

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C계 내화물에서 알루미늄 금속분말의 산화억제 메카니즘

류정호, 임창성\*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

\*한서대학교 재료공학과, 서산, 356-820

## Antioxidation mechanism of Al metal powders on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractory

Jeong Ho Ryu, Chang-Sung Lim\* and Keun Ho Auh

*Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

*\*Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea*

요 약 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C계 내화물에 Al 금속분말을 첨가하여 800°C에서 1400°C의 온도영역에서 탄소의 산화억제 메카니즘을 조사하였다. 탄소의 산화는 Al 금속분말을 5 wt% 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al 시편에서 억제되었으며, 시편의 표면과 내부계면에 탄소가 비교적 균일하게 분포되어 있었다. Al-C 시편의 조성에서 중간생성물인 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 및 AlN이 800-1200°C의 온도범위에서 존재하였으며, 1400°C 이상의 고온에서 모두 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하였다. 1000°C에서 1시간 가열한 Al-C 시편에서 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>의 생성과 관계있는 cavity structure가 관찰되었다. 열역학적 고찰을 기초로 하여 산화억제 효과와 관계있는 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 와 AlN의 생성, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 전이, C(s)의 형성 등이 논하였다.

Abstract Antioxidation mechanism of Al metal powders on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractory was investigated in temperature range from 800 to 1400°C. The addition of 5 wt% Al metal powders suppressed the oxidation of carbon in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C sample. The carbons were distributed uniformly on the surface and the interface of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al. Reaction products of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> and AlN were found with a composition of Al-C at temperatures between 800 and 1200°C and transformed to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above 1400°C. Cavity structures related to the formation of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> were observed for the Al-C after heating at 1000°C for 1 hour. Thermodynamic mechanism

was considered to discuss the formation of  $Al_4C_3$ ,  $AlN$  and their transformation to  $Al_2O_3$ , which leads to the effect of oxidation resistance.

## 1. 서 론

내화물에 있어서 균열의 발생은 그 품질이나 내구성에 미치는 영향이 크므로 균열의 시험방법, 발생기구 및 균열 저항성이 큰 내화물의 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 내화물에 발생하는 균열은 여러가지 상황에서 발생하지만 크게 나누면 제조시에 발생하는 균열과 사용할 때에 발생하는 것으로 나눌 수 있다. 제조시에 발생하는 균열은 주로 성형, 건조, 소성과정에서 발생하기 쉽다. 사용할 때에 생기는 균열은 내화물이 열을 받아 열응력에 의하여 성형체 또는 구조체가 균열이 생겨 편상으로 얇게 갈라지는 현상으로 spalling이라고 부르며 spalling은 발생기구에 따라 내화물이 급열, 급냉될 때 표면과 내부의 온도차로 인한 열팽창에 기인한 열적 spalling, 열을 받는 부분과 구조체에 접하는 부분에서의 온도차이에 의해 발생하는 기계적 응력에 기인한 기계적 spalling, 내화물이 용융금속 및 슬래그 등의 외래성분과 반응하여 가열면에 변질층이 형성되어 변질층의 수축, 변질층과 미변질층의 팽창계수의 차에 의하여 균열이 발생하여 박리하는 구조적 spalling으로 나눌 수 있다[1].

이러한 spalling 현상을 방지하기 위하여 여러가지 물질들을 내화물에 첨가되게 된다. 이때 첨가물을 첨가하여 제조한 내화물은 낮은 열팽창률과 우수한 열전도성 및 높은 열충격저항성을 가져야 하고 slag와 molten metal에 대한 wettability가 낮아야 한다. 이러한 특성을 나타내기 위하여 대표적인 첨가물로서 탄소와 탄화규소를 사용하고 있다.

