

고밀도 팽창흑연 성형품의 내열 특성에 관한 연구(1)

A Study on Thermostable Property of High Density Graphites Products with Expanded Graphite(1)

신 영 우
Y. W. Shin

Key Words : NGF(Net shaped Graphite product Forming)method, Heat Test(내열시험)

Abstract : Thermostable property is one of most important characteristics of graphite. Commercial graphites sheet from expanded graphite is using for high-temperature elements. Nowadays the new plant with high performance is developed in field of chemical industries, so the need of graphites is increasing rapidly. In this paper, the thermostable properties of newly developed graphite products with high density is investigated. I introduced the graphite material which developed for these heat tests by NGF method in order to test thermostable properties by comparing to the results of the commercial graphite sheet from expanded graphite in same condition. Through measuring the weight reducing ratio with various specimens in some conditions, I investigated the thermostable characteristics of these materials. It is verified that the graphite products by NGF method has almost same or superior thermostable properties comparing with that of commercial graphite sheet. Also the graphite products by NGF method have possibility of being better in thermostable properties.

1. 서 론

최근, 흑연층간화합물(Graphite intercalation compounds : GICs)과 그 응용에 대한 관심이 높아지고 있다. 흑연층간화합물은 그 자체로서도 구리를 대신하는 고전도물질, 전극물질 및 수소저장물질 등으로 사용되나¹⁾, 흑연층간화합물을 급격히 가열하거나, 에너지를 가하여 흑연의 층과 층 사이의 화합물을 분해시키면 팽창흑연(Expanded graphite)이 만들어지게 된다. 팽창흑연(Expanded graphite)은, 흑연의 층과 층이 삽입된 화합물의 가스화에 의하여 팽창되어있는 상태로서, 매우 밀도가 낮고, 부스러지기 쉬우나, 팽창되어진 흑연은 흑연자체가 가지고 있는 특성인 층과 층이 미끄러지는 일이 없이 성형이 가능하므로, 프레싱이나 롤링의 과정을 거쳐서, 시트형상의 흑연제품을 만드는 원료로 이용되고 있다²⁾. 시판되고 있는 팽창흑연시트는 그 대부분이 그 상태대로 가스켓형상으로 절단하거나, 혹은 부가적인 성형가공을 거쳐서 고온 가스켓으로 사용된다¹⁾.

흑연가스켓의 사용은 최근의 친환경적인 움직임과 맞물려, 더욱 그 사용빈도가 늘어나고 있다.

시판되고 있는 일반적인 팽창흑연성형품은, 밀도가 매우 낮은 팽창흑연의 특성상, 한번의 가공으로 성형체를 만들기가 어려우므로, 필요로 하는 물성을 얻기 위하여 연속압연이 필수적이다. 따라서 만들어지는 팽창흑연 성형품은 형상이 판재일 수밖에 없으며, 그 밀도나 강도에 제작상의 한계가 있다. 시판되는 고온 가스켓용의 팽창흑연성형품 역시 전부가 시트재이며, 이를 저압이고 소형인 경우에는 가스켓 형상으로 가공하고, 대형이거나, 고압용에서는 금속재질로 보강하거나 부차가공을 하여 사용하고 있다.

본 연구자는, 팽창흑연을 이용하여, 고밀도 판상 흑연성형품 제조공정을 개발하였고³⁾, 다양한 형상의 정형가공이 가능한 고밀도 흑연성형품의 제조공정을 개발하여, 특허 출원을 하고⁴⁾, PCT로부터 독자적 기술임을 통보 받았으며⁵⁾, 새로이 개발된 공정이 여러 가지 공정변수들을 변화시킬 수 있고, 이에 통하여, 제조된 흑연성형품의 여러 기계적 성질을 조절할 수 있음을 보였다⁶⁾.

