

## MgO의 高溫 Creep 에 미치는 微量 添加物의 影響

金 煥  
서울 大學校 窯業工學科  
(1977년 8월 12일 접수)

### Effect of Minor Additives on the MgO Creep

Hwan Kim

Dept. of Ceramic Eng. Seoul National University

(Received Aug. 12, 1977)

#### ABSTRACT

Compression creep of polycrystalline magnesia at about 1600 °C under 5-40kg/cm<sup>2</sup> was examined, and also the effects on it of minor additives such as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and SiO<sub>2</sub> were examined.

The high temperature creep of high purity magnesia was primarily controlled by the Nabarro-Herring type lattice diffusion of Mg in magnesia.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was included in the molten state and showed on increasing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents.

Some of the CaO and SiO<sub>2</sub> were also included in the molten state, promoted the grain boundary sliding, so that creep rate was increased with an increasing content of them.

#### 1. 緒 論

마그네시아는 酸化窒素 環境에 對한 抵抗性과 高溫強度가 比較的 크므로 高溫材料로서 많은 量이 使用되고 있고 따라서 마그네시아의 高溫性狀에 對한 詳細한 研究가 절실히 要求된다.

고溫性狀의 中에서도 機械的인 性質을 檢討할 경우, 高溫壓縮 creep는 重要한 手段의 하나지만 마그네시아 多結晶體의 creep는 粒子徑의 依存性이 크고 高溫에서 的 粒子成長이 빠르므로 그에 對한 解析은 複雜하여 아직 體系化되어 있지 않으며 특히 微量成分의 影響이 크지만 그것이 高溫 creep 에 미치는 影響에 關한 研究는 매우 적다. 海水 마그네시아와 製造時, 不純物로 混入되는 CaO, SiO<sub>2</sub> 등은 마그네시아의 高溫에서 여러 가지 化合物을 生成하며<sup>1)</sup>, 또한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 液相으로 存在하므로<sup>2)</sup> 특히 이들 微量成分에 많은 關心이 모아지고 있다.<sup>8,9,10)</sup>

本研究는 CaO, SiO<sub>2</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 單獨 혹은 同時에 添加한 마그네시아 多結晶體의 creep 試驗을 通하여 그

들 微量添加物의 影響을 檢討하였다.

#### 2. 實驗方法

##### 2-1 試料의 調製

creep 試驗에 使用한 마그네시아 原料는 合成海水에 生石灰를 添加하여 沈澱시킨 Mg(OH)<sub>2</sub>를 세척 濾過한 後, 900 °C에서 2時間 加熱한 輕燒마그네시아 이다.

添加物인 CaO는 Mg(OH)<sub>2</sub>를 調製할때 pH를 制御 하므로서 生石灰로부터 混入되는 CaO를 調節하고, SiO<sub>2</sub>는 silica sol을 水溶液으로 Mg(OH)<sub>2</sub>와 混合하였다. 또한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 역시 水溶液으로 하여 Mg(OH)<sub>2</sub>와 混合調製하였고 此外 高純度의 마그네시아等 合計 11種類의 試料를 使用하였으며 各種 試料의 化學 分析值를 Tab. 1에 表示하였다.

上記의 輕燒마그네시아 100 g을 黑鉛型(40 mmφ)을 使用하여 眞空中에서 1200 °C, 200 kg/cm<sup>2</sup>의 條件下에서 hot pressing을 하였다. 또한 殘留應力의 除去와 致密한 燒結體를 얻기위해 試料를 1450 °C의 電氣爐에서 5時間 加熱處理한 後 爐內冷却하고 diamond cutter로

Table. 1 Chemical analysis of MgO.

