

論文

콜타르 핏치를 이용한 탄소/탄소 복합재의 치밀화

오세민* · 박양덕* · 윤병일**

Densification of Carbon/Carbon Composites Using Coal Tar Pitch

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

ABSTRACT

In the densification process of carbon/carbon composites using coal tar pitch as impregnant, the effects of process variables of impregnation and carbonization on the densification efficiency were studied. The densification efficiency increased by graphitization and pressurized carbonization due to increased impregnation efficiency and carbonization yield respectively. The application of modified isotropic pitch or mesophase pitch with higher softening points decreased impregnation efficiency but increased carbonization yield, resulting in the same densification efficiency with that of isotropic pitch. The microstructures of composites after densification showed that most of small pores were filled with matrix carbon while large pores of a few ten μm were still left. The matrix showed the anisotropy with mosaic texture under polarized light.

초 록

콜타르 핏치를 함침제로 사용한 2D 탄소/탄소 복합재의 치밀화 공정에 있어서, 함침 및 탄화시의 각 공정변수가 치밀화 효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 핏치의 함침 전후 단계에 각각 흑연화 및 가압탄화처리를 함으로써 치밀화 효율을 높일 수 있었으며, 이는 각각 함침효율과 탄화수율이 증가한데 기인한다. 함침제로서 연화점을 높인 등방성 개질핏치와 메조페이즈 핏치를 사용하였을 때 등방성 핏치를 사용한 경우에 비하여 함침효율은 낮았으나 탄화수율이 증가함으로써 전체적인 치밀화 효율은 비슷하였다. 치밀화 후의 미세구조를 관찰한 결과 작은 기공은 대부분 매트릭스 탄소로 채워졌지만 수십 μm 이상의 큰 기공은 그대로 잔류하였으며, 매트릭스의 조직은 mosaic 조직을 가진 이방성을 나타내었다.

1. 서 론

최근 탄소/탄소(Carbon/Carbon, C/C) 복합재의 제조방법으로서 핏치를 이용한 액상함침법이 많이 이용되고 있다[1~9]. 핏치는 탄화시 저분자량의 휘발성분의 이탈에 따라 탄화수율이 제한되고 탄

소로 전환될 때 밀도가 증가하여 부피가 수축함으로써, 매트릭스 원료로 사용될 경우 탄화 후 복합재 내에 기공을 남기게 된다[8]. 따라서 고밀도의 C/C 복합재를 제조하기 위하여는 치밀화, 즉 핏치의 C/C함침과 탄화를 여러번 반복해 주어야 하며, 이 과정이 제조시간과 비용의 많은 부분을 차지하게

* 산업과학기술연구소

** 국방과학연구소

된다.

이러한 문제를 해결하기 위해서는 C/C 복합재 1차 탄화체의 밀도를 높이는 제조방법을 개발하고 치밀화 공정을 최적화 하는 것이 필수적이다. 전자에 있어서는 주로 등방성의 원료핏치를 탄화수율이 높은 이방성 액정핏치로 전환시켜 매트릭스 원료로 사용하는 방법이 많이 연구되고 있는데[3, 7, 8], 이방성 액정핏치는 점도가 높아 함침이 어렵다는 문제가 남아 있다. 한편 핏치를 이용한 치밀화 공정에 대해서는 아직 연구가 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 콜타르 핏치를 함침제로 사용한 2D 탄소/탄소 복합재의 치밀화 공정에 있어서, 함침 및 탄화시의 각 공정변수가 치밀화효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 특히 흑연화 및 가압 탄화의 유무, 함침제의 종류, 시편의 초기밀도 및 크기에 따른 복합재의 밀도변화를 비교 고찰하고, 치밀화 후의 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편

치밀화 실험에 사용한 시편, 즉 C/C Preform은 콜타르 핏치를 함침한 PAN계 탄소섬유(태광산업, TZ-307) 클로스(8매 주자직)를 적층하여 단순탄화법 또는 압축탄화법으로 제조한 2차원(2D) C/C 복합재 탄화체[10, 11]로서, 단순탄화법으로 제조한 것은 밀도가 약 1.3 g/cm^3 인 저밀도 시편이고 압축탄화법으로 제조한 것은 밀도가 1.4 g/cm^3 이상인 고밀도 시편이다. 또한 시편의 크기는 $20 \times 50 \times 15(\text{t})\text{mm}$ 인 소형시편과 $80\phi \times 15(\text{t})\text{mm}$ 인 대형시편 2가지를 사용하였으며, 시편의 탄소섬유 체적비는 52~62%이었다.

