

Ablative Characteristics of Carbon/Carbon Composites by Liquid Rocket

Hyeok Jong Joo[◆], Kyung Dae Min and Nam Joo Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[◆]e-mail: JooHj@cnu.ac.kr

(Received October 9, 2001; accepted December 5, 2001)

Abstract

The Carbon/Carbon composite was prepared from 3D carbon fiber preform and coal tar pitch as matrix precursor. In order to evaluate of ablative characteristics of the composite, liquid rocket system was employed Kerosene and liquid oxygen was used as propellants, operating at a nominal chamber pressure of 330 psi and a nominal mixture ratio (O/F) of 2.0. The results of an experimental evaluation were that high density composite exhibited high, while low density composites showed low erosion resistance. The erosion rate against heat flux was highly depended on the density of the materials. The morphology of eroded fiber showed differently according to collision angle with heat flux on the composite. The granular matrix which derived from carbonization pressure of 900 bar was more resistance to heat flux than well-developed flow type matrix.

Keywords : Carbon/carbon composites, Ablative materials, Rocket nozzle, Refractory, Combustion, Carbon fiber reinforced composites

1. 서 론

탄소/탄소 복합재는 많은 우수한 공학적 특성[1-4] 이외에도 용제(ablative) 특성을 소유하고 있기 때문에 고온·고속의 열 유체 분위기에서 열차단 성능이 탁월하다. 따라서 이 재료의 중요한 응용중의 한 분야는 로켓 노즐 및 노스콘, 우주왕복선의 leading edge 등과 같은 아주 가혹한 분위기에서 이 재료의

용도를 찾아볼 수 있다.

Fig. 1은 재료의 삭마 메카니즘을 간단히 도시한 것이다. 고온·고속의 유체와 접촉하게 되면 재료의 표면에서 입자들이 탈리하면서 많은 열을 갖고 소실되므로 열차단을 효과적으로 하게 된다.

우수한 용제 특성을 갖는 재료가 되기 위해서는 다음과 같은 조건을 충족시켜야 한다.

- 고온에서 많은 양의 분해기체를 발생할 것
- 고온에서도 용융상태로 소실되지 말 것
- 재료의 과도한 손실 없이도 전단응력과 압력에 견딜 것
- 산화 및 화학적 저항성을 갖을 것
- 기계적·열적 충격에 대한 저항성이 클 것

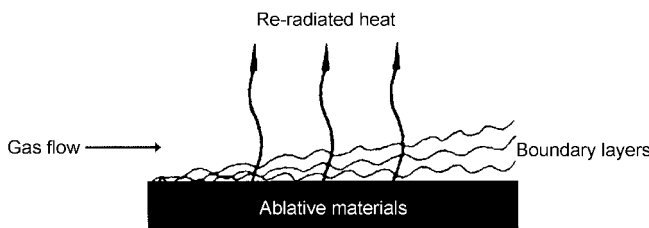


Fig. 1. Ablation mechanism.

이와 같은 조건에 가장 근접한 재료가 탄소/탄소 복합재이다. Table 1은 탄소재료와 금속재료의 열적특성을 비교한 것

Table 1. Comparison of heat-sink material

Property	Steel	Carbon	Beryllium	Desired characteristics
Density (g/cm ³)	7.82	1.70	1.82	Low
Specific heat (kJ/kg · K)	0.54	1.30	2.34	High
Thermal conductivity (W/mK)	3.46	14.41	10.81	High
Thermal expansion (10 ⁶ /K)	8.4	1.5	6.4	Low
Thermal shock resistance index (× 10 ⁵)	3.5	141	2.7	High
Temperature limit (°C)	1150	2200	930	High

이다.

이 표에서 보면 열을 빨리 소산하기위해서 요구되어지는 특성이 오른쪽 칼럼에 표시되어 있다. 탄소 재료는 이러한 요구에 아주 잘 어울리는 재료임을 확인 할 수 있다.

탄소/탄소 복합재에서 탄소섬유의 기하학적 배열에 따라 일방향성(uni-directional; UD), 이방향성(two-directional; 2D), 삼방향성(three-directional; 3D) 그리고 다방향성(multi-directional; nD)로 구분한다.

UD와 2D의 경우에는 이방성을 나타내며, 용융 도중에 고온·고속의 열유체에 의해 탈리현상이 일어난다[5-7]. 그러나 3D 이상의 재료는 등방성을 보이며 용융도중에 탈리현상은 불가능하다[8]. 따라서 탄소/탄소 복합재가 로켓노즐이나 노스콘으로 이용될 때 열유체에 대한 저항성을 높이기 위해서는 3D나 nD의 구조는 필수적이다.

또한 이들 재료는 모든 방향에 대해 높은 응력강도를 요구하고 있기 때문에 가급적 등방성을 보여주어야 한다[9]. 그러므로 본 연구에서는 탄소섬유 프리폼을 3D로 정하고 전구체(matrix precursor)를 석탄계 핏치를 사용하여 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

고밀도화 공정은 HIP(hot isostatic press) 장치를 이용하여 반복 공정을 최소화하였으며, 얻어진 고밀도 탄소/탄소 복합재는 노즐로 가공하여 시험용 액체 로켓 장치에서 연소시험을 하였다. 그리고 이들의 식마특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

탄소/탄소 복합재를 구성하는 보강재는 태광산업(주)에서 생산된 PAN (polyacrylonitrile)계로 상품명은 ACELAN TZ-507이었다. 이 섬유는 filament수는 12,000개이며, 인장강도는 3.92 Gpa, 섬유의 직경은 6.8 μm 그리고 밀도가 1.79 g/cm^3 이었다. 전구체는 석탄타르 핏치였으며, 거평(주)에서 생산된 것으로 연화점이 114.7°C, 퀴놀린 불용분(QI)이 6.31%, 벤젠 불용분이 29.30%, 탄소/수소 원자(C/H)의 비가 1.78 그리고 황성분이 0.49% 함유된 것을 사용하였다.

2.2. 탄소섬유 perform 제조

3D 탄소섬유 perform 제조는 본 저자가 고안한[10-11] 치구를 이용하여 제작하였다. Preform의 섬유보강 부피 분율은 x, y, z 방향으로 각각 17 vol.%로 전체적으로는 약 51 vol.%가 되었다.

