

## 탄소섬유-메조페이스 핏치 복합재의 기계적 물성

이보성·유승곤·주혁중·정 발\*

충남대학교 화학공학과

\*대전기계창

(1987년 4월 29일 접수, 1987년 6월 23일 채택)

## Mechanical Properties of Carbon Fiber-Mesophase Pitch Composites

Bo-Sung Rhee, Seung-Kon Ryu, Hyeok-Jong Joo and Bal Jeong\*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon, Korea

\*Daejeon Machine Depot

(Received 29 April 1987; accepted 23 June 1987)

### 요 약

탄소섬유-메조페이스 핏치 복합재의 물성은 보강재인 탄소섬유의 표면처리, 결합재인 메조페이스 핏치 precursor의 준비, prepreg의 제조, 성형 및 탄화방법 등에 따라 영향을 받으며, 여러차례의 결합재 함침과 재탄화에 의하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 보강재와 결합재 사이의 결합력을 향상시키기 위하여 고탄성 탄소섬유를 30% 황산 용액으로 5분간 양극 산화하였으며, 이렇게 표면처리된 탄소섬유와 메조페이스 핏치 precursor에 의한 단일방향 prepreg를 성형한 후 용기내에서 다시 메조페이스 핏치 precursor와 교대로 적층하고 이것을 1000°C까지 탄화하여 초벌 성형품을 얻었고, 이들을 4회의 메조페이스 핏치 precursor 함침, 가압탄화, 재탄화하였다. 그 결과 약 58% 탄소섬유 용적율을 갖는 성형품은 밀도가 1.79g/cm<sup>3</sup>이었고, 층간 전단 강도가 30 MN/m<sup>2</sup>, 굽힘강도가 520 MN/m<sup>2</sup>, 굽힘 영률이 약 600 GN/m<sup>2</sup>까지 증가되었다.

그러나 4회의 함침 조작에도 불구하고 기계적 물성치들이 이론값에 비하여 다소 뒤떨어지는 것은 아직도 복합재내에 미세한 공극들이 남아 있기 때문이며, 보강재와 결합재의 비율, 성형, 함침, 탄화방법 등의 개선으로 더 우수한 기계적 물성의 탄소-탄소 복합재를 만들 수 있다.

**Abstract**—The mechanical properties of carbon fiber-mesophase pitch composites were affected by surface treatment of carbon fiber, preparation of mesophase pitch precursor, prepreg fabrication, moulding, carbonization, and so on. Impregnation and recarbonization is one of the methods of improving the mechanical properties.

High-modulus carbon fiber was anodic oxidized in 30% sulfuric acid for 5 minutes to improve bonding between the fiber and the matrix. Uni-directional prepreps which were made by surface treated fiber and mesophase pitch precursor were laminated again with mesophase pitch precursor powder in a moulder and hot-pressed up to 550°C at 50kg/cm<sup>2</sup>, which was carbonized up to 1000°C at the heating rate of 10°C/h. This green composite was impregnated, pressure carbonized, and recarbonized four cycles.

As a result, the specimen which contained about 58% fiber volume shows the density of 1.79g/cm<sup>3</sup>, the ILSS of 30 MN/m<sup>2</sup>, the flexural strength of 520 MN/m<sup>2</sup> and the flexural modulus of 600 GN/m<sup>2</sup>. However, in spite of four cycles of impregnation/recarbonization, the empirical values of mechanical properties were less than theoretical values as much as 5-20%, because of some micropores which were not impregnated by matrix so far.

## 1. 서 론

3000°C에서도 사용할 수 있는 유일한 초고온 재료인 탄소/탄소 복합재(CFRC)는 다공성 탄소 골격에 결합재를 함침하여 조밀화한 후 탄화 및 흑연화하여 제조하며, 다공성 탄소 골격은 흑연의 초벌구이 성형에 의하여, 조밀화는 액체 함침법 또는 화학적 증착법에 의하여 이루어진다.

Fitzer와 Gkogkidis[1]는 보강섬유의 종류에 따라서 복합재의 최종 강도가 달라짐을 보고하였고, Kotlensky[2]는 액체 함침법이 화학적 증착법보다 조밀화 효과가 있음을 발표하였으며, Fritz 등[3]은 4-6 회 of 조밀화와 탄화공정을 되풀이하여 1200-1400MN/m<sup>2</sup>의 굽힘강도(flexural strength)와 20-40 MN/m<sup>2</sup>의 층간 전단 강도(ILSS) 값을 보이는 단일방향 탄소/탄소 복합재를 만들었음을 보고하였고, 본 연구진도 polyacrylonitrile(PAN)계 탄소섬유와 polyimide를 이용하여 약 1000 MN/m<sup>2</sup>의 굽힘강도를 갖는 탄소/탄소 복합재[4], 또한 PAN계 탄소섬유와 핏치 결합재를 이용하여 1300 MN/m<sup>2</sup>의 굽힘강도와 35 MN/m<sup>2</sup>의 층간 전단 강도 값을 보이는 탄소/탄소 복합재를 제조한 바 있다[5]. 그리고 Fitzer[6]는 이러한 복합재의 shear strength가 35 MN/m<sup>2</sup> 이상이 되면 섬유에 대한 strain/failure 비가 0.5% 이하가 되어 어떠한 구조물에도 이용될 수 있음을 보고하였다.

