

## 마그네시아의 緻密化 및 粒子成長에 미치는 添加物の 影響

李海源·金 煥

서울大學校 窯業工學科

(1982年 2月 1日 接受)

### Effect of Additives on Densification and Grain Growth of Magnesia

Hae-Weon Lee and Whan Kim

Dept of Ceramic Eng., Seoul Univ.

(Received Feb. 1, 1982)

#### ABSTRACT

This experiment has been carried out for the purpose of investigating the effect of additives on densification and grain growth in magnesium oxide by a two-step process; hot pressing and heat treating.

MgO powder has been obtained by calcining extra reagent grade  $MgCO_3$  at  $900^\circ C$  for 30 minutes, and additives have been added to  $MgCO_3$  in the form of soluble salts-  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  and  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

The hot pressing has been carried out with changes of soaking time at  $1250^\circ C$  under the pressure of  $250 kg/cm^2$ , and the heat treating also at same temperature.

The initial particle size of MgO measured by particle size analyzer was 0.86 microns.

Densification rate obeyed the equation  $D=K \ln t + C$ , and grain growth rate obeyed the equation  $G-G_0=kt^{1/2}$ .

It was vaporization of some  $Cr_2O_3$  and formation of solid solution that had an influence on densification of MgO containing  $Cr_2O_3$ .

Activation energy for grain growth of pure MgO was 62.4 kcal/mole, therefore grain growth was supposed to be diffusioncontrolled process. But after heat treatment, excess additives were expected to slow down the grain growth by the formation of second phase or the solute atoms at grainboundary.

#### I. 序 論

燒結過程에서의 緻密化<sup>1-4)</sup> 및 粒子成長<sup>5-9)</sup>에 관한 論文들이 많이 發表되어 왔는데 加壓燒結의 燒結理論은 1950년대 중반부터 發表되기 始作하며 그의 使用은 훨씬 以前의 일이었다.

加壓燒結의 緻密化過程은 1949년에 나온 流動機構(Flow mechanism)<sup>10)</sup>에 의한 燒結理論에 外壓의 要因은 보충하여 說明하는 것이 一般的이다.

現在까지 發表된 理論<sup>10-11)</sup>에 依하면 緻密化過程을 三段階로 생각할 수 있는데 첫단계는 粒子의 再配列에 依해 支配되고 두번째 段階는 再配列 現象과 原子의 擴散이 同時에 支配하며 마지막 段階는 原子擴散機構

의 支配를 받는 合體(coalescence) 過程이다.

Nabarro-Herring<sup>11)</sup>은 95%의 理論密度까지는 密度가 時間의 對數에 比例한다는 結果를 얻었으며 Vasilos<sup>10)</sup>도 이 結果를 確認하였다.

等溫粒子成長 實驗의 結果로부터 理論的 誘導를 처음으로 시도한 것은 Turnbull<sup>12)</sup>에 依하여 이루어졌다.

粒子成長의 구동력<sup>13)</sup>은 粒界의 界面에너지이며, 粒界의 曲率(curvature)에 比例하는 다시 말해서, 粒子直徑에 反比例하는 速度로 曲率의 中心을 向하여 粒界가 移動한다.

粒界移動, 즉 粒子成長의 活性化에너지는 自己擴散에 대한 活性化에너지보다 작고 粒界擴散의 活性化에 너지보다 약간 크거나 같다.

이것은 대부분의 粒子成長이 擴散支配機構임을 말해 준다.

본 實驗에서는 MgO를 加壓燒結할 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加가 緻密化 및 粒子成長에 미치는 影響과 熱處理의 影響을 觀察하고자 하였다.

## II. 實驗方法

### 1. 試料

MgO의 供給源은 特級試藥인 MgCO<sub>3</sub>를 使用하였으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 供給源은 各各 1級試藥인 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 使用하였다.

MgCO<sub>3</sub>와 중류수의 slurry에 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 各各 定量만큼 調合하여 攪반기로 약 3時間동안 攪拌한 後 건조기에서 150°C로 24時間 동안 건조하였다.

건조된 試料를 分쇄한 後 MgCO<sub>3</sub>의 최적하소온도인 900°C에서 30분 동안 건조기를 利用하여 하소함으로써 순수한 MgO, 1 mole%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CrO<sub>3</sub>를 各各 添加한 試料를 準備하였다.

