

츠지구 지르콘광의 소결특성에 대한 연구

리현경, 채영숙

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《금속공업과 화학공업은 경제강국을 떠받드는 쌍기둥이며 금속, 화학공업을 발전시키는것은 경제건설과 인민생활향상을 위한 중요한 담보입니다.》

지르콘광은 기능성사기재료제조의 기본원료이다.[1, 2] 우리 나라에는 지르콘광이 많이 매장되어있는데 특히 츠지구 지르콘광은 내마모성이 좋은것으로 하여 기계기능성사기 제조용재료로 널리 리용되고있다.

우리는 츠지구 지르콘광으로부터 내마모성이 우수한 지르코니아-휠스페리트복합기능성사기를 제조하기 위하여 그것의 소결특성을 고찰하였다.

실험 방법

먼저 츠지구 지르콘광(모래)의 화학적조성과 상분석, 물리적특성을 고찰하였다.

다음 츠지구 지르콘광을 분쇄하고 선별한 다음 자석처리하여 1차적으로 철분을 제거하고 다음 5% HCl용액속에서 2h간 끓여서 나머지철분을 제거한다. 다음 이온수로 세척하고 건조시켰다. 건조시킨 지르콘에 3% 폴리비닐알콜용액 7%를 첨가하여 균일하게 혼합한 다음 60MPa의 압력으로 직경 20mm형타에서 높이 10mm 되게 성형하여 시편을 제조하였다.

시편의 온도를 1 450℃부터 1 650℃까지 50℃ 간격으로 높이면서 해당 온도에서 1h정도 소성한 다음 소성특성을 검토하였다. 시편의 기공률(겉면기공률)과 체적질량은 《국규 494-80》에 준하여 측정하였다.

실험결과 및 고찰

1) 츠지구 지르콘광의 화학적 및 물리적특성고찰

화학적특성고찰 츠지구 지르콘광(모래)의 화학조성은 표 1과 같다.

표 1. 츠지구 지르콘광의 화학조성

성분	ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	작열감량	기타
함량/%	60.86	30.35	1.70	1.25	0.40	0.75	0.15	2.14	2.4

표 1에서 보논바와 같이 츠지구 지르콘광의 화학조성을 보면 ZrO₂ 60.86%, SiO₂ 30.35%이며 나머지는 CaO, MgO, TiO₂성분외에 Fe₂O₃이 0.40% 포함되어있는데 이것은 사기재료의 특성을 낮추기때문에 제거하여야 한다. ZrO₂이 60.86% 포함되어있으므로 츠지구 지르콘광의 품위는 91.21%이다.

츠지구 지르콘광의 조성 츠지구 지르콘광의 상조성분석은 X선회절분석기(《XD-3A형》)로 하였다.(그림 1)

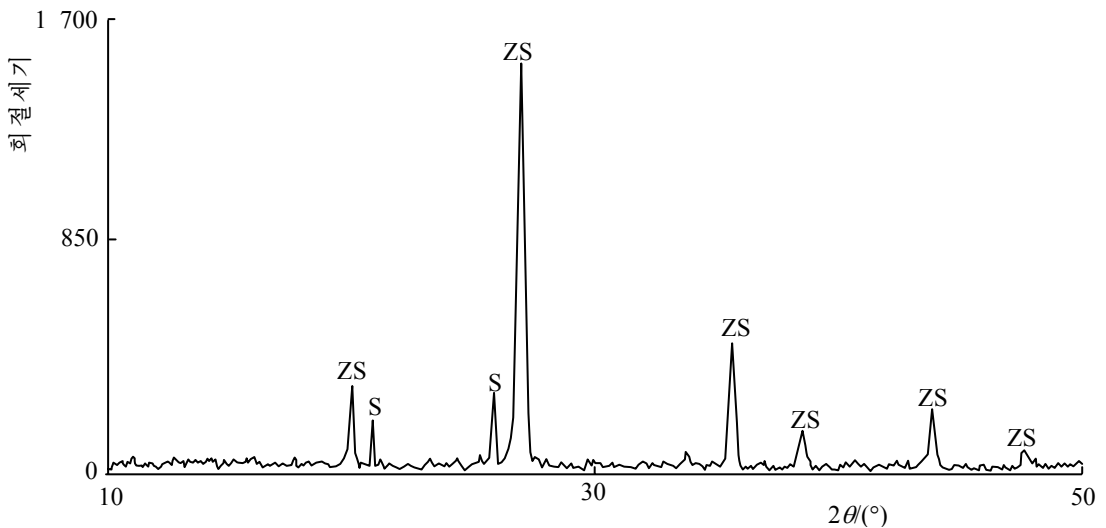


그림 1. 톱지구 지르콘광의 X선회절도형
ZS—ZrSiO₄, S—SiO₂

그림 1에서 보는바와 같이 톱지구 지르콘광에는 기본광물인 지르콘외에 적은 량의 석영이 포함되어있다는것을 알수 있다. 표 1과 대비하여보면 톱지구 지르콘광에는 지르콘외에 석영뿐만아니라 티탄철광, 희토류광물들이 미량으로 포함되어있다는것을 알수 있다.

