

탄소섬유 복합여과재의 제조 및 물성연구

이재춘 · 신경숙 · 이덕용 · 김병균 · 심선자 · 임연수 · 정윤중
명지대학교 무기재료공학과
(1995년 5월 30일 접수)

A Study on the Preparation and Characterization of Carbon Fiber Composite Filter

J. C. Lee, K. S. Shin, D. Y. Lee, B. G. Kim, S. J. Shim, Y. S. Lim and Y. J. Chung
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myongji Univ.
(Received May 30, 1995)

요 약

PAN계 탄소섬유와 페놀수지, 세라믹 결합제 슬러리를 진공성형에 의해 기공크기와 분포가 균일하고 rigid한 다공질 탄소섬유 복합체를 제조하였으며 분진여과와 흡착기능을 동시에 갖는 고효율 탄소섬유 여과재로 활용하기 위한 방안을 연구하였다. 여과재 제조에 사용된 탄소섬유의 길이가 1 mm에서 약 300 μm 으로 분쇄되어 짧아진 경우에는, 굽힘강도는 1 MPa에서 5 MPa 이상으로 증가하였다. 분쇄된 탄소섬유로 제조한 복합여과재의 굽힘강도는 PAN 섬유와 탄화온도가 900°C에서 1400°C로 높아짐에 따라, 5 MPa에서 10 MPa로 2배 증가하였다. 공기투과율 및 기공크기분포 측정결과, 탄소섬유 복합여과재의 겉보기 기공률이 81에서 95%로 증가됨에 따라, 공기투과율은 40에서 270 $\text{cc}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 으로, 평균기공크기는 35에서 80 μm 으로 증가하였다. 복합여과재의 굽힘강도는 일차적으로 원료 탄소섬유의 평균길이, 탄화온도, 결합제 종류에 의존함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Rigid porous carbon fiber composites with the uniform pore size distribution were prepared by vacuum forming from water slurries containing carbonized PAN fibers, a phenolic resin and ceramic binders. The composites were designed to use for highly efficient carbon fiber filters for particulate filtration and gas adsorption. As the as-received carbon fibers of 1 mm in length were milled to an approximate average length of 300 μm , modulus of rupture (MOR) of the composite filter was increased from 1 MPa to the value larger than 5 MPa. Modulus of rupture (MOR) for the composite filter fabricated using the milled carbon fiber was increased from 5 MPa to 10 MPa as the carbonization temperature of the PAN fiber was raised from 900°C to 1400°C. The air permeability and an average pore size of the composite filter were increased from 40 to 270 $\text{cc}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ and from 35 to 80 μm , respectively, as the apparent porosity increased from 80 to 95%. It was shown that the MOR of the carbon fiber composite filter was dependent primarily on the average length of carbon fiber, carbonization temperature and the type of bonding materials.

Key words: Carbon fiber, Composite filter, Vacuum forming, Carbonization

1. 서 론

탄소섬유는 경량의 고성능 기계구조 재료로 사용될 뿐만 아니라 탄소의 흡착성능과 방사능 차폐성능을 이용한 고성능 여과재료로도 활용되고 있다¹⁾. 오염물질 제거를 위해 사용되고 있는 기존 탄소섬유 여과재는 일반적으로 플라스틱 사출성형 보강구조물(reinforce-

ment structure)에 의해서 원형탄소섬유 물질을 둘러싸는 module 형태로 제작되고 있다. 이런 경우, 탄소섬유와 탄소섬유간의 결합력이 없어서 탄소섬유 구조물은 느슨한 형태를 가지며, 따라서 오염물질을 함유한 유체에 대한 통기성은 좋으나, 탄소섬유간에 형성되는 기공크기가 크고 불규칙하여 미세한 분진 및 유해가스에 대한 여과 및 흡착효율이 떨어지는 문제점이 있다.

