[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 6, No. 10 (1996)

인산코팅된 OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료의 물리적특성과 미세구조에 미치는 열처리온도의 영향

조 동 환
금오공과대학교 고분자공학과

Influence of Heat-Treatment Temperature on the Physical Properties and Microstructure of Phosphoric Acid Coated Oxi-PAN Fiber/Phenolic Composites

Donghwan Cho
Department of Polymer Science and Engineering
Kumoh National University of Technology
Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

초 록 본 연구에서는 인산코팅된 것과 되지 않은 OXI-PAN섬유를 사용하여 제조된 부직서 배향의 OXI-PAN/페놀수지 복합재료를 불활성분위기의 여러 열처리온도에서 탄화하였을 때, 섬유표면에 인화합물의 존재 유·무가 복합재료의 물리적특성 및 미세구조 변화에 미치는 영향을 조사하였다. 두 종류 복합재료의 물리적특성 변화를 탄화온도 영향에 대한 섬유와 매트릭스 및 그 계면에서의 미세구조 거동변화와 기공형성의 관점에서 해석하였다. 열처리시 온도상승에 따라 섬유와 매트릭스 계면에서의 화학반응에 의해서 그 구분이 점차 사라지면서 국부적으로 치밀하고 균일한 상을 이루고 있는 것으로 조사되었다. 또한, 탄화 조건에서도 인산코팅은 OXI-PAN섬유의 직경의 감소를 억제하고 열안정성을 향상시키므로 복합재료의 부피수축률을 줄이고 탄화수율을 증가시키는데도 어느정도 기여할 수 있으리라 판단되었다.

Abstract Random OXI-PAN fiber/phenolic composites fabricated with uncoated and phosphoric acid coated OXI-PAN fibers were carbonized at various heat-treatment temperatures in an inert atmosphere. An effect of the presence or absence of phosphorous compound on the fiber surface in the composite after heat-treatment upon the physical properties and microstructure was studied. The physical properties of the two types of composite were explained in terms of microstructural behavior and pore formation in the fiber, the matrix and the interface according to heat-treatment temperature. It was known that with increasing temperature the fiber/matrix interface becomes disappeared and shows a locally dense and indistinguishable phase due to possible chemical reaction between the fiber and the adjacent matrix. It was also noted that the phosphoric acid coating restraints the reduction of fiber diameter and increases the thermal stability under the carbonization condition so that it contributes somewhat to lower the volume shrinkage and to increase the carbon yield of the composite.

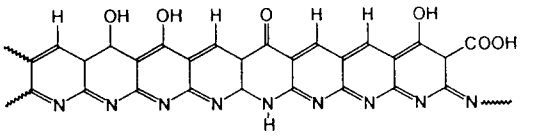
1. 서 론

탄소섬유강화 복합재료는 그들이 갖는 우수한 열적, 기계적, 물리적 특성과 경량성 때문에 지난 이십여년 동안 학문적, 산업적, 그리고 군사적 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔고, 현재도 그 중요성과 사용빈도가 점점 증가하고 있는 추세이다. 고성능 탄소섬유의 제조에 가장 적절한 precursor로 알려진 polyacrylonitrile(PAN) 섬유는 일련의 안정화, 탄화, 그리고 선택적으로 흑연화공정 등을 거쳐 탄소섬유 또는 흑연섬유로 전환된다[1-3]. 특히,

안정화단계에서 PAN 섬유는 응력이 가해진 상태에서 산소분위기하의 200~300℃에 노출되며, 이때 인접한 분자들의 산화가교(oxidative crosslinking)반응과 니트릴반응기들의 고리화반응(cyclization)이 동반된다. 즉, -C≡N 결합이 -C=N- 결합으로 전환되면서 인접한 탄소와 결합하여 고리화합물인 사다리형 고분자(ladder polymer)를 형성한다[3]. 이렇게 산화반응으로부터 얻어지는 불용불융의 섬유를 oxidized PAN섬유(OXI-PAN섬유), 또는 섬유의 구조를 안정화시킨다는 측면에서 안정화섬유(stabilized PAN섬유)라고 부르고 있다[4~6].

OXI-PAN섬유는 유연성이 뛰어나기 때문에 일반섬유와 같이 방적, 제직 등의 가공이 용이한 것으로 알려져 있다. 이 섬유는 내약품성과 내열성이 우수하여 항공, 해상, 육상용 운송장비의 내장섬유로 응용되고 있으며, 브레이크라이닝, 내열장갑, 용접복, 내열방화복, 소화포 등에도 그 사용범위가 확대되어 가고 있다. 또한, 최근에는 항공기 브레이크디스크로 중요하게 이용되고 있는 탄소/탄소 복합재료의 제조에도 출발물질 또는 첨가제로의 사용가능성이 제기되고 있다[7~9]. OXI-PAN섬유는 탄소섬유 제조공정의 전반부에 이어지는 섬유이므로 탄소섬유에 비하여 공정이 단순하며 가격도 저렴하다. 또한, 이들은 탄소섬유 및 관련 복합재료의 열적, 물리적, 기계적특성 및 미세구조에 중요한 영향을 준다[10]. 따라서, 원하는 목적에 부합되는 성능을 갖는 OXI-PAN섬유, 탄소섬유, 나아가서는 이들을 보강재로 사용하는 복합재료의 성능향상과 원가절감을 위하여 섬유의 물리적, 화학적인 개질 또는 안정화 및 탄화공정 연구등 여러 각도에서 많은 노력을 기울이고 있다[11,12].

