

고밀도, 등방성 탄소의 제조에 관한 연구

오종기 · 이선우 · 박광원*

한국과학기술연구원 소재화공연구실

*한국과학기술연구원 신소재연구사업단

(1991년 8월 10일 접수)

Preparation of Isotropic Carbon with High Density

Jong Kee Oh, Seon Woo Lee and Kwang Won Park*

Materials Chemical Processing Lab., KIST

*Advanced Materials R & D Group, KIST

(Received August, 10, 1991)

요 약

콜타르 피치 코크스와 콜타르 피치를 이용한 저온탄화 및 하소공정에서의 산물에 대한 특성을 고밀도 및 등방성 탄소의 제조관점에서 검토하였다. 그 결과 피치로부터 액정의 핵생성 및 결정성장속도는 410~450°C 범위에서 온도가 높을수록 빨랐고, 피치중의 고히분은 액정의 핵생성과 결정성장속도를 촉진시켰다. 벤젠불용분(BI)과 퀴놀린불용분(QI)은 온도가 높을수록 그리고 열처리시간이 길어질수록 증가하고, 벤젠불용-퀴놀린가용분(BI/QS)은 온도가 높아지면 감소하지만 일정온도에서는 처리시간에 무관하게 일정하였다. 하소공정에서는 green coke 중의 휘발분에 대한 퀴놀린가용분의 비(QS/VM)가 중요한 역할을 하며 하소된 탄소의 비중은 QS/VM에 정비례하였고, 1900°C 이상에서는 흑연화가 시작되며 이방비는 0.98~1.10으로 나타났다.

ABSTRACT

The characteristics of the carbonized and calcined products made from coal tar pitch coke and coal tar pitch, were investigated in the aspect of the manufacture of isotropic graphyte with high density. The mesophase from the pitch was rapidly formed at higher heat-treatment temperature between 410°C and 450°C, where the insolubles in the pitch accelerated the rate of nucleation and growth of the mesophase. The benzene insolubles and the quinoline insolubles were increased as the heat treatment temperature and the heat-treatment time increased. The ratio of benzene insolubles and quinoline solubles (BI/QS) was decreased as the heat-treatment temperature was higher and maintained to be nearly constant regardless of heat-treatment time at fixed heat treatment temperature. The bulk density of the calcined carbon was linearly proportional to the ratio of quinoline solubles to volatile matter in the green coke. Anisotropic ratio of electrical resistance was measured to be between 0.98 and 1.10.

1. 서 론

탄소재료는 높은 전도성, 열전도성, 내열성, 내식성, 내마모성 등과 같은 우수한 특성 때문에 전기재료, 전자재료, 기계재료, 우주항공재료, 생체재료 등의 다양한 용도로 널리 사용되고 있으며, 새로운 특성을 갖는 탄소재료의 개발로 그 응용범위가 점차 확장되어 가고 있는 추세이다^{1,2)}. 그러나 우리나라는 상당한 양의 흑연부존

국인에도 불구하고 탄소관련산업의 낙후로 인하여 지금의 범용제품만을 생산하고 있으며, 고부가가치의 고급 제품은 전량수입에 의존하고 있는 형편이므로 국내부존 자원의 활용을 위해 탄소관련산업의 기술 및 용도의 개발이 절실하게 요청되고 있다.

현재 상용화되고 있는 인조흑연의 일반적인 제조방법³⁾은 코크스류의 필러에 점결제로서 피치 등을 혼합하여 kneading, 성형, 소성공정을 거쳐 흑연화시키는 복잡한

제조공정을 가지고 있으며, 또한 소성과정에서 코크스와 피치의 수축률의 차이 및 피치성분 중의 휘발분의 탈가스로 인한 미소 기공과 균열의 발생으로 제품의 특성이 저하되고, 소성시 느린 승온속도 때문에 장기간의 제조시간을 필요로 하는 등의 단점이 있다. 이러한 단점들을 개선하기 위하여 결합제를 사용하지 않는 방법으로서, 하소 코크스에 소결촉진제를 사용하거나, 개질 피치를 사용하는 방법, 그리고 meso-carbon microbead를 이용하는 방법 등이 있으나 독성물질의 사용위험, 복잡한 공정 그리고 낮은 생산성 등으로 실험실적인 연구에 머무르고 있다⁽⁹⁾.

따라서 본 실험에서는 이와 같은 제조공정의 개선 및 고밀도, 등방성 인조흑연의 제조를 위한 기초조사로서 코크스와 피치 혼합물의 저온탄화 거동과 소성시 코크스와 피치의 혼합비, 저온열처리 온도, 반응시간, 성형압력, 승온속도, 그리고 소성온도가 소성체에 미치는 영향 및 소성체의 이방성을 조사하였으며, 흑연화 가능성을 위한 예비조사로 2000°C 정도까지 소성하여 흑연화도의 정도를 조사하였다.

