

석유핏치와 석탄타르핏치의 공탄화 거동에 관한 연구

심환보* · 이백현 · 홍성완 · 이보성*

*충남대학교 공과대학 화학공학과
(주)한화 대전공장 연구개발실 소재연구팀

A Study on Co-carbonization Behavior of Coal Tar and Petroleum Pitch

*H.-B. Shim, B.-H. Lee, S.-W. Hong and *B.-S. Rhee

*Dept. of Chem. Eng., Eng. College, Chungnam Nat'l Univ.

Research & Development Office, Propellant & Composites Development Team, HANHWA

초 록 탄소재료 결합모재의 전구체로 핏치류가 많이 이용된다. 본 연구에서는 탄화거동에서 차이를 보이고 있는 석유계와 석탄계 핏치의 장단점을 예상하여 모재로 사용하기에 앞서 공탄화 하였다. 석탄계에 석유계 핏치의 첨가량을 10~70wt%까지 배합하여 400~500°C 온도범위에서 열처리하는 동안에 나타나는 흐름거동, 용해도 정도 등을 관찰함으로써 모재로서의 가능성을 평가하였다. 질소분위기에서 열처리속도 2.5°C/min로 430°C까지 승온하여 30분 동안 처리한결과 석유계 핏치의 첨가량이 50%가 될 때 까지는 핏치의 유동성과 점결력을 좌우하는 것으로 알려진 β -resin의 양이 45wt% 이상으로 나타났으며, 이렇게 혼합된 핏치는 탄화수율도 같은 조건으로 처리된 원료 핏치에 비해 73~100%까지 높은 값을 보임으로서 모재로서의 가능성이 있음을 보였다.

Abstract Pitch is mainly used as the precursor of the binder matrix for carbon materials. In this study, the possibility was evaluated for using the coal tar pitch blended at the ratio of 10 to 70 wt% by the petroleum pitch with different carbonizing characteristics as the matrix of the carbon-carbon composites. So, during the heat treatment up to 400-500°C, the flow behavior and solubility of the blended pitches were examined. As a result, the pitches blended from 10 to 50wt% under nitrogen gas with petroleum pitch(PP) for 30 minutes after elevating to 430°C at the heating rate of 2.5°C per a minute showed the β -resin of 45wt% over, which control the the fluidity and binding force of the pitch and also added to the carbon yield increase of 73% to 100%. With these, the blended system of coal tar and petroleum pitch showed the possibility as the matrix of carbon-carbon composites.

1. 서 론

대부분의 탄소 및 흑연 생산품(탄소섬유, 탄소-탄소 복합재료, 흑연 전극봉)은 석유나 석탄의 열처리 공정에 의해 유도되는 복합전구체로서 이루어진다. 이들 석유나 잔여물의 방향족 탄화수소와 헤테로 고리(heterocyclic) 성분들은 탄소나 흑연구조의 발달에 있어 주요골조(building block)로 알려져 있다. 탄화공정은 극히 복잡하고 동시 다발적인 화학반응을 포함하는 것으로 보고 되고 있다^{1,2)}.

탄소-탄소 복합재료와 같은 고강도 탄소재료를 제조하는데 매트릭스의 특성을 어느정도

통제할 수 있다면 성형이 손쉬워지고, 최종 성형체의 균일성을 기할 수 있어 더욱 효과적일 것이다. 그 중에 첫째로 핏치 모재에 유황을 첨가하여 복합재 공정중에 난해한 가압탄화(pressurized carbonization, 가압열분해)공정을 생략 내지는 단축할 수 있다고 보고를 하고 있다^{3,4)}. 그러나 첨가된 유황은 고온 열처리 공정, 1400°C에서 2200°C 정도에서 일어나는 코크스로 부터 유황가스의 갑작스런 방출로 기인되는 puffing현상(irreversible volume expansion, 비가역 부피팽창)으로 가공품의 겉보기 밀도(bulk density), 강도(strength), 전기·열전도도를 감소시키는 영향을 가져오며

Table 1. Characteristics of the Starting Pitches, Coal Tar Pitch(CTP) and Petroleum Pitch(PP).

