

## SHS 법에 의한 Magnesia-Alumina Spinel 제조와 특성

최태현 · 전병세

경남대학교 무기재료공학과  
(1995년 12월 18일 접수)

### Preparation and Properties of Magnesia-Alumina Spinel by SHS

T. H. Choi and B. S. Jun

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungnam Univ.

(Received December 18 1995)

#### 요 약

MgO와 Al 분말로 부터  $MgAl_2O_4$  스피넬을 합성하고자 SHS(자전고온연소합성)법을 이용하였다.  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성을 위해 혼련시간, 예열온도 및 연소조제 등과 같은 공정변수를 조사 하였다. 테르밋 반응 생성물중 미반응 물질의 열간 상변화를 관찰하기 위하여 1200~1500°C 온도범위에서 열처리 하였다.  $MgAl_2O_4$  스피넬 합성을 위한 공정변수중 48시간 혼련, 800°C에서 예열, 그리고 20 wt.%의  $KNO_3$ 가 효과적이었다. 미반응 물질의  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성 활성화 에너지는 49.7 kcal/mol이었다.

#### ABSTRACT

Self-propagating high temperature synthesis (SHS) technique was used to synthesize the spinel phase of  $MgAl_2O_4$  from MgO and Al powder. Processing factors such as mixing time, preheating temperature and ignition catalyst were varied to determine the optimum condition to form  $MgAl_2O_4$  phase. The reaction products were heat treated, at the temperature range of 1200°C and 1500°C, to observe phase transformation of unreacted materials. Processing factors such as 48 hrs-mixing, 800°C-preheating and 20 wt.%  $KNO_3$ -ignition catalyst were effective for the formation of  $MgAl_2O_4$  spinel. An activation energy 49.7 kcal/mol was calculated to form a  $MgAl_2O_4$  spinel from unreacted materials.

**Key words:** SHS,  $MgAl_2O_4$  spinel, Mixing, Preheating, Ignition catalyst, Activation energy

#### 1. 서 론

제강 산업에서 품질향상과 생산성 개선을 위해 래들(Ladle)의 사용조건이 날로 가혹해 지고 있다. 래들용 내화재료에서 슬라그 라인(Slag Line) 부분은 내식성이 우수한 MgO-C 벽돌이 사용되고 있고, 다른 부분은 사용조건에 따라 알루미늄 벽돌이나 alumina-carbon계 내화벽돌이 사용된다. 이와같은 구조물은 사용도중 목지 부분이 열리고 이 부분 부터 용손이 발생하므로 잔존 팽창성이 우수한 Alumina-Magnesia-Carbon(AMC)계 벽돌이 사용된다<sup>1)</sup>. 이 AMC계 벽돌은 용강중에서 열작용을 받아 알루미늄 크링카와 마그네시아 크링카의 접촉 면에서 스피넬층을 형성하고, 각 크링카 주위에는 미세 균열이 형성된다. 이와 같은 현상은 스피넬 생성시 체적팽창에 기인하는 것으로 알려져 있으며 이 체적팽

창기구는 사용중 지연탄성기구로 작용하기도 하지만 열적 스프링 기구를 약화시키는 원인이 되기도 한다<sup>2)</sup>. 그러나 스피넬은 고융점, 높은 열전도도 및 열팽창성률이 적고, 염기성 슬라그나 산에 대한 침식저항성이 우수하여 응용 범위가 넓은 물질이다<sup>3)</sup>. 따라서 제강공장마다 래들용 사용벽돌이 다르긴 하지만 일반적으로 알루미늄에  $MgAl_2O_4$  스피넬 크링카 재료를 첨가하여 사용하고 있다. 알루미늄-마그네시아 스피넬 합성법에는 일반적으로 전용법, 소결법 등이 있으나 이 방법은 제조비용이 높고, 소결법의 경우 첨가제로 인한 내화도의 저하로 사용이 제한되고 있다.

그리고 공침법<sup>4)</sup>, 동결건조법<sup>5)</sup>, 알콕사이드법<sup>6)</sup> 및 에멀전법<sup>7)</sup> 등의 방법을 통하여 소결특성이 좋은 스피넬 분말이 제조되었으나, 이러한 분말들이 내화벽돌에 사용되기에는 제조 원가가 너무 높다.

