

이차원 구조(2D) 탄소섬유 보강 복합재의 탄화과정중 기질의 형태 변화

주혁중 · 윤병일* · 최돈묵 · 오인석

충남대학교 공과대학 고분자 공학과

* 국방과학 연구소

Morphology Changes in the Matrix of 2D-Carbon Fiber Reinforced Composites during the Carbonization Process

H. J. Joo, B. I. Yoon*, D. M. Choi and I. S. Oh

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University

* Agency for Defense Development

초 록 본 연구에서는 2D-woven fabric에 결합재로 페놀수지를 사용하여 성형한 CFRP의 탄화 거동을 관찰하였다. TMA분석 결과 적층 두께방향에서는 365-370°C, 법선방향에서는 118-128°C에서 치수변화가 일어났다. 각 온도 구간별로 광학현미경으로 관찰한 결과 CFRP제조시 형성된 크랙이나 기공은 열처리온도에 따라 성장하였으며, 400-500°C부근에서 새로운 많은 크랙이 형성되었다. 기공률과 밀도가 400-500°C에서 급격히 변화한 것을 볼 때 이 구간에서 복합재 내부에서 크랙이 형성 및 성장하는 것을 알 수 있었다. 따라서 CFRP를 탄화할 때 승온속도를 구간별로 조절할 필요성이 있는 것으로 판단되었다.

Abstract The carbonization behaviors of CFRP fabricated with 2D-woven fabric and matrix phenolic resin have been studied. The changes in dimension were observed in the temperature range of 365-370°C in the thickness direction, 118-120°C in the normal direction each other by TMA analysis. Observation with the optical microscope shows that the formed cracks and pores during the fabrication of CFRP were propagated with the increase of pyrolysis temperature. New cracks and pores were formed in the pyrolysis temperature range of 400-500°C. In line with the formation and propagation of cracks, porosity was increased and density was decreased rapidly in the pyrolysis temperature range of from 400°C to 500°C. Therefore heating rate in the carbonization process need to be controlled carefully by intervals.

1. 서 론

최근 구조의 경량화가 요구됨에 따라 비강도가 우수한 복합재료가 등장하게 되었으며, 이것은 첨단산업인 우주, 항공 분야에 널리 응용되고 있다.

기존 금속재료는 사용온도가 낮고, 세라믹 재료는 높은 취성을 갖으므로 이러한 단점을 보완하여 고온, 고강도용 재료로 사용하기 위하여 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fiber reinforced plastics : CFRP)의 기질을 탄화시켜 탄소/탄소 복합재료(carbon fiber reinforced carbon : CFRC)를 제조하는 연구가 진

행되고 있다.¹⁾

CFRC는 탄소섬유와 탄소기질로 이루어져 있기 때문에 특히 열에 대한 안정성이 우수하기 때문에 고온재료, 대기권 비행체의 열차단 구조물, 핵반응기, 경주용 자동차와 항공기의 마찰재료등에 사용되고 있으며 생체재료의 상용성이 우수하기 때문에 생체접합재료등에도 응용되고 있다.^{2,3)}

CFRC를 제조하기 위해서는 반드시 탄화공정을 거치게 되는데, 이 공정중에 결합재의 저비점 물질등은 탄화에 의해서 휘발되고 최종적으로 탄소만이 잔존하여 보강섬유를 보지 해준다. 그러나 이 공정에서 CFRC내에 많은

기공이 형성되는데 이것은 CFRC의 물성을 저하시키는 결과를 초래하므로 고밀도화 공정을 반드시 거쳐야 한다. 고밀도화 방법에는 페놀수지나 용융핏치 등을 액상으로 함침시키는 액상함침법, carbon bearing gas를 고온에서 함침시키는 화학증기 함침법(chemical vapor infiltration : CVI) 및 이 두방법을 병용하는 방법이 있다.⁴⁾

Morterra⁵⁾는 페놀수지의 열분해를 적외선 분광분석법으로 연구한 결과, 350°C 부근에서 di-phenyl ether구조를 형성하고 thermal branching과 가교가 일어나며, 그 이상의 높은 온도에서는 aryl-aryl ether을 형성하면서 반응이 계속 진행된다. 그리고 500°C까지는 고분자의 가교구조를 그대로 유지하면서 부분 분해가 일어나지만 500-560°C 사이에서 가교구조가 붕괴되면서 지방족 결합이 파괴되고, 일부 탄화수소가 휘발되며, 방향족 다환체로 변하여 탄화가 된다고 보고하였다.

