

論文

열분해 탄소와 핏치로 유도된 탄소를 기지로 한 탄소/탄소 복합재료의 특성

박인서* · 오인석** · 주혁중**

Characteristics of Carbon/Carbon Composites with Pyrolytic Carbon and Carbon induced by Pitch as a Matrix

In-Seo Park*, In-Seok Oh** and Hyeok-Jong Joo**

ABSTRACT

To investigate the thermal properties, pore characteristics and microstructures of 4-directional (4D) carbon/carbon composites, 4-directional carbon fiber preforms were densified with two different matrices by PIC (pressure impregnation and carbonization) for coal tar pitch, by CVI (chemical vapor infiltration) for pyrolytic carbon and by their combination.

It was observed that the oxidation resistance of all the 4D carbon/carbon composites used in this study was quite good up to the temperature of 1000°C and among them pitch-based one showed the least weight loss, and CVI-based one exhibited the lowest thermal expansion and the thermal expansion coefficient of the resulted composites was affected by fiber arrangement and the type of matrix.

The porosity of densified pitch- and CVI-pitch-based 4D carbon/carbon composites lies between 4.6 and 4.9%, which is low value.

초 록

4방향성(4D) 탄소섬유 프리폼을 가압함침 및 탄화방법으로 석탄계 핏치를 함침시키는 방법과 화학기상 침착법으로 열분해 탄소를 침착시키는 방법 그리고 이 두방법을 조합하는 방법으로 각각 고밀도화된 4D 탄소/탄소 복합재를 제작하였다. 그리고 이들 복합재의 열적특성과 기공특성 및 미세구조 등을 관찰하였다.

제조된 4D 탄소/탄소 복합재 모두 1000°C까지의 산화저항성이 양호함을 알 수 있었으며, 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재가 가장 적은 중량손실을 보였다. 또한 열팽창률에 있어서는 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재가 가장 낮은 값을 보였으며, 제조된 모든 4D 탄소/탄소 복합재의 열팽창계수는 섬유의 배열과 결합재에 영향을 받았다. 고밀도화된 핏치계 및 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 기공률은 4.6-4.9%로 낮은 값을 보였다.

I. 서 론

기존의 구조재료로서 거의 대부분을 점유해 왔

던 금속재료는 저온에서는 상당히 우수한 물성을 갖고 있지만 무거운 중량과 함께 사용 한계온도가 1000°C 이하로 한정되어 있어서 고온용 재료로서

* 국방과학연구소

** 충남대학교 공과대학 고분자공학과

는 부적당하다. 그리고 세라믹재료는 고온산화 억제효과가 우수하지만 취성특성을 보유하므로써 충격에 약한 것으로 알려져 있다. 또한 흑연재료는 고온특성이 우수하지만 강도가 낮을 뿐만아니라 고온에서 열충격에 대해 상당히 민감하기 때문에 고온용 구조재로 사용하는데 제한점이 있다. 이와 같은 재료들의 취약점을 극복할 수 있는 고온용 재료의 개발을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 현재까지는 탄소/탄소 복합재(carbon/carbon composites)가 적당한 것으로 알려져 있다.

탄소/탄소 복합재료는 탄소 결합재에 탄소섬유를 보강한 재료로서 밀도가 낮고 비강도가 높으며 3000℃ 이상의 초고온에서도 기계적 물성의 저하가 거의 일어나지 않을 뿐만아니라 파괴인성이 큰 재료로 알려져 있다[1,2]. 또한 열전도도가 높고 열팽창계수가 낮으므로써 열충격저항성이 크기 때문에 항공기 브레이크, 우주왕복선의 노즈콘, 핵반응기의 벽면 등의 초고온용 구조재로서 각광을 받고 있다[3,4].

탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 함침공정이 복잡함에 따라 에너지와 시간적인 손실이 크므로 이를 극복하기 위하여 고밀도화 공정에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화 방법은 탄소수율이 비교적 높은 수지용액이나 용융핏치를 액상으로 함침 시키는 액상함침법, 탄화수소 가스를 열분해 시켜 탄소를 증착시키는 화학증기침착법(chemical vapor infiltration ; CVI) 및 이 두가지 방법을 병용하는 방법이 있다[1].

액상함침법에 주로 이용되는 페놀수지는 탄소수율과 열변형온도가 높고 고밀도화 공정이 단순한 장점을 갖고 있으나 고밀도화시 단단한 기공을 형성하며 탄화시 glassy carbon을 형성하므로써 흑연화가 어려운 단점을 갖고 있다[5]. 핏치는 높은 침윤력과 침투력, 낮은 점도와 높은 탄소수율 그리고 흑연화가 용이한 장점을 갖고 있다. 그러나 이들 수지를 이용한 방법은 열처리 과정에서 휘발성 물질의 방출에 따른 기공형성과 부피수축으로 인한 재료의 손상이 발생 할 수 있으며, 형성된 기공을 채우기 위한 함침공정의 반복이 반드시 필요하다.