탄소를 함유한  $Al_2O_3$ -C계 내화물은 내spalling성 뿐만아니라 내침식성과 슬래그 저항특성 및 열충격저항성이 우수하여 철강공업에서 널리 사용되고 있다[2,3]. 그러나 고온에서 탄소가 산화되어 그 우수한 특성을 발휘할 수 없게 되는 단점이 있다. 따라서  $Al_2O_3$ -C계 내화물 제조에 있어서 탄소의 산화를 방지하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔고, Al, Si, Mg, AlSi, AlMg와 같은 금속 혹은 금속의 합금, 또는 SiC,  $B_4C$ ,  $Si_3N_4$  등의 탄화물, 질화물들을 첨가하여 탄소의 산화를 억제하고자 하는 연구가 진행되고 있다[4-8]. 특히, 고온에서 Al 금속분말은 gas상 형성이 용이하며 매우 활성적이고 탄소보다 산화친화력이 강하고, 연소 및 기화후 탄화물, 질화물 및 산화물을 형성하기 때문에  $Al_2O_3$ -C계 내화물에 있어서 Al 금속분말의 산화억제 메카니즘에 대한 연구가 절실히 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 Al 금속분말을 이용하여  $Al_2O_3$ -C계 내화물에서의 탄소 산화억제 메카니즘을 조사하였다.  $Al_2O_3$ -C,  $Al_2O_3$ -C-Al 조성의 내화물 시편을 제작하여 800-1400°C 영역의 산화양상을 관찰하고, Al 금속분말의 산화억제 효과를 조사하였다. Al과 C 간의 반응관계를 좀 더 명확히 알아보기 위하여 Al과 C를 각각 33 : 67 wt%로 혼합한 Al-C 시편에서 생성되는 중간생성물을 분석하여 Al 금속분말의 산화억제 효과와의 관련성을 고찰하였고, 표면과 내부의 잔류탄소와 중간생성물과 관련된 미세구조를 조사하였다. 또한, Al-C-N-O계에서의 열역학적 고찰을 기초로 하여 Al 금속분말이 중간생성물

을 거쳐 최종생성물로 전이하는 과정에서의 산화억제 효과를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

출발원료는 먼저 탄소소재로서 일본 Kanto사의 인조 graphite(순도>98%), fused alumina(순도>99%)를 사용하였으며, 산화방지제로서 직경 50  $\mu\text{m}$  이하의 고순도(>99%) Al 금속분말을 사용하였다. Table 1에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al, C-Al 시편들의 조성을 나타내었다. 상용되고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C계 내화물 조성에서의 금속 Al의 산화 방지효과를 조사하기 위하여 graphite를 17.5%로 고정하고 Al을 첨가하지 않은 조성인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C 조성과, Al을 5 wt% 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al 조성을 준비하였다. 또한 내화물내에서의 미세구조와 중간생성물의 보다 명확한 확인을 위하여 Al과 graphite를 33 : 67 wt%로 혼합한 Al-C 조성을 준비하였다.

성형체 제작을 위해 먼저 출발원료를 각각의 조성비로 정확히 칭량한 다음 알루미늄나뭇잎을 사용해 건식으로 48시간 동안 혼합하였다. 혼합된 원료를 금속 몰드를 사용하여 1.5 ton/cm<sup>2</sup>의 일축가압으로 성형한 다음, 성형된 시편을 10×10×10 mm로 cutting하였다.

Table 1  
Compositions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al and Al-C samples

Sample	Composition(wt%)		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	Al
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C	82.5	17.5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C-Al	77.5	17.5	5
Al-C		67	33

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al 시편과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C 시편에서의 탄소의 산화양상을 비교하기 위하여 성형된 내화물 시편들을 thermogravimetric analysis (TGA)를 사용하여 공기분위기에서 탄소의 산화로 인한 시편들의 중량감소를 측정하였다. TGA 측정시 온도 상승속도는 10°C/min로 고정하였다. 각 온도영역에서의 Al과 C의 반응생성물을 확인하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C, Al-C 내화물 시편들을 10°C/min의 승온속도로 800, 1000, 1200, 1400°C에서 각각 10°C/min의 속도로 1시간 가열한 후, 가열로 속에서 냉각하였다. 가열한 내화물 sample의 표면을 X-ray 회절분석을 사용하여 반응생성물을 확인하였고 광학현미경(OM) 및 주사전자현미경(SEM)으로 sample의 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화상태 및 반응생성물

