

석탄계 및 석유계 피치가 함침된 탄소/탄소 복합재료 제조 및 특성

양재연^{*,**} · 박상희^{***} · 박수진^{****} · 서민강^{*,†}

*한국탄소융합기술원, **전주대학교 탄소융합공학과, ***GS칼텍스 중앙기술연구소, ****인하대학교 화학과
(2015년 5월 7일 접수, 2015년 6월 10일 심사, 2015년 6월 18일 채택)

Preparation and Characteristic of Carbon/Carbon Composites with Coal-tar and Petroleum Binder Pitches

Jae-Yeon Yang^{*,**}, Sang-Hee Park^{***}, Soo-Jin Park^{****}, and Min-Kang Seo^{*,†}

^{*}Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 561-844, Korea
^{**}Department of Carbon Fusion Engineering, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea
^{***}R&D Center, GS Caltex Corporation, Daejeon 305-380, Korea
^{****}Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received May 7, 2015; Revised June 10, 2015; Accepted June 18, 2015)

초 록

일방향의 탄소/탄소 복합재료는 탄화 매트릭스의 전구체인 페놀수지를 사용하여 단일 공정을 통하여 제조하였으며, 탄소/탄소 복합재료의 밀도와 기계적 물성을 향상시키기 위하여 페놀수지에 산화몰리브덴(MoO₃)과 바인더 피치를 첨가하였다. 본 연구에서는 MoO₃와 바인더 피치 첨가로 인한 탄소/탄소 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대해 굴곡강도와 층간전단강도 측정을 통하여 고찰하였다. 결과적으로 MoO₃와 바인더 피치가 첨가된 탄소/탄소 복합재료들은 탄소섬유와 매트릭스간의 계면결합력 증가로 인하여 기계적 물성이 향상됨을 관찰할 수 있었다. 이는 MoO₃와 바인더 피치를 첨가함으로써 탄소/탄소 복합재료의 흑연구조가 발달함과 동시에 밀도를 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

Abstract

Unidirectional carbon/carbon (C/C) composites were manufactured using phenolic resins as a precursor of the carbonized matrix throughout a one-step manufacturing process. Also, molybdenum oxide (MoO₃) and binder pitches were impregnated with phenolic resins to improve the bulk density and mechanical property of the C/C composites. In this study, the influence of MoO₃ and binder pitches on mechanical properties of the C/C composites were investigated by measuring flexural strength (σ_f) and interlaminar shear strength (ILSS). The results show that the enhancement of interfacial adhesions between the fibers and matrix resins of the C/C composites with MoO₃ and binder pitches which led to the improvement of mechanical properties of the C/C composites. This indicates that the presence of MoO₃ and binder pitches in C/C composites can develop the graphite structure and increase the bulk density.

Keywords: C/C composites, phenolic resins, binder pitches, mechanical properties

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 비강도와 비탄성률이 금속보다 우수하며, 열 충격 저항성, 마찰 특성, 경량성, 열·전기 전도성 등이 우수하며, 특히 고온에서의 기계적 성질을 유지하는 고온특성으로 인하여 우주·항공분야, 연료 및 에너지 산업분야에서 각광을 받고 있다[1,2].

일반적인 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 열적 및 기계적 특성을 얻기 위하여 매트릭스 전구체로서 열경화성 고분자, 열가소성 석유계

및 석탄계 피치 등을 액상 함침법을 이용하거나 탄화수소 가스를 사용한 열분해에 의한 화학기상 증착법으로 크게 구분되어지며, 두 가지 방법 중 한 가지 방법을 단독으로 사용하거나 두 가지를 혼합하여 제조되어진다. 이러한 공정 중 화학 기상 증착법의 경우 고상 증착상에서의 미세 조절이 가능하지만 매우 느린 증착 속도에 의해 높은 원가 상승의 요인이 된다. 반면에 액상 함침법은 편리한 제조공정으로 널리 이용되고 있는 기술이나 원하는 물성을 얻기 위해서는 수차례의 재함침을 통한 고밀도화 공정을 필요로 하고 있다. 일반적으로 액상 함침법에 사용되는 매트릭스로는 페놀수지와 퓨란수지 그리고 피치 등이 있다. 주로 사용되는 열경화성 수지인 페놀수지는 다루기가 용이하며, 탄화수율과 열분해 온도가 높지만 탄화 시 유리상 탄소를 형성함과 동시에 큰 수축으로 인해 복합재료가 손상을 입히게 되어 결국 물성저하시킬 수 있는 단점이 있다. 열가소성 수지인 경우 탄화 후 수축률이 적고 값이 저렴한 피치를 사용하고 있다. 피치의 원료인 석

† Corresponding Author: Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 561-844, Korea
Tel: +82-63-219-3730 e-mail: seomk721@kctech.re.kr

Table 1. Properties of Binder Pitches

Pitch types	softening point (°C)	elemental analysis (at%)				C/H ratio	QI(%) ^a	Aromaticity (f _a)
		C	H	N	S			
Coal-tar	131.5	93.65	4.35	1.19	1.40	1.78	7.8	0.91
Petroleum	135	93.75	6.01	0.11	0.75	1.30	0	0.85

^a Quinoline insoluble.

