

메조페이스 핏치계 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 마찰 마모특성

박종규 · 이진용 · 하현승 · 임연수* · 이승규**

국방과학연구소

· 명지대학교 무기재료공학과

· · 충남대학교 섬유공학과

(1998년 5월 8일 접수)

Friction-wear Characterization and Fabrication of Carbon/Carbon Composite via Mesophase Pitch

Jong-Kyoo Park, Jin-Yong Lee, Hun-Seung Ha,
Yun-Soo Lim* and Seung-Goo Lee**

Agency for Defence Development

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Myong Ji Univ.

**Dept. of Textile Eng., Chungnam National Univ.

(Received May 8, 1998)

요 약

본 논문에서는 매트릭스 프리커서로서 방향족 메조페이스 핏치를 사용하여 탄소/탄소 복합재를 제조하고 정속 마찰시험기를 사용하여 마찰 마모특성을 평가하였다. 매트릭스 프리커서로서 방향족 메조페이스 핏치를 사용하는 데 있어 중요한 문제점은 점도가 높아 진공에서 섬유 프리폼의 완전한 함침에 한계가 있다는 것인데, 이를 해결하기 위하여 2D 탄소섬유 직조물을 핏치 함침 장치에서 메조페이스 핏치를 함침하였다. 함침 및 고온 열처리 후 탄소/탄소 복합재의 고온 고압에서의 영향을 밀도, 기공률 등을 통해 측정하였다. 함침, 탄화 및 고온 열처리 공정이 반복적으로 진행되면서 겉보기 밀도는 증가하나, 기공률과 밀도 증가율은 감소함을 보였다. 또한 탄소/탄소 복합재의 마찰 및 마모 특성을 평가하기 위하여 정속 마찰시험기의 마찰속도와 마찰압력을 변화시키면서 평균 마찰계수와 마모율을 측정하였다. 마찰속도와 마찰압력이 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 보였다.

ABSTRACT

This study is concerned with the production of carbon fiber reinforced carbon(C/C) with polyaromatic mesophase pitch as matrix precursor and with the investigation of friction-wear characteristics in ambient air using a constant speed type of friction tester. The main problem in using the polyaromatic mesophase as the matrix precursor is the high viscosity, which may limit the complete impregnation of the fiber preform in the vacuum. To solve these problems, two dimensional carbon fiber fabrics were infiltrated with mesophase pitch in the pitch impregnator. After the impregnation and the heat treatment process, C/C composites were characterized by density, porosity to monitor the influence of high pressure and temperature. It showed that the bulk density was increased and the apparent porosity and the density increasing rate was reduced as repeating the impregnation, the carbonization and the heat treatment. The friction-wear characteristics of C/C composites were investigated by measuring the average friction coefficient and the specific wear rate as functions of friction speed and friction pressure using a constant speed type of friction tester. C/C composites showed the average friction coefficient to be reduced as increasing the friction speed and the friction pressure.

Key words : Mesophase pitch, Carbon/carbon composite, Friction coefficient, Specific wear rate

1. 서 론

탄소/탄소 복합재의 1차 탄화물은 탄화물 내에 많은 기공이 존재하고, 계면 접착력도 나쁘기 때문에 밀도가 낮고 기계적 강도도 매우 작다. 따라서, 우수한 물성을 갖는 탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위해서는 고밀도화가 필수적이다.

탄소/탄소 복합재의 고밀도화에 사용되는 액상함침제(liquid impregnant)는 일반적으로 고탄화수율, 저점도성, 우수한 wetting성과 열경화성(thermosetting) 그리고 탄화 중에 액체로서의 손실이 적은 특성을 가져야 한다.¹⁾ 이와 같은 특성을 만족하는 phenol 및 furan 수지 등의 열경화성 수지는 액상 함침재로서 적합하지만, 최종 탄화물의 밀도가 핏치를 사용한 경우에 비해 작다는 단점이 있다. 핏치는 탄소매트릭스 물질에 대한 wetting성과 가압 탄화시 탄소수율이 열경화성 수지보다 우수하기 때문에 미세기공을 채우기에 적합하다. 또한 함침재로서 가장 중요한 인자는 용융온도 영역과 탄소섬유와 매트릭스로 사용된 용융 핏치와의 wetting성인데, 이것은 핏치의 유동학적 성질과 관계된다. 열처리 온도에 따른 핏치의 점도변화를 보면 온도가 상승함에 따라 핏치의 점도가 계속 감소하다가 최소 점도점에 도달한 후에는 핏치 내에서 메조페이스가 발달되어 점도가 상승하며 마찰내 교체상의 코크스를 형성한다. 특히 최소 점도 값이 작을수록 생성된 코크스의 광학조직 크기는 증가하는 데, 점도가 낮으면 생성된 메조페이스의 흐름과 용합이 일어나기 때문이다. 이와 같이 핏치의 유동학적 성질은 생성된 코크스의 광학조직을 변화시킬 뿐 아니라 강도, 열 및 전기저항성, 산화저항성과 열충격저항성 등의 물리적 성질을 변화시키는 중요한 성질이다.

