

산화억제제 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 : 2. 고온에서의 기계적 특성

조민석 · 박수진[†] · 이재락 · 박병기*

한국화학연구소 화학소재연구단, *전북대학교 섬유공학과
(1998년 8월 3일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites : 2. Mechanical Behaviors at High Temperature

Min-Seok Cho, Soo-Jin Park[†], Jae-Rock Lee, and Pyong-Ki Pak*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University,
Chonbuk 561-756, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr
(Received August 3, 1998)

요 약: 탄화 매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지에 세라믹 분말인 이규화 몰리브덴 (MoSi_2)을 0, 4, 12, 20%의 중량비로 각각 고르게 분산시켜, 여기에 PAN계 탄소섬유를 함침하여 프리프레그법으로 일방향 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 제조하였으며, 이를 다시 단일 공정으로 탄화 (1100 °C) 및 흑연화 (2300 °C)시켜서 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 본 연구에서는 고온에서의 기계적 특성을 알아보기 위하여 1000 °C에서 3점 굽힘 시험법과 short-beam test법을 이용하여 산화억제성 및 고온에서 취성-연성 전이 특성을 지닌 MoSi_2 의 첨가량에 따른 복합재료의 굴곡 강도와 굴곡 탄성률, 그리고 층간 전단 강도의 차이를 조사하였다. 그 결과, MoSi_2 를 첨가함으로써 고온에서 복합재료의 강인성 (toughness)을 향상시키고 동시에 우수한 계면 결합력을 발현할 수 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: PAN-based carbon fibers impregnated with phenolic resins used as a precursor of carbonized matrix was modified by addition of molybdenum disilicide (MoSi_2) in different concentrations, i.e., 0, 4, 12 and 20% by weight. These composites were unidirectionally manufactured by prepreg method, and were submitted to carbonization (heat treated to 1100 °C) and graphitization (to 2300 °C), throughout one step manufacturing process. In this work, the influence of MoSi_2 concentrations having physical properties of oxidation inhibition and brittle-to-ductile transition (BDT) at higher temperatures was investigated in newly developed methods on flexural strength (σ_f), flexural modulus (E_b), and interlaminar shear strength (ILSS) of the composites measured at 1000 °C. As a result, the presence of MoSi_2 in carbon/carbon composites effectively increased the toughness and the degree of adhesion at interfaces between carbon fibers and resin matrix.

Keywords: carbon/carbon composites, MoSi_2 , physical properties, toughness.

서 론

탄소섬유 강화 탄소매트릭스 복합재료 (또는 탄소/탄소 복합재료)는 우주항공 산업에서 고온 구조 물질로써 적용하기 위하여 새로이 만들어진 재료이다. 이러한 탄소/탄소 복합재료는 환원상태에서 장기간 이용할 수 있으며 또한 산화상태에서는 단기간 이용할 수 있는 가장 우수한 고온 복합재료 중의 하나로 널리 알려져 있으며, 본 재료는 특히 금속재료 등에 비하여 가벼울 뿐만 아니라 우수한 열전도성과 환원 상태에서 3000 °C 까지도 높은 치수 안정성을 가지고 있다. 탄소/탄소 복합재료는 강화재로 탄소섬유를 이용하고, 열경화성 또는 열가소성 수지를 매트릭스의 전구체로써 이용한다. 열 분해시, 열경화성 수지는 비흑연화된 (non-graphitizable) 매트릭스를 얻고, 반면에 열가소성 수지를 이용하면 흑연화된 (graphitizable) 탄소를 얻는다고 알려져 있다.¹⁻⁴

매트릭스 미세구조는 탄소/탄소 복합재료의 최종 물성 및 특히 기계적 특성을 결정하는 중요한 역할을 하며, 이러한 관점에서, 원하는 성능을 얻기 위한 매트릭스의 흑연화도와 미세구조의 조절에 많은 연구가 진행되어 왔다. 매트릭스의 흑연화도는 열처리 온도에 따라서 많은 영향을 받는데, 이러한 최종 열처리 온도에서 매트릭스의 흑연화도를 증진시키기 위해서는 촉매를 이용한 흑연화를 생각해 볼 수 있다. 촉매를 이용한 흑연화는 더욱 낮은 온도에서 어느 정도의 흑연화를 달성할 수 있는 효과가 있으며, 탄소구조적인 매트릭스가 되기 위해 유·무기 첨가제의 첨가에 의해서 이루어진다. 탄소/탄소 복합재료를 제조하는 동안 매트릭스에 iron oxide나 nickel oxide와 같은 무기 촉매를 첨가하여 흑연화도를 증진시키는데 이용한 연구가 최근 진행되고 있다.^{5,6}

