

수지함침법을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화

이 광 희 · 최 철 림 · 윤 병 일*

한국과학기술연구원, 고분자구조재료연구실, *국방과학연구소, 소재 4실
(1993년 2월 22일 접수)

Densification of Carbon/Carbon Composites Using Resin Impregnation Method

Kwang Hee Lee, Chul Rim Choe, and Byung Il Yoon*

High Performance Polymer Lab., KIST, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea

*Agency for Defense Development, P. O. Box 35, Daejeon, Korea

(Received February 22, 1993)

요 약 : 수지함침법을 이용하여 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화를 시도하였다. 고밀도화 초기에는 밀도 증가분이 현저하였으나 재탄화 횟수가 증가함에 따라 탄화물의 전체적인 기공율도 적어지고 기공의 형태도 open pore에서 closed pore로 바뀌기 때문에 밀도가 느리게 증가하였다. 탄화물의 굴곡탄성율은 1차 탄화물의 경우만 제외하고는 거의 모든 시편이 green body의 값과 유사하였다. 굴곡 강도는 재탄화 공정이 반복됨에 따라 점차 증가하여 4차 탄화물의 경우 굴곡 강도가 green body의 약 80% 정도에 까지 이르렀다. 탄화물의 물성에 대한 재탄화 속도의 영향은 탄화물 자체의 산화 현상으로 인하여 그 정도가 희석이 되었지만 재탄화 속도가 낮은 경우가 thermal crack의 형성이 보다 억제됨에 따라 상대적으로 높은 물성을 보여주었다.

Abstract : Carbon-carbon composites were fabricated using a multiple resin impregnation-carbonization technique. The changing morphology of the carbonaceous matrix phase during processing of carbon-carbon composites was studied. The effect of processing parameters on the mechanical properties was also discussed. The efficiency of densification decreased with repeating the carbonization due to the formation of closed pores. It was been found that the heating rate for a recarbonization played an important role on the mechanical properties of the carbon-carbon composites.

서 론

탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 green-body 제조, 1차탄화, 수회의 함침 및 재탄화, 흑연화, 내산화 처리, 기계가공등의 몇단계로 구성되어 있다.^{1~4}

각 제조단계에서의 공정 변수(기질 precursor의 종류, 탄소섬유 종류 및 표면처리 유무, 탄화속도, 최종 탄화온도, 함침방법, 내산화처리 방법, 기타 등등)에 따라 재료의 계면특성, 미세 구조, 밀도등이 달라지고, 이는 직접적으로 재료의 기본 물성에 영향을

준다.^{5~11} 따라서 우수한 탄소/탄소 복합재료를 개발을 위하여서는 기본재료의 선택 및 공정변수에 따른 물성변화를 추적하여 체계화함으로서 탄소/탄소 복합재료의 물성을 극대화하고 경제성을 높이는 연구가 필수적이다.

Green-body의 1차 탄화물은 탄화과정 중에 발생되는 휘발성분들에 의하여 탄화물 내에 수 많은 기공이 존재하는 다공성의 구조를 가진다.¹² 또한 탄소섬유와 기지 간의 계면접착 정도도 좋지 않기 때문에 1차 탄화물의 밀도와 기계적 물성은 매우 낮다. 탄화물의 밀도와 물성과는 일반적으로 다음과 같은 관계를 가진다.¹³

$$Y = a d_{app}^b$$

Y와 d_{app} 는 각각 탄화물의 물성과 겉보기 밀도이며, a와 b는 사용한 물질과 제조 조건에 따른 상수이다. 즉 위의 간단한 관련식을 통하여 쉽게 알 수 있는 바와 같이, 우수한 물성을 가지는 탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위하여서는 탄화물의 밀도를 높이는 고밀도화 공정이 필수적이다. 고밀도화방법으로는 크게 나누어 Chemical Vapor Impregnation (CVI)법과 수지함침법이 있다.^{1~4}

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화 방법으로 수지함침법을 선정하여 함침 재료 및 공정변수에 따른 제반 사항들을 종합 검토함으로서 탄소/탄소 복합재료의 밀도를 효과적으로 향상시킬수 있는 공정 조건을 제시하고자 한다.

