

CVI를 이용한 이염화이메틸규소로부터의 탄화규소 증착에 의한 화이버강화 세라믹 복합재료 제조의 연구

김정우 · 유재훈 · 조민수 · 주재백 · 정귀영*

홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 8월 5일 접수, 1996년 1월 3일 채택)

Studies on the Preparation of Fiber Reinforced Ceramic Composites by the Deposition of SiC from Dichlorodimethylsilane through Chemical Vapor Infiltration

Jung-Woo Kim, Jae-Hoon Yoo, Min-Soo Cho, Jae-Back Ju and Gui-Yung Chung*

Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
(Received 5 August 1995; accepted 3 January 1996)

요 약

이염화이메틸규소와 수소로부터 화학증기침투(CVI)에 의해 옷감형 탄소 화이버프리폼에 탄화규소를 증착시켜 탄소/탄화규소 복합재료가 제조되었다. 이염화이메틸규소는 950°C 이상의 온도에서는 거의 전부 열분해되었다. 증착속도는 압력, 즉 이염화이메틸규소의 농도가 증가할수록 증가하였다. 또한 증착온도가 올라갈수록 증가하다가 1000°C 이상의 고온에서는 부반응에 의해 감소하였다. 탄화규소는 샘플 내부 화이버 주위에 고르게 증착되었으며 β -형임이 확인되었다. 이염화이메틸규소의 1차 증착 반응속도상수는 950°C에서 30 cm/min이었고, 아레니우스 상수와 활성화에너지는 각각 1.58×10^{12} cm/min와 60 kcal/mol이었다.

Abstract— C/SiC composite materials were prepared by depositing silicon carbide from dichlorodimethylsilane(DDS) and hydrogen in the woven fabrics of carbon fibers through chemical vapor infiltration(CVI). Most of DDS decomposed thermally at the temperature above 950°C. The deposition rate increased with the pressure, i.e., the concentration of dichlorodimethylsilane. It also increased with the deposition temperature, however, it decreased after the temperature reached 1000°C due to side reactions. Silicon carbide deposited uniformly around fibers in the sample and was confirmed as β -type. The first-order deposition rate constant at 950°C was 30 cm/min and the Arrhenius constant and the activation energy were 1.58×10^{12} cm/min and 60 kcal/mol, respectively.

Key words: CVI, Fiber Reinforced, Ceramic Composites, SiC, Dichlorodimethylsilane

1. 서 론

탄화규소는 새로운 고온 구조재료 및 기능성재료로서 주목받고 있다. 우수한 내열성, 고온에서의 강도, 내부식성 등으로 고온재료나 연마재료 이미 이용되고 있고 장래에는 가스터빈이나 세라믹엔진 부품 등으로 널리 이용될 것으로 기대되고 있다.

화학증기침투법(Chemical Vapor Infiltration: CVI)은 기체를 다공질의 프리폼에 흘려 보내서 공간을 채워 치밀하게 하는 방법이며, 1970년 Pierson 등[1]이 탄소 펄트(felt)에 열분해 탄소를 충전하였고 1980년경부터는 CVI에 의해 각종 금속계나 세라믹계의 복합재료가 제조되고 있다. 화이버 사이의 공간을 균일하게 메우는 데는 프리폼 전체에 균일한 증착반응속도가 요구되며 이 균일한 반응속도는 반응온도가 낮고 반응물의 농도가 낮고 압력이 낮은 조건에서만 가능해진다[2-4]. 균일한 증착반응을 위해 등온법[5], 온도기울기법[6], 압력차법[7], 펄스법[8] 등의 여러 가지 방법이 시도되었다.

탄화규소의 증착은 염화메틸규소와 수소를 반응시켜 이루어지고

있다. 본 연구에서는 염화메틸규소 중 일반적으로 자주 사용되는 삼염화메틸규소보다 낮은 온도에서 반응하는 이염화이메틸규소(dichlorodimethylsilane: DDS, $(CH_3)_2SiCl_2$)와 수소를 반응시켜 CVI에 의해 탄소섬유에 탄화규소를 증착시켜 복합재료가 제조되었다. 또한 반응 전후에 있어서 출구 가스 혼합물을 분석하였다. 증착 온도와 압력에 따른 증착량의 변화와 샘플 내부의 증착양상으로부터 탄화규소증착의 최적조건을 찾았고 수치모사 결과와 실험결과가 비교 검토되었다.

증착반응의 모델링 작업 또한 여러 가지 측면에서 추진되었다. 보강재료의 모양에 따라서 잘게 썬 화이버인 경우는 Jensen과 Melkote 등에 의해 반응기 전체가 모델링의 대상이 되었다[9-11]. 화이버 다발인 경우는 Tai와 Chou 등[12]과 Brekel 등[4]에 의해 화이버 사이를 실린더로 간주하고 실린더형의 공간에서 실린더의 입구가 막히는 것을 모사하였다. 옷감형태 화이버에의 증착 모델링으로 Chung 등에 의해 화이버의 다발로 옷감같이 짠 층이 여러 겹으로 겹쳐져 있는 적층샘플에 반응물이 어떻게 침투해 가서 증착하는가를

구명하였다[13-16]. CVI공정에 대한 모델링 연구가 많이 이루어졌지만 대체로 샘플표면과 샘플내부에 대한 모델링으로 반응로 내벽의 증착이 포함되지 않았었다[13-17]. 따라서 본 연구에서는 반응로로 전체를 시스템으로 하여 모델링이 세워졌다.

2. 이 론

2-1. 모델

프리폼내에 매트릭스를 증착시키는 것에 대한 수치모사는 증착반응이 포함된 DDS에 대한 물질수지식과 프리폼 치수의 시간에 대한 변화식을 풀어서 수행되었다.

수치모사에 사용된 반응로의 모형도는 Fig. 1과 같다. 전기로 내부에서 증착이 일어날 수 있는 영역을 I~IV-영역으로 구분하였다. I-과 IV-영역은 반응가스가 샘플에 도달하기 전과 후에 전기로 내부의 흑연튜브벽에 증착이 일어나는 구간이고, II-영역은 흑연튜브벽에 증착과 함께 샘플 내부로의 반응가스 확산이 포함된 영역이며, III-영역은 샘플내부에 증착이 일어나는 영역이다. 샘플은 옷감 형태로 짜여져 있기 때문에 한 겹(single tow)으로 된 부분과 겹쳐져 두 겹으로 된 부분, 그리고 tow 사이에 정사각형의 hole을 고려하였다. Tow내 화이버 사이의 공간을 갭(gap)이라고 하였다.

