

Pore Structure Modification and Characterization of Porous Cordierite with Chemical Vapor Infiltration (CVI) SiC Whisker

Ik Whan Kim, Jun Gyu Kim, Hwan sup Lee, and Doo Jin Choi[†]

Department of Advanced Material Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 28, 2008; Accepted February 20, 2008)

화학증착 탄화규소 휘스커에 의한 다공성 코디어라이트의 기공구조 개질 및 특성평가

김익환 · 김준규 · 이환섭 · 최두진[†]

연세대학교 신소재공학과

(2008년 1월 28일 접수; 2008년 2월 20일 승인)

ABSTRACT

The main purpose of this study is enhancing the filtering efficiency, performance and durability of filter by growing SiC whiskers on cordierite honeycomb substrate. The experiment was performed by Chemical Vapor Infiltration (CVI) in order to control pore morphology of substrate. Increasing the mechanical strength of porous substrate is one of important issues. The formation of "networking structure" in the pore of porous substrate increased mechanical strength. The high pressure gas injection to the specimen showed that a little of whiskers were separated from substrate but additional film coating enhanced the stability of whisker at high pressure gas injection. Particle trap test was performed. More nano-particle was trapped by whisker growth at the pore of substrate. Therefore it is expected that the porous cordierite which deposited the SiC whisker will be the promising material for the application as filter trapping the nano-particles.

Key words : Silicon carbide, Whisker, Networking structure, Pore size

1. 서 론

현대의 급격한 산업화에 따른 자원 재활용, 환경오염 방지에 대한 관심과 중요성이 증가하면서 분리공정을 이용한 환경오염 방지 및 에너지 절약에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 환경오염과 대기오염의 제어 측면에서 일반 대중들의 시각이 변화하면서 그에 따른 기술적 요구들이 증가하고 있을 뿐만 아니라, 각 국가별로 산업 전반에 걸친 환경규제 치를 큰 폭으로 강화해 나가고 있기 때문에 새로운 개념의 실질적인 무역장벽이 되고 있다. 따라서 이에 상응하는 환경기술을 연구 개발 하는 것이 중요한 과제라 할 수 있다.²⁾ 이를 위해 다공성 세라믹 재료들은 열적, 화학적, 기계적으로 뛰어난 특성이 요구되는 분야의 응용에 적합하여 연구가 활발히 이루어지고 있다.

대기 정화용 세라믹 필터는 현재 발전소나 소각로 등의 고온에서 발생하는 분진 제거와 경유 차량용 후처리

장치(DPF)에 사용이 되고 있다. 이러한 필터의 경우 일반적으로 고온의 작동환경과 화학적 부식, 높은 압력의 인가 등 가혹한 환경에 노출되기 때문에 시간에 따라서 열적, 화학적, 기계적인 손상에 의해 그 기능을 상실하기 쉽다. 따라서 이러한 요구 조건을 만족 시켜줄 수 있는 탄화규소(SiC)나 코디어라이트(cordierite) 등의 세라믹이 이러한 용도에 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 기존의 다공성 세라믹 필터들의 기공의 형상 개질을 통해 필터의 효율과 성능, 기계적 강도를 증진시킬 수 있는 공정을 연구하였다. 화학 기상 침착법(chemical vapor infiltration: CVI)³⁾은 금속 촉매 없이 탄화규소 휘스커(whisker)를 다공성 세라믹 모체에 증착함으로써 기공의 형상을 개질 하여 기체투과율의 저하를 최소화 하면서 비표면적과 기계적 강도를 증가시키는 공정을 말한다. 실험에서는 휘스커의 생성에 영향을 끼치는 증착 온도 그리고 증착 위치에 따른 휘스커의 증착 거동의 변화에 대해 고찰해 보았으며, 필터로서의 응용을 위해 이러한 증착 양상에 따른 기체 투과율, 고압가스분사 시 안정성, 미세입자 포집 효율에 대하여 분석하였다.

