

## 論文

펄스화학기상법에 의한 탄소/탄소 복합재료의 치밀화에 미치는  
펄스수와 유지시간의 영향

류호진\* · 이용근\* · 박희동\*

Effects of Pulse Number and Gas Holding Time on Densification of  
Carbon/Carbon Composites by Pulse Chemical Vapor Infiltration

Hojin Ryu\*, Yong-Keun Lee\* and Hee-Dong Park\*

## ABSTRACT

Two-dimensional carbon/carbon preforms made of PAN-based carbon yarn and phenol resin were densified with pyrolysis of propane by pulse chemical vapor infiltration process which repeats the cycle of gas filling, holding and evacuation. The experimental parameters such as pulse number and gas holding time were studied. With increasing pulse number and gas holding time, the bulk density increased rapidly when pulse number and gas holding time were below 3000 and 20 sec, respectively, but slowly when pulse number and gas holding time were above 3000 and 20 sec, respectively. After conducting the pulse CVI experiment, density of the carbon/carbon composites was increased up to  $1.62 \text{ g/cm}^3$ . Deposited pyrocarbons by this process has been distributed uniformly across the carbon/carbon composite preform.

*Key words* : Pulse Chemical Vapor Infiltration, Carbon/Carbon Composites, Pulse Number, Gas Holding Time

## 초 록

PAN-based carbon yarn으로 제조한 2-D 탄소/탄소 복합재료를 프로판 가스를 사용하여 가스 주입, 유지 및 진공화를 반복하는 펄스 화학기상침투법에 의해 치밀화하였다. 펄스수와 가스유지시간을 변화시키며 실험한 결과, 펄스수 3000, 가스유지시간 20초인 경우의 증착시간 37.5시간까지 밀도가 급격하게 증가하다가 그 이후로는 완만한 증가 경향을 나타내었다. 한편, 이 방법에 의하여 밀도를  $1.62 \text{ g/cm}^3$  까지 증가시킬 수 있었으며, 열분해 탄소의 침투 분포는 프리폼 내에서 균일하게 나타났다.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 기계적 특성, 내열성, 마찰·제동특성 및 전기전도성이 우수할 뿐 아니라,

최근 널리 사용되고 있는 항공기 구조용 경량재료인 aluminum 합금보다 비중이 30% 이상 낮고, 특히 고온 물성이 세라믹이나 금속합금에 비해 월등히 우수하기 때문에 에너지 절감 및 효율화를 위한

\* 한국화학연구소

차세대 구조용 경량재료로 각광받고 있으며, 항공기의 brake disk, rocket nozzle, 재돌입 비행체의 nose cap과 leading edge 등의 우주·항공 재료와 제트 엔진 및 가스터빈용의 차세대 내열재료로도 유망시되고 있다[1~8].

탄소/탄소 복합재료의 제조방법은 크게 두 가지로 분류된다. 하나는 탄소섬유 프리폼에 핏치나 레진을 함침하여 green body를 만든 후, 탄화과정을 통해 열분해 탄소를 생성시키는 액상 함침법이고, 다른 하나는 탄화수소 기체를 열분해시켜 탄소 기체를 얻는 화학침투법(CVI)이다.

액상함침법은 제조장치가 간단하고 공정단가가 저렴하다는 장점이 있으나, 시편의 두께가 증가하면 탄화시에 각 ply가 떨어지는 박리 현상이 발생하므로 두꺼운 시편의 제조가 곤란하다. 또한 기지상으로 존재하는 페놀이나 핏치가 탄화시 약 50% 이상 휘발되어 많은 기공이 발생하기 때문에 고밀도의 시편을 얻으려면 함침-탄화과정을 반복해야 하는데 이때 기지상의 수축으로 인한 잔류응력이 발생하여 시편의 강도가 저하한다는 단점을 지니고 있다.