일반적으로, 이 섬유는 약10wt%의 산소와 20wt%의 질소를 함유하고 있는 것으로 알려져 있다[13]. Fig.1은 전형적인 OXI-PAN섬유의 화학구조와 화학조성을 보여주고 있다. 탄소섬유와 비교할 때, OXI-PAN섬유의 화학구조와 화학조성을 보여주고 있다. 탄소섬유와 비교할 때, OXI-PAN섬유는 표면에 OH, CO, COOH 같은 산소를 포함하는 반응기를 많이 가지고 있기 때문에 섬유와의 계면접착력이 우수한 열경화성의 페놀수지를 이용한 OXI-



[PAN Precursor] → [Oxidized PAN Fiber] → [Carbon Fiber]

Chemical Composition (%)	C	68	64	95
	H	6	4	<1
	N	26	20	3~4
	O	0	12	<1

Fig. 1. Chemical structure and composition of oxidized PAN fiber[4].

PAN섬유강화 복합재료의 제조시 섬유/매트릭스 계면에서의 치밀한 미세구조를 보여준다[6]. 그러나, 이 복합재료는 탄소섬유를 강화재로 사용한 것보다 취성(brittleness)이 있고, 강도가 약하며, 400℃ 이상의 열처리온도에서 열수축(thermal shrinkage)이 크다는 것이 심각한 문제점으로 지적되고 있다[14,15]. 따라서, OXI-PAN섬유로 구성된 복합재료를 열분해시킬 경우에, 탄소섬유 복합재료와는 달리, 섬유와 매트릭스수지 영역이 동시에 탄화되면서 수축을 동반하는 공탄화(co-carbonization) 현상이 발생하게 된다. 이로 인하여, 섬유와 수지의 수축현상에 의하여 형성된 내부 stress를 감소시키려는 경향 때문에 취약한 부위에서의 재료의 깨짐이 발생할 수 있다는 보고도 있다[4].

재료의 고온특성 및 내산화특성 향상에는 인화합물이 효과적으로 기여하는 것으로 알려져 있다. 특히, 고온에서 공기중에 노출될 때 탄소를 함유하는 재료에서는 그 효과가 더욱 크다고 할 수 있다. 최근의 보고에서는, 섬유표면에 인산코팅된 탄소섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 내열 및 내산화특성이 향상되었으며[16], 기계적강도 및 계면결합력의 증진에도 기여하는 것으로 조사되었다[17]. 또한, 인산코팅의 유·무가 OXI-PAN섬유 자체 뿐만 아니라, OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료의 열안정성과 산화저항성에도 중요한 영향을 미치는 것으로 관찰되었다[18]. 또한, 인화합물은 탄소-탄소 복합재료의 내산화방지를 위하여 복합재료의 외부표면의 처리에 이용되기도 한다[19~21]. 이러한 특성을 지니고 있는 인화합물

의 도움으로 OXI-PAN섬유강화 고분자복합재료의 탄화시 발생하는 열수축을 감소시키고 탄화수율을 높이는데 어느정도 기여한다면, 고부가가치의 탄소-탄소 복합재료의 제조를 위한 소재선택과 응용범위를 넓히는데도 다소 기여할 것으로 사료된다. 따라서, 본 연구에서는 섬유표면에 코팅처리된 인화합물이 관련 복합재료의 여러 물성에 어떠한 영향을 주는지에 대하여 더 이해하고자 하는 목적에서, 인산코팅된 것과 되지 않은 OXI-PAN섬유를 사용하여 제조된 OXI-PAN섬유/페놀수지 존재 유·무가 복합재료의 물리적특성 및 미세구조 변화에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실 험

출발물질

본 연구에서는 태광산업(주)에서 탄소섬유 제조공정시 200~300℃ 온도범위에서 행하여지는 안정화단계에서 얻어진 OXI-PAN섬유가 임의의 필라멘트 수로 구성된 여러 bundle 상태로 사용되었다. 복합재료의 매트릭스 precursor로는 코오롱유화(주)에서 생산된 레졸형태의 페놀수지를 사용하였다. 수지는 약 60%의 고형분을 함유하며, 경화된 수지는 1100℃ 질소분위기하에서 약 70%의 탄화수율을 갖는 것으로 조사되었다[18]. OXI-PAN섬유/페놀수지 몰딩컴파운드(molding compound)준비시 섬유코팅에 사용된 인산은 덕산화학(주)에서 구입하였다.

복합재료 제조

복합재료 제조전에 먼저 OXI-PAN섬유의 인산코팅과 몰딩컴파운드 준비는 이전의 연구에서 자세히 언급된 방법[18]에 따라 행하였다. 코팅되지 않은 것과 2.0 vol%의 인산이 코팅된 B-stage 상태의 수지함량이 약 50%인 몰딩컴파운드를 준비하였다. 이들 몰딩컴파운드를 약 5㎜의 크기로 절단한 후, 50㎜×50㎜ 크기의 금형내에 무질서(random)하게 배열하였다. 일회 성형에 사용된 몰딩컴파운드의 양은 약 25g이었다. Greenbody는 80℃에서 30분, 110℃에서 30분, 그리고 160℃에서 120분의 성형싸이클에 따라 압축성형하였다. 사용된 압력은 약 1250 psi이었다. 성형완료후 과잉수지는 약 5%이었고, 수지함량은 46~48%이었다.

