

## 석탄계 피치를 결합재로한 탄소/탄소 복합재의 제조 및 특징

주혁중 · 최돈목 · 오인석

충남대학교 공과대학 고분자공학과

### Fabrication and Characteristics of CFRC(Carbon Fiber Reinforced Carbon Composites) Fabricated with Carbon Fiber and Coal Tar Pitch Matrix

H.J. Joo, D.M. Choi, I.S. Oh

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University.

**초 록** 본 연구에서는 원료 석탄 피치와 흑연화성이 우수한 THF 가용성분만을 추출한 피치 결합재에 8H/Satin woven fabric 프리프레그 및 고탄성 및 고강도계 연속 탄소섬유 등을 보강하여 가압 열성형법으로 green body를 제조한 다음 탄화, 함침, 재탄화 및 흑연화 공정을 거쳐 열적 및 기계적 물성이 우수한 CFRC를 제조하였으며, 주사전자현미경, 편광현미경, X선회절분석, 열중량분석, 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충간전단강도 등을 시험하였다. THFSP 결합재를 2300°C까지 열처리 한 다음 X선회절분석을 한 결과, 결정성이 가장 우수하여 (002)면에서  $C_{002}$ 값이 3.380 Å였으며,  $2\theta$ 값도 26.27°로 천연흑연의 Bragg angle에 거의 접근하였으며 공기산화 반응특성을 시험하기 위하여 동온 열중량분석을 한 결과, 2300°C까지 흑연화 한 THFSP 결합재가 산화에 대하여 가장 우수한 저항성을 나타내었다. 섬유용적률이 증가됨에 따라 65~70%까지는 기계적 물성이 증가하는 경향을 보였지만 그 이상 섬유가 보강된 CFRC는 결합재의 부족으로 인하여 오히려 기계적 물성이 감소하였다. 또한 굴곡강도 시험후 주사전자현미경으로 파괴 단면을 관찰한 결과 THFSP 결합재가 흑연화성이 우수하여 파괴시 결합재가 외력에 대한 흡수가 양호하여 보강재의 파괴를 억제했기 때문에 기계적 물성도 우수하게 나타났다.

**Abstract** In this research, we attempt to fabricate an excellent CFRC(Carbon Fiber Reinforced Carbon), which has good thermal and mechanical properties, with 8H/satin woven fabric prepreg, high modulus and high strength type continuous carbon fiber and raw coal tar pitch(RCTP) matrix or THF soluble fraction(THFSP) matrix which has good graphitizability. Green bodies were fabricated with hot press molding technique and CFRC samples were made after carbonization, impregnation, recarbonization and graphitization steps. For the purpose of characterization of the physical properties, SEM, polarized light microscope, TGA were observed, and tested flexural strength, modulus and ILSS. After heat treating the THFSP matrix up to 2300°C, the value of  $C_{002}/2$  was 3.380 Å, which is analogous to the structure of natural graphite and the value of  $2\theta$  is 26.27° approached to the Bragg's angle of natural graphite. As a result of TGA to test the high temperature air oxidation, the THFSP matrix, graphitized up to 2300°C, exhibited the best air oxidation resistance. And mechanical properties were increased up to 65~70% as fiber volume fraction increased. Because of the good orientation graphitizability, the fracture surface of THFSP matrix CFRC is very good.

### I. 서 론

탄소섬유는 4000K의 고온에서도 고체상태를 그대로 유지하는 유일한 재료이며, 저온에서 취성을 나타내지 않는 특징을 지니고 있다<sup>1)</sup>. 그리고 비강도와 비강성률이 금속재료보다 우수하여 영률이 200-700GPa정도이고, 인장강

도는 2000-4000MPa에 달하며 최근에는 5000MPa에 이르는 것도 개발되고 있다<sup>2-3)</sup>. 또한 그 이외에도 우수한 피로 저항성, 열충격 저항성 및 섬유축 방향에 대한 낮은 열팽창률을 갖고 있기 때문에 우주, 항공분야는 물론 미래의 우주정거장 구조물로 사용될 것으로 기대된다<sup>4)</sup>. 그러나 탄소섬유가 이와 같

은 우수한 성질을 갖고 있음에도 불구하고, 섬유만의 형태로 응용하기가 곤란하기 때문에 섬유에 고분자물질을 침윤시키고 적층성형하여 복합재의 형태로 사용되고 있으며 넓은 응용성을 가지고 있다<sup>5-6)</sup>. 기존 금속재료는 사용 한계온도가 1000°C이하로 고온용 재료로는 부적당하며, 또한 흑연은 고온에서 열충격에 민감하기 때문에 고온에서 사용하는데 제한점이 있다. 그러므로 이와 같은 단점을 보완하여 고온용 재료로 사용하기 위하여 탄소 섬유 보강 플라스틱(Carbon Fiber Reinforced Plastics; CFRP)의 기질을 탄화시켜 보강 섬유 뿐만아니라 결합재도 탄소물질로 구성된 탄소/탄소 복합재료(Carbon Fiber Reinforced Carbon; CFRC, 이하 CFRC라 칭함)를 제조하는 연구가 진행되고 있으나<sup>7)</sup> 국내의 연구수준은 기초적인 초보단계이다.

CFRC는 제조 목적상 필히 “all carbon” 구조로 전환되어야 하므로 가능한 한 탄소수율이 높은 결합재 수지를 사용해야 하며 결합재 수지로는 주로 석탄피치, 석유피치, 페놀수지 및 polyfurfural alcohol등이 사용되고 있다.

CFRC는 열안정성 및 높은 열전도도와 낮은 열팽창 계수로 인하여 열충격에 대한 저항성이 우수하며, 초고온에서 고강도 및 강성을 그대로 지니고 있어 차세대 고온용 구조재로서 높은 잠재력을 가지고 있으며 로켓트 추진제품, 항공기의 브레이크등에 이용되고, 또는 space shuttle의 nose cap 및 날개의 leading edge 등, 대기권 진입할 때 엄청난 열이 받는 열에 대하여 기체를 보호하기 위하여 사용되고 있다<sup>8-9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 열적 및 기계적 물성이 우수한 양질의 CFRC를 제조하기 위하여 방향족화도가 높고 열에 안정한 석탄계 원료 피치(Coal tar raw pitch; RCTP)와 열처리시 결정화도 및 흑연화도가 높은 tetrahydrofuran(THF) 가용성분(이하 THFSP)만을 추출한 결합재에 PAN계 고강도 8H/Satin woven fabric과 고탄성 및 고강도 PAN계 탄소 섬유 및 피치계 탄소 섬유를 각기 보강하여 green body(CFRP)를 성형한 다음 1000°C까지 탄화를 하고, 이 탄화된 시편이 2300°C까지 흑연화처리되는 동안의 물성변화와 결합재의 조직변화 및 구조특성에 관심을 갖고 연구를 수행하였다.