매트릭스의 파괴 변형률이 섬유의 파괴 변형률보다 높으며 섬유-매트릭스 결합의 성질이 파괴 거동을 조절하는데 가장 중요하다는 것은 취성 (brittle) 매트릭스 복합재료의 전형적인 예이다. 이러한 취성 매트릭스 복합재료의 파괴거동은 많은 연구가 진행되고 있다.^{3,7,8} 또한, 탄소/탄소 복합재료의 가장 큰 문제점 중의 하나는, 산화가 탄소와 흑연의 특성을 감소시키는 것으로써, 이러한 탄소/탄소 복합재료의 기계적 특성에서 산화억제의 효과를 증진시키는 연구가

현재 널리 진행되고 있다.⁹

최근에, 본 연구팀은 단일 제조 공정을 통한 탄소/탄소 복합재료의 제조에 대한 연구에서 매트릭스에 특이한 물성을 가진 세라믹 분말을 산화억제제로서 첨가하여 흑연화한 탄소/탄소 복합재료에서의 흑연화도의 증진효과와 기계적 특성의 변화에 대해서 관찰한 바 있다.¹⁰ 여기에서 산화억제제로서 사용한 MoSi₂는 높은 용점 (2100 °C)과 우수한 고온에서의 산화저항성을 가지고 있다. 특히, 이 물질은 900 °C 이상에서 취성-연성 전이 (brittle-to-ductile transition, BDT)한 특성을 보이며, 그 이상의 온도에서는 금속과 같은 연성을 가지는 것으로 보고되어지고 있다.^{11,12}

따라서, 본 연구에서는 이전에 발표하였던 연구에 이어서 세라믹 분말인 MoSi₂를 첨가하여 기존의 여러차례에 걸친 재함침·재탄화 공정을 없앴 단일 공정의 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하여 지금까지 보고된 적이 없는 1000 °C의 고온에서의 기계적 특성을 조사하고, 파단 유형을 통하여 MoSi₂의 고온에서의 BDT 특성이 탄소/탄소 복합재료의 ILSS와 강인성에 미치는 영향을 알아보려고 한다.

실 험

재 료. 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 12K 장섬유로 구성된 고강도의 PAN계 탄소섬유인 상품명 TZ-307을 사용하였다. 탄소매트릭스의 전구체로 사용된 페놀수지는 강남화성에서 생산된 레졸계 상품명 CB-8057을 사용하였다. 단일 공정 처리를 위한 세라믹 분말로 사용된 MoSi₂는 Aldrich Co.로부터 제공받은 약 2 μ m의 분말을 분쇄하여 0.5 μ m 정도로 사용하였다.

탄소/탄소 복합재료의 제조. 탄소/탄소 복합재료의 준비과정을 살펴보면, 먼저 페놀수지에 MoSi₂를 4, 12, 20%의 중량비로 첨가하여, 각각을 고르게 교반시킨 뒤, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침하여 일방향 프리프레그를 제조하였으며, 다시 프리프레그를 적층하여 진공 bagging 방법을 이용하여 Fig. 1에 나타낸 것과 같은 성형압력과 열에 의해서 초벌 (green) 복합재료를 성형하였다. 이렇게 제작된 각각의 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에

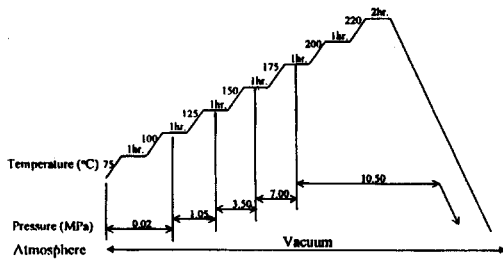


Figure 1. Curing conditions of laminated prepreps in a hot press.

서 1100 °C까지 시간당 10 °C의 속도로 승온시켜준 후 2시간동안 탄화시켜 주었으며, 다시 2300 °C까지 시간당 400 °C의 속도로 승온시켜준 후 1시간동안 흑연화시켜 주었다.

