

골회자기의 소지 및 소성과정에 관한 연구

이응상 · 이성희

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1988년 12월 14일 접수)

A Study on Compositions and Firing Temperature of Bone China Body

Eung-Sang Lee and Sung-Hee Lee

Dept. of Inorganic Materials of Hanyang Univ.

(Received December 14, 1988)

요 약

인산 3 석회와 카올린, 규석, 장석을 이용하여 골회자기 소지의 조성범위를 밝혀내기 위하여 인산석회를 40~55%의 범위에서 변화시켰으며 3 각좌표에서 카올린, 규석, 장석을 변화시켜 조합하였다.

이 조합소지를 1200°C, 1230°C, 1250°C, 1280°C에서 각각 소성한 시편을 제반성질을 조사 검토하여 골회자기에 적합한 조성범위 및 소성온도를 규명할 목적으로 시험하였다.

ABSTRACT

In order to define the composition range of bone china body with use of calcium phosphate, kaolin, quartz and feldspar as raw materials, we varied calcium phosphate from 40 to 55 wt/o and selected basic composition by the change of raw materials in ternary system.

After these bodies were fired at 1200°C, 1230°C, 1250°C and 1280°C their properties were closely tested to determine the compositions and firing conditions of bone china body.

1. 서 론

골회자기에 관한 연구의 일환으로 제 1¹⁾보에서 합성한 인산 3 석회 원료와 천연원료인 카올린, 규석, 장석, 석회 석파의 반응에서 소성온도의 변화에 따른 생성물을 검토하였다. 인산 3 석회, 장석, 규석, 카올린의 4 성분으로 이루어지는 골회자기 소지의 조성범위를 밝혀내기 위하여 인산 3 석회를 40~55wt/o 범위에서 변화시켰으며 3 각좌표에서 카올린, 규석, 장석을 변화시켜 조합하였다. 이 조

합소지를 1200°C, 1230°C, 1250°C, 1280°C에서 각각 30분씩 소성하였다. 이와같이 소성한 골회자기 소지의 조성에 따른 변화와 소성온도에 의한 변화에 대하여 제반성질을 조사검토하여 골회자기에 적합한 조성범위 및 소성온도 범위를 규명하는 것을 목적으로 하였다.

2. 시험방법

2-1. 원료의 처리

본 실험에서 사용한 주원료인 인산석회는 합성한 인산 3석회를 사용하였고 세창카오린, 김천규석, 안양장석을 습식으로 미분쇄하여 건조시킨 것을 사용하였다. 화학분석표는 제 1⁴보에서 나타내었다.

2-2. 소지조합, 시편성형 및 조성

소지조합은 인산3석회 원료를 40w/o, 45w/o, 50w/o, 55 w/o로 변화시켜 고정시키고, Fig.1 과 같이 조합범위를 3 각좌표에서 정하고, 카올린, 규석, 장석을 변화시켰다. 소지조합 1, 2, 3, 4, 5의 각각의 조성표는 Table 1, 2, 3, 4 에 나타내었다.

시편성형은 10×10×≐5 mm 의 크기로 금속형틀에서 1,000 kgf/cm²의 압력을 가하여 성형하였다.

소성은 시편을 각각 1200℃, 1230℃, 1250℃, 1280℃의 온도에서 30 분 유지하였고 이때 승온속도는 10℃/min 이었다. 이와같이 소성한 시편은 흡수율, 선수축율, 겉보기 비중, 꺾임강도등 물성을 조사하였고 X 선 회절분석, 전자현미경으로 미구조를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 열팽창 수축

조성에 따른 열팽창수축을 Fig.2 에 나타내었다. 인산 3 석회 첨가량에 관계없이 전반적으로 같은 경향을 보이고 있다. 즉 500℃까지는 거의 변화가 없고 600℃부근에 나타나는 약한 팽창은 규석분의 전이에 의한 것으로 생각된다. 900℃ 부근에 나타나는 작은 수축현상은 anorthite 생

