

탄소섬유강화 유리복합재료의 제조 및 특성분석

조해석 · 김상덕 · 조호진 · 공선식 · 최원봉* · 백용기* · 김형준 · 김 환

서울대학교 무기재료공학과

*국방과학연구소

(1992년 6월 25일 접수)

Fabrication and Characterization of Carbon Fiber Reinforced Glass Composites

H.S. Cho, S.D. Kim, H.J. Cho, S.S. Kong, W.B. Choi*, Y.K. Baek*, H.J. Kim and H. Kim

Dept. of Inorg. Mat. Eng, Seoul National University, Seoul 151-742

*Agency for Defence and Development

(Received June 25, 1992)

요 약

우수한 물성을 가지는 탄소섬유강화 유리복합재료 제조를 위해서 slurry 제조, preform 형성, 그리고 열처리 등의 공정이 물성에 미치는 영향을 고찰해 보았다. 탄소섬유강화 유리복합재료 제조에 있어서 결합제로 사용한 Cerander는 Rhoplex나 Elvacite 2045에 비하여 우수하였으며, 400°C에서 10⁻⁶ Torr 이하의 진공도를 유지하면서 1시간 이상 열처리를 해야만 preform 내부의 이들 결합제를 완전히 제거할 수 있었다. 탄소섬유의 균일성은 복합재료의 파괴거동에 커다란 영향을 끼쳤으며, 결합제의 양이 많아질수록 유리의 함량은 증가했으나 균일한 탄소섬유분포를 가지는 복합재료를 제조하기는 어려웠다. 가압소결온도가 증가함에 따라 복합체의 치밀화와 탄소섬유의 산화반응에 의한 기공 형성이 경쟁적으로 일어났으며, 1000°C 이상의 온도영역에서는 탄소섬유의 산화반응이 지배적이었다. 탄소섬유 함량이 15 vol.%인 복합체의 경우에 15 MPa, 900°C에서 30분간 가압소결했을 때 소결밀도가 가장 높고 250 MPa의 최대파괴강도를 가지며 Toughness가 가장 큰 복합체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

We investigated the influence of several processes, including the preparation of slurry and preform and the heat-treatment of the preform, on the properties of composites to fabricate the carbon-fiber reinforced glass composites having good mechanical properties. Cerander was determined to be the best binder among Cerander, Rhoplex and Elvacite 2045 by the dipping test and the binder within a preform could be completely eliminated by burning out the specimen under 10⁻⁶ Torr at 400°C for more than 1h. The fracture behavior of a composite was largely dependent on the uniformity of carbon-fiber distribution within the composite and the heat-treatment condition of the composite. The higher the glass content, the more difficult to obtain uniform distribution of carbon-fiber. As the hot-pressing temperature increased, the densification process of the composite and the formation of pore due to oxidation of carbon fiber occurred competitively. But, above 1000°C the latter played a predominant role. We could fabricate the densest 15 vol.% carbon-fiber-content glass composite having the highest toughness and flexural strength of 250 MPa by hot-pressing under 15 MPa at 900°C for 30 min.

1. 서 론

유리를 matrix로 이용한 복합재료는 R.A. Sambell¹⁾, D.C. Phillips^{2,3)}, S.R. Levitt⁴⁾에 의해 성공적으로 만들

어졌으며 특히 S.R. Levitt⁴⁾는 폭강도 700 MPa의 유리 복합체의 제조를 보고하였다. 그러나 당시 실용성이 검토되고 있던 유리복합재료가 구조재료로서의 신뢰성이 확인되지 못하였고, 섬유로 사용되고 있던 탄소섬유의

고온 산화 문제가 제기되면서 초기의 유리복합재료에 대한 연구는 더 이상 진척되지 못하였으나 최근에 이르러 유리복합재료가 여러 분야에 응용되면서 신뢰성이 입증되고, 탄소섬유 이외에 SiC나 Al₂O₃와 같이 내산화성이 높은 섬유가 도입됨에 따라 다시 연구가 진행되기 시작하였는데 이는 유리복합재료가 고분자복합재료에 비하여 상온 폭강도 면에서는 다소 떨어지나 200°C 이상의 고온에서 썩임강도가 월등히 뛰어나기 때문이다⁵⁾.

본 연구는 이러한 복합재료들 중에서 비교적 우수한 물성을 가지는 SiC 섬유강화 유리복합재료 제조를 위한 예비연구로서 값이 저렴한 탄소섬유를 사용하여 slurry 제조, preform 형성, 그리고 열처리 등의 여러가지 복합재료 제조과정을 고찰함으로써 최적 공정조건을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

Slurry 제조에 적합한 pyrex 유리분말을 얻기 위하여 원료 pyrex 유리분말 100g과 에탄올 100 ml를 혼합하여 1시간 동안 attritor로 분쇄하였다. 분쇄된 유리분말을 sieve로 여과하여 평균입자크기가 약 3 μm가 되도록 조절한 후 150°C에서 24시간 건조하고 다시 분쇄하여 응집을 제거하였다.

