

## 고밀도 탄소재 제조시의 함침효과

염희남·김경자\*·이종민\*·정윤중

명지대학교 무기재료공학과

\*요업기술원

(1993년 7월 12일 접수)

### Effects of Impregnation on the Manufacture of High Density Carbon Materials

H. N. Youm, K. J. Kim\*, J. M. Lee\* and Y. J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng. Myong Ji University

\*Institute of Ceramic Technology

(Received July 12, 1993)

#### 요 약

석유 coke를 충전제로 제조한 탄소재에 coal tar pitch를 함침제로 하여 가압시간 변화 및 함침횟수 변화에 따라 시험을 한 결과 가압 5시간씩, 3회 함침한 탄소재의 물성이 가장 우수하였으며, 이 탄소재를 2300°C에서 소성한 결과 격자면간격과 결정자의 크기가 각각 3.387 Å과 167 Å이었다.

#### ABSTRACT

The effect of coal tar pitch-impregnated carbon materials which were made from petroleum coke was investigated at various pressure time and impregnation-sintering cycle. As a result, density and bending strength of the carbon materials were remarkably increased in the condition of pressure times of 5hrs and of the cycle of 3rd times. And the value of  $d_{002}$  and  $L_c$  of the graphitic carbon sintered at 2300°C showed 3.387 Å and 167 Å, respectively.

#### 1. 서 론

탄소재료는 내열성, 내식성, 전기전도성, 고온강도 및 윤활성이 다른 재료보다 우수하기 때문에 전극, carbon brush, mechanical seal과 같이 고온구조 재료나 특수 기계부품 등 여러 분야에 이용되고 있으나 치밀화가 어렵기 때문에 기계적 강도가 약하다.

탄소재료 제조시 사용되는 일반 결합제는 소성과정중에 약 30~60%가 휘발하여 소재중에 기공을 남겨 놓는다. 그러므로 함침공정은 filler carbon 입자 사이의 기공에 함침제를 가압, 침투시켜, 이를 재소성, 탄화 시킴으로써 기공을 감소시켜 밀도, 강도, 전기전도도 등을 향상시키는 과정이다. 이러한 함침 공정은 탄소재료 제조 공정에서 빠질 수 없는 한 부분으로 보통 소성품에 대해 실시하기도 하고 경우에 따라서는 최종 공정으로 처리

하기도 한다. 그런데 함침효과를 좌우하는 특성으로 함침제의 1) 점도, 2) 표면장력, 3) 함침되어지는 접촉각, 4) 열처리 동안의 반응성, 5) 탄화율 등<sup>1)</sup>을 들 수 있다.

함침제로 널리 이용되는 coal tar pitch 및 phenol계 수지는 탄화율이 50% 전후로 많은 탄소를 얻어낸다. 특히 pitch로부터 유도된 탄소는 soft carbon으로 고온 열처리에 의한 흑연화가 가능한 반면<sup>2)</sup>, phenol계 수지는 저온에서 고화되어 3차원 망상구조를 이루기 때문에 주로 hard carbon을 형성하게 되어 고온 열처리하여도 흑연화가 어렵고 닫힌 기공을 형성하는 경향이 많다<sup>3)</sup>.

또한, 함침제로 pitch를 사용할 경우, 기공의 bottle neck 부분보다 넓은 부위쪽의 벽면에 탄소 층을 형성하기 쉬워 밀도를 향상시킬 수 있는 반면에, 수지는 그 표면장력 때문에 기공벽에 침착되지 못하고 기공의 bottle neck 부분에서 정화하므로써 발생하는 pore-blocking

Table 1. Characteristics of used Pitch

Softening point	109℃
Fixed carbon	52.5 %
C	91.70%
H	4.49%
N	0.55%
S	0.41%
Ash	0.18%
BS	70
BI	30
BI, QS	20
QI	10

현상이 일어나 함침을 효과적으로 수행하기 어렵다<sup>4)</sup>.