2. 시료 및 실험

본 실험에 사용된 시료는 일본중월공업사에서 수입한 것으로 고체탄소로는 폴타르피치코크스를 바인더는 폴타르피치를 사용하였다(Table 1). 이때 코크스는 attritor와 ball mill을 사용하여 평균입도가 약 4.9 μm, 장/

Table 1. Proximate Analysis and Physical Properties of the Samples

		CTPC	M-Pitch	H-Pitch
Proximate analysis	Moisture, %	0.20	0.95	0.20
	Ash	0.20	0.10	0.05
	Volatile matter	0.90	64.16	50.45
	Fixed carbon	98.70	34.79	49.30
Softening point, °C		-	91.6	120.4
Si, %		-	-	0.03
QI, %		-	4.0	14.0
BI, %		-	15.0	17.0
True spec. grav.(gr/cm ³)		1.88	-	-

*CTPC: coal tar pitch coke
 M-pitch: medium coal tar pitch
 H-pitch: hard coal tar pitch
 QI: quinoline insolubles
 BI: benzene insolubles

단경의 비가 약 1.6이 되도록 마광하여 사용하였다.

실험은 Fig. 1과 같은 공정에 따라 수행하였다. 즉, 저온탄화실험은 5μ 이하로 미분쇄한 coal tar pitch coke와 200 mesh 이하로 분쇄된 coal tar pitch를 소정의 비로 잘 혼합한 다음 질소에 의한 불활성분위의 autoclave에서 온도를 410~450°C 범위로 변경시켰다. 이때 생성된 저온탄화물에 대하여는 벤젠불용분(benzene insolubles, BI), 키놀린불용분(quinoline insolubles, QI) 및 휘발분(VM)을 ASTM⁽¹⁰⁾에 준하여 측정하였고, 편광현미경하에서 메조페이스 구조를 관찰하였다. 또한 저온탄화물은 다시 50 mesh 이하로 분쇄하여 30L×15W×13H mm의 mold에 6.2 MPa로 예비성형하고 41.2~117.2 MPa에서 상온등압성형한 후 승온속도와 소성온도를 변경하면서 소성실험을 수행하였다. 이렇게 제조된 소성체에 대해서는 겉보기밀도(bulk density), 쇼어경도, 전기비저항 및 압축강도를 측정하였으며, 소성체의 흑연화도를 측정하기 위하여 CuKα-target을 사용하여 X선 회절분석도 행하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 저온탄화(Low temperature carbonization)실험
 피치의 열처리공정에서는 축합다환방향족을 주성분으

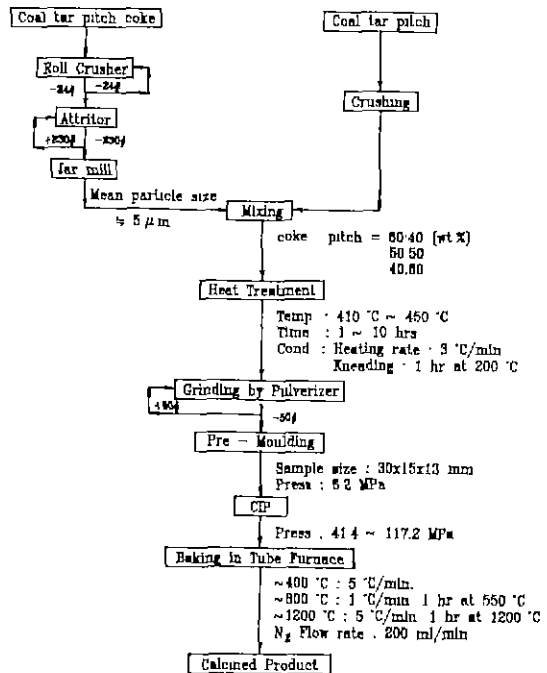


Fig. 1. Experimental procedure.

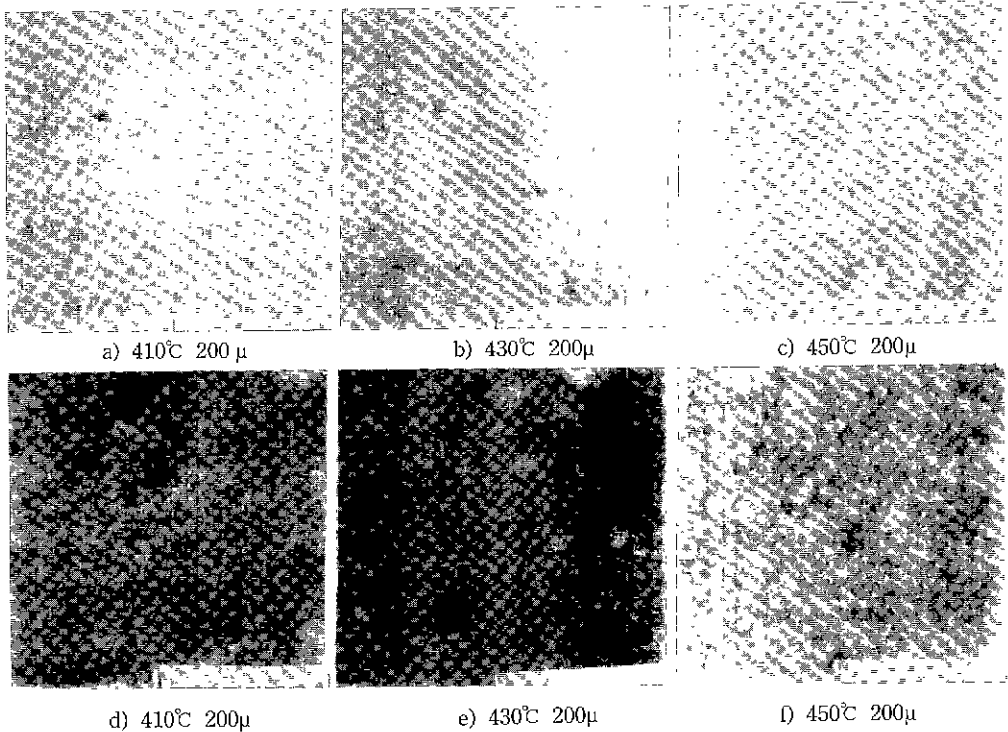


Fig. 2. Polarized reflection micrographs of the heat-treated pitches.
(Medium pitch: a, b, c; hard pitch: d, e, f; heat-treatment for 3 hrs.)

