

## 論文

## 메틸삼염화규소로부터 탄화규소 침착의 Pulse-CVI에 대한 수치모사 연구

김인구\*, 김민기\*, 정귀영\*\*

## Studies on the Mathematical Modelling of the Pulse-CVI for the Infiltration of Siliconcarbide from Methyltrichlorosilane

In-Goo Kim\*, Min-Ki Kim\*, and Gui-Yung Chung\*\*

## ABSTRACT

In this research, the mathematical modelling of the pulse-CVI (Chemical Vapor Infiltration) for the preparation of siliconcarbide/carbon composite. Each pulse consists with the gas injection time, the reaction time and the evacuation time. Effects of the reaction time and the evacuation time were studied. Additionally, the effects of the reactant concentration and the pressure were observed. The benefits of the pulse-CVI such as the uniform infiltration of siliconcarbide into the carbon preform and the short reaction time were certified.

## 초 록

본 연구에서는 펄스-CVI (Chemical Vapor Infiltration)에 의해 탄화규소/탄소 복합재료를 제조하는 공정에 대한 수치모사가 행해졌다. 각 펄스가 가스 주입시간, 반응시간, 배출시간으로 구성될 때, 반응시간과 배출시간의 영향이 관찰되었다. 또한 반응가스 농도와 압력의 영향이 연구되었다. 탄소프리폼에의 탄화규소의 균일한 침착과 반응시간 단축을 위한 펄스-CVI공정의 이점이 확인되었다.

**Key Words :** 펄스-화학증기침착(Pulse-CVI), 수치모사(mathematical modelling), 복합재료(composite materials), 탄화규소(silicon carbide), 메틸삼염화규소(methyltrichlorosilane; MTS)

## 1. 서 론

세라믹 복합재료는 각 성분의 다른 특성을 이용할 수 있는 가능성이 있어 각 세라믹의 결점을 보완할 수 있는 장점이 있다. 그 예로 탄소재료는 가볍고, 부식에 대한 저항을 갖고 있어서 고온 구조재료로서 적합하다. 그러나 깨지기 쉬운 단점이 있는데, 이 단점을 섬유(화이버)를 보강하여 복합재료를 만듦으로써 개선하였다[1]. 강화용 섬유는 매트릭스가 당겨져 금이 갈 때 에너지를 흡수하는 역할을 하는 것이다. 복합재료를 만듦으로써 인장 강도의 개선 정

도는 입자분산의 경우는 약 2배, 단섬유 경우는 약 4~5배, 장섬유의 경우는 조건에 따라 약 10~20배에 달한다.

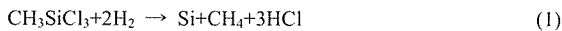
섬유강화 복합재료 제조법 중 화학증기침착(CVI; Chemical Vapor Infiltration)은 제조 과정 중 프리폼 형체가 변형되지 않는다는 장점 때문에 자주 사용된다. 그래서 복잡한 형상을 지닌 기계부품 등을 제조할 수 있게 된다. 여기서 가스 반응물이 섬유 사이의 좁은 공간을 침투해 가서 반응이 일어나는 점을 강조하여 CVD(Chemical Vapor Deposition) 대신에 CVI라는 용어가 쓰인다. 1970년 Pierson 등이 탄소 펠트(felt)에 열분해 탄소를 충전한 것이 최초로 알려져 있다[1]. 1980년

\* 홍익대학교 화학공학과

\*\* 홍익대학교 화학공학과, 교신저자(E-mail:gychung@hongik.ac.kr)

경부터 CVI에 의해 각종 금속계나 세라믹계의 복합재료가 합성되기에 이르렀다. 이 보강재를 사용한 복합재료를 만드는 과정에서 강도나 내구성 등에서 더 나은 물리적 특성을 얻기 위해 중요한 것은 매트릭스 성분이 보강재 사이로 전체에 균일하게 또는 빈 공간 없이 촘촘히 들어가야 한다는 것이다[2]. 그런데 프리폼 외부에 가까운 섬유 사이 기공에는 반응물의 농도가 높아서, 프리폼 내부의 기공에서 보다 더 빠른 속도로 침착이 일어난다. 특히 반응가스가 확산해 들어가는 속도보다 반응속도가 빠를 때 그 차이가 심해진다. 이 때문에 프리폼 내부에 기공을 남긴 채로 반응이 끝나게 된다. 결론적으로 프리폼 내부를 치밀하게 하기 위해서는 프리폼 전체에 균일한 침착반응 속도가 요구되며 이 균일한 반응 속도는 반응온도가 낮고, 반응물의 농도가 낮고, 압력이 낮은 조건에서만 가능하다고 하겠다[3].