우수한 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위하여 White와 Sheaffer²⁾는 핏치를 이용한 탄소/탄소복합재를 제조할 때, 탄화시 휘발가스의 배출로 인하여 복합재의 부피가 커지는 현상을 억제시키고 동시에 탄소수율을 높이기 위한 방법으로서 탄소섬유 프리폼 내에 있는 핏치를 그대로 이방성 액정(메조페이스)핏치로 전환시킨 후 산소를 이용한 안정화를 유도하여 경화 및 탄화시키는 방법을 제시하였다.

Sudani 등³⁾은 코크스 분말과 바인더 핏치를 혼합한 매트릭스를 사용하여 hot press법으로 탄소/탄소 복합재료를 제조하였는데, 이때 바인더 핏치는 콜타르를 50 mmHg의 압력 하에서 430°C로 열처리하여 개질한 연화점이 220~325°C의 개질 핏치를 사용하였다.

Mochida 등⁴⁾은 나프탈렌으로부터 HF/BF3촉매를 사용하여 합성한 메조페이스 핏치가 탄소수율이 상압에서 80~88%, 30기압에서 90~95%로 높으면서도 용융점도가 350°C에서 1Pa s로 낮아서 함침성이 우수한 탄소/

탄소 복합재료의 매트릭스 원료가 될 수 있음을 보였다. Lafdi 등⁵⁾은 촉매에 의한 합성 핏치와 타 방법으로 제조된 핏치가 상이한 용융특성을 보이는 이유는 미세구조가 Brooks & Taylor형태의 메조페이스가 아니라 이방성 gel상을 이루기 때문이라고 보았다. 그러나 Christ와 Huttinger⁶⁾는 이러한 합성 핏치의 gel상 메조페이스가 수소함량이 비교적 높기 때문에 탄소섬유와의 wetting 성질이 좋지 않다고 주장하였다. 이들은 Ashland 석유 핏치 A-240을 원료로 이용하여 1MPa 압력의 수소 또는 이산화탄소 분위기 하에서 440°C의 온도로 1~5시간 교반하면서 얻은 부분 이방성 액정 핏치를 탄소/탄소 복합재료의 매트릭스 원료로 사용하였다. 이 개질 핏치를 이용하여 330°C의 온도와 5 MPa의 압력 하에서 hot press공정으로 green body를 제조하였는데, 메조페이스 함량이 40%일 때 가장 높은 밀도를 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 매트릭스 프리커서로서 방향족 메조페이스를 사용하는데 있어서 중요한 문제점인 높은 점도에 의한 섬유 프리폼의 불완전한 함침성을 해결하기 위하여 2D 탄소섬유 직조물을 핏치 함침 장치에서 메조페이스 핏치를 함침하였다. 함침 및 고온 열처리 후 탄소/탄소 복합재의 고온 고압에서의 영향을 밀도와 기공률 등을 통해 고찰하였다. 탄소/탄소 복합재의 마찰 및 마모 특성을 평가하기 위하여 정속 마찰시험기의 마찰속도와 마찰압력을 변화시키면서 평균 마찰계수와 마모율을 측정하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

2.1.1. 탄소섬유

본 연구에 사용된 탄소섬유는 태평양산업에서 제조된 필라멘트수가 3000(3K)인 PAN계 고강도형 탄소섬유(ACELAN TZ-307)로 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Carbon Fiber

Items	Characteristic value
Tensile strength	3.4 GPa
Tensile modulus	235 GPa
Ultimate elongation	1.3%
Density	1.8 g/cm ³
Filament diameter	6.8 μm
Twist	None
Specific heat	0.17 Cal/g°C
Thermal conductivity	17 W/m ² K
Coeff. of parallel thermal expansion	-0.1×10 ⁻⁶ /°C
Resistivity	1.5×10 ⁻³ Ωcm

Table 2. Properties of Coal Tar Pitch

Density (g/cm ³)	S/P (°C)	Element analysis				T.I. (wt%)	Q.I. (wt%)	Coke yield (wt%)
		C	H	N	S			
1.27	116	92.5	4.67	1.10	0.46	29.1	8.3	42.8

고강도형의 탄소섬유를 고탄성의 흑연섬유로 전이하기 위하여 고온 열처리로서 2,800°C로 1시간 동안 흑연화 처리를 하였다.

