

## Production and evaluation of raw materials for porcelain using clay mineral

Jong-Young Kim<sup>†</sup>

Icheon Branch, Korea Institution of Ceramic Engineering and Technology, Gyeonggi-do 17303, Korea

(Received November 8, 2019)

(Revised December 4, 2019)

(Accepted December 10, 2019)

**Abstract** In this work, we investigated clay and raw materials from China (black clay, red clay, white clay) and Korea (Cheonan clay, Obu clay) used for the manufacture of porcelain products. According to chemical analysis results, feldspar components containing CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O and quartz are found in clay materials besides primary clay such as kaolinite, for the clay materials from Korea, which is found more in clay materials from Korea than from China. For the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, governing whiteness of porcelain products, more iron oxide (> 5 %) is found in Korean clays (Cheonan clay, Obu clay, red clay) compared to those from China (black, white clay). Through X-ray diffraction analysis, kaolinite and Halloysite are found to be main phases for all the raw materials and second phases such as quartz and pyrophyllite are found. Using these clay materials, raw materials for porcelain products were produced, and the physicochemical properties were investigated for sintered samples. Absorption rate is in order of Baekja-A < Baekja-B < Yeonbuncheon < Jinbuncheon < Cheongja, and the sample, sintered at 1250°C in reductive atmosphere, exhibits the lowest absorption rate. Comparing the color of the sintered samples, the samples sintered in oxidative atmosphere (L\* value: 86–95 %) show higher whiteness value than those sintered in reductive atmosphere (L\* value: 81–93 %). For the Cheongja and Buncheon, the samples sintered in reductive atmosphere shows higher whiteness, L\* values, and low a\*/b\* value, which is due to reduction of iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Key words** Clay, Porcelain, Whiteness, Sintering, Iron oxide

## 점토 광물을 이용한 도자기용 소지 제조 및 물성 평가

김종영<sup>†</sup>

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2019년 11월 8일 접수)

(2019년 12월 4일 심사완료)

(2019년 12월 10일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 도자기 제조용 원료(소지)에 사용되는 점토 광물의 물성 및 이로부터 제조된 소지의 품질을 조사하였다. 국내시장에 유통되고 있는 점토광물 중 중국에서 수입된 점토 (블랙점토, 홍점토, 백점토)와 충남 천안, 경남 산청에서 생산된 천안점토, 오부점토를 선택하여 비교 평가하였다. 화학분석 결과, 카올리나이트 등 1차 점토 외에 불순물로 CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O를 포함하는 장석류(카리장석, 소다장석, 회장석)와 규석(SiO<sub>2</sub>)이 포함되어 있으며 중국산 점토보다 국내 점토가 규석 및 장석질이 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 도자기의 색상을 좌우하는 철분(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 함량에 대해서는 천안점토, 오부점토, 홍점토의 경우 5 % 이상으로 붉은 색상을 띠며 중국산 (블랙점토, 백점토)에 비하여 철분 함량이 더 높음을 알 수 있다. X-선 결정상 분석을 통하여 원료광물에 존재하는 결정상의 종류를 분석한 결과, 원료 물질 모두 카올리나이트와 할로이사이트 등 1차점토와 함께 퀴츠(quartz)와 장석 등이 주요 결정상(main phase)으로 확인되었다. 이러한 점토광물을 원료로 하여 도자기용 소지를 제조하여 소결 후 물성을 평가하였다. 소성 후 수축률은 백자A급 < 백자B급 < 연분청 < 진분청 < 청자 소지 순으로 나타났으며 환원소성의 경우, 산화소성에 비하여 수축률이 높으며 이는 흡수율 결과와 일치하였다. 1250°C에서 환원소성한 경우, 매우 낮은 흡수율로 자화가 충분히 진행됨을 알 수 있다. 백자소지를 1200°C, 1250°C 산화분위기에서 소성한 소성체가 환원소성한 소성체보다 백색도가 높으며, 백색도의 인자인 L\* 값이 86–95 %로 환원소성시 81–93 % 보다 높은 것을 알 수 있다. 철분 함량이 높은 청자소지나 분청소지의 경우, 환원분위기에서 소성한 소성체가 산화소성한 소성체보다 백색도가 높으며 a\*, b\* 값이 작은 양상을 확인할 수 있으며, 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물의 환원효과에 의한 것으로 판단된다.

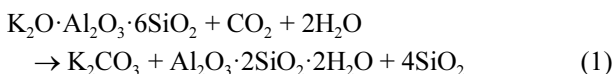
<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: jykim@kicet.re.kr

## 1. 서 론

도자기 소결체 (Porcelain sintering body)의 원료는 가소성 부분(plastic portion), 내화성 결정 부분 (refractory crystalline portion), 용제(flux)인 유리상 부분(glassy phase)을 담당하는 3요소로 구성되어 있다[1]. 점토 및 고령토는 가소성 부분의 대표적 원료이며 장식은 유리상, 규석은 내화성 결정 부분의 원료이다. 따라서, 도자기 원료인 소지(Soji)의 안정적인 품질을 위해서는 점토 광물의 안정적인 품질이 필수적이다[2]. 통상 고령토, 도석, 벤토나이트, 산성백토, 와목점토, 목절점토, 반토혈암 등 다양한 광물을 산업부에서 법정광물로 규정한 도자기 원료 자원(점토, 고령토, 도석, 납석, 장식 등) 중 하나인 고령토 광종에 포함시키고 있으나, 일반적으로 고령토는 점토와 고령토를 지칭한다[3].

지질학적으로는 점토광물은 입자의 크기에 의한 분류가 아니라, 결정구조에 의한 분류로서 카올리나이트(Kaolinite), 할로이사이트(Halloysite) 등 층상 규산염 광물을 지칭하는 용어로, 1995년 AIPEA와 CMS에서 공동으로 설립한 명명위원회에서는 점토광물을 “층상규산염 광물과 점토 중 가소성을 가지며 건조 및 소성 시 굳어지는 광물”로 정의하였다[4]. 점토는  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ 의 3성분계에 속하는 층상규산염 광물에 해당되며,  $T_2O_3$  (T = Si, Al, Be 등)의 조성을 갖고 2차원적으로 연속되는 4면체 층을 포함한다. 이들 4면체의 3개의 모서리는 다른 4면체와 서로 공유되며, 나머지 한 개의 모서리는 공유되지 않은 채 다른 방향으로 배열된다. 4면체 층은 단위구조 내에서 8면체 층과 결합되거나 배위된 양이온들 또는 독립적인 양이온과 결합되어 있다.

고령토는 화강암이나 맥암류에 포함된 장석류가 풍화 잔류되어 그 자리에서 고령토화된 점토를 말하며, 즉 1차 점토 또는 잔류점토(residual clay)라고도 칭한다. 지질학적으로 점토는 일차로 형성된 점토광물이 이동 및 퇴적되어 점토광상을 형성한 2차 퇴적점토(sedimentary clay)를 말하며 와목점토, 목절점토가 이에 속한다. 암석이 풍화작용, 열수작용(hydrothermal reaction)을 받아서 변질(alteration)하여 점토가 생겨나는데, 그 예를 칼리장석에서의 카올린화 과정에서 보면 다음과 같다[5].



