

## 화학기상침착법에 의한 $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ 복합체의 제조

박지연\*<sup>†</sup> · 김대종\* · 김원주\*

### Fabrication of $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ Composite by Chemical Vapor Infiltration

Ji Yeon Park\*<sup>†</sup>, Daejong Kim\*, Weon-Ju Kim\*

**ABSTRACT:** Among several fabrication processes of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites, the chemical vapor infiltration (CVI) process has attractive advantages in manufacturing complex net-or near-net-shape components at relatively low temperatures, easily controlling the microstructure of the matrix and obtaining the highest SiC purity level. However, it has disadvantages in that the ratio of residual pores in matrix is higher than other processes and processing time is relatively long. To reduce the residual porosity, the whisker-growing-assisted CVI process, which is composed of whisker growth and matrix filling steps has been developed. The whiskers grown before matrix filling may serve to divide the large natural pores between the fibers or bundles so that the matrix can be effectively filled into the finely divided pores. In this paper, the fundamentals of the CVI process for preparation of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites and some experimental results prepared by CVI and whisker-growing-assisted CVI processes are briefly introduced.

**초 록:**  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체를 제조하는 공정들 중에서 화학기상 침착(Chemical Vapor Infiltration) 공정은 저온에서 실행상이나 복잡한 형상을 제조할 수 있고, 기지상의 미세구조를 제어할 수 있으며, 고순도를 지닌  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체를 제조할 수 있는 효과적인 방법이다. 그러나 잔유 기공을 가지며 공정시간이 긴 단점이 있다. 기공률을 줄이고 효과적인 기지상 채움을 위하여 휘스커(whisker) 성장과 기지상 채움공정을 연속하여 수행하는 whisker growing assisted 화학기상침착공정이 개발되었다. 기지상 채움 전에 프리폼에 SiC 휘스커를 미리 성장시키면 섬유간이나 번들간에 존재하는 큰 기공을 작게 분할하여 기지상 채움 효율을 증진할 수 있다. 본 논문에서는  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체 제조를 위한 화학기상침착공정의 기초와 일반적인 화학기상침착공정과 whisker growing assisted 화학기상침착공정으로 제조한  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체의 실험결과들을 간략히 서술하였다.

**Key Words:** 탄화규소섬유복합체( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composite), 화학기상침착(Chemical vapor infiltration), 탄화규소 휘스커(SiC whisker), 기지상 채움 거동(Matrix filling behavior)

## 1. 서 론

세라믹스 기지상 복합체는 세라믹스의 취약점인 취성 파괴 문제점을 개선하고자 개발되고 있다. 일반적으로 복합체는 기계적 물성이 우수한 보강재를 입자, 휘스커, 또는 섬유형태로 분산시켜 복합화 한다. 입자나 휘스커 강화 세라믹 복합체는 단일상 세라믹스(monolithic ceramics)의 파괴

에너지 범위를 크게 벗어나지 못하지만, 섬유강화 세라믹 복합체(continuous fiber reinforced ceramic matrix composite, 이하 CMC 표기)는 기지상에 응력이 가해져 균열이 전파될 때 섬유가 에너지를 흡수하는 역할을 하여 세라믹스의 파괴인성을 향상시킬 수 있는 소재로 알려져 있다[1,2]. Fig. 1에서 보는 바와 같이 CMC는 단미 세라믹스에서 갖는 단순 균열전파(Fig. 1(a))에 의한 취성 파괴거동을 장섬유, 섬

Received 28 March 2017, received in revised form 24 April 2017, accepted 27 April 2017

\*Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute

\*<sup>†</sup>Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Corresponding author (E-mail: [jypark@kaeri.re.kr](mailto:jypark@kaeri.re.kr))

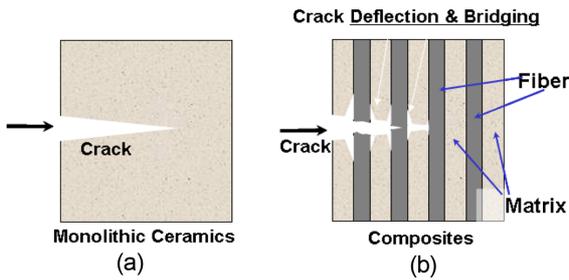


Fig. 1. Schematics of crack propagation behavior of monolithic ceramic (a) and ceramic fiber reinforced ceramic matrix composite (b)

유/기지지상간 계면상 및 지지상을 복합화하여 강화재로 쓰인 장섬유와 계면 및 지지상을 통한 복잡한 균열전파의 차별된 거동(Fig. 1(b))으로 복잡 파괴양상을 지니므로 파괴인성을 향상시킬 수 있는 재료이다[2,3].

SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체는 비산화물계 CMC로 높은 열전도도, 우수한 내식성 및 내마모성, 낮은 열팽창율 및 경량으로 인하여 항공우주용 부품으로 aircraft thrust deflector, jet vane, combustion chamber, elevons, body flap, shingle, 가스터빈 엔진 부품으로 inner scroll (C<sub>f</sub>/SiC), inner scroll support, inner shroud, extension liner, combustion liner, outer shroud, turbine rotor에 적용하려 하며, 이외에도 차세대 엔진 부품, 열병합 발전용 가스터빈 부품, 열교환기 및 원자력 산업의 가스냉각형 원자로의 노심 구조재료와 핵융합로 블랭킷 구조재료 등으로 응용하기 위해 연구개발이 진행되고 있다[2,4-8]. SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체는 1970년대 중반에 SiC 섬유가 개발된 이후 본격적으로 개발되기 시작하였으며, 경제성과 기술적인 문제점 등으로 일반 산업용보다 특수한 용도로만 적용되고 있다. 그러나 최근 제조공정 기술의 향상으로 기술적인 진보가 이루어지고 있고, 상업적 적용 분야도 확대되고 있다[9,10].

본 논문에서는 화학기상 침착법(chemical vapor infiltration, 이하 CVI로 표기)법에 의한 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체 제조에 대하여 서술하고, 본 연구팀에서 수행하고 있는 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체 치밀화 연구 결과를 간략히 서술하고자 한다[11,12].

