

The hydration resistance improvement of MgO ceramics by TiO₂ addition

Su Chak Ryu[†], Jin Kon Kim and Hyun Cho

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Received October 15, 2001)

Abstract The effect of TiO₂ addition on the hydration reaction of MgO ceramics were studied after being heated at 1450°C. The pure MgO ceramics showed significant weight change after exposure to water due to the hydration reaction through the formation of Mg(OH)₂ while TiO₂-added MgO ceramics did not. The Mg₂TiO₄ phase were observed in the TiO₂-added MgO ceramics sintered at 1450°C. Bulk density increased as the amount of TiO₂ increased and the apparent porosity and water absorption decreased by TiO₂ addition. The hydration resistance of MgO ceramics was found to be improved by TiO₂ addition.

Key words Hydration resistance, MgO ceramics, TiO₂, Water absorption

TiO₂ 첨가에 의한 MgO 세라믹스의 표면 수화 저항성 향상

류수착[†], 김진곤, 조 현

밀양대학교 재료공학과, 밀양, 627-702

(2001년 10월 15일 접수)

요 약 MgO를 기질로 한 세라믹스 시편에 TiO₂를 소량 첨가하고 1450°C에서 열처리한 후 TiO₂ 첨가가 MgO 세라믹스의 수분에 대한 수화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. TiO₂를 첨가하지 않은 MgO 세라믹스는 수분에 대한 수화반응에 의한 Mg(OH)₂의 생성으로 인한 질량변화가 관찰되었으나 TiO₂를 첨가한 MgO 세라믹스는 수분접촉시간에 따른 질량변화가 관찰되지 않았다. TiO₂를 첨가한 MgO 세라믹스를 1450°C에서 열처리했을 때, Mg₂TiO₄ 상이 관찰되었으며 특히, TiO₂를 첨가함에 따라 부피비중은 첨가량에 비례하며 증가한 반면에 기공율과 흡수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, MgO를 기질로 한 세라믹스에 TiO₂를 소량 첨가한 경우 표면에서 발생하는 수화 반응에 대하여 높은 저항성을 가짐을 확인하였다.

1. 서 론

마그네시아(MgO)의 공급 원료로 일반적으로 쓰이는 것은 마그네사이트와 해수성분으로부터 제조된 해수 마그네시아이다. 마그네시아의 가장 큰 용도는 염기성 내화물인데, 이때 사용되는 마그네시아는 마그네사이트나 해수마그네시아를 1700~1800°C의 고온에서 하소하여 페리클레이스 결정으로 만든 마그네시아 clinker이며, 마그네시아 clinker와 같이 화학적으로 불활성이 되도록 고온에서 소성하여 만든 마그네시아를 사소마그네시아(dead-burned magnesia)라고 부른다[1]. 마그네시아 clinker 중의 MgO 함량은 일정한

것은 아니지만 대개 90% 이상이고 93~95%의 것이 많다. 근래 내화물을 사용하는 관련 산업에 있어서 공정온도가 급격히 고온화되는 추세에 따라 내화물에 대한 특성 요구도 고도화됨에 따라 내화물 원료용 마그네시아 clinker의 순도도 크게 높아지고 있다. 마그네시아 내화물은 제강, 제철 공업에 있어서 없어서는 안 되는 중요한 재료이며, 염기성으로 광재에 대한 내침식성이 매우 강하므로 시멘트 소성용 회전가마의 내장용(lining) 내화물 등 사용분야가 확대되고 있어 그 수요량이 계속 늘어나고 있는 추세이다. 또한, 크롬철광(chromite)과 배합하여 마그크로(magchro) 또는 크로마르(chromag) 내화물로도 제조되고 있다.

