

수지함침/탄소화-CVI공정의 최적화

<Towards the optimization of the densification of PAN based carbon-fiber reinforced carbon laminates>

by F. Gao, J.W. Patrick, and A. Walker, Composites Science and Technology, 483-490, (1997).

개요 여러 번의 수지함침(resin impregnation)/탄소화와 자일렌을 전구체로 하는 CVI와 수지함침/탄소화 두 사이클에 의한 치밀화 공정중의 탄소화이버 강화 탄소층 여러번의 수지함침/탄소화 공정에서는 치밀화 공정 초기에 모세관 효과가 중요한 역할을 하기 때문에 넓은 기공은 채워지지 않는다. CVI/수지함침을 두 번 하는 공정이 두 번의 CVI와 두 번의 수지함침/탄소화 공정보다 기공을 메우는데 효과적이었다.

1. 서론: 수지함침/탄소화와 CVI는 탄소 화이버 강화 C/C 복합재료의 제조에서 널리 쓰이는 방법이다. 이 방법은 C/C 복합재료 제조 초기부터 발달된 방법이다. CVI 공정은 Diefendorf에 의해 열경화수지의 액체함침과 탄소화는 Fitzerdp 의해 개발되었다. 입구가 좁은 기공을 메우는 과정이 30년 이상이나 연구되었지만 아직 완전히 이해되지 않고 있다. 실제 복합재료의 기공구조는 목이 좁은 기공보다 더 복잡하다.

고체내 기공을 규명하는 많은 기술이 발전되었다. 자주 사용되는 방법은 수은 기공도측정장치와 유체흐름과 이미지 분석법이나, 이들 방법은 열린 기공에 대해서만 가능하다. 그리고 이들 장치들로 기공 크기의 분포를 측정할 수 있으나 배향, 위치, 구조에 대해서는 정보를 얻을 수 없다. 그리고 복합 재료의 macro-engineering 특성은 이들에 의해 결정된다. 그러므로 이 기공구조를 측정하는 적당한 방법이 없어서 미세구조 연구나 거시적 공학적 특성의 예측이 불가능하게 된다.

컴퓨터화된 미세 이미지의 이미지화 공정이 기공의 범위와 크기, 기하학적 구조와 위치에 대한 양적인 정보를 줄 수 있는 가능성을 가지고 있다. 대부분의 이미지 분석 방법은 상용의 이미지 분석법과 광학현미경을 이용한다. 그러나 이들 방법의 문제점은 이들 미세 이미지들이 복합재료의 2-D 단면으로부터만 얻을 수 있다는 것이다. 기공구조는 대칭이 아니므로 이들 기술이 이용되기 위해서는 2-D 단면에서 얻은 자료와 3-D 구조와의 관계가 규명되어야 한다.

최근에 이미지 분석의 몇 가지 방법이 개발되었다. 이러한 응용은 화이버 bundle 사이의 경계의 crack을 정량화하는 것이고, 기하학적 구조, 기공의 크기분포, 방사 모양 측정이었다. 본 연구팀도 C/C laminate내 기공구조에 대한 포괄적 정량적 연구를 하는 이미지 분석법을 개발하였다. 복합재료내 기공은 그들의 위치, 크기, 배향, 기계적 특성에의 기여도에 따라 다음의 네 개의 그룹으로 나눈다. 평면(coplanar) crack, bundle crack, 화이버간 crack, 화이버간 기공이다. 여기서 coplanar crack은 화이버 cloth 방향으로 층 사이에 생긴다. bundle crack은 cloth 층에 수직으로 생긴다. 화이버간 기공이나 crack은 화이버 bundle 사이에서 단면이나 작은 기공을 얘기한다. 이러한 특징들로 복합재료내 기공구조는 복합재료의 연마한 단면에 대한 이미지 분석법으로 정량화 될 수 있다. 이러한 정량법을 CVI 치밀화에 적용하였다.

탄화시킨 프리폼내의 기공구조: 페놀 수지 매트릭스내 0/90 구조로 짜여진 12층의 5H woven PAN-based 카본화이버 cloth로 연구를 하였다. 화이버 부피 분율은 60%이었다. 물침 투법으로 측정한 기공도는 23%, 그리고 열린기공도는 15%이었다.

