

마그네시아의 소결과 미세구조에 미치는 TiO_2 의 영향

이윤복 · 박홍채 · 오기동
부산대학교 무기재료공학과
(1994년 1월 4일 접수)

Influence of TiO_2 on Sintering and Microstructure of Magnesia

Yoon-Bok Lee, Hong-Chae Park and Ki-Dong Oh
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University
(Received January 4, 1994)

요 약

마그네시아의 소결과 미세구조에 미치는 TiO_2 의 영향에 대하여 검토하였다. 고용한계범위 이상으로 TiO_2 의 첨가시 $1300^\circ C$ 에서 MgO 와 반응하여 Mg_2TiO_4 가 생성되었다. TiO_2 첨가시 MgO 의 격자정수는 0.2% 미만의 부편차를 나타내었다. MgO 에 TiO_2 의 첨가시 비교적 낮은 온도에서 치밀화가 촉진되어 $1500^\circ C$, 2 h에서의 소결밀도는 이론밀도의 약 98%이었다. 치밀화는 주로 MgO 의 결정립 성장에 의하여 이루어졌으며 2차상인 Mg_2TiO_4 의 존재로 인한 MgO 의 입성장억제효과는 나타나지 않았다.

ABSTRACT

The influence of TiO_2 addition on the sintering and microstructure of magnesia ceramics was studied. An excess amount of TiO_2 over the solid solubility limit reacted with magnesia to form Mg_2TiO_4 compound above $1300^\circ C$. The deviation of lattice parameter of MgO was estimated to be under 0.2% when existence of TiO_2 in MgO . The addition of TiO_2 markedly promoted the densification of MgO at comparatively low temperature and the sintered density of about 98% of the theoretical was obtained at $1500^\circ C$, 2 h. The densification was mainly governed by grain growth of MgO and the effect of Mg_2TiO_4 existing as a second phase on depression of grain growth of MgO was not exhibited.

1. 서 론

마그네시아(MgO)는 고융점(m.p $2500^\circ C$)을 갖는 산화물로서 열기성 슬라그 및 용융금속에 대한 고온내식성이 우수하고 전기저항성 및 열전도율이 크고 또한 빛의 투과율이 높아 내열재료, 고온절연재료, 고온광학재료 등에 널리 이용된다.

마그네시아소결체는 고온에서 고상반응소결 또는 재결정화법에 의하여 제조되어지는데 가능한 한 낮은 온도에서의 소결로 원하는 물성을 얻는 것이 공업적으로 중요하다. 이를 위하여 첨가제를 사용함으로써 소결성을 증진시키고 미세구조를 제어하는 방법이 이용되고 있다.

$MgO-TiO_2$ 2성분계 상태도¹⁾에 의하면 고온에서 넓은 조성범위에 걸쳐서 마그네시아기지(matrix)에 고용점

(m.p $1756^\circ C$)과 열팽창계수가 큰 티탄산마그네슘(Mg_2TiO_4) 화합물이 존재한다.

본 연구에서는 마그네시아기지에 Mg_2TiO_4 가 분산된 소결체를 제조하고 이의 소결성 및 미세구조에 미치는 TiO_2 의 첨가영향을 검토하였다.

2. 실험

본 실험에서는 마그네시아원으로 수용성의 황산마그네슘염($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)을 출발물질로, 또한 첨가재로서 황산티타닐염($TiOSO_4 \cdot 2H_2O$)을 사용하여 티타니아(TiO_2)로 환산하여 0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 wt%가 되게끔 평량하였다.

균일한 분산을 위하여 탈이온 증류수를 사용하여 교

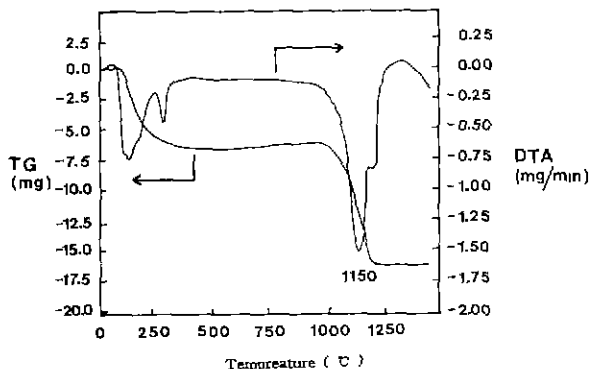


Fig. 1. DTA and TG curves of sulfate powders prepared by freeze drying, Heating rate: 10°C/min.