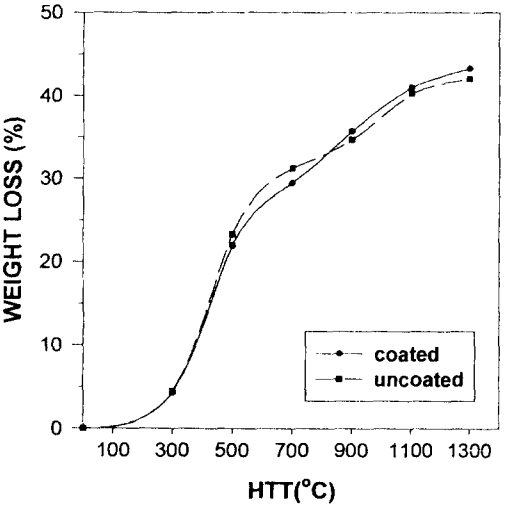


Fig. 2. Variations of weight loss as a function of heat-treatment temperature for the uncoated and coated OXI-PAN fiber/phenolic composites.

열처리 및 분석

Greenbody의 열처리는 길이 900㎜, 내경이 70㎜인 mullite-tube로 이루어진 Siliconit Carbonization Furnace에서 분당 1.0℃의 승온속도와 질소분위기하에서 수행하였다. 열처리온도 범위는 최저 300℃부터 최고 1300℃까지 200℃씩 증가시키면서 각각 독립적인 탄화공정을 수행하였다. 탄화하기 전, 후의 복합재료에 대한 무게변화와 치수변화를 관찰하였으며, ASTM C20-87[22]에 의거하여 수중치환법을 사용하여 밀도 및 기공률의 변화를 측정하였다. 각 주어진 열처리온도를 거친 인산코팅된 것과 되지 않은 OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료에 대한 탄화거동에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소섬유/페놀수지계의 경우와는 달리, OXI-PAN섬유를 이용한 탄소-탄소 복합재료의 제조과정에서 greenbody의 열분해(pyrolysis)시 발생되는 공탄화현상 때문에 야기될 수 있는 공정 및 물성에서의 단점을 제어하는 것이 큰 문제점으로 제기되고 있다. Fig. 2는 코팅하지 않은 것과 인산으로 코팅한 OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료를 튜브형 탄화로를 사용하여 불활성분위기의 여러 열처리온

도에서 탄화하였을 때 중량감소율의 변화를 보여준다. 불활성분위기에서는 두 복합재료 사이에 인산코팅 유·무에 의한 중량감소율의 두드러진 차이를 관찰할 수 없었으나, 전반적으로 중량감소는 700℃ 이상에서 보다는 그 이하의 낮은 온도에서 주로 발생하였다. 탄화공정이 행하여지는 동안, greenbody의 경화된 수지에 포함되어 있는 비탄소(non-carbon)성분은 분해되면서 H_2O, CO, CO_2, H_2 등의 휘발가스로 제거된다. 이는 경화된 수지에 형성된 3차원 망상구조가 열분열(thermal fragmentation) 및 열분해(thermal decomposition)에 의해 방향족화(aromatization)되는 과정에서 발생된 축합반응 물질과 지분자량 물질이 휘발되기 때문으로 설명할 수 있다. 또한, 매트릭스의 부피변화 역시 700℃ 이하에서 주로 발생하며, 이 온도 이상에서는 매트릭스 영역에서의 중량감소가 거의 일어나지 않고 매트릭스구조 전체가 점점 방향족화되면서 탄화체를 형성한다. 그리고, OXI-PAN섬유 역시 공탄화공정 동안 현저한 중량감소를 일으킨다. Greenbody를 구성하고 있는 OXI-PAN섬유에서는 탄화공정 동안 수지에서 발생하는 열분열 및 열분해 현상은 활발하게 일어나지 않으나, 중량감소는 섬유표면에 존재하는 OH, CO, COOH 같은 관능기들과 매트릭스수지에 존재하는 관능기와의 반응으로 초래될 수 있는 매트릭스 수축에 의해서도 발생할 수 있으며, 섬유자체내에 포함되어 있는 수축을 동반한 비탄소성분들의 휘발에 의해서도 원인이 될 수 있기 때문에 탄소섬유복합재료의 탄화와는 크게 다른 양상을 보인다. 탄화시 OXI-PAN 섬유내의 비탄소성분은 H_2O, HCN, NH_3, CO, CO_2 등의 휘발가스를 발생하면서 제거된다. 전체 중량감소의 약 60%를 차지하는 300~500℃ 영역에서 감소율이 가장 큰 원인은 매트릭스 영역에서의 부분적인 중량감소와 함께, 주로 PAN 섬유의 안정화단계 동안 형성된 ladder polymer chain 사이의 molecular fusion과 열분해 동안 생성된 H_2O, CO_2, HCN, NH_3 같은 비탄소성분이 제거되면서 초래된 결과이다. 이 사실은 다른 연구결과와 유사하게[14], 이 온도영역에서 섬유와 매트릭스의 구조변화가 가장 활발하다는 것을 보여준다. 약 500℃ 이상에서는 섬유의 분자내반응이 보다 지배적으로 발생하며, 이때 HCN, NH_3, N_2 등의 발생은 계속된다. 섬유가 무질서하게 배열된 복합재료에 대하여 1300℃까지 탄화후 조사된 중량감소는 전체의 약 42~43% 정도로, 이전의 Ko et al[23].에 의하여 2-D 복합재료에 대하여 1000℃에서 얻은 결과보다도 약 2~3% 낮은 감소율을 보여주었다. 800℃ 이전에서 코팅한 복합재료가 하지 않은 것보다 상대적으로 중량감소가 적은 이유는 열처리시 섬유표면에 코팅되어 있는 인산으로부터 구조전환되어 남아있는 인성분의 밀도가 복합재료를 구성하고 있는 OXI-PAN섬유나 페놀수지보다 높기 때문에 각 온도에서 열처리후 남아있는 코팅시편의 상대중량이 다소 크기 때문이라 판단된다. 또한, 800℃ 이후의 반대현상은 섬유표면에 존재하는 인성분의 일부가 800℃ 이상에서 분해, 휘발되면서 초래되는 중량감소 영향에 의한 것이라 사료된다.

