

위생도기 소지와 니장에 대하여

글 _ 김창수 II 세립산업주식회사
serim114@naver.com

1. 머릿말

위생도기는 제품의 특성상 제조가 힘든 것은 주지의 사실이다. 사용시 기능이 있어야 하며 아울러 건축물의 시공 규격과 일치해야 한다. 그리고 제품 자체가 대형이 나 일부를 제외하고 거의 수작업을 요구하므로 힘들고 어렵다. 제조 공정상 어느 공정 하나 무시 할 수는 없으나 성형 공정이 어려움이 많다. 성형의 주요 인자는 니장 (slip), 온습도 관리, 숙련도(skill), 사용석고틀(mold), 성형설비 (machine) 등이 생산수율, 품질 등에 막대한 영향을 끼친다. 여기서는 위생도기 소지와 니장에 대하여 그동안의 경험과 이론을 간략히 기술 하고자 한다.

2. 소 지

2-1. 원 료

2-1-1. 점 토

점토는 위생도기가 주입 성형으로 제조 되므로 가장 중요한 원료이다. 성형에 가장 큰 영향을 주는 점토는 요구 조건이 까다롭다. 기물이 크고 성형시 고풍성형 (solid casting)과 배니성형(drain casting)의 혼합이므로 성형이 제일 어려운 공정이다.

점토가 요구하는 기본조건으로는

- 1) 원료내에 불순물로 존재하는 Cl^- 과 SO_4^{2-} 가 적을 것

- 2) 입자는 1μ 이하가 55~65%정도
- 3) 광물조성은 Kaolinite 계열 것
- 4) 유기물은 적당히 함유할 것
- 5) Al_2O_3 함량이 가능한 한 높을 것
- 6) 점도는 낮고 건조강도는 적당히 높을 것 등이다.

상기 조건을 만족하는 점토는 그리 많지 않으나 선정 시 참고할 일이다.

원료 중 Cl^- 과 SO_4^{2-} 이 많으면 성형 시 배니가 좋지 않아 건조중에 금 발생으로 불량률 증가되며 소성 중에는 유약을 끓게 하여 pinhole 및 유약 끓음을 발생시켜 치명적이다. 입자의 크기는 미립자가 많을 시는 형틀내 살발 임 속도(casting rate)를 늦게 하는 단점과 아울러 건조시 수축이 커서 갈라짐 발생이 우려 된다.

2-1-2. 고풍토

국내의 고풍토는 품질이 다양하여 선정시 주의할 점이 많다. 해교가 안되는 것도 있고, 분쇄물로 운모, 회장석 등이 혼재 된 것이 있어 단미로는 casting이 안되는 경우도

Table 2. 점토내의 Cl^- 과 SO_4^{2-} 함유량 단위 : mg/kg

	Cl^-	SO_4^{2-}	비고
외국 A점토	65	98	
외국 B점토	13	42	
국내 A점토	52	450	
국내 B점토	20	110	

Table 1. 점토의 화학성분

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	lg.loss
외국 A	53.4	30.0	1.1	0.2	0.1	2.2	0.3	12.0
외국 B	56.0	28.8	1.2	0.1	0.4	1.7	0.2	10.4
국내 A	62.2	22.7	1.8	0.7	0.6	2.2	0.4	8.1
국내 B	66.4	18.0	3.2	0.6	1.5	1.9	0.7	7.2

Table 3. 고령토의 화학성분

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg.loss
고령토 A	45.2	37.6	0.86	3.04	0.40	0.76	0.8	11.2
고령토 B	46.4	34.3	0.9	9.60	0.20	1.2	2.50	6.7
고령토 C	49.4	31.9	0.69	11.05	0.41	0.25	2.70	3.3

있어 선정시 참고로 할 일이다. 외국의 고령토는 품질이 우수한 것이 많으나 값비싼 것이 흠이다. 참고로 lg.Loss에 따른 화학분석 결과는 lg.Loss가 낮을수록 CaO 성분이 많다. 이는 모양이 회장색이기 때문이다.