### 2. X-線 回折分析 및 粒度分析

하소한 試料에 잔류 MgCO<sub>3</sub>의 存在여부와 水和에 依한 Mg(OH)<sub>2</sub>의 形成여부를 觀察하기 위하여 하소한 MgO 시료를 Cu-Target을 使用하여 30°~70°의 2θ 범위에서 X-線 回折分析 實驗을 하였으며 初期 平均 粒子크기를 測定하기 위하여 粒度分析器를 使用하여 메틸알코올(CH<sub>3</sub>OH)을 용매로 粒度分析 實驗을 하였다.

### 3. 燒成裝置 및 燒成

Fig. 1과 같은 日本 Gakei Co.의 고온고압소결장치에서 直徑 15mm, 높이 50mm의 흑연 다이에 粉末狀態의 試料를 充塞시켜 질소 gas 分隔氣에서 250kg/cm<sup>2</sup>의 壓力을 加하면서 1250°C에서 0분, 30분, 60분, 100분 동안 soaking하여 15mmφ×6mmL의 圓판형 시편을 얻었다.

加壓燒結이 끝난 시편은 加壓燒結時 生成된 내부 응력을 없애고 흑연다이로 인한 炭素의 汚染을 제거하기 위하여 전기크에서 4°C/min의 昇溫速度로 加熱한 後 1200°C에서 30分間 유지하고 2°C/min의 冷却速度로 徐冷하였다.

1200°C와 1250°C에서 0分間 soaking한 시편을 各各 3개씩 임의로 택하여 24시간, 48시간, 72시간 등 不同 소결온도와 같은 溫度에서 熱處理하였다.

### 4. Apparent Density 測定

benzene(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)을 세척액으로 使用하여 超音波세척기

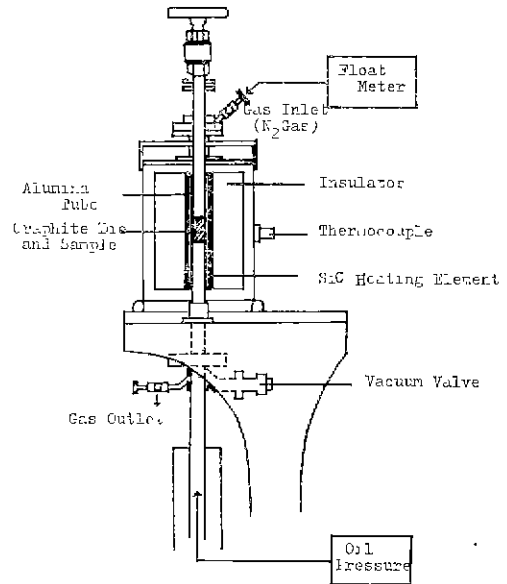


Fig. 1 Schematic Diagram of High Temperature Hot Press Devices.

에서 약 5~10분 세척하여 open pore의 異物質을 제거하였다.

세척된 시편은 비중이 0.783인 kerosene을 使用하여 다음 (1)式으로 밀도를 求하였다.

$$\text{App. Density} = \frac{(\text{Wt. in Air})(\text{Sp. Gr. of Kerosene})}{\text{Saturated Wt.} - \text{Suspended Wt.}} \quad (1)$$

### 5. 연마 및 Etching

光學顯微鏡으로 微細構造를 觀察하기 위하여 試片을 400mesh, 800mesh의 SiC 연삭지로 연삭한 다음 1600 mesh의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 물을 약 1:5의 무게비로 섞이 slurry를 만들어 연마침에 뿌리면서 연마하였으며 1μm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.05μm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서로 같은 方法을 써서 연마하였다.

연마가 끝난 시편은 강한 인산(conc H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)과 강한 황산(conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 1:1용액에서 약 4~5분간 부식하였다.

부식을 끝낸 試片은 아세톤으로 세척하였다.

### 6. EPMA 分析

不純物로 添加한 Al과 Cr의 分布狀態를 觀察함으로써 不純物과 粒界와의 關係를 추정하여 第二相 혹은 固溶體의 形成 여부를 검토하였다.

