

# 비산화물계 내화물의 개발동향

글 \_ 정준철 || 조선내화 주식회사

joonjung@chosunref.co.kr

## 1. 개 요

옛날의 내화물은 자연에서 채광되는 천연광물을 그대로 원료로 사용하여 실제 사용되는 온도보다 훨씬 높은 온도로 가열하여 사용 중에 화학적 성질이나 결정 형태나 변화가 없도록 안정화 시키거나 미리 열처리하여 안정화시켜서 샤모트화한 원료를 사용한 것들이었다. 이때는 내화물의 성질에서 얼마나 높은 온도에서 견디느냐 하는 특성인 내화도가 아주 중요한 성질이었으므로 대체로 내화물이 사용될 수 있는 최고온도를 내화도로 나타낸 SK 몇 번 하는 식의 명칭을 가지고 있었다. 알루미나, 마그네시아 등 정제된 고순도의 산화물 합성원료가 값싸게 공급되면서 내화물의 화학적 성분을 임의로 조절할 수 있게 되고, 그 성능이 비약적으로 향상되었으며 현재는 사용 전에 열처리하지 않고도 사용되는 불소성벽돌이나 부정형 내화물의 사용이 보편화되었다.

또, 19세기부터 만들어지던 탄소도가니의 제조기술을 응용하여 1980년대에 MgO-C벽돌을 시작으로 개발된 탄소함유 내화물은 내화물을 재료적인 측면에서 산화물 이외의 재료가 내화물에 도입되어 비산화물 복합재료화 하는 계기를 만들었다. 탄소가 내화물의 중요한 성분인 하나로 도입되면서 열전도율의 증가, 기계적 인성의 증가에 따라 열충격에 대한 저항성이 높아지고, 액체와 접촉하지 않는 성질로 인하여 그리고 슬랙이나 금속용액에 대한 내침식성의 증가가 이루어져서 내화물의 사용수명이 획기적으로 증가하게 되었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C, MgO-C, Spinel-C, MgO-C, Dolomite-C, ZrO<sub>2</sub>-C 등 탄소함유 내화물은 현대의 철강

용 내화물의 가장 중요한 부분을 이루고 있다.<sup>1)</sup>

내화물에 탄소가 도입되면서 사용 중 내화물 내부에서의 산화물과 탄소의 반응, 외부로부터 침입한 공기에 의한 탄소의 산화반응, 용융금속이나 슬랙 속의 산소성분과의 반응, 용융금속 속으로 용해 등에 의하여 탄소가 소실되는 것이 내화물의 수명과 직결되는 문제점을 가지게 되었다. 사용 중 가능한 한 오랫동안 성능을 유지하기 위해서는 사용 중 탄소의 소실을 억제할 필요가 있으므로 탄소의 산화를 억제하기 위한 여러 가지 형태의 산화방지제가 내화물에 적용되게 되었다. 이 때 내화물에 탄소의 산화방지로 사용되는 원료의 성분으로 탄화물, 질화물, 금속분말, 저융점 산화물 등이 사용되고 바인더로서 유기물인 수지재료를 포함되어 있으므로 내화물은 산화물-탄소-비산화물-금속분말-유기수지재료로 이루어진 복잡한 시스템을 가지게 되었고 내화물이 사용될 때, 이들 물질들로 이루어진 고상-유리상과 금속액상이 복잡한 반응을 일으킨다.

이런 복잡한 시스템의 내화물 재료들과 철과 강의 용액과의 반응에 대하여 많은 연구가 행해지고, 산화물-탄소의 복합재료 이외에 새로운 내화물 재료의 모색은 계속되었으나 탄소의 함량의 변화와 산화방지재료의 변화 이외에 새로운 재료의 적용은 그다지 진전되고 있지 않고 있다. 새로운 재료로서 질화물, 붕화물 재료의 적용이 시도되고 있지만, 일부 특수한 용도 이외에 전반적으로는 확대되고 있지 못하다. 그 이유는 주로 원료의 제조비용에 따른 경제적인 문제이므로 이를 해결하기 위하여 자전고온합성(SHS)으로 제조한 원료를 적용하려는 시도가 이루어지고 있다.

