

論文

Chemical Vapor Infiltration에 의한 2차원 탄소/탄소 복합재의
증착속도 및 기계적 성질

박인서* · 최돈목** · 주혁중**

The Kinetics and Mechanical Properties of 2D-Carbon/Carbon
Composite by Chemical Vapor Infiltration

In-Seo Park*, Don-Mook Choi** and Hyeok-Jong Joo**

ABSTRACT

With the CFRC(Carbon Fiber Reinforced Carbon) fabricated using the 2D-woven fabric prepreg, isothermal method of the various techniques was used with propylene as the carbon source gas in a mixture with a N₂ gas at atmospheric pressure. The properties of CFRC were measured by various infiltration conditions during the infiltration of pyrolytic carbon. Especially, infiltration rate constants and initial period were measured by the open porosity and mass changes according to the infiltration time. The kinetics of infiltration were governed by the open porosity and have been found to be influenced by infiltration conditions, such as temperature, concentration of propylene, and flow rate. The flexural strength and modulus relatively have been found to increase as the apparent density increases and obtained values of maximum 250 MPa, 110 GPa extent, respectively.

초 록

2D-woven fabric을 사용하여 제조한 탄소섬유 강화 복합재(CFRC)를 가지고 CVI 방법중의 하나인 Isothermal technique으로 대기압에서 열분해 탄소를 증착시켰으며, 이때 carbon source gas로는 propylene을, 운반기체(carrier gas)로는 질소를 사용하였다. 열분해 탄소 증착시 여러가지 증착조건에 따라 나타나는 복합재의 물성과 특히, 증착시간에 따른 기공 및 무게변화로 증착속도 정수 및 초기 구간 등의 Kinetic constants를 측정하였다. Infiltration kinetics는 open porosity에

* 정회원, 국방과학연구소

** 정회원, 충남대학교 고분자공학과

의해 조절되고 증착조건인 반응관의 온도, carbon source gas인 propylene 농도, 혼합 기체의 유속 등에 따라 영향을 받으며, 또한 굽곡 강도와 굽곡 탄성률은 비교적 겔보기 밀도 증가에 따라 증가하였으며, 각각 최고 250 MPa, 110 GPa 정도의 값이 얻어졌다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재(CFRC; Carbon Fiber Reinforced Carbon)는 탄소섬유와 탄소기지(carbon matrix)로 구성된 탄소섬유 강화 탄소 복합재이다.

CFRC는 용발열량이 크고 비강도가 높으며, 특히 고온(불활성 분위기에서 약 2,200°C)에서도 그 강도를 유지할 수 있기 때문에 우주항공산업 분야의 고온 구조용 재료로 각광을 받고 있다. 또한 화학적 불활성이 크고 떠나 혈액과의 친화력이 좋기 때문에 생체재료로 응용성이 확대되고 있다[1]. CFRC를 고밀도화 시키는데는 대체로 두가지 방법이 사용된다[2].

첫째는 화학증착법(Chemical Vapor Infiltration; CVI)으로써 propylene등의 탄화수소를 열분해시켜서 고밀도화 시키는 방법이며, 두번째 방법은 탄소를 포함한 열경화성 수지나 pitch 또는 tar 등을 함침 및 탄화를 시켜서 고밀도화 하는 방법이 있다. 그러나 두번째 방법은 탄화과정에서 휘발성 물질의 손실에 따른 부피수축이 발생한다. 그러므로 탄화과정에서 크랙 및 큰 기공이 형성되기 때문에 부득이 함침 및 재탄화과정을 여러번 반복해야 함으로써 시간이 매우 많이 소요되는 단점을 갖고 있다. 그러나 CVI 방법은 이러한 단점을 줄일 수 있고 복잡한 형태의 시편에도 응용할 수 있다.

특히 다공질 CFRC의 열분해 탄소에 의한 증착은 탄소 복합재 제조의 중요한 방법중의 하나로서 여러해 동안 성공적으로 이용되었지만 CVI에 의한 열분해 탄소의 증착 메커니즘은 아직까지 확립되어 있지 않다. 또한 열분해 탄소에 의한 다공질 CFRC의 증착에 대한 연구는 실험적인 문제만을 다루었으며, 이론적인 면에 대해서는 최근에 와서 Hedden 등이 다공질 CFRC에 대한 증착 반응속도와

온도의 상관성을 이론적으로 연구하기 시작하였다[3].

Pacault 등은 여러 증착조건에서 증착된 열분해 탄소의 미세구조에 관해 연구하였다[4]. 또한 증착된 열분해 탄소 기지의 미세구조는 C/C 복합재의 성질에 영향을 미친다고 보고하였다[5].

본 연구에서는 CFRC의 물성에 지대한 영향을 주는 복합재의 밀도를 효과적으로 높이기 위하여 여러 증착조건에서 증착된 열분해 탄소의 미세조직과 제조된 탄소복합재의 기계적 물성을 시험하였으며, infiltration 공정시 open porosity에 의해 좌우되는 증착속도가 증착조건(온도, 탄화수소의 농도, 유속)과 기하학적 요인(기공의 크기, 모양) 등에 대한 의존성에 대하여 고찰하였다. 또한 열분해 탄소의 증착구조를 광학현미경을 사용하여 관찰하였다.

