

무기화합물 첨가에 의한 C/C복합재료의 매트릭스 조직제어

박세민·安田 榮一*

포항산업과학연구원, 소재연구부문

경북 포항시 남구 효자동 산32

*東京工業大學, 應用 Ceramic 研究所

日本國 神奈川縣 横浜市 綠區 長津田町 4259

(1997년 9월 5일 접수)

The Role of Inorganic Compounds Additions on the Matrix Microtexture Control of C/C Composite

Sei-Min Park and Eiichi Yasuda*

Material Research Division

Research Institute of Industrial Science & Technology

P.O. Box.135, Pohang 790-600 Korea

*Research Laboratory of Engineering Materials,

Tokyo Institute of Technology, Yokohama, Japan

(Received September 5, 1997)

요 약

1축 방향 탄소섬유 강화 탄소 매트릭스 복합재료의 파괴가 매트릭스내부에서 일어날 경우, 파괴는 매트릭스의 조직 배향에 강하게 의존할 것으로 생각된다. 열경화성 수지로 부터 얻은 탄소를 매트릭스로 한 C/C복합재료는 매트릭스의 흑연 망면이 섬유를 에워싸는 배향을 하여, 이러한 배향은 층간에 작용하는 인장응력이나 전단력에 매우 약할 것으로 판단되므로 이러한 배향을 억제시키고 미세조직을 제어할 목적으로 탄화물과 furan수지로 부터 얻은 탄소의 화학적 상호작용에 의한 매트릭스 미세조직 제어를 시도하였다. SiC, TiO₂의 첨가에 의해 C/C복합재료의 매트릭스의 배향은 억제되는 경향을 보였으며, SiC 첨가의 경우, 2600°C이상의 열처리에서 SiC는 분해하여 재료에는 개기공이 형성되는 문제점이 발생하였다. 또한 TiO₂ 첨가에 의해서는 섬유/매트릭스의 계면결합도 제어 가능할 것으로 판단되었으나 2600°C와 그이상의 열처리 온도에서 생성된 TiC와 탄소와의 반응속도가 매우 빠를뿐만 아니라 섬유와도 극단적으로 반응하는 문제점이 대두되었다. 따라서 SiC의 분해가 그다지 활발하게 일어나지 않는 온도영역, 또한 TiC-C의 공융점 이하의 온도에서 열처리를 행함으로써 매트릭스의 조직제어는 가능하리라고 판단되었다.

ABSTRACT

Fracture of uni-directional carbon fiber reinforced carbon matrix composite is strongly dependent on the orientation of basal plane in graphite matrix when it is limited within matrix. The orientation of basal planes are vertically stacked to carbon fiber which results in the weakness for applied tensile or shear force in thermosetting resin derived-carbon matrix composite. Microtextural control of the matrix was tried through chemical interaction between metal carbides and furan resin derived-carbon matrix. SiC and TiO₂ addition made the orientation disordered. However, porosity increased due to decomposition of SiC. Interfacial bonding could be controlled by TiO₂ addition, but carbon fiber was considerably reacted with TiC during thermal treatment higher than 2600°C. Therefore, it is desirable to control the thermal treatment temperature at which decomposition of SiC was not serious and TiC/C was not formed eutectoid.

Key words : C/C composite, Orientation of graphite basal plane, Furan resin derived carbon, Chemical interaction, Microstructure control

1. 서 론

열경화성 수지는 탄소화할 때 수율이 비교적 높고 pitch와 같은 열가소성 수지와는 달리 고상에서 탄소화하므로 제조 작업이 간단하고 재침침등의 작업이 용이하다는 등의 장점이 있어 탄소섬유 강화 탄소 매트릭스 복합재료(이하 C/C복합재료)의 매트릭스용 원료^{1,2)}로 널리 사용되고 있다. 열경화성 수지는 단독으로 3000°C의 고온에서 열처리 해도 흑연화 하지않는 난흑연화성 탄소(non-graphitizing carbon)³⁾를 생성하는 것으로 보고되었으나 탄소 섬유와 이들 수지를 복합화하여 고온열처리를 행할 경우에는 용이하게 흑연으로 결정화하는 이흑연화성 탄소(graphitizing carbon)⁴⁾와 유사한 거동을 관찰할 수 있다. 특히, 이러한 흑연화 거동은 1축 방향 C/C복합재료를 제조하여 봄으로써 간단하게 관찰할 수 있으며, CFRP(carbon fiber reinforced plastic)단계의 시료를 탄소화 할 때 섬유 배열과 수직한 방향과 평행한 방향의 매트릭스 수축율이 전혀 다름으로서 이러한 수축율의 차이에 기인하여 응력 탄소화(stress carbonization)^{4,5)}, 응력 흑연화(stress graphitization)⁶⁾ 등의 이론에 의해서 설명되고 있으며, 흑연화는 탄소화 초기과정에서의 고분자들의 배열에 밀접하게 관련하고 있다는 설이 보편적으로 받아들여지고 있다. 이러한 C/C복합재료의 미세구조는 Fig. 1⁶⁾에 나타난 바와 같이 섬유에 수직한 방향으로 매트릭스의 흑연 망면이 적층되어 매트릭스의 흑연 망면이 섬유를 에워싸는 배향을 나타낸다. 이러한 매트릭스의 선택적 배향은 탄소화시 매트릭스의 이방성 수축에 기인하는 것으로, CFRP는 탄소화시에 탄소섬유의 수축 방해에 기인하여 섬유방향으로는 거의 수축을 하지 않지만, 섬유에 수직한 방향으로는 20%가량의 선수축율을 나타내게 되어, 극단적으로는 섬유방향에 수직한 방향으

