

열처리 피치를 사용한 탄소성형체의 산화안정화

조광연[†] · 김경자

요업기술원 나노소재응용본부

(2003년 7월 28일 접수; 2003년 8월 20일 승인)

The Oxi-stabilization of Carbon Precursor Using Heat Treated Pitch

Kwang Youn Cho[†] and Kyong Ja Kim

Division of Nano Material Application, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received July 28, 2003; Accepted August 20, 2003)

초 록

콜타르 피치를 450~500°C로 가열하여 메조페이스 피치를 제조하였다. 열처리된 피치는 시편의 부풀림과 변형을 줄이기 위해 공기 중 160~240°C로 산화안정화하였다. 고온열처리피치를 이용한 부피를 가진 성형체의 산화안정화 원리를 조사하기 위해 열중량감소, FT-IR을 측정하였다. 부피를 가진 성형체에 대한 산화안정화의 영향은 쇼아경도, 곡강도를 측정하여 파악하였다.

ABSTRACT

By heat treating coal tar pitch between 450~500°C, mesophase pitch could be obtained. Subsequently, this pitch was oxi-stabilized between 160~240°C in air for the purpose of reducing swelling and distortion. The mechanism of stabilization was analysed using the thermo-gravimetry and FT-IR. To investigate the effect of oxi-stabilization, the shore hardness and bending stress were measured with carbonized green body which was made from oxi-stabilized coal tar pitch.

Key words : Oxi-stabilization, Swelling, Mesophase pitch, Dimensional stability

1. 서 론

탄소재료의 출발원료인 피치(pitch)는 500°C 이하에서 열분해시켰을 때 이방성을 띤 액정(liquid crystal)이 생성된다. 이 액정은 코크스(cokes)의 전단계로서 메조페이스(mesophase)¹⁻³⁾라 한다. 메조페이스피치는 열처리과정을 거치면서 중축합에 의한 고분자화와 휘발분의 제거로 탄화 및 흑연화를 거쳐 치밀한 구조의 흑연구조를 이룬다. 이러한 메조페이스의 장점으로 인해 우수한 품질의 탄소 섬유, C/C 복합재 제조를 위해 메조페이스피치를 사용한다. 그러나 휘발되지 않고 남아 있는 저비점 화합물로 인한 탄화시 성형체가 부풀거나 뒤틀려 치수 안전성(dimensional stability)을 유지하기 어렵다.^{4,5)} 이러한 문제는 피치를 연화점 이하의 온도에서 장시간 산소와 반응하게 하여 메틸기(methyl) 등 반응기 그룹(functional group)을 흡착함으로써 성형체의 불용화를 유도하여 해결한다. 이러한 과정을 산화안정화라 하며 탄소섬유 및 C/C 복합

재 제조과정에서 중요한 공정이다. 산화안정화를 거친 성형체는 불용화가 되어 탄화와 흑연화과정에서 치수안정성을 확보하게 되며 산소에 의한 가교반응^{2,6,7)}으로 조직이 치밀해져 기계적 물성이 향상된다. 그러나 과도한 산화안정화는 과잉으로 도입된 산소가 성형체의 탄화시 산화반응으로 조직이 훼손된다. 산화안정화는 피치의 종류, 안정화 시간, 온도, 승온속도, 분위기 등 변수가 다양하다.

산화안정화는 산소의 흡착-확산 반응을 일으켜 무게증가를 일으키고 곧이어 분해-증발 반응에 의해 무게감소가 일어난다고 Waper 등⁸⁾은 보고하였다. 탄소섬유의 경우 섬유 수직방향으로 산소가 확산되며 표면에 산화층이 형성된다고 보고한 White와 Scheaffer⁹⁾에 의해 산소의 확산을 뒷받침하고 있다. 산화안정화는 저온에서 장시간 실시하는 것이 효과적이는데 이는 고온에서의 산화안정화시 급격한 산소확산속도로 인한 표면의 산화막 형성으로 표면과 내부의 응력차이가 발생하여 균열이 발생하여 조직이 심하게 훼손된다.¹⁰⁾ 산화안정화는 주로 탄소섬유와 관련하여 연구되었고 C/C 복합재에 대한 산화안정화는 Huttinger¹⁰⁾에 의해 수행된 바 있는데 메조페이스피치를 이용하여 연화점 이하에서 100시간 실시하였다. 하지만 일축성형어