기공구조에 대한 이미지 분석결과가 Fig. 1에 있다. 위의 그림은 각 기공의 종류별 분포이고, 아래 그림은 평균 최소 Ferret 직경이다. 복합재료내 큰 crack은 다소 일직선으로 있기 때문에 이 기공들의 최소 Ferret 직경은 slit 모양의 crack의 넓이와 관련된다. 화이버간 기공에 대해서는 최소 Ferret 직경은 기공의 단면의 직경과 관련이 있다. Fig. 1은 화이버 bundle 내 기공이 다른 기공보다 얇은 것을 보이고 있다. 여러 번의 CVI공정에 의한 치밀화 형태는 기공 구조를 잘 보여 준다. 치밀화는 층간이나 bundle crack에서 일어난다. 화이버간 기공이나 crack에 탄소 전구체 기체가 근접할 수 없다는 것은 이러한 기공들이 닫혔거나 확산을속반응이 일어나지 못할 정도로 기공 입구가 좁은 것을 의미한다. 이러한 행태에 근거하여 기공 network 구조를 Fig. 2에 있는 것처럼 bundle crack은 구형이로, 층간 crack은 얇은 모세관으로 형상화시킬 수 있다. 구형은 얇은 모세관으로 연결되고, 외부표면에서 치밀화 분위기에 직접 노출될 수 있다.

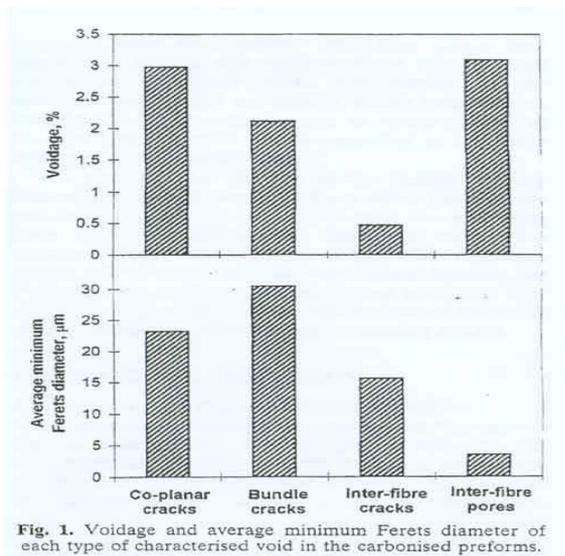


Fig. 1. Voidage and average minimum Ferrets diameter of each type of characterised void in the carbonised preforms.

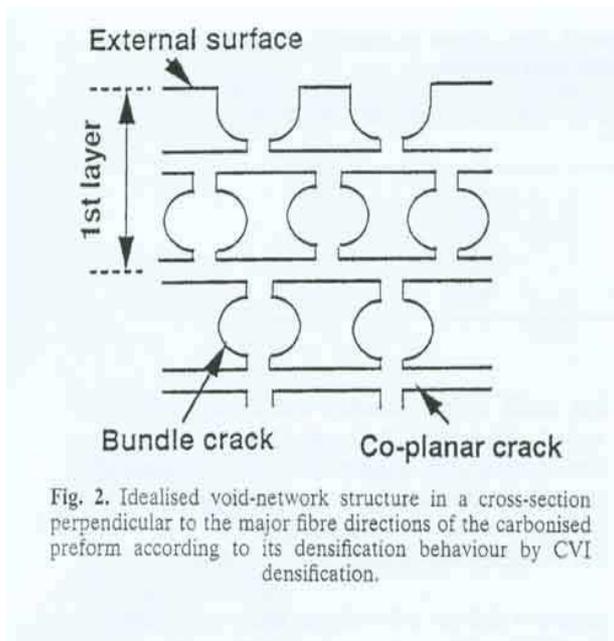


Fig. 2. Idealised void-network structure in a cross-section perpendicular to the major fibre directions of the carbonised preform according to its densification behaviour by CVI densification.