물리적특성고찰 톱지구 지르콘광의 물리적특성 즉 밀도는 비중병으로, 내화도는 《국규 493—90》에 준하여, 립도분포는 채분석법으로 측정하였다.

톱지구 지르콘광의 립도분포는 지르콘모래의 립자크기를 1~0.5, 0.5~0.088, 0.088mm 이하로 구분하고 시료를 평취하고 채로 쳐서 잔사량을 재는 채분석법으로 평가하였다. 16메쉬채(1mm)에 통과되고 32메쉬채(0.5mm)에 남는 잔사량을 G_1 , 32메쉬채에 통과되고 170메쉬채(0.088mm)에 남는 량을 G_2 , 170메쉬채에 통과되는 량을 G_3 이라고 할 때 초기시료량 G_0 에 대하여 채에 남거나 통과된 량을 백분율로 립도분포를 결정하였다.(표 2)

표 2. 지르콘광의 물리적특성

지표	색갈	밀도/(g·cm ⁻³)	내화도/℃	립도분포/%		
				1~0.5mm	0.5~0.088mm	0.088mm이하
특성값	누런색	4.53	1 750이상	0.04	99.84	0.12

표 2에서 보는바와 같이 톱지구 지르콘광은 밀도가 4.53g/cm³로서 다른 광물들에 비하여 크며 내화도도 1 750℃이상으로서 높다. 따라서 톱지구 지르콘광은 좋은 내화재료로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

2) 지르콘의 소결특성

철분제거 지르콘은 가열과정에 분해되며 소결된다. 지르콘으로부터 기능성내열사기는 1 500~1 600℃의 높은 온도로 가열하여 얻는다. 때문에 지르콘의 소결특성을 고찰하여야 사기형성조건을 찾을수 있다.

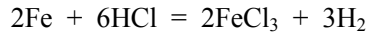
지르콘의 가열변화특성을 고찰하기 위하여 시료를 0.088, 0.5mm채로 쳐서 0.088이하, 0.5mm이상의 물질들을 제거하고 자력선별한 다음 강구분쇄기에서 습식분쇄하였다.

톱지구 지르콘모래에는 Fe₂O₃함량이 0.4%정도 들어있는데 이것을 자석처리하면 Fe₂O₃

함량을 0.25%이하로 낮출수 있다.

자석처리하여 1차적으로 철분을 제거하고 다음 5% HCl용액속에서 2h 끓여 나머지 철분을 제거한다. 다음 이온수로 산세척하고 건조시킨다.

5% HCl용액속에서 분쇄한 지르콘을 2h정도 산처리하면 분쇄과정에 강구와 분쇄기통의 마모에 의하여 그리고 지르콘속에 있던 철분들이 일부 자석처리과정에 제거되고 나머지는 산처리과정에 염화철상태로 제거된다.



산처리과정에 생기는 FeCl_3 과 미반응HCl은 세척과정에 제거된다. 이온수와 같은 깨끗한 물로 세척하는데 세척은 경사세척법으로 진행한다. 원료를 침전시키고 상등액을 짜워 버린 다음 물을 체적상으로 원료량의 5~6배정도 넣고 교반한다. 원료를 침전시키고 상등액을 짜워버리는데 이와 같은 조작을 반복한다. 종합pH지에서 색변화가 없어질 때까지 반복세척하여 원료속에 들어있는 미반응HCl과 반응생성물들인 FeCl_3 을 제거하면 Fe_2O_3 함량을 0.18%이하로 낮출수 있다.

시편제조 철분을 제거한 지르콘모래를 충분히 탈수시키고 건조시킨 다음 3% 폴리비닐알콜용액(지르콘량의 7% 되게)을 첨가하고 균일하게 혼합한 다음 직경 20mm형타에서 높이 10mm 되게 성형하여 시편을 제조하였다. 이때 성형압력을 60MPa로 보장하였다.

