

論文

가압 함침 탄화공정이 3차원 탄소/탄소 복합재의 특성에 미치는 영향

주혁중* · 최돈목* · 손민영* · 오인석*

**The Effects of the Pressure Impregnation Carbonization Process
on the Characteristics of 3D Carbon/Carbon Composites**

H. J. Joo*, D. M. Choi*, M. Y. Shon* and I. S. Oh*

ABSTRACT

3D carbon/carbon composites(3D-CFRC) were produced by Pressure Impregnation Carbonization(PIC) and graphitization. These composites were made up of 3D preform fabricated by 3D weaving method with high strength type carbon fiber and raw coal tar pitch matrix. Raw coal tar pitch matrix has showed high carbon yields about 87.4% after heat treatment carried out under 650°C and 100kg/cm². Through the several densifying processes, the density of 3D-CFRC was increased to 1.760g/cm³ with graphitizing process. Without graphiting process, that of 3D-CFRC was increased up to only 1.678g/cm³. Closed pores existed in the 3D-CFRC, but these were filled with matrices during the densifying process. These were observed by the optical microscope. Thermal expansion coefficient of X-Y directional plane was lower than that of Z directional plane. Flexural strength of X-Y directional plane was 48.9 MPa. And the value of Z directional plane was much higher(124.5 MPa) than that. The tendency of flexural modulus also showed similar result.

초 록

고강도계 탄소섬유를 3차원으로 직조하여 프리폼을 제작하고 석탄계 원료핏치를 결합재로 사용하여 가압 함침 탄화(PIC)공정과 흑연화 공정을 통하여 고밀도화된 3차원 탄소/탄소 복합재(3D-CFRC)를 제조하였다. 석탄계 원료핏치를 650°C에서 100kg/cm²의 압력으로 열처리 한 결과, 87.4%정도의 높은 수율이 나타났다. 고밀도화에 따른 밀도변화를 측정된 결과 중간 흑연화 처리한 경우 1.760g/cm³, 중간 흑연화 처리하지 않은 경우 1.678g/cm³로 나타났다. 3D-CFRC는 기하학적으로 닫힌 기공을 형성하였지만, 가압 함침 및 탄화공정과 흑연화 공정을 반복함으로써 이 기공들이 충분히 채워졌으며 이러한 현상은 광학 현미경을 통하여 확인할 수 있었다. X-Y축 보강방향에 Z축 보강방향보다 열팽창계수는 낮게 나타났다. 굴곡강도는 X-Y축 보강방향에서 48.9 MPa인 반면에 Z축 보강방향에서는 124.5 MPa로 보다 높게 나타났으며 굴곡탄성률 역시 같은 양상을 나타내었다.

* 충남대학교 공과대학 고분자공학과

1. 서 론

탄소섬유 보강 플라스틱(Carbon Fiber Reinforced Plastics; CFRP)은 상온에서 우수한 물성을 나타내지만 고온에서는 급격히 기계적 물성이 저하되기 때문에 고온재료로 사용하기는 곤란하다. 따라서 이를 고온재료로 사용하기 위해서는 탄화/함침 및 흑연화를 통하여 보강재 뿐만 아니라 결합재도 탄소로 된 탄소/탄소 복합재(Carbon Fiber Reinforced Carbon; CFRC)의 형태로 전환시켜야 한다[1].

CFRC는 제조 목적상 필히 "all carbon" 구조로 전환되어야 하므로, 가능한 한 탄소수율이 높은 결합재 수지를 사용해야 한다.

페놀수지등과 같은 열경화성 수지를 결합재로 한 CFRC는 탄화 및 흑연화 처리를 하여도 경질탄소로 이루어져 있기 때문에 흑연화는 일어나지 않고 등방성의 유리질 탄소(glassy hard carbon)가 된다[2]. 이와는 다르게 피치를 결합재로 한 CFRC는 흑연화성이 좋으며 탄소수율과 열변형온도가 높고, 전기적특성이 우수하며, 고온에서도 강도를 그대로 유지하는 장점을 갖고 있기 때문에 피치는 CFRC의 결합재로 적당하다[3, 4].

