

CVI-PIP 혼합기술

<SiC-SiC CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimization>

by A. Ortona, A. Donato, G. Filacchioni, U. De Angelis, A. La Barbera, C.A. Nannetti, B. Riccardi, J. Yeatman from Fusion Engineering Design 51-52 (200) 159-161.

개요 SiC-SiC_f 세라믹 매트릭스 복합재료(CMC)는 뛰어난 열적 기계적 성질과 낮은 활성화 특성 때문에 용융반응로의 구조재료로 쓰인다. 세라믹 복합재료의 생산 기술중에서 현재 가장 많이 사용되는 것 중의 하나는 화학증기침투법(CVI)과 고분자 침투와 열분해(PIP: Polymer Infiltration and Pyrolysis)이다. 이 두 기술은 전구체의 분해에서 생기는 SiC로 화이버 사이의 기공을 채우는 일반적인 원리를 기초로 한다. CVI 공정은 화이버 내에 고순도 결정형 SiC를 증착시키는 반면 PIP는 화이버 사이에 미량의 산소를 남기고 무정형의 SiC를 남긴다. 그러나 PIP는 CVI보다 공업적으로 더욱 인기가 있다. 특성을 극대화시키거나 비용을 감소시키기 위해 CVI와 PIP를 둘 다 사용하는 '혼합 기술'이 연구되어진다. 하나로 결합된 CVI-PIP 공정과 그 제품의 특성에 대해 논해 졌다.

1. 서론: SiC-SiC_f 세라믹 복합재료(CMC)는 항공우주산업과 에너지 산업에의 적용을 위해 독창적으로 개발된 혁신적인 물질이다. 최근에 고온에서 충분한 기계적 성질, 높은 산소 제거작용과 매우 낮은 중단기 활성화 때문에 용융 반응로의 초벽(first wall-FW)과 blanket 구조의 구조물질로서 제안되어 왔다. 단일결정의 실리콘 카바이드(탄화물)의 고유한 깨지기 쉬운 특성을 줄일 목적으로 착상된 이러한 복합물질은 짜여진 선형구조물인 SiC 섬유안에 SiC 매트릭스를 침투시킴으로써 생산된다. 복합재료의 강도를 증가시키거나 매트릭스내에 생긴 크랙을 변형시키거나 멈추게 하기 위한 목적으로 계면물질을(일반적으로 탄소) SiC 침투 이전에 증착시킨다. 게다가 3차원 SiC 화이버 프리폼을 쉽게 구할 수 있어 더 높은 접촉표면의 전단응력 세기와 열전도성이 가능했고 그에 따른 결과로 용융 반응로의 구조물질로서 용도가 커졌다.

프리폼의 밀도를 높이는 기술은 화학증기침투법(CVI), 고분자 침투와 열분해(PIP)를 포함한 다. 이러한 기술들로 큰 모형 제품을 생산하거나 반공정 제품을 만들 수 있어 용융 반응로의 부품을 조립할 수 있다. 특히 CVI 기술은 고순도의 결정형 SiC 매트릭스를 만들어 낸다. 그러나 이 기술은 긴 생산시간에 따른 고비용과 두꺼운 프리폼(>4mm)은 침투가 어렵다는 불리한 점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 10mm정도의 두께까지는 반응로가 작동하는 동안 예상되는 열기계적 충격을 견디기 위해서 FW-blanket system이 요구될 지도 모른다. 일반적으로 프리폼 두께의 증가는 복합물의 외부표면에 나타나는 점진적인 입구 밀봉 효과 때문에 두께 방향으로 밀도 기울기가 생겨 복합재료의 밀도를 높이는 것을 다소 어렵게 만든다. CVI 공정은 이 문제에 의하여 강하게 영향을 받는다고 평가되어 왔다. 그러나 PIP기술에서는 별 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

