

CVI에 의한 적층 화이버강화 복합물질 제조에서의 확산의 영향

김영준 · 이성주 · 임병오 · 정귀영[†]

홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 1월 31일 접수, 1998년 3월 17일 채택)

Effects of Diffusion on the Fabrication of Composites Reinforced with Layered Fibers by CVI

Young-Joon Kim, Sung-Joo Lee, Byung-O Rim and Gui-Yung Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Hongik University,
72-1 Sangsu-Dong, Mapo-Ku, Seoul 121-791, Korea
(Received 31 January 1998; accepted 17 March 1998)

요 약

본 연구에서는 화학증착법으로 이염화이메틸규소로부터 생기는 SiC를 적층탄소섬유에 증착시켜 세라믹/세라믹 복합 물질을 제조할 때의 확산의 영향이 연구되었다. 2, 4, 6, 8층의 적층샘플이 사용되었다. 반응물농도가 낮을 때에는 오랜 반응시간에도 불구하고 증착이 미약했으며 침상증착물이 나타났다. 증착후 각 층이 분리되어 샘플내 각 층에서의 증착 양상의 관찰이 가능하였다. 내부층에의 증착량이 외부층에 보다 적은 것으로 확산저항의 영향을 확인할 수 있었고, 이 결과는 950 °C에서의 증착반응속도상수로 10 cm/min가 사용되었을 때 수치모사 결과와도 일치하였다. 전자주사현미경 사진과 기공도 분포자료로도 이 결과를 확인할 수 있었다.

Abstract—Effects of diffusion on the fabrication of ceramic/ceramic composites reinforced with layered fibers by chemical vapor infiltration of SiC from dichlorodimethylsilane have been studied in this research. Samples of 2, 4, 6, 8-ply woven carbon fabrics were used. At a low DDS concentration, SiC was deposited in a small amount, even though it was deposited for a long reaction time, and a needle-shape deposit appeared inside the sample. Since each ply could be separated easily, the shape of deposit in each ply could be observed. There was less deposition in the inner plies than in the outer plies, which reflected effects of diffusion. These experimental results matched with the results of mathematical modelling calculated with the value of deposition rate constant, 10 cm/min at 950 °C. The results were also supported by the scanning electron microphotographs and the pore size distribution analyses.

Key words : Effects of Diffusion, Chemical Vapor Infiltration, Dichlorodimethylsilane, SiC

1. 서 론

탄소재료는 열과 화학약품 등에 대해 매우 안정되고, 기계가공이 용이하고, 생체 친화성이 우수하다는 등 많은 우수한 특성을 갖고 있다. 따라서 전극재, 생체재료 등으로 널리 사용되고 있다. 그리고 경도, 마모저항 등의 기계적 물성이 좋고, 가볍고, 부식에 대한 저항을 갖고 있어 고온 구조재료로서 적합하다. 그러나 깨지기 쉬운 성질 때문에 사용이 제한되어 왔으나 화이버의 보강에 의한 복합재료를 만듦으로써 개선되었다.

화이버강화 세라믹물질은 분말형 혼합물의 가열압착과 소결에 의해 제조될 수 있고, 또한 CVI(Chemical Vapor Infiltration)법에 의해 제조될 수 있다[1, 2]. CVI는 기공이 많은 흑연에 탄소를 침투시켜 단단하게 만들려는데서 시작하여, 상업적으로 다량의 탄소-탄소 물

질이 CVI에 의해 만들어졌다[3-5]. CVI에서는 통상적으로 섬유형태로 만들어진 프리폼(preform)에 전구체가스가 확산해 들어간다. 그런 후 기공벽에서 화학반응에 의해 매트릭스 물질이 증착된다. 이러한 방법으로 많은 양의 복잡한 형태의 복합물질을 생산할 수 있다.