### III. 結果 및 考察

#### 1. X-線 回折分析 및 粒度分析

出發原料인  $MgCO_3$  를  $900^\circ C$  에서 하소하여 얻은  $MgO$  의 X-線 回折分析 結果, 잔류  $MgCO_3$  나  $MgO$  의 水和를 發見할 수 없으며 cubic 構造를 갖는  $MgO$  單一物質이었으며 median 을 대포값으로 취하여 얻은 初期 平均粒子크기는  $0.86\mu m$  였다.

#### 2. 緻密化 過程

본 實驗에서 얻은 燒結體는 Fig. 2 와 같이 약 96% ~ 98% 의 理論密度를 가졌다. 이러한 結果는 一般의 緻密化의 第一段階인 粒子의 破碎(fragmentation)나 미끄럼(sliding) 등에 의한 再配列 過程에서 外壓의 影響으로 初期密度가 높아져므로 常壓燒結의 結果와 커다란 差異를 나타낸다.

Brown<sup>2)</sup>은 密度가 時間의 對數에 比例한다는 結果를 얻었으며 Vasilos<sup>10)</sup>도  $1100^\circ C \sim 1700^\circ C$  에서 95% 의 理論密度까지는 같은 結果를 얻었다.

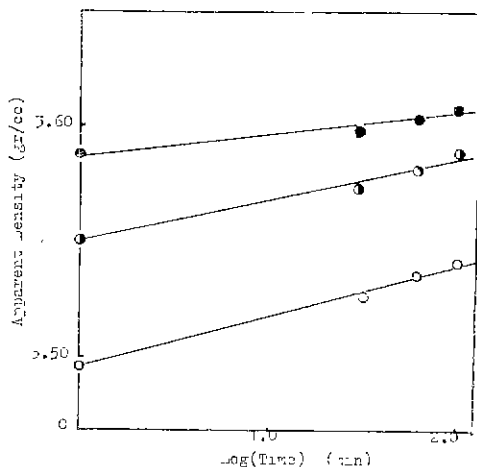


Fig. 2 Densification vs Time Curve at  $1250^\circ C$   
 Pure Magnesium Oxide  
 MgO Containing 1 mole%  $Al_2O_3$   
 MgO Containing 1 mole%  $Cr_2O_3$

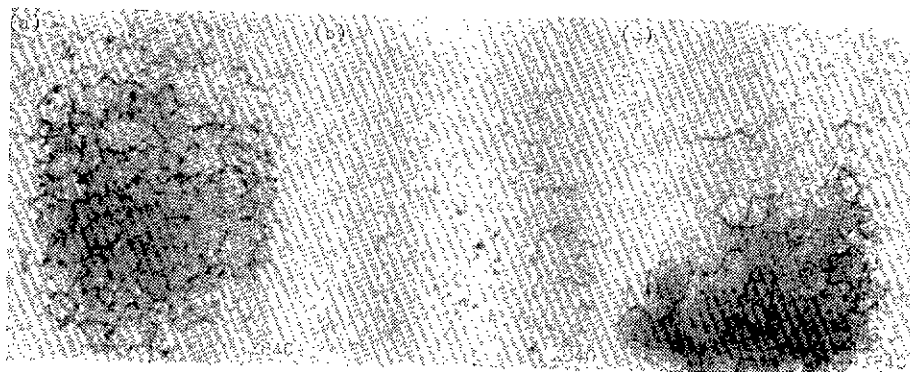


Fig. 3 Optical Micrographs for Samples hot pressed at  $1250^\circ C$  for 30 mins.

- (a) Pure MgO
- (b) MgO containing 1 mole%  $Al_2O_3$
- (c) MgO containing 1 mole%  $Cr_2O_3$

不純物을 添加한 경우 matrix 와 不純物이 固溶限界 내에서 固溶體를 形成하여 (2)식과 같이 양이온 자리 에 空극을 형성하여 결함구조를 이루며 양이온 자리에 形成된 空극의 移動에 따라 그 反對方向의 物質移動이 緻密化를 促進한다.

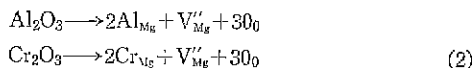


Fig. 2 에서 나타난 바와같이  $Cr_2O_3$  를 添加한 경우의 密度가 높은 것은 이 溫度에서 一部  $Cr_2O_3$  가 증발용작 기구로 燒結되기 때문인 것으로 추정된다.