2.3. 가압함침 및 탄화

제작된 프리폼을 금속용기에 넣고 미세하게 분쇄된 석탄 타르 핏치로 프리폼을 충분히 덮는다. 가열에 의해 핏치가 용융되었을 때 탄소 섬유 프리폼은 용융 핏치에 완전 잠길수 있어야 한다. 다음 금속 용기를 고압솥에 옮기고 장치를 set-up 한

다. 그리고 고압솥을 가열하면서 내부를 감압 상태로 유지하여 프리폼과 핏치 분말속의 공기를 방출시키는 동시에 일부 저비점 탄화 수소 화합물도 방출한다. 이 때 고압솥 내부의 온도를 250°C~270°C로 유지하므로 용융 핏치의 점도는 아주 낮아지게 된다. 다음 고압솥에 질소 붐베를 연결하고 내부를 질소로 치환하여 상압 상태로 하고 다시 계속 질소 기체 압력으로 100기압까지 가압한다. 그러므로 탄소 섬유 프리폼 내부로 용융 핏치가 완전히 침투할 수 있도록 가열과 함께 가압 상태로 유지한다. 약 4시간 지난 후 고압솥을 자연 냉각시킨다. 다음 핏치가 완전 침투된 탄소 섬유 프리폼은 계속해서 100기압의 분위기에 700°C까지 열처리 하거나, HIP 장치에 옮겨 600기압 혹은 900기압으로 650°C까지 가압 열처리 하였다.

이 과정에서 온도, 압력 및 시간에 대한 profile은 Fig. 2와 같았다.

2.4. 흑연화

가압함침/탄화 공정이 끝난 시편은 불활성 분위기에서 1000°C까지 post 탄화한다. 그리고 2300°C까지 알곤 분위기에서 시편을 흑연화 하였다. 흑연화는 고밀도화 과정때마다 행하여 재료내 존재하는 기공을 열리기공으로 만들어 함침효율을 높이고져 했다.

2.5. 연소 시험장치 및 구성

Fig. 3는 시험용 액체 로켓의 엔진내부에 흑연재료를 삽입한 연소실 형태이며, 그림 우측에 탄소/탄소 복합재가 장착되어 있다.

시편은 본 연구에서 제작된 탄소/탄소 복합재를 가지고 Fig. 4와 같은 설계도면에 의해 가공하였으며, 가공된 노즐의 모양은 Fig. 5과 같았다. 시험은 액체 산소와 케로젠을 추진제로 하여 연소시험을 하였다.

로켓의 추력은 100 lbf 정도이며 연소시간은 10초 그리고 연소 압력은 약 330 psi로 선택하여 시험했다.

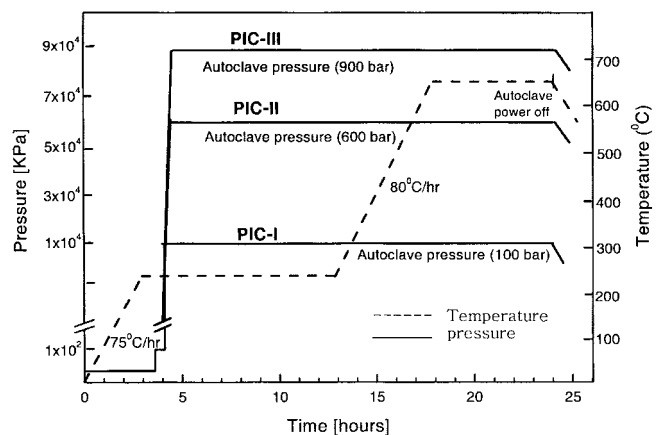


Fig. 2. Temperature and pressure profile for pressure infiltration and carbonization.

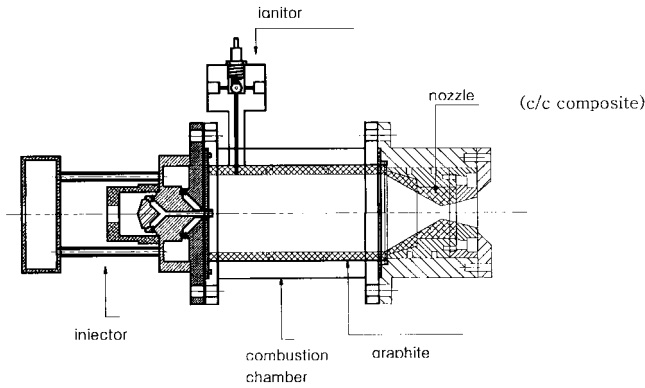


Fig. 3. Assembly test rocket.

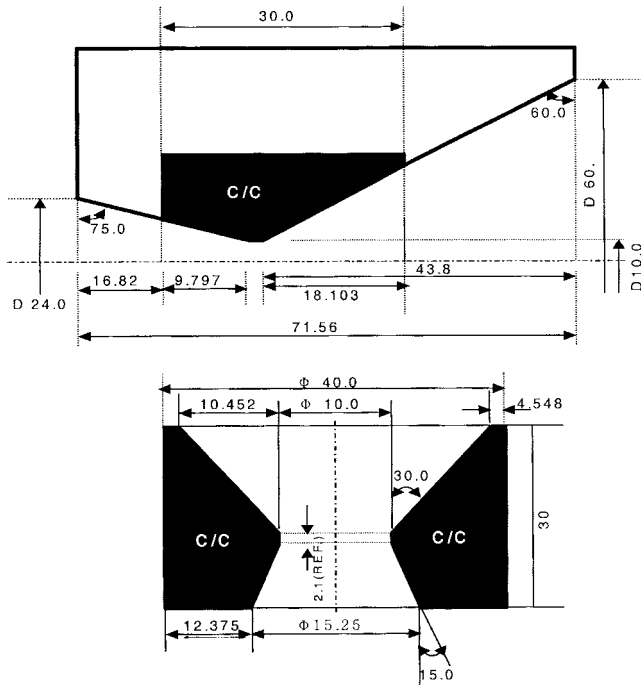


Fig. 4. Dimension of nozzle for liquid propulsion.

3. 결과 및 고찰

3.1. 노즐의 삭마 특성

Fig. 6과 Fig. 7은 시편의 밀도에 따라 삭마율을 단위 시간당 소실되는 무게, g으로 표시된 것과 노즐목에서 소실되는 크기, mm로 표시된 것을 나타낸 것이다.