2-1-3. 견운모(Sericite)

국내에서 산출되는 Sericite는 사실상 백운모에 가깝다. 엄격한 의미에서 견운모는 점토 성분이 있어야 하나 국내 Sericite는 그렇지 못한 것 같다. 열팽창률도 구분된다. Sericite의 장점은 열 팽창률(SiO₂ 전이온도)이 아주 완만하다. 급격한 팽창이 없고 완만하여 소성에 좋다. 일본, 한국에서는 Sericite를 사용한다. 구라파, 미국 등에서도 사용하지 않음으로 참조할 일이다. 국내 산출현황을 보면 양질의 것(Al₂O₃와 K₂O의 함량이 많은 것)이 점차 고갈되어가고 SiO₂가 증가되고 K₂O가 감소하는 좋지 못한 것들이 산출되고 있는 실정이다.

2-1-4. 납석

납석은 Kaolinite계와 Pyrophyllite 계로 구분 된다. Kaolinite계는 열팽창율이 낮고 납감이 적은 것이 특징이다. 따라서 소지의 열팽창율 조절을 위해(낮추기 위해) 사용한다. Pyrophyllite은 납감이 많아 가소성 증진에 좋으나 열팽창율이 높아 사용에 주의해야 한다. 국내 사정을 보면 전남 지역에 Kaolinite계 납석이 산출되고 경북 지방에서는 Pyrophyllite계 납석이 주로 산출 된다.

납석에서 주의해야 할 점은 명반석, 유화철이 혼재되어 산출되므로 사용에 특히 주의해야 한다.

2-1-5. 도석

도석을 사용할 경우에는 열팽창율을 감안하여 사용하여야 한다. 도석은 Al₂O₃ 함량이 적어 열팽창이

크고 소결이 잘 되는 점이다. 가소성이 있는 도석과 없는 도석은 각자가 판단할 일이다. 구라파나 미국 같은곳에서는 규사나 규석 분말을 20%이상 소지에 사용한다. 문제는 열 팽창률, 가소성 등을 감안하여 사용 여부를 결정할 일이다.

2-1-6. 세르벤

완제품(소성된 제품)의 불량품을 분쇄한 것을 말한다. 열팽창율을 낮게 하고 산업폐기물의 재활용을 위해 사용한다. 보통 12%까지 사용하기도 한다.

2-1-7. 규석, 규사

외국(구라파, 미국 등)에서는 미세된 규석 분말을 소지에 사용한다. 국내에서는 사용하지를 않고 도석, 납석을 사용하는데 열팽창율에 문제가 없으면 사용해도 무방하다.

2-1-8. 장석

소지의 소결을 위해 사용한다. 소다장석이나 카리장석이나 사용시 문제는 없으나 열 팽창율을 감안하면 된다. Aprite장석(Sericite성분함유장석)이 분말과 괴상으로 혼재되어 상출되는데 이 또한 사용하는 것도 무방하다.

2-2. 소지의 조성

	한국	외국 A	외국 B	외국 C
점토	15-30	25	21	22
고령토	10-20	24	27	8
납석, 도석	20-30	0	0	45
장석	0-30	19	22	14
규석	0	22	18	0
세르벤	10%전후	10	12	10

2-2-1. 조합조성



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg.loss
국내 A	61.1	23.9	12	0.7	0.8	3.8	0.5	6.9
국내 B	66.6	21.7	0.8	0.4	0.2	3.3	0.9	5.2
외국 A	68.8	20.7	0.5	0.6	0.1	1.9	2.7	5.7
외국 B	66.2	22.3	0.7	0.7	0.5	2.5	1.1	5.8