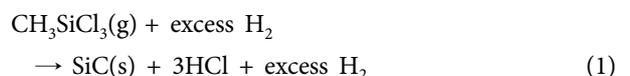
## 2. 장섬유 강화 세라믹 복합체의 치밀화를 위한 화학기상 침착법

SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체를 치밀하게 제조하는 방법에는 고온가압 소결법[13], 슬러리 함침법(slurry infiltration method)[12,14], 용융 함침법(melt infiltration method)[15] 및 화학기상 침착법(CVI)[16] 등이 있다. CVI 방법은 강화재 프리폼 내에 세라믹 기지를 화학기상증착/침착시킴으로서 복합체를 제조하는 공정으로 비교적 낮은 온도에서 제조 공정이 이루어지므로 세라믹 섬유의 손상을 최소화 할 수 있고, 수축이 없어서 원하는 치수의 실행상을 제조할 수 있고, 소결조

제 사용이나 열분해 공정이 포함되지 않으므로 고순도의 복합체를 제조할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

SiC를 증착 혹은 침착시키기 위한 반응계에서 반응물 공급방법은 Si와 C 원료물질을 독립적으로 공급하는 방법(2원계)과 Si와 C의 원료물질을 함께 갖고 있는 유기금속 화합물의 열분해를 이용하는 방법(1원계)이 있다. 반응물을 열분해하여 반응시키면 Si와 C가 SiC와 동시에 생성될 수 있으며, 이를 다음의 두 가지 경우로 생각할 수 있다.

첫째, 공정이 평형 제어 조건일 때는 침착 혹은 증착시키려는 대상물의 인접한 boundary layer 내에서 평형에 근접하기 때문에 증착 생성물은 열역학적 조건에 의존하게 된다. 이때 얻어지는 증착층은 SiC + Si, SiC, SiC + C 또는 no condensed phase 등이다. 둘째, 비평형 조건에서 증착할 때는 평형 도달을 방해하는 확산론적 제약, 부적당한 기체의 흐름과 심한 온도 구배와 같은 현상이 발생한다. 이러한 조건에서는 사용한 기체의 종류, 계의 구조와 증착 대상물 등에 의해 SiC 생성이 영향을 받는다[17]. SiC 생성시 확산론적 방해 요소가 존재하는 경우 SiC + Si + C과 같이 평형 조건에서는 예측할 수 없는 증착 생성물이 얻어지기도 한다. Kingon[18]은 열역학적 완전 평형을 기초로 하여 여러 계에 대한 CVD 상태를 작성하였다. 10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> Pa 압력에서 수소를 운반기체로 사용한 SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>/CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>계에 대한 CVD 상태를 Fig. 2에 나타냈다. SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 계에서는 압력이 약 1기압의 조건에서 증착효율을 극대화시키고 Si 또는 C의 증착을 최소화시키기 위해서는 H<sub>2</sub> 양이 많아야 하며 주입 기체 내에 Si/Si+C 비는 약 0.4 정도가 되어야 한다는 것을 알 수 있다. CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 계에서 Si/Si+C의 비는 고정(0.5)되어 있기 때문에 가로축에 H<sub>2</sub>/(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>)의 비를 나타내어 상태를 표현할 수 있다. 상태도로부터 β-SiC만의 증착층을 얻기 위해 상당량의 H<sub>2</sub>가 존재해야 하고, H<sub>2</sub>의 양이 적을 때는 C가 동시에 증착됨을 알 수 있다. 반응기체로서 2원계를 사용할 때는 온도에 따라 Si를 함유하는 반응기체의 열분해속도가 서로 다르며, 또한 Si와 C의 비가 1:1로 되어 있지 않아 증착 변수의 조절 등 기술적으로 많은 어려움이 따른다. 그러므로 유기금속 화합물의 열분해를 이용하는 1원계 법이 주목받고 있다. 대표적인 유기금속 화합물은 methyltrichlorosilane(CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>: MTS)이며, 화합물 내의 Si와 C의 비가 1:1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적으로 되기 쉽다는 이유 때문에 SiC 화학기상증착에 널리 이용되고 있다. 다음과 같은 반응이 진행되어 SiC가 증착 또는 침착된다.



- (1) 1 단계 : 중간화합물로의 열분해
- carbon containing species : CH<sub>3</sub> radical, CH<sub>4</sub>
  - silicon containing species : SiCl<sub>3</sub> radical, SiCl<sub>3</sub>, SiCl<sub>2</sub>

