

Manufacture of High Density Graphite Using Coal Tar Pitch

Kwang Youn Cho,[†] Kyung Ja Kim, Doh Hyung Riu, Kwang Hyun Lim,*
Jung Il Kim,* In Cheol Shin,* Yun Soo Lim,** and Heyok Jong Joo***

Division of Nano Materials Application, KICET, Seoul 153-801, Korea

*Dai Yang Industrial Co., Icheon 467-813, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

***Division of Polymer Science & Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 31, 2006; Accepted November 6, 2006)

석탄계 피치를 이용한 고밀도 흑연 제조

조광연[†] · 김경자 · 류도형 · 임광현* · 김정일* · 신인철* · 임연수** · 주혁종***

요업기술원 나노소재응용본부

*대양산업

**명지대학교 신소재공학과

***충남대학교 고분자공학과

(2006년 7월 31일 접수; 2006년 11월 6일 승인)

ABSTRACT

Graphite has hexagonal closed packing structure with two bonding characteristics; (1) van der waals bonding between c axis, and (2) covalent bonding in the a and b axis. The weak van der waals bonds cause self-lubricant property, and the strong covalent bonds cause excellent electric and thermal conductivity. Furthermore, graphite is chemically very inert because of the material composed of only carbon elements. Thus, graphite is very useful for mechanical sealing materials. However, Graphite have porous microstructure because starting materials of graphite produce many volatile during the manufacturing processes. This causes low density of graphite, which is unsuitable for the mechanical sealing materials. Thus, further impregnation process is generally needed to enhance the graphite density. In this work, high density graphite is prepared with the principle of densification when coke and pitch binder, prepared from thermal treatment of coal tar pitch, become dehydrogenation during graphitization or carbonization.

Key words : Graphite, Mechanical seal, Densification, Cokes, Pitch binder

1. 서 론

흑연재료는 구성원소가 탄소 단일원소로 되어 있어 화학적으로 매우 안정되어 있어 내부식성이 우수하다. 흑연은 c축 방향으로는 van der waals 결합, a,b축 방향으로는 공유결합력을 하고 있는 육방향족 망면이 겹쳐진 이방성 구조이다. 결합력이 약한 c축 방향으로 쉽게 미끄러져 자기윤활성을 있어 기계용 부품으로 활용되고 있다. 또한 결합력이 a,b축 방향으로 전기전도도와 열전도도가 높다. 이러한 흑연재료의 독특한 특성으로 인해 기계구조용 재료로 광범위하게 사용되고 있다. 특히, 자기 윤활성 및 화학적 내구성, 우수한 열전도도와 가공성으로 미케니칼 씰로 매우 적합한 재료이다. 미케니칼 씰용 흑연은 밀도가 높아

기밀성을 유지할 수 있어야 한다. 하지만 흑연재는 휘발분이 거의 없는 코크스와 유동성이 있는 피치바인더를 일정 비율로 혼합하여 성형한 후 탄화와 흑연화를 거쳐 제조하게 되는데 피치와 코크스 자체의 휘발분으로 인해 상당량의 기공이 조직내에 발생하여 기밀성 유지가 어렵다.¹⁾ 고밀도 흑연재 제조를 위해서는 기공을 채우는 피치함침공정을 수회반복하여 실시해야 한다. 흑연의 조직상태와 밀도는 사용되는 코크스원료의 특성에 따라 매우 민감하게 영향을 받는다. 피치를 불활성분위기에서 500°C 이상으로 열처리하면 배향성을 띤 무정형 구조를 갖는 코크스가 제조되는데²⁾ 탄소수율을 높이고 좀더 발달된 배향성을 갖도록 500°C 이상에서 휘발분이 거의 없도록 제어를 한다.³⁾ 하지만 이렇게 제조된 코크스는 탄화와 흑연화 열처리시 중축합반응이 일어나기 어려워 치밀화가 되지 않는다. 방향족화합물인 피치가 흑연결정으로 발달하기 위해서는 탄화수소화합물의 분해와 열중축합반응, 분자구조의 재배열이 진행이 되어야 한다. 열처리과정 동안 일어나는 탄화

[†]Corresponding author : Kwang Youn Cho

E-mail : kycho@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-7769

거동은 아직 완벽하게 규명되지는 않았으나 최근에는 방향족 모델 화합물의 탄화기구가 점차적으로 밝혀지고 있다.

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 bifluorene의 경우처럼 불안정한 5각 고리화합물이 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.⁴⁾ 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 흑연 결정 구조를 형성하게 된다.