실 험

프리프레그. 본 연구에 사용된 green body용 프리프레그는 Fiberite사의 molding compound 등급인 K627이다. K627은 1.5 inch 길이의 PAN계 탄소섬유와 레졸형의 페놀수지로 구성되어 있으며 섬유와 수지의 무게비는 약 60 : 40정도이다. 페놀수지의 상태는 B-stage 이상으로 사전 경화된 것으로 사료되며 PAN 계 탄소섬유는 대략 Toray 사의 Torayca T-300 등급과 같은 정도의 섬유로 추론된다.

함침용 수지. 탄소/탄소 복합재료에 사용되는 함침용 수지는 점도가 낮아야 하고 탄화수율이 높아야 한다. 또한 탄화 후 코우크의 미세구조와 결정구조를 고려하여 수지를 선정하는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 p-toluene sulfonic acid(PTSA)가 경화 촉매로써 0.05wt% 첨가된 furfuryl alcohol을 함침용 수지로 사용하였다.

Green Body 제조. Fiberite 사의 K627 molding compound를 특별히 제작된 금형(200×200×40 mm)에 임의의 방향으로 고르게 뿌린 후 compression molding을 하여 평판상의 green body를 제조하였다. compression molding 시의 경화조건은 Fig. 1과 같다.

탄 화. tube형과 box형의 탄화로를 이용하여 Green body 및 함침수지를 탄화시켰다. 최종탄화온도는 1100℃였으며 불활성 분위기를 만들기 위하여 탄화로 내로 일정 유량(400 cm³/min)의 질소를 주입하였다. 그러나 box형 탄화로의 경우에는 내부의 기체 흐름 상태가 turbulent flow이기 때문에 질소의 유량을 높인다 하더라도 box 내에 존재하는 산소를 모두 외부로 밀어내기 어렵다. 따라서 box형 탄화로에서 green body 탄화 및 재탄화를 할 경우에는 시편을 흑연분말로 덮어 씌우어 산소와의 접촉을 차단하였다.

함 침. green body 탄화물의 밀도를 높이기 위하여 furfuryl alcohol을 이용한 수지함침을 시도하였다. autoclave 내에 시편과 furfuryl alcohol을 담은 비이커를 넣고 질소를 주입하여 압력을 가하였다 이

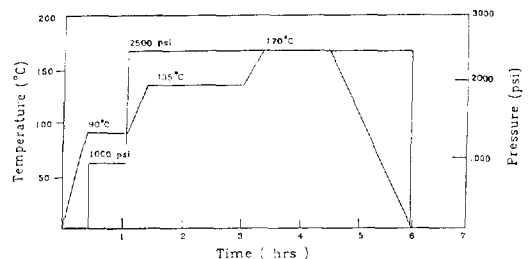


Fig. 1. Typical cure cycle for the fabrication of green body.

때 사용 압력 및 가압 시간은 73.5 psi와 5시간 이었다. 이후 시편을 꺼내어 시편 표면에 있는 excess resin 을 비닐 필름에 덮어 제거하였다. excess resin이 제거된 시편을 강풍 oven에 넣어 함침수지를 경화시켰다.

기계적 물성. 탄화시편의 굴곡강도를 UTM(Universal testing machine, Instron 4201)을 사용하여 three-point bending test로써 측정하였다. support span 과 시편 두께의 비(L/d)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 500 kgf였으며 cross-head 속도는 0.5 mm/min이었다.

결과 및 고찰

수지 함침법에 의한 고밀도화. 탄화물의 밀도를 높이기 위하여 3차례의 함침 및 경화와 재탄화를 수행하였다. 탄화물에 함침된 furfuryl alcohol은 탄화 이전에 함침된 양의 약 20%가 경화반응에 의한 축합수 형태로 손실된다. 함침, 경화공정은 탄화공정보다 짧고 에너지도 적게 들기 때문에 본 연구에서는 탄화 이전에 함침, 경화를 재시도하여 축합수에 의한 감량을 축소하였다.

1차 탄화물을 기준으로 할 때 1차, 2차, 3차 함침 경화에 따라 각각 약 20%, 10%, 5% 정도 무게가 증가하였으며, furfuryl alcohol의 탄소수율이 50% 근처이기 때문에 2차, 3차, 4차, 탄화물의 무게 증가는 약 10%, 5%, 2% 정도였다. green body 의 1차 탄화시 두께 방향으로 약 11%의 수축이 일어난 반면에 재탄화시에는 시편의 치수 변화가 거의 없었다.