2-2. 치밀화

Fig. 1은 C/C 복합재의 치밀화 공정을 나타내는 데, 각 단위공정의 영향을 알아보기 위하여 시편에 따라 공정 중 일부를 생략하여 치밀화를 진행하였

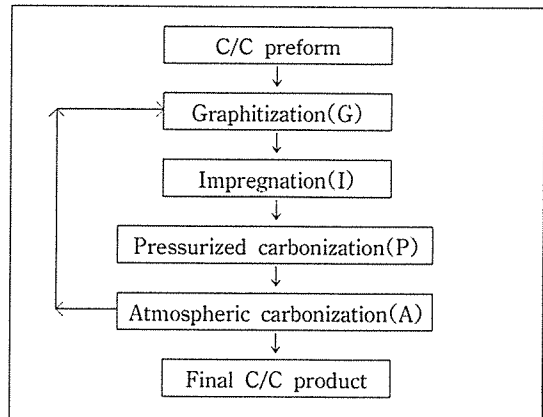


Fig. 1. Densification process of C/C composites.

으며, 3~5회 반복하였다.

핏치의 함침 (I)은 Fig. 2와 같은 함침장치를 이용하였으며, 함침제로는 Table 1에 나타난 바와 같이 등방성 핏치(J), 등방성 개질핏치(S), 메조페이즈 핏치(M)의 3가지 핏치를 사용하였는데 핏치 S는 핏치 J에 유황을 5wt. % 첨가하여 270°C 에서 1시간 교반 열처리하여 제조하였으며, 핏치 M은 핏치 J를 450°C 에서 2시간 교반 열처리하여 제조한

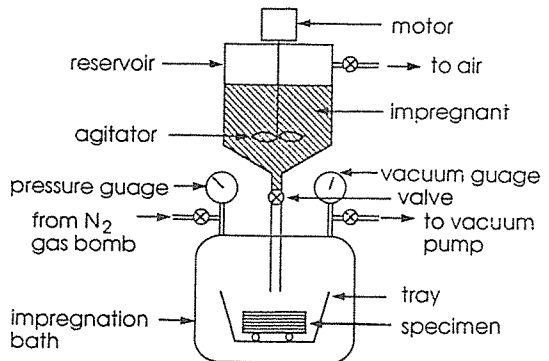


Fig. 2. schematic diagram of impregnation equipment.

Table 1. Properties of pitch impregnants.

Pitch	Softening Point($^\circ\text{C}$)	Anisotropic Content(%)	Density (g/cm^3)	Carbonization yield(%)	
				Route A	Route P+A
J	111	0	1.32	50	59
S	180	0	1.34	—	74
M	215	40	1.37	—	79

것으로서 편광현미경 하에서 광학적으로 이방성을 나타내는 핏치의 함량이 약 40%이었다. 또한 탄화수율은 각 핏치만을 탄화하여 측정된 값이다.

우선 시편을 함침조에 넣고 가열하면서 진공펌프를 이용하여 10 Torr 이하의 감압으로 2시간 이상 유지함과 동시에 함침재 핏치를 가열하여 용융시킨 후, 밸브를 열어 함침조로 핏치를 유입시켜 시편에 함침하였다. 함침 후에는 함침조를 5 kgf/cm²의 가압상태로 유지하면서 냉각하였다.

함침시의 각 함침재의 가열은 용융온도를 고려하여 핏치 J는 230°C, 핏치 S는 270°C, 핏치 M은 350°C로 하였으며, 함침조의 가열온도는 함침재에 따라 각각 250°C, 290°C, 380°C로 유지하였다.

