論文

탄소섬유/페놀수지 복합재의 탄화공정에 관한 연구
II. 탄소섬유 종류 및 조직에 따른 형태학적 고찰

최철림* · 장정식* · 윤병일**

Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites
II. Morphological Study of Different Carbon Fiber Type and Shape

Chul Rim Choe*, Jyongsik Jang* and Byung Il Yoon**

ABSTRACT

Carbonization and densification processes of carbon fiber/phenolic resin system have been performed by resin impregnation method. Mechanical performance of carbonized specimen was dependent on the type and shape of carbon fiber and curing method for reimpregnated phenolic resin. During the carbonization process, morphological aspect of these parameters has been studied in terms of carbon fiber/phenol resin interface and fractured surface of carbonized specimen.

In the case of resin impregnation process, interfacial adhesion of carbon fiber/phenol resin system has been improved as increasing the number of carbonization process. Compared to the chopped fabric, the densification of carbonized specimen with plain fabric system has been carried out more effectively and better interfacial bonding between carbon fiber and carbonized phenolic resin was observed. In addition, morphological phenomena of different types of carbon fibers have been studied for the mechanical promotion of carbon/carbon composite.

초 록

페놀수지를 이용한 수지 함침법에 의해 탄소/탄소 복합재료의 탄화공정 및 고밀도화 공정을 수행하였다. 탄화체의 물성은 탄소섬유의 종류 및 조직, 재함침용 페놀수지의 경화방법에 크게 의존하며, 이들 인자에 대한 형태학적 연구가 행하여졌다.

수지 함침법에 의한 탄화공정중 탄화 공정수가 증가함에 따라 탄소섬유/탄화된 페놀수지의 계면 접착상태가 향상됨을 관찰하였다. 탄소섬유의 형태로는 chopped fabric과 plain fabric이

* 정회원, 한국과학기술연구원 고분자 복합재료 연구실
** 정회원, 국방과학연구소 복합재료 연구실

사용되었으며, plain fabric이 chopped fabric에 비해 탄화체의 고밀도화가 용이하게 이루어졌다. 또한 탄소섬유의 종류로는 rayon계 WCA 섬유와 PAN계 G-30 섬유를 사용하였으며, 섬유의 크기 및 모양에 기인하여 G-30 섬유가 green body 제조시 더 효과적인 compaction이 되었으며, 탄화 공정시 WCA 섬유에 비해 조밀한 파단면을 나타내었다. 또한 효과적인 수지 함침을 위하여 재함침 페놀수지의 경화 압력을 변화시켜 탄화체의 형태학적 고찰도 함께 병행하였다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 탄소섬유에 의해 강화된 탄소 매트릭스 수지로 구성되어 있으며, 탄소재료의 특성상 고강도, 고탄성율, 우수한 내열성 및 내화학성을 나타내므로 우주항공 분야에서 경량화 고성능 부품으로 크게 각광을 받고 있는 재료이다. 또한 강화재 탄소섬유의 형태 및 종류의 다양성으로 인해 광범위한 응용분야를 가지고 있으며, 로켓 노즐, 항공기 브레이크 디스크, 열차폐제와 같은 분야 이외에도 열교환기, 캐스터빈 부품, 전극, 고성능 자동차용 부품, 생체 대용품 등 폭넓은 용도를 가지고 있다[1-10]. 이와 같은 탄소/탄소 복합재료는 수지 함침법(resin impregnation)과 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해 그 제조공정이 대별되어진다[11-17].

수지 함침법에 의해 제조된 탄소/탄소 복합재료의 물성은 사용되는 매트릭스의 종류, 탄화공정시 열처리 방법, green body의 제조공정, 강화재 종류 및 형태, 탄화된 매트릭스의 미세구조 및 형태, 섬유/매트릭스의 계면상태에 의해 크게 의존하게 된다[18-31]. 특히 탄화공정 연구에 있어 강화재 종류 및 조직은 탄소/탄소 복합재료의 최종 물성을 결정하는 중요한 요인으로 작용하게 되며, 이에 대한 기계적 물성에 관한 연구는 part I에서 다루었으며[32], 본 연구에서는 탄소섬유의 종류 및 조직에 따른 형태학적 고찰을 시도하였다. 사용된 수지로는 열경화성 수지인 레졸 타입의 페놀수지(SC-1008)이며, rayon과 PAN계 탄소섬유를 이용하여 green body를 제조하여 이의 탄화공정 및 고밀도화 공정 수행에 따른 탄소섬유/탄소 매트릭스의 미세구조를 섬유의 종류 및 조직면에서 형태학적으로 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. Green body 제조

본 실험에서 사용된 탄소섬유는 탄소 표면의 불순물을 제거하기 위하여 디클로로 메탄을 용매로 속스렛 추출장치를 이용하여 5일동안 환류 추출하였으며, 이와 같은 표면처리된 탄소섬유는 진공오븐을 이용하여 상온에서 0.1 torr 진공하에서 2일간 건조를 하여 사용하였다(Fig. 1).

함침용 수지로는 레졸용 페놀수지인 Monsanto사의 SC-1008 열경화성 수지를 사용하여 수지함침을 시도하였다. 표면처리된 탄소섬유를 페놀수지에 함침시켜 상온에서 7일간 건조하여 페놀수지 내에 함유한 용제를 제거하였다. 이와 같이 하여 만들어진 prepreg는 금속 몰드를 이용하여 open leaky molding 방법으로 green body를 제조하였다. Green body 제조를 위한 경화압력은 250psi이며, 시편 내부까지의 열전달을 용이하게 하고 green body 내외부의 온도차에 따른 열 크랙(thermal crack)을 방지할 목적으로 몇단계의 경화온도 및 시간변화에 따라 경화를 시도하였다.

