

## Silica, Alumina, Clay를 첨가한 지르콘의 소결특성에 미치는 영향

이근봉 · 정승화 · 이주성 · 홍경표 · 조범래\* · 문종수 · 강종봉<sup>†</sup>

경남대학교 대학원 재료공학과

\*계명대학교 재료공학과

### Effect of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Clay Additions on the Sintering Characteristics of Zircon

Keun Bong Lee, Seung Hwa Jung, Ju Sung Lee, Gyung Pyo Hong, Bum Rae Jo\*,  
Jong Su Moon and Jong Bong Kang<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

\*Department of Materials Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(2008년 5월 26일 접수 : 2008년 6월 26일 최종수정 : 2008년 6월 27일 채택)

**Abstract** Effect The effect of sintering additives (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Clay) on the mechanical characteristics of sintered zircon was investigated. 1 vol% of additives in zircon powder was sintered at 120~1500°C, the mechanical characteristics were measured, and microstructure analysis were conducted. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and clay additions increase the formation of monoclinic and tetragonal-ZrO<sub>2</sub> formation. An addition of SiO<sub>2</sub> addition suppressed the formation of tetragonal-ZrO<sub>2</sub> formation. The A specimen sintered at 1400°C showed the a density of 4.05 g/cm<sup>3</sup> and the a microhardness of 1120 HV, respectively.

**Key words** ZrSiO<sub>4</sub>, Zircon, Silica, Clay, Alumina.

## 1. 서 론

지르코늄실리케이트(Zircon, ZrSiO<sub>4</sub>)는 우수한 열적, 기계적, 화학적 특성을 지닌 재료로서 그 소결체는 내화재료, 전자기 재료 및 각종 이화학기기에 많이 사용된다. 최근 고순도 ZrSiO<sub>4</sub>는 내마모성 구조재료 세라믹으로 응용되고 있다. ZrSiO<sub>4</sub>는 고온특성이 뛰어나고, 낮은 열팽창 계수( $5.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  25~1500°C), 낮은 열전도도 계수 {6.1 W/m°C(< 100°C), 4.0 W/m°C(< 1400°C)}를 가지고 있어, 열충격저항성이 다른 세라믹재료에 비해 매우 우수하다. 또한 화학적 안정성을 유지하면서 고온에서 발생하는 열적해리 온도까지는 어떠한 구조적 전이가 발생하지 않기 때문에 갑작스런 온도변화에 적용할 수 있는 유용한 재료로 주목받고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 ZrSiO<sub>4</sub>는 분말의 정제 및 미립화가 어렵고, 1550°C 이상에서 ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>로 해리가 발생되며, 해리된 SiO<sub>2</sub>는 휘발되는 단점이 있다.<sup>3,4,5)</sup> 일반적인 ZrSiO<sub>4</sub>는 1550°C에서 해리가 발생되지만, 입자크기가 작고, 불순물이 존재하는 ZrSiO<sub>4</sub>는 1100°C에서 해리가 발생됨과 동시에 기계적 성질이 감

소하는 경향을 보인다. 이러한 해리현상을 억제하고, 치밀한 소결체를 제조하기 위하여 소결조제로서 MgO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO를 첨가하는 연구가 선행되었으나, 첨가한 소결조제들은 열처리 시 ZrSiO<sub>4</sub>의 해리를 더욱 촉진시키며, 기계적 성질은 증가되지 않은 것으로 보고되었다.<sup>6,7)</sup> 따라서 본 연구에서는 ZrSiO<sub>4</sub>의 열적해리 현상을 억제하기 위해 SiO<sub>2</sub>를 첨가하였고, 소결특성을 향상시키기 위해서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 clay를 첨가하여 시편을 제조하고, 소결거동 및 소결특성을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 주원료인 ZrSiO<sub>4</sub> (Standard, Terio Co., Ltd, China)의 평균입도는 3.015 μm로 측정되었으며, 첨가제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11, Sumitomo Co., Ltd, Japan), SiO<sub>2</sub>(Buyeo Materials, Korea), clay (Buyeo Materials, Korea)를 지르콘에 각각 1 vol% 첨가하였다.