## 2 비산화물계 내화물 재료

현재의 내화물의 발전 단계는 탄소 함유재료 이외에 새로운 재료를 내화물에 적용하기 위한 모색이 필요한 단계에 있다. Table 1은 현재 내화물을 이루고 있는 구성 성분들을 종합한 Table이다. 고딕으로 쓰인 재료가 내화물을 구성하는 성분으로 현재 사용되고 있는 것이고, 두꺼운 글씨로 쓰인 것들이 현재 새로운 내화물 재료로 적용이 시도되며 가능성이 연구되고 있는 재료들이고, 경사체로 쓰인 것들은 내화물 재료로서 가능성 있는 재료로 거론되지만 가까운 장래에 사용될 가능성은 낮다고 생각되는 재료들이다. Table에 나타낸 바와 같이 내화물 재료로 유망한 비산화물들은 탄화물, 질화물, 산질화물, 그리고 붕화물들이다. 여기에서 비산화물계 내화물이란 비산화물 재료가 대부분인 재료를 포함하여 기존에 사용되는 산화물 재료의 일부를 비산화물 재료로 치환하여 산화물 비산화물을 복합화한 내화물 재료를 통칭하여 사용되고 있다.

Table 1. Components of refractories

M	M-O	M-C	M-N	M-N-O	M-B
C		C			
Si	SiO <sub>2</sub>	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	
Al-Si	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub>			SiAION	
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	AlN	AION	
Mg-Al	MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			MgAION	
Mg	MgO	MgC <sub>2</sub>			
Zr	ZrO <sub>2</sub>	ZrC	ZrN		ZrB <sub>2</sub>
Ca	CaO	CaC <sub>2</sub>			
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> N		
Ti	TiO <sub>2</sub>	TiC	TiN		TiB <sub>2</sub>
B		B <sub>4</sub> C	BN		

## 2 탄화물계 재료의 사용현황

비산화물 내화물 재료의 대표적인 것은 탄화물로서 고로용 벽돌로 1990년 초부터 적용되기 시작한 탄화규소 질 벽돌을 들 수 있다. 탄화규소는 애치슨 공법에 의하여 원료가 비교적 값싸게 공급되고 있으므로, 고로 내장용 내화물, 요도구 등에 널리 사용되고 있으며, 카본이 많이 함유된 선철과 슬래크의 침식에 강한 성질을 갖고 있으며

로 철강공정에서는 주로 고로에서부터 제강공정 전까지 선철을 취급하는 통, 혼선차, 용선레이들 등의 내화물의 주요 성분으로 사용되고 있다. 이 밖에 탄화규소 내화물은 제련온도가 비교적 낮은 비철금속용으로 알루미늄, 구리 등의 용액을 다루는 용기 및 도구용 내화물로서 많이 사용되고 있다.

탄화규소 이외의 탄화물, 즉 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, MgC<sub>2</sub> 등은 물과 반응하기 쉽고 쉽게 산화되어서 안정하지 않기 때문에 내화물의 주된 구성성분으로는 사용되지 못하고 있다. 탄화붕소(B<sub>4</sub>C)는 탄소의 강력한 산화방지제로서 탄소함유 내화물의 중요한 첨가제로 사용되고 있다.

## 3. 질화물계 재료의 사용현황

### 3.1 질화규소

질화물에서는 질화규소가 탄화규소원료에 실리콘 분말의 형태로 벽돌에 넣어 질소분위기에서 소성하여 반응 결합시킨 질화규소결합 탄화규소의 형태로 고로 내장재, 요도구 등에 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 탄화규소 내화물에 이렇게 사용된 바인더로서 사용되는 질화규소의 양은 1983년 당시에 이미 연 3000톤이 넘는 규모로 추산되었다.<sup>5)</sup> 그러나 질화규소는 1500°C 이상의 온도에서 분해 또는 산화 되는 약점이 있고<sup>3)</sup> 순수한 용철과 직접 접촉하는 경우에는 Si로 분해되어 직접 용철 속으로 용해되어 가므로 온도가 높은 제강용 내화물에 사용하는 데는 사용이 제한되고 있다.<sup>4)</sup>

### 3.2 질화알루미늄과 산질화알루미늄

알루미늄의 질화물인 AlN과 산질화물인 AION계 화합물이 내화물로서의 가능성 때문에 이들 재료와 용철과의 반응에 대한 연구는 비교적 오래 전부터 이루어져 왔으며, 그 연구결과들은 철강용 내화물 재료로서 중요한 요구사항인 내침식성과 내열충격성면에서 대단히 유망한 재료라는 것을 보여 주고 있다.

