

CO₂ gas 및 공기중에서 피치계 탄소섬유의 산화거동

노재승·서동수
충남대학교 재료공학과

The Oxidation Behavior of Pitch-based Carbon Fibers in CO₂ Gas and Air

Jae-Seung Roh and Dong-Soo Suhr

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

(1996년 9월 11일 받음, 1997년 1월 7일 최종수정본 받음)

초 록 이방성과 등방성을 갖는 두 종류의 피치계 탄소섬유를 TGA 장치를 이용하여 CO₂ gas와 공기중에서 등온산화반응을 실시하였다. CO₂ gas보다 공기중에서의 산화가 훨씬 빠르게 일어났으며, 600°C 공기중에서 등방성 T-101S 섬유는 이방성 HM-60 섬유보다 23.9배나 빠른 산화속도를 보였다. 실험적으로 구한 활성화에너지는 저온에서 36~56Kcal/mole의 값을 가지며, 고온에서는 6~13Kcal/mole의 값을 나타내었다. 반응기구(zone 1, 2, 3)의 전이온도는 T-101S 섬유보다 HM-60 섬유가 높았으며, 공기중에서보다 CO₂ gas분위기에서 더 높게 나타났다. SEM으로 관찰된 표면형상변화로부터 탄소섬유의 산화반응은 섬유의 결함을 따라 진행된다는 것을 알 수 있었다.

Abstract Two-types of carbon fiber, anisotropic- and isotropic-pitch based, were expose to isothermal oxidation in air and CO₂ gas and the weight change rates was measured by TGA apparatus. The oxidation rate was faster in air than in CO₂ gas, and the oxidation rate of isotropic T-101S fiber was over 23.9 times faster than that of anisotropic HM-60 fiber at 600°C in air. The activation energy was 36~56 Kcal/mole at lower temperature range and 6~13 Kcal/mole at higher temperature range. It was higher that the transition temperature of reaction zone(zone 1, 2, 3) of HM-60 fiber than that of T-101S fiber, and it was higher in CO₂ gas than in air. From SEM observation, it was found that the oxidation of carbon fibers was progressed through the imperfection.

1. 서 론

탄소섬유는 경량이며 고온에서의 열팽창이 거의 없고, 고탄성, 고강성 등의 특성 때문에 복합재료의 보강재나 탄소/탄소 복합재료에 광범위하게 이용되고 있다. 특히 탄소섬유는 다른 많은 보강재료에 비하여 우수한 고온강도를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 탄소섬유는 고온의 산화분위기에서 산소와 반응하여 본래의 성질을 잃어버리는 단점이 있다. 그러므로 탄소섬유의 산화특성을 이해하는 것은 매우 중요하며, 그동안 섬유의 종류 및 반응기체의 종류, 그리고 가장 중요한 함수인 온도에 따른 산화특성 등의 많은 연구가 진행되어 왔다^{1~4)}. 일반적으로 반응온도가 증가할수록 산화속도는 증가하며, 반응기체별로는 산소와 수증기분위기에서 산화반응은 빠르게 일어난다고 알려져 있다^{1, 2)}. 또한 탄소섬유의 제조공정에 따른 흑연화정도가 클수록 내산화성은 증가된다^{1, 5~7)}.

이러한 산화반응은 섬유 본래의 성질을 저하시키지만 탄소섬유의 종류 및 산화분위기 제어에 의하여 비표면적이 지금까지의 다른 재료와는 비교할 수 없이 큰 활성탄소섬유(activated carbon fiber)를 얻을 수도 있다^{8, 9)}. 또한 산화반응은 섬유의 표면을 거칠게 하므로써 복합재료의 보강재

로 이용할 경우 기지재(matrix)와 섬유사이의 접합력을 증진시킬 수 있는 장점도 있다^{6, 7, 10)}.

본 연구에서는 제조조건이 다른 두 종류의 탄소섬유를 TGA를 이용하여 기상산화반응시켰다. 반응기체의 종류와 반응온도를 변화시켜 산화반응조건에 따른 중량변화를 관찰하여 산화속도를 비교 측정하였고, 동시에 SEM을 이용한 표면형상변화 관찰을 통하여 탄소섬유의 산화반응기구를 규명하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 원료

본 연구에서는 일본 Kasima Oil사의 HM-60-2K 이방성 피치계 탄소섬유와 Kureha 회사의 제품인 T-101S 등방성 피치계 탄소섬유를 원료섬유로 사용하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용한 원료섬유의 주사전자현미경 사진이다. HM-60 섬유의 직경은 약 9 μ m이며 높은 배향성을 가지므로 Fig. 1의 (a)와 같이 섬유의 길이방향으로 texture를 가지고 있다. Fig. 1(b)의 T-101S 섬유는 HM-60 섬유에 비하여 매우 굵은 것처럼 보이지만 사진(c)처럼 장축의 길이가 약 15 μ m이고 단축의 길이가 약 10 μ m인 타원형태이다. T-101S는 등방성의 구조를 가지므로 HM-60 섬유에 비하여 표면은

