에서는 국내에서 실행되고 있는 도자기의 경량화 및 고강도화 기술개발의 현황에 대하여 논하고자 한다.

2. 경량화 기술개발

도자기를 경량화 하기 위해서는 비중이 낮은 원료를 사용하면 가능하나 도자기 원료들은 대부분 비중이 2.5 이상이어서 이들을 활용하여 저비중의 도자기를 생산하는 것은 어렵다. 이에 도자기를 경량화시키기 위해서 대부분의 연구자들은 도자기 본체에 기공을 형성시켜 비중을 낮게 하려는 연구들을 진행 중에 있다.[5-9] 기공을 형성시키기 위해서는 크게 성형단계에서 기공을 형성시켜 소성단계까지 유지시키는 방법과 소성단계에서 고온 가스 생성에 의한 기공형성법 등이 활용되고 있다.[4] 성형단계

에서 기공을 형성시키기 위해 사용되는 기공형성제로는 유기물과 무기물로 대별된다. 유기물의 경우 성형체에 유기물을 혼합하여 성형하고 이를 소성 중에 제거하여 기공을 형성하는 방법에 사용된다. 무기물의 경우 무기물질의 중공체를 성형단계에 혼합하여 성형체를 제조하고 이를 소성하여 기공을 유지시키는 방법에 사용된다.

2.1. 기공형성제 첨가에 의한 경량화

기공형성제는 크게 유기물과 무기물로 대별되고 그 중에서도 중공형과 비중공형으로 분류된다. 유기물 기공형성제에는 대표적으로 PMMA (Poly- methylmethacrylate), PAHM (Poly-acrylonitrile hollow Microsphere), 종이 및 플라스틱 등이 활용되어지고 있다.[4-5] PAHM은 유기물이 중공체 피막을 형성하고 있어 소성 후 도자기 본체에 기공만을 형성시킨다. PMMA는 비중공형 물질로 이루어져 있어 우수한 내압성이 그 특징이다.

도자기 성형법에는 크게 주입성형법과 기계성형법으로 나뉜다. 주입성형에는 슬러리가 사용되고 기계성형에는 소지가 사용된다. 기공형성제를 첨가한 원료를 슬러리로 제조하던가 소지로 제조하기 위해서는 기공형성제의 특성을 이해하여 첨가하여야 한다. 즉 슬러리에서의 기공형성제의 균일성 확보와 소지에서의 기공형성제 생존율과 균일분포가 중요하다. 특히 소지를 제조하기 위해서는 반드시 진공토련을 한다. 진공토련을 시행할 경우 기공형성제로 첨가된 물질들의 내압성이 낮을 경우 대부분 손실되거나 균일한 기공을 형성하지 못한다. 예를들어 PAHM의 경우 중공체이고 내압성이 높지 않아 소지를 제조하기 위해 진공토련을 할 경우 대부분의 중공체들이 파손된다. 그러나 PMMA의 경우 비중공형이고 내압성이 우수하여 진공토련을 하더라도 그 파손률이 낮다.

무기물 성분의 기공형성제로는 FAHM (Fly-ash hollow microsphere), GHM (Glass hollow microsphere), HAp 등이 있다.[6-8] 무기물 성분의 기공형성제는 소성 후에도 무기질 성분의 중공체 막이 잔존하여 기공을 형성한다. 그래서 무기물 기공형성제로는 중공체만이 사용이 가능하고, FAHM, GHM, HAp의 중공체 등을 활용하고 있다.[7-8] 무기물 성분의 기공형성제중 HAp (Hydroxyapatite)에 관한 연구는 많이 진행되었지만 GHM과 FAHM의 도자기 적용 연구에 대한 결과는 미흡한 실정이다. 하여 본 연구에서는 유기물 성분의 비중공형 PMMA와 중공형 PAHM에 대한 경량화 특성, 무기물 성분으로는 GHM과 FAHM에 대한 경량화 특성에 대하여 알아보았다. 각각의 기공형성제의 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

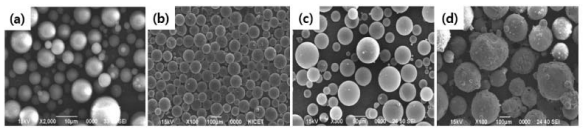


Fig. 1. Microstructure of balloons ((a) PMMA, (b) PAHM, (c) GHM, and (d) FAHM).

