(中央工業研究所 窯業科)(4290. 5. 受理)

티타늄琺瑯후릿트에 關한 研究

李 鍾 根　　韓 基 成

Studieson Titanium Enamel Frit

There are two problems to be solved by our efforts in the enamel frit. One is how we can cover the enamel frit thin with complete milk white as possible, and the other is how it can be made resistant for chemicals than before one. The frit which can solved the two problems just mentioned above is titaium enamel frit. This frit has been developed in America after War II, and now the research for concerning antimony frit into titanium frit is under developement entirely.

In order to develope the enamel industry in Korea, it is urgent problem to convert antimony frit into titanium frit.

By the way the titanium frit is emulsified titanium oxide crystal which made through reheating the supersaturated solution of titauium oxide in the basis of glass. Unfortunately, there are many obscure points in active factor which influence on its composition and charactoristics yet.

However, this task was tried for the first in Korea. As first step, the test was carried on the reference books, and we can be possible convert antimony frit into titanium frit as a result of this experiment.

As a conclusion, for the purpose of developing the enamel industry in Korea, we studied that the research for converting antimony enamel frit which has been used popularly into titanium enamel frit which is more economic and resistant for chemicals.

As a result of experiments, the following points concerning with titanium frit have become clearly.

1. It is better when the composition of titanium enamel frit has as following table.

Man Duck San Silica	24
An Yang Feldspar	20
Borax	28
Sodium Nitrate	4
Cryolite	7
Calcium Carbonate	3·6～1
Titanium Oxide	10
Calcium phosphate	0～3·2
Calcium Fluoride	0～1·8
Antimony Oxide	0～0·5

2. The amount of TiO_2, to be added is 10% to 12%, CaF_2 is under 1.8%, P_2O_5 is under 1.6%, Sb_2O_3 is under 0.5%.
3. In the titanium frit, the limit of iron oxide amount to be included is under 0.5%.
4. Comparing the titanium enamel frit with antimony enamel frit not only the titanium frit can be savely 20.6% in the price of raw materials, but one time of glalzing and heating process is omitted in each case, and it is known the titanium frit is more resistant for chemicals than antimony frit.

National Central Laboratory
Chong Keun Lee Ki Sung Han

I. 緖 論

從來 琺瑯후릿트에 남아 있는 二大課題로서는 어떻게 하면 琺瑯被覆을 엷게 하고서도 完全乳白의 目的을 達成하느냐 하는 課題와 어떻게 하면 化學的 耐久力을 向上시키느냐 하는 問題이다. 이 二大課題를 一擧에 解決한 것이 本 티타

늄琺瑯후릿트로서 이 新 후릿트는 世界第二次大戰後 美國에서 發展되어 現在 從來의 안티모니후릿트와의 代置할 程度로 盛行되고 있는 것이다. 그러므로 韓國의 琺瑯工業을 育成하랴 하는 見地에서 本 硏究에 着手한 것이다.

이 티타늄琺瑯후릿트는 基質유리中에 TiO_2를 過飽和하게 溶解시키고 이를 再加熱함으로써 TiO_2의 結晶을 析出시켜 乳白을 얻는 것이며[1,2] 새로히 發展된 것 이므로 그 組成 및 特性에 影響을 주는 諸因子에 關하여서도 不明한 點이 많으며 우리나라에서는 처음의 試圖임으로 爲先 豫備試驗으로 文獻에 나타난 바를 參考로하여 製造試驗을 行하고 韓國現況에 맞고 從來의 안티모니후릿트와의 代置가 容易하다고 認定되는 티타늄후릿트를 얻어 이를 基礎로 하여 諸 主要因子의 影響을 檢討함으로서 티타늄琺瑯후릿트의 製法을 確立하였다.

基礎琺瑯후릿트의 組成은 第一表와같다.

