

## 등온 저압화학기상침투법에 의한 탄소/탄소 복합재료의 치밀화에 대한 제조공정변수의 영향

박희동·안치원\*·조 건\*·윤병일\*\*·김광수\*\*\*

한국화학연구소

\*한국과학기술원

\*\*국방과학연구소

\*\*\*대우중공업 우주항공연구소

### Effect of Processing Parameters on the Densification of Carbon/Carbon Composite by Isothermal Low-Pressure Chemical Vapor Infiltration.

H.D. Park, C.W. Ahn\*, K. Cho\*, B.Y. Yoon\*\*, K.S. Kim\*\*\*

*Korea Research Institute of Chemical Technology*

*\*Korea Advanced Institute of Science and Technology*

*\*\*Agency for Defense Development*

*\*\*\*Daewoo Heavy Industries LTD., Product Div.*

**초 록** 프로판( $C_3H_8$ )을 반응가스로 사용하여 등온 저압화학기상침투법(low-pressure chemical vapor infiltration)으로 탄소/탄소 복합재료를 치밀화 할 때 반응온도, 반응가스농도, 가스유량, 반응압력 등의 제조공정변수들이 치밀화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험계획법(Robust design method)에 의한 실험을 행하였다. 1회의 등온 저압화학기상침투 실험으로 탄소/탄소 복합재료의 부피 밀도는 1-9% 증가되었고, 겉보기 기공율은 20-50% 감소되었다. 탄소/탄소 복합재료의 부피 밀도와 표면과 내부의 부피 밀도의 차이를 특성치(characteristic value)로 한 실험계획법의 분산분석(analysis of variance)에 의하면 반응온도, 반응가스농도, 가스유량 등의 제조공정변수가 치밀화에 기여도가 높으며, 반응압력의 기여도와 제조공정변수들의 교호작용(interaction)에 의한 기여도는 낮은 것으로 나타났다. 반응온도가 1100°C, 반응가스농도가 100%  $C_3H_8$ , 가스유량이 100 SCCM, 반응압력이 5 torr인 조건에서 탄소/탄소 복합재료는 가장 높은 부피 밀도값을 나타내었으나 시편의 표면과 내부의 부피 밀도 차이값은 컸다.

**Abstract** The effect of processing parameters, temperature, gas concentration, gas flow rate and pressure, were studied on the densification of carbon/carbon composites using a Robust design method in isothermal low-pressure chemical vapor infiltration with a gas system of  $C_3H_8-N_2$ . After one time of isothermal low-pressure chemical vapor infiltration, the bulk density of carbon/carbon composites increased up to 1-9% and apparent porosity of the composites decreased down to 20-50%.

ANOVA analysis of the experimental data revealed that the important parameters of isothermal low-pressure chemical vapor infiltration were temperature, gas concentration and gas flow rate. There was almost no effect on densification by pressure and interaction between each parameters. In the present experimental conditions, the highest bulk density was obtained at 1100°C temperature, 100%  $C_3H_8$  concentration, 100 SCCM flow rate and 5 torr pressure.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 가볍고, 비강도가 높으며 고온강도와 마찰특성이 우수하여 항공기

용 brake disk, 우주 왕복선의 leading edge, rocket nozzle 및 nose cone 등의 우주 항공재료로 응용되고 있다<sup>1-4)</sup>.

이러한 탄소/탄소 복합재료의 제조방법에는

탄소섬유로 제조된 preform에 탄소 기지를 형성 시키는 방법에 따라 액상함침법(liquid impregnation)과 화학기상침투법(chemical vapor infiltration), 그리고 이 두가지 방법을 혼용하는 방법이 있다.

액상함침법은 preform에 resin을 함침시킨 후 그 resin을 열분해에 의해 탄화시키는 방법으로서 비교적 제조장치가 간단하고 공정에 소요되는 경비가 적어 경제적이지만 탄화과정 동안 휘발성 물질의 손실로 인하여 기공율이 증가하므로 고밀도의 기지를 용이하게 얻을 수 없다. 반면에 화학기상침투법은 매탄이나 프로판 등의 탄화수소 기체를 열분해에 의해 탄화시키는 방법으로서 액상함침법에 비해 비교적 치밀화된 기지를 제조할 수 있는 장점이 있지만 제조시간이 긴 단점이 있다. 혼용방법은 상기 두가지 방법의 단점들을 보완하기 위하여 사용되는 방법으로서 액상함침법으로 탄화체를 제조한 후 그 탄화체를 다시 화학기상침투법으로 고밀도화 시키는 방법이다.<sup>1,2)</sup>

