

하소온도가 Magnesia의 치밀화에 미치는 영향

전 응 · 정대식 · 김효준

포항산업과학연구원
(1997년 5월 7일 접수)

Effect of Calcination Temperature on Densification of Magnesia

Uong Chon, Dae Sik Jeong and Hyo Joon Kim

Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST)

(Received May 7, 1997)

요 약

99.9%의 순도를 가지는 $Mg(OH)_2$ 분말 및 염소이온과 불순물을 소량 함유하고 있는 상업화된 $Mg(OH)_2$ 분말에 있어 하소온도가 MgO 성형밀도 및 소결에 의한 치밀화에 미치는 영향이 조사되었다. 불순물 및 염소이온을 함유하고 있는 상업화된 $Mg(OH)_2$ 분말이 순수한 분말 대비 높은 결정화속도를 가지고 periclase crystallite들이 서로 응집되는 경향이 낮은 것이 관찰되었다. 또한 $850^\circ C$ 이하의 하소온도 범위에서 불순물을 함유한 분말은 순수한 분말 대비 높은 성형밀도 및 소결밀도를 나타내었고 하소온도가 $1000^\circ C$ 이상으로 증가함에 따라 Periclase crystallite가 과대하게 성장하여 높은 성형밀도에도 불구하고 낮은 소결밀도를 나타내었다. 한편, 2종의 분말 모두 $1000^\circ C$ 의 하소온도에서 가장 높은 소결밀도를 나타내었으며 하소온도가 $1000^\circ C$ 이상으로 증가함에 따라 성형밀도 향상과 소결밀도 저하현상이 관찰되었다.

ABSTRACT

The effect of calcination temperature of $Mg(OH)_2$ on the green density and densification of MgO was investigated. It was observed that the impure magnesium hydroxide powder showed a higher crystallization rate while it had a lower tendency of agglomeration between periclase crystallites, as compared to that of the pure magnesium hydroxide powder. In the case of calcination of the powders under $850^\circ C$, the impure powder showed the higher green and sintered density. In spite of higher green density upon the calcination over $1000^\circ C$, the impure powder showed the lower sintered density, caused by exaggerated growth of the periclase crystallites. The highest sintered densities in the both powders were obtained at the calcination temperature of $1000^\circ C$. And the green density was inversely proportional to the sintered density at the calcination over $1000^\circ C$.

Key words : Calcination, Magnesium hydroxide, Magnesia, Sintering

1. 서 론

Magnesia는 Calcia와 함께 대표적인 알칼리 토금속 산화물로서 단순한 결정구조인 Cubic Structure를 가질 뿐 아니라 강한 이온결합성을 나타내기 때문에 산화물의 물리적 성질이나 Defect Structure를 이해하기 위한 표본물질로서 많은 연구의 대상이 되어왔다.¹⁻³⁾ 공업적인 측면에 있어 Magnesia는 순철, 합금철, 특수금속 용해용 내화물로 널리 이용되고 있으며 특히 염기성 Slag에 대한 탁월한 내식성은 Magnesia를 제강공정용 부정형내화물 및 Magnesia계 내화벽돌 등의 제조에 있

어 필수적인 원료로 만들었을 뿐 아니라 고온에서의 탁월한 절기절연성은 Magnesia가 전기절연체재료, 발열체 절연재료, 및 화학공업용 촉매 또는 흡착제로서 다양한 용도를 가지게 하였다.^{6,7)} 이러한 Magnesia 상업원료 중 하나인 해수 Magnesia는 고순도를 특징으로하여 공업적 이용가치가 높다.⁸⁾ 해수 Magnesia는 1930년대에 미국, 영국 및 일본등에서 제법이 개발된 이후 지속적으로 제조방법 및 품질이 개선되고 있다. 통상적인 제조공정은 해수나 간수에 용해되어 있는 Magnesium Ion을 가성소다, 소석회, 및 하소 Dolomite등을 이용하여 반응시킴으로서 수산화 마그네슘으로 침전시켜 얻는데, 침

전된 수산화마그네슘을 여과하고 세척하면 비교적 고순도의 수산화마그네슘을 얻게되며 이것을 800°C 이상의 온도에서 하소하여 Magnesia로 변환시킨후 성형, 소성 등의 공정을 통하여 소결 마그네시아원료를 얻는다.⁹⁾ 이렇게 생산된 마그네시아 원료들은 제조방법 및 순도에 따라 다양한 물성을 나타내며 특히 염기성 내화물의 원료로 사용될 경우 높은 내침식성을 갖기 위하여 고순도, 큰 결정립, 고밀도등이 손꼽히고 있다.^{10,11)} 따라서 이같은 요구특성에 따라 결정립의 크기가 크고 치밀질인 마그네시아를 제조하기 위하여 소결 마그네시아를 전기용융법으로 용융시켜 제조된 진음 마그네시아가 많이 이용되고 있으나 경제적인 측면에서 제조비가 저렴하고 치밀질인 소결 마그네시아가 요구되고 있다.

