

Characterization of Artificial Graphite Electrodes

Sei-Min Park, Sang-Moo Han and Seh-Min Oh

Materials & Processes Research Center, Research Institute of Industrial Science and Technology, P.O. Box 135, Pohang 790-600, Korea

*e-mail: smoh@rist.re.kr

(Received May 16, 2000, accepted June 24, 2000)

Abstract

Physical properties of artificial graphite electrodes were evaluated along three different directions; circumferential (X), radial (Y), and axial (Z) directions. Four kinds of commercial electrode products were used in this study for the evaluation; pole (AP) and nipple (AN) of manufacturer A, pole (BP) and nipple (BN) of manufacturer B. The mechanical, electrical, and thermal properties in X and Y directions were very similar to each other. In Z direction, however, the mechanical properties, including flexural strength and compressive strength, were higher, and electric resistance and thermal expansion were much lower than those in the other directions. The microstructures observed by optical microscope and scanning electron microscope revealed that the differences in properties by the measuring direction were caused by the preferential alignment of needle cokes along the Z direction. When comparing the properties of the electrode samples in the same direction, the mechanical properties mainly depended on the bulk density or porosity of the samples as well as preferential alignment of needle cokes.

Keywords : Artificial Graphite Electrode, Mechanical Properties, Thermal Expansion, Microstructure, Anisotropy.

1. 서 론

인조흑연 전극봉은 전기로 제강에 있어서 전원이 통전되어 선단부에서 아크열을 발생시켜 고철을 녹이는 역할을 한다. 전극봉은 최고 2500°C 이상의 고온에서 여러 가지 형태의 응력을 받기 때문에 조업하는 과정에서 필연적으로 소모된다. 전극봉의 소모기구는 산화, 승화, 스폴링, 침식 등의 형태로 일어나는 연속 소모와 접촉부 또는 선단이 파괴되는 불연속 소모로 구분된다[1, 2]. 이러한 소모 정도와 형태는 전기로 조업 조건에 따라라도 달라지지만 전극봉의 물성에 많이 의존하며, 각각의 소모기구에 따라 요구되는 물성이 다르다[3].

전극봉은 압출성형을 통해 제조되고, 골재인 침상 코크스의 aspect ratio가 매우 크기 때문에 압출방향으로의 코크스 배열이 용이하므로, 전형적인 이방성 구조를 지니게 된다[4]. 그러므로 방향에 따른 물성 차이가 크며, 특히 불연속 소모인 경우에는 인가 응력의 종류와 방향에 따라서 물성차이가 큰 것으로 알려져 있다[5]. 그러나 현재 국내에는 많은 양의 흑연 전극봉을 사용하고 있음에도 불구하고, 생산기술을 확보하지 못하고 있는 실정으로, 전체 수요량을 수입에 의존하고 있으며, 일반적으로 외국의 전극봉 제조사에서는 생산기술은 차체 하더라도, 각 전극봉의 방향에 따른 물성의 변화조차 자세히 제시하지 않고 있다. 실제로 제강용 전기로의 형태는 매우 다양하여 사용하는 전극봉은 그 전기로의 특성에 맞추어 제조되어야 가장 소모율을 줄일 수 있으므로, 생산업체가 전문한 국내의 실정에서는, 전극봉의 제반 특성을 잘 분석하여 최적의 전극봉을 선택하여 사용할 필요가 있다.

본 연구에서는 최적 전극봉의 선정을 위한 사전 연구로서,

외국의 제조업체 2개사 인조흑연 전극봉을 선정하여, 각 제조사의 전극봉 pole 제품과 nipple 제품의 물성을 각각 측정, 비교 평가하였다. 물성측정에 필요한 시편은 세 가지 서로 다른 방향으로 가공하여 방향에 따른 물성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 전극봉 시료

본 연구에서 평가한 인조흑연 전극봉 제품은 국외 2개사(A 및 B)의 UHP급이었으며, 이 중 A사의 전극봉은 arc 전기로용으로서 pole은 직경 28인치이고 nipple은 최대직경 14.75인치였고, B사의 전극봉은 ladle 전기로용으로서 pole은 직경 24인치이고 nipple은 최대직경 12.50인치였다. 각 사의 pole 제품은 AP와 BP로, nipple 제품은 AN과 BN으로 각각 표기하였다.

