

Al₂O₃-C계 내화물에서 표면개질된 탄소의 산화특성

홍영호 · 김동한* · 심광보

한양대학교 세라믹공정 연구센터, 서울 133-791

*포철로재주식회사, 포항 730-140

(2000년 3월 17일 접수)

Antioxidation Characteristics of Surface-Modified Carbon in Al₂O₃-C Refractory

Young Ho Hong, Dong Han Kim* and Kwang Bo Shim

Ceramic Processing Research Center(CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*POSREC(Posco Refractories Co.,Ltd), Pohang 730-140, Korea

(Received March 17, 2000)

초 록

Al₂O₃-C계 내화물에서 Al 및 Si 분말을 동시에 첨가하여 고온에서 탄소의 산화거동을 분석하였다. 원료 분말로써 표면 개질된 인산염 탄소를 사용함으로써 원료의 혼합효과가 증진되고, 산화 억제 효과가 향상됨을 확인하였으며 특히, 1300°C 이상 고온에서의 탄소 산화 억제에 매우 효과적이었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Antioxidation characteristics of carbon at high temperature with the co-addition of Al and Si powder in Al₂O₃-C system refractory were analyzed. The use of surface-modified phosphate carbon as a starting material was found to be very effective in improving the mixing effect of raw materials and antioxidation behavior of carbon. In particular, this effect was dominant at higher temperatures than 1300°C.

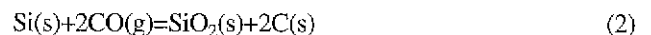
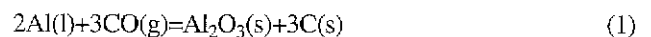
Key words : Antioxidation, Al₂O₃-C, Refractory, Surface-modified phosphate carbon

1. 서 론

Al₂O₃-C계 내화물은 낮은 열팽창율, 우수한 고온강도, 용융금속 및 slag에 대한 침식 저항성이 우수하여 제철, 제강 공업 등에 주로 사용되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나 이러한 우수한 특성이 탄소의 열전도성 및 물에 대한 낮은 젖음성(wettability)에 기인하는데, 600°C 이상의 공기분위기에서 내화물 내의 탄소가 쉽게 산화하여 그 우수한 특성을 충분히 발휘하지 못하는 결점을 갖고있다.⁵⁾ Al₂O₃-C계 내화물에 존재하는 탄소가 조업 중에 산화되어 소실되면, 그 부위를 통해 슬래그(slag)가 침투하고 골재를 손상시켜 Al₂O₃-SiO₂-CaO-FeO 혹은 Al₂O₃-CaO-FeO계 화합물을 생성하거나, 슬래그 침투 부위가 탈락되는 현상이 일어나므로 내화물의 수명에 악영향을 미친다.³⁾ 이러한 Al₂O₃-C계 내화물에서 탄소의 산화를 방지하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있는데,^{6,7)} 주로 Al, Si, Mg, AlSi, AlMg등과 같은 금속이나 금속합금 혹은 탄화물이나 질화물 등을 첨가하여 탄소의 산화를 억제하여 내화물의 사용수명을 향상시키고자 하는 것이다.⁶⁻¹⁰⁾

이때, 첨가된 금속분말은 내화물 중의 탄소와 반응하여 탄화물을 형성함으로써 조직을 치밀하게 하거나 주위의 CO(g)

를 환원시켜 C를 석출함으로써 내화물 소지(matrix)부를 강화하고 열간 강도, 내산화성, 내침식성 등을 향상시킨다고 보고되고있다.⁸⁻¹¹⁾ 이러한 금속 분말의 첨가에 따른 산화 억제효과로서는 1성분계 보다는 2성분계의 첨가가 효과적이라는 보고가 있다.^{15,16)} Al₂O₃-C계 내화물에 Al과 Si를 동시에 첨가하였을 때 Al의 융점은 660°C이고 Si의 융점은 1412°C로 이 경우 다음과 같은 화학 반응이 진행된다고 알려져 있다.