요업원료의 제조에 있어 건조조건이나 하소온도등의 요소들은 하소된 분체의 특성이나 성형체의 소결성에 커다란 영향을 미친다. 일반적으로 습식법에 의해 제조되는 요업분체의 경우 건조 후 경질의 분체들을 함유하게 되고 이러한 경질분체들의 존재는 분체의 성형시 성형체 내부에 소결에 의해 쉽게 제거되지 않는 대형기공들을 형성시킨다. 성형체 내부에 이러한 기공들의 존재는 성형체 내부의 밀도분포를 불균일하게 할 뿐 아니라 소결 시 비정상 입자성장 및 대형기공 형성의 원인이 되어 소결체의 밀도를 저하시킨다.^{12,13)}

일반적으로 수산화 마그네슘을 분해하여 마그네시아를 제조하는 경우 수산화 마그네슘의 분해온도인 370°C 이상에서의 하소는 필수적이고 하소온도영역에 따라 수산화 마그네슘이 분해되면서 다양한 형태를 가지는 마그네시아 분체들이 생성된다.⁴⁾ 하소온도가 적정 온도 보다 낮을때는 수산화 마그네슘이 분해되어 페리클라즈 결정립들이 생성되었다 할 지라도 수산화 마그네슘의 결정과 유사한 육방정형태의 부정규상이 존재하여 성형 시 입자들의 최밀충진을 방해한다. 이러한 부정규상의 존재는 성형체의 밀도를 낮출뿐 아니라 소결이 진행되는 동안 잔존하는 미량의 수분증발에 의해 성형체가 깨지는 현상이 발생한다. 또한 하소온도가 적정온도 보다 높을때는 수산화 마그네슘의 분해에 의해 발생하는 페리클라즈 결정립들의 소결에 의하여 기공을 함유한 경질거대입자들이 생성되어 성형체의 밀도를 낮출뿐 아니라 밀도의 불균일성을 초래하여 소결 시 수축율의 차이에 의한 Cracking 또는 밀도의 저하를 유발한다고 알려져 있다.^{15,16)} 이렇게 소결에 의한 마그네시아의 치밀화는 주로 건조 및 하소조건에 의해 결정되므로 치밀질의 소결 마그네시아를 얻기 위하여 수산화 마그네슘의 하소조건을 적절하게 유지하는 것이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 해수로 부터 채취된 수산화마그네슘으로부터 치밀질 마그네시아를 제조하기 위한 주

요제어요소로서 하소온도의 영향을 고찰하고, 이에 따라 성형체 및 소결체들의 물리적 성질들을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 하소분말의 제조

순수 마그네시아에 있어 하소온도가 소결성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 본 실험에서는 순도 99.9 중량%인 수산화 마그네슘 분말(P)이 사용되었다. 또한 실험결과의 상용화를 위해 국내에서 상업적으로 생산중인 수산화 마그네슘 분말(C)이 사용되었다. 일정량의 수산화 마그네슘 분말들을 칭량한 후 Ethyl Alcohol을 이용하여 24시간 동안 Attritor에서 습식분쇄 하였다. 습식분쇄된 수산화 마그네슘 Slurry들로부터 Ethyl Alcohol을 제거하기 위하여 110°C의 가열로에서 24시간 건조되었다. 건조된 수산화 마그네슘 분말은 알루미늄도가니에 투입된 후 수산화 마그네슘의 분해온도로 알려진 360°C 이상의 온도인 550, 700, 850, 1000, 1100, 2300, 및 1450°C까지 가열되었고 각 온도들에서 1시간씩 유지된 후 냉각되었다. 각 온도에서 하소된 분체들은 200 mesh Screen을 이용하여 체가름 되었다.

2.2. 하소분말의 형상 및 Periclase Crystallite Size 측정

하소온도에 따른 하소분말들의 형상변화 관찰 및 결정성의 변화를 확인하기 위하여 투과전자현미경이 이용되었으며 결정성의 정량화를 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD)가 사용되었다. XRD를 이용한 분석결과에 나타난 각 분말들의 Diffraction Pattern으로부터 회절 Peak 폭이 측정되었으며 식 (1)에 나타난 Scherrer의 방정식을 이용하여 Periclase Crystallite 평균입경이 측정되었다.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기에서 D_{hkl} 은 Average Periclase Crystallite Size, K는 Shape Factor, λ 는 X선의 파장(1.5405 nm), β 는 (200) 결정면에 의해 발생한 X선 회절 Peak의 폭, 및 θ 는 회절선의 Bragg각이다.

2.3. 격자정수의 측정

고순도 수산화 마그네슘 및 불순물을 다량 함유한 상업화된 수산화 마그네슘의 하소온도에 따른 격자정수의 변화를 관찰하기 위하여 X-Ray Diffractometer가 사용되었고 (111), (200), (220), (311), 및 (222)면들의 X선 회절 Peak 및 Least Square법을 이용하는 Rigaku사의 격자상수 Software를 이용하여 격자정수를 구하였다.

2.4. Agglomerate들의 입도 측정

출발원료 및 각 하소온도별로 제조된 분말들을 99.9%의 순도를 가지는 에틸알콜과 혼합한 후 초음파 분산장치로 60초간 분산시킨 후 Laser 투과법을 이용하는 입도측정기에서 Agglomerate의 평균입도가 측정되었다.

