



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0150528  
(43) 공개일자 2016년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01F 5/02 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)  
C01F 7/66 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C01F 5/02 (2013.01)  
C01B 31/04 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0088659  
(22) 출원일자 2015년06월22일  
심사청구일자 2015년06월22일

(71) 출원인  
창원대학교 산학협력단  
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)  
(72) 발명자  
정연길  
경상남도 창원시 의창구 태복산로27번길 28, 102호 (도계동, 경원빌라)  
김은희  
경상남도 창원시 성산구 상남로 37, 1009호 (상남동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
박지호, 문경혜

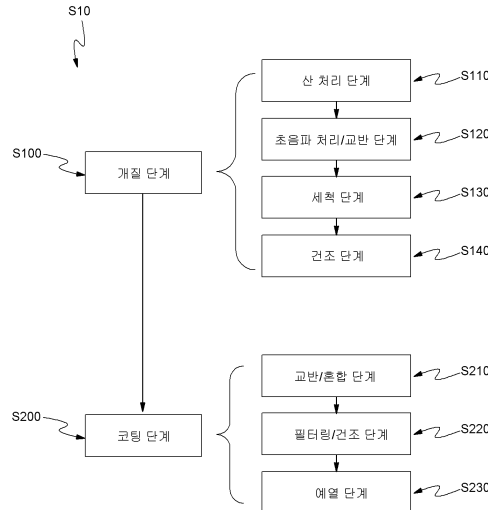
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법 및 이에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물

(57) 요약

본 발명은 따라서 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 방법에 대한 것으로서 특히 흑연 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하기 전 흑연 입자 표면을 산 처리에 의한 표면 개질을 하여 금속 전구체를 흑연 표면에 코팅하는 효율을 향상시키고 이에 의해 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법 및 이에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C01F 7/66** (2013.01)

(72) 발명자

**이재현**

서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 5동 303호 (명일동, 우성아파트)

**조근호**

경상남도 창원시 의창구 도계로50번길 6-46, 101동 603호 (도계동, 한마음코아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711001922

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 미래창조과학부

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연 입자 표면을 산처리하는 개질 단계(S100)와,  
상기 개질된 흑연 입자 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하는 코팅 단계(S200)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 개질 단계(S100)는 상기 흑연 입자를 황산과 질산의 혼합물 3:1(부피비)에 투입하는 제11단계(S110)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,  
상기 제11단계(S110) 수행 후, 상기 흑연 입자가 투입된 혼합물을 3시간동안 초음파 처리하고 24시간 교반하는 제12단계(S120)와,  
상기 교반된 흑연 입자를 증류수로 세척하는 제13단계(S130)와,  
상기 세척된 흑연 입자를 건조하는 제14단계(S140)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 제13단계(S130)는 상기 흑연 입자의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척하고,  
상기 제14단계(S140)는 상기 세척된 흑연 입자를 필터링 한 후 80℃에서 48시간동안 건조하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 코팅 단계(S200)는 상기 개질 단계(S100)를 거친 흑연 입자를  $Al(NO_3)_3$  용액에 혼합 및 교반하는 제21단계(S210)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 제21단계(S210) 수행 후,

상기 혼합된 흑연 입자를 필터링하고 나서 건조하는 제22단계(S220)와,

상기 건조된 흑연 입자를 특정 온도로 예열하는 제23단계(S230)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제21단계(S210)는 상기  $Al(NO_3)_3$  용액에 혼합된 흑연 입자를 실온에서 1시간 동안 교반하고,

상기 제22단계(S220)는 1시간동안 80℃에서 건조되며,

상기 제23단계(S230)는 수소 분위기에서 1시간동안 300℃로 예열하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법.

## 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 방법에 대한 것으로서 특히 흑연 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하기 전 흑연 입자 표면을 산 처리하여 금속 전구체를 흑연 표면에 코팅하는 효율을 향상시키고 이에 의해 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법 및 이에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물에 대한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 일반적으로 마그네시아 카본 (MgO-C) 내화물은 기본적인 로나 전기 아크로, 그리고 금속 래들에 광범위하게 사용되는데, 이는 용융 금속에 대한 낮은 젖음성으로 인한 내부식성과 카본 소스로서 사용되는 흑연의 존재로 인해 낮은 탄성의 특성 때문이다.

[0003] 그러나, 마그네시아 카본(MgO-C) 내화물의 기계적 및 열적 특성은 사용에 따라 지속적으로 악화되는데, 이는 흑연의 산화에 의한 스폰링(spalling) 현상과 기공 생성에 기인한다.

