

인산 에스테르에 의한 탄소재료의 내산화 증진 효과

김경자 · 조광연 · 박윤창* · 김태관* · 정윤중** · 임연수**

국립기술품질원 요업기술원 탄소재료실

*성균관대학교 화학과

**명지대학교 무기재료공학과

(1999년 2월 20일 접수)

Improvement of Oxidation-resistance of Graphite by Phosphate

Kyung Ja Kim, Kwang Youn Cho, Yoon Chang Park*, Tae Kwan Kim*,
Yun Joong Chung** and Yun Soo Lim

Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

*Department of Chemistry Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

**Department of Inorg. Mater. Engineering Myung Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received February 20, 1999)

초 록

탄소재료의 산화저항성 증진을 위해 Tri-Butyl 인산 에스테르를 함침하였다. 시편은 함침전 초산으로 전처리 한 것과 흑연재 Raw Bulk(Raw)를 함침시켜 비교하므로써 초산 세척의 효과도 아울러 조사하였다. XPS와 FTIR을 사용하여 함침처리 전후의 탄소표면의 특성을 검토한 결과 Tn-butyl phosphate로 함침된 시편(RP)의 표면에는 P-O 그룹 및 -OH Band 등의 친수성이 강한 활성기가 존재하였다. 산세척한 시편을 함침한 탄소재(AP)는 Raw보다 산화개시온도가 약 120 °C 향상되었고 산화율은 1000°C에서 30% 감소된 효과를 보였다. 본실험에서 구한 Raw, 초산세척 시편, 초산처리후 함침한 시편들의 Arrhenius Plot으로부터 동일한 값의 기울기를 나타내어 탄소의 산화반응 요인중에 본실험에서 처리한 내산화과정은 탄소표면의 기본적 화학반응변화에 의한 효과로 보여지지 않는다.

ABSTRACT

Impregnation of phosphorous additers into graphite bulk was studied with the goal of enhancing the effectiveness of oxidation protection. In addition, graphite acid washing was carried out prior to the impregnation further to improve oxidation resistance. Observation of the oxidation rate for raw graphite(Raw), impregnated graphite with tri-butyl phosphate on raw block(RP), and impregnated graphite on acid-treated graphite(AP) in air are reported. The phosphorus residue adsorbed on the graphite surface at active sites was determined by FTIR, XPS, TGA techniques. AP with tri-butyl phosphate was found to result in both 30% reduction in oxidation rate at 1000°C compared to Raw and increase of 120 °C in oxidation temperature. From the samples of oxidation rate of each specimen in Arrhenius plot, it can be said that the present oxidation resistance originates from the change of chemical reaction modes neither by acid-washing treatment nor phosphate impregnation

Key words : Oxidation resistance, Acid-washing, Phosphate ester

1. 서 론

최근 탄소재료의 수요가 우주항공, 환경산업, 자동차, 전자제품, 반도체, 건축재료 등에서 급증함에 따라 요구되는 특성이 날로 가혹해지고 있다. 특히 1000°C 이상의 고온에서 안정성을 요구하는 경우가 많다. 일반 세라믹은 1000°C 이상의 온도에서는 Creep과 연화가 생기기 시작하여 요구하는 만큼의 강도를 지니지 못한다. 이에 비해 탄소재료는 불활성 분위기에서는 거의 3000°C까지 안정

하며 비강도값이 높다. 그러나 탄소재료는 그 구조에 관계하지 않고(물론 반응의 개시나 속도는 흑연구조의 발달 정도나 망면의 배열방식에 의존함) 500°C부터 산소와 반응하여 산화가 일어난다. 따라서 탄소재료의 고온 안정성을 응용할 수 있으려면 탄소재료와 산소의 접촉을 차단하는 것이 필수적이다. 탄소는 산소(O₂), 이산화탄소(CO₂), 수증기(H₂O), 수소(H₂) 등에 의해 산화반응이 시작되며 산화반응 초기에 재료표면의 탄소원자 손실에 의해 산화가 진행된다. 이때 온도와 압력이 올라감에 따라

온도구배와 산소농도가 높아져 산화확산속도¹⁾를 증가시킨다. 탄소의 산화는 보통 기체와 다공질 고체(porous solid) 간의 비균질 반응(heterogeneous reaction)으로 화학흡착 및 탈착, 공극을 통한 산소의 확산, 탄소표면에 형성된 산화물의 정체막(stagnant film)을 통한 산소의 확산 등으로 일어난다. 이때 탄소산화의 겉보기 활성화 에너지(apparent activation energy)²⁾는 이 과정 중 가장 느린 과정에 의해 결정된다. 탄소가 산화되는 저온영역에서는 탄소의 반응성이 작아 산소가 기공내부에 충분히 확산되기 때문에 전체반응은 화학반응에 의해 지배된다. 또한 고온영역에서는 탄소의 반응성이 커서 산소가 기공내부에 충분히 확산되기 전에 표면반응이 일어나기 때문에 전체반응은 외부 물질전달에 의해 지배되며 중간영역에서는 기공확산(Pore diffusion)³⁾과 화학반응에 의해 지배된다. 일반적으로 탄소재료 자체가 산화확산속도에 영향을 주는 요인으로는 탄소재료 표면의 활성site의 농도, 탄소의 결정도와 구조, 무기물 불순물의 존재, 활성site에서의 reactive gas의 확산 등이다.

