

흑연의 종류와 용도

이 수 재

한국환경정책·평가연구원

흑연은 국내산 광물 중 생산 및 수출이 한때 세계 1위를 점유하였던 적도 있었지만, 부침하는 시대조류에 따라 현재는 소수의 광산에서만 채광하고 있는 실정이다. 중국산 흑연이 국제시장을 주도함에 따라 국내의 흑연광산은 운영에 큰 영향을 받고 있다. 현재 국내의 흑연은 총 매장량이 260만톤 정도이며, 1998년 사용량 기준으로 할 때 가행년수는 183년으로, 비금속광으로는 규석(422년), 운모(379년) 다음으로 많은 편이다(대한광업진흥공사, 2000). 그러므로 국내산 흑연의 적절한 활용도를 찾는 것이 필요하다. 흑연은 내화용, 전지, 원자로, 로켓트 부품 등에 필수적으로 첨가되어 산업의 조미료라는 별칭을 얻을 정도로 광범위하게 사용되므로, 관련 연구자 및 산업계의 관심이 더욱 절실한 시점이다. 실제로 흑연에 대한 수요는 우리나라에서 꾸준히 증가하고 있다.

흑연이라는 광물은 인류가 오랜 세월 동안 이용하여 왔는데, 아마도 초기에는 글씨나 그림을 그리는 데 사용된 것 같다. 그러므로 광물명도 "쓰다"와 "그리다"라는 뜻이 있는 graphite이다. 그러나 처음에는 방연석(方鉛石)으로 오해하였기 때문에, 흑연(黑鉛, black lead), 연필(鉛筆, lead pencil), 석묵(石墨, plumbago) 등으로 불려왔다(Harben and Kuzvart, 1997). 천연흑연은 그 성분이 탄소이며, 결정계는 대부

분이 육방정계이고 일부가 삼방정계이다. 탄소가 벤젠고리처럼 육각형으로 연결되어 있고, 이러한 육각형이 판상체를 이루면서 연속된 층을 형성한다. 탄소원자는 전자가 평면상에서는 3개가 강한 공유결합을 하고, 남는 하나의 전자가 위나 아래층과 결합되어 있다. 육각판상 한 층의 높이는 3.40Å이고, 육각형 고리 내에 가장 인접한 탄소간의 거리는 1.42Å이다. 판상체의 상하층간의 거리는 탄소원자 두 개의 중심거리보다 훨씬 크다(탄소원자의 반지름은 0.77Å, 탄소가이온은 4가인 경우는 0.16Å). 이러한 이유로 육각판상에서 위쪽으로 있는 전자는 다소 자유롭게 움직일 수 있으므로, 흑연은 좋은 전기전도도를 갖는다. 흑연과 동질이상인 다이아몬드는 전자 4개가 모두 강한 공유결합을 하고 있으므로 완벽한 절연체가 된다. 흑연의 좋은 전도도 때문에 지구물리탐사에서는 오히려 피상의 황화광상체와 혼동될 때가 있다. 상하의 판상체간의 탄소원자는 상호작용으로 원자가(原子價) 전자띠와 전도띠가 중첩되고(0.03eV 정도), 자유전자와 양공(陽孔)이 같은 수로 되어 반금속성을 띠게 된다. 고유저항은 c축 방향이 다른 방향보다 100배정도 크다. 금지띠가 없고, 원자가 전자띠와 전도띠가 자기장에 의하여 중첩되므로 매우 큰 반자성을 나타낸다(김병희, 1995).

흑연의 층간결합은 감마결합(gamma bond)

이라고 하며, 매우 약해서 저면에 완전벽개가 쉽게 발생하여, 판상체는 미끄러지기 쉽다. 이러한 성질 때문에 조구조 운동시 흑연층이 쉽게 밀려서 특징적인 팽창수축의 산상을 보인다. 쉽게 미끄러지는 성질 때문에 마찰계수가 매우 적어 윤활작용을 하므로, 코팅제나 윤활제로 쓰인다. 흑연은 판상체가 쉽게 미끄러져 영진면을 이루고, c축 방향에 대하여 완전히 중첩되지 않으므로, c축 방향으로는 비등방성을 보인다. 이러한 구조적 불완전성 때문에 층간의 공간이 21%밖에 채워지지 않으므로, 비중은 다이아몬드의 2.40 보다는 낮은 2.09~2.23 정도이다. 이러한 구조적 특징 때문에 가열 후 냉각 시, 구조가 유연하게 대응하여 수축 시 파열이 발생하지 않고 압축하여 늘일 수 있는 공학적 응용성(압연가공이 가능)이 존재한다. 또한 화학적으로 매우 안정하여 불산이나 끓는 왕수에도 쉽게 녹지 않는다.

흑연은 지질학적으로 고온, 고압 하에서 만들어 졌고, 구조의 단순성 및 유연성 때문에, 넓은 온도 범위에서 구조가 안정하다. 산화환경에서는 600℃에서 서서히 산화되면서 분해되며, 비산화환경에서는 3,650℃까지 견디고(Weiss, 1973), 특히 열충격에 매우 강하므로 내화재와 열전달 물질로 적합하다. 흑연은 소수성을 띠므로 거품을 이용한 부유선광이 용이하다.