위와 같은 방법으로 제조한 CFRC의 특성 및 결합재의 특성을 검토하기 위하여 주사 전자현미경(SEM), 편광현미경(Polarized light microscope), XRD 및 열중량 분석(TGA) 등을 하였으며, CFRC의 기계적 강도를 검토하기 위하여 굴곡강도, 굴곡탄성률, 충격전단강도를 시험하였다.

## II. 실험

### 1. 실험 재료

#### 1-1. 보강재(Reinforcement)

석탄계 피치를 결합재로 한 일방향(UD) CFRC 제조시 보강 섬유로 사용한 탄소 섬유는 PAN계 고강도 섬유로서 일본 Toray사 제품인 T-300과 일본 Kashima Oil사에서 제조한 피치계 고강도 섬유인 HM-50을 사용하였다. 이들의 기본 물성은 Table 1과 같다.

Table 1. Properties of various carbon fibers used for the fabrication of CFRC

Fiber types	Filament no.	Diameter (μm)	T.S (MPa)	T.M (GPa)	U.E (%)	Yield (g/1000m)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
T-300	6000	7	3530	230	1.5	396	1.76
HM-50	2000	6.5	2744	480	0.59	300	2.14

T.S : Tensile Strength      T.M : Tensile Modulus      U.E : Ultimate Elongation

#### 1-2. 프리프레그(Prepreg)

일방향(UD) 및 2D woven fabric 프리프레그는 원료 피치를 THF에 50 : 50의 중량비로 녹인 RCTP 용액과 THF 가용성분만을 추출

한 피치를 결합재에 침적시켜 제조하였다. 2D woven fabric은 8H/Satin의 직조형태로 국내 태광산업(주)에서 직조한 것을 사용하였으며 기본 물성은 Table 2와 같다.

Table 2. Characteristics of 2D-woven fabric preregs used for the fabrication of CFRC

Fiber type	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Filament no.	Woven type	Matrix Precursor	Matrix contents(wt.%)
TZ-307	6.85	12,000	8H/Satin	Raw or THFS pitch	45

## 1-3. 결합재(matrix)

석탄계 CFRC를 제조하기 위하여 사용한 RCTP는 정우화학(주)의 석탄계 핏치를 사용

하였으며, THFS는 RCTP중의 흑연화성이 좋은 THF 가용성분만을 THF용매로 추출한 것으로 특성은 Table 3과 같다.

Table 3. Characteristics of raw coal tar and THF soluble pitch used for the fabrication of CFRC as a matrix and impregnant

Pitch types	H.I (wt.%)	Q.I (wt.%)	B.I (wt.%)	C/H	S.P ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fixed carbon (wt.%)
RCT pitch	57.68	5.46	27.47	1.80	115	38.81
THFS pitch	62.33	trace	16.41	1.68	97.5	26.84

H.I : n-Hexane insoluble Q.I : Quinoline insoluble B.I : Benzene insoluble S.P : Softening point

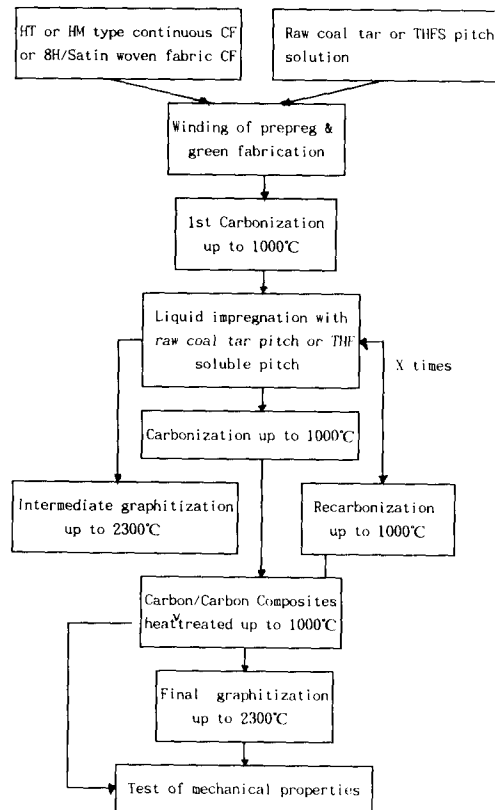


Fig. 1. Flow chart for the preparation of CFRC with coal tar pitch matrix and tests of their mechanical properties.

## 2. 실험 및 실험방법

CFRC의 제조공정 및 실험에 대하여 Fig. 1에 개략적으로 도시하였다.

## 2-1. 적층열성형(Hot press molding)

석탄계 핏치는 열가소성을 나타내기 때문에 용점 이상의 온도에서는 점도가 물에 가까울 정도로 급격히 저하되므로 green body 성형시 세심한 주의를 해야 한다. 또한 핏치는 대략  $300^{\circ}\text{C}$  전 후부터 저분자물질을 방출하면서 열축중합이 시작되고  $450^{\circ}\text{C}$ 부터는 흐름상의 메조케이스가 형성되다가  $480^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리하면 코크스가 되기전인 상태로 탄소수율에 기여하는 비교적 고분자량을 갖게 된다. 그러므로 프리프레그를 적층할 때 저점도화로 인하여 성형틀 밖으로 유출되는 결합재를 보상에 주기 위하여 프리프레그 사이에 여분의 핏치 결합재를 충분히 넣었으며, 최종 CFRC의 섬유분율을 조정할 목적으로 성형틀의 아래부분(11)의 최상단에 미리 준비한 적당한 두께의 철판(stop block)을 놓아 용융된 핏치가 성형틀 밖으로 흘러나오지 않도록 하였다.

Fig. 2는 석탄계 핏치를 결합재로 사용하여 green body를 제조한 온도와 압력 profile이다.

적층 열성형시  $480^{\circ}\text{C}$  전 후에서 섬유 용적을 맞추기 위하여 1차적으로  $5\text{kg}/\text{cm}^2$ 을 가하면서 여분의 결합재 핏치를 성형틀 밖으로

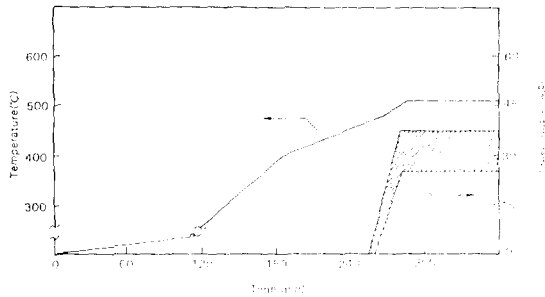


Fig. 2. Temperature profile of hot press laminating molding process and coal tar pitch matrix.

유출되도록 한 다음 성형틀의 온도를 510°C로 승온하고 stop block을 제거하였다. 최종적으로 30kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하고 성형틀을 520°C로 승온하여 탄화시 결합재가 용융되지 않도록 열처리 효과를 부여한 다음 서서히 자연냉각시킨 후 탈형하여 피치계 green body를 제조하였다.

