

빠른 방향성 확산(rapid directional diffused)의 CVI 공정에 의해 제조된 C/C 복합재의 마찰 성능

Ruiying Luo

College of Science, Beijing University of Aeronautics Astronautics,
Beijing, 100083, PR China

요약 :

Rapid directional diffused (RDD) CVI 공정을 사용한 C/C 복합재 제조 기술이 연구되었다. 일반적인 RDD 기술이 연구되고, 최적의 파라미터들이 결정되었다. 제조된 재료의 마찰과 마모 특성이 연구되었다. 이 RDD 공정 실험 결과들은 프로필렌과 질소가 빠르게 그리고 방향성을 가지고 탄소 프리폼내에 확산하여 탄소 증착이 프리폼의 안쪽부터 바깥쪽으로 일어남을 보여주었다. 이 방법은 프리폼의 외부 표면 증착을 방지함으로써 공정 도중 연마가 필요 없어, 연속적인 치밀화 공정을 가능하게 하여 CVI 사이클 시간을 줄여주었다. 최적의 RDD CVI 공정 조건은 다음과 같다. 950°C의 온도, 압력은 6.7 kPa이다. RDD CVI 공정에 의해 제조된 C/C 복합재는 좋은 마찰 성능을 보인다. 속도에 따른 파손 시간 그래프는 건조 조건하에서는 안정되고, 젖음 깨짐 시간은 많이 감소하였다. 평균 마모 두께는 9.5×10^{-4} mm/surface/stop 으로 감소하였다.

1. 서론

C/C 복합재는 높은 온도에서의 강도 유지와 내열성 또한 열충격 저항으로 인하여 항공 산업과 우주산업에서 넓게 사용되고 있다. C/C 복합재는 좋은 열 구조적 안정성과 높은 견고성과 강도, 상대적으로 가벼운 무게 그리고 긴 수명 등의 우수한 성질을 가지고 있다. 이러한 성질들 때문에 C/C 복합재는 비행기의 브레이크 재료로 사용된다. C/C 복합재 브레이크 디스크의 제조 과정은 주로 액체 침투(pitch, resin)와 가스 침투(chemical vapor infiltration, CVI)의 두 방법으로 크게 나뉘어져 있다. CVI 방법으로 제조된 C/C 복합재가 더 균일하고 미세 구조에서 적은 결함을 포함하고 있다. CVI 방법은 등온법, 온도기울기법, 등온 강제대류법, 온도기울기-강제대류법[1-3]으로 요약된다. 등온 CVI 방법이 가장 상업적으로 알려진 공정이다. 그러나 이 공정은 밀도 기울기와 표면 막힘을 포함한 결함들 때문에 밀도 1.70 g/cm^3 를 얻기 위해 1000시간 이상의 로 가열시간을 필요로 한다. 치밀화 시간이 C/C 복합재의 제조 공정의 비용에 큰 부분을 차지하는 만큼 그 시간을 단축시키는 방법을 찾는 것이 중요하다. RDD CVI 방법은 실험 결과에 의존하여 제안된 방법이고, 논문에 표현된 것처럼 C/C 복합재의 빠른 CVI 제조방법을 위한 돌파구라고 하겠다. RDD 제조는 탄소의 방향성 확산에 의한 침투에 의해 결정되어 진다. RDD CVI 공정은 간단하고 작동시키기도 쉽다.

2. 실험

2.1. 시료의 준비

중국 Jinlin 탄소 공장에서 제조된 HS형 1K PAN 탄소 천이 C/C 복합재의 시료로 사용된다. 탄화수소와 수송 가스로는 프로필렌과 질소가 각각 쓰였다. 프리폼은 카본천을 적층

직조되었다. 화이버는 40%부피이고, 프리폼의 사이즈는 두께 15-30 mm, 외경 400 mm, 내경 150 mm이다. 반응기 안에 다섯 개 또는 그 이상의 프리폼을 반응기 안에 넣어 프로필렌과 질소가 내부로 확산해 들어간다. 용기의 외경 500 mm, 높이 300 mm이다.

그라파이트의 가열 요소를 가지고 있는 전기 저항로가 RDD 공정을 위해 사용되었다. 용기의 크기에 맞추기 위해 전기로는 600 mm 직경에 800 mm 길이이다. RDD의 대략적인 그림은 Fig. 1에 나와있다. 방향성 확산 판에는 많은 방사형과 원형의 선들이 있다. 이 선들의 폭과 깊이는 각각 1mm 이고, 이것들은 판의 바깥 원주를 통과하지 않도록 해야한다.