함침, 경화 및 재탄화 공정이 반복됨에 따라 탄화물의 밀도가 증가하고 미세구조가 보다 치밀하여 진다. Fig. 2는 tube형 탄화로를 사용한 경우의 재탄화 횟수에 따른 밀도의 변화를 보여준다. 탄화물의 밀도는 초기에 크게 증가하였으나 재탄화 횟수가 증가함에 따라 탄화물의 전체적인 기공율도 적어지고 기공의 형태도 open pore에서 closed pore로 바뀌기 때문에 밀도가 느리게 증가하였다. 4차 탄화물의 경우 밀도가 1.617 g/cm^3 정도였다.

Fig. 3은 재탄화 시편의 미세구조를 보여준다. 탄

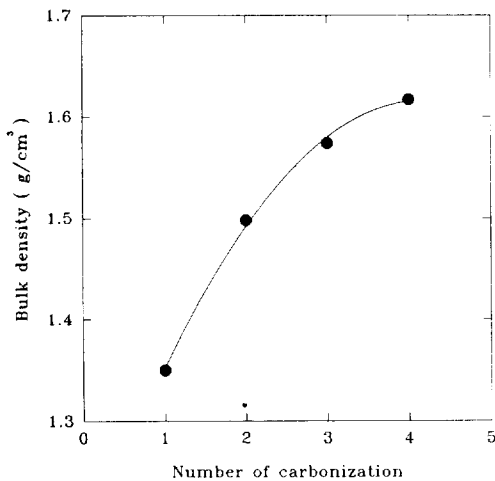


Fig. 2. Bulk density vs. number of carbonization(heating rate during carbonization : 20°C/hr).

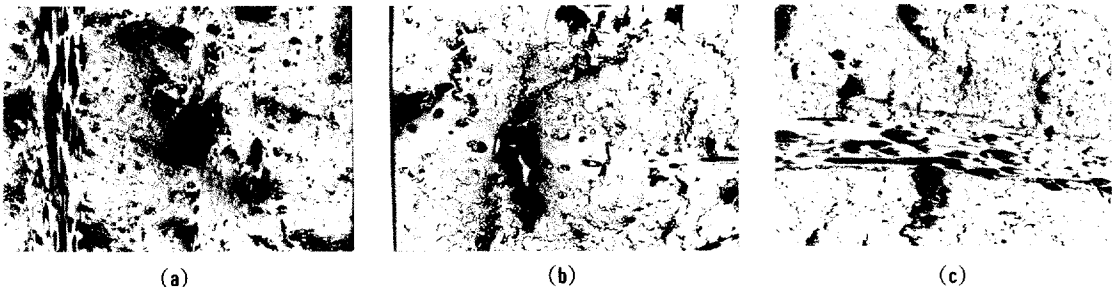


Fig. 3. Optical micrograph of cross-section of the carbonized samples. Number of carbonization : (a) 2nd ; (b) 3rd ; and (c) 4th.

화횟수가 증가함에 따라 기공이 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 4차 탄화물에서도 기공이 많이 존재하고 있으며 특히 섬유 다발과 다발 사이에 큰 기공의 분포가 현저함을 알 수 있다.

탄소/탄소 복합재료의 물성은 시편 내에 존재하는 기공의 분포에 크게 영향을 받는다. 같은 기공율을 가지고 있는 시편일지라도 기공의 크기 분포에 따라 다른 기계적 강도를 보여준다. 보다 우수한 재료를 만들기 위하여서는 기공율도 줄이고 기공의 분포도 균일하게 하는 것이 필요하다. 함침, 경화와 재탄화 공정의 반복에 따라 탄화물의 porosity에는 두가지 변화가 일어난다. 첫째는 기공이 탄소로 채워짐에 따른 기공율의 감소이다. 둘째는 재탄화에 의한 탄소가 기공의 병목 부위를 막아서 기공이 open pore에서 closed pore로 바뀌는 현상이다. 일단 closed pore가 생기면 함침, 경화 및 재탄화를 반복하여도 더 이상의 밀도 증가는 기대할 수 없다. 따라서 탄소/탄소 복합재료의 개발에 있어 각각 공정에 따른 탄화물의 porosity의 변화를 조사하는 것은 매우 중요하다. porosity를 조사하는 방법에는 mercury porosimetry를 사용하거나 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법을 이용하는 것이 일반적이다. 그러나 이들 방법은 실험이 번거롭고 데이터의 재현성이 낮은 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 다음의 몇 가지 가정을 통하여 porosity의 변화 추이를 쉽게 접근할 수 있었다.