메틸삼염화규소(Methyltrichlorosilane; MTS)로부터 탄화규소의 침착에 대해 Cagliostro와 Ricceteillo에 의하면 다음의 반응단계가 보고되었다[4].



MTS는 먼저 과잉의 수소 하에서 염화규소와 메탄으로 분해한다. 다음에 염화규소는 HCl과 반응하여 다른 염화규소를 형성한다. 또한, 경쟁반응으로 염화규소는 Si를 만들고 이것이 메탄과 반응하여 탄화규소를 형성한다.

등온법(Isothermal CVI)[5], 온도기울기법(Thermal-Gradient CVI), 압력차법[6], 펄스법(Pulse-CVI)[7,8] 등의 여러 방법의 CVI가 시도되고 있다. 본 연구에서는 펄스법(Pulse Flow CVI)이 사용되었다. 일반적으로 CVD 반응 중, 생성계의 가스 부피가 원료계의 가스 부피보다 크다. 따라서 프리폼 내 기공에서 원료가스가 부산물 생성가스의 배출 때문에 기공 내부로 침투하기가 힘들게 된다. 이러한 경우에 반응기내의 압력을 주기적으로 진공으로 만들으로써, 프리폼 내부의 부산물 가스가 빠져 나오게 하고, 반응가스가 순간적으로 프리폼 내부로 침투하게 하여, 프리폼 전체에서 균일한 반응속도를 얻으려 하였다. 즉 진공으로 부산물을 끌어낸 후 순간적으로 신선한 원료가스를 보내 수초동안 머물게 하고 다시 진공으로 끌어내는 사이클을 반복하는 방법이다.

침착과정을 규명하기 위한 침착반응기의 모델링 작업 또한 여러 가지 측면에서 추진되었다. 보강재료의 모양에 따라서 서로 다른 모델링이 이루어 졌다. 임자분산의 경우 Jensen과 Melkote 등에 의해 반응기 전체가 모델링의 대상이

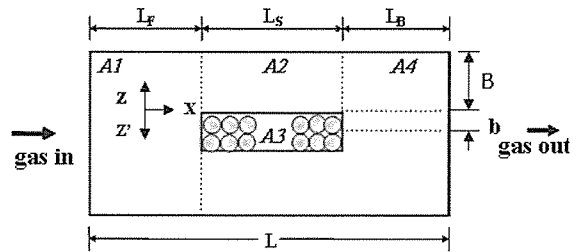


Fig. 1 Schematic diagram of the infiltration system in the reactor for the numerical analysis.

되었다[9-11]. 화이버 다발인 경우는 Tai와 Chou 등에 의해 섬유 사이의 기공이 모델링의 대상이 되었다[12,13]. Brekel 등에 의해 섬유 사이를 실린더로 간주하고 실린더형의 공간에서 실린더의 입구가 막히는 것을 모사하였다[5]. 옷감형태 섬유에의 침착모델링으로 Chung 등이 섬유의 다발로 옷감 같이 짠 층이 여러 겹으로 겹쳐져 있는 적층시료에 반응물이 어떻게 침투해 가서 침착하는 가를 규명하였다[14-16].

본 연구에서는 펄스-CVI에 의해 탄화규소/탄소 복합재료를 제조하는 공정에 대한 수치모사가 행해졌다. 각 펄스가 가스 주입시간, 반응시간, 배출시간으로 구성될 때, 반응시간과 배출시간의 영향이 관찰되었다. 또한 반응가스 농도와 압력의 영향이 관찰되었다.

## 2. 수치모사

### 2.1 모델설정

프리폼 내 증착에 대한 수학적 모사는 증착반응이 포함된 물질수지식과 프리폼의 치수의 시간에 대한 변화식을 풀어서 수행되었다. 시간에 따른 증착량, 가스 상에서의 MTS 농도, 시료 내 위치에 따른 기공도변화 등이 관찰되었다.

수치모사에 사용된 모형도는 Fig. 1과 같이 반응로 전체에 대한 수치모사를 수행하였다. 가스가 흐르는 축 방향을 x-방향, 축에서 양 옆 벽면으로의 방향을 y-방향, 시료표면에서 흑연튜브 뒷벽면으로의 방향을 z-방향이라고 하였다. 또한 시료 표면에서 시료 중앙으로의 방향을 z'-방향이라고 하였다. 그림에서 A1, A2, A4 영역은 시료의 전방, 뒷면, 후방을 의미하며, A3 영역은 시료를 나타낸다.

