

論文

3차원 형상의 고밀도 탄소/탄소 복합재료 제조

최우철* · 박상효* · 김광수* · 김성재** · 윤병일**

The Fabrication of 3-dimensional High density Carbon-Carbon Composites

Woo-Cheal Choi*, Sang-Hyo Park*, Kwang-Soo Kim*, Sung-Jae Kim** and Byung-II Yoon**

Abstract

During densification processes of 3-dimensional carbon-carbon composites consisting of thermal gradient chemical vapor deposition (TGCVD) followed by low pressure pressurized impregnation and carbonization (PIC) process, the density of the preform was increased from 0.40g/cc to 1.70g/cc with uniform density profile along with the height and the radial direction of specimen after TGCVD, and using an impregnation and carbonization process with the pressure of 10MPa and a graphitization at 2,400°C, the density of TGCVD processed specimen was increased up to more than 1.85g/cc after 3 cycles of these steps. This result is comparable with that of high pressure PIC at 100MPa. The developed process is considered efficient and economical.

초 록

3차원 형상의 탄소/탄소 복합재료를 열구배화학기상증착 공정과 10MPa압력의 가압함침탄화 공정으로 제조하였다. 열구배화학기상증착 공정 후의 탄소 프리폼의 밀도증가는 0.40g/cc에서 1.70g/cc로 증가하였으며 프리폼의 길이방향과 두께방향으로의 밀도 편차는 4%이내였다. 이후 2,400°C의 고온열처리와 10MPa의 가압함침탄화 공정을 3회 반복 수행함으로써 1.85g/cc의 밀도에 도달하였는데, 이는 100MPa의 고압에서 3회의 가압함침탄화 공정 결과와 유사한 고밀도 및 탄소기지의 미세조직을 보여주는 경제적이고 효율적인 공정으로 여겨진다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 탄소섬유 또는 흑연섬유가 보강된 탄소기지재료로 비강도가 높으며, 고온강도와 마찰특성이 우수하고 열충격 저항성 및 내용발성이 우수하여 항공기 브레이크 디스크, 우주왕복선의 선단구조, 로켓트 노즐 및 노즈콘 등과 같이 극한 열적 하중 상황에 있는 부품에 주로 적

용된다[1-3]. 탄소/탄소 복합재료의 열적 기계적 특성은 재료의 밀도에 비례하여 향상되기 때문에 경제적인 고밀도화 공정의 개발은 매우 중요하다.

탄소/탄소 복합재료의 고밀도화 공정은 탄소프리폼에 탄소기지물질을 형성시키는 방법에 따라 액상함침법과 화학기상증착법으로 대별할 수 있다. 액상함침법은 일반적으로 페놀의 고정화 작업 후 탄소 수율이 높은 석탄계 펄치를 이용하여 함

* 대우중공업(주) 우주항공연구소

** 국방과학연구소

침, 탄화 및 흑연화 공정으로 기지 탄소를 형성시키는 것으로 탄화열처리 동안에 발생하는 휘발성 물질로 인하여 많은 기공이 형성되어 고밀도화에 어려움을 준다. 따라서 일정 밀도를 얻기 위해서는 수차례의 함침과 탄화 공정을 반복 수행하며, 특히 프리폼의 두께가 50mm 이상의 블록 형태일 경우 밀도화는 더욱 어렵게 되어 100MPa의 고압함침 탄화 공정으로도 5회 이상의 반복 수행으로 1.85g/cc 이상의 밀도를 기대할 수 있을 정도이다[4-5]. 화학기상침투법은 메탄이나 프로판등의 탄화수소 가스의 열분해에 의해 기지물질을 형성시키는 방법으로 액상함침법에 비하여 치밀화된 탄소/탄소 복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있지만 열분해 탄소가 증착될때 내부보다 표면에 우선적으로 증착되어 내부증착을 방해하여 탄화체의 두께방향으로 균일한 증착층이 형성되지 않고 제조시간이 오래 걸리는 단점이 있다[6]. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 프리폼 내부와 외부사이에 온도구배를 유도하여 기지 탄소의 밀도화가 프리폼 내부에서 외부로 진행되도록 하는 열구배화학기상증착법이 개발되어 3차원 형상의 프리폼도 단시간에 균일한 밀도화가 가능하나[7], 실제 응용의 고밀도 탄소/탄소 복합재료의 제조는 열구배화학기상증착법과 액상함침탄화 공정을 조합하는 것이 보다 효율적으로 여겨진다.

본 연구에서는 3차원 형상의 고밀도 탄소/탄소 복합재료의 제조에 있어서 탄소프리폼을 열구배화학기상증착 공정으로 밀도화를 수행한 후 비교적 낮은 압력(10Mpa)하에서 가압함침탄화 공정을 수행하여 통상 적용되는 고압(100Mpa)하의 함침탄화 공정의 결과와 동등한 밀도 및 유사탄소기지 조직을 얻을 수 있는 공정을 개발하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 프리폼 제조

3차원 형상의 탄소/탄소 복합재료의 프리폼은 인발성형(Pultrusion) 공정으로 1.0mm ~ 2.0mm의 탄소봉(Carbon Rod)를 제조하고 정육각기둥형태(Hexagonal Form)로 평면상(u-v축)에서 120도 간격으로 탄소봉을 배열하고 평면의 수직방향(z축)으로 탄소봉을 배열하여 120mm x 100mm x

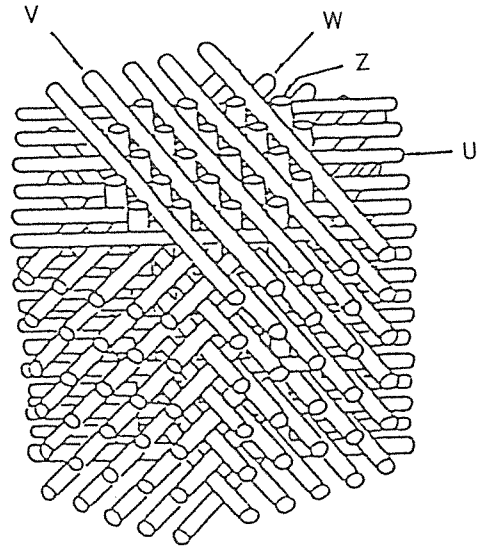


Fig. 1. The schematic of 3 dimensional preform in hexagonal type.

