

論文

열처리수지분말 첨가에 의한 기지물질변성이
탄소/탄소 복합재료의 물성에 미치는 영향

정이운* · 강태진*

Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Prepared
by Matrix Modification with Heat-treated Resin Powder

Yi-Woon Jeong* and Tae-Jin Kang*

ABSTRACT

Mechanical properties of Carbon/Carbon composites prepared by matrix modification with heat-treated resin powder was studied. The characteristic peak of OH functional group and benzene nuclei can be seen with the 400 and 550°C heat-treated resin powder in the FTIR spectrum. As the heat treatment temperature increases, solid contents of the heat-treated resin powder was increased, which was confirmed with C/O ratio value with ESCA analysis result. The heat-treated resin powder were mixed with resol type phenolic resin at 5, 10, 15 wt. % and the composites were fabricated with the mixed resins of heat-treated one. The char yield of first carbonized Carbon/Carbon composites was 59.06% with 15 wt. % addition of the 700°C heat-treated resin powder. Flexural modulus and strength of first carbonized Carbon/Carbon composites showed that with the increase in amount of heat-treated resin powder addition and higher treatment temperature have yielded improved flexural modulus and strength. The addition of heat-treated resin powder increased char yield of first carbonized Carbon/Carbon composites and reduced the microcrack and micropore in the carbon matrix, which improved mechanical properties of Carbon/Carbon composite.

초 록

열처리수지분말 첨가에 의한 기지물질변성이 탄소/탄소 복합재료의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 400°C와 550°C로 열처리한 수지분말의 경우, OH기와 벤젠링의 특성피크가 FTIR 스펙트럼에 보였다. 그러나, 700°C로 열처리한 수지분말은 이러한 특성피크가 소멸됨을 알 수 있었다. 열처리온도가 높아짐에 따라 열처리수지분말내의 고정탄소분이 증가하였는데, 이것은 ESCA 분석결과와 탄소/산소 비율에 의하여 확인할 수 있었다. 5, 10, 15 wt. %의 열처리수지분말을 레졸형 페놀수지에 섞은 후, greenbody의 물성변화로 부터 기지물질의 변성을 확인하였다. 1차 탄화체의 탄소수율을 측정하였을 때, 700°C로 열처리한 수지분말을 15 wt. % 첨가한 경우 59.06%로 가장

* 서울대학교 섬유고분자공학과

높은 결과를 보였다. 1차 탄화체의 굽힘계수, 굽힘강도를 3점굽힘시험에 의하여 측정한 결과, 열처리온도가 높고 첨가량이 많을수록 1차 탄화체의 물성이 우수함을 보였다. 열처리수지분말을 첨가했을 때, 1차 탄화체의 탄소수율이 증가하고 탄소기지물질내의 미세균열과 기공이 감소하여 1차 탄화체의 물성이 증가하였다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료(Carbon/Carbon Composites)는 carbon matrix와 carbon fiber로 이루어지는 재료로서 탄소섬유강화탄소(Carbon Fiber Reinforced Carbon ; CFRC)라고도 불리워진다. 이러한 탄소/탄소 복합재료는 고온에서의 우수한 물성때문에 항공기용 브레이크 디스크, gas turbine blade, 로켓 노즐, 재돌입 비행체의 열차폐재, 전극, 핵융합로의 벽재에 사용되고 있다. 또한, 생체 적합성(biocompatibility)이 좋아 인공관절, 인공뼈, 인공심장판막 등에 응용되고 있다[1~3].

탄소/탄소 복합재료는 탄소섬유로 이루어진 preform에 carbon matrix를 형성시켜 만드는데, matrix carbon을 preform에 부가시키는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 첫째 방법은 메탄이나 프로판과 같은 탄화수소기체를 열분해시켜 carbon matrix를 preform에 증착시키는 화학증착법(CVD ; chemical vapor deposition method)이고, 두번째 방법은 pitch나 열경화성수지를 함침시킨 후 탄화시켜 탄소 matrix를 얻는 액상함침법(liquid phase impregnation method)이다[4~6].

