

연속CVI공정 : C/SiC 복합재료제조

<Continuous synchronous composite process for fabricating carbon/silicon carbide composite>

by P. Xiao, Y.D. Xu, L.T. Zhang,, L.F.Cheng, Z.F.Chen, from Materials Science Engineering A, 244-250 (2001).

개요 연속공조복합재료제조공정(Continuous synchronous composite process; CSC)은 세라믹 매트릭스 복합재료의 제조를 위해 CVI원리에 근거하여, SiC 매트릭스 증착과 함께 강화상을 동시에 제조하는 새로운 기술이다. CSC공정에는 바닥에 있는 가열판이 있을 때 흑연의 표면에 최고 (1000-1200)에서 중간(900-1000) 최저(700-900°C) 범위의 온도 기울기가 존재하였다. 시료가 회전할 때 미세(micro)기공은 중간 온도범위에서 가스확산이동에 의해 침투되었고, 큰 (macro) 기공은 가스대류이동에 의해 고온 범위에서 빨리 채워졌다. 2-D 탄소천 강화 SiC 복합재료가 CSC공정에 의해 제조되었다. 균일한 증착을 얻었고, 큰 기공내 최대 증착속도는 25 $\mu\text{m}/\text{h}$, MTS의 전환율은 11-27%이었다.

1. 서론: 현재까지 C/SiC 제조법에는 다음의 4가지가 있다. hot-pressing, reactive-melt-infiltration, polymer-infiltration-pyrolysis(PIP), CVI이다. 이중 CVI가 가장 기본적이고, 실용적인 것으로 간주되고 있다. 이 연구에서 CVI의 원리에 근거한 CSC공정에 대해 연구되었다. CSC 공정에서는 graphite 시료를 회전시키면서 SiC를 증착시키는 것이다.

2. Experimental procedure; Reinforcing phase: 2-D plain weave carbon cloth가 사용되었다. 카본 cloth는 직경 7 μm 의 PAN-based 탄소화이버 1000개가 포함된 bundle로 짜여졌다. cloth layer의 두께는 0.14 mm이고, 각 화이버 사이의 기공 직경 크기는 0.1-10 μm 이고, bundle 사이는 20-100 μm 이다.

장치 : 장치는 Fig. 1이다. 반응가스는 CSC 반응기에 side-nozzle을 통해 들어갔다. 원주형 graphite substrate는 가열판에 의해 달궈졌고, 0-220 mm/min의 회전속도로 2-D 탄소 cloth에 의해 감겨졌다.

온도분포: K-형 열전대로 graphite substrate 표면 여러 곳의 온도를 측정하였다. 측정된 온도분포가 Fig. 2이다. 온도분포에 따라 3 영역으로 나눌 수 있었다. 흑연의 표면에 최고 (1000-1200)에서 중간(900-1000) 최저(700-900°C) 범위의 온도 기울기가 존재하였다. 화이버 사이와 화이버 bundle 사이의 다른 사이즈의 기공들이 각기 다른 온도 영역에서 단계적으로 채워질 수 있었다. 그리고 회전하면서 증착되는 동안 카본 cloth의 각 부분이 증착될 수 있는 영역을 통과하는 확율은 같기 때문에 밀도 기울기가 줄어들 수 있었다.

시약과 증착조건 : Table 2에 나와 있다. SiC 증착을 위해 MTS가 사용되었다. MTS는 수소를 bubbling 시킴으로써 보내졌다. H₂와 MTS의 비는 3:5 였다. Ar이 희석가스로서 사용되었다. SiC는 상압에서 1,100와 1,200 °C 사이에서 증착되었다.

Graphite substrate의 회전속도 : 회전속도는 카본 cloth 층 사이의 매트릭스 벽의 두께를 결정하는 중요한 변수이다. 그 속도는 SiC 매트릭스의 증착속도를 제한하는데 그 기본조건은 다음과 같다.

1. 처음 중간온도 영역을 통과한 후 carbon cloth의 미세 기공은 SiC 매트릭스로 이상적으로 메워져야 한다. 2. 고온영역을 세 번 통과한 후로는 큰 기공은 모두 메워져야 한다.