탄소재의 산화를 억제시키는 방법으로 실리콘(Si)과 보론(B) 등 탄소와 반응이 가능한 4가 원소등을 첨가하여 SiC, B₄C 등으로 결합시키는 방법과 산소와 반응하기 어려운 물질로 탄소재를 Coating하거나 복합시키는 방법이 있으며, 흑연구조의 결정도를 높여 산화반응이 일어날 수 있는 각종 결함을 제거하는 방법도 있다. 그리고 산화억제제³⁾를 탄소원료에 직접 첨가하여 산소와 탄소가 화학적으로 결합하지 못하도록 산소제지층을 형성하게 하는 소재 전처리 방법 등이 있다. 그러나 위의 방법은 탄소재료와의 열팽창계수의 차이로 인해 고온에서 오히려 물성이 떨어질 수 있고 그로 인해 탄소재 구조내에 결함을 가져와 새로운 활성 site를 만들 수 있다. 또한 흑연의 결정화도를 높이는 경우는 높은 온도로 장시간 처리해야 하는 어려움이 있다. 코팅에 의한 탄소재료의 산화방지는 지금까지 가장 많이 사용되어 온 산화방지법으로 기본적으로는 산화저항성을 지닌 화합물을 낮은 온도에서 용융시켜 액상의 화합물이 산소의 확산 통로를 막는 방법이다. 그러나 이와 같은 코팅에 의한 산화방지법에서는 고온에서 생성되는 억제제의 산화물이 증발하거나 또는 코팅층이 일단 파손되면 복구가 불가능한 점 등 탄소재료의 내산화처리에 해결해야 할 문제가 많다. 최근에는 열팽창 문제를 피하기 위해 억제제의 농도를 계단식으로 부여하는 경사재료가 고안되기도 하여 예를 들면 탄소재료와 열팽창계수가 가장 가까운 것(SiC)을 탄소재료에 먼저 코팅시키고 Si₃N₄나 TiC, HfC 등을 나중에 코팅시키는 다층 코팅법⁴⁾이 보고된 바 있다.

본 실험에서는 탄소와 산소의 반응을 억제시키는 것으로 알려진 첨가제 중에서 유기 인산염을 택하여 탄소재

bulk에 함침시켜 탄소표면에 열분해물을 형성하게 하였다. 이는 산소와의 직접적인 반응을 억제시키는 방법으로 비교적 처리공정이 간편하면서도 1000°C 내의에서 그 내산화 효과가 탁월하였다. 보통 유기 인산염은 열처리로 인해 분해가 되면 P₂O₅형태⁵⁾로 남게 된다. 그러나 본 실험과 같이 500°C 이하의 낮은 온도에서는 고체 산화물이 되지 않고 주로 -OPO₃ 형태⁶⁾로 남아 탄소표면에 흡착된다. 한편 탄소재 표면은 4가의 탄소가 C-C간의 연속적 결합이 끊어진 채 결정배열의 혼란으로 과잉의 에너지(표면에너지)를 지녀 대기중의 수증기 흡착에 의한 표면수산기 생성으로 안정화를 이루려 한다. 이와 같이 수산기로 활성화된 탄소표면은 인산 에스테르⁷⁾ 분자의 함침 열처리에 따라 제거되지 않고 잔류하게 되는 Organic Part 중의 강한 열분해 생성물에 의해 고르게 단분자층으로 코팅되는 것을 이용하였다.

본 실험에서 사용한 인산 에스테르, Tri-butyl phosphate (PO(OC₄H₉)₃)⁸⁾는 열분해되어 대부분 탄소표면에서 -OPO₃의 형태로 흡착되며 이 잔유물이 바로 친수성을 띄고 있어 바로 대기중의 수증기 분자를 화학 흡착하므로써 탄소표면과 대기중의 산화유발 가스류의 직접적인 접촉을 차단시킬 수 있다. 또한 본 실험에서는 이와 같은 인산염 처리전에 흑연시편을 초산으로 초음파 세척⁹⁾하여 함침시 흑연모재와 함침제인 인산염간의 젖음성을 향상시켜 결국 표면의 인산염 함침 열분해 생성물의 흡착을 증가시키는 효과를 꾀하였다. 탄소재의 내산화 처리별 산화상태에 대한 활성화에너지 변화, 온도별 산화율, 일정온도에서의 시간별 산화율등을 조사하고, 탄소표면 내산화 생성물 등의 내산화거동을 파악하기 위해 TGA, XPS, FTIR, SEM 등을 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 탄소재료

실험에 사용한 흑연재 블록은 고밀도 용도로 주로 사용되는 LONZA사 ED-11로 물성은 Table 1과 같다. 본 실험에서는 함침 전처리로 acetic acid를 사용하여 산세척¹⁰⁾을 실시하였다. 흑연재 블록은 예비실험을 통해 인산염으로서 함침에 용이한 Tri-butyl phosphate를 선택하였으며 그의 물성표는 Table 2와 같다.

2.2. 제조공정

2.2.1. 흑연블럭 전처리

흑연모재를 건조기 속에 보관하여 수분을 제거하였다. 세척에 쓰인 산은 일반적인 것으로 표면의 산성활성 성분 공급과 불순물 제거 또 취급이 용이한 acetic acid로 정하였다. 산세척의 효과를 높이기 위해 90°C로 승온시켜

Table 1. Physical Properties of ED-11 Graphite Bloc

Grade	Apparent density (gr/cc)	Bending strength (kg/cm ²)	Shore hardness	Electrical resistivity (micro Ω cm)	BET (m g ⁻¹)
ED-11	1.75	500	50	1300	11

Table 2. Characteristics of Various Chemicals

Compound	Chemical formula	Mw	d (g/cc)	m.p (°C)	b.p (°C)	Purity (%)
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	1.049	16.7	118	99.5
Phosphate (Tri-butyl)	[CH ₃ (CH ₂) ₃ O] ₃ PO	266.32	0.97	-80	289	99

1시간 동안 행하였다. 세척이 끝난 흑연모재는 120°C의 건조기에서 충분한 건조가 이루어지도록 24시간 유지하였고 산성으로 활성화된 표면은 친수성이 강하므로 합침전까지는 건조기에 넣어 보관하였다.

