

## 論文

## 압축탄화법을 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조 II. 열처리 시간 및 유황 첨가의 영향

오세민\* · 박양덕\* · 윤병일\*\*

### Fabrication of Carbon/Carbon Composites by Press Carbonization II. Effects of heat-treatment time and sulfur addition

Seh-Min Oh\*, Yang-Duk Park\*, and Byung-Il Yoon\*\*

## ABSTRACT

The effects of heat-treatment time and sulfur addition on the fabrication of carbon/carbon composites by press carbonization using pitch as matrix precursor were studied. When the composites were prepared by heat-treatment of green body at 480°C and successive pressing and carbonization, their bulk densities increased as increasing heat-treatment time as long as pitch is not solidified. The addition of 10wt% sulfur also increased the bulk density at the same heat-treatment time. It was confirmed that such increases in bulk density result from the increased carbonization yield of pitch which is due to its higher degree of polymerization and condensation. Moreover, while the density showed a large decrease during the 2nd carbonization due to an expansion of the composite prepared from pitch only, the density decrease could be diminished by a shrinkage of the composite prepared from sulfur-added pitch.

## 초 록

핏치를 매트릭스 원료로 사용하고 압축탄화법으로 탄소/탄소 복합재를 제조할 때 열처리 시간과 유황의 첨가에 따른 영향을 연구하였다. 탄소섬유 클로스에 핏치를 함침하여 제조한 green body를 480°C에서 열처리한 후 압축 및 탄화하여 복합재를 제조한 경우, 핏치가 고화되지 않는 범위 내에서 열처리 시간의 증가에 따라 복합재의 밀도가 증가하였으며, 동일한 열처리 조건에서는 핏치에 유황을 10wt. % 첨가하였을 때 더 높은 밀도를 얻었다. 이러한 결과는 핏치 중축합도의 증가에 따른 탄화수율의 증가에 기인함을 확인하였다. 또한 2차 고온탄화시 핏치만을 사용한 경우에는 복합재가 팽창하여 밀도가 많이 감소하는 요인이 되었으나, 유황을 첨가한 경우에는 오히려 수축함으로써 밀도의 저하를 줄일 수 있었다.

## 1. 서 론

항공기 마찰재나 로켓 노즐 등의 우주항공용 소

재로서 사용되고 있는 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 매트릭스 탄소를 형성시키는 방법에 따라 탄화수소 기체를 이용한 화학증착법과 열경화성 수지

\* 산업과학기술연구소 환경에너지연구본부

\*\* 국방과학연구소

또는 핏치를 이용한 액상 함침법으로 구분되는데 [1~4], 특히 핏치를 이용한 경우 열전도성이 우수하고 탄화시 수축에 따른 균열 발생이 적은 잇점이 있어[5] 최근에는 이 방법이 많이 응용되고 있다.

탄소/탄소 복합재는 매트릭스 원료의 탄화수율이 높을수록 탄화 후 복합재의 밀도가 높기 때문에 이후의 치밀화 공정을 단축시킬 수 있다. 핏치를 이용한 경우 고밀도의 복합재를 만드는 방법으로는 Autoclave[6~7]나 HIP[8]을 이용한 가압탄화법, 핏치를 개질하여 중합도를 높이는 방법[9], 핏치에 코크스 분말 등의 고탄화수율의 탄소질 입자를 첨가하는 방법[10] 등이 제안되어 있다.

저자들은 Part I[11]에서 고밀도 탄소/탄소 복합재의 제조방법으로서 열처리, 압축, 및 탄화공정으로 구성된 압축탄화법이 유효함을 이론적으로 고찰하고 이를 확인하였다. 특히 열처리 후 유효 압축비 이상으로 압축하여 탄화할 경우 복합재의 밀도  $\rho$ 는

$$\rho = \rho_f V_f + \rho_p^* \frac{y}{y^*} (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (1)$$