즉, 상기에 제시된 반응에 따라 내화물 표면에는 SiO₂ 성분의 보호 피막이 우선적으로 형성되며, 내부에서는 SiO₂, Al₂O₃ 및 C등의 석출로 기공 조직이 치밀화 된다.^{15,16)} 즉, 다성분계에서는 각각의 반응성 차이로 인하여 금속 분말의 탄화, 질화, 산화반응이 동시에 일어나지 않고 주위 분위기 및 온도에 따라 각각 작용하게 되어 보다 넓은 온도영역에서 산화 억제 효과가 지속된다. 또한 탄소의 내산화성과 물

에 대한 젖음성을 향상시켜 균일한 혼합효과를 위해 탄소의 표면을 개질 하였는데 탄소의 표면을 개질하기 위해서는 탄소의 표면에 계면 활성제 코팅, 금속 산화물과 금속 내화물의 미입자를 고착, 유기물 코팅 등 여러 방면으로 연구가 되고 있다.¹⁸⁻²³⁾ 특히 탄소의 내산화성을 향상시키기 위해서는 내산화성이 있는 물질로 탄소 입자의 표면을 막상으로 피복하여 조막성이고 친수성인 인산염을 이용하는 것이 가장 효과적이다.¹⁸⁾

본 연구에서는 Al₂O₃-C계 내화물내에서 Al과 Si 분말을 같은 무게비로 동시에 첨가하여 탄소의 산화 억제 효과를 관찰하고, 탄소원료로써 인산염으로 표면 개질한 인산염 탄소를 사용함으로써 Al₂O₃-C계 내화물에서 고온에서의 탄소 산화 방지 효과 및 균일한 혼합효과를 다양한 온도 범위에서 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 Al₂O₃-C 내화물을 제조하기 위하여 출발 원료로써 알루미늄이나 일본 Sinyo pure chemical의 평균입도 4 μm(순도>99%)의 α-Al₂O₃를 사용하고 탄소소제로서 일본 고순도화학의 평균입도 2 μm(순도>99.9%)를 사용하였다. 산화방지 효과를 고찰하기 위해 첨가한 첨가제로는 일본 고순도화학의 Al 금속분말(순도>99%), 일본 Junsei사의 Si 금속분말(순도>99%)을 사용하여 C를 17 wt%로 고정하고 금속첨가제를 동일한 비율로 각각 0, 1, 3, 7 wt%로 Al₂O₃와 치환하여 첨가하고 binder로 phenolic resin을 1 wt% 첨가하여 Table 1과 같은 batch 조성으로 하였다. 혼합된 원료는 24시간동안 ball milling을 한 후 직경 8 mm disc 형으로 1.5 ton/cm²하에서 일축가압으로 성형한 후, 70°C에서 12시간 동안 건조로에서 완전 건조하였다.

표면 개질된 인산염 탄소(PC) 원료는 인산염(일본 Shimakyu pure chemical, 순도>99%)을 시약용 탄소 입자 표면에 충분히 피복 함으로써 제조하였는데, 오산화인 환산으로 탄소에 대해서 5 wt%함유하도록 칭량하고 ethanol을 용매로 하여 24시간 동안 wet mill한 후 300°C에서 24 h동안 열처리하여 사용하였다.

각 첨가제의 산화방지 효과를 알아보기 위해 1100~1400 °C 온도 범위에서 1시간 동안 소성을 하였다. 소성 된 시편은 일반적으로 사용되는 탄소를 첨가한 경우(NC)와 인산염으로 표면개질을 한 탄소를 첨가한 경우를 비교하여 X-선

Table 1. Batch Composition of Starting Materials

	Batch Composition(wt%)				Particle size(μm)	Purity
	83	82	80	76		
Al ₂ O ₃	83	82	80	76	4	99
C	17	17	17	17	2	99.9
Al-Si	0	1	3	7	1	99

회절분석기(Rigaku사 D/max-C, Ni filter, 40KV-30 mA)로 상분석을 행하였으며, 시편의 산화층의 변화를 광학현미경으로 관찰하고, 소성한 시편의 단면을 주사전자현미경(Jeol, JSM-6340F)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인산염에 의한 탄소의 표면 개질

