

석탄계 핏치로 부터 탄소/탄소 복합재를 제조하는 공정중 가압탄화의 효과

오인석 · 김정일 · 남윤선 · 주혁중 · 김성재* · 김광수**

충남대학교 공과대학 고분자공학과

*국방과학연구소

**대우중공업 우주항공연구소

Effects of the Pressure Carbonization on the Preparation Process of Carbon/Carbon Composites from Coal Tar Pitch

In-Seok Oh, Jung-Il Kim, Yun-Sun Nam, Hyeok-Jong Joo,

Sung-Jae Kim*, and Kwang-Soo Kim**

Dept. of Polymer Science and Engineering, C.N.U., Daejeon, 305-764

*Agency for Defense Development, Daejeon, 305-600

**Daewoo Heavy Industries LTD., Aerospace R & D Center, Changwon, 641-120

(1997년 2월 1일 받음, 1997년 3월 26일 최종수정본 받음)

초 록 석탄계 핏치의 열처리 온도 및 압력에 따른 결정화도와 기공도 그리고 산화저항성 등을 관찰하였으며, hexagonal type 4D 탄소/탄소 복합재를 석탄계 핏치로 가압함침 및 탄화시킨 다음 가해진 압력이 고밀도화에 미치는 영향을 관찰하였다. 석탄계 핏치의 가압탄화 압력이 흑연화도에 크게 영향을 미치지 않았으며, 기공면적비에 있어서는 압력을 600bar로 상승시켜 줌으로써 상압 처리한 경우 보다 1.5배 정도 감소 하였다. 650℃까지 열처리하여 얻은 코우크스의 산화반응 개시온도는 처리압력이 증가함에 따라서 지연되었다. 탄소/탄소 복합재의 함침압력을 100bar에서 600bar로 상승시켜 줄 경우 밀도 증가율이 크게 향상 되었으며 기공도는 감소하였다.

Abstract Degree of crystallinity, porosity and oxidation resistance of coal tar pitch with the heat treatment temperature and pressure were investigated. Hexagonal type 4D carbon/carbon composites were made from the matrix of coal tar pitch through the process of pressure impregnation and carbonization(PIC). And then we observed the effect of applied pressure on the densification. The pressure of pressure carbonization have a little effect on the degree of graphitization. The pore area ratio of cokes was decreased by 1.5 times when it was treated at 600 bar compared to atmosphere. As the treatment pressure increased, the initial temperature of the oxidation reaction of cokes obtained with the heat treatment up to 650℃ was delayed. As the pressure to carbon/carbon composites increased from 100 bar to 600 bar, the ratio of the density was improved a lot and the porosity was decreased.

1. 서 론

보강재와 결합재가 탄소물질로 구성된 탄소/탄소 복합재료(Carbon Fiber Reinforced Carbon ; CFRC)는 1962년 Forcht 등¹⁾에 의해서 최초로 초보적인 연구가 이루어진 이래 고온특성 등이 우수한 것으로 인정되어 현재에 이르러서는 그 응용성이 광범위하게 확대되고 있는 실정이다.

CFRC의 결합재로는 주로 페놀수지와 폴란수지 그리고 핏치등이 사용되고 있으며 그중 핏치는 높은 침윤력과 침투력, 낮은 점도 그리고 흑연화가 용이한 장점을 갖고 있다^{2, 3)}. 핏치를 결합재로 사용할 경우, CFRC의 내부에 함침된 핏치는 탄화를 거치는 동안 그 내부에 존재하는 물질의 기체화로 인해 많은 기공이 형성된다. 이와같이 형성된 기공은 복합재의 물성에 있어서 부정적인 측면을 제공해 주므로 결합재의 재함침 과정을 수차례 반복시켜 주어야 한다.

결합재 내부에서 생성되는 기공의 크기는 특히 공정 중에

가하는 압력에 따라 영향을 미치게 된다. 함침압력이 저압인 경우 휘발성 물질의 방출이 심하여 이미 기공과 균열 사이에 채워졌던 핏치를 밀어내어 전체적으로 탄소수율의 저하를 초래하게 된다⁴⁾. 반면에 함침시 고압을 가하는 경우에는 결합재가 밖으로 밀려나오는 것과 저비점 물질의 기체화를 억제시킬 뿐만아니라 강압적으로 미세기공까지 결합재를 유입시킬 수 있으므로 고밀도화 효율이 보다 향상되는 것으로 알려져 있다^{5, 6)}.

또한 가압은 기포의 크기를 감소시키고 합체된 기포가 내부로 유입되는 흐름을 억제하고 메조페이스 흐름을 방해하여 배향성을 저하시키는 역할을 한다⁷⁾.