CVI에 의한 화이버와 화이버 다발로 강화된 세라믹복합물질에 관한 연구가 진행된 바 있다[6-10]. 이전의 연구에서는 확산의 영향이 정성적으로 설명이 되고 SEM 사진 등에 의해 확인이 되었으나 구체적인 정량적인 자료는 제시된 바가 많지 않았다. 그러나 본 연구에서는 적층샘플에서 각 층에의 증착량을 측정함으로써 확산의 영향에 의해 샘플 내부와 표면 가까이에서의 증착량이 차이가 남을 정량적으로 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 이염화이메틸규소(dichlorodimethylsilane, DDS)와 수소로부터 탄화규소(SiC)를 적층탄소섬유에 증착시켜 세라믹 복합 물질을 제조할 때의 확산의 영향이 연구되었다. 증착조건으로 10 torr의 일정한 압력에서 DDS의 농도를 4, 6, 11 %로 달리하면서 실험

[†]E-mail : gychung@wow.hongik.ac.kr

을 수행하였다. 샘플전체 증착량, 샘플내 각 층에의 증착량과 기공도 자료가 수치모사 결과와 비교되었다.

2. 수치모사

반응가스가 샘플내 공간으로 확산하여 샘플표면에서 증착이 일어나는 과정에 대해 수치모사가 수행되었다. 반응가스가 샘플내부로 확산이 일어날 때 농도구배가 생긴다. 이러한 농도구배로 인해 샘플 내부에 완전히 촘촘한 증착이 일어나기 전에 샘플표면의 화이버 사이가 막히게 된다[11-13]. 반응기 전체를 수치모사의 대상으로 삼아 샘플외부의 반응가스 농도가 가스 진행방향으로 변한다고 보았다.

샘플내에서 증착이 일어날 수 있는 공간은 다발(tow)사이의 구멍(hole), 층사이의 공간(space), 화이버 주변의 틈(gap)의 세 가지가 있을 수 있겠으나, 본 연구에서는 구멍과 틈에 대해서 수치모사가만 들어졌고 층사이의 공간은 틈에 배분시켜서 화이버 사이의 간격이 늘어나도록 하였다.

전체적인 증착반응은 증착이 가능한 표면에서 반응물 농도에 대해 1차로 반응한다고 가정하였다[8, 9, 14, 15]. 정상상태하에서 샘플내 화이버주변 틈에서의 반응물 DDS에 대한 물질수지식, 증착에 의한 화이버 반경 및 구멍크기의 변화식들이 만들어져 유한차분법으로 풀었다. 자세한 식들은 이미 발표한 논문에 설명되어 있다[14, 15].

3. 실험

3-1. 실험장치

실험장치는 이전의 단일 층, 두 층 및 네 층에의 증착에 관한 논문에서 상세히 설명되어 있다[14, 15]. 실험장치는 크게 시료 공급부분, 전기로 부분, 생성가스 배출부분으로 구성되어 있다. 가스 공급부분에서 DDS가 증발되어 함께 들어가는 수소와 섞여 일정한 유량으로 전기로 부분으로 보내진다. 전기로 부분에서는 증착반응이 일어나 탄소적층샘플에 탄화규소의 증착이 일어난다. 전기로의 석영관 중간에 열되는 구간에서 흑연튜브가 놓여졌다. 샘플은 이 흑연튜브안에 흑연으로 만들어진 샘플홀더에 수평으로 놓여졌다.

3-2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시약은 99% DDS(Janssen Co.)를 사용하였고, 가스는 99.99%의 수소와 아르곤을 사용하였다.

실험에 사용된 샘플은 평평하게 옷감형태로 짠 탄소섬유(Toray Co.)가 사용되었다. 각 화이버의 단면은 원형이고 직경은 8 μ m이다. 이들 약 6,000개의 화이버가 다발을 이루며, 이 다발들이 옷감형태로 짜여졌다. 샘플의 단면은 길이 2.4cm, 폭 1.6cm이었고 한 층의 두께는 0.02cm정도되었다. 2, 4, 6, 8층의 적층샘플이 사용되었다. 옷감모양으로 짜여진 탄소섬유를 샘플홀더 규격에 맞게 같은 크기로 자른 뒤, 적층하였을 때 다발사이의 구멍이 일직선으로 정렬된 형태가 되도록 위치시키고, 질량을 측정 후, 일정한 모양을 유지하기 위하여 PMA(polymethylmethacrylate)로 고정된 형태를 만들어 주었다. PMA는 탄화규소가 증착되기 전 가스로 분해되어 탈리하기 때문에 증착반응과는 관계없이 사용될 수 있었다.

