論文

CVI 공정에 의한 C-및 Hollow형 탄소섬유 보강 SiC 복합재 제조시 변수의 영향

이영석* · 양현정* · 심환보* · 김태진** · 오복진** · 이보성*

Effects of Deposition Parameters on C-and Hollow-shaped Carbon Fiber-reinforced SiC Composites Prepared by CVI Process

Y.S Lee*, H.J. Yang*, H.B. Shim*, T.J. Kim**,
B.J. Oh** and B.S Rhee*

ABSTRACT

C-shaped and hollow shaped carbon fibers were manufactured from coal tar pitch, and the effects of processing parameters on deposition rate were studied when SiC was deposited on or infiltrated into carbon fibers and the treated surfaces were also observed. The growth rate of SiC layer deposited on carbon fibers was linearly increased from 2 to 8 μm/hr with the mole fraction of MTS and the CVD reaction was thus confirmed to be the first order reaction to the concentration of the reactants. Rate determining step was found to be surface reaction in the temperature range up to 950℃(activation energy of 221.3kJ/mol), and mass transfer beyond 950℃(activation energy of 19.8kJ/mol). In this connection surface reaction coefficient (k_s) and mass transfer coefficient(β) could be obtained. It was confirmed also that bridging of matrices between fibers could be formed by depositing SiC on the fibers at 900℃ by CVD and then treating again this coated fibers at 1100℃ for 5 hours by CVI.

초 록

콜타르 핏치로부터 C형 및 Hollow형 탄소섬유를 제조하여 이에 Chemical Vapor Infiltration (CVI) 공정으로 SiC를 석출 또는 침투시킬 때 그 변수의 영향을 속도론적으로 고찰하고, 표면을 관찰하였다. SiC의 precursor인 Methyltrichlorosilane(MTS)의 물분율에 따라 SiC의 석출층의 성장속도는 2~8 μm/hr로 직선적으로 증가하고 있으며, Chemical Vapor Deposition(CVD) 반응은 반응물질의 농도에 대해 1차 반응이었다. 950℃이하까지는 활성화 에너지가 211.3kJ/mol로서 표면반응이, 그 이상에서는 19.8kJ/mol로서 물질 전달이 각각 율속단계임을 알 수 있었으며 두영역에서의 표면 반응 속도 상수(k_s)와 물질 전달 계수(β)를 분리할 수 있었다. 매트릭스 형성을 위해서는 CVD법으로 900℃에서 SiC 코팅을 한 다음 1100℃에서 5시간 동안 CVI에 의해 석출해도 보강재간의 가교가 형성될 수 있음을 확인하였다.

* 충남대학교 공과대학 화학공학과
** 쌍용양회㈜

1. 서 론

탄화규소(SiC)는 내화학성, 내마모성, 내식성 등의 우수한 물성을 가지고 있고, 고온에서 높은 강도를 유지하는 등 여러 가지 장점을 가지고 있으나 취성파괴로 인한 낮은 신뢰도 때문에 구조 재료로의 응용에 많은 제한을 받고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위한 효과적인 방법이 복합재료의 제조[1]이다. 특히 섬유는 섬유형태의 활용보다 섬유보강 복합재로서의 활용이 중요한데, 이중 섬유 보강 SiC 복합재료가 뛰어난 비취성파괴 특성을 나타낸다[2]. 그러나, 세라믹 제조 공정으로 섬유보강 복합재료를 제조할 때 가장 큰 문제 중 하나는 공정 중 보강재로 사용되는 섬유가 가혹한 공정 조건으로 인해 화학적, 열적, 기계적으로 손상되어 그 특성을 상실하기 쉽다는 것이다.

이러한 복합재의 손상을 피하기 위하여 화학 기상 침투법(chemical vapor infiltration : CVI)이 널리 사용되고 있는데[3] 이 CVI는 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition : CVD), 즉 기상의 반응 원료로부터 화학반응을 이용해 박막이나 입자, 그 이외에 여러 형상의 고체 재료를 만드는 화학 공정의 하나로, 복합재의 기지상(매트릭스)을 형성시켜 복합재의 고밀도화를 위한 치밀화에 이용되며 그 중에서도 등온, 등압하에서의 CVI법이 가장 많이 사용되고 있다. 이 등온, 등압 CVI법은 화학적, 열적, 기계적으로 보강 섬유의 손상을 받지 않는 대신 공정 시간이 매우 길고(100시간 이상) 조건이 까다롭다는 단점을 가지고 있어 이를 개선하기 위해 주로 공정 시간을 단축시키려는 연구가 수행되고 있지만[4~5] 복합재 내에서의 확산 및 표면 반응 등 반응속도론적 고찰은 부족하다.