Fig. 1에 탄소의 산화로 인한 중량감소를 알아보기 위한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C, Al-C 시편들의 TGA 측정곡선 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al 시편과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C 시편 모두 600°C에서 800°C 근처 영역에서 탄소의 산화로 인한 급격한 중량감소가 일어났으나, 800°C 이후에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C-Al 시편의 산화율은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>C 시편에 비해 감소하는 경향을 보였다. 여기에서 Al 금속분말의 산화억제 효과는 주로 800°C이상의 온도에서 일어나는 것으로 추정할 수 있다. Al과 C를 각각 33 : 67 wt%로 혼합하여 제작한 Al-C sample의 경우에 약 900°C까지는 중량이 계속 감소하다가 950-1050°C 근방에서 급격히 상승하는 것을 알 수 있는데, 이것은 XRD 측정결과, Al이

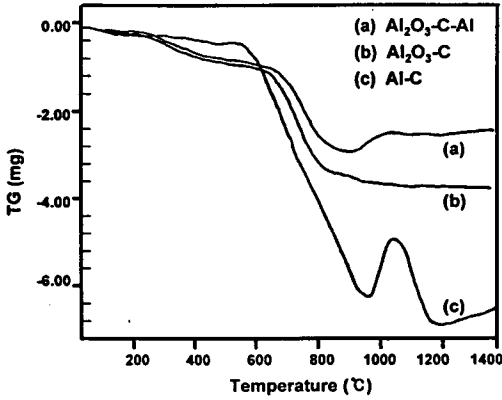


Fig. 1. Weight loss of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and (c) Al-C.

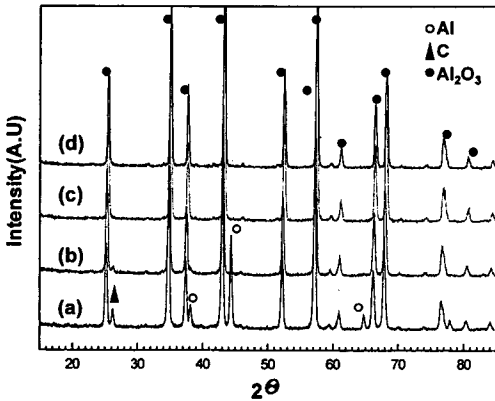


Fig. 2. XRD patterns of Al-C system after heating for 1h at a temperature of (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C and (d) 1400°C, showing the reaction products of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, AlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

공기중의 질소와 반응하여 생성된 AlN(s)과 산소와 반응하여 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)에 의한 중량증가로 판단된다.

Fig. 2는 Al과 C의 반응생성물을 좀더 정확히 확인하기 위하여, 800°C에서 1400°C까지 1시간씩 가열한 Al-C 시편의 표면을 XRD patterns으로 보여준다. 800°C에서 Al, C<sub>3</sub>상과 AlN상의 peak가 나타나 900°C에서

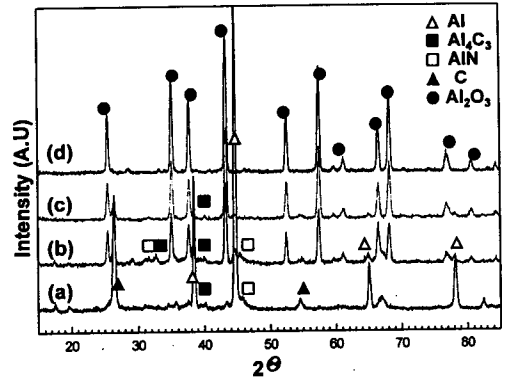


Fig. 3. XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al system after heating for 1h at a temperature of (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C and (d) 1400°C, showing the reaction product of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above 1400°C.

