

## 골회자기 소지의 제물성에 미치는 첨가제의 영향

이응상 · 이성희

한양대학교 무기재료공학과

(1989년 3월 9일 접수)

### A Study on Effect of Physical Properties of Additives to Bone China Body

Eung Sang Lee and Sung Hee Lee

Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ

(Received March 9, 1989)

#### 요 약

본 실험은 제 2 보에서 골회자기로서 물성이 비교적 양호하게 나타난 소지를 기본조성으로 하여 물성에 영향을 미치리라고 사료되는  $Al_2O_3$  및 CaO 첨가의 영향을 검토하였다. 일반적으로 자기소지의 강도를 발현시켜주는  $Al_2O_3$ 의 첨가량을 5~20 w/o 범위에서 변화시켜 골회자기 소지에서 최고강도를 나타내는 첨가량의 범위와 미세구조의 변화등을 검토하였으며 같은 방법으로 3인산석회의 이론조성에 CaO의 첨가가 골회자기 소지의 물성과 결정상의 변화 및 미세구조에 미치는 영향을 검토하였다.

#### ABSTRACT

The properties of the composition of second reports with  $Al_2O_3$  and CaO have been investigated. The amount of  $Al_2O_3$  addition was 5-20 w/o, the composition ranges of maximum strength and the microstructure have been studied. In the same method, the effects of CaO on the theoretical composition of tricalcium phosphate have been studied.

#### 1. 서 론

합성한 공업용 인산 3 석회를 이용하여 골회자기의 주된 원료를 대치하고 소성과정의 제반적 성질을 규명한 후 인산 3 석회와 천연원료의 양 및 화학조성을 규명하여 제 2 보<sup>1)</sup>에서 발표하였다.

본 실험에서는 골회자기로서 물성이 비교적 양호하게 나타난 소지를 기본조성으로 하여 물성에 영향을 미치리라고 생각되는 CaO 및  $Al_2O_3$ 의 영향을 검토하였다. 일반적으로 자기소지의 강도를 발현시켜주는  $Al_2O_3$ 의 첨가량을

5~20 w/o 범위에서 변화시켜 골회자기소지에서 최고강도를 나타내는 첨가량 범위와 미세구조변화 등을 검토하였으며 같은 방법으로 인산 3 석회의 이론조성에 CaO의 첨가가 골회자기소지의 물성과 결정상의 변화 및 미세구조에 미치는 영향등을 검토하였다.

#### 2. 시험방법

##### 2-1. 원료 및 소지조합

본 실험에서 사용한 원료는 골회 대신 합성한 인산 3 석

회를 사용하였고 천연원료로는 새창카오린, 김천규석, 안양장석을 습식으로 미분쇄하여 건조한 후 사용하였다.

소지의 조합은 제 2 보<sup>1)</sup>에서 골회자기소지로서 물성이 우수한 것으로 알려진 소지를 기본조성으로 하고 S로 표시하였다.

이 소지조성인 S에  $Al_2O_3$  와  $CaCO_3$  을 900℃에서 하소하여 얻은 CaO를 첨가제로 하여 5~20 w/o 까지 5 w/o 간격으로 변화시켜 첨가하여 소지조합을 완성하였다.

기본조성과 각 소지의 조성을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 시편제작 및 물성측정

시편의 성형은  $10 \times 10 \div 5$  mm의 크기로 1000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 행하였다. 소성은 1,200, 1,230, 1,250, 1,280℃에서 각각 30분간 유지시킨 후 로내에서 자연냉각시켰으며 이때 승온속도는 10℃/min으로 하였다. 이와같이 소성한 시편의 흡수율, 선수축율, 겉보기비중 및 꺾임강도등의 물성을 조사하였고 이때 수반되는 결정상 및 미세구조의 변화는 x-선회절분석, 전자현미경 및 편광현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전구간의 열팽창수축

Dilatometer를 이용한 온도 전구간의 열팽창 수축을

Table 1. Batch Compositions of Specimens.

composition symbol	Tri-calcium Phosphate	Se Chang Kaolin	Kim Chum Quartz	An Yang Feldspar	$Al_2O_3$	CaO
S	50	21	10	20	-	-
A 1	50	20	10	20	5	-
A 2	50	20	10	20	10	-
A 3	50	20	10	20	15	-
A 4	50	20	10	20	20	-
C 1	50	20	10	20	-	5
C 2	50	20	10	20	-	10
C 3	50	20	10	20	-	15
C 4	50	20	10	20	-	20