[0004] 따라서 상기 흑연의 산화를 방지하기 위해 상기 흑연에 산소와 상당한 반응성을 갖는 항산화제를 제조 공정동안 첨가하며 이론적으로는 거의 모든 흑연은 상기 항산화제의 산화가 상당 정도 진행될 때까지 산소와 반응하지 않아야 한다.

[0005] 그러나, 현실적으로는 상기 마그네시아 카본 (MgO-C) 내화물에 기공이 발생하는 현상으로 인해 항산화제가 흑연의 산화를 효과적으로 저지할 수 없다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해 종래에는 금속 전구체(특히 알루미늄 전구체)의 코팅제로 하여 흑연을 코팅하여 산소가 흑연에의 접근을 차단하고자 하였다.

[0007] 그러나 이러한 종래 기술의 경우 상기 금속 전구체를 흑연 표면에 코팅하는 효율이 낮아서 흑연의 항산화성을 증진하기 어려운 문제점이 있었다.

[0008] 한편, 상술한 바와 같은 흑연의 산화 방지를 위한 기술은 널리 사용되고 있는 것으로서 특히 아래의 선행기술문헌에 기재되어 있으므로 이에 대한 자세한 설명과 도시는 생략한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009]

- (특허문헌 0001) 미국 등록 특허 제4824733호
- (특허문헌 0002) 미국 등록 특허 제6455159호
- (특허문헌 0003) 미국 등록 특허 제6668984호

### 비특허문헌

[0010]

- (비특허문헌 0001) ZHANG S, LEE W E. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-.C refractories [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 2393-.2405.
- (비특허문헌 0002) HASHEMI B, NEMATI Z A, FAGHIHI-SANI M A. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-.C refractory bricks [J]. Ceramics International, 2006, 32(3): 313-.319.
- (비특허문헌 0003) ZHANG S, MARRIOTT N J, LEE W E. Thermochemistry and microstructures of MgO-.C refractories containing various antioxidants [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21: 1037-.1047.
- (비특허문헌 0004) SADRNEZHAAD S K, MAHSHID S, ASHEMI B H, NEMATI Z A. Oxidation mechanism of C in MgO-.C refractory bricks [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 1308-.1316.
- (비특허문헌 0005) KIM E H, JO G H, LIM H T, BYEUN Y K, JUNG Y G. Development of MgO-.C refractory having high oxidation resistance by metal coating process [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology (In-press).
- (비특허문헌 0006) BUTTRY D A, ANSON F C. New strategies for electrocatalysis at polymer-coated electrodes reduction of dioxygen by cobalt porphyrins immobilized in nafion coatings on graphite electrodes [J]. Journal of the American Society, 1984, 106(1): 59-.64.
- (비특허문헌 0007) KIM E H, LEE D, PAIK U G, JUNG Y G. Size effect in Ni-coated TiC particles for metal matrix composites [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11: 1746-.1749
- (비특허문헌 0008) KIM E H, LEE J H, JUNG Y G, LEE C G, LEE M K, PARK J J. Preparation of Ni-coated TiC particles using potential hydrogen (pH) for dispersion into a molten metal [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70: 310-.317.
- (비특허문헌 0009) PANDEY P C, UPADHYAY S U, SHUKLA N K, SHARMA S. Studies on the electrochemical performance of glucose biosensor based on ferrocene encapsulated ORMOSIL and glucose oxidase modified graphite paste electrode [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2003, 18: 1257-.1268.
- (비특허문헌 0010) HOU C H, LIANG C, YIACOUMI S, DAI S, TSOURIS C. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 302: 54-.61.
- (비특허문헌 0011) LIU X G, QU Z Q, GENG D Y, HAN Z, JIANG J J, LIU W, ZHANG Z D. Influence of a graphite shell on the thermal and electromagnetic characteristics of FeNi nanoparticles [J]. Carbon, 2010, 48: 891-.897.
- (비특허문헌 0012) WANG Z, LIU J, LIANQ Q, WANG Y, LUO G. Carbon nanotubemodified electrodes for the simultaneous determination of doamine and ascorbic acid [J]. Analyst, 2002, 127: 653-.658.
- (비특허문헌 0013) KNOX J H, WAN Q H. Chiral chromatography of amino- and hydroxy-acids on surface modified porous graphite [J]. Chromatographia, 1995, 40: 9-.14.
- (비특허문헌 0014) ABIMAN P, CROSSLEY A, WILDGOOSE G G, JONES J H, COMPTON R G. Investigating the thermodynamic causes behind the anomalously large shifts in pKa values of benzoic acid-modified

graphite and glassy carbon surfaces [J]. Langmuir, 2007, 23: 7847-.7852.