이 연구에서는 7mm와 10mm의 두꺼운 프리폼에 PIP 기술을 사용하여 두꺼운 판넬 제작을 목적으로 했다. 경제적으로 더 매력적이라고 알려진 PIP 기술은 무정형의 유리상을 가짐에 따라서 CVI복합물 보다 더 낮은 열기계적 성질을 가진 낮은 순도의 SiC matrix 만들어 낸다. 그럼에도 불구하고 고순도의 그리고 화학양론적 화이버와 새로운 프리세라믹 고분자가 있어서, PIP 공정에서 더 높은 열분해 온도를 허용하기 때문에 더 많은 결정형 SiC 매트릭스를 만들어 낸다. 본 연구는 PIP 사이클 수와 CVI 지속시간의 다른 비율이 기계적 강도와 밀도에 미치는

영향을 이해하기 위해서 CVI 와 PIP 혼용기술에 의해 고밀도 판을 제작하였다. 결과는 다음과 같다.

2. Experimental; Materials: 사용된 화이버는 2.53g/cm³의 밀도를 가진 NL207 Nippon Carbon(직경 14 μ m)과 12%산소, 31.8%탄소, 56.2%규소의 화합물이다. 화이버 프리폼은 여러 층을 함께 바느질하여 얻어졌다.(satin, 5h) 이는 3차원으로 화이버를 공급하여 강도를 증가시키기 위해서이다. 프리폼을 엮은 후에 3개 방향에서의 %는 warp 45%, weft 45%, 그리고 두께 10%이었다. PIP 공정동안, Nippon Carbon으로부터의 PCS 고분자가 사용되었다.

첫 번째 PIP사이클에서, 가스상태의 전구체로부터 생산된 β -결정형 SiC nano분말 과 PCS의 슬러리를 프리폼에 침투시켜다. 분말 특성은 표면적, 60m²/g ; 산소 함유량, 1.0% ; 총 탄소, 30%(무게에 의해) ; 그리고 밀도, 3.2g/cm³ 이다.

Chemical vapour infiltration (CVI) : 프리폼은 모양과 평평도를 유지하기 위해서 흑연 공구에 죄여진다. 흑연공구는 구멍 뚫린 흑연판이 흑연bush에 의하여 일정한 간격을 유지하게 된다. 사용된 6개의 패널 쌓은 것은 원하는 두께가 될 때까지 유압기로 압축된다. 그 구멍은 탄소/탄소 복합재료로 고정된다. C와 SiC의 CVI 둘 다 Archer Technicoat Ltd의 ATL VHT1214 다목적 CVI/CVD 반응로에서 수행된다. C CVI는 N₂와 CH₄를 이용하여 1200°C의 온도와 1 mbar의 압력에서 수행되었다. 대략적으로 0.01 μ m/h의 증착속도를 얻을 수 있었다. 실리콘 카바이드 CVI는 950°C와 1mbar에서 MTS와 H₂를 이용하여 수행되었다. 대략적으로 0.01 μ m/h의 증착속도를 얻을 수 있었다. 7mm 두께의 12 판이 증착되었다. 각 판은 C CVI 10h, SiC CVI 10h이 수행되었다. 그후에는 판은 공구 없이도 처리될 수 있을 만큼 충분히 딱딱해졌다. 각 판에 20, 30, 40, 50 그리고 60시간의 SiC CVI 코팅 사이클(사이클당 10h)이 수행되었다.

PIP: 첫 번째 침투와 열분해 후에, 얇은 다공성 판은 40~50%의 기공도를 가졌다. 밀도와 기계적 강도를 증가시키기 위해서는 그 이상의 침투와 열분해가 필요했다. CVI에 대한 PIP의 효율을 연구하기 위해서, 다섯 개의 시료로 Table 1에서와 같이 CVI와 PIP cycle의 수를 달리 하였다.

Table 1. Weight gain for each sample after each manufacturing phase

sample name	CVI		PIP		total weight gain(g)
	Duration (h)	Weight gain(g)	Number of cycles	Weight gain (g)	
6-20-2	20	8.6	7	52.0	60.6
6-30-3	30	13.6	6	51.0	64.6
6-40-4	40	17.4	4	48.3	65.7
6-50-5	50	21.9	3	28.6	50.5
6-60-6	60	25.0	3	25.7	50.7

Material characterization : 기계적 실험 2가지가 수행된다.