110mm의 크기로 제작하였고, PVA(Polyvinyl Alcohol) 수지로 흠어지지 않게 고정시켰다. 이때 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)의 PAN계 고강도 섬유 ACELAN TZ-307이며, Fig. 1에 상기와 같이 제조된 프리폼을 도식적으로 나타내었다.

2-2. 열구배화학기상증착 공정

본 연구에서의 열구배화학기상증착 공정은 정육각기둥형태의 프리폼 중앙의 z축 방향으로 구멍을 뚫어 흑연열선(Graphite Heater)을 장착하여 프리폼 내외부의 온도차이를 유도하는 것으로, Fig. 2에 나타난 것과 같이 탄화수소 가스의 분해 반응이 프리폼 내부에서 일어나게 되고, 열분해 탄소가 증착되어감에 따라 프리폼 내부의 밀도가 증가하므로 프리폼 표면 가까운 곳까지 계속 일정한 온도구배를 유도하여 균일한 밀도화를 얻을 수 있게 된다.

시편의 길이방향으로는 균일한 온도분포가 유지되어야 하며, 이를 위하여 프리폼 상하부에 단열재를 장착 하였다. 사용된 공정가스로는 70%의 프로판가스와 30%의 질소를 이용하였으며 반응온도와

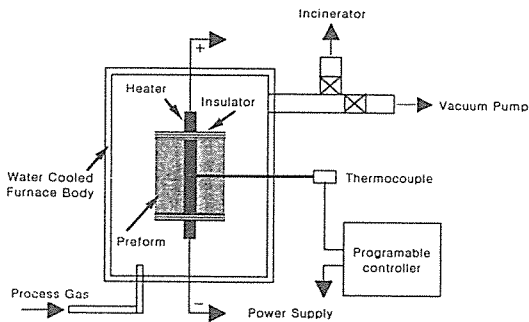


Fig. 2. The schematic of thermal gradient CVD equipment.

반응압력은 각각 950℃와 1040mbar이며 총 150시간 처리하였다.

2-3. 가압함침탄화 공정

함침재료로는 정우석탄(주)의 석탄계 핏치를 분쇄하여 사용하였으며 핏치의 특성은 표 1에 보인 바와 같다. 함침공정은 탄소/탄소 복합재료와 함께 핏치분말을 용기에 넣고 진공을 유지한 상태에서 300℃ 까지 승온한 후 질소를 이용하여 6MPa까지 가압한 후, 충분한 함침을 위하여 장시간 유지시킨 후 함침된 핏치의 코우크스화를 위하여 650℃ 이상으로 승온하여 4시간 이상 유지시켰다. 고밀도화를 위하여 상기의 공정을 3회에 걸쳐 반복 수행하였으며, 기존공정과 달리 1,000℃ 이상에서 수행하는 별도의 탄화공정을 거치지 않고 2,400℃에서 매회 흑연화 공정을 수행하였다.

Table 1. The component of coal tar pitch produced by Jung-woo Coal Co.

S. P	Q.I.	T.I	β -resin	Coking Value	C/H	Ash Content
108.9℃	10.90%	31.40%	20.50%	58.60%	1.64	0.14%

2-4. 밀도변화 분석

탄소프리폼, 열구배화학기상증착 공정 및 각 단계의 가압함침탄화 공정 후 밀도측정은 ASTM(D

792-86)의 수중함침법과 시편의 치수(dimension)로 부터 부피를 계산하여 밀도를 결정하는 기계적 방법을 이용하였다. 치수 측정시 측정에러를 줄이기 위해 CVD 처리된 시편을 선반으로 직경 60mm 길이 70mm 크기로 정밀가공하였으며 매회의 함침탄화공정 후 시편 표면의 탄소 알갱이들을 사포를 사용하여 깨끗이 털어낸 후 무게와 부피를 측정하였다.

2-5. 미세조직관찰

프리폼을 열구배화학기상증착 공정 및 최종밀도화 공정 후의 미세구조 관찰을 위하여 Nikon사의 HFX-DX 광학현미경과 Hitachi사의 S-2150 전자주사현미경을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열구배화학기상증착

열구배화학기상증착 공정은 시편 내외부의 온도구배를 유도하여 탄화수소가스의 분해반응이 시편 내부의 좁은 반응영역에서 진행되도록 하여 표면 우선증착을 일으키지 않고 시편 내부로부터 외부로 밀도화가 진행되는 것으로 처리후 두께방향과 길이방향으로의 균일한 밀도 분포가 공정특성 평가의 척도가 된다.

Fig. 3은 열구배화학기상증착 처리 시편의 길이방향으로의 밀도변화를 나타낸 것으로 전체 110mm의 길이를 약 20mm 두께로 5등분하여 측정된 것이다. 밀도편차가 1.2%로 매우 균일한 밀도 분포를 보여주고 있으며 길이방향으로의 균일한 온도 분포가 공정동안에 유지 되었음을 의미한다.