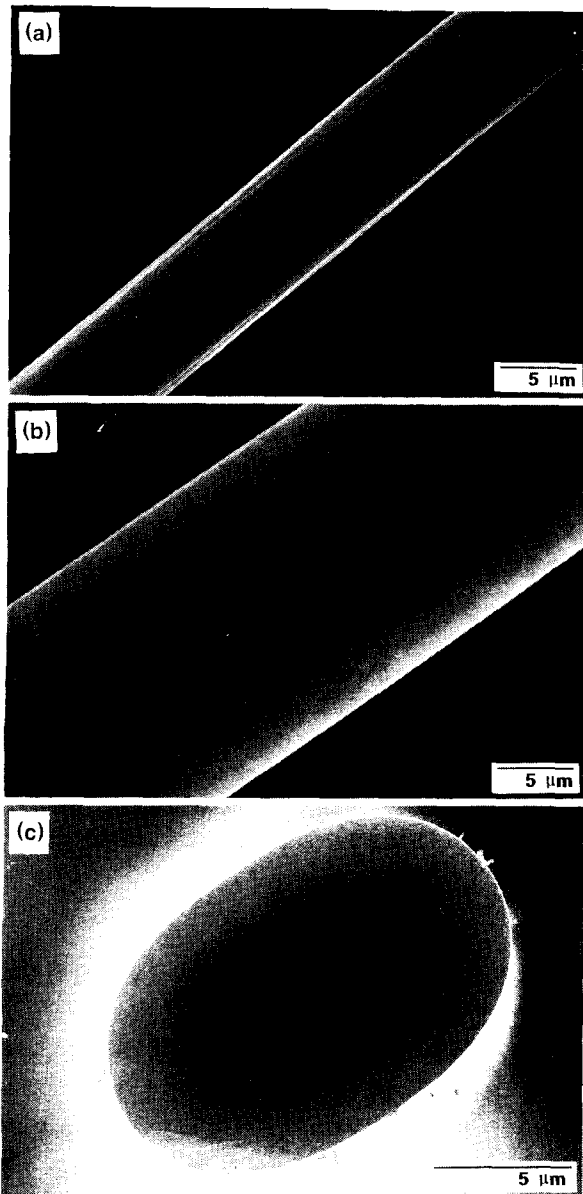


Fig. 1. SEM photographs of HM-60(a) and T-101S(b, c) pitch-based carbon fibers.

매끄럽고 어떤 방향으로도 texture는 보이지 않는다.

2.2 산화반응

HM-60섬유와 T-101S섬유를 TGA(Shimadzu, TG-2)장치를 사용하여 CO₂ gas 및 공기중에서 등온산화반응시켰다. 원료섬유를 TGA 장치의 sample pan에 놓은 후, 반응분위기를 조절하면서 400℃에서부터 1100℃까지 온도를 변화시키며 산화반응을 실시하였다.

2.3 분석

CO₂ gas 및 공기중에서의 산화속도를 비교하였으며, CO₂ gas의 유량과 섬유의 종류에 따른 반응온도별 산화속도를 비교하였다. 또한 산화속도로부터 활성화에너지를 구하여 탄소섬유의 산화반응기구를 고찰하였으며, SEM(Hitachi, S-2400)을 이용하여 산화반응된 탄소섬유의 표면을 관찰

하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TGA 산화반응

Fig. 2는 공기중에서 HM-60섬유의 반응온도에 따른 중량감소를 나타낸 그림이다. TGA를 이용한 등온산화반응은 반응온도에 도달하기전 승온과정중에서도 산화반응이 일어나 중량감소가 발생하므로 반응시작점을 찾는 데 곤란함이 있었다. 본 연구에서는 TGA 장치에 부착된 반응로의 최대 승온속도로 가열하였으며, 반응온도에 따라 보통 30~60초 이내에 반응온도에 도달하였다. 그림에서 중량변화가 0%인 반응의 초기점은 등온산화반응이 시작되는 온도를 기준으로 하였다.

Fig. 2에서 볼수 있듯이 400℃와 500℃에서는 뚜렷한 중량감소를 보이지 않고 있으며, 오히려 반응초기에 약간의 무게증가가 일어나고 있다. 반응초기에 무게가 증가하는 현

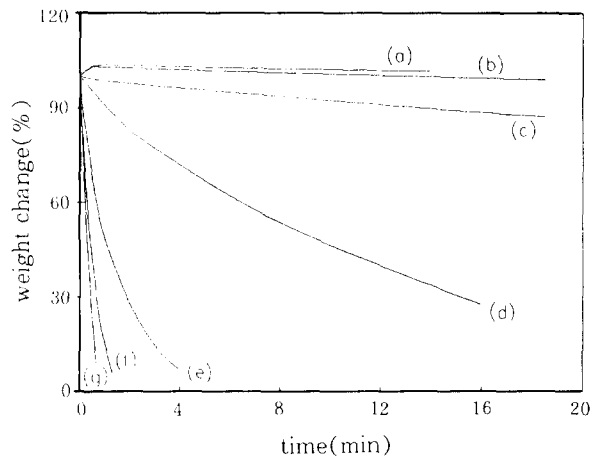


Fig. 2. TGA plots for oxidation of HM-60 fiber in air. (a) 400℃, (b) 500℃, (c) 600℃, (d) 700℃, (e) 800℃, (f) 900℃, (g) 1000℃