[†]Corresponding author : Kwang Youn Cho

E-mail : kyocho@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-2455

의해 제조되는 기계구조용 탄소재는 피치의 열처리 온도가 500°C 부근으로 탄소섬유나 C/C 복합재용 피치에 비해 50°C 정도 높고 성형체의 부피가 탄소섬유보다 크다. 따라서 높은 온도로 열처리된 피치로 제조된 성형체는 연화점이 높고 휘발분량과 메칠기의 구성이 달라 기존의 탄소섬유나 C/C 복합재의 산화안정화공정과는 기본적으로 안정화 원리가 다를 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 탄소섬유와 C/C 복합재에 대한 산화안정화를 기초로 하여 기계용 탄소재를 제조하였다. 기계용 탄소재는 탄소섬유나 C/C 복합재의 제조공정과 달리 피치의 방사나 침적과정이 없이 피치를 높은 온도로 열처리한 후 고화된 피치를 가압 성형하여 제조한다. 열처리된 피치의 산화안정화 전후의 열중량 감소, FT-IR을 관찰하여 열처리온도가 산화안정화에 미치는 영향을 파악하였고 산화안정화 후 시편의 물성을 파악하여 기존의 산화안정화공정과 비교하였다.

2. 실험방법

콜타르 피치를 5°C/min의 승온속도로 350~550°C 범위에서 60분동안 유지하였고 회전(rpm)을 달리하며 열처리하여 메조페이즈(mesophase)가 형성되도록 하였다.^{1,11)} 메조페이즈의 형성은 편광현미경을 통해 관찰하였다. 열처리된 피치는 용해도(solubility)를 확인하기 위해 quinoline을 용매로 용해되지 않고 남아있는 부분의 건조무게를 측정하여 백분율로 구하여 열처리에 대한 피치의 중축합반응을 관찰하였다. 또한 피치의 열처리 조건에 따른 피치의 관능기(functional group) 변화 및 반응을 관측하기 위해 FT-IR을 관찰하였다. 성형체는 100°C의 몰드에 1000 psi 압력을 가하여 성형하였다. 산화안정화 과정은 공기중에서 160°C, 180°C, 200°C, 220°C, 240°C의 온도에서 각각 산화안정화 하였으며 각 온도에서 2시간, 4시간, 6시간 유지하였다. 산화안정화시 부피를 지닌 성형체에 대한 안정화 원리를 파악하고자 TGA를 통해 무게변화를 관찰하였고 FT-IR 관찰을 통해 피치의 관능기변화를 관찰하여 기존의 산화안정화공정과 비교하였다. 탄화 과정은 승온속도 5°C/min로 1250°C까지 승온하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리 조건에 따른 피치의 메조페이즈(Mesophase) 함량분포

Fig. 1에서 불용성(insoluble) 성분은 400°C부터 급격히 증가하여 500°C 이상에서는 100%에 가까운 불용성분을 함유하는 것을 확인하였다. 이는 중축합반응이 온도와 시간에 비례하여 활발하게 진행되고 있다는 증거로 온도가 상승하면서 분자량이 작은 물질들이 생성되고 동시에 합체

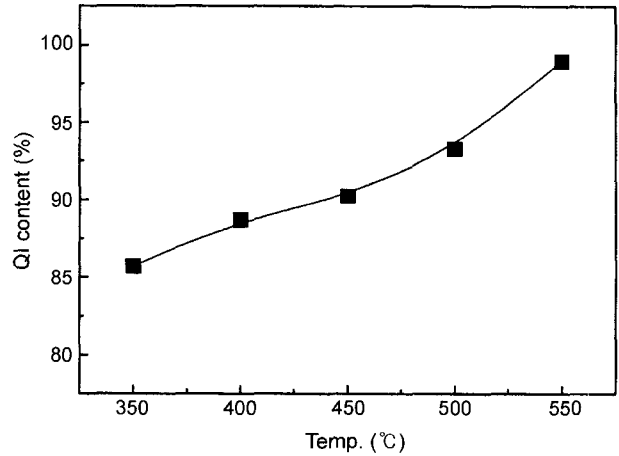


Fig. 1. QI content of heat-treated pitch according by heat treatment temperature.

