

熱處理溫度에 따른 Soft Carbon 과 Hard Carbon 의 結晶子 크기와 物理的 特性

國立工業研究所

李 柱 性

(1969. 9. 17 接受)

On the Relation Between the Crystallite Diameters and the Physical Properties of Soft and Hard Carbons by Heat Treatment Temperature

by

Ju Seong Lee

National Industrial Research Institute

(Received September 17, 1969)

ABSTRACT

On the soft carbon made from petroleum coke, it was found that the graphitization began at around 2,000°C and crystallite diameters were almost saturated at 2,400°C., and that the molecular planes were difficult to arrange into an ideal graphite lattice in spite of the saturation of crystallinity by heat treatment temperature.

On the hard carbon made from cross-linked thermosetting plastics, phenol-formaldehyde filler and phenol-benzaldehyde binder, it was very difficult to rotate the molecular planes into a regular directional arrangement and into a consecutive order corresponding to the large graphite crystals.

In addition to the above mentioned crystallinity, it was also determined in relation to electric conductivity, resistivity, hardness and apparent density of carbons.

기 및 諸般 物理的 特性의 相互關係를 檢討하였다.

1. 結 言

炭素는 無定形 炭素質에서부터 結晶形인 黑鉛까지 多樣하게 分布되어 있으며 黑鉛化過程은 主로 處理溫度의 影響을 받는 것이 一般이나, 始發炭素原料의 選擇如何에 따라 同一한 溫度處理過程이라 할지라도 黑鉛化度가 달라진다. S. Mrozowski⁽¹⁾는 黑鉛化가 잘 되는 炭素를 soft carbon (SC)이라 稱하고 이와 反對로 黑鉛化가 잘 되지 않는 炭素를 hard carbon (HC)이라 命名하였다.

本 研究는 filler로 petroleum cokes를, binder로 coal tar pitch를 使用하여 成形燒成한 SC와 phenol-formaldehyde resin을 炭化시켜 얻은 filler에 binder로 phenol-benzaldehyde resin을 使用하여 이를 成形, 燒成한 HC의 X線廻折線圖에서 燒成溫度, 結晶子 크

2. 實 驗

2.1. 試料 製造⁽¹⁾

Filler選擇에 있어서 soft filler는 Lackport, Texas coke를 hard filler는 phenol-formaldehyde resin(Durex No. 175)의 炭化物를 擇하여 이들을 數時間 동안 1,200°C로 煨燒시킨 다음 粉碎하여 粒度分別을 하였다. 다음 binder에 關하여는 soft binder로 Barrett Co製 medium No. 30 coal tar pitch(軟化點 90°C)를 使用하였고 hard binder는 實驗室에서 製造한 phenol-benzaldehyde resin(軟化點 68°C)을 使用하였다.

各 binder는 kneading前에 100 mesh 以下로 粉碎하였고 filler와 binder를 steam jacket型인 paddle type kneader에서 充分히 kneading한 後, 水平形인 100 ton oil press로 直徑 1.27 cm(1/2 inch) 크기의 carbon

green rod를 成型하였다. Green rod 成型時의 條件은 Table 1과 같다.

TABLE 1. Preparation of the Green Extruded Rods

	Soft carbon (soft filler-soft binder)	Hard carbon(hard filler-hard binder)
Filler type	Texas Coke	Phenol-formaldehyde
Binder type	M-30 coal tar pitch	Phenol-benzaldehyde
Filler size	65/100, 50 parts 200/270, 50 parts,	100/150, 50 parts through 270, 50 parts
Binder content	40 parts	43 parts
Mixing temp.	140°C	140°C
Mixing time	40 min.	15 min.
Extrusion press	7,000 psi	11,500 psi
Cylinder temp.	105°C	100°C
Die temp.	—	105°C

Carbon green rod는 一次로 溫度調節을 programing control 할 수 있게 만든 電氣爐에서 燒成速度 8°C/hr로 900°C까지 一次 燒成하였고 이 一次燒成이 끝난 試料를 1,200°C부터 3,200°C까지 小型 黑鉛化爐에서 N₂ gas 氛圍氣로 各 試料를 所定溫度까지 加熱하여 二次 燒成을 하였다.

