

Pulse-CVI법에 의한 C/SiC 복합체의 제조시 생성가스 배출시간의 영향 연구

김인구*, 김용탁, 정귀영
홍익 대학교 공과대학 화학공학과
(ingooms@hamail.net*)

Studies on the effects of the duration of evacuation in manufacturing C/SiC composites by pulse-CVI.

In-Goo Kim,* Yong-Tark Kim, Gui-Yung Chung
Department of Chemical Engineering, Hongik University
(ingooms@hamail.net*)

서론

화학증기침착법(Chemical Vapor Infiltration; CVI)은 세라믹스 복합 재료를 제조하는 가장 적합한 방법으로 최근에는 다양한 형태의 시제품들이 제조되고 있다.

본 연구는 CVI법 중의 하나인 pulse-CVI법의 공정 변수 중 생성가스 배출시간이 복합 재료의 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

이론

CVI법에서 프리폼 사이의 공간을 균일하게 메우는 데는 프리폼 외부와 내부의 반응물의 농도차와 기공내 머물러 있는 생성가스에 의한 문제점이 있다. 그 이유는 반응시 생성계의 부피가 원료계의 부피 보다 크기 때문이다. 따라서 침착되고 있는 프리폼내 기공에는 항상 부생물인 가스가 배출되고, 신선한 원료가스는 그 생성가스의 배출에 거슬러서 기공 내부로 제대로 침투가 되지 않는다. 더구나 프리폼 외부 가까운 화아버 사이의 공간에는 침착에 의해 기공 입구가 좁아지기 때문에 이 때에 부산물이 침착 반응을 방해 한다면 프리폼 내부의 침착 속도가 늦어지고 균일한 침착을 할 수가 없다. 따라서 시료 기공내 생성가스가 머물러 있어서 반응가스의 프리폼내 침투를 방해하는 것을 피하기 위하여 pulse-CVI공정이 사용된다. 생성가스 배출시간(t_e)동안 반응기내를 진공으로 만든 상태에서 가스가 주입되면 순간적으로 반응기 안으로 주입된 가스가 시료의 빈 공간까지 고르게 퍼지게 된다. 그 후 반응을 하여 생성물이 시료의 기공을 고르게 메우게 된다. 즉 진공으로 부산물을 끌어낸 후 프리폼 내부 공간에서 순간적으로 신선한 원료가스를 보내 수초동안 머물게 하고 다시 진공으로 끌어내는 사이클을 반복하는 방법이 pulse-CVI법이다.

실험방법

본 연구에서는 950°C, 10% MTS, 40 torr에서 pulse 시간을 반응가스 주입시간(t_r), 생성가스 배출시간(t_e)으로 나누고 반응가스 주입시간을 10s로 고정시킨 다음 생성가스 배출시간을 20s, 30s로 변화시켜가며 18시간동안 침착실험을 하였다. 아울러 반응가스 주입시간을 20s, 30s로 늘렸을때에도 같은 공정을 실행하였다. 실험에 사용된 프리폼은 15 × 15 × 15 mm의 정육면체의 형태의 3-D 탄소 섬유이다. 우선 프리폼의 무게를 측정후 프리폼 홀더에 시료를 고정 시킨뒤 흑연 튜브에 넣고 이 흑연 튜브를 석영관 중앙 전기로 가열 구간에 놓았다. 그 다음 계 안을 진공으로 하여 공기를 완전 제거한 후 아르곤을 계안에 흘려보낸 다음 온도를 상승시켰다. 700°C 정도에 수소 가스를 일정한 유속으로 보내고, 900°C 무렵 MTS를 전체 가스의 10%농도로 맞추고 pulse-timer를 작동시켜 원하는 농도와 압력으로 조절하였다.

침착 반응이 끝난 후 실험 전과 후의 무게 변화 측정과 TGA결과로 침착량을 측정하였다. 실험 장치도는 Fig. 1에 나타나 있다. 그림에서 침착 반응 장치는 크게 시료 공급부분, 전기로 부분, 생성가스 배출 부분, pulse-valve부분으로 구성되어 있다.

결과 및 고찰

서로 다른 pulse 시간에 대해 시간에 따른 침착량을 Fig. 2와 3에 도시하였다. 반응물 주입 압력을 40 torr, 반응가스 주입시간은 10s로 고정시켰으며, 생성가스 배출시간을 각각 20s, 30s로 변화시켜 실험하였다. 아울러 반응가스 주입시간을 20s로 하였을때에도 같은 공정을 실행하였다. 그래프에서 보듯 초기에는 비슷한 침착양상을 보이나 시간이 경과함에 따라 생성 가스 배출시간이 길수록 더 많은 침착량을 보였다.

반응가스가 섬유 안으로 확산해 들어간 후 발생한 생성가스가 섬유간 기공을 차지하게 되면 이후 신선한 반응가스의 내부로의 확산을 방해하게 된다. 이러한 이유 때문에 반응가스 주입시간(10s)에 대한 생성가스 배출시간이 더 긴 $t_e=30s$ 조건에서 생성가스를 상대적으로 자주 제거해주기 때문에 침착이 더 효과적으로 이루어 질 수 있으며, 반응가스의 프리폼내 침착도 용이하게 되었다. 이와 같은 사실은 Fig. 4의 TGA 그래프로 다시 확인할 수 있었다.