Fig. 4는 상기의 5등분한 시편중 중간부분의 시편을 원주방향으로 4등분하여 수중함침방법으로 밀도를 측정한 결과이다. 중심부분에서 표면으로 감에 따라 밀도가 증가하는 경향을 보이고 있으며 밀도 편차는 4% 정도이다. 이러한 원주방향으로의 밀도편차는 열선부분(중심부분)에서의 증착초기에 유도되는 온도구배가 표면으로 공정이 진행됨에 따라 증가하여 반응영역이 상대적으로 좁아지기 때문에 표면으로 진행될수록 보다 치밀한 열분해 탄소가 증착된 결과라 생각된다.

밀도 0.4g/cc의 프리폼을 1회의 열구배화학기상

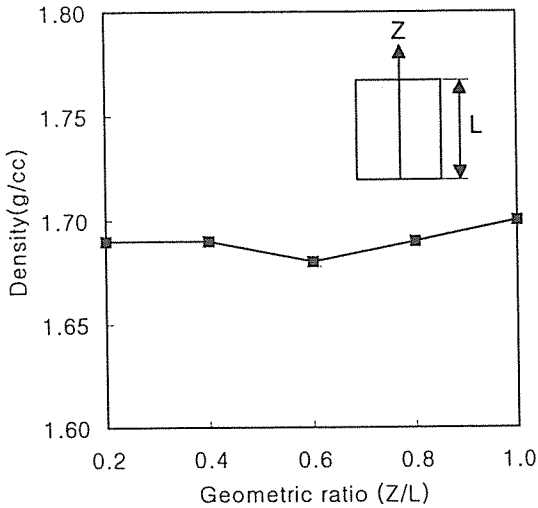


Fig. 3. Density profile along with the height of specimen after thermal gradient CVD process.

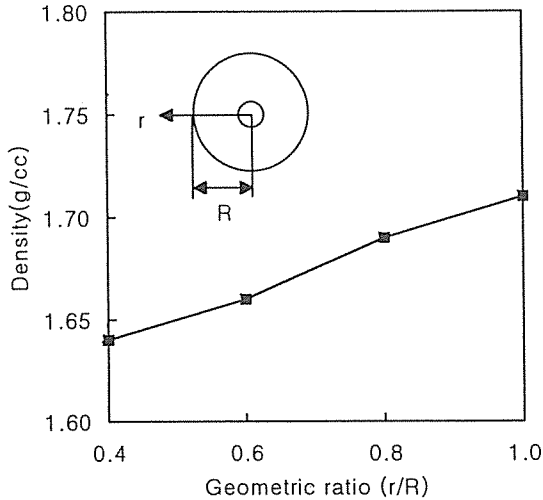


Fig. 4. Density profile in radial direction of the specimen after thermal gradient CVD process.

증착 공정으로 약 1.70g/cc의 밀도를 얻었으며 보다 고밀도화를 수행하기 위하여 진공가압함침탄화

공정을 수행하였다.

3-2. 진공가압함침탄화(이하 PIC) 공정

Fig. 5는 열구배화학기상증착 공정 후의 시편 단면의 광학현미경사진으로 A와 B는 각각 평면에 수직방향(z축 방향)과 평면상(u-v축)에 배열된 탄소봉(Carbon Rod)을 나타낸다. z축 탄소봉 내부에 큰 기공들이 많이 관찰되며, u-v축 방향으로의 기하학적으로 교차되는 C부분에서도 큰 기공이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다.

탄소봉 내부에 형성된 기공들은 탄소봉의 성형(Pultrusion)시 사용된 PVA 수지가 CVD 공정중에 열분해되어 없어진 공간으로, 상압에서 수행되는 열구배화학기상증착 공정의 빠른 증착속도 때문에 이러한 기공을 채우지 못하게 된다. C부분의 기공형성도 탄소봉이 직선형태로 교차하여 형성된 공간에 탄소봉 표면에서 일정한 두께로 열분해탄소의 증착으로 인해 필연적으로 형성되는 공간이다.

고밀도의 탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위해서는 열구배화학기상증착 공정중에 형성된 이러한 기공들을 탄소수율이 높은 함침재를 이용하여 탄소로 채워야 한다. 표 2는 열구배화학기상증착 공정 시편에 대한 PIC 공정의 각 단계의 밀도값을 측정 한 것으로 밀도 증가율이 매회 평균적으로 0.08g/cc 정도로, 이는 비슷한 밀도에서 상당한 고압(100MPa)의 함침탄화 공정의 밀도 증가율 0.1g/cc과 비교할 만 하다[5]. 또한 Fig. 6는 100MPa 함침탄화 공정 및 상압의 함침탄화공정의 밀도증가와 본 실험에서 얻은 결과를 비교한 것으로 10MPa의 PIC 장비로 1.85g/cc 이상의 고밀도 탄소/탄소 복합재료를 제조할 수 있다는 관점에서 매우 주목할 만한 결과라 생각된다. 또한 상압함침탄화공정으로는 3차원 형상의 프리폼의 고밀도화가 거의 불가능함을 알 수 있다.

10MPa의 PIC 공정으로 이와같은 높은 밀도증가율을 보이는 것은 CVD 탄소가 고온열처리 동안 표면으로부터 내부쪽으로 이어지는 열린기공의 형성이 다른 지지탄소보다 용이하기 때문인 것으로 생각되며, 함침공정에서 함침을 위한 진공 및 가압시점 그리고 용융된 핏치의 침투가 충분히 일어나 제품 유지 시간을 기존공정 보다 길게해 준 결과라 생각된다.