C/C 시험 시료들은 두 다른 CVI 방법을 이용하여 섬유의 똑같은 부피 분율을 가지고 있는 같은 타입의 프리폼으로 준비되었다. 첫 번째 표본은 등온 CVI 공정으로 치밀화되어 졌고, 두 번째 표본은 RDD CVI 공정으로 치밀화되어 졌다.

RDD 방법에서 질소를 실험의 처음에 약 20 분 동안 로를 깨끗이 하기 위해 주입하였고 그 다음 5-15 kPa의 진공 압력에 도달되기 위해 로를 진공화 시켰다. 그 다음 전기로는 질소로 채워지고 이 과정을 세 번 반복하였다. RDD 공정은 프로필렌과 질소의 혼합 흐름속에 실행되어 지고, 온도는 900-1000°C까지 올렸다. 프로필렌과 질소의 혼합비는 약 1:2이다. 혼합물의 유속은 건본의 양에 의존하는데 이 실험에서는 35 l/min 이하에서 실행하였다. RDD 공정의 흐름도가 Fig. 2에 있다.

등온공정의 최적 조건에서 CVI의 온도는 900°C이다. 프로필렌과 질소의 비는 1:2이고 혼합물의 유속은 20 l/min이다. 표면 증착물 연마 공정이 이 실험에서 필요하다. 1800시간후의 치밀화된 프리폼 시료의 밀도는 1.69 g/cm³ 이다. 실험 시료의 흑연화 처리 온도는 2500°C 이다.

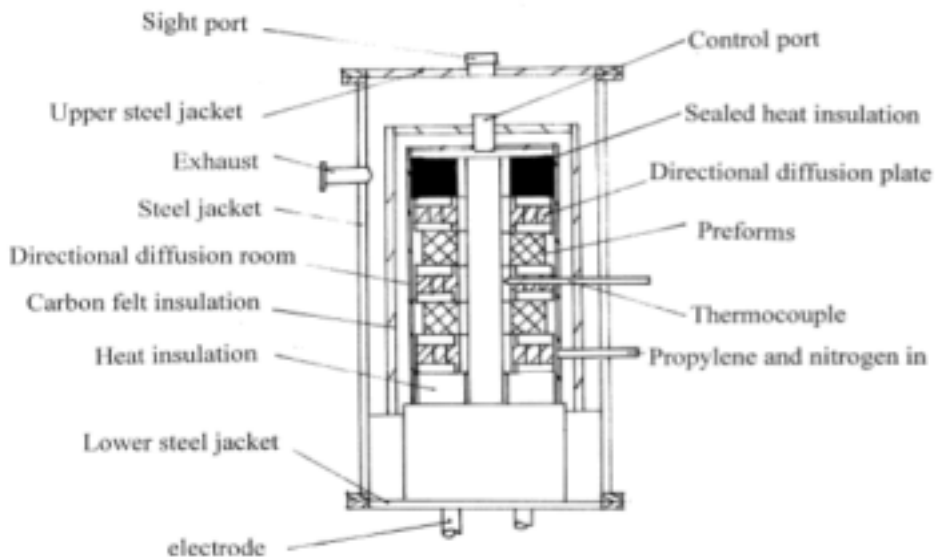


Fig. 1. Schematic of the furnace for RDD method.

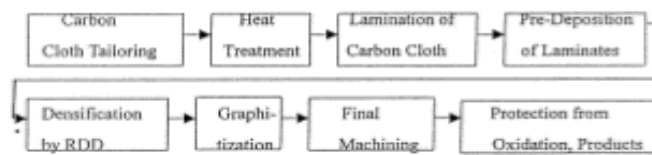


Fig. 2. Flow chart of RDD processes for making test specimens.

2.2 시료의 벌크 밀도 측정

똑같은 CVI 공정 조건에서 다섯 개의 시료가 준비되어졌고, 각각의 시료에서 10×10×10 mm를 잘라 무게를 재었다. 시료의 벌크 밀도가 계산되어졌다.