로 압축응력이 가해지는 것과 유사한 효과를 보이며, 이에 따라서 매트릭스는 이방적으로 수축을 일으킨다고 할 수 있다. C/C복합재료의 전기적 성질, 화학적 성질, 기계적 성질등이 흑연 망면의 배향에 매우 민감하다는 것은 주지의 사실이다. 특히 인장강도나 전단강도등의 기계적 성질에 있어서 탄소섬유/매트릭스 계면의 결합력이 충분히 강하여 파괴가 매트릭스내에서 일어난다고 할 경우, Fig. 1과 같은 배향을 하고 있는 C/C복합재료의 강도는 낮은 값을 갖게되리라고 예측할 수 있다. 실제, 열분해에 의해서 얻어진 고배향 흑연재료의 층면내의 전단강도는 2.5~7.5 MPa로, 매우 낮은 값을 나타내는 것으로 보고⁷⁾되고 있다. 즉, C/C복합재료에 있어서도 Fig. 1과 같은 매트릭스의 배향을 억제시키는 것이 전단강도 향상에는 필수적인 것으로 생각된다.

한편 필자등⁸⁾은 열경화성 수지인 furan수지(furfuryl alcohol 초기 중합체, 이하 furan수지)에 TiO₂, SiC등의 무기화합물을 첨가하여 2000°C이상의 온도에서 열처리함으로써 난흑연화성 탄소를 각각 흑연과 난층 흑연으로 변화시킬 수 있으며, 그 반응 기구로서는 TiC-C, SiC-C간의 화학적 상호작용에 의한 것으로 보고한 바 있다.

본 연구에서는 이들 첨가물을 C/C복합재료계에 적용하여 고온 열처리함으로써 이들 첨가물이 C/C복합재료의 미세구조에 어떤 영향을 주는가를 살펴보고자 하였다. 이들 첨가물을 C/C복합재료의 매트릭스에 첨가할 경우, 우선 탄소화시에 이들 첨가물은 응력 탄소화시에 발생하는 탄소 섬유의 작용과 마찬가지로 수지의 수축을 방해하는 거점으로 작용하리라고 예상할 수 있다. 또한, 그 이상의 고온 열처리에 의해서 이들 첨가물은 수지만에 첨가했던 경우와 동일한 화학 반응을 일으킬 것으로 판단되므로, 매트릭스의 수축 방해작용 및 매트릭스(섬유와의 반응도 가능하리라 생각됨)와의 화학적 상

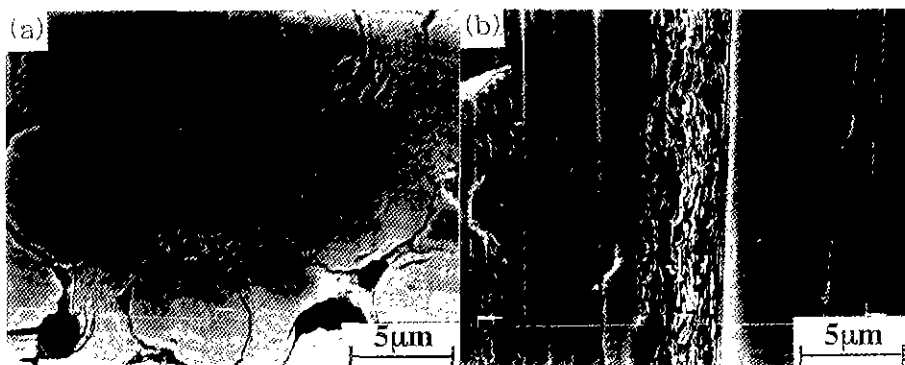


Fig. 1. Typical microstructure of carbon fiber/thermosting resin-derived carbon composite vertical and parallel to fiber direction (a) vertical and (b) parallel

호 작용에 의하여 Fig. 1과 같은 첨가물이 함유되어 있지않은 C/C복합재료의 매트릭스 흑연 조직의 배향을 억제시키고 동시에 탄소섬유/매트릭스 계면의 결합력의 개선도 기대할 수 있음으로서, 결과적으로는 C/C복합재료의 기계적 성질의 개선도 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제작

