

Pressure-pulsed CVI에 의한 고도로 계획된 매트릭스의 복합재 제조

R.R. Naslain, R.Pailler, X. Bourrat, S. Bertrand, F. Heurtevent, P. Dupel,
F. Lanouroux, Solid State Ionics, 141-142, 541-548, 2001

개요

Pressure-pulsed chemical vapor infiltration(P-CVI)는 고도로 계획된 계면과 매트릭스를 지닌 세라믹 매트릭스 복합재(CMCs)(C/C, C/SiC and SiC/SiC)를 생산하는 새로운 공정 기술이다. P-CVI는 기공성 물체 안에 탄화수소로부터 미세구조의 열화탄소를 제어하는 데 사용될 수 있다. 또한 수 nm 두께의 기본 층이 여러 층 겹쳐진 (PyC-SiC)_n 혹은 (BN-SiC)_n 계면을 만드는데 사용될 수 있다. 마지막으로 P-CVI는 물리적 퓨즈층 (PyC 혹은 BN) 과 유리질형의 층(B₁₃C₂ or/and SiC)으로 구성된 매트릭스를 생산하는 효율적인 방법이다. 제작된 실제 복합재는 공기중 600-700 °C에서 산화저항이 2배 정도 증가하였다.

1. 서론

세라믹 매트릭스 복합체는 고온 구조물에 유용한 물질이다. 세라믹 매트릭스 복합체는 가스의 화학증기 침투로 증착된 세라믹 매트릭스가 세라믹 섬유 사이에 채워져 있다. C/C, C/SiC, SiC/SiC들이 가장 일반적인 복합재이다. CMCs는 섬유와 매트릭스 결합이 너무 강하지도 약하지도 않을 때 단단해진다. 섬유와 매트릭스의 결합은 매트릭스의 침투 전에 섬유에 증착된 계면을 통하여 제어된다. 이 계면은 하중 전달과 매트릭스 crack의 변형과 확산 방호벽 등을 포함한 중요한 기능을 담당하고 있다. 가장 좋은 계면 물질은 결정 구조로 층을 이루는 것인데, 예로서 그래파이트 탄소 (파이로카본 혹은 PyC) 혹은 육각 질화붕소 혹은 (PyC-SiC)_n 혹은 (BN-SiC)_n 같은 다층 미세 구조, 즉 섬유 표면에 평형을 이루는 층들이 있다. 다층 세라믹의 개념은 산화 저항의 증가 관점에서 보는 매트릭스 그 자체로 넓혀질 수 있다. 자체 치료의 거동을 보이는 CMCs 내의 매트릭스는 기계적 퓨즈로 작동하는 세라믹의 얇은 층과 얇은 유리 구조를 이루는 층으로 이루어져 있다.

P-CVI는 섬유 프리폼과 같은 기공성 물체 안에 세라믹을 증착시키는 고도의 기술이다. P-CVI에서는 기본 단계가 반복적으로 이루어지는데 그 연속 공정은 다음과 같다. (i) 증착실의 진공화, (ii) 반응 가스의 주입, (iii) 증착. P-CVI는 치밀화 과정을 짧게 하는 방법의 하나로 처음 소개되어졌다. 그 다음에 P-CVI는 가스상의 성숙, 그리하여 미세 구조를 제어하는데 사용될 수 있다고 밝혀졌다. 최근에는 P-CVI는 매트릭스와 다층 계면의 조성과 미세구조를 재단하는데 이용되어 지고 있다.

본 연구에서는 나노미터 단위의 제어된 계면을 가진 CMCs와 crack 제거와 유리형상 층이 결합된 자가 치료의 매트릭스의 제조에 어떻게 P-CVI가 사용되는 지를 연구하였다.

2. 실험

전통적인 CVI에서는 다공성의 섬유 프리폼이 일정 압력에서 전구체 가스가 주입되는 증

착실 안에 고정되어졌다. 탄소, SiC, BN은 탄화수소 C_xH_y , CH_3SiCl_3 (MTS)- H_2 와 BX_3-NH_3 (X=F,Cl)로부터 각각 증착된다. 낮은 온도와 압력 하에서 이 공정은 고질의 미세구조의 증착물을 만들고, 프리폼의 기공이 증착에 의해 거의 채워질 수 있다.