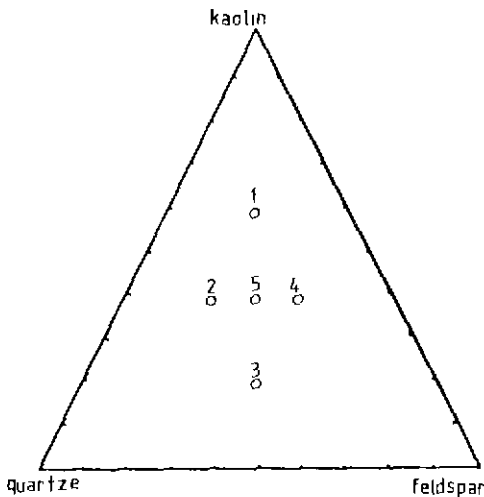


Fig.1. Compositions of the bone china bodies

성에 의한 것으로 추정된다.^{5,6,7)} 인산염과 규산염이 공존하고 있는 계에서의 anorthite 생성은 인산염쪽보다 규산염의 반응이 늦기때문에 약 900℃ 부근에서 생성이 시작

Table 1. Composition of the Bone China Bodies(wt %)

Sample No Raw materials	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	40	40	40	40	40
Kaolin	36	24	12	24	24
Quartz	12	24	24	12	18
Feldspar	12	12	24	24	18

Table 2. Composition of the Bone China Bodies(wt %)

Sample No Raw materials	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	45	45	45	45	45
Kaolin	33	22	11	22	22
Quartz	11	11	22	22	16.5
Feldspar	11	22	22	11	16.5

Table 3. Composition of the Bone China Bodies(wt %)

Sample No Raw materials	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	50	50	50	50	50
Kaolin	30	20	10	20	20
Quartz	10	10	20	10	15
Feldspar	10	20	20	10	15

Table 4. Composition of the Bone China Bodies(wt %)

Sample No Raw materials	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	55	55	55	55	55
Kaolin	27	18	9	18	18
Quartz	9	9	18	18	13.5
Feldspar	9	18	18	9	13.5

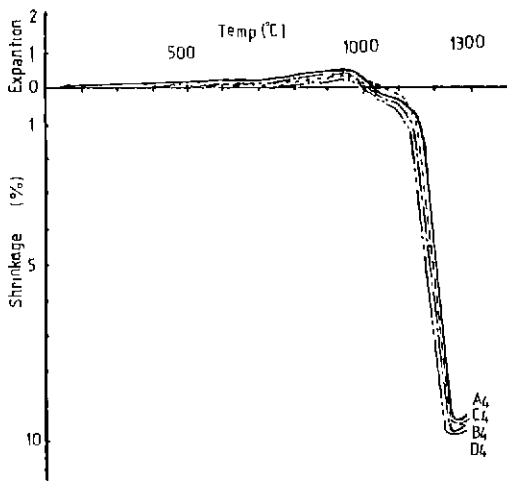


Fig. 2. Thermal expansion and shrinkage curves of the bone china bodies.

되어 1,000°C 부근에서 활발하게 된다.^{2,3,6)} 그러므로 1,000°C 부근에서 약간의 수축이 시작되는 이 온도에서 anorthite 가 상당량 생성되기 때문에 사료된다. 1100°C 부터 1200°C 사이에서 수축현상은 소지성분중에 장석분으로부터 액상이 생성되고 생성된 액상이 기공을 메꾸는 소결현상이 일어나기 때문으로 사료되며 온도상승과 더불어 액상이 증가되므로 1,200°C 이후에서는 수축이 현저하게 일어난다.

3-2. 흡수율 및 선수축

Fig. 3에 흡수율을 나타내었다. 인산석회가 40%로 고정된 A-Series의 경우 규석의 양과 장석의 양이 소결과 정에서 중요한 인자로 작용하고 있는 것을 알 수 있다. 즉, 규석의 양이 24 w/o 인 A-2가 12 w/o 인 A-1보다 소결이 지연됨을 알 수 있다.