본 수치모사에서 다음과 같은 가정이 사용되었다. Fig. 1에서처럼 단면이 정사각형인 반응기에 평형하게 샘플이 놓여져 있고 샘플면에 수평하게 가스가 흐르며 y-방향의 농도구배는 무시하였다. 반응기안은 등온이다. DDS의 열분해 증착반응은 1차 반응이다.

화이버 주위에 증착반응이 일어나서 화이버의 직경이 커져 샘플 표면의 화이버와 화이버 사이의 갭이 막히면 샘플 내부에서의 증착은 더 이상 일어나지 않고 샘플 표면에만 증착이 일어나서 두께만 증가하게 된다.

2-2. 물질수지

정상상태하에서 반응물인 DDS에 대한 물질수지식은 반응가스의 진행방향을 따라 Fig. 1의 I-, II-, IV-영역의 흑연튜브 벽으로의 증착이 이루어지는 경우와 III-영역의 샘플내에서 증착이 이루어지는 두 가지 경우에 대하여 생각할 수 있다.

I-, II-와 IV-영역에서의 DDS에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial N_{Asx}}{\partial x} + \frac{\partial J_{Asz}}{\partial z} - \frac{2kC_{As}}{W} = 0 \quad (1)$$

$$\text{b.c. at } z=0, \frac{\partial C_{As}}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

$$\text{at } z=B, \frac{\partial N_{Asx}}{\partial x} + \frac{J_{Asz}}{\Delta z} - \left(\frac{1}{\Delta z} + \frac{2}{W} \right) kC_{As} = 0 \quad (3)$$

식 (1)에는 x-방향으로의 대류와 확산, z-방향으로 확산, 튜브벽에서의 증착의 항이 포함되었다. 경계조건으로 튜브 천정에서의 증착반응이 추가되었다.

II-영역에서는 식 (2)의 경계조건 대신에 다음의 조건이 사용되었다.

$$\text{b.c. at } z=0, C_{As}|_{z=0} = C_{Ag}|_{z'=0} \quad (\text{갭이 막히기 전}) \quad (4)$$

$$\frac{\partial N_{Asx}}{\partial x} - \frac{J_{Asz}}{\Delta z} - \left(\frac{2}{W} + \frac{1}{\Delta z} \right) kC_{As} = 0 \quad (\text{갭이 막힌 후}) \quad (5)$$

여기서 샘플 표면 화이버사이의 갭이 막히기 전과 후를 따로 고려하였다. 즉 갭이 막힌 후에는 표면에서의 증착반응이 일어난다.

III-영역, 즉 샘플내부 화이버 사이 갭에서의 물질수지식은 다음과 같다.

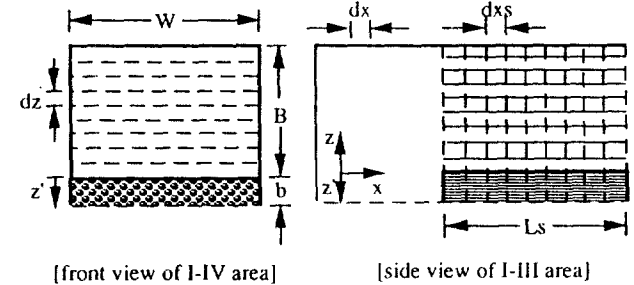
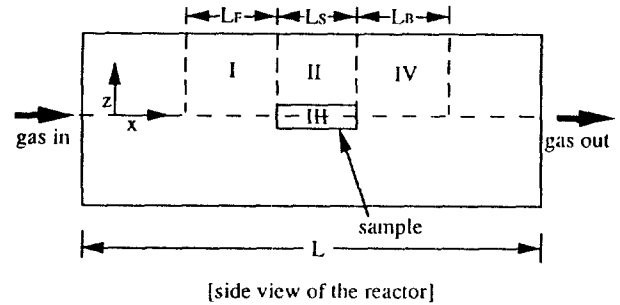


Fig. 1. Schematic diagram of the system for the numerical analysis.

$$\frac{\partial J_{Agz'}}{\partial z'} + F2\pi kC_{Ag} = 0 \quad (6)$$

$$\text{b.c. at } z'=0, C_{As}|_{z=0} = C_{Ag}|_{z'=0} \quad (7)$$

$$\text{at } z'=b, \frac{\partial C_{As'}}{\partial z'} = 0 \quad (8)$$

또한 샘플내 tow 사이 hole에서의 물질수지식은 다음과 같다[5-8].

$$\text{hole 벽의 갭이 막히기 전: } D_{mth} \frac{\partial^2 C_{Ah}}{\partial z'^2} = 0 \quad (9)$$

$$\text{hole 벽의 갭이 막힌 후: } aD_{mth} \frac{\partial^2 C_{Ah}}{\partial z'^2} - 4kC_{Ah} = 0 \quad (10)$$

$$\text{b.c. at } z'=0, C_{Ah}|_{z'=0} = C_{As}|_{z=0} \quad (11)$$

$$\text{at } z'=b, \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z'}|_{z'=b} = 0 \quad (12)$$

Hole 벽면의 화이버 사이의 갭이 막힌 후에는 hole 벽면에서의 증착이 일어나기 때문에 식 (10)에서 증착반응이 포함된다.

식 (6)에 이용되는 화이버 주위의 갭에서의 유효확산계수는 공극률 ϵ 와 굴곡인자 κ 로부터 예측되었다[15, 16, 18].

$$D_{eg} = \frac{\epsilon^2}{\kappa_0 \epsilon_0} D_{mk} \quad (13)$$

여기서 κ_0 는 초기 굴곡인자이고 ϵ_0 는 초기 공극률이다. 굴곡인자의 초기값으로 $\sqrt{2}$ 를 사용하였다. 공극률은 증착으로 인해 시간에 따라 변하므로 D_{eg} 는 시간의 함수가 된다. 샘플의 공극률은 다음과 같이 구하여졌다.

$$\epsilon = 1 - \pi^2 F \quad (14)$$

여기서 F 는 tow내 단위면적당의 화이버의 개수이다.

샘플내에서는 반응기내 온도가 높고, 압력은 낮기 때문에 Knudsen 확산이 중요하게 된다. 그러므로 식 (13)의 D_{mk} 는 분자확산계수와 Knudsen 확산계수의 조합으로 얻어졌다. 여기서 분자확산계수 D_m 은 Chapman-Enskog식으로부터 추정되었다[13, 14].