본 연구에서는 석탄계 피치를 500°C 부근에서 열처리하여 탄화수소화합물 함량이 제어된 코크스를 제조하였다. 일정비율의 코크스와 바인더의 혼합분말을 CIP 성형 후, 불활성분위기에서 1100°C와 2200°C로 가열하여 흑연 재를 제조하였다. 제조된 코크스와 바인더는 열중량분석(TG), FT-IR 관찰을 통해 휘발분 대부분이 탄화수소화합물임을 확인하였다. 1100°C 탄화 후에 탄소재에 소량의 탄화수소화합물이 존재함을 확인하였고 이들 코크스의 탄화수소화합물의 함량이 열처리시 치밀화거동이 미치는 영향을 밀도, 수축률, 쇼아경도, 마찰계수, 마찰표면을 관찰함으로써 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 등방성흑연 제조

등방성 흑연의 충전제인 코크스와 바인더는 휘발분이

적고 열유동 특성이 뛰어난 동양제철화학(주)의 석탄계 피치를 사용하여 제조하였다. 석탄계 피치의 특성은 Table 1에 나타내었다.

석탄계 피치를 SUS 용기에 담아 Fig. 1에서 보여주는 구조의 반응기 내에 장입하여 열처리하였다. 충전제인 코크스는 5°C/min의 승온속도로 490, 500°C에서 각각 60분동안 유지하여 제조하였다. 이때, 열처리 동안 휘발분의 효과적인 배출과 균일한 중축합반응을 유도하기 위해 80 rpm으로 저어주었다. 바인더 제조는 중축합반응이 일어나지 않아 분자량이 커지지 않는 240°C에서 5시간 유지하여 제조하였다. 이때 승온속도는 5°C/min이었고 80 rpm으로 저어주었다. 열처리 장치는 PID 온도 조절기(SCR unit)를 이용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 제어하였다. 열처리동안 피치가 공기와 반응하여 산화되지 않도록 질소가스를 주입하여 불활성 분위기를 유지하였다. 열처리된 피치는 250 rpm의 속도로 12시간 이상 습식분말을 행하여 325 mesh(<44 μm)이하의 입도를 갖는 분말만 채취하였다. 시편성형은 코크스와 바인더를 혼합한 분말 일정량을 정량한 후 0.1 kg/mm² 성형압력으로 지름 110 mm의 원형시편을 제작한 후 CIP에 넣고 2000 bar로 최종적으로 성형하였다.^{5,6)} 성형된 시편은 아르곤분위기하에서 1°C/min로 승온한 후 1100°C에서 2시간 유지하여 탄화하였다. 탄화한 시편은 아르곤분위기하 5°C/min으로 2200°C에서 1시간 유지하여 탄화하였다.

2.2. 물성분석

열처리 온도 및 시간을 달리하여 제조한 코크스와 바인

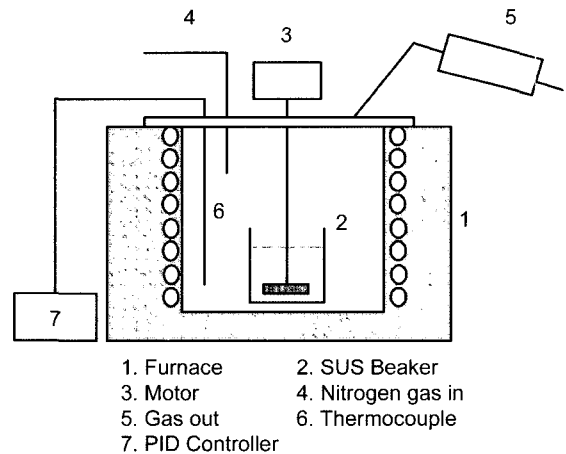


Fig. 1. Schematic diagram of coal tar pitch heat treatment reactor.

Table 1. Properties of Coal Tar Pitch

	Solubility (%)		S. P. (°C)	Coking value (%)	Specific gravity (g/cm ³)
	BI	TI			
Coal tar Pitch	10-15	30-35	100-120	50	1.2

