

Raw Coke 전처리 온도에 따른 경질 탄소재의 물성 영향

황인수 · 염희남* · 장진석** · 이종민** · 송종택

단국대학교 재료공학과

*명지대학교 무기재료공학과

**요업기술원

(1993년 5월 31일 접수)

Influence of Properties on Carbon Solid by Preheat-treatment Temperature

I. S. Hwang, H. N. Youm*, J. S. Chang**, J. M. Lee** and J. T. Song

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University

*Department of Inorganic Materials Engineering, Myoungju University

**Institute of Ceramic Technology

(Received May 31, 1993)

요 약

Petroleum raw coke를 350~450°C 의 온도범위에서 열처리한 것을 일정시간 동안 ball milling을 행한 후 petroleum raw coke의 성상변화와 열처리 온도와의 관계에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다. 400°C 에서 열처리하고 ball milling한 petroleum raw coke 입자는 보다 구상화되었고, 입자크기가 1~5 μm로 고르게 분포되었으며, d_{002} X선 회절값은 3.41 Å으로 흑연화도가 낮았다. 또한 400°C 에서 열처리한 탄소재료는 고강도인 약 600 kg/cm²의 쥘입강도값과 부피밀도 약 1.80 g/cm³, 겉보기기공율약 8%로 되었다.

ABSTRACT

Following conclusions are made from the detailed research on the relation between the phase change of the petroleum raw cokes after ball milling and the preheat treatment temperature. The petroleum raw cokes species are preheated in the temperature range of 350~450°C. At the preheat treatment temperature of 400°C the particles of petroleum raw cokes from ball milling become spherically shape with the almost uniform particle size distribution of 1~5 μm. At the same temperature, they became low-graphitized with the d_{002} X-ray diffraction index of 3.41 Å. The carbon material made from the petroleum raw cokes at 400°C turned out to have the good modulus of rupture about 600 kg/cm², with the bulk density around 1.8 g/cm³ and the apparent porosity around 8%.

1. 서 론

탄소재료는 원자로용 흑연재료, 기계용 고밀도 탄소 재료, 전기 및 야금용 탄소재료등 전 산업분야에서 광범위하게 사용되는 재료이다. 또한 내식성, 내열성, 내마모성, 전기전도성 및 가공성이 양호한 반면 치밀한 재품을 얻기가 어려워 기계적 강도가 약한 것이 큰 단점이다

일반적인 탄소재료는 raw coke와 binder를 사용하여 제조한다. binder는 주로 coal tar pitch와 petroleum pi-

tch 등이 사용되며 이를 소성하면 50~60%가 휘발하여 제품에 기공을 생성하게 된다. 따라서 합침 및 장기간의 열처리 시간을 필요로 하기 때문에, 최근에는 binder를 사용하지 않는 방법에 대한 많은 연구가 Ichitaro Ogawa 등¹⁾에 의해 보고되었다. 예를들면, Kenji Miyazaki 등²⁾은 일반 탄소재료의 골재로서 이용된 하소 pitch coke 분말을 원료로하여 이것에 coal tar pitch 등의 결합제를 사용하지 않고 B₄C나 B₂O₃ 등의 boron 화합물을 탄소 분말의 치밀화 조제로서 수% 첨가한 후, 가압소성하여 고밀도인 흑연질 탄소재료를 얻는 방법에 대해서 보고

Table 1. The Properties of Petroleum Raw Coke

C	86.38
H	3.81
N	1.20
S	6.90
O	1.20
ASH	0.50
Size distribution	20 μm~30 μm 이하 (15) WT%
	15 μm~19 μm (4)
	10 μm~14 μm (9)
	4 μm~9 μm (17)
	4 μm 미만 (55)

