

펄스-CVI 복합재료제조

<Preparation and characterization of SiC/C and C/SiC/C composites using pulse chemical vapor infiltration process>

by A. Sakai, J. Gotoh, S. Motojima, Materials Science and Engineering B38, 29-35, (1996).

개요 탄소판(plate)과 탄소화이버/탄소복합체(C/C) 프리폼에 펄스CVI 공정으로 SiC를 침투시켰다. SiC를 두께 방향으로 균일하게 침투시키는 최적 온도는 기공이 작은 탄소판이나 C/C 복합체는 1173 K, 큰 기공이 있는 것은 1373 K이었다. 기공을 채우는 것은 펄스사이클을 증가시키면 증가하였다. 굴곡강도도 펄스사이클 횟수를 증가시키면 증가하였다. 층간 전단응력도 50000사이클 후에 18 MPa로서 원래 프리폼보다 3배 컸다.

1. 서론: 탄소매트릭스의 강도는 탄소화이버의 것보다 매우 약하다. 그래서 탄소매트릭스의 미세 크랙은 탄소화이버나 전체 복합체를 못쓰게 한다. 그리고 적층 복합재료의 층간 전단응력(ILSS; Inter-Laminar Shear Strength)이 또한 중요하다. C/C 복합재료의 ILSS는 고분자 매트릭스 복합재료(PMC)의 것보다 훨씬 적다. 예를 들면 우주왕복선의 2-D 적층 C/C 복합재료는 4.6 MPa 이고, 전통적인 PMC의 것은 90-110 MPa이다. C/C 복합체의 장력은 346 MPa 이어서 낮은 ILSS가 제한 요소가 된다. 탄소는 원래 brittle하고, 매트릭스를 구울때의 줄음 때문에 많은 미세 크랙을 갖고 있다. 그래서 층간 전단 파손은 매트릭스 파손이나 화이버/매트릭스의 결합분리같은 약한 결합 때문이라고 사료된다. 그래서 혼용 매트릭스는 이러한 한계점을 극복하는데 사용된다.

전통적인 CVD 공정은 공정시간이 길거나 미세 기공으로 충분히 침투하지 못하는 것이다. 이것을 극복하기 위하여 압력펄스공정을 사용한 CVI공정을 개발하였다. 이 펄스공정에서는 기공내 생성가스를 제거하고, 반응가스를 순간적으로 주입하고, 반응을 위해 잠시 멈추는 것을 반복한다. 그리하여 공정시간이 짧지만 충분한 침투가 가능해지는 것이다. 이 연구에서는 SiC를 펄스에 의해 주입하여 복합재료를 만들고, 제품의 굴곡강도와 ILSS를 측정하였다.

2. Experimental procedure; 실험 장치가 Fig. 1에 있다. MTS를 사용하였고, 전자석 벨브를 사용하여 각 펄스동안 10 kPa까지 물라이트(2cm IDx5cm 길이)의 반응기 튜브에 주입하였다. 반응을 위한 정지시간(hold-time) 후에 진공펌프와 2차펌프를 사용하여 133 Pa까지 진공으로 만들었다. 한 사이클의 전체시간은 2내지 3초였다. 사용된 프리폼의 특성치가 Table 1에 있다. A와 B 형태의 기공성 탄소판은 상용 탄소블록(CZR-1 (POCO)와 GO5 (TOYO-Carbon))을 가공하여 만들었다. C/C 복합재료는 Fig. 2의 공정을 사용하여 만들었다. 탄소화이버천은 (M-40 TORAY) 페놀수지를 침투시킨 것이다. 이 천들은 1.5 mm 두께로 적

층시켰고, autoclave에서 2시간동안 423 K에서 소성시키고, 1273 K에서 4시간 동안 구웠다. 이들 탄소판과 C/C 프리폼 복합재료 프리폼은 반응기 튜브의 하단부에 위치시켰다. Fig. 3은 SiC 침투시킨 탄소판의 굴곡강도를 얻기위한 3점하중법 굴곡시험도이다.

굴곡력 $F_b = 3PL/2bd^2$ 여기서 P=과외하중, L=지지대폭, b=시편폭, d=시편의 두께이다.

Fig. 4는 ASTM D-2344 방식에 따라 침투시킨 C/C 복합재의 단과장광굴곡법을 이용한 ILLS 시험도이다. 광이 굴곡될 때 굴곡과손을 일으키는 굴곡모멘트와 층간 전단과외를 일으키는 전단력이 광에 영향을 미친다.

