

반응온도와 BCl<sub>3</sub> 유량이 TiB<sub>2</sub>/C 복합재 제조에 미치는 영향 연구

김민기, 김동필, 정귀영\*  
 홍익대학교 공과대학 화학공학과  
 (gychung@hongik.ac.kr\*)

Effects of reaction temperature and flow rate of BCl<sub>3</sub> on the preparation of TiB<sub>2</sub>/C fiber-reinforced composites on the CVI reactor

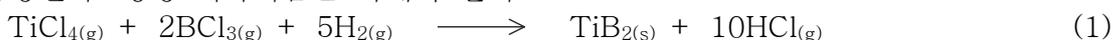
Min-Ki Kim, Dong-Phil Kim, Gui-Yung Chung\*  
 Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University  
 (gychung@hongik.ac.kr\*)

## 서론

본 연구에서는 CVI(Chemical Vapor Infiltration)에 의해 TiB<sub>2</sub>/C 복합재료를 제조하는 실험을 감압 하에서 수행하였다. TiB<sub>2</sub>의 장점을 바탕으로 CVI법을 이용하여 TiB<sub>2</sub>/C 복합재를 제조할 때 증착 변수들(반응온도, BCl<sub>3</sub>의 유량)의 영향을 연구하였다. 850~950 °C의 온도 범위내 TiCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 하에서 반응 온도에 따른 침착량을 확인하였다. 이 온도범위에서 900 °C의 반응온도를 경계로 하여 기울기 변화를 확인하였다. 이러한 기울기 변화로 900 °C 보다 높은 온도와 낮은 온도에서의 활성화 에너지를 확인하였다. TiB<sub>2</sub>가 증착된 복합재의 특성을 XPS, TGA로 분석하였다.

## 이론

TiB<sub>2</sub>는 공유결합성이 매우 강하여 융점이 높을 뿐만 아니라 독특한 전자 구조를 가져, 다른 고경도, 고용점 재료에 비해 전기전도성이 높으며, 다이아몬드, CBN(Cubic Boron Nitride) 및 B<sub>4</sub>C 다음으로 경도가 높은 재료이기도 하다. 또한 내침식성, 내화학성 및 충격저항성이 우수하며, 내마모성이 좋기 때문에, 금속 용융용 도가니나 로켓 노즐에 이용되고 있다. 또한 강도대 밀도비와 충격 저항성이 우수하다. TiB<sub>2</sub>의 제조법에는 Ti와 B 원소를 직접 혼합 반응시키는 방법, TiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 전해 환원하는 방법, TiO<sub>2</sub>와 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물에 Al, Mg, K, Na 등을 첨가하여 환원하는 방법, Ti와 BCl<sub>3</sub> 가스등을 반응시키는 방법 등이 있으나, 이들 반응은 대부분 고온 반응을 수반하고 물리, 화학적 성질을 저하시키는 불순물의 첨가로 전막을 형성시키는 데 부적합하다. 이러한 단점을 보완할 방법으로 기상반응법이 있다. 기상반응법으로는 1200°C 이하의 저온에서 증착방법, 입자크기 및 온도에 따른 피복재의 제한을 받지 않고 증착이 용이하고, 입자크기 및 증착막의 미세형성 조절이 가능하다. TiB<sub>2</sub> 생성 반응은 금속 염화물의 H<sub>2</sub> 환원에 의해 형성된다. 생성 메카니즘은 아래와 같다.



본 실험의 목적은 I-CVI를 이용하여 고순도 BCl<sub>3</sub>, 티타늄원으로 TiCl<sub>4</sub>, 환원가스로 H<sub>2</sub>를 사용하여 TiCl<sub>4</sub>-BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 하의 기상반응법에 의하여 TiB<sub>2</sub>를 형성하고, 형성된 TiB<sub>2</sub>가 탄소 프리폼내 기공에 침착함으로써 TiB<sub>2</sub>/C 복합체를 만드는 것이다.

