

연소합성에 의한 크로메이트 내화물 제조

김형순 · 한정환*

순천대학교 금속공학과
*계천연구소 산업과학기술연구소
(1994년 5월 11일 접수)

Chromate Refractory by Combustion Process

Hyung Sun Kim and Jeong Whan Han*

Dept. of Mat. Sci. & Met. Eng. Suncheon National University
*Iron Making Dept., RIST
(Received May 11, 1994)

요 약

마그네시아-크롬 내화물을 제조하고자 일차적으로 Al/K₂Cr₂O₇/Al₂O₃계에 대하여 두개의 연소법으로 열폭발반응과 자체전달반응을 시도하였다. 두 방법에 의하여 생성된 결정상에 관련되는 여러 인자들을 고려하였으며, 또한 생성물의 물성을 살펴보았다. 두 반응은 각각 예열이 필요하였으며 그 반응 시작온도는 800°C 이상이었다. 이 반응들은 매우 격렬반응으로 반응열을 흡수하고 속도를 제어하기 위해서 회석제로 알루미나를 첨가한 결과, 두반응의 생성물은 KAl₅O₈, Cr₂O₃, Al₂O₃, K₂CrO₄, K₂Al₂O₄·3H₂O이었으며, 회석제인 알루미나의 양이 증가할수록 생성물중의 KAl₅O₈와 K₂Al₂O₄·3H₂O의 양이 감소되었다.

ABSTRACT

Self propagating synthesis and thermal explosion of combustion reactions were applied to Al/K₂Cr₂O₇/Al₂O₃ system as the first stage for a production of magnesia-chromium refractory. Several factors related to products made by two combustion reactions were considered and properties of products were characterised. Two processes were required to preheat upto at least 800°C for the thermal explosion and the self propagating synthesis. These processes were so violent and explosive that alumina as diluent was added to the system in order to absorb the reaction heat and reduce the reaction rate. The products consisted of crystal phases of KAl₅O₈, Cr₂O₃, Al₂O₃, K₂CrO₄, and K₂Al₂O₄·3H₂O. The amount of KAl₅O₈ and K₂Al₂O₄·3H₂O crystal phases of products were decreased with further addition of alumina.

1. 서 론

내화물계에서는 내마모, 내열, 내충격, 내식성 그리고 고온 파괴인성을 갖는 물성을 개발하는 것이 요구된다. 최근에는 자체 연소반응법에 의하여 여러가지 화합물 및 분말을 제조하고 있는데, 이러한 반응을 이용하면 내화물계에서 많이 사용되는 크롬-마그네시아계 내화물을 제조할 수 있다^{1,2)}. 이 내화물은 스피넬 형태로, Mg(Al, Cr)₂O₄는 주로 철강의 래들이나, AOD(Argon Oxygen Decarburization)로, 가스 제거장치, 구리의 용련로, 시

멘트 킬른, 유리 제조산업 등에서 마그네시아-크롬(크롬-마그네시아) 벽돌로 주로 사용된다³⁻⁷⁾. 현재 사용되고 있는 크롬-마그네시아계 내화물들은 원료인 크롬철과 마그네사이트로부터 고온로에서 소성을 하여 크로마그-크림카를 제조후 크롬철광과 소성마그네시아를 혼합, 가압성형, 그리고 소성에 의한 공정으로 제조하고 있으나, 제조 공정중 원하지 않는 화합물의 개입 등으로 문제가 되고 있다. 즉, 원료에 포함되어 있는 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, CaO 등은 고온에서 flux 형태로 탄성계수, 스프링, 내식성에 영향을 주는 관계로 이들의 양을 최

Table 1. Mole Ratio of Reactants in SHS Process

Samples	Al	K ₂ Cr ₂ O ₇	Al ₂ O ₃
S105	1	1	0.5
S400	4	1	0
S405	4	1	0.5
S410	4	1	1.0
S415	4	1	1.5
S420	4	1	2.0
S205	2	1	0.5
S210	2	1	1.0
S215	2	1	1.5
S220	2	1	2.0