와 같이 나타나 압축비에 상관없이 일정한 밀도를 얻을 수 있음을 보였다. 여기서  $\rho_f$ 와  $\rho_p^*$ 는 각각 탄소섬유와 열처리 핏치의 밀도,  $V_f$ 는 탄소섬유의 체적비,  $y^*$ 와  $y$ 는 각각 핏치의 열처리수율과 최종 탄화수율을 나타낸다. 그러나 열처리를 일정한 승온속도로 가열하면서 행할 경우, 500°C 이상의 고온에서는 핏치의 물성이 급격하게 변하기 때문에 최적의 압축온도를 결정하기가 어렵다는 문제점이 있었다. 따라서 본 연구에서는 500°C 이하의 비교적 저온에서 장시간 열처리한 후 압축, 탄화하여 제조하는 방법을 이용하였으며, 열처리 시간에 따른 탄소/탄소 복합재의 밀도변화를 연구하였다. 또한 매트릭스 원료인 핏치의 개질방법으로 제안된 유황첨가법[12~14]을 이용하기 위하여 핏치에 유황을 첨가하여 제조함으로써 이에 따른 영향도 함께 고찰하여 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 원 료

실험에 사용한 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산한 카본 클로스(cloth)로서, 직경이 5.5 $\mu$ m이고 밀도가 1.8g/cm<sup>3</sup>인 PAN계 탄소섬유(모델명: TZ-307) 3000가닥을 8매 주자직 형태로 짠것을 사용하였다.

매트릭스 원료인 핏치는 정우석탄화학(주)에서 생산한 콜타르 핏치를 사용하였는데, 대표적인 물성치를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical properties of coal tar pitch.

Softening point(°C)	111
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.32
C/H	1.62
Fixed Carbon(wt. %)	43.24
Volatile matter(wt. %)	56.67
Quinoline Insol. (wt. %)	8.3
Toluene Insol. (wt. %)	29.1

### 2-2. 핏치의 열처리 특성 분석

핏치 또는 핏치에 유황을 2, 5, 10wt. % 첨가하여 불밀로 8시간 이상 혼합한 핏치-유황 혼합물 분말을 알루미늄 crucible에 넣고 질소분위기하의 가열로를 이용하여 분당 10°C의 승온속도로 가열하여 480°C에서 60~120분간 열처리한 후, 가열 전후의 무게변화를 측정하여 수율을 계산하였으며, 편광현미경 하에서 미세조직을 관찰하였다. 또한 핏치 중의 휘발분이 거의 제거되고 고화(코크스화) 한후의 변화를 보기 위하여, 핏치와 핏치-10% 유황 혼합물을 분당 10°C의 승온속도로 가열하여 600°C에서 60분간 탄화한 후 수율을 측정하였다.

### 2-3. 핏치 프리프레그의 제조

100메쉬 이하의 크기로 분쇄한 핏치분말 또는 10중량%의 유황을 첨가한 핏치 분말을 평량하여 카본 클로스 위에 골고루 살포한 뒤, 가열로를 통하여 연속적으로 통과시켜 핏치를 함침하였다. 이때 핏치만을 사용한 경우에는 가열로를 핏치의 점도가 약 1Pa·s로 내려가는 온도인 210~230°C로 유지하였고, 핏치-유황 혼합물을 사용한 경우에는 200°C 이상이 되면 핏치와 유황의 반응이 일어나기 시작

하므로 이보다 낮은 온도인 160~180°C로 유지하였는데, 이 온도에서의 핏치 점도는 2~5Pa·s로 측정되었다.

## 2-4. Green body의 제조

핏치 프리프레그를 직경 100mm의 원형으로 절단한 뒤, 내경이 100mm인 금속재원통형 몰드에 51장을 적층하여 넣고, 핫프레스에서 210°C까지 가열한 뒤 두께가 25mm가 되도록 조절하여 green body를 제조한 뒤 냉각 후 몰드로부터 분리하였다.