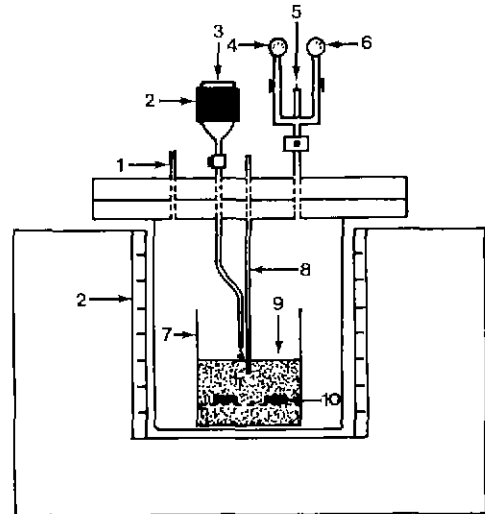
본 실험에서는 여러 인자를 고려하여, 전보<sup>5)</sup>에서 제조한 탄소재의 물성을 향상시키기 위해서 coal tar pitch를 함침제로 하여 가압시간 변화 및 함침횟수 변화에 따른 함침율, 부피밀도등 제반 물성에 미치는 함침효과 및 흑연화시 특성을 비교 검토하였다.

### 2. 실험방법

탄소재를 제조시 filler로 사용한 coke는 800℃에서 열처리한 후 coal tar pitch를 binder로 25% 첨가하여 150℃에서 30분 혼련한 다음 재분쇄하여 325 mesh 통과한 것을 1500 kg/cm<sup>2</sup>로 가압성형하여 1200℃에서 일차 탄화하였다<sup>6)</sup>. 이때 승온속도는 1℃/min로 하였다. 이렇게 일차 탄화한 시편에 다시 용융 pitch를 함침시켜, 함침 및 재탄화를 4회 반복한 후 승온속도를 10℃/min로 하여 1600~2300℃의 각온도에서 1시간 유지하였으며, 소성은 아르곤 분위기중에서 행하였다.

실험에 사용된 pitch는 제철화학에서 생산된 coal tar pitch로 그 특성은 Table 1과 같다.

일단 함침시킬 시편을 Fig. 1과 같은 함침장치에 넣고, 내부를 10<sup>-3</sup> torr까지 감압하여 3시간 이상 유지하면서 시편의 기공중에 남아 있는 공기 및 휘발분을 제거하여 충분히 진공상태가 되도록하였다. 용융 pitch 함침액을 보조탱크에 넣고, 보조탱크의 공급구를 열어 용융 pitch 함침액에 시편이 완전히 잠기도록 함침용기로 유입시켰다. 이때 함침과정중 용융 pitch 함침액이 냉각되어 고화되지 않도록 보조탱크 및 함침기 내부온도를 계속 250℃ 이상으로 유지시켰다. 함침액을 유입시킨 후 가압기를 이용하여 8 Kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 소정시간(1~9시간) 가압



1. vacuum and pressure air valve, 2. heating element, 3. supply tank, 4. vacuum gauge, 5. pressure safety pin, 6. pressure gauge, 7. impregnation vessel, 8. thermocouple, 9. coal tar pitch, 10. specimen

Fig. 1. Schematic drawing of impregnator.

하여 함침 시간과의 변화를 검토하였다. 또한 함침된 시편을 1200℃에서 재 탄화시 함침제의 휘발로 인해 다시 생기는 기공을 매우기 위해 함침을 2~4회 반복하여 그 효과를 관찰하였다.

꺾임강도 측정은 Instron사의 만능 시험기를 사용하였으며, 기공의 크기는 수은 기공측정기(AUTOPORE II 9220)로 하였다. 주사전자현미경으로 함침과정에서 일어나는 조직의 변화를 관찰하였으며, X-선 회절분석법<sup>7)</sup>으로부터 탄소재의 격자면간격( $d_{002}$ )과 결정자의 크기(L)를 구하여 흑연화 정도를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

탄소재료의 탄화시에는 binder의 약 30~40%가 휘발되어 소재중에 많은 기공이 형성되므로 강도 저하의 요인이된다. 이는 기공이 많은 시편이 하중을 받으면 기공 주위에 stress가 집중되어 균열의 발생 및 성장을 유발시키게 되기 때문이다. 그러므로 탄소재료에서는 기공내지 본래 filler coke 입자중에 존재하는 open pore에 탄소물질 즉, 용융상태의 pitch 등을 채워 rebake함으로써 기공율을 감소시켜 재료의 밀도 및 강도를 향상시킨다.