이때 생긴  $K_2CO_3$ 는 가용성이므로 물에 녹아서 이 계에서 제외된다. 이렇게 해서 생겨난 카올린이 풍화작용을 받은 곳에 남아있을 때 이 점토를 1차 점토(primary clay)라고 부른다. 이 1차 점토가 바람과 물의 작용으로 그 곳에서 멀리 떨어져 있는 곳으로 이동하게 되면 자연적인 수비(elutriation, washing), 풍비(air separation)의

분리과정을 거치게 되므로 비중, 입자의 크기가 다른 물질들이 따로 퇴적(sedimentation)되는데, 이와 같이 분리되어 입자가 작은 점토가 퇴적하여 생긴 점토를 2차 점토(secondary clay)라고 부른다.

1차 점토와 2차 점토의 특성을 일반적으로 비교해 보면, 2차 점토는 그 성인 때문에 1차 점토에 비하여 ① 평균입자의 크기가 작고, ② 유기질물질을 많이 함유하고 있다. 이 두 가지 이유 때문에 2차 점토는 가소성(plasticity)이 크다. 또한 철분을 비롯한 불순물이 많다. 유기질이 많고 철분을 포함하고 있으므로, 색이 진하고 소성색상도 진하다. 우리나라의 예를 들어보면 경남 하동이나 산청에서 산출되는 고령토는 1차 점토에 속하고 전남 무안 점토, 함평 점토는 2차 점토에 속한다.

도자기 원료로서 점토의 중요한 특성은 성형능력, 건조강도, 소지강도, 건조수축, 내화도, 하중연화도, 소성색상 등이며 이들 특성은 화학성분이나 함유한 광물에 따라 품질이 결정된다.  $Al_2O_3/SiO_2$  비의 값이 클수록 내화성이 크고,  $(Al_2O_3 + SiO_2)/H_2O$ 의 값이 클수록 소성수축이 작다. 카올리나이트, 할로이사이트, 다이아스포(diaspore) 등 광물을 다량 함유하는 것은 내화도가 높은 반면, 석영이나 운모가 많은 것은 비교적 내화도가 낮다. 따라서, 점토광물의 화학적 조성(eg.  $Al_2O_3/SiO_2$  비율, 알칼리메탈 산화물;  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ )을 안정적으로 유지하고, 교차포함된 광물(eg. 카올리나이트, 석영, 운모 등 함량)의 함량을 조절할 필요가 있다. 현재 소지 제조업체에서는 대부분 원료광물의 변경이나 스펙관리 부재에 의해서 불량 발생으로 알려져 있으며, 원료광물의 물성 파악 및 안정화가 시급한 것으로 생각된다. 본 연구에서는 도자기 소지용 원료광물 중 하나인 점토 광물의 품질을 평가하고, 이들 광물을 이용하여 도자기용 소지를 제조하고 수축률, 흡수율, 입도, 소성 후 색도, 성분분석, XRD 상분석, 미세구조 분석 등 다양한 물성을 평가하여 도자기소지의 원료로서 기초물성을 비교 평가하였다.

국내시장에 유통되고 있는 요업용 점토중 중국에서 수입된 각급 점토(블랙점토, 홍점토, 백점토)와 충남 천안, 경남 산청에서 생산된 천안점토, 오부점토를 분석하였다 (Table 1). Figure 1에서 보이는 바와 같이 회색계열의 점토(블랙점토, black clay), 붉은색 계열의 홍점토(red clay),

Table 1  
Materials and mine information

No.	Clay	Region
1	Black clay	China, Guangzhou province
3	White clay	China, Fujian province
4	Red clay	China, Hunan province
5	Cheonan clay	Korea, Cheonan
6	Obu clay	Korea, Sancheong

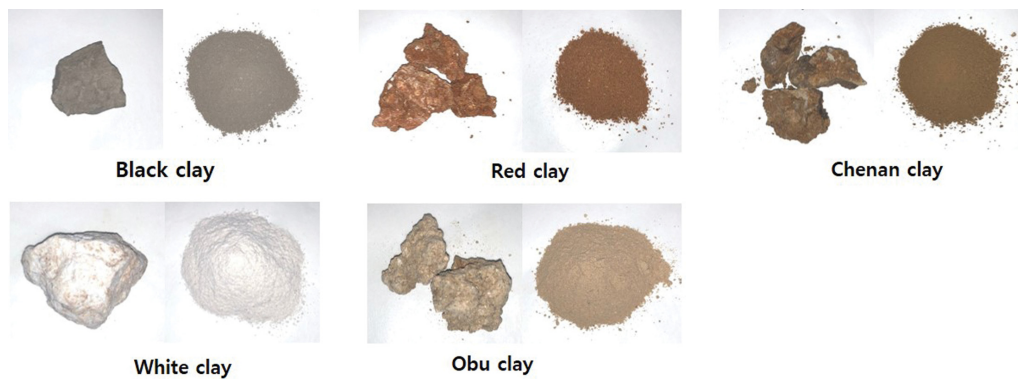


Fig. 1. Clay raw materials. Before (left) and after (right) pulverization. Black clay, Red Clay, Cheonan clay, White clay, Obu clay.

Table 2  
Composition of Soji

No.	Soji	Kaolin (%)	clay (%)	Pottery stone (Taebaek, %)	Feldspar (Buyeo, %)	Quartz (Australian, %)
1	Baekja-A	30 (China kaolin)	6 (white clay)	26	22	16
2	Baekja-B	10 (Pink Kaolin)	38 (black clay)/10 (Cheonan clay)	22	20	-
3	Jinbuncheong	-	73 (red clay)	-	20	7
4	Yeonbuncheong	34 (China Kaolin)	66 (Obu clay)	-	-	-
5	Cheongja	-	62 (Red clay)	-	31	7

천안점토(Cheonan clay), 노란색(또는 베이지색) 계열의 오부점토(Obu clay), 백색계열의 백점토(white clay) 등으로 대별된다. 이들 광물의 점력과 색도를 적절히 조합하여 도자기 제조원료인 소지(Soji), 즉 백자소지, 분청소지, 청자소지 등을 제조하게 된다(Table 2).

각급 점토에 장석, 도석 및 규석을 혼합하여 소지를 제조하며 고품질의 백자소지의 경우, 백색도가 높은 백점토의 함량이 높다. 청자소지의 경우, 회색 계열의 점토에 붉은색 계열의 함량이 증가하게 된다.

## 2. 실험

점토를 활용하여 소지를 제조하는 과정에는 일반적인 도자기용 소지 제조공정을 거치게 된다. 소지로 제조하기 위하여 장석, 규석 등을 첨가하였으며 평가한 시편의 조성은 Table 2과 같다. 각각의 고령토 원료들을 균일하게 혼합하기 위하여 일정시간 동안(1~3시간) 습식으로 볼 밀링 한 후 슬러리 상태로 고속교반을 한다. 이 과정을 거친 후 원료 내에 포함되어 있는 철분을 제거하기 위하여 탈철 공정(5천 가우스)을 거치고 균일한 입도분포를 맞추기 위하여 진동체에 체 거름 한다. 그 후 슬러리의 침전을 최소화하기 위하여 저속교반기로 계속하여 교반해주며 압출여과기로 슬러리를 이송시켜 케이크 형태를 제조한다. 압출여과 공정까지 제조된 케이크 형태는 수일간 숙성 후 진공상태로 토련하여 소지로 제조된

다. 상온에서 24시간 건조된 성형체는 0.3루베 전기로에서 3°C/min로 승온하여, 고온(1200°C/1250°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 플라즈마 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.