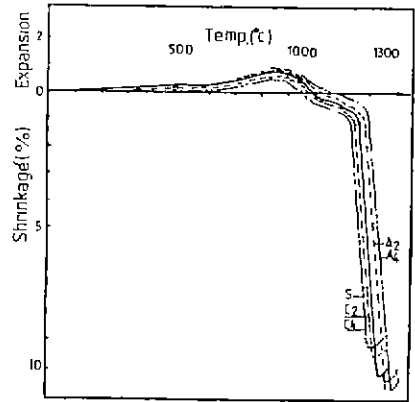


Fig.1. Thermal expansion and shrinkage curves of specimens

Fig.1에 나타내었다. CaO가 첨가된 C-series 소지는 1,000℃의 비교적 낮은 온도에서 S보다 수축진행이 비교적 빠르며 1,100℃ 부근의 급격한 수축현상도 빨리 진행된다. C-series 소지의 팽창, 수축관계는 anorthite의 생성이 주요한 원인이 되어 anorthite의 생성과 CaO의 용액의 생성이 수축시작온도와 수축량을 결정한다.<sup>2,3)</sup>  $Al_2O_3$ 가 첨가된 A-series에서는 S보다 수축진행이 늦어지는데  $Al_2O_3$ 가 anorthite 생성을 억제하거나  $Al_2O_3$  자체의 소결의 어려운 때문으로 생각된다.<sup>4)</sup>  $Al_2O_3$  첨가량이 많으면 많을수록 수축이 진행되지 않아 소결이 어렵다는 것을 알 수 있다.

3-2. 흡수율 및 선수축률

각 소지의 흡수율의 결과를 Fig.2에 나타내었다.

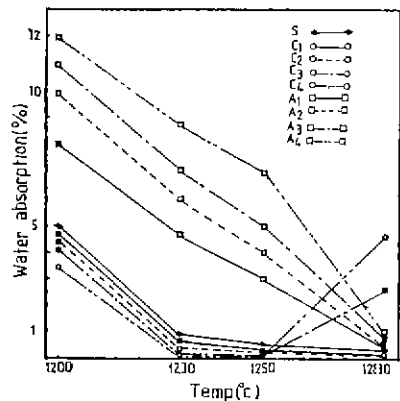


Fig.2. Water absorption of specimens.

A-series에서는 전반적으로 S보다 흡수율이 크게 나타났으며 소성온도가 높아짐에 따라 서서히 감소하여 1,280°C에서는 첨가량에 관계없이 3% 미만인 되었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 많아질수록 소결이 억제되어 1,200°C에서 A<sub>4</sub>가 최고 12%의 흡수율을 나타내며 1,250°C에서는 8%로 낮아지나 첨가량이 많을수록 흡수율이 크게 나타난다. 그러나 1,250°C에서 소결반응이 촉진되기 시작하여 1,280°C에서는 첨가량에 관계없이 약 3%의 비교적 낮은 흡수율을 보인다. 그러므로 A-series에서는 중요한 고상 반응영역은 1,250~1,200°C가 된다.

C-series에서는 1,250°C까지는 전반적으로 S보다 흡수율이 적게 나타났으며 CaO의 첨가량이 10%까지는 소성온도가 높아짐에 따라 흡수율도 적어지고 자화가 일어난다. 그러나 1,250°C 이상에서는 첨가량에 따른 변화가 크게 나타나서 15% 이상인 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 소지가 흡수율이 각각 3%와 5%로 급격하게 증가한다. 그러므로 1,250°C 이하에서의 소결촉진의 효과는 CaO의 첨가량이 증가할수록 좋으나 1,250°C의 이상에서는 CaO의 첨가한계가 10 w/o로 된다

C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>를 1,250°C 이상에서 소결할 경우 흡수율의 급격한 증가현상은 크게 두 가지로 생각할 수 있다. 첫번째는 흔히 도자기에서 발견될 수 있는 과소현상이며 이것은 미세조직적으로 pore의 팽창을 수반한다.<sup>5,6,7)</sup> 두번째는 결정상의 변화와 생성으로 주결정상이 좀더 porous한 결정상으로 전이를 하거나 이차상 생성이 주원인이 되며 미세조직적으로는 주결정상 주변에 작은 이차상들이 생성되