한편, 최근에는 원료 핏치를 개질한 Mesophase pitch precursor(MPP)로부터 고탄성 탄소섬유를 얻을 수 있으며[7], 이것과 메조페이즈 핏치 결합재로 만든 탄소/탄소 복합재는 대단히 우수한 물성을 갖는다[8]는 보고가 있는 후 많은 연구자들이 이 분야의 연구에 몰두하게 되었다. 그러나 아직까지 메조페이즈 핏치 원료를 만드는 방법이 체계화 되어 있지 않아 핏치계 탄소섬유가 생산되고 있지 않으므로 고성능 탄소/탄소 복합재의 생산은 첨단과학의 연구과제로 남아있다. 그러나 본 연구진은 이미 메조페이즈 핏치원료 개발 연구를 수행한 바 있으므로[9, 10] 이 연구는 지금까지 진행된 메조페이즈 핏치 결합재와 PAN계 탄소섬유를 이용하여 단일섬유방향 탄소/탄소 복합재를 만들고 이들의 물성을 밝히고자 수행되었다.

## 2. 실 험

### 2-1. 재료

보강재로 사용한 탄소섬유는 Toray(일본)의 Torayca

Table 1. Properties of pitch precursor.

S.P (°C)	Q.I (wt%)	C/H ratio	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Sulfur (wt%)	Ash (wt%)
90	4-5.5	1.7-1.9	1.2-1.3	0.4-0.8	0.07-0.14

M 40 B 고탄성 탄소섬유로서 밀도 1.81 g/cm<sup>3</sup>, 인장강도 2710 MN/m<sup>2</sup>, Young율 430 GN/m<sup>2</sup>, 신장율 0.65%이었으며, 이를 전기분해법으로 표면처리하여 사용하였다. 결합재로 사용한 핏치는 제철화학(한국)의 석탄 타르 핏치로서 메조페이즈가 형성되도록 전처리 및 열분해한 후 유효한 부분을 추출하여 Table 1과 같은 물성의 precursor로 만들어 사용하였다.

### 2-2. 방법

탄소/탄소 복합재의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었다. 공정도 중 원료 핏치를 전처리하여 precursor를 만드는 공정은 이전의 방법[9, 10]에 따랐으며, 탄소섬유의 표면처리는 액상 산화법 가운데 전해법을 택했다[11].

Prepreg는 표면처리한 탄소섬유를 tetrahydrofran(THF)으로 용융시킨 precursor 핏치가 채워져 있는 침윤조를 통과시키고 mandrel에서 섬유사이의 틈이 없으면서도 단일층이 되도록 감은 것을 절단하여 상온에서 건조시켜 만들었다.

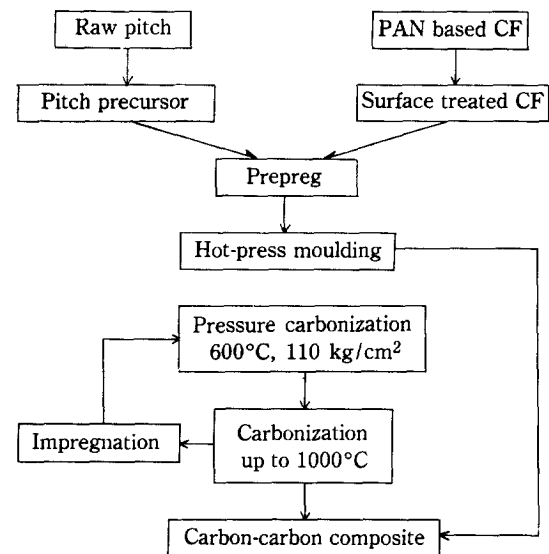


Fig. 1. Flow sheet for the preparation of carbon-carbon composite.

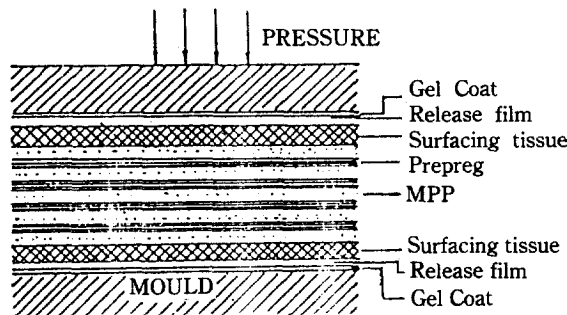


Fig. 2. Laminating and fabrication of green composite.

성형 용기내의 적층은 Fig. 2와 같은 방법으로 하였다. 즉 이형재로서 고진공용 실리콘 fat를 도포한 후 얇은 알루미늄 호일과 surfacing tissue를 차례로 깔고 MPP 분말과 prepreg를 교대로 채웠다. 이때 prepreg는 단일섬유방향으로만 채웠다.

