

論文

Weaving Type과 Rod Network Type 프리폼으로 제조한
4D 탄소/탄소 복합재의 특성

오인석* · 주혁중* · 최돈목** · 박인서*** · 윤병일*** · 김광수****

Characteristics of 4D Carbon/Carbon Composites Fabricated
with Weaving Type and Rod Network Type Preforms

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

ABSTRACT

The 4D CFRCs (carbon fiber reinforced carbon composites) were fabricated with coal tar pitch matrix and 4D carbon fiber preforms of weaving type and rod network type through the pressure impregnation & carbonization(PIC) and graphitization processes.

The characteristics of 4D CFRCs with the preform types were compared and investigated. After the fifth cycles of PIC process, the density of rod network type was reached up to 1.828 g/cm^3 , while that of the weaving type was 1.704 g/cm^3 .

The flexural strength was improved with increasing density, and reached up to the highest value of 253 MPa to the Z direction in case of the rod network type, densified to 1.89 g/cm^3 . The ablation resistance of 4D CFRCs was increased with the growing of density and heat treatment temperature.

초 록

Weaving type과 rod network type의 4D 프리폼을 제작하고, 석탄계 피치를 결합재로 하여 가압함침 및 탄화공정과 흑연화 공정을 거쳐 고밀도화된 4D CFRCs(carbon fiber reinforced carbon composites)를 제조하였다. 이와같은 공정에 의하여 고밀도화 된 4D CFRCs의 프리폼 형태에 따른 특성을 비교 관찰하였다.

5차 가압함침 및 탄화시켜 준 결과, 밀도가 weaving type이 1.704 g/cm^3 인 반면에 rod network type은 1.828 g/cm^3 로 나타났다. 4D CFRCs의 굴곡강도는 밀도가 증가함에 따라서 향상되었으며, 밀도가 1.89 g/cm^3 인 rod network type의 Z축 방향에서 굴곡강도가 253MPa로 가장 높게 나타났다. 4D CFRCs의 삭마저항성은 밀도와 열처리온도가 높을수록 증가하였다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료 (Carbon Fiber Reinforced Carbon Composites ; CFRCs)의 제조공정에 있어서 고온열처리는 빼놓을 수 없는 공정으로 이때

결합재가 열분해 됨에 따라 많은 기공이 형성되므로 물성에 있어서 부정적인 요소로 작용하게 된다. 그러므로 이와같은 기공은 반드시 함침 및 탄화공정을 반복하여 채워주어야 한다[1,2]. 그러나 함침 및 탄화공정을 반복함으로써 어느 정도까지 밀도

* 충남대학교 공과대학 고분자공학과
** 경원전문대학교 소방안전관리과

*** 국방과학연구소
**** 대우중공업 우주항공연구소

를 상승시킬 수 있지만, 반복횟수가 증가할 수록 시간적으로나 경제적으로 효율성이 떨어진다. 이와 같은 문제는 결합재의 탄소수율과 CFRC의 함침효율을 높여 주는 방법 등을 채택해 주므로써 해결할 수 있다. 특히 결합재로 핏치를 사용하는 경우는 화학첨가제 등에 의하여 핏치를 개질해 주는 방법과 저온산화방법 그리고 함침공정에서 100bar 이상의 높은 압력을 가해주는 가압함침 및 탄화 (Pressure Impregnation & Carbonization ; PIC)공정을 채택해 주므로써 해결해 주고 있다 [3-6].

CFRC가 우주왕복선의 노스콘 또는 노즐재료 등과 같은 고온, 고속, 고압의 열악한 조건하에서 응용되는 경우 열적, 화학적 공격 이외에 복합재 표면을 고속으로 흐르는 유체에 의한 기계적인 침식에 대하여 저항성이 우수한 성능을 가져야 한다.

M.J. Chase가 삭마에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 밀도와 기공도 그리고 강도 등인 것으로 보고하였듯이 고온 삭마특성이 우수한 재료로서의 도입을 위해서는 이와 같은 변수를 충족시켜 줄 수 있어야 하며, 다방향성 CFRC가 고온 삭마재료로 적합한 것으로 알려져 있다[7,8].

다방향성 CFRC의 제작은 UD, 2D CFRC 와는 달리 프리폼의 보강형태가 다르기 때문에 제작공정이 복잡하므로 경제성을 충분히 발휘하기 위해서는 제작공정의 단순화가 요구된다. 이와같은 요구에 만족하기 위해서는 물론 프리폼의 제작과정에 대한 연구가 뒤따라야 하지만 무엇보다도 중요한 것은 결합재로 사용되는 핏치의 개질과 함께 고밀도화 공정의 단축을 통하여 함침효율을 최대한 높여줄 수 있는 것이 중요한 관건이 된다.

따라서 본 연구에서는 weaving type과 rod network type의 4D 프리폼을 제작하고, 석탄계 핏치를 결합재로 하여 가압함침 및 탄화(Pressure Impregnation & Carbonization ; PIC)공정과 흑연화 공정을 거쳐 고밀도화 된 4D CFRC를 제조하였다.

이와같은 공정에 의해 고밀도화 된 4D CFRC의 프리폼 형태에 따른 기공도와 기계적물성 그리고 삭마특성 등을 관찰하였다.

II. 실험

2-1. 실험재료

2-1-1. 보강재

석탄계 핏치를 결합재로 한 4D CFRC를 제조하기 위하여 사용한 보강섬유는 태광산업(주)의 PAN계 고강도 섬유(TZ-307)로서 에폭시수지(1.5wt%)로 sizing 처리한 것을 사용 하였다.