소로 하는 것이 바람직하게 요구되고 있다. 따라서 자체연소 반응법⁸⁻¹¹⁾을 적용한다면, 바람직한 고용체의 조성과 기공도를 조절하게 되어 내화물 제조에 큰 이점을 줄 수 있다. 또한 이것은 액상의 금속, 슬래그, 분진, 산화/환원 분위기에 대한 화학저항을 증가시킬 뿐 아니라 고온에서 열충격, 기계적 강도, 마모에 있어서 우수한 특성을 갖는 내화물 특성을 갖게 된다. 본 연구는 크로메이트의 스피넬 내화물을 연소반응에 의하여 제조하고자 일차적으로 Al/K₂Cr₂O₇/Al₂O₃계에 대하여, 자체전달 반응(self propagating synthesis)과 열폭발반응(thermal explosion)의 두 방법에 의하여 생성된 화합물에 대한 물성 평가의 결과를 비교하여 논하고자 한다.

2. 실험방법

Al 분말(99%, Yakuri pure Chemical Co.), K₂Cr₂O₇(99.7%, Yakuri pure Chemical Co.), 그리고 Al₂O₃(99.7% Yakuri pure Chemical Co.) 등을 이소 알코올과 함께 볼 밀을 이용하여 24시간 혼합후 건조시켰다(각 조성 혼합비는 Table 1). 준비된 분말들은 일축 방향으로 270 MPa 압력을 가하여 이론밀도의 80%에 이르도록 하여 지름 20 mm, 두께 10 mm의 예비 성형체를 준비하였다. 준비된 성형체는 두 가지 방법 (1) 열폭발반응 : 등온실험으로 시편을 알루미늄 도가니에 넣은 후, 머플로안에서 600~800°C 구간에서 반응을 시켰다. 또 비등온과 등온실험을 겸하여, 상온에서 시편을 노안에 넣고 상온으로부터 약 8~9°C/min 가열속도로 유지후 600~800°C 구간에서 1시간 유지하여 반응을 시켰다. (2) 자체전달반응 : 질소 분위기 하에서 텅스텐 코일(직경 0.35 mm) 이용한 반응조(크기 : 내경 20 cm, 높이 50 cm인 원통형으로 내부 관찰을 위하여 벽에 유리가 부착되어 있는 철제의 반

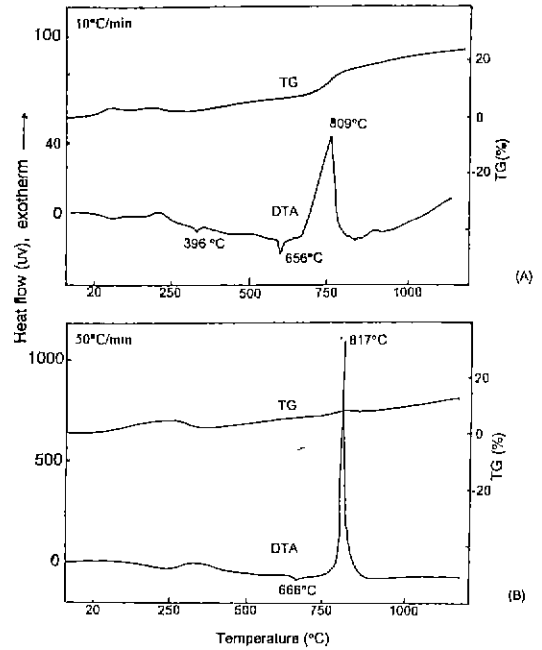


Fig. 1. Thermal analysis (DTA and TGA) of Al/K₂Cr₂O₇/Al₂O₃ system under (a) 10 °C/min and (b) 50 °C/min of heating rate for S410.