Fig. 3은 열처리온도에 따른 복합재료의 부피수축률을 보여주는 결과이다. 부피수축률은 각 시편의 길이, 넓이와 두께 방향에서의 열처리 전, 후의 치수변화의 평균값으로부터 계산하였다. 본 실험에 사용한 복합재료는 섬유의 배향이 무질서하게 되어 있으므로, 두께방향에서 대부분의 수축을 보이는 2-D 복합재료와는 달리, 탄화후 세 방향 모두에서의 치수변화가 관찰되었다. 열처리온도가 높아짐에 따라 코팅한 것과 하지 않은 복합재료에서의 수축률은 유사한 경향으로 증가하였으나, 코팅한 것의 수축률이 하지 않은 것보다 모든 온도범위에서 낮게 나타났다. 이러한 부피수축은 열분해시 OXI-PAN섬유 자체의 열수축과 섬유와 매트릭스 사이의 반응기들의 상호작용으로 인한 매트릭스 수축이 원인이 될 수 있다. 이미 OXI-PAN섬유만의 경우에서 얻은 유사한 내열성 증진효과와 유사하게[24], 본 실험에 사용된 복합재료에서 약 50%의 섬유분율을 차지하는 OXI-PAN섬유가 탄화되는 과정에서 섬유직경이 감소되는 정도가 작아졌음이 전자현미경 사진을 통해 관찰되었다. 따라서, 인산코팅된 섬유의 사용이 복합체를 구성하고 있는 섬유자체의 내열성 증가와 함께 섬유 또는 인접한 매트릭스의 수축을 억제하여 탄화체의 부피수축을 감소시키는데 어느정도 도움이 되는 것으로 판단된다.

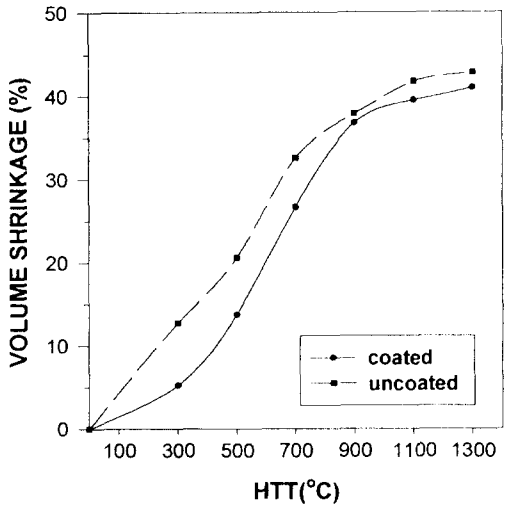


Fig. 3. Variations of volume shrinkage as a function of heat-treatment temperature for the uncoated and coated OXI-PAN fiber/phenolic composites.

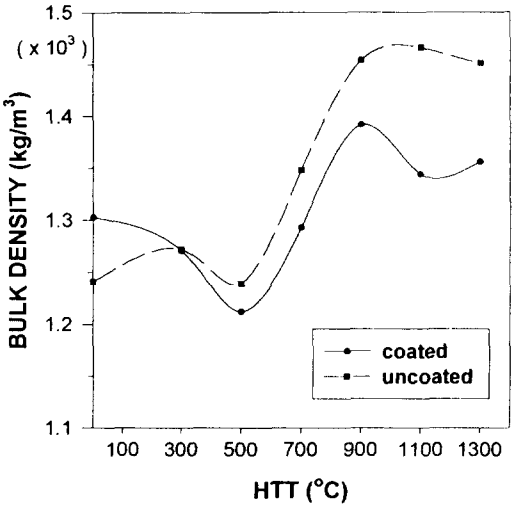


Fig. 4. Variations of bulk density as a function of heat-treatment temperature for the uncoated and coated OXI-PAN fiber/phenolic composites.

Fig. 4는 열처리온도에 따른 밀도변화율을 보여주고 있다. Greenbody의 밀도는 코팅한 복합재료가 하지 않은 것보다 높은 것으로 조사되었다. 이는 코팅된 인산 자체의 밀도가 크므로 거의 유사한 섬유분률과 수지함량을 갖는 동일 부피내에서 코팅한 섬유무게가 다소 증가한 때문이기 뿐만 아니라, 인산코팅된 복합재료를 구성하고 있는 섬유와 매트릭스가 더욱 치밀한 미세구조로 이루어져 있기 때문