Slurry는 증류수 100 ml에 결합제의 양과 유리분말의 양을 여러가지 비율로 섞어서 제조하였다. 사용된 결합제는 Cerander, Rhoplex(고형분 45 wt%, Resin 함량 70~80%(고형분중), phenol 수지), Elvacite 2045(Isomethylacrylate : C₈H₁₄O₂, Kodak사) 등이었으며 각 결합제의 결합특성을 침적실험을 통하여 비교 분석하였다. 실험에 사용된 탄소섬유는 Celion사 G30-500 type이었으며, Elvacite 2045는 Hexanol에, Cerander는 증류수에 각각 녹였고 Rhoplex는 증류수에 섞어서 사용하였다. Table 1은 4 cm로 펼쳐진 탄소섬유의 단위질량에 묻어나는 건조된 유리분말량의 최대값을 결합제별로 표시한 것으로 Cerander의 결합특성이 가장 우수함을 보인다. 따라서 본 연구에서는 Cerander를 결합제로 사용하였다.

본 연구에서는 unitape법으로 preform을 제조하였다. Fiber spool로부터 풀러나온 탄소섬유의 표면에 coating된 수지는 610°C에서 제거하였으며, 압축공기로 탄소섬유 다발을 약 10 cm로 펼친 상태로 slurry 통을 지나게 한 후 drum에 감았다. 유리입자가 함침된 탄소섬유를 다 감은 후에 계속해서 drum을 회전시키면서 24시간 건조시킨 후, 10×10 cm 크기의 preform으로 절단하여 100°C에서 10시간 동안 다시 건조하였다.

Table 1. Variation of weight ratio of infiltrated glass to raw fiber with different binder species.

Binder	W _{glass} /W _{fiber}
Cerander	15.3
Rhoplex	6.2
Elvacite 2045	11.1

건조된 10×10 cm 크기의 preform sheet를 섬유가 한 방향으로 놓이게 각각 적층한 다음 직경 20, 40 mm 크기의 디스크 형태로 각각 성형하였다. 성형된 시편은 hot-press내에서 burning-out과 hot-pressing이 연속적으로 이루어졌다. 선행된 결합제의 TG 분석 결과 400°C에서 결합제가 제거됨을 확인하였으므로 진공도(10⁻², 10⁻⁶ Torr)만을 변수로 하여 1시간 동안 burn-out 하였다. 그리고 Ar 분위기에서 연속적으로 이루어진 hot pressing은 온도(900, 1000, 1100°C), 압력(10, 15, 20 MPa), 시간을 변수로 하여 행해졌다.

이와 같이 열처리된 복합체는 XRD(RIGAKU)를 이용하여 결정구조를 분석하였고, SEM(JEOL JSM-T200)을 이용하여 표면 및 파단면을 관찰하였다. 그리고 13×2.2×1.6 mm 크기의 시편을 제작하여 3점 썩임강도 측정을 행함으로써 복합체의 기계적 성질을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 결합제는 상품명 Cerander로서 Table 1에 나타나는 바와 같이 Rhoplex나 Elvacite 2045에 비하여 우수한 결합특성을 보이므로 탄소섬유강화 유리복합재료 제조에 있어서는 적합한 결합제로 생각된다. 증류수 100g에 유리분말의 양을 각각 50, 60, 70g씩 일정하게 유지하고 결합제의 양을 증가시키면서 slurry를 제조한 후 침적실험을 통하여 탄소섬유에 묻어나오는 slurry의 양을 측정했을 때 Fig. 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 결합제의 양이 적을 때는 결합제의 양이 증가함에 따라 탄소섬유에 묻어나오는 slurry의 양은 오히려 약간 감소하는 경향을 보이며, 이러한 경향은 유리분말의 양에 관계없이 나타난다.

Preform 제조시에 결합제의 역할은 탄소섬유와 유리분말 사이의 결합력을 부여하는 것이므로 결합제의 양이 증가할수록 탄소섬유에 묻어나는 유리분말의 양은 증가하게 된다. 그러나 결합제 양의 증가는 다른 한편으로는 slurry의 점도를 증가시켜 유리분말의 분산을 힘들게 할 뿐만 아니라 slurry가 탄소섬유 사이로 침투하는 것을

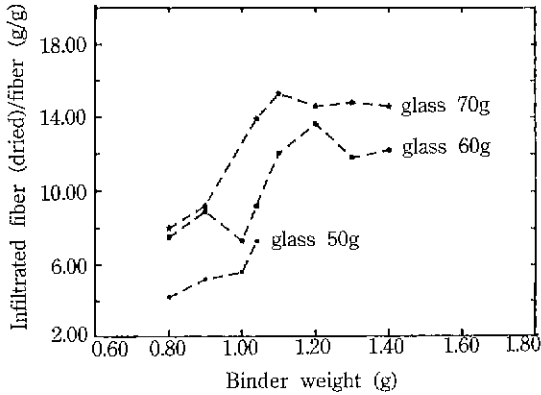


Fig. 1. Variation of the weight ratio of a carbon fiber about 5 μm in dia. to dried-infiltrated carbon fiber as a function of binder weight.

어렵게 만들기 때문에 결합체의 양이 많은 영역에서는 탄소섬유에 묻어나오는 유리분말의 양이 오히려 약간 감소하게 되는 것으로 생각된다.

