

Development of heat resistant body using Sanchung Kaolin and Jangsu gobdol sludge

Sanggon Kim[†]

Jimmuk Ceratique, Muju 55514, Korea

(Received January 7, 2020)

(Revised January 14, 2020)

(Accepted January 26, 2020)

Abstract The main crystal phases of traditional ceramics made of clay, quartz, and feldspar are mullite and cristobalite. Although mullite can provide strength to the ceramic body, it cannot be used for the heat resistant ceramics because the thermal expansion coefficient of it is relatively high as $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. In this study, development of lightweight heat resistant ceramics was tried by producing cordierite phase, of which the thermal expansion coefficient is $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, instead of forming mullite phase in the ceramic body by using Sanchung Kaolin and Jangsu gobdol sludge. It was concluded that ceramics having good heat resistant, bending strength, and refractoriness under load could be fabricated when 80 wt% of Sanchung Kaolin and 20 wt% of Jangsu gobdol sludge were used as raw materials. Also, the bulk specific gravity is 1.78, which is lighter than the existing Buncheong ware.

Key words Sanchung Kaolin, Jangsu gobdol sludge, Heat resistant ceramics, Cordierite

산청고령토와 장수곱돌 슬러지를 사용한 내열소지 개발

김상곤[†]

진묵도예, 무주, 55514

(2020년 1월 7일 접수)

(2020년 1월 14일 심사완료)

(2020년 1월 26일 게재확정)

요약 점토, 규석, 장석을 사용하여 만든 전통생활도자기는 주 결정상이 mullite와 cristobalite이다. Mullite 결정은 제품의 강도를 좋게 하지만 열팽창계수가 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 비교적 커서 내열 도자기로는 사용할 수 없다. 본 연구에서는 산청토와 장수곱돌 sludge를 사용하여 도자기 내에 mullite 결정 대신 열팽창 계수가 $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 cordierite 결정이 생성되게 함으로써 가벼운 내열 도자기를 개발하고자 하였다. 그 결과 산청토 80 wt%, 장수곱돌 sludge 20 wt%를 사용하여 만든 도자기가 내열성이 좋고 강도와 하중연화도 우수하였으며, 부피비중도 1.78로 기존의 분청사기보다 가벼웠다.

1. 서론

우리가 사용하는 전통생활 도자기는 점토, 장석, 규석을 원료로 만든 소지를 사용하여 원하는 모양으로 성형한 후 1,230~1,280°C에서 소성하여 만든 것이다. 이와 같은 전통생활 도자기는 예술성이 있어 다양한 형태의 아름다운 도자기를 만들 수 있다. 그러나 전통 도자기는 무겁고 내열성이 없어 직화 용도로는 사용할 수 없다. 이는 점토, 장석, 규석을 사용하여 만든 소지를 1,250°C 이상으로 소성하면 mullite와 cristobalite 결정이 생성되

기 때문이다[1]. 이때 생성된 mullite 결정은 제품의 강도를 높여주는 데는 효과적이지만 열팽창계수가 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 비교적 커서 내열 용도로는 부적합하다. 또한, cristobalite의 열팽창계수는 $2.32 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 작지만 냉각시 210°C 전후에서 급격히 수축하므로[2] 제품이 파손되기 쉽다[3].

현재 사용하고 있는 생활 도자기는 주로 점토-장석-규석을 사용하며 만든 것으로 도자기 내에 주 광물은 열팽창계수가 $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 mullite로 되어 있다. 그러나 이 주광물을 열팽창 계수가 $2.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 cordierite[3]로 대체함으로써 가볍고 내열성도 우수한 도자기를 만들 수 있다[4].

전라북도 장수군에서는 곱돌로 직화용 돌솥을 만들어

[†]Corresponding author
E-mail: fluilles@naver.com

Table 1
Chemical composition of Sanchung Kaolin

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO
Unit (wt%)	54.94	36.17	4.14	1.68	1.03	0.90	0.78

Table 2
Chemical composition of Jangsu gobdol sludge

Chemical composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Unit (wt%)	50.64	16.68	14.84	7.30	7.01	1.18	0.94

판매하고 있다. 이것이 가능한 것은 곱돌 암석이 활석질로 되어 있어 급열 급랭에 잘 견디기 때문이다. 장수 곱돌 sludge는 돌솥을 만들 때 발생하는 미립의 분말로서 도자기 원료로써 재활용하기에 좋은 원료이다. 활석질의 장수 곱돌을 소지 제조 시 장석이나 규석 대신에 사용하면 소지 내에서 장석 역할을 하며 cordierite 결정 생성을 용이하게 해 준다. 그러나 장수 곱돌은 가소성이 없어 장수 곱돌만으로는 도자기 소지를 만들 수 없다. 가소성은 도자기를 만드는 데 있어서 중요한 인자이다[5]. 따라서 가소성이 좋은 산청토에 장수 곱돌을 첨가함으로써 가소성이 좋은 소지를 제조할 수 있다[1].