[†]Corresponding author : Doo Jin Choi

E-mail : drchoidj@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2852 Fax : +82-2-365-5882

2. 실험 방법

휘스커 성장을 위해 수평반응관 형태로서 와류 (turbulent flow)를 방지 하기 위해 이중관 구조로 이루어진 화학기상증착장비를 사용하였다.⁴⁾ 탄화규소 증착을 위한 원료로는 온도에 따른 평형증기압이 알려져 있으며 규소와 탄소를 동일한 몰비로 포함하고 있어 화학양론적인 증착물을 얻기가 용이한 MTS (methyltrichlorosilane; CH₃SiCl₃, Acros Organics Co., U.S.A)를 사용하였다.⁵⁾ 유입되는 운반기체의 유량과 이에 의해 운반되어지는 원료기체의 유량비 제어를 위해서, 원료기체의 온도를 0°C로 유지하고 원료기체의 평형증기압을 55.8 torr로 유지하였다.⁶⁾ 희석기체와 운반기체는 수소가 사용되었으며 유입되는 H₂/MTS의 비율을 입력기체비(α)로 정의 하였다. 휘스커 성장을 위해 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 각각 입력기체비 100, 200, 300으로 10~60분간 증착하였고, 추가 막 증착을 위해서는 1200°C에서 입력기체비 4로 10분간 증착을 수행하였다. 휘스커를 증착하기 위한 기판으로는 35%의 poro-

sity와 11 μm의 평균 기공 크기를 가진, 현재 세라믹 필터로 사용 되고 있는 코디에라이트[(Mg₂Al₄Si₅O₁₈), (주)세라컴, Korea)]를 사용하였다. 휘스커의 결정상 확인을 위해 X-ray diffractometer (Rigaku. Co. D/max rint2000)를 사용하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 scanning electron microscope(SEM, Hitachi S-2700)를 이용하였으며 휘스커의 성장 밀도를 측정하기 위한 수단으로서 선밀도의 측정은 SEM 이미지를 이용하였다. 차량용 필터로서 기계적 강도는 특히 세라믹 재료에 있어서는 매우 중요할 것이며 이에 휘스커 성장 이후의 강도를 평가하기 위해 Universal Testing Machine (H10K-C, Hounsfield Test Equipment Ltd., U.K.)를 이용하였다. 휘스커를 성장시킨 시편의 필터 효율을 측정하기 위해 미세 powder(BaTiO₃ - 50 nm:0.4 g, 300 nm:0.3 g, 400 nm:0.3 g)가 분산된 용액을 제작된 시편의 porous wall을 통하여 투과시킨 후 그 건조 무게를 측정하였고, 기공체의 기공 크기 분포 측정을 위해 mercury porosimeter (AutoporeIII 9410, Micromeritics Co., U.S.A)을 이용하였다. 디젤 기판을 통해 배