DDS는 0 $^{\circ}$ C에서 약 40 torr의 증기압을 갖는다. DDS는 자체 증기압만으로 반응기내로 들어가게 하여 정확한 DDS의 유량을 측정할 수 있었다. 증착실험은 농도가 11% DDS인 경우는 전체 유량이 상온에서 900 cm³/min에서, 4와 6% DDS인 경우는 전체 유량이 500 cm³/min에서 행하여졌고 반응압력은 10 torr이었다.

증착실험은 다음과 같이 수행되었다. 고온에서 샘플인 탄소섬유가 산화되는 것을 막기 위해 계 안을 진공으로 만든 후 일정한 양의

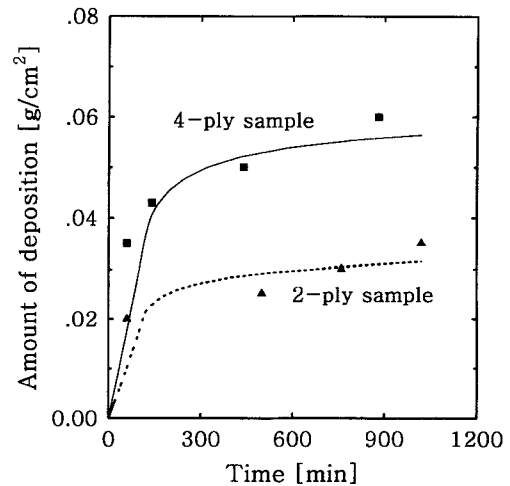


Fig. 1. Changes of the amount of deposition per unit cross-sectional area of the sample with time for the 2- and 4-ply samples. Reaction conditions: 950 $^{\circ}$ C, 10 torr, 11% DDS, 900 cm³/min. Lines, modeling results at $k=10$ cm/min; symbols, experimental data.

수소를 흘려보내고, 반응온도에 다달으면 DDS를 흘려보내 반응을 시켰다. 증착온도는 950 $^{\circ}$ C이었다. 증착반응이 끝난 후 증착량 측정은 TGA를 사용하였다. TGA에서 온도를 900 $^{\circ}$ C까지 올리면 탄소섬유는 거의 전량이 산화되어 버리고, 증착실험으로부터 얻어지는 증착물질인 탄화규소는 같은 조건에서 무게의 변화가 없는 것을 이용하여 증착량을 구하였다. 증착실험후 샘플을 잘라 증착양상을 전자주사현미경(Hitachi S-250C)으로 관찰하였고, 기공도측정장치(Poresizer 9320)로 기공도분포를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 샘플내 각 층에서의 증착량

적층수가 다른 경우의 증착량 그래프가 Fig. 1에 나타나 있다. 점선과 실선은 수치모사에서 얻어진 결과로서 1차 증착반응속도상수(k [cm/min])를 변화시키면서 실험결과와 비교했을 때 k 값이 10 cm/min에서 계산된 것이 실험치와 같은 경향을 나타냈다. 이 k 값은 이전의 논문[15]에서 제시된 값보다 작지만 다른 논문[8, 14]과는 일치된 값이다.

증착 초기의 급격한 기울기는 화이버주변의 틈에서의 증착 때문인데 샘플내부 화이버 표면의 넓은 증착면적으로 인해 증착초기 기울기가 매우 심한 것이다. 그 후의 기울기는 표면층이 막힌 후에 층사이의 공간과 샘플표면에서의 증착때문인데 증착표면적이 줄었으므로 전과 비교하여 비교적 완만한 기울기를 나타낸다. 여기서 증착 초기 급한 기울기가 끝나는 시간은 표면층이 막히는 시간으로 증착반응시 샘플표면이 증착으로 막혀 샘플내부의 증착은 이루어지지 않고 샘플표면에서만 증착이 일어날 때의 시간을 말한다.

