

SiO₂와 3Y-TZP 첨가가 지르콘의 기계적 물성에 미치는 영향

장호수 · 조범래[†]
계명대학교 재료공학과

Effects of SiO₂ and 3Y-TZP on Mechanical Properties of Zircon

Ho Su Jang and Bum Rae Cho[†]

Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Republic of Korea

(Received January 19, 2016 : Revised February 26, 2016 : Accepted February 26, 2016)

Abstract Zircon, having excellent thermal, chemical, and mechanical properties, is utilized in refractory materials, electronic materials, chemical machines, structural materials, etc. However, zircon generally shows thermal dissociation to zirconia(ZrO₂) and silica(SiO₂) around the sintering temperature of 1540 °C, and when zircon particles are small and impurities are present, thermal dissociation is known to occur at around 1100 °C. This reduces the mechanical properties of ZrSiO₄. In this research, the effect of adding SiO₂ and 3Y-TZP to ZrSiO₄ has been studied in order to suppress dissociation and improve the mechanical properties. Addition of SiO₂ suppressed the dissociation of ZrSiO₄ at lower temperatures. It also enabled optimum packing between the particles, resulting in a dense microstructure and good mechanical properties. When 3Y-TZP was added, recombination with the dissociated SiO₂ resulted in good mechanical properties by suppressing the generation of pores and the densification of the microstructure.

Key words zircon, zirconia, silica, thermal dissociation.

1. 서 론

분쇄·분산이 요구되는 산업에서 세라믹, 금속, 고분자, glass 등 다양한 종류의 비드가 분쇄·분산 매체로 사용되고 있다. 그 중에서도 세라믹 비드는 우수한 압축강도와 경도를 가지며 내마모성이 우수하다.¹⁾ 이러한 세라믹 비드의 재료로 사용되는 지르콘(Zircon, ZrSiO₄)은 우수한 열적, 기계적, 화학적 특성을 지닌 재료로 그 소결체는 내화재료, 전자재료 및 화학기에 많이 사용되며, 고순도 ZrSiO₄은 내마모성이 우수한 구조용 재료로 각광받고 있다.^{2,3)} 그러나 ZrSiO₄은 분말의 정제 및 미립화가 어렵고, 1540 °C 이상에서 ZrO₂ 와 SiO₂로 해리가 발생되며, 해리된 SiO₂는 휘발되는 단점이 있다.^{4,5)} 일반적인 ZrSiO₄은 1540 °C에서 해리가 발생되지만 입자크기가 작고 불순물이 존재하는 ZrSiO₄은 1100 °C에서 해리가 발생됨과 동시에 기계적 성질이 감소하는 경향을

보인다. 이러한 해리 현상을 억제하고, 치밀한 소결체를 제조하기 위해 소결 조제로서 MgO, TiO₂, FeO₃, ZnO를 첨가하는 연구가 진행되었으나, 첨가한 소결 조제들은 열처리 시 ZrSiO₄의 해리를 더욱 촉진시키며, 기계적 성질은 증가되지 않는 것으로 보고되고 있다.^{6,7)} 따라서 본 연구에서는 ZrSiO₄의 해리 억제와 치밀한 미세구조를 얻고 물리적 특성 증가를 목적으로 비정질 SiO₂와 3Y-TZP를 첨가하여 시편을 제조하고, 첨가량 변화에 따른 ZrSiO₄의 소결 및 물성 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 주원료로 ZrSiO₄(Terio Co. Ltd., China)을 사용하였으며, 첨가제로 Fumed SiO₂(Saint Gobain, France), 3Y-TZP(Sumitomo, Japan)를 각각 0, 1, 5, 10 wt% 첨가한 후, attrition mill속에서 2시간 습식 분쇄하

[†]Corresponding author

E-Mail : chobr@kmu.ac.kr (B. R. Cho, Keimyung Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