2.2. X線廻折 測定

X線廻折用 試料를 調製함에 있어서 carbon을 mortar로 微粉碎할 때 너무 壓力을 加하여 微粉하면 carbon結晶에 distortion이 일어날 可能性이 있을 것이라 생각되어 이를 除去키 위하여 500°C에서 3時間 carbon粉末를 熱處理하였으며 *d*-spacing의 補正用으로 KCl를 internal standard로 使用하였다.

d-spacing, 結晶子の 크기(*L*) 및 R. E. Franklin⁽⁴⁾이 提示한 未黑鉛化 carbon의 fraction인 *p*-value는 各各 다음 式에 依하여 算出하였다.

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

$$L = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta}$$

$$d_{(002)} = 3.440 - 0.086(1-p^2)$$

여기에서

d=interlayer spacing, Å

λ =wavelength of radiation, 1.54178Å

k=shape factor(0.9, 1.84)⁽⁵⁾

β =line broadening in radians

L=crystallite diameter, Å

θ =angle of maximum diffraction, degree

p=fraction of the randomly disorientated layers

2.3. 比電導度

試料를 0.5×0.5×6 cm 크기로 加工하여 Cambridge Kelvin double bridge를 使用하여 抵抗 R을 測定하고 $\rho = R \frac{a}{l}$ 에서 電氣比抵抗(ρ)을 計算하고 比抵抗의 逆數로 比電導度(σ)를 算出하였다. 여기에서 *a*는 測定物의 斷面積, *l*은 길이이다.

2.4. 硬度 및 겉보기 密度

硬度는 各 試料를 shore hardness tester로 3回 測定하여 平均値를 擇하였으며 겉보기 密度는 micrometer로 寸수를 測定하여 體積을 求한 後, balance로 무게를 달아 weight/volume으로부터 算出하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1. X線廻折圖形

SC와 HC의 加熱處理溫度 變化에 따른 X線廻折圖形은 Fig. 1의 a 및 b와 같다.

Fig. 1을 考察해 보면 低溫度로 處理한 carbon은 처음 二次元格子만이 나타나나 黑鉛化가 進行됨에 따라 三次元格子의 特性이 차차 나타나기 始作하며 특히 Fig. 1(a)의 2,400°C부터는 二次元格子와 三次元格子의 混合狀態가 되며 (100)廻折線의 外側에 (101)廻折線이 出現되어 이 두 線이 重複되었고 (110) 및 (112)廻折線이 나타났으나, Fig. 1(b)의 HC에서는 三次元格子의 特性이 잘 나타나지 않았다.

3.2. *d*-spacing, *L* 및 *p*-value

SC와 HC의 *d*-spacing, *p*-value, (112)廻折線과 (110)廻折線의 intensity比 [*I*(112)/*I*(110)]와 *L*₍₀₀₂₎, *L*₍₀₀₄₎, *L*₍₁₀₀₎ 및 (110) 등의 結晶子 크기를 Table 2에 表示하였다.

一般적으로 未黑鉛化 carbon과 黑鉛化 carbon에 對한 層間距離 *d*₍₀₀₂₎는 各各 3.440Å 및 3.354Å 範圍에 分布되어 있으며 黑鉛化 過程에 있는 carbon은 이의 中間値를 가지고 있다.