2.2. 시편 가공방향

시편을 가공할 때 Fig. 1에서와 같이 3가지 방향(원주방향(X), 반지름방향(Y), 길이방향(Z), 이하, 각각 X, Y, Z방향이라고 표기함)을 선택하여, 제품간의 품질편차와 더불어 방향에 대한 의존성도 함께 평가하였다.

2.3. 물성평가

2.3.1. 밀도 및 기공율 측정

재료의 기공율은 부피 밀도(d_b)와 겉보기 밀도(d_a)의 비로부터 계산해 낼 수 있으며, 부피 밀도는 재료의 치수와 건조무게(ASTM C559-85)로부터, 겉보기 밀도는 건조무게, 수중무게,

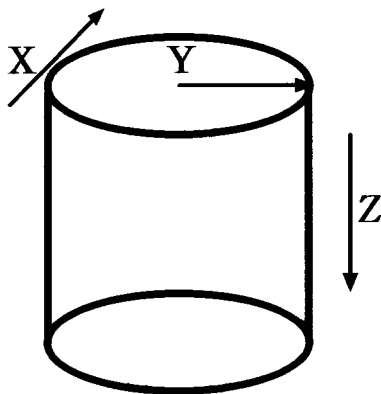


Fig. 1. Cutting directions of specimen for characterization of artificial graphite electrodes. X: circumferential; Y: radial; Z: axial direction.

포수무게로부터 구할 수 있다.

본 연구에서는 각 시편을 100°C의 건조기에서 24시간 이상 건조한 후, 건조무게를 측정하였고, 수중무게 및 포수무게는 물을 매개로 하여 20시간 이상 끓인 후, 측정하였다.

2.3.2. 상온 및 고온 꺾임 강도 측정

전극봉의 상온 및 고온에서의 꺾임 강도(ASTM C651-70)용 시편은 각 제품마다 방향에 따라서 각각 20×20×75(mm³)의 크기로 가공하였으며, 3개 이상의 시편을 측정하여 평균치를 구하였다. 사용한 load cell은 10 kgf, span은 50 mm, cross head speed는 0.5 mm/min이었다.

고온 꺾임 강도는 시편을 흑연으로 제조된 cell에 넣어 600°C 및 1000°C로 유지된 측정장치에 투입하고 10분 이상 유지한 후 측정하였다.

2.3.3. 상온 압축강도

압축강도(ASTM C695-81)는 각 제품을 방향에 따라 20×20×20(mm³)의 크기로 절단하여, 3개 이상의 시편에 대해 절단방향에 유의하여 시험하고, 평균치를 구하였으며, cross head speed는 0.5 mm/min이었다.

2.3.4. 열 충격 시험

크기가 20×20×75(mm³)인 시편을 600°C 및 1000°C를 유지하고 있는 로에 투입하고 10분 이상 유지한 후, 20°C 이하의 물에 투입하여 급랭하는 방법을 통해서 열 충격을 가하고, 2.3.2절에 설명한 꺾임 강도 측정과 동일한 방법으로 시험하였다.

2.3.5. 전기 비저항 측정

X, Y, Z의 3방향으로 가공한 시편을 한 종류당 3개 이상 준비하여, 정전류 하에서의 전압강하를 측정함으로써 전기 비저항을 측정하였다. 시편의 크기는 8×8×50(mm³)이었으며, 정전류는 실온에서 10, 20, 30 mA이었다. 단자에는 동선을 사용하였으며, Ag paste를 이용하여 시편에 고정하였다.