본 실험에서 사용한 경화반응 cycle은 Fig. 2와 같으며, 최종적으로 만들어진 green body의 fiber volume은 약 60 vol%이었다.

2-2. 탄화시편 제조

제조된 green body를 다이아몬드톱이 부착된 절삭기를 이용하여 시편길이 7cm, 폭 1cm의 크기로 절단하여 탄화시편을 제조하였다. 시편 두께는 실험 목적상 1mm, 2mm, 4mm로 변화시켰다.

2-3. 탄화공정 및 수지 재함침

수지함침법에 의한 탄화공정의 제반조건은 part I에서 사용한 조건과 동일하다[32]. 탄화된 시편은 페놀수지를 이용하여 재함침을 시도하였다. 수지 함침시 온도 및 압력에 관한 영향을 연구하기 위하여 수지 함침용 Autoclave를 제조하여 사용하였다. Autoclave는 질소가스를 매체로 하여 함침로 내부의 압력을 조절하였으며, 외부의 가열장치와 온도 조절기를 부착하여 내부 온도를 조절하였다. 수지 재함침된 탄화 시편은 다시 탄화로를 이용 재탄화를 시도하였으며, 최종적으로 5차 탄화까지 탄화공정을 시행하였다.

2-4. 시편 분석

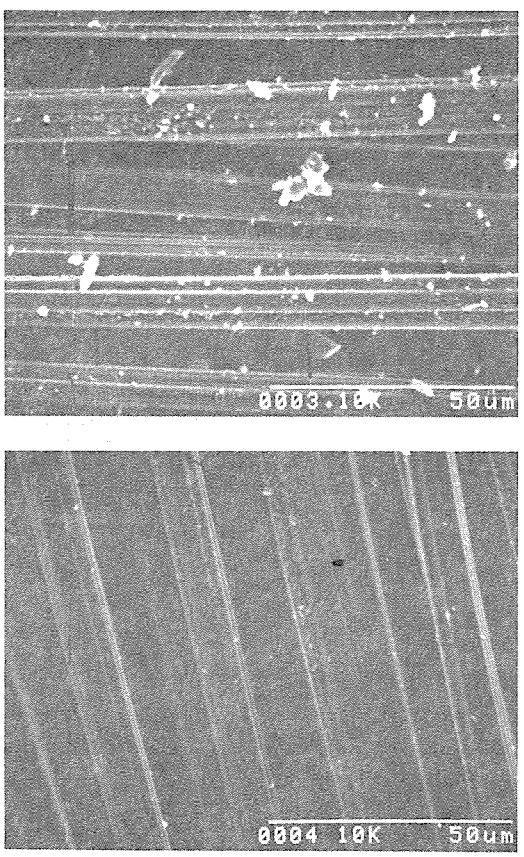


Fig. 1 SEM micrograph of untreated and treated carbon fiber.
a) Untreated carbon fiber
b) Treated carbon fiber

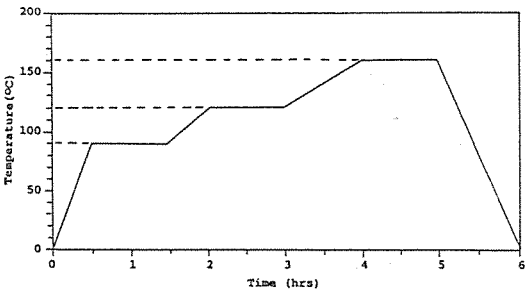


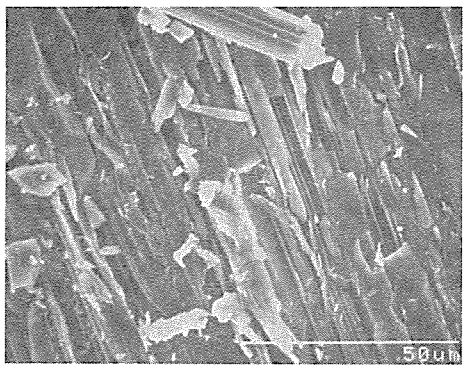
Fig. 2 Typical curing cycle of carbon fiber/ phenolic resin green body.

서로 다른 조건에서 제조된 탄화시편은 Hitachi사의 주사 전자현미경(SEM Model S-510)을 이용하여 분석하였으며, 시료를 먼저 gold coating 한후 시편의 표면과 파단면의 변화를 관찰하였다.

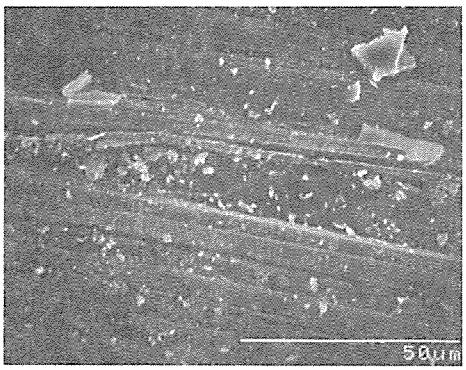
3. 결과 및 고찰

탄소/탄소 복합재료의 기계적 물성은 탄화공정시 매트릭스인 페놀수지의 분해 및 탄화에 의해 크게 영향을 받게 된다. 탄화공정중 수지의 분해 및 탄화에 의해 시편의 형태는 변화하게 되며, 이들의 특성은 탄소섬유의 종류 및 조직에 따라 탄소섬유/탄소 매트릭스 계면에서의 형태가 달라지게 된다.