sample	CaO	C/S	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6-3-6	0.55	2.62	0.052	97.84	0.21	0.03	0.03
6-2-6	0.59	1.74	0.051	98.30	0.34	0.03	0.02
6-3-3	0.58	2.79	0.031	99.00	0.21	0.03	0.02
6-2-3	0.57	1.84	0.031	98.73	0.31	0.03	0.03
6-3-0	0.58	2.52	0.009	98.30	0.23	0.03	0.02
6-2-0	0.55	1.77	0.007	98.44	0.31	0.03	0.02
9-2-6	0.92	2.36	0.055	98.56	0.35	0.03	0.02
9-2-3	0.95	2.38	0.032	98.46	0.40	0.03	0.02
9-2-0	0.87	2.42	0.005	98.23	0.36	0.03	0.02
9-2-5	0.93	2.33	0.045	98.11	0.40	0.04	0.07
No. 11	0.031	0.3	0.032	99.7	0.09	0.03	0.03

約 10×10×10 mm의 크기로 切斷하여 creep試驗用的 試料로 하였다.

그리고 粒子徑의 測定은 linear-intercept法으로 測定하여 그 平均値에 Fullman補正<sup>3)</sup>을 하여 粒子徑을 算出하였다.

2-2 creep의 測定

上記의 試料 上下에 알루미늄 單結晶板 (15×12×5 mm)을 設置하고 알루미늄과 試料의 反應을 防止하기 위해 白金薄板 (Pt-20% Rh, 두께 20 μm)을 그사이에 挿入하였다. 또한 荷重을 加하기 위해서는 電鑄알루미늄

를 加工한 棒을 使用, SiC 電氣爐中에서 加壓하였다. 그 概略을 Fig. 1에 表示하였다.

實驗條件은 空氣中에서 1630 °C까지로 5~40kg/cm<sup>2</sup>의 荷重을 加하였고, strain의 檢出은 differential transformer를 使用한 變位計 (Philip社製, PR 9308 & 9310)을 使用하였고 檢出精度는 ±1μm이다.

3. 理 論

變形速度가 一定한 定常 Creep에서 物質移動의 基本的인 機構를 說明한 理論式을 들면 다음과 같다.

1) 粒內擴散機構 (Nabarro-Herring 式)<sup>4)</sup>

$$\dot{\epsilon} = \frac{13.3 D_i \Omega}{kT(GS)^2} \sigma \dots\dots\dots (1)$$

2) 粒界擴散機構 (Coble 式)<sup>5)</sup>

$$\dot{\epsilon} = \frac{47.1 W D_b \Omega}{kT(GS)^3} \sigma \dots\dots\dots (2)$$

3) 粒界 slip 機構 (Gifkin 式)<sup>6)</sup>

$$\dot{\epsilon} = \frac{2 D_i \Omega}{kT(GS)^2} \sigma \dots\dots\dots (3)$$

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{40 W D_b \Omega}{kT(GS)^3} \sigma \dots\dots\dots (4)$$

但 ε = strain 速度 σ = 應力

D<sub>i</sub> = 粒內擴散機構 D<sub>b</sub> = 粒界擴散機構

k = Boltzmann 定數 T = 絕對溫度

W = 粒界의 幅 GS = 平均粒子徑

Ω = vacancy 의 容積.

즉 (1)式은 vacancy가 粒內擴散을 하는 것으로 誘導하였고 (2)式은 粒界를 擴散하는 것으로 假定한 式이며 (3)과 (4)式은 粒界에서 粒子가 서로 slip을 일으켜 變形하는 것으로 model化한 것이다.

