

자전고온연소합성법에 의한 MgO-Al 스피넬 제조 및 열역학적 고찰

변헌수, 최태현*

여수대학교 화학공학과, 여수, 550-749

*대구공업대학 세라믹공학과, 대구, 704-350

Preparation and thermodynamics consideration of MgO-Al spinel by self-propagation high-temperature synthesis

Hun-Soo Byun and Tae-Hyun Choi*

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

*Department of Ceramic, Taegu Technical College, Taegu 704-350, Korea

요 약 MgO와 Al 분말을 자전고온연소합성법으로 $MgAl_2O_4$ 스피넬 상을 합성하였다. MgO와 Al을 테르미트 반응으로 생성하였으며, 가열반응생성으로 800°C 예열온도에서 반응시켰다. DTA/TG, 합성생성물, 최고온도 공정조건에 대해 연구하였고, MgO와 Al은 $MgO + 2Al + 3/2O_2 \rightarrow MgAl_2O_4$ 로 합성되었다. 미반응된 재료로부터 $MgAl_2O_4$ 스피넬의 활성화 에너지는 -264.8 kcal/mol의 발생열량과 5634 K의 최고 반응온도로 계산되었다. 테르미트 반응후의 시편편의 체적은 6% 증가하였다.

Abstract Self-propagating high temperature synthesis (SHS) technique was used to synthesize the spinel phase of $MgAl_2O_4$ from MgO and Al powder. Thermit reaction products of MgO and Al, The reaction products were heat treated at the temperature 800°C preheating. Processing factors such as DTA/TG, combustion product and maxium temperature, synthesis of MgO and Al from " $MgO + 2Al + 3/2O_2 \rightarrow MgAl_2O_4$ ". An activation energy (ΔH°) -264.8 kcal/mol and reaction of maxium temperature 5634 K was calculated to form a $MgAl_2O_4$ spinel from unreacted materials. Pellet were increased volume 6% after thermit reaction.

1. 서 론

최근, 고온재료의 연구에서는 고온연소합성법(Self-propagation High-temperature Synthesis)[1]에 의한 새로운 합성물들이 신속한 반응, 낮은 공정비용, 고순도 생성물 등 높은 부가가치의 장점으로 탄화물, 붕화물, 질화물 및 금속간의 화합물과 여러 가지 분말로 제조되어 지고 있으며, 빠르고 경제적인 에너지 효율과 고순도의 생성물을 얻기 위해 연소반응법이 이용되고 있다. 연소 합성법은 연소나 발열성 화학반응을 이용하여 재료합성을 하는 것으로 알려져 있으며, 이 합성방법의 공정반응은 반응물질을 약하게 가압하여 pellet을 만들어 이것에 순간 방전의 전기에너지를 제공하여 점화시키면 조성물질에 자체적인 열화학적인 반응이 유지되어 연소파(combustion wave)가 pellet를 통하여 전파되어 새로운 생성물을 만든다.

원래 SHS 반응은 철산화물(Fe_2O_3)과 Al이 반응하여

나은 높은 열을 철의 주조나 용접용으로 널리 이용되어 오던 방법으로 이러한 SHS에 의한 재료의 합성방법이 알려진 것은 오래되었으나, 이 자체 연소반응[2]은 소련의 물리학자 Merzhanov[3]에 의해 창안되고, 많은 연구개발이 진행되어 전자소재, 금속 초전도체, 복합소재, 금속간 소결, 고체 윤활제, 내화성 재료 및 연마제 등이 기초로부터 응용연구로 전환되어 생산제조 및 실용화 단계[4]에 도달하였다. 그리고 현재에는 소재의 합성 외에 소결, 고밀도화, 접합코팅, 단결정 성장 등의 기술개발로 발전하였다.

SHS 공정[5, 6]은 여러 가지 장점을 가지고 있는 반면 반응을 임의로 제어하는 것이 무척 어렵기 때문에 간혹 생성물의 수율이 떨어지고 밀도가 낮은 세라믹을 형성하므로 이들의 밀도를 높이기 위해 치밀화 과정을 거쳐야 하는 경우가 있다. Ota 등[7]에 의하면 스피넬 비중차이에 기인하여 약 5%의 부피팽창이 발생하여 치밀한 소결체를 생성하기 어렵다고 보고되었지만, SHS는 높

은 발열반응으로 인해 반응대(reaction zone)의 냉각이 생성물의 격자 결합능도를 크게 하므로 소결성을 향상시킬 수 있으며, 밀도를 높이기 위하여 기체가압, 기계적 가압, 압축가압 및 충격파가압법 등의 연구로 판재, 선재, 봉재 형태의 제품이 생산되어지고 있다.

SHS 반응시 생성열의 온도는 순간적으로 너무 높아 측정이 불가능하므로 이론적인 온도계산에 의해 추정된다. 또한 초기 반응시 상온에서 반응이 잘 일어나지 않아 Sarkisyan[8], Shkiro 등[9]은 상온에서 반응이 잘 되도록 반응물을 예열함으로써 미반응 생성물이 감소되었다고 보고하였다.