第一表

Rational Formula

$$\left.\begin{array}{l}0.284\ CaO\\0.716\ Na_2O\end{array}\right\}\quad\begin{array}{l}0.236\ Al_2O_3\\0.619\ B_2O_3\end{array}\quad\left\{\begin{array}{l}2.625\ SiO_2\\0.420\ F_2\end{array}\right.$$

Composition by weight

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	Na_2O	F_2
52.38	14.31	7.98	5.29	14.75	5.30

Composition

Quartz Sand	Feldspar	Borax	$NaNO_3$	Cryolite	$CaCO_3$	TiO_2
24	20	28	4	7	6	10

上記후릿트를 基礎로하여 다음과 같은 諸因子를 檢討하였다. 即

1. TiO_2의 影響
2. CaF_2의 〃
3. P_2O_5의 〃
4. Sb_2O_3의 〃
5. K_2O의 〃
6. Fe_2O_3의 〃

等을 檢討하고 從來의 안티모니후릿트와의 比較試驗을 行하여 그性質을 調査하고 從來의 안티모니후릿트와 代置할수 있는 티타늄후릿트를 얻었으므로 이結果를 發表하는 바이다.

Ⅱ. 試 驗 操 作

1. 후릿트의 調製

調合原料의 種類와 組成은 第二表 및 第三表와 같다.

第 二 表

Sample No.	Quartz Sand	Feldspar	Borax	$NaNO_3$	KNO_3	Cryolite	$CaCO_3$	TiO_2	CaF_2	$Ca(PO_3)_2$	Sb_2O_3	Fe_2O_3
A_1	24	20	28	4	0	7	6	8	0	0	0	0
A_2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃	〃	〃
A_3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	12	〃	〃	〃	〃
A_4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	14	〃	〃	〃	〃
A_5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	16	〃	〃	〃	〃
B_1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4.8	10	0.9	〃	〃	〃
B_2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	3.6	〃	1.8	〃	〃	〃
B_3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	2.4	〃	2.7	〃	〃	〃

B_4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.2	〃	3.6	〃	〃	〃
B_5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0	〃	4.5	〃	〃	〃
C_1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	4.8	〃	0	1.6	〃	〃
C_2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	3.6	〃	〃	3.2	〃	〃
C_3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	2.4	〃	〃	4.8	〃	〃
C_4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.2	〃	〃	6.4	〃	〃
C_5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0	〃	〃	8.0	〃	〃
D_1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	6	〃	〃	0	0.25	〃
D_2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.50	〃
D_3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.75	〃
D_4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.00	〃
F_1	〃	〃	〃	3	1.2	〃	〃	〃	〃	〃	0	〃
F_2	〃	〃	〃	2	2.4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
F_3	〃	〃	〃	1	3.6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
F_4	〃	〃	〃	0	4.8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
G_1	〃	〃	〃	4	0	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.2
G_2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.4
G_3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.6
G_4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.8
G_5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.0

第 三 表

Composition of raw materials

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO+MgO
Manduk-san Quartz Sand	99.44		0.10	

上記 所定組成에 따라서 300 g式 調合하여 磁製乳鉢로 잘 混合하여 60 目篩을 通過시키고 유리試驗도가니에 넣어 重油爐에서 完全熔融시킨 다음에 冷水中에 投入하여 急冷시켜 후릿트를 調製하였다.

2. 耐酸및耐알카리試驗[3,4]

Anyang Feldspar	68.50	20.10	0.13	2.45
其他原料는 化學用藥品을 使用하였음				

急冷한 후릿트를 粗粉碎하여 Tyler 標準篩 20 目篩를 通過하고 32 目篩上에 남은 粗粒子를 耐酸 及 耐알카리試驗의 試料로 하였다. 耐酸試驗의 方法은 N-H_2SO_4溶液 100 CC를 후라스크에 넣고 逆流콘덴사를 付하여 加熱沸騰시킨 後에 銀製鋼에 試料 1 g 을 담은 것을 浸漬하여 30 分間 加熱을 繼續한 다음에 꺼내어 그減量으로서 耐酸性을 比較檢討하였다 耐알카리試驗은 N-NaOH 溶液으로서 耐酸試驗과 같은 方法을 取하여 試驗하였다.