BI : Benzene Insoluble

TI : Toluene Insoluble

S. P. : Softening Point

더의 열적 안정성을 비교하고, 화학적 구조에 대한 간접적인 자료를 얻기 위해 열중량분석을 행하였고 사용한 기기는 스위스 Mettler사의 TGA/SDTA851 Thermal Analysis System이다. 분석에 사용된 시료의 양은 약 7 mg이었고, 아르곤 분위기에서 25°C부터 1200°C까지 10°C/min의 속도로 승온하였다. 탄화 및 흑연화하여 제조된 시편의 마찰마모 특성을 관찰하기 위해 pin-on-disc type의 마찰마모시험을 행하였다. 마찰마모시험시 시편에 수직하중이 주어지도록 하였으며, 상대재는 지름 200 mm, 경도 85의 S45C steel disc를 사용하였다. 마찰마모 시편은 400번과 1200번 연마포로 연마하였고 시편의 끝부분은 상대재와 일정하게 마모가 일어나도록 등글게 연마하였다. 마찰계수는 600 rpm으로 회전하는 steel disc 위에 무윤활(dry contact) 상태로 시편을 올려놓고 그 위에 1~5 kg의 하중을 주었을 때 시편에 걸리는 힘을 측정하여 계산하였다. 마찰 후 표면상태는 미국 OLYMPUS사 OLYMPUS BX51 Optical microscope를 사용하여 관찰하였다. 충전제 cokes 및 바인더 피치에 따른 탄화 후 메칠렌기, 메칠기, 카보닐기 등 기능기 변화를 관찰을 위해 Fourier-transform IR spectroscopy (Midac, M2000)를 이용하여 IR스펙트럼을 얻었다.⁷⁾ 탄화 및 흑연화 후 시편의 쇼아경도는 일본 SATO사의 Shore Hardness Tester를 사용하였으며 측정시 시편의 각 면에 대하여 3회씩 측정한 후 그 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리를 통해 제조된 코크스와 바인더 피치의 열중량 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 휘발분량이 줄어들고 있다. 특히 510°C에서 열처리된 코크스는 1100°C부근에서 휘발분량이 0.7 wt%로 탄화수율을

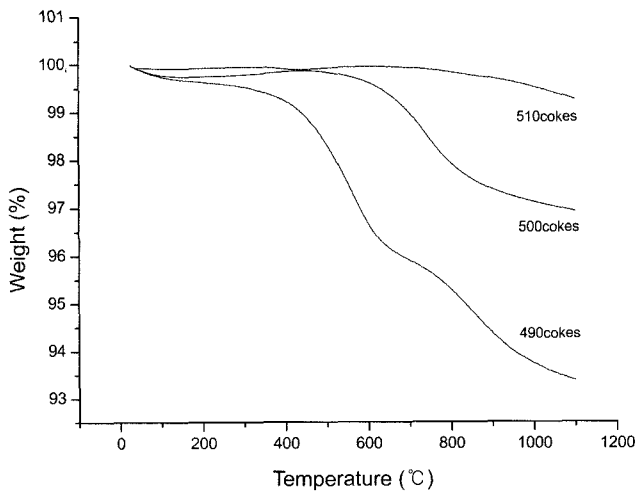


Fig. 2. Thermal gravimetry of cokes as a function of temperature.

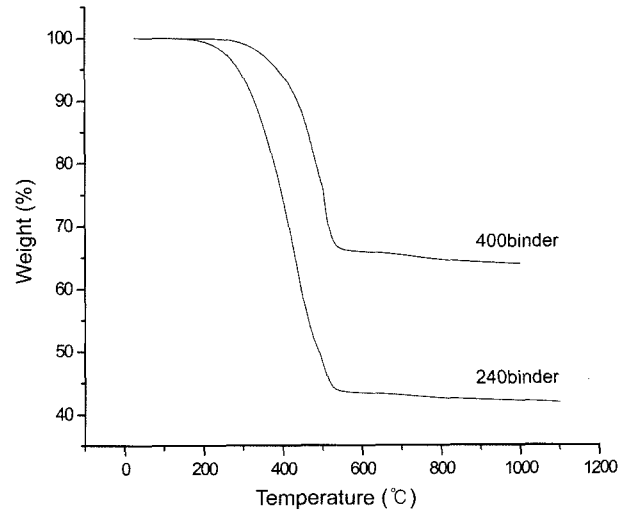


Fig. 3. Thermal gravimetry of pitch binder as a function of temperature.

