

잠재적 이방성 피치를 이용한 탄소성형체 제조

김제영 · 이성영 · 최재훈 · 박양덕
산업과학기술연구소 탄소재료연구실
(1992년 4월 27일 접수)

Preparation of Carbon Solid from Dormant Mesophase Pitch without using a Binder

Je-Young Kim, Seong Young Lee, Jae Hoon Choi and Yang Duk Park
Carbon Materials Lab. RIST
(Received April 27, 1992)

요 약

잠재적 이방성 피치를 원료로 하여 결합제를 사용하지 않고 탄소성형체를 제조한 후 그 특성을 조사하였다. 원료의 연화용융특성을 제거하기 위하여 전처리공정으로 공기 및 질산을 이용하여 안정화시켰으며, 공기안정화의 경우 C/H 및 C/O의 비가 각각 2.36~2.38, 1.27~1.40일 때 탄소입자의 소결특성이 양호하였으며 질산안정화시는 질산의 농도가 20~40 vol.%인 용액으로 처리하였을 때 최적조건이었다. 또한 제조된 탄소성형체를 소성온도의 변화에 따른 특성의 변화를 조사한 결과 1200°C에서 압축강도가 3000 kg/cm²으로서 최대치를 나타내었으며 밀도는 1.6 g/cm³이었다. 성형체의 광학적 조직은 미세모자이크구조이었으나 안정화의 영향으로 인하여 난흑연화성을 나타내었다. 흑연화 처리 후의 Shore 경도는 120이었으며 정질탄소의 특성을 보여주었다.

ABSTRACT

Carbon solid was prepared from dormant mesophase pitch (DMPP) without using a binder and its properties were characterized. DMPP powder was stabilized with air or nitric acid in pretreatment stage so that it might not soften in later heat treatment stage. Optimum sintering properties were obtained from carbon powders with 2.36~2.38 of C/H atomic ratio and 1.27~1.40 of C/O atomic ratio in air stabilization. In nitric acid stabilization, optimum sintering properties were obtained when 20~40 vol.% of nitric acid solution was used. Compressive strength increased up to 1200°C of heat treatment temperature, and the highest compressive strength and bulk density of carbon solid from DMPP were 3000 kg/cm² and 1.6 g/cm³, respectively. The optical properties of carbon solid obtained was fine mosaic structure. Carbon solid after graphitization showed the properties of hard carbon due to stabilization and its shore hardness was 120.

1. 서 론

탄소재료는 탄소원자의 화학결합 및 집합형태의 다양성으로 인하여 내열성, 내식성, 높은 전기 및 열전도성 등을 가지므로 기계, 전기 및 야금용 재료, 생체재료, 우주항공용재료와 같이 다양한 분야에서 이용되어지고 있다¹⁾.

일반적인 탄소재료의 제조공정은 침상코크스를 소성한 후 적절한 입도로 파쇄하여 유기결합재와 혼합한 후 혼련, 성형, 소성과정을 거쳐서 제조하게 된다. 그러나

소성과정 중에서 유기결합재에 함유된 휘발분의 배출로 인하여 탄소성형체의 내부에는 다량의 기공이 생성되며 이 기공으로 인하여 밀도 및 기계적 특성치가 저하된다. 따라서 소성 후에는 유기결합재로 다시 함침시킨 후 재소성을 하여야 한다. 이 과정은 제품의 품질에 따라 다르지만 2~4회 반복되므로 제조시간이 길어질 뿐만 아니라 생산비용도 증가하게 된다. 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 수년전부터는 결합제를 사용하지 않고 탄소입자만으로 성형체를 제조할 수 있는 즉 탄소입자가 소결특성을 가지는 자기소결성탄소입자물 원료로 한 연

구결과가 많이 발표되었다²⁻⁶⁾. 이러한 탄소입자를 제조하기 위해서는 탄소입자중에 적절한 양의 결합재가 함유되어 있어야 하며 대개의 경우 코크스제조시 조절하여 원료로 사용하고 있다. 그러나 코크스를 원료로 이용하는 경우 분쇄동력이 많이 필요하고 또한 조직이 결정된 상태이므로 분쇄한 후 입자의 형상이 불규칙하다. 따라서 본 연구에서는 코크스와 핏치의 중간상태인 잠재적 이방성 핏치⁷⁾를 원료로 하여 결합재를 사용하지 않고 탄소성형체를 제조한 후 그 특성을 조사하고자 하였다.