내열재료 및 고온구조재료는 내마모성, 내식성, 화학적 안정성 및 열충격저항성등의 우수한 물성이 요구되고 있으며 이러한 성질을 갖는 재료 중 MgO-Al₂O₃ 스피넬[10]은 고용점과 높은 열전도도 그리고 열팽창성이 작고 열기성 슬래그나 산에 대한 침식저항성이 우수하여 시멘트 소성용 회전가마에 사용된 이래 각종 금속 용해용 도가니, 열전대 보호관, 스테인레스 강의 용제로, 제철제강로 등의 고온 내열 재료로 유행시 되고 있다 [11, 12]. 그러나 MgO-Al₂O₃ 스피넬은 일반적으로 소결법[13], 전염법[14] 등으로 얻어지므로 제조비용이 매우 높은 편이다. 그래서 공침법[15], 동결 건조법[16]과 알콕사이드법[17], 에멀전법[18] 등의 열수합성법을 이용하여 소결특성이 좋은 스피넬 분말을 얻고져 하였지만, 이러한 제조법은 대형 제품생산에 이용될 때 고가의 공정비의 산출로 생산에는 부적합하다.

따라서 본 실험에서는 특별한 소성장치나 소결조제를 이용하지 않고 자체 반응열을 이용한 SHS법으로 공기 중에서 연소시켰고 점화 및 반응이 쉽게 이루어지도록 연소조제를 사용하여 상온에서 합성한 결과와 예열 후 점화한 반응 결과를 비교하였으며 산화조제로 Al을 이용하여 테르밋 반응[19, 20]시켜 반응에 필요한 활성화 에너지를 공급하였다. 합성과정에 미치는 혼련시간, 하소온도 등의 영향과 미세구조에 대하여 고찰하였으며, 최종적으로 합성된 MgO-Al₂O₃ 스피넬 분말을 제조하여 열적 특성등을 연구하였다.

2. 실험

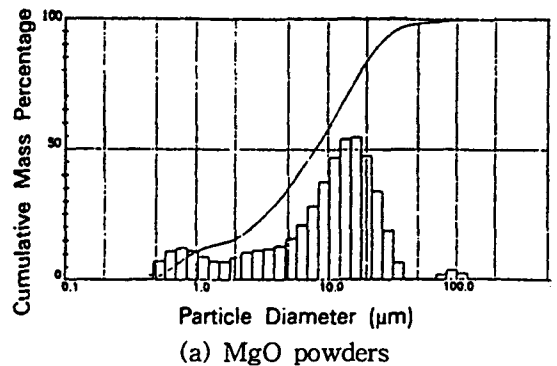
본 실험에 사용된 MgO(Junsei Chemical Co., Japan)와 Al(D.S.P Gr Reagent) 분말은 1급 시약이며, 출발물질에 대한 화학분석치를 Table 1에 나타내었다. 합성공정은 공정순서에 따라 시편을 만들었으며[21], 입도분석기(SA-CP3L, Shimadzu, Japan)를 이용하여 이들의 입도를 측정한 결과 MgO는 평균 40~45 m 이며 Al의 평

Table 1
Chemical composition of starting materials

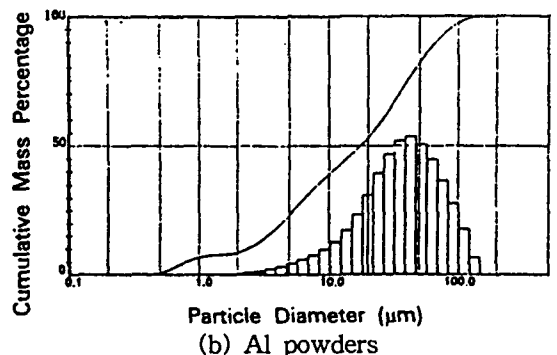
Materials	Chemical composition (wt.%)						
Aluminum	Al	Si	Cu	Fe	N	As	Ig.loss
	99.1	0.5	0.05	0.3	0.008		tr
Magnesia	MgO	H ₂ O	Cl	SO _x	Pb	Fe	Ig.loss
	98.0	1.0	0.07	0.1	0.02	0.03	tr

균 입자 크기는 60~65 m이었고, 칭량한 분말을 알루미늄 나 불을 매체로 하여 12시간 동안 습식 혼합한 후 dry oven에서 건조시켜 준비하였다. Fig. 1은 합성을 위한 장치로 그림과 같이 흑연 도가니(graphite crucible)안에 시료를 넣고 800°C로 예열한 후 전원이 연결된 탄소 봉을 이용하여 전기방전시켜 시편의 한쪽 끝에서부터 반응이 일어나도록 하였다. 일단 반응이 시작되면 강열한 반응이 시작되고 수 초 이내에 연소파의 연소영역이 확장되면서 반대쪽 표면까지 자발적으로 전파되어 연소 파가 지나간다. 이와 같은 SHS법에 의한 테르밋 반응으로 생성된 분말을 실험의 시료로 사용했다.