이러한 各種 物質移動機構에 依한 creep 速度式은

$$\dot{\epsilon} = k_1 \sigma^n (GS)^{-n} \dots\dots\dots (5)$$

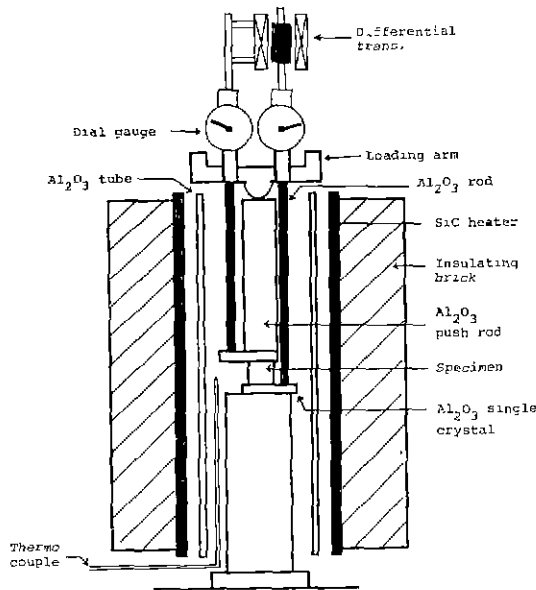


Fig. 1 Testing assemble of the creep furnace

와 같이 一般式으로 表示될수 있다 ?.

但  $l, n = \text{定數}$

$k_1 = \text{溫度因子를 포함하는 定數}$

그러나 마그네시아의 경우 1500 °C 以上の 溫度에서 測定할때는 creep 試驗中에 粒子成長을 일으키므로 이에 다른 影響을 考慮해야 한다. 따라서 (5) 式의 creep 式에 (6) 式으로 나타내지는 粒子成長의 式을 代入하면 (7) 과 같은 式을 얻을수 있다.

$$(GS)^n - (GS_0)^n = k_2 t \dots\dots\dots (6)$$

但  $GS = t \text{ 時間後의 粒子徑 } t = \text{時間}$

$GS_0 = \text{最初의 粒子徑, } m = \text{定數}$

$k_2 = \text{溫度因子를 포함하는 定數}$

$$\dot{\epsilon} = k_1 \sigma^l (k_2 t + GS_0^m)^{-\frac{n}{m}} \dots\dots\dots (7)$$

즉 creep 速度의 時間依存性 및 應力의 依存性을 實測하여 (7) 式을 利用  $l, m, n$  을 求함으로서 creep 의 變形機構를 推定할수 있다.

4. 實驗結果 및 考察

creep 試驗에 使用한 各試料의 密度, 氣孔率 및 粒子徑을 測定하여 Tab. 2 에 表示하였다. 本實驗에 있어서 creep 試驗後의 粒子徑은 約 30 μm 이 一般의으로 가장 많이 觀察되었으며 따라서 이러한 結果를 근거로 creep 速度를 算出할 경우 粒子徑을 30 μm 로 補正하여 檢討 하였다.

Table. 2 Related properties of polycrystalline MgO.

Sample	Bulk density	Appa. porosity (%)	Grain size (μm)	
			Before creep	Crept
6-3-6	3.50	0.0	14	68
6-2-6	3.54	0.4	17	48
6-3-3	3.37	2.9	15	34
6-2-3	3.36	1.7	13	34
6-3-0	3.21	7.1	10	19
6-2-0	3.39	1.9	8	31
9-2-6	3.54	0.0	19	75
9-2-3	3.52	0.2	15	58
9-2-0	3.27	4.0	6	24
9-2-5	3.47	0.6	7	58
No. 11	3.57	0.12	26	76

高純度에 屬하는 試料 No. 11 과 添加物을 加한 試料 No. 6-3-6의 creep 曲線을 Fig. 2 와 Fig. 3 에 表示하였다.

Fig. 2 에서 creep 速度의 時間依存指數  $n/m$  는 約 0.62로, 또한 creep 試驗前의 粒子徑과 creep 試驗後의

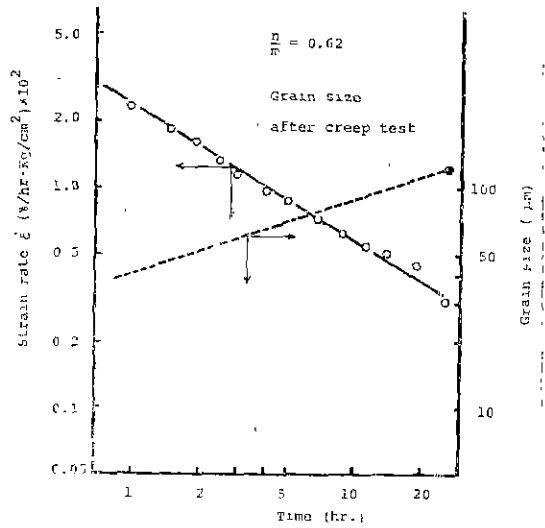


Fig. 2 Creep rate vs. time for No. 11 at 1630°C.