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

$$\text{소성수축률(\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100, \quad (2)$$

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

L: 성형시편의 길이, L<sub>1</sub>: 건조된 시편의 길이, L<sub>2</sub>: 소성 후 시편의 길이

흡수율은 아르키메데스 법으로 측정하였다. 흡수율 계산식은 아래와 같다.

$$\text{흡수율(\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (3)$$

W<sub>1</sub>: 소성된 시편의 무게, W<sub>2</sub>: 물속에서 24시간 정지 후 표면을 닦은 무게

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. XRD 상분석

점토광물의 결정상을 분석하기 위하여 X-ray 회절분석법을 이용하여 분석하였다. 측정조건은 Rigaku X-ray diffractometer를 이용하여 λ = 1.5418 Å, 25°C, 전압 40

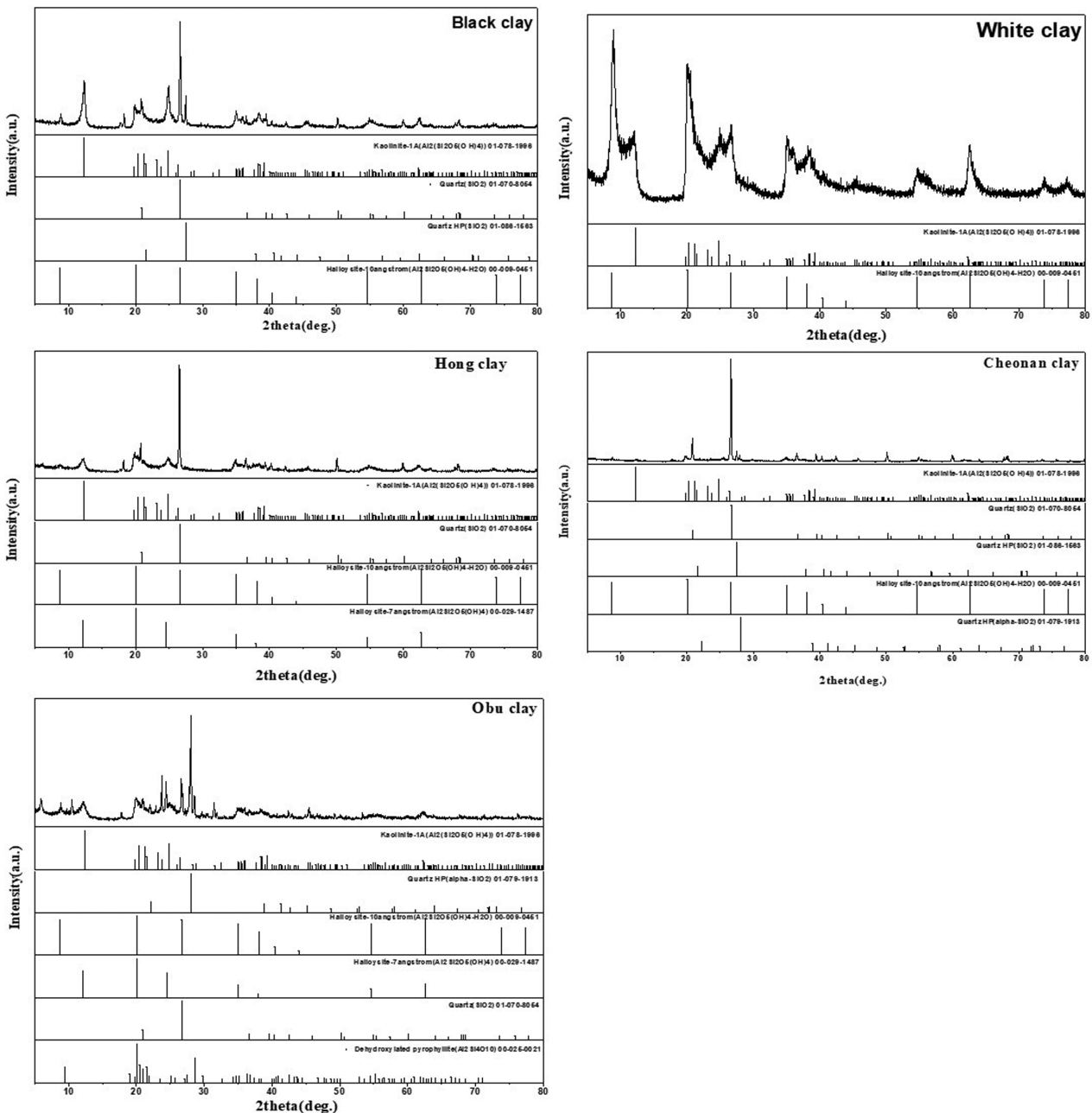


Fig. 2. XRD Diffraction patterns. Black clay, White clay, Red Clay, Cheonan clay, Obu clay.