CSC 절차 : 각 실험을 하기 전에 처음 단계는 전기로를 진공시킨 후에 밀봉을 점검한다. 전기로 안의 압력이 5 kPa로 안정이 된 후에 아르곤을 300 ml/min로 보내서 가열부를 보호하면서 온도를 올린다. 온도가 800 °C에 도달하면 아르곤 유속을 올려 전기로내가 대기압이 되게 한다. 1. 장치가 돌기 시작하자마자 시료는 낮은 온도영역을 지나가게 되고 반응가스가 번들내 미소기공으로 확산해 들어간다. 2. 중간온도영역을 들어가면 MTS의 농도가 높으므로, SiC 매트릭스가 빠른 속도로 증착하기 시작한다. 그 결과 미세기공은 더 잘 막힌다. 고온 영역으로 들어가자 마자 높은 온도 때문에 증착속도가 지수적으로 증가하고, 거대 기공이 막힌다. 4. 오른쪽의 중간온도 영역으로 들어가면, 막히지 않은 거대기공이 마저 막히게 된다. 5. 낮은 온도 영역으로 들어가면 흡착된 가스부산물들이 날라가고, 새로운 시료가 복합재료를 덮게 된다.

관측과 분석 : X선 회절장치Ni-filtered Cu K 복사선을 사용하는 리카쿠의 D/Max-B회절기를 사용하였다. 0.5 %/sec, 2θ는 15에서 80° 이었다. SEM((Jeol 840)으로 관찰하였다. 무게 증가는 분석저울 (AG204 DeltaRange, d=0.1 mg/mg)이 사용되었다.

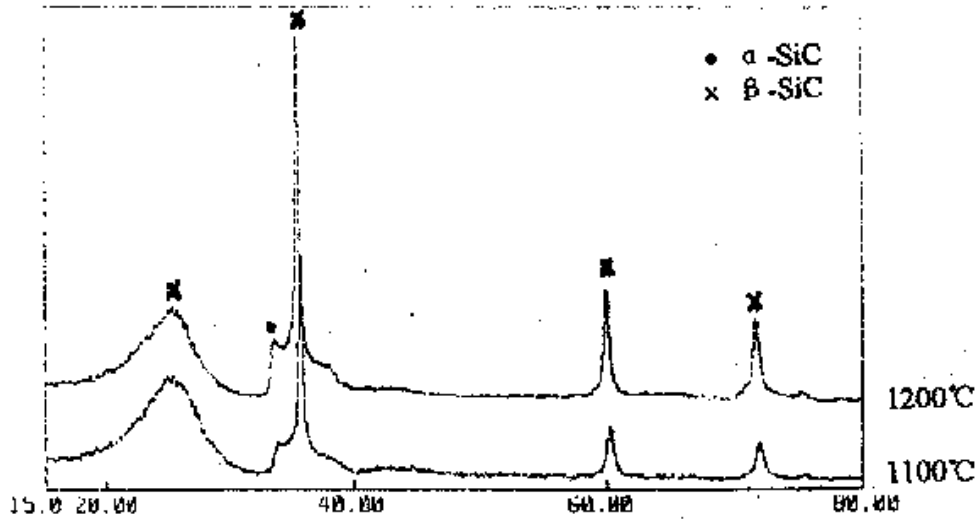
Results and discussion:

복합재료를 XRD로 관찰한 결과 모든 증착물은 β-SiC였고, 약간의 α-SiC가 포함되어 있었다. 또한 Table 2의 결과가 얻어졌다. 원하는 온도가 안정화 된 후에 반응가스와 회석가스가 반응기안으로 들어가고, 시료가 회전되었다. 반응중에 시료는 각기 다른 온도 영역을 지나가게 된다.

Table 2
Infiltration results for selected runs

Run No.	Volume fraction of fiber (vol.%)	Deposition rate in macro-pores ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	Conversion efficiency (%)	Weight gain (g)	volume density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
CSC-1	45	-	27	-	-
CSC-5	35	25	20	5.5783	-
CSC-7	42	10	-	2.9325	-
CSC-10	40	21	22	5.7954	-
CSC-12	37	15	11	1.7352	-
CSC-15	35	25	-	20.6394	2.16

증착물의 특징: 여러 온도에서 얻은 증착물의 XRD결과가 Fig. 3.이다. 증착물의 대부분은 순수 SiC로서 대부분 cubic (3C) type β-SiC이고, 약간의 4H type의 α-SiC가 포함되어 있다. 회절각 25.2, 35.6, 60.1, 72.1°은 β-SiC이고, 33.7°는 hexagonal 결정형 α-SiC의 cubic 결정형에 해당된다. 증착온도가 감소할수록 증착물의 회절각이 넓어지는 것은 결정화가 적게 되는 것을 의미한다.

