원통형 스퍼터링 장치를 이용한 탄소섬유/알루미늄 프리폼의 제작

김영철* · 한창석**†

*한국과학기술정보연구원, **호서대학교 국방과학기술학과

Fabrication of Carbon Fiber/Aluminum Preforms using Cylindrical Sputtering System

Y. C. Kim*, C. S. Han**†

*Korea Institute of Science and Technology Information, Reseat Program, Daejeon 305-806, Korea

**Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University,
165 Sechul-Ri, Baebang-Myun, AsanCity, Chungnam 336-795, Korea

Abstract The purpose of this study is to prepare a high-strength Fiberglass Reinforced Metal (FRM). Aluminum covering over carbon fibers (CF) was made to increase their wettability to molten aluminum. A cylindrical sputtering apparatus was used for the covering. One tow of carbon fibers was placed along the central axis of the cylindrical target. Aluminum was uniformly coated around the carbon fiber tow. But in case of CF without sizing treatment, aluminum spread into the inside of the tow. Preforms of carbon fiber/aluminum composite were made by impregnating carbon fiber with molten aluminum. Contact angle of molten aluminum to the aluminum-coated carbon fiber was about 30°. The fractured section of preform was observed by SEM, which showed that molten aluminum wetted the outer part of the tow well but had not penetrated into the center, and that adhesion between CF and aluminum matrix was in good condition.

(Received January 25, 2013; Revised February 22, 2013; Accepted March 7, 2013)

Key words : Fiberglass Reinforced Metal, Composite Preforms, Wettability, Sputtering

1. 서 론

탄소섬유(CF; Carbon Fiber)는 비강도 및 탄성율이 우수하기 때문에 CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic), C/C(Carbon/Carbon Fiber Composite) 및 CFRC(Carbon Fiber Reinforced Composite) 등과 같은 강화재로서 널리 이용되고 있으며[1-5], 기지상을 금속으로 한 유리섬유강화금속(FRM; Fiberglass Reinforced Metal)도 우주 · 항공분야뿐만 아니라 자동차재료로서도 사용되고 있다[6-10]. 알루미늄을 기지상으로 하여 FRM을 제작할 때에 발생하는 문제점은 CF와 기지상과의 계면에 대한 접착성이다. 즉, 용융된 알루미늄은 CF와의 젖음성이 떨어지며, 복합화하기 어렵기 때문에 실용화되지 못하고 있다[11]. CF와 금속과의 젖음성을 향상시키기 위해서는 여러 가지 방법이 있지만, 그 중의 하나는 CF의 표면개

질법이다. 이 방법으로는 CVD법, PVD법[12-14] 및 플라즈마 스프레이법[15,16] 등이 있으며, CF의 표면에 금속 또는 금속화합물을 피복하여 표면개질을 행하고 있다. PVD법의 하나로 스퍼터링법이 있으며, 다방면으로 이용되고 있다. 전보[17]에서 보고한 것과 같이, 원통형 스퍼터장비를 제작하였다. CF 전체에 금속을 피복시키기 위해서는 본 장치의 중심축상에 CF를 설치하는 것으로 가능하다고 판단하였다. 이 점을 검토하기 위하여 예비실험으로서 탄소봉을 기관으로 하여 알루미늄을 스퍼터링한 결과, 기관인 탄소봉 전체에 알루미늄을 피복시키는 것이 가능하였으며, 알루미늄 피막의 구조는 석출조건을 조절하는 것에 따라 결정질에서 비정질까지 제어하는 것이 가능하였다[17].

본 연구는 원통형 스퍼터장비를 이용하여 기관인 CF 전체에 알루미늄을 피복시키는 것과 이것을 이용

†Corresponding author. E-mail : hancs@hoseo.edu
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Fig. 1. A schematic of the sputtering apparatus in this study.

하여 CF/Al preform을 제작하여 CF와 기지상과의 계면에 대하여 조사하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

2.1 박막증착

박막형성을 위한 CF 기판재료로는 PAN계 고성능 CF(T-300, 3K)과 Pitch계 고탄성율CF(CARBONIC, HM-50N-2K)를 사용하였다. 스퍼터장비는 전보 [17]에서 제작한 장비를 사용하였으며, Fig. 1에 장비의 구조도를 나타내었다. 타겟은 순도 99.5%, 외경 100 mm, 내경 90 mm, 길이 130 mm인 알루미늄 봉을 사용하였다. 타겟의 상하부에 양극을 배치하고, 증착은 상하부의 양극에 소정의 전압을 인가하여 실시하였다. 알루미늄을 기판인 CF에 연속적으로 증착시키기 위하여 타겟의 상하부에 winder(감는 장치)를 각각 설치하였으며, 배기는 유회전 및 유확산 펌프를 사용하였다.