3. Experimental procedure; 3.1. 치밀화 공정 : 치밀화 공정을 위한 탄소화 프리폼은 31 mm 직경에 3 mm 두께의 판이다. 수지침투/탄소화에 의한 프리폼의 치밀화는 중합촉매인 2% 옥살산을 전구체인 furfuryl 알콜을 사용하였다.

침투는 진공하에서 수행되었고, 다음에 180 °C/h로 1050 °C까지 가열하여서 탄화하였다. 여기서 형성된 탄소는 부드럽고 거친 층을 이루고 있었다.

3.2 현미경용 시료 준비 : 미세 현미경 관찰을 위한 탄화 복합재료의 표면은 화이버 층에 수직 0°/90° 0°/45° 으로 자른 면을 사용하였다. 복합재료의 조각은 에폭시 수지에 넣은 후에 탄화규소 종이로 연마하고, 마지막으로 알루미늄분말로 연마하였다. 탄화되지 않은 furfuryl 알콜은 에폭시 수지와 유사한 반사율을 갖고 있어, 입사광으로 구분이 힘들다. 탄화되지 않은 시료의 관찰을 위해서는 에폭시 수지가 없이 하였다.

3.3 편광현미경과 이미지 분석법 : 기공 구조의 정량화와 증착물의 두께 측정은 다른 논문에서 이미 실었다. 간략하게 서술하면 입사광현미경에 나타난 기공구조의 정량화는 Joyce-Loebel 최소 Magiscan 이미지 분석자를 사용하였다. 실험중에 층간 crack나 bundle crack은 4배 렌즈를 사용하였고, 작은 화이버간 기공이나 crack은 10배 렌즈를 사용하였다. 화이버간 crack는 작고, 화이버간 기공에의 치밀화와 비슷한 행태를 보이므로 같은 기공, 화이버

간 기공으로 간주하였다.

픽셀크기는 4배 렌즈일 때는 3.3x2.9 μm 이고, 10배 렌즈는 1.1x1 μm 이었다. bundle crack이 나 화이버간 기공은 0°/90° 단면에서 얻어졌다. co-planar crack의 관찰에는 45°/45° 단면이 사용되었다.

Results and discussion: 4.1 반복적인 수지함침/탄화 : 반복 수지함침/탄화는 네 번 사이클이 행해졌다. 공정중 복합재료에서 얻어지는 무게들 즉 탄화프리폼의 무게%, 벌크밀도 변화, 열린 기공도가 Table 1에 있다. 표중의 C0는 탄화프리폼이고, C1- C4는 1번에서 4번까지의 수지함침/탄화의 공정을 거친 시료이다. 질량과 벌크밀도는 반복회수와 함께 증가하였다,

Table 1. Changes in weight, bulk density and open porosity of the composites on multiple resin impregnation/carbonisation

Processing stage	Thickness (mm)	Weight gain (wt%)	Bulk density (kg m^{-3})	Open porosity (%)
C0	3.03	0	1361	14.85
C1	3.01	3.56	1426	11.01
C2	3.00	6.13	1459	8.85
C3	3.05	8.73	1481	7.04
C4	3.00	10.14	1501	7.50

복합재의 열린 기공도도 이러한 결과와 일치하였다.

치밀화 도중의 기공구조 변화가 이미지 분석법에 의해 정량화 되었다(Fig. 3). 그림 3을 보면 치밀화가 co-planar와 bundle crack에서만 아니라 화이버간 기공에서도 일어나고 있다. 화이버간 기공의 감소 범위가 다른 것에 비해 작지만 약간의 화이버간 기공이 열려 있음을 의미한다. 그러므로 CVI 치밀화 공정중에 반응물의 접근이 되지 않는 것은 적용된 조건하에서 확산 속도가 지배적인 반응에 기인한 것이다. 그래서 열린 기공은 CVI 처리 초기에 즉시 밀봉되는 것이다. co-planar crack의 기공도는 처음 사이클에서 급작히 줄고, 나중에 천천히 준다. bundle crack의 치밀화는 처음 사이클 후에 일어난다.