2.3.6. 열팽창계수 측정

시편의 종류 및 방향에 따른 열팽창계수(ASTM E228-85)를 알아보기 위하여 8×8×50(mm³)의 크기로 가공한 후, 열팽창계수 측정기(Electric Dilatometer 402EP, NETZSCH)를 이용하여 질소분위기 하에서 상온에서 600°C까지 10°C/min의 속도로 승온하면서 측정하여 각 온도에서의 열팽창계수를 구하

였다.

2.3.7. 미세조직 관찰

흑연전극봉의 조직관찰을 위하여 광학 현미경(Leitz Wetzlar, Type 307-083 103)을 이용하였다. 관찰용 시편은 각 전극봉 종류 및 방향에 대하여 표면을 경면 연마한 후, 편광 하에서 이방성 조직의 배향 형태를 관찰하였다.

또한 꺾임 강도 측정 후, 각 시편 과단면의 골재 분포와 배향을 광학현미경과 주사전자 현미경(JEOL)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 부피밀도, 겉보기 밀도 및 기공율 측정결과를 나타낸 것이다. 부피밀도의 경우 제조사에 관계없이 pole보다 nipple이 더 높은 값을 나타내었다. 그러나 개기공 부피를 제외한 값인 겉보기 밀도는 pole과 nipple의 밀도 차가 거의 없었으며, 이들 밀도 값으로부터 계산한 개기공율의 경우, pole은 nipple에 비해서 약 1.5~2배 정도 더 높았다. 이것은 nipple이 일반적으로 pole보다 고강도의 특성이 요구되기 때문에, 원료골재중의 미립 함유량이 더 높고, 제조공정에 있어 pole보다 함침을 1~2회 더 반복하기 때문이다. 그러나 동일한 전극봉의 방향에 따른 밀도나 기공율 변화는 거의 없었다.

Fig. 2는 상온 압축강도 측정결과이다. 동일한 방향에 대하

Table 1. Densities and porosities of artificial graphites

Sample ID	Bulk density (g/cm ³)	Apparent density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)
AP	1.70	2.06	17.5
AN	1.86	2.06	9.7
BP	1.68	2.07	18.7
BN	1.79	2.04	12.2

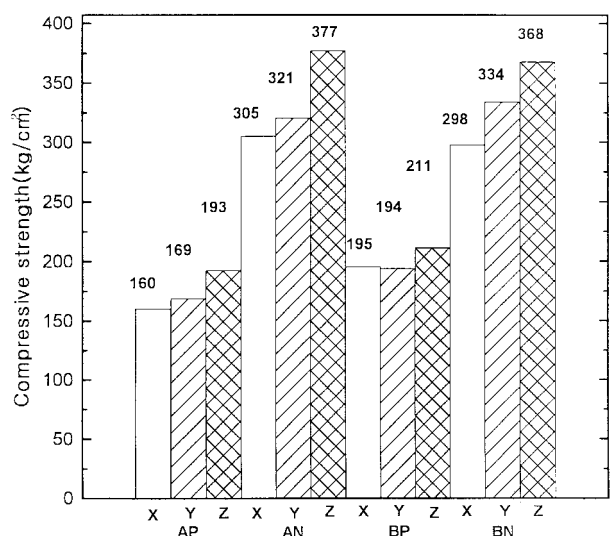


Fig. 2. Dependence of compressive strengths of graphite electrodes on the measuring directions.

여 각 사의 nipple이 pole에 비해서 1.5~2배 정도 더 높은 강도를 나타내고 있는데, 이는 가공율의 차이와 거의 같음을 알 수 있다. 가공방향에 대해서 살펴보면, 압출방향으로 가공한 시편(Z)이 가장 높았고, X와 Y방향의 시편은 비교적 큰 차이가 없었다.