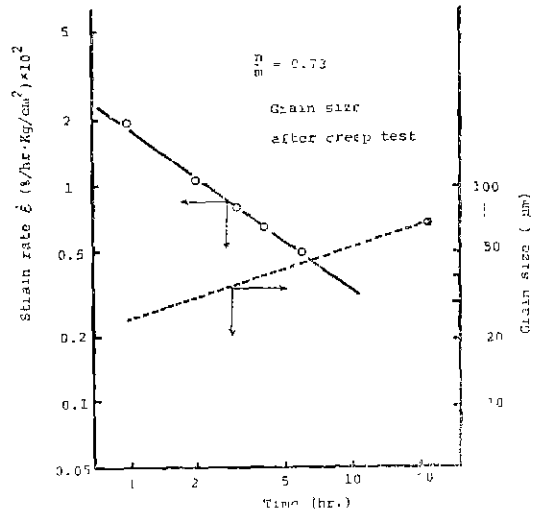


Fig. 3 Creep rate vs. time for No. 6-3-6 at 1630°C.

粒子徑에서 粒子成長의 時間依存指數  $m$  는 約 3으로 算出된다. 여기서  $n/m = 0.62$  와  $m = 3$  의 關係로 부터  $n$  는 約 2가 됨을 알수 있는데 이러한 結果는 strain 速度가 粒子徑의 2乘에 逆比例 하는 것으로 高純度의 마그네시아 creep 는 앞서 說明한 粒內擴散機構에 適用됨을 알수 있다.

한편,  $\dot{\epsilon}$  와  $\sigma$  와의 關係를 定常 creep 期間에서 實測하면 그 變形速度를 律速하는 原子의 擴散係數를 求할수 있는데 1600 °C 에서 粒子徑을 30 μm 로 假定하여 마그네시아의 陽이온의 自己擴散係數 ( $D_{Mg} = 1.5 \times 10$

$10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ )를 粒內擴散 creep式 (1式)에 代入하여 求한 creep 速度와 本實驗에서 역시 粒子徑을  $30\mu\text{m}$ 로 補正한 creep 速度와 比較하면 잘 一致함을 보여준다.

以上の 結果로 부더 判斷하여 本實驗에서의 高純度 마그네시아의 高온 creep는 陽이온( $\text{Mg}^{++}$ )의 粒內擴散 機構에 依하여 律速되는 것으로 推定된다.

다음  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  및  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 의 添加에 따른 creep 速度를 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 表示하였다.

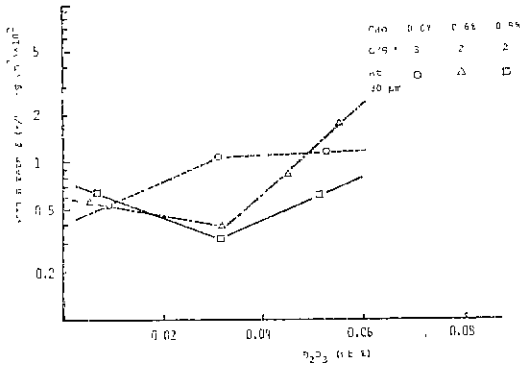


Fig. 4 Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on the creep rate of MgO at  $1630^\circ\text{C}$ .