흑연을 분쇄한 미세한 가루를 $KClO_3$ 및 진한질산, 진한 황산의 혼합물로써 장시간 처리하면 흑연산(또는 산화흑연)이라고 하는 초록색 또는 갈색물질이 발생한다. 진한 황산과 소량의 산화제로 처리하면 강철회색 광택이 있는 청색 또는 자색(투과광선)의 황산수소흑연이 된다. 이들은 흑연의 층구조 사이에 산소, 수소, 황산수소가 들어간 화합물이며, 산화되면 멜리트산을 생성한다.

흑연의 종류 및 분류

천연흑연은 대체로 퇴적암 내의 유기물, 비투민, 석탄 같은 것들이 접촉변성작용, 광역변성작용, 변성교대작용, 열수맥 같은 변성작용으로 만들어진다. 온도와 압력의 증가에 따라 비정질 흑연(amorphous graphite)은 중간단계를 거쳐서 400℃ 이상에서는 완전히 결정화된 흑연으로 된다. 천연흑연은 인상(flake) 흑연, 고결정질(high crystalline) 흑연, 미정질(microcrystalline or cryptocrystalline; amorphous) 흑연 등 세 가지로 구분하며, 합성흑연은 일차(primary) 혹은 전기흑연(electrographite), 이차(secondary) 흑연, 흑연섬유(graphite fiber) 등 세 가지로 구분한다.

인상흑연

인상흑연은 상업적으로는 판상모양의 입자를 지칭하며, 퇴적암이 석류석 등급까지 변성작용을 받을 경우 생성된다. 모암은 주로 석영-운모 편암, 장석질 규암, 운모 규암, 편마암 및 대리암 등이며, 불순물로는 변성퇴적물에 통상적으로 나타나는 석영, 장석, 운모, 각석, 석류석 등이 있다. 이 불순물은 모두 부유선광으로 쉽게 분리 가능하나, 미립인 경우에는 흑연 가루가 표면에 흡착되어 부유선광에 의한 분리가 곤란한 경우도 있다. 인상흑연의 입자크기는 보통 1mm~2.5cm 이며, 평균적으로 0.25cm 이다. 조립질은 -20~+ 100 메쉬, 세립질은 -100~+325 메쉬가 기준이며, 마다가스카르, 오스트리아, 노르웨이, 구소련, 중국이 주요 산출국이다.

고결정질 흑연

고결정질 흑연은 덩어리 (lump) 혹은 맥상 (vein)형이라고 하는 것으로서, 75-100%의 품

위를 보이며, 주로 선캠브리아기의 화성암 및 변성암에서 산출된다. 이것은 조립 판상이나 침상의 결정이 서로 단단히 뭉친 형태로, 맥의 외벽에서 안쪽으로 성장한 형태를 보인다. 석영, 장석, 황철석, 휘석, 인회석, 방해석 등이 불순물로 산출된다. 입자의 크기는 세립 '비정질' 혹은 '비정질' 덩어리에서 조립판상 혹은 '결정질 덩어리'로 분류한다. 아주 작은 입자나 저급한 것은 '조각(chip)' 혹은 '먼지(dust)'로 불리며, 스리랑카가 가장 유명한 산출국이다.

미정질 흑연

모든 흑연은 사실은 결정질이므로, 비정질(amorphous) 흑연은 잘못 명명된 것이다. 관습적으로는 현미경을 써야만 결정도를 식별할 수 있는 것을 비정질이라고 하였다. 그러나 상업적인 관례에 따라 '비정질'은 다소 전근대적인 정의를 갖는다. 비정질이라는 것은 기술적으로는 미정질 내지 저결정질 흑연을 가리키지만, 인상이나 고결정질 흑연의 가공이나 공정 후 잔류물로 남는 미립의 결정질 흑연도 비정질로 분류할 것을 미국의 통상상고법원은 규정하고 있다(Taylor, 1985). 이는 과학기술적인 분류가 상업적 분류에 밀려난 현상이지만, 미립의 흑연은 조립의 흑연보다 용도가 제한되고, 구분이 거의 힘들었을 때의 관례가 반영된 것으로 보여진다.

인상흑연은 금속광택을 나타내는 반면에, 미정질 흑연은 연하고 검은 토질을 나타내므로 토상흑연이라고 불려왔다. 미정질 흑연은 주로 석탄이나 탄산염 퇴적암이 열변성을 받을 때 생성되는 것으로 알려져 있다. 광체에 80% 이상의 미정질 흑연이 함유되어야 경제성이 있으며, 맥시코, 오스트리아, 남북한이 주요 산지이다.

합성흑연의 제조

흑연섬유에 대해서는 복잡한 명칭들이 혼용되어 왔으므로 이들을 명확히 구분하는 것은 쉽지 않다. '카본블랙(carbon black)'은 천연가스를 불완전연소하여 얻어지는 물질로 자동차, 잉크 및 화장품에 쓰인다. '탄소섬유(carbon fiber)'는 비흑연질 탄소로 이루어진 필라멘트의 총칭이다. 제조과정 중에 1,000-3,000℃로 열처리한 것을 '탄소섬유'라 하고, 2,500℃ 이상으로 처리한 것을 '흑연섬유'라고 하지만, 실제 흑연의 구조에 근사하게만 만들어지므로, '흑연화(graphitization)'가 더 적합한 용어이다(정이운, 1999). 피치를 350℃ 이상으로 장시간 열처리하면, 탈수소 반응과 축중합이 발생하여 입자가 배향이 잘되고, 광학적으로 이방성을 띠게 되는 '메조페이즈(mesophase)'가 만들어지는데, '흑연피스톤'을 제조하는 데 사용된다.