화학증착법에 의하여 탄화수소기체가 열분해되면 이방성의 pyrolytic carbon을 형성하게 되는데, 이러한 이방성은 thermal stress가 발생하는 구조물에 응용할 때는 문제가 된다. 그러나, 탄화수소기체가 분해되어 fibrous carbon structure에 증착되면 이방성을 나타내지 않는 carbon의 특성을 나타내게 된다[7~9].

탄소/탄소 복합재료의 제조공정에 있어서 1차탄화체의 탄소수율이 높아지면 탄화시 수축이 억제되어 기지물질내에 micro-crack과 void가 감소하여 물성을 향상시킬 수 있다.

페놀수지와 coal tar pitch를 60 : 40으로 섞었을 때, 탄소수율이 약 74 % 정도로 증가하고, 이 때

형성되는 탄화물은 graphite적 특성을 가진다는 보고가 있다[10].

일본의 Yasuda는 흑연분말을 furfuryl alcohol 수지에 첨가하여 변성시켜 탄화한 후, 복합재료의 물성을 조사한 결과 5~10%의 흑연분말 첨가는 기계적 물성을 어느 정도 증가시키지만 다량의 흑연분말을 첨가하면 matrix inhomogeneity가 증가하여 효과가 둔화된다고 보고 하였다[11]. 또한, Joo는 CFRC제조시 흑연분말을 첨가하면 탄화시 수축이 감소하여 복합재료의 기계적물성이 증가한다고 보고하였다[12]. Kimura는 흑연분말을 첨가한 경우 탄소/탄소 복합재료의 수축이 감소하고, 굽힘강도가 증가한다는 결과를 보고하였다[13].

본 연구에서는 페놀수지를 400℃, 550℃, 700℃까지 열처리하여 분말을 만들어, 이들 분말의 열분해 정도 및 화학적 구조변화를 FTIR, ESCA 등의 분석기기를 이용하여 관찰하였다. 또한 열처리수지분말을 페놀수지와 일정비율로 섞어 Greenbody를 만들고 Greenbody의 물성을 측정하여 기지물질의 변성효과를 확인하였다. 다음으로 Greenbody를 1000℃까지 1차탄화시킨 후, 분말첨가에 의한 1차탄화체의 탄소수율 변화를 측정하였다. 3점굽힘시험에 의하여 1차탄화체의 물성을 측정하여 열처리수지분말 첨가에 의한 기지물성 변성이 1차탄화체의 물성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 고찰하였다. 또한 열처리수지분말의 첨가에 따른 C/C 복합재료의 morphology 변화를 광학현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였다.

2. 실 험

2-1. 열처리수지분말의 제조 및 분석

레졸형 페놀수지(강남화성 CERABOND CB 8052)를 각각 400℃, 550℃, 700℃까지 열처리(승온속도

18°C/hr, 질소분위기, 상압)한 후, 미분쇄기를 사용하여 분쇄하여 분말을 만들었다. 이렇게 제조한 열처리수지분말의 입도와 분포를 입도분석기(MALVERN사의 3601)를 이용하여 측정하였다. 그리고, KBr pellet technique로 시료를 만든후, FTIR(Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, PERKIN ELMER사의 1760X)를 사용하여 열처리수지분말상의 관능기를 조사하였으며, ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, PERKIN ELMER사의 PHI 558)로 열처리수지분말에 존재하는 탄소와 산소에 대한 정량적인 분석을 하였다.

2-2. Greenbody의 제작 및 탄화

열처리수지분말을 레졸형 페놀수지에 각각 5 wt. %, 10 wt. %, 15 wt. % 되게 섞은 후, 수지와 분말의 혼합물을 탄소섬유직물(BESHIGHT #3121 Toho)에 도포하였다. 상온에서 2일 정도 건조시켜 과도한 용매를 제거한 후, prepreg를 8ply 적층하여 승온속도를 3°C/min로 하여 100°C에서 30분의 dwell time, 160°C에서 70분동안의 dwell time을 주어 성형하였다. 이 때, 최대 압력은 100 kgf/cm²로 하였다. 페놀수지의 경화물에 남아 있는 미반응물을 반응에 참여시키기 위하여 경화된 시편은 200°C에서 약 2시간 동안 후경화 시켰다. 경화 후, Greenbody의 Resin content는 29 ± 2 wt. %, 시편의 두께는 3.5 ± 0.1 mm로 되었다.

