CVI 공정과 응용

정귀영

홍익대학교 화학공학과

1. 서론

세라믹 복합 재료는 고온에 잘 견디며 금속에 비해 낮은 밀도를 갖는다는 이점을 갖고 있어 단열재로서 爐나 항공기 등의 구조물에 쓰이고 마모에 강하기 때문에 브레이크 등의 재료에 쓰인다. 매트릭스 자체의 부서지기 쉬운(brittle) 성질을 보완하기 위해 여러 형태의 섬유 chopped fiber, fiber bundle, fiber fabric 등을 매트릭스의 보강재로 사용하여 복합재료로 만들어 진다. 이들 보강재의 형태에 따라 입자분산강화, 단섬유강화, 장섬유강화로 분류된다. 이 보강재를 사용한 복합재료를 만드는 과정에서 중요한 것은 매트릭스 성분이 보강재 사이로 샘플 전체에 균일하게 들어가야 한다는 것이다. 그렇게 함으로써 복합재의 강도나 내구성 등에서 더 나은 물리적 특성을 얻게 되는 것이다. 이러한 점 때문에 섬유강화 세라믹 복합재료를 만들고 실용화 하는데는 여러 해결해야 할 문제가 특히 제조 공정의 분야에 남아있다.

최근에 와서는 증착이 첨단 구조재료 제조의 한 방법으로 각광을 받고 있다. 가스상의 전구체(precursor)로부터 기공성의 프리폼(preform)내에 세라믹이 증착하는 것을 화학증기침투(CVI)라 한다. 이 화학증기침투는 기공을 따라 균일한 증착을 얻기 위해 일반적으로 낮은 온도와 낮은 압력에서 수행되어야 한다.

2.섬유강화 세라믹 복합재료

2-1. 기계적 특징

섬유강화 세라믹 복합재료 같은 구조재료는 더욱 가볍고, 강하고, 고온에서 부식하지 않아야 한다는 등의 요구에 호응하여 발달하였다. 그런데 이러한 사항은 세라믹에 다른 세라믹(예를 들면 위스커 또는 섬유)을 복합하여 제조함으로써 가능하여 졌다. 복합되는 섬유는 매트릭스가 당겨져 금이 갈 때 에너지를 흡수하는 역할을 하는 것이다. 복합재료를 만듦으로써 인장 강도의 개선정도는 입자분산의 경우는 약 2배, 단섬유경우는 약 4~5배, 장섬유의 경우는 조건에 따라 약 10~20배에 달한다. 그리하여 주철과 초경재료(WC/Co 복합재료)에 필적하는 높은 인장강도를 가진 복합재료를 만들 수가 있게 되었다.

2-2. 제조 공정과 CVI법

섬유강화 세라믹 복합재료의 제조공정은 섬유의 성형, 섬유의 표면처리, 매트릭스와 섬유의 혼합, 복합체의 성형 ·소결의 4단계로 나눠진다. 이들 공정 가운데 혼합, 성형 소결법에 따라 섬유강화 세라믹 복합재료의 제조법은 슬러리법, 졸 ·겔법, 화학증기침투(CVI)법으로 분류된다.

CVI법은 섬유를 원하는 형태로 만들었을 때 그 섬유에 물리적인 힘을

가하지 않고, 즉 형태의 변함없이 매트릭스를 채워 넣을 수 있다는 이점을 갖고 있다. 더구나 화학증기침투법으로는 프리폼인 섬유의 표면을 화학증기침투 전에 CVD 법으로 처리하는 것이 가능하고, 또한 섬유와 매트릭스의 계면반응이 일어나지 않는 저온에서 합성되어, 계면의 구조 제어가 비교적 용이하다. 그래서 복잡한 형상을 지닌 기계부품 등을 제조할 수 있는 것이다.

3. CVI법

3-1. CVI법의 분류

CVI법으로 프리폼내의 구멍을 메울 때 프리폼 내부에 기공을 남긴 채로 반응가스의 입구가 막혀 최종 잔유기공도가 크게 되는 문제점을 해결하기 위해, 그리고 증착시간을 단축시키기 위해 다음의 여러 가지 화학증기침투법이 시도되었다.