일차합성흑연

석유 정제후 남는 찌꺼기는 탄소성분이 95%인데, 이를 '석유코크(petroleum coke)'라고 한다. 이것을 흑연화 공정을 거쳐 제조한 것이 순수한 탄소로된 일차합성흑연이다. 코크에 폴타르 접착제와 석유계 기름을 첨가하여 가열하면서 사출하면 녹색바(green bar)나 녹색물질(green stock)이 형성된다. 이것을 800~1,000℃로 태우면 피치접착제(pitch binder)가 코크로 바뀌고 수축되어 '열화코크' 혹은 '열화탄소'가 된다. 이것은 공극이 많으므로 충전제로 콜타르나 석유피치를 혼합하여 아케슨 전기로에서 2,600~3,000℃로 가열하면 충전제 사이에 탄소가 정열을 하게 되어 흑연이 되는데 이 과정을 '흑연화(graphitization)'라고 한다. 이러한 흑연은 비교적 고순도로 정향배열

을 하므로 상대적으로 전기저항이 높으며, 등방성을 보인다.

이차합성흑연

하소된 석유코크를 첨가물 없이 2,800℃까지 가열하여 얻는다. 자연산 흑연과 비교해보면 순도는 유사하나 밀도가 낮고, 공극율이 높으며, 전기저항이 약간 높다 (Fogg and Boyle, 1987).

흑연섬유

피치와 레이온 혹은 다른 탄소섬유를 가진 물질을 700~1,400℃에서 열분해하고, 전기로에서 2,800℃로 가열하면, 고강도의 탄력 있는 필라멘트가 얻어지는데 이것을 '흑연섬유(graphite fiber)' 라고 한다.

흑연의 주요 용도

흑연은 제철, 내화 및 주물에 널리 쓰이며 그 외 다양한 용도가 있다. 결정질 맥상 흑연은 전지, 탄소부품, 윤활제, 분말금속 등에 쓰이며, 결정질 인상흑연은 원자로용의 흑연포일, 공업용 유체, 자동차, 고순도 내화 벽돌, 고성능 윤활제 등에 사용된다. 미정질 흑연은 윤활제에 쓰이며, 합성흑연은 수은이 없는 알칼리전지, 마찰제, 윤활제 등에 쓰인다. 석유코크는 회연철의 탄소성분과, 금속 레이들(ladle)의 탄소량을 조절하는 데도 사용되며, 윤활제로도 쓰인다.

천연흑연에 붕소를 첨가하면 내산화성이 생기기므로, 하중이나 압력이 걸려도 변형이 거의없어 내화제에 사용된다. 일반적인 흑연의 용도별 사용량과 제품별 탄소함량은 표 1과 2에 있다.

표 1. 흑연의 용도별 사용량 (미국, 톤/년).

결정질 흑연		미정질 흑연	
용 도	사용량	용 도	사용량
내화용	5,810	내화용	5,560
도가니, 증류기, 스토퍼, 슬리브, 노즐	872	윤활제	1,540
브레이크 라이닝	782	제철/제강	907
연필	680	고무	645
탄소부품	448	탄소부품	363
주물용	423	주물용	337
분말금속	420	연필	152
전지	150	기타 ²⁾	1,206
기타 ¹⁾	5,319		

1) 탄약, 노킹방지용, 시추용 첨가물, 전기기기, 공업용 다이아몬드, 전기테이프, 기계부품, 패키징, 페인트, 연마제, 점착제, 철강, 고무 등

2) 탄약, 노킹방지용, 시추용 첨가물, 전기기기, 공업용 다이아몬드, 전기테이프, 기계부품, 패키징, 페인트, 연마제, 점착제, 분말금속 등

* 자료출처 : 미국지질조사소(1997)

내화용 및 주물용

고순도의 조립 인상흑연은 내산화성 및 내부식성이 좋으므로 내화제에 적합하다. 인상편이 특정 방향으로 배열되면 내화물은 강도가 높아지므로, '마그네시아-탄소 벽돌(magnesia-carbon brick, mag-carbon brick)' 제조에 널리 쓰이고, 전기방전로와 제철소 레이들의 슬래그 처리부에 많이 사용된다. 흑연에 알루미늄과 저어콘을 섞은 내화물은 연속주조에서 긴 스토퍼, 덮개, 뜨거운 용융물에 잠겨있는 노즐, 토피도 레이들(torpedo ladle) 등에 쓰인다. 흑연은 도가니, 증류기, 몰드, 레이들, 노즐, 연속주조 분말, 용융금속의 표층부 화합물처리 등에 광범위하게 쓰인다. 미정질흑연은 변형이나 유연성이 필요한 부분에 사용된다. 레진(resin)으로

표 2. 용도별 흑연의 탄소함량, 입도 및 특징.

