

論文

탄소섬유상의 증착 두께 예측 및 증착 두께가 물성에 미치는 영향

이영석* · 오복진** · 이보성*

The Prediction of Deposition Thickness onto Carbon Fibers and the Effect of Deposition Thickness on Properties

Y.S Lee*, B.J. Oh** and B.S Rhee*

ABSTRACT

SiC coating onto carbon fibers for a diffusion barrier and/or antioxidation film were performed under conditions using CVD technique. A simple but useful relationship between deposition thickness and conditions was represented. The deposition rate using hydrogen as carrier gas was found to be much faster, when compared with argon gas. This effect became more clear at lower temperatures. The tensile strength of carbon fibers with SiC layer thickness above 200nm had lower values, compared to initial tensile strength. SiC deposition rate and the mechanical properties of carbon fibers are strongly influenced by the deposition thickness controlled by the deposition conditions.

초 록

탄소섬유상에 확산 방지막 또는 내산화막을 얻기 위하여 화학기상증착법을 이용하여 탄화규소를 증착한 후, 반응 변수(증착온도, 운반기체)에 따른 증착 두께와의 관계를 간단하고도 유용한 식으로 나타내었다. 운반기체에 대한 증착속도는 수소의 경우가 아르곤에 비해 빨랐으며, 이 효과는 고온에서 보다 저온에서 더욱 분명하였다. SiC층의 두께가 200nm 이상에서는 탄소섬유의 인장강도는 초기 강도값에 비해 크게 감소하였다. 탄소섬유의 SiC 증착 속도 및 기계적 강도는 증착 조건에 따른 두께에 의해 크게 영향을 받았다.

1. 서 론

탄소섬유는 그 탁월한 물성과 비교적 낮은 가격 때문에 복합재에 사용되는 가장 유망한 보강재 중 하나이다. 그러나 탄소섬유는 그 우수한 특성에도 불구하고 낮은 산화저항성(oxidation resistance), 매우 나쁜 상용성과 젖음성을 갖고 있다. 뿐만 아니라 고온에서 많은 금속과의 화학반응 때문에 금속-매트릭스 복합재, 세라믹 매트릭스 복합재 및 고온 플라스틱-매트릭스 복합재 등에 사용상 제한을 받는 경우가 많다. 이를 극복하기 위

해서는 탄소섬유의 매트릭스 사이의 계면이 적절히 조절되어야 한다[1].

특히, 탄소섬유 강화 알루미늄 복합재에서 섬유와 매트릭스간의 약한 상호작용(interaction)은 복합재의 강도를 보장하지 못하며, 지나친 상호작용은 400~600°C에서 탄소 원자를 섬유로부터 분리시켜 탄소가 알루미늄 매트릭스 속을 확산되어 알루미늄 카바이드(Al_4C_3)를 형성시키는 것으로 알려져 있다[2, 3]. 이 카바이드의 핵성성은 종종 섬유 표면에 결정을 야기시켜 섬유강도를 약화시키므로 탄소 확산을 저지하는 막으로 탄소섬유를 코팅시

* 충남대학교 공과대학 화학공학과

** 쌍용양회(주)

키는 것이 바람직하다[4]. Fitzer와 Kehr[5]는 SiC층이 가장 유망한 확산 방지막이라고 보고했다. 한편, 확산 방지막(diffusion barrier)뿐만 아니라 탄소섬유 및 탄소/탄소 복합재의 산화방지를 위하여 내산화막 코팅에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며 특히, 이런 목적으로 SiC와 TiN이 유용하다[5~8]. 탄소섬유 및 탄소 복합재의 코팅은 다른 재료에 비해 탄소섬유의 열팽창 계수가 비슷하여 코팅층과 매트릭스와의 접착 경계가 매우 안정하고 고온에서 기계적 강도와 내산화성이 우수한 SiC막으로 다양한 방법에 의해 실험되어져 왔는데, 그 방법들 중에는 화학 기상 증착법(CVD), Sol/gel 공정, 그리고 Polycarbosilane의 소결이 있다.

CVD는 microelectronics의 분야에서는 유리하지만, CVD 반응의 최적화는 복잡한 반응메카니즘과 반응 변수들의 영향 때문에 다소 어려움이 있다. 또한, SiC층의 두께 및 형태(Morphology)는 반응 조건에서의 작은 변화에 의해 크게 영향을 받기 때문에, 각기 다른 반응 조건하에서 SiC층 두께 및 성장 속도를 예측하기란 어려운 실정이며 코팅된 탄소섬유의 특성은 코팅 두께, 코팅 방법, 사용된 섬유의 종류에 따라 다양하게 변화한다[9]. 한편, 탄소섬유 자체에 산화 방지막을 입힐 때에는 탄소/탄소 복합재의 제조시에 섬유의 산화방지와 보호뿐만 아니라 섬유와 매트릭스(기질) 물질간의 계면 특성을 조절함으로써 원하는 기계적 물성을 갖도록 설계 제작되어야 한다[10].