3. 燒付試驗

G 30 鐵板을 30mm×60mm 의 크기로 切斷하여서 油燒하고 硫酸洗, 水洗, 알카리洗, 水洗한 後에 乾燥, 시키고 下記 組成의 下釉를 900°C 에서 燒付한 것을 試驗片으로 하였다.

第四表 Composition of bottom Glaze

Quartz Sand	Feldspar	CaF_2	Borax	Na_2CO_3	Cryolite	$CaCO_3$	Cobalt Oxide	Nickel Oxide	Manganese Oxide
28	19	7	25	13	2	3	0.3	0.3	0.3

후릿트를 磁製乳鉢에서 微粉碎하고 蛙目粘土 5%와 TiO_2 1%를 加하고 더욱 微粉碎하여 200 目篩를 通過하도록 하여 試驗片에 塗付 乾燥한 다음에 850°C에서 2分間 燒成하여 燒成狀態와 色相 乳白性等을 比較 檢討하였다.

Ⅲ. 實驗結果및考察

1. TiO_2의 影響

티타늄琺瑯후릿트는 過飽和된 TiO_2가 再加熱에 依하여 結晶으로 析出되어서 乳白을 나타내는 것이므로 TiO_2의 結晶析出量이 適當한 添加量을 決定하기 爲하여 0～16%를 添加하여 試驗하였다 그러나 6%까지의 添加는 再加熱에 依하여 乳白이 나타나지 않았으므로 이는 表에서 除外하였다. 그調合및 實驗結果는 第五表및 第一圖와같다.

第 五 表

NO	TiO_2 Addition	Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid-Resist	Alkali Resist
A_1	8	Yellowish White	Good	Poor	Good	1.23	1.16
A^2	10	〃	Good	Good	〃	1.10	0.99
A_3	12	Yellowish White	〃	〃	〃	1.02	0.99
A_4	14	〃	Poor	〃	〃	0.94	1.03
A_5	16	〃	〃	〃	〃	0.94	0.90

第 一 圖

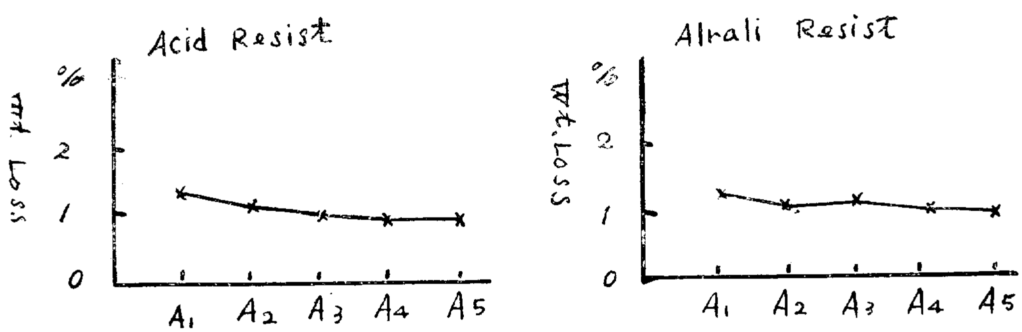


Fig. 1

上記 結果에 依하면 TiO_2의 添加量은 10~12%가 適當하며 化學的 耐久力은 TiO_2의 增加에 따라 大槪 增加하지만 큰 變動은 없다. 그러므로 다음부터는 TiO_2 10%을 添加한 A_2를 基礎로 하여 實驗하였다.

2. . CaF_2의 影響

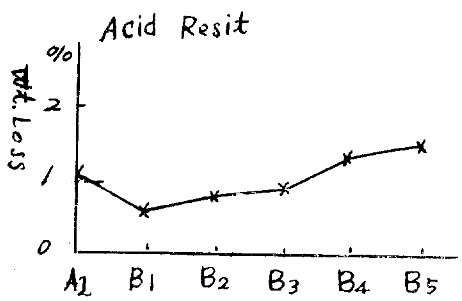
CaF_2는 乳白劑로서 琺瑯 및 유리에 配合되는 것이며 TiO_2 結晶의 始發點을 低下시키는데 有効하고 그 配合量의 增加에 따라 帶靑色이 나타난다[5] 하므로 $CaCO_3$를 CaF_2로 mol比 置換하여 그影響을 檢討한 結果는 第六表 및 第二圖와 같다.