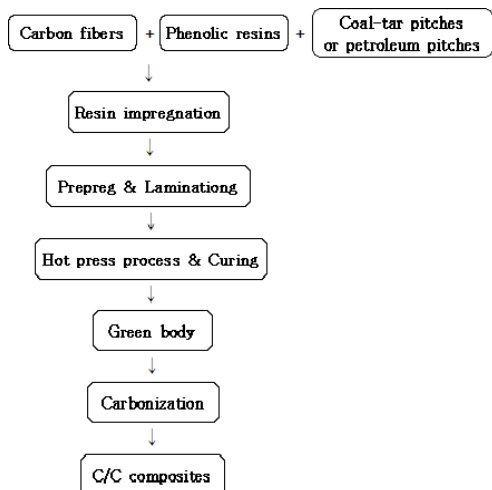


Figure 1. The manufacturing process of the C/C composites.

탄계 콜타르와 석유계 증질유로 제조된 바인더 피치는 함침 시 침윤력과 침투력이 높으며, 탄화 시 수축에 따른 균열 발생이 적은 장점을 가지고 있다. 그러나 탄화 처리 시 약 55% 정도에 낮은 탄화수율로 인하여 1회 함침과 탄화 처리로는 1.2~1.3 g/cm³ 정도에 밀도를 나타낸다. 따라서 복합재료의 밀도를 향상시키기 위하여 수차례 반복적인 고밀도화 공정으로 장시간을 요구하는 단점을 가지고 있지만 특수한 조건하에서 높은 탄화수율을 얻을 수 있는 Terwisch[3]와 Karlisch[4] 등의 연구결과로 알려져 있다[5-9].

한편, Park[1] 등은 밀도 및 물성 그리고 공기 중에 열안정성 향상을 위하여 단일 제조 공정을 통한 탄소/탄소 복합재료의 제조에 대한 연구에서 산화억제제로서 매트릭스에 특이한 물성을 가진 세라믹 분말을 산화억제제로서 첨가하였다. 이러한 세라믹 분말은 매트릭스에 높은 용점(2100 °C)과 우수한 고온에서의 산화저항성으로 가지고 있으며, 특히 900 °C에서 취성-연성-전이(brittle-to ductile, transition, BDT) 특성으로 탄소/탄소 복합재료 제조에 있어 흑연화도 증진효과와 기계적 특성의 변화에 대해서 보고한 바 있다. 또한 복합재료의 물성에 아주 중요한 영향을 미치는 인자 중에 하나인 고온에서의 계면결합 특성에 대해서 연구되어졌다[10].

본 연구에서는 탄화 공정 시 탄소/탄소 복합재료 내부에 발생하는 기공을 줄이고 밀도 향상을 위하여 매트릭스 전구체인 페놀수지에 각각의 석탄계 및 석유계 피치를 첨가하였다. 또한 기존의 여러 차례에 걸친 재함침 및 고밀도화 공정 없이 단일 공정을 위하여 세라믹 분말인 MoO₃를 첨가함으로써 최종적으로 일방향의 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 제조된 탄소/탄소 복합재료는 바인더 피치 종류에 따라 밀도, 구조적 특성 그리고 기계적 특성에 어떠한 영향을 미치는지 비교, 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구의 탄소/탄소 복합재료 제조에 사용된 매트릭스의 전구체로는 약 60%의 고휘분을 갖는 레졸형(Resol-Type)의 페놀수지(KRD-HM2, Kolon industries Inc., South Korea)를 사용하였고, 바인더 피치로는 석유계 피치(GS Caltex Co., South Korea)와 석탄계 피치(OCI Co., South Korea)를 사용하였다. 보강재로 쓰인 탄소섬유는 직경이 7 μm이고 밀도가 1.78 g/cm³인 polyacrylonitrile (PAN)계 고풍도 탄소섬유(TZ-607, 12K, Teakwang Co., South Korea) 제품으로 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 장섬유를 사용하였으며, 단일공정을 위하여 사용된 첨가제는 MoO₃ (Aldrich Co. USA)로 Freezer-Mill을 이용하여 0.5 μm 정도로 분쇄하여 사용하였다. 바인더 피치 및 탄소섬유의 물성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 바인더 피치 물성 분석

열처리 온도에 따른 석탄계 및 석유계 바인더 피치의 화학적 구성은 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet is10, Thermo, USA)을 통해 관찰하였으며 방향족화도를 계산하였다. 시료는 KBr에 200 : 1의 비율로 분산시켜 pellet을 제조하였다. 또한 바인더 피치의 분자구조를 알아보기 위하여 핵자기공명 분광법(Nuclear magnetic resonance, NMR, 500 MHz FT/NMR Spectrometer Avance-500, Bruker., USA)을 통해 ¹H-NMR 스펙트럼을 관찰하였으며, 시료는 Chloroform-d (CDCl₃) 용매에 4~6 wt% 정도 녹여 사용하였다.

석탄계 및 석유계 바인더 피치의 탄화수율과 열안정성을 확인하기 위하여 분쇄한 피치를 질소 가스 50 mL/min으로 조건하에서 1000 °C 까지 10 °C/min으로 승온하면서 열중량 분석기(Thermo gravimetric analyzer, TGA-50, Shimadzu Co., Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 탄소/탄소 복합재료 제조

탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 Figure 1에 나타내었듯이 단일공정 처리를 위하여 페놀수지에 석유계 및 석탄계 바인더 피치를 각각 10 wt%의 중량비로 첨가한 다음 각각 고르게 교반시켜 준 후, 드럼 와인딩법을 이용한 연속공정에 의하여 수지를 함침시켜 일방향 프리프레그를 제조하였고, 상온에서 3일간 건조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그는 몰드사이즈에 맞추어 150 mm × 50 mm 크기로 알맞게 자른 후 적층하여 샘플을 진공 백(vacuum-bagging) 방법으로 Figure 2에 나타낸 바와 같이 자체 제작한 가열 압착기(hot-press)를 이용하여 탄소/탄소 복합재료 제조를 위한 초벌 복합재료(green body)를 제조하였다.