2층-과 4층-샘플 모두 실험치와 비교했을 때 반응속도상수가 10 cm/min인 수치모사 결과와 같은 경향을 나타냈다. 4층-샘플과 2층-샘플은 샘플표면의 화이버 사이의 간격이 같기 때문에 증착초기 기울기의 시간이 같고, 샘플내부 화이버 표면적이 2층-샘플에 비해 많으므로 전체적인 증착량이 많은 것이다.

Fig. 2는 증착시간이 50시간 지난 후 반응속도상수 크기를 달리하여 각 층에 대한 증착량의 변화를 구한 수치모사 결과이다. 샘플내에서의 확산의 영향을 잘 보여주고 있다. k 값이 클수록 샘플표면에

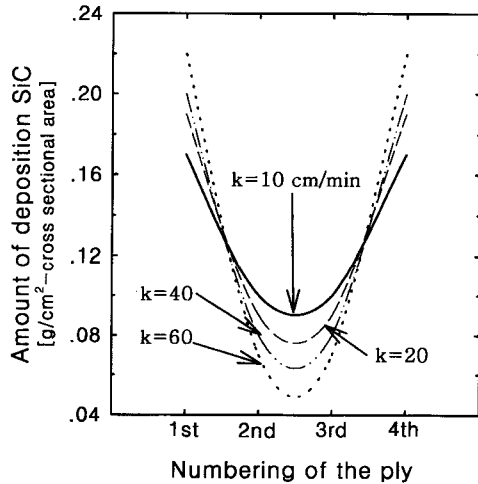


Fig. 2. Changes of the amount of deposition in each ply of the 4-ply sample with different deposition rate constants. Deposition conditions: 10 torr, 950 °C, 4 % DDS, 50 hrs. Plugging times; 82 hrs at $k=10$ cm/min, 55 hrs at $k=20$ cm/min, 33 hrs at $k=40$ cm/min, and 26 hrs at $k=60$ cm/min.

는 증착량이 많으나 샘플내부로 갈수록 증착량이 적은 것을 보여준다. 이것은 k 값이 클수록 샘플표면과 내부와의 농도차가 커 증착량 차이도 커지는 것이다. 그래프에서 k 값이 10과 20 cm/min일 때는 표면의 틈이 막히기 전이다. 그러나 k 값이 40과 60 cm/min일 때는 막힌 후이다. 샘플표면틈이 막히는 시간에 샘플표면에 증착으로 막혀 내부로의 증착이 어렵게 된다. 그러므로 첫 번째층과 네 번째층에의 증착량은 표면틈이 막힌 후 샘플표면에의 증착량을 포함한다.

Fig. 3과 4의 그래프들의 증착량은 TGA를 사용하여 측정한 것이다. 각 그림에서 수치모사결과는 k 값이 10 cm/min일 때의 값들이다. 실험자료는 각 층에의 증착량으로 불연속적으로 측정되었으나, 수치모사결과는 샘플 한 개층 두께에 해당하는 곳의 증착량으로 연속적으로 생각할 수 있으므로 연속선으로 그려질 수 있었다.

Fig. 3은 같은 4층-샘플에서 농도를 달리했을 때의 증착량 그래프로 표면틈막히는 시간은 4% DDS에서 증착된 샘플은 82시간, 6% DDS

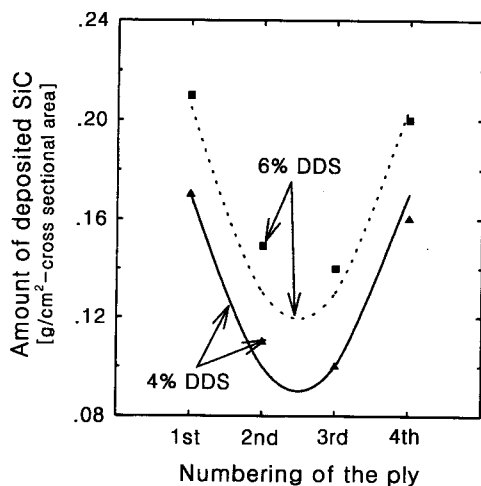


Fig. 3. Changes of the amount of deposition in each ply of the 4-ply sample. Deposition conditions: 10 torr, 950 °C, 500 cm³/min, 50 hrs for 4 % DDS and 25 hrs for 6 % DDS. Lines, modeling results at $k=10$ cm/min; symbols, experimental data.