피치는 많은 종류의 탄화수소로 이루어져 있으며, 열처리되는 동안 열가소성 거동을 하고 450°C 부근에서부터 흑연층을 형성할 수 있는 layer packing 상태의 메조페이스 형태로 조직이 전환된다. 이렇게 배향된 메조페이스는 상호간의 합체에 의하여 흐름상의 메조페이스로 변화하며 열처리온도가 상승됨에 따라 용융상태에서 코우크스상으로 전환된다[5~7]. 피치를 대기압하에서 탄화시키면 석탄계 피치의 탄소수율은 낮지만, 이것을 가압함침 탄화(Pressure Impregnation & Carbonization; PIC)공정으로 100~1000 MPa 정도의 압력과 650°C의 온도에서 가압탄화를 하면 90% 이상의 탄소수율을 얻을 수 있다[8, 9]. 그러나 탄화압력을 1000 MPa 이상으로 탄화를 하여도 압력에 의한 탄소수율에 미치는 효과는 상승되지 않는다[10].

섬유보강 복합재는 보강섬유의 방향에 따라서 물성에 지대한 영향을 미치게 된다. 특히 우주선의

nose cone과 열차단재료 그리고 원자로의 핵반응기 등과 같이 모든 방향으로 열확산이 요구되는 재료에서는 열안정성과 낮은 열팽창계수 등으로 인하여 열충격에 대한 저항성이 대단히 우수한 3D 이상의 CFRC가 적합하다[11].

따라서 본 연구에서는 고강도계 탄소섬유를 3차원으로 직조하여 3D 프리폼을 제작하고 석탄계 피치를 결합재로 한 PIC 과정과 흑연화 과정을 거쳐 고밀도화된 3차원(3D) CFRC를 제조하였다. 결합재로 사용한 석탄계 피치의 효율적인 함침효과를 알아보기 위하여 열처리 온도 및 압력에 따른 특성을 파악하였으며, 고밀도화에 따른 밀도변화와 기계적 강도 그리고 열적특성을 관찰하였다. 광학 현미경에 의한 복합재의 기하학적인 형상 및 함침 메커니즘을 관찰하였다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

2-1-1. 보강재

3D-CFRC 제조에 보강섬유로 사용한 탄소섬유는 PAN계 고강도 섬유로서 국내 태광산업(주)에서 제조한 TZ-307 12K이며 기본 물성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of carbon fiber used for fabrication of the 3D-CFRC

Fiber types	Filament No.	Diameter (μm)	T.S. (MPa)	T.M. (GPa)	U.E. (%)	Yield (g/1000m)	Density (g/cm ³)
TZ-307	12,000	6.85	3528	245	1.4	800	1.80

2-1-2. 결합재 피치

3D-CFRC를 제조하기 위하여 사용한 결합재 피치는 정우석탄화학(주)의 석탄계 피치로 기본물성은 Table 2와 같다.

Table 2. Properties of coal tar pitch used for fabrication of the 3D-CFRC as a matrix impregnant.

Pitch Type	Q.I. (wt%)	B.I. (wt%)	S.P. (wt%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	C/H
Coal tar pitch	6.31	29.30	114.7	92.61	4.44	1.20	0.49	1.738

2-2. 실험 및 실험방법

페놀수지에 고강도계 탄소섬유를 보강하여 성형한 인발성형 rod를 사용하여 3D 프리폼을 제작하였다. 이와같이 제작된 프리폼을 석탄계 핏치로 rigidization 시킨뒤 가압함침 및 탄화 그리고 흑연화를 반복하여 고밀도화된 3차원 탄소/탄소 복합체를 제조하였다. 개략적인 3D-CFRC의 제조공정은 Fig.1과 같다.

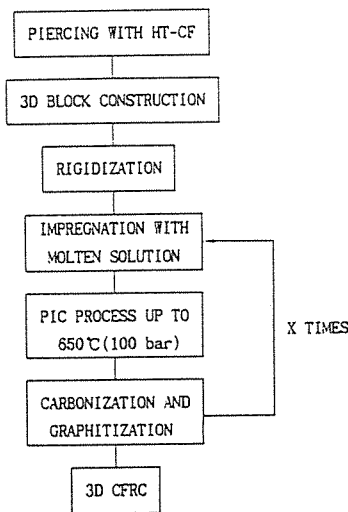
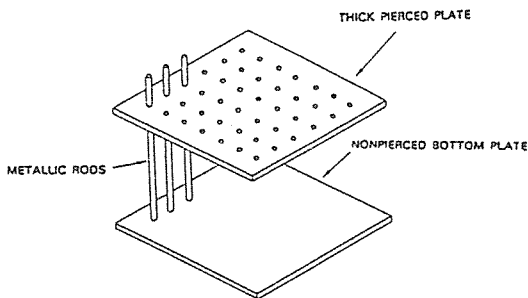


Fig.1. Schematic flow chart for the 3D CFRC.

