

MgAl₂O₄ Spinel 의 합성과 그 특성에 관한 연구

白 龍 赫

全南大 無機材料工學科

(1985년 10월 5일 접수)

Study on Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel and its Characteristics

Yong-Hyuck Baik

Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam National Univ.

(Received 5 Nov., 1985)

ABSTRACT

This study was carried out to research on the optimum condition of MgAl₂O₄ spinel synthesis and the characteristics of its sintered bodies.

In this study, the used materials-MgO, Al₂O₃-were prepared from the extragrade chemicals Mg(OH)₂, Al(OH)₃ respectively. The tendency to spinel synthesis and sintering conditions were discussed about additives of MnO₂, TiO₂ respectively. The change of mineral phase and micro-structure were investigated by XRD and SEM and the characteristics of sintered bodies were measured by TMA etc.

The results were as follows:

1. The addition of TiO₂ promoted more effectively the sinterbility than that of MnO₂.
2. Residual α -Al₂O₃ and MgO in theoretical composition samples were disappeared at 1600°C.
3. When added MnO₂, residual α -Al₂O₃ and MgO were disappeared at 1500°C and 1600°C respectively.
4. When added TiO₂, residual α -Al₂O₃ and MgO were disappeared at 1500°C and 1340°C respectively.

1. 서 론

MgO·Al₂O₃ spinel 은 용점이 높을뿐만 아니라 열전도도나 열팽창성이 작고 염기성 slag 나 산에대한 친식저항이 우수하며 열간하중은도도 높으므로 cement kiln, 제강로, 금속용해로용 도가니 및 열전대 보호관등에 사용되고 있다¹⁾. 따라서 내화재로서 MgO·Al₂O₃ spinel 의 중요성이 갈수록 증대되고 있다. 내화재료로서의 spinel 합성방법으로는 전용법, 소결법이 있으나 최근에는 열수합성법과 동결건조법이 kanzaki,^{2,3)} Hamano⁴⁾ 및 Nakagawa⁵⁾ 등에 의하여 발표 되었다.

Spinel 의 합성반응은 MgO 및 Al₂O₃ 격자중의 Mg²⁺ 와 Al³⁺가 상호 확산을 하프르써 이루어진다⁶⁾. Ota⁷⁾에 의하면, 이때 표준 생성 자유 에너지가 Al₂O₃ 보다 낮은 MgO 가 쉽게 Mg²⁺와 O²⁻로 이온화되므로 상호확

산속도차에 의하여 spinel 의 생성속은 Al₂O₃측이 MgO 측에 비하여 약 3~5배가 되며 MgO와 Al₂O₃로 spinel 을 합성할 경우 사용된 원료와 합성된 spinel 의 비중차에 기인하는 약 5%의 체적 팽창이 일이나므로 spinel 의 합성시에 고밀도의 소결체를 얻는것은 어렵다고 보고되어 있다.

Spinel 은 그 결정구조에서 산소이온이 최밀충진 되어있고, 다른 양이온에 비하여 이온반경이 매우 크기 때문에 (Mg²⁺ : 0.49Å, Al³⁺ : 0.53Å, O²⁻ : 1.40Å) 확산에는 큰 활성화 에너지가 필요하다^{8,9)}. 따라서 spinel 을 소결시키려면 anion vacancy 를 유발시키거나 spinel 의 양이온 자리에 다른 양이온을 치환하므로써 산소의 격자자리를 넓게하여¹⁰⁾ 산소이온의 확산에 필요한 활성화에너지를 낮게해야 할 것이다.

또한, spinel 은 MgO-Al₂O₃ 2 성분계에서 고용범위

가 넓으므로 비화학 양론적인(non-stoichiometric) 소결효과가 매우 크다¹¹⁾. 즉 MgO-rich 조성은 anion-deficient spinel 이 되고 Al₂O₃-rich 조성은 cation-deficient spinel 이 된다.

이때 Al₂O₃-rich 조성은 MgO-rich 조성보다 높은 소결온도가 필요하며 재 가열로 spinel 입자내에 Al₂O₃ 비가 높은 중간상이 결정화하여 기계적 강도를 증가시키고 있으나¹²⁾ 이때 불연속 입자성장이 일어나 치밀화가 저해된다는 연구 보고^{13,14)}도 있다.

MgO-rich 조성은 Al₂O₃-rich 조성보다 소결속도가 크므로 밀도가 큰 소결체를 얻을수 있으나 spinel의 입계에 발달한 미세한 MgO 결정이 소화성(slaking)을 나타내므로 사용에 제한이 있다^{7,11,15)}.

그러므로 Ota⁷⁾는 MgO : Al₂O₃의 조성비의 조절, 첨가제로 B₂O₃, SiO₂ 등을 첨가하여 MgO의 소화성을 억제하고 소결성을 증가시킬수 있다고 보고하고 있으나 Zogafau 등은 SiO₂ 등을 첨가시킬경우 저융점 화합물의 생성으로 코온에서의 열적, 기계적특성이 저하된다고 보고 하였다.