2.2.2. 인산염 함침과 열처리

건조가 끝난 흑연모재를 건조기에서 꺼내어 합침기 속에 넣고 진공을 가하였다. 이때 진공은 모재속의 공기가 충분히 빠져나가도록 1시간 유지하였다. Tri-butyl phosphate를 에탄올 용매로 농도 10v/o에서 100v/o까지 20v/o 간격으로 함침액을 제조하고 모재를 담고 있는 용기속에 주입하였다. 함침액을 주입한 후 진공을 풀어 인산염원⁶⁾ 함침액이 흑연모재 깊숙히 침투될 수 있도록 압축공기를 불어넣어 가압하였다. 이때 공기압 8 kgf로 1시간 유지하였다. 함침과정이 끝나면 시편을 꺼내어 함침된 Tri-butyl phosphate가 모재표면에 잔류하도록 80°C의 건조기에서 에탄올을 증발시키며 24시간 건조하였다. 건조가 끝난 시편은 표면에서 열분해 잔유물로 존재하도록 산화분위기에 250°C부터 500°C까지 50°C간격으로 온도를 조절하여 처리하였다.

2.2.3. 분석

Mettler사 TGA/SDTA851를 사용하여 10°C/min 승온속도로 1300°C까지, 공기흐름 속도를 20 cm³/min를 유지하면서 탄소시편의 처리별 산화개시 온도, 무게 감소율, 활성화 에너지 등을 구하였다. 산세척한 시편 및 인산염 처리 탄소재의 내산화 거동 파악을 위해 Fourier transform IR Spectroscopy(Midac, M2000) 및 X-ray Photoelectron Spectroscopy(VG Scientific, 220i) 등을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

고체표면의 화학구조 분석에 이용되는 XPS(X선 광전

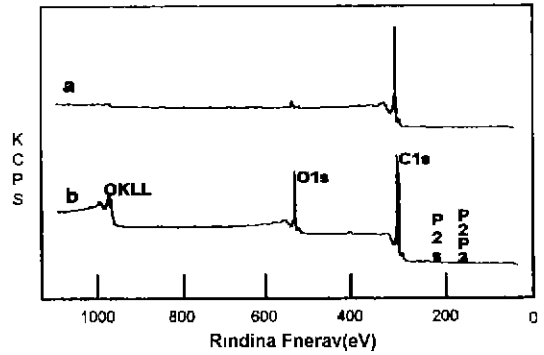


Fig. 1. (a) ESCA spectra for Raw and (b) impregnated graphite.

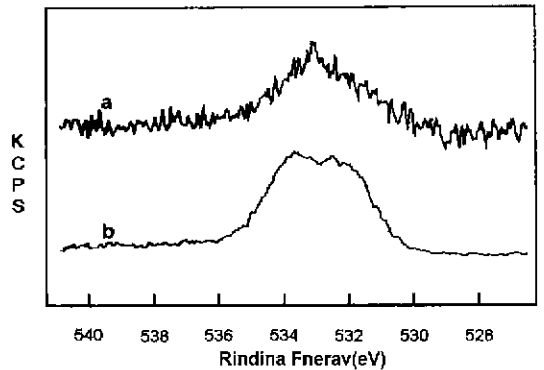


Fig. 2. (a) ESCA spectra of O1s for Raw and (b) impregnated-graphite.

자 분광법)로 함침시편의 탄소표면분석을 실시하였다. Fig. 1에 Raw 시편과 함침시편의 0~1000 eV 에너지 범위의 X선 광전자 연속 스펙트럼을 나타냈다. Raw 시편과 함침시편 모두 고유의 탄소재료에서 나타나는 C1s와 O1s 특성피크가 관찰되었다. Fig. 1(b)에서와 같이 함침된 시편의 스펙트럼에서는 Raw시편(a)에서 O1s 특성피크가 크게 커지고 200 eV 근처에서 두 개의 특성피크가 더 나타남을 관찰할 수 있다. 이 피크는 P2s, P2P3의 특성 피크로서 탄소표면에서 Tri-butyl phosphate가 열처리 후 P-O 잔유물로 존재하게 됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 1에서 Raw 시편 피크에서 C-group의 O1s 피크(533 eV)가 함침시편에서는 Chemical shift를 일으켜 그림과 같이 완전히 분리되지 않았어도 함침시편의 P-group의 O1s피크와 overlap되어 각각 532.06 eV, 533.38 eV에서 관찰되었다. 또한 이 그림에서 함침시편의 표면에 존재하는 O의 양이 Raw 시편에서보다 훨씬 많음을 알 수 있다. Fig. 1 및 2를 통해 인산 에스테르의 함침 열처리후 Phosphorus oxide⁶⁾ 존재를 확인할 수 있다.

함침 열처리 온도(250~500°C)에 따른 시편들의 스

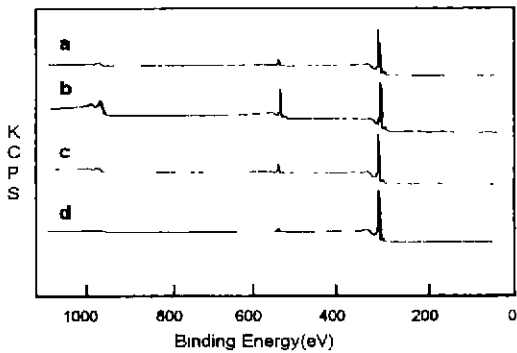


Fig. 3. Variation in ESCA spectra with heat treatment temperature of impregnated graphite : (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C.