- ▶ 3 point bending strenght M.O.R (span, 40mm ; cross head speed, 1 mm/min) ;
- ▶ 접촉면 전단력 세기 (I.S.S, short-span method) (span, 30mm, cross head speed 1mm/min) 샘플은 다이아몬드 톱으로 잘려진다. I.S.S에는 그대로 사용되었고, bending strength 측정을 위해서는 3mm두께로 연마되었다.

Results and discussion: 기계적 시험의 결과가 Table 2에 있다. 그림 1은 CVI cycle이 감소하는 동안에 bending stress 대 PIP cycle 곡선이 어떻게 변화하는 지를 보여준다. 유사한 경향은 short span test에서도 알 수 있다. 3-D 구조물의 강화효과는 그림 2에서 명확하게 보여준다. 유사한 밀도를 가지고 있지만 다른 화이버 구조를 가진 것들의 bending 곡선을 나타낸다.(1.8~1.9 g/cm³) 회색곡선은 2-D (30h CVI-7 PIP)의 것이고, 검은 곡선은 3-D(20h CVI 7 PIP) 판넬의 것이다.

다른 CVI-PIP조합의 효과를 보여주기 위해 밀도화 과정의 여러 단계에서 전체 기공도 변화가 측정되었다. 기공도는 질량과 각 구성요소의 밀도를 고려하여 계산되었으며, 이 결과는 Table 3에 있다.

Table 2.

Mean mechanical test data

Sample name	Density(cm ³)	M.O.R(MPa)	I.S.S(MPa)
6-20-2	1.8	247.03	21.3
6-30-3	1.74	216.40	20.96
6-40-4	1.73	190.43	14.2
6-50-5	1.52	66.56	5.76
6-60-6	1.58	67.43	5.87

Table 3

Composite residual porosity after each process

Residual porosity							
Specimen	Preform	After CVI	After three PIP	After four PIP	After five PIP	After six PIP	After seven PIP
6-20-2	66.4	59.8	43.4	38.5	33.1	30.5	28.0
6-30-3	68.2	59.3	40.6	36.3	33.2	30.6	
6-40-4	67.7	56.9	35.7	31.0			
6-50-5	68.1	56.4	41.4				
6-60-6	68.3	54.7	39.3				

특기할 만한 첫 번째 점은 3-D 시료의 초기 기공도는 다소 높다는 것이다. 즉 화이버의 부피 분율이 2-D 시료(≥40%)에 비교하여 다소(32-33%) 낮았다. 이것은 화이버를 팩킹할 때 Z-방향으로 촘촘히 되지 않기 때문이다. 이 높은 초기 기공도 때문에, PIP의 최대 단계에서도 시료의 만족스런 고밀도화가 충분하지 않다. 연구는 이러한 형태의 프리폼에서 고분자 침투공정을 최적화하는 것이다.

CVI공정 동안에 잔여 기공도의 감소경향은 확실했다. 그러나 가장 긴 CVI cycle에서, 고밀도화(다공 감소)의 이득은 세 번 혹은 최악의 경우 네 번의 PIP 단계 후에 없어지는 것 같다. 즉 긴 CVI cycle을 할 때 시료 내에 기공이 막히는 현상 때문에 침투와 열분해 단계의 효율을 감소시켰다. 이 사실은 두 개의 최종 시료의 미세구조 관찰로 알 수 있다. 즉, 가장 짧은 CVI cycle과 가장 많은 PIP 단계, 그리고 가장 긴 CVI cycle과 세 번의 PIP단계를 거친 시료를 관찰하였다. 두 번째 시료(micrograph B)에서, CVI SiC는 화이버 주위(white phase)에 명확하게 볼 수 있다. 반면에 PIP로부터의 SiC가 거의 없는 것은 기공이 많은 시료의 연마에 기

기인 한다. 그러나 또한 시료내 화이버사이 공간에 있는 닫혀진 기공의 존재에 기인한다. 그 반면에 PIP로부터의 SiC(약간 회색)는 시료의 화이버내 많은 작은 기공에 명확하게 보인다.(micrograph A) 이는 짧은 CVI cycle이 기공을 막지 않기 때문이다.