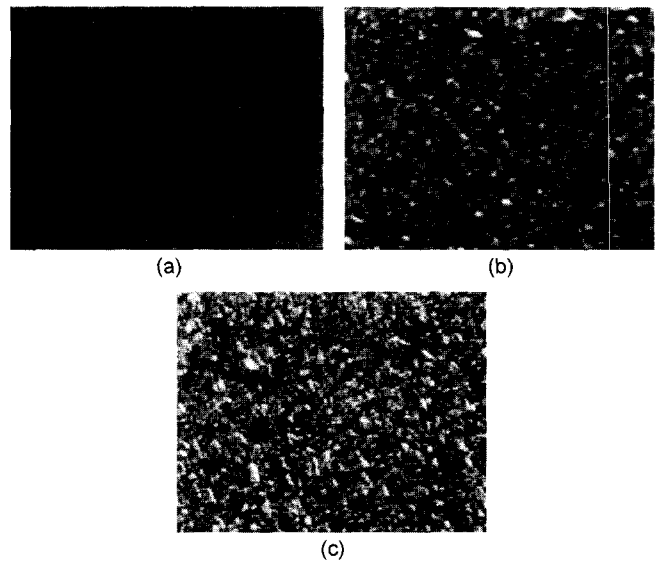


Fig. 2. Polarized photographs of heat treated pitch : (a) 400°C, (b) 450°C, and (c) 500°C.

가 이루어져 고분자화가 되고 있기 때문이다. 중축합 반응은 온도와 시간에 비례하지만 450°C를 기점으로 온도가 500°C로 상승하면서 불용분의 양이 급격히 증가하는 것을 보아 온도에 더 의존적임을 알 수 있다. 메조페이즈는 탄화수소방향족 고리들이 중축합반응을 통해 고분자화된 흐름성을 갖는 액정(liquid crystal)으로 알콜에 불용성을 가지고 있다. 불용분의 관찰결과 메조페이즈는 온도와 시간에 비례하여 증가하고 450°C부터 급격하게 생성되다가 500°C에서는 97%에 이르렀다. Fig. 2는 편광현미경 관찰 결과로서 450°C부터 이방성을 나타내는 편광현상이 나타나기 시작하였다. 이는 온도에 따른 불용성분의 함량변화에서 알 수 있듯이 온도에 비례하여 탄소벤젠고리들이 중축합되면서 고분자화가 진행되고 동시에 판상으로 배열이 되면서 이방성 특성을 나타내고 있는 것으

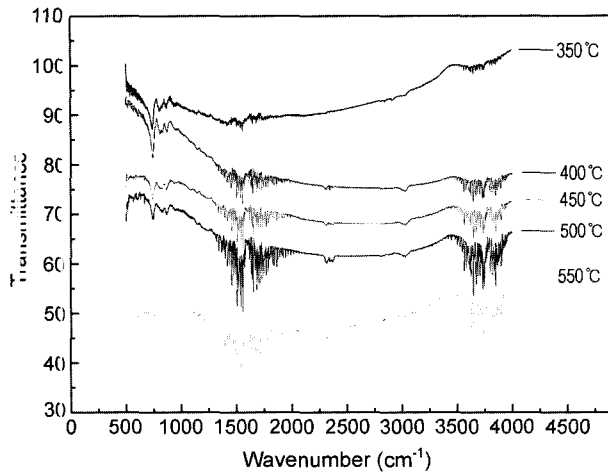


Fig. 3. FT-IR spectra as a function of heat treatment temperature.

로 판단된다. 불용성 성분의 변화와 마찬가지로 450~500°C에서 이방성의 변화를 뚜렷하게 나타내 중축합반응이 온도에 강하게 의존하고 있음을 확인하였다.