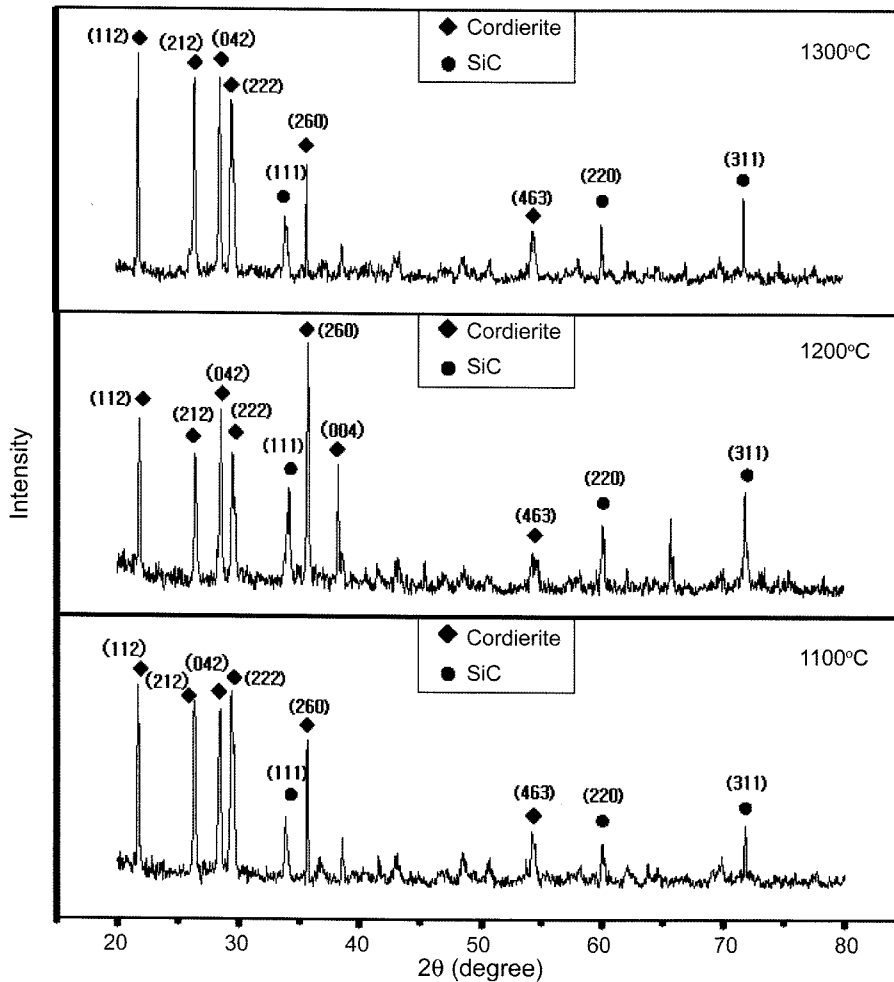


Fig. 1. XRD analysis result with different deposition temperature as 1100°C, 1200°C, 1300°C (α = 100, for 60 min).

출되는 gas의 순간적인 최대 압력은 70 bar까지 다르며 이에 휘스커의 고압 가스 분사 안정성 측정을 위해 약 70 bar의 질소 기체를 시편에 분사하였다. 기체 투과율의 큰 감소는 배압(back pressure) 증가와 이에 따른 자동차의 연비 상승으로 이어지게 된다. 이에 기체투과율을 측정하고자 질소 가스를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착 온도에 따른 탄화규소 휘스커의 증착 거동

Fig. 1은 X-선 회절 분석 결과이며 증착온도 1100°C~1300°C 영역 모두에서 SiC의 (111), (220), (311) 면에 대한 peak이 나타난 것을 볼 때 증착된 휘스커는 β-SiC 상으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있었다.

입력기체비 100, 증착시간 10분의 동일한 입력기체비와 증착시간에서 증착온도 1100°C, 1200°C, 1300°C의 조건으로 증착시킨 기공 내부와 외부의 탄화규소 휘스커의 SEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. 표면의 기공이 막힘 현상 없이 외부의 기공뿐만 아니라 내부 기공에도 그물망 구조의 휘스커들이 성장하여 있는 모습을 확인할 수 있다. 휘스커의 성장 시 휘스커의 작은 직경, 큰 장경비, 그리고 낮은 성장률에 의하여 canning effect⁷⁾를 막을 수 있기 때문에 내부 기공에서도 휘스커의 성장이 이루어 진다. 각

