

Calcium Phosphate 와 Kaolin, Quartz, Feldspar, Limestone 과의 이성분계 소성에 관한 연구

이응상 · 이성희

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1988년 6월 2일 접수)

A Study on Binary System of Calcium Phosphate - Kaolin, - Quartz, - Feldspar and Limestone

Eung-Sang Lee and Sung-Hee Lee

Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ.

(Received June 2, 1988)

요 약

골회자기의 주원료인 골회를 원료로 사용하였을때 우골에 불순물이 함유되고 양직인민에서 공급을 안정하게 할수없기 때문에 H_3PO_4 에 $CaCO_3$ 를 반응시켜 Tricalcium Phosphate를 합성하였다. 이와같이 합성한 인산칼슘을 주원료로 하고 여기에 Kaolin, 석회석, 장석, 규석을 첨가 시켜서 소결과정에서 일어나는 광물상의 생성변화를 조사 연구 하였다.

ABSTRACT

We have suffered number of problems in supplying bone ash for bone china bodies as raw materials, because of its impurity and quantity.

To reduce these problems, we have synthesized tricalcium phosphate that was reacted by H_3PO_4 and $CaCO_3$. $3 Ca(OH)_2 + 2 H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6 H_2O$.

Therefor, we have studied solid reactions of synthesized tricalcium phosphate with kaoline, limestone, feldspar and silica, respectively.

1. 서 론

본 연구에서는 골회자기의 기초실험으로 골회를 원료로 사용할때 골회중에서 불순물이 적은 부분만을 선택 가공하여 사용하는 불편을 줄이고 원료의 질, 양을 안정하게

공급하기 위하여 정인산에 석회유를 반응시켜 인산칼슘 ($Ca_3(PO_4)_2$)을 합성하여 이를 원료로 사용하였다.

이와같이 골회대신으로 합성한 인산칼슘을 원료로 하였을때의 소성반응을 검토하고, 또 일반자기에 사용하는 원료인 카올린, 장석, 석회석, 규석과의 소성반응을 검토하

기 위하여 각원료의 첨가량을 변화시켜서 조합하고 이를 소성한후 결정상의 변화를 검토하였다

2. 실험방법

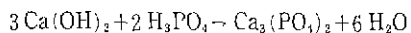
2-1. 원료의 처리

2-1-1. 골회

골회는 우골을 산처리하여 지방이나 아교질을 완전히 제거한후 1,000°C 에서 하소 하였다. 이때 하소시간이 단축되거나 공기량이 부족하면 잔여 탄소질이 탄화물을 형성할 우려가 있어 하소하는 동안에 완전산화 분위기로 충분히 하소하여 탄화물의 생성을 방지하였다. 하소한 골회를 포트밀에서 습식으로 미분쇄한후 100 mesh 체를 통과시킨 것을 건조시켜 시료로 하였다.

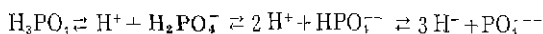
2-1-2 인산 3 칼슘(Ca₃(PO₄)₂)

인산칼슘원료는 석회유(Ca(OH)₂)을 만들고 여기에 이론양의 정인산(H₃PO₄)용액을 기하된 인산칼슘을 얻는다.

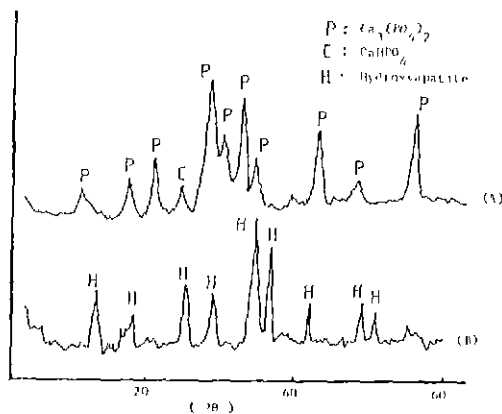


이때의 반응은 일시에 일어나지 않고 교반에 따라서 서서히 진행된다.