2-1-2. 페놀수지

Rod network type 4D 프리폼의 보강재로 사용한 인발성형 rod의 결합재로서는 코오롱유화(주)의 레줄계 페놀수지(KRD-HM2)를 사용하였다.

2-1-3. 석탄계 핏치

4D CFRC의 결합재로 사용한 핏치는 정우석탄화학(주)의 석탄계 원료 핏치로 탄소수율이 대략 39wt%인 것을 사용하였다.

2-2. 실험방법

4D CFRC의 제조공정에 대하여 Fig.1에 개략적으로 도시하였다.

2-2-1. 프리폼 제작

4D 프리폼은 기하학적인 구조가 Z 방향을 축으로 정하고 여기에 직각방향으로 X, Y, U 3방향을 각각 60°씩 번갈아 보강하도록 되어 있는 Hexagonal형태로 제작하였다[9].

Weaving type 프리폼은 제작된 치구에 Z축 방향으로 미리 금속봉을 꽂은 다음 그 사이로 탄소섬유 12K, 2속을 X, Y, U축 3방향으로 번갈아 직조하였다. 이렇게 배열된 섬유는 프레스를 이용하여 섬유압착판을 가압하여 장시간 유지시켜 준 다음 Z방향의 금속봉을 제거하면서 탄소섬유 12K, 4속으로 치환하여 제작하였다. Rod network type 프리폼은 제작된 치구에 직경이 2.0mm인 Z축 rod를 보강한 다음 X, Y, U축 방향으로 1.2mm rod를 보강하여 weaving type과 동일한 기하학적 형태로 제작하였다. 그리고 제작된 rod network type 프리폼을 rigidization(고착화) 공정에 직접 도입하게 되면 인발성형 rod 제조시에 사용된 페놀수지 결합재가 저비점 물질을 다량 방출함으로써 rod가 팽

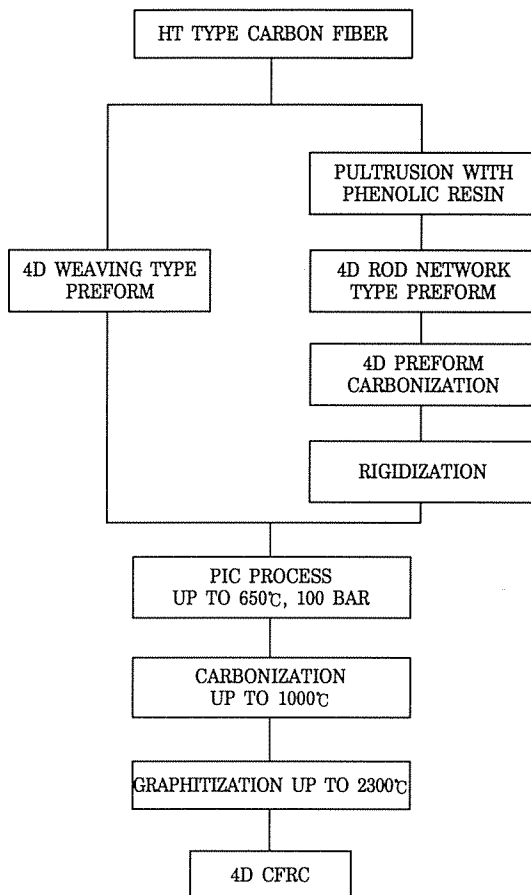


Fig. 1. Schematic flow chart for the preparation of 4D CFRC.

창되고 프리폼내에 닫힌기공을 형성하게 되므로 650℃까지 탄화시켜 주었다[10].

2-2-2. 고밀도화 공정

가압함침 및 탄화 공정에 들어가기 전에 먼저 제작된 프리폼의 형상을 유지해 주기 위하여 반응기 속에 프리폼을 넣고 용융 핏치를 주입한 후 상압하에서 650℃까지 rigidization 공정을 수행하였다.

가압함침 및 탄화 공정은 고압반응기속에 분말상 핏치를 시편과 함께 넣은 후, 시편내부로의 용융핏치의 유입을 용이하게 하고, 저비점 물질의 방출을 촉진시켜 높은 탄소수율을 얻기 위하여

300℃까지 3시간 동안 진공상태로 유지해 주었다. 이렇게 진공을 적용한 후 핏치의 점도가 낮은 300℃에서 100bar의 압력하에서 5시간 동안 유지시켜 시편 내부까지의 충분한 함침을 유도하였고, 다시 이를 650℃까지 올려 10시간동안 코우크스화시켰다. 이 시편은 다시 box furnace에서 1000℃까지 탄화시켰으며 열린 기공 형성과 흑연화도를 높여주기 위하여 100℃/hr의 승온속도로 2300℃까지 흑연화 시켰다. 그리고 PIC공정과 탄화공정 및 중간흑연화공정을 반복하여 고밀도화된 4D CFRC를 제조하였다.

2-3. 시험 및 분석

2-3-1. 아크 플라즈마 토치 시험

4D CFRC의 고온 삭마특성을 관찰하기 위하여 미국 METCO Co.의 아크플라즈마 시험기를 이용하여 시험하였다. 아크 플라즈마 시험장치는 전기 아크에 의해 이온화된 플라즈마를 시편(직경 : 50mm, 두께 : 10mm)으로부터 5cm 떨어진 곳에서 고속으로 분사시켜 시험하였다. 이때 시편표면의 최대온도를 pyrometer로 측정해 본 결과 2600℃였다.