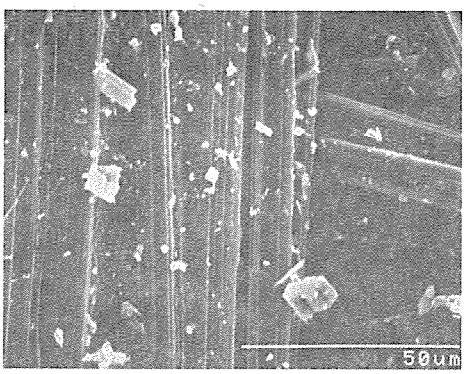
Fig. 3은 rayon계 WCA 섬유의 Chopped fabric/페놀수지의 green body를 1차 탄화 수행중 green body 표면에서의 형태학 현상을 탄화 온도변화에 따라 관찰한 SEM 사진이다. 탄화공정 수행시 green body 자체는 탄소섬유와 경화된 페놀수지가 강하게 결합된 상태로 매우 조밀한 조직형태를 보여주고 있다(Fig. 3a). 이에 반해 300℃로 가열되면, 탄소섬유 표면에 존재하는 페놀수지는 점차 분해되기 시작하며, 페놀수지의 분해과정을 통해 경화된 페놀수지의 크기도 점차 적어지는 경향을 보여주고 있다(Fig. 3b). 탄화온도가 500℃로 상승되면 탄소섬유 표면에 존재하는 페놀수지는 급격히 분해하여 탄소섬유 주변의 매트릭스 수지가 감소하는 추세를 나타낸다(Fig. 3c). 이와 같은 현상은 탄화온도가 700℃, 900℃로 증가함에 따라



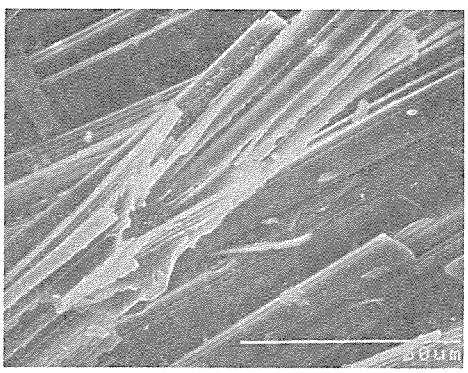
a) Untreated



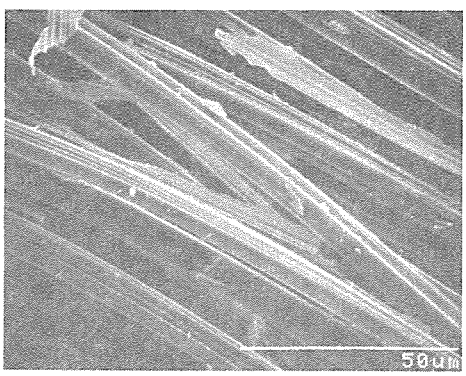
b) 300°C



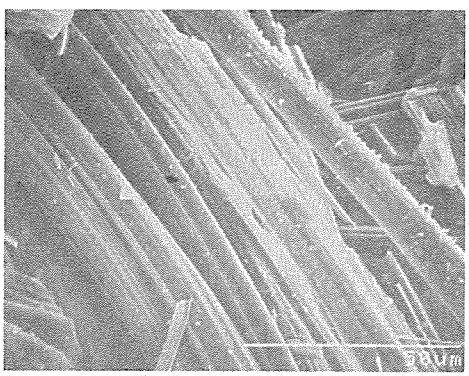
c) 500°C



d) 700°C



e) 900°C



f) 1100°C

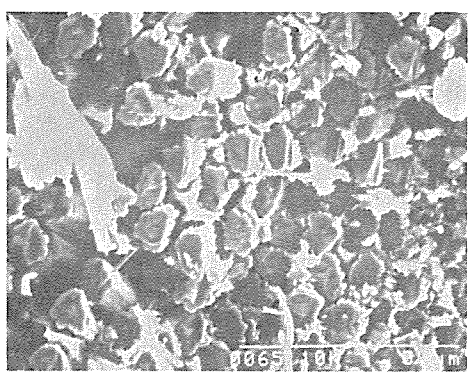
Fig. 3 SEM micrograph of first carbonized specimen (WCA Chopped fabric).

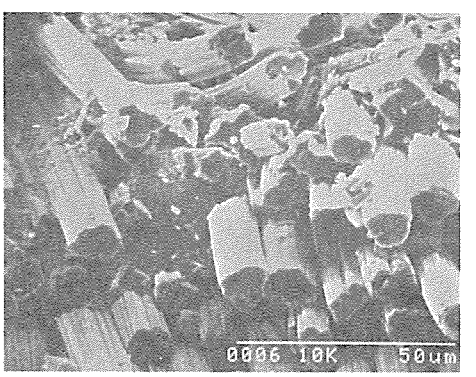
심화되며, 시편 표면에 노출된 많은 양의 페놀수지가 감소하며 탄소섬유 표면에 부착된 탄화 페놀수지의 크기가 더욱더 적어지게 된다(Fig. 3d, e).