제조된 각각의 green body는 질소 분위기하에서 1100 °C로 2 h 동안 탄화시켜 최종적으로 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였으며, 탄소/탄소 복합재료의 섬유 체적비(fiber volume fraction)는 약 60% (± 2%)이었다. 시편들은 각 종류별 시험에 맞게 가공하여 사용하였으며,

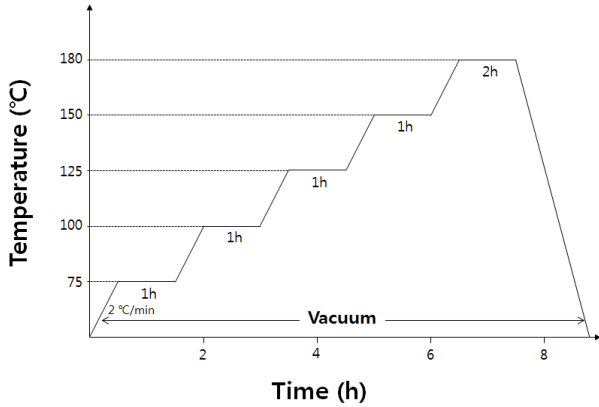


Figure 2. Curing conditions of laminated prepreg in a hot press.

바인더 피치가 미첨가된 복합재료를 포함하여 첨가된 바인더 피치 종류에 따라 각각 C/C, P-C/C 및 C-C/C로 명명하였다.

2.4. 밀도 및 기공도 측정

바인더 피치 첨가가 탄소/탄소 복합재료 제조 시 미치는 영향을 알아보기 위하여 밀도측정기(XS204, METTLER TOLEDO Co., USA)를 통해 복합재료를 각각 5회 측정하여 평균값을 구하였으며, 기공도는 ASTM C20-83 수중 함침법(Water displacement method)에 의거 측정 후 다음의 식 (1)에 의하여 계산하였다[11].

$$\text{Open porosity (\%)} = (W_{sat} - W_d) / W_d \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_d 는 시편을 건조한 다음 상온에서 측정된 무게이며, W_{sat} 는 포화된 시료의 표면수분을 제거한 다음의 무게를 나타내었다.

2.5. 결정화도 분석

탄소/탄소 복합재료의 결정화도는 단일 공정 제조 시 바인더 피치 종류에 따라 결정화도 정도를 관찰하기 위하여 X-선 회절분석(X-ray-diffractometer, XRD, X'pert Powder, PANalytical, Netherlands)을 통하여 측정하였다.

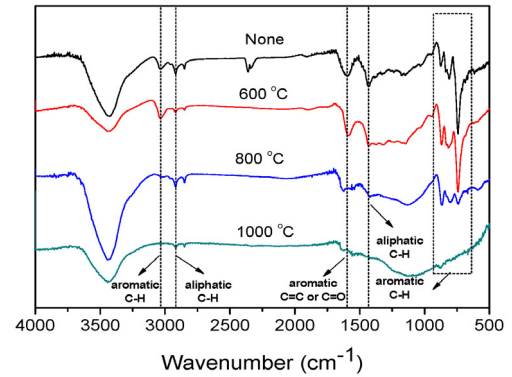
2.6. 기계적 특성

바인더 피치 첨가에 따라 단일공정으로 제조된 탄소/탄소 복합재료의 기계적 특성을 알아보기 위하여 만능시험기(Universal test machine LR5K plus, Lloyd Co., UK)를 사용하여 굴곡강도, 굴곡탄성률 그리고 층간 전단 강도를 측정하였다. 굴곡강도와 굴곡탄성률은 3점굴곡시험(three point bending test)으로 ASTM D790에 의거 지지 간에 걸친 복합재료의 높이 비율(span-to-depth)은 16 : 1로 고정하였으며, 크로스헤드의 속도는 2 mm/min로 실시하였다. 또한 측정된 값은 다음의 식 (2)에 대입하여 계산하였다.

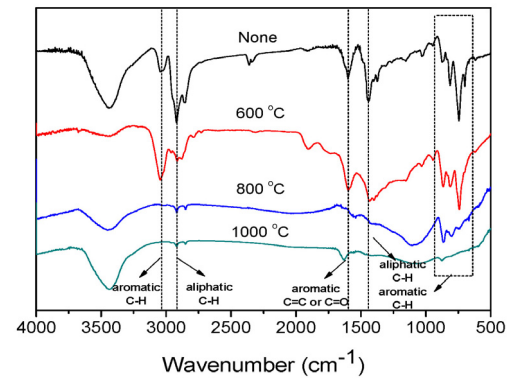
$$\sigma_f = \frac{3 PL}{2 bd^2} \quad (2)$$

여기에서 P 는 하중, L 은 span간의 거리(mm), b 는 시편의 너비(mm), 그리고 d 는 시편의 두께(mm)를 나타내었다.

층간전단강도는 짧은 보 시험(short-beam test)으로 ASTM D2344에



(a)



(b)

Figure 3. FT-IR spectra of heat-treated binder pitches; (a) coal-tar pitch and (b) petroleum pitch.

의거 span-to-depth의 비는 4 : 1, 크로스헤드의 속도는 2 mm/min로 실시하였으며, 각각의 조건당 5개 시편의 측정값을 다음의 식 (3)에 의해서 계산한 후 그 평균값을 나타내었다.

$$\tau_{max} = \frac{3P}{4bd} \quad (\text{at } L/d \text{ being a constant}) \quad (3)$$

여기에서 P 는 하중, b 는 시편의 너비(mm), d 는 시편의 두께(mm), 그리고 L 은 span간의 거리(mm)를 나타내며, L/d 는 4로 일정하게 하였다.

