

## Magnesia 燒結에 미치는 $Ga_2O_3$ 및 $GeO_2$ 添加의 影響

李 鍾 根 · 朴 哲 元

漢陽大學校

(1982年 11月 18日 接受)

### Effect of $Ga_2O_3$ and $GeO_2$ Additives on Sintering of Magnesia

Chong-Keun Lee and Cheol-Won Park

Hanyang University

(Received Nov. 18, 1982)

#### ABSTRACT

This experiment has been carried out for the purpose of investigating the effect of  $Ga_2O_3$  and  $GeO_2$  additives on sintering of magnesium oxide over the temperature range of  $1300^\circ C \sim 1500^\circ C$ .

The effect of calcining temperature on the bulk densities of fired compacts prepared from this material was observed. MgO powder has been obtained by calcining extra reagent grade magnesium carbonate (basic fired) at  $900^\circ C$  for 30 minutes.

$Ga_2O_3$  and  $GeO_2$  were added in the ratio of 1, 2 and 3 wt % to MgO and mixed with calcined MgO.

The specimens were prepared by compression with pressure of  $700 \text{ kg/cm}^2$ , then fired at  $1300^\circ C \sim 1500^\circ C$  for 0-5hrs. Sintering behaviour and microstructure of the fired specimens were examined.

The optimum calcination temperature of magnesium carbonate was  $900^\circ C$ .

Densification rates obeyed the equation  $D=K \ln t+c$ .

Theoretical density in the case of addition of  $Ga_2O_3$  and  $GeO_2$  was 96%~98%.

Activation energy of the additive  $Ga_2O_3$  was 23.1 kcal/mole, in the case of the additive  $GeO_2$  was 14.176 kcal/mole.

This low value would appear to support a mechanism of grain boundary diffusion.

The range of average grain size in the case of addition of  $Ga_2O_3$  and  $GeO_2$  was  $21 \mu m \sim 31 \mu m$ .

#### I. 序 論

마그네시아 燒結體는 高溫材料로서 높은 溫度에 견딜뿐만 아니라 전기절연성도 크고 熱적으로 비교적 안정하여 고주파 절연체 등 利用度가 높다. 그러나 酸化 마그네시움의 용점 ( $2800^\circ C$ )이 높기 때문에 낮은 溫度에서 치밀한 燒結體를 얻기는 매우 힘들다. 微量의 不純物이 燒結過程에서 치밀화 및 粒子成長에 영향을 미친다는 것은 잘 알려진 사실이다. 이에 관하여 많은 研究가 있었으며 酸化마그네시움의 고상소결에는 例를 들면  $LiO_2$ ,  $TiO_2$  등이 燒結을 촉진한다고 하였으며<sup>(1)</sup>, 액상을 수반하는 燒結에는 미량의 鹽素 ion의 存在 또는

인산염 種類의 添加가 有效하다고 하였다<sup>(2)</sup>.

또한 Hamano<sup>(3)</sup>는 마그네시아 혼합물의 熱分解가 마그네시아 燒結에 영향을 준다고 하였다. 添加劑의 영향을 증진시키는 기구는 一般적으로 添加劑의 양 ion 과 음 ion 으로 說明하고 있으며 양 ion 의 不純物이 比較的 낮은 溫度에서 燒結을 촉진한다.

Lively<sup>(4)</sup> 등은  $Mg(OH)_2$  의 熱分解에 依한 MgO 特性에 미치는 燒結溫度의 영향을 조사했으며 低溫에서 燒結할 것이 反應성이 좋다는 것을 보고한바 있다.

본 연구는 열기성탄산마그네시움의 高소溫度가 MgO 결정성장 에 미치는 영향과 첨가제로서 고용체계에서 고용체를 형성하며 양이온 자리에 공극을 형성하고 Mg

이온보다 원자반경이 지은 Ga 및 Ge의 산화물 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 GeO<sub>2</sub>를 사용하였을때 1300°C~1500°C 소성범위에서 MgO 입자성장과 치밀화에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