한편, 저자와 공동 연구진은 핏치계 C형 및 중공형 탄소섬유를 개발하였으며 이 탄소섬유는 종래의 원형 탄소섬유에 비해 복합재의 보강재로 이용시 보강 효과가 우수하다고 보고하였으며[6] 또한 보강재로서 효과가 우수한 C형 탄소섬유에 표면 관능기의 역활을 알아보기 위해 CVD로 SiC를 증착시키고 매트릭스로 Si_3N_4를 선택하여 원형, C형 및 SiC가 증착된 C형 탄소섬유를 보강한 세라믹 복합재를 제조하여 물성 및 미세구조 등을 고찰하여 SiC를 증착한 탄소섬유 보강 세라믹 복합재의 물성이 우수함을 보고하였다[7].

따라서, 본 연구에서는 CVI 공정에 의해 물성이 우수한 C/SiC/SiC 복합재를 만들기 위하여 보강재로 C형 및 Hollow형 탄소섬유를 제조하여, CVI 공정으로 삼염화 메틸실란(MTS)으로부터 SiC를 석출 또는 침투시킬 때 그 변수의 영향을 속도론적으로 고찰하고자 하였다. 이와 같은 연구는 취성으로 인한 세라믹스의 고유 특성을 저해하는 요소를 극복하고 탄소섬유 보강 SiC복합재 제조를 위한 최적 조건을 예측하는데 매우 중요한 정보를 제공할 것으로 사료된다.

2. 실 험

2-1. 실험 재료

메조페이스 핏치계 탄소섬유는 고탄성율을 가지며 C-및 Hollow형 탄소섬유는 원형의 탄소섬유에 비해 2배 이상의 보강 효과가 있기 때문에[8] 본 실험에서는 콜타르 핏치를 용매 추출 및 열처리하여 자체 제조[9], 사용하였고 이를 C형 및 Hollow형 노즐을 통해 방사하여 실험실적으로 비원형(C형, 중공형) 탄소섬유를 제조[10~11]하여 사용하였으며 그 평균 물성을 Table 1에 나타내었다.

이렇게 제조된 C-및 중공형 탄소섬유를 CVI기법에 의해 SiC가 석출되면서 탄소섬유에 SiC가 침

Table 1. Mechanical properties of mesophase pitch-based non-circular carbon fibers

Properties / Fibers	T.S[kg/mm^2]	T.M[ton/mm^2]	T.R[GN/m^2]	Density[g/cm^3]	Diameter[μm]	CS[μm^2]
C-CF	163	20	12.3	1.38	24(13)	358
H-CF	155	22	12.7	1.38	36(19)	363

T.S : tensile strength T.M : tensile modulus T.R : torsional rigidity
C.S : cross-sectional area The open degree of C-CF : 90°, No. in ( ) : inside diameter

투되도록 하였다. 한편, 실험에서는 순수 β-SiC 결정으로 된 Nicalon 섬유(Nippion Carbon Co. LTD.)를 핏치계 탄소섬유와의 비교, 검토를 위해 실험하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

본 실험에서는 이전의 연구[7]에 사용하였던 것과 동일한 장치를 이용하였다. 반응물질로는 Aldrich 사의 순도 97%인 methyltrichlorosilane(CH_3SiCl_3 : MTS)과 반응 기체는 수소(99.9%)이며, 운반 가스는 아르곤(99.9%)이었다. 전기로는 외부 가열형 hot-wall system이며, 반응관은 내경이 32 mm, 길이가 900 mm인 석영관으로 만들어진 수평형으로 이 안에 시료를 넣게 된다. CVI 실험 도중에 배기되는 반응생성 기체에는 많은 양의 염화수소가 배출($CH_3SiCl_3 \rightarrow SiC+3HCl$) 되기 때문에 이를 제거하기 위하여 드라이 아이스와 이소프로필 알코올을 이용한 냉각 트랩과 알칼리 트랩을 설치하였다.

실험에 사용된 탄소섬유는 적당한 길이(약 7cm)로 절단하여 적층하였으며 서셉터 위에 올려놓고 반응관에 장입하였다. MTS의 분압은 ±0.1℃까지 조절이 가능한 항온조를 이용하여 기화기의 평형도를 변화시켜 증기압이 일정한 값을 갖게 하였으며 증기압과 기화기를 통과하는 유량에 따라 MTS의 양을 조절하였다. 또한 각 기체의 유량은 유량계로 조절하였으며 사용 온도와 압력에 따라 유량을 보정하여 사용하였다. 실험에서는 증착 시간, 증착 온도, 반응 가스의 유량, MTS의 물분율을 변화하면서 CVD 및 CVI의 표면 반응과 물질 전달 율속 영역의 조건을 수립했으며 이 영역 내에서의 SiC 석출 두께로부터 석출속도를 측정하였다.