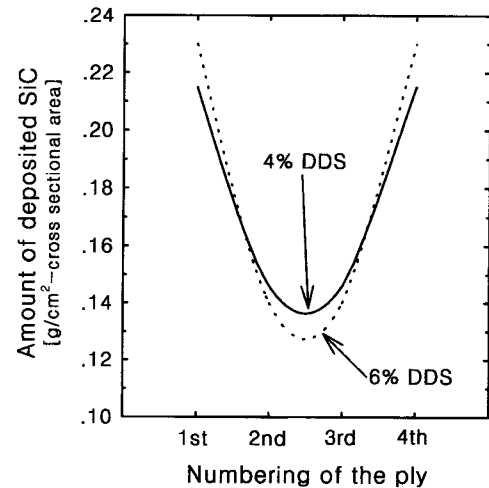


Fig. 4. Changes of the amount of deposition in each ply of the 4-ply sample at the plugging times. Deposition conditions: 10 torr, 950 °C, 500 cm³/min. Plugging times; 82 hrs for 4 % DDS and 47 hrs for 6 % DDS.

에 증착된 샘플은 47시간이므로 두 샘플 모두 샘플표면틈이 막히기 전이다. 높은 농도에서는 샘플내부와 외부에의 증착량차이가 더 크리라 예상되나 표면틈이 막히기 전이므로 높은 농도에서 샘플내부에서의 많은 증착량을 나타낸다. 증착량을 고려할 때 첫 번째층과 네 번째층은 같은 외부층이므로 증착량이 같아야 하나 첫 번째층에 증착량이 많은 것은 샘플의 윗쪽과 아랫쪽에서의 증착되는 양의 차이인 것으로 사료된다.

Fig. 4는 Fig. 3이 얻어진 실험과 같은 조건에서 증착시켰을 때 샘플표면틈이 막혔을 때의 샘플내 각 층에서의 증착량의 수치모사 그래프이다. 낮은 농도에서 증착된 샘플이 높은 농도에서 증착된 샘플보다 내부층에 더 많은 증착이 일어났음을 보여주고 있다. 이는 샘플내 더욱 밀한 증착을 위해서는 낮은 농도에서의 느린 증착속도가 필요함[16]을 보여주는 것이다.

샘플의 층수와 DDS 농도를 달리했을 때 10시간 후의 증착량 그래프가 Fig. 5이다. k 값이 10 cm/min일 때의 수치모사결과와 잘 맞는

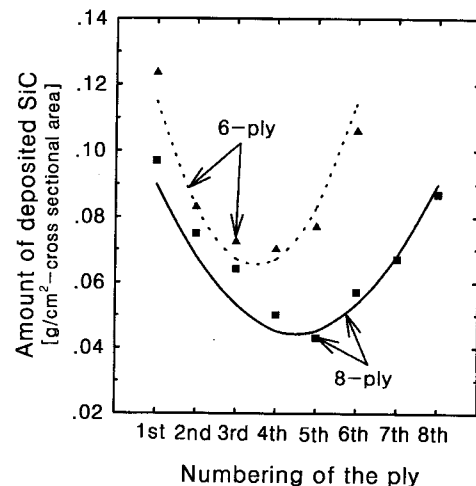


Fig. 5. Changes of the amount of deposition in each ply of the 6- and 8-ply samples. Disposition conditions: 10 torr, 950 °C, 10 hrs, 6 % DDS for 6-ply sample and 4 % DDS for 8-ply sample. Lines, modeling results at $k=10$ cm/min; symbols, experimental data.