### 2-2. 탄화(Carbonization)

결합재의 탄소수율을 높이기 위하여 질소 분위기 관상로에서 10°C/hr의 승온속도로 1000°C까지 탄화를 하였다. 또한 탄화하는 동안 시편의 뒤틀리거나 서로 들러 붙는 현상을 방지하기 위하여 green body 사이 사이에 흑연천(graphite wool)을 깔고 탄화시켰다.

### 2-3. 함침, 재탄화 및 흑연화(Impregnation, recarbonization and graphitization)

피치계 CFRC를 제조하기 위하여 RCTP 및 THFSP를 결합재로 사용하여 성형한 green body를 1000°C까지 탄화를 하면 결합재 피치 중 분자량이 작은 저비점 물질들이 휘발하면서 동시에 균열이나 기공이 형성된다. 따라서 본 실험에서는 1차 탄화된 CFRC를 반응기에 넣고 복합재 내부에 존재하는 기공속의 공기를 최소화하기 위하여 충분히 진공을 걸 다음 용융피치를 반응기내로 주입시키고 400°C에서 30kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 3시간 동안 충분히 함침 한 다음 재탄화를 하였으며 이와 같은 공정을 4회 반복하였다.

이렇게 1000°C까지 탄화한 시편을 2300°C까지 흑연화를 하였으며 또한 함침 및 재탄화 과정에서 열린 기공이 닫힌 기공으로 됨에 따라 고밀도화 효과가 저하되는 것을 방지하기

위하여 중간 흑연화를 한 후 함침/재탄화 공정을 기친후 중간 흑연화의 효과에 대해서도 검토를 하였다.

## 3. 결합재와 CFRC의 분석 및 물성시험

### 3-1. 점도(Viscosity) 측정

석탄계 피치를 결합재로한 green body의 성형 조건을 설정하기 위하여 ME-500 sensor가 부착된 HAAKE-Rotovisco RV20-M5로 불활성 분위기에서 5°C/min의 승온속도로 500°C까지 온도를 상승시키면서 점도를 측정하였다.

### 3-2. 열중량 분석(TGA)

열중량분석은 500, 600, 700, 및 750°C 등의 등온 열분석시 초기 전환율이 20%될 때까지의 열분해율과, 상온에서 1000°C까지 일정한 승온속도로 가열했을 때의 분해개시 온도 및 무게 감소율을 측정하였다. 등온 분석 조건의 경우에는 공기흐름속도(air flow rate)를 50cc/min로 하여 산화되는 동안의 무게감량을 측정하여 결합재의 종류 및 최종 열처리 온도에 따른 결합재들의 산화에 대한 저항특성을 비교 검토하였다.

### 3-3. X선 회절 분석(XRD)

결합재 피치 및 CFRC의 최종열처리 온도에 따른 흑연화 정도를 나타내주는 (002)면에서의 층간격자거리( $C_{002}$ )는 다음과 같은 Bragg equation으로부터 구했으며, c방향에 대한 결정의 평균두께( $L_c$ : mean stacking height)의 크기 변화는 Scherrer식을 이용하여 계산하였다<sup>10)</sup>.

$$d(002) = \frac{2\sin\theta}{\lambda}, \quad L_c = \frac{k\lambda}{BC\cos\theta}$$

여기서,

$d(002)$ : Interlayer spacing

$\theta$ : Bragg's angle

$\lambda$ : Wave length of CuK  $\alpha$  X-ray : 1.541 Å

$L_c$ : Average stack height of crystalline,

$k$ : Correction factor : about 1

$B$ : Width of line at half intensity maximum.

### 3-4. 편광 현미경(Polarized light microscope) 관찰

열처리 온도에 따른 결합재 피치의 조직변화를 관찰하기 위하여 편광현미경 관찰을 하

였다.

### 3-5. 주사 전자 현미경(SEM) 관찰

CFRC의 함침효과와 굴곡강도 시험후의 결합재와 보강섬유의 결합현상을 관찰하기 위하여 일본 아카시사 DS-130 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

### 3-6. 기계적 강도 측정

굴곡강도와 굴곡탄성률은 UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 three point bending법으로 시험하였으며 cross head speed는 2mm/min, 시편의 두께와 지지대 거리(support span)와의 비는 1 : 32로 하였다<sup>11)</sup>. 충격잔단강도 시험은 UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 short beam test법으로 cross head speed는 1.3mm/min, 시편의 두께(약 2mm)와 지지대 거리(약 10mm)와의 비(support span)는 1 : 5, 두께(약 2mm)와 길이(약 14mm)의 비는 1 : 7로 하였다<sup>12)</sup>.

## III. 결과 및 고찰

### 1. Green body의 성형조건 설정

일반적으로 핏치는 흑연화도가 높기 때문에 CFRC 제조용 결합재로 적당하지만 구성성분이 다양하고 열가소성을 나타내기 때문에 양호한 green body를 제조하는데 상당한 문제점이 있다.

Fig. 3에 핏치계 green body 제조시 결합재 및 함침재로 사용한 RCTP와 THFSP의 열처리 온도에 따른 점도 변화를 나타내었다.

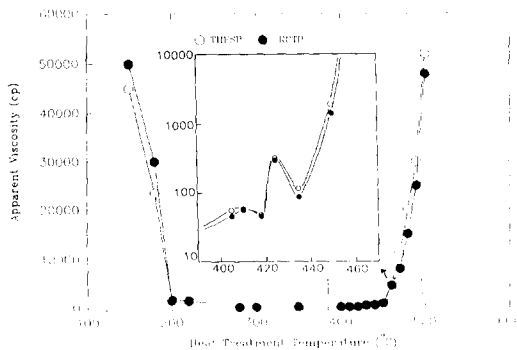


Fig. 3. Apparent viscosity of matrix pitches as a function of heat treatment temperature.

이 그림에서 볼 수 있듯이 열처리 온도가

증가함에 따라 점도가 급격히 감소하여 200~400°C까지는 물과 같이 낮은 점도를 나타내다가 400~470°C 범위에서는 약간 점도가 상승하고 그 이상의 온도에서는 갑자기 코우크스화 되면서 점도가 급격히 상승하는 실험 결과를 바탕으로 볼 때 핏치계 green body 제조시 저온영역(150~400°C)에서 가압열성형하면 점도가 너무 낮기 때문에 성형틀 사이로 결합재 핏치가 모두 흘러나온다. 따라서 양호한 CFRC 제조용 green body를 성형하기 위해서는 어느 정도 점성을 나타내는 480°C 이상에서 가압 열성형하여야만 한다.

### 2. 열처리 온도에 따른 결합재의 조직 특성 변화

Fig. 4와 Fig.5에 CFRC를 제조하기 위하여 green body를 열처리할 때와 같은 조건으로 승온속도를 10°C/hr로 하여 RCTP와 THFSP를 400°C부터 1000°C까지 열처리하면서 편광현미경으로 관찰한 조직변화를 나타내었다.