2.5. 성형 및 소결

여러가지 온도에서 하소된 분말들은 일축가압성형기를 이용하여 성형되었고 이때 사용된 성형압력은 9.8 MPa 이었다. 성형체들의 일부는 다시 Rubber Bag에 넣고 진공처리된 후 196 MPa의 압력으로 정수압 성형되었다. 성형밀도는 버어니어 캘리퍼스로 성형체의 외관(Dimension) 부피 및 무게를 측정하여 산출되었다. 기하밀도의 측정이 완료된 성형체들은 전기로를 이용하여 목적온도까지 5°C/minute의 속도로 가열되었고 목적온도에서 2시간 유지된 후 냉각되었다. 이때, 목적온도는 1800°C이었다. 소결이 완료된 시편들의 부피밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하고 매질로서 백등유를 사용하는 장치를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료 특성 및 하소조건 설정

출발원료 2종에 대한 화학분석결과 P분말은 99.9% 이상의 순도를 가지며 불순물을 거의 함유하지 않은 것이 확인되었고 C분말의 경우 97.5%의 순도를 가지며 주요불순물로서 CaO를 함유하는 것으로 판명되었다. 출발원료 2종에 대한 화학분석결과는 Table 1에 보여졌다. 또한, 광물상 분석결과 2종 모두 주광물상이 Brucite인 것이 확인되었다. Fig. 1는 C와 P분말의 X선 회절 Pattern을 보여 준다. 시료분말들을 구성하는 수산화마그네슘의 분해온도 측정 및 하소온도범위 설정을 위하여 열중량 및 시차열분석을 실시한 결과, 2종의 시료분말 모두 250°C에서

Table 1. Chemical Compositions and Agglomerate Sizes of P and C Powders.

Chemical Components		P	C
MgO	[wt%]	99.92	97.49
CaO		Trace	1.54
SiO ₂		0.02	0.36
Al ₂ O ₃		Trace	0.26
Fe ₂ O ₃		0.06	0.35
Cl ⁻		[ppm]	10
Ignition Loss, [wt%]		31.25	30.66
Agglomerate Size, [μm]		2.35	2.30

370°C까지 Mg(OH)₂의 폭발적인 결정수 방출로 인해 흡열반응과 함께 급격한 무게감량이 발생하는 것이 관찰되

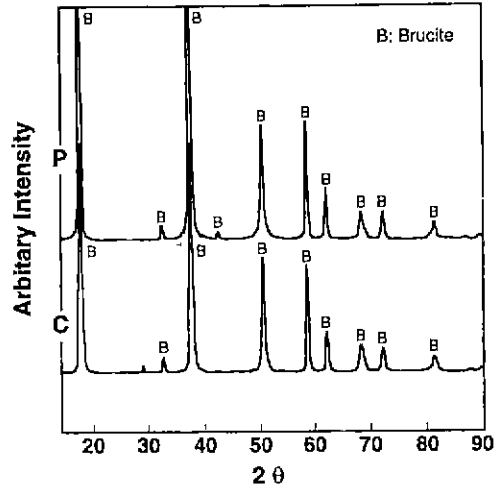


Fig. 1. X-ray diffraction patterns obtained from P and C powders.

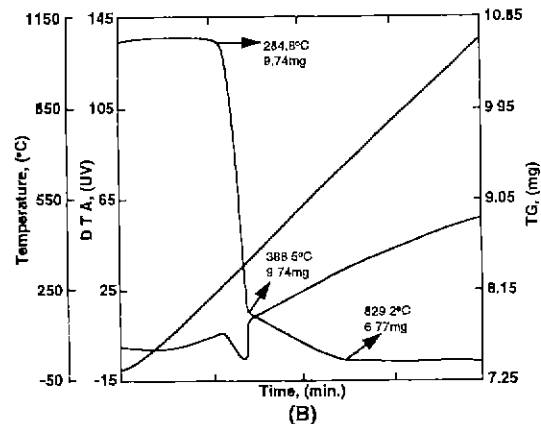
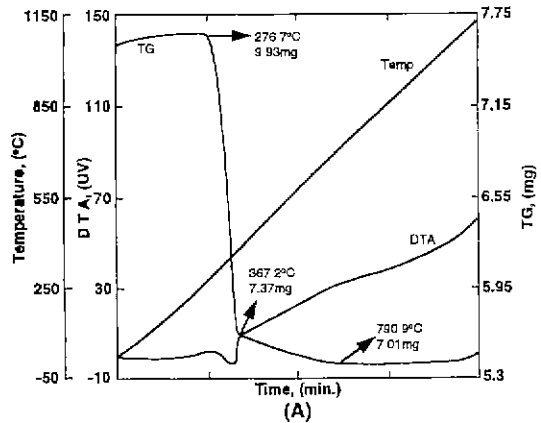


Fig. 2. Changes in weight of P (A) and C (B) powders during heating in rate of 3°C/minute.