Charact. Types	S.P.(°C)	Solubility(wt %)		Elemental Analysis			
		BI	QI	C	H	N	C/H
CTP	95	15.0	-	93.2	4.75	0.3	1.63
PP	112	29.0	-	91.32	5.76	1.2	1.32

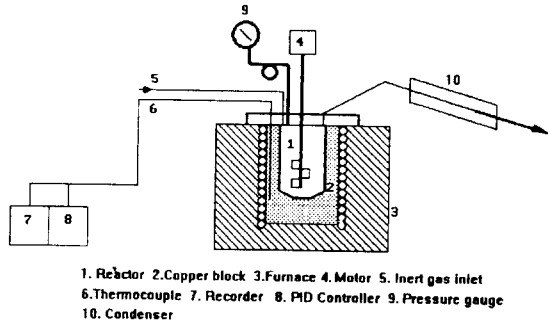


Fig. 1. Reactor for the blending of coal tar and petroleum pitches.

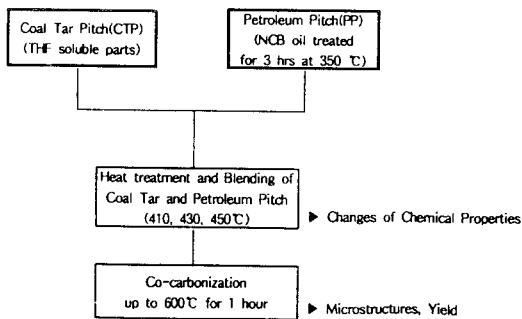


Fig. 2. Procedures of the cocarbonization experiment.

종종 균열(crack) 형성을 막을 수 없다. 둘째, 열경화성 페놀의 경우 복합재 모재로서 성형성은 우수하지만, 탄화시 hard carbon을 형성하여 흑연화가 용이치 않다. 즉 흑연화시 열응력을 크게 반응으로 균열발생을 피할 수 없어 복합재의 강도에 악영향을 미칠 수 있다^{5, 6)}. 또한, chloranil과 PVC첨가 등을 핏치의 개질 방법으로 이용하고 있다.

본연구에서는 가황, 페놀, PVC등에 대한 연구보다는 방향족화도가 높아 반응성이 느린 석탄타르 핏치에 이와 상반된 석유계핏치를 혼합하여 공탄화하는 동안에 상호간에 미치는 영향을 관찰하고, 앞으로 복합재료 제조시 성형모재 및 함침제로서의 가능성을 알아보는 것이 목적이다.

2. 실험방법 및 재료

핏치의 배합(blending)열처리

배합되는 두 종류의 핏치는 제철화학의 석탄타르 핏치(coal tar pitch, CTP)와 유공의 NCB오일을 열처리한 석유계 핏치(petroleum pitch, PP)이다. 전자의 CTP는 tetrahydrofuran (THF)로 키투린 불용분을 제거한 것을, 후자는 PP는 NCB오일을 질소분위기하에서 승온속도 2.5°C/min.로 350°C까지 3시간 유지하면서 처리된 핏치를 이용하였다. 이때의 PP는 CTP와의 용융상태의 효과적인 배합을 고려하여 연화점이 CTP의 연화점 95°C와 비슷하게 112°C였다. 이들 핏치의 특성을 Table 1에 나타내었다. CTP에 PP를 10, 20, 50 wt%로 배합하여 Fig. 1의 반응기에 의해 위에서 언급한 원료 핏치의 처리공정과 같이 410, 430, 460°C에서 배합 열처리 하였다. 또한 배합 열처리된 핏치를 5°C/min.으로 600°C까지 저온탄화하여 그 수율 및 편광학적 구조를 비교하였다.

