

변성 기지물질로 성형한 탄소/탄소 복합재료의 역학적 특성

정이운 · 강태진

서울대학교 섬유고분자공학과
(1997. 9. 16. 접수)

Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites Fabricated with Modified Matrix

Yi Woon Jeong and Tae Jin Kang

Department of Fiber & Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea
(Received September 16, 1997)

Abstract : The phenolic carbon matrix precursor was modified by adding pitch and graphite powders. The carbon yield measured both from thermogravimetric analysis and normal carbonization process increased as the powder content increased. The carbon yield from the normal carbonization process has resulted higher value due to the slower heating rate. The bulk densities of c/c composites made from different matrix systems were in the range of 1.35~1.41 g/cm³. From 3-point bending test, the effect of matrix modification was confirmed with the changes in the mechanical properties of the greenbody. As the powder content increases, the mechanical properties of greenbody deteriorated. However, after carbonization the mechanical properties of the c/c composites made from the modified resin with pitch and graphite powder showed higher value than those of the c/c composites made with non-modified phenolic matrix precursor.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료(탄소섬유보강 탄소복합재료)는 저밀도, 우수한 열충격특성, 고온에서의 역학적 특성 유지와 같은 여러 성질 때문에 우주왕복선, 로켓노즐, 미사일 노즈팁과 같은 우주항공분야와 고온 산업에 응용되어지고 있다[1-3]. 그리고 생체와의 적합성 역시 우수하기 때문에 인공관절, 인공뼈, 인공심장용 판막에 적용되어지고 있다[4].

탄소/탄소 복합재료의 탄소기지재는 일반 섬유보강 복합재료와는 달리 액상침법과 기상증착법에 의하여 적용되어질 수 있다. 액상침법에서는 탄소기지물질 전구체로서 페놀수지나 퓨란수지와 같은 열경화성 수지 또는 열가소성 피치가 사용되어진다. 이러한 전구체 물질들 중에서는 공정의 편의성 때문에 페놀수지가 가장 많이 사용되어지고 있다. 그러나 페놀수지는 탄소수율이 낮고 산소와 같은 heteroatom이 많기 때문에 탄화과정중에 많은 열수축현상을 보인다[5]. 이러한 현상은 탄화과정후 재료내에 미세균열과 미세기공의 형성을 초래하게 된다. 또한 탄화과정중

보강재와 기지물질사이의 열팽창계수의 차이로 인하여 심한 경우에는 보강재에 손상을 초래하게 된다. 반면에 석탄피치나 석유피치를 전구체로 사용할 경우에는 고밀도 흑연구조의 탄소기지물질이 얻어진다[6].

본 연구는 경사형 탄소/탄소 복합재료의 최적 설계 및 구조 특성에 대한 연구의 전 단계로서 피치분말과 흑연분말을 페놀수지에 첨가하여 기지물질변성이 탄소/탄소 복합재료의 물성에 미치는 영향을 알아보고자 한다. 기지물질의 열분해거동을 열중량분석을 통하여 알아보고 분말종류와 첨가량에 따른 실제 탄소/탄소 복합재료 탄화조건에서 탄소수율을 조사하였다. 그리고 3점굽힘실험을 통하여 탄화된 그린바디와 탄소/탄소 복합재료의 물성변화를 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 그린바디 제작

보강재로는 8H satin 조직의 PAN계 탄소섬유직물(Toray, T300)을 사용하였고, 기지물질로는 강남화성의 레졸타입 페놀수지(CERABOND CB 8057)를

사용하였다. 기지물질 변성재료로는 피치분말(정우석탄 화학)과 흑연분말(Aldrich Chemical Co. Inc.)을 사용하였다. 5, 10, 15, 20 wt%의 기지물질 변성 분말과 페놀수지 혼합물을 탄소섬유직물에 도포하여 상온에서 48시간 건조하여 과잉용매를 제거시켰다. 기지물질을 도포한 탄소 섬유직물을 12플라이 적층하여 110 °C에서 25 kgf/cm²의 압력으로 30분, 170 °C에서 100 kgf/cm²의 압력으로 70분, 200 °C에서 2시간 후경화시킨 다음 상온까지 서냉시켰다. 이렇게 제작한 그린바디의 수지함량은 25±2 wt%였고 두께는 3.5±1 mm였다.