화학기상침투법에는 등온법(isothermal method), 열 구배법(thermal gradient method), 압력 구배법(pressure gradient method) 등이 있다. 등온법에서는 preform의 표면과 내부의 온도가 균일하게 유지되므로 표면과 내부에서 열분해 탄소의 증착속도가 비교적 균일하다. 그러나 표면과 내부가 동시에 증착되므로 내부가 채워지기 전에 표면이 막히게 된다. 따라서 높은 밀도를 얻기 위해서는 preform의 표면증착층의 제거 및 화학기상침투의 과정을 반복해야 하며 이로 인해 장시간의 증착이 필요하다. 열 구배법은 susceptor에 preform을 부착하여 유도 가열 시키면 susceptor와 접촉한 면의 온도는 preform 외부 표면의 온도에 비해 높으므로, preform 내부에서 온도구배가 형성된다. 따라서 preform의 표면과 내부에서 온도구배로 인한 증착속도의 차이가 발생하는데 이때 증착은 온도가 높은 내부에서 부터 시작되어 표면 방향으로 진행된다. 이 방법으로 기공율이 적은 복합재료를 제조할 수 있으나 증착 과정 동안 균일한 증착조건을 유지하기 어려우므로 증착층의 균일한 미세구조를 얻기가 용이하지 않다. 압력구배법은 preform이 가스주입관에 부착되어 있어 preform의 상부와 하부에 압력차가

형성되며 이 압력차가 화학기상침투의 구동력으로 작용하는 방법이다. Preform을 단시간 내에 치밀화 할 수 있지만 preform의 형태에 제한이 있다<sup>3,4)</sup>.

본 연구에서는 preform을 phenolic resin으로 액상함침 시킨 후 탄화시킨 1차탄화체를 출발 시편으로 사용하였으며 그 시편을 화학기상침투법중 등온법에 의해 치밀화시켰다. 등온 화학기상침투 실험은 저압하에서 프로판을 사용하여 수행하였으며, 실험계획법<sup>5)</sup>(Robust design method)을 사용하여 등온 저압화학기상침투 실험을 위하여 선정된 4개의 제조공정변수들(반응온도, 반응가스농도, 가스유량 및 반응입력)이 치밀화에 미치는 영향을 예측하고자 하였다.

## 2. 실험

본 실험에서는 Fig. 1의 장치를 사용하여 등온 저압화학기상침투법으로 실험을 하였다.

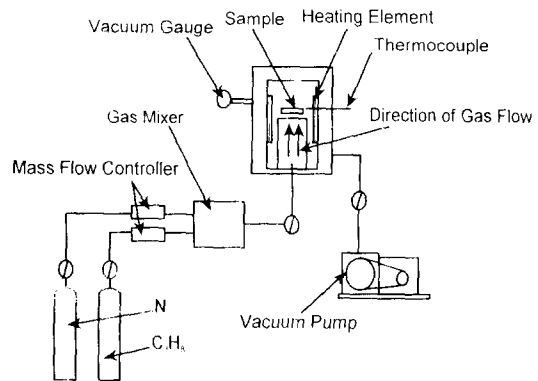


Fig. 1. Schematic diagram of isothermal low-pressure chemical vapor infiltration system.

### 2-1. 시편의 제조

실험에 사용된 탄소/탄소 복합재료 시편은 PAN-based carbon fiber로 제조된 carbon cloth(8 harness satin)를 phenolic resin(강남화성 제품)으로 적층시킨 후 1000°C에서 2시간 탄화시킨 1차탄화체(대우중공업 주식회사 제공)로서 부피 밀도는 1.34g/cm<sup>3</sup>이며 겉보기 기공율은 27.4%이었다. Diamond cutter를 사용하여 시편의 크기를 넓이 50mm×40mm, 두께 15mm로 절단하고 절단한 시편을 세척 건조한 후 실험의 출발 물질로 사용하였다.

**2-2. 실험계획법**

공정변수들인 반응온도, 반응가스농도, 가스 유량, 반응압력 등이 치밀화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 실험계획법에 의한 실험을 수행하였다. 실험계획법을 위한 실험의 인자(factor)와 수준(level)을 Table 1에 나타내었다.