세라믹 원료합성법중에 자전고온연소합성법(Self-propagation High temperature Synthesis)이 있는데, 이 방법은 신속한 반응, 낮은 공정비 그리고 고순도 물질합성 등의 장점이 있다<sup>8)</sup>. 일반적으로 산화물과 알루미늄 분말의 반응은 SHS 반응중에서 테르밋 반응이라 불리우고, 이 테르밋 반응은 아크방전을 위한 활성화에너지를 공급하기 위하여 예열공정을 거친다<sup>9)</sup>. A.R. Sarkisyan 등<sup>10)</sup>은 상온에서 반응이 잘 일어나지 않아 예열한 결과 미 반응 물질이 감소되었다고 보고 하였다.

그러나 예열공정은 장치의 추가비용으로 인한 원가상승 등의 요인이 작용하므로, 본 연구에서는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬 합성을 위한 테르밋 반응시 활성화에너지를 공급하는 예열공정을 거치지 않고 연소조제를 첨가 혼합하여 상온에서 반응 시키고자 한다. 연소조제 첨가량, 혼련시간 등 공정변수를 변화시켜 합성물의 제조단가를 낮추며 최적의 합성조건을 찾고자 하는 것이 주된 연구 목표이다.

## 2. 실험방법

실험 공정도를 Fig.1에 나타낸 바와 같이 출발원료는 MgO(Junsei Chemical Co.)와 Al(D.S.P Gr Reagent) 분말을 사용하였다. 화학분석결과는 Table 1에 나타내었으며, 입도분석 결과는 Fig.2에서와 같이 MgO의 평균입자

크기는 40 μm이며 Al의 평균입자 크기는 60 μm이다. 조합비는 합성 후 스피넬 이론조성이 되도록 하였다. 혼합 정도가 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 폴리비닐 용기 속에서 알루미늄과 불을 매체로 하여 조합 원료를 12시간, 24시간, 48시간 동안 아세톤에서 습식 혼합하였다. 건조 후 시험편은 금속몰드에서 18.7 MPa/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다. 성형시험편을 흑연도가니에 넣고, 전원에 연결된 탄소봉으로 아크방전시켜 연소과거 시험편을 통과하여 반응이 완결되면 공기중에서 냉각 하였다. 예열효과를 알아보기 위하여 조합원료를 열분석(Shimadzu DT-30, Japan)하였고, 상온 및 600℃, 800℃에서 각각 예열 후 반응시켰다. 연소조제(KNO<sub>3</sub>)의 함량

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

Materials	Chemical Composition (wt %)						
	Al	Si	Cu	Fe	N	As	Ig. loss
Aluminium	99.1	0.5	0.05	0.3	0.008	--	Tr
Magnesium Oxide	MgO	H <sub>2</sub> O	Cl	SO <sub>4</sub>	Pb	Fe	Ig. loss
	98.0	1.0	0.07	0.1	0.02	0.03	Tr

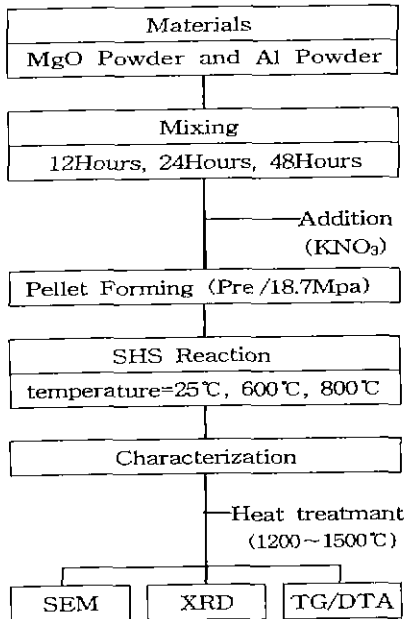


Fig. 1. Experimental procedure.