2.2. 탄 화

박스형 탄화로내에 시편을 위치시킨 후, 상압에서 시편을 흑연분말로 덮어 공기를 차단시켜 18 °C/hr의 승온속도로 1000 °C까지 열처리하였다. 1000 °C에서 2시간 동안 유지 후 상온까지 서냉시켰다.

2.3. 분 석

열중량분석 : 분말이 첨가된 페놀수지의 열분해 거동을 알아보기 위하여 경화된 기지물질을 분말상으로 만들어 열중량분석(Perkin Elmer TGA7)을 시행하였다. 25 cc/min의 질소분위기에서 10 °C/min의 빠른 승온속도로 시편의 중량감소를 측정하였다.

탄소수율 : 피치분말과 흑연분말을 첨가하여 경화시킨 기지물질의 탄소수율을 탄화 전후의 무게차이로부터 계산하였다.

Bulk Density : ASTM C 559 방법에 의하여 그린바디 및 탄소/탄소 복합재료의 건조부피와 시편의 부피로부터 재료의 bulk density를 계산하였다.

3점굽힘특성 : ASTM D790-84a의 방법에 의하여 재료의 굽힘성질을 알아보았다. 이때 지지대와 시편두께의 비는 25로 하였고 실험속도는 1.3 mm/min로 하였다. 재료의 굽힘강도를 아래 식으로부터 구하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

여기에서 S 는 굽힘강도(N/m²), P 는 최대 하중(N), L 은 지지대 사이의 길이(m), b 는 시편의 폭(m), d 는 시편의 두께(m)이다.

ASTM D2344 방법에 의하여 지지대와 두께의 비를 4로 하여 복합재료의 층간전단력을 측정하였다. 재료의 층간전단강도는 아래 식으로 계산하였다.

$$ILSS (Pa) = \frac{3P}{4bd}$$

이상의 굽힘실험으로부터 나오는 물성치는 5개의 시편에 대한 측정결과의 평균치로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피치분말과 흑연분말이 첨가된 페놀수지의 열중량 분석

피치분말과 흑연분말 첨가량에 따른 변성 페놀수지의 열분해거동을 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. 페놀수지는 최종온도에서 carbon residue가 47.8%인데 반하여, 피치분말과 흑연분말을 첨가한 경우에는 분말첨가량이 증가할수록 최종 열처리 온도인 900 °C에서 carbon residue가 많아지는 것을 볼 수 있다. 최종온도 900 °C에서의 carbon residue를 Table 1에 나타내었다. 특히, 흑연분말을 첨가한 경우에는 첨가량 증가에 따른 carbon residue의 증가가 피치분말의 경우보다 더 뚜렷함을 확인할 수 있다. 그리고 500 °C 근처에서 모든 시료가 최고 중량감소를 보이는데 이것은 피치분말, 흑연분말이 존재함에도 불구하고 시료의 대부분이 페놀수지로 이루어져 있어 전체적인 열분해거동은 페놀수지의 경향을 따르기 때문이다.

3.2. 경화된 페놀수지의 탄소수율

그린바디를 탄화시키는 동일한 조건으로 페놀수지를 탄화시켰을 때의 탄소수율을 열처리 전후의 무게차이로부터 계산하였다. Table 2는 분말종류와 첨가량에 따른 페놀수지의 탄소수율을 보인 것이다. 피치분

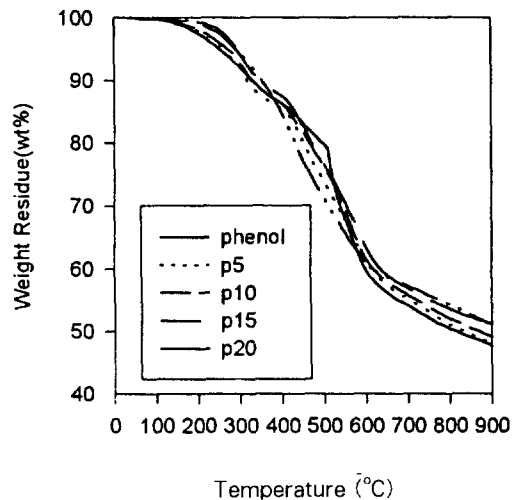


Figure 1. Thermogravimetric analysis of pitch powder added phenolic resin at various powder contents.