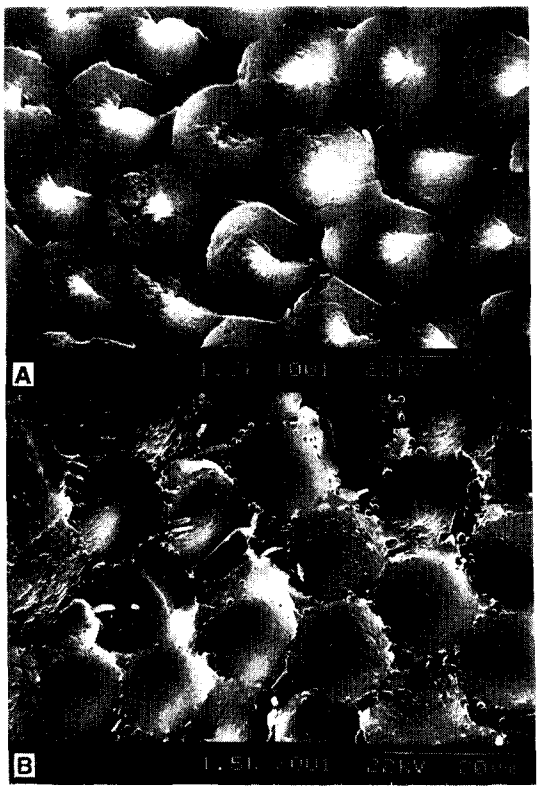


Fig. 5. Scanning electron micrographs at the fractured surfaces of the uncoated(A) and coated(B) OXI-PAN fiber/phenolic greenbodies.

이기도 하다. 이에 대한 설명은 다음의 미세구조 사진으로부터 얻을 수 있다. Fig. 5는 코팅되지 않은 것(A)과 인산코팅된(B) OXI-PAN섬유/페놀수지 greenbody에 대한 파단면에서의 SEM 관찰 결과이다. 먼저, 두 복합재료의 파단양상이 크게 다르다는 것을 짐작할 수 있다. 코팅되지 않은 경우에는, 섬유 packing이나 배향 정도가 낮아 상대적으로 취약한 core 구조를 갖는 중심부위에서 더욱 규칙적으로 배열되어 있는 sheath 구조의 가장자리 방향으로 이어지는 ductile한 파단양상이 관찰되었다. 또한, 섬유와 매트릭스수지 사이의 계면이 뚜렷하였다. 반면에, 코팅된 복합재료에서는 파단시 섬유의 core 부분에서의 손상은 관찰되지 않았으며, 상대적으로 brittle한 파단양상을 보여주었다. 섬유와 수지 사이의 계면 접착도 더욱 치밀하게 이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서, 섬유표면에 분포된 인산이 주위

의 인접한 수지의 경화거동 뿐만 아니라, OXI-PAN섬유와 수지의 상호반응에도 영향을 미치어 서로 다른 파단양상을 보인 것으로 해석된다. 인산은 섬유 주위에 인접해 있는 페놀수지의 경화반응을 촉진시키는 역할을 하며, 인성분은 섬유에 다량 존재하는 미세결함 부위를 통하여 섬유표면에서 내부로의 확산 또는 침투로 인해, 섬유와 인접 매트릭스가 더욱 brittle해지는 원인을 제공할 수 있다. 또한, 이전의 탄소섬유/페놀수지 복합재료에 대한 연구결과와 유사하게[17], 섬유표면에 코팅된 인산에 존재하는 hydroxyl기와 레졸형태의 페놀수지에 존재하는 methylol기와의 축합반응에 의해서 oxygen bridge를 형성하는 화학적인 결합에 의한 섬유/수지 계면결합력의 향상과 함께 국부적으로 더욱 치밀한 미세구조를 보여주었으리라 예상된다. 사진에서 섬유층 가장자리에서 성형과정시 섬유표면에 코팅된 인산이 증발한 경로를 따라 형성된 submicron 크기의 미세기공(micropore)들이 관찰되었으나, greenbody의 bulk 밀도에는 큰 영향을 주지 않았으리라 판단된다. 더우기, 성형이 완료된 후 코팅되지 않은 bulk 상태의 복합재료에는 육안으로 확인 가능한 많은 macrocrack이 분포하고 있는 반면에, 코팅된 복합재료에서는 bulk 상태에서의 macrocrack은 상대적으로 상당히 줄어들었음이 관찰되었다. 수중치환법을 사용하여 greenbody에 존재하는 개기공(open pore)에 대하여 측정한 겉보기기공률(apparent porosity)도 코팅한 것과 하지 않은 것이 각각 4%와 8% 정도로 전자가 후자의 1/2에 지나지 않았다. 따라서, 이전의 연구[17]에서 인산코팅이 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 기계적강도에 미치는 영향을 조사한 결과와 유사하게, OXI-PAN섬유의 인산코팅이 페놀수지와의 국부적인 계면접착에 어느정도 기여했으리라 예상된다. 그러나, 최근의 연구[18]로부터 얻은 열적특성 향상 결과만을 토대로 선택한 2.0%의 인산코팅양은, 사진B에서 성형과정에서 섬유주위에 형성된 미세기공들이 분포되어 있는 것으로 보아, 비교적 높게 사용되었음을 알 수 있으며 복합재료의 전반적인 기계적강도의 향상 효과에도 바람직하지 않을 것으로 여겨진다.