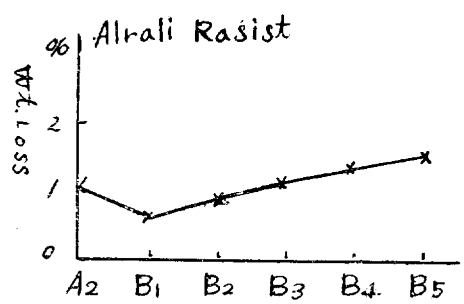
第 六 表

No	Ca CO_3	Ca F_2	Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
B_1	4.8	0.8	Yellowish White	Good	Good	Good	0.58	0.70
B_2	3.6	1.8	〃	〃	〃	〃	0.75	1.02
B_3	2.4	2.7	〃	〃	〃	〃	1.00	1.24
B_4	1.2	3.6	〃	〃	〃	〃	1.44	1.48
B_5	0	4.5	〃	〃	〃	〃	1.71	1.66

備考 $B_1 \longrightarrow B_5$ 일수록 若干 帶黃이 弱하여짐

第 二 圖





上記 結果에 依하면 $CaCO_3$를 CaF_2로 置換함에 있어 CaF_2 1.8까지의 置換은 色相 乳白性 및 化學的 耐久力 向上에 有効하나 그以上의 置換은 化學的 耐久力을 弱化시키므로 不可하다고 認定되었다.

3. P_2O_5의 影響

P_2O_5는 乳白原料로서 使用되며 白色安定化作用이 있다[6] 하므로 P_2O_5의 影響을 檢討할 目的으로 $CaCO_3$를 $CaHPO_4$로 置換하여 實驗한 結果는 第七表및 第三圖와 같다.

第 七 表

No	Ca CO_3	CaF_2	Color	Opacity	Gloss	Adhesion	Acid Reist	Alkali Resist
C_1	4.9	1.6	Yellowish White	Good	Good	Good	1.50	0.59
C_2	3.6	3.2	〃	〃	〃	〃	2.06	1.12
C_3	2.4	4.8	〃	〃	〃	〃	2.14	1.19

C_1	1.2	6.4	White	〃	〃	〃	2.03	1.25
C_2	0	8.0	〃	〃	〃	〃	1.88	1.26

第 三 圖

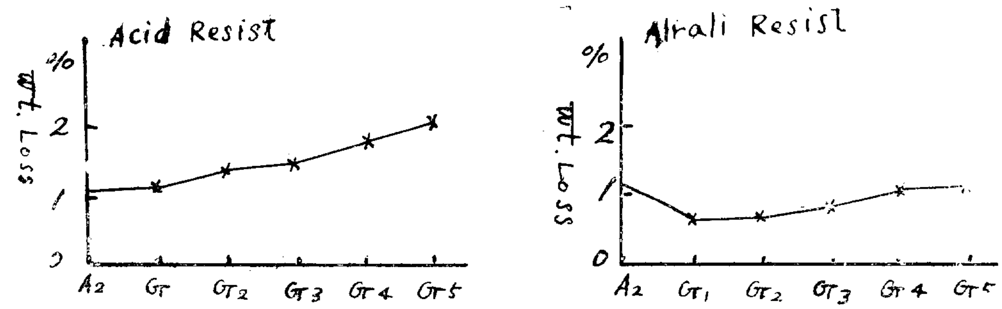


Fig. 3

上記 結果에 依하면 P_2O_5는 色相 및 乳白性에 미치는 影響은 良好하나 化學的 耐久力을 弱化시키므로 P_2O_5의 添加는 効果가 없는 것으로 본다.

4. Sb_2O_3의 影響

Sb_2O_3는 안티모니후릿트의 主乳白劑이며 유리質에 少量 添加時는 淸淨作用이 있다.

또한 H. J. Kermans에 依하면 티타늄후릿트[7,8]는 Sb_2O_3의 共存에 依해서 優秀性을 나타낸다고 하였으므로 Sb_2O_3를 添加하여 그 影響을 檢討한 結果는 第八表 및 第四圖와같다.