본 연구에서는 MgO 및 Al₂O₃ 원으로 시약급 Mg(OH)₂와 Al(OH)₃를 사용하여 MgO·Al₂O₃ spinel의 합성 조건을 구명한후 같은 조건으로 광화제로 TiO₂와 MnO₂를 1-3wt%의 범위에서 첨가량을 변화시킬때 spinel의 합성경향, 미반응 MgO와 α-Al₂O₃의 잔존경향 및 소결성을 연구점도 하였다.

소결체의 물성측정은 겉보기 비중 및 흡수율과 열팽창율을 측정비교하여 보았다.

2. 실험 방법

2-1. 사용원료

MgO·Al₂O₃ spinel의 이론조성(MgO 28 3wt%, Al₂O₃ 71.7wt%)으로된 조합물에 광화제(mineralizer)로 TiO₂, MnO₂를 첨가하여 이들이 spinel의 합성 및 소결에 미치는 경향을 검토하기 위하여 본실험에 사용한 원료로

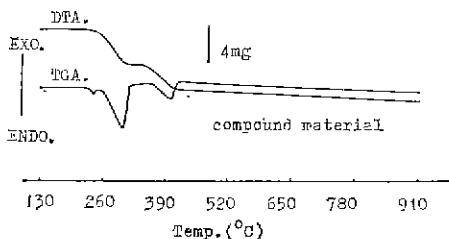


Fig. 1. TG/DTA curves of compound materials.

는 시약 1급의 Mg(OH)₂와 Al(OH)₃를 사용하였고 첨가제인 TiO₂와 MnO₂도 시약 1급을 사용하였다.

Mg(OH)₂와 Al(OH)₃를 사용하여 spinel의 이론조성으로 조합한 조합물의 열분석(TG/DTA) 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 열분석에 의한 조합물의 잔량을 보면 300°C까지 약 19wt%, 300~390°C에서 약 16wt%로서 모든 잔량은 390°C까지 일어나며 이때 전체잔량은 약 35wt%를 나타내고 있다.

2-2. 시트조합 및 시편성형

Fig. 1를 참고로 하여 Al(OH)₃, Mg(OH)₂등 사용원료를 110°C에서 건조시킨후 MgO·Al₂O₃ spinel의 이론조성(MgO 28 3wt%, Al₂O₃ 71.7wt%)으로 batch를 조합한후 충분히 혼합하였다. 시편은 직경 2.54cm, 두께가 약 0.3cm인 disk형으로 가압성형 하였으며 이때 성형압은 1000kg/cm²으로 하였다¹⁷⁾.

2-3. 시편 소성

성형된 시편은 dry oven에서 약 110°C로 충분히 건조시킨후 Supper kantal 전기로에서 소성하였다. 소성 온도는 1280°C, 1340°C, 1400°C, 1500°C, 및 1600°C로 하였으며 각 소성온도에서 3시간 유지시킨후 전기로 내에서 자연냉각 하였다. 이때 승온속도는 원료 조합분의 TG/DTA 열분석 결과를 참고로 하여 500°C까지는 1°C/min으로 하고 그 이상에서는 약 180°C/hr으로 하였다.

2-4. 물성 측정

각 소성온도에서 소성된 시편에 대하여 소성수축, 흡수율등을 측정하여 소결특성을 보았으며 생성된 광물상의 변화 및 그 경향은 X-선회절분석(Cu-Kα, Ni-filter, 30kv, 15mA, scanning speed 2°/min)으로 규명하여 보았다. 또한 열팽창율을 측정(Rigaku, Thermoflex TMA, heating rate 10°C/min, Chart speed 2.5mm/min)하므로써 소성온도변화(1400~1600°C)에 따른 TiO₂와 MnO₂등 광화제의 첨가가 열팽창 특성에 미치는 영향도 검토하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소성 수축

각 온도에서 소성된 시편의 소성수축을 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 spinel의 이론조성시편과 광화제로 MnO₂를 1-3wt% 첨가한 시편들을 비교하여 보면 소성온도 1280~1500°C의 범위에서는 소성수축율이 거의 비슷(약 3-4%) 하였으나 1600°C에서는 MnO₂의 첨가량

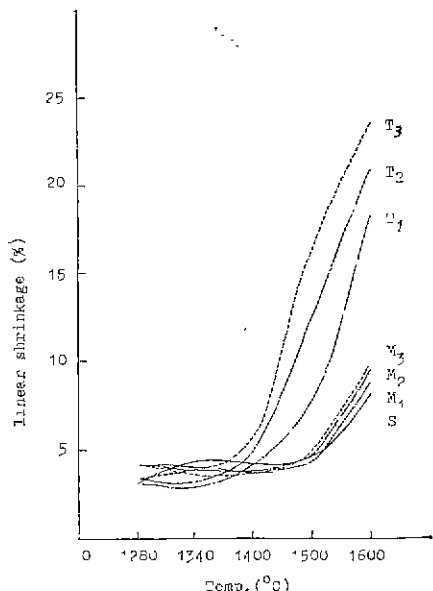


Fig. 2. Linear shrinkage VS sintering temperature. TiO₂ 1~3wt% added, MnO₂ 1~3wt% added and stoichiometric samples.