Table 1. Reference parameter values used in the numerical analysis

Temperature	950°C
Pressure	30 torr
Molecular diffusion coefficient(D_m)	236 cm ² /min
Initial porosity(ϵ_0)	0.3
Flow rate of the carrier gas (at 25°C, 8% of DDS)	1,200 cm ³ /min
Number of filaments per unit cross-sectional area of the tow(F)	138,600 #/cm ²
Initial radius of the filament(r_0)	0.0004 cm
Graphite tube width(W)	2.4 cm
length(L)	21 cm
Sample thickness	0.0433 cm
width	2 cm
length(L_s)	2.4 cm
Length of the tube in front of the sample(L_f)	5 cm
behind the sample(L_b)	5 cm

2-3. 샘플 첫수의 변화 및 증착량

증착에 의한 화이버 반경의 변화는 다음과 같다[13-16].

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{qM_m k}{\rho_m} C_{Ae} \quad (15)$$

$$\text{i.e. at } t=0, r=r_0 \quad (16)$$

여기서 q 는 DDS 한 분자로부터 생성되는 SiC 또는 Si의 분자수이고 k 는 1차 증착반응속도 상수[cm/min]이다.

Tow 사이의 hole의 크기(a)의 시간에 따른 변화는 다음과 같다 [13-16].

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -2 \frac{qM_m k}{\rho_m} C_{Ah} \quad (17)$$

$$\text{i.e. at } t \leq t_1, a = a_0 \quad (18)$$

여기서 t_1 는 샘플 표면의 화이버 주위의 갭이 막히는 시간이다.

증착량은 증착물의 부피에 고체 탄화규소의 밀도 3.1 g/cm³을 곱해주어 구하였다. 화이버의 반경을 이용하여 샘플 내부 증착량을 구하고, 늘어난 샘플 두께로부터 표면에서의 증착량을 구하였다. 또한 흑연튜브 벽에서의 증착은 증착표면적과 증착두께를 계산함으로써 증착량을 구하였다.

수치모사에서 사용된 반응 조건들이 Table 1에 나타나 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 2와 같이 시료 공급부, 전기로, 가스 배출부로 구성되어 있다. 시료 공급부는 수소와 아르곤실린더, 유량계와 원료인 DDS용기로 이루어져 있다. 전기로는 내부에 내경 5 cm, 길이 1 m인 석영관이 있고 그 주위가 열선으로 가열되는 hot wall형으로 제작되었다. 석영관 내부 중앙에 흑연튜브를 넣고 샘플을 두며 열전대와 온도제어기를 통하여 전기로를 일정 온도로 유지하였다. 가스 배출부는 압력계와 생성가스를 포집하는 가스포집기, 배출 가스 중 HCl을 제거하는 NaOH 트랩, 진공펌프 등으로 이루어져 있다.

3-2. 실험방법

샘플은 Toray 사의 옷감형태로 짠 탄소섬유가 사용되었다. 각 화

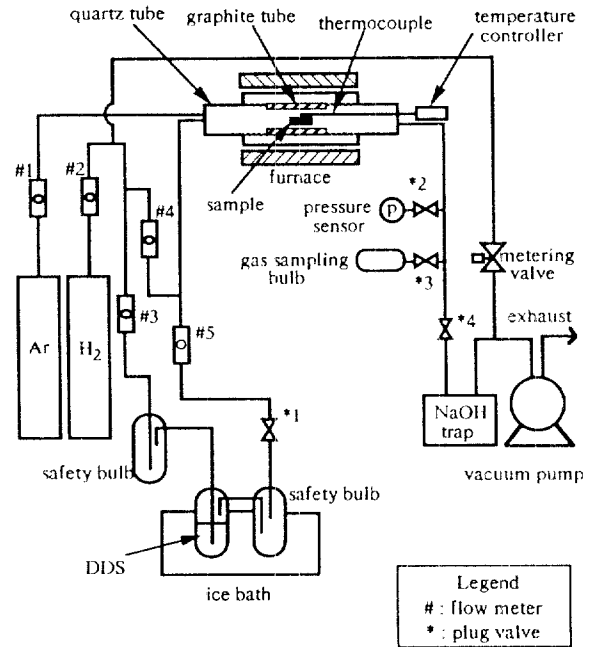


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

이버의 직경은 8μm이고 화이버 12,000개가 다발을 이루고 있다. 탄소섬유를 샘플홀더 규격에 맞게 자른 뒤 질량을 측정하였다. 샘플을 샘플홀더에 고정시킨 뒤 무게를 측정된 흑연튜브에 넣고 이 흑연튜브를 석영관 중앙 즉 가열구간에 놓았다.

실험은 먼저 진공펌프로 전체 계관을 진공 상태로 만든 후 아르곤 가스를 보내 공기를 제거한 후 수소가스를 보내면서 미터링밸브를 이용하여 압력을 조절하였다. 수소의 일부는 직접 반응기로 보내졌고 일부는 DDS가 담긴 용기를 통해 반응기로 보내졌다[19]. 일정 온도와 일정 압력에서 증착시키며 주기적으로 꺼내어 샘플과 흑연튜브의 무게를 측정하였다. 반응압력은 0-100 torr, 반응온도는 750-1140°C에서 수행되었다. 샘플의 증착형태를 관찰하기 위하여 SEM을 찍었고, 증착물의 성분을 XRD로 확인하였다.

반응 가스는 가스포집기로 포집되어 가스크로마토그래프(Hewlett-Packard 모델 HP5890)로 분석되었다. 이때의 칼럼은 methylsilicon (HP1)이며, 초기온도 50°C에서 최종온도 200°C까지 15°C/min의 속도로 온도를 올려주며 분석하였다. 또한 질량분석기(Hewlett-Packard 모델 HP6000)를 이용하여 각 성분을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 수치모사

수치모사에 의해 시간에 따른 반응기내에서의 농도분포와 샘플의 첫수 변화에 의한 증착량이 예견되었다. 계에 대한 수식 (1)-(18)들을 유한차분법으로 분석한 수치모사 결과는 다음과 같다.