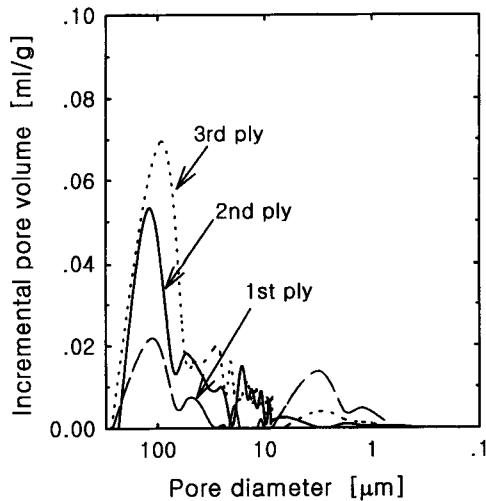


Fig. 6. Changes of the incremental pore volume in each ply of the 6-ply sample. Reaction conditions: 950 °C, 10 torr, 6 % DDS, 500 cm³/min, 10 hrs.

것을 보여준다. 표면틈이 막히는 시간은 6층-샘플은 44시간, 8층-샘플은 79시간이므로 두 샘플 모두 표면틈이 막히기 전이다. 6층-샘플의 경우 층수가 적고 DDS농도가 높으므로 샘플 전체적으로 증착이 많이 일어난 것이다. 이와 같이 샘플표면과 샘플내부와의 증착량의 차이는 확산저항 때문인 것을 확인할 수 있다.

4.2. 샘플내 각 층에서의 기공도 분포

6층-샘플을 증착시켰을 때 각 층에서 기공의 직경에 따른 기공부피 그래프가 Fig. 6이다. 외부층(1st ply)에는 작은 기공의 부피가 크고, 내부층(3rd ply)에는 큰 기공의 부피가 큰 것을 보여 주고 있다. 여기서 100 μm 직경의 기공부피는 다발사이 구멍의 부피이고, 5 μm 직경의 기공부피는 화이버 주변 틈에의 부피라 할 수 있다. 그러므로 내부층(3rd ply)에는 다발 사이 구멍에 공간이 더 많이 남았고, 외부층(1st ply)에는 화이버 주변의 틈에 공간이 더 많이 남았음을 보여 주고 있다.

Fig. 7은 반응속도상수를 달리 하여 구한 샘플내 각 층에 대한 기

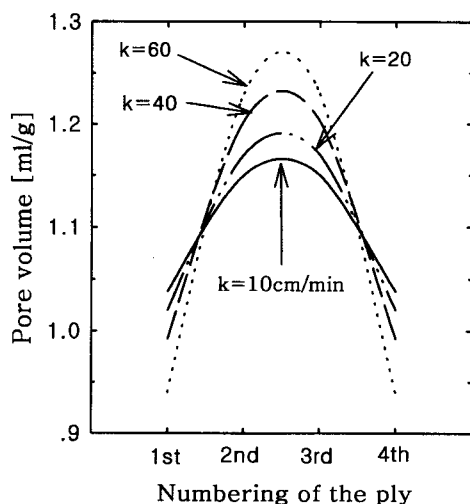


Fig. 7. Changes of the porosity in each ply of the 4-ply sample with different deposition rate constants. Deposition conditions: 10 torr, 950 °C, 4 % DDS, 25 hrs.

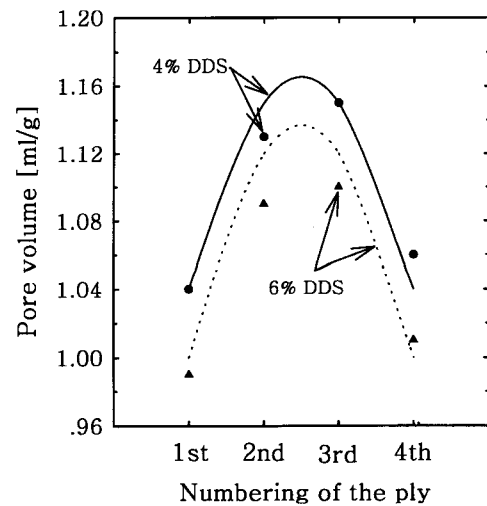


Fig. 8. Changes of the porosity in each ply of the 4-ply sample. Deposition conditions: 10 torr, 950 °C, 50 hrs for 4 % DDS and 25 hrs for 6 % DDS. Lines, modeling results; symbols, experimental data.

