

Magnesia 燒結에 미치는 V_2O_5 및 H_3BO_3 添加의 影響

李 鍾 根 · 朴 哲 元
漢陽大學校
(1982年 11月 18日 接受)

Effect of V_2O_5 and H_3BO_3 Additives on Sintering of Magnesium Oxide

Cheng-keun Lee and Cheol-Won Park

College of Engineering, Hanyang University

(Received Nov. 18, 1982)

ABSTRACT

This experiment has been carried out for the purpose of investigating the effect of V_2O_5 and H_3BO_3 additives on sintering of magnesium oxide over the temperature range of 1300–1500°C. MgO powder has been obtained by calcining extra reagent grade magnesium carbonate (basic) at 900°C for 30 minutes.

V_2O_5 and H_3BO_3 were added in the ratio of 1, 2 and 3 wt % to MgO and mixed with calcined MgO.

The specimens were prepared by compression with pressure of 700 Kg/cm², then fired at 1300–1500°C for 0–5 hrs. Sintering behaviour and microstructure of fired specimens were examined.

Densification rates obeyed the equation $D=K \ln t+C$.

The ratio of density in case of addition of V_2O_5 to theoretical density of pure periclase was 95–99%.

Activation energy of densification in case of V_2O_5 addition was 30.15 Kcal/mole.

The range of average grain size in case of addition of V_2O_5 was 40–50 μ m.

H_3BO_3 additive had not an effect on densification of MgO.

I. 序 論

Magnesia 燒結過程에서 緻密化 및 粒子成長에 관한 논문¹⁾²⁾³⁾들이 많이 발표 되었으며 MgO 소결에 대한 연구보분도 많이 발표되었다.

R. A. Brown⁴⁾은 MgO 소결과정에 있어서 첨가제 V_2O_5 의 양을 0.01~0.1% 범위내에서 실험을 행하였으며 V_2O_5 의 양은 0.01% 이상이어야 한다고 밝히고 1200°C~1250°C에서 입자 표면에 부분적으로 액상을 형성한다고 하였다. 燒結過程에서 緻密化 및 粒子成長에 영향을 미치는 첨가제에 관한 研究 論文¹⁾²⁾⁴⁾⁵⁾ 중 K. Layden은 첨가제로 Mg 이온과 원자 반경이 큰차가 없고 고용체를 형성하는 첨가제를 선택한 것중 V_2O_5

는 액상을 형성하여 Mg 이온의 유동성을 높여 고용체를 생성하고 LiO_2 는 음이온 결합 때문에 MgO의 고용 합계 내에서 소결을 증진시킨다고 하였다. K. Layden이나 R. A. Brown은 각각 MgO 소결에 미치는 첨가제 V_2O_5 의 영향을 연구 하였으나 미세구조등 상세한 검토가 없었다.

본연구는 첨가제로 낮은 온도에서 액상을 수반하며 Mg 이온보다 원자가는 크나 원자 반경이 적으며 결합 구조를 형성하여 확산한다고 생각되어지는 V_2O_5 를 선택하고 fugitive 액상¹⁰⁾¹¹⁾을 형성한다고 생각되어지는 H_3BO_3 를 선택하였으며 첨가량도 액상수반에 따른 기공의 영향이 있을 가능성을 생각하여 0~3% 범위를 정하여 MgO 결정성장 및 치밀화에 첨가제의 소결과정을

연구하고자 한다

II. 實驗方法

2-1) 試料

MgO의 供給原料 및 添加劑는 特級試藥인 Magnesium Carbonate(basic) MgCO₃, V₂O₅, H₃BO₃를 各 使用하였다.

900°C에서 Mg CO₃를 煨燒하여 얻은 MgO에 添加劑 V₂O₅, H₃BO₃를 各 各 무게비로 1%, 2%, 3%씩 添加하였다. 添加劑를 加한 各 試料를 agate mortar에서 아세톤과 함께 混合하여 乾燥器에서 完全乾燥시킨 후 진공 테지케이터에서 보관하였다.

