

전기로용 인조흑연 전극봉 제조기술

박 양 덕

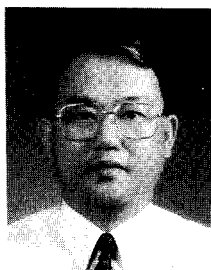
1. 서 론

탄소재료는 20세기의 근대공업에 있어서 대단히 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라, 기간산업 및 핵심 첨단산업에 있어 필수불가결의 소재로서 자리하고 있다. 이러한 탄소재료는 사용목적에 따라 다양한 품종 및 형태의 제품이 개발되었으며 특히, 최근 약 30년간의 비약적인 연구개발 노력에 의하여 다른 재료로서 대체할 수 없는 독보적인 영역 확보가 가능하게 되었다. 따라서, 1980년대 초에 들어서는 생산되는 탄소제품이 연간 약 130~150만톤으로, 그 중에 60~70만톤을 전기로용 인조흑연 전극봉이 차지하였으며, 1995년에는 전극봉수요의 감소가 주장되어지고 있는 가운데에서도 인조흑연전극봉의 수요는 매년 수% 이상씩 증가하는 추세를 나타냄으로서 이미 100만톤을 상회하고 있다.

탄소재료공업에 있어서의 기술적인 문제는 탄소재료를 제조하기 위하여 사용되는 관련기술을 포함하여 대부분의 기술들이 예전부터 사용되어 오던 기술과 동떨어져서 갑작스럽게 개발되어지거나 사용되어지는 것은 없다. 다시 말해서, 현재 알려진 기술은 이미 오래 전부터 이들 기술의 개발이나 사용 등에 대한 필요성이 대두되어 왔거나, 또는 역사적인 요구에 의하여 태어나게 된다고 할 수 있다. 이러한 배경은 탄소재료에 관한 모든 기술들이 오랜 경험과 실적에 의하여 관리되어 왔으며, 탄소재료의 제조기술 또는 이용기술까지도 이론적인 논리만으로 해결되거나 개발될 수 없다는 것을 의미한다. 따라서, 탄소재료공업분야를 블랙박스라고 부르고 있으며 탄소재료의 제조기술을 "Technology"가 아닌 "Art"로 부르고 있는 이유도 여기에 있다. 공업발전을 위하여는 그와 관련된 주변 기술들의 발전이 동시에 이루어져야 하며, 표면적으

로 볼 때 서로 별개로 보이는 몇몇 과학기술들도 상호 보완관계를 유지함으로써 새로운 분야의 개척이 가능한 것이다. 특히, 최근의 연구개발 동향에서 나타나는 바와 같이 국한된 범위 또는 한정된 내용에 관한 학술활동이 이루어질 경우에는 더욱이, 관련분야의 과학기술을 전체적으로 전망해 볼 수 있는 능력배양이 필요하다고 하겠다.

탄소재료의 사용기원을 살펴보면, 산업혁명 이전에는 목탄, 석탄, 천연흑연 등과 같이 자연상태에서 얻어진 탄소질 재료를 대부분 입수된 형태 그대로 사용되어 왔으므로 탄소공업이라는 분야는 존재하지 않았으며, 탄소재료의 전형적인 특징 중의 하나인 전도성 등의 이용은 전혀 이루어지지 않았다. 그러나, 18세기 후반에 마찰전기의 발견으로 전기의 발명 및 전지의 발명이 이루어짐으로서, 전기적 프로세스의 개발과 밀접한 관계를 가진 탄소재료의 응용개발 확대가 이루어지게 되었을 뿐만 아니라, 이때부터 19세기에 걸쳐서 물리적, 화학적으로 근대과학의 기술체계가 완성된 시기이기도 하다. 1792년에 A. Volta가 전지실험에서 금속 대신으로 목탄을 사용할 수 있다는 것을 발견하였으며, 1800년경에는 H. Davy가 불타전지를 이용하여 아크용 등의 전극을 개발한 것은 아



박양덕

1979 동국대학교 공과대학 화학공학과
1980~ 일본 문부성 초청 연구원
1981 (Gunma University)
1983 일본 Gunma University
대학원(합성화학:공학석사)
1986 일본 Kyushu University
대학원(분자공학:공학박사)
1986~ 일본 Kyushu University
1987 생산기술연구소 연구원
1988~ (재)포항산업과학연구원
현재 탄소재료연구팀장

Production Technology of Artificial Graphite Electrodes for Arc Furnace

포항산업과학연구원 탄소재료연구팀장(Yang-duk Park, General Manager, Carbon Materials Research Team, Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST), P. O. Box 135, San 32, Hyoja-dong, Nam-ku, Pohang, Kyungbuk 790-330, Korea)

주 유명한 일이다. 따라서, 1830년에는 불타전지의 구리 전극이 탄소 전극으로 대체되게 되었으며, 1841년에는 R. Bunsen이 그로브전지의 백금 전극을 탄소 전극으로 대체하는데 성공하였으며 그의 논문에는 탄소 전극의 제조법을 상세히 기술하였다. Bunsen이 발표한 논문에는 현재의 탄소재료 제조프로세스의 기초가 되는 많은 내용이 포함되어 있으며, 그 내용을 살펴보면,

- 1) 원료로부터 휘발분을 제거하기 위한 假燒,
 - 2) 원료의 분쇄와 입도조절을 위한 분급,
 - 3) 후소성공정에서의 균열발생 방지를 위한 적절한 점결재 혼합 비율의 결정,
 - 4) 충전재를 이용한 산화방지 및 승온속도 조절,
 - 5) 기공율을 감소시키기 위한 함침 및 2차소성,
 - 6) File 및 연마에 의한 정밀가공,
 - 7) 액체 침투방지를 위한 왁스함침
- 등의 내용을 포함하고 있다.