최대의 강도를 나타내었다.

그러나 1200°C 이상에서는 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>상과 AlN 상의 peak가 거의 사라지고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상의 peak가 강해져 1300°C 이상에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일상의 peak만이 존재하였다. 또한 Al의 peak도 1300°C 이상에서는 나타나지 않아 Al이 1300°C 이하에서 모두 반응한 것으로 알 수 있었다. Fig. 3에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al의 반응양상을 확인하기 위하여 800°C에서 1400°C까지 1시간씩 가열한 XRD pattern을 나타내었다. Fig 3에서 온도가 상승함에 따라 Al의 peak줄어들키고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak가 증가하는 것을 확인할 수 있어서 금속 Al이 중간생성물을 거쳐 최종적으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 생성되는 것으로 추정할 수 있었다. 따라서 Al-C시편과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al 내화물 시편의 XRD 측정 결과로 보아 탄소와 Al을 첨가하여 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al계 내화물이 가열될 때 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>와 AlN의 중간생성물이 800°C에서 900°C 사이에서 형성되기 시작하고, 온도가 증가함에 따라 점차 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단일상으로의 반응이 진행됨을 알 수

있다.

### 3.2. 미세구조

Fig. 4는 1200℃에서 1시간 가열한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al 시편의 표면을 광학현미경으로 관찰한 것이다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 내화물의 표면에서는 탄소가 모두 산화되어 백색의 표면만을 관찰할 수 있었으나(Fig 4(a)), Al을 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al시편에서는 산화되지 않고 남아있는 탄소가 표면에 반점과 같은 형태로 비교적 균일하게 분포되어 있었다.

Fig. 5에는 1200℃에서 1시간 가열한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al 시편의 자른 단면을 나타내었다.

관찰한 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 시편들은 내부의 탄소 잔류층과 표면부분의 산화층이 뚜렷이 구별되었으나(Fig. 5(a)), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al 시편들은 산화층에서도 반점형태의 잔류탄소가 관찰되어(Fig. 5(b)) Al 금속분말의 산화억제효과를 확인할 수 있었다.

Fig. 6에는 1000℃에서 1시간 가열한 Al-C 시편의 내부에서 관찰된 cavity structure를 보여주고 있다. 이러한 cavity structure는 Yamaguchi 등이 보고[9]한 바와 같이, Al(l)이 C(s)와 반응하여 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)가 생성되는 과정과 관련이 있다.

Al(l)이 탄소와 반응하여 먼저 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(녹는점 2977 K [10])를 생성하게 되는데, 생성된 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>는 Al(l) 주위에 보호층으로서의 역할을 하게 된다.

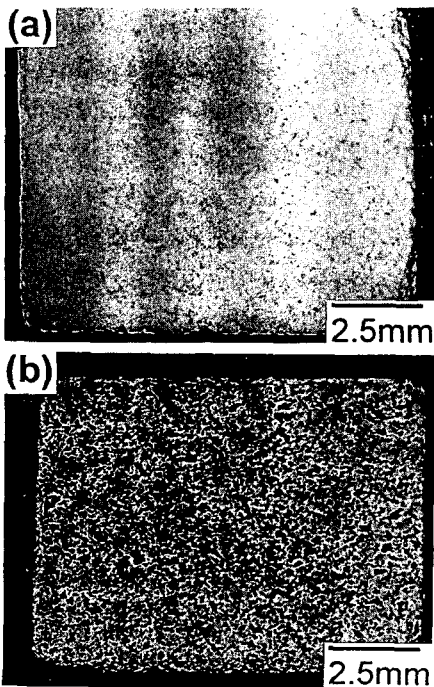


Fig. 4. Optical microscopy surface morphology of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al after heating at 1200℃ for 1 h.