었다. 또한, 결정수 방출 이후 약 850°C까지 지속적이고 완만한 결정수 방출에 의한 무게감량 현상을 나타냈다. 한편, 850°C 이상의 온도에서는 무게의 감량이나 흡열반응은 관찰되지 않았다. 따라서 $Mg(OH)_2$ 에서 MgO 로의 변화과정은 850°C 이하의 온도에서 대부분 진행되며 850°C 이상의 온도에서는 뚜렷한 변화없이 내부적인 미세변화 또는 Periclase 결정의 발달등이 진행되는 것으로 나타났다. 출발원료 2종에 대한 열중량 및 시차열분석 결과가 Fig. 2에 비교되었다. 하소온도에 따른 분말의 성형성 및 성형밀도의 변화를 확인하기 위하여, 상기 실험결과를 바탕으로 출발원료들의 하소조건이 5개의 온도영역으로 설정되었다. 첫째, $Mg(OH)_2$ 의 분해가 시작되어 급격한 무게감량이 발생하고 그 변화량이 둔화되기 직전의 온도인 550°C, 변화량이 둔화되기 시작한 700°C, 무게감량현상이 없어진 직후인 850°C, 그리고 안정된 이후의 온도들인 1000, 1200, 및 1450°C 를 실험온도로 설정하여 하소를 실시한 결과, 1450°C 이하의 온도영역에서 하소된 P와 C분말들은 성형이 가능하였으나 1450°C에서 하소된 분말들은 상당히 큰 응집체를 형성하였으며 부분적으로 소결이 진행된 것이 관찰되었다. 특히 C분말의 경우 시료 분말의 내부층까지도 소결이 진행되어 있었고 P분말의 경우 표면층에 크고 딱딱한 응집체들이 형성되어 있었다. 따라서 이들 시료분말의 성형체 제조가 불가능하여 하소

조건에 따른 영향과약실험에서 제외되었다.

3.2. 하소온도에 따른 분말의 Morphology 및 Periclase Crystallite Size 변화

Fig. 3와 4는 하소온도에 따른 P와 C분말들의 입자형성변화 및 Periclase Crystallite의 성장과정을 보여준다. 또한 하소온도에 따른 Periclase Crystallite의 크기 변화가 Fig. 5에 보여졌다. P와 C분말들에 있어 하소온도에 따른 $Mg(OH)_2$ 의 분해과정, Periclase crystallite의 성장과정, 및 Agglomeration 과정등을 온도구간에 따라 종합하여 보면 아래와 같다.

3.2.1. 하소온도 550°C 이하 영역

P분말의 경우 Brucite의 결정구조인 Hexagonal structure(크기 0.18 μm)를 유지하나 비정규상의 Periclase crystallite들이 존재한다. 그리고 C분말의 경우 원래 약 0.3 μm 의 크기를 가지는 부정규상들이 Periclase crystallite의 생성과 함께 완전히 와해되어 더 이상 존재하지 않았다.

또한 2종의 분말 모두 평균크기 80Å을 가지는 Periclase crystallite들을 함유하는 것이 관찰되었다. 한편, K. Hamano등은 정확한 원인을 규명할 수 없지만 $Mg(OH)_2$ 의 하소시 염소이온의 존재는 Periclase crystallite의 성장을 촉진하고 수분을 효과적으로 제거하는

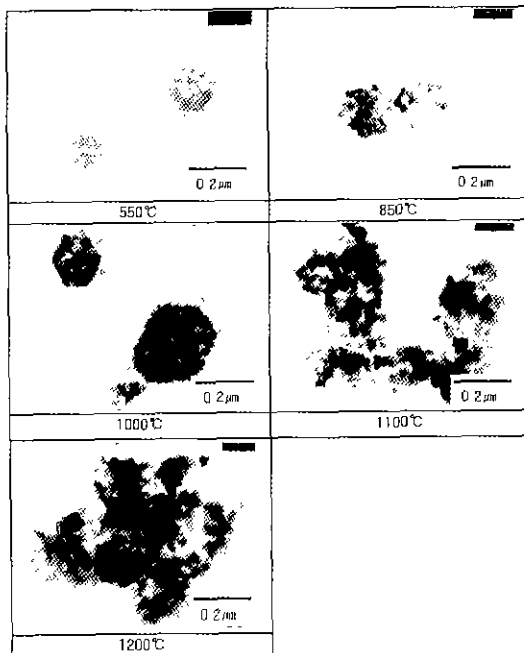


Fig. 3. Decomposition of $Mg(OH)_2$ and growth of periclase crystallite in P specimen

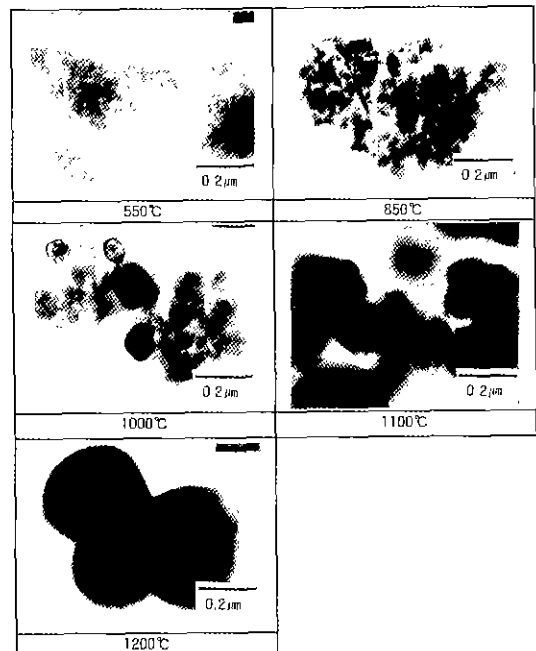


Fig. 4. Decomposition of $Mg(OH)_2$ and growth of periclase crystallite in C specimen