2.3 시료의 dynamometer 브레이크 실험

각각 다른 방법에 의해 제조된 두 개 그룹의 시료를 완전한 크기의 비행기 브레이크 판으로 제작하였고, dynamometer 브레이크 실험을 위해 조립하였다. 브레이크 안에는 일곱 개의 시료 디스크가 있다. 깨시는 순간과 속도의 관계를 건조한 조건과 습윤한 조건에서 실험하였다. 브레이크 운동 에너지는 정상에너지(8.5 MJ)와 고에너지(11MJ)로 이루어져있다. 시료의 미세 구조는 극현미경을 통해 분석되어졌다.

3. 결과 및 토론

3.1 RDD CVI방법의 기술적 방법 결정

기공구조의 매트릭스 재료의 증착을 묘사하기 위한 CVI 모델은 이미 제안되어졌다[4-6]. 반면, 모델이 예측한 것과 실험 결과사이에는 큰 차이가 있음을 보여주고 있다. 이것은 CVI 동안의 복잡한 반응 속도 때문임을 의미한다.

관련된 속도식의 일반적인 관계를 이해하는 것은 중요하고, 많은 CVI 문제점들을 해결하는데 유용하다. CVI 공정을 실행하는 동안 반응 가스의 침투 반응과 물질전달은 본질적으로 경쟁적이다. 만약 침투반응이 매우 빠르면 밀도 기울기와 표면의 껍질이 얻어질 것이다. 대신에 프로필렌의 빠른 물질 전달은 낮은 침투반응을 야기하여, 필요 밀도를 얻기 위해 비경제적인 많은 시간을 요구한다.

등온 방법에서 프로필렌 분자가 프리폼 표면 근처에 너무 오래 머물고, 프리폼 바깥 표면의 온도가 매우 높기 때문에 증착은 먼저 프리폼의 표면에서 일어나고 표면 기공의 직경이 점점 작아지게 되므로 침투 속도도 자연스럽게 프리폼 내부로 들어가면서 느려지게된다. 결과적으로 겹겹질이 형성되고 비균일한 밀도를 갖는 시료가 제조되어진다. 이러한 표면의 껍질의 형성과 비균일한 밀도를 갖는 시료 형성을 피하기 위한 우리의 제안은 다음과 같다. 프리폼의 내부에 있는 의도된 목적지 기공들에 가능한 한 빨리 프로필렌 분자가 도달하게 만듦으로서 우리는 내부에 침투가 먼저 일어나고 그 다음 점진적으로 바깥방향으로 침투가 일어난다고 가정하였다. 그래서 침투 속도의 감소나 껍질의 형성, 불균일한 밀도의 시료 생성을 피할 수 있다. 다시 말하면, 난류방법보다 일정방향의 흐름 방향을 따라 프로필렌 분자들을 이동시킬 필요가 있는 것이다. Fig. 1의 실험 장치 세팅에서 우리의 목적을 충족시킬만한 결과를 얻었다. 혼합기체가 전기로에 도달하게 되면, 이 기체는 장치 Fig. 1에 의해 일정 방향으로 매우 빠르게 확산되어 프리폼의 내부에서부터 확산되어진다. 프리폼내의 온도 구배에 의하여 프리폼내의 탄소의 침투는 내부에서 바깥으로 매우 빠르게 진행될 것이다. Table 1에 RDD방법과 등온 CVI 방법에 의해 나온 결과가 비교되어 졌다.

등온 CVI 방법에 의해 제조된 C/C 복합재의 표면을 조사한 결과, 표면에 많은 양의 침착

층이 발견되었고, 이것은 시료의 치밀화를 방해할 수 있음을 확인하였다.

Table 1은 등온에서 프리폼의 치밀화에 더 긴 시간이 걸리고 껍질의 형성과 비균일한 밀도를 얻는다는 것을 보여 준다. 시료의 흑연화와 표면처리를 하지 않는 이상 시료의 밀도를 증가시키는 것은 불가능하다. RDD 공정에 의해 치밀화 시간이 짧아지고, 균일한 밀도를 얻을 수 있었다. 표면 처리의 시간을 없애고 빠른 치밀화 속도는 C/C 복합재의 준비 기간을 매우 짧게 함을 알 수 있다.