기계적 특성 시험. 이렇게 제작된 탄소/탄소 복합재료의 고온상에서의 기계적 특성을 알아보기 위해서 1000 °C에서 3점 굽힘 시험과 shot-beam test를 실시하였다. 만능시험기는 Instron 5583을 사용하여 수행하였으며, 특히 1000 °C의 온도를 정확하게 제어할 수 있는 고온전기로나 SiC Bend Fixture를 장착하여 측정하였다. 3점 굽힘 시험에서의 cross-head speed는 0.5 mm/min, span-to-depth 비는 16:1로 고정하였으며, short-beam test는 cross-head speed를 0.5 mm/min, span-to-depth 비는 6:1로 고정하였다. 기계적 특성 시험을 위해서 시편은 각각의 조건당 7개씩을 준비하여 측정하였으며, 그 평균값을 이용하여 강도를 계산하였다.

본 연구에서는 제조한 복합재료의 고온(1000 °C)에서의 굴곡 강도(σ_f)와 굴곡 탄성률(E_b)을 3점 굽힘시험에 의해서 구한 값을 이용해 다음과 같은 식 (1)과 (2)에 대입하여 계산하였다.¹³ 또한, 고온에서의 층간 전단강도(ILSS)를 shot-beam test에 의해서 구한 후, 그 값을 다음의 식 (3)에 대입하여 계산하였다.

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \frac{PL}{b d^2} \quad (1)$$

$$E_b = \frac{L^3}{4b d^3} \frac{\Delta P}{\Delta m} \quad (2)$$

where,

P : the applied fracture force (N)

L : the distance between the supports (m)

b : the width of the specimen (m)

d : the thickness of the specimen (m)

ΔP : the change in fracture force in the linear portion of the load-deflection curve

Δm : the change in deflection corresponding to ΔP

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

where,

F : the rupture force (N)

b : the width of the specimen (m)

d : the thickness of the specimen (m)

미세구조 관찰. 제조된 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 첨가량 및 열처리 온도에 따른 단면의 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

탄소/탄소 복합재료의 기계적 강도. Fig. 2는 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi_2 의 첨가량에 따른 탄화시와 흑연화시의 고온에서의 굴곡 강도 변화를 보여준다. 고온에서의 굴곡 강도는 열처리 온도가 1100 °C 및 2300 °C에서 모두 MoSi_2 의 첨가량이 12 wt%까지 증가함을 보이나, 첨가량이 그 이상 증가하면 결합재의 결합력을 저하시키는 이유로 오히려 강도의 저하를 가져오는 결과를 보인다. 탄화 단계 (1100 °C)에서 고온에서의 굴곡 강도는 MoSi_2 의 첨가량이 0 wt%일 때 약 100 MPa인데 반하여 12 wt%일 때에는 200 MPa에 이른다. 흑연화 열처리 온도 후, 각각의 복합재료의 시편들은 탄화시보다 고온에서의 굴곡 강도가 향상되었으며, 특히 MoSi_2 의 첨가량이 증가함에 따라서 더욱 명확한 강도 향상의 효과를 나타내었다. 또한 첨가량이 0 wt%

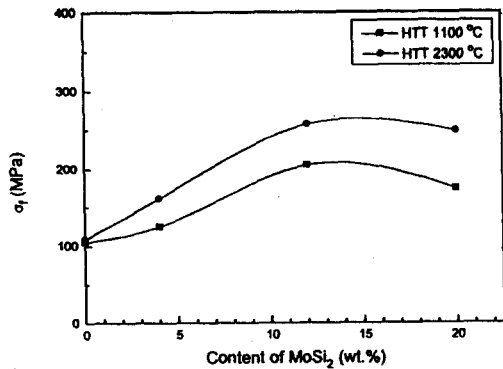


Figure 2. Flexural strength of the C/C composites as content of MoSi₂, measured at 1000 °C.