결론

위와 같은 결과로 pulse-CVI를 이용한 복합재료 제조에서는 pulse-time중 생성가스 배출시간이 길수록 시료의 중심부까지 침착이 이루어졌으며 전체적으로 균일한 침착을 얻을수가 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적 기초 연구(R01-2002-000-003080-2002) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] B. Reznik, D. Gerthsen and K. J. Huttinger Carbon, **39**, 215-229, (2001).
 [2] R. Naslain, Proceedings in the 1st Int. Symp. Functionally Gradient Materials, 71-75 (1990).
 [3] S. Bertrand, R. Pailler and J. Lamon, Composites Science and Technology, **61**, 363-367 (2001).
 [4] S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignoles and R. Pailler, Journal of the European Ceramic Society, **18**, 857-870 (1998).

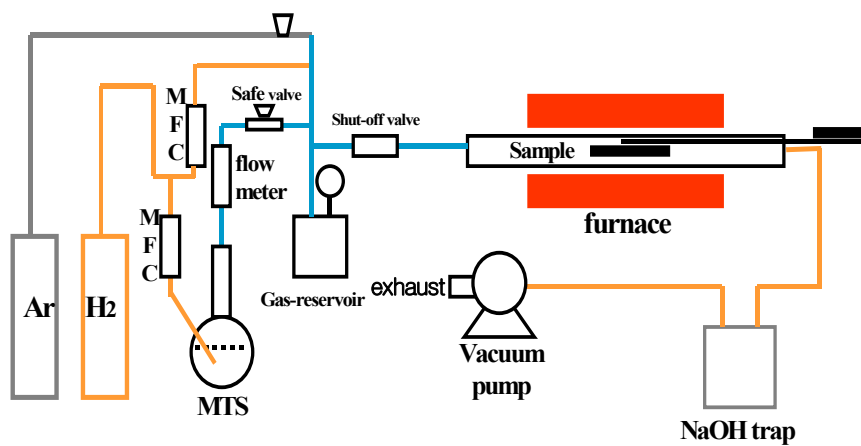


Fig. 1 Schematics diagram of the experimental apparatus.

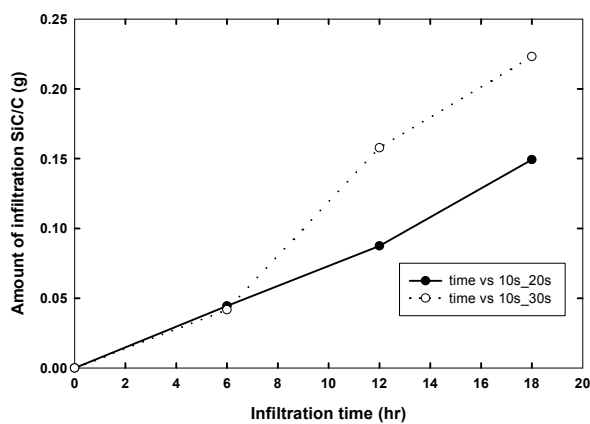


Fig.. 2. Changes of amounts of infiltration
 Reaction condition: 950 °C; 40 torr;
 10% MTS; reaction time 18 hr;
 flow rate 700 cc/min; pulse time;
 tr/te = 10s /20s, 10s /30s

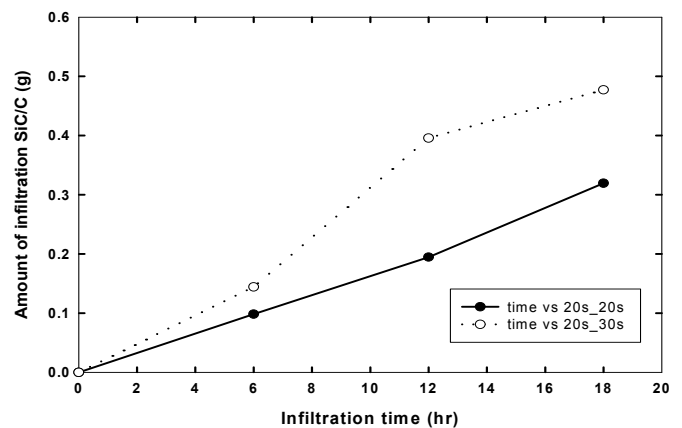


Fig.. 3. Changes of amounts of infiltration
 Reaction condition: 950 °C; 40 torr;
 10% MTS; reaction time 18 hr;
 flow rate 700 cc/min; pulse time,
 tr/te = 20s /20s, 20s /30s

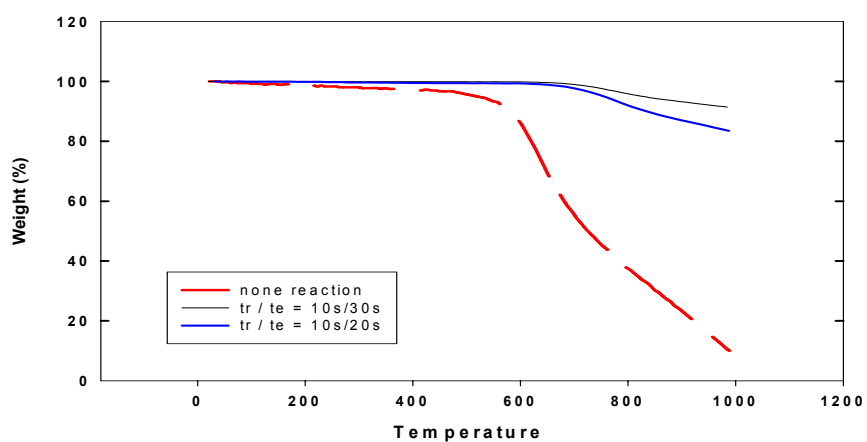


Fig. 4 Changes of amounts of infiltration measured by TGA.
Reaction condition: 950 °C; 40 torr; 10% MTS; reaction time 18 hr;
flow rate 700 cc/min; pulse time, $t_r/t_e = 10s/20s, 10s/30s$