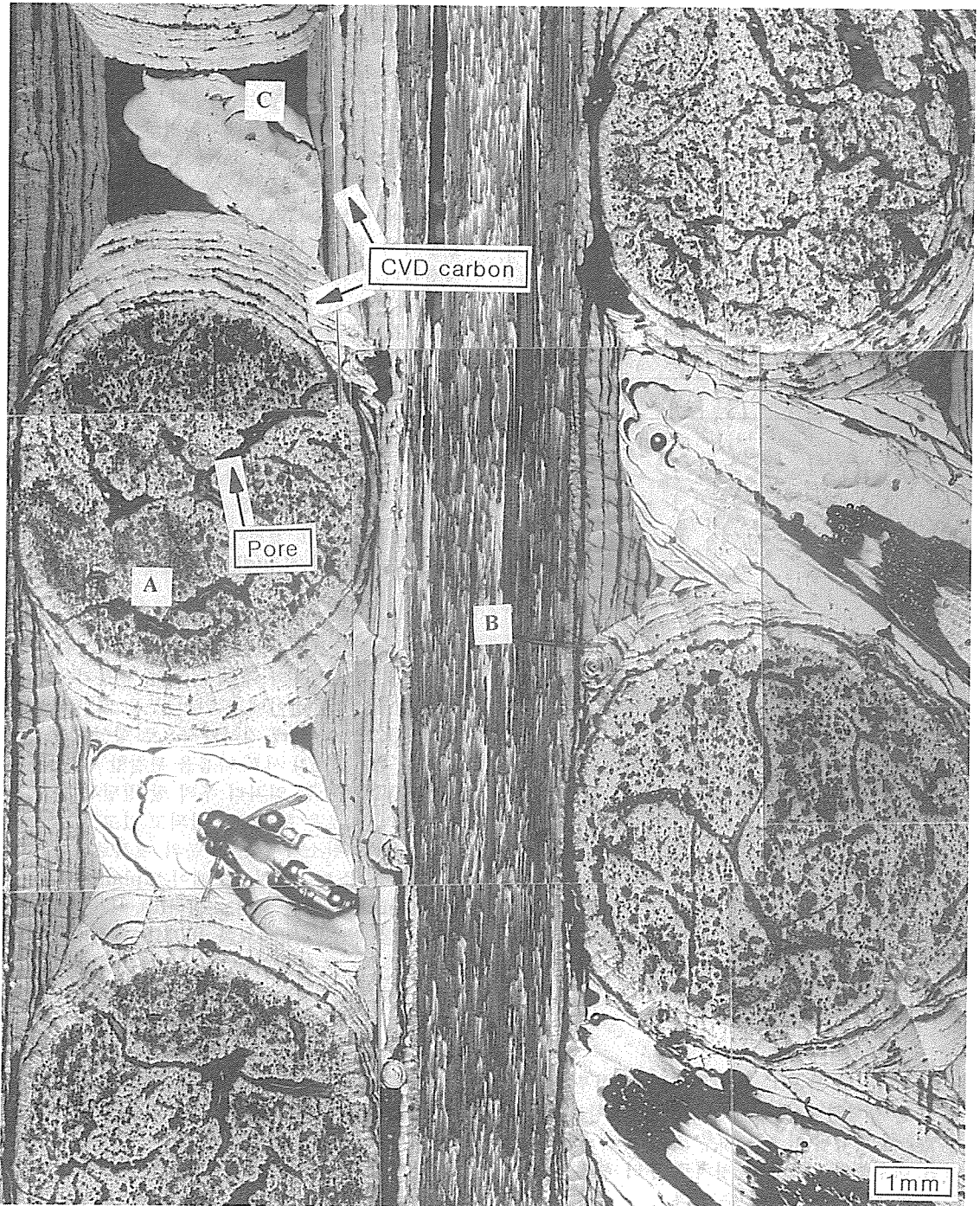


Fig. 5. The optical micrograph of the cross section of C/C composites after thermal gradient CVD : [A] : carbon rod (z-direction), [B] : carbon rod (u-direction), [C] : carbon rod (w-direction) ; x50, under bright field.

Table 2. The change of density at each stage of densification process

시편 공정	밀도 (g/cc)		
	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3
프리폼	0.40	0.40	0.40
Rigidization	0.45	0.45	0.45
열구배CVD	1.67	1.69	1.68
1차 흑연화	1.62	1.62	1.63
1차 PIC	1.74	1.73	1.74
2차 흑연화	1.72	1.73	1.73
2차 PIC	1.83	1.81	1.82
3차 흑연화	1.81	1.81	1.81
3차 PIC	1.87	1.86	1.87
최종 흑연화	1.86	1.86	1.86

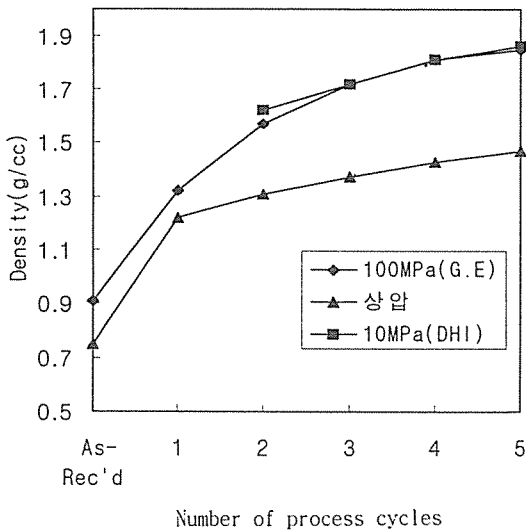


Fig. 6. The comparison of density increase after densification process according to the pressure of PIC process.