응조)에서 점화하여 반응을 일으켰으며, 연소반응후 생성물의 결정상과 밀도 등을 평가하였다. 반응의 단일온도는 광고온계(Minolta, Model TR630, Japan)를 이용하여 측정되었다. 온도 상승에 의한 생성물의 변화를 열분석기(DTA와 TGA)를 이용하여 승온속도 10°C/min와 50°C/min으로 대기중에서 조사하였으며, 반응에 의한 화합물은 X-선 회절 분석기와 주사전자현미경의 EDS를 이용하여 정성분석을 하였다.

3. 실험결과

3.1. 열분석 평가

Fig. 1(a)은 시편 S410에 대한 열분석의 자료로, 396°C와 656°C에서 흡열반응은 각각 K₂Cr₂O₇과 Al의 용융을 나타내며, 809°C에서는 발열 반응을 나타냈다. 이 온도들은 398°C에서 K₂Cr₂O₇의 용융, 650°C에서 Al의 용융점으로 참고자료와 잘 일치하며¹⁰⁾ Fig. 1(a)의 발열반응의 피크는 새로운 상의 생성으로 본다. 이 결정상은 Al₂O₃이므로 X선 회절에서 나타났다. Table 2는 Al의 몰수와 Al₂O₃의 첨가량에 따른 흡열 및 발열반응의 피크온도를 나타내고 있다. Al의 몰수가 증가한 4몰의 경우 (S410), 발열반응의 온도는 809°C로서 S210의 759°C 보다도 약

Table 2. Comparison of Endothermic and Exothermic Peak Temperatures for Different mol of Al and Al₂O₃ in the Al/K₂Cr₂O₇ System under 10°C/min Heating Rate

Samples		Temperature (°C)	
		Endothermic	Exothermic
Al	S210	400, 654	759
	S410	396, 656	809
Al ₂ O ₃	S210	400, 654	759
	S220	400, 645	587, 746

50°C가 증가하였으며 이때 발열은 2몰의 경우보다 약 3배 높았다. 또한 Al₂O₃에 의한 발열 흡수량은 1몰보다 2몰의 Al₂O₃ 첨가 경우가 약 1.2배 높았으며, 약 587°C에서 낮은 발열반응이 일어났지만 이 온도에서 생성된 결정상은 규명되지 못했다. Fig. 1(a)의 S410에 대한 열분석(TG) 자료는 750~850°C에서 약 8%의 무게증가를 보여주었는데, 이것은 Al의 산화에 의한 산화물 생성의 결과로 900°C에서 나타난 결정상이 Al₂O₃임을 확인시켰다. 한편 S210와 S220의 경우, TG의 결과는 약 4~5%의 무게증가로 나타났는데 이 결과는 Fig. 1(a)의 S410의 경우와 비교하였을 때 두배 많은 Al의 몰수의 영향으로 인해 무게 증가량이 큰 것으로 본다. 열분석 실험에서 승온속도를 빨리 하였을 때, Fig. 1(b)의 결과처럼 50°C/min에서는 발열반응의 온도는 10°C/min의 결과, Fig. 1(a)와 비교하였을 때 약 8°C 높은 817°C에서 그리고 매우 높은 발열반응으로 나타나는 것으로 보아 승온속도가 빠른 연소반응에서는 이보다 높은 온도와 많은 열을 방출할 것으로 예측할 수 있었다.

3.2. 열 폭발반응

각조성에서 반응이 일어난 시간들은, 알루미늄의 첨가량이 증가할수록 S410-S420와 S210-S220의 반응은 고온에서 그리고 가열시간(반응시작 시간)이 길어졌다. 회석제가 포함되지 않은 S400은 600°C와 700°C에서 10분 이내에 폭발반응이 이루어지지 않았으나, 800°C에서는 매우 격렬한 발열반응이 매우 빠른 시간 1~2분 이내에 일어나서 순간적으로 반응이 완료되었으며, 반응후에 생성물의 형체는 원래의 형상을 유지하지 못했다. 반응물인 Al과 K₂Cr₂O₇의 반응비 관계에서 Al의 몰 비가 감소할수록 같은 조건에서 빠른 시간에 반응이 이루어졌다. 또한 Al의 몰비가 증가하는 경우가 격렬반응으로 무게감소가 현저하였다. Fig. 2는 반응전과 반응후의 시편형상으로 각각 성형체와 합성체들을 나타내고 있는데,