공도의 수치모사 결과이다. Fig. 2가 각 층의 증착량인 반면 이 그래프는 기공분포이다. Fig. 6의 기공도분포에서의 전체 기공부피의 합이 된다. k 값이 크면 표면틈이 막히는 시간이 빠르고, 샘플표면 가까운 틈에서와 샘플내부 틈에서의 농도차가 크므로 증착량 차이가 커지고, 아울러 기공부피의 차이가 커진다. 이로 인해 샘플내부에 k 값이 작은 경우보다 더 많은 공간을 남기게 되는 것이다.

증착시킨 샘플 각 층의 기공부피 그래프가 Fig. 8과 9이다. 앞에서 설명된 TGA 분석결과인 Fig. 3과 5에 대응되는 그래프로 기공부피에서도 동일하게 설명될 수 있을 것이다. 서로 다른 DDS농도에서의 기공도 분포 그래프가 Fig. 8이다. 앞의 증착량 결과와 같이 농도가 높은 6%에서 증착된 샘플이 낮은 4%에서 증착된 샘플에 비해 많은 증착이 일어났으므로 기공도 분포는 작게 나타난 것이다. 이와 같은 결과는 수치모사 결과와도 일치하였다.

6층-과 8층-샘플에 대한 증착 후 기공도 분포그래프가 Fig. 9이다. 반응 시간이 10시간으로 같고 샘플표면 틈이 막히기 전이므로 전체

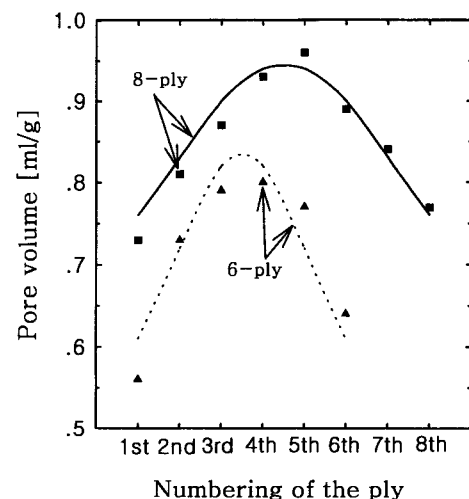


Fig. 9. Changes of the porosity in each ply of the 6- and 8-ply samples. Deposition conditions: 10 torr; 950 °C; 10 hrs; 6 % DDS for 6-ply and 4 % DDS for 8-ply samples. Lines, modeling results at $k=10$ cm/min; symbols, experimental data.

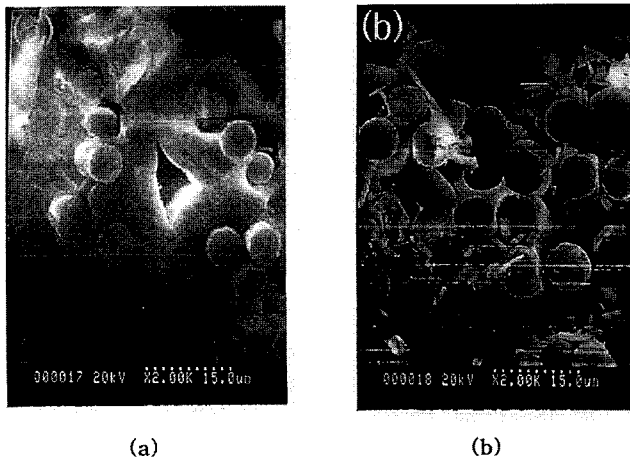


Fig. 10. SEM's of the cross-sections of the second and the third ply of the 8-ply sample. Reaction conditions: 950 °C; 10 torr; 11 % DDS; reaction time, 16 hrs; flow rate, 900 cm³/min.
(a) The second ply, (b) The third ply

적으로 DDS농도가 높은 샘플의 기공도가 적게 나타난 것이다.