하였다. 또한 Kazuo Kobayashi 등¹⁾은 coal tar pitch를 N₂ gas 분위기 중에서 500°C로 진류하여 얻어진 변질 pitch(또는 개질 pitch라 함.)를 1600 kg/cm²의 압력으로 성형한 후 이것을 2200°C 이상에서 열처리하여 부피밀도 1.8 g/cm³ 이상의 고밀도인 탄소재료가 얻어졌다고 보고하였다. 또한, Hidemasa Honda 등²⁾은 coal tar pitch를 430°C에서 열처리하여, pitch 중에 mesophase 소구체를 생성시켜, 이것을 quinoline 불용분(QI, quinoline insoluble)으로서 pitch matrix로 부터 분리한 3~10 μm의 meso-carbon microbead를 1000 kg/cm² 이상의 압력에서 성형시킨 후 2800°C에서 열처리하면 부피밀도 1.8 g/cm³ 이상의 고밀도인 탄소재료를 얻었다고 보고했다. coal tar pitch를 500°C 전후에서 가열하여 얻어진 저온 진류 pitch를 진동 mill을 이용하여 평균입경이 5 μm로 될 때까지 분쇄하고, 이 분말을 benzen 추출처리 후 가압성형하고, 소성한 것에 의해 부피밀도 1.91 g/cm³, 압축강도 2610 kg/cm²의 고밀도, 고강도인 탄소재료가 얻어졌다. Ichitaro Ogawa 등³⁾은 상압소결법으로서 약 500°C에서 제조된 petroleum raw coke를 장시간 분쇄하고, 이 분쇄 petroleum raw coke 분말을 성형 후 열처리하여도 부피밀도 1.91 g/cm³ 이상의 고밀도인 탄소재료가 얻어졌다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 binder를 사용하지 않고 상압 소결법을 이용한 방법으로서 K정유의 부산물로서 어느 정도 휘발분을 가진 petroleum raw coke를 사용하여 ball mill로 분쇄하고 열처리 온도에 따른 성장변화와 치밀화에 미치는 영향과 또한 고강도, 고밀도 탄소재료를 얻는데 있어서의 적합성 여부를 실험 검토하였다.

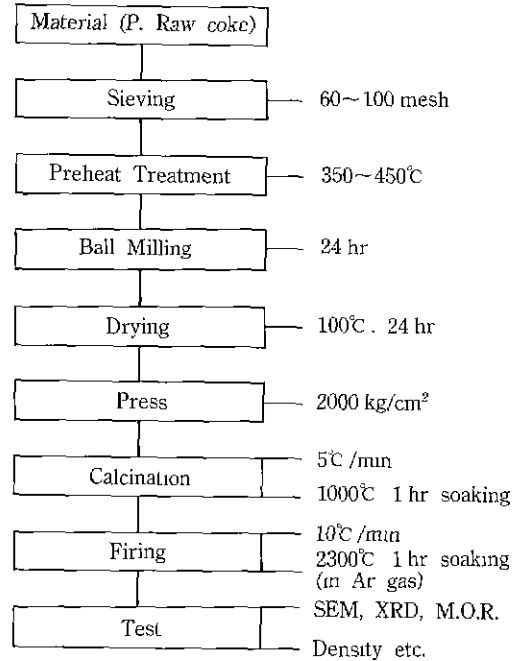


Fig. 1. Schematic flow diagram for preparing carbon solid.

2. 실험

2.1. 출발물질

Table 1은 실험에 사용된 petroleum raw coke의 물성을 나타낸 것으로서 고정탄소 86.38 wt%, 휘발물질 8.0~11 wt%, 유황 6.9 wt%인데, 특히 petroleum raw coke는 유황의 함량에 따라 용도가 다르며, 유황의 함량이 1 wt% 이하인 것은 인조흑연 전극봉에, 1~3 wt% 인것은 알루미늄 전해판에, 그리고 3 wt% 이상의 것은 cement 소성용 및 발전용 등에 사용된다⁴⁾.

2.2. 실험방법

본 실험에서 시편의 제조 공정도는 Fig.1과 같다.