로한 각종의 분자량을 가진 분자들의 혼합물인 피치가 등방성으로부터 이방성을 가진 액체상태의 액정(mesophase)으로 전환된다¹¹⁾. Fig. 2의 410~450°C에서 미디엄피치와 하드피치를 저온탄화시킨 반응산물들을 반사편광현미경으로 관찰하여 보면 피치로부터 메조페이즈의 핵생성, 성장 및 합체되는 현상은 처리온도 및 시간 그리고 불용성물질의 함량에 따라 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉, 미디엄피치의 경우 450°C에서 1시간 처리했을 때 메조페이즈의 성장을 확인할 수 있으나 430°C 이하에서는 3시간 처리하였을 때 확인이 가능하였고, 합체도 450°C에서는 5시간에서부터 확인되나 430°C 이하에서는 적어도 9시간이 지나야 확인이 가능하였다. 하드피치의 경우 Yamada¹²⁾와 Brooks¹³⁾ 등이 언급한 것처럼 피치에 함유된 불용성 미립자가 메조페이즈의 생성과 성장을 촉진하여 미디엄피치에 비하여 다량의 보다 작은 입경의 액정을 생성, 성장시키지만 이들이 액정 주위에 응집하여 합체를 방해하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3과 4는 410°C에서 열처리한 미디엄피치 및 피치-코크스 혼합물에 대하여 처리시간에 따른 벤젠 및 키

놀린에 의한 추출성분을 나타낸 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 처리시간이 길어지면 벤젠불용분(BI)과 키놀린불용분(QI)은 증가하고 있으며, 벤젠불용-키놀린 가용분(BI/QS)은 일정온도에서는 다소 감소하는 경향을 보이고 있을뿐 대체로 비슷한 값을 나타내고 있어, 일정한 처리온도에서 BS 및 QI는 처리시간에 크게 영향을 받고 있으나 BI/QS는 거의 영향을 받지않고 있다¹⁴⁾. 이에 반하여 BS와 BI/QS는 처리온도의 증가에 따라 급격히 감소하여 피치-코크스 혼합물의 경우, 피치성분만을 기준으로 BI/QS의 함량은 410°C에서 20% 정도이나 450°C에서는 7%로 감소하고 있어 처리온도에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

3.2. 저온탄화조건에 따른 소성특성

Fig. 5는 저온열처리온도(HTT)와 처리시간에 따른 저온탄화산물의 소성체에 대한 겔보기밀도를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 겔보기밀도는 HTT가 450°C에서 410°C로 낮아짐에 따라 증가하고 있고, HTT가 같은 경우는 시간이 경과함에 따라 겔보기밀도가 증가하여 최대치에 이른 다음 다시 감소하는 경향을 보이고 있다.

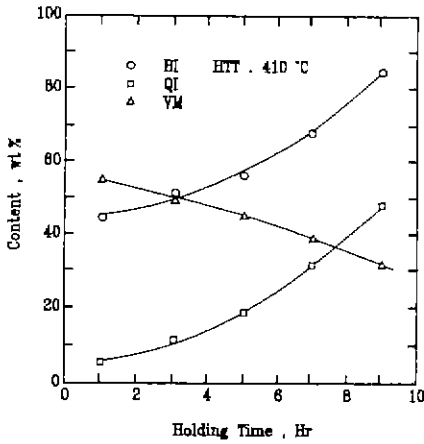


Fig. 3. Effect of heat treatment time on benzene insolubles(BI), quinoline insolubles(QI) and volatile matter(VM) of the medium pitch treated at 410 °C.

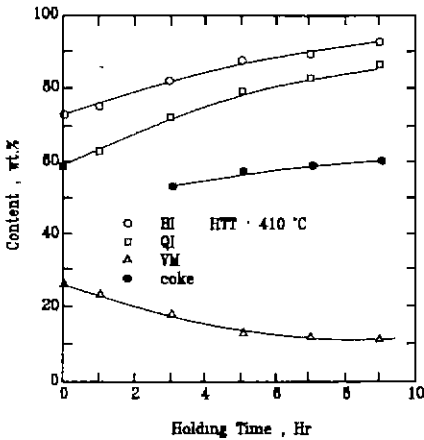


Fig. 4. Effect of heat treatment time on benzene insolubles(BI), quinoline insolubles(QI), volatile matter(VM) and coke content in the mixture of coke and medium pitch treated at 410°C.