본 연구에서는 NGF법에 의한 흑연성형품 중, 결합체로서 금속무기염을 사용한 성형품의 가공조건

접수일 : 2005년 8월 5일
 신영우(책임저자) : 여수대학교 냉동공학과
 E-mail : shin5381@yosu.ac.kr Tel. 061-659-3275

을 바꾸어 제작하여, 내열실험하였다. 이 결과를 동일한 조건에서의 기존 팽창흑연제품의 내열실험 결과와 비교 검토하여, 그 특성을 살펴보고, 새로이 개발된 공정에 의한 흑연 성형제품의 발전방향을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제작

시판되고 있는 팽창흑연 시트는 제조법의 특성상, 그 밀도와 경도가 낮고 매우 무른 상태이다⁶⁾. 시판 흑연시트로부터 가스켓을 만드는 경우, 소형이고 저압용의 경우에는 플랜지의 형상에 맞추어 흑연판재로부터 직접 타발하여 사용하는 것이 보통이다. 압력이 걸리는 경우는 흑연판재를 금속보강재와 같이 붙여서 타발가공하거나, 띠 모양으로 잘라서 금속띠와 띠사이에 흑연이 채워져 있는 형태로 재차 가공하여 사용한다. 이렇게 하여 만들어진 가스켓은 산화 환경에서 450℃정도까지, 비산화 환경에서는 1650℃정도까지 사용하는 것으로 하는 것이 가스켓 업체의 사양이다. 고온기기 메이커의 경우는 그 기준이 각기 다르나, 일례로 일본의 에어워터케미칼사는 700℃를 고온의 기준으로 설정하고 있다. 또한, 통상적으로 고온, 고압의 보일러나 파이프의 경우, 관벽온도가 약 590℃를 기준으로 다른 재료를 선택하고 있다^{7),8)}.

본 연구에서는, 금속염을 결합제로서 사용한 NGF법에 의한 성형품의 내열특성과 비교하기 위하여, 현재 시판되고 있는 흑연시트 중, 성적서가 없는 호칭두께 3mm의 중국제 판재와, 동일한 호칭두께의 성적서와 판재의 시리얼넘버가 있는 독일 SGI카본그룹의 판재를 구하여, 각각을 Fig. 1의 직경 35mm인 원형시편과, 현재 사용되는 링 타입 시트 가스켓의 치수를 참조하여, 외경 80mm, 내경 35mm인 링형 시편을 만들었다. NGF법에 의한 시편도 Fig. 1와 같은 형상의 것을, 금형에 넣어 제조하였고, 결합제로서는 금속염의 복합재질을 사용하였다. Fig. 2는 시판판재에 의한 시편과 NGF법에 의한 시편의 예를 보여주고 있다. 시판판재에 의한 시편은, 표면에 금속광택이 있고, 독일제나 중국제는 외관상으로는 거의 차이가 없는 것처럼 보였으며, NGF법에 의한 시편은 사용된 이형제의 판재로 표면광택이 없는 것을 알 수 있다.

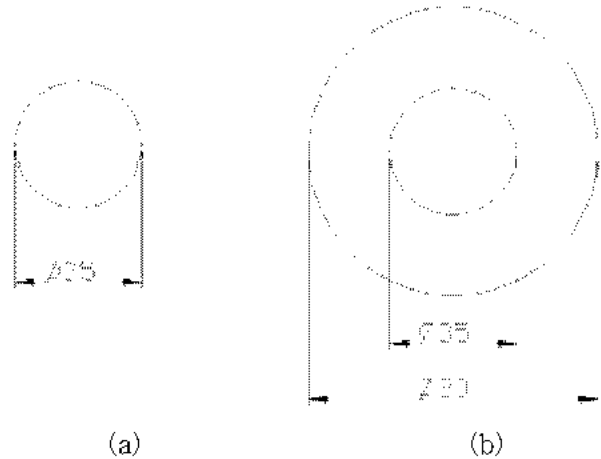


Fig. 1 Specification of Heat test specimen: (a) circle type and (b) ring type

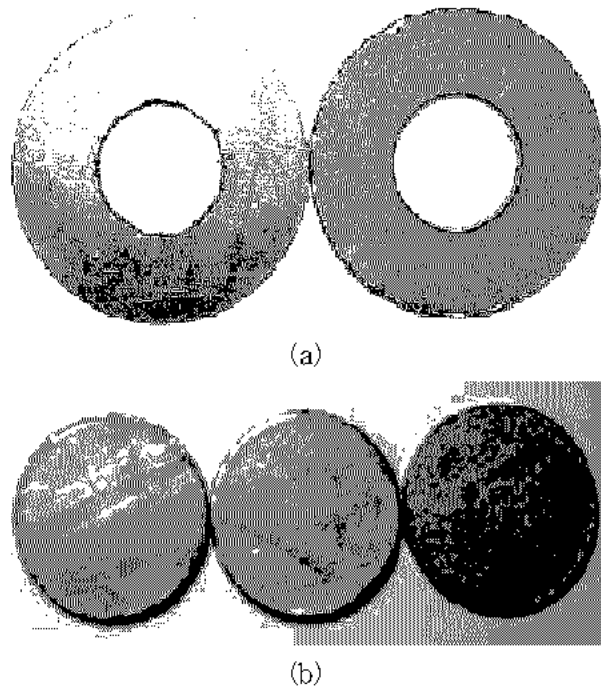


Fig. 2 Heat test specimens: (a) ring type (left :commercial sheet, right: NGF method) and (b) circle type (left: germany, middle: china, right: NGF method)