Table 1. Chemical Composition of Commercial Whiteware Slurry

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	P_2O_5	Ig.loss
wt%	71.6	19.2	0.49	0.13	0.08	1.96	0.97	0.04	0.05	5.55

Table 1과 같은 화학조성의 상용 백자 슬러리에 기공형성제를 첨가하였다. 배합 과정에서 슬러리와 기공형성제의 혼합성이 부족하여 분산제를 사용하였고, 이들의 성형성을 높이기 위해 슬러리 온도와 주입성형용 석고몰드의 온도를 최적화하여 배합하였다. 그 후 초음파 분산기를 활용하여 기공 형성제의 응집을 최소화하고 기공형성제를 균일하게 혼합하였다. 주입성형 또는 기계성형 후의 건조된 성형체를 1200℃~1280℃에서 소성한 결과 기공형성제의 평균입도와 비중에 의해서 서로 다른 경량율이 나타났다. 비중이 가장 낮은 PAHM은 최대 0.6wt% 첨가 시 39%의 경량율을 나타내었고, PMMA는 9wt% 첨가 시 23%의 경량율을 나타내었다. 무기물 중 비중이 0.125g/cc인 GHM은 최대 2.5wt%까지 첨가가 가능하였

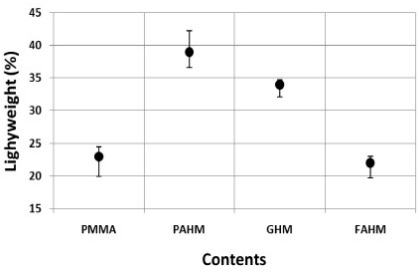


Fig. 2. Lightweight of porous matrix produced by various balloons.

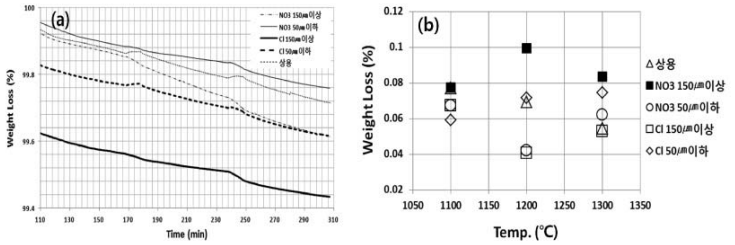


Fig. 3. Weight loss of CeO_2 during heating process (a) and (b) weight loss produced at 1100, 1200, 1300 for 1h continuously).

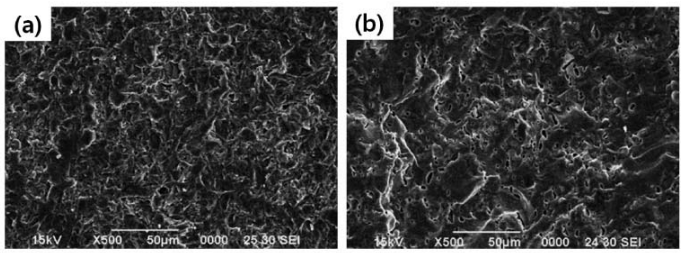


Fig. 4. Microstructure of fired body without CeO_2 (a) and with CeO_2 (b).

으며 약 34%의 경량율이 나타내었다. 비중이 1g/cc에 가까운 FAHM은 20wt% 첨가 시 22%의 경량율을 나타내었다. 경량율에 대한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

2.2. 고온 발포법에 의한 경량화

고온 발포법에 의한 경량화는 성형단계가 아닌 소성단계에서 기공을 형성하는 과정으로 도자기의 소성과정 중 1100℃~1300℃ 범위에서 가스를 방출시킴으로써 기공을 형성시킨다.[9-10] 발포물질로는 CeO_2를 합성하여 사용하였고 CeO_2의 입자크기에 의한 가스방출 양과 합성물질에 의한 변화를 열분석기를 통하여 확인하였다. 분석결과 평균입도를 제어함에 따라 발포되는 양을 제어할 수 있었고 상용하는 CeO_2보다 합성된 CeO_2가 고온에서 가스방출 양이 증가됨을 알 수 있었다.

도자기의 소성공정은 1차 소성 후 2차 소성으로 나눠져 있다. 1차 소성은 800℃~1000℃ 사이에서 이뤄지고 2차 소성은 1300℃ 미만에서 이루어진다. 하여 본 실험에서는 1차 소성을 약 1250℃에서 하는 본차이나 공법으로 소성을 하여 실험을 진행하였다. Fig. 4의 (a)는 일반 도자기 소성체의 미세조직이며, (b)는 실제 CeO_2를 첨가하여 소성한 소성체의 미세조직을 나타내었다. (a)는 충분히 치밀화 되어있는 것으로 확인되었고 반면 (b)는 CeO_2의 가스방출로 인하여 기공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

3. 고강도 기술개발

도자기를 위의 방법들로 경량화 시킬 경우 소성체에는 기공이 다량 잔존되어 결국 도자기의 강도를 저하시킨다. 경량화된 도자기이더라도 강도가 낮으면 일상생활에서 사용하기가 어려워 강도향상 기술이 필요하다.[17] 특히 다량의 기공이 존재하는 소성체의 강도를 향상 시킬 수 있는 방법에 대하여 논하고자 한다.

