

펄스화학기상침투법에 의한 탄소/탄소 복합재료의 치밀화에 있어서 가스유지시간 유무의 영향

이용근 · 류호진 · 박희동

한국화학연구소 무기소재부
(1996년 5월 25일 접수)

Densification of Carbon/Carbon Composites by Pulse CVI with and without Residence

Yong-Keun Lee, Hojin Ryu and Hee-Dong Park

Div. of Inorg. Mater., Korea Research Institute of Chemical Tech
(Received May 25, 1996)

요 약

PAN-based carbon yarn으로 제조한 2-D 탄소/탄소 복합재료를 가스주입, 유지 및 진공화를 반복하는 펄스 화학기상침투법에 의해 치밀화하였다. 증착온도 및 시간이 각각 1000°C와 21.25시간일 때 최대 밀도증가율 14%를 얻을 수 있었으며, 균일한 밀도분포를 나타내었다. 가스를 유지하는 펄스법이 등온법과 가스유지를 하지 않은 펄스법보다 높은 밀도를 얻을 수 있었으며, 치밀화시간 단축에 매우 효과적이었다.

ABSTRACT

Two-dimensional carbon/carbon preforms made of PAN-based carbon yarn and phenolic resin were densified with pyrolysis of propane by pulse chemical vapor infiltration, where repeated the cycle of gas introduction, residence and evacuation. Maximim density increment was 14% when infiltration temperature and time were 1000°C and 21.25 hrs, respectively. The distribution of deposits of pyrocarbon by this process has been occurred uniformly in the bottom, middle and top of carbon/carbon composite preform. Pulse CVI with residence is most effective in increasing density and shortening infiltration time among isothermal CVI and pulse CVI with and without residence.

Key words: Pulse chemical vapor infiltration, Carbon/carbon composites, Induction heating

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 고온물성이 다른 금속재료나 복합재료에 비하여 월등히 우수한 탄소섬유로 강화된 탄소재료이다. 탄소 섬유 제조 기술과 제조된 섬유를 이용한 preform의 제조 기술은 이미 널리 알려져 있으며, 특성 향상을 위한 고밀도화는 선진국에서 이미 몇가지 기술이 개발되어 실용화되고 있으나 preform 형상에 크게 제한을 받고 있다.

탄소/탄소 복합재료의 제조방법에는 열경화성 수지나 펄트를 이용한 액상침투법과 탄화수소를 이용한 화학기상침투법(CVI)이 있으나, 액상침투법은 두꺼운 시편의 제조가 곤란할 뿐 아니라 함침-탄화과정의 반복 중 잔

류응력이 발생하여 강도가 저하한다는 문제점을 지니고 있다.

이에 반하여 화학기상침투법은 기지상의 수축으로 인한 응력이 없으므로 높은 강도와 탄성율을 얻을 수 있으나, 종래의 등온법으로는 시편 표면에 증착되는 탄소가 표면 속의 기공을 막아버려 주기적으로 제거해야 하기 때문에 제조시간이 매우 오래 걸린다는 단점이 있다¹⁻³⁾. 제조시간의 단축을 위하여 미국 ORNL에서 시편에 온도와 압력의 차이를 두는 열구배법과 압력구배법을 시행하여 제조시간의 단축에는 어느 정도 성공하였으나, 이러한 방법으로는 균일한 밀도를 갖는 복잡 형상의 시편 제조가 어렵다는 문제가 있다⁴⁻⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 시편의 고밀도화, 밀도의 균일화

및 제조시간의 단축을 목적으로 하여 반응 가스를 주입하고 단시간 유지시킨 다음, 다시 진공을 뽑는 과정을 반복함으로써 표면 기공의 막힘을 방지하여 제조시간을 단축할 수 있고, 균일한 밀도를 갖는 복잡 형상의 시편 제조가 가능한 펄스 화학기상침투법⁷⁻⁹⁾을 이용하여 패놀 수지로 액상함침시킨 preform의 치밀화를 행하여, 가스 유지시간이 치밀화에 미치는 영향에 대해 고찰하고, 종래의 등은 화학기상침투법의 결과와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발 물질