한편, 화학침투법은 기지상의 수축으로 인한 응력이 없으므로 높은 강도와 탄성율을 얻을 수 있으나, 종래의 등온법으로는 시편 표면에 증착되는 탄소가 표면 속의 기공을 막아버려 주기적으로 제거해야 하기 때문에 제조시간이 매우 오래 걸린다는 단점이 있다[1~4, 9]. 따라서 시편의 중앙부에서부터 기지물질이 채워지게 하여 제조시간의 단축과 균일한 밀도를 갖는 복합재료의 제조를 위하여 Sugiyama가 펄스 CVI를 제안하였다. 이 방법은 가스를 주입하고 단시간 유지시킨 다음, 다시 진공을 뽑는 과정을 반복함으로써 복잡한 형상의 시편을 균일한 밀도를 갖게 제조할 수 있으며, 표면에 증착되어 기공이 막히는 것을 방지함으로써 제조시간을 단축할 수 있다[10~13].

따라서 본 연구에서는 phenolic 수지로 액상함침시킨 후 탄화시킨 일차 탄화체를 치밀화시키기 위하여 증착온도까지 유도가열한 후 가스주입, 가스유지 및 진공화를 반복하는 펄스 CVI 방법으로 가스유지시간과 펄스수를 변화시키며 균일한 고밀도의 탄소/탄소 복합재료를 제조하는 실험을 행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 출발 물질

프리폼으로는 PAN-based carbon yarn으로 제조한 carbon cloth(8-harness satin)을 phenolic 수지로 함침, 적층시킨 후, 1000°C에서 2시간 동안 탄화시킨 일차 탄화체(대우중공업, 한국)를 사용하여, 15×12×8mm의 크기로 절단한 후 세척 건조하여 출발물질로 사용하였다. 출발물질의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Carbon Fiber and Carbon/Carbon Composite Preform Used for Pulse Chemical Vapor Infiltration

Properties	Carbon Fiber	C/C Composite Preform
Dimension	φ 6.8 μm	15×12×8 mm
Density	1.8 g/cm <sup>3</sup>	1.40 g/cm <sup>3</sup>
Porosity	-	20%
Filament Number of Yarn	12K	-
Number of Layers	-	23 Plies

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 pulse CVI 장치를 Fig.1에 나타내었다. 반응관의 한 쪽 끝은 원료기체에 연결하고, 다른 한 쪽은 rotary vane pump에 연결하였으며, 컨트롤러에 부착된 타이머를 이용하여 가스주입시간과 진공시간을 각각 5초와 20초로 고정하고 가스유지시간을 변화시키며 반응관 양쪽의 solenoid valve의 기폐를 조절하여 반응가스의 주입과 진공화를 반복하였다. 반응가스로는 반응성이 우수한 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)을 사용하였으며, 가스 유량이 500 SCCM (Standard Cubic Centimeter per Minute)이 되도록 유량계로 조절하였다.

시편을 graphite susceptor 위에 올려 놓은 후 압력이 20 mtorr 이하가 되도록 약 20분간 진공화한 다음 질소 가스를 이용하여 약 10회 purging 한 후 190 kHz의 R.F.를 사용하여 900°C로 유도가열하였다.

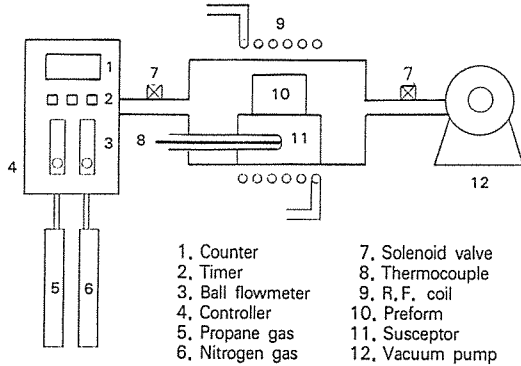


Fig. 1. A schematic diagram of the pulse chemical vapor infiltration apparatus with R. F. heating system.

