

## Physicochemical properties and sintering behavior of pottery stone as a raw material in porcelain products

Jong-Young Kim<sup>†</sup>, Ung-Soo Kim and Kwang-Taek Hwang

*Icheon Branch, Korea Institution of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea*

(Received August 28, 2019)

(Revised September 23, 2019)

(Accepted October 2, 2019)

**Abstract** Physicochemical properties and sintering characteristics of pottery stone (Taebaek, Haenam, Aphae, Haengnam) were evaluated as a raw material for porcelain products. Due to acid leaching procedure, the concentration of iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) was decreased to  $< 1.0$  wt%, which affects the whiteness of sintered samples. Mean particle size of acid leached samples is  $5.7\sim 10$   $\mu\text{m}$  with narrow particle size distribution (PSD), which is lower than that of the pristine ( $8\sim 18$   $\mu\text{m}$ ) with broad PSD. According to phase analysis by X-ray diffraction, most of pottery stones (PS) have Quartz phase as a main phase with Pyrophyllite as a second phase, however, Haenam PS shows halloysite phase. The absorption rate was in order of Taebaek (A, B, C)~Aphae (A, B) < Taebaek (Special A) < Haengnam < Haenam, and the samples sintered in reductive atmosphere showed lower absorption rate. This result might be due to the concentration of feldspar contained in PS, working as a flux in sintering process. Comparing the color of the sintered samples, the whiteness of refined PS (Taebaek special A, Haenam, Hangnam) is higher than acid leached PS (Taebaek A/B/C, Aphae A/B). The whiteness ( $L^*$ ) for refined PS is 95~97 %, which is higher than acid leached (82~96 %). This might be due to lower iron oxide concentration of the refined PS (0.11~0.58 %) than those of the acid leached PS (0.41~1.91 %) even though most of iron oxide was removed by acid leaching.

**Key words** Pottery stone, Porcelain, Whiteness, Sintering, Iron oxide

## 국내 도석 광물의 물리화학적 물성 및 도자기 원료로서 소결 특성 평가

김종영<sup>†</sup>, 김응수, 황광택

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2019년 8월 28일 접수)

(2019년 9월 23일 심사완료)

(2019년 10월 2일 게재확정)

**요약** 국내에서 생산되는 태백도석, 해남도석, 압해도석, 행남도석을 수집한 후, 정제되지 않은 원료는 산처리 공정을 수행하고 도자기용 소지로 제조한 후, 산화 및 환원 소성하여 소성체의 물성을 평가하였다. 정제되지 않은 태백, 압해도석의 경우, 산처리 공정을 통하여 철분 함량을 1.0 % 이하로 감소시켰다. 또한, 산처리 전 도석의 입도는 mean size  $8\sim 18$   $\mu\text{m}$ 으로 정제된 도석의  $5.7\sim 10$   $\mu\text{m}$ 에 비교하여 입도가 크고 굵은 입자가 많아 넓은 입도분포를 가졌다. X선 회절법을 이용한 결정상 분석결과에 따르면 대부분의 도석은 소성 전에는 석영(Quartz)을 주상(main phase)로 하고 납석(Pyrophyllite)를 포함하는 결정구조를 보이고 있으며, 해남도석의 경우에는 할로이사이트(halloysite) 결정상을 포함하고 있음을 알 수 있다. 소성체의 흡수율은 태백A/B/C~압해A/B < 태백특A < 행남 < 해남 순으로 나타났으며 환원 소성한 경우가 더 낮은 흡수율을 보였다. 이러한 흡수율 경향은 도석 광물에 포함된 장식(용제)의 함량 때문인 것으로 판단된다. 소성체들의 색상을 비교하면 산처리 공정후, 정제원료(태백특A, 해남, 행남)가 산처리한 비정제 원료(태백A/B/C, 압해 A/B)에 비하여 백색도가 높음을 알 수 있다. 소성체의 비교에서 정제원료의 백색도의 인자인  $L^*$  값이 95~97 %로 비정제 원료(산처리 공정후)의 82~96 % 보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 비정제 원료를 산처리하여 철분을 제거하였음에도 불구하고 철분 함량(0.41~1.91 %)이 정제원료의 철분함량(0.11~0.58 %) 보다 높기 때문으로 판단된다.

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jykim@kicet.re.kr

### 1. 서 론

산업원료광물의 장기안정적인 확보는 국가경제발전을 위한 필수적인 요소로서 세계 각국은 주요 전략산업으로 인식하여 이를 직접 관리하고 있으며, WTO에서도 국가 자원의 확보 및 활용기술개발에 대한 지원을 허용하고

있을 정도로 매우 중요시하고 있다. 광물자원 탐사사업은 과거에는 국내 광업활동이 활발하여 광물자원의 매장량확보나 개발계획수립을 위한 기초자료 제공 등의 수동적인 역할을 수행하여 왔다. 그러나, 현재 광산물의 수입 확대 등에 따른 파상적인 시장잠식으로 국내광업이 위축되고, 광업의 경쟁력이 상실되어 가는 상황에서 광물품



Fig. 1. Acid leaching process for refining pottery stone.

위의 조사 및 국내외 현황과악에 대한 필요성이 절실하게 요구되고 있다. 국내 부존자원의 품위를 정확하게 파악하는 것은 산업원료광물의 안정적인 확보와 광물자원의 해외 의존도 최소화 등 대외적인 경쟁력 구축에 일조할 것으로 판단된다.

도석(pottery stone, PS)이라고 하는 것은 광물학상의 명칭이 아니고, 단미로 성형이 가능하고 소성하면 자화(vitrification)하므로 도자기를 만들 수 있는 광석을 말하며, 영국, 미국 등지에서는 China-stone 또는 Cornish-stone으로 불리운다. 단미로 소성하였을 때 자화한다는 것은 자화에 필요한 몇 가지 광물들, 즉 가소제(plastic materials), 내화성 결정부분(refractory crystalline portion), 용제(flux)의 작용을 하는 광물들로 되어 있다는 것을 의미하며, 따라서 도석은 자연이 만든 조합식이라고 할 수 있다[1,2]. 도석을 광물학적으로 보면 석영을 주성으로 하고, 견운모(Sericite), 점토광물 또는 알칼리 장석을 수반하고 있는 백색의 치밀한 광석이다[3-7]. 우리나라에서 도석이 자기류 제조에 주원료로 사용되는데, 그 주된 이유는 여러 성분중 색도에 영향을 미치는  $Fe_2O_3$ 와  $TiO_2$ 의 함량이 국내산 도석에서는 대체로 낮기 때문이다[2].