2.2.1. 시료의 제작

실험에 사용된 원료 petroleum raw coke는 60~100 mesh로 입도배합 한 것을 5°C/min의 승온속도로 350~450°C까지 가열하여 소정온도에서 1시간 유지시켜 열처리를 하였으며, 물을 가한 습식분쇄로 24시간 동안 ball milling을 행하였다. 얻어진 분말을 100°C에서 24시간 건조한 후 40×10 mm의 금형을 이용하여 2000 kg/cm²의 성형압으로 2 g씩 성형했다. 성형한 시편을 Fig.2와 같이

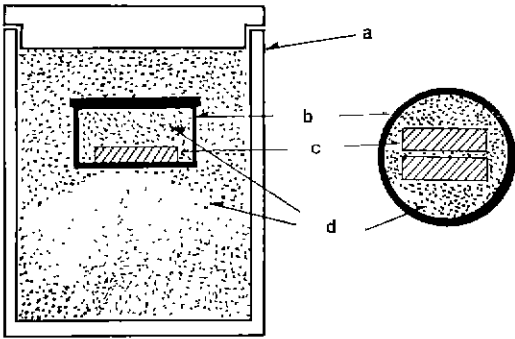


Fig. 2. The baking method of the specimen.
 (a) Alumina crucible (b) Graphite crucible (c) Specimen (d) Graphite powder

로적한다. 이것은 열처리 중에 산화와 변형을 방지하기 위해서 흑연을 채운 흑연도가니에 담고 이것을 또 알루미늄도가니에 흑연분말을 채워서 넣고 박스형 전기로내에서 승온을 시간당 300°C의 승온속도로 가열하여 1000°C에서 1시간 soaking하여 1차소성(calcination)하였다. 그리고 argon 분위기하에서 시간당 600°C의 승온속도로 가열하여 2300°C에서 1시간 soaking을 하여 2차소성(sintering)을 행하였다.

2.2.2. 소성체의 물성시험

(1) X선 회절분석

각 온도에서 열처리한 분말 및 소성체의 결정상을 확인하기 위하여 X-ray Diffractometer(Geigerflex, Rigaku사, Japan)을 이용하여 X선 분석을 행했다.

(2) 주사전자현미경 관찰

각 온도에서 열처리한 분말의 응집상태와 소성체의 결정입자의 크기, 입체상태 등의 미세구조를 알아보기 위하여 SEM(Akashi Model DSL3CS, Japan)으로 관찰하였다.

(3) 꺾임강도

소성체의 꺾임강도는 3×4×34 mm의 각막대형 시편으로 Universal Testing Machine(Instron Co. Model 4204 U.S.A)으로 span 거리 30 mm cross head speed 0.5 mm/min의 조건에서 파괴하중을 측정후 다음 식에 의하여 꺾임강도를 구했다.

$$M.O.R. = \frac{3PL}{2bd^2}$$

M.O.R. : 꺾임강도

P : 파괴하중

L : span 거리

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

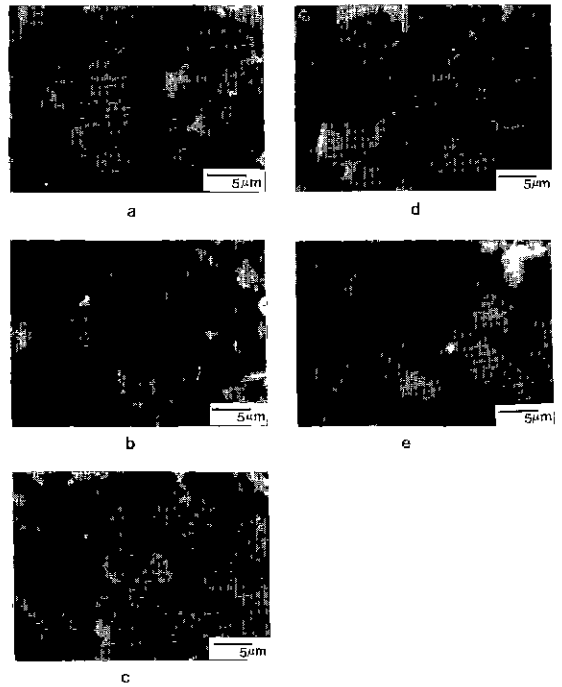


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the coke powders which were preheat-treated at various temperatures.
 (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C (e) 450°C

(4) 비표면적측정

N₂ gas 흡착에 의한 BET법으로 비표면적을 구했다. 비표면적 측정장치(Miromeritics Instrument Co.)를 이용하여 -196°C에서 N₂ gas를 흡착시켰다.