P-CVI에서 가스는 주기적으로 짧은 압력 pulse에 의해 주기적으로 주입된다.(Fig. 1) 각각의 압력 펄스는 다음과 같은 단계가 반복된다. 첫째로, 증착실이 펌핑에 의해 진공으로 되고, 다음에는 가스가 반응기 안으로 주입되고, 이에 따라 반응기 내부 압력은 거의 순간적으로 미리 조정된 값에 도달하게 된다. 세 번째 단계에서는 증착이 주어진 시간(residence time, t_R) 동안 이루어진다. 이 기본적인 단계는 시간이 지남에 따라 자동적으로 반복되어진다. 입구와 출구 밸브의 열림과 닫힘은 컴퓨터에 의해 조절되어진다. 만약 시간과 압력과 체류시간이 낮을 경우 증착은 분자 층으로 일어날 수 있다. 마지막으로 반응기 내의 주입 가스가 한 종류의 전구체(C_xH_y 탄소)로부터 다른 종류의 전구체(MTS- H_2 , SiC)로 변할 경우 여러 층을 이루며 증착이 일어난다. 이 때 각 층의 두께는 수 나노미터도 될 수 있다.

다른 기질로는 (i) 정제된 그래파이트로 만들어진 양끝이 열린 (길이 20 mm) 직사각형 단면(60×2000 , 120×2000 , $320 \times 2000 \mu m^2$)을 가진 기공성 물질이나 (ii) 직사각형 SiC 지지체에 장착된 단일 SiC 섬유 (직경 12-15 μm (Nippon 탄소, 도쿄)) (iii) 탄소 혹은 SiC 홀더에 부착된 단일 탄소 (T300, Toray, 도쿄)나 SiC 섬유다발, (iv) 초기 열린 기공도가 60%인 2차원의 섬유 구조 탄소와 SiC 섬유 프리폼 등이 있다.

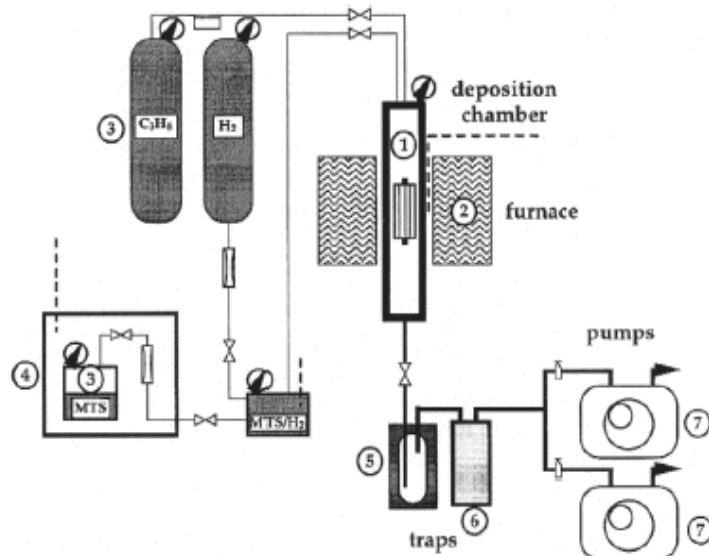


Fig. 1. P-CVI apparatus for the deposition of carbon, silicon carbide or $(PyC-SiC)_n$ multilayers (1: sample; 2: electrical furnace; 3: precursors; 4: MTS vaporization chamber; 5: liquid nitrogen traps; 6: evacuated tank; 7: rotary vacuum pump).

C_xH_y 탄화수소(주로 프로판 그 외 메탄, 프로펜, 혹은 벤젠)로부터 탄소는 1-10 kPa의 압력과 900-1000 °C의 온도와 0.2-60초의 체류시간 하에서 증착된다. SiC는 1-5 kPa의 압력과 900-1000 °C의 온도와 1-10초의 체류시간 하에서 MTS- H_2 로부터 증착된다. 부드러운 증착과 나노결정의 미세 구조를 가진 증착을 이루기 위해서, 다층의 세라믹 SiC는 SiC 결정 성장을 막기 위해 3%의 탄소와 함께 증착되었다. SiC는 수소와 MTS의 비가 1 이하에서 증착된다. 마지막으로 BCl_3-NH_3 전구체로부터 BN의 증착은 2-5 kPa의 압력과 900-1000 °C의 온도, 그리고 0.1에서 5초의 체류시간에서 NH_3 와 BCl_3 의 비가 1.2인 분위기 하에서 행

해진다. 다층의 증착을 위해서 온도는 일정하게 유지되었고, 층의 두께는 체류시간과 압력 펄스의 횟수와 기간에 의해 제어되어진다.

