Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 14, No. 9 pp. 4185-4190, 2013

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2013.14.9.4185

CaO 첨가된 MgO의 고압 저온 소결 조건에 따른 물성연구

송정호[1], 송오성[1*]
[1]서울시립대학교 신소재공학과

Properties of CaO added MgO Sintering at High Pressure and Low Temperatures

Jeongho Song[1] and Ohsung Song[1*]
[1]**Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul**

요 약 본 연구에서는 불순물 첨가에 따른 MgO의 소결에 대한 물성변화를 확인하고자 99.9%순도, 300nm크기의 MgO 파우더에 고순도의 CaO를 0wt%, 0.25wt%, 0.50wt% 첨가하여 7GPa의 초고압 하에서 각각 600℃~800℃로 5분간 소결을 진행하였다. MgO(-CaO) 소결체의 미세구조와 기계적 물성 변화 확인을 위해 scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffractometry(XRD), Vickers 경도, 밀도 측정을 진행하였다. SEM 분석 결과 처리전 300nm의 MgO 응집체는 800℃ 고압소결 후 CaO첨가와 관련 없이 모두 약 520nm 입도의 소결체가 되었다. XRD 분석결과 CaO상 자체는 확인할 수 없었으나 CaO고용에 따른 MgO 피크의 쉬프트에 의해 CaO의 존재를 확인할 수 있었다. 비커스 경도치 확인결과 CaO를 첨가하지 않은 MgO 소결체에 비해 동일 온도조건에서 약 12% 증가하였으며 비슷한 경도치를 얻기 위해 소결온도를 약 100℃이상 낮출 수 있었음을 확인할 수 있었다. 밀도 측정결과 600℃의 낮은 온도조건 하에서도 CaO를 첨가하지 않은 MgO 소결체에 비해 약 5%이상 증가한 98%이상의 효과적인 소결밀도를 얻을 수 있었다.

Abstract We executed the property changes of the sintered MgO (99.9% purity, 300nm size) specimens with addition to CaO content of 0.00wt%, 0.25wt%, and 0.50wt%, processed at 7GPa, for 5min, 600~800℃. To investigate the micro-structure and physical property changes of the sintered MgO(-CaO), we employed a scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffractomerty(XRD), Vickers hardness, and density. The SEM result showed that MgO powder of 300nm size was changed into sintered structure of 520nm by high pressure and low temperature sintering, regardless of the CaO contents. According to the XRD analysis, no CaO phase observed, while MgO peaks shift indicated the existence of CaO in the MgO matrix. The Vickers hardness result showed that hardness of sintered MgO-CaO increased by 12% compared pure MgO under the same temperature conditions. It implied that we can obtain the same hardness with 100℃ lowered sintering temperatures by addition of CaO. The density results showed that it was possible to obtain density of 98%, which is 5% greater than that of pure MgO at low temperature of 600℃.

Key Words : CaO, density, HPHT sintering, MgO, Vickers hardness, XRD,

1. 서론

MgO 소결체는 2850℃의 매우 높은 녹는점을 가지고 있으며 큐빅구조인 대표적인 구조기능의 세라믹 재료이다. 이러한 특성으로 이미 각종 도가니 등의 내화재로써 사용되며 또한 부도체로서 산업용 케이블 등의 절연재로도 사용되고 있다[1,2].

또한 MgO 소결체는 완전소결이 진행되어 0.01%이하의 기공율을 가지는 경우 투명한 광학 기능 소재를 제작하는 것이 가능하다고 보고되었다. 우수한 내구특성 외에

본 논문은 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 연구임(2013-020343)
*Corresponding Author : Ohsung Song(University of Seoul)
Tel: +82-2-6490-5780 email: songos@uos.ac.kr
Received May 13, 2013 Revised July 1, 2013 Accepted September 6, 2013

이러한 투명한 특성을 가진 MgO 소결체는 기존의 비싼 사파이어로 제작되어 왔던 적외선 윈도우를 대체할 수 있는 잠재성을 가지고 있으며, 그 외에도 고체레이저, 고압 나트륨램프, 신틸레이터, 센서의 프로텍터로 등 광학적 특성을 활용한 사용처가 매우 다양하다[3-6].

그러나 이러한 구조기능과 광학기능을 부여하기 위해서는 기존에는 주로 매우 높은 1500℃ 이상의 고온 하에서 10시간 이상의 오랜 시간 동안 소결을 진행해야 하는 문제가 있었다.