거나 abnormal structure가 생성되고 pore는 팽창 또는 수축되기도 한다.<sup>8)</sup> C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 소지의 팽창원인은 미세조직과 XRD 결과를 가지고 결정상의 변화부분에서 자세히 거론하겠으나 상의 전이가 주된 원인으로 생각된다. 각 소지의 선수축률의 결과를 Fig.3에 나타내었다. 선수축률과 흡수율은 밀접한 관계가 있고 반응중의 물질의 이동정도와 최적소성온도 범위를 알 수가 있다 S는 소성온도가 상승함에 따라 거의 직선적으로 수축율이 증가하며 반응이 전온도구간에서 계속 진행되는 것을 알 수가 있으며 1,280°C에서 최고 13% 수축을 한다 A-series에서는 전반적으로 S보다 작은 선수축률을 나타내며 1,200~1,300°C에서 비교적 급격한 수축을 보이고 그 이상온도에서는 선수축률이 완전하게 증가한다. 첨가량에 따른 수축현상은 전이온도 구간에서 첨가량이 많아질수록 수축이 적게 나타나며 1,230°C에서 5 w/o 첨가한 A<sub>1</sub> 소지가 선수축률이 약 12%로 S보다 약간 크게 나타날뿐 전반적으로 수축이 적게 나타나는데 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자체의 안전성과 소결의 어려움이 반응의 진행을 억제하였기 때문으로 생각된다. C-series에서는 5 w/o, 10 w/o 첨가한 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>는 1,200°C의 비교적 낮은 온도에도 약 12%의 큰 수축을 보이며 소성온도가 상승함에 따라 오히려 감소하는 경향을 보이고 있다. 1,280°C에서는 1,200°C의 수축률보다 약 3%나 작은 9% 정도를 나타내는데 이것은 수축률 차이만큼 소지가 팽창하거나 porous하게 된 것을 의미한다.

3-3. 꺾임강도 및 부피비중

각 소지의 꺾임강도를 Fig.4에 나타내었다. A-series

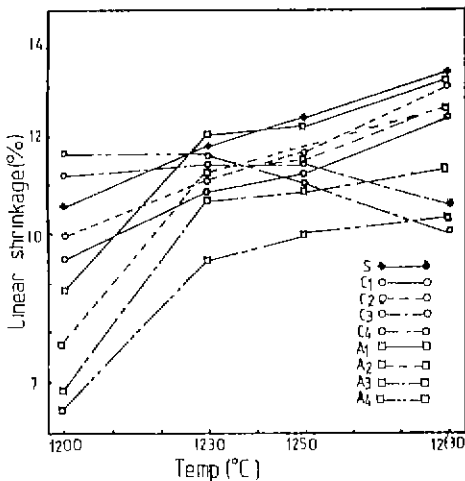


Fig.3 Linear shrinkage of specimens.

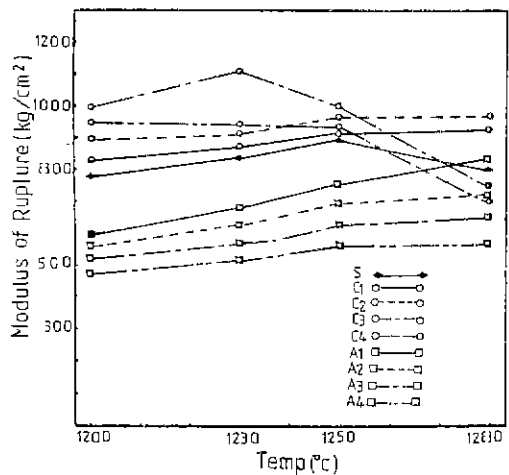


Fig.4 Modulus of rupture of specimens.