본 연구는 탄소섬유에 페놀수지와 세라믹 결합제를 첨가하여 결합시킨 탄소섬유가 이루는 기공크기를 균일하게 하면서, 동시에 수증기 또는 이산화탄소 등에 의해 활성화를 시켜도 단단한 탄소섬유 구조물이 유지될 수 있는 복합여과재를 제조하였다. 제조된 복합여과재는 고성능 여과 및 흡착기능을 보유한 탄소섬유 복합여과재를 개발하기 위한 전 단계로서, 탄소섬유의 종류 및 길이, 결합제 종류에 따른 탄소섬유 복합여과재의 물성을 분석, 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 시편준비

탄소섬유 복합여과재를 제조하기 위해서 사용한 PAN계 탄소섬유는 직경이 6.8 μm, 밀도가 1.8 g/cm³이며, 탄소섬유의 유기결합제로 이용한 페놀수지는 입도분포 측정 결과, 평균크기가 24 μm, 밀도는 1.2 g/cm³이었다. 무기결합제는 실리카와 알루미나의 중량비율이 1인 콜로이달 알루미늄실리케이트계 조성물을 본 실험에서 제조하여 사용하였으며 접결제로써 스타치를 이용하였다. Table 1과 Fig. 1에 본 실험시편의 조성과 대략적인 공정도를 각각 나타내었다.

원료 탄소섬유는 900°C 혹은 1400°C의 불활성 분위기에서 각각 열처리한 것으로, 탄소섬유 복합여과재 제조를 위해 1 mm인 원료 섬유와 회전칼날 cutter기를 이용하여 약 300 μm 크기로 절단시킨 것을 사용하였다. 탄소섬유와 유·무기질 결합제의 조성비율을 달리한 다섯 종류의 시편(Table 1)을 진공성형기법으로 탄소섬유 복합여과재를 제조하였다. 진공성형기법은 물과 혼합된 원료 슬러

리를 진공의 힘으로 채망을 통과시켜 채망에 케이크상의 성형체를 형성케 하는데 종종 장단경비가 큰 섬유구조물 제조에 이용되고 있으며⁶⁾, 본 실험에서 원료 슬러리의 고상농도는 0.25 wt%였다.

굽힘강도 측정을 위한 시편은 50×10×10 mm의 막대형으로, 공기투과율 및 평균기공크기 측정용 시편은 지름과 두께가 각각 50 mm, 10 mm인 원판형으로 성형한 것을 진조 후, 비산화성 분위기에서 900°C, 5분간 소성하여 분당 10°C로 노냉하였다. 본 실험에서 위의 소성 조건을 선정한 이유는 900°C의 소성온도에서 페놀수지가 충분한 char가 형성되어 무게변화와 밀도 변화가 적은 탄화온도⁷⁾⁸⁾ 또한, 수증기에 의한 페놀수지 또는 PAN계 탄소체의 활성화 온도와 시간은 800~1000°C에서 10~30분간 수행되는 것으로 알려져 있기 때문이다^{6,7)}.

2.2. 물성측정

회전칼날을 이용하여 분쇄한 탄소섬유의 평균길이는 Milewski가 제안한 자유침강된 섬유의 부피 측정방법으로 구하였다^{8,9)}. 소성한 시편은 아르키메데스의 원리에 의해 부유무게, 포수무게, 건조무게를 측정하여 겉보기 기공율과 밀도등을 계산하였다. 삼점굽힘강도 시험은 span 거리를 30 mm로 하고 0.5 mm/min 부하속도로 각

Table 1. Compositions of the Carbon Fiber Composite Filters. Carbonization Temperature of all Fibers Except SC-2 is 1400°C. Fiber of Sample SC-2 is Carbonized at 900°C.