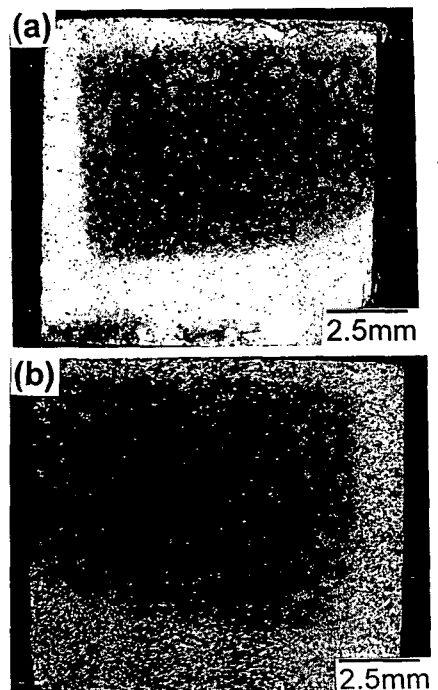


Fig. 5. Cross-sectional optical micrograph of (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C and (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Al after heating at 1200℃ for 1 h.



Fig. 6. SEM of Al-C after heating at 1000 °C for 1h showing the cavity structure related to the formation of  $Al_4C_3$ .

온도가 상승하면서  $Al(l)$ 과  $Al_4C_3$ 는 부피 팽창을 하게 되고, 이때  $Al(l)$ 의 부피팽창률이  $Al_4C_3$ 보다 크기 때문에  $Al_4C_3(s)$ 층이 무너지면서 cavity structure를 형성하게 된다 [11]. 따라서 이러한 cavity structure에 의하여  $Al_2O_3$ -C-Al 내화물에서 중간생성물인  $Al_4C_3(s)$ 가 생성되는 것을 간접적으로 알 수 있다.

### 3.3. 열역학적 고찰

공기분위기에서  $Al_2O_3$ -C계 내화물에 포함된 탄소는 600-700 °C에서 산화가 시작되어  $CO(g)$ ,  $CO_2(g)$ 를 생성하게 되며, 온도가 상승하면  $CO(g)$ 의 부분압이 증가되어 1000 °C 이상에서  $CO(g)$ 의 분압이 대부분을 차지하게 된다. 따라서, 증가된  $CO(g)$ 는 내 화물의 hot face로 확산하게 되고 내부기공을 채우게 된다.

이러한 조건에서 내화물 주위와 내부 기공에서의  $CO(g)$ 의 부분압은 약  $1.013 \times 10^5$  Pa(1atm)로 생각할 수 있다[12].  $Al_2O_3$ -C-Al 내화물에서 Al은 내화물에 포함된 C, 공기중의  $O_2$ ,  $N_2$ 와 반응하기 때문에 Al-C-N-O

계의 반응관계에 대한 고찰이 필요하다.

Al-C-N-O system에서 존재할 수 있는 대표적인 응축상에는  $Al(l)$ ,  $C(s)$ ,  $Al_4C_3(s)$ ,  $AlN(s)$ ,  $Al_2O_3(s)$ 가 있다[13,14]. Table 2에 각 물질의 JANAF 열역학 data[15]에서 계산된 1200, 1400, 1600, 1800 K에서의 평형 반응식의 평형상수값을 나타내었다. Fig. 7에는 Table 2의 평형상수값을 바탕으로 1600 K에서의 Al-C-N, Al-C-O, Al-C-N-O system에서의 응축상간 상평형도를 나타내었다. 응축상들간의 상평형 관계는 1200-1800 K에서 서로 비슷한 양상을 나타내므로 1600 K에서의 반응 양상으로  $Al_2O_3$ -C-Al에서의 산화역제 메카니즘을 고찰하고자 한다.