반한 후, 각각의 혼합수용액을 냉매온도 -50°C, 진공도 $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ torr 조건하에서 동결건조기를 사용하여 동결건조물을 제조하였다.

하소온도를 결정하기 위하여 동결건조된 황산마그네슘염을 DTA/TG 분석을 행하였다. 건조분말 약 22.1 mg을 평량하여 백금도가니에 넣고 대기중에서 승온속도 10°C/min으로, 실온에서 1350°C 까지 가열하였다. 열분석결과(Fig. 1)를 근거로 하여 siliconit 전기로를 사용하여 대기중에서 1200°C, 2시간을 유지하여 하소하였다.

하소된 혼합분말을 12Φ×50 mm 크기의 2중 연마한 금형몰드를 사용하여 150 kg/cm²로 일축가압성형한 후, 1500 kg/cm²로 정수압성형을 하였다. 소성은 규화몰리브덴질 탈열체의 전기로를 사용하여 4°C/min의 속도로 승온하여 1400~1600°C 온도범위에서 각각 2시간 유지한 후, 실온까지 노냉하였다.

소결체의 결정상 및 MgO의 격자정수측정은 X선 회절법으로 행하였다. 회절에 사용된 X선은 흑연분광결정으로 단색화된 X선으로 각각 연속주사법(integrate scanning)과 단속주사법(step scanning)으로 측정하였다. 회절조건은 연속주사법의 경우는 40 kV-20 mA, scan speed 4°(2θ)/min, cps1000으로, 단속주사법은 40 kV-20 mA, scan speed 0.125°(2θ)/min, cps400이었다.

성형체의 수축거동은 고온열팽창기를 사용하여 5×5

×15 mm 크기의 시편을 Ibar-Ar분위기 중에서 1600°C 까지 4°C/min 승온으로 가열한 후, 2시간 유지시킬 때까지의 연속적인 수축속도를 조사함으로써 검토하였다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며 또한 주사형전자현미경(SEM)을 사용하여 소결체의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하소분말의 특성

동결건조물을 1200°C, 2시간 유지하여 하소처리한 분말의 특성을 Table 1에 요약하였다. 하소분말은 비표면적이 약 6.84 m²/g, 평균입경이 1.5 μm 이하의 구형입자들이 응집상태(Fig. 2)로 존재하였다.

3.2. 소결체의 결정상 및 격자정수의 변화

가열에 따른 생성된 결정상의 상대적인 양을 반정량적으로 결정하기 위하여 2 wt% TiO₂가 첨가된 성형체를 1200~1600°C, 2 h 소성한 후, 냉각시킨 소결체의 표면에 대하여 X선 회절분석을 행하고 periclase, Mg₂TiO₄, rutile 결정상의 회절피크의 상대적분강도의 비를 Fig. 3에 나타내었다. 온도의 상승과 더불어 rutile 결정상은 감소하여 1500°C에서 소멸하였으며, Mg₂TiO₄ 결정상은 1300°C 부근에서 생성되어 1400°C 까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 거의 일정량을 유지하였다. Phillips의 상태도에 의하면 MgO 중에서 생성되는 제 2상인 화합물은 소성온도 영역에서는 MgO에 고용되나 냉각과정 중에 대부분이 재석출하므로 각 첨가계에서는 MgO로의 고용이 거의 일어나지 않는다²⁻⁴⁾.

