

Oxidized PAN Fiber/Phenol 복합재의 탄화 연구

이진용 · 조동환 · 김동규 · 박인서 · 하현승 · 윤병일

국방과학연구소 고분자/복합재료 연구실

(1992년 10월 13일 접수)

A Study on the Carbonization of Oxidized PAN Fiber/Phenol Composites

Jin Yong Lee, Dong Hwan Cho, Dong Gyu Kim, In Seo Park, Hun Seung Ha, and Byung Il Yoon

Polymer and Composite Materials Research Team,

Agency for Defense Development, P. O. Box 35, Taejon 305-600, Korea

(Received October 13, 1992)

요약 : PAN계 탄소섬유 제조시 중간물질인 안정화 섬유(stabilized PAN fiber)를 이용하여 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 제조과정 중에 발생하는 물리적 변화를 관찰한 결과 부피수축 및 중량감소는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 탄소/탄소 복합재를 제조하는 경우 보다 훨씬 크게 발생되었으며 450°C의 탄화온도에서 급격한 변화가 있었다. 복합재의 밀도는 450°C 구간까지 크게 감소하나 그 이상의 온도에서부터 점차 증가하기 시작하여 최종적으로 green body 보다 높은 값을 나타내었다. 개기공률(open porosity)도 450°C에서 최대값을 나타내었으나 탄화온도가 높아질수록 미세기공이 주류를 이루었다. OXI-PAN 섬유의 직경은 11.5 μm 에서 1300°C 탄화시 8 μm 로 감소하였으며 XRD를 이용하여 관찰한 복합재의 d_{002} 는 약 3.5Å, L_c 는 11.2Å의 값을 보였다. OXI-PAN을 이용하여 탄소/탄소 복합재 제조시 탄소섬유를 이용한 경우의 양상과는 달리 매트릭스와 OXI-PAN 섬유가 동시에 수축이 되며 탄화가 되는 공탄화(co-carbonization) 현상이 발생하여 치밀한 계면 결합이 이루어짐을 미세구조 현상을 통하여 관찰할 수 있었다.

Abstract : Carbon/carbon composites were fabricated using stabilized PAN fiber which is an intermediate material of PAN-based carbon fiber. According to the results on physical properties occurred during fabrication process, the volume shrinkage and weight loss of OXI-PAN C/C composites were significantly profound up to 450°C and these changes were larger than those of C/C composites made by PAN-based carbon fiber. The density of composites decreased with increasing temperature up to 450°C and then increased with increasing carbonization temperature above 450°C. The density of finally carbonized composites was higher than that of green body. The open porosity was maximum at 450°C and pore size conversion occurred from large to small pores. The diameter of OXI-PAN fiber changed from 11.5 μm to 8.0 μm at 1300°C. The d_{002} and L_c values of composites which were measured by XRD were 3.5Å and 11.2Å, respectively. Differently from carbon/carbon composites made of carbon fiber, OXI-PAN carbon/carbon composites showed that both of the matrix and the fiber shrank simultaneously so called co-carbonization, and interface bonding was dense.

서 론

탄소섬유 강화재에 매트릭스가 탄소로 구성된 탄소/탄소 복합재료(carbon/carbon composites)는 고온 하에서의 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열 충격성 및 낮은 열팽창성과 함께 우수한 마찰 및 마모 특성으로 인하여 로켓 노즐, 항공기 브레이크 등 우주항공 산업에 응용되고 있으며 제조기술의 발전에 따라 일반 산업분야에도 응용되리라 기대된다.¹

탄소/탄소 복합재에서 탄소 매트릭스의 형성은 고분자, pitch 및 이의 혼합물의 열분해(pyrolysis)와 탄화수소 가스에 의한 화학증착(chemical vapor infiltration : CVI), 그리고 상기 공정을 혼합한 복합공정에 의해서 주로 제조되고 있다.² 또한 각각의 공정에 따라 제조된 탄소/탄소 복합재료는 계면 특성, 미세구조 및 밀도 등이 달라지고 결국 재료의 기본 물성에 중요한 영향을 준다. 이와같은 탄소/탄소 복합재 제조에 사용되는 탄소섬유로는 PAN(polyacrylonitrile)계, pitch계 및 rayon계 탄소섬유로 용도에 따라 각각 다르게 사용되고 있으나 다양한 특성의 PAN계 탄소섬유의 개발로 PAN계 탄소섬유가 탄소/탄소 복합재의 주강화재로 사용되고 있다. 최근에는 pitch계 탄소섬유가 고탄성의 특성과 우수한 열적성질로 일부 이용되고 있으며, 앞으로 관련 연구개발의 증가 추세로 보아 사용량이 점차 증가하리라 예상된다.³