2-3. 분석 및 측정

2-3-1. 밀도

증착 후 시편의 부피밀도는 ASTM C20-87에 의거 15×12×8mm 크기 시편의 건조무게, 포수무게 및 현수무게를 측정하여 다음 식으로 계산하였으며, 시편의 두께 방향에 따른 열분해 탄소의 침투 정도를 비교하기 위하여 시편 두께 방향으로 3등분한 후 밀도를 측정하였다.

$$d = \frac{D}{W-S} \quad \dots\dots\dots (1)$$

where,

$d$  : Bulk density                       $D$  : Dry weight  
 $W$  : Saturated weight                 $S$  : Suspended weight

2-3-2. 증착속도

증착속도는 15×12×8mm 크기의 시편을 이용하여 시편의 무게증가를 측정 후 아래 식으로 증착속도를 계산하였다.

$$k = \frac{W_f - W_i}{V \cdot t} \quad \dots\dots\dots (2)$$

where,

$k$  : Deposition rate                     $W_f$  : Weight after CVI  
 $W_i$  : Weight before CVI  
 $V$  : Volume of specimen     $t$  : Infiltration time

2-3-3. 기공크기 분포

평균기공크기 및 기공크기 분포 측정은 mercury porosimeter(Micrometrics, Auto Pore II 9220, U.S.A.)를 이용하여 2.6~52828.9 psi의 압력으로 측정하였다.

2-3-4. 미세구조

증착 후 시편의 증착층의 두께와 미세구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 펄스수 변화에 따른 영향

가스유지시간을 20초로 고정하고, 펄스수를 변화시켰을 때의 증착속도와 부피밀도의 변화를 Fig.2에 나타내었다. 펄스수가 증가함에 따라 증착속도가 급격하게 감소하다가 3000회 이상에서는 완만한 감소를 나타내었다. 펄스수가 증가함에 따라 증착속도가 감소하는 것은 증착이 진행됨에 따라 기공의 비표면적이 감소하기 때문으로 생각되며,

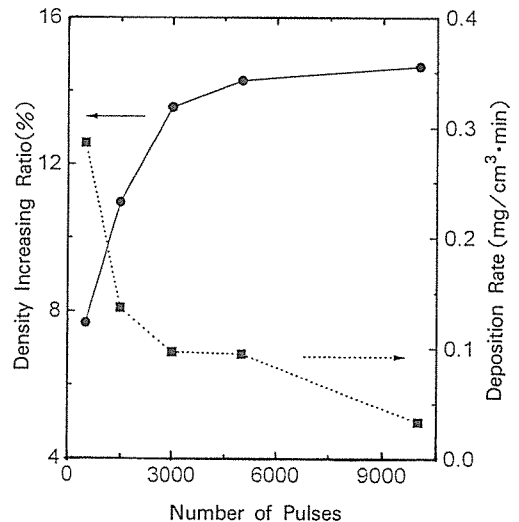


Fig. 2. Variation of (a) density increasing ratio and (b) deposition rate as a function of pulse number (gas holding time : 20sec).

3000회의 펄스수에서 증착이 거의 포화상태에 도달했다고 생각된다.

부피밀도의 증가율은 펄스수가 증가함에 따라 급격하게 증가하다가 3000회에서  $1.59\text{ g/cm}^3$ 로 14%의 밀도 증가율을 나타내고 그 이상에서는 완만한 밀도 증가율을 나타내었다. 밀도 증가율 14%는 등온방법의 최대 밀도 증가율이 10% 미만인데 비해 매우 높은 값이며, 증착속도 변화에서 나타낸 대로 3000회의 펄스수에서 증착이 포화상태에 도달함을 알 수 있었고, 펄스수에 따라 표면에 증착이 되어 밀도가 약간 증가한 것으로 생각된다. 이 방법에 의하여, 펄스수를 10000번으로 했을 때 밀도를  $1.62\text{ g/cm}^3$ 까지 증가시킬 수 있었다.

펄스수에 따른 밀도증가속도의 변화를 Fig.3에 나타내었다. 펄스수가 증가함에 따라 밀도증가 속도가 급격하게 감소하다가 3000회 이상에서는 완만한 감소를 나타내었다. 이것은 Fig.2에 나타낸 증착속도와 경우와 동일한 경향으로 증착이 진행됨에 따라 비표면적이 감소하기 때문이라고 생각된다.

Fig.4는 시편을 두께방향으로 3등분하여 밀도 측정된 결과를 펄스수 변화에 따라 나타낸 것이다.

