

The Carbonization Behaviors of Coal Tar Pitch for Mechanical Seal

Jae-Hong Chae, Kyung-Ja Kim, Kwang-Youn Cho[◆] and Jae-Young Choi

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

[◆]e-mail: kycho@kicet.re.kr

(Received June 15, 2001; accepted October 18, 2001)

Abstract

Quinoline insoluble formed by the heat treatment was hot-pressed near its softening point. The green body was stabilized in the temperature range of 300~400°C and subsequently carbonized below 1300°C in an argon atmosphere. The behaviors of QI formation was examined with varying the heat treatment temperature and the lapse of time of the sample carbonized at various temperatures. And the mechanical property, corrosion resistance, and friction behavior were also measured optimum content of mesophase pitch ensured a dense structure and high $L_c(002)$ value, which resulted in high mechanical properties, good corrosion resistance, and low-stable friction behavior.

Keywords : Carbonization, Coal tar pitch, Mechanical seal, Mesophase pitch

1. 서 론

탄소는 상온부근에서 화학적으로 안정된 원소로 기계 및 화학공업 분야에서 용도가 다양하다. 물리적인 특성으로 탄소는 금속적 성질과 세라믹 성질을 동시에 지니고 있으며, 흑연 결정 성장 정도에 따라 분류되고 그 성장속도가 클수록 금속적 성질을 지니게 된다. 이와 같이 어느 쪽의 성질이 지배적인가에 의해 물리적 성질이 다양하며 용도도 달라진다.

탄소재 mechanical seal은 탄소재료가 지니는 높은 열전도도, 내열성, 풍부한 윤활성, 화학적 안정성, 우수한 가공성 등으로 인하여 각종 펌프나 기계, 유체들의 이송장치에 부착되어 사용되는 부품이다. 탄소재 mechanical seal의 제조는 기존의 흑연을 가공하여 사용하는 방법과 pitch를 열처리하여 유동성이 있는 binder로 개질하여 사용하는 방법이 있는데 전자의 경우 흑연제조공정을 거쳐야 하는 불편함이 있어 효율적이지 못하기 때문에 후자의 방법이 연구되고 있다.

Binder로써 피치는 낮은 연화점, 낮은 용융 점도 그리고 높은 탄화수율 및 뛰어난 흑연화성을 갖는다. 열처리 과정 중 피치는 승온에 따라 산화된 관능기 및 황 질소 등의 방출을 통해 낮은 점도를 갖게 된다[1]. 약 400°C 부근에서 중합, 분해 그리고 분자구조의 재배열이 이루어지고 400°C를 넘어서면서 0.1 μm 정도의 구체가 형성된다. 이들 작은 구체는 어느 정도의 크기로 성장하다가 다른 구체와 합체 성장을 반복하면서 전체적으로 흐름상을 갖는 메조페이스를 생성한다. 메조페이스는 방향성 및 이방성의 특성을 갖으며 코크스의 성질에 큰 영향을 끼치게 된다[2]. 450°C 이상에서 용융상의 피치는 서서히 코크스로 전환되며 500~1000°C에서 작은 방향족 구조가 서로 결합하고 2500°C 이상의 흑연화 처리를 통하여 최종적

으로 흑연구조를 형성한다.

열처리과정 동안 일어나는 피치의 메조페이스 및 탄화 거동은 아직 완벽하게 규명되지는 않았으나 최근에는 방향족 모델 화합물의 탄화기구가 점차적으로 밝혀지고 있다[3, 4]. 결합재 피치의 전체적인 탄화과정에서 일어나는 현상은 다음과 같다.

C-H, C-C 결합의 절단으로 σ 라디칼이 형성된다. 이때 약 420 kJ/mol의 에너지가 필요하다. π 라디칼은 적은 양의 σ 라디칼에 의해 적은 에너지(325 kJ/mol)로 생성되는데 이 또한 C-H 결합의 절단으로 생성되며 비공유전자에 의한 공명안정화를 이루게 된다.

분자의 재배열은 acenaphthylene과 bifluren의 경우처럼 불안정한 5각 고리 화합물이 안정한 6각 고리화합물로 분자가 재배열되는 경우와 methylene, phenanthrene과 같이 탄소분자의 손실을 동반하면서 구조 블록을 형성하는 경우로 구분할 수 있다.

열중합은 중합반응을 통해 형성된 naphthalene 반응 중간체가 중합반응에 참여하여 고분자를 형성하는 과정이다. 이 반응은 내부의 수소 전이를 통한 수소의 재분배나 손실을 수반하며 다핵성 방향족 탄화수소의 열분해 공정에 중요한 역할을 한다.

중합반응 중 생성되는 비축합 고분자는 비평면상이고 반응성 및 라디칼 형성 가능성의 변화도 중합도의 증가에 따라 서서히 바뀐다. 반면에 축합형 고분자는 평면상을 이루며 크기의 증가와 더불어 반응성과 라디칼 형성가능성이 크게 바뀐다. 이 대조되는 두 과정으로 인해서 탄화물의 층상구조가 영향을 받는다.

피치는 열처리를 통해 메조페이스를 형성한 후 탄화된다. 2300°C 이상의 고온열처리에서는 형성된 라멜라 배열층이 흑

연 결정 구조를 형성하게 된다.

본 연구에서는 원료 pitch를 반응기내에서 400~500°C로 열처리하여 QI성분 함량이 90% 이상인 고상분말 pitch binder를 제조하였고 가열가압 성형을 행하였다. 탄화시 부풀림을 억제하고자 400°C 부근에서 안정화과정을 거쳤고 최종적으로 1000°C로 탄화하여 시편을 제조하였다. Pitch의 탄화거동은 조직의 변화, 탄화양상, 기계적물성, 마찰마모를 중심으로 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료

본 연구에 사용된 원료는 휘발분이 적고 열유동 특성이 뛰어난 석탄계 피치를 사용하였다. 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 피치 열처리

원료 피치를 잘게 파쇄하여 약 300g을 SUS 용기에 장입하고 질소를 불어넣어 불활성분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 각각 400, 450, 500, 600°C까지 승온하고 각 온도에서 2시간 동안 온도를 유지한 후 상온까지 냉각하였다. 또한 물성이 우수하게 나타난 열처리 온도에 대하여는 온도 유지 시간을 각각 1, 2, 3시간으로 변화시켜 열처리를 행하였다. 또한 2개의 paddle이 있는 교반기를 부착하여 피치의 연화점(softening point)보다 높은 150~250°C의 온도범위에서 교반을 행하여 휘발 성분들이 계외로 방출되는 것을 돕도록 하였다.

