

# Mechanical Properties and Oxidation Behaviors of Boron Oxide Implanted Carbon Fibers

Baek-Nam Noh, Jung-Il Kim and Hyeok-Jong Joo<sup>◆</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

<sup>◆</sup>e-mail: joojh@cuvic.cnu.ac.kr

(Received April 19, 2000; accepted June 5, 2000)

## Abstract

This paper describes the mechanical properties and oxidation resistance of carbon fibers with and without additions of boron oxide additives, and describes the changes in the properties resulting from increased heat treatment temperature (HTT) of the fibers. Carbon fibers in this experiment were heat treated up to 2800°C each with and without boron oxide treated on the surface of fibers. In the case of boron oxide added carbon fibers, they do not show the improvement of tensile strength and modulus compared to those of no treated carbon fibers below 2200°C since they are doped substitutionally with boron above 2600°C, which accelerate the graphitization of carbon fibers. Boron oxide implanted carbon fibers showed high resistance to oxidation, however, when carbon fibers were heat treated below 2200°C, they showed almost the same trend of air oxidation.

**Keywords :** Carbon Fiber, Carbon/carbon Composites, Boron, Oxidation, Refractory Material.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재는 열용량이 크고 비강도가 높으며, 불활성 분위기 하에서 3,000°C 이상의 초고온에서도 기계적 물성의 저하가 거의 일어나지 않기 때문에 우주항공 산업분야의 고온 구조용 재료로 이용되고 있는 매력적인 재료이다[1-3]. 이와 같이 우수한 공학적 특성을 나타내는 이유 중 하나는 보강재로 사용되고 있는 탄소섬유의 특성에 기인한다.

고강도·고강성 재료의 새로운 흐름을 주도하고 있는 탄소섬유는 초기에는 우주항공분야나 군용 항공기 재료로 사용되었으며 일반 상업용으로 시장을 확대함에 따라 민간 항공기 및 수송체계 분야에 널리 사용되고 있다. 특히 우주 항공 분야에서 초고온을 견딜 수 있는 독보적인 재료로 평가받고 있는데, 이는 탄소섬유가 고온의 불활성 분위기 하에서 다른 물질들과 달리 기계적 특성들을 그대로 유지하기 때문이다[4].

고온에서 탄소/탄소 복합재가 우수한 기계적 물성을 갖지만, 고온에서 탄소의 산화에 의해 그 응용성이 제한되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 SiC나 보론과 같은 물질로 표면을 코팅하거나 제조 과정에서 탄소기지 내에 산화방지제를 혼합하여 넣는 방법 또는 이 두 방법을 병용하는 방법들이 비교적 널리 사용되고 있다[5, 6].

보론 원자는 흑연내의 탄소 원자를 치환할 수 있는 이상적인 물질로 여겨지고 있다. 보론은 탄소에 대해 치환 고체로서 용해되어 결정 격자내의 탄소원자가 보론원자에 의해 치환되어 열역학적으로 안정한 동중성 고체형태를 갖는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 작용으로 탄소섬유의 흑연구조가 치환 보론의 존재에 의해 더욱 촉진되고 흑연층이 보다 규칙적으로 되어 결정의 크기도 커진다. 이 결과로 총 활성표면자리 수가

감소됨에 따라서 섬유의 반응성도 낮아진다. 산화를 억제하는 구조로 변환시키는 것은 치환 보론의 농도를 조절함으로써 조 작이 가능하다.

탄소섬유를 보론으로 도핑(doping)하면 표면과 중심부의 이종성이 사라지고 조밀한 섬유소 구조가 발생하여 섬유의 활성 표면 영역을 감소시키므로 산화 반응을 억제한다. 또한 표면 활성 자리에서 산화 억제층의 형성이 주는 영향을 들 수 있다. 탄소섬유의 기계화가 일어나는 동안 노출된 탄소 층의 모서리 부근에 보론이 쌓이고, 이렇게 표면에 쌓인 보론은 보론 산화물로 산화된다. 보론 산화물은 탄소의 활성자리가 산소와의 접촉을 차단하여서 산화를 막는 것으로 알려져 있다.