규석의 양이 증가하면 증가할수록 소결은 어렵게 되어 흡수율은 크게 나타난다.^{4,6)} 용액을 형성시키는 장석의 양은 소결촉진에 가장 중요한 성분으로 그 양이 24 w/o 인 A-3와 A-4는 1,200°C인 비교적 낮은 온도에서 5% 미만의 흡수율을 나타내며 1,230°C 이상에서는 흡수율이 1% 미만의 치밀한 소지가 된다. 이것은 1,200°C에서도 용액이 생성되며 특히 1,230°C 부근에서 용액생성이 급증하게 되기때문으로 사료된다. 규석양이 24 w/o 인 A-4가 규석양이 18 w/o로 비교적 작은 A-5보다 소결이 진행되는 것은 장석량이 각각 24 w/o와 18 w/o로 A-4가 많기 때문이다. 그러므로 골회자기 소지의 소결에 가장 큰

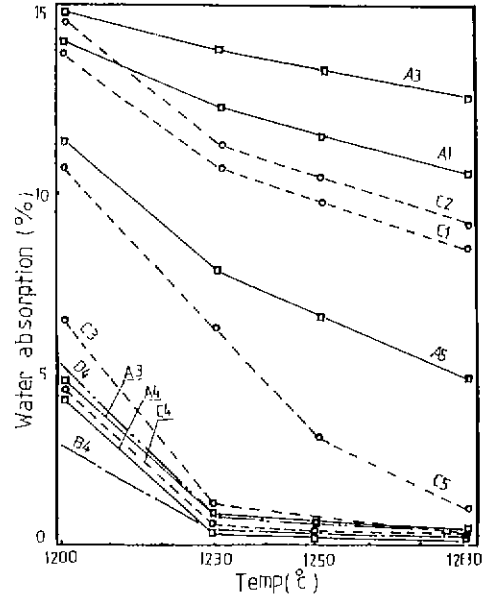


Fig. 3. Water absorption of the fired bone china bodies.

영향을 주는 것은 장석이라고 말할 수 있다. 또한 인산 3 석회 양이 증가되면 약간 소결촉진의 효과는 있으나 장석의 양이 상대적으로 줄어들어 용액에 의한 급격한 흡수율을 감소는 기대하기가 어렵게 되므로 인산 3 석회의 양에 상관없이 장석의 양은 20 w/o 이상이어야 한다. 선수축율을 Fig. 4에 나타내었다. 선수축율이 일어나는 것은 성형체의 개기공의 이동등이 주된 원인이다. 전반적으로 1,230°C까지는 급격히 증가하다가 1,230°C 이상에서는 완만한 선수축율을 보이고 있다. 또한 흡수율에서 고찰한 바와 마찬가지로 장석의 양에 따라 수축이 진행되는 것을 알 수 있다. 이것은 1,200°C 이상에서 장석으로부터 다량의 glass matrix가 형성되어 기공을 채우기 때문이며 1,230°C 이상에서는 glass matrix에 의한 반응이 서서히 진행되기 때문으로 사료된다. 그러므로 소성반응에서 일어나는 수축현상은 장석이 주된 요인이고 인산 3 석회는 부원인이 된다.

3-3. 꺾임강도 및 겉보기비중

꺾임강도는 Fig. 5에 나타내었다. 꺾임강도는 1,200°C 부터 1,250°C까지는 조성에 관계없이 증가되고 있으나 1,280°C에서는 꺾임강도가 저하되는 것을 볼 수 있다. 이는 3-1 열팽창에서도 언급한 바와같이 1,200°C 부근에서 액상생성이 진행되다가 1,250°C 부근에서 급격한 액상생성

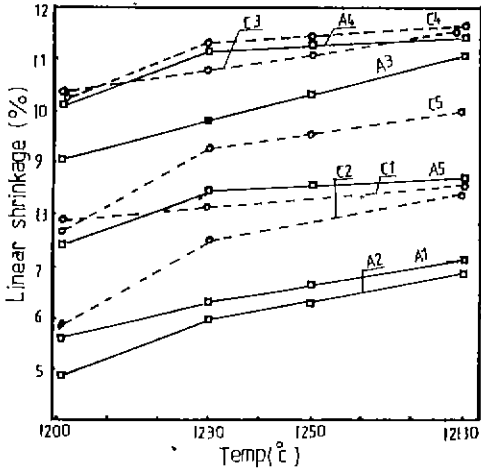


Fig. 4. Firing shrinkage of the bone china bodies.