Preform으로는 PAN-based carbon yarn으로 제조한 carbon cloth(8-harness satin)을 패놀 수지로 함침하여 적층시킨 후 1000℃에서 2시간 탄화시킨 일차 탄화체(대우중공업, 한국)를 사용하였다. 사용한 preform의 부피밀도는 1.4 g/cm³, 기공율은 20%이었으며, preform을 15×12×8 mm의 크기로 절단한 후 세척·건조하여 출발물질로 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 펄스 화학기상침투장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응관의 한 쪽 끝은 원료기체에 연결하고, 다른 한 쪽은 진공펌프에 연결하였다. 반응가스로는 반응성이 우수한 프로판(C₃H₈)을 사용하였으며, 가스 유량이 500 SCCM(Standard Cubic Centimeter per Minute)이 되도록 유량계로 조절하였다. 가스주입, 유지 및 진공시간과 펄스수를 각각 콘트롤러에 부착된 타이머와 카운터로 조절하면서, 반응관 양 쪽의 솔레노이드 밸브의 개폐를 조절하여 반응가스의 주입, 유지 및 진공화를

반복하였다.

시편을 graphite susceptor 위에 올려 놓은 후 압력이 20 mtorr 이하가 되도록 약 20분간 진공화한 다음 질소 가스를 이용하여 약 10회 purging한 후, 밀도의 균일화를 위하여 시편의 전체적인 동시 가열이 가능하고, 열손실은 시편 표면에서만 발생됨으로 인하여 시편 표면의 온도가 낮고 내부의 온도가 높아짐에 따라 시편 내부로부터의 증착이 가능한 고주파 유도가열방식¹⁰⁾을 이용하여 반응 온도까지 가열하였다.

2.3. 분석 및 측정

2.3.1. 밀도

시편의 부피 밀도는 ASTM C20-87에 의거하여 15×12×8 mm 크기 시편의 건조무게, 포수무게 및 현수무게를 측정하여 다음 식으로 계산하였으며, 시편의 두께 방향에 따른 열분해 탄소의 증착 정도를 비교하기 위하여 시편을 두께 방향으로 3등분한 후 밀도를 측정하였다.

$$d = \frac{D}{W-S} \quad (1)$$

여기서, d(g/cm³)는 부피밀도, D(g)는 건조무게, W(g)는 포수무게, S(g)는 현수무게이다.

2.3.2. 증착율

15×12×8 mm 크기의 시편을 이용하여 무게증가를 측정 후 아래 식으로 증착율을 계산하였다.

$$\kappa = \frac{W_f - W_i}{V \cdot t} \quad (2)$$

여기서, κ (mg/cm³·min)는 증착율, W_f(mg)는 치밀화 후의 무게, W_i(mg)는 치밀화 전의 무게, V(cm³)는 시편의 부피, t(min)는 치밀화시간이다.

2.3.3. 기공크기 분포

평균기공크기 및 기공크기 분포 측정은 Mercury porosimeter(Micrometrics, Auto Pore II 9220, U.S.A.)를 이용하여 2.6~52828.9 psi의 압력으로 측정하였다.

2.3.4. 미세구조

증착 후 시편의 증착층의 두께와 미세구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가스유지시간의 영향

반응가스를 주입한 후 가스를 유지시키지 않고 다시

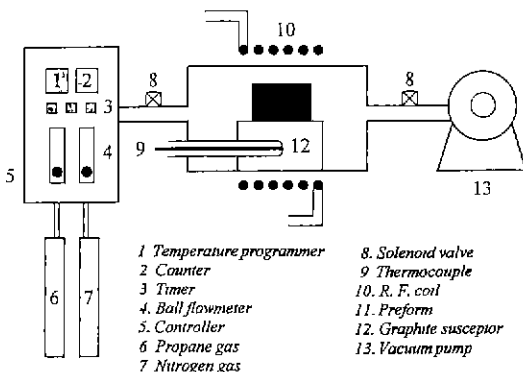


Fig. 1. A schematic diagram of the pulse chemical vapor infiltration apparatus with induction heating system.