본 연구에서는 국내시장에 유통되고 있는 도자기용 도석 중 가장 널리 유통되고 있는 태백도석(강원 태백, Taebaek PS), 압해도석(전남 목포, Aphae PS), 해남도석(전남 해남, Haenam PS), 행남자기 도석(Haengnam PS)을 선택

하여 이들 광물을 이용하여 도자기용 소지를 제조하고 수축률, 흡수율, 입도, 소성 후 색도, 성분분석, XRD 결정상 분석, 미세구조분석 등 다양한 물성을 평가하여 도자기소지의 원료로서 기초물성을 비교 평가하였다. 태백도석 특A급(Taebaek Special A)은 정제공정을 거친 제품이나 A/B/C급 원료(Taebaek A/B/C)는 정제 공정을 거치지 않은 원료를 산처리하여 철분을 정제하여 실험을 수행하였다(Fig. 1). 압해도석 A/B급(Aphae A/B) 도 마찬가지로 정제되지 않은 원료를 산처리하여 사용하였다. 해남도석과 행남자기 도석은 이미 정제된 제품으로 별도의 산처리 공정을 진행하지 않았다.

## 2. 실험

도석의 도자기 소지로서의 물성을 평가하기 위하여 일반적인 도자기용 소지제조 공정을 거쳐 소지로 제조하여 소성 후 물성을 평가하였다(Fig. 2). 도석 원료 내에 포함된 철분을 제거하기 위하여 먼저 산처리 공정을 진행하였다. 원료를 잘게 분쇄하여 시료를 준비한 후 80도에서 24시간 동안 농도 0.08 M의 HCl 용액에서 교반하였다. 슬러리에서 용액을 따라낸 후, pH 7이 될 때까지 세척하고 필터링후 건조하였다. 건조 후 분쇄하여 #325 메쉬로 체거름하였다. 산처리된 도석 원료에 가소성을 위

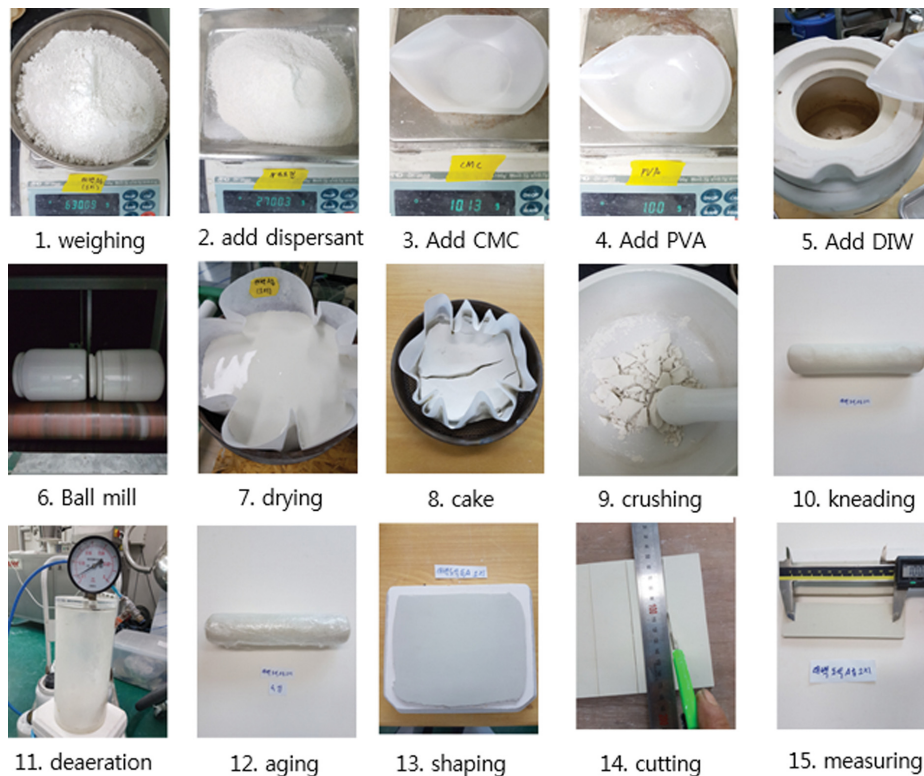


Fig. 2. A process to produce a raw material for porcelain products from pottery stone (PS).

하여 카올린을 도석 : 카올린 = 63 : 27 비율로 혼합한 후,  $\varphi 10$  mm 볼 미디어를 사용하여 200 rpm으로 40분간 볼 밀링하였다. 분산제로 CMC(Cetyl Methyl Cellulose)와 binder로 PVA(Poly Vinyl Alcohol) 각각 3.0 %와 0.3 %를 가하였으며 고형분 50 %의 슬러리로 제조하였다. 슬러리의 침전을 최소화하기 위하여 저속교반기로 계속하여 교반해주며 압출여과기로 슬러리를 이송시켜 케이크 형태를 제조하였다. 압출여과 공정까지 제조된 케이크 형태는 수일간 숙성 후 진공상태로 토련하여 소지로 제조되었다. 상온에서 24시간 건조된 성형체는  $0.3 \text{ m}^3$  전기로에서  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여, 고온( $1200^\circ\text{C}/1250^\circ\text{C}$ )에서 60분 유지하였다. 소성분위기는 전기환원가마에서 LPG (Liquid Petroleum Gas)를 활용하여 CO 가스 2.0 %로 제어하여 소성하거나 산화분위기(air)에서 소성하였다.