ZrSiO<sub>4</sub>에 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, clay를 각각 1 vol% 첨가하고, 수직 attrition mill을 이용하여 3시간 동안 습식 분쇄한 후, 입도분석기(LS 230, Coulter, USA)를 이용하여 평균 입자크기를 측정하였다. 평균 입자크기가 1.0 μm인 슬러리를 제조하여, 70°C에서 건조하였다. 건조된 각각의 시

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : jbkmat@kyungnam.ac.kr (J. B. Kang)

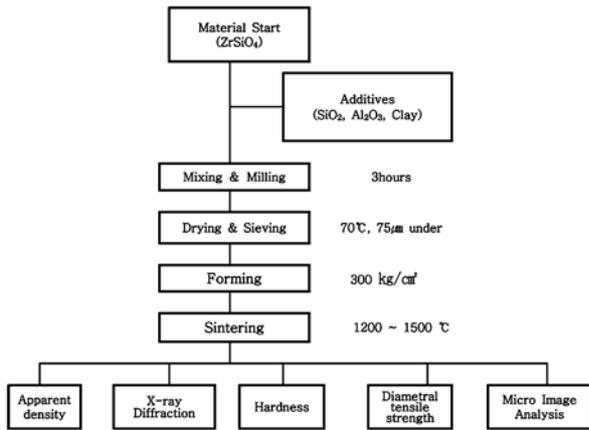


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

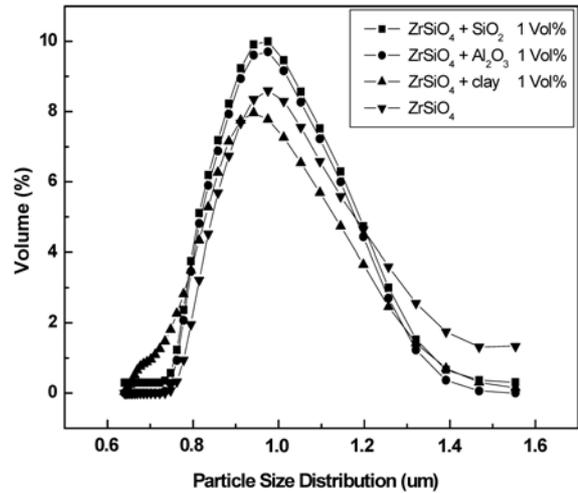


Fig. 2. Particle size distribution of zircon slurry.

료들은 건식 분쇄하여 200 mesh(75 µm 이하)채로 분급한 후, 300 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 이축 가압 성형하였다. 5°C/min의 승온속도로 1200~1500°C에서 5시간 소결하였으며, 소결 후 냉각은 로내에서 자연 냉각하였다.

소결 과정을 거쳐 제작된 시편의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절(APD System, philips, Netherlands)장치로 분석하였다. 소결시편의 겉보기 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도측정기(MCI, Sartorius, Japan)로 측정하였으며, 미세경도는 비커스경도기(MXT-alpha 7E, Future Tech Co., Ltd, Japan)로 측정하였다. 또한 직경 인장강도는 O. Bermudez 등<sup>8)</sup>의 방법에 따라 재료시험기(Series IX, Instron, USA)로 측정하였다.

소결시편의 첨가제 종류와 소결온도에 따라 입자의 형상 및 소결체의 치밀한 미세구조를 관찰하기 위하여 주

사전자현미경 SEM (S4200, Hitach Co., Ltd, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 ZrSiO<sub>4</sub>에 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, clay를 각각 1 vol% 첨가한 후 혼합분쇄하여 제조된 슬러리의 평균입도 분포를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 각 슬러리의 평균입도는 1.056~1.075 µm로 측정 되었으며, 순수 ZrSiO<sub>4</sub> 분말과 첨가제가 혼합된 분말의 분쇄 후, 건조된 분말의 SEM image를 Fig. 3에 나타내어 평균입자크기가 1.0~1.1 µm임을 확인하였다.

