

펄스 CVI에 의한 탄소/탄소 복합체의 고밀도화

H.J. Jeong, H.D. Park, J.D. Lee, J.O. Park. Carbon, 34(3), 417-421 (1996).

원료가스를 주입하고 빼는 과정을 되풀이하는 Pulse CVI를 이용하여 프로판의 열분해로부터 탄소를 증착시켜 C/C 복합체가 만들어졌다. 증착온도, 반응물농도, 유속, 가스주입시간, 가스제거시간, 반복횟수 등의 변수의 영향을 관찰할 때 증착온도와 가스주입시간의 영향이 가장 컸다.

서론 : Pulse-CVI는 가스의 투입과 제거를 반복하며 상태를 제어한다. 반응기가 진공상태가 되면 전구체 속 반응하지 않은 가스 역시 제거된다. 그런 후 가스가 반응기 안으로 흐르면 급속하게 전구체 안으로 침투해 들어간다. 그래서 전구체는 짧은 시간에 균질하게 고밀도화 된다. 그리하여 반응기 안으로 가스의 투입과 제거를 반복하는 펄스 CVI에 의해 C-C복합체를 고밀도화 하였다. 실험에서는 다른 변수들은 고정시킨 상태에서 각각의 변수를 변화시켰다. 최적 증착 조건이 이 실험을 통하여 발견되었다.

실험 : 이 실험에서 사용된 프리폼은 2-D C-C복합체이다. PAN-based carbon yarn으로 만든 탄소섬유(8-harness satin)를 쌓은 후 두 시간 동안 페놀 레진과 함께 1000 °C에서 탄화되었다. 시료의 밀도는 1.34 g/cm³이고 기공도는 21%였다. 대부분의 기공은 1~7µm 크기였다. 시료의 크기는 15×12×8 mm 이다.

Fig. 1은 실험장치이다. 시스템에 Pulse를 적용하기 위해 제어기에 의해 반복적으로 열리고 닫히는 솔레노이드 밸브가 사용되었다. 가스가 투입되면 압력은 약 700 torr가 되었고, 반응기가 진공상태일 때는 압력은 1 torr정도였다. 반응기체는 프로판(C₃H₈)이고 운반기체는 질소이다. 가스흐름의 제어는 볼형태의 유량계가 사용되었다.

시료고정기에 세 개의 시료를 놓은 후 30분 동안 반응기를 진공화시키고, 그리고 질소가스로 5~7회 정화시켰다. 그 후 반응기를 가열시켰다. 가열하는 동안 반응기는 진공으로 하고 가열속도는 분당 10도였다. 그리고 냉각시는 공냉시켰다.

전체밀도는 건조무게(D), suspended weight(W), 포화무게(W)를 측정하여 식(1)로부터 얻어졌다. 식(1)의 분모는 시료의 정확한 부피에 해당한다. 측정을 위해 비이온화된 물이 사용되었다.

$$\text{Bulk density(g/cm}^3\text{)}=D/(W-S) \quad (1)$$

[$W-S = W_s + W_{wp} - (W_s - W_{wr}) = W_{wp} + W_{wr} = W_w = V_s$, W_s : 시료무게, W_{wp} : 시료의 기공에 찬 물의 질량, W_{wr} : 실시료를 대체하는 물의 질량, W_w : 전체 시료 해당하는 물의 질량, V_w : 정확한 시료에 해당하는 물의 부피, V_s : 시료의 정확한 부피]

증착 균질성을 두께의 함수로 나타내기 위해 시료는 5개의 층으로 얇게 잘라졌다. 그리고 각각의 평균밀도를 측정했다. 증착속도는 식(2)로 계산되었다.

$$\text{증착속도}(\text{mg} \times \text{cm}^{-3} \times \text{min}^{-1}) = (W_f - W_i) / (V \times t) \quad (2)$$

[W_f : CVI후의 질량, W_i : CVI전의 질량, V : 시료부피 t : 전체시간
펄스 CVI후의 증착된 탄소의 두께와 미세구조는 SEM으로 분석했다.]