본 수치모사에서 설정된 가정은 다음과 같다. 반응기 내의 온도는 등온이다. 반응기 내에서 y-방향의 농도구배는 무시하였다. 반응물은 x-방향과 z-방향으로 확산한다. 시료 내에서는 z'-방향의 농도구배에 의한 물질 확산만이 존재한다. 시료 내에서 반응물이 z'-방향으로 확산해가며 섬유 주위에 증착반응이 일어남에 따라 섬유의 직경이 커진다. 그러나 가스와 접한 시료 표면의 섬유 직경이 더 빨리 커져

서 시료 표면 섬유 사이의 기공 입구가 막혀버리면 시료 내부로 가스가 들어가지 못하게 된다.

가스의 농도분포는 준정상상태로 가정하였다. 또한 침착 반응은 여러 단계의 반응을 거치겠으나 본 수치모사에는 1 몰의 MTS가 1몰의 SiC와 3몰의 HCl을 생성하는 SiC 침착 반응은 MTS농도에 대한 1차 반응으로 가정하였다.

## 2.2 물질수지와 침착량

정상상태 하에서 가스 진행방향을 따라 시료 위에서의 물질수지 식은 다음과 같다. x-방향의 대류, x-와 z-방향의 물질 확산, 튜브 벽에 증착을 포함한다.

$$\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} - \frac{2kC_{Ag}}{W} = 0 \quad (4)$$

$$b.c. (1) \text{ at } z=0, (a) \text{ 기공이 막히기 전: } C_{Ag} / \text{at } z=0 = C_{As} / \text{at } z'=0 \quad (5)$$

(b) 기공이 막힌 후:

$$\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{J_{Az}}{\Delta z} - \left( \frac{1}{\Delta z} + \frac{2}{W} \right) kC_{Ag} = 0 \quad (6)$$

$$b.c. (2) \text{ at } z=B, \frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{J_{Az}}{\Delta z} - \left( \frac{1}{\Delta z} + \frac{2}{W} \right) kC_{Ag} = 0 \quad (7)$$

여기서  $N_{Ax}$  ( $=v_x C_A + J_{Ax}$ )는 A의 몰 유속[mol/cm<sup>2</sup>s],  $J_A$  ( $=De \partial C_A / \partial z$ )는 A의 몰확산계수[mol/cm<sup>2</sup>s], k는 1차 반응 속도상수[cm/s], W는 전지의 폭[cm], B는 전기로 위 벽부터 시료 표면까지의 거리[cm], v는 가스의 선속도[cm/s],  $D_e$ 는 유효확산계수[cm<sup>2</sup>/s]이다.  $C_{Ag}$ [mol/cm<sup>3</sup>]는 프리폼 외부 가스 상 그리고  $C_{As}$ 는 프리폼 내부 기공 중의 A의 농도이다.

시료 내 기공에서의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{\partial J_{Az}}{\partial z'} + F2\pi r k C_{As} = 0 \quad (8)$$

$$b.c. \text{ at } z'=0, C_{Ag} / \text{at } z=0 = C_{As} / \text{at } z'=0 \quad (9)$$

$$\text{at } z'=b, (\partial C_{Agz} / \partial z)=0 \quad (10)$$

시료 내 z'-방향으로의 확산과 섬유 주위의 증착반응이 있다. 여기서 F는 시료 단위 면적당의 섬유 개수, r은 섬유의 반경이다.

시료 내 섬유 주위의 기공의 크기가 작고, 온도는 높고, 압력은 낮기 때문에 Knudsen 확산이 중요하다. 그러므로 분자확산계수( $D_m$ )와 Knudsen 확산계수( $D_k$ )의 조합으로 이루어진  $D_{mk}$ 가 다음 식과 같이 얻어졌다.

$$\frac{1}{D_{mk}} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad (11)$$

여기서 분자확산계수  $D_m$ [cm<sup>2</sup>/min]은 Chapman-Enskog 식으로 계산되고, Knudsen 확산계수  $D_k$ [cm<sup>2</sup>/min]는 다음 식으로부터 계산되었다[17].

$$D_k = 5.82 \times 10^5 R \left( \frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

여기서 T는 온도[K],  $M_A$ 는 MTS의 분자량[g/mol], R은 확산되어가는 공간의 평균반경[cm]이다.