RCTP는 400°C부터 이방성을 나타내는 작은 구체가 형성되기 시작하여 420°C에서는 20~50 $\mu$ m 정도의 합체하지 못한 구체들이 다량으로 관찰되었다. 이 구체들은 표면은 일차 QI(Primary Quinoline Insoluble)로 덮여있는 모습을 관찰할 수 있으며, 이들은 구체끼리의 합체를 방해하게 된다. 이것을 440°C까지 열처리하면 핏치 전체가 메조페이스로 전환되지만, 420°C에서 생성된 많은 구체들이 일차 QI 성분들에 의하여 둘러쌓여 있어 마치 메조페이스내에 또 다른 메조페이스 구체들이 고립된 것과 같은 모습을 보여주고 있다. 이러한 양상은 500°C까지 열처리하여도 그대로 나타났으며, 메조페이스의 조직이 모자이크 조직보다는 소광선의 폭이 크지만 흐름상의 형태를 나타내지는 못하였다. 또한 메조페이스의 조직은 1000°C까지 열처리 하여도 유사하게 나타났으나 열처리 온도가 상승될수록 라멜라층(lamellar layer)들 사이에서 균열이 생겨나기 시작하였다. 이러한 현상은 저비점 탄화수소의 방출과 수축에 의한 현상으로 판단된다. THFSP는 400°C까지 열처리하여도 메조페이스는 거의 생성되지 않았으나, 420°C까지 열처리 온도를 상승시킨 결과 다양한 크기의 메조페이스들이 관찰되었다. 다시 열처리 온도를 450°C까지 상승시키면 일부는 흐름상의

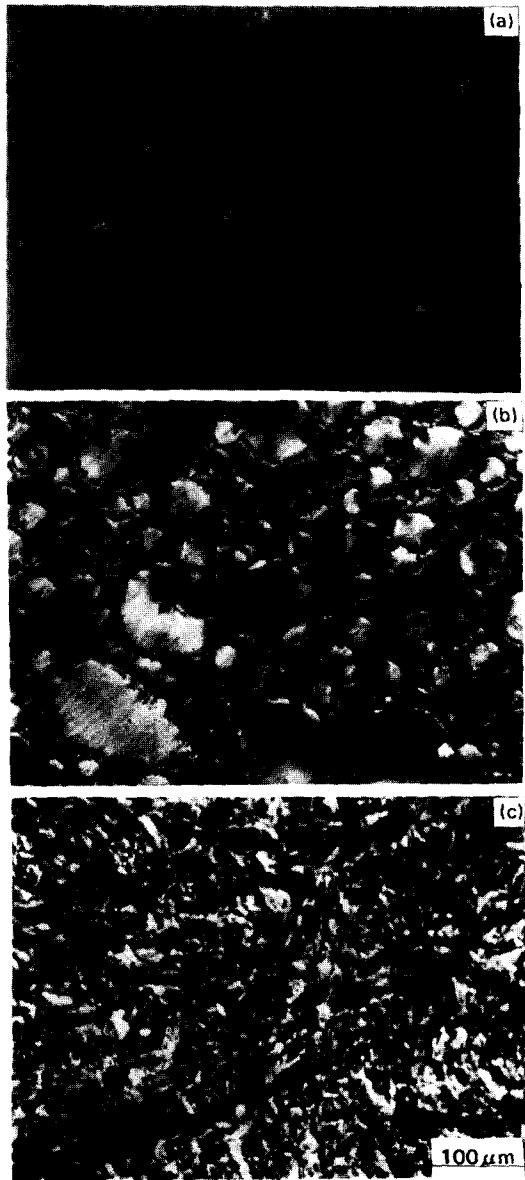


Fig. 4. Polarized light micrographs of RCTP matrix for various heat treatment conditions[(a)400°C, (b)440°C, (c)500°C]

조직으로 발달하였다.

THFSP는 일차 QI 성분들이 제거된 것이기 때문에 RCTP를 열처리했을 때와는 다르게 메조페이스 구조의 성장, 합체가 매우 자유로우며 쉽게 흐름상의 메조페이스로 전환되었다. 440°C까지 열처리 온도를 상승시켰을 때 부터는 핏치 전체가 흐름상의 메조페이스로 전환되어 소광선 폭이 넓은 구조가 되었으며,

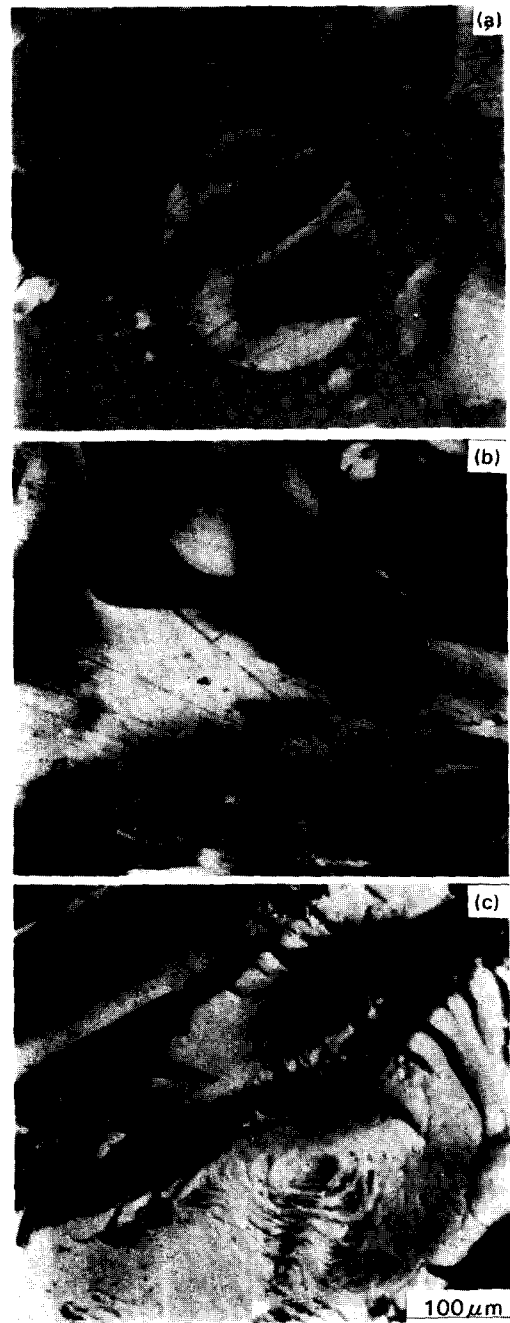


Fig. 5. Polarized light micrographs of THFSP matrix for various heat treatment conditions[(a)420°C, (b)440°C, (c)500°C]

이러한 경향은 500°C까지 열처리 온도를 상승시켜도 변하지 않았다. 1000°C까지 열처리

한 경우 메조페이스의 소광선 폭은 500°C의 열처리 온도에서 생성된 것과 큰 차이를 보이지 않았으나, RCTP를 열처리했을 때와 마찬가지로, 라멜라층(lamellar layer)들을 따라서 균열이 발달되었으며 이들 균열의 크기는 RCTP의 것들보다 크게 나타났다. 이것은 THFSP가 열처리 됨에 따라 일방향으로 배향된 방향족 환의 길이가 길어지기 때문으로 판단된다.