3.1. 뮬라이트 (Mullite) 생성에 의한 강도증진

도자기의 강도를 높이기 위해서는 기공 (결함)을 감소시키는 것, 출발원료의 비표면적 향상으로 고체간의 접촉면을 증가시켜 치밀화를 향상시키는 방법 및 고강도 결정상을 형성시키는 방법 등이 있다. 이 중 최근에 많이 연구되어지고 있는 것은 도자기 조성 (점토-장석-규석)에 알루미나나 지르코니아 등 경질재료를 첨가하는 방법이 많이 연구되고 있다.[11-12] 하지만 이러한 경질재료는 1300℃

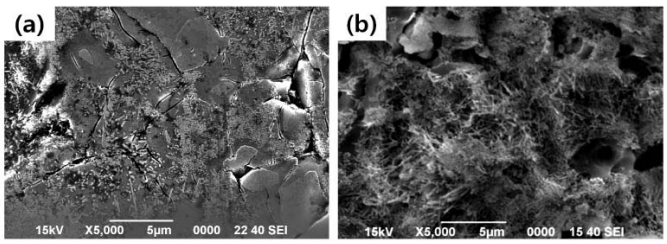


Fig. 5. Microstructure of general whiteware (a) and strengthen porcelain (b).

이상부터 소결이 되고 고온에서 장시간 유지해야 하며 첨가량이 증가되면 도자기 소지의 가소성을 저하 시키는 단점이 있다. 또한 일반적으로 도자기는 1300℃ 이하의 소성온도에서 소성되기 때문에 도자 제조 현장에 이러한 방법을 적용하기에는 많은 어려움이 있다. 이에 경질 재료가 첨가 되더라도 조자기 소성 시 저온에서 치밀화가 가능한 조성 개발이 필요하다.[13-19)]

본 연구는 도자기 원료 조성에 알루미나를 첨가 하여 1300℃ 미만 소성에서 섬유상 뮬라이트 결정을 생성시켜 강도를 향상시키고자 하였다. 저온에서 뮬라이트 결정 생성을 촉진하기 위해 저융점 물질 (MnO_2, CuO)를 첨가하여 1280℃에서 소성한 결과, 상용 백자에 비하여 최고 37%의 강도를 증가시킬 수 있었다. 수축율과 밀도 또한 2~3% 증가하였다. 이것은 경질재료인 알루미나가 저온에서 뮬라이트 형성과 치밀화가 가능했음을 말해준다.

현재 경량화된 도자기는 다량의 기공 형성으로 인하여 강도가 감소되는 경향성을 나타낸다. 현재까지 개발된 고강도 소지를 보강하고, 이에 기공을 형성하여 경량화 도자기의 강도 유지 및 향상을 연구하고 있다.

3.2. 표면강화에 의한 강도향상

도자기 경량화 실험 과정에서 발생하는 기공은 강도 저하의 원인이다. 이러한 다공체의 강도를 향상시키는 방법으로는 표면의 결함 제거와 표면강화에 의한 강도 향상이 가능하다. 이것은 표면에 생성된 기공을 치밀화 시켜 제거시키거나 표면부터 내부에 연결된 기공에 강화 물질을 투입시켜 강화시키는 방법이다. 저온에서 1차 소성된 다공체에 치밀화를 유도할 수 있는 물질을 표면코팅하여 표면부를 치밀화 시킬수 있다. 여기에는 수용성 알루미나 ($Al(NO_3)_3 9H_2O$)를 침투(infiltration)시켜 표면을 치밀화시키고 또한 기공 내부로 흡수시킴으로서 표면 및 내부 기공을 치밀화 시킬 목적으로 실험을 진행하였다. Fig. 6(a)는 900℃에서 1차 소성된 다공체의 미세조직이다. 표면부에 다량의 기공들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이에 반해 수용성알루미나 ($Al(NO_3)_3 9H_2O$)로 침투(infiltration) 시켜 소성한 소성체의 미세조직을 관찰한 결과 표면부가 치밀화 되어 있음을 확인 할 수 있었다.