Table 3. Intensity of O1s and P2P3 of Impregnated Graphite According to Heat Treatment Temperature

Temperature Peak	250	300	400	500
O1s	6.8	24.0	9.8	3.4
P2P3	0.8	3.5	2.2	0

펙트럼을 Fig. 3에 나타냈다. 시편들 모두 개형은 유사했다. 그러나 O1s, P2P3 피크의 상대 강도를 비교하여 보면 b>c>a>d의 순으로 표면에 존재하는 P-O group의 양이 줄어드는 경향을 관찰하였다. 이는 본실험에서 사용한 인산 에스테르의 함침 후 열처리온도에 따라 흡착되는 인산염 잔류량의 농도는 함침후 열처리 온도에 크게 의존함을 알 수 있다. Table 1 3에 각 온도에서의 O1s, P2P3의 강도값을 나타냈다.

탄소를 구성하는 결정자의 단면 또는 기지면 결손부⁷⁾의 탄소원자는 결정자 내의 탄소원자와는 구별되며 반응성이 풍부한 활성의 불포화 결합손으로 산소, 수산기 등의 이중원자와 반응하여 산화된다. 본 실험에서는 함침전 탄소표면에 초산으로 전처리를 실시하여 표면에 산성인 활성기⁸⁾를 더욱 증가시키므로서 함침제와의 젖음성을 향상시켜 후처리가 되는 함침효과를 높이고자 하는데 있으며 결국 Tri-butyl phosphate의 함침 열처리 후 탄소표면에 흡착되는 열분해의 양을 증가시키는 데에 있다. Fig. 4의 결과에서 보면 위에서 고찰한 바와 같이 산세척을 한 후 함침시킨 탄소시편(AP)의 열분해 잔류량이 산세척하지 않은채 함침한 시편(RP)보다 많아졌음을 확인할 수 있다. 또 이 그림에서 열처리 온도가 올라감에 따라 특히 Tri-butyl phosphate의 민감한 온도 300-400°C에서 산세척한 함침시편의 잔류량은 산세척을 하지 않은 시편에 비해 변화없이 안정적인 양상을 나타내고 있다. 이

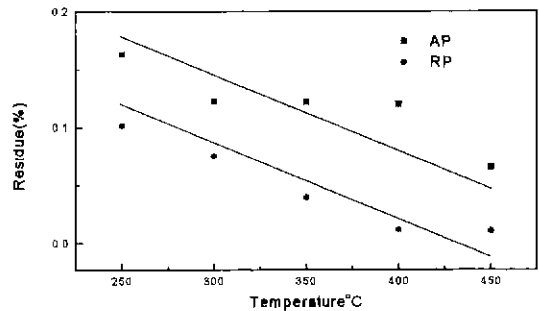


Fig. 4. Residue curves of phosphate on the graphites as a function of the baking temperatures.

결과는 함침전 이미 산처리에 의해 탄소표면의 산화 유발 촉매역의 불순물⁹⁾들이 제거되고 탄소표면의 산성 활성기가 균일하게 만들어진 상태에서 함침효과를 높인 것으로 생각한다. 이 메카니즘 규명에 대해서는 앞으로 열분해에 의한 승온과정에서의 생성가스 분석을 통해 각 활성기의 구조와 함유량으로 더 많은 고찰이 진행되어야 할 것으로 생각한다. 탄소재료의 내산화 효과는 함침 열처리 후 탄소표면에 남게되는 잔류량의 농도에 크게 의존할 것이므로 Fig. 1에서도 고찰된 바와 같이 열처리시 적합한 열처리 온도 설정이 중요하다고 생각한다.

흑연은 약 600°C 이상의 산소분위기에서 흡열반응¹⁰⁾으로 산화하기 시작한다. 이 온도부근에서의 흑연의 산화반응은 대개 탄소재료 표면 위의 활성site의 농도, 불순물의 존재 등에 의해 좌우된다. 본 실험에서는 흑연모재의 산세척으로 흑연 표면의 불순물 제거 및 표면의 산성활성증가로 함침제와의 젖음성 향상을 기대하였다.

Fig. 5는 acetic acid의 농도를 달리하여 세척한 시편을 Raw와 비교하여 각 온도별로 측정된 TGA의 백분율이다. 위의 실험결과를 비교해 보면 농도를 달리하며 산세척한 시편(10%~70%)들의 산화개시 온도가 산세척하

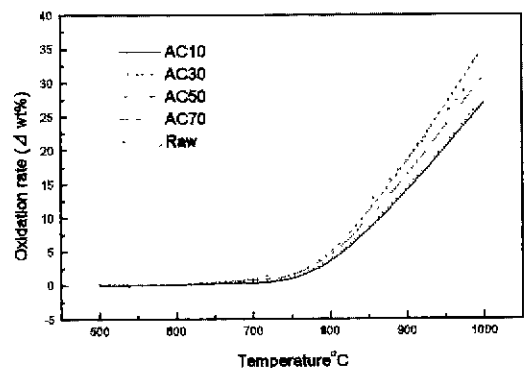


Fig. 5. Oxidation rate of the graphite as a function of temperature with various concentrations.

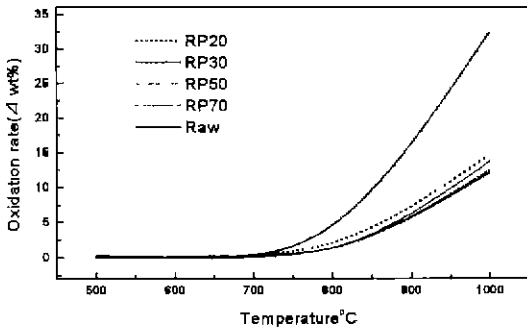


Fig. 6. Oxidation rate of the graphites as a function of temp. with various concentration of phosphate.

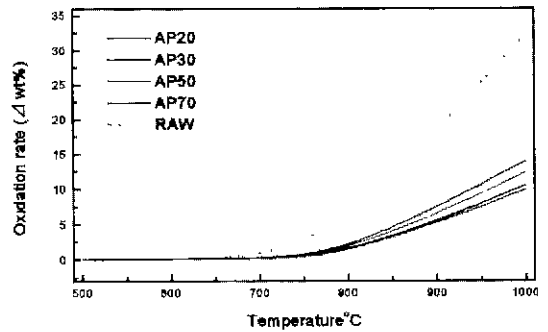


Fig. 8. Oxidation rate of the graphite as a function of temp. with various concentrations of phosphate of the acid-treated material.