Fig. 3은 Y방향 및 Z방향으로 가공한 시편의 상온 및 고온(600°C 및 1000°C) 꺾임 강도 측정결과를 나타낸 것이다. X방향의 결과는 표시를 하지는 않았지만, Fig. 3(a)에 나타난 Y방향의 측정결과와 거의 같았고, 압축강도의 경우와 마찬가지로 nipple이 pole보다 전 온도영역에서 높은 강도를 나타내었으며, A사 제품이 B사 제품보다 nipple과 pole간의 강도차이가 더 크게 나타났는데, 이는 Table 1에 나타낸 바와 같이, 가공율의 차이가 더 큰데 기인한다고 생각된다. Fig. 3(b)에 나타난 Z방향의 측정결과를 보면, 전체적으로는 Y방향에 비하여 모두 강도가 더 높아서 방향에 따른 물성차이가 큰 것을 알 수 있다. 측정온도에 따른 꺾임 강도를 살펴보면 600°C에서 측정된 값은 모두 상온에서의 값보다 약간 증가하였다. 그러나 1000°C 까지 측정온도를 증가시켰을 때는 Y방향으로는 AP가 감소하였고, Z방향으로는 BN이 감소하는 현상을 나타내었다. 일반적으로 흑연재료의 경우, 비산화성 분위기에서는 2000°C 이상 까지 강도저하가 일어나지 않고 오히려 온도 증가와 더불어 약간 증가한다고 보고되고 있다. 본 연구에서도 대부분의 경우 온도 증가에 따라 강도가 약간씩 증가하고 있음을 확인할

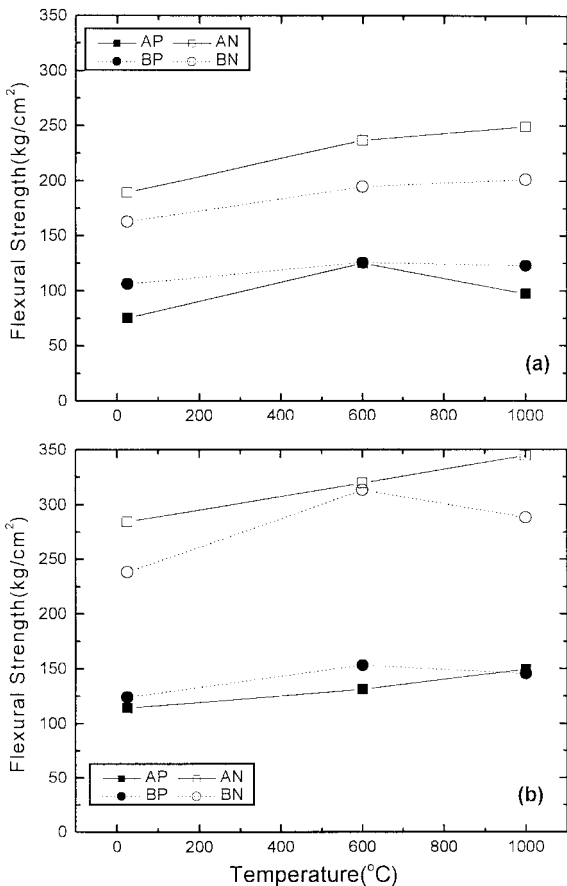


Fig. 3. Flexural strengths of graphite electrodes at room temperature, 600 and 1000°C. (a) Y direction; (b) Z direction.

수 있었다. 고온에서 강도저하가 발견된 시편의 경우 명확한 원인은 좀 더 연구가 필요하겠지만, 코크스 골재의 입도나 이산화도의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