이들 그림에 의하면 삭마율을 밀도의 증가에 따라 아주 급속하게 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러므로 삭마율을 감소시키기 위해서는 탄소/탄소 복합재의 고밀도화가 필수 조건이다. 이러한 삭마율은 고체 연료용 로켓 노즐 연소시험의 결과와 비교하면 전반적으로 크게 나타났다. 그러한 이유는 고체 연료에 의해 발생하는 연소기체에 비해 액체 연료인 경우

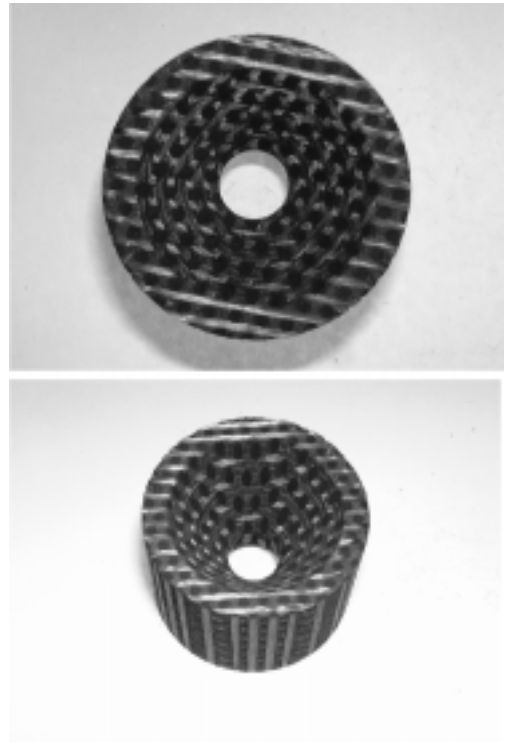


Fig. 5. Machined c/c composites nozzle.

연소기체에 존재하는 산소의 양이 상당히 많아 탄소/탄소 복합재를 산화시키는 능력이 크기 때문으로 판단된다.

Fig. 8는 연소시험 결과 노즐 시편의 여러 가지 삭마된 모양과 연소 chamber 내의 압력 변화 그리고 연료의 흐름을 나타낸 그림이다.

이 그림의 (a)는 재료의 밀도가 1.90 g/cm³인 시편의 노즐을 연소 시험한 것이다. 그렇지만 노즐의 목이 전혀 삭마되지 않고 원형 그대로 남아있다. 연소 chamber의 압력을 보아도 처음부터 끝까지 일정한 연소 압력을 보이고 있다. 이와 같은 결과에서 로켓 노즐에 가장 이상적으로 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

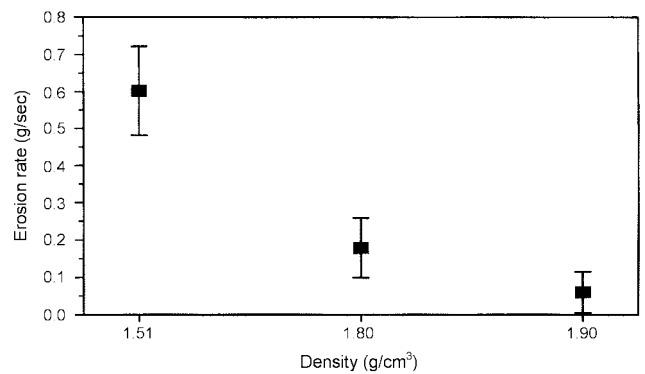


Fig. 6. Erosion rate vs. density of 4D c/c composites.

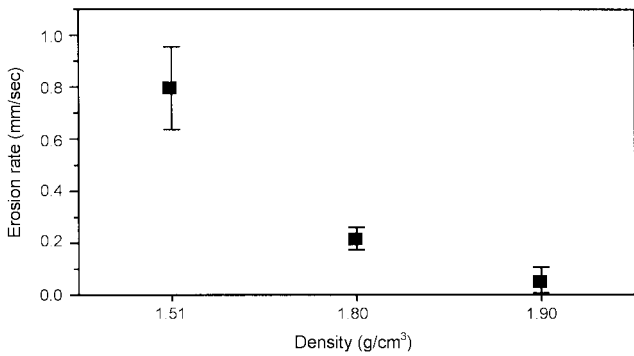


Fig. 7. Erosion rate vs. density of 4D c/c composites.

그림 (b)에서 보면 재료의 밀도가 1.82 g/cm³인 시편의 삭마 시험 결과이다. 비교적 균일하게 삭마가 일어났으며 연소 기체의 압력은 근소하게 감소되었음을 보인다.

그림 (c)는 연료인 케로젠과 액체산소의 유입량을 나타낸 그림이다.

(c)의 경우는 저밀도 탄소/탄소 복합재이다. 상당량 삭마가 진행되었음을 확인할 수 있었으며, 노즐 단면적이 증가하면서 연소 압력의 감소가 급격히 일어났다. 또한 이와 함께 공급되는 연료량의 변화도 발생하였다.