C/C복합재료의 매트릭스원료인 furan수지(Hitafuran 302, 日立化成工業(株))에 첨가물로서 SiC(Ultrafine, IBIDEN, β -type, 평균입경: $0.27 \mu\text{m}$)와 TiO_2 (WAKO, 결정구조: rutile, 평균입경: $0.57 \mu\text{m}$)를 각각 5mass%첨가하여 폴리에틸렌 용기 및 나일론 불을 이용하여 24시간동안 혼합시킨후, 중합제(paratoluene sulfonic acid 0.3mass%)를 섞어 filament winding법에 의해 첨가물을 함유하고 있는 탄소섬유 강화 고분자재료(CFRP)를 제작하였다. 탄소섬유는 PAN계 고탄성을 탄소섬유(M40B, Toray)를 사용하였다. 이 CFRP를 $10 \times 10 \times 4 \sim 5 \text{ mm}^3$ 의 크기로 연삭, 절단등의 가공을 한 후 1000°C (가열속도: $0.03^\circ\text{C}/\text{분}$, 냉각속도: $0.5^\circ\text{C}/\text{분}$), Ar분위기중에서 2시간동안 탄소화하였다. 얻어진 시료는 $2000 \sim 3000^\circ\text{C}$ (가열속도: $5^\circ\text{C}/\text{분}$, 냉각속도: $10^\circ\text{C}/\text{분}$)의 온도범위, Ar분위기에서 0.5시간동안 고온 열처리하였다. 비교시료로서 동일한 공정 및 열처리에 의하여 무첨가 C/C복합재료를 제작하였다.

2.2. X선파라미터의 측정

일반적으로 난흑연화성 탄소나 금속 촉매(촉매흑연화, 실제로는 촉매자신도 변하므로 촉매라는 표현이 적절치 않다고 생각됨)가 함유되어 있는 탄소를 고온 열처리한 재료의 X선회절도형은 비대칭인 경우가 많다. 이는 이들 탄소재료의 구조는 적어도 둘이상의 복합구조를 하고있다는 것을 시사하는 것으로, 3종류의 성분으로 도형을 분리하여 그 재료의 구조를 평가하는 방법⁹⁾이 빈번하게 행하여 지고 있다. 이 때 3성분은 각각 0.336 nm 의 면간격(d_{002})을 갖는 흑연 성분(graphitic component), $0.338 \sim 0.342 \text{ nm}$ 범위의 면간격을 갖고 c축으로의 적층에 규칙성이 결여된 난층흑연성분(turbostratic component), 그리고 그보다 더 넓은 면간격을 갖는 비정질탄소 성분(broad component 혹은 amorphous component)으로 구성된다.

본 실험에 있어서도 탄소섬유와 매트릭스의 크게 다른 2가지의 성분이 공존하고 있으며, 매트릭스중에도 결정화된 성분과 그외의 성분이 각각 존재하여 Fig. 2와 같은 비대칭의 X선회절 도형이 얻어져 도형분리에 의한

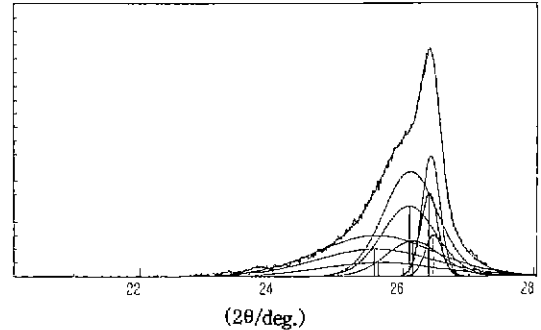


Fig. 2. Asymmetrical XRD profile and example for separation in this study (C/C composite without additive, HTT 2600°C)

구조해석의 필요가 있었으므로 퍼스널컴퓨터(PC 9801T, NEC)를 사용하여 도형의 분리 및 계산을 행하였다. X선회절도형의 분리에는 각각의 시료에 대하여 얻어진 흑연 (002)면에 해당하는 X선회절 도형을 여러 비대칭 프로파일의 분리에 빈번하게 사용하는 다음에 나타내는 Pearson Type VII 함수^{10,11)}를 도입하여 그 도형안에는 앞에서 설명한 3가지 성분이 공존한다는 전제 하에서 3개의 대칭 도형으로 분리하였다.

$$I(x) = h \left[1 + (2^m - 1) \frac{(x - x_p)^2}{\omega^2} \right]^{-m}$$

$I(x)$: 회절선의 강도

h : 회절도형의 높이

x_p : 회절도형의 위치

X : 회절각(2θ)

ω : 회절도형의 폭(2θ)

m : 회절도형의 형태를 결정하는 변수

$m=1$ 로렌쯔형

$m=\infty$ 가우스형

X선파라미터(면간격 d_{002} , c축방향의 결정자 크기 L_c)의 측정에는 일본 학진법¹²⁾(NBS고순도 Si분말을 표준물질로 사용)에 준하였으며, 위의 식으로 분리한 각 도형의 면적비로부터 각 성분의 정량분석을 행하였다.