2.2 실험 및 고찰

2.2.1 실험조건

본 실험에서는 700℃를 기준으로 하는 일본 에어 워터 케미칼사의 온도기준을 도입하여 실험하였다. 먼저 원형시편으로서, NGF법에 의한 제품을 동일한 결합제로 가공조건들을 바꾸어 제작하였다. 이 시편들을 700℃에서 세 시간동안 방치하면서, 그 중량변화를 관찰하여, 동일한 환경에서 실험된 시판제품의 실험결과와 비교검토하였다. 이 결과에서 최적

이라고 생각되는 가공조건으로 NGF법으로 링형 시편을 제작하여, 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃에서 각 30분간 방치하면서 중량변화를 관찰하여, 동일한 실험조건에서의 시판제품의 실험결과와 비교검토하였다. 실험에 사용된 전기로는 JISICO의 J-FM2 모델이고, 최고온도는 1200℃이며, 저울은 한 눈금 0.001g인 AND사의 HF400모델을 사용하였다. Fig. 3은 실험장치의 사진을 나타낸 것이다.

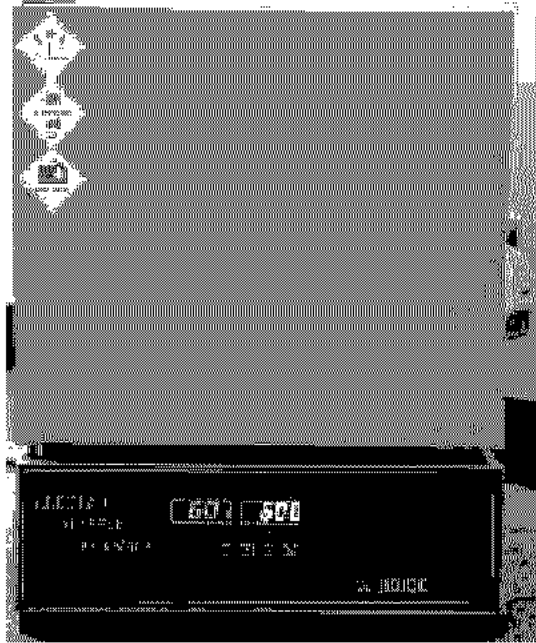


Fig. 3 Electric furnace

2.2.1 원형시편실험

NGF법에 의한 시편의 실험결과와 비교하기 위하여, 먼저 시판품의 시편을 제작하였다. 시판품의 시편은 Fig. 1(a)의 원형시편을, 호칭두께 3mm인 독일제와 중국제 판재로부터 절단하여 각 4개씩 제작하여, 각 2개씩을 600℃와 700℃에서 세 시간동안 방치하면서 한 시간 마다의 무게변화를 측정하였다. 실험에 사용된 시판판재의 시편의 무게와 네 방향에서 측정하여 평균한 평균두께를 Table 1에 나타내고, Table 2와 Table 3에 600℃와 700℃에서의 한 시간 마다의 중량변화를 나타내었다. 잔여중량의 퍼센트를 괄호 안에 표시하였다. Fig. 4 와 Fig. 5는 각각 600℃ 실험과 700℃ 실험후의 시편상태의 예를 나타내고 있다. 상태를 쉽게 비교 파악할 수 있도록 하기 위하여, 35mm의 같은 정사각형안에, 시편을 넣고 촬영하였다. 600℃ 실험에서 독일제는 형태와 중량이 거의 변화가 없음을 알 수 있으나, 중국제는 실험이 끝난 후 외견적으로 지름은 많이 줄지 않았