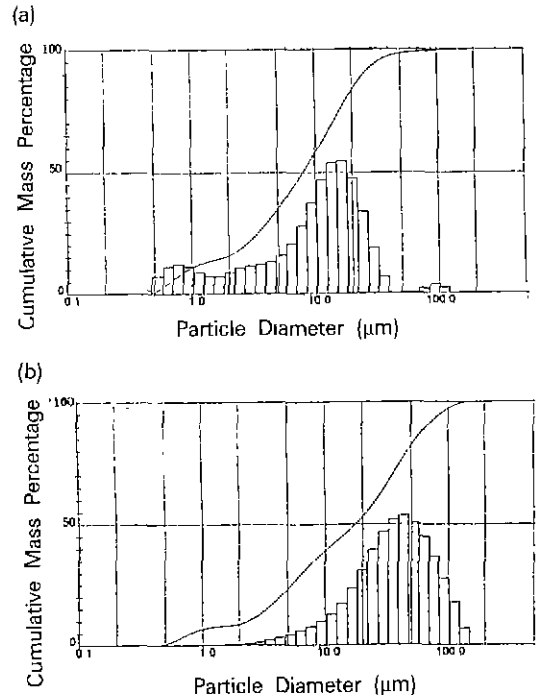


Fig. 2. Particle size distribution of MgO (a) and Al (b) powder.

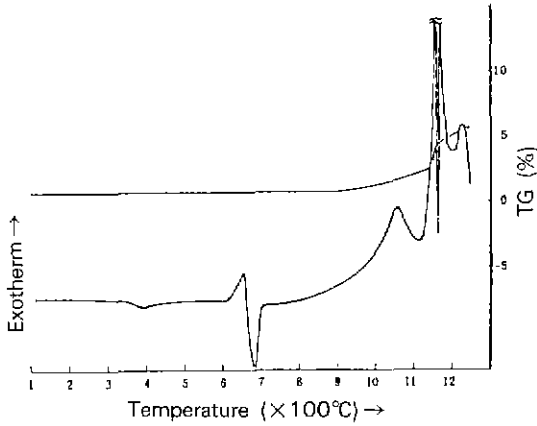


Fig. 3. Thermal analysis (TG/DTA) of MgO and Al powder mixture.

변화에 따른 반응성을 검토하기 위하여 2 wt.%부터 각각 증가시켜 20 wt.%까지 변화하여 조합 하였다. 연소 합성 반응에 참여하지 않은 미반응물의 열간 상변화를 관찰하기 위하여 1200°C부터 1500°C까지 공기중 분위기에서 가열하였다. X-선 회절분석장치(Philips PW1877)를 이용하여 상을 확인하였고, 전자현미경(ABT-32 Topcon, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SHS 반응 중 테르밋 반응은 상온에서 잘 일어나지 않으므로 예열과정이 필요하다. 출발물질의 열간변화를 살펴보기 위해 Fig. 3의 열분석 결과 약 690°C의 흡열반응은 Al의 용융상태를 나타내고, 1050°C 부근에서는 중간생성물인 AlN등이 나타나며, 1100°C 이후 급격한 산화반응이 진행되어  $MgAl_2O_4$  스피넬이 합성되었으며 이때의 온도는 1140°C에서 1150°C 정도로 사료되고 전체 중량은 약 5.2% 증가하였다.

그리고  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성을 위한 적정 예열온도를 설정하기 위하여 상온 및 600°C, 800°C에서 테르밋 반응을 시켜 본 결과 Fig. 4와 같다. 예열을 하지않은 경우 테르밋 반응시 점화가 곤란하였고 반응은 표면에서 그쳤으며, 연소파의 활발한 진행은 이루어 지지 않았다. 예열온도가 600°C에 비하여 800°C의 경우가  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성이 잘 되었으며 이는 테르밋 반응시 800°C에서 알루미늄이 순간적으로 폭발적인 산화를 하고 공기중 질소와 반응하여 AlN을 생성하며 이때 높은 열이 방출되는데 이 열은 환원된 Mg와 생성된  $Al_2O_3$  및 AlN과의 접촉면적의 증대 및 확산을 촉진시키는 구동