CVI 공정은 이러한 단점을 없앨 수 있고 복잡한 형태의 모재에도 열분해 탄소를 증착 시킬 수 있으며, 적용 범위에 맞추어 열분해 탄소를 여러층으로 증착할 수 있는 장점을 갖고 있다. CVI 공정은 등온법, 온도구배법 그리고 압력구배법 등이 있으며

[6], 등온법은 공정이 단순하고 다량의 시편을 동시에 고밀도화 시킬 수 있으나 기공을 초기에 차단시킬 수 있으며 공정기간이 매우 긴 단점을 갖고 있다. 온도구배법은 증착시간을 감소시킬 수 있으며, 어떠한 두께의 프리폼 이라도 고밀도화 시킬수 있는 장점을 갖고 있으나, 1.60 g/cm³ 이상의 고밀도화된 탄소/탄소 복합재를 얻는데는 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로 1.60 g/cm³ 이상의 고밀도화된 탄소/탄소 복합재료를 얻기 위해서는 CVI 방법과 고압을 이용한 핏치의 액상함침법의 조합 형태를 취해주는 것이 보다 효율적이다.

본 연구에서는 4D 탄소섬유 프리폼을 석탄계핏치와 열분해 탄소로 고밀도화 시켜 4D 탄소/탄소 복합재를 제작하고, 이들의 열적특성과 기공특성 그리고 미세구조 등을 관찰하였다.

II. 실험

1. 실험재료

1-1. 보강재

4D 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위한 보강섬유는 국내 태광산업(주)의 PAN계 고강도 탄소섬유(Acelan TZ-307 3K)를 사용하였다.

1-2. 결합재

핏치의 가압함침탄화 공정에서는 국내 정우석탄화학(주)의 석탄계 원료핏치를 사용하였으며, CVI 공정에서는 메탄을 source gas로 하여 열분해시킨 열분해 탄소를 결합재로 채택하였다.

2. 실험방법

핏치계와 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재의 제조공정은 Fig.1에 나타내었다.

2-1. 4D 프리폼 제조

4D 프리폼은 인발성형(pultrusion)방법으로 제조한 rod를 이용하여 4방향으로 보강하는 rod network type을 채택하였다. 이때의 보강형태는 Fig. 2와 같은 기하학적인 구조로서 Z 방향을 축으로 정하고 여기에 직각방향으로 X, Y, U 세방향을 동일 평면상에서 각각 60°씩 번갈아 보강하도록 되어 있는 hexagonal형태 (ϕ : 120mm, h : 120mm)로

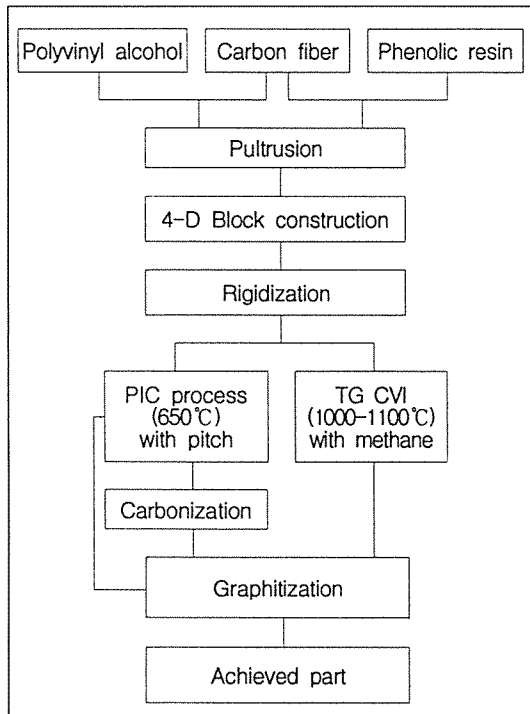


Fig. 1. Schematic flow chart for the preparation of pitch and CVI based 4D carbon/carbon composites.

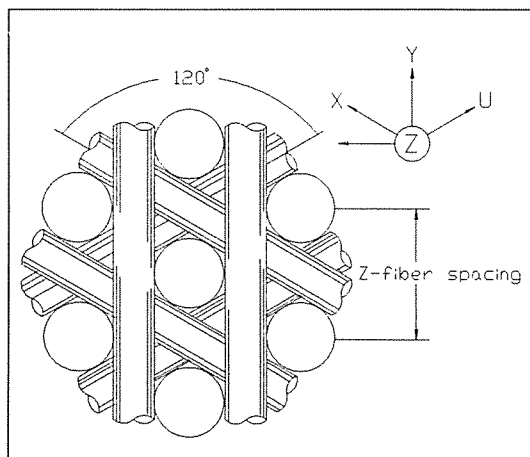


Fig. 2. Reinforcing pattern of hexagonal type 4D preform.

제작하였다.

핏치계 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위한 프리폼의 인발성형 rod는 결합재로 페놀수지를 사용하였으며, CVI계 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위한 프리폼의 인발성형 rod 결합재로는 폴리비닐알코올(PVA) 용액을 사용하였다.

2-2. 4D 탄소/탄소 복합재 제조

2-2-1. 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재 제조

제작된 4D 프리폼을 가압함침 및 탄화공정에 직접 도입시켜줄 경우 높은 압력에 의하여 변형을 일으킬 우려가 있으므로 먼저 프리폼 골격을 고정화시켜 주어야 한다. 고정화공정은 프리폼을 반응기에 넣고 상압하에서 용융된 핏치를 주입하여 함침시켜 주었다.