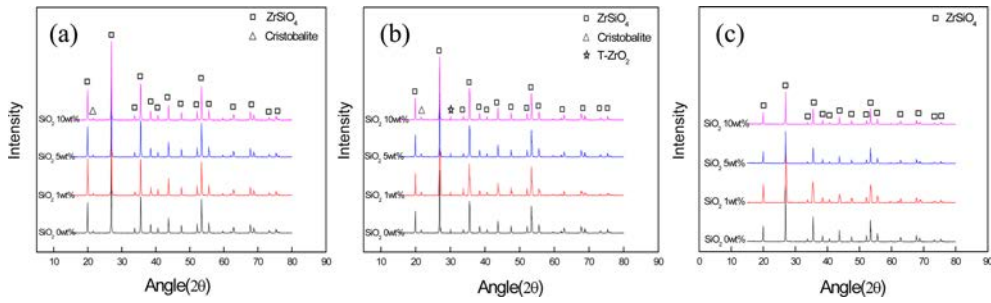


Fig. 1. XRD patterns of ZrSiO₄ containing different amounts of SiO₂ and sintered at (a) 1300 °C, (b) 1400 °C and (c) 1500 °C.

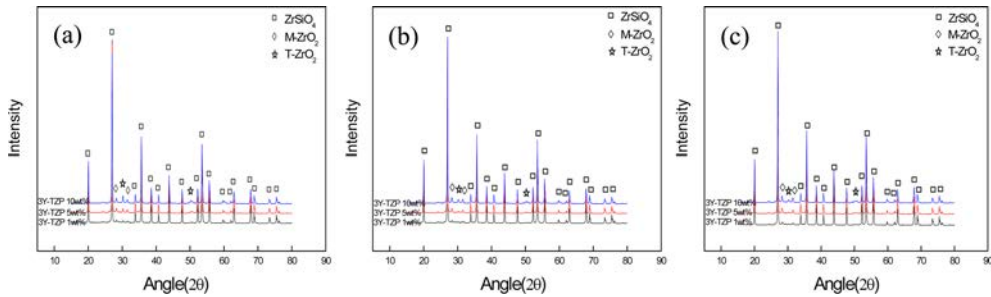


Fig. 2. XRD patterns of ZrSiO₄ containing different amounts of 3Y-TZP and sintered at (a) 1300 °C, (b) 1400 °C and (c) 1500 °C.

여 슬러리로 제조하였다. 제조된 슬러리는 건식 분쇄하여 분급하였으며, 원통형 금속 몰드에 넣은 후 뉴턴 프레스로 가압성형 하였다. 성형체의 소결은 2 °C/min의 승온 속도로 1300 °C~1500 °C에서 3시간 소결하였다. 각각의 조건에서 제조된 시편의 상변화를 확인하기 위해 XRD분석 장비(Philips, Netherlands)로 결정상 분석을 하였으며, 입자 형상 및 소결체의 치밀화를 관찰하기 위해 주사전자현미경(JEOL Ltd., Japan)을 이용하였다. 시편의 겉보기 밀도와 경도는 아르키메데스 원리를 이용한 밀도측정기(Sartorius, Germany)와 비커스경도계(Matusuzawa Co., Japan)를 사용하였으며, ASTM C1161의 규격에 따라 시편을 제작하여 강도 시험기(Imada, Japan)를 이용하여 굽힘 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결체의 결정상 분석

ZrSiO₄ 기지재에 산화물 첨가제인 SiO₂와 3Y-TZP를 각각 첨가한 후 소결하여 얻어진 ZrSiO₄ 시편의 결정상 분석 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1은 순수한 ZrSiO₄시편과 비정질 SiO₂가 첨가된 시편의 X-선 회절 패턴으로, 두 경우 모두 1300 °C에서 1400 °C까지 cristobalite 상이 나타났으나 이후의 소결 온도에서는 확인되지 않았다. 순수한 ZrSiO₄의 경우 해리된 SiO₂가 고온에서 휘발하여 1400 °C 이상의 온도에서는 cristobalite

상이 확인되지 않았으며, 비정질 SiO₂가 첨가된 시편의 경우 비정질 SiO₂가 1300 °C~1400 °C 온도에서 cristobalite 상으로 존재하다가 1400 °C 이상의 온도에서 액상 SiO₂로 상전이가 일어나 cristobalite 상이 나타나지 않은 것으로 판단된다. Fig. 2는 3Y-TZP를 첨가한 시편의 X-선 회절 패턴으로 모든 소결 온도에서 정방정 지르코니아와 단사정 지르코니아 상이 공존하였으며, 소결 온도가 증가함에 따라 정방정 지르코니아 상의 peak가 감소하는 경향을 보인다. 이는 ZrSiO₄에서 해리된 SiO₂와의 재결합의 가능성이 있는 것으로 사료된다.