Table 2를 考察해 보면, SC인 경우 1,200°C 燒成品의 *d*₍₀₀₂₎의 값이 3.440Å 보다 적은 3.432Å 이므로 未黑鉛化 carbon이 主인 狀態라 볼 수 있으며 處理溫度 上昇에 따라 黑鉛化되어 3,200°C 것은 3.354Å으로 黑鉛化된 것이라 볼 수 있다. 그러나 HC의 1,200°C 것은 未黑鉛化 carbon으로 그냥 있으며 이의 3,200°C 것을 SC와 比較해 보면 2,000°C前後 燒成品인 SC와

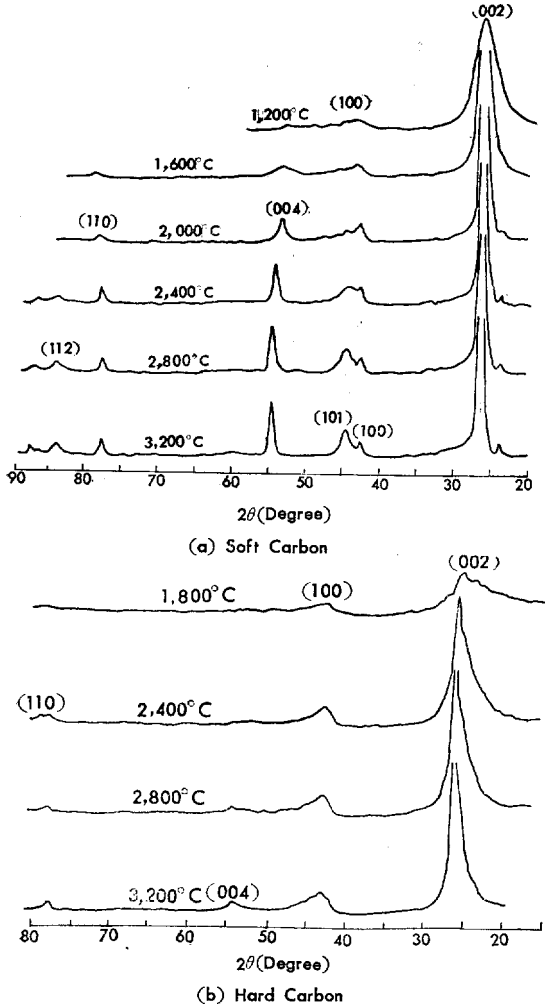


Fig. 1. X-Ray Diffraction Patterns of Soft and Hard Carbons

TABLE 2. Interlayer Spacing, Crystallite Diameter, p-Value and I(112)/I(110) of Soft and Hard Carbon

Sample	HTT(°C)	$d_{(002)}$ (Å)	p value	I(112) I(110)	Crystallite diameter(Å)			
					$L_{(002)}$	$L_{(100)}$	$L_{(110)}$	$L_{(004)}$
Soft carbon	1,200	3.432	0.952	—	24.8	58.2	—	—
	1,600	3.423	0.896	—	46.6	63.8	—	40.3
	2,000	3.410	0.735	0.35	86.8	110.6	—	94.2
	2,400	3.369	0.416	0.43	99.8	—	213.0	111.5
	2,800	3.355	0.108	0.72	108.9	—	231.8	118.3
	3,200	3.354	0.000	0.75	110.4	—	242.6	130.8
Hard carbon	1,200	3.441	1.000	—	13.6	20.2	—	—
	1,800	3.439	0.994	—	20.4	30.5	—	—
	2,400	3.413	0.828	—	38.8	48.2	—	—
	2,800	3.397	0.707	0.17	48.8	60.2	—	50.9
	3,200	3.384	0.582	0.25	50.5	62.4	—	55.7

거의 같은 層間距離를 나타냈으며 高溫處理로도 黑鉛의 三次元格子 形成이 大端히 어려움을 알 수 있었다. 이는 三次元重合體로 硬化한 樹脂의 炭化物로 된 HC가 高溫處理로도 hexagonal의 黑鉛格子로 變換되기에 너무도 不規則하게 分布되어 있어 分子面이 rotation하기 어렵기 때문에 黑鉛化가 잘 되지 않는 것이라 생각된다.