## II. 실험 방법

### 2-1) 試料

MgO의 공급원료 및 첨가제는 특급시약인 MgCO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>를 각각 사용하였다. 먼저 MgCO<sub>3</sub>의 하소온도영향을 조사하기 위하여 MgCO<sub>3</sub>를 分解溫度에 가까운 750°C에서부터 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C, 1250°C의 各溫度에서 燒成하고 유지시간은 30分으로 하였다. 各溫度에서 하소한 試料를 703 kg/cm<sup>2</sup>의 壓力을 加하여 試片크기가 25.4φ×3mm 되게 成形하였다. 成形된 試料를 1450°C에서 48時間 燒成하였다. 燒成된 試料의 密度를 測定한 結果 900°C (Fig. 1)가 가장 密度가 높기 때문에 本實驗에서는 하소溫度를 900°C로 하였다. 900°C로 하소한 MgO에 添加劑 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>를 각각 무게로 1%, 2%, 3% 添加하였다. 添加劑를 加한 各 試料를 agate mortar에서 아세톤으로 混合하여 乾燥器에서 完全乾燥시켜 試料로 하였다.

### 2-2) 成形 및 燒成

900°C에서 하소한 MgO의 燒結溫度에 따른 密度 변화를 測定하기 위하여 하소한 MgO를 700kg/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 試片의 크기가 25.4φ×3mm 되게 成形하였다. 成形된 試片을 silicnit 전기로에서 온도상승속도를 200°C/hr로 1000°C~1500°C 소성범위에서 100°C 간격으로 소성하였다. 이때 유지시간은 소성온도에서 각각 2시간씩 하였으며 試片은 백금판위에서 소성하였다. 첨가제를 첨가한 시도의 成形은 위와같은 방법으로 하였다. 成形된 試片은 silicnit 전기로에서 온도상승속도는 200°C/hr로 소성온도는 1300°C, 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C로 소성하였으며 각 온도에서의 유지시간은 1, 2, 3, 4, 5 시간으로 하여 백금판위에서 소성하였다.

### 2-3) 吸水率

各溫度에서 燒成된 試料의 吸水率은 케토신을 사용하여 측정하였으며 實驗값은 試片 5개의 평균값이다.

### 2-4) X-線 回折分析

하소한 試料 및 添加劑를 加한 試料의 Lattice Parameter의 變化를 관찰하기 위하여 各 試料를 Cu-Target를 使用하여 30°~70°의 범위에서 걸쳐 low Scanning으로 X-線 회절분석을 하였다. 이때 回折 peak는 (220)面을 택하였다.

### 2-5) 密度 측정

benzene(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)을 세척액으로 使用하여 세척하여 열린기공의 이물질을 제거한후 Kerosene을 사용하여 bulk density를 측정하였다.

### 2-6) 研磨 및 Etching

광학현미경으로 미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 400mesh 600mesh 800 mesh의 SiC 연삭지석으로 연삭한다음 1000mesh의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 물을섞어 Slurry 상태로 하여 연마천에 뿌리면서 研磨하였으며 1μm 및 0.05μm의 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>순으로 마이크로 연마천에 뿌리면서 研磨하였다. 研磨가 끝난 試片은 Hamano<sup>(6)</sup>의 브코에 따라 진한 인산(85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 농도와 진한 황산(95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)의 1:1의 용액에서 약 4~7분간 부식하였다. 부식을 끝낸 試片은 아세톤으로 세척하였다.

### 2-7) 光學顯微鏡 觀察

研磨 및 Etching한 試片을 Olympus製 PME Type 반사현미경으로 觀察하였다. 이때의 배율은 500배로 하였다.

## III. 實驗結果 및 考案

### 3-1) 하소온도의 영향

各溫度에서 하소한 MgO를 1450°C에서 燒成하여 密度를 측정할 결과는 Fig. 1과 같다.

900°C로 하소한 MgO가 그 密度가 3.3으로서 가장 密度가 크며 하소온도가 900°C보다 높아지면 密度가 점차 감소한다는 것을 알수 있다.