또한 열처리시 시편의 산화를 방지하기 위하여 Ar가스를 6.5 psi의 압력으로 주입한 후 열처리 하였다.

2.1.2. 탄소섬유 직물

탄소섬유 직물은 태양산업에서 생산된 3K의 TZ-307 탄소섬유로 직조된 8매 주지직을 사용하였으며, 직물중량과 직물 면밀도는 각각 450 g/m², 11×11 counts/in² 이었다.

2.1.3. 핏치

핏치는 정우 석탄화학(주)의 연화점이 117°C인 콜타르 핏치를 그라인더 형태의 밀링장치를 사용하여 100메

쉬 이하로 분쇄하여 사용하였다. 사용된 핏치의 주요물성은 Table 2에 나타내었다.

2.2. 제조방법

매조페이스 핏치를 함침재로 사용한 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 Fig. 1과 같다.

2.2.1. Green disk 시편 제조

탄소섬유 직물을 직물 함침 장비를 이용하여 핏치/탄소섬유 직물 프리프레그를 제조하고 프리프레그를 디스크 형태로 절단하였다. 고온 열처리된 고탄성 흑연섬유를 밀링하여 절단된 0.2 mm 정도의 단섬유를 프리프레그 사이에 균일하게 분포되도록 하여 콜타르 핏치 분말과 함께 적층한 후 압력을 가하여 압착시켰다. 건조치구를 사용하여 건조오븐에서 건조시키고 프레스 몰드에 장입시킨 다음 가열 chamber에서 220°C로 열처리 시켰다. 다시 약 100기압 정도의 압력을 가해 두께가 23 mm가 되도록 조절하였다. 프레스를 상온까지 냉각시킨 다음 몰드로부터 시편을 분리해 내었는데 제조된 green body시편의 밀도는 1.4~1.5 g/cm³이었다.

2.2.2. 상압탄화

시편의 상압탄화는 1기압의 질소 분위기하에서 1000°C까지 수행하였으며, 탄화공정은 Fig. 2와 같다. 탄화할 때 발생되기 쉬운 핏치의 부풀음 현상을 방지하기 위하

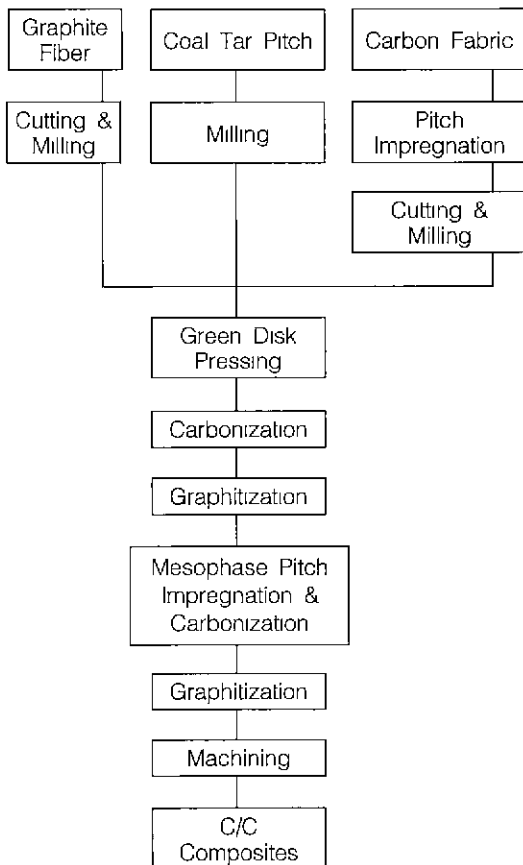


Fig. 1. The manufacturing process of mesophase pitch based c/c composites.