## 2-5. 압축 및 탄화

Green body 시편을 핫프레스의 몰드에 넣고, 질소분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 가열하여 480°C에서 일정 시간 유지한 뒤, 서서히 유압 피스톤을 움직여 시편의 두께가 15mm가 될때까지 압축한 뒤, 다시 600°C까지 승온하여 1시간 유지하여 1차 저온탄화하였으며, 냉각 후 시편을 몰드로부터 분리하였다. 저온탄화가 끝난 시편은 다시 질소분위기에서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 1000°C에서 1시간 유지하여 2차 고온탄화하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 핏치의 열처리 특성

Fig. 1은 유황을 첨가하지 않은 핏치(a)와 유황을 10wt. % 첨가한 핏치(b)를 480°C에서 각각 60, 90, 120분 열처리한 후의 미세조직을 편광현미경으로 관찰한 것이다. 유황을 첨가하지 않은 경우 60분간 열처리 후 등방성 핏치 매트릭스 속에 직경 10 $\mu$ m 내외의 메조페이즈 미소구체가 많이 생겨 났으며, 90분 경과시에는 미소구체의 크기가 20~30 $\mu$ m로 성장하였고 메조페이즈 함량이 50% 이상이 되었다. 이와 같이 메조페이즈 함량이 많음에도 불구하고 미소구체의 크기가 비교적 작은 것은 Table 1에 나타난 바와 같이 핏치 중 포함된 1차 QI가 미소구체의 합체 및 성장을 저해하기 때문이라고 생각

된다. 그러나 120분 경과시에는 전면 이방성 핏치로 전환하였는데 역시 1차 QI로 인하여 메조페이즈 domain이 크게 발달하지는 않았다. 한편 유황을 10wt. % 첨가한 경우에는 60분 후 이미 80% 이상이 메조페이즈 핏치로 전환하였고, flow domain 조직과 모자이크 조직이 혼재하고 있으나, 90분 경과시에는 대부분이 모자이크 조직의 메조페이즈 핏치로 전환하였다. 이와 같이 유황을 첨가하였을 때 메조페이즈 핏치로 빨리 전환하는 이유는 유황이 핏치 성분의 탈수소화를 통한 중축합반응을 촉진하여 핏치의 평균분자량이 빨리 증가하기 때문이며[12], 메조페이즈상의 조직이 미세한 모자이크 조직을 갖는 이유는 유황첨가에 따라 핏치의 연화점 및 점도의 상승에 따라[12] 메조페이즈상의 조직 발달이 저해되기 때문이라고 생각된다. 그런데 첨가된 유황이 핏치의 탄화과정에 영향을 주기는 하지만, 탄화 또는 흑연화 후에는 대부분 제거되므로 복합재의 제조후까지 잔류하여 복합재의 물성에 직접적인 영향을 주지는 않을 것으로 생각된다.

Table 2는 핏치 및 핏치-유황 혼합물의 열처리 및 600°C 탄화 후의 수율을 보여준다. 열처리 시간에 따라 수율이 약간씩 감소하고 있으며, 유황을 첨가함에 따라 열처리 수율과 탄화수율 모두 증가함을 알 수 있다.

Table 2. Yields of pitch during heat treatment or carbonization.

Heat treatment or carbonization condition		Yield(wt. %)	
Temperature (°C)	Time (min)	pitch	pitch + 10% S
480	60	71.3	78.8
480	90	70.9	77.0
480	120	69.2	75.2
600	60	54.3	62.3

## 3-2. 탄소/탄소 복합재의 제조

Fig. 2는 매트릭스 원료로서 핏치만을 사용한 경우와 핏치에 10wt. %의 유황을 첨가한 경우 각각에 대하여 480°C에서의 열처리 시간에 따라 1차 탄화 후와 2차 탄화 후의 탄소/탄소 복합재의 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간에 따라 밀도가

