

등은 CVI에 의한 단방향성 C-C복합체의 치밀화

He-Jun Li , Xiang-Hui Hou, Yi-Xi Chen
Carbon 38, 423-427 (2000)

개요 등은 CVI에 의한 실린더형 단방향의 C-C 복합체의 제조가 연구되었다. 화이버 부피 분율이 다른 여러 프리폼에 대해 연구한 결과, 화이버 부피 분율이 낮을수록 치밀화는 더욱 빨리 진행되었고, 최종 밀도도 더 높았다. 프리폼내 침투가 용이한 큰 hole이 치밀화에 미치는 영향과 함께 균일한 침투의 문제가 토론 되었다.

서론 C-C 복합체는 최근 CVI기술에 의해 폭넓게 제조되고 있다. CVI의 여러 제조법 중 등은 화학증기침투(ICVI)가 가장 전통적인 공정이다. 비록 확산저항이 있고, 프리폼내 permeability가 제한 받는다는 단점이 있지만 이 기술은 여전히 매력적이다. 그 이유는 한 반응기내에 다양한 모양, 치수, 여러 개의 부품을 할 수 있다는 장점이 있기 때문이다. 치밀화 공정의 특성을 이해하고 그 효율성을 향상시키기 위해서 ICVI에 의한 단방향의 C-C복합체에의 침투공정이 연구되었다. 여기서는 탄소 매트릭스의 미세구조에의 영향과 균일하게 침투되었는 가가 연구되었다.

실험: 시료- PAN-based 탄소섬유가 보강재로 사용되었다. 화이버의 밀도(bulk density)는 1.74g/cm^3 이고, 화이버의 직경은 6-8 μm 이다. 실험에서는 프리폼 제조를 위해 두 가지 접착제가 사용되는데 한 가지는 에폭시618과 저분자량의 폴리아미드로 구성된 에폭시 레진 접착제이고, 다른 하나는 접착제 A라 불리는 특수 액체를 사용하여 제조되었다.

프리폼제조 - 탄소섬유묶음을 Fig.1의 특수 받침대에 균일하게 감았다. 화이버 묶음의 중간을 접착제A로 칠 했고, 양 끝 부분은 에폭시 레진 접착제가 사용되었다. 몇 번을 이렇게 한 후 섬유막대가 형성되었다. 프리폼의 화이버 부피분율은 감긴 회수에 의해 제어되었다. 그런 후 프리폼을 오븐에 넣고 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 로 1-1.5 시간 동안 가열시키고, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 로 30분간 유지시켰다. 이렇게 하여 에폭시 레진 접착제는 경화되고, 접착제A는 휘발되었다. 그리하여 프리폼을 실온으로 냉각시켰다. 이 프리폼의 치수는 지름 8 mm, 길이 80 mm이다.

프리폼 치밀화 : 직경 300 mm, 높이 250 mm의 ICVI 전기로가 사용되었다.

원료가스로는 프로필렌과 희석제로서 질소가 사용되었다. 증기침투온도는 800 - 1,100 °C, 프로필렌의 유속은 0.2-0.8 m³/h, 전기로의 압력은 100 torr이었다.