2-3. 증착층 분석

시료에 화학증착된 탄화규소의 두께와 표면 현상을 관찰하고, SiC가교 형성에 소요되는 시간의 확인과 매트릭스의 형상을 알아보기 위해 주사 전자현미경(JEOL Co., JSM-35C, Japan)을 사용하였고, 증착된 막의 결정 상태를 X-ray diffractometer(Geigerflex Rigaku, Japan)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. CVI 변수에 대한 SiC 석출층의 성장 속도 의존성

C/SiC/SiC복합재 및 SiC/SiC 복합재를 제조하기 위한 섬유 보강제를 제조할 때 효율적인 화학증착 반응의 최적 조건을 확립하는 것이 반드시 필요하다. 증착 변수를 변화시켰을 때 증착속도가 어떻게 변하는가와 탄소섬유와 주위의 매트릭스가 화학증착된 형상이 어떻게 변하는가에 의해 결정되므로 먼저 CVI변수들(물분율 변화, 온도, 압력)의 성장 속도 의존성을 알아보았다.

기상에 있어서 반응물질(MTS)의 물분율 변화에 따른 SiC 석출층의 성장 속도의 의존성을 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 나타낸 값은 온도 900℃, 전압 200 mbar, 운반 가스 유속 30 l/hr에서 MTS의 물분율을 0.28~0.63으로 변화시키고 실험상의 재현성과 실험 값의 신뢰를 위하여 같은 조건하에서 5회의 실험 값을 산술 평균한 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 석출층의 성장 속도는 물분율에 따라 2~8 μm/hr로 직선적 증가 현상을 보이며 이와 같은

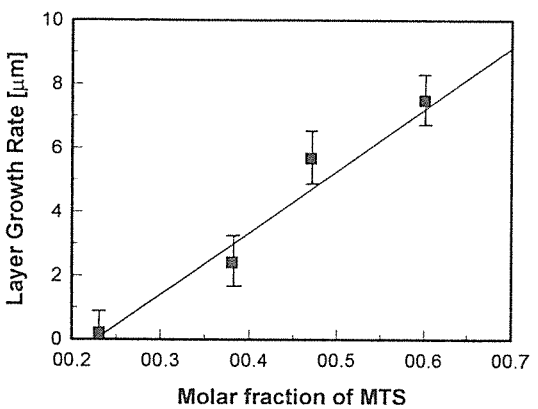

Fig. 1. Dependence of the layer growth on the molar fraction of the silane in the gas phase.

조건에서는 CVD반응(MTS의 분해 반응)은 반응속도가 기상의 MTS 농도에 의존하는 일차반응임을 의미함을 알 수 있으며 이는 문헌과도 잘 일치하였다[12]. 이는 증착온도와 운반 가스의 유속을 일정하게 유지시키면 기화기에서 MTS의 물농도에 의해 MTS의 흐름 양을 조절 가능하게 되어 물분율이 증가함에 따라 이로부터 생성된 규소와 운반 가스에 공급된 다량의 수소와 반응하여 결국 증착속도가 직선적으로 증가한다고 생각된다. 이와 같이 운반 가스로 다량의 수소를 이용하는 것은 현재까지는 확실한 메카니즘에 대해서 알려져 있지는 않지만 과잉의 수소가 직접적으로 반응에 관여하지 않고 MTS의 Si-C의 분해를 방해하는 효과가 있고, 유리탄소(free carbon)와 유리 규소(free Si)의 화학적 활성을 막아 부반응 감소 효과가 있는 것으로 생각된다. 또한, Honjo등[13]은 유리탄소(free carbon)의 생성량은 반응가스에서 H_2 의 양이 감소함에 따라 증가한다고 보고하였으나 좀더 면밀한 연구가 필요하다 하겠다. 석출층 성장 속도의 온도 의존성에 대한 실험 결과는 다음 Fig.2, Fig.3과 같다. 그림에서 알 수 있듯이, 약 950℃까지의 성장 속도와 그 이상의 성장 속도가 구별되며 따라서 Arrhenius plot에서 두 영역 즉, 900℃ 이하와 1000℃ 이상으로 나누어짐이 확인되었다. Arrhenius plot의 결과에 의하면 두 직선을 얻을 수 있는데 이는 증착온도 800~1200℃의 범위에서 증착속도가 온도에 따른 증착속도의 전이가 일어남을 시사하고 있으며, Fig. 3의 Arrhenius plot의 기울기로 부터 활성화 에너지 값을 계산할 수 있다. 이때 저온 영역에서는 211.3 kJ/mol이었으며, 고온 영역에서는 19.8kJ/mol을 나타내고 있다. Shaw등[14]에 의하면 온도가 높은 영역에서 증착반응이 일어날 경우에는 표면 반응 속도는 열활성화되어 기상의 확산 속도보다 빨라져 기체의 확산 속도가 전체 반응을 지배한다. 이때의 활성화 에너지는 확산에 의한 에너지 값이고 대개의 경우 40kJ/mol 이하의 값을 갖게 된다. 또한 증착반응이 표면에서의 화학반응에 의해 지배될 때의 활성화 에너지는 보통 100-400kJ/mol 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[15]. 따라서 900℃ 이하에서는 열활성화에 필요한 40kJ/mol 이상의 큰 값을 갖는 것으로 보아 이 온도 구역에서는 주로 표면 반응에 의해서 증착반응이 지배되고, 그 이상의 온도에서는 주로 물질 전달에 의해 총괄반응이 지배받고 있음을 알 수 있었다.