2.3. 시편의 제조

시편 성형은 혼합 분말을 일정량으로 정량한 후 mounting press(Buehler, SIMPLIMET3, SWITZERLAND)를 이용하여 150°C, 2500 psi에서 25.4×5 mm(너비×높이) 크기의 원형 disc 형태로 가열가압 성형을 행하였다. 성형된 시편은 탄화시 시편의 부풀림을 방지하고자 산소분위기 400°C 부근에서 10시간 유지하여 안정화를 행하였다. 탄화는 Ar gas 분위기 하에서 약 5°C/min의 속도로 1250°C까지 승온시킨 후 이 온도에서 1시간동안 유지하여 시편을 제조하였다.

2.4. 물성 측정

2.4.1. 편광현미경 관찰

열처리한 피치의 메조페이스 생성거동을 관찰하기 위하여 시료의 일부를 폴리에스터 수지(polyester resin)로 성형한 후 연마하고, 반사 편광 현미경(Polarized Microscope, Leitz orthoplux)을 이용하여 관찰하였다.

2.4.2. 용해도 측정

열처리된 피치의 용해도 측정은 ASTM의 규정에 따라 퀴놀린, 벤젠, 헥산, 피리딘을 이용하여 불용분의 함량을 측정함으로써 행하였다. 분쇄된 피치 일정량(0.5g)과 해당 용매 일정량(30 ml)을 500 ml 둥근 플라스크에 함께 섞은 후, 응축기가 부착된 가열식 교반기를 이용하여 비점 이하에서 일정시간(30분) 동안 추출한 후 감압여과, 건조, 평량한 다음 잔류물의 질량 백분율을 구하여 불용분으로 하였다.

2.4.3. 열중량 분석(TGA)

열처리 온도 및 시간에 따른 메조페이스 pitch의 열적 안정성을 비교하고, 화학적 구조에 대한 간접적인 자료를 얻기 위해 열중량분석을 행하였고 기기는 스위스 Mettler사의 TGA/SDTA851 Thermal Analysis System을 사용하였으며 분석은 질소 분위기에서 25°C부터 1200°C까지 10°C/min로 승온하여 실시하였다.

2.4.4. X-선 회절 분석

1250°C에서 1시간 동안 탄화한 시편에 대해 Cu 타겟이 부착된 X-선 회절분석기를 통하여 흑연화 정도를 나타내주는 (002)면에서의 층간격자거리($C_0/2$)와 c 방향에 대한 결정의 평균두께를 측정하였다.

2.4.5. 경도 및 굽힘 강도 측정

본 실험에 사용된 시편의 경도측정은 일본 Togoshi사의 Shore Hardness Tester를 사용하였으며 측정시 시편의 각 면에 대하여 3회씩 측정한 후 그 평균값을 취하였다.

굽힘 강도 측정용 시편은 3×4×20 mm(두께×너비×길이)의 규격으로 직사각 형태의 시편을 제작하고 인스트론형 만능시험기(Model 4202, Instron JAPAN)로 500 kg load cell, cross speed 0.5 mm/min, span 거리-17 mm의 조건으로 측정하였다.

2.4.6. 마찰마모시험

열처리 온도와 시간을 달리하여 제작한 시편의 마찰마모 특성 관찰 및 마찰계수를 측정하기 위해 pin-on-disc 모양의 마찰마모시험을 행하였다[9]. 마모의 상대재는 지름 200 mm, 경도 85의 S45C steel disc를 사용하였으며 마찰마모 시편은 400번과 1200번 연마포로 연마하였고 시편의 끝부분은 상대재와 일정하게 마모가 일어나도록 등갈게 연마하였다. 마찰계수는 600 rpm으로 회전하는 steel disc 위에 무윤활(dry contact) 상태로 시편을 올려놓고 그 위에 1 kg의 하중을 주었을 때 시편에 걸리는 힘을 측정하였다.

Table 1. Properties of precursor pitches

	Solubility (%)		S. P. (°C)	Coking Value (%)	Specific Gravity (g/cm ²)
	BI	TI			
Raw Pitch	10-15	30-35	100-120	50	1.2

BI: Benzene Insoluble TI: Toluene Insoluble S. P.: Softening Point

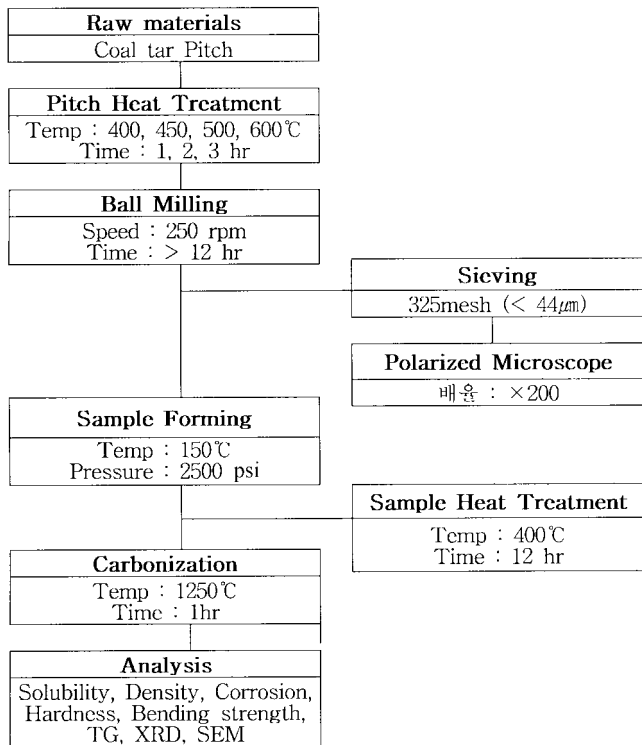


Fig. 1. Schematic diagram of manufacturing process.

2.4.7. 내식성 측정

내식성을 측정하기 위해 시편을 약 3×4×10 mm(높이×너비×길이) 규격으로 준비하고, 물 1 l에 NaOH를 200g 용해하여 시편을 100시간 동안 담근 후 단위 면적당 무게감량을 계산한 결과를 내식성으로 하였다. 또한 내식 시험 후의 시편에 대해 Shore 경도를 측정하여 내식 시험 전의 경도값과 비교해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메조페이스 피치의 열 거동

일반적으로 메조페이스 형성에 영향을 미치는 요소에는 피치의 분자량과 분자구조를 들 수 있으며 전처리 온도, 시간 등의 반응조건에 의해서도 크게 영향을 받는다[4].