## 실험방법

실험전 탄소 프리폼내 수분과 침착반응을 수반하는데 불필요한 물질을 없애기 위해 24시간 동안 60 °C로 dry-oven에서 건조하였다. 이때 사용된 탄소 프리폼의 물성과 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 반응은 먼저 반응관내 공기를 진공 펌프로 제거한 후 Ar 가스로 1시간동안 치환하였고, 고온에서 탄소 프리폼의 산화 및 온도에 따른 탄소 프리폼의 변형을 방지하기위해 아르곤 분위기에서 반응기속 흑연튜브는 700 °C로 가열되었다. 이 온도에서, 아르곤 주입을 멈추고 환원가스인 수소를 주입시켜 수소 분위기로 만들어주었다. 반응시키고자 하는 온도(850~950 °C)에 도달하였을 때, 증발기에서 기화된  $TiCl_4$ 와 MFC로 조절된  $BCl_3$  가스를 원하는 유량으로 반응기내로 주입시켜주었다. 반응관내로 주입된 혼합 가스는 (1)과 같은 화학반응에 의하여 탄소 프리폼 표면과 내부에 고상의  $TiB_2$  입자가 침착되었고, 반응부산물인 염화수소 가스가 생성되었다. 생성된 염화수소 가스를 제거하기위해 NaOH trap을 통하여 외부로 방출하였으며, 반응온도에 따른 탄소 프리폼의 열응력 및 변형을 최소화하기 위하여 승온 및 냉각을 5 °C/min으로 하였다. 반응이 끝난 후 반응가스의 유입을 중단시키고 아르곤만을 흘리면서 온도를 서서히 냉각시켜 상온이 되었을 때 침착이 된 탄소 샘플을 꺼내어 무게 변화를 계산하였다.

## 결과 및 고찰

Fig. 2(a)에서 보면 티타늄(Ti)의 경우는 결합 에너지가 458과 464eV인 doublet peak로 나타났다. Fig. 2(b)에서 보면 붕소(B)는 192eV 결합 에너지를 가진 singlet peak로 나타났다. 위에 나타난 티타늄과 붕소의 자료를 통해 생성된  $TiB_2/C$  복합체내  $TiB_2$ 가 증착이 된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3은  $BCl_3$ 의 유량 10, 20 cc/min에서 반응시간에 따른  $TiB_2$ 의 증착량과,  $BCl_3$  유량 10 cc/min에서 온도를 25 °C씩 증가시켜 가면서 850 °C에서 950 °C까지  $TiB_2$  증착량 변화를 비교한 그림이다.  $BCl_3$ 의 변화에 따른 증착량을 비교한 결과,  $BCl_3$  유량이 20 cc/min로 클 때 증착량이 많았고, 반응 온도에 따른 증착량은 850 °C에서 온도가 증가함에 따라 증착량이 조금씩 증가함을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 온도에 따른 증착율의 변화를 Arrhenius plot 한 것으로서, 그림에서 보면 기울기 변화가 900 °C 근처에서 일어남을 확인할 수 있었다. 900 °C 이하의 온도에서 활성화 에너지를 구한 결과 약 8.2 Kcal/mole 이었고, 900 °C 이상의 온도에서는 15.9 Kcal/mole이었다. Fig. 5는 열중량 분석기(TGA)로 분석한 그래프이다. 이는 침착반응을 마친 시료를 질소분위기에서 1300 °C 까지 온도를 5 °C/min으로 상승시키면서 그 무게 감소율을 측정하여  $TiB_2$ 가 침착된 정도를 알아보았다. 침착반응을 하지 않은 미반응 시료의 경우 600 °C 보다 낮은 온도에서는 아무런 변화를 보이지 않다가, 600 °C 근처의 온도 범위에서 무게 감소율이 급격히 증가하기 시작하여 800 °C 근처에는 시료가 거의 남아있지 않게 되었다. 이에 반해 침착반응을 수행한 다른 시료들은 미반응 시료와 비교하였을 때 600 °C 보다 높은 온도에서 무게가 서서히 감소하기 시작하였으며,  $BCl_3$  가스의 유량을 늘려 침착반응을 수행한 탄소 프리폼의 경우 보다 높은 온도에서 무게가 감소하는 경향을 보였다.