Sample		Composition (Weight Ratio)			
Fiber	Type	Carbon fiber	Phenolic resin	Starch binder	Inorganic binder (A, B)
S1 (1 mm)	1	1	1	0.1	
	2	1	1	0.1	0.5(A)
	3	1	1	0.1	0.5(B)
SC (Chopped)	1	1	1	0.1	0.5(B)
	2*	1	1	0.1	0.5(B)

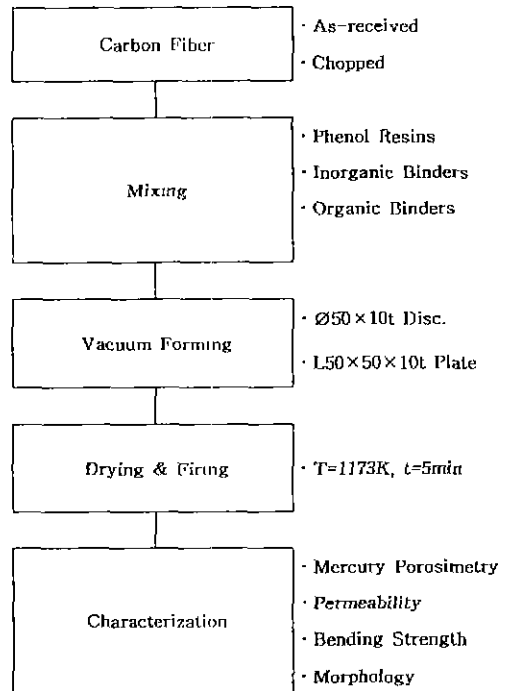


Fig. 1. Experimental procedures.

조성당 4개씩 수행하였다. 굽힘강도는 부하가 급격히 감소되는 시편 파괴시점의 P를 측정하여 다음 식에 의해서 구하였다.

$$M = 3PL/2bd^2 \quad (1)$$

여기서 M=굽힘파괴강도(kgf/cm³), P=파괴시의 부하(kgf), L=span 거리(cm), b=시편의 너비(cm), d=시편 두께(cm)이다.

여과재의 공기투과율과 평균기공크기는 ASTM E128-61에 의거하여 측정하였으며, 또한 수은주입시험방법으로 기공크기 분포와 평균기공크기를 측정하였다^{10,11)}. 시편 조성에 따른 탄소섬유간의 결합상태는 전자주사현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 및 기공률 변화

Fig. 2는 시편조성에 따른 여과재의 밀도 및 기공률 측정결과로서 탄소섬유복합여과재 제조에 사용한 원료 탄소섬유의 길이와 결합제에 따라, 기공률이 95%에서 81%까지 변화하는 것으로 나타났다. 평균 섬유 길이가 약 300 μm로 분쇄된 탄소섬유를 사용하는 경우, 기공률이 81~83% 수준인데 비해, 길이가 1mm인 섬유를 사용한 경우, 기공률이 90% 이상의 값을 나타내고 있다. 특히 1mm 탄소섬유와 페놀수지만 사용한 시편 S1-1의 경우는 95%의 기공률을 나타내고 있는데, 이것은 충전 부피가 상대적으로 매우 큰 1mm 탄소섬유가 형성하는

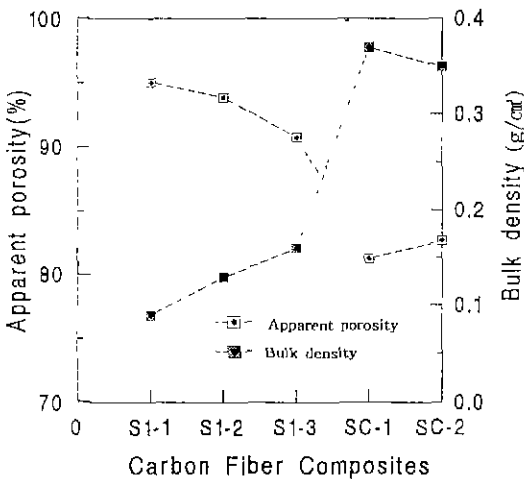


Fig. 2. Apparent porosity and bulk density of carbon fiber composite filters.