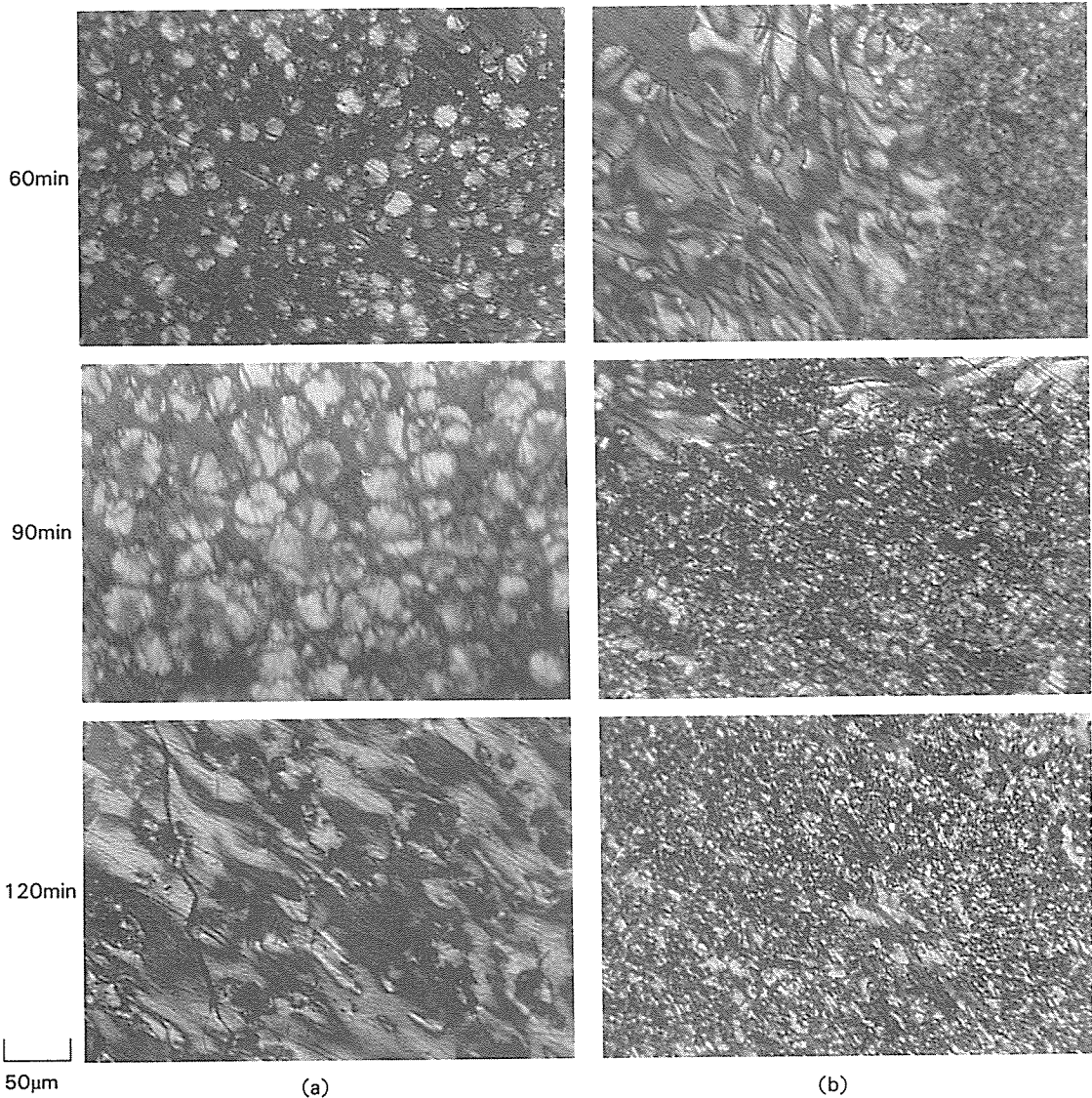


Fig. 1. Optical micrographs of pitch without sulfur(a) and with 10wt.% sulfur(b) heat-treated at 480°C for 60, 90, and 120min(under polarized light).

계속 증가하는 경향을 나타내고 있으나, 유황을 첨가하지 않은 경우에 열처리시간이 150분 이상이 되면 매트릭스가 고화되어 압축이 잘 되지 않았으며, 유황을 첨가한 경우에는 120분 이상에서 같은 현상이 일어났다. 동일한 열처리 조건하에서 유황을 첨가한 경우 더 높은 밀도를 나타내고 있으며, 600°C에서 1차 탄화한 복합재를 1000°C에서 2차로 탄화

하였을 때는 밀도가 약간씩 감소하였는데, 열처리시간이 긴 시편일수록 밀도의 감소폭이 적었으며, 유황을 첨가하여 제조한 시편의 밀도가 적게 감소하였고 120분간 열처리한 시편은 오히려 밀도가 약간 증가하였다.