#### 3.3.1. 중간생성물의 생성반응

$Al_2O_3$ -C계 내화물에 첨가된  $Al(s)$  분말은 660 °C에서 액상이 생성되기 시작하고, 주위의  $C(s)$ 와 반응하여  $Al_4C_3(s)$ 가 형성된다 [16]. 이 반응은 주로  $Al(l)$ 과  $C(s)$ 의 직접 접촉에 의해 진행되며, 형성된  $Al_4C_3(s)$ 는 탄소를 산화로부터 보호하는 보호층의 역할 [9]을 하게 된다. 또한 Al은 대기중의  $N_2$ 와 서로 반응하여  $AlN(s)$ 을 형성하는 반응이 일어난다. Fig. 7에서 보면 대기중의 질소의 부분압은  $Al(l)$ 과  $AlN(s)$ 의 평형부분압( $\log P_{N_2} = -9.272$  or  $P_{N_2} = 5.35 \times 10^{-10}$  atm)보다 크므로  $Al(l)$ 은 대기중의  $N_2$ 와 반응(식(2))하여  $AlN(s)$ 이 내화물내에 생성되게 된다.

$Al_4C_3(s)$ 와  $AlN(s)$ 의 평형반응식은 다음의 식(1), (2)와 같다.

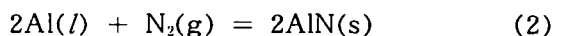


Table 2

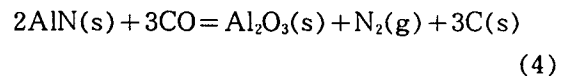
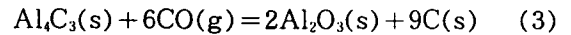
Reaction expressions and their log(Kp) between the condensed phases in Al-C-N-O system [14]

Reactionexpressions	logKp			
	1200K	1400K	1600K	1800K
C(s)=C(g)	-22.953	-18.493	-15.150	-12.552
4Al(l)+3C(g)=Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)	75.429	60.406	49.142	40.385
4Al(l)+3O <sub>2</sub> (g)=2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	111.748	91.724	75.980	63.754
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+3O <sub>2</sub> (g)=2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+3C(g)	37.319	31.318	26.838	23.369
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+3O <sub>2</sub> (g)=2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+3C(s)	106.178	86.797	72.288	61.025
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+6CO(g)=2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+9C(g)	49.304	34.171	22.884	14.159
2Al(l)+N(g)=2AlN(s)	16.406	12.326	9.272	6.900
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+2N <sub>2</sub> (g)=4AlN(s)+3C(g)	-42.617	-35.754	-30.598	-26.585
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+2N <sub>2</sub> (g)=4AlN(s)+3C(s)				
4Al(s)+3O <sub>2</sub> (g)=2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+2N <sub>2</sub> (g)	26.242	19.725	14.852	11.071
2AlN(s)+3CO(g)=Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+3C(s)+N <sub>2</sub> (g)	79.936	67.072	57.436	49.954
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (s)+2N <sub>2</sub> (g)=4AlN(s)+3C(g)	11.531	7.223	4.016	1.544

3.3.2. 중간생성물에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로의 반응

3.3.1절에서 Al 금속분말이 탄소 및 질소와 반응하여 중간생성물인 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)와 AlN(s)을 형성하는 반응에 대해 고찰하였다. XRD 측정시 이러한 중간생성물은 1200°C까지 나타나고 그 이상의 온도에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)의 상만이 나타나는 것으로 보아 중간생성물들이 1200°C 이상의 온도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로 전이하는 반응이 일어나는 것으로 사료된다. Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로 전이하는 반응은 Fig. 7의 Al-C-N-O system에서 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)가 동시에 존재하기 위한 CO(s)의 평형 증기압은  $\log P_{CO} = -3.814$  ( $P_{CO} = 1.53 \times 10^{-4}$  atm)이다. 이 부분압보다 높은 CO(g)의 분위기하에서는 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)가 CO(g)와 반응하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)를 형성하고 C(s)가 석출되는 반응(식(3))이 일어난다. AlN(s) 또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로의 반응이 이루어지며 이 때 C(s)를 석출

시키는 산화억제반응이 진행된다(식(4)). 이 반응의 평형은 P<sub>CO</sub>와 P<sub>N<sub>2</sub></sub>의 영향을 받으며,  $\log P_{CO} > (1/3)\log P_{N_2} - 1.339$  일 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) 및 C(s)으로의 반응이 진행된다. 내화물내 기공의 CO(g) 분압이 약 1 atm 임을 고려하면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)상이 안정한 상이 되어 AlN(s)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로 전이하게 된다.