소결특성고찰 소성온도를 1 450°C부터 1 650°C까지 50°C간격으로 높이면서 소성한 시편에 대하여 특성검토를 진행하였다. 매 온도에서 유지시간은 1h이다. 시편의 기공률(겉보기기공률)과 체적질량은 《국규 494-80》에 준하여 측정하였으며 수축률을 다음과 같이 계산하였다.

$$A(\%) = \frac{D_0 - D_1}{D_0} \times 100$$

식에서 A는 수축률(%), D_0 은 시편의 초기직경(mm), D_1 은 소성한 시편의 직경(mm)이다.

소성온도에 따르는 시편의 소결특성변화를 측정 한 결과는 그림 2와 같다.

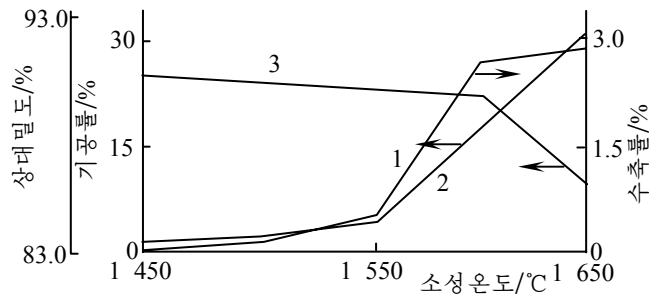


그림 2. 소성온도에 따르는 소결특성변화

1-3은 지르콘의 수축률, 상대밀도, 기공률인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 소성온도가 높아짐에 따라 지르콘의 기공률은 서서히 작아지다가 1 600°C에서 급격히 작아지며 상대밀도와 수축률은 1 550°C이상에서 급격히 증가한다는것을 알수 있다. 이것은 지르콘이 1 550°C이상에서 급격히 소결되기때문이다.

지르콘이 가열과정 즉 소결과정에 상조성이 어떻게 변하는가를 보기 위하여 소성온도에 따르는 상조성변화를 X선회절분석법으로 분석하였다.(그림 3)

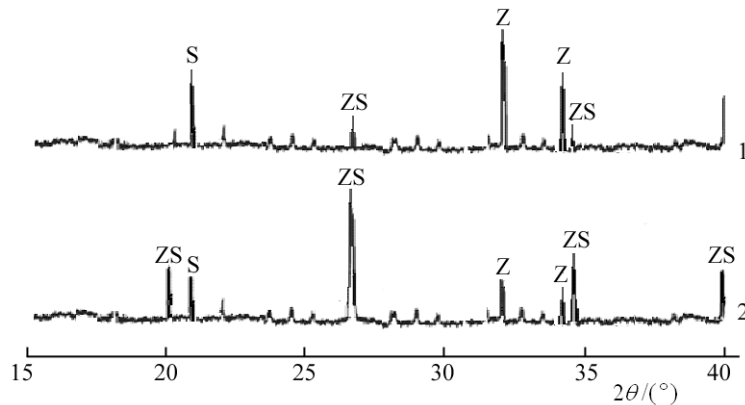


그림 3. 소성온도에 따르는 상조성변화

S—SiO₂, ZS—ZrSiO₄, Z—ZrO₂

1, 2는 소성온도가 1 600, 1 450°C인 경우

그림 3에서 보는바와 같이 소성온도가 높아짐에 따라 지르콘이 분해되는데 1 450°C에서는 일부가 분해되고 1 600°C에서는 기본적으로 분해된다는것을 알수 있다. 따라서 내마모성사기재료의 원료로 리용할수 있다는것을 알수 있다.

맺 는 말

1) ㄸ지구 지르콘모래의 화학조성을 보면 ZrO₂ 60.86%, SiO₂ 30.35%이며 나머지 CaO, MgO, TiO₂성분외에 Fe₂O₃ 0.40% 포함되어있다.

2) ㄸ지구 지르콘광의 립도는 대부분 0.088~0.5mm로 되어있으며 1 550°C이상에서 급격히 소결된다.

참 고 문 헌

[1] Luiz F et al.; Dental Materials Journal, 27, 6, 849, 2008.

[2] 单爱党 等; 有色金属, 5, 9, 2007.

주체109(2020)년 4월 5일 원고접수

On the Sintering Properties of Zircon in the “ㄸ” Area

Ri Hyon Gyong, Chae Yong Suk

We considered the chemical and physical properties of zircon in the “ㄸ” area. This zircon is sand state, the grain size is 0.088~0.5mm and its purity is 91.21%.

Keywords: zircon, sintering