층간전단력 $F_{ILSS} = 3P/4bd$ 이다. 이들 기계적 시험은 상온에서 만능시험기를 이용하였다.

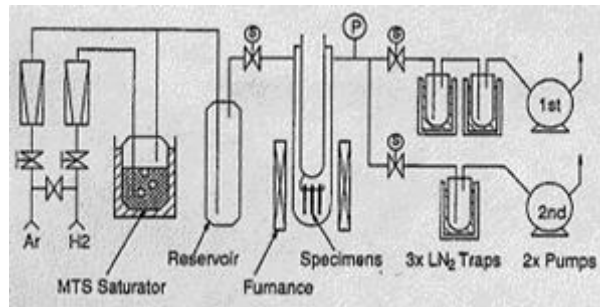


Fig.1 Apparatus used for Pulse-CVI of SiC

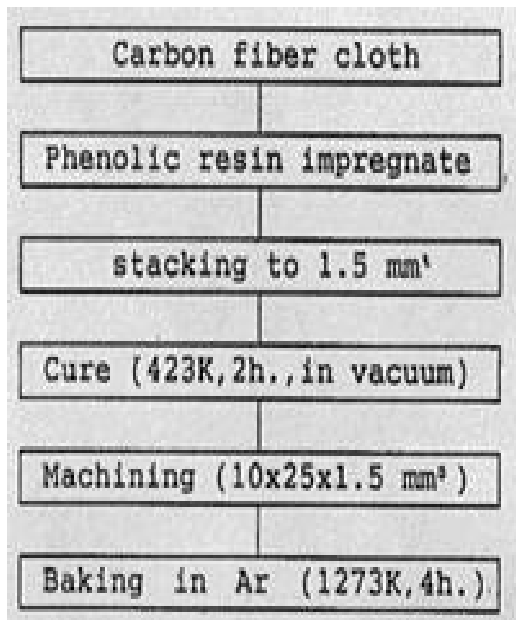


Fig. 2. Preparation steps of C/C composite preforms.

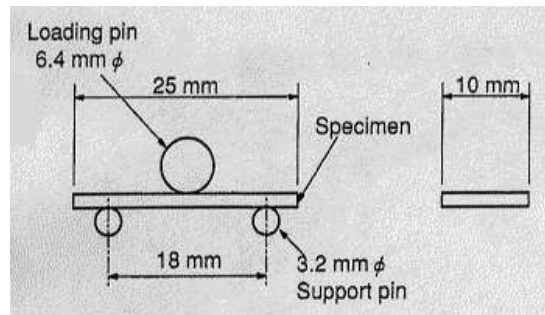


Fig. 3. Test diagram for bending strength.

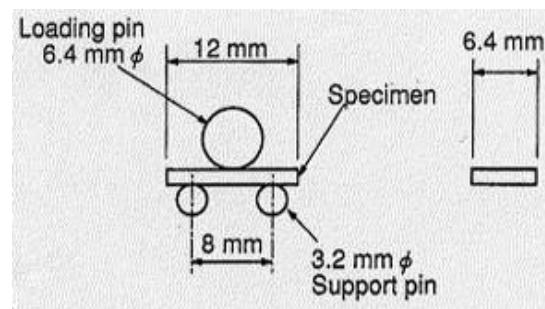


Fig. 4. Test diagram of short beam bending method for inter-laminar shear strength.

Table. 1.

Specific properties of preforms					
Preforms	Specimen	Dimension (mm ³)	Porosity (%)	Averaged pore diameter (μm)	Fiber volume fraction (%)
Porous carbon plates	(A)	10 × 25 × 0.7 10 × 25 × 2.0	29	0.1-0.5	—
	(B)	10 × 25 × 1.0 10 × 25 × 3.0	45	10-20	—
C/C composites	(C)	10 × 25 × 1.5	21	1-10	65

on: 3.1 펄스CVI 조건 : SiC의 CVI는 반응온도, 반응시간, MTS의 농도와 유속, MTS:H₂의 유속비등 여러 인자들이 영향을 미친다. 침투를 최대화하고 작동시간을 줄이기 위해 기공의 입구가 막히는 것을 피하는 것이 중요하다. 1173 K 이상에서는 SiC 층이 A형 시료의 표면을 덮기 때문에 반응가스가 기공 속으로 들어가는 것을 막았다. 1173K 이하에서는 기공입구가 막히는 것을 피할 수 있었지만 SiC의 충분한 증착속도를 얻지 못하였다.