2. 실험

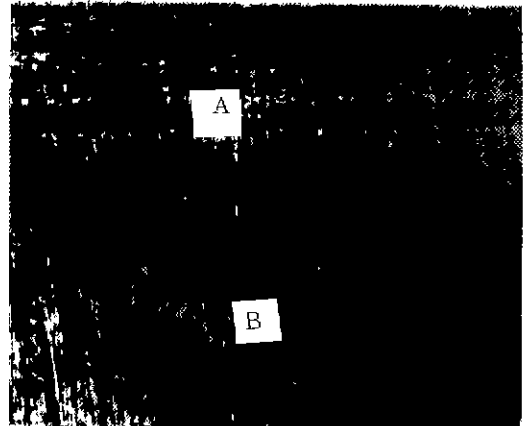
2.1. 시료

탄소성형체의 제조에 사용된 시료는 광학적으로 등방성이나 외력을 받았을 때는 이방성을 나타내는 핏치로서 통상 잠재적 이방성 핏치(Dormant Mesophase Pitch)⁸⁾로 불리우는 것을 제조하여 사용하였다. 이 핏치의 제조방법은 이미 발표한 것과 동일하며 특성 및 광학적 조직은 Table 1 및 Fig. 1과 같다 Fig. 1에서 보면 A와 B는 각각 수직방향으로 외력을 가한 것으로 편광하에서 stage 각도를 변화시키기에 따라 외력을 받은 부분의 명암이 변화하고 있다. 외력을 가하기 전에는 (a)와 같은 상태로 stage를 회전하여도 명암의 변화는 나타내지 않는다.

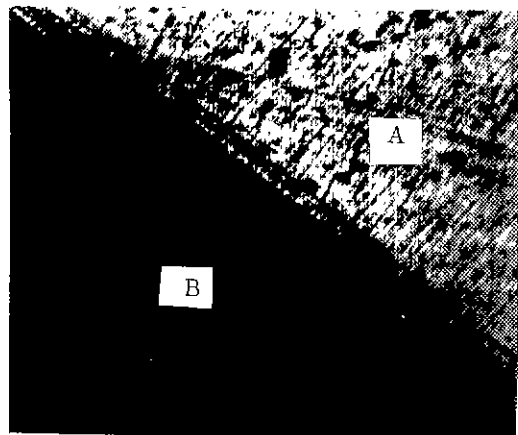
2.2. 실험방법

Table 1에 나타난 잠재적 이방성 핏치를 Attritor로 4시간 분쇄한 후 이것을 성형체의 원료로 사용하였다. 분쇄된 원료를 Laser diffraction법(Granulometer HR 850, Cilas Aicatel)으로 측정한 평균입도는 4 μm였다.

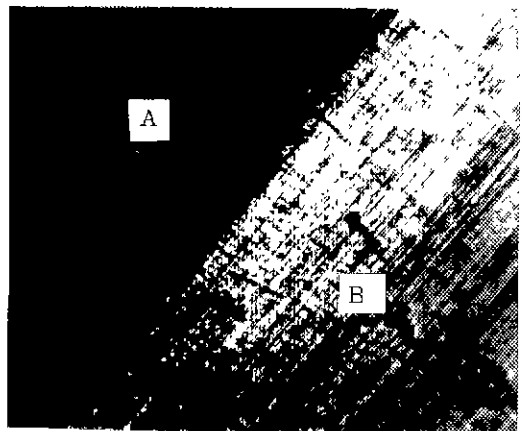
잠재적 이방성 핏치 자체는 가열하였을 때 연화용융하므로 직접 성형체의 원료로 사용할 수 없으므로 안정화시켜서 사용하였다. 안정화는 공기 및 질산을 이용하여 공기 안정화의 경우 각 안정화온도에서 공기를 0.4l/min·gr.으로 일정하게 흘러보냈으며, 질산을 이용하여 안정화한 경우에는 질산용액의 농도를 변화시켜서 안정화시켰다. 질산용액으로 안정화하는 용액에 원료분말을 넣은 후 4시간 동안 교반한 후 여과하여 충분히



(a) 0°



(b) -45°



(c) +45°

Fig. 1. Polarized micrographs of dormant mesophase pitch.