샘플을 x-방향으로 9개의 구간으로 나누었을 때 가스의 흐름과 샘플이 제일 처음 만나는 구간에서 화이버의 반경이 증가하여 갭이 막혔을 때에 다음과 같은 결과를 얻었다. Fig. 3은 가스의 흐름방향인 x-방향을 따라 각 영역에서 원료 DDS의 농도분포의 그래프이다. 이 그래프에서 실선(II-9)은 흑연튜브 천장을 따른 농도분포이고 점선(II-1)은 흑연튜브 중앙 샘플 바로 위를 지나가는 곳의 x-방향으로의 농도분포이다. 이 그래프에서 점선과 실선의 차이는 샘플면 상방의 z-방향으로의 농도차를 나타낸다. 그러므로 I-, IV-영역에서의 z-방향

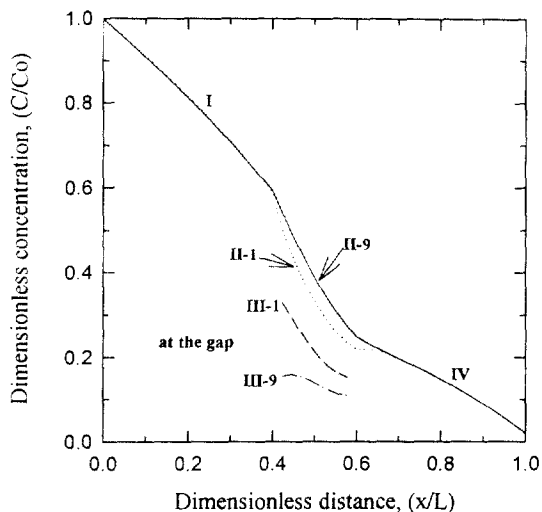


Fig. 3. Changes of the dimensionless concentration of DDS in the gas phase and in the gap with the dimensionless distance along the axis of the tube at the plugging time of the first gap around the outer filaments of the sample.

으로의 농도구배는 무척 작으나 샘플이 놓여진 구간인 II-영역에서는 샘플로의 확산과 증착반응에 의한 DDS 농도의 감소로 z-방향으로의 농도구배가 존재함을 보여주고 있다. 이는 샘플내 필라멘트 주위의 증착면적이 상당히 크기 때문에 일어나는 현상이다. 반응기 출구에서의 DDS의 농도가 거의 0에 가까운데 이는 배출가스에 대한 가스크로마토그래프 분석에서 DDS가 전부 열분해되었다는 실험결과와 일치하는 것이다.

샘플내부 갭에서의 농도 곡선 III-1은 샘플 표면에서의 x-방향을 따른 농도분포이고, 곡선 III-9는 샘플 중심부에서 x-방향을 따른 농도분포이다. 모든 곡선이 모양이 유사하게 감소하고 있는데 이는 샘플이 놓여진 구간에 해당하는 II-영역의 DDS농도가 감소함에 따라 샘플 내부에서의 농도도 x-방향을 따라 감소하고, 또한 곡선 III-1에서 III-9로 갈수록, 즉 샘플 중앙으로 갈수록 화이버 주위의 증착반응과 확산저항으로 인하여 DDS의 농도가 감소하기 때문이다. Hole에서의 농도는 tow의 두께만큼 떨어져 있는 곳들의 농도를 연결한 것이다. 화이버 주위의 갭에서의 농도와 hole에서의 농도를 비교하면 같은 x-지점에서 갭에서의 농도보다 hole에서의 농도가 더 크게 나타났다. 이는 hole에서는 확산저항이 거의 없고, 벽면이 막히기 전까지는 증착도 없기 때문이다.

Fig. 3이 그려진 시점과 똑같은 반응시간에 샘플 내부에서의 x-방향을 따라 화이버의 반경을 나타낸 것이 Fig. 4이다. 곡선 III-1은 샘플 표면에서의 x-방향을 따른 화이버 반경이고, 곡선 III-9는 샘플 중심부에서의 화이버 반경이다. Fig. 3에서처럼 샘플 표면 가까운 쪽에서의 농도가 높으므로 증착반응속도가 빨라서 증착되는 양도 많아 샘플표면 가까운 쪽의 화이버의 직경(곡선 III-1)이 가장 크게 나타났다. 후연튜브 벽의 증착물의 두께 변화량은 x-축을 따른 농도분포와 유사한 경향을 보였다.

샘플내부에서의 증착이 끝났을 때, 즉 모든 샘플표면 화이버 주위의 갭이 전부 막혔을 때에 샘플 내부에서의 화이버 반경을 나타낸 그래프가 Fig. 5이다. 즉 샘플 내부에서의 증착으로 인한 화이버 반경은 x-방향으로는 차이가 대단히 미세한 반면에 z-방향으로는 확산저항에 의한 농도차로 인하여 차이가 컸다. 이러한 차이를 제거하고 균일한 증착을 얻기 위해서는 더욱 느린 증착반응속도와 큰 확산이 필요한 것이다.

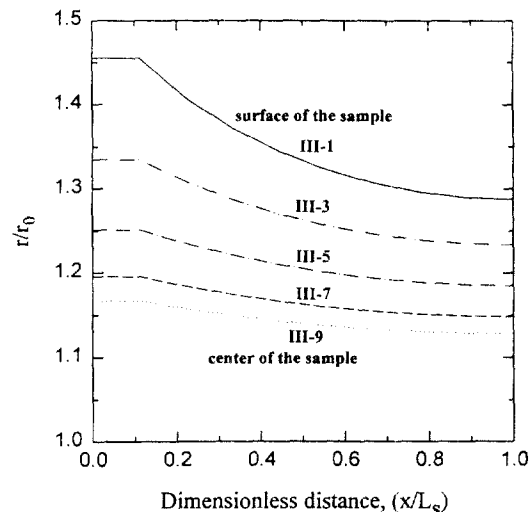


Fig. 4. Changes of dimensionless radius of filament in the sample with the dimensionless distance along the axis of the tube at the plugging time of the first gap around the outer filaments of the sample.

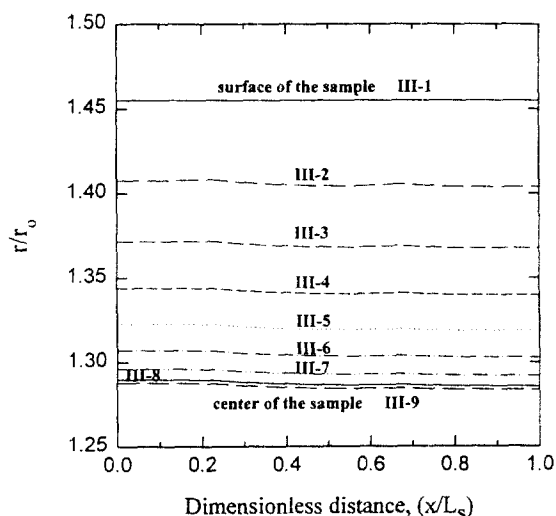


Fig. 5. Changes of the dimensionless radius of filament in the sample with the dimensionless distance along the axis of the tube at the plugging time of the last gap around the outer filaments of the sample, i.e., at the time of finishing deposition inside the sample.

