Densification Behavior of C/C Composite Derived from Coal Tar Pitch with Small Amount of Iodine Addition

Kwang Youn Cho[†], Doh Hyung Riu, Dong Geun Shin, Heyok Jong Joo*, Hyung Hoi Koo**, and In Seo Park**

Division of Nano Materials Application, KICET, Seoul 153-801, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam University, Daejeon 305-764, Korea

**Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received September 16, 2009; Revised October 16, 2009; Accepted October 22, 2009)

석탄계 피치에 요오드를 소량 첨가하여 제조한 탄소복합재의 치밀화 거동

조광연[†] · 류도형 · 신동근 · 주혁종* · 구형회** · 박인서**

한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

*충남대학교 고분자공학부

**국방과학연구소 제4기술연구본부

(2009년 9월 16일 접수 ; 2009년 10월 16일 수정 ; 2009년 10월 22일 승인)

ABSTRACT

We investigated the viscosity behavior and the carbon yield of coal tar pitch (CTP) treated with iodine. The viscosity of iodine treated pitch showed that the fluidity of iodine treated CTP did not increase within the iodine addition of 1.4%. DTG analysis showed that cross linking was accelerated at the temperature range from 400 to 500°C with iodine treatment, which is due to the accelerated dehydrogenative reaction by iodine. The iodine treatment was mainly effective for β -resin content increase of CTP. The carbon yield of CTP increased from 40 to 60% by the iodine non-treated CTP.

Key words : C/C composite, Viscosity, Carbon yield, Iodine, Pitch

1. 서 론

탄소섬유강화 복합재(C/C)는 낮은 밀도, 높은 비강도, 우수한 열적안정성, 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 등을 나타내어 가장 우수한 열구조재료로 인정되고 있다. 탄소재료는 일반적으로 페놀수지, 폴란수지 그리고 피치를 불활성 분위기의 고온에서 열처리를 통해 제조된다. 전구체로 사용되는 피치의 경우 열처리과정에서 액상을 거쳐 흑연결정으로 전환된다.¹⁾ 탄소/탄소 복합재의 함침은 액상인피치가 탄소섬유의 다발(bundle)이나 다발사이의 기공(pore)을 치밀하게 함침하는 공정이다. 탄소/탄소 복합재전구체에 함침된 피치는 불활성 분위기의 고온에서 열처리되면서 탈수소화반응과 방향족화합물간의 중축합반응이 진행되면서 탄화가 되고 흑연결정으로 전환이 이루어진다. 이 과정에서 저분자량 피치와 탈수소화합물 등의 휘발로 인해 피치의 탄화수율은 대개 30~40%에 이르게

된다.¹⁾ 그러므로, 1회 함침공정을 통해서 치밀한 조직의 탄소/탄소 복합재가 형성되지는 않아서, 최소 5회의 함침, 탄화, 흑연화공정이 반복된다. 함침된 피치는 열처리를 통해 흑연구조로 전환되는데 피치 내의 방향족화합물의 CH 화합물의 분해로 중합이 이루어지고 흐름상 구조를 갖는 구형의 메조페이스로 발전한다.²⁾ 열처리가 더욱 진행 되면 이들이 서로 합체되면서 방향성을 갖는 탄소재료가 된다. 액상피치의 함침공정을 통해 얻어진 탄소/탄소복합재의 특성은 열처리 조건 뿐만 아니라 함침재의 점도 및 탄화수율에 의존한다. 따라서 출발원료인 피치의 점도 및 탄화거동을 이해하는 것은 매우 중요하다.³⁾

피치의 점도 및 탄화수율의 변화는 탄소/탄소 복합재의 특성에 직접적으로 영향을 미치는데 Fernandez 등은 함침용 피치에 공기주입방법을 통해 탄화수율을 증진하는 시도를 하였다. 산소는 피치의 aliphatic side chain을 공격하여 CH 화합물 중의 수소를 제거하고 산소가 삽입된 새로운 화합물을 생성하게 한다. 이렇게 피치에 산소가 도입되면 방향족화 및 가교가 촉진되어 분자량이 증가하게 된다.^{4,5)} 그리고 Kajiura 등은 그 이전의 보고에서 요오드

[†]Corresponding author : Kwang Youn Cho
E-mail : kycho@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-7769

화 처리를 통해서도 탄화수율 및 구조가 변화된다고 보고하였다.¹⁾ 그러나 피치가 요오드에 의해 개질되면서 가교반응이 일어나 구조변화, 탄화수율변화 등이 동반되면 액상 피치의 점도변화에 어떤 영향을 미치는지에 대한 보고는 없었다. 그리고 요오드에 의해 개질된 피치의 탄화와 흑연화 과정에 대한 명료한 보고도 없었다.