이러한 고온 장시간 소결공정을 개선하기 위해서는 좀 더 저온에서 단시간 내에 소결을 진행하기 위해서는, 소결을 위한 원료분말의 입도를 나노급으로 작게 하여 채용하거나, LiF 등의 불순물을 첨가하여 소결을 진행하는 방법, 그리고 소결 시의 압력을 높여 가속 소결하는 공정이 보고되었다.

Toshihiko 등[7]은 진공분위기 내에서 silica와 boron oxide를 첨가하여 1600℃의 온도로 2시간 동안 소결을 진행하여 투명한 MgO를 제작하였다고 보고한 바 있다.

Chen 등[8]은 나노분말 MgO 파우더를 이용하여 대기분위기에서 1400℃의 온도로 2시간 동안 소결을 진행하여 아투명한 MgO 소결체를 얻었다고 보고하였다.

압력을 인가하여 가속소결을 진행하는 관점에서는, Fang 등[9]이 비교적 저온인 1100℃에서 24~45MPa의 압력을 가하는 HIP공정으로 30~60분간 소결처리를 하여 아투명한 MgO 소결체를 얻었다는 보고와 Itatani 등[10]이 HIP를 사용하여 1100℃에서 30MPa의 압력을 가하여 30분간 소결하여 투명한 MgO 소결체를 얻었다는 보고가 있었다.

또한 복합적인 방법으로 CaO 첨가제를 투입하고 동시에 압력을 가하는 SPS(spark plasma sintering) 기기를 이용하여 투명한 소결체를 만드는 연구도 진행되었는데, Tran 등[11] 은 SPS방법을 이용하여 MgO 파우더에 0.4mol%의 CaO를 첨가하여 800℃의 저온에서 500MPa의 비교적 큰 압력을 가하여 30분간 소결처리를 진행하여 99.9%이상의 밀도를 가진 투명한 MgO 소결체를 성공적으로 제작하였다는 보고가 있다.

최근 합성다이아몬드 제조기술 발달로 비교적 쉽게 10GPa 이내의 압력을 가할 수 있으며 2000℃내외의 온도환경을 만들어 줄 수 있는 멀티앤빌 프레스가 개발되었다. 따라서 MPa급의 압력 하에서 진행되던 이전의 소결 처리보다 월등히 높은 GPa급의 압력 하에서 소결처리가 가능하게 되었다. 송 등[12]은 300nm 입도의 MgO 분말에 대하여 700~1900℃의 온도조건에서 5.6GPa의 압력을 가하여 단 5분간의 소결 처리에 의해서도 1500C 이상에서 99% 이상의 완전소결이 가능함을 확인한 바 있다.

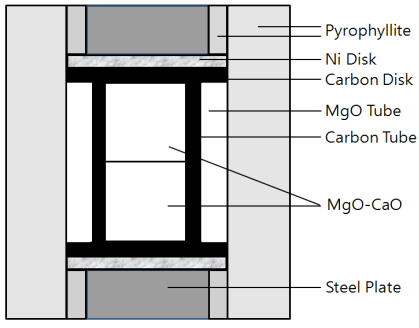
이와 같이 기존의 MgO 소결은 고온에서 장시간 열처리를 해야 소결이 진행되었으나, 최근에는 경제성과 안전성면에서 목적하는 소결체를 제작하는데 비교적 저온에서도 단시간에도 목적하는 기계적 강도를 가질 수 있는 신공정이 연구되고 있는 상황이다.

따라서 본 연구에서는 300nm급의 입도를 가진 MgO 파우더를 이용하여 CaO 첨가와 압력을 7GPa로 높여서 기존 1500℃ 이상의 고온에서 치밀 소결이 일어나는 현상이 800℃이하의 비교적 저온에서 단시간 내에 가능한지 확인하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 99.9%의 300㎚급 MgO 파우더에 99.9%의 600nm급 CaO 파우더를 각각 0wt%, 0.25wt%, 0.50wt%씩 섞은 후 바인더(PEG4000)와 함께 혼합하여 MgO-CaO 혼합물을 만들었다. 이후 고온고압 처리를 위해 셀 내부에 장착될 수 있도록 혼합파우더를 원기둥형(14.40∅*8.70mm) 모양으로 성형하였다. 준비된 성형체는 고온고압 처리 시 수초 내의 급속도로 가압가열 할 때 수분에 의한 셀의 폭발을 막기 위해 분당 5℃의 승온 속도로 1100℃에서 1시간 동안 유지하여 성형체 내부의 수분을 모두 없애는 전소결을 진행하였다.