Fig. 5는 1173 K에서 30000 싸이클을 시키면서 증착시킨 2 mm 두께의 시편 A의 가운데를 잘라서 연마시킨 표면의 SEM사진과 EPMA SiKα이다. 밝은 부분이 침투한 SiC이다. SiC가 입구를 막지 않고 균일하게 침투된 것을 확인할 수 있었다. A 시료에 대한 최적의 조건은 1173K, 싸이클 반응시간 1.5 초, 4.5 mol% MTS임을 알 수 있다.

Fig. 6은 펄스싸이클의 횟수에 따른 시료 표면적당 질량 증가량을 나타낸다. 7mm와 2mm 두께의 시료에 대한 값이 거의 같다. 이것은 기공속으로 들어가서 반응하는 것은 기공의 부피와는 상관이 적고, 기공의 표면적에 영향을 많이 받음을 알 수 있다. Fig. 7은 A 시료의 기공 충전비(V_{SiC}/V_{pore})의 펄스 싸이클에의 의존도를 나타낸다. 표면적당 질량 증가량이나 충전비는 싸이클을 증가시키면 증가하는 것을 알 수 있다. 기공 입구가 막히지 않는 것은 순간적으로 유입된 차거운 가스가 시료의 표면 온도를 증착온도 이하로 낮추기 때문에 증착이 일어나지 않다가, 가스가 침투해 들어가면서 가열되어 증착온도에 달하여 기공 내부에서 증착이 일어나기 때문이다.

큰 기공도와 기공 직경을 갖고 있는 시료 B의 최적 조건은 1373 K, 4.5 mol% MTS, 2sec의 정지시간 이었다. 이 결과는 펄스 CVI의 조건은 시료의 형태에 따라 바뀌는 것을 의미한다. 시료 B는 시료 A보다 많은 양의 가스가 들어가므로 표면이 더 냉각된다.

C/C복합체 시료 C의 최적 침투조건은 1173 K, 4.5 mol% MTS, 1.5 sec의 정지시간이었다. Fig. 8은 1173 K에서 50000 싸이클을 시키면서 증착시킨 시편 C의 가운데를 잘라서 연마시킨 표면의 SEM사진과 EPMA SiKα이다. SiC는 잘 침투되었고, 기공은 막히지 않았다. Fig. 9는 Fig. 8A에 보인 시료의 X선회절 사진이다. β-SiC와 탄소는 확인되나 Si는 발견되지 않는다.

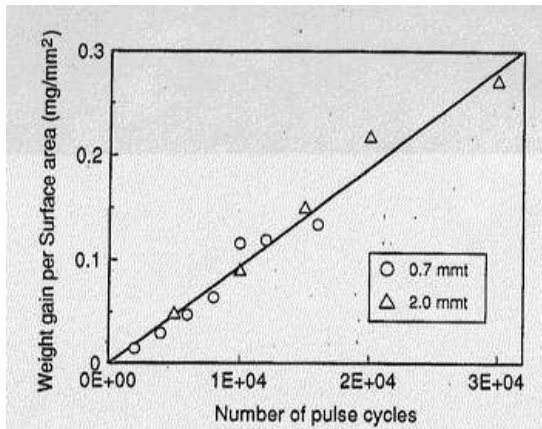


Fig. 6. Dependence of weight gain per surface area on the number of pulse cycles. Specimen A. Infiltrating conditions are the same as that of Fig. 5.

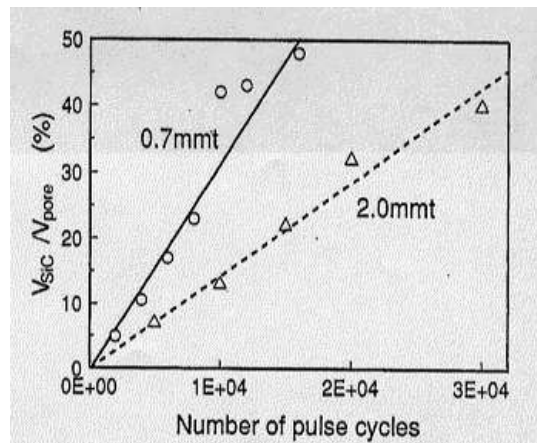


Fig. 7. Dependence of SiC filling ratio (V_{SiC}/V_{pore}) on the number of pulse cycles. Specimen A. Infiltrating conditions are the same as that of Fig. 5.