본 연구에서는 장수군에서 곱돌 돌솥의 제조 시 발생하는 슬러지(sludge)와 산청토를 사용하여 기존의 도자기보다 열팽창성이 작아 급열 급랭에 강하고 보다 가벼운 내열 도자기를 개발하고자 하였다. 이러한 내열 도자기 개발은 돌솥 제조 시 발생하는 sludge를 활용함으로써 친환경적이고 비용절감 효과를 기대할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 사용 원료

본 연구에서는 경남 산청지방에서 산출되는 산청토와 전북 장수군 지역에서 곱돌 돌솥을 만들 때 발생하는 장수곱돌 sludge를 원료로 사용하였다. 이들 원료를 불밀로 12시간 분쇄한 후 120 mesh 체를 통과시켜 얻은 분말을 X-선 형광분석기(XRF-1800, Shimadzu, Japan)를 사용하여 성분 분석하였으며, 결과를 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

2.2. 소지 조합

내열 도자기 소지를 개발하기 위하여 산청토와 장수곱돌 sludge를 사용하여 Table 3과 같이 조합하여 실험하였다. 1차로 산청토에 장수곱돌 sludge를 10 wt%씩 증가시켜 50 wt%까지 조합하여 결과를 분석한 후, 2차로

Table 3
Composition of ceramic bodies (wt%)

No.	Sanchung kaolin	Jangsu gobdol sludge
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20
6	75	25
7	70	30
8	60	40
9	50	50

장수곱돌 sludge를 30 wt%까지 5 wt%씩 증가시킨 조합비로 실험을 진행하였다.

2.3. 시험편 제조

Table 3과 같이 조합한 소지의 물리, 화학적 특성을 평가하기 위하여 시험편을 다음과 같이 제작하였다. 굵힘강도 측정용 시험편은 4×4×50 mm의 막대형(Bar type)으로 하중연화 시험편은 30×5×100 mm의 막대형으로 각각 제조하였다. 열팽창 측정용 시험편은 지름 5 mm, 길이 30 mm의 원기둥꼴(Disc type)로 제조하였다. 1,235°C에서 소성한 시편의 흡수율과 수축률 측정용 시편은 지름 24.4 mm, 두께 5 mm의 원기둥꼴로 준비하여 측정하였다.

2.4. 건조 및 소성

성형한 시험편은 자연 건조한 후 건조기(dry oven)에서 완전 건조를 하였다. 소성은 전기 가마를 사용하여 상온에서 600°C까지는 3°C/min, 600°C에서 1,235°C까지는 2°C/min으로 승온 시켰다. 이후 20분 동안 유지한 후 자연 냉각하였다.

2.5. 특성 분석

조합된 소지의 하중연화 측정은 건조된 시험편을 Fig. 1과 같이 일정 간격으로 지지한 후 소성하여 시험편의

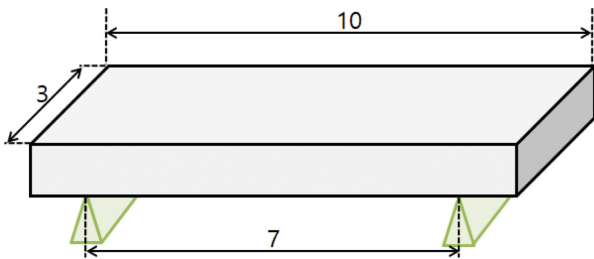


Fig. 1. Schematic diagram of the specimen and the load test.