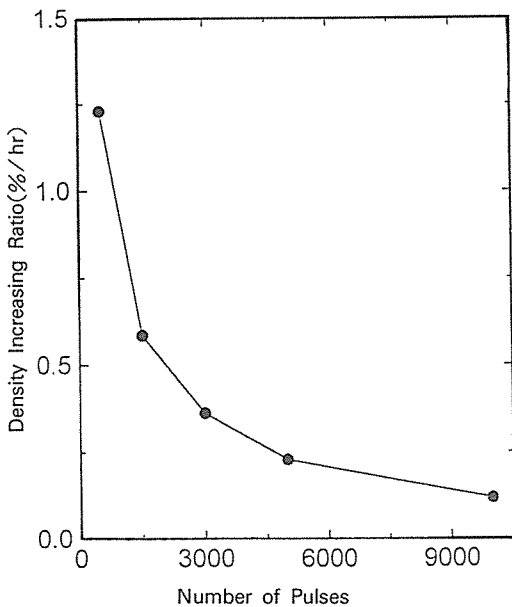


Fig. 3. Density increasing rate as a function of pulse number (gas holding time : 20sec).

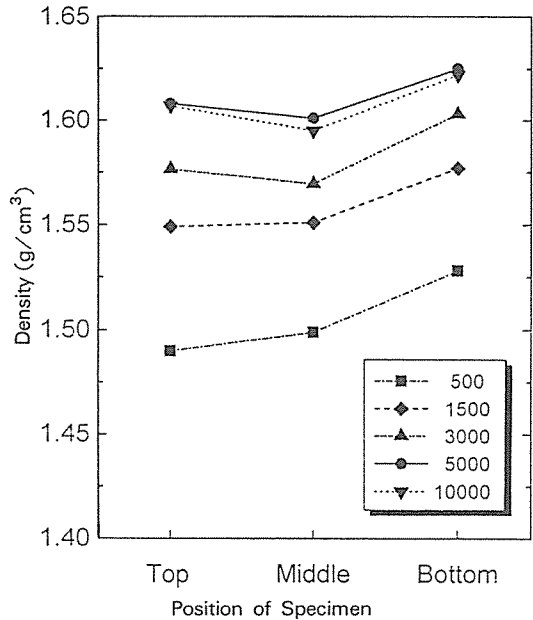


Fig. 4. Density variation with position of specimen at various pulse number (gas holding time : 20sec).

전반적으로 graphite susceptor에 닿아 있던 시편 하부가 높은 온도로 인하여 밀도가 가장 높고, 온도가 가장 낮은 시편 상부의 밀도가 가장 낮게 나타났으며, 펄스수가 증가함에 따라 프리폼의 밀도가 증가함을 나타내고 있다. 3000회 이상의 펄스수에서는 프리폼의 내부보다 표면 부위에 더 많은 증착이 일어나는 것을 알 수 있으며, 이는 내부의 개기공들이 이미 막혀서 더 이상 증착되지 못하고 표면에 주로 증착되기 때문인 것으로 생각된다.

### 3-2. 가스유지시간 변화에 따른 영향

펄스수는 시편의 부피밀도의 증가가 거의 포화상태에 도달하는 3000회로 고정하고, 가스유지시간 변화에 따른 증착속도와 부피밀도의 변화를 Fig.5에 나타내었다. 펄스수 변화에 따른 경우와 마찬가지로 가스유지시간이 증가함에 따라 증착속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

부피밀도의 증가율은 가스유지시간이 20초까지는 크게 증가하여  $1.59\text{ g/cm}^3$ 로 14%의 밀도 증가율을 나타내고, 20초 이상에서는 큰 변화가 나타나지

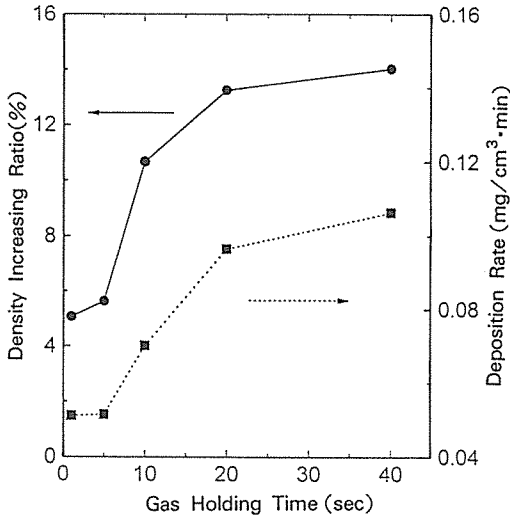


Fig. 5. Variation of (a) density increasing ratio and (b) deposition rate as a function of gas holding time (pulse number : 3000).