Fig. 7는 3회의 PIC 공정 후 시편 중심부의 단면에 대한 광학현미경 사진으로 열구배화학적상증착 공정중에 형성된 탄소봉 내부 및 교차된 부분에 형성된 대부분의 기공들이 핏치로부터 형성된 탄소에 채워져있음을 관찰할 수 있다.

3-3. 미세구조

프리폼을 열구배화학적상증착 공정 및 3회의 PIC 공정 처리 후 지지탄소의 미세구조 변화를 탄소봉 내부의 탄소섬유 사이, 탄소봉과 가까운 부분 그리고 탄소섬유가 없는 부분의 3가지 영역을 관찰하였다. Fig. 8은 열구배화학적상증착 처리 후의 시편단면의 미세구조로 (a)는 탄소봉 배열에 의해 형성된 기공 부분이고 (b)는 탄소봉내부의 탄소섬유 사이에 형성된 CVD 탄소를 나타내며 (c)는 탄소봉주위에 증착된 CVD 탄소이고 (d)는 이를 확대한 사진이다. CVD 탄소가 양과얇질처럼 탄소봉 주위로 증착되어 있고[(a), (c)] 탄소봉 내부의 탄소섬유 주위로도 CVD 탄소가 $0.5\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 두께로 증착되어 있음을 관찰할 수 있다(b). Fig. 8의 (e), (f), (g), (h)는 열구배 CVD 공정 후 $2,400^\circ\text{C}$ 에서 고온 열처리를 수행한 시편의 Fig. 8의 (a), (b), (c), (d)와 유사한 부분의 미세구조사진으로 열처리 전 상태보다 CVD 탄소가 판상으로 잘 발달되어 있고, 그 내부에 판상의 평면을 따라 갈라진 틈(crack)들이 관찰된다(e, g). 열처리 전후의 CVD 탄소의 구조변화는 확대된 사진(d)와 (h)에서 뚜렷이 관찰된다.

Fig. 9는 열구배화학적상증착 처리 및 고온열처리 후 3회의 PIC 공정이 수행된 시편의 미세구조 사진으로 탄소섬유와 접해져 있는 부분과 탄소봉 내부의 탄소섬유 사이에 채워진 부분 및 탄소섬유와 CVD 탄소에 의해 기하학적으로 형성된 공간에 채워진 지지탄소가 서로 다름을 관찰할 수 있다(a). 또한 CVD 탄소는 열처리 후의 잘 발달된 판형 구조가 아닌 새로운 형태로 관찰되고 있고(b), 탄소섬유 및 CVD 탄소가 없는 부분의 핏치로부터 유도된 지지탄소는 판형메조페이즈(planar bulk mesophase) 구조를 보이고 있다(d). 이는 3차원 구조의 탄소/탄소 복합재료를 100MPa에서 3회의 함침탄화 처리 후 관찰되는 구조[5]와 동일한 것으로 보아 10MPa 이상의 압력에서는 석탄계 핏치에서 유도된 지지탄소의 구조는 압력에 따라 변화가 없다고 생각된다.

3차 PIC 공정 후 관찰되는 지지탄소의 구조에서는 열구배화학적상증착 공정 후에 뚜렷이 나타나는 판상구조를 관찰할 수 없다. 탄소봉 주위로 판상의 배열성이 보이지만 전반적으로 판상의 특징이 관찰되지 않는다. Fig. 10의 (a), (b), (c)는 각각 열구배화학적상증착 처리, 고온열처리, 3회의 PIC 처리 후의 시편의 편광현미경 사진이다.