실험에서 사용한  $L_8(2^7)$  직교배열표(table of orthogonal array)는 2개의 수준, 7개의 열로 구성되어 있으므로 배치 가능한 인자의 최

Table 1. Factors and their levels of the experimental design

Factor	Level	
	1	2
Temperature[ °C ]	900	1100
Gas Concentration[ % ]	100	5
Gas Flow Rate[SCCM* ]	100	10
Pressure[ torr ]	50	5

\*SCCM : Standard cubic centimeter per minute

Table 2.  $L_8(2^7)$  orthogonal array

Exp. Set	Column**	T[ °C ]	C[ % ]	T×C	F[SCCM* ]	T×F	C×F	P[ torr ]
No.1		900	100		100			50
No.2		900	100		10			5
No.3		900	5		100			5
No.4		900	5		10			50
No.5		1100	100		100			5
No.6		1100	100		10			50
No.7		1100	5		100			50
No.8		1100	5		10			5

\* SCCM : Standard cubic centimeter per minute

\*\* T : Temperature, C : Reactant gas concentration F : Gas flow rate, P : Pressure, X : interaction effect

대수는 7개이다. 본 실험에서는 4개의 주효과(main effect)와 3개의 교호작용(interaction)을 알아보기 위하여 Table 2와 같이 각 열에 인자들을 배치하였다.<sup>11)</sup>

직교배열표에 나타난 8가지 실험 set의 조건하에서 실험하여 얻은 시편들의 부피 밀도 값과 시편의 표면과 내부의 부피 밀도의 차이 값을 특성치(characteristic value)로 하여 분산분석을 하면 4가지 인자들의 주효과와 3가지 교호작용을 알 수 있으며, 선정된 공정 변수들의 영역 내에서 공정변수들이 치밀화 및 침투 균일성(infiltration uniformity)에 미치는 영향을 알 수 있다.

**2-3. 등온 저압화학기상침투 실험**

본 실험에서 사용한 로의 가열구간의 크기는 내경 150mm×길이 200mm이며, 진공도는  $10^{-3}$  torr를 얻을 수 있다. 발열체는 원통형 흑연이며 온도측정을 위해 R-type(Pt-13%Rh, Pt) 열전대를 장치하였다. 실험에 사용된 가

스는 반응가스인 프로판( $C_3H_8$ )과 carrier가스인 질소( $N_2$ )이었고, 가스의 유량은 질량유량 조절기(mass flow controller)로 조절하였다.

시편을 세척 후 건조하여 sample holder에 얹어 놓은 후, chamber를 진공으로 유지하고, 질소를 흘려 purging한 후 가열하였다. 가열 속도는 20°C/min이었고, 질소만을 흘려 주었다. 반응가스인 프로판은 시편이 반응온도에 도달하는 순간 흘려주기 시작하였고 반응시간은 8번 실험 모두 100시간으로 고정하였다. 냉각은 질소가스를 계속 흘려주면서 노냉하였다.

**2-4. 분석방법**

등온 저압화학기상침투 실험 전후의 시편의 부피 밀도와 겉보기 기공율은 water immersion method를 이용하여 건조 무게(dry weight : D), 현수 무게(suspended weight : S), 포수 무게(saturated weight : W)를 측정하여 식 (1)과 (2)로 부터 계산하였다

(ASTM C20-87).

$$\text{부피 밀도 [g/cm}^3\text{]} = D / (W - S) \quad (1)$$

$$\text{겉보기 기공율 [\%]} = [(W - D) / (W - S)] \times 100 \quad (2)$$

시편의 두께에 따른 열분해 탄소의 침투 균일성을 알아보기 위해, diamond cutter를 사용하여 시편을 두께방향(반응가스의 흐름과 평행한 방향)으로 8층으로 절단하여 위와 같은 방법으로 각각의 부피 밀도와 겉보기 기공율을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 부피 밀도와 겉보기 기공율 변화

실험계획법에 의한 8회의 등온 저압화학기상침투 실험으로 얻은 탄소/탄소 복합재료의

부피 밀도와 겉보기 기공율의 data를 Table 3에 나타내었다. 실험 전의 시편은 부피 밀도

Table 3. Bulk density and apparent porosity of carbon/carbon composites obtained from  $L_s$  experimentation.

Exp. Set	Bulk Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Apparent Porosity [%]
No. 1	1.39	17.2
No. 2	1.36	19.3
No. 3	1.35	20.8
No. 4	1.34	21.0
No. 5	1.46	13.4
No. 6	1.40	17.0
No. 7	1.39	17.2
No. 8	1.36	19.2

Table 4. Thickness and amount of surface deposit layer

Exp. Set	Surface deposit thickness		Surface deposit amount	
	Bottom[ $\mu\text{m}$ ]	Top[ $\mu\text{m}$ ]	mm <sup>3</sup>	%
No. 1	2	0.5	8.6	1
No. 2	1	—	3.4	1
No. 3	—	—	—	—
No. 4	—	—	—	—
No. 5	15	2	58.5	5.8
No. 6	2	1	10.3	2.5
No. 7	2	1	10.3	2.8
No. 8	0.8	0.4	4.1	1.5