Magnesium Carbonate	Chemical Analyses
Cl	0.003% Fe 0.001%
SO ₄	0.003% Ba 0.001%
Pb	0.001%

2-2) 成形 및 燒成

900°C에서 최소한 MgO의 소결온도에 따른 밀도 변화를 측정하기 위하여 최소한 MgO를 700 kg/cm²의 압력으로 시편의 크기가 φ25.4×3mm 되게 성형하였다. 성형된 시편을 Siliconit 전기로에서 온도상승 속도를 200°C/hr로 1000°C~1500°C 범위에서 100°C 간격으로 소성하였다. 이때 유지시간은 소성온도에서 각각 2시간씩 하였으며 시편은 백금판 위에서 소성하였다.

첨가제를 첨가한 시료는 위와 같은 방법으로 성형 및 소성을 하였으며 다만 소성온도는 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C로 하였으며 각 온도에서 유지된 시간은 1, 2, 3, 4, 5 시간으로 하였다.

2-3) 收縮率

각온도에서 소성된 시료의 수축율은 마이크로메타로 측정하였으며 이때의 실험 측정값은 시편 5개의 평균치이다.

2-4) 밀도 측정

Benzen(C₆H₆)을 세척액으로 사용하여 세척한후 open pore 속의 이물질을 제거하였다. 세척된 시편은 Kerosene 을 사용하여 밀도를 측정하였다. 실험 측정값은 각시편 5개의 평균값이다.

2-5) 研磨 및 Etching

광학현미경으로 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 400 mesh 600 mesh 800 mesh 1000 mesh 의 SiC 연삭 지석으로 연삭한 다음 1μm 및 0.05μm 의 α-Al₂O₃ 순으로 BUEHLER 연마천에 부리면서 연마하였다.

연마가 끝난 시편은 Hamano⁶⁾의 보고에 따라 85%

의 인산(H₃PO₄)과 95%의 황산(H₂SO₄)의 1:1 용액에서 약 4~7분간 부식하였다. 부식을 끝낸 시편은 아세톤으로 세척하였다.

2-6) 顯微鏡觀察

연마 및 Etching 한 시편을 Olympus 製 PME type 반사현미경으로 관찰하였다. 이때의 배율은 500배로 하였으며 시편의 파단면을 관찰하기 위하여 미국 ETEC 사 Type 149-10 주사현미경을 사용하였다.

III. 實驗結果 및 考察

3-1) 收縮率

a) V₂O₅ 첨가시

온도유지시간 5시간에서 작소결온도 및 첨가량에 대한 수축율은 Fig. 1 과 같다.

온도가 상승함에 따라 수축율이 증가하고 첨가량이 1, 2% 일때 보다 3%가 약간 낮은것은 실험오차 범위 내 이므로 1% 이상만 되면 소결효과가 거의 같다는 것을 알수 있으며 첨가제를 가하지 않은 경우 1300°C 에서는 수축율이 낮았으나 1400°C 에서 급격히 증가하고 1400°C 이상 1500°C 까지는 일정하게 증가하는 것으로 보아 MgO 는 1400°C 부터 치밀화가 이루어진다고 생각할 수 있다.

1300°C 에서 첨가제를 가한 경우가 첨가제를 가하지 않은 것보다 수축율이 높은 것으로 보아 V₂O₅ 첨가제가 소결을 촉진시키는 것으로 생각된다.

b) H₃BO₃ 첨가시

온도 유지시간 5시간에서 각 소결온도 및 첨가량에 대한 수축율은 Fig. 2 와 같다.

온도가 상승함에 따라 수축율은 증가하고 첨가량이 많을수록 증가함을 알수 있다. 그러나 Fig. 1 에 나타내고 있는 첨가제를 가하지 않은 MgO 와 H₃BO₃ 를