3.2 소결체의 미세구조

Fig. 3은 순수한 ZrSiO₄ 시편과 비정질 SiO₂를 첨가한 시편의 미세구조를 관찰한 결과를 보여준다. SiO₂를 첨가한 시편의 경우 소결 온도와 첨가량이 증가할수록 SiO₂의 액상 소결의 흔적이 뚜렷해지는 것을 관찰할 수 있다. 이는 첨가된 비정질 SiO₂가 온도에 따라 cristobalite 상과 액상 SiO₂ 상으로의 상전이가 일어나는 것으로 판단되며, 해리된 액상 SiO₂는 결정립계에 존재하게 되어 미세구조의 치밀화에 영향을 미친 것으로 판단된다. Fig. 4는 3Y-TZP를 첨가한 시편의 미세 구조를 나타내었다. 3Y-TZP를 첨가한 시편의 경우 소결 온도가 증가할수록 미세 구조의 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있다. 이는 해리된 SiO₂와 첨가된 3Y-TZP의 재결합으로 해리된 SiO₂의 휘발을 억제시켜 치밀화가 이루어지는 것으로 사료된다.

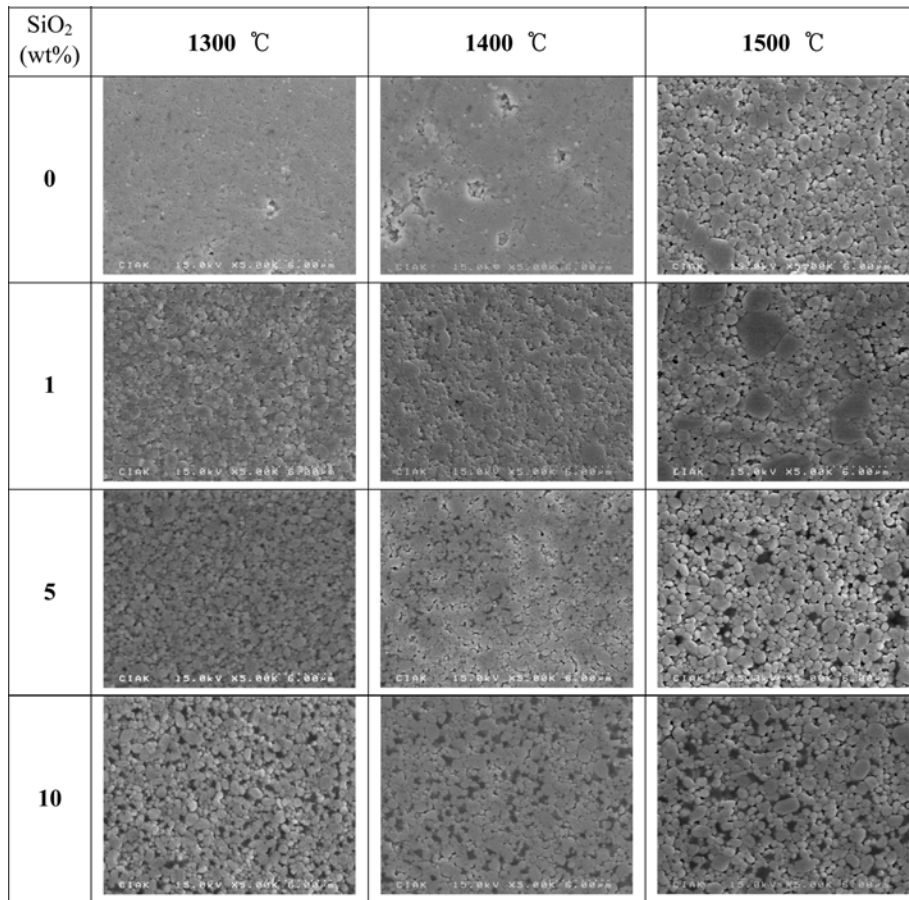


Fig. 3. SEM micrographs of ZrSiO₄ containing SiO₂ and sintered at different temperatures.