메조페이스 피치를 구성하고 있는 분자구조와 메조페이스 함량 등에 따라서 제품을 제조할 경우 물성이 크게 달라지기 때문에 보다 고성능의 제품을 제조하기 위해서는 메조페이스의 형성 메카니즘에 대한 정확한 규명으로 좋은 메조페이스 피치를 제조하여야 한다. 본 연구에서는 석탄계 피치를 400, 450, 500, 600°C에서 각각 2시간 동안 열처리하여 온도에 따른 저분자물질의 휘발정도를 파악하였고, 비교적 고분자량을 갖게 되는 500°C의 온도에서 각각 1, 2, 3시간 열처리한 피치

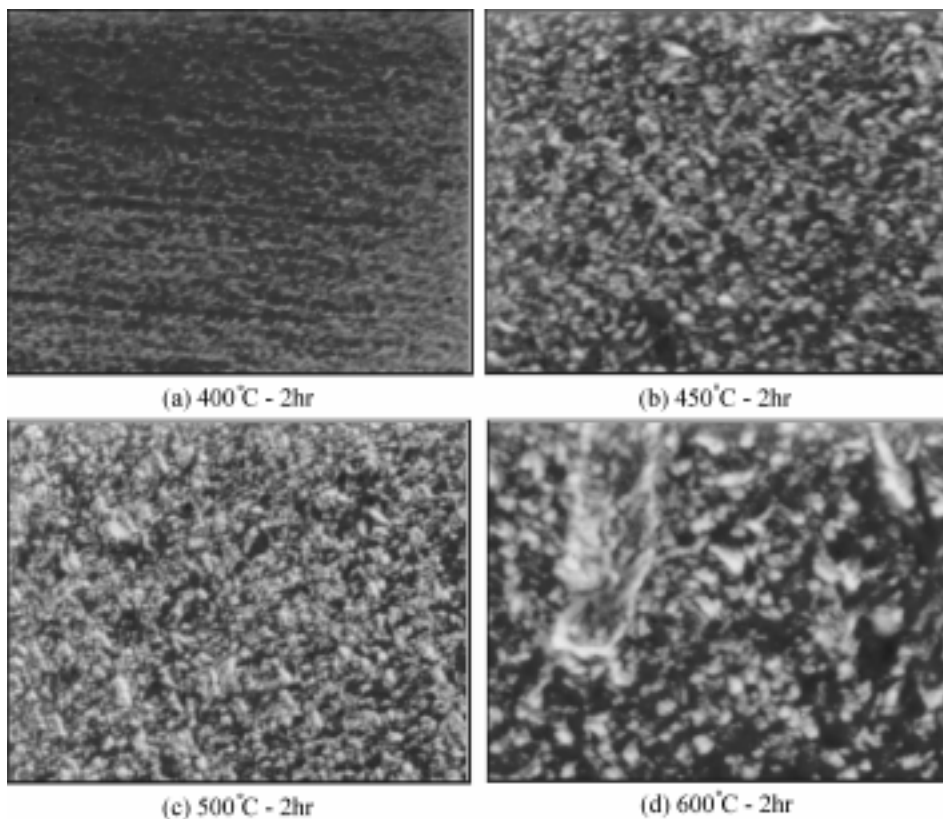


Fig. 2. Polarized micrographs of heat-treated pitches.

의 특성을 관찰하였다. 열처리 온도 변화에 따른 메조페이스 핏치들의 편광 현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

열처리 과정 중 석탄계 핏치는 승온에 따라 산화된 관능기 및 황, 질소 등의 방출을 통해 낮은 점도를 갖게 된다. 핏치는 대략 300°C 전후부터 저분자물질을 방출하면서 열축중합 반응이 시작되고, 400°C를 넘어서면서 이방성의 메조페이스 구체가 형성된다. 온도가 약 450°C에 이르면 작은 이방성 구체는 어느 정도의 크기로 성장하다가 다른 구체와 합체, 성장을 반복하면서 전체적으로 흐름상을 갖는 메조페이스를 생성한다. 핏치를 480°C까지 열처리를 하면 코크스가 되기 전인 상태로 탄소수율이 높고 비교적 고분자량을 갖게 된다. 본 연구에서는 편광 현미경 관찰시 ball-milling한 후 325 mesh(< 44 μm)로 분리한 열처리 핏치를 사용하였기 때문에 메조페이스 구체를 확인할 수는 없었지만 열처리 온도가 증가됨에 따라 메조페이스의 함량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 열중량 분석(TGA)은 메조페이스의 탄화거동에 대한 많은 정보를 제공하고 이를 통하여 열처리 온도 및 시간을 변화하여 제조한 각각의 메조페이스 핏치의 열에 대한 거동을 파악하여 성형시 최적의 공정확립과 물성에 끼치는 영향에 대하여 고찰하였다. 원료 핏치 및 열처리 핏치에 대해서 열처리 온도에 따른 열중량 분석 결과를 Fig. 3에, 열처리 시간에 따른 열중량 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 원료 핏치의 경우에는 205°C를 넘어서면서부터 무게가 급격히 감소하고 약 500°C 이후부터는 무게 감소가 완만하였다. 이는 무게 변화가 급격한 약 300~500°C 구간에서 열분해 반응이 활발하게 진행되었음을 의미하고 500°C 이후의 온도에서는 더 이상의 열분해 반응은 일어나지 않고 탄화반응이 일어나는 것으로 짐작할 수 있다. 반면에 600°C에서 2시간 동안 열처리한 핏치의 경우에는 567°C에서 무게 감소가 완만하게 진행되었다. 또한 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 핏치의 열처리 시간이 증가함에 따라 무게 감소가 나타나는 온도 범위가 전반적으로 상승되는 경향을 나타내었다. 원료 핏치 및 열처리 핏치에 대한 용해도 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 용해도 측정 결과 퀴놀린, 벤젠, 헥산, 피리딘 네 종류의 용매 추출 불용분의 양이 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 증가함을 나타내고 있다. 이렇게 열중량 분석 및 용해도 측정 결과를 토대로 시편의 성형성을 예측할 수 있었다.

일반적으로 핏치는 흑연화도[7]가 높기 때문에 결합재로 적당하지만 구성성분이 다양하고 열가소성을 나타내기 때문에 양호한 green body를 제조하는데 상당한 문제점이 있다. 핏치를 열처리할 경우에 열처리 온도가 증가함에 따라 점도가 급격히 감소하여 200~400°C까지는 낮은 점도를 나타내다가 400~470°C 범위에서는 약간 점도가 상승하고 그 이상의 온도에서는 갑자기 코크스화 되면서 점도가 급격히 상승한다. 따라서 본 연구에서는 열처리 후 핏치 내에 잔류하고 있는 저분자 물질이 휘발되지 않으면서 어느 정도의 점도를 나타내는 150°C에서 충분한 압력(2500 psi)으로 시편을 가압열성형하였다. 600°C에서 2시간 열처리한 핏치의 경우에는 시편을 성형

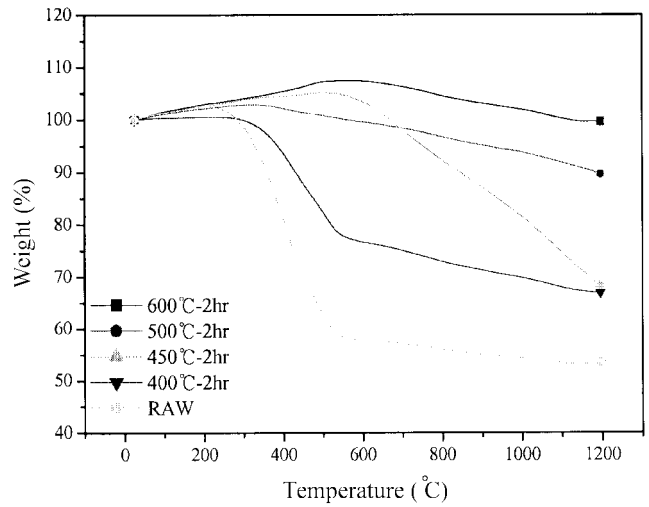


Fig. 3. TG thermograms according to heat treatment temperature.