측정된 탄소/탄소 복합재료의 파단면 구조를 관찰하기 위하여 백금 코팅 후 주사전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi Co. Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바인더 피치 물성 분석

Figure 3에 열처리에 따른 석탄계 및 석유계 바인더 피치의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 석탄계 및 석유계 바인더 피치 두 가지 모두 방향족 고리 화합물 구조를 갖는 피크(3030 cm^{-1} : C-H 신축진동, 1600 cm^{-1} : C=C 신축진동, 750-870 cm^{-1} : C-H 흡수)와 지방족 고리 화합물 구조의(2920 cm^{-1} : C-H 신축진동, 1450-1375 cm^{-1} : C-H 변각진동) 피크가 뚜렷하게 존재함을 확인할 수 있었으며, 특히 석유계 피치의 경우 3030, 1600 cm^{-1} 의 방향족 피크가 상대적으로 높을 뿐만 아

Table 2. ¹H Distribution of Binder Pitches

Pitch types	Aromatic hydrogen (H _a)	α-hydrogen (H _α)	β-hydrogen (H _β)	Aromaticity (f _a)
Coal-tar	80.6	6.4	8.6	0.93
Petroleum	44	26.4	21.3	0.78

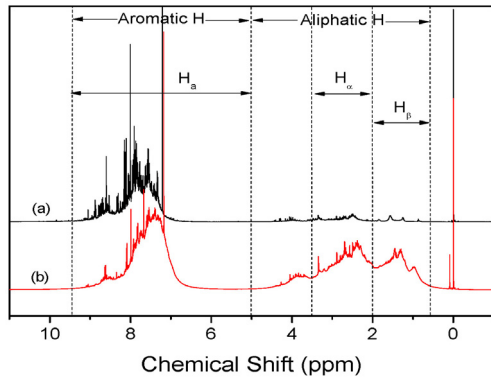


Figure 4. ¹H-NMR spectra of binder pitches; (a) coal-tar pitch and (b) petroleum pitch.

나라 2920, 1450 cm⁻¹의 지방족 피크 역시 크게 나타난 것으로 확인할 수 있었다[12-15]. 또한 열처리 온도가 증가함으로써 두 가지의 바인더 피치의 지방족 피크 크기가 점점 감소하면서 방향족 피크도 함께 감소하는 경향을 보였지만 석유계 바인더 피치의 경우 1000 °C에서 다시 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 지방족 고리가 제거되고 탈수소화에 의한 환화와 중축합반응이 일어나 피치가 고분자화가 진행되는 것으로 판단된다[16,17]. 석탄계 석유계 바인더 피치들의 방향족화도(F_a)는 적외선 스펙트럼의 흡광계수비를 이용하여 다음의 식 (4)에 의하여 구하였다.

$$F_a = 1 - \frac{H/C}{X'(1+(H_a/H_s))} \quad (4)$$

$$H_a/H_s = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\epsilon_A/\epsilon_S} \quad (5)$$

여기에서 식 (4)의 X'는 방향족 탄소 이외의 탄소와 결합하는 수소의 평균 개수로써 일반적으로 2로 가정하며, H/C는 원소 분석 값을 나타낸다. H_a/H_s는 방향족과 지방족이 결합하는 수소의 비로 식 (5)에 의하여 구하였다. ε_A/ε_S는 방향족 3030 cm⁻¹ 피크와 지방족 2920 cm⁻¹ 피크의 흡광계수비 0.5이며, D₃₀₃₀/D₂₉₂₀는 방향족 성분의 대표적인 피크와 지방족 성분의 대표적인 피크의 흡수비를 나타낸다.

Table 1에 나타내었듯이 석유계 바인더 피치의 방향족화도의 경우 0.85이었으며, 석탄계 바인더 피치의 방향족화도는 0.91로 보다 높은 값을 나타내었다[12,18].

¹H-NMR 측정을 통하여 석탄계 및 석유계 바인더 피치 내에 방향족 화합물 정도를 확인할 수 있었으며, 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다. 석탄계 및 석유계 바인더 피치 모두 비슷한 위치의 스펙트럼을 나타내었으며, 크게 방향족 탄소에 부착된 방향족 수소 피크(6-9 ppm)와 지방족 탄소에 부착된 지방족 수소 피크(0.5-4 ppm)로 구분할 수 있다[19]. Table 2는 바인더 피치의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 통하여 수소분포를 나타내었다. 수소의 방향족화도(F_a) 방향족 탄소와 결합된

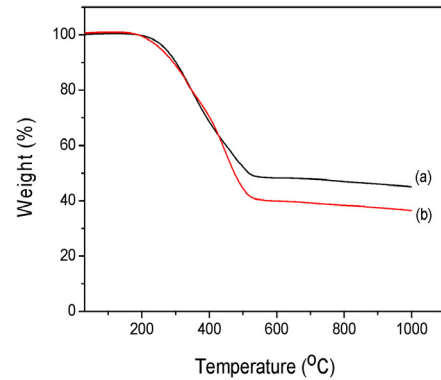


Figure 5. TGA thermogram of binder pitches; (a) coal-tar pitch and (b) petroleum pitch.

수소의 분율로 FT-IR 측정을 통하여 계산된 F_a 값과 유사하게 석탄계 바인더 피치의 F_a 값이 0.93로 석유계 바인더 피치보다 높게 나타내었다. 이는 탄화 공정 시 석유계 바인더 피치보다 높은 탄화수율을 나타낼 것으로 판단된다[16,20-23].