일 때 약 110 MPa에서 12~20 wt%일 때에는 260 MPa에 이른다. 이러한 고온에서의 굴곡 강도 향상은 본 실험실에서 이전에 연구하였던¹⁰ 상온에서의 굴곡 강도 향상에서와 마찬가지로 탄소/탄소 복

합재료의 흑연화도 증가와 관련이 있다고 사료되며, 이것은 높은 첨가량의 MoSi₂가 흑연화 매트릭스에서 결정이나 입자영역의 증가를 도와줌으로 인하여 결정의 성장을 크게 해주는 것으로 해석된다. 여기서, 900 °C 이상에서의 MoSi₂ 분말의 특성이 섬유와 매트릭스의 계면에서 파괴 저항성을 가지며 파단진행을 조절하는 pinning effect를 보여주며 복합재료의 깨지기 쉬운 특성을 막아주는데 있다고 설명할 수 있다.

Fig. 3은 흑연화된 복합재료의 고온에서의 하중에 따른 굽힘 거동을 MoSi₂ 첨가량에 따라 나타내었다. Ahearn과 Rand는 연구보고에서¹⁴ 굴곡 강도의 파괴 유형을 통하여 산화됨의 정도를 설명하였고, 취성을 띄는 탄소/탄소 복합재료에서의 연성의 정도를 유형에 따라서 설명하였다. Fig. 3은 흑연화된 복합재료가 고온(1000 °C)에서 기계적 물성을 나타낼 때, 어느 정도 산화되어 있음을 보여주며, MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 피크에서 최고 하중을 나타낸 후에

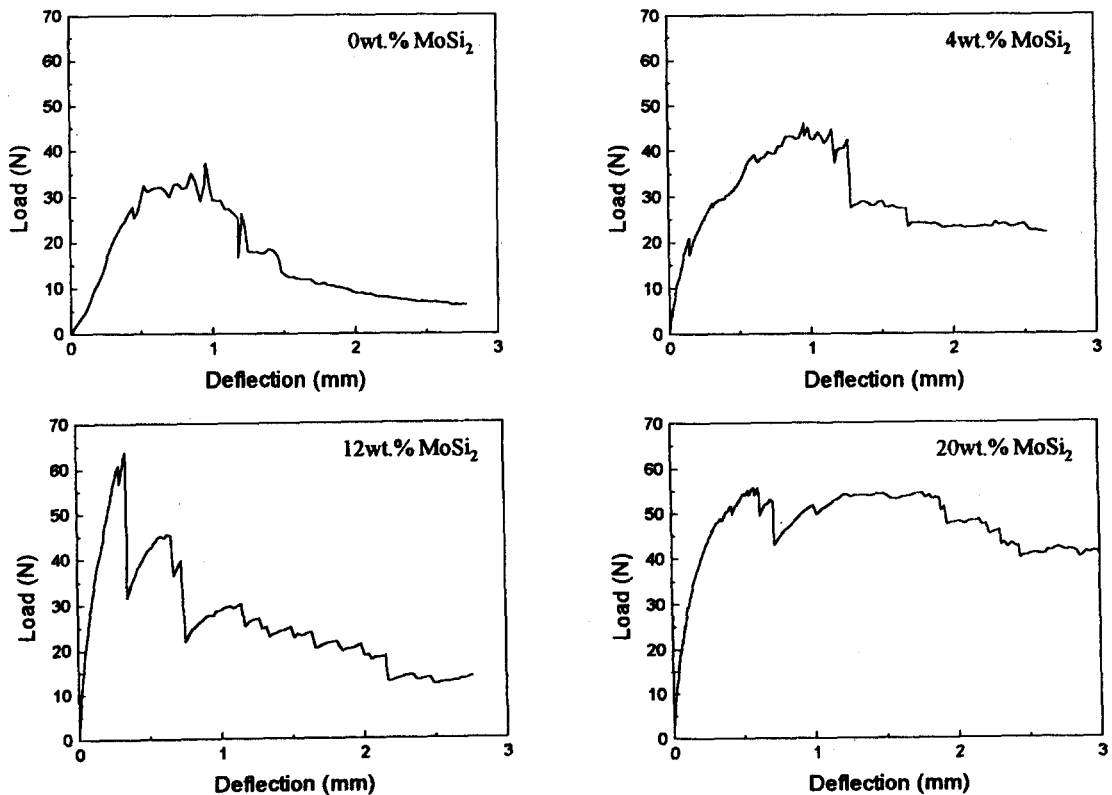


Figure 3. Load-extension curves of the C/C composites as content of MoSi₂, measured at 1000 °C.

