

## 4D-탄소/탄소 복합재료의 삭마특성

박인서·오인석\*·주혁종\*

국방과학연구소

\*충남대학교 공과대학 고분자공학과

### Ablation Characteristics of 4D-Carbon/Carbon Composites

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

Agency for Defense Development,

\* Dept. of Polymer Science and Engineering, C.N.U., Taejon 305-764

(1997년 3월 10일 받음, 1997년 6월 27일 최종수정본 받음)

**초 록** 4방향성(4D) 탄소섬유 프리폼을 각각 polyfurfuryl alcohol과 석탄계 피치로 함침하는 방법과 CVI 방법에 의하여 열분해 탄소로 증착하는 방법을 채택하여 4방향성 탄소/탄소 복합재를 제작하였다. 아크플라즈마 토치 및 지상연소 시험에 의하여 이들의 삭마특성을 비교 관찰하였다. 4D 탄소/탄소 복합재의 기공도는 밀도가 증가할 수록 감소하였으며, 고밀도화된 시편일 수록 삭마저항성이 우수하게 나타났다. CVI- 피치계 4D 탄소/탄소 복합재가 내삭마 성능이 가장 우수하였다. 삭마저항성은 결합재의 종류와 복합재의 밀도 및 기공도에 크게 의존함을 알 수 있었다.

**Abstract** 4D carbon/carbon composites were fabricated by impregnating 4-directional carbon fiber preforms with polyfurfuryl alcohol and coal tar pitch, respectively, and by depositing pyrolytic carbons using CVI(Chemical Vapor Infiltration) method on the preform. The ablation characteristics of these composites were investigated and compared by performing arc plasma torch and ground static tests. The porosity of 4D carbon/carbon composites decreased as the density increased. The ablation resistance of 4D carbon/carbon composites was good when the density was high. 4D carbon/carbon composites with the CVI-pitch based matrix showed superior ablation resistance to other 4D carbon/carbon composites. The ablation behavior of 4D carbon/carbon composites largely depended on their matrix type, density and porosity.

### 1. 서 론

탄소/탄소 복합재료(Carbon/Carbon Composites)는 탄소 결합재에 탄소섬유를 보강한 재료로서 열용량이 크고 비강도가 높으며, 특히 3000°C 이상의 초고온에서도 기계적 물성의 저하가 거의 일어나지 않는 재료로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 열전도도가 높고 열팽창계수가 낮을 뿐만 아니라 열충격 저항성이 크기 때문에 순간적으로 높은 열을 받게 되는 항공기의 마찰재, 우주 왕복선의 nose cone, 핵반응기의 내열재 그리고 로켓노즐 등의 초고온용 구조재로서 각광을 받고 있다<sup>2,3)</sup>. 또한 탄소/탄소 복합재료가 갖는 내열(thermal resistance) 및 내삭마(ablation resistance) 특성은 우주항공 기술분야에서 매우 중요한 역할을 하는 재료의 특성이라 할 수 있다. 삭마는 고온, 고압의 가스에 의하여 형성된 침식(erosion)으로 설명될 수 있다<sup>4,5)</sup>. 즉 고온, 고압의 가스가 물질의 표면으로부터 물질을 떼어내는 열전달 및 질량전달이다. 삭마재료의 경우 삭마표면이 2000°C 이상의 초고온에 노출 되었을 때 열전도에 의해서 산화되어 약해진 부분이 고속의 연소가스에 의해서 깎여 나가는 삭마현상을 일으키게 되므로 그들의 표면 및 구조는 물론 자체 보유 특성을 보호받을 수 있어야 한다. 그러므로 내삭마성재료 설

계에 있어서 가장 중대한 문제는 높은 온도에서 오랫동안 견딜 수 있는 소재를 선정하는 것이 중요하다.

삭마에 대한 상대적인 저항성이 큰 금속으로는 베릴륨, 구리, 텅스텐, 몰리브데늄 등이다. 또한 내화성 탄화물, 붕화물, 질화물, 산화물, 베릴륨 산화물 등과 같은 물질도 고융점, 높은 열전도도 및 높은 비열로 인해 내삭마성이 크므로 과거에 내삭마성 재료로서 주로 사용되어 왔다. 탄소는 단위무게당의 큰 비열과, 증발에 큰 에너지가 요구되며, 용융에도 고온, 고압이 필요하기 때문에 다른 어떤 물질보다도 삭마열(heat of ablation : energy absorbed per mass lost)이 큰 물질이다<sup>4)</sup>. 그러므로 흑연과 탄소/탄소 복합재료 등과 같은 탄소재료가 내삭마성재료로서 적용 가능성이 보다 클 것으로 보여진다.