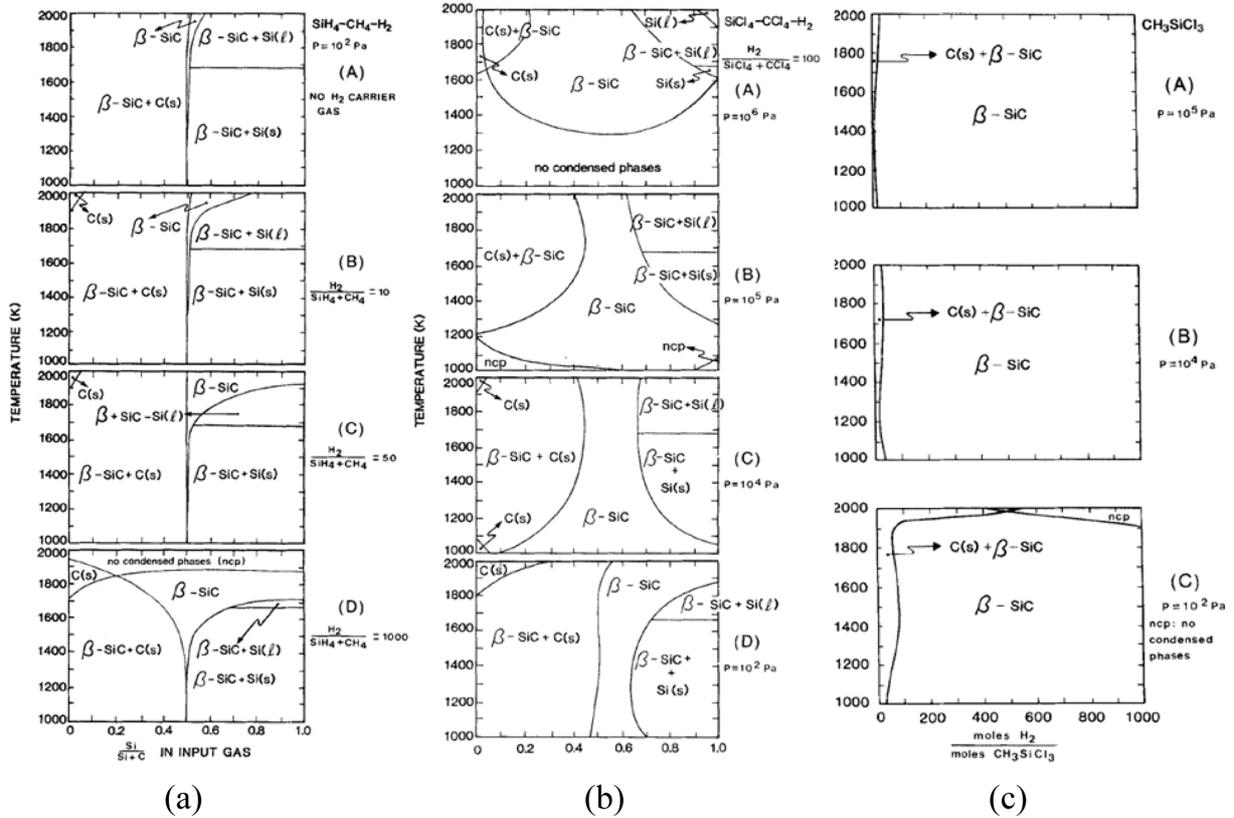


Fig. 2. CVD phase diagram of (a) SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, (b) SiCl<sub>4</sub>/CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>, (c) CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> systems using H<sub>2</sub> gas as a carrier in the total pressure ranges of 10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> Pa [18]

- (2) 2 단계 : 중간화합물의 Si, C 원소로 열분해
  - CH<sub>4</sub> → C + H<sub>2</sub> (2)
  - SiCl<sub>3</sub> + 3/2H<sub>2</sub> → Si + 3HCl (3)
- (3) 3 단계 : 화학 증착
  - Si + C = SiC 또는 SiC + Si 또는 SiC + C (4)

또는

- 저온에서 (~1200°C)
  - CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub> → Si + CH<sub>4</sub> + 3HCl (5)
  - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> → Si + 2CH<sub>4</sub> + 2HCl (6)
  - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl + 2H<sub>2</sub> → Si + 3CH<sub>4</sub> + HCl (7)
  - CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub> (8)
  - Si + C → SiC (9)
- 고온에서 (~1800°C)
  - 2CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> → 2Si + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 6HCl (10)
  - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> → Si + 2C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 2HCl + 2H<sub>2</sub> (11)
  - (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl + H<sub>2</sub> → 2Si + 3C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 2HCl + 6H<sub>2</sub> (12)
  - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → 2C + H<sub>2</sub> (13)
  - Si + C → SiC (14)

MTS의 공급은 원하는 온도에 도달하면 운반기체(H<sub>2</sub>)를 MTS 용기 내로 유입시킨다. MTS 용기 내의 압력이 111.6

torr로 일정하게 유지되면 반응관 내로 주입함과 동시에 희석기체(H<sub>2</sub>)를 반응관 내로 공급하여 H<sub>2</sub> : MTS의 비를 고정시킨다. 운반기체에 의해 운반되는 MTS 유량은 MTS가 용기 내에서 평형 증기압을 유지할 때 다음과 같은 관계식에 의해 계산된다[19].

$$\frac{P_v}{P_B} = \frac{C}{C+S} \tag{14}$$

$$S = \frac{P_v}{P_B - P_v} \times C \tag{15}$$

여기서,

P<sub>v</sub>: Vapor pressure of MTS (55.5 torr at 0°C)

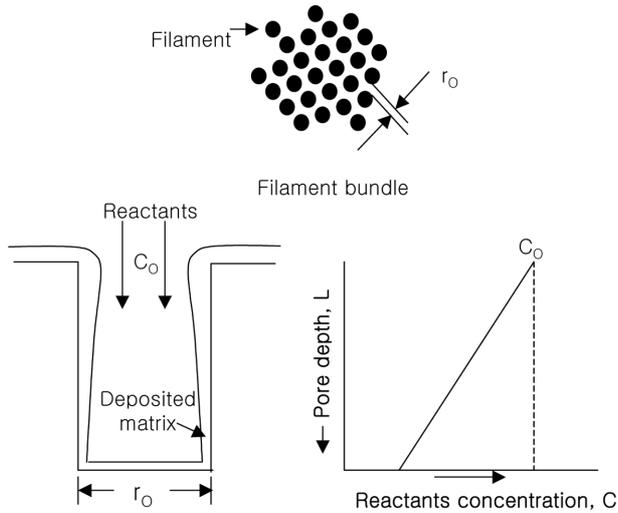
P<sub>B</sub>: Bubbler pressure

S: MTS flow rate

C: Carrier gas flow rate

반응하는 동안 전체 압력 조절은 기공이 채워짐에 따른 압력 변화에 신속히 응답하여 자동으로 조절이 가능한 트로틀 밸브를 이용하여 유지한다.

CVI 공정에서 CMC는 혼합가스과 다공성 고체간의 불균일 반응을 통해 기체가 증착되어 만들어진다. CVI 공정에 의해 섬유 사이의 공간을 균일하게 채우거나 완전히 채우



**Fig. 3.** Reactant and product gas concentrations as a function of axial position down a cylindrical pore: (—) concentration under diffusion rate limiting conditions; (---) concentration under chemical kinetic rate limiting conditions [16]