화학성분분석은 원료를 완전 건조시켜 분말로 처리한 시료를 준비하였다. 측정 장비로는 여기 상태의 원자나 이온이 방출하는 빛을 측정함으로써 정성 및 정량분석을 하는 방법인 유도결합 프라즈마 방출 분광법(ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Optima 5300DV, Perkin Elmer)를 이용하였다. 입도를 측정하기 위하여 레이저 회절법(Beckman Coulter LS13 320, U.S.A)을 이용하였다. 시료는 100 ml 바이알에 원료를 약 0.5 g 투입 후 분산제(Cerasperse CF44, San Nopco. Co. Ltd.)를 0.01 g 첨가하여 30초 초음파로 분산시킨 후 측정하였다. XRD 결정상 분석은 XRD(X-ray diffraction, Right D/max 2500v/pc, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 주사전자 현미경(JSM-6390, JEOL, Japan)을 사용하여 소성 후의 미세구조를 관찰하였다. 소성체의 수축률은 시편의

장축 방향으로 10 cm의 수축 확인선을 표시하여 상온에서 건조시킨 후 시편에 표시된 수축선의 길이를 디지털 버니어 캘리퍼스를 이용하여 0.01 mm까지 측정하였다. 측정값은 소성 전후의 수축비로 계산되었다.

$$\text{건조수축률}(\%) = \frac{L - L_1}{L} \times 100,$$

$$\text{소성수축률}(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100,$$

$$\text{총수축률}(\%) = \frac{L - L_2}{L} \times 100$$

L: 성형시편의 길이,  $L_1$ : 건조된 시편의 길이,  $L_2$ : 소성 후 시편의 길이

흡수율은 아르키메데스 법으로 측정하였다. 흡수율 계산식은 아래와 같다.

$$\text{흡수율}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

$W_1$ : 소성된 시편의 무게,  $W_2$ : 물속에서 24시간 정지 후 표면을 닦은 무게

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 화학분석

도석은 석영을 주 광물로 하여 견운모(sericite)와 점토

Table 1  
Chemical analysis result (before acid leaching)

Element (%)	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae B**	Aphae A**
SiO <sub>2</sub>	80.9	82.3	80.9	78.1	76.0	76.1	74.0	72.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.7	12.6	12.7	14.4	15.5	13.9	16.7	16.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.58	0.11	0.58	0.65	0.87	2.26	1.04	0.73
CaO	0.02	0.01	0.02	0.11	0.12	0.13	0.11	0.17
MgO	0.14	<0.01	0.14	0.22	0.31	0.33	0.28	0.28
K <sub>2</sub> O	1.23	0.04	1.23	3.76	4.01	2.32	4.16	5.49
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.01	0.03	0.06	0.09	0.03	0.15	0.50
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.13	0.10	0.08	0.10	0.41	0.11	0.07
MnO	0.02	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.01
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Li <sub>2</sub> O	0.63	0.03	0.63	0.01	0.02	0.43	0.03	0.01
SrO	<0.01	0.08	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-	<0.01	<0.01	0.01
BaO	<0.01	0.06	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01
Ig.loss	3.53	4.47	3.53	2.49	2.91	3.96	3.30	2.58

\*The PSs were refined as received.

\*\*The PSs were acid leached in this work.

Table 2  
Chemical analysis result (after acid leaching)

Element (%)	Taebaek A (Acid leach)	Taebaek B (Acid leach)	Taebaek C (Acid leach)	Aphae B (Acid leach)	Aphae A (acid leach)
SiO <sub>2</sub>	76.5	73.3	74.2	67.5	74.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.8	17.6	15.8	21.0	16.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.81	1.91	1.12	0.41
CaO	0.04	0.04	0.06	0.05	0.06
MgO	0.20	0.34	0.34	0.31	0.24
K <sub>2</sub> O	4.11	4.46	2.74	5.19	4.01
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.09	0.04	0.17	0.51
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.10	0.44	0.16	0.06
MnO	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.01	0.02	0.04	0.01	<0.01
ZrO <sub>2</sub>	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01
Li <sub>2</sub> O	0.01	0.02	0.44	0.02	0.03
SrO	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BaO	0.01	0.02	0.01	0.04	0.06
Ig. loss	2.58	3.10	3.86	4.40	2.38

광물(Kaolinite) 또는 알칼리 장석(Feldspar)을 수반하는 광물로서 그 화학성분은 광범위하지만 일반적으로 80 % 내외의 SiO<sub>2</sub>와 1~5 % 내외의 알칼리 함유량을 갖는다 [2]. 원료의 색상을 좌우하고, 나아가서 도자기의 색상을 좌우하는 철분(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 함량에 대해서는 정제되지 않은 태백/압해도석의 경우 1 % 이상 높게 함유되어 있으나, 정제 후 1.0 % 내외로 백색도가 향상됨을 알 수 있었다 (Table 1, 2). 또한 주목할만한 점은 알칼리 함유량으로, 정제되어 판매되는 태백 특A, 해남, 행남자기 도석의 경우, 알칼리(K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO)의 함량이 산처리 전후의 태백, 압해도석보다 매우 작음을 알 수 있다. 산처리된 태백 A/B/C, 압해 A/B의 경우, 알칼리 성분(K, Na, Ca) 함량이 4.23 %, 4.59 %, 2.84 %, 4.58 %, 5.41 %로 태백 특A, 해남, 행남자기의 1.28 %, 0.06 %, 1.28 %보다 매우 높음을 알 수 있다. 이것은 이후 논의될 것이지만, 소성후 물성에 영향을 미쳐 흡수율 및 수축률이 차이를 보이게 된다. 이러한 결과로부터 산처리 공정은 철분을 제거하는 면에서는 효과적이지만 알칼리 제거에는 거의 영향이 없음을 알 수 있다. 반면, 정제되어 판매되는 태백 특A, 해남, 행남자기 도석의 경우, 정제과정에서 알칼리가 제거되는 공정이 포함되었음을 미루어 짐작할 수 있다.

3.2. 입도분석

산처리 전 도석(태백 A/B/C, 압해도석)의 입도는 mean size 8~18 μm으로 정제된 도석(태백 특A, 해남, 행남)의 5.7~10 μm에 비교하여 size가 큰 것을 확인할 수 있다 (Fig. 3, Table 3). 그리고 굵은 입자가 많아 대체로 넓은

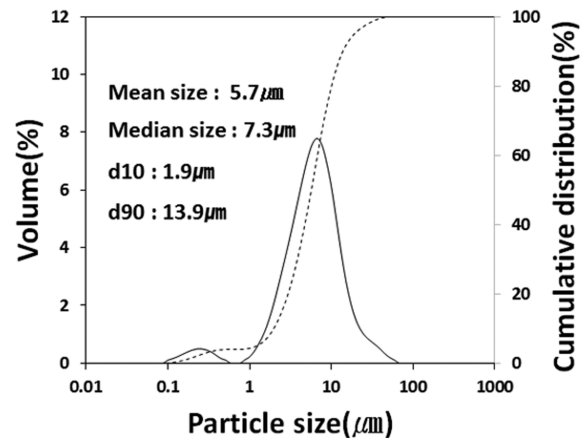


Fig. 3. Particle size analysis result of pottery stone (Taebaek special A).