기공크기가 매우 크며, 따라서 진공성형시 체망을 통한 페놀수지의 손실이 매우 크기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 같은 1mm 탄소섬유를 사용하여 성형한 시편 S1-2, S1-3의 경우 페놀수지 이외에도 세라믹 결합제를 진공성형시 첨가하여 제조하였기 때문에 약간의 기공률의 감소를 보여주고 있다. 이것은 단일 조성의 세라믹 결합제보다 두 종류의 세라믹 결합제를 혼합하여 하는 경우에 두 콜로이드 원료의 응집현상에 의해 탄소섬유가 더 잘 결합될 것으로 생각되며¹²⁾, 따라서 S1-2보다 S1-3의 기공률이 상대적으로 낮은 것으로 사료된다. 한편, 분쇄된 섬유를 사용하여 성형한 시편 SC-1과 SC-2의 기공률을 S1-3의 기공률과 비교하면 섬유 성형체에 있어서는 원료 섬유길이에 따라 섬유 구조물의 기공률이 크게 변화됨을 알 수 있다.

3.2. 평균기공크기 및 공기투과율

Fig. 3은 조성 S1-3에 대한 수은 주입시험결과로서, 약 55 μm의 평균기공크기를 나타내고 있으며, 다른 조성의 시편에서도 이와 유사한 충전된 평균섬유길이에 의존되는 단일기공크기분포 경향을 보이고 있다.

Fig. 4는 기공크기와 공기투과율과의 상관관계를 보여주고 있으며, 평균기공크기가 80~35 μm로 감소함에 따라 공기투과율이 270~40 cc/cm³·min로 감소하고 있다. 즉, 섬유길이가 짧을수록 평균기공크기, 공기투과율이 감소된다는 것을 알 수 있다. 입자구조물에 대한 수은 주입시험결과는 입자가 원통형 기공을 형성한다는 가정 하에서 실험적으로 측정, 계산된다¹³⁾. 섬유 구조물에서

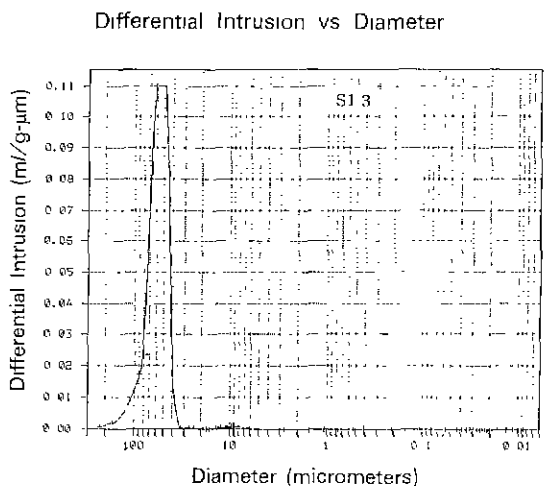


Fig. 3. Differential intrusion curves of the sample S1-3.

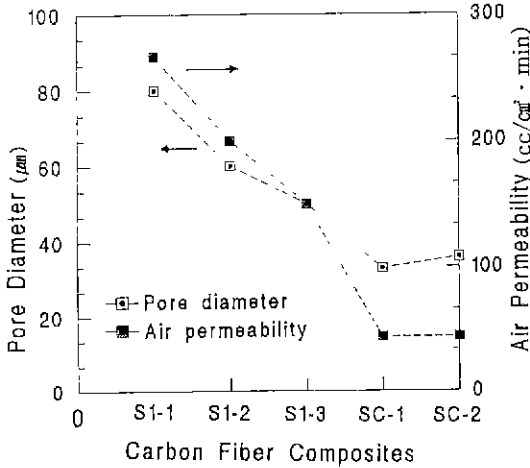


Fig. 4. Average pore diameter and air permeability of carbon fiber composite filters.