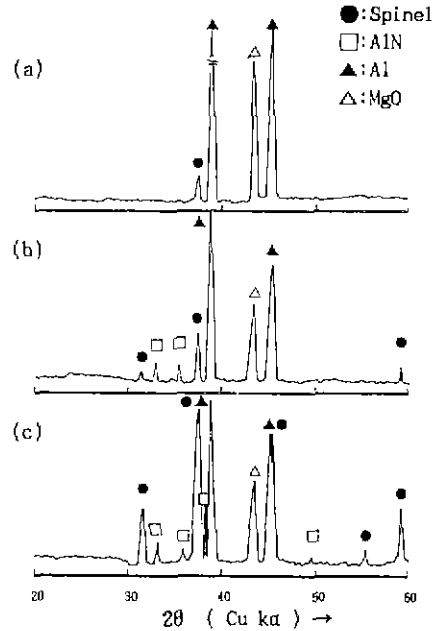


Fig. 4. XRD patterns of MgO-Al samples ignited at the conditions of room temperature (a), and pre-heating at 600°C (b) and 800°C (c).

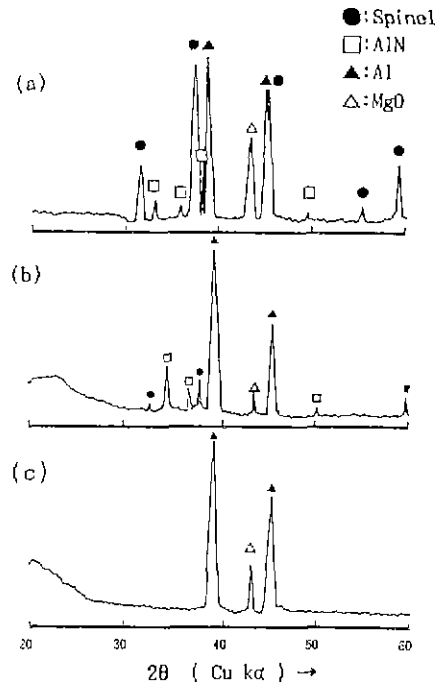


Fig. 5. XRD patterns of MgO-Al samples ignited at 800°C with the mixing conditions of 48 hrs. (a), 24 hrs. (b) and 12 hrs. (c).

력으로 작용하기 때문에 사료된다. 예열하지 않는 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 미반응의 MgO 및 Al이 많이 존재하며 생성된  $MgAl_2O_4$  스피넬 양은 적다.

혼련 시간의 변화가 테르밋 반응에 미치는 영향은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 12시간 혼련할 경우는 미반응 Al 및 MgO가 존재하며  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성 피크가 확인되지 않았고 24시간 혼련시 소량의  $MgAl_2O_4$  스피넬 상과 AlN상을 확인할 수 있었다. 그러나 48시간 혼련한 경우 미반응 MgO 및 Al이 감소하고 더 많은  $MgAl_2O_4$  스피넬상이 생성되었다. 이는 혼련시간이 짧을 경우 분말들이 서로 충분한 접촉면을 갖지 못하여 테르밋 반응성이 떨어지는 것으로 사료된다.

