

Hot Press에 의한 마그네시아의 燒結

吳 基 東

부산대학교 무기재료공학과
(1982年 2月 26日 接受)

Sintering of Magnesia During Hot Pressing

Ki-Dong Oh

Department of Inorganic Material Engineering, Busan National University
(Received, Feb. 26, 1982)

ABSTRACT

The behavior of magnesite during hot pressing is studied from 800°C to 1100°C by Knoop hardness test, X-ray diffraction and electron microscopy.

The growth of magnesia crystallite in magnesite is observed at 1100°C and crystallite size is about 2 microns. It is also observed that hot pressing shows enhanced sinterability comparing to ordinary pressure-less sintering.

The magnesia body with 95 per cent of theoretical density is obtained by hot pressing at relatively low temperature such as 1100°C.

1. 서 론

마그네사이트로부터 마그네시아는 600°C 부근에서 생성되기 시작하며, 마그네시아 粒子的 성장 및 燒結이 1100°C 부근에서 급격하게 촉진된다는 것이 보고된 바 있다¹⁾.

Hot press에 의한 燒成法은 옛 부터 粉末冶金이나 特殊耐火物의 제조에 응용되었고, 近年에는 電子窯業 材料의 제조에도 利用되고 있다. 岡崎等²⁾은 Hot press에 의한 強誘電體磁器의 燒結에 대하여 연구하고, PbO를 함유한 磁器에 대한 Hot press의 효과가 현저하여, 理論密度의 99.2%에 達한다고 보고 하였다. 또 西川等³⁾은 Hot press에 의하여 페라이트를 연구하고 부피 밀도는 X線密度의 99% 이상이 되었다고 보고 하였다. McClelland 등⁴⁾도 Al₂O₃를 1160~1500°C, 500~6000 psi 범위로 加壓加熱하여 거의 理論密度에 접근할 수 있었다고 보고 하였다.

본연구는 열분해 반응을 촉진하고 燒結을 助長하기 위하여 C이온이 炭酸基로서 逸脫하는 活性溫度에서 Hot press法에 의한 加壓加熱을 試圖하였다.

2. 실험 방법

Hot press에 대하여 制御해야할 主要한 조건은 압력의 크기, 가열온도 및 최고 온도의 유지시간등 이라고 생각 된다. 그래서 木實驗에서는 試作한 小型의 Hot press를 사용하여 시험을 行하였는데 그 略圖를 Fig. 1에 나타내었다.

加熱爐는 高純度 알루미늄(Al₂O₃ 99.5%) 磁器製의 內徑 16mm, 길이 220mm의 爐芯管에 白金리본을 감고, 그 爐芯管의 周圍를 알루미늄 粒子(D)로 채워서 固定하였다. 또한 錘棒 및 punch棒은 高純度の 알루미늄 磁器製를 사용 하였다.

200mesh 체를 통과시킨 마그네사이트의 微粉을 미리 室溫에서 지름 10mm, 길이 15mm의 크기로 실험

Table 1 Chemical component of natural magnesite.

Ig-loss	50.8
SiO ₂	0.8
Al ₂ O ₃	0.2
Fe ₂ O ₃	0.4
CaO	0.7
MgO	46.9
Total	99.8

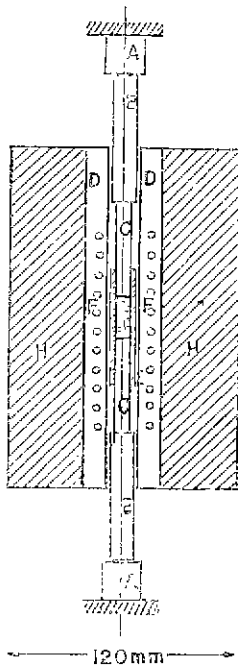


Fig. 1 Schematic diagram of a handy Hot press apparatus.

하고, 이것을 Hot press 장치에 넣어서 135kg/cm²의 압력을 가하고, 昇溫速度는 3°C/min로 가열 하였다. 가열 도중에 脫水 및 脫炭酸등의 영향으로 시료가 수축하여 압력이 감소되면 바로 가압하여 시료에 항상 135kg/cm²의 압력이 걸리도록 하였다. 所定溫度에 도달한 후 1시간 유지하고, 그후 제거하여 꺼내어 메시 케이터 중에서 放冷하였다.