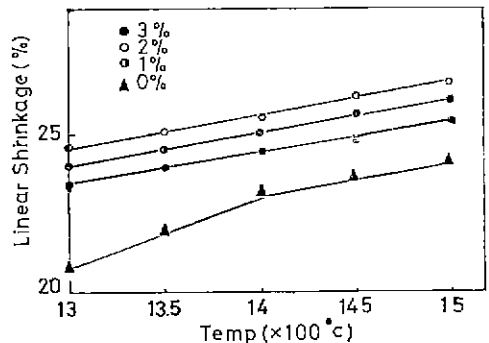


Fig. 1. Linear Shrinkage of MgO Containing V₂O₅ at Several Temperatures

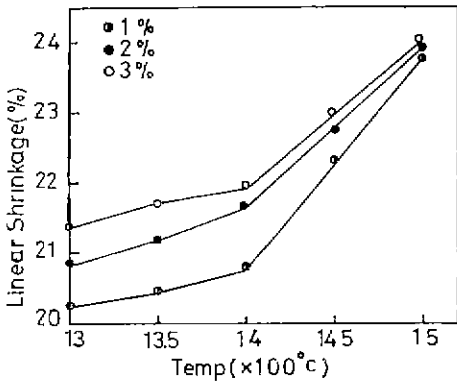


Fig. 2. Linear Shrinkage of MgO Containing H_3BO_3 Fired at Several Temperatures

첨가한 경우의 수축율을 비교하며 1300°C에서는 거의 같으나 1400°C에서는 순수 MgO 쪽이 수축율이 높으며 1500°C에서는 첨가량에 관계없이 거의 같음을 알 수 있다.

이는 H_3BO_3 가 fugitive 액상을 형성하여 치밀화를 촉진할 것으로 생각하였으나 첨가제를 가하지 않은 MgO 보다 1400°C에서 수축이 낮았으며 1500°C에서 거의 같은 것으로 보아 fugitive 액상 치밀화 역할을 하지 않는 것으로 생각된다.

3-2) 密度

1) V_2O_5 첨가시의 밀도

온도유지시간 5시간에서 각 소결온도 및 첨가량에 대한 밀도는 Fig. 3에 나타내었고 V_2O_5 1% 첨가했을 때의 가열시간과 온도에 대한 밀도의 변화를 Fig. 4에 표시하였다.

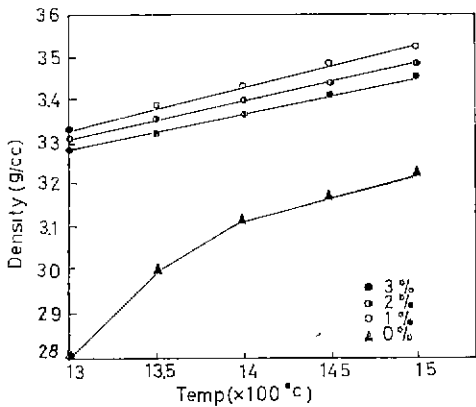


Fig. 3. Densification of MgO Containing V_2O_5 vs. Firing Temperature.

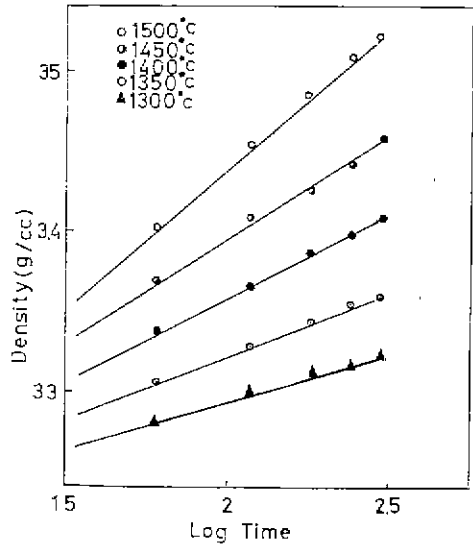


Fig. 4. Densification of MgO Containing 1% V_2O_5 vs. Firing Temperatures.

밀도는 온도가 상승함에 따라 일정하게 증가하고 있으며 첨가제를 첨가하지 않은 MgO의 밀도는 1300°C에서 V_2O_5 를 첨가한 MgO보다 낮은 것으로 보아 V_2O_5 첨가는 치밀화를 촉진시키는 것으로 생각된다.