(비특허문헌 0015) KIM E H, JUNG Y G, PAIK U G. Microstructure and mechanical properties of Al2O3 composites with surface-treated carbon nanotubes (CNTs): Dispersibility of modified carbon nanotubes (CNTs) on Al2O3 matrix [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12: 1332-.1336.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서 흑연 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하기 전 흑연 입자 표면을 산 처리에 의한 표면 개질을 하여 금속 전구체를 흑연 표면에 코팅하는 효율을 향상시키고 이에 의해 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법 및 이에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연 입자 표면을 산처리하는 개질 단계(S100)와, 상기 개질된 흑연 입자 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하는 코팅 단계(S200)를 포함하는 표면 개질을 통한 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연의 항산화성 증진 방법에 일 특징이 있다.

[0013] 이때, 상기 개질 단계(S100)는 상기 흑연 입자를 황산과 질산의 혼합물 3:1(부피비)에 투입하는 제11단계(S110)를 포함하는 것도 가능하다.

[0014] 또한, 상기 제11단계(S110) 수행 후, 상기 흑연 입자가 투입된 혼합물을 3시간동안 초음파 처리하고 24시간 교반하는 제12단계(S120)와, 상기 교반된 흑연 입자를 증류수로 세척하는 제13단계(S130)와, 상기 세척된 흑연 입자를 건조하는 제14단계(S140)를 포함하는 것도 가능하다.

[0015] 또한, 상기 제13단계(S130)는 상기 흑연 입자의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척하고, 상기 제14단계(S140)는 상기 세척된 흑연 입자를 필터링 한 후 80℃에서 48시간 동안 건조하는 것도 가능하다.

[0016] 또한, 상기 코팅 단계(S200)는 상기 개질 단계(S100)를 거친 흑연 입자를  $Al(NO_3)_3$  용액에 혼합 및 교반하는 제21단계(S210)를 포함하는 것도 가능하다.

[0017] 또한, 상기 제21단계(S210) 수행 후, 상기 혼합된 흑연 입자를 필터링하고 나서 건조하는 제22단계(S220)와, 상기 건조된 흑연 입자를 특정 온도로 예열하는 제23단계(S230)를 포함하는 것도 가능하다.

[0018] 또한, 상기 제21단계(S210)는 상기  $Al(NO_3)_3$  용액에 혼합된 흑연 입자를 실온에서 1시간동안 교반하고, 상기 제22단계(S220)는 1시간동안 80℃에서 건조되며, 상기 제23단계(S230)는 수소 분위기에서 1시간동안 300℃로 예열하는 것도 가능하다.

[0019] 또한, 본 발명은 상술한 방법에 의해 제조된 마그네시아-카본 내화물에 또 다른 특징이 있다.