第 八 表

No		Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
D_1	0.25	Yellowish White	Good	Good	Good	0.92	0.68
D_2	0.50	Whity Yellow	〃	〃	〃	0.66	0.21
D_3	0.75	Dark Yellowish White	〃	〃	〃	0.98	1.09
D_4	1.00	〃	〃	〃	〃	1.00	1.32

第 四 圖

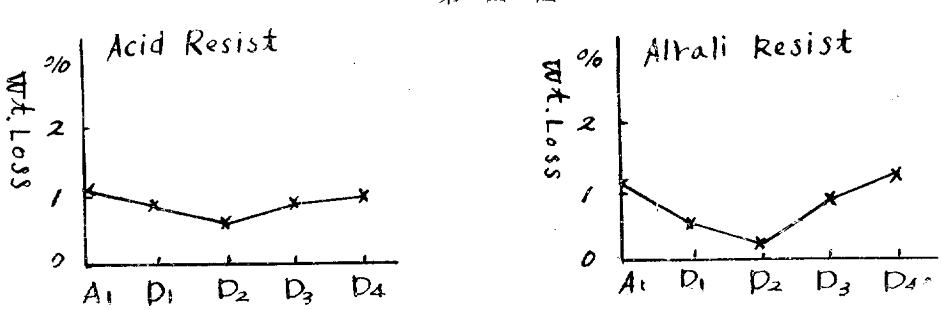


Fig. 4

上記 結果에 依하면 乳白性에는 別影響이 없고 色相은 0.5%까지의 添加에는 別變化가 없으나 그以上의 添加에 依하여서는 灰白化하는 傾向이 있었다 化學的 耐久力은 亦是 0.5%까지의

添加에는 極히 有効하나 그以上의 添加에는 오히려 弱化하므로 Sb_2O_3는 0.5%까지의 添加가 有効하며 그以上의 添加는 不可하다.

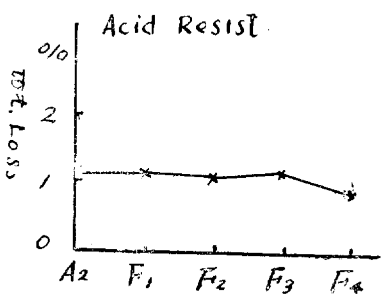
5. K_2O의 影響

유리質에 있어서는 一般的으로 Na_2O를 一部 K_2O로 置換하면 光澤 乳白性 및 化學性等을 向上시키는 것이 普通이므로 $NaNO_3$를 KNO_3로 變換하여 그影響을 檢討한 結果는 第九表 및 第五圖와같다.

第 九 表

No	$NaNO_3$	KNO_3	Color	Opacity	Gloss	Adhesion	Acid Resist	Alkali Resist
F_1	3	1.2	Yellowish White	Good	Good	Good	1.17	0.80
F_2	2	2.4	〃	〃	〃	〃	1.15	0.30
F_3	1	3.6	〃	〃	〃	〃	1.20	0.53
F_4	0	4.8	〃	〃	〃	〃	0.92	0.95

第 五 圖



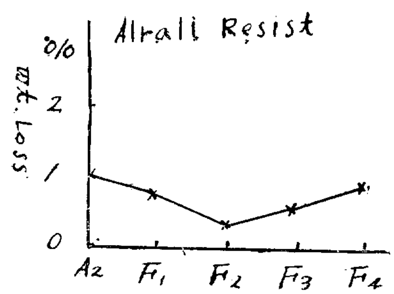


Fig. 5

이 結果에 依하면 Na_2O로 一部 置換하여도 色相 光澤 乳白性等에 別影響이 없으며 耐알카리性은 오히려 弱化하므로 Na_2O와 K_2O의 置換은 不必要한 것으로 認定되었다.