따라서, 본 연구에서는 등은 화학 기상 증착에 의해 H₂와 Ar를 운반 가스로 하여 탄소섬유 확산 방지막 또는 내산화막으로 SiC층을 증착시킬 때 운반 가스 및 반응 조건에 따른 증착두께(증착 속도)와의 관계를 간단하고도 유용한 식으로 나타내고자 하였으며, 이들로부터 얻어진 SiC코팅된 탄소섬유의 물리적, 기계적 특성을 관찰하였다. 본 연구 결과는 각 반응 조건하에서 SiC층의 두께를 예측, 제어함으로써 용이한 증착을 가능케 하고, 또한 그 조작 조건을 최적화하여 여러 가지 응용 방안을 확대하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 사료된다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

Table 1. Properties of C type carbon fiber

Tensile strength(kgf/mm ²)	152
Tensile Modulus(ton/mm ²)	17
Torsional rigidity(GN/m ²)	6.4
Density(g/cm ³)	1.8

실험에 사용된 탄소섬유는 이전의 연구[11]에 의해 제조된 메조페이스 핏치를 이용하여 실험실적 규모로 생산하였으며, 탄소섬유의 평균 물성을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험 장치 및 방법

탄소섬유에 SiC를 코팅하기 위해 사용된 CVD 장치와 실험 방법은 이미 발표된 문헌[12]에 자세히 설명되어 있으므로 실험 범위만을 요약하면, Table 2와 같이 압력 400 torr, 운반기체 유속 30 l/hr로 일정하게 유지하면서 운반 기체의 종류, 증착 온도, 반응 기체(CH₃SiCl₃:MTS)의 증발 온도 및 증착 시간을 실험 인자로 하였으며 실험 수준은 연구 목적에 맞도록 선정하였다.

Table 2. Experimental conditions for CVD

Factor	Condition
Carrier gas	H ₂ or Ar
Deposition Temp.(°C)	850~1100
Deposition Time(min)	~15
Evaporation Temp.(°C)	0~40

MTS의 분압은 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 까지 조절이 가능한 항온조를 이용하여 기화기의 평형 온도를 변화시켜 증기압이 일정한 값을 갖게 하였으며 증기압과 기화를 통과하는 유량에 따라 MTS의 양을 조절하였다. MTS의 증발 온도에 따른 증기압은 Antoine식으로 계산하였다.

$$\log P = A - \frac{B}{T_v + C}$$

여기서 P는 MTS의 증기압(mmHg)

T_v는 MTS의 증발 온도(°C)

A, B, C는 상수로 8.6655, 2380.6, 345.16으로 알려져 있다.

2-3. 분석 및 물성 실험

2-3-1. 증착된 SiC의 질량과 두께

실험 전후에 증착된 SiC의 질량을 일정량의 섬유를 절단하여 자동 천칭(Sartorius 2434)을 이용하여 0.001mg까지 평량하여 측정된 무게 변화 ΔW 를 시편의 단면적과 SiC의 밀도로 나누어 결정하였다.

2-3-2. SEM관찰

탄소섬유에 증착된 SiC 상태는 각 실험 조건에서 무작위로 시료를 선택하여 주사 전자현미경(SEM, Topcon Co., Japan)으로 표면 상태, 탄소섬유와의 접합 상태 및 증착층의 두께 등의 관찰을 통해 고찰하였다.

2-3-3. 기계적 물성 측정

탄소섬유의 기계적 물성은 Instron test machine(Instron 4302)을 이용하여 측정하였다. 각각의 섬유를 25mm gauge length를 갖는 paper holder의 양면에 에폭시 접착제로 부착시키고 24시간 건조시켰다. 건조된 섬유는 Instron에 수직 방향으로 설치하고, 접선 방향으로 paper holder를 절단한 후에 head speed 2mm/min.와 chart speed 200mm/min.에서 측정하였다. 절단된 섬유는 수집하여 편광 현미경 관찰을 통하여 섬유의 단면을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착 조건에 따른 두께예측

운반 기체로 Ar과 H₂를 사용하여 증착 시간(t), MTS의 증발 온도(T_v) 및 증착 온도(T)에 따른 SiC 증착층 두께(δ)의 실험 결과는 각각 Table 3과 4와 같다. Table 3 및 4의 data부터 일정한 증발 온도에서 증착 시간에 대한 SiC 증착층 두께와의 관계를 Fig.1 및 2에 나타내었다. 운반 기체로 Ar을 사용하고 증착 온도가 1100°C 경우 증착층 두께의 증착 시간과의 관계를 회귀식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\delta_{\text{SiC}} &= 5.50t \text{ (at } T_v = 0^\circ\text{C)} \\ &= 9.96t \text{ (at } T_v = 20^\circ\text{C)} \\ &= 42.95t \text{ (at } T_v = 30^\circ\text{C)}\end{aligned}$$

Table 3. SiC layer thickness coated on the carbon fibers with carrier gas Ar at deposition temperature 1100°C

No	T _v [°C]	t[min]	δ_{SiC} [nm]	d δ_{SiC} /dt
1	0	3	0.00	0.00
2	0	4	3.75	0.94
3	0	6	13.72	2.29
4	0	9	29.95	3.33
5	20	3	39.70	13.23
6	20	4	61.25	15.31
7	20	6	74.31	12.39
8	20	9	103.76	17.29
9	30	3	109.63	36.54
10	30	4	131.14	32.78
11	30	6	216.28	36.05
12	30	9	361.29	40.14
13	40	3	138.77	46.26
14	40	4	195.16	48.79
15	40	6	338.15	56.36
16	40	9	392.86	43.65

Table 4. SiC layer thickness coated on the carbon fibers with carrier gas H₂ at deposition 1000°C and 1100°C