이 99.3%에 이르렀다. 석탄계 피치는 열처리과정을 통해 저분자량, 탄화수소화합물 등의 배출과 중축합반응이 진행이 되어 배향성이 발달한 무정형의 탄소 전구체인 코크스가 된다. 490°C, 500°C에서 열처리한 코크스의 경우 휘발분량이 각각 6.8 wt%, 3.1 wt%를 나타내고 있다. 코크스의 무게감량이 대략 300~600°C와 600°C이상에서 변곡점을 나타내며 진행되고 있다. 휘발분은 방향족화합물 내의 자유 라디칼이거나 6각 고리의 한 축을 담당하는 탄화수소화합물이다. 첫 번째 무게변화에서 상대적으로 낮은 결합력을 가지고 있는 자유라디칼로 존재하는 탄화수소화합물로 판단되고 두 번째 무게변화는 방향족화합물 내의 6각 고리의 한축이거나 연결부위에 존재하여 상대적으로 결합력이 강한 탄화수소화합물로 판단된다. 석탄계 피치를 열처리하여 제조한 바인더의 열중량변화를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리조건 240°C 1시간 유지 코크스는 휘발된 가스량이 58.2 wt%로 탄화수율은 41.8%이고 열처리조건 400°C 1시간 유지 코크스는 휘발된 가스량이 36.1 wt%로 탄화수율이 63.9%이었다. 무게감량은 200°C 부근에서 시작되어 400~500°C에서 무게감량이 급격하게 진행이 되었다. 흑연제조시 바인더는 충전제인 코크스의 성형성 및 결합력 증진을 담당하고 있다. 따라서 피치는 열유동성이 좋고 충전제인 코크스와의 호환성이 좋도록 낮은 온도에서 열처리하여 분자량을 낮게 조절해야 한다.

Table 1은 혼합분말을 이용하여 제조한 시험편의 각 공정별 밀도, 수축률, 쇼아경도값을 나타내었다. 240°C에서 열처리한 binder와 490, 500, 510°C에서 열처리한 코크스의 혼합물 성형밀도는 510°C에서 열처리한 코크스의 성형밀도가 가장 높았고 490°C에서 열처리한 코크스가 성형밀도가 가장 낮았다. 이는 열처리 온도가 높은 코크스는 휘발분량이 작고 탄소수율이 높아 코크스 자체의 밀

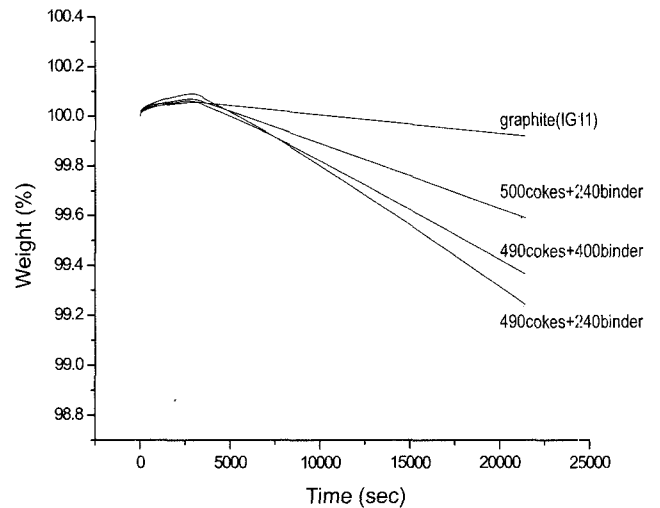
Table 2. Mechanical Properties of Samples

Sample	Forming		Carbonization		Graphitization		
	Density (g/cm ³)	Density (g/cm ³)	Shrinkage (%)	Shore hardness	Density (g/cm ³)	Density (%)	Shore hardness
510cokes+240binder	1.36	1.18	0	53	1.15	-	51
500cokes+240binder	1.31	1.51	10.3	105	1.63	3.3	100
490cokes+240binder	1.30	1.56	12.4	110	1.75	4.4	102
490cokes+400binder	1.31	1.54	11.8	105	1.74	4.3	95