Table 1. Properties of Dormant Mesophase Pitch

Softening Point (°C)	Volatile Matter (wt.%)	Toluene Insoluble (wt.%)	Quinolme Insoluble (wt.%)	C/H	C/O
300<	22.5	69	53	2.069	7.92

수세한 후 건조시켜서 사용하였다. 안정화된 분말은 성형한 후 불활성 분위기하에서 승온속도 3°C/min으로 1000°C까지 가열하여 60 min간 소성하여 적절한 안정화 조건을 조사하였다. 또한 30 vol.% 질산용액으로 일정한 조건으로 안정화한 시료를 이용하여 green body를 제조한 후 소성온도의 변화에 따른 탄소성형체의 특성을 조사하였다. Green body의 제조는 직경 10 mm의 mold를 이용하여 높이가 10 mm 정도되게 하였으며 성형압은 2000 kg/cm²로 일정하게 하였다. 소성온도까지의 승온속도는 3°C/min로 하였으며 각 소성온도에서의 유지시간은 60 min로 일정하게 하였다. 소성된 탄소성형체는 겉보기밀도(Bulk density), 압축강도(Instron 4204, crosshead speed 0.5 mm/min), 부피수축율, Shore 경도를 측정하였으며 일부 시료는 2500°C에서 흑연화 처리한 후 X-선 회절시험(Rigaku RAD-3C)을 하였다. 또한 성형체의 파단면을 편광현미경(Leitz, Orthoplan) 및 주사형 전자현미경(Cambridge 250M3)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잠재적 이방성 핏치의 안정화

본 실험에 사용된 잠재적 이방성 핏치를 불활성 분위기하에서 hot stage(Leitz, Model 1350)로 관찰하였을 때 연화용융하기 시작한 온도는 300°C로서 탄소분말의 안정화 처리없이 사용하는 경우 탄소성형체의 형태를 유지하기가 어렵고 다량의 기공이 생성된다. 따라서 여러조건에서의 안정화 실험을 하였으며 안정화 처리를 한 탄소분말을 이용하여 성형한 후 1000°C에서 60 min 소성한 결과를 Table 2에 나타내었다. 안정화 매체를 공기로 이용하는 경우 220°C에서 30 min 및 40 min 안정화 처리를 한 탄소분말을 원료로한 탄소성형체는 소성 후 팽창되어 변형되었다. 이는 상기 안정화 조건에서는 입자들이 충분히 안정화가 되지 못한 결과로서 아직 다량의 휘발분이 남아있는데 따른 결과이다. 그러나 220°C에서 60 min 안정화시킨 시료는 소성 후에 변형되지 않았고 겉보기밀도 1.33 g/cm³, 압축강도 1690 kg/cm²을 나타내었다. 230°C에서 20 min 및 30 min 안정화시킨 시료는 소성 후 밀도가 1.51 g/cm³ 이상을 나타내었으며 압축강도는 2300 kg/cm²이었다. 그러나 230°C에서 40 min 안정화시킨 것은 소성 후 밀도도 낮으며 압축강도도 1580 kg/cm²을 나타내었다. 250°C에서 20 min 및 30 min 안정화시킨 시료도 역시 낮은 밀도와 압축강도를 나타내었다. 또한 300°C에서는 5 min 안정화시킨 것은 소성 후에는 형상은 유지되었으나 입자들간의 움푹이 전혀

Table 2. Properties of Carbon Solids on Stabilization Condition

Stabilization Condition	Bulk Density (g/cm ³)	Compressive Strength (kg/cm ²)
Air		
220°C, 30 min	Dilatation	-
40 min	Dilatation	-
60 min	1.329	1690
230°C, 20 min	1.511	2350
30 min	1.518	2390
40 min	1.362	1580
250°C, 20 min	1.256	1380
30 min	1.201	1030
300°C, 5 min	No adhesion	-
Nitric Acid		
80%	No adhesion	-
60%	No adhesion	-
40%	1.522	2100
30%	1.570	2360
20%	1.528	2320