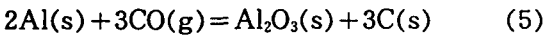


## 3.3.3. Al의 산화억제 메카니즘

3.3.2절에서 Al(l)이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C계 내화물에서 C(s) 및 N<sub>2</sub>(g)와 반응하여 중간생성물인 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)와 AlN(s)을 거쳐 최종반응물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로 되는 반응을 살펴보았다.

이런 반응에 기초해서  $Al_2O_3$ -C계 내화물에  
서의 Al의 산화억제 작용이 설명된다.

$Al(l)$ 이 앞의 식 (1), (2) (3), (4)에서와  
같이  $Al_4C_3(s)$ 를 거쳐  $Al_2O_3(s)$ 로 변하는 과  
정과  $AlN(s)$ 를 거쳐  $Al_2O_3(s)$ 로 변하는 과  
정을 최종반응식으로 간단히 나타내면 다음  
의 식(5)과 같다.



설명한 바와 같이  $Al_4C_3(s)$ 를 생성하는 반  
응과  $AlN(s)$ 를 형성하는 반응에서, 반응경

로는 다르지만  $Al(s)$ 은 중간생성물을 형성  
한 후 결국  $Al_2O_3(s)$ 로 변하는 과정을 겪는  
다. 여기에서  $Al(l)$ 이  $CO(g)$ 를 환원시켜 C  
(s)를 형성하는 반응에 의해 전체적으로 C  
(s)량의 감소를 억제하는 효과를 가져오게  
된다. 또한 2 mol의  $Al(2.7 \text{ g/cm}^3)$ 이 1 mol  
의  $Al_2O_3(3.99 \text{ g/cm}^3)$ 와 3 mol의  $C(1.67 \text{ g/}$   
 $\text{cm}^3)$ 로 변하는 과정에서 약 2.4배의 부피증  
가를 하게되고[17] 결과적으로 보다 dense  
한 구조를 갖게 된다.

이때 생성된 dense한 구조는 slag와 산소  
의 침투를 막게되고 탄소의 산화를 억제하게  
된다.

#### 4. 결 론

$Al_2O_3$ -C계 내화물에 Al 금속 분말을 첨가  
하여 800℃에서 1400℃의 온도영역에서 탄  
소의 산화를 조사하였다. 5 wt%의 Al 금속  
분말을 첨가한  $Al_2O_3$ -C-Al 시편의 경우 고온  
에서의 탄소 산화가 억제되는 현상을 확인할  
수 있었다.

$Al_2O_3$ -C내화물 시편의 표면에는 탄소가 산  
화되어 백색을 띄었으나  $Al_2O_3$ -C-Al 시편의  
경우에는 시편의 표면과 내부에 탄소가 점처  
럼 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였다.  
Al 금속분말과 C의 반응관계를 확인하기 위  
하여 Al-C 시편을 가열했을때 800-1000℃의  
구간에서  $Al_4C_3(s)$ 와  $AlN(s)$ 이 생성되는 것  
이 확인되었고, 1200℃ 이상의 고온에서는  
이러한 중간생성물이  $Al_2O_3(s)$ 로 변이되는  
것을 확인하였다. 또한  $Al(l)$  표면에 생성된  
 $Al_4C_3(s)$ 와  $Al(l)$ 의 부피증가를 차이로 인해  
형성된 cavity structure가 관찰되어졌다.