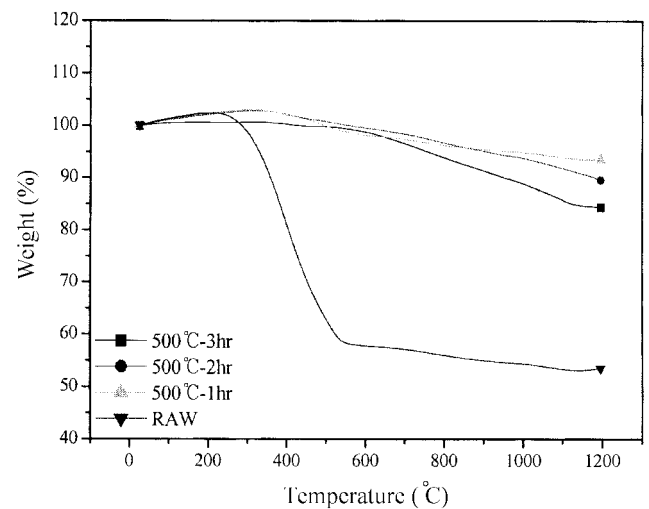


Fig. 4. TG thermograms according to heat treatment time.

할 수 없었는데 이는 QI 성분이 100%에 근접하는 것으로 보아 열처리 동안 저비점 성분들이 거의 휘발되어 가압열성형시 입자간 결합력이 떨어졌기 때문인 것으로 판단된다. 400°C, 450°C에서 2시간동안 열처리한 핏치의 경우에는 가압열성형시 성형틀 사이로 핏치가 흘러나와 원하는 치수의 시편을 제작하기는 어려웠고 500°C에서 각각 1, 2, 3시간 동안 열처리한 핏치의 경우에는 온전한 시편을 성형할 수 있었다. 이런 결과로부터 1차 QI 성분이 약 80~95% 범위에 있을 때 가장 온전한 시편이 성형됨을 알 수 있었고 온전하게 제조된 시편에 대하여 탄화 과정을 거친 후 물성 측정을 행하였다.

500°C에서 각각 1, 2, 3시간 동안 열처리한 핏치의 시편을 1250°C에서 1시간 동안 소결시킨 시편을 Fig. 5의 (a), (c), (e)에 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 모든 시편에서 부풀어오르는 현상이 관찰되었고 특히 500°C에서 1시간 동안 열

Table 2. Solubility of the pitch as function of heat treatment temperature and treatment time

Sample	Solvent	Percent (%)
600°C-2hr	QI	100
	BI	100
	HI	100
	PI	100
500°C-3hr	QI	96.56
	BI	99.06
	HI	100
	PI	98.52
500°C-2hr	QI	92.54
	BI	96.58
	HI	100
	PI	95.66
500°C-1hr	QI	83.76
	BI	89.38
	HI	99.26
	PI	85.28
450°C-2hr	QI	74.54
	BI	85.82
	HI	96.88
	PI	77.69
400°C-2hr	QI	36.38
	BI	57.12
	HI	77.34
	PI	42.9
Raw	QI	8.17
	BI	35.34
	HI	61.6
	PI	26.67

처리한 피치의 경우에는 시험편의 형태를 알아볼 수 없을 정도로 부풀어올랐다. 이는 탄화과정동안 시편 내부에 존재하는 저비점들이 가스화되어 밖으로 확산되어 나가지 못했기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이런 현상을 방지하기 위해 가압 열성형한 시편을 코크스화가 진행되지 않으면서 저비점 화합물들이 휘발하는 온도범위 400°C에서 12시간 동안 안정화하여 저비점 물질들이 시험편에서 충분히 제거될 수 있도록 하였다. 이렇게 400°C에서 12시간 동안 열처리한 시편을 진공 소결로에서 5°C/min의 승온 속도로 1250°C까지 승온한 후 이 온도에서 1시간 동안 유지하여 소결시킨 경우에는 균열이나 부풀어오르는 현상이 나타나지 않았고 건전한 소결 시편을 제조할 수 있었고 이를 Fig. 5의 (b), (d), (f)에 나타내었다.

3.2. 물성 측정

온전한 시편을 성형할 수 있었던 500°C에서 각각 1, 2, 3시간동안 열처리한 피치에 대해 400°C에서 12시간 동안 열처리

한 후 1250°C에서 1시간 동안 탄화시킨 시편에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 6과 Table 3에 나타내었다. Table 3에는 Bragg의 식으로부터 반가폭(FWHM)을 측정하고 Scherrer 식을 사용하여 계산한 결정의 평균두께(L_c)를 나타내었다. L_c 값은 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 경우에 가장 큰 204 Å를 나타내었다. Table 2의 용해도 측정 결과에서 볼 수 있듯이 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 QS의 함량은 약 17%이고, 열처리 시간이 증가함에 따라 QS의 함량은 감소하여 500°C에서 3시간 동안 열처리한 피치의 경우에는 약 4%로 감소하였다. 따라서 본 실험에서 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 경우에 QS의 함량이 가장 많아 흑연화성을 나타내는 L_c 값이 가장 크게 나타난 것으로 판단된다. 또한 QS의 함량과 QI의 함량은 반비례 관계로 볼 수 있는데 열처리 시간이 증가함에 따라 QI의 함량은 증가하고 탄화과정 동안 이런 QI 성분들이 메조페이스의 흐름을 방해하여 결정의 성장 및 발달을 억제한 것으로 판단된다.

Fig. 7에 열처리 시간 변화에 따른 밀도 측정 결과를 나타내었는데 L_c 값이 가장 큰 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 경우에 밀도가 가장 우수하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 500°C에서 열처리 시간 변화에 따른 겉보기 밀도(이론 밀도)는 큰 차이가 없지만 gas pycnometer를 이용하여 측정된 상대 밀도는 열처리 시간이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였다. 500°C-1hr 열처리 피치의 경우에 상대밀도는 이론밀도의 72.9%, 500°C-2hr 열처리 피치의 경우에는 71.5%, 500°C-3hr 열처리 피치의 경우에는 59.3%로 열처리 시간이 증가함에 따라 시편의 내부조직은 치밀하지 못하여 기계적 특성을 저하시킬 것으로 판단되었다.