휨 정도를 측정하여 계산하였다. 온도변화에 따른 열분 석 특성을 알아보기 위하여 DTA(TA社 SDT Q60) 분석 을 하였다. 조합된 소지 시험편의 흡수율은 KS L 3114 에 따라 측정하였으며, 굽힘 강도는 KS F 4004에 의거 하여 강도시험기(Universal Tester, MKS Type-PP-650-D, Scientific Instrument, Japan)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소성 결과

Table 3에 나타난 조합비로 조합한 소지를 성형한 후 건조하여 1,235°C에서 소성하였으며, 시험편을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 산청토에 장수곱돌 sludge가 많이 첨가될수록 색상은 검정색으로 변화하였으며 장수곱돌 sludge를 25 wt% 이상 첨가한 소지부터는 bloating 현상

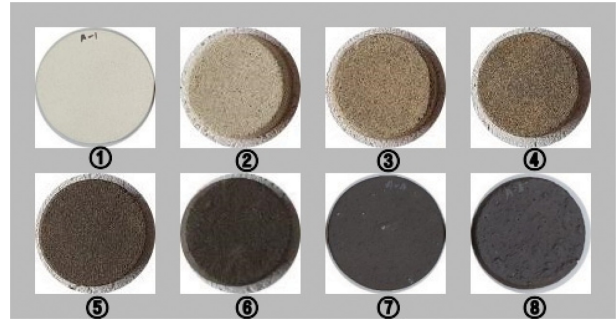


Fig. 2. Specimens after sintering at 1,235°C.

이 발생하였다. 특히 장수곱돌 sludge를 50 wt% 첨가한 9번 조성의 경우는 녹아서 밑판에 붙는 현상이 발생하였 다. 이 결과를 토대로 산청토에 장수곱돌 sludge의 첨가 량은 20 wt% 이하가 적합한 것으로 판단하였다. 산청토 에 장수곱돌 sludge를 20 wt% 첨가하여 만든 소지를 1,235°C에서 소성한 시험편의 부피비중은 1.78로 기존의 분청사기(비중 2.65) 보다 가벼웠다.

3.2. DTA 측정결과

1,235°C에서 소성했을 때 흡수율, 굽힘강도, 하중연화시 험 결과가 가장 우수한 5번 조합의 시료를 DTA 분석하 였다. 그 결과 470°C 부근에서 활석 결정수가 탈수 되면 서 큰 폭의 흡열 peak가 존재하였다. Cordierite의 생성으