전지용 탄소 전극 제조를 목적으로 1855년에 독일에 세워진 Conradty사는 세계 최초의 탄소재료 공장이라고 할 수 있으며, 탄소재료의 생산에 있어서 세계 최대의 생산국으로 발전한 일본의 경우도 1884년에 小澤電炭製造所(후에 日本 Carbon에 합병)를 설립하였다. 탄소 이용의 초기에는 아크발생용 탄소봉을 이용하여 빛을 발생시키는 것이 주목적이었으며, 전지용 전극은 전기를 발생시키기 위한 것이었으나, 발전기의 개발과 더불어 탄소재료는 회전체로부터 전기를 뽑아내거나 또는, 회전체에 전기를 전달해 주는 역할을 수행하게 되었으며 이것이 Carbon brush로서, 발전기의 용량이 확대됨에 따라 탄소질에서 흑연질로, 금속분말을 혼합한 복합재료로 발전하게 되었다. 한편, 아크 등은 빛을 발산하는 한편, 매우 높은 열을 발생시킨다. 이러한 아크열을 유효하게 이용하기 위한 다양한 노력이 이루어지게 됨으로써, 각종 금속 또는 내화물 등의 용융에 사용되었으며 19세기말에는 탄화칼슘, 인, Ferro-alloy, 전기로 제강 등의 전열화학공업으로 발전하게 되었다. 1899년 Acheson은 자신이 개발한 인조흑연을 제조하기 위하여 New York주의 Niagara Falls지역에 Acheson Graphite Co.(현재, UCAR Corp.)를 설립하여 연화알카리 전해용 전극을 생산하였다. 인조흑연의 개발과 더불어 그동안 사용되어 오던 탄소전극은 대부분이 흑연전극으로 대체되게 되었다.

탄소제품 중에는 인조흑연 전극, 탄소 전극 및 자소식 전극 등과 같은 전기로용 전극과 용접봉 및 저항식 발열체 등과 같은 각종 발열체가 있다. 이러한 재료들은 전기 에너지를 열에너지로 전환하기 위하여 사용되며, 전극은 주로 전극간 또는 전극과 피처리물 사이에 발생하는 아크열에 의하여 피처리물을 가열, 용융시키는데 이용된다. 인조흑연 전극봉(artificial graphite electrode)은 주로 전기제강용 아크로에서 많이 사용되고 있으나, 그 외에도

비철금속(non-ferrous metal), 합금철(ferroalloy), 이황화탄소, 전주내화물(electro-cast refractory) 등 각종 제품 제조용 전기로에 널리 사용되고 있다. 이들 중에서도 제강용 아크로에 사용되는 인조흑연 전극봉의 경우, scrap의 사용조건이 매우 가혹할 뿐만 아니라, 전류밀도가 거의 극한에 가까우며, 기계적인 충격 및 열충격도 매우 크기 때문에 전극으로서 최고의 품질이 요구되고 있다. 제강용 아크로에 사용되는 인조흑연 전극봉은 효율 향상 및 전기로 용량의 증대요구 경향에 따라, 보통전력(regular power)에서 대전력(high power), 초대전력(ultra high power)으로 이행하여 가고 있으며, 최근에는 용량확대와 더불어 DC전기로의 보급이 확산되어 가고 있는 추세이다.

1970년대 이후, 철강업 불황에 시달린 미국을 비롯한 유럽의 국가들은 초기 투자비가 막대하며 방대한 설비를 요하는 고로 방식에 의한 일관제철소 건설에서 탈피하여 초기 투자비가 적으며, 소량 다품종 생산이 가능한 전기로 방식으로의 전환을 꾀하고 있다. 또한 신흥공업국들에서도 고로 방식보다는 전기로 방식에 의한 철강재 생산방법을 채택하고 있는 실정이다. 그러나, 일본의 경우는 1960년대 이후 지속된 철강재 수요의 증가에 따라 지속적인 일관제철소 건설을 추진함으로써, 1980년대 후반에는 세계 최대의 생산국으로 발돋움하게 되었다. 그러나, 1980년대 이후에 불어닥친 철강업의 불황과 더불어 기업 경영의 악화에 따른 구조개선 및 슬림화 등에 의하여 폐쇄하는 제철소가 급증하게 되었으며, 전기로 제강업체도 예외없는 불황을 겪게 되었다. 이와 같은 정세의 변화에 따라 전기로업체에서도 경영개선 노력이 활발히 이루어지게 되었으며, 제철원가의 저감 및 저품위 원료의 사용이 요구되고 있다. 이러한 경영개선 노력은 전극봉을 공급하는 전극 제조업체로 하여금 가격과 품질면에서 격렬한 경쟁이 이루어지도록 하였다. 한편, 세계적인 환경문제와 더불어, 에너지 사용량의 저감이 국가적인 과제로 대두되게 되었으며 전력의 원단위를 낮추는 것이 최대의 관심사가 되고 있다. 이러한 수요자측의 요구와 사회적인 환경변화에 능동적으로 대처하기 위하여 전극봉 제조업체에서는 새로운 제조기술의 개발 및 신설비로의 대체를 활발히 추진하고 있는 반면, 신설비의 도입 및 기술개발 등으로 인한 투자부담을 줄임과 동시에 매출증가를 유도하기 위하여 매년 공급가격의 인상을 추진하고 있으며 가격경쟁력 유지를 위하여 공급물량의 조절 및 제조기술의 유출을 강력히 규제하고 있는 실정이다. 따라서, 제조기술 미보유국에서는 전량을 수입에 의존하여야 하며, 인조흑연 전극봉을 사용하는 제조업체의 가격경쟁력 약화의 원인으로 작용하고 있다.