섬유 주위 기공에서의 유효확산계수  $D_e$ 는 식 (11)의  $D_{mk}$ 와 아래의 식에서 계산되는 기공도  $\varepsilon$ 으로부터 예측되었다 [14-16,18,19].

$$\varepsilon = 1 - \pi r^2 F \quad (13)$$

섬유 주위의 증착에 의한 섬유 반경의 변화는 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{qM_A k}{\rho_m} C_{As} \quad (14)$$

$$\text{at } t=0, \quad r=r_0 \quad (15)$$

여기서 q는 MTS 한 분자로부터 생성되는 SiC 또는 Si의 분자수,  $M_A$ [g/mol]는 증착물의 분자량, k[cm/min]는 1차 증착반응속도상수,  $\rho_m$ [g/cm<sup>3</sup>]은 증착된 SiC의 밀도이다.

증착량은 시료 내 원통형 섬유 주위에 침착되는 양과 시료의 기공 입구가 막힌 후에 시료 표면에 증착되는 양으로 나누어 생각할 수 있다. 먼저 시료 내부에의 침착량은 섬유의 최초 반경과 임의 시점에서의 시료 내부 각 위치에서의 섬유 반경의 차이를 이용하여 시료 내부 각 위치에서의 침착물의 부피를 구한다. 시료 표면의 기공입구가 막힌 후에는, 시료 표면이 평평하다고 가정하여 증가한 시료 두께로부터 프리폼 표면에서의 증착물의 부피를 구한다. 증착물의 부피를 구한 뒤 고체 탄화규소의 밀도 3.1 g/cm<sup>3</sup>를 곱하여 증착량을 구하였다.

## 2.3 계산과정

Fig. 1의 A1에서처럼 증착이 일어나는 영역을 크게 네 부분으로 나누어 계산하였다. 반응기 내를 z-방향을 따라 9개의 구간으로 나누고 x-방향으로는 시료 앞과 뒤에서 증착이 일어나는 구간( $L_F$ ,  $L_B$ )과 시료의 길이( $L_s$ )에 대하여 각각 9개의

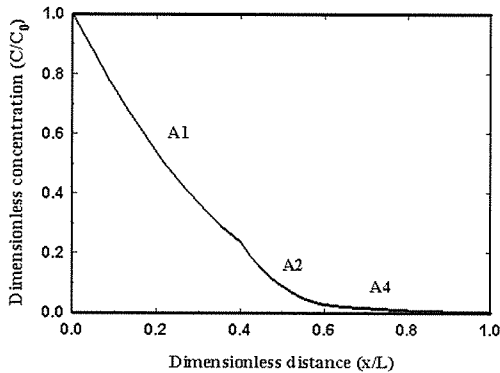


Fig. 2 Changes of the dimensionless concentration of MTS in the gas phase with the dimensionless distance along the axis of the carbon tube. Reaction conditions : 950°C; 25 torr; 20% MTS; flow rate, 350 cc/min; pulse-time,  $t/t_c = 2/4/10$  s and 12 h.

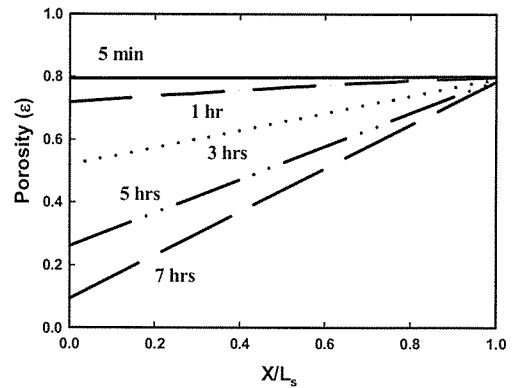


Fig. 3 Local porosity in the sample with dimensionless distance along the axis of the carbon tube. Reaction conditions : 950°C; 25 torr; 20% MTS; flow rate, 350 cc/min; pulse-time,  $t/t_c = 2/4/10$  s.

구간으로 나누었다. 마찬가지로 시료 내부도 표면을 중심으로  $z$ -방향으로 9개의 구간으로 나누고, 앞 절에서 세운 물질 수지식들을 유한차분법을 이용하여 풀었다. 반응기내에서 시료에 도달하기 전 흑연튜브 벽면에만 증착하는 구간의 길이 ( $L_f$ )는 실험결과를 토대로 약 5cm라고 하였다. 이는 실험 후 시료 앞에 위치한 튜브 벽에 탄화규소가 증착된 것으로 확인하였다. 마찬가지로 실험상에서 시료 뒷부분에서 증착이 일어나는 것을 확인하였으므로, 수치모사 상에서 시료 뒷부분의 반응기 튜브 벽에 반응가스 증착이 일어나는 것을 고려해 주었다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 농도분포

수치모사 결과 반응기 위치에 따른 MTS 농도분포와 반응시간에 따른 시료의 각 위치에서의 기공도 변화를 관찰하였다.