되지 않았다. 이와 같은 현상은 안정화가 지나치게 진행된데 따른 결과로 보이며 안정화가 지나친 경우에는 탄소입자내에 일부 존재하여야 할 결합재성분을 완전히 제거하므로써 입자간의 결합이 형성되지 않기 때문이다. 이러한 현상은 강도 뿐만 아니라 밀도에도 영향을 미치는 것이며 치밀한 결합을 하는 것이 성형체내의 기공율을 감소시켜 줌으로서 그렇지 못한 것에 비해 밀도가 높아진다. 물론 안정화 정도의 차이에 의해 입자의 밀도 차이가 나타날 수 있으나 이것보다는 성형체의 기공에 의한 영향이 더 큰 것으로 생각된다. 액상안정화의 경우 질산의 농도를 변화시키면서 안정화시킨 결과 질산의 농도가 60 vol.% 이상일 때는 300°C에서 공기안정화시킨 것과 마찬가지로 입자의 움푹이 일어나지 않았으며 20~40 vol.% 용액으로 처리한 경우에는 적절한 안정화가 이루어져 소성 후에는 높은 압축강도를 나타내었다. 질산을 이용하여 안정화시킨 경우에는 Fig. 2에 나타난 것과 같이 FT-IR(Bruker, IFS-45)로 확인해보면 공기안정화시킨 것과는 달리 1530 cm⁻¹, 1330 cm⁻¹ 부근에서 방향족 NO₂기의 peak가 나타나고 있다. 이는 질산과 탄소분말이 액상안정화 과정에서 화학적인 결합을 한 것으로서 충분히 세척하였음에도 제거되지 않음을 보여 주고 있다. 따라서 정량적으로 액상안정화의 최적조건을 결정하기는 어려우나 공기안정화의 경우 원소분석(He-

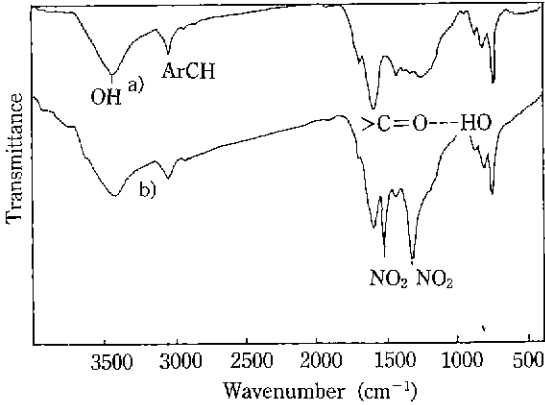
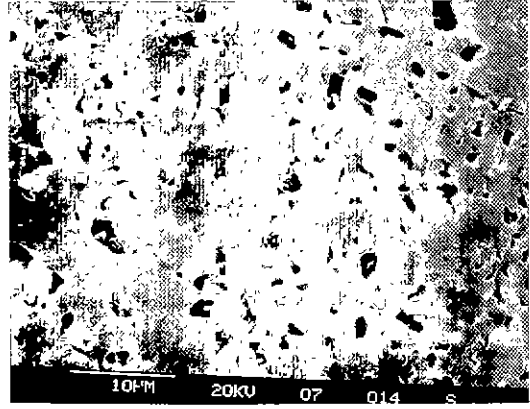
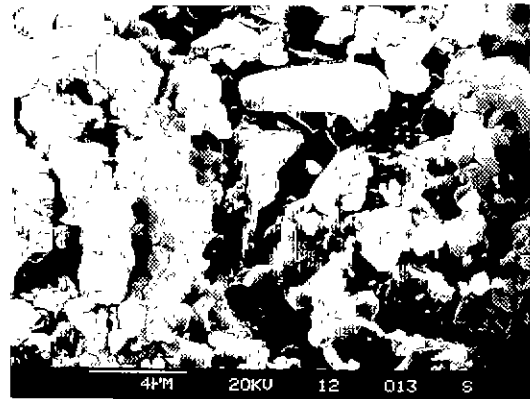