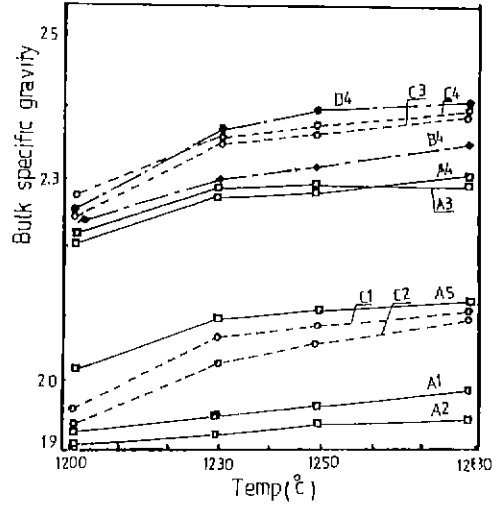


Fig. 6. Bulk specific gravity of the fired bodies.

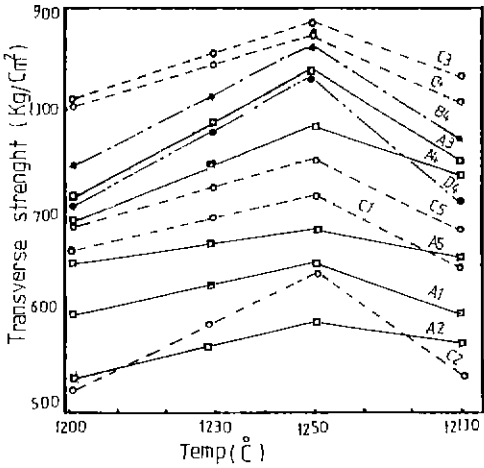


Fig. 5. Transverse strength of the fired bodies.

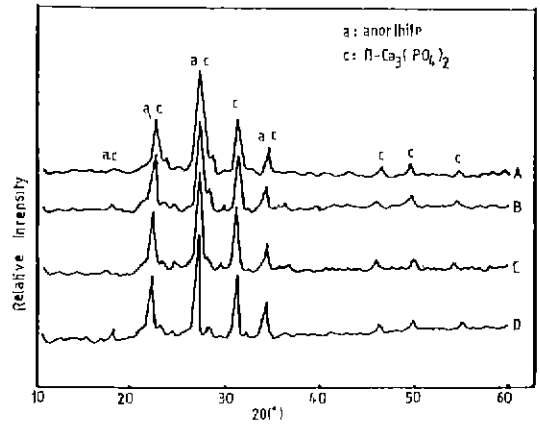


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the bone china bodies.

의 증가로 소지에 치밀화가 이루어져서 골회자의 특성인 쪼임강도가 급격히 증가되는 것으로 생각되며 또한 이 현상은 Fig. 8에서 A₄, C₄의 미세구조변화에서도 조적에 치밀화를 보이고 있다. 반면에 1,280°C에서 쪼임강도는 저하되고 있는데 이는 용액생성의 과다로 glass matrix 부분이 지나치게 많이 생성되어 쪼임강도에 저해를 주는 것으로 사료된다. 쪼임강도가 가장 큰 1,250°C에서 C-3은 규석만 20 w/o의 조성으로 일반 자기에서와 마찬가지로 자화가 이루어진 상태에서는 석영이 많은 소지가 쪼임강도가 크게 된다는 이론을 잘 보여주고 있다. 겔보기비중을 Fig. 6에 나타내었다. 이것을 보면 소성전에 입자가 치밀

하지 못하여 소지의 치밀화와 더불어 겔보기 비중이 증가되는 것으로 생각되는데 Fig. 6에서도 쪼임강도와 같이 액상의 발달과 더불어 겔보기비중이 커지는 것을 보이고 있다.