용해도 측정

용매, 벤젠과 키투린은 1급 시약을 사용하였다. 벤젠 용해도인 경우, 핏치시료 1그램에 50ml의 용매를 사용하여 비점 이하에서 1시간동안 추출한 후 glass filter(기공크기 = 20~25µm)를 사용하여 여과시키고 진공 건조로에서 건조시킨 후 평량하여 여과 잔류물의 양을 백분률로 벤젠 불용분(benzen insoluble, BI)을 계산하였다. 키투린 용해도인 경우, 핏치시료 0.5그램을 용매 25ml에 넣어 75±5°C에서 30분이상 추출하여 porcelain filter(기공크기 = 7µm)로 여과한 후 벤젠인 경우와 같이 처리하였다.

기타분석

열처리 과정에서 일어나는 핏치의 물리적 거동 및 화학적 구조변화는 편광현미경과 FT-IR에 의해 관찰하였다. 또한 연화점(softening

Table 2. FT-IR Spectra of Coal Tar and Petroleum Pitch

Peak No.	Transmittance Wave No. (cm ⁻¹)	Remarks
1	3500	O-H
2	3030	Aromatic ring C-H stretching
3	2950	Aliphatic C-H stretching(비대칭)
4	2850	Aliphatic C-H stretching(대칭)
5	1600	Aromatic ring C = C or C = O Conjugated
6	1450	Aliphatic C-H bending(비대칭)
7	1385	Aliphatic C-H bending(대칭)
8	850	Para-structures
9	820	Meta-structures
10	750	Ortho-structures

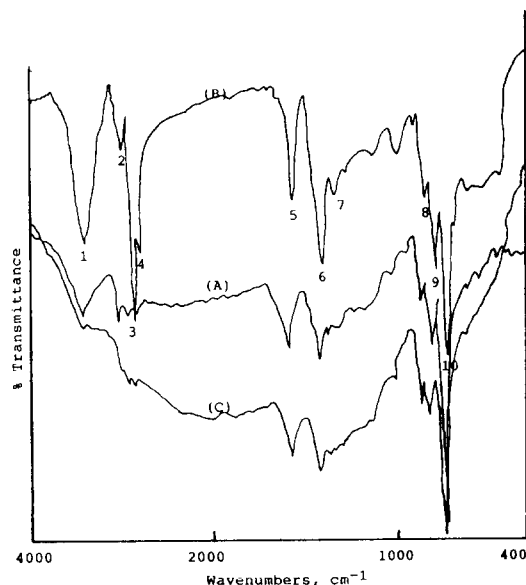


Fig. 3. FT-IR spectra of the starting pitches. (A) Coal tar pitch (B) Petroleum pitch and (C) P-10 treated at 410°C.

point, SP)측정은 Mettler(Type FP 80)를 이용하여 수행하였다. Fig. 2에 본 공탄화 실험 절차를 간략히 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

유기화합물(organic compounds)을 가열하면 열분해, 축중합 반응을 거쳐 무정형 탄소 재료(amorphous carbon materials)가 얻어지는데 이러한 반응을 탄화(carbonization)라고