도가 높기 때문에 성형밀도가 높은 것으로 판단된다. 탄화 후 밀도는 성형후 밀도값과 비교해서 500°C와 490°C에서 열처리한 코크스를 사용한 시편의 밀도가 높아졌다. 반면 510°C에서 열처리한 코크스를 활용한 시편은 밀도값이 오히려 감소했다. 그리고 수축률은 밀도값이 컸던 490°C에서 열처리한 코크스를 사용한 시편이 컸다. 일반적으로 탄화는 탄화수소화합물의 분해를 통한 재배열이 수반된 열중합과 축합반응이 일어나 결정이 성장하는 일종의 고분자화라 할 수 있다. 따라서 휘발분량이 많은 코크스가 탄화과정에서 열중축합반응이 활발히 일어나 치밀화가 이루어진 것으로 판단된다. 쇼아경도값도 휘발분량이 많은 490°C 열처리 코크스를 사용한 시편이 110으로 가장 높게 나타나 열중축합반응이 활발히 일어나 결합력이 증대되었음을 간접적으로 알 수 있다. 반면 510°C에서 열처리한 코크스는 휘발분량이 가장 적어 탄화과정에서 탄화수소화합물의 분해에 의한 열중축합반응이 일어나지 않아 치밀화가 되지 않은 것으로 판단된다. 오히려 바인더의 휘발분으로 인해 밀도값이 감소하였다. 흑연화 후 시편의 밀도값은 더욱 증가하였고 490°C에서 열처리한 시편은 1.75 g/cm³으로 가장 높게 나타났다. 이는 탄화 후에도 6각 고리 내에 단단한 결합으로 남아 있는 탄화수소화합물이 흑연화과정을 거치면서 분해되어 흑연화과정에서 일어나는 평면상의 방향족 구름간의 결합을 촉진시킨 것으로 판단된다. 쇼아경도는 탄화 후 보다 오히려 감소하였다. 이는 평면상의 방향족 구름이 흑연결정으로 입체적인 중축합이 진행되면서 입자화되면서 쇼아경도가 낮아진 것으로 판단된다.

400°C에서 열처리한 바인더를 사용한 시편은 240°C에서 열처리한 바인더에 비해 탄화수율이 22% 높아 밀도값을 향상시킬 것으로 예상하였으나 성형밀도만이 약간 상승하거나 비슷했고 탄화 후와 흑연화 후 밀도값과 쇼아경도값은 오히려 상대적으로 낮아졌다. 이는 바인더의 역할이 성형성을 향상시키고 충전제인 코크스간의 결합력을 증진시키는 역할을 담당하는 것으로 상대적으로 높은 온도에서 열처리한 바인더는 열유동성이 떨어져 탄화과정에서 치밀화가 용이치 않은 것으로 판단된다.

Fig. 4는 탄화 후 시편을 아르곤 분위기에서 5시간 유지하여 열중량변화를 나타낸 그래프이다. 2500°C 이상에

**Fig. 4.** Thermal gravimetry of samples as a function of cokes (600°C, Ar, 5 h).

서 흑연화한 일본 도요탄소사의 흑연(IG11)의 경우 무게감량이 거의 일어나지 않았지만 열처리온도가 상대적으로 낮은 코크스와 바인더를 사용한 시편의 무게감소가 컸고 열처리온도가 높은 코크스를 사용한 시편의 무게감소가 작았다. 그리고 400°C에서 열처리하여 휘발분량이 상대적으로 적은 바인더를 사용한 시편이 240°C에서 열처리한 바인더 보다 열중량감소가 작았다. 코크스의 열중량 분석결과에서 보았듯이 탄화수소화합물 분해는 2개의 온도영역에서 나타나는데 600°C 이상에서 일어나는 휘발분은 방향족화합물의 6각 고리 내에 단단히 결합된 탄화수소화합물이 분해되는 것으로 1100°C의 탄화과정을 거쳐도 전량이 분해되지 않고 소량이 남게 되는 것이다. Fig. 5는 탄화 후 시편의 FT-IR 그래프이다. 도요탄소사의 흑연(IG11)을 제외하고 2870~3020 cm⁻¹에서 -CH₃, =CH₂, =CH- 밴드가 나타났고 1400~1440 cm⁻¹에서 -CH₂-CO, -CH₂-N 밴드가 나타났다. 490°C 열처리 코크스를 사용한 시편의 밴드 피크가 선명하게 나타났고 500°C 열처리 코크스의 밴드 피크는 약하게 나타났다. 이는 Fig. 4에 나타난 열중량 그래프와 같은 결과로 1100°C의 탄화온도 후에도 시편에 탄화수소화합물이 남아 있다는 증거이다. 그리고 이들은 2000°C 이상의 흑연화를 거치면서 분해가 되고 분해

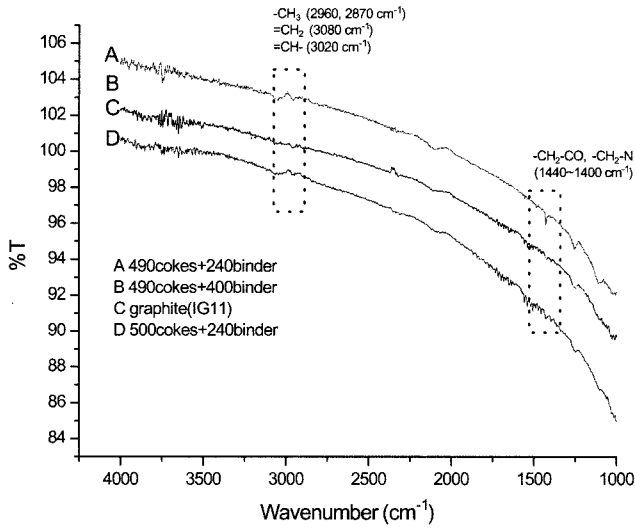


Fig. 5. FT-IR of samples as a function of cokes.