지 않은 Raw 시편에 비해 산의 농도에 따라 다르지만 약 50~100°C 정도 향상되었다. 그러나 산화율은 탄소의 산화가 본격적으로 일어나는 800°C 이상에서는 Raw 시료와 별다른 양의 차를 보이지 않은 채 서로 10% 이내의 감소량을 보이며 유사한 형태를 나타내고 있다. 이는 E. J. Hippo 등이 흑연분말을 산세척한 내산화 보고⁵⁾에서 산화개시온도와 산화율이 동시에 개선된 것과는 다른 양상이다. 본 실험의 산세척 결과는 탄소블록에 대한 처리로써 비표면적이 큰 분말을 처리했을 때보다 산세척후 흑연블록의 국한된 산처리이기 때문에 내산화 평가시 그만큼 효과가 크지 않았던 것으로 생각된다.

Fig. 6은 산세척을 하지 않은 흑연모재에 Tri-butyl phosphate의 농도를 달리하면서 함침시킨 시편의 각 온도별 산화율을 나타낸 것이다. 함침시킨 시편의 대부분은 함침제의 농도에 큰 차를 보이지 않은채 산화개시 온도가 Raw 시편에 비해 약 100°C 정도 향상되었음을 알 수 있다. 또한 그림에서와 같이 1000°C에서 가장 낮은 산화율을 보이고 있는 인산염 농도 30%일 때의 시편이 Raw 시편보다 약 25% 증진된 내산화 효과를 보이고 있다.

Fig. 7은 일정온도 1000°C에서의 인산염 농도에 따른

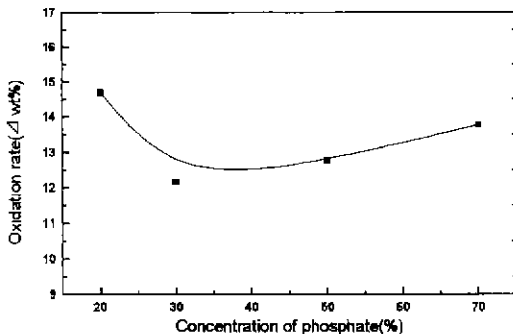


Fig. 7. Oxidation rate of the untreated graphites as a function of the concentration of phosphate at 1000°C.

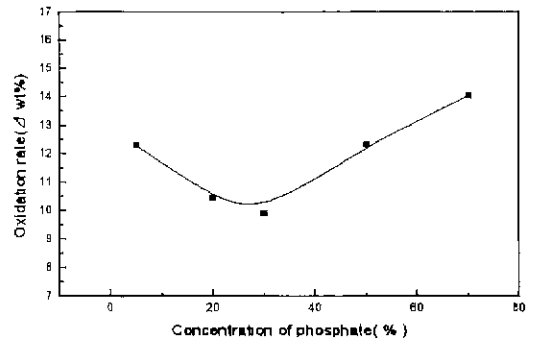


Fig. 9. Oxidation rate of the acid treated graphites as a function of the concentration of phosphate at 1000°C.

산화율 변화이다. 이 결과에서도 미소하긴 하나 Tri-butyl phosphate의 농도가 30%일 때 가장 낮은 산화율을 나타내고 있어 Fig. 6의 결과와 일치한다. 산화율이 농도별 시편간에 큰차를 보이지는 않으나 효율적이고 경제적인 내산화처리를 위하여 최적의 농도설정이 필요하다고 본다. 또한 인산염 농도가 50%, 70%로 처리된 시편의 산화율이 농도에 따라 증가하는 이유는 표면에 형성되었을 인산화물이 산화실험시 무게감소를 유발하여 산화량을 높였을 것으로 생각한다.

Fig. 8과 Fig. 9는 각각 그림5의 산농도 결과에서 미소한 차이긴 하나 가장 양호한 결과를 나타내었던 산농도 10%로 세척한 후 인산염의 농도를 변화시키면서 함침한 시편의 각 온도별 산화율 및 1000°C에서의 각시편의 산화율을 나타낸 것이다. 함침 전 산으로 전처리된 시편의 산화율은 산화개시 온도가 향상되어 전체적으로 약 120°C 증진되었고 1000°C에서의 산화율은 Raw 시편보다 30% 정도 감소하여 Fig. 6의 결과에서 Raw 흑연모재를 전처리 없이 함침한 시편에서 25%의 산화율 감소를 보인 내산화효과보다 우수한 양상을 보였다. 그리고

인산염 농도가 30%일 때 가장 낮고 안정된 산화율을 보여 Fig. 7의 결과와 동일한 양상을 나타내었으며 이는 Fig. 6에서의 함침제 농도별 결과와도 일치하는 것으로 Raw 시편의 인산염 효과 외에 산세척에 의한 함침 전처리 효과를 보여주는 결과이다.