그 이유는 정인산의 수소원자 3개가 동시에 Ca와 치환되는 것이 아니고 정인산은 3염기성 신으로 다음과 같이 3단계로 건리 된다.



이와같이 3종의 염이 계속해서 생기는 것은 인산의 3개의 수소가 수중에서 이온으로 되는 비율이 매우 틀리기 때문이다. 즉, 제1수소가 이온으로 되는 비율이 1이라고 하면 제2수소는 이온으로 되는율이 1/10⁵, 제3수소는 1/10¹⁰이 되기 때문이다. 그러므로 수소원자 1개의 Ca와 치환하여 제1인산칼슘(Ca(H₂PO₄)₂)으로 되고 또 다른 수



A : Calcium phosphate B Bone ash

Fig.1. X-ray diffraction patterns of tricalcium phosphate and bone ash.

소원자가 Ca와 치환하여 제2인산칼슘(CaHPO₄)를 생성하는데, 이때 제1인산칼슘은 수용액이 되므로 약한 산성을 띠우게 된다. 그러므로 인산칼슘(Ca₃(PO₄)₂)생성을 막게 하려면 반응식에서 이론량을 계산하여 서서히 교반하면서 석회수로 PH 조절을 하여야 한다. 이때 출발원료인 석회수의 순도가 좋지 못하면 불량품이 되기 쉽다.

출발원료인 골회와 협성한 인산칼슘의 화학성분은 표 1에서 나타내었다.

또한 출발원료인 X 선분석결과는 Fig 1에서 나타내었다. 합성한 인산칼슘은 Ca₃(PO₄)₂가 주결정이며, 골회는 수산화아파타이트(Hydroxyapatite)가 주결정성임을 알 수 있다.

2-1-3. 카올린, 장석, 규석, 석회석

각각의 원료로는 세창카올린, 김천규석, 안양장석, 제천 석회석을 사용하였다. 이들 원료를 각각 미분쇄하여 탈철하고 건조한 것을 시료로 하였다. 각원료의 화학성분 분석결과는 표 2와 같다.

Table 1. Chemical Compostins of Raw Materials.

Chem. com materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Ig. loss
Bone ash	0.39	0.29	0.05	43.20	52.91	0.21	1.49	0.56	—
Calcium phosphate	—	—	—	44.74	52.24	—	—	—	3.02

2-2. 시료의 조합, 시편의 성형및 소성

카올린, 장석, 규석, 석회석의 원료를 인산3칼슘과 각 원료와의 소성반응과 생성물을 검토하기 위하여 인산칼슘을 20~80% 범위에서 20%의 간격으로 변화시켰고 이에 대응되게 카올린, 장석, 규석, 석회석을 각각 80~20% 범위에서 20%씩 변화시켜 소지를 조합하였다.

습식으로 충분히 혼합한후 건조시킨 소지를 10×10×5 mm의 크기로 1,000 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 소성은 실리코니트 전기로에서 10°C/min의 승온속도로 소성하였으며 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C, 1350°C의 온도에 도달하였을때 로내에서 시편을 꺼내어 상온까지 급냉시켰다

이와같이 얻은 시편에 대하여 X선회절분석 및 전자현미경 관찰을 하여 결정성과 유리된 생성상을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원료의 가열변화

출발원료인 골회와 인산칼슘 및 천연원료의 D.T.A, T.G.의 실험결과는 Fig. 2와 같다.

Fig.2에서 보는 바와같이 인산칼슘의 D.T.A는 2단계의 변화를 보았는데 100~200°C 사이에서 나타난 흡열반응은 인산칼슘 합성시에 함수계 2인산칼슘(CaHPO₄·2H₂O)이 약간 존재하게 되는데 이것의 결정수가 탈수되기 때문이라고 생각된다. 또 600~700°C 부근에서의 발열반응은 CaHPO₄가 r-피로인산칼슘(r-Ca₂P₂O₇)으로 전이하는것에 의한것으로 x-ray 회절분석 결과로 확인하였다.