Ti³⁺와 Ti⁴⁺ 이온반경은 각각 0.63 Å, 0.74 Å으로 Mg²⁺의 0.74 Å과는 차이가 있으므로 MgO에 TiO₂가 일부 고용이 되면 격자정수의 변화가 예상된다. 이것을 조사하기 위하여 1600°C, 2 h 소성한 후 냉각한 소결체의 표면을 단속주사법으로 X선 분석을 행하였다. MgO 격자정수의 측정을 위하여 (200), (220), (222), (111)회절선을 사용하였고 Si의 (111), (220), (311), (331)회절선을 표준으로 하여 unics program⁵⁾을 사용하여 MgO의 격

Table 1. Properties of MgO Powders Calcinated at 1200°C for 2 h

Powder	Specific surface area (m ² /g)	Particle size (μm)	Chemical composition (wt%)*					
			MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	F ₂ O ₃	TiO ₂
MgO	6.80	<1.5	99.54	0.26	0.19	0.01	-	0.02

*XRF analysis

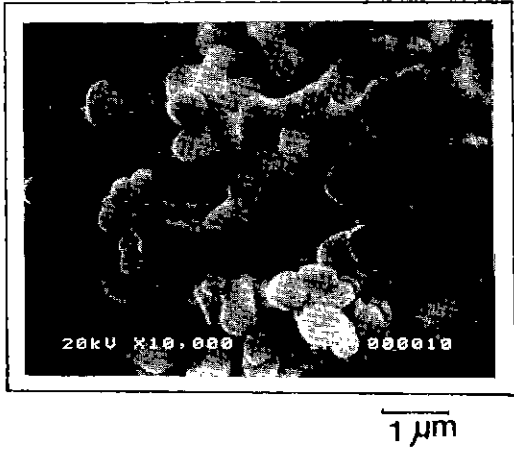


Fig. 2. SEM photograph of MgO powders calcinated at 1200°C for 2 h.

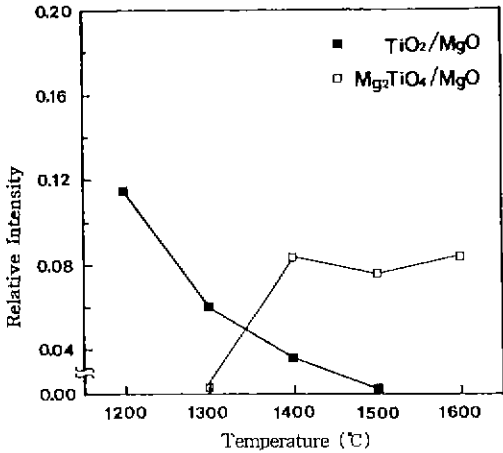


Fig. 3. Intensity ratio of X-ray diffraction peaks of rutile or Mg₂TiO₄ vs. MgO in specimens containing 2 wt% TiO₂ fired at various temperature for 2 h.

자정수를 산출하였다. 순수한 MgO의 격자정수를 기준으로 하여 TiO₂의 첨가량에 따른 MgO 격자정수의 편차를 Fig. 4에 나타내었다. TiO₂의 첨가량이 증가할수록 MgO의 격자정수는 부(-)편차의 경향을 나타내었고, 그것은 0.2% 미만으로 거의 일정하였다. 이것은 MgO 중에 TiO₂의 고용의 가능성 뿐만 아니라 소성냉각과정중에 잔류응력의 영향으로 격자의 수축변형이 발생하는 것으로 생각된다.

3.3. 소결체 중의 TiO₂ 존재량 및 잔류응력

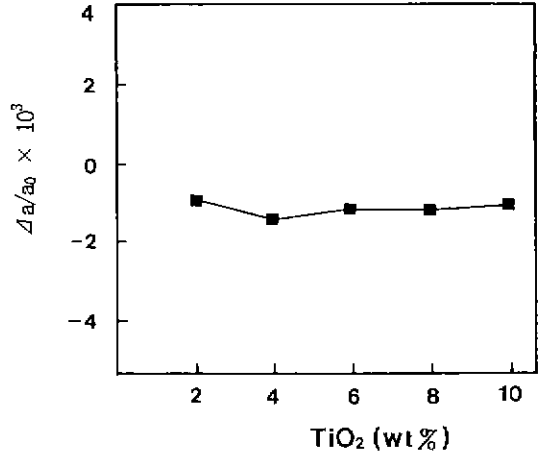


Fig. 4. Deviation of lattice parameters of MgO in specimens fired at 1600°C for 2 h vs. amount of TiO₂ additions.