MgO 소결체의 고온고압 처리를 위해서 육방면으로부터 6개의 초경앤빌에 유압을 가하여 중심부의 셀에 정수압의 균일한 압력을 가할 수 있는 큐빅프레스(Guilin사 ∅420)장비를 이용하였다.



[Fig. 1] Illustration of Cell structure of MgO-CaO

Fig. 1과 같이 파이로필라이트 개스킷에 Ni 디스크 전극체와 흑연디스크, 튜브 발열체와 함께 내부 중심에 MgO 전소결체를 위치시킨 후 압력과 시간을 7GPa/ 5분으로 고정하고 온도를 600, 700, 800℃로 변화시켜 고압-

저온소결 실험을 진행하였다.

고온고압 처리 된 MgO 소결체의 파단면 미세구조 확인을 위해 SEM(scanning electron microscope, Hitachi사 S-4800)를 이용하여, 가속전압을 15kV로 설정하고, 각 MgO 시편에 대해 15k의 동일배율로 확대 관찰하였다. 이때, 입도의 크기는 각 SEM 이미지에 임의의 같은 길이의 직선 10개를 만들어 하나에 직선에 해당하는 입도 개수의 평균값을 구하여 판단하였다.

온도 및 CaO 첨가량에 따른 MgO, MgO-CaO의 상변화를 알아보기 위해 XRD(X-ray diffraction, Rigaku사 DMAX-ⅢA)를 이용하여 분석을 진행하였다. 2Θ값을 20~120로 설정하고 0.05/sec의 증가값으로 스캔하여 상변화를 확인하였다.

MgO-CaO 첨가량에 따른 온도별 소결경도를 확인하기 위해 미세경도측정기(micro gardness tester, Mitutoyo사 MVK-H1)를 이용하여 비커스 경도값을 측정하였다. 0.5Kgf의 하중을 가하여 시편 당 5회 측정 후 평균값을 구하여 비커스 경도값을 계산하였다.

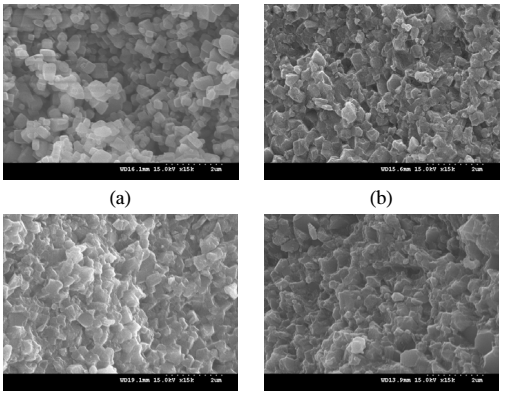
고온고압 소결처리 된 MgO소결체에 대해 밀도를 측정하였다. MgO의 특성상 H_2O와 반응하여 $Mg(OH)_2$ 수화물을 생성하기 때문에 H_2O대신 무수에탄올 사용하여 (1)과 같은 식으로 비중을 측정하였다.[13]

$$D = \frac{W_0}{W_0 - W_1} \times D_L \quad (1)$$

이 식에서 W_0는 공기 중에서의 무게, W_1은 에탄올 내에서의 무게, D_L는 무수에탄올의 밀도로 상온에서의 밀도인 0.788g/cc로 계산하였으며 MgO의 이론밀도인 3.58g/cc를 100%로 하여 소결조건에 따른 각 소결체의 밀도를 백분율로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 CaO첨가량에 따른 MgO 소결체의 파단면을 15K로 확대 분석한 SEM 이미지이다. (a)는 전소결처리된 CaO가 첨가되지 않은 MgO 전소결체의 모습이다. 입도의 크기는 평균 380nm를 보이고 있다. (b)는 CaO가 첨가되지 않은 MgO를 7GPa/ 800℃/ 5min의 조건으로 소결처리 한 소결체의 SEM 모습이다. 평균입도는 약 520nm로 전소결 처리 된 MgO의 평균입도보다 약 40%증가한 것을 확인할 수 있었다. (c)는 CaO가 0.25wt% 첨가된 CaO-MgO에 대해 7GPa/ 800℃/ 5min의 조건에서 소결한 소결체의 SEM 이미지이다. (b)와 마찬가지로 거의 비슷한 520nm의 평균 입도소결처리에 의해 접촉된 입자끼리 확산소결이 일어난 것을 확인할 수 있었으며 600℃와 700℃의 경우도 비슷한 입도를 보였다. (d)는 CaO가 0.50wt% 첨가된 CaO-MgO에 대해 7GPa/ 800℃/ 5min의 조건에서 소결한 소결체의 SEM 이미지이다. 0.00wt%, 0.25wt% MgO-CaO와 비슷한 520nm의 평균입도를 보이고 있으며 마찬가지로 600℃와 700℃의 경우도 비슷하였다. SEM 이미지 상으로는 CaO의 첨가량에 따른 600℃~800℃범위에서의 입도크기의 변화는 크게 확인 할 수 없었다.