Fig. 4는 ZrSiO<sub>4</sub>에 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, clay를 각각 1 vol%

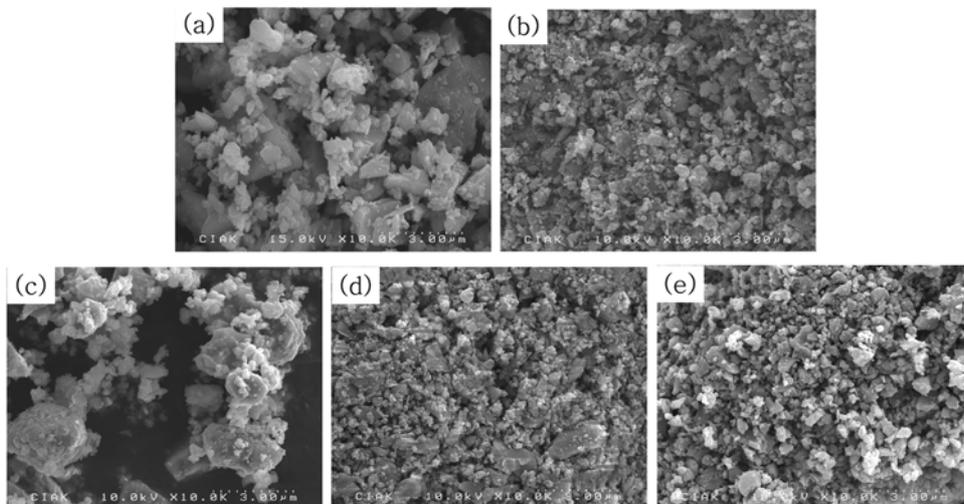


Fig. 3. SEM images of powders (a) Original ZrSiO<sub>4</sub> and Attrition milled ZrSiO<sub>4</sub> with (b) 1 vol% SiO<sub>2</sub>, (c) 1 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 1 vol% clay and (e) without additive.

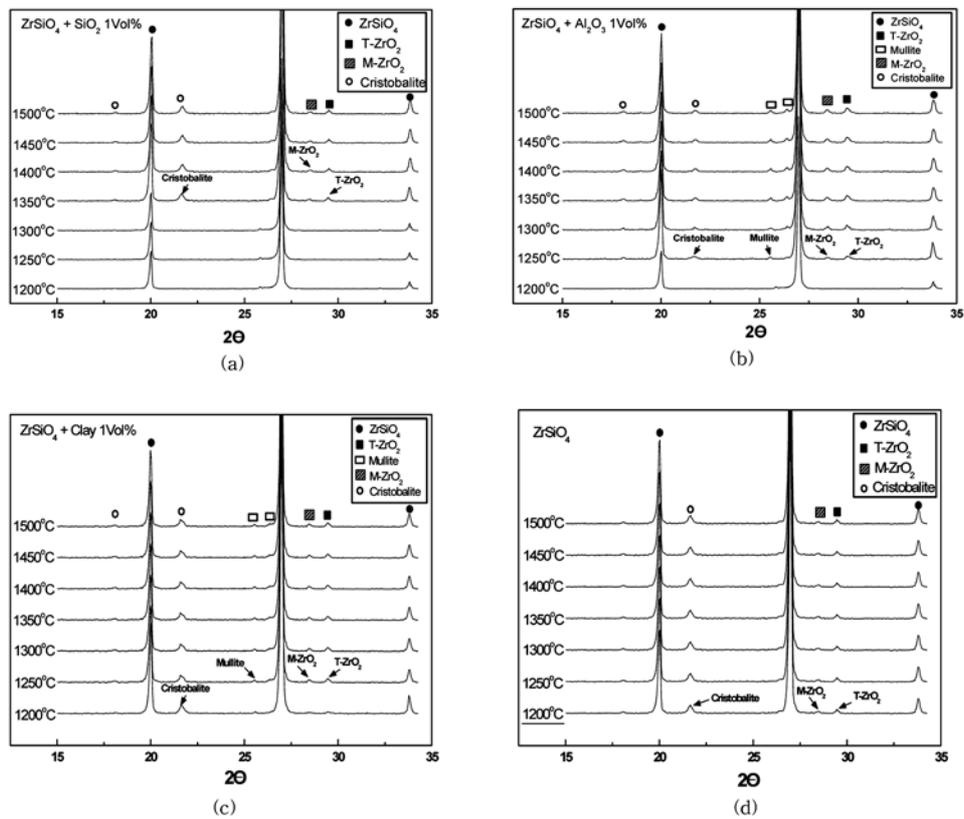


Fig. 4. XRD patterns of specimens with various additives. (a) with 1 vol% SiO<sub>2</sub> (b) with 1 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) with 1 vol% clay and (d) without additive.