2-3-2. 기공률 측정

4D CFRC의 기공률을 알아보기 위하여 Micromeritics사 Autopore II 9220 mercury porosimeter를 사용하여 기공률을 측정하였다.

기공률 측정시 기공의 측정 가능 범위는 0.001~1,000 μ m, mercury filling pressure는 60,000 psi 였다.

2-3-3. 굴곡강도 및 굴곡탄성률 측정

4D CFRC의 보강방향에 따른 굴곡강도와 굴곡탄성률은 ASTM D 790에 의거 만능시험기(Instron Model 4505)를 사용하여 3점 굽힘법으로 시험하였다.

2-3-4. 주사 전자현미경 관찰

4D CFRC의 프리폼 형태에 따른 기하학적인 형

상과 굴곡시험을 마친 후의 파괴거동 그리고 아크 플라즈마 시험 후의 삭마현상을 JEOL Co.의 JSM-840A 주사 전자현미경으로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

3-1. 4D CFRC의 밀도변화

프리폼은 인발성형 rod로 제작한 rod network type과 탄소섬유로 직접 직조하여 제작한 weaving type으로 구분하여 석탄계 핏치로 가압함침 탄화를 반복한 뒤 밀도 변화를 관찰해 본 결과 Fig. 2와 같은 양상을 나타내었다.

프리폼의 밀도는 weaving type이 프리폼내 탄소섬유의 분율이 높은 관계로 인하여 0.843 g/cm^3 로, rod network type의 0.626 g/cm^3 보다 높게 나타났으나, 2차 가압함침공정 이후 부터는 이같은 양상이 반전되어 최종 5차 고밀도화후 rod network type은 1.828 g/cm^3 , weaving type은 1.704 g/cm^3 로 나타났다. 이와같은 현상은 Fig.3과 같이 두 프리폼을 1차 함침 탄화한 후에 SEM으로 관찰한 기하학적 구조로 설명할 수 있다. Weaving type 프리폼은 너무 조밀하여 섬유 bundle이 만든 matrix 공간이 비교적 작으며 X,Y,U 방향의 각각 층간 교차하는 부분에서 bundle간의 interlocking을 형성하여 복잡한 형태의 곡선을 만들게 되므로 용융핏치가

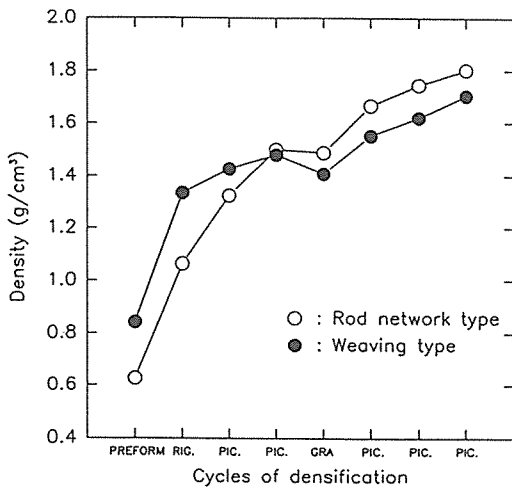
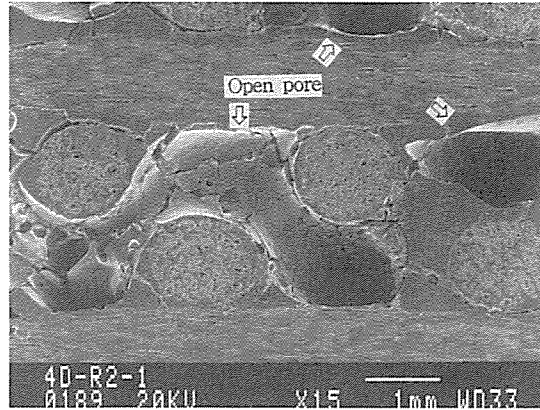
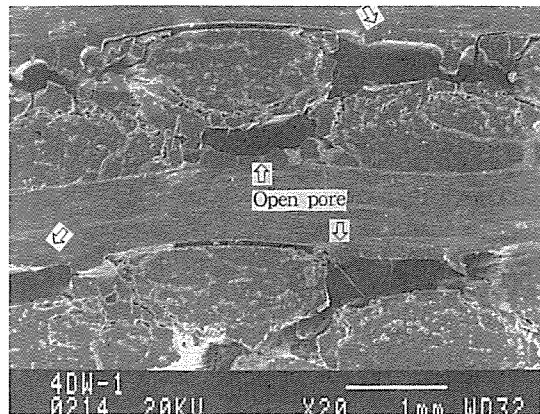


Fig. 2. Density changes of 4D CFRC with the densification cycles.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM photographs of geometrical structure of 4D CFRC after 1st PIC: (a) rod network type, (b) weaving type.

가 보강된 섬유 bundle 사이로 침투하기가 어려운 것으로 보인다. 반면에 rod network type은 프리폼내에 보강된 rod가 만든 matrix 공간이 크며 직선형태로 균일하게 유지되어 있기 때문에 고밀도화 초반부에서 열린기공이 보다 많이 존재하여 밀도의 상승폭이 큰 것으로 보여진다. 또한 고밀도화가 이루어진 후반부에서도 외부로부터 함침재가 침투할 수 있는 기공이 비교적 단순한 직선형태로 이루어졌기 때문에 지속적으로 함침재가 채워져 고밀도화 효율이 증가한 것으로 보여진다.