PAN계 탄소섬유는 polyacrylonitrile 섬유를 산소 분위기 하에서 200~300°C의 낮은 온도에서 안정화(stabilization) 처리한다. 그리고 1000~3000°C까지 불활성 분위기에서 열처리를 통하여 고강도 및 고탄성률의 탄소섬유를 얻는다.⁴ 탄소섬유 제조시의 안정화 과정은 최종 탄소섬유의 물리적 성질이나 기계적 특성에 영향을 주기 때문에 중요한 단계로 알려져 있다. 이 과정에서는 -C≡N 결합이 -C=N 결합으로 변하며 사다리형 고분자(ladder polymer)를 형성하여 고온에서도 쉽게 용융되지 않는다. 이와같은 조건에서 얻은 섬유를 내염섬유(oxidized PAN fiber : OXI-PAN), 또는 안정화 섬유라 부른다. OXI-

PAN 섬유는 최근에 극히 일부 탄소/탄소 복합재의 원료로 사용되고 있는 것으로 알려져 있으나, 용도가 분명하지 않고 이에 대한 연구 발표는 거의 없는 실정이다.⁵ 그러나 OXI-PAN 섬유는 탄소섬유에 비하여 값이 저렴하다는 장점과 탄소/탄소 복합재료 제조시 치밀한 미세구조를 보여주나, 탄소섬유에 비하여 OXI-PAN 섬유는 강도가 약하여 제조상의 어려움 및 최종제품의 강도가 문제시 된다는 점이 단점으로 지적된다.

따라서 본 연구에서는 OXI-PAN섬유와 phenol resin을 사용하여 green body를 제조 후 탄화하여 탄화공정 중에 발생하는 물리적, 미세구조적 변화를 관찰함과 동시에 OXI-PAN 섬유로 탄소/탄소 복합재료의 제조 가능성을 확인하고자 하였다.

실 험

재 료

본 실험에서 사용한 섬유는 제철화학(주)에서 제조한 OXI-PAN 섬유로 직조된 평직(plain fabric)이며, 성분과 물성은 Table 1과 같다. 매트릭스 precursor로는 코오롱유화(주)의 레졸형태의 페놀수지가 사용되었으며 그 물성은 Table 2와 같다.

Green Body 제조

OXI-PAN plain fabric과 페놀수지로 prepreg를 제조하고 절단 후 금형내에 균일하게 적층하여 100×100×4 mm 크기의 green body를 제조하였다. 이때 압축 성형은 MTP-14 Press(Tetrahedron Associa-

Table 1. Properties and Chemical Composition of OXI-PAN Fiber

Characteristics	OXI-PAN fiber
Density(g/cm ³)	1.35~1.44
Diameter(μm)	11.0~13.0
Elongation(%)	10~16
Tensile strength(MPa)	200~400
Tensile modulus(GPa)	90~100
Chemical Composition(%)	C(64), H(4), N(20), O(12)

Table 2. Properties of Phenolic Resin Used in This Study

Characteristics	Phenolic resin
Non-volatile content	59.8%
Viscosity	180 cps
Density	1.072(g/cm ³)
Methanol tolerance	800%
Gelation time(150℃)	60 sec
Free phenol	6.0%

tes, Inc.)를 사용하여 행하였다. 사용된 성형조건으로는 승온률은 2℃/min. 이었고 110℃에서 30분 유지시킨 후 160℃에서 2시간 유지시켜 경화하였다. 이때의 압력은 10기압으로 110℃ 유지가 끝나는 지점에서 가압을 시작하였다.