이러한 증착은 EPMA, AES, XRD, TEM과 SEM에 의해 관찰되어졌다. 열화탄소 비등 방성은 편광현미경으로 측정된 extinction 각도(A_c)로 관찰되었다. 열화 탄소는 $A_c > 18^\circ$ 이면 rough liminar(RL), $12^\circ < A_c < 18^\circ$ 이면 smooth liminar(SL), $4^\circ < A_c < 12^\circ$ 이면 dark lamina(DL), 그리고 $A_c < 4^\circ$ 이면 등방성(I)이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 열화탄소의 미세구조 제어 방법으로서 P-CVI

열화탄소의 기공의 치밀화는 압력과 온도에 의해 제어될 수 있다. 또한 쉽게 조정 가능한 체류시간으로 조절되어질 수 있다. 또한 체류시간은 가스의 성숙 즉 중간체의 형성, 그래서 증착되는 열화탄소의 미세구조를 제어하는데도 사용되어진다. 온도와 압력, 체류시간의 영향은 모델 기공의 실험결과로 연구되었다.

60 μm 기공에 프로판으로부터 증착된 파이로카본의 두께는 체류시간에 의존한다.(Fig. 2a) 이와 관계된 기공 충전비 δ (기공 길이를 따라 두께를 적분한 값을 처음 기공 부피의 반으로 나누어 계산 되어짐)는 중간에 체류값에서 최소값을 가졌다.(Fig. 2b) 가장 많이 채워진 기공은 가장 짧은 체류시간에서 얻어진다. 즉 가스상이 거의 성숙해지지(안정화)않을 때 작은 크기의 파이로 카본이 형성되어 기공으로 쉽게 침투해 감을 알 수 있다. 역으로 중간 크기의 t_R 에 대해서는 방향족 물질이 생성되어 기공 입구의 벽 부근에서 우선적으로 흡착되어 빨리 기공 입구가 막히고, 기공 충전비가 낮게 된다. 가스 성숙에 해당하는 큰 t_R 에서는 방향족 물질이 감소하고, 결과적으로 작은 물질이 증가하여 기공으로 쉽게 확산하여 가서 높은 기공 충전비를 이루게 된다. 압력이 증가함에 따라 기공 충전비는 증가하고 950 $^\circ\text{C}$ 와 10초의 체류시간에서 60 μm 의 기공이 거의 채워지는데는 1 kPa의 압력이 필요했다. 온도의 증가는 특히 기공의 크기가 작을 때 기공의 입구 막힘을 빨리 한다. 가장 최적의 온

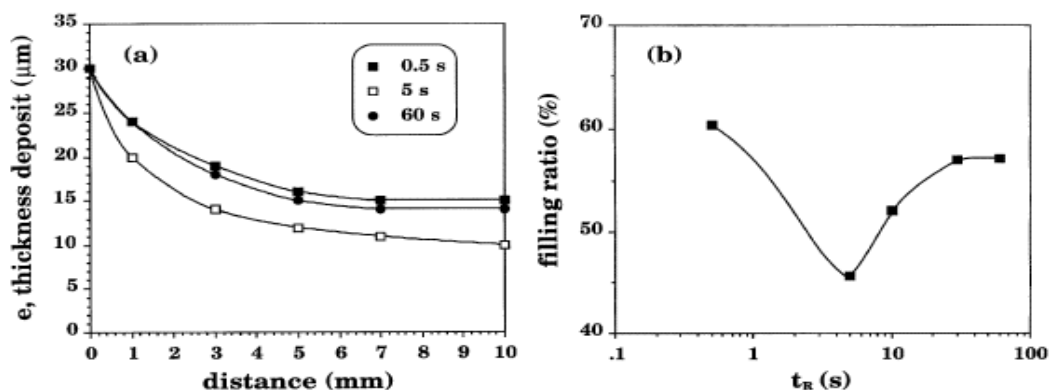


Fig. 2. Densification of a model pore ($60 \times 2000 \mu\text{m}^2$ in cross section; 20 mm in length) open at both ends by P-CVI from propane at $T = 1050^\circ\text{C}$ and $P = 1 \text{ kPa}$: (a) pyrocarbon thickness profiles along the pore length for $t_R = 0.5, 5$ and 60 s , (b) pore filling ratio as a function of t_R , according to Ref. [13].