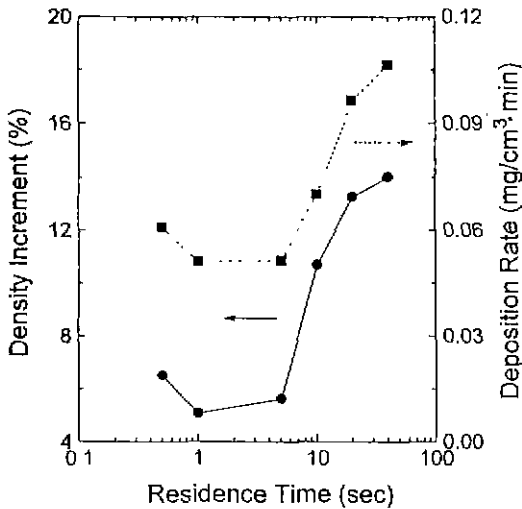


Fig. 2. Variation of density increment and deposition rate as a function of gas residence time. (infiltration temp.: 900°C, evacuation time: 20 sec, pulse number: 3000)

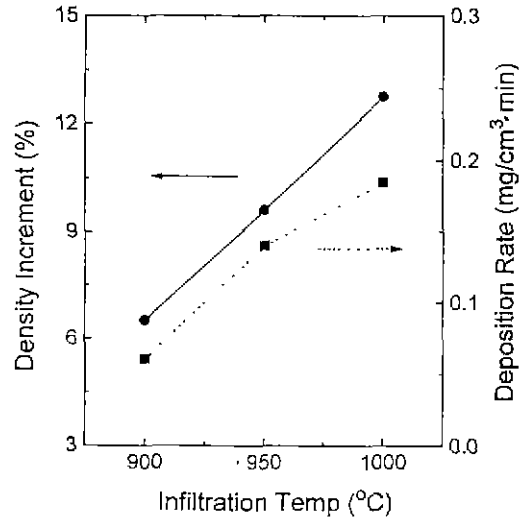


Fig. 3. Variation of density increment and deposition rate as a function of infiltration temperature. (gas residence time: 0.5 sec, evacuation time: 20 sec, pulse number: 3000)

진공을 뽑는 2단계 펄스 화학기상침투법에 관한 연구는 이미 보고하였다¹¹⁾. 본 연구에서는 이미 보고한 결과를 근거로 하여 가스유지가 치밀화에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 가스유지시간을 0.5~40초로 변화시키며 실험하였다. 증착온도 900°C, 가스주입시간 5초, 진공시간 20초, 펄스수 3000로 고정하고, 가스유지시간을 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 가스유지시간이 증가함에 따라 밀도증가를 및 증착율이 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 가스유지시간이 짧은 경우(0.5초)와 긴 경우(20초 이상)에는 높은 밀도 증가율을 나타내었으며, 가스유지시간이 중간인 경우(1~5초)에는 낮은 밀도증가율을 나타내었다. 이것은 가스를 주입한 후, 반응관 속에 갇혀 고온으로 유지되는 동안의 물질이동 현상과 밀접한 관계가 있다.

가스를 유지하는 동안의 물질이동은 대류와 확산의 두 가지 기구에 의해 지배된다. 가스유지시간의 초기(수백 내지 수십분의 1초)에는 반응기체가 기공 속으로 강제 대류되어 침투하게 되며, 그 다음 가스유지의 대부분의 시간 동안에는 기상 숙성(gas maturation)이라 불리는 탈수소화 및 응축현상에 의해 pyrene, phenanthrene 등의 거대 방향족이 생성되어, 이러한 거대 방향족이 기공 내로 확산 침투하여 기공 표면 위에 직접 응축되어 증착하게 된다^{7,12)}.

따라서, 가스유지시간에 따른 밀도 증가율의 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 가스유지시간이 짧은 경

우에는 강제대류에 의해 증착이 진행되어, 크기가 작은 기공의 증착이 효과적으로 이루어진다. 가스유지시간이 증가함에 따라, 거대 방향족이 생성되어 기공의 입구가 막힐 확률이 커져서 기공 내로의 확산이 제한을 받게 되어 증착이 제대로 이루어 지지 않게 된다(가스유지시간이 중간인 경우). 그러나, 가스유지시간이 더욱 증가하면(가스유지시간이 긴 경우) 기상 숙성이 거의 완료되어 기상이 고갈되고, 수소의 농도가 증가하여 거대 방향족의 양이 다시 감소하게 되어 증착 효과가 다시 커지게 된다고 할 수 있다.