2.3. 미세구조의 관찰

열처리에 따른 각 시료의 조직변화를 주사전자현미경(JEOL, T-100, 가속전압: 25 kV)을 이용하여 관찰하였다. 관찰하기전 모든 시료를 경면으로 연마한 후 흑연 성분을 선택적으로 침식하는 것으로 보고되고 있는 크롬산¹⁴⁾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10g과 H_3PO_4 , 50 ml/비율의 혼합 용액)으로 2~6시간 습식 처리한 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리에 따른 중량 변화

SiC와 TiO₂를 첨가하여 2000~3000°C의 온도 범위에서 열처리한 C/C복합재료의 처리후의 중량 변화율 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 값은 1000°C탄소화 후의 중량을 100으로 했을 때의 상대량이다. 먼저 TiO₂첨가의 경우 열처리 온도의 증가와 더불어 중량은 서서히 감소하여 2800°C에서 감소가 둔화되었다가 3000°C처리후에 다시 증가하였다. TiO₂가 TiC로 전환될 때 발생하는 가스가 전부 CO라는 가정하에서, furan수지의 탄소화 수

율(56mass%) 및 탄소 함유 함유율(50~60 vol%)을 고려하면 본 실험에서 첨가한 TiO₂가 TiC로 되었을 때 중량은 약 4mass% 감소할 것이다. 따라서 2600°C근처까지의 중량 감소는 탄화물의 생성에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 실제로 X선회절 분석에서 TiC의 회절 강도는 2600°C이상의 열처리후의 시료에서부터 감소해 가는 경향을 나타내었다. 한편, SiC첨가의 경우에는 2600°C부근부터 급격한 중량감소를 나타내었다. 저자들의 연구 결과³⁾에 따르면 furan수지에 동일 SiC분말을 첨가하여 열처리할 경우 3000°C열처리 후에도 중량 감소는 거의 일어나지 않았으며, SiC의 분해 온도가 2500°C부근이라는 점을 고려하여 SiC의 분해에 의해 생성된 Si(g)가 외부로 거의 방출되지 않은 것으로 판단하였으며, 그 근거로는 furan수지의 낮은 개기공율(1% 이하)에 있다고 보고한 바 있으나, 본 실험의 탄소 함유가 함유되어 있는 경우에는 이전의 연구와는 달리 분해에 의해 생성된 Si(g)가 외부로 방출된 것으로 판단되었다. 이것은 C/C복합재료의 섬유/매트릭스 계면이탈에 기인한 높은 개기공율(4% 이상, 부피 밀도와 겉보기 밀도로 부터 산출)과 SiC의 X선 회절 강도의 점진적인 감소로부터 예측할 수 있다.

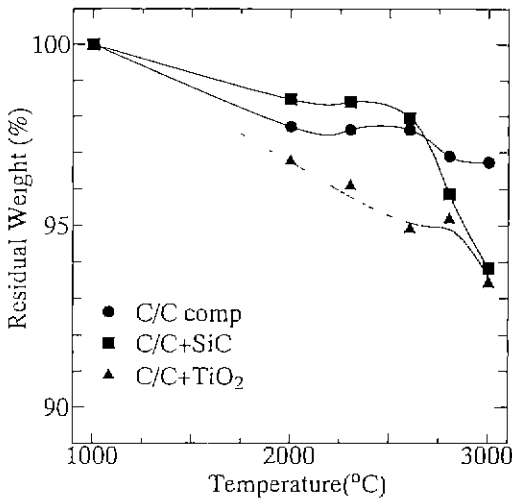


Fig. 3. Residual weight(%) of C/C composite with and without additives as a function of HTT(°C)

3.2. X선 파라미터 측정에 의한 구조 해석

Fig. 4는 2600, 3000°C에서 열처리한 SiC, TiO₂ 첨가 및 무첨가 C/C 복합재료의 비대칭 X선 도형이다. 이러한 X선 도형의 비대칭성은 서로 부분에서도 언급하였듯이 매트릭스층의 서로 다른 흑연화도를 갖는 구조 성분의 존재, 탄소 함유(2000°C이상의 고온 열처리를 한 섬유이지만 섬유만의 XRD분석결과 2θ부근을 중심으로

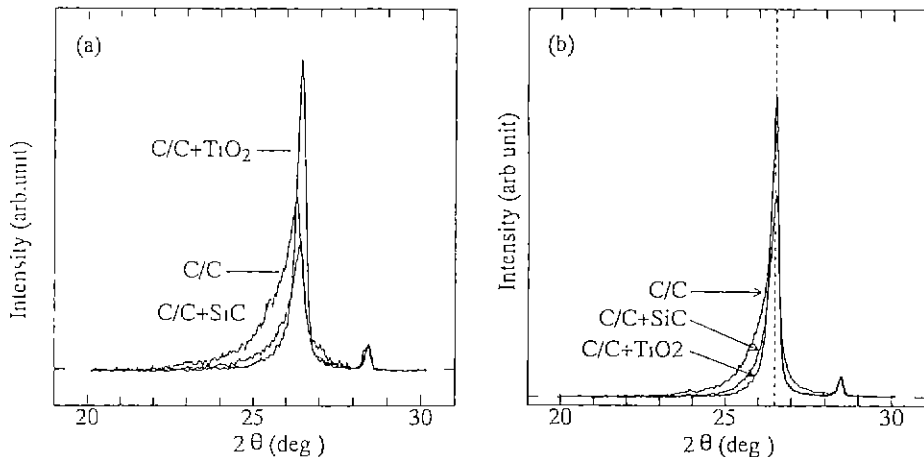


Fig. 4. XRD profiles of C/C composites with and without additives heat-treated at 2600°C and 3000°C. (a) 2600°C and (b) 3000°C