용도	평균탄소(%)	인상편의 평균 크기	비고
주물용			
핵 및 몰드 세척용(F)	80~90	200메쉬	저유황, 용융이 쉬운 불순물, 석영, 운무 유리
핵 및 몰드 세척용(A)	70~80	200메쉬	
주물 표면용(A)	40~70	53~75 μ m	
소성용	98~99	평균 5 μ m	천연 혹은 합성 흑연
내화용			
도가니, 몰드, 레이들(F*)	85~95	+150 μ m	큰 인상편, 대체로 75%+600 μ m 75% +400 μ m, 혹은 75%+300 μ m 철분, 운모, 탄산염은 미량유리
내화벽돌(A*)	70~80	-20mm, -600메쉬	세립, 고탄소가 추세 장경:단경이 20:1, 회분 2% 이하
내화벽돌(F)	90~97	+180 ~ +150 μ m	
마그-탄소 벽돌(F)	85~90	+150 ~ ~710 μ m	
알루미나 흑연 내화물(F)	최소 85	-600 ~ +150 μ m	
기타			
브레이크 라이닝	최소 98	-75 μ m	천연:합성이 60:40, 낮은 마모성 광물(석영, 장석)
건전지	최소 88	85% -75 μ m	천연 혹은 합성, 전도체 (Cu, Co, Ni, Sb, As) 없고, S<0.5% 99%C, 실리카와 회분은 1% 이하 20~25%의 실리카, 황철석 적어야 함(풍화시 황산생성), 운모(깨짐) 황화광물과 습기가 없어야 함
알칼리 전지	최소 98	-75 ~ 5 μ m	
탄소 브러쉬	95~99	-50 μ m	
전도성 점착제(A)	50~55		
폭탄용			
팽창흑연	최소 90	-150 μ m	낮은 Na과 용출성 염화물 낮은 마모성 광물(석영, 운모), 황 철석이 거의 없어야 함 회분 0.04%이하, 회토류와 붕소가 1% 이내
흑연포일	최소 90	-2mm~250 μ m	
윤활제	98~99	106-53 μ m	
중성자 조절제	99+		회분 0.04%이하, 회토류와 붕소가 1% 이내
연필	80~82	극미립	미정질 혹은 인상흑연

*A : 미정질, F : 인상흑연

자료출처 : Industrial Minerals Handy Books III (1999)

처리된 마그네시아-탄소 벽돌의 흑연 함량은 20-25%이고, 고온에서 잘 견디므로 철강로의 라이닝용, 슬래그 라인용, 레이들용 및 노즐용 등으로 쓰인다. 알루미나-흑연 내화물은 열충격

과 부식에 강하므로 연속주조, 덩개, 괴철주조 기 등에 사용된다. 저질 인상흑연이나 미정질 흑연(10-90%), 내화점토, 실리카샌드 등의 혼합물을 350 μ m로 분쇄 및 혼합한 다음 성형하여

강철, 비철금속, 및 귀금속용 도가니, 몰드, 레이들을 만든다. 세립으로 분쇄(50-75 μ m)한 인상흑연이나 비정질 흑연에 내화점토(활석, 운모)와 실리카샌드를 섞어서 주물용 면과 몰드의 표면에 사용하면, 냉각시 주물이 쉽게 빠져나오므로 철 및 비철금속계열의 주물제조에는 이들이 많이 쓰인다.

화재로 인한 사고시 불 자체보다는 가구나 건축물의 보조재료로부터 발생하는 유독가스가 더 치명적일 경우가 많다. 폴리우레탄폼(polyurethane foam)의 여러 유형으로 모양을 표현하기가 용이하여 그동안 가구나 업소의 장식용으로 많이 사용되어 왔는데, 연소시 유독가스가 발생되므로 영국에서는 1989년 2월부터는 가구나 건축재료에 일체 사용이 금지되었다(Industrial Minerals, 1988). 특히 침대 매트리스의 경우 유일하게 허용되는 것이 고탄력 안천물질 뿐이다. 현재 폼 제조업체는 대체물질을 찾고 있는데, 멜라닌(melanine), 삼수산알루미늄(ATH, Al(OH)₃), 팽창흑연 등이 사용되고 있다. 팽창흑연은 고가(백만~천만원/톤)임에도 불구하고, 폴리우레탄의 특성을 그대로 갖고 있으므로 고급 가구에는 많이 사용되고 있다. ATH는 다소 값이 저렴하나, 과량 사용시 탄력성이 떨어져서 침대로서의 안락감이 줄어드는 단점이 있다. 현재로는 안락감보다는 안전성을 우선시하는 감옥시설, 대규모 수용시설에 쓰인다.

멜라닌의 함량이 증가하면 절단강도와 압축강도가 현저히 감소하고, 재질피로감을 빨리 느낀다. 그러므로 장기적으로는 양질의 침구, 가구 등에는 팽창흑연이 널리 쓰일 것으로 보인다. 현재 영국의 가구의 폼 규모로 보면 팽창흑연은 연간 500톤 정도가 필요할 것이다. 향후 유럽, 미국, 아시아 각국이 영국과 같은 내화조건을 채택한다면 그 수요는 급증할 것으로 예상된다.