현재 세계 최대의 전기로는 1회에 용강 400 ton을 처리할 수 있는 용량을 보유하고 있으며, 전기로의 직경이

약 12 m, 변압기 용량이 163 MVA, 사용하는 전극봉의 직경이 700 mm(28 inch) 이상의 대형로이다. 그러나, 전극의 표피효과(skin effect)와 허용 전류밀도에 의한 제약으로 인해 삼상전류 전기로의 경우에는 현재 사용되고 있는 최대 구경 700 mm(28 inch)인 직경의 전극봉이 한계일 것으로 예상되어지고 있다. 한편, 최근에는 전기로의 상부전극이 1개인 직류전기로(DC로)가 대두됨에 따라서 인조흑연 전극봉의 직경이 30 inch 이상인 대구경의 생산이 요구되고 있으며, 일부에서는 32 inch 구경의 전극봉을 이용한 실조업시험도 실시되고 있으므로, 21세기의 주력 전극이 될 가능성이 매우 높다.

2. 제조기술

인조흑연 제품에는 인조흑연 전극봉을 비롯한 야금용, 방전가공용 전극 등의 전기화학용, 저항발열체 등의 전기용, 축수 및 mechanical seal 등의 기계용, 열교환기, 탄소연와 등의 화학구조용, 황설탄 및 ACF 등의 화학용, 감속재, 반사재 및 차폐재 등의 원자로용 및 nose cone, nozzle 등과 같은 우주항공용 등이 있으며, 인조흑연 제품의 약 60% 이상을 인조흑연 전극봉이 차지하고 있다. 이러한 다양한 용도로 사용되는 인조흑연 제품의 제조법은 일반적인 탄소재료의 제조법과 근본적으로는 크게 다르지 않으나, 사용원료의 종류, 제조조건의 설정 등에 따라 다양한 특성의 인조흑연 제품을 제조할 수 있다.

인조흑연 전극의 제조공정은

- 1) 원료 코크스(needle coke)의 분쇄 및 분급(sieving),
- 2) 제품의 요구 특성에 맞는 혼합비 선정 및 점결재(binder)와의 혼련(kneading),
- 3) 혼련물의 압출성형(extrusion),
- 4) 성형물의 소성(baking),
- 5) 함침(impregnation) 및 재소성(rebaking),
- 6) 흑연화(graphitization)
- 7) 가공(machining) 및 검사(inspection) 공정을 거쳐 최종제품으로 만들어지게 된다.

각 공정상의 특성 및 주의사항으로서는 우선, 원료 코크스의 선정이 매우 중요하다고 하겠다. 모든 탄소재료의 제조에 있어 최종제품에 요구되는 물성을 고려한 원료선정이 필수적이며, 인조흑연 전극봉에 있어서는 가혹한 조건 하에서 사용됨에 따라 품질관리에 많은 주의가 필요하다. 원료 코크스는 점결재와의 혼합에 앞서서 요구되는 제품의 특성을 발현시키기 위한 원료의 입도비별 배합을 실시하여야 하며, 이를 위하여 원료 코크스의 분쇄 및 분급을 행하게 된다. 일반적으로 코크스의 분쇄시에는 마모성, 흡습성, 윤활성 및 충격강도 등이 크고, 비중, 탄성율

등이 작은 탄소질 원료의 분쇄특성에 유의하여 침상 코크스의 특성을 최대한으로 발휘할 수 있는 분쇄조건 및 분쇄기를 선정하는 것이 바람직하다. 원료 코크스의 배합은 원칙적으로 대구경의 경우, 굵은 입자의 사용량이 증가하며, RP제품에 비하여 UHP제품의 경우에 굵은 입자의 사용량을 증가시켜야 하며, 제조방법 및 사용원료의 특성에 따라 입자별 배합비 산정율 결정하여야 한다.

적정 배합비에 의하여 배합된 원료 코크스는 입자간의 점결력이 전무하므로 이들을 결합시켜줄 점결재와의 혼합이 필수적이다. 원료 코크스와 점결재와의 혼합에는 주로 혼련방법이 사용되어지고 있으며, 이러한 혼련의 목적은 코크스 입자표면에 점결재가 균일하게 분산도포될 수 있도록 혼합하는 것이 중요하므로, 코크스의 입도, 점결재의 연화점 등에 따라 점결재의 사용량, 혼련기구 및 혼련온도 등의 조건설정이 이루어져야 한다. 그러나, 혼련공정에서의 지나친 혼련은 코크스입자 내의 공극을 폐쇄시킴으로써 오히려 제품의 물성을 저하시키거나, 점결력을 저하시키는 문제점이 발생하게 됨으로서, 혼련조건의 선정에는 많은 주의가 필요하다.

혼련이 끝난 혼련물은 성형기를 이용하여 목적에 맞추어 성형을 실시하게 된다. 인조흑연 제품의 성형방법으로서는 인조흑연 전극봉의 경우는 압출성형을 실시하고 있으나, 일부의 특수용도 및 소형탄소 성형체 등은 압축성형 또는 CIP 등을 사용하고 있다. 혼련기에서 혼합이 완료된 혼합물은 container를 이용하여 압출성형기 내의 container로 이송되며, 적절한 압출 성형밀도 및 성형속도를 유지하기 위하여 소정의 온도까지 가열을 실시하며, 이때에 발생하는 가스성분을 적절히 제거하기 위한 탈기를 실시하게 된다. 탈기 과정에서 탈기부족이 발생할 경우에는 압출성형 과정에서 발생기체가 성형체 내부에 잔존함으로써 후공정인 소성 과정에서 성형체 내부에 균열의 발생원인으로 작용하게 되므로 신중을 기하여야 한다.