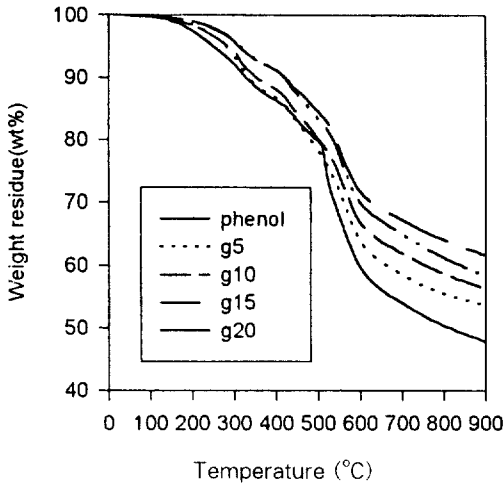


Figure 2. Thermogravimetric analysis of graphite powder added phenolic resin at various powder contents.

말과 흑연분말을 첨가하였을 때 모두 첨가량이 증가함에 따라 탄소수율도 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 피치를 가압탄화하는 경우에는 상압탄화에 비하여 탄소수율이 증가한다는 사실이 보고된 바 있는데, 이것은 피치내의 저분자물질이 탄소물질로 전환되어 탄소수율의 증가에 기여하기 때문이다[7]. 경화된 페놀수지내에 존재하는 피치분말은 가압탄화시 압력에 의하여 저분자물질이 기지물질내에 갇혀서 탄소물질로 전환되듯이 경화된 수지내에 갇혀서 탄소물질로 전환되어 탄소수율을 증가시키게 된다. 흑연분말은 2000 °C 이상의 고온에서 열처리된 순수탄소물질이기

Table 1. Changes in carbon yield in thermogravimetric analysis of powder-added phenolic resin

Kind of powder	Powder content (wt%)				
	0	5	10	15	20
Pitch	47.80	48.10	49.20	51.22	51.32
Graphite	47.80	53.90	56.45	58.37	61.70

Table 2. Changes in carbon yield of modified phenolic resin with different amount of pitch and graphite powder contents

Kind of powder	Powder content (wt%)				
	0	5	10	15	20
Pitch	49.68	53.78	54.76	54.99	55.59
Graphite	49.68	56.21	59.17	62.50	63.16

때문에 탄화과정동안 아무런 변화없이 기지물질내에 남아있게 되어 탄소수율을 증가시키는데 기여하게 된다. 그래서 20 wt%의 흑연분말을 첨가한 경우에는 분말을 첨가하지 않은 경우보다 약 13 wt%의 탄소수율의 증가를 보인다.

3.3. 탄소/탄소 복합재료의 bulk density

분말종류와 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료의 bulk density를 Table 3에 나타내었다. bulk density는 1.35~1.41 g/cm³의 범위에 있다. 20 wt%의 피치분말을 첨가한 경우에는 bulk density의 값이 제일 작게 나왔는데 이것은 탄화과정중 시편내에 존재하는 피치가 두께방향으로 팽창하였기 때문으로 여겨진다. 흑연분말을 첨가한 경우에는 첨가한 흑연분말에 의한 탄소수율의 증가로 설명되어 질 수 있다.

3.4. 그린바디의 굽힘성질

피치분말과 흑연분말 첨가량에 따른 그린바디의 굽힘강도와 층간전단강도의 변화를 Figure 3과 Figure

Table 3. Changes in bulk density of c/c composites made from modified phenolic resin with different amount of pitch and graphite powders

Kind of powder	Powder content (wt%)				
	0	5	10	15	20
Pitch	1.37	1.37	1.37	1.36	1.35
Graphite	1.37	1.38	1.38	1.40	1.41

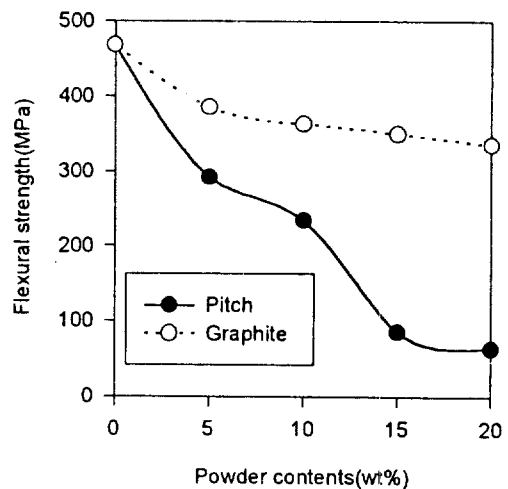


Figure 3. Flexural strength of the greenbody fabricated from the modified phenolic resin at various powder contents.