이는 HTT가 낮을수록 저온탄화산물인 green coke 중 소성체의 치밀화에 크게 영향을 미치는 BI/QS의 함량이 증가하고 같은 온도에서는 피치로부터 생성된 BI/QS의 함량은 대체로 비슷하지만 저온열처리도중 휘발분의 손실로 인하여 green coke 중 코크스의 상대적 함량이 증가하기 때문이다^{15,16)}(Fig. 4 참조). 그러나 소성체 물성의 현격한 저하를 초래하는 휘발분이 열처리시간의 증가에 따라 감소함에도 불구하고 겉보기밀도가 감소하는 것으로 보아 적정 휘발분을 유지하는 것이 필요하며, 소성체에 영향을 미치는 각종 인자들에 대한 종합적

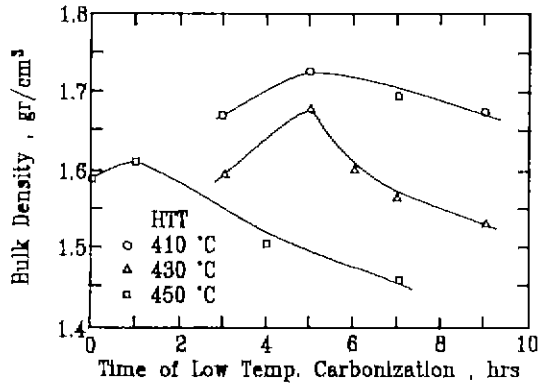


Fig. 5. Bulk density of the calcined mixture as a function of heat treatment time at various heat treatment temperature (medium pitch:coke=50:50 wt.%, CIP 117.2 MPa, calcining temp.: 1200°C)

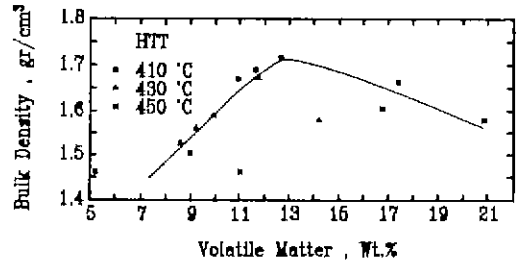


Fig. 6. Bulk density of the calcined mixture as a function of volatile matter content in the green coke of the mixture.

고찰이 필요하다.

Fig. 6은 green coke 중의 휘발분이 소성체의 겉보기 밀도에 미치는 영향을 나타낸 것으로서 대체로 휘발분의 함량이 약 13% 일 때까지는 겉보기밀도가 증가하고 그 이상으로 휘발분이 증가되면 반대로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 휘발분이 과량 함유되면 소성 공정 중 승온속도를 아주 작게 유지하여도 소성체의 팽창 내지 변형을 방지하기 어려우며 그로 인해 겉보기밀도가 저하되므로 휘발분의 함량은 11~13% 정도로 적절히 유지할 필요가 있다. Fig. 7은 green coke 중 키틴린가용분(QS)과 휘발분(VM)의 관계를 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 HTT와 처리시간에 관계없이 일정한 정비례관계를 표시하고 있다. 따라서 소성체에 대하여 서로 상반된 영향을 미치는 QS와 VM의 비에 대하여 소성체의 겉보기밀도의 변화를 나타내면 Fig. 8과 같다. 이 그림에서 보면 겉보기밀도는 green coke 중의 QS/VM의 비에 대하여 거의 정비례관계를 나타내고 있

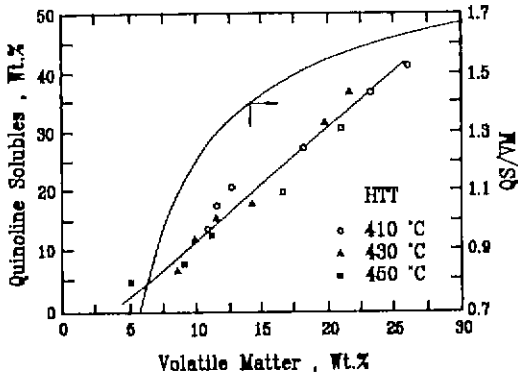


Fig. 7. Relationship between quinoline solubles and volatile matter of green coke.

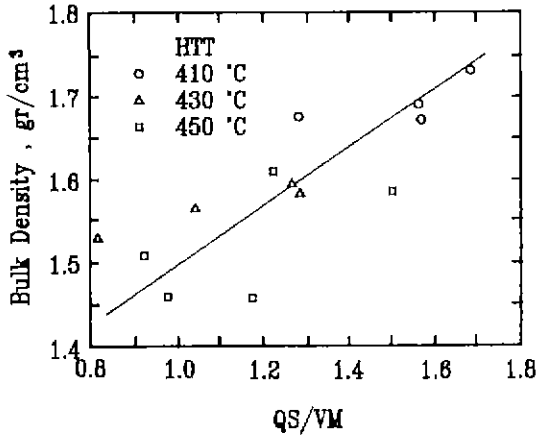


Fig. 8. Relationship between bulk density of the calcined mixture and the ratio of quinoline solubles to volatile matter in green coke(QS/VM).