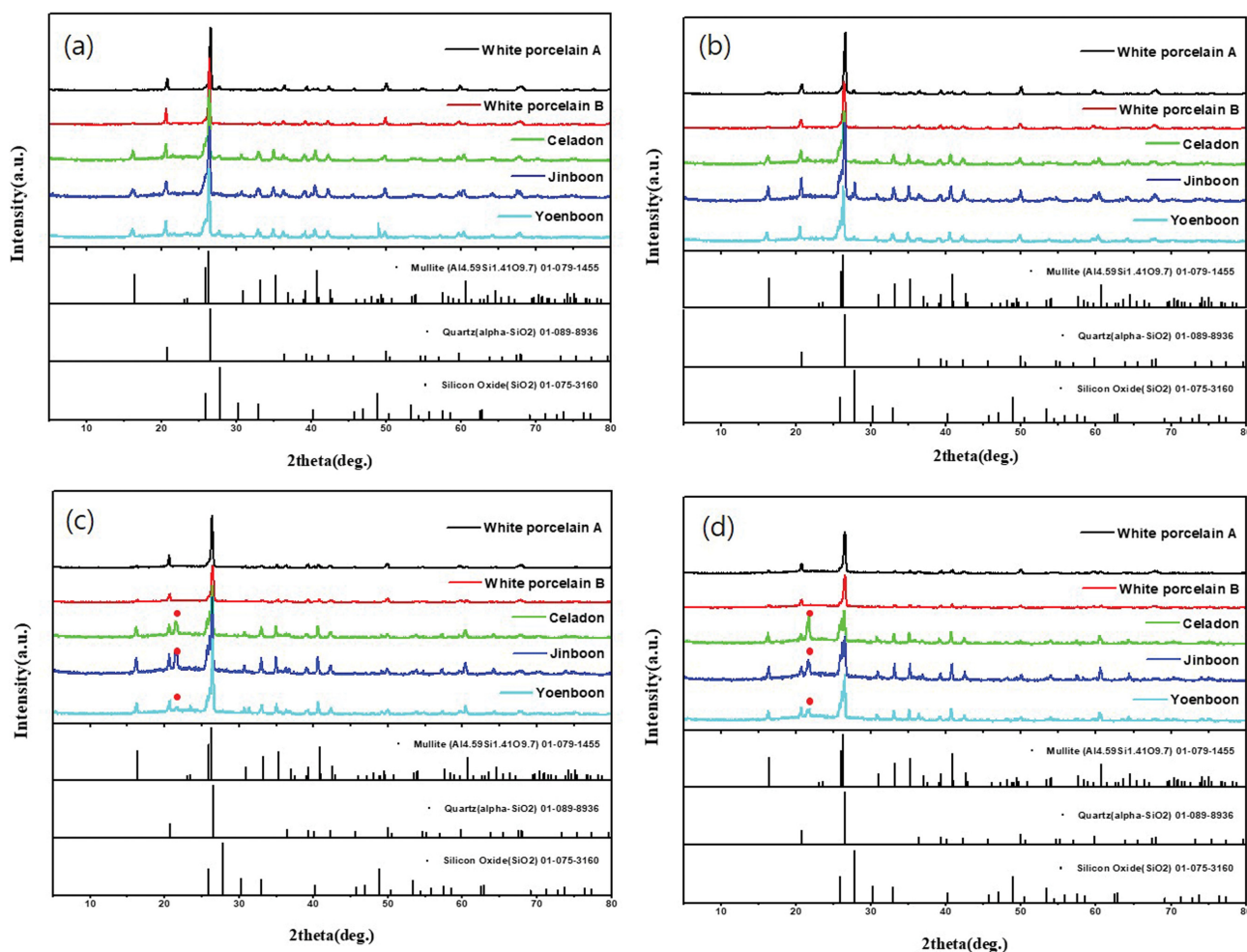


Fig. 3. XRD diffraction patterns after sintering. (a) 1200°C oxidative sintering, (b) 1250°C oxidative sintering, (c) 1200°C reductive sintering, (d) 1250°C reductive sintering.

kV, 전류 30 mA에서 5°~80° 영역을 0.02° 간격으로 스텝당 2초로 측정하였다. Figure 2에서 보이는 바와 같이, 백점토의 경우에는 다른 점토 광물과 달리 카올리나이트와 할로사이트로 구성되어 있다. 다른 점토광물은 카올리나이트와 할로사이트 등 1차 점토와 함께 퀴츠(quartz)와 납석(pyrophyllite) 등이 혼재되어 있다. 블랙점토, 천안점토, 홍점토의 경우에는 카올리나이트와 할로사이트의 퀴츠 광물을 포함하고 있다. 오부점토는 부가적으로 납석(pyrophyllite)가 혼재되어 있다. 결론적으로 백점토는 1차 점토에 가까우며 다른 점토광물은 2차 점토라고 볼 수 있다. 소성후에는 Fig. 3에서 보이는 바와 같이, 물라이트(Mullite)와 퀴츠(Quartz)가 주 결정상(main crystalline phase)이며 환원소성한 경우에는 붉은 점으로 표시한 바와 같이 크리스토파라이트(Cristoballite)가 일부 발견된다.

### 3.2. 화학성분분석

1차 점토 중 카올리나이트와 할로사이트의 이론식은

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot \text{OH}_4$ 이며 점토광물중의 중요한 광물중의 하나이다. 이론적으로는 순수한 카올리나이트와 할로사이트는  $\text{SiO}_2$  함량이 46.54 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 39.50 %,  $\text{H}_2\text{O}$  함량이 13.96 %로 되어있다. 국내 1차 점토는 세계적으로 품질이 우수한 고품토로 알려져 있으며 화학분석치가 이론치에 가까운 고품토가 많다고 알려져 있다. 본 연구에서 분석한 점토 중 백점토의 경우, Table 3에 볼 수 있듯이  $\text{SiO}_2$  함량이 44.7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 38.5 %으로 1차 점토 이론치에 가까운 값을 보인다( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율 ~1.16). 이는 XRD 상분석 결과와도 일치하며 Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 카올리나이트/할로사이트의 비율이 96%에 이른다.

오부점토, 홍점토의 경우  $\text{SiO}_2$  함량이 46~48 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 ~30 %으로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율(1.53~1.6)이 백점토보다 높다. 블랙점토의 경우,  $\text{SiO}_2$  함량이 51.2 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 ~30 %로  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율(~1.7)이 더욱 높으며 천안점토의 경우,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  비율이 ~3.79에 이른다. 이는 카리장석( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), 소다장석( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$

Table 3  
Chemical analysis results

Composition (%)	Clay	Cheonan clay	Obu clay	Red clay	White clay	Black clay
SiO <sub>2</sub>		64.4	48.3	46	44.7	51.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		17	30.2	30.3	38.5	29.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.78	2.97	7.04	0.12	1.88
CaO		0.3	4.9	0.16	0.24	0.09
MgO		0.99	1.76	0.51	< 0.01	0.23
K <sub>2</sub> O		2.25	0.39	0.84	0.03	1.89
Na <sub>2</sub> O		0.63	1.35	0.15	-	0.37
TiO <sub>2</sub>		0.93	0.28	1.01	< 0.01	0.46
MnO		0.04	0.03	0.08	< 0.01	0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0.15	0.03	0.06	0.04	0.04
ZrO <sub>2</sub>		0.02	< 0.01	0.01	< 0.01	0.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-	-	0.03	< 0.01	< 0.01
Li <sub>2</sub> O		0.03	0.03	0.01	-	0.02
SrO		0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	< 0.01
ZnO		0.03	0.05	< 0.01	< 0.01	0.03
BaO		0.05	0.02	0.03	0.01	0.01
Ig. loss		7.33	9.66	13.7	16.2	13.9

Table 4  
Calculation of mineral contained in clay

Composition (%)	Clay	Cheonan clay	Obu clay	Red clay	White clay	Black clay
Kaolinite/Halloysite (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·OH <sub>4</sub> )		32.9	47.3	66.5	96.1	68.3
Quartz(SiO <sub>2</sub> )		38.94	9.53	17.68	-	14.22
Ca-feldspar (CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> )		1.49	2.31	0.79	1.19	0.45
K-feldspar (K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> )		13.3	11.44	4.97	0.178	11.18
Na-feldspar (Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> )		5.34	24.25	1.27	-	3.14

6SiO<sub>2</sub>), 회장석(CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), 퀴츠(SiO<sub>2</sub>) 등 광물이 함유량이 증가되어 있다는 사실을 의미한다.

