

C/SiC 복합재료 제조시 Pulse-CVI에서 농도의 영향 연구

김용탁, 김희, 권태환, 임병오, 정귀영
 홍익대학교 공과대학 화학공학과

Studies on Effects of Deposition Concentration in Manufacturing of C/SiC composites by Pulse-CVI

Yong-Tark Kim, Hee Kim, Tae-Hwan Kwean, Byong-O Rim, Gui-Yung Chung
 Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

서론

세라믹스 복합체는 우수한 내식성, 내열성 및 내마모성 등 우수한 특성을 갖기 때문에 기존 금속재료로는 사용이 곤란한 분야에 다양하게 응용될 수 있다. 이러한 세라믹스 재료를 제조하는 방법 중에는 화학증기침착(Cheical Vapor Infiltration)법으로 장섬유 세라믹스 섬유강화 복합체를 제조하는 방법으로 지난 30여년간 개발 및 공정의 개선을 통하여 최근에는 미국, 일본, 프랑스 등에서 다양한 형태의 시제품들이 제조되고 있다.

본 연구는 화학증기침착법 중 펄스-CVI법을 이용하여 3-D 탄소섬유에 SiC를 침착시켜 고밀도와 공정을 개발하고자 하였다. 펄스-CVI의 공정변수가 복합체의 특성에 미치는 영향을 분석하여 최적 공정 조건을 확립하고자 하였다. 공정변수 중 주입 가스의 농도가 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

이론적 배경

화학증기침착법은 증착 반응에 의해 섬유간의 빈 공간을 메우는 방법이지만, 증착 반응에서 생성계의 가스 부피가 원료계의 가스 부피보다 크다. 따라서 석출되고 있는 프리폼내 구멍에서는 항상 부산물인 생성가스가 배출되고, 신선한 원료가스는 그 생성가스의 배출에 거슬러서 구멍 내부로 침투하게 되지 않는다. 더구나 프리폼 외부 가까운 섬유 사이 공간의 부산물은 계속 쌓여 농도가 높아진다. 이 때 부산물이 침착 반응을 방해한다면 프리폼 내부에서 침착 속도가 늦어진다. 이러한 경우에 반응기내의 압력을 주기적으로 낮춤으로써, 프리폼 내부의 부산물 가스가 빠져 나오게 하여 프리폼 전체에서 균일한 반응속도를 얻으려 하였다.[3,4] 즉 펄스-CVI법은 진공으로 부산물을 끌어낸 후 프리폼내부 공간에 순간적으로 신선한 원료가스를 보내 수초동안 머물게 하고, 다시 진공으로 끌어내는 사이클을 반복하는 방법이다.

실험방법

실험에 사용된 샘플은 3-D 탄소섬유로 크기는 10 mm×10 mm×30 mm의 직육면체의 형태를 만들어 주었다. 샘플을 샘플 홀더에 고정시킨 뒤 질량을 측정한 후 흑연튜브에 넣고 이 흑연튜브를 석영관 중앙 즉 가열구간에다 놓았다. 계 안의 공기를 완전 제거한 후 수소가스를 일정한 유속으로 계 안에 흘려 보내면서 원하는 압력으로 조절하였다. 반응기의 온도를 950 ℃로 유지하며 MTS를 일정한 시간 간격으로 펄스 밸브를 조절하여 반응기로 주입하였다. 이때 펄스 밸브를 반응시간(tr), 생성가스 배출시간(tp)으로 나누어 침착실험을 하였다.

침착반응이 끝난 후 샘플의 침착형태를 SEM, 질량 변화 및 밀도를 분석하였다. 실험 장치도는 Fig. 1에 나타나 있다.

결과 및 고찰

프리폼에 침착 온도를 950 ℃로 유지하고 MTS의 농도를 10, 20, 30 %로 변화시켜가며 18시간 동안 기지 채움 공정을 수행하였다. Fig. 2는 MTS의 농도 변화에 따른 시료의 질량 변화를 나타낸 결과이다. MTS의 농도가 30 %일 때 질량 증가는 큰 기울기를 갖고 증가하였으나 반응시간 6~10 hr 구간에서는 1 차 기공이 막혀 기울기가 줄다가 다시 기울기가 증가하였다. 여기서 1 차 기공이란 시료 내부의 중심부에 존재하는 가스 흐름 통로로서 이 통로가 막힘으로 중심부에는 침착이 일어나지 않고 막힌 다음 부분부터 침착이 일어나 질량증가 곡선의 기울기 변화가 있는 것이다. MTS의 농도가 10 %인 그래프를 보면 질량증가 곡선이 일정하게 증가하다가 반응시간 6 hr 이후로 점차 기울기가 줄어 10 hr 이후에는 기울기가 작게 증가한다. 이는 이미 시료의 겉의 기공이 막혀 시료의 겉표면에 침착이

이루어 지는 것이다.