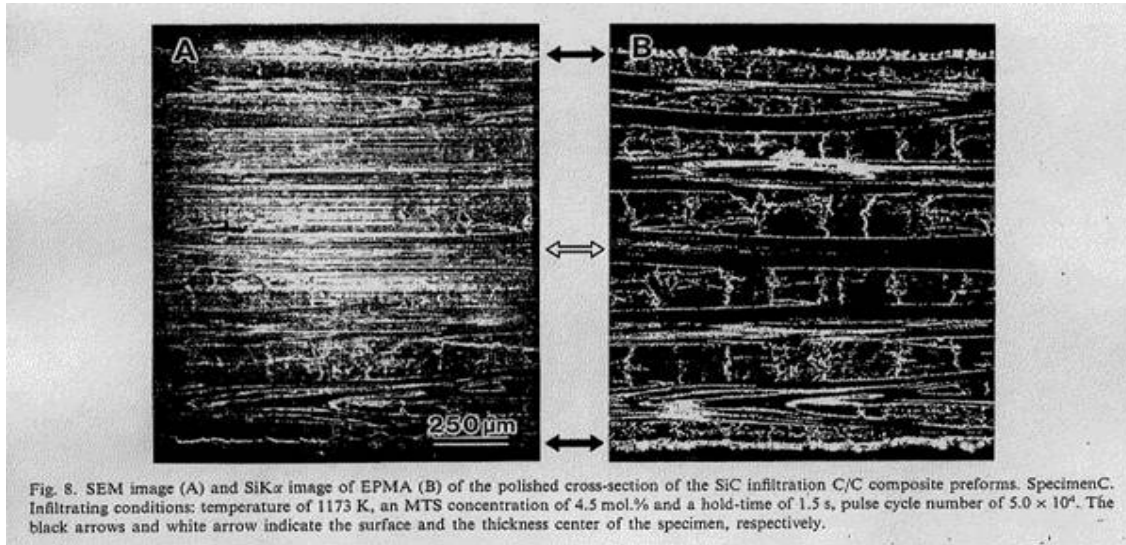


Fig. 8. SEM image (A) and SiK α image of EPMA (B) of the polished cross-section of the SiC infiltration C/C composite preforms. Specimen C. Infiltrating conditions: temperature of 1173 K, an MTS concentration of 4.5 mol.% and a hold-time of 1.5 s, pulse cycle number of 5.0×10^4 . The black arrows and white arrow indicate the surface and the thickness center of the specimen, respectively.

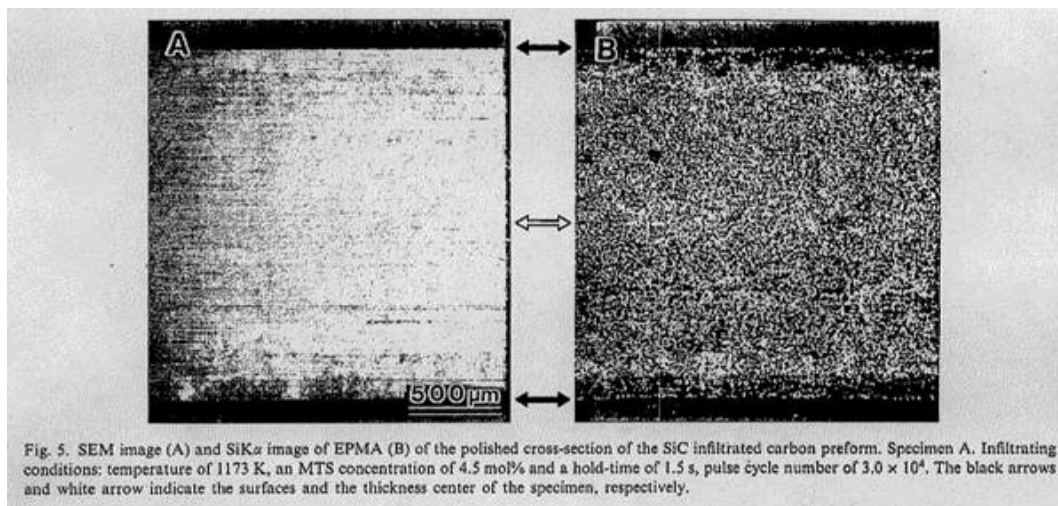
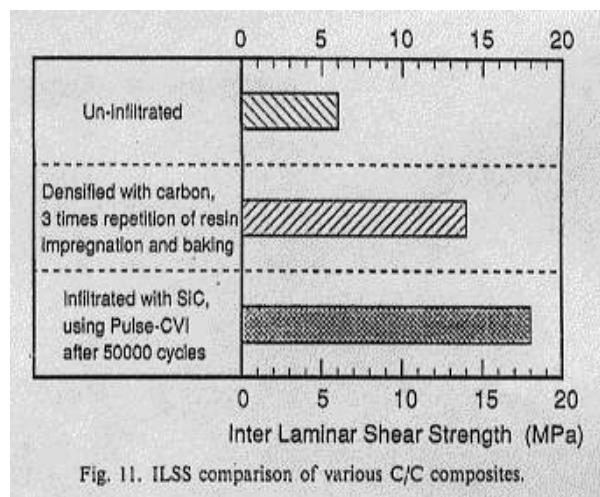
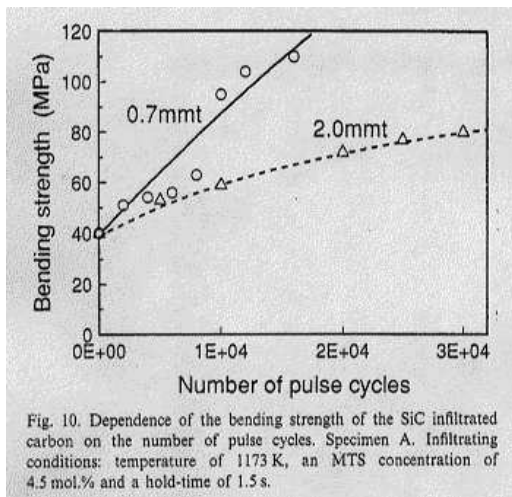