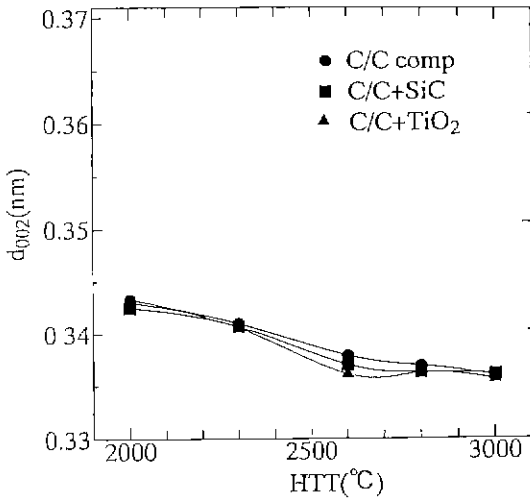


Fig. 5. Change in interlayer spacing(d_{002}) of C/C composites with and without additives as a function of HTT(°C)

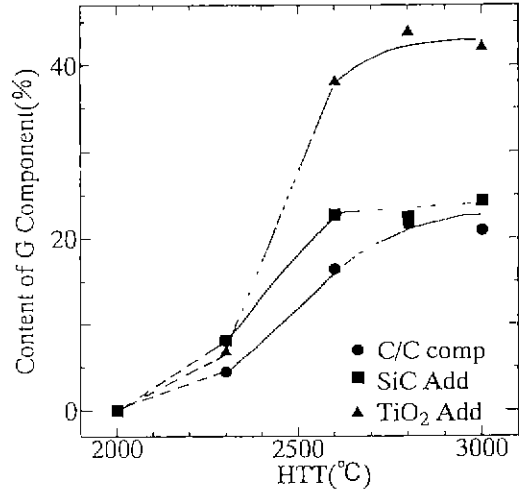


Fig. 6. Quantitative analysis for graphitic component of C/C composite with and without additives by peak separation

한 난층흑연 성분만이 존재)의 존재에 기인하는 것이다. 그러나, 그림에서 알 수 있듯이 SiC나 TiO₂의 첨가에 의해 이러한 비대칭성은 상당히 감소하며, 열처리온도의 증가에 의해서도 저각 성분의 점진적 소멸, 즉 흑연 성분의 증가를 정성적으로 알 수 있다. 그러나 동일 온도에서의 C/C복합재료와 비교할 때 첨가물이 포함되어 있는 시료의 경우 비대칭성의 감소는 첨가물과 탄소 섬유와의 화학 반응도 있었음을 시사하는 것이다.

Fig. 5는 도형 분리에 의한 각각의 시료의 면간격(d_{002}) 분석 결과이다. 각 값은 분리후 가장 고각도측의 성분에 대한 값이다. 첨가물의 함유 유무에 관계없이 면간격은 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 천연 흑연의 면간격(0.336 nm)에 접근해 가는 경향을 보였으나, 첨가물의 개재에 따라 흑연으로 결정화 되는 온도가 조금 낮아지는 경향을 보였다.

Fig. 6과 Fig. 7은 도형 분리후 각각의 성분 도형의 면적비로부터 계산한 정량 분석 결과로 전체도형 면적에 대한 흑연 성분 및 난층 흑연 성분도형의 면적비를 나타낸 것이다. 모든 시료는 열처리 온도의 증가와 더불어 흑연 성분의 증가와 난층 흑연 성분의 감소를 나타내었고, 특히 2300~2600°C의 온도 범위에서 갑작스럽게 증가하였으며, 그이상에서 서서히 포화하는 경향을 보였다. TiO₂ 첨가시료의 흑연 성분의 증가량은 다른 시료에 비해서 월등하여 3000°C처리 후에는 40%이상까지 증가하였다. 그러나 SiC의 첨가에 의해 난층 흑연 성분은 2600°C와 그이상의 열처리에서도 일정한 경향을 보여 난층 흑연의 흑연으로의 이행과 더불어 새로운 난층 흑연의 생성, SiC-C의 상호작용에 의해 새롭게 난층흑연

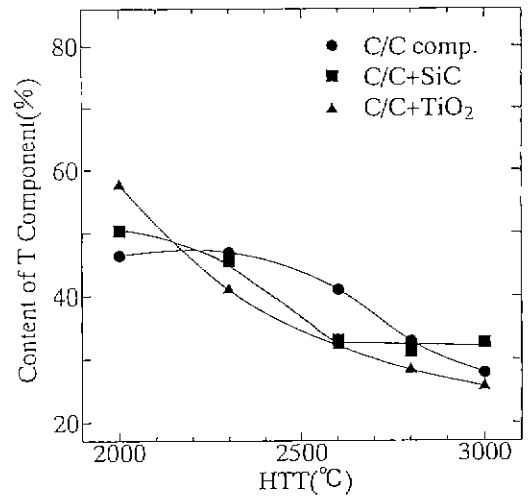


Fig. 7. Quantitative analysis for turbostratic component of C/C composite with and without additives by peak separation

이 생성되는 가능성이 있는 것으로 판단되었다.