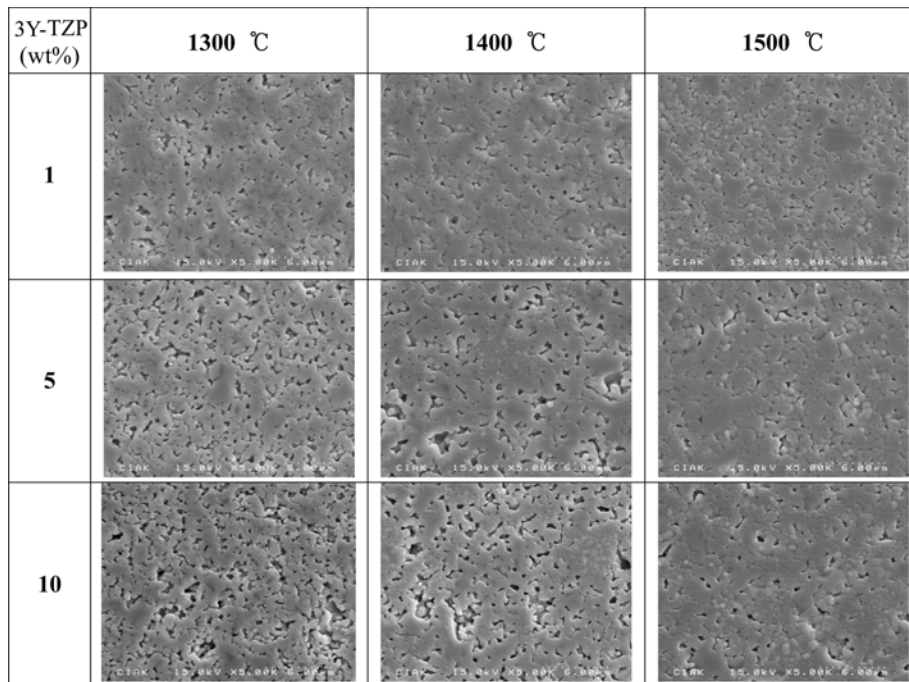


Fig. 4. SEM micrographs of ZrSiO₄ containing 3Y-TZP and sintered at different temperatures.

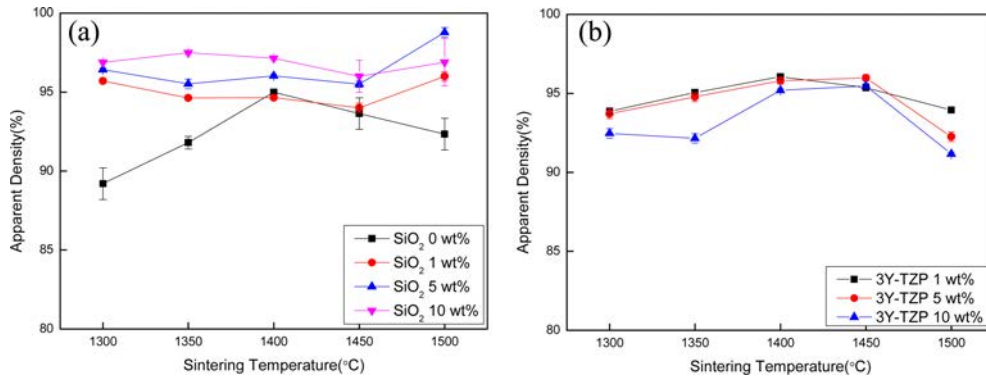


Fig. 5. Relative density of ZrSiO₄ containing (a) SiO₂ and (b) 3Y-TZP sintered at different temperatures.