복합재의 함침율 및 탄소수율을 높여주기 위한 방법으로 고압반응기에 시편과 함침용 핏치를 넣은 다음 100bar의 압력으로 650℃까지 가압하고, 이 온도에서 동일한 압력으로 10시간 동안 유지하여 가압함침 및 탄화(PIC)시켜 주었다. 이 시편은 다시 1000℃에서 2시간 동안 유지시켜 탄화시켰으며, 열리기공 형성과 흑연화도를 높여주기 위하여 2400℃에서 2시간동안 유지하여 흑연화 시켰다. 그리고 PIC공정과 탄화공정 및 중간흑연화공정을 반복하여 고밀도화된 4D 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

2-2-2. 열분해 탄소계 4D 탄소/탄소 복합재 제조

4D 프리폼의 함침공정은 1차적으로 인발성형 rod 제조에 사용된 결합재와 동일한 PVA를 사용하여 고정화시키고 난 다음, 온도구배 (thermal gradient ; TG) CVI법으로 프리폼의 기공을 열분해 탄소로 증착 시켰다.

이때의 증착조건을 보면, 탄화수소가스로 메탄을 사용하였으며, 열분해온도는 1000~1100℃로 하였다.

그리고 CVI 방법으로는 약 1.60 g/cm³ 이상의 고밀도화가 한계가 있으므로 CVI 방법과 핏치에 의한 액상함침법의 조합된 형태로도 탄소/탄소 복합재를 제조하였다. CVI 방법에 의하여 얻어진 밀도가 약 1.60 g/cm³ 정도의 시편을 30 bar의 압력에서 석탄계 핏치로 함침하고, 질소 분위기하에서 600 bar로 1000℃까지 가압 탄화시키고 난 뒤 알곤 분

위기 하에서 2400℃ 까지 흑연화 시켰다. 이와같은 공정을 2~3 회 정도 반복하여 1.80 g/cm³ 정도의 밀도를 갖는 시편을 얻었다.

그리고 이상과 같이 결합재의 종류를 달리하여 제조한 4D 탄소/탄소 복합재의 특징을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Characteristics of graphite and three different 4D carbon/carbon composites used in this study

Material type	Fiber type	Matrix type	Density (g/cm ³)
4C	Carbon fiber	Pyrolytic Carbon	1.60
4CP	Carbon fiber	Pyrolytic Carbon/Pitch	1.80
4P	Carbon fiber	Pitch	1.80
Graphite	-	-	1.78

4C : CVI based 4D C/C, 4CP : CVI-Pitch based 4D C/C, 4P : Pitch based 4D C/C

3. 분석

3-1. X-Ray 회절분석

4D 탄소/탄소 복합재의 결정화도를 알아보기 위하여 X-ray 회절기(Jeol Co. JDX-8030)를 사용하였다. X-ray 회절은 Ni-filtered CuK α ($\lambda = 1.542\text{\AA}$)선을 이용하였고 가속전압은 40KV, 회절각은 $2\theta=10\sim70$ 도 이었다.

3-2. 열중량 분석

4D 탄소/탄소 복합재의 공기 산화 안정성을 관찰하기 위하여 TGA(thermo gravimetric analysis, Du Pont Co. TA 2100) 분석을 하였다. 분석은 공기중 상온에서부터 1000℃까지 20℃/min의 승온속도로 가열하여 무게 감소율을 측정하였다.

3-3. 열팽창률 측정

4D 탄소/탄소 복합재의 열팽창률 및 수축률의 변화를 관찰하기 위해 열팽창계 (Netzsch Co. dilatometer 402E)를 이용하여 측정하였다. 가로, 세로 5mm, 높이 15mm의 직육면체 모양의 시편을 사용하여 알곤 분위기하의 dilatometer내에서 1400℃까지 10℃/min의 승온속도로 길이 변화를 관찰하

였다.

3-4. 기공분포도 측정

4D 탄소/탄소 복합재의 기공분포도를 알아보기 위하여 수은 기공 측정기(Micromeritics Co. Autopore II 9220 mercury porosimeter)를 사용하였다. 기공분포도 측정시 기공의 측정 가능 범위는 0.003~360 μ m, 수은 침투압은 60,000 psi 였다.

3-5. 겔보기 기공도 및 밀도측정[7]

4D 탄소/탄소 복합재의 겔보기 밀도와 열린기공에 대한 겔보기 기공도는 ASTM C373-88에 의거한 수중치환법을 이용하여 측정하였다.