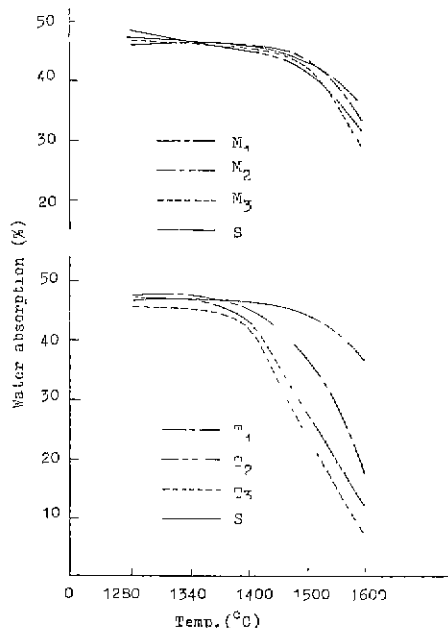


Fig. 3. Water absorption of sintered specimens fired at 1280~1600°C. TiO₂ 1~3wt% added, MnO₂ 1~3wt% added and stoichiometric samples.

증가에 따라 소성수축율이 약간 증가하는 경향이 있었다. 또한 TiO₂의 첨가영향을 보면 소성온도 1280~1400°C의 범위에서는 큰 영향이 없었으나 1500~1600°C로 되면 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 소성수축도 크게 나타나고 있었다. 즉 TiO₂가 MnO₂보다 소결반응을 크게 촉진 시키고 있음을 알 수 있었다.

3-2. 흡수율

각 온도에서 소성된 시편의 흡수율측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 1280~1500°C의 소성온도 범위에서는 MnO₂의 첨가효과가 나타나지 않고 있으며 1600°C에 도달 되어야 이론조성시편 보다 약 3~7%의 흡수율이 감소되면서 약간의 소결효과를 나타내고 있었다.

TiO₂를 첨가할때 1280~1400°C의 온도범위에서는 별 영향이 없었으나 1500°C 이상으로 되면 흡수율이 크게 감소 되면서 소결을 크게 촉진시키고 있었다. 즉 TiO₂를 첨가하면 MnO₂를 첨가할때 보다 소결온도를 크게 저하시켰으며 또한 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 흡수율은 크게 감소하였다.

Kingery¹⁸⁾에 의하면 TiO₂에서 온도민화에 따른 산소의 확산계수는 900~1300°C에서 약 10⁻¹⁴~10⁻¹¹cm²/sec이며 MgO에서 산소의 확산계수는 1300~1750°C에서 약 10⁻¹⁵~10⁻¹²cm²/sec, Al₂O₃에서 산소의 확산

계수는 1400~1700°C에서 약 10⁻¹⁴~10⁻¹²cm²/sec로 되어있다. 또한 1300°C에서 TiO₂와 MgO에서의 산소 확산계수를 비교하면 약 10⁻¹²cm²/sec 및 약 10⁻¹⁵cm²/sec의 큰 차이를 나타내고 있다. MgO에서 온도민화에 따른 Mn 및 Mg의 확산계수를 보면 Mn은 1200~1700°C에서 약 10⁻¹²~10⁻⁹cm²/sec, Mg는 1400~1600°C에서 약 10⁻¹¹~10⁻⁹cm²/sec 정도로 큰 차이는 없으나 Mn이 Mg보다 다소 큰 값을 나타내고 있었다.

즉 본 연구실험에서 TiO₂를 첨가하는 경우 MnO₂를 첨가할때보다 소성수축이 크게 부피비중이 증가하고 흡수율이 감소하는등 소결이 촉진되는 것은 이 때문이라 생각된다.

3-3. Spinel의 합성 및 미반응 MgO, α-Al₂O₃

Spinel의 합성 및 미반응 MgO, α-Al₂O₃의 잔존정량을 규명하기 위하여 각 소성온도에서 소성된 시편에 대한 X-선회절분석을 행한후 그 결과를 Fig. 4~7에 각각 나타내었다.