형성되는 기공형태는 입자구조물에서 형성되는 기공형태와 상이할 것으로 생각된다. 따라서, 수은 주입시험에 의한 섬유구조물의 평균기공크기 측정결과는 조성에 따른 상대적인 기공크기의 변화를 예측하는 자료로만 활용되어야 할 것으로 사료된다. 즉 섬유의 평균길이가 짧을수록 충전밀도가 커지며 상대적으로 평균기공크기는 감소된다. 또한 결합제 종류에 따라 섬유를 결합하는 양상에 의해 섬유 구조물의 평균기공크기에 영향을 주는 것을 수은 주입시험결과를 통해 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급하였듯이 콜로이드 실리카와 알루미늄을 동시에 첨가시키는 경우 응집현상에 의해 탄소섬유에 결합제가 더 잘 부착되며, 탄소섬유성형체 제조에 사용된 결합제의 종류가 소성시편의 기공률에 영향을 주고 평균기공크기에도 영향을 주는 것으로 사료된다.

3.3. 기계적 물성

Fig. 5는 조성에 따른 굽힘강도 측정결과로서, 1mm 탄소섬유를 사용한 경우 0.4~1.3 Mpa의 굽힘강도를 나타낸 반면, 분쇄된 탄소섬유로 제조한 여과재 시편은 4.7~9.9 MPa로, 1mm 탄소섬유로 만든 시편보다 약 4배 이상의 높은 기계적 물성의 증가를 나타내고 있다. 분쇄된 섬유를 사용한 시편에 비해 1mm 탄소섬유를 사용한 경우에는 섬유간의 거리가 크며, 결합제가 조밀하지 않게 섬유에 부착되어, 결합제에 의한 섬유간의 결합상태가 분쇄된 섬유를 사용한 시편보다 취약하여 낮은 굽힘강도값을 나타내고 있는 것으로 사료된다. 이런 굽힘강도 측정 결과는 Fig. 6에 나타난 전자주사현미경에 의한 시편의 미세조직 관찰결과와 일치하고 있다.

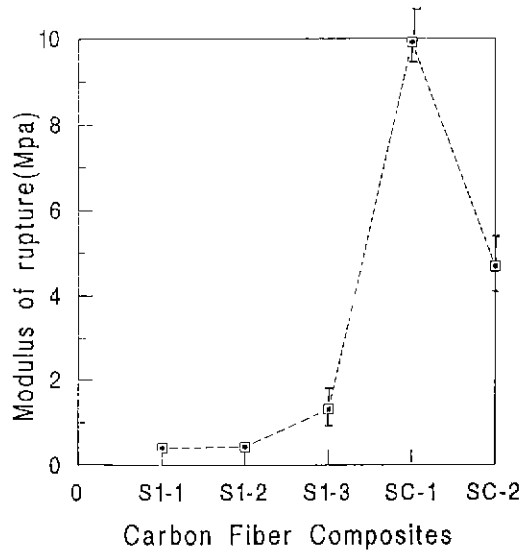


Fig. 5. Modulus of rupture of carbon fiber composite filters.

한편, 동일한 조성의 결합제와 탄화시킨 온도가 다른 분쇄된 섬유를 사용하여 제조된 SC-1(Fig. 7)과 SC-2(Fig. 8)의 굽힘강도 측정결과, 1400°C에서 탄화시킨 섬유로 제조된 SC-1은 900°C에서 탄화시킨 섬유로 만든 SC-2보다 약 2배 정도 크게 나타났다. PAN계 섬유의 탄화온도가 높을수록, PAN계 탄소섬유의 탄성계수는 증가하는 것으로 알려져 있다. 예로, 1400°C와 1000°C에서 각각 탄화시킨 PAN섬유의 인장탄성계수는 각각 235 GPa와 131 GPa로 알려져 있다¹⁴⁾. 탄소섬유의 탄성계수와 본 실험에서 제조한 복합체와의 굽힘강도를 직접적으로 연관짓기는 어렵지만, 이러한 탄화온도에 따른 탄성계수 변화가 Fig. 6에 나타난 SC-1과 SC-2의 굽힘강도 변화와 유사한 경향을 나타내고 있다는 것은 매우 흥미롭다.