또한 未黑鉛化 carbon의 分率에 該當한 p-value도 $d_{(002)}$ 와 마찬가지로 SC는 處理溫度上昇에 따라 점점 적어져 마침내 $p=0$ 로 되었다. 이것은 disorientated layer가 거의 모두 orientated layer로 變換되었음을 뜻하는 것이다. 그러나 HC는 3,200°C의 溫度處理에도 不拘하고 $p=0.582$ 로 disorientated layer가 그대로 남아 있음을 알 수 있다.

黑鉛化度の 다른 評價方法으로는 (112)와 (110)廻折線強度의 比 [I(112)/I(110)]가 1.61⁽³⁾이 되면 完全히 黑鉛化 格子構造를 가진다는 報告가 있어 이를 SC와 HC에 適用하여 보았던 바 SC의 3,200°C로 處理한 것도 1.61의 半값도 되지 않는 0.75였었다. 卽 $p=0$ 로 二次元格子는 거의 orientated layer로 되었으나 I(112)/I(110)의 값이 적으므로 三次元格子構造의 成長이 完全치 못하여 完全한 黑鉛格子가 形成되지 않았음을 뜻하는 것이다. 換言하면 3,200°C의 燒成을 한 SC에 있어서도 完全한 黑鉛格子構造를 가지기 어렵다는 結論을 얻을 수 있었다.

3.3. 燒成處理溫度에 따른 L_c 및 L_a

燒成處理溫度 上昇에 따른 SC와 HC의 L_c (c軸 方向의 結晶子 크기) 및 L_a (層面方向의 結晶子 크기)는 Fig. 2와 같다. Fig. 1. 및 2에서 SC의 L_c 값은 低

溫度處理에서는 (100)廻折線에서 求했으나 2,000°C 附近에서부터 (100)外側에 (101)이 나타나서 이 두 peak 가 重複되어 오므로 (100)廻折線에서 L_a 를 求하기 어려워진다. 그러나 (100)에서 求한 $L_{(100)}$ 과 (110)으로부터 求한 $L_{(110)}$ 이 가지는 意味가 같다는 Akamatu의 報告⁽³⁾에 따라 2,400°C 以上の 것은 (110)廻折線을 利用하였다.

SC나 HC의 $L_{(002)}$ 및 L_a 는 處理溫度 上昇에 따라 共히 增加하고 있다. 特히 SC에서는 2,400°C 附近까지 L 이 急激히 上昇하나 그 以上の 溫度에서는 完滿히 增加하였다. 이것은 熱處理에 따른 黑鉛化 過程에

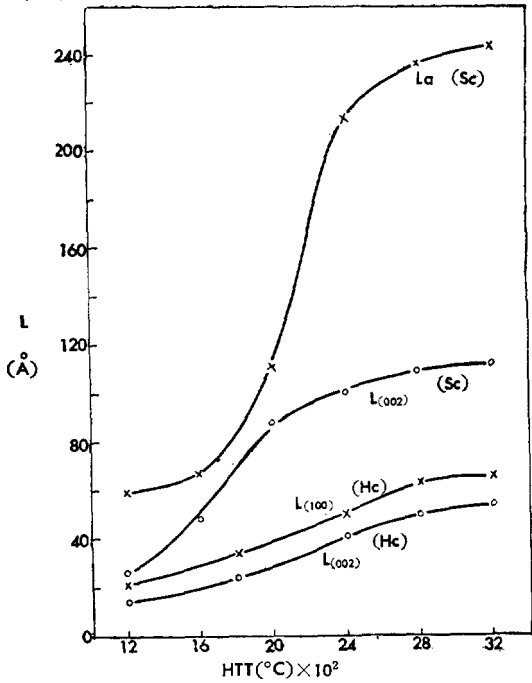


Fig. 2. Growth of Crystallites in Soft and Hard Carbon at Various Heat Treatment Temperature

서 約 2,400°C 附近이 되면 大體로 L_c 및 L_a 가 飽和되어 음을 알 수 있다.