2. 증착속도론

Open porosity의 감소에 의해 측정된 증착속도는 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.[6].

$$-\frac{dP_i}{dt} = k P_i \text{ 또는 } \ln \frac{P_i}{P_o} = -kt \quad \dots\dots\dots (1)$$

P_i ; actual open porosity
 P_o ; initial open porosity
 k ; 속도 정수

증착시에 발생하는 closed porosity가 없다고 가정하고, $P_i = P_o - \Delta m / d_{cvd}$ 를 식(1)에 대입하면 다음식이 얻어진다.

$$\Delta m(t) = d_{cvd} \times P_o (1 - e^{-kt}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\ln \left(1 - \frac{\Delta m}{P_o \times d_{cvd}} \right) = -kt \text{ 단, } P_i = P_o \times e^{-kt}$$

Δm ; t시간 동안 증착된 열분해 탄소의 무게
 d_{cvd} ; 열분해 탄소의 밀도(2.303g/cm³)

총 open porosity의 감소는 식(1)과 같은 형태로 나타낼 수 있다는 기본 가정하에 이 식은 속도정수 k_1 을 가진 pore closing으로 인한 open porosity의 감소 (식(4))로 나눌 수 있다.

$$-\frac{dP_1(t)}{dt} = k_1 \times P(t) \dots\dots\dots (3)$$

$$-\frac{dP_2(t)}{dt} = k_2 \times P(t) \dots\dots\dots (4)$$

위 식(3), (4)에서 $P_1(t)$ 와 $P_2(t)$ 의 시간에 대한 변화율은 실제 open porosity ($P(t)$)에 비례한다.

$$P(t) = P_1(t) + P_2(t) \dots\dots\dots (5)$$

$P_1(t)$; pore가 속도정수 k_1 을 가지고 filling된 시간 t에서의 open pore

$P_2(t)$; pore가 속도정수 k_2 을 가지고 closing된 시간 t에서의 open pore

식(3)과 식(4)에 초기시간(initial time, θ)을 도입하고 경계조건, $P_1(\theta) = P_1(0)$, $P_2(\theta) = P_2(0)$, $P_1(\infty) = P_2(\infty) = 0$ 을 도입한 다음 적분하면 다음 식이 얻어진다.

$$P_1(t) = \frac{k_1}{k} P(0) e^{-k(t-\theta)} \dots\dots\dots (6)$$

$$P_2(t) = \frac{k_2}{k} P(0) e^{-k(t-\theta)} \dots\dots\dots (7)$$

$$k = k_1 + k_2$$

$P_1(t)$ 와 $P_2(t)$ 의 초기값은

$$P_1(0) = \left(\frac{k_1}{k}\right) P(0) \dots\dots\dots (8)$$

$$P_2(0) = \left(\frac{k_2}{k}\right) P(0) \dots\dots\dots (9)$$

t시간 infiltration 후의 $P_1(t)$ 와 $P_2(t)$ 의 감소 즉, 기공이 채워진 부피와 닫혀진 부피는 다음과 같다.

$$-\Delta P_1(t) = \frac{k_1}{k} P(0) [1 - e^{-k(t-\theta)}] \dots\dots\dots (10)$$

$$-\Delta P_2(t) = \frac{k_2}{k} P(0) [1 - e^{-k(t-\theta)}] \dots\dots\dots (11)$$

그러므로 증착된 열분해 탄소의 부피는 $-\Delta P_1(t)$ 와 같기 때문에 식(10)을 식(2)에 대입하여 다음 식(12)와 같이 열분해 탄소의 mass yield를 나타낼 수 있다.

$$\Delta m(t) = \frac{k_2}{k} d_{cvd} P(0) [1 - e^{-k(t-\theta)}] \dots\dots\dots (12)$$

3. 실험

3-1. 실험재료 및 시편의 제조

3-1-1. 실험재료

2D-탄소/탄소 복합체 제조시 사용한 탄소섬유는 Toray사의 PAN계 T300 3K 고강도 섬유이며, 섬유의 물성은 Table 1에 나타내었으며, matrix 수지는 강남화성(주)에서 제조한 분말상 novolac형 페놀수지로서, 이것의 기초물성은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 또한 시편 제조시 사용한 prepreg는 2D woven fabric으로 특성은 Table 3과 같다.

Table 1. Characteristics of Carbon Fiber used for 2D-Carbon/Carbon Composites

Fiber Type	Filament No.	T.S (MPa)	T.M (GPa)	U.E (%)	Yield (g/1,000m)	Density (g/cm ³)
T-300	3,000	3,530	230	1.5	198	1.75

- * T.S; Tensile strength
- * T.M; Tensile modulus
- * U.E; Ultimate elongation

Table 2. Characteristics of Phenolic Resin

Phenolic Resin type	Melting Temp. (°C)	Curing Temp. (°C)	Fixed Carbon (%)
Novolac	76-86	120-160	59±2

Table 3. Characteristics of 2D-woven Fabric Prepreg used for Substrate

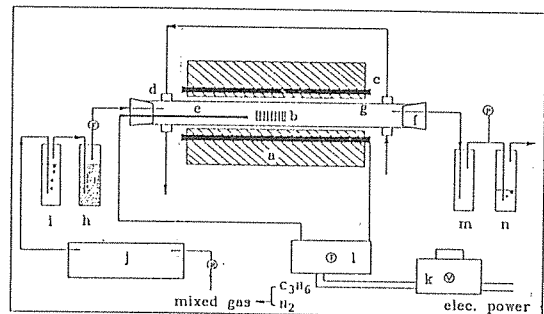
Fiber type	Filament No.	Woven type	Used resin	Resin Contents (wt. %)
T-300	3,000	8 H/S	Novolac type Phenolic resin	37

3-1-2. 시편의 제조

Prepreg를 mold 크기(150mm×40mm)에 맞게 절단한 다음 4ply와 6ply를 적층 성형기에 적층한 후 10kg/cm²의 압력을 가한 후 서서히 온도를 가하였다. 수지의 점도가 최저가 되는 80°C 부근에서 압력을 50kg/cm²로 승압하여 탄소섬유와 수지가 wetting이 잘 이루어지도록 하고, 페놀수지가 두 단계에 걸쳐 축합중합 반응에 의해 경화되기 시작하는 120°C에서 1시간 동안 초기 경화시킨 후 온도를 서서히 올려 160°C로 2시간 동안 후경화 시켰다. 이렇게 제조한 성형품을 본 실험실에서 제작한 7.5 KW 용량의 탄화로에 넣고 진공을 건 후 불활성 분위기를 유지시켜 주기 위하여 질소가스를 흘려 주면서 10°C/hr의 승온속도로 1,000°C까지 탄화시켰다. 또한 탄화된 성형품(CFRC)을 CVI 반응기 크기와 유효 heating zone을 고려하여 60mm×10 mm 크기로 절단하여 시편을 제작하였다.