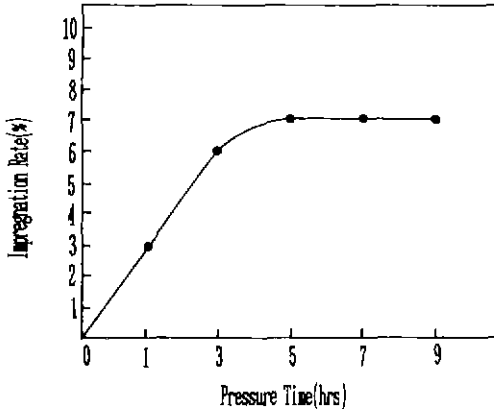


Fig. 2. Variation of impregnation rate with pressure time.

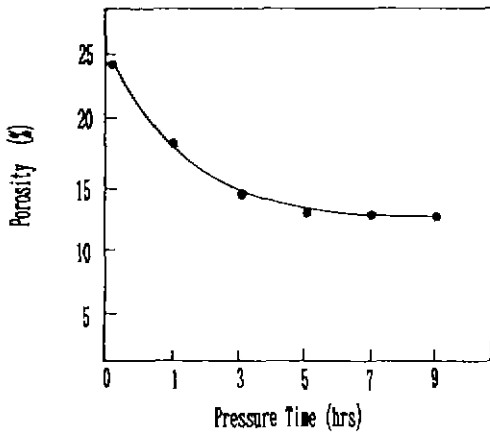


Fig. 3. Variation of porosity with pressure time.

일차 탄화한 시편에 coal tar pitch을 함침시키고 재 탄화한 후 가압시간에 따른 함침율을 검토한 결과는 Fig. 2와 같다. 함침 3시간까지는 함침율이 급상승하고 있으나 5시간 이상에서는 함침율 7% 정도로 큰 변화가 없었다. 가압시간에 따른 기공율변화는 Fig. 3과 같다. 일차탄화한 시편의 함침전 기공율은 24%이었으나, coal tar pitch를 함침한 결과 가압시간이 증가할수록 기공율이 어느 정도까지는 감소하여 13% 정도가 되었다. Fig. 4는 가압 시간에 따른 부피밀도와 꺾임강도를 나타낸 것으로 부피밀도 변화 경향은 함침율 및 기공율의 결과와 같다. 이러한 경향으로 볼때 함침시간의 경과로 증가는 함침제가 어느 정도까지는 기공을 매워줄 수 있는 것으로 함침시간 5시간에서 0.16 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 증가를 보였으며 이것은 전술한 바와 같이 기공율이 약 13%의 감소에

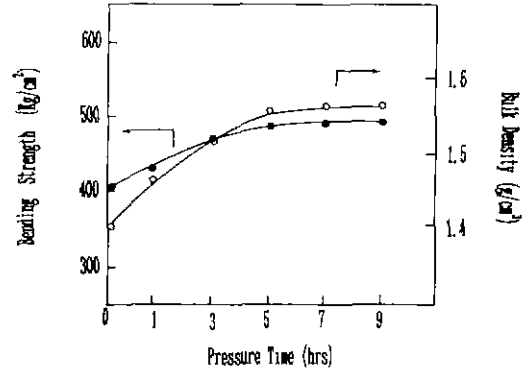


Fig. 4. Variation of bending strength and bulk density with pressure time.