3-2. 속도항수와 물질전달 계수의 분리

앞에서 살펴본 것처럼 약 950℃까지의 성장 속도와 그 이상의 성장 속도가 구별되며 Arrhenius plot에서도 두 가지 영역, 900℃ 이하와 1000℃ 이상으로 나누어지므로 이 두 영역에서 표면 반응속도 상수(k_s)와 물질전달계수(β)를 분리할 수 있다.

분해되는 반응물 MTS가 유체상(fluid phase)의 벌크흐름에서 복합재의 표면으로 전달된다고 하면

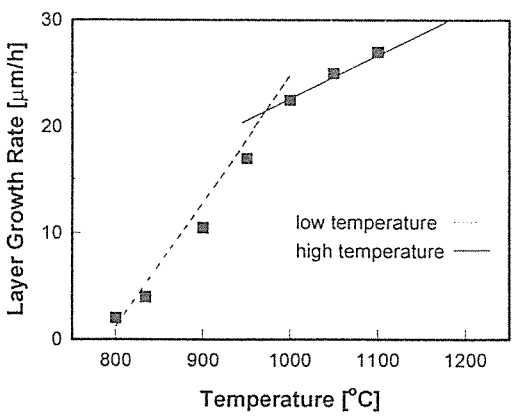

Fig. 2. Dependence of the layer growth rate on the deposition temperature.

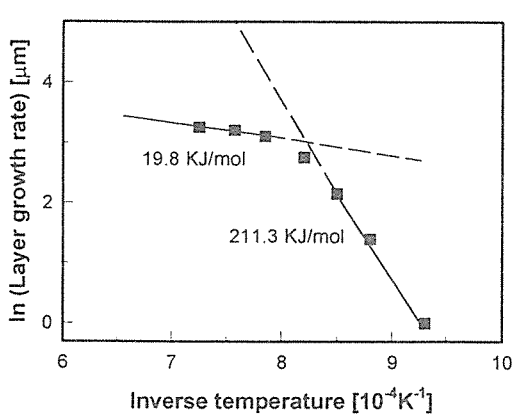

Fig. 3. Arrhenius plot of ln(layer growth rate) versus 1/T.

반응물의 몰플럭스 (J_A)는

$$J_A=\beta(C_{A,F}-C_{A,S})\ [\mathrm{mol/(m^2\cdot s)}] \quad \cdots\cdots (1)$$

이며, 여기서 $C_{A,F}$, $C_{A,S}$는 각각 유체의 벌크흐름과 표면에서의 농도이고 β는 물질전달 계수이며 하첨자 A는 반응물 MTS이다.

복합재 표면에서의 반응속도는

$$|r_{A,S}|=k_s(C_{A,S})^n\ [\mathrm{mol/(m^2\cdot s)}] \quad \cdots\cdots (2)$$

이며, 여기서 k_s는 반응속도 상수이고 n은 반응차수이다.

$$J_A=|r_{A,S}| \quad \cdots\cdots (3)$$

(2)식에서 반응이 1차이면 (3)식은

$$J_A=\beta(C_{A,F}-C_{A,S})=|r_{A,S}|=k_s(C_{A,S}) \quad \cdots (4)$$

이 되고, (4)식으로 부터,

$$C_{A,S}=\frac{\beta}{(k_s+\beta)}C_{A,F}\ [\mathrm{mol}/l^3] \quad \cdots\cdots (5)$$

이 된다. (4)식과 (5)식으로 부터

$$|r_{A,S}|=k_s(C_{A,S})=\frac{k_s\ \beta}{(k_s+\beta)}C_{A,F}$$

$$=k_{s,eff}\ C_{A,F}=\frac{|dn_A|}{A\ dt} \quad \cdots\cdots (6)$$

이 성립되며, 여기서 $k_{s,eff}$는 표면에서의 속도상수 k_s와 물질전달 계수 β에 의존하는 유효 속도상수이고, A는 표면적이다.