3-2. 실험방법

본 실험에 사용한 장치는 자체 제작한 장비로서 Fig. 1과 같으며 10-30vol. % C₃H₆/70-90vol. % N₂의 혼합기체를 사용하여 750-850°C에서 8.5cc/min의 유속으로 12-96시간 동안 반응관에 유입시키면서 실험을 하였으며, 20vol. % C₃H₆/80vol. % N₂의 혼합기체를 사용한 800°C의 온도와 6-11cc/min의



a : Furnace, b : Substrate, c : Electric heater
 d : Water jacket, e : Thermocouple, f : Silicone rubber cap, g : Quartz tube, h : Silica gel,
 i : Pyrogallol solution, j : Surge tank,
 k : Slidacs, l : Temperature controller
 m : Separator, n : Scrubber

Fig. 1 Schematic Diagram of the CVD Apparatus.

유속으로 48시간 동안 증착실험을 하였다.

24시간 동안 oven 속에서 충분히 건조시킨 시편을 반응관에 넣은 후 질소로 충분히 purge 시켰으며, 진공펌프를 사용하여 반응관내의 압력을 감압시켜 시편 기공내의 공기를 제거시켰다. 또한 질소를 반응관 내에 원하는 온도로 상승될 때까지 유입시킨 후 혼합기체를 흘려 보냈다. 정해진 시간 동안 CVI를 행한 후 온도가 충분히 낮아질 때까지 질소로 purge한 후 시편을 반응관에서 꺼내어 정확한 무게측정을 위해 흡습을 방지할 수 있는 데시게이터에 보관하였다.

3-3. 분석 및 시험

3-3-1. 기공도(open porosity) 측정

CVI 전 후의 open porosity 변화를 Quantachrome Autoscan-33 porosimeter를 사용하여 측정하였다.

3-3-2. 증착 속도정수 및 초기 구간측정

전술한 이론적 고찰에서의 porosity 측정식(1)로부터 최소자승법을 이용하여 증착 속도정수를 구하였다. 또한 무게측정식(13)으로부터 SAS(Statistical Analysis System) package(version 6.03)의 NLIN(Non Linear) procedure에서 Gauss-Newton method를 사용하여 증착 속도정수 및 초기 구간을 구하였다.

3-3-3. 굴곡 강도 및 탄성률 측정

제조된 2D-CFRC의 굴곡 강도와 탄성률은 ASTM 790에 의거하여 Instron testing machine을 사용하여 상온에서 three point bending법으로 측정하였는데, 이때 cross head speed는 1mm/min, load cell capacity는 25kgf로 하고 지지대 거리와 시편의 두께와의 비는 16 : 1이었다.

3-3-4. 편광현미경 관찰

여러 증착조건에 의해 제조된 2D-CFRC를 cold mounting한 후 sand paper, 3 μ m, 0.05 μ m의 Alumina powder 순으로 연마하고 orthophosphoric acid 50 ml와 K₂Cr₂O₇의 10g의 150 $^{\circ}$ C 혼합용액에서 약 20분간 etching 시켰다. 이렇게 하여 CVI에 의해 증착된 열분해 탄소의 미세구조를 반사 편광현미경으로 관찰하였다.

3-3-5. 전자현미경 관찰

CVI를 행한 후의 탄소섬유와 기지간의 결합상태 및 미세구조와 bending test 후의 파괴된 시편의 파단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 증착속도에 영향을 미치는 인자

본 연구를 위하여 soot을 형성시키지 않고 열분해 탄소만이 증착되는 적절한 증착조건을 찾기 위해 예비실험을 행한 결과 적정조건은 반응기의 온도는 800 $^{\circ}$ C, carbon source 기체의 농도는 20vol. %, 또한 반응기체의 유속은 8.5cc/min 이었다. 따라서 이 적정조건하에서 다소간의 온도변화, 농도변화, 유속변화 등을 주어 시간에 따른 증착속도를 고찰하였으며, 증착조건에 따른 복합체의 기계적 물성에 대하여 고찰하였다.

4-1-1. 굴곡 강도 및 탄성률 측정

Table 4에 두가지 형태(4ply, 6ply)의 시편으로 유속과 농도를 각각 8.5cc/min, 20vol. %로 고정시키고 반응기의 온도 750 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C, 850 $^{\circ}$ C에 대한 증착시간에 따라 open porosity의 감소량과 무게 증가량을 수치적으로 나타냈다. Open porosity 감소량에 있어서는 4ply(약 1.4mm)에 비해 시편의 두께가 두꺼운 6ply(약 2.1mm)가 비교적 적게 나타남을 알 수 있었다. 무게증가량은 시간에 따라 증가한 양이 현저하게 나타났으나 open porosity 감소량에 나타난 결과와는 달리 6ply에 있어 무게 증가가 현저하게 나타났다. 특히 850 $^{\circ}$ C, 72시간에서의 무게증가는 soot의 표면 코팅으로 인한 것으로 data가 산란되어 속도정수 측정시 고려치 않았다. Fig. 2-5에 각각 증착시간에 따른 open porosity의 감소율과 상대 무게증가율을 나타내었다.