전극봉은 고온에서의 강도도 중요하지만, 가열과 냉각 과정이 계속 반복되는 조건에서 사용되기 때문에 열 충격에 대한

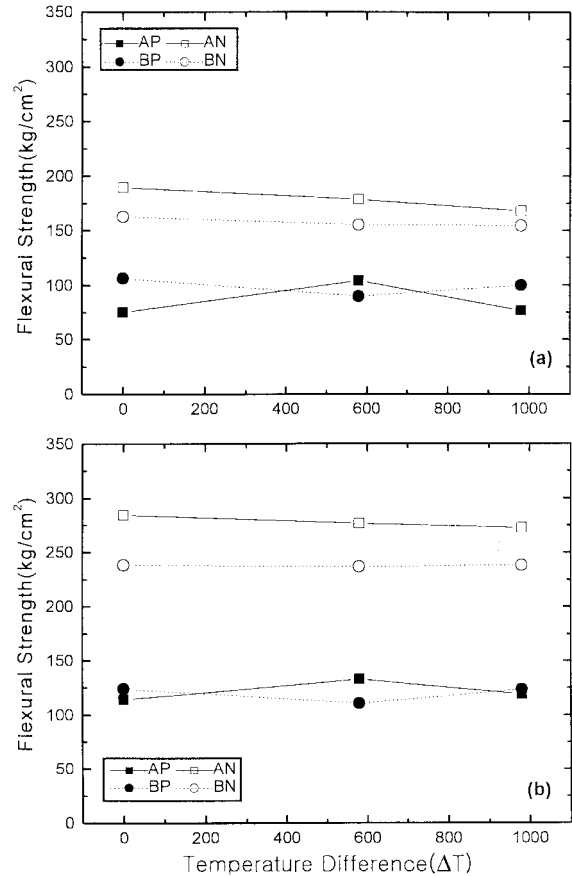


Fig. 4. Flexural strengths of graphite electrodes after thermal shocks. (a) Y direction; (b) Z direction.

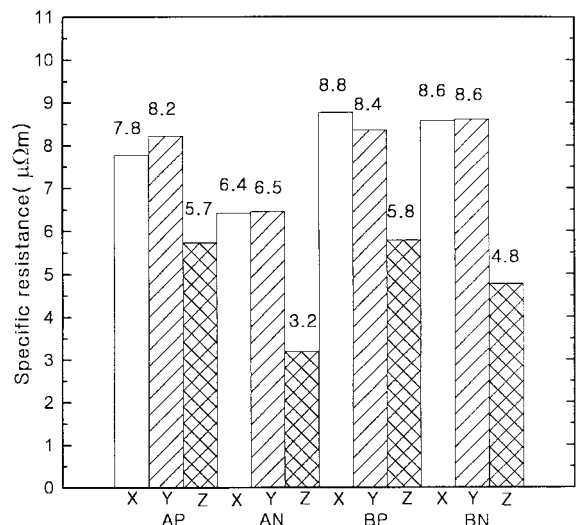


Fig. 5. Dependence of specific resistances of graphite electrodes on the measuring directions.

저항성이 매우 중요한 물성이다. Fig. 4는 열 충격에 의한 강도변화를 Y방향(a)과 Z방향(b)으로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 상온 쥐임 강도와 비교할 때 열 충격을 주어도 강도의 변화는 그리 크게 관찰되지 않았다. 이것은 탄소재료의 저팽창성 및 고열전도성에 기인한 것으로, 전극봉의 방향에 따라서 특성의 변화는 있지만, 1000°C의 열충격에 의해서도 시료 내부에 균열이 발생할 정도의 열충격이 부가되지 않는다는 것을 시사하는 결과이다.

Fig. 5는 전기 비저항을 측정된 결과이다. 모든 시편에 있어

Table 2. Dependence of thermal expansion coefficient of graphite electrodes on the measuring direction

Sample ID	CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		
	X direction	Y direction	Z direction
AP	1.99	2.12	1.24
AN	2.84	2.98	1.16
BP	2.83	2.68	1.99
BN	5.82	3.63	1.65