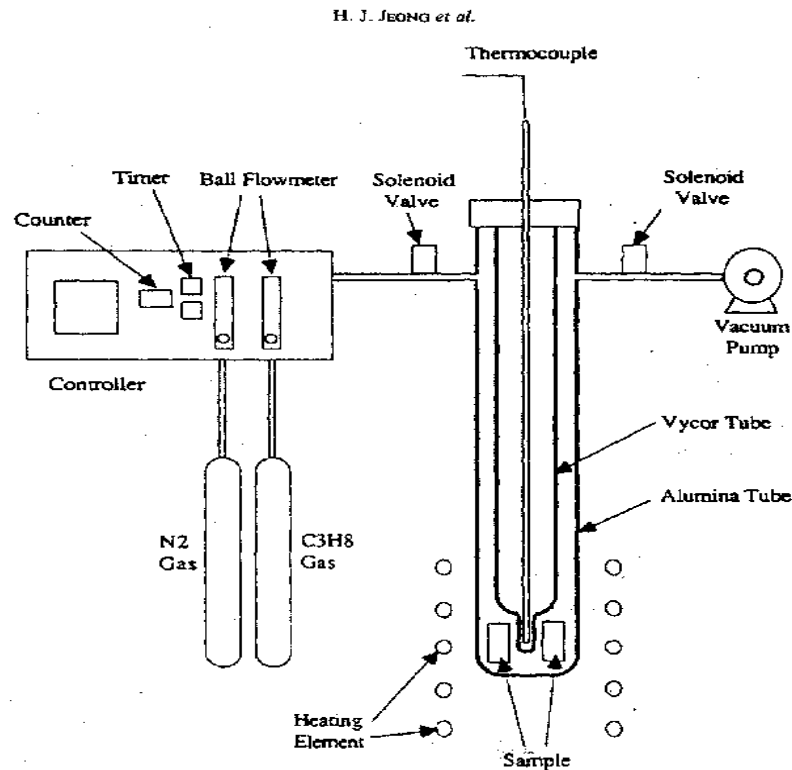


Fig. 1. A schematic diagram of the pulse chemical vapor infiltration system used in this study.

결과 & 토의:

예비연구에서 실험장치를 사용하여 C-C복합체의 밀도화에 실험 변수의 기여도를 조사하였다. Pulse-CVI로부터 얻어진 C-C복합체의 밀도변화의 분석에 따르면 증착온도 가스트입시간, 펄스횟수 가 중요한 실험적 변수였다.

반응기체농도는 별로 중요한 수치가 아니었다. 평균 밀도는 반응가스의 농도에 따라 선형으로 증가하였다. flow rate는 거의 시료의 평균밀도에 영향을 끼치지 않았다. 900도의 증착온도, C₃H₈가스농도 100%, 가스의 제거시간과 투입시간비 4:1, 그리고 10000펄스에서 시료의 평균밀도에 미치는 흐름속도의 영향을 보기 위하여 흐름속도를 3,000 SCCM에서 12,000 SCCM까지 변화시켰다. 흐름속도에 따른 평균밀도의 변화는 없었다. 그러므로 흐름속도는 중요한 실험적 변수가 아니었다.

증착온도 : 100% C₃H₈반응가스, 3600SCCM의 흐름속도, 1초의 가스투입시간과 4초간의 제거시간, 그리고 2000펄스에서 증착속도에서 증착온도의 영향을 알기 위하여 온도를 750도에서 1100도까지 변화시켰다.

Fig. 2는 증착속도 대 온도의 역수 관계를 나타내는 아레니우스 도표이다. 증착속도는 온도증가와 함께 증가한다. 높은 증착온도(900~1100도)에서는 쉽게 제거되는 다공질의 겹막이 시료의 바깥표면에 증착되었다. 겹막을 제거한 후 증착속도는 온도의 증가에 따라 줄어들었다.

높은 증착온도에서 겹막의 발생이유는 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 높은 온도에서 프로판은 대부분 분해가 되고 반응기의 압력은 지속적으로 증가한다. 그래서 프로판의 열분해로부터의 탄소 입자의 확산이 쉽지 않다. 그러므로 탄소 입자는 많은 활성 탄소조각과 충돌하며 반응기벽이나 시료에 증착하기 전에 탄소입자는 겹막을 형성하게 된다.