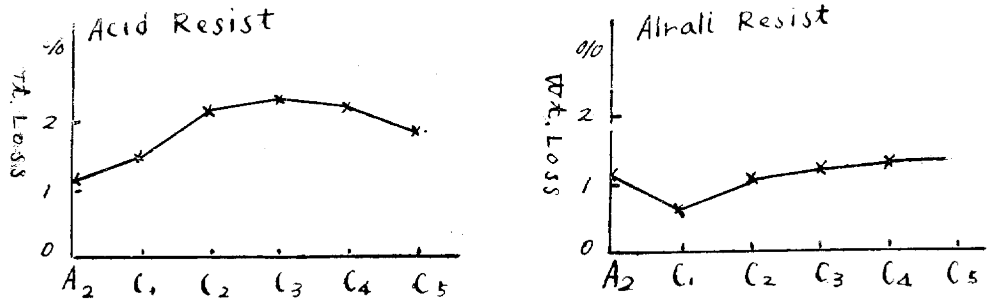
6. Fe_2O_3의 影響

티타늄琺瑯후릿트는 白色후릿트이며 不純物中에서 이色相에 가장 큰 影響을 주는 것은 鐵分이므로 鐵分의 含有限界를 決定할 目的으로 Fe_2O_3를 添加하여 그影響을 檢討한 結果는 第十表 및 第六圖와같다.

第 十 表

No		Color	Opacity	Gloss	Adhesion Adherence	Acid Resist	Alkali Resist
G_1	0.2	Yellowish White	Good	Good	Good	1.25	0.67
G_2	0.4	〃	〃	〃	〃	1.44	0.70
G_3	0.6	〃	〃	〃	〃	1.65	0.85
G_4	0.8	Dirty Yell-Brown	〃	〃	〃	1.90	1.01
G_5	1.0	〃	〃	〃	〃	2.23	1.10

第 六 圖(別紙) Fig. 6



上記 結果에 依하면 0.6%까지의 添加는 燒付色相을 黃色化할뿐이나 그以上의 添加는 同色相을 黃褐色化하며 化學的耐久力을 보면 耐酸性에 있어서 甚한 侵蝕을 當함을 알수 있고 鐵分의 含有量 增加에 따라서 더욱 甚하며 耐알카리性에 있어서도 鐵分含有量 增加에 따라서 惡化되어 감을 알수 있다. 故로 鐵分의 含有許容限界는 0.6%以下로 해야 할 것이다.

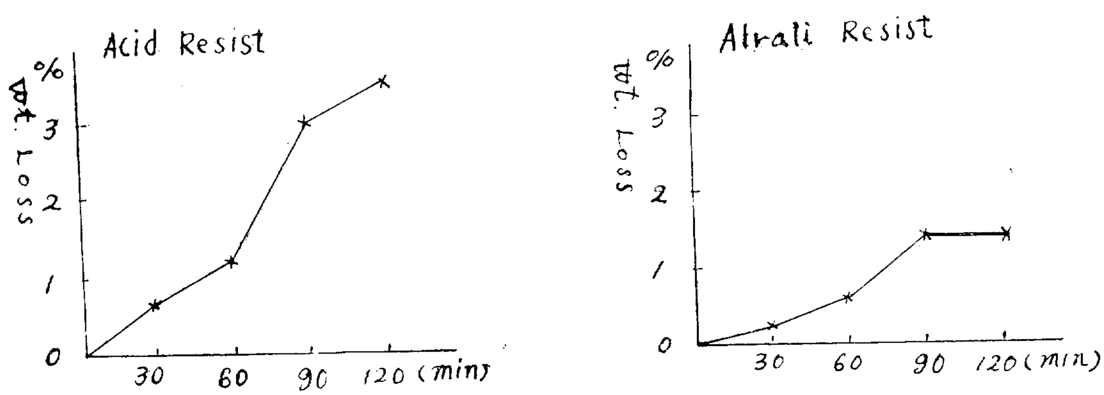
7. 作用時間에 따르는 耐酸性 및 耐알카리性.

試料番號 D_2의 후릿트를 耐酸性 및 耐알카리性 試驗方法에 따라 作用時間을 30分 乃至 120分間으로하여 그減量을 調査한 結果는 第十一表 및 第七圖와 같다.