Fig. 3는 반응 시간에 따른 시료의 밀도 변화를 나타낸 그래프이다. 밀도 변화는 MTS 농도가 30 %일 때 가장 크게 변화했으며 10, 20 %의 MTS 농도에서는 같은 기울기로 증가하였다.

Fig. 4는 단위부피당 SiC의 질량을 나타낸 그래프이다. SiC의 단위부피당 질량은 MTS의 농도가 10 %일 경우 가장 큰 값을 나타내었다.

Fig. 5~7까지는 SEM사진을 나타낸 것이다. Fig. 5~7은 반응압력 20 torr, MTS 농도가 각각 10, 20, 30 %일 때의 샘플의 중심 부분 단면을 SEM사진으로 촬영한 것이다. 침착정도를 보면 MTS의 농도가 10 %일 때 샘플의 중심부분까지 침착 반응이 일어나지만 농도가 높아 질수록 침착반응은 거의 일어나지 않고 있다. 이는 중심 부분까지 반응가스가 도달하기 전에 이미 반응을 일으켜 중심부분에는 침착이 일어나지 않기 때문이다.

결론

위와 같은 결과로 펄스-CVI를 이용한 세라믹스 복합체 제조에서는 낮은 농도에서 시료의 중심부까지 침착이 이루어졌으며 SiC의 침착이 가장 많이 이루어졌다.

참고 문헌

- [1] B. Reznik, D. Gerthsen and K. J. Huttinger Carbon, **39**, 215-229, (2001).
- [2] R. Naslain, Proceedings in the 1st Int. Symp. Functionally Gradient Materials, 71-75 (1990).
- [3] S. Bertrand, R. Pailler and J. Lamon, Composites Science and Technology, **61**, 363-367 (2001).
- [4] S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignoles and R. Pailler, Journal of the European Ceramic Society, **18**, 857-870 (1998).

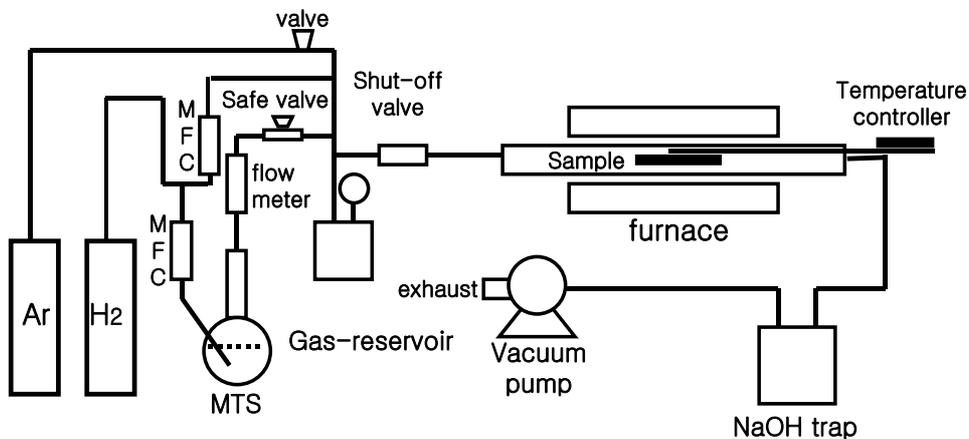


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

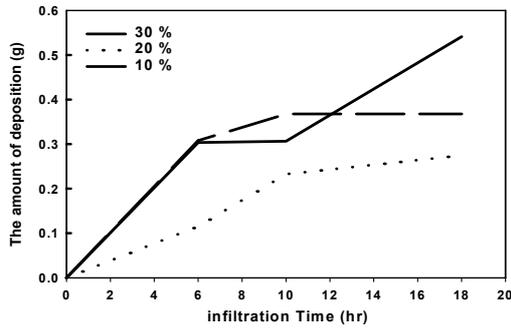


Fig. 2. Changes of the amount of deposition for infiltration time.

Reaction conditions: 950°C; 20 torr;
10, 20, 30 % MTS; reaction time 18 hr;
flow rate, 700cc/min;
pulse-time, tp/tr=5s/10s

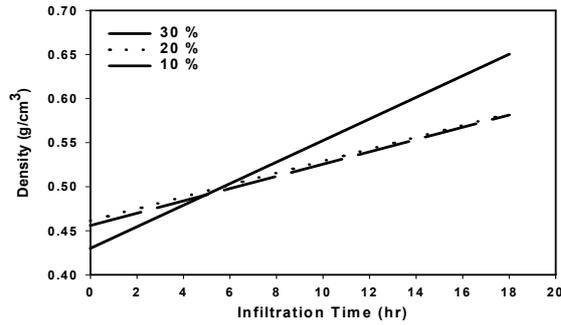


Fig. 3. The bulk density of C/SiC composites as a function of reaction concentration of MTS.

