

첨가제에 의한 지르콘사기의 소결특성개선

리성호, 박세욱, 채영숙

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《과학연구부문에서는 나라의 경제발전과 인민생활향상에서 전망적으로 풀어야 할 문제들과 현실에서 제기되는 과학기술적문제들을 풀고 첨단을 돌파하여 지식경제건설의 지름길을 열어놓아야 합니다.》

지르콘사기의 소결온도를 낮추는 문제는 특이한 성능을 가진 지르콘사기의 응용분야를 더욱 넓히는데서 중요한 의의를 가지며 따라서 그것에 대한 연구가 광범히 진행되고 있다.[1, 2] 지르콘사기재료를 저온소결하는 한가지 방법은 여러가지 첨가제를 리용하여 고상소결을 액상소결로 전환시키는것이다.

우리는 지르콘사기의 저온소결을 실현하기 위하여 첨가제를 선택하고 그것이 지르콘사기의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

1. 소결첨가제의 선정

우리는 지르콘사기를 될수록 낮은 온도에서 소결하면서도 지르콘사기의 기계적특성을 최대로 보장할수 있는 첨가제를 선택하는데 주의를 돌렸다. 지르콘에 Al_2O_3 , MgO , CaO 를 각각 10질량% 첨가하여 1 400℃에서 40min동안 유지하면서 소결특성을 보았다.

첨가제종류에 따르는 지르콘사기의 기공률과 겔보기밀도변화는 표 1과 같다.

표 1. 첨가제종류에 따르는 지르콘사기의
기공률과 겔보기밀도변화

첨가제의 종류	기공률/%	겔보기밀도/(g · cm ⁻³)
Al_2O_3	12.7	2.83
MgO	4.5	3.23
CaO	5.7	3.02

표 1에서 보는바와 같이 첨가제로 Al_2O_3 과 MgO , CaO 를 첨가하였을 때 사기의 소결특성이 개선되였다. 이것은 첨가제들이 모두 소결을 촉진시킨다는것을 의미한다. 특히 CaO 는 Al_2O_3 과 MgO 보다 소결온도를 더 낮춘다. 그러나 CaO 를 첨가하는 경우 MgO 를 첨가하였을 때보다 기공률이 크고 겔보기밀

도가 작아지는데 이것은 CaO 의 소결촉진작용이 너무 세므로 사기내부에서 유리질이 생겨 닫긴 기공들이 생기는것과 관련된다고 볼수 있다.

소결온도가 낮아야 하지만 석출되는 결정의 기계적세기도 세야 하므로 첨가제로 Al_2O_3 과 MgO 를 선정하였다. Al_2O_3 , MgO 는 지르콘속에 있는 여분의 SiO_2 과 반응하여 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 을 형성할수 있는데 이것들은 모두 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 과 같이 기계적세기가 세므로 석출시키는것이 좋다.

따라서 우리는 지르콘의 소결첨가제로 MgO 와 Al_2O_3 을 선정하였다.

2. 지르콘사기의 소결에 미치는 첨가제의 영향

Al_2O_3 의 영향 립자크기를 $3\mu\text{m}$ 이하로 분쇄한 지르콘에 Al_2O_3 을 각이한 량 첨가하여 Al_2O_3 함량에 따르는 지르콘사기의 기공률과 겔보기밀도변화를 측정한 결과는 표 2와 같다. 이때 MgO 의 첨가량은 10%, 소성온도는 1 350℃, 유지시간은 40min이다.

표 2에서 보는바와 같이 Al_2O_3 함량이 증가함에 따라 기공률은 작아지다가 20%에서 최소로 되고 그 이상에서는 다시 커지며 겔보기밀도는 반대로 된다. 즉 Al_2O_3 함량 20%까지는 사기의 치밀화가 촉진되며 그 이상에서는 반대현상이 나타난다. 이것은 Al_2O_3 함량 20%까지는 Al_2O_3 와 함께 동시에 첨가되는 MgO 와 지르콘에 불순물로 들어가는 알카리성분들이 반응하기때문이다.

기본원료인 지르콘은 순도가 97%이며 나머지성분들은 희토류산화물과 장석($\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 등으로 되어있다. 이것들은 서로 반응하여 $\text{R}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계, $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 등의 3성분계, 4성분계의 저융점용융물을 형성한다고 볼수 있다. 알루미늄을 10% 넣었을 때보다 20% 넣었을 때 소결특성이 좋아지는것은 원료의 배합조성이 저융점화합물조성에 가깝기때문이다. 그러나 알루미늄을 20%이상으로 첨가하였을 때에는 반대로 지르콘사기에서 결합제적역할을 하는 저융점화합물의 조성이 변하면서 녹음온도가 높아지는것과 관련된다.

Al_2O_3 을 첨가한 시편의 X선회절도형은 그림과 같다.