추가적인 기공구조 변화는 탄화공정 전후에 편광현미경을 사용하였다. 탄화 시키지 않은 시료는 3개의 상 - 밝고, 어둡고, 검은-이 분명히 구별되었다. 밝은 부분은 탄소 화이버나 코크 수지 등 탄화성분을 나타낸다. 이 성분들은 탄화하지 않은 함침수지보다 반사율이 높다. 그래서 함침수지는 매우 진하다. 채워지지 않은 기공은 광을 반사하지 못하므로 검다. 처음 사이클 후의 시료를 보면 co-planar crack, 얇은 bundle crack, 약간의 화이버간 기공은 보이나, 넓은 bundle crack은 보이지 않는다. 이것은 이미지 분석결과와 일치한다. 이 단계에서 bundle crack이 약간 주는 것은 넓은 bundle crack이 치밀화에 영향을 받지 않기 때문이다. Fig.4는 탄화공정 이전 수지함침 시료내 한쪽 끝이 좁은 꼬리가 있는 넓은 bundle crack의 전형적인 사진이다. 좁은 영역인 A에서 함침수지가 있고, 넓은 영역은 비어있다.

Fig. 5는 탄화시료내 넓은 bundle crack의 사진이다. 함침수지 코크가 crack의 중심(B)에 걸려 있다. 좁은 bundle crack에서는 수지함침에서 얻어진 여러 층의 탄소가 형성된다. 추가적인 치밀화에서 넓은 bundle crack에 다층 탄소가 형성된다. 다른 사이클에서 형성된 탄소사이의 경계를 구별할 수 있다.

함침 공정중에 모세관 현상이 중요한 역할을 하는 것 같다. 얇은 기공이 먼저 치밀화 된

다. Fig. 1에서 보듯이 bundle crack은 탄화프리폼내 다른 기공보다 훨씬 넓다. 그래서 bundle crack을 채우는 것이 처음 사이클에서 이뤄지지 않고, 점점 치밀화되어 가는 도중에 좁아진 기공 network가 모세관 효과를 향상시킨다. 결과적으로 수지가 모든 기공에 함침될 수 있는 것이다.

4.2 CVI/수지함침이 포함된 치밀화 공정 : CVI와 수지함침/탄화공정을 포함하는 두 사이클의 치밀화 공정에 대해 연구하였다. 두 회분 공정에서 생성되어서 시료의 두께가 약간 달랐다. CVI를 먼저한 시료의 두께는 2.8-2.85 mm이고, 함침/탄화 공정을 먼저한 시료의 두께는 3-3.05 mm이었다. 그러나 분석이 약간 힘들거나 경향을 예측할 수는 있었다. 약자에서 D는 CVI 처리를 의미하고, C는 수지함침/탄화 공정을 의미한다.

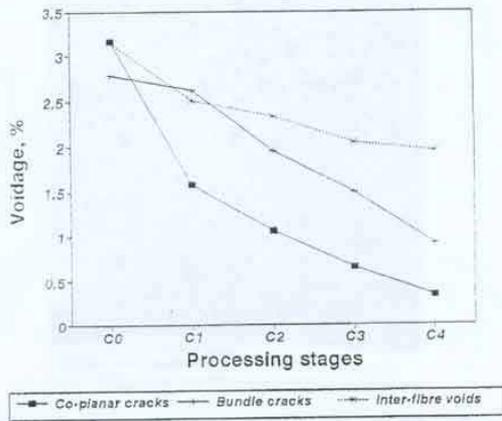


Fig. 3. Changes of the voidage in the composites during multiple resin impregnation/carbonisation.

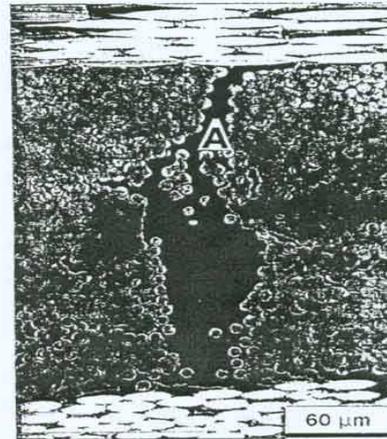


Fig. 4. A typical micrograph of a wide bundle crack in an uncarbonised composite after the first resin impregnation. Impregnating resin is visible in the narrow area A.