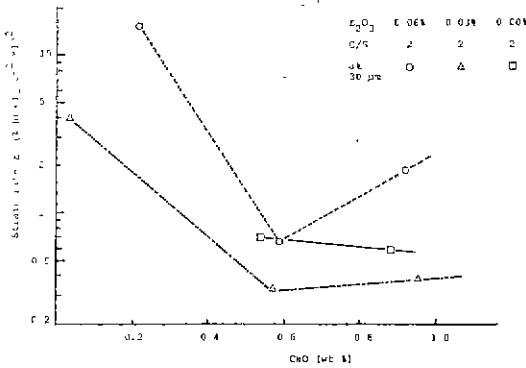


Fig. 5 Effect of  $\text{CaO}$  on the creep rate of MgO at  $1630^\circ\text{C}$ .

Fig. 4에서 粒子徑을  $30\mu\text{m}$ 로 補正하였을때 creep 速度는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 含有量이 增加할수록 變라지고 있다. Taylor 等의 研究<sup>9)</sup>에 依하면  $1550^\circ\text{C}$ 에서  $\text{B}_2\text{O}_3$ 는 全部 液相으로 存在함을 밝히고 있고 本實驗에서의 creep 試驗은  $1600^\circ\text{C}$ 이므로 當然 液相狀態로 存在하고 있다고 볼수 있다. 粒界에 液相이 存在하면 이液相을 通해 擴散은 變라지고 또한 粒界의 slip도 容易하게 일어날것

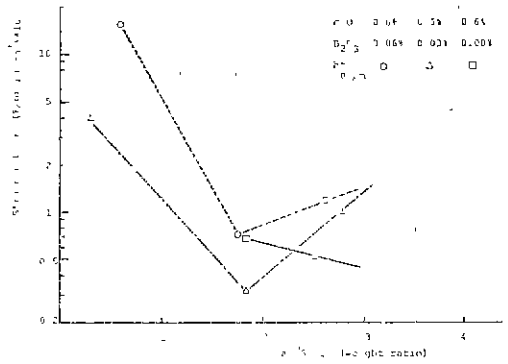


Fig. 6 Effect of the  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio on the creep rate of MgO at  $1630^\circ\text{C}$ .

이 豫相되더 이러한 理由에 依해  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 增加와 함께 creep 速度가 增加하는 것으로 推定된다.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 의 比를 2로 固定하였을때 Fig. 5에 表示한 바와같이  $\text{CaO}=0.9\text{wt}\%$ 일때가  $\text{CaO}=0.6\text{wt}\%$ 보다도 creep 速度는 變라지고 있다.

$\text{CaO}$  및  $\text{SiO}_2$ 가 마그네시아의 固溶體를 形成하지 않고 安定한 化合物 粒界에 存在하던 粒內擴散에는 그다지 큰 影響을 주지 않을 것으로 豫想된다. 그러나 粒界에 存在하는 安定相의 化合物이 monticellite(CMS), akermanite ( $\text{C}_2\text{MS}_2$ ), 및 merwinite ( $\text{C}_3\text{MS}_2$ ) 등으로 假定할때 이들의 融點은 모두  $1500^\circ\text{C}$ 以下<sup>10)</sup>로 液相을 形成하게 되므로 粒界의 slip이라든가 粒界擴散에 커다란 影響을 주게 된다. 따라서  $\text{CaO}$ 가  $0.9\text{wt}\%$ 의 경우  $\text{CaO}$ 의 添加量이  $0.6\text{wt}\%$ 의 경우와 比較하여 低融點 化合物이 粒界를 占有하는 比率이 增加된 原因으로 creep 速度가 變라진 것으로 推定된다.

다음 Fig. 6에서  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 의 比가 2일때 Creep 速度는 最少値를 나타내며 그 比가 2인 경우보다 3일때 더욱 變라지고 있다.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ 에서 Creep 速度가 最少로 되는 理由는 粒界에  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와 같은 高融點 化合物이 點在 하므로서 粒界擴散의 徑路에 變化를 주었거나 粒界의 slip을 阻止한 것으로도 推定한수 있으나 이點에 關하여는 좀더 詳細한 研究結果가 必要하다.