No	T _v [°C]	Tdep[°C]	t[min]	δ_{SiC} [nm]	d δ_{SiC} /dt
17	20	1100	3	73.07	24.36
18	20		6	138.29	23.05
19	20		9	239.07	26.56
20	30		3	130.06	43.35
21	30		6	277.55	46.26
22	30		9	374.15	41.57
23	40		3	285.82	95.27
24	40		6	598.69	99.78
25	40		9	794.48	88.28
26	20	1000	3	65.52	21.84
27	20		6	156.50	26.08
28	20		9	214.71	23.86
29	30		3	97.97	32.66
30	30		6	198.88	33.15
31	30		9	362.91	40.32
32	40		3	193.41	64.47
33	40		6	374.20	62.37
34	40		9	490.93	54.55

$$= 43.07t \text{ (at } T_v = 40^\circ\text{C)}$$

한편 운반 기체로 H₂를 사용하고 증착 온도가 1000°C일 경우 회귀식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}\delta_{\text{SiC}} &= 24.87t \text{ (at } T_v = 20^\circ\text{C)} \\ &= 44.16t \text{ (at } T_v = 30^\circ\text{C)} \\ &= 49.59t \text{ (at } T_v = 40^\circ\text{C)}\end{aligned}$$

또한 운반 기체로 H₂를 사용하고, 증착 온도가 1100°C일 경우 회귀식은 다음과 같다.

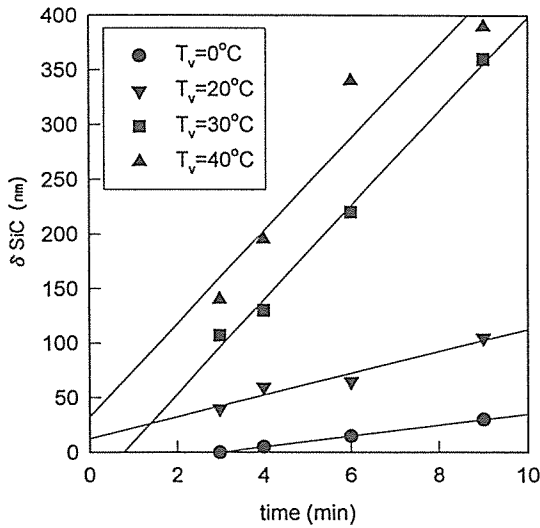


Fig. 1. The SiC layer thickness on the deposition time with carrier gas Ar.

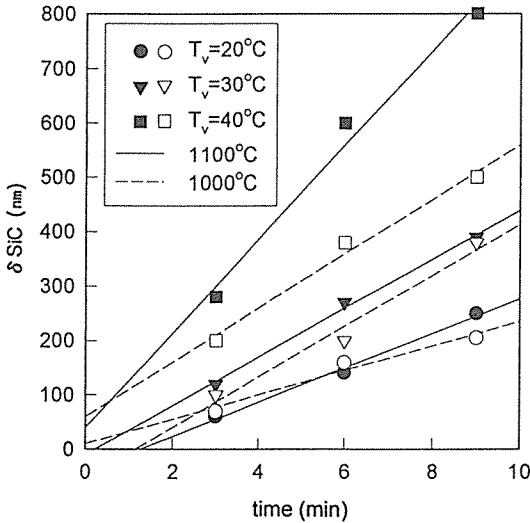


Fig. 2. The SiC layer thickness on the deposition time with carrier gas H₂.

$$\delta_{\text{SiC}} = 27.67t \text{ (at } T_v = 20^\circ\text{C)}$$

$$= 40.68t \text{ (at } T_v = 30^\circ\text{C)}$$

$$= 84.78t \text{ (at } T_v = 40^\circ\text{C)}$$

위의 각 회귀식으로부터 SiC 증착층 두께는 증착 시간에 거의 선형적으로 변하는 것을 알 수 있다. 이 회귀식들은 각 조건에서 증착시간이 3분 이

상일 때 증착 시간에 대한 SiC 증착 층 두께를 계산하는데 유용하게 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

SiC 증착 반응의 반응속도는 단위면적당 단위 시간당 증착된 SiC 양으로 정의될 수 있기 때문에 Fig. 1 및 Fig. 2의 직선들의 기울기로부터 예상할 수 있다. 그림에서 이 기울기는 증착 온도와 MTS 증발 온도가 높아지면 증가하고 있음을 알 수 있다. 즉 반응소도가 빨라짐을 알 수 있으며, 동일 조건에서는 운반 기체로 H₂를 사용했을 경우가 Ar을 사용하는 경우보다 반응속도가 빠르다고 할 수 있다.

Antoine식으로부터 MTS의 증발 온도가 높아지면 증기압은 지수함수로 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 MTS의 열분해 반응이 농도에 직선적으로 변화한다면 SiC 증착층의 대수 증착 속도($\ln d\delta/dt$)에는 증발 온도의 역수($1/T_v$)와 직선적인 관계를 보여 줄 것이다. Table 3 및 Table 4의 data로부터 이들 관계를 나타내면 Fig. 3과 같이 되며 이들의 관계가 직선적이라는 것을 확인할 수 있었다. 한편 이들 직선을 회귀식으로 나타내면 각각 다음 식과 같이 된다.

운반 기체가 Ar이고 증착 온도가 1100°C인 경우,

$$\ln \frac{d\delta}{dt} = -6906.2 \cdot \left(\frac{1}{T_v}\right) + 26.2$$

Table 5. SiC layer growth rate on the deposition temperature with carrier gas Ar

No	T(K)	1/T [10 ⁻⁴ · K ⁻¹]	δ (nm)	d δ /dt (nm/min)	$\ln d\delta/dt$
35	1123	8.904	2.35	0.39	-0.94
36	1173	8.525	14.89	2.48	0.91
37	1223	8.176	63.60	12.27	2.51
38	1273	7.855	194.72	28.63	3.36
39	1323	7.558	203.23	33.87	3.52
40	1373	7.283	211.92	35.32	3.56