특히 삭마된 첨단을 사진에서 보면 보강재인 탄소 섬유들이 날카롭게 들어나고 있다. 이것은 고온·고속의 연소기체에 의

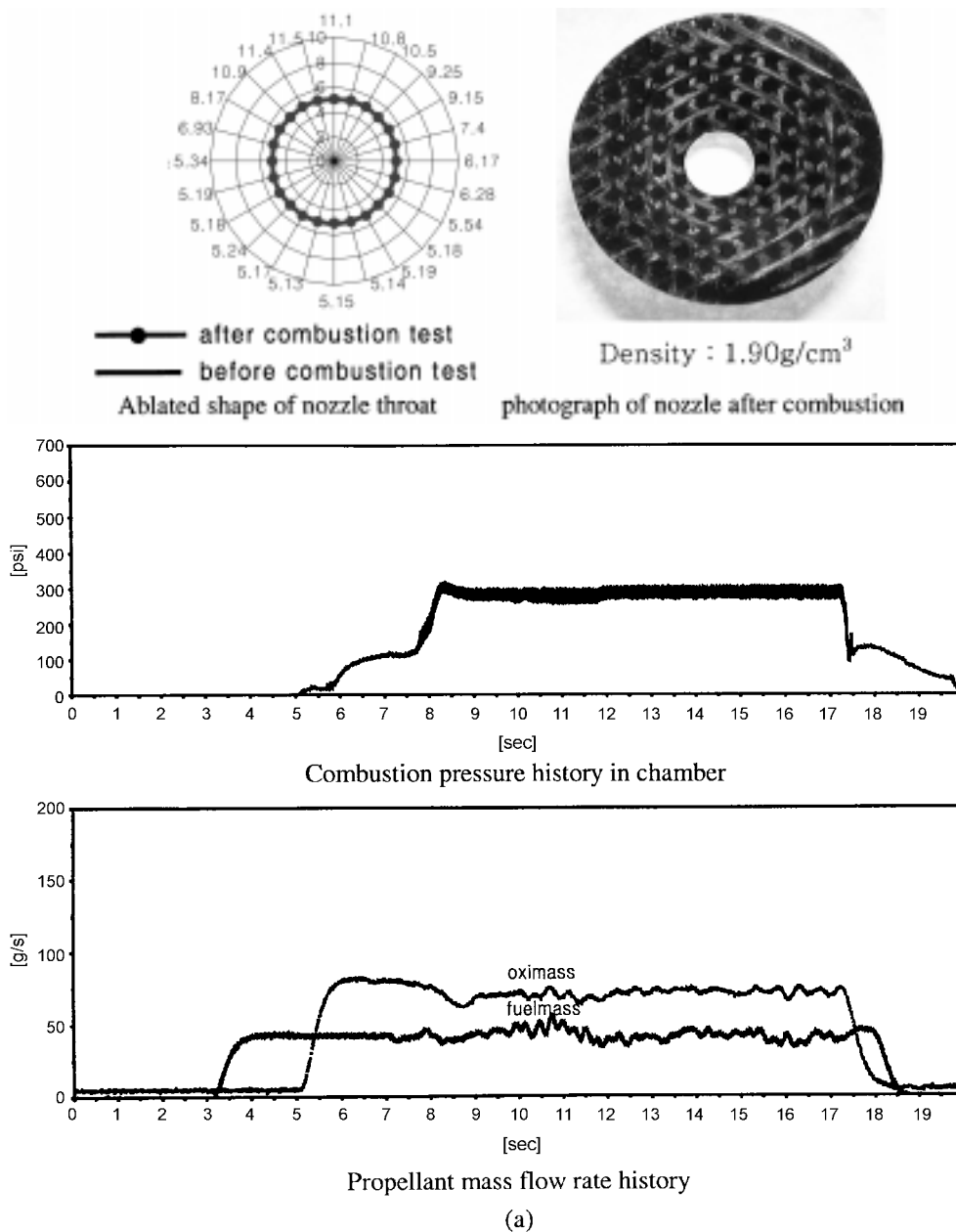


Fig. 8. Data of combustion test for 4D c/c composite.

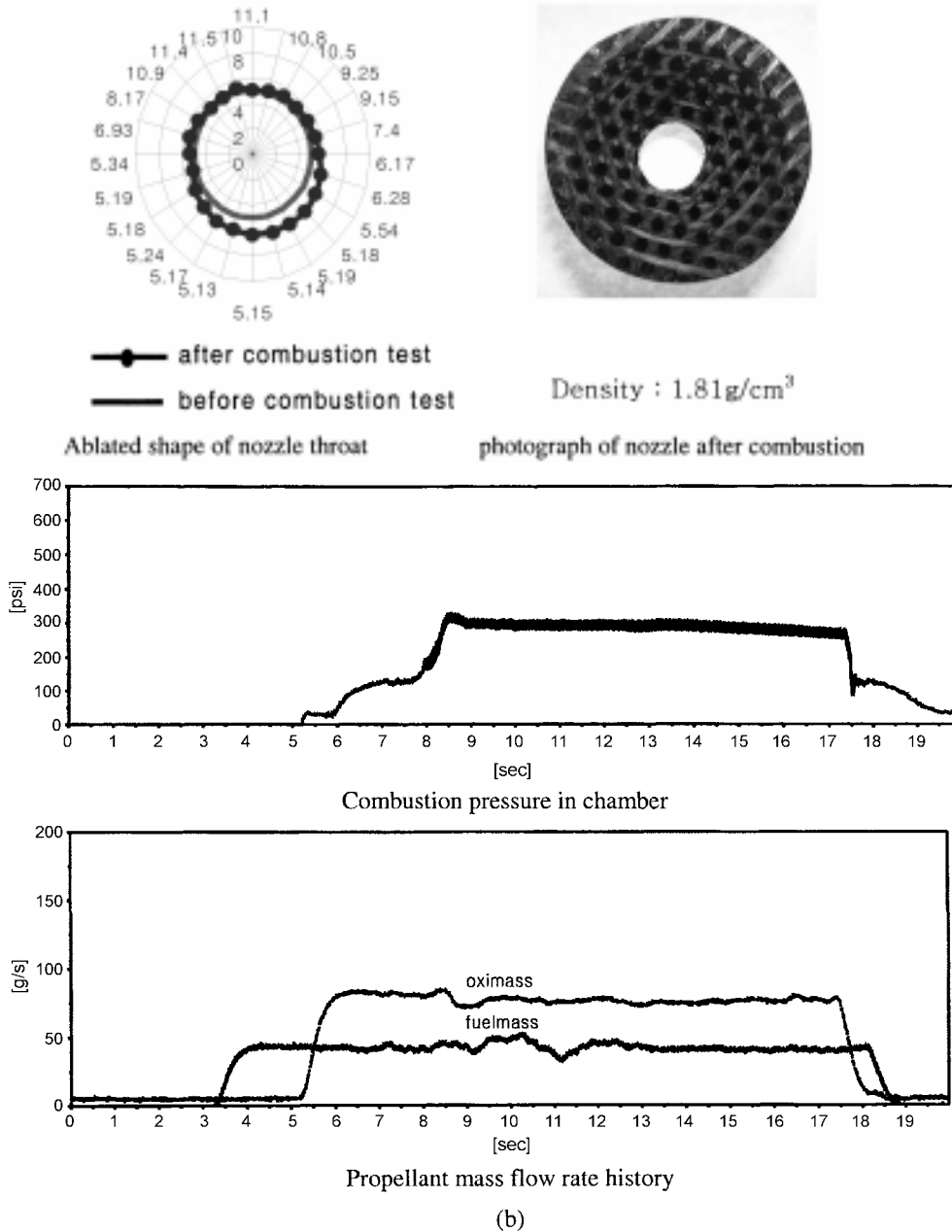


Fig. 8. Continued.