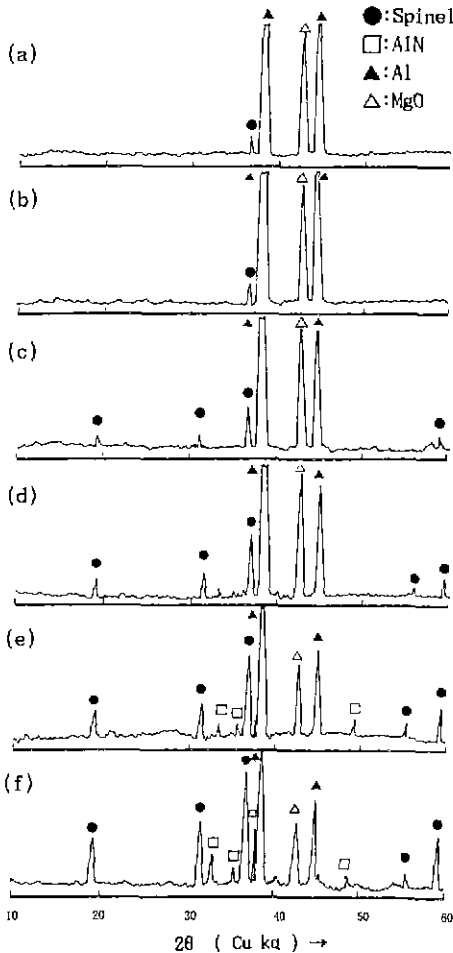


Fig. 6. XRD patterns of MgO-Al samples ignited at the room temperature with an addition of 2% (a), 4% (b), 6% (c), 10% (d), 15% (e) and 20% (f)  $KNO_3$ .

예열을 하지 않고 연소조제를 넣어 예열효과를 나타내기 위하여 48시간 혼련하고  $KNO_3$ 를 2 wt.%부터 증가시켜 20 wt.%까지 첨가하여 테르밋 반응을 시켜 본 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 연소조제 함량이 적은 경우 연소파의 활발한 진행은 불가능하며 2~4 wt.%의 경우 미반응물이 많이 존재하고 6~10 wt.%에서는  $MgAl_2O_4$  스피넬이 다소 생성되었으며 연소조제의 함량이 15 wt.% 이상 증가할수록  $MgAl_2O_4$  스피넬 생성이 촉진되고 20 wt.%에서 가장 많이 생성 되었다. 800°C에서 예열한 것과 비교하여 볼 때 20 wt.% 첨가한 시료의 경우가 가장 양호한 결과로 나타났다. 만약 20 wt.% 이상 첨가되면 연소파가 진행되지 않고 시편이 분해되어 스피넬 합성에 도움이 되지 않는다. 이상과 같이 테르밋 반응성이 양호한 조건에서도  $MgAl_2O_4$  스피넬 합성에 참여하지 않은 미반응 MgO 및 Al이 존재하고 있는데 카본을 함유한 내화물에서 Al이 카본의 산화방지를 위해 5 wt.%에서 8 wt.% 정도까지 첨가하는 점을 감안할 때 이 테르밋반응 생성물을 AMC계 벽돌에 첨가할 경우 조성상 전혀 문제가 되지않아 AMC계 내화물의 첨가제로서 이용이 기대된다. 또한 AMC계 내화물에서 알루미늄이나 크렙카와

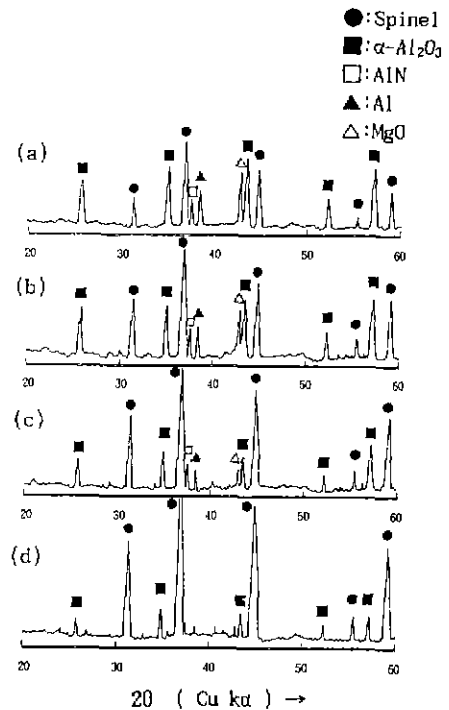


Fig. 7. XRD patterns of SHS product samples after heat treatment at (a) 1200°C, (b) 1300°C, (c) 1400°C and (d) 1500°C.