각 열처리 시간에 따른 Shore 경도 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었고, 굽힘 강도 측정 결과를 흑연과 상대 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. Shore 경도 및 굽힘 강도 시험 결과 L_c 값 및 밀도가 가장 높은 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 경우에 가장 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 굽힘 강도 측정 후 각 시편의 파단면에 대한 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 L_c 값 및 밀도가 가장 우수하였던 500°C에서 1시간 동안 열처리한 피치의 경우에 아주 치밀하고 균일한 조직을 나타내고 있지만 열처리 시간이 증가함에 따라 조직이 치밀하지 못하고 국부적으로 조아한 조직이 관찰되었다. 결과적으로 굽힘 강도 시험에서 이런 조아한 조직은 균열 생성 및 균열 전파의 원인으로 작용하여 물성을 저하시킨 것으로 사료된다.

3.3. 마찰마모시험

흑연은 결정 내에서 육각의 판상에서는 공유결합을 하고 층간에는 그보다 결합력이 약한 Van der Waals 결합을 이루어 층밀림의 힘이 작용될 때에는 층간 밀림 현상이 쉽게 일어난다. 이는 mechanical seal이 각종 펌프나 기계들의 이송 장치 등에 부착되어 접동하며 회전할 때 요구되는 가장 중요한 특

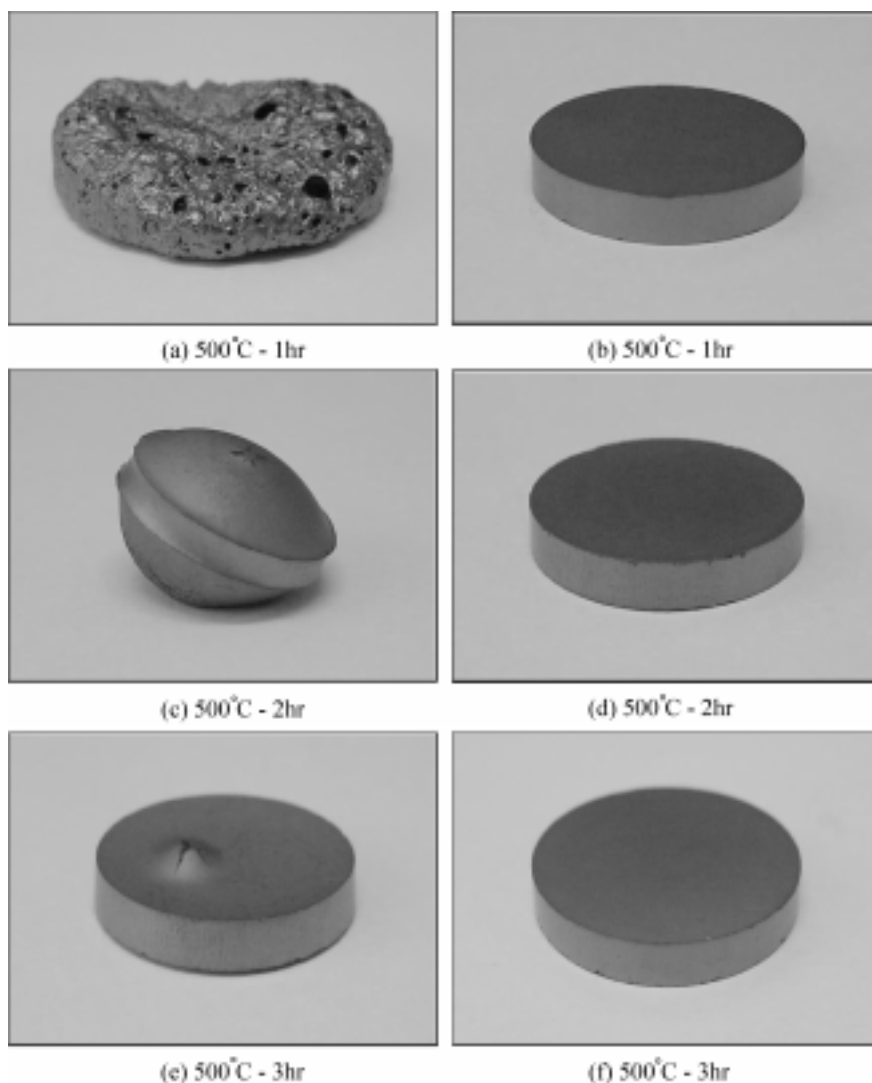


Fig. 5. (a), (c), (e) : Sintered sample at 1250°C for 1hr. (b), (d), (f) : Sintered sample at 1250°C for 1hr after oxidatively stabilized at 400°C for 12hr

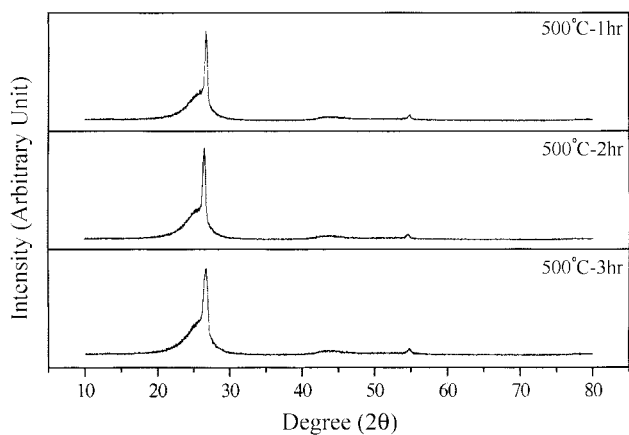


Fig. 6. X-ray (Cu K α) diffraction patterns of the samples oxidatively stabilized at 400°C.

Table 3. X-ray data of the samples oxidatively stabilized at 400°C

	L_c (Å)
500°C-1hr	204
500°C-2hr	163
500°C-3hr	127

성중 하나이다.

본 실험은 상온의 무윤활(dry contact) 상태에서 pin-on-disc type으로 마찰계수 측정시 마모하중은 1 kgf로 일정하게 가하여 행하였다. Fig. 11는 500°C에서 열처리 시간 변화에 따른 마찰계수와 마모거리에 대한 상관관계를 순 흑연(pure graphite)과 수지결합질 씬(resin-bonded seal)과 상대 비교한 결

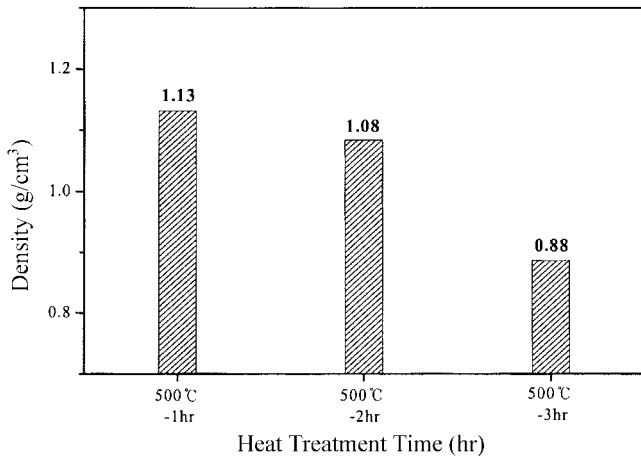


Fig. 7. Density according to heat treatment temperature.