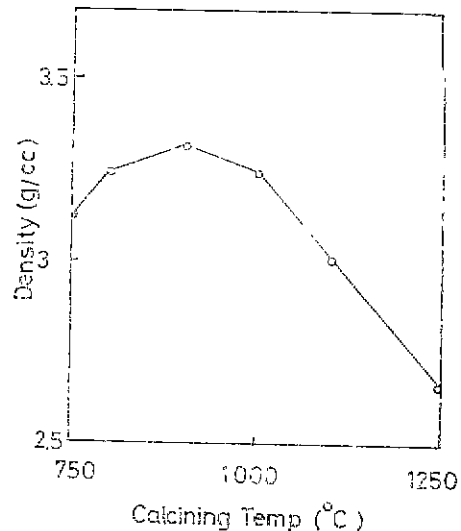


Fig. 1. Effect of calcining temperature on density of MgO at 1450°C for 48 hr

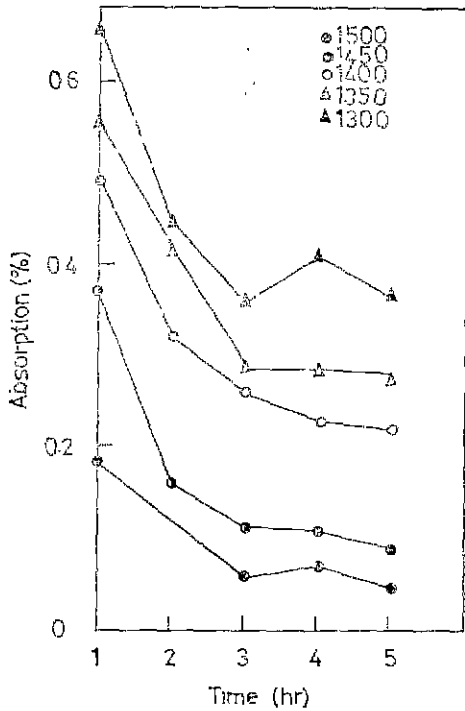


Fig. 2. Absorptivity of MgO containing 1 wt%  $Ga_2O_3$

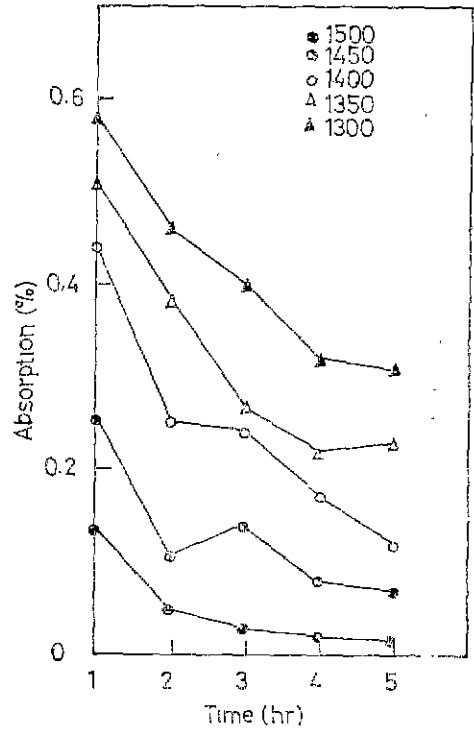


Fig. 4. Absorptivity of MgO containing 3%  $Ga_2O_3$

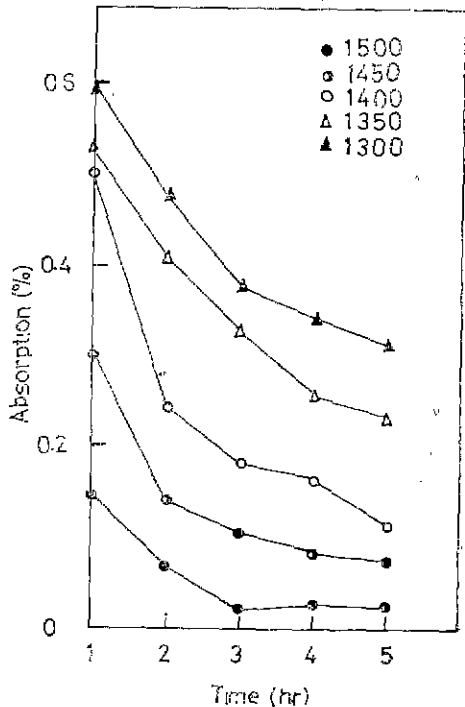


Fig. 3. Absorptivity of MgO containing 2%  $Ga_2O_3$

3-2) 흡수율

a)  $Ga_2O_3$  添加

$Ga_2O_3$  를 1% 2% 3% 첨가했을 때의 흡수율은 각각 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 와 같다.

1%를 添加했을 경우는 소성온도의 구별없이 유지시간이 3시간까지는 상당히 감소하였으며 3시간이 지나면서는 크게 감소하지는 않았다. 2% 添加時 각소성온도에서 모두 유지시간이 3시간까지 흡수율이 크게 감소하였으며 3시간이 지나면서 1% 添加때보다 감소량이 크다는 것을 알수 있다.