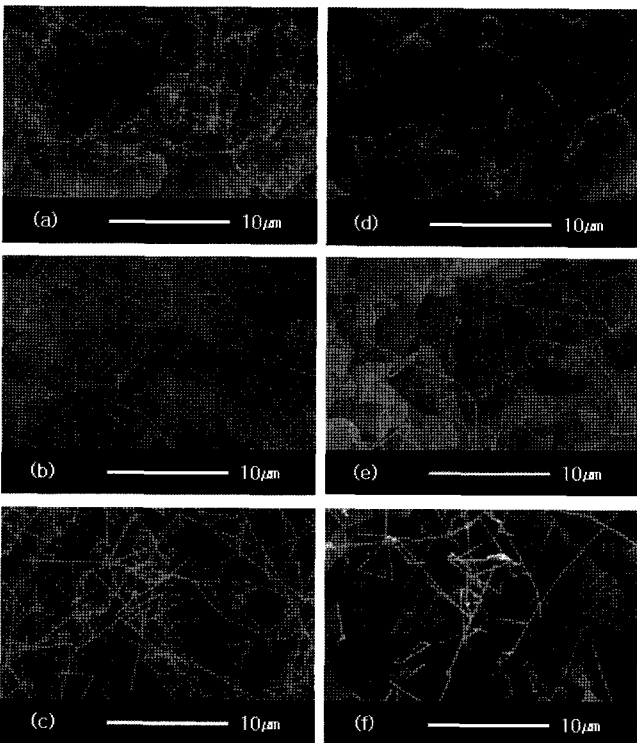
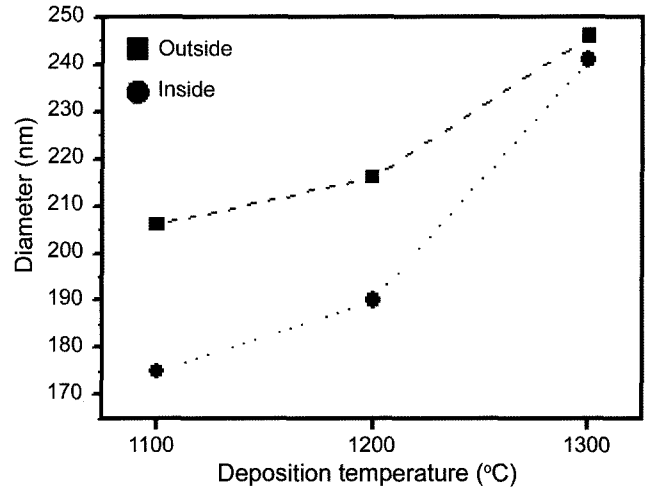
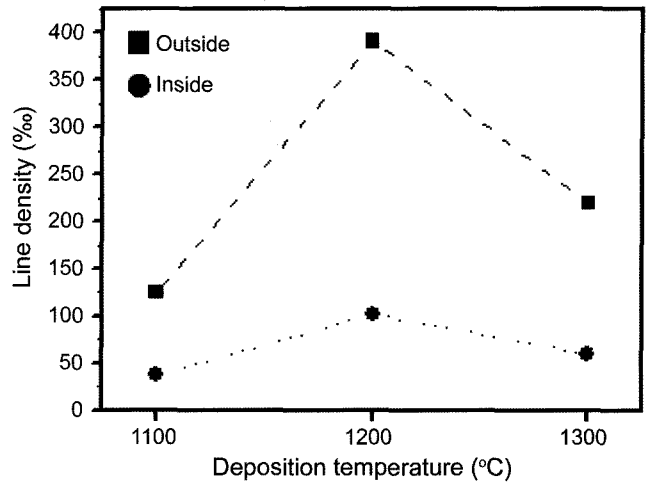


Fig. 2. The SEM images of the whisker grown with different deposition temperature at outside pores (a) 1100°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C and at inside pores (d) 1100°C, (e) 1200°C, (f) 1300°C ($\alpha = 100$, for 10 min).



(a)



(b)

Fig. 3. The graph of diameter (a) and line density (b) with various deposition temperature ($T_{dep.} = 1100 \sim 1300^\circ\text{C}$, $\alpha = 100$, for 10 min).

온도 영역에서 성장된 휘스커의 직경과 선밀도 변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)의 직경의 결과를 보면 증착온도가 1100°C, 1200°C, 1300°C로 상승할수록 휘스커의 직경이 206→216→246 nm(외부), 175→190→241 nm(내부)로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 온도의 증가에 따른 휘스커의 직경 증가는 온도 상승에 따른 원료 기체 분해 반응의 증가와 기판 표면에 흡착된 물질들의 확산 거리 증가에 의한 것이라고 생각된다. 앞선 연구에서 공정 온도의 증가는 SiC 증착물에 excessive free carbon을 증가시켜 더 높은 surface energy sites를 생성함으로써 증착 공정이 활성화되어 휘스커의 직경을 증가시킨다고 보고된 바 있다.⁸⁾ 이러한 현상은 등방성 그래파이트 기판에서 발생했지만 다공성 기판을 사용한 본 실험의 결과와도 일치한다. 이는 본 실험에서 사용된 내부 기