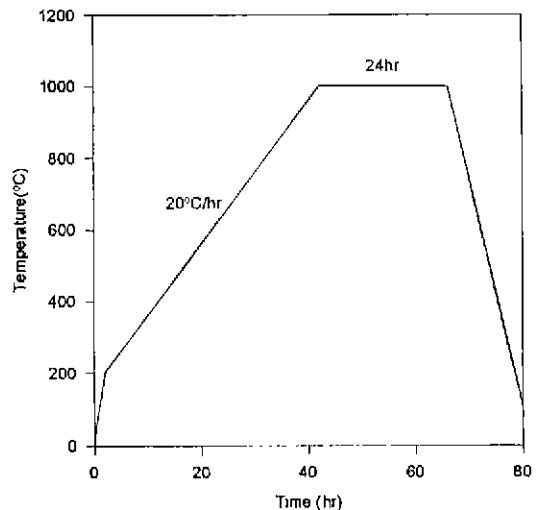


Fig. 2. Carbonization cycle of green body disk.

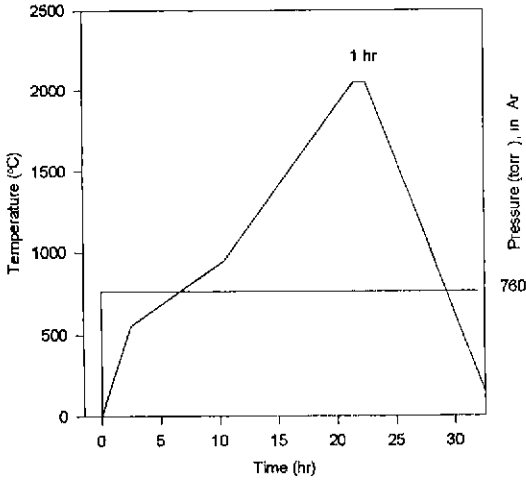


Fig. 3. Graphitization cycle of the carbonized disk.

여 치구를 이용하여 시편의 두께를 고정시켰다.

2.2.3. 고온열처리

탄화된 시편의 고온 열처리는 Ar가스 분위기 하에서 2,050°C로 1시간 열처리하는 조건을 사용하였으며, 사용된 고온 열처리 cycle은 Fig. 3과 같다.

2.2.4. 메조페이스 핏치 함침

메조페이스계 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위하여 다음과 같은 함침장치와 함침조건을 사용하였다.

가. 함침장치

메조페이스 핏치 함침장치의 개략도를 Fig. 4에 나타내었다. 핏치 반응조와 함침조로 구성되어 있으며, 1l 용량의 핏치 반응조에는 가변모터로 작동되는 교반기를 붙여서 핏치를 교반할 수 있도록 하였고, 반응중 분위기를 조절할 수 있도록 질소가스를 일정유량으로 주입할 수 있도록 되어있다. 함침조는 로터리 진공펌프(Ulvac, G-25S)를

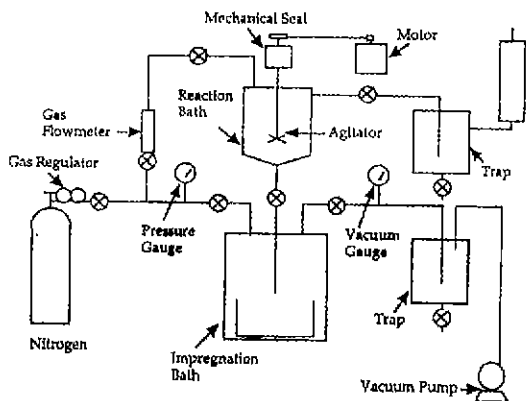


Fig. 4. Schematic diagram of pitch impregnation equipment.

부착하여 감압하고 가스실린더에 부착된 regulator를 이용하여 가압할 수 있도록 가능하도록 하였다.

나. 함침조건

프리폼을 함침조에 넣고, 함침조를 진공펌프로 10 torr이하의 진공상태와 380°C의 온도를 유지시켜 충분히 함침이 되도록 수분과 공기를 제거한다. 핏치 반응조에 핏치를 넣고 5°C/min의 승온속도로 가열하여 450°C에서 2시간 반응시킨 후 360°C로 냉각시키면서 60 rpm 속도로 교반기를 회전시켜 교반한다. 함침조와 진공펌프 사이의 밸브를 닫고 함침조와 반응조 사이의 밸브를 열어 함침시킨다. 반응조에 있는 핏치가 충분히 빠져 나오도록 약 2분간 기다린 후 다시 밸브를 닫고 함침조와 가스실린더 사이의 밸브를 열어 가스압력을 사용하여 5 kg/cm²의 압력하에서 용융 메조페이스가 시편에 충분히 함침되도록 한다. 이를 계속 같은 압력을 주면서 서서히 냉각하여 핏치가 고형화하도록 한다.