윤활제

흑연은 윤활작용이 있고, 310℃까지 잘 견디기 때문에 윤활제로 많이 사용된다. 특히 자동차나 기계의 피스톤링이나 베어링 부위에 광범위하게 쓰인다. 케로젠이나 기름에 분산시켰을 경우, 고온에서 빨리 건조되는 성질이 있으므로 오븐 컨베이어에 사용된다. 윤활제에 염색용으로 첨가되며, 특히 아연도금된 전선에 많이 사용된다.

흑연은 고온, 고압에서 고체의 필름상으로 되므로 강철 분쇄기와 기차 부품의 윤활제로 쓰인다. 일반적인 윤활제 및 패킹용 기름과 그리스에 5-10%의 흑연이 함유되어 쓰인다.

전기 기기용

흑연은 좋은 전도도를 가지므로, 소량의 전류가 장시간 필요한 곳에 사용되고, 아연-탄소형 건전지와 알칼리 전지에 사용된다. 또 마모에도 잘 견디고 전류를 전달하기 쉬우므로, 직류발전기의 브러쉬, 가변고출력 모터, 교류형 가변모터, 전지충전용 발전기 등에 사용된다.

알칼리 망간전지는 전해질 산화망간을 함유하고 있는데, 이들과 전지통이 잘 접촉할 수 있도록 흑연을 장치한다. 알칼리 망간 전지는 휴대용 CD 플레이어, 테이프 기록기, 라디오, 플래쉬, 리모콘, 장난감, 휴대용 게임기 등에 광범위하게 사용된다. 최근의 알칼리 망간전지는 재충전용으로 개량되었는데, 전해질 산화망간과 흑연의 혼합물이 펠릿으로 압축되어 휴대전화기와 컴퓨터의 전지에 사용된다.

기타 용도

흑연분말에 유기마찰제를 섞으면, 열에 잘 견디고 마찰시 마모가 적으므로, 대용량 브레이크와

클러치 라이닝에 사용된다. 특히 최근에는 석면 사용이 금지되어 대신 비금속계 유기패드가 급속히 대체중이다. 자동차와 다른 기계부품에서 사용되는 가스켓과 패킹에서도 석면을 대체 중이다.

미정질 흑연은 부식이 쉬운 금속의 표면용 특수페인트에 첨가용으로 사용된다. 휴대용 컴퓨터의 정전기 차단용 플라스틱과 열 흡수기에 사용된다. 컴퓨터, 프린터, 복사기의 특수 금속부분에 첨가물로 흑연이 사용된다.

합성흑연

합성흑연은 공극율이 높아서 내화재로는 잘 사용되지 않는다. 천연흑연의 공극율은 10-15% 정도이고 천연흑연은 2-3%이다. 합성흑연은 고순도와 전기 저항성 때문에 전기로의 전극제조에 쓰인다. 합성흑연은 가성소다와 염소전지에서는 전해질 혹은 전기투석용으로 사용되며, 강철에는 톤당 5~8kg이 사용된다. 합성흑연은 열전달이 좋고, 열충격에 강하고, 용융금속과의 비친수성 등이 있으므로, 주조, 소결, 주괴, 주철몰드 및 도가니 등에 쓰인다.

화학공정에서는 열교환기, 타워, 펌프, 배관, 압력 안전핀 등에 골고루 쓰인다. 방전등, 용접기계, 금속의 스파크 침식용 기계 등에는 작은 전극으로 사용한다. 합성흑연은 고온에서 매우 높은 강도를 갖고 초경량이므로 우주항공 산업에서는 로켓트의 노즐, 침두부, 방향조절용 추진기, 폭발관, 열보호기 등에 쓰인다. 순수한 합성흑연은 중성자를 반사하고 감속시키므로 원자로에 감속제로 쓰인다. 고순도, 윤활작용, 열전달과 전기전도도 등이 필요한 경우에는 98% C 이상의 합성흑연을 70 메쉬 이하로 파쇄한 것을 사용한다.

특수 가공된 흑연

결정질 흑연은 크롬산 및 묽은 황산 용액에 의해 산화되고, 빨리 가열하면 물이 흑연의 층 사이에 집적되어, 초기 부피의 100~700%로 팽창하므로 팽창흑연(expanded graphite)이라고 한다. 이 팽창흑연은 강철주조에서 절연제, 주괴를 덮기 위한 덮개, 가구 및 매트리스의 고탄력 내화재로 사용된다.

천연흑연에 황산중기나 황산 및 질산 혼합물을 첨가하여 가수분해시킨 다음, 세척하여 건조하면 흑연 산화물이 된다. 이것을 1,000℃에서 빨리 가열하여 압축하면 흑연포일(graphite foil)이 된다. 이것은 가스와 액체에 대하여 불침투성을 보이고, -200~1,650℃ 범위에서 탄성과 유연성을 유지하며 내열성을 가진다. 고압과 화학시약에도 장시간 안정하다. 압축가공이나, 주름잡기, 사출 등이 가능하여 다양한 형태로 성형이 가능하다. 특히 접착제의 부착이 가능하며, 테이프, 판상체 혹은 박막 등으로 제조 가능하다.