골회는 열간변하시 흡열 또는 발열반응이 일어나지 않으며 중량감소도 나타나지 않았다. 각 원료의 열팽창수축곡선은 Fig.3과 같다 인산칼슘은 700°C 부근에서 약간의

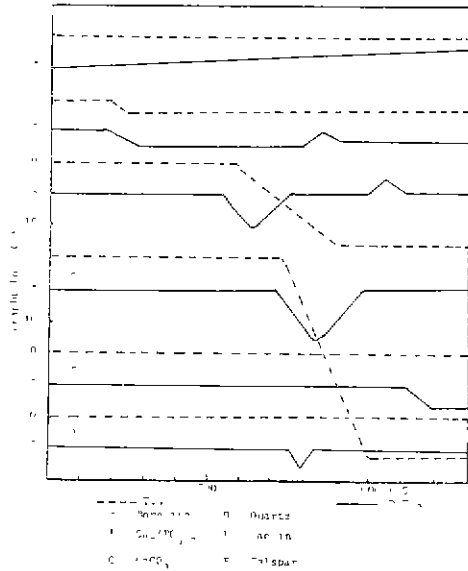
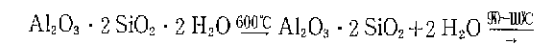


Fig.2 Result of T.G. and D.T.A. of calcium phosphate, bone ash, kaolin, limestone, feldspar and quartz.

팽창이 나타나는데 이것은 불순물인 r-Ca₂P₂O₇가 β형으로 전이되는것에 기인하는 것으로 생각되며 그후 계속적인 수축은 소지의 소결이 진행되어 치밀화가 일어나기 때문이다.

카올린 광물에 대한 연구는 이미 많은 발표가 있듯이 D.T.A., T.G.는 Fig.2와 같고, 조성광물의 가열변화^(9,10)는



2 Al₂O₃ · 3 SiO₂ $\xrightarrow{1200\sim 1400^\circ C}$ 3 Al₂O₃ · 2 SiO₂의 변화를 보아서도 600°C 전후의 흡열피크는 결정수의 방출이고 950°C 부근에서 발열피크는 Al₂O₃와 SiO₂의 분해 및 재결합에

Table 2. Chemical Compositions of Raw Materials (%)

Raw material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss
Sechang Kaolin	45.00	40.05	1.25	Tr	0.21	—	—	12.63
Kim-chum Quartz	99.06	0.04	0.19	0.36	0.55	—	—	—
An-Yang Feldspar	69.59	19.11	0.15	0.43	0.18	1.89	10.38	—
Che-chan Limestone	0.47	0.24	0.12	55.58	0.13	—	—	43.42

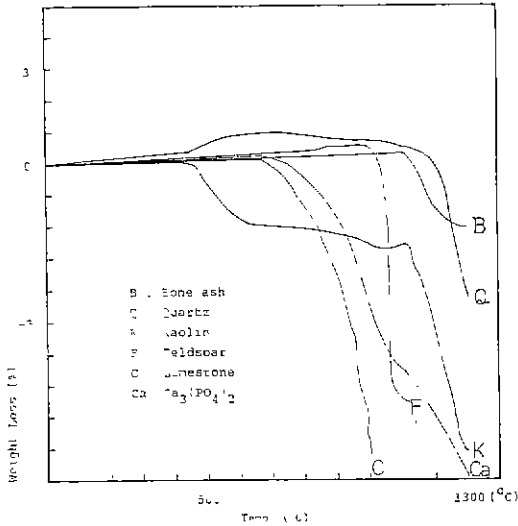


Fig. 3. Linear expansion and shrinkage curves of bone ash, calcium phosphate, kaolin, limestone, feldspar and quartz.

의한 것이다.

카올린의 열팽창수축곡선을 보면 500°C 부근, 950°C 부근과 1100°C 부근의 3 단계에서 현저한 수축을 보이고 있다.

장석의 D.T.A., T.G. 을 보면 1050°C 부근에서 Orchoclase 와 Albite 는 용해가 시작되어 1300°C 부근에서는 완전히 용해된다.