Preform을 제조할 경우에는 침적실험에서 탄소섬유를 약 4 cm로 펼친 것과는 달리 탄소섬유를 약 10 cm로 최대한 펼친 상태에서 slurry를 묻혔으므로 Fig. 1에 보이는 최대점보다는 결합체의 양이 많은 영역에서 탄소섬유에 묻어나오는 유리분말량의 최대값이 나타날 것으로 생각된다. 실제로 물 100g에 70g의 유리분말을 분산시켰을 경우 결합체 양을 1.3g까지 증가시키더라도 탄소섬유에 묻어나오는 유리분말의 양은 계속 증가했다. 그러나 탄소섬유에 묻어나오는 유리분말의 양이 많아질수록 탄소섬유분포의 조절이 힘들었으므로 균일한 탄소섬유분포를 가지는 복합체를 제조하기 어려웠다.

물과 결합체 그리고 유리분말의 질량비가 100/0.9/70, 100/1.3/70인 조성을 가지는 slurry를 사용하여 각각 제조한 preform을 400°C, 10^{-6} Torr 진공에서 1시간 burn-out시킨 다음 900°C에서 15 MPa 압력으로 10분간 hot-press하였을 때 얻은 복합체의 단면사진을 Fig. 2에 나타내었다. 결합체의 양이 적을 경우에는 탄소섬유에 묻어나는 유리분말의 양이 적으므로 비교적 균일한 탄소섬유분포를 보이지만(Fig. 2(a)) 결합체의 양이 많을 경우는 탄소섬유가 없는 영역이 복합체 내부에서 층으로 형성되는 불균일한 탄소섬유분포를 보인다(Fig. 2(b)).

이와 같이 다른 탄소섬유분포를 가지는 두 복합체는 파괴거동에 있어서도 큰 차이를 보인다. Fig. 3은 이들의 3점 썪임강도 측정에 의한 파괴거동을 나타내는 그림으로 불균일한 탄소섬유분포를 가지는 복합체는 먼저 glass

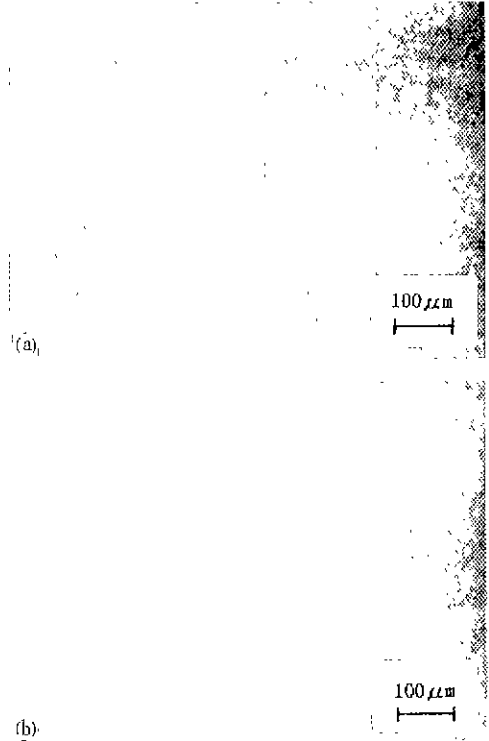


Fig. 2. Microstructures of cross-sectional view, vertical to fiber orientation, of a glass-matrix composite preformed from a slurry with the weight ratio of water/binder/glass=(a) 100/0.9/70, and (b) 100/1.3/70, burned-out in vacuum (10^{-6} Torr) at 400°C for 1h and hot-pressed under 15 MPa at 900°C for 10 min in Ar.

matrix에서 급격한 파괴가 일어난 후 탄소섬유의 debonding과 pulling-out에 의해서 파괴인성이 증가하는 양상을 보이는 반면에, 균일한 탄소섬유분포를 가지는 복합체는 matrix와 탄소섬유가 외부로부터 주어지는 힘을 비교적 균등하게 받기 때문에 matrix의 급격한 파괴가 먼저 일어나지 않고 완만한 파괴거동을 보인다. 그리고 복합체 내부에 탄소섬유가 없는 영역이 층으로 형성될 경우는 bending test시에 층간 파괴현상이 관찰되었다. 이러한 사실들은 복합체에서 탄소섬유분포의 균일성이 복합체의 파괴거동에 큰 영향을 미침을 말해준다. 따라서 본 연구에서는 가능한 한 균일한 탄소섬유분포를 가지는 조건에서 preform을 제조하였으며, 각 실험변수들이 복합체의 물성에 끼치는 효과에 대해서 연구할 때는 각각 동일한 preform을 사용함으로써 탄소섬유분포의 불균일성에 의한 효과를 최소화하고자 하였다.

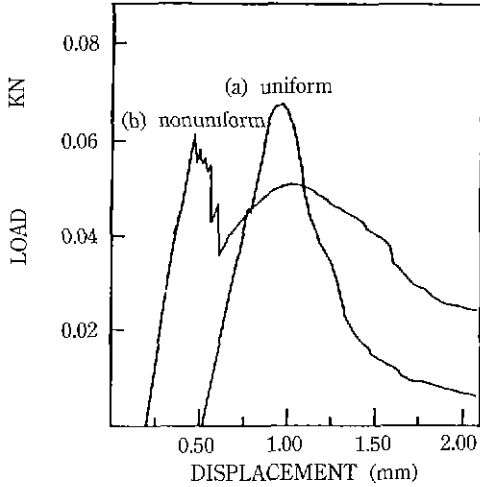


Fig. 3. Load vs. displacement curves for the same composites of Fig. 4 respectively. The curve (a) shows the typical laminar fracture behavior of the fiber-nonuniformly distributed composite, the crack of which initiated from the fiber-free glass matrix region.