복합재가 탄화하는 동안 보강재와 페놀수지는 계면사이에서 화학반응을 일으키며 이 화학반응은 300°C 부근에서 시작되지만 대부분의 주요반응은 500-600°C에서 일어나며 전체 중량감소의 85%가 500°C 이하에서 일어나는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ CFRC를 제조하기 위하여 결합재인 페놀수지를 사용할 경우 복합재 내의 페놀수지는 열분해가 됨에 따라 약간의 중량감소와 부피수축으로 인하여 보강섬유가 손상을 받아 CFRC의 물성을 저하시키는 주요인이 된다.

그러므로 물성이 우수한 CFRC를 제조하기 위하여 탄화공정에서의 열처리 조건은 대단히 중요한 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 2D-woven fabric에 결합재로 페놀수지를 사용하여 제조한 CFRP를 탄화할 때 야기되는 치수변화 및 크랙 형성등을 TMA 분석을 통하여 예측하였다. 또한 CFRP를 1000°C까지 탄화시키면서 열처리 온도구간별로 밀도변화 및 기공율을 측정하였으며 광학현미경을 통하여 열처리 온도구간별로 크랙의 생성 및 성장과정과 섬유의 배열과 수지의 분포에 따른 macrostructure변화를 관찰하였다.

2. 실험

1. 실험방법

이차원구조 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위하여 사용한 프리프레그는 표면 처리된 PAN계 고강도 탄소섬유를 8매 주자직으로 직조한 것에 노블락형 페놀수지를 침윤시킨 것으로 국내 선경(주)에서 제조하였으며 기본 물성은 Table 1과 같다. 결합재로 사용된 페놀수지는 국내 강남화성(주)에서 제조한 것으로 DSC 및 TGA 분석을 한 결과 Table 2와 같이 나타났다.

Table 1. Characteristics of 2D-woven fabric prepreg used for making carbon-carbon composites

Fiber type	Filament No.	Woven type	Matrix precursor	Resin contents
T-300	3000	8H/Statin	Phenolic resin	37wt%

Table 2. Characteristics of phenolic resin

Phenolic Resin Type	Melting Point (°C)	Curing Temperature (°C)	Fixed Carbon (%)
Novolac	76-86	120-160	59

CFRP는 Fig. 1과 같은 온도, 압력, 시간의 profile에 의해 10mm×40mm×150mm(T×W×L)의 크기로 성형하였으며 분위기 관찰 탄화로에서 질소기류하에 10°C/hr의 승온속도로하여 복합재의 열분해 온도구간에 따른 형태변화를 관찰하기 위하여 1000°C까지 탄화하였다.

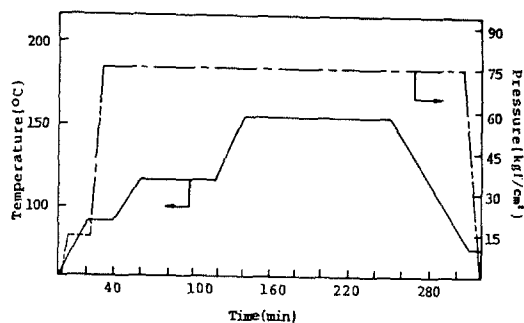


Fig. 1. Temperature and pressure profile of laminating molding process with 2D-woven fabric.