해 탄소기지가 먼저 이탈되었음을 알 수 있다. 즉 저밀도이기 때문에 탄소 기지 내에 많은 기공과 보강 섬유와 기지의 wetting도 미흡하여 이러한 열 유체에 의해서 쉽게 탄소 기지가 이탈되었다고 판단된다.

3.2. 연소 시험에 의한 삭마메카니즘

본 연구에서는 제조된 탄소/탄소 복합재를 가지고 Fig. 4와 같은 형태의 노즐을 가공한 후 연소 시험 후의 삭마 메카니즘을 구명하기 위해 SEM으로 시편을 관찰하였다.

Fig. 9은 복합재의 밀도가 1.86 g/cm³인 시편으로 고밀도화

과정에서 가압탄화시 압력을 600 bar로 제조한 것이다.

그림 (a)는 중심에 matrix pocket이 보이며 주위에 보강된 탄소 섬유 다발이 보인다. 이 matrix pocket의 삭마 거동을 관찰하기 위해 보다 확대한 그림이 (b)와 (c)이다.

그림 (b)에서 보면 흑연의 판상 형태들이 고온 고속의 열유체에 의해 찢기어 나간 모양이 보인다. 그림 (c)에서는 흑연 판상이 잘 겹쳐져 있는 모양이 관찰되며 이 그림에서도 판상이 찢기어 나간 모양을 관찰할 수 있다.

또한 흑연 판상이 상대적으로 크게 형성되었으며, 삭마에 의해 탈리된 모양도 크게 나타났다.

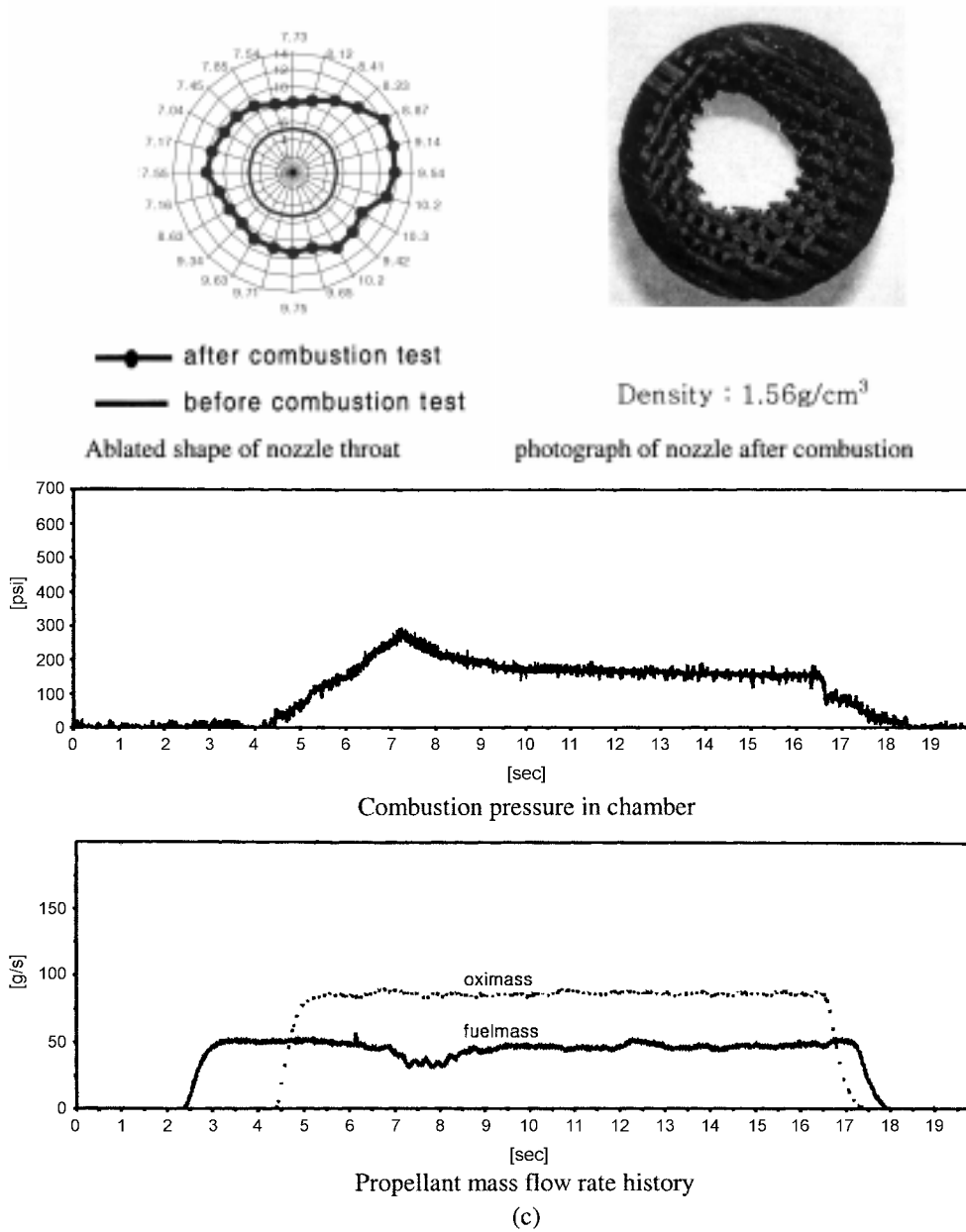


Fig. 8. Continued

Fig. 10은 가압탄화 압력이 900 bar 조건에서 고밀도화한 시편의 matrix pocket의 SEM 그림이다.

그림 (a)에 중앙 부분에 matrix pocket과 그 주위에 보강된 섬유 다발이 보이고 있다. 그림 (b)는 좀 더 확대하였기 때문에 기지를 이루고 있는 탄소가 coarse grain 형태로 이루어졌다. 그러나 이것이 열유체에 의해 삭마되어서 구형에서부터 좀 변형된 형태로 이루어진 것을 볼 수 있다.