3% 添加時에는 燒結溫度 1300°C~1400°C까지는 유지시간이 4시간까지 흡수율이 크게 감소하였으며 4시간 이후는 2% 添加時와 거의 같은 값을 갖는다는 것을 알수 있다. Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4의 各燒結溫度에서 添加劑量이 흡수율에 미치는 영향은 2% 이상에서는 거의 같다는 것을 알수 있다.

b)  $GeO_2$  添加

$GeO_2$  를 1%, 2%, 3%, 添加했을 때의 흡수율은 각 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7과 같다.

各 燒結溫度에서 유지시간이 4시간까지는 흡수율이 감소하나 5시간에서는 4시간때와 별차없이 거의 같았다.

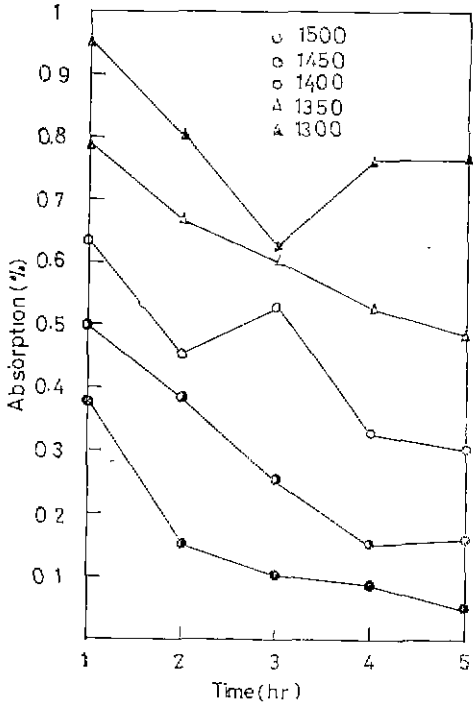


Fig. 5. Absorptivity of MgO containing 1% GeO<sub>2</sub>

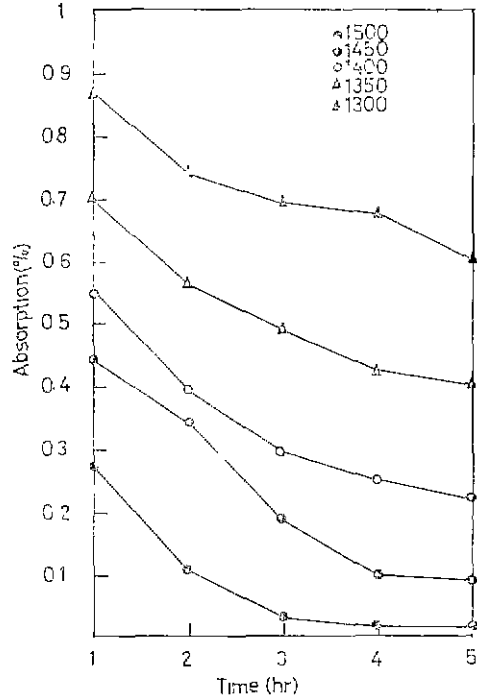


Fig. 7. Absorptivity of MgO containing 3% GeO<sub>2</sub>

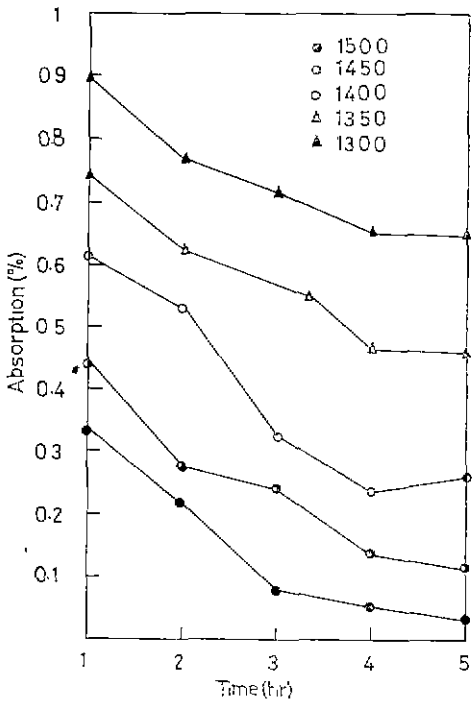


Fig. 6. Absorptivity of MgO containing 2% GeO<sub>2</sub>

3% 添加했을 때 흡수율의 감소가 현저하였으며 燒結溫度가 높아질수록 흡수율이 많이 감소하는 것을 알 수 있다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 경우보다 전반적으로 흡수율이 2 배가량 높으나 燒結溫度 1400°C 이상에서는 유지시간이 3時間 以上일 때 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加時의 흡수율과 거의 같다는 것을 알 수 있다. 이는 GeO<sub>2</sub>는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 燒結속진이 느리다는 것을 알 수 있다.