2.2.5 탄소/탄소 복합재 제조

함침공정 및 재탄화 공정을 2회 반복한 후 흑연화 처리를 하고 함침 공정과 흑연화 공정을 2회 더 수행하여 메조페이스 핏치를 함침재로 한 탄소/탄소 복합재를 제조하였다. 탄화, 함침, 재탄화 및 고온 열처리 후 탄소/탄소 복합재료 시편의 겉보기 밀도(bulk density)와 기공률(apparent porosity)은 ASTM C-373-88에 의한 방법으로 측정하였다.

2.2.6. 마찰시험

본 연구에 사용한 마찰 시험기는 disk-on-disk 타입의 정속 마찰 시험기로서 Fig. 5의 개념도에서 보여 주는 바

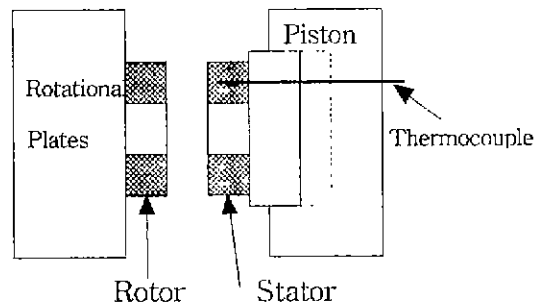


Fig. 5. Schematic diagram of friction tester.

Table 3. Conditions for Friction Test in This Study

Variable	Condition			Fixed condition
	1	2	3	
Friction pressure (kgf/cm ²)	1	2	3	Distance : 3 km Speed : 2,000 rpm
Friction speed (rpm)	1,000	2,000	3,000	Pressure : 1 kgf/cm ² Distance : 3 km

와 같이 회전축에는 회전편(rotor)이, 상대축에는 고정편(stator)이 고정되어 있어 상대적인 미끄럼 운동을 하도록 되어 있다. 마찰면 온도는 마찰면으로부터 3mm 내부의 온도를 측정할 수 있도록 열전대(thermocouple)를 설치하였다.

마찰시험은 마찰거리, 마찰압력 및 마찰속도를 Table 3과 같이 변화시키면서 각 조건마다 3회이상 수행하였으며, 마찰시간에 따라 마찰 토크로부터 계산된 마찰계수와 마찰면 온도를 측정하였다. 안정된 마찰곡선으로부터 평균 마찰계수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리적 특성 변화

제조된 메조페이즈계 탄소/탄소 복합재 시편의 겉보기 밀도와 기공률의 측정결과는 Table 4와 같다. Table 4에서 같이 함침 및 탄화가 진행되면서 겉보기 밀도의 향상과 기공률의 감소가 일어남을 알 수 있었다.

이는 함침에 의한 시료의 기공이 폐쇄되고, 1000°C에서의 탄화과정에서 핏치의 열분해 및 코크스화에 따른 밀도의 증가에 의한 것이다.

또한 함침 및 탄화의 횟수가 증가함으로써 밀도의 증가율이 감소하는 것은 밀도향상에 따른 함침효율의 저하와 개기공의 막힘현상에 의거한 것이다. 2차 탄화 후에 고온열처리 공정을 거치면서 밀도의 감소와 기공률의 증가가 나타나는데, 이는 고온에서의 열처리를 통해 폐쇄기공이 열리고, 탄화온도이상의 온도에서 열분해되는 핏치 코크스들의 분해에 따른 무게감소에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 6은 함침 및 탄화의 반복에 따른 복합재의 주사