SHS법에 의한 테르밋 반응으로 생성된 분말을 금형에 넣고 18.7 MPa의 압력으로 가하여 성형시편을 제조



(a) MgO powders



(b) Al powders

Fig. 1. Particle size distribution of Al and MgO powder.

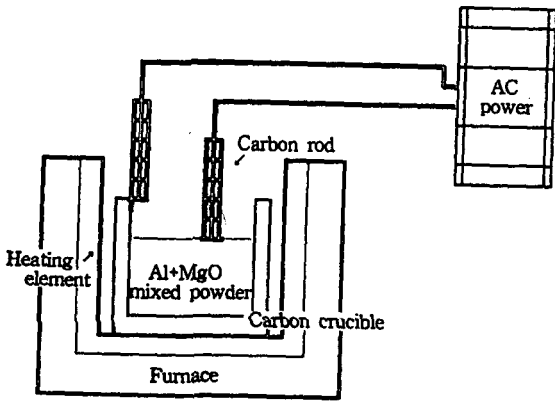
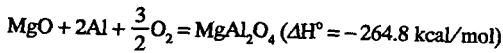


Fig. 2. Apparatus for SHS ignition of Al and MgO mixture.

하였다. 다음의 기본 반응식에 준하여

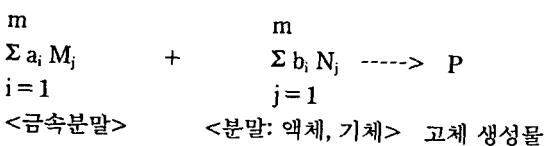


Al의 양은 몰비로 MgO:Al = 1:2, 질량비로는 1:1.338인 이론조성 기본으로하고 이 조성을 전후로 각각 2배씩 변화하였다. 반응물의 산화현상을 규명하기 위해 열분석(Shimadzu DT-30, Japan)을 하였으며, 미세구조를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(Topcon, ABT 32, Japan)을 사용하였고, 반응생성물에 대한 상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석장치(Philips PW1877)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였으며, 이때의 측정조건은 Ni-filtered CuK 선을 이용하고 $2\theta = 10\sim 60^\circ$ 구간에서 주사 속도는 $8^\circ/\text{min}$ 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

SHS 합성은 종래의 다른 공정과 비교할 때 나타나는 특성은 연소대(combustion zone)의 국부화(localization)이다. 특히, 이를 통한 비기체 연소반응의 단일반응온도는 발열반응에 의하여 방출되는 열이 거의 모든 화합물의 표준생성엔탈피(H_{298})가 마이너스[4]가 된다는 이유로 무수한 조합이 각각의 조건에서 설정되면 가능하지 않은 것이 없는 것점이 SHS의 특징이다.

비기체 연소방법을 일반적인 합성으로 모델화하면 금속(M)과 비금속(N)으로 아래와 같이 나타내어진다.



M은 주기율표의 A족의 전이금속이다.

본 실험의 경우도 SHS법에 의한 테르밋 반응으로 MgO와 Al를 반응시키면 급격한 발열반응이 일어나서 반응생성물의 온도를 올려 주게 되는데 이러한 반응은 상온에서는 잘 일어나지 않으므로 금속 Al이 완전 용융을 예상하여 약 $790^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 까지 예열 후 아크방전을 일으키기 위한 활성화에너지를 공급하였다. 테르밋 반응의 단일반응온도(adiabatic reaction temperature)는 발열반응에 의하여 방출되는 모든 열이 궁극적으로 반응용기내의 내용물을 800°C 까지 예열하는 조건에서 반응온도를 계산해 본 결과 이 계가 도달할 수 있는 최고 온도는 2411°C 이었다.

원소의 혼합 압분체를 가열하고 착화하면 내부의 혼합물에 반응이 개시되어 수십~수백 kJ/mol의 큰 생성열이 방출된다. 이 열에 의해 압분체가 아주 높은 온도에 도달함과 동시에 내부에서 반응이 계속 일어나 화합물의 합성과 소결이 동시에 완료된다.

Fig. 3는 MgO와 Al로 혼합물로부터 SHS법에 의한 테르밋 반응 과정을 고속 카메라를 이용하여 촬영한 사진들이다. 그림에서 보는 바와 같이 테르밋 반응은 매우 빠르고 폭발적으로 진행되는 것을 알 수 있으며, 이 반응과정을 단계별로 Yamada 등[22]이 제시한 반응기구 모델[23]을 도식화하여 간략하게 나타낼 경우 Fig. 4와 같다. 테르밋 반응은 최초 반응물에서부터 발생한 연소파(combustion wave)가 자발적으로 빠르게 진행되어 높은 발열반응으로 인하여 반응대의 냉각이 생성물의 격자결함 농도를 크게 하므로 소결성을 향상시킬 수 있다. 또한 이 발열 반응계를 이용함으로써 공정이 간결하고 고순도의 물질을 합성할 수 있으며, 급격한 반응에 의한 부피팽창으로 미반응 물질에 대한 외부적인 가열 과정의 필요성을 최소화할 수 있었다[24, 25].