한다. 모든 재료가 탄소재료가 되는 것은 아니지만 석유, 석탄, 천연흑연, 천연가스, 목탄 등의 천연자원이 양이나 가격면에서 경제성이 있는 원료가 될 수 있다. 이 중에서도 석유에서 얻어지는 중질유, 석탄에서 얻어지는 coal tar가 탄소재료의 주원료로 공업적으로 이용된다. 석유, 석탄은 천연에서 얻어지는 주원료이며 이들을 열처리 하여 얻은 피치, 코크스류는 주로 중간제품인 탄소재료의 원료로 취급한다^{7,8)}. 그러나 상기의 두 원료는 열처리 거동이 현저히 다른 것으로 나타나고 있다. 즉, 코크스의 원료인 석유 중질 유분은 일반적으로는 본래부터 지방족(수지족)계 탄화수소가 풍부하고, 반면에 석탄계 피치는 방향족계 탄화수소가 풍부하여 상대적으로 반응성이 느리고 안정하여 탄소수율이 높다. Fig. 3에서 각 원료의 FT-IR분석 스펙트럼을 나타내고 있다. 방향족성을 띄는 2,5(3030, 1600cm⁻¹)번 피크가 상대적으로 낮고 3,6(2950, 1450cm⁻¹)의 피크가 훨씬 크게 나타난 것이 석유계 피치의 스펙트럼 결과로서 그 반응성을 간접적으로 알 수 있다. 상대적으로 석탄타르계의 경우는 반응성이 느리지만 높은 탄소수율을 예상할 수 있다. Table 2에 피크번호와 특성파장을 정리하였다.

Fig. 4는 질소 분위기 하에서 배합, 공탄화 출발 피치의 열분석 결과이다. 석탄 타르피치의 연화점(softening point)은 95°C, 석유계 피치의 연화점은 112°C, 초기의 중량감소는 석

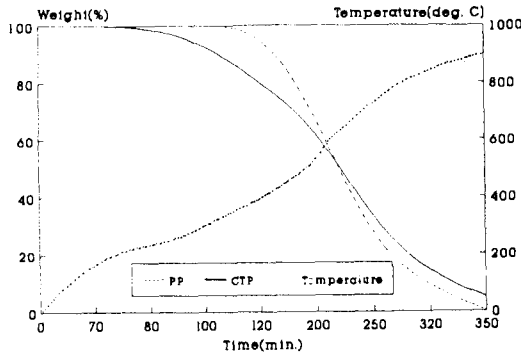


Fig. 4. Thermogravimetry analysis of the starting pitches.

탄타르 핏치 쪽이 빨랐으나 300°C 근처부터 시작되는 석유계 핏치의 중량감소 속도는 석탄계 그것보다 상대적으로 빠르다는 것을 보여주고 있다. 이러한 사실은 석유계 핏치 구성분자 중 측쇄의 그룹(기능그룹, functional groups)들이 보다 빨리 휘발되는 것으로 판단된다. 반면에 석탄타르 핏치의 낮은 연화점에 초기 중량감소가 빠름에서 불구하고 느린 중량감소를 보이는 것은 구성 분자들이 비교적 안정한 방향족 성분들이 대부분인 것으로 추론할 수 있다.

탄소-탄소 복합재의 모재로서 갖추어야 할 특성은 ①탄소수율이 높아야, ②초벌성형이 용이 해야, ③soft carbon을 형성하여 흑연화성이 우수해야 한다. 조건 ①을 만족시키는 핏치 분석 데이터는 방향족 성분이 큰 것, 즉 C/H가 커야 하며, ②를 만족시키기 위한 조건으로서 강화섬유 사이로 용융핏치의 유동성과 경화 신속성(점결력)이 충족되어야 한다. 이로서 점결력 및 유동성을 예측할 수 있는 용해도 분석으로서 퀴놀린에 용해(quinolin soluble, QS)되면서 벤젠에 불용(benzen Insoluble, BI)인 β -resin을 들 수 있다. Fig. 5는 석탄타르 핏치에 석유계 핏치를 10%, 20%, 그리고 50%를 첨가하여 일정 승온속도(2.5°C/min.)로 410°C, 430°C, 450°C, 460°C에서 혼합, 불활성 분위기 반응을 행함에 따라 나타나는 핏치의 점결력을 좌우하는 β -레진 변화량을 보여주고 있다. 순수한 석탄 타르 핏치의 경우 열처리 온도가 높아짐(410~460°C)에도 불구하고 β -레진이 상대적으로 큰 변화를