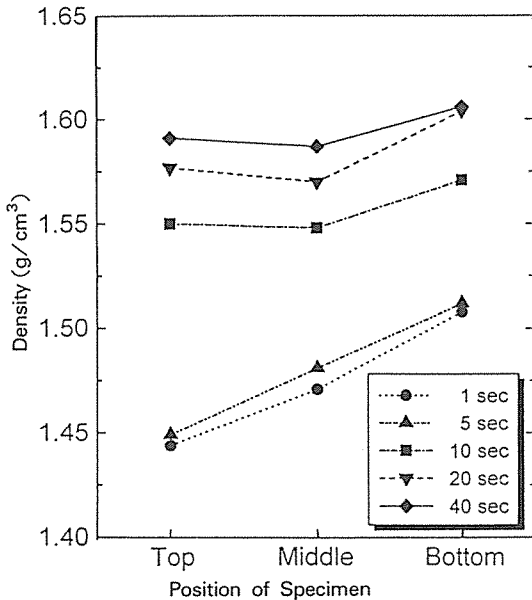


Fig. 6. Density variation with position of specimen at various gas holding time (pulse number : 3000).

않았다. 가스유지시간이 20초일 때까지 밀도 증가율이 크게 증가한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 가스유지시간이 짧을 때는 주입된 프로판 가스의 온도가 충분히 높지 않아서 열분해가 적게 되다가 가스유지시간이 증가함에 따라 열분해가

활발히 진행되었기 때문이다. 그리고 20초 이상에서 밀도증가율에 큰 변화가 없는 이유는 반응시간의 증가에 따라 열분해가 거의 종료되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 시편을 두께방향으로 3등분하여 밀도 측정된 결과를 가스유지시간 변화에 따라 나타낸 것이다. 가스유지시간이 10초 이하인 경우에는 시편 상부와 하부의 밀도차가 크게 나타났으나, 10초 이상 가스를 유지한 결과 시편의 밀도구배를 감소시킬 수 있었다. 이는 가스유지시간이 길어짐에 따라, 시편 하부로부터의 열전달이 잘 이루어지므로 프리폼의 온도구배가 적어져, 균일온도가 되므로 증착이 균일하게 된 것으로 생각된다.

Fig. 7은 가스유지시간 변화에 따른 기공크기 분포의 변화를 나타낸 것이다. 증착 전의 프리폼에 존재하는 기공의 크기는 가스유지시간이 증가함에 따라 기공부피가 감소하였다.

가스유지시간 변화에 따른 시편의 위치별 미세구조 변화를 Fig. 8과 9에 나타내었다. 열분해 탄소의 증착량이 가스유지시간이 20초인 경우가 5초인 경우에 비해 훨씬 많음을 알 수 있으며, 이것은 가스유지시간 증가에 따라 기공부피가 감소한 Fig. 6의 결과와도 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 5

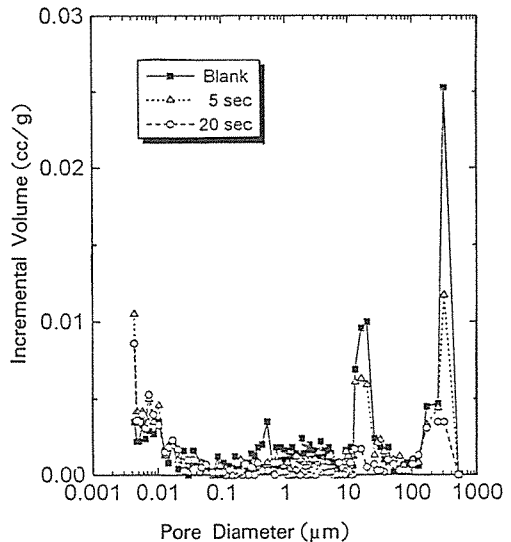


Fig. 7. Variation of pore size distribution with gas holding time (pulse number : 3000).