2. 열팽창계수 측정

탄소섬유를 보강하지 않은 페놀수지 열성형체 및 탄소섬유를 보강한 2D woven fabric prepreg로 성형하여 제조한 CFRP의 온도에 따른 치수변화를 측정하기 위하여 크기를 Dupont 943 TMA를 사용하여 N₂ 분위기 (800cc/min) 하에서 승온속도를 5°C/min로 하여 600°C까지 분석을 하였다. 이 때 시편의 모양은 직경 5mm, 높이 5mm의 원기둥 형태로 제조하였으며, CFRP에서는 섬유의 배향방향에 따라 각각 적층 두께방향과 법선방향으로 분석을 하였다.

3. 광학현미경 관찰

CFRP 성형시 생성된 기공이나 크랙이 탄화하는 동안 변화하는 거동을 관찰하고 또한 새로 생성되는 크랙 및 기공을 광학현미경으로 관찰하였다.

광학 현미경으로 관찰한 시편의 한부분을 미리 표시하고 300°C에서 부터 100°C 간격으로 700°C까지, 10°C/hr의 승온속도로 1000°C까지 최종 열처리한 후 표시된 부분을 계속 광학현미경으로 관찰하였다.

4. 기공률 측정

각 열처리 온도구간에 따른 기공도의 차이를 관찰하기 위하여 Quantachrome Autoscan-33 porosimeter를 사용하여 측정하였으며, 이때의 mercury filling pressure는 33000psi였다.

3. 결과 및 고찰

1. CFRP의 열팽창계수 측정

열처리온도에 따른 시편의 치수 변화를 관찰하기 위하여 질소기류 하에서 5°C/min의 승온속도로 600°C까지 TMA 분석을 하였다.

Fig. 2는 페놀수지를 경화한 벌크형 시편의 TMA분석한 결과로 한 시편에 대하여 2회 분석한 결과 거의 같은 양상을 나타내었다. 시편의 치수변화가 207-215°C와 474-494°C의 두 온도 범위에서 크게 변화가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이 결과로 볼때 페놀수지의 반응은 위의 두 온도구간에서 활발히 일어나며 또한 결합재의 탄화로 인하여 크랙이 형성 및 성장함을 관찰할 수 있었다. 그리고 500°C 이후에서 갑자기 수축하는 현상을 보였는데 이것은 이미 형성된 크랙 또는 기공으로부터 분해 방출기체가 방출되면서 시편이 수축되는

것으로 판단된다. 그러나 이러한 갑작스런 수축은 600°C 부근에서 부터 어느 정도 완화된 경향을 보여주고 있다.

Fig. 3과 Fig. 4에 이차원구조 프리프레그로

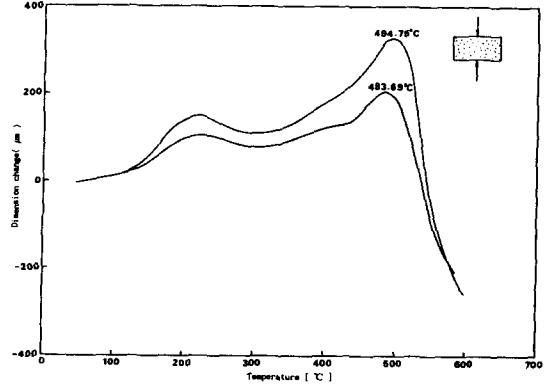


Fig. 2. TMA diagram of phenolic resin.

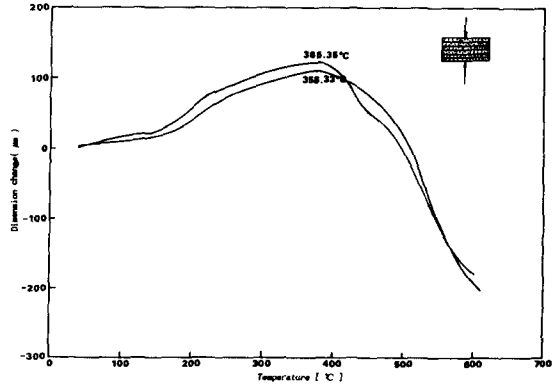


Fig. 3. TMA diagram of CFRP fabricated with 2D-woven fabric (parallel direction).