또한 가스유지시간을 0으로 실험해 본 결과, 0.5초인 경우보다 낮은 밀도증가율을 나타내어 가스유지가 밀도 증가에 효과적임을 알 수 있었으며, 가스유지시간에 따라서는 가스유지시간이 짧거나 긴 경우가 밀도증가에 효율적임을 알 수 있었다. Fig. 2의 조건에서는 가스유지시간이 20초인 경우에 밀도증가율 13.5%, 증착율 0.1 mg/cm³·min로 가스유지시간이 짧은 경우보다 높은 값을 나타내었으나, 그 이상의 가스유지시간에서는 표면에 soot가 생성될 뿐 내부 증착은 더 이상 진행되지 않아서 더 이상의 밀도증가를 기대할 수 없었다. 따라서, 가스유지시간 외의 다른 변수를 변화시키며, 가스유지시간이 짧은 경우의 밀도 증가를 기대하였다.

3.2. 증착온도의 영향

가스유지시간이 0.5초인 경우의 밀도 증가를 기대하기 위하여 다른 변수는 Fig. 2의 경우와 동일하게 하고, 증착온도를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 가스유지시간을 20초로 했을 경우에는 900°C 이상의 온도에서 증착이 내부로 진행되지 않고 표면이 완전히 막혀서 표면에만 증착되어 soot가 생성되었다. Soot가 생성된 경우에는 soot를 포함하여 증착율 및 부피밀도를 측정된 결과 온도에 따라 직선적으로 증가하였으나, soot를 제거한 후의 증착율과 부피밀도는 오히려 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내어 온도에 따라 증착율이 증가하는 surface kinetic controlled region과 온도에 따라 증착율이 감소하는 diffusion controlled region으로 구분되었으며, 따라서 기율이 변하는 온도인 900°C가 최적 증착온도임을 알 수 있었다. 그러나 진공 유지시간이 0.5초인 경우에는 900°C 이상에서도 soot가 생성되지 않았으며, 온도에 따라 증착율의 변화를 측정된 결과, 1000°C에서 0.2 mg/cm³·min으로 최대 증착율을 나타내었으며, 밀도증가율도 13.0%로 최대를 나타내어 진공유지시간이 변함에 따라 최적 증착온도가 변함을 알 수 있었다.

3.3. 진공시간의 영향

가스유지시간과 증착온도를 각각 0.5초와 1000°C로 고정하고, 진공시간을 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 진공시간을 감소시킨 결과 20초인 경우보다

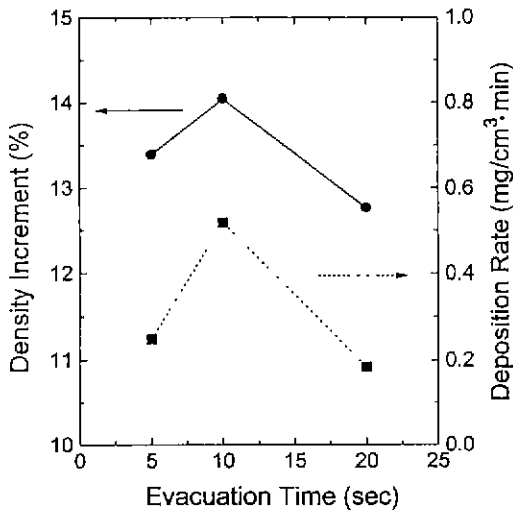


Fig. 4. Variation of density increment and deposition rate as a function of evacuation time. (infiltration temp.: 1000°C, gas residence time: 0.5 sec, pulse number: 3000)

밀도증가에 효율적임을 알 수 있었으며, 진공시간을 10 초로 한 경우에 밀도증가를 14.0%, 증착율 0.5 mg/cm³·min으로 Fig. 1에 나타낸 가스유지시간 20초인 경우보다 높은 값을 나타내었다. 따라서 본 실험 결과 최적 진공 시간은 10초이었다.