공으로도 반응기체가 잘 침투할 수 있는 CVI 공정상의 특성에 의해 기판이 다름에도 휘스커의 성장거동이 유사한 결과가 나타난 것으로 보여진다. 내부와 외부에 성장된 휘스커의 직경은 외부가 더 높은 경향을 보인다. 이와 같이 기판 표면에서 내부로 들어갈수록 휘스커의 직경이 감소하는 현상은 반응 기체의 기판과의 흡착과 표면 반응이 다공체 외부부터 지속적으로 이루어짐에 따라 반응 기체의 고갈^{9,10)}이 이루어지고 이에 따라 다공체 표면에서의 H₂와 원료기체의 희석비보다 높은 희석 분위기가 다공체 내부에 형성되었기 때문으로 설명될 수 있을 것이다. 하지만 고갈효과뿐만 아니라 H₂의 특성에 따른 영향도 있을 것으로 생각된다. H₂의 경우 원료기체보다 분자의 크기가 작으며 반응성이 낮아 미세 기공 내부로 침투하는 것이 상대적으로 용이할 것이므로 기공 내부에서 높은 희석 분위기를 만드는 또 다른 요인이 될 것이기 때문이다. 이와 같이 다공체의 기공에 작은 직경의 그물망 구조를 형성하고 있는 휘스커는 필터로서 적용될 때 매우 유용할 것으로 기대할 수 있다. 기존의 다공체가 가지고 있는 기공만을 통한 미세 분진의 포집은 포집할 수 있는 미세 분진의 크기가 기공 크기에 의존하며, 따라서 포집할 수 있는 미세 분진의 크기의 한계가 있으나, 휘스커를 그 기공에 그물망 구조로 성장 시킴으로써 훨씬 작은 미세 분진을 포집하게 될 수 있는 가능성을 높여줄 것이기 때문이다.

입력기체비가 100, 200, 300인 조건에서 서로 다른 온도 영역인 1100°C, 1200°C, 1300°C 조건에서 휘스커가 성장된 코디에라이트 기판의 압축강도를 측정해 Fig. 4에 나타내었다. 증착 공정 이전의 코디에라이트 기판의 압축강도는 24 MPa이며 입력기체비를 100으로 고정 하였을 때 1200°C에서 150%, 1100°C에서 133%, 1300°C에서

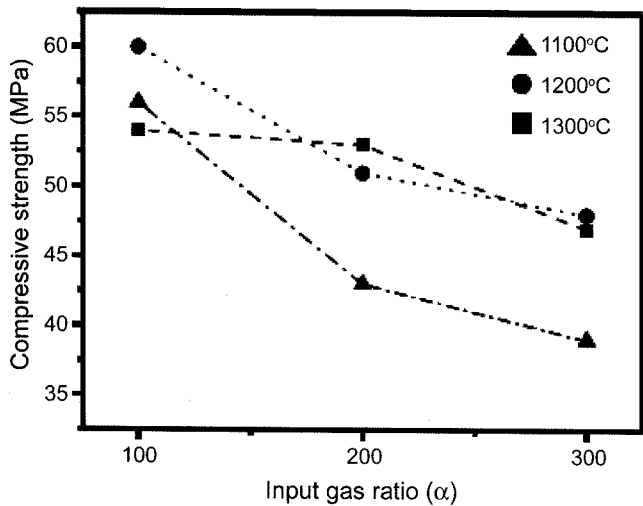


Fig. 4. The graph of compressive strength with variation of deposition temperature and input gas ratio ($T_{dep.} = 1100 \sim 1300^\circ\text{C}$, $\alpha = 100 \sim 300$, for 60 min).

125%의 강도 증진 효과를 얻었고 1200°C, 입력기체비 100에서 가장 증진된 60 MPa의 강도를 보였다. 이와 같은 강도의 증진은 휘스커의 기공내에서의 지지대 역할 효과로 보여지며 코디에라이트 모재의 결합 영역인 grain과 grain 사이의 연결부위 및 각 grain의 결합 영역에 성장한 휘스커에 의한 효과도 있을 것으로 생각된다. 선밀도가 가장 높은(Fig. 3 (b)) 1200°C의 경우 입력기체비 100, 300의 조건에서 다른 온도에 비해 강도의 증가 폭이 크다는 것을 볼 때 높은 성장 밀도로 증착된 휘스커가 다공체의 강도 증진에 기여함을 확인할 수 있다. 또한 1300°C의 경우 휘스커의 직경은 가장 컸으나 강도는 높은 선밀도를 나타낸 1200°C의 경우보다 낮은 것은 강도 증진에 휘스커가 기여함에 있어 휘스커의 직경 보다 휘스커의 성장 밀도가 그 기여도가 더 크다는 것을 추측할 수 있다.