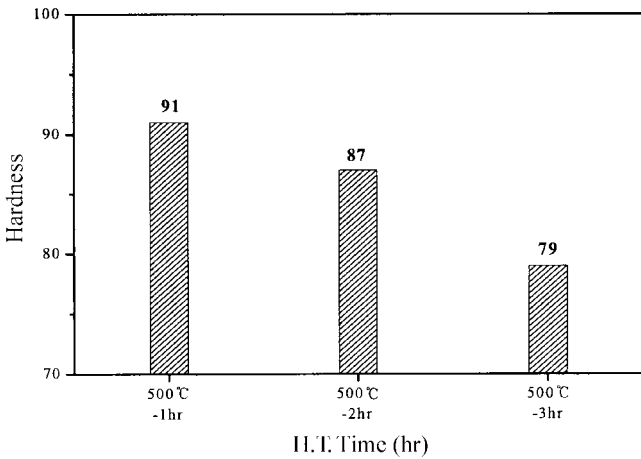


Fig. 8. Shore hardness according to heat treatment temperature.

과이다. 전체적으로 시편은 마모초기에 마찰계수가 증가하다가 점차 안정된 값을 나타내었다. 마모 구간이 길어짐에 따라 500°C에서 2, 3시간 열처리한 핏치 및 순 흑연, 수지결합질 쉘의 경우에는 마찰계수의 증감이 뒤바뀌는 구간이 단계적으로 발생하였다. 이는 마모가 진행됨에 따라 새로운 마모면의 형성에 기인한 것으로 생각된다. 이에 반해 500°C에서 1시간 열처리한 핏치의 경우에는 마모 거리가 증가하여도 마찰계수의 증감이 나타나는 구간 없이 일정하게 증가하는 것으로 보아 마모가 상당히 안정되게 진행됨을 예측할 수 있다.

흑연을 함유하고 있는 시편에 대해서는 약 1 km의 마모구간에서 마찰계수를 측정하고 수지결합질 쉘에 대해서는 약 7 km의 마모구간에서 마찰계수를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 마찰계수의 변화를 보면 흑연을 함유하고 있지 않은 수지결합질 쉘이 마찰계수가 가장 높았고 흑연을 함유하고 있는 시편은 모두 수지결합질 쉘보다 마찰계수가 낮았으며 500°C에서 1시간 열처리한 핏치의 경우에 가장 낮은 0.129의 값을 나타내었다.

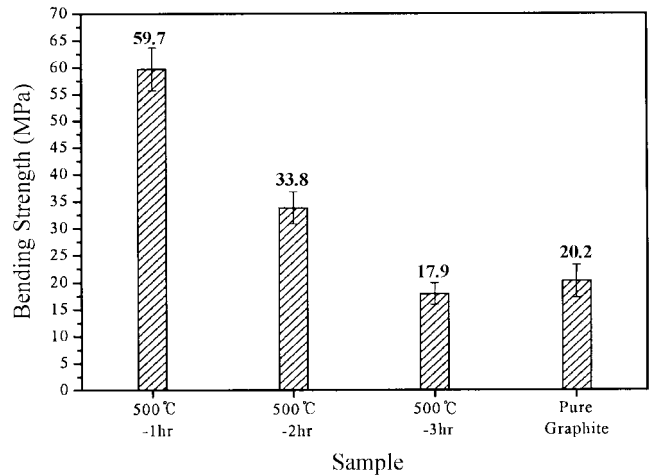


Fig. 9. Bending strength according to heat treatment temperature.

Fig. 13는 마찰마모시험후의 마모면에 대한 SEM 관찰 결과이다. SEM 관찰 결과를 경도 측정결과(Fig. 8) 및 마찰계수 측정결과(Fig. 12)와 연관지어 고려해보면 500°C에서 1시간 동안 열처리한 핏치의 경우에 치밀화가 우수하여 밀도를 높여 경도를 증가시켰고 본 실험에서 우수한 내마모 특성을 나타낸 것으로 여겨진다. 반면에 열처리 시간이 증가함에 따라 미세조직이 치밀하지 못하고 국부적으로 조대한 조직이 나타나 마찰마모시험시 먼저 경도가 낮은 매트릭스부에서 마모가 일어난 후 계속하여 조대한 조직의 탈락이 발생하여 마모면에 grooving 현상이 발생한 것으로 판단된다. 그러나 흑연을 함유하는 시편의 경우에 수지결합질 쉘보다 낮은 마찰계수 값이 나타내는데 이는 grooving 현상으로 생성된 흑연의 마모분(worn debris)도 마찰과정에서 윤활제 역할을 할 수 있기 때문에 마찰계수를 감소시키는데 기여한 것으로 생각된다.

3.4. 내식 시험

500°C에서 열처리 시간 변화에 따른 시편과 흑연, 수지결합질 seal 시편의 내식성을 관찰하기 위하여 시편을 3×4×10 mm(높이×너비×길이) 규격으로 제조하였고 5 M의 NaOH 수용액을 만든 후 각각의 시편을 100시간 동안 담근 후 충분히 건조한 후에 무게 감량을 측정하였고, 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 500°C-1hr, 2hr 열처리 핏치의 경우와 순 흑연의 경우에는 약간의 무게 감소가 나타났고 500°C-3hr 열처리 핏치의 경우와 수지결합질 seal의 경우에 무게가 상당량 증가하였다. 또한 500°C-3hr 열처리 핏치의 경우와 수지결합질 seal의 경우에는 내식 시험후 건조과정에서 흰색의 물질이 표면을 감싸고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 수산화 나트륨과 공기중의 이산화탄소(CO₂)가 반응하여 다음과 같은 반응에 의해 탄산나트륨(Na₂CO₃)을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다.