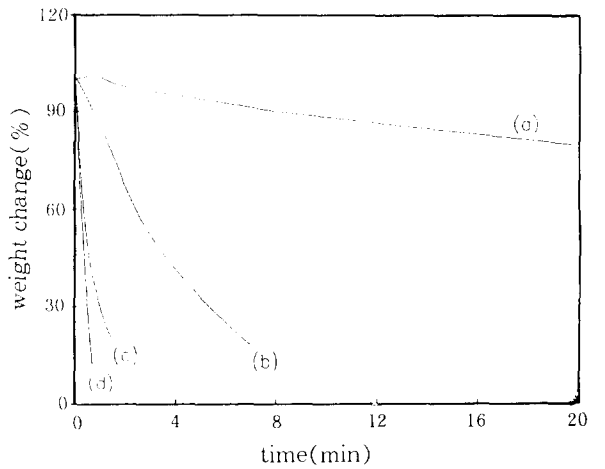


Fig. 3. TGA plots for oxidation of T-101S fiber in air. (a) 500℃, (b) 600℃, (c) 700℃, (d) 800℃

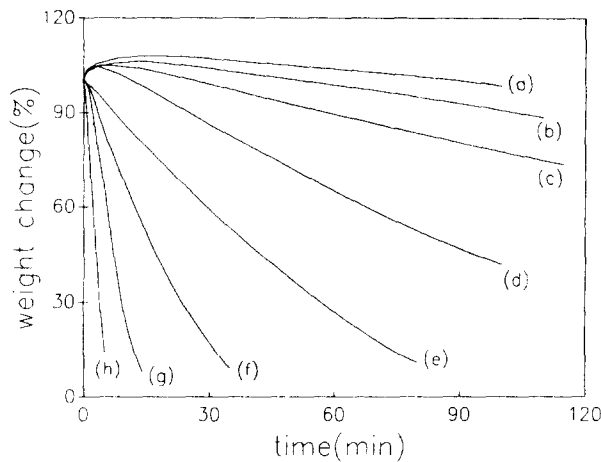


Fig. 4. TGA plots for oxidation of HM-60 fiber and T-101S fiber in CO₂ gas(0.4 l/min).

- (a) HM-60, 950°C
- (b) HM-60, 1000°C
- (c) HM-60, 1050°C
- (d) HM-60, 1100°C
- (e) T-101S, 950°C
- (f) T-101S, 1000°C
- (g) T-101S, 1050°C
- (h) T-101S, 1100°C

상은 아주 미약하지만 600°C 이상의 온도에서도 관찰할 수 있었는데, 이렇게 초기무게가 증가하는 이유는 화학반응을 위한 공기분자의 흡착때문이라고 볼 수 있다. 400°C와 500°C에서는 장시간 유지시켜도 반응전의 초기무게보다 감소하는 것을 관찰할 수 없었으며, 600°C에서부터 무게감소가 서서히 일어나고 700°C에서 산화속도가 급격히 증가하여 900°C 이상에서는 거의 같은 기울기를 갖는다.

Fig. 3은 T-101S섬유의 등온산화실험 결과이다. HM-60섬유와 마찬가지로 반응초기에 약간의 무게증가 현상이 관찰되었다. 500°C에서의 무게감소는 서서히 진행되지만 600°C에서부터 급격하게 산화되어 HM-60섬유보다 낮은 온도에서 더 빠른 산화반응을 일으켰다.

Fig. 4는 CO₂ gas분위기에서 HM-60과 T-101S섬유의 중량감소와 반응시간과의 관계를 나타낸 그림이다. 공기중에서 산화될 때와 마찬가지로 반응온도가 높을수록 산화반응은 빠르게 일어났으며, 잘 알려진 바와 같이 CO₂ gas중에서의 산화속도가 공기중에서보다 훨씬 느리다는 것을 알 수 있다. CO₂ gas중에서, HM-60섬유는 1000°C에서 100분 이상 노출시켜도 10% 정도의 중량감소만 일어난 반면, 같은 온도로 공기중에서 반응시켰을 경우에는 불과 2분 이내에 모두 산화되었다. 또한 Fig. 4에 함께 표기된 T-101S섬유의 산화는 공기중에서 반응시켰을 때와 유사하게 HM-60섬유의 어떤 조건보다도 빠르게 일어났다.

Fig. 2, 3과 Fig. 4를 비교해 보면, 두 종류의 섬유 모두 CO₂ gas중에서 느린 산화속도를 보이는 것 뿐만 아니라 반응초기에 무게가 증가하는 현상도 공기중에서 반응시켰을 때보다 현저하였다. 공기중 400°C에서 HM-60섬유는 초기무게에 비하여 최고 3% 정도의 무게증가를 보였으나 CO₂ gas중에서는 최고 7% 이상의 무게증가가 일어났으며 실험최고온도인 1200°C에서도 무게증가 후 산화반응이 일

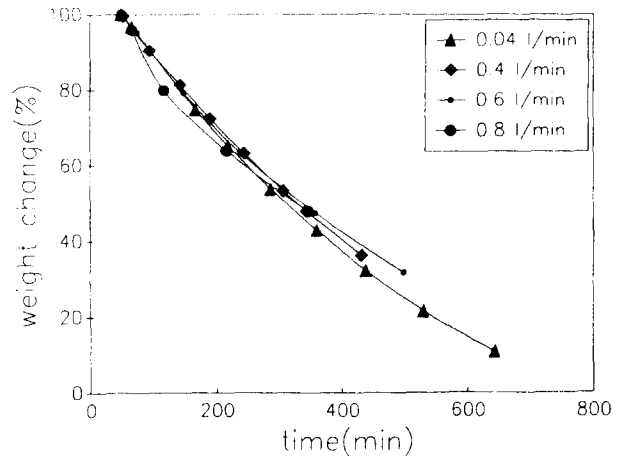


Fig. 5. TGA plots for oxidation of HM-60 fiber with respect to various CO₂ gas flow rates at 1000°C.