Fig. 5는 입력기체비 100, 증착 시간 30분의 조건에서 증착 온도를 1100°C, 1200°C, 1300°C로 변화시킬 때 기체 투과율을 보여준다. 질소 기체는 다공체 벽면을 통해 기공으로 투과 되었으며 내부외부 기공에서의 휘스커 성장으로 인하여 기체 투과율이 감소하였으며 1100°C, 1200°C, 1300°C로 온도가 증가할수록 그 감소의 크기가 증가하였다. 이는 온도 증가에 따른 휘스커의 직경증가(Fig. 3(a))에 따른 영향으로 보이며 1200°C의 경우 선밀도가 가장 높음에도 불구하고 1300°C의 경우보다 기체 투과율이 더 좋은 것을 볼 때 휘스커의 성장 밀도 보다는 휘스커 직경이 기체 투과율을 감소시키는 주요 요인으로 작용함을 추측할 수 있다.

3.2 휘스커 성장 후 추가적인 막 증착에 따른 특성 변화

고압 가스 분사 시 휘스커가 모재로부터 떨어져 나가지 않고 잘 견딜 수 있는지의 정도를 알아 보기 위해

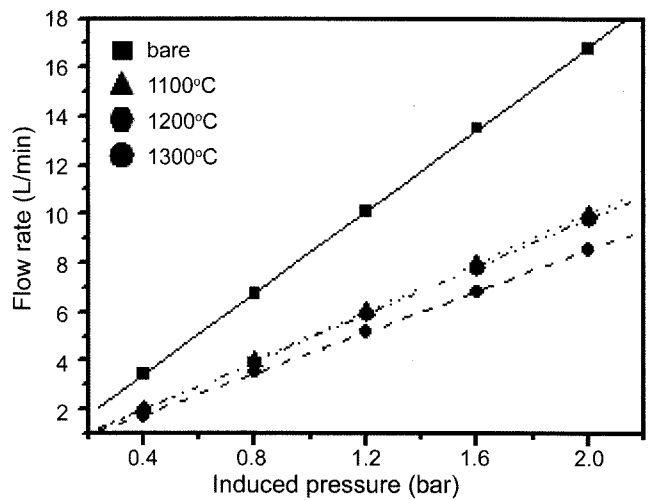


Fig. 5. The graph of nitrogen gas permeability as a function of deposition temperature. ($T_{dep.} = 1100 \sim 1300^\circ\text{C}$, $\alpha = 100$, for 30 min)