블랙점토의 경우, CaO가 모두 회장석으로 존재한다고 가정할 때, 카리장석 11.18%, 소다장석 3.14%, 회장석 0.45%가 함유된 것으로 계산된다. 이들 광물에 포함된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량은 화학식으로부터 각각 2.05%, 0.61%, 0.17%로 계산된다. 이로부터 계산된 남은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 잔량은 26.97%(29.8-2.05-0.61-0.17)이며 이로부터 계산된 카올리나이트 함량은 68.3%으로 계산된다. 이와 같은 방식으로 천안점토, 오부점토, 홍점토, 백점토에 대하여 계산한 결과를 Table 4에 제시하였다. XRD 상분석 결과에서 보이는 바와 같이 백점토의 경우 대부분의 회절 피크가 카올리나이트, 할로이사이트에 의한 것으로 보여지는 것과 잘 일치한다. 또한, 퀴츠 결정상의 함유량이 가장 높은 천안점토의 경우에 점토광물에 의한 피크보다 퀴츠상에 의한 피크가 우세함을 확인할 수 있다. 점토 원료의 색상을 좌우하고, 나아가서 도자기의 색상을 좌우하는 철분(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 함량에 대해서는 1차 점토인 백점토의 경우 1% 이하로 낮게 함유되어 있었으나, 블랙점토는 2% 정도로 검은

색을 띠었다. 다른 홍점토, 천안점토 등의 경우 철분함량이 5% 이상으로 높아 원료의 색상이 붉은 색을 띠었다.

### 3.3. 입도 분석

청차소지와 분청소지의 입도는 mean size 12.76~18.3 μm으로 백차소지(백자A급, 백자B급)의 8.57~11.1 μm에 비교하여 size가 큰 것을 확인할 수 있다. 그리고 굵은 입자가 많아 대체로 1~100 μm의 넓은 분포를 가짐을 알 수 있다(Fig. 4, Table 5).

Table 5  
Particle size analysis results

	Mean size (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Cheongja	17.8	2.02	8.33	38.1
Baekja-A	8.57	2.26	6.97	16.3
Baekja-B	11.1	1.98	7.03	24.4
Jinbuncheong	12.76	2.10	7.58	29.4
Yeonbuncheong	18.3	2.17	8.96	49.7

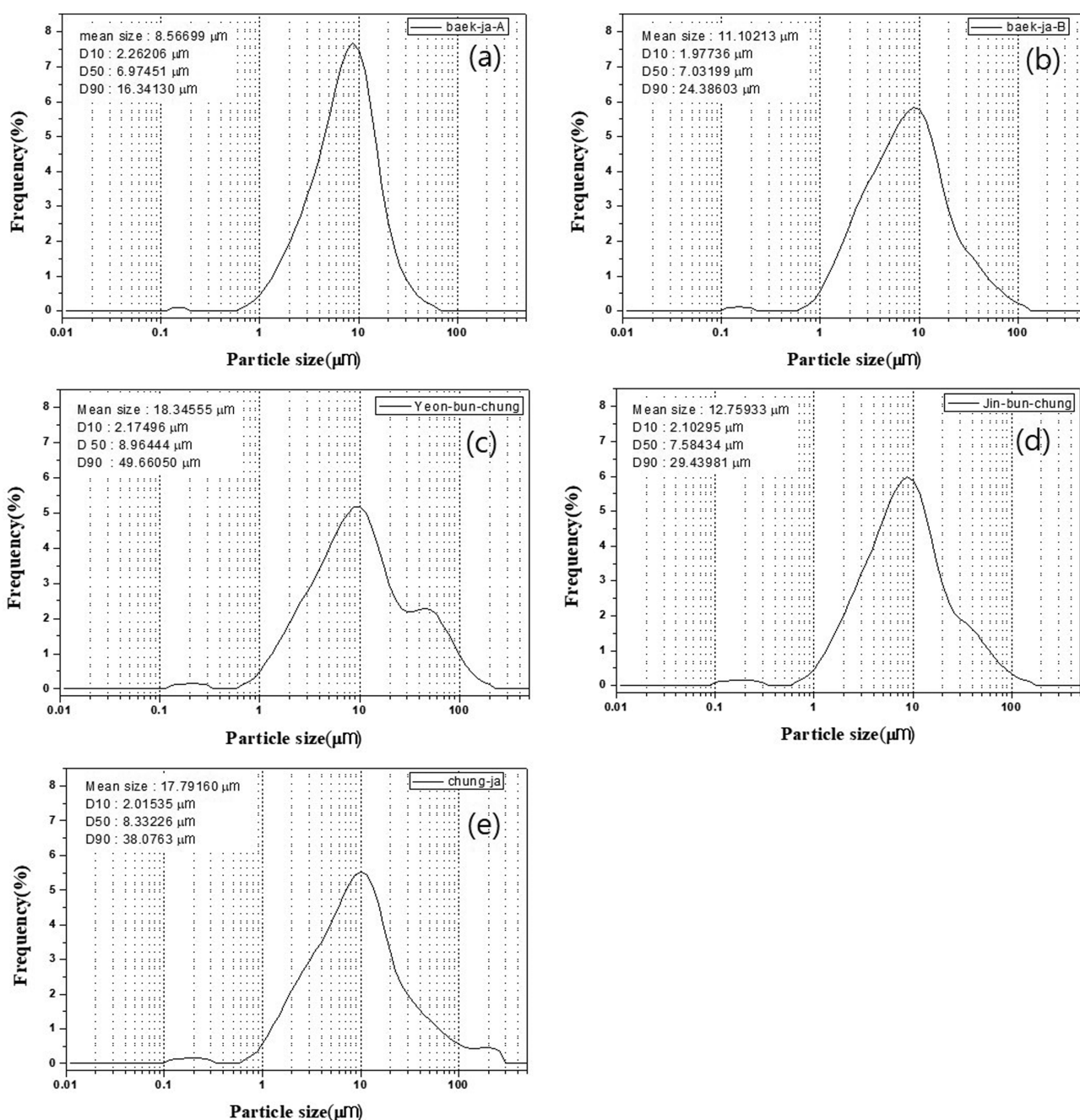


Fig. 4. Particle size analysis results of Soji. (a) Baekja-A, (b) Baekja-B, (c) Yeonbuncheong, (d) Jinbuncheong, (e) Cheongja.

### 3.3. 입자 형상 분석

입자의 크기가 작고 작은 입자의 양이 많다는 것은 가소성의 특성에 많은 영향을 주게 되는데, 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

\*같은 부피를 갖는 구상(반지름 a), 판상(0.1a\*10a), 침상(0.1a\*0.1a\*10a)입자의 이론적인 표면적의 비. 부피 대비 비표면적 비는 구상 = 3/a, 판상 = 22/a, 침상 = 41/a.