Fig. 2. FT-IR transmittance spectra for carbon powder stabilized with a) air, b) nitric acid

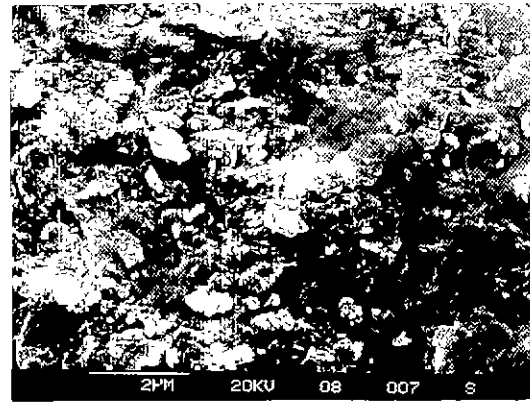
raeus, CHNO-Rapid)을 통해 C/H 및 C/O의 비를 조사하여 적정안정화 조건을 결정할 수 있다. 이는 핏치류에 있어서 C/H비의 증가는 중축합의 정도를 나타내는 것으로서 일반적으로 C/H비가 증가하는 것은 고분자화가 될 것을 의미하며 또한 방향족성분이 많이 존재하는 것을 의미하기도 하는 것이다. 그러나 안정화 과정에서의 C/H비의 증가는 탈수소화에 의한 중축합이 진행된 것으로 생각하기에는 안정화의 온도가 중축합을 일으키기에 낮으므로 산화에 의한 O의 증가에 의한 상대적 H의 감소에 따른 것으로 고려할 수 있다. 탄소섬유의 경우 안정화과정을 거치는 과정에서 산화제에 의해 방향족간의 가교결합이 형성되어 고분자화가 되므로서¹¹⁾ 안정화 이후 탄화과정에서 용융하지 않는 것과 마찬가지로 본 실험에서의 안정화효과도 동일한 것으로 생각할 수 있다. 원료핏치가 C/H 및 C/O의 비가 2.069 및 7.62인 것에 비해 300℃에서 5 min 안정화한 것은 2.5 및 1.01이었으며 팽창하지 않고 입자의 응착이 잘 일어난 경우에는 C/H비가 2.36~2.38 C/O의 비가 1.27~1.40의 범위였다. 안정화가 충분하지 못하여 팽창한 경우에는 C/H 및 C/O의 비가 각각 2.08, 3.26이었다. 이와 같은 결과는 안정화에 의해 O의 함량이 증가하며 지나친 증가는 응착 특성을 소멸시키므로 성형체의 특성을 저하시킴을 보여주고 있다. 따라서 공기를 이용하여 안정화하는 경우에는 C/H 및 C/O의 비를 2.36~2.38, 1.27~1.40의 범위가 되도록 안정화를 시킴이 바람직하다. Fig. 3은 안정화 정도에 따른 성형체의 파단면을 주사형전자현미경으로 관찰한 것을 나타낸 것이다. 안정화가 충분하지 못한 것은 입자를 구분할 수 없으며 완전히 용융되어 응착된 것으로 보여지나 잔존하는 휘발분의 배출로 인해 많은



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surface of carbon solids after stabilization a) insufficient, b) excess, c) optimum condition.

기공이 존재하고 있음을 보여준다. 또한 이와 같은 휘발분의 배출로 인해 외형은 팽창된다. 안정화가 지나친 경우에는 일부 입자들은 응착이 되었으나 대부분의 입