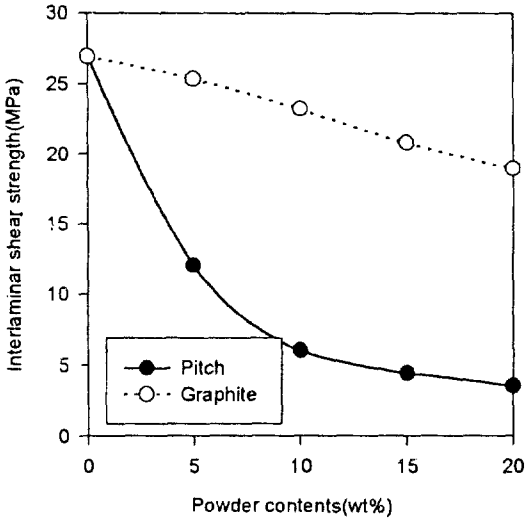


Figure 4. Interlaminar shear strength of the greenbody fabricated from the modified phenolic resin at various powder contents.

4에 나타내었다. 분말 첨가량이 증가함에 따라 분말의 종류에 관계없이 모든 성질이 감소하는 것을 볼 수 있다. 재료내에 존재하는 분말은 보강재와 기지물질사이의 계면결합자리를 차지하게 되어 효과적인 계면결합을 방해하게 되고, 이런 현상으로 말미암아 계면결합력이 저하하게 된다. 이렇게 해서 그린바디의 층간전단력이 감소하게 된다. 즉, 재료에 외력이 가하여졌을 때 기지물질과 보강재사이의 하중전달이 효과적으로 이루어지지 못하고, 재료내에 존재하는 분말에 응력이 집중하게 되어 분말과 페놀수지의 계면에서 균열이 시작되어 재료의 변형이 용이하게 되고 낮은 하중에서도 재료의 파괴가 유발되기 때문이다.

3.5. 탄소/탄소 복합재료의 굽힘성질

Figure 5와 Figure 6은 피치분말과 흑연분말 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료의 굽힘성질과 층간전단강도의 변화를 보인 것이다. 그린바디를 탄화하게 되면 탄화과정중 페놀수지가 열분해되면서 생성되는 휘발성기체가 재료에서 빠져나가게 되면서 불가피하게 기지물질 수축을 동반하고 재료내에 응력을 유발하게 된다. 그리고 재료내에 미세균열과 기공을 형성하고 400~650 °C 사이에서 기공내의 압력이 보강재의 인장강도를 넘어서게 되면 보강재가 상해를 받게 되고 재료내에 가스포켓이 형성되기도 한다[8]. 그리고 탄화과정중 휘발성기체가 재료로부터 이탈되면서 기지물질이 보강재로부터 떨어져 계면사이에 틈이 생

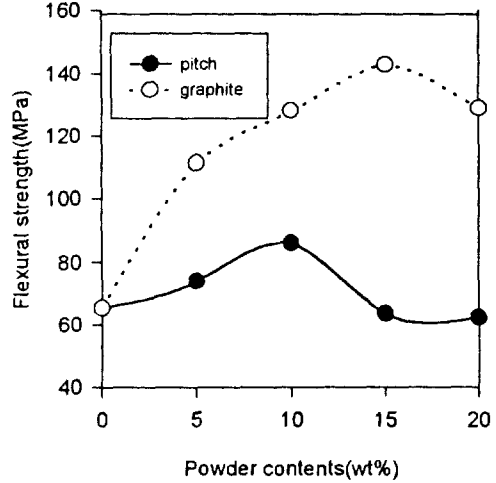


Figure 5. Flexural strength of the c/c composites fabricated from the modified phenolic resin at various powder contents.

기게 된다. 그러나 페놀수지내에 흑연분말이 존재하면 이러한 현상이 감소하게 되어 계면현상이 좋아져 층간전단력이 증가하게 된다. 피치분말을 첨가한 경우에는 보강재 표면 근처에 존재하는 피치가 탄화과정중 보강재 표면에 결정성장[9]을 하여 계면결합력이 좋아지게 되어 층간전단력이 증가하는 것으로 보여진다.