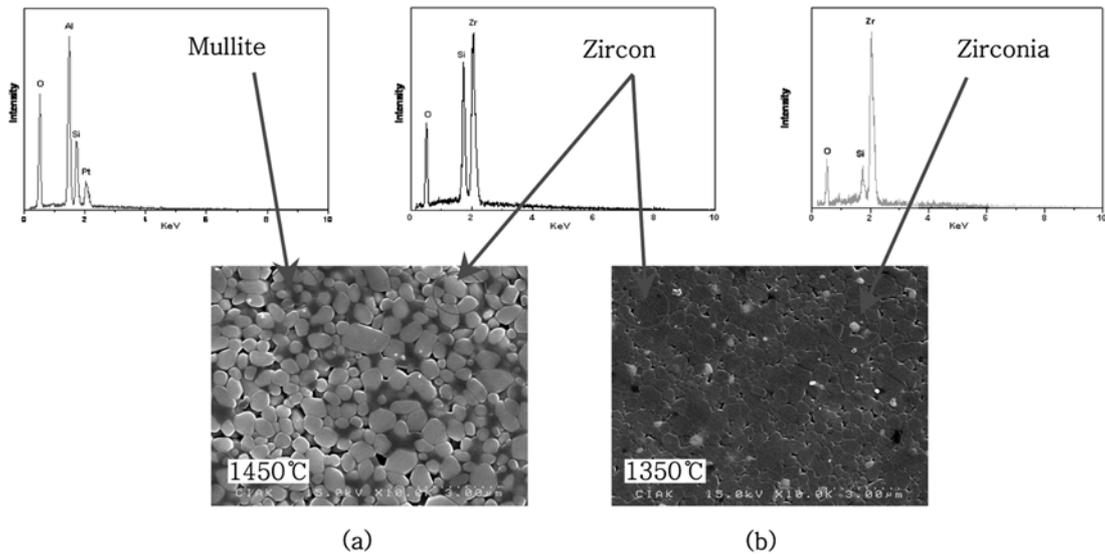


Fig. 5. SEM images and EDS sopt analyses of specimens with various sintered temperature. (a) with 1 vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) without additive.

첨가하여 1200~1500°C까지 소결한 시편의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. ZrSiO<sub>4</sub>는 1200°C에서 cristobalite와 monoclinic-ZrO<sub>2</sub>(m-ZrO<sub>2</sub>), tetragonal-ZrO<sub>2</sub>의(t-ZrO<sub>2</sub>)의 peak

가 확인되어 ZrSiO<sub>4</sub>의 해리가 발생됨을 확인 하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가 시 ZrSiO<sub>4</sub>가 1250°C에서 해리되어 ZrSiO<sub>4</sub>의 해리억제에는 큰 영향을 미치지 않았지만, 해리된 SiO<sub>2</sub>

와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 반응하여 mullite가 생성되고, 이 mullite에 의해 물질 확산의 증가로 소결이 촉진되어  $1350^\circ\text{C}$ 부터 높은 기계적 특성을 나타내었다. Clay는 해리된  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여 mullite를 생성시켰고, 온도가 증가할수록 mullite 생성은 증가하였으며, m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub>, cristobalite의 peak가 공존하였다. 생성된 mullite는 실리카의 휘발을 억제하여  $1400^\circ\text{C}$ 까지 기계적 특성을 증가시켰지만,  $1400^\circ\text{C}$  이상에서는 불안정한 m-ZrO<sub>2</sub>의 생성이 증가되어 기계적 특성이 감소하였다.  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하면 해리를 억제하여 고온인  $1350^\circ\text{C}$ 부터 해리되고, 안정한 t-ZrO<sub>2</sub>와 cristobalite peak가 확인됨으로써, ZrSiO<sub>4</sub>의 기계적 특성이 증가하였다. 그러나  $1450^\circ\text{C}$ 부터는 불안정한 m-ZrO<sub>2</sub> peak가 증가하면서 기계적 특성이 감소되었다.