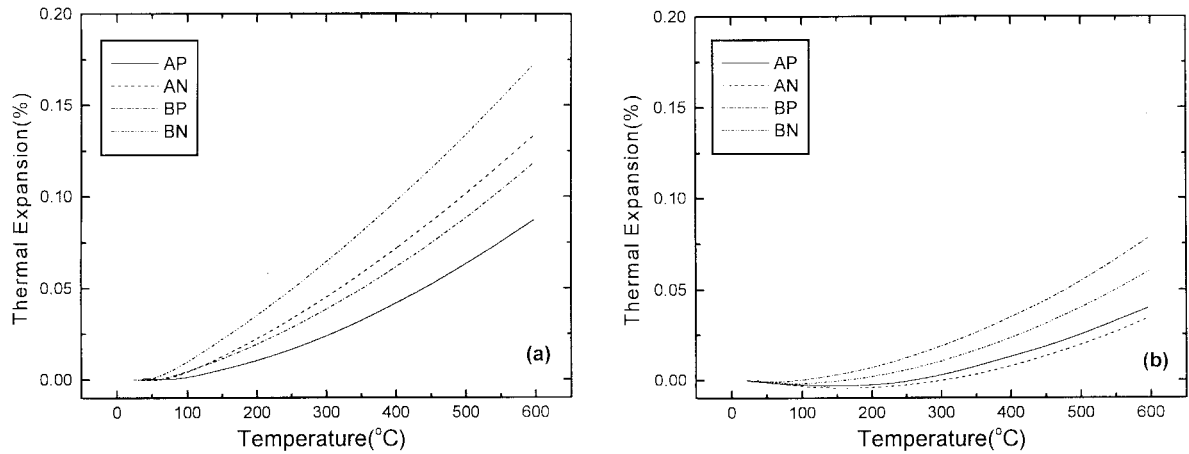


Fig. 6. Thermal expansion behaviors of graphite electrodes. (a) Y direction; (b) Z direction.

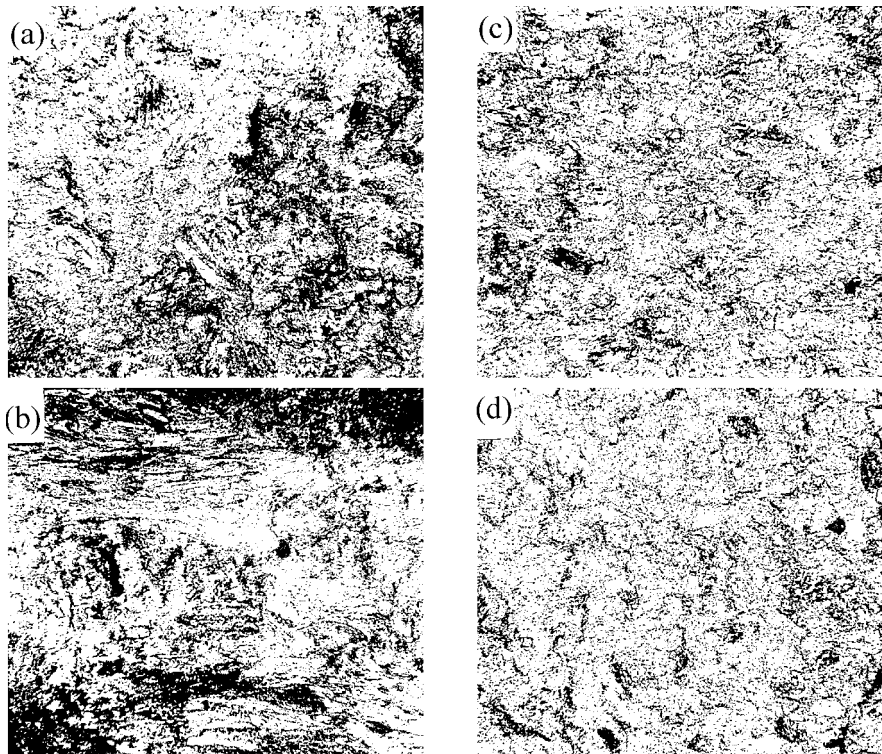


Fig. 7. Optical micrographs of graphite electrodes under polarized light. (a) AP, Y direction; (b) AP, Z direction; (c) AN, Y direction; (d) AN, Z direction.

서 Z방향의 비저항이 X나 Y방향에 비하여 훨씬 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 코크스의 배향도에 따른 당연한 결과로 보여진다. 다만 nipple 제품의 경우 방향에 따른 비저항의 차이가 훨씬 큰 결과를 보여주고 있으므로 배향도가 pole보다 더 크다는 것을 알 수 있다. 또한 동일한 방향에 대해 비교할 때 A사 제품의 경우 nipple이 pole보다 훨씬 더 낮은 반면에, B사의 제품은 상대적으로 큰 차이가 없었다. 따라서 배향도 이외에 침상코크스 자체의 전기저항 특성등 다른 요인이 영향을 준 것으로 판단할 수 있다.

