

가압탄화 공정에 의한 탄소/탄소 복합재의 morphology 발달

류승희* 주혁중*

Morphology Development of Carbon/Carbon Composites during Pressure Carbonization Process

S.H. Ryu* and H.J. Joo*

Key Words: carbon/carbon, mesophase, cokes, pitch

1. 서론

탄소/탄소 복합재(carbon/carbon composite ; C/C)는 탄소기지에 탄소섬유가 보강된 재료이기 때문에 흑연이 갖는 열적특성과 탄소섬유가 나타내는 뛰어난 기계적 특성을 동시에 소유한 재료이다. 따라서 비활성 분위기에서는 2500°C 이상의 온도에서도 상온에서 갖는 높은 비강도와 비강성을 그대로 유지하며, 우수한 열 전도도와 낮은 열팽창 계수로 열충격 저항성이 가장 뛰어난 재료이다^{1,2}.

일반적으로 높은 강성을 보이는 재료는 취성을 갖는데 비해 탄소/탄소 복합재는 높은 강성과 재료 내부의 수많은 미세기공으로 인한 높은 인성을 함께 지니고 있으며, pseudo-plastic 파괴거동과 내 약품성을 보이고 있다^{3,4}.

이러한 우수한 공학적 특성 때문에 이 재료는 극한의 열과 높은 응력이 작용하는 가혹한 조건에서 응용성이 극대화 된다. 탄소/탄소 복합재료는 복잡한 공정을 거쳐 만들어지는데, 특히 탄소 섬유 프리폼 제작에 어려움이 많다. 재료 내에 탄소 섬유의 기하학적 배열에 따라 일방향성(unidirectional ; 1D), 이방향성(two-directional ; 2D), 삼방향성(three-directional ; 3D) 그리고 다방향성(multi-directional ; nD)로 나눈다.

1D 및 2D의 경우는 이방성을 나타내며, 응용도중에 고온·고속의 열 유체에 의해 박리 현상이 일어난다^{5,6,7}. 그러나 3D와 nD인 경우에는 등방성을 보이며 박리 현상이 일어날 염려가 없다⁸.

특히 이 재료가 로켓 노즐이나 nose cone 등에 응용될 때는 섬유의 배향은 다방향성으로 이루어져 고온·고속의 열유체에 대한 저항이 우수해야

한다.

탄소 기지는 석탄 타르 핏치와 같은 높은 탄소 수율을 나타내는 탄화수소계 화합물이나 고분자 수지 용액에 함침, 탄화 그리고 흑연화의 연속적인 공정을 거쳐 탄소/탄소 복합재를 만든다. 핏치에 의한 이 복합재의 고밀도화는 초기에 탄소 수율에 의존하지만 계속적인 고밀도화 후에는 함침액의 유변학적 성질에 의존한다⁹.

고밀도화 공정에서 여러 가지 조건들은 기지 형성 속도와 특성에 영향을 미치게 되어 탄소/탄소 복합재의 기계적·열적 특성을 변화시킨다. 핏치를 기지 전구체로 사용할 경우, 탄화하는 동안 압력의 효과는 최종 밀도와 재료의 특성을 결정 짓는 중요한 요소가 된다^{10,11}.

본 연구에서는 석탄 타르 핏치를 기지 전구체로 하고 탄소 섬유 프리폼을 4 방향성(four directional ; 4D)으로 제조하였다. 그리고 탄화 압력을 100, 600 그리고 900 기압으로 변화시키면서 고밀도화 하여 탄소/탄소 복합재를 만들었다. 이 때 복합재 탄소기지의 미세구조, 탄소 섬유 bundle 내의 기공, 섬유와 섬유 bundle 그리고 bundle과 matrix의 계면등의 형상이 탄화 압력에 따라 어떠한 영향을 미치는가를 연구하고자 했다.

2. 실험

2.1 재료

보강재로 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 PAN계 TZ-307 섬유이다. 이 섬유의 filament 수는 12K이며, 인장강도는 3.53GPa, 섬유의 직경이 6.8 μ m 그리고 밀도가 1.79 g/cm³이었다. 기지 precursor로 사용된 석탄 타르 핏치는 거평(주)에서 생산된 것으로 연화점이 114.7°C이며 탄소/수소 원자의 비가 1.738이었다.