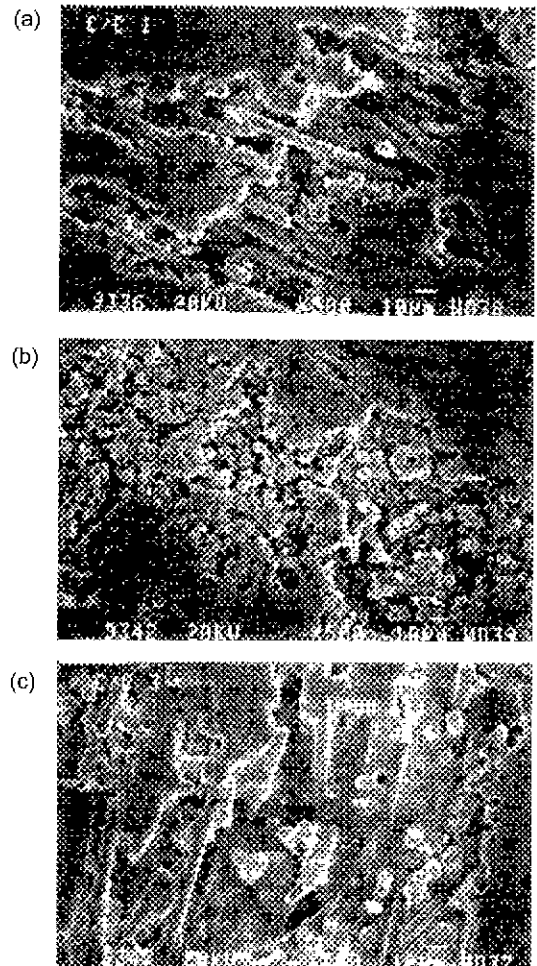


Fig. 6. SEM micrographs of mesophase carbon/carbon composites (×150). (a) Preform, (b) 1st impregnation & carbonization and (c) 2nd impregnation & carbonization

Table 4. Bulk Density and Apparent Porosity Change During the Impregnation and Carbonization Process

	Bulk density (g/cm ³)	Apparent porosity (%)
Preform	1.20	35.35
1st Impregnation & Carbonization	1.38(+15%)	29.68
2nd Impregnation & Carbonization	1.52(+10.14%)	20.33
High temp. treatment	1.51(-0.007%)	24.09
3rd Impregnation & Carbonization	1.62(+7.28%)	17.98
4th Impregnation & Carbonization	1.71(+5.56%)	13.08

현미경 사진으로서, 함침 및 탄화가 반복하여 진행될수록 큰 기공사이로 핏치가 잘 침착된 것을 확인할 수 있다.

3.2. 마찰 마모특성

Fig. 7은 마찰속도의 변화에 따른 평균 마찰계수를 나타낸 그림으로 마찰속도가 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 보이며, 마찰압력이 높을 때 평균 마찰계수의 감소율이 작다는 것을 알 수 있다. 이는 마찰속도가 증가하면서 윤활작용을 하는 마모필름이 발달되어 sliding이 잘 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 3 km의 마찰거리에서 마찰압력 변화에 따른 평균 마찰계수를 나타낸 그림이다. 마찰압력이 증가하면서 평균 마찰계수는 감소하고, 동일한 마찰속도에서

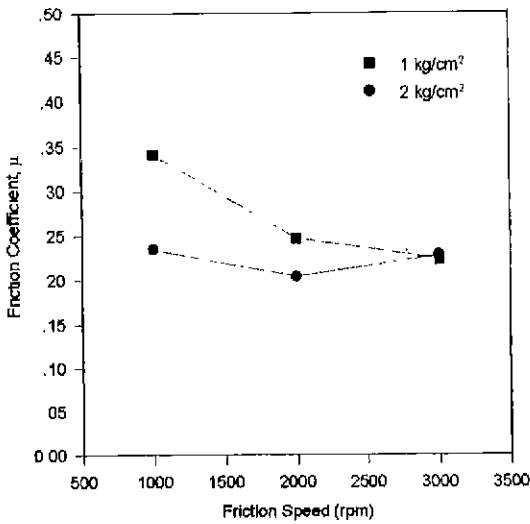


Fig. 7. Variation of average friction coefficient with friction speed at friction distance 3 km.

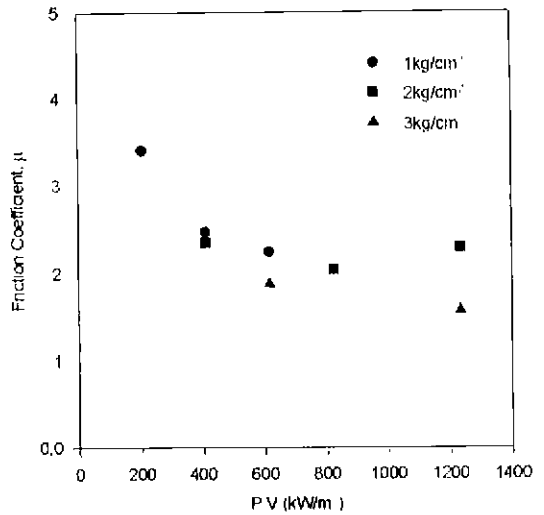


Fig. 9. The relationship of average friction coefficient with PV value.