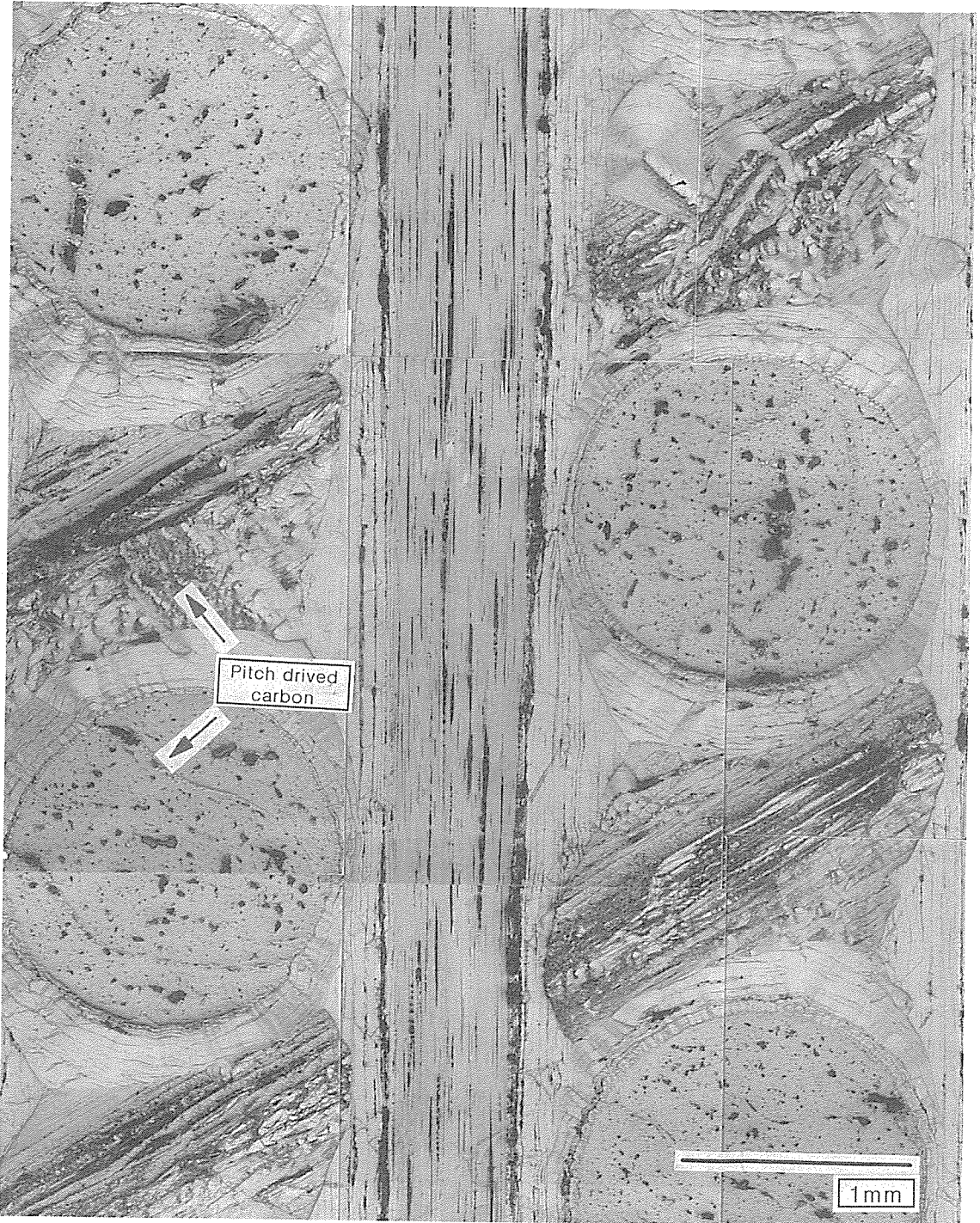


Fig. 7. The optical micrograph of the cross section of C/C composites after thermal gradient CVD and PIC process : x50, under bright field.

고온열처리에 의한 CVD 탄소의 조직의 발달이 뚜렷이 나타나며(b), 3차 PIC 처리의 경우 CVD 탄소의 방향성이 없어지는 부분이 관찰된다(c). 이와같은 경향은 PIC 공정동안 CVD 탄소내에 형성된 기공에 핏치로부터 유도된 탄소가 형성됨으로써 CVD 탄소의 방향성이 없어지는 결과로 생각된다.

4. 결 론

3차원 형상의 두꺼운 탄소/탄소 복합재료의 제조에 있어서 열구배화학기상증착법에 뒤이어 10MPa의 진공가압함침탄화 공정을 적용하므로써 1.85g/cc이상의 고밀도화를 비교적 단시간내에 실현할 수 있는 밀도화 공정을 개발하였으며 이는 기

존의 100Mpa 상당의 고압 함침탄화 공정의 결과와 비교될 만한 경제적인 공정 개발로 여겨지며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 열구배화학기상증착 공정은 저밀도의 프리폼을 단시간에 1.70g/cc 이상으로 고밀도화 시키는데 매우 효과적이다.
- (2) 핏치를 이용한 밀도화 공정에 있어서 가압전 진공처리 온도와 가압 후 일정시간의 유지가 중요하며, 10MPa PIC 공정에 의한 탄소의 구조는 100MPa의 함침탄화 공정과 동일한 판형 메조페이스 구조를 나타내었다.
- (3) PIC 공정 후 CVD 탄소의 방향성은 감소하는 경향을 보였다.