질화알루미늄 재료의 용철에 대한 내침식성을 평가한 연구들에서 특징적인 것은 Takahashi<sup>4)</sup> 등이 AlN과 용철과

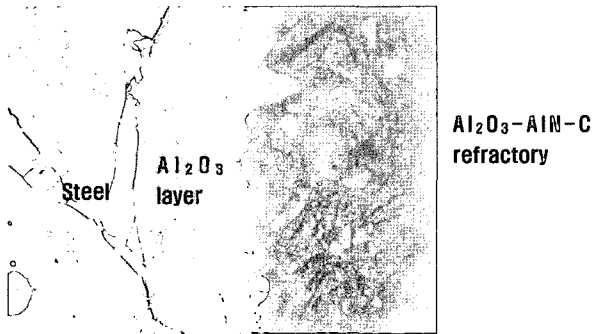


Fig. 1. Dense layer of alumina formed by AlN at the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN-C refractory.

반응시험 결과, 질화알루미늄의 경우에 용철 중의 산소와 반응에 의하여 용철과의 계면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두께가 10-20 μm 정도의 치밀한 막이 생성하여 이것이 보호막으로 작용하여 내식성이 매우 우수하다는 것이다. 그들은 이 반응이 용철 중의 용존산소의 양과 관계없이 일어난다는 것을 확인하였는데, 이것은 이미 탈산을 마친 강에서도 산소의 포화 용해도가 AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상안정관계에서 AlN이 안정한 영역을 넘어서기 때문이다. 이런 치밀한 알루미늄층의 생성은 SiO<sub>2</sub>와 AlN의 화합물인 Sialon을 사용하여 수명이 연장되는 경우를 조사한 시편에서도 확인되고 있다.<sup>7,8)</sup> Lee 등<sup>9)</sup>은 AlN을 고산소강용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Graphite 재료의 연주용 노즐 내화물에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 치환첨가하여 사용한 결과, 내식성이 뛰어나게 증가하였고 그 반응계면에서 알루미늄의 치밀층이 확인된다고 보고하고 있다.

Fig. 1은 AlN을 첨가한 내화물이 용강과의 접촉 계면에 생성한 치밀한 알루미늄층을 보이고 있다.

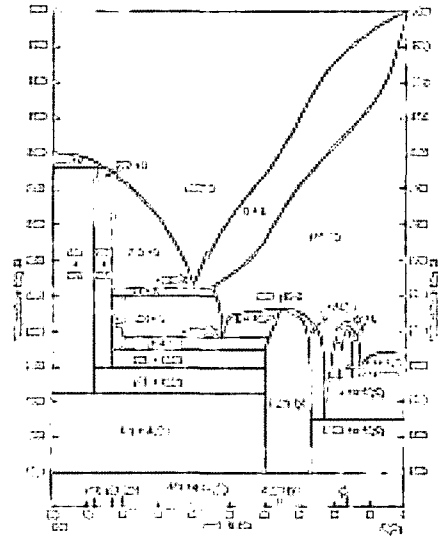


Fig. 2. Phase diagram for the AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pseudo-binary.

AION이란 AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두 화합물의 여러 고용체를 통칭하는 것으로 AlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 1:1가 가까운 비율을 가질 때 스피넬 구조를 갖고 있다.<sup>10)</sup> 투광성 알루미늄보다 훨씬 이상적인 나트륨 등의 재료로서 제안되고 있다. AION 재료의 기계적 특성과 열간특성을 Table 2와 3에 나타내었다.

이에 따르면 AION의 선팽창계수는 전용알루미늄(~8.2×10<sup>-6</sup>°C<sup>-1</sup>)에 비하여 작고, 열전도율은 전용알루미늄과 거의 같다. 또 용철과의 접촉각이 알루미늄보다 더 커서 침식특성이 우수하다.

Takeda 등<sup>12)</sup>은 AION계 화합물인 5AlN.9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태의 산질화알루미늄을 합성하고 침지노즐에 넣어서 사용한 결과, 침식을 억제하고 내스플링성을 억제할 수 있었다

Table 2. Mechanical Properties of AION Material with 35.7 mol% AlN<sup>11)</sup>

특성	체적탄성률	전단탄성률	포아손비	꺾임강도	꺾임강도	파괴인성	누크경도
단위	GPa, 20°C	GPa, 20°C		MPa, 20°C	MPa, 1200°C	MPa · m <sup>1/2</sup>	GPa
값	229.8	135.5	0.254	306	267	2.0-2.9	16.5-19.5