도는 950 $^\circ\text{C}$ 정도이다. 마지막으로 프로판이 메탄으로 대체되었을 때 침투의 질이 높아졌다.

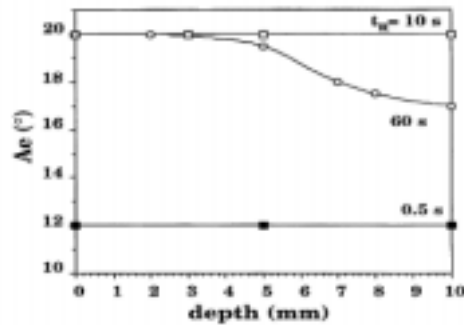


Fig. 3. Anisotropy of pyrocarbon deposited along a 60- μ m model pore (with rectangular cross section) from propane at $T=950^{\circ}\text{C}$ and $P=3\text{ kPa}$ for different residence times ($t_R=0.5, 10$ and 60 s). The anisotropy is expressed in terms of extinction angle, A_c [14].

기공을 따라 증착된 파이로카본의 이방성은 압력과 온도 체류시간 등의 변수에 의해 제어될 수 있다.(Fig. 3) 950°C, 3 kPa에서 파이로 카본은 아래와 같은 형태로 기공에 증착된다. (i) 단일의 미세 구조로 0.5초의 체류시간에서 낮은 비등방성 (SL/DL; $A_c=12^{\circ}$), 혹은 10초의 체류시간에서 높은 비등방성(RL, $A_c=20^{\circ}$) (ii) 60초의 체류시간에서 비등방성 변화. 이러한 값들은 아래와 같이 시험적으로 설명되어질 수 있다.

체류시간이 매우 짧을 경우에는 주입된 기체들의 성숙 공정이 제한되어, 증착되는 가스상의 물질들이 저분자량의 수소화 라디칼이다. 그래서 잘 조직되지 않은 열화탄소(SL/DL)이다. 체류시간이 증가할 때, 성숙과정이 더 중요하게 되어 높은 이방성의 열화탄소(RL)가 얻어진다. TEM 결과는 탄소 층의 크기가 상대적으로 큼, 기공 중심에서 평균 1.9 nm임,을 보여 주고 있다. 이는 측방향 성장 기구가 크기에 제한 받는 것(기공 입구로부터 멀리 확산해 가는 것)을 암시한다. 마지막으로 체류시간이 길어지면 기공 중심에서 수소의 농도가 높아져서, 작은 분자량의 수소화 물질을 형성하게 하여, 낮은 비등방성의 열화탄소($A_c=16^{\circ}$)를 증착하게 한다.

3.2. 다층의 계면 제어 방법으로서의 P-CVI

역학적 관점에서 비등방성 파이로 카본은 비산화 CMCs의 가장 좋은 계면 FM이 된다. 불행하게도 산화는 약 450°C에서부터 시작된다. 이 결과로 섬유는 산화 분위기에 노출된다. (산소가 화이버 주위에 형성된 기공을 따라 확산한다). 열화탄소에 기인한 상대적으로 약한 FM 결합이 완전히 파괴되거나 이중관의 산화에 의해 형성된 실리카의 강한 FM 커플링에 의해 대체되어 진다. 첫 번째 경우에는 복합체는 단단하게 남아 있으나 항복강도는 낮다. 반면 두 번째로 이것이 깨지기 쉬운 상태로 존재하게 된다. 산화에 대한 저항을 증가시키기 위해서는 열화탄소의 일부를 유리질을 형성하는 SiC로의 대체가 제안되어 진다. $(\text{PyC-SiC})_n$ 계면이나 $(\text{BN-SiC})_n$ 계면에서 PyC이나 BN은 역학적 푸즈로 작용하거나 SiC는 유리질 형성기로서 작용한다. Si 기분의 용액/유리질은 크랙을 채우고, 산소의 확산을 늦춘다. P-CVI는 기공안에 다층의 세라믹을 형성시키는데 매우 적합한 기술이다. 그것의 효용은 미세한 복합체의 제조(단일 섬유에의 증착)와 소형 복합체의 제조(단일 섬유다발에의 증착)에서 인정되었다.