4-1-2. 증착온도의 영향

증착속도에 대한 온도의 영향은 Fig. 2-5에 나타난 것과 같다. 증착속도는 750 $^{\circ}$ C에서 800 $^{\circ}$ C까지 온도가 증가할 수록 증가하나, 850 $^{\circ}$ C에서는 감소하였다. 이는 일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 질소를 함유한 층들의 상대적인 효율증가로 속도조절 단계가 화학반응(chemical reaction)에서 물질 전달(mass transfer)로 변화하여 활성화 에너지가 감소함으로 증착속도가 증가하지만 어느 정도 이상의 온도에서는 negative activation energy 현상이 일어나 증착속도가 감소하게 된다. 따라서 본 실험에서도 800 $^{\circ}$ C 이상의 850 $^{\circ}$ C에서는 위와 같은 이유로 증착속도가 감소한 것으로 생각된다.

Table 4. Characteristics of Substrate Expressed by Open Porosity and Weight for Various Infiltration Time

Substrate	Initial Porosity (P ₀ .v%)	Quantity	Infiltration Time (HR)				
			12	24	48	72	96
A-1	10 . 13	P . D	8.37	8.29	7.04	6.33	6.15
		W . I	1.4	3.1	6.1	8.2	10.3
A-2	11 . 55	P . D	10.09	8.37	5.21		
		W . I	2.9	4.4	6.6		
A-3	11 . 44	P . D	9.22	9.21	7.37	5.98	
		W . I	2.5	4.1	10.4	18.7	
B-1	9 . 76	P . D	7.55		6.87		5.40
		W . I	1.8	4.5	7.3	9.76	14.2
B-2	10 . 23	P . D	8.85	7.29	6.58		
		W . I	3.6	5.5	11.5		
B-3	10 . 08	P . D	9.10	7.65		5.83	
		W . I	3.5	5.3	11.8	24.6	

* concentration ; 20vol.%, flow rate ; 8.5cc/min

S ; 4ply , B ; 6ply

1 ; 750°C, 2 ; 800°C , 3 ; 850°C

P.F ; Porosity Decrease(vol.%)

W.I ; Weight Increase(wt.%)

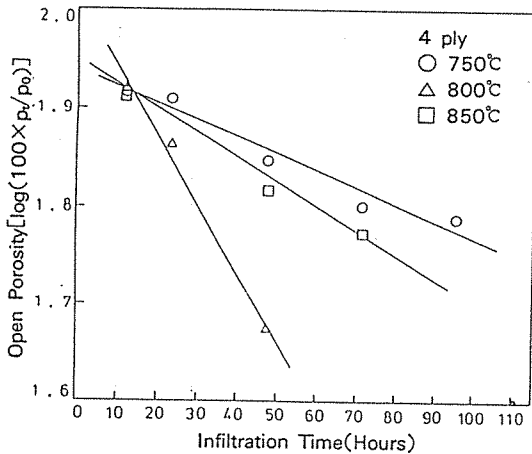


Fig. 2 Open Porosity, Expressed as Percent of Initial Open Porosity vs. Time of Infiltration of 4ply Substrate for Various Infiltration Temperature.

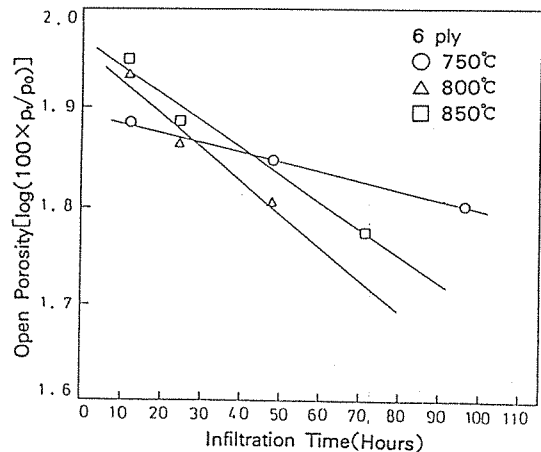


Fig. 3 Open Porosity, Expressed as Percent of Initial Open Porosity vs. Time of Infiltration of 6ply Substrate for Various Infiltration Temperature.

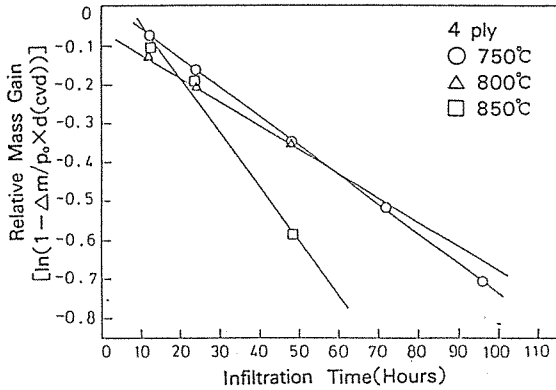


Fig. 4. Infiltration Kinetics of 4ply Substrate Expressed by Relative Mass Increase vs. Time of Infiltration for Various Infiltration Temperature.

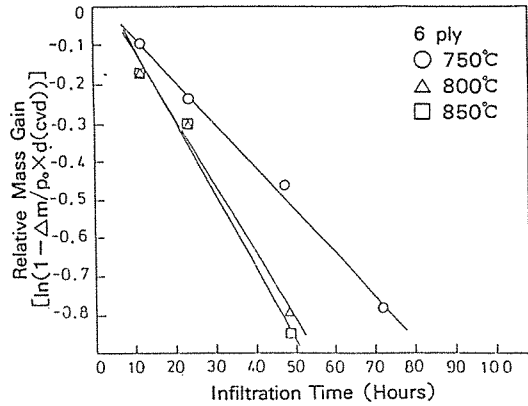


Fig. 5. Infiltration Kinetics of 6ply Substrate Expressed by Relative Mass Increase vs. Time of Infiltration for Various Infiltration Temperature.