4.3. 증착양상

Fig. 10은 8층-샘플에서 두 번째와 세 번째층의 단면의 증착양상이다. 증착량과 기공도 측정에서 얻은 결과와 마찬가지로 샘플표면은 조밀한 증착으로 채워져 있지만 샘플내부의 화이버 주변에 훨씬 많은 공간이 남아있는 것을 알 수 있다. 확산저항의 영향으로 농도가 낮은 세 번째층에서는 증착이 적고 침상형태의 증착물도 보였다.

5. 결 론

옷감형태의 2, 4, 6 그리고 8층의 탄소섬유에 화학증기침투에 의한 탄화규소의 증착실험이 등온반응기에서 DDS와 수소의 반응에 의해 수행되었다. 본 실험을 통하여 샘플내 각 층에서의 증착량과 증착양상을 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 증착시간에 따른 증착량의 변화에서 얻은 샘플 단위표면적당 1차 반응속도상수는 본 연구에서의 조건인 950 °C에서 10 cm/min였다.
- (2) 증착과정에서 확산저항의 결과는 샘플 각 층의 증착량 측정으로 확인되었다. 확산저항에 의한 샘플 내부에서의 DDS의 농도차에 의해 샘플 내부로 갈수록 약간의 증착만이 일어났다.
- (3) 샘플의 적층수가 늘어날수록 확산저항의 영향으로 샘플표면과

내부사이에서 농도차가 커져서 샘플 내부 화이버 주변에는 증착량이 더욱 적었고, SEM사진으로 침상의 증착을 확인하였다.

(4) 샘플 각 층의 기공도 측정과 SEM 사진도 샘플 내부에서의 확산저항의 영향을 잘 보여 주었다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비지원 95-01-E-1011에 의하여 수행된 연구의 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Besmann, T. M., Sheldon, B. W., Lowden, R. A. and Stinton, D. P.: *Science*, **253** 1104(1991).
2. Lee, S. W.: "CVD Handbook", Bando Publishing Co., 498(1993).
3. Bickerdike, R. J., Brown, A. R. G., Hughes, G. and Ranson, H.: *Proc. 5th Conf. on Carbon*, Pergamon, New York, 1(1992).
4. Jung, S. C., Nobuyuki, I. and Park, H. C.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **5**, 253(1996).
5. Castillo, J. L.: *Chemical Engineering Science*, **51**, 5325(1996).
6. Rossignol, J. Y., Langlais, F. and Naslain, R.: *Proc. Electrochem. Soc.*, **84**(6), 596(1984).
7. Tai, N. H. and Chou, T. W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 414(1989).
8. Chung, G. Y., McCoy, B. J., Smith, J. M., Cagliostro, D. E. and Carswell, M.: *Chem Engng. Sci.*, **46**(3), 723(1991).
9. Chung, G. Y., McCoy, B. J., Smith, J. M. and Cagliostro, D. E.: *Chem Engng. Sci.*, **47**(2), 311(1991).
10. Gupta, S. M. and Tsamopoulos, J. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(5), 1626(1990).
11. Chung, G. Y., McCoy, B. J., Smith, J. M. and Cagliostro, D. E.: *AIChE J.*, **39**(11), 1834(1993).
12. Chung, C. H., Yoon, H. J., Park, S. C. and Moon, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 614(1991).
13. Lee, Y. S., Ryu, S. K. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **33**, 1(1995).
14. Kim, J. W., Yoo, J.-H., Cho, M.-S., Ju, J.-B. and Chung, G.-Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 443(1996).
15. Cho, M. S., Kim, J. W. and Chung, G. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(5), 515(1996).
16. Naslain, R., Hannache, H., Heraud, L., Rossignol, J. Y., Christin, F. and Bernard, C.: *Proc. 4th European Conf. on Chemical Vapor Deposition*, 293(1983).