Fig. 4에는 spinel 이론조성으로된 시편을 1400°C, 1500°C에서 소성한 시편과 MnO₂ 2wt%를 첨가하여 1400°C, 1500°C에서 소성한 시편 및 TiO₂를 2wt% 첨가하여 1400°C, 1500°C에서 소성한 시편의 X-선회절분석 결과를 나타내었고, Fig. 5~Fig. 7에는 X-선

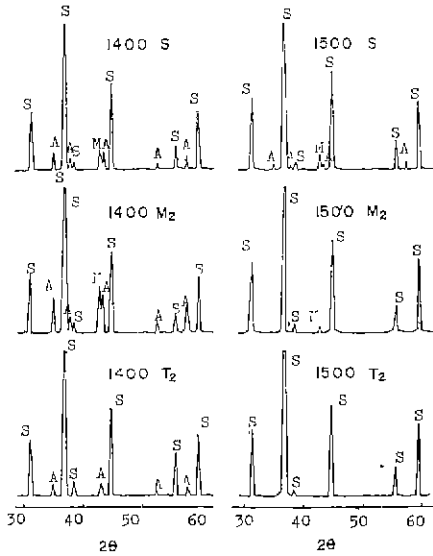


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of sintered specimens fired at 1400~1500°C.

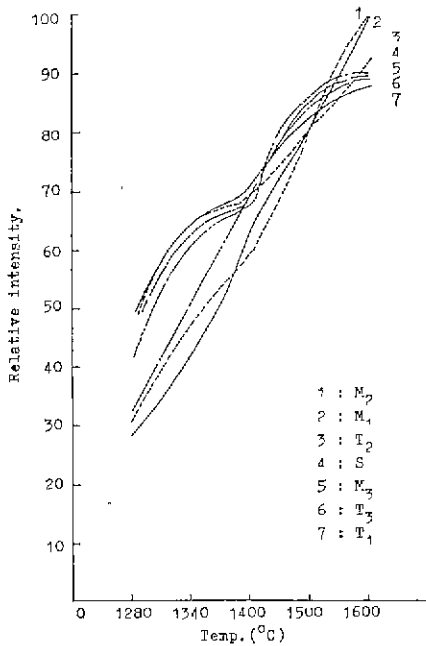


Fig. 5 Relative intensity of X-ray diffraction patterns of spinel.

회절분석 결과중 합성된 spinel의 2θ 는 $31.1^\circ(220)$, 잔존하는 MgO 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 2θ 는 각각 $42.8^\circ(200)$, $35^\circ(104)$ 의 peak intensity를 비교하여 나타내었다. 이때

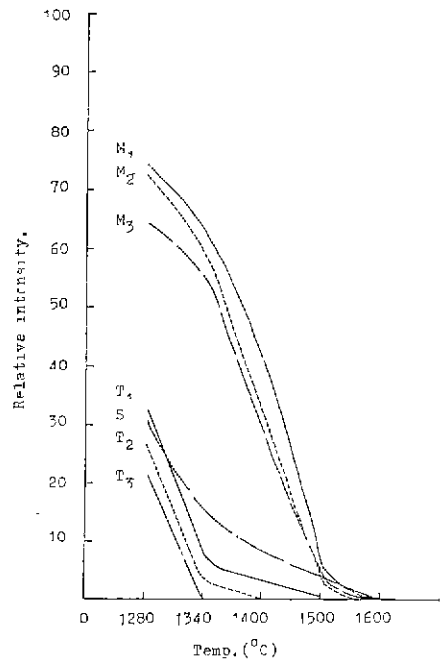


Fig. 6. Relative intensity of X-ray diffraction patterns of residual MgO.

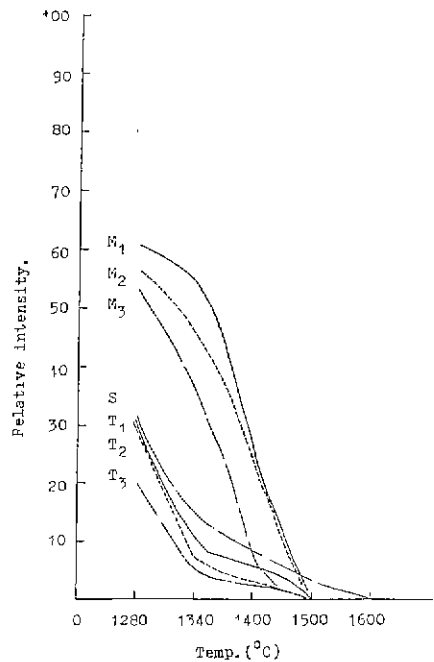


Fig. 7. Relative intensity of X-ray diffraction patterns of residual $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

peak intensity의 비교 기준은 본 연구에서 spinel의 합성반응이 가장 양호한 MnO₂ 2wt%를 첨가하여 1600°C로 소성한 시편의 2θ 31.1°(220)의 peak intensity를 100으로 기준 하였다.

Fig. 5~Fig. 7에서 spinel 합성에 미치는 MnO₂의 첨가영향을 보면 1280~1500°C의 온도 범위에서는 이온조성 시편보다는 오히려 spinel의 합성이 감소하였고, 1600°C가 되어야 spinel의 합성이 크게 증가하고 있었다.