Table 3. Thermal Properties of AION Material<sup>11)</sup>

Properties	Unit	Temperature(°C)	Value
Thermal Shock Resistance(ΔT)	°C		175±5
Thermal Conductivity	W/(m · K)	20°C	10.89
Thermal Expansion Coefficient	°C <sup>-1</sup>	25-200°C	5.23 × 10 <sup>-6</sup>
Thermal Diffusion Coefficient	m <sup>2</sup> /(°C · s)	300K	4.3 × 10 <sup>-6</sup>
Specific heat capacity	J/(kg · K)	300K	7.08

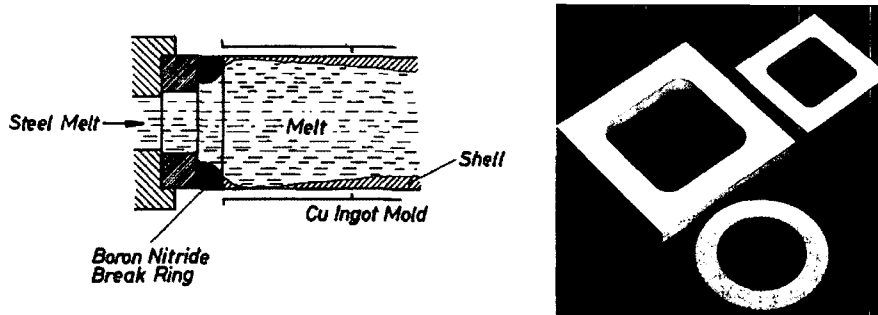


Fig. 3. A mold for horizontal continuous casting and BN break rings.<sup>10)</sup>

고 하였다.

### 3.3 MgAlON재료<sup>11)</sup>

MgAlON 재료는 질화알루미늄 속에 MgO가 고용되어 있는 형태로 탄소함유내화재료를 대체하여 청정강 제련로의 내장재로 연구되고 있는 새로운 재료 중의 하나이다. 원료의 제조방법은 여러 가지가 있으나 한 가지 예를 들면 Al:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO=1:7:2의 몰비로 혼합한 분말을 성형하여 질소분위기에서 1600°C에서 소결하여 만든다. 이 재료는 고온에 견디며 내열충격성과 내침식성이 뛰어난 고성능재료인데 다른 질화물처럼 산화되는 약점을 가진다. 시험에 따르면 대략 700°C에서 산화가 개시되고, 1100°C에서 최고속도에 달한다. 이 산화속도는 탄화규소나 탄화붕소를 소량첨가(SiC=3%, B4C=1%)함으로써 현저하게 감소시킬 수 있다. 또, 알루미나 골재에 MgAlON을 생성하기 위한 혼합분말을 섞고 성형하여 질소분위기에서 소결하며 알루미나와 MgAlON을 복합한 내화물을 만드는 방법도 가능하다. 이 재료를 기능성 내화물 재료와 부정형 내화물 재료에 응용을 하기 위한 연구도 진행되고 있다.

### 3.4 질화붕소

질화붕소의 여러 동소체 중에서 hBN은 결정구조가 흑연과 유사하여 특성이 흑연과 비슷하고 그 산화물이 기체가 되어 날아가는 흑연과 달리 고온에서 액상을 생성하고 흑연보다 내산화성이 우수하므로 흑연을 대체할 수 있는 구조재료로서 연구가 이루어져 왔고, 내화물에서도 탄소함유 내화물의 탄소를 대체하여 사용되어 왔다. 질

화붕소가 내화물에 사용될 때, 질화붕소 자체의 소결체는 기계적 강도가 낮아서 문제가 있으므로 대개 30 wt% 이하의 범위로 첨가된 복합체로 사용되고 있다.

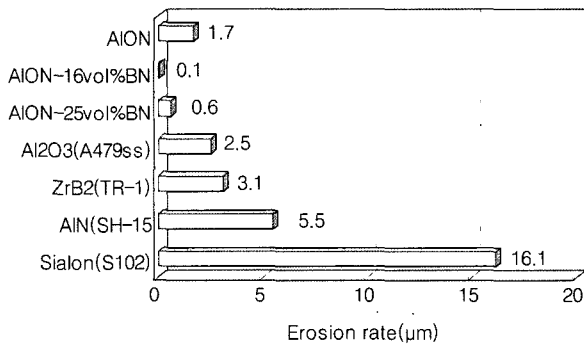
BN의 복합재료인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 또는 Sialon-BN 재료들은 비교적 저온에서 내침식성, 내마모성, 내열충격성 등에서 우수한 특성 때문에 내화물로서 수평연주기의 브레이크 링의 재료로서 실용화되어 왔다. 이들은 주로 Hot Press에 의하여 제조되지만, 상압소결에 의하여 값싸게 제조하고자 하는 연구도 많이 행해져 왔다.<sup>5-7)</sup> 이 재료는 또 제강의 새로운 공정인 Strip caster의 Edge dam 를 접촉부 재료로서 유망한 재료로 연구가 계속되고 있다.