Reaction conditions: 950°C; 20 torr;
10, 20, 30 % MTS; reaction time 18 hr;
flow rate, 700cc/min;
pulse-time, tp/tr=5s/10s

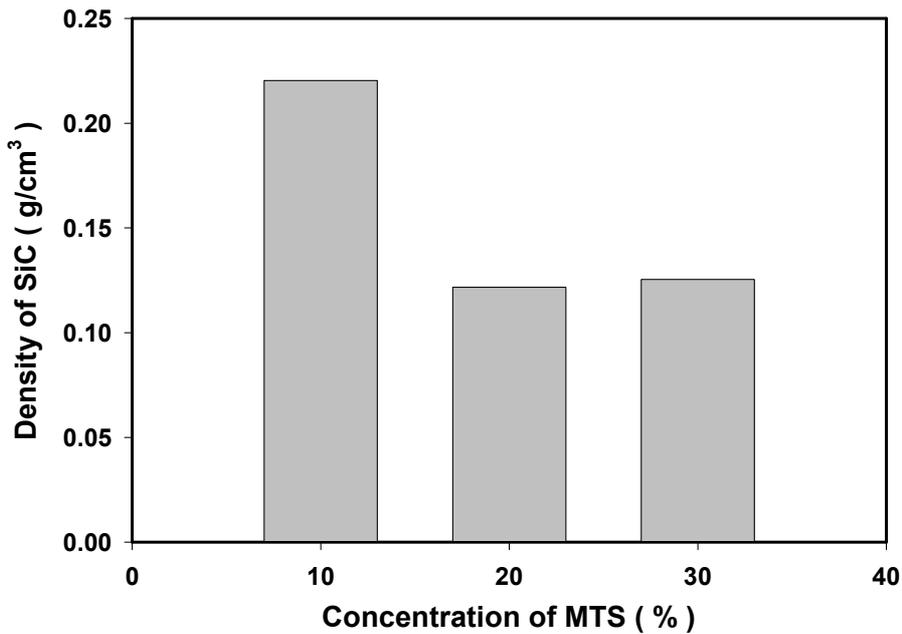


Fig. 4. The bulk density of SiC composites as a function of reaction concentration of MTS.

Reaction conditions: 950°C; 20 torr; 10, 20, 30 % MTS;
reaction time 18 hr; flow rate, 700cc/min; pulse-time, tp/tr=5s/10s



Fig.5 SEM photographs of the core of the sample.
Reaction conditions: 950°C; 20 torr;
10% MTS; reaction time 18 hr;
flow rate, 700 cc/min;
pulse-time, tp/tr=10 s/10 s

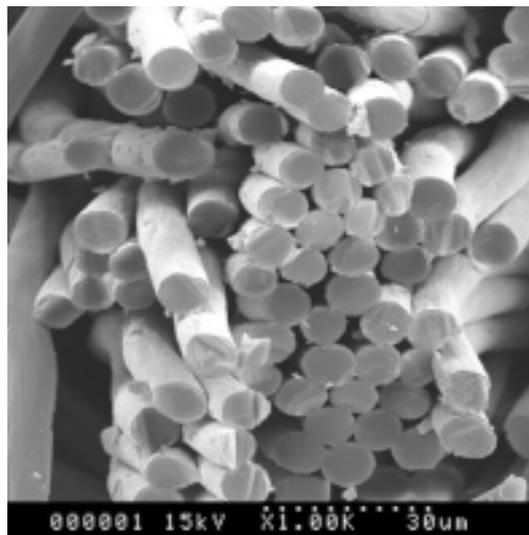


Fig.6 SEM photographs of the core of the sample.
Reaction conditions: 950°C; 20 torr;
20% MTS; reaction time 18 hr;
flow rate, 700 cc/min;
pulse-time, tp/tr=10 s/10 s

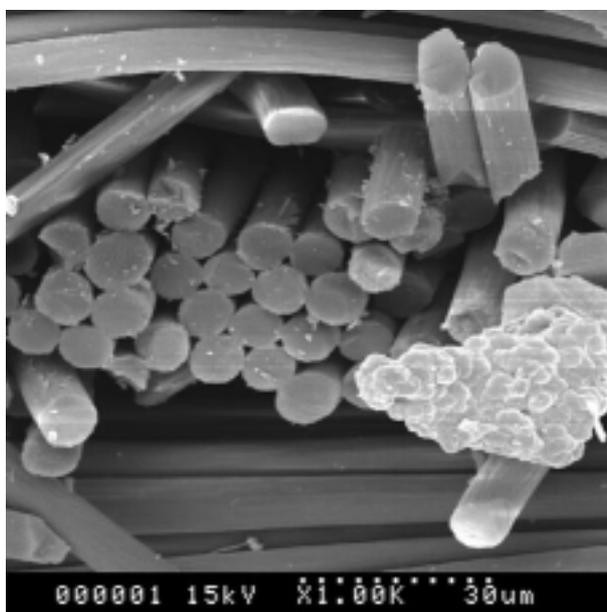


Fig.7 SEM photographs of the core of the sample.
Reaction conditions: 950°C; 20 torr;
30 % MTS; reaction time 18 hr;
flow rate, 700 cc/min;
pulse-time, tp/tr=10 s/10 s