Fig. 3은 등온 CVI와 Pulse-CVI를 비교한 것이다. Pulse-CVI의 증착속도는 등온 CVI증착속도보다 10배정도 컸다. 낮은 온도영역에서 Pulse-CVI의 활성화에너지(Ea)는 117kJ/mol이고, 등온 CVI는 210 kJ/mol이었다. 몇몇 탄소알갱이가 반응기를 진공시킬 때 시료로부터 제거되어지고, 시료로부터 나올 수 있는 에너지 장벽을 극복한다고 생각하면 낮은 Pulse-CVI의 활성화에너지가 설명될 수 있을 것이다.

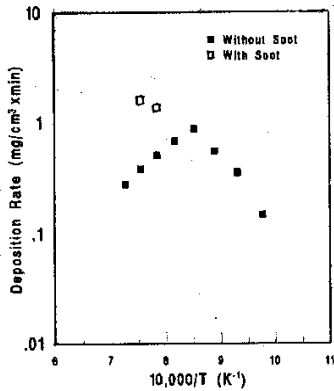


Fig. 2. Deposition rate variation with reciprocal of temperature. (Reactant gas concentration: 100% C_3H_8 , flow rate: 3600 SCCM, gas introduction time: 1 second, evacuation time: 4 seconds, pulse number: 2000.)

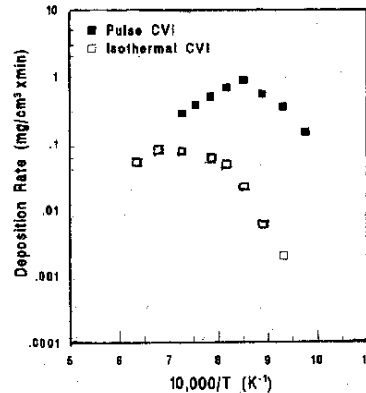


Fig. 3. The comparison of kinetics of pulse CVI with that of isothermal CVI. (Reactant gas concentration: 100% C_3H_8 , flow rate: 3600 SCCM, gas introduction time: 1 second, evacuation time: 4 seconds, pulse number: 2000.)

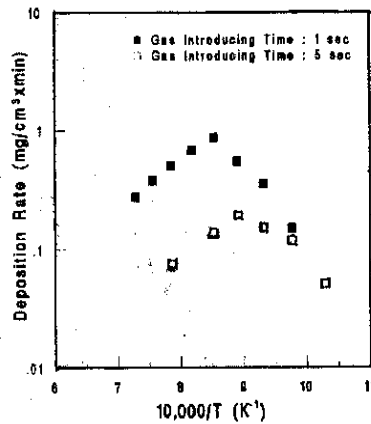


Fig. 4. Deposition rate variation with reciprocal of temperature. (Reactant gas concentration: 100% C_3H_8 , flow rate: 3600 SCCM, evacuation time/gas introduction time=4, pulse number: 2000.)

증착온도가 증가함에 따라 증착할 탄소입자 양이 지수적으로 증가할 뿐 아니라 제거되는 탄소입자의 양도 역시 증가한다. 그러므로 최종 증착된 탄소입자는 기대보다 적을 것이며, 이것이 낮은 활성화에너지 값을 준 것이다.

증착속도가 증착온도에 독립적인 확산율속 영역이 등온 CVI에서 나타났지만 Pulse-CVI에서는 나타나지 않았다. 이것은 Pulse-CVI의 경우에 대류율속영역 또는 확산율속영역에 이르기 전에 검댕이 형성되기 때문이다.

Fig. 4는 증착온도와 가스투입시간과의 관계를 나타낸다. 여기에서는 실험 온도 범위에서 최대의 증착속도를 가지는 유사한 관계가 있었다. 그러나 최대 증착속도의 증착온도는 가스투입시간의 증가와 함께 감소하였다. 일반적으로 실험 온도 범위에서 증착속도는 가스투입시간의 증가와 함께 감소하였다.