3-6. 주사 전자현미경 관찰

4D 탄소/탄소 복합재의 미세구조를 살펴보기 위하여 주사전자 현미경(Jeol Co. JSM-840A)을 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. X-Ray 회절 분석

탄화 및 흑연화 공정을 거친 4D 탄소/탄소 복합재의 결정화도를 알아보기 위하여 XRD로 분석한 결정면간거리(d_{002})와 결정크기(Lc) 값을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 모든 복합재의 d_{002} 값이 이론치인 3.354 \AA 에 가깝게 근접함을 알 수 있었으며, 이와같은 양상은 고온 열처리 공정으로 인하여 복합재의 결정구조가 더욱 흑연 구조에 가까운 규칙성 구조로 변화되었기 때문으로 보인다. 또한 결정크기인 적층높이 Lc는 흑연의 이론치인 300 \AA 이상에는 미치지 못하였지만 어느 정도 이론치에 가깝게 근접해 있음을 알 수 있었다. 특히 CVI 처리한 복합재의 Lc가 200 \AA 이상의 큰 값을 나타내었으며, 가장 작은 Lc값을 보인 것은 핏치계 복합재로서 약 157 \AA 의 결정크기를 나타내었다.

이상의 d_{002} 및 Lc값 결과로부터 복합재의 결정상태는 2차원 결정구조에서 3차원 결정구조로 가는 중간상태의 결정구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용된 흑연 및 4D 탄소/

Table 2. X-ray diffraction data of graphite and three different 4D carbon/carbon composites

Material type	Crystallographic parameter	Interlayer Spacing, d_{002} (Å)	Crystallite Thickness, L_c (Å)
4 C		3.368	204.30
4 CP		3.373	204.29
4 P		3.373	157.14
Graphite		3.388	170.20

탄소 복합재는 2차원의 turbostratic 구조임이 확인되었다.

2. TGA 분석

4D 탄소/탄소 복합재의 내산화성을 관찰하기 위해 TGA를 이용하여 공기중에서 20°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 측정된 결과 Fig. 3과 같이 나타났다.

Fig.3에서 볼수 있듯이 대체적으로 모든 복합재가 임계온도까지는 중량감소가 일어나지 않다가 임계온도 이상에서는 급격히 중량감소가 일어남을 알 수 있었으며, 1000°C까지 각 복합재의 최종 무게감량이 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 흑연과 CVI처리된 복합재는 약 700°C까지는 중량감소가 일어나지 않는 동일한 양상을 보였으며, 그 이상의 온도에서 1000°C까지는 약간의 차이를 나타내면서 중량감소가 일어나 결국 약 8% 정도의 무게손실을 나타내었다. 또한 순수 핏치계 및 CVI-

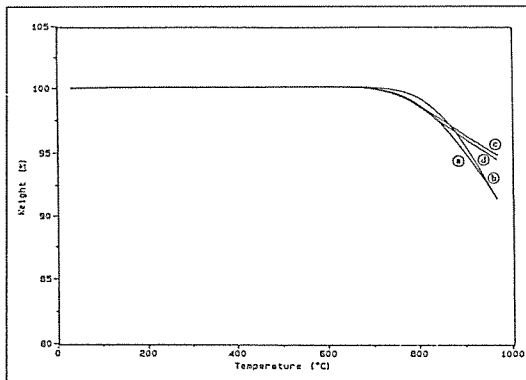


Fig. 3. TGA thermograms of graphite and three different 4D carbon/carbon composites (a) CVI based C/C, (b) Graphite, (c) Pitch based C/C, (d) CVI-Pitch based C/C.

핏치계 복합재 역시 약 700°C까지는 중량감소가 일어나지 않다가 1000°C까지의 최종 무게 손실이 약 5% 정도로 각 복합재 모두 상당히 작은 양이 산화되었음을 알 수 있었다. 이렇게 핏치계 복합재가 가장 낮은 무게 손실을 보인 이유로서는 핏치가 열안정성이 우수하고, 보다 고밀도화가 이루어졌기 때문에 기공률이 적어 공기와 반응할 수 있는 활성자리가 적게 존재하였기 때문으로 생각된다.

3. 열팽창률 측정

각 복합재의 온도변화에 따라 나타날 수 있는 열팽창거동을 비교하기 위하여 1400°C 까지 관찰하였다. Fig. 4는 흑연의 열팽창거동을 나타낸 것으로 grain 방향에 따라서 약간의 차이를 보여주고 있다. 특히 grain 평면방향으로의 열팽창이 grain 직각 방향보다 다소 적게 일어남을 알 수 있었다. 이것은 Schmidt[8]에 의해 보고된 흑연의 열팽창률에서 grain의 평면 및 직각방향의 열팽창계수가 각각 11.5, 13.7 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 를 보인 것과 유사한 결과를 보였다.

Fig. 5,6은 각각 CVI계 및 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 열팽창거동을 나타낸 것으로 두 복합재 모두 X,Y,U방향이 Z방향보다 열팽창률이 보다 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 X,Y,U방향이 Z방향보다 시편길이 방향으로 놓인 보강섬유의 분율이 보다 작기 때문으로 생각된다. 또한 Z방향의 열팽창은 두 복합재 모두 약 1150°C부근에서 수축되었다가 다시 서서히 팽창하는 경향이 나타났다. 두 복합재 중 CVI계 보다 핏치계가 밀도가 높았음에도 불구하고 CVI계 복합재가 낮은 열팽창률을 나타낸 것은 결합재로 사용된 열분해 탄소가 핏치에 의하여

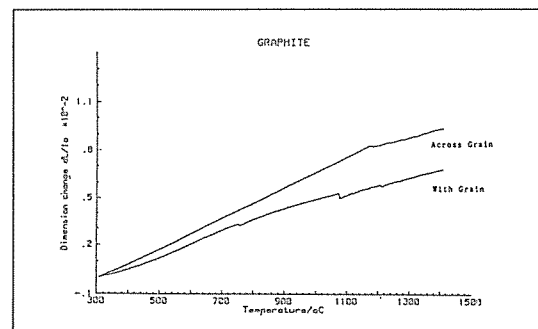


Fig. 4. Thermal expansion behavior of graphite.