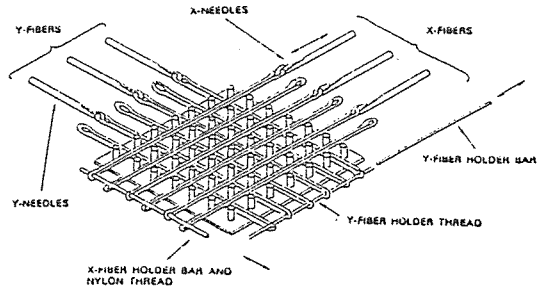
2-2-1. 프리폼 제작

3D 프리폼 제작방법의 첫단계는 Fig.2(a)와 같이 조립, 제작된 치구에 탄소섬유를 보강할 수 있도록 가이드 역할을 하는 금속봉 사이로 Fig.2(b)와 같이

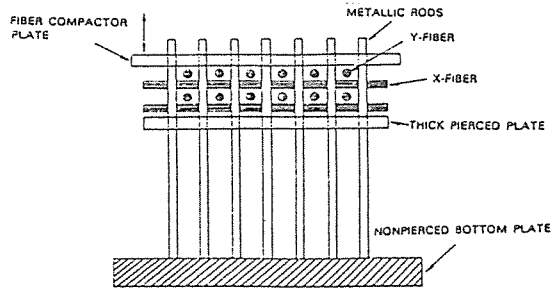


(a) network construction for orthogonal block

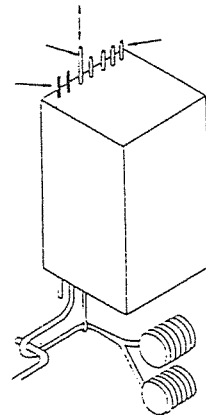
Fig.2. Schematic diagram of 3D perform fabricated by weaving method.



(b) X-direction & Y-direction fiber weaving



(c) preform compaction during weaving



(d) lacing (Z-direction fiber insertion) of block

Fig. 2. (Continued)

TZ-307 12K, 2가닥을 X, Y 방향으로 번갈아 직조하고 이렇게 배열, 보강한 섬유는 Fig.2(c)와 같은 압착판을 사용하여 압착하였다. 그리고 Fig. 2(d)와 같이 Z방향의 금속봉을 제거하면서 TZ-307 12K, 2가닥을 직조하여 제작하였다.

2-2-2. 가압 함침 및 탄화

3D-CFRC가 양호한 물성을 갖도록 하기 위해서는

프리폼의 섬유사이에 존재하는 큰 기공을 결합재로 함침을 해야 하며 이 결합재는 점성이 있어야 한다. 함침시 함침효과를 높이고 프리폼 내부에 존재하는 공기를 제거하기 위하여 0.1mm Torr로 2시간동안 감압한 다음 용융핏치를 주입한 뒤 30kg/cm²의 압력으로 300℃에서 3시간 동안 유지하였다.

위와 같이 함침된 복합재의 함침효율 및 탄소수율을 높이기 위해서 PIC 장치를 사용하여 650℃에서 100kg/cm²의 압력으로 10시간동안 유지시켜 함침핏치를 고밀도 코우크스로 전환시킨 다음 미반응 탄소물질들을 제거하기 위하여 불활성 분위기의 고온로에서 1000℃까지 탄화하였다. 이때 결합재 핏치의 구성성분중 분자량이 낮은 성분들의 방출로 인하여 3D-CFRC 내부에 기공이 형성되므로 이 기공을 탄소 물질로 함침시킨 후 PIC 공정과 탄화공정을 여러번 반복하여 고밀도화 시켰다.