T. Hosomura 등은 핏치를 가압탄화 해줌으로써 탄소수율이 증가되었으며 기공도가 감소하여 CFRC의 기계적 강도가 향상되었다고 보고한 바 있다⁸⁾.

CFRC의 고밀도화와 물성향상 측면에서 고려되어야 할 기초적인 변수로 결합재의 유변학적거동, 기공도, 열분해기

구 그리고 함침 메카니즘 등을 들 수 있으며, 이 분야에 대한 연구가 심도있게 수반되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 결합재로 사용한 석탄계 핏치의 열처리 온도 및 압력에 따른 결정화도와 기공도 그리고 산화저항성 등의 특성을 관찰하였다. 그리고 4D hexagonal type의 weaving 프리폼과 rod network 프리폼을 제작하고, 석탄계 핏치를 100bar 또는 600bar의 압력으로 가하면서 가압함침 및 탄화(Pressure Impregnation & Carbonization; PIC)시켜 압력이 고밀도화에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

1. 실험재료

4D CFRC를 제조하기 위하여 사용한 보강섬유는 태광산업(주)의 PAN계 고강도 섬유(TZ-307)로서 예폭시수지(1.5wt%)로 sizing 처리한 것을 사용하였다⁹⁾. 결합재로 사용한 핏치는 정우석탄화학(주)의 석탄계 원료 핏치로 탄소수율이 약 39wt%인 것을 사용하였다⁹⁾.

2. 실험방법

2-1. 결합재 핏치의 가압 열처리

결합재로 사용한 석탄계 핏치의 가압열처리는 상온과 650℃, 2300℃에서 각각 상압과 100bar, 600bar의 압력을 탄소/탄소 복합재의 고밀도화공정과 동일한 조건으로 가압 열처리 하였다.

2-2. 프리폼 제작

4D 프리폼은 기하학적인 구조가 Z방향을 축으로 정하고 여기에 직각방향으로 X, Y, U축 3방향을 각각 60°씩 번갈아 보강하도록 되어 있는 Hexagonal형태로 제작하였다⁹⁾.

Weaving 프리폼은 제작된 치구에 Z축 방향으로 미리 금속봉을 꽂은 다음 그 사이로 탄소섬유 12K, 2속을 X, Y, U축 3방향으로 번갈아 직조하였다. 이렇게 배열된 섬유는 프레스를 이용하여 섬유압착판을 가압하여 장시간 유지시켜 준 다음 Z방향의 금속봉을 제거하면서 탄소섬유 12K, 4속으로 치환하여 제작하였다. Rod network 프리폼

은 제작된 치구에 직경이 2.0mm인 Z축 rod를 보강한 다음 X, Y, U축 방향으로 1.2mm rod를 보강하여 weaving type와 동일한 기하학적 형태로 제작하였다.

2-3. 고밀도화 공정

Fig. 1과 같은 고압반응기속에 분말상 핏치를 시편과 함께 넣은 후, 시편내부로의 용융핏치의 유입을 용이하게 하고, 저비점 물질의 방출을 촉진시켜 높은 탄소수율을 얻기 위하여 300℃까지 3시간 동안 진공상태로 유지해 주었다. 이렇게 진공을 적용한 후 핏치의 점도가 낮은 300℃에서 100bar(PIC)와 600bar(HPIC)의 압력하에서 5시간 동안 유지시켜 시편 내부까지의 충분한 함침을 유도하였고, 다시 이를 650℃까지 올려 10시간동안 코우크스화 시켰다. 이 시편은 다시 box furnace에서 1000℃까지 탄화시켰으며 열린 기공 형성과 흑연화도를 높여주기 위하여 100℃/hr의 승온속도로 2300℃까지 흑연화 시켰다. 그리고 PIC공정과 탄화공정 및 중간흑연화공정을 반복하여 고밀도화된 CFRC를 제조하였다.

3. 분석

3-1. 결정화도 분석

결합재 핏치의 처리압력과 온도에 따른 결정화도를 알아보기 위하여 JEOL사의 JDX-8030 X-선 분광기를 사용하였다. X-선 회절은 Ni-filtered CuKα(λ=1.542Å) 선을 이용했으며 가속전압은 40kV였고 회절각은 2θ=10~70°였다. 격자간거리는 가장 강도가 큰 peak에서의 2θ값과 Bragg's law(nλ=2d sinθ)를 이용하여 계산하였다.

3-2. 기공률 측정

3-2-1. 화상분석

상압과 100bar 및 600bar로 열처리하여 얻은 코우크스의 기공면적을 측정하기 위하여 먼저 각 코우크스를 SEM으로 촬영한 다음 화상분석기(image analyzer)를 이용하였다.