**성형:** 일정량의 MPP 분말과 prepreg가 적층된 용기를 가열-가압 성형장치(hot-press moulder) 위에 놓고 Fig. 3에 제시한 바와 같이 400°C까지는 2°C/min로 그 후 480°C까지는 1°C/min로 가열하였으며, 약 480-520°C에서 35-50 kg/cm<sup>2</sup>의 1차 압력을 가하여 여분의 용융 핏치를 제거하고 성형품의 두께를 조절한 후 다시 550°C까지 2°C/min로 가열하였다. 그리고 550°C에서 2시간 동안 안정화시킨 것을 자연냉각시켰으며, 이렇게 하여 초벌성형품(green composite)을 얻었다.

**탄화:** 성형품을 관상로에서 상압, 질소 분위기를 유지하면서 1000°C까지 탄화하였다. 500°C 이후의 가열 속도는 10°C/h이었으며, 탄화가 끝난 후 자연냉각시켰다.

**함침:** 탄화가 끝난 시편을 함침장치의 상부 용기에

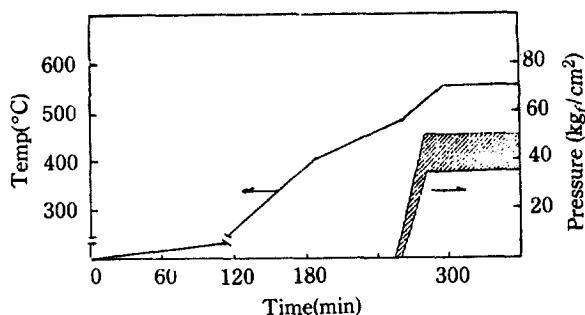


Fig. 3. Profile of temperature and pressure of hot-press moulding.

넣고 250°C까지 가열하면서 1mmHg 이하로 진공시킨 후, 연결발브를 열어 THF로 용융시킨 precursor pitch를 상부 용기로 옮긴다. 시편이 완전히 침적되면 연결발브를 닫고 상부 용기에 질소를 가하여 압력이 80 kg/cm<sup>2</sup>가 되도록 한 후 3시간 방치하였다가 압력을 환원하고 나머지 핏치를 아래 용기로 보낸다.

**가압탄화:** 함침이 끝난 시편을 Uhde사의 30 L, 질소 분위기 가압솥(Astro-1000, U.S.A)에 넣고 220°C까지는 4°C/min로 예열한 후 압력을 110 kg/cm<sup>2</sup>으로 유지하고 600°C까지 0.8°C/min로 가열하였다가 자연냉각시켰다. 이것을 다시 1000°C까지 재탄화시키고, 필요하면 함침-가압탄화-재탄화 공정을 여러차례 반복하였다.

**물성시험:** 각 단계별 시편의 밀도( $\rho_b$ )를 일반적인 고체의 밀도 측정법에 따라 측정하고, 또한 섬유의 용적율( $X_f$ )로부터 이론적인 밀도( $\rho_{th}$ )를 계산하였다. 각 단계별 기계적 물성치들은 UTM(Tayo Waldwin Co., UTM-III-500)을 사용하여 측정하되, 충간 전단 강도와 굽힘강도는 DIN 29971에 의하여 인장강도와 굽힘 영율은 stress strain diagram을 이용하여 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 표면처리

표면처리를 하지 않은 탄소섬유의 표면은 매우 매끄러우므로 탄소섬유와 결합재 사이에는 미끄럼현상이 일어나기 때문에 여러가지 처리를 실시하여 표면을 거칠게 하거나 관능기를 갖도록 하고 있다.

Kaelble 등[11]은 복합재의 ILSS는 섬유와 결합재 사이의 결합력과 직접 비례한다고 보고하였으며, Donnet[12]는 여러가지 처리를 실시하고 제조한 복합재의 전단 강도를 측정한 결과 Whiskerization 방법으로는 처리하지 않은 경우보다 200-300%, 액상 산화법으로는 100-200%, 기상 산화법으로는 10-15%의 개선이 이루어졌음을 보고한 바 있다.

본 연구는 실험이 용이하고 비교적 정확한 결과를 측정할 수 있는 액상 산화법 중의 전해법을 택하였다. 한편, 산소와 수소의 분극전압은 원래 1.21V인데, 과전압현상 및 섬유의 손상에 기인한 기체 부산물인 CO<sub>2</sub> 등이 양극의 산소발생을 억제하므로 Ehrburger 등[13]은 분극전압은 최소한 2.0V 이상으로 유지하여야 한다고 보고하였다. 따라서 황산을 전해액으로 사

**Table 2. Properties of HM C-fiber after anodic oxidation in sulfuric acid(30%) at room temperature.**

Treatment time (min)	Tensile strength (MN/m <sup>2</sup> )	Young modulus (GN/m <sup>2</sup> )	BET-surface (m <sup>2</sup> /g)	ILSS (MN/m <sup>2</sup> )
Untreated	2710	430	0.25-0.30	24.5
1	2730	430	0.25-0.30	30.7
5	2730	435	0.25-0.30	38.3
8	2590	430	0.25-0.30	46.2
10	2470	428	0.25-0.30	47.8

용할 경우의 적절한 분극전압을 알아보기 위하여 황산의 농도를 증가시키면서 분해전압을 측정한 결과 20% 미만에서는 황산의 농도증가에 따라 분해전압이 대수적으로 증가하다가 20% 이상에서는 2.15 V를 유지하므로서 Ehrburger 등의 결과와 일치하였다. 한편 황산의 농도를 증가시키면 전기전도도가 증가하여 처리시간을 단축할 수 있기 때문에 본 실험에서는 30% 황산을 탄소섬유의 표면처리 전해액으로 선정하였다.