가압탄화(P)는 100 kgf/m²의 압력하에서 3°C/min의 승온속도로 가열하여 500°C에서 2시간 열처리하였으며, 상압탄화(A)는 상압의 질소분위기 하에서 5°C/min의 승온속도로 가열하여 1200°C에서 1시간 열처리하였다. 또한 흑연화(G)는 헬륨가스 분위기하에서 약 2500°C의 온도에서 1시간 열처리하였다.

Table 2. Densification conditions of C/C composites.

Specimen	Density(g/cm ²)	Impregnant	Densification Process
a	1.30	J	I-A
b	1.30	J	I-P-A
c	1.29	J	G-I-P-A
d	1.43	J	G-I-P-A
e	1.48	S	G-I-P-A
f	1.48	M	G-I-P-A

본 연구에서는 복합재의 초기밀도 및 크기, 함침재의 종류, 가압탄화 및 흑연화처리의 유무 등에 따른 복합재의 밀도변화를 측정하고자 하였다. Table 2는 각 시편의 초기밀도와 치밀화시 사용한 함침재의 종류 및 적용된 치밀화 공정을 나타낸다.

치밀화 공정을 진행하면서 각 단위공정이 끝난 후 복합재의 부피와 무게를 측정하여 밀도를 계산하였으며, 치밀화 후 단면조직을 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 동일한 함침재(핏치 J)를 사용하였으나 치밀화 공정이 서로 다른 저밀도의 소형시편 a, b, c의 밀도변화를 비교한 것이다. 첫번째 치밀화 cycle에 있어서 각 단위 공정별 밀도변화를 나타낸 Fig. 3(a)를 보면, 흑연화처리에 의해 밀도가 약간

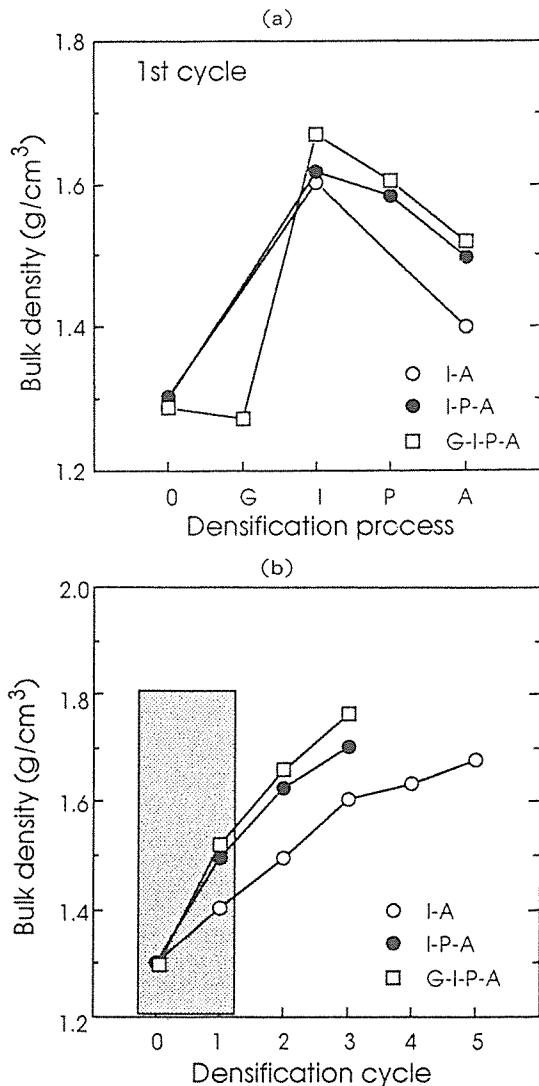


Fig. 3. Effect of densification process on the densification of C/C composites (a) in the 1st cycle and (b) through the cycles (impregnant:isotropic pitch).