려면 다음과 같은 문제점이 있다. Fig. 3은 섬유간의  $r_0$  크기의 공간에서 섬유의 증착과 섬유들간에 존재하는 공간에서 나타나는 증/침착 거동 및 섬유들 사이의 공간 입구에서 안쪽 방향(길이  $L$ )으로 반응물의 농도 구배( $C_0$ )를 나타낸 그림이다. CVI법에 의해 기지를 치밀화할 때 섬유들 사이의 공간 입구에는 반응물의 농도가 높고, 프리폼 내부에 있는 섬유사이 공간에는 반응물의 농도가 낮게 되는 농도 구배가 발생된다. 따라서 프리폼 내부의 섬유사이 공간에서보다 섬유 사이의 입구 공간에서 더 빠른 속도로 증착이 발생하게 된다. 이 상태를 유지하며 반응이 계속하여 진행되면 입구 공간의 증착층이 두꺼워져 섬유사이 내부로 반응기체의 공급이 차단되어 프리폼 내부에 빈 공간을 남긴 채로 반응이 끝나게 된다. 특히 반응물이 확산해 들어가는 속도보다 반응속도가 빠를 때 이런 현상이 가속화 된다. 등온-등압-CVI에서 반응기체의 확산 속도와 화학반응 속도의 비교는 다음과 같은 Thiele 계수( $\Phi_0$ )로 표현할 수 있다[16].

$$\Phi_0^2 = \frac{2kL^2}{r_0D_0} \quad (16)$$

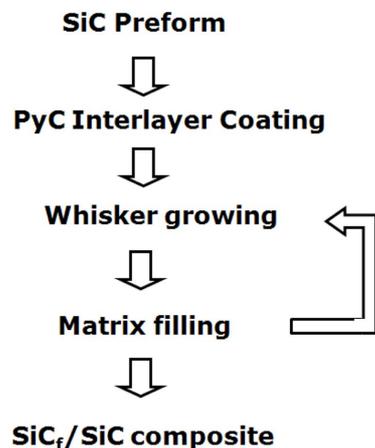
여기서  $k$ ,  $L$ ,  $r_0$ ,  $D_0$ 는 각각 1차 반응상수, 기공의 깊이, 기공 반경, 기체 확산 계수를 각각 나타낸다. 기체의 확산속도가 빠르고 반응속도가 느린 경우, 즉 반응속도 지배 영역( $\Phi_0^2 \ll 1$ )에서는 반응물의 농도구배가 작아 기공표면에 균일한 증착이 가능하다. 반면 화학반응 속도가 빠르고 기체 확산속도가 느린 확산지배 영역( $\Phi_0^2 \gg 1$ )에서는 반응물의 농도구배가 커서 프리폼 내에서 밀도구배가 발생하기 쉽다. 따라서 프리폼 내부도 치밀하게 하기 위해서는 프리폼 전체에 균일한 증착반응 속도가 요구되며 이를 위해서는 반응속

도 지배영역에서 침착공정을 수행하는 것이 유리하기 때문에 반응 온도, 반응물 농도 및 압력이 낮은 조건에서 침착공정을 수행하게 된다[20,21].

CVI법으로 프리폼 내의 기지상을 치밀화시킬 때 반응기체 공급부의 입구가 막혀 더 이상의 반응기체 공급이 중단되어 잔류기공도가 크게 되는 clogging 현상을 해결하고, 증착시간을 단축시키기 위해 다양한 형태의 온도제어 및 원료물질 공급방법을 변화시킨 CVI 공정이 개발되었다. 가장 일반적인 CVI법인 등온-등압 CVI(isothermal CVI), 프리폼에 원료기체 공급부와 배출부 사이에 온도차이를 두어 침착효율을 향상시킨 열구배 CVI(thermal gradient CVI)법, 원료기체 공급부와 배출부 사이에 압력 차이를 두어 침착효율을 향상시킨 등온-압력구배 CVI(isothermal-forced flow CVI, FCVI)법, 원료기체 공급부와 배출부 사이에 온도와 압력 모두를 차이 두어 침착효율을 향상시킨 온도-압력구배 CVI(thermal gradient-forced flow CVI, TFCVI)법 및 원료기체를 강제로 침투-배출을 반복하여 침착효율을 높인 펄스 CVI(pulsed CVI, PCVI)법 등이 있다[16,21-24].

앞에서 언급하였듯이 일반적인 CVI 공정에서는 낮은 증착온도로 치밀화 속도가 느리며, 섬유 bundle 또는 fabric 층들 사이에 존재하는 큰 기공이 잔류기공으로 존재할 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 본 연구팀에서는 CVI법으로 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체를 제조할 때 기지상 치밀화 공정 전에 SiC 휘스커 또는 nanowire 등의 증착물을 SiC 프리폼에 성장시켜 기지상의 치밀화 효율을 증가시키고 복합체 내의 잔류 기공률을 최소화하는 방법을 개발하였으며, 이 방법을 whisker growing assisted CVI (WA-CVI)이라고 명명하였다[25-28]. WA-CVI 법으로 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체를 제조하는 각 공정의 흐름도는 Fig. 4와 같다.

탄화규소 휘스커는 기상-고상 성장기구(vapor-solid growth mechanism), 2 단계 성장기구(two stage growth mechanism), 기상-액상-고상 성장기구(vapor-liquid-solid growth mechanism)로 성장할 수 있다[29]. 기상-액상-고상기구로 합성하기 위