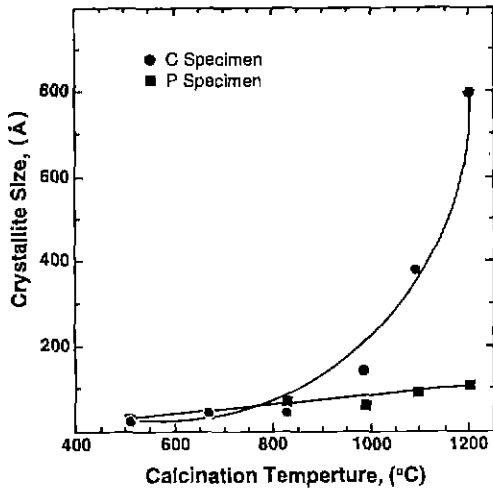


Fig. 5. Dependence of periclase crystallite size on calcination temperature in P and C specimens.

역할을 한다는 것을 관찰, 보고하였다.¹⁷⁾ 따라서 C분말 내에 다량 존재하는 염소이온이 부정규상의 분해를 촉진했다고 판단된다. 또한 C분말내에 존재하는 불순물인 CaO, SiO₂, 및 Fe₂O₃ 등이 영향을 미칠 수 있으나 본 연구에서는 파악되지 못했다. 한편, 2종의 분말 모두 동일한 Average periclase crystallite size를 갖는다는 실험 결과로부터 Periclase crystallite가 생성되어 성장하는 초기단계인 550°C 영역에서 염소이온이 부정규상의 분해를 촉진하였으나 Periclase crystallite의 성장에는 큰 영향을 미치지 못한것이 관찰되었다.

3.2.2. 하소온도 700°C에서 850°C 사이의 영역

700°C 이후 P분말에서는 Periclase crystallite가 완만하게 성장하고(123Å → 177Å), 850°C에 이르러서 육방정형상의 부정규상들이 부분적으로 해체되는 경향이 관찰되었다. 그러나 C분말에 있어 Periclase crystallite가 P분말 대비 급격하게 성장할 뿐(130Å → 310Å) 아니라 Periclase crystallite들의 Aggregation이 진행된 것이 관찰되었다. 또한 850°C에 도달하여 육방정형상의 부정규상들이 완전히 분해되었다.

3.2.3. 하소온도 850°C에서 1000°C 사이의 영역

P분말의 경우 1000°C의 하소온도에서 육방정형상의 Pseudomorph들이 완전히 해체 되지 않았지만 점진적인 해체가 관찰되었고 Periclase crystallite의 크기는 277Å이었다. C분말의 경우 전 단계의 Agglomeration을 유지하지만 Periclase crystallite의 크기는 800Å으로 급격한 성장을 보였다.

3.2.4 하소온도 1000°C에서 1100°C 사이의 영역

1100°C에 도달하여 P분말에 존재하고 있던 Pseudomorph들이 완전히 해체되었고 Periclase crystallite

의 비교적 급격한 성장과 Agglomeraton이 관찰되었다. C분말에 있어 1100°C에서 더욱 급격히 성장하여 0.2~0.3 μm의 크기를 가지는 Periclase crystallite들 간의 소결에 의해 진행된 Neck이 관찰되었다. 한편, Agglomerate 내부에 약 0.2 μm의 크기를가지는 Pore들이 형성된 것이 관찰되었다.

3.2.5. 하소온도 1100°C에서 1200°C 사이의 영역

1200°C가 되면서 P분말에 존재하던 Periclase crystallite들의 지속적인 성장과 Agglomeration 및 Agglomerate들 내부에 비교적 작은 크기(약 0.1μm)의 Pore의 형성이 관찰되었다. 또한, C분말에 있어 Periclase crystallite들은 0.5 μm까지 성장하였고 소결에 의한 Gram들간의 Neck growth현상이 심화되었다.

3.3. 하소온도에 따른 Crystalline state와 격자정수의 변화

Fig. 6과 Fig. 7은 P분말과 C분말에 있어 하소온도에 따른 명시야상 부위의 미소영역에 있어 Bragg조건에 맞는 암시야상 회절 Pattern 및 격자정수의 변화를 보여준다. 일반적으로 결정성이 잘 발달된 경우 Beam spot이 규칙적으로 배열되어 있으며 비정질 상태인 경우 흐릿한 Halo의 형태를 가지는 TEM 전자회절 Pattern이 얻어진다. 또한 결정성이 잘 발달되지 않은 작은 결정들이 존재할 때에는 Ring shape의 회절 Pattern이 관찰된다. 하소온도에 따른 P분말 및 C분말의 결정성 변화를 온도 별로 종합하면 아래와 같다.

3.3.1. 하소온도 550°C

P 및 C분말 모두 확산된 모양을 가지는 Halo가 관찰된다. 이는 Mg(OH)₂ 로 부터 폭발적인 결정수 방출 후 Periclase crystallite가 생성되기 시작하였지만 아직 Cubic의 결정성을 갖지 못한것에 기인한다고 판단된다.

3.3.2. 하소온도 850°C

P분말과 C분말의 경우 모두 회절 Ring이 관찰되는데 회절 Ring의 확산성은 다소 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 경향은 명확한 결정성을 가지지 못하는 작은 Periclase 결정들이 성장되어 가고 있는것을 보여준다.