이와 같은 변형은 연소 시험 전의 형태(morphology)와 비교하게 되면 보다 확실히 알 수 있다. 또한 이러한 grain 형태의 형태(morphology)가 Fig. 9(c)의 형태보다는 표면적이 넓기 때

문에 삭마저항성이 우수할 것으로 본다.

그림 (c)는 3000배로 확대한 그림이다.

이 그림에서 보면 grain 모양에서 삭마된 부분들을 보다 명확하게 볼 수 있다. 고온 고속의 열유체에 접촉하였을 때도 grain 모양의 기지가 이탈되는 것이 아니고 grain 입자의 한 부분에서부터 탈리하는 것으로 판단된다. 그림 (c)에서는 이들 grain의 구조가 leaf-like flake 들이 차곡차곡 쌓여있는 모양을 확인할 수 있다. 그리고 이 작은 grain 하나에 이곳 저곳에서 삭마가 일어난 모양을 관찰할 수 있다.

이상의 그림에서 관찰한 결과는 가압탄화시 900 bar로 처리

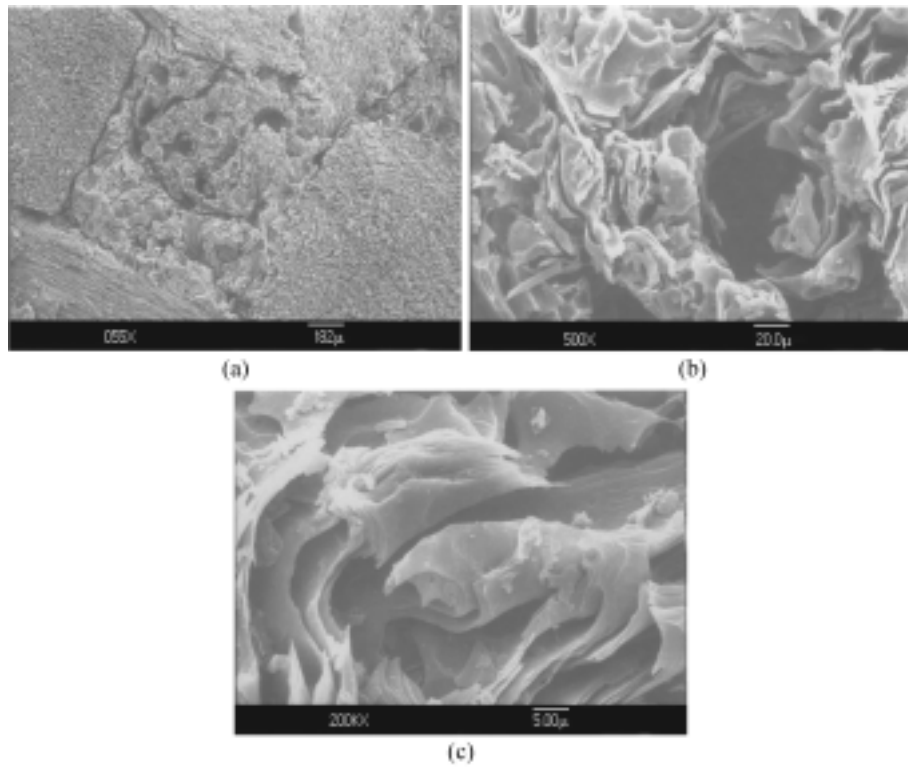


Fig. 9. SEM micrograph of ablated matrix pocket of c/c composites derived from pressure carbonization at 600 bar.

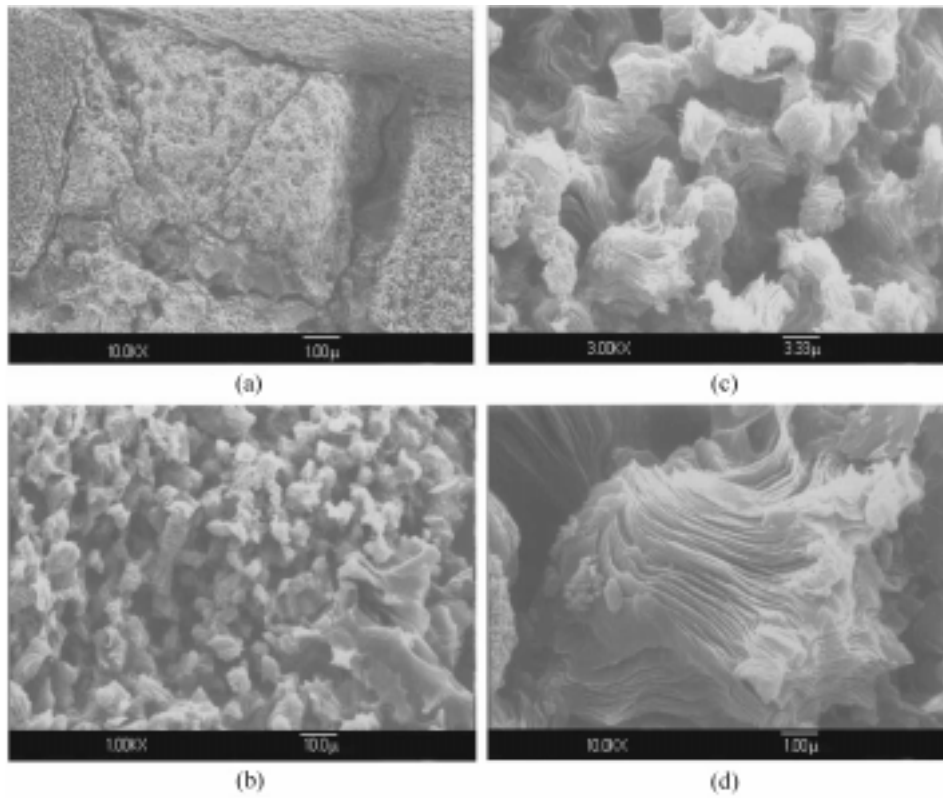
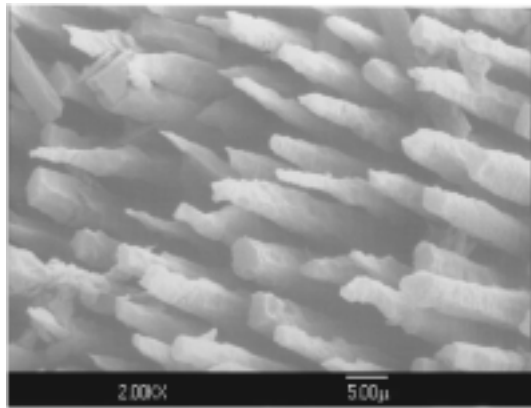
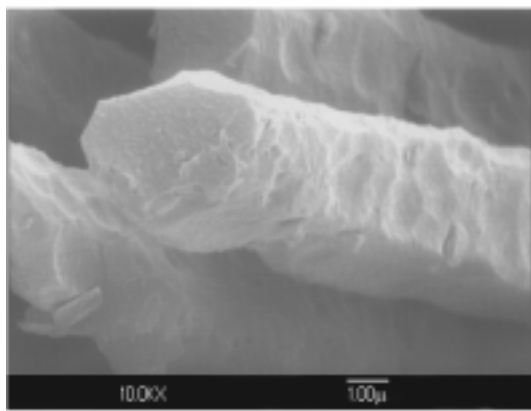