주입 가스 전구체의 성질은 시간에 따라 주기적으로 변화되어 P-CVI에 의해 다층의 증착물을 생산한다(Fig. 4). $(\text{PyC-SiC})_n$ 의 계면을 위하여 C_xH_y 의 압력 펄스에 이은

MTS-H₂ 압력 펄스를 주어진 횟수만큼 반복적으로 주입하였다. 낮은 압력과 온도, 체류 시간에서는 펄스당 증착 두께는 1 nm보다 낮을 수 있고, 극도로 얇은 층으로 된 다층의 세라믹이 섬유에 증착될 수 있다. Fig. 5에는 단일 섬유에 증착된 10층의 (PyC-SiC)₁₀ 다층의 계면 물질의 사진이다. 전체적인 계면의 두께는 420 nm 정도이고, 그러므로 기본이 되는 PyC-SiC의 두께는 42 nm 정도이다. PyC sublayer의 두께는 10 nm인데 이는 5개의 프로판 펄스 압력을 요구한다. 또한 SiC의 두께는 30 nm이다. 계면의 부드러운 형상은 나노 결정인 SiC+C의 Sublayer를 얻을 수 있는 T-P-α 조건을 선택하여 얻어질 수 있었다. 몇몇의 SiC 매트릭스 결합을 포함하는 미세 복합재의 TEM 사진을 찍었다. 이러한 크랙은 각각의 파이로 카본 층에 의해, 그리고 최종적으로 섬유표면에 일차적으로 증착한 파이로카본 층에 의해 방향이 바뀌었다. 이 때 섬유는 깨지지 않은 상태로 존재한다.

여러 층의 (PyC-SiC)_n과 (BN-SiC)_n의 계면이 Hi-Nicalon tow에 침투시켰다. 그리고 SiC/SiC 복합재의 공기중 고온에서의 수명을 단일 100 nm의 열화탄소 계면을 가진 소형 복합재의 수명과 비교하였다. Fig. 6은 다층 계면의 TEM 사진을 보여 준다. 이 계면은 700nm의 총 두께, n=10 (PyC-SiC)이고, 기본 층이 20 nm 두께의 열화탄소와 50 nm 두께의 SiC로 이루어지도록 디자인되었다. 섬유 표면과 첫 번째 파이로카본 간층 사이의 강한 결합력을 얻기 위해서 계면에 증착하기 전에 섬유는 전처리 되었다. 이러한 조건에서 크랙은 다시 각각의 파이로카본 간층에 의해 빗나갔다. 일정한 하중하에서 그리고 공기중 700°C에서의 피로 실험에서 소형 복합재의 수명은 다음과 같았다. (i) 100nm의 단일 PyC 계면 물질을 가진 소형 복합재의 수명은 2시간, (ii) 전처리된 섬유로 제조된 복합재의 수명은 100시간, (iii) 다층의 (PyC-SiC)₁₀ 간층을 가진 소형 복합재의 수명은 150시간이었다. 파이로카본 대신에 BN으로 대체된 소형복합재에서도 이와 비슷한 결과를 얻었다. 그로부터 복잡한 다층의 계면들도 P-CVI에 의해 기공체 안에서 증착될 수 있는 것이다. 또한, 역학적 푸즈와 유리질을 형성하는 섬유 표면에 강하게 결합된 계면과 여러 층으로 형성된 계면은 SiC/SiC의 소형 복합재의 산화 저항을 효과적으로 증가시킨다.

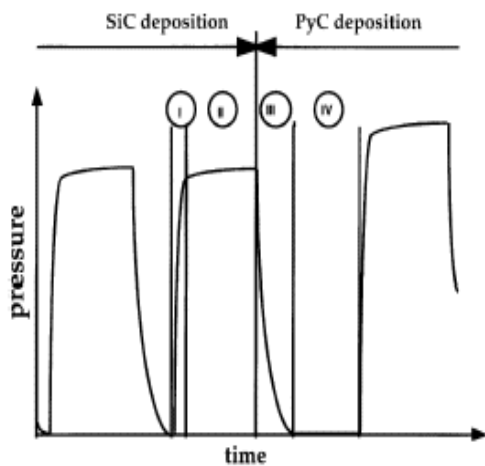


Fig. 4. Deposition of (PyC-SiC)_n interphase by P-CVD/CVI from propane (PyC deposition) and MTS-H₂ (SiC (C) deposition): (I) gas introduction (0.3 s); (II) deposition step (SiC (C): $t_R = 1-20$ s; PyC: $t_R = 5-30$ s); (III) gas evacuation (2.5 s) and (IV) vacuum holding (30 s).