최종 탄화온도인 1100℃의 경우, green body 표면에 존재하던 페놀수지는 분해 및 탄화공정을 통해 탄소 표면에 매우 작은 형태의 char를 형성하게 되며, 이와같은 현상은 Fig. 3f를 통해 확인할 수 있다. 이와 같은 현상은 plain fabric의 경우에도 동일하게 관찰되어졌으며, green body의 탄화시 탄화온도 변화에 따라 탄소섬유 표면에서 생성되는 char와 계면상태가 크게 의존됨을 알 수 있다.

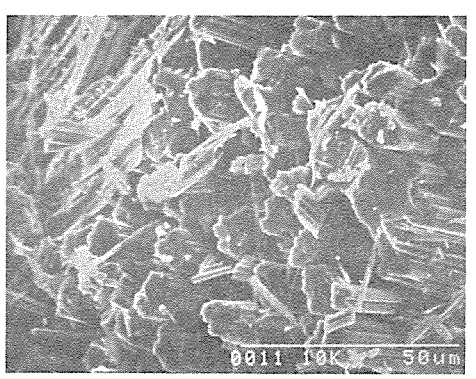
Fig. 4는 WCA chopped fabric을 이용하여 제조한 green body를 5차까지 탄화공정 수행후, 액체 질소하에서 처리한 탄화 시편을 three point bending법에 의해 파단한 시편의 단면을 나타낸다. Green body의 경우 파단시편의 단면은 매우 조밀한 조직형태를 보여 주고 있고, 탄소섬유/페놀수지 계면간의 접착상태가 좋아 파단면이 매우 균일하게 파단상을 보여주고 있따. 또한 탄소섬유 표면과 페놀수지 사이에 접착성이 좋아 매우 강한 물리적 접착을 보여주고 있다.

Fig. 4b는 1차 탄화후의 파단면을 보여주고 있으며, green body 파단면과 비교하여 많은 탄소섬유가 파단 표면에 노출되어 있음이 관찰되었다. 이는 탄화공정을 수행함으로서 페놀수지의 분해 및 탄화를 통해 탄소섬유/페놀수지 계면 접착이 불