이렇게 제작한 greenbody를 Tube furnace를 사용하여 질소분위기의 상압 조건에서 1000°C까지 1차탄화시켰다. 승온속도는 200°C까지는 50°C/hr, 1000°C까지는 18°C/hr로 하였다. 1000°C에서 2시간 동안의 체류시간을 가진 후, 상온까지 서서히 냉각시켰다.

그리고, ASTM C 559 방법에 의해서 Greenbody 및 탄화시편의 건조무게를 시편의 부피로 나눈 값을 Bulk density로 결정하였다.

Greenbody와 1차탄화체의 무게차이로 부터 Char yield값을 계산하였다. 이 때, Greenbody내의 기지물질의 무게는 Greenbody내의 기지물질 무게로부터 탄화전후의 시편의 무게차이를 뺀 값으로 하

였다.

$$\text{Char yield} = \frac{\text{탄화시편내의 Carbon matrix의 무게}}{\text{Greenbody내의 기지물질의 무게}}$$

2-3. Greenbody 및 탄화시편의 기본물성 실험

Greenbody 및 탄화시편의 물성을 3점굽힘실험으로 측정하였다. 시편은 길이 대 두께의 비를 20 : 1로 하였다. 이 때, Crosshead speed는 1.3mm/min, Load cell은 1000 kgf이었다. 그리고 재료의 파단면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열처리수지분말의 성질

열처리수지분말의 입도 분석 결과, 분말의 평균 입도는 5 ± 0.5µm이었고, 대체로 정규 분포를 나타내었다.

FTIR를 이용하여 열처리수지분말상의 관능기의 존재 유무를 알아본 결과, 400, 550°C 열처리수지분말의 경우에는 FTIR Spectrum상의 3400 cm⁻¹ 근처에서 OH stretching vibration의 특성 peak와 1500 cm⁻¹에서 aromatic ring vibration band의 peak를 볼 수 있었다. 700°C 열처리수지분말의 FTIR spectrum에서는 탄화가 많이 진행되어 powder표면에 관능기가 남아있지 않아 아무런 peak가 나타나지 않았다.

Table 1은 열처리수지분말에 존재하는 탄소와 산소에 대한 ESCA 분석결과이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 C/O ratio값이 커짐을 볼 수 있다. 이것은 탄화가 진행됨에 따라 휘발성기체가 빠져 나가 carbon matrix precursor가 탄소만으로 이루어진

Table 1. ESCA analysis of heat-treated resin powder.

Heat treatment temperature (°C)	C/O ratio
400	5.21
550	9.22
700	10.84

물질로 전환되어감을 보여주는 것이다. 700°C 열처리수지분말의 경우, C/O ratio가 10.84로 분말 내에 어느정도 산소가 남아있음을 보여주고 있지만, 탄화가 많이 진행되어 페놀수지의 대부분이 탄소로 전환되었음을 보여주고 있다.

3-2. Greenbody 및 1차 탄화체의 Bulk density

탄화전 Greenbody의 Bulk density는 1.55 ± 0.01 g/cm³를 나타내었고, 1차탄화체의 bulk density는 1.29 ± 0.01 g/cm³ 정도의 분포를 나타내었다. 분말을 첨가한 경우 탄화시 기지물질내에 존재하는 분말에 의하여 전체적인 기지물질의 수축이 적어져서 탄소수율 증가에 의한 질량증가의 영향이 Bulk density에 많은 영향을 미치지 못하여 분말을 첨가한 경우와 분말을 첨가하지 않은 경우에 많은 차이가 나지 않았다.