일반적으로 탄소의 산화는 표면에서의 탄소원자에 의한 무게감량을 나타내며 본 실험과 같이 낮은 온도에서는 화학작용에 의한 산화속도²⁾가 좌우한다. 물질의 화학반응을 고려할 때 반응 전후의 자유에너지 변화에 따라 그 반응의 진행 여부를 추정할 수 있다. 그러나 이 자유에너지 변화에 의해서 화학반응이 어느 정도로 빨리 진행되어 평형에 도달하는지는 알 수 없다. 예를 들면 탄소의 산화를 고려할 때 자유에너지 변화는 0K에서도 음(-)의 값을 나타내어 탄소는 산소와 반응하여 이산화탄소로 됨을 알 수 있다. 그러나 실제로 이 반응은 600°C 부근에서 현저하다. 그러므로 반응열로 반응속도를 추정하기는 어려우나 화학반응에서 에너지 고찰시에 속도론²⁾을 빠뜨릴 수 없다. Arrhenius 식에서 $\ln k = A' - E_A/RT$ 이고 여기에서 A와 E_A 는 반응 고유정수로서 후자를 활성화 에너지라 부른다. 이 식을 변형하면 반응속도 $k = A \exp(-E_A/RT)$ 이다. 여기에서 활성화에너지의 고찰이 바로 탄소표면의 화학반응에 대한 정보를 제공한다. Fig. 10이 바로 Raw 시편, 산세척후 함침한 시편(AP), 산세척하지 않고 함침만 시킨 시편(RP)에 대한 Arrhenius plot(log oxidation rate in air vs. 1/T)이다. 그림 결과에서 보면 세 직선을 얻었는데 기울기로부터 세 시편 모두 활성화에너지는 40.78 Kcal/mol로 같게 나타나고 있다. 이 결과는 위에서 고찰한 바와 같이 본 실험에 의한 탄소시편들의 초산세척 및 함침열처리의 내산화처리 과정은 탄소의 산화반응 요인중에 탄소표면의 기본적인 산화화학반응을 변화시키기 보다는 탄소표면에서의 산화가 유발되는 활성 Site를 감소시킨 결과로 생각할 수 있다. 물론 산처리후 불순물 제거효과도 기대할 수 있다. 앞으로 이런 메카니즘 규명을 위한 탄소표면의 극성성분에 대한 분석이 고

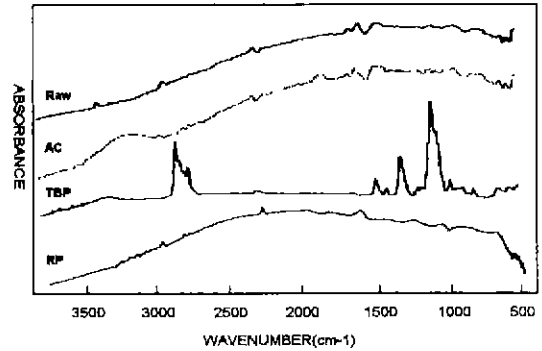


Fig. 11. FTIR spectra for raw, tri-butyl phosphate liquid and impregnated graphite.

찰될 것이다.

탄소는 본래 광에 의한 흡수 산란이 강하여 적외 스펙트라에 따른 표면활성기의 측정이 어려웠으나 Fig. 11에 FTIR에 의한 Raw, 초산처리 시편(AC), 함침제인 Tri-butyl phosphate(TBP), 초산처리 하지 않은 인산염 함침처리 시편(RP)의 Spectrum을 나타냈다. Raw 시편의 2920 cm^{-1} 에서 보통 탄소재료에서 나타나는 Aliphatic C-H stretch. 1590 cm^{-1} 의 Aromatic C=C가 약한 흡수 band로 나타났다.

초산세척한 시편에서는 Raw에서 볼 수 있는 흡수 피크 외에 3500-3300 cm^{-1} 에서 산중의 broad한 -OH 피크와 1700 cm^{-1} 근처에서의 C=O 케톤기 흔적을 볼 수 있다. TBP에서는 Tri-butyl phosphate의 스펙트럼이 2800-3000 cm^{-1} , 1250-1500 cm^{-1} 범위에서 band series로 나타났는데 이는 흡착분자내의 CH_3 -와 $-CH_2-$ 또 C-H-group으로 생각된다. 1050-1100 cm^{-1} 에서 강하게 나타나는 peak는 O-P stretch로 판단된다. Tri-butyl phosphate

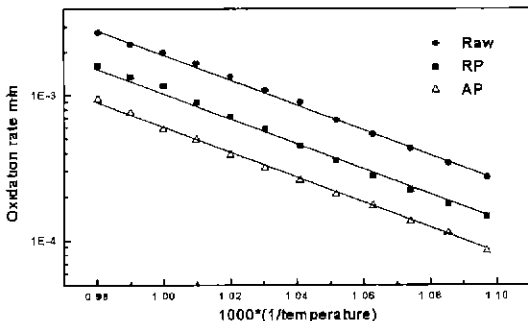


Fig. 10. Effect of RP and AP on oxidation rate.

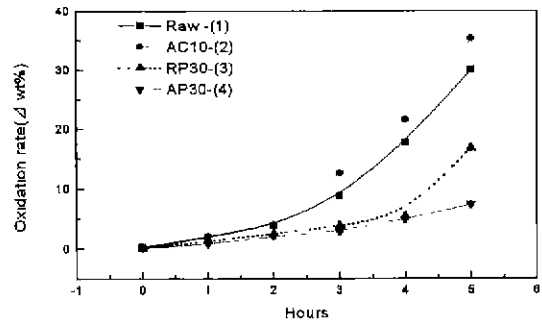
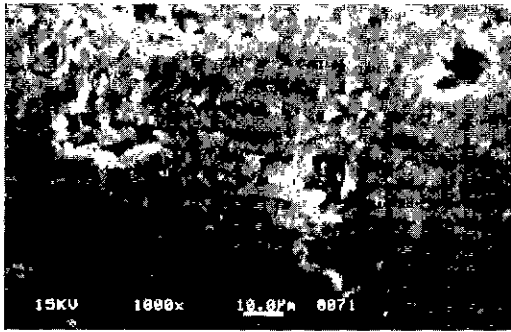
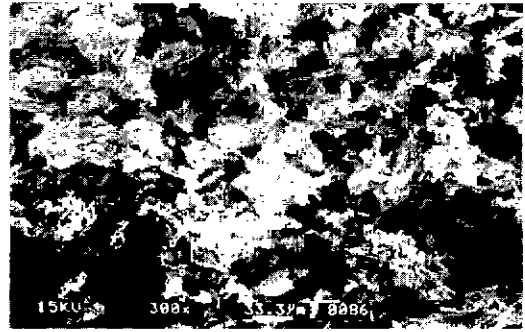