CVI 공정만을 반복하는 것보다 CVI와 수지함침을 같이 사용하는 것이 모든 종류의 기공을 줄였다. 먼저 CVI를 하게 되면 모세관 현상 때문에 수지함침이 더 잘 되었다. co-planar와 bundle crack의 기공은 수지함침/탄화 공정후에 낮아지는 것이 예상된다.

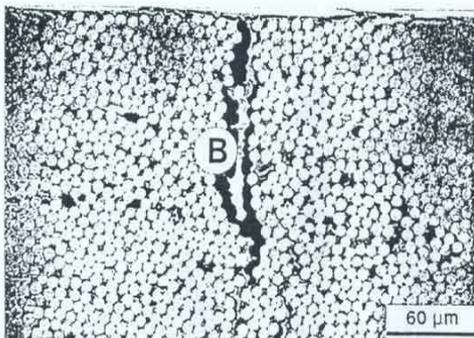


Fig. 5. A typical micrograph of carbon (area B) formed from impregnating resin in a wide bundle crack in a carbonised composite after the second resin impregnation/carbonisation.

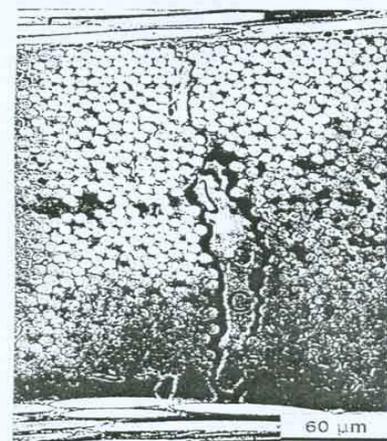


Fig. 6. A typical micrograph of multi-layer carbon (region C) formed from different densification cycles in a wide bundle crack in a carbonised sample after the third resin impregnation/carbonisation.

화 이
버 간
기 공
의
감 소
는
일 차
의
CVI
후 에
도
약 간
의

화이버간 기공이 열려있는 것을 의미한다. 치밀화 공정후에 열린기공도는 6%까지 줄어들었다.

반복적인 수지함침/탄화공정에 비해 두 번째 싸이클에 CVI를 하면 co-planar crack를 없애는 데는 효율적이나, bundle crack이나 화이버간 기공을 없애는 데는 비효율적이다. 이 이유를 알기 위해서 CD 공정후의 bundle crack의 벽에 붙은 증착탄소의 두께를 측정하여 Fig. 9에 나타냈다. 가로축의 층 1과 6은 외부층과 가운데 층을 나타낸다. 여기서 번호는 외부로부터의 N번째 층을 의미한다. CD 공정과 D1 공정 시료의 선이 거의 일치한다. 이것은 CD 공정에서 나중의 CVI 공정이 처음의 수지함침/탄화에 영향을 받지 않음을 나타낸다. 더구나 처음의 수지함침/탄화 공정에서 탄화공정중 crack 벽에서 줄어드는 함침수지 때문에 나중의 CVI 공정때 co-planar에 더 많은 증착면적을 제공하는 것이다. Fig. 10은 CD 치밀화 후에 복합재료 사진이다. D영역에서 다층의 탄소가 co-planar crack에 발견된다. 결론적으로 CD 공정에서 co-planar crack의 많은 기공이 없어진 것이다.

두 번째 공정이 수지함침/탄화 공정일 때 많은 양의 코크 수지가 bundle crack에 들어 간다. 대조적으로 CD 공정중에 이 crack으로 증착된 탄소의 얇은 층은 상대적으로 매우 작다. 이 때문에 bundle crack내 기공이 적게 줄어든 것이다. 화이버간 기공은 두 번째 CVI 공정에 의해 줄어들지 않았다. 이 변화와 대응하여 CD와 CC 공정에서 유사한 벌크 밀도를 얻었다. 그러나 반복적인 수지함침/탄화 공정에서 열린 기공도는 7.5% 줄었다.