상당하는 것으로 효과적이다. 꺾임강도 역시 가압시간에 따라 증가하지만, 큰 폭의 증가는 없었다. Fig. 5 SEM 사진에서 보는 바와 같이 가압시간이 증가함에 따라 기공이 어느 정도까지는 줄어들고 구조가 치밀화 하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 시편의 치밀화로 인하여 꺾임강도가 증가하는 것으로 생각된다.

지금까지의 가압시간 변화에 따른 시험을 한 결과 가압시간은 5시간이 충분하며, 이후의 함침횟수 시험에서는 모두 가압시간을 5시간으로 하였다.

함침횟수 변화시험은 함침제인 coal tar pitch가 함침후 재 탄화시 휘발하여 새로운 기공을 만들기 때문에 여러번의 함침공정을 거쳐 기공을 매우는 공정이 필요하다. 따라서 본 실험에서 1~4차의 함침-탄화 실험을 반복하여 함침횟수에 따른 물성변화를 검토하였다. Fig. 6은 함침횟수에 따른 함침율을 나타낸 것으로 1차 함침의 경우 7%의 함침율을 보이나, 2차, 3차함침의 경우는 1차 함침에서 기공이 거의 매워져 함침율이 3%만 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 1차 함침이 매우 중요한 것을 알 수 있으며, 3차 이상의 함침에서는 함침율의 변화가 거의 없었다. 이러한 결과는 함침-탄화 처리한 시편의 기공에 수은의 침투량을 측정한 Fig. 7에서도 알 수 있다. 1회 함침으로 3.5 μm 정도의 기공에 침투된 Hg의 양이 0.37 ml/g까지 감소되었으며 3회 및 4회 함침처리로 0.13 ml/g까지 침투량을 줄일 수 있으나 함침된 coal tar pitch의 재 탄화시 발생한 0.35 μm 크기의 좀더 작은 기공이 새롭게 만들어지고 있음을 보아도 알 수 있듯이 coal tar pitch의 함침율은 함침횟수가 4회 이상으로 더욱 많아지더라도 어느 정도까지는 큰 변화가 없으리라고 예상된다.