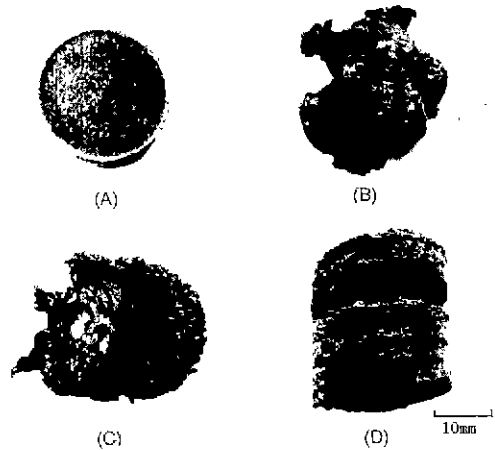


Fig. 2. Reacted samples, (a) green compact (b) ignited compact (S410) at 800°C (c) ignited compact (S210) at 800°C (top view) (d) ignited compact of S420 at 800°C unconstrained compact (side view).

4몰 Al의 경우에는 가운데가 공공(Fig. 2b)이나 2몰 Al의 경우에는 성형체 형상(Fig. 2c)을 약간 유지하고 있다. 그러나 알루미늄의 첨가로 S210-S220, S410-S420 조성의 반응은 비격렬 반응으로 이루어졌으며, 회석제 Al₂O₃의 2몰이 첨가된 경우가 성형체의 형상을 반응 후에도 유지하였다(Fig. 2d). 반응은 연소파의 전달에 의한 폭발반응으로 부피팽창을 초래하여 Fig. 2d와 같이 팽창되었다. 열폭발 반응에 의한 생성물의 상은 주로 KAl₅O₈, Cr₂O₃, Al₂O₃와 K₂CrO₄가 포함되어 있으며, 회석제의 농도가 증가될수록, K₂CrO₄가 증가되는 것으로 X선 회절 실험에서 나타났다. 즉 이것은 약 500°C에서 K₂Cr₂O₇로부터 분해된 K₂CrO₄가 증가된 Al₂O₃에 의해서 반응에 참여하는 것이 억제되었던 결과로 본다.

3.3. 자체전달 반응

반응조 안에서 텅스텐 코일접촉에 의하여 이루어진 자체전달 형식의 반응은 광온계로 측정된 결과의 Fig. 3에서처럼, 약 1000°C 이상 온도에서 시작되었으며, 반응의 단일온도는 알루미늄의 첨가량에 크게 좌우되었으며 886~1529°C 범위이었다. 회석제의 첨가량에 따라 반응 단일온도는 감소되었다. 2몰의 Al 반응과는 달리 4몰의 Al인 경우(S405-S410)에, 반응 도중에 발생하는 가스는 분진을 포함하여 반응조 내부에 급격히 발생하여 반응조의 벽에 있는 유리판에 부착되어 외부로부터 내부의 반응을 관찰할 수 없게 하여 온도 및 반응속도 측정이 곤란하였다. 이때 이 반응은 매우 급격하여 반

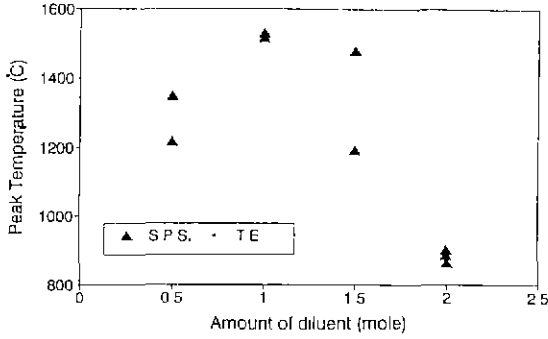


Fig. 3. Measured peak temperatures on different samples (S.P.S.=self propagating synthesis, T.E.=thermal explosion).