* 중남대학교 고분자공학과

2.2 고밀도화 공정

제조된 탄소섬유 프리폼에 탄소기지를 형성시키기 위해 함침, 탄화 그리고 흑연화 공정을 원하는 재료의 밀도에 도달할 때까지 반복하는 공정을 고밀도화 공정이라 한다.

고밀도화 효율을 높이기 위해 함침·탄화 공정을 높은 압력하에서 수행한다. 본 실험에서는 이러한 가압 탄화를 시편에 따라 100, 600 그리고 900 기압에서 고압 반응기와 HIP 장치를 이용하여 수행하였다.

가압 함침 및 탄화공정은 분말상의 핏치를 프리폼과 함께 고압 반응기에 넣는다. 이 때 핏치 분말을 충분히 넣어 용융이 되었을 때 프리폼이 이 용융 핏치에 잠겨야 한다. 그리고 용융핏치가 프리폼 내부로 용이하게 유입되도록 하고, 저비점 물질의 방출을 촉진시켜 높은 탄소 수율을 높이기 위해 300℃에서 3시간 동안 감압상태로 유지하였다. 이렇게 감압을 적용한 후, 고압 반응기 내부를 100기압까지 질소로 치환한 다음 5시간동안 300℃ 온도와 100기압의 압력으로 유지하여 함침 효율을 극대화 하였다.

다음 이들 시편을 상온까지 냉각한 다음, 시편에 따라 100기압 600기압 그리고 900기압으로 가압하여 650℃까지 탄화하였다.

그리고 이 시편들을 1000℃까지 탄화 및 2400℃까지 흑연화 하였으며 시편의 밀도가 1.9 g/cm³가 되도록 이러한 고밀도화 공정을 반복하였다.

2.3 분석

고밀도화 공정의 반복에 따른 시편의 밀도 변화는 ASTM C373-88 방법에 따라 수증치환법을 이용하여 측정하였으며, 기공도 측정은 Micromentics사의 Autopore II 9220 mercury porosimeter를 사용하였다. 복합재의 미세구조 및 morphology를 관찰하기 위해 시편의 표면을 연마한 후 orthophosphoric 산 50ml에 증크롬산카리 10g을 용해시키고 150℃로 가온하여 시편을 이 용액에 넣고 30분간 에칭하고 물로 세척하였다. 그리고 JEOL Co.의 JSM-840A 주사전자현미경을 이용하였다. 흑연화도를 측정하기 위해 BRUKER사의 GAKKS X-선 회절기를 사용하였다. X-선 회절은 Ni-filtered Cu K α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) 선을 이용하였으며, 가속전압은 40kV였고 회절각은 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 였다. 격자간 거리는 가장 강도가 큰 peak에서의 2θ 값과 Bragg's law에 의해 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소 기지의 형태와 미세구조

탄소섬유 프리폼의 고밀도화 과정에서 탄화 압력에 따라 기지의 형태와 미세구조가 어떻게 발달하는지 파악하기 위해 주사 전자 현미경으로 분석하였다.

Fig. 1은 탄소재의 미세구조를 탄화 압력에 따라 전자 현미경으로 비교 관찰한 것이다.

배율이 500인 경우, 탄화 압력이 600기압과 100기압에서 탄소기지의 구조가 흐름상으로 나타났으나, 1기압에서는 이러한 구조의 관찰이 분명히 나타나지 않는다. 그러나 압력이 900기압인 경우는 지금까지와는 달리 작은 구형의 조직을 관찰할 수 있다.