CF는 스퍼터장비 내의 winder부분에 1개의 토우(tow; 2 K 또는 3 K)를 설치하였다. CF 토우는 스퍼터링에 의해 방출된 알루미늄 원자가 CF 필라멘트 다발 내부까지 쉽게 침입할 수 있도록 느슨하게 고정하였다. 챔버 내부를 1.0×10^{-5} Torr 이하의 진공상태로 한 후, 스퍼터링용 Ar가스를 주입하였으며, 주입 후 챔버 내부압력은 0.03 Torr이었다. 타겟 외부에 감은 코일에 2 A를 통전시키고, 상하부의 양극과 타겟 사이에 260 V의 방전전압을 인가하여 20분 동안 스퍼터링을 실시하였으며, 이때의 방전전류는 200 mA이었다. 또한, 방전 시 CF는 장비와 절연된 상태이다. 피막을 형성시킨 CF에 대하여 외관, 연성 및 탄력성 등을 조사하였으며, SEM을 이용하여 표면상태 및 파단면상태를 관찰하였다.

2.2 CF/Al preform 제작

Pitch계 고탄성율 CF에 알루미늄 피막을 형성시켰다. 이때의 Ar가스 도입압력(0.03 Torr) 및 코일전류(2 A)는 2.1항과 동일하지만, 알루미늄 피복층을 두껍게 하기 위하여 양극에 280 V를 인가하여 방전전류를 300 mA로 하여 60분간 증착하였다. 먼저, CF/Al preform을 제작하기 전에 CF와 알루미늄의 젖음성에 대한 검토를 실시하였다. 알루미늄을 피복시킨 길이 5 mm인 CF tow에 시판용인 알루미늄 호일(두께 17 μ m)을 10회 연속하여 단단하게 감았다(이때의 외경은 약 2 mm). 이것을 진공증착장비(JEOL KK, JEE-4X)의 직경 6 mm인 금속증발용 바스켓의 중심부에 설치하고, 챔버 내부를 2×10^{-4} Torr까지 진공배기 하였다. 이 바스켓에 25 A의 전류를 약 20초간 인가하여 알루미늄을 용융시켰으며, 이때의 바스켓 내부의 온도는 약 800°C이었다. 냉각 후, 제작된 CF/Al preform의 표면상태 및 용융된 알루미늄과 CF와의 계면상태를 SEM을 이용하여 관찰하였다.

그 다음, CF/Al preform의 제작에 대하여 검토하였다. 동일한 실험조건으로 알루미늄을 피복시킨 CF tow(Pitch계 CF, 길이 20 mm)에 알루미늄 호일을 20회 단단하게 감은 후, 동일 장비의 금속증발용 텅스텐 보드 위에 설치하고, 0.02 Torr까지 진공배기 한 후 용융시켰다. 제작된 preform의 중앙부를 강제적으로 파단시켜 파단면의 형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다.

Fig. 2. SEM micrographs of the Al films deposited onto the carbon fiber; partly peeled off from the carbon fiber (a) and transverse surface (b).

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 피복층의 SEM 이미지

제작한 원통형 스퍼터장비를 이용하여 알루미늄을 CF 전체에 피복시키는 것이 가능하였다. CF의 외관은 모든 조건에서 백색이며, 강하고 직선적인 형상이었다. 본 장비의 상하부에 설치된 양극간의 거리는 110 mm이지만, 제작된 알루미늄이 피복된 부분은 140 mm이었으며, winder 근방까지 피복되었다. 알루미늄이 피복된 Pitch계 CF를 절단하여 단면을 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 2(a)이다. 알루미늄 피복층이 CF표면에 일부 부착되어 있는 부분도 있지만, 일부는 박리되었다. CF에 부착되어 있는 알루미늄 피복층의 단면구조를 SEM으로 관찰한 결과 주상정구조이었으며, 이 부분에서의 피복층의 두께는 약 $0.5 \mu\text{m}$ 이었다. 또한, CF표면에는 Fig. 2(b)와 같이 요철(凹凸)이 관찰되었다.