4-1-3. Propylene 농도에 대한 의존성

Fig. 6-7은 48시간 증착 후에 propylene 농도에 대한 무게증가의 의존성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 일정한 온도, 유속에서 propylene 농도가 10vol. %에서 30vol. %로 증가할 때 무게증가가 약 4wt. %에서 10wt. %까지 증가함을 알 수 있었다. 또한 open porosity 감소율이 큰 4ply가 6ply 보다 비교적 크게 증가함이 나타났다.

4-1-4. 유속에 대한 의존성

Fig. 8-9에 48시간 증착시켜 일정한 온도(800°C)와 일정한 농도(20vol. %)에서 유속을 각각 6.0, 8.5, 11cc/min로 변화시킨 후에 나타나는 무게증가 변화량 및 밀도변화를 나타냈다. 이 결과에서 알 수 있듯이 유속이 증가함에 따라 무게증가와 밀도 상승에는 기여하지 못함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 일정한 반응온도에서 유속이 증가함에 따라

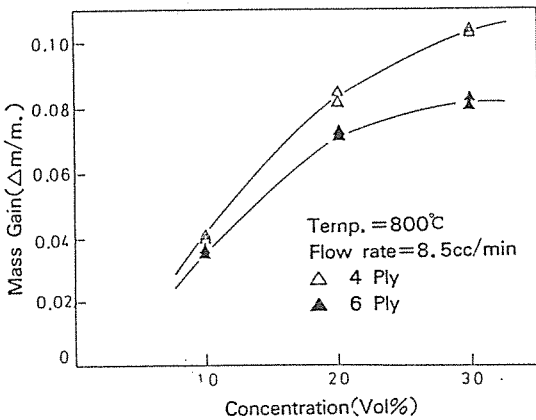


Fig. 6 Dependence of Mass Gain after 48hr Infiltration on Propylene Concentration (Temp., 800°C).
Temp. =800°C

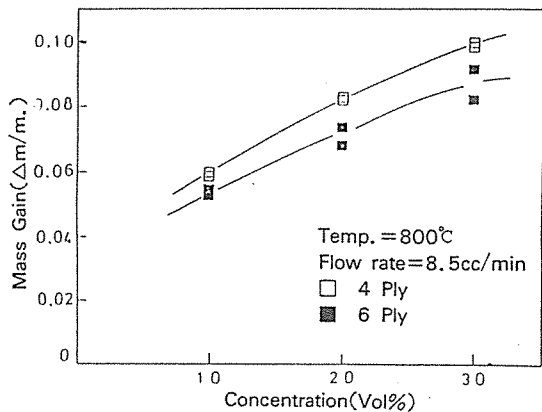


Fig. 7 Dependence of Mass Gain after 48hr Infiltration on Propylene Concentration (Temp., 850°C).

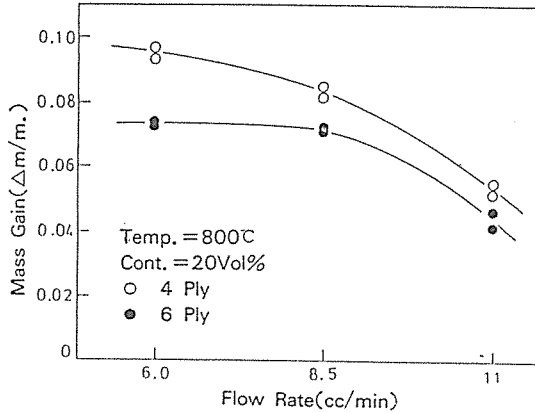


Fig. 8 Dependence of Mass Gain after 48hrs Infiltration on Flow Rate of Entering Gas Mixture.

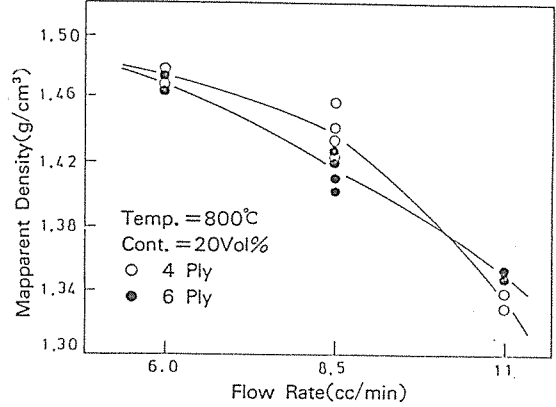


Fig. 9 Dependence of Apparent Density after 48hrs Infiltration on Flow Rate of Entering Gas Mixtures.

propylene과 질소기체 사이의 보다 효율적인 층들의 감소 및 체류시간의 단축에 기인하는 것으로 사료된다.

4-2. 속도 정수

Open porosity와 무게증가의 시간 의존성을 나타내는 Fig. 2-3과 Fig. 4-5의 비교로 초기구간에 관한 차이점을 알 수 있다. 정체구역 안에서의 초기 구간중에 open porosity의 감소가 무게증가 보다 4ply 800°C를 제외하고는 비교적 더 빠르게 나타났다. 이러한 이유는 급속한 초기 구간 닫힘(initial

pore closing)으로 기공의 입구가 협소한 것들을 포함하는 부피가 큰 기공이 존재하기 때문으로 사료된다.