석탄계 및 석유계 바인더 피치의 TGA 결과를 Figure 5에 나타내었다. 석탄계 및 석유계 바인더 피치는 250~300 °C 부분에서 저분자량의 물질들이 열분해가 진행됨을 확인할 수 있었으며, 350~500 °C 부분에서 열분해가 활발하게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 이는 350~500 °C 구간에서 바인더 피치가 연화·용융상을 거치면서 흑연구조로 전환되는데 바인더 피치 내에 존재하는 방향족화합물의 분해로 휘발성 분자들이 방출됨과 동시에 중합과 축합 반응에 의해 생긴 방향족의 메조 페이스 구조가 발전되는 것으로 판단된다. 이러한 바인더 피치의 열적 거동은 함침공정을 통하여 제조된 탄소/탄소 복합재료 내부에 발생하는 기공을 채워줌으로써 밀도에 영향을 미칠 것으로 보여진다. 또한 바인더 피치가 액상탄화를 거치는 온도구간에서는 탄화 공정 조건 확립에 있어 중요한 요인이 되며, 바인더 피치의 탄화수율에 따라 복합재료의 밀도 및 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 판단된다[24,25].

3.2. 탄소/탄소 복합재료 밀도 및 기공도

Figure 6은 바인더 피치 첨가에 따라 제조된 탄소/탄소 복합재료의 밀도 및 기공도의 결과값을 나타내었으며, 석유계 바인더 피치가 첨가된 P-C/C의 경우 1.49 g/cm³의 가장 높은 값을 나타내었다. 바인더 피치 첨가 없이 제조된 C/C의 경우 1.34 g/cm³의 가장 낮은 값을 나타내었으며, 기공도 역시 밀도와 반비례하게 밀도가 증가할수록 기공도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 바인더 피치를 첨가함으로써 밀도와 상관관계가 있음을 나타내며 석유계 바인더 피치의 경우 석탄계 바인더 피치보다 높은 밀도 향상에 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다[26,27].

3.3. 결정화도 분석

바인더 피치 첨가에 따른 탄소/탄소 복합재료의 결정화도를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. C/C 및

Table 3. Structural Parameters of the C/C Composites with Binder Pitches

Samples	d_{002}	L_c
C/C	3.61	12.18
P-C/C	3.58	13.82
C-C/C	3.62	12.00

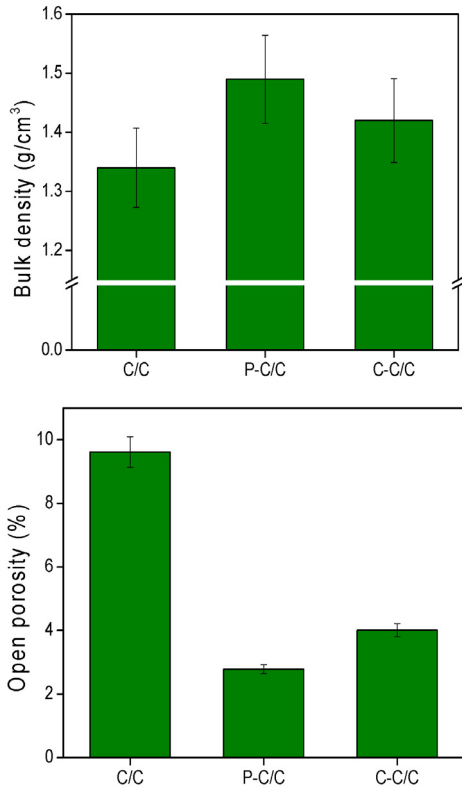


Figure 6. Bulk density and open porosity of the C/C composites with binder pitches.

C-C/C와의 층간거리(d_{002})는 큰 차이는 없었으나, P-C/C의 경우 3.58 Å로 가장 작은 값을 나타내었음을 확인할 수 있었다. 결정자 크기 (L_c) 역시 다른 복합재료에 비해 석유계 바인더 피치로 첨가된 P-C/C가 13.82 Å로 가장 큰 결정구조를 나타내었다. 이는 1100 °C까지의 열처리 온도는 결정자 크기의 발달은 미흡했으나, 탄화 공정 시 복합재료 내부에 함침된 석유계 피치의 저비점 물질이 방출됨으로써 방향족 성분이 증가되어 결정성이 증가되는 것으로 판단된다. 또한 석탄계 피치의 경우 기존에 석탄계 피치 내부에 존재하는 카본블랙과 같은 무정형 탄소 입자 또는 코크스의 미립자 등과 같은 primary QI 성분이 탄화 공정 시 피치의 메조페이스화 흐름을 방해함으로써 결정 영역 발달에 있어 저해요인이 되는 것으로 판단된다[28].

3.4. 기계적 특성

제조된 탄소/탄소 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 three point bending test를 통하여 측정된 값을 Figures 7, 8에 나타내었다. 석탄계 및 석유계 바인더 피치 첨가에 따라 제조된 탄소/탄소 복합재료는 바인더 피치가 첨가되지 않은 C/C에 비해 굴곡강도 및 굴곡탄성률 향상의 효과를 확인할 수 있었으며, C-C/C의 경우 약 160 MPa인데 반하

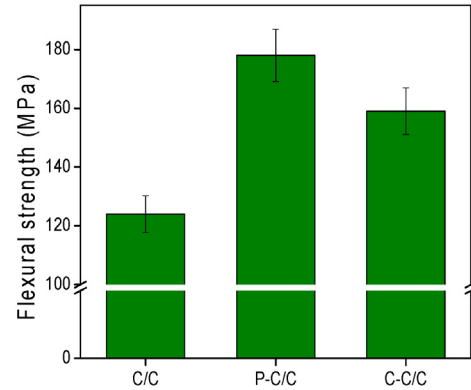


Figure 7. Flexural strength of the C/C composites with binder pitches.