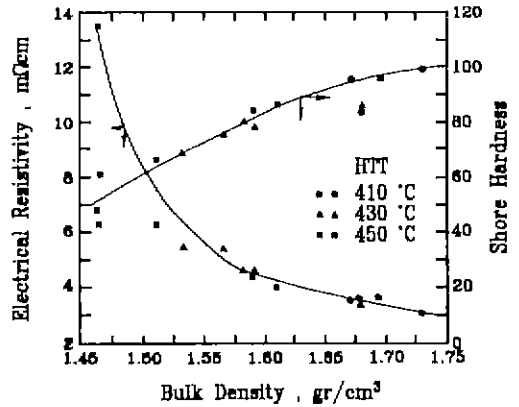


Fig. 9. Variations of electrical resistivity and shore hardness as a function of the bulk density of calcined mixture.

어 휘발분이 적고 QS가 많으면 소성과정에서의 수축물이나 중량감소를 모두 QS/VM이 클수록 증가하는 경향을 보이며, 또한 동일한 QS/VM에서의 수축률이 중량감소율보다 크게 나타나 QS/VM이 크면 보다 치밀화되어 소성체의 겉보기밀도가 커지고 있음을 알 수 있으나 앞서 언급한 바와 같이 휘발분 함량의 적정화가 필요하다. Fig.9는 겉보기밀도에 대한 소성체의 전기비저항과 쇼어경도를 나타낸 것으로서, 전기비저항은 겉보기밀도에 반비례하고 쇼어경도는 겉보기밀도에 정비례하여 소성체의 전기적 및 기계적 특성은 겉보기밀도가 클수록 양호함을 알 수 있다. 이상과 같은 결과로부터 green coke 중의 QS/VM이 소성체의 물성을 예측하는데 하나의 parameter로 사용할 수 있으며, 이와 같은 QS/VM의 영향은 Mukohara¹⁵⁾에 의해서도 입증되고 있다. 그에

Table 2. The Characteristics of Green Coke and Bulk Density of the Calcined Product Dependent Upon the Heat-Treatment Conditions

Heat treatment condition			Green coke			Bulk density of the calcined gr/cm ³
Mixing ratio of CTPC/MP	Temp °C	Time hrs.	VM Wt.%	QS/VM	CTPC Wt.%	
40 : 60	410	10	12.16	1.54	47.6	Swelling
	430	10	6.45	1.05	47.3	1.56
	450	10	4.39	0.23	46.9	1.44
50 : 50	410	7	11.46	1.57	58.5	1.65
	430	7	9.21	1.14	59.0	1.57
	450	7	5.08	0.97	62.5	1.40
60 : 40	410	7	8.11	1.53	76.2	1.36
	430	7	4.73	1.14	74.8	1.33
	450	5.5	3.46	0.39	75.2	1not avail.

CTPC: coal tar pitch coke, MP: Medium pitch, VM: Volatile matter, QS: Quinoline soluble

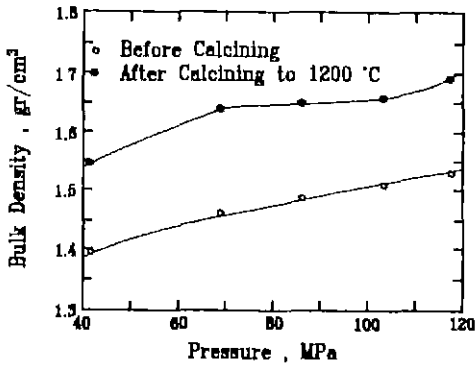


Fig. 10. Effect of pre-molding pressure of cold isostatic press on the bulk density of the green coke and the calcined mixture (green coke; medium pitch:coke=50:50 wt.%, HTT:410°C, holding time: 7 hrs, calcining temp.: 1200°C)

따르면, 300~500°C 범위에서 BI/QS가 용융되어 결합력 내지 수축작용을 주로 하고 있음을 열팽창계수 측정방법으로 확인하여 소성체의 양호한 물성조절을 위해서는 BI/QS의 용융점 주위에서의 온도조절이 매우 중요한 것으로 지적되고 있다.

Table 2는 피치와 코크스의 혼합물의 배합비 및 열처리 조건에 따른 그린코크스의 QS/VM비와 코크스 분말의 함량 그리고 그린코크스를 103.3 MPa로 등방성형하여 소성한 소성체의 겉보기밀도를 나타낸 것이다. 이 표에서 보는 바와 같이 비슷한 QS/VM값을 가지고 있어도 피치와 코크스의 배합비에 따라 겉보기밀도는 현저한 차이를 나타내는 것으로 보아 그린코크스중 코크스 분말의 함량 역시 소성체의 물성에 큰 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있다. 즉 본 실험에서 코크스 분말의 함량이 50% 이하로 낮고 휘발분이 10% 이상으로 높으면 소성과정에서의 팽창으로 성형체의 모양유지가 곤란하고, 코크스 함량이 50% 이상, 휘발분이 10% 이하의 경우는 점결력의 유지가 어려워 성형이 곤란하다. 따라서 코크스와 피치의 혼합비가 약 50 : 50(중량비)일 경우 저온열처리하여 얻은 그린코크스중 코크스 분말의 함량이 60% 내외, 휘발분이 13% 전후이면서 QS/VM의 비가 약 1.6 정도일 때 양호한 물성의 소성제품을 얻을 수 있다.