탄소/탄소 복합재료의 삭마성재료로의 적용을 보면, 1960년대 말에 2방향(2D) 탄소/탄소 복합재를 사용하였으나 이 재료는 등방성이 떨어지고 층간탈리 현상이 발생하므로 이를 보완하기 위하여 3방향(3D) 탄소/탄소 복합재가 도입되었으며 점차 다방향성(multi-directional ; n-D) 탄소/탄소 복합재로 발달하고 있다<sup>6)</sup>.

복합재의 삭마저항성은 재료의 밀도, 보강섬유 및 결합재의 종류 그리고 제조방법 등 모든 조건에 따라 달라지며,

내열 및 삭마현상은 재료가 지니고 있는 특성은 물론 시험 또는 환경변수에 따라 복합적으로 열적, 화학적, 기계적 조건들에 의해서도 지배를 받는다<sup>7)</sup>. 삭마저항성을 가진 소재의 선택은 열의 강도와 노출시간에 따라 달라지는데, 이런 조건은 다른 어떤 고온의 환경보다도 혹독한 조건이다. 실험적으로 이러한 혹독한 조건의 모사(simulation)에 관한 연구가 많이 수행되었다. 삭마재료의 성능을 시험하고, 해석기법의 예측능력의 판단과 내열 및 단열지수를 구하기 위하여, 다음과 같은 여러가지 삭마재료 시험평가 방법이 사용되고 있다. Oxy-acetylene torch시험, arc-image시험, CO<sub>2</sub> laser시험, arc plasma torch시험, electric arc tunnel시험, 그리고 rocket motor시험 등이 있다.

위와 같은 각 시험 평가방법은 각각 장단점이 있으므로, 필요에 따라 두가지 이상의 방법을 병행하는 것이 바람직하다. 그러나 이와같은 방법에 의하여 시험된 다방향성 탄소/탄소 복합재료에 대한 삭마 메카니즘과 어떤 결합재로 사용하였을 경우가 내삭마성이 가장 우수한지 정확하게 규명되지 않고 있다.

본 연구에서는 내삭마성 재료로서 적용이 가능한 4방향성 탄소/탄소 복합재료의 결합재 종류에 따른 삭마특성 및 삭마메카니즘 등을 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 1. 실험재료

#### 1-1. 보강재

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

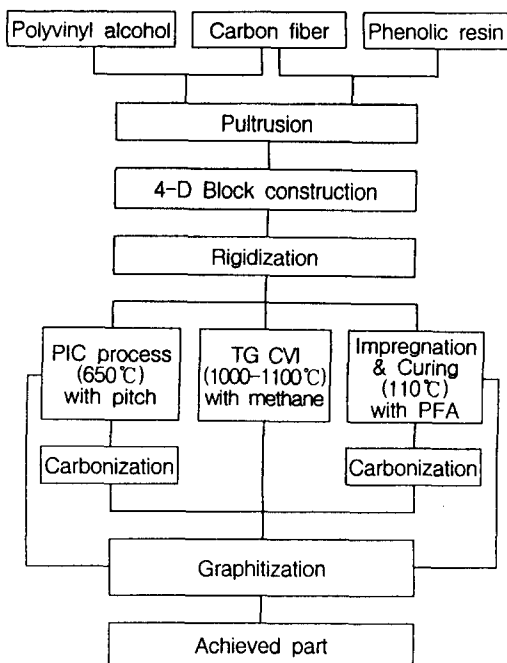


Fig. 1. Schematic flow chart for the preparation of 4D carbon/carbon composites.

### 1-2. 결합재

결합재로 사용된 피치는 정우석탄화학(주)의 석탄계 피치를 사용하였고, polyfurfuryl alcohol(PFA)은 코오롱유화(주)에서 제공되었으며, 반응 촉매로 p-toluene sulfonic acid를 사용하였다. 그 밖에 CVI방법에 의하여 열분해된 탄소를 결합재로 채택하였다.

### 2. 실험방법

핏치계, 수지계 및 열분해 탄소계 4D 탄소/탄소 복합재의 제조공정은 Fig. 1에 나타내었다.

#### 2-1. 4D 프리폼 제조

4D 프리폼은 인발성형(pultrusion)에 의하여 얻어낸 탄소봉(carbon rod)을 이용하여 4방향으로 보강하는 rod network type을 채택하였다. 이때의 보강형태는 Z 방향을 축으로 정하고 여기에 직각방향으로 X, Y, U 세방향을 동일 평면상에서 각각 60° 씩 번갈아 보강하도록 되어 있는 hexagonal형태( $\phi$ : 120mm, h: 120mm)로 제작하였다.

핏치계 및 수지계 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위한 프리폼의 인발성형 rod는 결합재로서 페놀수지를 사용하였으며, CVI계 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위한 프리폼의 경우는 폴리비닐알코올(PVA) 용액을 사용하였다.