3-2. 4D CFRC의 기공분포도

Mercury porosimeter를 사용한 4D CFRC의 기공도는 각 보강 형태에 따라서 대략 1.608-1.941 g/cm³의 밀도를 갖는 시편을 측정된 결과 Fig.4와 같이 나타났다.

Weaving type의 경우 기공부피가 1.614 g/cm³에서 0.0908 cc/g, 최종 고밀도화된 1.934 g/cm³에서는 0.0475 cc/g으로 감소되었다. Rod network type의 기공부피 역시 1.608 g/cm³에서는 0.0853 cc/g으로 나타났으며, 1.941 g/cm³의 경우는 0.0425 cc/g으로 weaving type보다 작게 나타났다.

이와같은 기공도의 결과로 볼 때 대략 1.6 g/cm³ 이상의 밀도에서 rod network type이 weaving type 보다 기공도가 작기 때문에 함침효율이 감소해야할 것으로 볼 수 있으나 Fig.2에서 나타났듯이 동일한 밀도에서의 밀도변화가 rod network type 이 높게 나타났다. 이와같은 이유는 밀도변화에서도 이미 언급하였듯이 복합재내에 형성된 기공들의 기하학적인 형상으로 예측해 볼 수 있다. Rod network type은 비교적 단순한 직선형태의 기공들이 존재해 주므로써 기공도가 작을지라도 함침재의 침투가 용이한 공간이 보다 많이 존재한 반면에, weaving type은 전체 기공도는 크지만 기공들이 기하학적으로 복잡한 곡선형태로 이루어져 함침재가 침투할 수 있는 공간이 적게 존재하는 것으로 보여진다.

또한 기공도의 측정이 60,000 psi의 고압하에서

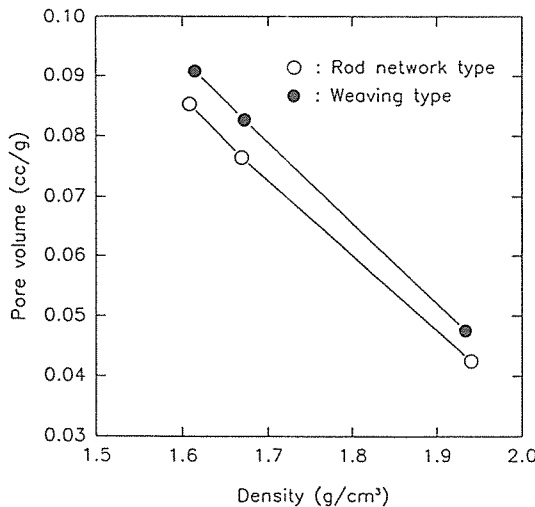
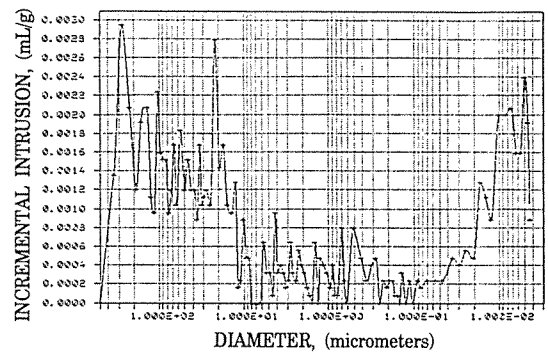


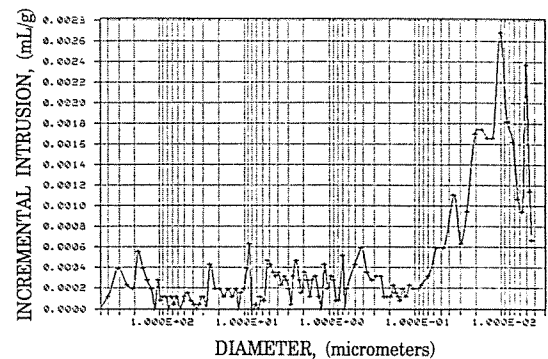
Fig. 4. Pore volumes of rod network and weaving type 4D CFRC with the density.

수행되었으므로 100 bar의 압력으로는 채워줄 수 없는 아주 미세한 기공들이 weaving type에서 보다 많이 존재하기 때문에 전체적으로 기공도가 크게 나타난 것으로 예측해 볼 수 있다.

Fig.5,6은 시편에 침투된 수은의 양으로 알 수 있는 전체 기공크기에 따른 기공크기의 분포도로서, 1.6 g/cm³ 정도의 시편에서는 rod network type과 weaving type 모두 0.01μm 이하와 100μm 이상의 기공들이 다량 분포하고 있으며, 그중 0.01μm 이하의 미세한 기공들은 weaving type에서 보다 많이 분포하고 있음을 알 수 있었다. 최종 고밀도화된 시편에서는 큰 기공들이 거의 감소한 반면에 0.01μm 이하의 미세기공들이 거의 채워지지 않은 것을 볼 때 100bar의 가압함침 탄화공정에서는 미세기공까지 채우는 데는 한계가 있는 것으로 보여진다. 이갈