등온(Isothermal) CVI, (ICVI)

로내에 일정 온도로 가열되는 프리폼의 주변을 반응가스가 흐르는 과정에, 가스가 프리폼내로 확산되어 매트릭스가 되는 물질이 증착된다. 이 방법은 가장 일반적인 방법이지만 상기의 화학증기침투법의 문제점을 극복하는데 어려움이 있다.

증착반응이 제어 단계가 되도록 낮은 압력과 낮은 온도에서 작동하여 증착물의 밀도 기울기가 최소화 되도록 하고 있다. 그러나 경제적인 측면에서 빠른 증착속도가 이용되기 때문에 침투가 끝나기 전에 외부 표면이 덮히게 된다. 그래서 표면으로부터 확산 경로를 열어주기 위해 주기적으로 표면을 연마하기도 한다. 이 확산에 의존하는 공정은 침투에 수주일이 걸린다. 그러나 상업적으로 매력적인 이유는 한 반응기내에 다양한 크기의 많은 부품을 동시에 증착시키는 것이 가능하기 때문이다.

온도기울기(Thermal Gradient) CVI, (TGCVI)

프리폼에 온도기울기를 두고서 저온측으로부터 가스가 흘러 들어가서 고온측으로 확산되어 나가게 하는 방법이다. 온도기울기 공정 또한 확산에 의존하기 때문에 상대적으로 느리다. 프리폼 표면을 낮은 온도로 유지함으로써 표면입구가 막히는 것을 막아주고 있다. 증착이 완성되어 감에 따라 증착이 된 밀도가 높은 부분의 열전도도가 크기 때문에 열전달이 증가하여 차가운 표면 가까운 곳의 온도도 증가하여 전반적으로 균일한 증착이 일어나는 것이다.

압력차법(Forced-Flow) CVI, (FCVI)

프리폼의 양면 사이에 압력차를 두어 원료가스가 강제적으로 유입되게 하여 화학증기침투에 의한 증착이 효율적으로 되게 하는 방법이다. 이 강제대류에 의한 경우 등온법과 온도기울기법이 적용되고 있다.

강제대류-등온 공정은 증착속도가 빠르나 증착물의 밀도 기울기가 생기고 표면의 가스 입구에서 물질전달에 장애를 받게 된다. 강제대류-온도기울기 방법은 확산이 느리고 물질전달이 제한받는 문제를 극복할 수 있어서 두꺼운 벽과 간단한 모양의 부품을 수시간에 생산하고 있다.

펄스 (Pulse Flow) CVI, (PCVI))

화학증기침투법은 CVD반응에 의해 섬유간의 구멍을 메우는 방법이다. 그런데 일반적으로 CVD반응에는 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 되지가 않는다. 더구나 프리폼 외부 가까운 섬유 사이 공간의 부산물은 계속 싸여 농도가 높아진다. 이 때 부산물이 증착 반응을 방해한다면 프리폼 내부에서 증착 속도가 늦어진다. 이러한 경우에 반응기내의 압력을 주기적으로 낮춤으로써, 프리폼 내부의 부산물 가스가 빠져 나오게 하여 프리폼 전체에서 균일한 반응속도를 얻으려 하였다. 즉 진공으로 부산물을 끌어낸 후 프리폼내부 공간에 순간적으로 신선한 원료가스를 보내 수초동안 머물게 하고, 다시 진공으로 끌어내는 싸이클을 반복하는 방법이다.

3-2. CVI법의 응용 예

SiC/SiC 복합재료, 탄소섬유/SiC 복합재료의 적용 예로는 우주선의 외벽 타일, 터보 제트엔진용의 각종 부품, 고온 고효율 가스터빈 엔진의 각종 부품, 각종 제동재 등이 고려되고 있다. 그 가운데 제동재로는 콩코드의 브레이크, 초고속 열차의 브레이크로서 실용화 되었다. 종래의 브레이크 제품과 비교하여 열충격과 피로 파괴에 강하고, 또한 우수한 마찰마모 특성을 갖고 있다고 확인되고 있다.