PAN계 CF 및 Pitch계 CF 모두 tow의 외주부분에는 우수한 알루미늄 피복성을 나타내었지만, tow의 중심부 근방에는 피복되지 않았다. CF 종류에 따른 피복상태를 비교해 보면, PAN계 CF보다 Pitch계 CF가 tow의 내부까지 비교적 균일하게 피복되었다. 따라서 본 실험에 사용한 장비에서도 CF 필라멘트 다발을 어떠한 방법으로 가늘게 하여 스퍼터링 하는 것이 중요하다고 판단된다.

3.2 CF와 Al과의 젖음성

알루미늄 호일을 감은 CF tow를 진공증착장비 내

Fig. 3. SEM micrograph showing the wetting behavior of the aluminum-coated carbon fiber.

의 증발용 바스켓에 세워서 설치한 후, 전압을 인가하였다. 알루미늄 호일은 용융되어 한곳으로 모였으며, 용융된 알루미늄의 피상부분에서는 CF의 선단이 약간 돌출되었다. CF와 용융된 알루미늄과의 계면상태를 SEM을 이용하여 관찰한 결과가 Fig. 3이다. 사진에서 화살표로 표시한 봉 형상이 CF이며, 기지상인 알루미늄과의 젖음성이 우수한 것을 알 수 있다. 또 CF와 용융 알루미늄과의 접촉각은 30° 이었으며, 이 값은 알루미늄을 스퍼터링한 흑연판 표면과 용융 알루미늄과의 접촉각과 동일하다[18]. 이것에 반하여, 스퍼터링 처리를 실시하지 않은 CF의 알루미늄은 전혀 젖음성을 나타내지 않고 공극이 형성되었다. 따라서 원통형 스퍼터장비를 이용한 알루미늄 피복은 CF에 대한 알루미늄의 젖음성을 향상시키는

Fig. 4. SEM micrographs showing the fracture section of the preform.

데 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다.

3.3 CF/Al preform의 제작

알루미늄을 피복시킨 CF tow에 알루미늄 호일을 감아 진공증착장비 내의 금속증발용 텅스텐 보드(5 mm × 110 mm) 위에 설치하고 전압을 인가하여 가열시켰다. 알루미늄 호일이 용융되어, 직경 1.5 mm 인 봉 형상의 CF/Al preform이 제작되었다. 내부 상태를 관찰하기 위하여 preform의 양쪽 끝을 잡아 당겨 강제적으로 파단시켰다. CF의 외주부분에는 알루미늄이 피복되어 있었지만, 중심부분에는 피복되어 있지 않았다. Fig. 4(a)에 파단된 CF/Al preform의 외주부분을 나타내었다. CF와 기지상인 알루미늄과의 접착상태는 매우 양호한 것을 알 수 있다. 또, Fig. 4(a)에서 기지상으로부터 빠져나온 CF 섬유에 스퍼터링에 의해 피복한 알루미늄이 부착되어 있는 것을 알 수 있다. 이 점으로부터 기판인 CF와 스퍼터링으로 피복한 알루미늄의 접착강도는 매우 높다고 판단된다. 그러나 Fig. 4(b)와 같이 스퍼터링으로 피복한 알루미늄이 기지상과 부착된 상태로 인발된 CF 섬유도 있는 것을 알 수 있다. 이것은 CF 섬유에 알루미늄 피복이 충분하게 이루어지지 않았기 때문에 CF와 피복층에서 박리가 발생하였기 때문이라고 판단된다.

CF/Al preform을 제작하였을 때, 2종류의 접착면이 형성되었다. 이것은 CF와 스퍼터링된 Al층, 스퍼터링된 Al층과 기지상인 Al층이다. Fig. 4(a)를 보면 전자의 접착강도가 후자의 접착강도보다 큰 것을 알 수 있다. 후자의 경우는 같은 알루미늄이 형성되어