으나, 시편이 전체적으로 재와 같은 느낌으로 변하여, 상당히 연소된 것을 알 수 있었다. 실험에서 같은 종류의 두 시편들에 중량변화율의 차이는, 전기로 내부의 위치에 의한 것으로서 히터 쪽에 더 가까이 있었던 시편의 중량감소가 심하였다. 700℃ 실험에서는 독일제는 지름은 거의 줄지 않고, 표면의 금속광택이 없어지고, 두께가 얇아지는 형태로 변형

Table 1 Circle type heat test specimen from commercial sheet

	Weight (g)	Thickness (mm)
germany1	2.613	2.96
germany2	2.663	3.01
germany3	2.679	3.01
germany4	2.734	2.98
china1	2.754	3.02
china2	2.797	3.04
china3	2.797	3.05
china4	2.786	3.05

Table 2 Weight changing ratio at 600℃ of commercial sheet specimen

	Original weight	1 hour	2 hour	3 hour
germany1	2.613 (100)	2.595 (99.31)	2.558 (97.89)	2.457 (94.02)
germany2	2.663 (100)	2.650 (99.51)	2.643 (99.20)	2.611 (99.17)
china1	2.754 (100)	2.342 (85.03)	1.928 (70.00)	1.801 (65.39)
china2	2.797 (100)	2.426 (86.73)	2.000 (71.50)	1.885 (67.75)

Table 3 Weight changing ratio at 700℃ of commercial sheet specimen

	Original weight	1 hour	2 hour	3 hour
germany3	2.723 (100)	2.679 (98.38)	2.616 (96.07)	2.528 (92.83)
germany4	2.770 (100)	2.731 (98.59)	2.676 (96.60)	2.604 (94.00)
china3	2.797 (100)	1.957 (69.90)	1.199 (42.79)	0.863 (30.85)
china4	2.786 (100)	1.950 (69.99)	1.184 (42.49)	0.838 (30.07)

하였고, 실험후의 시편은 재와 같은 느낌은 들지 않고, 어느 정도 경도를 유지 하고 있었다. 중국제의 경우, 중량감소 뿐 아니라, 시편전체가 거의 재로 변하였다는 느낌이 들고, Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 지름도 현저하게 감소하였다. 시판재료의 실험결과로부터 에어워터케미컬 사의 고온 기준 700℃는 상당히 근거가 있는 것으로 사료되었다.

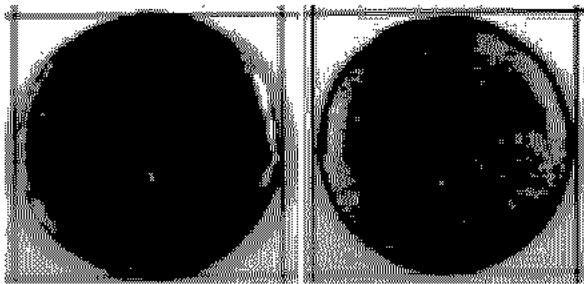


Fig. 4 Commercial sheet specimens after 600℃ test(left: germany, right: china)

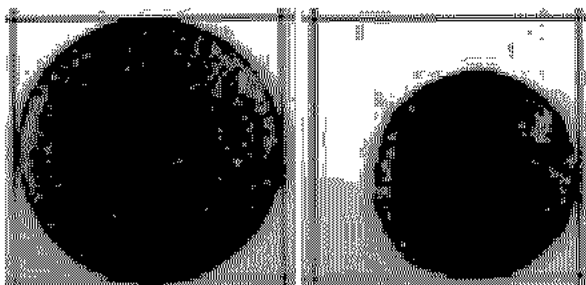


Fig. 5 Commercial sheet specimens after 700℃ test(left: germany, right: china)

NGF법에 의한 시편은, 금속무기염을 기본결합제로 하여, 가공조건을 바꾸어 가며 성형한 후 내열처리를 하여 제작하고, 시판재료들과 같은 조건으로 실험비교하여, 최적조건을 도출하고자 하였다.

먼저, 압축하중의 영향을 알아보기 위하여 압축하중을 조금씩 증가시켜가며 시편을 제작하여, 700℃에서 세시간 동안 방치하고, 한 시간마다의 중량변화를 측정하였다. 시편의 제작에는 50ton 로드셀을 장착한 KOSMETIC KOREA의 기계식만능재료시험기인 UT-30000H를 사용하였는데, 램 관성에 의하여 설정하중과 로드셀에 나타난 하중이 차이를 보였으므로, 정확한 측정을 위하여, 압축하중은 로드셀에서 측정된 값을 채용하였다.