2-2-2. 화학조성

	미국, 유럽	한국, 일본
Quartz	주성분	주성분
Kaolin	주성분	주성분
Feldspar	주성분	주성분
Sericite	-	부성분

2-2-3. 광물조성

2-3. 소지의 입도 분포

성형 공정에서 소지의 입도 분포는 대단히 중요하다. 대체로 점토 성분의 미립자가 많으면 mold내에서 수축이 적어 mold로부터 성형체의 분리가 용이하여 성형 불량량을 감소 시킨다. 그러나 착육 속도가 늦어 성형 시간이 길어진다. 1일 1회 주입이나, 2~3회 주입이나에 따라 입도를 달리 할 수 밖에 없다. 이때 점토 원료의 선정이 주요한 역할을 한다. 점토성분이 너무 많으면 건조 속도가 늦어 배니(drain)된 공간부와 mold와 접하여 착육된 부분과의 함수분 차이가 커서 건조 중 수축 차이에 의해 갈라지기 쉽다. 이를 방지하기 위해 조합비의 적정 점토량 조정, 건조 방법의 변경, 성형방법의 개선등이 행하여진다. 성형에 영향을 미치는 미립자의 크기는 0.5 μ 이하가 영향이 크다고 한다. 그러나 관리상의 어려움으로 1 μ 이

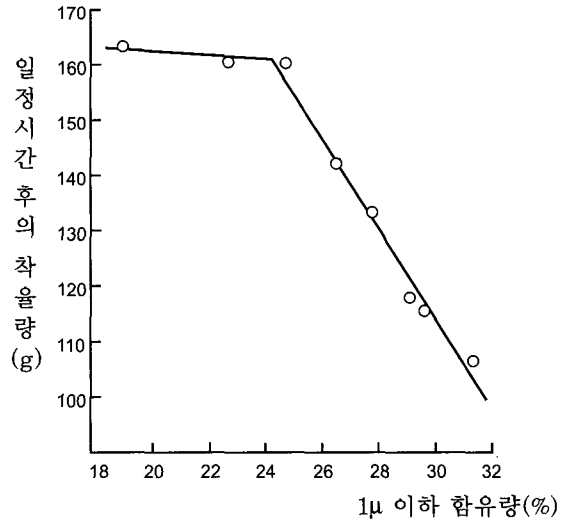


Fig. 2. 주입성형 소지의 1 μ 이하 함유량과 착육량과의 관계.

하의 함수율을 기준으로 관리하는 것이 편하다.

2-4. 소지의 열 팽창율

소지의 열 팽창율은 생소지(green body)와 소성품으로 구분한다. 제품이 크고 형태가 다양하므로 생소지의 열 팽창율을 중요시 한다. 열 팽창 계수의 계산은 SiO₂ 전이 온도 구간인 450~650 $^{\circ}$ C (200 $^{\circ}$ C차이)를 두고 계산하

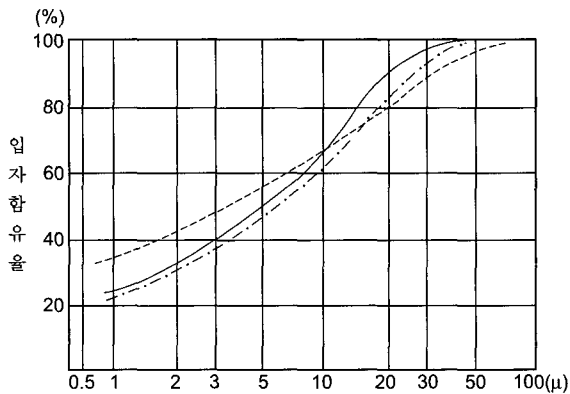


Fig. 1. 입도분포곡선.

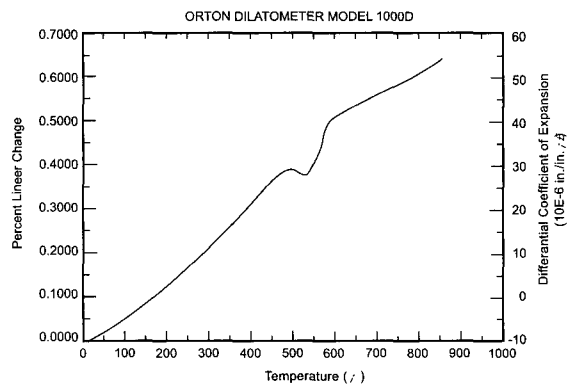


Fig. 3. 생소지의 열 팽창율 곡선.