또한 熱處理에서 carbon의 molecular plane이 約 150 Å⁽⁴⁾의 直徑에 到達하면 規則적인 方向으로 plane들이 rotation하기 始作하여 連續적인 黑鉛의 大 結晶으로 成長한다. 그러므로 적어도 黑鉛化를 始作하는 溫度는 SC에서 2,000°C 보다 높은 溫度가 必要함을 알았다.

3.4. 겉보기 密度, L_a 및 比電導度(κ)

겉보기 密度와 이에 따른 比電導度(κ) 및 二次元格子인 L_a 와의 關係를 나타낸 것이 Fig. 3이다.

SC와 HC 共히 겉보기 密度 對 L_a 및 κ 는 直線關

係를 나타냈다.

一般적으로 carbon 製品의 諸般 物理的 特性이 겉보기 密度와 緊密한 關係가 있음이 本 結果에서도 確認되었다.

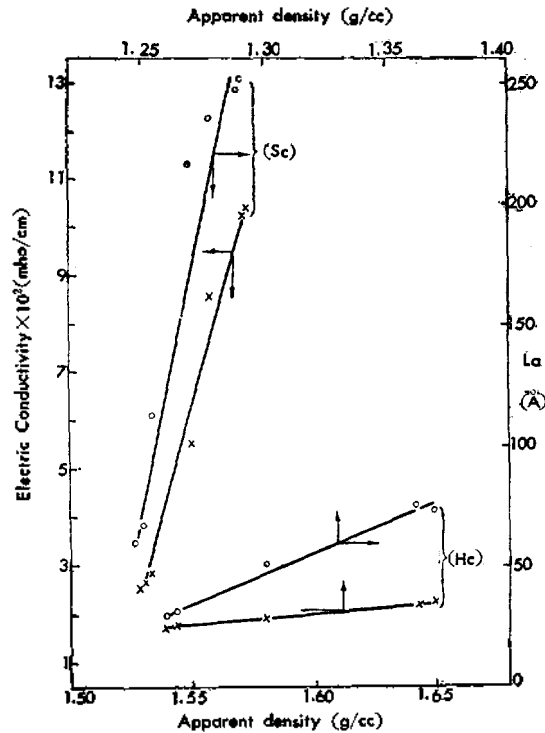


Fig. 3. Electric Conductivity and Crystallite Diameter at Various Apparent Densities

3.5. κ 와 L_a

SC와 HC에 의한 L_a 와 κ 의 關係는 Fig. 4와 같다.

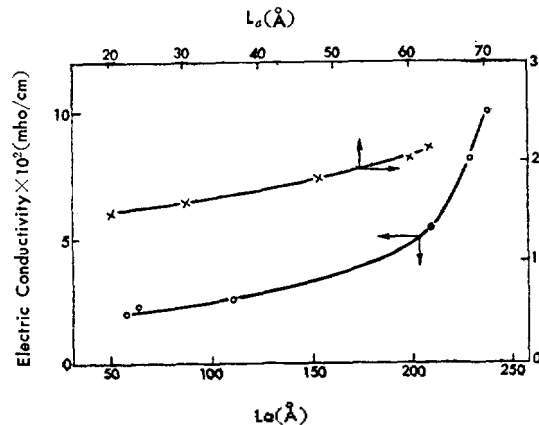


Fig. 4. Change of Electric Conductivity with the Increase of Crystallite Diameter

HC나 SC역시 L_c 가 增加함에 따라 κ 가 增加하며 SC에서는 約 200Å 以上에서 急激한 增加를 보였다. 이것은 上記한 molecular plane이 150Å 以上이 되면 規則的으로 配列되고 黑鉛結晶으로 成長되기 始作한다는 報告와 잘 一致하고 있다.

3.6. 燒成處理溫度에 따른 電氣比抵抗(ρ) 및 硬度

Carbon의 處理溫度에 따른 ρ 및 硬度는 各各 Fig. 5 및 6과 같다.

Fig. 5에서 HC 및 SC들은 處理溫度上昇에 따라 ρ 가 減少하였다.

熱處理한 carbon의 常溫에서의 ρ 에 對해서는 Mrozowski⁽²⁾가 理論的으로 잘 究明하였으며 本 結果도 이 에 잘 附合되었다.