열팽창수축은 용해가 시작되는 1050°C 부근까지 팽창이 나타나지만 용해가 시작되면 수축이 현저하게 일어난다.

석회석의 600°C 부근에서 흡열피크는 석회석의 분해로 CaO 가 생성된다. 열팽창수축도 이 분해와 더불어 수축이 나타나서 1000°C 부근까지 급격한 수축현상을 보이고 있다

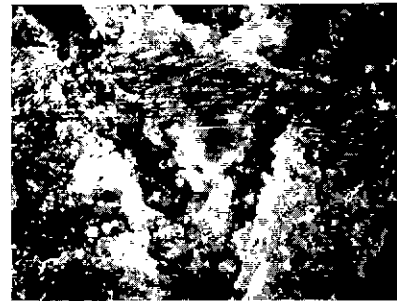
규석은 D.T.A., T.G. 의 변화는 현저하게 나타난 것이 없고 573°C 에서 α β 의 상전이만 있다. 열팽창수축은 1200~1300°C 에서 뚜렷한 수축이 일어나는데 이것은 소결이 진행되기 때문으로 생각된다

Fig.4에서 출발원료의 미세조직을 나타내었다. 인산칼슘은 소성전 작은 입자들이 응집되어 있고 1000°C 로 소성하면 구형으로 둥글어 진다.

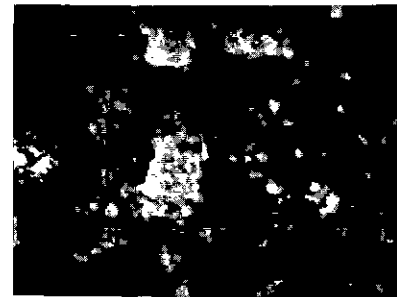
골회는 결정의 입자가 각이 지어지 있으며 인산칼슘보다 결정이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.



Calcium phosphate



Calcium phosphate heated at 1000°C



Bone ash

Fig. 4. Microstructure of bone ash and calcium phosphate.

3-2. 인산칼슘-카올린계

인산칼슘과 카올린과의 소성반응결과는 Fig.5에 나타내었다. 1000°C 까지는 조성에 관계없이 β -인산칼슘과 카올린의 결정수 분해로 meta-kaolin 이 생성되고 있다.

또 인산칼슘이 20~40% 까지 비교적 적고 카올린이

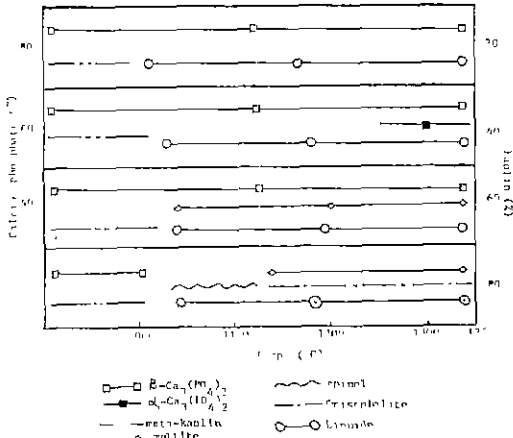


Fig. 5. The diagram showing the phase constitution of calcium phosphate - kaolin system during firing.

60~80% 까지 비교적 많이 치환된 영역에서는 mullite 가 생성되고 특히 인산칼슘 20% 카올린 80% 인 조성에서는 Spinell 을 형성한후 mullite 를 생성한다. 또한 이 조성의 경우 용액의 생성이 50°C 정도 높게 나타난다. 이는 인산 성분인 카올린의 용해를 촉진하는 역할을 하는데 상대적으로 적은양이 치환되기 때문이라고 사료된다.