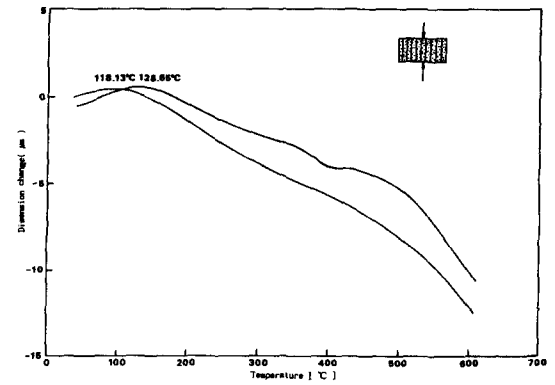


Fig. 4. TMA diagram of CFRP fabricated with 2D-woven fabric (normal direction).

적층성형한 CFRP의 적층두께 방향과 그의 법선방향에 대한 치수변화를 온도에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 적층두께방향의 치수는 약 365-370°C 이상의 온도에서 수축하기 시작하였으며, 법선방향에 대해서는 이 온도 범위가 118-128°C로 상당히 낮은 온도에서 관찰되었다. 이같은 현상은 보강된 탄소섬유의 열이방성, 즉 열팽창계수가 섬유의 길이방향에서 낮으며 법선방향에서 높은 특성을 보유하고 탄소섬유가 결합재의 수축을 강력히 억제하고 있기 때문으로 생각된다.

2. 열처리온도에 따른 복합재의 밀도와 기공률 변화

Fig. 5는 각 열처리온도에 대한 밀도변화와 기공률을 나타낸 것으로 500-600°C 구간에서 격렬한 변화를 일으켜 망상구조의 붕괴로 급격히 밀도가 감소되었음을 볼 수 있었다. 밀도변화를 토대로 각 열처리온도에서의 기공률 역시 저분자 물질등이 방출되는 500°C 이상에서 섬유와 수지의 결합력이 약해지기 때문에 복합재의 부피와 기공률이 갑자기 증가하는것을 확인할 수 있었으며, 이같은 현상은 TMA분석에 의해서도 확인할 수 있었다.

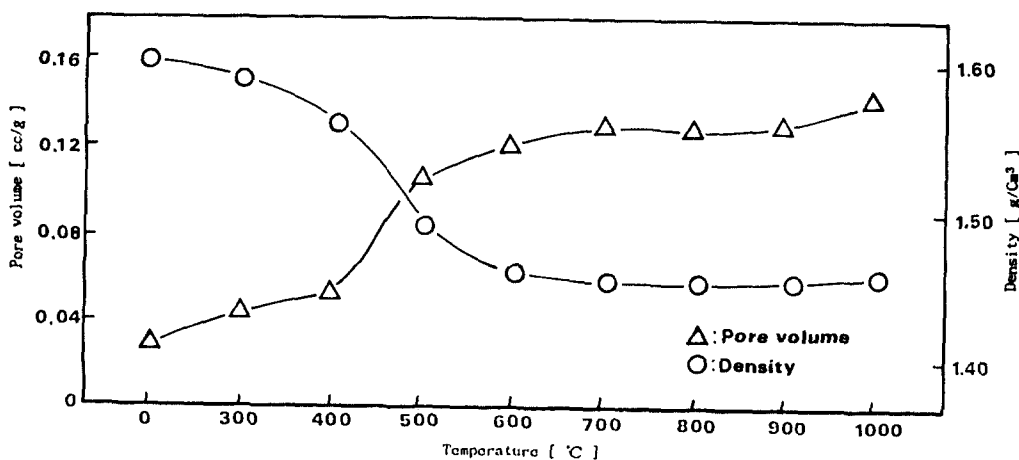


Fig. 5. Pore volume and density change of composites as a function of pyrolysis temperature.