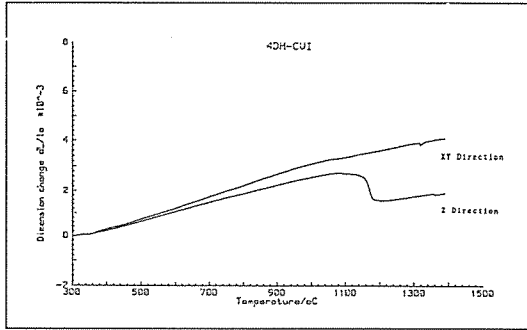


Fig. 5. Thermal expansion behavior of CVI based 4D carbon/carbon composite.

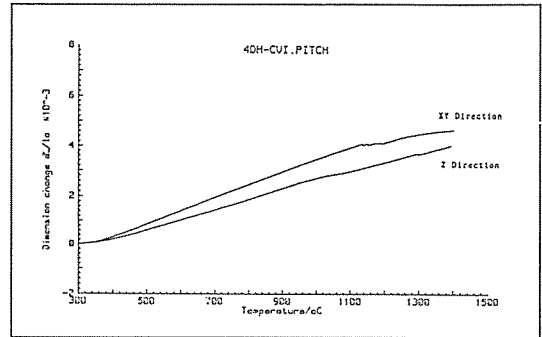


Fig. 7. Thermal expansion behavior of CVI-pitch based 4D carbon/carbon composite.

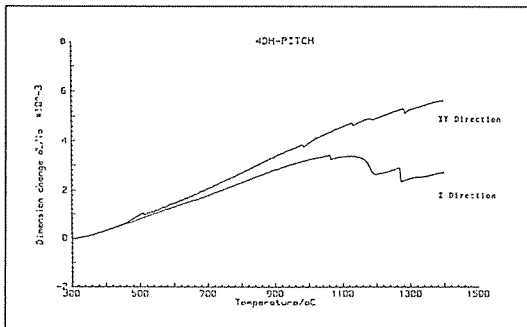


Fig. 6. Thermal expansion behavior of pitch based 4D carbon/carbon composite.

얻어진 코우크스 보다 낮은 열팽창 특성을 나타내기 때문에 보여진다.

CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 온도에 따른 열팽창거동을 Fig. 7에 나타내었다. 이 복합재 역시 X,Y,U방향이 Z방향 보다 약간 높은 열팽창률을 보였으며, Fig. 5,6의 CVI계 및 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재와는 달리 흑연에서 나타난 결과와 같이 전 온도 구간의 모든방향에서 수축현상이 없이 지속적으로 팽창하는 경향을 나타내었다. 이와같이 1000℃ 이상의 고온에서도 보강방향에 따라 큰 차이 없이 모든 방향으로 유사한 열팽창 거동을 나타낸 것으로 보아 열충격에 대한 안정성도 우수할 것으로 판단되었다.

이상의 결과에서 4D 탄소/탄소 복합재의 열팽창률이 흑연보다 훨씬 적게 일어난 것으로 보아 열충격에 대한 안정성도 우수할 것으로 예상되며, 4D

탄소/탄소 복합재에 사용된 결합제로 열팽창률을 비교해 보면 열분해탄소가 핏치보다 낮게 나타냄을 알 수 있었다.

Table 3에는 각 복합재의 X,Y,U 및 Z방향에 대해 500℃, 1000℃, 1400℃의 각 온도에서의 열팽창계수를 나타내었다. 이때의 열팽창계수는 200℃를 기준으로 계산된 값이다.

Table 3에서 볼수 있듯이 각 온도에 따라 열팽창계수가 다르게 나타나는 것을 알 수 있으며, 4D 탄소/탄소 복합재의 열팽창계수는 섬유의 배열방향과 결합재에 따라 좌우됨을 알수 있었다.

Table 3. Coefficients of thermal expansion for graphite and three different 4D carbon/carbon composites

Characteristics Material type	Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁶ /°C. Referenced to 200°C)					
	X,Y,U Direction			Z Direction		
	500°C	1000°C	1400°C	500°C	1000°C	1400°C
4 C	1.18	3.30	3.04	1.71	3.03	1.45
4CP	1.20	3.47	3.39	1.13	3.06	3.00
4 P	1.71	4.30	4.34	3.22	4.30	2.37
Graphite	5.94	6.81	6.29	6.01	8.44	7.99

4. 기공률 및 기공분포도 측정

수은 기공 측정기로는 360μm 이상의 크기를 갖는 기공들에 대한 측정이 불가능하므로 ma-

cropore를 포함한 4D 탄소/탄소복합재 전체에 존재하고 있는 열린기공에 대한 절대치의 측정이 어렵기 때문에 이들 기공률은 수중치환법으로 측정하였다.