(6)식은 온도, 압력, 반응물의 물분율 등 측정 가능한 변수에 의해 석출층의 성장 속도를 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\left|\frac{dn_A}{dt}\right|=\frac{dn_{SiC}}{dt}=\frac{A\rho_{SiC}}{M_{SiC}}\times\frac{dS_{SiC}}{dt} \quad \cdots\cdots (7)$$

그리고

$$C_{A,F}=\frac{X_{A,F}\times p_{tot}}{RT} \quad \cdots\cdots (8)$$

이다. 여기서 $C_{A,F}$, $X_{A,F}$는 유체의 벌크 흐름에서 MTS의 농도와 물분율이고, ρ_{SiC}, M_{SiC}, S_{SiC}는 각각 SiC의 밀도, 분자량, 증착두께이고, p_{tot}는 총압력이다. (6)-(8)식으로 부터

$$k_{s,eff}=\frac{k_s\ \beta}{k_s+\beta}=\frac{RT}{p_{tot}X_{A,F}}\cdot\frac{\rho_{SiC}\ dS_{SiC}}{M_{sic}\ dt} \quad \cdots (9)$$

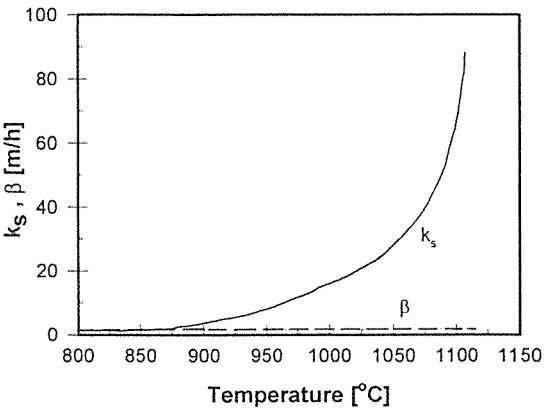

Fig. 4. Temperature dependence of k_s and β.

이고, 이 식을 이용하여 유효 반응속도상수($k_{s,eff}$)는 주어진 조건에 의해 구할 수 있다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 분리를 위해서 k_s값은 저온인 800~850℃에서 측정한 값에 근거를 두었고, 더 높은 온도에서 k_s값은 Arrhenius 식을 사용해서 계산되었다. 다른 한편, β값은 고온인 1000℃와 1100℃에서 측정한 $k_{s,eff}$에 대한 값에 근거를 두었고, 이보다 저온에 대해서 β에 대한 값을 보상하기 위해서 방정식은

$$\ln(\beta)=\ln(\beta_0)+m\ln\ T \quad \cdots\cdots (10)$$

을 사용하였다. 또한 물질전달 계수는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전압에 좌우되며, 300 mbar에서 0.6 m/h, 200 mbar에서 1.3 m/h, 100 mbar에서 2.2 m/h 등으로, 압력이 낮아질수록 크다는 것을 알 수 있었다.

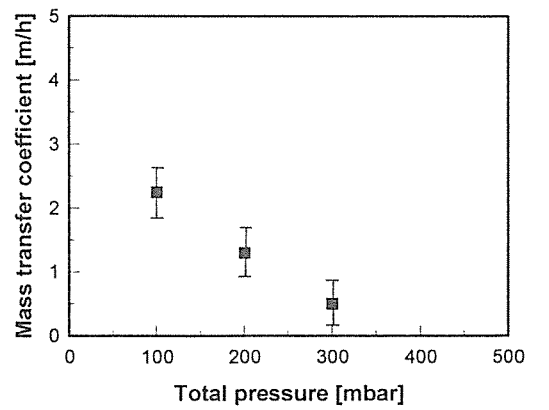

Fig. 5. Dependence of β on the total pressure.

3-3. C 및 Hollow형 탄소 섬유, Nicalon 섬유의 SiC 석출 및 물성 측정

섬유 강화 복합재료를 제조할 경우 보강재로 사용되는 섬유가 가혹한 공정 조건으로 기계적, 열적, 화학적으로 손상되어 그 특성과 기능이 상실되기 쉽다. 이런 섬유강화재의 최소의 손상을 피하는 최적 조건을 찾고자 20 mbar와 70 mbar의 각 조건에서 C형 및 Hollow형 탄소섬유에 SiC를 코팅하였을 때 물성실험 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Mechanical properties of pitch-based carbon fibers coated with SiC