3-2-2. 수중함침법¹⁰⁾

압력을 달리하여 함침한 탄소/탄소 복합재의 겉보기 기공도 및 밀도를 관찰하기 위하여 ASTM C 373-88에 의거하여 수중함침법을 이용하여 측정하였다. 시료를 150℃에서 건조한 다음 상온에서의 무게(D)와 건조된 시료를 증류수에서 5시간 동안 끓이고 상온까지 냉각한 후 수중 무게(S) 그리고 포수된 시료의 표면수분을 제거한 다음의 무게(M)를 각각 측정한 후 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다.

- 겉보기 기공도 : D/M-S,
- 겉보기 밀도 : [(M-D)/(M-S)] × 100

3-3. 열중량 분석

결합재 핏치의 처리압력과 온도에 따른 공기산화반응 시험을 하기 위하여 Dupont Model 951 Thermo Gravimetric Analyzer(TGA)를 사용하였다. 상온에서 1000℃까지 10℃/min의 승온속도로 공기를 50cc/min 주입하면서 산화개시온도와 무게감량 등을 측정하였다.

3-4. 주사전자현미경 관찰

결합재 핏치의 처리압력에 따라 형성된 기공을 관찰하기

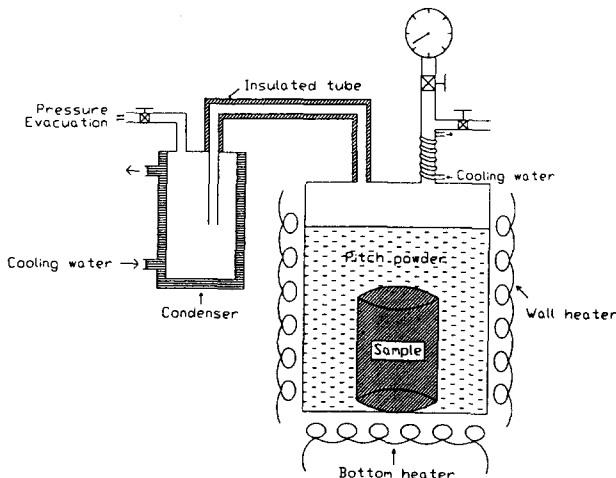


Fig. 1. Schematic diagram of pressure impregnation & carbonization apparatus.

위하여 JEOL Co.의 JSM-840A 주사 전자현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 결합재 핏치의 처리압력에 따른 특성

1-1. 결정화도

결합재로 사용되는 석탄계 핏치의 처리온도와 압력에 따른 결정화도를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 핏치는 일반적으로 열처리온도가 증가됨에 따라서 메조페이스의 흐름조직이 양호하게 발달하여 흑연화성이 우수하게 나타나는 것으로 알려져 있다. 즉 액상탄화과정을 거치므로써 메조페이스 단계에서의 처리조건에 따라 흑연화도가 결정된다고 볼 수 있다. 열처리를 거치지 않은 원료 핏치의 경우 (002)면에서 층간 격자간격이 3.651 Å인 것이 상압에서 650°C로 처리한 경우는 3.433 Å을 나타내었으며, 2300°C까지의 고온열처리한 후에는 3.388 Å으로 감소하므로써 흑연화도가 양호하게 나타났다. 100bar의 압력으로 처리해 준 경우는 약간 양호하게 나타난 것으로 보였으나, 600bar의 압력으로 처리해 준 경우는 최종 고온 열처리후의 층간 격자간격이 3.393 Å으로 오히려 증가한 결과를 나타내었다.

이와같이 처리압력에 따라서 흑연화도에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 보아 높은 압력으로 처리해 줌에 따라 메조페이스 형성단계에서 핏치의 유동성이 양호하지 못하여 흑연화구조로 갈 수 있는 흐름상이 아니라 미세한 모자이크상¹¹⁾을 이룸으로서 결정의 성장과 배향이 억제되었기 때문으로 보여 진다. 또한 천연흑연의 층간거리인 3.350 Å에 미치지 못하는 것을 볼 때, 2300°C의 열처리로는 완전한 흑연화에 미치지 못하는 것으로 판단 되었다.