Fig. 4는 Al과 MgO 입자로부터 SHS 반응에 의해 계면(interface)에서 MgAl_2O_4 스퍼셀이 생성되는 과정으로 산소가 8면체 에 위치한 면심입방 최밀충진 구조이며, 4면체 자리에 8개의 2가 양이온(Mg^{2+})이, 8면체 자리에는 16개의 3가 양이온(Al^{3+})이 위치한다. Al이 Al_2O_3 로 산화되어 MgO와 Al_2O_3 의 접촉면에 있는 Mg^{2+} 이온과 Al^{3+} 이온이 상호확산이 일어나 접촉면 양측에 스퍼셀 층이 성장하는 것으로 추정할 수 있다. 이때 O^{2-} 이온의 이동은 거의 없으며 접촉은 경계의 MgO 층과 Al_2O_3 층의 성장기구[26]는 서로 다르다. 즉 MgO 층은 epitaxial growth 이고, Al_2O_3 층은 topotaxial growth로 성장하고있다.

실험에 사용된 MgO 분말의 결정상을 확인하기 위해 XRD 분석 결과 periclase상으로 Fig. 5에서와 같이 확

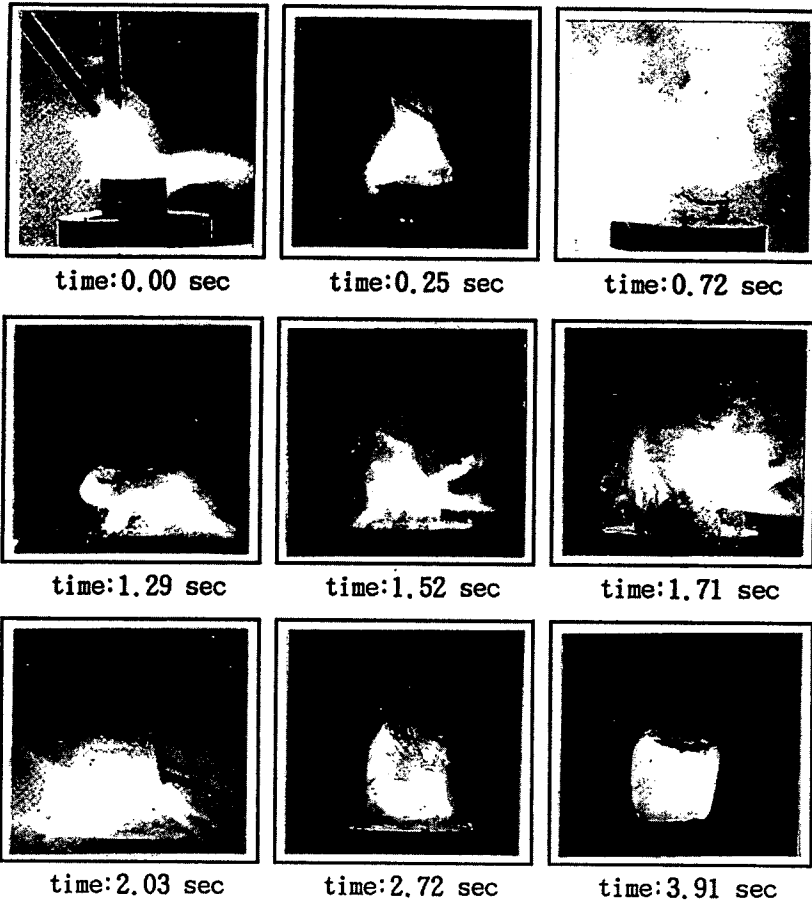
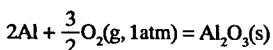


Fig. 3. Model of SHS reaction time. (a) Before SHS reaction (b) After SHS reaction.

인되었다.

Fig. 6은 $MgAl_2O_4$ 스피넬의 상평형도로 순수 스피넬의 범위는 매우 좁게 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서 출발물질의 열분석시 Al의 산화는 용융전의 고상산화와 용융 후 반응이되는 액상산화로 나눌 수 있는데, 액상산화인 경우 600°C 에서의 용융이된 이후 지속적인 산화에 의한 발열이 일어나며 $900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이의 급격한 액상산화 현상을 보여주고 있다. 고상산화는 산소가 성형체내의 열리기공을 통해 침입하여 Al 분말표면의 산화피막을 통한 물질이동이 일어나는 비교적 느린 과정이 진행되어지는 반면 액상산화는 표면산화층 내부의 Al이 용융되면서 부피 및 증기압의 증가로 표면 산화층을 깨고 밖으로 용출되면서 Al이 고갈되고 반대로 산화층이 두터워져 이 때부터의 산화는 다시 표면 산화층을 통한 물질이동이 진행된다. 이것은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



$900^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 사이에서의 급격한 산화 현상 즉, Al이 산화되면서 Al_2O_3 를 생성하고 이때의 aluminothermal reaction이 급속하게 진행되기 때문으로 생각된다.