Table 2는 전해시간을 변화시키면서 양극 산화를 실시한 탄소섬유의 인장강도, BET 표면적 및 이 탄소섬유에 epoxy 수지를 함침시키고 hot-press 성형하여 만든 복합재의 층간 전단 강도를 측정하여 그 결합력 향상을 보인 것이다. 포로 부터 10분간의 처리에도 탄성률 및 BET 표면적은 별로 변화하지 않았으나 인장강도는 다소 떨어진 반면, 층간 전단 강도는 처리하지 않은 경우보다 약 95%의 상승을 보이고 있다. 이 결과로부터 양극 처리한 탄소섬유는 표면적으로는 변화없이 양극에 발생한 산소가 표면을 깨끗이 세척하여 여러가지 관능기들을 활성화된 상태로 만들고 이 활성화된 상태는 표면 에너지가 많아서 결합재와 강력한 결합을 이루는 것으로 판단된다.

이 현상을 Donnet[12]는 양극에서 발생하는 발생기 산소가 강력한 산화력이 있어서 섬유의 표면에 관능기를 생기게 하였다고 설명하고 있으나, 아직까지는 확실치 않아서 더욱 연구할 과제로 남아있다.

본 연구에서는 탄소섬유를 5분간 양극 산화처리한 후 보강재로 사용하였다.

### 3-2. 밀도와 수축율

Hot-press 성형은 안정화 공정을 겹치기 때문에 초벌 성형품을 직접 탄화하였다. 한편, 성형공정시 저분차물질이 휘발하고 1차 압축시 여분의 피치가 방출되

도 하며, 탄화공정시에는 분해기체가 빠져나가 시편이 기공을 갖게 되고 부피가 변하기도 하므로 밀도의 변화와 수축율을 검토할 필요가 있다.

그리하여 고탄성 탄소섬유(M 40 B)를 표면처리하고 MPP로 prepreg를 만들어 단일방향으로 적층한 후 성형 및 1차 탄화한 시편의 밀도와 수축율을 측정하여 Table 3에 제시하였다.

탄소섬유의 용적율( $X_f$ )은 MPP의 양을 조절하여 40-58 vol. %로 하였으며, 성형 및 탄화시편의 밀도는 각각  $\rho_b$ ,  $\rho'_b$ , 섬유의 용적율로부터 계산한 이론적 밀도는 각각  $\rho_{th}$ ,  $\rho'_{th}$ , 성형 후의 밀도변화는

$$\left( \frac{\rho_{th} - \rho_b}{\rho_{th}} \right), \text{ 탄화 후의 밀도변화는 } \left( \frac{\rho'_{th} - \rho'_b}{\rho'_{th}} \right)$$

또는  $\left( \frac{\rho_b - \rho'_b}{\rho_b} \right)$ 로 정리하였으며, 탄화 전후의 용적변화로 부터 수축율( $\Delta V/V$ )을 계산하여 함께 나타내었다. 이때 MPP의 밀도는 예비 실험을 통하여 550°C의 성형 열처리에서는 1.29g/cm<sup>3</sup>, 1000°C까지의 열처리에서는 1.99g/cm<sup>3</sup>이었으므로 이 값들을 계산에 적용하였다. 대체로 매 실험마다 방출되는 피치량 및 기체량이 다르므로 측정된 밀도의 변화가 심하였으나, 성형 후의 밀도는 이론값에 비하여 평균 8% 정도가 부족하였으며, 이것을 탄화시키면 다시 약 8%의 밀도감소를 보였다.

그리하여 전체적으로는 이론 밀도치에 평균 29% 정도가 미달함을 알 수 있었다. 용적 수축율 역시 매 측정값마다 변화가 심하였으나, 평균 3.66%가 감소하였다. Terwiesch[14]가  $X_f = 40.6$  vol. %에서 22.6%,  $X_f = 51.7$  vol. %에서 5.41%의 용적 수축율을 보고하였고, Rhee[5]는 고강도 탄소섬유의 경우  $X_f = 62$  vol. %에서 20%의 수축율을, 고탄성 탄소섬유의 경우  $X_f = 62$  vol. %에서 10% 이하의 수축율을 보고한 바 있다.