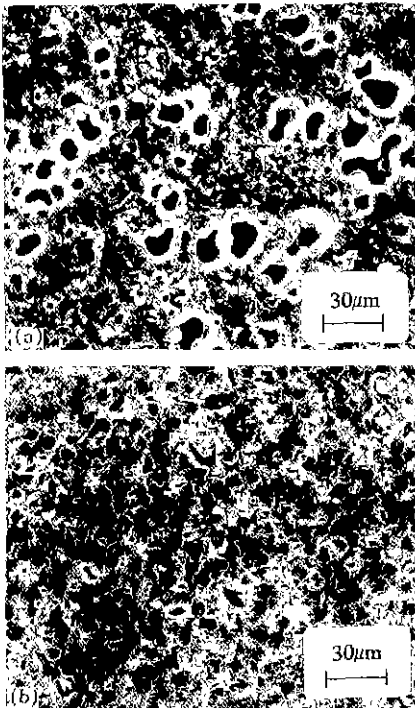


Fig. 4. Microstructures of cross-sectional view, vertical to fiber orientation, of composite materials burned-out under (a) 10^{-2} Torr and (b) 10^{-6} Torr at 400°C for 1h and then hot-pressed under 15 MPa at 1000°C for 10 min in Ar.

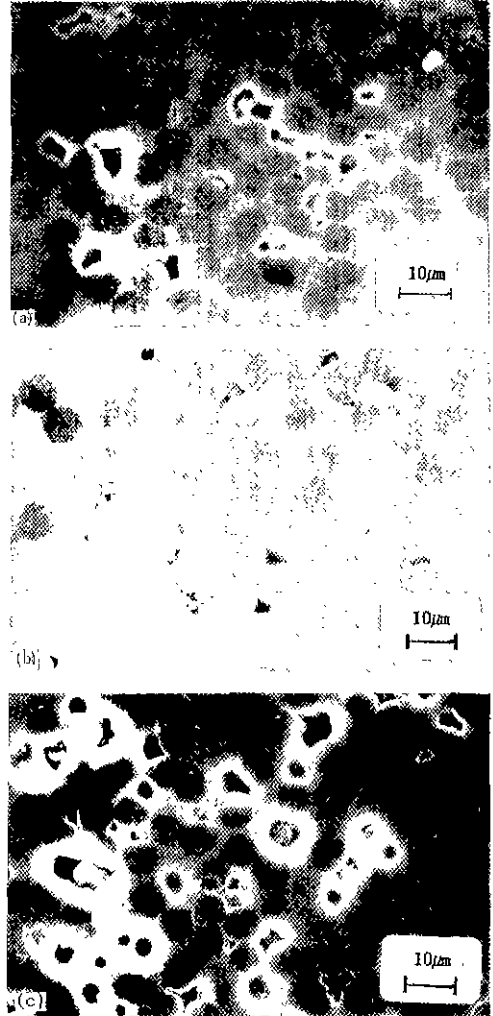


Fig. 5. Microstructures of cross-sectional view, vertical to fiber orientation, of composite burned-out in vacuum (10^{-9} Torr) at 400°C for 1h and hot-pressed under 15 MPa at (a) 900°C , (b) 1000°C , and (c) 1100°C for 10 min in Ar.

Fig. 4는 preform을 400°C 에서 1시간 동안 burn-out 시킬 때 진공도가 10^{-2} Torr에서 10^{-6} Torr로 변화함에 따라 같은 조건에서 hot-press된 복합체의 미세구조가 변화하는 양상을 보인다. 복합체 (a)는 10^{-2} Torr에서 burn-out된 것으로 hot-press하기 전에 결합체가 완전히 제거되지 못했기 때문에 hot-press할 때 큰 기공을 많이 형성하지만 복합체 (b)는 10^{-6} Torr에서 burn-out되어 결합체가 더욱 잘 제거되었으므로 복합체 (a)보다 기공률이 훨씬 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 사실은 밀도가 높은 복합체를 제조하기 위해서는 hot-press 하기

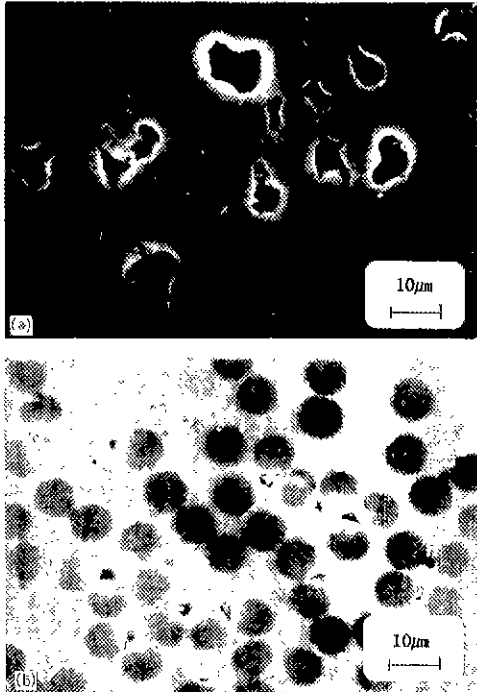


Fig. 6. Microstructures of cross-sectional view, vertical to fiber orientation, of composite burned-out in vacuum (10^{-6} Torr) at 400°C for 1h and hot-pressed under (a) 10 MPa and (b) 20 MPa, at 1000°C for 10 min in Ar.