(그림1)

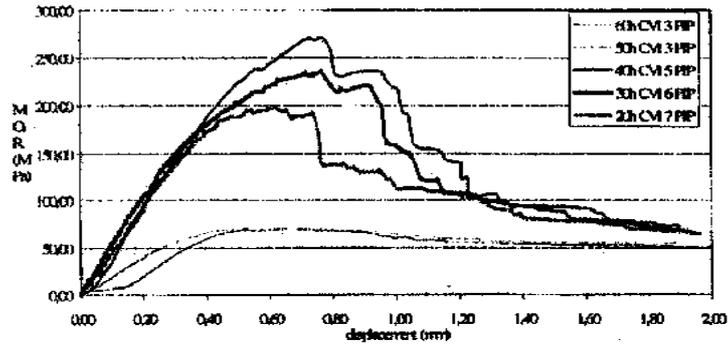
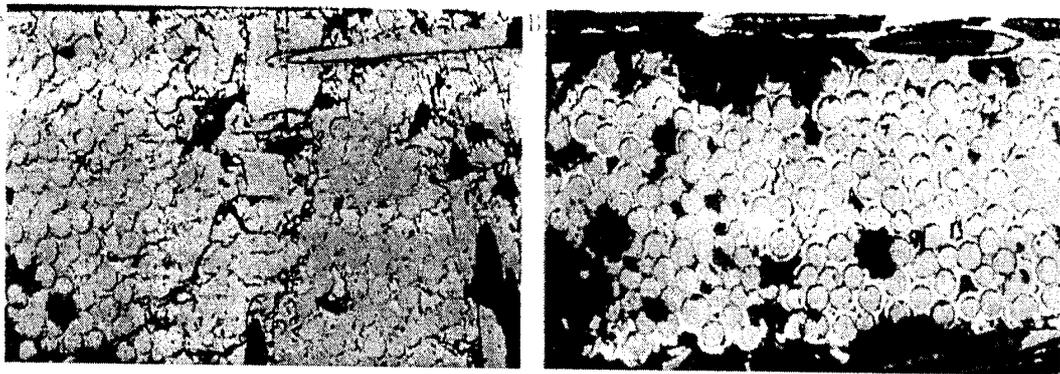
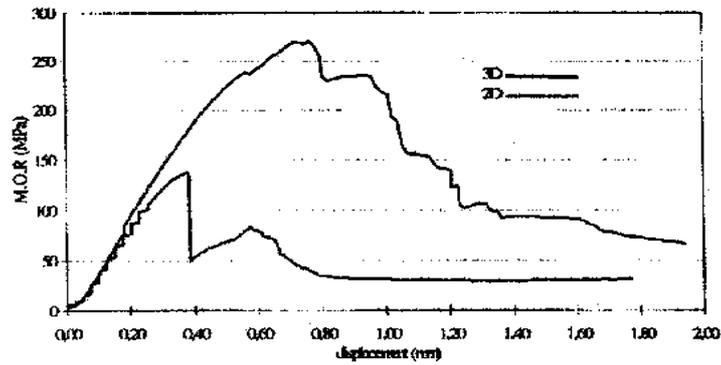


Fig. 1. Stress vs. displacement bending curves for different CVI-PIP combinations.



(그림 2)

Conclusions : CVI에 의해 화이버 사이에 고순도의 β -결정형 SiC가 증착되었다. CVI를 오랫동안 하는 것은 이후의 PIP cycle에 의한 높은 고밀도화를 위해서는 효과가 없는 것 같다. 반면에 CVI는 화이버 사이의 증착 공정이고, PIP에 의한 고밀도화를 하기 충분한 정도로 프리폼의 강도를 주었다. CVI는 중합체 침투와 열분해의 초기 cycle동안에 프리폼이 팽창하는 것을 막아주는 역할을 한다. PIP cycle 후에 패널 위를 SiC로 코팅하는 CVD는 SiC 복합체들의 기계적 성질과 최종 밀도를 증가 시켰다. 결론은, 혼합 CVI-PIP 기술에서 최상의 결합은 짧은 최초 CVI- PIP cycle 반복- 최종 CVD이다.