에서는 전반적으로 S 보다 강도가 작게 나타났으며  $Al_2O_3$ 의 첨가량이 많을수록 강도가 작게 나타났다. 일반적으로 자기소지에  $Al_2O_3$ 의 첨가는 강도를 증가시키는데 이와 같이 강도가 작게 나타난 것은 bone china 소지에서  $Al_2O_3$  첨가가 bone china의 주된 강도를 발현시키는  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 와 anorthite의 생성을 상대적으로 감소시키기 때문으로 생각되고 소지내의 용액의 생성을 억제하여 소지를 porous 하게 만들었기 때문으로 생각된다. 또 한가지의 주된원인은  $Al_2O_3$  첨가로 인한 생성된  $\alpha-Al_2O_3$  결정상과 주결정상과의 열팽창계수 및 이방성문제 등으로 상경계 부근이 취약해졌기 때문이라고 생각된다. C-series에서는 전반적으로 S보다 강도가 크게 나타났으며 1,250°C까지 CaO의 첨가가 증가하여 1,280°C에서 약 950 kgf/cm<sup>2</sup>의 강도를 발현한다. 15w/o 첨가한 C<sub>3</sub>는 1,230°C에서 최고 1,100kgf/cm<sup>2</sup>의 좋은 강도를 발현하고 소성온도가 상승함에 따라 강도는 서서히 감소된다. C<sub>4</sub>는 C<sub>3</sub>보다 최고 강도가 1,000kgf/cm<sup>2</sup>로 다소 작으나 C<sub>3</sub>와 같은 경향을 보이고 있다.

이와같이 전반적으로 S보다 C-series의 강도가 좋게 나타나는 것은 CaO 첨가로  $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ 와 anorthite 결정이 많이 생성되었기 때문으로 생각된다. 소성온도가 상승함에 따라 서서히 강도가 줄어드는 것은 두 가지로 생각된다. 첫번째는 용액생성이 너무 가속적으로 진행되어 matrix 부에 발포현상으로 인하여 pore가 생성되기 때문이며<sup>5,6)</sup> 두번째는 CaO 첨가로 인한 주결정상의 전이가 용이하게 되어 porous한 결정상이 형성되기 때문이다. 본실험에서는 두 가지 원인이 복합적으로 관계되었으나 미구조적인면으로 자세히 추후에 거론하겠지만 상의 전이가 강도를 저하시키는 좀더 주된 원인으로 생각된다. 각 소지의 비중을 Fig.5에 나타내었다. 기본소지인 S는 소성온도가 상승함에 따라 약간 증가를 하나 약 2.3 부근이었다. A-series에서는 비중이 비교적 큰  $Al_2O_3$ 첨가에도 불구하고 A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>단이 S보다 비중이 크게 나타났고 15 w/o 이상 첨가한 A<sub>3</sub>와 A<sub>4</sub>는 비중이 작게 나타났다. 이것은  $Al_2O_3$  첨가가 10 w/o 이하인 경우 비교적 소지가 치밀하고 첨가된  $Al_2O_3$ 의 비중 영향 때문에 S보다 비중이 크게 되었으나 15 w/o 이상이 되면 소지가 급격히 porous하게 되어  $Al_2O_3$ 의 첨가량보다 전체부피가 커지므로 비중이 작아진다고 생각된다. C-series에서는 C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>는 소성온도가 상승함에 따라 비중이 증가하고 있으나 15 w/o 이상 첨가한 C<sub>3</sub>와 C<sub>4</sub>는 1,230°C까지 약 2.4를 최대값으

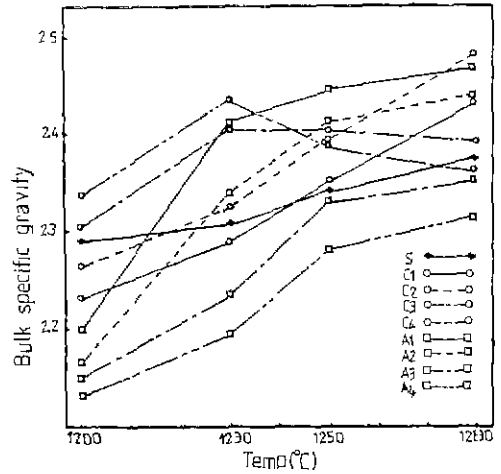


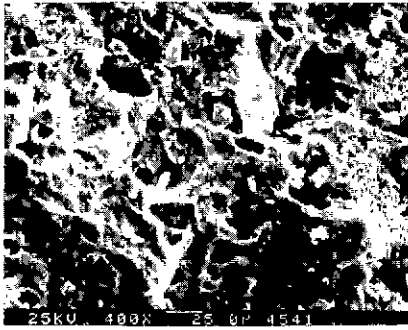
Fig. 5. Bulk specific gravity of specimens.