本實驗에서는 먼저 天然마그네사이트의 試料을 공기 중에서 700~1100°C의 溫度로 加壓加熱 하였고, 常壓下에서 같은 溫度로 소성한 試料을 비교하기 위하여 燒結體를 電子顯微鏡으로 觀察 하였다. 또한 燒結度를 評價하기 위하여 knoop 硬度和 그 粒 크기 密度를 측정 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

실험에 사용된 마그네사이트는 岩井教授로부터 얻은 것이었는데 백색의 결정질이었다. Table 1에 그 화학성분을 나타내었다.

Fig. 2에 마그네사이트와 800°, 1000° 및 1100°C로 가압가열한 시료의 X선분말회절도를 나타내었다. 각

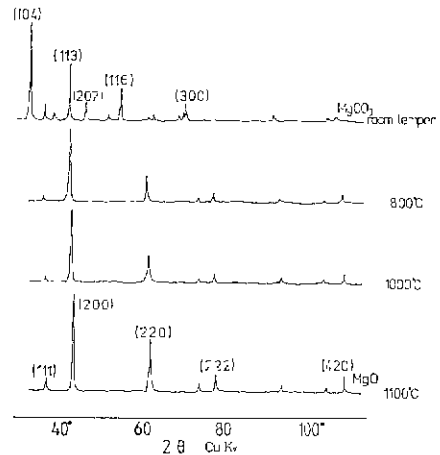
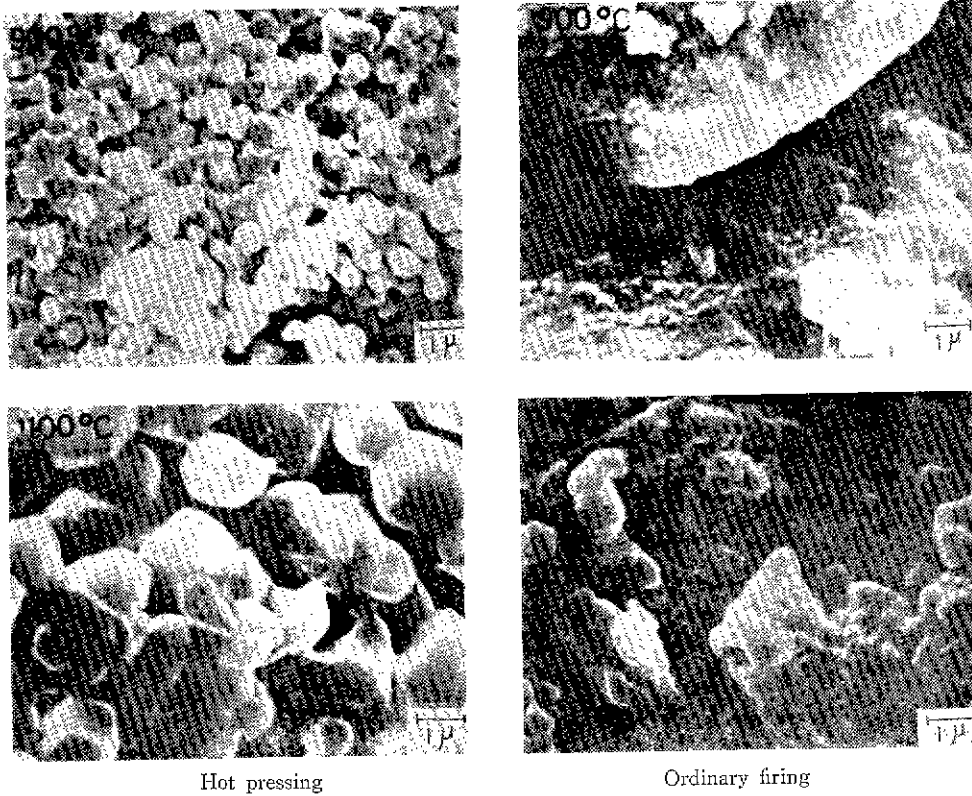


Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of heated magnesite.

회절선은 periclase로 同定되었다.

시료를 각 溫度段階로 가압가열한 加熱物을 주사형 전자현미경으로 관찰 하였다. 700°C로 虛理한 것은 微粒子의 마그네시아에 多數의 空隙이 보인다. 800°C에서는 약 0.6μ의 균일한 입자의 集합체가 관찰되었다. 900°C 및 1000°C에서는 입자의 成장이 한층 더 진행되어 입자의 크기는 0.8 및 1.0μ으로, 1100°C에서는 마그네시아의 입자는 약 2μ으로 성장하여 隣接한 입자와 서로 接觸하고 있다. Fig. 3의 左편에는 마그네사이트를 900°C 및 1100°C로 加壓加熱한 시료의 사진을, 右편에는 常壓下에서 같은 온도로 가열한 시료의 사진을 비교하여 놓았다. 가압가열한 시료는 常壓下에서 가열한 것에 比하여 마그네시아의 粒成장이 현저하였고 특히 1100°C로 가압가열한 것은 입자의 모서리가 서로 接觸하고 있다. 이 接觸狀態의 관찰에 의하여 소결 과정에서 Hot press의 效果가 현저하다는 것을 보여주고 있다.