상기한 바와 같이 각종 내화물용 MgO 세라믹스에 요구되는 관련 산업계의 기술적 요구에 부응하기 위하여 고순도의 MgO를 확보하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 그러나 실제 공정에 있어서 고순도의 MgO 세라믹스는 높은

[†]Corresponding author

Tel: 82-55-350-5454

Fax: 82-55-353-5457

E-mail: scryu@arang.miryang.ac.kr

수화반응성을 가지기 때문에 수분과 접촉할 때 그 제조와 취급이 어려울 뿐만 아니라 인성과 고온강도의 저하가 발생한다. 또한 순수한 MgO 시편을 소결하는 과정에서 흔히 발생하는 문제점으로는 중간소성 및 최종소성 과정에서 비정상적인 입자성장이 일어남과 동시에 소지내에 기공이 많이 발생하는 것 등이 있다[2, 3]. 이러한 문제점 외에도 소결온도가 1700°C로 높아 고온용 소결로가 필요하며 이로 인한 시설비가 고가라는 단점도 있다. 본 연구에서는 앞서 설명한 것과 같이 알카리 토류에 속하는 MgO 세라믹스가 대기 중에 존재하는 수분과의 접촉 시에 상이 변하는 수화반응으로 인한 치명적인 물성 저하를 제어하여 MgO 세라믹스의 우수한 성질을 유지할 수 있는 접근법으로써[4] MgO에 소량의 첨가물을 첨가하여 수화반응을 억제하는 방법을 선택하였다. 고순도의 MgO 분말에 TiO₂를 단계적인 무게비율로 소량 첨가하여 1450°C의 비교적 낮은 온도에서 MgO 세라믹스 시편을 소성한 후 부피밀도, 겉보기 기공율, 흡수율, 수화반응에 따른 중량변화 및 미세구조 등 제반 물성을 조사한 결과 TiO₂를 소량 첨가함에 따라 MgO 세라믹스 시편의 수분에 대한 수화반응성 제어가 가능함을 확인하였다.

2. 실험 방법

실험에서는 순도 99%의 MgO(Junsei Co., Japan) 분말과 TiO₂(Junsei Co., Japan) 분말을 각각 원료분말과 첨가제로 사용하였다. 먼저 MgO 분말을 전자 저울을 이용하여 소수점 셋째 자리까지 칭량하여 준비하고, TiO₂ 분말을 1, 3, 5 wt%의 무게비로 각각 칭량하여 준비된 MgO 분말에 첨가한 후 ball mill을 이용해서 습식으로 혼합하였고 건조오븐에서 건조하였다. 실험결과의 신뢰도를 높이기 위하여 이 과정을 7차례 반복하였고 혼합된 분말 중 각각 7g을 채워해 각형 몰드를 이용하여 200 kgf/cm²의 성형압으로 각 혼합분말에 대하여 3개씩의 성형 시편(총 21개)을 준비하였다. 성형된 시편들은 건조오븐에 넣어 100°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 전기저항로를 이용하여 1450°C에서 90분간 소성한 다음 로냉시켰다. 이때 승온속도는 5°C/min으로 유지하였다. 소성한 시편들은 Archimedes법을 이용하여 소결체의 부피밀도, 기공율 및 흡수율을 측정하였고 X선 회절분석기(D/max-*TA*, Rigaku Co. Japan)를 이용하여 결정상을 확인하였다. 그리고 수화반응을 확인하기 위하여 시편을 수조에 담근 후 시간별로 무게변화를 조사하였으며 X선 회절분석기를 이용하여 MgO 세라믹스의 표면 상변화 여부를 다시 확인하였다. 또한 소성한 시편들의 미세구조를 확인하기 위하여 1450°C에서 90분간 열처리한 시편을 수직으로 절단하고 절단된 면을 #350, #600,

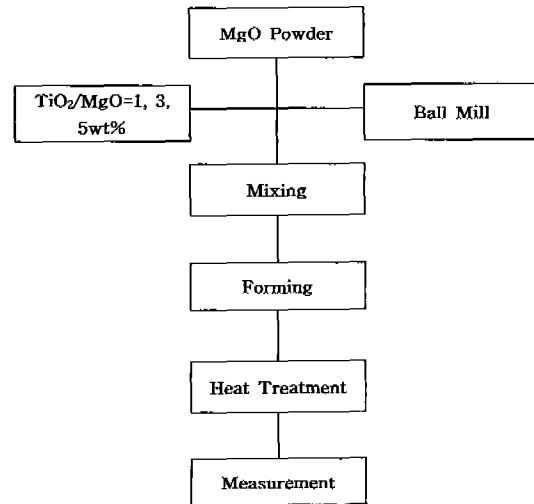


Fig. 1. Experimental flow chart.