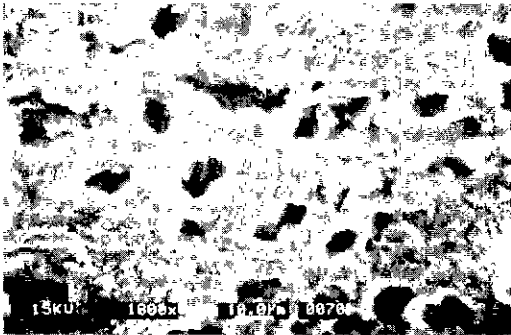
Fig. 12. Oxidation rate of the graphites as a function of the oxidation holding time ; (1) raw graphite ; (2) Acetic acid 10%-treated graphite ; (3) phosphate-impregnated graphite on raw block ; (4) phosphate-impregnated on acid-treated graphute.



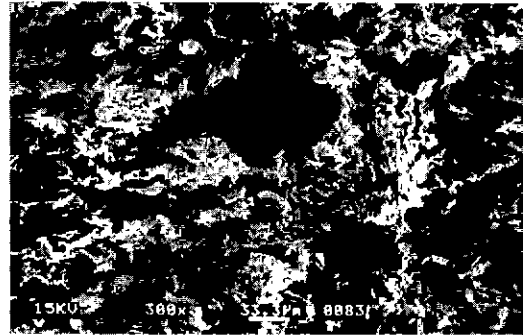
Before oxidation-Raw



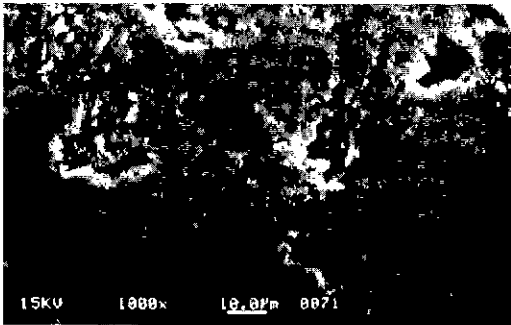
After oxidation-Raw



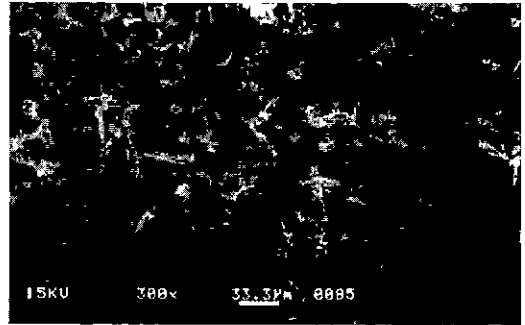
Before oxidation-AC10



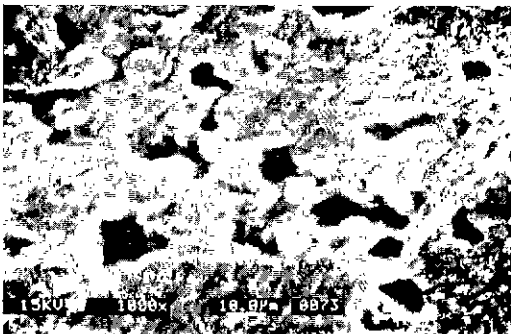
After oxidation-AC10



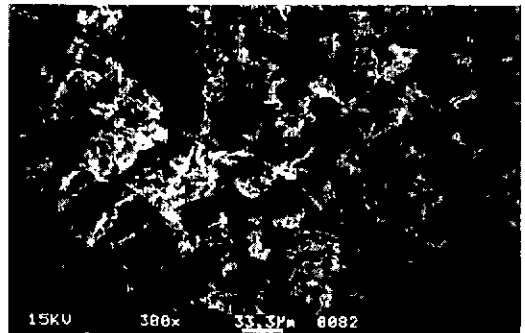
Before oxidation-RP30



After oxidation-RP30



Before oxidation-AP30



After oxidation-AP30

Fig. 13. SEM of samples at each processing (taken before and after oxidation).

로 함침하여 350°C에서 baking한 시편의 스펙트럼은 RP와 같이 O-H band가 나타나는 3450 cm^{-1} 근처에서 Raw에 비해 broad하고 복잡하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Tri-butyl phosphate로 함침된 시편의 표면이 이미 친수성을 띠고 있음을 말해주는 결과로 생각한다. 또 TBP의 순수한 Tri-butyl phosphate 스펙트럼에서 나타났던 O-P stretch가 50 cm^{-1} 정도 작은쪽으로 shift되었지만 함침처리 시편의 특성을 보여주고 있다. 또한 1300 cm^{-1} 부근에서 넓게 나타나는 흡수띠는 P-O-C stretch band로써 TBP의 Tri-butyl phosphate 용액에서는 관찰할 수 없는 함침시편의 열처리과정 후 흡착분자 중의 CO_2 , CO, H_2O 등의 유기성분은 제거되고 탄소표면에 강하게 흡착되는 Residue 성분으로 생각된다. Tri-butyl phosphate 흡착물의 가능한 표면착물을 예상한 반응메카니즘은 앞으로 고찰될 것이다.