Fig. 4의 초기 온도영역에서 코팅한 시편의 밀도는 감소한 반면, 코팅하지 않은 시편의 밀도는 증가하는 현상을 보여주었다. 그 이유는 Fig. 2와 Fig. 3에서 초기 온도영역에서의 물리적특성 변화로부터 알 수 있듯이, 코팅하지 않은 시편의 경우 중량변화율보다는 부피수축률의 변화가 상대적으로 크기 때문에 다소의 밀도상승이 발생한 것으로 설명될 수 있다. 반면, 코팅한 경우에는 중량과 부피수축의 변화율이 상대적으로 작으므로 밀도에 주는 영향은 크지 않고, 앞에서 언급한 인산의 구조 변환으로 초래되는 중량변화에 의한 영향이 더욱 크기 때문이라고 해석할 수 있다. 300~500℃에서의 밀도감소는 앞의 Fig. 2에서의 설명과 유사하게 비탄소성분들의 휘발가스의 발생이 활발해지면서 초래된 결과이다. Fig. 6은 300℃에서 열처리후의 미세사진으로, 코팅되지 않은 것(A)과 코팅된 것(B) 사이의 파단양상은 각각의 greenbody의 경우와

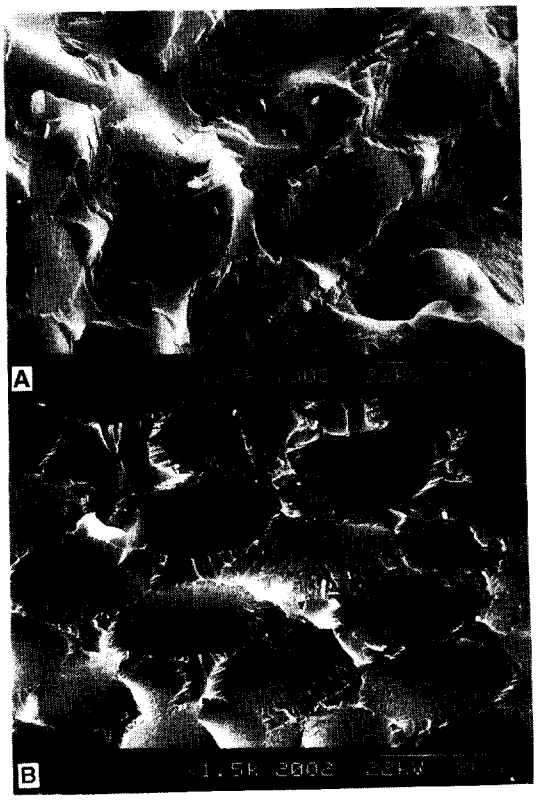


Fig. 6. Scanning electron micrographs at the fractured surfaces of the uncoated(A) and coated(B) OXI-PAN fiber/phenolic composites after heat-treatment at 300 ℃.

Fig. 7. A scanning electron micrograph observed in the longitudinal fiber direction of the fractured uncoated OXI-PAN fiber/phenolic composite at 500℃.

크게 다른 점은 관찰되지 않았다. 파단시 섬유와 매트릭스의 계면은 뚜렷하게 구분되었으며, 섬유의 직경에도 두드러진 변화가 없었다. 다만, 파단시 A가 B 경우보다 매트릭스 부위와 함께 섬유의 더 깊은 부위가 불규칙하게 떨어져나갔음이 관찰되었다. 섬유와 매트릭스 사이의 결합상태는 양쪽 모두 양호하였다. Fig. 7은 500℃에서 열처리한 코팅하지 않는 복합재료를 파단한 후 섬유배열 방향에서 관찰한 측면사진이다. 500℃에서는 매트릭스가 탄화체로 전환하기 시작하며, 섬유의 수축도 두드러지게 발생한다. 따라서, 복합재료는 열팽창계수가 다른 섬유와 수지에 의한 내부 stress에 의해 균열이 발생하게 된다. 탄소섬유복합재료의 경우와는 달리, 사진은 균열이 매트릭스와 섬유를 가로지르는 방향으로도 많이 발생하고 있음을 보여준다. 이러한 현상은 복합재료의 강도를 저하시키는 원인을 제공할 수 있다. 더우기 500℃에서는 열분해를 경험하는 동안에 섬유와 매트릭스에 존재하는 반응기들의 상호작용에 의해 섬유/매트릭스 계면이 사라지기 시작하면서 구분이 어렵게 된다.

500℃ 이상에서 밀도는 900℃까지 계속 증가하였다. 그 이유는 이 온도범위에서 탄화된 매트릭스영역은 등방성탄소(isotropic carbon)를 형성하고, 탄화된 섬유영역은 ladder polymer chain 들이 가교화와 방향족화되는 과정을 거쳐 탄소 basal plane을 형성하는 반응이 활발해지기 때문이다. 이 과정동안 매트릭스 영역에서는 비탄소 저분자물질들의 제거가 활발해지고 구조적으로 재배열되면서 많은 기공들이 형성되고, 섬유영역은 탄소층들이 확대되면서 섬유구조의 repacking이 초래될 수 있다. 인산코팅에 의한 밀도감소도 관찰되었다. 그에 대한 가능한 설명으로는, 섬유표면에 코팅된 인산이 열분해가 진행됨에 따라 pyrophosphoric acid와 metaphosphoric acid를 거쳐 인성분으로 전환되는 과정에서 섬유주위로부터 발생되는 휘발성분들이 빠져나오면서 많은 미세기공을 형성하기 때문이라 판단된다. 900~1300℃ 범위에서 밀도는 다시 감소되었다. 또한, 이 온도에서의 기공률도 코팅하지 않은 것이 900℃에서 약 17%로부터 1300℃에서 13%로 감소하였으며, 코팅한 경우에도 21%에서 17%로 감소하였다. 밀도와 기공률에서의 감소현상은 이 온도에서 OXI-PAN섬유와 매트릭스수지의 공탄화 현상이 동반되면서, OXI-PAN섬유 표면의 관능기와 수지와의 화학반응으로 인하여 섬유/매트릭스 계면이 사라지고 더욱 치밀한 미세구조로 변화되는 과정에서, 외부로 통해진 경로중 일부가 폐쇄되고 이미 매트릭스에 형성된 미세 개기공의 숫자는 줄어드는 반면에, 미세 폐기공(closed pore)의 수는 증가되면서 야기된 결과이다. 이 온도영역에서 중량감소와 부피수축의 변화가 작음에도 불구하고 인산코팅된 복합재료의 밀도가 코팅되지 않은 것과 더욱 큰 차이를 보여주는 이유는, 열처리온도에 따른 미세구조 거동 변화의 관점에서 찾을 수 있다. 이 온도에서 인성분의 휘발이 더욱 활발해지면서 탄화후의 섬유직경에 비하여 형성된 기공의 사이즈(~1㎛)가 상대적으로 커진데도 그 이유가 있다.