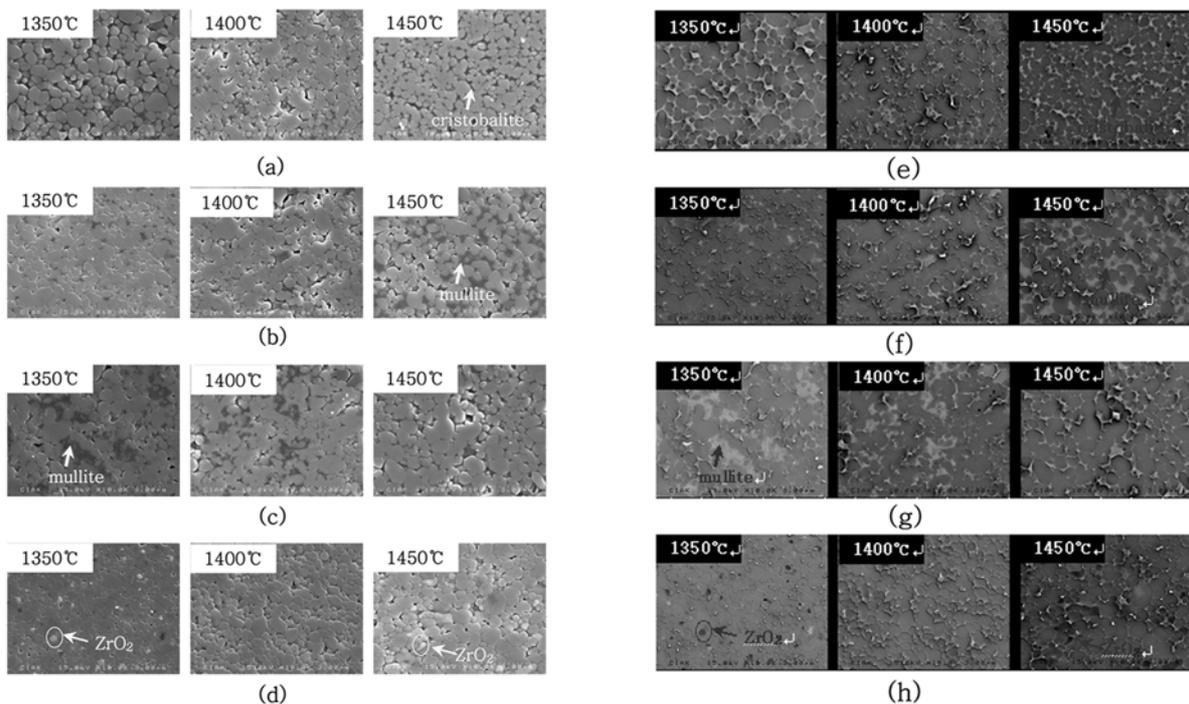
Fig. 5의 (a)는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 1 vol% 첨가된  $1450^\circ\text{C}$  소결 시편의 SEM image이며, 정성 분석 시 ZrSiO<sub>4</sub>와 mullite가 측정되었으며, Fig. 5의 (b)는 ZrSiO<sub>4</sub>를  $1350^\circ\text{C}$  소결한 시편의 SEM image이며, 정성 분석 시 ZrO<sub>2</sub>가 측정되어 ZrSiO<sub>4</sub>가 해리됨을 확인하였다.