탄화공정

제조된 green body의 탄화는 Tube furnace를 사용하여 12℃/hr의 승온속도와 질소 분위기 하에서 수행하였다. 탄화시 최종온도를 각각 300℃, 450℃, 600℃, 800℃, 1000℃ 및 1300℃로 변화시켜 가며 수행하였으며 탄화 후 각각의 온도에서 얻어진 복합재의 특성을 아래 언급된 기기를 사용하여 분석, 평가하였다.

분석

복합재를 제조하기 전 Thermogravimetric analysis(Dupont 2100)를 통해서 OXI-PAN 섬유 온도 변화에 따른 중량감소를 관찰하였다. Green body와 각 온도에서 얻어진 탄화 시편에 대하여 밀도, 수축률을 측정하였으며 기공률 및 기공크기분포도는 mercury porosimeter(Poresizer 9310, Micromeritics Instrument Corporation)로 측정되었다. Green body와 탄화물의 미세구조 현상을 광학현미경(Nikon사)과 주사현미경(SEM, 일본 JEOL사, JXA-840A) 및 X-ray회절(XRD, JEOL사, JDX-8030)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

OXI-PAN 섬유 관찰

Fig. 1은 OXI-PAN 섬유의 파단면을 S. E. M.으로 관찰한 사진이다. 이 섬유의 직경은 평균 11.0 μm로 측정되었으며 중심에는 core가 존재하고 표면층에는 대략 1μm 두께로 sheath 구조, 그리고 나머지 부분은 등방성의 구조를 나타내고 있다. OXI-PAN 섬유는 PAN 섬유를 산화성 분위기 하의 200~300℃ 사이에서 열처리하여 제조되며 이때 얻어진 섬유의 직경은 탄소 섬유에 비하여 1.6~1.9배 정도 크다. 이러한 특성을 갖는 OXI-PAN 섬유는 탄화온도가 높아지고 섬유의 축방향으로 흑연구조의 육각환(basal plane)이 배열되도록 하기 위하여 인장력을 가해주면 섬유의 직경은 대개 6~8 μm에 이르게 되고 미세구조의 변화, 강도, 강성률 및 밀도가 증가하게 된다. 탄화 온도에 따른 OXI-PAN 섬유 직경의

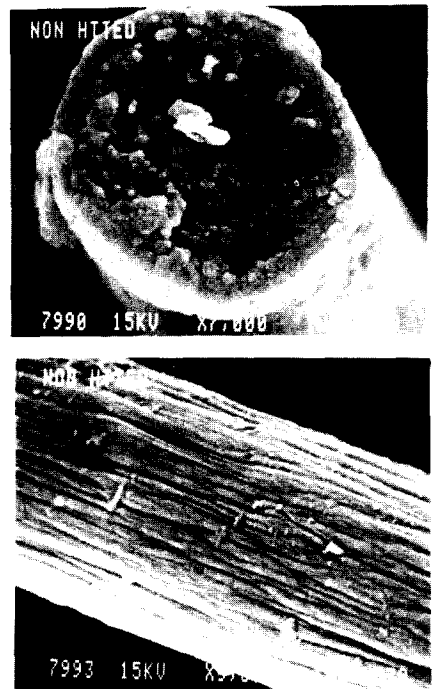


Fig. 1. S.E.M. micrographs OXI-PAN fiber(Top : cross-section, Bottom : surface).

변화를 관찰해 본 결과 300°C에서는 거의 변화가 없었으며, 450°C에서는 10.2 μm, 800°C에서는 9.2 μm 그리고 최종 탄화 온도인 1300°C에서는 8.0 μm로 직경이 감소하였다.