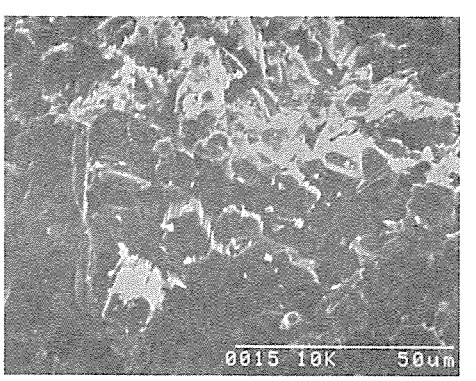




b) first carbonization



c) third carbonization



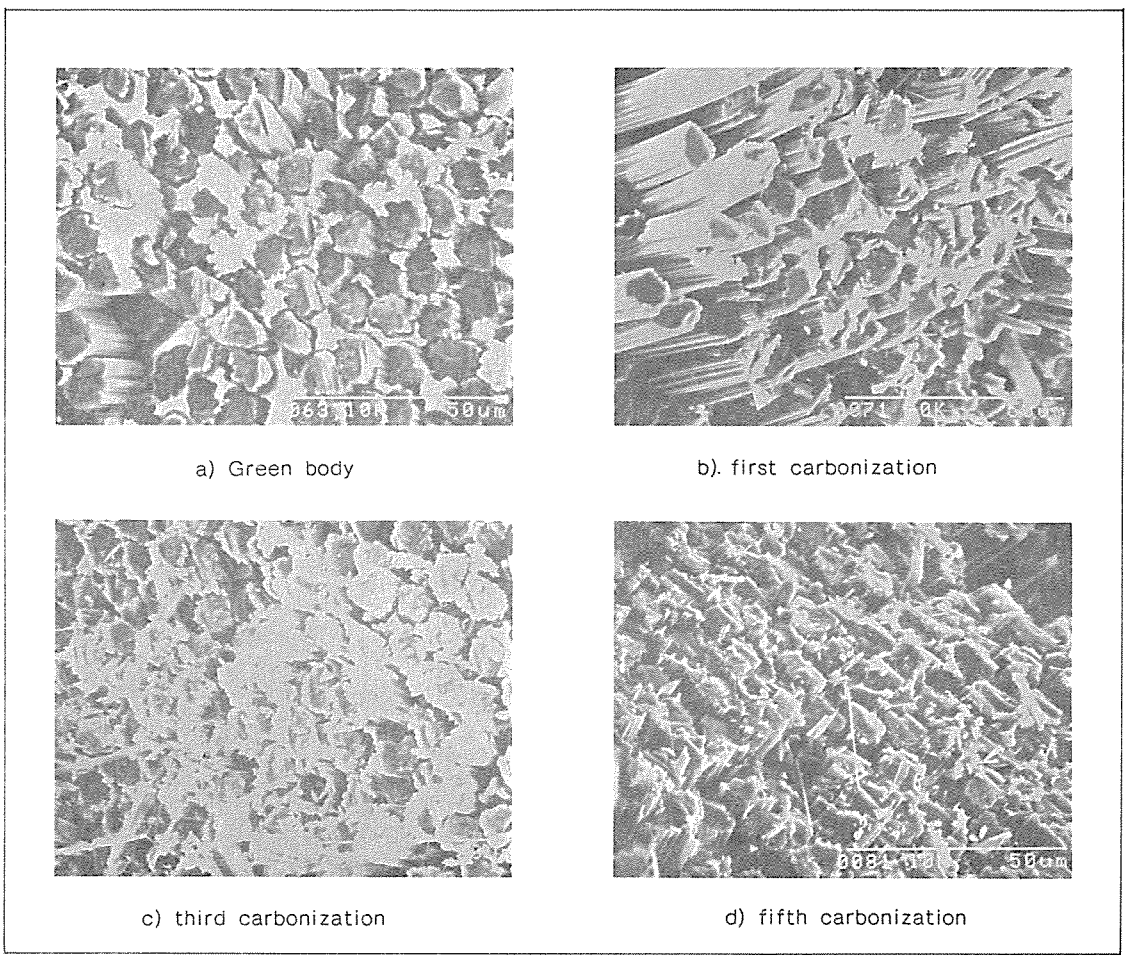
d) fifth carbonization

Fig. 4 SEM micrograph of WCA chopped fabric (x 1000).

량하여졌음에 기인하며, 파단면이 조밀한 green body에 비해 표면이 다공성 형태를 나타내고 있다. 이와같은 현상은 궁극적으로 탄소/탄소 복합재료의 기계적 물성 저하에 요인으로 작용하게 된다. 이에 반해 3차 탄화 공정후의 파단면의 경우, 파단면의 형태가 1차 탄화에 비해 보다 균일한 양상을 보여 주며, 다공성의 단면도 페놀수지의 탄화에 의해 생성된 char에 의해 채워져 보다 조밀한 단면 형태를 보여주고 있다(Fig. 4c).

Fig. 4d는 5차 탄화후의 시편의 파단면을 나타내며, 탄화 공정수가 증가함에 따라 파단면의 조직이 더욱 조밀한 형태를 나타냄을 관찰할 수 있다. 이처럼 탄화공정수가 증가함에 따라 탄소섬유/페놀수지 탄화체 내부에 재함침용 페놀수지에 충진됨으로써 최종 탄화물의 기계적 강도는 점진적으로 증가하게 되며, 재함침 공정은 탄화물의 밀도도 함께 증가시키는 역할을 하게 된다. 탄소섬유의 조직변화에 따른 탄화공정을 고찰하기 위하여 plain fabric 조직의 탄소섬유/페놀수지를 이용하여 green body를 제조하였다.

Fig. 5는 WCA plain fabric의 파단면을 나타내고 있다. Fig. 5a는 green body의 파단면으로 chopped fabric에 비해 좀더 조밀한 형태를 나타내고 있으며, 이는 plain fabric이 green body 제조시 chopped fabric 보다 compaction이 용이하여 탄소섬유와 페놀수지 사이에 접착성이 더 양호한 것에 기인한다.



a) Green body

b). first carbonization

c) third carbonization

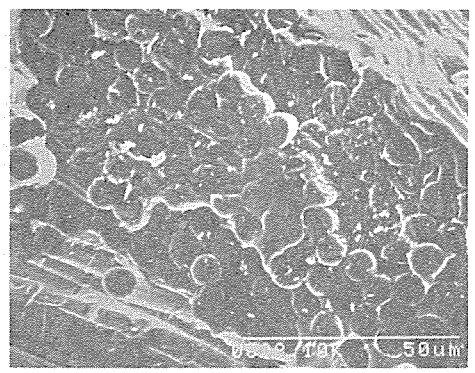
d) fifth carbonization

Fig. 5 SEM micrograph of WCA plain fabric (x 1000).

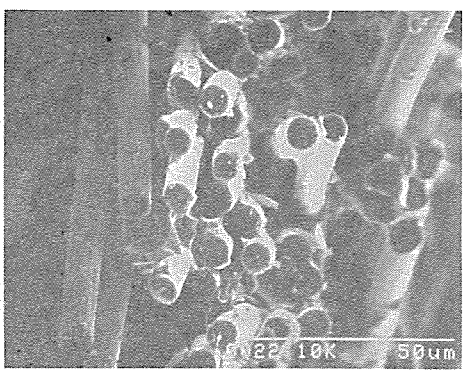
1차 탄화후의 파단면은 chopped fabric과 유사한 형태를 보여주고 있으며, 이는 탄화공정을 통해 탄소섬유/매트릭스 계면 접착력이 크게 감소한 것에 기인한다(Fig. 5b). 3차, 5차 탄화공정이 수행됨에 따라 파단면은 더욱더 조밀한 양상을 보여주고 있으며, chopped fabric과 비교하여 다공성 상태가 감소한 것을 알 수 있다(Fig. 5c, d). 5차 탄화공정후의 파단면은 매우 균일한 파단성을 보여주고 있으며, 이는 페놀수지의 재함침을 통해 기공이 많은 내부가 효과적으로 충진되었음을 의미한다. 이와 같은 현상은 탄화체의 기계적 물성에 있어 chopped fabric에 비해 plain fabric의 물성이 더 좋은 것을 잘 입증하고 있다. 탄소섬유의 종류에 따른 탄화공정의 형태학 고찰을 위해 PAN계 G-30 fabric을 이용하여 green body를 제조하였다.

Fig. 6은 celanese사 G-30 chopped fabric의 탄화공정수에 따른 탄소섬유/페놀수지 탄화체의 파단면을 나타내고 있다. Fig. 6a는 PAN계 G-30 chopped fabric/페놀수지 green body의 파단면을 보여주고 있다. Rayon계 WCA 섬유에 비해 파단면이 더욱 조밀한 양상을 보여주고 있으며, 이는 PAN계 탄고섬유의 직경이 rayon계에 비해 적으며, 섬유단면의 형태도 rayon계는 타원상인데 반해 PAN계 섬유는 원형을 이루고 있기 때문으로 사료된다.