Fig. 12는 본 실험에서 사용한 ED-11 내산화 흑연재의 상용온도인 750°C에서 holding시간을 1시간 단위로 증가시키면서 각 단계별 시편들의 산화율을 나타내었다. 이 결과에서 시간이 증가할수록 산세척으로만 처리한 시편(2)과 Raw 시편(1)의 산화율이 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있고 반면 함침한 시편(3,4)들은 완만한 산화율 증가를 보이고 있다. Fig. 5의 결과와 연관지어보면, 10% 산에 세척한 시편의 산화개시 온도가 Raw 시편보다 100°C 정도 향상되었으나 Fig. 12에서의 holding 시간별 산화율에서는 산화시간이 길어질수록 오히려 Raw 시편보다 높은 산화율을 나타냈다. 이는 Fig. 13의 결과에서 말해주듯이 산세척으로 비표면적이 넓어진 산성활성의 탄소표면이 holding시간이 길어짐에 따라 Raw 시편에 비해 급격하게 산화가 진행될 것으로 판단된다. 그리고 산세척한 후 함침한 시편과 산처리 하지 않은 Raw 시편에 함침한 결과를 보면 holding 시간이 4시간까지는 비슷한 산화율을 보였으나 그 이상 유지시간에서는 산처리한 후 함침한 시편의 산화양상이 월등하게 안정된 결과를 보이고 있다.

Raw 시편과 함침시편에 대한 전자현미경 사진을 Fig. 13에 나타냈다. 왼쪽의 사진들은 Raw, 초산세척(AC), Raw에 인산염 함침(RP), 산세척 후 함침 시편(AP)들에 대한 산화전의 표면모습이고 오른쪽 사진은 이들의 각각에 대한 산화 후 시편에 대한 표면상태이다. Raw 시편을 산세척했을 때 사진(AC10)에서와 같이 눈에 띄게 기공이 증가하였으며 산세척을 하지 않은 채 함침 실시한 시편(RP30)과 비교 관찰해 보면 월등히 기공의 분포가 크다. 산화 후 SEM 사진은 산세척으로만 끝낸 시편의 표면이 가장 많이 산화된 것에 반해 산세척 후 함침으로 마무리한 시편(AP)은 불규칙한 기공없이 일정하게 관찰된 것으로 보아 앞에서 고찰한 결과와 일치한다.

4. 결 론

흑연재 Bulk를 초산으로 세척하고 Tri-butyl phosphate로 함침하여 각 처리별 시편간의 내산화 증진효과를 비교 분석한 결과는 다음과 같다.

1) X선 광전자 스펙트럼 분석 및 적외스펙트럼 분석에서 Raw 시편과 달리 함침처리한 시편에는 Tri-butyl phosphate의 열분해 잔유물인 P-O 성분이 포함되어 있었으며 이 구성성분은 탄소표면에서 C-O-P의 화학결합으로 흡착되어 있었다.

또한 함침처리된 탄소표면에서 -OH band를 보인 것으로 흡착된 인 산화물의 P 결합에서 친수성이 발휘되어 탄소표면의 직접적인 산화방지를 기대한다. 함침 후 열처리 온도(250-500°C)에 따라 표면에 잔류되는 열분해생성물의 양이 크게 변화하여 300°C에서 가장 큰 XPS 스펙트럼 피크를 보였다.

2) 우선 함침 전 산세척만 행한 흑연재의 산화실험에서 산화개시 온도를 Raw 시편과 비교한 결과 산처리된 시편은 Raw에 비해 산의 농도(20-70%)에 따라 다소 차이는 보이나 약 50-100°C가량 향상되었다. 그러나 일정하게 1000°C에서 산화유지시간을 길게 한 결과에서는 오히려 Raw 시편보다 산화량이 증가하였다. 산세척한 시편을 함침한 시편의 내산화효과는 Raw 시편보다 산화개시 온도가 약 120°C 향상되었고 산화율이 30% 감소된 결과를 보여 산처리만으로 끝낸 시편보다 우수한 결과를 보였으며 또 산세척하지 않고 Raw를 함침시킨 시편(산화율 25% 감소)에 비해서도 확실한 효과를 보였다. 탄소재료의 내산화를 위한 함침처리는 함침전에 산세척에 의해 더욱 그 효과가 증진되며 산세척만으로는 오히려 탄소표면에 활성을 주어 산화를 촉진시킨다.

3) 본 실험에서 내산화 처리한 시편들의 Arrhenius plot으로부터 초산세척 후 함침처리한 시편의 내산화 증진 효과는 탄소표면에서 산화 화학반응을 변화시킨 결과이기 보다 산에 의해 표면의 불순물이 제거된 후 함침제 층이 균일하게 형성되며 산화가 유발되는 활성 Site가 감소된 결과로 본다.

REFERENCES

1. D. W. McKee, C. L. Spiro and E. J. Lamby, "The Effects of Boron Additives on the Oxidation Behavior of Carbons," *Carbon*, **22**(6), 507-511 (1984).
2. N. Kandasamy, L. L. Seigle and F. J. Pennisi, "The Kinetics of Gas Transport in Halide-Activated Aluminizing Packs," *Thin Solid Films*, **84**, 17-27 (1981).
3. M. Jagtoyen, M. Thwaites, J. Stencel, B. McEnaney and F. Derbyshire, "Adsorbent Carbon Synthesis from Coals

- by Phosphoric Acid Activation," *Carbon*, **30**(7), 1089-1096 (1992).
4. D. W. McKee, C. L. Spiro and E. J. Lamby, "The Inhibition of Graphite Oxidation by Phosphorus Additives," *Carbon*, **22**(3), 285-290 (1984).
 5. E. J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel. "The Effect of Acid Treatments on Subsequent Recativity of Carbon-Carbon Composites," *Carbon*, **27**(3), 331-336 (1989).
 6. D. W. McKee. "Effect of Adsorbed Phosphorus Oxychloride on the Oxidation Behavior of Graphite," *Carbon*, **10**, 491-497 (1973).
 7. 박세민, 安田英一, 박양덕, "탄소재료의 산화반응에 미치는 흑연구조의 영향," *요업학회지*, **33**(7), 816-822 (1996).