1-2. 기공 분포도

650°C까지 상압탄화와 100bar 그리고 600bar로 가압탄화함으로써 나타난 석탄계 핏치의 기공도를 주사전자현미

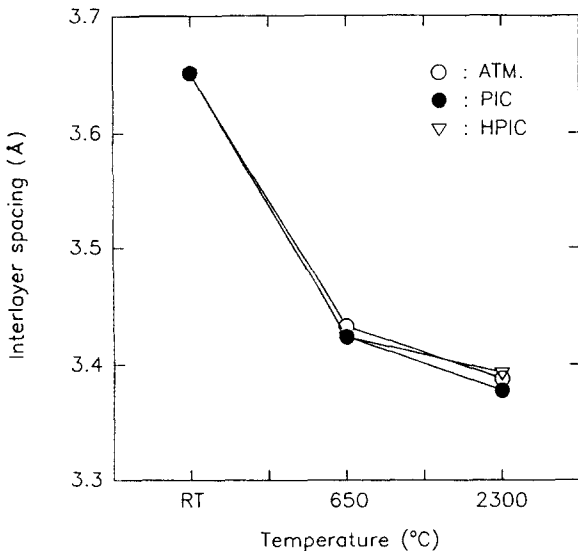
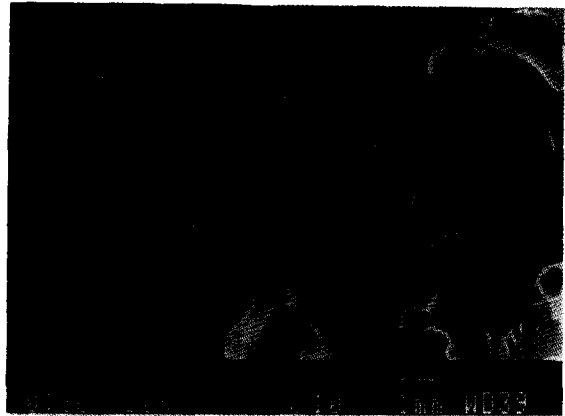
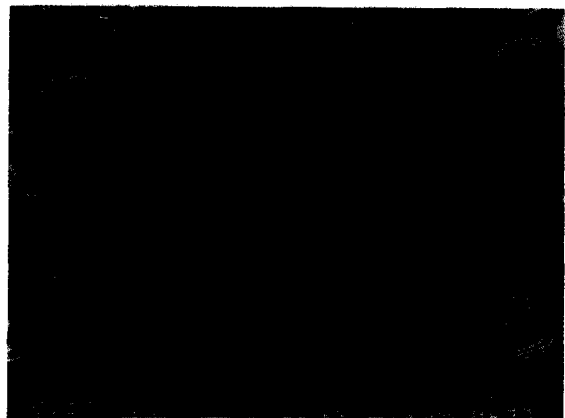


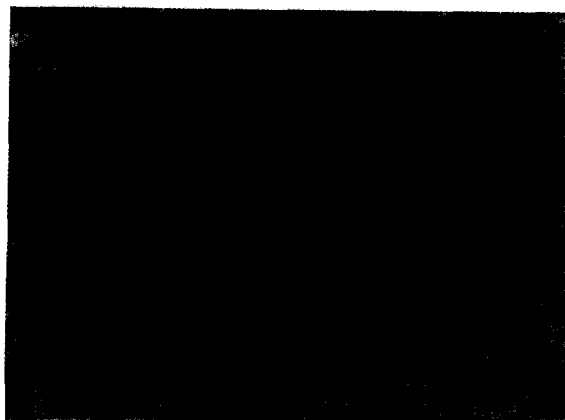
Fig. 2 Interlayer spacing of cokes with the applied pressure and heat treatment temperature.



(a)



(b)



(c)

Photo. 1. SEM photographs of matrix pitches after pyrolysis under various pressure ; (a) atmospheric, (b) 100 bar, (c) 600 bar.

경과 화상분석기로 관찰한 결과 다음과 같이 나타났다.

Photo.1(a)는 상압탄화한 핏치를 주사전자현미경으로 관찰한 사진으로서 압력을 가해주지 않으므로써 핏치내에 과량 존재하는 저비점물질의 방출과 함께 기포(bubble)형성이 촉진되어 기공의 자유로운 이동이 일어났으며 그 기공의 크기는 상당히 큰 것을 볼 수 있었다.

Fig. 3은 화상분석에 의하여 기공의 면적에 따라 차지하는 분율을 나타낸 것으로서 $1.274 \sim 25345.879 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ 의 분포를 나타내었으며 2.3~5.6mm의 기공직경이 대부분을