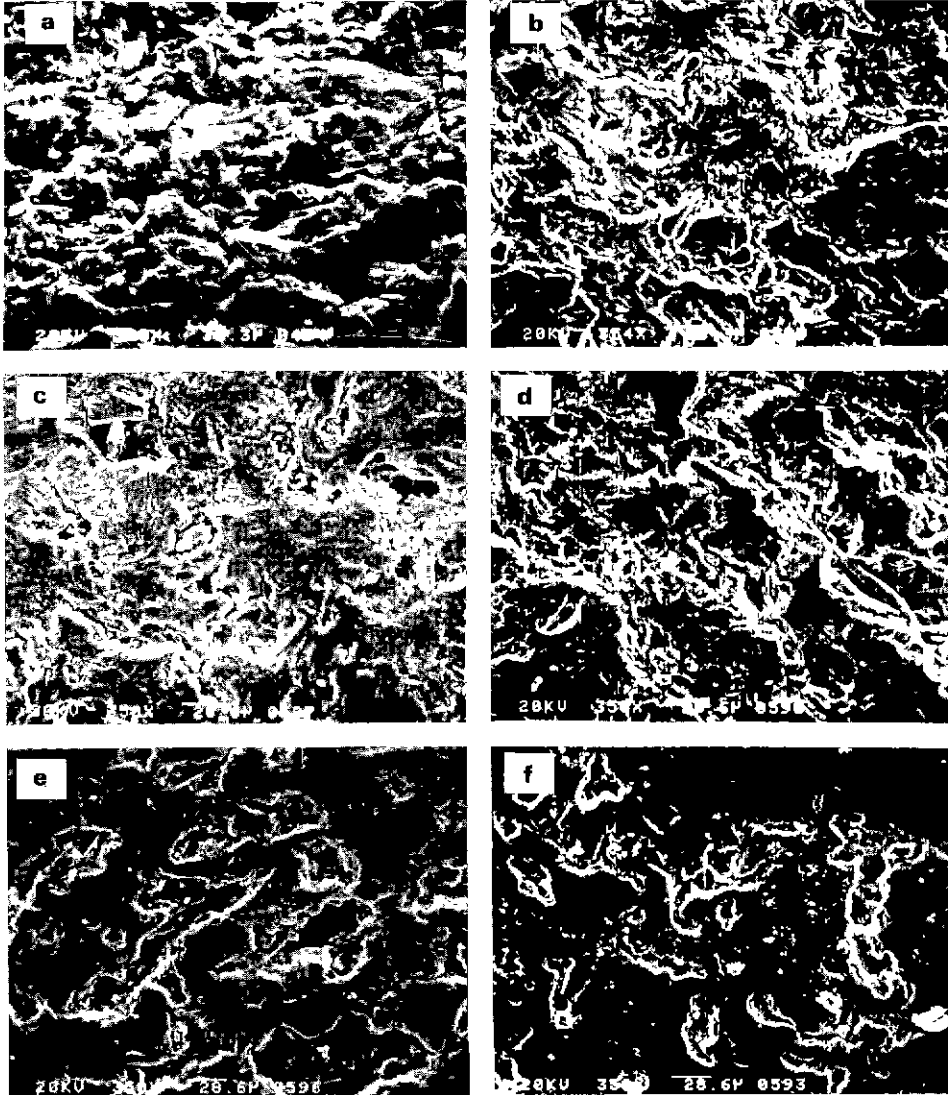


Fig. 5. Scanning electron micrographs of carbon solid with pressure time.

(a) 0 hr (b) 1 hr (c) 3 hrs (d) 5 hrs (e) 7 hrs (f) 9 hrs

함침횟수에 따른 기공율변화와 쥘임강도는 Fig.8과 같다. 그림에서 3차 함침까지는 급격한 감소를 보이나, 그 이후에는 기공율의 감소가 완만하다. 그러나 이때의 쥘임강도는 증가하였다.

재료의 기공율과 강도 사이에

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-ap)^n$$

여기서  $\sigma$  = strength of material

$\sigma_0$  = strength of material with zero porosity

$a$  = constant

$p$  = porosity of material

과 같은 관계식이 성립한다고 볼 때, Fig. 9에서처럼  $a=0.02$ 이며 기공이 완전히 제거되었을 때의 쥘임강도는 약  $\ln 6.37(665 \text{ kg/cm}^2)$ 로 예상된다. 그러나 함침횟수가 늘어난다고 할지라도 기공율 5% 이하의 어렵고 이때의 강도는  $\ln 6.25(540 \text{ kg/cm}^2)$  정도다.

함침횟수에 따른 조직변화는 Fig. 10과 같으며, 그림

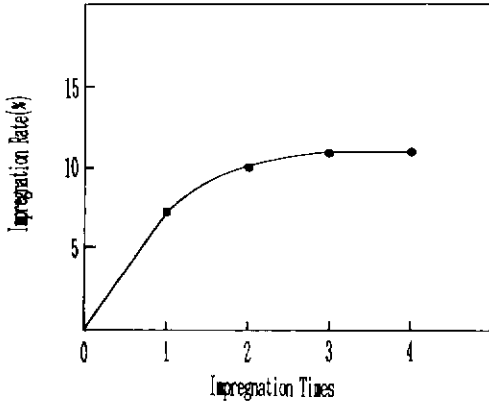


Fig. 6. Variation of impregnation rate with impregnation times.

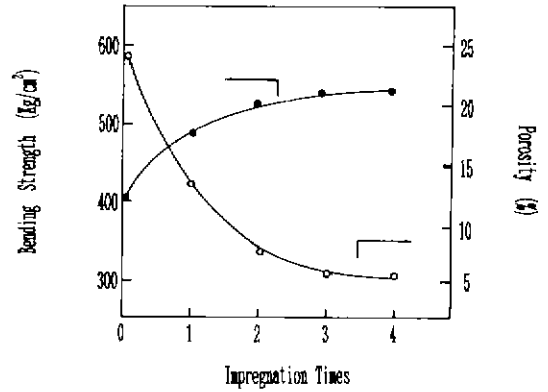


Fig. 8. Variation of bending strength and porosity with impregnation times.