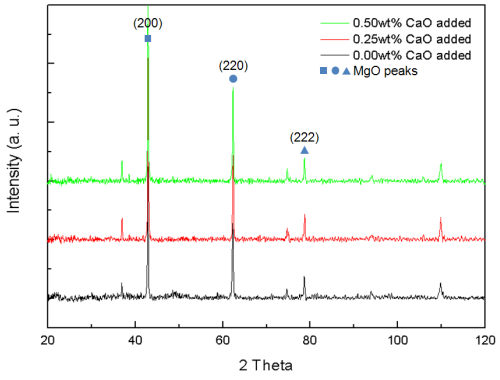


(a) (b) (c) (d)

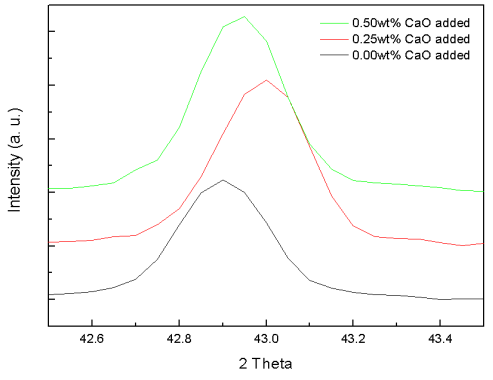
[Fig. 2] SEM images of sintered MgO and MgO-CaO (a) presintered MgO, (b) 0.00wt% CaO added, (c) 0.25wt% CaO added, and (d) 0.50wt% CaO added, sintering at 800℃

Fig. 3은 800℃에서 소결처리 된 MgO-CaO에 대한 XRD데이터이다. (a)는 20~120도 범위에서 MgO-CaO 소결체의 패턴을 나타내었으며 (b)는 MgO의 (200)방향의 피크를 확대한 그래프이다. CaO의 첨가량에 관계없이 모두 동일한 피크를 확인할 수 있었다. 또한 CaO의 고유피크를 확인하기 위하여 CaO의 고유 피크값인 32.208도(111), 53.859도(220) 부근에 대하여 확인하였으나 나타나지 않았다. 이는 첨가량이 0.5wt% 이하로 미량임에 따라 XRD로 피크확인이 불가능 한 것으로 판단되었다. (b)와 같이 MgO의 (200)방향에 해당하는 부분을 확대분석한 결과 CaO를 첨가하지 않은 MgO는 (200)특성피크가 42.90도였으나 0.25wt%의 첨가시편은 43.00도, 0.5wt% 첨가시편은 42.95도로 기준이 되는 MgO 시편에 비해 쉬프트 된 것을 확인 할 수 있었다. MgO-CaO의 보고된 상태도에 의하면[14], 1500℃이하의 온도에서는 0.1wt% CaO 미만의 극미량의 고용도를 가지는 것으로 알려져 있

다. 따라서 이러한 저온 소결범위에서 실제 CaO의 고용은 0.25wt%나 0.5wt% 모두 0.1wt% 정도만 MgO에 고용되고 나머지 CaO는 물리적으로 분산된 상태로 MgO 기지 내에 있으므로 하면 결국 XRD의 쉬프트는 측정에러 범위 내에서 쉬프트를 보였다고 판단하였다. 이를 뒷받침하기 위해 CaO가 첨가되지 않은 MgO의 경우 소결 온도에 따른 MgO의 여러 피크를 확대하여 확인하였으나 쉬프트 없이 동일한 고유피크를 확인하였다.