3.3.3. 하소온도 1000°C

P분말에 있어 확산성이 더욱 감소된 회절 Ring이 다시 관찰되고 있는 명확한 결정성을 가지지 못하는 작은 Periclase crystallite의 지속적인 성장을 설명한다. 또한 C분말의 경우 Beam spot이 명확하게 관찰되기 시작하는 것은 Periclase crystallite의 지속적인 성장에 의해 Cubic 구조를 가지는 결정이 완전히 성숙된 것을 의미한다.

3.3.4 하소온도 1100°C

P specimen			
Temp.	550°C	850°C	1000°C
C specimen			
Temp.	550°C	850°C	1000°C
P specimen			
Temp.	1100°C	1200°C	
C specimen			
Temp.	1100°C		

Fig. 6. Dependence of crystallinity of periclase crystallite nucleated from both P and C specimens on calcination temperature.

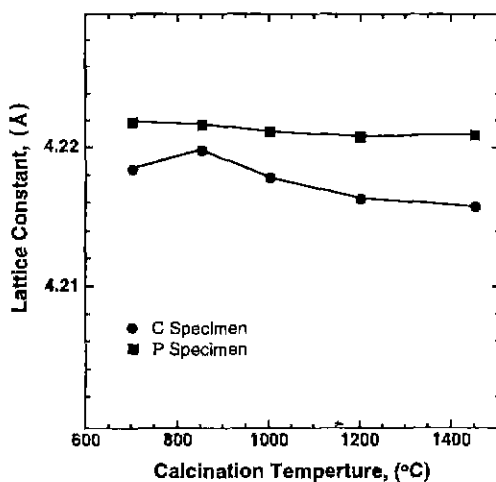


Fig. 7. Variation of lattice constants of periclase crystallites nucleated from both P and C powders with calcination temperature.

P분말의 경우 확산성이 있는 회절 Ring의 존재에도 불구하고 Beam spot이 나타나는 경향을 보인다. 한편, C분말은 결정성이 확립된 후 지속적인 결정의 성장에 의해 명확한 Beam spot을 나타낸다.

3.3.5. 하소온도 1200°C

P분말의 경우 Periclase crystallite들의 결정성이 증가하여 Beam spot을 나타내기 시작하나 Beam spot들이 다소 확산된 경향을 보인다. 이는 하소에 의해 생성된 Periclase crystallite들이 아직 불완전한 결정성을 가지는 것에 기인한다고 판단된다. 한편, 하소온도가 상승함에 따라 P분말과 C분말 모두 격자정수의 감소가 관찰되었고 이는 Periclase crystallite의 성장에 따른 결정성의 향상에 의한 결과로 판단된다. C분말로 부터 생성된 Periclase crystallite가 P분말로 부터 생성된 것보다 낮은 격자정수를 갖는 것은 입방정 구조를 가지는 Periclase crystallite로의 원자반경이 다른 이온들의 고용에 의한 것으로 추정된다.¹⁸⁾

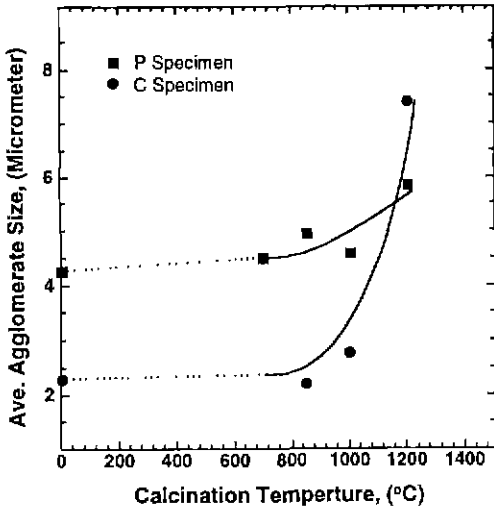


Fig. 8. Variation of agglomerate sizes with calcination temperature.

3.4. 하소온도에 따른 Agglomerate 입도 변화

하소온도변화에 따른 분체들의 이차입자성장 즉 응집체(Agglomerate)의 입도를 측정 한 결과는 Fig. 8에 요약되었다. P분말과 C분말의 경우 모두 1200°C 이하의 온도에서 하소온도가 변화함에 따라 입자의 응집정도가 변화하는 것이 관찰되었다. P분말의 경우 850°C까지 하소온도가 증가함에 따라 응집체의 크기가 증가하였고 1000°C에서 다소 감소하는 경향을 나타낸 뒤 1200°C까지 다시 증가하는 경향을 보였다. 1000°C에서의 응집체 크기의 감소는 잔존하는 Pseudomorph의 분해에 의한 응집체의 파괴에 기인하고 지속적인 입도향상은 입자의 소결에 기인한다고 판단된다. 그러나 850°C에서 입도가 미세하게 감소하였다가 1000°C 부터 다시 증가되는 경향을 보인 C분말에 있어 Pseudomorph의 분해온도가 P분말 대비 다소 낮아진 것은 불순물의 영향이라고 추정된다. 또한, 1000°C 이상의 하소온도에서 C분말의 입자성장속도가 P분말 대비 높은 것은 C분말에 함유되어 있는 불순물들인 Fe₂O₃ 및 SiO₂ 등이 Periclase crystal로 고용됨에 따라 원자결합들이 발생되고 이러한 원자결합들이 Magnesium 및 산소이온의 이동속도를 증가시켜 소결성이 향상된 것에 기인하는 것으로 판단된다.