가정 1 : 모든 open pore는 완벽하게 furfuryl alcohol에 의하여 함침된다.

가정 2 : 탄소섬유와 수지의 탄화에 의해 형성된 기지 탄소의 밀도는 동일하다.

이상의 가정을 통한 porosity의 계산결과와 실제의 값은 차이가 있으리라 예상되지만 그 차이는 적을 것이다. 중요한 것은 계산결과와 실제 porosity의 변화 경향은 동일하다는 사실이다.

기공율, open pore율, closed pore율, 재탄화로 탄소로 채워진 부피분율은 다음식을 이용하여 구할 수 있다.

$$V_{fm} = m_c / \rho_{fm} \quad (1)$$

$$V_{op} = (m_i - m_c) / \rho_i \quad (2)$$

$$V_{cp} = V - V_{fm} - V_{op} \quad (3)$$

여기서

V_{fm} : fiber volume + matrix carbon volume

V_{op} : open pore volume

V_{cp} : closed pore volume

V : sample volume

m_c : weight of carbonized sample

m_i : weight of impregnated sample

ρ_i : density of furfuryl alcohol (1.135 g/cm³)

ρ_{fm} : density of carbon (≈ 1.9 g/cm³)

따라서 각 부피 분율은 :

$$\text{porosity} = \frac{V_{op} + V_{cp}}{V} \quad (4)$$

$$\text{open porosity} = \frac{V_{op}}{V} \quad (5)$$

$$\text{closed porosity} = \frac{V_{cp}}{V} \quad (6)$$

Fig. 4와 Fig. 5는 위 식을 사용하여 계산한 open pore와 closed pore의 변화를 보여준다. 1차 탄화물

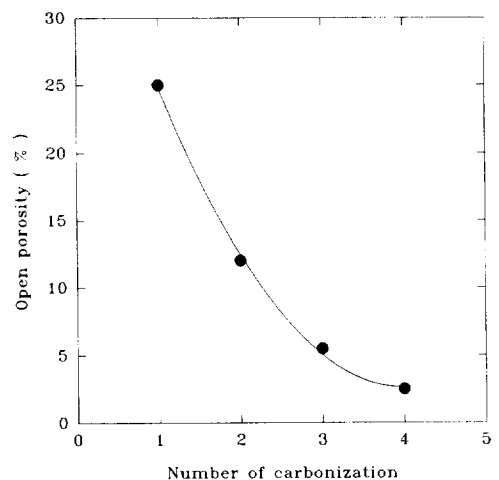


Fig. 4. Open porosity vs. number of carbonization (heating rate during carbonization : 20°C/hr).

의 경우 open pore가 기공의 대부분을 형성하였지만 재탄화가 거듭됨에 따라 기공의 형태가 closed pore로 된다. 4차 탄화물의 경우 open pore 부피율이 2.5% closed pore 부피율이 12.5%였다. 따라서 더 이상의 함침, 경화 및 재탄화를 할지라도 탄화물의 고밀도화를 기대할 수 없다. 4차 탄화 이후 고밀도화를 위하여서는 closed pore를 open pore로 전환시키는 공정이 필수적이다.

재탄화 속도. 다공성 구조를 가지는 1차 탄화물의 고밀도화를 위하여 반복적으로 수행되는 함침/재탄화 공정은 탄소/탄소 복합재료의 제조 공정 시간을 결정하는 가장 중요한 인자들 중의 하나이다. 함침 공정의 경우, 함침 수지의 선정에 따라 그 공정 절차 및 시간이 일반적으로 일정 범위 내로 한정되어 진다. 반면에 재탄화 공정의 경우에는 반복되는 탄화 공정의 공정조건을 어떠한 방향으로 결정하는가에 따라 공정 시간 및 탄화물의 물성이 크게 영향을 받는다. 탄화물 내에 있는 결함들(thermal crack, void, interface crack 등)의 기본적인 틀은 green body의 탄화 속도에 의하여 근원적으로 결정이 되기 때문에 재탄화 공정의 탄화 속도가 탄화물의 물성에 미치는 영향은 1차 탄화 속도의 경우에 비하여 상대적으로 작다. 그러나 재탄화 공정 중에서도 1차 탄