Fig. 1의 A1-, A2-, A4-영역에서의 무차원 농도분포를 나타낸 것이 Fig. 2이다. A1-과 A4-영역에서는 반응기 벽으로의 증착으로 인해 농도가 감소하고, A2-영역에서는 반응기 벽으로의 증착과 함께 시료 기공 내로의 확산 때문이다.

침착반응 중 시료의 각 위치에서의 기공도 변화를 나타낸 그래프가 Fig. 3이다. 반응온도 950 °C, 펄스타입은  $t/t_c = 2/4/10$  s, 20% MTS, 반응시간은 12 h이다. 침착반응 전의 탄소섬유 프리폼의 초기 기공도는 0.8이다. 반응초기에는 시료의 각 위치에서의 기공도 변화가 거의 없으나, 반응이 진행될수록 침착반응에 의해 시료의 앞부분의 기공이 더 많이 감소하고 있다. 약 7 시간의 침착 반응 후에 시료의 앞부분은 침착이 완료 되어가는 반면, 시료 뒷부분은 여전히 침

Table 1 Parameter values used in the numerical analysis.

Temperature (T)	1,223 K
Pressure (P)	25 torr
Diffusion coefficient ( $D_m$ )	246.6 cm <sup>2</sup> /min
Initial porosity ( $\epsilon_0$ )	0.79
Porosity at the time of plugging	0.093
1st order deposition reaction rate constant	10 cm/min
Flow rate of the carrier gas	2000 cm <sup>3</sup> /min
(at 25 °C, MTS)	
Sample size (2bxLxW)	15 X 15 X 15 mm
Radius of filaments	0.0004 cm
Number of filaments in a carbon fiber bundle	6000
Concentration of MTS in the reactant gas	3, 7, 10, 20 %
Injection, reaction and evacuation time ( $t_i/t_r/t_e$ )	2 s/ 4 s/ 6, 8, 10 s

착이 진행되고 있는 것을 알 수 있다. Table 1에 나와 있듯이 일반적으로 침착반응 완료 후의 잔여기공도는 0.093으로 하였다. 이는 반응기 입구쪽 가까운 시료 내의 반응물질 농도가 높아 반응속도가 커서, 시료 앞부분에서는 침착이 빨리 일어나 시료 표면 기공 입구가 막혀 더 이상 시료내부로 반응가스의 침투가 힘들어지기 때문이다.

#### 3.2 배출시간( $t_e$ )의 영향

Pulse-CVI를 이용한 C/SiC 침착반응 시 배출시간을 변화시켰을 때 실제 반응시간에 따른 기공도변화와 침착량이 계산되었다. 배출시간이 6, 8, 10s로 바뀔 때의 결과 변화를 관찰하였다. 반응조건은 950°C, 20% MTS, 25 torr, 펄스타입은  $t_i/t_c = 2/4/6, 8, 10$  s 이었다.

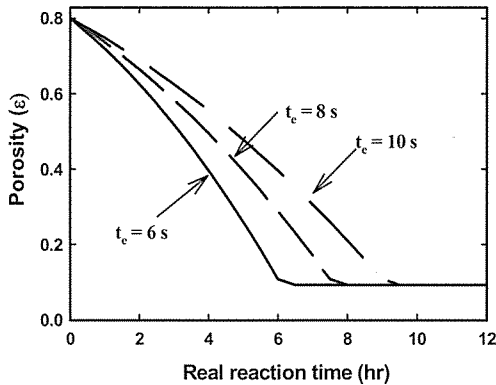


Fig. 4 Changes of porosity in the preform with the real reaction time at different evacuation times ( $t_e$ ). Reaction conditions: 950℃; 25 torr; 20% MTS; flow rate, 350 cc/min; pulse-time,  $t/t_e = 2/4/6, 8, 10$  s.

Fig. 4는 배출시간을 변화시켰을 때, 실제반응시간에 따른 시료의 기공도 변화를 나타낸 그래프이다. 반응이 진행됨에 따라 시료 앞부분의 기공도는 줄어들며 약 6, 7.5, 9 시간이 되었을 때 기공입구가 막히게 된다. 기공입구가 빨리 막힌다는 것은 부산가스의 영향으로 인해 그만큼 시료의 내부까지 침착하지 못하고 침착반응이 완료된다는 것을 의미한다. 이는 배출시간이 길수록 부산가스의 영향은 줄어들며 그만큼 기공입구가 천천히 막히기 때문에 균일한 침착을 얻을 수 있다고 하겠다.