탄소복합여과재 제조에 사용된 탄소섬유의 평균길이와 유·무기결합제 조성이 동일한 SC-1과 SC-2 여과재의 굽힘강도는 원료섬유 자체의 기계적 물성, 즉 탄화온도에 따른 탄소섬유의 기계적 강도에 일치적으로 의존될 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 7과 8에 나타나 있듯이 결합제의 파단면 혹은 탄소섬유의 pull out 현상을 뚜렷이 관찰하기 어렵다. 따라서 SC-1과 SC-2 여과재의 파괴는 세라믹 결합제에서 발생하는 것이 아니고, 세라믹 결합제의 기계적 물성보다 취약할 것으로 생각되는 탄소섬유 자체에서 파괴가 발생하는 것으로 사료된다.

앞의 실험결과를 보완하기 위해서, 본 연구에서는 분쇄된 섬유와 페놀 수지만을 1 : 1의 무게비율로 혼합하여

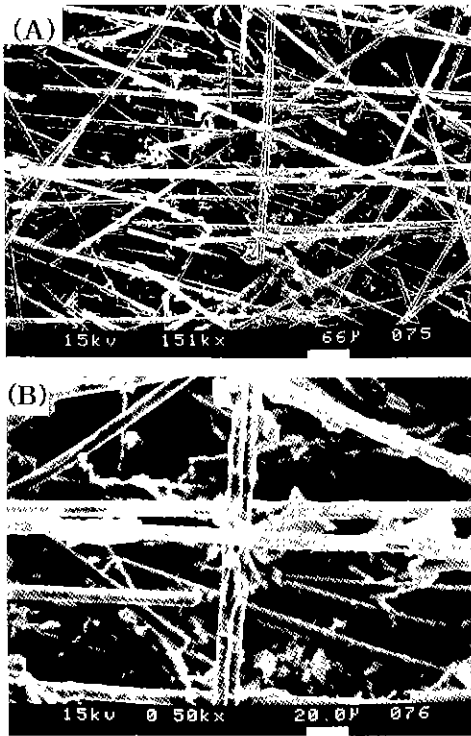


Fig. 6. Micrographs of the sample S1-3.

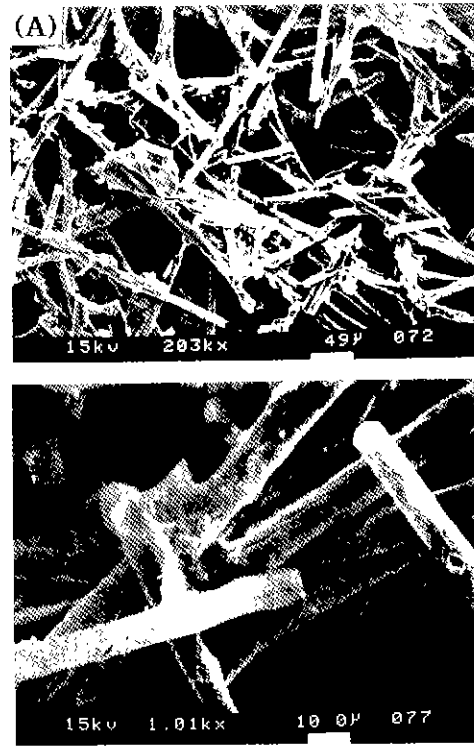


Fig. 8. Micrographs of the sample SC-2.