이상과 같은 편광현미경 관찰 결과, THFSP는 RCTP에 비하여 일차 QI성분이 제거된 상태이기 때문에 일반적으로 메조페이스 조직의 성장, 배향성 및 흐름이 우수하였다. 따라서 THFSP를 CFRC 제조시 결합재로 사용할 경우 섬유축 방향을 따라서 양호하게 배향되고 배향을 함에 있어서 방해물 덜 받기 때문에 RCTP를 결합재로 사용하는 경우보다 기계적, 열적 성질의 우수할 것으로 예견된다.

### 3. 결합재의 X선 회절(XRD) 분석

Fig. 6과 Table 4는 RCTP와 열처리시 메조페이스의 배향 및 결정화도가 우수한 THFSP의 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석 결과

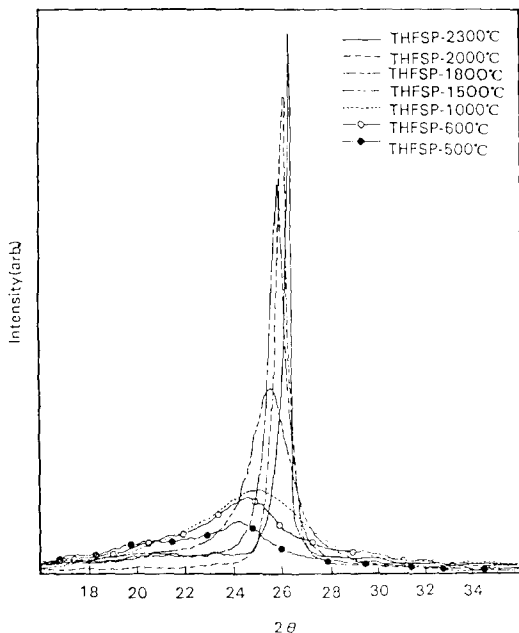


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the THFSP used as a matrix for the fabrication of CFRC according to the heat treatment temperature up to 2300°C

Table 4. X-ray data of matrix precursors according to the heat treatment temperature

Matrix HTT(°C)	THFS pitch		RCT pitch	
	$C_0/2(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$	$C_0/2(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$
500	3.560	10.3	3.564	9.91
800	3.481	15.1	3.501	13.7
1000	3.447	22.1	3.452	20.1
1500	3.432	50.1	3.443	38.0
1800	3.418	116	3.424	105
2000	3.400	148	3.413	139
2300	3.380	176	3.390	167

로서, 열처리 온도가 증가함에 따라  $2\theta$ 값이 천연 흑연의 값에 접근하고 피크의 intensity도 상당히 증가하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 특이할 사항은 열처리 온도가 1000°C까지는 결정격자의 발달이 미흡하고 그 이상의 온도부터 크게 발달하는 현상을 관찰할 수 있었다.

THFSP는 Fig. 5의 광학현미경 관찰에서 확인했듯이 열처리 온도가 증가됨에 따라 메조페이스의 흐름조직이 양호하게 발달하여 흑연화성이 우수하리라 예상되었던 대로 X선 회절 분석 결과 RCTP보다 흑연화성이 우수하게 나타났다. 500°C까지 결합재를 열처리한 결과 (002)면에서의 층간격자거리(interlayer spacing;  $C_0/2$ )는 RCTP 결합재에 비하여 3.560Å으로 가장 작은 값을 나타내었으며, 결정자의 평균 높이( $L_c$ )는 10.3Å으로 가장 큰 값을 나타내었다. 또한 열처리 온도를 CFRC 제조시 탄화 온도인 1000°C 및 흑연화 온도인 2300°C까지 계속 상승시키면서 X선 회절분석을 한 결과,  $C_0/2$ 값은 더욱 작아져 2300°C에서 흑연의 이상적인 값인 3.350Å에 근접하는 3.380Å를 나타내었으며,  $L_c$ 값은 계속 성장하여 2300°C로 흑연화 처리한 다음에는 176Å의 아주 발달한 결정구조를 나타내었다. 그러나 RCTP는 일차 QI가 메조페이스의 흐름을 방해하기 때문에 열처리 온도를 증가시켜도 THFSP만큼 양호한 배향성을 갖지 못하기 때문에 결정의 성장 및 발달이 우수하지는 못하였다.

### 4. 열처리 온도에 따른 결합재의 등온 공기산화반응 특성

결합재로 사용한 THFSP와 RCTP의 공기산화반응 특성을 분석하기 위하여 1000°C까

지 열처리한 다음 50ml/min의 유량으로 공기를 유입하면서 500, 600, 700°C에서 등온열중량 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 2300°C까지 열처리한 것은 600, 700, 750°C에서 1000°C까지 처리한 것과 같은 조건으로 등온열중량분석을 한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7에서 볼 때 500°C 등온분석 결과 THFSP는 220분 이상 열분해를 시켜도 10% 정도의 미미한 중량감소를 나타낸 반면 RCTP는 38% 정도 큰 중량이 감소를 나타내었으며 600°C 등온분석 결과, 500°C의 분석 결과와 유사한 형태로 THFSP가 보다 우수하

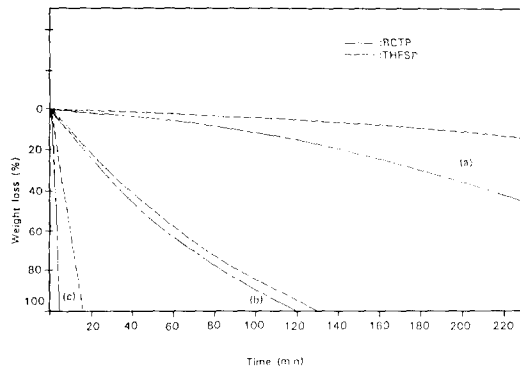


Fig. 7. TGA thermogram of the matrix precursors (heat treated up to 1000°C) under the isothermal condition (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C.

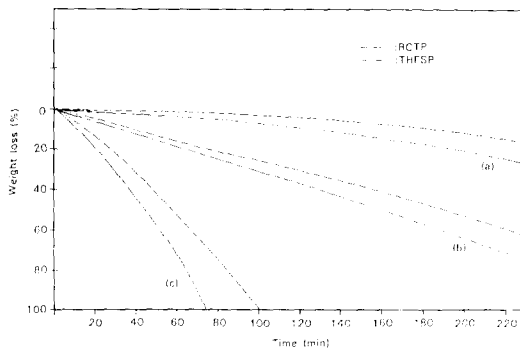


Fig. 8. TGA thermogram of the matrix precursors (heat treated up to 2300°C) under the isothermal condition (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 750°C.

여 완전히 산화되는데 130분이 소요된 반면 RCTP는 120분이 소요되었다. 그리고 700°C에서 분석한 결과도 같은 방향으로 THFSP가 보다 우수하였다.