Sample		Tensile strength [kg_f/mm^2]		Tensile modulus [kg_f/mm^2]		Torsional rigidity [GN/m^2]	
		C-shape	Hollow	C-shpae	Hollow	C-shape	Hollow
uncoated		163	155	19.9	22	16.4	12.7
20 mbar	1h	138	129	18.3	19	17.9	15.6
	2h	153	140	19.4	22	19.6	26.4
	6h	140	118	19.5	21	23.6	38.7
70 mbar	1h	132	137	19.3	29	19.1	41.8
	2h	148	121	19.7	18	29.2	49.1

Table 2의 실험 결과로부터 알 수 있는 것처럼 탄소섬유에 SiC 코팅은 10%~25%의 강도 감소를 가져오나 탄성계수는 별다른 변화를 보이지 않고 오히려 비틀림 강성은 크게 증가(10~50%)하였다. 그러므로 C/SiC 복합재 제조시 10% 이상의 강도 감소는 원하지 않기 때문에 탄소섬유의 SiC 코팅은 1시간 이상은 피하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3-4. SEM에 의한 표면 고찰

시료에 화학 증착된 탄화규소의 두께와 표면을 관찰하고, SiC가교 형성에 소요되는 시간의 확인과 매트릭스(기지상)의 형성여부를 알아보기 위해 주사 전자현미경을 사용하였다. Fig.6의 SEM사진 결과에서 알 수 있듯이, 요철 부분에도 SiC가 석출됨을 알 수 있다. 이는 먼저 CVD 조건하에서 SiC를 코팅하고, CVI 조건으로 전환하면 매트릭스 형성시 유리할 것으로 생각된다. 이것은 액상의

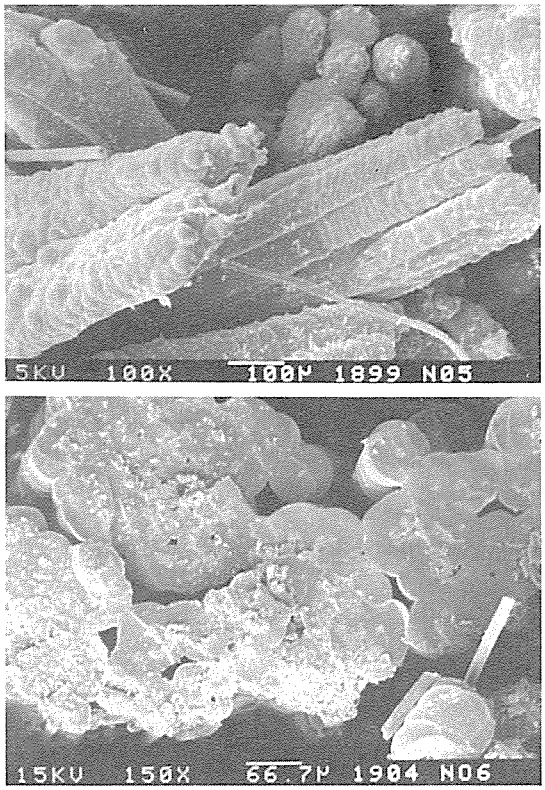

Fig. 6. SEM photos of carbon fibers infiltrated by SiC 1100℃ for 5hrs.

반응 원료를 사용하긴 하지만 화학기상 증착법과 같은 목적의 재료 공정인 전기 도금에도 마찬가지로 적용되는 현상이다. 먼저 피도금물에 강력한 코팅(strike)을 한 다음 완만한 코팅을 지속하는 것과 같은 메카니즘이다. Fig.7은 각각의 조건에서 C형, Hollow형 그리고 Nicalon 섬유를 코팅한 SEM 사진 결과이다. 이것은 free standing carbonfiber bundle에 CVI 조건하에서 SiC를 침투하여 섬유간에 가교(bridging)를 형성하도록 시도한 것이다. 이 그림에서 보다시피 두 개의 섬유를 SiC가 연결하여 매트릭스 역할을 하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 CVD/CVI 공정에 의한 C/SiC-Composite의 제조 가능성을 보여주는 것으로 판단된다. 위의 결과로부터 섬유의 기계적 손상이 적은 조건에서 가장 많은 무게 증가를 보인 시편에 대하여 표면 증착된 미세구조를 나타내었다. 이 SEM 사진으로