또한 密度와 時間의 關係는 앞서의 Brown 과 Vasilos 의 結果와 一致한다.

#### 3. 粒子成長 過程

光學顯微鏡을 利用하여 Fig. 3 및 Fig. 4 의 微細構造를 얻었으며 이들을 利用하여 Hilliard<sup>13)</sup>와 Fullman<sup>14)</sup>의 方法으로 平均粒子크기를 測定하여 Fig. 5 및 Fig. 6 의 結果를 얻었다.

Fig. 5 및 Fig. 6 에서 보듯이 粒子成長의 時間指數는  $1/2$ 로써 다른 研究<sup>6,7)</sup>의 結果와 一致한다.

一般의 粒子成長速度는 時間의 指數函數인데

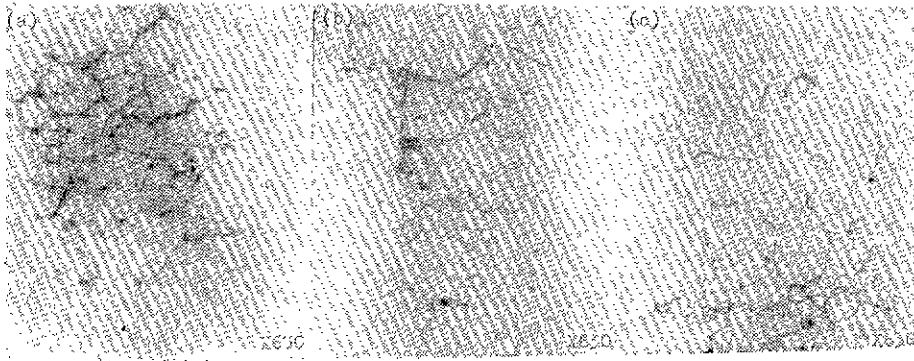


Fig. 4 Optical Micrographs for Samples heat treated at 1250°C for 72 hrs  
 (a) Pure MgO  
 (b) MgO containing 1 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (c) MgO containing 1 mole% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

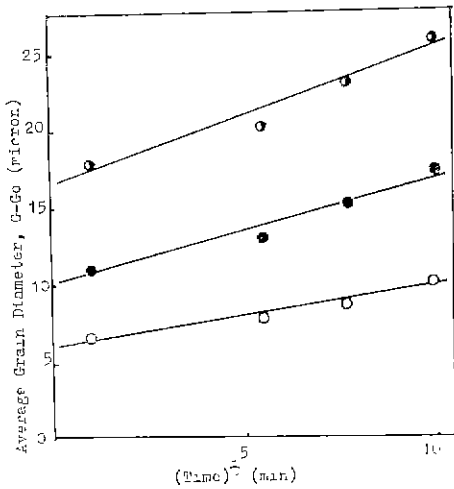


Fig. 5 Rate of Grain Growth for the Samples Heat-Pressed at 1250°C under Pressure of 250kg/cm<sup>2</sup>

- Pure Magnesium Oxide
- MgO Containing 1 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- MgO Containing 1 mole% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 5 및 Fig. 6의 결과도 (2)식과같이 나타낼 수 있다.

$$G^2 - G_0^2 = kt \quad (3)$$

G : 時間 t에서의 平均粒子크기

G<sub>0</sub> : 時間 t<sub>0</sub> " "

K : 速度常數

速度常數 K는 다음 (4)式으로 표현할 수 있는데 溫度의 函數이다.

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

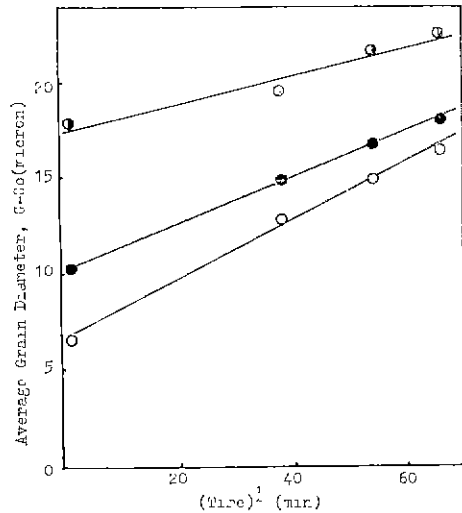


Fig. 6 Rate of Grain Growth during Heat Treatment of Samples at 1250°C.