가스 흐름방향을 따라 첫번째 표면갭이 막힌 경우, 가운데 부분까지의 표면갭이 막힌 경우와 모든 표면갭이 막힌 경우에 대해 x-방향으로의 증착물의 두께 변화를 나타낸 그래프가 각각 Fig. 6의 곡선 (A), (B), (C)이다. 증착시간이 길어질수록 x-방향을 따른 튜브벽에서의 증착량은 차이가 커짐을 알 수 있다. 또한 증착시간이 길어질수록, 즉 곡선 (A)에서 곡선 (C)로 갈수록 샘플이 위치한 곳의 튜브벽에의 증착량이 z-방향으로 차이가 커져서 곡선 II-1과 곡선 II-9 사이의 간격이 더 벌어지고 있는 것이다.

증착시간에 따른 반응기내 각 부분, 즉 튜브벽, 샘플내부, 샘플표면에서의 증착량을 나타낸 그래프가 Fig. 7이다. 샘플의 증착량 증가는 샘플내부의 증착량 증가와 샘플표면의 증착량 증가의 합이 된다. 샘플내부의 증착은 샘플표면의 화이버 사이 갭이 막힐 때 멈춘다. 그 후에는 샘플표면에서의 증착만 있게 된다. 그러므로 샘플에서의 증착

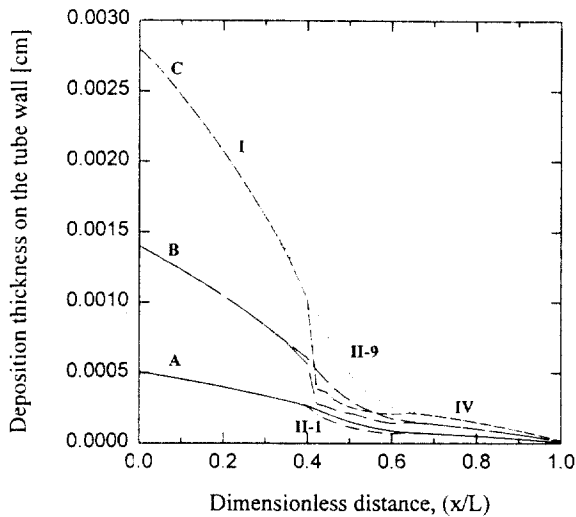


Fig. 6. Changes of the deposition thickness on the wall of the graphite tube with the dimensionless distance along the axis of the tube. Curves A, B, and C are the distributions of the deposition thickness along the x-axis at the time of plugging the outer gaps at 1st-, 5th-, last mesh, respectively.

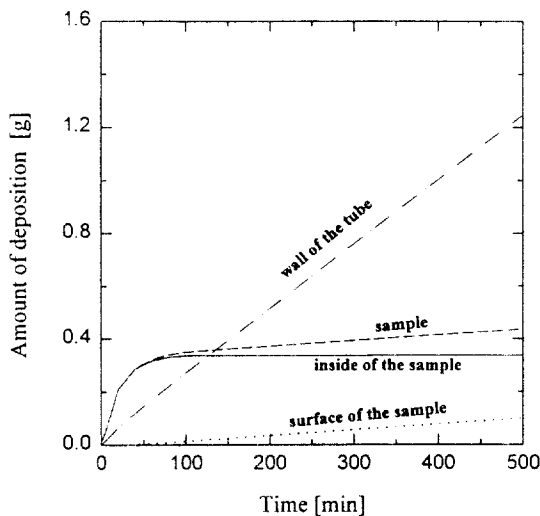


Fig. 7. Changes of the amount of deposition with time. Reaction conditions; 40 torr, 950°C, 1200 cm³/min.

량 곡선은 증착 초기에는 화이버 주위의 증착면적이 크므로 큰 기울기로 빠른 속도로 증가하다가, 표면갭이 막힌 후에는 완만하게 증가하는 것이다. 그리고 증착 초기의 화이버 주위의 큰 증착면적 때문에 샘플내부의 증착량이 튜브벽에의 증착량보다 큰 차이를 내며 빠르게 증가한다. 하지만 샘플의 표면의 갭이 막히면 샘플내부의 증착은 멈추고 샘플 표면으로의 증착과 hole에서의 증착만 일어나므로 증착량의 증가가 튜브벽에의 증착량 증가에 비해 미미한 것이다.

4.2. 실험으로부터의 증착속도

반응속도 상수를 구하기 위하여 온도 950°C, 유속 1200 cm³/min, 압력 30 torr, DDS의 농도 16.7%로 일정하게 유지하면서 증착시간에 따른 증착량 변화를 관찰하였다. 일정한 시간 간격을 두고 샘플을 반응기에서 꺼내어 무게를 측정한 뒤 계속 반복하여 증착을 시켰다. 샘플의 단위면적당 증착량의 시간에 따른 증가가 Fig. 8에 나타나 있다. 증착반응속도 상수값이 증가하면 실험치 해당부분 직선의

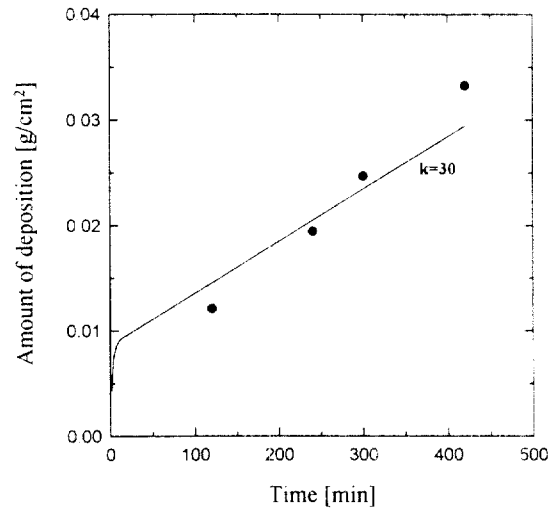


Fig. 8. Changes of the amount of deposition per unit cross-sectional area of the sample with the reaction time. Reaction conditions; 950°C, 30 torr, 1200 cm³/min, 16.7%.