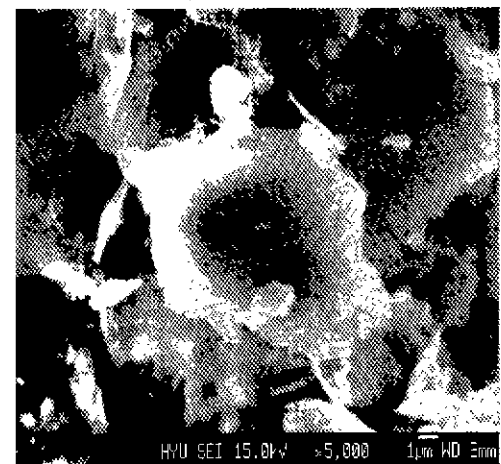
표면을 개질한 PC와 NC의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. NC의 경우는 판상을 이루고 있는 반면, PC의 경우는 인산염이 가열 처리로 인한 탈수 축합 반응으로 carbon 입자 표면과 인산염이 서로 결합되어 있음을 알 수 있다. 이러한 표면은 불용성을 유지하면서 물에 친수성으로 되어 젖음성(wettability)이 향상되어 원료를 혼합효과를 증진시켰다.¹⁸⁾

3.2. 소결 온도에 따른 탄소의 산화현상

Fig. 2는 Al₂O₃-C 내화물 시편에 Al과 Si 분말을 동일한



a) Normal carbon



b) Phosphate carbon

Fig. 1. Surface morphology of carbon.

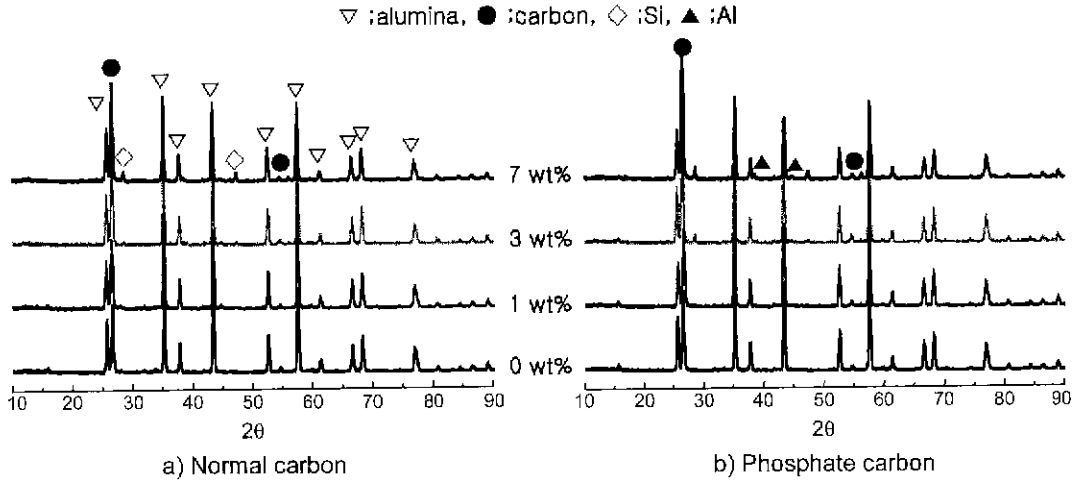


Fig. 2. XRD patterns of specimens sintered at 1100°C for 1 h.

비율로 첨가 후 1100°C에서 1시간 소결한 시편을 XRD로 분석한 결과이다. NC와 PC의 경우 모두 금속첨가제의 양이 증가할수록 탄소의 회절 강도가 다소 증가하지만 첨가제를 사용하지 않았을 경우와 비교하면 첨가제의 효과는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 즉 이 온도에서는 탄소가 산화가 안되고 NC와 PC의 차이가 없음을 알 수 있다. Fig. 3은 1200°C에서 소결한 시편의 X-선 분석 결과로서 이 경우 또한 첨가량의 증가에 따라 탄소의 산화 방지 효과가 증진됨을 알 수가 있으며 특히, NC의 경우 3 wt%이상 첨가되었을 때 산화 방지 효과가 나타났으나 PC의 경우는 0 wt%부터 산화가 억제되고 첨가제의 첨가량이 증가할수록 그 효과가 향상됨을 알 수 있었다. Fig. 4는 1300°C에서 소결한 시편으로 먼저 NC를 사용한 경우 첨가제를 첨가하지 않은 경우에는 탄소가 완전히 산화되었으나 3 wt%이상의 첨가제를 첨가 할 때 첨가량이 증가할수록 산화억제 효과가 현저히 증가함을 알 수 있으며, PC의 경우에는 1 wt%이상의 첨가제를 첨가하였을 경우에도 탄소의 산화억제 효과가 증