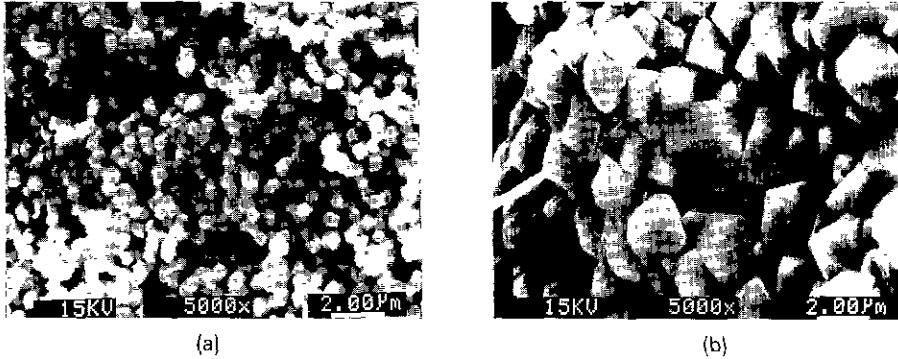


Fig. 8. SEM photograph of the ignited sample (a) at the room temperature with addition of 20%  $\text{KNO}_3$ , and heat treated sample (b) of (a) at  $1500^\circ\text{C}$  without soaking time.

마그네시아 크링카 계면에서  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬 생성으로 인한 체적 팽창기구가 열적 스프링 저항성을 저하시키는 점을 감안할 때 테르밋 반응을 통해 생성된  $\text{AlN}$ 은 열전도도가 높아 기계적 스프링 저항을 증진시키는 기구로 작용할 것으로 기대되어 내화물 수명 연장에 기여할 것으로 사료된다. 그리고 AMC계 내화물에 첨가된  $\text{Al}$  및  $\text{AlN}$ 은 제강공정에서 발생한 열에 노출되어 용강에 개재된 산소 및 공기중 산소에 의하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 산화되어 미반응  $\text{MgO}$ 와의 반응으로  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬화 할 것으로 기대된다. 이 테르밋 반응 생성물이 온도변화에 따라 스피넬화하는 상변화 과정을 고찰하기 위하여 가열처리 하였다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 연소조제( $\text{KNO}_3$ )를 20 wt.% 첨가하여 테르밋 반응시킨 분말을  $1200^\circ\text{C}$ 부터  $1500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 유지시간 없이 각각 열처리하여 X-선 회절분석을 해 본 결과, 열처리온도 상승에 따라  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬 생성은 증가하고, 미반응  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}$  및 중간 생성물들인  $\text{AlN}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  등은 감소하였다. 이는 반응 중에 생성되었던  $\text{AlN}$ 과 미반응  $\text{Al}$ 이 열처리 과정에서 산화되어  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 되고 미반응  $\text{MgO}$ 와 반응하여  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬이 된 것으로 사료된다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 48시간 혼련 후  $\text{KNO}_3$ 를 20 wt.% 첨가하여 연소반응 된  $\text{MgO}$ 와  $\text{Al}$ 의 혼합물(a)을  $1500^\circ\text{C}$ 에서 유지시간 없이 열처리 한 결과(b)  $1.5\mu\text{m}$  크기의  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬 생성이 촉진되어 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 결과는  $1500^\circ\text{C}$  이내의 온도범위에서 유지시간(soaking time)을 길게 할 수록 반응이 완결될 수 있음을 시사한다. 연구자들<sup>11-13)</sup>이 반응 데이터를 고상 모델반응에 적용하였는데, 그 중  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬 합성과 관련한 연구보고<sup>14)</sup>도 있다. Navias<sup>15)</sup> 등은 단결정 또는 다결정의  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MgO}$ 의 diffusion couple을 만들어  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬의 반응기구와 형성속도에 대하여 연구

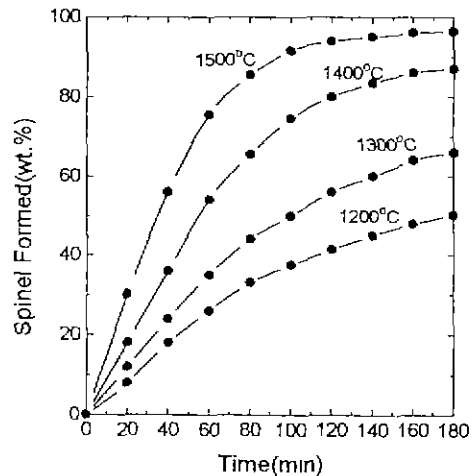


Fig. 9. Isothermal reaction curves for the formation of spinel from unreacted materials of the SHS product.