2-2-3. 흑연화

결합재 핏치가 흑연구조로 전환되도록 유도할 목적뿐만 아니라 고밀도화 과정에서 형성된 닫힌 기공을 열린 기공으로 변화시켜서 고밀도화 효율이 향상되도록 약 100℃/hr의 승온 속도로 2800℃까지 흑연화하였다.

2-3. 결합재 핏치 및 3D-CFRC의 분석

2-3-1. 열중량 분석

결합재 핏치의 열처리에 따른 탄소수율을 측정하기 위하여 Dupont Model 951 Thermo Gravitric Analyzer(TGA)를 사용하였으며, 상온에서 1000℃까지 10℃/min의 승온속도로 50cc/min의 질소 분위기하에서 분석했으며 분해개시 온도 및 무게감소율을 측정하였다.

2-3-2. 열팽창계수 측정

3D-CFRC의 보강방향에 따른 열팽창거동을 시험하기 위하여 Dupont Model 943 Thermo Mechanical Analyzer(TMA)를 사용하여 상온에서 550℃까지 10℃/min의 승온속도로 가열하면서 측정하였다.

2-3-3. 굴곡강도 및 굴곡탄성률 측정

고밀도화 한 3D-CFRC의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 ASTM D 790에 의거하여 만능시험기(Instron Model 4505)를 사용하여 3점 굴곡시험법으로 시험하였다.

2-3-4. 광학 현미경 관찰

가압 함침 및 탄화에 의하여 제작한 3D-CFRC의 함침효과를 광학 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결합재 핏치의 열처리 압력 효과

함침용 석탄계 원료핏치를 상압과 고압으로 열처리한 후의 압력 효과를 관찰하기 위하여 수율을 측정 한 결과 Fig.3과 같이 상압에서는 981.31℃에서 39.52%였으며 200~600℃에서 전체 중량감소의 95%이상을 차지하였다. 이 온도구간에서 거의 모든 저비점 물질의 방출과 열축합 및 중합반응이 이루어지는 것으로 판단되어 저비점 물질의 방출을 억제할 수 있도록 650℃에서 100 kg/cm²의 압력으로 열처리 해본 결과 87.4%의 높은 수율이 나타났다.

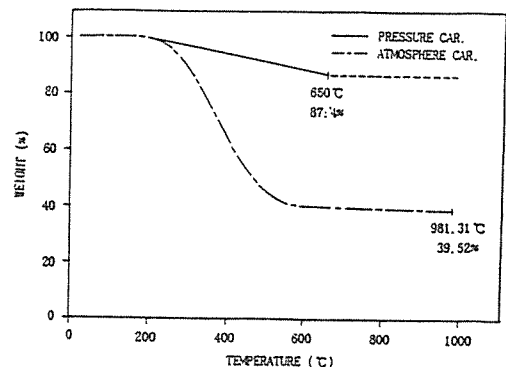


Fig. 3. Yield changes of coal tar pitch according to the heat treatment temperature and pressure.

결합재 핏치를 650℃에서 상압과 고압(100 kg/cm²)으로 열처리한 후 TGA 분석한 결과 Fig.4와 같이 탄소수율이 각각 95%이상으로 압력효과가 탄소수율에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보

였다.

그러나 실제적으로 잔류물이 상압 처리한 경우가 고압 처리한 경우 보다 낮은 상태에서 분석하였기 때문에 고압처리한 경우가 높은 피치 수율을 갖는 것을 알 수 있다.

200~600°C 범위에서 상압처리한 경우가 약 0.25% 높게 나타났는데 이는 상압에서 열처리하였을 경우 피치가 함유하고 있는 저비점 물질들이 과량 방출된 반면에 가압탄화 공정의 경우는 저비점 물질들이 가압 탄화 과정에서 축합중합이 되므로써 방출되지 못한 잔여 저비점 물질들이 방출되었기 때문으로 판단된다.

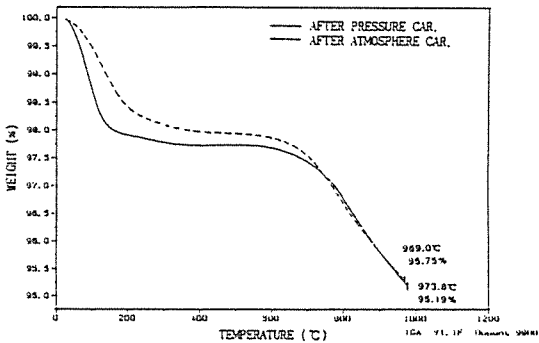


Fig. 4. TGA thermograms of coal tar pitch after atmosphere and pressure carbonization.