가됨을 보여준다. 이는 PC가 미량의 금속첨가제의 첨가에도 탄소의 산화방지 효과가 NC보다 우수함을 보여주고 있다. Fig. 5는 1400°C에서 소성한 경우인데, NC를 사용하였을 경우 7 wt%의 첨가제를 첨가하였을 때 비로소 탄소의 산화가 억제되었으나 PC를 사용하였을 경우에는 3 wt%이상 첨가제를 첨가하였을 때 탄소의 산화를 억제하는 것으로 확인되었다. 이는 탄소의 표면개질을 통하여 젖음성과 내산화성을 향상시키는 연구보고와 일치하는 것으로 판단되었다.¹⁸⁻²³⁾

산화 억제기구는 첨가한 금속이 탄소보다 넓은 온도 범위에서 산소와 친화력이 좋아서 쉽게 반응하여 SiO₂, mullite, Al₄C₃ 상이 NC 및 PC의 두 영역 모두에서 확인이 되었다. 한편, PC를 사용한 시편에서 첨가제를 첨가하지 않았을 경우에는 carbon과 표면에 처리된 인산염의 반응으로 인하여 calcium aluminum oxide상(CaAl₁₂O₁₉)이 생성되고 첨가량이 증가함에 따라 X-선 회절강도가 감소됨을 확인 할 수 있었다.

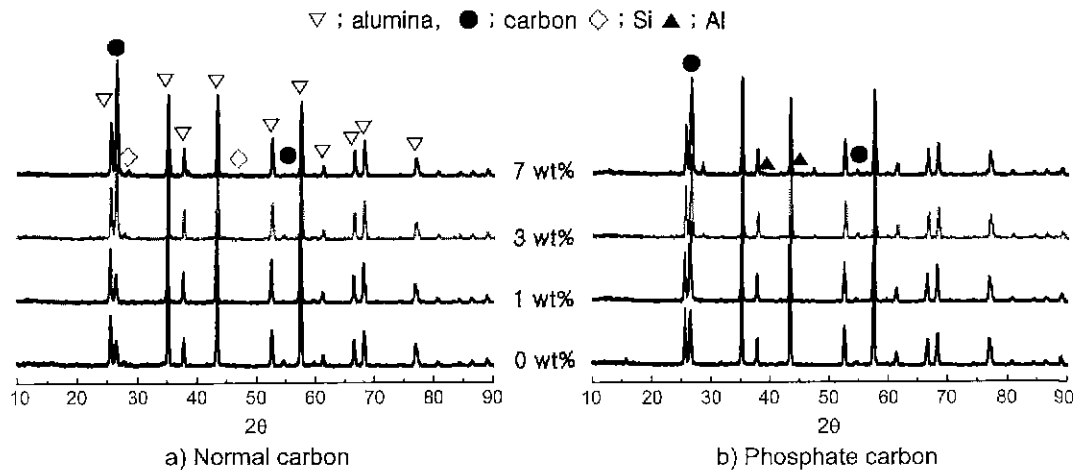


Fig. 3. XRD patterns of specimen sintered at 1200°C for 1 h.