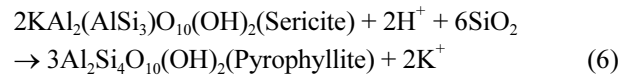
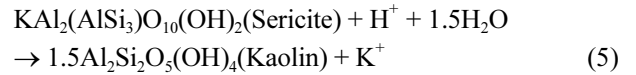
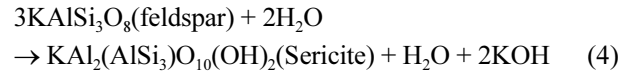
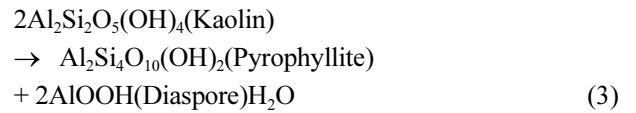
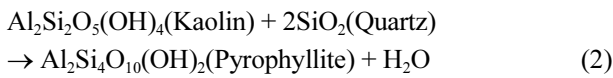
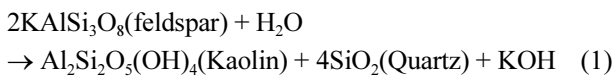
Table 3  
Particle size of pottery stone

	Mean size (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Taebaek special A	5.7	1.9	7.3	13.9
Haenam	9.2	3.3	7.5	16.4
Haengnam	10.0	2.2	7.4	21.4
Taebaek A	13.7	2.4	12.0	26.9
Taebaek B	8.8	1.8	7.3	17.8
Taebaek C	11.8	3.2	9.4	23.2
Aphae A	18.8	2.9	15.3	38.6
Aphae B	7.9	2.1	6.2	15.4

은 분포를 가짐을 알 수 있다. 이는 산처리 공정 중 염산을 가한 후 교반 공정에서 해쇄가 일어나 입도가 작아졌음을 추정할 수 있다.

3.3. XRD 분석

도석을 광물조성으로 구분하면, 첫째 석영(Quartz)과 견운모(Sericite)로 된 것, 둘째 석영과 카올린(Kaolinite) 광물로 된 것, 셋째 석영과 장석(Feldspar)으로 구성된 것 등 세가지로 대별되지만 서로 교차하여 함유하는 경우가 많다[3-7]. 이중 도자기 소지로서 가장 우수한 것은 석영과 견운모로 조성된 것으로 알려져 있다. 국내에서 산출되는 도석 광상의 주 구성광물은 대부분 모암(화산암, 산성암맥 등의 조암광물인 장석이 변질되어 생성된다[3-7]. 장석에서 도석 광물이 형성되는 반응식은 다음과 같다.



견운모(sericite)질 도석은 모암이 견운모화 작용을 받아 견운모와 석영을 주 구성광물로 하고 카올린, 장석 등 광물이 수반된다. 장석이 변질되는 반응식은 (4)와 같다[4,6,7]. 일반적으로 가소성이 좋고 소성온도 범위가 넓으며 생성된 유리상의 점도가 커서 하중연화온도가 높

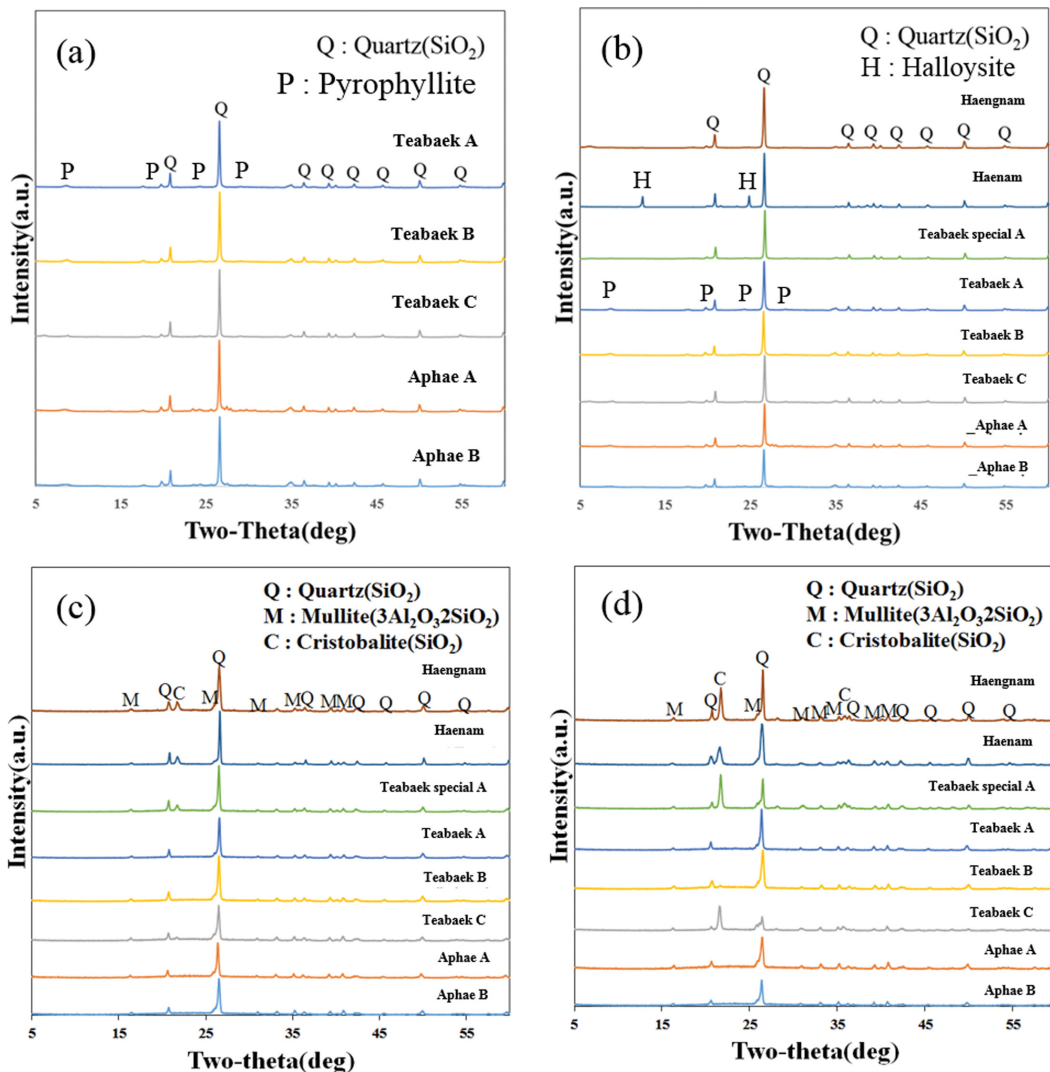


Fig. 4. (a) X-ray diffraction pattern of pottery stone before acid leaching. (b) X-ray diffraction pattern of pottery stone after acid leaching (c) X-ray diffraction pattern of pottery stone after sintering at 1200°C under reductive atmosphere (d) at 1250°C.