전극봉의 수명을 좌우하는데 있어서 기계적 외력에 못지 않게 중요한 성질이 열적 특성, 특히 열팽창 특성이다. 열팽창도를 600°C까지 연속적으로 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 300~600°C 구간에서의 평균 열팽창계수를 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 먼저 방향에 따른 영향을 보면 Y방향

의 열팽창도(Fig. 6(a))가 Z방향의 열팽창도(Fig. 6(b))보다 현저하게 크다는 것을 알 수 있다. 제품에 따른 차이를 Table 2에서 살펴보면, 각 방향에 있어서 B사 제품이 A사 제품에 비해 열팽창계수의 절대값이 매우 큰 것으로 나타났다. 이러한 차이점은 각 시편의 밀도차이로 보기에 너무 크다. 이는 전극봉내에서의 원료 코크스의 배향을 그대로 반영한 성질이다. 또 한 가지 중요한 사실은 Z방향의 열팽창 거동을 나타낸 Fig. 6(b)에서 보이는 특징중, AP 및 AN 시편에 있어 300°C 이하의 일부 온도구간에서 음의 팽창, 즉 수축거동을 보이는 것이다. 흑연은 결정구조의 이방성에 기인하여 강한 공유결합을 하고 있는 면내와 상대적으로 약한 Van der Waals 결합을 하고 있는 층간의 상이한 팽창에 의해서, 200~300°C의 비교적 낮은 온도 구간에서 면내가 상대적으로 오히려 수축을 할 수도 있는 것으로 보고되고 있다[6]. 따라서 수축현상은 바로 이러



Fig. 8. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of graphite electrode AP, perpendicular to X, Y, and Z direction, respectively.

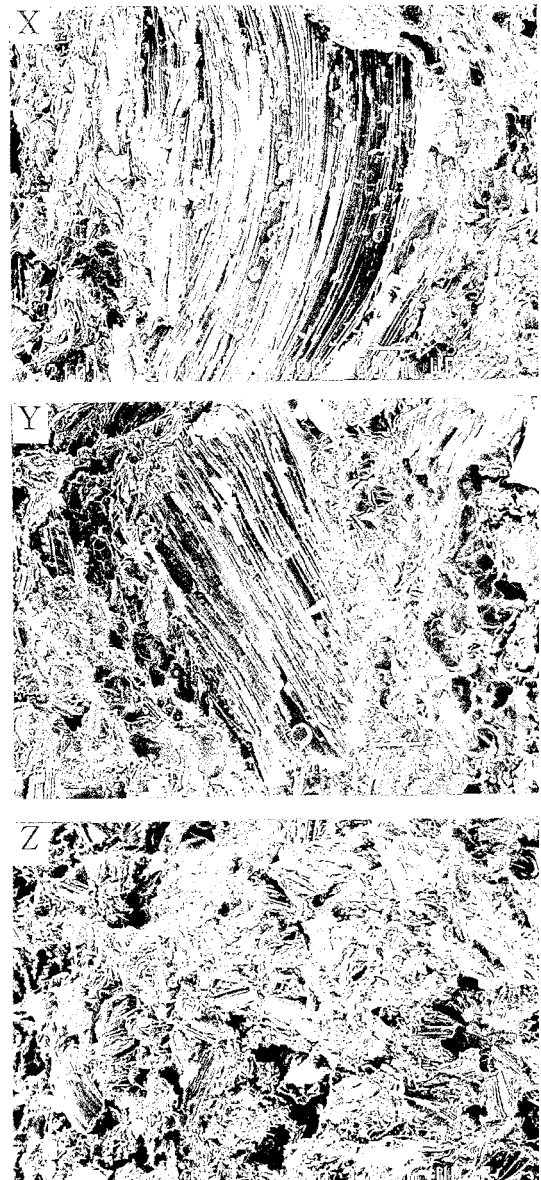


Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surfaces of graphite electrode AN, perpendicular to X, Y, and Z direction, respectively.