이밖에 몇 가지 산화 억제제 물질들은 실제로 적용되고 있으나 탄소의 산화를 억제시키는 문제를 해결하는데 있어서 현재까지도 만족할 만한 성과를 나타내지 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 보론 성분이 탄소/탄소 복합재의 보강재로 사용되고 있는 탄소섬유에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 수용성 산화 억제제인 보론 산화물( $B_2O_3$ )을 탄소섬유에 도핑한 후 고온 열처리를 하여 기계적 특성과 산화저항성 등의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)의 PAN계 고강도 섬유로서, 기본 물성은 Table 1과 같다. 그리고 산화 억제 능력을 부여하기 위한 첨가제로서는 보론 산화물을 사용하였으며, 그 특성은 Table 2와 같다.

Table 1. Characteristics of PAN based carbon fiber

Fiber type	Filament	Diameter (μm)	Tensile strength (GPa)	Tensile modulus (GPa)	Ultimate elongation (%)	Specific heat (Cal/g°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
TZ-307	12000	6.84	3.4	235	1.3	17	1.79

Table 2. Characteristics of boron oxide used for endowing carbon fiber with oxidation resistance

Formula	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Purity (%)	F. W.	Provider
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.46	99.98	69.62	Aldrich 33,907-5

2.2. 시편제조

탄소섬유에 보론 산화물을 첨가하고 열처리한 후의 기계적 물성 변화 및 산화저항성의 변화를 알아보기 위해 다음과 같은 방법으로 섬유를 처리하였다.

먼저 40°C의 증류수에 5 wt%의 고체상 보론 산화물을 녹인 후 적당한 크기(약 10 cm)로 자른 탄소섬유를 수용액상에 함침시켰다. 이 때 섬유가 최대한 손상되지 않고 섬유 주변에 기포가 생기지 않도록 하였다. 약 1시간 후 섬유를 수용액으로부터 분리하여 80°C 건조기에서 24시간 건조시켰다.

그 다음, 보론 산화물이 표면에 코팅된 탄소섬유 시편을 두 겹의 carbon felts 안에 넣고 고온처리 하였다. 99.99%의 아르곤 분위기 하에서 원하는 온도까지 5시간에 걸쳐 상승시킨 다음, 각 열처리온도에서 30분간 유지하였다. 열처리 온도는 각각 1500°C, 1800°C, 2000°C, 2200°C, 2600°C 그리고 2800°C 이었다.

2.3. 시험 및 분석

보론 첨가에 따른 탄소섬유의 흑연화도 및 결정크기(L<sub>c</sub>)를 알아보기 위하여 JEOL사의 JDX-8030 X-선 분광기를 사용하였다. Ni-filtered CuKα (λ=1.542 Å)선을 이용했으며 가속 전압은 40 kV, 회절각은 2θ=10~70° 이었다.

탄소섬유의 열처리 온도에 따른 인장강도와 탄성계수의 변화를 살펴보기 위해 LOYD사의 LR30K를 이용하여 ASTM 3379-75에 의거하여 인장시험을 하였다.

또한 보론 산화물이 첨가된 탄소섬유의 공기산화거동을 살펴보기 위하여 TA Instrument사의 Model 51 Thermo Gravitric Analyser(TGA)를 사용하였다. 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 수행하였으며 보론이 공기 중의 수분과 민감한 반응을 일으킨다는 점을 피하기 위하여 실리카겔 관을 통과한 건조공기를 사용하였다. 장비에 주입된 공기의 흐름속도는 60 cc/min 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화도

Fig. 1은 보론 산화물로 처리한 탄소섬유와 처리하지 않은 탄소섬유를 2600°C로 열처리한 후 XRD로 분석한 결과이다.

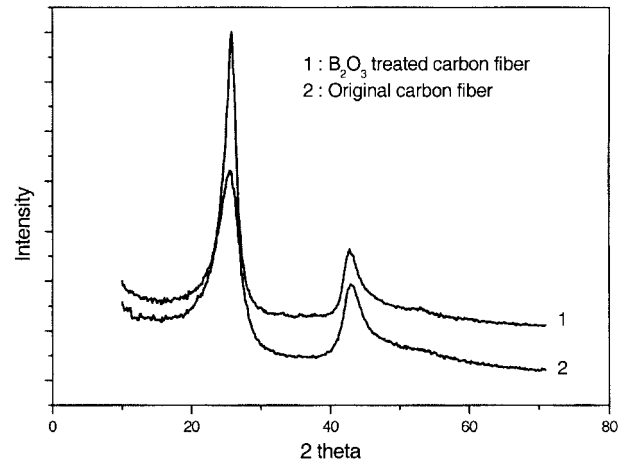


Fig. 1. X-ray diffractograms of original carbon fiber and boron oxide treated carbon fiber after heat treatment at 2600°C.