Fig. 8에 수중치환법에 의하여 측정된 각 복합재의 기공률을 나타내었다. Ford[9]에 의해 보고된 결과에서 결합재의 종류에 따른 기공률이 흑연 > 피치 > 수지 > 열분해 탄소의 순으로 나타났듯이, 흑연의 기공률이 17.8%로 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 본 실험에서 열린기공을 형성하는 결합재인 열분해 탄소에 의하여 제조된 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재의 경우, Ford의 결과와는 다르게 기공률이 크게 나타났는데 이는 복합재의 밀도가 낮으므로써 보다 많은 기공을 형성하고 있기 때문인 것으로 보여진다. 피치계와 CVI-피치계 탄소/탄소 복합재의 경우 고밀도화가 이루어짐에 따라서 기공이 충분히 채워졌으므로 4.6~4.9%로 낮은 기공률을 보였다.

각 복합재의 기공분포도는 수은 기공 측정기를 이용하여 측정하였으며, 기공크기에 따른 기공분포 증가분으로 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)의 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재의 경우는 1~10 μ m 범위의 기공이 다량 분포되어 있었다. 흑연의 경우 Fig. 9(b)와 같이 비교적 작은 약 2 μ m 크기의 기공이 단분산 형태로 균일하게 분포하고 있음을 알 수

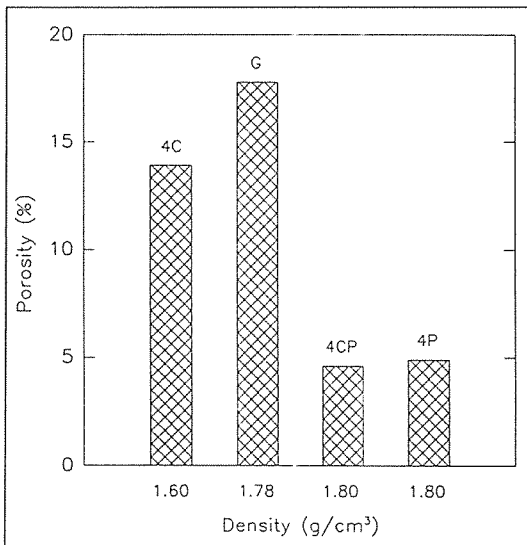


Fig. 8. Apparent porosity of graphite and three different 4D carbon/carbon composite.

있었다.

Fig. 9(c)의 피치계 4D 탄소/탄소 복합재의 경우에는 여러가지 크기의 기공이 포함되어 나타났는데, 즉 100 μ m, 10 μ m정도 크기의 기공과 0.1 μ m이하 크기의 기공들이 주로 분포되어 있었다. Fig. 9(d)의 CVI-피치계 4D 탄소/탄소 복합재는 전반적으로 크고 작은 기공들이 고르게 분포하고 있으며, 그중

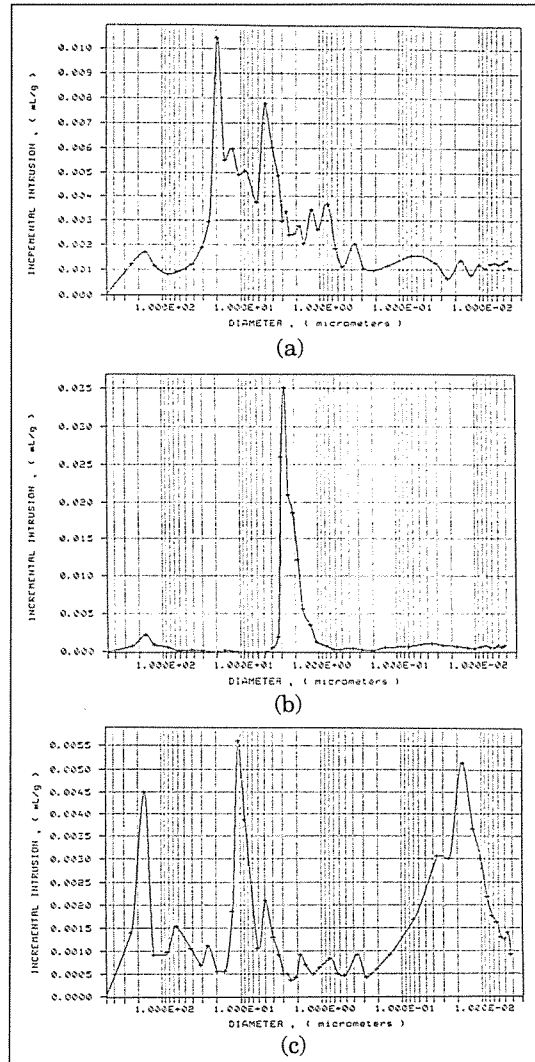


Fig. 9. Pore diameter vs. incremental pore volume of graphite and three different 4D carbon/carbon composites (a) CVI based C/C, (b) graphite, (c) pitch based C/C, (d) CVI-pitch based C/C.