전에 결합제를 완전히 제거해야 하며, 특히 Cerander를 결합제로 사용하여 복합체를 제조할 때는 400°C , 10^{-6} Torr 이하의 진공에서 1시간 이상 burn-out 시켜야 함을 말해준다. 따라서 이러한 조건에서 결합제를 완전히 burn-out 시킴으로써, 제거되지 못한 결합제의 기공물에 대한 영향을 최소화하였다.

앞서 언급된 바와 같은 최적조건에서 burn-out된 pre-form을 15 MPa 압력을 가하면서 900, 1000, 1100°C 에서 각각 10분간씩 hot-press 하였을 때 복합체의 미세구조 변화를 Fig. 5에, 그리고 1000°C 에서 10, 15, 20 MPa 압력을 가하면서 각각 10분간씩 hot-press 하였을 때 복합체의 미세구조 변화를 Fig. 5(a)와 Fig. 6에 나타내었다. 15 MPa의 압력이 가해질 때 가압소결 온도가 900°C 에서 1000°C 로 증가함에 따라서는 소결이 촉진되어 기공율이 감소하는 경향을 보이지만 1100°C 에서는 오히려 기공율이 크게 증가하는 경향을 보인다. 그리고 1000°C 에서 가해지는 압력이 10 MPa에서 15 MPa로 증가함에 따라서는 소결이 촉진되어 기공율이 감소하는 경향을 보이



Fig. 7. Microstructures of cross-sectional view, parallel to fiber orientation, of composite burned-out in vacuum (10^{-6} Torr) at 400°C for 1h and hot-pressed under 15 MPa at 1100°C for 10 min in Ar. These show that pores are preferentially developed around carbon fiber.

지만 20 MPa일 때는 오히려 기공율이 약간 증가하는 경향을 보인다.

이와 같이 복합체의 기공율이 가압소결온도 및 압력에 대해서 최소값을 가지게 되는 원인으로는 다음 두 경우를 생각할 수 있다. 첫째는 탄소섬유가 산화될 때 발생하는 기체에 의해 기공이 형성되며 이러한 산화반응의 속도는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가한다는 것이며, 둘째는 1050°C , 1기압에서 pyrex 유리에 액상이 형성되어⁶⁾ pyrex 유리의 구성원소 중에서 Na_2O 나 B_2O_3 등 비교적 휘발성이 강한 성분이 쉽게 증발되어 기공을 형성시킬 수 있다는 것이다.

본 연구에서는 시편에 10 MPa 이상의 압력을 가하면서 소결했기 때문에 1050°C 보다 낮은 온도에서도 액상이 형성되었을 것으로 생각되며, 이러한 액상의 형성으로 인해 Na_2O 나 B_2O_3 등이 증발되어 기공을 형성할 뿐만 아니라 이들 원소들과 탄소섬유와의 산화반응도 촉진되어 기공형성이 더욱 용이해질 것으로 사료된다.

이러한 기공들을 자세히 관찰해보면 대부분 탄소섬유 가까이 위치하는 것을 볼 수 있는데 Fig. 7은 이러한 현상을 두드러지게 나타낸다. Fig. 7은 1100°C , 15 MPa 조건에서 가압소결한 복합체의 미세구조로서 기공들이 주로 탄소섬유 근처에 형성되어 있음을 보이며, 특히 시편을 연마할 때 떨어져 나간 탄소섬유 자리에 기공이 존재하는 현상은 이러한 기공의 형성이 주로 탄소섬유의 산화반응에 기인함을 암시한다. 탄소섬유의 산화반응에 참여하는 산소는 대부분 pyrex 유리를 구성하는 성분들로부터 주어질 것으로 생각되므로 이러한 반응을 정

Table 2. Calculated equilibrium vapor pressure of each gas from the reactions (1) to (6)

gas	temperature			
	900°C	1000°C	1100°C	
Na ₂ O	P _{CO} (atm)	1.459E-1	5.579E-1	1.649
	P _{CO₂} (atm)	1.097E-2	9.535E-2	5.677E-1
B ₂ O ₃	P _{CO} (atm)	1.074E-5	1.175E-4	8.988E-4
	P _{CO₂} (atm)	3.213E-12	9.924E-11	1.838E-9
CaO	P _{CO} (atm)	5.696E-14	4.033E-12	1.519E-10
	P _{CO₂} (atm)	9.165E-29	1.184E-25	2.855E-23