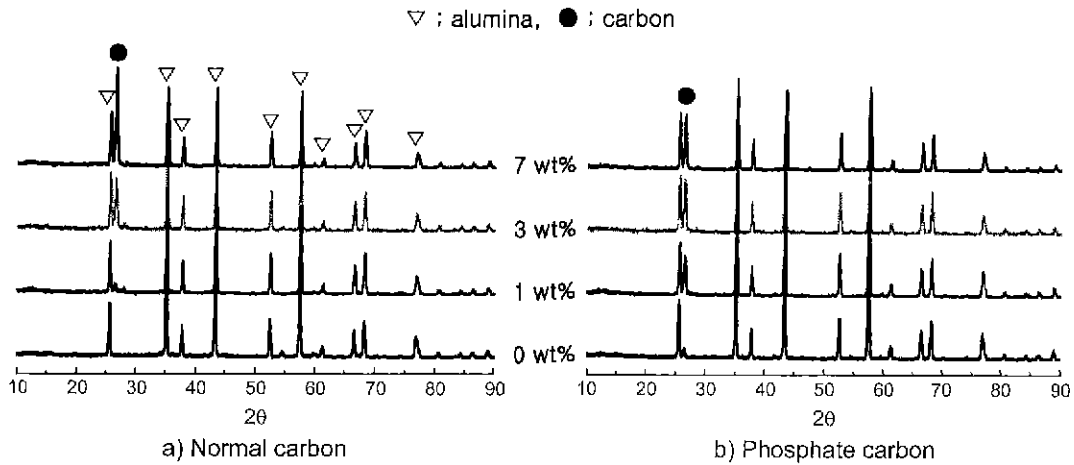


Fig. 4. XRD patterns of specimen sintered at 1300°C for 1 h.

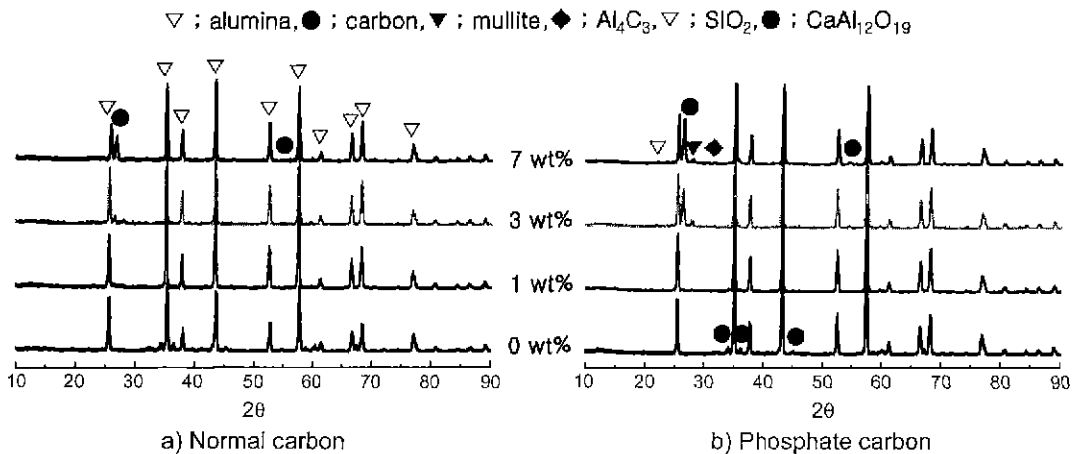


Fig. 5. XRD patterns of specimen sintered at 1400°C for 1 h.

3.3. 첨가제의 양에 의한 산화 현상

Fig. 6은 1300°C에서 1시간 소결한 시편의 단면을 보여주는 광학현미경 사진이다. 금속 첨가제의 양이 증가함에 따라 시편의 산화 층이 감소하는 것을 확인 할 수가 있다. 이러한 현상은 Fig. 7에 나타난 SEM사진에서 더욱 확실하게 알 수가 있는데 산화층은 중앙 부분과 비교하여 상당히 porous 미세구조를 보여주고 있다. 이는 탄소의 산화로 생긴 일산화탄소가 gas상으로 되어 시편의 바깥으로 빠져나간 현상을 보여주고 있다. 시편안쪽의 검은 부분은 Al_2O_3 상과 판상의 탄소를 확실하게 보여주고 있으며 이러한 양쪽의 phase boundary가 상당히 sharp함을 나타내었다. 이러한 탄소의 산화 억제현상은 금속의 산화로 인하여 산화물이 형성되고 이렇게 형성된 산화물이 내화물 내의 기공을 막아 탄소의 산화 확산을 억제하고 재료내의 일산화탄소 분압이 전체 분압을 차지하게 되어 더 이상의 탄소의 산화를 방지하게 되는 것으로 사료된다.^{15,16)}

Al_2O_3 -C계 내화물에서의 Al과 Si의 첨가에 따른 탄소의 산화방지 효과를 정량화하기 위하여 탄소의 산화로 인한 중

량감소를 측정하여 산화속도 상수 k 값을 결정하고 Arrhenius식을 이용하여 탄소의 산화에 필요한 활성화 에너지¹⁷⁾를 구하여 Fig. 8에 나타내었다. 금속 첨가량이 증가할수록 탄소의 활성화 에너지도 증가하는 것으로 보아 탄소의 산화가 억제됨을 확인 할 수 있었다.