Fig. 8에서 볼 때 600°C에서 분석한 결과도 비슷한 경향으로, THFSP는 220분 후의 산화량은 16% 정도로 RCTP의 30%에 비하여 적었다. 또한 700°C로 220분 동안 분석한 경우에도 역시 THFSP가 산화 저항성이 보다 우수하였으며, 750°C의 분석 결과도 완전 산화 시 소요되는 시간이 100분으로 THFSP가 보다 우수하였다.

이상의 열중량분석 결과를 종합해 볼 때 동일한 실험조건에서 THFSP의 산화 저항성이 RCTP보다 우수한 것은 구조자체가 흑연화성이 용이하고 열처리 온도가 증가됨에 따라 다른 결합재에 비하여 결정화도가 높기 때문으로 판단된다. 따라서 초고온용 CFRC 제조시 가장 적당한 결합재는 THFSP로 판단되었다.

##### 5. CFRC의 기계적 물성

Fig. 9는 석탄계 피치를 결합재로 사용하고 중간 흑연화과정을 거친후 4차 탄화한 피치계 CFRC의 섬유용적률에 따른 굴곡강도에 대한 시험 결과이다.

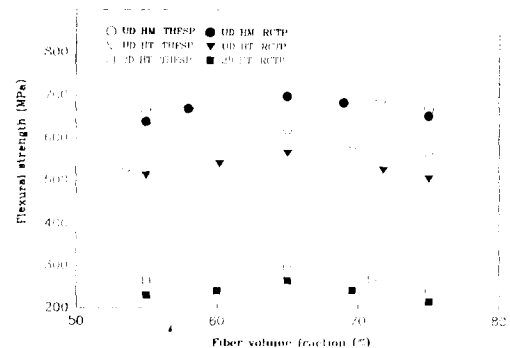


Fig. 9. Flexural strength of the coal tar pitch matrix CFRC according to the fiber volume fraction after intermediate graphitization and 4th carbonization.

RCTP에서 흑연화성이 좋은 THF 가용성분을 추출한 THFSP를 결합재로 사용하고 보강재로서 고탄성을 갖는 탄소섬유를 보강한 CFRC는 섬유 용적률이 65%일때 최대인 730MPa로 상당히 우수하였다. RCTP를 결합재로 사용한 CFRC는 섬유 용적률 65%에서 최대인 700MPa로 THFSP를 결합재로 사용한 CFRC에 비하여 다소 낮은 굴곡강도를 나타내었다. 보강섬유로 고강도계 탄소섬유를



사용한 경우에는 섬유자체가 찢치게 탄소섬유에 비하여 흑연화성이 좋지않은 PAN계 탄소섬유이기 때문에 찢치게 고탄성 섬유를 보강한 CFRC에 비하여 다소 낮은 굴곡강도를 나타내었다. 2D Woven fabric을 보강재로 사용한 CFRC 역시 RCTP를 결합재로 사용한 CFRC보다 THFSP를 결합재로 사용한 CFRC가 우수하여 섬유용적률 65%에서 최대값인 260MPa를 나타내었다.

대체적으로 2D CFRC에 비하여 UD CFRC의 굴곡강도 특성치가 우수하게 나타났는데, 그 이유는 섬유보강형태를 기하학적으로 볼 때, UD CFRC는 보강섬유가 모두 물성측정방향으로 배열된 형태이고 반면에 2D CFRC는 두방향(0°/90°)으로 50%씩 보강된 형태이기 때문이다.

Fig. 10은 섬유용적률 증가에 따른 석탄계 찢치게를 결합재로 사용한 CFRC의 굴곡탄성률에 대하여 시험한 결과이다.

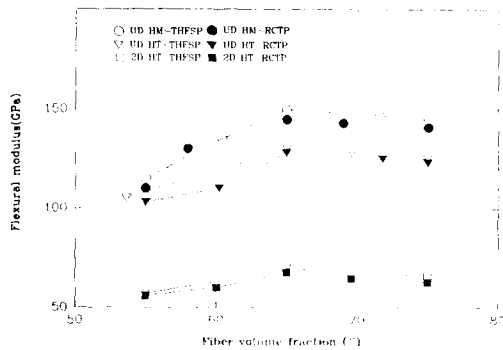


Fig. 10. Flexural modulus of the coal tar pitch matrix CFRC according to the fiber volume fraction after intermediate graphitization and 4th carbonization.

이 결과를 볼 때 굴곡강도 시험 결과와 비슷한 양상으로 역시 섬유용적률이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, THFSP는 흑연화성이 좋고 보강섬유의 표면을 따라 양호하게 배향을 하기 때문에 이 결합재로 사용하고 섬유용적률이 65%인 UD CFRC가 가장 우수하여 150GPa를 나타내었으며, RCTP를 결합재로 사용한 2D CFRC는 68GPa로 역시 THFSP를 결합재로 사용한 2D CFRC의 70GPa에 비하여 약간 낮은 물성을 나타내었다.

Fig. 11은 섬유용적률에 따른 석탄계 찢치게를 결합재로한 CFRC의 층간전단 강도에 대하여 시험한 결과를 나타낸 것으로서 경향은 굴곡강도와 굴곡탄성률 시험 결과와 유사하였으며 역시 THFSP를 결합재로 사용하고 섬유용적률이 60%인 UD CFRC가 130MPa로 가장 우수하였으며, RCTP를 결합재로 사용한 2D CFRC가 가장 낮은 물성을 나타내었다.

Fig. 12에 CFRC의 고밀도화 조건과 굴곡강도와의 관계를 나타내었다.

THFSP 결합재에 고강성 탄소섬유 (high modulus)를 보강한 CFRC는 1차 탄화시 결합

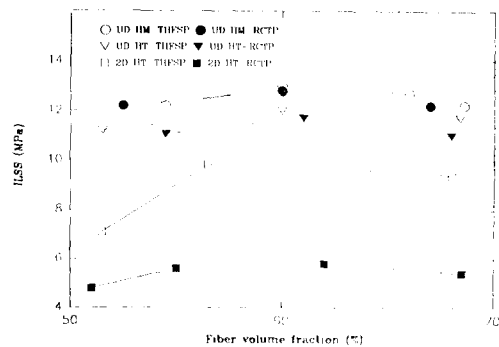


Fig. 11. Interlaminar shear strength of the coal tar pitch matrix CFRC according to the fiber volume fraction after intermediate graphitization and 4th carbonization.

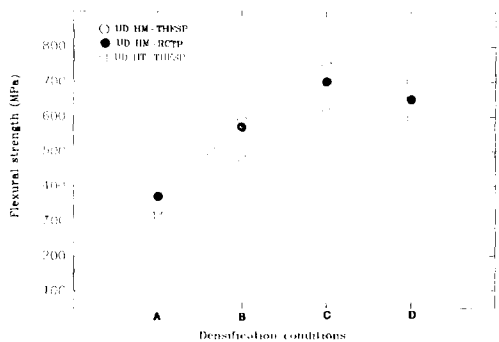


Fig. 12. Flexural strength of the CFRC according to the densification conditions. A : 1st car., B : 3rd Car., C : Gra./4th Car., D : 4th Car./Gra.