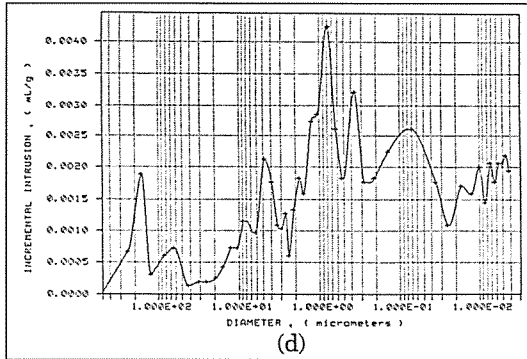


Fig. 9. Continued.

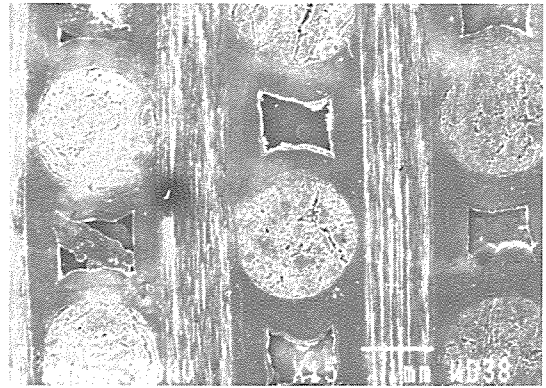
1 μ m 이하의 미세한 기공들이 61%를 차지하였다.

5. 미세구조 관찰

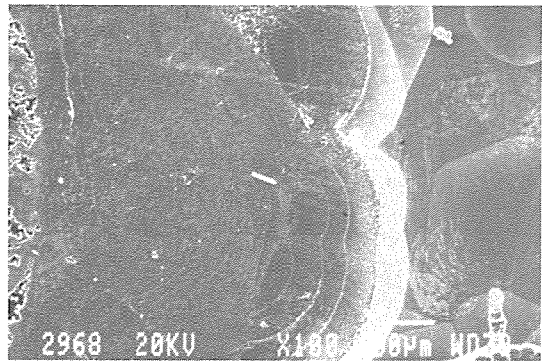
온도구배 CVI방법 및 PIC방법에 의하여 4D 프리폼을 고밀도화하고 난 다음 복합재의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

Fig. 10의 (a)는 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재를 15배로 확대한 미세구조 사진으로서, 보강된 인발 성형 rod의 주위에 약 500 μ m 정도의 열분해 탄소가 균일하게 증착되었음을 볼 수 있었다. (b) 사진은 rod 주위에 증착된 열분해 탄소를 100배로 확대한 것으로 증착된 열분해 탄소가 CVI 공정시간이 경과함에 따라서 기공이 거의 존재하지 않은 치밀한 상태로 양과겉질 모양처럼 겹겹이 성장해 나간 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 이와같은 증착층은 더이상 채워지지 않고 커다란 pocket 형태의 기공으로 존재하고 있는것과 이 시편의 밀도가 1.6 g/cm³ 정도로 나타난 것과 연관 시켜 볼때 CVI 방법만으로는 고온 구조재용 고밀도 탄소/탄소 복합재 제조의 목표로 삼고 있는 1.8 g/cm³ 이상의 고밀도화된 재료를 얻는데는 다소 문제가 있음을 알 수 있었다.

핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 미세구조는 Fig. 11에서 나타났듯이 고압함침방법으로 핏치를 함침해 주므로써 전체적으로 기공들이 충분히 채워졌음을 알 수 있었다. 그리고 (b)사진에서 보면 함침된 핏치의 조직이 열분해 탄소와 다른 형태의 탄소 조직으로 이루어 졌으며, 일부 핏치가 채워지지 않



(a)



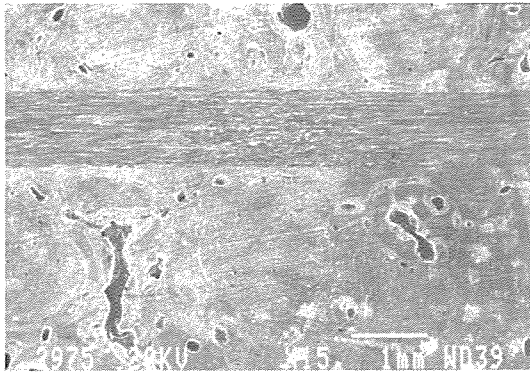
(b)

Fig. 10. SEM photographs of CVI based 4D carbon/carbon composites.

은 기포형태의 기공, 즉 matrix pocket 부분이 관찰 되었다. 이와같은 기공은 복합재내에 함침된 핏치내에서 휘발성분의 방출기체가 외부로 빠져 나가지 못하고 포획된 상태로 남게 된 것으로 보이며, 이 기공의 벽부분에서 나타난 크랙들은 열처리 시에 응력이 집중되어 나타난 결과로 판단된다.