Fig. 9는 금속 첨가제의 비율에 따라 시편의 무게감소를 온도별로 도시한 그래프이다. 800~1200°C까지는 시편의 탄소의 산화에 의한 무게감소가 동일온도에서 첨가제를 첨가하지 않았을 때와 비교하여 첨가제의 양에 따라 완만히 감소되는 것을 보여주어 첨가제에 의한 내산화성 효과를 나타내고 있으며 1300°C 이상 시편에서는 1 wt%의 첨가제의 첨가로 인해 급격히 무게 감소가 저하되고 첨가량의 증가에 따라 현저히 감소됨을 확인 할 수 있어 첨가제에 의한 내산화성의 효과가 1300°C 이상 고온에서 미량의 첨가제의 첨가에 따라 더욱 분명히 나타남을 보여주고 있다. 이는 1300°C 이상의 고온에서 Al(용융점 660°C)과 Si(용융점 1412°C)가 탄소보다 산소와 친화력이 좋아 저온영역에서는 Al이 고온 영역에서는 Si가 지배적으로 산화되어 산화물을 형성함으로

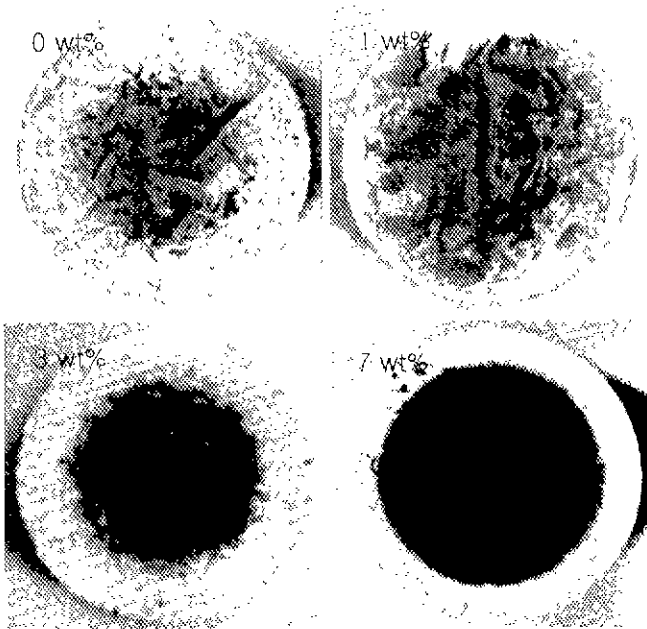


Fig. 6. Optical micrographs showing the oxidized layers of the samples with the amounts of Al and Si co-additives sintered at 1300°C for 1 h.

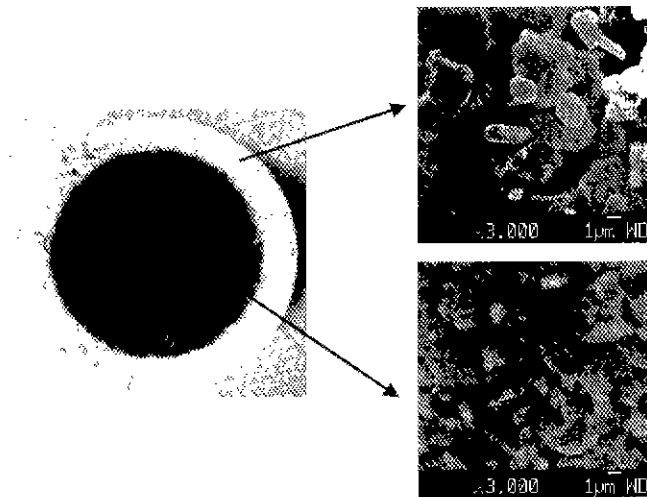


Fig. 7. Microstructures of specimen sintered at 1300°C for 1 h.