감소하였으나 함침 후의 밀도는 흑연화처리를 하지 않은 시편에 비하여 더 증가하였음을 알 수 있다. 이는 흑연화에 의하여 일부의 폐기공이 개기공으로 바뀔으로서 핏치의 함침효율이 증가하는 것으로 알려져 있다[1]. 또한 가압탄화 후 상압탄화를 행한 시편이 직접 상압탄화를 한 시편에 비하여 탄화시 밀도의 감소폭이 적었다. 이는 Table 1에서 핏치 J의 탄화수율이 상압탄화만 하였을 때는 50%이지만 가압탄화 후 상압탄화하였을 때는 59%로 증가한데 기인한다. 이러한 결과들로 인하여 초기의 밀도는 거의 같았으나 1회의 치밀화 cycle후에는 흑연화와 가압탄화처리를 거친 시편 c가 가장 밀도가 많이 상승하였으며, 함침후 바로 상압탄화한 시편 a가 밀도 증가폭이 가장 적었다. Fig.3(b)에서 3~5회의 치밀화 cycle을 거치는 동안의 각 cycle당 밀도변화를 나타내고 있는데, 흑연화, 가압탄화, 상압탄화처리를 매 cycle 행한 시편 c는 3회 반복 후 1.76g/cm^3 , 가압탄화 및 상압탄화처리를 한 시편 b는 1.70g/cm^3 인데 반하여, 상압탄화처리만을 한 시편 a는 5회 반복 후에도 1.68g/cm^3 으로 나타나 밀도의 증가속도가 가장 낮음을 알 수 있다.

Fig.4는 치밀화 공정은 같으나 초기밀도가 서로 다른 시편 c와 d의 밀도변화를 비교하여 보여준다.

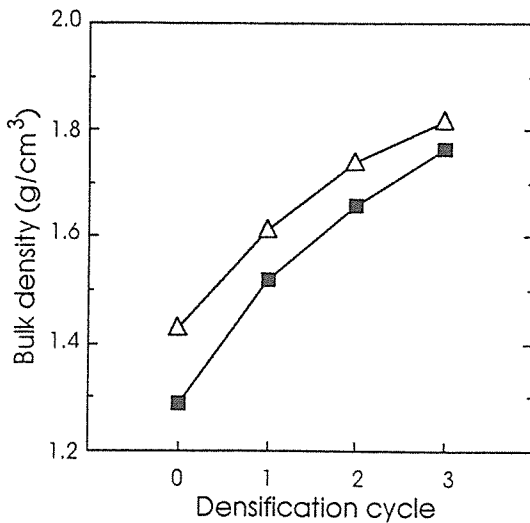


Fig. 4. Effect of initial density on the densification of C/C composites (process: G-I-P-A, impregnant:isotropic pitch)

치밀화 횟수가 거듭됨에 따라 두 시편의 밀도차이가 약간씩 줄어들고 있기는 하지만, 3회 반복한 후의 밀도가 각각 1.76g/cm^3 과 1.82g/cm^3 로서 초기밀도가 높은 것이 치밀화공정을 단축시켜 줄 수 있음을 알 수 있다. 따라서 C/C 복합재의 1차 탄화체를 만들 때 단순탄화법으로 제조하기 보다는 압축탄화법 등 고밀도를 얻을 수 있는 방법을 선택하는 것이 이후의 치밀화 공정을 단축시켜 주는데 효과적이라고 생각된다.