본 연구에서는 탄소/탄소복합재의 밀도를 증진시키기 위해 요오드에 의한 가교반응을 촉진하므로써 점도가 낮아 함침이 효율적이며 동시에 탄화수율이 높은 피치를 제조하려고 한다. 석탄계 피치를 알콜에 용해된 요오드와 혼합한 후 불밀을 실시하여 균일한 혼합과 화학적 개질이 촉진되도록 한 뒤, 낮은 온도에서 알콜을 제거하는 간단한 방법으로 요오드 처리하여 개질된 피치를 얻었다. 이와 같이 개질된 피치에 대하여 다음의 사항에 대해 연구하였다. (1) 온도변화에 따른 요오드처리 피치의 점도변화를 관찰하였고, (2) 개질된 피치의 개질조건에 따른 탄화수율을 관찰하였으며, 개질된 피치의 알콜 불용분을 측정하여 어떤 변화가 동반되었는지 조사하였다. (3) 그리고 요오드 처리된 피치의 기능기(Functional Group) 변화에 따른 탄화와 흑연화 후 결정변화를 측정하였고 이에 따른 산화거동 변화도 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 피치는 동양제철화학에서 구입한 석탄계 피치를 사용하였고 그 특성을 Table 1에 나타내었다. 그리고 피치를 개질하기 위하여 사용한 요오드는 알드리치 코리아에서 구입한 밀도 4.93 g/cm^3 인 고체상 분말을 사용하였고 그 특성을 Table 2에 나타내었다.

피치를 입자 크기 1 mm 이하로 분쇄한 후 에탄올과 함께 불밀용기에 넣고 불밀분쇄를 실시하였다. 불밀분쇄에 사용한 불의 양은 분쇄된 피치의 부피비 1:1로 동일한 부피의 불을 첨가하였고 에탄올의 양은 불과 피치분말 혼합물을 충분히 잠길 정도의 양을 사용하였다. 불밀분쇄 속도는 150~200 rpm으로 12시간 불밀을 실시하였다. 요오드처리하는 12시간 불밀 분쇄된 피치용액에 피치중량의 1,

2, 5, 10 wt%에 해당하는 요오드를 첨가하였다. 요오드가 첨가된 혼합물은 다시 불밀분쇄를 12시간 더 실시하여 요오드가 충분히 녹아 피치와 골고루 혼합하여 피치의 방향족화합물과 반응하도록 유도하였다. 불밀에서 피치와 알콜, 요오드가 혼합된 슬러리 상태의 혼합물을 불을 제외하고 일정용기에 넣고 80°C 유지된 건조기에 넣고 12시간 유지하여 알콜이 충분히 휘발하도록 하여 제거하였다.

요오드처리에 의한 가교반응으로 촉진된 분자량의 변화를 관찰하기 위해 ASTM D2318-98(glass filter($05 \mu\text{m}$), 75°C 가열용해, 1 g)에 의거하여 툴루엔, 퀴놀린 등의 알콜 불용분을 측정하여 툴루엔 불용분값에서 퀴놀린 불용분값을 제하여 β -resin 성분 함량을 계산하였다.⁶⁾ 요오드 처리된 피치는 FT-IR(Midac, M2000)을 이용하여 IR스펙트럼을 얻어 요오드처리에 의해 피치의 기능기(Functional Group) 변화를 확인하였다. 또한 요오드 처리된 피치의 점도 변화를 확인하기 위해 ASTM D5018-89에 의거하여 Brookfield사 점도측정기를 이용하여 spindle number 34, rpm 30, 승온속도 2°C/min , 200~550 $^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 측정하였다. 요오드처리 피치의 탄화거동을 관찰하기 위해 대략 100 mg의 요오드 처리피치를 상온에서 1000 $^\circ\text{C}$ 까지 승온속도 5°C/min , 500 ml/min의 아르곤분위기에서 열중량분석을 실시하였다. 개질피치의 탄화는 아르곤분위기, 승온속도 2°C/min 로 1000 $^\circ\text{C}$ 에서 1시간 유지하여 실시하였다. 탄화된 시험편의 흑연화는 아르곤분위기에서 승온속도 15°C/min 로 2300 $^\circ\text{C}$ 1시간 유지하여 실시하였다. 요오드처리에 의해 변화된 흑연시험편의 결정구조는 Cu타겟이 부착된 XRD기를 통해 관찰하였고^{7,8)} 표면상태는 프랑스 Jobin-Yvon사 LAMAN HR (High Resolution)를 사용하여 D-peak (diamond peak) 1350 cm^{-1} 과 흑연피크인 G-peak (graphite peak) 1590 cm^{-1} 를 관찰하였다. 그리고 요오드처리 시험편의 탄화 및 흑연화에 따른 시험편의 산화거동을 관찰하기 위해 Mettler toledo사의 TGA851 Thermal Analysis System을 사용하여 공기 중 승온속도 5°C/min 에서 1000 $^\circ\text{C}$ 까지 열중량변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 요오드 처리한 피치를 승온시키며 측정한 점도값의 변화를 나타내고 있다. 전반적으로 피치는 온도가 상승하면서 점도가 점차 낮아지다가 일정온도구간에서 낮은 점도를 유지한다. 그리고 온도가 점차 500°C 이상으로 상승하면서 점도가 급격하게 상승하면서 경화반응이 일어났다. 요오드 처리하지 않은 피치의 경우 330~440 $^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서 26 cP의 값을 나타내었다. 요오드의 함량 1% 피치에서는 점도의 증가를 보이고 있지 않다가 요오드 함량이 2% 이상으로 증가할수록 피치의 점도가 증가하였으며 요오드의 함량이 10%인 피치는 335~365 $^\circ\text{C}$ 의 온