인산칼슘성분이 60% 일때 1250°C 이상의 온도에서는 β -Ca₃(PO₄)₂와 α -Ca₃(PO₄)₂가 공존되고 있는데 β 형에서 α 형으로 전이되는 온도는 문헌상의 값인 1300°C 보다 약 50°C 정도 낮게 나타났다. 이는 앞서 연구자가 사용했던 출발원료의 순도 및 입도등이 다르기 때문인 것으로 생각되며 본 실험에서 120 mesh 에 통틀지킨 입자가 상대적으로 미립이기 때문에 반응이 촉진된 것으로 생각된다.

3-3. 인산칼슘-장석계

인산칼슘과 장석과의 소성반응결과는 Fig 6 에서 나타내었다 장석의 첨가량이 40% 이상에서는 1000°C 까지 β -Ca₃(PO₄)₂, microcline, albite 상이 공존한다. 1000°C 이상에서는 장석의 용해가 촉진되어 용액이 많이 생성되므로 인산은 장석의 용해를 촉진하고 있을것을 알 수 있다.

또한 온도가 높아 질수록 β -Ca₃(PO₄)₂가 장석용액중에 녹아들이 가는 것으로 생각된다.

3-4. 인산칼슘-석회석계

인산칼슘과 석회석과의 소성반응결과는 Fig.7 과 같다. 석회석의 첨가량이 60~80% 범위에서는 유리된 CaO 와의

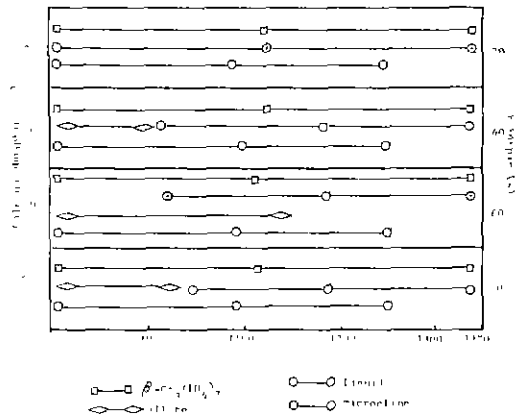


Fig. 6 The diagram showing the phase constitution of calcium phosphate - feldspar system during firing.

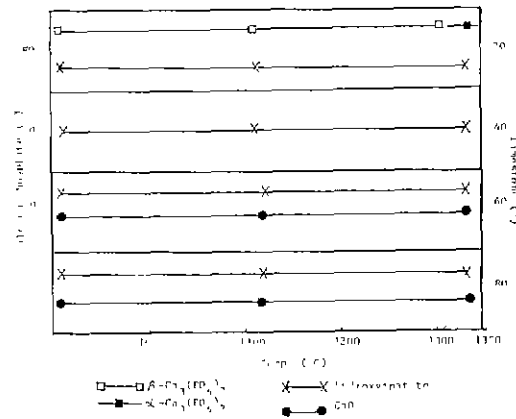


Fig. 7 The diagram showing the phase constitution of calcium phosphate - limestone system during firing.

반응으로 수산화파타이트가 생성되고 석회석의 첨가량이 40% 에서는 유리 CaO 가 없고 수산화파타이트만 존재하는 것을 알 수 있다.

석회석 20% 에서는 β -Ca₃(PO₄)₂가 생성 되는데, 이는 인산칼슘과 석회석의 혼합물에서 상대적으로 석회석의 양이 부족할 경우 수산화파타이트를 생성하고 미반응 인산칼슘은 β -Ca₃(PO₄)₂로 존재하는것을 알 수 있다. 또 β -Ca₃(PO₄)₂가 α 형으로의 전이는 1300°C 이상의 높은 온도에서 나타난다.

인산칼슘과 석회석의 고상반응은 석회석의 분해로 생성된 석회성분이 인산칼슘과 수산화파타이트가 생성되는 과

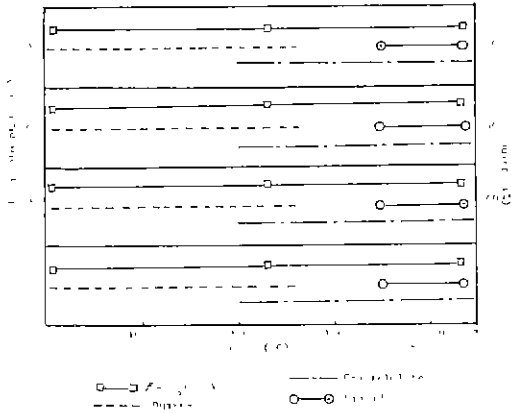


Fig. 8. The diagram showing the phase constitution of calcium phosphate-quartz system during firing.