Fig. 2는 열중량 분석(TGA)에 의한 OXI-PAN 섬유 중량감소 결과이다. 실험은 Ar 분위기, 10°C/min의 승온 조건으로 900°C까지 수행하였으며 이 결과는 본 실험에서 사용된 순수 페놀수지와 OXI-PAN 섬유로 제조된 green body와 비교하였다. OXI-PAN 섬유는 100°C 부근에서 급격한 중량감소가 발생하였으며, 이는 OXI-PAN 섬유에 부착된 수분의 탈수현상으로 판단되며 300°C 부근에서부터 중량감소가 다시 발생하였다. 그러나 페놀수지와 섬유 부피분율이 약 75%인 OXI-PAN green body는 300°C 이하의 낮은 온도에서 전혀 변화가 없었다. OXI-PAN 섬유의 탄화시 300~400°C에서 CO₂, HCN, NH₃가 대량 발생하고, 750~850°C에서는 다시 HCN 발생이 최대를 이루는 것으로 알려져 있다.⁶ 따라서, 본 연구에서 450°C에서 많은 기공의 발생, 밀도 저하, 수축률 증가 및 섬유 직경의 큰 감소와 같은 물리적 변화는 이러한 휘발성 물질의 발생과 밀접한 관계가 있는 것으로 설명된다.

Green Body 관찰

Fig. 3은 green body에 대한 광학현미경 사진이다. Green body의 상태는 일반 탄소섬유 복합재와

같이 성형이 잘 되어 있다. 수중치환법으로 측정된 bulk density는 평균 1.32 g/cm³이었으며 섬유 부피분율은 약 75%이었다. Green body의 기공 특성은 mercury porosimeter로 관찰하였으며 기공률은 3~5%, 기공의 평균 크기는 0.014 μm로서 미세기공이 주로 존재함을 관찰할 수 있었다.

OXI-PAN 탄소/탄소 복합재의 물리적 특성

OXI-PAN 복합재의 탄화온도에 따른 중량감소를 Fig. 4에 나타내었다. 1300°C까지의 탄화시 OXI-PAN 복합재는 약 45%의 중량감소가 발생하였으며, 특히 450°C의 낮은 탄화온도에서 전체 중량감소의 60%가 발생하였다. 이것은 V. Markovic의 실험 결과와도 잘 일치한다.⁷ 반면에 PAN계 탄소섬유 복합재는 1000°C까지 22%의 중량감소가 일어나 OXI-PAN 복합재 보다 대단히 낮게 나타났다.

TGA 결과(Fig. 2)로 부터 OXI-PAN 섬유는

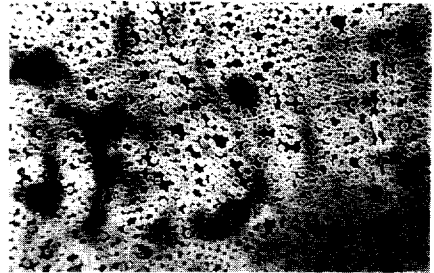


Fig. 3. Optical micrograph of OXI-PAN green body.

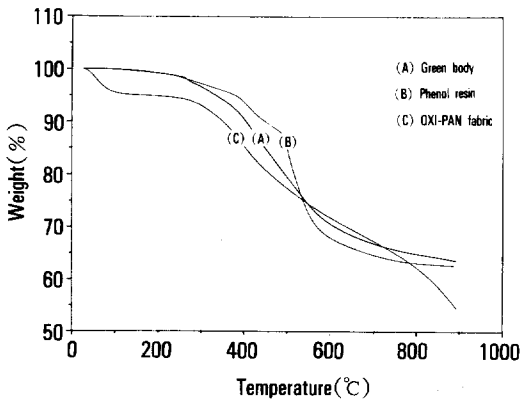


Fig. 2. TGA curves ; a) Green body b) Phenolic resin c) OXI-PAN fiber.

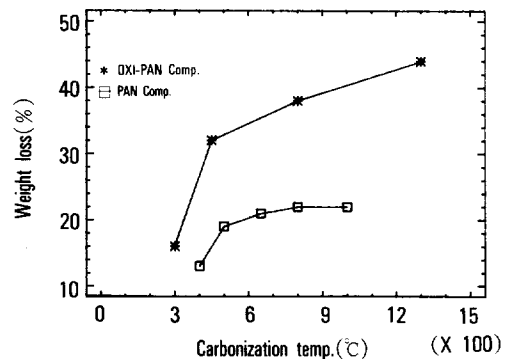


Fig. 4. Comparison of weight losses of OXI-PAN-based composites with PAN-based carbon fiber composites during carbonization.