본 실험의 결과를 이들의 결과와 직접 비교할 수는 없으나, hot-press 성형은 안정화 공정을 생략하고도 탄화공정에서 평균 3.66%의 비교적 낮은 용적 수축율을 보이고 있다. 그러나 용적변화에 비하여 밀도변화가 더 큰 것은 시편이 다공성임을 뜻하며, 또한 시편들을 다시 MPP로 여러차례 함침하면 밀도를 높일 수 있음도 제시하고 있다.

### 3-3. 함침에 의한 조밀화

1차 탄화가 끝난 시편에 pitch precursor를 함침시키고 가압탄화, 재탄화공정을 4회 반복하면서 측정

Table 3. Density of green composites and first carbonized composites.

sample No.	$X_f(\%)$	green composite			first carbonized composite				shrinkage(%)
		$\rho_{th}$	$\rho_b$	$\frac{\rho_{th} - \rho_b}{\rho_{th}}$	$\rho_{th}'$	$\rho_b'$	$\frac{\rho_{th}' - \rho_b'}{\rho_{th}'}$	$\frac{\rho_b - \rho_b'}{\rho_b}$	
1	40.01	1.50	1.44	0.04	1.92	1.41	0.27	0.02	-24.35
2	41.95	1.51	1.50	0.01	1.91	1.44	0.25	0.04	-4.114
3	43.11	1.51	1.20	0.21	1.91	1.47	0.23	-0.23	0.070
4	47.83	1.52	1.55	-0.02	1.91	1.35	0.29	0.13	0.604
5	46.85	1.53	1.35	0.12	1.91	1.41	0.26	-0.03	-14.89
6	47.78	1.54	1.46	0.05	1.90	1.31	0.31	0.10	3.795
7	48.49	1.54	1.45	0.06	1.90	1.37	0.28	0.06	-4.796
8	48.71	1.54	1.46	0.05	1.90	1.35	0.29	0.08	-4.145
9	48.76	1.54	1.43	0.07	1.90	1.49	0.22	-0.04	-11.42
10	49.17	1.55	1.43	0.08	1.90	1.34	0.29	0.06	-3.03
11	51.15	1.56	1.39	0.11	1.90	1.44	0.24	-0.04	-10.70
12	51.28	1.56	1.44	0.08	1.90	1.30	0.32	0.10	-0.956
13	51.62	1.56	1.34	0.14	1.90	1.34	0.29	0	-4.10
14	52.11	1.56	1.32	0.15	1.90	1.39	0.27	-0.05	-1.520
15	52.43	1.56	1.44	0.08	1.90	1.21	0.36	0.16	10.11
16	52.50	1.56	1.38	0.12	1.90	1.20	0.37	0.13	5.064
17	52.90	1.57	1.33	0.15	1.89	1.33	0.30	0	-6.861
18	53.57	1.57	1.47	0.06	1.89	1.34	0.27	0.09	1.128
19	58.44	1.59	1.59	0	1.88	1.33	0.29	0.16	8.385
average				0.08			0.29	0.08	-3.66

밀도변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로 부터 탄소 섬유 용적 함유율 49.17 vol. % 및 58.44 vol. %의 성형시편의 밀도는 1.43g/cm<sup>3</sup>과 1.59g/cm<sup>3</sup>이었고, 이것을 1차 탄화하면 1.34g/cm<sup>3</sup>과 1.33g/cm<sup>3</sup>으로 감소하였으나, 1회 함침조작으로 밀도가 각각 1.54g/cm<sup>3</sup>과 1.62g/cm<sup>3</sup>로 증가하였으며, 더 이상의 함침조작으로 밀도를 더 높일 수 있었다. 그러나 4회 함침에 의한 1.69g/cm<sup>3</sup> 및 1.78g/cm<sup>3</sup>에 도달한 후에는 본 실험장치로는 더 이상 높일 수 없었다. 한편, Kotlensky[2]는 함침이 계속됨에 따라 기공이 핏치로 채워지고 또한 기공 막힘현상이 발생함을 보고하였다. 따라서 밀도를 더욱 높이기 위해서는 탄화시편의 기공을 철저히 조사하고 함침에 따른 기공도의 변화를 측정하여 그에 알맞는 함침조작, 탄화를 실시해야 하겠다. 그림으로 부터 탄소섬유 함유율이 적은 시편의 밀도가 큰 시편보다 더 낮은 이유도 전자가 많은 기공을 함유하고 있기 때문으로 판단된다.

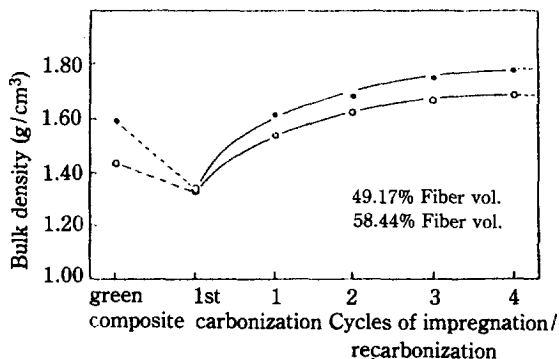


Fig. 4. Relationship between the density and the impregnation/recarbonization.