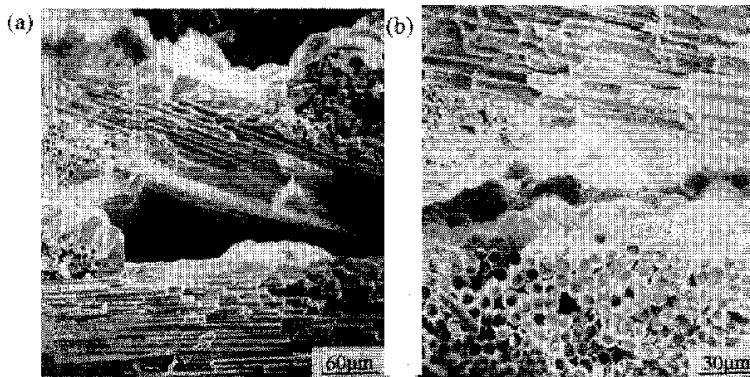


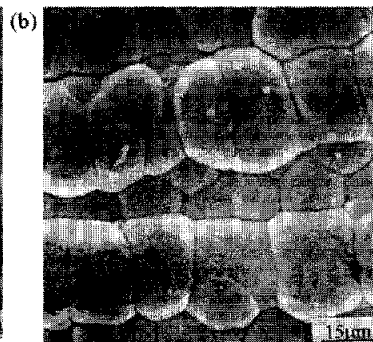
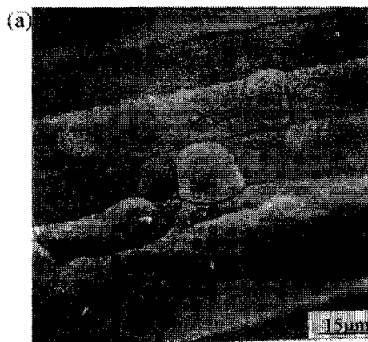
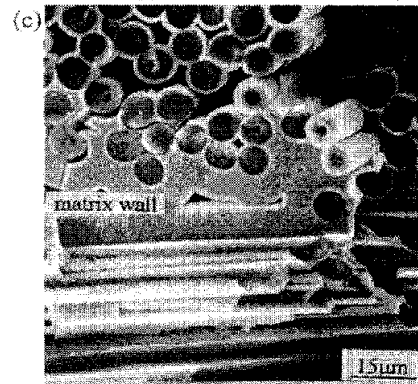
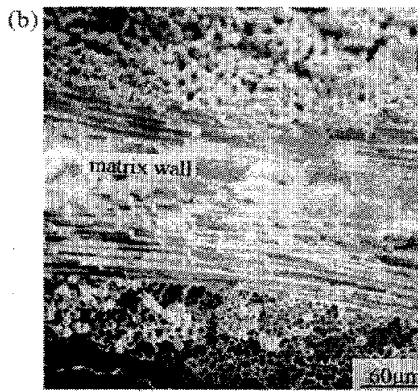
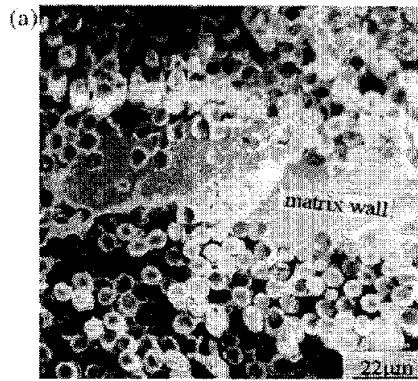
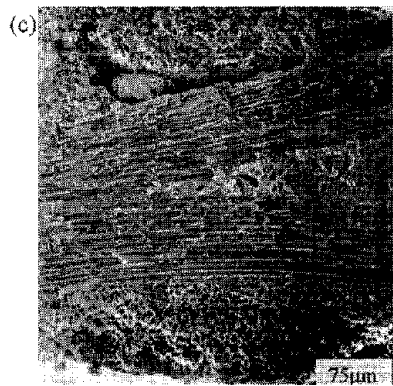
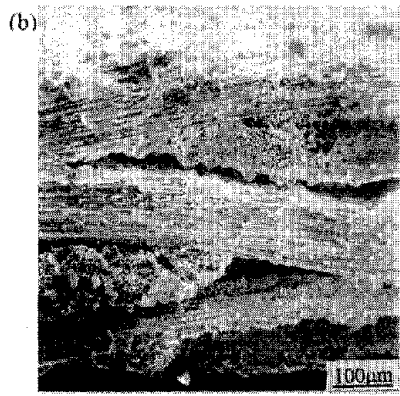
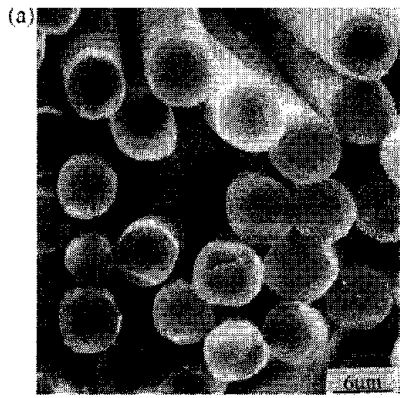
3.2 미세 구조와 형성 : 2D carbon cloth 강화 C/SiC 복합재료내에는 bundle내 filament 사이의 미세 기공과 bundle 사이의 거대 기공이 존재한다. 값이 각기 μm 와 mm 의 크기이다.