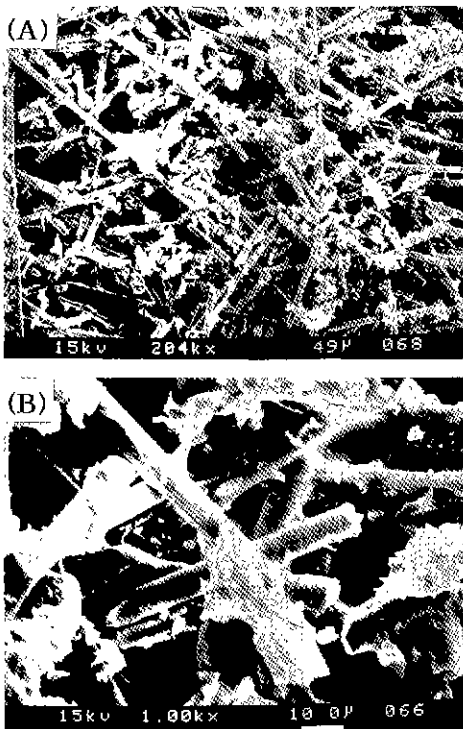


Fig. 7. Micrographs of the sample SC-1.

스타치를 첨가시켜 시편을 제작. 물성을 측정하였다. 즉, SC-1과 SC-2 조성에서 세라믹 결합제를 제외시킨 시편 SC-1P와 SC-2P의 기공률 및 굽힘강도 측정 결과, 각각 84%, 4.9 Mpa와 82%, 4.8 Mpa로써, 7%의 기공률 차이에도 불구하고, 매우 유사한 굽힘강도를 나타냈다. SC-1P와 SC-2P의 굽힘강도는 SC-2의 굽힘강도와 비슷하다. 이러한 강도 분석결과에서 분쇄섬유와 페놀수지만을 사용한 여과재의 파괴는 원료섬유보다는 결합제로사용한 페놀수지 탄화체로부터 발생하는 것을 Fig. 9에 나타난 SC-1P 시편의 미세조직 관찰결과로부터 알 수 있다. 세라믹 결합제가 사용된 시편 SC-1과 SC-2에서는 잘 관찰되지 않지만 결합제로 사용된 페놀수지 탄화체내에 빈 구멍들이 많이 존재하고 있으며 이것은 페놀수지 탄화체와 탄소섬유와의 결합력이 약해 탄소섬유의 fiber pull out 현상이 발생된 것으로 사료된다. 그러나, 앞에서 언급하였듯이 알루미늄오실리케이트 세라믹 결합제를 사용한 시편 SC-1(Fig. 7)과 SC-2(Fig. 8)에서는 이러한 fiber pull out 현상 또는 뚜렷한 알루미늄오실리케이트 결합제의 파단면을 관찰할 수 없었다.

따라서, 원료섬유의 기계적 강도가 페놀수지 탄화체의 기계적 강도보다 우수한 경우, 예로 1400°C로 탄화시키고 분쇄된 탄소섬유와 세라믹 결합제를 사용하는 것이 페

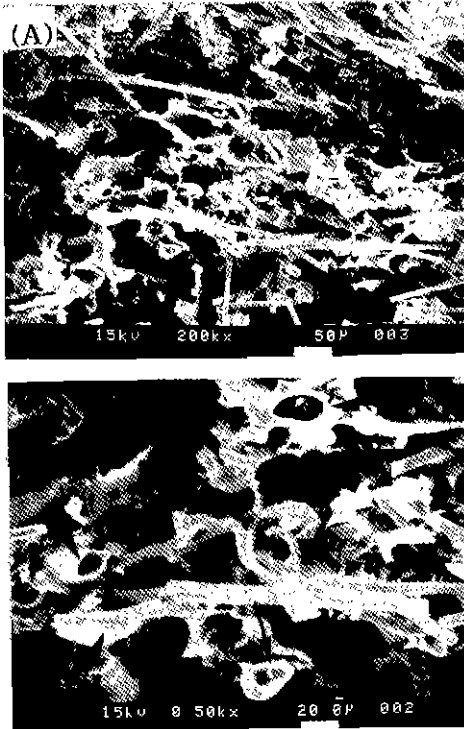


Fig. 9. Micrographs of the sample SC-1P showing the fiber pull out (arrow)