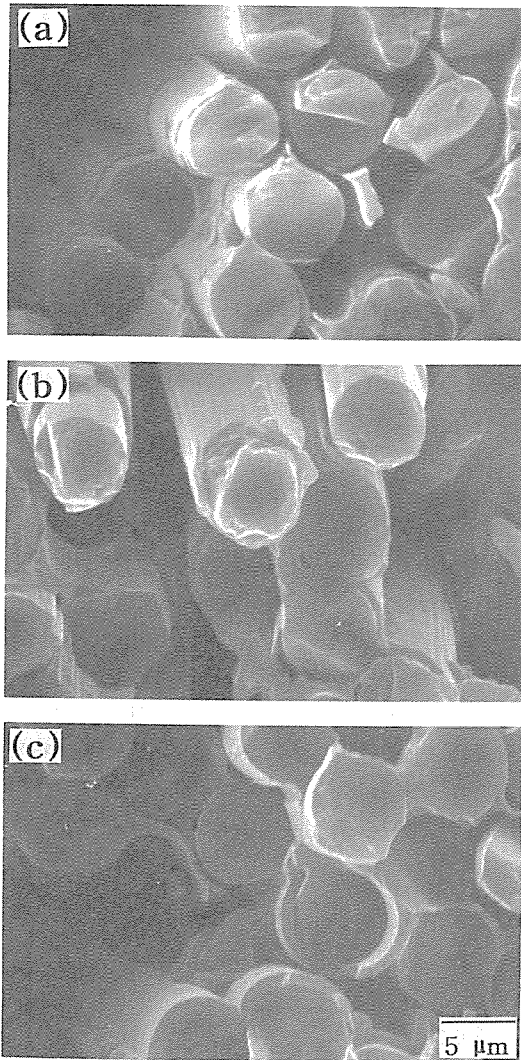


Fig. 8. SEM micrographs at (a) top, (b) middle and (c) bottom of the carbon/carbon composites conducted at 3000 pulses for 5 sec of gas holding time.

의 시편 부위별 밀도 변화에서 알 수 있었던 것처럼, 가스유지시간이 5초인 경우에는 시편의 하부로 갈수록 증착두께가 증가하고 있으나, 20초간 유지하였을 경우에는 부위별로 고른 증착두께를 나타내는 것을 미세구조 변화의 결과로서 확인할 수 있었다.

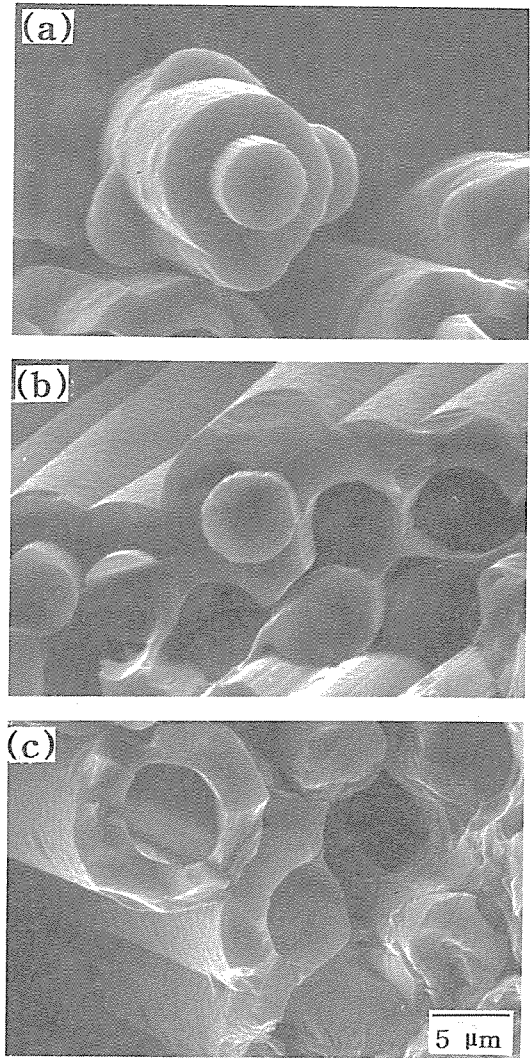


Fig. 9. SEM micrographs at (a) top, (b) middle and (c) bottom of the carbon/carbon composites conducted at 3000 pulses for 20 sec of gas holding time.