로 증가하다가 소성온도가 높아짐에 따라 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 비중은 흡수율 및 강도와 밀접한 관계가 있어 일반적으로 흡수율이 작고 강도와 밀접한 관계가 있어 일반적으로 흡수율이 작고 강도가 커지면 비중도 커지게 되는데 본실험에서도 각각의 data가 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

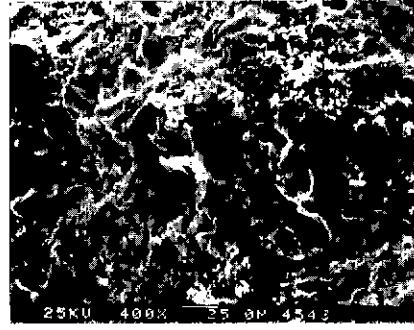
### 3-4. 미세구조 및 결정상의 변화

$Al_2O_3$ 를 첨가한 A-series의 미세구조를 Fig.6에 나타내었다. 전반적으로 porous한 조직상태를 나타내고  $Al_2O_3$  첨가량이 많아질수록 주결정주변에 corundum이 많이 생성된 것을 볼 수 있다. A-series가 전반적으로 물성이 좋지 못했던 원인으로 anorthite와 apatite의 주결정과 corundum의 결정과의 이방성으로 조직이 치밀하지 못하고 일계주변에 취약성이 발생되었기 때문이라고 생각된다. CaO를 첨가한 C-series의 미세구조를 Fig.7에 나타내었다.

A-series와 비교할 때 용액이 많이 생성되어 pore를 채워주고 있으며 치밀한 조직을 나타내고 있다. CaO를 15 w/o 첨가한 C<sub>3</sub>의 경우 1,250°C까지 pore가 줄어들어 이 온도까지 소결이 잘 진행되는 것을 알 수 있으나 1,280°C에서는 pore가 팽창되지 않으나 이상조직이 발견되고 있다. 앞서 고찰했던 바와같이 1,280°C에서 소성한 시편의 흡수율이 급격히 증가하고 강도가 저하했던 원인이 과소에 의한 pore 팽창의 영향보다 이상조직의 생성의 영향이 더욱 큰것을 알 수 있다. 좀더 자세한 고찰을 위해 시편을 약 3μm의 비막으로 만들어 미세조직에 미치는 조

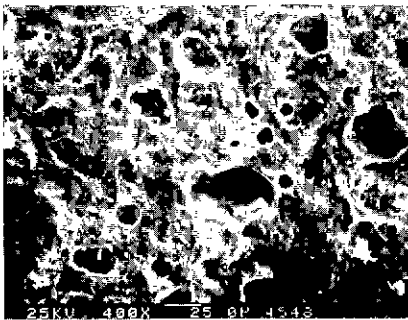


A<sub>3</sub>-1250°C

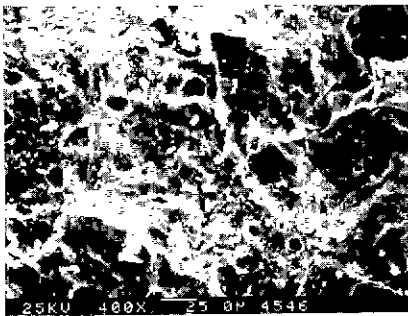


A<sub>1</sub>-1250°C

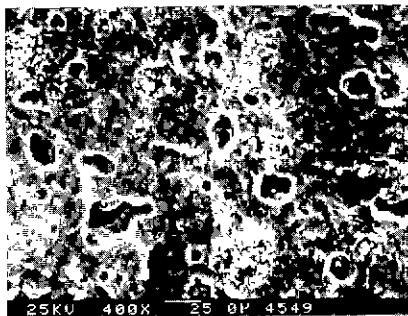
Fig. 6. Scanning electron micrographs of specimens