3.5. 하소온도에 따른 성형체의 밀도 변화

Fig. 9은 하소온도에 따른 분말의 성형성과 성형밀도의 변화를 나타낸다. P분말과 C분말로 부터 제조된 원료분말 2종 모두 하소온도가 증가함에 따라 성형체의 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 이는 Mg(OH)₂로 부터 Periclase crystallite가 생성, 성장함에 따라 원료분말

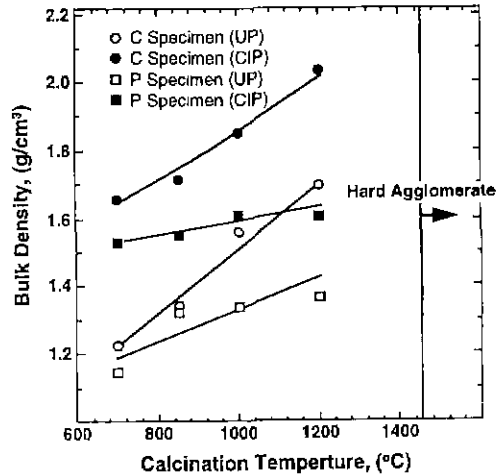


Fig. 9. Dependence of green density of both P and C specimens on calcination temperature.

자체의 비중이 향상된 것에 기인한다고 판단된다. 한편, C분말로 부터 제조된 성형체의 밀도가 P분말로 이루어진 성형체의 밀도보다 높은것으로 동일한 하소온도에서 C분말의 높은 결정성과 낮은 격자상수에 따른 분말의 비중향상과 구형의 Periclase crystallite의 형상에 따른 충전성 향상에 기인한다고 판단된다. P분말에 있어 Pseudomorph들이 존재하는 1100°C 이하의 온도에서 하소되었을 경우 성형시 Lamination 및 Mold 내벽과의 부착현상등의 문제점이 관찰되었으나 Pseudomorph가 사라지고 Periclase crystallite들의 Agglomerate들이 형성되기 시작되는 1100°C 이상의 하소온도에서는 양호한 성형성을 나타냈다. 그러나 하소온도 1450°C에서 제조된 분말은 다량의 Hard agglomerate를 포함하고 있어 성형이 불가능하였다. C분말을 출발물질로 하여 700°C 이상의 온도에서 하소된 분말들은 Pseudomorph들을 포함하지 않아 양호한 성형성을 보였다 또한 P분말과 마찬가지로 C분말 역시 1450°C에서 하소된 분말은 다량의 Hard agglomerate를 함유하여 성형이 불가능하였다.

3.6. 하소온도에 따른 소결체의 밀도 변화

일축가압성형과 CIP를 통하여 제조된 P와 C분말 1000°C까지는 하소온도가 상승함에 따라 소결체의 밀도가 증가하였으나 1200°C의 하소온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 Fig. 10에 보여졌다. 특히 P분말에 있어 정수압성형법에 의해 성형, 소결된 시편이 1000°C 이하의 하소온도영역에서 일축가압성형법에 의해, 성형, 소결된 시편 대비 높은 밀도를 가지는 것은 성형시 높은 가압력에 의해 일축가압성형된 시편내부에 존재하는 Pore들이 파괴되어 치밀충진이 이루어진 것에 기인한다

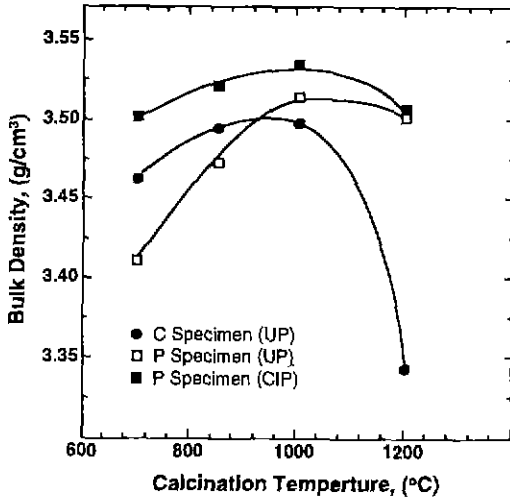


Fig. 10. Variation of densities of sintered P and C specimens with calcination temperature.

고 판단된다. 한편, 하소온도 1200°C에서 일축가압성형된 시편과 정수압성형된 시편의 밀도가 유사하게 나타난 것은 2000 kg/cm²의 정수압력이 Hard agglomerate들에 의하여 성형체 내부에 형성된 기공들을 파괴하기에 충분치 않았고 또한, Periclase crystallite의 크기가 증가되어 Crystallite들의 표면적이 작아짐에 따라 소결의 구동력이 낮아졌기 때문이라고 판단된다.