Al의 첨가가  $Al_2O_3$ -C계 내화물에서 탄소의  
산화를 억제하는 메카니즘에서 가장 중요한

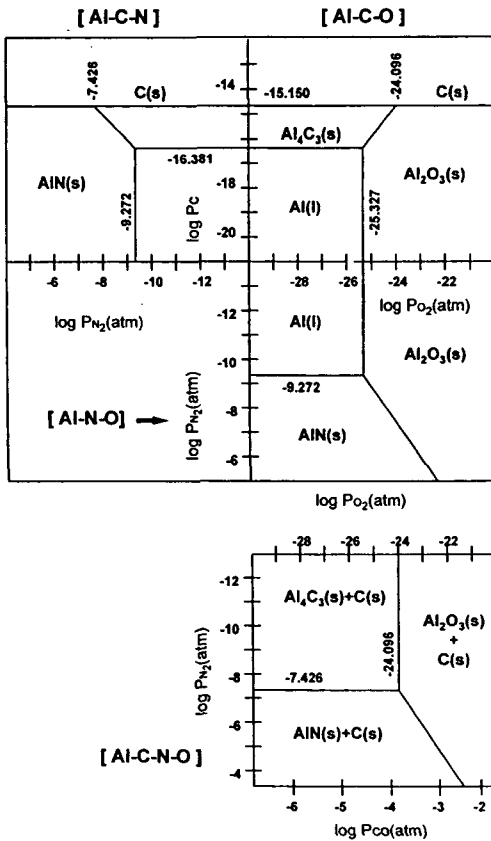


Fig. 7. Thermodynamic data for Al-C-N-O  
system at 1600 K(1327°C).



과정은 Al이 C와 반응하여 생성된 중간생성물인 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>(s)와 AlN(s)이 최종생성물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)로 변하는 과정에서 CO(g)를 환원시켜 C로 전이시키는 과정에서 탄소의 산화가 억제되는 효과를 나타내었다. 최종적으로 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)의 dense한 구조도 산소의 침입을 막아주어 탄소의 산화를 억제하는 효과를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

- [ 1 ] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D. R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., (John Wiley & Sons, Inc, 1976) pp. 540-549.
- [ 2 ] T.M. Bruton, C.F. Cooper and D.A. Croft, Am. Ceram. Soc. Bull. 60(7) (1981) 709.
- [ 3 ] C.F. Cooper, I.C. Alexander and C.J. Hampson, Br. Ceram. Trans. J. 84 (1985) 5.
- [ 4 ] Y. Kelina, L.A. Plyasunkova, and N. Ershova, Refractories and Industrial Ceramics 37, No. 7-8 (1996) 218.
- [ 5 ] K. Tsunetsugu, S. Miyagawa, K. Aratani and Y. Oguchi, Taikabutsu Overseas 43(7) (1991) 352.
- [ 6 ] C. Taffin and J. Poirier, Interceram 43(5) (1994) 354.
- [ 7 ] A. Yamaguchi, T. Matsuda, Proceedings of 2nd International Conference on Refractories, Tokyo (1987).
- [ 8 ] A. Yamaguchi, Proceedings of the 8th Refractories Symposium of the Korean Ceramic Society, Seoul (1993).
- [ 9 ] J. Yu and A. Yamaguchi, J. Ceram. Soc. Japan 101(4) (1993) 475.
- [10] V.C.P. Morfopoulos, Can. Metall. Q. 3(1) (1964) 95.
- [11] T. Iseki, T. Kameda and T. Maruyama, J. Mater. Sci. Lett. 2 (1983) 675.
- [12] A. Yamaguchi, Taikabutsu Overseas 6(4) (1986) 35.
- [13] J.H. Cox and L.M. Pidgeon, Can. J. Chem. 41 (1964) 671.
- [14] J.M. Lihrmann, Ph.D. Dissertation. Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, (1982) 14.
- [15] JANAF Thermochemical Data, Second Edition, National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards (U.S.) June (1971).
- [16] K. Ichikawa, H. Nishio, O. Nomura and Y. Hoshiyama, Taikabutsu Overseas 46(6) (1994) 312.
- [17] A. Yamaguchi, Taikabutsu Overseas 4(3) (1984) 14.