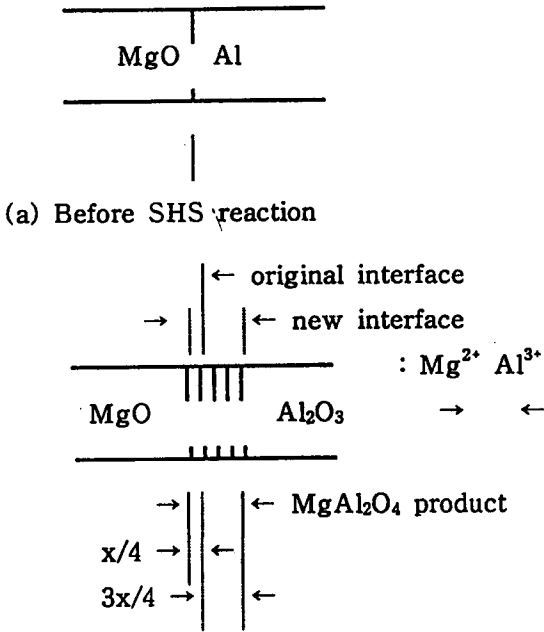
그리고, 1200°C 이후에 나타나는 발열 피크는 시료가 체적팽창으로 인해 산화되지 않은 Al이 재산화하기 때문인 것으로 보여지고 TG 피크에서의 무게증가를 뒷받침해 주고 있다. TG 분석결과 약 54.1%의 무게증가를 나타내었다. MgO의 열분석시 반응식은



로 나타내어진다.

SHS법에 의한 테르밋 반응 과정에서 Al은 MgO를 환원시키는 역할을 하게 되는데 이때 필요한 Al의 양은 몰비로 $\text{MgO}:\text{Al} = 1:2$, 질량비로는 1:1.338이 된다.

이 과정의 반응식은 (1) + (2)에서 다음과 같이 나타



(a) Before SHS reaction
(b) After SHS reaction
Fig. 4. Interface of MgO and Al to give spinel by SHS reaction.

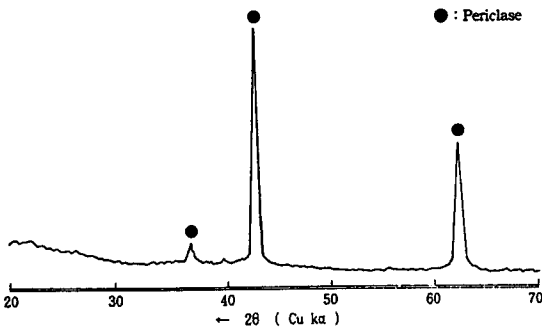


Fig. 5. XRD pattern of MgO.

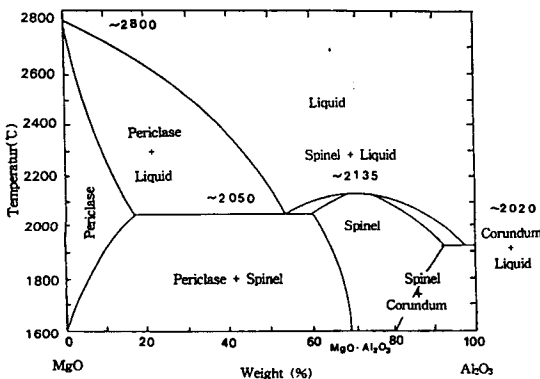


Fig. 6. Phase diagram of MgO-Al₂O₃ system [27].

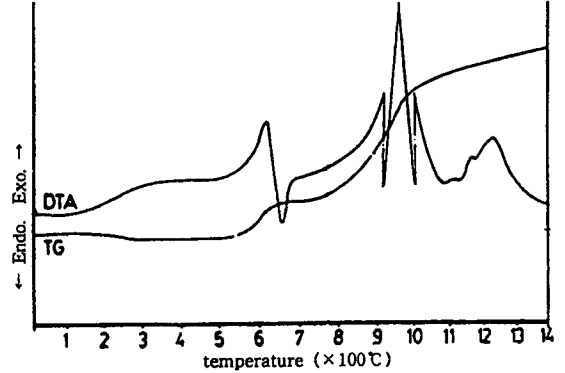
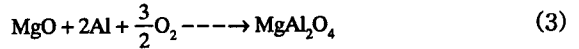


Fig. 7. TG/DTA curves of Al powder.

낼 수 있다.



Al과 MgO를 데르밋 반응시키면 발열반응이 일어나서 반응생성물의 온도를 올려 주게 되는데, 이러한 반응은 상온에서는 잘 일어나지 않아 800°C까지 예열하여 아크 방전을 일으키기 위한 활성화 에너지를 공급하였다.