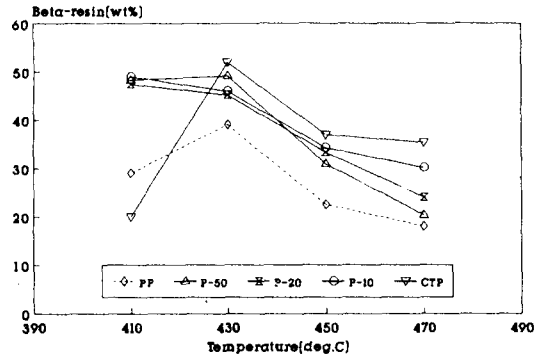


Fig. 5. Changes of β -resin as treatment temperature and mixing ratio.

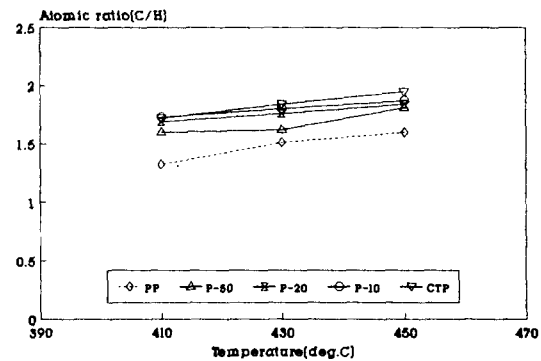


Fig. 6. C/H changes as blending temperature and mixing ratio.

보이지 않고 있다. 반면에 석유계 핏치를 첨가함에 따라 초기 410°C, 430°C의 비교적 낮은 온도에서 처리된 핏치의 β -레진은 석탄타르 핏치와 비슷한 값을 보이거나 450°C, 470°C로 반응온도가 높아짐에 따라 상당한 폭으로 감소되는 것으로 나타났다. 그러나 탄소복합재료용 모재로서는 β -레진의 양이 강화재 중에 모재 핏치의 편재되지 않는 분포를 제공하는 유동성과 직결된다. 따라서 410°C 내지 430°C 근처에서 10%~50% 혼합된 핏치가 탄소 복합재의 모재로서의 가능성을 보인다. Fig. 6은 방향족 성분의 상대적인 양을 처리 온도, 석유계 핏치의 첨가량에 따른 변화를 보여준다.