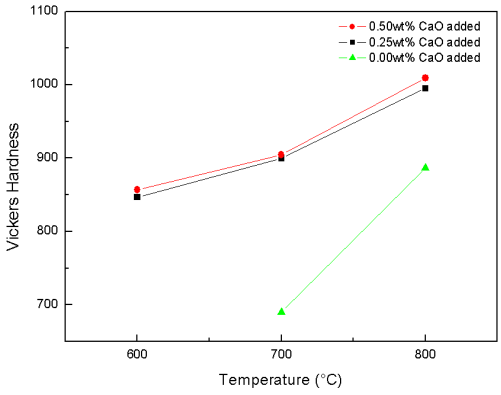
(a)



(b)

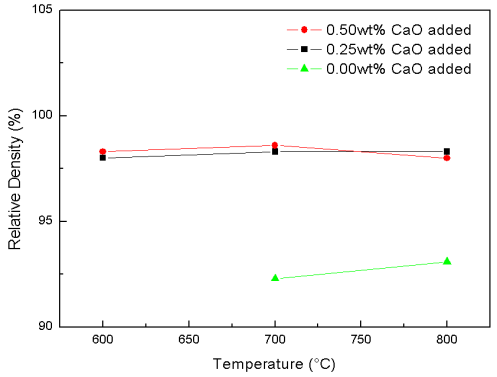
[Fig. 3] XRD patterns of MgO and MgO-CaO sintered samples at 800℃ with scanned (a) 20~120°, (b) 42.5~43.5°.

Fig. 4는 CaO-MgO 소결체의 비커스경도를 나타낸 그래프이다. CaO의 첨가량에 따라 경도값은 큰 차이가 없었으며 CaO 첨가와 관계없이 소결온도가 증가함에 따라 경도값도 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 800℃에서 소결된 CaO가 첨가되지 않은 MgO 소결체는 경도값이 886.5였으며 CaO가 0.25wt%, 0.50wt%첨가된 MgO 소결체의 경도값은 각각 995.0, 1009.3으로 CaO가 첨가되지 않은 MgO는 CaO가 첨가된 MgO 소결체에 비해 경도값이 약 12%정도 낮은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 CaO 첨가에 따라 동일한 경도값을 얻기 위해 CaO를 첨가하지 않은 소결공정에 비해 약 100℃이상 소결온도를 낮추어 적은 에너지로도 효과적인 소결이 가능함을 확인 할 수 있었다.



[Fig. 4] Vickers hardness of sintered MgO and MgO-CaO

Fig. 5는 고압처리 된 MgO-CaO혼합물에 대한 상대밀도의 변화를 나타낸 그래프이다. 0.25wt%의 그래프를 보면 600℃에서 98%, 700℃, 800℃에서 각각 98.3%로 600~700℃까지의 상대밀도 차이는 거의 없는 것으로 판단되었다. 또한 0.5wt%의 MgO-CaO혼합물의 상대밀도 역시 600℃에서 98.3%, 700℃에서 98.6% 그리고, 800℃에서 98%를 나타내어 처리온도 차이에 따른 상대밀도의 변화는 크게 없는 것을 확인할 수 있었다. 반면 CaO를 첨가하지 않은 MgO 의 소결밀도는 700℃에서 92.3%, 800℃에서 93.1%로 CaO를 첨가한 MgO 소결체에 비하여 약 5%가량 소결밀도가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 한편 Tran 등[11]은 800℃의 온도조건에서 순수한 나노분말의 MgO를 사용하여 SPS(spark plasma sintering)공정으로 5분간의 소결처리를 통해 92.5±2.0%의 소결밀도를 가진 소결체를 얻었다고 보고하였으나, 이에 본 연구에서는 800℃/ 5분간의 동일한 조건에서도 98%이상의 효과적인 소결이 가능함을 보여 기존 보고보다 낮은 온도조건과 짧은 소결공정에서도 우수한 소결밀도를 확인하였다.