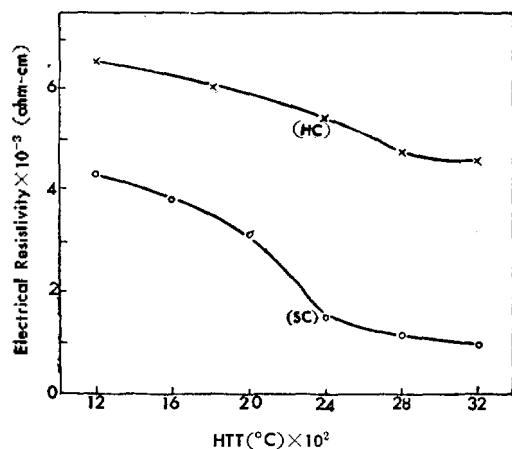


Fig. 5. Electrical Resistivity and HTT

Fig. 6의 硬度에 있어서는 HC이 SC보다 크며, 大體로 2,000°C 以上에서 硬度의 減少를 보였다. 一般的으로 carbon이 黑鉛化됨에 따라 硬度의 減少가 일어나는 것이 普通이며 이 試驗의 結果도 역시 그 러하였다.

結 言

1. Cokes系 carbon은 高溫處理에 依하여 容易하게 黑鉛化되나 結晶性 黑鉛格子 構造를 가지기는 어렵다. 大體로 2,000°C 附近에서 黑鉛化가 始作하며 L_c 및 L_a

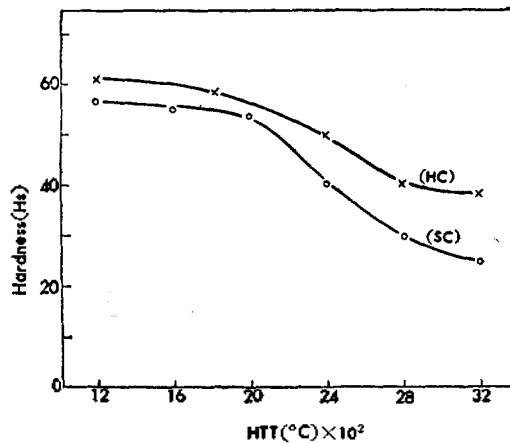


Fig. 6. Hardness of Carbon at Various HTT

는 2,400°C 附近에서 飽和되었다.

2. 三次元重合體인 樹脂를 炭化시켜 얻은 carbon은 高溫處理에도 molecular plane의 rotation이 어려워 結晶性 黑鉛格子 構造를 가지기 어려울을 알았다.

3. 겉보기 密度에 對한 κ 및 L_c 는 直線關係를 나타냈고 SC의 L_c 는 200Å 以上에서 急激히 κ 가 增加하였으나 HC는 거의 完만한 增加를 보였다.

4. 燒成溫度上昇에 따라 比抵抗이 減少하였고 SC의 2,400°C 以上에서는 L_c 의 飽和로 因하여 完만한 減少를 보였으며 硬度는 HC편이 SC보다 크며 溫度上昇에 따라 共に 減少하였다.

끝으로 本 研究를 遂行함에 있어 여러 가지 助言을 해주신 New York州立大學校 Buffalo大學內 炭素研究所長인 S. Mrozowski 教授와 E. Pruuli氏 및 X線廻折에 協力하여 주신 國立地質調査所 X線研究室 및 國立工業研究所 X線研究室 諸氏께 深甚한 謝意를 表하는 바입니다.

引用文獻

- 1) J. Okada, *Proceedings of the Fourth Conference on Carbon*, pp 553-558 (1960)
- 2) S. Mrozowski, *Phys. Rev.*, 85, 609 (1952)
- 3) H. Akamatu et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 574 (1956)
- 4) R. E. Franklin, *Acta Cryst.*, 4, 253 (1951)
- 5) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 693 (1941)