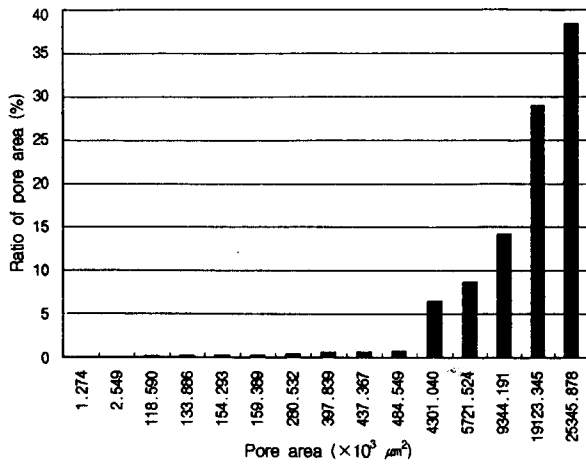


Fig. 3. Pore distribution of cokes after atmospheric carbonization at 650°C

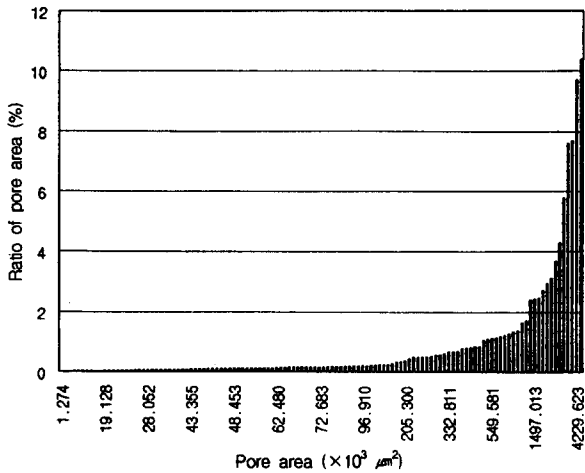


Fig. 4. Pore distribution of cokes after pressurized carbonization at 650°C under 100 bar.

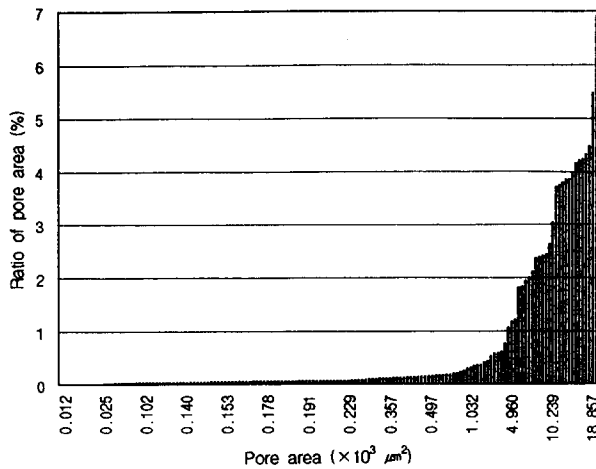


Fig. 5. Pore distribution of cokes after high pressurized carbonization at 650°C under 600 bar.

차지하고 있었다. 그러나 동일한 핏치를 100bar의 압력으로 가압탄화한 결과 Photo. 1(b)와 같이 상압탄화에서 나타난 기공에 비하여 비교가 되지 않을 정도로 상당히 감소

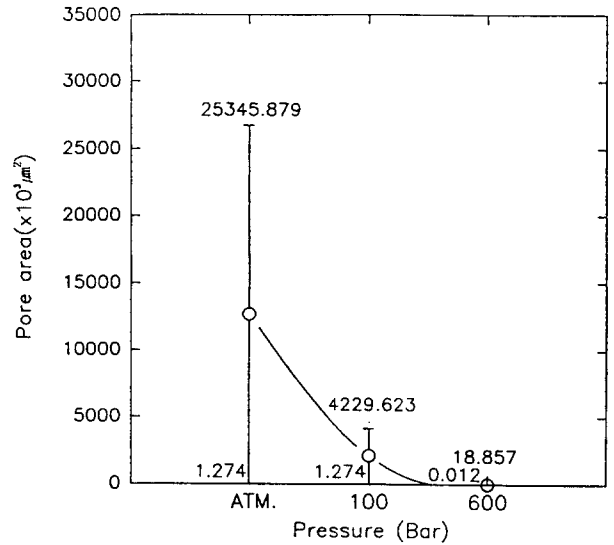


Fig. 6. Pore area of cokes with the applied pressure.

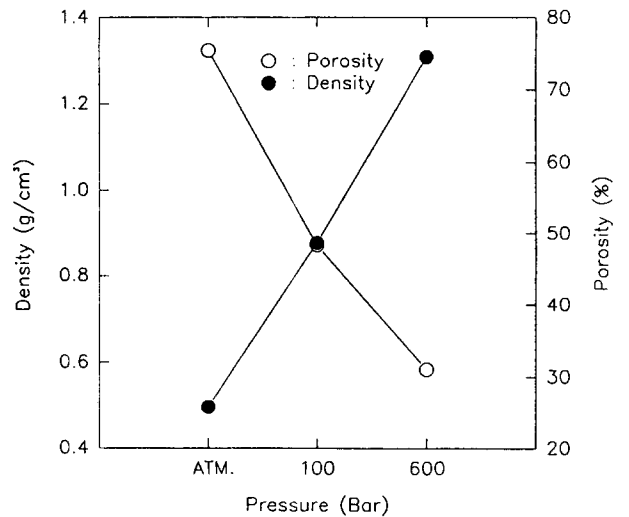


Fig. 7. Density and porosity changes of cokes with the applied pressure.