[0020] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0021] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면 흑연 입자 표면을 산 처리에 의한 표면 개질을 하여 금속 전구체를 흑연 표면에 코팅하는 효율을 향상시키고 이에 의해 흑연의 항산화성을 증진할 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 방법에 의한 것으로서 흑연 입자의 분산성을 나타내는 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 개질된 흑연의 EDS 분석 결과 SEM 사진으로서 도 3a와 도 3b는 코팅층이 없는 경우로서 도 3a는 1000℃에서의 열처리 전이고 도 3b는 1000℃에서의 열처리 후를 나타낸다. 또한, 도 3c와 도 3d는 코팅층이 있는 경우로서 도 3c는 1000℃에서의 열처리 전을 나타내고 도 3d는 1000℃에서의 열처리 후를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 코팅층이 있는 경우와 없는 경우의 개질된 흑연 입자에 대한 연소 테스트 결과로서, 숫자 1부터 4는 개질된 흑연 입자로서 1은 500℃에서의 연소 테스트 후의 사진이고, 2는 700℃, 3은 900℃ 그리고 4는 1000℃에서의 연소 테스트 후의 사진이다. 또한 a1에서 a4는 코팅층이 없는 경우이고 b1에서 b4는 코팅층이 있는 경우이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 코팅층이 있는 경우와 없는 경우의 개질된 그래파이트 XRD 결과로서, 5(a)는 열처리 전으로서 코팅층이 없는 개질된 흑연을 나타내고 5(b)는 1000℃에서 1기간 동안 열처리된 후로서 코팅층이 없는 개질된 흑연을 나타내며, 5(c)는 500℃, 700℃ 그리고 900℃에서 열처리된 후로서 코팅층이 있는 개질된 흑연을 나타내며, 5(d)는 1000℃와 1200℃에서 열처리된 후로서 코팅층이 있는 개질된 흑연을 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 설명하기로 한다. 이 과정에서 도면에 도시된 선들의 두께나 구성요소의 크기 등은 설명의 명료성과 편의상 과장되게 도시되어 있을 수 있다.
- [0025] 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 그러므로, 이러한 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 하여 내려져야 할 것이다.
- [0026] 아울러, 아래의 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것이 아니라 본 발명의 청구범위에 제시된 구성요소의 예시적인 사항에 불과하며, 본 발명의 명세서 전반에 걸친 기술사상에 포함되고 청구범위의 구성요소에서 균등물로서 치환 가능한 구성요소를 포함하는 실시예는 본 발명의 권리범위에 포함될 수 있다.
- [0027] 실시예
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 흑연의 황산화성 증진 방법(S10)은 도 1에 도시된 바와 같이 마그네시아-카본 내화물에 함유된 흑연 입자 표면을 산처리하는 개질 단계(S100)와, 상기 개질된 흑연 입자 표면을 알루미늄 전구체로 코팅하는 코팅 단계(S200)를 포함한다.
- [0029] 즉, 상기 흑연 입자 표면을 금속 즉, 알루미늄 전구체로 코팅하기 전에 흑연 입자 표면을 산처리하면 상기 알루미늄 전구체의 코팅 효율을 향상시킬 수 있어 상술한 바와 같이 흑연의 황산화성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 이때, 상기 개질 단계(S100)는 상술한 바와 같이 흑연 입자 표면을 산 처리하게 되며 이를 위해 상기 흑연 입자를 황산과 질산의 혼합물 3:1(부피비)에 투입하는 제11단계(S110)를 포함할 수 있다.
- [0031] 이와 같은 제11단계(S110)에 의해 표면을 산 처리한 후 상기 흑연 입자가 투입된 혼합물을 3시간동안 초음파 처리하고 24시간 교반하는 제12단계(S120)를 수행한다. 이후, 상기 교반된 흑연 입자를 증류수로 세척하는 제13단계(S130)를 수행하며, 상기 제13단계(S130)는 상기 흑연 입자의 pH가 7이 될 때까지 증류수로 세척하는 것이 바람직하다.
- [0032] 한편, 상기 제13단계(S130)에 의해 흑연 입자를 세척한 후 상기 세척된 흑연 입자를 건조하는 제14단계(S140)를 수행하는데, 상기 제14단계(S140)를 위해 상기 세척된 흑연 입자를 필터링 한 후 80℃에서 48시간동안 건조하는 것도 가능하다.
- [0033] 이상 설명한 바와 같은 본 발명의 개질 단계(S100)에 의해 표면을 산처리한 후 상기 코팅 단계(S200)를 수행한다.
- [0034] 이때, 상기 코팅 단계(S200)는 상기 개질 단계(S100)에 의해 산처리된 흑연 입자를  $Al(NO_3)_3$ (질산 알루미늄) 용액에 혼합 및 교반하는 제21단계(S210)를 포함한다.
- [0035] 이러한 제21단계(S210)에 의해 상기 흑연 입자 표면에 알루미늄 코팅이 이루어지게 되며, 이 때, 상기  $Al(NO_3)_3$  용액에 혼합된 흑연 입자를 실온에서 1시간동안 교반하는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 제21단계(S210) 수행 후, 상기 혼합된 흑연 입자를 필터링하고 나서 건조하는 제22단계(S220)를 수행하며,

상기 제22단계(S220)는 1시간동안 80℃에서 건조하는 것이 바람직하다.