어났다. T-101S섬유의 무게증가현상은 공기중 500°C 이하의 낮은온도에서만 분명하게 보였고, 700°C 이상의 온도에서는 CO₂ gas분위기에서도 무게증가현상 없이 산화반응이 일어났다. 따라서 반응초기의 무게증가가 심할수록 산화반응속도는 감소함을 알 수 있었고, 이것은 섬유의 종류와 반응기체의 종류에 의존한다는 것을 알았다.

이상의 결과와 같이 같은 pitch계 섬유이면서도 산화반응속도가 크게 차이나는 것은 섬유제조를 위한 출발물질(precursor)과 열처리온도 등 제조방법에 따른 흑연화정도와 배향성을 고려한 구조적 요인에서 찾아볼 수 있다^{10,11)}.

탄소재료와 반응성기체와의 산화반응은 섬유의 표면에 노출된 미세결정립의 모서리 부분에서 우선적으로 일어나며, 이러한 반응가능한 자리를 활성자리(active site)라 한다. 흑연결정립들의 c-축이 섬유표면으로 잘 배향되어 있으면 섬유의 결정립 크기가 커지게 되어 반응가능한 섬유표면의 활성자리는 감소한다. 탄소섬유를 제조할 때 출발물질로 이방성 피치를 사용하면 흑연결정립의 c-축이 처음부터 섬유의 표면방향으로 비교적 잘 배향되어 있기 때문에 열처리 온도가 올라갈수록 배향성은 더욱 증가하고 결정립 크기는 증가하여 산화속도는 감소하고 산화저항성은 커지게 된다. 반면에 등방성 피치를 원료로하여 섬유를 제조하면 흑연결정의 배향성은 나빠지고 결정립은 작아서 표면에 노출된 결정립 모서리가 증가하게 되어 산화속도는 증가한다. 따라서 본 연구에 이용한 HM-60섬유와 같은 고강성 섬유는 판상 흑연의 안정한 구조를 가지며 배향성이 높기 때문에 T-101S섬유에 비하여 산화분위기에 더욱 안정하다. T-101S섬유는 등방성피치를 출발원료로 사용하였기 때문에 HM-60섬유에 비하여 구조적으로 거의 배향이 되어 있지 않으므로 많은 활성자리가 섬유표면에 노출되어 있고, 따라서 산화가 매우 빨리 일어난 것으로 판단된다.

CO₂ gas의 유량에 따른 HM-60섬유의 산화반응 속도를 비교해 보았을 때 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. 반응 gas

Table 1. Comparison between oxidation rates of carbon fibers at various temperature to 20% burn-off(B.O.) in air using TGA.

Reaction temperature(°C)	Reaction rate(mg/g min)		Normalized rate#	
	HM-60	T-101S	HM-60	T-101S
500	-	0.0102	-	1.6
600	0.0063	0.1515	1.0	23.9
650	-	0.5882	-	92.7
700	0.0800	1.2766	12.6	201.1
750	0.2500	1.5000	39.4	236.3
800	0.6667	1.7143	104.9	270.0
900	1.3333	-	209.9	-
950	1.3333	-	209.9	-
1000	1.7910	-	282.1	-
1050	2.1492	-	337.5	-

Normalized to the rate of HM-60 at 600°C.

Table 2. Comparison between oxidation rates of carbon fibers at various temperature to 20% burn-off in CO₂ gas using TGA.

Reaction temperature(°C)	Reaction rate(mg/g min)		Normalized rate#	
	HM-60	T-101S	HM-60	T-101S
875	-	0.0035	-	5.8
900	-	0.0047	-	7.8
950	0.0006	0.0140	1	23.3
1000	0.0011	0.0330	1.8	55.0
1050	0.0022	0.0610	3.7	101.7
1100	0.0052	0.1587	8.7	246.5
1200	0.0276	-	46.0	-

Normalized to the rate of HM-60 at 950°C

의 유량이 증가할수록 산화속도는 증가할 것으로 예상하였지만 반응기체의 유량을 0.04 l/min에서 0.4, 0.6 l/min으로 증가시킬수록 산화속도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다. CO₂ gas의 유량이 작을 경우 전체적인 반응성에는 큰 차이가 없는 것으로 보이지만 유량이 증가하여 0.8 l/min가 되면 그 차이가 명확해진다. CO₂ gas의 유량이 0.8 l/min일 때 초기산화반응은 빠르게 일어나고 그 이후의 산화속도는 감소하는 경향을 보인다. 이렇게 기체유량을 0.8 l/min로 증가시켰을 때 산화반응이 지연되는 것은 반응물(CO₂)과 생성물(CO)의 상대분압으로 설명될 수 있다. 산화반응이 일어나기 위해서는 섬유표면에 반응기체의 흡착이 우선되어야 하는데 기체의 유량이 크면 높은 P_{CO₂} 때문에 흡착속도가 커지므로 반응초기에 섬유의 산화속도는 빨라진다. 그러나 반응초기에 생성된 기공자리(pore site)에서 계속되는 산화반응으로 인하여 반응생성물의 분압(P_{CO})이 높아지게 되고, 기공으로부터 빠져나오지 못한 반응생성

물이 반응기체의 흡착을 방해하기 때문에 후기산화반응이 지연된다고 판단된다.