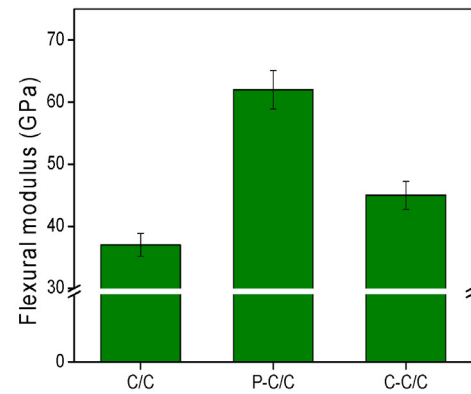


Figure 8. Flexural modulus of the C/C composites with binder pitches.

여 P-C/C는 최대값인 178 MPa에 이른다. 이는 MoO₃ 첨가로 인하여 흑연화 매트릭스에서 결정이나 입자영역의 증가에 영향을 미치는 것으로 보여지며, 바인더 피치가 첨가됨에 따라 탄화 공정 시 바인더 피치의 메조페이스화로 인하여 탄소/탄소 복합재료 내부에 생성되는 기공 감소에 기여한 것으로 판단된다. 또한 굴곡탄성률 역시 굴곡강도 시험 결과와 유사한 경향으로 바인더 피치를 첨가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 석유계 바인더 피치를 첨가한 경우 가장 높은 값을 보인 P-C/C는 다른 복합재료에 비해 흑연화성이 좋고 탄소섬유 표면에 양호하게 배향한 것으로 판단된다[29].

탄소/탄소 복합재료에서 기계적 특성과 내구성은 섬유와 매트릭스 수지 간의 계면접착력에 큰 영향을 받는다는 것으로 알려져 있다. 우수한 기계적 특성과 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 형성하는 각 재료들의 강한 화학적 결합력보다는 구성 요소들 사이의 물리적 계면접착력이 더욱 요구되어진다고 볼 수 있다[30,31]. 이러한 계면결합력을 알아보기 위하여, 바인더 피치 첨가에 따른 탄소/탄소 복합재료의 층간전단강도를 나타낸 결과를 Figure 9에 나타내었다. 굴곡강도와 굴곡탄성률 결과와 유사함을 보여주었으며, 그중 석유계 피치를 첨가한 P-C/C의 경우 16 MPa로 가장 높은 물성을 나타내었다. 이러한 현상은 Figure 10에 나타내었듯이 최근 Park[32] 등의 연구결과에 의하면 탄소/탄소 복합재료 제조 시 MoO₃ 첨가량이 증가함에 따라 층간전단강도가 증가하였으나, 첨가량이 일정량 이상 증가할 경우 오히려 결합재의 결합력을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄소/탄소 복합재료 제조에 있어 적정량의 MoO₃ 첨가는 섬유와 매트릭스와 바인더 피치 사이에 표면적의 접착력 증가와 고온 탄화 시 MoO₃의 BDT 현상으로 인하여 휘발성분들이 방출됨에 따라 발생하는 기공들

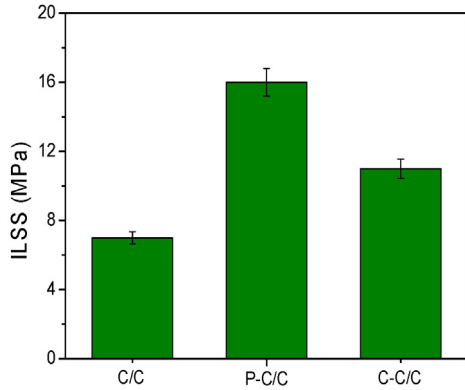


Figure 9. Interlaminar shear strength of the C/C composites with binder pitch.

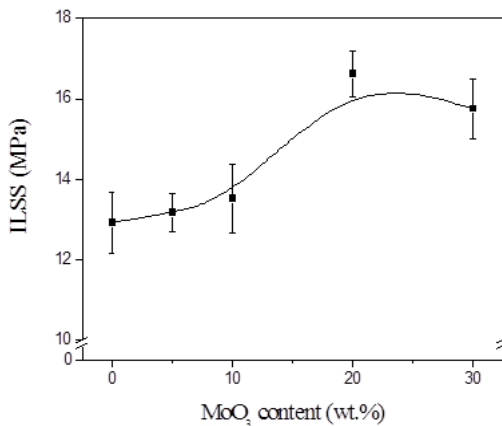


Figure 10. Interlaminar shear strength of the C/C composites with MoO₃ contents[32].

을 채워줌으로써 기공형성을 감소하는 요인이 되는 것으로 확인할 수 있었다. 또한 바인더 피치를 첨가함으로써 탄화 공정 시 액상탄화과정 중 거치는 바인더 피치는 섬유와 매트릭스 사이에서부터 메조페이스 발달 및 조직의 균일화로 인하여 기계적 물성 향상의 요인이 되는 것으로 판단된다. 하지만 석탄계 바인더 피치의 경우 탄화 공정 시 기존 피치 내에 존재하는 primary QI로 인하여 메조페이스의 성장 및 조직의 균일화에 저해요인으로 인해 기계적 물성이 P-C/C에 비해 감소하는 것을 확인할 수 있었다[31,33,34].