1.34g/cm<sup>3</sup>, 겉보기 기공율 27.4%인 1차탄화체이었으나, 실험 후 부피 밀도는 1-9% 증가하고 겉보기 기공율은 20-50% 감소하였다. Table 3에 의하면 실험 No. 5 (1100°C, 100% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 100 SCCM, 5torr)의 실험에서 부피 밀도가 1.46g/cm<sup>3</sup>으로 가장 높았으며 겉보기 기공율 또한 13.4%로 가장 낮았다. 전체적으로 1100°C에서의 실험이 900°C에서의 실험 보다 부피 밀도의 증가와 겉보기 기공율의 감소가 컸다.

등온 저압화학기상침투 실험 후 시편 표면에 증착된 열분해 탄소층의 두께와 양을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 900°C의 실험조건에서 시편 표면에 증착된 열분해 탄소의 양은 1% 이지만 1100°C의 실험조건에서 시편

표면에 증착된 열분해 탄소의 양은 1.5-5.8%로 더 많았다. 시편 표면에 열분해 탄소가 많이 증착되면 시편의 표면의 개기공이 빨리 막히므로 효과적인 화학기상침투에는 좋은 조건이 아니다. 그러나 시편 내부에 얼마나 균일하게 증착되었는지를 알아 보아야만 더 정확한 결론을 내릴 수 있다. 시편의 두께방향에 따른 증착층의 두께를 측정하거나 시편을 두께방향으로 잘라서 각각의 부피 밀도를 측정하면 증착이 얼마나 균일하게 되었는지를 알 수 있다. 시편을 시편의 두께방향(반응가스의 흐름과 평행한 방향)으로 8개의 시편이 나오도록 절단하여 부피 밀도를 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 기공율의 변화율은 열분해 탄소의 침투 균일성을 나타

내며 기울기의 변화율이 작은 경우가 등온 저압화학기상침투가 균일하게 되었음을 의미한다. 그림에서 나타난대로 표면에서 2mm정도 내부로 들어가면 기울기는 없어진다. 그리고 고온(1100°C)에서 시편 내부의 부피 밀도가 높다.

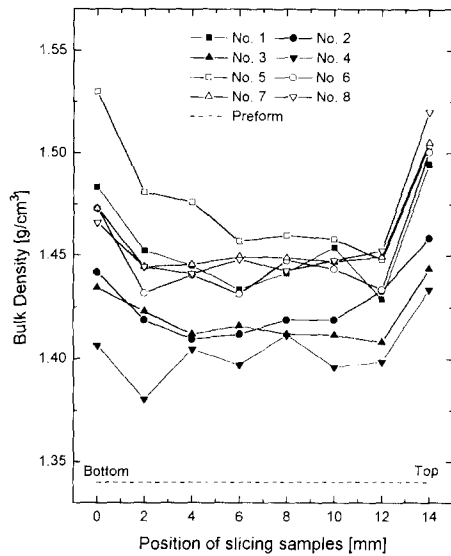


Fig. 2. Variation of bulk density with the position of carbon/carbon composites obtained from  $L_8$  experimentation.

3-2. 실험계획법 분석결과

분산분석(analysis of variance)은 특성치의 산포(dispersion)의 제곱합(sum of square)을 실험과 관련된 인자 마다의 제곱합으로 분해하여 오차에 비해 특히 큰 영향을 주는 인자를 찾아내는 분석방법이다.

본 연구에서는 실험계획법의 직교배열표  $L_8$ 에 의한 실험으로 얻어진 시편의 부피 밀도값과 시편의 표면과 내부의 부피밀도의 차이값을 각각 분산분석 하였다.

Fig. 3은 부피 밀도값의 분산분석 결과를 graph로 나타낸 것이다. Fig. 3에서 부피 밀도값을 최대로 하는 제조공정변수로 반응온도는  $T_2(1100^\circ\text{C})$ , 반응가스농도는  $C_1(100\% \text{ C}_3\text{H}_8)$ , 가스유량은  $F_1(100 \text{ SCCM})$ , 반응압력은  $P_2(5 \text{ torr})$ 임을 알 수 있다. 반응온도와 반응가스농도, 반응온도와 가스유량 및 반응가스농도와 가스유량의 교호작용에서  $T_2$ 와  $C_1$ ,  $T_2$ 와  $F_1$

그리고  $C_1$ 과  $F_1$ 일때 부피 밀도값이 크게 나왔으며, 반응온도, 반응가스농도, 가스유량 각각 인자들의 조건과 일치하였다.