압축탄화법에 의해 제조된 탄소/탄소 복합재의 밀도를 나타내는 식(1)은 열처리 및 압축 후 직접

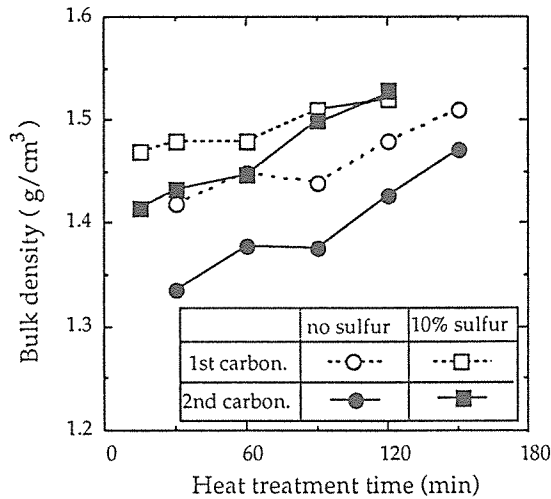


Fig. 2. Variation of bulk densities of C/C composites as a function of heat treatment time.

고온탄화하여 제조하는 경우에 대해 유도된 식인데, 본 연구에서는 압축 후 600°C에서 1차 탄화한 후 다시 1000°C에서 2차 탄화하는 공정을 사용하였으므로, 1차 탄화시까지의 매트릭스 핏치의 탄화수율을  $y_1$ 이라고 하면 탄소/탄소 복합재의 1차 탄화체 밀도  $\rho_1$ 은

$$\rho_1 = \rho_f V_f + \rho_p^* \frac{y_1}{y^*} (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (2)$$

와 같이 얻어지며, 2차 탄화 후의 밀도  $\rho$ 는 다음과 같이 나타난다.

$$\rho = \rho_f V_f + \rho_p^* \frac{y_1}{y^*} \frac{y}{y_1} (1 - V_f) \quad \dots\dots\dots (3)$$

앞에서 보여준 Table 2에서 480°C에서의 열처리 수율은  $y^*$ , 600°C에서의 탄화 수율은  $y_1$ 에 해당하므로, 이로부터 각 열처리 시간에 따른  $y_1/y^*$  값을 구하면 Fig. 3과 같이 열처리 시간이 증가할수록  $y_1/y^*$  즉 압축 후 1차 탄화하는 동안의 매트릭스 핏치의 탄화수율이 증가하며 유황을 첨가한 경우에 더 높은 값을 보여준다. Fig. 2에서 나타나 1차 탄화체의 밀도를  $y_1/y^*$ 에 대하여 직접 plot하면 Fig. 4와 같이 서로 비례하는 관계를 보여주어서 식(2)와 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 5는 1차 탄화체와 2차 탄화체의 무게 차이로부터 계산하여 구한 매트릭스의 수율을 열처리

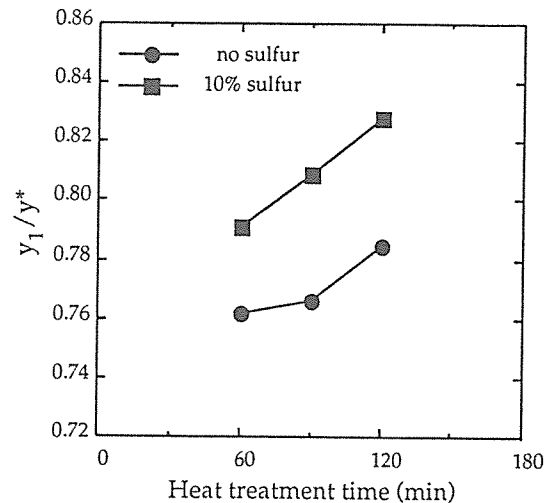


Fig. 3. Variations of matrix yields during 1st carbonization as a function of heat treatment time.