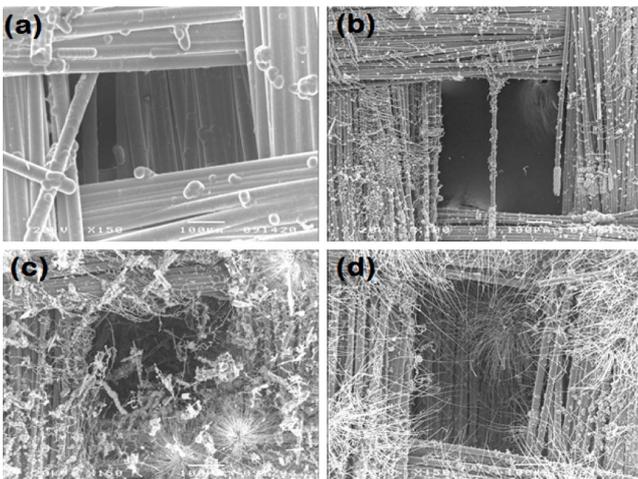


**Fig. 4.** Block diagram of the WA-CVI process

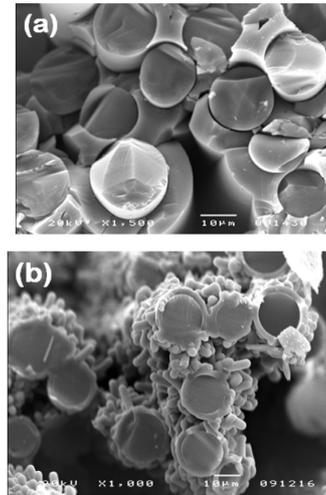
해 금속이 촉매로 사용되는데, 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 텅스텐(W), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 마그네슘(Mg), 크롬(Cr), 티타늄(Ti) 및 스테인레스강(stainless steel) 등이 이용되며, 가장 많이 쓰이는 것은 Fe이다[30,31]. 기상-고상 성장 기구는 촉매 역할을 하는 어떠한 금속 액상 없이 기상 화학 반응에 의해 고상의 탄화규소 휘스커가 성장되는 경우로 결정 성장면에 나선 전위(screw dislocation)가 생길 때 원자들이 붙을 수 있는 자리(accommodation site)가 되기 때문에 원자들이 먼저 증착되어 한 방향으로 성장하면서 휘스커가 생성된다고 알려져 있다[29]. 2단계 성장 기구는 휘스커가 성장할 때 원료 안에 있는 금속 불순물들의 도움으로 휘스커가 한 방향으로 빠르게 성장한 다음, 두께 방향으로 반응기체가 증착되면서 지름이 커지는 경우이다. 일반적으로, 탄화규소 휘스커는 결정학적으로  $\beta$ 상의  $\langle 111 \rangle$  방향으로 성장한다. 본 연구에서는 MTS를 출발 원료로 기상-고상 성장 기구를 통한 SiC 휘스커의 성장법을 이용하였다.

### 3. CVI 공정 및 WA-CVI 공정을 이용한 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체의 제조

SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체를 제조하기 위하여 F-CVI 공정을 수행하였다. 출발물질로 MTS(Aldrich Co., 99%)와 H<sub>2</sub>의 혼합기체가 사용되었고, pyrolytic carbon (PyC) 증착은 CH<sub>4</sub> 기체를 이용하여 1,000°C에서 수행하였다. SiC 휘스커의 성장은 MTS를 이용하여 SiC를 침착하듯이 휘스커가 성장할 적정 조건을 유지하면서 기상 화학 반응에 의하여 1,100°C에서 수행하였다. Fig. 5는 SiC 섬유로 직조된 천(cloth)을 10장 적층하여 다양한 공정 조건에서 성장시킨 SiC 휘스커가 성장된 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체의 미세구조다. Fig. 5(a)는 휘스커를 성장시키지



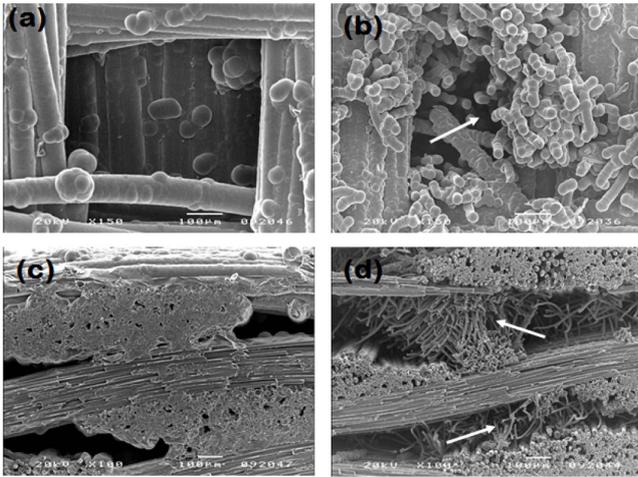
**Fig. 5.** Microstructures of SiC<sub>f</sub>/SiC composites infiltrated (a) without the whisker growing for 5 h at 1000°C and with the whisker growing for (b) 2 h, (c) 4 h and (d) 6 h at 1100°C [26]



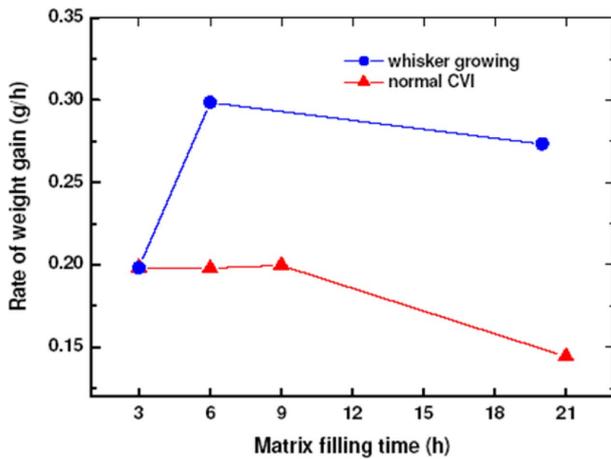
**Fig. 6.** Cross section of SiC<sub>f</sub>/SiC composites infiltrated (a) without the whisker growing for 5 h at 1000°C and (b) with the whisker growing for 4 h at 1100°C [26]

않고 1,000°C에서 5시간동안 기지상 채움 공정만을 진행하여 만든 복합체이고, Fig. 5(b), (c), (d)는 반응온도 1,100°C에서 각각 2 h, 4 h, 6 h 동안 휘스커를 성장시킨 복합체의 미세구조이다. 휘스커 성장 없이 프리폼을 제조하면 bundle과 bundle 사이의 기공 구조를 변화시키지 못한 채 큰 기공이 존재하고 있지만, 휘스커를 성장시키면 섬유 뿐 아니라 bundle 사이로도 휘스커 성장이 진행되어 기공 구조가 변화되었음을 알 수 있다. 이러한 휘스커는 섬유와 섬유 사이의 기공을 새롭게 나누어 주면서 기지가 채워질 수 있는 열린 통로(open channel)를 제공하여 준다. 또한 성장된 휘스커는 SiC가 증착될 수 있는 새로운 자리로 작용하게 될 수 있으며, 이에 따른 기지 채움 공정이 원활하게 진행될 수 있으리라 생각된다. 그러나 휘스커를 성장시키지 않고 기지 채움만 수행하면 Fig. 6(a)처럼 SiC 증착물이 섬유의 둘레를 감싸며 존재하게 된다. 섬유를 감싸며 SiC 증착이 계속되면 증착된 SiC 층들이 만나게 되고 원료기체의 공급 경로가 차단되어 더 이상의 증착이 일어날 수 없게 된다. 따라서 SiC 증착층이 서로 만나게 된 공간은 더 이상이 증착이 진행되지 못한 채 기공으로 남게 된다. 이러한 기공들은 CVI 공정이 완료된 후에는 닫힌 기공으로 남게 되어 복합체의 밀도가 낮게 되는 원인이 된다. 반면, 휘스커를 성장시킨 미세구조인 Fig. 6(b)를 보면 섬유간의 공간 분할과 휘스커를 통한 증착이 진행됨을 확인할 수 있다.