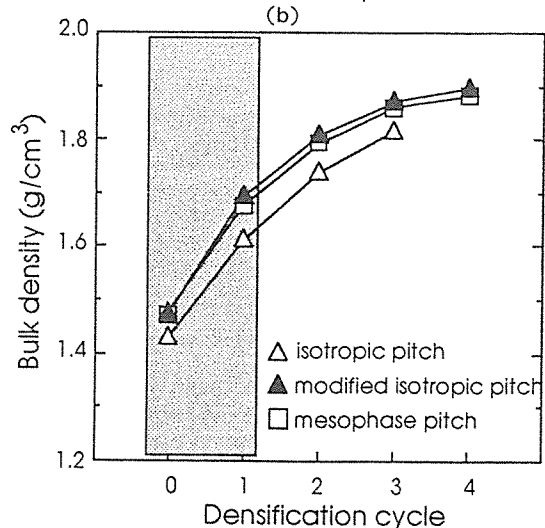
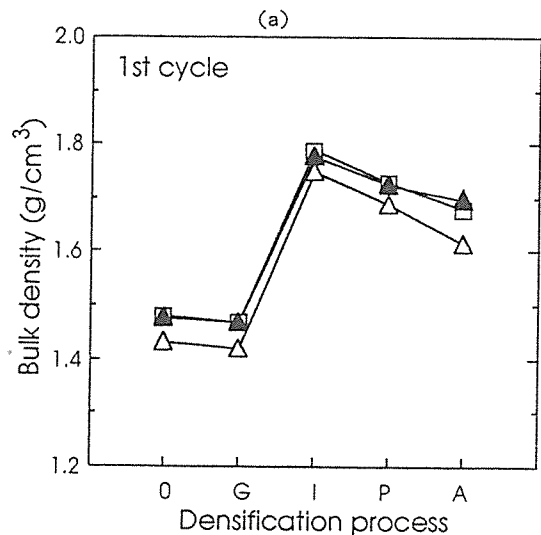


Fig. 5. Effect of impregnant on the densification of C/C composites (a) in the 1st cycle and (b) through the cycles (process: G-I-P-A).

Fig. 5는 치밀화 공정은 같으나 함침재의 종류가 서로 다른 시편 d, e, f의 밀도변화를 보여준다. 첫번째 치밀화 cycle에 있어서 각 단위공정별 밀도변화를 나타낸 Fig. 5(a)를 보면, 흑연화처리에 따른 밀도의 감소폭은 거의 같으나, 함침처리 후의 밀도 증가폭은 등방성 핏치 J에 비하여 등방성 개질핏치 S와 메조페이즈 핏치 M을 사용한 경우 약간 감소한 것으로 나타났다. 이는 핏치 S와 M이 상대적으로 연화점이 높기 때문에 용융점도도 높아져서[12] 함침효율이 약간 감소한 것으로 생각된다. 그러나 Table 1에 나타난 바와 같이 핏치 S와 M의 경우 탄화수율이 더 높기 때문에, 탄화에 따른 밀도의 감소폭은 핏치 J의 경우에 비하여 더 적었다. 따라서 1회의 치밀화 공정이 끝난 후의 밀도증가는 핏치의 종류에 상관없이 비슷한 것을 알 수 있으며, Fig. 5(b)에서 4~5회 치밀화를 반복하는 동안의 밀도의 변화경향이 세 종류의 함침재 핏치 모두 거의 동일한 결과를 나타내었다. 이는 최종 C/C 복합재의 각종 특성을 고려할 때, 치밀화 효율에 영향을 주지 않으면서도 함침재 핏치를 선택 또는 개질하여 복합재의 특성을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여준다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 각각 함침재로 등방성 핏치 J, 등방성 개질핏치 S, 메조페이즈 핏치 M을 사용하여 치밀화한 C/C 복합재의 단면조직을 광학현미경으로 관찰한 사진을 보여준다. 기공의 크기나 분포 등은 각 시편마다 부위에 따라서 편차가 많기 때문에 서로 비교하기 어려우나, 공통적으로 탄소섬유 filament 사이와 fabric 층간 등 틈새 크기가 작은 부위에는 매트릭스가 거의 다 채워져 있는 반면에, 탄소섬유가 존재하지 않아 비교적 큰 공간을 형성하고 있는 부위에는 그대로 기공으로 잔류하고 있는 곳이 많이 발견된다. 이는 작은 공간에는 모세관 현상에 의하여 함침재 핏치가 쉽게 침투하는 데 반하여, 큰 공간에는 핏치가 함침되었다고 하더라도 탄화과정에서 쉽게 유출되기 때문이라고 생각된다. 따라서 핏치를 이용한 치밀화처리 후의 C/C 복합재의 기공율은 대부분 수십 μm 이상의 기공에 기인한다고 볼 수 있으며, 이들 기공은 수차례에 걸친 치밀화 처리를 반복하였음에도 불구하고 그대로 잔류하고