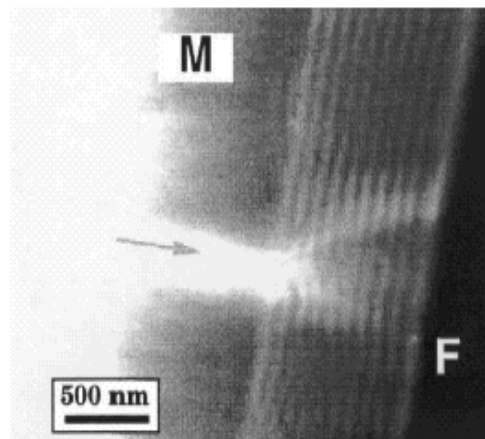


Fig. 5. (PyC-SiC)₁₀ multilayered interphase in Hi-Nicalon (F)/SiC (M) microcomposite (TEM image) deposited by P-CVD from propane and MTS-H₂ at $T = 900^\circ\text{C}$. The deposition conditions were: $P = 3$ kPa and $t_R = 5$ s for pyrocarbon; $P = 5$ kPa, $t_R = 10$ s and $\alpha = 1/4$ for the SiC (C) layers of the interphase; and $P = 3$ kPa, $t_R = 2$ s and $\alpha = 3$ for the SiC matrix.

3.3. self-healing 매트릭스 설계 방법으로서의 P-CVI

다층의 개념은 또한 매트릭스 자체로 산소를 섬유로부터 보호할 수 있는 개념으로 발전시킬 수 있다. 즉 하층에 의해 생성된 미세 크랙의 network를 따라 확산해 갈 때 섬유로부터 멀러서 산소를 잡고, 그리하여 산화 저항을 증가시키는 것이다.

Fig. 7에는 고도로 설계된 복합재의 예를 볼 수 있다. 이 미니 복합재는역학적 퓨즈 역할을 하는 붕소 주입한 열화탄소 (C(B))와 유리질 형성기 역할을 하는 붕소탄화물($B_{13}C_2$)을 위해서 $BX_3-C_xH_y-H_2$ 전구체로부터 증착되었고, 다른 한편으로 유리질 형성기 역할을 하는 SiC 증착을 위해 MTS- H_2 로부터 증착되었다. 이 두 처음 단계 (C(B)/ $B_{13}C_2$ /C(B)/SiC) (S_1 과 S_2)는 각각 S_1 과 S_2 로 1 μm 의 두께 가졌다. 반면에 다른 S_3 와 S_4 는 4에서 6 μm 의 두께를 가졌다.(Fig. 7 a와 b) 각 탄소섬유는 실제적으로 S_1 과 S_2 의 멀티 층에 의해 코팅된다. 세 번째 단계에서는 섬유의 그룹이 코팅되고, 마지막 단계인 S_4 에서는 전체 섬유의 다발에서 코팅이 이루어지는 것이다.

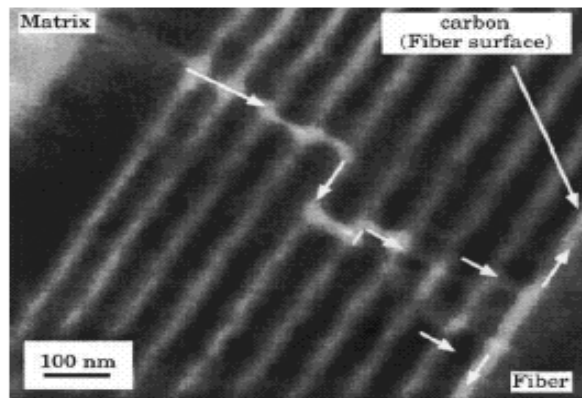


Fig. 6. Multiple matrix crack deflection in a Hi-Nicalon/(PyC-SiC)₁₀/SiC minicomposite prepared by P-CVI from propane and MTS- H_2 precursors at $T = 950^\circ C$ under the following conditions: $P = 3$ kPa, $t_R = 5$ s for pyrocarbon; $P = 5$ kPa, $t_R = 1$ s and $\alpha = 1/4$ for the SiC (C); and $P = 3$ kPa, $t_R = 2$ s and $\alpha = 6$ for the SiC matrix (TEM picture from a longitudinal thin foil).