3-4. 미세구조 및 X 선회절시험

소지중의 결정상이나 미세구조를 관찰하기 위하여 주사형 전자현미경과 X 선회절시험을 행하였다. Fig. 7은 1,250°C에서 소성한 각조성의 X 선회절분석 결과이다. 이는 원료조성에 관계없이 주결정상이 β-Ca₃(PO₄)₂와 anorthite임을 알 수 있다. 이 결과에서 도자기의 기본 3 성분체와 인산염과의 소성과정의 변화를 다음과 같이 정

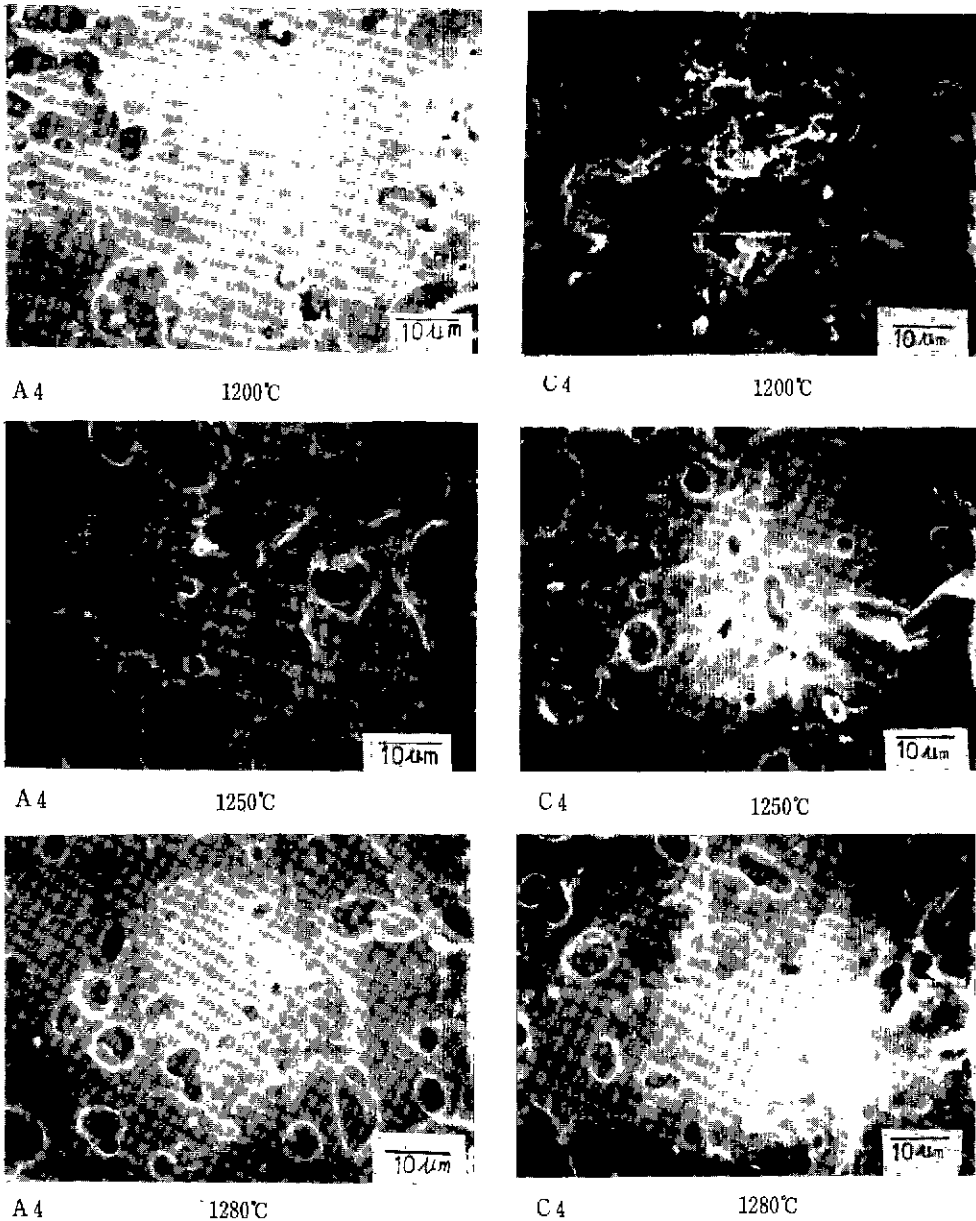


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the bone china bodies.