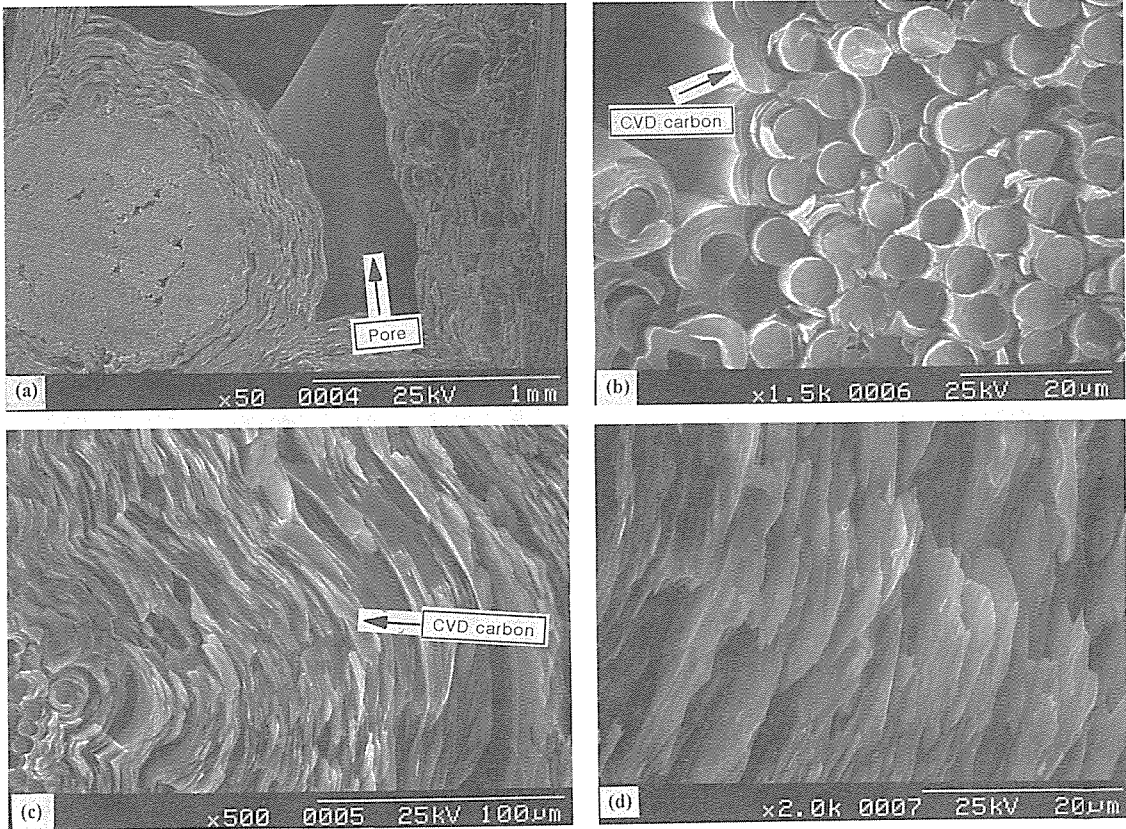


Fig. 8. SEM morphologies of C/C composites densified by thermal gradient CVD process and graphitization treatment of 2,400°C ; before graphitization treatment : (a), (b), (c), (d), after graphitization treatment : (e), (f), (g), (h).

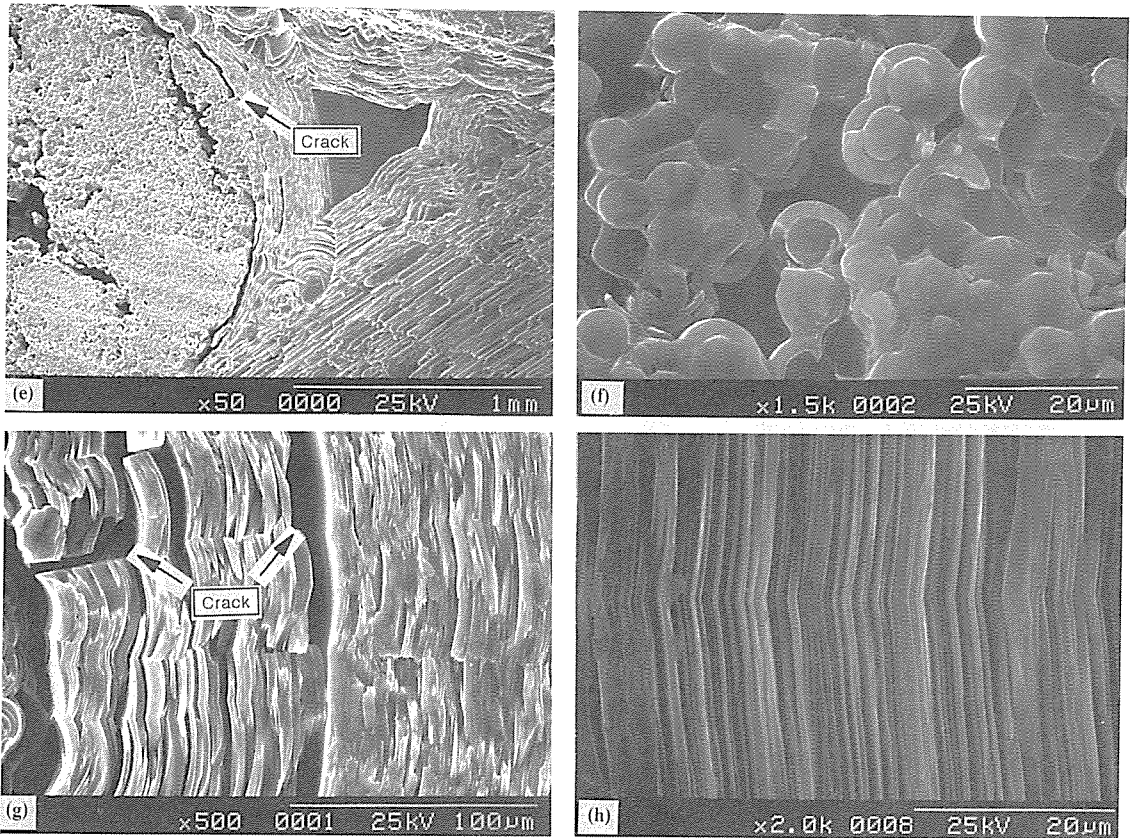


Fig. 8. Continued.

참 고 문 헌

1) Stoller, H. M., Butler, B. L., Theis, J. D. and Lieberman, M. L., "Carbon Fiber Reinforced Carbon Matrix Composites", Sandia Laboratories Report SC-DC-72 1474, Aug. 1972.
 2) Schmitt, H. W., "Carbon/Carbon Composites for Reentry Protection System", Paper FC-57A, Summary of Paper, Tenth Biennial Conference on Carbon, Lehigh Univ., 1971.
 3) Schmidt, D. L., "Carbon/Carbon Composites", SAMPE Journal, Vol. 9, 1972.
 4) "Impregnation Process Description for Woven 3D and 7D Block", G.E. Company's Spec.

ER-50060-20-001, Jan.17, 1973, pp.1-35.

5) Weisshaus, H., Kenig, S., et al., "Morphology Development during Processing of Carbon-Carbon Composites", Carbon, Vol. 28, No. 1, 1990, pp.125-135.
 6) Savage, G., Carbon-Carbon Composites, Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE18HN, pp.95-97.
 7) Sundar Vadyaraman, et al., "Fabrication of Carbon-Carbon Composites by Force-flow Thermal Gradient Chemical Vapor Infiltration", J. Mater. Res., Vol. 10, No. 6, 1995, pp.1469-1477.