아울러 페놀수지내에 흑연분말이 존재하는 경우에는 탄화과정중에 발생하는 열수축을 저하하게 하여

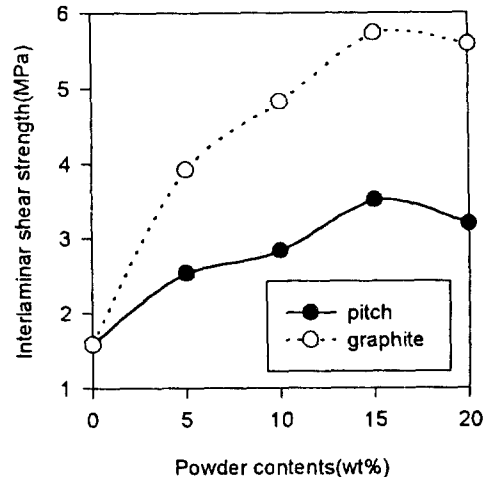


Figure 6. Interlaminar shear strength of the c/c composites fabricated from the modified phenolic resin at various powder contents.

기지물질내에 기공과 열분해 균열의 형성을 감소시켜 재료의 굽힘강도를 증가시킨다. 그래서 15 wt%의 첨가량까지는 굽힘강도의 증가를 보이지만 20 wt% 이상 많은 분말이 첨가된 경우에는 탄소기지물질의 불균질성이 증가되어 이러한 경향은 둔화되어진다. 피치분말을 첨가한 경우에는 분말 첨가량이 10 wt%가 될 때까지는 굽힘강도의 증가가 있다가 다시 물성이 감소하는데 이것은 탄화공정중 페놀수지내에 존재하는 피치분말이 재료의 두께방향으로 팽창하기 때문으로 여겨진다. 즉, 첨가량이 10 wt%가 될 때까지는 경화된 페놀수지에 의하여 피치 팽창이 억제되어 지지만 그 이상에서는 효과적으로 피치 팽창이 억제되어지지 않기 때문에 재료의 굽힘강도가 다시 감소하게 된다.

4. 결 론

페놀수지에 피치분말과 흑연분말을 첨가하여 기지물질변성에 의한 그린바디와 탄소/탄소 복합재료의 물성변화를 관찰하였다. 분말종류에 관계없이 분말첨가량이 증가할수록 탄소수율이 증가하였으며, 특히 흑연분말을 20 wt% 첨가한 경우에는 페놀수지에 비하여 약 13 wt%의 탄소수율증가를 보였다. 분말첨가에 의한 기지물질변성을 그린바디의 굽힘성질변화로 부터 확인하였으며 그린바디내에 존재하는 분말은 재료의 굽힘성질을 저하시켰다. 분말첨가에 따른 탄소/탄소복합재료의 bulk density는 1.35~1.41 g/cm³의 범위내에 존재하였다. 그린바디내에 존재하는 분말이 재료의 굽힘성질과 층간전단강도를 저하시킨 반면에,

탄소/탄소 복합재료에서는 다른 성질을 보였다. 피치분말과 흑연분말을 첨가한 경우, 첨가량이 증가함에 따라 굽힘성질과 층간전단력이 증진되었다. 굽힘강도는 15 wt%의 흑연분말과 10 wt%의 피치분말을 첨가하였을 때 최대값을 보였고, 층간전단강도는 분말종류에 관계없이 15 wt%의 분말 첨가량에서 최대값을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(신소재 N-97)에 의하여 연구되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Fitzer, *Carbon*, **25**(2), 163(1987).
2. H. Weisshaus, S. Kenig, E. Kastner, and A. Siegmann, *Carbon*, **28**(1), 125(1990).
3. W. Kowbel and C. H. Shan, *Carbon*, **28**(2/3), 287(1990).
4. J. C. Bokros, *Carbon*, **15**, 355(1977).
5. R. J. Zaldivar, R. W. Kobayashi, and G. S. Rellick, and J. -M. Yang, *Carbon*, **29**, 1145(1991).
6. G. Rellick, *Carbon*, **28**, 589(1990).
7. M. Inagaki, T. Ibuki, K. Kobayashi, and M. Sakai, *Carbon*, **28**(4), 559(1990).
8. C. J. Wang, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **15**, 1011(1996).
9. J. E. Zimmer and J. L. White, *Carbon*, **21**(3), 323(1983).