3-3. Char yield의 변화

탄화전 기지물질의 무게에 대한 1차탄화후 Carbon matrix로 형성되는 Carbon의 양을 백분율로 나타낸 것을 Table 2에 보였다. 분말을 첨가하는 경우, 첨가량이 많아지고 처리온도가 높을수록 분말내의 고정탄소분이 많아져서 Char yield가 높아지는 것을 볼 수 있다.

Table 2. Char yield of C/C composites after first carbonization

Powder	Contents (wt. %)	char yield (%)			
		0	5	10	15
400°C resin powder		50.94	51.72	53.87	54.16
550°C resin powder		50.94	56.28	57.07	58.01
700°C resin powder		50.94	55.49	58.07	59.06

3-4. 1차탄화체의 기본 물성

Fig.1과 Fig.2는 각각 5회의 3점 굽힘시험에 의하여 측정된 1차탄화체의 굽힘계수와 굽힘강도의

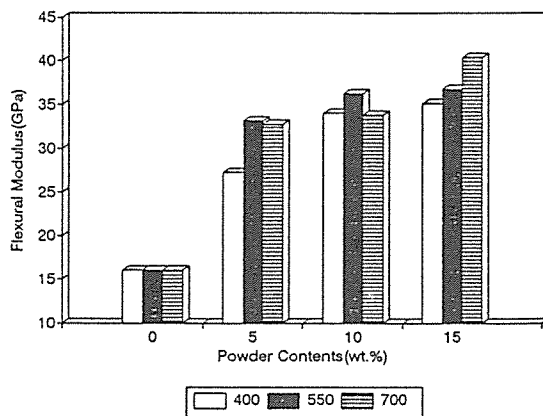


Fig. 1. Flexural modulus of C/C composites after 1st carbonization at different powder contents.

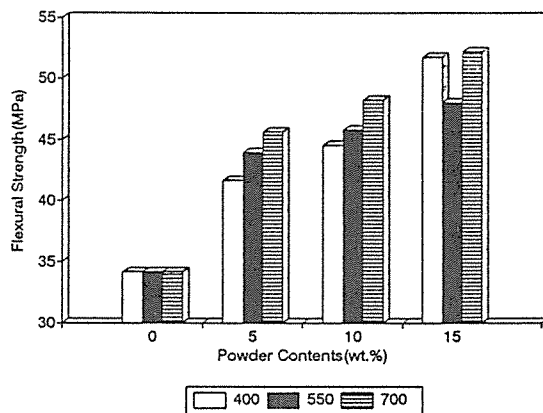


Fig. 2. Flexural strength of C/C composites after 1st carbonization at different powder contents.

평균값을 나타낸 것이다.

열처리수지분말을 15 wt. % 첨가하면 분말을 첨가하지 않은 경우보다 굽힘계수가 약 2배정도 증가한 것을 볼 수 있다. 그리고, 15 wt. %의 분말을 첨가할 경우, 분말의 열처리온도가 높을수록 더 큰 굽힘계수를 보이고 있다. 이것은 열처리 온도가 높은 분말일수록 고정탄소분이 많아 탄화시 수축이 덜 발생하여 1차탄화후 기지물질내에 발생하는 미세균열과 기공을 더 많이 감소시켰기 때문으로 생각된다.

탄화과정에서 H₂O, CO, CH₄ 등의 휘발성기체가 기지물질로부터 빠져나감에 따라 기지물질은 수축을 하면서 보강섬유에 손상을 가하게 된다. 이때, 기

기지물질내에 열처리수지분말이 존재하게 되면 보강섬유 주위의 분말은 고정탄소분이 많기 때문에 기지물질보다 수축을 적게하여 보강섬유의 손상을 감소시킨다. 이와 같이 열처리온도가 높은 분말을 더 많이 첨가할수록 탄화시 보강섬유에 가해지는 손상을 감소시켜 굽힘강도가 증가하게 된다.