3.5. 단면구조 분석

층간전단강도 시험 후 탄소/탄소 복합재료의 파단면을 SEM을 통해 관찰한 것을 Figure 10에 나타내었다. 바인더 피치가 첨가된 C-C/C 및 P-C/C는 첨가되지 않은 C/C보다 미세기공과 균열들이 적게 관찰되었으며, MoO₃를 포함하여 매트릭스간의 결합이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄화 시 페놀수지가 열분해하여 발생하는 일산화탄소, 메탄, 이산화탄소 등 탄화 부산물이 방출로 형성되는 미세기공과 균열들을 MoO₃가 효과적으로 채워주는 역할을 하는 것과 동시에 첨가된 바인더 피치의 흑연화에 따른 섬유의 표면과 조화를 잘 이루고 있기 때문이라고 판단된다. 또한 적정량의 MoO₃ 첨가는 최종 복합재료의 열안정성의 효과를 가져오며, 섬유와 매트릭스간의 결합력이 향상되어 탄소/탄소 복합재료의 기계적 물성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

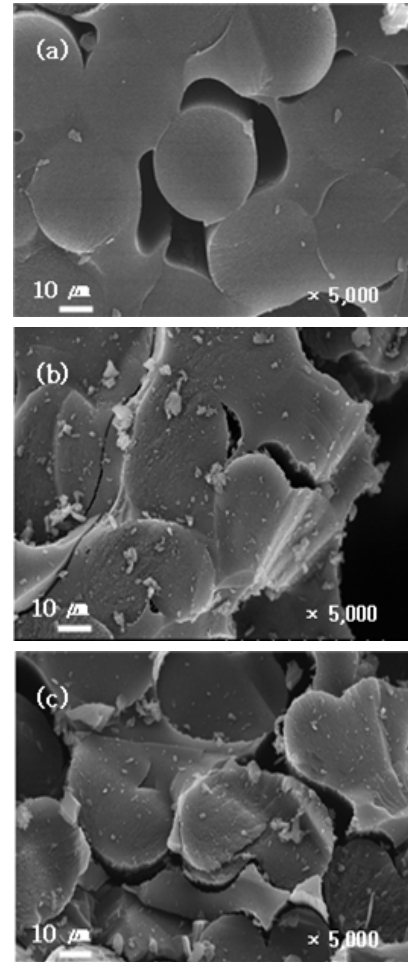


Figure 11. Cross-sectional SEM images of the C/C composites; (a) C/C, (b) P-C/C, and (c) C-C/C.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재료의 밀도 향상을 위하여 매트릭스 전구체인 페놀수지에 석탄계 및 석유계 바인더 피치를 첨가하였으며, 세라믹 분말인 MoO₃를 첨가함으로써 최종적으로 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 일정량의 MoO₃ 첨가는 탄화 공정 시 복합재료 내부에 발생하는 기공들을 감소시킴에 있어 효과를 가져왔으며, 석탄계 및 석유계 바인더 피치가 첨가된 C-C/C와 P-C/C의 기계적 물성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 탄화 공정 시 복합재료 내부에 발생하는 기공들 속으로 액상탄화를 거치는 바인더 피치가 침투함으로써 기공률이 감소한 것으로 판단된다. 또한 함침된 바인더 피치는 열처리를 통하여 방향성을 갖는 메조페이스로 발전하면서 탄소/탄소 복합재료의 밀도가 증가와 기계적 물성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 탄소밸리구축사업(석유잔사유를 이용한 음극재 코팅용 피치 및 응용기술개발 : A004300076)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. S. J. Park and M. K. Seo, The Effects of MoSi₂ on the Oxidation Behavior of Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, **39**, 1299-1235 (2001).
2. H. H. Kuo, J. H. Chern Lin, and C. P. Ju, Effect of Carbonization Rate on the Properties of a PAN/Phenolic-based Carbon/Carbon Composite, *Carbon*, **43**, 229-239 (2005).
3. B. Terwisch and E. Fitzer, Carbon-carbon Composites Unidirectionally Reinforced with Carbon and Graphite Fibers, *Carbon*, **10**, 383-386 (1972).
4. E. Fitzer, M. Heym, and K. Karlisch, *Proc. 4th London Int. Conf. on Carbon and Graphite*, September 23-27, London (1974).
5. L. M. Manocha, A. Warriar, S. Manocha, D. Sathiyamoorthy, and S. Banerjee, Thermophysical Properties of Densified Pitch based Carbon/Carbon Materials-I. Unidirectional Composites, *Carbon*, **44**, 480-487 (2006).
6. H. Li, H. J. Li, J. Lu, X. Zhang, and K. Li, Effects of Air Oxidation on Mesophase Pitch-based Carbon/Carbon Composites, *Carbon*, **49**, 1416-1422 (2011).
7. A. Benk, Utilisation of the Binders prepared from Coal Tar Pitch and Phenolic Resins for the Production metallurgical Quality Briquettes from Coke Breeze and the Study of their high Temperature Carbonization Behaviour, *Fuel Process Technol.*, **91**, 1152-1161 (2010).
8. P. D. Matzinos, J. W. Patrick, and A. Walker, The Efficiency and Mechanism of Densification of 2-D C/C Composites by Coal-tar Pitch Impregnation, *Carbon*, **38**, 1123-1128 (2000).
9. L. M. Manocha, M. Patel, S. M. Manocha, C. Vix-Guterl, and P. Ehrburger, Carbon/Carbon Composites with Heat-treated Pitches I. Effect of Treatment in Air on the Physical Characteristics of Coal Tar Pitches and the Carbon Matrix derived Therefrom, *Carbon*, **39**, 663-671 (2001).
10. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites : 5. Studies on Anti-oxidation Properties of the Composites, *Polymer(Korea)*, **24**, 237-244 (2000).
11. W. Kowbel, V. Chellapa, and J. C. Withers, Properties of C/C Composites Produced in One Low Cost Manufacturing Step, *Carbon*, **34**, 819 (1996).
12. H. J. Ko, C. U. Park, H. H. Cho, M. J. Yoo, M. S. Kim, and Y. S. Lim, Preparation of Coal Tar Pitch as Carbon Fibers Precursor from Coal Tar, *Kor. J. Mater. Res.*, **23**, 276-280 (2013).
13. M. Akezuma, K. Okuzawa, K. Esumi, K. Meguro, and H. Honda, Physicochemical Properties of Quinoline-soluble and Quinoline-insoluble Mesophases, *Carbon*, **25**, 517-522 (1987).
14. K. J. Kim, D. H. Rui, K. H. Lim, J. I. Kim, I. C. Shin, Y. S. Lim, H. J. Joo, and K. Y. Cho, Manufacture of High Density Graphite Using Coal Tar Pitch, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43**, 839-845 (2006).