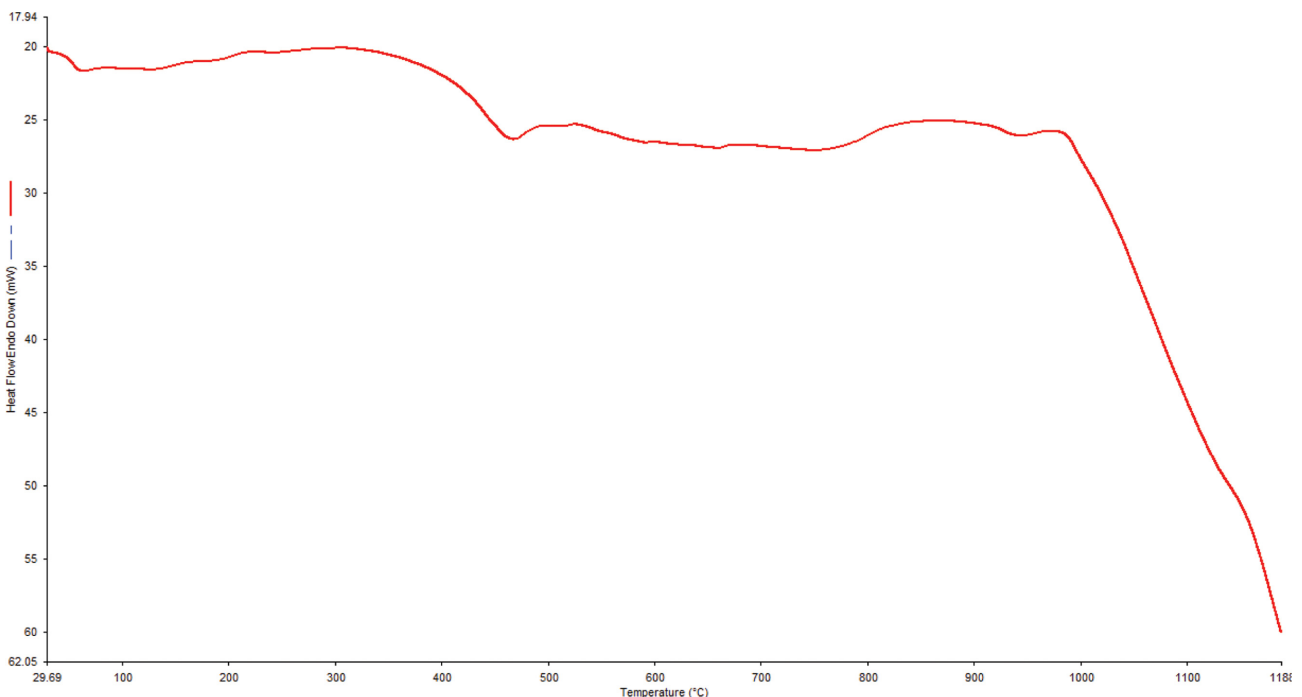


Fig. 3. Thermal analysis curves of the specimen made of Jangsu gobdol and sanchang kaolin (4 : 1 wt% ratio).



Fig. 4. Result of load testing of sample bodies sintering at 1,235°C.

Table 4
Load test results of the specimens after sintering at 1,235°C

No.	Result of load test (mm)
2	1
3	3
4	3
5	6
6	20

로 인한 발열 peak는 950~1,000°C에서 관찰되었다.

3.3. 하중연화시험 결과

Figure 1의 방법으로 진행한 하중연화시험 측정결과를

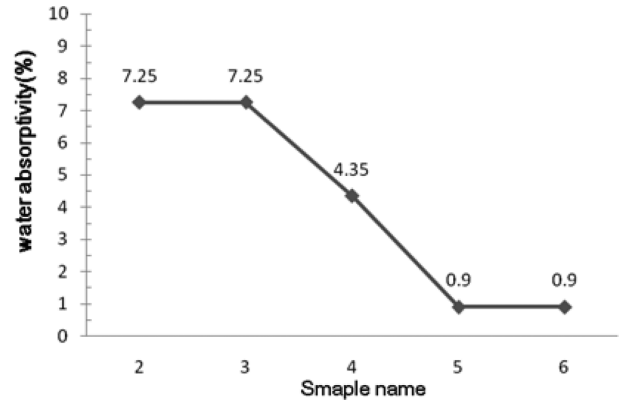


Fig. 5. Water absorptivity of the specimens after sintering at 1,235°C.

Fig. 4와 Table 4에 나타내었다. 장수곱들 sludge의 첨가량이 20 wt%까지는 변형이 적으나, 25 wt% 첨가한 조합에서는 변형이 크게 나타났다. 이것으로 볼 때 장수곱들 sludge를 25 wt% 이상 첨가할 경우 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 변형이 너무 크게 발생되어 내열 자기 소지로는 부적합하다고 판단되었다.

3.4. 흡수율 측정결과

시험편의 흡수율 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분석 결과 장수곱들 sludge의 첨가량이 증가할수록 흡수율이 감소하였으며, 20 wt% 첨가한 소지 5번과 6번 조합의 흡수율이 0.9%로 내열자기로 사용하기 적합한 조합으로 판단하였다.

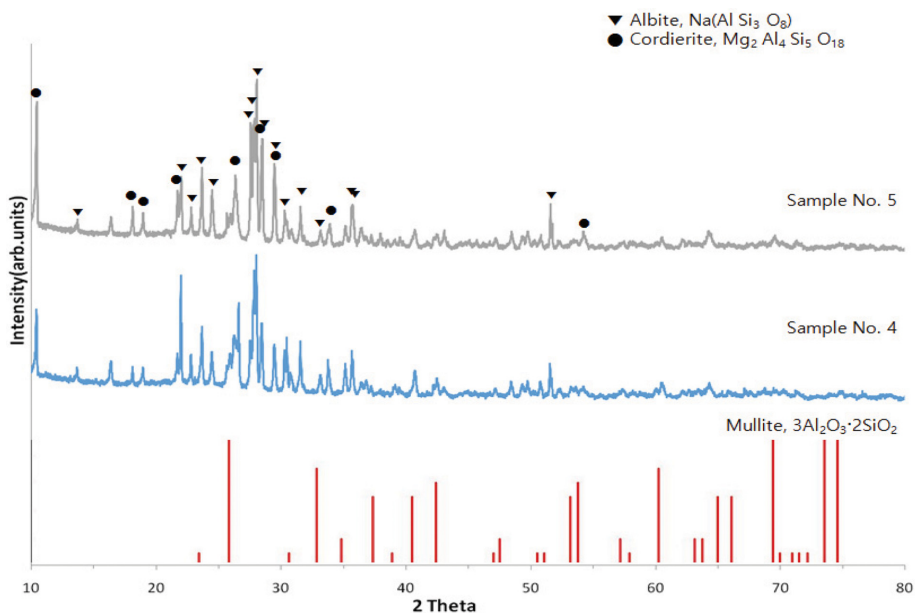


Fig. 6. XRD patterns of the specimens after sintering at 1,235°C.