되었다. Fig. 4에서 보면 Fig. 3에서 $4301.040 \times 10^3/\mu m^2$ 이상(직경: 2.3mm)의 거대기공이 모두 사라지고 그 이하의 크기로만 분포하고 있으며 전체적으로 기공분포가 균일함을 알 수 있었다. 또한 600bar의 압력으로 가압탄화한 핏치는 Photo. 1(c)와 Fig. 5 같이 0.154mm 이하의 상당히 작은 기공들이 균일하게 분포하고 있음을 관찰 할 수 있었다. 이것은 핏치가 열처리 과정에서 발생하는 열분해 기체의 방출이 억제되어 고분자량의 탄소물질로 전환되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 가해진 압력에 따라서 나타나는 기공의 면적구간을 재도시한 것으로 압력이 증가함에 따라서 반비례적으로 상당히 감소하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 7는 각 코우크스에서 기공이 차지하는 총면적 비율(기공도)과 밀도를 나타낸 것으로서 기공도는 상압탄화한 경우 75.44%로 가장 크게 나타났으나 100bar와 600bar로 처리한 경우는 각각 48.33%와 31.04%로 압력이 증가

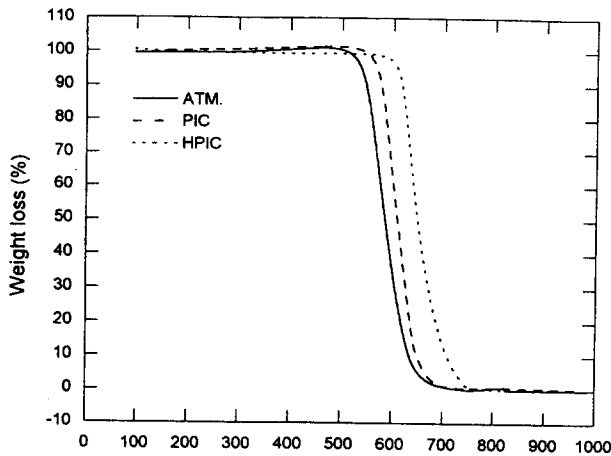


Fig. 8. TGA thermograms of cokes heat treated up to 650°C under the various pressure in flowing air.

함에 따라서 지속적으로 감소함을 알 수 있었다. 그리고 밀도는 상압탄화한 경우 0.497g/cm³인 반면에 600 bar의 압력으로 처리한 경우는 1.309g/cm³로 상당히 고밀도화된 코우크스를 얻을 수 있었다.

그러므로 탄소/탄소 복합재료의 제조시에 높은 압력을 적용시켜 줄 경우 함침재의 기공감소 효과가 우수하여 고밀도화공정 단축에 유리할 것으로 보여진다.

1-2. 공기산화반응

결합재용 핏치를 650°C에서 각각의 압력으로 처리 한 다음 2300°C까지 고온 열처리한 후 얻어진 각 코우크스의 공기산화반응을 알아보기 위하여 공기분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1000°C까지 열중량분석을 하였다.

Fig. 8은 650°C에서 처리한 결과로서, 공기산화반응 개시온도가 상압의 경우 약 500°C 였으나 600bar의 경우 약 580°C정도로 처리압력이 증가할 수록 상승되었으며 700~750°C부분에서 완전히 산화되었음을 알 수 있었다. 이와같은 이유는 Fig. 7에 나타낸 코우크스의 처리압력에 따른 밀도와 기공도 결과로서 관련 지을 수 있다. 즉, 코우크스내에 형성된 기공의 크기가 처리압력이 증가할 수록 상당히 감소하므로써 공기와 반응할 수 있는 활성자리(active site)가 작게 존재하기 때문으로 보여진다. 또한 공기와 접촉할 수 있는 비표면적이 고압으로 처리한 코우크스가 작은 기공들이 다량 존재하므로써 보다 넓은 것으로 예상해 볼 수 있으나, 이것의 밀도가 높은 관계로 실제적으로는 작게 존재하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 기공크기와 비표면적의 감소가 공기산화반응의 억제에 큰 영향을 미치게 된 것으로 보여진다.