있는 접착면임에도 불구하고, CF와의 접착강도보다 낮은 것은 흥미로운 점이다. 이것은 스퍼터링된 Al층의 표면이 산화되어 산화알루미늄층이 형성되었기 때문이라고 판단된다. 또한, 다음의 설명으로도 판단할 수 있다. CF tow를 알루미늄 호일로 감싸서 800°C 정도로 가열할 때에 알루미늄 호일은 용해되지만, CF표면에 스퍼터링에 의해 피복된 알루미늄은 용해되지 않기 때문에 스퍼터링에 의해 형성된 알루미늄층의 표면은 산화알루미늄으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상을 검증하기 위하여 CF보다 취급하기 쉬운 탄소봉을 사용하여 동일한 실험을 실시하였다. 먼저, 스퍼터링에 의해 알루미늄을 피복하고, 탄소봉에 알루미늄 호일을 10회 감싸서 진공 중에서 가열하여 용융시켰다. 냉각 후, 제작된 탄소봉과 알루미늄과의 복합재를 절단하여 SEM을 이용하여 단면을 관찰하였다. Fig. 5와 같이 스퍼터링에 의해 피복된 알루미늄층의 용융된 흔적은 관찰되지 않았다. 따라서 스퍼터링으로 피복시킨 알루미늄의 표면은 산화알루미늄으로 되었으며, 이것이 단열층의 역할을 하였기 때문에 용융되지 않았다고 판단된다. 스퍼터링으로 피복시킨 알루미늄층과 용융된 기지상인 알루미늄층과의 젖음성은 스퍼터링으로 피복된 알루미늄 피막이 산화되는 것에 영향을 받는다. 알루미늄의 산화가 어느 단계에서 일어나는지 명확하지는 않지만, 산화를 방지하는 것은 필요하므로 스퍼터링으로 알루미늄을 피복시킨 후, 즉시 FRM화를 실시하는 것이 바람직하다. 또, 본 실험은 CF를 절연시킨 상태에서 스퍼터링 하였기 때문에 주상정구조의 알루미늄박막이 생성되었다. 이 구조를 갖는 알루미늄

Fig. 5. SEM micrograph showing the cutting section of the aluminum-coated carbon fiber in molten aluminium.

Fig. 6. The model showing the stress generated at interface between film and fiber.

미늄의 열팽창율은 기지상인 금속 알루미늄보다 낮고 판단된다. 800°C 정도로 가열하였을 때에는 스퍼터링된 알루미늄층과 기지상인 알루미늄과는 접착되어 있지만, 냉각 시에는 열팽창율의 차이에 의해 박리가 일어나는데 이것이 접착성을 저하시키는 이유라고 생각된다.

3.4 CF와 Al 피복층의 밀착성에 미치는 잔류응력의 영향

Preform을 제작한 후에도 피복 알루미늄층이 증착시의 내부구조를 유지하는 점으로부터 피막의 내부구조가 복합재료의 강도에 영향을 미친다고 생각할 수 있다. 또, 복합재료에서는 극세섬유를 이용하기 때문

Table 1. Calculated σ_θ values at 0.1 GPa of σ_r (unit; GPa, $r = r_0 + t/2$)

$r_0 \backslash t$	1 μm	2 μm	3 μm	4 μm
500 μm	50.0	25.0	17.0	12.0
10 μm	1.0	0.5	0.33	0.25
5 μm	0.5	0.25	0.16	0.12

에 복합화한 후에 피복층에 잔류하는 응력이 기지상-섬유간의 강도에 영향을 미친다. 따라서 피복층에 잔류응력이 존재하는 경우의 섬유와 피복층과의 계면에 발생하는 응력에 대해서 고찰하였다. Fig. 6과 같이 피복층과 섬유와의 계면에 발생하는 응력을 모델화 하였다. 이 모델에서는 실제와는 반대로 계면에 반경방향의 인장응력 σ_r 이 작용하여, 피복층 내에 압축응력 σ_θ 가 발생한다고 가정한다. 즉 내압을 받는 두꺼운 원통형 관의 응력[19]과 유사한 것이라고 생각하자. 피복층이 탄성변형을 한다고 하면, 응력 방정식과 변형의 최적 조건식으로부터 σ_θ 는

$$\sigma_\theta = C_1 + C_2/r^2 \quad (1)$$

로 나타낼 수 있다. 단, C_1 , C_2 는 r 에 무관한 정수이므로,

$$\begin{aligned} C_1 &= r_0^2 \sigma_r / (t^2 + 2r_0 t) \\ C_2 &= r_0^2 (r_0 + t)^2 \sigma_r / (t^2 + 2r_0 t) \end{aligned} \quad (2)$$