3.3. 성형압력 및 승온속도가 소성체에 미치는 영향

Fig. 10은 피치, 코크스의 혼합비를 50 : 50으로 하여 410°C에서 7시간 열처리한 그린코크스를 성형압력을 달리하면서 등방성형(cold isostatic press, CIP)하여 1200

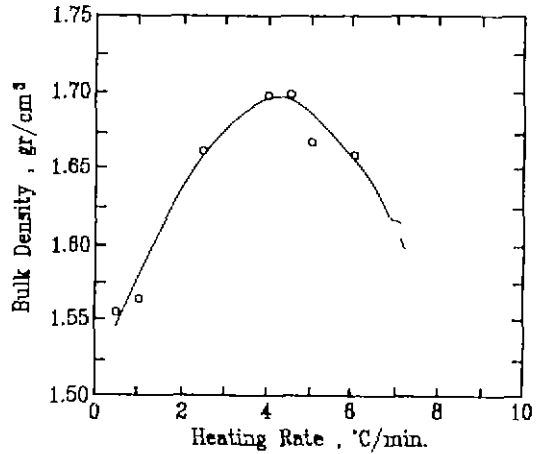


Fig. 11. Effect of heating rate on bulk density of the calcined mixture (the range of heating rate control: 200~600°C, green coke; medium pitch: coke=50:50 wt.%, HTT: 410°C, holding time: 5 hrs, CIP: 103.4 MPa, calcining temp.: 1200°C)

°C까지 소성한 후 성형압력에 따른 성형체 및 소성체의 겉보기밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 성형압력이 커지면 성형체의 충전밀도가 증가하여 소성체의 밀도 역시 증가하고 있다. 즉 성형압이 41.4 MPa일 때 성형체와 소성체의 밀도는 각각 1.4 g/cm³ 및 1.55 g/cm³ 정도이나 압력이 117.2 MPa로 높아지면 그에 따라 각각 1.55 g/cm³ 및 1.7 g/cm³ 정도로 크게 향상되고 있음을 알 수 있다. 또한 성형체를 기준으로 소성후 소성체의 수축률 및 중량감소율을 조사하여 보면 성형압력의 증가에 따라 수축률과 중량감소율이 감소하고 있다. 성형압력이 증가함에 따라 소성과정에서의 중량감소가 적어지는 것은 성형체가 치밀화됨으로서 소성공정에서 탄화율이 증대되는 것으로 생각되며, 수축율의 감소는 이미 성형과정에서의 수축이 반영되었기 때문으로 사료된다.

일반적으로 피치는 200~500°C에서 용융되면서 열분해되어 다량의 탄화수소가스를 발생시키며 액정화되고 500~600°C에서 고화된다. 410°C에서 5시간 저온탄화시킨 그린코크스의 열분석 결과 대부분의 중량감소는 250~550°C에서 일어나고 있으므로, 200~600°C 구간의 승온속도를 변수로 하고 그 외의 구간에서는 5°C/min으로 고정하여 승온실험한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 그림에서 보면 승온속도가 약 4°C/min일 때 겉보기 밀도는 1.7 g/cm³을 상회하는 최대값을 보이고 있으며, 4°C/min을 전후해서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 소성 후 중량감소율 및 수축률을 보면, 중량감소

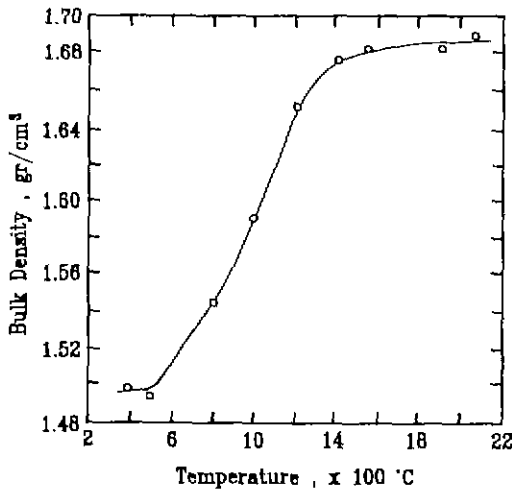


Fig. 12. Effect of calcining temperature on bulk density of the calcined mixture (green coke: medium pitch:coke=50:50 wt.%, HTT: 410°C, holding time: 7 hrs, CIP: 103.4 MPa)

율은 승온속도 0.5°C/min에서 12.7%이나 승온속도가 7°C/min으로 커지면 약 11.3%로 감소되며, 수축률은 0.5°C/min에서 11.5%, 5°C/min에서 13.2%, 그리고 7°C/min에서 12.5%를 나타내어 겉보기밀도의 변화와 같은 경향을 보이고 있다. 이와 같은 현상은 너무 낮은 승온속도에서는 발생된 가스의 제외방출 속도가 느리기 때문에 계에 영향을 주지 못하며 반대로 너무 빠른 승온속도에서는 가스의 급격한 제외방출로 시편내 미소크랙 및 기공의 발생과 더불어 BI/QS 성분의 액화, 소결반응이 정상적으로 이루어지지 못하기 때문에 소성체 물성의 저하요인으로 작용한다고 사려된다. 따라서 승온속도는 적절히 조정하여야 한다.