흑연산화물 젤을 잘 연마된 표면에서 건조하여 500℃ 이상에서 수소가스로 환원시킨 후 2,500℃에서 흑연화 공정을 거치면 탄소막(carbon membrane)이 된다. 이것은 흑연포일과 비슷한 성질을 가지며 해수의 탈염공정시 투석용막으로 사용된다. 합성흑연을 덩어리로 만들어서 정향배열을 하고, 300℃에서 예열을 하면(산화과정) 팬섬유(PAN: Polyacrylonitrile fiber)가 만들어지는데, 고강도 HT-형 탄소섬유를 제조하기는 위해서는 1,600℃로 더 가열한다. 이후 전기로에서 2,800~3,000℃로 가열하면(흑연화 공정) 모듈성이 좋은 흑연섬유(modulus graphite fiber)가 된다. 이것은 우주항공, 자동차, 보트, 테니스 라켓, 낚시대, 스키용으로 광범위하게 쓰인다. 흑연에 폴리머를

캡슐로 중합한 고전도성 복합소재는 그동안 카본블랙이 사용되어 왔으나, 점차 팽창흑연으로 대체되고 있다.

열분해 탄소와 흑연

메탄이나 천연가스를 진공로에서 2,000℃ 이상으로 가열한 다음 증착(蒸着)하면 열분해 탄소나 흑연이 되는데, 우주로켓의 분사구의 절연 라이너로 사용된다.

고순도흑연

천연흑연이나 합성흑연을 2,500℃에서 가열하면서, 황, 회분, 수소, 질소, 산소와 습도를 제거하면 99.9%C인 흑연이 생성되는데, 여기에 촉진제 원소인 B, Si, Cu, Fe와 희토류 원소를 첨가하면 균질성, 윤활성, 전도도가 향상되어 고순도 흑연을 제조할 수 있다.

85%C) 등은 탄소함량, 회분의 양과 화학성분, 특수용도로서의 가치에 따라 등급이 정해진다. 현재 중국이 국제시장을 주도하므로 중국의 제품분류를 기준으로하여 많이 거래되고 있다.

결정질 흑연의 입도는 조각(chip)이나 먼지(dust), 세립(fine), 비정질 덩어리(amorphous lump), 조립(coarse) 혹은 결정질 덩어리(crystalline lump) 등으로 구분한다. 회분의 양은 대체로 고순도 흑연은 0.1% 이하, 합성흑연은 0.01-5%, 하소된 흑연은 1-7%, 결정질 맥상흑연은 1-10%, 결정질 인상흑연은 5-20%, 그리고 비정질 흑연은 12-35% 등을 함유하고 있다. 최근에는 기술의 발달에 따라 흑연의 품질도 점차 고순도가 요구되고 있는 추세이다. 일례로, 마그네시아-탄소 벽돌용은 과거에는 +80 메쉬 인상(85-90%C)를 사용해왔으나, 최근에는 -100 메쉬 ~ +325 메쉬(99%C)를 사용하고 있다. 흑연 종류별 일반적인 물성과 특징은 표 3에 있다.

흑연의 품질과 등급

통상적으로 천연흑연인 인상흑연(80-99%C), 고결정질흑연(90-99%C) 및 미정질흑연(70-

흑연의 재활용, 대체물질 및 대용품

흑연은 다양하게 사용되는 만큼 다양한 대체물질이 존재한다. 그러나 흑연은 대부분이 내화

표 3. 흑연의 일반적인 물성 및 특징.

구분 \ 종류	천연흑연			합성흑연		
	미정질	인상	고결정질	일차	이차	흑연섬유
탄소함량(%)	81.00	90.00	96.70	99.90	99.00	97.00
황(%)	0.10	0.10	0.70	0.00	0.01	0.07
진성밀도(g/cm ³)	2.31	2.29	2.26	2.25	2.24	2.24
흑연함량	28.00	99.90	100.00	99.90	92.30	95.00
(002) 결정면길이(Å)	3.361	3.355	3.354	3.355	3.359	3.358
회분 진성밀도(g/cm ³)	2.68	2.91	2.89	2.65	2.68	4.68
전기저항(Ω - cm)	0.091	0.031	0.029	0.035	0.042	0.024

자료출처 : The Industrial Minerals HandyBook III(1999).

재, 브레이크라이닝 등처럼 재사용되기 어려울 정도로 소모되므로 재활용율이 매우 낮다. 단지 전극은 사용 후 전극을 다시 제조하거나 미정질 흑연의 대체용으로 사용이 가능하다.

양극에 쓰이는 합성흑연 대신 티타늄이 쓰이고, 전지에는 리튬, 망간, 희토류 등이 사용된다. 제철 및 제강용 탄소함량 조절용으로는 하소된 석유코크스, 안쓰라사이트(anthracite), 이미 사용된 전극 등이 대체 가능하다. 화재의 지연제(遲燃濟)로는 삼수산화알루미늄(ATH: aluminum trihydrate), 산화안티몬, 보레이트(borate), 브로마인(bromine), 크롬철석(chromite), 규조토, 마그네사이트, 마그네시아, 진주암, 인산염암, 경석 및 질석 등이 사용된다. 마찰제로는 중정석, 보오크사이트, 알루미늄, 점토(아타풀자이트, 카올린, 세피올라이트), 석류석, 석고, 운모, 경석, 납석, 실리카, 점판암, 질석, 규회석, 저어콘 등이 사용된다. 윤활제로는 리튬, 운모, 이황화몰리브덴, 활석 등이 사용된다. 내화재로는 홍주석, 보오크사이트, 크롬철석, 납정석, 마그네사이트, 감람석, 엽납석, 내화점토, 실리카, 규선석, 저어콘 등이 쓰인다.