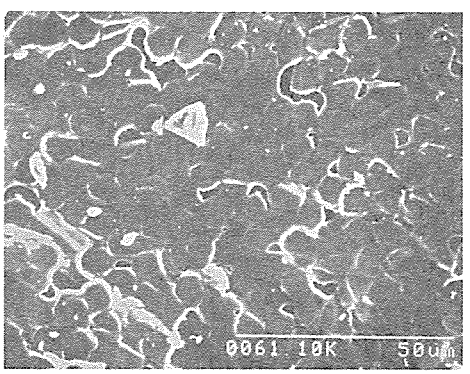
섬유의 형태와 직경은 green body 제조시 compa-



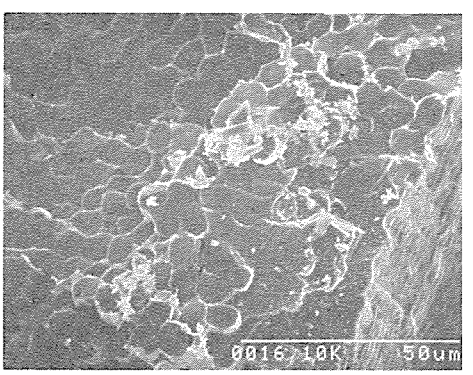
a) Green body



b) first carbonization



c) third carbonization



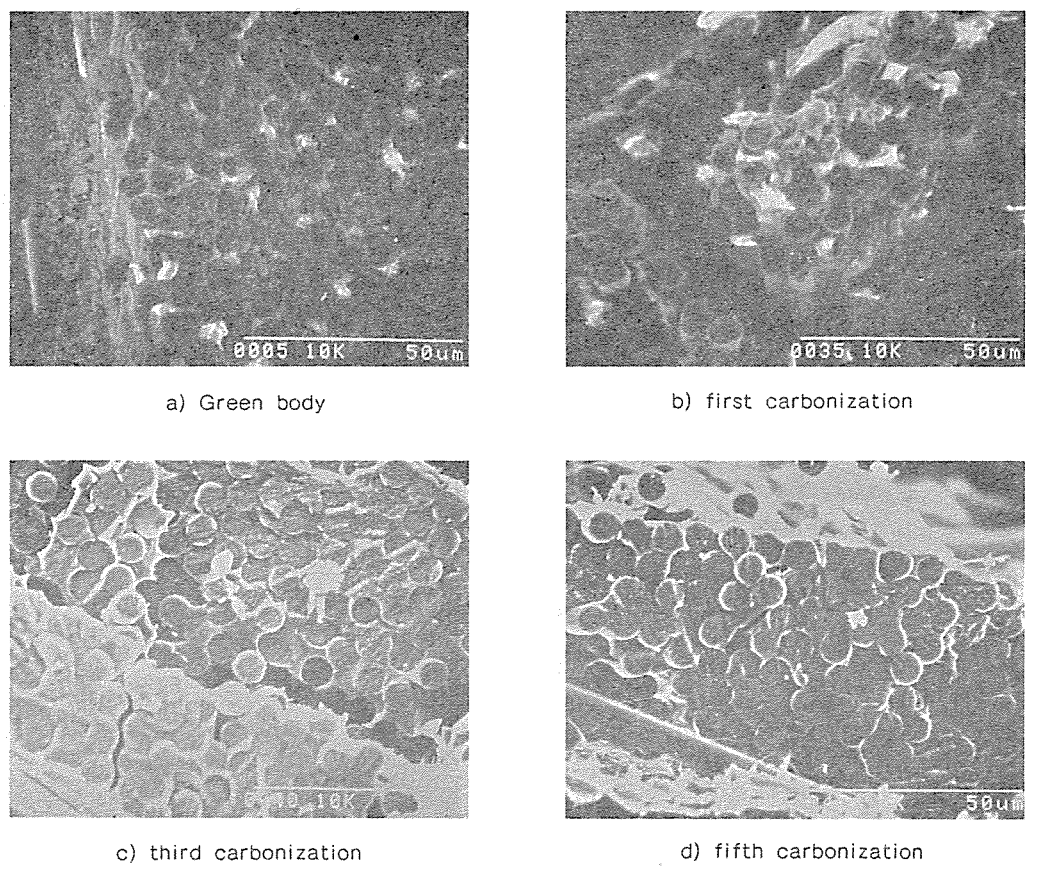
d) fifth carbonization

Fig. 6 SEM icrograph of G-30 chopped fabric (x 1000).

ction에 영향을 주게 되며, 이로 인한 최종 경화체의 계면 접착상태의 차이를 주게 된다. 1차 탄화후의 파단면은 탄소섬유/탄화된 페놀수지의 계면 접착상태가 나빠 파단면에 많은 탄소섬유의 노출을 야기하였다(Fig. 6b). 이와 같은 불량한 계면 접착상태는 탄화 공정수가 증가함에 따라 크게 개선되어짐을 볼 수 있다.