Fig. 5는 배출시간을 변화시켰을 때, 실제반응시간에 따른 침착량을 나타낸 그래프이다. 최종 침착량은 배출시간이 길수록 늘어난다. 또한, 침착량 그래프에서 변곡점이 있어 그 변곡점 후에는 침착량 증가율이 줄어 들었다. 이 변곡점들은 표면의 기공 입구가 막히는 시간들이다. 즉 변곡점 전에는 프리폼 내 기공에의 침착으로 인해 침착량 증가율이 크고, 변곡점 후에는 프리폼 외부 표면에서의 증착으로 인해 증착량 증가율이 감소한 것이다. 이는 프리폼 내 섬유 주위의 침착가능 면적이 프리폼 외부 표면적보다 훨씬 많기 때문이다.

배출시간이 길수록 변곡점 시간 즉 프리폼 기공입구가 막히는 시간이 늦어지는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 4에서 보듯이 배출시간이 길어질수록 시료내부까지 균일한 침착이 일어나면서 기공입구가 늦게 막히기 때문이다. 배출시간이 길어짐에 따라 프리폼 내 침착량이 증가하나 그 차이는 그다지 크게 나타나지 않고 있다. 한편 기공입구가 막힌 후에는 배출시간과는 상관없이 침착 면적이 동일하기 때문에 프리폼 외부에서의 증착량 증가 속도는 동일하게 나타나고 있다.

### 3.3 MTS농도의 영향

반응물질의 농도가 높을 경우, 반응속도가 증가하여 시료

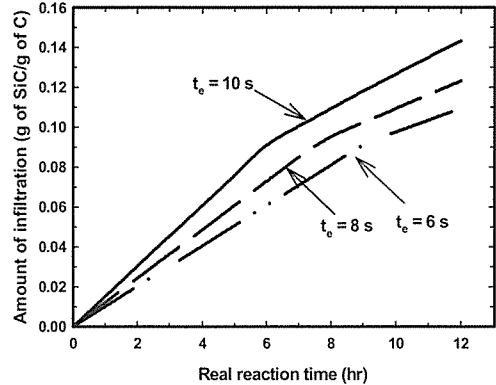


Fig. 5 Changes of the amount of infiltration with the real reaction time at different evacuation times ( $t_e$ ). Reaction conditions: 950℃; 25 torr; 20% MTS; flow rate, 350 cc/min; pulse-time,  $t/t_e = 2/4/6, 8, 10$  s.

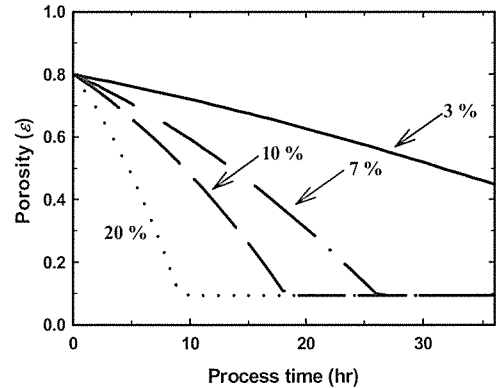


Fig. 6 Changes of porosity in the preform with the process time at different concentrations of MTS. Reaction conditions: 950℃; 25 torr;  $t/t_e = 2/4/10$  s; flow rate, 350 cc/min; MTS concentrations, 3, 7, 10, 20% .

기공 입구 가까이에서 침착이 많이 일어나 프리폼 내부에 충분한 침착이 일어나기 전에 반응이 완료된다. MTS의 농도에 따른 기공도, 침착량, 무차원 반경의 시간 변화가 계산되었다.

MTS 농도를 변화시켰을 때, 공정시간에 따른 시료의 기공도 변화를 나타낸 그래프가 Fig. 6이다. 반응시간이 지남에 따라 시료 앞부분부터 기공도는 줄어들며 10, 17, 26시간이 될 경우 시료표면 기공입구가 막히게 된다. MTS 농도가 20%일 경우, 높은 반응속도로 인하여 짧은 시간에 기공입구에서 침착반응이 완결되고 그로 인해 고른 침착을 얻기 힘들다. 하지만 농도가 줄어들수록 기공입구가 막히는 속도는 느려지며, 가장 낮은 농도인 3%일 경우 30시간이 넘는 공정시간에서도 아직 침착반응이 완결되지 않았음을 알 수 있다.