3-3 밀도

a) 하소한 MgO의 밀도

添加劑를 添加하지 않았을 때 900°C에서 하소한 MgO를 사용하여 소결한 MgO의 소결온도에 따른 밀도변화를 調査한 결과는 Fig. 8과 같으며 Layden의<sup>(6)</sup> 結果와 일치한다.

밀도는 1200°C에서 증가하기 始作하며 1200°C~1400°C 범위에서 급격히 증가한다는 것을 알 수 있으며 1400°C에서 이론밀도의 87%이다. 이 結果로부터 添加劑에 의한 치밀화 燒結溫度는 1300°C 이상임을 알 수 있다.

b) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加時의 밀도

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3% 添加했을 때의 加熱時間과 溫度에 對한 밀도의 變化를 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 8과 比較하면 添加劑를 사용하지 않은 MgO의

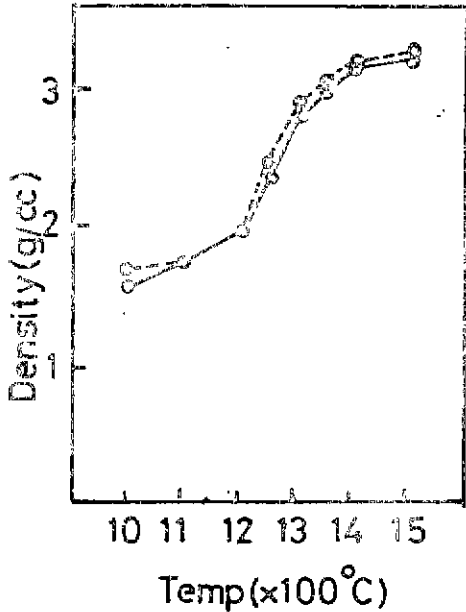


Fig. 8. Density VS. firing temperature of MgO calcined from basic magnesium carbonate at 900°C for 2 hr

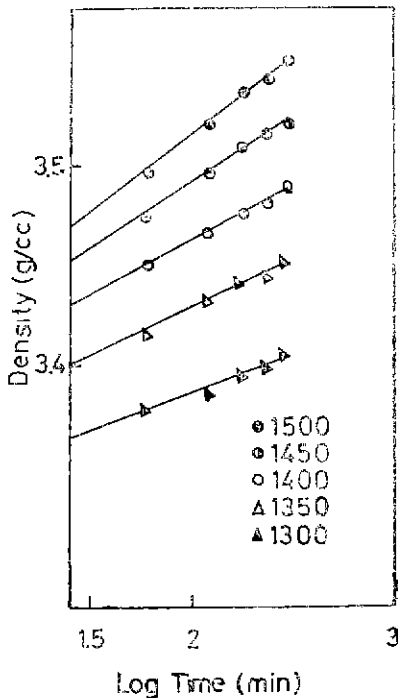


Fig. 9. Densification VS. firing temperature of MgO containing 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

밀도보다는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3%를 添加했을 때가 전반적으로 큰 값을 나타내고 있다. 加熱溫度가 上昇함에 따라 밀도의 증가율은 점차 크다는 것을 알수 있으며 또한 유지 시간이 증가하면 밀도가 증가한다는 것도 알수 있다. 각 溫度에서 유지시간이 5時間일때 이론밀도와의 비는 96%~98%이며 이값은 인산염 첨가제<sup>(7)(8)(9)</sup>의 경우보다 크다는 것을 알수 있다. 이로부터 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加가 MgO 치밀화를 촉진시킨다는 것을 알수 있다.

Morgan과 Welch<sup>(10)</sup>는 밀도는 燒結時間의 대수에 比例한다는 결과를 얻었으며 溫度에 대한 속도상수 k는 Arrhenius 방정식이 적용된다고 하였다.

$$D = k \ln t + c \dots \dots (2)$$

D = 밀도  
t = 소결시간  
c = 상수

Fig. 9에서 밀도는 時間대수에 比例한다는 것을 알수 있으며 이것을 Arrhenius plot시킨 결과는 Fig. 10과 같으며 다른 研究<sup>(10)</sup> 결과와 일치한다.