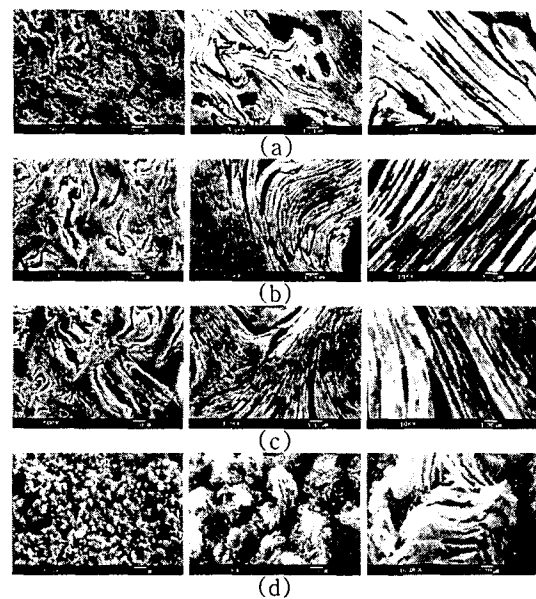


Fig. 1 SEM micrographs of carbon morphologies derived from coal tar pitch, by way of pressure-carbonization ; (a) 1bar, (b) 100bar, (c) 600bar and (d) 900bar

그림의 배율이 3,000배와 10,000배의 경우 미세 조직은 더욱 분명히 나타난다. 특히 압력이 100기압과 600기압인 경우 흐름 구조가 분명히 나타났으며 고배율에서는 lamellar의 층상구조를 볼 수 있으며 100기압에서 보다 600기압에서 lamellar 구조는 더욱 잘 발달되어 있음이 확인되었다. 1기압에서는 상대적으로 lamellar 구조의 발달이 조금 미흡함을 볼 수 있다.

900기압의 경우 저배율에서 작은 구형의 조직으로만 관찰되던 것이 고배율에서 보다 정확하게 그 구조를 관찰할 수 있다.

하나의 구형은 마치 나뭇잎을 잘 겹치게 쌓아 놓은 형태로 확인된다. 앞에서의 lamellar 구조

는 연속상이며 lamellar들은 평행으로 잘 발달되어 이방성을 이루지만 구의 형태는 독립적으로 존재하며, 불규칙한 형태를 이루고 있어 등방성을 나타내게 될 것이다.

이 두개의 대조적인 미세구조는 탄소/탄소 복합재를 제조했을 경우 기계적인 특성에 영향을 줄 것으로 예측된다. 탄소 기지가 작은 구형태(fine grain)의 등방성으로 이루어졌을 경우, 크랙 성장에 방해 요인이 된다고 판단된다. 즉, 제멋대로 배향된(random 형태) 탄소기지는 크랙 성장에 필요한 에너지를 증가시키는데 기여하므로 기계적인 파괴를 막는다. 다른 한편, 잘 발달된 lamellar 구조와 같은 이방성 탄소기지는 기계적 파괴에 필요한 에너지가 덜 필요하게 되어 우선적으로 크랙 성장을 일으키게 될 것이다.

Fig. 2는 탄소섬유 프리폼을 일차 고밀도화 공정이 끝난 후 시편 내부에 존재하는 지지 포켓(matrix pocket)의 미세구조를 관찰한 것이다.

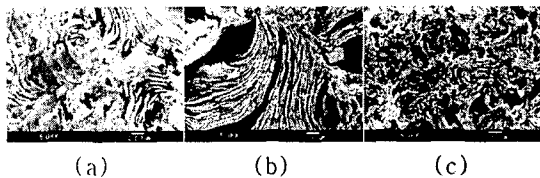


Fig. 2 SEM micrographs of matrix morphologies of 4D composite after first densification by means of pressure-carbonization ; (a) 100bar, (b) 600bar and (c) 900bar

600기압으로 탄화된 기지의 경우, 앞에서 관찰된 프리폼 주위의 탄소재와 유사한 lamellar 구조를 보이지만, 층상구조의 발달이 미흡하다. 100기압의 경우, 전과 같은 층상 lamellar 구조를 나타내지 않고 나뭇잎 같은 조직이 층상으로 이루어진 부분과 불규칙하게 배열된 부분을 볼 수 있다.

900기압에서는 앞에서 관찰된 작은 구형태의 조직은 전혀 관찰되지 않고 불규칙한 조직으로 이루어져 있다. 그러나 그 속에서도 층상구조의 구형태에서 어떠한 물리적인 힘에 의해 변형 내지는 파괴된 상태로 남아있는 흔적을 볼 수가 있다.