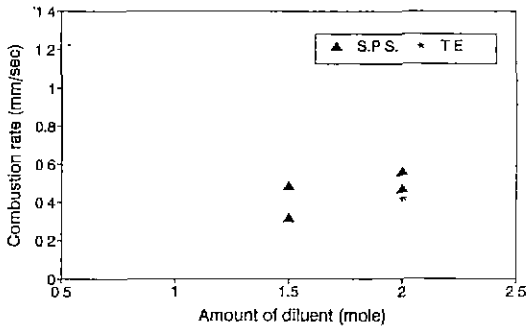


Fig. 4. Combustion rates as a function of mole of diluent, Al_2O_3 for self propagating synthesis and thermal explosion in furnace. (S.P.S.=self propagating synthesis, T.E.=thermal explosion).

응후 생성물 내부의 일부가 텅빈 상태가 되었다. 이러한 가스발생량과 반응 속도를 감소하기 위해서 반응의 억제제, 열흡수제로 생성물의 일부분인 알루미늄의 몰 비를 변화하여 첨가시켰다. 약 1.5몰의 알루미늄이 첨가하였을 때(S415) 반응의 결과는 외부로부터 반응조의 내부를 관찰할 수 있을 정도로 발생 가스량은 현저히 감소되었으며 반응은 안정하게 진행되었다. S415는 반응에 의하여 생성물에 층상이 형성되었으나, S400-S410에서는 이와 같은 층상 조직이 나타나지 않았다. S415와 S420의 연소형태는 비정상연소로 생성물의 형상은 약 1mm 간격의 등곡선의 층으로 이루어진 진동연소 형태이었다. 이때 연소면 전파속도는 Fig. 4에서 보여주는 것처럼 희석제의 양이 증가에 따라 감소되는 경향을 보여주고 있으나 1.5몰 이후에서 그 속도는 더 이상 감소되지 않았다. 1몰의 Al_2O_3 가 첨가된 경우가 1.5~2몰 경우 보다 약 2~3배의 빠른 속도로 연소반응이 일어난 것은 빠른 격렬반응으로 생성물의 무게감소량에 관련된 것으로 본다.

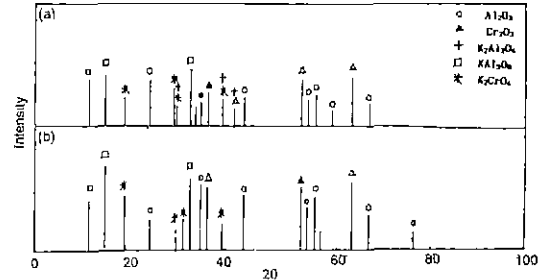
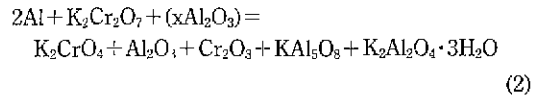
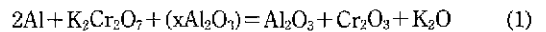


Fig. 5. Crystal phases of synthesis materials by two processes for S210 (a) self propagating synthesis (b) thermal explosion.

4. 고찰

4.1. 반응에 대한 화학 및 열역학적 고찰

실험의 두 연소반응에 대한 각 생성 상을 고려한다면 다음의 두개의 반응식을 갖게 된다.