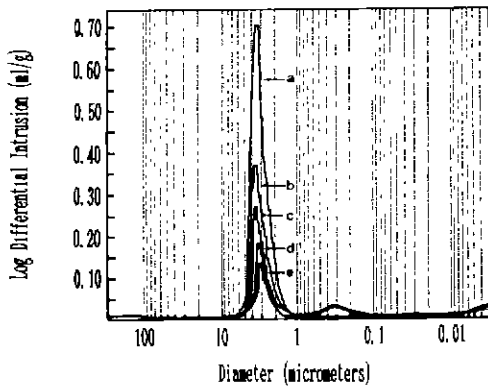


Fig. 7. Variation of log differential intrusion and diameter with impregnation times.  
(a) 0 time (b) 1 time (c) 2 times (d) 3 times (e) 4 times

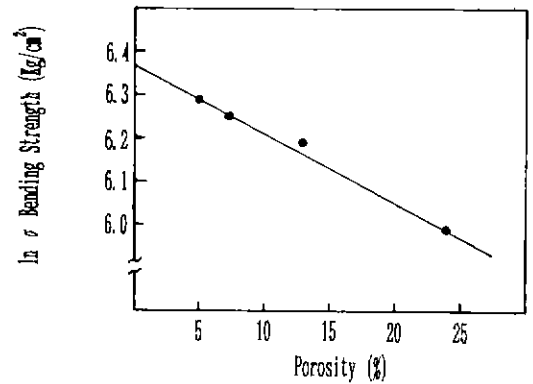


Fig. 9. Variation of ln σ bending strength with porosity.

에서도 함침횟수의 증가에 따라 치밀화가 이루어지는 것을 알 수 있다. 함침실험 결과 물성이 가장 우수한 가압 5시간씩, 3회 함침한 시편의 흑연화 과정을 알아보기 위해 1600~2300°C의 각 온도에서 소성하여 소결체의 특성을 시험하였다. Fig. 11은 각 소성온도에서의 기공율과 꺾임강도를 나타낸 것으로 소성온도가 증가할수록 기공율이 오히려 큰 차이는 없으나 조금 높아져 다시 5% 이상으로 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 까닭은 rebake시 pitch중에 휘발되지 않고 남아 있던 불순물 예를들면 황, 질소 및 산소와 같은 비교적 탄소보다 질량이 큰 성분들이 흑연화 하기 위한 온도인 고온으로 가열되면서 휘발했기 때문으로 생각된다. 또 그림에서 꺾임강도는 흑연화 온도가 증가할수록 탄화시 540 kg/cm

<sup>2</sup>에서 점차 저하하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있는데, 이것은 흑연재료 제조시 흑연결정의 이방성 열팽창 때문에 발생한 미세균열 때문에 약 480 kg/cm<sup>2</sup>으로 강도 값이 저하되는 것으로 생각된다<sup>8,9)</sup>.

소성온도에 따른 격자면간격  $d_{002}$ 와 결정자크기  $L_c$ 는 Fig. 13에 나타낸 것과 같다. 그림에서 소성온도가 증가할수록 격자면간격의 감소와 결정자크기가 증가 하는 것을 볼 수 있다. 1200°C에서 소성한 시편의 경우 격자면간격이 3.475 Å에서 2300°C에서 소성한 시편의 경우 격자면간격이 3.387 Å로 줄어들며, 결정자크기는 32 Å에서 167 Å로 증가하는 것을 볼 수 있다.