재의 탄소화 반응으로 인하여 생성된 기공의 영향으로 굴곡강도는 370MPa로 낮게 나타났지만 함침 및 재탄화 과정을 반복함에 따라

고밀도화되어 2차 함침후 3차 탄화한 CFRC의 굴곡강도는 590MPa로 크게 증가를 하였으며, 중간 흑연화 과정을 거치지 않고 4차 탄화 후 최종적으로 흑연화 처리를 한 CFRC의 굴곡강도는 680MPa로 3차 탄화후 중간 흑연화를 한 다음 최종적으로 4차 탄화한 CFRC의 730MPa에 비하여 10% 정도 낮았다. THFSP 결합재에 고강성 탄소섬유(high modulus)를 보강한 CFRC도 마찬가지로 중간 흑연화 과정을 거친후 최종적으로 4차 탄화를 한 CFRC가 700MPa로 중간흑연화 과정을 거치지 않은 CFRC의 630MPa보다 굴곡강도가 높았다.

Fig. 13과 Fig. 14는 Fig. 12와 같은 고밀도화 조건으로 제조한 CFRC의 굴곡탄성률과 층간전단강도에 대한 시험 결과이다.

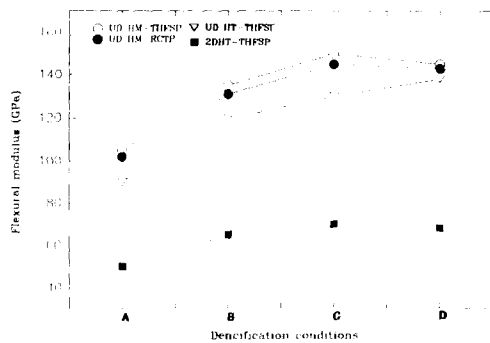


Fig. 13. Flexural modulus of the CFRC according to the densification conditions. A : 1st car., B : 3rd Car., C : Gra./4th Car., D : 4th Car./Gra.

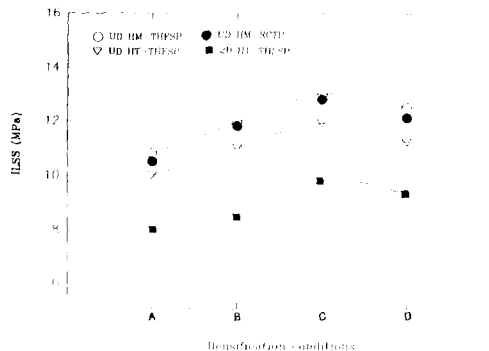


Fig. 14. Interlaminar shear strength of the CFRC according to the densification conditions. A : 1st car., B : 3rd Car., C : Gra./4th Car., D : 4th Car./Gra.

일반적으로 층간전단강도는 열처리온도를 증가시킴에 따라 보강섬유와 결합재의 화학 결합 및 물리적인 결합의 약화와 기공형성으로 인하여 대체적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

그러므로 밀도가 높고 기계적 물성이 우수한 CFRC를 제조하기 위해서는 함침 및 재탄화 과정중에 흑연화 처리를 하여 닫힌 기공을 열린 기공으로 변화시키고 최종적으로 함침하고 탄화를 시키는 방법이 가장 좋은 방법으로 판단되었다.

## 6. CFRC의 파괴거동 특성

Fig. 4와 Fig. 5의 광학사진 결과와 Fig. 6의 X선 회절분석 결과 배향성 및 결정성이 우수한 THFSP를 결합재로한 CFRC의 최종열처리 온도에 따른 CFRC의 굴곡강도 시험후의 파괴단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 15에 나타내었다.

Fig. 15(a)는 THFSP 결합재에 고강도 탄소섬유를 보강하고 1000°C까지 4차 탄화한 CFRC를 굴곡강도 시험한 후 관찰한 파괴단면이다. 이 사진에서 볼 때 결합재와 보강섬유가 대부분 잘 결합하고 있고 섬유의 분포도 양호한 편이지만 사진의 좌측 하단 및 중간 우측과 같이 green body 성형시 보강섬유의 배향이 불량하고 결합재가 부족한 부분에서는 파괴시 응력의 흡수 및 전달이 불균일하여 보강섬유가 비정상적으로 부스러지는 현상도 관찰할 수 있었다.

Fig. 15(b)는 Fig. 15(a)를 2300°C까지 중간 흑연화시키고 함침 및 탄화과정과 최종 흑연화 및 4차탄화한 CFRC의 굴곡강도 시험후의 파괴단면이다. 보강섬유가 PAN계 고강도섬유이기 때문에 복합재가 흑연화됨에 따라 결합재 핏치는 구조 특성상 흑연화성이 우수하여 결정형태가 잘 배향, 발달되지만 보강섬유는 전구물질 자체가 흑연화성이 결합재 핏치에 비하여 낮기 때문에 흑연화시 구조상 여러가지 결함들(defect within the layer, stacking faults, disclination)로 인하여 파괴시 결합재가 파손되기 이전에 보강섬유가 먼저 파괴되는 것으로 예측되었다. 따라서 최종적으로 흑연화처리 하는 CFRC의 보강재로 PAN계 고강성섬유는 부적합을 알 수 있었다.

Fig. 16(a)는 고강성률을 갖는 핏치계 탄소

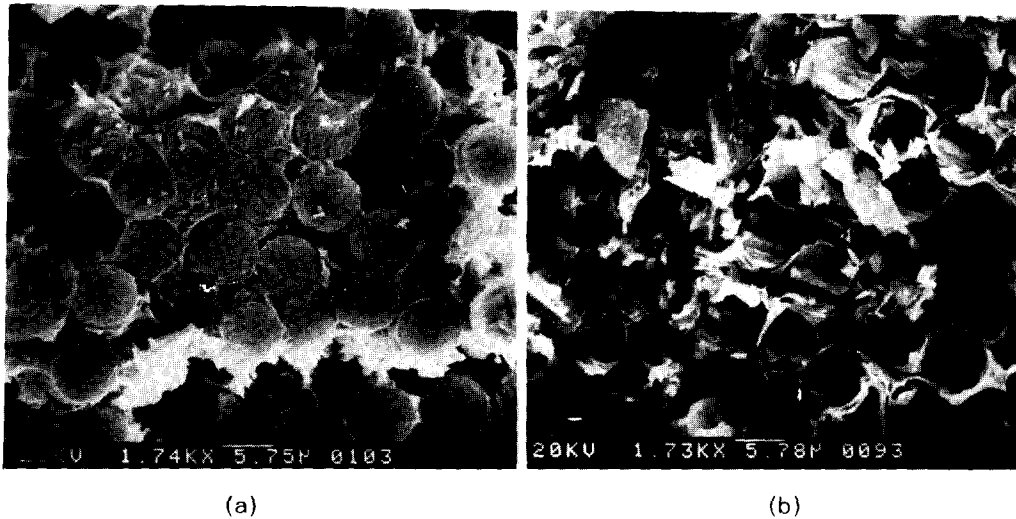


Fig. 15. SEM micrographs of the UD CFRC fabricated with PAN based HT type carbon fiber and THFSP matrix after flexural test(a) after carbonization up to 1000°C, (b) after graphitization up to 2300°C].