Table 6. SiC layer growth rate on the deposition temperature with carrier gas H₂

No	T(K)	1/T [10 ⁻⁴ · K ⁻¹]	δ (nm)	d δ /dt (nm/min)	$\ln d\delta/dt$
41	1123	8.904	19.52	3.25	1.18
42	1173	8.525	93.76	15.63	2.75
43	1223	8.176	121.84	20.31	3.01
44	1273	7.855	277.21	46.20	3.83
45	1323	7.558	303.21	50.54	3.92
46	1373	7.283	331.6	55.27	4.01

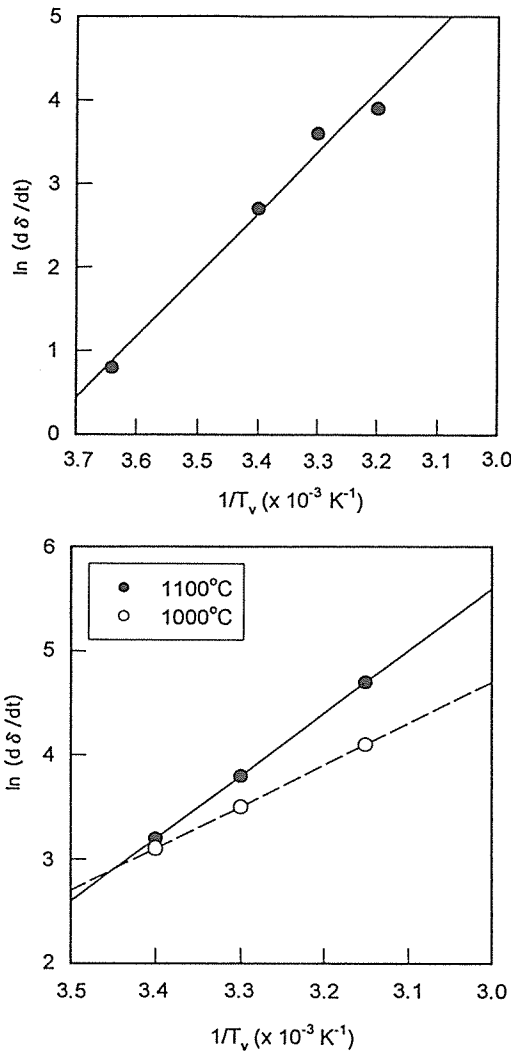


Fig. 3. The deposition rate of SiC on the deposition temperature with carrier gas(A) Ar and (B)

운반 기체가 H_2 이고 증착 온도가 $1000^\circ C$ 인 경우,

$$\ln \frac{d\delta}{dt} = -4242.3 \cdot \left(\frac{1}{T_v}\right) + 17.6$$

운반 기체가 H_2 이고 증착 온도가 $1100^\circ C$ 인 경우,

$$\ln \frac{d\delta}{dt} = -6146.7 \cdot \left(\frac{1}{T_v}\right) + 24.1$$

가 된다. 상기 식들의 상관 계수 r 은 0.95 이상이므로 이들 식을 사용하면 운반 기체와 증착 온도가 동일한 경우, MTS 증발 온도에 대한 SiC 증착 속도를 예측할 수 있다.

3-2. SiC 증착 반응의 kinetic 비교

탄소섬유에 대해 운반 기체로 Ar과 H_2 를 사용하여 MTS 증발 온도를 $30^\circ C$, 증착 시간을 6min.으로 하면 증착 온도를 $850^\circ C$ 에서 $1100^\circ C$ 까지 변화시킬 경우 SiC 증착층 두께에 대한 실험 결과를 정리하면 Table 5 및 Table 6과 같다.

Table 5, 6의 data로 부터 SiC 증착 속도의 온도의존성을 Fig.4에 나타내었으며 이를 Arrhenius plot으로 나타낸 것이 Fig.5이다. 그림으로부터 운반 기체의 종류와 관계없이 $950^\circ C$ 이하에서는 SiC 증착 속도가 온도에 대단히 민감하며 표면 반응이 SiC 증착 반응을 제어하고 있음을 보여주고 있다.

한편 $850^\circ C$ 이하에서는 SiC 증착이 매우 서서히 진행되며 운반 기체로 Ar을 사용할 경우가 더욱 느리다는 것도 알 수 있다. $1000^\circ C$ 보다 높은 온도에서는 SiC 증착 속도가 온도에 민감하지 않으므로 MTS 증가의 탄소섬유 표면까지의 물질 전달이 SiC 증착 반응을 제어하고 있어 MTS의 확산 속도

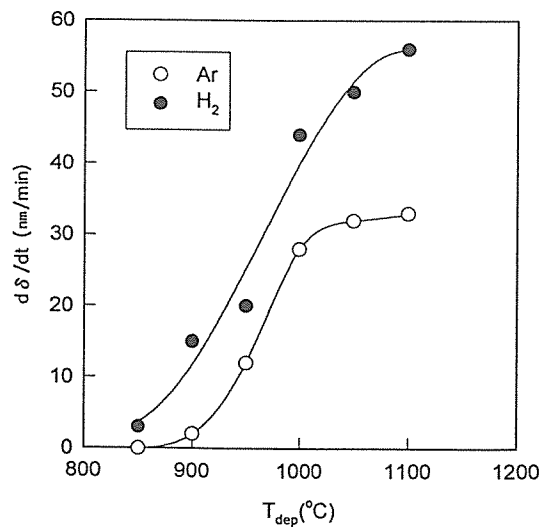


Fig.4. Dependence of the SiC layer growth rate on the deposition temperature with carrier gas Ar and H_2