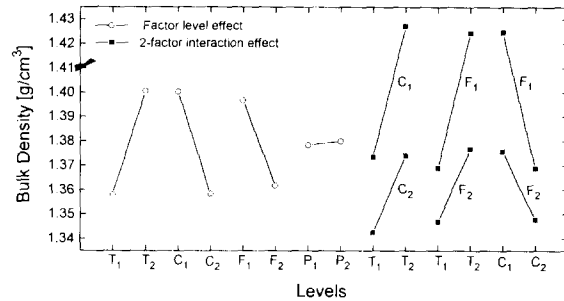


Fig. 3. Factor level and 2-factor level interaction effects on the bulk density of carbon/carbon composites obtained from  $L_8$  experimentation.

( $T_1=900^\circ\text{C}$ ,  $T_2=1100^\circ\text{C}$ ,  $C_1=100\% \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $C_2=5\% \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $F_1=100\text{SCCM}$ ,  $F_2=10\text{SCCM}$ ,  $P_1=50 \text{ torr}$ ,  $P_2=5\text{torr}$ )

Table 5는 부피 밀도값의 분산분석표이다. 이 표에 의하면 등온 저압화학기상침투 실험 공정변수로서 탄소/탄소 복합재료의 고밀도화에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 반응온도이다. 4개의 주효과와 3개의 교호작용에 의한 기여도(rho% : percent contribution of source)와 오차의 합을 100%로 할때 반응온도의 기여도는 34% 이고, 반응가스농도의 기여도는 33%, 가스유량의 기여도는 23% 순으로 기여도가 감소하였다. 반응압력과 두 인자간의 교호작용(T와 C, T와 F, C와 F의 교호작용)은 Fig. 3에서 나타난바와 같이 기여도가 거의 없으며 반응압력은 그 기여도가 가장 작아 오차항(e)에 합하여 계산(pooling)하였다. 따라서 분산분석 결과 선정된 각 공정변수의 범위에서 반응온도는 높고 반응가스농도도 높고, 가스유량이 많은 경우가 탄소/탄소 복합재료를 치밀화 시키는데 유리한 공정변수임을 알 수 있다.

열분해 탄소의 침투 균일성에 대한 등온 저압화학기상침투 실험 제조공정변수들의 기여도를 분석하기 위하여 Fig. 2에 나타낸 실험 결과에서 시편의 표면과 내부의 부피 밀도의 차이값을 특성치로 하여 분산분석을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 시편의

Table 5. Analysis of variance of bulk density in carbon/carbon composites obtained from  $L_8$  experimentation

Source	Pool	Df	S	V	F	S'	rho%
T	[N]	1	0.00363	0.00363	592.61436	0.00362	34.28
C	[N]	1	0.00353	0.00353	576.28890	0.00352	33.33
T×C	[N]	1	2.4753E-4	2.4753E-4	40.41042	2.4140E-4	2.29
F	[N]	1	0.00243	0.00243	396.70879	0.00242	22.92
T×F	[N]	1	3.2513E-4	3.2513E-4	53.07898	3.1900E-4	3.02
C×F	[N]	1	3.8503E-4	3.8503E-4	62.85794	3.7890E-4	3.59
P	[Y]	1	6.1254E-6	6.1254E-6			
$e_1$	[N]	0	0.00000	0.00000			
$e_2$	[N]	0	0.00000	0.00000			
(e)		1	6.1254E-6	6.1254E-6		4.2878E-5	0.41

Source : Factors and erros, Pool : Pooling toggle for source, Df : Degree of freedom, S : Sum of squares of source, V : Variance of source, F : F value of source, S' : Pure sum of squares of source, rho% : Percent contribution of source,  $e_1$  : Interaction error,  $e_2$  : Repetition error, (e) : Pooled error

표면과 내부의 부피 밀도의 차이값을 최소화 하는 제조공정변수로 반응온도는  $T_1(900^\circ\text{C})$ , 반응가스농도는  $C_2(5\% \text{ C}_3\text{H}_8)$ , 가스유량은  $F_2(10 \text{ SCCM})$ , 반응압력은  $P_1(50 \text{ torr})$ 임을 알 수 있다. 반응온도와 반응가스농도, 반응온도와 가스유량 및 반응가스농도와 가스유량의 교호작용들에 대한 분산분석 결과  $T_1$ 과  $C_2$ ,  $T_1$ 과  $F_2$  그리고  $C_2$ 와  $F_2$ 의 조건들에서 시편의

표면과 내부의 부피 밀도의 차이값이 가장 작 으며, 부피 밀도값의 분산분석에서와 같이 반응온도, 반응가스농도, 가스유량 각각 인자들의 조건과 일치하였다.