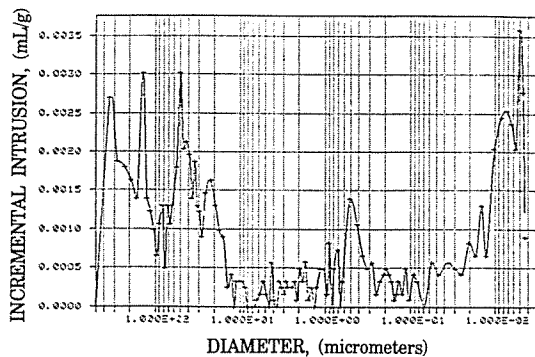


(a)

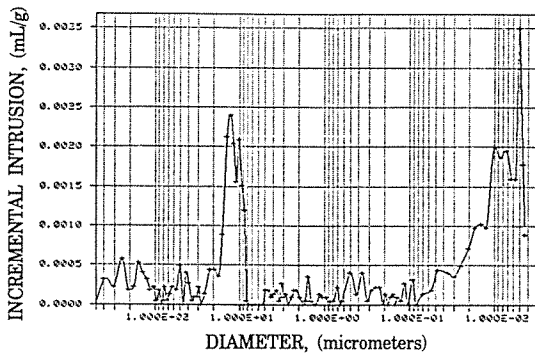


(b)

Fig. 5. Pore distribution vs. pore diameter of rod network type 4D CFRC (a) 1.608 g/cm³, (b) 1.941 g/cm³.



(a)



(b)

Fig. 6. Pore distribution vs. pore diameter of weaving type 4D CFRC (a) 1.614 g/cm³, (b) 1.934 g/cm³.

은 양상으로 제시해 볼 수 있는 것은 이미 1.6 g/cm³ 정도의 밀도에서는 미세기공이 단헥기공으로 존재하므로 중간축연화의 도입과 함께 함침압력을 높여주는 방법 또는 최종적으로 CVI 방법으로 밀도를 높여주는 방법이 보다 유리할 것으로 보여진다.

3-3. 4D CFRC의 기계적 강도

고밀도화 한 rod network type과 weaving type의 4D CFRC를 Fig.7과 같이 하중이 가해진 면에 대하여 수직평면 방향의 기하학적인 보강형태에 따라 X,Y,U 와 Z 방향으로 나누어 3점 굽힘

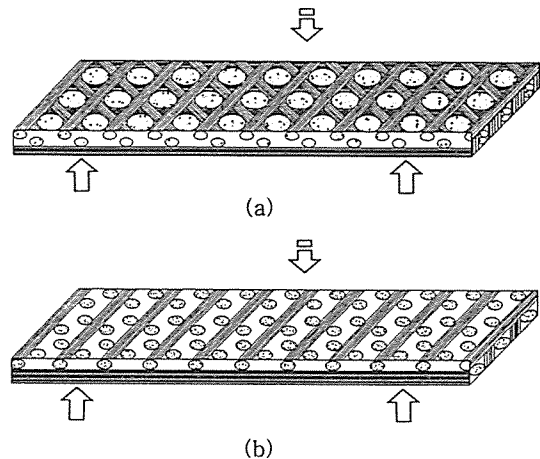


Fig. 7. Schematic diagrams of reinforcing direction of 4D CFRC for flexural strength testing (a) X, Y, U direction, (b) Z direction.

시험으로 굴곡 강도를 측정한 결과 Fig.8과 같이 나타났다.

Weaving type의 경우, 밀도가 증가함에 따라서 섬유와 결합재간의 계면접착력이 향상되어 강도가 증가하였다. 밀도가 1.6 g/cm³인 경우는 섬유분율이 높은 반면에 상대적으로 결합재가 부족하기 때

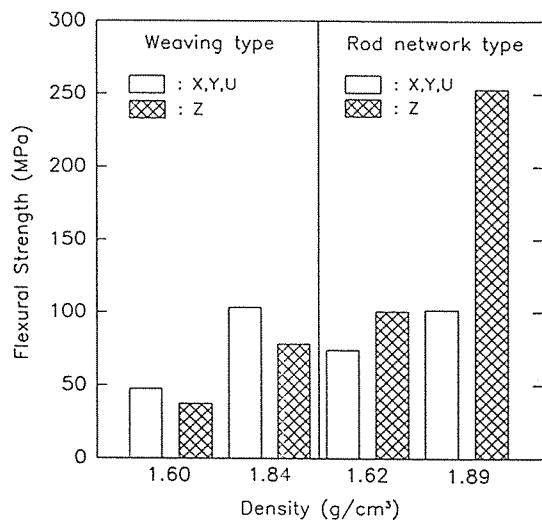


Fig. 8. Flexural strength of rod network and weaving type 4D CFRC with the density and reinforcing direction.

문에 결합재가 섬유를 충분히 보지해주지 못하여 낮은 강도를 나타내었으며, 보강방향에 따라 강도에 미치는 영향이 거의 없었다. 1.84g/cm^3 의 밀도에서는 X,Y,U 방향 ($V_f : 3 \times 12.33\%$)으로 보강된 시편이 103.24 MPa, Z방향 ($V_f : 18.70\%$)으로 보강된 시편이 78.05 MPa로 섬유의 보강분율이 높은 X,Y,U방향이 높은 강도를 나타내었다.

Rod network type의 경우, 역시 밀도가 증가함에 따라서 높은 강도를 나타내었으나 보강방향에 따라서는 weaving type과 다른 양상을 나타내었다. 즉 보강된 rod의 분율이 높은 Z방향 ($V_r : 27.19\%$)에서 높은 강도를 나타내었으며 1.89g/cm^3 의 밀도에서 보면 Z방향이 253.05 MPa로 X,Y,U 방향 ($V_r : 3 \times 8.83\%$)보다 2배 이상으로 향상되었음을 볼 수 있었다.