Table 1. Properties of Coal Tar Pitch

Items	Solubility(%)		S. P. ($^\circ\text{C}$)	Coking Value (%)	Density (g/cm^3)
	BI	TI			
Contents	10~15	30~35	100~120	50	1.21

Table 2. Properties of Iodine

Items	Phase	Density (g/cm^3)	Melting point ($^\circ\text{C}$)	Boiling point ($^\circ\text{C}$)	Radical
Contents	Solid	4.93	>113.7	>184.3	-HIO, -HI, -IO, -IO ₃

Fig. 1. Viscosities of pitches with iodine as a function of temperature.

Fig. 2. TG graphs of pitch with Iodine as a function of temperature.

도구간에서 350 cP를 나타내었다. 그리고 낮은점도를 나타내는 온도구간도 요오드의 함량이 증가할수록 짧아지고 있다. 요오드 처리하지 않은 피치의 경우 경화반응에 의해 점도가 상승하는 구간이 480°C 이상에서 일어나고 있는데 이는 Bhatia, Aggarwal, Chari 등이 보고한 연구에 의하면 450°C 이상에서 피치 내 방향족 화합물들이 탈수소화반응에 의해 중축합이 진행되면서 점도가 점차상승하고 곧이어 500°C 이상에서 경화반응이 일어나 점도가 급격하게 높아진다는 사실과 일치한다.⁹⁾ 하지만 요오드처리피치의 경우 점도가 상승하는 온도가 점차 낮아지고 요오드함량 10%에서는 365°C 부근부터 점도가 급상승하기 시작하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 요오드처리 피치의 열중량분석 그래프이다. 요오드함량이 증가할수록 1000°C 이후 탄화수율이 점차 높아지고 있음을 볼 수 있다. 그리고 요오드함량 10%에서는 61.3 wt%의 탄화수율을 나타내 요오드처리하지 않은 피치의 탄화수율 36.8 wt%보다 24.5 wt%나 높아졌다. 이는 Bhatia 등이 보고한 낮은 온도구간에서 방향족화합물간에 산소결합 등의 가교반응이 일어나고 피치의 분자량이 증

Fig. 3. DTG of pitches with iodine as function of temperature.