정에서 일어난다. 그러므로 반응이 시작되면서 석회석의 분해물인 CaO가 β -Ca₃(PO₄)₂와 공존을 하고 이때 CaO의 증가로 인하여 β -Ca₃(PO₄)₂로부터 수산화파타이트의 생성은 보통 공기중의 수증기압에서 가능하게 되고 또 수증기압이 25 mm Hg 정도에서는 1400°C 까지 열에 안정하다고 한다.⁽¹²⁾

3-5. 인산칼슘-규석계

인산칼슘과 규석과의 소성반응결과는 Fig. 8과 같다.

이반응은 1000°C 이하에서는 조성의 변화에 관계없이 β -Ca₃(PO₄)₂의 Quartz 상이 공존한다. 1100°C 이상에서 Quartz의 전이로 인한 Cristobalite가 생성되고 β -Ca₃(PO₄)₂와 공존하게 된다.

즉 규석의 첨가로 인한 인산칼슘과 규석과의 고상반응은 확인되지 않고 있다.

4. 결 론

골회자기의 소성과정을 규명하기 위한 기초실험으로서 합성한 인산칼슘의 가열변화와 인산칼슘과 카올린, 인산칼슘과 장석, 인산칼슘과 석회석, 인산칼슘과 규석과의 2성분계 조성배합물의 가열변화에 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 인산칼슘과 카올린과의 반응은 1000°C 이상에서는 인산성분이 카올린의 용해를 촉진한다.

- 2. 인산칼슘과 장석과의 반응에서 인산은 장석의 분해를 촉진한다.
- 3. 인산칼슘과 석회석과의 반응은 인산칼슘 60% 석회석 40% 일때 수산화파타이트 만을 생성한다.
- 4. 인산칼슘과 규석간의 고상반응은 진행되지 않았다.

REFERENCE

1. C J Allen, "Vitreous Tableware Bodies Containing Corundum", *Trans, Brit, Ceram, Soc.*, 63 (2)77-89 (1964).
2. J. R. Floyd, J. H Sterne III, and J. S. Deutscher, "Strength of Whiteware Bodies - Test Technique Makes a Difference", *Ceram. Age*, 82 (4)60, 62-68(1966).
3. C. R Austin, H Z. Schofield, and H. L Haldy, "Alumina in Whiteware", *J. Am. Ceram Soc.*, 28 (12) 341~54 (1946).
4. Jorgen Selsing "Ceramic Products", U. S. Pat., 2, 898, 217, August 4, 1959.
5. J. C. Heughebaent, G. Bonel and G. Montel "2nd on Inorganic Phosphorus Comfound", of Abstracts, prague Sept 1974.
6. 磯野起夫, 市古忠利, "Bone China 製造と科学", *セラミックス* 10 495, (1975).
7. 市古忠利, "セラチン製造の生物としてのりこ酸水素カルツウムを利用した磁器素地の焼成反応過程" 窯協 84 185 (1976)
8. 市古忠利, "カルニウムリソ酸鹽とアルミノ珪酸鹽の固體反応", 窯協 85 397(1977).
9. 浜野健也, 李應相, "カオリソ素地の焼き・り過程に関する研究", 窯協 80 95, (1972).
10. 浜野健也, 李應相, "カオリン-石英-長石系磁器素地の焼き・り過程に関する研究", 81 65 (1973).
11. 市古忠利 CaO-P₂O₅-カオリナイト系おける焼成反応過程石屑と石炭 152 13 (1978).
12. 市古忠利 "ポーソチャイナ素地の 焼成過程", 窯協 86 179 (1978).