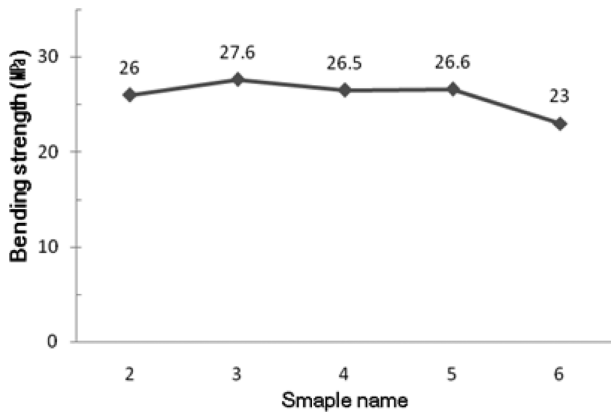


Fig. 7. Bending strength of the specimens after sintering at 1,235°C.

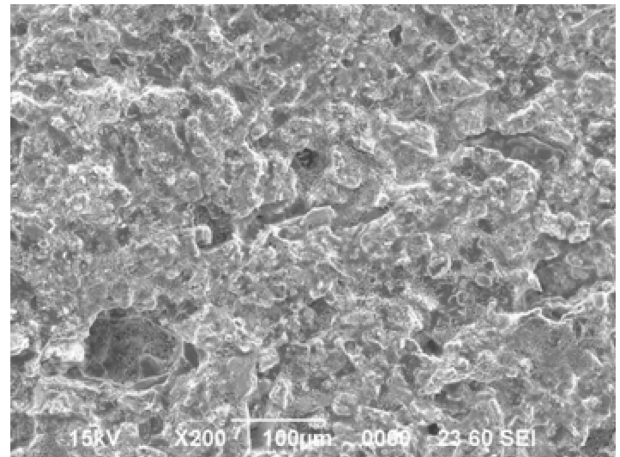


Fig. 8. SEM micrograph of the specimen No. 5 after sintering at 1,235°C.

3.5. XRD 측정결과

소성된 시험편 안에 존재하는 결정상과 mullite 상의 존재 여부를 알아보기 위하여 4번과 5번 조합의 시험편을 XRD 분석하였다. 그 결과 Fig. 6에서와 같이 소성된 시험편 내에 mullite 결정이 존재하지 않았으며, 5번 조합의 시험편 내에 albite와 cordierite 결정이 공존하는 것으로 나타났다. 장수곱돌 sludge를 첨가한 시험편에서 mullite는 형성되지 않고, 대신 열팽창계수가 낮은 cordierite 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3.6. 굽힘강도 측정결과

조합된 소지를 1,235°C에서 소성한 시험편을 3점 굽힘강도 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

소성한 소지 안에 mullite 상이 존재하는 3번 조합까지는 굽힘강도 값이 증가하다가 mullite 상이 존재하지 않고 cordierite 결정이 존재하는 4번 조합부터는 굽힘강도 값이 감소하기 시작하였다. 5번 조합의 굽힘강도 값은 26.6 MPa로 내열 자기로 사용하기 적합한 것으로 판단되었다.

3.7. SEM 측정결과

소성후 흡수율과 굽힘강도 값이 가장 우수하며, mullite가 존재하지 않는 5번 조합의 시험편을 50% HF 용액으로 etching 한 후 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. Figure 8의 미세구조와 같이 mullite 결정상인 침상은 관찰되지 않았으며, 약 20 µm 정도의 cordierite