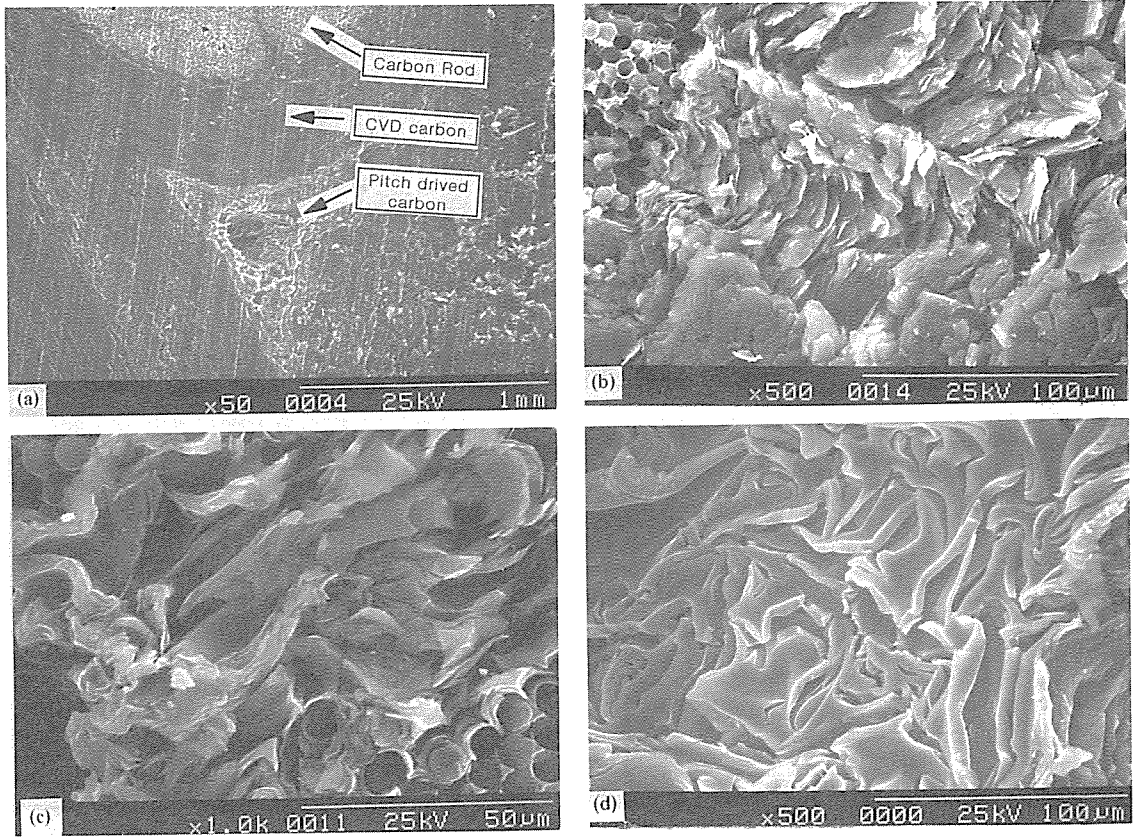


Fig. 9. SEM morphologies of C/C composites densified by 3 times PIC process followed by thermal gradient CVD process.

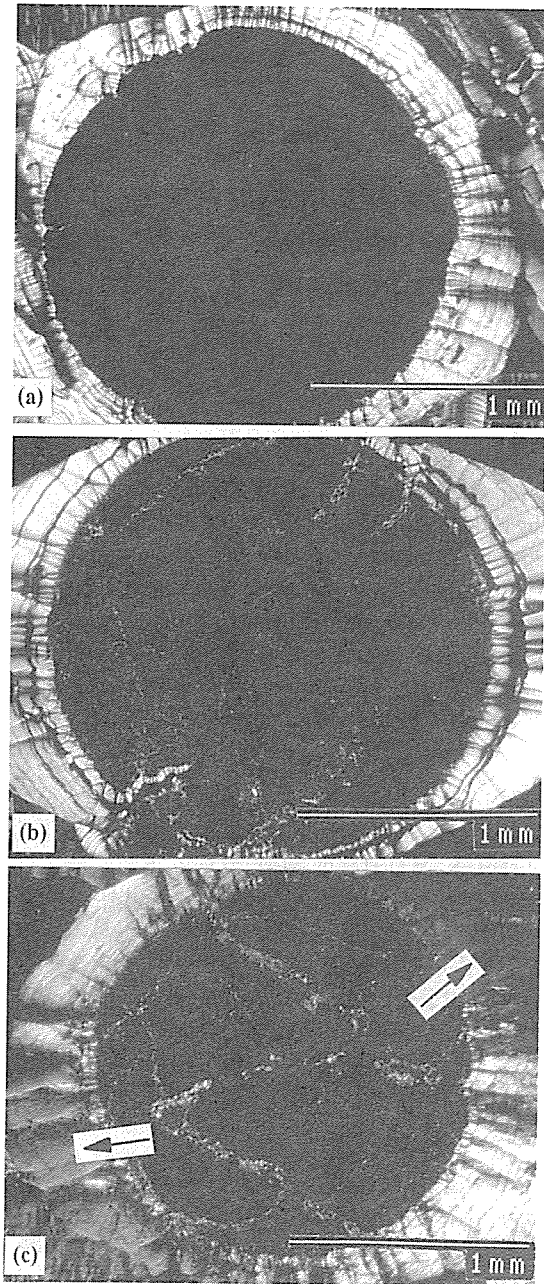


Fig. 10. The optical micrographs of C/C composites under polarized light : (a) : densified by thermal gradient CVD process, (b) : graphitization treatment after thermal gradient CVD process, (c) : after 3 times PIC process followed by thermal gradient CVD process.