3.4. 소성온도에 따른 소성특성 및 등방성

Fig. 12는 소성온도에 따른 소성체의 겉보기밀도를 나타낸 것으로 부피밀도는 약 500°C에서 증가하기 시작하여 1400°C 부근까지 현저하게 증가하고 그 이후는 완만한 증가세를 보이고 있으며, 2050°C에서의 밀도는 1.69 g/cm³였다. 소성온도에 따른 중량감소율 및 수축률에 있어서 수축률은 약 400°C에서부터 일어나기 시작하여 800°C까지는 급격히 증가하며, 중량감소율은 약 1400°C까지 현저한 감소를 보이고 있으며 그 이후는 거의 변화를 보이지 않고 있다. Fig. 13은 소성온도변화에 따른 전기비저항 및 쇼어경도를 나타낸 것으로 전기비저항(e)은 1200°C까지 급격한 감소를 보인 후 2050°C까지는 거의 변화가 없으며, 피치카본(d)과 비슷한 경향을 보이고

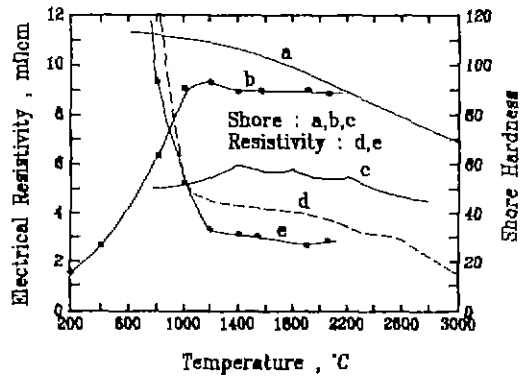


Fig. 13. Effect of calcining temperature on electrical resistivity and shore hardness of the calcined mixture.

a, b: pitch carbon
 c: conventional graphite⁽¹¹⁾
 d, e: experimental products

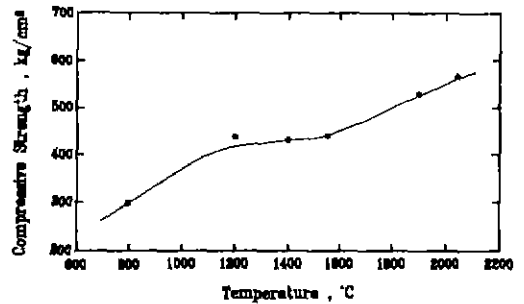


Fig. 14. Compressive strength of the calcined mixture as a function of calcining temperature.

있다. 한편 쇼어경도(b)는 1000°C까지 급격한 증가를 보이다가 1200°C 이상에서는 거의 비슷한 값을 보이고 있다. 이상과 같은 전기비저항 및 쇼어경도의 변화특성은 흑연화도의 진행에 따른 것으로 생각되고 있다⁽⁷⁾.

Fig. 14는 소성온도의 변화에 따른 압축강도의 변화를 나타낸 것으로서 이 그림에 의하면 소성온도가 높아짐에 따라 압축강도가 증가되고 있다. 통상의 탄소재료에 있어서 소성온도가 약 2500°C까지 높아지면 그에 따라 압축강도는 증대하지만 그 이상의 온도에서는 감소하는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 2500°C 이상에서 강도의 급격한 감소를 보이는 것은 탄소의 승화와 소성변형에 의한 것이며, 2500°C까지의 증가는 제조과정에서 소성 온도로부터 냉각시에 결정의 이방성수축에 의한 것이라고 보고하고 있다⁽⁸⁾.

Fig. 15는 소성체의 X선 회절도를 나타낸 것으로 소

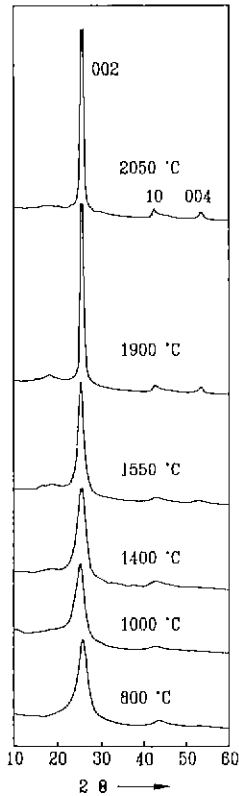


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of calcining mixtures calcined at various temperature.

성온도의 증가와 더불어 흑연화가 진행되며, 특히 1900°C 이상에서 결정화도가 현저하게 향상되고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 흑연화과정은 1000~1800°C 사이의 탄소화의 연장선상에서 볼 수 있는 주로 화학적반응을 일으키는 단계와 1800~2000°C 구간의 결정자의 크기는 증가하지만 3차원 성장과 같은 구조적인 변화는 없는 중간단계, 그리고 2000°C 이상에서는 결정의 성장과 배열의 규칙성 증가로 이상적 흑연구조에 이르는 단계로서 설명되고 있다¹⁸⁾.

최근 공업제품의 기능에 대한 고도화로 등방성 탄소 재료의 요구가 증대하고 있으나 탄소재료는 흑연결정으로부터 이루어지기 때문에 이방성을 갖는 것은 탄소재료의 고유특성이며 완전한 등방성을 유지시키는 것은 어렵다. 그러나 공업재료로서의 용도에 따라서 보는 관점은 달라질 수 있다. 탄소재료가 등방성을 갖기 위해서는 원료자체의 이방성의 정도와 형태 그리고 성형방법이 중요하다. 주원료로서 사용되는 코크스를 flow type보다 이방성의 정도가 적은 mosaic type을 사용하며, 미분쇄에 의해 입자의 모양을 구형화함으로써 이방성을

최대한 배제시키며, 동시에 충전율의 향상을 꾀할 수 있다. 또한 등방성형은 이용하여 입자들의 무배열을 유도함으로써 총체적으로는 등방성을 부여할 수 있다. 본 실험에서 1차 성형시 가압방향과 그에 수직방향의 전기 비저항의 비인 소성체의 이방비는 0.87~1.10 정도의 범위에 있었으며, 평균 0.98로서 매우 양호한 결과가 나타나고 있다.