3.2. 열처리 조건에 따른 메조페이스 피치의 적외선 스펙트럼 변화

Fig. 3은 열처리온도에 따른 피치의 FT-IR이다. 온도별로 열처리된 피치를 비교해 볼 때 높은 온도에서 제조된 메조페이스 피치 일수록 3500 cm⁻¹의 수산기(hydroxyl group, -OH)와 1700 cm⁻¹ 부근의 카르보닐(C=O)기의 강도가 점차 세어졌고, 1440 cm⁻¹에서의 메틸렌기(-CH₂-)의 강도는 약화되었다. 또한 3500~3800 cm⁻¹ 부근에서 수소결합을 하지 않은 수산기 band는 제조 온도가 높아짐에 따라 수소결합(hydrogen band)을 형성하여 점점 낮은 파장 방향으로 이동하며, 그 band 폭이 넓어지고 있음을 관찰할 수 있다. 1840 cm⁻¹ 부근에서의 band(무수카르복실산(carboxylic anhydride)의 비대칭 C=O 신축진동)가 생성되었고, 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O band에 걸쳐 있는 1770 cm⁻¹ band에서의 무수카르복실산의 대칭 C=O 신축진동이 확인되었다. 이는 열처리온도에 따라 메틸기(-CH₃) 등의 기능기(functional group)가 분해와 동시에 휘발되면서 수산기(-OH), 카르보닐기(-CO)가 생성⁴⁾된 것으로 판단된다. Fig. 4에서는 메조페이스 피치 제조시 교반속도에 따른 피치 내의 화학반응을 나타낸 것이다. 열처리시 교반속도의 증가에 따라 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O band와 3500~3800 cm⁻¹ 부근에서 수소결합을 하지 않은 수산기의 증가를 알 수 있다. 이는 열처리에 의한 중축합과정에서 교반속도의 증가로 표면의 메틸기와 메틸렌기 등이 열에 의한 분해속도가 증가되어 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O band와 3500~3800 cm⁻¹ 부근의 COOH 밴드의 강도가 세어졌다. 따라서 열처리시 교반속도의 증가에 따라 관능기들의 탈수소반응이 촉진된 것으로 판단된다. 종합해 보면 제조

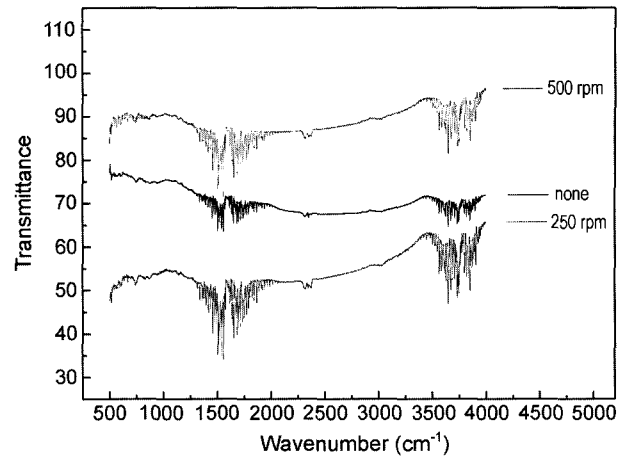


Fig. 4. FT-IR Spectra change with stirring speed at 490°C.

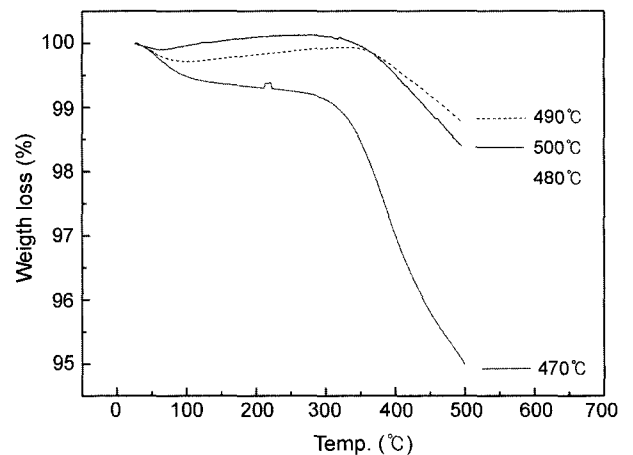


Fig. 5. TGA thermogram of mesophase pitch heat treated at different temperature.