Table 1
Comparison of results from RDD and from isothermal the CVI method

	Isothermal CVI method	RDD method
Time for CVI (h)	1200	500
Bulk density (g/cm ³)	1.51	1.70
Density on the surface (g/cm ³)	1.56	1.70
Density 5 cm below the surface (g/cm ³)	1.43	1.70
Further densification	Difficult	Yes

3.2 침투 속도에 대한 공정 변수의 영향

균일화와 침투에 영향을 주는 인자들은 침투 온도, 전기로의 압력, 혼합가스의 흐름, 프리폼의 구조와 기질의 특성들을 포함한다[7-9]. 그러나 침투 속도 증가에 가장 중요한 인자는 증착 온도와 전기로 압력, 혼합가스 흐름의 최적화된 조합에 있다.

3.2.1 침투 온도의 영향

침투 속도에 따른 온도의 영향은 Table 2에 나와 있다. 500시간동안 900, 950, 1000°C에서 증착이 이루어졌을 때, 950°C에서 제조된 시료의 밀도가 1.66 g/cm³로 제일 높게 나왔다. 공정 변수 중에서 침투 온도는 가장 결정적인 변수이다. 왜냐하면 화학반응은 아레니우스 방정식에 의해 행해지므로 온도에 따라 반응 속도는 지수적으로 증가하기 때문이다. 낮은 온도가 화학반응에 영향을 주는 반면, 확산 전달에는 그 영향이 거의 없다[10]. 만약 온도가 매우 낮다면(900°C이하) 탄소의 증착은 매우 느려 시료의 밀도는 더 작은 결과를 낳게 한다. 온도의 증가는 탄소 침투의 속도를 증가시킬 수 있다. 반면에 화학반응에 대한 온도의 영향은 매체를 전달하는 확산의 영향보다 몇 배 더 크다[10]. 침투 온도가 매우 높으면 프리폼의 표면온도 또한 매우 높아 프리폼 내부로의 확산보다는 표면에 탄소가 증착될 것이다. 표면 증착은 프로필렌이 들어가야 할 기공을 막게 된다. 표면 기공의 닫힘은 기공 내부의 탄소의 증착을 힘들게 하고 C/C 복합재의 높은 치밀화를 방해한다. 그러므로 시료의 CVI 속도는 1000°C에서 감소될 것이다.

Table 2
Effect of infiltration temperature on the density of samples (furnace pressure 6.7 kPa, flow of gas mixture is 15 l/min)

Infiltration temperature (°C)	Sample density (g/cm ³)	Further densification
900	1.56	Yes
950	1.66	Yes
1000	1.30	Difficult

3.2.2 혼합가스의 흐름과 전기로 압력의 영향

전기로 압력은 프로필렌과 질소, 잔류 가스의 분압의 합으로 이루어져있다. 증착 반응이 평형에 있을 때, 가스 흐름은 흐름 가스의 속도를 나타낸다. Table 3은 시료의 밀도에 대한 전기로의 압력과 가스 흐름의 영향을 보여준다. 높은 온도 조건아래 보다 낮은 전기로 압력과 높은 가스 흐름 조건일 경우 치밀화가 더 빨리 일어남을 알 수 있다. 그러므로 침투 속도를 증가시키기 위해서는 더 빠른 가스 흐름과 더 낮은 침투 온도가 채택되어야 한다. 결과로부터, 침투 온도가 매우 높을 경우 시료의 낮은 밀도를 야기하는 시료 표면의 껍질의 형성이 있을 것이다. 화학 반응 원리에 의하면, 전기로에서 프로필렌의 분압이 높아지면, 가스의 농도 또한 증가할 것이고 따라서 침투 속도도 올라갈 것이다. 만약 가스 흐름이 낮은 전기로의 온도와 압력(30 l/min, 950°C)에서 점차적으로 증가할 경우, 프로필렌의 분압은 다른 기체가 전기로 밖으로 펌핑되어 빠져나가는 동안 결정적으로 증가할 것이다. 프로필렌은 방향성 확산 장치의 도움으로 빨리 프리폼의 내부 안으로 확산되어 지고, 탄소는 그곳에서 증착된다. 이것이 바로 시료의 밀도가 이 조건에서 더 높은 이유다. 또한, 만약 일정 낮은 가스 흐름과 온도(전기로 아력 13.3 kPa, 유속 15 l/min, 950°C) 속에서 전기로 압력이 증가하면, 프로필렌과 소모 가스의 부분압력은 동시에 증가할 것이다. 소모 가스를 포함한 많은 양의 혼합기체는 이 공정에서 전기로에 존재하여 프로필렌이 프리폼의 내부로 방향성 있게 확산하는 것을 방해하게 될 것이다. 그리하여 1500시간 공정후의 시료의 밀도는 1.60 g/cm³이다.