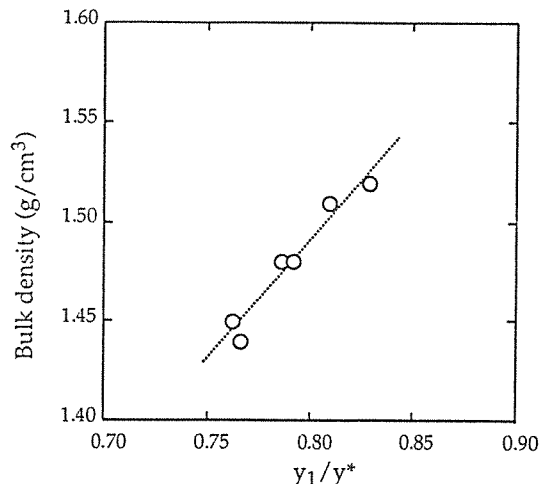


Fig. 4. Plot of bulk densities of C/C composites against  $y_1/y^*$ .

시간에 대하여 나타낸 것인데, 이는 식(3)의  $y/y_1$  값에 해당한다. 열처리 시간이 길수록 2차 탄화시의 매트릭스의 수율이 증가하는 경향을 보이고 있으며, 유황을 첨가한 경우에 더 높은 수율을 나타내었다.

Fig. 6은 2차 탄화 전후의 복합재의 두께 변화를 보여주는데, 유황을 첨가하지 않은 시편은 약간 팽창하는 경향을 보이고 있으나 열처리시간이 증가할수록 팽창율이 감소하여 120분 이상에서는 두께변화가 거의 없었다. 그러나 유황을 첨가한 시

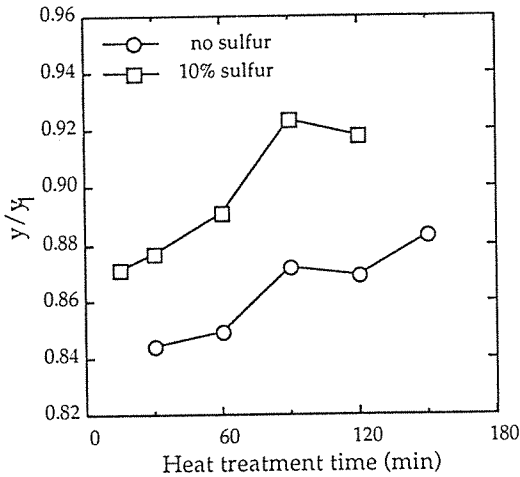


Fig. 5. Variations of matrix yields during 2nd carbonizations as a function of heat treatment time.

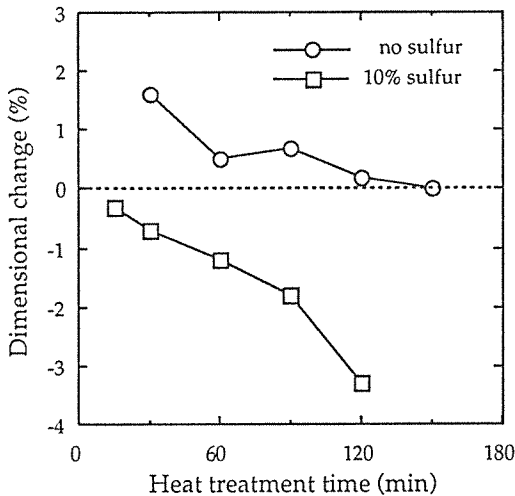


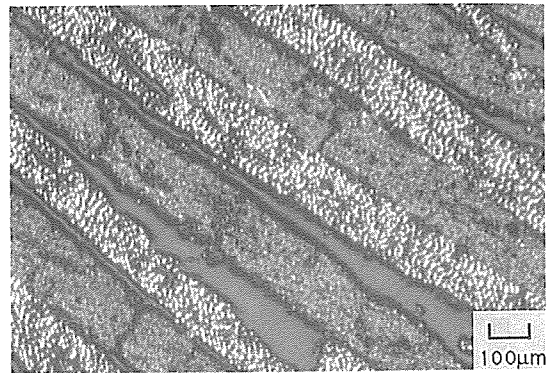
Fig. 6. Variations of dimensions of C/C composites during 2nd carbonization as a function of heat treatment time.