3. 열처리온도에 따른 복합재의 Macrostructure

Photo 1, 2는 2D-woven fabric으로 성형한 CFRP를 1000°C까지 탄화하면서 50배로 확대하여 관찰한 광학현미경 사진이다. Photo.1은 섬유의 배열이 양호하고 수지가 균일하게 분포한 광학현미경 사진이다. 이 사진에서 볼 때 CFRP 제조시 미세한 크랙만이 형성되었으며, 1000°C까지 탄화하여도 크랙은 크게 발달되지 않았다. 한편 Photo.2와 같이 섬유의 배열 및 분포가 균일하지 못한 CFRP는 수지가 과다하게 분포되어 있는 부분에서 큰 크랙이 형성되었으며 이 크랙은 500°C로 열처리한 경우 확장 및 성장하였다. 이 같이 복합재 내에 수지의 분포가 불균일 할 경우 수지가 과잉 분포되어 있는 부분에서 크랙이 발달되

기 때문에 복합재의 물성에 지대한 영향을 미치게 된다. 그러므로 CFRP의 성형시 균일한 섬유의 배열과 수지의 균일한 분포가 중요하다.

Photo.3은 2D-woven fabric으로 성형한 시편을 200배로 확대하여 관찰한 광학현미경 사진이다. CFRP에서 발견된 크랙은 fiber tow 사이에서 발생된 것으로 판단되며 CFRP를 400°C까지 열처리한 시편에서는 적층두께 방향으로 ply와 ply사이의 경계면에서 기공이나 크랙 등이 거의 발견되지 않았으나, 500°C 이상으로 열처리한 경우에서는 ply와 ply사이의 경계면에서 기공과 크랙이 관찰되었다. 또한 500°C까지 처리한 시편중에는 하단에 표시된 것과 같은 새로운 크랙이 개시되기 시작하여 600°C 및 700°C에서는 이것이 성장하는 것을