보론 산화물로 처리된 탄소섬유가 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 (002)면에서 강한 피크강도(peak intensity)를 나타낸 것으로 보아 첨가된 보론 산화물이 탄소섬유의 흑연화를 촉진시켰음을 알 수 있었다.

흑연화 과정에서 탄소재료는 구조적 규칙성이 증대된다. 흑연층 사이 또는 탄소구조 내부에 존재하여 구조적 규칙성을 방해하는 결합물질은 탄화의 과정을 통해 대부분 휘발되어 제거된다. 탄화 이후의 흑연화과정은 탄소의 자기확산에 의해 개시된다. 탄소원자의 층간이동이 시작되고 흑연층의 규칙성을 증가시키고 흑연층의 적층크기인 La값을 증가시킨다.

Fig. 2는 탄소섬유가 보론 산화물처리 전, 후 격자간격(interlayer spacing)의 변화를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 두 종류의 탄소섬유 모두의 격자간격은 2200°C 전까지 상당한 폭으로 감소하고 그 이후

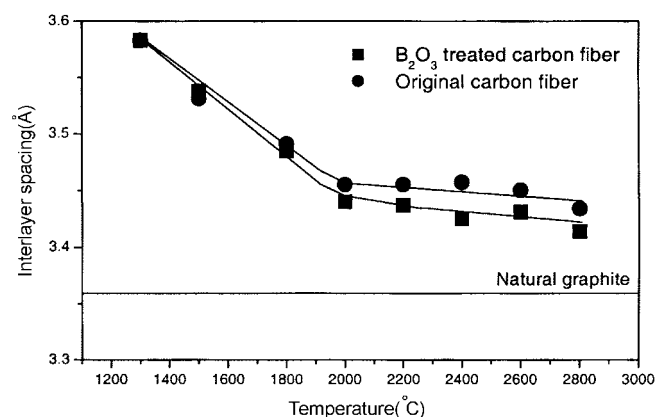


Fig. 2. Change in interlayer spacing of carbon fibers with heat treatment temperature.

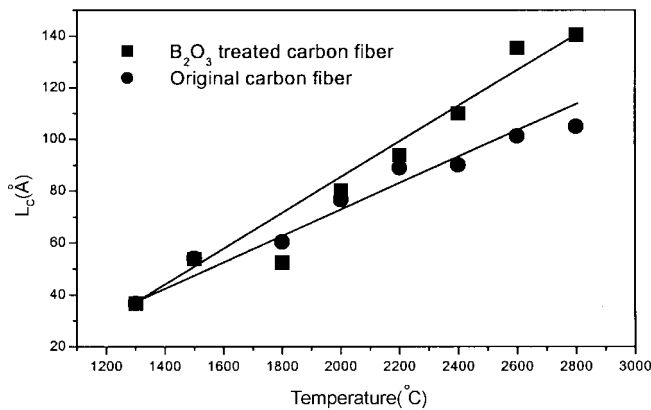


Fig. 3. Change in Lc sizes of carbon fibers with heat treatment temperature.

에는 그 감소폭이 둔화하는 경향을 보였다. 탄소재료는 높은 온도로 열처리하게 되면 결정의 배열이 진행되고 결정층 사이나 층 내부에 존재하는 타원소의 방출로 격자간격이 감소하게 된다. 그러나 PAN을 precursor로 하여 탄소섬유를 제조할 때는 산화공정에서 cyclization과 함께 가교반응이 일어난다. 그러므로 탄화과정을 거쳐 고온처리하더라도 PAN계 탄소섬유는 격자의 간격을 감소하는 것은 어느정도 한계가 있다. 그리고 2200°C 이상의 열처리에서의 격자간격 감소폭의 둔화는 탄화에 의한 결정배열이 거의 끝나고 단지 탄소원자의 자기확산에 의해서만 결정배열이 일어나기 때문으로 판단된다. 이에 대한 연구는 Agrawal에 의해 이루어 졌으며 그는 2200°C 이상의 온도의 열처리는 탄소원자의 자기확산으로 탄소 내부의 구조적 결함을 제거하고 뒤틀림 구조를 완화시키는 경향이 있다고 보고하였다[7, 8].