여기에서 (Al_2O_3)는 반응물에서 희석제이며, x는 몰수이다. 그러나 실제로 열폭발 반응 및 자체전달반응에서는 강력 산화제($K_2Cr_2O_7$) 의한 Al 산화반응인 식 (1)을 만족시키지 않고, 반응물의 $K_2Cr_2O_7$ 은 희석제의 첨가량과 반응온도에 따라 분해되어 Fig. 5의 결과에서 보듯이 생성물에 K_2CrO_4 , Cr_2O_3 등이 나타났다. 식 (2)는 연소반응에 의한 급가열고온에서 열전파에 의한 결과로 보나 반응의 희석제로 작용하는 Al_2O_3 의 양에 따라 화학식에서 화학 양론적인 계수가 맞지 않는다. 열폭발의 경우, Al이 많을수록 그리고 반응온도가 높으며 희석제의 양이 적을수록, $K_2Cr_2O_7$ 의 Cr^{+6} 은 안정한 Cr_2O_3 의 Cr^{+3} 으로 환원되며 KAl_5O_8 와 $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$ 이 생성되었다. 자체전달반응에 의한 생성물은 열폭발 반응, 800°C에서의 반응결과와 같은 것으로 보아 반응에 의한 생성물상들은 반응방식과 시작온도에 따라 차이가 없었으나 생성물의 상대적인 양은 다른 것으로 Fig. 5에서 보여준다. 두 반응에 의하여 기대되는 생성물은 스피넬상으로 $M(Al, Cr)_2O_4$, MAl_2O_4 , MCr_2O_4 (M: 금속이온)이었으나 실제로 여기에서는 이와 유사한 것으로 알루미늄이 적게 첨가되는 경우에 생성물은 $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$ 형태로 수화물상으로 나타났다. 즉, 반응후 곧 생성물은 $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$ 를 많이 포함하지 않았으나 시간이 경과함에 따라

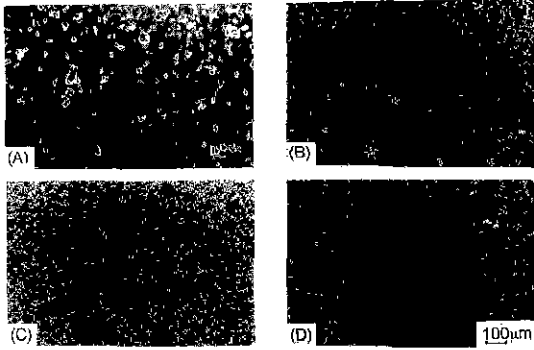


Fig. 6. (1) SEM photographs of microstructure of products obtained with two different combustion reactions: self propagating synthesis: (a) secondary image of products, and EDS X-ray images of the same area as (a), (b) chromium map (c) aluminum map (d) potassium map.

공기중의 수분물 포함하여 수화물을 형성하여 나타났다. 본 연구와 유사한 Al/Cr₂O₃계에서의 반응은



으로 나타나며, 식 (3)은 테르미트 반응으로 알려진 대표적인 반응으로, $\Delta H_f = -130 \text{ kcal/mole}$ 이며 단열온도는 1827°C 이다^{11,12)}. 이론상 이 반응의 생성물을 상온으로부터 2027°C 까지 올리는데 129 kcal/mole 이 필요하다. 따라서 반응동안 열 손실이 없다고 가정하면, 이 환원반응은 열 균형 측면에서 일어날 수 있다. 그러나, 실제로 산업체에서는 두 반응물을 반응조에 넣기 전에 약 550°C 으로 예열하여 반응을 시키고 있다¹³⁾. 이것은 본 연구의 열분석의 결과 Fig. 1의 발열반응의 온도는 809°C 이며, 식 (1)과 (2)의 반응에 있어서 Al_2O_3 의 1몰이 첨가된 경우에 열폭발 반응은 약 800°C 에서, 그리고 자체 전달반응 방식에서는 약 1100°C 에서 반응이 시작된것 등은 식 (3)에서의 약 550°C 에서 예열이 필요하다는 사

실과 관련된다. 이처럼 식 (1)과 식 (2)의 실험에 의한 단열온도는 식 (3)과 비교하였을 때, 낮은 온도로 측정된 것은 회석제로 첨가한 Al_2O_3 의 반응열 흡수의 영향으로 본다.