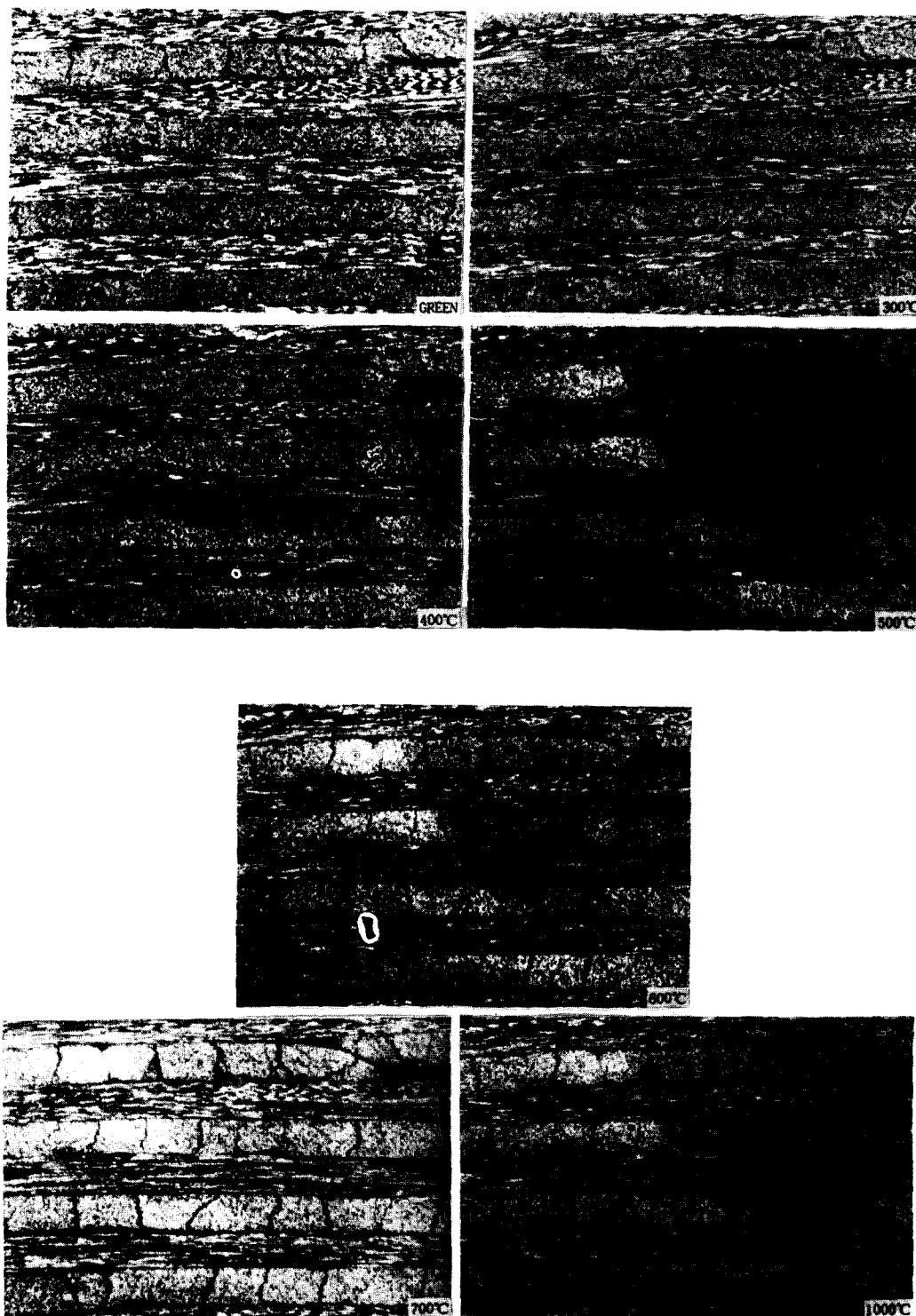


Photo 1. Microscope photographs of composites fabricated with 2D-woven fabric after pyrolysis(×50)

