

# C/SiC 복합재료 제조시 Pulse-CVI에서 증착변수의 영향 연구

김윤탁, 김영준, 정귀영  
홍익대학교 공과대학 화학공학과

## Studies on Effects of Deposition Parameters in Manufacturing of C/SiC composites by Pulse-CVI

Yong-Tark Kim, Young-Jun Kim, Gui-Yung Chung  
Department of Chemical Engineering, Hong-ik University

**Key Words** : Pulse-CVI, CVI, 복합재료

### Abstract

Ceramic fiber-reinforced composites have good mechanical properties in hardness and durability.

In this study, we studied the formation of SiC/C composites from methyltrichlorosilane and hydrogen by the Pulse-chemical vapor infiltration(PCVI) to deposit silicon carbide around the changes of the amount of deposit. SiC/C composites formed at 950°C, 20torr, Pulse-times (5s/60s). SEM of the cross sectional area of sample showed deposited silicon carbide around fibers.

### 1. 서 론

CVI(Cheical vapor infiltration)에서는 섬유형 태로 만들어진 프리폼에 전구체 가스가 확산해 들어간다. 그런 후 기공벽에서 화학반응에 의해 매트릭스 물질이 증착된다. 이러한 방법으로 많은 복잡한 형태의 복합물질이 생산될 수 있었다. 하지만 화학반응중 생성 가스가 기공내부로의 가스 침투를 방해한다. 이를 해결하기 위해 압력차를 이용한 Pulse-CVI를 적용하여 탄소 섬유에 SiC의 증착양상을 관찰하였다.

여러 겹의 탄소섬유에 SiC가 증착되었다. 화이 비주변 공간에의 증착이 고려되었다. 화학반응 으로부터의 생성 가스로 인하여 샘플내부에 불균일 한 증착이 형성되고 확산 저항으로 샘플 내부에 완전한 증착이 일어나기 전에 샘플표면의 증착으 로 인해 내부 증착이 중단된다.[1,2] 생성계 가스를 제거하기 위해 압력차를 이용한 Pulse-CVI법 에서 Pulse-time이 어떠한 영향을 미치는가 하는 것이 관찰되었다.[3,4] MTS농도와 반응압력을 바 꿔가면서 증착양상이 어떻게 변하는지를 관찰하 였다.

### 2. 이론적 배경 및 실험방법

#### 2.1 이론적 배경

화학증기침투법은 증착 반응에 의해 섬유간의 빈 공간을 메우는 방법이지만, 증착 반응에서 생성계의 가스 부피가 원료계의 가스 부피보다 크다. 따라서 석출되고 있는 프리폼내 구멍에서는 항상 부산물인 생성가스가 배출되고, 신선한 원료가스는 그 생성가 스의 배출에 거슬러서 구멍 내부로 침투하게 되지가 않는다. 더구나 프리폼 외부 가까운 섬유 사이 공간 의 부산물은 계속 쌓여 농도가 높아진다. 이 때 부산 물이 증착 반응을 방해한다면 프리폼 내부에서 증착 속도가 늦어진다. 이러한 경우에 반응기내의 압력을 주기적으로 낮춤으로써, 프리폼 내부의 부산물 가 스가 빠져 나오게 하여 프리폼 전체에서 균일한 반응속 도를 얻으려 하였다.[5,6] 즉 진공으로 부산물을 끌어 낸 후 프리폼내부 공간에 순간적으로 신선한 원료가 스를 보내 수초동안 머물게 하고, 다시 진공으로 끌 어내는 싸이클을 반복하는 방법이다.

## 2.2. 실험 방법

실험에 사용된 샘플은 탄소섬유로 크기는 10mm×10mm×30mm의 직육면체의 형태를 만들어 주었다. 샘플을 샘플 홀더에 고정시킨 뒤 무게를 측정된 흑연튜브에 넣고 이 흑연 튜브를 석영관 중앙 즉 가열구간에다 놓았다. 계안의 공기를 완전 제거한 후 수소가스를 일정한 유속으로 계안에 흘려 보내면서 원하는 압력으로 조절하였다. 950℃를 유지하며 일정한 시간 간격으로 Pulse-valve를 조절하여 반응시간(tr), 생성가스 배출시간(tp)으로 나누어 증착실험을 하였다.

증착반응이 끝난 후 샘플의 증착형태를 SEM, 기공도 측정장치(poresizer 9320)로 분석하였다. 실험 장치도는 Fig. 1에 나타나 있다.