Table 5는 이미 증착속도론에서 설명한 무게측정식(12)로부터 얻어진 속도정수를 나타낸 것이다. 특히 4ply, 750°C의 조건을 제외한 나머지 조건에서 초기 구간이 0에 가깝게 나타남으로 인해 거의 순간적인 증착이 일어남을 알 수 있었다. 또한 4ply에서 나타난 속도정수는 증착온도의 영향에서 나타난 결과와 같이 800°C까지 증가하다가 850°C에서 감소되었고, 특히 6ply에서의 속도정수는 data가 산란하게 나타났는데, 이는 Table 4에 나타냈듯이

Table 5. Kinetic Constants for Infiltrated Carbon/Carbon Composites

Substrate	Fiber content (vol. %)	Density do (g/cm ³)	P ₀ (vol. %)	k × 10 ³ (h ⁻¹)	k ₁ × 10 ³ (h ⁻¹)	k ₂ × 10 ³ (h ⁻¹)	Initial time (θ, h ⁻¹)
A-1	61.02	1.374	10.13	12.01	8.59	3.42	3.85
A-2	64.43	1.3966	11.55	27.93	11.09	16.84	0.0
A-3	66.49	1.3888	11.44	13.42	11.13	2.29	0.0
B-1	60.3	1.3807	9.75	18.82	11.32	7.5	0.0
B-2	62.28	1.3771	10.23	10.14	8.91	1.23	0.0
B-3	61.17	1.3836	10.08	18.06	12.81	5.25	0.0

Table 6. Comparison of Infiltration Rate Constants Obtained from Time Dependence of Open Porosity and Mass Increase

Substrate	$k \times 10^3 \text{ (hr}^{-1}\text{)}$	
	from porosity data	from mass yield data
A-1	3.93	12.01
A-2	16.04	27.93
A-3	5.78	13.42
B-1	2.13	18.82
B-2	7.76	10.14
B-3	6.64	18.06

6ply에 있어 무게증가가 현저함으로 인하여 약간의 soot가 코팅되어 산란된 것으로 생각된다. Table 6은 porosity 측정식(1)과 무게측정식(12)로부터 얻어진 속도정수, k를 비교한 것인데 후자의 값이 전자의 값보다 더 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

로써 최고 100GPa 정도의 값을 보였다. 그림에서 알 수 있듯이 두 값 모두 비교적 4ply가 6ply보다 높은 값을 보였다. 이것은 시편의 두께가 6ply에 비해 4ply가 더 얇아 열분해 탄소가 증착된 효율이 크기 때문인 것으로 생각된다.

4-3. 기계적 성질

4-4. 열분해 탄소의 미세조직

Fig. 10은 제조된 복합체의 겉보기 밀도증가에 따른 굴곡 강도를 나타낸 것으로 예측했던 값과 마찬가지로 비교적 밀도증가에 따라 굴곡강도는 최고 250MPa이상 증가되었다. 또한 Fig. 11은 겉보기 밀도증가에 따른 굴곡탄성율을 나타낸 것으

로써 Fig. 12에 기계적 물성시험 후 시편의 파괴단면을 SEM을 통해서 촬영한 사진을 나타내었다. 본 실험에서 행한 증착조건하에서 나타나는 열분해 탄소의 구조를 편광현미경으로 관찰한 바 모든 증착 조건에 있어서 대부분 편광하에서 반사도가 높고

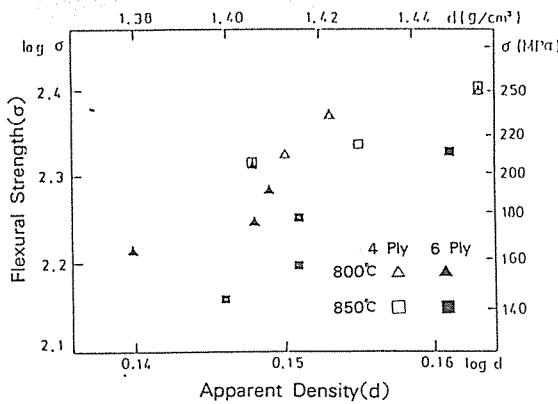


Fig. 10 Flexural Strength vs. Apparent Density for Various Infiltration Temperature.

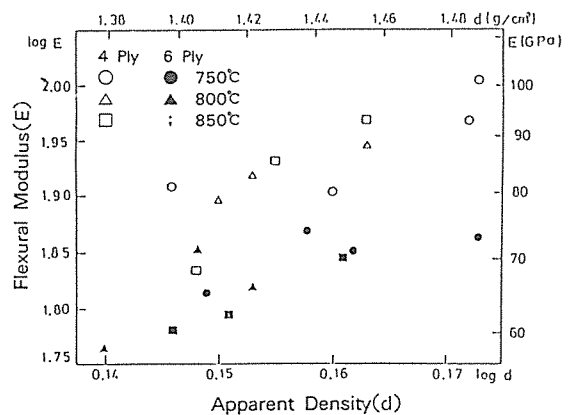


Fig. 11 Flexural Modulus vs. Apparent Density for Various Infiltration Temperature.