Fig. 6c는 3차 탄화공정 후의 파단면을 나타내며, Fig. 6d는 5후 탄화후의 파단면을 보여 주고 있다. 3차 탄화공정후 파단면의 기공이 많은 면은 재함침 페놀수지에 의해 충진되었으며, 이와 같은 현상은 5차 탄화후 더욱 심화되어 파단면의 다공성 상태는 크게 감소하였음을 볼 수 있다. 이처럼 재탄화가 진행됨에 따라 탄화체 내부에 탄화된 페놀수지의 char량의 증가는 탄소/탄소 복합재료의 기계적 강도를 크게 향상시키게 된다. 이와 같은 현상은 plain fabric에서도 용이하게 관찰할 수 있다.

Fig. 7은 G-30 plain fabric을 이용한 green body의 탄화공정수에 따른 SEM 사진이다. Green body의 경우 plain fabric은 chopped상 보다 더욱더 조밀한 형태를 보여주며, 파단상도 균일하게 이루어져 있음을 관찰할 수 있다(Fig. 7a). 탄소섬유의 조직은 green body 제조시 compaction의 용이도를 크게 좌우하게 되며, 이는 파단상의 형태학적 차이를 야기하게 된다. Fig. 7b는 1차 탄화후의 plain fabric의 파단면을 나타내며, chopped fabric에 비해



a) Green body

b) first carbonization

c) third carbonization

d) fifth carbonization

Fig. 7 SEM micrograph of G-30 plain fabric (x 1000).

탄소섬유/페놀수지의 계면 접착이 양호함을 알 수 있다. 탄화공정수가 3차, 5차로 진행됨에 따라 탄화체 내부에 존재하는 탄화된 페놀수지 char의 양은 증가하게 되며, 이는 파단상이 균일하게 이루어진 것과 탄화체 내부의 계면 접착상태의 향상 및 다공성 부분의 감소를 야기하게 된다(Fig. 7c, d).

Fig. 8은 페놀수지를 이용하여 탄화체를 재함침한 후, 20기압으로 가압 경화하여 탄화시킨 탄화체의 파단면을 나타낸다. G-30 plain fabric을 이용하여 2차까지 상압으로 경화후 탄화공정을 수행하였으며, 3차 경화공정에서부터 가압 경화를 시도하였다. 이는 2차 탄화공정까지는 재함침 페놀수지가 탄화체 표면으로 밀려 나오는 현상이 나타나지 않았으나, 3차 상압 경화시부터 많은 양의 페놀수지가 탄화체 표면으로 노출되어지는 것이 관찰되었기 때문이다. 이와 같은 현상은 탄화공정이 수행됨에 따라 탄화체 내부의 다공성 부분이 감소하게 되고, 이로 인하여 페놀수지를 효과적으로 재함침시키기가 어려워 이를 개선할 목적으로 가압 경화를 시도하였다.

Fig. 8a는 3차 경화시 가압 경화법에 의해 탄화체를 페놀수지로 재함침후 탄화시킨 시편의 파단면이다. 상압경화시에 비교하여 파단면이 매우 조밀한 형태를 나타내며 기공이 많은 상태도 현저히 감소하였음을 볼 수 있다. 가압 경화를 통한 페놀수지의 재함침은 탄화체의 기계적 물성을 크게 증진시킬 수 있다. 기계적 물성에 대한 설명은 Part III에서 구체적으로 기술하고자 한다[33].

Fig. 8b는 가압 경화법에 의한 5차 탄화후의 탄화시편의 파단면을 나타내고 있다. 탄소섬유/페놀수지의 계면 접착상태가 현저하게 개선되었음을 관찰할 수 있으며 고밀도화가 용이하게 이루어졌음을 확인할 수 있다. 이처럼 효과적인 수지함침은 탄화체의 강도 및 밀도 증가에 직접적인 요인이 된다.

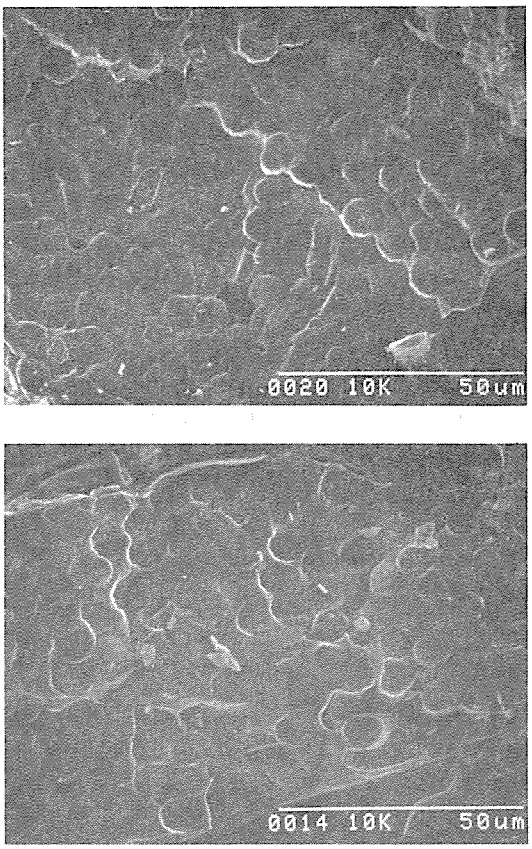


Fig. 8 SEM micrograph of G-30 plain fabric (pressurized resin curing, x1000).
a) third carbonization
b) fifth carbonization

4. 결 론

서로 다른 종류 및 조직의 탄소섬유와 페놀수지를 수지 함침법을 이용하여 탄소/탄소 복합재료의 탄화공정과 고밀도화 공정을 수행하여 이에 따른 형태학적 고찰을 하였다. 탄화공정중 탄소섬유의 종류 및 조직, 그리고 페놀수지의 경화방법은 탄화체의 계면 접착상태 및 고밀도화 공정에 영향을 주게 되며, SEM 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일차 탄화공정시 탄화온도가 증가함에 따라 페놀수지의 분해 및 탄화로 인해 탄소 표면위의 페놀수지 크기가 감소하며 계면 접착상태가 나빠지게 된다.