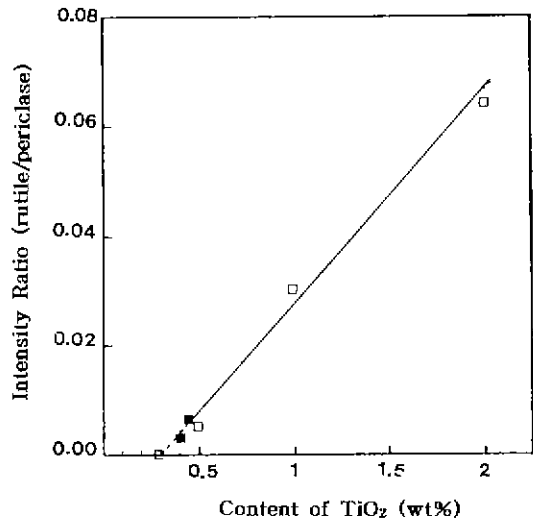


Fig. 5. Intensity ratio of X-ray diffraction peaks of rutile and periclase in specimens containing various amount of TiO₂ at 1300°C 2 h (■: intensity ratio of sample containing 0.1, 0.2 wt% TiO₂).

Fig. 5는 0.5, 1.0, 2.0 wt%의 TiO₂가 각각 첨가된 1300°C, 2 h 소성한 소결체의 TiO₂와 MgO의 상대적분강도비를 나타낸 것이다.

rutile의 (110)회절선과 periclase(200)회절선의 적분강도비를 종축, TiO₂ 첨가량을 횡축으로 하여 각각의 첨가량에 대하여 최소자승법을 이용하여 구한 직선을 외삽하여 횡축과의 교점을 구하면 약 0.3 wt% 이하가 된다.

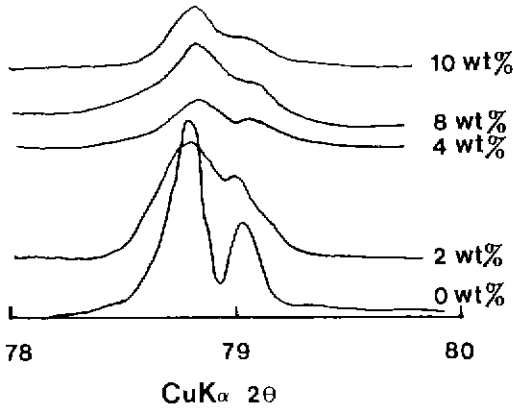


Fig. 6. X-ray diffraction profile of periclase (222) peak of the specimens containing various amount of TiO₂ at 1600°C for 2 h.

X선 회절에 의한 검출 감도를 확인하기 위하여 하소된 MgO 분말에 0.1, 0.2 wt% TiO₂(순정화학적, 순도 99.0%, 평균입径 0.5 μm)를 혼합한 시료에 대하여 rutile/periclase 감도비를 Fig. 5의 흑점으로 나타내었다. 이 점들은 최소자승법으로 구한 직선과 잘 대응되므로 0.3 wt% TiO₂ 첨가시 X선 회절에 의하여 rutile를 충분히 검출할 수 있음을 제시하고 있다. TiO₂ 고온 증발량은 극히 미미하므로 Mg₂TiO₄에 TiO₂의 고용을 무시할 경우 횡축과의 교점 0.3 wt%는 MgO 중에 rutile로서 결정화되지 않은 TiO₂양, 즉 MgO에의 고용량에 상당하는 것으로 추정된다.