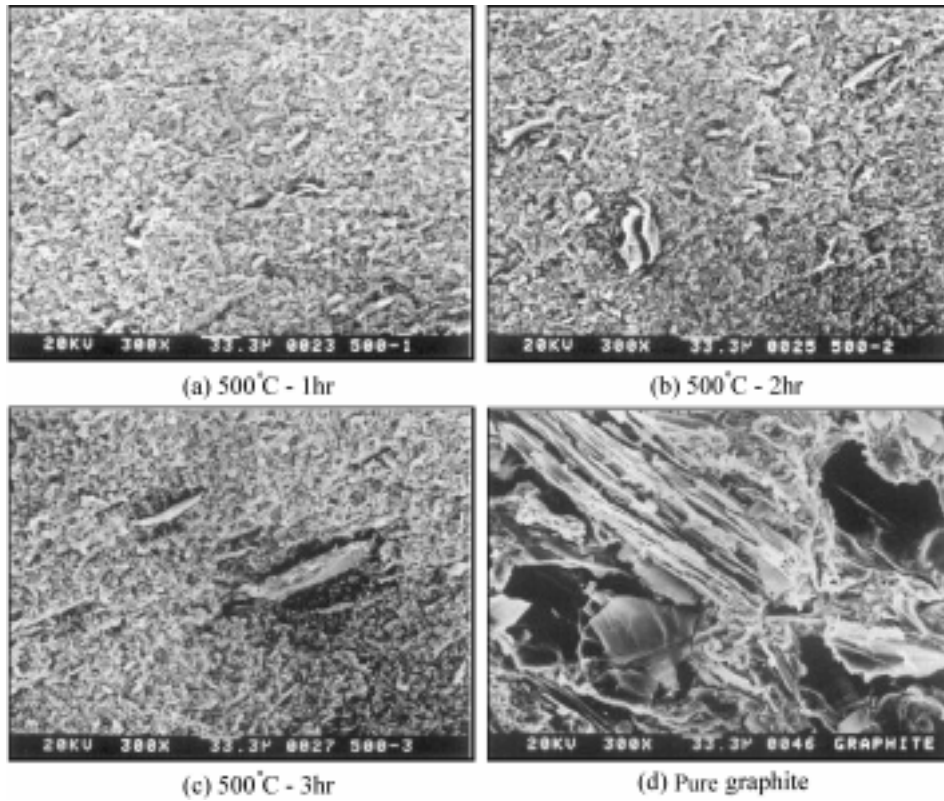


Fig. 10. SEM images for fracture surface after bending strength test.

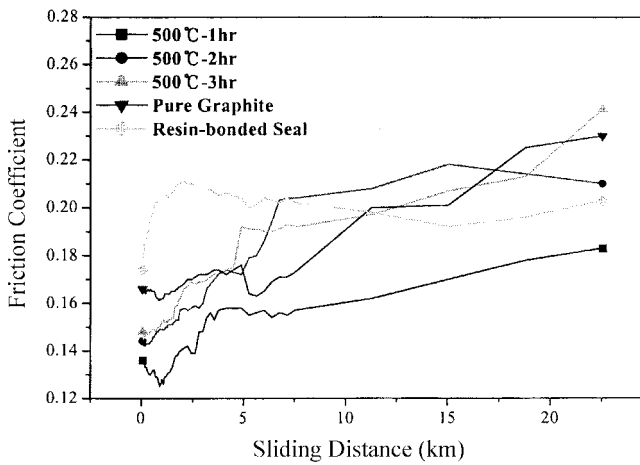
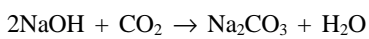


Fig. 11. Variation of friction coefficient during wear test.



시편의 무게 감량을 측정하는 것만으로는 정확한 내식성을 관찰할 수 없어서 내식 시험 후의 시편에 대하여 Shore 경도를 측정하여 내식 시험 전의 경도값에 비해 얼마나 감소하였는지를 측정하였고 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15에서 볼 수 있듯이 전체적으로 내식 시험 후에 경도는 감소

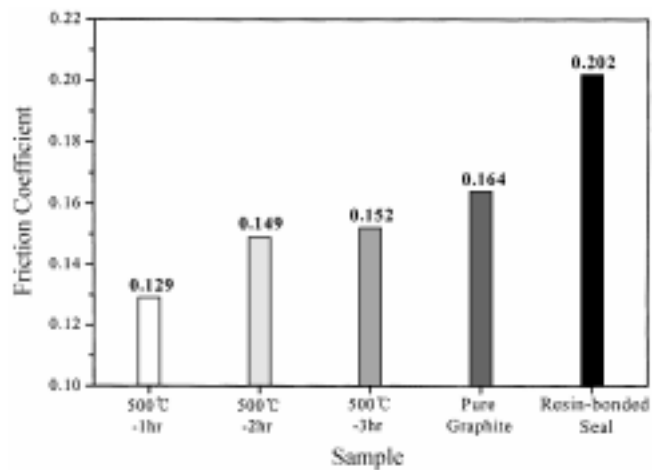


Fig. 12. Friction coefficient according to heat treatment temperature as compared with pure graphite and resin-bonded seal.

하였고 무게 감량 변화 관찰시 무게가 증가한 500°C-3hr 열처리 찻치의 경우와 수지 결합질 seal의 경우에 경도값이 각각 41.1%, 23.14%의 큰 폭으로 감소하였다. 따라서 강한 염기성을 나타내는 NaOH 용액에 대해 흑연을 함유하는 시편이 수지 결합질 seal에 비해 내식성이 우수한 것으로 판단되었다.