#### 2-2. 4D 탄소/탄소 복합재 제조

##### 2-2-1. 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재 제조

4D 프리폼을 반응기에 넣고 상압하에서 용융 피치를 주입하여 고정화(rigidization) 시켜준 뒤 복합재의 함침효율 및 탄소수율을 높여 주기 위한 가압함침 및 탄화(PIC) 공정을 100bar의 압력하에서 650°C까지 올려 10시간 동안 코우크스화 시켰다.

이 시편은 다시 1000°C까지 탄화시켰으며 개기공(open pores) 형성과 흑연화도를 높여주기 위하여 2400°C까지 흑연화시켰다. 그리고 PIC공정과 탄화공정 및 중간 흑연화공정을 반복하여 고밀도화된 4D 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

##### 2-2-2. 수지계 4D 탄소/탄소 복합재 제조

핏치계 4D 탄소/탄소 복합재에서 사용한 동일한 4D 프리폼을 함침조에 넣고 2시간 동안 0.05 torr의 진공을 걸어 시편내의 공기를 완전히 제거시킨 다음, polyfurfuryl alcohol로 함침하고 110°C에서 24시간 경화시켰다. 이 시편을 800°C까지의 탄화공정과 2400°C까지의 흑연화공정을 반복하여 1.62 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 4D 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

##### 2-2-3. 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 증착시켰다. 이때의 증착조건은 carbon source gas로 메탄(CH<sub>4</sub>)을 사용하였으며, 열분해온도는 1000~1100°C로 하였다. 그리고 이러한 CVI 방법은 1.60g/cm<sup>3</sup> 이상의 고밀도화에 있어서 한계가 있으므로 CVI 방법과 피치에 의한 액상함침법의 조합된 형태로 탄소/탄소 복합재를 제조하였다. 결합재가 조합된 형

태의 복합재 제조는 CVI 방법에 의하여 얻어진 1.60g/cm<sup>3</sup>의 시편을 30bar의 압력에서 석탄계 핏치로 함침하고, 질소 분위기하에서 600bar로 1000℃까지 가압 탄화시키고 난 뒤 알곤 분위기 하에서 2400℃까지 흑연화시켰으며, 이와같은 공정을 2~3회 반복하여 1.80g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 갖는 시편을 얻었다.

3. 시험 및 분석

3-1. 아크플라즈마 토치시험(Arc Plasma Torch Test)

4D 탄소/탄소 복합재료의 삭마량을 측정하기 위해 미국 METCO Co.의 아크플라즈마 토치 시험기를 이용하여 고온, 고속의 플라즈마 화염시험을 하였다. 이때 최대출력이 80kW인 9MB type gun을 사용하였으며, 플라즈마 발생 1차 가스로 Ar을, 2차 가스로 H<sub>2</sub>를 사용하였다. 시편 크기는 가로 60mm, 세로 50mm, 두께 7mm이었으며 torch tip과 flat panel형태의 시편 표면과의 거리는 30mm, 화염각도는 90도, 연소시간은 30초 이었다.

3-2. 지상연소시험 (Ground Static Test)

모타 구조물 내부의 목 (throat) 부분에 4D 탄소/탄소 복합재를 삽입시킨 후 지상연소시험을 하였으며<sup>9)</sup>, 이때 측정된 압력은 1,540~1,678 psi, 연소시간은 1.92~2.06초 이었고 연소온도는 약 2,800℃ 였다. 삭마율은 연소시험 후 단위 시간당 제거된 재료의 두께로 측정하였다. 삭마시험 후 원형을 이루고 있는 노즐목 부분에서의 균일도를 알 수 있는 진원도(roundness)는 루비 probe를 이용한 3차원 측정기를 사용하여 연소시험 후 노즐 삭마부위의 최대 및 최소치의 합으로 계산하였다. 또한 삭마재료의 지상연소 시험시 측정된 삭마계수(coefficient of erosion)는 각 재료에 따라 발생된 압력과 삭마율을 고려하여 Bartz 식<sup>9)</sup>을 이용하여 구하였다.

3-3. 기공분포도 측정

4D 탄소/탄소 복합재료의 기공분포도를 알아보기 위하여 mercury porosimeter(Micromeritics Co. Autopore II 9220)를 사용하여 측정하였다. 기공분포도 측정시 기공의 측정 가능 범위는 0.003~360μm, mercury filling pressure는 60,000 psi였다.

3-4. 겉보기 기공도 및 밀도 측정<sup>10)</sup>

탄소/탄소 복합재의 겉보기 밀도와 개기공에 대한 겉보

기 기공도는 ASTM C373-88에 의거한 수중치환법을 이용하여 측정하였다.