Fig. 9는 각각의 코우크스를 2300°C까지 고온 열처리 한 후 공기산화 반응에 따른 무게감량으로 모든 시편이 동일한 양상을 나타낸 것으로 보아 고온 열처리 한 후에는 처리압력에 따라 형성된 기공크기들이 공기산화반응에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 650°C로 열처리 한 경우 보다 공기산화 개시온도와 최종 산화온도가 각각 약 750°C

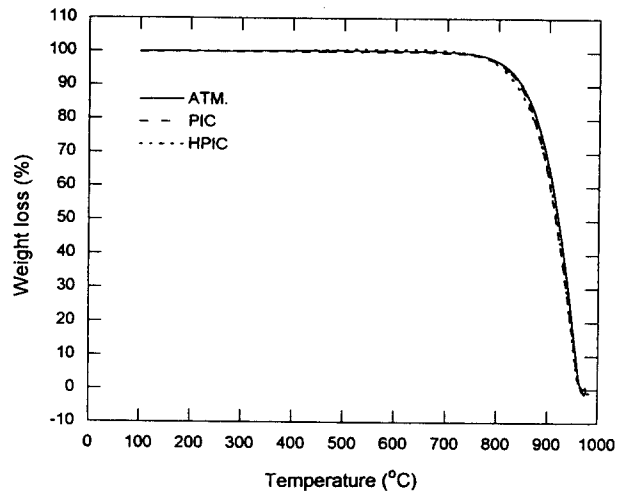


Fig. 9. TGA thermograms of cokes heat treated up to 2300°C after pyrolysis under the various pressure in flowing air.

와 950°C로 200°C 이상 상승된 것을 볼 수 있었다. 이와같은 이유는 모든 시편이 고온 열처리에 의하여 흑연화도가 높게 나타났기 때문으로 판단되며, 초고온재료로서 열적, 산화 안정성을 부여해 주기 위해서는 반드시 고온 열처리과정을 거쳐야 함을 알 수 있었다.

2. 처리압력에 따른 탄소/탄소 복합재의 고밀도화 효과

석탄계 핏치를 100bar의 압력과 600bar의 압력으로 weaving 프리폼과 rod network 프리폼 및 탄소/탄소 복합재에 적용해 본 다음 각각의 압력에 따른 밀도증가율과 기공도를 수중함침법으로 비교 분석하였다.

Fig. 10은 밀도증가율을 나타낸 것으로 4D 프리폼과 탄소/탄소 복합재 모두가 가해진 압력이 100bar에서 600bar로 상승됨에 따라 상당히 높은 압력의 작용으로 미세한 기공까지도 함침재가 침투하여 고밀도화 효과가 우수함을 알 수 있었다. 열린 기공이 과량 존재하는 초기에 밀도증가율이 50-60%로 압력의 영향을 크게 받는 반면에 약 1.6g/cm³ 이상의 밀도에서는 5% 미만으로 열린 기공이 적게 존재하므로써 고밀도화에 압력의 영향이 크게 미치지 않음을 알 수 있었다.

또한 고밀도화 초기의 밀도는 weaving 프리폼이 rod network 프리폼 보다 높게 나타났으나 밀도가 높아짐에 따라 즉 고밀도화 횟수가 증가됨에 따라 반전되는 양상을 보였는데, 이는 weaving 프리폼이 함침 핏치가 유입될 수 있는 열린기공이 rod network 프리폼 보다 적게 존재하고 있기 때문으로 판단된다. Fig. 11은 동일한 시편의 밀도에 따른 기공도를 수중함침법으로 측정한 결과로서 밀도증가율과 마찬가지로 가해진 압력이 기공도에 큰 영향을 미치고 있으며 밀도가 증가함에 따라서 기공도가 감소함을 알 수 있었다.

이와같은 양상을 볼 때, 탄소/탄소 복합재료의 제조시에 초기에 높은 압력을 적용하여 줄 경우 고밀도화 효과가 상당히 우수하므로 고밀도화 공정을 단축시킬 수 있을 것으로 판단 되었다.

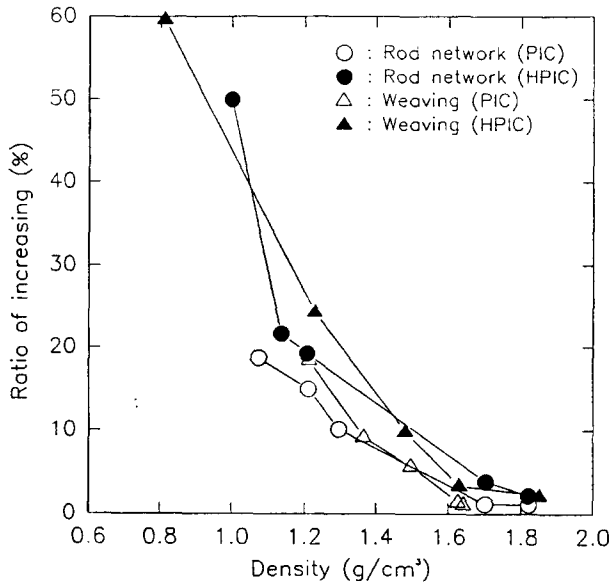


Fig. 10. Ratio of density increasing of 4D CFRC with the various density after PIC and HPIC process.