은 특성을 지녀 도자기용으로 사용량이 많다. 주 구성광물 중 견운모가 많아지면 알루미나( $Al_2O_3$ )와 산화칼륨( $K_2O$ )성분이 늘고, 석영이 많아지면 내화도가 높아지는 경향이 있으며 장식 광물의 수반 정도에 따라 내화도의 변화가 심하다. 카올린질 도석은 모암이 카올린화 작용을 받아 카올린 광물과 석영을 주 광물로 하고 견운모, 장석등의 광물이 수반되기도 한다. 카올린 광물이 형성되는 반응식은 (1), (5)와 같다[4,7]. 주 구성광물 중 카올린 광물의 함유량이 많아 지면 실리카( $SiO_2$ ) 성분이 줄고, 알루미나 성분이 늘며 내화도가 높아진다. 납석(Pyrophyllite)질 도석은 모암이 납석화 작용을 받아 납석과 석영을 주구성 광물로 하고 카올린 광물, 견운모 등이 수반되기도 한다. 납석이 형성되는 반응식은 (2), (3), (6)과 같다[4,5,7]. 수반광물로 카올린이 많은 경우(석영 + 납석 + 카올린)와 견운모가 많은 경우(석영 + 납석 + 견운모)가 있는데, 전자는 알칼리성분( $K_2O + Na_2O$ )이 작고 내화도가 비교적 높으며, 후자는 알칼리 성분이 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다.

Fig. 4(a)와 4(b)에서 보이는 바와 같이, 대부분의 도석은 소성 전에는 석영을 주상(main phase)로 하고 납석(Pyrophyllite)를 포함하는 결정구조를 보이고 있다. 이와 달리 해남도석의 경우에는 할로사이트(halloysite) 결정상을 포함하고 있음을 알 수 있다(Fig. 4(b)). 그러나, 소성후 XRD(Fig. 4(c)와 4(d))에는 모두 석영(Quartz), 물라이트(Mullite), 크리스토팔라이트(Crystobalite)가 혼재

하는 결정상으로 변화하였음을 알 수 있다. 그리고 소성온도가 높을수록(1200도 → 1250도) 크리스토팔라이트 결정상이 증가함을 보여준다.

#### 3.4. 입자 형상 분석

입자의 크기가 작고 작은 입자의 양이 많다는 것은 가소성의 특성에 많은 영향을 주게 되는 데, 이러한 작은 결정의 모양 또한 가소성에 영향을 미친다. 입자의 표면적이 클수록 가소성을 좋아지는데, 구상 : 판상 : 침상 입자의 표면적의 비는 3 : 22 : 41로서 판상이나 침상의 경우에 표면적이 커져서 가소성이 좋아진다. 덩어리 형태의 조립자들은 소지화 되었을 때 가소성을 저하시키는 원인으로 판단된다[8].

가소성 특성에 입자의 형상이 미치는 영향은 소지를 만들어 성형하였을 때 분명하게 나타난다. 미립과 조립의 양을 적절하게 조절하여 불밀로 미분쇄하여 만든 소지라고 하더라도 입자형상이 판상이나 침상으로 적절히 조절되지 않은 경우, 성형과정에서 응집력이 부족하여 성형의 문제가 발생할 수 있다. 반면, 판상의 입자를 모양을 손상시키지 않고 수비하고, 조립자를 미분쇄하여 소지화 했을 경우, 응집력과 점력이 높은 가소성을 갖게 되어 성형에 무리가 없게 된다. 정제 후 도석광물은 입도가 대체로 고르고 적당히 판상의 입자들이 존재하여 성형성이 우수할 것으로 판단된다(Fig. 5).

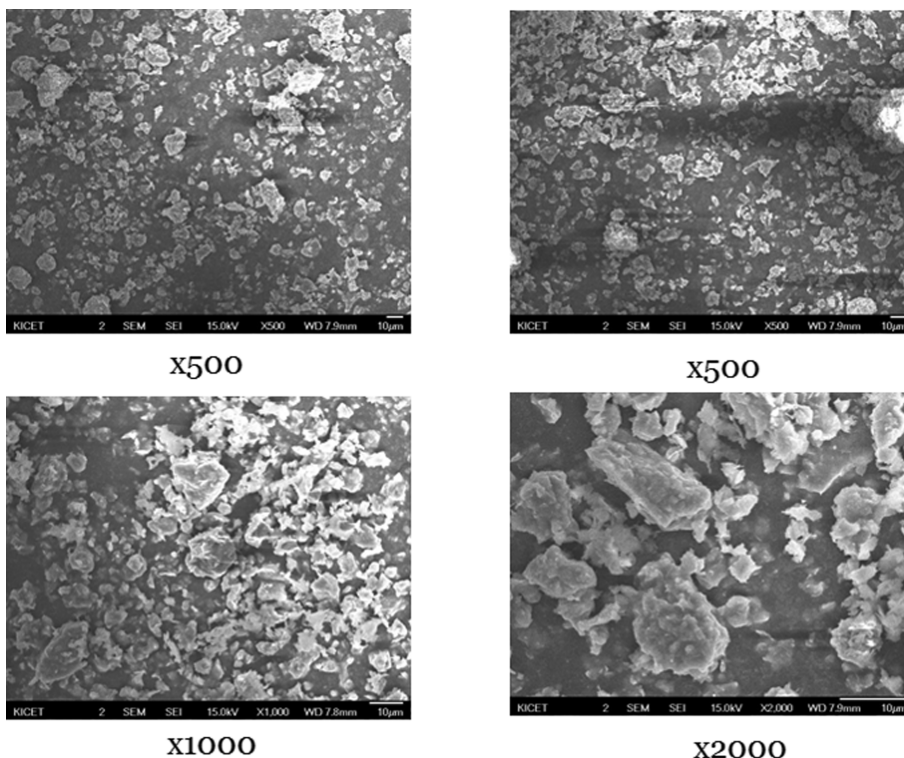


Fig. 5. SEM images of pottery stone (Taebaek special A).