편은 본 실험조건에서 모두 수축하였는데, 열처리 시간이 증가할수록 수축율이 증가하여 120분 열처리한 시편은 수축율이 3.3%로 매우 큰 값을 나타내었다.

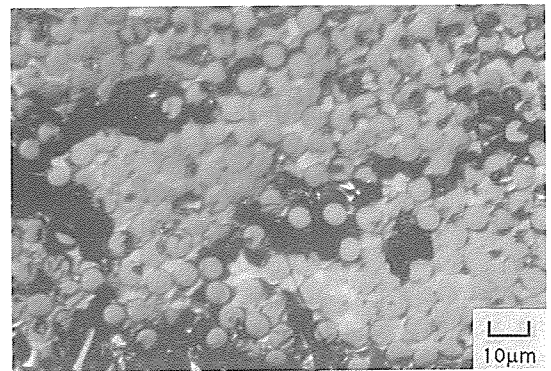
따라서 식(3)을 고려할 때, Fig. 2에서 본 바와 같이 열처리 시간이 증가할수록 또는 유황을 첨가한 경우에 2차 탄화시의 밀도 감소폭이 작아지는 이유는 2차 탄화시의 매트릭스 핏치의 수율( $y/y_1$ )이

증가하고 복합재 체적의 수축율의 증가(또는 팽창율의 감소)로 인한 탄소섬유 체적비( $V_f$ )의 증가에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 7과 8은 각각 매트릭스 원료로서 핏치 및 핏치-유황 혼합물을 사용하여 480°C에서 120분간 열처리후 압축하고 1차 및 2차 탄화를 거쳐 제조된 탄소/탄소 복합재의 미세조직을 보여준다. 핏치만을 사용한 경우에는 탄소섬유 필라멘트 사이의 미세한 공간에는 매트릭스가 채워져 있으나 클로스 층간 또는 섬유 다발간의 큰 공간에는 매트릭스가 적어 기공이 많이 형성된데 반하여, 유황을 첨가한 경우에는 매트릭스 탄화수율의 증가에 따라 비교적 큰 공간에도 매트릭스 탄소가 많이 잔류하여 기공율을 줄여주고 있으며, 또한 이로 인하여 탄소섬유

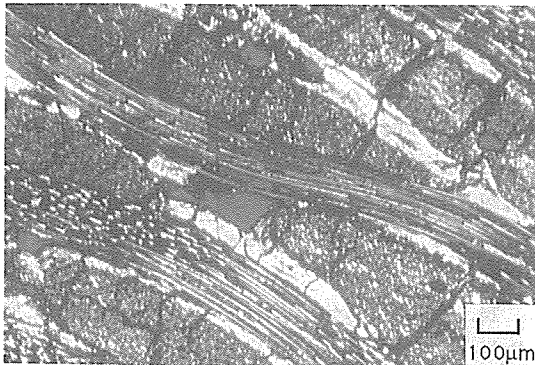


(a)

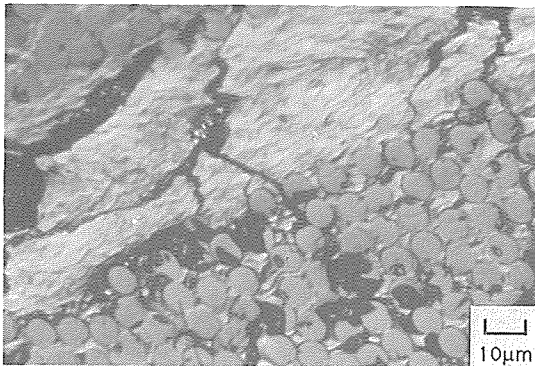


(b)

Fig. 7. Optical micrographs of C/C composites fabricated using pitch without sulfur as a matrix precursor(heat-treatment time at 480°C : 120min).