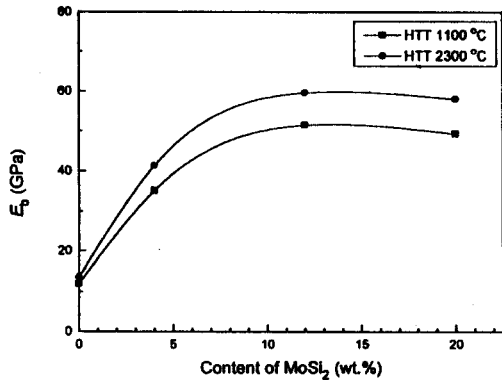


Figure 4. Elastic modulus in flexure of the C/C composites as content of MoSi₂, measured at 1000 °C.

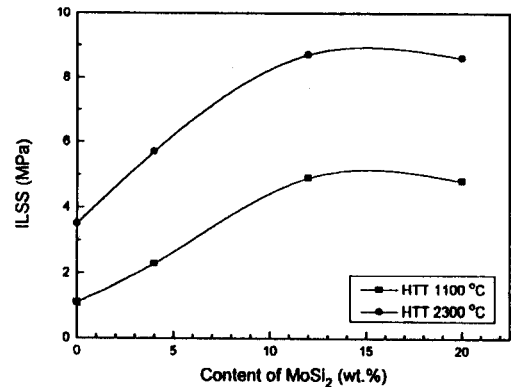


Figure 5. ILSS of the C/C composites as content of MoSi₂, measured at 1000 °C.

도 완전한 강도 유지를 보여주고 있는데, 이는 최고 하중을 나타낸 후 급격한 강도저하를 나타내는 특징을 가진 취성 복합재료가 앞에서 설명한 바 있는 900 °C 이상에서 BDT 특성을 나타내는 MoSi₂의 효과로 인하여 연성이 증가함을 명확하게 보여주고 있다. 따라서 Fig. 2와 3에서 MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 고온에서의 연성이 증가함과 동시에 강도도 증가하는 강인성의 향상을 보여주며, 특히 12 wt%에서 강인성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂의 첨가량 및 열처리 온도에 따른 고온에서의 굴곡 탄성을 차이를 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우에는 1100 °C에서 탄화된 복합재료와 2300 °C에서 흑연화된 복합재료가 유사한 기계적 특성을 나타내며, MoSi₂의 첨가량이 증가함에 따라서 탄화시와 흑연화시 모두 굴곡 탄성률은 크게 증가되었으며, 일정량(12 wt%) 이상에서는 거의 변화가 없었다. 그리고 예상했던 바와 같이, 흑연화된 복합재료의 굴곡 탄성률이 탄화된 복합재료의 굴곡 탄성률보다 더 우수하게 나타났다. 이는 MoSi₂가 흑연화에 크게 영향을 미치는 사실과 밀접한 관계가 있으며,¹⁰ 900 °C 이상에서 BDT한 특성에 의해서 수지-섬유간의 계면결합력의 증대와 연관지어 설명할 수 있다.

이러한 수지-섬유간의 계면결합력을 알아보기 위하여, 본 연구에서는 short-beam test를 실행하여 층간 전단 강도를 구하였다. 특히, 앞에서 이야기한

MoSi₂의 특성을 알아보기 위해서 1000 °C의 고온 상태에서 실험을 수행하여 앞의 식 (3)을 이용하여 고온에서의 층간 전단 강도 특성을 알아보았다.

Fig. 5는 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂의 첨가량에 따른 탄화 및 흑연화에 따른 고온에서의 층간 전단 강도를 나타내었다. 탄소/탄소 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 섬유와 수지간의 계면접착력에 큰 영향을 받는 것은 주지의 사실이며,¹⁵ 따라서 층간 전단 강도 역시 굴곡 강도와 유사한 경향을 보여주었다. MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우, 고온에서의 층간 전단 강도는 탄화시 약 1.5 MPa이나 흑연화시에는 약 3.7 MPa로 향상되었으며, MoSi₂의 첨가량이 증가하면서 탄화 혹은 흑연화된 복합재료가 모두 우수한 증가를 보여주었다. 이는 흑연화가 섬유와 수지간의 계면결합력을 향상시켜주는 것으로 사료되며,¹⁰ 또한 MoSi₂가 고온에서의 BDT 특성과 함께 흑연화의 향상을 가져다주는 결과로 해석된다. 그러나 본 ILSS 결과에서도 마찬가지로 탄화시나 흑연화시 모두 MoSi₂의 첨가량이 일정량(12 wt%) 이상 증가하게 되면 고온에서의 층간 전단 강도는 거의 일정한 값을 유지하는데, 이는 MoSi₂의 고온에서의 BDT 특성과 흑연화와 함께 MoSi₂의 과다첨가가 섬유와 수지간의 직접적인 결합을 방해함과 동시에 섬유와 수지간 미세기공을 발달시킴에 따라 더 이상의 층간 전단 강도의 증진을 도모할 수 없음으로 사료된다.