요약하면, RDD CVI 방법의 실험 조건에서 최적 공정변수들은 전기로의 온도는 900°C, 전기로 압력은 6.7 kPa이고, 가스 유속은 30 l/min이다.

Table 4는 동일한 양의 프리폼에서 최적 온도와 전기로 압력 하에서 시료에 대한 가스 흐름의 영향을 보여준다. 500시간동안 25, 30, 35 l/min에서 프리폼이 증착된 시료중, 30 l/min의 유속에서 가장 높은 밀도 1.70 g/cm³를 나타내었다. 최적 전기로의 온도와 압력하(35 l/min, 950°C, 로압력 6.7 kPa)에서 유속이 증가하면, 프로필렌이 프리폼의 내부 속으로 일방향으로 확산하기 어렵다. 반면에 프리폼 표면에서의 프로필렌의 농도는 매우 높아지게 되어 프리폼 표면에 먼저 증착이 일어난다. 그러므로 가스 유속이 너무 높을 경우 시료의 밀도는 더 낮게 된다. 그래서 유속은 또한 시료의 양에 주로 의존하게 된다.

Table 3
Effect of furnace pressure and gas flow on sample density

Deposition temperature (°C)	Furnace pressure (kPa)	Gas flow (l/min)	Deposition time (h)	Sample density (g/cm ³)
950	13.3	15	1500	1.60
950	6.7	30	500	1.70
1000	6.7	15	500	1.30

3.3 RDD 방법과 등은 CVI 방법으로 제조된 복합재의 마찰과 마모 특성

타이어 바퀴 위에 설치된 완벽한 브레이크 장치를 이용하여 전반적인 검사가 행해졌다. 악력계(dynamometer) 시료는 최적의 조정된 공정 변수 하에서 만들어졌다.

3.3.1 외부 젖음 조건의 마찰 성능에 미치는 영향

Fig. 3 은 주변 조건이 C/C 복합재 브레이크 디스크의 성능에 미치는 영향을 나타낸다. 습윤한 상태에서, 흡수된 물의 윤활 작용으로 인하여 매우 낮은 평균 마찰계수의 영향으로 브레이크 평균 moment는 매우 낮다. 젖은 상태에서 이 재료의 평균 마찰계수는 0.17까지 상승하게 된다. 다른 방법으로 제조된 C/C 복합재의 평균마찰계수는 오직 0.1정도이다[11]. 결과적으로 이 재료제조 공정은 젖은 상태에서 좋은 마찰 성질을 보이고 있다. Fig. 3에 나와있듯이 브레이크 순간대 브레이크 속도의 그래프는 건조한 상태와 낮은 에너지 조건에서 안정하다.

Table 4
Effect of gas flow on samples density under the optimum temperature and furnace pressure (deposition time 500 h)

Gas flow (l/min)	Sample density (g/cm ³)
25	1.68
30	1.70
35	1.59

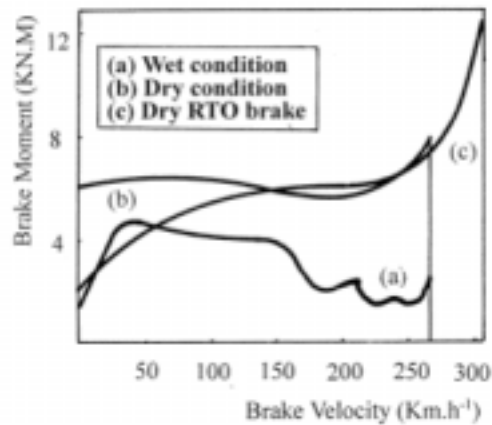


Fig. 3. Influence of wet conditions, brake energy and specific pressure on the frictional properties for RDD CVI and isothermal CVI C/C composites; (a-c) RDD C/C, (d) and (e) isothermal CVI C/C.