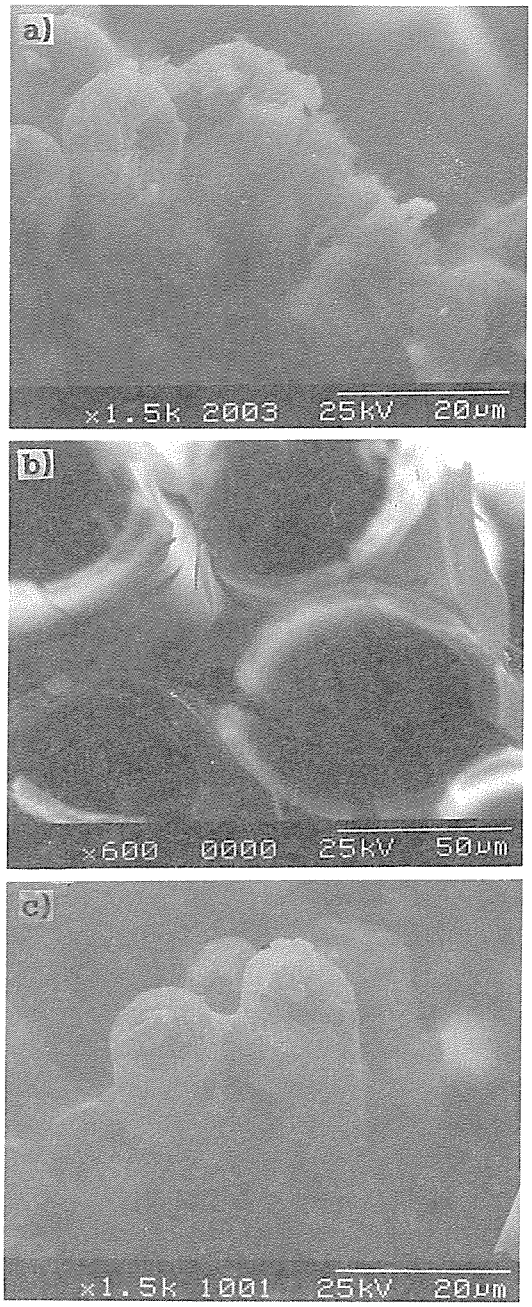

Fig. 7. SEM photos of SiC deposited carbon fibers for 2hrs at 20mbar.
a) C shaped carbon fibers
b) Hollow shaped carbon fibers
c) Nicalon fibers

알 수 있듯이 증착두께는 1~2 μm이고 특히 ⓒ에서처럼 섬유와 섬유간에 SiC 가교를 이루고 있음을 알 수 있었다. ⓐ와 ⓑ에서는 C형과 중공형 탄소섬유에 대하여 SiC를 합체한 것으로 증착층이 다소 치밀하지 못한 것으로 나타났으며 매트릭스 형성을 위해서는 900℃에서 일단 SiC 코팅을 한 다음 1100℃에서 5시간 동안 CVI에 의해 SiC를 석출해도 가교가 형성될 수 있음을 알 수 있었다. ⓒ는 Nicalon 섬유로 이는 CVI 공정에 의해 매트릭스로 동질인 SiC가 석출되면서 보강섬유를 합체하였기 때문에 섬유 다발에 SiC가 잘 침투된 것으로 추정된다. 이는 섬유 표면의 roughness, 섬유와 매트릭스간의 젖음성(wettability)과 계면결합력(interfacial bonding)과 같은 표면 특성이 서로 달라, 같은 조건에서도 탄소섬유와 Nicalon 섬유에 대해 각기 상이한 석출 형상을 가져 왔을 것으로 판단된다. 이처럼 복합재 제조시 표면 특성은 매트릭스와의 결합력 증대에 중요한 역할을 하므로 SiC 석출시 탄소섬유와 탄화규소섬유의 표면 특성 비교 연구도 필요하다고 생각된다. 또한, 동질인 탄화규소 섬유에 SiC가 더 잘 침투됨을 알 수 있으나 SiC 섬유는 고온에서 급격하게 강도 저하가 일어나기 때문에 1200℃이상에서는 원하지 않는 것이다. 따라서 탄소섬유 다발과 탄화규소 섬유 다발 모두에 매트릭스로 오직 SiC만을 침투시켜 완벽한 세라믹 복합재료를 효과적으로 제조하기 위해서는 보다 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3-5. XRD 분석

탄소섬유에 증착된 SiC의 결정 상태를 파악하기 위해 반응가스 H_2 하에서 증착 시간 6min, MTS 증발 온도 30℃에서 증착온도에 따른 시료를 자유롭게 선택하여 분석하였으며 그 결과는 Fig.8에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 증착온도 950℃에서 증착된 SiC의 상태는 주로 비정질이며 1000℃ 이상에서 결정질인 β-SiC의 주 피크(111)를 뚜렷이 확인할 수 있다. 또한 이 피크는 증착온도가 증가할수록 피크의 폭이 더욱 좁아지고 피크의 크기가 커지고 있으며 이로부터 증착온도가 높아질