3.3. 주사 전자 현미경에 의한 미세 구조 관찰

Fig. 8과 Fig. 9에 배향되어 있는 탄소 섬유와 수직하게 가공한 면과 평행하게 가공한면을 주사 전자 현미경에 의하여 조직 관찰한 결과를 나타내었다. 본 실험에서 에칭제로 사용한 크롬산은 흑연 성분만을 선택적으로 부식시키므로 시료내에 포함되어 있는 비정질 탄소성분은 에칭전과 동일한 상태로 남는다. 흑연화가 본격적으로 진행되기 이전의 온도인 2300°C미만의 열처리 시료

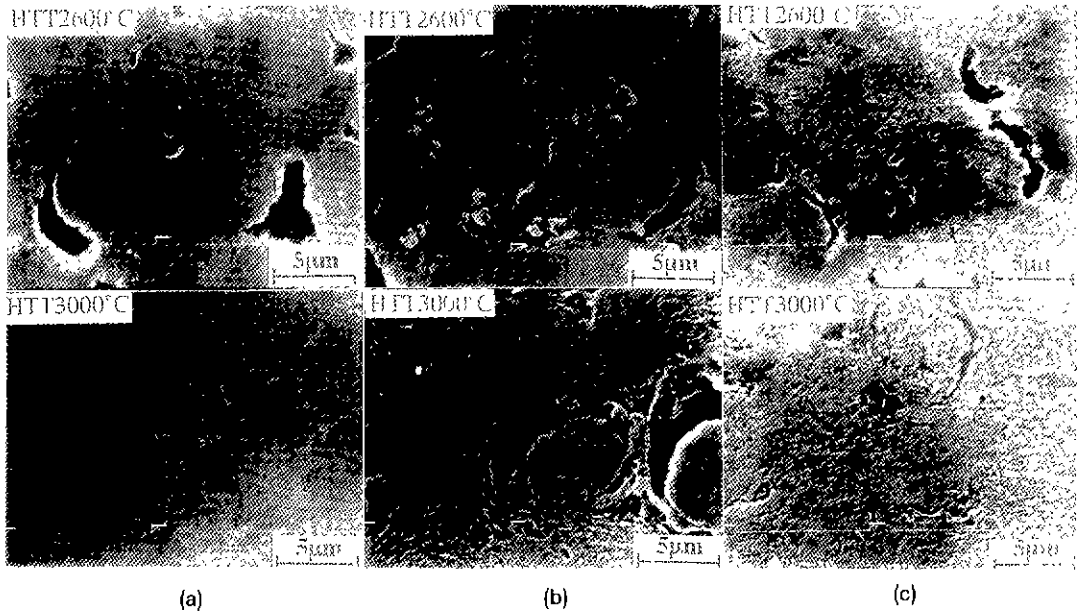


Fig. 8. Microstructural change of C/C composites heat-treated at 2600, 3000°C (vertical to fiber direction) : (a) no addition, (b) SiC and (c) TiO₂

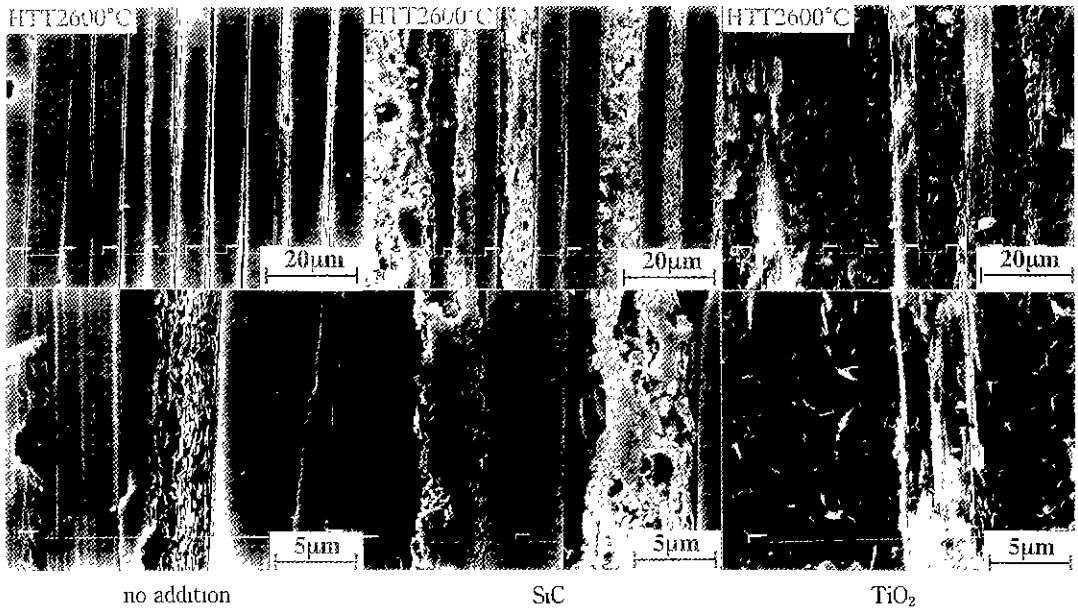


Fig. 9. Microstructural change of C/C composites heat-treated at 2600°C (parallel to fiber direction)