#800, #1000, #1200 SiC 연마포를 이용하여 연마하고 최종적으로 1 μm diamond 연마제를 이용하여 경면연마하였다. 연마한 시편들을 1300°C의 온도에서 90분간 thermal etching한 후 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 이상과 같은 실험과정을 Fig. 1에 도식화하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 부피밀도, 겉보기 기공율 및 흡수율

상기한 실험과정을 거쳐 준비된 각각의 3개의 시편들을 Archimedes법으로 측정된 부피밀도, 겉보기 기공율과 흡수율의 평균치들을 Table 1에 요약하였다. 순수한 MgO 세라믹스 시편의 경우 부피밀도는 2.62 g/cm³, 겉보기 기공율은 25.7%, 흡수율은 9.8%로 측정되었다. 낮은 부피밀도와 높은 기공율은 1450°C라는 비교적 낮은 소성온도로 인한 MgO 세라믹스 시편의 불완전한 소결에 기인한 결과

Table 1
The results of structural properties of the MgO matrix ceramics heated at 1450°C

Samples	Properties	Bulk density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)	Water absorption (%)
pure MgO		2.62	25.7	9.8
TiO ₂ /MgO = 1 wt%		3.18	0.8	0.3
TiO ₂ /MgO = 3 wt%		3.23	0.8	0.3
TiO ₂ /MgO = 5 wt%		3.40	0.5	0.2

라고 사료된다. MgO matrix에 TiO₂를 1, 3, 5 % 첨가한 시편은 부피밀도가 3.18~3.40 g/cm³으로 순수한 MgO 시편보다 높은 값을 나타내었고 이와 같은 부피밀도 측정값 중 TiO₂를 5 wt% 첨가한 시편인 경우는 MgO를 2000°C에서 열처리한 시편의 부피밀도와 동일한 측정값을 나타내었다[5]. 또한, 겉보기 기공율은 0.5~0.8 %로 TiO₂를 첨가하지 않은 MgO 시편에 비하여 매우 낮게 측정되었고 흡수율도 0.2~0.3 %로 MgO 시편에 비하여 매우 낮게 측정되었다. 이상과 같은 결과로부터 TiO₂를 첨가함에 따라 MgO matrix의 소결시 기공율과 흡수율은 감소하고 부피밀도는 증가한다는 것을 알 수가 있었다. 이것은 모체인 MgO와 첨가물인 TiO₂의 반응물인 Mg₂TiO₄ 결정상의 생성으로 인하여 MgO matrix의 소결시 미세구조의 치밀화를 유도하는 효과를 나타내는 것에 기인한 것으로 사료된다[6].

3.2. X-선 회절분석

상기의 실험방법에 의하여 제조된 소결체의 각 시편들을 두께 1 mm로 다이아몬드 절단기로 절단 한 후 2θ 값을 20~80°로 하여 X-선 회절분석을 행하였다. X-선 회절분석 결과 MgO 분말만을 사용하여 소성한 시편의 경우는 MgO 결정상에 기인된 회절 pattern만을 확인할 수가 있었다. 그러나 TiO₂를 1, 3, 5 wt% 각각 첨가한 시편들을 열처리한 경우에는 모체인 MgO와 첨가물인 TiO₂의 합성 반응물로 사료되는 제 2상인 Mg₂TiO₄ 결정상이 확인되었고, TiO₂의 첨가량이 증가할수록 결정상 피크의 수가 더 많이 존재한다는 것을 알 수가 있다. 이상과 같은 결과는 Fig. 2, Fig. 3에 나타내었다.