이 미니 복합재의 수명은 70시간을 상회하는데 전통적인 단층의 열화탄소 계면을 가진 C/PyC/SiC의 미니 복합재의 수명에 비해 많이 향상된 것이다. 2.5D 섬유 구조로 직조된 실제 복합재에서도 비슷한 결과를 얻었다. 이러한 자료는 비산화성 세라믹 매트릭스의 제조에 P-CVI가 얼마나 유용한 지를 보여 주고 있다. 이러한 매트릭스 안에서 구부러진 경로 (멀티 결함을 통한 구부러짐)를 통하여 확산되는 산소가 $B_{13}C_2$ 와 함께 액상/유리상의 산화물을 형성하여 잡히거나 SiC 유리 형성층에 의해 잡힌다. 이러한 유체 산화 상들은 미세 크랙을 채우고 이러한 결과로 부하시 복합재의 수명을 증가시킬 수 있는 것이다.

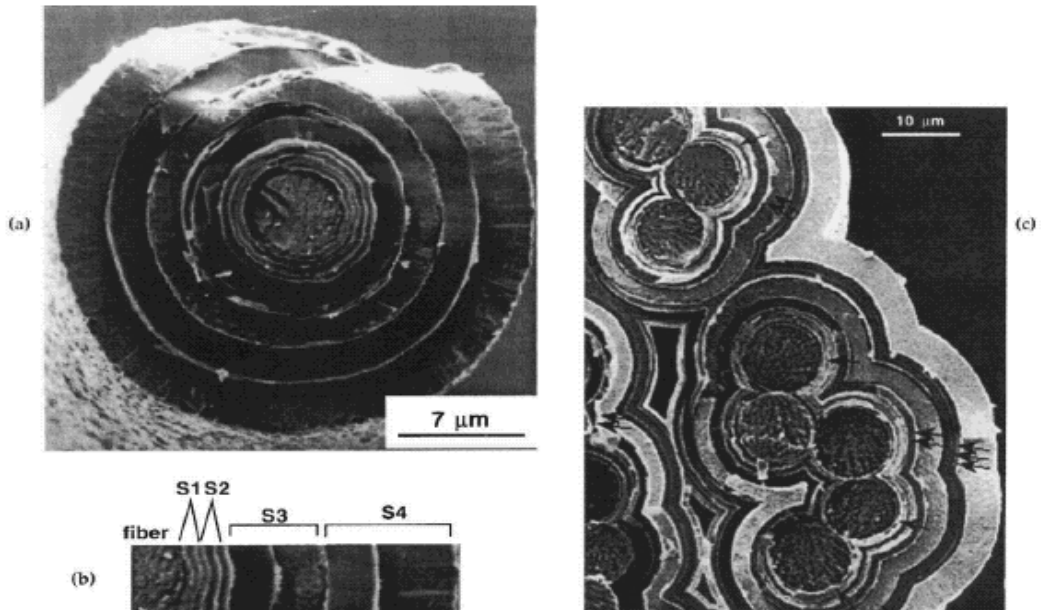


Fig. 7. SEM micrographs of a model minicomposite fabricated by P-CVI from carbon fiber tow with a multilayered self-healing matrix: (a) detail of the S_1 and S_2 multilayers deposited on a single carbon fiber, (b) the full S_1 to S_4 multilayer sequence and (c) cross section of the composite (partial view) [6].

4. 결론

앞에서 보여진 자료로부터 얻어진 결론은 다음과 같다. (i) P-CVI는 프리폼안에서 단일이나 멀티층의 계면과 매트릭스 침투에 적합한 기술이고, (ii) 역학적 피츠층 (PyC 혹은 BN)과 유리질 형성층 (붕소 혹은 탄화규소)을 포함한 멀티층의 계면과 매트릭스는 비산화 CMCs의 공기중에서 산화저항을 증가시켜준다. P-CVI는 다른 다층의 세라믹과 기공체에도 널리 사용될 수 있을 것으로 기대된다.