화의 경우와 마찬가지로 수지가 탄화함에 따라 휘발 성분들이 생성되기 때문에 일정 이상의 빠른 탄화 속도에서는 탄화물 내에 또 다른 thermal crack들이 발생한다. 이러한 thermal crack의 형성 정도는 함침된 수지의 양, 전구조물의 미세구조, 재탄화 속도 등에 영향을 받으며, 결과적으로는 탄화물의 물성차이의 주요 요인이 된다. 재탄화 공정의 탄화 속도를 선정하는 가장 기본이 되는 요건은 전구조물의 미세구조와 함침된 수지의 양을 고려하여 재탄화 시 thermal crack의 발생이 억제되는 범위 내에서 빠르게 재탄화하는 것이다. 반복적인 재탄화 공정의 각 단계에서도 여러 탄화 경로가 있기 때문에 단순히 몇개의 탄화 경로를 실험한 후 재탄화공정의 최적 공정조건을 제시한다는 것은 매우 어려운 일이다. 본 연구에서는 재탄화 속도를 20°C/hr와 100°C/hr로 크게 나누어 box형의 탄화로에서 2~4차 탄화시킨 후 각각의 시편의 물성을 측정함으로써 재탄화 공정의 정립을 위한 자료를 제시하였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 재탄화 속도에 따른 각 탄화 시편의 굴곡탄성율과 굴곡강도를 보여주고 있다. 굴곡탄성율의 경우 1차 탄화물의 경우만 제외하고는 거의 모든 시편이 green body의 값과 유사하다. 즉

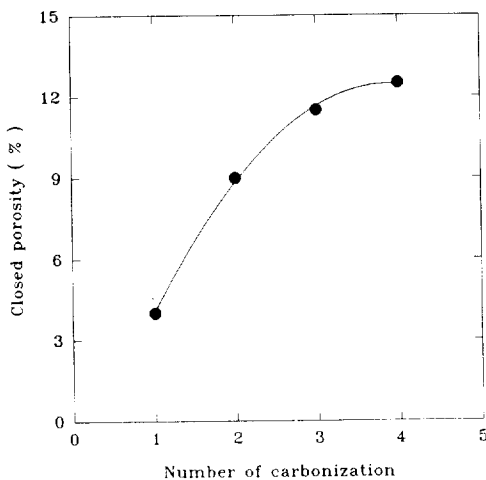


Fig. 5. Closed porosity vs. number of carbonization (heating rate during carbonization : 20°C/hr).

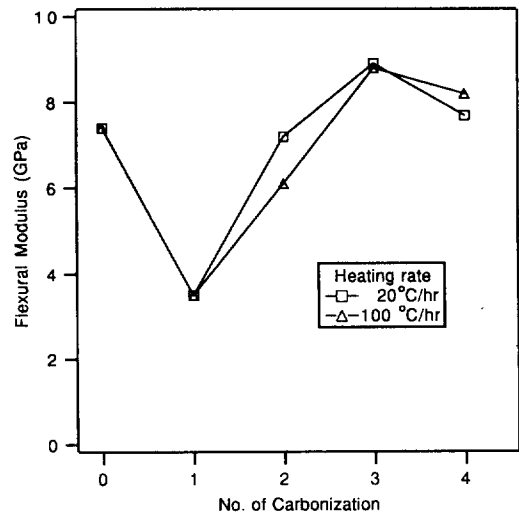


Fig. 6. Variation of flexural modulus with number of carbonization at different heating rates.

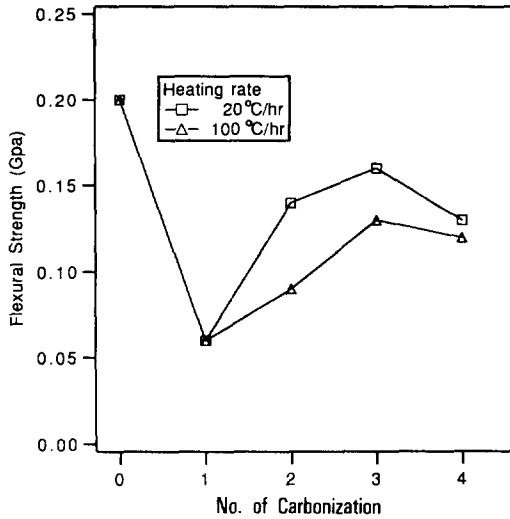


Fig. 7. Variation of flexural strength with number of carbonization at different heating rates.