Fig. 6은 MoSi₂의 첨가량에 따른 열처리 온도 2300 °C에서 단일 공정으로 제조한 복합재료의 밀도를

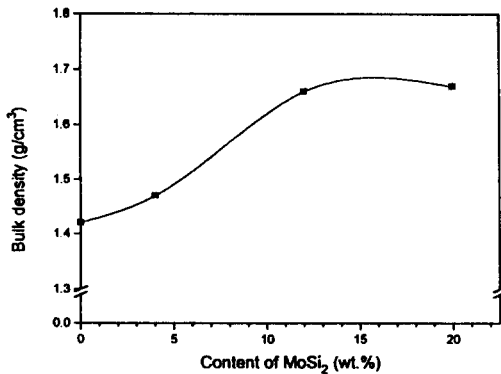


Figure 6. Bulk density of the C/C composites as content of MoSi₂ after 2300 °C heat-treatment.

나타내었다. MoSi₂를 첨가하지 않았을 경우에는 재합침·재탄화 공정을 거치지 않음으로 인하여 약 1.4 g/

cm³정도의 낮은 수치를 나타내지만, MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 밀도는 점차적으로 증가하여 첨가량이 12 wt% 이상에서는 약 1.65 g/cm³ 정도를 나타내는데, 이는 앞에서 기술한 기계적 물성과도 높은 상관관계가 있음을 시사해 준다고 볼 수 있겠다.

본 연구에서 MoSi₂를 첨가함으로써 고온에서도 강인성과 충간 전단 강도를 동시에 확보할 수 있는 우수한 결과를 보여주었다. 본 실험에서 사용된 MoSi₂의 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료에서의 기계적 특성은 주사전자 현미경을 통한 미세구조 관찰을 통해서 더욱 자세하게 조사할 수 있었다.

탄소/탄소 복합재료의 미세구조. Fig. 7에 2300 °C에서 열처리한 흑연화 탄소/탄소 복합재료에서의 MoSi₂ 첨가량에 따른 단면의 변화를 도시하였다. MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 같은 2300 °C 열처리 조건에서도, 매트릭스의 부분적인 흑연화에서 전체적