3-5. 주사 전자현미경 관찰

아크 플라즈마 토치시험과 지상연소 시험을 마친 4D 탄소/탄소 복합재료의 삭마기구를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JEOL Co. JSM-840A)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 기공률 및 기공분포도 측정

기공크기 분포도를 관찰하기 위해 사용된 mercury porosimeter는 360μm 이상의 크기를 갖는 기공들에 대한 실험적인 제한 때문에 macropore를 포함한 전체 개기공에 대한 절대치를 측정하기 어려우므로 이들 기공률은 수중치환법에 의해 측정하였다. Table 1은 수중치환법에 의하여 측정된 각 복합재의 밀도와 기공률을 나타내었다. Polyfurfuryl alcohol을 결합재로 한 수지계 4D 탄소/탄소 복합재가 0.9%의 가장 적은 기공률을 보였다. 이는 함침재인 핏치 및 열분해 탄소가 고온 열처리시 개기공을 형성하는 것에 반해 결합재 수지는 폐기공(closed pore)을 형성하기 때문이다. 또한 복합재가 유사한 밀도를 가졌다 할지라도 결합재의 종류에 따라 기공률이 크게 차이를 볼 수 있었다.

Ford<sup>11)</sup>에 의해 고온 열처리시 결합재의 종류에 따라 기공률이 흑연>핏치>수지>열분해 탄소의 순으로 열분해 탄소에 의해 증착된 복합재가 기공률이 가장 적은 것으로 보고된 바 있다. 흑연은 예상된 결과와 마찬가지로 17.8%의 가장 큰 기공률을 나타내었다. 그러나 본 실험에서 개기공을 형성하는 결합재인 열분해 탄소에 의하여 제조된 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재의 경우, Ford의 결과와 다르게 기공률이 크게 나타났는데 이는 복합재의 밀도차가 다르고, 열분해 탄소에 의한 개기공을 형성하기 때문인 것으로 보여진다. 핏치계와 CVI-핏치계 탄소/탄소 복합재의 경우 고밀도화가 이루어짐에 따라 4.6-4.9%로 낮은 기공률을 보였다.

각 복합재의 기공크기에 따른 기공의 분포도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig.2(a)는 수지계 4D 탄소/탄소 복합재의 기공분포도로서 0.1μm 이하의 미세한 기공이 적은 범위로

Table 1. Density and Porosity of 4D Carbon/Carbon Composites

Material Type	Characteristics	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)
4C		1.60	13.9
4R		1.62	0.9
Graphite		1.78	17.8
4CP		1.80	4.6
4P		1.80	4.9

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

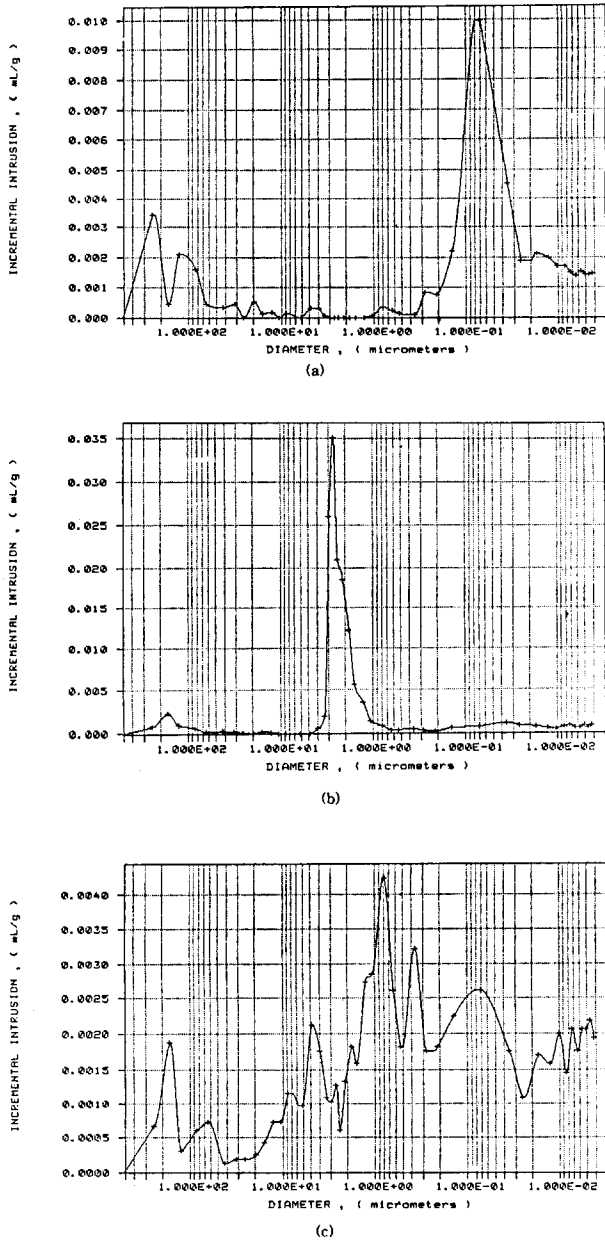


Fig. 2. Pore diameter vs. Incremental Pore volume of 4D carbon /carbon composites  
(a) Resin based C/C, (b) Graphite, (c) CVI- Pitch based C/C.