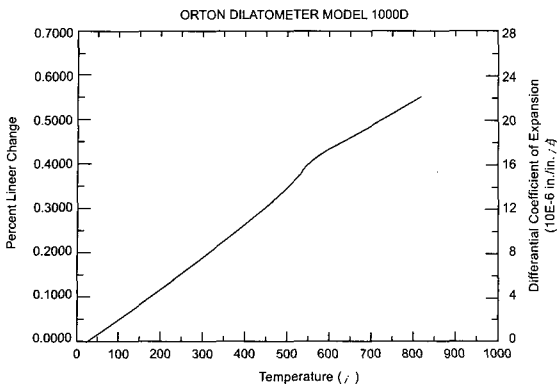


Fig. 4. 소성한 소지의 열 팽창율 곡선.

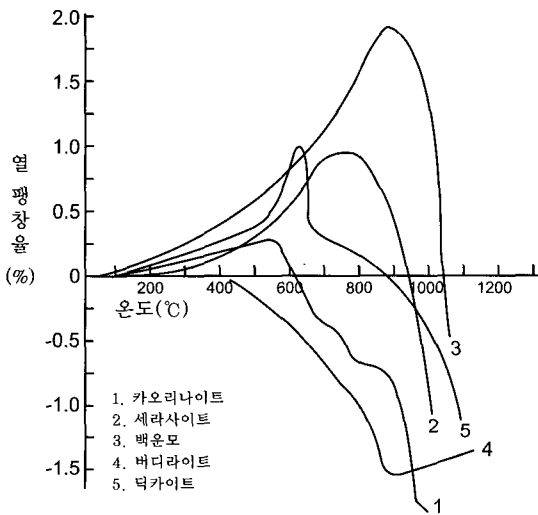


Fig. 5. 주요원료의 열 팽창곡선(소성전).

는데 대개 $14\sim 21 \times 10^{-6}$ 정도이다. 소성품은 6.5×10^{-6} ($20\sim 700^\circ\text{C}$) 정도로서 유약보다 0.5~10.0 정도 높아야 제품의 균열이 없다. 열 팽창 계수는 낮을수록 좋으나 유약과 상관관계가 있으므로 간단치 않으며 앞서 원료에서 보듯이 성형과 소성을 동시에 만족하는 원료의 선정이 중요하다.