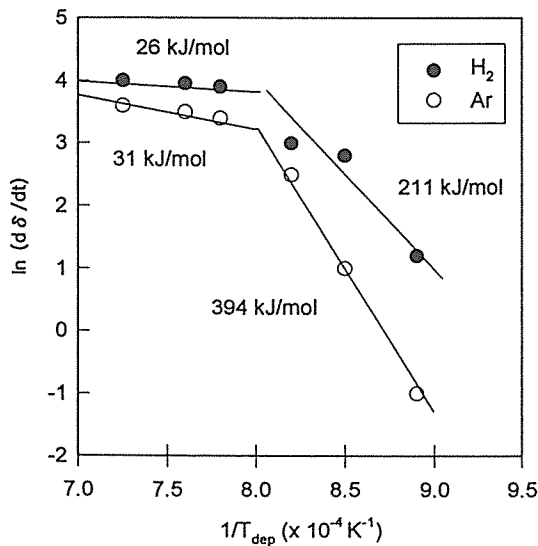


Fig. 5. Arrhenius plot of MTS pyrolysis reaction with carrier gas (A) Ar and (B) H_2

가 전체 반응속도를 지배한다는 것을 알 수 있다. 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구하면 850~950°C 사이의 저온 영역에서 운반 기체로 Ar을 사용할 경우와 H_2 를 사용할 경우 각각 394KJ/mol과 211 KJ/mol을 얻을 수 있다. 또한 1000°C 이상의 고온 영역에서 이들 값은 각각 31KJ/mol과 26KJ/mol이다. 850~950°C 사이의 저온 영역에서는 운반 기체로 H_2 를 사용할 때 Ar을 사용할 경우보다 SiC 증착 반응의 활성화 에너지를 1.9배 가량 저하시킨다는 것을 알 수 있다.

MTS의 농도, 증착 온도는 다른 조건은 동일하다면 운반 기체로 Ar과 H_2 를 사용할 경우의 MTS 분해반응 속도를 다음과 같이 비교할 수 있다.

$$\frac{(\gamma_{MTS})_{H_2}}{(\gamma_{MTS})_{Ar}} = \frac{(d\delta_{SiC}/dt)_{H_2}}{(d\delta_{SiC}/dt)_{Ar}} = \frac{(K_s)_{H_2}}{(K_s)_{Ar}}$$

여기서 γ_{MTS} 는 MTS의 분해 반응속도, $d\delta_{SiC}/dt$ 는 시간에 따른 SiC의 증착 두께 변화, K_s 는 표면 속도 상수이다. 위 식과 Table 5, 6과의 data로부터 MTS 증발 온도 30°C에서 증착 온도가 고온인 1100°C일 때와 저온인 900°C일 때의 운반 기체에 따른 MTS의 분해반응 속도비는 각각 1.6, 6.3이었

다. 따라서 동일 조건에서는 운반기체로 H_2 를 사용할 경우가 Ar을 사용할 경우보다 반응속도가 빠르며, 표면 반응이 지배하는 저온 영역에서가 물질 전달이 지배하는 고온 영역에서 보다 크게 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

3-3. SiC 증착 두께에 따른 탄소섬유의 기계적 물성 변화

탄소섬유와 SiC는 서로 물리적 성질이 다르기 때문에 SiC가 증착된 탄소섬유는 원래의 섬유와는 다른 물성을 가진다. 문헌에 의하면 기계적 강도가 증가하기도 하고 저하하기도 한다는 주장이 있다 [9, 13~15].

H_2 , Ar를 운반가스로하여 다른 증착 조건에서 SiC 증착두께에 따른 인장강도와 탄성율에 대한 결과를 각각 Fig. 6, 7에 나타내었다. 이 결과로부터 SiC 증착된 탄소섬유의 기계적 물성은 Wang [9]등의 결과와 마찬가지로 SiC층의 두께에 악영향을 받음을 알 수 있다. 이렇게 기계적 물성이 감소하는 이유에 대한 해답은 분명하지는 않지만, Emig등[14]은 섬유와 증착된 SiC 사이의 서로 다른 물성 차이 뿐만아니라 열팽창계수차이로 설명하였다. 두께가 20nm 이상에서는 물성감소가 뚜렷해지므로 200nm 이상의 증착 두께를 갖는 탄소 섬유는 초기 강도에 비해 크게 감소하기 때문에 보

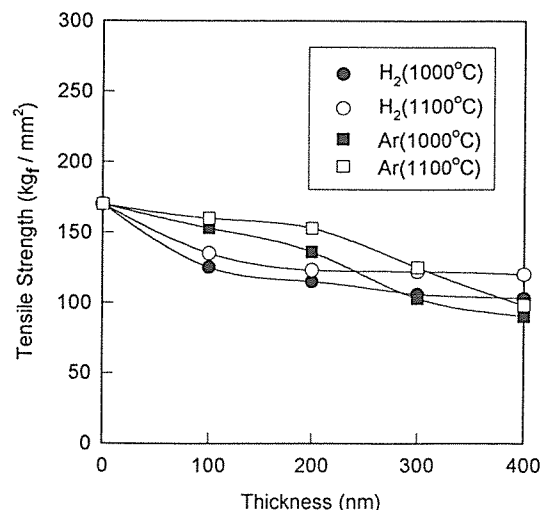


Fig. 6. Tensile strength of SiC coated carbon fibers on the SiC layer thickness

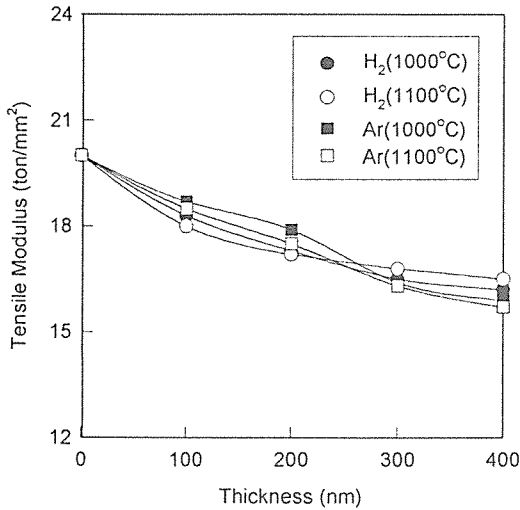


Fig. 7. Tensile modulus of SiC coated carbon fibers on the SiC layer thickness

강제로 이용하기에는 부적당한 것으로 판단된다. 또한 SiC 증착두께에 대한 탄성율의 영향도 거의 같은 양상을 보였다.