3-4. 기계적 성질

복합재료의 기계적 성질로서 층간 전단 강도(ILSS), 굽힘강도(flexural strength), 굽힘영율(flexural modulus) 등을 측정하였다. 실험치는 수차례 측정된 것의 평균 값들이고 표준편차는 15% 이내이다. Fig. 5는 1차 탄화 및 1-4회 함침을 거친 탄화시편들의 ILSS를 구한 것으로 함침회수가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있으며, 이것은 Kaelble 등[11]이 복합재의 ILSS는 섬유와 결합재 사이의 결합력에 의존한다고 보고한 바와 같이 함침을 계속함에 따라 탄소섬유

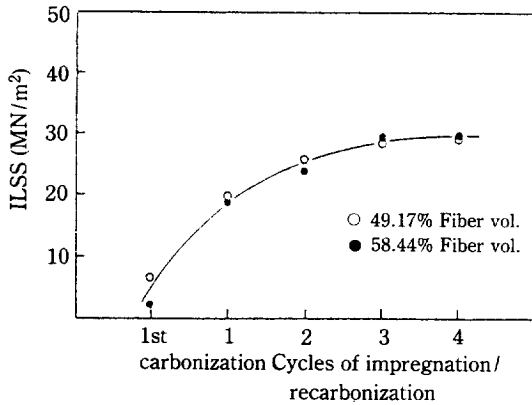


Fig. 5. Relationship between the ILSS and the cycles of impregnation/recarbonization.

와 메조페이즈 핏치 precursor 사이의 결합력이 증가하고 있음을 뜻한다. 탄소섬유 함유율 변화에는 큰 영향을 받고 있지 않는 것으로 측정되었으나, 일정량 이상의 섬유 용적에서는 탈리 현상이 발생할 것이므로 섬유 함유율 변화에 대하여도 자세한 측정이 요망된다. Fig. 6은 이상의 결과를 ILSS대 밀도와의 관계로 나타낸 것으로 Terwiesch[14], Rhee[5] 등의 결과와 마찬가지로 밀도가 증가하면 ILSS도 1차식으로 비례하여 증가하였다. 그러나 4회 함침 이상, 즉 밀도가 약  $1.7\text{ g/cm}^3$  이상이 되면 ILSS값은  $30\text{ MN/m}^2$  수준에서 멈추고 있는데, 이 값을 Fritz 등[3]의  $20\text{--}40\text{ MN/m}^2$ 과 비교하면 중간 값이 되었다.

한편 시편에 가공이 전혀 없다고 가정할 성형품의 이론밀도는 이론식  $\rho_{th} = X_F \cdot \rho_F + X_m \cdot \rho_m$ 에 의하여 구할 수 있으며, 탄소섬유의 용적율이 49.17% 및 58.44%인 경우는 각각  $1.90\text{ g/cm}^3$ 와 약  $1.88\text{ g/cm}^3$

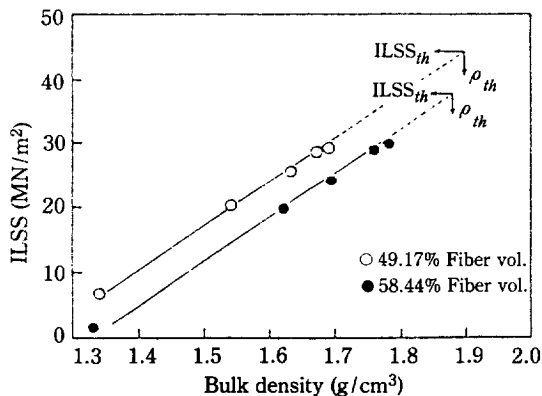


Fig. 6. Dependence of the ILSS on bulk density of carbon-carbon composites.

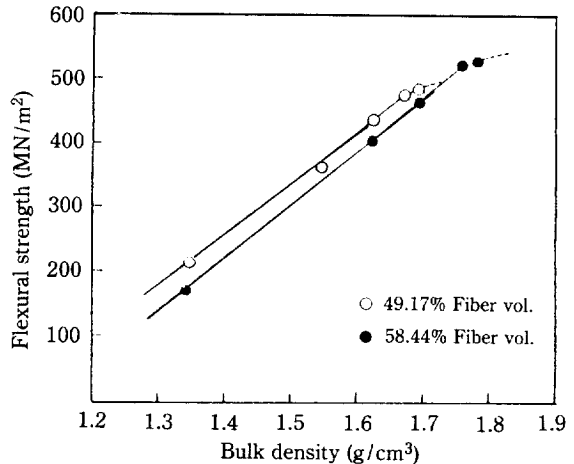


Fig. 7. Dependence of the flexural strength on bulk density of carbon-carbon composites.

이다. 그러나 그림으로 부터 실제로 측정된 밀도는 각각 11%와 5.3%의 미달값을 보였고, 실제의 ILSS값도 이론값  $44.5\text{ MN/m}^2$  및  $37.5\text{ MN/m}^2$ 에 비하여 각각 34%와 20%의 미달치를 보였다.