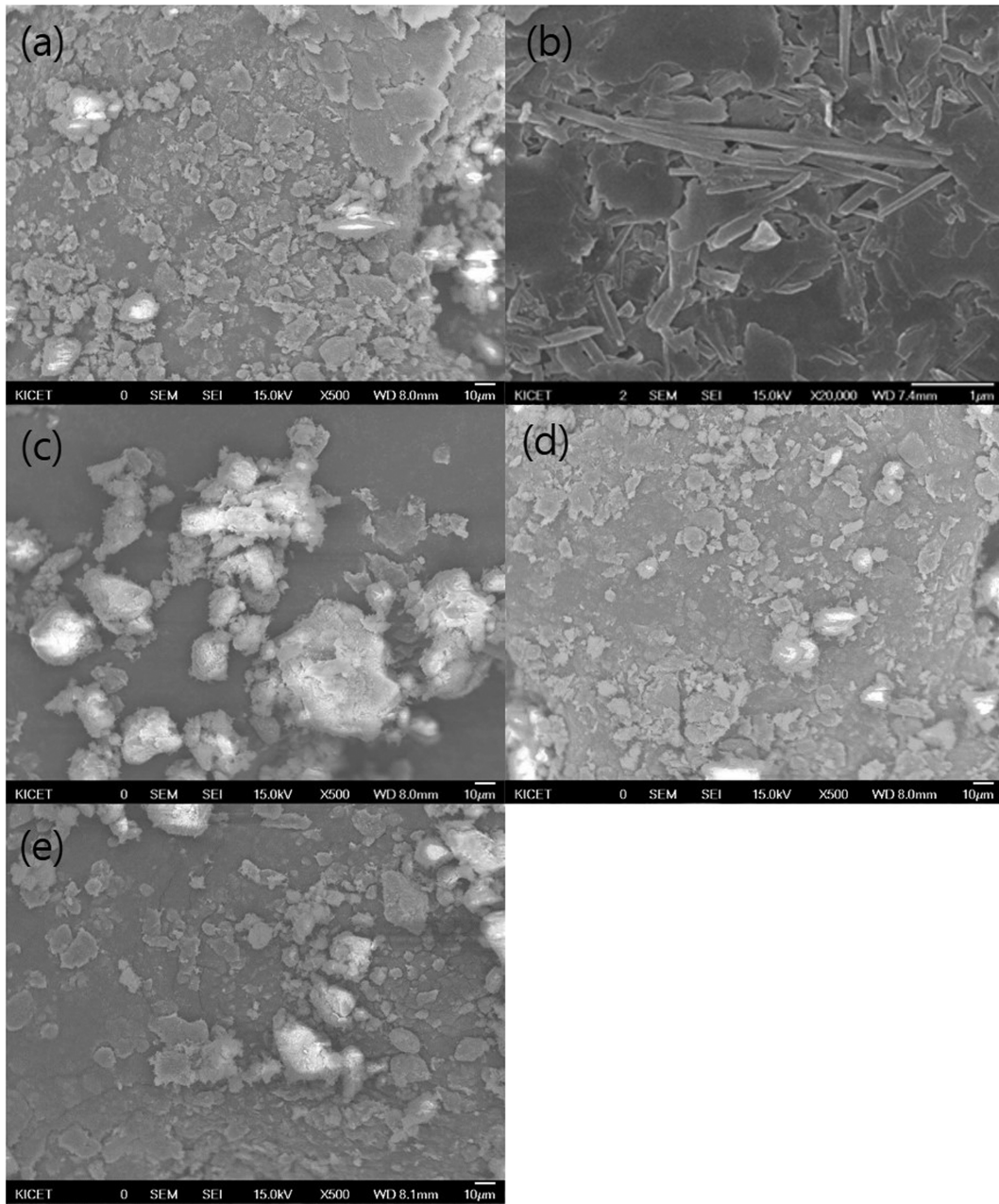


Fig. 5. SEM images of (a) black clay, (b) white clay, (c) red clay, (d) cheonan clay, (e) obu clay.

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).

#### 3.4. 소성평가

점토 원료의 소성특성에 대하여 연구하는 것은 도자기 소지의 한 부분으로서 장식, 도석 등 다른 원료를 배합하여 소지를 만들고, 이 소지를 성형하여 건조하고 적당한 온도로 소성하였을 때 최종적으로 도자기의 원하는 물성

을 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 1200~1250°C로 온도를 변화시켜 흡수율, 수축률, 색도를 평가하였다.

##### 3.4.1. 흡수율 및 수축률

각각의 시료에 대하여 소성 수축률, 소성 흡수율, 소성 후 밀도를 측정하여 그 결과를 아래 그림에 나타내었다. 소지 종류에 따른 소성후 수축률(Fig. 7)은 건조후 수축

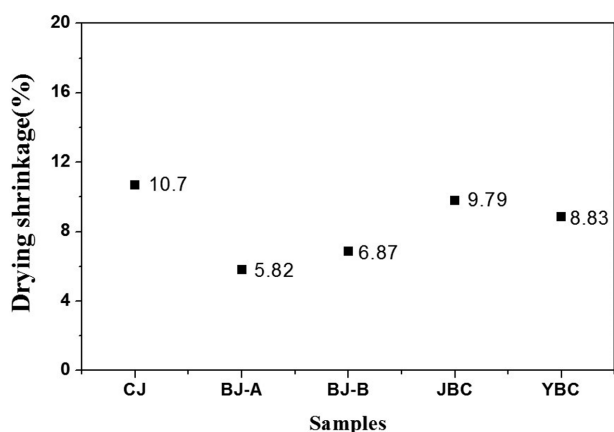


Fig. 6. Shrinkage rate after drying of soji, CJ: Cheongja, BJ-A: Baekja-A, BJ-B: Baekja-B, JBC: Jinbuncheong, YBC: Yeonbuncheong.

물(Fig. 6)과는 일치하는 경향을 보인다. 대체로 소지간의 건조수축률의 차이는 소성 수축률에도 적용된다. 수축률은 백자A급 < 백자B급 < 연분청 < 진분청 < 청자 순으로 나타났으며 1250°C에서 환원소성한 경우가 가장 높은 수축률을 보였다. 환원소성의 경우, 산화소성에 비하여 수축률이 다소 높으며 이는 흡수율 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

소성 수축률은 흡수율 측정치와 연관된 특성으로 일반적으로 두 특성은 반비례하는 특성이 있어서 흡수율이 적으면 수축률은 크고 반면에 흡수율이 크면 수축률은 적다. 본 연구의 경우, 흡수율은 대체로 소지의 종류보다는 소성조건과 관련이 있어 환원소성했을 때 내화도가 높고 흡수율이 낮았다. 산화소성했을 때, 소성체의 흡수율은 5% 이상로 일반 상용자기에 비교하여 현저히 높은