Table 4에 하중을 증가 시키면서 제작하고, 내열처리한 NGF법에 의한 원형시편의 압축하중, 무게, 두께를 나타내었다. 시편의 각 무게가 조금씩 다른

것은 같은 체적의 금형에 수작업으로 플레이크를 넣고 진동기로 진동하여 일정량의 플레이크를 넣을 수 있도록 시도하였으나, 플레이크의 크기가 일정하지 않은 등의 이유로 정확히 같은 양을 넣지 못하였기 때문이라 사료된다. 비중량은 하중의 증가에 따라서, 1.63부터 1.80까지 지속적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 5는 Table 4의 시편의 700℃에서의 실험 결과이며, 감소 후 중량과 팔호 안에 잔여비율의 퍼센트를 표시하고 있다. 실험결과는 중량감소비율이 점점 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보여주고 있고, 이는 NGF법에 의한 성형에서 내열특성을 제대로 하는 어떤 최적 가공조건이 있을 것을 보여준다고 사료된다.

Table 4 Circle type heat test specimens of NGF method with various compression loads

No.	Load (N)	Weight (g)	Thickness (mm)
1	41748	7.908	5.05
2	51254	7.759	4.95
3	59388	7.927	4.84
4	66640	7.908	4.70
5	74970	7.870	4.65
6	84574	7.774	4.54
7	90748	7.995	4.63

Table 5 Weight change ratio at 700℃ of NGF method with various compression loads

No.	Original weight	1 hour	2 hour	3 hour
1	7.908 (100)	7.444 (94.18)	6.944 (87.85)	6.443 (81.51)
2	7.759 (100)	7.281 (93.85)	6.763 (87.17)	6.269 (80.80)
3	7.927 (100)	7.397 (93.32)	6.739 (85.02)	6.063 (76.87)
4	7.908 (100)	7.540 (95.35)	7.132 (90.19)	6.702 (84.76)
5	7.870 (100)	7.465 (94.89)	6.984 (88.77)	6.495 (82.56)
6	7.774 (100)	7.335 (94.36)	6.746 (86.78)	6.090 (78.34)
7	7.995 (100)	7.550 (94.45)	7.007 (87.66)	6.430 (80.44)

Table 6 Circle type heat test specimens of NGF method with various compression loads in different weights

No.	Load (N)	Weight (g)	Thickness (mm)
1	41160	5.105	3.28
2	51548	5.045	3.11
3	58212	5.098	3.06
4	65366	5.092	2.91
5	76636	5.111	2.98
6	83104	5.308	3.05
7	90846	5.181	2.96

성형두께 및 수분의 영향을 알아보기 위하여, 같은 금형에 투입하는 플레이크를, 드라이오븐에서 200℃로 세 시간 동안 말린 후, 금형을 조절하여, 시편의 성형두께를 줄여서 제작하여, 같은 방법으로 실험하였다. Table 6은 두께를 줄여 제작한 시편의 사양이며, Table 7은 Table 6의 시편을 700℃에서 실험한 결과이다. 실험결과에서 나타내는 경향은 Table 5의 결과와 같이 중량감소율이 감소하다가 증가하는 경향을 보였고, 2%정도로 미미하기는 하나 약간, 중량감소율이 개선되는 것 같은 결과를 나타내었다. 이는 결합제로 사용한 금속염이 수용성이므로, 시편의 수분을 충분히 제거한 결과라고 사료된다.

Table 7 Weight change ratio at 700℃ of NGF method with various compression loads in different weights

No.	Original weight	1 hour	2 hour	3 hour
1	5.105 (100)	4.875 (95.49)	4.507 (88.28)	4.058 (79.49)
2	5.045 (100)	4.860 (96.33)	4.577 (90.72)	4.217 (83.58)
3	5.098 (100)	4.909 (96.29)	4.586 (89.78)	4.170 (81.79)
4	5.092 (100)	5.021 (98.60)	4.772 (93.71)	4.477 (87.92)
5	5.111 (100)	4.948 (96.81)	4.721 (92.36)	4.430 (86.67)
6	5.308 (100)	5.144 (96.91)	4.881 (91.95)	4.532 (85.38)
7	5.181 (100)	4.881 (94.20)	4.570 (88.20)	4.159 (80.27)