Oxidized PAN Fiber/Phenol 복합체의 탄화 연구

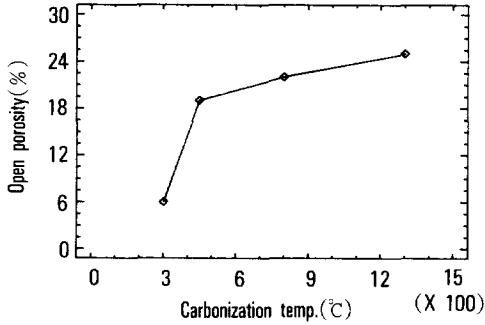


Fig. 5. Change in open porosity during carbonization of OXI-PAN composites.

300~400°C에서, 페놀수지는 450~550°C 온도 범위에서 가장 심한 분해가 일어났다. 따라서 OXI-PAN /phenol 복합체의 경우는 350~550°C에서 중량 감소가 가장 많이 발생한 것이라 사료된다.

Fig. 5는 개기공률(open porosity)의 결과이다. OXI-PAN 복합체의 탄화시 기공률은 탄화온도에 따라서 증가하며 450°C까지 탄화시 가장 높은 기공률을 나타내었으며, 그 이상의 탄화온도에서 기공률은 약간 증가하여 1300°C의 탄화온도시 25%를 나타내었다. Table 3에서 보여주는 바와 같이, 450°C와 600°C