다량(약 70%) 분포되어 있었다. 흑연의 경우 Fig. 2(b)와 같이 비교적 작은 약 1-2 $\mu$ m 크기의 기공이 단분산 형태로 균일하게 다량 분포하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 2(c)의 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재는 전반적으로 크고 작은 기공들이 고르게 분포하고 있으며, 그중 1 $\mu$ m 이하의 미세한 기공들이 약 61%를 차지하였다.

2. 삭마량 측정

2-1. 아크플라즈마 토치시험

실험실적 삭마시험인 아크플라즈마 토치시험은 가혹한 온도조건 즉, 3000 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 실시하여 단위 시간 당 무게 손실된 양으로 관찰하였다.

Fig. 3은 아크플라즈마 토치시험시 각 복합재의 밀도에 따른 삭마율을 나타낸 것으로서 밀도가 낮은 CVI계 및 수

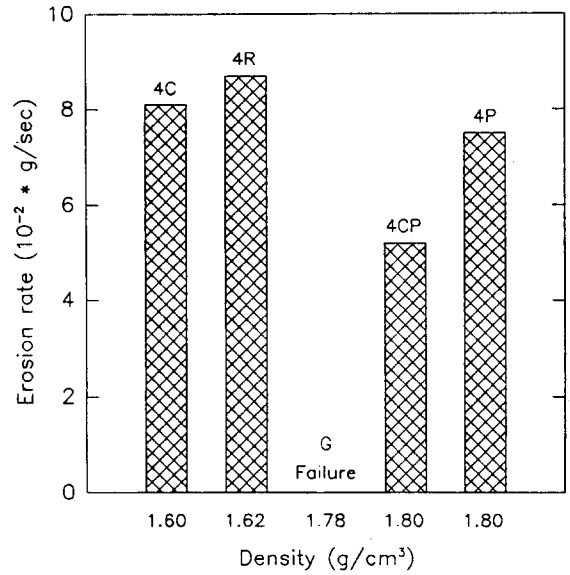


Fig. 3. Erosion rate vs. density of 4D carbon/carbon composites after arc plasma torch test.

지계 복합재가 가장 높은 삭마율을 나타내었으며, CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 삭마율이 0.052g/sec로 가장 적은 값을 나타내었다. 이같은 결과로 볼 때 탄소/탄소 복합재의 밀도가 삭마저항성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 또한 핏치계 복합재가 CVI-핏치계 복합재 보다 삭마율이 높게 나타났는데, 이는 기공내에 증착된 열분해 탄소입자가 미세한 반면에, 핏치 코우크스 입자는 큰 결정형태로 이루고 있으므로 삭마에 의하여 핏치 결합재의 이탈이 크게 이루어지기 때문에 나타난 결과로 보여진다. 여기에서 특히, 아크플라즈마 토치 시험시에 흑연은 파괴로 인하여 삭마율을 측정할 수 없었는데 이것은 흑연의 열충격 저항성이 낮기 때문에 일어나는 현상으로 고온의 갑작스런 접촉 가열로 심한 열팽창을 일으키기 때문으로 보여진다. 이러한 결과는 열팽창율이 탄소/탄소 복합재보다 흑연이 월등히 높으며, 열충격 저항성에 있어서도 탄소/탄소 복합재가 흑연 보다 높게 나타난 문헌 결과로도 알 수 있다<sup>12)</sup>.

2-2. 지상연소시험

탄소/탄소 복합재의 삭마성능을 보다 실질적으로 평가하기 위하여 지상연소 시험방법에 시편을 적용하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 지상연소 시험시 각 복합재의 밀도에 따른 삭마율이 전반적으로 아크플라즈마 토치시험에서 나타난 양상과 일치되고 있으며, 밀도가 큰 복합재일수록 삭마저항성이 우수함을 알 수 있었다.