페이스 피치의 제조 공정 온도와 회전속도가 높아지면서 피치 내 750~850 cm⁻¹ 사이의 방향족 C-H이 분해되어 1700 cm⁻¹에서의 방향족 C=O 신축진동, 3500 cm⁻¹의 수산기(-OH) 등이 점차 공정 온도와 회전속도에 따라 강해지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 피치 열처리 온도에 따른 열 중량 감소 곡선을 보이고 있다. FT-IR 분석과 비교해 보면 470°C에서 제조된 메조페이스 피치는 750 cm⁻¹ 부근의 방향족의 분해와 카르보닐기와 수산기가 동시에 생성되므로 산소원자의 결합으로 생성된 그룹들이 분해되어 휘발분을 방출해 전체적 무게 감소가 이루어지는 온도인 300°C까지는 일정한 열 중량을 기록함을 알 수 있고, 480°C부터는 750 cm⁻¹ 부근의 방향족의 분해없이 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O band와 걸쳐 있는 1770 cm⁻¹ band(무수카르복실산의 대칭 C=O 신축진동)와 3500~3800 cm⁻¹ 부근에서 수소결합을 하지 않은 수산기의 증가에 따른 무게 증가를 관찰할 수 있었다.

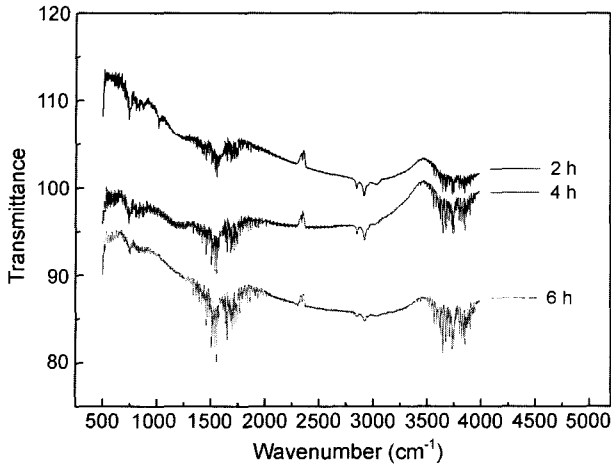


Fig. 6. FT-IR spectra of oxidative stabilization mesophase pitch at 160°C with oxi-stabilization times.

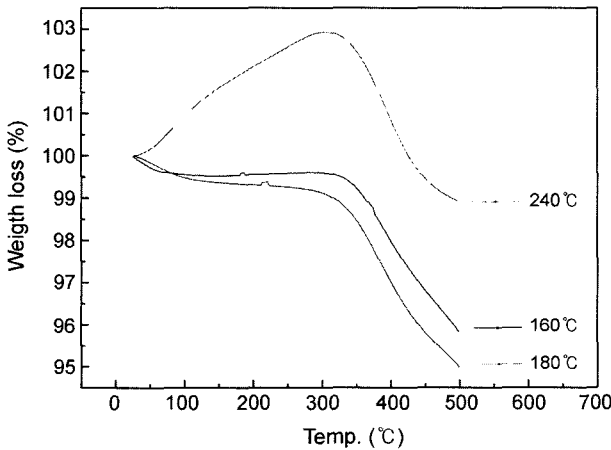


Fig. 7. TGA-curves of oxidative stabilization mesophase pitch at 470°C with oxi-stabilization temperatures.

3.3. 산화 안정화 공정

Fig. 6은 산화 안정화 온도가 160°C인 시료의 안정화 시간에 따른 C-O band, C=O band, -CH₂- band의 상대적인 양의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 안정화 시간이 짧을수록 초기 가속화 현상에 의해 피치내에 존재하는 반응성이 높은 C-H기가 급격히 사라지는 것으로 보이며, 알데히드, 케톤 및 알코올이 주로 생성되고, 물이 부산물로 발생되면서 Fig. 7의 TGA-curve에서 보듯이 무게증가가 발생한다. 안정화 동안에 피치내의 메칠렌(-CH₂-)과 메칠(-CH₃-)기는 거의 없어지는 것으로 보인다. 안정화 시간을 연장 시킬수록 계속되는 산소의 흡착으로 인하여 초기에 생성된 알데히드나 알코올이 산화되어 카르복실산으로 되기 때문에 C-O band와 C=O band의 상대적인 양은 계속해서 증가현상을 보여주고,^{6,7)} 물이 부산물로 발생한다. Figs. 7~9는 산화 안정화 온도와 시간에 따른 열중량 감소 곡선이다. 메칠기(-CH₂-)나 메칠렌기(-CH₃-)의 분해와 함께 산소의 결합이 동시에 발생하여 Figs. 7과 8의 산화안