가스 제거시간과 투입시간 : 900°C의 증착온도, 100% C₃H₈농도, 3600 SCCM, 2000펄스, 1초의 가스투입시간에서 반응기 가스제거 시간을 변화시켰다. 가스 투입시간에 대한 제거시간의 비가 4:1일 때 평균 밀도는 최대였다. 제거시간이 길 때에 평균 밀도는 제거시간이 길어질수록 감소하였다. 이 사실로부터 탄소입자의 일부분이 가스제거시간동안 시료로부터 제거되어진다고 할 수 있다. 제거시간이 짧을 때는 시료의 내부는 충분히 낮은 압력상태에 이를 수 없었다. 그래서 원료가스가 가스투입시간동안 시료내부로 침투되기 어려웠다. 그러므로 고밀도화의 효율이 떨어졌다. 제거시간과 가스투입시간의 비가 4:1일 때 이 두 인자는 서로 균형을 유지한다고 생각해볼 수 있다.

증착온도 900°C 100% C₃H₈, 유속 3000SCCM, 가스제거시간 대 투입시간의 비 4:1, 그리고 10000펄스에서 가스투입시간의 평균밀도에 대한 영향을 알아보기 위하여 가스 투입시간을 변화시켰다. Fig. 5는 가스 투입시간에 따른 평균 밀도변화를 보여준다. 평균 밀도는 5초까지 빠르게 증가한다. 그러나 이 시점 이후는 증가하지 않았다. Fig. 6은 900°C, 10000펄스, 100% C₃H₈, 유속 3000SCCM, 가스 투입시간 5초, 그리고 제거시간 20초에서 C-C 복합체의 구조를 보여준다. 약 화이버 위에 코팅된 약 2마이크로미터가 표면 영역에서 관찰되었다. 그러나 중심부에는 약간 적은 코팅이 이루어 졌다. SEM 사진으로부터는 C-C 복합체의 표면과 중심부사이에 두드러진 증착의 차이는 나타나지 않았다.

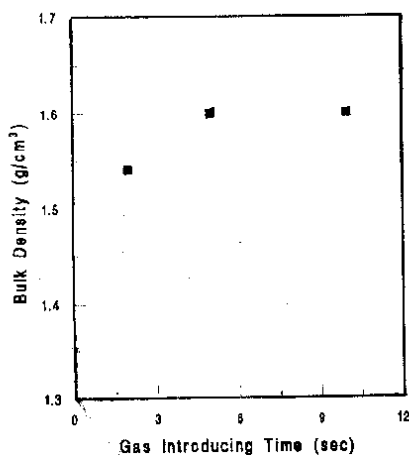


Fig. 5. Bulk density variation with gas introduction time (□: before pulse CVI). (Deposition temperature: 900°C, reactant gas concentration: 100% C₃H₈, flow rate: 3600 SCCM, evacuation time/gas introduction time = 4, pulse number: 10,000.)

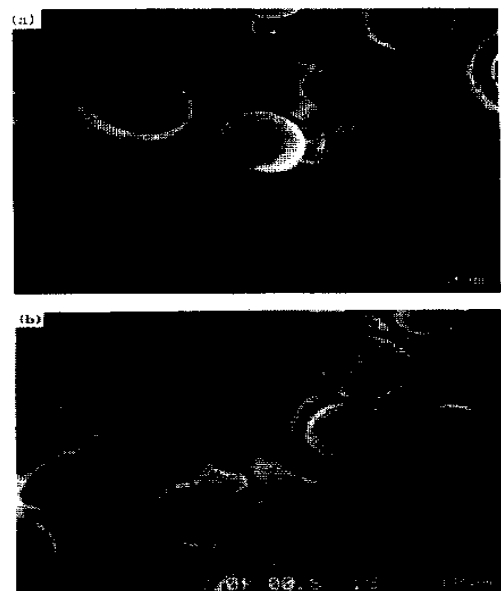


Fig. 6. SEM micrographs of (a) surface, and (b) center of the carbon/carbon composites conducted at 10,000 pulses at 900°C with flow rate 3000 SCCM. (Reactant gas concentration: 100% C₃H₈, gas introduction time: 5 seconds, evacuation time: 20 seconds.)