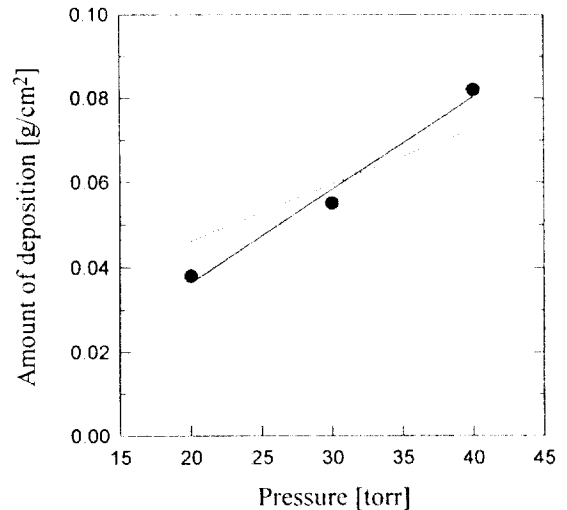


Fig. 9. Changes of the amount of deposition per unit cross-sectional area of the sample with the reaction pressure. Reaction conditions; 925°C, 900 cm³/min, 37.5%.

절편값과 기울기가 증가한다. 그리하여 수치모사로부터의 절편과 기울기가 실험치로부터의 값들과 가장 잘 일치하는 반응속도 상수 k 를 결정하였다. 이 그래프로부터 950°C에서의 반응속도상수로서 30 cm/min라는 값을 얻었다.

그래프상의 실선이 $k = 30$ cm/min일 때의 시간에 따른 증착량 변화인데 최초 증착시간 10분 정도 사이에서의 급격한 무게 증가는 tow내 화이버 주위의 증착에 의한 것이다. 기울기가 급격히 변하는 점이 샘플표면의 갭이 완전히 막히는 시간이다. 일단 샘플 표면의 갭이 막힌 후의 증착량 증가는 k 의 값에 따라 기울기가 다른 직선으로 나타나게 된다.

Fig. 9는 온도 925°C에서 서로 다른 압력에서 일정 시간 동안 실험을 하였을 때 샘플의 단위면적당 증착량을 도식한 그래프이다. 압력이 증가함에 따라 DDS의 농도가 비례하여 증가하므로 증착량도 선형적으로 증가하고 있다. 그래프상의 점선은 앞서 구한 속도 상수 30 cm/min를 적용하여 얻은 이론치이고 실선은 실험자료를 연결한

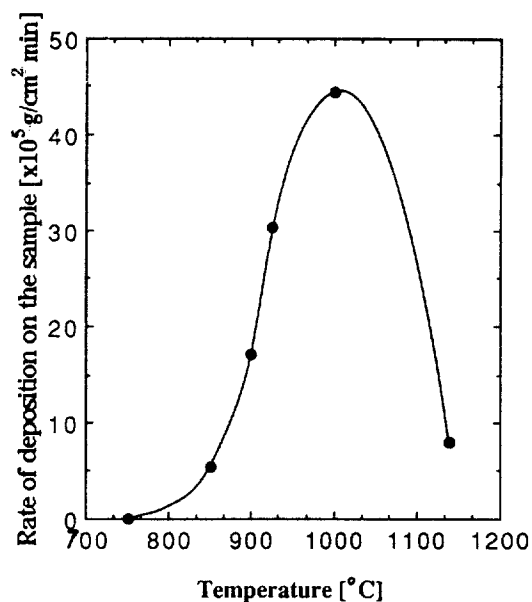


Fig. 10. Changes of the rate of deposition on the sample with the reaction temperature. Reaction conditions; 40 torr, 550 cm³/min.

선이다. 실제로 DDS의 분해에 의해 Si와 SiC의 형성에 대한 메카니즘은 복잡하다. 그러나 Fig. 9에서 보듯이 반응기 안의 농도가 증가할수록 증착속도가 1차 증착반응으로 가정하고 구한 계산치와 유사하게 증가함을 볼 수 있다.

증착속도의 온도 의존성을 관찰하기 위하여 제인의 압력을 40 torr로 일정하게 유지시키면서 온도를 750-1140°C까지 변화시키면서 4시간 동안 증착시켰다. 샘플 단위 단면적당 그리고 단위 시간당의 증착속도를 구한 그래프가 Fig. 10이다. 750°C의 낮은 온도에서는 증착이 거의 일어나지 않아 샘플의 무게변화가 없었다. 그러나 750°C보다 높은 온도에서는 온도가 증가함에 따라 증착량이 증가하였다. 그러나 1000°C 이상의 온도에서는 오히려 증착량이 감소하였다. 증착량이 감소한 반면 반응이 끝난 후에 반응기안에 미세한 흰색의 입자가 형성되는 것이 관찰되었다. 이들 미세 분말입자를 XRD로 분석한 결과 무정형 규소 또는 탄화규소를 확인하였다. 또한 높은 DDS의 농도하에서 925-1000°C에서 얻어진 샘플은 표면의 겹이 완전히 막힌 후 샘플 내부로의 반응물의 확산통로가 막혀 샘플 표면에서만 증착반응이 일어났음이 SEM으로 확인되었다.

흑연튜브 벽면에서의 증착반응으로 생성된 증착물의 온도에 따른 증착량을 나타낸 그래프가 Fig. 11이다. Fig. 10의 샘플에의 증착 경우와 비슷한 양상을 보였다. 온도가 증가함에 따라 증착속도가 증가하다가 1000°C 이상의 온도에서는 발생하는 가스 부산물이 증착반응을 방해하거나 고온에서 무정형의 미세한 분말의 형성으로 증착이 저하되었다.

Fig. 10의 온도에 따른 샘플에서의 증착속도 변화로부터 각 온도에서의 속도 상수를 수치모사로부터 구한 값들을 아레니우스 함수 형태로 나타낸 그래프의 기울기와 절편으로부터 구한 아레니우스 상수와 증착반응의 활성화 에너지는 각각 1.58×10^{12} cm/min과 60 kcal/mol이었다.