H.-J. Li et al. / Carbon 38 (2000) 423-427

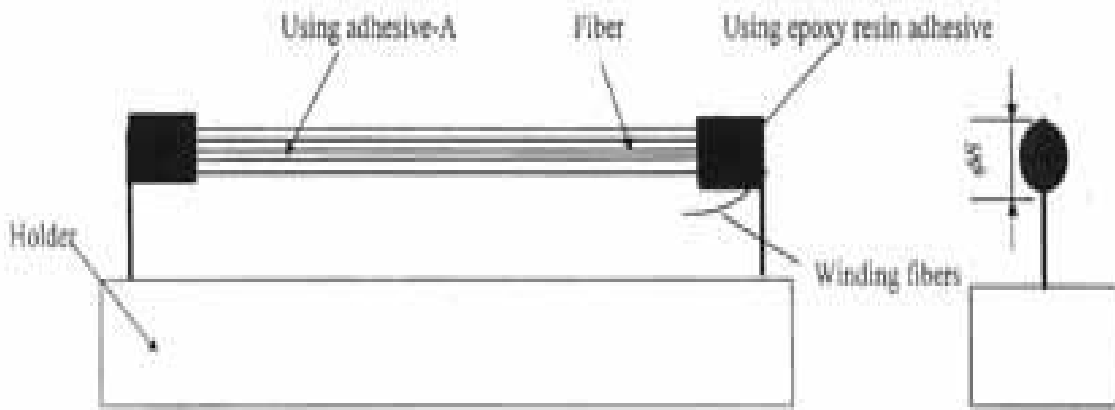


Fig. 1. Diagram of fibers fixed for pyrolysis.

증기침투 후에 시료의 무게를 측정하고 분석하였다.

측정: 시료는 가운데 부분에서 30-40mm의 길이로 잘랐다. 복합체의 밀도는 증류수를 사용하여 아르키메데스 원리로 결정되었다. 증착의 균일성과 섬유주위의 카본의 두께는 SEM으로 측정하였다.

결과 :

단방향성 C-C의 균일 증착정도와 치밀화 과정:

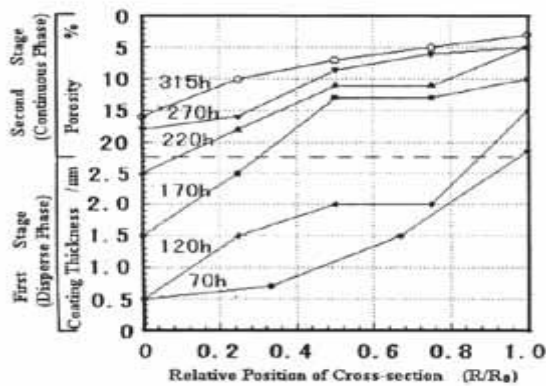


Fig. 2. Description of densification effect using the coating thickness and the amount of porosity (infiltration temperature, 900°C).

Fig.2는 증기침투 후에 시료단면에서 반지름 방향을 따라 다른 위치에서의 기공과 코팅두께의 변화를 보여준다.

치밀화는 두 단계로 나눌 수 있다. 첫 단계에서 탄소가 탄소섬유의 표면에

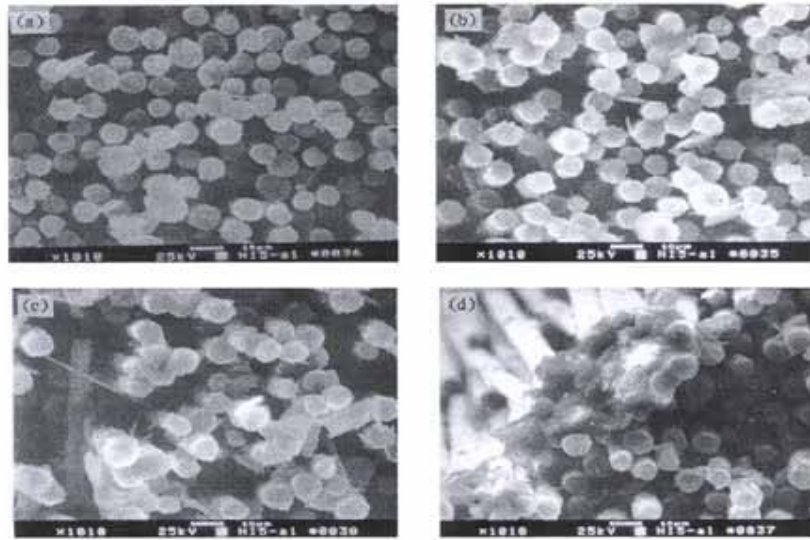


Fig. 3. Microstructure at different positions along the radius (infiltration temperature, 90°C): (a) center area; (b) at the 1/3 radius area; (c) at the 2/3 radius area; (d) on the surface area.