Henney 等은 마그네시아에  $\text{CaO}$  및  $\text{SiO}_2$ 의 固溶關係를 檢討한 研究<sup>10)</sup>에서  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 를 添加하였을때  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 가 더욱 마그네시아에  $\text{CaO}$ 의 固溶量이 많음을 보여주듯이 Fig. 6의 結果에서도  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 의 比가 2보다 3일때 creep 速度가 增加되는 것은  $\text{CaO}$  및  $\text{SiO}_2$ 의 添加로  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系의 化合物을 生成할 경우  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$ 보다 3일때 固溶의

CaO가 존재하게 되며 이 중 일부가 마그네시아중에 용해하여 양이온의 粒內擴散速度가 크게 作用하여 CaO/SiO<sub>2</sub>=3인 경우 더욱 Creep 速度가 增加된 것으로 推定된다.

5. 結 論

高純度 마그네시아 및 CaO, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 單獨 혹은 同時에 添加한 마그네시아의 燒結體를 1600~1630 °C, 5~40kg/cm<sup>2</sup>의 荷重下에서 Creep 試驗을 하여 高溫 Creep 에 미치는 微量添加物의 影響을 檢討 하였다.

高純度 마그네시아의 경우 1600 °C 부근에서의 Creep 는 粒子徑을 30 μm 로 補正하여 粒子徑 依存性 및 各種 Creep 機構의 計算值를 比較한 結果로 부터 Mg<sup>++</sup> 이온의 粒內擴散이 律速되는 것으로 推定하였다.

다음 添加物의 影響으로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 試料는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1600 °C 에서 液相으로 粒界에 存在하므로 添加物의 增加와 함께 粒界 slip 를 發生하여 Creep 速度는 빨라진다.

또한 CaO/SiO<sub>2</sub>의 比가 增加함에 따라 그 比가 3程度 되면 Creep 速度는 빨라지는데 이것은 마그네시아 粒子中에 CaO를 보다 많이 固溶하므로 粒內擴散이 크게 寄與한 것으로 推定된다.

謝辭

本研究를 수행하는 도중 적절한 助言과 敎示를 하여 주신 東京工業大學 工業材料研究所 教授 木村脩七 博士 및 同助手 安田榮一 博士에게 깊은 謝意를 表하는바 이다. 마그네시아 原料를 제공하여 주신 新日本化學工業株式會社 研究室에 謝意를 表한다.

References

- 1) E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists", J. Amer. Ceram. Soc., Ohio(1964) p. 210.
- 2) *ibid.*, p. 111.
- 3) R. L. Fullman, "Measurement of Particle Sizes in Opaque Bodies". *Trans. A. I. M. E.*, **447**(1953).
- 4) C. Herring, "Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid", *J. Appl. Phys.*, **21** (5), 437 (1950)
- 5) R. L. Coble, "A model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials", *ibid.*, **34** (6), 1679 (1963)
- 6) R. C. Gifkin, "Diffusional Creep Mechanisms", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51** (2), 69 (1968)
- 7) E. Yasuda, M. Ootsuka, S. Kimura and H. Tagai, "Compression Creep of Polycrystalline magnesia at High Temperature", *Bull. T. I. T.* No. 108, **113** (1972)
- 8) M. I. Taylor, W. F. Ford and J. White, "Phase Relationships in Sections of the System CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Relevant to Magnesite Refractories Containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **70**, 51 (1971)
- 9) D. R. F. Spencer, "Basic Refractory Raw Materials", *ibid.*, **71** 124 (1972)
- 10) J. W. Henney and J. W. S. Jones, "The Solid Solubility of CaO and SiO<sub>2</sub> in MgO and its Effect on the MgO-CaO-SiO<sub>2</sub> System at 1750°C", *ibid.*, **68** 201 (1968)