의 시료간 조직차는 첨가물의 존재이외에는 그다지 없었다. 그러나 X선 회절 분석에서 알 수 있었던듯이 2600°C이상의 처리후에는 시료간에 커다란 조직차를 나타내었다. 즉, 무첨가 C/C복합 재료에서는 열경화성 수지를 매트릭스로 한 1축 재료에서 흔히 관찰할 수 있는

섬유를 에워싸는 매트릭스의 조직 배향을 나타내었으며 3000°C 열처리 후에는 그러한 경향이 더욱 뚜렷해졌다. 한편, SiC를 첨가한 C/C복합 재료에서는 무첨가 재료에서와 같은 매트릭스의 배향이 다수 관찰되기는 하였지만 첨가물의 영향에 의한 것으로 판단되는 배향의 억제

가 많이 관찰되었으며, 탄소 섬유와 첨가물과의 반응 가능성이 있는 것으로 예측되었고, 계면에서 섬유와 매트릭스의 결합은 뚜렷하게 개선되지는 않았다. TiO_2 첨가 시료의 경우, 무첨가 C/C재료와 같은 매트릭스의 배향은 섬유 부근이나 섬유사이의 간격이 좁은 부분에서만 관찰되었고, 그외의 대부분은 TiC와 C와의 화학 반응에 기인하여 매트릭스 조직 배향의 억제가 관찰되었다. 계면에서도 섬유와 매트릭스가 결합되어 있는 부분이 많았으며, 2600°C처리후에는 섬유와 매트릭스가 분별 불가능할 정도로 완전히 동일한 다결정 흑연 조직으로 변화하였다.

3.4. 탄소섬유/탄소 복합재료의 매트릭스 조직제어 가능성 검토

본 실험에서 얻어진 결과로부터 무기화합물 첨가에 의한 C/C 복합재료의 매트릭스 조직제어의 가능성에 대해서 살펴보면, 먼저 화학 반응의 측면에서 볼 때, SiC, TiC 첨가시료의 경우, 첨가물과 매트릭스의 반응은 매트릭스중에서도 섬유간 간격이 좁은 곳에서는 무첨가 C/C재료와 동일하게 섬유를 에워싸는 매트릭스의 배향이 관찰되었으나 간격이 넓은 곳에서는 첨가물의 영향으로 조직의 변화가 관찰되었으며 SiC첨가에 의해서는 국부적으로, TiO_2 첨가에 의해서는 전체적으로 섬유와도 반응하는 결과가 얻어졌다. 이것은 동일한 탄소에 있어서도 그 결정구조에 따라 반응성의 차이가 존재한다는 것을 시사하는 것으로 해석할 수 있다. 즉, SiC의 분해-재합성의 연속 반응이나 고상 TiC격자를 통한 탄소의 확산 용해-재석출 반응⁸⁾은 C/C 재료 매트릭스의 흑연화가 어느 정도 진행된 후 일어날 것으로 판단되어, 섬유 주변이나 섬유간 간격이 좁은 지역인 흑연화가 어느 정도 진행된 지역보다 간격이 넓은 지역이나 탄소 섬유가 반응의 구동력으로 될 수 있는 chemical potential이 높다고 생각되어지며, 그러한 결과로 화학 반응이 진행된 영역과 매트릭스 배향 영역이 나누어 진다고 볼 수 있다. 이것은 필자들이 보고한 결과⁸⁾를 뒷받침하는 것이라고 판단된다. 그러나 한가지 유의하여야 할 것은 TiO_2 첨가의 경우, TiC와 탄소와의 화학 반응 속도가 지나치게 빨라 섬유나 매트릭스를 구별없고 반응을 하였다는 것으로, 이것은 TiO_2 첨가의 흑연화 기구인 고상 TiC격자에서의 탄소의 용해-재석출이나 TiC-C의 액상을 통한 기구와 더불어 기상 개재 가능성이 높다는 것이다. $TiC(s) \rightarrow Ti(l) + C(s)$ 의 분해 반응에 대한 Gibbs potential 변화¹⁴⁾는 3000°C까지 0보다 훨씬 높은 값을 갖는다. 가령 TiC(s)의 분해 반응이 일어났다고 하더라도 Ti(l)의 증기압¹⁵⁾은 2600°C에서도 매우 낮은 값을 가지므로 본실험의 온도 영역에서 기상으로 될 가능성은 생

각하기 어렵다. 공융점이 2776°C라고 보고¹⁶⁾되고 있는 TiC-C사이의 액상의 증기압에 대한 보고는 아직 없으나, 이 액상의 기화나 분해의 가능성이 가장 높은 것으로 추측된다.