3.2 산화반응속도 k

온도별 산화반응성을 비교하기 위하여 산화반응속도상수^{7,12)} k를 도입하였다. 산화반응속도 k는 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$\frac{\Delta m}{m_0} = kt$$

식에서 m₀(g)는 초기중량이고 Δm(g)은 어떤 시간 t (min)에서의 감소된 중량이다. Table 1은 HM-60 섬유와 T-101S 섬유를 공기중에서 산화반응시킨 후 20%의 중량 감소가 일어났을 때 반응온도에 따른 산화속도 k를 나타낸 자료이다. 반응속도를 보다 용이하게 비교하기 위하여 표의 오른쪽에 normalized rate를 나타내었다. Normalized

rate는 측정된 값중 가장 반응속도가 느린 시편(HM-60, 600°C)의 반응속도를 기준(1.0)으로하여 다른 시편들의 산화반응속도를 비교하였다. 두 종류의 섬유 모두 온도가 올라갈수록 산화속도는 증가하였으며, T-101S 섬유는 저온에서부터 아주 빠른 산화속도를 나타내었다. 800°C 공기중에서 산화반응하는 HM-60 섬유의 반응속도는 600°C에서보다 104.9배나 큰 값이 얻어졌으며, 공기중 600°C에서 T-101S 섬유는 HM-60 섬유에 비하여 23.9배 빠른 산화속도를 나타내었다.

Table 2는 반응기체로 CO₂ gas를 이용하였을 때의 산화속도를 나타낸 자료이며 표의 오른쪽에 950°C에서 산화시킨 HM-60 섬유의 반응속도를 기준으로 한 normalizing rate를 비교하였다. Table 1과 2를 비교하여 반응기체에 따른 산화속도를 비교하여 보면 HM-60 섬유나 T-101S 섬유 모두 CO₂ gas보다 공기중에서의 산화속도가 매우 빠르게 나타났다. HM-60 섬유의 경우 1000°C에서의 반응속도가 공기중에서는 1.7910이었고, CO₂ gas중에서는 0.0011로써 공기중에서의 반응속도가 비교할 수 없을만큼 빨랐다. 이와같이 반응기체가 다르면 산화반응속도가 달라지고 저온에 비하여 고온으로 올라갈수록 산화반응속도 차이가 커지는 것으로 보아 반응기체의 종류가 바뀌면 고체탄소와 기체와의 산화반응기구가 달라지는 온도구간이 있음을 예측할 수 있게 한다.

Table 1과 2의 결과를 종합해 보면, 산화반응속도는 반응기체의 종류와 온도변화에 의해 크게 지배되며, 반응온도나 반응기체중 한 조건이 고정되어 있을 때 다른 조건의 변화에 따른 산화속도 변화율이 달라지는 것으로 보아 반응기체가 달라지면 온도변화에 따른 산화반응기구는 다른 양상을 보일것으로 기대된다.

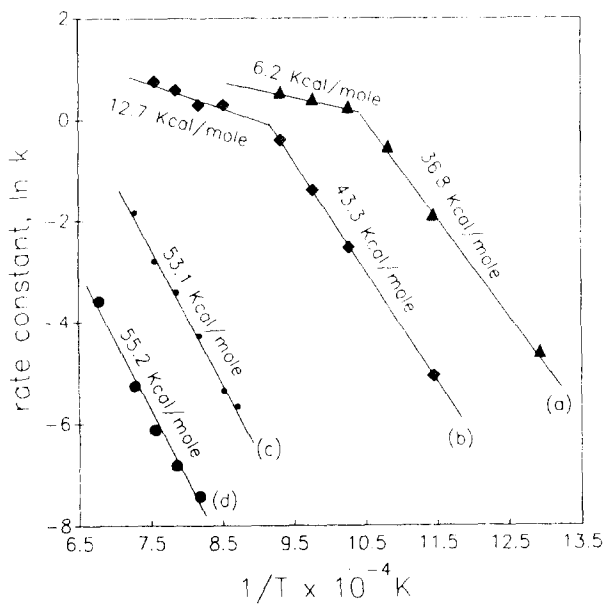


Fig. 6. Arrhenius plots for oxidation of HM-60 and T-101S in air, CO₂.
(a) T-101S in air, (b) HM-60 in air, (c) HM-60 in CO₂ gas

3.3 활성화에너지

Fig. 6은 산화반응속도 상수 k에 자연대수를 취하여 얻어진 두 섬유의 반응기체별 활성화에너지값을 나타낸 Arrhenius도표이다. Arrhenius도표의 기울기로부터 얻어진 활성화에너지값으로부터 가능한 산화반응기구를 고찰할 수 있다. 반응조절단계(rate controlling step)¹⁾에 의하면 산화반응은 세 단계의 반응영역으로 나누어 설명할 수 있다. 첫 번째 단계(zone 1)는 낮은 온도구간에서 일어나는 반응으로써 산화반응은 탄소표면에 반응기체의 화학흡착에 의한 화학반응성에 의해 조절되며 약 38~47Kcal/mole 정도의 반응에너지를 갖는다. 두 번째 단계(zone 2)는 상대적으로 더 높은 온도에서 일어나는 반응으로써 반응기체가 탄소표면으로부터 열린기공을 통하여 내부로 이동하는 것과 반응생성물이 기공밖으로 빠져나오는 확산반응에 의해 제어되는 구간이다. 이 단계에서는 확산에 의해 제어되는 구간이기 때문에 내부기공의 구조도 중요하게 작용하며 zone 1의 약 1/2 정도의 활성화에너지를 갖는다. 세 번째 단계(zone 3)는 더 높은 고온에서 일어나는 반응으로써 반응기체가 gas stagnant film을 통과할 확률과 반대방향으로 반응생성물이 빠져나올수 있을 가능성으로 반응속도가 결정된다. 결국 zone 3의 산화반응은 반응기체의 성질에 의해 지배받게 되며 매우 작은 활성화에너지 값을 갖는다. 고체탄소와 기체의 산화반응은 이상과 같은 세 단계중 반응온도에 따라 한가지 또는 그 이상의 과정에 의해 조절된다.

