

## 지르코니아-휠스페리트복합사기피복용 지르콘유약의 조성에 대한 연구

채영숙, 박성혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《현시기 과학기술을 발전시키는데서 나서는 중요한 문제는 무엇보다도 원료와 연료, 동력문제를 해결하기 위한 과학기술적문제를 푸는것입니다.》(《김정일선집》증보판 제11권 134페이지)

제사공정들에서 쓰이는 고치실모으개는 사용과정에 초기에 0.2mm였던 구멍이 확공되어 못쓰게 되는데 그것의 재생방도는 내마모특성이 좋은 지르콘유약을 입히고 다시 구멍을 내는것이다.[1, 2] 이런 방법으로 재생하면 고치실모으개의 생산원가를 낮출수 있다.

우리는 제사공정에 확공되거나 마모된 부분품들의 재리용가능성을 확정하기 위한 연구를 하였다.

### 1. 기초유약의 배합조성선정

유약원료로는 장석과 대리석, 마그네사이트를 리용하였는데 그것의 화학조성과 함량은 표 1과 같다.

표 1. 유약원료들의 화학조성과 함량

원료	함량/%						작열감량	계
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O		
장석	2.60	14.29	0.65	1.06	1.5	9.70	—	99.80
대리석	1.4	1.80	1.21	48.78	0.71	—	45.60	99.50
마그네사이트	1.02	0.08	0.31	0.28	46.00	—	52.83	100.52

표 1에서 보는바와 같이 장석에는 Na<sub>2</sub>O가 9.70%, 대리석에는 CaO가 48.78%, 마그네사이트에는 MgO가 46.00% 포함되어여있다. 대리석을 리용하는것은 대리석이 석회석보다 순도가 높고 석회석에는 CaO성분외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>성분과 같은 불순물이 들어있으므로 유약의 녹음온도가 높아지고 색깔이 누런색으로 변하기때문이다.

유약은 녹음온도가 낮으면서 퍼짐성이 좋아야 고치실모으개의 미세한 구멍을 메울수 있다. 물론 유약을 입히고 구멍을 다시 내야 하지만 1차적으로 고치실모으개의 확공된 구멍을 메우지 못하면 작은 크기의 구멍을 낼수 없다. 여기로부터 1차적으로 유약의 녹음온도를 낮추고 퍼짐성을 좋게 하기 위한 배합조성을 선정하기 위한 실험을 하였다.

장석에 대리석과 마그네사이트를 첨가하면서 유약의 녹음온도와 적식각을 측정하였다. 유약의 녹음온도는 유약원료들을 10 000구멍/cm<sup>2</sup>채에 통과되게 즉 63μm이하 되게 분쇄하고 여기에 3% 폴리비닐알콜(PVA)용액을 7% 첨가한 다음 성형, 열처리할 때 유약의 녹음

상태를 육안으로 측정하였다. 이때 시편의 크기는 직경 5mm, 높이 5mm이며 성형압력은 30MPa이다. 유약결면이 녹아서 더이상 퍼지지 않을 때의 온도를 녹음온도로 평가하였다. 이때 녹은 유약의 적심각은 치밀한 알루미늄사기판위에 유약시편을 놓고 녹인 다음 더이상 퍼지지 않을 때의 퍼짐각을 측정하는 방법으로 평가하였다.

먼저 장석에 대리석을 첨가하면서 녹음온도와 적심각을 측정하였다. 대리석첨가량에 따르는 유약의 특성변화는 표 2와 같다.

표 2. 대리석첨가량에 따르는 유약의 특성변화

특성	첨가량/%					
	0	2	4	6	8	10
녹음온도/°C	1 220	1 200	1 180	1 160	1 140	1 140
적심각/(°)	55	51	47	42	38	36

표 2에서 보는바와 같이 대리석첨가량이 증가함에 따라 유약의 녹음온도는 1 220°C에서 서서히 낮아진다. 녹음온도가 1 220°C인 장석이 대리석첨가량이 증가함에 따라 더 낮은 온도에서 녹는것은  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계에  $\text{CaO}$ 성분이 첨가되면서 저융점용해물이 형성되기때문이다. 대리석첨가량이 증가하면  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계와  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계저융점용해물이 형성되게 된다. 이러한 저융점용해물이 형성되면 유약의 끈기가 낮아지고 퍼짐성이 좋아지면서 적심각이 작아진다.

장석에 대리석을 첨가하면 각종 저융점용해물이 형성되면서 여기에서 규회석과 회장석과 같은 칼시움결정들이 석출되게 된다. 새로운 칼시움계결정상들이 석출되면서 유약의 기계적세기가 높아지는데 칼시움계결정상들은 기계적세기뿐만아니라 내열성이 높으므로 팽각과정에 생기는 실금현상도 방지하게 된다. 대리석함량이 8%이상일 때에는 유약의 녹음온도가 더이상 낮아지지 않으므로 대리석의 합리적인 첨가량을 8%로 정하였다.

다음으로 장석에 대리석을 8% 첨가한 배합물의 마그네사이트첨가량에 따르는 특성변화는 표 3과 같다.