Table 6에 시편의 표면과 내부의 부피 밀도의 차이값의 분산분석표를 나타내었다. Table 5에서와 같이 탄소/탄소 복합재료 내부에 열분해 탄소가 균일한 증착을 하기위한 제조공정변수로서 반응온도의 기여도가 37%로 가장 높았다. 반응가스농도는 21%, 가스유량은 21%로서 동일한 기여도를 나타내고 있다. 침투 균일성은 제조공정변수인 반응온도, 반응가스농도 그리고 가스유량이 모두 낮은조건에서 높게 나타났다. Table 5와 Table 6에 나타난 기여도를 비교한 결과 탄소/탄소 복합재료의 치밀화와 열분해 탄소의 균일한 침투에 크게 영향을 미치는 제조공정변수는 반응온도, 반응가스농도 그리고 가스유량임을 알 수 있다.

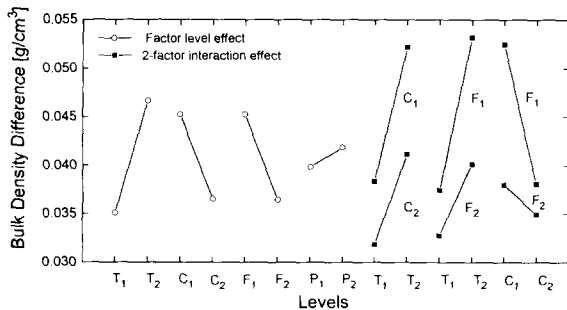


Fig. 4. Factor level and 2-factor level interaction effects on the bulk density difference between top and inner side in carbon/carbon composites obtained from  $L_8$  experimentation. ( $T_1=900^\circ\text{C}$ ,  $T_2=1100^\circ\text{C}$ ,  $C_1=100\% \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $C_2=5\% \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $F_1=100 \text{ SCCM}$ ,  $F_2=10 \text{ SCCM}$ ,  $P_1=50 \text{ torr}$ ,  $P_2=5 \text{ torr}$ )

### 3-3. 미세구조의 관찰

Fig. 5는 등온 저압화학기상침투 실험을 하기 전의 시편인 1차탄화체의 미세구조 사진이다. 1차탄화체에서는 ply와 ply의 경계 부분 보다는 fiber tow들의 사이에 더 많은 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다.

Table 6. Analysis of variance of bulk density difference between surface and inner side in carbon/carbon composites obtained from L<sub>8</sub> experimentation

Source	Pool	Df	S	V	F	S'	rho%
T	[N]	1	2.6834E-4	2.6834E-4	33.53412	2.6034E-4	37.48
C	[N]	1	1.5313E-4	1.5313E-4	19.13647	1.4513E-4	20.89
T×C	[N]	1	1.0123E-5	1.0123E-5	1.26506	2.1210E-6	0.31
F	[N]	1	1.5605E-4	1.5605E-4	19.50137	1.4805E-4	21.31
T×F	[N]	1	3.4724E-5	3.4724E-5	4.33942	2.6722E-5	3.85
C×F	[N]	1	6.4224E-5	6.4224E-5	8.02599	5.6222E-5	8.09
P	[Y]	1	8.0020E-6	8.0020E-6			
e <sub>1</sub>	[N]	0	0.00000	0.00000			
e <sub>2</sub>	[N]	0	0.00000	0.00000			
(e)		1	8.0020E-6	8.0020E-6		5.6014E-5	8.06

Source : Factors and errors, Pool : Pooling toggle for source, Df : Degree of freedom, S : Sum of squares of source, V : Variance of source, F : F value of source, S' : Pure sum of squares of source, rho% : Percent contribution of source, e<sub>1</sub> : Interaction error, e<sub>2</sub> : Repetition error, (e) : Pooled error