플레이크속의 수분의 영향을 알아보기 위하여, 플레이크를 -40℃로 24시간 동결건조하여, 완전히 건조시킨 뒤, 4가지 시편을 만들어 같은 방법으로 실험하였다. Table 8은 시험에 사용된 시편의 사양이다. Table 9는 Table 8의 시편을 700℃에서 실험한 결과이다. 실험결과 Table 4나 Table 6에서의 비슷한 하중부근에서의 결과와 비교하여, 미미하나마 결과의 개선과 안정된 감소율이 보였다. 이는 이번에 사용된 결합제가 수용성이어서 플레이크 중의 수분이 내열 특성에 영향이 있다는 것을 보여주는 것이라 사료된다. Fig. 6에 Table 4, Table 6, Table 8의 실험 후 시편의 예를 나타내었다. 실험후의 시편은 두께 및 직경의 감소가 거의 보여지지 않았으며, 실험 후에도 어느 정도 경도를 유지하고 있었으나, 독일제에 비해 열등한 중량감소율은 결합제, 팽창흑연 자체의 제조 방법 등에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

Table 8 Circle type heat test specimens of NGF method with various compression loads of freeze dried flake

No.	Load (N)	Weight (g)	Thickness (mm)
1	51538	5.157	3.17
2	56546	4.996	3.04
3	60074	5.029	3.05
4	63700	4.972	2.99

Table 9 Weight change ratio at 700℃ of NGF method with various compression loads of freeze dried flake

No.	Original weight	1 hour	2 hour	3 hour
1	5.157 (100)	4.861 (94.26)	4.534 (87.91)	4.342 (84.20)
2	4.996 (100)	4.775 (95.23)	4.481 (89.69)	4.328 (86.63)
3	5.029 (100)	4.763 (94.71)	4.426 (88.00)	4.242 (84.35)
4	4.972 (100)	4.739 (95.31)	4.442 (89.34)	4.271 (86.69)

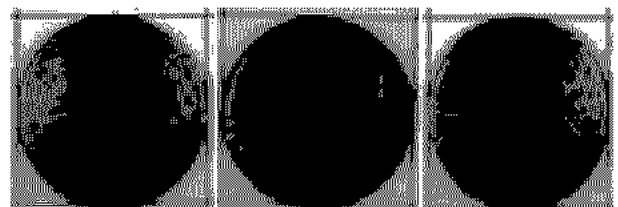


Fig. 6 Heat tested specimens of NGF method (left: Table 4, middle: Table 6, right: Table 8)

2.2.2 링형시편실험

치수 및 온도의 영향을 알아보기 위하여, Fig. 1 (b)의 링형시편을 만들어, 실험하였다. 실험은 중국 제의 경우, 원형시편의 실험에서 독일제에 비하여, 그 내열성능이 현저히 떨어지는 것으로 판명되었으므로, 독일제와 NGF법에 의한 시편을 비교하는 것으로 하였다. 독일제는 2개, NGF법에 의한 시편은 3개를 만들어, 각각을 전기로에 넣고, 온도를 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃로 올리면서, 각 온도에서 30분간 방치한 후, 그 중량변화를 측정하였다. Table 10에는 각 실험에 사용된 각 시편의 초기무게와 두께를 나타내고 있다. Table 11은 실험결과를 나타내고 있다. 숫자는 변화한 중량을 나타내고, 괄호 안에 잔류중량의 퍼센트를 나타내고 있다. Fig. 7은 NGF법 시편과 독일제 시편의 실험전후의 상태를 보여주고 있다. 독일제 시편의 경우, 약간의 직경감소와, 두께가 점차적으로 감소하는 현상을 보였고, 시간이 흐름에 따라서, 중량감소율이 커지는 것을 알 수 있다. NGF법 시편은 직경감소는 거의 보여지지 않았고, 두께는 약간 증가하다가 감소하는 것처럼 보였다. 이는 시판재료와 NGF법 시편의 제조방법에 따른 구조적인 차이 때문이라고 사료된다.