이러한 결과는 함침·가압 탄화 과정에서 탄소 섬유가 50%정도 배열된 프리폼으로 용융핏치를 침투시키는 물리적인 응력 때문에 이들 미세구조 배열이 어느 정도 파괴가 일어났을 것으로 생각된다. 그러나 분명한 것은 600기압 하에서는 탄소기지가 이방성이고 900기압 하에서는 등방성

탄소기지를 이루고 있다.

3.2 탄소/탄소 복합재의 morphology

탄소/탄소 복합재의 morphology는 탄소 섬유 프리폼을 일차 고밀도화 과정인 함침·가압 탄화, 탄화 그리고 2400℃까지 흑연화가 끝난 시편과 4차 고밀도화가 끝난 고밀도 탄소/탄소 복합재의 morphology를 주사 전자 현미경으로 조사하였다.

Fig. 3은 일차 고밀도화를 마친 시편의 morphology를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 섬유 bundle이 길게 나타난 것이 X, Y 방향이며, 섬유 bundle의 단면을 보여주고 있는 것이 Z 방향으로 배열된 것이다. 여기에서는 W 방향으로 배열된 섬유는 뒤에 감추어져 있기 때문에 평면 도면에 나타나지 않는다.

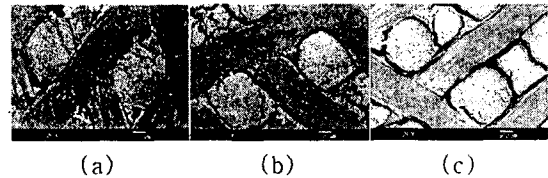


Fig. 3 SEM micrographs of 4D carbon preform after first densification under various pressure ; (a) 100bar (b) 600bar and (c) 900bar

아직 일차 고밀도화 과정을 마친 관계로 섬유의 bundle 사이에 탄소기지가 채워지지 않은 틈이 보이며 이 틈의 크기는 가압 탄화 압력이 높을수록 크게 나타나고 있다.

이러한 현상은 용융 핏치 속에 프리폼이 잠겨 있을 때 작용하는 압력이 높아지면 단섬유(filament)들이 뻑뻑히 밀집되어 섬유 bundle의 부피가 줄어든다. 따라서 bundle 사이의 틈이 크게 나타난다. 그림에서 Z축 섬유의 bundle을 관찰하면 100기압 하에서는 섬유의 단면은 X, Y축이 기하학적으로 이루는 공간 모양대로 마른모 꼴이 되지만, 600기압과 900기압으로 갈수록 bundle의 단면은 사각형태에서 다시 거의 원 형태로 변화되고 있다. 또한 이들 압력에 따라 섬유 단면의 밀집된 정도를 찾아볼 수 있다. 100기압과 600기압 상태에서 Z 방향 bundle의 단면에는 기공들이 많이 존재하지만 900기압 하에서는 이러한 기공들이 현저히 감소하고 있다. 100기압으로 가압 탄화된 시편은 상대적으로 bundle 사이의 틈은 아주 작지만, X, Y, Z 방향으로 섬유 bundle의 배향에 의해 생긴 공간에는 일부 기지가 채워지고 또한 상당히 큰 기공도 함께 형성되

었다. 이것은 가압 탄화 압력이 기지 포켓에서 기지 전구체인 용융핏치가 분해할 때 발생하는 기체 압력보다 상대적으로 작기 때문에 발생된 것으로 생각된다.

Fig. 4는 최종 2400℃까지 열처리된 탄소/탄소 복합재 기지의 흑연화 정도를 X-선 회절기로 분석한 것이다. 가압탄화 과정의 압력이 높을수록 interlayer spacing값이 떨어지다가 900기압에서는 다시 증가함을 보였다. 앞서 미세구조를 SEM으로 관찰한 그림에서 예측할 수 있듯이 600기압으로 가압탄화한 시편의 흑연화도가 가장 우수하여 d_{002} 값이 3.3659에 이르렀다. 이때의 흑연결정의 크기는 221.25로 다른 조건에서보다 가장 큰 결정이 생성되었다.