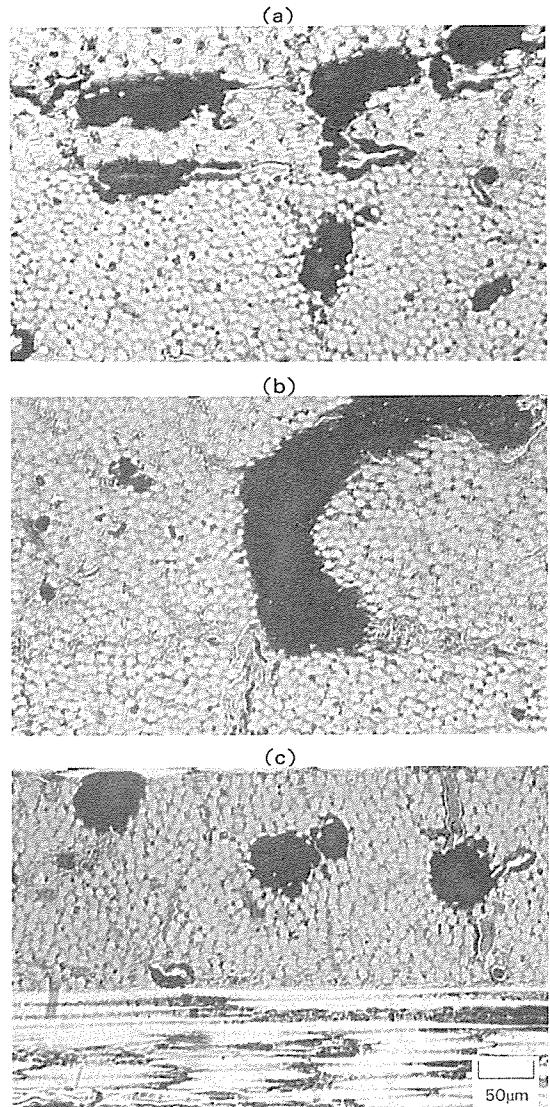


Fig. 6. Optical micrographs of C/C composites densified with (a) isotropic pitch J, (b) modified isotropic pitch S, and (c) mesophase pitch M (Process: G-I-P-A).

있는 것으로 보이기 때문에 치밀화를 더 수행하더라도 쉽게 채워지지는 않을 것으로 예측된다. 따라서 C/C 복합재 1차 탄화체를 제조할 때 가능한 대형의 결함부위를 제거할 수 있는 방법을 선택하는 것이 치밀화 공정을 단축시켜 줄 수 있다고 판단된다.

각 시편의 단면조직을 좀 더 확대하여 편광하에서 관찰한 사진을 Fig. 7에 나타내었는데, 핏치 J와 M을 사용한 경우에는 매트릭스의 미세조직이 coarse mosaic의 이방성 조직이 형성되었다. 이는 핏치 S가 유황을 첨가하여 개질하였기때문에, 유황에 의한 핏치분자의 탈수소화 및 가교반응의 유도로 인하여