C<sub>8</sub>-1230°C



C<sub>9</sub>-1250°C

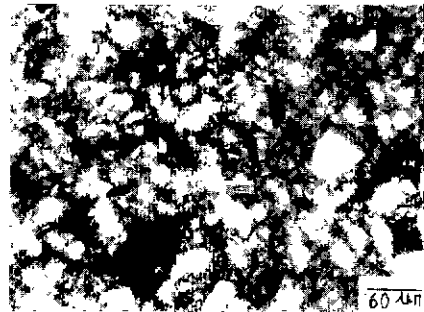


C<sub>1</sub>-1280°C

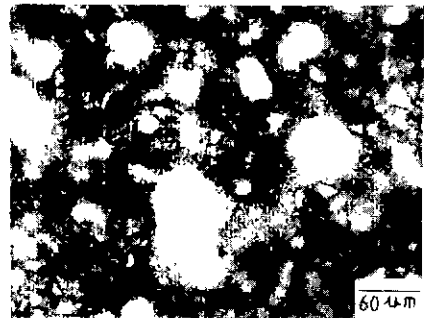
Fig. 7. Scanning electron micrographs of specimens

성의 영향을 투과현미경으로 관찰하여 Fig. 8에 나타내었다.

소성온도가 1, 250°C 일때 CaO 첨가량이 많아질수록 주결정상이 발달하여 약 40 μm에서 70 μm의 급격한 입자의 성장을 수반한다. 또한 검은점으로 나타나는 이차성 조직이 많이 분포하는 것을 알 수 있으며 첨가량이 많을수록 이삼입자 성장 및 이차상형성이 용이하게 되는 것을 알



C<sub>1</sub>-1250°C



C<sub>4</sub>-1250°C

Fig 8 Microphotographs of specimens

수 있다. Fig.9에 소성온도에 따른 미세조직의 변화를 나타내었다. CaO를 15 w/o 첨가한 C<sub>3</sub>는 소성온도가 높아짐에 따라 주결정상의 성장이 일어나서 1,230°C에서 약 40 μm의 크기가 1,280°C에서는 60 μm 정도가 된다. 가장 현저하게 미세조직이 변하는 것은 점으로 나타내는 이차상 조직의 생성이다. 1,250°C까지는 그다지 생성량이 많지는 않으나 1,200°C가 되면 이차상이 급격히 생성되는 것을 알 수 있다. 이차상의 크기도 약 10 μm 정도였던 것이

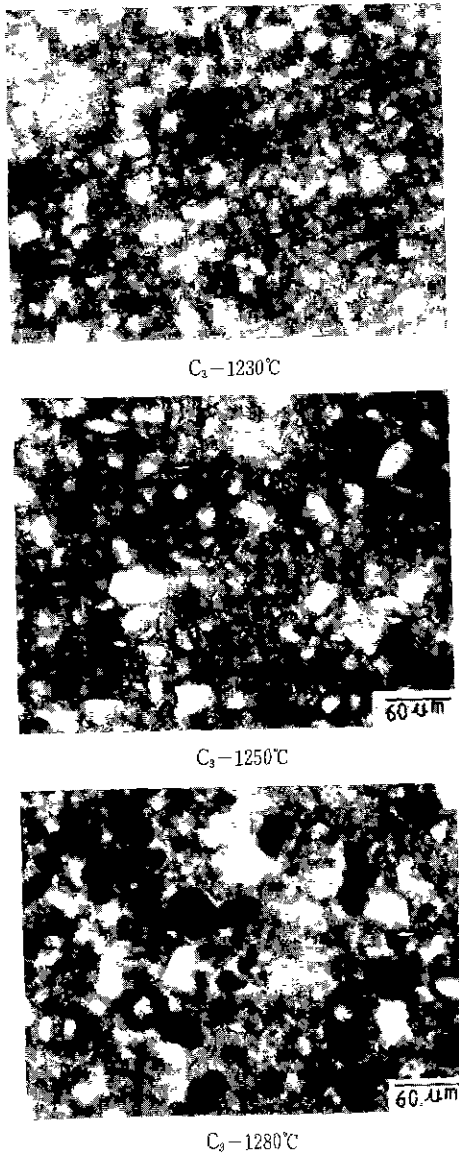


Fig.9. Microphotographs of specimens.