또한 MnO₂의 첨가량 변화가 spinel 합성에 미치는 영향을 보면 1280~1500°C의 범위에서는 MnO₂ 첨가량이 증가할수록 spinel의 합성정도는 증가하였으나 1600°C에서는 MnO₂를 3wt% 첨가한 것이 감소하고 있었다.

미반응 MgO의 잔존정향을 보면 1280~1400°C 범위에서는 이온조성의 시편보다 크게 나타나고 있었으나 1500°C에서는 이온조성의 시편보다 감소하였고 1600°C에서는 이온조성의 시편과 같이 완전히 소멸되었다.

또한 미반응 α-Al₂O₃의 잔존정향을 보면 1280~1400°C의 범위에서는 이온조성의 시편보다 크게 나타나고 있었으며 1500°C에서는 이온조성의 시편에서는 아직 잔존하고 있었으나 MnO₂를 첨가한 시편에서 완전히 소멸되었다. MnO₂의 첨가량이 증가할수록 미반응 MgO 및 α-Al₂O₃는 감소하고 있었다.

TiO₂의 첨가가 spinel 합성에 미치는 영향을 보면 1280~1400°C의 범위에서는 이온조성의 시편보다 합성반응이 크게 나타났으나 1500°C에서는 이온조성시편보다 작았고 1600°C에서는 비슷한 경향을 나타내고 있었다. TiO₂의 첨가량 변화에 따른 spinel 합성반응의 차이는 크게 없었다. 그러나 미반응 MgO의 잔존정향을 보면 TiO₂를 첨가한 모든 시편이 이온조성의 시편보다 작게 나타나고 있으며 TiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 크게 감소하고 있었다. 즉 이온조성의 시편에서 MgO는 1500°C까지 잔존한 후 1600°C에서 완전히 소멸되었으나 TiO₂ 1wt%를 첨가한 시편은 1400°C까지 잔존한 후 1500°C에서 완전히 소멸되었고 TiO₂ 2wt%를 첨가한 시편은 1340°C까지 잔존한 후 1400°C에서, TiO₂ 3wt%를 첨가한 시편은 1340°C에서 완전히 소멸 되었다.

미반응 α-Al₂O₃의 잔존정향을 보면 TiO₂를 첨가한 모든 시편이 이온조성의 시편보다 적게 나타나고 있었으며 1280~1400°C의 범위에서 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 잔존하는 α-Al₂O₃는 크게 감소하고 있었다. TiO₂를 1-3 wt% 첨가한 경우, 1400°C까지 α-Al₂O₃

가 잔존한 후 1500°C에서—이온조성의 시편에서는 아직 α-Al₂O₃가 크게 잔존하고 있었으나—완전히 소멸되었다.

Fig. 5에서 spinel의 합성에 미치는 MnO₂ 및 TiO₂의 첨가효과를 보면 1400°C 이하에서는 TiO₂를 첨가할 경우가 MnO₂를 첨가한 경우보다 spinel 합성반응이 양호하였으며 1500°C에서는 비슷하였고 1600°C에서는 오히려 MnO₂를 첨가한 경우가 더 양호하였다.

즉 본 연구실험에서 이온조성의 시편에 비하여 spinel 합성반응이 가장 크게 나타나는 조건은 MnO₂ 2wt%를 첨가하여 1600°C에서 소성한 시편이 가장 양호하였다 또 Fig. 6~Fig. 7에서 미반응 MgO 및 α-Al₂O₃의 잔존량은 TiO₂를 첨가한 경우가 MnO₂를 첨가한 경우보다 작게 나타나고 있다. 즉 TiO₂를 첨가한 시편은 이온조성 시편보다 미반응 MgO 및 α-Al₂O₃의 잔존량이 크게 감소되었으나 MnO₂를 첨가한 시편은 오히려 이온조성시편보다 크게 나타나고 있었다.

MgO의 완전소멸온도는 MnO₂를 첨가한 경우 이온조성시편과 같이 1600°C였으나 TiO₂를 첨가한 경우 첨가량이 1-3wt%로 증가할수록 1500°C, 1400°C, 1340°C로 각각 소멸온도가 저하되고 있었다. α-Al₂O₃의 완전소멸온도는 TiO₂를 첨가한 경우나 MnO₂를 첨가한 경우 모두 1500°C에서 완전히 소멸되었다.

3-4. 열팽창율

이온조성의 시편과 MnO₂ 및 TiO₂가 2wt% 첨가된 시편을 1400~1600°C에서 소성하여 열팽창율을 측정 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보면—1400~1600°C의 범위에서 소성된 시편의 소성온도차이에 따른 열팽창율 차이가 거의 없으므로 각 시편에 대한 열팽창율 곡선을 나타내기가 곤란하였으며—실온에서 1080°C까지는 거의 직선적인 열팽창율을 나타내나 그 이상의 온도에서는 열팽창율이 다소 완만하게 나타나고 있었다.