3.3.2 브레이크 에너지, 압력과 온도가 RDD C/C 복합재의 마찰 성능에 미치는 영향

RDD C/C 복합재의 브레이크 에너지와 특정압력이 브레이크 순간의 변화에 미치는 영향이 Fig. 3에 나와 있다. Table 5에는 악력 테스트 동안의 브레이크 조건이 나와 있다. 브레이크 에너지와 특정압력이 증가함에 따라 브레이크 순간의 힘의 초기 최고 값이 증가한다. 이런 상황에서도 브레이크 과정은 잘 수행될 수 있다. 브레이크 순간의 힘의 초기 최고 값은 브레이크의 안정성에 영향을 준다. 그러나, 재료의 흑연화 정도가 증가함에 따라 이 값은 감소할 수 있고[12], 브레이크 디스크의 구조는 향상되고, 또한 특정 압력이 브레이크 디스크에 작용되는 속도는 감소한다.

Table 5
Conditions of brake test

Test condition	Wet conditions	Dry conditions	Dry RTO brake
Brake distance (in)	1370	725	1276
Brake time (s)	34	21	34
Brake energy (MJ)	11	11	19
Brake pressure (MPa)	9	9	13

3.3.3. RCC CVI C/C 복합재의 마모 성능

100번의 브레이크 멈춤 후에, RDD CVI와 등온 CVI 다른 방법에 의해 제조된 디스크의 평균 마모두께는 오직 9.5×10^{-4} mm/surface/stop 이고, 디스크의 마찰 표면은 부드러웠다.

Fig. 4a 는 편극광에서의 RDD CVI C/C 복합재의 미세구조를 보여준다. 탄소의 증착은 주로 거친 층을 이루고 있다. 이 미세구조는 강한 광학 이방성을 가지고 있는 층의 결합으로 이루어져 있다. 거친 적층은 C/C 복합재의 미세구조이며, 이는 RDD CVI C/C 복합재의 우수한 마찰과 마모 성능에 기여한다. Fig. 4b는 등온 CVI C/C 복합재의 미세구조를 보여준다. 여기서도 역시 탄소의 증착은 주로 거친 층임을 알 수 있다.

3.3.4 등온 CVI 방법에 의해 제조된 브레이크의 dynamometer 테스트 비교

Fig. 3d 와 e는 건조한 조건과 젖은 조건에서 등온 CVI에 의해 제조된 C/C복합재의 브레이크 순간과 브레이크 속도와 관계를 나타낸 그래프이다. 똑같은 실험 조건에서 RDD CVI와 등온 CVI에서의 브레이크 순간의 그래프는 비슷한 커브 모양을 보인다. 또한 젖은 상태에서 등온 C/C 복합재의 평균 마찰계수는 0.17이다. 또한 100번의 브레이크 멈춤 후에, 등온 CVI 방법으로 제작된 디스크의 평균 마모두께는 단지 10.4×10^{-4} mm/surface/stop이다. 이 값은 RDD CVI방법으로 제조된 디스크 값보다 약간 높다. RDD CVI와 등온 CVI 다른 방법에 의해 제조되었음에도 불구하고 프리폼의 구조와 섬유는 똑같고, 탄소 증착 역시 거친 층을 이루고 있다. 그러므로 마찰과 마모 특성도 RDD CVI와 등온 CVI의 다른 방법에 의해 제조된 C/C 복합재 모두 비슷한 성질을 가지고 있음을 확인하였다.

4. 결론

1. RDD CVI 방법으로 프로필렌과 질소를 프리폼으로 빠르고 일방향으로 확산시키고 탄소를 프리폼의 내부에서 바깥으로 증착시킬 수 있다. 이 방법은 C/C 프리폼 표면에 껍질이 생기는 것을 방지하고 균일한 치밀도를 갖게 하는데 유용하다. 표면 연마 처리를 할 필요가 없고, 더 나아가 치밀화가 연속적으로 이루어진다. RDD 공정을 사용하면 재료의 증착 사이클 시간 또한 등온 CVI에서의 1200 시간에서 500 시간으로 짧아진다. 이러한 결과로 RDD CVI 방법은 많은 장점을 가지고 있다.

2. 실험 조건하에서 최적화된 공정 변수로 전기로의 온도는 950°C , 전기로 압력은 6.7kPa, 가스 유속은 RDD CVI 방법에서 시료의 양에 의존한다.