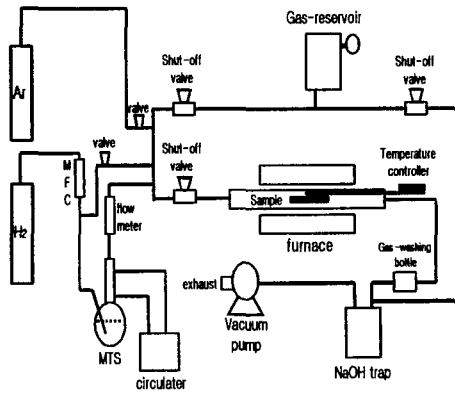


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 10 torr과 20 torr의 압력에서 증착시킨 샘플기공의 따른 부피변화 비교를 나타는 것으로 20 torr보다 10 torr의 압력일 때 부피가 더 줄었음을 알 수 있다. Fig. 3는 20 torr의 압력조건일 경우와 반응전의 샘플을 비교한 것이다. Fig. 4는 10 torr의 압력조건일 경우와 반응전의 샘플을 비교한 것이다. Fig. 3, 4을 기공의 직경이 큰 것은 증착이 많이 일어난데 비해 작은 직경의 기공은 증착량이 비교적 적다.

Fig. 5, 6는 MTS농도가 10%, 반응압력이 10 torr에서의 샘플 단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fig. 5은 샘플의 내부를 나타낸 것이며, Fig. 6은 샘플의 외부를 나타낸 것으로 증착 정도는 거의 차이가 없다.

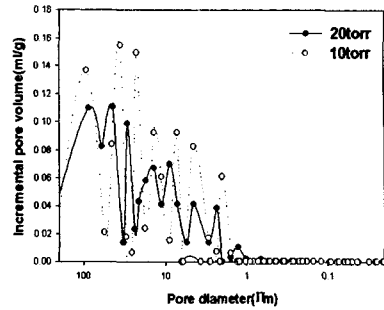


Fig. 2. Changes of the incremental pore volume in the sample.

Reaction conditions: 950℃; 20 torr, 10 torr; 10% MTS; reaction time 30hr; flow rate, 500cc/min; pulse-time, tp/tr=5s/60s

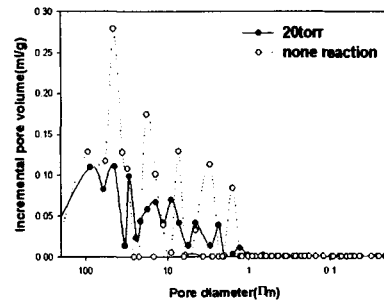


Fig. 3. Changes of the incremental pore volume in the sample.

Reaction conditions: 950℃; 20 torr; 10% MTS; reaction time 30hr; flow rate, 500cc/min; pulse-time, tp/tr=5s/60s

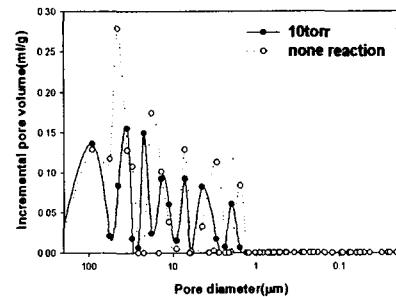


Fig. 4. Changes of the incremental pore volume in the sample.

Reaction conditions: 950℃; 10 torr; 10% MTS; reaction time 30hr; flow rate, 500cc/min; pulse-time, tp/tr=5s/60s



Fig. 5. SEM photographs of the core of the sample.  
 Reaction conditions: 950°C; 10 torr;  
 10% MTS; reaction time 30hr;  
 flow rate, 500cc/min  
 pulse-time, tp/tr=5s/60s



Fig. 6. SEM photographs of the surface of the sample.  
 Reaction conditions: 950°C; 10 torr;  
 10% MTS; reaction time 30hr;  
 flow rate, 500cc/min;  
 pulse-time, tp/tr=5s/60s

#### 4. 결론

탄소섬유에 Pulse-CVI에 의한 증착실험이 수행되었다. 모든 샘플에서 내부와 외부의 증착량은 큰 차이가 없었다. Pulse-time을 적용하여 낮은 MTS 농도에서도 증착이 샘플의 내부까지 약간의 증착이 일어남을 확인하였다. 이와 같은 사실은 SEM, 기공도 측정으로 확인하였다.

#### 참고문헌

- [1] Chung, G. Y., B. J. McCoy, and J. M. Smith, Chem.Eng. Sci, **46**, 723, (1991)
- [2] Chung, G. Y., Cagliostro D.E., McCoy B.J., and Smith J.M., NASA T.M., (1991)
- [3] B. Reznik, D. Gerthsen and K. J. Huttinger Carbon, **39**, 215-229, (2001).
- [4] R. Naslain, Proceedings in the 1st Int. Symp.Functionally Gradient Materials, 71-75 (1990).
- [5] S. Bertrand, R. Paillet and J. Lamon, Composites Science and Technology, **61**, 363-367 (2001).
- [6] S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vignoles and R. Paillet, Journal of the European Ceramic Society, **18**, 857-870 (1998).