4.3. 온도에 따른 배출가스 조성 변화

반응온도 850-1100°C에서 반응기에서 배출되는 기체를 가스크로마토그래프와 GC-Mass로 분석한 그래프가 Fig. 12이다. 메탄, DDS, 삼염화규소(SiHCl₃)와 분자량이 큰 물질의 피크가 나타났다. 온도가

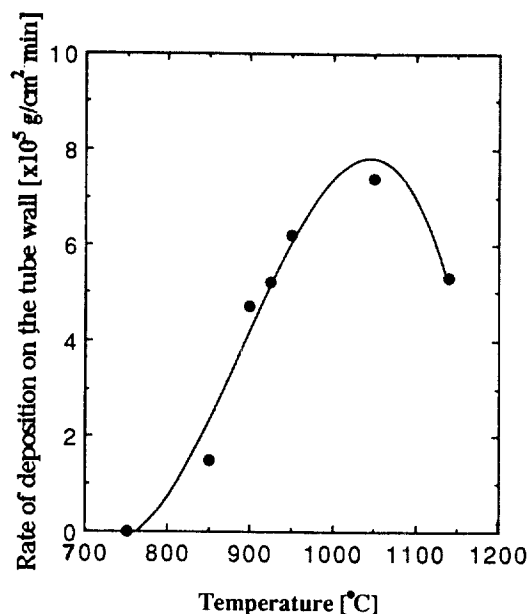


Fig. 11. Changes of the rate of deposition on the inner surface of the graphite tube with the reaction temperature. Reaction conditions; 40 torr, 550 cm³/min.

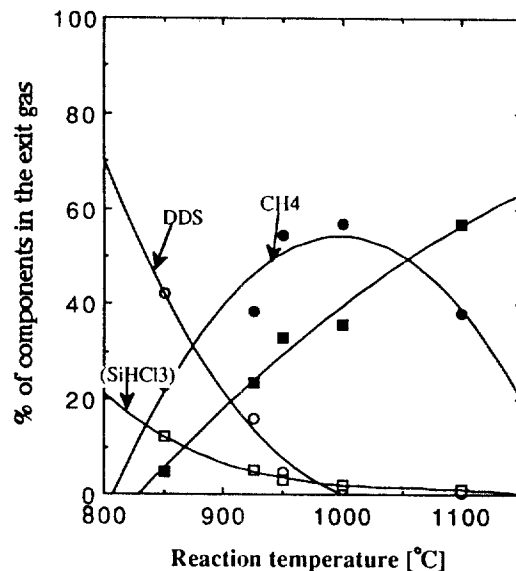


Fig. 12. Changes of compositions of the exit gas with the reaction temperature.

올라갈수록 계속 증가하는 나머지 성분은 열분해가 되면서 생성되는 가스 부산물로 추정된다.

증착온도가 올라가면 갈수록 DDS의 열분해가 증가하여 배출가스 내의 DDS의 양이 줄고 있다. 또한 SiHCl₃에 대한 피크는 온도가 증가할수록 Si로 분해되는 속도가 증가하여 양이 줄었다. 1000°C 이상의 높은 온도에서는 분자량이 큰 물질이 검출되고 또한 그 양이 증가하였다. 이것은 GC-Mass로 분석하였을 때 분자량이 큰 메틸기를 포함한 규소화합물의 중합체인 것으로 추정되었다. HCl의 존재는 본 실험에서는 분석되지 않았다.

온도가 950°C에 도달하면 DDS가 완전히 열분해되어 그 이상의 온도에서는 배출되는 가스에 대한 DDS의 부피분율이 거의 0%에 가까웠다.

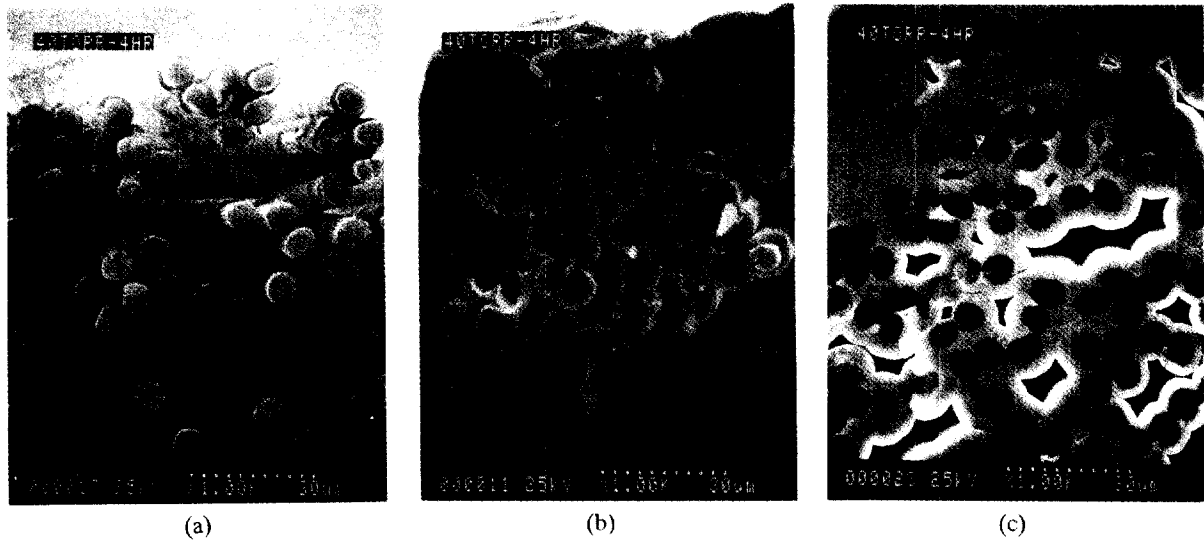


Fig. 13. SEM photographs of C/SiC composite deposited.
(a) at 850°C, (b) at 925°C, and (c) at 1,000°C

4-4. 증착 양상

750-1140°C까지의 다양한 온도에서 계안의 압력은 40 torr로 일정하게 유지시키며 4시간 동안 증착실험을 한 뒤 얻은 샘플의 단면을 찍은 결과 800°C의 낮은 온도에서는 거의 증착이 이루어지지 않았다. 이는 반응온도에 이르지 못하여 DDS가 반응을 하지 않은 것으로 추정된다.