3.5. 소성평가

도석 원료의 소성특성에 대하여 연구하는 것은 도자기 소지의 한 부분으로서 점토 등 다른 원료를 배합하여 소지를 만들고, 이 소지를 성형하여 건조하고 적당한 온도로 소성하였을 때 최종적으로 도자기의 원하는 물성을 얻기 위함이다. 소성 특성 중 중요한 것은 기공률, 체적의 변화, 소성체의 색상, 흡수율, 수축률, 균열의 유무, 강도, 경도 등으로 도자기 제품을 제작하는데 필요한 요소들이다. 본 연구에서는 위의 여러 가지 소성특성을 알아보기 위하여 산화와 환원 분위기에서 1200~1250도로 온도를 변화시켜 흡수율, 수축률, 색도를 평가하였다.

3.5.1. 흡수율 및 수축률

각각의 도석 시료에 대하여 흡수율을 측정하여 그 결과를 Fig. 6(a, b)에 나타내었다. 흡수율은 태백A/B/C~압해A/B < 태백특A < 행남 < 해남 순으로 나타났다. 이러한 흡수율 경향은 정제된 철분의 영향보다는 도석에 포함된 장석(용제)의 함량때문인 것으로 판단된다. 산처리된

태백 A/B/C, 압해 A/B의 경우, 알칼리 성분(K, Na, Ca) 함량이 4.23 %, 4.59 %, 2.84 %, 4.58 %, 5.41 %로 태백 특A, 해남, 행남자기의 1.28 %, 0.06 %, 1.28 %보다 매우 높음을 알 수 있다. 이로부터 계산된 장석(카리장석 + 소다장석 + 회장석) 비율은 25.20 %, 27.55 %, 16.85 %, 28.35 %, 32.40 %로 태백 특A, 해남, 행남자기의 비율(7.631 %, 0.372 %, 7.631 %)보다 매우 높음을 알 수 있다. 카리장석은 orthoclase( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), 소다장석은 Albite( $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ), 회장석은 Anorthite( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )로 가정하여 계산하였으며, 나머지 광물은 대부분 카올린( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) 계 광물, 엽납석( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), quartz( $SiO_2$ )로 구성된다.

소성수축율은 흡수율 측정치와 연관된 특성으로 일반적으로 두 특성은 반비례하는 특성이 있어서 흡수율이 적으면 수축율은 크고 반면에 흡수율이 크면 수축율은 적다(Fig. 6(c, d)). 수축율은 태백A/B/C~압해A/B > 태백특A > 행남 > 해남 순으로 나타났다. 이러한 낮은 수축율은 흡수율 결과와 마찬가지로 도석광물에 존재하는 장석의 함량의 경향과 일치하는 것으로 판단된다.

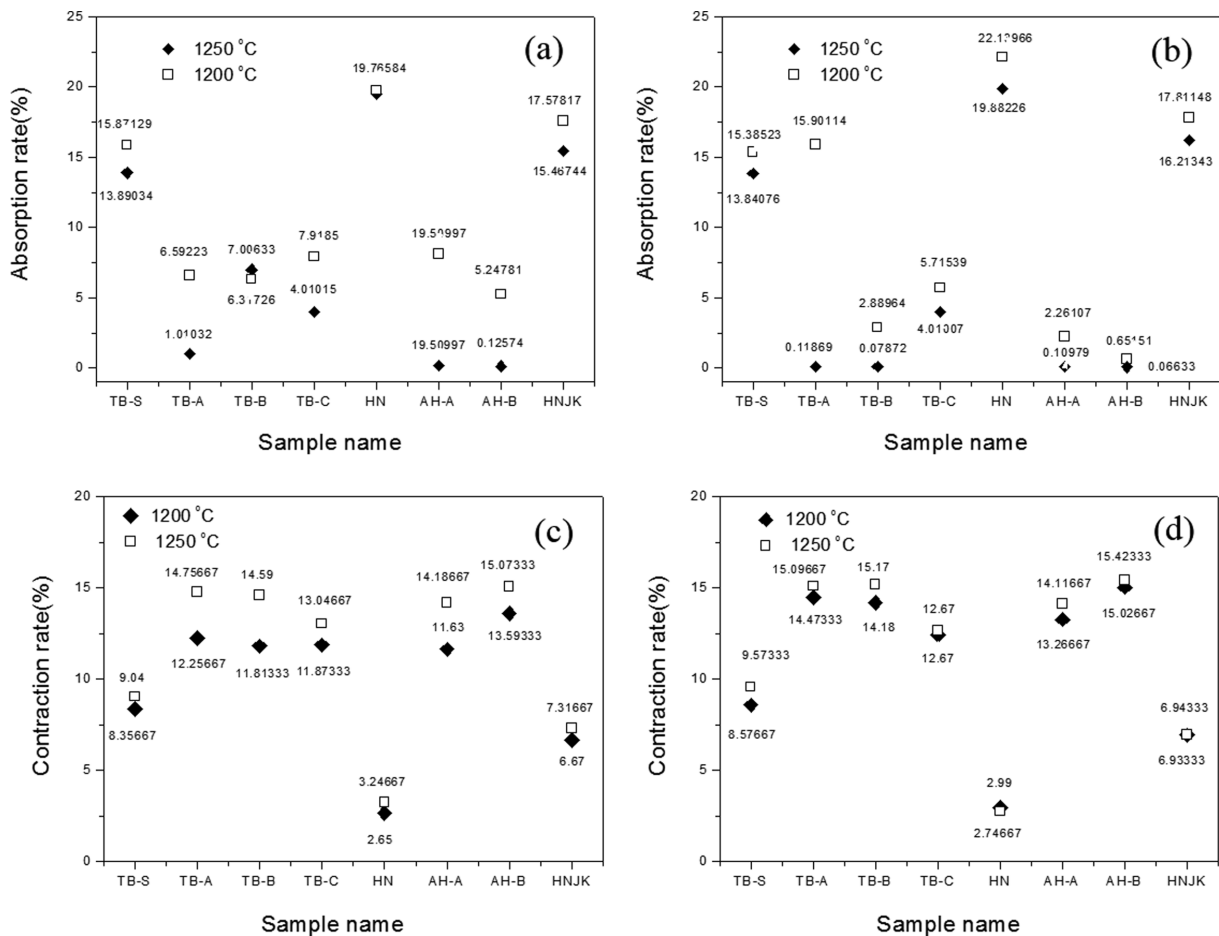


Fig. 6. (a) Absorption rate of the samples sintered in oxidative atmosphere (b) in reductive atmosphere. (c) Contraction rate of the samples sintered in oxidative atmosphere. (d) In reductive atmosphere. TB: Taebaek PS (Pottery stone), HN: Haenam PS, AH: Aphae PS, HNJK: Haengnam PS.