어느 정도의 기지와 섬유 간의 연속성만 있으면 모든 강화 섬유가 서로 응력을 나누어 가짐으로서 일정한 굴곡탄성율을 보여 주었다. 1차 탄화물의 경우에는 기공이 매우 많고 클 뿐 아니라 섬유와 기지 계면 간의 박리 정도가 심하기 때문에 응력하에서 섬유가 충분한 응력을 받기 이전 부터 기공들의 변형이 일어나며 따라 낮은 탄성율을 보여 준다. 한편 굴곡강도의 경우에는, 3차 탄화물 까지는 강도가 증가하다가 감소하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 4차 탄화물의 굴곡강도가 3차 탄화물에 비하여 낮게 나타났다. 이와 같은 이유는 box형 탄화로를 사용시 불활성 분위기가 완벽하지 못하여 느린 탄화 조건에서 일부 탄소가 탄화 공정 중에 산화하기 때문으로 생각된다. 재탄화속도의 영향을 살펴보면 탄화 속도가 낮은 경우가 thermal crack의 형성이 상대적으로 억제됨에 따라 burn-off의 영향에도 불구하고 3차 탄화물 까지는 물성이 우위에 있음을 알 수 있다. 탄화물의 물성에 대한 재탄화 속도의 영향은 탄화물 자체의 산화 현상으로 인하여 그 정도가 희석되었지만 탄화물의 물성이 재탄화 속도에 의존한다는 사실은 분명하기 때문에 보다 정리된 연구가 필요하다.

결론

수지침침법을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 탄화물의 고밀도화에 의해 초기에는 밀도 증가분이 현저하였으나 재탄화 횟수가 증가함에 따라 탄화물의 전체적인 기공율도 적어지고 기공의 형태도 open pore에서 closed pore로 바뀌기 때문에 밀도가 느리게 증가하였다. 4차 탄화물의 경우 open pore 부피율이 2.5% closed pore 부피율이 12.5%였다. 따라서 4차 탄화 이후 고밀도화를 위하여서는 closed pore를 open pore로 전환시키는 흑연화 공정이 필수적이다. 최종 4차 탄화물의 경우 밀도는 약 1.62 g/cm^3 정도였다.

2. 탄화물의 굴곡탄성율은 1차 탄화물의 경우만 제외하고는 거의 모든 시편이 green body의 값과 유사하였다. 굴곡 강도는 재탄화 공정이 반복됨에 따라 점차 증가하여 green body의 약 80% 정도에 이르렀다. 탄화물의 물성에 대한 재탄화 속도의 영향은 탄화물 자체의 산화 현상으로 인하여 그 정도가 희석이 되었지만 재탄화 속도가 낮은 경우가 thermal crack의 형성이 보다 억제됨에 따라 상대적으로 높은 물성을 보여주었다.

참고 문헌

1. A. Oberlin, *Carbon*, **22**, 521 (1984).
2. E. Fitzer, A. Gkogkidis, and M. Heine, *High Temperature-High Pressure*, **16**, 363 (1984).
3. J. D. Buckley, *Ceramic Bulletin*, **67**, 364 (1988).
4. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1987).
5. J. L. Perry and D. F. Adams, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1764 (1974).
6. E. Fitzer, W. Huttner, and L. M. Manocha, *Carbon*, **18**, 291 (1980).
7. L. E. Jones, P. A. Thrower, and P. L. Walker, *Carbon*, **24**, 51 (1986).
8. L. M. Manocha and O. P. Bahl, *Carbon*, **26**, 13 (1988).

9. H. Weiss Haus, S. Kenic, E. Kastner, and A. Siegmann, *Carbon*, **28**, 125, (1990).
10. L. M. Manocha, O. P. Bahl, and Y. K. Singh, *Carbon*, **29**, 351 (1991).
11. C. T. Ho and D. D. L. Chung, *Carbon*, **28**, 851 (1990).
12. V. Markovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **18**, 329, (1980).
13. S. Marincovic and S. Dimitrijevic, *Carbon*, **23**, 691 (1985).