이다. 여기에서, r_0 는 기판의 반경, t 는 피복층의 두께이다. 상기한 식으로부터, 피복섬유에 대하여 $\sigma_r = 100 \text{ MPa}$ 일 때의 σ_θ 를 구한 값을 Table 1에 나타내었다. 이 결과로부터 피복층에 압축응력이 잔류하는 경우에는 계면에 인장응력이 발생하며, 극세섬유의 경우에는 밀착성이 저하하여 계면에서의 박리를 유발한다. 그러나 피복층과 강화섬유와의 계면에서의 밀착성이 복합재료의 강도에 미치는 영향은 단순하지 않다. 예를 들어, 탄소섬유강화알루미늄 복합재료를 변형시켰을 경우, 탄소섬유가 기지상인 알루미늄보다 먼저 파단 되기 때문에 섬유내부에 발생한 균열이 피복층으로 전파되지 않고 계면에서 박리가 일어나게 되며, 결과적으로 섬유의 인발을 발생시킨다면 오히려 복합재료의 강도를 향상시킬 수 있다[20].

4. 결 론

원통형 스퍼터장비를 이용하여 CF에 알루미늄의 피복과 알루미늄 피복CF와 용융된 알루미늄과의 젖음성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 장비를 이용하여 CF에 알루미늄의 피복이 가능한 것을 확인하였다.

알루미늄을 CF에 피복시키는 것은 CF와 용융 알루미늄을 복합하는 경우에 젖음성을 뚜렷하게 향상시키기 때문에 복합재의 제작법에 유용하게 활용할 수 있다.

2. CF와 스퍼터링된 알루미늄 피복층의 계면 및 스퍼터링된 알루미늄 피복층과 기지상인 알루미늄층과의 계면에 대한 접착강도를 비교하면, 전자가 후자의 접착강도보다 크며, 이것은 스퍼터방법의 이온충격효과가 유효하게 작용하였기 때문이다.

후 기

본 연구는 (교과부) 과학기술진흥기금 및 복권기금에 의한 KISTI ReSEAT프로그램으로 수행되었습니다.

References

1. K. Y. Rhee, M. K. Shin, and N. S. Choi : J. Adh. Sci. & Tech., **17** (2003) 1619.
2. J. Fujimoto and T. Tamura : Adv. Compo. Mat., **7** (1998) 365.
3. K. Ogi and N. Takeda : Adv. Compo. Mat., **6** (1997) 175.
4. R. H. Martin and G. N. Sage : Composite structures, **6** (1986) 141.
5. R. Kalfat and R. Al-Mahaidi : Composite structures, **92** (2010) 2738.
6. E. L. Rodriguez : J. Mater. Sci. Lett., **8** (1989) 116.
7. T. A. Ranney and L. V. Parker : Ground water monitoring & remediation, **18** (1998) 127.
8. V. Caccese, J. P. Kabche, and K. A. Berube : Composite Structures, **81** (2007) 450.
9. T. R. Guess, E. D. Reedy, and A. M. Slavin : J. Compo. Tech. & Res., **17** (1995) 117.
10. A. B. Morgan, N. A. Gagliardi, and W. A. Price : Fire & Materials, **33** (2009) 323.
11. 鹽田一路 : 工業材料, **31** (1983) 27.
12. S. Shimada, M. Takahashi, and J. Tsujino : Surf. & Coat. Tech., **201** (2007) 7194.
13. H. Holzschuh : Thin solid films, **469/470** (2004) 92.
14. J. Tsujino, K. Tsuda, and I. Yamazaki : Inter. Conf. Euro. Ceramic Soc., (2008) 1179.
15. A. Hiroshi and O. Akimitsu : J. Jap. Ins. Met., **48** (1984) 1119.
16. A. Liu, M. Guo, and J. Gao : Surf. & Coat. Tech., **201** (2006) 2696.
17. C. S. Oh and C. S. Han : J. Kor. Soc. Heat. Treat., **25** (2012) 1.
18. 北原 晃 : 工業材料, **33** (1985) 66.
19. 益田森治, 室田忠雄 : 工業塑性力學 (養賢堂), (1975) 137.
20. S. Ochiai and M. Hojo : J. Jpn. Soc. Powder & Powder Metall., **45** (1998) 302.