3-4. 증착된 SiC 층의 상태 및 특성 고찰

운반 기체가 Ar인 경우 증착 온도, MTS 증발 온도 및 증착 시간에 따른 시료를 자유롭게 선택하여 SEM으로 증착된 SiC 층을 관찰하였으며 대표적인 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 사진에서 MTS의 증발 온도와 증착 시간이 일정할 경우 900°C까지 SiC가 증착되어 있지 않고, 950°C에서는 증착은 되었으나 균일하지 않았으며, 1000°C에서는 증착은 되었으나 균일하지 않았으며, 1000°C부터 200nm 정도의 균일한 증착층을 확인할 수 있었다. 증착 온도가 1000°C 이상에서는 증착층의 두께는 거의 일정하였다. 그러나 증착 온도 1100°C 경우에도 MTS 증발 온도가 0°C이면 증착 시간이 9min.인 경우에도 SiC 증착층을 확인할 수 없었으며 20°C가 되어야 증착층이 균일하여진다. MTS 증발 온도가 30°C 이상에서는 증발 온도 상승과 체류 시간 증가에 따라 증착층의 두께가 증가되며 증발 온도 40°C, 증착 시간 9min.인 경우 그 두께가 400nm 정도임을 알 수 있다.

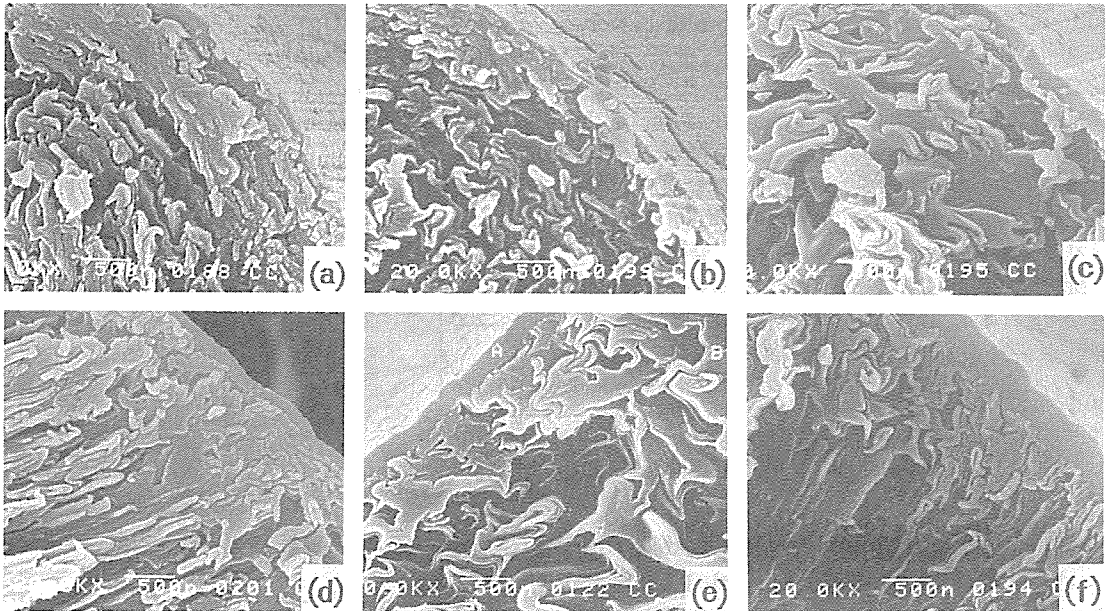


Fig. 8. SEM photos of SiC coated carbon fiber on the various conditions with carrier gas Ar.

- | | |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| (a) T = 900°C, T _v = 30°C, t = 6min | (b) T = 950°C, T _v = 30°C, t = 6min |
| (c) T = 1050°C, T _v = 30°C, t = 6min | (d) T = 1100°C, T _v = 20°C, t = 9min |
| (e) T = 1100°C, T _v = 30°C, t = 6min | (f) T = 1100°C, T _v = 40°C, t = 9min |