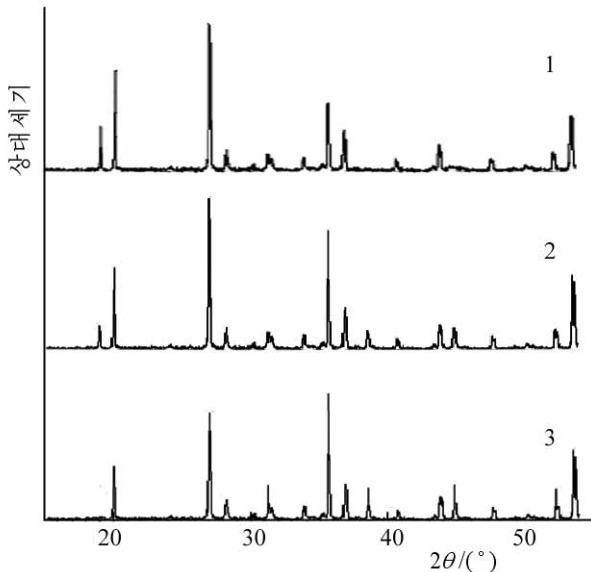


그림. Al_2O_3 을 첨가한 시편의 X선회절도형
1-3은 Al_2O_3 함량이 각각 10, 20, 40%인 경우

표 2. Al_2O_3 함량에 따르는 지르콘사기의
기공률과 겔보기밀도변화

Al_2O_3 함량/%	기공률/%	겔보기밀도/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
10	4.9	3.36
20	0.5	3.63
30	3.7	3.50
40	12.8	3.20

그림에서 보는바와 같이 Al_2O_3 함량이 20%이하인 경우 용융물을 통하여 결정화되거나 직접 MgO 와 Al_2O_3 이 반응하여 형성되는 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 함량이 적지만 40%인 경우 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 함량이 증가한다. 따라서 지르콘사기의 소결온도를 낮추기 위하여서는 Al_2O_3 함량을 20%로 하는것이 합리적이다. 20%이상 첨가할 때에는 사기속에 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 이 많이 형성되면서 소결온도가 높아지게 된다. 사기가 치밀화되면서 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 함량이 많아지면 사기의 기계적세기는 높아질수 있지만 사기를 고온로에서 소성하여야 한다.

따라서 지르콘사기를 1 350℃에서 안전하게 소성하자면 Al_2O_3 함량을 20%로 하여야 한다.

MgO함량의 영향 앞서서와 같이 준비한 지르콘에 MgO를 각이한 량 첨가하면서 MgO 함량에 따르는 지르콘사기의 기공률과 겔보기밀도변화를 측정한 결과는 표 3과 같다. 이때 Al_2O_3 의 첨가량은 20%, 소결온도는 1 350°C, 유지시간은 40min이다.

표 3. MgO함량에 따르는 지르콘사기의 기공률과 겔보기밀도변화

MgO함량/%	기공률/%	겔보기밀도/(g · cm ⁻³)
5	10.7	3.06
10	0.5	3.65
15	1.8	3.31
20	5.0	2.90

표 3에서 보는바와 같이 MgO함량이 증가함에 따라 기공률은 작아지다가 10%에서 최소로 되고 그 이상에서는 다시 커지며 겔보기밀도는 반대로 된다. 즉 MgO를 10% 첨가할 때 소결특성이 제일 좋다. 그것은 MgO함량이 10%이하일 때에는 저융점화합물을 형성하는 MgO함량이 적어 용융물을 충분히 형성하지

못하며 10%이상일 때에는 MgO함량이 지나치게 많아져 파소현상이 일어나는것과 관련된다. MgO함량이 지나치게 많아지면 저융점화합물이 많이 생기면서 용융물이 끓어 기포가 생기게 된다.

MgO함량을 높이면 소결온도는 낮출수 있지만 용융물이 상대적으로 많아지면서 사기의 소결폭이 작아지게 된다. 일반적으로 MgO가 첨가되는 사기나 내화물은 낮은 온도에서 소결되고 내열성이 높다는 우점은 있지만 소결폭이 작은 결함을 가지고있다.

제품소성에서 소결폭은 매우 중요하며 크기가 정확해야 하는 제품들은 소결폭이 넓어야 한다. 일반적으로 사기의 소결폭은 30°C이상 되어야 하며 공업로들에서 제품을 소성할 때에는 50°C이상 되어야 한다.

MgO첨가량에 따르는 지르콘사기의 소결폭변화는 표 4와 같다. 소결폭확정을 위하여 소성온도를 1 400°C까지 높이면서 사기의 치밀성을 측정하였다.

표 4에서 보는바와 같이 MgO를 10% 첨가하였을 때 지르콘사기의 소결폭은 35°C이다. 지르콘사기의 소결폭이 35°C이면 제품의 크기정확도를 정확히 보장하면서도 소성실수률을 높일수 있다.

표 4. MgO첨가량에 따르는 소결폭변화

MgO첨가량/%	5	10	15	20
소결폭/°C	40	35	25	15

맺 는 말

지르콘사기의 소결온도를 낮추기 위하여 여러가지 소결촉진제를 리용할수 있는데 합리적인 소결촉진제는 MgO- Al_2O_3 복합첨가제이다.

합리적인 첨가제첨가량은 MgO 10%, Al_2O_3 20%이며 이때 지르콘사기의 소결폭은 35°C이다.

참 고 문 헌

- [1] F. L. Valandro et al.; Dental Materials Journal, 27, 6, 849, 2008.
- [2] 王文利 等; 粉末冶金技术, 3, 187, 2008.

Sintering Properties Improvement of Zircon Ceramics by Additive

Ri Song Ho, Pak Se Ok and Chae Yong Suk

In order to reduce the sintering temperature of zircon, several promoters for sintering can be used, of which suitable promotor is $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ complex additive.

The reasonable content of additive is 10% of MgO and 20% of Al_2O_3 . And at this time the sintering range of zircon ceramics is 35°C .

Key words: MgO , Al_2O_3 , zircon ceramics, sintering