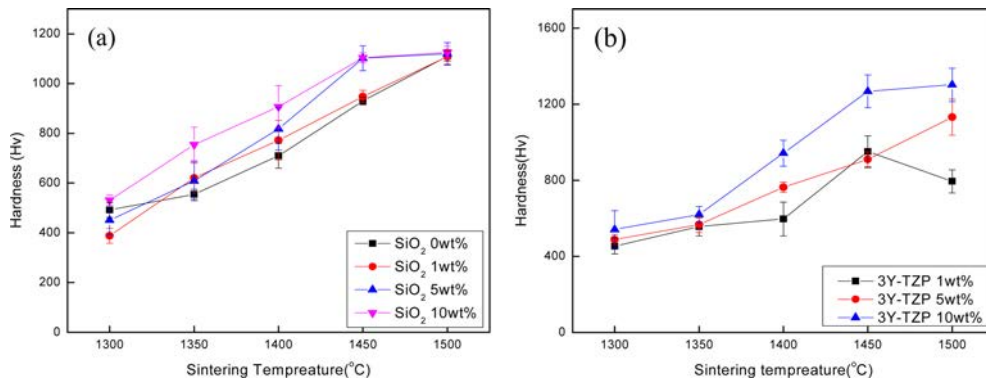


Fig. 6. Micro vickers hardness of ZrSiO₄ containing (a) SiO₂ and (b) 3Y-TZP sintered at different temperatures.

3.3 소결체의 밀도

Fig. 5(a)는 순수한 ZrSiO₄ 시편과 비정질 SiO₂를 첨가한 시편의 상대 밀도 변화를 보여주고 있으며, (b)는 3Y-TZP를 첨가한 시편의 상대 밀도 변화를 보여준다. 순수한 ZrSiO₄ 시편의 경우 1400 °C에서 소결하였을 때 가장 높은 상대 밀도를 보였다. 이는 해리된 SiO₂가 1400 °C 이상의 온도에서 휘발로 인한 기공이 발생하게 되어 1400 °C 이상의 소결 온도에서 밀도가 낮아지는 것으로 판단된다. 비정질 SiO₂를 첨가한 시편과 3Y-TZP를 첨가한 시편의 경우 거의 모든 소결 온도에서 순수한 ZrSiO₄의 상대 밀도보다 높은 상대 밀도 값을 가졌다. 비정질 SiO₂를 첨가한 시편의 경우 첨가된 SiO₂가 액상으로 전이되면서 ZrSiO₄의 결정립계에 존재하게 되어 입자의 치밀화에 영향을 끼친 것으로 판단되며, 3Y-TZP를 첨가한 시편의 경우 ZrSiO₄의 밀도인 4.2~4.6 보다 높은 밀도를 갖는 3Y-TZP의 첨가로 밀도가 높게 측정된 것으로 판단되며, 해리된 SiO₂와 첨가된 3Y-TZP와의 재결합 가능성이 보여진다.

3.4 소결체의 경도

Fig. 6(a)는 순수한 ZrSiO₄시편과 비정질 SiO₂를 첨가

한 시편의 경도 변화를 보여주고 있으며, (b)는 3Y-TZP를 첨가한 시편의 경도 변화를 보여준다. 비정질 SiO₂를 첨가한 시편의 경우 10 wt%를 첨가하여 1500 °C에서 소결된 시편이 가장 높은 경도 값을 보였으며, 거의 모든 소결 온도에서 순수한 ZrSiO₄ 소결체 보다 SiO₂를 첨가한 시편의 경도 값이 높게 측정되었다. 이는 첨가된 SiO₂가 액상으로의 전이로 인해 결정립계에 액상으로 존재함으로써 미세구조의 치밀화에 영향을 끼쳐 경도 값이 증가된 것으로 판단되며, 3Y-TZP를 첨가한 시편의 경우 10 wt% 첨가하여 1500 °C에서 소결된 시편이 가장 높은 경도 값을 가졌다. 이는 ZrSiO₄보다 높은 경도 값을 갖는 3Y-TZP의 첨가로 시편의 경도 값이 증가하는 것으로 판단된다.