Fig. 5는 시편을 두께방향으로 3등분하여 밀도 측정된 결과를 진공시간 변화에 따라 나타낸 것이다. Fig. 4에

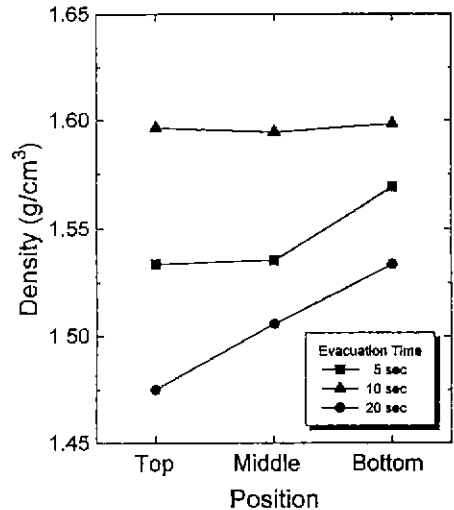


Fig. 5. Density variation with depth of specimen at various evacuation time. (infiltration temp.: 1000°C, gas residence time: 0.5 sec, pulse number: 3000)

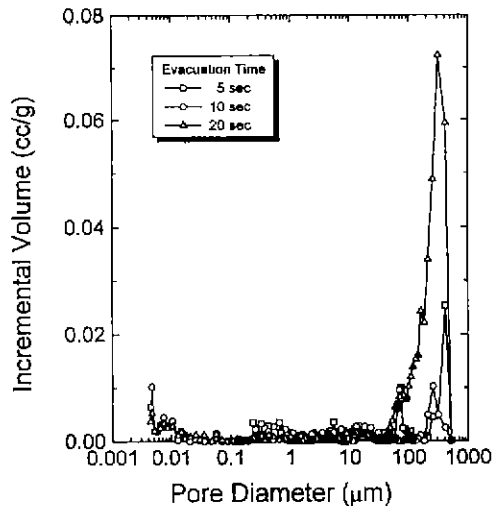


Fig. 6. Variation of pore size distribution with evacuation time. (infiltration temp.: 1000°C, gas residence time: 0.5 sec, pulse number: 3000)

나타낸 바와 같이 20초인 경우에 가장 낮은 밀도를 나타내고 있고, graphite susceptor에 닿아 있던 시편 하부가 높은 온도로 인하여 밀도가 가장 높고, 온도가 가장 낮은 시편 상부의 밀도가 가장 낮은 경향을 나타내었다. 그러나 10초인 경우에는 시편의 밀도가 균일하게 나타나서, 펄스 화학기상침투법으로 균일한 밀도를 갖는 시편의 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

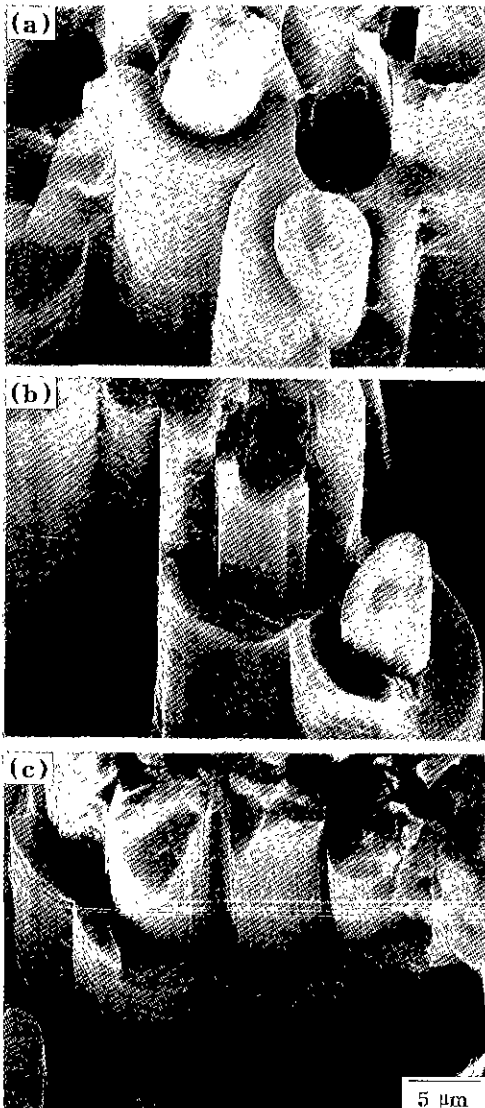


Fig. 7. SEM micrographs at (a) top, (b) middle and (c) bottom of the carbon/carbon composite infiltrated at 1000°C for 3000 pulses. (residence and evacuation times are 0.5 and 10 sec, respectively)

Fig. 6은 진공시간 변화에 따른 기공크기 분포의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4의 밀도증가율에서 예측할 수 있었던 바와 같이 진공시간이 10초인 경우에 최소 기공부피를 나타내었다.