써 내산화성 효과를 나타낸 것으로 사료된다.^{11,14-16)}

실제로 고온에서 탄소의 산화 이외에도 Si 및 Al의 산화, 결합제 분해 등이 진행되므로 측정된 무게 감소율이 탄소의 산화율과 일치하지는 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

Al₂O₃-C계 내화물에 Al과 Si를 동일한 비율로 첨가할 때, 인산염 탄소를 원료분말로 사용한 경우 산화억제 현상을 관찰한 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1. Al₂O₃-C계 내화물에서 첨가물에 의한 산화는 Al 및

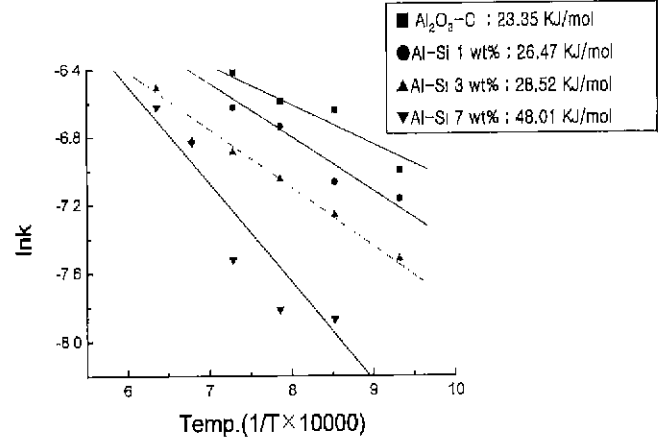


Fig. 8. Activation energies for oxidation in Al₂O₃-C(Al-Si).

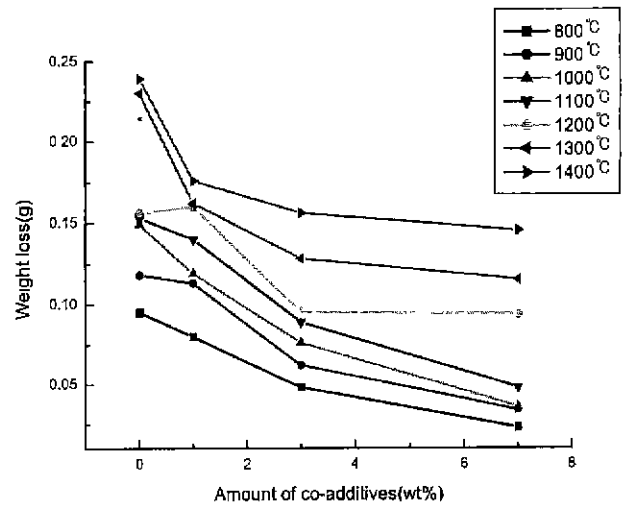


Fig. 9. Weight loss of specimen with amount of co-additives for various sintering temperatures.

Si 첨가량이 증가할수록 억제되었는데, 특히 인산염으로 coating하여 열처리로 탈수 축합 반응으로 인한 표면 개질 탄소를 사용한 경우, 특히 1300°C 이상 고온에서 내산화성이 비례적으로 증가함을 확인하였다.

2. 시편의 산화층 경계면에서 바깥 부분에서는 탄소가 CO(g)상으로 산화되어 channel을 통해 밖으로 빠져나감으로써 porous한 미세구조를 보여주고 중앙 부분은 치밀한 구조를 보여주며 이들의 경계가 뚜렷한 boundary를 형성하고 있다. 따라서 산화방지 효과는 Al(l)과 Si(s)가 CO(g) 및 O₂와의 반응으로 인하여 산화물을 형성하여 탄소의 산화를 방지한다고 판단되어진다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 과학기술부 · 한국과학재단 우수연구센터 지원으로 수행하였음.