4.2. 두 연소반응 및 생성물의 물성비교

Fig. 6은 두 연소방식에 의한 생성물의 미세조직을 보여주고 있는데, Fig. 6(1)은 S410의 자체전달반응에 의한 생성물의 미세구조 조직과 EDS의 X선 분석에 의한 Cr, Al, K의 원소분석의 결과이다. 이 결과에 의하면 두 반응에 의한 큰 차이는 없었으나 Fig. 6(1)a에서 주로 아래 부분에 나타나 있는 약 $100 \mu\text{m}$ 크기의 입자는 Cr_2O_3 로 나타났다. 같은 시편 S410의 열폭발반응에 의한 생성물의 미세구조는 Fig. 6(2)에서 보듯이 생성된 Cr_2O_3 는 자체 전달반응에 의한 것보다도 그 크기가 더 크게 나타났다. 실제로 연소면의 전파속도는 Fig. 4의 결과처럼 두 연소 방식에서 크게 차이가 없었으나 자체 전달방식이 노내의 열폭발반응보다 약간 빨리 일어났다. 그러나 두 생성물의 미세조직의 다른 점은, 열폭발의 경우에는 사방의 발열체로부터 열이 전달되어 연소파가 전파되는 것과 자체 전달의 경우는 텅스텐 코일의 부분으로부터 수직의 한 방향으로 전달되는 연소파의 차이에 의하여 기인되는 것으로 본다.

반응형태에 따라 생성물의 부피변화에 차이가 있었다. Fig. 7은 Al의 2몰인 경우 합성체의 높이와 부피의 변화에 대한 것으로서 회석제의 첨가량이 증가함으로 열폭발반응의 경우에 그 변화가 증가되었다. W에 의한 자체 전달반응이 열폭발 반응의 경우보다 부피변화가 적었으며 알루미늄의 첨가량에 큰 변화를 보이지 않았다. 또한 열폭발 경우에 S420 조성의 합성체는 반응후 약 170%의 부피팽창이었으나 자체전달반응에서는 같은 조성에서 약 50% 팽창이 일어났다. 따라서 자체 전달반응이 열폭발의 경우보다 치밀한 조직을 얻을 수 있는 방법이었다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 연소파의 전달방향이 다른



Fig. 6. (2) thermal explosion: (a) secondary image of products, and EDS X-ray images of the same area as (a), (b) chromium map, (c) aluminum map.

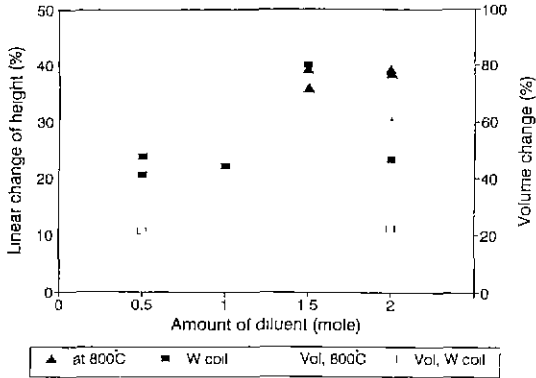


Fig. 7. Linear expansion change of height and volume expansion change of samples as a function of amount of Al_2O_3 produced by the thermal explosion at $800^\circ C$ and the self propagating synthesis for different mole ratio of diluent.