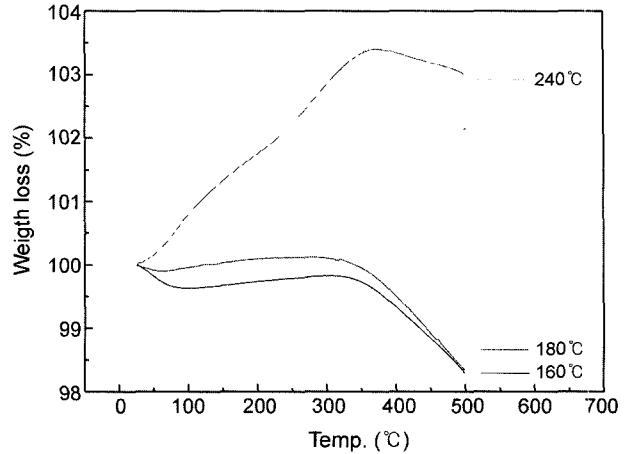


Fig. 8. TGA-curves of oxidative stabilization mesophase pitch at 500°C with oxi-stabilization temperatures.

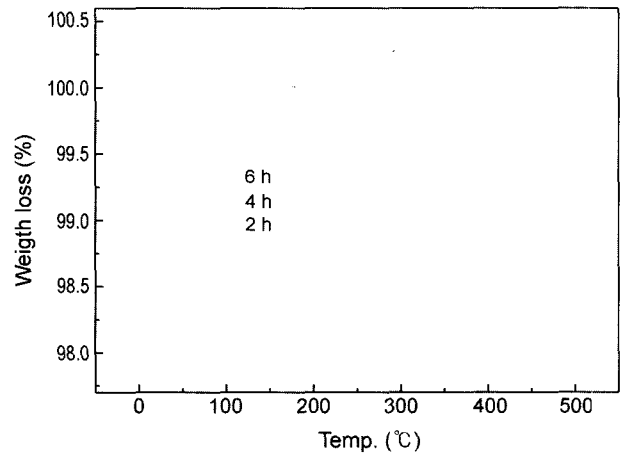


Fig. 9. TGA-curves of oxidative stabilization mesophase pitch with oxi-stabilization times.

정화 온도 160°C, 180°C의 시료와 Fig. 9에서 2, 4 h의 시료는 300°C까지도 일정한 무게를 유지하는 것을 알 수 있다. 그러나 메칠기(-CH₃-)나 메칠렌기(-CH₂-)의 분해가 충분히 이루어진 Figs. 7과 8의 240°C 산화안정화 온도의 시료와 Fig. 9에서의 6 h의 시료는 산소의 결합으로 인해 생성되는 케톤기와 카르보닐기 등으로 인해 300°C까지 현저한 무게 증가가 있음이 관찰된다. Fig. 8에서 보면 열처리 온도가 높은 시료는 열처리 온도 낮은 시료에 비해 산화안정화시 무게증가가 현저함을 보였는데 이는 열처리 과정에서 휘발성 기능기들이 이미 분해되어 이들에 의한 무게감소가 없었기 때문으로 판단된다. 따라서 피치의 열처리 온도가 높을수록 산화안정화시 휘발성 기능기들의 분해가 적어 낮은 온도와 짧은 시간에 치수안정성이 확보되는 산화안정화가 완료될 수 있을 것으로 판단된다.