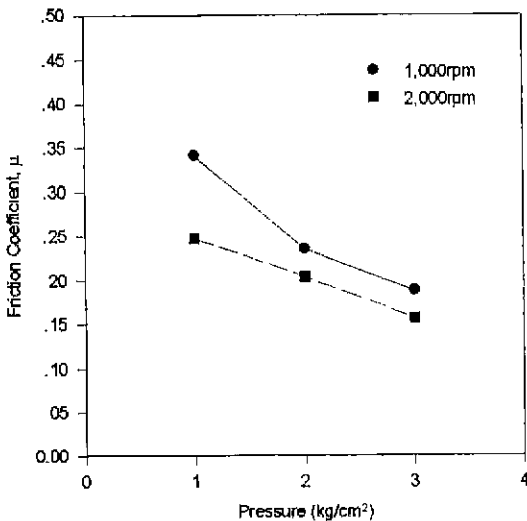


Fig. 8. Variation of average friction coefficient with friction pressure at a distance of 3 km

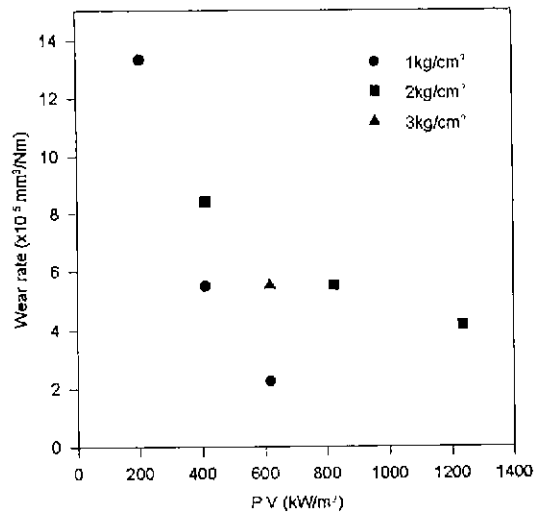


Fig. 10. The effect of wear on PV value.

는 마찰압력이 클 때 낮은 평균 마찰계수를 갖는다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 마찰압력이 증가하면 평균 마찰계수가 낮아진다는 일반적인 이론과 일치하며, N. Narita⁶⁾ 등이 제시한 마찰에 관여하는 운동 에너지(마찰속도×마찰압력)가 커질수록 마찰계수가 작아진다는 연구 결과와 일치함을 Fig. 9에서 보여주고 있다. 이와 같이 에너지 보존법칙으로 마찰계수를 설명할 때 마찰계수는 마찰표면에서 분산되는 에너지와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

또한 Fig. 10에서 보는 바와 같이, 메조페이스계 탄소/탄소 복합재료의 경우 마찰에 관여하는 운동 에너지(PV)가 커짐에 따라 마모율이 감소하였다. 이것으로부터 임계점 이하에서 마모율은 마찰계수와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 운동 에너지(PV)가 작을 때 윤활제의 역할을 하는 마모필름이 발달되지 못하고 마모입자로 많이 떨어져 나와 마모율이 커지고, 마모입자는 마찰면에서 윤활 액체 작용을 하여 마찰계수가 높아졌다고 설명할 수 있다.⁷⁻⁹⁾