Fig. 8은 코팅하지 않은 것(A)와 인산코팅한(B) OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료를 1300℃에서 열처리한 후 파단면에서의 섬유와 매트릭스의 미세구조 차이를 15000 배율에서 관찰한 결과로 두 개의 섬유필라멘트와 매트릭스가 접하고 있는 부위를 보여주고 있다. 사진 A에서 삼각형 모양의 trough 또는 cliff 처럼 보이는 부분은 매트릭스와 섬유가 화학반응에 의해서 거의 단일상을 보여주는 영역을 가리킨다. 코팅하지 않은 경우에는 greenbody에서와 유사하게, 사진 A의 오른쪽

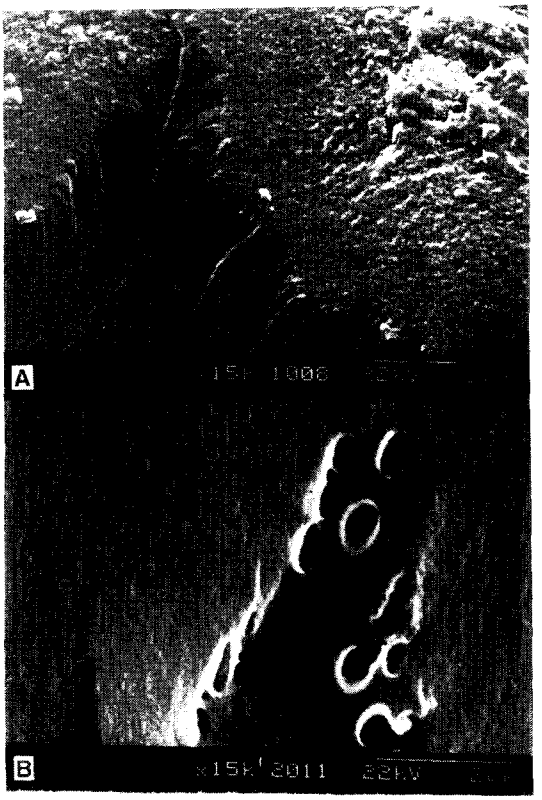


Fig. 8. Scanning electron micrographs showing the combined fiber/matrix phase at the fractured surfaces of the uncoated(A) and coated(B) OXI-PAN fiber/phenolic composites after carbonization at 1300℃.

상단부분에서 보여주듯이, 열처리후에도 취약한 섬유 core 부분에서의 ductile한 파단양상이 관찰되었다. 또한, 이미 설명한 바와같이, 섬유와 수지 계면에서의 화학반응에 의해서 섬유와 매트릭스의 구분이 거의 않될 정도로 두 상(phase)이 일치하고 있음을 알 수 있다. 열분해시 OXI-PAN섬유와 수지 계면에서의 화학반응 현상은 다른 연구에서도 유사하게 관찰되었으나[15,25], 현재 그 메카니즘에 대한 정확한 설명은 알려져 있지 않다. 코팅한 경우인 Fig. 8의 사진B에서는 사진A보다 섬유/매트릭스 계면이 더욱 분명하지 않고, 치밀한 상을 이루고 있었다. 그러나, Fig. 5에서 보여주었던 섬유표면에서 인산이 빠져나가면서 형성된 submicron 크기의 매우 작은 기공은 1300℃ 열처리온도에서는 매트릭스수지가 수축과 함께 탄화체로 전환되면서 주위의 미세기공은 확장을 하게 되고, 동시에 수축된 섬유크기에 비해 상대적으로 큰 기공으로 존재하게 된다. 그 크기는 대략 0.5~1.0㎛ 정도이었다. 이러한 큰 기공들의 형성이 1100~1300℃ 영역에서 인산을 사용하지 않은 복합재료와 비교해서 밀도를 저하시키고 기공률을 상승시키는 요인을 제공하였으리라 예상된다. A, B 사진을 섬유직경 크기로 확장하여 해석하여 보면, 인산코팅된 OXI-PAN섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 섬유직경이 코팅되지 않은 것보다 더욱 크게 유지되고 있음을 관찰할 수 있다. 이전의 연구[24]에서 인산코팅된 OXI-PAN섬유 표면의 원소분석을 통하여, 열처리 동안 인산으로부터 전환된 인성분은 섬유의 longitudinal 방향에서 뿐만 아니라 transverse 방향에서도 존재하고 있음이 확인되었다. 열처리과정 동안 인은 섬유에 분포되어 있는 미세결함을 통하여 필라멘트 내부로 확산 또는 이동이 일어날 수 있으며, 이러한 현상이 탄화후 OXI-PAN섬유의 미세구조 거동에도 다르게 영향을 미치는 것으로 설명할 수 있다. 그러므로, 인산코팅이 섬유필라멘트 내에서 molecular 또는 microfibrillar fusion의 발생을 더디게 진행시키어 섬유의 수축을 어느정도 억제하는데 기여했으리라 판단된다. 따라서, 불황성분위기를 사용하는 탄화조건에서도 인산코팅은 OXI-PAN섬유의 열안정성을 향상시키어 재료의 탄화수율을 증가시키는데 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결 론