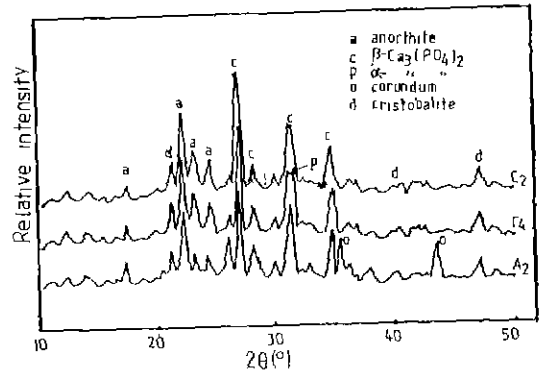


Fig.10. X-ray diffraction patterns of specimens.

60 μm 정도로 성장이 된다. 이상의 결과에서 CaO 첨가가 15 w/o 이상인 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>의 시편이 1,200°C에서 급격히 흡수율이 증가하고 제반물성이 나빠져가는 것은 이차상의 생성이 주된 원인이라는 것을 알 수 있었다. 이차상의 조성을 알기위해 각 시편을 XRD로 조사하여 Fig.10으로 나타내었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 10 w/o 첨가된 A<sub>2</sub>시편은 anorthite, β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 주결정과 cristobalite 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가로 인한 corundum 결정이 생성되었다. CaO가 10 w/o 첨가된 C<sub>2</sub>시편은 anorthite, β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 주결정과 cristobalite 결정이 생성되어 A-series와 달리 첨가된 CaO 단독으로 유리되어 있지 않고 화합물로 존재하였다. CaO가 20 w/o 첨가된 C<sub>4</sub>시편은 C<sub>2</sub>시편과 같은 결정이 생성되고 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 고온형인 α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>가 생성되는 것을 알 수 있다. β-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 hexagonal 구조로 비중이 3.49이며 a<sub>0</sub>=12.887 Å, c<sub>0</sub>=18.691 Å이며 α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>는 monoclinic 구조로 비중이 2.863이며 a<sub>0</sub>=12.887 Å, b<sub>0</sub>=27.280 Å, c<sub>0</sub>=15.219 Å으로 고온형으로 전이가 되면 비중도 줄어들고 molar volume이 크게 늘어나므로 팽창이 수반되는 것을 알 수 있다. 그러므로 C-series의 이상구조는 α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 결정이며 이 결정의 생성이 급격한 팽창을 수반하여 1,280°C의 비교적 높은 소성온도에서도 오히려 치밀하지 못하게 된다.

#### 4. 결론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 효과는 생성된 corundum 결정과 주결정의 일팽창계수 차이로 인하여 물성에 오히려 좋지 못한

다.

2. CaO의 첨가효과는 용액형성 및 주결정생성의 촉진으로 물성에 좋은 영향을 주며 CaO는 단독으로 존재 또는 유리되지 않으며 화합물로 존재하였다.

3. CaO를 15 w/o 첨가하고 1,230°C에서 소성하였을 경우 1,100°C에서 소성하였을 경우 1,100 kfg/cm<sup>2</sup>의 좋은 강도를 나타내었다

4.  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>의 생성은 CaO의 첨가량에 영향을 받으며 molar volume 팽창으로 조직이 치밀하지 못하게 되었다.

#### 참고문헌

1. 李應相, 李晟熙, “骨灰磁器素地 및 燒成過程에 關한 研究”, 한국요업학회지, **26**, (1) 1989.
2. 市古忠利, “セラチン製造の副生としてのリン酸水素カルシウムを利用した磁器素地の燒成反應過程”, 窯協, **84**, (185) 1976.
3. 磯野越夫, 市古忠利, “ボーンチャイナの製造と科學”, セラミックス, **10**, (495) 1975.
4. 望月敬一, 市古忠利, 磯野越夫, “ボーンチャイナ素地の燒成過程における石英添加の影響”, 窯協, **5**, (218) 1977.
5. J.R.Floyd, J.H.Sterne III, and J.S.Dentscher, “Strength of Whiteware Bodies - Test Techniques Makes a Difference”, *Ceram. Age*, **82**, (62-68) 1966.
6. C.R.Austin, H.Z.Schofield and H.L.Haldy, “Alumina in Whiteware”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, (341-54) 1946.
7. J.C.Heugheboent, G.Montel, “Abstracts of Inorganic Phosphorus Comfound”, Prague sept. 1974.
8. 이응상, 임대영, “Barium Titanate를 고상반응으로 합성할 때 수반하는 팽창과 상과의 관계”, 한국요업학회지, **24** (484-490) 1987.