## 결론

$TiB_2$ 의 증착은 XPS 자료를 통해 확인되었다. 이때 탄소 프리폼에 증착된  $TiB_2$ 는 회색이었다. 침착속도는 탄소 프리폼이  $TiB_2$ 의 증착으로 인해 기공이 점점 막히기 때문에 시간이 지남에 따라 조금씩 감소하였다. 증착량의 온도에 대한 그래프는 900 °C에서 기울기

변화를 나타내었고, 전체 증착 반응에 대한 활성화 에너지( $E_a$ )는  $900\text{ }^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $8.2\text{ kcal/mole}$ ,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는  $15.9\text{ kcal/mole}$ 이었다. 오랜 반응시간과 고온에서 실험을 하였을 때 탄소 프리폼내 더 많은 침착량이 얻어짐을 TGA를 통해 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구(No. R01-2005-000-10395-0) 지원으로 수행되었음.

## 참고문헌

- [1] T. M. Besmann, K. E. Spear, "Analysis of the Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride; I. Equilibrium Thermodynamic Analysis", J. Electrochem. Soc, vol. 124, No. 5, 1977. 5, pp. 786~790.
- [2] T. M. Besmann, K. E. Spear, "Analysis of the Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride ; II. Modeling the Kinetics of Deposition", J. Electrochem. Soc, vol. 124, No. 5, 1977. 5, pp. 790~797.
- [3] T. M. Besmann, J. H. Miller, K. M. Cooley, R. A. Lowden, "Chemical Vapor Infiltration of  $\text{TiB}_2$ -Matrix Composites", J. Am. Ceram. soc, vol. 77, No. 9, 1994. 2, pp. 2395~2400.
- [4] Y. J. Kim, H. Kim, G. Y. Chung, "Preparation of High-Surface-Area Catalysts Supports Coated with SiC by CVI", J. Ind. Eng. Chem, Vol. 10, No. 4, 2004. 2, pp. 653~660.

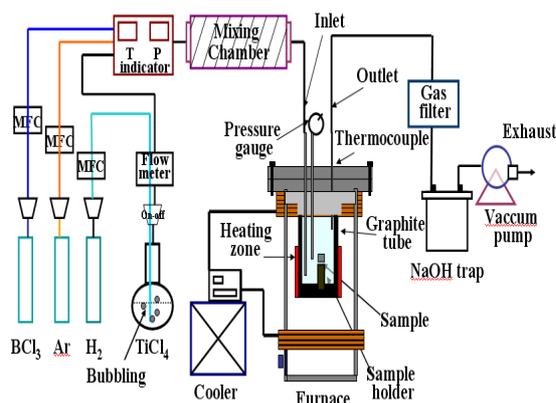


Fig. 1. A schematic diagram of the I-CVI system which consists of the reactor, NaOH trap, vacuum pump, and a mixing chamber.

### Dimensions of the perform :

Preform size:	10mm×10mm×10mm
Total surface area:	0.28 m <sup>2</sup> /g
Average pore diameter:	12.8 nm
Bulk density:	0.55 g/ml
Initial porosity:	80 %

### Infiltration conditions :

Deposition temperature:	850-950 °C
Total pressure:	20 torr
Reaction time:	1, 2, 3 hr
Variables:	Reaction time, flows of $\text{O}_3$ and $\text{H}_2$

Table 1. Characteristics of the carbon fiber preform and infiltration conditions.