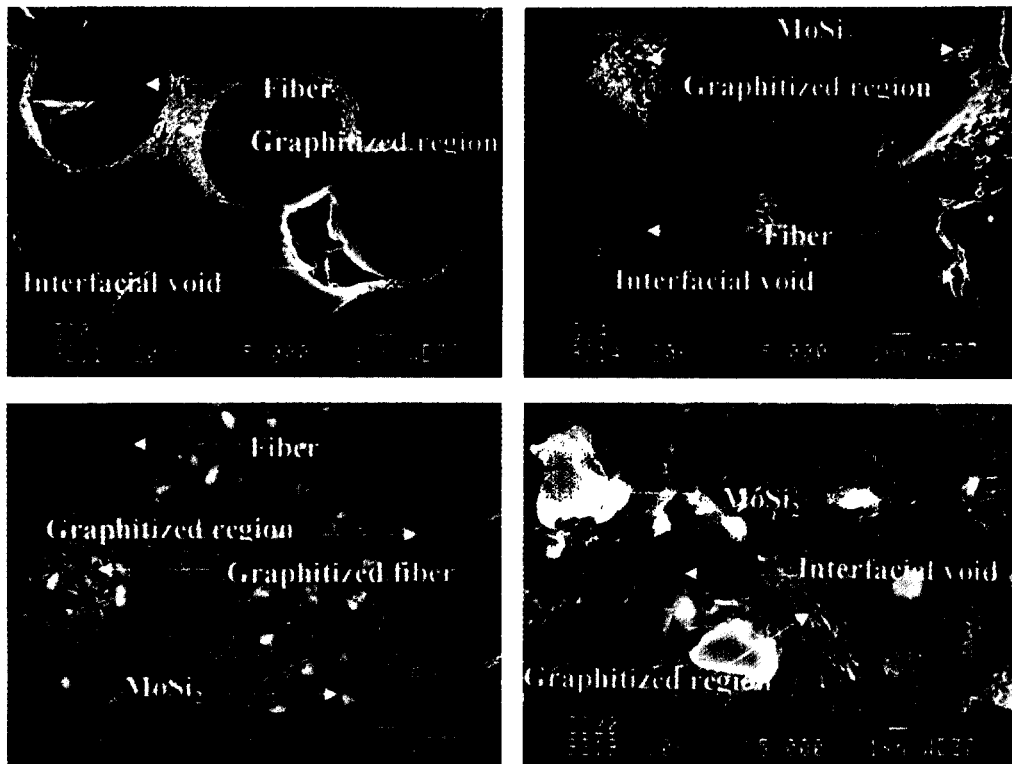


Figure 7. Scanning electron micrographs (SEM) of the C/C composites as content of MoSi₂ after 2300 °C heat-treatment.

인 흑연화를 나타냄으로써 흑연화도가 더욱 향상됨을 볼 수 있으며, 특히 12 wt% 이상에서는 탄소 섬유 자체도 흑연화가 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 수치뿐만 아니라 섬유 자체에서도 흑연화가 진행됨으로써 수지와 섬유간의 계면결합력을 더욱 증진시켜 주어 기계적 특성을 향상시켜 주는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 제조시 발생하는 기공과 크랙은 MoSi₂ 첨가량이 증가하면서 채워주는 역할을 하지만 과량(Fig. 7의 (d))의 첨가는 오히려 섬유와 수지의 계면사이에 또 하나의 interphase를 형성시킴으로써 오히려 계면결합력의 저하를 초래할 수 있음을 시사해준다.

결 론

본 연구를 통하여 단일 공정으로 제조한 탄소/탄소 복합재료의 MoSi₂ 분말을 첨가함으로써 미치는 고온에서의 복합재료의 기계적 특성에 대해서 알아보았으며 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MoSi₂의 900 °C 이상에서 발현되는 BDT 특성에 의해서 상온에서 관찰된 기계적 물성과는 다른 파괴메카니즘을 보임을 굴곡강도와 파괴거동의 결과를 통해서 알 수 있었다.

2. 탄소/탄소 복합재료의 열처리 온도를 2300 °C 까지 처리하여 제조된 복합재료는 흑연화도를 통해서 1100 °C에서 탄화한 복합재료보다 월등히 우수한 고온에서의 기계적 특성을 나타내었다. 또한, MoSi₂의 첨가량이 증가할수록 같은 열처리 온도(2300 °C)에서도 흑연화도는 증가하며, 이는 고온에서의 기계적

특성을 증진시키는 효과를 가져왔다.

3. 흑연화도가 증가되었더라도 과량의 MoSi₂를 첨가하였을 경우에는 기공과 크랙의 증가로 인한 계면결합력을 저하시키는 요인이 발생하여 더 이상의 물성 증진 효과가 없었다.

참 고 문 헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
2. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1988).
3. S. R. Dhakate, R. B. Mathur, and O. P. Bahl, *Carbon*, **35**, 1753 (1997).
4. T. H. Ko, *Polym. Compo.*, **14**, 247 (1993).
5. R. J. Zaldivar, R. W. Kobayashiand, and G. S. Rellick, *Carbon*, **29**, 1145 (1991).
6. H. J. Joo, *High Temp.-High Press.*, **22**, 649 (1990).
7. M. Sakai, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 983 (1991).
8. A. G. Evans, F. W. Zok, and J. Davis, *Compo. Sci. Technol.*, **42**, 3 (1991).
9. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, *Carbon*, **24**, 495 (1986).
10. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, in press.
11. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 226 (1993).
12. B. R. Zhang and F. Marino, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 269 (1996).
13. M. Flanagan, "Polymer Characterization", Blackie, Glasgow, 1993.
14. C. Ahearn and B. Rand, *Carbon*, **34**, 239 (1996).
15. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).