가스유지시간 변화에 따른 시편의 위치별 미세구조 변화를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 열분해 탄소의 증착량이 가스유지시간이 10초인 경우가 20초인 경우에 비해 훨씬 많은 것을 볼 수 있으며, 이것은 Fig. 4의 밀도증가율과 Fig. 6의 기공부피 결과와도 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 5의 시편 부위별 밀도 변화에서 알 수 있었던 것처럼,

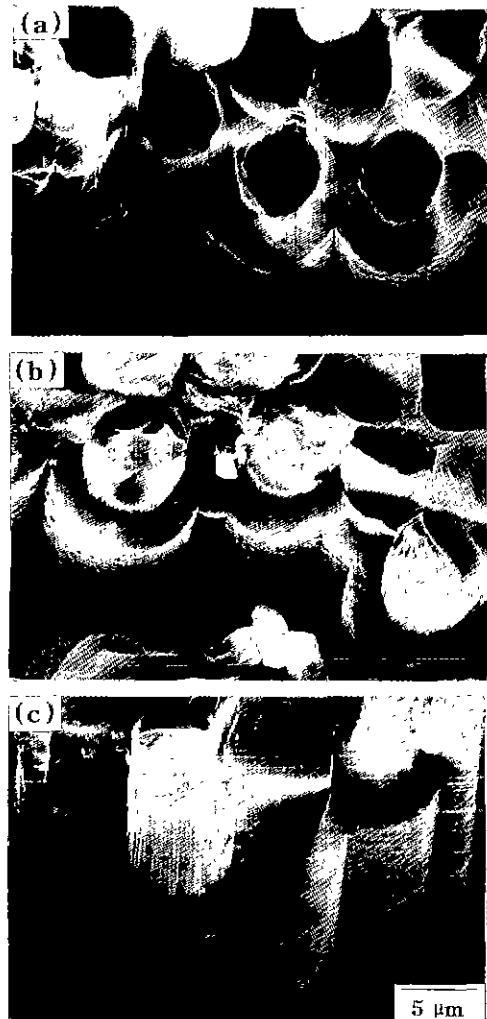


Fig. 8. SEM micrographs at (a) top, (b) middle and (c) bottom of the carbon/carbon composite infiltrated at 1000°C for 3000 pulses. (residence and evacuation times are 0.5 and 20 sec, respectively)

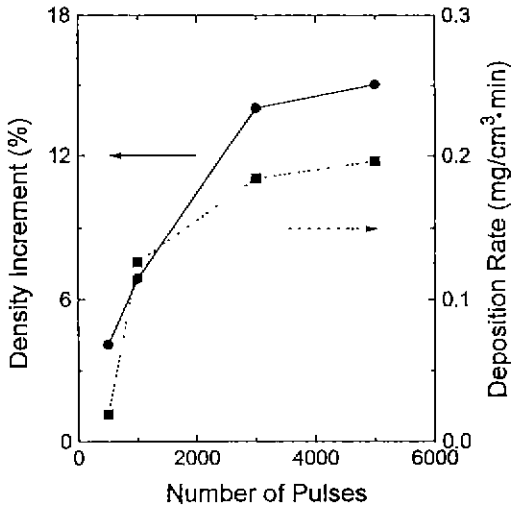


Fig. 9. Variation of density increment and deposition rate as a function of pulse number (infiltration temp.: 1000°C, gas residence time: 0.5 sec, evacuation time: 10 sec)

Table 1. Results of Pulse CVI with Residence Compared with Isothermal CVI and Pulse CVI without Residence.

Infiltration Methods	Density Increment	Infiltration Time
Pulse CVI with Residence	14%	21, 25 hrs
Pulse CVI without Residence	12%	70 hrs
Isothermal CVI	10%	100 hrs

진공시간이 20초인 경우에는 시편의 하부로 갈수록 증착두께가 증가하고 있으나, 10초인 경우에는 부위별로 고른 증착두께를 나타내는 것을 미세구조 변화의 결과로서 확인할 수 있었다.