다음 Fig. 7은 열처리 온도 및 첨가량에 따른 이방성 구체의 성장 양상을 보여주고 있다. 석탄타르 핏치의 성장 모습은 전체적으로 약

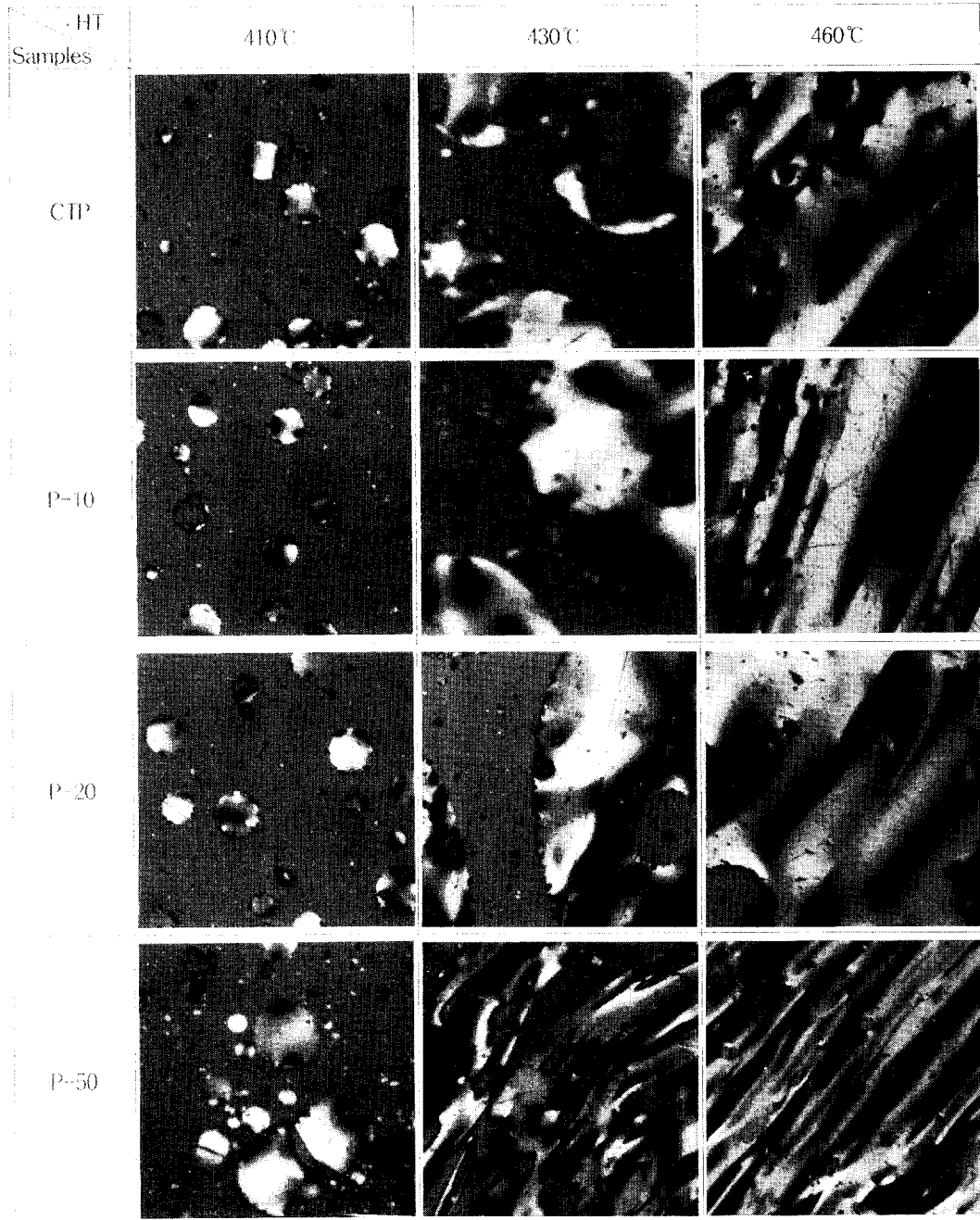


Fig. 7. Polarized-light micrographs of mesophase development as various mixing ratio and heat-treatment temperature.

간 늦은 벌크상 발전 양상을 보여주고 있다. 또한 비교적 넓은 편광 음영 폭(contour)을 보여주고 있는 반면에 첨가량이 10%, 20%, 50% 증가함에 따라 이방성 전환, 즉 구체의 성장 속도는 빨라지지만, 좁은 contour를 나

타내고 있다. 이처럼 contour가 좁게 나타나는 것은 열처리 과정 동안에 휘발성 물질들이 석탄계 핏치의 처리과정에 비해 빠른 방출특성을 암시하는 것으로 평가해 볼 수 있다. 이와같은 특징은 열처리 과정(가공과정)에서 석