Fig. 6는 ZrSiO<sub>4</sub>에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , clay를 각각 1 vol% 첨가하여  $1350\sim 1450^\circ\text{C}$  까지 소결한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다.  $\text{SiO}_2$ 가 첨가된 Fig. 6. (e)의 negative SEM image에서 액상 소결 거동으로 입자간에 cristobalite가 치밀하게 분포되어있어 기계적 특성이 증가되는 것으로 판단된다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 첨가된 Fig. 6. (b)의

Positive SEM image에서는 mullite 생성과 온도증가에 따른 mullite 생성량의 증가와 더욱 치밀해진 계면을 관찰하였다. Clay가 첨가된 Fig. 6. (c)에서는 해리된  $\text{SiO}_2$ 가 clay와 반응하여 mullite를 생성시키고, 반응하지 못한  $\text{SiO}_2$ 는 휘발하여 기공이 발생하는 것을 관찰하였다. Fig. 6. (d)는 ZrSiO<sub>4</sub>가 해리되어 ZrO<sub>2</sub>를 생성시키고, 해리된  $\text{SiO}_2$ 가 휘발하여 액상이 생성되지 않는 전형적인 고상소결 거동이 관찰되어 겉보기 밀도, 경도, 직경인장강도가 감소되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 ZrSiO<sub>4</sub>에  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , clay를 각각 1 Vol% 첨가하여  $1200\sim 1500^\circ\text{C}$ 까지 소결한 시편의 겉보기밀도와 미세경도, 직경인장강도변화를 나타내었다. 첨가된  $\text{SiO}_2$ 는 ZrSiO<sub>4</sub>의 해리 억제로 고온인  $1350^\circ\text{C}$ 부터 해리가 발생되어 저온에서  $\text{SiO}_2$ 의 휘발을 방지하고, 안정한 t-ZrO<sub>2</sub>를 생성시킴과 동시에 입자간에 cristobalite의 생성으로  $1300^\circ\text{C}$ 부터  $1450^\circ\text{C}$ 까지 일정한 겉보기 밀도를 나타내었다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 clay의 첨가는 mullite 생성을 증가시켜 mullite를 통한 물질이동이 빨라져 ZrSiO<sub>4</sub>의 소결을 촉진시켜  $1300^\circ\text{C}$ 부터  $1450^\circ\text{C}$ 까지 일정한 겉보기 밀도를 나타내었다. ZrSiO<sub>4</sub>는 전형적인 고상소결의 진행으로 많은 기공이 발생하여  $1450^\circ\text{C}$ 에서 가장 높은 겉보기 밀도를 나타내었다.

$\text{SiO}_2$ 의 첨가는 cristobalite의 생성으로 입자간 결합력이 증가되면서 미세경도와 직경인장강도가 증가되는 것



**Fig. 6.** Positive and negative SEM images of specimens with various sintering temperature and additives. (a), (e) with 1 vol%  $\text{SiO}_2$  (b), (f) with 1 vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c), (g) with 1 vol% clay (d) and (h) without additive.