성형체는 소성 과정과 함침 및 재소성 과정을 거치게 되며, 소성조건 등은 성형체의 밀도, 크기, 종류 등에 따라 다양하게 관리하여야 한다. 일반적인 소성 공정에서는 에너지원으로 오일 또는 가스를 사용하며, 다량의 제품을 동시에 처리할 수 있는 방법을 채택하고 있으므로 소성시의 온도 편차의 발생 방지, 산화 등의 방지를 위한 충전재 및 충전방법 등을 적절히 선정하여야 한다. 일차 소성체는 성형체 내부의 저분자량 성분 및 분해반응 등에 의하여 발생된 기체의 배출 등으로 내외부에 많은 기공 등이 발생하게 되며, 이에 의한 밀도저하가 일어나게 된다. 따라서, 요구되는 물성을 충족시키기 위하여는 함침체에 의한 함침 과정을 거치게 되며, 함침 공정에서의 효율 향상을 위한 함침재의 선정 및 함침 조건의 선정이 중요하다고 하겠다. 함침재에 의한 함침이 완료된 제품은 재소

성 공정을 거치게 되며, 재소성 공정은 일반 소성 공정에 비하여 짧은 소성시간을 필요로 한다. 이와 같은 소성 및 함침, 재소성 공정은 에너지 소모가 큰 공정으로서, 사용 에너지 절감을 위한 단시간 소성기술의 개발이 요구되고 있다.

재소성이 완료된 성형체는 전기적 특성 및 조직발달 등을 위한 흑연화 공정을 실시하게 된다. 흑연화 공정은 다량의 에너지소비 공정으로서 에너지원으로서 전력을 이용하게 되므로, 인조흑연 제품제조에 있어서 가장 제조비용 부담이 큰 공정임과 동시에, 최종제품의 품질을 결정하는 공정이라고 할 수 있다. 따라서, 흑연화 공정에서의 에너지효율 향상 및 새로운 흑연화 기술의 개발은 제품의 가격경쟁력 확보 차원에서 간과할 수 없는 부분이다. 이와 같은 환경변화와 요구에 능동적으로 대처하기 위한 방안의 하나로, 직접 통전법에 의한 흑연화 기술이 급속도로 확산되고 있다. 직접 통전법과 기존의 방법을 비교할 경우, 직접 통전법에 의한 제조공정이 기존의 공정에 비하여 1/4로 단축됨으로서 전력원 단위를 약 25% 이상 절감할 수 있는 것으로 평가되고 있다.

흑연화가 완료된 제품은 전극봉으로서 제조하기 위한 최종 공정인 가공 공정을 거치게 되며, 가공 공정에서는 제품의 가공정도가 100 μm 정도의 수준이 되도록 관리하며, 특히 연결부위의 가공은 매우 중요한 인자로 작용하므로, 제품의 균열, 파손 등의 발생여부에 대한 면밀한 검토가 요구된다고 하겠다.

3. 원 료

3.1 코크스

일반적으로 인조흑연 전극제조에 사용되는 원료 코크스는 제조하고자 하는 전극의 요구특성을 만족시킬 수 있도록 원료를 선정하여야 하며, 초고부하용(UHP) 전극 제조용 원료로써 대부분 침상 코크스(needle coke)가 사용되고 있다. 침상 코크스의 원료로서는 주로 석유계 중질유와 석탄계 중질유가 사용된다. 이러한 침상 코크스의 제조원료로서는 석유계 코크스의 경우, 석유 잔사유(殘渣油)를 촉매 분해시켜 경질유를 제조하는 과정에서 부산물로 얻어지는 중질유인 FCC-DO유가 주로 사용되며, 석탄계 코크스의 경우에는 고로 제철법을 이용한 제철소의 코크스 제조과정에서 부산물로 얻어지는 coal tar를 원료로 사용하게 된다. 이러한 제조원료는 코크스를 제조하기 위하여 delayed coking system을 이용하게 되며, 코크스 제조공정은 우선, 원료유(feedstock)를 preheater를 이용하여 일정한 온도로 가열하고, 가열된 원료유를 압송펌프를 이용하여 예열된 coking chamber

내에 공급한다. 반응기내에 투입된 원료유는 열분해 및 중축합 반응을 통하여 가스 및 오일성분을 반응기 외로 배출하게 되며, 반응물은 반응기내에서 거대 분자화가 이루어짐으로써 고형물로 잔류하게 된다. 잔류 고형물은 일정시간 동안의 열처리 과정에서 불용(不溶)한 코크스로 전환되며, 반응과정에서의 원료 공급속도, 반응압력, 반응온도 등의 조절을 통하여 코크스의 품질제어를 행하는 것이 보통이다.

Delayed coking system을 이용하여 제조되는 침상 코크스는 내부에 상당량의 휘발분 및 저분자량 성분을 함유하고 있으므로, 그대로 인조흑연 전극봉의 제조원료로서 사용할 수 없다. 따라서, 제조된 원료 코크스는 rotary kiln 등을 이용하여 하소처리를 행하여야 한다. 생코크스는 하소처리 과정에서 부분적인 조직의 발달 및 수축이 일어남으로써 침상조직의 발달을 유도하기도 한다. 이와 같은 과정을 거쳐 제조된 원료 코크스는 코크스의 제조원료 및 제조조건 등에 따라 다양한 특성을 나타내게 되며, 제조하고자 하는 제품의 특성에 따라 적절한 원료를 선택하게 된다. 일반적인 원료 코크스의 선택에 사용되는 침상 코크스의 물성은 석유계 코크스가 석탄계 코크스에 비하여 소성 후의 강도가 약간 높은 값을 나타내므로 파쇄 및 혼련 등의 과정에서의 분쇄화가 억제되는 경향이 있으나, 소성 및 흑연화 과정에서 이상팽창 현상을 나타내게 되므로, 이의 억제를 위한 첨가제의 사용 및 소성조건의 설정에 주의하여야 한다. 한편, 석탄계 코크스의 경우는 석유계 코크스가 갖고 있는 이상팽창 현상 등의 문제점이 없으나, 소성 및 흑연화 시의 승온속도가 석유계 코크스에 비하여 낮게 관리되어야 하며, 석유계 코크스보다 약간 높은 열처리를 필요로 하는 경향이 있다. 따라서, 최근에는 이들 원료를 적절히 혼합하여 상호간의 장점을 활용하려는 움직임이 나타나고 있으나, 원료수급 및 가격 등의 문제로 인하여 단일원료의 사용이 주류를 이루고 있다.