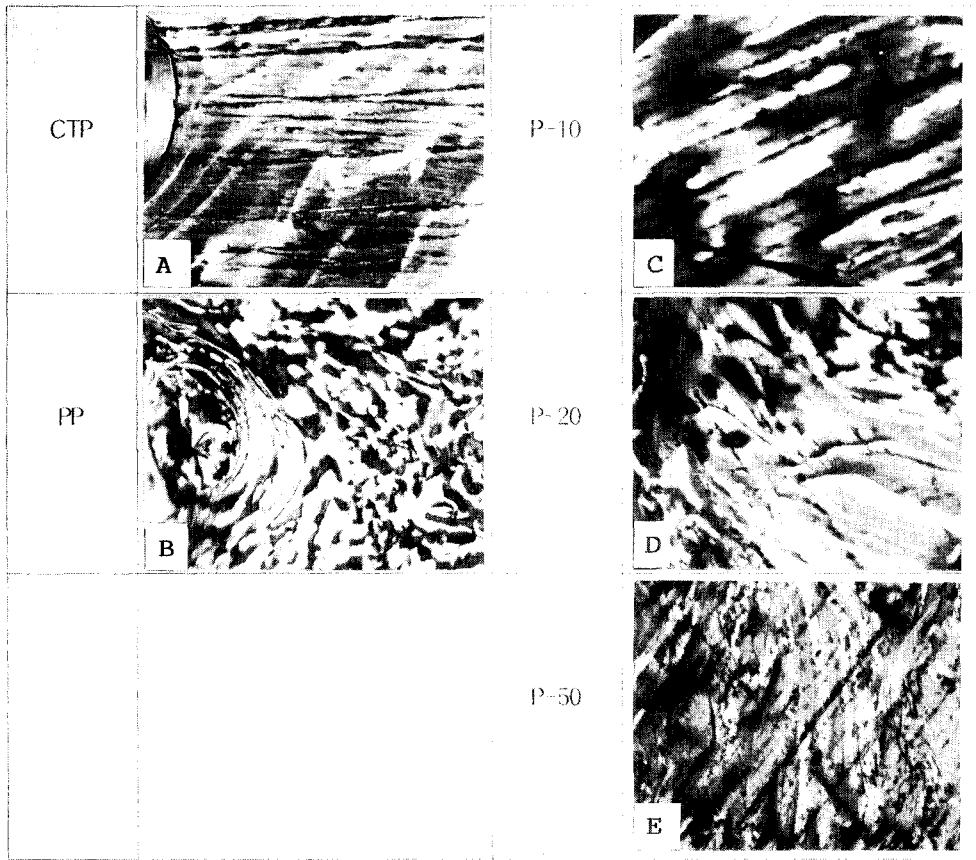


Fig. 8. Optical microstructure after carbonization (up to 600°C) of pitch blended at 410°C as mixing ratio.

탄계 및 석유계 핏치를 동일한 열처리속도로 했을 때 강화재와의 접촉을 유도할 수 있을 만큼의 안정한 상을 유도할 수 없음을 암시해 준다. 이러한 사실은 또한 석탄계 핏치의 충분한 유동성과 석탄계 핏치에 의한 경화반응 속도를 적절히 조정할 수 있음을 나타내기도 한다. 전자의 의미는 Fig. 5에서 나타낸 β -resin의 양에 크게 의존하는 것으로 기술적인 경험을 얘기하기도 한다. 이러한 기술적인 경험에 의하면 β -resin은 최소한 20wt% 이상을 추천하고 있다. 후자의 내용은 Fig. 3에서 나타내고 있는 것처럼 지방족 화도가 높아 빠른 반응성을 보이고 있고, 상대 석탄계 타르 핏치의 반응성에 영향을 미칠 것으로 예상되는 Fig. 4의 열분석 결과 데이터로부터 추론해 볼 수 있다.

한편, 복합재료 가공시 중요한 모재가 갖추어야 할 특징으로서는 ① 높은 탄소수율, ② 결

정성장에 방해물 초래하는 휘놀린 불용분이 적어야, ③ 낮은 용융점도, ④ 방향족화도, C/H가 클수록 좋다. Fig. 8은 각각의 혼합비에 따라 410°C에서 혼합 반응된 핏치를 600°C 정도까지 저온 탄화한 후의 편광현미경 사진으로서 순수 석유계 핏치의 모자이크상 편광 반응은 적절치 못한 열처리 속도를 암시해 준다. 실제 실험에서도 동일한 열처리 속도하에서 석유계 핏치의 경우는 온화한 상태를 유지하면서 변화되지 않고 많은 기포를 보이면서 스펀지현상을 나타냈다. 반면에 석탄계 핏치가 대부분이고 일부가 첨가된(10%, 20%, 50%) 석유계 핏치는 유동성을 보이고 있으면서 온화하게 탄화가 진행된 것으로 관찰됨으로서 반응속도(경화속도 - 열처리 반응속도의 작업성)를 어느정도 여유있게 작성할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 3에는 원료 핏치 및 각 혼합비로 410°C

Table 3. Comparison of Results Before and After Carbonization (up to 600°C) of Blended and Heat Treated Pitches at 410°C for 30 min. as Mixing Ratio.