만약 어떤 계에서 반응이 SHS 반응과 같이 순간적으로 일어난다면, 그것은 그 계에 출입한 열량이 없게 되어 단열과정으로 가정할 수 있다. 이러한 가정에 아래와 같은 두가지 과정으로써 생각할 수 있으며, 온도변화에 따라서 반응물과 생성물의 열용량의 변화 그리고 반응열로부터 어떤 계의 최종온도를 구할 수 있다[25]. 즉 단열과정이라 가정하면

- 1) Fuel + Oxidant (at 298 K) → Combustion Products (at 298 K)
- 2) Combustion Products (at 298 K) → Combustion Products (at T_m)

상기 반응중 1)식의 반응은 언제나 발열반응이며, 이때 유용한 열 에너지가 연소 생성물을 298 K에서 최고 온도까지 올릴 수 있다.

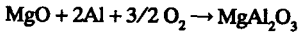
따라서,

$$q = \int_{298}^{T_m} \sum C_{p(\text{products})} dT$$

로 표시할 수 있는데 여기서 q는 1)식에서 생성된 열량이다.

이론적인 조성으로 Al과 MgO를 혼합하여 800°C까지 예열한 후 혼합물을 점화시켜 SHS 반응을 일으킬 경우, 반응물과 생성물은 800°C에서 최고 반응온도까지 올라가는 것으로 가정하고, 순간적인 반응이므로 단열과정이라고 생각하면 다음과 같이 연소 반응시 발생하는 열

량(ΔH°)을 계산할 수 있다.



$$\Delta H_{298}^0(\text{MgO}) = -143.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{MgAl}_2\text{O}_4) = 8.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -4000 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{Al}) = 0$$

$$\Delta H_{298}^0(\text{O}_2) = 0$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \Delta H_{298}^0(\text{MgAl}_2\text{O}_4) - \Delta H_{298}^0(\text{MgO}) - \Delta H_{298}^0(\text{Al}_2\text{O}_3) \\ &\quad - 2 \Delta H_{298}^0(\text{Al}) - 3/2 \Delta H_{298}^0(\text{O}_2) \\ &= (-8.5) - (-143.7) - (-400) - 2(0) - 3/2(0) \\ &= -264.8 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

한편 SHS 반응은 800°C(1073 K)에서 시작하므로,

$$\begin{aligned} \text{Heat evolved} &= \int_{298}^{T_m} \sum C_{p(\text{product})} dt \\ 405,740 &= \int_{1073}^{T_m} [C_{p(\text{MgAl}_2\text{O}_4)}] dt \\ &= \int_{1073}^{T_m} [(36.80 + 40.10 \times 10^{-3}T - 9.78 \times 10^{-5}T^2)] dt \\ &= 36.80(T_m - 1073) + \frac{6.40 \times 10^{-3}}{2} (T_m - 1073)^2 \\ &\quad + 9.78 \times 10^5 \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{1073} \right) \\ &= 3.20 \times 10^{-3}T_m + 36.80T_m \\ &\quad + 9.78 \times 10^5 T_m^{-1} - 308,882 \\ \therefore T_m &= 5634 \text{ K} \end{aligned}$$

여기서 T_m 은 최고반응 온도이다.

연소반응시 산화제의 역할인 Al이 첨가량의 변화에 따라 연소반응에 미치는 영향을 알기위해 기본반응식에

질량비로 Al을 2배씩 증가시켜 연소반응 결과를 Fig. 8에 나타냈다. Al의 첨가량이 작을 경우 연소 반응 후 미반응 MgO 및 Al이 존재하고 있으나 스피넬이나 중간생성물인 AIN의 생성을 확인할 수 없었다. 이것은 Al에 의한 산화열량이 충분치 못해 입자들이 응집되어 MgO 및 Al 분말들이 서로 충분한 접촉면을 갖지 못하고 분말 사이에 gap이 존재하여 SHS 반응시 스피넬 합성을 이루지 못한 것으로 추정된다. 그러나 Al 첨가량이 증가할수록 Al 및 MgO가 감소하고 스피넬 및 AIN이 생성된 것을 알 수 있다. 이것은 MgO의 입계에서의 접촉열량이 증대되기 때문인 것으로 보이며, Al이 과량일 경우 반응시 저온에서의 반응열로 인하여 혼련분말 내에 포함된 공기중의 N₂가 Al과 함께 용융반응되어 일부 질화반응이 일어난 것으로 생각되어지고, 예열을 하였으므로 용융 Al은 산화되기 전에 표면으로 용출되어진다. 반응의 촉진을 위해서는 분말들의 접촉면을 높여 주어 Al이 용융화되는 것을 방지하는 것이 보다 효과적인 것으로 생각되어지며 기본반응식에 대해 2배 첨가할 때 양호하였고 이상의 증가에서는 상대적인 피크 비교 결과 큰 변화는 보이지 않았다.