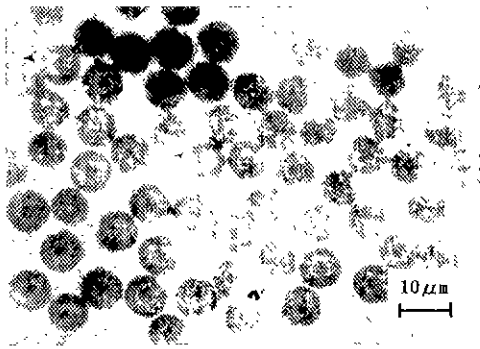
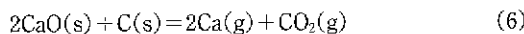
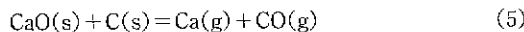
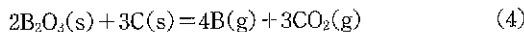
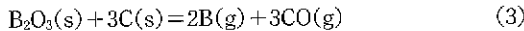
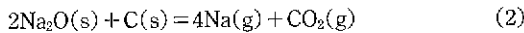
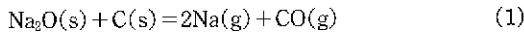


Fig. 8. Microstructures of cross-sectional view, vertical to fiber orientation, of composite burned-out in vacuum (10⁻⁶ Torr) at 400°C for 1h and hot-pressed under 15 MPa at 900°C for 30 min in Ar.

확하게 기술하기 위해서는 pyrex 유리를 구성하는 각 원소들의 활동도를 고려해야 하지만 자료를 얻기가 힘들므로 탄소섬유와 비교적 반응성이 좋은 원소들의 산화물에 대한 고상반응만을 고려하여 단순히 기술하면 다음과 같다.



상압에서 이들 반응식의 Gibbs free energy를 고려하여 계산된 각 기체들의 평형 증기압은 Table 2에 나

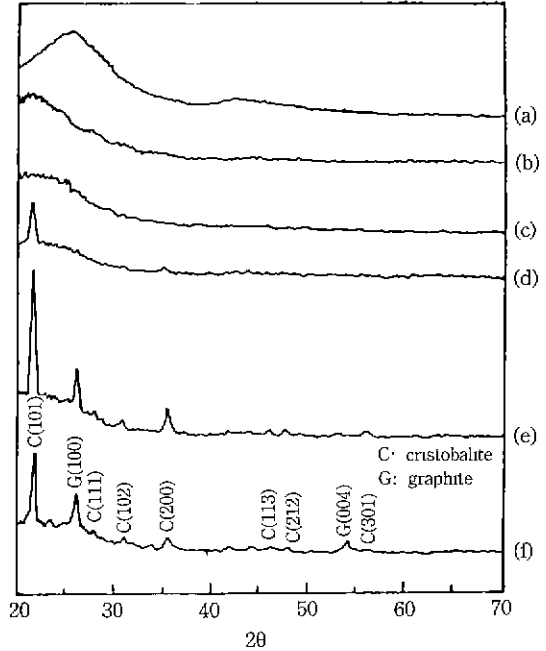


Fig. 9. XRD patterns for (a) carbon fibers, (b) pyrex powder, (c) preform (d), (e), (f) composites heat-treated at the same conditions of composites in Fig. 7(a), (b) (c), respectively.

타하는데 대부분의 기공은 Na₂O와 탄소섬유와의 반응에 의해 형성되는 CO 가스에 의해서 형성됨을 알 수 있다. 그리고 1100°C 에서 (1) 반응의 P_{CO}=1.649 atm임을 고려하면 본 연구에서와 같이 15 MPa 이상에서 가압소결을 하여 산화반응이 촉진될 경우에 탄소섬유 주위에서 높은 기공율을 가지는 현상을 잘 이해할 수 있다. 이러한 유리 matrix속의 금속산화물과 탄소섬유 사이의 반응에 관한 다른 연구에 의하면 B₂O₃는 탄소섬유의 산화를 방해하는 반면에⁷⁻⁹⁾ Na₂O 및 다른 금속산화물들은 산화를 촉진시키는 것으로¹⁰⁻¹⁴⁾ 보고되었다.

따라서 본 연구에서와 같이 탄소섬유를 이용하여 복합체를 제조할 경우는 15 MPa, 1000°C 이상의 열처리 조건에서 가압소결을 할 경우에는 Na₂O와 탄소섬유의 산화반응에 의해 소결온도가 높아질수록 기공율이 오히려 증가함을 알 수 있다. 그리고 1000°C, 15 MPa에서 20분간 가압소결 했을 때의 기공율이 10분간 가압소결 했을 때의 기공율보다 크다는 사실이 실험적으로 확인 되었으므로 1000°C, 15 MPa에서 10분간 가압소결 했을 때 형성된 기공은 불완전한 치밀화에 기인하는 것이 아니라 탄소섬유의 산화반응에 기인됨을 알 수 있다.

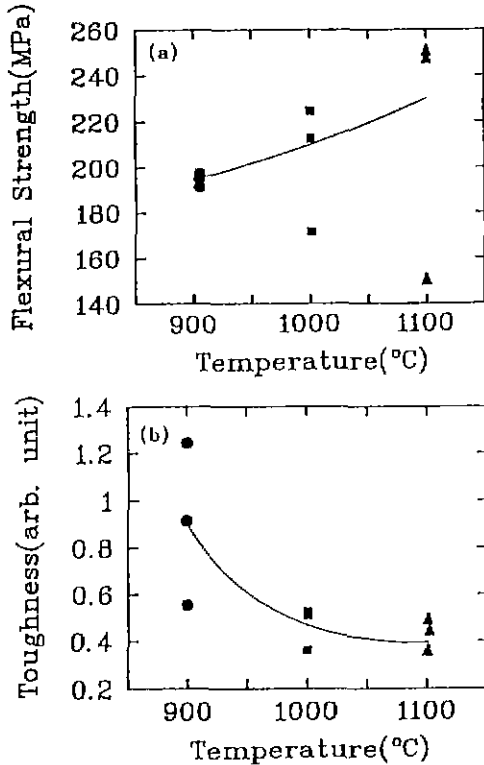


Fig. 10. Variation of (a) Flexural strength and (b) Toughness as a function of hot-pressing temperature.