3.2 Binder Pitch 및 함침재

인조흑연 전극봉을 제조하기 위하여는 필러(filler)로 사용되는 침상 코크스의 경우, 점결력이 전무하므로 이들 입자간의 결합력을 확보하여야 할 필요가 있다. 따라서, 이들 결합재료로서의 binder pitch에 요구되는 물성으로서 는 비중이 커야 함은 물론, 용매 불용분이 다량 함유되어 있어야 하며, primary QI(quinoline insoluble) 등의 유리 탄소분의 함량이 적어야 하며, 방향족성이 풍부하고 탄화율이 높아야 하는 등의 특성을 들 수 있다. 그러나, 일반적으로 pitch류는 수천종의 유기 화합물의 혼합물로서 각각, 탄소화과 같은 열처리 과정에서의 거동 및 코크스 등과의 상호작용 등이 서로 다르므로 表 1에 나타낸 바와 같이 평균적인 특성치로서 관리하고 있다.

Binder pitch와 같은 중질유들은 탄소화 등의 열처리

표 1. Binder Pitch의 대표적인 특성치

특성 항목	특성치 범위
연화점(환구법) °C	80-110
비중(25°C)	1.28-1.32
탄화수율(%)	55-65
Benzene insoluble fraction (%)	30-35
Quinoline insoluble fraction (%)	10-16
C/H Atomic ratio	1.70-1.85
500 cp시의 온도 (°C)	150-180

과정에서 액상탄소화 반응을 거치게 되며, 탄소화 초기와 정인 500 °C 이하의 열처리 과정에서 대부분의 이방성 조직 및 탄소체로서의 특성이 결정되는 특징을 가지고 있다. 다시 말해서, 중질유를 열처리할 경우에 중질유내의 활성성분은 열분해에 의하여 발생하는 radical 등에 의한 중축합 반응에 의하여 육각 환상구조를 기본구조로 하는 액정상태를 형성하게 되며, 이러한 액정상태를 mesophase라고 부른다. 이러한 액정상태는 결정자들이 층상 구조를 형성함으로써 기본적으로는 흑연의 결정구조와 유사한 결정구조를 형성하게 되며, 이러한 액정상태가 크게 발달할수록 흑연화성이 우수한 원료로서 평가하게 된다. 인조흑연 전극봉 제조시에 사용되는 binder pitch는 주로 석탄계 중질유가 사용되고 있으며, 필러인 코크스 표면과의 젖음성(wettability), 탄화수율 및 이방성 조직 발달 등의 특성이 선정의 주요인자가 되고 있다.

한편, 합침체로서 사용되는 원료로서는 coal tar pitch가 주로 사용되고 있으나, 제조업체에 따라서는 석유계 중질유를 사용하는 경우도 있다. 이러한 합침체는 탄소재의 미세한 기공부분에 함침을 하기 위하여 사용되므로, 사용온도에 있어서 저점도를 유지하여야 하며 benzene 불용성분(BI) 함량이 20% 이하, quinoline 불용성분(QI)의 함량이 5% 이하 등과 같이 비교적 낮은 함량이 요구되고 있다. 소성체의 기공내에 함침된 합침체는 재소성 과정에서 일부는 반응계 외로 유출되거나, 분해 등의 화학반응을 통하여 배출되며, 잔류탄소는 기공내에 잔존하므로 소성체의 밀도를 증가시키는 역할을 수행하게 된다. 따라서, 합침체의 탄화특성이 함침 및 재소성 공정의 반복횟수를 결정하게 되므로 매우 중요한 원료 중의 하나라고 할 수 있다.

4. 제조과정

4.1 분쇄 및 분급

원료 필러인 코크스는 필요에 따라 적절한 입도로 분쇄하게 되며, 사용되는 분쇄기에는 파쇄하려는 원료의 크기 및 요구입도에 맞도록 단독 또는 수종의 분쇄기를 조합하여 사용하고 있다. 원료 코크스의 분쇄기로서는 jaw

crusher, roll crusher, hammer crusher, tube mill 및 roller mill 등을 들 수 있으며, 코크스 등은 마모율이 매우 크므로 재질선정 등에 유의하여야 한다. 일반적인 분쇄기는 사용시간이 경과함에 따라 기계온도가 상승하게 되며, 입도관리에 문제점을 야기시키는 경우가 있으며, 특히 미분의 경우에는 입도분포의 관리가 매우 중요하다. 분쇄된 각각의 코크스 입자는 형상이 불규칙할 뿐만 아니라, 길쭉한 형태의 것이 많이 발생하게 되며, 이러한 현상은 원료 코크스가 이미 흑연결정과 같은 배향성을 보유하고 있다는 것을 의미하는 것이며, 이러한 배향특성은 원료 코크스의 종류에 따라 매우 차이가 크게 나타나게 된다. 일반적으로 흑연화성이 우수한 코크스일수록 길쭉한 입자를 생성하기 쉬우며, 분쇄기구에 의하여도 상당한 차이가 나타나기도 한다. 따라서, 일반적으로는 마찰 분쇄방식에 비하여 충격식 분쇄방식이 길쭉한 입자를 형성하기 쉬운 경향이 있으며, 이러한 입자의 형태는 최종제품의 특성인 이방성에 크게 영향을 미치게 되는 중요한 인자 중의 하나라고 할 수 있다.

분쇄된 필러 코크스는 소정의 입도범위를 갖도록 수종의 입도로 분급을 행하게 된다. 분급이 끝난 입자와 미분은 특정의 입도분포를 갖도록 배합되며, 일반적으로는 성형체의 밀도가 최대가 되도록 설정하는 것이 보통이다. 그러나, 경우에 따라서는 의식적으로 bulk한 조직이 되도록 대립 등의 배합비를 증가시키는 경우도 있다. 배합에 사용되는 최대입자는 성형하고자 하는 소재의 크기에 따라 결정되며, 후공정에서의 불량발생율을 최소화하기 위한 수단으로 사용되고 있다. 한편, 정밀가공 등이 요구되는 재료 등의 경우에는 비교적 미세한 입자를 사용하게 되며, 형틀을 이용한 성형방식의 경우에는 압출 성형방식에 비하여 보다 많은 양의 미세입자의 배합이 가능하다.