SHS 반응에서 예열에 의한 영향은 앞에서 언급했듯이 상온에서는 Al과 MgO의 SHS법에 의한 테르미트 반응이 잘 일어나지 않기 때문에 예열이 필요하게 되는데 Al은 순간적으로 폭발적인 산화를 하므로 예열을 할 경우 상대적으로 Al의 반응성이 증대되어 공기중의 질소와 반응하여 AIN의 생성이 증대되고, 스피넬이 생성되는 것을 알 수 있다. AIN은 생성시 발열량이 높기 때문에 반응시 환원되는 Mg와 생성되는 Al₂O₃ 그리고 AlN과의 접촉면적 및 확산력을 증대시켜 준 것으로 사료된다. 생성된 AIN은 생성량이 많기 때문에 순간적인 반응후의 잔존열에 의해 스피넬의 생성을 촉진한 것으로 보인다. SHS 반응을 통하여 합성된 분말들 중 미반응 Al 및 MgO가 감소되고 -Al₂O₃가 생성되기 위해 Yamaguchi 등[27]의 연구에 따르면 반응 후 지속적인 열처리를 함으로 MgO와 Al₂O₃의 접촉면에서 생성하는 스피넬층은 Al₂O₃층에서의 성장이 약 1:3~4 정도로 빠르다고 보고한 바 있다. 따라서 이 α -Al₂O₃는 열처리 과정 중에 MgO와의 반응을 촉진시켜 스피넬이 생성되는 데 기여하는 것으로 사료된다.

이는 앞에서 언급했듯이 Al₂O₃가 MgO에 비해 입자성장이 3~4배 빠르기 때문에 반응 중에 생성되었던 AIN과 미반응 Al이 하소과정 중에 산화되어 Al₂O₃가 됨으로써 이미 생성되어 있던 α -Al₂O₃와 함께 MgO와 반응하여 스피넬이 된 것으로 보이며, 八本 등[28]의 보고에 의하면 평균입경이 1.4 m인 MgO와 평균입경이 각각 55 m 및 2.8 m인 Al₂O₃를 사용하여 소결할 경우, Al₂O₃

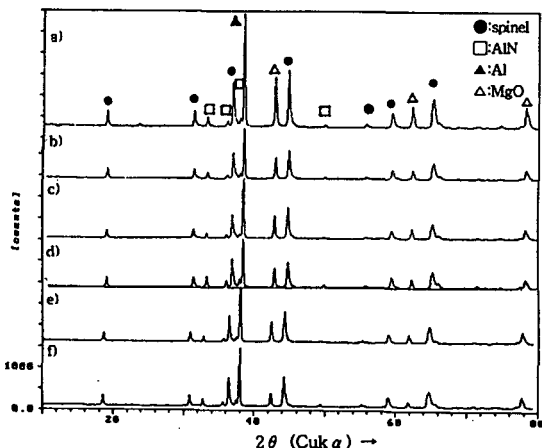


Fig. 8. XRD patterns of SHS reaction specimens with addition of to Al powder a) 1.3X, b) 2.3X, c) 4.3X, d) 5.3X, e) 7.3X, f) 9.3X.

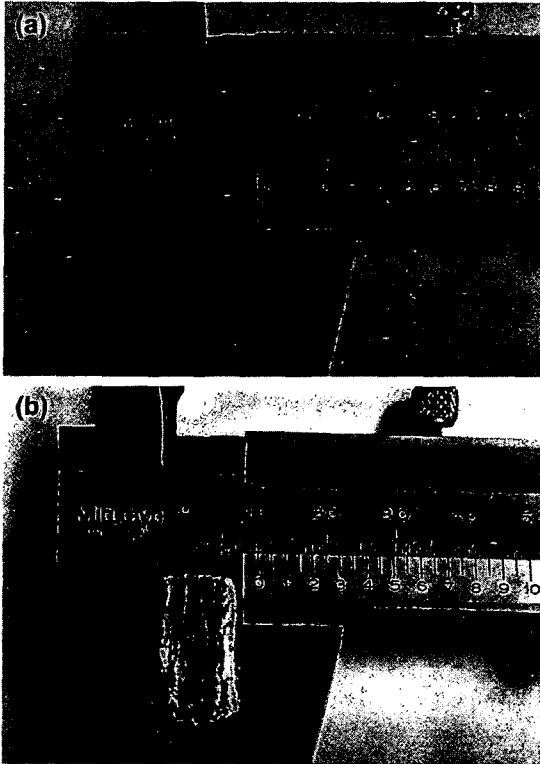


Fig. 9. MgO-Al₂O₃ sample (a) before SHS reaction and (b) after SHS reaction.

의 입경에 따라 반응속도에 차이는 있지만 1000°C~1100°C 사이에서 급격히 반응이 진행되어진다고 하였다.

Fig. 9에서 나타난 것과 같이 테르밋 반응에서 스피넬화에 따라 부피팽창이 일어나는것은 입자들이 스피넬로 반응하지 못한 중간생성물인 AlN과 Al의 급격한 산화에 따라 생성된 것으로 추정되며, 이때 체적은 두 시편에 대한 상대적인 부피팽창으로 계산한 결과 약 6% 정도로 팽창하여 치밀한 소결체의 생성이 어렵다. 이는 Ota 등[29]의 연구결과에서 스피넬의 비중차이에 인해 약 5%의 체적팽창 발생되는 보고와 유사함을 보여주고 있어 스피넬화에 따른 중간공정이 다른 연구의 결과처럼 무난하게 이루어진 것으로 보인다.