3.5 소결체의 굽힘 강도

Fig. 7(a)는 순수한 ZrSiO₄시편과 비정질 SiO₂를 첨가한 시편의 굽힘 강도 값을 보여주고 있으며, (b)는 3Y-TZP를 첨가한 시편의 굽힘 강도 값을 보여준다. (a)와 (b) 경우 모두 소결 온도가 증가함에 따라 시편의 굽힘 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 경도와 비슷한 경향을 보이며, 비정질 SiO₂를 첨가한 시편보다 3Y-

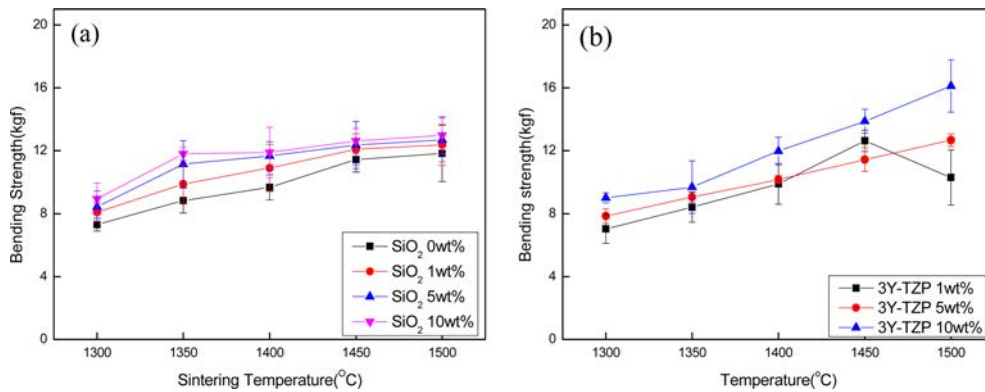


Fig. 7. Bending strength of ZrSiO₄ containing (a) SiO₂ and (b) 3Y-TZP sintered at different temperatures.

TZP를 첨가한 시편의 굽힘 강도 값이 더 높게 측정되는 것은 기계적 물성이 높은 3Y-TZP의 특성으로 인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기지재인 ZrSiO₄에 비정질 SiO₂와 3Y-TZP의 첨가량을 변화시켜 시편을 제조한 후 ZrSiO₄의 소결 특성 및 기계적 특성 평가를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 비정질 SiO₂의 첨가는 거의 모든 온도에서 95% 이상의 상대 밀도 값을 보였으며, 소결이 진행되는 동안 첨가된 비정질 SiO₂가 액상으로 상전이되면서 결정입계에 존재하게 되어 ZrSiO₄의 해리 현상을 억제하고, 결과적으로 치밀한 소결체가 제조되어 기계적 특성이 증가되는 것으로 판단된다. 또한 3Y-TZP가 첨가된 경우 해리된 SiO₂와 재결합으로 인하여 기공 발생을 억제하고 미세구조의 치밀화에 기여하여 기계적 특성이

증가되는 것으로 사료된다. 따라서 ZrSiO₄의 해리 억제 효과는 비정질 SiO₂의 액상 형성 및 첨가된 3Y-TZP와 해리된 SiO₂의 재결합 등의 복합적인 요인으로 ZrSiO₄의 물성 변화에 영향을 미치는 인자로 작용하는 것을 확인하였다.

References

1. C. Aksal, *Mater. Lett.*, **57**, 992 (2002).
2. T. Mori, H. Yamamura and H. Kobayashil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2420 (1992).
3. R. N Singh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 117 (1994).
4. R. N Singh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2339 (1990).
5. L. B. Garrido and E. F. Aglietti, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2259 (2001).
6. Y. Shi, X. Huang and D. Yan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 393 (1998).
7. J. K. Lee, J. Y. Kim, T. L. Baeg, J. S. Lee and D. W. Sin, *Ceramics Raw Materials*, **13**, 234 (2000).