TiO₂ 및 MnO₂를 각각 2wt% 첨가한 시편은 이온조성의 시편보다 열팽창율이 약간 크게 (0.005~0.01%정도) 나타나고 있었다.

Kingery¹⁹⁾에 의하면 MgO·Al₂O₃ spinel은 α-Al₂O₃보다 열팽창율이 적은 것으로 되어 있으나 본 연구실험에서는 α-Al₂O₃와 거의 비슷하게 나타나고 있었다. 이는 합성된 spinel 결정에서 원자간의 결합력이 강하지 못하기 때문이라 생각된다. 더욱 MnO₂, TiO₂ 등의 첨가제가 첨가되면 이들이 고용체를 이루면서 spinel 결정의 결합력이 약화되어 열팽창율이 다소 크게 나타나는 것으로 생각된다. 또한 Fig. 6~Fig. 7의 X-선회

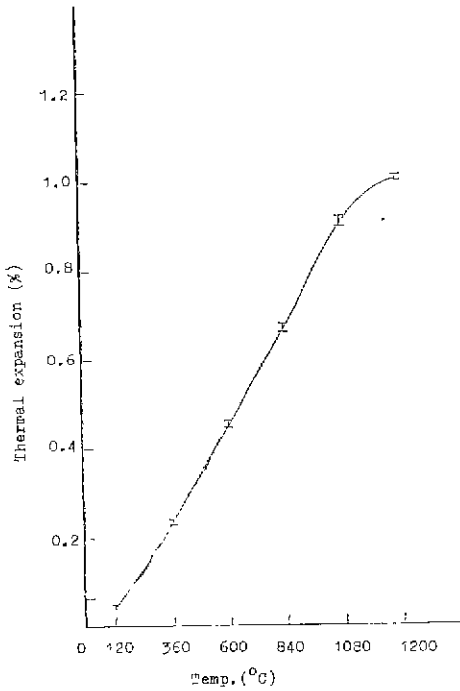


Fig. 8. Thermal expansion curves of sintered specimens fired at 1400~1600°C. stoichiometric and TiO₂ 2wt% added, MnO₂ 2wt% added.

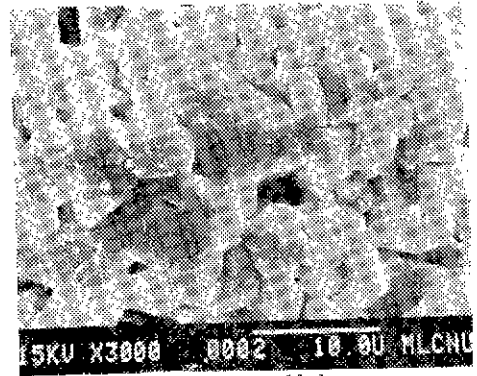
결분석결과와 비교하여 불매 시편에 관존하는 미반응 MgO 및 α-Al₂O₃의 염함은 확인할수 없었다.

3-5. 주사전자현미경 관찰

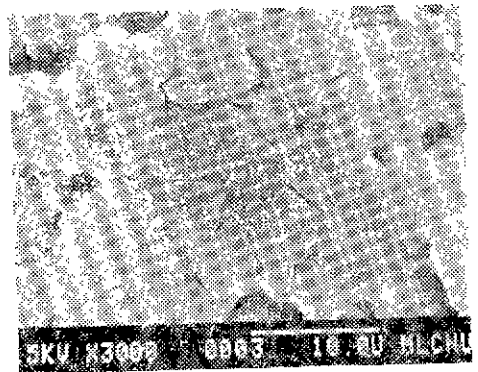
소성온도 1600°C에서 소성된 각시편들에 대하여 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰한 결과를 Fig.9~Fig.10에 나타내었다.

Fig.9에서 보던 이론조성의 시편은 spinel 합성과정에서 입자 표면부의 합성된 spinel 층과 내부 산화물입자와의 열팽창특성차이와 spinel 자체의 함성에 따른 팽창등으로 인하여 입자표면부의 spinel 층이 깨지면서 생성된 표면의 미립이 용융되면서 입자들 사이에 소결이 시작되고 있다.

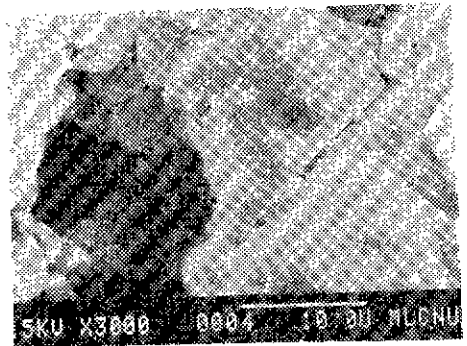
TiO₂가 1wt% 첨가된 시편은 이론조성의 시편에 비하여 입자들이 크게 성장하고 있으며 결정면이 평면으로 되면서 grain boundary가 확실하게 나타나고 있다 또한 입자들이 서로 결합하여 하나의 큰 입자로 성장하는 과정도 나타나고 있다. 큰 입자로 성장하는 과정에서는 grain boundary들이 희미하게 사라지며 결정면이 층상으로 생성하는 상태를 나타내고 있다. 입자들 사이에 존재하던 기공들은 입자들의 결합 및 결정성장



TiO₂ 1wt% added.