한 결과 비교적 이온반경이 작은  $\text{Mg}(r=0.67\text{ \AA})$ 와  $\text{Al}(r=0.51\text{ \AA})$  이온이 상호 확산하여  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬을 형성하고, 이때 산소의 이동은 거의 없다고 하였다. 또한 접촉 경계면의  $\text{MgO}$  측과  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  측의 성장기구는 서로 다르며,  $\text{MgO}$  측은 epitaxial growth,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  측은 topotaxial growth로 성장하고 성장속도는  $x^2=k_1t$  식에 따르며 반응 활성화 에너지는  $92\text{ kcal/mol}$ 로 보고 하였다. Jander<sup>16)</sup>는 반응분율과 생성층 두께등을 고려하여 반응속도 정수룰 구하였고 활성화 에너지를 제안하였다. 따라서 본 연구에서는  $1200^\circ\text{C}$ 와  $1500^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 테르밋반응 생성물중 미반응 물질인  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}$  및 중간생성물인  $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 등온반응시켜  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  스피넬 합성 거동을 알아보기 위해 실험한 결과 Fig. 9와 같다. 이 결과를 Jander

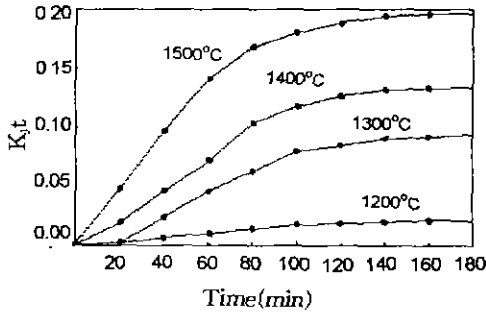


Fig. 10. Application of spinel formation data to Jander equation.

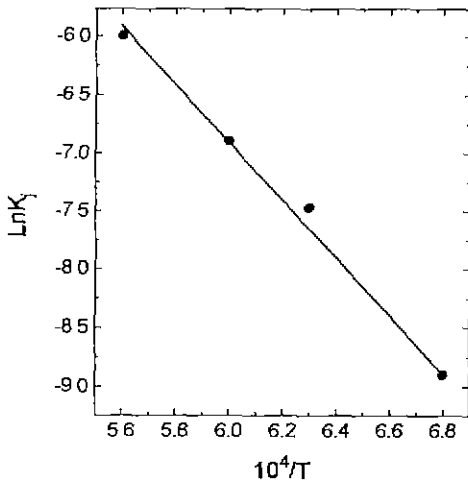


Fig. 11. Arrhenius plot for calculation of activation energy from Jander model.

방정식  $(1 - 3\sqrt{(1-x)^2}) = Kt$  식에 대입하고  $Kt$ 와  $t$ 의 관계를 구한 결과 Fig. 10과 같다. 여기서  $x$ 는 유지시간  $t$ 에서의 반응분율이고  $K$ 는 Jander 반응속도 정수이다. 등온반응에서  $K$ 는  $(1 - 3\sqrt{(1-x)^2})$  대 시간 곡선의 기울기다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 유지시간(soaking time)이 80분 이내에서 초기에는 상관계가 선형을 유지하고 있으나 유지시간이 더 길수록 직선으로 부터 벗어난다. 이와 같은 관계는 반응 초기에 높은 표면 활동도와 반응말기에 확산속도의 변화에 기인하는 것으로 보고 된 바<sup>16)</sup> 있다. Fig. 10의 선형부분으로 부터 취한  $K$  값에 대수를 취하고 온도의 역수로 대비하여 구한 반응 활성화에너지 값은 49.7 kcal/mol이며, Kröger 모델<sup>12)</sup>에서 구한 32.1 kcal/mol에 근사한 값으로 상당히 작은 값이다.

따라서 이들 테르밋 반응 생성물들은 열작용을 받아

상변태가 쉽게 일어남을 예측할 수 있으며 이와 같은 상변태가 지연탄성기구로 작용하여 AMC계 내화물의 열적 특성에 기여할 것으로 기대 된다.