[Fig. 5] Relative density of MgO-CaO with sintering temperature

4. 결론

300nm급의 입도를 가진 고순도 MgO분말에 동일한 입도를 가진 CaO분말을 각각 0.25wt%, 0.5wt% 혼합한 분말을 각각 7GPa의 초고압 하에서 5분간 600~800℃로 소결온도를 달리해 소결을 진행하였다. SEM 분석결과 고압, 저온 소결에 따른 MgO-CaO 소결체의 입도증가를 확인할 수 있었으나, 소결온도와 CaO의 첨가량에 따른 입도의 변화는 없었다. XRD 분석 결과 CaO의 고유피크는 확인이 불가능하였으나 MgO 고유피크의 쉬프트로 CaO 고용을 확인 할 수 있었다. 비커스 경도 측정 결과 CaO가 첨가된 MgO소결체의 비커스 경도값은 CaO가 첨가되지 않은 MgO 소결체보다 12%이상 증가하였으며 밀도 측정결과 CaO를 첨가 하지 않은 MgO 소결체보다 5% 증가하였다. 이는 불순물 첨가 시 저에너지의 소결공정으로도 동일한 소결밀도와 경도값을 가진 소결체를 얻을 수 있어 효과적인 소결공정임을 확인할 수 있었다.

References

[1] K. D. Kim, Y. D. Kim, S. W, synthesis of Micromesoporous Magnesium Oxide Cubes with Nanograin Structures in a Supercritical Carbon Dioxide/Ethanol Solution, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11 [7] 5823-8 (2011)
DOI: http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2011.4400

[2] A. Kamitani, H. Wakana, S. Adachi, Y. Nakajima, K. Higuchi, H. Yamamoto, K. Tanabe, Examination of MgO Insulator Thin Films for High-Tc Superconducting devices, *Physica C*, 426-431, 2, pp.1502-1507, 2005.

[3] A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke, Influence of the Structure of MgO·nAl2O3 Spinel Lattices on Transparent Ceramics Processing and Properties, *J. Eur. Ceram. Soc..*, 32, pp.2887-2898, 2012.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.054

[4] V. Lupei, A. Lupei, A. Ikesue, Transparent Polycrystalline Ceramic Laser Materials, *Optical Materials*, 30, pp.1781-1786, 2008.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.003

[5] T. R. Hinklin, S. C. Rand, R. M Laine, Transparent, Polycrystalline Upconverting Nanoceramics: Towards 3-D Displays, *Advanced Materials*, 20 pp.1-4 (2008).
DOI: http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701235

[6] T. Yanagidaa, T. Itoha, H. Takahashia, S. Hirakuria, M. Kokubuna, K. Makishimaa, M. Satoa, T. Enotoa, T. Yanagitanic, H. Yagic, T. Shigetadd, T. Ito, Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to $(YGd)_3Al_5O_{12}(Ce)$ for gamma-ray detectors, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 579, pp.23–26, 2007.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.173

[7] M. Toshihiko, M. Yusuke, Y. Yoshituki, T. Satoshi, I. Takayasu, Effect of Silica and Boron Oxide on Transparency of Magnesia Ceramics, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107, 1244, pp.343-348, 1999.
DOI: http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.107.343

[8] D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell, Pressureless Sintering of Translucent MgO Ceramics, *Scripta Materialia*, 29, pp.757-759, 2008.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.06.007

[9] Y. Fang, D. Agrawal, G. Skandan, M. Jain, Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders, *Materials Latters*, 58, pp.551-554, 2004.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00560-3

[10] K. Itatani, T Tsujimoto, A. Kishimoto, Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 4-5, pp.639-645, 2004.

[11] T. B. Tran, S. Hayun, A. Navrotsky, R. H. R. Castro, transparent nanocrystalline pure and Ca-Doped MgO by spark plasma sintering of anhydrous nanoparticles, *J. Am. Ceram Soc.*, 95, 4, pp.1185-1188, 2012.
DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05103.x

[12] J. H. Song, Y. Y. Noh, O. S. Song, Property of MgO with Different Sintering Temperatures under High Pressures, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 49, 6 pp.608-613, 2012.

DOI: http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.6.608
[13] Ames S. Reed, Principles of Ceramics Processing : Second edition, *John Wiley & Sons, INC.*, NewYork, pp.118-121, 1995.
[14] P. Wu, G. Eriksson, A. Pelton, Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-FeO, CaO-MgO, CaO0MnO, FeO-MgO, FeO-MnO, and MgO-MnO Systems, *J. Am. Ceram Soc.*, 76, 8, pp.2065-2075, 1993. DOI: http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08334.x

송 오 성(Ohsung Song) **[종신회원]**

- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1988년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학 (공학박사)
- 1996년 3월 : NTT 기초연구원
- 1997년 8월 : 삼성전자 CPU 기술팀
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>
세라믹재료, 태양전지, 반도체재료, 자성재료, 주얼리소재

송 정 호(Jeongho Song) **[준회원]**

- 2012년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>
세라믹재료, 주얼리 소재