흑연의 보전과 안정성

천연흑연은 불활성, 비독성 물질이므로, 보전 및 안정성은 먼지로서의 작용만이 주요 관점이다. 미국의 직업안전위생국의 작업실 먼지한계는 천연흑연의 경우, 흡입 가능성 있는 흑연의 농도가 $2.5\text{mg}/\text{m}^3$, 합성흑연의 경우는 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 로만 정해져 있다.

흑연의 시장과 경기순환

현재 세계의 흑연 생산량은 대략 연간 700,000톤 정도이며, 중국이 전세계 생산량의 45%를 차지하고, 인도, 남북한, 멕시코, 우크라이나 등에서 많이 산출된다. 마다가스카르는 소량이지만 고품질 흑연으로 유명하며, 캐나다가 새로운 흑연 산출국으로 부상중이다. 스리랑카는 1834년부터 고품질 흑연을 생산하고 있다.

내화재, 주물용, 전극의 경기는 철강산업과 경기가 같이 동조되며, 장기적으로는 내구재, 건설경기, 국내총생산, 인구증가, 환경정책의 변화에 따라 변한다. 현재 화재안전 차원에서 내화재가 요구되므로 마그네시아-탄소 벽돌은 계속 증가 추세이다. 연속주조에서는 알루미늄-흑연의 쓰임이 증가 중이다. 흑연도가니는 실리콘 카바이드와 경쟁관계지만 개도국에서 사용이 꾸준히 늘고 있다. 특히 주목할만한 것은 석면사용이 규제를 받는 국가에서는 패킹, 가스켓 및 마찰제 등에서 흑연의 사용이 급격히 증가중이다. 휴대전화기, 노트북, CD 플레이어 등 첨단 휴대용 전자제품이 고성능 장시간용 전지를 사용하면서 흑연의 요구량은 증가하고 있다. 석유에너지 대체로 전기자동차가 활성화되면 흑연의 사용은 급팽창할 가능성이 많다. 분말금속 분야에서는 포일이나 분리막 등으로의 활용성을 꾸준히 연구개발하고 있는 중이다.

1990년대 이전에는 경기의 과열과 흑연의 공급부족으로 흑연의 가격이 급증하였으나, 이후 세계 각국의 활발한 흑연광산의 탐사 및 개발, 채광기술의 향상, 국제 경기의 쇠퇴, 중국의 흑연 과다 생산 등으로 현재까지 흑연의 국제가격은 매우 낮은 가격을 유지하고 있다. 향후 중국이 좀더 산업화되어 자국내의 수요증가로 중국 외로 수출량이 감소하면, 국제가격은 다시 한번 변동이 올 가능성도 있다. 현재의 국제 흑연 가

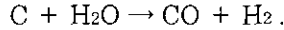
격은 등급에 따라 다르지만 CIF 영국 기준으로 톤당 570-750달러 정도이다.

흑연의 성인

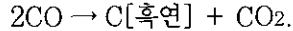
흑연은 통상 유기물이 퇴적된 후 지하에 매몰되면서 온도, 압력의 증가로 석탄화되었다가 불석상의 온도 및 압력조건에서 미정질 흑연이 되고, 중간단계를 거쳐서 각섬석상의 온도 및 압력조건에서 완전히 정열된 흑연이 생성되는 것으로 알려져 있다. 유기물이 지하에서 물리화학적 변화를 거쳐서 토탄으로 되었다가, 갈탄, 역청탄, 무연탄 등으로 변해가는 과정을 탄화과정이라고 한다. 석탄은 탄화과정 동안 복잡한 광물 변화를 겪는다(이동진, 1994). 이후의 흑연화정도는 초기물질, 온도, 압력 등이 변수지만, 진짜 흑연은 적어도 400℃ 이상에서 생성되는 것으로 알려져 있다(Landis, 1971). 캄브리아기 이후에 생성된 흑연광상은 대개 퇴적층과 동시에 생성된 것으로 보이며, 선캄브리아기의 흑연은 대체로 편암 및 편마암 내에서 후기에 생성된 양상을 보인다.

Hollister(1980)는 흑연은 탄산염 물질의 열변성작용으로 생성되는 것으로 보는데, 탄산염 물질이 열을 받으면 탄화수소 분자로 분해되어 결정질 흑연으로 바뀐다고 주장한다. 흑연의 공급원으로는 케로젠, 안쓰라사이트, 안쓰락솔라이트(anthraxolite), 미정질 흑연 등을 들고 있다. 그러나 Douthitt(1982)는 흑연의 성인을 탄산염 물질의 열변성보다는 마그마 기원의 탄소 혹은 탄산염으로 보고 있다. 이러한 주장의 근거는 모든 대리암이 흑연을 함유하지 않는 것에서 출발하였다(Mancuso and Seavoy, 1982; Weiss, 1981). 이들은 변성암 내의 탄산염 물질이 고체에서 유체로 변한 다음 이동하여 다시 고체로 재결정된 것으로 해석한다. 즉 700-900℃의 온도와 고압력에서 초임계 상태로 가열된 물이 탄소