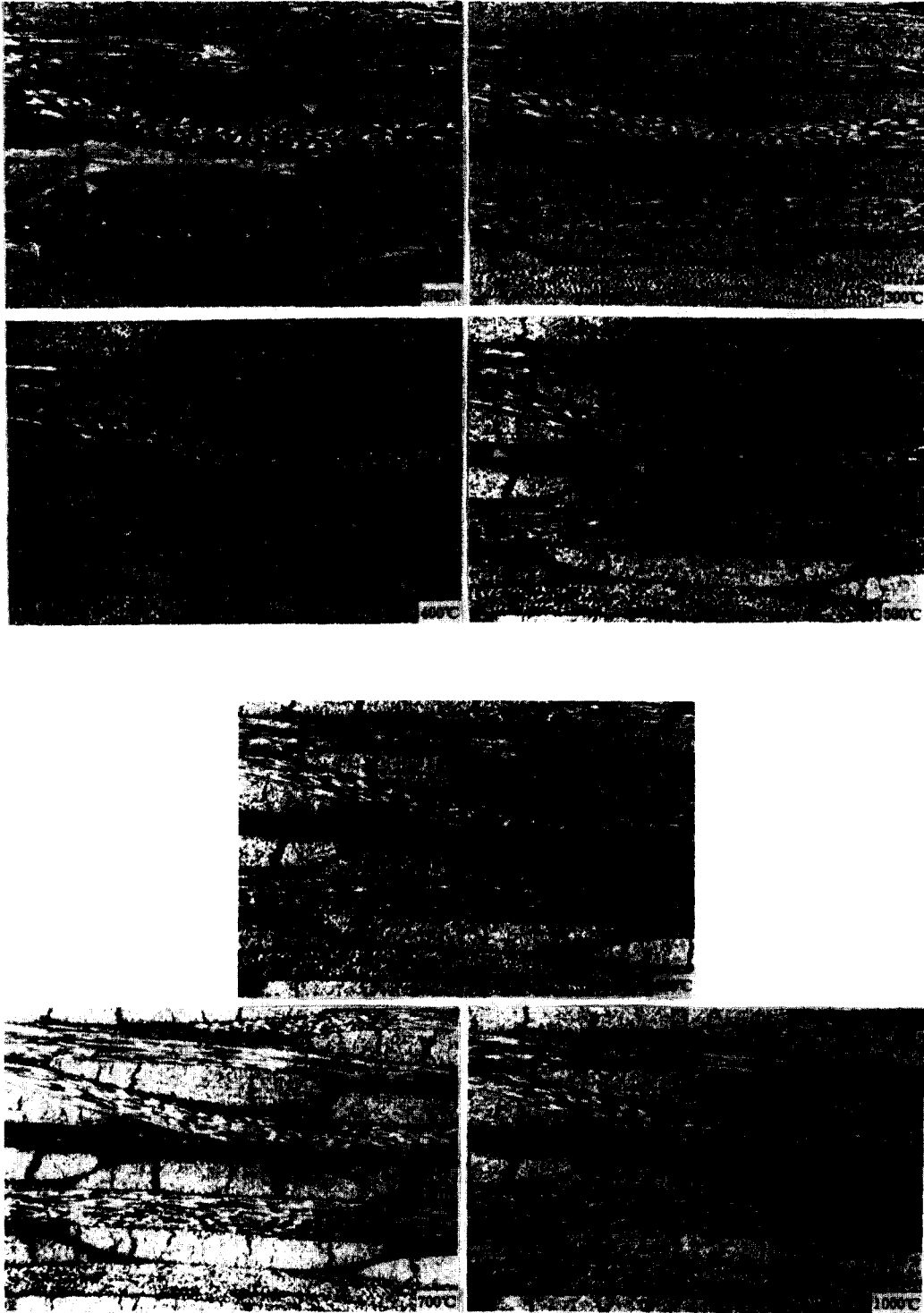


Photo 2. Microscope photographs of composites fabricated with 2D-woven fabric after pyrolysis($\times 50$).