4.2 혼련

배합된 원료 코크스를 신중하게 혼합한 후, binder를 첨가하여 가열하에 혼련을 실시한다. Binder가 pitch의 경우에 혼련은 120~200 °C 정도에서 행하게 되며, binder가 filler를 충분히 도포할 수 있도록 충분한 유동성을 유지하여야 함은 물론, 혼련 과정에서 변질이 일어나지 않는 적정온도 범위의 설정이 필수적이다.

Binder의 첨가량은 filler의 종류나 입도분포 등에 의하여 크게 다르나, 원론적으로는 혼련물이 성형에 적합한 가소성을 가질 수 있도록 일정한 범위내에서 충분한 양을 첨가하는 것이 바람직하며, 일반적으로는 미세한 입자를 사용할수록 binder의 첨가량이 증가하게 된다. Binder의 첨가량은 filler 100에 대하여 통상 20~50의 범위내에서 사용하며, binder의 첨가량이 지나치게 많을 경우에는 후공정에서의 변형발생 및 다량의 기공발생 등으로 불균일한 소재를 형성하기 쉬우며, 첨가량이 부족할 경우에는 성형시에 문제점이 발생하며 균열의 발생, 뒤틀림 등

표 2. 성형방법이 제품의 특성에 미치는 영향

특 성	압출성형법	Mold성형법
밀도(g/cm ³)	1.64	1.75
전기비저항($\mu\Omega\text{cm}$)		860
	⊥	1,620
이방성	/ ⊥	1.88
		1.1
열팽창율($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		4.1
	⊥	3.2
이방성	/ ⊥	3.70
		1,288
탄성율(kg/mm ²)		546
	⊥	2.40
이방성	/ ⊥	316
		211
곡강도(kg/cm ²)		1.45
	⊥	1.25
이방성	/ ⊥	

의 문제점이 발생하기 쉽다.

4.3 성형

성형방법에는 압출성형법과 mold 성형법으로 대별할 수 있다. 압출성형법은 대형성형체의 양산방법으로서 적합하며, molding 방법은 성형체의 크기에 한계가 있고 생산성도 낮은 결점이 있으나, 치밀하면서도 균질한 조직의 제품을 제조할 수 있다는 장점이 있으며, 성형방법이 제품의 특성에 미치는 영향을 표 2에 나타내었다.

압출성형에서는 코크스 입자가 압출방향으로 배열하게 되므로, 열팽창율 등은 압출방향으로는 작으나, 수직방향으로는 큰 값을 나타내게 되므로 이방성이 크게 나타나게 된다. 한편, mold성형법의 경우는 입자가 가압방향으로 수직하게 배향하게 되므로 열팽창율은 가압방향으로 크게 나타나게 되며, 수직방향으로는 작게 나타나게 된다. 그러나, 이방성에 있어서는 전체적으로 압출성형법에 비하여 작은 값을 나타내게 된다. 표 2에 나타낸 바와 같이, 입자의 배향은 침상 코크스나 천연흑연의 경우에 특히 현저하게 나타나며, 일반적으로는 배합하는 원료 코크스의 입경이 작을수록 이방성이 커지는 경향을 나타내고 있다. 압출성형시에는 혼련물을 일단 균일하게 냉각을 시킨 후, 제조하고자 하는 제품의 크기에 따라 소정의 die를 통하여 봉상의 제품을 압출성형하게 된다. 압출에 의하여 제조된 생전극(green electrode)은 충분한 냉각이 이루어진 후에 다음 공정인 소성 공정으로 보내지게 된다.

4.4 소성

성형품은 열처리 과정에서의 변형 및 산화 등을 방지하기 위하여 코크스분이나 규사 등을 충전제로 사용하여 성형품 주변을 충전한 후, 1000 °C 이상까지 가열함으로써 성형품내에 함유되어 있는 binder 성분의 탄소화를 유도하게 된다. Pitch류를 binder로 사용하는 경우에는 binder가 열처리 과정에서 액상을 경유하여 탄소화 초기과정인 300~500 °C 영역에서 활발한 열분해 및 중축합반응이 일어나게 됨으로써 다량의 탄화수소 기체를 발생하게 된다. Pitch류는 액상과정을 거치는 동안 액정이라 불

리우는 이방성 조직인 mesophase 상태를 형성하게 되며, 이어지는 열처리에 의하여 500~600 °C에서 고화하게 된다. 그러나, 이러한 일련의 탄소화 과정에서 균열이나 조직의 불균일화가 발생하기 쉬우므로 각각의 성형품 특성에 맞는 승온속도의 제어가 필요하다.

생전극은 이러한 소성 과정을 거침으로써 전체 중량의 약 10% 전후의 중량감소와 1~3%의 전수축이 발생하게 된다. 소성 공정에서는 사용하는 로의 형식이나 생전극의 크기 등에 따라 많은 차이를 보이고 있으나, 통상적으로는 가열에 10~20일이 소요되며, 냉각에 5~10일 간 이 소요된다. 사용되는 대표적인 소성로로서 riedhamer식 연속로가 있으며, tunnel로, down-draft kiln 등의 소성로도 사용되고 있다. 이들 소성로에 사용되는 연료로서는 주로 중유가 쓰여지고 있으나, 미국과 같이 천연가스의 가격이 저렴한 나라에서는 천연가스 등을 사용하기도 한다.