다음으로 1축 배향 C/C복합재료의 조직 제어의 관점에서 볼 때, 1축 배향 C/C복합재료의 인장 강도나 전단 강도등의 기계적 성질은 섬유와 매트릭스의 계면 결합력이나 매트릭스의 배향에 강하게 의존한다고 생각된다. 여기에서 계면 결합력이 강하여 파괴가 계면에서 일어나지 않는다고 하면 파괴는 매트릭스 조직에 의존할 것이다. 매트릭스가 섬유를 에워싸듯이 배향하는 C/C복합재료에서는 섬유축에 평행한 전단력에 매우 약할 것으로 생각되므로, 계면결합을 강하게 하는 것도 중요하지만 매트릭스의 배향을 조절하는 것도 그에 못지 않게 중요하다. 실제로, 본 실험에서 SiC, TiO_2 를 첨가하여 고온 처리함으로써 SiC의 경우에는 계면 결합력의 향상까지는 기대하기 힘들었으나 매트릭스의 배향 억제는 가능하였다. 한편, TiO_2 의 경우에는 매트릭스 배향의 억제와 더불어 계면 결합력의 증진도 인정되었다. 그러나, 2600°C열처리후 부터는 섬유까지도 첨가물과 반응하게 되는 문제점이 발생하였다. 재료의 기계적성질이 결합에 극히 민감하다는 것은 주지의 사실이며, 이런 의미에서 2종류의 첨가물이 모두 강화제인 탄소섬유에 영향을 주어 섬유의 높은 비강도가 열화되고 마는 가능성도 생각할 수 있다. 그러나, 열처리를 SiC첨가의 경우에는 분해 생성하는 기상 Si의 분압이 그다지 높지 않은 온도(2600°C)이하에서 실시함으로써 파괴원으로 작용할 수 있는 분해후의 공극을 적게하는 것이 중요할 것으로 판단된다. 또한 TiO_2 첨가의 경우, 산화물이 탄화물로 바뀔 때 생성되는 가스의 방출에 기인한 개기공의 생성은 피할 수 없고 2600°C처리후에는 섬유와도 극단적으로 반응할 정도로 반응 속도는 빠른 것으로 판단되므로, 그보다 낮은 온도에서 즉, SiC첨가의 경우, SiC의 분해반응에 의해 생성된 Si(g)의 분압이 그다지 높지 않은 온도, TiO_2 첨가의 경우, 공융점이하의 온도에서 열처리를 함으로써 매트릭스 배향의 억제와 동시에 계면 결합력까지도 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

탄소 섬유 강화 탄소 매트릭스 복합재료의 미세 조직을 제어하기 위하여 무기 화합물인 SiC, TiO_2 를 첨가하여 2000°C이상의 고온에서 열처리를 하여 X선 회절 분석과 전자 현미경을 사용하여 분석을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SiC, TiO_2 의 첨가에 의해서 C/C복합재료의 매트릭

스는 무첨가 C/C재료에서 나타나는 매트릭스가 섬유를 에워싸는 배향이 억제되는 것을 확인하였다.

2. SiC첨가의 경우, 2300°C이상의 고온 열처리에 의해서 SiC가 기상 Si와 난층흑연성분 C로 분해 되고, 분해에 의해 생성된 기상 Si가 분해-재합성을 반복하면서 변화시키는 것으로 나타났다.

3. TiO₂첨가의 경우, 생성된 TiC격자를 통한 탄소의 확산 용해-재석출기구에 의해서, 그 이상의 고온(TiC-C의 공융점)에서는 생성된 액상을 경유한 용해-재석출기구에 의해서, 매트릭스와 섬유 구별없이 반응되었다. 그러나 반응속도가 매우 빠른 것으로 생각되어 기상의 개재 가능성을 부인할 수 없다.

4. SiC, TiO₂가 각각 함유되어 있는 C/C복합재료를 SiC의 경우에는, 분해생성 기상의 증기압이 그 다지 높지 않은 온도에서, TiO₂의 경우에는, 액상이 생성되지 않고 고상만의 반응이 주로 진행 되는 2300°C 전후의 온도에서 열처리 함으로써 매트릭스의 조직제어가 가능하다.

REFERENCES

1. 安田榮一, 田邊靖博, 町野洋, 木村脩七, 炭素, 1987 [No. 128] 7
2. E. Yasuda, Y. Tanabe, L.M. Manocha and S.Kimura, Carbon 26 225 (1988).
3. G. Savage, "Carbon-carbon composites," Chapman and Hall, London, pp117-156 (1993).
4. S. Yamada, K. Tamada and M.Inagaki, High Temp. High Press., 5 353 (1973).
5. 木村脩七, 安田榮一, 田中英彦, 山田恵彦, 窯業協會紙, 83 26 (1975).
6. 朴世敏, 學位論文, 東京工業大學 (1995).
7. B.T. Kelly, "Physics of graphite," Appl. Sci. Pub. Ltd., London and New Jersey pp121 (1981).
8. S.M. Park, E. Yasuda, T. Akatsu and Y. Tanabe, Proceedings of the 10th Japan-Korea seminar on ceramics, pp367-370 (1993).
9. 稻垣道夫, 神谷寛一, 炭素, 1972 [No.71] 135
10. R.A. Young and D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., 15 430 (1982).
11. H.Toraya, J. Appl. Cryst., 23 485 (1990).
12. 大谷杉郎, 奥田謙介, 松田滋, "炭素纖維," pp701-710 (1983).
13. M. Forrest and H. Marsh, J. Mat. Sci., 18 973 (1983).
14. I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski, "Thermochemical properties of inorganic materials", pressed by Springer-Verlag, Germany (1977).
15. 金屬便覽, 金屬學會編 pp26 (1960).
16. T.B. Massalski, "Bimary alloy phase diagram," Amer. Soc. Metals (1986).