- [0037] 한편, 상기 제22단계(S220) 수행 후, 상기 건조된 흑연 입자를 특정 온도로 예열하는 제23단계(S230)를 수행하며, 이 때, 상기 제23단계(S230)는 상기 제23단계(S230)는 수소 분위기에서 1시간동안 300℃로 예열하는 것이 바람직하다.
- [0038] 상술한 본 발명의 효과에 대해 표면 개질이 있는 상태와 없는 상태에서의 흑연 표면에 대한 알루미늄 전구체의 코팅 효율이 상기 전구체의 분산도를 통해 검토된다. 그리고 알루미늄 코팅된 흑연의 산화 거동이 연소 시험 후의 상기 흑연의 미세 구조와 상태 분석에 의해 검토된다.
- [0039] 우선 흑연 입자의 미소 조직 분석과 원소 분석을 위해 주사형 전자 현미경(SEM ; Model JSM-5610; JEOL, Tokyo, Japan)과 에너지 분산 x선 분광계(EDS; 에너지 분해능 133eV, Oxford Inst., Oxford, UK)가 각각 사용되었다.
- [0040] 또한, 후술되는 바와 같이 알루미늄 전구체로 코팅된 후 또는 코팅되기 전 개질된 흑연 입자를 위한 연소 테스트가 1시간동안 500℃ 내지 1000℃의 온도 범위에서 수행되는데, 연소 시험 후의 위상 분석은 X 선 회절 장치(모델 3040 PW 필립스 X'pert MPD 아인트호벤, 네덜란드)를 사용하여 수행 하였다.
- [0041] 상술한 바와 같이 마그네시아-카본 내화물에서 흑연의 산화를 효과적으로 저지하기 위해 알루미늄 전구체가 흑연 표면에 균일하고 균질하게 코팅되어야 하고 상기 알루미늄 전구체의 코팅 효율이 강화되어야 한다.
- [0042] 이를 위해 흑연 표면에 음이온의 수산기를 제공하여야 하고 상기 수산기를 제공하기 위해 흑연의 표면이 산에 의해 개질되는 것이다.
- [0043] 상기 표면 개질의 효과를 확인하기 위해 개질이 된 경우와 되지 않은 경우의 흑연 입자를 알루미늄 코팅된 흑연 입자를 포함하는 수용액에 분산되며 이하 도 2를 참조하여 설명한다.
- [0044] 상기 도 2는 흑연 입자의 분산성을 나타내는 사진으로서 숫자 1은 코팅층이 없는 흑연을 나타내고, 숫자2는 코팅층이 있는 경우로서 3분 경과한 상태의 흑연을 나타내고, 숫자3은 코팅층이 있는 경우로서 3일 경과한 상태의 흑연을 나타낸다. 또한, a1,a2,a3는 표면 개질 하지 않은 원래의 흑연을 나타내고 b1,b2,b3는 표면 개질이 이루어진 흑연을 나타낸다.
- [0045] 도식된 바와 같이 산 처리 후, 표면 개질된 흑연이 응집 없이 잘 분산되었으며(도 2의 b1), 이는 상기 산에 의해 흑연 표면에 음전하를 가지는 수산기가 생성되어 알루미늄 코팅이 잘된 것을 나타낸다.
- [0046] 이에 비해 도 2의 (a1)에 나타난 바와 같이 표면 개질이 되지 않은 흑연은 몇 분 이내에 침전됨을 확인할 수 있어 알루미늄 코팅의 효율 향상을 위해 상술한 바와 같이 산 처리에 의한 표면 개질이 필요함을 알 수 있다.
- [0047] 특히, 알루미늄 전구체로 코팅된 경우를 비교해 보면 표면 개질되지 않은 흑연(도 2의 a2)은 표면 개질된 흑연(도 2의 b2)보다 빨리 침전됨을 확인할 수 있어 상술한 바와 같이 표면 개질이 흑연 표면의 코팅에 유리함을 다시 확인할 수 있다.
- [0048] 다시 말해서 알루미늄 전구체가 본 발명에 의해 개질된 흑연 표면에 보다 코팅이 잘 되는 것을 알 수 있다.
- [0049] 이하 도 3을 참조하여 코팅층이 있는 경우와 없는 경우에 대해 표면 개질된 흑연 입자에 대한 미소 조직과 원소 분석 결과를 열 처리 함수를 통해 검토한다.
- [0050] 이때, 상기 도 3은 표면 개질된 흑연의 EDS 분석 결과 SEM 사진으로서 도 3a와 도 3b는 코팅층이 없는 경우로서 도 3a는 1000℃에서의 열처리 전이고 도 3b는 1000℃에서의 열처리 후를 나타낸다. 또한, 도 3c와 도 3d는 코팅층이 있는 경우로서 도 3c는 1000℃에서의 열처리 전을 나타내고 도 3d는 1000℃에서의 열처리 후를 나타낸다.
- [0051] 도 3a에서는 코팅층이 없는 경우로서 흑연에 O와 C만이 탐지된다. 또한 도 3c에서는 코팅층이 없는 경우로서 흑연에 알루미늄 원소가 추가적으로 탐지되는데 이러한 것은 알루미늄 층이 300℃에서 예열 처리된 후의 조직이 비정질이기 때문이다.
- [0052] 한편, 알루미늄 전구체가 흑연 표면에 균일하게 코팅되었다라는 전제 아래 1000℃ 열처리 후 상기 비정질 알루미늄 층에서 변환된 다각형 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자들은 도 3d에 나타난 바와 같이 흑연 표면에 완벽하게 덮여져 있으며 이에 대해 보다 상세히 검토한다.
- [0053] 1000℃에서의 열처리후 코팅층이 있는 경우와 없는 경우의 흑연 입자는 다른 양상을 보인다. 즉, 도 3b에 나타

난 바와 같이 코팅층이 없는 경우 흑연에 다양한 불순물이 탐지되는데 이는 코팅층 없는 경우의 흑연이 쉽게 분해됨을 나타낸다.