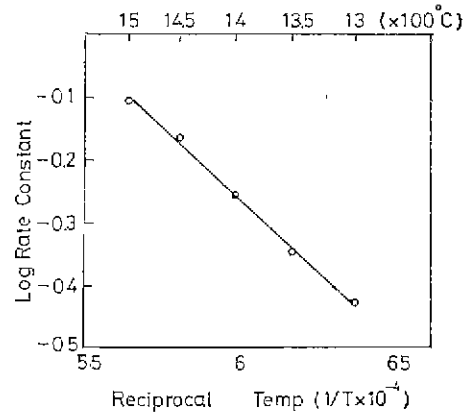


Fig. 10. Arrhenius plot of MgO containing 3% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

速度상수 K도 다음식으로 表現할 수 있다.

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \dots \dots (3)$$

A : 빈도인자  
Q : 활성화 에너지  
R : 기체상수  
T : 절대온도

대수값을 취하면 다음과 같다.

$$\log K = \log A - \frac{Q}{2.3RT} \dots \dots (4)$$

(4)식으로부터 求한 活性化 에너지는 21.03 Kcal/mole 이다.

c) GeO<sub>2</sub> 添加時의 밀도

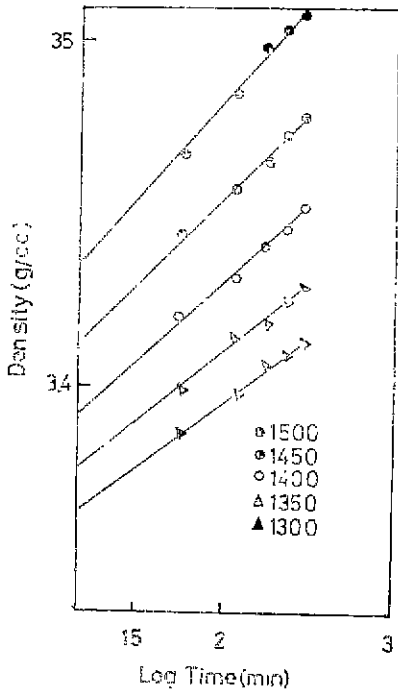


Fig. 11. Density VS. firing temperature of MgO containing 3% GeO<sub>2</sub>

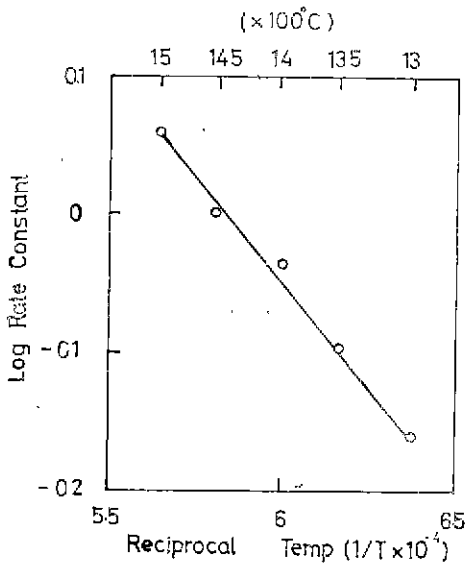


Fig. 12. Arrhenius plot of MgO containing 3% GeO<sub>2</sub>

GeO<sub>2</sub>를 3% 가添加했을 때의 加熱時間과 溫度에 對한 밀도의 變化를 Fig. 11에 表示하였다.

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加했을 때와 比較하면 加熱時間이 1時間 間일때까지는 밀도가 낮으나 加熱溫度가 높아지고 時間이 길어지면 밀도는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加時와 거의 같아진다. 이것은 GeO<sub>2</sub> 添加劑의 反應 初期보다는 2時間이 지나면서는 점차 밀도를 증진시킨다는 것을 알수 있다.

各 燒成溫度에서 유지시간이 5hr 일때 이온밀도와의 비는 96%~97%이며 이 값은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加時와 비슷하다. Arrhenius plot 시킨 結果는 Fig. 12와 같으며 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가개로 사용했을 경우와 마찬가지로 밀도는 시간의 대수값에 比例한다.

(4)식으로부터 求한 活性化 energy는 13.7 kcal/mole 이다. 活性化 energy가 낮은 것은 다른 研究<sup>(6)</sup>에 依하던 粒子表面에 액상이 一部 形成한 結果로 나타내고 있다.