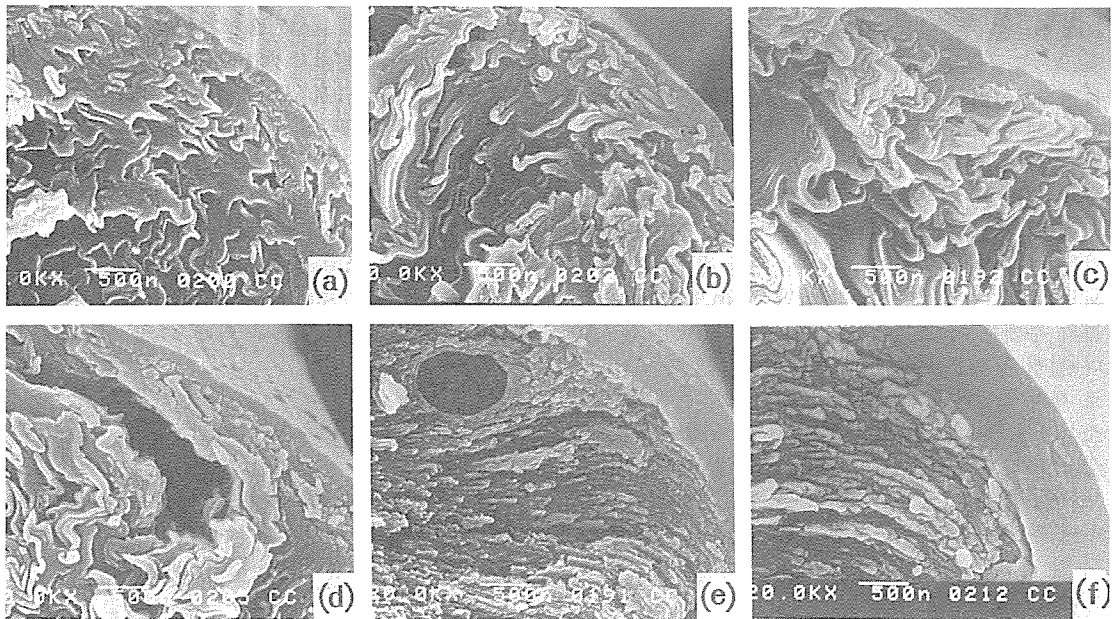


Fig. 8. SEM photos of SiC coated carbon fiber on the various conditions with carrier gas H_2

- | | |
|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| (a) $T = 850^{\circ}C$, $T_v = 30^{\circ}C$, $t = 6min$ | (b) $T = 950^{\circ}C$, $T_v = 30^{\circ}C$, $t = 6min$ |
| (c) $T = 1000^{\circ}C$, $T_v = 30^{\circ}C$, $t = 6min$ | (d) $T = 1000^{\circ}C$, $T_v = 20^{\circ}C$, $t = 9min$ |
| (e) $T = 1000^{\circ}C$, $T_v = 30^{\circ}C$, $t = 9min$ | (f) $T = 1100^{\circ}C$, $T_v = 40^{\circ}C$, $t = 9min$ |

또한, 운반 기체가 H_2 인 경우 SEM 관찰 결과는 Fig.9와 같다. 사진에서 알 수 있듯이 증착 온도가 $850^{\circ}C$ 까지는 증착층을 관찰할 수 있었으나 운반 기체가 Ar인 경우와는 달리 $950^{\circ}C$ 부터 균일하게 증착되었으며 $1000^{\circ}C$ 이상에서는 거의 $300nm$ 로

일정하였다. 물론 이 경우 MTS 증발 온도는 $30^{\circ}C$ 이고 증착 시간은 $6min$ 으로 동일하였다.

한편 $900^{\circ}C$ 경우 증착된 탄소섬유 무게 측정 결과로는 층의 두께가 $100nm$ 로 추정되나 증착층의 두께가 SEM 사진에서는 이보다 얇은 것은 Fig.

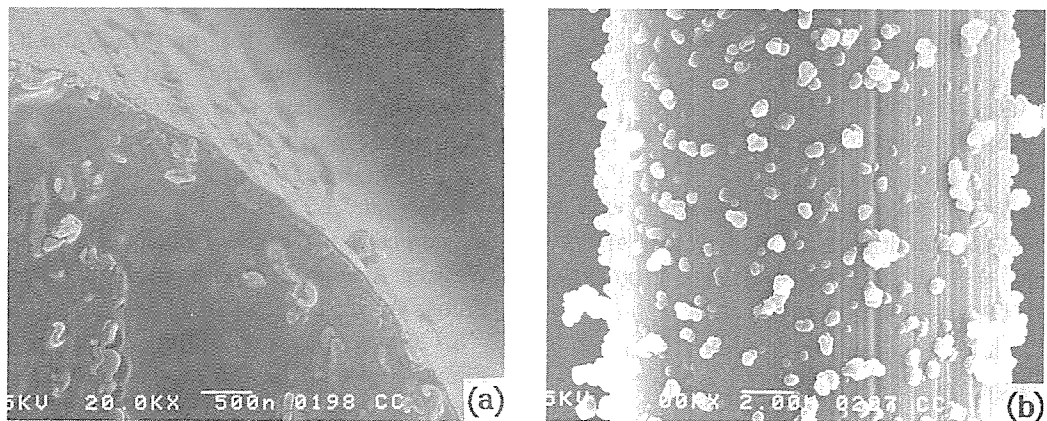


Fig. 10. SEM photos of surface carbon fiber at $T = 900^{\circ}C$, $T_v = 30^{\circ}C$, $t = 6min$, H_2 .
(a) coated layer (b) precipitated SiC crystal

10에서 알 수 있는 바와 같이 탄소섬유 표면에 SiC가 불규칙적으로 석출되었기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 증착 온도 1000°C 이상에서도 체류 시간이 3min.으로 짧은 경우에 관찰되었다. 그러나 증착 시간이 6min 이상인 경우에는 운반 기체가 Ar인 경우와 같이 MTS 증발 온도의 상수 및 증착 시간의 증가와 함께 증착층의 두께가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 증착 온도 1100°C, MTS 증발 온도 40°C, 증착 시간 9min.인 경우 증착층의 두께는 이 조건에서 운반 기체가 Ar인 경우보다 훨씬 두꺼운 800nm 정도로 관찰되었다. 그러므로 세라믹스 복합재의 보강제로 이용하기 위하여 탄소섬유를 SiC로 증착한다면 증착 온도는 1000°C 이상으로 하고 운반 기체로 초기에 Ar을 사용하여 어느 정도 두께의 균일한 증착층을 얻은 후 H₂를 사용하여 원하는 두께로 증착층을 증가시키는 것이 바람직 할 것으로 판단된다.