3.3. 수화 반응성 측정

상기의 실험방법에 의하여 준비된 소결체의 각 시편들을

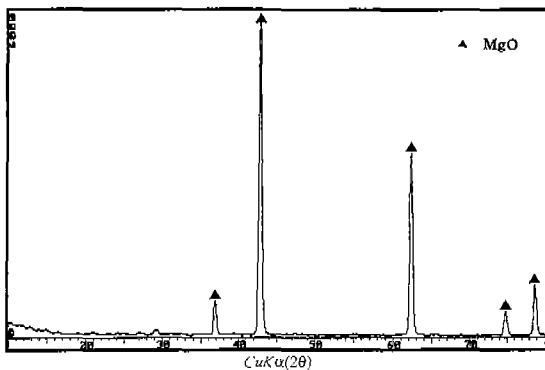


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the MgO ceramics heated at 1450°C.

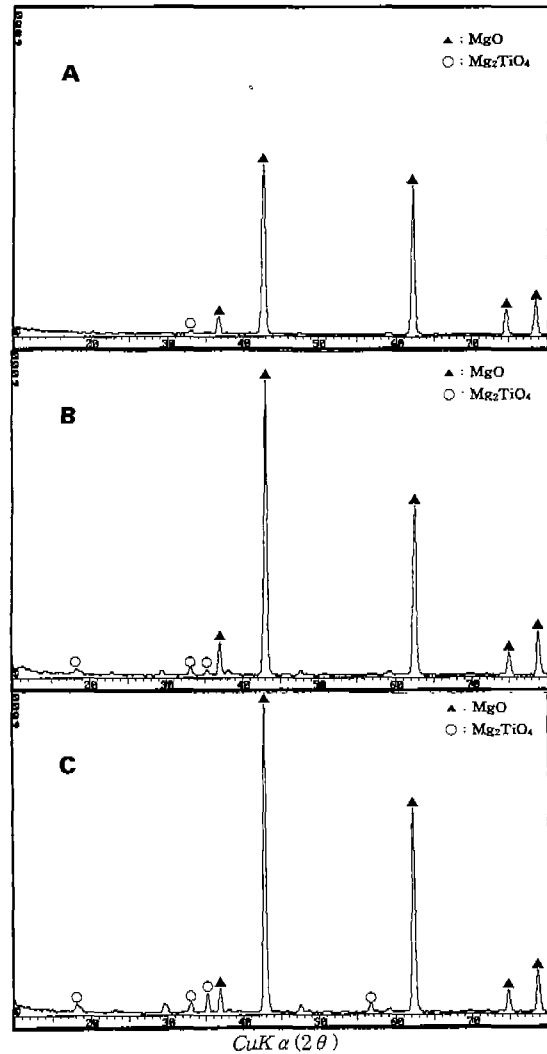


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the MgO-TiO₂ ceramics heated at 1450°C. (A) TiO₂/MgO = 1 wt% (B) TiO₂/MgO = 3 wt% (C) TiO₂/MgO = 5 wt%.

중류수를 넣은 밀폐된 용기 속에 각각 직접 투여한 후 12 시간마다 표면의 수분을 제거한 후 소수점 셋째 자리까지 무게를 측정하여 수화반응에 의한 무게변화를 조사하였다. 무게측정 결과 TiO₂를 첨가하지 않은 MgO 세라믹스 시편은 시간이 경과함에 따라 수분에 노출되기 전에 측정된 무게에 대하여 10 % 이상의 무게변화가 발생하였으나 TiO₂를 각각 1, 3, 5 wt% 첨가한 MgO 세라믹스 시편에서는 주목할만한 무게 변화가 거의 발생하지 않았다(Fig. 4). TiO₂를 첨가하지 않은 MgO 세라믹스 시편에서 관찰된 결과는 아래와 같은 MgO의 수화반응에 의하여 시편의 무게 변화가 초래된 것으로 사료된다.