### 3-3. 증착시간 변화에 따른 영향

펄스수와 가스유지시간 변화에 따른 증착시간을 계산하여 부피밀도와 증착율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 증착시간에 따라 밀도는 증가하고 증착율은 감소하고 있으며, 이러한 변화는 가스유지시간을 20초로 하여 3000회 펄스한 경우의 증착시

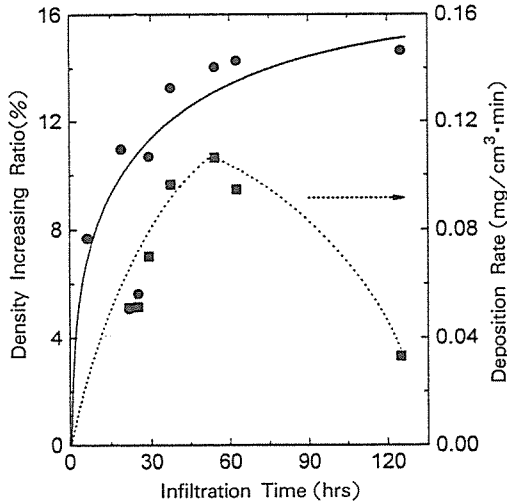


Fig. 10. Variation of (a) density increasing ratio and (b) deposition rate as a function of infiltration time.

간인 37.5시간까지는 급격히 변화하다가 37.5시간 이상에서는 완만한 변화 경향을 나타내어 37.5시간 증착하면 거의 포화상태에 도달함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

PAN-based carbon yarn으로 제조한 carbon cloth(8-harness satin)을 phenolic 수지로 함침, 적층시킨 후 1000°C에서 2시간 동안 탄화시킨 일차 탄화체를 프리폼으로 하여 900°C까지 유도 가열한 후 프로판 가스를 이용하여 펄스수와 가스유지시간을 변화시키며 펄스 화학기상침투법으로 치밀화 실험을 행하였다. 펄스수 3000, 가스유지시간 20 초인 경우의 증착시간 37.5시간까지 밀도가 급격하게 증가하다가 그 이후로는 완만한 증가 경향을 나타내었다. 한편, 이 방법에 의하여 밀도를 1.62 g/cm<sup>3</sup> 까지 증가시킬 수 있었으며, 열분해 탄소의 침투 분포는 프리폼 내에서 균일하게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Fitzer, "The future of carbon-carbon composites," *Carbon*, **25**, 163-90 (1987).

2. J. D. Buckley, "Carbon-carbon, An overview," *Ceramic Bulletin*, **67** (2), 364-68 (1988).  
 3. P. L. Walker, Jr., "Carbon: An old but new material revisited," *Carbon*, **28**, 261-79 (1990).  
 4. E. Fitzer and A. Gkogkidis, "Carbon fibers and their composites(A review)," *High Temperature-High Pressures*, **16**, 363-92 (1984).  
 5. D. P. Stinton, T. M. Besmann and R. A. Lowden, "Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 350-55 (1988).  
 6. J. R. Strife and J. E. Sheehan, "Ceramic coatings for carbon-carbon composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 369-74 (1988).  
 7. S. Awasthi and J. L. Wood, "Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 553-60 (1988).  
 8. E. Fitzer and W. Huttner, "Structure and strength of carbon/carbon composite," *J. Phys.*, **14**, 347-71 (1981).  
 9. W. V. Kotlensky, "Deposition of pyrolytic carbon in porous solids," *Chem. Phys. Carbon*, **9**, 113-26 (1969).  
 10. P. Dupel *et al.*, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-section, Part II. Study of the infiltration," *J. Mater. Sci.*, **29**, 1056-66 (1994).  
 11. K. Itoh *et al.*, "Pulsed chemical vapour infiltration of SiC to three-dimensional carbon fibre preforms," *J. Mater. Soc.*, **27**, 6022-28 (1992).  
 12. K. Sugiyama and E. Yamamoto, "Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pulse CVI of SiC," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3756-62 (1989).  
 13. K. Sugiyama and Y. Ohzawa, "Pulsed chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4511-17 (1990).