3. 니장의 제조

3-1. 습식제조

국내에서 재래식으로 행하는 방법으로 간략히 기술하면, 원료 100%에 대하여

물 +40 ~ 43%

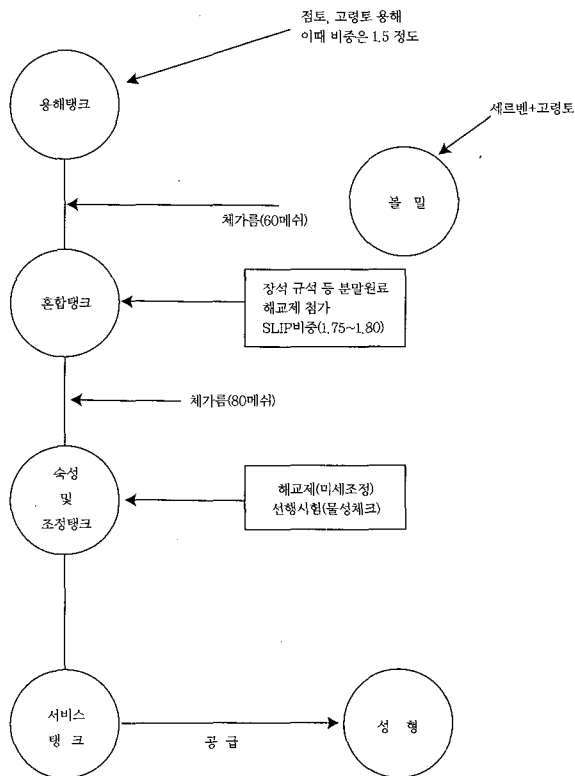
물유리 +0.3 ~ 0.6%

Na_2CO_3 +0.05 ~ 0.15%

Ba_2CO_3 +0 ~ 0.05%를 첨가하여 미분쇄 한다. 이때 분쇄 시간은 8 ~ 22시간 정도로 투입되는 비가소성 원료의 입자크기와 구석의 종류(시리카구석 혹은 알루미나 구석)에 따라 분쇄 시간의 차이가 크다. 또한 제조회사의 잔사 관리 규정에 따라 분쇄 시간의 차이가 있다.

3-2. 용해 혼합 제조

유럽, 미국 등에서 행하는 방법으로 양질의 점토, 고령토를 물속에 용해하여 보관 한 후 별도의 혼합탱크에서 미분쇄된 장석, 규석 분말과 혼합하는 방식으로 그림으로 나타내면 다음과 같다.



3-3. 니장의 요구조건

주입 니장이 요구하는 성질을 열거해 보면, 가. 함수량은 가능한 한 적을 것.

이는 비중이 높다는 것을 의미한다. 니장을 주입한 후 정치시간과 석고틀의 함수율을 적게하여 건조를 가능한 한 단축하고, 건조수축을 작게 하기 위함이다.

나. 전해질(해교제)의 첨가량이 가능한 한 적게 넣을 것.

석고틀의 수명 단축과 스크럼현상(백화)을 방지한다. 이도 원료중의 불순물(특히 Cl 과 So_4)이 적어야만 가능하므로 원료 선정시 해교가 되지 않는 원료나 해교제를 많이 요구하는 원료는 배제해야 가능하다.

다. 니장의 안정성이 좋을 것.

니장이 분리현상이나 침전이 일어나지 않아야 한다. 이는 비중이나 해교제 과잉, 입도의 분균일 등으로 기인한다.

라. 니장이 빨리 굳어지지 않을 것.

점도가 일정하고 요변성(thixotropy)이 낮아야 한다. 점토를 사용한 니장은 반드시 요변성을 나타내나 이의 변화가 적은 것을 요구한다.

마. 착육속도가 가능한 한 빠를 것.

석고틀 내에서 니장의 정치 시간을 짧게 하는 이점이 있으나 유럽 쪽은 반드시 빠른 것을 원하지 않는다. 착육은 빨라도 몰드내의 수축이 적은 니장이 좋은 것이다.

바. 석고틀로부터 쉽게 분리 될 것.

이는 니장의 가장 중요한 요소이다. 쉽게 분리 되지 않으면 성형체는 찢어 지거나 갈라져서 불량이 되기 때문이다. 성형체를 석고틀로부터 쉽게 분리 시키는 방안이 몇 가지가 있다.

첫째, 계면 강도의 증대.

석고틀의 경계면과 주입 성형체(cast)와 분리가 쉽게 되자면 성형체가 자체적으로 단단하여 석고틀에 붙지 않아야 한다. 성형체를 단단하게 하자면 미세입자를 증가시켜야 한다. 석고가 니장속의 물을 흡수하기 시작하면

가장 먼저 점토 입자중 가볍고 작은 것들이 빨려 들어가서 석고의 표면에 부착되기 시작하며 이들이 연속적으로 부착되어 하나의 살이 된다. 이들이 단단하게 부착되면 될수록 계면 강도는 증대되어 탈형이 용이하게 되는 것이다. 그러므로 점토의 량이 많을 수록 계면 강도는 증대하나 살 붙임 시간이 길어져 생산성 저하를 가져 오므로 살붙임 시간이 빠른 점토와 느린 점토를 적당히 혼합해 사용하는 것이 좋다.