가하여 열처리에 의해 탄화수율이 높아진다고 사실과 일치하는 것이다.⁹⁾ 요오드에 의해 피치의 가교반응이 활발히 일어나면서 분자량이 높아지고 점차 낮은 온도간에서도 방향족화합물간의 결합이 3차원적으로 진행되어 저분자량의 방향족화합물의 휘발을 억제하면서 탄화수율이 높아진 것으로 판단한다. 또한 요오드에 의해 촉진된 가교반응으로 인해 Fig. 1과 같이 점도가 급격하게 상승하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 요오드처리 피치의 열중량 감소 속도를 측정한 그래프이다. 요오드처리 피치의 열중량 감소 속도가 작아지고 있다. 열중량 감소 속도의 변곡점이 3곳에서 나타나는데 1번째 열중량 감소 속도의 변곡점은 315°C에서 동일하게 일어나는데 2차, 3차열중량 감소속도의 변곡점은 요오드 처리하지 않는 피치의 경우 각각 450°C와 485°C에서 나타난 반면 요오드함량 10 wt%에서는 2차, 3차 변곡점이 360°C와 462°C에서 나타나 낮은 온도구간으로 이동하였다. 이는 315°C에서 일어난 반응은 가교반응에 영향을 받지 않는 저분자량의 화합물들이 온도가 상승하면서 휘발되는 현상으로 요오드처리와 상관없이 동일한 온도에서 나타난 것으로 판단된다. 반면 2차, 3차 변곡점 온도구간의 변화는 피치내 방향족화합물의 기능기(Functional Group)인 에틸렌기(-CH₂-), 메틸기(-CH₃) 등이 요오드처리에 의해 -CHI, -CIO, -CIOO, -CI 등의 다양한 결합으로 전환되면서 가교가 촉진되어 낮은 온도구간에서 이들 전환된 기능기들이 분해되어 피치내 방향족화합물간의 중축합반응이 일어나는 과정으로 판단된다.

Fig. 4는 요오드함량 변화에 따른 β -resin 성분 변화를 나타낸 그래프이다. 요오드함량이 증가할수록 β -resin 성분의 양이 증가하고 있다. 일반적으로 β -resin은 피치 내의 방향족화합물들이 열처리에 의해 중축합반응의 의해 고분자화되고 흐름상의 구조를 갖는 메조페이스로 성장하는 과정에서 aliphatic side 이외에 기능기(Functional Group)간의 결합을 촉진하여 치밀한 구조를 갖는 등방성 구조

Fig. 4. β -resin(wt%) of pitches as a function of iodine contents.

의 흑연결정을 형성하게 한다. Fig. 2에서 보았듯이 요오드 함량의 증가에 따라 탄화수율이 향상되는것은 요오드에 의해 β -resin 성분의 증가에서 기인된다고 판단된다.

Fig. 5는 요오드처리에 따른 흑연화 후 시험편의 표면상태를 IR스펙트럼을 관찰한 결과이다. 큰폭의 점도증가를 보이지 않고 탄화수율이 증가하여 함침용피치로 적합한 요오드함량 2 wt% 피치에 대한 탄화, 흑연화를 실시하였다. 요오드처리 피치를 사용한 흑연재의 경우 D피크의 세기가 강해져 결정성을 나타내는 D/G값이 커졌다. 이는 위에서 언급하였듯이 요오드처리에 의해 기능기(Functional Group) 전환이 일어나고 전환된 기능기들에 의해 피치내 방향족화합물의 3차원적인 가교결합이 활발해져 중축합시 방향성을 갖는 메조페이즈의 성장이 억제되어 결과적으로 흑연결정 성장이 발달하지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 6은 요오드처리에 따른 흑연화 후 시험편의 결정성을 나타내는 XRD 그래프이다. 요오드처리 피치를 사용한 흑연재는 002면의 세기가 약해지는 것을 보여 결정

Fig. 6. XRD curves of graphite samples as a function of treatment.

성이 떨어지는 것을 관찰할 수 있다. XRD 관찰을 통해 흑연화도를 관찰하면 as-received raw pitch를 사용한 흑연재의 경우 흑연화도가 80.5%에 이르지만 요오드처리 피치를 사용한 흑연재의 흑연화도는 51.2%에 그쳐 요오드에 의한 결정성의 감소가 큰 영향을 받는 것을 관찰하였다. Fig. 5에서 관찰한 RAMAN 결과와 같이 요오드에 의해 전환된 기능기(Functional Group)로 인해 열처리과정에서 흑연결정 성장이 억제된 것으로 판단한다.

Fig. 7은 요오드처리 피치와 처리하지 않은 피치를 사용하여 탄화, 흑연화한 시험편을 공기중, 승온속도 10°C/min로 1000°C까지 산화한 결과이다. 탄화된 시험편의 경우, 요오드처리 시험편의 산화개시온도가 요오드처리 시험편의 것보다 대략 50°C 이상 높았으나 산화가 개시되면서 오히려 산화속도가 빨라 완전히 산화될 때까지의 시간이 짧았다. 반면, 흑연화된 시험편의 경우 산화개시 온도도 좀 더 높아졌고 산화속도 또한 17% 이상 천천히 진행되

Fig. 5. Raman curves of graphite samples as a function of treatment.