Table 4  
Chromaticity values before sintering (before acid leach)

	Taebaek A	Taebaek B	Taebaek C	Aphae A	Aphae B
L*	88.50	85.65	79.68	84.28	82.1
a*	1.51	2.45	5.40	2.26	4.00
b*	8.54	11.09	18.81	9.91	15.11

### 3.5.2. 색도

본 연구에서는, 먼저 소성 전 원료의 색상을 비교하면 정제원료(태백 특A, 해남, 행남자기)가 비정제 원료(태백 A/B/C, 압해 A/B)에 비하여 산처리(정제)전에는 백색도가 높음을 알 수 있다. 산처리 전 도석의 백색도가 정제된 원료의 값보다 낮다. Table 4와 5를 보면 백색도의 인자인 L\* 값이 산처리 정제한 도석이 90~94%로 정제 전의 82~89%보다 높은 것을 확인할 수 있다. 산처리

후에는 태백 A/B/C, 압해 A/B 도석도 대체로 90% 내외로 증가함을 알 수 있다.

산화 분위기 소성체들의 색상을 비교하면 전체적으로 백색도는 증가하였으나, 정제 원료(태백 특A, 해남, 행남)가 비정제 원료(태백 A/B/C, 압해 A/B)에 비하여 백색도가 높음을 알 수 있다(Table 6, Fig. 7). 1200°C, 1250°C 산화 분위기에서 소성한 소성체의 비교에서 정제 원료의 백색도가 높으며, 백색도의 인자인 L\* 값이 95~97%로 비정제 원료의 82~96%보다 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 정제 원료의 철분함량이 0.11~0.58%로 비정제 원료를 산처리한 원료(0.41~1.91%)보다도 철분 함량이 작기 때문으로 판단된다. 일반적으로 소성체의 백색도는 철산화물, 녹늑석, 흑운모등 유색광물의 존재, 소성 온도 변화 및 소성 분위기 따라 달라지는데, 본 연구결과에서는 소성 분위기나 소성 온도에 따라서는 변화를 보이지 않고

Table 5  
Chromaticity values before sintering (after acid leach)

	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae A**	Aphae B**
L*	90.18	93.67	90.18	93.51	90.72	83.21	92.20	88.41
a*	-0.34	0.35	0.37	0.26	0.96	3.97	0.62	2.56
b*	3.95	2.26	5.86	3.31	6.28	16.04	4.86	11.91

\*Refined as received.

\*\*Acid leached in this work.

Table 6  
Chromaticity values after oxidative sintering

1200°C	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae A**	Aphae B**
L*	96.03	95.92	95.59	93.78	91.70	82.1	92.79	89.15
a*	0.50	0.24	0.73	0.78	1.74	5.65	1.60	2.93
b*	2.96	3.38	2.40	4.98	5.71	10.09	4.89	7.86
1250°C	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae A**	Aphae B**
L*	96.18	96.94	96.08	89.87	88.16	80.23	88.91	83.00
a*	0.30	0.52	0.60	0.64	1.33	3.90	1.02	1.42
b*	3.70	1.25	2.61	6.95	7.34	12.41	5.66	8.09

\*Refined as received.

\*\*Acid leached in this work.

Table 7  
Chromaticity values after reductive sintering

1200°C	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae A**	Aphae B**
L*	96.35	96.26	95.82	90.92	89.53	82.24	91.14	84.68
a*	-0.03	0.42	0.45	0.30	0.48	4.71	0.48	0.15
b*	3.81	1.78	2.20	8.57	9.45	20.84	6.77	5.26
1250°C	Taebaek special A*	Haenam*	Haengnam*	Taebaek A**	Taebaek B**	Taebaek C**	Aphae A**	Aphae B**
L*	96.20	97.31	96.09	86.27	83.87	84.00	86.75	80.94
a*	0.26	0.15	0.27	0.29	0.36	3.78	0.24	0.5
b*	3.33	1.95	3.12	3.29	3.71	19.11	2.21	4.91

\*Refined as received.

\*\*Acid leached in this work.