2. 탄화공정수가 증가함에 따라 탄화체의 내부에 페놀수지 탄화물로 충진됨이 관찰되었다.

3. Chopped fabric에 비해 plain fabric이 효과적인 고밀도화가 이루어졌다.

4. Rayon계 탄소섬유에 비해 PAN 섬유가 양호한 계면 접착상태를 나타내었다.

5. 가압 경화법이 상압 경화법에 비해 효과적으로 시편 내부에 매트릭스를 함침시킬 수 있다.

참고문헌

1. S. Awasthi and J.L. Wood, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9, pp.553(1988).

2. I.L. Stimson and R. Fisher, "Design and Engineering of Carbon Brakers," Phil, Trans. R. Soc. Lond., A. 294, 583(1980).

3. J.P. Ruppe, "Today and the Future in Aircraft Wheel and Brake Development," Canadian Aeronatics and Space Journal, 27, 209(1981).

4. L.. Newman, "Friction Elements for Aircraft," a Chapter in Friction Materials-Recent Advances, Noyes Data Corporation(1978).

5. E. Fitzer, A. Gkogkidis and Morgenthaler, International Carbon Conference, Baden-Baden, FRG(1986).

6. Lamicq Sep and P.J. Sept., Internation Carbon Conference, Bordeaux, France(1984).

7. C. Burri and R. Neugebauer, Replacement of Legaments by Carbon Fibers, Springer(1985).

8. L. Claes, E. Fitzer, W. Huttner and L. Kinzl, Carbon 18, 383(1980).

9. W. Huttner, A. Cloos, G. Keuscher and R. Weib, Microfractographic Investigations of Carbon Fiber Reinforced Composites, Carbon Conference, Bordeaux, France(1984).

10. G. Hastings, "Carbon Fibers and Their Composites," in E. Fitzer Ed., (1985).

11. W. Huttner, Ph. D. Thesis, Univ. of Karlsruhe(1980).

12. E. Fitzer, B. Terwiesch, Carbon 10, 383 (1972).

13. G. Bathia, E. Fitzer, and D. Kompalik, International Carbon Conference, Bordeaux, France(1984).

14. W.V. Kottensky, Chemistry and Physics of Carbon, 9, 173(1973).

15. M.A. Kanter, "Diffusion of Carbon Atoms in Natural Graphite Crystals," Phys. Rev., 107, 655(1957).

16. W.V. Kotlensky, "Deposition of Pyrolytic Carbon in Porous Solids in Chemistry and Physics of Carbon," Vol. 9, P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower Ed., Marcel Dekker, pp.173(1973).

17. W.L. Lachman, J.A. Crawford and L.E. McAllister, "Multidirectionally Reinforced Carbon-Carbon Composites," in B. Norton, R. Signorelli, K. Street and L. Phillips Ed., Proc. of Internat. Conf. on Composite Materials(Metallurgical Society of AIME, New York), (1978).

18. V. Markovic and S. Marinkovic, Carbon, 18, pp.329(1980).

19. J.L. Perry and D.F. Adams, J. of Mater. Sci., 9, 1764(1974).

20. E. Fitzer, K.H. Geigl, and W. Huttner, Carbon, 18, pp.265(1980).

21. L.E. Jones, P.A. Thrower, and P.L. Walker, Carbon, 24, pp.51(1986).

22. R. Lum, C.W. Wilins, M. Robbins, A.M. Lyons, and R.P. Jones, Carbon, 21, 111(1983).

23. L.M. Manocha and O.P. Bahl, Carbon, 26, 13(1988).

24. M.A. Forrest and H. Marsh, J. of Mater. Sci., 18, 991(1983).

25. R.W. Siebold, "Carbonization of Phenolic Resins," SAMPE National Symposium, Vol. 20, pp.327, San Diego, California(1975).

26. E. Yasuda, Y. Tanabe, and L.M. Moncha, Carbon, 26, 225(1988).

27. C.R. Schmitt and J.M. Schreyer, "Carbon Composites Structures," U.S. Patent 3, 632, 385 (1972).

28. H.A. Mackay, "Characterization of Carbon Fabric and Filaments," U.S. A.E. C., SC-RR-68-651, pp.30(1969).

29. D.A. Zitman, L.B. Greszcznk, and J. Jortner, "Fiber Matrix Interactions in Symposium, 19, pp.346(1974).

30. R.E. Sheldahl and G.F. Wrigth(Sandia), "Effect of Fabric Orientation on the Ablation Perfo-rmance of Carbon Phenolic," Report Conference 760513-4(1975).

31. Forcht(LTV Aerospace Corp.), "AHP Cylinder Fabrication-LTV Carbon-carbon Composites," Technical Report AFML-TR-70-225(1971).

32. C.R. Choe, J. Jang and B. Yoon, J. Korean Society for Composite Materials(submitted).

33. C.R. Choe, J. Jang and B. Yoon, J. Korean Society for Composite Materials(submitted).