기지 채움 공정이 이루어지는 과정을 이해하기 위하여 휘스커를 성장시킨 프리폼과 성장시키지 않은 프리폼을 각각 5시간 동안 부분적으로 기지 채움 공정을 수행하고, 제조된 복합체들의 미세구조를 Fig. 7에 각각 나타내었다. Fig. 7(a)와 (c)는 휘스커의 성장 없이 기지상 채움을 한 경우로 bundle과 bundle 사이에 큰 기공이 존재한 채로 기지 채움



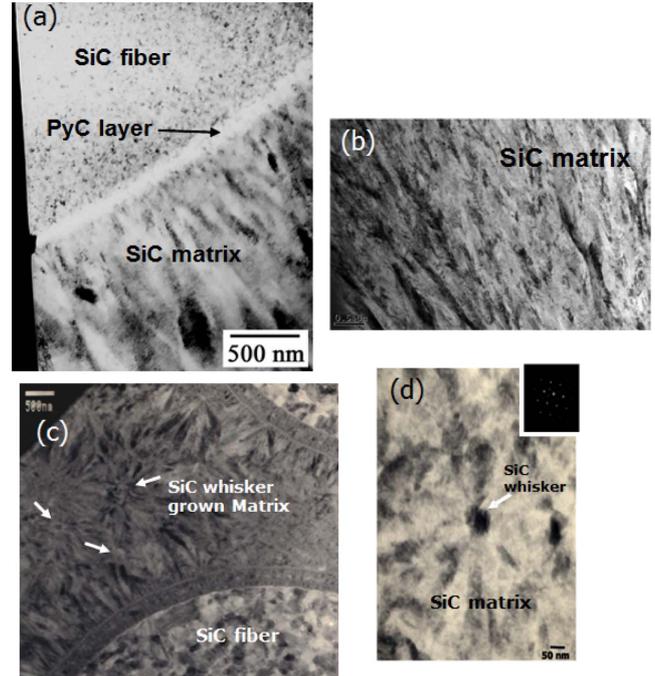
**Fig. 7.** Microstructures of SiC<sub>f</sub>/SiC composites prepared by (a) 5 h + 5 h matrix filling and (b) 6 h whiskering + 5 h matrix filling. (c) and (d) are the cross sections of (a) and (b), respectively [26]



**Fig. 8.** The rate of the weight gain of SiC<sub>f</sub>/SiC composite with the matrix filling time prepared by the different methods [27]

공정이 진행되었음을 볼 수 있었다. 그러나 휘스커를 성장시킨 프리폼 시편에서는 Fig. 7(b)와 (d)에서 화살표로 표시된 것처럼 성장된 휘스커를 감싸며 새로운 SiC가 증착되면서 기공을 채우고 있으며, bundle과 bundle 사이의 큰 기공 사이에도 많은 휘스커들이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 큰 기공을 분할한 휘스커는 침착을 위한 작은 기공들을 제공하여 휘스커에 증착을 통한 기지상 침착 효과를 증진시키리라 생각된다.

Fig. 8은 SiC 함유 프리폼의 SiC 휘스커의 성장 여부에 따른 기지상 채움 공정 수정 후 측정된 침착 시간에 따른 무게 증가율을 나타낸 결과이다. 화학기상침착 공정의 초기 단계에서 휘스커를 이용한 공정은 일반적인 침착 방법(휘스커를 성장 안함)에 비해 1.5배 이상의 빠른 무게 증가율을 보이는데 이는 성장된 휘스커의 높은 비표면적으로 인



**Fig. 9.** Transmission electron micrographs of the matrix of SiC<sub>f</sub>/SiC composites prepared by (a), (b) the conventional CVI and (c), (d) the WA-CVI process [32]

해 증착효율이 증가되었기 때문이라 생각된다. 두 방법에서 침착시간이 늘어남에 따라 무게 증가율은 낮아지지만, SiC 휘스커를 공정시킨 공정을 적용하면 침착시간에 관계없이 더 많은 무게 증가율을 얻게 됨을 알 수 있으며, 이에 따라 더 치밀한 기지상을 얻을 수 있다고 생각된다.

Fig. 9는 기지상 침착 후의 복합체 미세구조를 비교한 것으로 휘스커 성장이 없이 기존 공정으로 제조하면, Fig. 9(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 SiC 함유를 둘러싸고 있는 PyC 계면과 방사상으로 성장한 SiC 기지상이 관찰되는 반면, WA-CVI 공정으로 제조하면 Fig. 9(c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 기지에서 단순히 방사상으로 성장한 SiC 결정이 아닌 검은 점(화살표)으로 관찰되는 입자들이 추가로 존재한다. 이 입자들은 성장된 휘스커이며, 이 휘스커를 중심으로 방사상으로 성장한 입자들로 구성된 미세구조가 관찰된다. 이러한 미세구조는 SiC<sub>f</sub>/SiC 복합체의 기지상 강화효과를 유도하여 기계적 특성의 향상을 가져올 수 있으리라 생각된다.

CMC에서 파괴인성을 증진시키기 위하여 SiC 함유에 PyC 계면을 코팅하였듯이 WA-CVI 공정에서도 성장된 휘스커를 PyC로 코팅하고 기지상을 채우므로 파괴인성 증진 효과를 높이려고 시도하였다. Fig. 10은 이 시편의 파단면 미세구조로서 pull out된 휘스커와 반대 면으로 pull out되어서 남은 기공(화살표)을 지닌 기지상을 관찰할 수 있으며, 이러한 현상이 파괴인성 증진에 기여할 수 있으리라 생각된다.