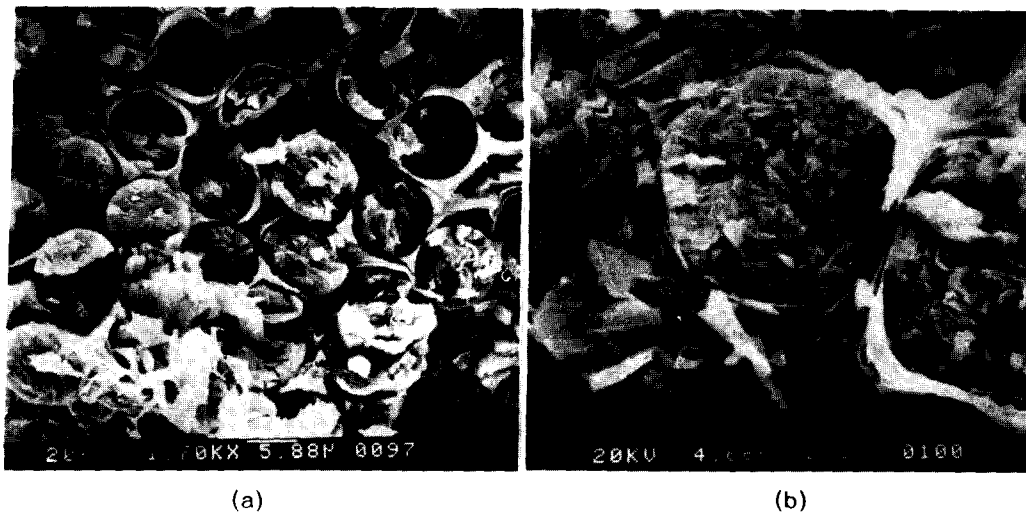


Fig. 16. SEM micrographs of the UD CFRC fabricated with pitch based HM type carbon fiber and THFSP matrix after flexural test(a) after graphitization up to 2300°C, (b) magnified photo.(a).].

섬유를 보강재로 사용하여 제조한 CFRC의 굴곡강도를 시험한 후 파단면을 관찰한 사진으로서 보강 섬유와 결합재가 고르게 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 또한 결합재의 흑연화에 따른 이방성 결합재 조직의 발달로 인하여 파괴시, 결합재가 외력에 대한 흡수가 양호하여 보강재의 파괴를 억제했기 때문에 기계적 물성도 우수하게 나타났다.

Fig. 16(b)는 (a)의 파단면을 자세히 관찰한 사진으로서 결합재가 탄화 및 흑연화시 섬

유축을 따라 양호하게 배향하여 보강섬유의 표면과 잘 조화를 이루고 있을 뿐만아니라 함침 횡수에 따라 기공이 채워진 흔적을 확실히 관찰할 수 있으며 함침에 의하여 기공 및 균열에 채워진 결합재는 서로 양호하게 적층되고 있는 현상을 볼 수 있다. 사진의 좌측중간의 탈리되어 떨어진 조각은 굴곡강도 시험시 섬유표면에서 탈리된 결합재로서, 흑연화된 결합조직이 대단히 양호해짐을 보여주는 것이다.

## V. 결 론

열적 기계적 물성이 우수한 양질의 CFRC를 제조하기 위하여 핏치계 결합재에 8H/Satin woven fabric prepreg 및 고탄성, 고강도계 일방향(UD) 연속섬유등을 보강하여 green body(CFRP)를 성형한 다음 1000°C까지 탄화하고 이 탄화된 시편이 2300°C까지 흑연화처리되는 동안의 물성변화와 결합재의 조직변화 및 구조특성에 대하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 10°C/hr의 승온속도로 RCTP 및 THFSP 결합재를 400°C부터 1000°C까지 열처리하면서 편광현미경으로 조직변화를 관찰한 결과, THFSP는 일차 QI 성분들이 제거되었기 때문에 RCTP와는 다르게 메조페이스 구체의 성장, 합재가 용이하여 쉽게 흐름상의 메조페이스로 전환되었으며 배향성도 대단히 우수하였다.

2. THFSP 결합재를 2300°C까지 열처리 한 다음 X선 회절분석을 한 결과 결정성이 가장 우수하여 (002)면에서  $C_0/2$ 값이 3.380Å였으며,  $2\theta$ 값도 26.276°로 친연흑연의 Bragg's angle에 거의 접근하였다.

3. 공기산화 반응특성을 시험하기 위하여 등온 열중량 분석을 한 결과, 2300°C까지 흑연화 한 THFSP 결합재가 산화에 대하여 가장 우수한 저항성을 나타내었다.

4. THFSP를 결합재로한 CFRC의 굴곡강도 및 굴곡탄성률은 RCTP를 결합재로 한 CFRC에 비하여 대체적으로 우수한 값을 나타내었다.

5. 섬유용적률이 증가됨에 따라 65~70%까지는 기계적 물성이 증가하는 경향을 보였지만 그 이상 섬유가 보강된 CFRC는 결합재의 부족으로 인하여 오히려 기계적 물성이 감소하였다.

6. THFSP 결합재에 고강성 탄소섬유를 보

강하고 1000°C까지 4차 탄화된 CFRC를 굴곡강도 시험한 후 주사전자현미경으로 파괴 단면을 관찰한 결과, THFSP 결합재가 흑연화성이 우수하여 파괴시 결합재가 외력에 대한 흡수가 양호하여 보강재의 파괴를 억제했기 때문에 기계적 물성도 우수하게 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. Fitzer, E., Carbon Fibres-the miracle material for temperature between 5 and 3000K, High temp. High press. 18, 479-508 (1986).
2. Krishan K. Chawla., Composite materials, Science and Engineering Springer-Verlag, 27-33(1987).
3. Fitzer, E., Carbon Fibres and Their composites, Springer-Verlag, 5(1985).
4. Fitzer, E., The Future of Carbon-Carbon Composites (Review), Carbon, 25, 163-190(1987).
5. Brent Strong, A., Fundamentals of Composite Manufacturing : Materials, Methods, and Applications", 9-43(1989).
6. Mallick, P.K., Fiber-Reinforced Composites; Materials, Manufacturing, and Design, 37-56(1988)
7. Minges, M.L., Ablation Phenomenology(A Review), High temp. High press., 1, 607-649(1969).
8. Gill, R.M. et al., "Carbon fibres in Composite Materials", 16-17(1972).
9. 林幹夫外, "炭素纖維 の 應用技術" 106 (1984).
10. Mitchell, S.J. and Toams, C., Carbon 9, 253(1971).
11. ASTM D 790.
12. ASTM D 2344.