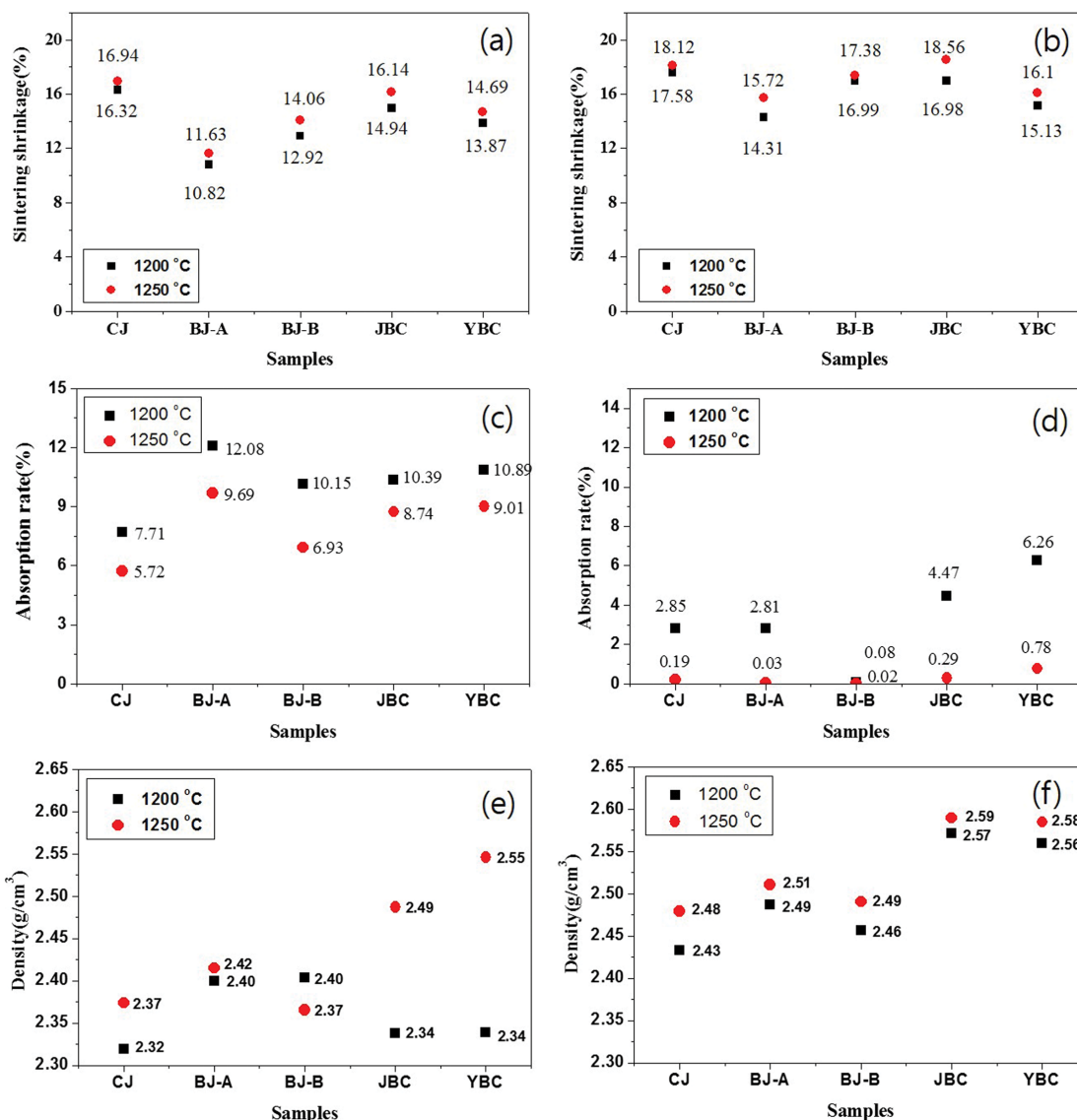


Fig. 7. Shrinkage rate after (a) oxidative sintering, (b) reductive sintering. Absorption rate after (c) oxidative sintering, (d) reductive sintering. CJ: Cheongja, BJ-A: Baekja-A, BJ-B: Baekja-B, JBC: Jinbuncheong, YBC: Yeonbuncheong.

수치를 나타낸다. 이러한 높은 흡수율은 소성 중에 발생하는 기공에 의한 것으로 판단된다. 반면 환원소성했을 때는 대략 5% 이하의 흡수율을 보이며 특히 1250°C 소성시에는 매우 낮은 흡수율로 자화가 충분히 진행됨을 알 수 있다. 그리고 전체적으로 청자소지, 백자소지 보다는 분청소지가 더 높은 흡수율을 보였다. 그러나, 분청소지의 흡수율이 높은 반면, 소성체의 수축률은 상대적으로 높은 수준으로 일반적 경향과 일치하지 않는다. 오히려 밀도 결과와 일치하는 경향을 보인다.

3.4.2. 색도

소성체의 백색도는 철산화물, 녹니석, 흑운모등 유색광물의 존재, 소성온도 변화 및 소성분위기 따라 달라진다.

일반적으로 백색도는 산화분위기에서는 소성온도가 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다. 그 이유는 온도증가와 함께 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 발색현상이 증가하기 때문이다. 반면에 환원 분위기에서는 소성온도가 증가함에 따라 백색도도 증가하는 경향이 있는데, 그 이유는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 FeO로 환원되었기 때문이다[6-8]. 또 백색도는 소성이 완료되는 시점에서 가장 낮은 값을 나타내며, 소결점이 지나서 온도가 계속 상승할 시 유리상의 출현에 의하여 백색도가 증가하는 경향이 있다.

소성체들의 색상을 비교하면, 백자소지(백자A급, 백자B급)가 청자소지나 분청소지에 비하여 백색도가 높음을 알 수 있다(Fig. 8) 1200°C, 1250°C 산화분위기에서 소성한 소성체가 환원소성한 소성체보다 백색도가 높으며,