이러한 사실들로 미루어 볼때 밀도가 높은 복합체를 얻기 위해서는 1000°C 보다 낮은 온도에서 가압소결해야 함을 알 수 있는데 본 연구에서는 900°C, 15 MPa 조건에서 30분간 가압소결 하였을 때 Fig. 8과 같이 밀도가 가장 높고 기계적 성질이 우수한 복합체를 얻을 수 있었다.

Fig. 9는 탄소섬유, pyrex 분말, preform 그리고 15 MPa 압력으로 900, 1000, 1100°C 에서 각각 10분씩 가압소결된 복합체의 XRD 분석결과이다. 탄소섬유는 microcrystalline 입자들로 이루어져 있으며, pyrex 유리는 amorphous 상태임을 알 수 있다. 그리고 열처리온도가 900°C 에서 1000°C 로 증가하면서 cristobalite 결정상의 peak 강도가 증가하다가 1100°C 에서는 다시 약간 감소하는 경향을 보이는데, 이와 같이 1100°C 에서 cristobalite 결정의 peak가 약화되는 현상은 1050°C 영역에서 pyrex 유리내부에 형성되는 액상 때문인 것으로 사료된다. Pyrex 내부에 액상이 형성되면 상분리에 의해 SiO₂가 많은 영역과 적은 영역으로 극부적으로 나뉘어지게 되므로 cristobalite 결정의 성장이 억제되는 것으로 보고되었다.¹⁵⁾

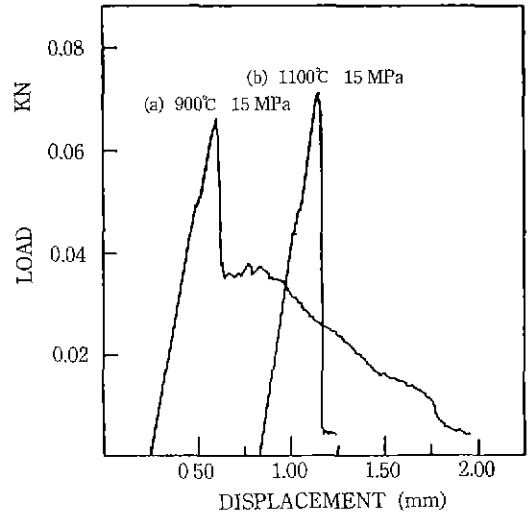


Fig. 11. Load vs. displacement curve for the composite materials burned-out under 10⁻⁶ Torr at 400°C for 1h and then hot-pressed under 15 MPa at (a) 900°C and (b) 1100°C for 10 min in Ar.

Fig. 10(a), (b)는 탄소섬유 부피분율이 15 vol.%인 복합체들의 3점 꺾임강도 측정결과로부터 구한 가압소결온도에 따른 Flexural strength와 Toughness의 변화를 각각 도시한 것이다. Fig. 10(b)에서는 꺾임강도 측정을 이용해서 얻은 load-displacement 곡선으로부터 정확한 값의 파괴에너지($W_f = 0.5\sigma\epsilon = 0.5E\epsilon^2$, W_f : Work of fracture, E : Young's Modulus, σ : stress, ϵ : strain)를 계산하기 어려웠으므로 이 곡선의 밑면적을 구하고 이를 환산하여 얻은 값을 Toughness로 정의하였기에 단위를 표시하지 않았다.

자료의 갯수가 적고 분산도가 크기는 하지만, 전체적으로 가압소결온도가 900°C 에서 1100°C 로 증가함에 따라 Flexural strength는 증가하는 양상을 보이는 반면에 Toughness는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 현상은 앞서도 언급한 바와 같이 소결온도가 높아질수록 소결이 촉진되어 치밀화가 잘 일어나고, 탄소섬유의 산화반응이 촉진되며, 탄소섬유와 pyrex 유리 사이에 화학결합을 이룰 가능성이 커진다는 사실로써 잘 이해된다. 즉 Flexural strength는 소결밀도가 높고 탄소섬유와 matrix간에 강한 결합이 이루어질수록 높은 값을 가지는 반면에, toughness는 탄소섬유와 matrix 사이에 강한 화학적 결합이 이루어질수록 fiber-matrix debonding, fiber pulling-out 등에 의한 Toughening 효과가 떨어지기 때문에 낮은 값을 가지게 된다는 것이다. 1100°C 에서 소결된 복합체가 더 낮은 온도에서 소결된 복합체들보다 높은 기공율을

가짐에도 불구하고 더 큰 Flexural Strength를 가지는 현상은 소결온도 증가에 따른 탄소섬유와 matrix 사이의 화학결합의 증가에 따른 강도증가 효과가 기공을 증가에 의한 강도 감소효과보다 탁월하기 때문인 것으로 생각된다. 이들 복합체들의 파괴거동을 관찰하면 이러한 현상은 더욱 잘 이해된다.