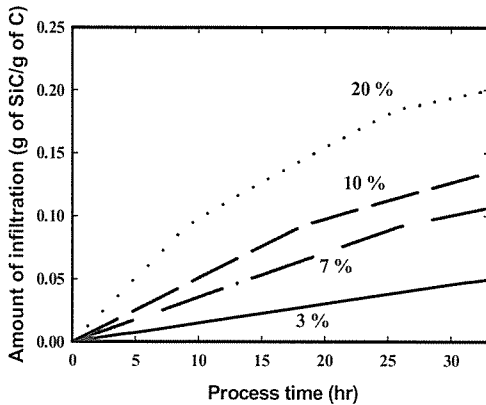


Fig. 7 Changes of the amount of infiltration with the process time at different concentrations. Reaction conditions: 950°C; 25 torr;  $t/t_0 = 2/4/10$  s; flow rate, 350 cc/min; MTS concentrations 3, 7, 10, 20%

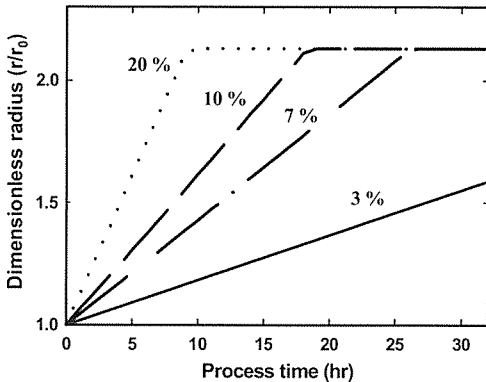


Fig. 8 Changes of the dimensionless radius with the process time at different concentrations of MTS. Reaction conditions: 950°C; 25 torr;  $t/t_0 = 2/4/10$  s; flow rate, 350 cc/min; MTS concentration, 3, 7, 10, 20%

Fig. 7은 MTS농도를 변화시켰을 때, 공정시간에 따른 침착량을 나타낸 그래프이다. 반응물질의 농도가 높을수록 침착량은 전반적으로 증가하고 있다. 전체 침착량은 농도가 가장 높은 20 % 일 경우 가장 높지만 이는 Fig. 6에서 보듯이 시료 내부 전체로는 균일하게 침착이 이루어지지 않고, 기공 입구가 빨리 막힌 채로 시료 외부 표면에 SiC의 증착이 이루어진 것 때문이다. 침착량의 증가율이 감소하는 변곡점 지점은 농도가 가장 높은 20%일 경우는 약 10시간, 10%는 17시간, 5%는 26시간이며, 3%인 경우는 32시간의 공정시간이 지났음에도 불구하고 여전히 시료 내부에 침착이 일어나고 있어 침착량의 증가율이 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 MTS농도를 변화시켰을 때, 공정시간에 따른 시료 앞부분에서의 탄소섬유의 무차원 반경 변화를 나타낸

그래프이다. 탄소섬유는 봉다발 형태로 이루어진 다수의 섬유로 짜여져 있는 형태로 되어있다. 침착반응이 진행될수록 원주형 섬유 주위에 증착이 이루어져 탄소섬유 반경은 증가하게 된다. 그러나 기공 입구가 막힌 후에는 더 이상 반경이 증가하지 않고 있다. 이 그래프로 각 MTS 농도에서 기공입구가 막히는 시점을 확인할 수 있다. MTS 농도가 높은 경우 증착속도가 빨라 농도가 적은 경우에 비해 섬유 반경이 약 2 배인 상태로 증가하고 있다. 10%와 7%의 경우도 Fig. 6과 7에서와 동일한 시간에 기공 입구가 막혀 무차원 반경이 일정해진다. 그러나 3 %인 경우는 아직 기공입구가 막히지 않은 채 여전히 반경이 증가하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Pulse 반응기에서 MTS와 수소의 반응을 통한 탄화규소의 침착에 의해 SiC/C 복합재료 제조하는 것에 대해 수치모사를 수행하였다. 복합재료 제조 과정에서 중요한 것은 매트릭스 성분이 프리폼 내부까지 균일하게 또는 빈 공간 없이 촘촘히 들어가야 한다는 것이다. 배출 시간과 반응물질의 농도를 변화시킬 때 기공도, 무차원반경, 침착량 변화를 관찰하였다.

배출시간을 달리 한 Pulse-CVI 공정에서 배출시간이 길수록 프리폼의 기공입구가 늦게 막히고, 시료의 중심부까지 더 많은 침착이 얻어졌다. 이는 배출시간이 길수록 부산물 가스의 영향을 최소화 할 수 있다는 것을 보여준다.