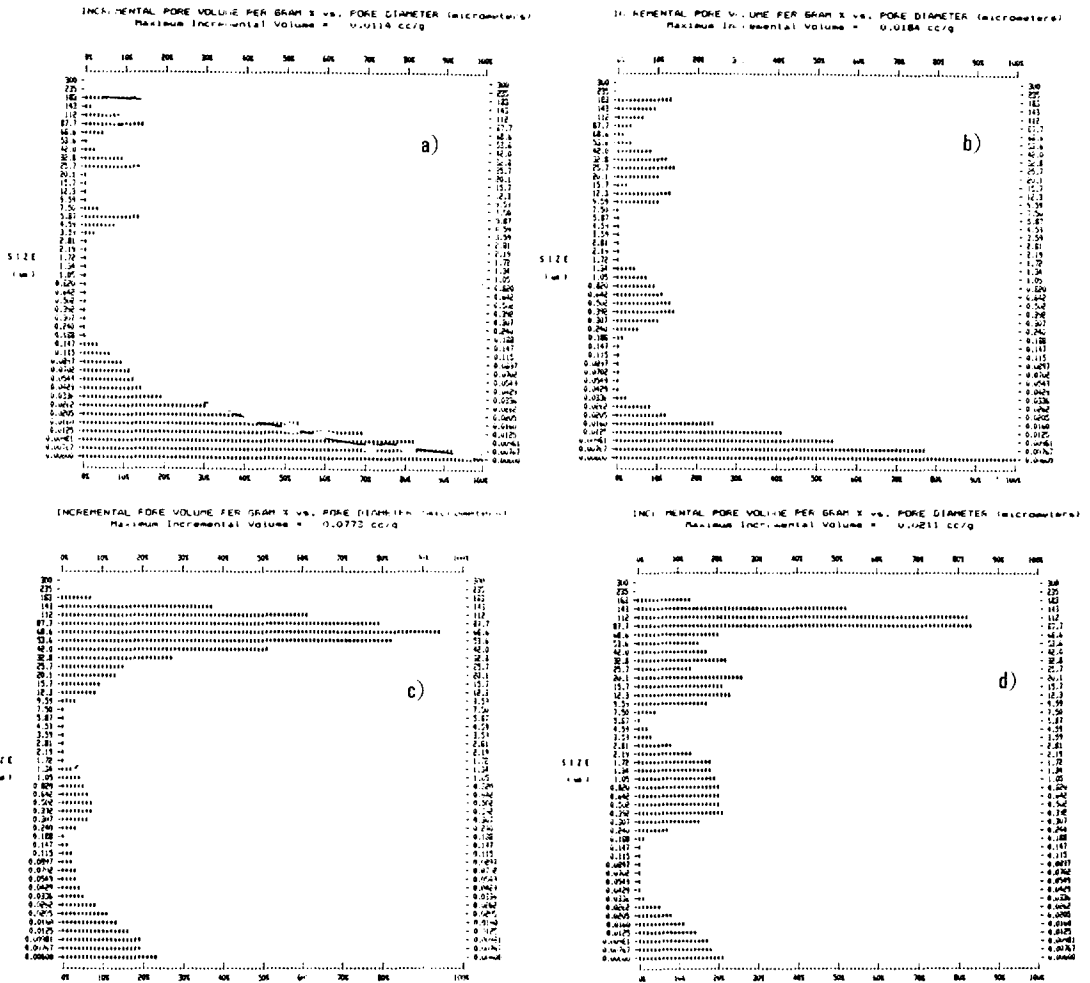


Fig. 6. Pore size distribution of OXI-PAN composites with various carbonization temperatures : a) Green body b) 300°C c) 450°C d) 800°C.

Table 3. Average Pore Diameter of Carbonized OXI-PAN Composites

Temp.°C	300	450	600	800	1300
Dia.(μm)	0.0143	0.1536	0.1846	0.0921	0.0544

구간의 탄화 온도에서 기공의 평균 크기가 크게 나타난 것은 이 온도 구간에서 페놀 매트릭스 및 OXI-PAN 섬유의 미분해 반응물들의 분해에 의한 영향 때문으로 설명된다. 800°C 이상의 탄화온도에서 기공 크기는 감소하는 경향을 보여준다.

Fig. 6은 green body와 300°C, 450°C 그리고 800°C의 탄화온도에 따른 기공의 분포를 나타낸다. Green body(a)의 경우는 주로 0.15 μm 크기 이하의 기공이 존재하지만 300°C 탄화온도(b)에서는 0.15 μm 이하의 기공은 감소되면서 0.24~1.3 μm 의 기공과 9~180 μm 의 큰 기공이 새로 발생하였다. 그러나 450°C(c)에서는 0.14 μm 이하의 기공들이 현저하게 감소되고 12 μm 이상의 큰 기공이 대량 발생하였다. 800°C(d) 경우에는 (c)에 비하여 중간 기공 분포가 증가하고 반면 9 μm 이상의 큰 기공은 감소하고 있다.

Fig. 7은 각 탄화 온도에 따른 부피수축률을 나타낸 것으로 Fig. 4와 5에서 설명한 열처리 온도에 따른 무게 감소와 기공률의 변화 거동의 결과와 잘 일치하고 있다.

밀도 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 밀도 측정은 ASTM C373-88 규격에 따라 측정하였다. 밀도는 450°C까지는 급격하게 감소하다가 800°C까지 증가하였고 이후에는 완만한 증가를 나타내었다. 이것은 매트릭스가 탄화되어 일정량의 탄소수율을 나타내기 때문이라 생각된다. 450°C까지의 밀도 감소는 앞에서 언급한 기공률의 증가에 기인한다고 본다. Green body의 밀도 보다 800°C 이상에서의 밀도가 크게 나타났는데, 이것은 매트릭스의 수축과 함께 OXI-PAN 섬유가 동시에 수축이 되는 공탄화(co-carbonization)현상에 의해 탄소 조직이 더욱 치밀화되고 일부 기공들이 소멸되기 때문이라 사료된다.

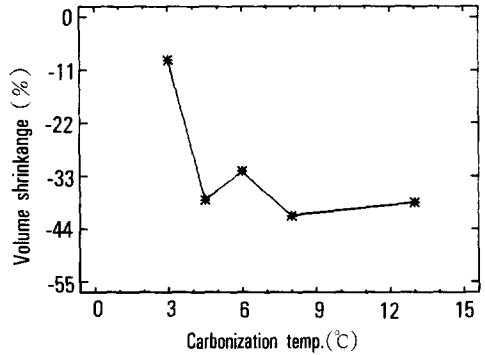


Fig. 7. Volume shrinkages of OXI-PAN composites during carbonization.