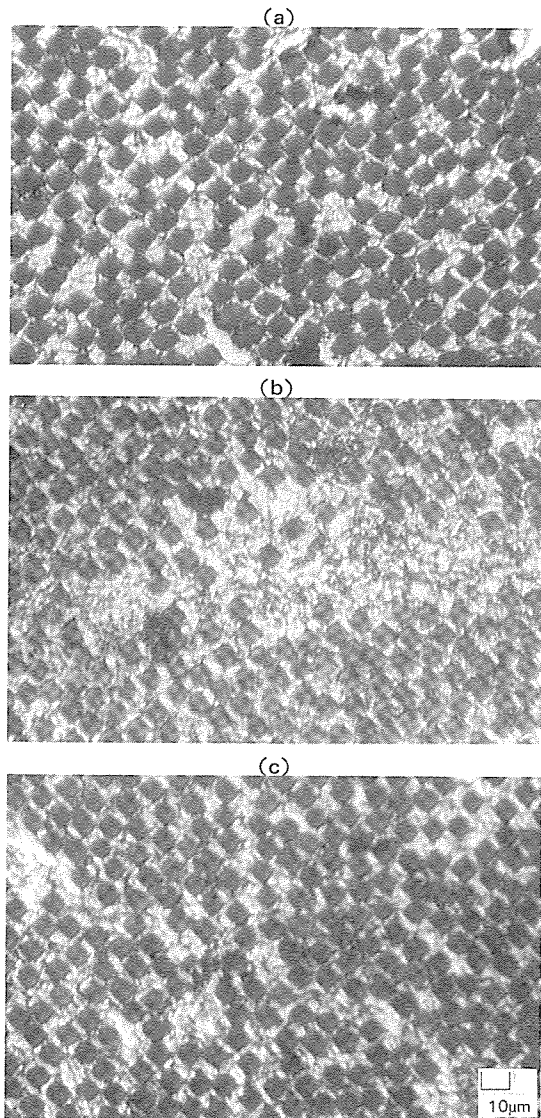


Fig. 7. Optical micrographs of C/C composites densified with (a) isotropic pitch J, (b) modified isotropic pitch S, and (c) mesophase pitch M observed under polarized light (Process: G-I-P-A).

넓은 이방성 조직의 발달이 저해되었기 때문이다 [13].

Fig. 8은 치밀화 공정에 있어서 시편 크기의 영향을 보여준다. 함침재로서 등방성 개질 핏치 S를 사용한 경우(Fig. 8(a))와 메조페이즈 핏치 M을 사용한 경우(Fig. 8(b)) 모두 대형시편이 소형시편에 비하여 밀도증가 속도가 느림을 알 수 있다. 대형시편과 소형시편은 서로 넓이는 다르지만 두께가

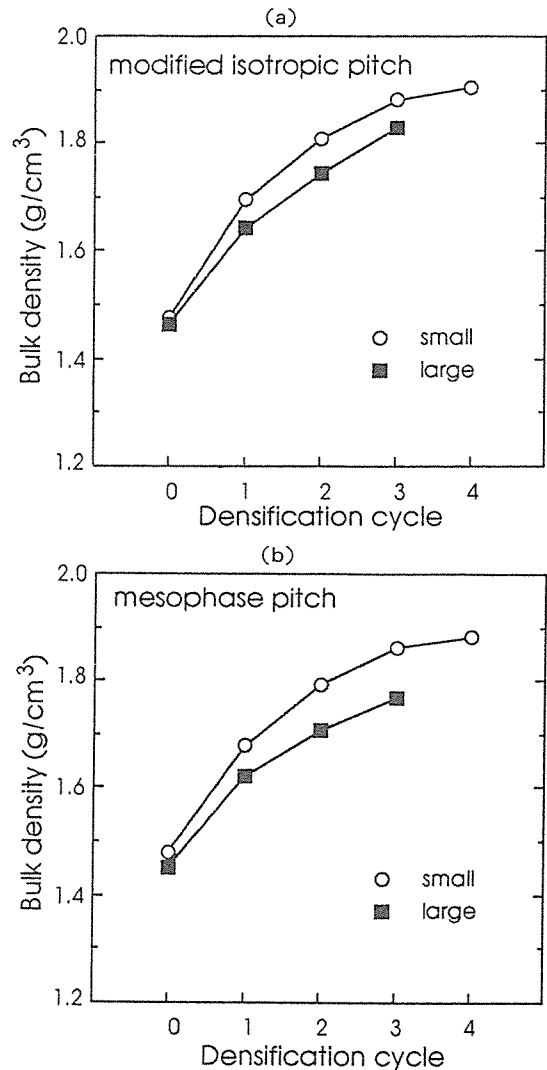


Fig. 8. Effect of specimen size on the densification of C/C composites with (a) modified isotropic pitch and (b) mesophase pitch as impregnant (process: G-I-P-A).