반응물질의 농도를 변화시켰을 경우, 낮은 농도에서 침착 반응속도가 느려서 시료의 기공 입구가 막히기 전에 시료의 중심부까지 더 많은 균일한 침착을 얻을 수가 있었다.

#### 후 기

본 연구는 2003년도 홍익대학교의 교내연구비에 의해 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) 李時雨, CVD핸드북, 반도출판사, 1993, pp. 498-576.
- 2) R. Naslain, "Carbon-ceramic hybrid matrix composites obtained by chemical vapor infiltration," *Proceedings in the 1st Int. Symp. on Functionally Gradient Materials*, 1990, pp. 71-75.
- 3) Van den Brekel, R. M. M. Fonville, P. J. M. van der Straten and G. Verspui, "CVD of Ni, TiN, and TiC on complex shapes," *Proceedings of the 8th International*

- conference on CVD, Blocher et al., Eds., 1981, pp. 142-156.
- 4) M. P. Dudukovic, "Reactor models for CVD of silicon," Flat plate solar array workshop on the science of silicon material preparation, *J. P. L. Publication*, Vol. 83, No. 13, 1983, pp. 199-226.
- 5) H. Li, X. Hou and Y. Chen, "Densification of unidirectional carbon-carbon composites by isothermal chemical vapor infiltration," *Carbon*, Vol. 38, No. 3, 2000, pp. 423-427.
- 6) K. J. Probst, T. M. Besmann, D. P. Stinton, R. A. Lowden, T. J. Anderson and T. L. Starr, "Recent advances in forced-flow, thermal-gradient CVI for refractory composites," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 120-121, 1999, pp. 250-258.
- 7) K. Sugiyama, Y. Kurisu, "Pulsed chemical vapor infiltration of TiN into a fine silica capillary sealed at one end," *J. Mater. Sci.*, Vol. 27, 1992, pp. 4070-4074.
- 8) S. Bertrand, R. Pailler and J. Lamon, "SiC/SiC minicomposites with nanoscale multilayered fibre coatings," *Composites Science and Technology*, Vol. 61, No. 3, 2001, pp. 363-367.
- 9) Gupte S. M. and Tsamopoulos J. A., "An effective medium approach for modeling chemical vapor infiltration of porous ceramic materials," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 5, 1990, pp. 1626-1638.
- 10) K. F. Jensen and R. R. Melkote, "Chemical vapor infiltration of short fiber preforms," *Extended Abstract presented at the 1989 AIChE Meeting, San Francisco*, 1989, p. 54.
- 11) S. N. Sotrichos and M. Tomadakis, "Modeling the densification of fibrous structures," *Etended Abstracts presented at the 1989 AIChE Annual Meeting*, San Francisco, 1989, p. 135.
- 12) Rossignol J. Y., F. Langlais, and R. Naslain, "A tentative modelization of titanium carbide CVI within the pore network of two-dimensional carbon-carbon composite preforms," *Proc. Electrochem. Soc.*, Vol. 84, No. 6, 1984, pp. 596-614.
- 13) N. H. Tai and T. W. Chou, "Analytical modeling of chemical vapor infiltration in fabrication of ceramic composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 3, 1989, pp. 414-420.
- 14) G. Y. Chung, B. J. McCoy, J. M. Smith, D. E. Cagliostro and M. Carswell, "Chemical vapor infiltration : Modeling solid matrix deposition in ceramic/ceramic composites," *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 46, No. 3, 1991, pp. 723-733.
- 15) G. Y. Chung, B. J. McCo, J. M. Smith and D. E. Cagliostro, "Chemical vapor infiltration : Modelling silod matrix deposition for ceramic composites with layered woven fabrics," *Chem. Engng. Sci.*, Vol. 47, No. 2, 1991, pp. 311-323.
- 16) G. Y. Chung, B. J. McCoy, J. M. Smith and D. E. Cagliostro, "Chemical vapor infiltration : Modelling of chemical vapor infiltration for ceramic composites reinforced with layered, woven fabrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, No. 4, 1991, pp. 746-751.
- 17) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, Transport phenomena, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York, 2nd. ed., 2002, p. 866.
- 18) G. Y. Chung, D. E. Cagliostro, McCoy, B. J. and Smith, J. M.: NASA, T.M.10397, 1992.
- 19) N. Wakao and J. M., Smith, "Diffusion in catalyst pellets," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 17, No. 11, 1962, pp. 825-834.