Fig. 11은 마모입자의 SEM사진 결과인데, 작은 에너지 조건, 즉 동일한 압력하에서 마찰속도가 큰 경우

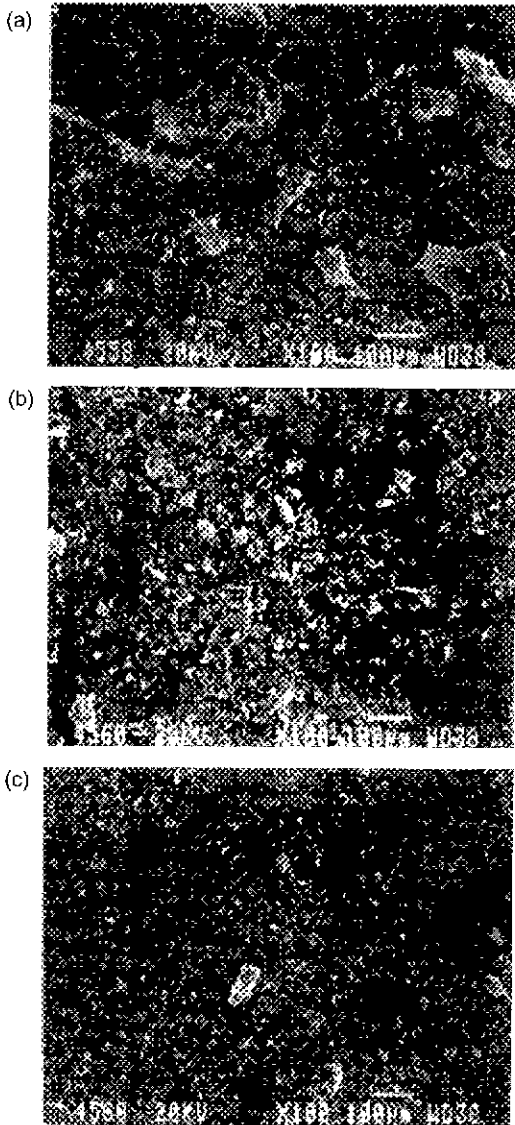


Fig. 11. Micrograph of wear debris at 1 kg/cm^2 . (a) 1000 rpm, (b) 2000 rpm and (c) 3000 rpm

(Fig. 11(c))의 마모입자의 크기가 작은 경우의 것(Fig. 11(a))보다 비교적 작다는 것을 관찰할 수 있다. 마모입자가 마찰면에서 마찰계수에 큰 영향을 미쳤음을 간접적으로 알 수 있고, 따라서 마찰계수와 마모 메커니즘을 정확히 설명할 수는 없으나 상호작용을 하고 있다는 것을 시사해 주고 있다.^{10,11)}

4. 결 론

메조페이스 피치를 함침재로 사용한 탄소/탄소 복합

재료의 제조공정 및 마찰 마모특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2D 탄소섬유 직조물을 피치 함침 장치에서 메조페이스 피치를 함침하고 열처리함으로써 1.71 g/cm^3 의 메조페이스 탄소/탄소 복합재를 제조할 수 있었다.
2. 함침, 탄화 및 고온 열처리 공정이 진행되면서 겉보기 밀도는 증가하나, 기공률과 밀도 증가율은 감소함을 보였다.
3. 마찰속도와 마찰압력이 증가할수록 평균 마찰계수는 감소하는 경향을 보였다.
4. 운동 에너지(마찰속도 \times 마찰압력)가 증가할수록 마모율은 감소하였다.

REFERENCES

1. E. Fitzer, "The Future of Carbon/Carbon Composites," *Carbon*, **25**(2), 163-190 (1987)
2. J. L. White and P. M. Sheaffer, "Pitch-based Processing of Carbon-Carbon Composites," *Carbon*, **27**(5), 697-707 (1989).
3. K. Sudani, Y. Sugimoto and Y. Sunami, "Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite Produced with Pitch Binder," *J. of iron and steel inst. of Japan*(鐵と鋼), **75**(9), 1426-1433 (1989).
4. K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, "Mechanism of Anisotropy Occurrence in a Pitch Precursor of Carbon Fibers: Part I-pitches A and B," *Carbon*, **29**(7), 831-847 (1991).
5. K. Christ and K. J. Huttinger, "Carbon-fiber-reinforced Carbon Composites Fabricated with Meso-phase Pitch," *Carbon*, **31**(5), 731-750 (1993).
6. N. Narita, K. Kurosaki and T. Herai, "Friction Mechanism of C/C Composites," *Int'l Symposium on Carbon*, 386-389 (1990).
7. E. Fitzer, W. Fritz, A. Gkogkidis and K.D. Morgenthaler, "Tribological Behavior of Carbon/Carbon Composites," 4th Int'l Carbon Conference, 867-872 (1986).
8. B. K. Yen and T. Ishihara, "An Investigation of Friction and Wear Mechanisms of Carbon-Carbon Composites in Nitrogen and Air at Elevated Temperatures," *Carbon*, **34**(4), 489-498 (1996)
9. E. M. Tarazycki, "Friction Characteristics of Some Graphite and Carbon Composites Sliding Against Themselves," 19th Pro. of Bienn. Carbon conf., 138-139 (1989).
10. E. Yasuda and Y. Tanabe, "Microstructure and Strength of C/C Composites," The 34th Japan Congress on Materials Research, 35-40 (1991).
11. B. K. Yen and T. Ishihara, "The Surface Morphology and Structure of C/C Composites," *Wear*, **80**, 7-14 (1982).