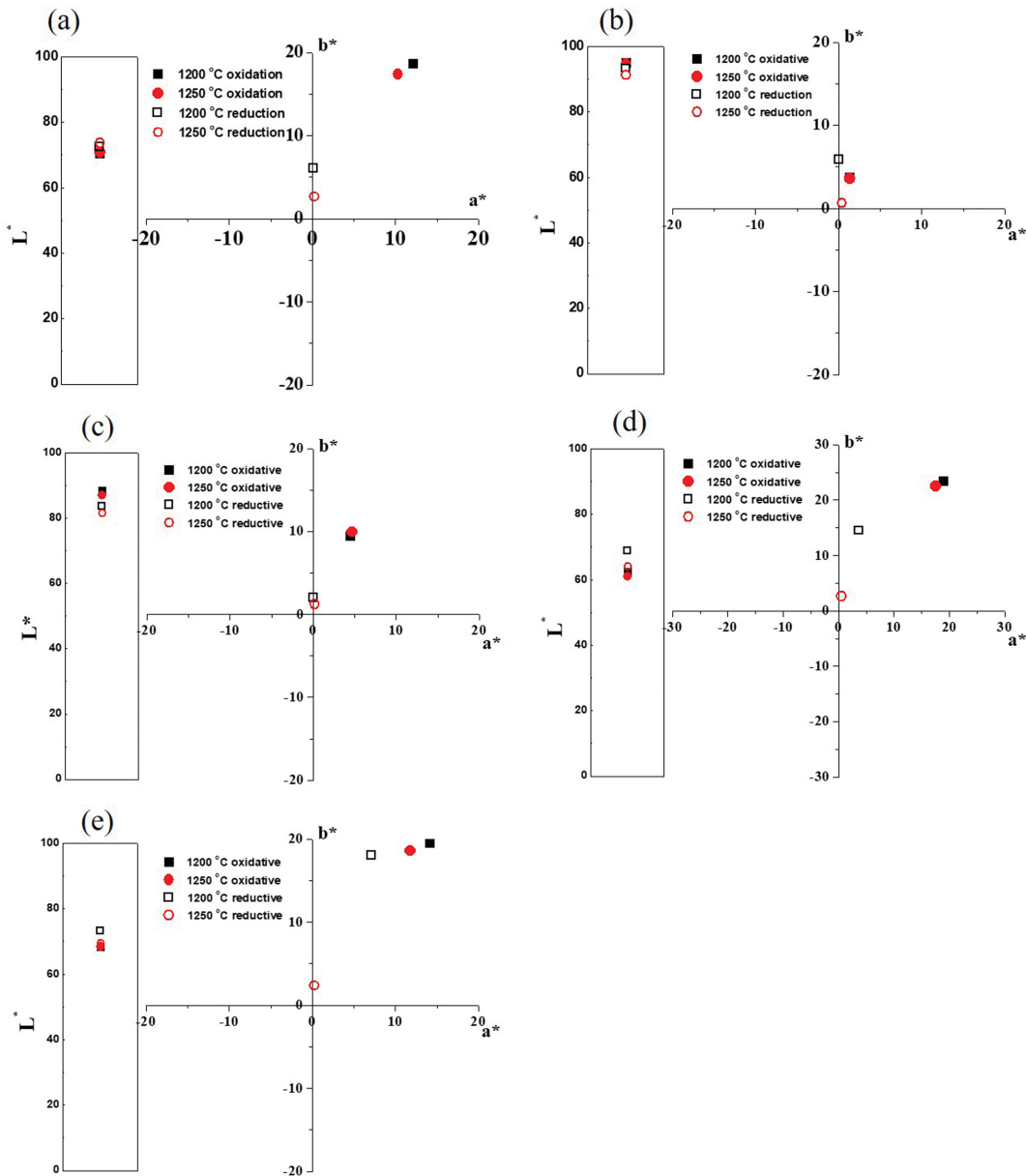


Fig. 8. Chromaticity analysis results. (a) Cheongja, (b) Baekja-A, (c) Baekja-B, (d) Jinbuncheong, (e) Yeonbuncheong.

Table 6  
Chromaticity values after oxidative sintering

	1200°C sintering					1250°C sintering				
	Cheongja	Baejka-A	Baejka-B	Jinbuncheong	Yeonbuncheong	Cheongja	Baejka-A	Baejka-B	Jinbuncheong	Yeonbuncheong
L*	70.43	94.98	88.21	62.32	68.24	70.83	94.77	86.86	61.04	68.41
a*	12.16	1.36	4.53	18.92	14.18	10.29	1.35	4.70	17.55	11.80
b*	18.68	3.69	9.42	23.41	19.48	17.37	3.60	9.96	22.54	18.59

Table 7  
Chromaticity values after reductive sintering

	1200°C sintering					1250°C sintering				
	Cheongja	Baejka-A	Baejka-B	Jinbuncheong	Yeonbuncheong	Cheongja	Baejka-A	Baejka-B	Jinbuncheong	Yeonbuncheong
L*	72.46	93.18	83.49	68.87	73.07	73.62	91.28	81.54	63.96	69.47
a*	0.20	0.07	0.04	3.64	7.17	0.26	0.43	0.20	0.53	0.26
b*	6.04	5.89	1.98	14.45	17.99	2.64	0.68	1.20	2.63	2.37

백색도의 인자인 L\* 값이 86~95%로 환원소성시 81~93% 보다 높은 것을 확인할 수 있다. CIE 색공간에서 L\* 값은 밝기를 나타내며 a\*는 빨강(-)과 초록(+)에서 치우친 정도, b\*는 노랑(-)과 파랑(+)에 치우친 정도를 나타낸다.

반면, 청자소지나 분청소지의 경우, 1200°C, 1250°C 환원분위기에서 소성한 소성체가 산화소성한 소성체보다 백색도가 높은 것을 확인할 수 있다. 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물의 환원효과에 의한 것으로 판단된다(Table 6, 7). 환원분위기에서 소성한 시편의 색상을 비교하면 전체적으로 산화분위기에서 소성한 시편에 비하여 a\*, b\* 값이 작은 양상을 보인다. 소성 분위기에 따라 철산화물 등 발색원소의 화학반응이 변화하고 결과적으로 색도가 변화함을 보여준다.

#### 4. 결 론

국내에서 유통되고 있는 점토광물 중 중국에서 수입된 점토 (블랙점토, 홍점토, 백점토)와 충남 천안, 경남 산청에서 생산된 천안점토, 오부점토를 선택하여 소지로 제조하여 도자기 소지로서의 물성을 평가하였다. 화학분석과 X선 회절분석을 이용한 결정상 분석결과, 주상인 카올리나이트와 할로이사이트 등 1차 점토 외에 장석과 규석이 2차상으로 포함되어 있으며 중국산 점토보다 국내 점토에 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 노란색 계열의 천안점토, 오부점토와 붉은 색을 띠는 홍점토의 경우 5% 이상의 철분 함량을 가지고 있으며 중국산 블랙점토와 백점토는 철분 함량이 상대적으로 작음을 알 수 있다. 이러한 점토광물을 원료로 하여 백자, 청자, 분청사기 용 소지를 제조하여 소결 후 물성을 평가하였다. 소성 후 수축률은 백자A급 < 백자B급 < 연분청 < 진분청

< 청자소지 순으로 높은 수축률을 보였으며 환원분위기에서 소성한 경우 산화분위기보다 더 높은 수축률을 보였다. 백자소지의 경우, 산화분위기에서 소성한 소성체가 백색도의 인자인 L\* 값이 86~95%로 환원소성한 소성체보다 백색도가 높은 것(81~93%)을 알 수 있다. 반면, 철분 함량이 높은 청자소지나 분청소지의 경우, 환원분위기에서 소성한 소성체가 산화소성한 소성체보다 백색도가 높은 결과를 보였으며, 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원과 함께 나타나는 백색도 증가에 의한 것으로 판단된다.

#### 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] W.-S. Cho, New Value Creation of Traditional Ceramic Industry (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 2011).
- [3] W.-S. Cho, Construction of Porcelain Materials Database (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul, 2018).
- [4] H.S. Moon, Clay Mineralogy (Min Eum Sa, Seoul, 1996) chap. 9.
- [5] D. Rhodes, Clay and glazes for the potter, Philadelphia, Chilton (1957).
- [6] A. Jeon, H.G. No, U.S. Kim, W.S. Cho, K.J. Kim, J.Y. Kim, C.M. Kim, C.S. Kim and G.I. Kang, "Mossbauer spectroscopic and chromaticity analysis on the color-

- ative mechanism of ancient goryeo celadon from Gangjin and Buan”, *Archaeometry* 56 (2012) 392.
- [ 7 ] J.Y. Kim, H.G. No, A. Jeon, U.S. Kim, J.-H. Pee, W.S. Cho, K.J. Kim, C.M. Kim and C.S. Kim, “Mossbauer spectroscopic and chromaticity analysis on the colorative mechanism of celadon glaze”, *Ceramic International* 37 (2011) 3389.
- [ 8 ] J.Y. Kim, H.G. No, A. Jeon, U.S. Kim, W.S. Cho, K.J. Kim, C.M. Kim and C.S. Kim, “Mossbauer spectroscopic study on colorative mechanism of celadon glaze”, *J. Kor. Ceram. Soc.* 48 (2011) 34.