4. 결 론

콜타르피치 코크스와 콜타르피치를 사용하여 미분쇄 및 저온탄화 그리고 소성실험으로부터 소성체의 특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 메조페이스의 생성 및 성장은 처리온도와 시간에 크게 의존되며, 피치에 함유된 불용성 비립자들은 메조페이스의 생성 및 성장은 촉진하나 합체를 방해한다.

2) 저온열처리에서 열처리온도가 높고 처리시간이 길어지면 벤젠가용분(BS)은 감소하고 킴롤린불용분(QI)은 증가한다. 그러나 벤젠불용-킴롤린가용분(BI/QS)은 처리온도의 증가에 비례하여 크게 감소하지만 동일한 처리온도에서는 열처리시간이 증가함에 따라 약간씩 감소하는 경향을 보이고 있을뿐 거의 비슷한 값을 나타냈다.

3) Green coke의 QS/VM의 비가 증가할수록 소성체의 물성이 향상되어 소성체 물성예측의 중요한 parameter로 사용할 수 있으며, green coke의 적정조건은 QS/VM의 비가 1.6, 코크스 함량이 60%, VM이 13% 내외로서 410°C에서 3~9시간 열처리하는 것이다.

4) 성형압력이 증가하면 성형체의 충전밀도와 소성체의 겔보기밀도가 증가하며, 117.2 MPa에서는 그 값들이 각각 1.55 및 1.7 g/cm³로 나타났다.

5) 소성시 200~600°C 구간에서의 적정 승온속도는 4°C/min였다.

6) 흑연화도는 1900°C 이상에서 현저히 증가하였다.

7) 소성체의 이방비는 0.98~1.10로써 매우 양호한 등방성을 나타내었다.

REFERENCES

1. 加藤一男, 青木秀希, "生體セラミックス," 工學と工業, 31(9), 720-722 (1978).
2. 松尾寛二, "高密度, 等方性炭素材," 日本化學工學會誌, 46(3), 152-156 (1982).
3. 石川敏功, 長沖 運, 新炭素工業, 改訂版, pp. 30-40, (株) 近代編集社, 日本 東京, 1986.
4. G. Bhata, R.K. Aggarwall, "Influence of Processed Car-

- bon Black in the Filter Composition on the Characteristics of Baked Carbon Mixes," *J Mater. Sci.*, **16**, 1757-1762 (1981).
5. 岩橋徹, "炭素材料の製造方法," 日本特許公報, 昭 59-207822, 1984.
 6. J.L. White and R.J. Price, "The Formation of Mesophase Microstructures During the Pyrolysis of Selected Coker Feedstocks," *Carbon*, **12**, 321-333 (1974).
 7. 野田昭彦, "等方性高密度炭素材の製造方法," 日本特許公報, 昭 52-108412, 1977.
 8. S. Otani and A. Oya, "Carbon Products Prepared from Variant Pitch Materials, VIII. The Preparation of Isotropic Pitch Carbon with a High Density," *Bull. Chem Soc. Japan*, **46**(1), 314-317 (1973).
 9. 武井 武, 河嶋千尋, 新しい工業の材料工学 A-8 -炭素と黒鉛製品-, pp. 1-11, 金原出版(株), 日本 東京, 1974
 10. ASTM D-2318, D-3175, D-4600.
 11. 稻垣道夫, 炭素材料工学, pp. 25-42, 日刊工業新聞社, 日本 東京, 1985.
 12. Y. Yamada, T. Imamura, H. Kakiyama, H. Honda, S. Oi, and K. Fukuda, "Characteristics of Meso-Carbon Microbeads Separated from Pitch," *Carbon*, **12**, 307-319 (1974).
 13. J.D. Brooks and G.H. Taylor, "The Formation of Graphitizing Carbons from the Liquid Phase," *Carbon*, **3**, 185-193 (1965)
 14. 유승곤, 인세진, 김제영, 이보성, "핵산가용성분을 제거한 석탄 타르 및 피치로부터 메조페이스 피치의 형성," 化學工學會誌, **27**(5), 712-718 (1989).
 15. 向原 進, 鈴木弘茂, "低溫乾溜ピノチコクスを利用した等方性・高密度炭素材," 日本炭業協會誌, **84**(11), 525-528 (1976).
 16. I. Mochida, Y. Kore, H. Fujitsu, and K. Takeshita, "Binderless Moulding of Green Cokes Delivered from Solvent Refined Coal and Ethylene Tar Pitch," *J. Material Sci.*, **17**, 525-532 (1982).
 17. 大谷杉郎, 大谷朝男, 岡田 正, "高密度, ピノチカ-ボンの製造とその諸性質," 日本化學會誌, No. 12, 2318-2321 (1974).
 18. 石川敏功, 長沖 運, 新炭素工業, 改訂版, Chapter 2.4, pp. 50-60, (株)近代編集社, 日本 東京, 1986.