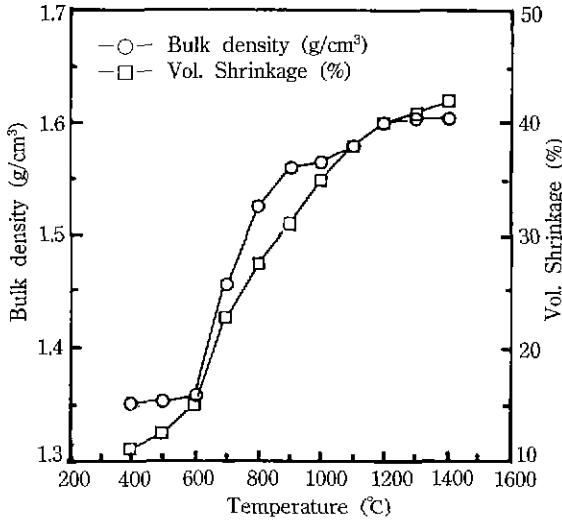
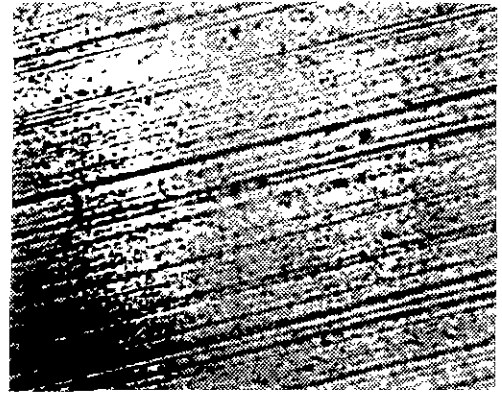


Fig. 4. The effect of heat treatment temperature on bulk density and volumetric shrinkage.

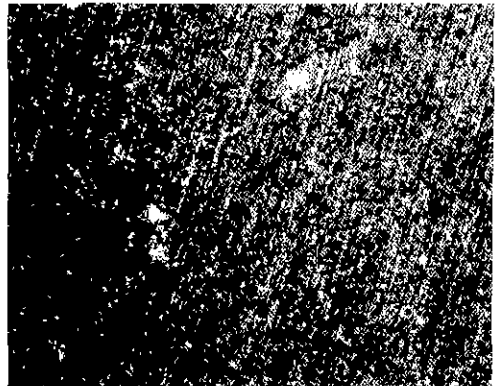
자들은 융착되지 않았으며 이로 인해 기계적 특성이 좋지 않게 된다. 적절하게 안정화가 된 경우에는 입자들간의 융착이 잘 형성되어 있으며 큰 기공도 존재하지 않고 있다.

3.2. 소성온도의 영향

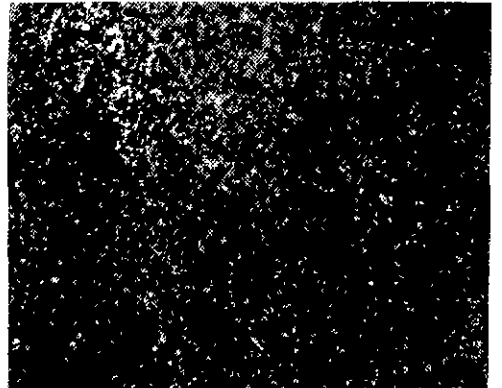
잠재적 이방성 핏치를 원료로 하여 탄소성형체를 제조할 때 소성온도의 변화에 따른 특성변화를 조사하였다. 이때 사용된 시료는 30 vol.% 질산용액으로 안정화한 것을 이용하였다. Fig. 4는 소성온도의 변화에 따른 탄소성형체의 겉보기밀도와 부피수축율의 변화를 나타낸 것이다. 소성온도가 600°C까지는 밀도변화가 크지 않고 1.35~1.39 g/cm³ 정도이나 600~900°C 사이에서는 밀도의 증가폭이 크며 900°C에서 소성한 것은 밀도가 1.55 g/cm³을 나타내었다. 900°C 이상에서는 밀도는 완만하게 증가하였으며 1400°C에서 소성한 것은 1.60 g/cm³의 밀도를 나타내었다. 이러한 밀도변화를 수축율의 변화와 관계시켜 보면 수축율이 커짐에 따라 밀도도 증가함을 알 수 있다. 즉 탄소입자자체의 밀도도 소성온도가 상승함에 따라 증가하며 동시에 입자내에 잔존하는 휘발분의 배출에 의해 생성된 기공들은 성형체가 수축함에 따라서 기공이 메워지므로 전반적으로 치밀한 조직을 가지므로 밀도가 증가하는 것으로 보인다. Fig. 5는 소성온도가 다른 탄소성형체를 편광현미경으로 관찰한 결과이다. 400°C에서 소성한 것은 광학적으로 등방성을 나타내며 500°C에서 소성한 것은 광학적으로 이방성을 나타내고 있다. 이방성조직의 형태는 미세모자이크(fine