1600°C, 2 h 소성한 소결체의 표면에 대한 periclase (222)회절선의 도형을 Fig. 6에 나타내었다. TiO₂를 첨가하지 않은 경우 회절중심각(2θ) 78.7°에서 예리한 피크의 회절선이 나타나지만 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 회절중심각은 저각도 측으로 이동하고 또한 회절선의 피크가 넓어졌다.

이러한 경향은 TiO₂의 고용만으로 설명되기 어렵고 MgO와 Mg₂TiO₄와의 열팽창계수의 차이로 인하여 소성 냉각과정중에 발생한 압축응력의 영향으로 격자수축변형이 수반되었을 것으로 추측된다. 또한 첨가량이 증가할수록 소결체 중에 생성된 Mg₂TiO₄의 양이 상대적으로 증가하여 MgO의 격자왜곡이 클 것으로 생각된다.

3.4. 소결체의 미세구조

Fig. 7은 MgO에 TiO₂를 첨가하지 않은 경우와 2 wt% TiO₂를 첨가시 1300~1600°C 온도범위에서 각각 2시간을 유지한 소결체의 상대밀도를 나타낸 것이다. 상대밀

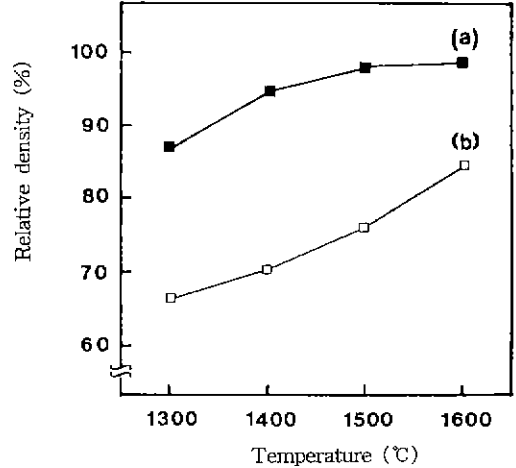


Fig. 7. Relative density of specimens containing 0 wt% TiO₂ and 2 wt% TiO₂ at various temperatures for 2 h. (a) MgO-2 wt% TiO₂ (b) MgO-0 wt% TiO₂

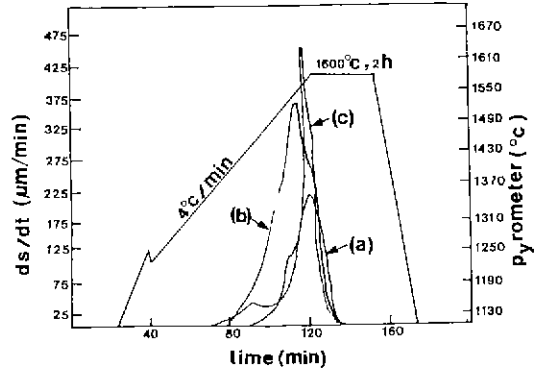


Fig. 8. Shrinkage rate curve vs temperature of MgO specimens containing various amount of TiO₂. (a) 0 wt% TiO₂ (b) 2 wt% TiO₂ (c) 4 wt% TiO₂

도는 MgO의 이론밀도 3.58 g/m³을 기준으로하여 각각의 부피밀도에 대한 상대치의 백분율(%)로 구하였다. 0 wt% TiO₂와 2 wt% TiO₂ 첨가시 소결체의 상대밀도는 소성온도와 더불어 증가하였다. 1500°C에서의 0 wt% TiO₂ 소결체는 밀도가 76%인 반면에 2 wt% TiO₂를 첨가한 경우는 소결밀도가 98% 정도를 나타내었다. TiO₂를 함유한 경우가 그렇지 않은 경우에 비하여 소결밀도가 증가하는 것은 MgO 중에 TiO₂의 첨가로 인하여 생성된 양이온의 공공(V_M⁺)의 증가로 인하여 Mg²⁺이온의 확산⁶⁾이 촉진되었기 때문이다. MgO는 출발물질의 선택에 따라 다소간의 차이가 있지만 일반적으로 1500°C에서 결정