Warren의 식<sup>10)</sup>( $d_{002}=3.354P_1+3.44(1-P_1)$ )에 의해 제 1인접 층간 거리에서 흑연 부분의 비는 1800°C일 경우 0.14, 2000°C일 경우 0.44, 2300°C일 경우 0.5 정도로 온도가 증가에 따라 흑연 부분비가 증가되는 것을 보아,

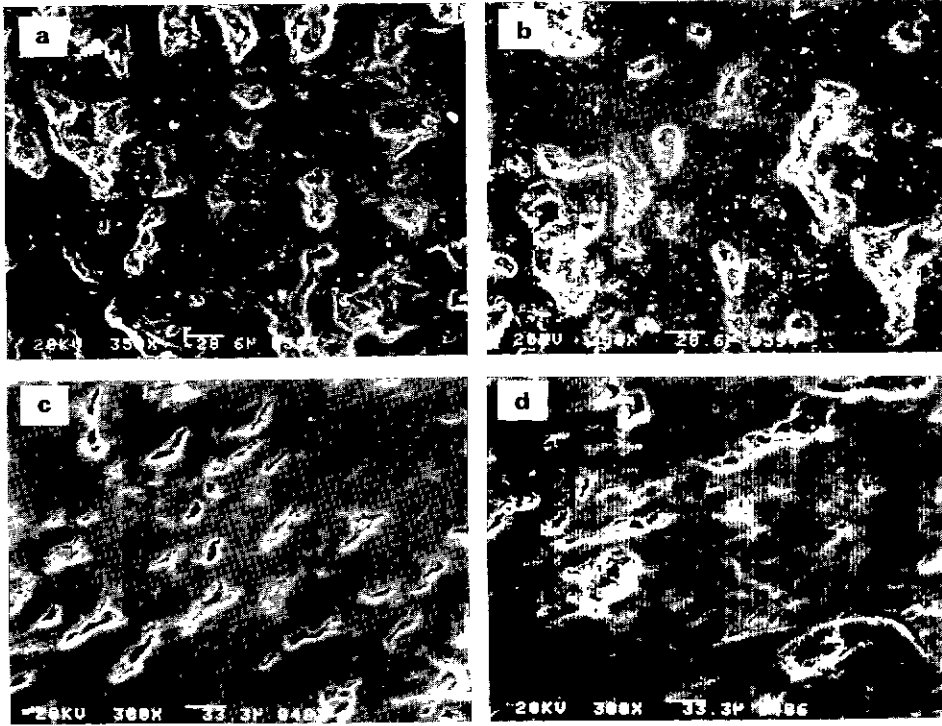


Fig. 10. Scanning electron micrographs of carbon solid with impregnation times. (a) 1 time (b) 2 times (c) 3 times (d) 4 times

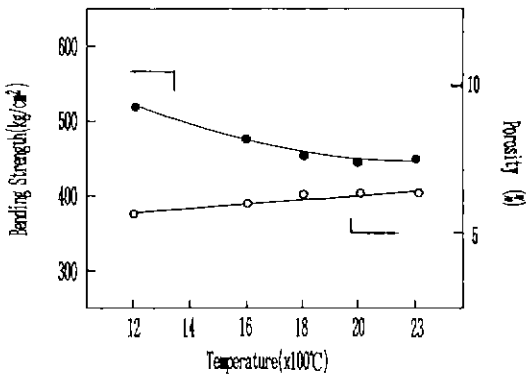


Fig. 11. Variation of bending strength and porosity with graphitization temperature.

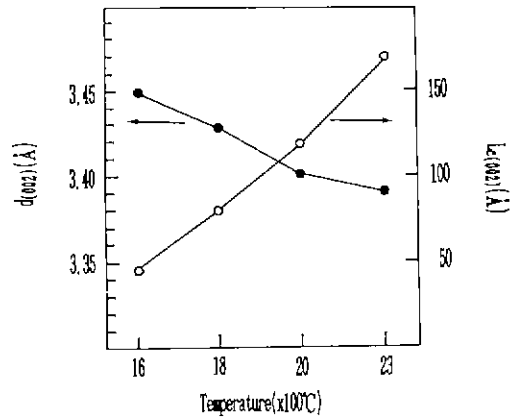


Fig. 12. Variation of interlayer spacing and apparent crystalline size with graphitization temperature.