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Polarized micrographs of carbon solids with heat treatment temperature a) 400°C, b) 500°C, c) 1000°C.

mosaic) 형태이다⁹⁾. 이것으로 보아 잠재적 이방성 핏치는 가열되었을 때 400°C와 500°C 사이에서 광학적 조직이 변화됨을 알 수 있다. 이러한 미세모자이크 조직의 생성은 잠재적 이방성 핏치가 안정화되지 않았으며 가열

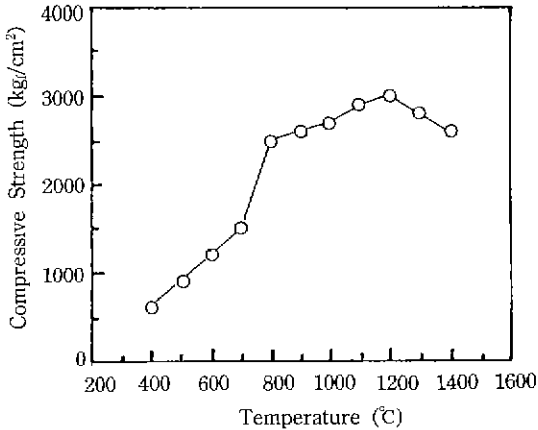


Fig. 6. The effect of heat treatment temperature on compressive strength.

되었을 때 연화용융하여 유동성을 가지므로 미세한 이방성 조직들이 합체하여¹⁰⁾ 큰 이방성 조직으로 변화하겠으나 안정화된 상태에서는 핏치구성성분들이 가교결합의 일으키¹¹⁾ 유동성을 상실하므로 미세한 단위의 이방성을 나타낸다. 따라서 잠재적 이방성 핏치를 안정화한 경우 분쇄된 입자의 크기와 상관없이 거의 일정한 크기의 이방성 조직을 나타내게 되는 것으로 생각되며 이러한 조직의 성형체는 기계적으로 등방성을 나타내는 것으로 알려져 있으므로⁵⁾ 성형방법이나 입자크기에 관계없이 고밀도 등방성 탄소재료의 원료로 사용할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 6은 소성온도의 변화에 따른 탄소성형체의 압축강도의 변화를 나타낸 것이다. 압축강도는 소성온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 700°C와 800°C 사이에서 큰 폭으로 증가하고 있다. 이 증가현상은 1200°C까지 계속되며 1200°C 이후부터는 감소하는 현상을 보여주고 있다.

이러한 경향은 김 등⁶⁾이 반성코크스를 원료로하여 결합제를 사용하지 않고 탄소성형체를 제조하였을 때 900°C와 1000°C 사이의 온도범위에서 약간 다른 경향을 보이나 전체적으로 동일한 경향을 보이고 있다. 이러한 차이점이 나타나는 것은 원료특성상의 차이로 인한 것으로 본 실험에 사용된 잠재적 이방성 핏치는 반성코크스와 달리 700°C와 800°C에서 결합재성분이 충분히 용착하기 시작한 것으로 보이며 부피수축율이 증가와 함께 밀도 및 압축강도가 증가하는 것으로 판단된다. 이 용착과정은 1200°C까지 유지되며 이 온도까지 입자간의 결합력이 유지되고 계속적으로 수축이 진행되어 밀도 및 강도가 상승하나 1200°C 이후부터는 결합재성분 중 잔