(5) C.H.N. 분석

C.H.N. Analyzer(MT-3, YANACO CO. Japan)로 탄소, 수소, 질소분석을 했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 전처리한 petroleum raw coke 분말의 SEM 사진으로서, 이들은 350°C에서는 입자크기가 약 10µm 이상이지만, 400°C에서는 1~5µm로 입자가 작아지고 보다 구형상으로 나타났다. 그리고 400°C 이상의 온도에서는 다시 입자가 10µm 이상으로 커지는 것을 알 수 있다. 이와같은 이유는 350°C에서는 C-C 결합이 끊어지며, 400°C 부근에서는 C-H 결합이 끊어져 입자의 크기가 submicron으로 되고, 그 이상의 온도에서는 끊어진 radical이 재결합되기 때문에 입자가 커지는 것이라는

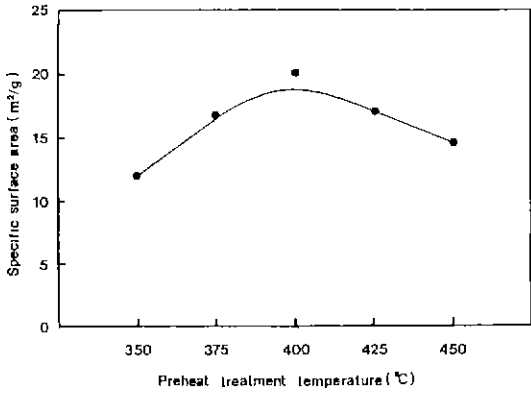


Fig. 4. Specific surface area of coke powders preheat-treated at various temperatures.

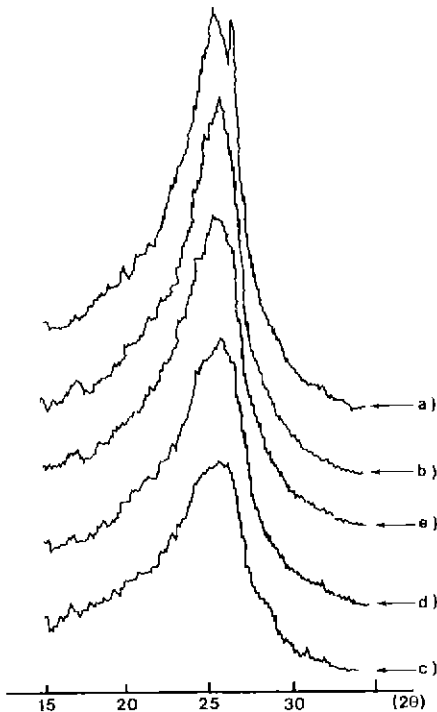


Fig. 5. (002) X-ray diffraction profiles of the coke powders preheat-treated at various temperatures. (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C (e) 450°C

보고가 있는데^{6,7)}. 본 실험의 결과는 이와같은 사실을 입증하는 것으로 보인다.

각 온도에서 열처리한 petroleum raw coke의 (002) X선 회절 profile을 Fig. 5에 비교해 나타냈다. 350°C와 375°C에서 열처리한 petroleum raw coke의 경우는 비

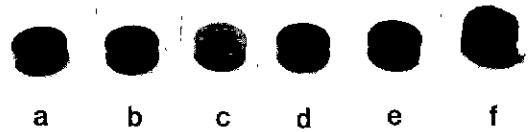


Fig. 6. Appearance of the green compacts made from the coke powders with various preheat treatment temperatures. (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C (e) 450°C (f) 500°C

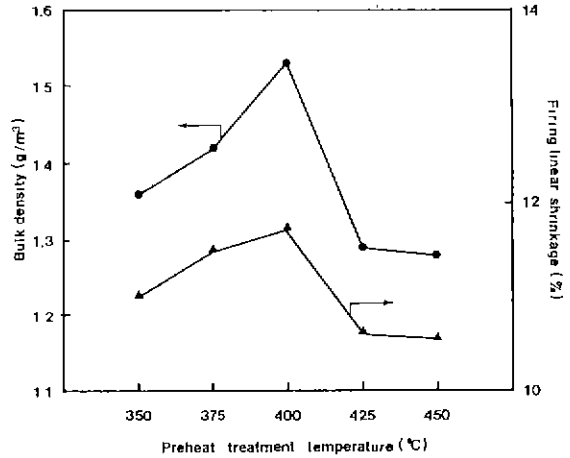


Fig. 7. Change of bulk density, firing linear shrinkage of the carbon solid sintered at 1000°C, with the preheat treatment temperature of the coke powders.