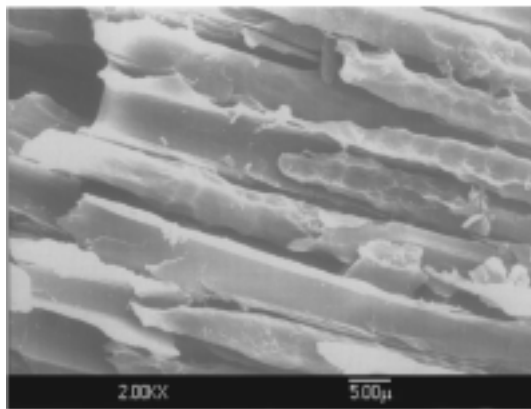
Fig. 10. SEM micrographs of ablated matrix pocket of c/c composites derived from pressure carbonization at 900 bar.



(a)



(b)

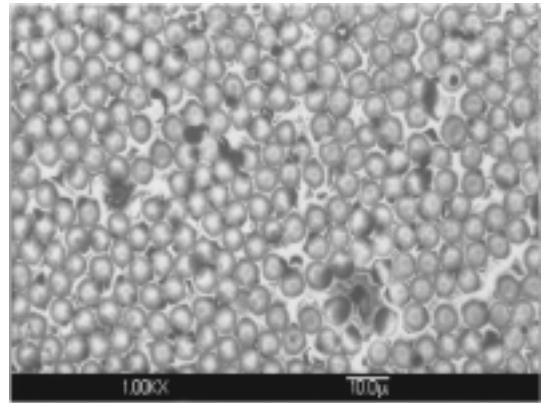


(c)

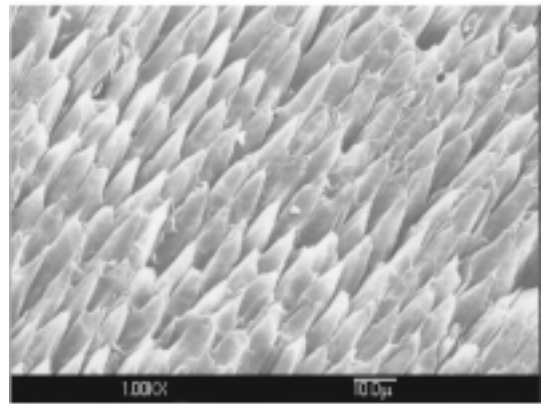
Fig. 11. SEM micrograph of ablated surface morphology of c/c composites.

할 경우 탄소기지는 grain 형태를 이루고 있어 표면적이 상대적으로 넓고, 또한 삭마시 grain 크기로 탈리되는 것이 아니고 이보다 훨씬 작은 형태로 삭마가 일어난다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 삭마 메카니즘은 탄소기지가 라멜라 형태로 잘 발달되어 있어 관상이 큰 형태에 비해 삭마율이 낮은 것으로 예측된다.

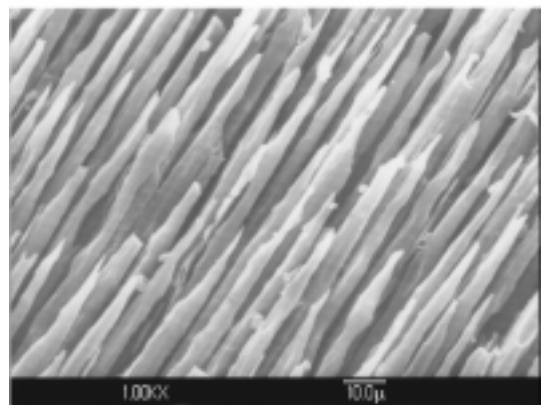
Fig. 11은 삭마된 섬유 모양을 관찰한 것이다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. SEM micrographs of ablated surface morphology after combustion test of the c/c composites.

그림 (a)와 (b)에서 보면 삭마형태가 섬유의 표면에 움푹움푹 파인 형태로 탈리되고 이러한 현상이 반복되어 섬유는 가늘어지고 더 나아가서는 섬유가 부러져서 소실되기도 한다.

삭마된 섬유의 표면에는 역시 극미세 입자로 이루어져 있다.

그림 (c)에서는 기지보다 탄소 섬유가 더 많이 삭마되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이 시편의 밀도는 1.91이다. 이 그림은 마치 칼집에 들어있는 칼과 같은 형태이다. 이렇게 기지가

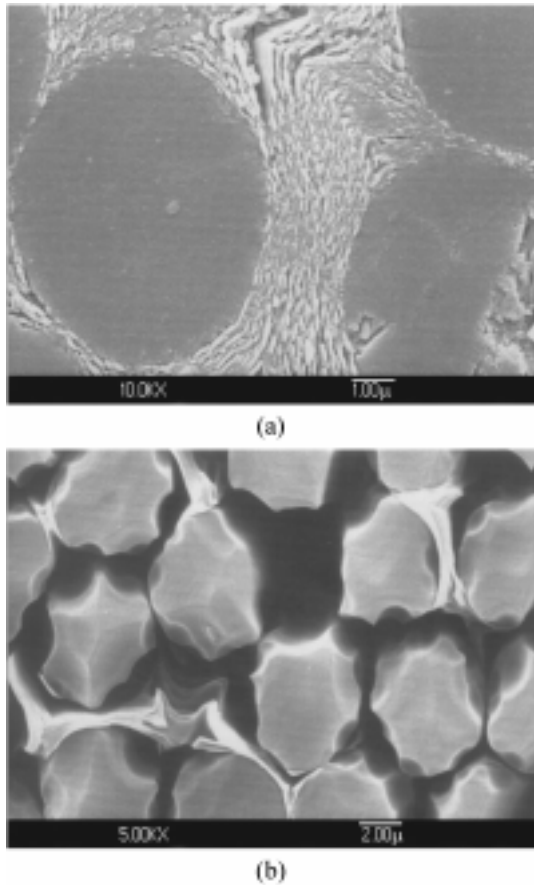


Fig. 13. SEM micrographs of c/c composites before and after combustion test.