이 복합재료들은 BN의 함유량이 높을수록 강도는 낮아지지만 열팽창율과 열간 탄성율이 낮아져서 내열충격성이 높아진다. 또 BN이 함유된 재료는 절삭기계에 의한 가공특성이 우수하므로 복잡한 형상의 내화물 부품을 가공하여 사용하는 재료로서 적합하고 여러 가지의 용융 금속과 젓지 않고 반응하지 않기 때문에 소규모의 고급 금속합금을 다루는 치구로서 사용이 유망하다.<sup>7)</sup>

AlN-BN 및 AlON-BN의 복합 내화물은 현재의 기능성 내화물의 주류를 이루고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C계 내화물의 성분을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 AlN(AlON)으로 흑연성분을 BN으로 대체하는 형식으로 여러 가지 가능성을 지니고 있다.

Shimpo 등<sup>13)</sup>은 AlN-BN 및 AlON-BN의 복합재료를 몇가지 다른 재료와 비교하여 용철에 대한 내침식성 및 내열충격성 등 그 성능이 뛰어나다는 것을 확인하였다. Fig. 4는 그 내침식성을 시험한 결과를 나타낸 것이다.

아사노 등<sup>14)</sup>은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 재료 및 AlN-BN 복합재료와 SUS304의 용강의 반응을 조사하고, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-BN 재료는

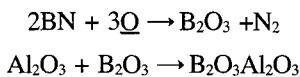


**Fig 4.** Results of the erosion tests for AION and AION-BN composite ceramics, tested at 1600°C molten steel. redrawn after Shimpo et. al., JCSJ 100<sup>(4)</sup> 504-508 (1992).

온도가 높아짐에 따라 젖음각이 작아지고, BN의 함유량이 많을수록 젖음각이 작게 되는데 이는 표면에 생성된 SiO<sub>2</sub>층이 온도 또는 BN양에 따라 얇게 되는 현상과 관련이 있다고 설명하고, 반면에 AlN-BN재료의 쪽이 젖음각이 더 크고 BN 함량과 온도에 관계없이 크고 변화가 없는데 표면에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 SiO<sub>2</sub>에 비하여 훨씬 안정하기 때문이라고 설명한다.

연속주조 공정에서 사용되는 침지노즐은 용강과 접촉하는 마지막 내화물로서 강중의 알루미늄 성분이 부착되고 노즐을 막는 현상은 철강산업에서 오랫동안 말끔히 해결하지 못하고 있는 난제 중의 하나이다. 여기에서 BN 재료의 효과에 대한 평가도 시도되고 있다.<sup>15,16)</sup>

BN 재료는 다음과 같은 용강 속의 Q와 BN의 반응에 의하여 생성된 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 저융점화합물이 생성하여 알루미늄의 부착을 억제할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>16)</sup>



#### 4. 붕화물계 내화물

붕화물 중에서는 질화붕소(ZrB<sub>2</sub>)를 적용하기 위한 연구가 활발하다. 질화붕소의 성질의 특성을 Table 4에 나타내었다.

붕화지르코늄은 용점이 3000°C 정도로 높고, 열전도

**Table 5.** Properties of Zirconium Boride(ZrB<sub>2</sub>)<sup>17)</sup>

Properties	Unit	Value
Molecular Weight		112.8
Crystal system		hexagonal
Melting Point	°C	3060
Density	g/cm <sup>3</sup>	6.10
Electrical conductivity	μΩ · cm	9.7
Thermal expansion ratio	/°C	5.90 × 10 <sup>-6</sup>
Thermal conductivity	W/m.K	58.2
Vicker's hardness	kg/mm <sup>2</sup>	2250