소성 공정은 탄소재료의 조직을 형성시키는 중요한 공정임과 동시에, pitch류의 탄소화 기구가 매우 복잡함은 물론 로의 구조상의 문제점인 로내에서의 위치에 따른 승온의 편차, 로내압의 변동 또는 분해가스의 방출문제 등 매우 다양한 인자가 관여하게 됨으로서 로체의 보수를 포함하여 매우 정밀한 로체관리가 요구된다. 한편, 소성품은 소위 말하는 탄소질 제품이므로 최고 열처리 온도는 이용목적에 따라 가장 경제적인 조건을 도출하는 것이 필요하다.

4.5 함침 및 재소성

앞에서 언급한 바와 같이, 소성 과정에서 binder의 약 30~40%는 분해기체 또는 저분자량 성분으로 성형품 외로 방출되므로 소재 내부에 기공을 형성하게 된다. 이러한 기공발생은 성형품의 밀도를 저하시키게 됨과 동시에, 기계적 강도를 저하시키게 되므로 함침 공정을 통하여 발생한 기공은 물론, 기존의 원료 코크스 입자간에 존재하였던 개기공 등을 용융 pitch 등의 함침재를 이용한 충전을 실시하게 된다. 함침재에 의해 기공이 충전된 소성품은 재소성을 실시함으로써 함침 pitch 중의 휘발성분을 휘발시키고 잔류물을 탄소화시켜 기공율을 감소시킴과 동시에 소성체의 밀도, 강도 및 전기전도도 등의 물성치를 높일 수 있게 된다.

소성품은 1회의 함침 및 재소성 처리를 실시함으로써 수%의 기공율을 감소시킬 수 있으며, 함침 및 재소성 공정은 필요에 따라 수 회 반복할 수 있으나, 실시횟수가 증가함에 따라 그 효과는 반대로 급격히 감소하게 된다. 함침은 이와 같이 소성체의 밀도, 강도 등의 향상을 목적으로 실시하는 것이 일반적이나, 경우에 따라서는 최종공정 전후에 실시되는 경우도 있다. 이러한 경우에는 사용되는 함침재도 사용목적에 따라 다양하게 변화하게 된다. 이때 사용되는 대표적인 함침재로서는 불침투 흑연재, 열

교환기용 흑연재 등을 제조하기 위한 합성수지, 전철용 판토그래프, 모터 부러쉬용 흑연재 등을 제조하기 위한 금속 및 합금, 내식성 및 내마모성을 향상시키기 위한 무기 또는 유기약품, 섭동성 향상 등을 위한 유지사용 등과 같이 다양한 원료가 사용되고 있으며, 이러한 합침재의 사용목적은 무통기성 부여, 내마모성 향상, 내식성 및 내산화성 향상, 섭동성 향상 등을 주목적으로 한다.

합침은 일반적으로 감압-가압조건에 의하여 실시되며, 합침재가 금속 등과 같이 특수한 경우에는 보다 높은 압력을 사용하기도 한다. 한편, 합침온도는 합침재의 종류에 따라 선정되며, pitch류의 경우에는 120~200 °C가 일반적으로 사용되고 있다. 합침이 완료된 소성품은 재소성 과정을 거치게 되며, 이때는 1차 소성시와는 달리 높은 승온속도를 사용하는 것이 일반적이다.

4.6 흑연화

소성이 완료된 탄소질 소재를 3000 °C 전후의 온도에서 열처리를 실시할 경우, 불규칙하게 배열되어 있던 미세한 흑연결정들이 충분히 성장함과 동시에, 천연흑연의 구조와 같이 질서정연한 배열을 형성하게 된다. 이러한 변화는 사용하는 원료에 따라서 크게 차이가 나게 되며, 흑연화에 의한 결정의 발달, 다시 말해서, 탄소질로부터 흑연질로 바뀔 때 따라 탄소재료의 물성이 크게 변화한다. 그러한 변화의 대표적인 일례로서 전기저항치 변화를 들 수 있다.

공업적으로 사용되는 흑연화로는 내화연와로 만들어진 장방형의 로로서 소성품을 로내에 장입한 후, 충전재를 이용하여 충전을 행한 후에 로의 길이방향으로 통전함으로서 저항가열을 실시한다. 일반적인 흑연화 공정은 통전가열에 2~4일이 소요되며, 냉각에 1~2주간이 소요된다. 이와 같이 흑연화에는 많은 전력이 소모되며 이러한 전력소모량은 제조원가 상승의 가장 큰 원인으로 작용하고 있다. 따라서, 최근에는 전력소모가 적으며, 생산성이 높은 새로운 형태의 흑연화 방법이 개발됨으로써 기존의 제조업체에서도 흑연화로의 신설이 활발히 이루어지고 있다. 기존의 흑연화 방식은 Acheson로에 의한 것이 대부분이었으나, 소성품을 길이방향으로 서로 연결시킨 후, 직류전기를 직접 소성품에 통전함으로서 발생하는 저항열을 이용하여 흑연화를 행한다. 이 흑연화로는 길이방향으로 길게 연결하여 흑연화를 실시하는 로라는 의미에서 longitudinal width graphitization furnace(LWGF)라고 부르고 있으며, 기존의 Acheson식 흑연화로에 비하여 약 30%의 에너지저감이 가능하다.

흑연화 공정에서는 대부분의 불순물이 고온처리로 인하여 휘발하게 되므로 순도가 크게 향상하게 된다. 표 3에 흑연화 처리에 의한 불순물의 감소예를 나타내었다. 표에 나타낸 바와 같이 불순물로서 존재하는 원소들은 그 종류에 따라 감소율에 큰 차이를 나타내고 있으며 특히,

표 3. 탄소재료의 불순물 함유량 및 흑연화에 의한 함량변화 영향

불순물 원소*	불순물 함량(ppm)	
	소 성 품	흑연화품
총회분**	11,000	500
Na	2,900	9
Si	490	93
Al	250	8
Fe	225	34
Ni	125	7
Ca	110	85
V	87	52
Pb	40	0.4
Mg	40	0.2
Cr	23	0.6
B	0.32	0.18

* 불순물 원소 함량은 원료에 따라 크게 다르게 나타남.