기공형성을 위해 PAHM 0.2, 0.4, 0.6wt%를 첨가한 시편에 수용성알루미나 ($Al(NO_3)_3 9H_2O$)를 시간별, 농도별로 침투(infiltration)시켜 소성한 결과 전반적으로 16% 정도의 강도 향상을 확인 할 수 있었다. 이후에는 보다 치밀화된 표면부에 다량의 뮬라이트를 생성하기 위하여

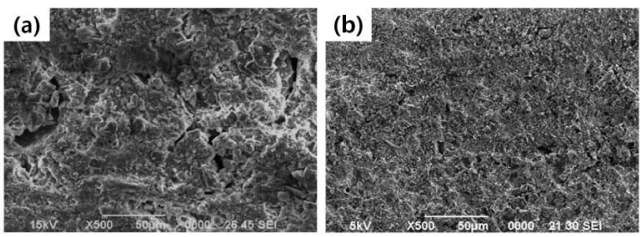


Fig. 6. Surface microstructure of porous samples fired at 900℃ (a) and vitrified at 1250℃ after infiltration process by aluminum source ($Al(NO_3)_3 9H_2O$) (b).

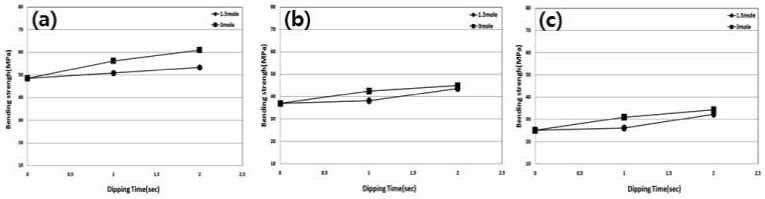


Fig. 7. Bending strength of samples strengthened by infiltration process ((a) PAHM 0.2wt%, (b) PAHM 0.4wt%, and (c) PAHM 0.6wt%).

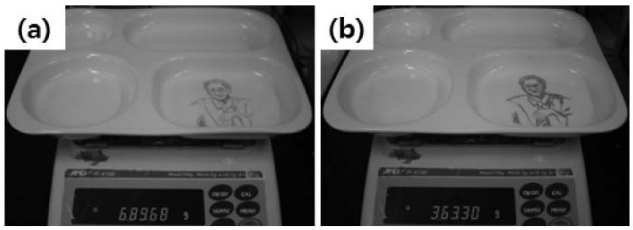


Fig. 8. (a) Photographs of general tableware (689g) and (b) lightweighted tableware (363g).

저 융점 물질을 같이 침투(infiltration) 시킬 예정에 있다.

4. 경량 도자기 시제품 현황

현재 경량화 제품의 수요가 가장 높은 식기와 위생도기에 대한 시제품을 개발하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 식판은 실제 생활에서도 사용이 가능하며 약 47% 중량이 감소되었다. Fig. 9은 위생도기 중 세면기를 성형하여 소성한 소성체이다. 이 역시 경량화시켜 28%의 중량이 감소된 것으로 나타났다. 이들은 주입성형법에 의해 제품이 만들어 졌으나 기계성형법으로도 경량 도자기 제품의 생산이 가능하였다. 예를 들어 기계

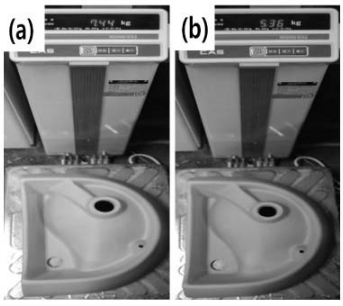


Fig. 9. (a) Photographs of general washbowl (7.44kg) and (b) lightweighted washbowl (5.36kg).

성형법 (Jiggering)에 의해 컵, 접시 등 다양한 경량 도자기 제품의 생산이 가능하였다. 즉 경량용 소지를 개발하여 성형-소성한 결과 경량율 25% 대의 시제품 생산도 가능하였다.

5. 결론

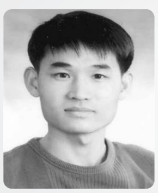
생활도자기의 경량화 기술, 강도향상 기술에 대하여 정리하였다. 경량화된 도자기 (식기, 위생도기 등)는 기존 도자기 대비 약 30~50%까지 중량이 감소되는 것으로 나타났다. 중량이 감소됨에 따라 강도 역시 감소되었지만 고강도 조성을 적용하여 경량 도자기에 접목할 시 강도를 유지 할 수 있었다. 또한 다공체의 표면을 치밀화시키고 뮬라이트 결정상을 표면에 생성시킴으로서 강도 값 저하를 억제할 수 있었다. 경량화된 도자기를 생산하기 위해 식기에서 위생도기까지 다양한 성형법 (주입성형, 기계성형)으로 성형 가능함을 알 수 있었으며 시제품들은 최대 50%의 경량율을 나타내었다.