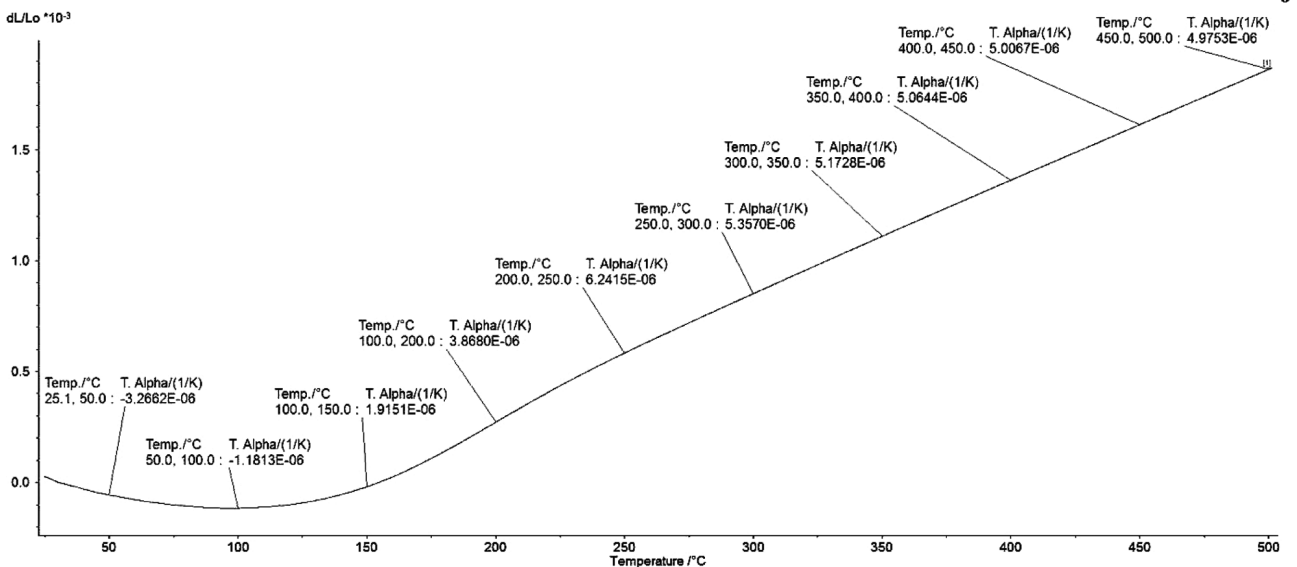


Fig. 9. Thermal expansion coefficient of the specimen No. 5 after sintering at 1,235°C.

결정과 Albite 결정이 공존하는 것을 확인할 수 있었다.

3.8. 선열팽창 계수 측정결과

산청토 80wt%에 장수곱돌 sludge 20 wt%를 첨가하여 1,235°C에서 소성한 시험편을 Dilatometer(DIL 402 PC, Netzsch)를 사용하여 500°C 까지 열팽창 특성을 측정하였다. 전통 도자기 제품의 경우 열팽창 값이 $6.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것으로 알려져 있는데, Fig. 9에서와 같이 5번 조합 소지의 열팽창 계수 값은 $4.97 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 전통 도자기보다 낮게 나타났다. 이는 소지 내에 mullite 대신 cordierite가 생성되어 열팽창 값이 낮아진 것으로 5번 조합의 소지가 내열자기 소지로 적합한 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

산청토와 장수곱돌 sludge를 사용하여 내열 도자기 소지를 만들 경우 최적의 조합은 산청토 80 wt%, 장수곱돌 sludge 20 wt%로 판단되었다.

최적 조성의 소지를 1,235°C에서 소성하여 mullite 보다 열팽창계수가 작은 cordierite와 albite 결정상이 존재

하는 소지를 제조할 수 있었다.

1,235°C에서 소성한 소지의 흡수율은 0.9 %, 굽힘강도는 26.6 MPa, 열팽창계수는 $4.97 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로서 내열 도자기 소지로서 적합하다고 판단되었다.

References

- [1] J.I. Lee, "A study on the ceramic bodies and glazes using waste porcelains", Ph. D. thesis (Myongji Univ. 2011) p. 15.
- [2] J.G. Lee, J.O. Kee, Y.H. Baek, B.H. Lee and D.W. Shin, "Ceramics raw materials", 2nd ed. (ITC, Seoul, 2000) p. 23.
- [3] D.M. Kim, S.I. Jung, H.C. Lee and S.J. Lee, "Synthesis of low-thermal-expansion cordierite ceramics prepared from pyrophyllite", Korean J. Mater. Res. 25 (2015) 303.
- [4] S.I. Jeong, N.I. Kim and S.J. Lee, "Synthesis and sintering behavior of cordierite prepared from multi-component materials including alkaline-earth minerals", Korean J. Met. Mater. 54 (2016) 752.
- [5] H.J. Jeon and Y.T. Kim, "Plasticity of clay bodies containing bottom ashes from power plant", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 17 (2007) 223.