Fig. 12는 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 미세구조로서 앞에서 관찰한 바 있는 CVI계 탄소/탄소 복합재에서 미쳐 채워지지 않은 pocket 부분이 핏치로 충분히 채워졌음을 볼 수 있었다. 그리고 100배로 확대한 (b) 사진을 통하여 rod 주위에 증착된 열분해 탄소층과 그 층을 경계로 바깥쪽에 존재하였던 기공부분이 핏치로 함침된 탄소층의 미세구조가 나타남을 알 수 있었다.

이상의 관찰 결과로 볼때 단지 CVI방법에 의해



(a)



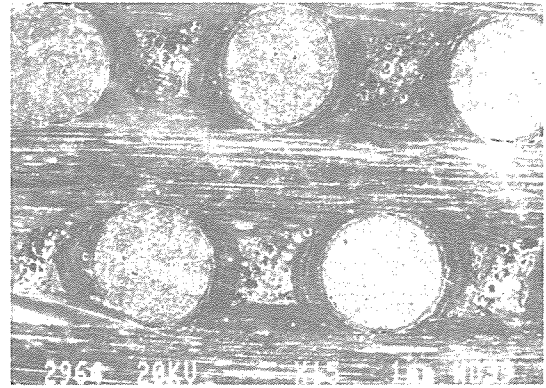
(b)

Fig. 11. SEM photographs of pitch based 4D carbon/carbon composites.

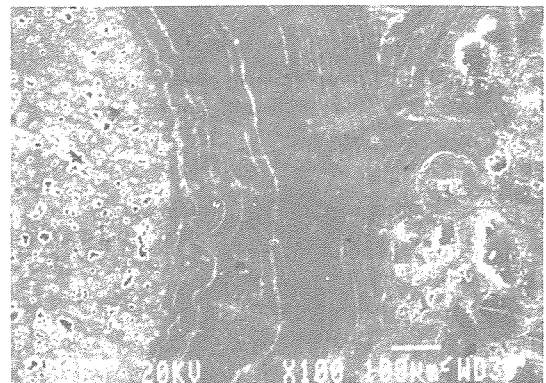
서는 열분해된 기체가 시간이 경과함에 따라 커다란 pocket 형태의 기공을 형성함으로써 고밀도화된 탄소/탄소 복합재를 얻기 어려우므로 1차적으로 CVI 방법에 의해서 기공을 어느 정도 채워준 다음, 최종적으로 채워지지 않은 기공들을 고압함침 방법에 의하여 핏치로 고밀도화 시켜 주는 것이 유리할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

4방향성 탄소섬유 프리폼을 석탄계핏치와 열분해 탄소로 각각 함침하여 고밀도화된 4방향성 탄소/탄소 복합재를 제작하고, 열적특성과 기공특성 그리고 미세구조 등을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 12. SEM photographs of CVI-pitch based 4D carbon/carbon composites

1. 고온 열처리 공정으로 인하여 복합재의 결정 구조가 흑연구조에 가까운 규칙성 구조로 변환되므로써 사용된 모든 복합재의 d_{002} 값이 이론치인 3.354\AA 에 가깝게 근접함을 알 수 있었다.

2. 공기 분위기하에서 1000°C 까지 산화시 탄소/탄소 복합재 모두 92% 이상의 잔류량을 나타낸 것으로 보아 산화저항성이 양호한 것을 알 수 있으며, 탄소/탄소 복합재의 산화저항성 향상을 위해서는 결합재로 핏치를 사용하고, 흑연화 공정을 거친 고밀도화된 시편을 제조하는 것이 유리할 것으로 판단되었다.

3. 탄소/탄소 복합재의 열팽창률은 흑연보다 상당히 적게 일어났으며 열팽창계수는 섬유 배향 방향과 결합재에 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

4. CVI방법에 의하여 고밀도화한 결과, 열분해 탄소가 약 $500\mu\text{m}$ 정도의 두께로 균일하게 증착되었으나 시간이 경과함에 따라서 기공이 더이상 채워지지 않아 약 14% 정도의 기공률을 나타내었다. 이와같이 CVI방법으로 채워지지 않은 기공은 고압함침 방법에 의하여 핏치로 함침해 주므로써 기공률이 4.6%로 상당히 감소 하였다.

그러므로 고온 열적 특성을 가진 구조재용 고밀도 탄소/탄소 복합재 제조의 목표로 삼고 있는 1.8 g/cm^3 이상의 고밀도화된 재료를 얻기 위해서는 CVI공정과 함께 핏치에 의한 고압함침공정을 도입해 주는 것이 유리할 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. Fitzer, E., "Carbon fibers and their composites

(A Review)", High temp. High press., 16 (1984), pp.363-392.

2. Kelly, A., Mileiko, S. T., "Fabrication of Composites", Vol. 3 (1983).

3. Delmonte, J., "Technology of Carbon and Graphite fiber Composites", Van Nostrand Reinhold Company, N.Y., (1981).

4. Clease, L., Fitzer, E., Huttner, W. and Kinzl, L., Carbon, 18 (1980), pp.383-387.

5. Franklin. R. E., Proc. Roy. Soc., A209 (1951), p.196.

6. Savage. G., "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, (1993), pp.93-98.

7. ASTM C373-88.

8. Schmidt. D. L., SAMPE. J. 8, 9 (1972).

9. Ford, A. R., Engineer, 224, (1967), p.444.