5. 결 론

등온 화학 기상 증착에 의해 H₂, Ar를 운반가스로 하여 운반 가스 및 반응 조건에 따른 증착 두께(증착 속도)와의 관계를 간단하고도 유용한 식으로 나타내고자 SiC 증착 실험을 수행한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증착 온도와 MTS 증발 온도가 일정한 경우 증착층의 두께는 증착 시간에 직선적으로 증가하며 증착 온도 1100°C에서 MTS 증발 온도 30°C인 경우 증착 시간 증가에 따른 증착층 두께를 회귀식으로 나타내면 다음과 같다.

$$(\delta_{SiC})_{Ar} = 42.95t - 31.62$$

$$(\delta_{SiC})_{H_2} = 40.68t + 16.50$$

(2) 동일한 증착 온도에서 SiC 증착층의 대수 증가 속도($\ln d\delta/dt$)는 MTS 증발 온도의 역수($1/T_v$)와 직선적인 관계이며 증착 온도 1100°C에서 회귀식으로 나타내면 다음과 같다.

$$(\ln \frac{d\delta}{dt})_{Ar} = -6.906.18 \cdot (\frac{1}{T_v}) + 26.17$$

$$(\ln \frac{d\delta}{dt})_{H_2} = -6146.74 \cdot (\frac{1}{T_v}) + 24.14$$

(3) 운반 기체가 Ar과 H₂인 경우 표면 반응이 지배하는 저온 영역에서 활성화 에너지는 각각 394 KJ/mol.K와 211 KJ/mol.K로 H₂ 경우가 증착 반응이 용이하다. MTS 증발온도 30°C인 경우 증착 온도 900°C와 1100°C에서 운반 기체에 따른 속도비(γ_{H_2}/γ_{Ar})는 각각 6.3, 1.6으로 운반 기체가 H₂인 경우가 Ar 보다 반응속도가 빠르며 고온에서 보다 저온에서 더욱 빠르다.

(4) 탄소섬유의 SiC 증착 속도 및 기계적 강도는 증착 조건에 의한 두께에 의해 크게 영향을 받았다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 국제공동연구(1996-1997년) 연구비 지원으로 수행된 결과의 일부입니다. 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Cheng, H.M., Kitahara, A., et al "Characteristics of Several Carbon Fiber Reinforced-Aluminium Composites Prepared by a Hybridization Method", J. Mat. Sci. Vol.29, 1994, pp.4342 - 4350.
2. Yang, M., Scott, V. D., "Carbide Formation in a Carbon fiber Reinforced - Aluminum Composite", Carbon Vol.29, 1991, pp. 877 - 879.
3. Ju, C.P., Chen, K.I., and Chermlin J.H., "Process, Microstructure and Properties of squeeze - cast short - carbon - fiber - reinforced Aluminum - matrix Composites", J. Mat. Sci. Vol.29, 1994, pp.5127 - 5134.
4. Aggour, L., Fitzer, E., et al, "Thin coatings on carbon Fiber as Diffusion Barriers and Wetting Agents in Al Composites", Thin Solid Films, Vol.40, 1977, p.97.
5. Fitzeer, E., and Kehr, D., Thin Solid Films, Vol.39, 1976, p.55.
6. Yu, J.K., Li, H.L. and Shang, B.L. "A Functionally Gradient Coating on Carbon Fiber for C/Al composites", J. Mat. Sci. Vol.29, 1994, pp.2641 - 2647.

7. Wang, Y.Q., Zhou, B.L., and Wang, Z.M., "Oxidation Protection of Carbon Fibers by Coatings", Carbon Vol.33, pp.427 - 433.
 8. Piquero, T., Vincent, H., et al, "Influence of Carbide Coating on the Oxidation Behavior of Carbon Fibers", *ibid.*, pp.455 - 467.
 9. Wang, Y.Q., Wang, Z.M., et al, "Strength degradation of SiC-coated Carbon Fibers", J. Mat. Sci. Letters, Vol.12, 1993, pp.817 - 818.
 10. 이상훈, 박희동, "인침가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 산화방지 효과", 한국복합재료학회지, 제 5 권 2호, 1992, pp.84 - 89.
 11. Rhee, B., Edie, D.D., et al, "A Comparison of Pressure and Reflux in the Two-Stage Production of Mesophase", Carbon, Vol. 29, 1991, pp.343 - 350.
 12. 이영석, 유승곤, 이보성, "탄소/탄소 복합재의 화학증착된 탄화규소의 증착속도 및 막의 특성에 미치는 증착 조건의 영향", 화학공학, 제 33 권 1호, 1995, pp.1 - 8.
 13. Wittenberger, W., Frizer, "Rechen in der Verfahrenstechnik und chemischen Reaktionstechnik", springer-Verlag, Wein, New York, 1986.
 14. Emig, G., Popovska, N., and Schoch, G., "Chemical vapour deposition of silicon carbide on mesophase pitch-based carbon fibers", Thin Solid Films, 241, 1993, pp.361 - 365.
 15. Kusakabe, K., Morooka, S., et al "Coating of Carbon Fibers with Amorphous SiC Films as Diffusion Barriers by Chemical Vapor Deposition with Triisopropylsilane", Carbon, Vol.34, 1996, pp.179 - 185.
-