REFERENCES

1. C. F. Chan, B. B. Argent and W. E. Lee, "Influence of Additives on Slag Resistance of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C Refractory Bond Phases under Reducing Atmosphere." *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(12), 3177-3188 (1998).
2. H. Taira, J. Nakao, Y. Nakamura and T. Matsui, "Effect of MgO addition to Al_2O_3 -SiC-C Bricks," *Taikabutsu*, **47**(8), 405-406 (1995).
3. H. Nishio and A. Matsuo, " Al_2O_3 -SiC-C Bricks for Torpedo Car," *Taikabutsu*, **47**(4), 167-176 (1995).
4. S. Yoshida, S. Hayashi, K. Nonobe, H. Takahashi and A. Watanabe, "Influence of Particle Size of Silicon Carbide on some Properties of Al_2O_3 -SiC-C Brick," *Taikabutsu*, **46**(8), 305-311 (1994).
5. J. Yu and A. Yamaguchi, "Crystallization and Oxidation Behavior of Carbon from Phenolic Resin in MgO-C and Al_2O_3 -C Refractories," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 274-277 (1995).
6. S. Hanagiri, T. Harada, S. Aso, S. Fushihara, H. Yasui, S. Takanaga, H. Takahashi and A. Watanabe, "Effect of the Addition of Metal and CaB_6 to Magnesia Carbon Bricks for Converters," *Taikabutsu*, **44**, 490-498 (1992).
7. 出口明良, "炭素含有耐火物の 特性과 新展開," The 8th Refractories Symposium of the Korean Ceramic Society, pp. 1-7, November 1993.
8. A. Watanabe, H. Takahashi, S. Takanaga, N. Goto, K. Anan and M. Uchida, "Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks," *Taikabutsu*, **38**, 740-746 (1986).
9. S. Hayashi, S. Takanaga, H. Takahashi and A. Watanabe, "Behavior of Boric Compounds Added in MgO-C Bricks," *Taikabutsu Overseas*, **11**, 12-19 (1991).
10. S. Zhang and A. Yamaguchi, "Effect of Al_4SiC_4 Addition to Carbon-Containing Refractories," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(3), 235-239 (1995).
11. C. Taffin and J. Poirier, "The Behavior of Metal Additives in MgO-C and Al_2O_3 -C Refractories," *Interceram*, **43**(5), 354-359 (1994).
12. S. Aso, S. Harada, S. Fujihara, T. Hokii, M. Tanaka and A. Tsuchinari, "Improvement of Al_2O_3 -SiC-C Brick for Torpedo Ladle," *Taikabutsu*, **43**(6), 275-283 (1991).
13. T. Hirata, K. Nakamoto and E. Tanima, "Reaction between Spinel Aggregates and SiC, C, SiO_2 Powders," *Taikabutsu*, **47**(2), 66-72 (1995).
14. J. Yu and A. Yamaguchi, "Mechanism of Metal Precipitating in Alumina Grain in Sintered Al_2O_3 -C," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(4), 370-373 (1995).
15. A. Yamaguchi, "Behavior of SiC and Al added to Carbon-containing Refractories," *Taikabutsu*, **35**, 617-622 (1983).
16. A. Yamaguchi, "Affects of Oxygen and Nitrogen Partial Pressure on Stability of Metal, Carbide, Nitride and Oxide in Carbon-containing Refractories," *Taikabutsu Overseas*, **7**(1), 4-13 (1987).
17. K. Ichika, H. Nishio and Y. Hoshiyama, "Improvement in the Oxidation Test of MgO-C Bricks," *Taikabutsu*, **45**, 128 (1993).
18. 日本國特許廳(Jpn.), 新日本製鐵株式會社 東京都千代田區大町2丁目6番3號, 特開平8-143371 (1996. 6. 4).
19. H. Kawasaki, J. Yoshitomi, H. shikano and T. Hayashi, "Surface Treatment of Graphite for Monolithic Refractories," *Taikabutsu*, **41**(2), 72-74 (1989).
20. S. Sakamoto and Y. Ono, "Graphite Containing Unshaped Refractories," *Taikabutsu*, **45**(2), 77-82 (1993).
21. J. Yu, S. Ueno, K. Hiragushi and Y. Mizota, "Improvement in Flowability, Oxidation Resistance and Water Wettability of Graphite Powders by TiO_2 Coating," *Taikabutsu*, **48**(10), 533-534 (1996).
22. 日本國特許廳(Jpn.), 川崎製鐵株式會社 兵庫縣 戶市區北本町通1丁目1番28號, 特開平8-143373 (1996. 6. 4).
23. 日本國特許廳(Jpn.), トーカロ株式會社 兵庫縣 戶市東區深江北町4丁目13番4號, 特開平8-143385 (1996. 6. 4).