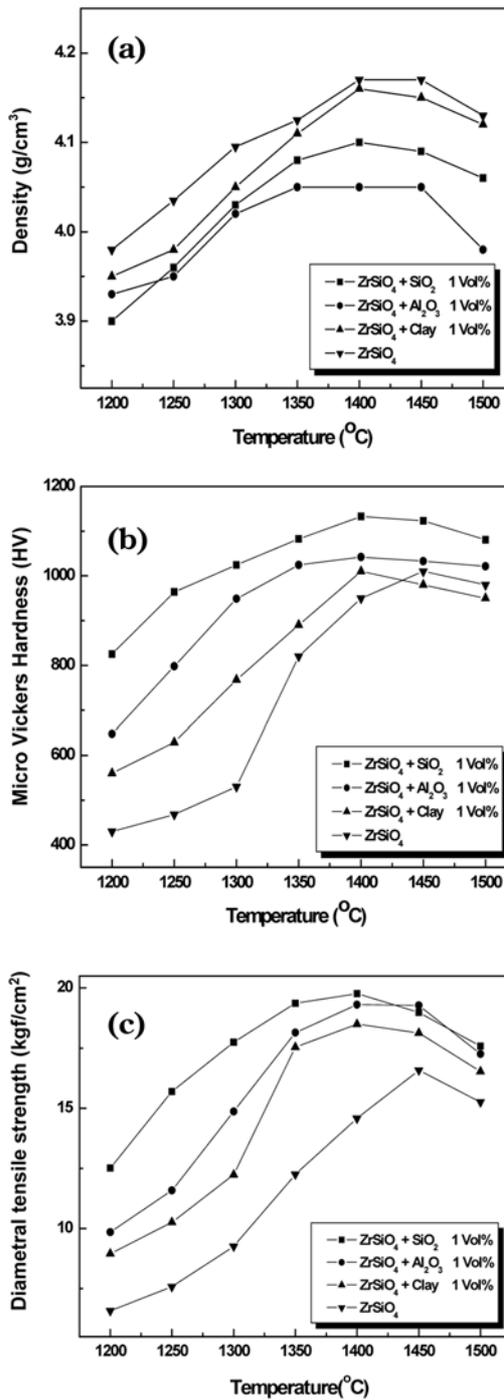


Fig. 7. Apparent mechanical strength of specimens sintered at various temperatures: (a) Apparent density (b) Micro vickers hardness (c) Diametral tensile strength.

으로 판단된다.  $ZrSiO_4$ 에  $Al_2O_3$ 가 첨가되면 온도가 상승할수록 mullite 생성이 증가하여 치밀한 액상소결이 이

루어져 기계적 특성이 증가되는 것으로 판단된다. Clay의  $Al_2O_3$ 와 해리된  $SiO_2$ 가 반응하여 mullite를 생성시킴과 동시에 clay의  $SiO_2$ 가 cristobalite로 변하여 1400 $^{\circ}C$ 까지 미세경도와 직경인장강도가 증가하지만, 온도가 증가할수록  $SiO_2$ 의 휘발에 의한 기공의 발생으로 1450 $^{\circ}C$ 부터 미세경도와 직경인장강도가 감소되었다. 순수  $ZrSiO_4$ 는 1200 $^{\circ}C$ 부터 해리가 발생하고, 저온에서 불안정한 m- $ZrO_2$ 를 생성시키며, 전형적인 고상소결에 의한 많은 기공의 발생으로 낮은 미세경도와 직경인장강도를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는  $ZrSiO_4$ 의 해리현상을 억제하고 기계적 특성을 증가시키기 위해서  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , Clay를 각각 1 vol%첨가한 후 소결거동 및 소결특성을 관찰하였다.  $ZrSiO_4$ 는 1200 $^{\circ}C$ 에서 해리가 되었고,  $ZrSiO_4$ 에  $SiO_2$ 의 첨가는 저온 해리현상을 억제시켰다. 이는  $SiO_2$ 의 첨가가  $ZrSiO_4$ 의 해리와 재합성을 동시에 유발하여 높은 온도에서 해리되는 것으로 판단된다.  $Al_2O_3$ 와 clay 첨가는 해리된  $SiO_2$ 와 반응하여 1250 $^{\circ}C$ 부터 mullite가 생성되고, 이 mullite를 통한 물질 확산이 빨라져 소결이 촉진되었다.  $ZrSiO_4$ 에  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , clay의 첨가는 기계적 물성을 증가시켰다. 이는  $SiO_2$ 가  $ZrSiO_4$  해리를 억제하며, 해리된  $SiO_2$ 의 휘발을 방지하고, mullite와 cristobalite를 생성시켜 입자간 결합력을 증가시키기 때문이라고 사료된다.

#### 감사의 글

이 논문은 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Aksel, Materials Letters, **57**(4), 992 (2002).
2. R. N Singh, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 117 (1994).
3. R. N. Singh, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2399 (1990).
4. T. Mori, H. Yamamura and H. Kobatashil, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2420 (1992).
5. L. B. Garrido and E. F. Aglietti, J. Eur. Ceram. Soc., **21**(12), 2259 (2001).
6. Yi. Shi, X. Huang and D. Yan, J. Eur. Ceram. Soc., **24**(5), 393 (1998).
7. J. K. Lee, J. Y. Kim, Y. L. Baeg, J. S. Lee and D. W. Sin, Ceramics Raw Materials, **13**, 234 (2000).
8. O. Bermudez, J. Mater. Sci ; Materials in Medicine, **4**, 389 (1993).