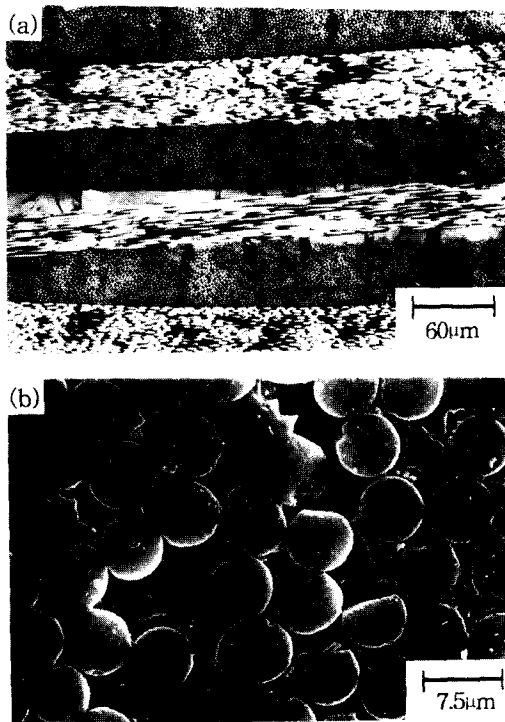


Fig. 5. Microstructures of the cross-section of as received carbon/carbon composite taken by (a) optical microscope and (b) scanning electron microscope.

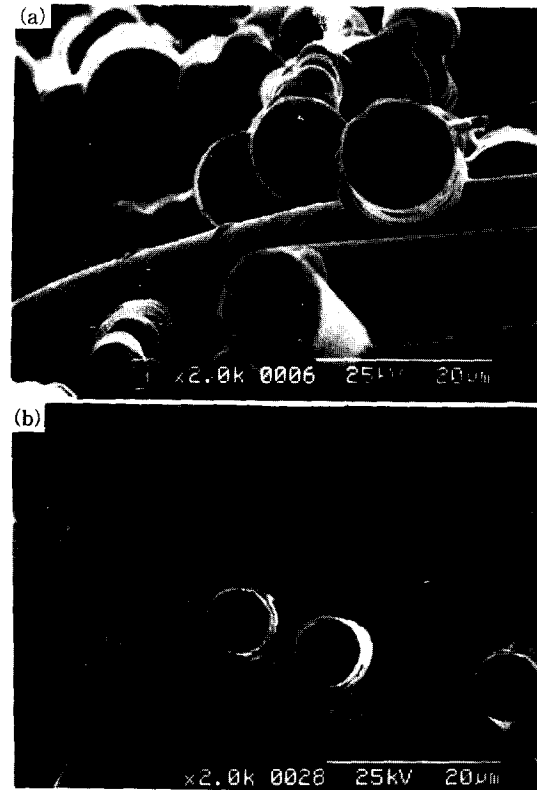


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the cross-section of the carbon/carbon composite sample (Exp. No. 1 : 900°C, 100% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 100 SCCM, 50 torr) at (a) the bottom surface and (b) the inner side.

등은 저압화학기상침투 실험으로 탄소/탄소 복합재료를 제조할 때 중요한 것은 시편의 두께방향으로의 열분해 탄소의 균일한 증착이므로 실험계획법의 각 실험조건으로 증착시킨 시편의 두께방향으로의 증착상태를 관찰하였다.

900°C에서의 실험들 중에서 가장 많은 무게증가를 보인 실험 No.1 시편의 표면과 내부에서의 증착층을 Fig. 6에 나타내었다. 표면에서의 열분해 탄소의 증착두께는 약 2 $\mu\text{m}$ 이나 내부에서의 증착두께는 약 0.5 $\mu\text{m}$ 로 시편의 내부는 증착되기가 어려운 것을 보여주고 있다. 이 결과는 시편의 두께방향에 따른 부피 밀도의 변화를 나타낸 Fig. 2에서 보이는 시편의 내부의 부피 밀도가 낮았던 것과 일치되는 결과이다.

1100°C에서의 실험들 중에서 가장 많은 무

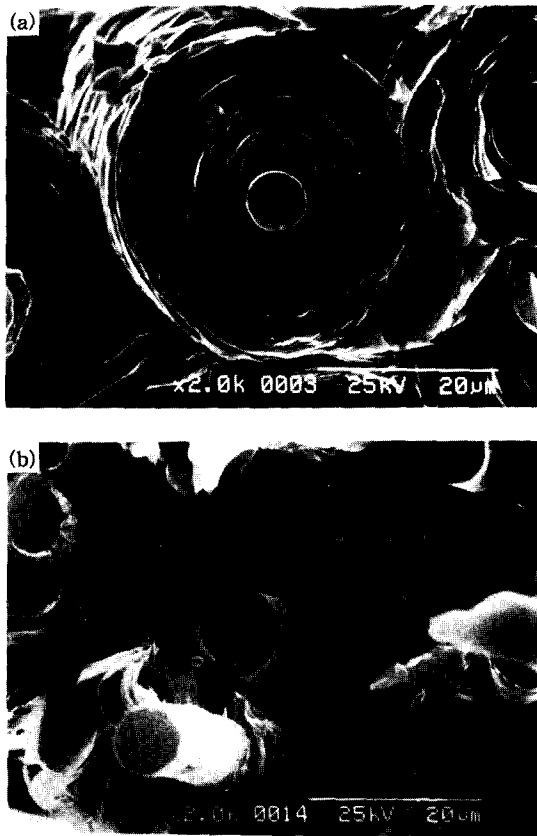


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the cross-section of the carbon/carbon composite sample (Exp. No.5 : 1100°C, 100% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 100 SCCM, 5 torr) at (a) the bottom surface and (b) the inner side.