TiO₂ 2wt% added.



TiO₂ 3wt% added.

Fig. 9. Scanning electron micrographs of fired specimens at 1600°C which contained 1~3wt% of TiO₂. shown grain growth and sintered between grains.

에 의하여 등골게 나타나고 있다. TiO₂의 첨가량이 2wt%로 증가되면 결정성장은 더욱 커지며 일부에서는 결정입자들 사이에 소결반응이 일어나면서 결정표면이 용융되고 기공의 크기는 급격히 감소하고 있다. TiO₂의

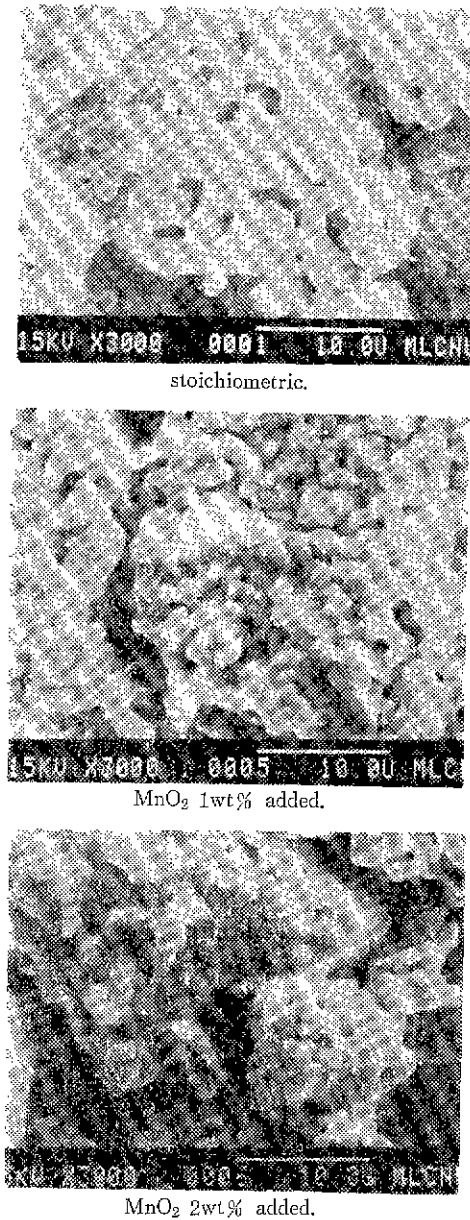


Fig. 10. Scanning electron micrographs of fired specimens at 1600°C which contains 1~2wt% of MnO₂ and non of additives, shown melted surface of grains.

첨가량이 3wt%로 증가하게 되면 결정입자들 사이에 소결반응이 크게 일어나 결정표면의 용융이 촉진되고 기공은 급격히 감소하면서 둥근 모양을 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 2~Fig. 3에서 TiO₂의 첨가량이 증가

함에 따라 소성수축이 커지고 흡수율이 감소하는 결과와 일치하고 있다. 또한 열팽창 측정(Fig. 10) 결과에서 TiO₂를 첨가할 시편의 열팽창율이 다소 크게(0.005~0.01%) 나타난것은 시편에 액상이 생성되었기 때문이라 생각된다.

Fig. 10에서 MnO₂의 첨가영향을 보면 TiO₂를 첨가한 경우보다 소결반응 및 결정의 성장경도가 낮다. 즉 결정입자들 사이에 액상의 생성도 적으며 결정입계도 확실하게 나타나지 않고 있다. 이는 TiO₂ 첨가시의 Fig. 2~Fig. 3의 결과에서 MnO₂ 첨가량의 증가에 따른 소성수축, 및 흡수율의 변화 경향을 비교하여 보면 MnO₂의 첨가는 TiO₂를 첨가할때보다 소결반응이 양호하지 못함을 알수 있다.

4. 결 론

MgO 및 Al₂O₃ 원으로 시약급 Mg(OH)₂와 Al(OH)₃를 사용하여 MgO·Al₂O₃ spinel의 이론조성으로 조합, 1000kg/cm²의 성형압으로 성형하여 1280~1600°C에서 소성하였다.