3. RDD CVI C/C 복합재는 좋은 마찰과 마모 특성을 가지고 있다. 브레이크 순간 대 속도의 그래프는 건조한 조건이나 젖은 조건에서 모두 안정하고, 젖은 브레이크 순간은 건조

한 조건과 비교할 때 크게 감소된다. 디스크의 평균 마모 두께는 9.5×10^{-4} mm/surface/stop 으로 감소하였다.

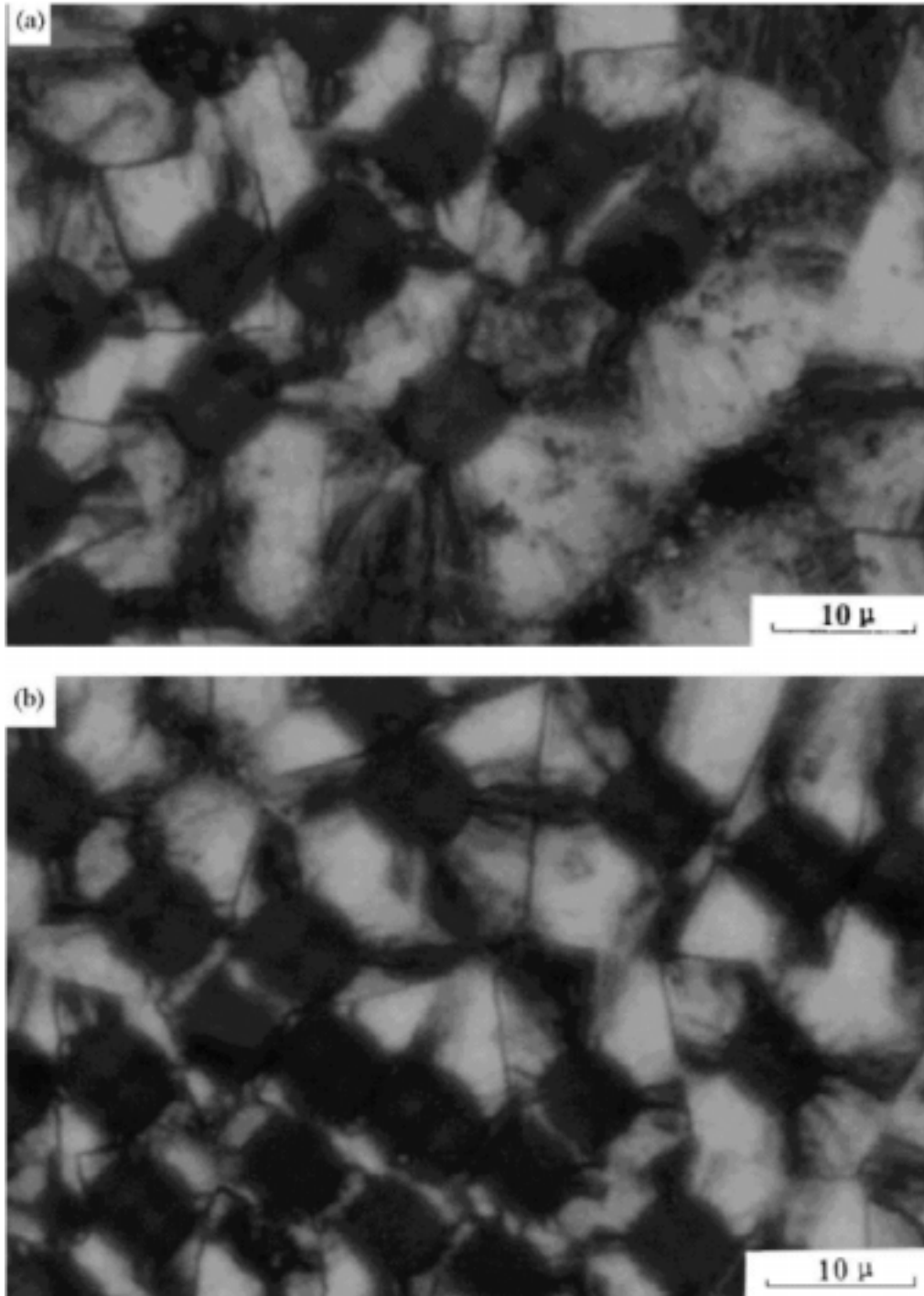


Fig 4. Microstructure of two kinds of C/C composites in polarized light: (a) RDD CVI C/C composites; (b) isothermal CVI C/C composites.