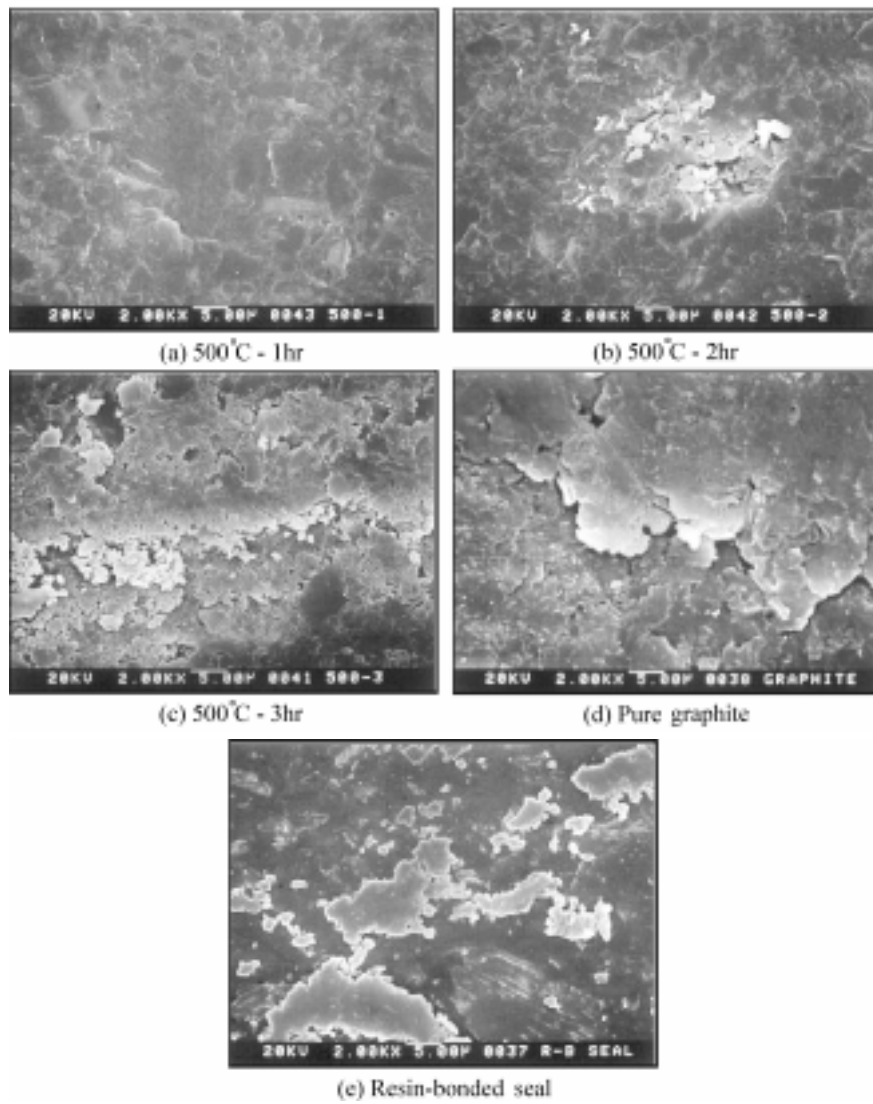


Fig. 13. SEM images of friction surface after wear test.

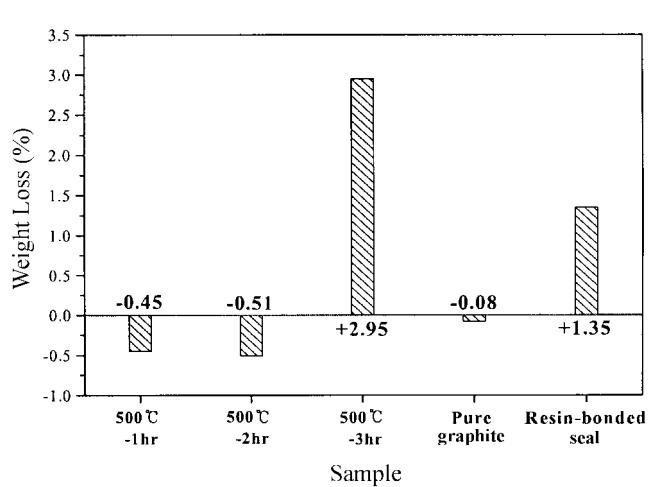


Fig. 14. Weight loss after corrosion test.

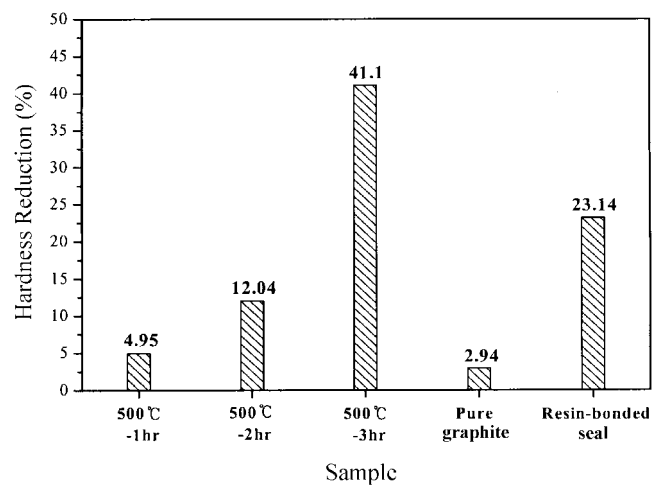


Fig. 15. Fraction of hardness reduction after corrosion test.

4. 결 론

(1) 열처리 핏치의 편광 현미경 관찰에서 열처리 온도가 증가함에 따라 메조페이스의 함량은 증가하였고 600°C-2hr 열처리한 핏치의 경우에 matrix 전반에 걸쳐서 메조페이스가 나타났다.

(2) TGA에 의한 열분석에서 핏치의 열처리 온도 및 시간이 증감함에 따라 연화점이 상승함을 알 수 있었다.

(3) 용해도 측정결과 시편 성형에 적합한 QI 성분의 함량은 약 80~95%로 나타났고 1250°C에서 1시간 동안 소결하기 전에 400°C에서 12시간 동안 안정화를 통해 치밀한 조직의 탄소재를 얻었다.

(4) X-선 회절 분석 결과 500°C에서 1시간 동안 열처리한 핏치의 경우에 결정의 평균 두께가 204 Å이었고 밀도 측정 결과에서도 가장 높은 값을 나타내었다.

(5) 500°C에서 1시간 동안 열처리한 핏치가 기계적 특성이 가장 우수하였다. 기계적 특성은 시편 조직의 치밀화와 연관이 있으며 500°C에서 열처리 시간이 증가함에 따라 미세조직이 치밀하지 못하고 국부적으로 조아한 입자가 나타났다.

(6) 500°C에서 1시간 동안 열처리한 핏치의 경우 치밀한 조직으로 인해 우수한 내마모 특성을 나타내었다.

참고문헌

[1] Rand, B.; Hosty, A. J.; West, S. "Introduction to Carbon

Science", Marsh, H. ed., Butter worths (London) **1989**, 63-85.

[2] Marsh, H.; Menenez, R. "Introduction to Carbon Science", Marsh, H. ed., Butterworths (London) **1989**, 37-51.

[3] Lewis, I. C. *Carbon* **1980**, 20, 219-245.

[4] Chung, H. J.; Chung, Y. J.; Cho, D. W.; Lim, Y. S.; Kim, K. W. "A study on the Condition of Pyrolysis of Coal Tar Pitch to Form the Mesophase as a Matrix Precursor of Carbon/Carbon Composites", *J. Kor. Ceram. Sci.* **1997**, 34(9), 963-968.

[5] Otani, S.; Sanada, Y. "Introduction to Carbonization Engineering", Ohm Co., **1980**, 229.

[6] Chung, H. J.; Lim, Y. S. "Preparation and Characterization of Mesophase Pitches as a Matrix Precursor of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite", *J. Kor. Ceram. Sci.* **1996**, 33(12), 1387-1393.

[7] Lim, Y. S. "Stabilization of Mesophase Pitch for Carbon/Carbon Composites", *J. Kor. Ceram. Sci.* **1997**, 34(8), 817-824.

[8] Kim, H. K.; Lee, S. H.; Kim, Y. H.; Lee, K. H. "The Mechanical and Tribological Properties of Silicon Carbide Bodies", *J. Kor. Ceram. Sci.* **1994**, 31(11), 1307-1314.

[9] Baik, Y. H.; Shin, J. Y.; Kawk, H. S.; Park, Y. K. "Tribological Properties of Reaction-Bonded SiC-Graphite Composites", *J. Kor. Ceram. Sci.* **1996**, 33(5), 479-484.