3-4) X-線 回折分析

1400°C에서 5時間 燒結한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 GeO<sub>2</sub>를 3% 添加한 MgO 燒結體를 X-線回折分析한 結果 periclase 결정이외에 다른 결정은 나타나지 않았으며 측정된 격자정수는 Fig. 13과 같다.

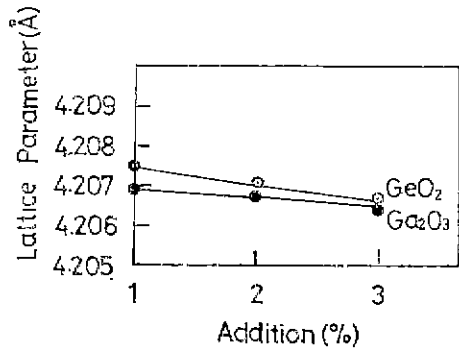


Fig. 13. Variation of lattice parameter of MgO containing additives at 1450°C for 5 hr

900°C에 Calcination 한 MgO의 격자정수는 4.2135 Å 이었으며, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加量이 증가하면서 약간 감소한다.

GeO<sub>2</sub>는 1% 添加때 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 格子數가 크나 3% 일때는 거의 같다.

3-5) 微細構造 觀察

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3% 添加時 燒結體 단면의 현미경 관찰의 結果는 Fig. 14와 같다.

1350°C에서 5時間 燒結한 片 단면의 平均 입경은 24.6 μm이며 粒子의 크기와 배열은 1400°C 때와 거의

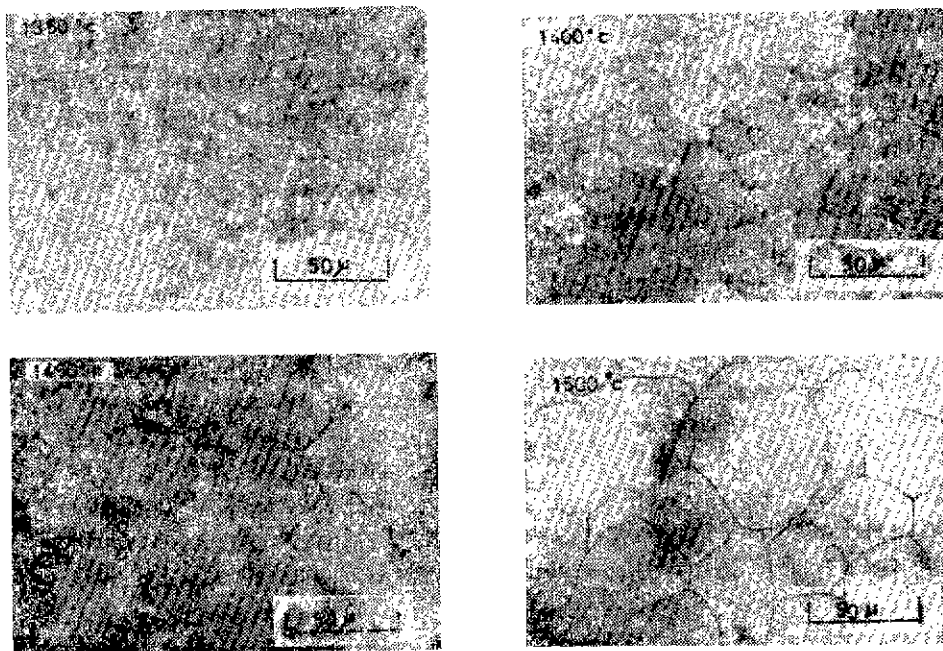


Fig. 14. Optical micrographs of MgO containing 3%  $Ga_2O_3$  for 5 hr

비슷하다.

1450°C에서 5時間 燒結時는 평균입경은  $26.3\mu m$  이며 粒子크기와 배열상태가 균일하다.