Fig. 4는 저온, 중간온도, 고온 영역에서 증착된 시료의 SEM사진이다. (a)와 (b)는 시료를 회전치 않고 얻은 것이고 (c)는 2.2mm/min의 선속도로 회전시키면서 증착시킨 시료이다. 저온 영역의 시료는 미세기공의 채워지지 않았고, 고온영역에서는 거대 기공까지 채워지고 있다.

Fig. 5의 사진들은 고온영역 시료의 각기 다른 부분 사진들이다. bundle 사이의 거대기공이 잘 메워진 것을 보여준다. 그러나 층과 층사이의 잔여 기공은 여전히 남아 있다. 본 연구로 CSC 공정이 유효함을 보여준다.

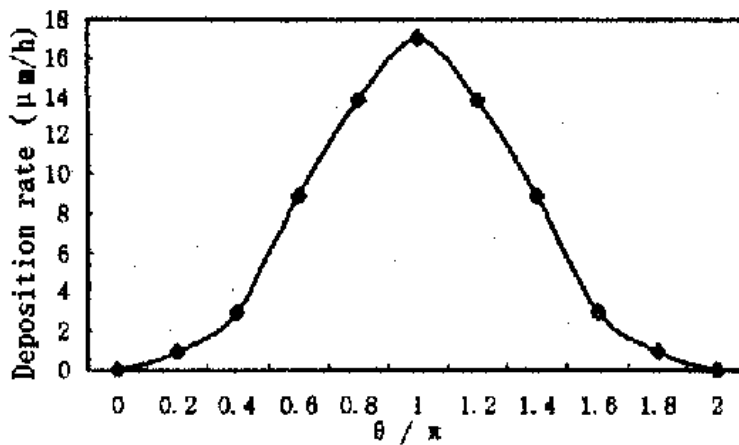
1100°C와 1200°C사이의 증착온도에서의 시료의 SEM사진이 Fig. 7에 있다. 두 시료 모두 aggregate가 화이버축에 수직인 평면을 이루고 있다. 그러나 증착온도가 올라갈수록 aggregate의 크기가 증가하고 있다. SiC 매트릭스의 형상이 구름형태에서 꽃잎형상 표면으로 바뀌고 있다.





3.3. 증착 속도 : SEM 사진을 이용하여 미세기공과 거대기공에서의 SiC코팅두께를 측정하여, 증착 시간으로 나누어, 증착속도를 측정하였다. 거대 기공내 증착속도가 미세 기공내 증착속도보다 높았다.

Fig. 8에서처럼 시료를 회전시키지 않으면 시료 각부분의 증착속도가 달랐다. 18.2 vol.% MTS와 2.2 mm/min 속도로 회전시킬 때 거대 기공내 최대 증착속도는 25 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이었다. 그리고 18.2 vol.% MTS, 3.5 mm/min 회전속도때 21 $\mu\text{m}/\text{hr}$. 18.9 vol.% MTS, 2.2 mm/min 회전속도 때 15 $\mu\text{m}/\text{hr}$. 11.8 vol.% MTS, 3.5 mm/min 회전속도때 10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 이었다. 낮은 온도에서는 증착속도가 낮게 얻어졌다. 전반적으로 미세 기공은 쉽게 채워지고 있다.



3.4. MTS의 전환율 : MTS의 전환율은 11~27%이었다. 각 조건마다 27, 20~22, 11 %가 얻어지고 있다. 온도가 올라가고 유속이 감소할수록 전환율이 증가하고, 또한 체류시간, t_r 도 전환율에 영향을 준다.

$$t_r = (V/Q)(273/T)(P/P_0)$$

여기서 V는 반응기 부피(m^3), Q는 부피유속(m^3/sec), T는 온도(K), P는 기압, P_0 는 대기압이다. 반응기온도가 증가하면 체류시간이 감소하나, 반응속도가 빨라져 전환율이 증가하게 된다.

4. 결론 2D 탄소 cloth 강화 SiC/C 복합재료가 CSC공정에 의해 제조되었다. 증착은 상당히 빠르고 균일하게 이뤄졌다. 최대 증착 속도는 25 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 이고 MTS의 전환율은 11~27 %였다.