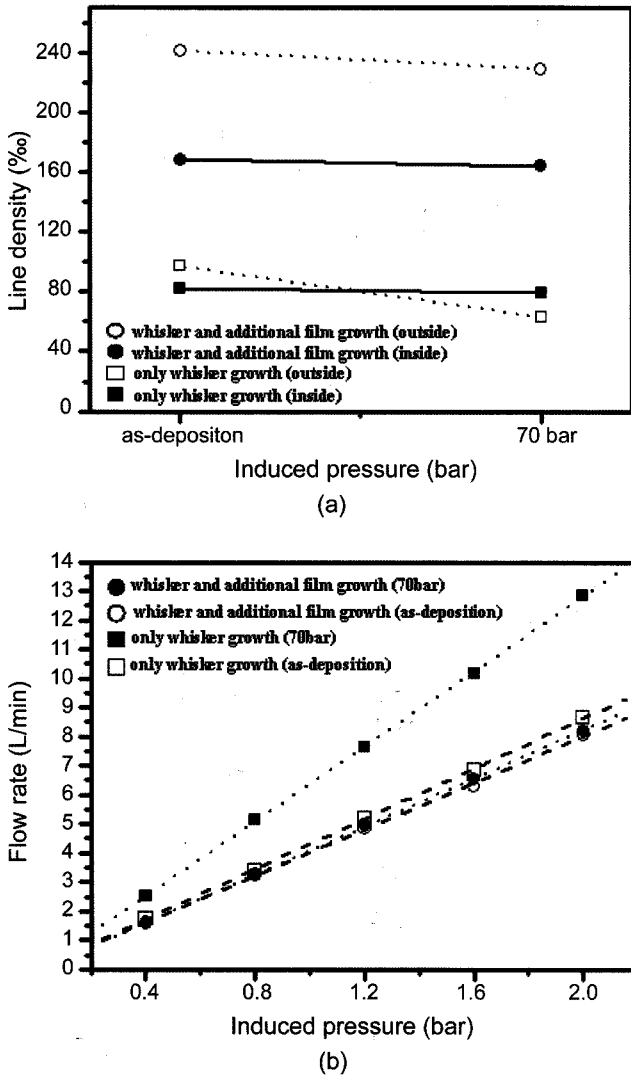


Fig. 6. The variation of line density (a) and gas flow rate (b) by inducing high pressure gas ($T_{dep.} = 1200^{\circ}C$, $\alpha = 100$ for 30 min).

70 bar의 질소가스 분사 전과 후의 휘스커의 선밀도 및 기체투과율 변화를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 고압 가스 분사에 의해 휘스커가 모재로부터 떨어져 나간다면 고압 가스 분사 후 선밀도가 감소될 것이며 기체 투과율은 기공에 존재하는 휘스커 양의 감소로 인해 증가될 것이다. Fig. 6(a)를 살펴보면 우선 휘스커만 증착시킨 시편에서보다 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편에서 더 큰 휘스커의 선밀도를 보인다. 이는 추가적인 막 증착 공정 과정에서 휘스커의 직경이 증가하였기 때문으로 여겨진다. 그리고 질소 고압 분사 전과 후를 비교해 보면 탄화규소 휘스커만 증착시킨 시편과 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편 모두에서 외부에서의 선밀도의 감소가 내부에서의 선밀도 감소보다 큰 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 볼 때 기판 표면에 성장한 휘스커들은 질소 기체의 고압 분사에 의

해 기관과의 분리가 다소 일어나지만 기공 내부의 휘스커들은 그물망 구조를 형성하고 있어 고압 기체 분사에 비교적 안정성을 가진다는 것을 추측할 수 있다. 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편의 경우 휘스커만 성장 시킨 경우보다 선밀도는 더 크지만 고압 가스 분사 후 전체적인 선밀도 감소는 오히려 작은 것으로 보아 추가적인 탄화규소 막 증착이 고압 가스 분사에 대한 휘스커의 안정성을 향상시키는 것이라고 볼 수 있다. Fig. 6(b)는 탄화규소 휘스커만 증착시킨 시편과 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편의 질소 가스 고압 분사 전과 후의 기체투과율 변화를 측정하는 것이다. 여기서 추가적으로 막을 증착한 시편에서 더 낮은 기체투과율을 보였는데 휘스커의 직경 증가가 기체 투과율을 감소시킨 것이라고 생각된다. 그리고 이것은 앞서 휘스커 직경이 가장 큰 $1300^{\circ}C$ 조건에서(Fig. 3(a)) 기체 투과율이 가장 낮았던 결과와도 일치한다. 고압분사 전과 후를 비교해 보면 휘스커만 증착한 시편보다 추가적으로 막을 증착한 시편에서 기체투과율의 감소율이 작은 것을 알 수 있는데 이는 Fig. 6(a)의 선밀도 측정 결과와 일치하는 결과로 추가적인 막 증착으로 휘스커가 고압 가스 분사에 더 안정하기 때문이라고 보여진다.

Fig. 7은 bare 시편, 휘스커만 증착한 시편, 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편에 대한 미세 입자상 포집 실험의 결과로 기공크기와 투과된 분진의 무게를 나타내었다. 실험결과 bare 시편, 휘스커 증착 후 탄화규소 막을 추가적으로 증착한 시편, 휘스커만 증착한 시편 순으로 많은 양의 입자가 투과 되었다. 이는 휘스커의 성장으로 기공의 크기가 감소하는 효과와 그 효과로 인해 더 많은 미세 입자들이 필터에 포집 된다는 것을 보여준다. 투과된 입자의 양은 그 시편이 가지고 있는 평균 기공크기에 의존하는 경향을 확인할 수 있다.