교적 sharp한 profile을 나타내지만, 400°C와 425°C에서 열처리한 petroleum raw coke의 경우는 비교적 broad한 profile을 보여주고 있다. petroleum raw coke은 본래 복잡한 구조를 가지며, (002) X선 회절 peak는 열처리와 함께 peak 강도가 저하하고, 또한 broad하게 된다. 따라서 열처리는 petroleum raw coke의 구조에 무질서를 보다 현저하게 나타내고 있다. 이 구조변화는 petroleum raw coke의 소결성 및 흑연화성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되어진다⁸⁻¹⁰⁾.

열처리 온도가 다른 petroleum raw coke 분말을 성형한 시편의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 400°C에서 열처리(sample (c))했을 때 가장 치밀하게 충전된 것을 볼 수 있으며, 또한 400°C 이상의 온도에서 열처리한 것은 crack이 발생하기 때문에 그 이상의 온도에서는 성형이 안되었다⁴⁾. 이러한 이유는 가소성을 가진 분자들이 휘발되어 성형이 안되는 것으로

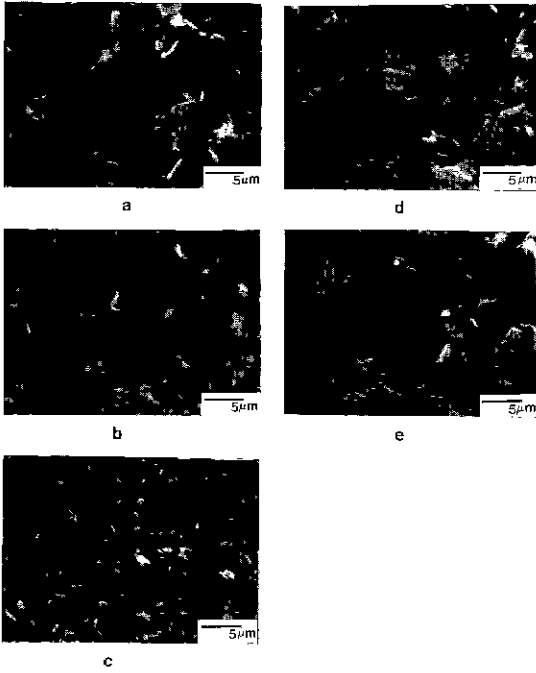


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the carbon solid sintered at 2300°C, with the preheat treatment temperature of the coke powders. (a) 350°C (b) 375°C (c) 400°C (d) 425°C (e) 450°C

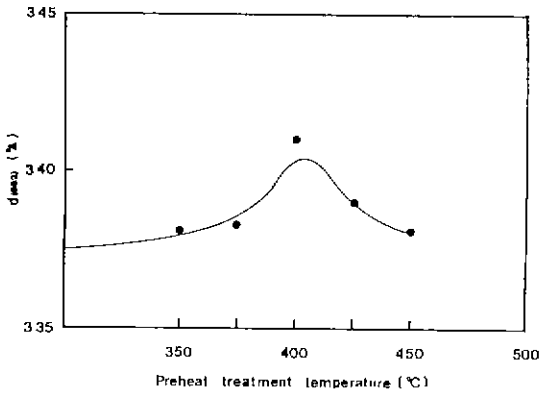


Fig. 9. Change of d(002) spacing of the carbon solid sintered at 2300°C.

생각된다. Fig. 7은 열처리 온도가 다른 분말의 성형체를 2300°C에서 소성한 시편의 부피밀도와 소성선수축율의 관계를 나타낸 것으로, 400°C에서 열처리한 petroleum raw coke의 부피밀도와 소성선수축율이 각각 1.53 g/cm³, 11.5%로 가장 좋은 값을 나타내고 있다.