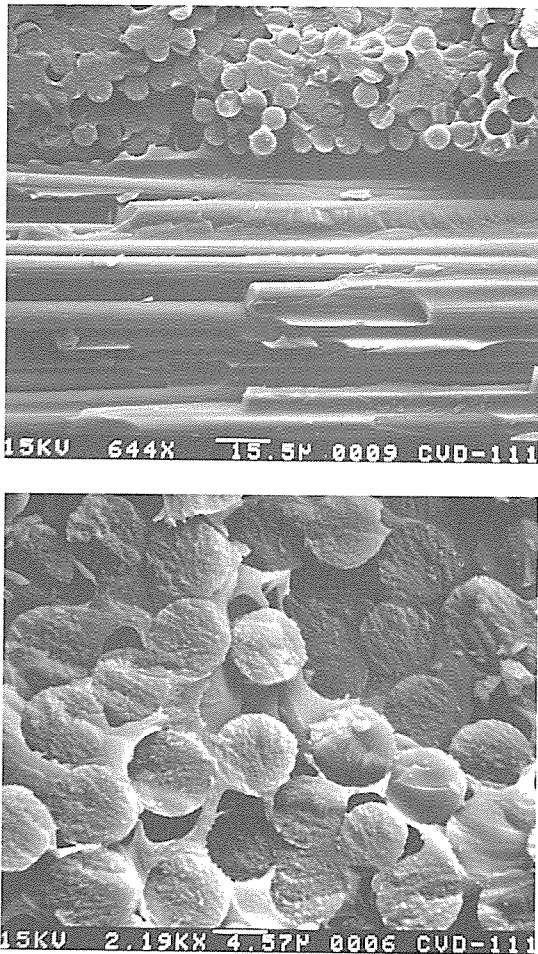


Fig. 12 SEM Fractographs of 2D-C/C Composite Prepared at 750°C from 20vol.% Propylene(flow rate ; 8.5cc/min, time ; 96hrs).

미세한 column 모양의 성장구조가 관찰되었다(Fig. 13-14). 특히, Fig. 14(a), (b)에서는 열분해 탄소가 cone 모양이거나 새로운 grain이 핵생성된 모양을 가지고 있음으로 보아 “singularly nucleated columnar” 혹은 “regeneratively nucleated columnar” 구조인 것으로 관찰됐다. 또한 Fig. 15는 탄소섬유 주위에 증착된 열분해 형상을 나타냈는데 특히, Fig. 15(a)의 화살표 부위는 열분해 탄소의

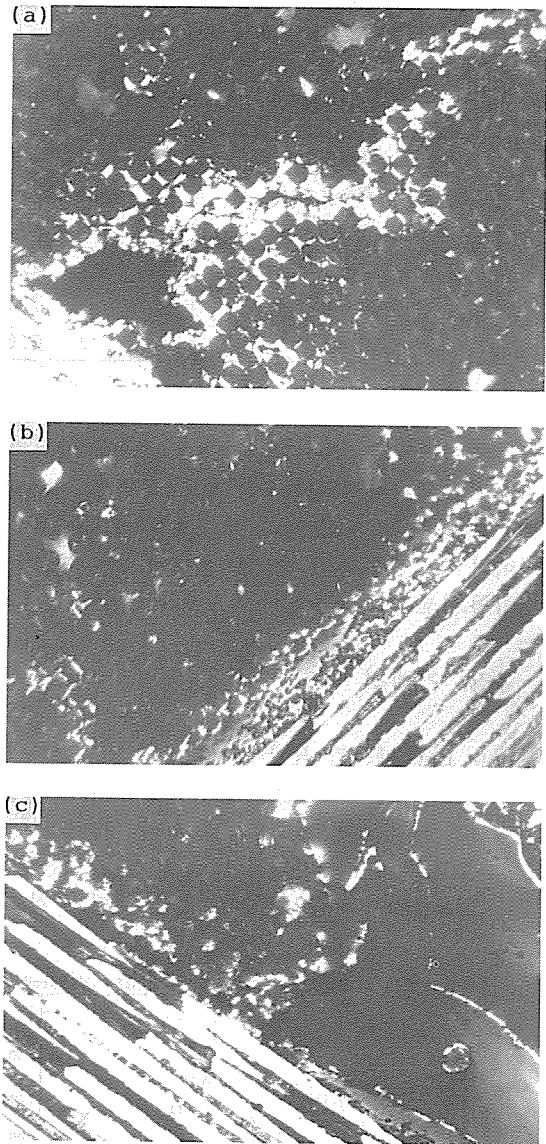


Fig. 13 Polarized-light Micrographs of 2D-C/C Composites Prepared at (a) 850°C (b) 800°C (c) 750°C from 20vol.% Propylene(flow rate ; .5cc/min, time ; 48 hrs)<×500>.

형상을 세밀히 관찰하기 위해 Fig. 15(b)의 화살표 부분을 확대시킨 부분이다.