Fig. 6의 도표를 보면 800°C 이하의 공기중에서 산화된 HM-60 섬유의 활성화에너지 값은 43.3Kcal/mole로써 탄소원자와 반응기체와의 화학흡착에 의한 반응성이 우선하는 zone 1의 구간에 속한다. 800°C 이상의 고온에서는 12.7Kcal/mole의 활성화에너지 값을 가지므로 zone 2와 zone 3가 혼합된 영역이라고 판단된다. HM-60 섬유를 CO₂분위기에 산화시키면 활성화에너지는 55.2Kcal/mole로써 공기중에서보다 큰 값이 얻어졌으며 1200°C의 고온에서도 기울기가 감소하는 경향은 보이지 않는다.

공기중에서 산화된 T-101S 섬유는 700°C 이하에서 36.8Kcal/mole의 활성화에너지를 가지며 700°C 이상의 온도에서 활성화에너지는 6.2Kcal/mole가 얻어졌다. Fig. 6의 도표를 보면 zone 2의 반응구간이 분명하지 않고, zone 1에서 zone 3으로의 반응기구천이가 HM-60 섬유에 비하여 더 낮은 온도에서 일어나는 것을 관찰할 수 있다. T-101S 섬유는 표면에 반응가능한 활성자리가 많고 섬유내부구조도 작은 결정립들로 이루어진 open structure로 되어 있다. 따라서 T-101S 섬유는 낮은 온도에서부터 화학반응에 의한 산화가 잘 일어나고, 활성자리에서 생성된 표면기공이 내부기공으로 성장할 때 섬유내부에 존재하는 결정립 모서리가 표면에 노출된 활성자리처럼 작용하기 때문에 확산이 일어나는 중간온도 영역에서도 화학반응(zone 1)이 우선되어 zone 2의 반응단계를 거치지 않고 쉽게 zone 3로의