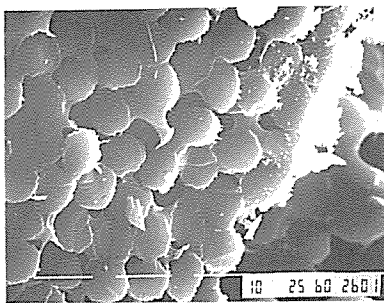
4. 파단면 관찰

400℃, 550℃ 열처리수지분말을 기지물질에 첨가하면 분말에 잔존하는 OH기 때문에 분말과 기지물질사이에 interaction이 있게 되어 탄화시 같은 거동을 하여, 탄화후 균일한 carbon matrix를 형성하게 된다.

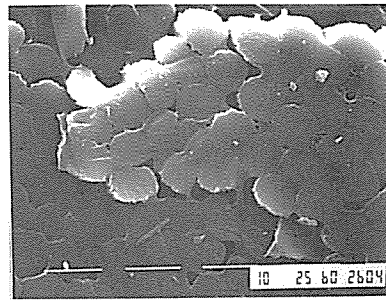
Fig. 3은 15 wt. %의 400℃, 550℃, 700℃ 열처리수지분말을 첨가한 시편의 파단면을 2,000배로 관찰한 SEM사진이다. 400℃, 550℃ 열처리수지분말을 첨가한 시편의 경우에는 smooth한 파단면을 보이고

있다. 이러한 파괴 양상을 보이는 것은 carbon matrix가 취성이 많은 glassy carbon으로 이루어져 있어 crack의 전파경로가 곧기 때문이다. 한편, 700℃ 열처리수지분말을 첨가한 시편의 경우에는 400℃, 550℃ 열처리수지분말을 첨가한 경우와는 달리 파단면이 smooth하지 않고 rough하다. 이것은 700℃ 열처리수지분말이 기지물질과의 interaction이 없어 탄화시 서로 다른 거동을 하여 1차탄화후 matrix-matrix 계면을 형성한 결과 crack의 전파경로가 굽어지기 때문으로 생각되어 진다.

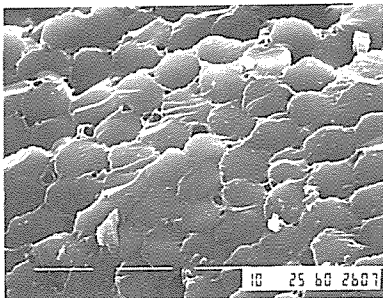
Fig. 4는 40배로 관찰한 1차탄화체의 파단측면의 광학현미경사진이다. 모든 경우의 파단양상은 crack이 fiber bundle을 뚫고 나아가는 동일한 모습을 나타내고 있다. 이것은 1차탄화후의 carbon matrix의 상태에 상관없이 전체적인 파괴모드가 carbon matrix의 대부분을 차지하는 취성이 많은 glassy carbon에 의하여 결정되어지기 때문으로 생각된다.



(a) no powder addition



(b) 400℃ heat-treated resin powder

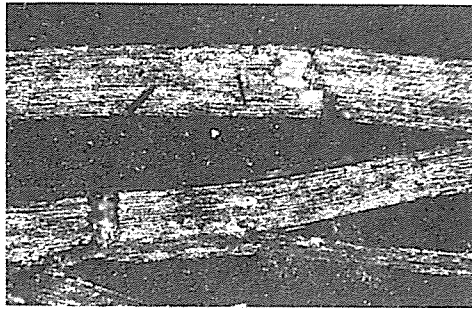


(c) 550℃ heat-treated resin powder

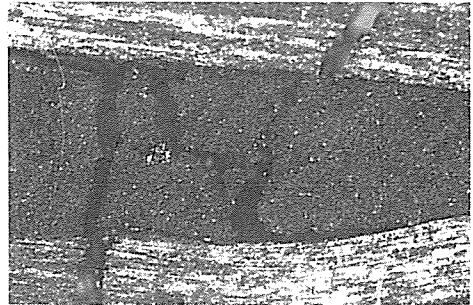


(d) 700℃ heat-treated resin powder

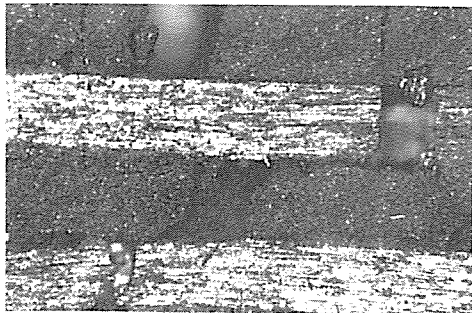
Fig. 3. SEM photograph of the fracture surface of specimen fabricated from the resin with 15 wt. % addition of heat-treated resin powder.