즉, 밀도가 1.80 g/cm<sup>3</sup>인 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 삭마율이 0.034mm/sec로 가장 적은 값을 나타냈다. 이것은 복합재가 비교적 낮은 기공률(4.6%)을 가지고 있으며 기공크기가 작은 것이 다량 분포되어 있기 때문에 열분산 효과가 나타나 낮은 삭마율을 보인 것으로 생각된다. 이에 반하여 수지계 4D 탄소/탄소 복합재의 경우는 밀도가 1.62 g/cm<sup>3</sup>로 비교적 낮으므로 삭마율이 0.291mm/sec인 값을 나타내었으며, 가장 낮은 삭마율을 나타낸 복

Table 2. Ablation Results of 4D Carbon/Carbon Composites after Ground Static Test

Characteristics Material type	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)	Pressure (psi)	Burning Time (sec)	Roundness (mm)	Coefficient of Erosion (10 <sup>-3</sup> mm <sup>1/2</sup> / sec · psia <sup>0.4</sup> )	Erosion Rate (mm/sec)
4C	1.60	13.9	1540	2.06	0.32	1.563	0.277
4R	1.62	0.9	1655	1.96	0.29	1.673	0.291
Graphite	1.78	17.8	1627	2.02	0.16	0.347	0.059
4CP	1.80	4.6	1586	2.04	0.37	0.206	0.034
4P	1.80	4.9	1678	1.96	0.32	0.813	0.115

합재와 비교해 약 9배 정도 높은 삭마율을 보였다. 이러한 이유는 수지계 4D 탄소/탄소 복합재가 낮은 기공률을 보였지만(0.9%) 결합재 수지로 인한 폐기공 부분 즉 고밀도화 되지 않은 부분에서 응력이 집중되므로써 대규모적으로 파괴되어 삭마율이 큰 값을 보였다고 판단된다. 또한 수지계의 경우, 흑연구조의 미 발달로 인해 결합재가 glassy carbon을 형성하므로써 결정화도가 낮고 열안정성이 떨어지기 때문에 흑연결정구조가 잘 발달된 핏치계나 CVI계보다 삭마율이 증가한 것으로 판단되었다.

각 복합재의 기공률에 따른 삭마율을 보면 기공률과 삭마율의 관계가 일정한 경향이 없이 나타났다. 따라서 각 복합재의 밀도 및 기공크기 분포차가 기공률 보다 삭마율에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 특히, 흑연의 경우에 있어서 가장 높은 기공률(17.8%)을 보인데 반해 삭마율이 비교적 낮은 값을 보인 것은 흑연의 높은 밀도와 기공크기 분포에 있어서 1-2 $\mu$ m 크기의 비교적 작은 기공들이 균일하게 다량 분포되어 있기 때문으로 판단된다.

진원도(roundness) 차이를 살펴보면 탄소/탄소 복합재가 흑연보다 불균일한 삭마가 일어남을 알 수 있는데 이는 탄소/탄소 복합재내에 보강된 rod가 화염을 통하여 불규칙적으로 떨어져 나가기 때문이다. 한편, 측정된 삭마계수의 결과에 있어서는 각 재료에 따라 압력에 있어서 큰 차이가 없는 결과로 인하여 삭마율과 동일한 양상을 보였다.

이상의 결과로부터 4방향성 탄소/탄소 복합재의 삭마율은 복합재의 밀도와 결합재의 종류에 따라 영향을 받을 수 있었다.

### 3. 미세구조 관찰

일반적으로 로켓 추진 기관에서 고체 추진체가 연소될 때 100기압 이상의 압력 및 3000 $^{\circ}$ C 이상의 극한 가열조건 하에서 생성된 열을 흡수하는 방법은 복합재 표면의 일부분이 녹거나 증발되도록 하는 것인데 이 현상을 삭마라 하며, 가열된 복합재 내에서 화학반응이 일어나면서 복합재가 높은 압력과 높은 전단력 또는 고속입자의 충격을 받을 때 표면에서 삭마가 일어나게 된다. 이렇게 삭마가 일어남으로써 전체 재료가 모두 높은 온도로 상승하지 않게 되며 단지 얇은 표면층만이 매우 높은 온도로 상승하게 된다.

또한 삭마과정에 영향을 주는 외부 인자로는 열적, 기계

적, 화학적 인자등이 있는데, 열적 인자로는 온도, 가스엔탈피, 열전달, 공급 총열량, 가열형태, 최대 가열율, 가열시간 등을 들 수 있고, 기계적 인자로는 압력, 전단, 진동, 감속, 가속 등이 있으며 또한 화학적 인자로는 반응성, 산화, 환원 등을 들 수 있다<sup>13)</sup>. 그러므로 이러한 외부인자의 영향들이 삭마재료와 복합적으로 반응하여 삭마현상이 일어나는 것을 알 수 있다.

Fig. 4 (a)는 수지계 4D 탄소/탄소 복합재를 지상연소 시험 후에 관찰한 것으로 함침재로 사용한 결합재가 탄소섬유보다도 열안정성이 떨어진 관계로 인하여 우선적으로 결합재의 삭마가 일어난 다음 인발성형 rod가 연소가스에 노출되므로써 대규모적으로 삭마가 일어난 것을 볼 수 있었다.