보강분율을 볼 때 강도에 기여한 Z축 방향이 X, Y,U축 방향 보다 크게 높지 않았지만 가해지는 하중에 대하여 실질적으로 강도에 기여하고 있는 rod가 0° 방향을 유지하고 있기 때문에 보다 높은 강도를 갖는데 기여 할 수 있었던 것으로 보여진다. 그리고 X,Y,U 방향일 경우는 Y,U(60°)와 Z(90°)방향의 rod가 분산되어서 강도에 기여하고 실제적으로 강도에 기여하는 X(0°) 방향의 rod분율이 8.83% 밖에 안되기 때문에 낮은 강도를 나타낸 것으로 보여진다.

Rod network type이 weaving type 보다 높은 강도를 나타낸 이유는 weaving type의 경우 프리폼의 직조과정에서 발생하는 섬유의 손상과 과도

한 압착으로 섬유 bundle 이 비직선형태로 보강됨에 따라 하중에 대한 지지력이 감소하였기 때문으로 예상된다.

Fig.9는 굴곡강도 시험후에 나타나는 응력-변형 곡선으로서 weaving type의 경우 모두가 취성이 크게 나타난 반면에 rod network type의 경우 보강방향이 X,Y,U일 때 탄성계수가 가장 낮게 나타났으나 Z방향일 때 탄성계수가 가장 크게 나타났다. 아울러 재료의 항복점을 지나서도 시료의 완전한 절단이 일어나지 않고 파괴점까지 계속적으로 변형이 일어난 것을 볼 때 Z방향으로 보강된 재료가 취성과 인성을 겸비한 양호한 구조재인 것을 확인할 수 있었다.

Fig.10은 weaving type과 rod network type의

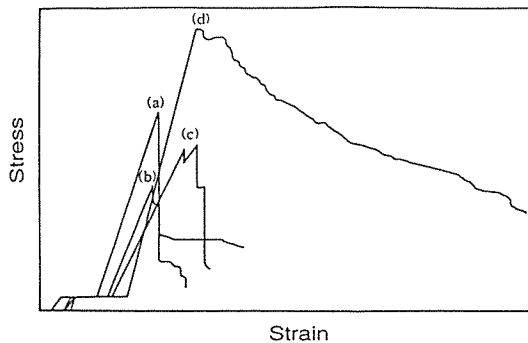
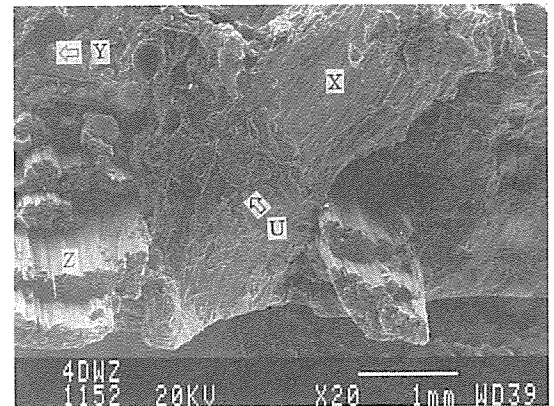
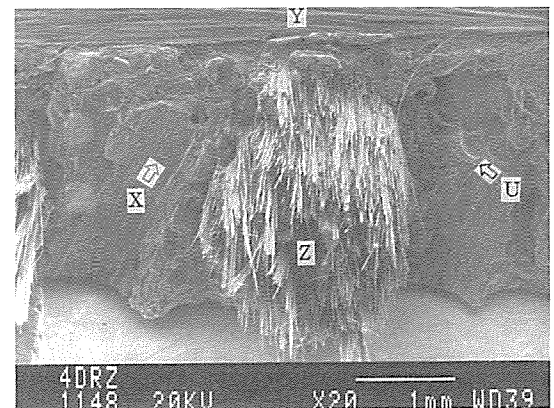


Fig. 9. Stress-strain curves of 4D CFRC (a) weaving type X,Y,U direction, (b) weaving type Z direction, (C) rod network type X,Y,U direction, (d) rod network type Z direction.



(a)



(b)

Fig. 10. SEM photographs of fractured surface of 4D CFRC (a) weaving type, (b) rod network type.

하중이 가해진 면에 대하여 보강형태가 Z방향인 4D CFRC를 굴곡강도 시험한 후 나타난 파괴거동을 관찰한 사진이다.

Weaving type은 섬유 bundle의 파단면에서 취성과 파괴 양상이 관찰되었으나 rod network type은 섬유의 pull-out 현상이 나타났다. 이것은 인발성형 rod의 결합재로 사용된 페놀수지에 의하여 rod 내부로의 핏치 유입을 억제시켜 rod내 결합재의 양이 적게 존재하므로 계면강도는 감소하는 반면에 섬유의 강도가 증가하고, rod내 형성된 기공이 하중에 대한 완충작용을 해 주었기 때문으로 보여지며 이로 인하여 높은 강도와 함께 높은 인성을 나타낸 것으로 판단되었다.

3-4. 4D CFRC의 삭마 특성

4D CFRC의 삭마 특성을 조사하기 위하여 시편의 밀도를 변수로 하여 아크 플라즈마 시험을 하였다.

Fig.11은 각 시편의 밀도에 따른 삭마율을 나타낸 것으로서 전체적인 경향성은 밀도가 증가함에 따라 삭마율이 감소하는 경향을 보여주고 있다.