#### 4. 결 론

MgO와 Al을 출발물질로 하여 SHS 법에 의해서  $MgAl_2O_4$  스피넬의 제조와 특성에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열분석 결과 1000°C에서 급격한 산화반응이 진행되었고 약 5.2%의 무게 증가를 하였다.
2. 혼련시간을 48시간으로 할 경우 반응성이 양호하게 나타났다.
3. 연소조제로  $KNO_3$ 를 20 wt.% 사용하면 상온에서 SHS 반응을 시키더라도 800°C 예열 상태에서 SHS 반응을 시킨 경우와 비슷한 정도로  $MgAl_2O_4$  스피넬이 생성 되었다.
4. 1500°C에서 유지 시간 없이 열처리한 결과 입자크기가 1.5  $\mu m$  정도의  $MgAl_2O_4$  스피넬이 생성 되었다.
5. 미반응 물질을 열처리하여 Jander 식에 넣고 활성화 에너지를 구한 결과 49.7 kcal/mol이다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단 자유공모과제 학술연구 조성비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사 드립니다.

#### REFERENCES

1. Akira et al., "Thermal and Mechanical Properties of  $Al_2O_3$ -MgO-C Bricks." *Japan Refractory*, 41-537 (1989).
2. M. Ezoe, "Properties and Applications of Spinel for Refractories." *Taikabutsu*, 43(1), 29-37 (1991).
3. G. Warwick, "Magnesia Alumina Spinel for the Refractory Industry," *ELF-USA Technical Paper*, 1-4 March (1993).
4. R.J. Bratton, "Coprecipitates Yielding  $MgAl_2O_4$  Spinel Powders," *Am Ceram Soc. Bull.*, 48(8), 759-762 (1969).
5. Z. Nakagawa et al., "Characterization and Sinterability of Mg-Al Spinel Powders Prepared with Thermal Decomposition of Freeze-Dried Sulfate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90(6), 312-319 (1982).
6. C.E. Kim, H.L. Lee, Y.J. Ahn and B.Y. Kim, "Fabrication and Sintering Characteristics of  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  System Ceramic Raw Materials: II. Powder and Me-

- chanical properties of Mg-Al Spinel Ceramics Prepared by Alkoxide," *J. Kor. Ceram Soc.*, **26**(5), 593-600 (1989).
7. S.H. Hyun, H.S. Lee and E.S. Kim, "Low Temperature Synthesis of Spinel Powders by the Emulsion Technique," *Ibid.*, **27**(5), 661-667 (1990).
  8. A.G. Merzhanov, "Self-propagation High-temperature Synthesis of Refractory Compounds," *Doke, Chem.*, **204**(2), 429-432 (1972).
  9. V.M. Shkuro et al., "Preparation of Tantalum Carbides by Self-propagation High-temperature Synthesis (SHS)," *Proshkovaya Metallurgiya*, **4**(196), 14-17 (1979).
  10. A.R. Sarkiayan et al., "Low of combustion of Mixture of Transition Metals with Silicon and Synthesis of Silicides," *Fzika Goreniyai Vzryva*, **14**(3), 49-55 (1978).
  11. G. Tammann, "Chemical Reavtions in Powdered Mixtures of two Kinds of Crystals," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **149**, 21-34 (1925).
  12. C. Kroger and Günther Ziegler, "Reaction Rates of Glass Batch Melting: III," *Glastech. Ber.*, **27**(6), 199-212 (1954).
  13. H. Dunwald and C. Wagner, "Measurement of Diffusion Rate in the Process of Dissolving Gases in Solid Phases," *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **24**(1), 53-58 (1934).
  14. W.T. Bakker and J.G. Lunsay, "Reactive Magnesia Spinel Preparation and Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 381-87 (1963).
  15. Louis Navias, "Preparation and Properties of Spinel Made by Vaper Transport and Diffusion in the System MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(9), 434-46 (1961).
  16. Wilhelm Jander, "Reaction in Solid State at High Temperatures: I," *Ibid.*, **163**(1-2), 1-30 (1927).
  17. Joseph T. Bailey and Ralston Russel. J.R., "Sintered Spinel Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(11), 1025-1029 (1968).