3.4. 펄스수의 영향

위의 Fig. 2~8의 결과에서 선정된 바와 같이 가스주입, 유지 및 진공시간을 각각 5초, 0.5초, 10초, 증착온도를 1000°C로 고정하고, 펄스수를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 펄스수가 증가함에 따라 밀도증가와 증착율이 급격히 증가하다가 3000번 이상에서는 거의 포화되었음을 알 수 있었다. 3000번 이상에서는 시편 내부의 개기공이 이미 막혀서 시편 내부로는 더 이상 증착되지 않고 주로 표면 부위에 증착되어, 5000

번에서의 밀도증가는 거의 표면 증착에 의한 것이었다. 따라서 본 실험에서의 최적 펄스수는 3000임을 알 수 있었다.

증착온도를 1000°C로 하고, 증착시간[증착시간=(가스주입시간 5초+유지시간 0.5초+진공시간 10초)×펄스수 3000]을 21.25시간으로 하였을 때 최대 밀도증가를 14%를 나타내어, 펄스 화학기상침투법이 치밀화시간의 단축에도 매우 효율적임을 알 수 있었으며, 밀도증가와 치밀화시간을 기존의 등온법 및 2단계 펄스법과 비교하여 Table 1에 나타내었다.

4. 결 론

PAN-based carbon yarn으로 제조한 carbon cloth(8-harness satin)을 케블 수지로 적층시킨 후 1000°C에서 2시간 동안 탄화시킨 일차 탄화체를 펄스 화학기상침투법으로 치밀화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최대 밀도증가와 증착율은 각각 14%와 0.5 mg/cm³·min으로, 기존의 등온법보다 높은 값을 나타내었다.
2. 가스유지가 치밀화에 매우 효율적이었으며, 균일한 밀도분포를 나타내었다.
3. 최적 증착시간은 가스주입시간 5초, 유지시간 0.5초, 진공시간 10초 및 펄스수 3000일 때의 21.25시간으로, 펄스법이 시간 단축에 매우 효과적임을 알 수 있었다.
4. 최대 증착온도는 1000°C이었다.

REFERENCES

1. W.J. Lackey, "Review, status, and future of the chemical vapor infiltration process for fabrication of fiber-reinforced ceramic composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**(7-8), 577-584 (1989).
2. S.M. Gupte and J.A. Tsamopoulos, "Densification of porous materials by chemical vapor infiltration," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 555-561 (1989).
3. S. Marinkovic and S. Dimitrijevic, "Carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition," *Carbon*, **23**(6), 691-699 (1985).
4. D.P. Stinton, A.J. Caputo and R.A. Lowden, "Synthesis of fiber-reinforced SiC composites by chemical vapor infiltration," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 347-350 (1986).
5. N.H. Tai, R.W. Chou and C.C.M. Ma, "Effects of deposition mechanisms in the modeling of forced-flow/temperature-gradient chemical vapor infiltration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 849-851 (1994).
6. T.L. Starr, "Deposition kinetics in forced flow/thermal

- gradient CVI," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **9**(7-8), 803-812 (1988).
7. P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat and R. Naslain, "Pulse chemical vapour deposition and infiltration of pyrocarbon in model pores with rectangular cross-section, Part II. Study of the infiltration," *J. Mater. Sci.*, **29**, 1056-1066 (1994).
 8. K. Itoh, M. Imuta, A. Sakai, J. Gotoh and K. Sugiyama, "Pulsed chemical vapour infiltration of SiC to three-dimensional carbon fibre preforms," *J. Mater. Sci.*, **27**, 6022-6028 (1992).
 9. K. Sugiyama and E. Yamamoto, "Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pulse CVI of SiC," *J. Mater. Sci.*, **24**, 3756-3762 (1989).
 10. K. Sugiyama and Y. Ohzawa, "Pulsed chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r.f. heating system," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4511-4517 (1990).
 11. H.J. Jeong, H.D. Park, J.D. Lee and J.O. Park, "Densification of carbon/carbon composites by chemical vapour infiltration," *Carbon*, **34**(3), 417-421 (1996).
 12. P. Dupel, X. Bourrat and R. Pailler, "Structure of pyrocarbon infiltrated by pulse CVI," *Carbon*, **33**(9), 1193-1204 (1995).