CVI계 4D 탄소/탄소 복합재에서는 Fig. 4 (b)에서 볼 수 있듯이 CVI로 증착된 열분해 탄소층이 많이 깎여나간 것을 볼 수 있으며, 화염 방향에 수직한 방향으로 놓인 인발성형 rod내의 탄소섬유 다발(bundle)들이 길게 침식되어 나간 것을 볼 수 있었다. 이와같이 낮은 밀도를 갖는 시편에서의 대규모적인 파괴현상을 볼 때, 복합재내에 섬유를 지탱해 줄 수 있는 결합재의 양이 적고 폐기공을 포함한 기공도가 크기 때문에 삭마에 매우 취약함을 알 수 있었다. Fig. 4 (c)는 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 연소시험 후의 삭마 부위를 나타낸 것이다. Fig. 4 (b)와는 달리 심하게 침식되지 않은 것을 볼 수 있으며 특히, 탄소섬유 rod내의 탄소섬유 다발들이 균일하게 삭마가 된 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 밀도가 CVI계 4D 탄소/탄소 복합재에 비해 밀도가 훨씬 크며 기공률이 적기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4 (d)는 핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 삭마 부위를 나타낸 것으로서 결합재가 많이 손실되었으며, 삭마부위의 기공 주위에 심한 열응력에 의한 미세균열이 발생하였다.

Fig. 4 (e)는 흑연의 삭마부위를 나타낸 것으로 다소 안정된 삭마표면과 균일한 크기로 형성된 기공을 볼 수 있었다. 그러나 보다 열악한 조건하에서는 보강재가 존재하지 않은 관계로 인하여 기공에서의 열응력이 집중되어 아크플라즈마 시험 결과에서 나타났듯이 갑작스런 파괴가 일어날