1500°C에서 5時間 燒結한 과단면의 평균 입경은  $31.3\mu m$  이며 粒子의 크기가 균일하며 粒子의 結合角이

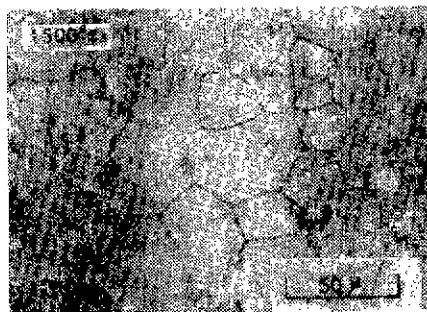
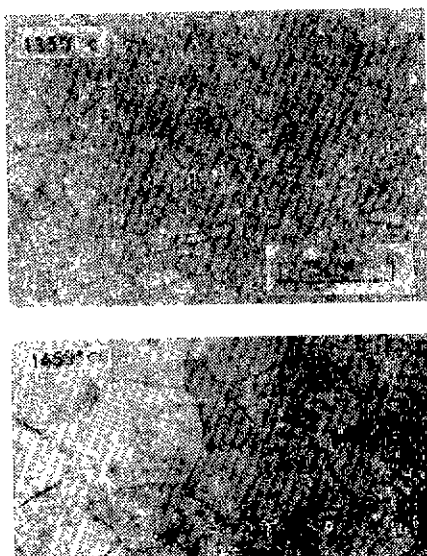


Fig. 15. Optical micrographs of MgO containing 3%  $GeO_2$  for 5 hr

약  $120^\circ$  가 됨을 알수 있다.

이 결과로부터 입자 성장은 입자를 통한 확산지배기구 즉 입체의 이동에 지배됨을 보여준다.

$GeO_2$  3% 添加時 燒結된 단면의 현미경 관찰의 결과는 Fig. 15 와 같다.

1350°C에서 5時間 燒結時의 평균입자는  $21\mu m$  이다.

1450°C에서 5時間 燒結한 試片의 평균 입자는  $28\mu m$  이며 粒境에서 기공이 뚜렷이 보이고 있다.

## IV. 結 論

이상의 結果에서 얻은 結論은 다음과 같다.

1. 탄산마그네슘의 酸素온도는 900°C가 가장 적당하였으며, 밀도는 약 3.3이었다.
2. 흡수율은  $Ga_2O_3$ 를 添加한 경우 添加量이 2% 이상에서는 감소하지 않았으며  $GeO_2$ 를 첨가했을 경우는  $Ga_2O_3$ 를 첨가했을 경우보다 2배가량 높으나 1400°C 이상에서 온도유지시간이 3時間 이상일 때는 같은 結果를 나타냈었다.
3. 밀도는 燒結時間의 대수값에 比例하였으며  $Ga_2O_3$ 를 添加한 경우 活性化 Energy는 21.03kcal/mole이고  $GeO_2$ 의 活性化 에너지는 13.7kcal/mole이었다.
4.  $Ga_2O_3$ ,  $GeO_2$ , 添加時 이론밀도와의 비는 96%~98%를 나타내었다.
5.  $Ga_2O_3$ 를 첨가했을 때의 평균입자의 범위는  $24\mu m$ ~ $31\mu m$ 이며  $GeO_2$ 를 첨가한 경우는  $21\mu m$ ~ $29\mu m$ 으로써  $Ga_2O_3$ 를 첨가했을 때가 결정성장이 좋다.

## 참 고 문 헌

1. Hamano, 耐火材料 [104] 1-18 (1967)
2. 日本科學技術廳無機材質研究所報告書 第11號 “酸化 Magnesium に関する研究”, 17-19 (1977)
3. K. Hamano, K. Muroyama, Z. Nakagawa and K. Sarto, 日本窯業協會誌 87 (1979)
4. D. T. Livey, B. M. Wanklyn, M. Hewitt, and P. Murray, “Properties of MgO Powders Prepared by Decomposition of  $Mg(OH)_2$ ”, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 56(5) 217-36 (1957)
5. K. Hamano, H. Kamizono, “Etching Figures of Magnesia Specimens”, 日本窯業協會誌 85(1) 1977
6. G. K. Layden and M. C. Mc Quarrie, “Effect of Minor Additions on Sintering of MgO”, *J. Am. Ceram. Soc.* 42(2) (1959)
7. M. Kinoshita and K. Itatani, “Effect of Silicon Diphosphate Addition on Sintering of Magnesium Oxide”, 日本窯業協會誌 90(10) 1982
8. M. Kinoshita and K. Itatani, “Effect of Calcium Diphosphate Addition on Sintering of Magnesium Oxide”, 日本窯業協會誌 90(8) 1982
9. M. Kinoshita and K. Itatani, “Effect of Magnesium Diphosphate and Zirconium Diphosphate Additions on Sintering of Magnesium Oxide”, 日本窯業協會誌 88(7) 1980
10. P. E. Morgan and A. J. E. Welch P. P. 105-11 in Reactivity of Solids-Proceedings of the 4th International Symposium, Amsterdam 1960. *Ceram. Abstr.* 1962 p 131a.