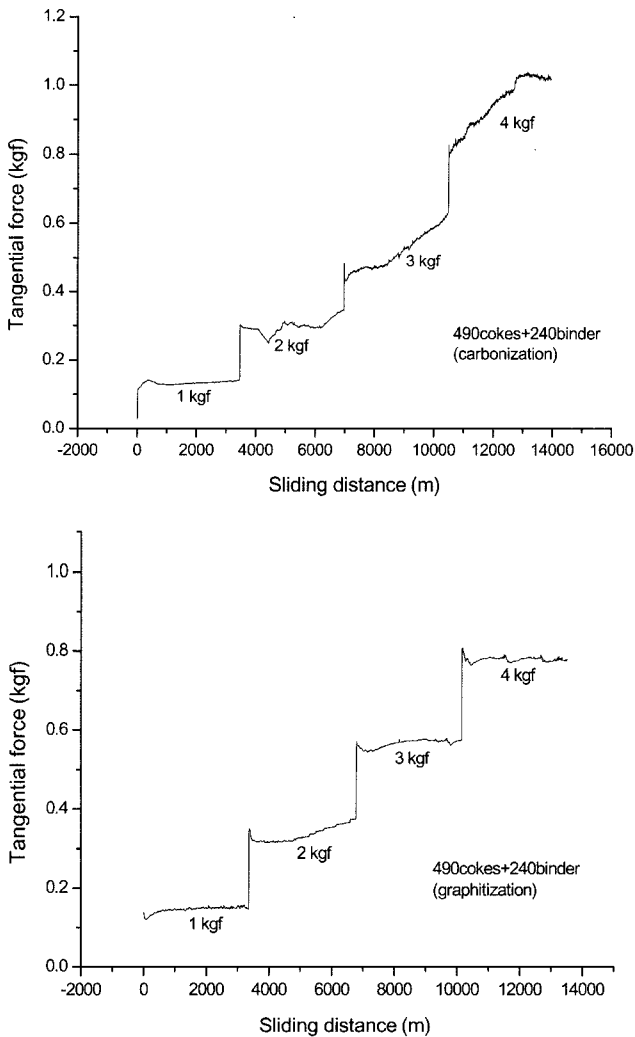


Fig. 6. Friction coefficient of sample as a function of sliding distance.

과정시 방향족화합물간의 중축합반응을 촉진하여 치밀한 조직을 갖는 흑연결정을 갖도록 한다.

Fig. 6은 490°C에서 열처리한 코크스와 240°C에서 열처리한 바인더를 사용하여 제조한 탄소재와 흑연재의 이동 거리에 따른 하중별 마찰계수를 나타내었다. 탄화 후 시편의 마찰계수는 마모가 증가함에 따라 마찰계수가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 하중이 증가할수록 마찰계수의 증가가 더욱 확연하게 나타났다. 흑연화 후 시편의 마찰계수는 낮고 안정적인 마찰거동을 보이고 있다. 하중이 증가하여도 마찰계수의 증가 없이 안정적인 마찰거동을 보이고 있다. 탄화 후 시편은 무정형으로 흑연결정이 발달하지 않아 자기 윤회성을 나타내지 않아 마찰계수가 높고 불안정하다. 반면, 흑연화 후 시편은 육각판상이 겹쳐진 흑연결정이 발달하여 a,b면으로 미끄러지기 쉬운 자기 윤회성을 띠게 된다. 따라서 마찰이 시작되면 낮은 마찰계수를 나타내고 하중이 증가하여도 안정적인 마찰거동을 보이고 있다. Fig. 7은 각 시편의 연마 후 표