따라서 삭마 특성에는 밀도가 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 탄화과정만 거친 시편은 흑연화과정을 거친 시편에 비하여 빠른 삭마율을 나타내는 것을 볼 때, CFRC의 제조시 높은 밀도와 열충격에 강한 시편을 얻기 위해서는 흑연화공정

이 필요하다는 것을 알 수 있다.

Weaving type과 rod network type의 비교에서는 1.5 g/cm^3 의 밀도에서는 탄화한 rod network type이 $0.066 \sim 0.073 \text{ g/sec}$ 로 weaving type의 $0.057 \sim 0.062 \text{ g/sec}$ 보다 높은 삭마율을 보였으며 흑연화 해주므로써 크게 감소되었다. 낮은 밀도에서 weaving type의 경우, 흑연화의 영향을 크게 받지 않았으며 rod network type 보다 삭마저항성이 양호한 이유는 삭마저항성이 우수한 탄소섬유의 분율이 상대적으로 높았기 때문으로 예상된다. 대략 1.8 g/cm^3 정도의 밀도에서는 삭마율이 0.050 g/sec 이하로 서로 비슷한 값을 나타낸 것을 볼 수 있는데 이것은 섬유의 보강분율이 높을 수록 삭마저

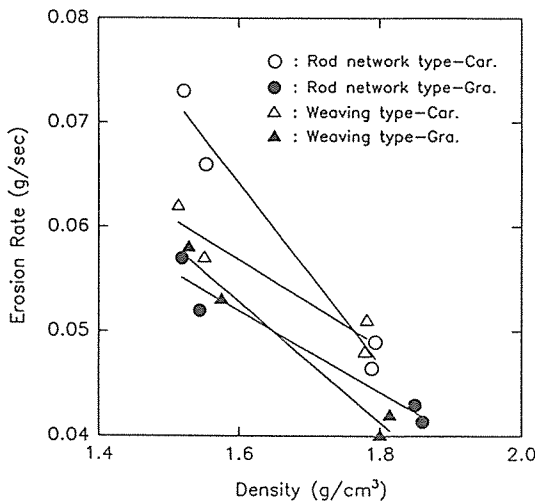
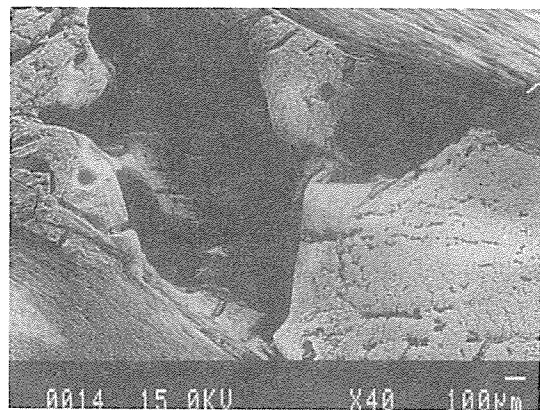
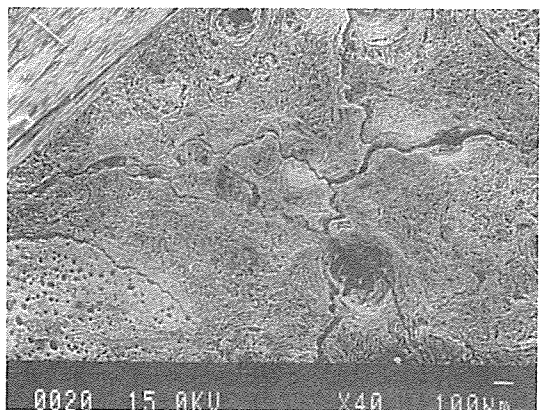


Fig. 11. Erosion rate of 3D CFRC by arc plasma torch test at various density.



(a)



(b)

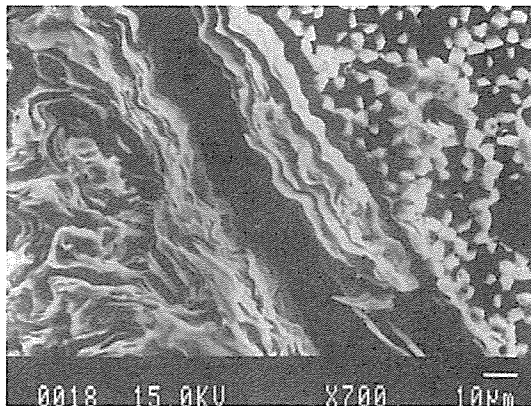
Fig. 12. SEM photographs of ablation surface of 4D CFRC after arc plasma torch test: (a) 1.5 g/cm^3 , (b) 1.8 g/cm^3 .

항성이 크며, 밀도가 높을수록 그 차이는 작아진다는 것을 의미한다.

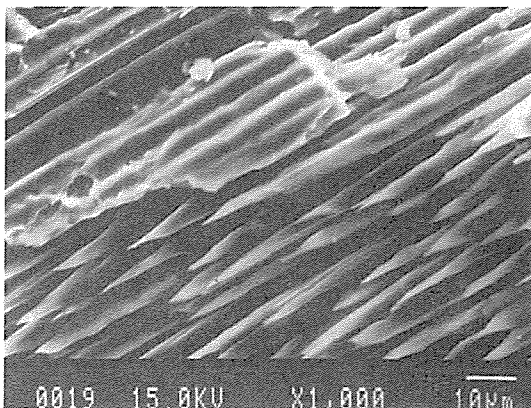
이와 같은 양상으로 보아 장시간 동안의 시험에서 고온, 고속 그리고 고압의 플라즈마 화염에 우수한 삭마저항성을 갖기 위해서는 고밀도화 된 시편일 수록 유리하다는 것을 시사해 주고 있다.