소성된 시편에 대하여 spinel의 합성조건을 구명한 후 같은 조건으로 광화제 TiO₂와 MnO₂를 1-3wt% 첨가할때 첨가량의 변화에 따른 spinel의 합성경향, 미반응 MgO와 α-Al₂O₃의 잔존경향 및 소결성을 연구 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 소결성은 MnO₂를 첨가할 때보다 TiO₂를 첨가할 때 크게 촉진되었다.
- 2) Spinel 합성에 미치는 MnO₂의 첨가영향은 1280~1500°C에서 이론조성시편보다 오히려 spinel의 합성을 방해하고 있었으나 1600°C에서는 반대로 spinel의 합성을 크게 촉진시키고 있었다.
- 3) Spinel 합성에 미치는 TiO₂의 첨가영향은 1280~1400°C에서 이론조성시편보다 spinel 합성반응을 크게 촉진시키고 있었으나 1500~1600°C에서는 비슷하였다.
- 4) 이론조성시편에서 미반응 α-Al₂O₃와 MgO의 소결온도는 1600°C였다.
- 5) MnO₂를 첨가하였을때 미반응 α-Al₂O₃ 및 MgO의 소결온도는 각각 1500°C 및 1600°C였다.
- 6) TiO₂를 첨가하였을때 미반응 α-Al₂O₃와 MgO의 소결온도는 각각 1500°C와 1340°C(TiO₂ 3wt%)였다.

7) 1400~1600°C에서 소성된 시편들의 열팽창율은 1200°C에서 이론조성시편이 0.97~1.02%, TiO₂와 MnO₂를 각각 2wt% 첨가한 시편이 1.01~1.04%로 큰 차이는 없었으나 첨가제를 첨가한 시편에서 다소 크게

나타나고 있었다.

8) 주사전자현미경 관찰에서 보면 TiO_2 를 첨가할 때 MnO_2 보다 소결성을 촉진시키고 있으며 TiO_2 의 첨가량이 증가할수록 액상생성이 촉진되고 있었다.

謝辭 :

본 연구는 1984년도 한국과학재단의 연구비 지원으로 수행 되었으며 이에 謝意를 포함한다.

REFERENCE

1. 松本昭, "スピネル質原料", 工業と製品, No. 59, 31~35
2. S. Kanzaki, "Characterization of Spray Pyrolyzed Spinel Analysis Powders," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(2), 81~86(1983).
3. S. Kanzaki, "Preparation of Porous Mg-Al Spinel Ceramics," *ibid.*, **91**(7), 344~346(1983).
4. K. Hamano, "Mg Distributions and Microstructure of the Translucent Alumina Ceramic," *ibid.*, **91**(9), 404~408(1983).
5. Z. Nakagawa etc., "Thermal Decomposition Processes of Magnesium Aluminum Sulfate Hydrate Prepared with a Freeze-Dried Method," *ibid.*, **91**(6), 47~53 (1983).
6. R. E. Carter, "Mechanism of Solid-State Reaction between Magnesium oxide and Aluminum Oxide and between Magnesium Oxide and Ferric Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(3), 116~120(1961).
7. C. Ota, "Sintering and Characteristics of Spinel Clinkers($MgO-Al_2O_3$)", 耐火物, No. 3, 3~9(1981).
8. K. Kitazawa, "Surface Mass Transport Study on Alumina and Magnesium Aluminum Spinel by Multiple Scratch Smoothing Method," *Yogyo-kyokai-Shi*, **88**(2), 92 (1980).
9. H. Katoh, "On Synthesized Spinel Clinker," 耐火物, **31**(43). (1980).
10. P. Reynen, "The Impact of Sintering Theory on Practical Powder Metallurgy," in: "Sintering Process." G. C. Kuzynski, ed., Plenum Press. 355~373(1979).
11. C. Zogafou etc., "Non-Stoichiometry and the Sintering of MgO and $MgAl_2O_4$," *Interceram.*, (3), 37~43(1983).
12. 浜野健也: "日本の耐火物工業の概況과 耐火材料에 있어서의 몇가지 問題," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **16**(4), 55~56(1979).
13. J. T. Bailey, "Preparation and Properties of Dense Spinel Ceramics in $MgAl_2O_4-Al_2O_3$ System," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 493(1971).
14. W. T. Bakker, J. G. Lindsay, "Reactive Magnesia Spinel Preparation and Properties," *ibid.*, **46**, 1094 (1967).
15. S. C. Cooper, P. T. A. Hordson, "Magnesia-Magnesium Aluminate Spinel as a Refractory," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **81**, 121~128(1982).
16. C. Zogafou, "Non-Stoichiometry and Sintering of MgO and $MgAl_2O_4$," *Interceram.*, (2), 42(1983)
17. Yong-Hyuck. Baik, "The Effects of the Forming Pressure and the Aluminum Compounds on the Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel". 全南大 工業技術研究誌 26, 133~137(1984)
18. W. D. Kingery "Introduction to Ceramics" John Wiley and sons., 240~250(1976).
19. *ibid.*, 394, 479, 591(1976).