Fig. 11은 900°C 와 1100°C 에서 가압소결한 복합체의 파괴거동을 각각 나타내는 그림이다. 900°C 에서 소결된 복합체는 탄소섬유와 matrix 사이에 강한 결합을 이루지 못하므로 최대강도점에서 먼저 matrix의 파괴가 일어난 후 탄소섬유의 pull-out에 의해 Toughness가 증가하는 양상을 보이는 반면 1100°C 에서 소결된 복합체는 탄소섬유와 matrix 사이에 비교적 강한 결합을 이루므로 최대파괴강도는 증가하지만 탄소섬유의 pull-out에 의한 Toughness의 증가는 보이지 않는다. Bending test 후 복합체의 파단면을 관찰하면 900°C 에서 소결된 복합체의 경우는 pull-out된 탄소섬유들이 많이 관찰되지만 1000°C 에서 소결된 복합체의 경우는 주로 matrix와 탄소섬유가 함께 파괴되므로 pull-out된 탄소섬유는 적게 관찰된다.

이상의 결과들은 일반적인 세라믹스 재료의 단점인 낮은 파괴인성을 극복할 수 있는 탄소섬유강화 유리복합재료의 제조를 위해서는 toughening 효과가 비교적 잘 나타나는 900°C 에서 가압소결해야 함을 말해준다. 본 연구에서는 900°C 에서 15 MPa 압력을 가하면서 30분간 소결하였을 때 Fig. 8과 같이 소결밀도가 높은 복합체를 얻을 수 있었으며, 탄소섬유 함량이 15 vol.%인 경우 최대파괴강도가 250 MPa이고 Toughness가 가장 큰 복합체를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

탄소섬유강화 유리복합재료 제조에 있어서 결합체로서는 Cerander는 Rhoplex나 Elvacite 2045에 비하여 우수하였으며, 400°C 에서 10⁻⁶ Torr 이하의 진공도로 1 시간 이상 열처리를 해야만 preform 내부의 결합체를 완전히 제거할 수 있었다. 가압소결온도가 증가함에 따라 치밀화와 탄소섬유의 산화반응에 의한 기공의 형성은 경쟁적으로 일어났으며, 1000°C 이상의 온도영역에서는 탄소섬유의 산화반응이 지배적으로 일어났다.

탄소섬유 함량이 15 vol.%인 경우에 15 MPa, 900°C 에서 30분간 가압소결 했을 때 250 MPa의 최대파괴강도를 가지며 Toughness가 가장 큰 복합체를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 연구비 지원에 의해 이루어졌음을 감사드리고, 박막연구실의 김이환, 강석봉, 김민홍씨의 도움에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R.A. Sambell, D. Bowem, and C.D. Philips, "Carbon Fiber Composites with Ceramic and Glass Matrices," *J. Mat. Sci.*, **7**, 663-681 (1972).
2. D.C. Philips, R.H. Sambell, and P.H. Bowen, "Mechanical Properties of Carbon fiber Reinforced Pyrex," *Ibid.*, **7**, 1454-1464 (1972).
3. D.C. Philips, "Interfacial Bonding and Toughness of Carbon Fiber Reinforced Glass and Glass Ceramics," *Ibid.*, **9**, 1847-1954 (1974).
4. S.R. Levitt, "High Strength Graphite Fibre-PAs," *Ibid.*, **8**, 793-806 (1973).
5. K.M. Prewo, J.J. Brennon, G.K. Layden, "Fiber Reinforced Glasses and Glass-Ceramics for High Performance Application," *Ceramic Bulletin*, **65**(2), 305-322 (1986).
6. S.M. Cox and P.L. Kirby, *Nature* **159**, 162 (1947).
7. D.W. McKee, C.L. Spino and E.J. Lamby, "The Effect of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbons," *Carbon*, **22**(6), 507-511 (1984).
8. P. Ehrburger, P. Barame and J. Lahaye, "Inhibition of the Oxidation of Carbon-carbon Composite by Oxide," *Carbon*, **24**(4), 495-499 (1986).
9. D.W. McKee, "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/carbon Composites for Improved Oxidation Resistance," *Carbon*, **24**(6), 737-741 (1986).
10. P.L. Walker Jr, M. Shelf and R.A. Anderson, "Catalysis of Carbon Gasification," *Chem. Phys. Carbon*, **4**, 287-383 (1968).
11. D.W. McKee, "Metal Oxides as Catalysts for the Oxidation of Graphite," *Carbon*, **8**, 623-635 (1970).
12. D.W. McKee and D. Chaterji, "The Catalytic Behavior of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphite Oxidation Reactions," *Carbon*, **13**, 381-390 (1975).
13. B.P. Jalan and Y.K. Rao, "A Study of the Rates of Catalyzed Boudouard Reactions," *Carbon*, **16**, 175-184 (1978).
14. Y.K. Rao and A.A. Adjonolo, "Catalysis of Boudouard Reactions," *High Temp. Sci.*, **19**, 51-77 (1985).
15. P. Zdenek, "Crystallization of Borosilicate Glasses During Sintering," *Sklar Seram*(Czech.), **23**(6), 162-165 (1973).