관계로, 반응이 일어나기 때문에 높이 및 부피 팽창이 큰 결과를 초래하였다. 연소후 높은 기공도는 반응이 식 (1)과 같이 생성물을 이론다면 식 (1)의 경우에 있어서 반응물과 생성물의 이론 밀도는 각각 $3.114 g/cm^3$ 와 $3.83 g/cm^3$ 으로 연소후에 부피의 변화가 없다고 가정하면, 미세조직은 이론적으로 약 19%의 기공을 갖게 된다. 또한 반응전 성형체의 밀도는 21%의 기공도를 갖고 있어 실제로 반응후 생성물은 Fig. 2d에서처럼 높은 부피팽창을 하게 된다. 그러나 본 연구의 조성체에 있어서 내화 재료로 응용하는데에는 높은 기공도를 감소하기 위해서 자체 반응과 동시에 외부로부터 성형체에 기계적 가압이 필요하다고 보며, 궁극적으로 바라는 마그-크롬 스피넬 구조의 내화물제조에는 본 연구의 결과를 이용하여 차후 반응물중의 $K_2Cr_2O_7$ 대신에 마그네슘 크롬 산화물을 이용하여 보고하고자 한다.

5. 결 론

1) 열폭발반응과 자체연소반응 방식에 따라 화합물상과 연소과의 전달형식이 달랐으며, 두 반응은 매우 빠르며(연소과 전달속도 : $0.4 \sim 1.2 mm/sec$) 격렬하여, 생성물인 Al_2O_3 를 회석제로 이용한 결과, 두 반응의 생성물은 K_2CrO_4 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , KAl_5O_8 와 $K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O$ 였다.
 2) 열폭발반응(노안에서 등온반응)은 $800^\circ C$ 이상에서 일어났으며, 자체전달반응은 약 $880 \sim 1530^\circ C$ 에서 반응이 일어났으며, 회석제의 Al_2O_3 의 양에 따라 큰 차이가 있었다.

3) 생성물의 결정상, 물성, 부피변화는 알루미늄 첨가량에 따라 현저히 변화하였으며, 생성물의 무게감량의 억제에 있어서 열폭발반응과 자체전달반응의 경우에 각각 1.5몰, 2몰의 Al_2O_3 의 첨가로 격렬반응을 제어할 수 있었다.

4) 생성물의 부피팽창을 억제하고 비교적 고밀도의 물성을 얻기 위해서는 자체전달반응과 동시에 외부로부터 생성물에 가압이 필요하였다.

REFERENCES

1. A.G. Merzhanov, "Self-Propagating High Temperature Synthesis: Twenty Years of Search and Findings," pp. 1-52 in *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, ed. by Z.A. Munir and J.B. Holt, VCH, N.Y. 1990.
2. Z.A. Munir and V. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-temperature Materials by Combustion," *Mater. Sci. Rep.*, **3**, 277-365 (1989).
3. K. Tamaki, "Damage of Magnesia-Chromite Brick in Secondary Refining Furnace," *Taikaabutsu*, **44**(2), 226-237 (1992).
4. T. Tada, K. Maeda and M. Koyama, "An Experimental on Compositions of Magnesia-Chromite Brick for AOD Tuyeres," *Taikaabutsu*, **44**(8), 471-472 (1992).
5. T. Yamamura, H. Sugimoto, K. Minato and K. Saito, "Improvement of Semi-rebonded Magnesia-Chrome Bricks," *Taikaabutsu*, **45**(8), 487-488 (1993).
6. K. Nobuhara, H. Sugiyama, M. Takemoto and A. Ohta, "Magnesia-spinel Brick for Cement Rotary Kila," *Taikaabutsu*, **46**(2), 83-84 (1994).
7. R.M. Evans, "Magnesia-alumina-spinel Raw Materials Production and Preparation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**, 59-63 (1993).
8. Z.A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by Self-propagating Combustion Methods," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 342-349 (1988).
9. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Self-propagating High-temperature Synthesis," *J. Mater. Sci.*, **27**, 6249-6273 (1992).
10. *Encyclopaedia Chimica*, Croma Pub. Co., Tokyo, 1984.
11. T. Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, McGraw-Hill, p.36, 1974.
12. V.I. Sumin and Y.N. Makurin, "Self-propagating High-temperature Synthesis. Combustion front, Dissemination and Structure," *Refractories*, 490-492 (1993).
13. O. Kubaschewski, and C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, p.214, 1979.