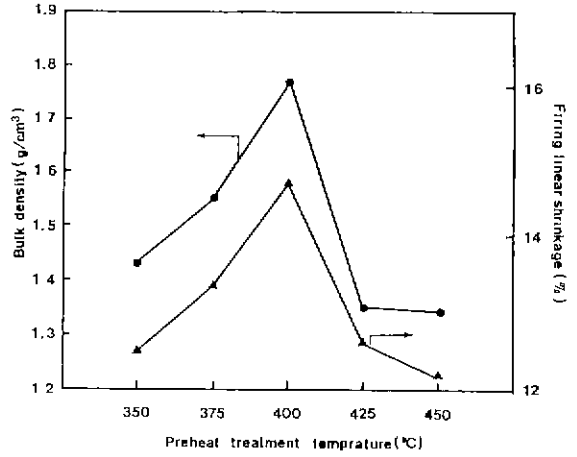


Fig. 10. Change of bulk density, firing linear shrinkage of the carbon solid sintered at 2300°C, with the preheat treatment temperature of the coke powders.

Fig. 8은 열처리 온도가 다른 분말의 성형체를 2300°C에서 소성한 시편의 SEM 사진으로, 400°C에서 열처리한 petroleum raw coke의 입자는 1~5µm 이하의 균일한 입도를 나타내며 소성으로 치밀화된 구조로 되지만, 다른 온도에서 열처리한 petroleum raw coke들은 입도가 불균일하고 소결체가 다공성 구조를 나타내고 있다.

열처리 온도가 서로 다른 petroleum raw coke를 2300°C에서 소성한 시편의 d₀₀₂ 면의 변화를 Fig. 9에 나타냈다. d₀₀₂ 면이 350°C 열처리에서는 3.375 Å로 soft carbon을 나타냈는데, 400°C 열처리에서는 3.41 Å로 되면서 hard carbon, 즉 낮은 흑연화도가 이루어진 것을 X선 회절도상으로도 알 수 있다. 그리고 Fig. 10은 petroleum raw coke의 열처리 온도와 2300°C에서 소결된 시편의 부피밀도와 소성선수축율과의 관계를 나타낸 것으로 400°C에서 열처리한 petroleum raw coke의 소성체가 가장 높은 부피밀도와 소성선수축율을 보이고 있다. 이러한 것은 어느정도 휘발분이 포함되어 있는 petroleum raw coke가 열분해와 분쇄에 의해 저분자 물질이 생성하면서 binder 역할을 하는 것으로 생각되며, petroleum raw coke 표면이 산화되어 CO 혹은 CO₂로 되어 표면이 활성화되고, 또한 400°C에서 열처리한 petroleum raw coke 입자크기가 1~5µm로 되어 성형시 충전이 잘되기 때문에 sintering이 촉진되는 것으로 생각되어진다⁶⁾. Fig. 11은 열처리 온도가 다른 coke 분말 성형체를 2300°C에서 소성한 시편의 꺾임강도 변화를 나타냈다. 400°C에서

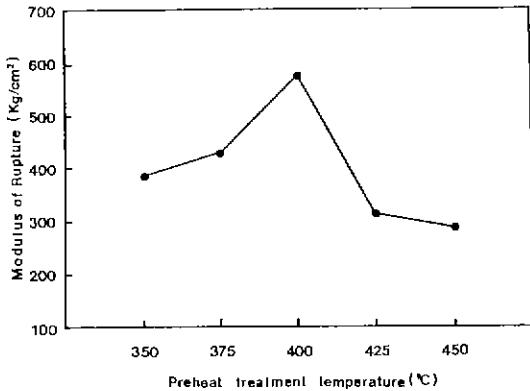


Fig. 11. Change of bending strength of the carbon solid sintered at 2300°C, with the preheat treatment temperature of the coke powders.

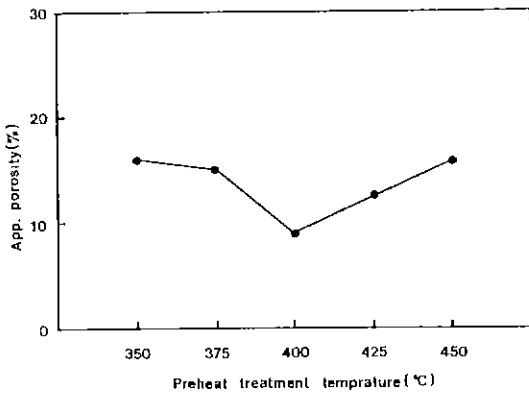


Fig. 12. Change of apparent porosity of the carbon solid sintered at 2300°C, with the preheat treatment temperature of the coke powders.