라할 수 있다. 900°C에서 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 로 전이되고 kaolin에서 metakaolin이 생성되며 첨가되는 장석의 종류에 따라 anorthite, albite, orthoclase, microcline이 존재한다. 규석은 tridymite로 존재한다. 1,100°C에서는 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 의 생성이 증가하며 meta-kaolin과 장석류가 서서히 녹아 용액을 형성하여 glass

matrix로 된다. 1,200°C에서 용액형성이 증가되면서 수축과 더불어 상대적으로 kaolin과 장석류가 감소되며 1,250°C에서는 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, anorthite, cristobalite가 주결정인 소지가 된다. Fig.8에 이 구조를 나타내었다. A₄나 C₄ 소지는 온도에 따라 같은 양상으로 변화하고 있다. 즉 골회자기의 미세구조는 조성의 영향보다 온도의 영

량이 크다. 1,200°C에서는 아직 반응이 많이 진행되지 않아 상당히 기공이 많은 조직을 나타내고 있다. 소성온도가 높아지면 glass 양이 증가하면서 소지가 치밀해지고 1,250°C에서 적당량 생성된 glass matrix 가 결정을 완전히 결합시켜주기 때문에 앞서 고찰한 바와같이 최대강도를 발현한다. 1,280°C가 되면 소지는 더욱 치밀해져서 기공의 양도 줄어들지만 과잉의 glass matrix 가 생성되어 강도는 1,250°C보다 떨어지게 된다. 이 원인은 과잉으로 생성된 glass matrix 가 냉각되는 도중 결정과의 열팽창계수 차이로 인하여 입자와 입자 사이에 미세균열이 형성되어 강도에 좋지않은 영향을 주거나 과잉의 glass matrix 가 grain 의 sliding 현상을 일으켜 강도가 작게 나타난다고 생각한다. 그러므로 glass matrix 가 되는 원료의 선택이 중요하게 된다.

4. 결 론

합성한 인산 3 석회를 이용한 골회자기 소지의 소성 과정에 관한 결과는 다음과 같다.

- ① 시험결과를 종합하여 보면 골회자기는 조성이 인산 3 석회 50 w/o, 카올린 20 w/o, 장석 20 w/o, 규석 10 w/o 인 소지를 1,250°C에서 소성할때가 가장 양호하였다.
- ② 소지의 변화는 1,100°C 부근에서 용융물이 생성되고 주결정상은 β -Ca₃(PO₄)₂, anorthite 였다.
- ③ 소지의 강도나 결정상의 변화는 조성상의 영향보다

소성온도의 영향이 더욱 크다.

REFERENCE

1. 이용상, 이성희, "Calcium Phosphate와 Kaolin, Quartz, Feldspar, Limstone 과의 이성분계 소성에 관한 연구", 요업학회지 25(5) (1988).
2. C.R.Austin, H.Z.Schofield and N.L.Haldy, "Alumina in Whiteware", *J. Am. Ceram. Soc.*, 28(45) (1946).
3. J.R.Folyd, J.H.Sterne III, and J.R.Deutscher, "Serength of Whiteware Bodies—Test Techinque Mokes a Difference", *Ceram. Age*, Vol.82, No.62~68 (1966).
4. Jorgen Selsing, "Ceramic Products", U.S.Pat, Vol.2, No.217, August 4, (1959).
5. W.L.De Keyser, "Proc. 8th Conf. on the Silicate Ind.", Akademi are Kicdo, No.132, (1966).
6. 市古忠利, "セラチソ製造の副生物としていこ酸水素カルシウムを利用した磁器素地の焼成反應過程", 日窯協, 84(85) (1976).
7. 市古忠利, "骨りこを使用したポーソチセケ素地の焼成過程", 日窯協, 85(1) (1977).
8. 浜野健也, 李應相, "カオリソ素地の焼き締過程に関する研究", 日窯協, 80(95) (1972).