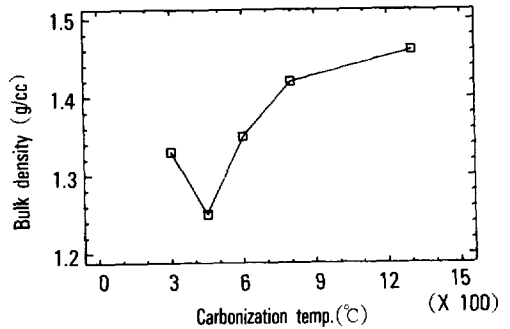


Fig. 8. Change in the bulk density during carbonization of OXI-PAN composites.

OXI-PAN 탄소/탄소 복합체의 미세구조 관찰

Fig. 9는 OXI-PAN 복합체와 PAN계 탄소섬유 복합체로 구성된 hybrid 시편을 900°C에서 탄화하였을 때의 광학사진이다. 사진에서 (b)부분은 탄소섬유를 사용하여 탄소/탄소 복합체재료의 제조시 1차 탄화 후 발생하는 전형적인 미세구조로 많은 기공 및 섬유와 매트릭스와의 debonding이 관찰된다. 그러나 OXI-PAN 섬유로 제조된 (a)에서는 약간의 미세기공이 관찰될 뿐 매우 치밀한 조직을 보여주나 커다란 크랙이 발생하였고 (b)와는 달리 섬유와 매트릭스와의 구별이 명확하지 않음을 볼 수 있다. 본 연구 이전의 페놀수지 만의 탄화연구로부터 본 실험에서 관찰된 정도의 크랙은 관찰할 수 없었으며, 따라서 OXI-PAN 섬유와 페놀수지 간의 수축률 차이도 또한 커



Fig. 9. Optical micrograph of carbonized composites hybridized with (a) OXI-PAN fiber (b) carbon fiber (carbonized temp ; 900°C).

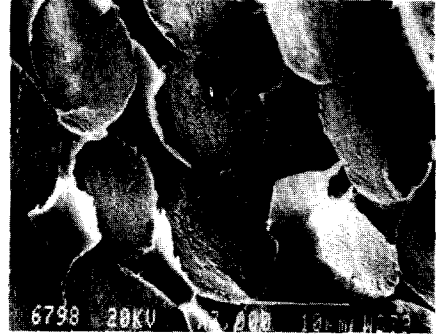


Fig. 10. Fracture surface of OXI-PAN C/C composites carbonized at 450°C.

다란 크랙 생성에 많은 영향을 끼쳤으리라 판단되며 크랙이 없는 부분은 대단히 치밀한 조직을 보여준다.

Fig. 10은 450°C에서 탄화한 복합재의 파단면을 S. E. M.으로 관찰한 사진이다. 섬유 주위에서 매트릭스의 접착이 잘 되어 있으며 매트릭스와 섬유만이 아닌 계면(interface) 층이 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이들은 화학적인 반응에 의하여 생성된 계면 보다는 Fig. 1에서 보았던 OXI-PAN 섬유의 구조가 어느 정도 보존된 상태, 혹은 계면에서 발생된 응력에 의하여 OXI-PAN 섬유의 내부와 계면에서 결정화가 다르게 발생된 것으로 판단되며 이러한 특징은 섬유와 매트릭스의 접착상태가 양호한 부분에서 더욱 크게 발생된 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 열경화성 고분자 물질은 3000°C의 고온에서 열처리를 하여도 경화시 crosslinking된 사슬이 거의 유지되고 탄소원자의 낮은 확산계수 등으로 흑연 구조를 갖기가 어려우나, 탄소섬유로 보강하여 탄소/탄소 복합재료를 제조할 때는 흑연화 고온열처리시 매트릭스와 탄소섬유의 계면에서 발생하는 열팽창계수 차이에 의한 응력에 의하여 계면에서 매트릭스의 흑연화가 일부만 이루어지며, 이러한 현상은 특히 표면처리된 탄소섬유를 사용한 경우가 더욱 크다고 보고되어 진다.⁸



Fig. 11. Fracture surface of OXI-PAN C/C composites carbonized at 1300°C.