둘째, Na_2CO_3 의 첨가

소지 니장에 해교제로써 Na_2CO_3 를 사용하기도 하나, 주 목적은 탈형성을 좋게 하기 위함이다. 이유는 점토 입자와 Na_2CO_3 가 반응하여 점토 입자 주위를 수막이 형성되고 이들이 건조를 지연시켜 성형체의 수축을 천천히 일어나게 한다. 석고틀 내에서 성형체가 수축이 빨리 일어나면 성형체는 수축에 의하여 갈라짐이 발생한다. 그러나 Na_2CO_3 는 석고와 반응하여 이를 침식시켜, 석고틀의 수명을 단축시키므로 적당량을 사용해야 한다. 대개 0.05 ~ 0.15% 정도 사용한다.

셋째, 유기 해교제의 사용.

유기해교제는 규산소다(물유리), Na_2CO_3 에 비해 몰드의 사용 수명을 길게하는 장점이 있고 해교성이 강하다. 규산소다로 해교되지 않는 원료도 유기해교제로는 해교가 되기도 한다. 니장을 부드럽게 하여 탈형성을 높여주나 가격이 비싼 것이 흠이다. 따라서 니장의 최후 조정용으로 사용 하기도 한다.

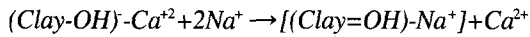
3-4. 니장의 물성 제어

주입성형에서 가장 중요한 것은 점토의 해교이다. 점토란 간단히 말해 가소성을 가진 미세한 입자의 집합체라고 할 수 있다. 여기에는 여러 가지 물리적 성질을 가진 중요한 원료이므로 이에 대해 간략히 기술 하고자 한다.

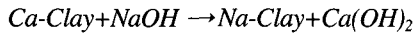
3-4-1. 해교와 응교

분산매속에 존재하는 입자는 자기의 표면적을 작게 하려는 경향이 있다. 그 결과로 결정 또는 응집체가 생긴다.

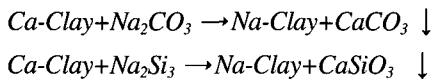
이러한 현상을 응고, 응고 또는 응집이라 하며 응집체가 분산하여 개개의 작은 입자로 되어 현탁 상태가 되는 것을 해교라고 한다. 점토 입자는 표면이 음 이온으로 대전되어 있으므로 현탁액에서 양 이온을 흡착하는 능력을 가진다. 이들 양 이온은 견고하게 부착되어 있는 것이 아니므로 조건에 따라서는 쉽게 양 이온과 치환될 수 있다. 원래 2가 또는 3가 이온으로 포화된 점토를 소다나 카리로 해교된 계를 만든다는 것은 쉬운 일이 아니다. 만일 충분한 량의 1가 양 이온이 존재한다면 아래와 같은 반응은 가능하다.



그러나 NaOH를 Na⁺원으로 사용할 때에는 해교되지 않는 경우가 있다. 주입 니장을 조정하는 경우 해교제를 가하는 것은 사전에 점토에 흡착하고 있는 2가 양 이온을 1가 양 이온과 교환시켜 수막이 두터운 콜로이드가 생긴다. 예로서, 칼슘이 포화된 점토의 현탁액을 만들고 여기에 Na⁺을 가진 전해질(가성소다, 탄산소다, 규산소다)을 첨가하면 다음과 같은 반응이 일어난다.



탄산 이온이나 규산 이온이 있으면 거기서 생성된 칼슘 이온을 고정시킨다. 즉,



이때 나트륨 이온의 첨가량에 따른 니장의 점도 변화를 아래 그림에서 나타낸다. 가성소다를 첨가한 경우 점도가 거의 변하지 않는 것은 교환 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다. Ca(OH)₂는 물에 잘 녹으므로 생성되었다 해도 곧 바로 Ca⁺과 OH⁻으로 전리(電離)하여 점도에 흡착된다. 탄산소다를 첨가한 경우에는 현탁액의 점도가 저하 하지만 규산 소다(물유리)를 첨가 했을 때가 더욱 더 낮은 점도를 보여 준다. 이 이유는 CaCO₃보다