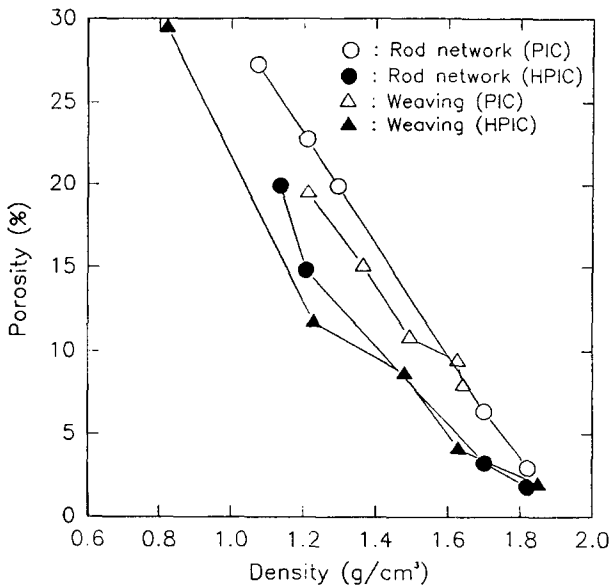


Fig. 11. Porosity of 4D CFRC with the various density after PIC and HPIC process.

4. 결 론

결합재용 석탄계 핏치의 열처리 온도 및 압력에 따른 결정화도와 산화저항성 그리고 기공도 등을 관찰하였으며, hexagonal type 4D 탄소/탄소 복합재를 석탄계 핏치로 가압함침 및 탄화시킨 다음 가해준 압력이 고밀도화에 미치는 영향을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 석탄계 핏치를 가압탄화방법에 의하여 처리해 주었을

경우 결정의 성장과 배향이 억제되어 미세한 모자이크상 조직을 형성하므로서 흑연화도 향상에 기여하지 못하였다.

2) 코우크스의 기공 면적비는 상압에서 약 75.44%인 반면에 600bar까지 상승시켜 준 경우는 31.04%로 열분해기체의 방출이 억제됨에 따라 1.5배 정도 감소 하였다.

3) 650℃까지 열처리하여 얻은 코우크스의 산화반응 개시온도는 처리압력이 증가함에 따라서 기공도가 감소됨으로써 지연되었으며, 2300℃까지 고온 열처리해 준 경우 코우크스내 흑연 격자간격이 감소함으로써 산화저항성이 크게 향상되었다.

4) 탄소/탄소 복합재의 고밀도화시 압력을 100bar에서 600bar로 상승시켜 줄 경우 밀도 증가율이 크게 향상 되었으며 기공도는 감소하였다. 또한 낮은 밀도에서의 밀도상승율이 큰 반면에 1.6g/cm³ 이상의 높은 밀도에서는 밀도 증가율이 낮게 나타났다.

참 고 문 헌

- 1.B.A. Forcht, J.L. Haviland and A.R. Kinney, Ling Temco vought Technical Documentation report, ASD-TDR-62, 352 (1962).
2. E. Fitzer, Carbon, 25(2), 163-190 (1987).
3. E. Fitzer, S. Yamada and W. Schaffer, Carbon, 7, 643 (1969).
4. J. Jortner, "In Proceeding of Army Sumpsiun on Solid Mechanics", AMMRC MS 76-2, U.S. Army Materials and Mechanics Research Center, 81-97 (1976).
5. E. Fitzer, K.J. Huttinger and H. Tillmanns, Proc. 4th Int. Conf. on Carbon and Graphite, London, 108 (1974).
6. K.J. Huttinger, U. Rosenblatt, Prepr. 12th Biennial Conf. on Carbon, Pittsburgh, 269 (1975).
7. J.H. Cramner, I.G. Plotzker, L.H. Peebles. Jr. and D.R. Uhlmann, Carbon 21, 201 (1983).
8. T. Hosomura, H. Okamoto, "Effect of pressure carbonization in the C/C composite process", Mat.Sci. & Eng., A143, 223-229 (1991).
9. 주혁중외 4인, "4방향성 탄소/탄소 복합재의 열충격 및 삭마특성", 한국재료학회지, 5권 5호, 611-619 (1995).
10. ASTM C 373-88.
11. 주혁중외 4인, "4D 탄소/탄소 복합재의 제조 및 물성", 한국복합재료학회 춘계학술 발표대회 논문집, 63-68 (1994).