증착온도 850°C, 925°C, 1000°C에서 증착시킨 샘플의 SEM사진이 Fig. 13에 나타나 있다. 850°C에서 얻은 샘플은 샘플표면에 위치한 하이버 주위에 아주 적은 SiC의 증착이 일어남을 볼 수 있다. 앞에서 설명되었듯이 다른 온도에서 구한 것과 비교해서 DDS의 열분해반응을 하기에는 너무 낮은 온도이거나 혹은 반응이 아주 서서히 진행된 것이다. 반면에 Fig. 13(b)와 (c)는 거의 같은 양상으로 증착이 일어났다. 하이버 주위에 증착이 일어났고 샘플표면에서는 하이버와 하이버 사이의 겹이 증착물로 막히어 내부로의 증착은 더 이상 일어나지 않았고 표면에서의 증착만 일어나 샘플의 두께가 늘어났다. 이 두 사진에서 보듯이 겉 표면이 증착이 되어 완전히 막히게 되면 샘플 내부로의 확산이 더 이상 일어나지 않는다. 즉, 내부에 빈 공간이 남아 있는 상태로 겉 표면에서의 증착만이 계속 진행될 뿐이다.

XRD로 분석한 결과 주된 피크가 3개 나타났는데 Bragg 법칙으로부터 구한 β -SiC의 2 θ 값과 일치하였다.

5. 결 론

DDS와 수소로부터 CVI에 의해 탄소섬유에 탄화규소를 증착시켜 세라믹 복합재료를 제조하는 실험과 수치모사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 온도를 일정하게 유지하면서 압력을 변화시키면 압력이 증가함에 따라 계안의 농도가 증가하여 증착속도가 비례하여 증가하였다. DDS의 열분해반응을 1차 반응으로 수치모사한 결과는 실험치와 일치하였다.
- (2) 압력을 고정시키고 온도를 변화시켰을 때 증착온도가 증가함에 따라 증착속도는 증가했으나 1000°C의 증착온도에서는 증착속도가 오히려 감소하였다. 이는 높은 온도에서의 탈착속도 증가, 부반응으로 인한 입자형성, 가스부산물물의 영향으로 추정된다.
- (3) 배출가스의 가스크로마토그래프 분석결과 증착온도가 올라갈

수록 DDS의 열분해가 증가하여 배출가스내의 DDS의 양이 줄었다. 1000°C 이상의 높은 온도에서는 분자량이 큰 물질이 검출되고 또한 그 양이 증가하였다.

(4) SEM에 의한 증착 양상의 관찰결과로도 온도가 증가함에 따라 증착량이 증가하는 것이 확인되었으며, 증착최적온도는 925-1000°C 사이였다.

(5) XRD 분석결과 증착물은 β -SiC 결정이었다.

(6) 수치해석의 결과로 계안의 반응물의 농도변화와 치수변화를 예측할 수 있었으며 이 수치해석의 결과와 실험치를 비교하여 증착 반응속도 상수는 950°C에서 30 cm/min로 구해졌다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(KOSEF 931-1100-018-2)에 의하여 수행된 연구의 결과이며 이에 감사드립니다.

사용기호

a	: dimension of the hole in the sample [cm]
B	: distance between the wall of the tube and the surface of the sample [cm]
b	: half of the thickness of the sample [cm]
C	: mole concentration [mol/cm ³]
D _e	: effective diffusion coefficient [cm ² /min]
D _m	: molecular diffusion coefficient [cm ² /min]
D _{mk}	: composite diffusion coefficient [cm ² /min]
F	: number of filaments per unit cross-sectional area of the tow [#/cm ²]
J	: diffusion flux(= -D $\partial C/\partial z$) [mol/cm ² sec]
k	: first order deposition reaction constant [cm/min]
L	: length of the graphite tube [cm]
L _s	: length of the sample [cm]
L _h	: length of the tube behind the sample [cm]
L _f	: length of the tube in front of the sample [cm]
M	: molecular weight [g/mol]

N : molar flux(= $vC + J$) [mole/cm² sec]
 q : number of SiC or Si molecule per molecule of DDS
 r : radius of filament [cm]
 t : time [min]
 W : width of the graphite tube [cm]
 x, z : x-, z-axis
 z' : z-axis in the sample

그리스 문자

ϵ : porosity
 κ : tortuosity
 ρ : density of SiC [g/cm³]

하첨자

A : A-component
 g : in the gap around filaments
 h : in the hole
 m : molecular
 o : initial
 s : in the space inside the graphite tube

참고문헌

- 이시우 : CVD 핸드북, 반도체출판사, 498-576(1993).
- Naslain, R.: Proceedings in the 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials, 71(1990).
- Naslain, R., Hannache, H., Heraud, L., Rossignol, J. Y., Christin, F. and Bernard, C.: Proc. 4th European Conf. on Chemical Vapor Deposition, 293(1983).
- Van den Brekel, Fonville, R. M. M., van der Straten, P. J. M. and Verspui, G.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **81**, 142(1981).
- Jensen, K. F.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **84**(6), 3(1984).
- Middleman, S., Heble, B. and Cheng, H. C. T.: *J. Mater. Res.*, **5**(7), 1544(1990).
- Stinton, D. P., Caputo, A. J. and Lowden, R. A.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(2), 347(1986).
- Sugiyama, K. and Yamamoto, E.: *J. Mater. Sci.*, **24**, 3756(1989).
- Gupte, S. M. and Tsamopoulos, J. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(5), 1626(1990).
- Jensen, K. F. and Melkote, R. R.: Extended Abstract presented at the 1989 AIChE Meeting, San Francisco, 54(1989).
- Sotrichos, S. V. and Tomadakis, M.: Extended Abstracts presented at the 1989 AIChE Annual Meeting, San Francisco, 135(1989).
- Chung, G. Y., McCoy, B. J., Smith, J. M., Cagliostro, D. E. and Carswell, M.: *Chem. Eng. Sci.*, **46**(3), 723(1991).
- Chung, G. Y., McCoy, B. J., Smith, J. M. and Cagliostro, D. E.: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(2), 311(1991).
- Chung, G. Y. and McCoy, B. J.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(4), 746(1991).
- Chung, G. Y., Cagliostro, D. E., McCoy, B. J. and Smith, J. M.: NASA T.M. (1991).
- Rossignol, J. Y., Langlais, F. and Naslain, R.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **84**(6), 596(1984).
- Tai, N. H. and Chou, T. W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 414(1989).
- Kobayashi, F., Kawa, K. I. and Iwamoto, K.: *J. Cryst. Growth*, **28**, 395(1976).
- Dudukovic, M. P.: Flat Plate Solar Array Workshop on the Science of Silicon Material Preparation, J. P. L. Publication, **83**(13), 199(1983).