표 3. 배합물의 마그네사이트첨가량에 따르는 특성변화

특성	첨가량/%					
	0	2	4	6	8	10
녹음온도/°C	1 140	1 130	1 120	1 110	1 110	1 100
적심각/(°)	36	32	28	24	20	20

표 3에서 보는바와 같이 마그네사이트첨가량이 10%까지 증가함에 따라 녹음온도는 1 140°C에서 1 110°C까지, 적심각은 36°에서 20°까지 작아진다. 마그네사이트첨가량이 증가함에 따라 녹음온도가 낮아지고 적심각이 작아지는것은 장석과 대리석으로 된 용융물에  $\text{MgO}$ 성분이 혼합되면서  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계저융점용해물이 형성되기때문이다. 즉  $\text{MgO}$ 성분이 첨가되면 근청석( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )과 휠스페리트( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), 규산마그네슘( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )과 같은 내열성과 기계적세기가 높은 결정상들이 형성된다. 마그네사이트를 8% 이상 첨가하면 녹음온도와 적심각에서의 변화가 없기때문에 합리적인 마그네사이트첨가량을 8%로 정하였다.

## 2. 유약의 특성에 미치는 지르콘의 영향

장석 84%에 대리석 8%, 마그네사이트 8%를 첨가한 유약원료에 지르콘첨가량을 21%까지 변화시키면서 유약의 특성값들 즉 지르콘첨가량에 따르는 유약의 녹음온도와 적심각, 구부림세기와 내열성, 열팽창계수를 측정하였다.

지르콘첨가량을 변화시키면서 제조한 유약에 3% PVA용액을 15% 첨가하여 6mm×6mm×50mm크기의 반죽상태의 성형품을 1 150℃에서 녹여서 만들었다. 다음 알루미늄사기판위에 열적으로 안정한  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 5mm두께로 깔고 성형품을 그우에서 녹이고 금강석연마판에서 4mm×4mm×40mm크기로 가공하여 리용하였다. 지르콘유약의 구부림세기는 3점구부림측정장치로, 열팽창계수는 UBD만능열팽창계로 측정하였다.

지르콘첨가량에 따르는 내열성변화를 고찰하기 위하여 구부림세기측정시편을 850℃에서 20min간 유지한 다음 공기속에서 냉각시킬 때 실금이 발생할 때까지의 가열랭각회수로 평가하였다.

유약원료의 지르콘첨가량에 따르는 특성변화는 표 4와 같다.

표 4. 유약원료의 지르콘첨가량에 따르는 특성변화

특성	지르콘첨가량/%							
	0	3	6	9	12	15	18	21
녹음온도/℃	1 100	1 130	1 150	1 170	1 190	1 210	1 230	1 250
적심각/(°)	20	22	24	26	28	30	32	34

표 4에서 보는바와 같이 지르콘첨가량이 증가함에 따라 유약원료의 녹음온도와 적심각은 선형적으로 증가한다. 이것은 지르콘자체의 녹음온도가 높기때문이다.

다음으로 지르콘첨가량(21%까지 3%간격으로 증가)에 따르는 지르콘유약의 특성변화는 그림과 같다.

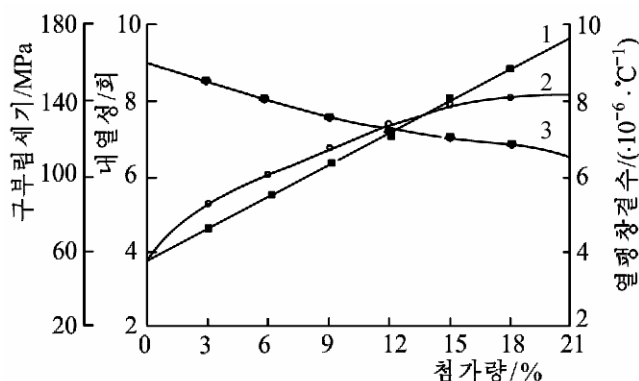


그림. 지르콘첨가량에 따르는 지르콘유약의 특성변화  
1-구부림세기, 2-내열성, 3-팽창계수

그림에서 보는바와 같이 지르콘첨가량이 증가함에 따라 구부림세기는 급격히 증가한다. 이것은 지르콘함량이 증가할 때 미세결정이 균일하게 분포되어 기계적세기를 높이기때문이다.

지르콘을 첨가한 유약 즉 결정화유리는 결정핵역할을 하는 지르콘함량이 증가할수록 기계적세기가 세지게 된다.

지르콘첨가량이 증가함에 따라 기계적세기는 세지고 열팽창계수는 작아지면서 내열성도 높아진다. 다시말하여 지르콘유약의 모든 특성들이 좋아진다.

## 맺 는 말

구멍이 확공되어 못쓰게 된 지르코니아-휠스페리트복합사기질 고치실모으개의 재생을 위한 지르콘유약의 배합조성은 장석 84%, 대리석 8%, 마그네사이트 8%이며 유약에 대한 지르콘의 합리적인 첨가량은 18%이다.

지르콘을 18% 첨가한 유약의 구부림세기는 140MPa, 열팽창계수는  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이다.

## 참 고 문 헌

[1] Xin Guo et al.; J. Am. Ceram. Soc., 86, 11, 1867, 2004.

[2] 黄校先 等; 中國建材, 3, 75, 2013.

주체108(2019)년 4월 5일 원고접수

## On the Composition of Zircon Glaze for Covering of Zirconia-Fils Jerit Compound Porcelain

*Chae Yong Suk, Pak Song Hyok*

The mixture composition of zircon base glaze is 84% of feldspar, 8% of marble and 8% of magnesite and the reasonable additive amount of zircon is 18%.

The bending strength and the thermal expansion coefficient of glaze added zircon are 140MPa and  $6.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectively.

Key words: zircon, glaze