참고문헌

1. O. J. Cayre and S. Biggs, "The Role of Particle

Technology in Developing Sustainable Construction Materials," *Adv. Powder Tech.*, **21** 19-22 (2010).
2. G. Crotts and T. G. Park, "Preparation of Porous and Nonporous Biodegradable Polymeric Hollow Microspheres," *J. Controll. Release.*, **35** 91-105 (1995).
3. K. Kandori, K. Takeguchi, M. Fukusumi, and Y. Morisada, "Applications of Microporous Glass Membranes," *Polyhedron.*, **28** 3036-42 (2009).
4. S. H. Chae, Y. W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and J. S. Bea, "Effects of Template Size and Content on Porosity and Strength of Macroporous Zirconia Ceramics (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 35-40 (2009).
5. E. J. Lee, I. H. Song, H. D. Kim, Y. W. Kim, and J. S. Bae, "Investigation on the Pore Properties of the Microcellular ZrO_2 Ceramics using Hollow Microsphere (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **46** [1] 108-15 (2009).
6. Y. S. Chu, C. W. Kwon, J. K. Lee, and K. B. Shim, "Microstructure and Physical Properties of Porous Material Fabricated from a Glass Abrasive Sludge (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [5] 277-83 (2006).
7. W. Y. Kim, H. B. Ji, T. Y. Yang, S. Y. Yoon, and H. C. Park, "Preparation of Porous Mullite Composites Through Recycling of Coal Fly Ash (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [2] 151-56 (2010).
8. S. J. Kim, H. G. Bang, and S. Y. Park, "Properties and Synthesis of Porous Cordierite from Fly Ash (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [6] 344-50 (2006).
9. J. C. Lee and I. H. Kook, "Studies on the Oxide Bonded Silicon Carbide Porous Materials (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [2] 179-86 (1990).
10. J. K. Park, and J. S. Lee, "Preparation of Porous Inorganic Materials by Foaming Slurry (*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1280-85 (1998).
11. H, Shin and C. S. Kim, "Quantitative Analysis of High-Temperature Mullitzation from a Muiticomponent Oxide System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [1] 5-10 (1998).
12. B. S. Lim, "The Effect of Mineralizer Addition on Synthesis of Mullite using Kaolin," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [1] 82-8 (1999).
13. D. X. Li and W. J. Thompson, "Kinetic Mechanisms for the Mullite Formation from Sol-Gel Precursors," *J. Mater. Res.*, **5** [9] 1963-69 (1990).
14. J. C. Huling and G. L. Messing, "Epitactic Nucleation of Spinel in Aluminum Silicate Gels and Effect on Mullite Crystallization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [10] 2374-81 (1991).
15. F. H. Norton, "Fine Ceramics", pp.261-62, Technology and Applications, McGraw-Hill, New York, 1970.
16. H. Shin, C. S. Kim, and S. N. Chang, "Mullitization from a Multicomponent Oxide System in the Temperature Rangr 1200℃-1500℃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1237-40 (2000).
17. R. Harada, N. Sugiyama, and H. Ishida, "Effects of the Amount and Particle Size of Alumina," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **17** [1] 88-98 (1996).
18. K. Wang and M. D. Sacks, "Mullite Formation from Endothermic Reaction of α-Alumina/Silica Microcomposite Oarticles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [1] 12-6 (1996).
19. M. D. Sacks, K. Wang, G. W. Scheiffele, and N. Boz-Kurt, "Effect of Composition on Mullitization Beha-Vior of a-Alumina/Silica Microcomposite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [3] 663-72 (1997).

피재환



- 2004년 Tottori Univ. 박사
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터 책임연구원

김근희

- 2009년 원광대학교 미술 학사
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터 연구원

곽안나

- 2003년 건국대학교 미술 학사
- 2011 건국대학교 미술 석사
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터 연구원

이은미

- 2003 서울산업대학교 미술 학사
- 2008 동경예술대학교 문화재보존학 석사
- 2011 동경예술대학교 문화재보존학 박사
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터 연구원

박흥규

- 1983년 선도산업 주식회사 성형사
- 2004년 나노기공 파인세라믹 성형사
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터 연구원

조우석

- 1995년 동경공업대학 재료공학 박사
- 1999년 일본신기술사업단 연구원
- 2000년 미국 Georgia Tech. 연구원
- 2007년 삼성코닝 ITO 타겟 기술그룹장
- 현재 한국세라믹기술원 도자세라믹센터장

김경자

- 2001년 성균관대학교 무기화학 박사
- 현재 한국세라믹기술원 이천분원장