마그네사이트의 열분해 때 多數의 空隙이 생기는 것으로 보아 이 가열분해 반응은 주로 불균일 반응機構



Hot pressing Ordinary firing
 Fig.3 Scanning electron micrographs of magnesite by hot pressing and ordinary firing.

이라고 생각된다.

Fig. 4에 가열온도에 수반하여 성장하는 입자의 크기를 나타내었다. 1000°C에서 부터 마그네시아 粒子的 급격한 성장을 보여주고 있다.

소결의 진행상태를 조사하기 위하여 표면의 평균硬度的 측정에 有效한 島津社製의 微小 knoop 硬皮計를 사용하여 시료의 硬도를 측정할 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1100°C로 가압가열한 加熱物의 硬도가 590kg/cm²인데 比하여 常壓下에서 가열한 것은 약 10kg/cm²로 그 差가 대단히 컸으며, 이 값은 正長石의 硬도에 相應하는 것 같다.

Spriggs 등³⁾은 Al₂O₃ 및 MgO 분말에 대하여 가압가열 시험을 行하였는데, MgO 분말의 경우는 1120°C에서 약 900kg/cm²의 압력을 30분간 加壓하여 이론밀도에 가까운 소결체를 얻었다고 보고 하였다.

1100°C로 가압가열하여 晶出한 마그네시아에 대하여 UNICS 프로그램⁴⁾으로 求한 格子常數는 4.213Å 이었고, 이 값으로 부터 算出한 마그네시아의 X선밀도

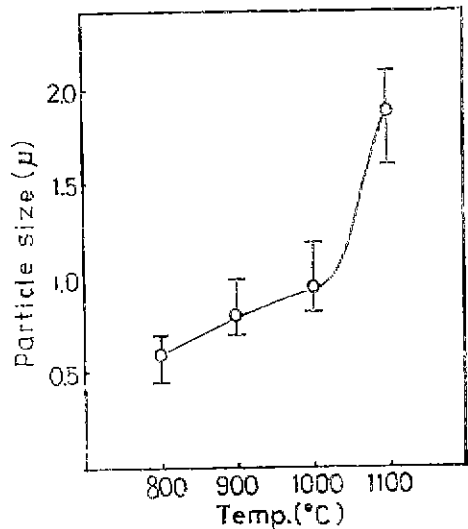


Fig. 4 Particle size of magnesium oxide as a function of hot pressing temperature.

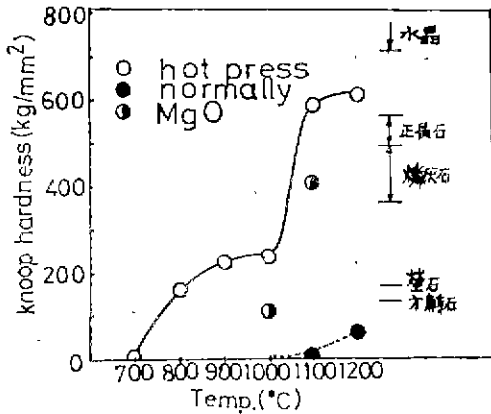


Fig. 5 Knoop hardness of magnesium oxide as a function of hot pressing temperature.

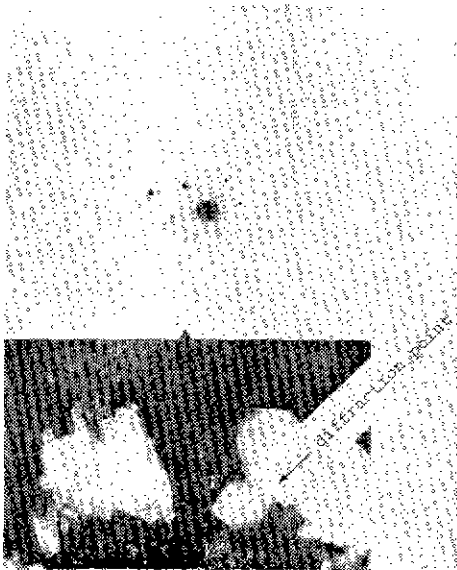


Fig. 6 Electron diffraction pattern of periclase produced by heating magnesite at 1100°C.