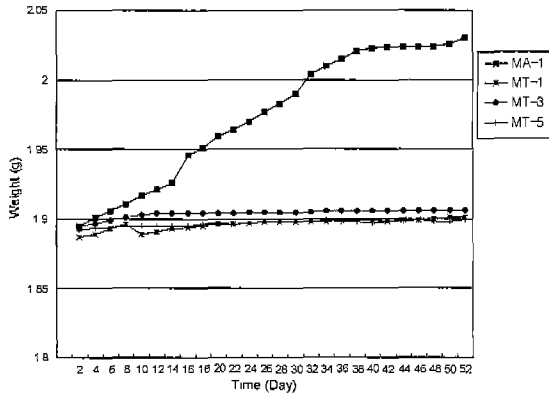
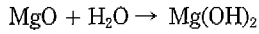


Fig. 4. The weight change of the MgO and MgO-TiO₂ ceramics after hydration reaction in the pure water. (MA-1) pure MgO (MT-1) TiO₂/MgO = 1 wt% (MT-3) TiO₂/MgO = 3 wt% (MT-5) TiO₂/MgO = 5 wt%.



상기와 같은 수화반응 발생여부를 확인하기 위하여 50일 동안 수분에 직접 노출시킨 시편들을 전기건조기를 이용하여 100°C에서 12시간 동안 충분히 건조한 후 X선 회절

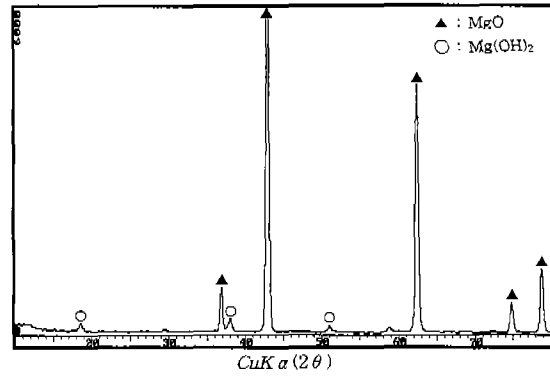


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the MgO ceramics after hydration reaction for 50 days.

분석을 실시한 결과 TiO₂를 각각 1, 3, 5 wt% 첨가한 MgO 세라믹스 시편들은 이전의 Fig. 3에서 제시한 X선 회절분석 결과와 동일한 결정상을 나타낸 반면 TiO₂를 첨가하지 않은 MgO 세라믹스 시편에서만 수화반응으로 인하여 형성된 Mg(OH)₂ 상을 확인할 수 있었다(Fig. 5). 이와 같은 결과는 TiO₂를 첨가한 시편에서 Mg₂TiO₄상이 나타난 것에 기인한 결과이거나 MgO matrix내 고용된 TiO₂

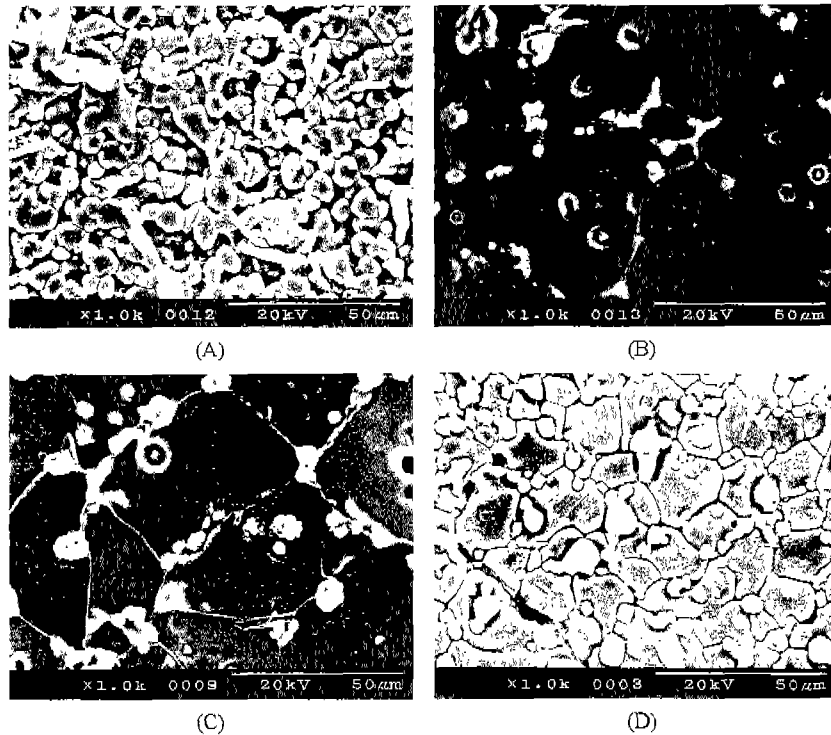


Fig. 6. SEM micrographs of the MgO matrix ceramics. (A) pure MgO (B) TiO₂/MgO = 1 wt% (C) TiO₂/MgO = 3 wt% (D) TiO₂/MgO = 5 wt%.