한 골재인 침상코크스 내의 흑연망면의 배향과 직접적으로 관계하는 특성인 것으로 판단된다. 따라서 Z방향으로의 200~300 °C 구간에서 수축을 나타내는 정도가 클수록 전극봉내의 침상코크스는 Z방향으로 배향하는 경향을 보이는 것으로 해석할 수 있으며, 이러한 배향도의 차이에 의해서 B사의 전극봉이 A사에 비해 커다란 열팽창 계수값을 갖는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 7은 AP와 AN에 대해 광학현미경을 이용하여 각각 Y방향 및 Z방향으로 관찰한 결과인데, pole 제조에 사용된 코크스 입자 크기가 nipple에 비해 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 pole을 연결해 주는 nipple의 특성에 의해서 일반적인 전극봉의 비정상 소모가 지배되므로, nipple의 강도 보강을 위해서 상대적으로 더 미세한 코크스 분말을 사용한다에 따른 결과이다. 또한 Y방향으로 관찰한 조직에는 침상 코크스가 배향된 모습이 보이지만, Z방향으로는 배향된 것이 보이지 않아서, 방향에 따른 물성의 차이를 잘 보여주고 있다. 이러한 결과는 Fig. 8과 9에서 각각 보여주는 AP와 AN의 파단면에 대한 주사전자현미경 관찰에 의해서도 잘 알 수 있다. 어느 시료에 있어서나 Z방향으로 관찰한 조직과는 달리 X와 Y방향으로 침상코크스가 배향된 조직이 그대로 노출되어 있음을 알 수 있다. 이러한 방향에 따른 미세조직의 차이는 BP와 BN에 있어서도 같은 경향을 나타내며, 이것이 방향에 따른 물성의 차이를 설명해 주고 있으며, Z방향, 즉 압출 방향으로 측정하였을 때 압축 및 굽힘 강도가 더 높고 전기 비저항과 열팽창계수가 더 낮은 결과로 나타난 것이다. A사 제품과 B사 제품은 미세조직에 있어서의 차이는 발견할 수 없었으며, 따라서 두 제품의 물성 차이는 원료인 침상 코크스의 물성차이와 제조공정의 차이에 주로 기인한다고 생각된다.

4. 결 론

인조흑연 전극봉의 물성을 시편가공 방향에 따라 각각 측정 한 결과, 반지름 방향과 원주방향으로는 유사한 물성치를 나타내었으나, 압출방향은 굽힘 강도와 압축강도 등에서 보다 높은 기계적 성질을 나타내었으며, 전기 비저항과 열팽창 계수 등의 성질에 있어서는 더 낮은 값을 갖는 등, 압출성형에 의한, 골재 침상 코크스의 배향에 의존하는 전형적인 이방성을 나타내었다. 이러한 이방성은 전극봉의 물성평가에서 아주 중요한 인자로서, 이방성의 정도에 의해서 전극봉의 수명은 지배될 것으로 판단된다.

참고문헌

- [1] Schwabe, W. E. *J. of Metals* **1972**, Nov., 65.
- [2] Lefrank, P. A.; Supon, M. F.; Jesberger, T. J. *Metall. Plant and Technol.* **1985**, 1, 20.
- [3] Heinen, K.-H.; Müller, W.; Schäfer, H.; Südwestfalen, K.; Bowman, B.; Geilenberg, H. *Metall. Plant and Technol.* **1985**, 4, 50.
- [4] Redmount, M. B.; Heintz, E. A. "Introduction to Carbon Technologies", eds. Marsh, H.; Heintz, E. A.; Rodriguez-Reinoso, F., University of Alicante, Spain, 1997, 519.
- [5] 南條敏夫; 吉田弘信. 工業加熱, **1992**, 29, 15.
- [6] 炭素材料學會編, 新・炭素材料入門, **1996**, 50.