D_2 는 3.58g/cm^3 이다. 그런데 1100°C 에서 135kg/cm^2 의 압력을 약 7시간 가열한 시료의 겉보기 밀도는 3.42g/cm^3 이므로 X선밀도의 약 95%에 접근하고 있다. 그러나 Spriggs 등의 값과 차가 생기는 것은 그들이 사용한 압력이 본 실험의 경우보다 약 7배나 높은 압력에 의한 것이라고 생각된다. Vasilos 등⁷⁾은 Al_2O_3 와 MgO 를 $1100^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$, $4,000\sim 10,000\text{psi}$ 로 가압 가열하고 結晶子の 微構造에 관하여 연구하였다. 그들이 1150°C , $4,000\text{psi}$ 로 25분간 처리한 시료의 MgO 結晶粒의 크기는 0.8μ 이었다고 보고 하였는데, 본 실험

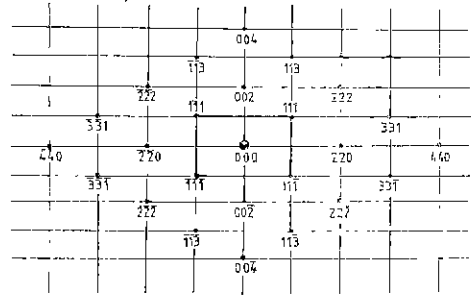


Fig. 7 Electron diffraction pattern of MgO (110).

의 1100°C 에서 일어난 2μ 보다 작은 이유는 出發物質의 活性度の 差에 기인하는 것 같다.

Fig. 6에 1100°C 의 加熱物의 破碎片을 加速電壓 75KV로 電子顯微鏡像 및 그 制限視野 電子廻折像을 나타내었다. 마그네사이트로부터 晶出한 마그네시아 입자는 配向性을 가지고 있는 것 같다. 電子廻折像에는 마그네시아의 (110)면의 逆格子가 확인 되었다. 廻折斑點은 2組의 逆格子點이 (110)面內에서 서로 약 15도씩 위치가 옮겨져 있다. 이 廻折斑點을 알아보기 위하여 정렬하고 指數를 부치면 Fig. 7과 같이 된다.

4. 결 론

Hot press에 의하여 $700^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지의 비교적 低溫에서 13.5kg/cm^2 의 압력을 가하여 마그네사이트로부터 晶出하는 마그네시아의 소결을 검토 하였다.

1) 마그네사이트를 1100°C 로 加壓加熱한 시료를 走査型 電子顯微鏡으로 관찰한 결과 晶出한 마그네시아 입자는 약 2μ 으로 성장 하였다.

2) 電子線廻折像에는 마그네시아의 (110) 면의 逆格子가 확인되어 晶出한 마그네시아는 配向性을 가지고 있다는 것을 알게 되었다.

3) 燒結體를 knoop 硬度計로 측정한 값은 약 590kg/cm^2 으로 正長石의 硬度에 相應하고 있다.

4) 1100°C 로 가압가열한 시료의 겉보기 밀도는 3.42g/cm^3 였고, 이 값은 X선회절분석으로 측정된 格子常數 4.213\AA 로부터 산출한 X선밀도의 약 95%에 상당 하는 것으로 보아, 마그네사이트의 脫炭酸이 일어나는 活性溫度에서 가압가열하면 효과가 크다는 것을 알게 되었다.

謝辭

본 연구를 수행하는 도중 寄절한 助辭과 敬示를 하여 주신 東京工業大學 助教授 森川日出廣博士 및 전자

현미경 사진촬영을 도와주신 東京醫科齒科大學 助教授 青木秀希博士에게 謝意를 表한다.

References

1) 吳基東, 森川日出資, 岩井津一, 青木秀希, “마그네사이트의 열분해와 소결”, 日本窯業協會誌 82 [8] 442 (1974).

2) 岡崎清, 高橋幸治, “Hot press에 의한 강유전체 자기의 소결 및 전기적 성질”, *ibid* 75 [1] 10 (1967).

3) 西川友三, 池田昭雄, 千葉博之, “Hot press법에 의한 페라이트의 제법”, 電子材料 [8] 19 (1965).

4) J.D. McClelland and E.H. Zehms, “End-point

density of hot-pressed alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [2] 77 (1963).

5) R.M. Spriggs, L.A. Brissett, M. Rossetti and T. Vasilos, “Hot-pressing ceramics in alumina dies”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42 [9] 477 (1963).

6) T. Sakurai, Universai Crystallographic Computation Program System. Crystallographic Soc., Japan (1967).

7) T. Vasilos and R.M. Spriggs, “Pressure sintering: mechanism and microstructures for alumina and magnesia”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 [10] 493 (1963).