OXI-PAN섬유/페놀수지 greenbody의 열분해시 섬유와 매트릭스 양쪽에서 동반되는 공탄화는 탄화된 복합재료의 제조에는 물론, 그들의 물리적특성과 미세구조 거동에도 영향을 주었다. 인산코팅의 유·무가 열처리온도에 따른 복합재료의 중량변화에는 큰 영향을 미치지 않았으나 부피수축률의 변화에는 중요하게 작용하였다. 복합재료의 물리적특성 변화를 탄화온도 영향에 대한 섬유와 매트릭스 및 그 계면에서의 미세구조거동 변화와 기공형성의 관점에서 해석하였다. OXI-PAN섬유와 페놀수지 매트릭스 자체는 우수한 계면접착력을 지니며, 열처리시 온도상승에 따라 섬유와 매트릭스 계면에서의 화학반응에 의해서 그 구분이 점차 사라지면서 국부적으로 치밀하고

균일한 상을 이루고 있는 것으로 조사되었다. 또한, 탄화조건에서도 인산코팅은 OXI-PAN 섬유 직경의 감소를 억제하고, 열안정성을 향상시키므로 재료의 탄화수율을 증가시키는데도 기여할 수 있으리라 판단되었다. 그러나, 본 연구에 사용된 인산의 휘발에 의해서 탄화시 섬유표면에서 형성된 미세기공들은 섬유와 매트릭스의 계면접착력 향상에 바람직하지 못할 것으로 사료되었다. 따라서, 적절한 코팅양의 선택이 중요하며, 이는 OXI-PAN섬유/페놀수지 복합재료 뿐만 아니라, 이들로부터 제조되는 탄소-탄소 복합재료의 열적, 물리적 및 기계적특성의 향상에도 긍정적인 역할을 하리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 : 951-0804-003-1)지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다. 실험을 도와준 금오공과대학교 고분자공학과의 안영석군과 전자현미경 촬영을 도와준 재료공학과의 노재승씨에게도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D.J. Thorne, in *Handbook of Composites : Strong Fibers*, W. Watt and B.V. Perov (Eds) Vol. 1, Elsevier Sci. Publishers, New York (1985) Chapter 12.
2. A.B. Strong, *Fundamentals of Composites : Manufacturing Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan (1989) Chapter 3.
3. A.K. Gupta, D.K. Paliwal and P. Bajaj, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. Phys., **C31(1)**, 1 (1991)
4. V. Markovic and H. Marsh, Carbon, **19**, 209 (1981)
5. T.-H. Ko, H.-Y. Ting and C.-H. Lin, J. Appli. Polym. Sci., **35**, 863 (1988)
6. J.Y. Lee, D. Cho, D.G. Kim, I.S. Park, H.S. Ha and B.I. Yoon, Polymer(Korea), **17(1)**, 59 (1993)
7. D. Cho, J. Y. Lee and B.I. Yoon, Carbon, **32**, 187 (1994)
8. T.-H. Ko and K.-W. Hone, SAMPE J., **28**, 17 (1992)
9. T.L. Dhami, O.P. Bahl and P.K. Jain, Carbon, **33**, 1517 (1995)
10. P. Wang, J. Liu, Z. Yue and R. Li, Carbon, **30**, 113 (1992)
11. R.B. Mathur, O.P. Bahl and J. Mittal, Carbon, **30**, 657 (1992)
12. P.H. Wang, J. Liu and R.Y. Li, J. Appli. Polym. Sci., **52**, 1667 (1994)
13. E. Fitzer and W. Frohs, Chem. Eng. Technol., **13**, 41 (1990)
14. V. Markovic and S. Marinkovic, Carbon, **18**, 329 (1980)
15. T.-H. Ko, Polym. Compo., **14**, 247 (1993)
16. D. Cho, H.S. Ha, Y.S. Lim, B.I. Yoon and K.S. Kim, Carbon, **34**, 861 (1996)
17. D. Cho, H.S. Kang, H.C. Park, H.S. Ha, B. I. Yoon and K.S. Kim, Polymer(Korea), **20**, 650 (1996)
18. D. Cho, Y.S. Ahn and J.Y. Lee, Polymer (Korea) In press.
19. E.J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, Carbon, **27**, 331 (1989)
20. J.K. Mun, C.O. Park, B.I. Yoon, K.S. Kim and H.J. Joo, J. Mater. Sci., **30**, 1529 (1995)
21. T.L. Dhami, O.P. Bahl and B.R. Awasthy, Carbon, **33**, 479 (1995)
22. "Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water", **ASTM C20-87.**
23. T.-H. Ko, J.-J. Jaw and Y.-C. Chen. Polym. Compo., **16**, 552 (1995)
24. D. Cho, Carbon, **34**, 1151 (1996)
25. V. Markovic and H. Marsh, Carbon, **19**, 209 (1981)