일반적인 CVI(휘스커 성장 없음) 공정, WA-CVI 공정 및

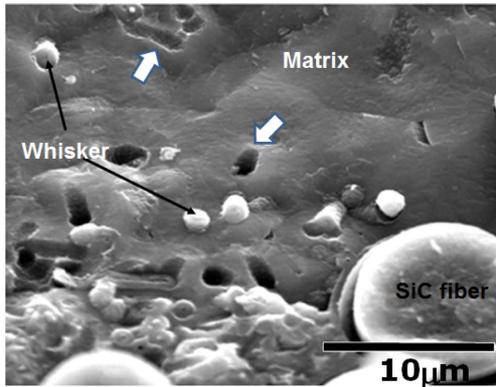


Fig. 10. Microstructure of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composite prepared by the WA-CVI with PyC coating process [32]

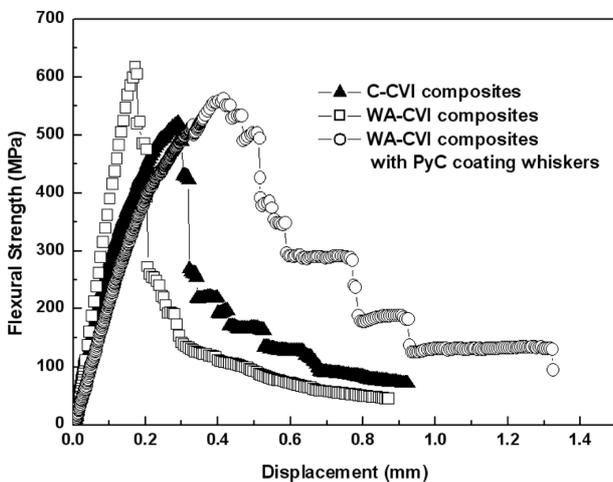


Fig. 11. Flexural strength of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites prepared by three types of the fabrication process [32]

WA-CVI 공정 중에 휘스커를 PyC 코팅하여 계면을 성장시킨 뒤 지지상을 채운 3종류의  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체를 제조하여 3점 곡강도를 평가하고, 강도와 변형 곡선을 Fig. 11과 같이 얻었다. 곡강도는 일반적인 CVI법으로 제조한 복합체가 520 MPa이었고, WA-CVI 및 whisker를 PyC로 코팅한 WA-CVI 법으로 제조한 복합체들이 각각 616과 560 MPa이었다. 복합체를 제조할 때 휘스커를 성장시키면 강화효과가 발생하여 강도가 증가함을 알 수 있다. 한편 강도-변형 곡선을 살펴보면 휘스커에 PyC 계면을 코팅한 복합체에서는 복잡하고 면적이 넓은 강도-변형 곡선을 볼 수 있으며, 이는 휘스커에 PyC를 코팅하면 강도는 감소될 수 있으나 섬유와 계면을 코팅한 경우와 같이 파괴인성 증진 효과가 추가로 발생할 수 있음을 의미한다.

#### 4. 요약

CVI 방법은 SiC 섬유 프리폼 내에 SiC 기지를 화학기상

증착/침착시킴으로서  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체를 제조하는 공정이다. 비교적 낮은 온도에서 제조하므로 SiC 섬유의 손상을 최소화 할 수 있고, 공정 중에 수축이 없어서 원하는 치수의 실험 형상을 제조할 수 있으며, 소결조제나 열분해 공정이 포함되지 않으므로 고순도의 복합체를 제조할 수 있다.

SiC 원료물질로는 Si와 C를 독립적으로 공급하는 방법(2원계)과 Si와 C의 원료물질들을 함께 갖고 있는 유기금속화합물의 열분해를 이용하는 방법(1원계)이 있으며, 대표적인 유기금속 화합물로 methyltrichloro-silane이 화합물 내의 Si와 C의 비가 1:1로 되어 있어서 증착층의 조성이 화학양론적으로 되기 쉽다는 이유 때문에 널리 이용되고 있다.

일반적인 CVI 공정에서는 낮은 증착온도로 치밀화 속도가 느리며, 섬유의 bundle 또는 fabric 층들 사이에 존재하는 큰 기공이 잔류기공으로 존재하게 된다. 이를 극복하기 위하여 원료기체 공급부와 배출부 사이에 온도와 압력구배를 두어 침착효율을 향상시키는 방법이 이용된다. 본 연구팀에서는 지지상 채움 공정 전에 SiC 휘스커를 먼저 성장시키고 지지상을 채우는 WA-CVI(whisker growing assisted CVI) 공정을 개발하였다. CVI 공정에서 SiC 휘스커를 성장시키거나 PyC로 코팅된 SiC 휘스커를 추가로 성장시키면 지지상 내에서도 휘스커의 강화 및 pull out 거동에 의하여 강도와 파괴인성을 향상시킨  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  복합체를 제조할 수 있다.

#### 후 기

본 논문은 산업통상자원부 핵심방산기술개발사업의 지원을 받았음.

#### REFERENCES

- Moeller, H.H., Long, W.G., Caputo, A.J., and Lowden, R.A., "Fiber-Reinforced Ceramic Composites", *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, Vol. 8, No. 7-8, 1987, pp. 977-984.
- Freitag, D.W., and Richerson, D.W., *Opportunities for Advanced Ceramics, to Meet the Needs of the Industries of the Future*, DOE/ORO/2076, 1998.
- Curtin, W.A., "Stress-strain Behavior of Brittle Matrix Composite," in *Comprehensive Composite Materials, Vol. 4 Carbon/Carbon, Cement and Ceramic Matrix Composites*, Edited by Kelly, A. and Zweben, C., Ch. 4.03, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 2000.
- Park, J.Y., "SiC<sub>f</sub>/SiC Composites as Core Materials for Generation IV Nuclear Reactors," in *Structural Materials for Generation IV Nuclear Reactors*, Edited by Yvon, P., pp. 441-470, Woodhead Publishing, UK, 2017.
- Spriet, P., "CMC Applications to Gas Turbine," in *Ceramic Matrix Composites; Materials, Modeling and Technology*, Edited by Bansal, N.P., and Lamon, J., pp. 593-608, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2015.