복합체에 피치를 가압 함침 및 탄화(PIC) 공정을 도입해 줄 경우 함침 피치의 수율을 높여줄 수 있으며 복합체 내에 형성된 미세기공까지 함침용 피치가 채워 줌으로써 고밀도화 공정을 단축할 수 있는 장점이 있을 것으로 판단되었다.

3-2. 가압 함침 및 탄화(PIC)에 따른 3D-CFRC의 고밀도화

3D 프리폼의 X,Y(24K) 각 방향의 섬유 부피분율이 14.662%, Z(24K) 방향의 섬유 부피분율이 11.977%로 전체가 41.301%였으며, 프리폼의 밀도는 0.743 g/cm³으로 나타났다.

이와 같은 프리폼에 가압 함침 및 탄화공정과 흑연화공정을 채택하여 고밀도화시켰으며 고밀도화 과정을 Fig.5에 나타냈다. 1차 함침 및 탄화후의

밀도는 1.140 g/cm³로 0.407 g/cm³ 가량 상승되었으며 가압 함침 및 탄화공정을 반복해 줌으로써 계속적으로 상승되고 있음을 알 수 있었다.

3차 가압 함침 및 탄화후의 밀도 상승율이 낮게 나타났는데 이같은 현상은 3D-CFRC가 기하학적으로 복합재 내부에서 단힌 기공을 형성하므로 단힌 기공내부까지 함침재로 충분히 채워주지 못하기 때문으로 판단된다. 그러므로 필수적으로 기공을 열어줄 수 있는 중간 흑연화 과정을 2차 PIC단계 이후부터 도입해줄 필요성이 있는 것으로 사려된다.

9차 가압 함침 및 탄화후의 최종밀도를 비교해보면 고밀도화 효율을 증진시키기 위하여 중간 흑연화 과정을 거친 CFRC가 1.760 g/cm³로 흑연화 과정을 거치지 않은 CFRC의 1.678 g/cm³보다 높게 나타났는데 이는 흑연화 과정을 거치므로써 미반응된 결합재가 방출되어 단힌기공이 열림과 동시에 흑연 격자층이 조밀하게 잘 배향을 이루므로써 함침효율이 상승된 것으로 판단된다.

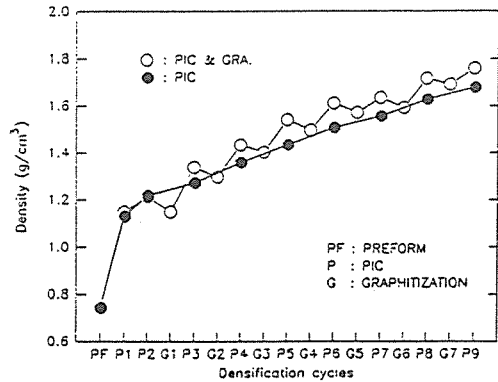


Fig. 5. Density changes of 3D-CFRC as a function of densification cycles.

3-3. 3D-CFRC의 함침효과

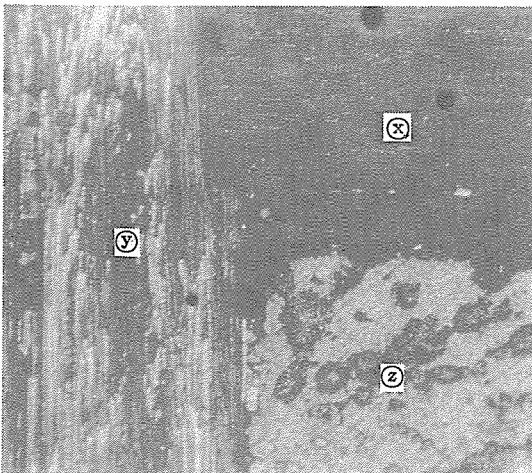
3D-CFRC의 기계적 물성 및 여타의 특성에 지대한 영향을 미치는 인자중 특히 중요한 밀도에 영향을 미치는 3D-CFRC의 기하학적인 구조와 PIC에 의한 함침효과를 고찰하기 위하여 광학 현미경으로 관찰하였다.

