

TEM Analysis of Boron Modified Pyro-Graphite

김정선, 김성재, 김근홍, 천창환, 구형희
국방과학연구소 기술연구본부 소재개발부

서론 : 탄소 재료는 지구상에서 가장 높은 온도에서 견딜 수 있는 재료로 알려져 있으며, 이러한 우수한 내열 특성으로 인해 탄소재료는 우주산업에 있어서 핵심 소재로 각광을 받고 있다. 그러나 탄소재료는 약 500℃ 부근에서 산소와 반응을 시작하여 무게 감소가 일어나는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법의 일환으로 탄소재의 표면을 내산화성이 우수한 재료로써 코팅하거나 또는 boron, phosphorus 등의 원소를 탄소 결정 구조내 첨가시켜 내산화성을 증진시킨 재료들이 개발되고 있다. 그러나 이러한 신소재들의 상세한 제조방법들에 대해서는 발표되지 않고 있다. 본 논문에서는 러시아에서 입수된 boron modified pyro-graphite에 대한 투과전자현미경 (TEM)분석을 실시하였다.

실험방법 : 본 연구에서 사용된 재료는 CVD 방법으로 boron이 약 15 at% 첨가된 boron modified pyro-graphite로써 러시아의 니그라피트사로부터 입수되었다. 본 소재의 투과전자현미경 시편은 dimpling 과 ion-milling을 통해서 준비 되었다. 결정분석은 JDX-8030 x-ray회절분석기로 분석하였으며, 미세조직관찰을 위해서는 JEM-3000F FEG 투과전자현미경을 이용하였다. Boron의 분석을 위하여 EDS를 이용하였다.

실험결과 및 고찰 : 증착면에 수직인 방향과 평행한 방향의 x-ray회절분석기 분석 결과에서 일반적인 pyro-graphite에서 보이는 결정의 이방성은 보이지 않았다. 단지 graphite 결정의 (0002)면과 (10-10)면의 피크 강도비의 비교에서 증착면에 수직인 방향의 시료에서 더욱 (10-10)면이 발달하였음을 보였다. 증착면에 수직인 방향의 plane-view시편을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 그림 1과 같은 사진 및 SADP를 얻었다. 여기서 두 가지의 전혀 다른 조직이 함께 형성되어 네트워크 모양의 fiber와 matrix의 복합조직으로 나타난다. 이것은 일반적인 이방성의 pyro-graphite 시편과는 전혀 다른 미세조직이다. 대략 0.25 μ m크기의 지름을 갖는 fiber-like 형상의 네트워크 미세조직의 SAD 패턴은 일반적인 carbon fiber와 동일하게 나타나고 있다. 그러나 미세조직 사진에서 나타나는 바와 같이 c면의 층상조직이 잘 관찰되었다. 한편으로 네트워크모양의 fiber-like 주위를 메우고 있는 matrix 미세조직은 전형적인 비정질 조직으로서 링 패턴을 보이고 있다. 그러나 matrix기지 조직이 완전히 무질서하지 않고 판상의

얇고 작은 c축에 수직한 면들이 최초 substrate 위에 평행하게 떨어져 형성되었음을 알 수 있었다. fiber-like의 네트워크의 미세조직들은 투과전자현미경에서는 투영된 상이므로 이들이 누워있는 것들과 세워져있는 것들의 상대적인 분율을 알 수는 없으나 x-ray 회절 분석결과로부터 다음과 같이 추론할 수 있었다. 투과전자현미경에서의 matrix의 결정방위를 고려해보면, 이들이 substrate에 평행하게 c축에 수직한 면들로 이루어져 있으므로, x-ray에서 (0002)면의 상대적인 회절강도가 더 클 것으로 예상되지만 실제로는 (10-10)면의 상대적인 회절강도가 더 크게 나타나 있다. 이것은 두개의 전혀 다른 구조로 된 미세구조중 fiber-like의 기여분이 더 크게 작용하여 fiber-like 네트워크 조직의 (0002)면의 회절강도는 낮고 (10-10)면의 회절강도는 높은 것에 기인한다. 3차원적인 네트워크 형상으로 보이는 fiber-like 조직이 substrate위에 평행하게 누워있는 것보다는 세워져 있는 것이 다소 우세한 것으로 판단된다. 이러한 두개의 전혀 다른 조직은 Boron의 영향에 기인한 것으로 판단되며, 첨가된 Boron은 B_4C 결정체로 존재하고 미세한 결정립 형태로 분산되어 있었다.

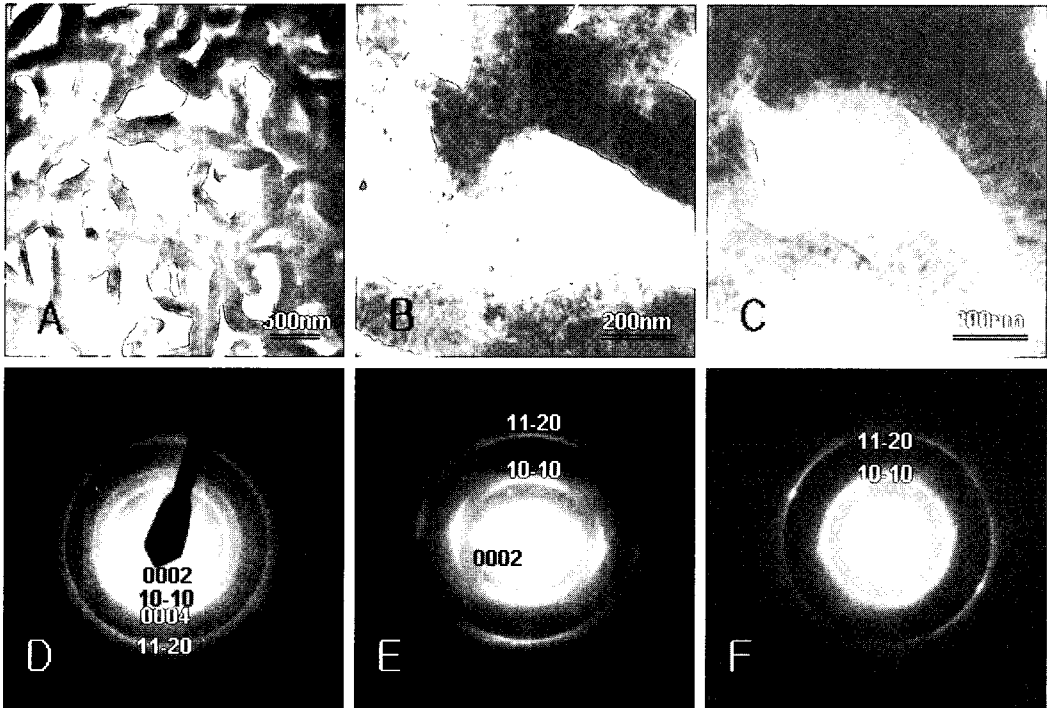


Fig. 1 A: plane-view, B: fiber-like network, C: matrix,
D: SADP of A, E: SADP of fiber-like, F: SADP of matrix.