- [0054] 그러나 상기 코팅층이 있는 그래파이트에서 Al, O, 그리고 C원소만이 탐지되며 열처리 후 Al과O는 증가하고 C는 감소되는 경향을 보인다(도 3d)
- [0055] 그러므로 그래파이트 산화는 표면에 형성되는 알루미늄 층(산소 차단층 역할)에 의해 억제되는 것으로 추측될 수 있다.
- [0056] 이하 도 4를 참조하여 코팅층이 있는 경우와 없는 경우의 개질된 흑연 입자에 대한 연소 테스트 결과를 검토한다.
- [0057] 상기 도 4에서 숫자 1부터 4는 개질된 흑연 입자로서 1은 500℃에서의 연소 테스트 후의 사진이고, 2는 700℃, 3은 900℃ 그리고 4는 1000℃에서의 연소 테스트 후의 사진이다. 또한 a1에서 a4는 코팅층이 없는 경우이고 b1에서 b4는 코팅층이 있는 경우이다.
- [0058] 연소 테스트에서 온도가 증가함에 따라 코팅층이 없는 경우의 흑연은 분해되고 산화되어(도 4의 a참조) 700℃에서 그레이 색채를, 900℃에서 브라운 색채를 각각 나타낸다.
- [0059] 실제로, 코팅층이 없는 흑연은 700℃에서 반응을 시작하고 900℃에서 완전히 반응한다.
- [0060] 그러나, 도 4의 b에 나타난 바와 같이 알루미늄 전구체로 코팅된 흑연은 700℃ 연소 테스트에서 바람직한 조건을 나타내고 900℃에서 산소와 반응을 시작한다.
- [0061] 최종적으로 알루미늄 코팅된 흑연(코팅층이 산소와 1000℃에서 완전한 반응을 시작함)은 화이트 칼라를 나타낸다.
- [0062] 이는 코팅층(알루미늄 전구체)이 흑연 표면에 연속적이고 균질한 코팅에 의해 흑연의 산화를 지연시키는 항산화제로서 상당한 효과를 나타내는 것을 의미한다.
- [0063] 또한, 알루미늄 코팅된 흑연의 질량 손실은 연소 테스트 후 10%(질량 분율)이하이다. 따라서 코팅 과정은 코팅층의 산화에 의한 질량 획득이 고려되더라도 흑연의 산화 억제가 강화되는 것으로 볼 수 있다.
- [0064] 이하 도 5를 참조하여 코팅층이 있는 경우와 없는 경우의 개질된 그래파이트 XRD 결과에 대해 검토한다.
- [0065] 상기 도5의 5(a)는 열처리 전으로서 코팅층이 없는 개질된 흑연을 나타내고 5(b)는 1000℃에서 1시간 동안 열처리된 후로서 코팅층이 없는 개질된 흑연을 나타내며, 5(c)는 500℃, 700℃ 그리고 900℃에서 열처리된 후로서 코팅층이 있는 개질된 흑연을 나타내며, 5(d)는 1000℃와 1200℃에서 열처리된 후로서 코팅층이 있는 개질된 흑연을 나타낸다.
- [0066] 코팅층이 없는 경우 열처리 전에는 흑연 피크가 탐지되나(도5(a)), 1000℃에서의 열처리후에는 사라진다.(도 5(b))
- [0067] 그러나 코팅층이 있는 경우 900℃ 열처리까지는 흑연 피크가 탐지된다.(도 5(c))
- [0068] 알루미늄( $Al_2O_3$ )와 흑연의 피크는 1000℃ 열처리 후 비정질 피크 특성을 가지는 열처리후 공존하며, 이는 상기 흑연이 분해되고 상기 코팅층이 완전히 결정화되지 않음을 나타낸다.(도 5(d))
- [0069] 최종적으로 상기 알루미늄 코팅된 흑연은 1200℃에서 알루미늄으로 변환된다. 상기 결과는 연소 테스트의 결과와 잘 일치한다. 상 분석 결과로서 흑연의 산화 저항은 알루미늄 전구체의 코팅에 의해 강화된다.
- [0070] 이상 설명한 바와 같이 본 발명의 경우 흑연이 알루미늄 전구체의 코팅 효율 향상을 위해 산 처리되었다. 상기 표면 개질된 흑연은 원래의 흑연보다 향상된 분산성을 나타낸다.
- [0071] 알루미늄 전구체로 코팅된 개질 흑연 입자는 시간에 따라 침전되며 이는 알루미늄 전구체의 양이온과 흑연 음이온사이의 반응에 의한 전하가 사라지기 때문이다.
- [0072] 알루미늄 전구체가 흑연 표면에 잘 코팅됨은 증명되었다. 알루미늄 전구체의 코팅에 대한 증거는 미소 조직과 원소 분석에 의해 관찰될 수 있다. 흑연의 표면 개질은 흑연 표면에 대한 알루미늄 전구체의 코팅 효율을 향상시키며, 표면 개질이 없는 경우 질량 획득은 1.5%이고 표면 개질이 있는 경우 1.9%였다.
- [0073] 한편, 표면이 개질되지 않은 흑연은 700℃의 연소 테스트에서 산소와 반응을 시작하였으며 900℃에서 완전히 반