펄스의 수 :

900℃, 10000펄스, 100% C₃H₈, 가스흐름 3600SCCM, 가스 투입시간 2초, 그리고 제거시간 8초에서 펄스수가 평균 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 펄스수를 변화시켰다. 펄스수가 증가하면서 10000이하의 펄스에서 평균밀도는 빠르게 증가한다. 그러나 10000이상의 펄스에서는 매우 작게 증가한다.

10000이상의 펄스에서 평균밀도가 매우 작은 증가를 보이는 것은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 평균 밀도가 증가하면서 시료의 기공의 크기는 감소하며 원료 가스의 침투에 대한 저항이 커진 것이다. 그래서 침투효율이 떨어졌다.

표면적의 감소는 다른 이유가 있다. 평균 밀도가 증가하면서 탄소 증착이 가능한 표면넓이는 또한 줄어들 것이다. 그러므로 증착효율이 떨어졌다. 다른 논문에서도 비슷한 경향을 찾아볼 수 있다.

증착에 관한 최적실험조건 : 짧은 시간에 고밀도와 양호한 증착균질성을 가진 시료를 얻을 수 있는 실험조건이 요구되어진다. 고밀도와 양호한 침투균질성은 C-C복합체의 높은 강도를 위해 필요하고 짧은 시간은 비용을 줄이기 위해 필요하다.

이러한 실험적 조건을 찾기 위해 Fig. 4를 분석하였다. 짧은 공정시간에서는 1초의 가스 투입 시간이 5초의 가스투입 시간보다 더 좋았다. 그러나 평균밀도와 침투 균질성도 고려해야 한다. Fig. 8은 침투균질성에 관한 그래프이다. 5초의 가스투입시간에 침투균질성이 양호하였다.

긴 투입시간의 경우 원료가스는 긴 침투시간으로 시료를 통해 침투할 수 있어서 침투균질성이 좋아진다고 생각할 수 있다. 나쁜 침투균질성은 기공의 막힘(pore closure)을 일으킨다. 기공이 막히면 평균 밀도는 증가하지 않는다. 그래서 나쁜 침투 균질성을 가진 시료의 평균 밀도는 낮았다. 결과적으로 5초의 가스침투 시간이 높은 평균 밀도와 좋은 침투균질성을 위해 유리하였다. 같은 조건하에서는 짧은 공정시간 동안 증착율이 최대가 되는 증착온도를 선택하는 것이 좋다. 그러므로 850℃의 증착온도가 다른 증착온도보다 더 좋다. 높은 고밀도화와 짧은 공정시간을 위하여는 10000펄스가 적당하다.

그러므로 증착에 관한 최적실험조건은 증착온도 850℃, 반응가스농도100% C₃H₈,

유속 3600 SCCM, 가스투입시간 5초, 제거시간20초, 10000펄스라고 생각해볼 수 있다.

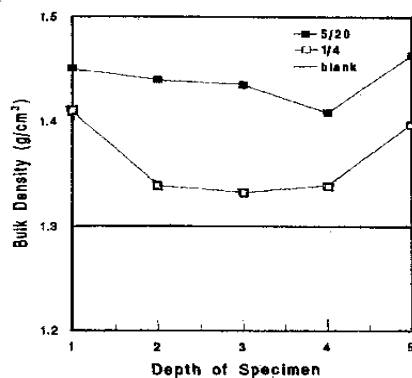


Fig. 8. Density variation with sectional area (1: surface, 3: center, 5: surface). (Reactant gas concentration: 100% C₃H₈, flow rate: 3600 SCCM, evacuation time/gas introduction time=4, pulse number: 2000.)

결론 : 증착온도가 올라가면 증착속도는 낮은 증착온도 영역에 대하여 증가하나 높은 증착온도영역에서는 검댕의 형성 때문에 감소한다. 가스투입시간에 대한 제거시간의 비가 4:1일 때 평균밀도가 최대가 되었다. 평균밀도는 가스투입시간과 펄스수가 증가하면서 함께 증가하였다. 최적실험조건은 증착온도 850℃, 반응가스농도 100% C₃H₈, 흐름속도3600 SCCM, 가스투입시간 5초, 제거시간 20초, 10000펄스이었다.