15. J. H. Choi, G. D. Lee, J. Y. Kim, and Y. D. Park, Influence of Feedstocks and Carbonization Condition on Pitch Coke Preparation from various Coal Tars, *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **28**, 586-593 (1990).
16. C. Yamaguchi, J. Mondori, A. Matsumoto, H. Honma, H. Kumagai, and Y. Sanada, Air-blowing Reactions of Pitch : I. Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, *Carbon*, **33**, 193-201 (1995).
17. W. Zhang, T. Li, H. Liu, A. Dang, C. Hou, T. Zhao, and G. Li, Preparation and Carbonization Behavior of Cinnamaldehyde modified Coal Tar Pitch, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **94**, 63-67 (2012).
18. J. Y. Jung, M. S. Park, M. I. Kim, and Y. S. Lee, Novel Reforming of pyrolyzed Fuel Oil by Electron Beam Radiation for Pitch Production, *Carbon Letters*, **15**, 262-267 (2014).
19. J. R. Kershaw and K. J. T. Black, Structural Characterization of Coal-Tar and Petroleum Pitches, *Energy Fuels*, **7**, 420-425 (1993).
20. H. B. Shin, B. H. Lee, S. W. Hong, and B. S. Rhee, A Study on Co-carbonization Behavior of Coal Tar and Petroleum Pitch, *Kor. J. Mater. Res.*, **6**, 138-144 (1996).
21. K. Y. Cho and K. J. Kim, The Oxi-stabilization of Carbon Precursor Using Heat Treated Pitch, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 985-990 (2003).
22. A. Cristadoro, S. U. Kulkarni, W. A. Burgess, E. G. Cervo, H. J. Rader, K. Mullen, D. A. Bruce, and M. C. Thies, Structural Characterization of the Oligomeric Constituents of Petroleum Pitches, *Carbon*, **47**, 2358-2370 (2009).
23. Y. Martin, R. Garcia, R. A. Sole, and S. R. Moinelo, Structural Characterization of Coal Tar Pitches Obtained by Heat Treatment under Different Conditions, *Energy Fuels*, **10**, 436-442 (1996).
24. J. S. Hwang, H. I. Ryu, and S. J. Park, Separation of Precursor-Pitch for Carbon Application from petroleum Vacuum Residuum Using Supercritical Propane (C₃H₈), *J. Kor. Inst. Chem. Eng.*, **34**, 99-104 (1996).
25. M. C. Kim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, Reformation of Naphtha Cracking Bottom Oil for the Preparation of Carbon Fiber Precursor Pitch, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **43**, 745-750 (2005).
26. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites: 1. Degree of Graphitization and Mechanical Behavior, *Polymer(Korea)*, **22**, 972-978 (1998).
27. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites: 9. Studies on Impact Properties of the Composites, *J. Korean. Soc. Compos. Mater.*, **16**, 41-48 (2003).
28. I. S. Oh, J. I. Kim, Y. S. Nam, and H. J. Joo, Effects of the Pressure Carbonization on the Preparation Process of Carbon/Carbon Composites from Coal Tar Pitch, *Kor. J. Mater. Res.*, **7**, 397-402 (1997).
29. G. Chollon, O. Siron, J. Takahashi, H. Yamauchi, K. Maeda, and K. Kosaka, Microstructure and Mechanical Properties of Coal Tar Pitch-based 2D-C/C Composites with a Filler Addition, *Carbon*, **39**, 2065-2075 (2001).
30. C. R. Choe, J. S. Jang, and B. I. Yoon, Carbonization Process of Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites III. Mechanical Properties with Different Cure Pressure, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **4**, 13-22 (1991).
31. J. I. Kim, I. S. Oh, and H. J. Joo, Mechanical Properties & Ablation Mechanism of SiC Coated Carbon/Carbon Composites by Pack-cementation Method, *Carbon Science*, **2**, 27-36 (2001).
32. S. E. Yoo, M. K. Seo, B. S. Kim, and S. J. Park, Effect of MoO₃ on Mechanical Interfacial Behavior and Anti-oxidation of Carbon Fiber-reinforced Composites, *J. Ind. Eng. Chem.*, In Press, Corrected Proof.
33. E. Casal, M. Granda, J. Bermejo, J. Bonhomme, and R. Menendez, Influence of Porosity on the Apparent Interlaminar Shear Strength of Pitch-based unidirectional C-C Composites, *Carbon*, **39**, 73-82 (2001).
34. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, Studies on the Surface Free Energy of Carbon-Carbon Composites : Effect of Filler Addition on the ILSS of Composites, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 60-64 (2000).