응을 하였다.

[0074] 그러나 알루미늄 코팅된 흑연은 연소 테스트에서 700℃에서 건전한 조건을 나타내고 900℃에서 반응을 시작하였다. 상기 알루미늄 코팅된 흑연은 칼라가 화이트로 변하더라도 1000℃까지는 유지되었다.

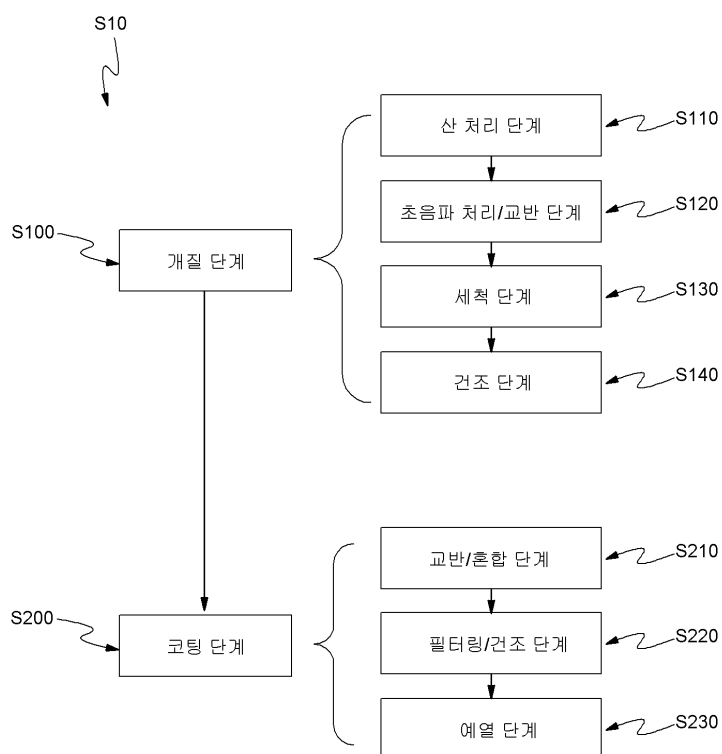
[0075] 이러한 결과는 코팅층이 균일하고 연속적으로 흑연 표면을 코팅하여 흑연의 산화를 지연시킴을 뜻한다.

[0076] 부가적으로 알루미늄 코팅된 흑연은 900℃까지 검출되고 알루미늄과 흑연은 1000℃에서 피크가 공존한다.

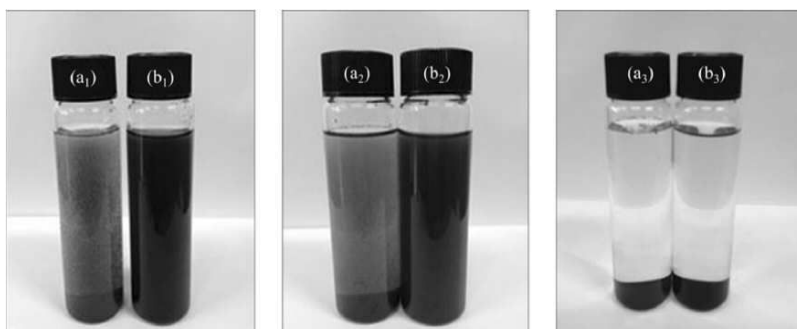
[0077] 최종적으로 알루미늄 코팅된 흑연은 1200℃에서 완전히 알루미늄으로 변환되었다. 결과적으로 알루미늄 코팅된 흑연의 높은 항산화성이 표면 개질된 흑연에 의해 달성되고 이 연구에서 알루미늄 코팅된 흑연은 MgO-C 내화물의 항산화성을 증진할 수 있다.