같으므로, 치밀화 효율의 차이는 핏치가 탄소섬유 fabric의 층면에 수직방향으로보다는 주로 수평방향 즉 층간을 통하여 함침됨을 시사한다고 생각된다.

4. 결 론

2차원(2D) 탄소/탄소 복합재에 대하여 콜타르 핏치를 함침재로 사용하여 치밀화처리를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 치밀화 공정에 있어서 핏치의 함침 전후 단 계에 각각 흑연화 및 가압탄화를 행하는 것이 치밀화 효율을 높이는 데 효과적이었으며, 이는 각각 함 침효율과 탄화수율이 증가한데 기인한다.

2) 함침재로서 연화점을 높인 등방성 개질핏치와 메조페이즈 핏치를 사용하였을 때 등방성 핏치를 사용한 경우에 비하여 함침효율은 낮았으나 탄화 수율이 증가함으로써 전체적인 치밀화 효율은 비 슷하였다.

3) 치밀화 후의 미세구조를 관찰한 결과 작은 기 공은 대부분 채워지지만 수십 μm 이상의 큰 기공은 그대로 잔류하였으며, 매트릭스의 조직은 등방성 핏치와 메조페이즈 핏치는 coarse mosaic 조직이 었고 등방성 개질핏치는 fine mosaic 조직을 나타 내었다.

4) 핏치의 함침이 주로 탄소섬유 fabric의 층간을 통하여 이루어짐으로써, 소형시편에 비하여 대형 시편의 경우 치밀화 효율이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer, W. Huttinger, and L.M. Manocha, "Influence of Process Parameters on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites with Pitch as Matrix Precursor", *Carbon*, Vol.18, pp.291-5(1980).
2. V. Marković, "Use of Coal Tar Pitch in Carbon/Carbon Composites", *Fuel*, Vol.66, pp. 1512-5(1987).
3. J.L. White and P.M. Sheaffer, "Pitch-Based Processing of Carbon-Carbon Composites",

Carbon, Vol.27, pp.697-707(1989).

4. H. Weiss Haus, S. Kenig, E. Kastner, and A. Siegmann, "Morphology Development during Processing of Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.28, pp.125-135(1990).

5. 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, pp.4604-6(1990).

6. H. Weiss Haus, S. Kenig, and A. Siegmann, "Effect of Materials and Processing on the Mechanical Properties of C/C Composites", *Carbon*, Vol.29, pp.1203-1220(1991).

7. R. Fujiura, T. Kojima, K. Kanno, I. Mochida, and Y. Korai, "Evaluation of Naphthalene-Derived Mesophase Pitches as A Binder for Carbon-Carbon Composites", *Carbon*, Vol.31, pp. 97-102(1993).

8. K. Christ and K.J. Huttinger, "Carbon-Fiber-Reinforced Carbon Composites Fabricated with Mesophase Pitch", *Carbon*, Vol.31, pp.731-750 (1993).

9. F. Dillon, K.M. Thomas, and H. Marsh, "The Influence of Matrix Microstructure on The Mechanical Properties of CFRC Composites", *Carbon*, Vol.31, pp.1337-1348(1993).

10. 오세민, 박양덕, 윤병일, "압축탄화법을 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조 - I. 압축비 및 압축온도의 영향", 한국복합재료학회지, 제7권, 제4호, pp.41-48 (1994).

11. 오세민, 박양덕, 윤병일, "압축탄화법을 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조 - II. 열처리시간 및 유황첨가의 영향", 한국복합재료학회지, 제7권, 제4호, pp.49-56 (1994).

12. E. Fitzer, D. Kompalik, and K. Yurate, "Rheological Characteristics of Coal-Tar Pitches", *Fuel*, Vol.66, pp.1504-1511(1987).

13. 오세민, 박양덕, 윤병일, "탄소/탄소 복합재의 매트릭스 원료용 핏치의 개질", 한국복합재료학회지, 제7권, 제1호, pp.1-10 (1994).