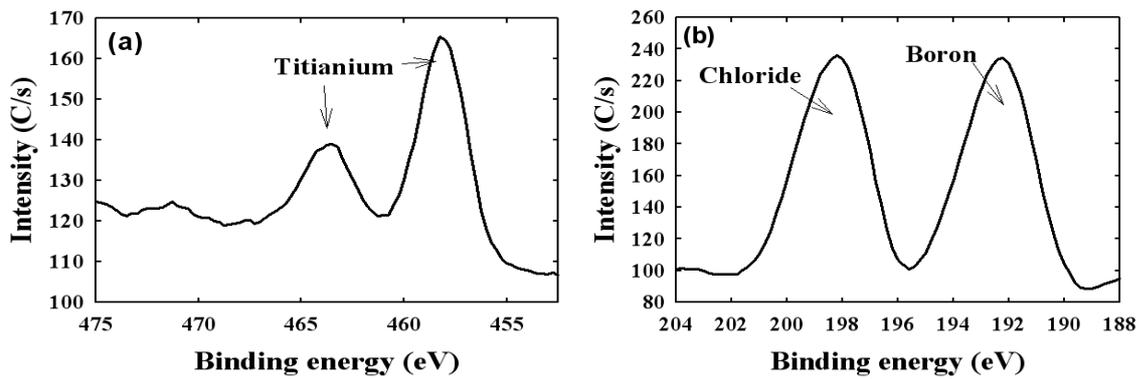


Fig. 2 (a), (b). XPS peaks of titanium, boron and chloride.

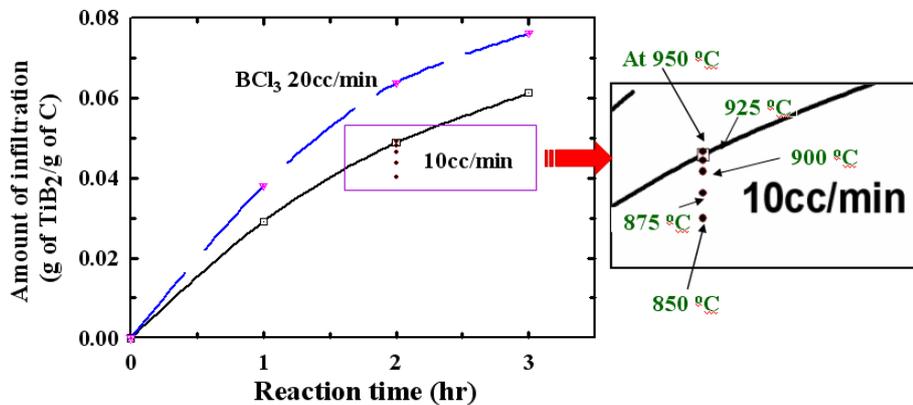


Fig. 3. Changes of the amount of infiltration with time at different flow rates of BCl<sub>3</sub> and at different reactor temperatures.

Reaction conditions : at 950°C, for 2hr, 5cc/min TiCl<sub>4</sub>, 100cc/min H<sub>2</sub>.

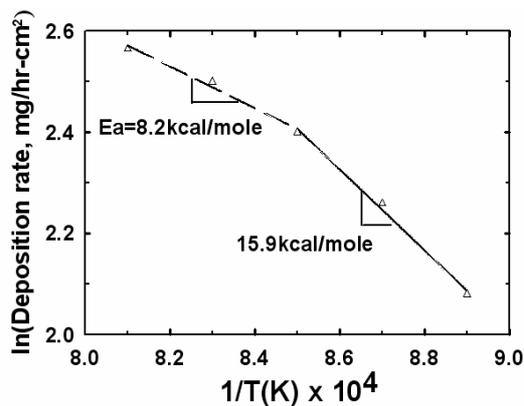


Fig. 4. Arrhenius plot for the infiltration of TiB<sub>2</sub>. Reaction conditions : for 2hr, 5 cc/min TiCl<sub>4</sub>, 100 cc/min H<sub>2</sub>, 10 cc/min BCl<sub>3</sub>.

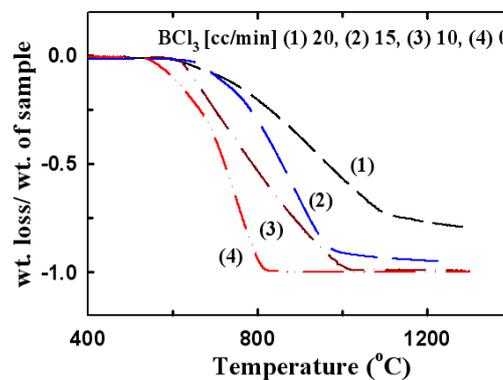


Fig. 5. TGA data for the different flow rates of BCl<sub>3</sub>. Reaction conditions : at 950°C, for 2hr, 5 cc/min TiCl<sub>4</sub>, 100 cc/min H<sub>2</sub>.