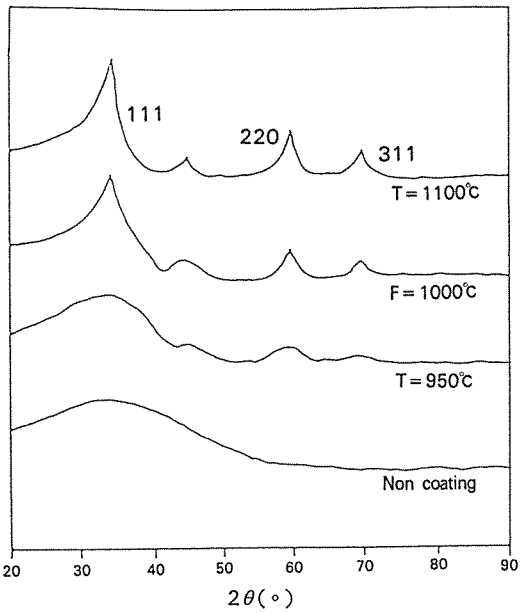

Fig. 8. XRD patterns of the SiC coated carbon fibers on the deposition temperature.

수록 보다 안정된 β-SiC 증착층을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

○ 반응물질, MTS의 물분율을 0.28~0.63으로 변화시킬 때 SiC의 석출층의 성장 속도는 2~8μm /hr로 직선적으로 증가하고 있으며 이와 같은 조건에서 CVD 반응은 반응물질의 농도에 대해 일차 반응이었다. 그러나 이 속도의 온도 의존성은 950℃ 부근에서 전이되었다. 950℃ 이하까지는 활성화 에너지가 211.3kJ/mol로서 표면 반응이, 그 이상에서는 19.8kJ/mol로서 물질 전달이 각각 율속단계임을 알 수 있었으며 두영역의 표면반응 속도계수(k_s)와 물질전달 계수(β)를 분리할 수 있었다.

○ 매트릭스 형성을 위해서는 CVD에 의한 탄소섬유에 900℃에서 SiC coating을 한 다음 1100℃에서 5시간 동안에 CVI에 의해 석출해도 가교가 형성될 수 있음을 알 수 있었으며 Nicalon 섬유에 SiC coating은 그 섬유와 매트릭스간의 표면 특성이 우수하여 같은 조건에서도 탄소섬유에 비해 매트릭스를 더 잘 형성함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Educationm Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 이루어졌습니다. 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Fitzer, E., and Gadow, R., "Fiber-Reinforced Silicon Carbide", Am. Ceram. Soc. Bull., 62(2), 1986, pp.326-335.

2. Becher, P.F., "Microstructural Design of Toughened Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 74(2), 1991, pp.255-269.

3. Besmann, T.M. et al, "Chemical Vapor Infiltration", Proc. Chem. Vapor Deposition, 1990, pp.482-491.

4. Stinton, D.P. et al., "Synthesis of Fiber-Reinforced SiC composites by Chemical Vapor Infiltration", Ceram. Bull., 65(2), 1986, pp. 347-350.

5. Caputo, A.J. et al., "Fiber-Reinforce SiC Composites with Improved Mechanical Properties," Am. Ceram. Soc. Bull., 66(2), 1987, pp. 368-372.

6. Rhee, B.S., Advanced Composites Material, '93, Wollongorg University, Australia, Feb. 1993, pp.771-777.

7. 이영석, 오복진, 이보성, "세라믹 복합재의 기계적 물성 및 파괴거동에 대한 탄소섬유보강재 형태의 영향", 한국복합재료학회, 제8권 제2호, 1995, pp.18-27.

8. 이보성, 심환보, 이영석, "C형 및 중공 탄소섬유 보강재의 특성 평가", 한국복합재료학회, 제6권 제2호, 1993, pp.22-32.

9. Rhee, B.S., et al, "A Comparison of Pre-

ssure and Reflux in two Stage Production of Mesophase", Carbon, Vol.29, 1991, pp.343-350.

10. Rhee, B.S. et al., "Mechanical properties of round and C-shaped mesophase carbon fibers", '90 Carbon conference, Ext. Abs. 1990, pp.178-179.

11. Rhee, B.S., "New development with Pitch-based carbon fibers", High Temperature-High Pressure, Vol.22, 1990, pp.267-274.

12. Popovska, N., Rhee, B.S., Lee, Y.S., "Properties of C/C-Composites Deposited with SiC by CVD", 21th Biennial Conference on Carbon, Buffalo, USA, Extended Abstracts, 1993, pp. 156-157.

13. HONJO, K., and SHINDO, A., "Crystallinity of SiC coated on carbon fiber" Yogyo-Kyokai-Shi, 94[1], 1986, pp.182-188.

14. Technical Information, Bullutin No.463-205, Union Carbide Co.

15. Morosanu, C.E., "Thin Films by Chemical Vapour Deposition", New York, 1990, pp.102-107.