순 MgO는 1400°C에서 밀도가 급격히 증가하고 있는 것으로 보아 1400°C에서 치밀화가 증진되기 시작하여 1400°C부터 1500°C까지 일정하게 증가됨을 알 수 있다. 그러나 V_2O_5 첨가량이 2 내지 3% 보다는 1% 첨가한 경우가 밀도가 제일 큰 값을 나타내고 있는 것은 마그네시아($\rho=3.58$)보다 비중이 적은 Vanadium Oxide($\rho=3.357$)의 양이 증가 하므로써 비중이 낮아지는 것으로 생각되나 밀도차가 실험오차 범위 이내 이므로 첨가의 효과는 같다고 생각된다.

이결과로부터 V_2O_5 최적 첨가량은 약 1%로 생각할 수 있다.

Fig. 4에서 V_2O_5 1%를 첨가한 경우가 첨가제를 첨가하지 않은 MgO의 밀도 보다는 1300~1500°C 범위에서 전반적으로 밀도가 큰 값을 나타내고 있다.

각온도에서 유지시간이 5시간 밀때 이론밀도와의 비는 95~99%이며 이같은 인산염 첨가제⁷⁾의 경우 보다 크다는 것을 알 수 있다. 불순물을 첨가한 경우 Matrix와 불순물이 고용한게 내에 고용체를 형성하여 양이온 자리에 공극을 형성하여 결합 구조를 이루며 양이온 자리에 형성된 공극의 이동에 따라 그반대 방향의 물질 이동이 치밀화를 촉진한다.

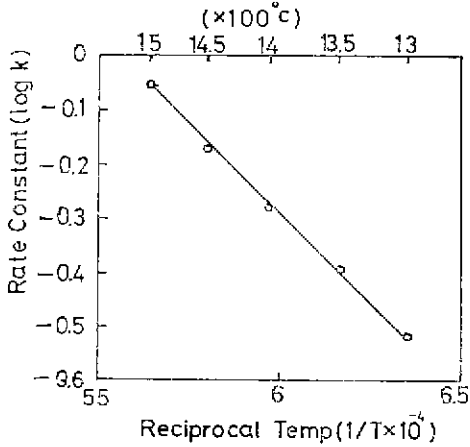


Fig. 5. Arrhenius Plot of MgO Containing 1% V₂O₅

V₂O₅의 경우는 액상을 형성할때 수축율이 커지고 액상 형성후 치밀화를 촉진시키는 것으로 생각된다.

Morgan과 Welch⁹⁾는 온도에 대한 속도상수 K는 밀도가 소결시간의 대수값에 비례한다는 결과를 얻었으며 온도에 대한 속도상수 K는 Arrhenius 방정식이 적용된다고 하였다.

$$D = K \ln t + c \dots\dots\dots(1)$$

D = density

t = sintering time

C = Constant

Fig. 4에서 밀도는 시간대수값에 비례 한다는 것을 알수 있으며 이것을 Arrhenius plot시킨 결과는 fig. 5와 같이 Arrhenius 방정식에 잘 따르고 있음을 말해주고 있다.

속도상수 K는 다음식으로 표현할 수 있는데 온도의 함수이다.

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots\dots\dots(2)$$

A : frequency factor

Q : Activation energy

R : 기체상수

T : 절대온도

2식을 대수값을 취하면 다음과 같다.

$$\log K = \log A - \frac{Q}{2.3 RT} \dots\dots\dots(3)$$

3식으로 부터 구한 활성화에너지는 30.15 kcal/mole 이다.

2) H₃BO₃ 첨가시의 밀도

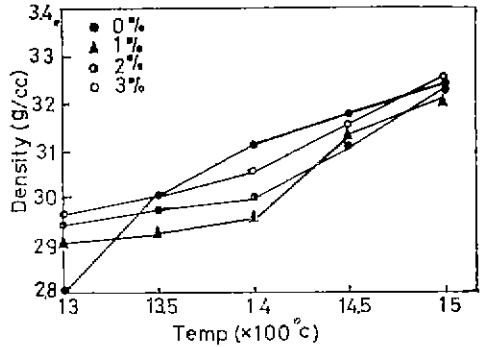


Fig. 6. Densification of MgO Containing H₃BO₃ vs. Firing Temperatures.