열처리한 petroleum raw coke의 꺾임강도값이 약 600 kg/cm² 정도로 가장 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 시편의 꺾임강도는 열분해와 분쇄에 의해 petroleum raw coke의 저분자화와 생성된 carbonyl기가 소결을 촉진시키는 한편 400°C에서 형성된 free radical이 재결합하거나 저분자가 생성되기 때문으로 생각되어진다¹¹⁾. 또한 열처리 온도가 다른 petroleum raw coke 성형체를 2300°C에서 소결한 시편의 기공율변화를 Fig. 12에 나타냈다. 400°C에서 열처리한 것은 약 8%의 낮은 결보기공율을 보이고 있다. 이것은 Fig. 11의 꺾임강도 변화특성에 대응한 것으로 400°C에서 열처리한 것이 가장 치밀화되어서 기공율이 낮아진 것으로 판단된다

4. 결 론

Petroleum raw coke를 350~450°C의 온도범위에서 열처리하고 일정시간 동안 ball milling을 행한 후, petroleum raw coke의 성상변화와 전처리 온도와의 관계에 대해 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열처리 온도 400°C에서 ball milling에 의한 petroleum raw coke 입자는 보다 구상화되었고, 입자크기가 1~5 μm로 고르게 분포되었다.

2. 열처리 온도 400°C에서 d₀₀₂ X선 회절값은 3.41 Å로 저흑연화가 이루어졌다.

3. 열처리한 petroleum raw coke를 성형, 소성한 탄소재료를 제조한 경우, 원료 petroleum raw coke의 열처리 온도가 400°C일 때 얻어진 탄소재료는 보다 고강도인 약 600 kg/cm²의 꺾임강도값과, 약 1.80 g/cm³의 부피밀도값, 약 8%의 결보기공율값을 나타내었다.

REFERENCES

1. 小川-太郎, 小林和夫, 本田英昌, “磨砕したコークスを原料とする高強度硬質炭素材の試作,” 炭素 93, 57-62 (1978).
2. Kenji Miyazaki, Tsuyoshi Hajio, Kazuo Kobayashi, “Graphite and Boron Carbide Composite made by Hot-Pressing,” *J. Mater. Sci.*, 16, 752-762 (1981).
3. Masatoshi Tsuchitani, Yasuhiro Yamada, Hidemasa Honda, “Production of Carbon Solids from Coke covered with Mesophase,” *Carbon* 86, 93-100 (1976).
4. 大谷朝南, 炭素材料入門; pp. 112-114, 日本炭素材料學會, 1981.
5. 小川-太郎, 小林和夫, “磨砕したコークスをを用いた炭素材製造における原料コークスの前処理温度の影響,” 炭素 98, 96-99 (1979).
6. 小川-太郎, 小林和夫, “磨砕による生コークスの構造變化,” 炭素 120, 28-33 (1985).
7. 吉田久良, 小川-太郎, 安達芳雄, 小林和夫, “磨砕による生コークスの酸化,” 炭素 111, 157-159 (1982).
8. 小川-太郎, 萩尾 剛, 吉田久良, 小林和夫, “振動ボールミルにより粉砕したコークスをを用いるノバインダ炭素材の製造,” 炭素 109, 41-45 (1982).
9. 小川-太郎, 山田泰弘, 小林和夫, 本田英昌, “石油コークスの長時間磨砕による黒鉛化性の低下,” 炭素 90, 90-91 (1977).
10. Ichitaro Ogawa, Hisayoshi Yoshida, Kazuo Kobayashi, “Influence of Grinding on the Graduation Graphitization and Densification of Coke Powder,” *J. Mater. Sci.*, 16, 2181-2187 (1981).
11. 小川-太郎, 吉田久良, 小林和夫, “磨砕生コークスを原料とする炭素材の熱処理温度にともなう性状變化,” 炭素 113, 47-52 (1983).