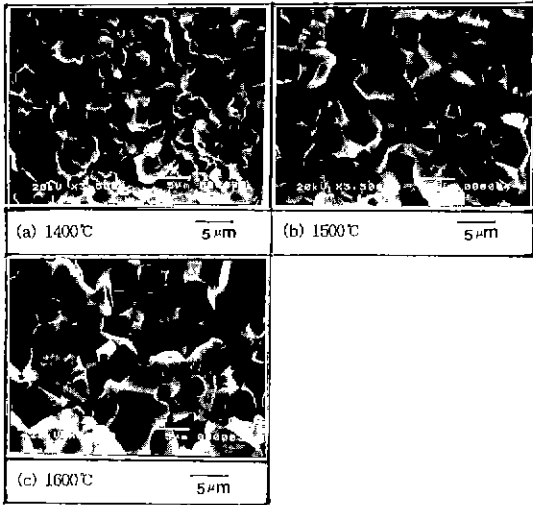


Fig. 9. SEM photographs of fractured surface of specimens containing 2 wt% TiO_2 at various temperatures for 2 h.

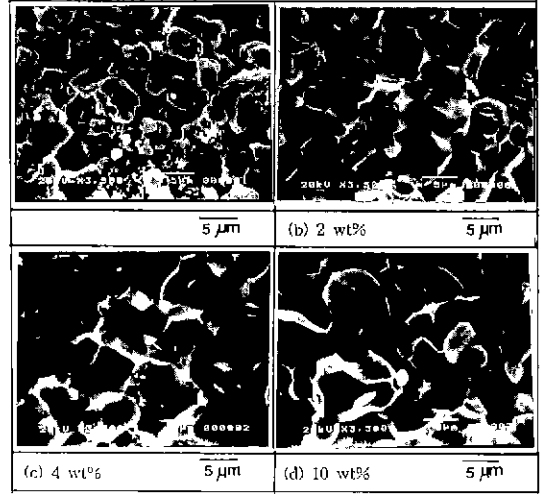


Fig. 11. SEM photographs of fractured surface of specimens containing various amount of TiO_2 at 1600°C for 2 h.

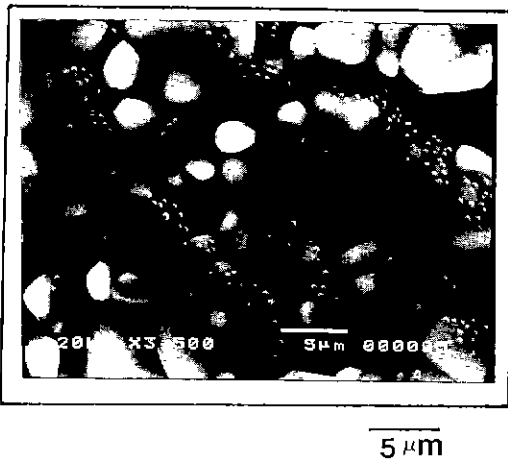


Fig. 10. SEM photographs of surface of specimens containing 4 wt% TiO_2 at 1600°C for 2 h.

입자가 성장하기 시작하여 그 이상의 온도에서는 사소 (dead burn) 효과가 나타나 periclase의 성장속도가 급격히 증가하여 치밀화가 진행된다⁷⁾.

Fig. 8은 TiO_2 의 첨가가 1600°C까지의 가열시 성형체의 수축속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. TiO_2 를 함유하지 않은 MgO의 경우는 1450°C 부근에서 수축속도의 변화가 일어나기 시작하여 1600°C에서 최대의 수축속도를 보이는 반면에 2 wt%와 4 wt% TiO_2 를 첨가한

MgO는 각각 1530°C와 1580°C에서 최대수축속도를 나타내었다. 이로부터 TiO_2 는 MgO의 결정성장속도를 촉진시키기 위한 첨가제로 작용하여 보다 낮은 온도영역에서 사소효과가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 9는 2 wt% TiO_2 를 첨가한 MgO를 1400~1600°C에서 각각 2시간 소성한 후, 파단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 1400°C 소성에 비하여 1500°C, 1600°C 소성시 MgO 결정립이 상당히 조대해졌으며 다각형의 입자형상을 나타내었다. 4 wt% TiO_2 를 함유하는 MgO의 1600°C, 2 h 소성후, 소결체의 연마표면의 관찰로부터 10 μm 크기 정도의 MgO 입자(검게 보이는 부분)의 입내 및 입계에 석출된 Mg_2TiO_4 결정립(회색 보이는 부분)이 존재함을 확인하였다(Fig. 10).