Table 1. Density of MgO with Additives vs. Sintering Temperatures

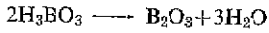
H ₃ BO ₃ Addition Wt %	Temp. (°C)				
	1300	1350	1400	1450	1500
1	2.91	2.92	2.95	3.13	3.21
2	2.94	2.97	3.0	3.11	3.22
3	2.97	3.0	3.05	3.15	3.24

온도유지시간 5시간에서 각소결온도 및 첨가량에 대한 밀도는 Fig. 6 및 표 1과 같다.

1300°C에서는 H₃BO₃가 첨가되지 않은 MgO의 밀도가 H₃BO₃가 첨가된 MgO의 밀도보다 낮게 나타나 있으며 첨가제가 소결에 효과가 있는 것으로 생각되어진다. 그러나 소결온도가 1300°C보다 높은 1350~1450°C 범위에서는 첨가제를 가하지 않은 MgO의 밀도가 오히려 첨가제를 가한 MgO 밀도 보다 높게 나타난 것으로 보아 MgO의 소결에 H₃BO₃의 첨가 효과가 없는 것으로 생각된다. 또한 1500°C에서는 첨가제를 가한 MgO의 밀도와 첨가제를 가하지 않은 MgO의 밀도값이 거의 같은 것으로 보아 이온도 영역에서의 소결은 첨가제에 의한 치밀화 이기보다는 소결온도의 상승에 따른 순수 MgO의 거동이 더욱 크게 관계한 것으로 생각되어진다.

Hart¹⁰⁾와 Rice¹¹⁾는 MgO 소결에서 LiF나 NaF는 그융점 보다 높은 온도에서 액상을 형성하여 액상소결의 기구에 따라 치밀화를 돕게 한 다음 거름되는 열처리로 이액상을 증발시켜 시킴으로써 이른바 fugitive liquid phase sintering에 기여 한다고 하였다.

1300°C에서는 융점이 낮은 H₃BO₃는 약 460°C 부근에서 다음 반응이 진행되며



이 반응으로 형성된 B_2O_3 또는 MgO 와 반응한 B_2O_3 , MgO , B_2O_3 , $2MgO$ 등의 저융점 봉산다크네시움¹²⁾이 fugitive liquid phase sintering 에 기여한 것으로 생각된다. 그러나 $1300^\circ C$ 이상에서는 생성된 액상을 증발되거나 흘러내려서 그양이 줄어 MgO 입자의 재배열등 액상 소결의 효과를 거두지 못한데 원인이 될것 같다.

3-3) 微細構造觀察

V_2O_5 를 0, 1, 2, 3% 첨가한 시편을 $1500^\circ C$ 에서 5 시간 유지시킨 시편의 연마면의 주사현미경 관찰은 Fig. 7 과 같다 시편의 평균입자 크기는 0%일때 $10\sim 20\mu m$, 1, 2, 및 3% 첨가시는 $40\sim 50\mu m$ 이었다.

첨가제를 첨가하지 않은 MgO 는 액상이 나타나지 않았으며 1%와 2% 첨가시는 액상을 관찰할 수 있으나 3%인 경우는 액상이 잘 나타나지 않았다. 이결과



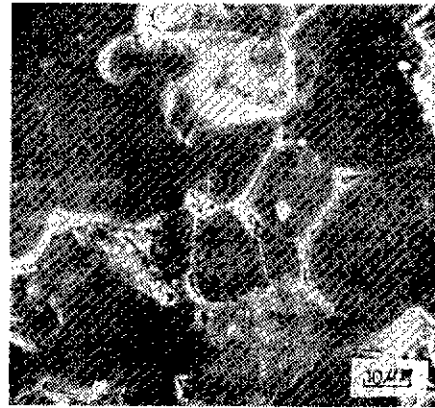
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. S. E. M. of MgO with (a) 0%, (b) 1% (c) 2% and (d) 3% of V_2O_5 addition fired at $1500^\circ C$

로 부터 V_2O_5 는 액상을 형성하여 치밀화를 촉진시킨다고 생각된다.

H_3BO_3 를 3% 첨가하여 $1450^\circ C$, $1500^\circ C$ 에서 5시간 소성한 시편을 반사현미경 관찰을 한 결과는 Fig. 8 과 같다. $1450^\circ C$ 에서 소성한 시편의 연마면의 입경은 $20\mu m$ 이며 기공이 많이 존재하고 있으며 치밀화가 덜 이루어진 상태이다.