(a)



(b)

Fig. 8. Optical micrographs of C/C composites fabricated using pitch with 10wt. % sulfur as a matrix precursor (heat-treatment time at 4 80°C : 120min).

클로스 층간의 접착력을 증가시켜 2차 탄화시에도 팽창하지 않고 오히려 매트릭스의 수축과 함께 전체 복합재의 수축을 야기시켜 밀도의 감소를 줄여주었다고 생각된다.

## 5. 결 론

핏치를 매트릭스 원료로 사용하고 열처리, 압축, 탄화를 거치는 압축탄화법을 이용하여 탄소/탄소 복합재를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 핏치를 함침한 green body의 열처리 시간이 증가할수록 복합재의 밀도가 증가하였으나, 열처리 시간이 지나치면 핏치가 고화되어 압축이 불가능하였다.

2) 핏치에 유황을 첨가한 경우 동일한 열처리 시간에서도 증축합 반응속도가 커서 메조페이즈 핏치로의 전환이 빨라짐으로써 매트릭스의 탄화수율이 증가하고, 따라서 복합재의 밀도가 증가하였다.

3) 매트릭스 원료로서 핏치만을 사용한 경우에는 2차 탄화시 복합재가 팽창하여 밀도가 감소폭이 컸으나, 유황을 첨가한 경우에는 수축함으로써 밀도의 저하를 줄일 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. J.D. Buckley, "Carbon-Carbon, An Overview", *Ceram. Bull.*, Vol. 67, 1988, pp. 364-368.
2. E. Fitzer, "The Future of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol. 25, 1987, pp. 163-190.
3. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, 1st Ed., Chapman & Hall, London, 1993.
4. W. Hüttner, "Potential of Carbon/Carbon Composites As Structural Materials" in *Carbon Fibers Filaments and Composites*, J.L. Figueiredo Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
5. I. Ogawa, M. Sakai, and M. Inagaki, "Texture and Graphitizability of Carbons Made from Pitch and Phenolic Resin Mixtures", *J. Mater. Sci.*, Vol. 20, 1985, pp. 17-22.
6. F. Dillon, K.M. Thomas, and H. Marsh, "The Influence of Matrix Microstructure on the Mechanical Properties of CFRC Composites", *Carbon*, Vol. 31, 1993, pp. 1337-1348.
7. M. Inagaki, M. Washiyama, K. Kobayashi, and M. Sakai, "Preparation of Carbon Fiber/Carbon Composites by Pressure Carbonization-Matrix from Pitch-Thermosetting Resin Mixtures", *Tanso(Japan)*, No. 141, 1990, pp. 17-22.
8. H. Weiss Haus, S. Kenig, and A. Siegmann, "Effect of Materials and Processing on the Mechanical Properties of C/C Composites", *Carbon*, Vol. 29, 1991, pp. 1203-1220.

9. K.J. Hüttinger, "Theoretical and Practical Aspects of Liquid-Phase Pyrolysis as Basis of the Carbon Matrix of CFRC", in *Carbon Fibers Filaments and Composites*, J.L. Figueiredo Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, pp. 301-325

10. K. Sudani, Y. Sugimoto, and Y. Sunami, *Tetsu to Hagane*(Japan), Vol.75, 1989, pp.1426-1433

11. 오세민, 박양덕, 윤병일, "압축탄화법을 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조-I. 압축비 및 압축온도의 영향", 한국복합재료학회지, Vol.7, 1994, pp.41-48.

12. 오세민, 박양덕, 윤병일, "탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료용 핏치의 개질", 한국복합재료학회지, Vol.7, 1994, pp.1-10

13. E. Fitzer, W. Hüttinger, and L. Manocha, "Influence of Process Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites with Pitch as Matrix Precursor", *Carbon*, Vol.18, 1980, pp.291-295.

14. R.K. Aggarwal, G. Bhatia, and O.P. Bahl, "Development of Performing Pitch for Carbon-Carbon Composites from Coal-Based Precursors", *J. Mater. Sci.*, Vol.25, 1990, pp.4604-4606.

---