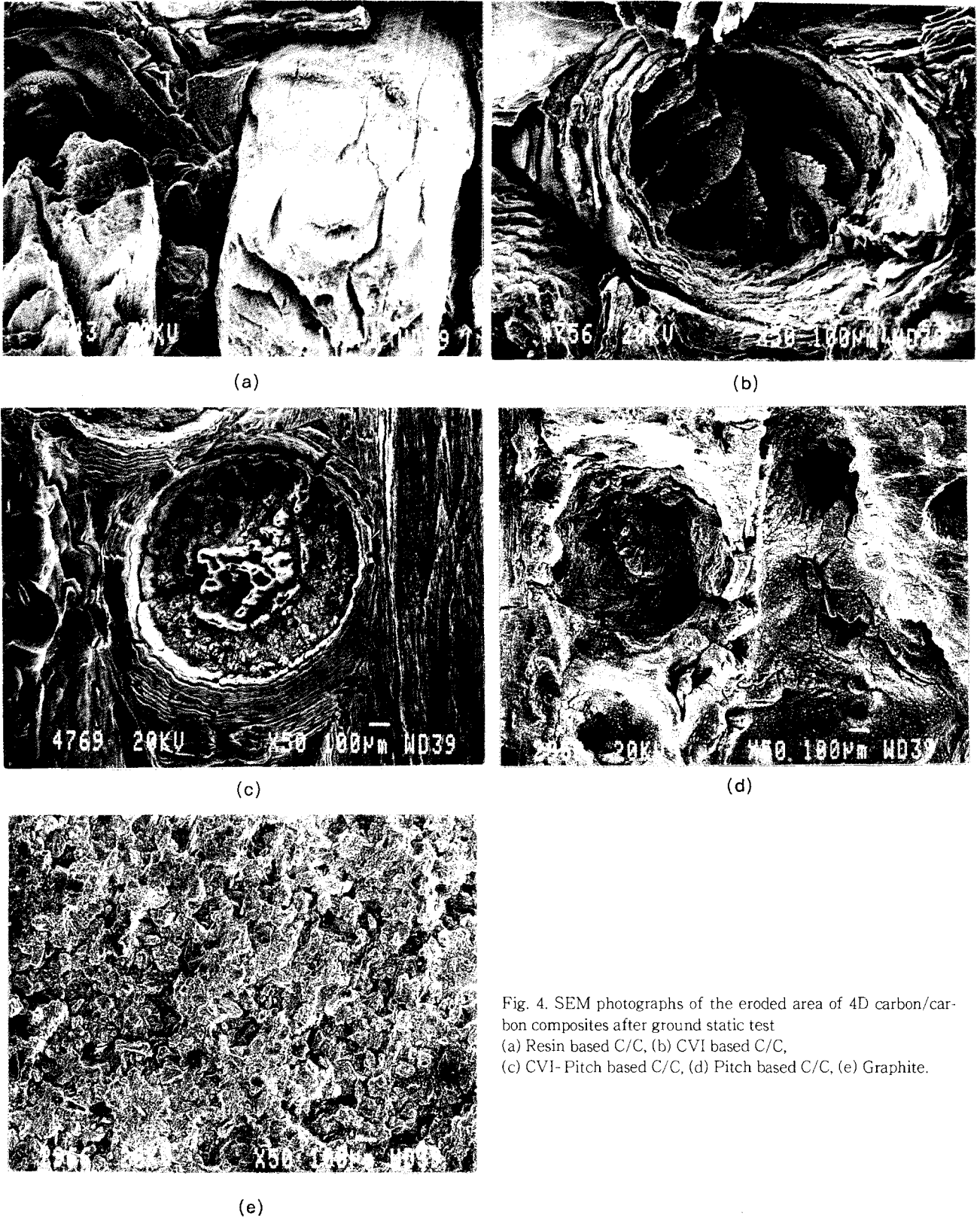


Fig. 4. SEM photographs of the eroded area of 4D carbon/carbon composites after ground static test

(a) Resin based C/C, (b) CVI based C/C, (c) CVI-Pitch based C/C, (d) Pitch based C/C, (e) Graphite.

수 있을 것으로 예상된다.

이상의 관찰한 결과로 삭마현상을 예측해 보면, 고온, 고속 및 고압의 연소가스에 의해 복합재 표면의 온도가 상승함으로 복합재 표면의 급속한 화학반응이 진행되어 복합재의 파손과 동시에 보강섬유가 취약해지는 기계적인 침식으

로 표면이 깎여나가는 것으로 판단되었다. 그리고 보강재로 사용된 탄소섬유보다는 결합재가 삭마저항성이 낮으며, 기공도가 낮고 밀도가 높은 것이 삭마저항성이 우수한 것을 볼 때, 결합재의 선택과 고밀도화가 삭마저항성에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

내삭마성 재료로서 적용이 가능한 4D 탄소/탄소 복합재의 결합재 종류에 따른 삭마특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

밀도가 낮은 CVI계 및 수지계 4D 탄소/탄소 복합재가 가장 높은 삭마율을 보였으며, 기공률이 낮고 미세기공들이 다량 분포된 고밀도의 CVI-핏치계 4D 탄소/탄소 복합재의 삭마저항성이 가장 우수하게 나타난 것으로 보아, 재료의 밀도와 기공률 및 기공분포도가 삭마저항성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

4D 탄소/탄소 복합재의 삭마현상은 고온, 고속 및 고압의 연소가스에 의해 복합재 표면의 온도가 상승함으로 복합재 표면의 급속한 화학반응이 진행되어 결합재의 파손과 동시에 보강섬유가 취약해지는 기계적인 침식으로 표면이 깎여나가는 것으로 판단되었다. 또한 보강재로 사용된 탄소섬유 보다는 결합재에서의 삭마가 우선적으로 일어남으로 결합재가 삭마저항성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Fitzer, "Carbon fibers and their composites(A Review)", High temp. High press., 16, (1984) 363-392.
2. J. Delmonte, "Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites", Van Nostrand Reinhold Company, N.Y., (1981).
3. L. Clease, E. Fitzer, W. Huttner, and L. Kinzl, Carbon, 18 (1980) 383-387.
4. E. R. Stover, P. W. Juneau, Jr. and J. P. Brazel, "Ablative materials", Encyclopedia of composite materials an components, M. Grayson, ed., Encyclopedia reprint series, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
5. W. B. Hall, "Standardization of the Carbon-Phenolic Materials and Process", Vol. 1, Test method and specification, NASA, Grant # NAG8-545 (1988).
6. M. Berdoyes., "SRM nozzle design breakthroughs with advanced composite materials", AIAA 29th conference (1993) 1-10.
7. D. L. Schmidt, in "Ablative Plastics", (Eds. D'alelio, G.F. : Parker, J.A.), Marcel Dekker Inc., N. Y. (1971) 1.
8. 임연수, 김동규, 박인서, 윤병일, "PAN계 탄소섬유를 이용한 Carbon/Phenolic 복합재의 삭마구조 특성연구", 한국재료학회지, 4권 3호 (1994) 339-348.
9. D.R. Bartz, Jet Propulsion, 27, 49 (1957).
10. ASTM C373-88.
11. A. R. Ford, Engineer, 224, (1967) 444.
12. S. Sato, A. Kurumada, K. Kawamata and R. Ishida, "Evaluation of Thermal Shock Resistance and Fracture Toughness of Graphite and C/C-Composites as First Wall Components for Fusion Reactor Devices", International Symposium on Carbon, Tsukuba, (1990) 214-217.
13. G. F. D'alelio, "Structural Design and Thermal Properties of Polymers", In Ablative Plastics Edited by G. F. D'alelio and J. A. Parker, 26. (1971) 115.