또한 그림으로 부터 탄소섬유의 용적율이 높은 시편은 밀도와 ILSS값에서 이론값에 더 접근함을 보여주고 있다. 그러나 실제로는 탄소섬유의 용적율이 약 80% 이상이 되면 탈리 현상이 급격히 상승하므로 적정 용적율이 결정되어야 하는데, 이것은 다른 물질치들과 비교하여 결정할 문제이다.

Fig. 7에 함침에 따르는 밀도와 굽힘강도와와의 관계를 보였다. 그림으로 부터 밀도가 증가함에 따라 굽힘강도가 직선적으로 증가하다가 탄소섬유 용적율에 따라서  $500\text{ MN/m}^2$  전후에서 일정값에 머물고 있음을 알 수 있으며, 그 경향은 Fig. 6과 유사했다. 그리고 고용적율에서 더 큰 밀도와 굽힘강도를 보임으로써 탄소섬유의 용적율을 더 높일 것을 제시하고 있으며, Rhee[4]는 72%가 최적 용적율이었음을 보고한 바 있다.

그러나 Fritz 등[3]은 탄소섬유 용적율 55%에서 굽힘강도가  $1200\text{--}1400\text{ MN/m}^2$ 임을 발표한 바 있으므로 본 실험의 결과는 그에 크게 못미치고 있는데, 이것은 아직까지 함침횟수나 함침효과가 부족하기 때문으로 판단된다. Fig. 8은 밀도의 변화에 대하여 굽힘영율을 측정된 것으로 놀랍게도 굽힘영율은 밀도상승에 따라 급상승하고 있으며, 탄소섬유의 용적율이 많으면 밀도가 높기 때문에 굽힘영율도 컸다. 이 굽힘영율은 바로 stiffness와 비례하므로 탄소/탄소 복합재의 stiffness가 철보다 더 큰 이유가 여기에 있다. 그리고 Fritz 등

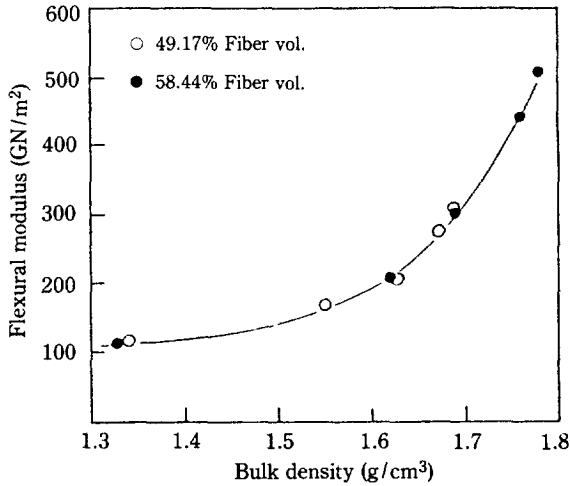


Fig. 8. Flexural modulus versus bulk density of composite.

[3]은 페놀수지결합재를 사용한 경우 약 150-200 GN/m<sup>2</sup>임을 보고하였는데, pitch precursor를 사용한 본 실험의 경우 굽힘영율은 Fritz 등의 결과보다 2배 이상 높았으며, 복합재의 밀도를 이론밀도까지 높인다면 굽힘영율은 800-1000GN/m<sup>2</sup>까지 증가될 것으로 믿어진다. Fig. 9는 HM섬유를 양극 산화법에 의하여 표면처리할 때 처리시간이 탄소/탄소 복합재의 ILSS에 미치는 영향을 검토한 것이며, 그림에는 Table 2의 인장강도 및 Epoxy의 ILSS를 함께 나타내었다.

지금까지 논란이 되고 있는 매트릭스의 수축작용은 보강섬유를 파손하기 때문에 표면처리에 의한 계면간의 결합력 증가는 오히려 복합재의 물성을 저하시키는 경

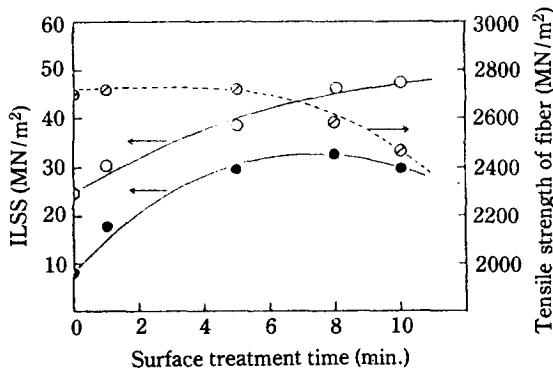


Fig. 9. Effect of surface treatment time of HM fiber.

- : carbon fiber-epoxy resin composites
- : carbon fiber-mesophase pitch composites
- ⊙: tensile strength of fiber

우도 있다고 알려져 있으나, 본 실험의 hot-press 성형 방법으로는 복합재의 수축율을 최소로 감소시킴으로서 섬유의 표면처리는 복합재의 ILSS 증가에 도움을 주고 있다. 그러나 처리시간이 8분을 넘으면 Epoxy의 경우와는 달리 C/C 복합재는 다소 감소하는 경향을 보이고 있는데 이것은 Bahl 등[15]의 결과와 같이 탄소섬유의 과다한 표면처리는 표면적 변화없이 표면관능기의 기능을 저하시킨 때문으로 판단된다. 따라서 HM탄소섬유의 양극 산화처리시간은 5분이 최적으로 추천된다.