증착된
다.
침투시
간이
지나면
서
코팅두
께가
두꺼워
진다.
두
번째

단계에서는 근접한 섬유에의 코팅이 점차 서로 겹치게 되고 증착된 탄소는 연속상이 된다. 코팅이 겹쳐지면 증착두께를 구별 할 수 없게 된다. 치밀화의 정량적 수치로서 Fig. 2에서처럼 매트릭스의 기공도를 이용하였다. 치밀화가 완료되면 매트릭스의 기공은 채워지거나 입구가 막혀버렸다.

증착의 균일성은 Fig. 2의 곡선의 기울기로부터 알 수 있다. 더 작은 기울기는 더 균일한 증착을 나타낸다. 침투공정을 통해 밀도의 비균일성이 확실하게 있었다. 70 시간의 침투 후에는 프리폼의 표면에 증착되었다. 그러나 중심에서의 증착은 아주 미약하여 약 0.5 μm 정도이다. 220 시간 동안의 침투시켰을 때는 증착된 탄소는 연속상이 되었다. 동시에 프리폼의 바깥 표면은 매우 치밀해지고, 다층의 탄소 구조를 형성하였다. 치밀화가 계속 되어도 내부의 치밀화는 이뤄지지 않았다. Fig.3에서 이러한 현상이 분명하게 관찰된다. 2-D나 3-D 프리폼에 비해 단방향성 프리폼은 기체의 침투가 더 힘들다.

화이버 부피분율의 영향 : Fig. 4에는 다른 부피분율(V_f)을 가진 프리폼의 밀도 변화와 침투시간의 관계이다. 곡선의 기울기는 평균 치밀화 속도이다. 45% 부피분율이 가장 낮은 초기밀도인데 그 치밀화 속도는 전체 침투기간 중에 0.0024 $\text{g}/\text{cm}^3 \text{ h}$ 로 높게 유지되었다, 그리고 밀도는 350 시간 후에 1.63 g/cm^3 이 되었다. 50이나 55% 부피분율의 샘플들은 초기에 높은 치밀화 속도를 가지지만 시간이 지남에 따라 점차 속도가 감소하였다. 60% 부피분율 샘플의 치밀화 속도가 가장 낮았다. 결론적으로 초기 부

피분율이 낮을 때 빠른 치밀화 속도가 가능하며, 또한 더 높은 최종 밀도가 얻어진다. 315 시간의 침투후에 초기 부피분율이 다른 샘플들이라도 최종밀도는 1.54-1.58 g/cm³로 거의 근접해졌다. 이 결과로부터 최종 밀도에 대한 부피분율의 영향은 매우 제한적이며, 주요 인자는 침투시간이라 할 수 있겠다.

초기 부피분율이 다른 시료는 다른 기공크기와 분포를 가진다. 치밀화는 탄소 매트릭스로 기공을 채우는 것이다. 프로필렌이 쉽게 모든 기공에 도달하고 전체 공정에서 기

공의 벽에 증착된다면 침투가 잘 된 복합체로 높은 최종밀도를 가진 복합체를 얻는 것이 가능할 것이다.