가 수화반응에 저항하기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 미세구조 관찰

상기 실험방법으로 제조된 소결체들을 다이아몬드 절단기로 수직 절단한 후 표면을 polishing하기 위하여 SiC 연마포를 이용하여 단계적으로 연마하고 최종적으로 1 μm diamond paste를 이용해서 연마하였다. 이와 같은 시편을 5°C/min의 승온속도로 1300°C에서 90분간 thermal etching한 후 로냉시키고 주사전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. MgO 분말에 대하여 TiO₂(1, 3, 5 wt%)를 무게비로 첨가된 시편의 입자 형태도 역시 구형에 가까운 육각형의 모양을 나타내었으나 입계에 Mg₂TiO₄ 결정상으로 사료되는 결정상을 확인하였으며 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 석출상도 증가하였다. 이상과 같은 결과에서 MgO matrix에 TiO₂가 첨가됨에 따라 입자의 크기는 규칙적이며 기공이 작아지고 치밀한 미세구조를 나타내었고 이로 인하여 구조적 특성(부피비중, 기공율, 흡수율)이 향상되었다고 사료된다. 또한 MgO 입자내의 고용된 TiO₂ 및 고용한계를 넘어선 입계 주변의 Mg₂TiO₄ 결정상의 석출이 수화저항성을 향상시키는 원인으로 사료된다. 이상과 같은 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

4. 결 론

MgO 분말에 TiO₂ 분말을 무게비로 각각 1, 3, 5 wt% 첨가한 후 가압성형하고 1450°C에서 90 분간 소성한 MgO 세라믹스 소결체의 제반 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO₂를 첨가하지 않은 순수한 MgO 세라믹스 시편

은 수중에 함침시켰을 때 시간이 경과함에 따라 수화반응에 의하여 초기에 측정된 무게에 대하여 10% 이상의 중량변화가 발생하였으나 TiO₂를 각각 1, 3, 5 wt% 첨가한 MgO 세라믹스 시편에서는 수화반응에 의한 중량변화가 관찰되지 않았다. 이러한 결과로부터 TiO₂를 소량 첨가함으로써 MgO 기질의 수화반응에 대한 저항성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

2) TiO₂를 첨가했을 경우 부피밀도는 첨가량에 비례하며 증가하는 경향성을 나타내었으며 특히, TiO₂를 무게비로 5 wt% 첨가한 시편의 부피밀도는 3.40 g/cm³으로 순수한 MgO 시편을 2000°C에서 소성한 시편의 부피밀도와 유사한 측정값을 나타내었다. 또한, 기공율과 흡수율은 각각 0.5%와 0.2%로 매우 낮은 값을 나타내었으며 이와 같은 결과로부터 MgO를 기질에 TiO₂를 소량첨가할 경우, MgO 세라믹스의 구조적 물성을 향상시키는 것으로 확인되었으며 비교적 낮은 소결온도인 1450°C에서도 우수한 소결체를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 이 역, 무기재료 원료 공학(반도출판사, 1995) 143.
- [2] N. Nameishi, T. Ishibashi, Y. Yokoyama and T. Shimizu, Taika-butso (Refractories) 33 (1981) 661.
- [3] R.E. Momre, Interceram 35(4) (1986) 19.
- [4] L. Xintian and H. Tiecei, British Transactions 93(4) (1994) 150.
- [5] M.B. Bever, Encyclopedia of Materials Science and Engineering (MIT Press, 1986) 4, 2632.
- [6] 이윤복, 박홍채, 오기동, 마그네시아의 소결과 미세구조에 미치는 TiO₂의 영향, 한국세라믹학회 31(5) (1994) 471.