늘수지를 결합제로 사용하는 것보다 여과재의 기계적 강도를 증대시킬 수 있다. 그러나, 원료섬유의 기계적 강도가 낮은 경우, 예로 900°C에서 탄화시켜 분쇄한 탄소섬유로 만든 여과재에 있어서, 결합제로 알루미늄 실리케이트 조성의 세라믹 결합체나 폐늘수지만을 사용하는 경우, 별 차이가 없음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 탄소섬유와 폐늘수지 또는 세라믹 결합체를 사용하여 진공성형기법으로 기공크기가 균일하며 단단한 탄소섬유 복합여과재를 제조할 수 있었다.

2. 1400°C에서 탄화시킨 PAN계 탄소섬유로 제조한 여과재의 기계적 강도는 폐늘수지보다는 세라믹 결합체를 사용하여 증대시킬 수 있다. 한편, 900°C의 낮은 온도에서 탄화시킨 섬유로 제조한 여과재의 굽힘강도는 본 시험에서 사용된 결합체 종류보다는 탄소섬유자체의 기계적 물성에 일차적으로 의존되는 것으로 사료된다.

3. 탄소섬유의 길이를 1 mm에서 300 µm으로 감소시킬 때, 여과재의 굽힘강도를 5배 이상 향상시킬 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.B. Donnet and R.C. Bansal, Carbon Fibers, Marcel Dekker, Inc., New York (1984).
2. 김동규, 하현승, 박인서, 임연수, 윤병일, "탄소섬유 및 탄소 복합재의 물리적/기계적 특성에 대한 고온 열처리 영향 연구," 한국재료학회지, 4(3), 287-294 (1994).
3. 고영신, "탄소재료의 현재와 미래," 요업재료의 과학과 기술, 9(1), 18-31 (1994).
4. G.C. Wei and J.M. Robbins, "Carbon-Bonded Carbon Fiber Insulation for Radioisotope Space Power Systems," *Am Ceram Bull.*, 64(5), 691-99 (1985).
5. E. Fitzer, W. Schaefer and S. Yamada, "The Formation of Glasslike Carbon by Pyrolysis of Polyfurfuryl Alcohol and Phenolic Resin," *Carbon*, 7, 643-648 (1969).
6. T.H. Ko, P. Chiranairadul, C.K. Lu and C.H. Lim, "The effects of Activation by Carbon Dioxide on the Mechanical Properties and Structure of Pan-Based Activated Carbon Fibers," *Carbon*, 30(4), 647-655 (1992).
7. A. Oya, S. Yoshida, Y. Abe, T. Izuka and N. Makiyama, "Antibacterial Activated Carbon Fiber Derived from Phenolic Resin Containing Silver Nitrate," *Carbon*, 31(1), 71-73 (1993).
8. J.V. Milewski, "Efficient Use of Whiskers in the Reinforcement of Ceramics," *Ad. Ceram. Mater.*, 1(1), 36-41 (1986).
9. 김재균, 최광훈, 오승진, 정윤중, 강대갑, 이재춘, "중력 침강에 의한 세라믹 섬유의 길이분류," 한국요업학회지, 31(2), 161-170 (1994).
10. ASTM E 128-61, "Maximum Pore Diameter and Permeability of Rigid Porous Filters for Laboratory Use," *ASTM*, (1981).
11. 이재춘, 국민현, "산화물 결합 탄화규소 다공질 소재에 관한 연구," 한국요업학회지, 27(2), 179-186 (1990).
12. B.B. Ghatge, D.P.H. Hasselman and R.M. Spriggs, "Synthesis and Characterization of High Purity, Fine Grained Mullite," *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, 52(9), 670-672 (1973).
13. S. Lowell and J.E. Shields, Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, New York (1984).
14. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd Ed., J. John Wiley and Sons, New York (1976).
15. Unpublished Works, ADD, Tae Jeon (1993).