Photo.1(a)는 3D-CFRC를 1차 함침 및 탄화후 광학현미경으로 관찰한 사진이다.

X, Y, Z방향으로 보강된 섬유가닥은 대체적으로 직선적으로 균일하게 잘 배향된 것을 관찰할 수 있었다. 만일 보강섬유가닥이 비선형으로 배향되면 결합재와 섬유가닥간의 결합이 약해짐은 물론 응력전달이 균일하지 못하기 때문에 기계적 강도가 감소한다. 따라서 프리폼 제조시 뿐만 아니라 1차 함침시 보강섬유가닥이 흐트러지지 않도록 세심한 주의를 기울여야만 한다.

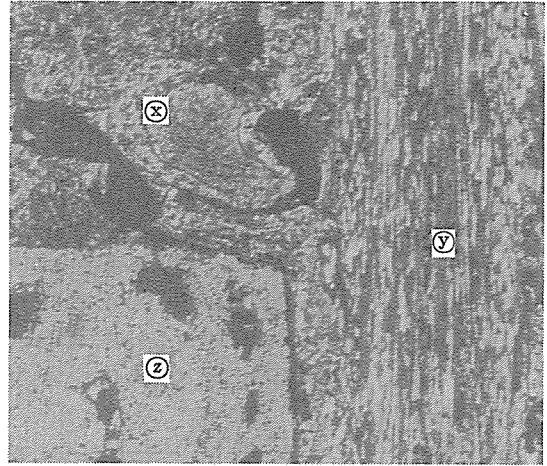
Z방향의 보강섬유가닥을 따라서 형성된 기공이 관찰되었으며 Z방향과 Y방향으로 보강된 섬유가닥 사이에서 계면균열(interface crack)이 형성되고 있음을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 균열은 기계적 물성을 저하시키는 결과를 초래하는 부정적인 측면이 크지만 특히 단힌 기공을 형성하는 3D-CFRC의 경우 고밀도화를 시키기 위한 함침시 핏치 함침재의 충진을 용이하게 하는 통로 역할을 할 수도 있을 것으로 판단된다.

Photo. 1(b)는 같은 재료를 9차 함침, 탄화 및 흑연화 과정을 거쳐 고밀도화한 3D-CFRC를 관찰한 사진으로 전반적으로 1차 함침 및 탄화하였을 때와는 다르게 X, Y, Z방향이 겹치는 부분에 결합재 핏치가 충분히 함침되었음을 볼 수 있었으며, Y방



(a)

Photo. 1. Optical micrographes of 3D-CFRC [$\times 50$]
(a) after first impregnation and carbonization (b) after nine times of PIC process
(\otimes): X direction, (\odot): Y direction, (\ominus): Z direction).



(b)

Photo. 1. (Continued)

향과 Z방향으로 보강된 섬유간에 탈리된 부분이 핏치 결합재로 잘 채워지는 현상을 관찰할 수 있었다.

기하학적으로 단힌기공이 함침재로 잘 채워진 것을 볼 때 중간 흑연화공정의 도입과 함께 보강 섬유축간의 탈리된 부분과 보강섬유가닥 사이에 함침재가 침투할 수 있는 통로가 제공되었기 때문에 판단된다.

3-4. 3D-CFRC의 기계적 강도 및 열팽창 거동

고밀도화 한 3D-CFRC를 X-Y, Z축으로 굴곡강도와 굴곡탄성률, Z축으로 층간 전단강도(ILSS)를 측정하였으며, 또한 X-Y, Z축으로 열팽창 계수도 측정하였다. Table 3에서 볼 수 있듯이 굴곡강도와 굴곡탄성률은 Z축이 X-Y축보다 크게 나타났다. 이같은 현상은 Z축의 경우 실질적으로 굴곡강도에 영향을 주는 것은 X-Y 평면에 보강된 섬유의 분율이 상대적으로 높기 때문으로 사려된다.

Fig. 6은 3D-CFRC의 온도증가에 따른 열팽창거동을 나타낸 것으로 전체적으로 약간씩 팽창하는 경향을 나타내고 있다.