$1500^\circ C$ 에서 소성된 시편의 입경은 $21.7\mu m$ 이며 $1450^\circ C$ 소성된 시편보다 기공이 적어져 보이고 있다.

IV. 結 論

첨가제 V_2O_5 , H_3BO_3 가 MgO 소결에 미치는 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.

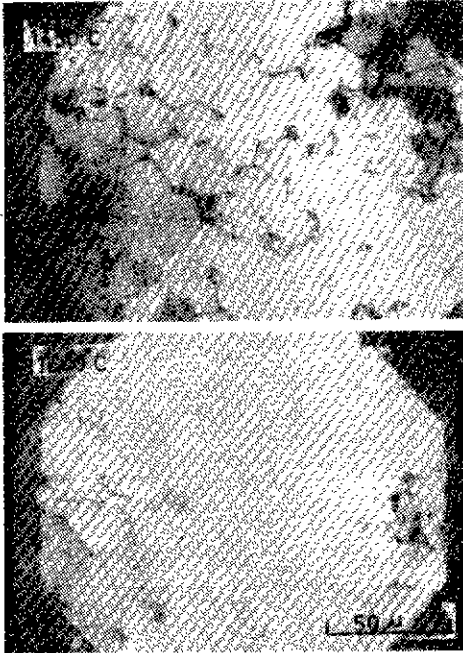


Fig. 8. Optical micrographs of MgO containing 3% H_3BO_3 fired at 1450 and 1500°C for Shr

1. V_2O_5 의 최적 첨가량은 1%이며 액상을 형성하여 MgO 치밀화를 촉진시킨다.
2. V_2O_5 첨가시 이론밀도와의 비는 95~99%이고 활성화 에너지는 30.15 kcal/mole 이다.
3. H_3BO_3 는 fugitive 액상소결 역할을 하지 못하여 치밀화에 영향을 미치지 못하였다.

V. 參考文獻

- 1) L. M. ATIAS, "Effect of Some Lithium Compounds on Sintering of MgO." *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(6) (1957)
- 2) YASUO, TANAKA "Effect of Titanium Dioxide on Sintering of Magnesite: 1. Formation of Magnesium Titanate."

- 3) J. W. NELSON and I. B. CUTLER, "Effect of Oxide Additions on Sintering of Magnesia." Technical Report No. 11, Atomic Energy Commission Contract No. AT (11-1)-82, Project No. 9, June 1, 1956 46 PP
- 4) G. K. LAYDEN and M. C. McQUARRIE, "Effect of Minor Additions on Sintering of MgO." *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(9) (1959)
- 5) R. A. BROWN "Sintering in Very Pure Magnesium Oxide and Magnesium Oxide Containing Vanadium." *Ceramic Bulletin* **44**(6) (1965)
- 6) K. HAMANO, H. KAMIZONO, "Etching Figures of Magnesia Specimens." *日本窯業協會誌* **85**(1) 1977
- 7) M. KINOSHITA and K. ITATANI, "Effect of Silicon Diphosphate Addition on Sintering of Magnesium Oxid." *日本窯業會誌* **90**(10) 1982
- 8) P. E. D. Morgan and A. J. Welch, p. p. 105-11 in *Reactivity of Solids-Proceedings of the 4th International Symposium. Amsterdam 1960. Ceram. Abstr.* 1962 P 131a.
- 9) K. HAMANO, K. MUROYAMA, Z. NAKAGAWA and K. SAITO, *日本窯業協會誌* **87** (1979) 474-82
- 10) P. E. Hart, R. B. Atkin, J. A. Pask, "Densification Mechanisms in Hot-Pressing of Magnesia with a Fugitive Liquid." *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(2) 83 (1970)
- 11) R. W. Rice, "Hot-Pressing of MgO with NaF." *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(4) 205 (1971)
- 12) T. Hayash, "A review on corrosion of refractories due to attack by vapour of various kinds." *Refractories (Japan)* **147**, 22, 22-44 (1970)