4. 결 론

Al 분말과 MgO 분말을 사용하여 스피넬 조성으로 혼합한 후 SHS법에 의한 테르밋 연소반응시켜 스피넬 합성에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열분석시 Al은 900°C~1000°C 사이에서 급격한 산화현상이 나타나 Al₂O₃로 되어 54.1%의 무게가 증가함

을 확인하였다.

2) 테르밋 반응에서 Al 첨가량이 증가되면 Al이 용융화되어 뭉쳐지므로 스피넬합성에 도움이 되지 않았으며 2.3% 첨가시 스피넬 생성이 향상하였고 중간생성물인 AlN도 확인되었다.

3) 이론적인 조성으로 혼합된 Al과 MgO의 순간적인 테르밋 반응에서 발생하는 열량 $\Delta H^\circ = -264.8 \text{ kcal/mol}$ 이며, 최고온도 $T_m = 5634 \text{ K}$ 로 계산되었다.

4) 연소반응시 약 6%의 체적팽창을 가져왔으며 예열에 의한 연소반응이 촉진되어 MgAl₂O₄ 스피넬 및 AlN의 생성이 증대되었다.

참 고 문 헌

- [1] A.G. Merzhanov, *Doke*, Chem 204(2) (1972) 429.
- [2] Z.A. Munir, *Am. Ceram. Soc., Bull.* 67(2) (1988) 342.
- [3] A.G. Merzhanov, *Problems of Technological Combustion, Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*, Chwrnogolovka, U.S.S.R. (1975).
- [4] J.F. Crider, *Ceram. Eng. Sic. Proc.* 3 (9-10) (1982) 519.
- [5] O. Yamada, *Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics*, Doctoral Thesis Osaka Univ. (1989).
- [6] 여철현, *비기체연소합성* (민음사, 1991) pp. 16-84.
- [7] C. Ota, *耐火物*, No. 3 (1981) p. 3.
- [8] A.R. Sarkisyan et al., *Fizika Goreniyai Vzryva* 14(3) (1978) 49.
- [9] V.M. Shkiro et al., *Fizika Goreniyai Vzryva* 14(1) (1977) 149.
- [10] M. Ezoe, *Taikabutsu* 43(1) (1991) 29.
- [11] G. Warwick, *ELF-USA Technical Paper*, 1-4 March (1993).
- [12] E. Ryshkewitch, *Oxide Ceramics* (Academic Press, Florida, 1985) p. 254.
- [13] S.P. Robinson, *Magnesium Aluminate Pebble*, U.S.P at. No. 2,618,566 November (1952).
- [14] D.O. Macreight and R.E. Birch, *Synthetic Spinel Refractory Products*, U.S.Pat. No. 2,805,167 September (1957).
- [15] R.J. Bratton, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 48(8) (1969) 759.
- [16] Z. Nakagawa, K. Hamano, M. Sakaguchi and S. Kanzaki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90(6) (1982) 312.
- [17] C.E. Kim, H.L. Lee, Y.J. Ahn and B.Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 26(5) (1989) 593.
- [18] S.H. Hyun, H.S. Lee and E.S. Kim, *ibidi* 27(5) (1990) 661.

- [19] S. Kanzaki, K. Hirao, N. Otsuka, K. Saito, Z. Nagakawa and K. Hamano, *Yogyo-Kyokai-Shi.*, 91(2) (1983) 81-86.
- [20] 전병세, Thermit 반응을 통한 Sialon 생성과 그 응용에 관한 연구, 연세대학교 요업공학과 (1986) 박사학위논문.
- [21] 여철현, 비기체연소합성법 (민음사, 1991) pp. 16-85.
- [22] O. Yamada, Studies on Combustion Synthesis and High Pressure Sintering for Non-Oxide Ceramics, Doctoral Thesis Osaka Univ. (1989).
- [23] 이회철, 연소합성의 화학 (반도출판사, 1994) p. 72.
- [24] A.G. Merzhanov, *Doke, Chem.*, 204(2) (1972) 429.
- [25] G.S. Upadhyaya, *Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics*, (Pergamon Press, 1982) pp. 14-17.
- [26] M. Nakano, G. Yamaguchi and K. Saito, *ibid* 79(3) (1971) 92.
- [27] G. Yamaguchi, H. Yanagida, K. Shirasuka and N. Noto, *ibid* 85(3) (1981) 110.
- [28] 八本 功, 加藤幸雄; $MgAl_2O_4$, 스피넬의 생성反應とクリンカ 物性, マグネツ ヌ技報 (新日本化學, 1991) V. 4, p. 10.
- [29] C. Ota, J. Nomura, Y. Takamiya and Y. Kato, *Takabutsu* 33(3) (1981) 121.