존하는 성분들이 휘발되어 입자간의 결합력이 약화되어 강도가 저하하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 1000°C에서 소성한 시료를 2500°C에서 다시 흑연화 처리한 후 X-선 회절법으로 결정된 Co(002)는 6.784Å이었다. 흑연화 온도까지 처리한 시료이지만 흑연에 가까운 결정성을 나타내지 못하고 있다. 광학적으로 아주 미세한 모자이크 조직을 편광하에서는 나타내었지만 흑연조직으로의 변환이 이루어지지 않은 것은 잠재적 이방성 핏치의 안정화시에 사용된 산화제가 핏치구성성분들을 가교결합시켜 난 흑연화성탄소(hard carbon)의 특성을 가지게 됨에 따른 결과로 보인다. 2500°C에서 처리한 시료의 Shore Hardness를 측정된 결과 120을 나타내었다. 따라서 본 실험에 사용된 시료를 이용하는 경우 전기적 특성을 요구하는 흑연질재료로 사용하기는 어려우나 높은 강도 및 경도 특성으로 보아 기계 및 화학분야의 내산성 등의 성질이 요구되는 mechanical seal, 열교환기, 화학반응탑의 충전재 등에 사용되는 탄소제품으로서는 적합할 것으로 고려된다.

4. 결 론

폴타르를 원료로 하여 잠재적 이방성 핏치를 제조한 후 이 핏치를 사용하여 결합제를 사용하지 않고 탄소성형체를 제조하여 소성체의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 잠재적 이방성 핏치의 연화용융특성을 제거하고 탄소입자의 소결특성을 가지게 하기 위하여 탄소분말을 안정화하였을 때 액상안정화에서 안정화제로서 질산을 이용한 경우 질산농도가 20~40 vol.%인 경우 최적조건이었으며 공기를 이용하여 기상안정화를 하였을 때는 C/H 및 C/O의 비가 각각 2.36~2.38, 1.27~1.40의 범위가 최적안정화조건임을 나타내었다.
- 2) 잠재적 이방성 핏치를 열처리하였을 때 온도가 400~500°C 사이에서 광학적 조직이 이방성으로 변화하였으며 탄소성형체의 전체 조직은 미세 모자이크 특성을 나타내었다.
- 3) 소성온도의 변화에 따른 탄소성형체의 압축강도는 1200°C까지 증가하였으나 그 이후는 감소하는 경향을 보였다. 1200°C 소성체의 압축강도는 3000 kg/cm²이었다.
- 4) 잠재적 이방성 핏치를 원료로한 탄소성형체는 난 흑연화 특성을 나타내었으며 이는 안정화 처리에 의한 영향으로 보이며 Shore Hardness는 120으로서 경질특성을 나타내었다.

REFERENCES

1. 本田 英昌, 小林和夫, “ハイテク 炭素材料,” p.43, 工業調査會, 日本, 1987.
2. I. Ogawa, T. Hagio, H. Yoshida and K. Kobayashi, “Direct Preparation of Carbon Solid from Green Coke Pulverized by Vibratory Ball Mill,” Tanso No. 109, 41-45 (1982).
3. Y. Yamada, K. Shibata, H. Honda and S. Oi, “Carbon Solid made of Meso Carbon Microbeads(1),” Tanso, No. 88, 2-8 (1977).
4. 大谷 杉朗, 大谷 朝男, 中川 勇, 深堀 孝夫 “變質ピッチを原料とする難黒鉛化性 高硬度炭素材,” 工業化學雜誌, 27(1), 323-327 (1969).
5. I. Mochida, Y. Korai, H. Fujitsu, K. Mukai and H. Nagio, “Binderless Molding of Green Coke derived from SRC and ETP,” *J. Mat. Science* 17, 525-532 (1982).
6. 김제영, 이성영, 최재훈, 김철우, 박양덕, “반성코크스를 이용한 무전질제의 탄소성형체 제조,” 화학공학, 29, 635-637 (1991).
7. 김제영, 이성영, 최재훈, 박양덕, “공기분위기하에서의 석탄타르핏치의 열처리,” 화학공학, 29, 106-110 (1991).
8. S. Otani, Japan Patent 57-100186, 1982.
9. 持田 勳, “炭素材の化學と工業,” p.14, 朝倉書店, 日本, 東京, 1990
10. J.D. Brooks and G.H. Taylor, “The Formation of Graphitizing Carbons from Liquid Phase,” Carbon, 3, 185-193 (1965).
11. 持田 勳, “炭素材の化學と工業,” p.169, 朝倉書店, 日本, 東京, 1990.