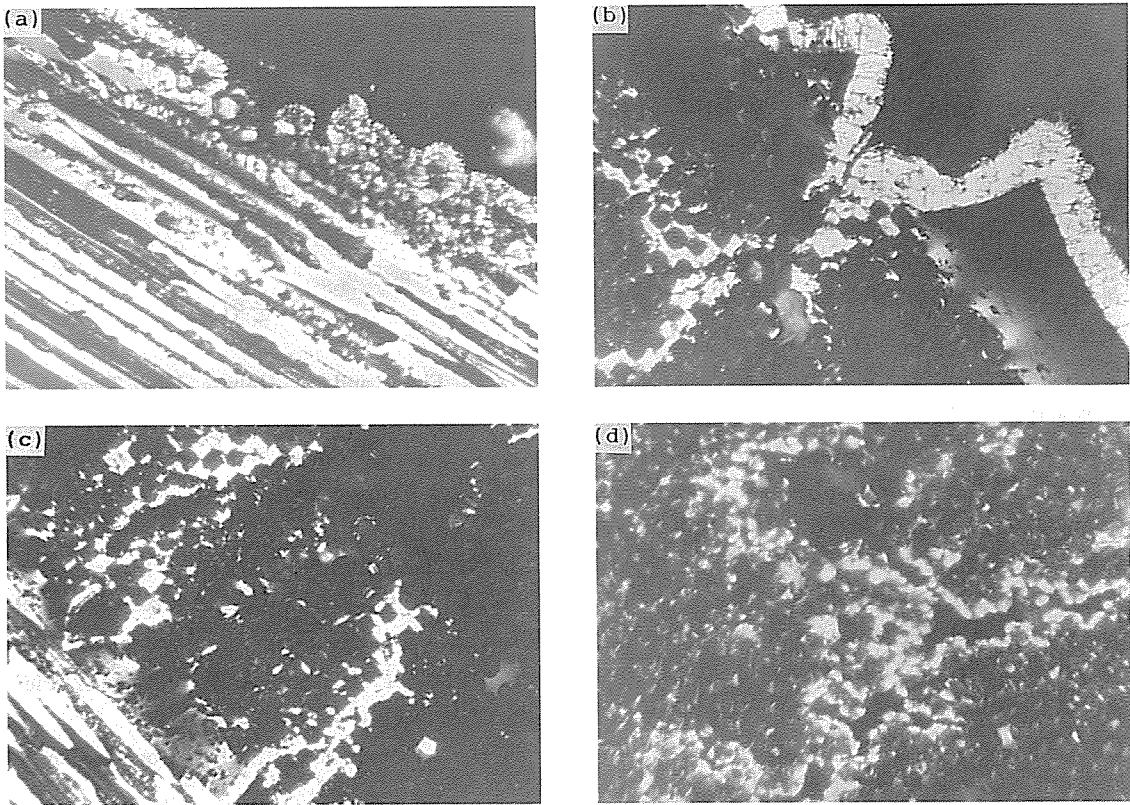


Fig. 14 Polarized-light Micrographs of 2D-C/C Composites Prepared at 850°C from 20vol. % Propylene(flow rate ; 11cc/min, time ; 48hrs)<×500>.

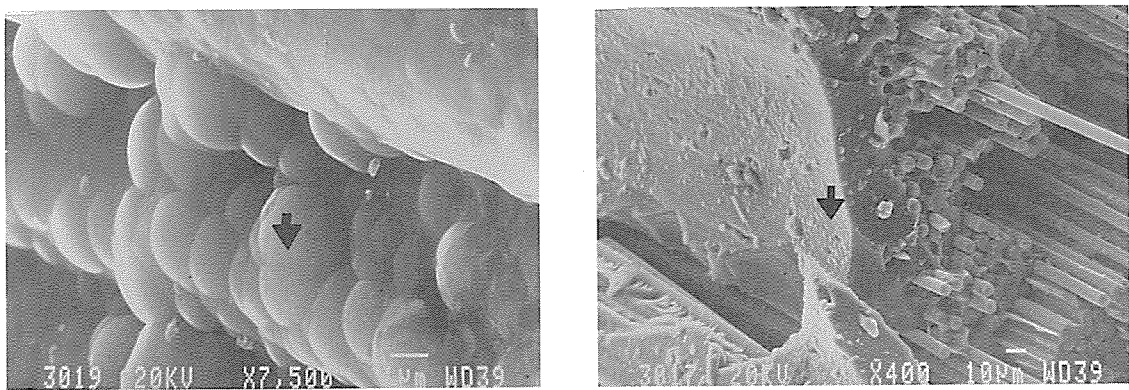


Fig. 15 SEM Fractographs of 2D-C/C Composites Showing (a) Fiber/Matrix Failure (b) pyrolytic Carbon.

5. 결 론

2D-woven fabric prepreg를 사용하여 제조한 CFRC를 가지고 CVI 방법중의 하나인 Isothermal technique으로 대기압하에서 열분해 탄소를 증착시켰으며, carbon source gas로는 propylene을, 운반기체(carrier gas)로는 질소를 사용하였다. 열분해 탄소 증착시 여러가지 증착조건에 따라 나타나는 복합재의 기계적 물성과 특히 증착시간에 따른 기공 및 무게변화로 증착 속도정수 및 초기 구간 등의 속도정수를 얻었는데 그 결과는 다음과 같다.

1) 증착속도는 open porosity에 의해 조절되고 증착조건인 반응관 온도, carbon source gas인 propylene의 농도, 혼합기체의 유속 등에 따라 영향을 받음을 알 수 있었다.

2) 무게측정식으로부터 얻어진 속도정수는 Table 5에 나타낸 것과 같으며 porosity 측정식으로부터 얻어진 증착 속도정수는 무게측정식의 증착 속도정수와 비교하여 Table 6에 나타낸 것과 같다. 따라서, 이 두가지의 증착 속도정수를 비교하면 무게측정식으로부터 얻어진 증착 속도정수가 더 높은 값을 나타내었다.

3) 굴곡강도와 굴곡탄성률은 비교적 결보기 밀

도증가에 따라 증가하였으며, 각각 최고 250MPa, 110GPa 정도의 값이 얻어졌다.

4) 본 실험에서 행한 증착조건 하에서 증착된 열분해 탄소의 구조는 편광하에서 반사도가 높고 미세한 column 모양의 성장구조가 존재하는 columnar 구조였다.

참고문헌

1. E. Fitzer and M. Helm : High Temp and High Press., 10(1978), 29-66.
2. E. Fitzer, "Carbon Fiber & their Composite," High Temp. - High Press., 16(1984), 163-392.
3. K. Hedden and E. Wickie. - In Proc. 3rd Bien. Conf. Carbon. Pergamon Press N.Y. (1959), 249.
4. P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault and A. Pierre. - Carbon, 15(1977), 185.
5. H. O. Pierson and D. A. Northrop, J. Comp. Mater. 9(1976), 118.
6. S. Marinkovic, P. W. Whang, A. Navarrete and P. L. Walker, Jr., Tanso, 7(1976).