미세구조의 발달에 미치는 TiO_2 의 첨가 영향을 검토하기 위하여 1600°C, 2 h 소성후, 소결체의 파단면의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었다. TiO_2 첨가량이 증가할수록 MgO 결정입자의 조대화 현상이 나타났다. 따라서 고용한계 이상의 TiO_2 첨가시 과잉의 TiO_2 가 Mg_2TiO_4 화합물을 생성하여 MgO 결정입자의 성장을 촉진시켜 보다 낮은 온도에서 치밀화를 가속화시키고, MgO 결정입자가 접촉하면서 비정상적인 입성장의 조대화가 발생하는 것으로 생각된다. 입성장 촉진기구에 대해서는 후후 상세한 검토가 필요할 것 같다.

4. 결 론

마그네시아의 소결성 및 소결체의 미세구조에 미치는 TiO_2 의 첨가영향을 검토하였다.

(1) 고용한계 이상의 과잉의 TiO_2 는 $1300^\circ C$ 이상에서 MgO 와 반응하여 Mg_2TiO_4 화합물을 생성하였으며, 이는 MgO 결정입계 및 입내에 존재하였다.

(2) MgO 에 TiO_2 의 첨가시 MgO 의 격자정수는 TiO_2 의 고용 및 잔류응력의 영향으로 격자수축변형에 의한 0.2% 미만의 부편차를 나타내었다.

(3) $1500^\circ C$, 2 h 소성후 소결체의 밀도는 2 wt% TiO_2 를 첨가한 경우 이론밀도의 약 98%으로서, TiO_2 를 첨가하지 않은 경우의 76%에 비하여 훨씬 높았으며 $1530^\circ C$ 부근에서 최대수축속도를 나타내었다.

(4) 치밀화는 주로 MgO 결정입자의 성장에 의하여 주도되었으며 Mg_2TiO_4 의 존재는 MgO 입성장을 촉진시켰다.

REFERENCES

1. E. Woermann, B. Brezny and A. Muan, *Amer. J. Sci.*, **267A**, 467 (1969), Phase Diagrams for Ceramist, Fig. 4336.
2. Y. Kouichi, K. Sang-Dong, K. Yukihiko, M. Yohtaro, and K. Shiushichi, "The influence of Grain Size and Temperature on Fracture Toughness of MgO Sintered Body," *Yogyo-Kyokai-shi*, **98**(10), 1103-1108 (1990).
3. Y. Kouichi, T. Yasuhiko, K. Yukihiko, M. Yohtaro and K. Shiushichi, "The influence of Grain Size and Secondary Phase on the Fracture Toughness of Sintered MgO Bodies (Part 1) - Addition of Al_2O_3 -," *ibid.*, **100**(6), 797-802 (1992).
4. T. Yasuhiko, Y. Kouichi, M. Yohtaro, K. Shiushichu and Y. Eiichi, "The influence of Grain Size and Secondary Phase on the Fracture Toughness of Sintered MgO Bodies (Part 2) - Addition on Fe_2O_3 -," *ibid.*, **101**(2), 169-173 (1993).
5. UNICS program, Crystallographic Society Jpn., (1967).
6. Thomas C. Yuan et al., "Dual-Phase Magnesia-Zirconia Ceramics with Strength Retention at Elevated Temperatures," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3855-3864 (1989).
7. 오기동 외 7인, "내화재료공학", pp. 235-239, 대한내화물공업협동조합, (1987).

I. E. Woermann, B. Brezny and A. Muan, *Amer. J. Sci.*,