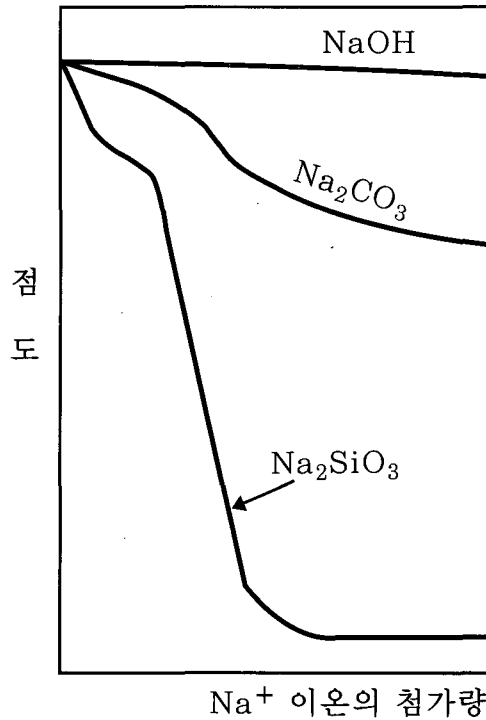


Fig. 6. Ca점토 니장에 Na⁺을 첨가한 경우의 점도의 변화.

도 CaSiO₃가 물에 녹는 용해도가 적고, CaSiO₃는 물에 녹지 않기 때문이다.

3-4-2. 니장의 미세조정

위생도기 니장은 불밀에서 분쇄시 해교제를 90% 정도만 넣고 분쇄한다. 이유는 숙성 기간 동안 니장의 변화가 크기 때문이다. 주입성형에서 점도, 요변성(Thixotropy), 착유두께가 아주 중요한 만큼 이들이 안정성을 유지해야 한다. 이들은 원료내의 불순물(주로 Cl⁻, SO₄⁻)의 함유정도, 니장의 온도, 교반기의 형태와 R.P.M, 해교제의 투입량에 따라 변하기 때문이다. 다음은 과거 A사에서 측정 한 니장의 변화를 나타낸 것으로 참고로 기술한다.

Table 4. 숙성 기간에 따른 미세 조정 후의 측정표

항목 \ 숙성일	당 일	1일 후	5일 후	9일 후
미조정 해교제 투입량	0.4 cc/kg	0.44 cc/kg	0.44 cc/kg	0.44 cc/kg
비 중	1.785	1.786	1.786	1.788
점 도(초)	48	45	33	39
요 변 성 (C.P)	280	326	330	312
착유두께(mm/hr)	11.0	11.2	11.9	12.0

위 표에서 보면 출토 당일 미세 조정을 하고, 1일 후 다시, 그리고 5일째에 미세 조정시 가장 안정한 상태로 되었다고 본다. 점도 변화가 급격히 낮아지고 9일 후에는 다시 상승 되었기 때문이다. 착육 두께도 상승 하였으나 5일과 9일은 큰 변화가 없었다.

의 여지는 있다고 본다.

참고문헌

1. 窯業操作, 基報堂(日本) 1981
2. 素木洋一, セラミックス手帳, 基報堂(日本) 1982

4. 맺음말

위생도기 소지와 니장에 대하여 간략히 기술 하였지만, 성형 공정이 각 제조 회사에 따라 변수가 많아서 이에 적절히 대응 하기가 쉽지 않다. 예를 들면, 1개의 성형 물드에 1일 1회 주입 성형을 하느냐, 1일 2회 혹은 3회 주입 성형을 하느냐에 따라 야간에 석고 물드의 건조, 성형 제품의 건조를 위한 온도와 습도의 관리 기준이 다르다. 또한, 소지도 착육 두께를 맞추기 위해 점도의 사용량이 15 ~ 30% 정도로 큰 변화가 있다. 따라서 생산 COST, 수율 등도 차이가 있어 공정의 혁신이나 연구를 통한 발전

●● 김창수



- 1975년 한양대학교 요업공학과 학사
- 1975년 대림요업 주식회사
- 1987년 동서산업 주식회사
- 1999년 세립산업 주식회사 전무이사