Fig.12는 아크 플라즈마 시험 후, 시편의 표면을 주사전자 현미경으로 40배 확대 관찰한 사진으로 모두가 흑연화 과정을 거쳤으며 (a)는 1.5 g/cm^3 와 (b)는 1.8 g/cm^3 정도의 밀도를 갖는 시편이다.

(a)는 (b)에 비하여 그 파괴정도가 심하였고, 주로 결합재부분이 대규모적으로 파괴되고 있음을 볼 때 낮은 밀도에서는 흑연화과정을 거쳤을 지라도 섬유를 보지해줄 수 있는 결합재양이 적을 뿐만



(a)



(b)

Fig. 13. SEM photographs of ablation surface of 4D CFRC after arc plasma torch test: (a) reinforcement and matrix, (b) reinforcement.

아니라 기공도가 크기 때문에 열충격에 대하여 아주 취약함을 알 수 있다. 또한 (b)에서 보던 밀도가 높고 흑연화과정을 거쳤기 때문에 안정한 삭마표면을 보였다.

Fig.13은 Fig.12 시편의 결합재 부분과 보강섬유 부분을 확대 관찰한 사진으로 다음과 같이 삭마기구를 예상해 볼 수 있었다. 우선적으로 결합재에서부터 삭마가 일어나므로써 섬유를 보지해 주는 결합력이 약화되어 섬유와 섬유 사이에 충진되었던 결합재가 먼저 떨어져 나가고, 섬유가 노출되어 섬유말단이 깎인 다음, 섬유가 점차 가늘어져 최종적으로는 침상형태로 삭마가 진행되어 섬유의 절단과 함께 대규모적으로 이탈되는 것으로 보여진다.

IV. 결 론

고강도계 탄소섬유로 weaving type과 rod network type의 4D 프리폼을 제작하고, 석탄계 핏치를 결합재로 하여 가압함침 및 탄화공정과 흑연화공정을 거쳐 고밀도화된 4D CFRC를 제조하였다. 이와같은 공정에 의하여 고밀도화 된 4D CFRC의 프리폼 형태에 따른 특성을 비교 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 4D CFRC를 PIC 공정으로 고밀도화 시켜주었을 경우, rod network type이 weaving type 보다 기하학적으로 직선형태의 열린기공이 많이 존재함에 따라 핏치의 유입이 용이하여 밀도증가율이 높게 나타났으며 기공도에 있어서는 감소되는 양상을 보였다.

(2) 4D CFRC의 밀도가 증가함에 따라 기공도는 감소하고 계면에서 접착력이 향상되므로써 굴곡강도가 향상되었다. 특히 1.8 g/cm^3 이상의 고밀도화된 rod network type의 Z축 방향에서 굴곡강도가 253MPa로 가장 높게 나타났으며, 섬유의 pull-out 현상과 함께 응력-변형곡선에서 높은 항복점을 지나 파괴점까지 지속적인 변형이 일어나는 것으로 보아 취성과 인성이 좋은 재료로 나타났다.

(3) 아크 플라즈마를 이용한 삭마시험에서 rod network type과 weaving type 모두 기공도가 적은 고밀도의 시편에 흑연화 시킨 경우가 삭마저항성이 우수하게 나타나는 것으로 보아 고온, 고속, 고압의 열악한 조건하에서 우수한 삭마저항성을 갖기 위해서는 반드시 흑연화와 고밀도화가 중요

한 인자로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Kelly.A and Mileiko.S,T., "Fabricaton of composites", Handbook of composites, Elsevier Science Publicshers B.V., 3 (1983) 132-151.
2. Fitzer, E., Carbon fibres and their composites(A Review), High temp. High press., 16, (1984) 363-392.
3. Barr, J.B. and Lewis, I.C., "Chemical changes during the mild air oxidation of pitch", Carbon, 16, (1978) 439.
4. Shigeru Takano et al., "Oxidation stabilization of 2D-PAN fiber pitch matrix carbon-carbon composites", 20th biennial conference on Carbon, (1991) 182-183.
5. Huttinger K.J. and Rosenblatt U. "Pressure effect on the yield and on the microstructure formation in the pyrolysis of coal tar and petroleum pitches", Carbon, 15, (1977) 69-74.
6. Hosomura, T. and Okamoto, H., "Effect of pressure carbonization in the C/C composite process.", Mat.Sci. & Eng., A143 (1991) 223-229.
7. Claus G Goetzel, "High temperature properties of some carbon-carbon composites", High. temp.-High press. 12, (1980) 11-22.
8. Chase, M.J., "Non-destructive techniques for the quality control of erosion resistance graphite for solid propellant rocket motors", Carbon 6, (1968) 497-502.
9. 주혁중, 김호상, 오인석, 최돈목, 박인서, "탄소섬유 프리폼의 고밀도화 공정을 위한 Matrix Precursor 핏치의 개질", 한국복합재료학회지, 9권 4호, (1996) 47-55.
10. 심규윤, 오인석, 최돈목, 주혁중, 윤병일, "4방향성 탄소/탄소 복합재의 제조 및 고밀도화", 한국복합재료학회지, 8권 2호, (1995) 9-17.