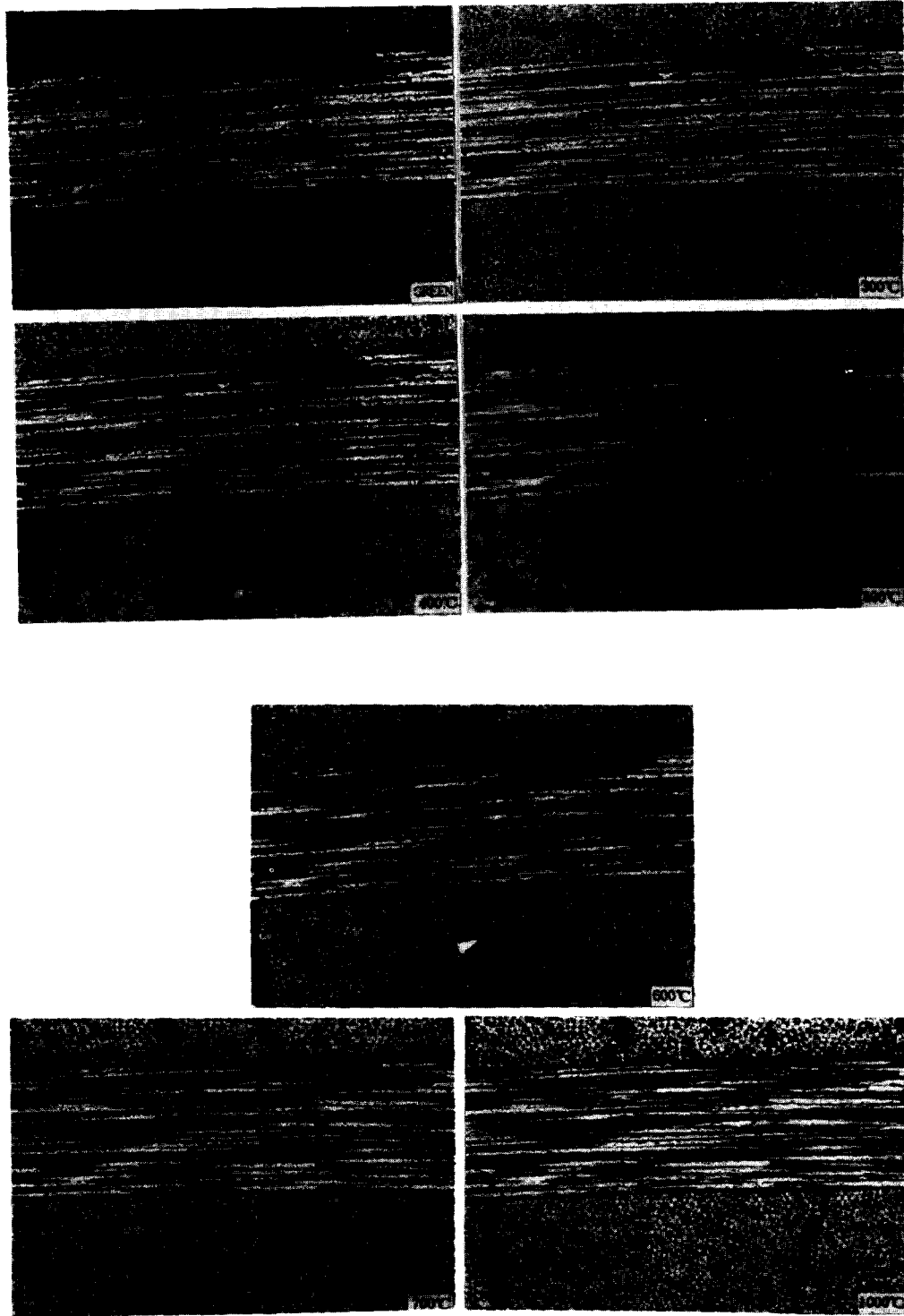


Photo 3. Microscope photographs of composites fabricated with 2D-woven fabric after pyrolysis(×200)

확인할 수 있었다.

이상과 같은 탄소-탄소 복합재의 광학 현미경 사진을 종합해 볼 때 복합재 시편내에 결합재가 불균일하게 분포되면 열처리에 의한 thermal stress의 집중으로 결합재가 과다한 부분에서 크랙이 발생하는 현상을 관찰할 수 있었으며, 또한 섬유와 결합재가 비교적 균일하게 분포되어 있는 부분은 성형시 이미 생성된 기공이나 크랙을 중심으로 발달되었음이 관찰되었다. 400°C와 500°C 온도 범위에서 결합재로 사용된 페놀수지에 존재하는 저분자 물질들의 방출이 활발해짐에 따라 새로운 크랙이 주로 이 온도범위에서 생성됨이 확인되었으며, CH₄, CO, CO₂등이 극소량 방출되는 600°C 부근까지 크랙이 계속 성장하고 있음을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

2D-woven fabric으로 성형한 CFRP를 1000°C까지 탄화하였으며, 이때 열처리온도에 따른 탄화 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TMA분석 결과 적층 두께방향에서는 365-370°C, 법선방향에서는 118°C-128°C에서 치수변화가 일어났다.

2. 열처리 온도에 따른 밀도변화와 기공률이 400-500°C 사이에서 급격히 변화되는 현상을 볼 때, CFRP를 탄화하여 CFRC를 제조

할 경우 치수변화가 가장 크게 일어나며 크랙과 기공이 가장 많이 생성 및 발달하는 이 온도구간에서 승온속도를 낮게 설정할 필요성이 있는 것으로 예측되었다.

3. CFRP성형시 형성된 크랙이나 기공은 열처리온도가 증가됨에 따라 성장하는 양상을 나타내었으며, 탄화시 새로운 크랙은 400-500°C구간에서 주로 생성되는 양상을 광학현미경을 통하여 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. M. L. Minger, "Ablation Phenomenology(A Review)", High temp. High press., **1**, pp.37-56, (1969).
2. E. Fitzer and Antonios Gkogkidis, Petroleum-Derived Carbons, ACS Symposium Series **303**, pp.346-378, (1986).
3. Jean-Baptiste Donnet et al. Carbon fibers, 1st ed., pp.247-250, Marcel Dekker, New York, America(1984).
4. E. Fitzer, "Carbon fibres and their composites(A Review)," High temp. High press., **16**, pp.363-392(1984).
5. C. Morterra and M. J. D. Low, Carbon **23**, 5, pp.525-530(1985).
6. Y. Yamashita and K. Ouchi, Carbon **19**, pp. 89-94(1981).