第 十 一 表

Time (min)	30	60	90	120
Acid Resist	0.56	1.30	3.05	3.34
Alkali Resist	0.21	0.63	1.74	1.74

第 七 圖



上記 圖表에 依하면 作用始初에는 減量이 增加하나 作用時間 90分以後에는 減量이 減少하여지며 侵蝕이 줄어들음을 알수 있다.

4. 안티모니후릿트와 티타늄후릿트의比較

從來의 안티모니후릿트와 本 硏究에서의 D_2후릿트에 對해서 그 性質 및 經濟的價値를 比較하기 爲하여 比重, 耐酸性, 耐알카리性 1kg當 原料價 同一乳白度를 얻는 施釉量 및 完全 乳白을 얻기 爲한 施釉 및 燒成回數를 調査 檢討한 結果는 第十二表와같다.

第 十 二 表

	Sb-Frit	Ti-Frit
Specific gravity	2.49	2.51
Glaze coated(gr/cm²)	0.0089	0.056

Required coating time	2	1
Wt. loss after treatment to 1N H_2SO_4	1.22	0.66
Wt. loss after treatment to 1N NaOH	1.21	0.21
Raw cost per kg (Hwan)	1.84	146

이 比較試驗 結果에 依하면 안티모니 후릿트를 티타늄후릿트로 代置하므로써 白色후릿트 原料價의 20.6%를 節約할수 있고 施釉, 燒成過程中 一回式을 省略할수 있으며 耐酸性에 있어서는 約2倍 耐알카리性에 있어서는 約6倍의 向上을 볼수있음을 알았다.

안티모니琺瑯후릿트의 組成은 다음 十三表와 같다.

第十三表

Quartz Sand	Feldspar	CaF_2	Borax	Na_2CO_3	Cryolite	Nitre	Pb_3O_4	Sb-metal
28	13	3	20	2	12	10	5	7

5. 總 括

從來 使用하여 오든 안티모니 琺瑯후릿트를 티타늄琺瑯후릿트로 代置하여 國內琺瑯工業을 育成할 目的下에 티타늄琺瑯후릿트에 關한 研究結果를 總括하여 보면 다음과 같다.

1. 티타늄후릿트의 組成은 다음과 같이 함이 可하다.

Quartz Sand	Feldspar	Borax	$NaNO_3$	Cryolite	$CaCO_3$	TiO_2	$Ca(PO_3)_2$	Ca F_2	Sb_2O_3
24	20	28	4	7	36~1	10	0~3.2	0~1.8	0~0.5

2. TiO_2의 添加量은 10~12%가 可하며 CaF_2는 1.8%以下 P_2O_5는 1.6%以下 Sb_2O_3는 0.5%以下의 置換 또 添加가 有効하다.

3. 이 티타늄琺瑯후릿트의 鐵分含有許容限界는 0.6%이다.

4. 이 티타늄琺瑯후릿트를 從來의 안티모니후릿트와 比較하면 티타늄琺瑯후릿트를 利用하면 후릿트原價의 20.6%를 節約할수 있고 製造工程中 燒成 施釉工程 各 一回式을 省略할수 있으며 化學的 耐久力을 相當히 强化할수 있음을 알았다.

Literatures Cited:

(1) Stanfdord S. Cole, *J. Amer. Ceram. Soc.* 35[7] 181—88(1952)

(2) W. Heim Soeth and F.R. Meyer *Amer. Ceram. Soc.* 34[12] 366—70 (1951)

(3) T. W. Mellor *Trans. Eng. Ceram. soc.* 34. P 113 (1934—35)

(4) J. H. Koenig *Ceram. Ind.* 26[2] 134—36 27[2] 108—12 (1936)

(5) 井本, 山口, 永井, 窯協, 61[679] 15—19(1953)

(6) 井本, 平尾 63[708] 198—202 (1955)

(7) H. J. Kermans. *Glass. Email Kermans. Technik* 3[6] 213—15 (1952)

(8) A. E. Panlish and E. Wainer. U. S. 2,588,250 Mar. 4 ([952)