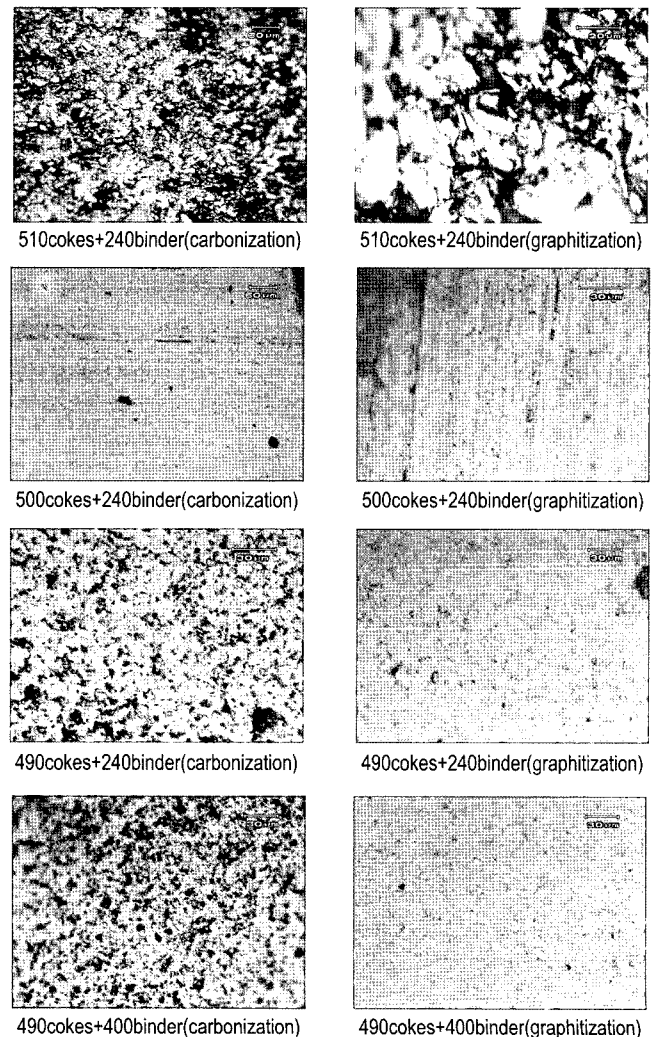


Fig. 7. Optical microscope of sample after wear test.

면의 광학현미경 사진이다. 탄화 후 연마표면에서 열처리 온도 510°C인 코크스를 사용한 시편은 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 전혀 이루어지지 않아 충전제인 코크스가 분리되어 있음을 볼 수 있다. 500°C로 열처리한 코크스를 사용한 시편은 탄화 후 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 이루어져 있음을 볼 수 있다. 490°C에서 열처리한 코크스를 사용한 시편은 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 이루어지기는 했으나 상당량의 미세한 기공들이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 이는 코크스가 포함하고 있는 휘발분량의 차이에 기인한 것으로 탄화과정에서 이들 탄화수소화합물이 분해와 중축합반응이 진행되면서 휘발분이 조직 내에 기공으로 자리 잡기 때문으로 판단된다. 그리고 탄수소율이 다른 240°C 열처리 바인더와 400°C 열처리 바인더로 인한 조직 내 기공형성 차이는 크지 않았다. 따라서 바인더에 포함된 탄화수소화합물은 중축합 촉진에 기여 바가 코크스 내에 존재하는 탄화수소화합물 보다 크지 않았다. 따라서 바인더의 역할은 조직의 치밀화 보다는 균일한 성형에 기여하는 것으로 판단된다. 흑연화 후, 510°C에서 열처리한 코크스를 사용한 시편은 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 탄화 후 상태보다 나아지지 않았다. 500, 490°C에서 열처리한 코크스를 사용한 시편은 조직 내에 기공이 상당량 사라졌다. 이는 탄화 후 시편에 존재하는 탄화수소화합물이 흑연화과정에서 중축합반응을 촉진하면서 조직이 치밀화된 것으로 판단된다. 또한 열처리 온도가 다른 바인더간의 미세조직에서 차이가 그리 크지 않아 흑연화과정에서 조직의 치밀화에 기여하는 것은 코크스의 탄화수소화합물인 것으로 판단된다.

4. 결 론

열처리 온도가 증가할수록 코크스의 휘발분량이 줄었고 열처리 온도 510°C인 코크스는 휘발분량이 0.7 wt%로 탄화수율이 99.3%에 이르렀다. 490°C, 500°C에서 열처리한 코크스의 경우 휘발분량이 각각 6.8 wt%, 3.1 wt%를 나타내고 있다. 코크스의 무게감량이 대략 300~600°C와 600°C이상에서 변곡점을 나타내며 진행되고 있다.