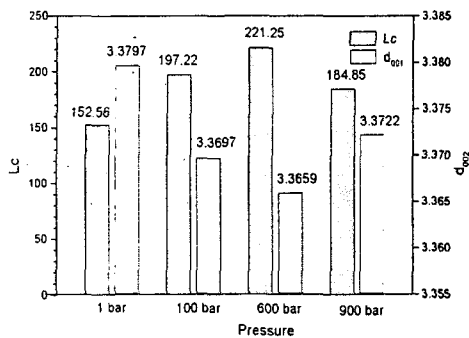


Fig. 4 Interlayer spacing(d_{002}) and crystalline size(Lc) of carbon matrix derived from coal tar pitch according to applied carbonization pressure.

4. 결론

석탄 타르 핏치를 matrix precursor로 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우 가압 탄화 압력의 영향에 따라 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, matrix precursor인 핏치는 열처리에 의해 용융상태에서 cokes로 변화할 때 작용하는 압력에 따라 서로 다른 미세구조를 갖는다. 400℃를 전후해서 핏치는 mesophase를 형성하고 그리고 이 구조가 발달하여 bulk mesophase를 만들어 흐름상 구조로 된다. 이 과정에서 대기압부터 100기압, 600기압까지 압력이 높을수록 흐름상 구조는 더욱 잘 발달하지만 900기압으로 가압탄화한 경우에는 초기에 생성된 mesophase가 고압에 의해 합체를 이루지 못하여 mosaic상의 등방성 탄소를 만든다.

이와 같은 현상은 탄소/탄소 복합재의 구조에서도 나타나 탄소기지가 가압탄화에서 압력이

600기압까지는 이방성을 보이고 900기압에서는 등방성을 보이고 있다.

둘째, 가압탄화 과정에서 900기압으로 수행한 탄소질은 grain 형태의 구모양이 mosaic을 이루고 있으며, 이 구형의 입자는 나뭇잎이 차곡차곡 겹쳐진 상태의 구조를 나타내므로 초기에 생성된 mesophase가 방향족 화합물의 층상구조로 이루어고 있음을 확인할 수 있었다.

셋째, 탄화과정에서 작용하는 압력은 흑연화도와 결정의 크기에 크게 기여하여 600기압에서 가압탄화한 후 2400℃까지 흑연화 했을 경우 interlayer spacing이 3.36Å이고 결정의 크기는 221.25에 달하였다.

마지막으로, 가압탄화의 압력이 클수록, 고밀도화 효율이 클 뿐만 아니라 복합재 내부의 큰 기공이 생성되지 않는다. 그러나 100기압에서 가압탄화된 시편은 고밀도화 한 후에도 재료 내부에 큰 기공이 matrix pocket에 여전히 존재한다. 따라서 고성능 복합재 기능에 따라 가압탄화 압력을 적절히 선택해야만 한다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구(1999-2-30100-012-3) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J.L. Sheehan, Carbon 27, p.709(1989)
2. L.E. Jones and P.A. Thrower, Carbon 29, p.251(1991)
3. E. Fitzer, Carbon 25, p.163(1987)
4. P.J. Lamicq, International Carbon Conference, Bordeaux, France(1984)
5. F. Gao, H.W. Patrick and A. Walker, Carbon 31, p.103(1993)
6. K. Anand and V. Gupta, Carbon 33, p.739(1995)
7. F. Gao, J.W. Patrick and A. Walker, Carbon 32, p.1215(1994)
8. Y.Q. Fei, B. McEnaney, F.J. Derbyshire and T.D. Burchell, Extended Abstracts of the 21st Biennial Conference on Carbon, Buffalo, p.64(1993)
9. F. Dillon, K.M. Thomas and H. Marsh, Carbon 31, p.1337(1993)
10. G. Rellick, Carbon 29, p. 589(1990)
11. O. Siron, G. Chollon, H. Tsuda, H. Yamauchi, K. Maeda and K. Kosaka, Carbon 38, P. 1369(2000)