Charact. Samples	Carbonized upto 600°C Carbon yield	Blended and heat-treated pitch at 410°C			
		C/H	BS	QI	S.P.(°C)
P-10	72.7	1.68	51.3	0.51	184
P-20	75.6	1.72	52.7	0.50	219
P-50	83.3	1.76	50.0	0.53	225
CTP	41.5	1.60	79.3	1.30	156
PP	50.3	1.56	68.4	2.58	213

※BI : Benzen Insoluble, QI : Quinoline Insoluble

에서 30분간 배합한 후의 피치를 600°C까지 저온탄화했을때의 탄소수율을 보여주고 있다. Fig. 5에서 나타낸 것처럼 석유계 피치 첨가량을 10%, 20%, 50%했음에도 불구하고 모두 45wt% 정도의 β -resin을 유지함과 동시에 410°C에서 열처리한 피치(석유계, 석탄계)에 비해 73%에서 100%까지의 높은 탄소수율을 보여주고 있다.

4. 결 론

탄소-탄소 복합재료용 성형모재 및 함침모재로서 사용하기 위해 석탄계 피치에 석유계 피치를 배합하여 그 특성을 조사한 결과 모재 및 함침용 피치로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

1) 각각의 피치를 동일한 가열 속도로 처리하였을 때 석탄계 피치는 온화한 상태를 유지하면서 경화되어 흐름성이 우수한 것으로 판단되는 bulk한 조직을 보인 반면, 석유계 피치는 휘발성분의 급격한 방출로 스펀지 현상을 보였고, 미세구조상으로서도 점성의 급격한 증가로 야기되는 모자이크(mosaic)조직을 나타냈다.

2) 410°C, 430°C, 460°C에서 배합 열처리한 피치는 피치의 유동성과 점결력을 좌우하는 β -resin이 30% 이상을 보임으로서 모재로서의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

3) 모재의 중요한 요소중의 탄소수율에 있어서도 410°C에서 단순 열처리한 CTP의 경

우 41.5%, PP의 경우 63.7%를 보인 반면 배합된 피치는 석유계 피치가 50%까지 혼합될 때 까지 비교적 온화한 탄화 특성을 보였고, 2)의 결과에 더하여 P-10, P-20 그리고 P-50, 각각 72%, 75.6%, 83.3%로 CTP의 그것에 비해 73~100%까지 증가하였음을 보였다.

감 사

본 연구는 1995년도 충남대학교 공과대학 국책사업의 공동연구계획에 의하여 "(주)한화"와 공동으로 수행되고 있는 과제의 일부임을 밝히며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Ichiro Ueno, *Intern. Symposium on Carbon, Tsukuba*, 34, (1990)
2. Harry Marsh, *Proc. 4th Industrial Carbon and Graphites, S.C.I.* (1984)
3. B. Rhee, *HWAHAK KONGHAK*, 14(5) 297 (1976)
4. H.B. Shim, 한국화학공학회 1991년도 추계 학술발표회논문초록집, 235(1991)
5. K. Fujimoto, *High Temperature-High Pressure*, 16, 677(1984)
6. K. Fujimoto, *Carbon*, 24(4), 397(1986)
7. Y.S. Ko, *요업재료의 과학자 기술*, 9(1), 18(1994)
8. S. Otani, *J. Japan Petrol. Inst.*, 18, 606 (1975)