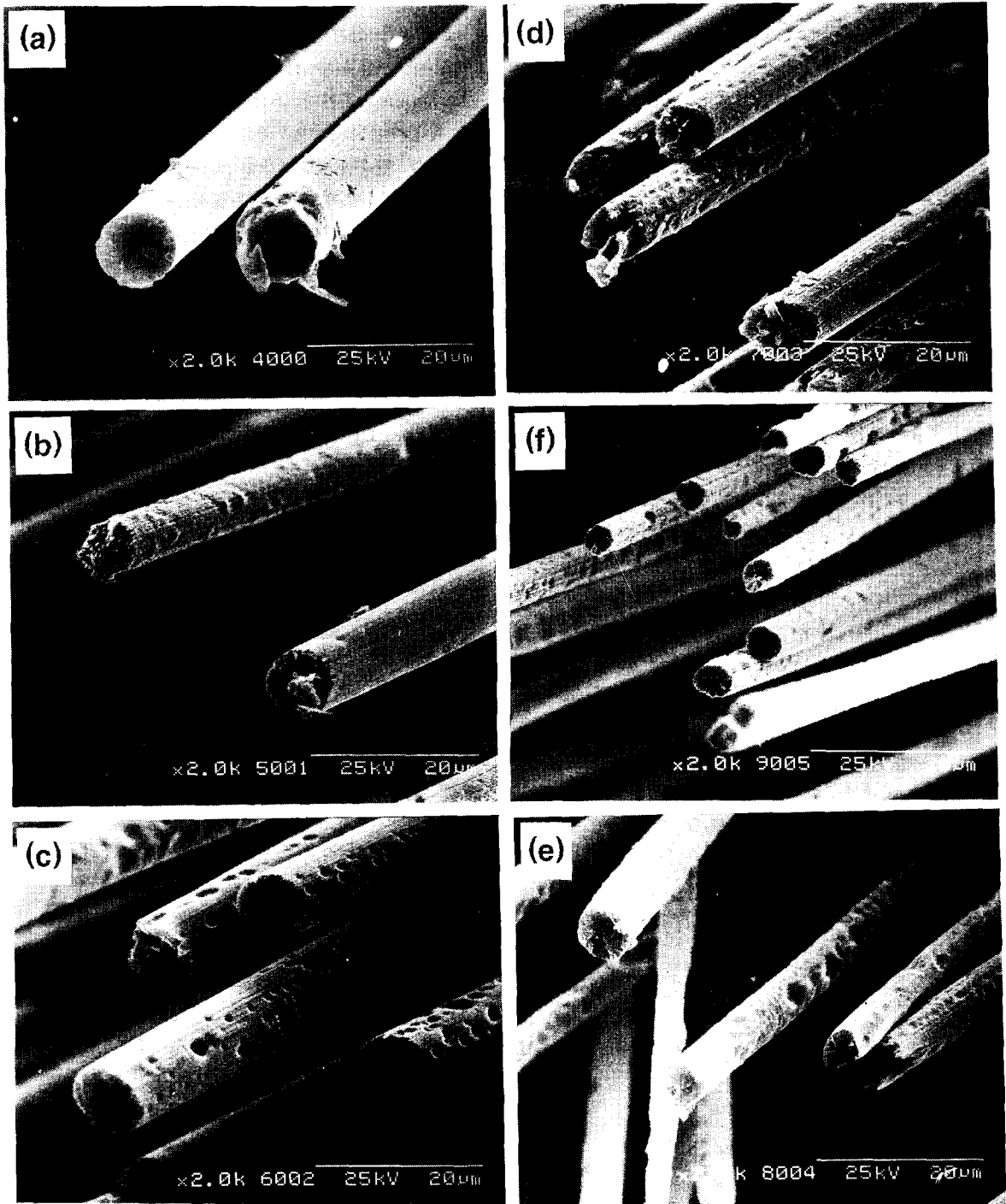


Fig. 7. SEM photographs of oxidized HM-60 fiber in air.

(a) 400°C to 0% B.O.

(b) 500°C to 6.2% B.O.

(c) 600°C to 55.3% B.O.

(d) 700°C to 66.7% B.O.

(e) 800°C to 73.0% B.O.

(f) 900°C to 78.5% B.O.

천이가 일어나는 것으로 판단된다. T-101S 섬유를 CO₂ gas 중에서 산화시킨 후 얻어진 활성화에너지값은 53.1Kcal/mole로써 공기중에서보다 큰 값이 얻어졌다. 이 결과는 HM-60 섬유와 같은 경향을 나타내는 결과로써 실험을 행한 온도범위에서 zone 2이나 zone 3의 반응기구를 보이지 않는다.

따라서 zone 1에서 zone 2나 zone 3으로 반응기구가 바뀌는 온도는 섬유의 종류와 관계없이 산화반응이 느리게 일어나는 CO₂ gas 중에서 산화시켰을 때 더 높은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

3.4 표면형상변화

Fig. 7은 공기중에서 산화반응중인 HM-60 섬유를 꺼내

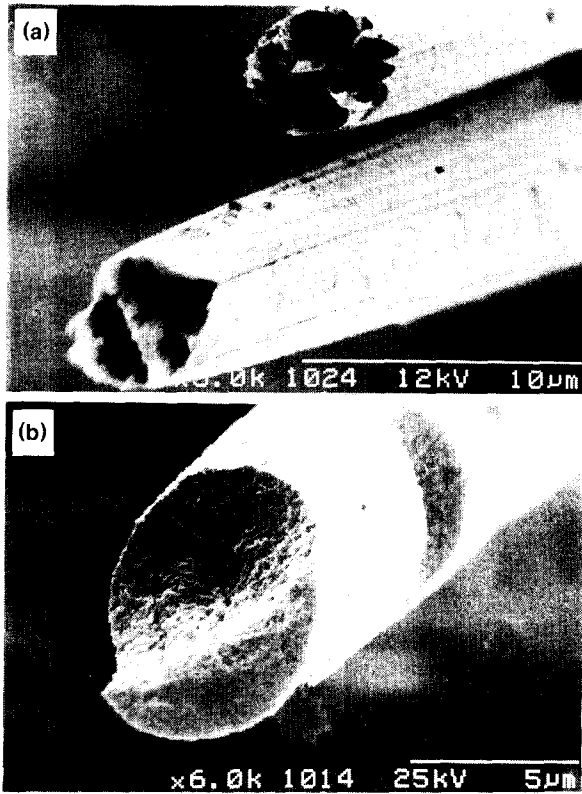


Fig. 8. SEM photographs of oxidized HM-60 fiber in CO₂ gas. (a) 800°C to 62.3% B.O. (b) 1100°C to 64.3% B.O.

이 표면형상을 관찰한 SEM 사진이다. 400°C에서 2시간 공기중에 노출시킨 섬유(사진 a)는 원료섬유와 유사한 형태를 그대로 유지하고 있다. 사진 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 산소분자와 탄소원자의 산화반응은 섬유의 끝부분에서부터 일으키며 동시에 섬유의 표면에서도 진행되는 것을 관찰할 수 있다. HM-60 섬유의 높은 배향성 때문에 섬유내부에 존재하는 미세기공이나 내부결함 역시 섬유의 길이 방향으로 있을 가능성이 높고, 이 결함은 바로 산소분자의 통로가 되므로 산화반응은 섬유의 표면뿐만 아니라 끝부분에서 길이방향으로도 일어난다고 판단된다. 또한 고온에서의 산화는 섬유의 표면에서 우선적으로 일어난다는 것을 관찰할 수 있다. 사진(c),(d),(e),(f)의 심한 패임 현상과 섬유의 직경이 감소하는 것으로 보아 600°C 이상의 고온반응은 섬유의 표면에서 활발하게 진행된다고 판단된다. 이러한 반응온도에 따른 표면변화는 CO₂ gas중에서 산화된 섬유를 보면 더욱 분명하게 관찰할 수 있다. Fig. 8은 CO₂ gas를 이용하여 800°C와 1100°C의 온도에서 산화반응시킨 섬유의 SEM사진이다. 800°C에서 반응시킨 시편은 62.3%의 중량이 감소되었음에도 표면의 심한 패임은 관찰할 수 없고 섬유의 끝부분에서 길이방향으로 산화가 일어난다는 것을 알 수 있다. 그러나 1100°C에서 산화된 섬유는 표면패임이 너무 심하여 섬유 본래의 형태를 유지하지 못하고 있다. 따라서 고온에서는 섬유내부의 결함을 따라 일어나는 반응보다 표면에서의 불균일한 반응에 의해 산화된다