6. Ivekovic, A., Novak, S., Drazic, G., Blagoeva, D., and Gonzalez de Vicente, S., "Current Status and Prospects of SiC<sub>f</sub>/SiC for Fusion Structural Applications," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 33, 2013, pp. 1577–1589.
7. Naslain, R., "SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 2, No. 2, 2005, pp. 75–84.
8. Katoh, Y., Ozawa, K., Shih, C., Nozawa, T., Shinavski, R.J., Hasegawa, A., and Snead, L.L., "Continuous SiC Fiber, CVI SiC Matrix Composites for Nuclear Applications: Properties and Irradiation Effects," *Journal of Nuclear Materials*, 448, 2014, pp. 448–476.
9. "GE Makes \$200M Investment in Silicon Carbide Manufacturing Factories," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 95, No. 1, 2016, pp. 12.
10. [www.geaviation.com\\_press\\_military\\_military\\_20150210.html](http://www.geaviation.com_press_military_military_20150210.html).
11. Park, J.Y. et al., *Functional materials*, KAERI/RR-2237/2001, 2002.
12. Park, J.Y., Kim, W.J., Jung, C.H., Woo, C.H., and Ryu, W.S., *Development of the Fabrication Process of SiC Composite by Radiation Beam*, KAERI/RR-2631/2005, 2006.
13. Katoh, Y., Dong, S.M., and Kohyama, A., "Thermo-mechanical Properties and Microstructure of Silicon Carbide Composites Fabricated by Nano-infiltrated Transient Eutectoid Process," *Fusion Engineering and Design*, Vol. 61–62, 2002, pp. 723–731.
14. Takeda, M., Kagawa, Y., Mitsuno, S., Imai, Y., and Ichikawa, H., "Strength of a Hi-Nicalon<sup>TM</sup>/siliconcarbide-matrix Composite Fabricated by the Multiple Polymer Infiltration-pyrolysis Process," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 6, 1999, pp. 1579–81.
15. Kameda, T., Suyama, S., Itoh, Y., and Goto, Y., "Development of Continuous SiC Fiber-reinforced Reaction Sintered SiC Matrix Composite," *Journal of Ceramic Society Japan*, Vol. 107, No. 4, 1999, pp. 327–334.
16. Besmann, T.M., Shelon, B.W., Lowden, R.A., and Stinton, D.P., "Vapor Phase Fabrication and Properties of Continuous-Filament Ceramic Composites," *Science*, Vol. 253, 1991, pp. 1104–1109.
17. Spear, K.E., "Principles and Applications of Chemical Vapor Deposition (CVD)," *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 54, No. 7, 1982, pp. 1297–1311.
18. Kingon, A.I., Lutz, L.J., Law, P., and Davis, R.F., "Thermodynamic Calculations for the Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 8, 1973, pp. 558–566.
19. Klaus K. Schuegraf, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: principles, Methods, Equipments and Applications*, pp. 241, Noyes Publications, USA, 1988.
20. Caputo, A.J., and Lackey, W.J., "Fabrication of Fiber-Reinforced Ceramic Composites by Chemical Vapor Infiltration," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 5, No. 7-8, 1984, pp. 654–657.
21. Stinton, D.P., Caputo, A.J., and Lowden, R.A., "Synthesis of Fiber-Reinforced SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration," *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 65, No. 2, 1986, pp. 347–350.
22. Bertrand, S., Lavaud, J.F., Hadi, R.E., Vifnoles, G., and Pailler, R., "The Thermal Gradient-Pulse Flow CVI Process : a New Chemical Vapor Infiltration Technique for the Densification of Fiber Preforms," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 1998, pp. 857–870.
23. Itoh, K., Imuta, M., Sakai, A., Gotoh, J., and Sugiyama, K., "Pulsed Chemical Vapor Infiltration of SiC to Three Dimensional Carbon Fibre Preforms," *Journal of Material Science*, Vol. 27, 1992, pp. 6022–6028.
24. Besmann, T.M., McKaughlin, J.C., and Lin, H., "Fabrication of Ceramic Composites : Forced CVI," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 219, 1995, pp. 31–35.
25. Oh, B.J., Lee, Y.J., Choi, D.J., Hong, G.W., Park, J.Y., and Kim, W.J., "Fabrication of Carbon/Silicon Carbide Composites by Isothermal Chemical Vapor Infiltration, using the Situ Whiskering Growing and Matrix Filling Process," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 1, 2001, pp. 245–247.
26. Park, J.Y., Hwang, H.S., Kim, W.J., Kim, J.I., Son, J.H., Oh, B.J., and Choi, D.J., "Fabrication and Characterization of SiC<sub>f</sub>/SiC Composite by CVI Using the Whiskering Process," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 307–311, 2002, pp. 1227–1231.
27. Park, J.Y., Kang, S.M., Kim, W.J., and Ryu, W.S., "Characterization of the SiC<sub>f</sub>/SiC Composite Fabricated by the Whisker Growing Assisted CVI Process," *Key Engineering Materials*, Vol. 287, 2005, pp. 200–205.
28. Kim, W.J., Kang, S.M., Jung, C.H., Park, J.Y., and Ryu, W.S., "Growth of SiC Nanowires Within Stacked SiC Fiber Fabrics by a Noncatalytic Chemical Vapor Infiltration Technique," *Journal of Crystal Growth*, Vol. 300, 2007, pp. 503–508.
29. Jing Zheng, Matthew J. Kramer and Mufit Akinc, "In situ Growth of SiC Whisker in Pyrolyzed Monolithic Mixture of AHPCS and SiC," *Journal of the American Ceramic Society*, **83**, No. 12, 2000, pp. 2961–2966.
30. Hollar, Jr., W.E., and Kim, J.J., "Review of VLS SiC Whisker Growth Technology," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Vol. 12, 1991, pp. 979–991.
31. Urrutavizcaya, G., and Porto Lopez, J.M., "Growth of SiC Whiskers Process," *J. Materials Research*, Vol. 9, 1994, pp. 2981–2986.
32. Park, J.Y., Kang, S.M., and Kim, W.J., Development of SiC<sub>f</sub>/SiC Composite by CVI with Whisker, in *High Temperature Ceramic Materials and Composites*, Edited by Krenkel, W. and Lamon, J., pp. 85–91, Pub. by AVISO Verlagsgesellschaft mbH, D-10117 Berlin (Germany), 2010.