3.4. 산화 안정화 공정에 따른 탄소 성형체의 물성 비교

Fig. 10은 산화온도에 따른 탄화후 시편사진이다. 산화

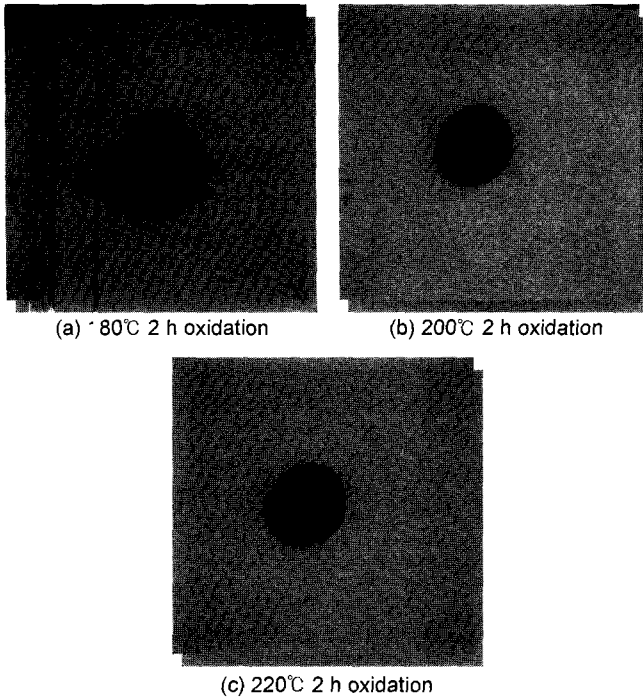


Fig. 10. Photographs of oxi-stabilization sample using pitch 490°C heat treated.

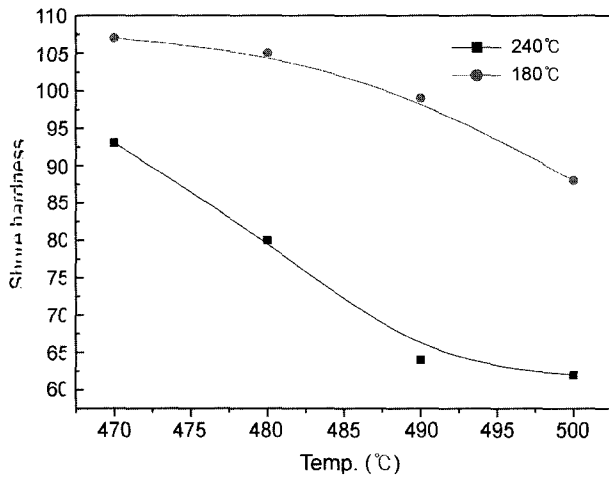


Fig. 11. The effect of oxidative stabilization on shore hardness.

온도가 상승함에 따라 산소의 도입으로 메칠렌기, 메칠기의 분해와 가교현상이 일어나 부풀림 현상이 현저하게 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 반면 180°C 2h 시편과 200°C 2h 시편은 내부까지 산소의 침투가 일어나지 않아 탄화과정에서 성형체 내부의 메칠기(-CH₃)와 메칠렌기(-CH₂) 및 저비점 휘발분으로 인해 부풀었다.

Figs. 11, 12는 탄화과정을 거친 시편의 기계적 물성이 500°C에서 열처리 된 피치의 성형체는 240°C 산화 안정화에서 산화 안정화 온도가 180°C일 때 물성이 더 좋게 나타났다. 200°C 이상의 산화안정화 온도는 과도한 산소의 도입으로 인해 성형체가 금이 가고 파손이 되었다.

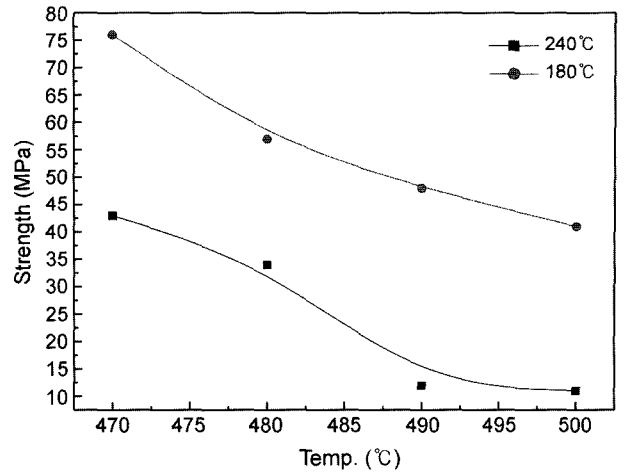


Fig.12. The effect of oxidative stabilization on bending strength.

그러나 안정화 온도가 낮아지면 탄화 과정시 저비점 휘발분으로 인한 부풀 현상이 나타나 치수 안정성이 확보되지 않았다. 이는 기존의 탄소섬유나 C/C 복합재를 연구한 White와 Scheaffer, Huttinger가 보고한 산화안정화 기구와 달리 피치의 열처리 과정이 산화안정화에 영향을 미치며 산화안정화시 기존의 탄소섬유나 C/C 복합재의 안정화 온도보다 크게 낮았다.