Fig. 5. SEM image (A) and SiK α image of EPMA (B) of the polished cross-section of the SiC infiltrated carbon preform. Specimen A. Infiltrating conditions: temperature of 1173 K, an MTS concentration of 4.5 mol.% and a hold-time of 1.5 s, pulse cycle number of 3.0×10^4 . The black arrows and white arrow indicate the surfaces and the thickness center of the specimen, respectively.

3.2. 기계적 특성 : Fig. 10은 SiC/C 복합체의 굴곡강도의 펄스 사이클 횟수에의 의존도이다. 굴곡강도는 사이클 횟수를 증가시키면 증가하였다. 작은 기공을 가진 0.7 mm 두께의 탄소판은 16000 펄스사이클 후에 110 MPa, 2 mm의 두꺼운 판은 30000 사이클 후에 80 MPa이 되었다. 이 결과는 기공의 탄소판이 SiC로 잘 침투되었음을 보여주는 것이다. C/C 복합체를 50000 사이클 SiC를 침투시킨 후의 SiC의 ILSS가 Fig. 11에 있다. 침투시키지 않은 시료와 전통적인 방법으로 수지함침과 탄소화를 세 번 시킨 시료와 비교하여 나타냈다. SiC의 침투는 기존의 존재하는 미세크랙과 층간공간을 메우는 효과까지 있어서 기공을 메우는 효과 때문에 ILSS를 높이는 효과가 있었다. Fig. 12는 ILSS 시험을 한 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰한 것이다. A는 탄소이고 B는 SiC이다. 화살표는 크랙이고, 흰색영역은 침투한 SiC이다. 크랙은 두 층 경계면에서 화이버/매트릭스를 분리시키는 크랙은 SiC를 만나면 방향을 바꾸었다. 화이버와 카본매트릭스 사이 갭을 메운 SiC는 SiC의 Si와 탄소의 C 사이에 화학적 결합 때문에 그곳에 결집될 수 있었던 것으로 사료된다. 덧붙여서 CVD-SiC의 기계적 특성은 Table 2에 있는 매트릭스형의 탄소의 특성보다 향상되었다. SiC에 의해 전단 크랙은 고정되고, 탄소매트릭스와 층간의 화이버/매트릭스 경계면 같은 약한 영역으로 방향을 바꾼 것이다. 게다가 응력이 가해졌을 때, 특성치의 불일치 때문에 생기는 응력의 집중은 SiC 주위에 탄소매트릭스의 미세하고 국부적인 균열을 야기시켜서, 전단 크랙의 방향을 쉽게 바꾸게 한다. SiC 침투는 애초의 결합을 메울뿐만 아니라 크랙을 붙잡아 둠으로써 ILSS를 향상시키는 것이다.