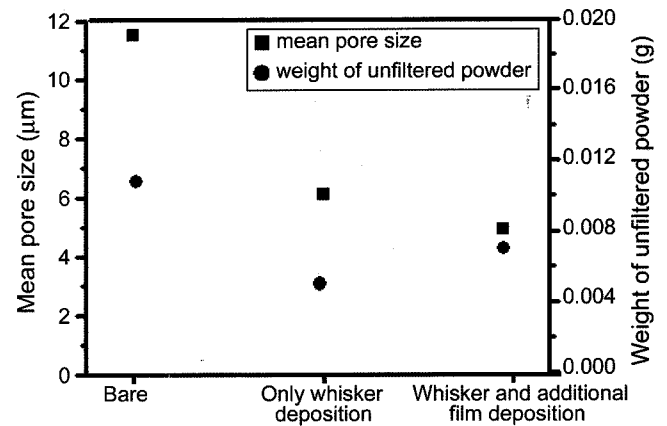


Fig. 7. The graph about weight of unfiltered powder through the bare, only whisker deposition, and whisker and additional film deposition sample ($T_{dep.} = 1200^{\circ}C$, $\alpha = 100$ for 30 min).

4. 결 론

증착 온도에 따른 휘스커의 성장 거동에 대해서 살펴 보았다. 1300°C의 경우 휘스커 직경이 가장 컷으나 선밀도가 가장 높았던 1200°C에서 150%의 가장 큰 압축강도 증가와 비교적 높은 기체투과율을 보였다. 휘스커만 성장 시킨 시편과 휘스커 성장 후 추가적으로 막을 증착시킨 시편에 대한 특성을 비교해본 결과 고압 가스 분사에 의해 기관으로부터 휘스커가 떨어져 나가지 않는 정도는 추가적인 막 증착의 경우가 더 높은 안정성을 보였으나 미세 입자 포집효율은 휘스커만 성장 시킨 시편이 더 나은 결과를 보였다. 본 연구에서 수행된 기체투과율, 기계적 강도, 입자포집 효율, 고압 가스 분사 시 안정성과 같은 특성들은 필터가 사용될 환경과 요구되는 특징에 따라 잘 조절하여 최적화 될 수 있을 것이다. 이와 같은 휘스커에 의한 다공체의 기공 형상을 제어하는 공정은 미세 분진 제거를 위한 필터분야에서 그 응용 가능성이 클 것으로 기대된다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부에서 시행한 에너지기술 학술진흥사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. H. K. Londate, "The Growth of Membrane Technology," *J.*

- Membr. Sci.*, **10** [81] 543-64 (1985).
2. H. Chung, K. T. Hwang, and D. S. Chung, "Application of Porous Ceramics in Environmental(in Korean)," *Ceramist*, **4** [6] 34-9 (2001).
3. G. E. Youngblood, D. J. Senor, R. H. Jones, and S. Graham, "The Transverse Thermal Conductivity of 2D-SiCf/SiC Composites," *Compos. Sci. Tech.*, **62** [9] 1127 (2002).
4. H. S. Ahn and D. J. Choi, "Fabrication of Silicon Carbide Whiskers and Whisker-containing Composite Coatings without using a Metallic Catalyst," *Surf. Coat. Tech.*, **154** 276-81, (2002).
5. J. Schlichting, "Review 13 Chemical Vapor Deposition of Silicon Carbide," *J. Powder Metall. Int.*, **12** [141-147] 196-200 (1980).
6. O. J. Klejnot, "Alkoxychlorosilanes and Alkoxysilanes Containing Silane Hydrogen," *Inorg. Chem.* **2** [4] 825-28 (1963).
7. S. Bertrand, J. F. Lavaud, R. El Hadi, G. Vifnoles, and R. Pailler, "The Thermal Gradient-Pulse Flow CVI Process : a New Chemical Vapor Infiltration Technique for the Densification of Fibre Preforms," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [7] 857-70 (1998).
8. D. C. Lim, Y. J. Lee, and D. J. Choi, "A Study of the Effect of Excessive Free Carbon on Mean Diameters Grown by Chemical Vapor Deposition," *Surf. Coat. Tech.* **192** 247-51 (2005).
9. M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films," pp. 177-181, Academic Press, Boston, 1992.
10. J. L. Vossen and W. Kern, "Thin Films Processes II," pp. 281-314, Academic Press, New York, 1992.