열팽창 계수는 대체적으로 탄소섬유의 양상과 유사하게 Z축이 X-Y축에 비해 약간 높게 나타났다.

Table 3. Mechanical properties and thermal expansion coefficient of 3D-CFRC.

	3D reinforcing direction	
	Z direction	X-Y direction
Fiber vol. %	11.977	14.662
Flexural strength(MPa)	124.5	48.9
Flexural modulus(GPa)	47.3	15.3
ILSS (MPa)	16.5	--
Thermal expansion coeff. up to 550°C, (μm/m°C)	1.240	0.495

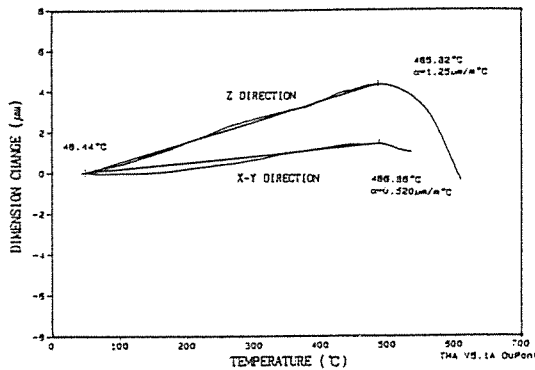


Fig. 6. TMA thermogram of 3D-CFRC at X-Y and Z direction.

이같은 양상은 역시 열팽창 계수에 직접적인 영향을 주는 보강섬유의 분율이 Z축이 X-Y축에 비해 낮기 때문으로 사려된다.

4. 결 론

고강도계 탄소섬유에 흑연화성이 우수하고 흑연화 후 고온특성을 나타내는 석탄계 원료 핏치를 결합제로 사용하고 가압 함침 및 탄화(PIC) 공정과 흑연화 공정으로 고밀도화 시켜 3D-CFRC를 제조하였으며 이들의 특성을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 석탄계 핏치를 650°C에서 100 kg/cm²의 압력으로 열처리 한 결과 87.4%의 높은 수율이 나타났다.
2. 고밀도화에 따른 밀도변화는 중간 흑연화 처리를 한 경우 1.760 g/cm³, 중간 흑연화 처리를 하지 않은 경우 1.678 g/cm³로 나타났다.

3. 3D-CFRC는 기하학적으로 단면기공이 존재하였으며 가압 함침 및 탄화과정과 흑연화공정을 반복함으로써 기공이 함침재로 충분히 채워진 현상을 관찰할 수 있었다.
4. 굴곡강도는 X-Y축 보강방향에서 48.9 MPa인 반면에 Z축 보강방향에서는 124.5 MPa로 높게 나타났으며, 열팽창계수는 X-Y축 보강방향의 Z축 보강방향 보다 낮게 나타났다.

REFERENCES

1. Fitzer, E., Carbon fibres and their composites(A Review), High temp. High press., 16, 1984, pp.363-392.
2. Hüttner, W., Dissertation Universitat Karlsruhe, 1980.
3. Brent Strong A., Fundamentals of Composites Manufacturing; Materials, Methods and Applications SME, 1989, p.30.
4. Gill, R.M. et al., Carbon Fibres in Composite materials, 1972, pp.16-17.
5. Fitzer, E. Yamada, S. and Schafer, W., Carbon 7, 1969, p.643.
6. Fitzer, E., Muller, K. and Schafer, W., Chem. & Phys. of Carbon 7, New York : Marcel Dekker Inc., 1970, p.238.
7. Tillmans, H., Dissertation Universitat Karlsruhe, 1975.
8. Fitzer, E., Huttinger, K.J. and Tillmanns, H., Proc. 4th Int. Conf. on Carbon and Graphite, London : SCI, 1974, p.108.
9. Hüttinger, K.J. and Rosenblatt, U., Prepr. 12th Biennal Conf. on Carbon, Pittsburgh, 1975, p.269
10. Weber, G.W. Yong, K.R., Taylor, A.J. and Curci, T.J., Prepr. 13th Biennal Conf. on Carbon, Irvine, 1977, p.68.
11. Grenie, Y. "In looking ahead for materials and processes" eds. J. deBossu et al, Elsevier, 1987, p.377.