C/C 복합체의 펄스CVI의 조작 시간은 2일인 반면 수지함침/탄소화의 반복시키는 치밀화 공정은 3번 반복하는 데 3달이 걸렸다. 그러므로 펄스CVI가 전통적인 탄소치밀화 공정보다



훨씬 효율적이라는 것은 확실한 것이다.

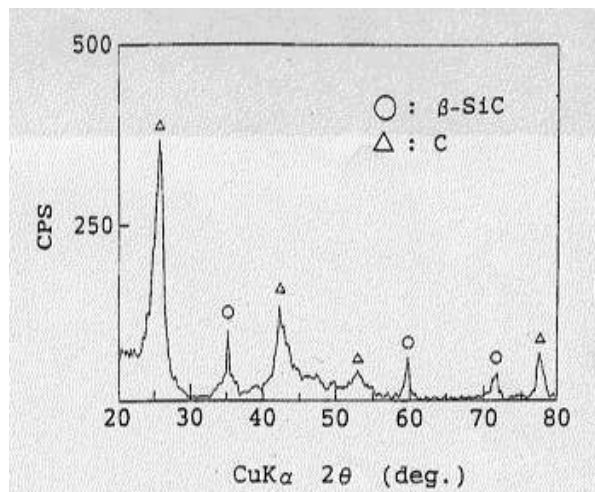


Fig. 9. XRD spectra of the cross-section of SiC infiltrated C/C composites shown in Fig. 7A.

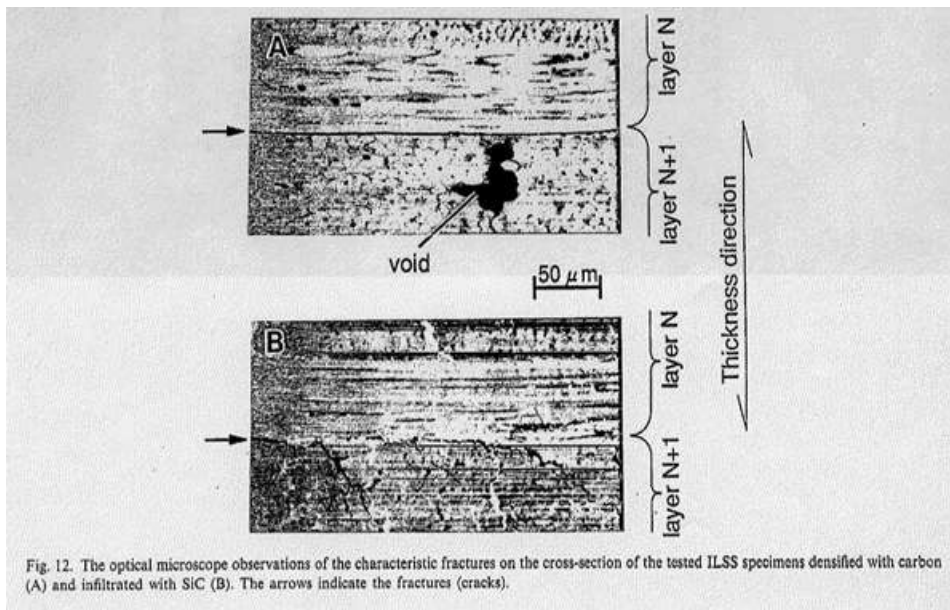


Fig. 12. The optical microscope observations of the characteristic fractures on the cross-section of the tested ILSS specimens densified with carbon (A) and infiltrated with SiC (B). The arrows indicate the fractures (cracks).

Mechanical properties of CVD-SiC and matrix-like carbon				
Materials/properties	CVD-SiC	[Refs.]	Matrix-like (glassy) carbon	[Refs.]
Modulus (GPa)	275-465	[7-8]	30	[10]
Bending strength (MPa)	800	[9]	120	[10]
Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})	3.8	[9]	0.3-1.0	[11]

Table. 2.

4. 결론 : 고강도 C/C 복합재료를 위하여 여러 프리폼의 내부 기공으로의 SiC 침투를 위한 조건이 검토되었다. 침투시킨 복합재료의 기계적 특성이 평가한 결과 다음의 결론을 얻었다. SiC 침투의 최적 조건은 프리폼의 특성에 따라 다르다. 기공성 탄소와 C/C 복합재 프리폼이 침투시킨 SiC에 의해 강화되었다.