Fig. 11은 1300°C에서 탄화된 복합재의 파단조직이며 450°C에서 관찰된 계면 특성을 뚜렷하게 보여준다. 600, 800°C의 탄화 시편도 같은 결과를 나타

내었으며, 결론적으로 섬유와 매트릭스가 동시에 탄화가 되며 치밀한 복합재가 형성됨을 알 수 있었다. 각각의 시편에 대해서 편광현미경으로 관찰해 본 결과 매트릭스의 이방성 조직은 관찰할 수 없었다. 탄화된 복합재의 interlayer spacing(d_{002}) 및 crystallite 크기 (Lc)는 X선 회절법(XRD)을 이용하여 측정하였으며 특히 Lc값은 Scherrer's equation을 이용하여 측정하였다. 이 결과를 Table 4에 나타내었다. 탄화 온도 증가에 따라서 d_{002} 는 감소하여 1300°C에서 3.49Å 도달하였고 Lc는 11.2Å였다. XRD 결과로부터 제조된 복합재의 결정화 정도는 낮으며 turbostratic 흑연구조가 형성된 것으로 사료된다.

Table 4. X-ray Diffraction Data of OXI-PAN Composites Observed at Different Carbonization Temperatures

Carbonization temp.	300°C	800°C	1300°C
Characteristics			
Interlayer spacing(Å) (d_{002})	3.52	3.58	3.49
Half-with(2θ)	8.4	8.2	6.8
Peak max.(2θ)	25.28°	24.84°	25.52°
Dimension Lc(Å)	9.70	9.93	11.20

결 론

OXI-PAN 섬유와 페놀수지로 제조된 복합재의 탄화연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. OXI-PAN 섬유는 탄화온도 증가에 따라서 매트릭스와 함께 수축을 하며, 섬유의 직경은 1300°C에서 탄화시 약 8 μm까지 감소하였다. 최종 탄화온도에서 OXI-PAN 탄소/탄소 복합재의 d_{002} 값은 약 3.5 Å으로 turbostratic 흑연구조를 나타내었고 Lc값 11.2 Å으로 낮은 값을 나타내었다.

2. OXI-PAN 복합재는 탄화온도에 따라서 PAN계 탄소섬유 복합재 보다 훨씬 큰 중량감소와 부피 수축률을 나타내었으며 특히 400~500°C 탄화온도 구간에서 급격한 물리적 변화가 있었다. 이것은 이 온도 부근에서 많은 휘발성 물질(HCN, CO, CO₂, NH₃)들이 발생하기 때문이라 사료된다.

3. OXI-PAN 복합재의 밀도는 450°C까지 급격하게 감소한 후 그 이상의 온도에서는 다시 증가하여 green body 보다 높은 값을 나타내었다. 개기공률도 450°C에서 최대값을 나타내고 그 이후에는 약간 증가하였으며, 탄화온도 증가에 따라 기공의 평균 크기는

감소하였다.

4. 탄화시 OXI-PAN 섬유와 매트릭스의 계면층이 크게 형성됨을 알 수 있었고 이러한 계면형성 mechanism에 대해서는 더욱 깊이 있는 연구가 요구되며 OXI-PAN 섬유와 매트릭스가 동시에 탄화가 되는 공탄화(co-carbonization)가 이루어져 치밀한 복합재가 제조되나 커다란 크랙의 발생이 문제점으로 등장하였다.

감사의 글 : 본 연구를 위하여 OXI-PAN 섬유를 제공하여 준 제철화학(주)와 페놀수지를 제공한 코오롱유화(주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. J. Choury, "Thermostuctural Composites Materials ; Fabrication and Main Applications," S. E. P. Report (1989).
2. E. Fitzer, Carbon, **25**, 163 (1987).
3. 탄소 섬유의 세계, 공업재료, **38**, 13 (1990).
4. T. H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1618 (1991).
5. S. E. P report, "SEPCARB 112" (1991).
6. S. Otani, K. Okuda and H. S. Matsuda, "Carbon Fiber", 124, Kindai Henshu Ltd. Tokyo (1986).
7. V. Markovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **18**, 329 (1980).
8. Shigeru Takano, Tsuneo Kinjo, Tomoyuki Urono, Pawel Tlomak and Chien-Ping Ju, "Proceedings of the 7th Annual Conference on Composite-Technology", April 10-11, Southern Illinois University at Carbondale, IL, p.119 (1991).