결론 : 2-D C/C 복합재료 기공구조의 정량화를 위해 이미지 분석법이 복합재료 치밀화의 연

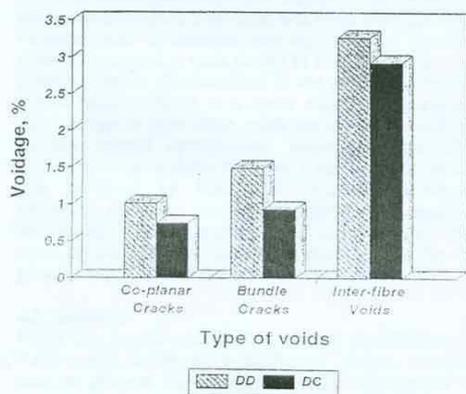


Fig. 7. Voidage of all types of void in the composites after two cycles of densification treatment: DC, CVI in the first treatment followed by resin impregnation/carbonisation; DD, two cycles of CVI treatments.

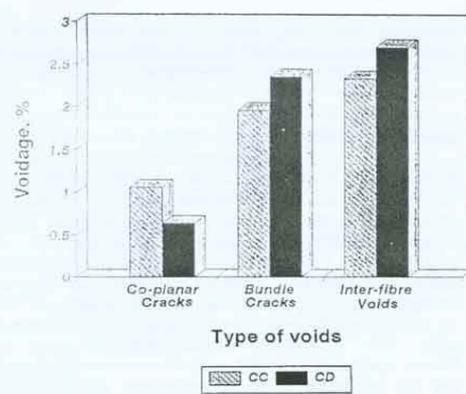


Fig. 8. Voidage of all types of void in the composites densified by resin impregnation in the first treatment and CVI in the subsequent treatment (CD); together with the data on two cycles of resin impregnation/carbonisation (CC).

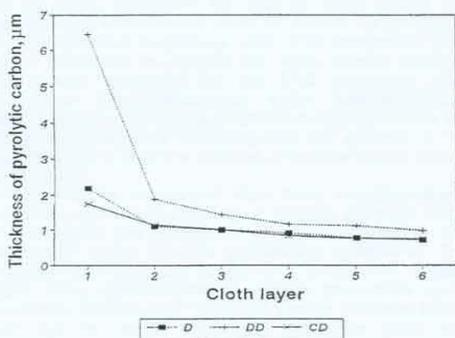


Fig. 9. Variation of the thickness of carbon deposited in bundle cracks from surface to centre.

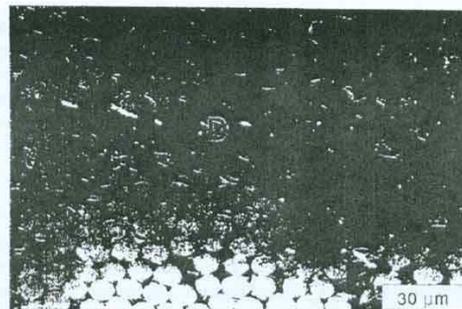


Fig. 10. A typical micrograph taken from 45°/45° cross-section of a composite after CD densification. Multi-layer pyrolytic carbon appears in the co-planar crack in region D.

구에 효과적이라는 것이 증명되었다. 최적 치밀화를 위해 여기서 발견된 사항들이 적용될 수 있을 것이다.

주요한 기공 감소는 co-planar와 bundle crack에서 일어난다. 이러한 기공들은 주 열린 기공들이다. 또한 약간의 화이버간 기공이나 crack이 열린 기공이다. 이러한 것들은 오직 수지함침/탄소화 공정에서 치밀화 될 수 있다.

수지함침/탄소화 공정에서 모세관 현상이 중요한 역할을 한다. 특히 수지함침/탄소 공정이 처음 공정으로 사용되고 다음에 CVI 공정이 사용될 때 co-planar crack의 효과적인 치밀화에 사용될 수 있다.

bundle crack은 수지함침/탄소화 공정의 초기 단계에 치밀화 시키는 것이 힘들다. 이러한 형태의 crack에는 처음에 CVI 공정을 사용하면 치밀화 효과를 크게 얻을 수 있다.