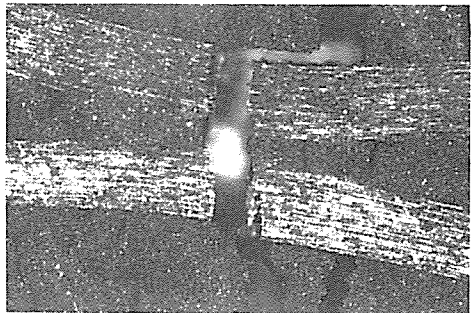
(a) no powder addition



(b) 400°C heat-treated resin powder



(c) 550°C heat-treated resin powder



(d) 700°C heat-treated resin powder

Fig.4. Optical micrograph of the fracture surface of specimen fabricated from the resin with 15 wt.% addition of heat-treated resin powder.

5. 결 론

Carbon matrix precursor에 열처리수지분말을 첨가하여 1차탄화체의 Char yield를 증진시킨 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

400°C, 550°C, 700°C 열처리수지분말을 15 wt. % 만큼 carbon matrix precursor에 첨가하여 1차탄화시킨 경우 기지물질내에 존재하는 분말에 의하여 전체적인 기지물질의 Char yield가 각각 3.22%, 7.07%, 8.12% 증가되었다. 이러한 기지물질의 탄소수율의 증가에 의하여 탄화중 발생하는 미세균열, 미세기공, 보강섬유의 손상이 감소하여 1차탄화체의 물성의 향상을 보였다. Carbon matrix precursor에 400°C, 550°C, 700°C 열처리수지분말을 첨가하여 1차탄화체의 물성증가를 도모할 때는 고정탄소분이 많아, Char yield가 높은 700°C 열처리수지분말을 첨가시켜 주는 것이 효율적임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L.E. McAllister and W.L. Lachman, "Multidirectional Carbon/Carbon Composites" in Handbook of Composites, Vol.4, edited by A. Kelly and S.T. Mileikoupub(Elsevier Science publisher) pp.109(1983)
2. E. Fitzer, Carbon, Vol.25, 163(1987)
3. J.C. Borkros, Carbon, Vol.15, 355(1977)
4. E. Fitzer, W. Huettner and L.M. Manocha, Carbon, Vol.18 (1980)
5. W.V. Kotlensky et al., SAMPE Quarterly, pp.1(1977)
6. L.M. Manocha and O.P. Bahl, Carbon, Vol.26, pp.13~21(1988)
7. H.M. Stoller and E.R. Frye, AIAA/ASME X Structures, Structural Dynamic and Materials Conference, New Orleans, Louisiana(1969)

8. H.M. Stoller, J.L. Irwin, B. Granoff, G. F. Wright and J.H. Gieske, "Properties of Flight-tested CVD/FW Carbon Composites", Sandiana Laboratories, Albuquerque, Nex Mexico, SC-DC-71-4046(1971)
9. R.M. Williams, Proc. ASTM(C-6 Committee), Pyrolytic Graphite Symposium, Palm Springs, California(1966)
10. H.A. Mackay and R.L. Courtney, Mod. Plast., 45, pp.147(1968)
11. E. Yasuda, Y. Tanabe, and L.M. Manocha, Carbon, 225(1988)
12. H.J. Joo and Y.K. Kim, JI of the Korean Society of Composite Materials, pp.28~40(1989)
13. E. Yasuda, Y. Tanabe and S. Kimura, Carbon 86, 4th International Carbon Conference, pp.665~667(1986)