## 도면

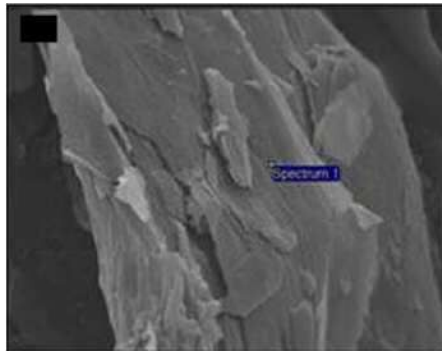
### 도면1



### 도면2

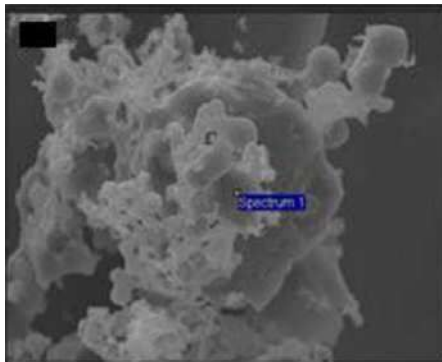


도면3a



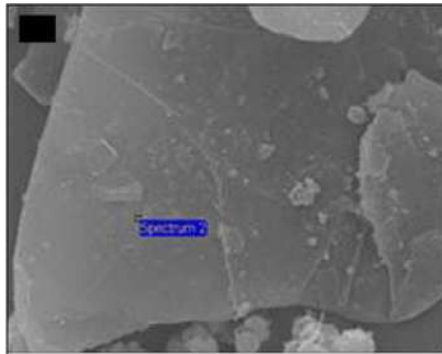
| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---------|-----------------|-----------------|
| C       | 91.52           | 93.50           |
| O       | 8.48            | 6.5             |
| Total   | 100             |                 |

도면3b



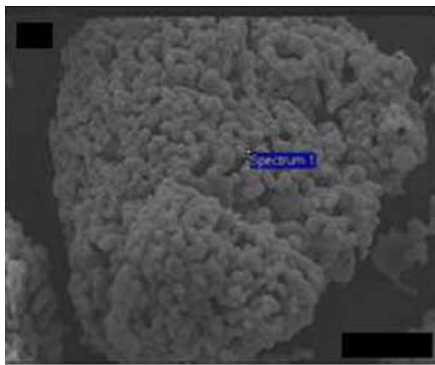
| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---------|-----------------|-----------------|
| C       | 10.73           | 16.03           |
| O       | 55.56           | 62.33           |
| Na      | 3.49            | 2.73            |
| Mg      | 0.74            | 0.55            |
| Al      | 6.21            | 4.13            |
| Si      | 20.19           | 12.90           |
| Fe      | 3.08            | 1.35            |
| Total   | 100             |                 |

도면3c



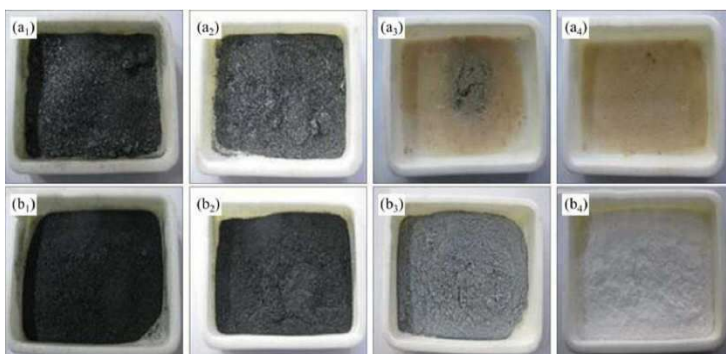
| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---------|-----------------|-----------------|
| C       | 93.16           | 94.89           |
| O       | 6.43            | 4.92            |
| Al      | 0.41            | 0.19            |
| Total   | 100             |                 |

도면3d



| Element | Mass fraction/% | Mole fraction/% |
|---------|-----------------|-----------------|
| C       | 49.66           | 59.70           |
| O       | 36.36           | 32.82           |
| Al      | 13.98           | 7.48            |
| Total   | 100             |                 |

도면4



도면5