게증가를 보인 실험 No. 5 시편의 경우에 대한 표면과 내부에 증착된 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. 실험 No.1의 경우와 비교하여 보면 실험 No. 5 시편의 표면의 증착두께는 약 15 $\mu\text{m}$ 로서 실험 No.1 시편의 증착두께 보다 7.5배 증착된 것을 알 수 있다. 내부에는 약 1 $\mu\text{m}$  증착되어 실험 No.1 시편의 경우 보다 2배 증착됨을 알 수 있다.

열분해 탄소 증착층을 SEM사진으로 관찰한 것과 부피 밀도 차이에 의한 침투 균일성 (Fig. 2)의 결과에 의하면 높은 온도에서의 증착 시편의 경우 부피 밀도는 높으나 침투 균일성은 낮았다.

#### 4. 결 론

등은 저압화학기상침투 실험으로 탄소/탄소 복합재료를 치밀화 할 때 반응온도, 반응가스농도, 가스유량, 반응압력 등의 제조공정변수가 치밀화에 미치는 영향을 알아보기 위해 실험계획법을 사용하여 실험하였다. 1차탄화체의 1회 등은 저압화학기상침투 실험후의 부피 밀도의 증가는 1-9% 이었고, 겉보기 기공율의 감소는 20-50% 정도이었다.

실험계획법에 의해 실험한 시편의 부피 밀도값과 시편의 표면과 내부의 부피밀도의 차이값을 특성치들로 하여 각각 분산분석한 결과, 탄소/탄소 복합체의 치밀화에 주영향을 미치는 제조공정변수는 반응온도, 반응가스농도, 가스유량이었다. 부피 밀도를 높게 하는 제조공정변수들의 조건은 침투 균일성의 경우와는 반대로 반응온도, 반응가스농도 그리고 가스유량이 모두 높은 경우이었다. 시편의 부피 밀도가 높은 경우가 시편 내부의 부피 밀도도 높으므로 탄소/탄소 복합재료의 치밀화를 시키는데 부피 밀도가 크게 나오는 제조공정변수를 채택하는 것이 바람직하다.

#### 참 고 문 헌

1. Erich Fitzer, "The Future of Carbon-Carbon Composites," *Carbon*, **25**[2] 163-190 (1987).
2. John D. Buckley, "Carbon-Carbon, An Overview," *Ceramic Bulletin*, **67**[2] 364-368(1988).
3. E. Fitzer and W. Huttner, "Structure and



- Strength of Carbon/Carbon Composites," J. Phys. D; Appl. Phys., 14 347-371 (1981).
4. S. Swasthi and J. L. Wood, "Carbon/Carbon Composite Materials for Aircraft Brakes," Ceram. Eng. Sci. Proc., 9[7-8] 553-560(1988).
  5. S.T. Dimitrijevic, "Infiltration and Coating of the Porous Carbonaceous Bodies by Chemical Vapour Deposition," Carbon, 29 [4/5] 605-611(1991).
  6. N. Murdie, C.P. Ju, J. Don, and F.A. Fortunato, "Microstructure of Worn Pitch /Resin/CVI C-C Composite," Carbon, 29 [3] 335-342(1991).
  7. M.L. Lieberman, and H. O. Pierson, "Effect of Gas Phase Conditions on Resultant Matrix Pyrocarbons in Carbon/Carbon Composites," Carbon, 12 233-241(1974).
  8. S. Marinkovic and S. Dimitrijevic, "Carbon/Carbon Composites Prepared by Chemical Vapor Deposition," Carbon, 23 [6] 691-696(1985).
  9. W.V. Kottlensky, "Deposition of Pyrolytic Carbon," In Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 9, 113-126, Marcel Dekker, New York(1973).
  10. G. Savage, Carbon-Carbon Composites, 1st ed., Chapman and Hall, London (1993).
  11. M.S. Phadke, Quality Engineering Using Robust Design, AT & T Bell Laboratories, Prentice Hall, New Jersey (1989).