- Pure Magnesium Oxide
- MgO Containing 1 mole% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- MgO Containing 1 mole% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

K<sub>0</sub> : frequency factor

Q : 粒子成長의 活性化에너지

R : 氣體常數

T : 絶對溫度

(3), (4)의 두 式에서 다음 (5)式을 誘導할 수 있다.

$$\ln \frac{G^2 - G_0^2}{t} = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

(5)式을 利用하여 순수한 MgO에 대하여 粒子成長의 活性化에너지를 求하여보면 약 62.4kcal/mole 이었

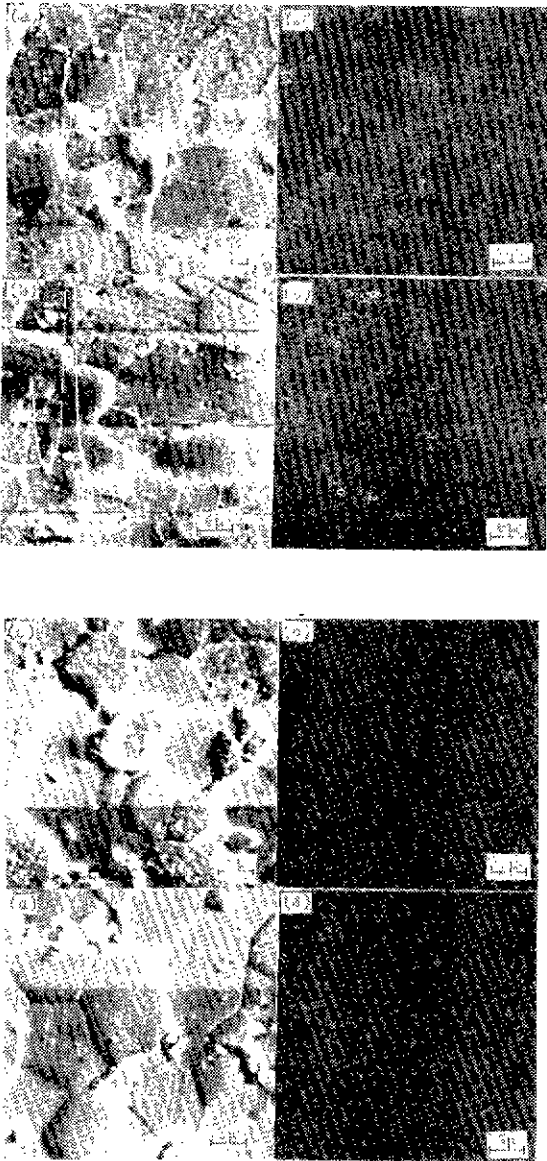


Fig.7 Scanning Electron Micrographs and EPMA for Samples.

- (a) 1 mole%  $Al_2O_3$  Addition (hot pressed); Al X-ray Image
- (b) 1 mole%  $Al_2O_3$  Addition (heat treated); Al X-ray Image
- (c) 1 mole%  $Cr_2O_3$  Addition (hot pressed); Cr X-ray Image
- (d) 1 mole%  $Cr_2O_3$  Addition (heat treated); Cr X-ray Image

다.

이것은 粒子擴散에 대한 活性化에너지와 거의 같은 값으로 粒子成長은 粒界를 통한 擴散支配機構 즉, 粒界의 移動에 支配됨을 보여준다.

$Al_2O_3$ 를 添加한 試片이  $Cr_2O_3$ 를 添加한 試片보다 平均粒子크기가 큰 것은  $Al^{3+}$  이온의 이온半徑이 작고 擴散의 活性化에너지가 작아서 擴散이 빨리 전개되므로 粒界의 移動을 促進하는데 그 원인이 있는 것으로 추정된다.

Fig.5의 경우에 비해 Fig.6의 熱處理를 한 試片의 粒子成長速度가 變化하는 것은 inclusion<sup>9)</sup>에 의하여 粒界移動速度가 줄어들고 粒界擴散을 위한 driving force가 감소하기 때문이다.