Table 10 Ring type heat test specimen of NGF method and commercial sheets

	Weight (g)	Thickness (mm)
germany1	11.528	2.97
germany2	11.404	3.01
NGF1	34.3	4.69
NGF2	34.4	4.70
NGF3	33.8	4.62

Table 11 Weight change ratio of ring type specimens with increasing temperature

	Original weight	700℃	800℃	900℃	1000℃
germany1	11.528 (100)	11.501 (99.76)	11.365 (98.58)	10.690 (92.73)	9.916 (86.01)
germany2	11.404 (100)	11.380 (99.78)	11.300 (98.02)	10.769 (93.41)	9.921 (86.06)
NGF1	34.3 (100)	33.9 (98.83)	32.9 (95.91)	31.3 (91.25)	29.9 (87.17)
NGF2	34.4 (100)	33.9 (98.54)	32.5 (94.47)	31.1 (90.4)	29.6 (86.04)
NGF3	33.6 (100)	33.1 (98.51)	31.9 (94.94)	30.6 (91.07)	28.9 (86.01)

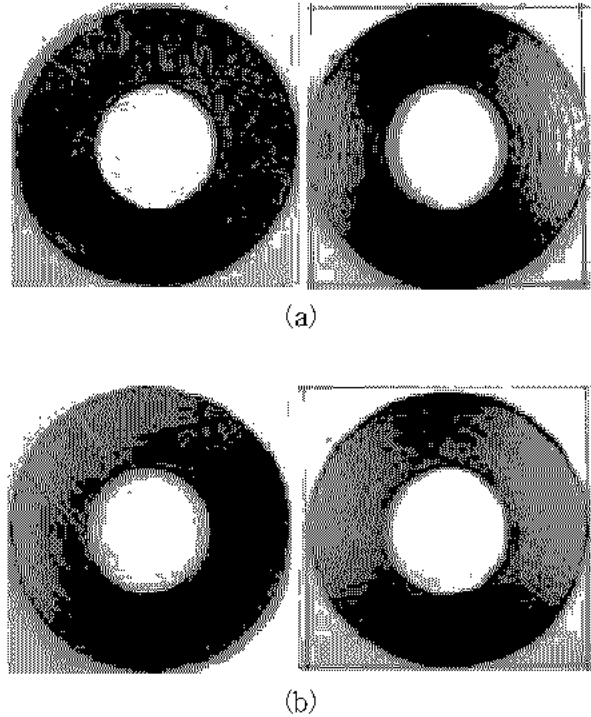


Fig. 7 Heat test specimen and tested specimen: (a) NGF method and (b) commercial sheet

3. 결 론

새로이 제안된 NGF 공법으로 제조된 내열성 고밀도 흑연재료에 대한 내열특성을 평가하기 위하여 여러 가지 가공조건으로 시편을 제작하여, 시판재료들과 같이 내열실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 새로이 고안된 고밀도 흑연성형품 정형제조법(NGF method)으로, 원하는 형상의 내열성형품을 제조하는 것이 가능하였고, 가공조건을 바꾸어 제작하는 것으로 그 내열성능을 개선시키는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다.
- 2) NGF법에 의하여, 시판되는 팽창흑연 판재들의 내열성능보다, 우월하거나 거의 동등한 내열흑연 제품을 제조하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다.
- 3) NGF법에 의한 내열흑연제품 및 시판되는 팽창흑연제품의 내열실험결과, 성형품의 중량감소는 온도와 시간에 의존하며, NGF법에 의한 제품은 시간에 따른 중량감소율을 개선하여야 할 필요가 있음이 밝혀졌다.

본 연구의 결과로부터, NGF법으로 가공조건을

바꿈으로써 시판제품과 비교하여, 떨어지지 않는 내열성을 가지는 제품을 제조하는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌으며, 내열성의 개량을 위하여, 향후의 가공조건, 결합제등에 관한 최적화연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 炭素材料學會, 1990, “黑鉛層間化合物”, realize inc. 東京, pp271-273
2. 藤井祿, 土肥禎, 1986, “グラファイト層間化合物”, 近代編集社, 東京, p321
3. 대한민국 특허, 등록번호0329970호
4. 대한민국 특허출원번호 제2003-20202호
5. PCT/KR2004/000712
6. 신영우, 2005, “고밀도 팽창흑연 성형품의 기계적 특성에 관한 연구(1)” 한국동력기계공학회,
7. A. Flemming, R. V. Maskell, L. W. Buchanan and T. Wilson, 1998, “Materials development for supercritical boiler and pipework”, Proceedings of conference on materials for high temperature power generation and process plant application, London, pp. 45-75
8. V. K. Sikka, C. T. Ward, K. C. Thomas, 1981, “Ferritic steels for high temperature application”, ASM International, Ohio, pp. 65-83