Fig. 7. TG graphs of carbon and graphite samples as a function of temperature.

었다. 이는 탄화 후에는 탄화재 내부에 존재하는 가교결합들이 산화되는 동안 산소와의 결합을 촉진하면서 산화가 빠르게 진행된 것으로 판단한다. 그리고 흑연결정성이 낮은 흑연재가 일반적으로 산화가 빠르게 진행된다고 알려졌으나 가교결합으로 인한 3차원적인 결합으로 흑연결정성이 낮게 나온 흑연재의 경우, 흑연결정자체의 층간거리는 멀다하더라도 등방성이 발달하고 3차원적인 결합이 치밀하게 이루어져 오히려 산화가 개시되는 산화점(oxidation site)이 줄어드는 데서 기인하는 것으로 판단한다.

4. 결 론

요오드 함량이 증가할수록 피치의 점도가 증가하고 낮은 점도를 나타내는 온도구간도 요오드의 함량이 증가할수록 짧아지고 있다. 요오드 처리 피치의 경우 피치가 경화되어 점도가 급상승하는 온도가 점차 낮아졌다. 또한 요오드 함량이 증가할수록 탄화수율이 점차 높아졌다. 요오드 함량의 증가에 따른 탄화수율 향상은 요오드에 의해 β -resin 성분의 증가에서 기인되며, 결정성을 나타내는 D/G값이 커졌다. 이는 요오드처리에 의해 피치의 기능기(Functional Group) 전환이 일어나고 전환된 기능기들에 의해 방향족 화합물의 3차원적인 가교결합이 활발해져 중축합시 방향성을 갖는 메조페이즈의 성장이 억제되어 결과적으로 흑연결정 성장이 발달하지 않은 것으로 판단된다. as-received raw pitch를 사용한 흑연재의 경우 흑연화도가 80.5%에 이르지만 요오드처리 피치를 사용한 흑연

재의 흑연화도는 51.2%에 그쳐 요오드에 의한 결정성이 감소한 것을 관찰하였다. 탄화된 시험편의 경우, 요오드 처리 시험편의 산화개시 온도가 요오드처리 시험편의 것보다 대략 50°C 이상 높았으나 산화가 개시되면서 오히려 산화속도가 빨라 완전히 산화될 때까지의 시간이 짧았다. 반면, 흑연화된 시험편의 경우 산화개시 온도도 좀 더 높아졌고 산화속도 또한 17% 이상 천천히 진행되었다.

Acknowledgment

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소의 기초연구사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Kajiura, Y. Tanabe, and E. Yasuda, "Carbonization and Graphitization Behavior of Idine-Treated Coal Tar Pitch," *Carbon*, **35** 169-74 (2006).
2. H. J. Jung, Y. J. Chung, D. W. Cho, and Y. S. Lim, "A Study on the Condition of Coal Tar Pitch to form Mesophase as a Matrix Precursor of Carbon/Carbon Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** 963-68 (1997).
3. C. Q. Ren., T. H. Li, Q. L. Lin, H. Li, and X. Y. Sun, "Preparation of Carbon Materials by Modeling of Impregnating Coal-Tar Pitch into Carbon Preform," *J. Mat. Pro. Tech.*, **172** 424-30 (2007).
4. J. Fernandez, A. Figueras, E. Granda, J. Bermejo, and R. Menendez, "Modification of Coal Tar Pitch by Air-Blowing-I. Variation of Pitch Composition and Properties," *Carbon*, **33** 295-307 (1995).
5. J. Fernandez, A. Figueras, E. Granda, J. Bermejo, and R. Menendez, "Modification of Coal Tar Pitch by Air-Blowing-II. Influence of Coke Structure and Properties," *Carbon*, **33** 1235-45 (1995).
6. S. M. Oh and Y. D. Park, "Comparative Studies of the Modification of Coal-Tar Pitch," *Fuel*, **78** 1859-65 (1999).
7. S. Bonnamy, "Carbonization of Various Precursors: Effect of Heating Rate," *Carbon*, **371** 691-705 (1999).
8. B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, M. F. Yardim, E. Ekinici, and M. Razvigorova, "Effect of Different Oxidation Treatments on the Chemical Structure and Properties of Commercial Coal Tar Pitch," *Carbon*, **43** 261-67 (2005).
9. Bhatia, R. K. Aggarwal, S. S. Chari, and G. C. Jain, "Rheological Characteristics of Coal Tar and Petroleum Pitches with and without Additives," *Carbon*, **15** 219-23 (1977).