관찰되는 것은 기지의 밀도가 섬유 밀도보다 더 높은 시편에서 관찰되는 것을 알았다.

Fig. 12는 밀도가 1.84 g/cm^3 인 시편이 연소시험 시 열유체와 만난 각도에 따라 시편의 삭마 모양을 관찰한 것이다.

(a) 그림은 열유체가 정확하게 섬유의 단면 위에서 접촉된 상태이다. 이러한 경우는 섬유의 첨단 끝에서 삭마가 이루어지기 때문 섬유와 기지가 같은 속도로 삭마되어 기체화되거나 작은 입자로 떨어져 나가기 때문에 비교적 삭마저항성이 우수할 것이다.

그러나 (b)와 (c) 그림에서 보면 열유체가 시편과 만나는 각이 조금 크기 때문에 바늘 모양으로 섬유가 삭마되어 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 이들 그림에서 기지를 발견 할 수 없다. 특히 (c) 그림에서는 열유체와 접촉하는 각도가 크기 때문에 (b) 그림에서 비해 섬유의 직경이 상당히 가늘어 졌다. 때문에 이 경우에는 삭마가 작은 입자로 일어나기도 하겠지만 가늘은 섬유가 부러져서 소실되는 현상이 많이 일어 날 수 있다. 따라서 세 가지 그림중에 가장 삭마가 많이 일어날 것으로 생각 한다.

이상의 결과로 판단한다면 탄소/탄소 복합재의 내삭마성을

향상시키기 위해서는 열유체 방향으로 섬유가 배향될 수 있게 설계하는 것이 바람직하다.

Fig. 13의 (a) 그림과 비교한다면 이들 기지들은 탄소섬유층에 radial type으로 형성하는 것으로 나타났다.

그림 (b)는 시험후 시편의 형태를 보여준다.

이 그림에서는 상당부분 탄소기지가 삭마에 의해서 소실되었다. 또한 보강된 탄소섬유도 삭마에 의해서 원형에서부터 다양한 모양으로 변화되어 있다. 특히 섬유의 단면을 보면 섬유의 edge부터 삭마 되었음을 알 수 있다.

따라서 열유체에 취약한 edge부분을 최소화할 경우 보다 삭마저항성이 우수할 것이다.

다시 말하면 탄소/탄소 복합재의 밀도를 최대한 높여주므로 열유체에 대한 삭마저항성을 향상될 것이다.

4. 결 론

탄소 섬유로 3D 프리폼을 만들어 석탄 타르 핏치를 전구체로 함침하여 고밀도 탄소/탄소 복합재를 만들었다. 그리고 노즐 시편을 가공하여 액체 로켓 연소시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 탄소/탄소 복합재의 고온·고속 유체에 의한 삭마 저항성은 재료의 밀도에 크게 의존한다. 재료의 밀도가 1.90 g/cm^3 인 경우 삭마속도는 0.1 mm/sec 이하로 나타났다.

- 탄소/탄소 복합재의 삭마율은 열유체와 재료 내에 배열된 보강재 섬유와의 접촉각도에 따라 다르게 나타났다. 0° 로 접촉할 경우에 가장 낮은 삭마율을 나타내며, 대체적으로 섬유와 기지가 같은 속도로 삭마된다. 그러나 양자간의 접촉각도가 클수록 보강된 탄소 섬유는 부러져서 소실되므로 삭마율이 높게 일어날 것이다.

- 삭마는 재료의 edge부분이 먼저 일어나기 시작하므로 edge를 최소화하기 위해서는 matrix pocket 내부의 큰 기공과 섬유와 기지 사이의 크랙을 최소화해야 한다.

따라서 재료의 밀도가 높아져야만 이들 양자를 줄일 수 있고 내삭마성 재료를 만들 수 있다.

- 탄소 기지가 grain 형태로 이루어질 경우 표면적이 넓고 개개의 grain에서 부분적으로 삭마가 일어나기 때문에 내삭마성이 우수하며, bulk mesophase 상태에서 흐름구조가 잘 발달된 기지는 열유체에 의해 삭마되는 입자가 보다 크게 일어나 높은 삭마율을 보인다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(1999-2-30100-012-3) 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] Sheehan, J. L. *Carbon* **1989**, 27, 709.
- [2] Jones, L. E.; Thrower, P. A. *Carbon* **1991**, 29, 251.
- [3] Fitzer, E. *Carbon* **1987**, 25, 163.
- [4] Lamicq, P. J. International Carbon Conference, Bordeaux, France, **1984**.
- [5] Gao, F.; Patrick, H. W.; Walker, A. *Carbon* **1993**, 31, 103.
- [6] Anand, K.; Gupta, V. *Carbon* **1995**, 33, 739.
- [7] Gao, F.; Patrick, J. W.; Walker, A. *Carbon* **1994**, 32, 1215.
- [8] Fei, Y. Q.; McEnaney, B.; Derbyshire, F. J.; Burchell, T. D. Extended Abstracts of the 21st Biennial Conference on Carbon, Buffalo, 1993, 64.
- [9] Berdoyes, M. AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint propulsion conference, June, 1993, 29-30.
- [10] Joo, H. J. *Carbon Science* **2001**, 1(3), 158.
- [11] Joo, H. J.; Oh, I. S. Extended Abstracts of the European Carbon Conference, The University of Newcastle upon Tyne, U.K. 1996, 548.