#### 4. 결 론

기계적 물성이 우수한 탄소섬유-메조페이즈 피치 복합재료를 만들기 위해서는 먼저 보강재와 결합재의 결합력을 증가시키기 위하여 탄소섬유를 표면처리하고 우수한 물성의 메조페이즈 피치 precursor를 준비해야 한다.

고탄성 탄소섬유를 양극 산화법으로 표면처리하기 위한 분극전압은 황산 용액의 농도가 20% 이상이 되어야 2.15 V로 일정해졌으며, 전기전도도를 높이고 시간을 단축하기 위해서는 30% 황산 용액이 적절하였다. 또한 최종 제품의 층간 전단 강도가 좋기 위해서는 약 5 분간의 처리시간이 적절하였다. 표면처리된 탄소섬유 표면적에 변화가 없으면서도 결합재와의 결합력 향상은 표면에 있는 관능기들이 활성화 된 것으로 판단된다.

표면처리된 탄소섬유와 메조페이즈 피치 precursor로 만든 단일방향 prepreg를 성형 용기내에서 다시 메조페이즈 피치 precursor 분말과 교대로 적층하고 가열-가압하여 초벌 성형품을 만든 후 1000°C까지 탄화하면 밀도는 이론치보다 약 29% 미달하고, 탄화전후의 용적 수축율은 약 3.66%이었다.

이것을 다시 메조페이즈 피치 precursor 용액에 넣어 결합재를 함침시키고, 가압탄화, 재탄화하면 밀도를 향상시킬 수 있었다. 최종 제품의 기계적 물성은 탄소섬유의 용적 함수율에 따라 다르지만 약 58% 용적 함수율의 초벌 성형품을 4회 함침, 재탄화한 결과 밀도가 1.79g/cm<sup>3</sup>, 층간 전단 강도가 30 MN/m<sup>2</sup>, 굽힘강도가 520 MN/m<sup>2</sup> 및 굽힘영율 600 GN/m<sup>2</sup>이었다. 밀도, 층간 전단 강도 및 굽힘강도는 epoxy 또는 페놀수지결합재의 경우보다는 떨어지나 굽힘영율은 훨씬 우수했으며, 또 이 재료는 고온에서 이용할 수 있는 장점이 있다.

한편, 4회의 함침에도 불구하고 기계적 물성치들이 이론값보다 5-20% 뒤떨어지는 것은 아직도 성형품내

에 많은 미세공들이 있음을 뜻하며, 따라서 이들 미세공들의 분포를 조사하고 결합재의 적절한 함침방법을 찾으면 더욱 우수한 기계적 물성의 탄소-탄소 복합재를 만들 수 있다고 사료된다.

## REFERENCES

1. Fitzer, E. and Gkogkidis, A.: Proceeding, Symposium on Petroleum derived Carbon, St. Louis, April 8-13 P.506-522 (1984).
2. Kotlensky, W.V.: *Carbon*, **9**, 173 (1973).
3. Fritz, W., Hüttner, W. and Hartwig, G.: Proc. ICMC Symposium 1978, Met. Mater. Compos. Low Temp., P.245 (1979).
4. Rhee, B. and Yim, H.B.: *J. of Korean Institute of Chem. Eng.*, **12**, 189 (1974).
5. Rhee, B., Fitzer, E. and Heym, M.: *High Temperature-High Pressures*, **8**, 307 (1976).
6. Fitzer, E.: "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, P.47 (1985).
7. Singer, L.S.: U.S. Patent, No. 4005183 (1977).
8. Delmonte, J.: "Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites", Van Nostrand Reinhold Co., New York, P.40 (1981).
9. Rhee, B., Ryu, S.K., Joo, H.J. and Ryu, H.I.: *J. Korean Institute of Industrial Educators*, **8**(2), 107 (1983).
10. Oh, K.H., Ryu, S.K. and Rhee, B.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **3**(2), 93 (1986).
11. Kaelble, D.H., Dynes, P.J., Crane, L.H. and Maus, L.: *Adhesion*, **7**, 25 (1975).
12. Donnet, J.B.: "Carbon Fibers", International Fiber Science and Technology-3, Marcel Dekker, Inc. New York and Bassel, P.115 (1984).
13. Ehrburger, P., Herque, J.J. and Donnet, J.B.: Proc. 4th London Intern. Carbon and Graphite Conf. 1974, Soc. Chem. Ind., London, P.201 (1976).
14. Terwiesch, Dissertation, Universität Karlsruhe (1973).
15. Bahl, O.P., Mathar, R.B., Seth, R.L. and Dharni, T.L.: Carbon '80 3rd Intern. Carbon Conf., Baden-Baden, Preprints of Papers, P. 602 (1980).