높은 부피분율(V_f)일 때는 프리폼에서 기공의 평균크기가 작고, 기체의 수송에 대한 저항을 크게 하여, 균일한 침투를

어렵게 한다. 시료 중심의 낮은 프로필렌 농도 때문에 프리폼의 바깥

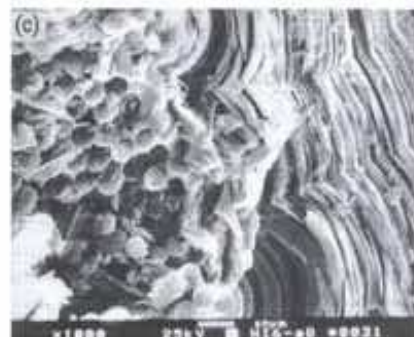
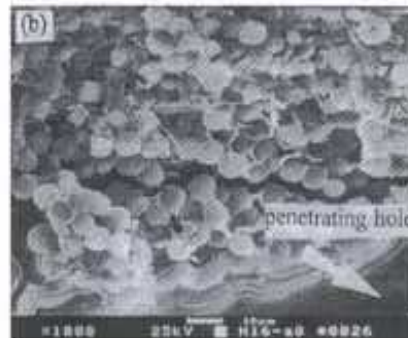
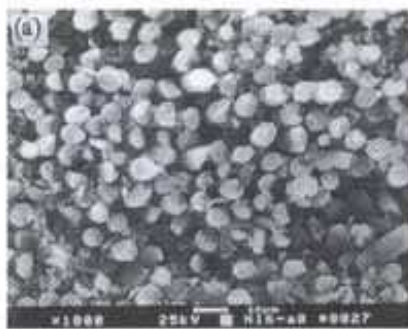
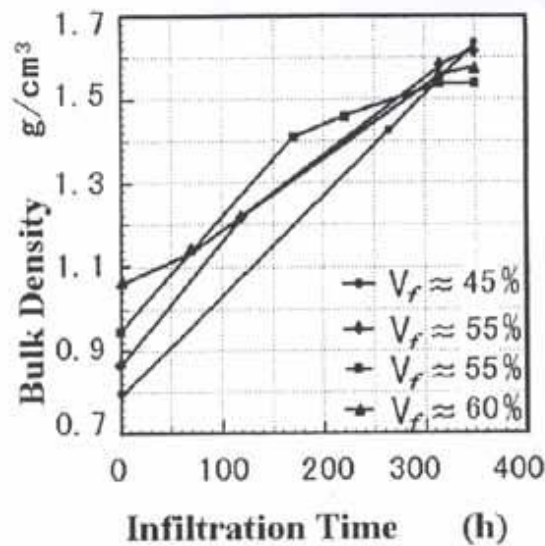


Fig. 5. SEM microstructure in different positions (infiltration temperature, 900°C): (a) center region of a sample without a large hole nearby; (b) center region near a large hole; (c) surface of a sample.

쪽과 비교하여 상대적으로 치밀화 속도가 낮아진다. 불침투성의 코팅이 복합체의 표면에 형성되었을 때 대부분의 안쪽 기공의 기공은 막히게 된다. 비록 잔여 기공이 존재한다 하더라도 더 큰 치밀화의 가능성은 희박하다. 결론적으로 보다 다공성 구조에서 최종적으로 낮은 밀도가 얻어지나, 복합체에서의 밀도 구배가 존재하게 된다.

관통하는 커다란 구멍의 치밀화에의 영향 : 관통하는 커다란 구멍의 영향은 Fig. 5에 나타나 있다. 프리폼의 내부에 있는 커다란 침투 구멍의 존재는 치밀화에 많은 영향을 끼친다.

프리폼 내부 구멍의 치수는 1 μm 보다 작은 것에서 수백 μm 까지 변한다. 좋은 치밀화를 이루기 위해서 기체 수송에 대한 적절한 커다란 침투구멍의 분포를 고려하는 것이 필요하다. 침투를 증가시키기 위한 최적의 상황은 다음과 같다. 전구체 가스 초기 침투 시간중에 자유롭게 커다란 침투구멍을 통해 프리폼의 내부로 확산할 수 있다. 그리고 증착은 주로 미세 구멍에서 일어난다. 미세 구멍이 거의 다 채워지면 치밀화는 커다란 구멍으로 제한된다. 이 공정에서 커다란 침투 구멍의 영향은 고려되어야 한다. 치밀화와 복합체의 최종강도 사이에서 절충되는 것이다.

결론 :

단방향성 프리폼에 대한 초기 섬유부피분율은 침투후의 밀도에 영향을 끼친다. 더 낮은 값의 부피분율에 대하여 치밀화 속도는 더 높고, 최종 전체 밀도도 더 높다. 높은 부피분율(V_f) 즉 더 많은 다공성 구조와 복합체에서 분명한 밀도구배가 존재하게 된다. 그러나 최종 밀도를 결정짓는 주요 요인은 침투시간이다. 커다란 침투 구멍의 존재는 프리폼의 중심으로의 전구체 이동을 증가시킨다. 더 큰 유효확산계수는 치밀화를 더욱 빠르고 완벽하게 한다.