** 회분은 각 원소가 산화물 형태로 얻어지게 되므로 값이 크게 나타남.

Vanadium이나 Boron 등은 내화성 탄화물을 형성하기 쉬우므로 제거가 어려운 물질이라고 하겠다. 한편, 흑연질 제품의 흑연화도는 흑연화시의 열처리 온도에 의하여 거의 결정된다고 할 수 있으므로, 흑연화 온도를 적절히 선정함으로써 탄소질과 흑연질 사이의 중간적 특성을 갖는 다양한 제품의 제조가 가능하다.

4.7 가공

일련의 제조공정을 거친 성형품은 최종제품이 되기 위하여 사용목적에 따라 절삭, 절단 등의 각종 가공 공정을 거치게 되며, 이때 사용되는 가공기계는 금속재료를 가공할 때 사용되는 공작기계의 대부분을 사용하게 된다. 한편, 탄소재료의 가공 공정에서는 금속재료 가공시와는 달리 연삭이 주로 일어나게 되므로 금속재료에서와 같은 연속절분의 형성이 이루어지지 않고 입자형태로서 비산하게 되므로 진공흡입 설비 등에 의한 제거방안을 강구하지 않을 경우, 가공기구의 마모율 증가 또는 정도저하 등의 문제점이 발생하게 된다.

인조흑연 전극봉은 전기로조업에 사용할 경우에 단독으로 사용되지 않고 3개의 pole을 nipple을 이용하여 연결하여 사용하게 되며, 전극봉이 소모됨에 따라 연속적으로 연결하여 사용하는 것이 일반적이다. 따라서, 이와 같은 접속과정에서의 비직선화 및 파손 또는 사용 중의 연결부위의 풀림현상 등이 발생할 경우에는 대형사고로의 전환이 염려된다고 하겠다. 이러한 문제점은 가공 공정에서의 불량발생 또는 연결시의 가공면 내부의 청결화 불량 등이 주요원인으로 지적되고 있으므로 이에 대한 관리가 철저하게 이루어져야 한다.

5. 결 론

인조흑연 전극봉(artificial graphite electrode)은 주

로 전기제강용 아크로에서 많이 사용되고 있으나, 그외에도 비철금속(non-ferrous metal), 합금철(ferroalloy), 이황화탄소, 전주내화물(electro-cast refractory) 등 각종제품 제조용 전기로에 널리 사용되고 있다. 이들 중에서도 제강용 아크로에 사용되는 인조흑연 전극봉의 경우, scrap의 사용조건이 매우 가혹할 뿐만 아니라, 전류밀도가 거의 극한에 가까우며, 기계적인 충격 및 열충격도 매우 크기때문에 전극으로서 최고의 품질이 요구되고 있다. 제강용 아크로에 사용되는 인조흑연 전극봉은 효율향상 및 전기로 용량의 증대요구 경향에 따라, 보통전력(regular power)에서 대전력(high power), 초대전력(ultra high power)으로 이행하여 가고 있으며, 최근에는 용량 확대와 더불어 DC전기로의 보급이 확산되어 가고 있는 추세이다.

현재, 세계최대의 전기로는 1회에 용강 400 ton을 처리할 수 있는 용량을 갖는 전기로로서, 전기로의 직경이 약 12 m, 변압기용량이 163 MVA, 사용하는 전극봉의 직경이 700 mm(28 inch) 이상인 대형로이다. 그러나, 전극의 표피효과(skin effect)와 허용 전류밀도에 의한 제약으로 의해 삼상전류 전기로의 경우에는 현재 사용되고 있는 최대구경인 700 mm(28 inch) 직경의 전극봉이 한계일 것으로 생각된다. 한편, 최근에는 전기로의 상부 전극이 1개인 직류전기로(DC로)가 대두됨에 따라서 인조흑연 전극봉의 직경이 30 inch 이상의 대구경의 생산이 요구되고 있으며, 일부에서는 32 inch 구경의 전극봉을 이용한 실조업 test도 실시되고 있으므로, 21세기의 주력 전극이 될 가능성이 매우 높다.

참 고 문 헌

1. 石川敏功, 長仲通, "新炭素工業", 2nd ed., 近代編輯社.
2. New Carbon 연구회 보고서, New Carbon연구회편, 1987.
3. I. Mochida, T. Oyama, et al., 炭素, 131, 187 (1997).
4. 角田 三尚, 眞田 雄三, et al., 炭素, 95, 135 (1978).
5. R. DeBiase, et al., "Symposium on Petroleum Derived Carbons Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. ACS", St. Louis Meeting, p. 412, 1984.
6. C. L. Mantell, "Symposium on Petroleum Derived Carbons Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. ACS", Philadelphia Meeting, p. 312, 1975.
7. C. A. Stokes, "Symposium on Petroleum Derived Carbons Presented before the Division of Petroleum Chemistry Inc. ACS", Philadelphia Meeting, p. 387, 1975.
8. 炭素材料學會編, "改訂 炭素材料入門", p. 115, 1985.
9. I. Mochida, T. Oyama, et al., Carbon, 26(1), 49 (1988).
10. M. H. Wagner, et al., Int. Carbon Conference, Barden-Barden, p. 69, 1986.
11. M. H. Wagner, et al., 16th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, San Diego, p. 603, 1983.
12. K. Fujimoto, et al., "High Temp.-High Press", p. 677, 1984.
13. 大谷 彬郎, 大谷 朝男, 等., "日本化学会誌", 4, 727 (1972).
14. T. M. Hollenbeck, et al., Industrial Heating, 21-28, June (1976).
15. 稻垣 道夫, "炭素材料實驗技術", p. 46-63, 科學技術社 發行, 1978.
16. 高橋 洋一, "炭素材料實驗技術(熱物性)", 科學技術社 發行, 1978.