원자나 탄소 화합물(탄산염은 아님)과 반응하여 이산화탄소를 만든다(Boudouard 반응):



이때 생성된 CO는 이동성이 있으므로 틈새를 따라 이동하여 600~750℃가 되면, 이산화탄소를 생성하면서 흑연을 정출시킨다:



흑연은 산상에 따라 초기 마그마 광상, 접촉변성교대광상, 열수맥, 광역 및 접촉변성작용, 잔류광상 등으로 분류된다. 한국의 흑연광상에 대한 현황은 상기남 외(1977), 김수진(1986), 오민수(1999) 등이 보고하였으며, 흑연의 광산 규모에 따른 매장량 현황은 대한광업진흥공사(1999)에서 매년 발표하고 있다.

탐사와 채광 및 선광

흑연광상의 탐사에는 지구물리탐사가 적합하다. 저항측정 프로파일을 이용하거나 전자기적 슬링그램(Slingram), 초저주파를 이용하여 탐사한다. 어떤 경우에는 흑연이 방사성 원소를 함유한 경우도 있으므로 방사성 탐사도 가능하다. 지구화학 탐사에서는 바나듐과 니켈의 비이상대 흑연이 관련이 있으며, 붕소가 부족한 지역에 흑연이 분포하는 경향이 있다(Tichv and Turnovec, 1978).

큰 인상편을 깨뜨리지 않기 위해서는 조심스럽게 파쇄하여 분리해 내고, 나머지는 분쇄하여, 세척한 다음 세립의 흑연을 회수한다. 흑연은 소수성이므로 부유선광을 할 수 있다. 조크러셔나 콘크러셔, 망치분쇄기를 이용하여 세분하며, 굵은 입자는 회전형 혹은 진동형 체를 이용하여 걸러낸다. 중립 또는 세립의 인상편은 롤크러셔, 볼, 롤러 혹은 제트분쇄기를 이용하며, 스크린, 공기분급, 습식판, 부유선광 등으로 분리한다.

흑연은 소수성이고 비중이 비교적 작기 때문

에, 수용액의 pH를 알칼리로 유지하면, 입도 1mm 까지의 입자는 쉽게 떠오른다. 그러므로 소나무 기름과 케로진을 회수용으로 사용하면 순도를 높일 수 있으나, 작은 불순물일 경우는 분쇄시 입자의 표면에 흑연가루가 정착되어 같이 떠오를 수 있으므로 분리하는 데 주의하여야 한다. 이렇게 정제된 흑연은 시약처리, 염소공정이나 불소공정을 거치면 92-99.5%C를 얻을 수 있다.

참고 문헌

- 김병희 편 (1995) 성문이화학사전. 한국사전연구사, 1555.
- 김수진 (1986) 한국의 광물종. 민음사, 19-22.
- 대한광업진흥공사 (1999) 광물자원매장량 현황. 대한광업진흥공사 (2000) 광업진흥. 5월호, 81-90.
- 이동진 (1994) 에너지 산업과 광물. In : 광물과 인간생활. 김수진교수송수기념집, 256-268.
- 상기남, 김동학, 이동진 (1977) 한국의 광물. 자원개발연구소, 14-17.
- 오민수 (1999) 광화작용. In: 한국의 지질, 대한지질학회, 시그마프레스, 538-540.
- 정이운 (1999) 탄소섬유. www.hyosung.co.kr/date/fib_9905_8.htm.
- Douthitt, CB (1982) Precambrian coal or anthraxolite: a source for graphite in high-grade schists and gneisses - a discussion. *Economic Geology*, 77, 1247-1249.
- Fogg, CT and Boyle, Jr., EH (1987) Flake and High Crystalline Graphite Availability - Market Economy Countries: A Minerals Availability Appraisal, USBM Inf. Circ. 9122, 40.
- Harben, PW(1999) The Industrial Minerals Handy Book. 3rd Edition, P.296.
- Harben, PW and Kuzvart, M (1997) A Global Geology. 193-203.
- Hollister, VF (1980) Origin of graphite in the Duluth Complex. *Economic Geology*, 75, 764-766.
- Industrial Minerals (1988). A Graphite phoenix to rise from the ashes. February, 7.
- Landis, CA (1971) Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 30, 34-45.
- Mancuso, JJ and Seavoy, RE (1981) Precambrian coal or anthraxolite a source for graphite in high-grade schists and gneisses - a reply. *Economic Geology*, 77, 951-954.
- Taylor, Jr., HA (1985) Graphite in Mineral Facts and Problems. Bureau of Mines Bulletin 675, US Dept of the Interior, 339-348.
- Tichv, L and Turnovec, I (1978) On possible geochemical indication of graphite in south Bohemia (in Czech). *Geol. průzkum* 20, Praha pp 73-75. In: PW Harben and M Kuzvart (1997) A Global Geology. 193-203.
- Weiss, PL (1973) Graphite. In: United States Mineral Resources. USGS Professional Paper 820, DA Brobst and WP Pratt eds., 277-283.