coke를 구성하고 있는 불규칙 탄소 분자가 이 온도 범위에서 흑연화가 진행중임을 알 수 있다. 소성온도에 따른 흑연의 격자상수의 변화를 Fig. 13에 나타내었다 격자상수를 계산할 때는 (002) (100) (101) (004)면을 사용하였는데 각 면들의 2θ값으로부터 d값을 구한 후 hexagonal plane spacing식<sup>13)</sup>에 대입하여 격자상수 값을

구하였다.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + h \cdot k + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

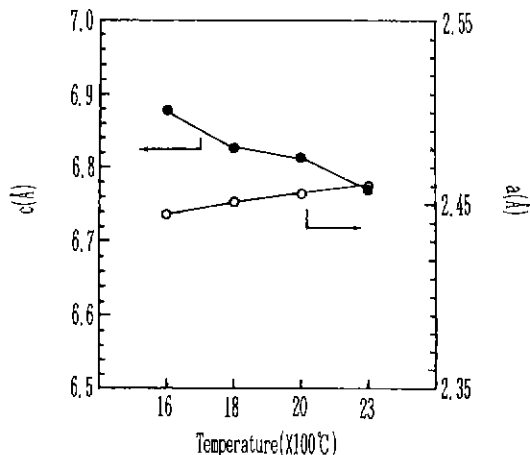


Fig. 13. Variation of lattice constant a, c with graphitization temperature.

여기서 (h, k, l) : 결정면

d : 면간거리

a와 c : a축과 c축의 격자상수

소성온도가 증가할수록 a축의 격자상수는 증가하고, c축의 격자상수는 감소하여 흑연의 격자상수  $a_0=2.461 \text{ \AA}$  과  $c_0=6.708 \text{ \AA}$  에 접근하고 있다.

#### 4. 결 론

석유 coke를 충전제로 제조한 탄소재(일차 탄화 시편)에 coal tar pitch를 함침제로 하여 가압시간 변화 및 함침횟수 변화에 따른 시험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가압 5시간씩, 함침횟수 3회일 때 기공률 감소 및 부피밀도, 쥐임강도의 급격한 증가를 보였다.

2. 함침한 탄소재를 1200~2300°C 소성한 결과, 격자면간격이 3.475 Å에서 3.387 Å로 줄어들며, 결정자크기는 32 Å에서 167 Å로 증가하는 것으로 불규칙 탄소 분자가 흑연화로 진행되고 있는 증임을 알 수 있다.

#### REFERENCES

1. 松尾寛二, "高密度黒鉛材料", 炭素, **91**, 138-144 (1977).
2. 大谷 朝監, 炭素材料入門; pp. 104-107, 日本炭素材料學會, 1981.
3. Y. Yamashita and K. Ouchi, "A Study on Carbonization of Phenol-Formaldehyde Resin Labelled with Deuterium and  $^{13}\text{C}$ ," *Carbon*, **19**, 89-94 (1981).
4. P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower, "Chemistry and Physics of Carbon," Vol. 9, pp. 173-255, Marcel Dekker, New York, 1973.
5. 염희남, 장진석, 이종민, 정윤중, "Raw coke의 하소온도에 따른 구조변화," 요업학회지, **29**, 773-778 (1992).
6. 人造黒鉛の格子定數および結晶子の大きさ測定法 pp. 25-28, 日本學術振興會 第117委員會.
7. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramic," 2nd Edition, pp 808-812, John Wiley and Sons, Singapore, 1991.
8. I. Ogawa, H. Yoshida and K. Kobayashi, "Characteristics Changes of Carbon Solids made from Ground Raw Coke Powder with Heat-treatment Temperature," 炭素, **113**, 47-52 (1983).
9. I. Ogawa, T. Hagio, H. Yoshida and K. Kobayashi, "Preparation of Carbon-Ceramic Composite Materials by Use of Raw Coke (Part 1)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 392-397 (1984).
10. 大谷 朝監, 炭素材料入門; pp. 6, 日本炭素材料學會, 1981.
11. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Published in the Addition Wesley Publishing Co. Inc., pp. 501, 1978.