4. 결 론

Coal tar pitch를 열처리한 후 가압성형한 성형체의 산화 안정화 공정에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 잠재적 이방성 피치를 열처리 하였을 때 온도가 450~500°C 사이에서 광학적 조직이 이방성으로 변화했으며 고온 열처리된 피치는 180~240°C 온도 범위에서 6h 이내에 치수안정성이 확보되는 산화안정화가 완료되었다.
2. 적외선 스펙트럼과 TGA-curve 분석으로 안정화 초기에는 피치내에 존재하는 지방족 C-H 기가 산소와 반응하여 알데히드와 케톤을 주로 생성하면서 무게증가 현상이 발생하였는데, 이때 가속화 현상이 발생하여 무게증가가 급격하게 발생하였고, 피치내에 존재하는 반응성 메칠기와 메칠렌기는 대부분 없어졌다.
3. 안정화가 계속 진행됨에 따라 초기에 생성된 알데히드와 알코올이 산화되어 카르복실산을 생성하면서 무게증가는 계속되었다. 그러나, 이때의 무게증가 현상은 안정화 초기에 비하여 그 속도가 느리고, 시간이 경과함에 따라 더욱 느려졌다.
4. 안정화 온도가 높고, 안정화 시간이 더욱 증가함에 따라서 최대 무게 증가 값과 방향족 무수화물이 발생하는 무게 증가 값이 작아지고, 가속화 현상이 발생하는 구간도 짧아졌다.
5. 피치의 열처리에 의해 분해성 휘발성 지방족 C-H 기

가 감소하여 산화안정화 온도가 낮아지고 시간이 짧아졌다. 그러나 안정화 온도가 높은 시편은 탄화 과정에서 깨지거나 부풀었는데 이는 표면의 산화층 형성으로 산소가 내부로 확산되지 못하기 때문으로 판단된다.

REFERENCES

1. K. Christ and K. J. Huttinger, "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch," *Carbon*, **31** [7] 731-39 (1993).
2. J. J. Fernandez, A. Figureiras, M. Granda, J. Bermejo, and R. Menendez, "Modification of Coal-tar Pitch by Air-blowing-I. Variation of Pitch Composition and Properties," *Carbon*, **3** [2] 295-307 (1994).
3. J. Lee, D. S. Suh, Y. S. Lim, S. G. Lee, and J. K. Park, "The Inertia Friction Properties of the C/C Composites Manufactured Using a Coal-tar Pitch," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [7] 740-48 (1998).
4. I. Mochida, Y. D. Park, and Y. Korai, "Stabilization of Pitch Fiber Precursors by Solvent Extraction," *Carbon '86, Proceedings of International Conference on Carbon*, German Ceramic Soc., Barden-Barden, FRG, 632 (1986).
5. J. G. Lavin, "Carbon Fibers Filaments and Composites," NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers, 43-9 (1990).
6. Y. S. Lim, "A Study of Oxi-stabilization on Mesophase Pitch for C/C Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 817-24 (1997).
7. H. S. Ha and J. I. Yuk, "Study on the Reaction Schemes of the Oxidative of PVC Pitch," *Kor. J. Mater. Res.*, **7** [1] 957-64 (1997).
8. P. G. Wapner, W. Kowbel, and M. A. Wright, "The Relationship Between Structure and Oxidation Kinetics of Mesophase Pitch," *Metal Matrix Carbon and Ceramic Matrix Composites* (J. D. Buckley cd), NASA, 427-35 (1987).
9. J. L. White and P. M. Sheaffer, "Pitch-based Processing of C/C Composite," *Carbon*, **27** [6] 697-705 (1989).
10. V. Liedthe and K. J. Huttinger, "Mesophase Pitches as Matrix Precursors of Carbon Fiber Reinforced Carbon," 22nd Biennial Conf. on Carbon, San Diego, CA, Extended abstract, p. 66 (1995).
11. H. J. Chung and Y. S. Lim, "Preparation and Characterization of Mesophase Pitches as a Matrix Precursor of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [12] 1387-93 (1996).