율, 경도가 높고 전기전도성이 양호한 재료이다. 내화물로서의 성질은 용융금속과 슬랙에 대한 내식성이 뛰어나고, 용점까지 결정구조의 변화가 없으며, 고온에서 증기압이 낮다. 그리고 2200°C까지 탄소와 반응하지 않으므로 C과 복합내화물을 만들수 있다. ZrB<sub>2</sub>베이스의 내화물은 치밀한 파인세라믹스 타입의 소결체 외에도 내화벽돌형, 부정형 내화물로도 만들 수 있다. 탄소와 복합한 ZrB<sub>2</sub>-C 내화물은 ΔT가 1500°C에 이를 정도로 내열충격성이 뛰어나고, 600°C 이상 산화분위기에서 마찰계수가 크게 낮아지는 성질을 나타낸다.<sup>17)</sup> 이런 성질들은 제철소의 연주공장에서 사용되는 용강흐름의 개폐장치인 슬라이딩 노즐의 플레이트 재질로 바람직한 것이다.

이 밖에도 붕화지르코늄은 제강연주공장의 침지노즐의 수명을 좌우하는 몰드 파우더와 접촉하는 부위에 사용되고 있는 ZrO<sub>2</sub>-C재질의 내화물을 대체할 유망한 재료로 검토되고 있다.<sup>18)</sup>

#### 4. 결 론

이와 같이 성능면에서 질화알루미늄, 또는 산질화알루미늄 재료는 철강용 내화재료로서 가능성을 가지고 있으나 이것이 실용화되지 못하고 있는 가장 큰 이유는 원료의 가격이라는 경제적인 문제가 가장 크다. 상용화되어 있는 소결용 질화물 원료의 가격은 현재 일반적으로 사용되고 있는 내화물 원료의 가격의 약 100배 정도 되고 있으므로 일반적으로 사용되고 있는 내화물에 이를 치환하여 사용하는 것은 무리이다. 이를 해결하기 위한 방법으로 고온자전합성법을 이용하여 값싸게 내화물 원료를 얻고 적용을 하기 위한 연구가 진행되고 있다.

수평연주기의 브레이크 링용으로 이미 적용되고 있으며, 스트립캐스터의 에지뎀과 같은 특수한 기능이 요구되는 내화물의 연구와 더불어 비교적 제조공정이 길고 다른 내화물에 비하여 비용구조에서 원료가의 비중이 작은 연주용 노즐과 슬라이드 게이트용 내화물, 버블링 플러그와 같은 기능성 내화물부문에서부터 이들 비산화물계 복합내화물의 적용이 되어 갈 것이다.

내화물에 구조용 파인세라믹스 원료인 비산화물을 적용하는 것은 세라믹스 전반적인 산업에 많은 영향을 줄 수 있는데, 탄화규소나 질화규소와 같이 내화물에 적용되기 시작하면 구조용 세라믹스 원료의 시장이 커지게 되고, 원료 시장이 커지면 전반적인 구조용 원료의 가격이 낮아지게 되므로 구조용 세라믹스 가격경쟁력이 제고되어 구조용 세라믹스의 시장이 다시 커지는 선순환을 기대할 수 있을 것이다.

**참고문헌**

1. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [6] 1385-410 (1998)
2. *Taikabutsu* 49 [3] 148-154 (1997)
3. *J. ceram. soc. Jap.*, 88 [9] 523-531 (1980)
4. *J. ceram. soc. Jap.*, 103 [6] 629-633 (1995)
5. *Br. Ceram. trans. J.*, 87 153-157 (1988)

6. *Tetsu-to-Hagane* 75 [9] 1612-1619 (1989)
7. *J. Euro. Ceram. Soc.* 5 3-9 (1989)
8. *Taikabutsu* 43 [7] 347-351 (1991)
6. *UNITECR'91 CONGRESS* 465-474 (1991)
10. *J. Euro. Ceram. Soc.* 5 143-154 (1989)
11. 非氧化物復合耐火材料, 冶金工業出版社, 2003
12. *Interceram*, 1 18~22 (1989)
13. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 100 [4] 504-508 (1992)
14. *Taikabutsu* 43 [2] 56-65 (1991)
15. *CAMP-ISIJ* 2 1249 (1989)
16. *CAMP-ISIJ* 4 222 (1991)
17. *セラミックス* 37 [4] 267-2002 (2002)
18. *Taikabutsu* 44 [7] 387-391 (1992)

◎◎ 정준철



- 1985 서울대학교 무기재료공학과(학사)
- 2000 포항공과대학교 신소재공학과(석사)
- 2002~현재 포항공과대학교 박사과정
- 1985~현재 조선내화(주) 근무, 기술지원팀장