Fig.7을 觀察하여 보면 Al과 Cr의 分布가 상당히 고른 편이지만 일부 粒界에 약간의 편재현상이 나타나는데 이 편재된 添加物이 inclusion 역할을 하여 粒子成長速度를 감소시키는 것으로 추정된다.

따라서 (2)식에 의한 양이온공극이 입자성장을 촉진하여 열처리 과정에서 첨가물에 의한 과잉공극이 입체 이동 과정에서 inclusion 역할을 하는 것으로 추정된다.

#### IV. 結 論

以上の 結果에서 얻은 結論은 다음과 같다.

1. 加壓燒結한 燒結體는 약 96%~98%의 理論密度를 나타내었는데 初期緻密化速度가 크기 때문에 常壓燒結한 燒結體의 약 1.5배의 緻密化 效果를 얻었다.

不純物을 添加한 경우,  $Al_2O_3$ 는 순수한 MgO 試片의 密度보다 약 1.4% 정도 密度의 증가를 가져왔으며  $Cr_2O_3$ 는 약 2.5%의 밀도증가를 초래하였다.

2. 粒子成長의 時間指數는 1/2이었으며 活性化에너지는 62.4kcal/mole로써 粒子成長을 支配하는 것이 粒界擴散임을 보여준다.

不純物 添加時 固溶體 形成으로 양이온의 공극이 發生하여 粒界移動을 촉진하고 粒子成長을 증가시켰으며  $Al^{3+}$  이온이  $Cr^{3+}$  이온보다 擴散이 잘 일어나므로  $Al_2O_3$ 를 添加한 것이 平均粒子크기가 크고 열처리를 할 경우 과잉공극이 inclusion의 역할을 하여 粒界의 移動速度를 감소시킨다.

“감사의 글”

본 研究에 사용한 加壓燒結장치의 편의를 제공해 주신 KAIST의 장성도 박사님, 이준근 박사님, 장승현 선배님께 感謝드립니다.

#### REFERENCE

1. G.K. Layden and M.C. McQuarrie, "Effect of

- Minor Addition on Sintering of MgO", *J. Am. Cer. Soc.*, **42**(2) 89—92(1959)
2. R.A. Brown, "Sintering in Very Pure MgO and MgO Containing Vanadium", *Cer. Bull.* **44**(6) 483—87 (1965)
  3. R.C. Rossi J.D. Buch and R.M. Fulrath, "Intermediate Stage Densification in Vacuum Hot-Pressing of Alumina," *J. Am. Cer. Soc.*, **53**(11) 629—33 (1970)
  4. R.C. Rossi and R.M. Fulrath, "Final Stage Densification in Vacuum Hot-Pressing of Alumina," *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(11) 558—64 (1965)
  5. G.W. Greenwood, "The Growth of Dispersed Precipitates in Solutions", *Acta Metallurgy*, **4**(5) 243—48 (1956)
  6. A.U. Daniels, JR., R.C. Lowrie, JR., R.L. Gibby, and Ivan B. Cutler, "Observations on Normal Grain Growth of Magnesia and Calcia", *J. Am. Cer. Soc.*, **45**(6) 282—84 (1962)
  7. R.M. Spriggs, L.A. Brissette, and T. Vasilos, "Grain Growth in Fully Dense Magnesia". *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(8) 417—18 (1964)
  8. W.D. Kingery and B. Francois, "Grain Growth in Porous Compacts" *J. Am. Cer. Soc.*, **48**(10) 546—47 (1965)
  9. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth", *Acta Met.*, **13**(3) 227—38 (1965)
  10. F. Thummler and W. Thomma, "The Sintering Process", *Met. Reviews*, **115** 100—103(1967)
  11. Lars Ramqvist, "Theories of Hot Pressing". *Powder Met.*, **9**(17) 1—25 (1966)
  12. D. Turnbull, "Theory of Grain Boundary Migration Rates", *Trans. AIME*, 661—65 (1951)
  13. J. Hilliard, "Estimating Grain Size by the Intercept Method", *Met. Progr.*, **99**—100 (1964)
  14. R.L. Fullman, "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies", *Trans. AIME*, **197**(3) 447—52 (1953)