4. 결 론

순수한 Mg(OH)₂ 분말 및 불순물을 소량 함유하고 상업화된 Mg(OH)₂ 분말을 여러온도에서 하소하고 얻은 분말들의 결정화, 성형, 소결특성을 파악하기위해 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도가 결정화에 미치는 영향을 파악하기 위하여 실험을 실시한 결과 불순물을 함유한 C분말이 순수한 P분말 대비 높은 결정화속도를 나타내었다.
2. 하소온도가 증가함에 따라 시료분말들의 응집도는 증가하였고 1000°C 이하의 하소온도범위에서 C분말은 P분말 대비 낮은 입자의 응집도를 나타내었으나 1200°C에서 하소된 경우 분말의 소결에 의한 급격한 응집도 증가 현상을 나타내었다.
3. 1200°C 이하의 모든 하소온도 범위에서 C분말은 P분말 대비 높은 결정성에 기인하는 높은 분말비중을 가져 높은 성형밀도를 나타내었다.
4. C분말에 있어 1000°C 이상의 온도에서 하소된 경우 급격히 소결밀도가 저하되었다. 이는 급격한 Periclase 결정성장에 의한 분말의 비표면적 저하 및 소결의 구동

력 저하 뿐 아니라 부분적인 소결에 의해 높은 성형밀도에도 불구하고 성형체 내부에 대형기공이 형성되어 소결시 제거되지 않은것이 주원인이라 판단되었다. 또한 Magnesia의 소결을 억제하는 CaO, Al₂O₃등의 존재도 C분말의 치밀화를 억제한 원인중 하나라고 판단되었다. 한편, P분말이 C분말의 치밀화를 억제한 원인중 하나라고 판단되었다. 한편, P분말이 C분말 대비 모든 하소온도 구간에서 높은 소결밀도를 나타낸 것은 P분말이 모든 하소온도구간에서 비교적 낮은 Periclase 평균결정경을 가져 소결의 구동력이 높을 뿐아니라 Aggregation의 정도 또한 낮은 성형밀도에도 불구하고 성형체 내부에 존재하는 기공의 크기가 작아 소결시 쉽게 제거된 것에 기인한다고 판단 되었다.

REFERENCES

1. M. F Mott & M. T Littleton, "Conduction in Polar Crystals I, Electrolytic Conduction in Solid Salts," *Trans Faraday Soc.*, **34**(485), 356-367 (1983).
2. R. Linder & G. D Parfitt, "The Influence of Impurities on the Migration Energy of Cation Vacancies in MgO," *Ceramics International*, **8**(3), 90-92 (1982).
3. K. Endo, Y. Kurokawa and Y. Oishi, "Oxygen Self-Diffusion in Fe-Doped MgO Single Crystals," *J. Chem. Phys.*, **78**(11), 6890-6892 (1983).
4. Hashimoto and Hama et al., "Preferential Diffusion of Oxygen along Grain Boundaries in Polycrystalline MgO," *J. Appl. Phys.*, **43**(11), 4828-4829 (1972).
5. W. C. Mackrodt, "Defect Energetics and Their Relation to Nonstoichiometry in Oxides," *Solid State Ionics*, **12**, 175-188 (1979).
6. T. B. Winkler & Jonh Chipman, "An Equilibrium Study of Distribution of Phosphorus Between Liquid Iron and Basic Slags," *Mining Met Engrs.*, **167**, 111-133 (1946).
7. T. E. Dancy, "Fused Magnesia Ware," *Trans. Brit. Ceram Soc.*, **49**(8), 360-364 (1950)
8. 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, (1990).
9. 일본 내화물 기술협회, 다가오는 내화물 공학, (1987).
10. H. barthel, B. Greif & J. P Quayoun, "State and Development of Magnesia Refractories for the Steel Industry," Paper Presented at the Cessid Meeting in Maizieres, France. October 24th, (1989).
11. K. Riepl & H. Barthel, "Large Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, An Update and Overview," Presented in the Unified International Technical Conference on Refractories Second Biennial Worldwide Conference on Refractories in Archen, Federal Republic of Germany, September pp 66-69, (1991).
12. I-Wei Chen, Gregory N. Hassold and David J. Srolovits, "Computer Simulation of Final-Stage Sintering :

- II, Influence of Initial Pore Size," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(10), 2865-72 (1990).
13. Junhong Zhao and Martin P. Harmer, "Effect of Pore Distribution on Microstructural Development : I, Matrix Pores," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), 113-20 (1988).
 14. J. Staron and S. Palco, "Production Technology of Magnesia Clinker," *Am. Ceram. Soc. Bulletin.*, **72**(8), 83-87 (1993).
 15. K. Itatani et. al., "Agglomeration of Magnesium Oxide Particles Formed by the Decomposition of Magnesium Hydroxide Part 1 Agglomeration at Increasing Temperature," *J. Mater. Sci.*, **23**, 3405-3412 (1988).
 16. K. Itatani et. al., "Agglomeration of Magnesium Oxide Particles Formed by the Decomposition of Magnesium Hydroxide Part 2 Agglomeration at Fixed Temperature," *J. Mater. Sci.*, **24**, 2603-2609 (1989).
 17. K. Hamano et. al., "Effect of Magnesium Chloride on Sintering of Magnesia," pp 610-618, in *Advances in Ceramics Vol 10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃* Ed. W. D. Kingery, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio 1988.
 18. A. F. Henrikson and W. D. Kingery, "The Solid Solubility of Sc₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂ and ZrO₂ in MgO" *Ceramurgia Int.*, **5**(1) 11-17 (1979).