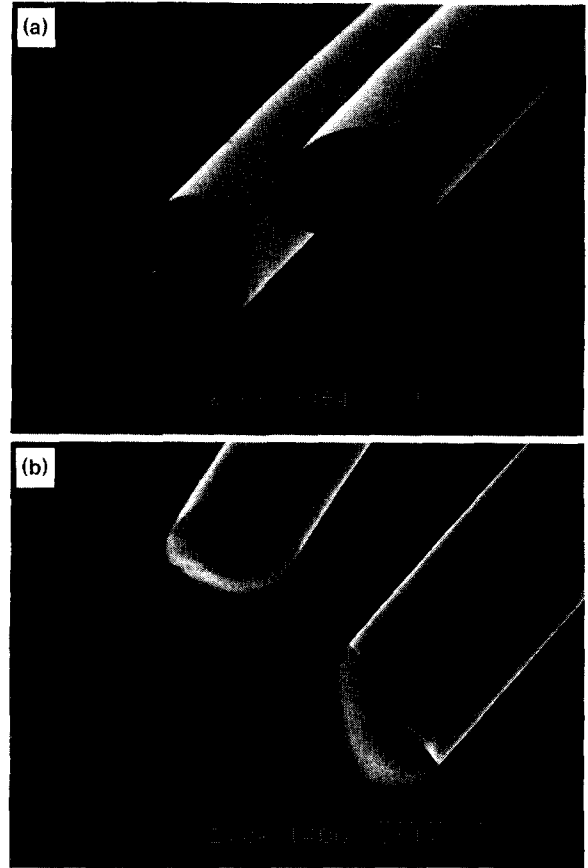


Fig. 9. SEM photographs of oxidized T-101S fiber in CO₂ gas. (a) 900°C to 39.5% B.O. (b) 1100°C to 40.1% B.O.

는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 CO₂ gas중에서 산화된 T-101S 섬유의 SEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 T-101S 섬유는 산화된 후에도 거의 직경감소를 보이지 않으며 단면이나 표면에서의 뚜렷한 형상변화를 관찰할 수 없다. 이렇게 T-101S 섬유가 산화반응후에도 뚜렷한 직경감소나 표면변화가 없는 것으로 보아 산화반응이 섬유의 내부에서 활발하다는 것을 알 수 있으며, 이는 T-101S 섬유의 섬유내부구조가 등방성이기 때문에 등방의 내부결함을 따라 표면안쪽으로 산화가 진행되었기 때문으로 판단된다.

산화된 HM-60 섬유와 T-101S 섬유의 SEM 사진으로부터 탄소섬유의 산화반응은 섬유의 구조에 따라 크게 달라진다는 것을 알 수 있었으며, 산화과정은 표면결함인 활성자리에서 시작되어 결함을 따라 진행된다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이방성 HM-60 섬유와 등방성 T-101S 섬유를 출발원료로 하여 CO₂ gas 및 공기중에서 산화반응시킨 후 반응속도와 활성화에너지를 구하였고, SEM으로 표면변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 600°C 공기중에서 T-101S섬유는 HM-60섬유보다 23.9배나 빠른 산화속도를 보였으며, 공기중에서의 산화가 CO₂ gas보다 비교할 수 없이 빠르게 일어났다.

(2) 실험적으로 구한 활성화에너지는 저온에서 36~56Kcal/mole 의 값을 갖고 고온에서는 6~13Kcal/mole 의 값을 갖는다. 반응기구(zone 1, 2, 3)의 전이온도는 T-101S섬유보다 HM-60섬유가 높았으며, 공기중에서보다 CO₂ gas 분위기에서 더 높게 나타났다.

(3) SEM 표면관찰결과 탄소섬유의 산화반응은 섬유의 종류에 따라 크게 달라진다는 것을 알 수 있었다. 이방성 HM-60섬유의 산화반응은 섬유의 끝부분 및 표면에서 활발한 것으로 관찰되었으며, 등방성 T-101S섬유는 산화반응 후에도 뚜렷한 표면변화를 관찰할 수 없었다.

참 고 문 헌

1. P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr. and L. G. Austine, 'Advanced in Catalysis', 11, 133, Ed. by D. D. Eley, P. E. Selwood and P. B. Weisz, Academic press, New York(1959)
2. J. B. Tomlinson, J. J. Freeman, K. S. W. Sing and C. R. Theocharis, Carbon, 33, 6, 789(1995)
3. G. Q. Lu and D. D. Do, Carbon, 30, 1, 21(1992)
4. K. Kinoshita, 'Carbon', 174, John wiley & Sons (1988)
5. Ismail M. K. Ismail and W. C. Hurley, Carbon, 30, 3, 419(1992)
6. K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, Carbon, 30, 4, 533(1992)
7. Ismail M. K. Ismail, Carbon, 29, 6, 777(1991)
8. T. L. Dami, L. M. Manocha and O. P. Bahl, Carbon, 29, 1, 51(1991)
9. P. Ehruburger, N. Pusset and P. Dziedzini, Carbon, 30, 7, 1105(1992)
10. T. Li and X. Zheng, Carbon, 33, 4, 469(1995)
11. Y. Kawabuchi, S. Kawano and I. Mochida, Carbon, 34, 6, 711(1995)
12. D. J. Thorne and A.J. Price, Fiber Science & Technology, 4, 4, 9(1971)