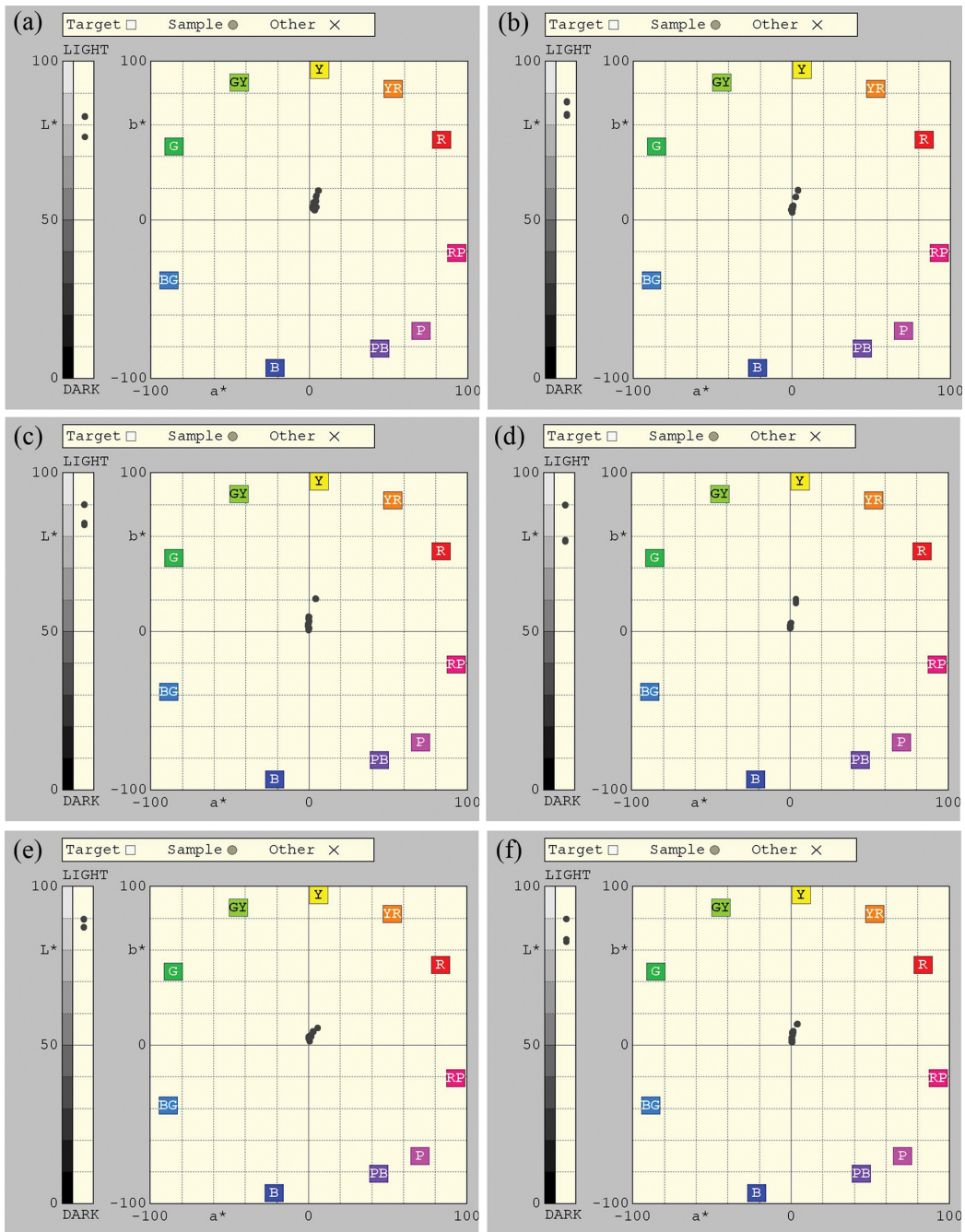


Fig. 7. (a) Chromaticity (color) of pottery stones before acid leaching, (b) after acid leaching, (c) Chromaticity (color) of the sintered samples at 1200°C in reductive atmosphere, (d) at 1250°C in reductive atmosphere, (e) at 1200°C in oxidative atmosphere, (f) at 1250°C in oxidative atmosphere.

철분의 함량에 따라 백색도가 변화하는 경향을 보였다.

환원 분위기에서 소성한 시편의 색상을 비교하면 전체적으로 백색도는 비슷한 양상을 보인다(Table 7, Fig. 7). 여전히, 정제 원료(태백 특A, 해남, 행남)가 비정제 원료(태백 A/B/C, 압해 A/B)에 비하여 백색도가 높음을 알 수 있다. 1200°C, 1250°C 환원분위기에서 소성한 소성체의 비교에서 정제원료의 백색도가 높으며, 백색도의 인자인  $L^*$  값이 95~97%로 비정제 원료의 80~94%보

다 높은 것을 확인할 수 있다. 이것은 산화 소성한 경우와 마찬가지로 철분 함량의 영향으로 판단된다.

#### 4. 결 론

국내에서 생산되는 태백도석, 해남도석, 압해도석, 행남도석을 수집하여, 정제되지 않은 원료는 산처리 후 소

지로 제조하여, 도자기 소지로서의 물성을 평가하였다. 정제되지 않은 도석(태백 A/B/C, 압해 A/B)을 산처리하여 백색도 저하의 주 원인이 되는 철분( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 함량을 1.0% 이하로 감소시켰으나, 원료에 포함된 알칼리를 포함하는 장석의 함량은 감소되지 않아 정제 원료(태백특A, 해남, 행남)와 소결 특성에서 차이를 보이는 원인이 되었다. 소성후에는 모두 석영, 크리스토팔라이트(Crystobalite), 무라이트(Mullite)로 변화하였다. 소성체의 흡수율은 태백A/B/C~압해A/B < 태백특A < 행남 < 해남 순으로 나타났다. 이러한 흡수율 경향은 용제의 역할을 하는 장석의 함량이 높은 순서와 일치하였다. 소성체의 색상을 비교하면 산처리 공정 후, 전체적으로 백색도는 증가하였음에도 불구하고, 정제원료(태백특A, 해남, 행남)가 산처리한 비정제 원료(태백 A/B/C, 압해 A/B)에 비하여 백색도가 높은 것을 확인할 수 있다, 이것은 정제 원료의 철분함량이 0.11~0.58%로 비정제 원료를 산처리한 원료(0.41~1.91%)보다도 철분 함량이 작기 때문으로 판단되며, 백색도를 향상시키기 위해서는 추가적인 정제공정이 필요함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 과제는 산업통상자원부 신가치도자기기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- [ 1 ] W.M. Carty and U. Senapati, "Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior", *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3.
- [ 2 ] M.-K. Kim, *Development of Traditional Porcelain Materials* (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 1998), pp. 285.
- [ 3 ] H.S. Moon, *Clay Mineralogy* (Min Eum Sa, Seoul, 1996) chap. 9.
- [ 4 ] A.W. Rose and D.M. Burt, "Hydrothermal alteration: in Geochemistry of hydrothermal ore deposits", 2<sup>nd</sup> ed., H.L. Barnes, ed. (John Wiley & Sons, New York, 1979) p. 173.
- [ 5 ] H.C. Helgeson, "Chemical interaction of feldspars and aqueous solutions: in Feldspars", W.S. Mackenzie and J. Zussman, eds. (Manchester university press, Manchester, 1974) p. 184.
- [ 6 ] C. Meyer and J.J. Hemley, "Wall rock alteration: in Geochemistry of hydrothermal ore deposits", H.L. Barnes, ed. (Rinehart and Winston, New York, 1967) p. 166.
- [ 7 ] J.W. Montoya and J.J. Hemley, "Activity relations and stabilities in alkali feldspar and mica alteration reactions", *Econ. Geo.* 70 (1975) 577.
- [ 8 ] D. Rhodes, *Clay and glazes for the potter*, Philadelphia, Chilton (1957).