탄화 및 흑연화 후 열처리 온도가 낮은 코크스를 사용한 시편의 밀도가 더 높아졌다. 반면 열처리 온도가 높아 휘발분을 거의 포함하지 않은 코크스를 사용한 시편은 밀도값이 오히려 감소했다. 그리고 수축률도 열처리 온도가 낮은 시편이 컸다. 따라서 휘발분량이 많은 코크스가 탄화과정에서 열중축합반응이 활발히 일어나 치밀화가 이루어졌고 열처리 온도가 높아 휘발분량이 거의 없었던 코크스는 탄화과정에서 열중축합반응이 일어나지 않아 치밀화가 이루어지지 않은 것으로 판단된다.

탄화 후 시편의 열중량에서 열처리 온도가 상대적으로

낮은 코크스와 바인더를 사용한 시편의 무게감소가 컸고 열처리 온도가 높은 코크스를 사용한 시편의 무게감소가 작았다. 그리고 휘발분량이 상대적으로 적은 바인더를 사용한 시편이 휘발분량이 많은 바인더 보다 열중량감소가 작았다. 이는 출발원료인 코크스와 바인더의 휘발분량 합과 일치하는 것으로 탄화 후에도 출발원료의 휘발분량과 비례하여 시편내에 남아 있다는 것을 관찰하였다.

탄화 후 시편에서 2870~3020 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $=\text{CH}$ -밴드와 1400~1440 cm^{-1} 의 $-\text{CH}_2\text{-CO}$, $-\text{CH}_2\text{-N}$ 밴드가 나타났다. 이는 코크스와 바인더의 휘발분은 탄화수소화합물이라는 것을 나타내며 탄화 온도 후에도 시편에 탄화수소화합물이 남아 있다는 증거이다.

탄화 후 시편의 마찰계수는 마모가 증가함에 따라 마찰계수가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 하중이 증가할수록 마찰계수 증가가 더욱 확연하게 나타났다. 흑연화 후 시편의 마찰계수는 낮고 안정적인 마찰거동을 보이고 있다. 하중이 증가하여도 마찰계수의 증가 없이 안정적인 마찰거동을 보이고 있다.

탄화 후 연마표면에서 열처리 온도가 높아 휘발분량이 거의 없었던 코크스를 사용한 시편은 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 전혀 이루어지지 않아 충전제인 코크스가 분리되었고 휘발분량을 일정량 포함한 코크스를 사용한 시편은 탄화 후 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 이루어져 있음을 볼 수 있다.

휘발분량이 가장 많은 코크스를 사용한 시편은 코크스와 바인더, 코크스와 코크스간의 결합이 이루어 지기는 했으나 코크스가 포함하고 있는 휘발분에 의해 미세한 기공들이 발생하였다. 그리고 바인더 차이에 의한 조직 내 기공발생 정도에는 차이가 크지 않았다. 흑연화 후, 일정량의 휘발분이 포함된 코크스를 사용한 시편은 조직 내에 기공이 상당량 사라졌다. 이는 탄화 후 시편에 존재하는 탄화수소화합물이 흑연화과정에서 중축합반응을 촉진하면서 조직이 치밀화된 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. H. J. Chung and Y. S. Lim, "Preparation of Characterization of Mesophase Pitches as a Matrix Precursor of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [12] 1387-93 (1996).
2. P. D. Matzinos, J. W. Patrick, and A. Walker, "Coal Tar Pitch as a Matrix Precursor of 2D C/C Composites," *Carbon*, **34** [5] 639-44 (1996).
3. H. J. Jung, Y. J. Chung, D. W. Cho, Y. S. Lim, and K. W. Kim, "A Study on the Condition of Pyrolysis of Coal Tar Pitch to Form the Mesophase as a Matrix Precursor Carbon/Carbon Composites(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [9] 963-68 (1997).
4. Y. S. Lim, H. S. Kim, Y. J. Chung, M. S. Kim, and J. H.

- Kim, "Fabrication of Glassy Carbon from Furan Resin(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 643-47 (2001).
5. S. W. Lee, K. W. Park, and J. K. Oh, "Preparation of Isotropic Carbon with High Density(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [11] 908-16 (1991).
6. H. J. Joo, D. M. Choi, and I. S. Oh, "Fabrication and Characteristics of CFRC Fabricated with Carbon Fiber and Coal Tar Pitch Matrix," *J. Kor. Mater. Res.*, **4** [2] 194-205 (1994).
7. K. Christ and K. J. Huttinger, "Carbon-Fiber Reinforced Carbon Composites Fabricated with Meso-Phase Pitch," *Carbon*, **31** [5] 731-50 (1993).