보론 산화물로 처리된 시편과 그렇지 않은 시편의 격자간격의 차이가 2200°C 이상부터 나타나기 시작하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 Lc값의 변화도 2200°C 이상에서 상당한 크기의 차이를 나타내었다. 이러한 일련의 변화는 보론의 흑연화 촉진 메커니즘에 의한 것으로 판단된다. 이러한 보론의 흑연화 촉진 메커니즘은 보론의 확산계수로부터 짐작할 수 있다. Hennig는 2400°C에서 보론의 a 방향 삽입 상수가 6320 cm<sup>2</sup>/s, c 방향 삽입 상수가 7.1 cm<sup>2</sup>/s라는 연구결과를 보고하였다. 반면 Feates는 <sup>14</sup>C 추적자를 이용하여 탄소의 확산계수의 연구에서 탄소의 a 방향 확산 계수가 82.8 cm<sup>2</sup>/s, c 방향 확산 계수가 1.82 cm<sup>2</sup>/s임을 밝혔다. 즉 보론의 확산 계수가 탄소의 확산 계수보다 크므로 보론의 첨가에 의하여 탄소재료의 흑연화가 촉진됨을 알 수 있다.

이상의 선행 연구결과를 통하여 열처리 온도의 증가는 탄소섬유의 흑연화를 촉진시킨다는 사실과 같은 열처리 온도에서 보론의 첨가에 의해 보다 높은 흑연화도는 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 인장강도

열처리 온도에 따른 탄소섬유의 인장강도와 탄성계수 변화를 측정하여 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 두 종류의 탄소섬유 모두 1800°C까지 증가한 후 감소의 경

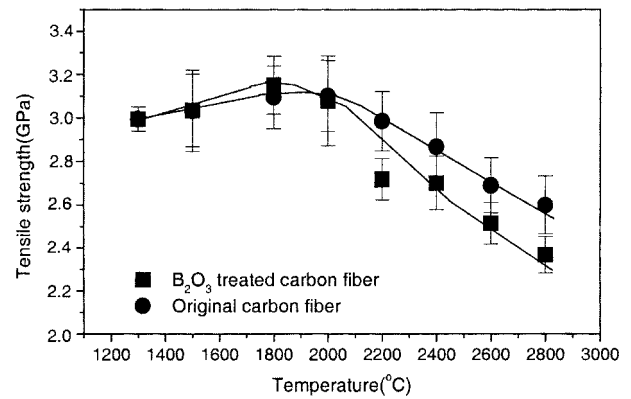


Fig. 4. Change in tensile strength of carbon fiber with heat treatment temperature.

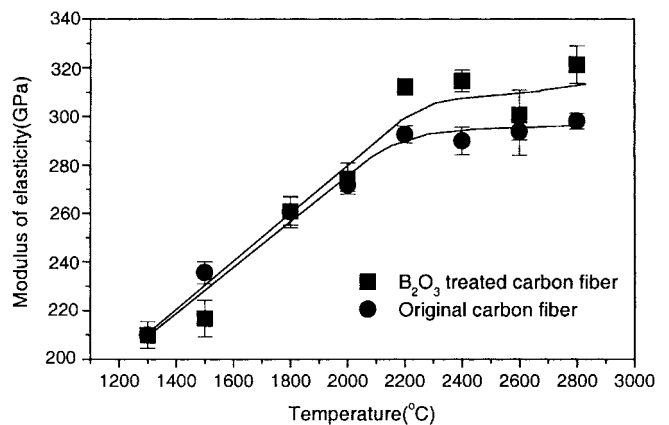


Fig. 5. Change in tensile modulus of carbon fiber with heat treatment temperature.

향을 나타냈으며, 1800°C까지의 강도는 보론 산화물로 처리된 탄소섬유와 처리되지 않은 탄소섬유에서 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 1800°C 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었으며, 2800°C에서 보론 산화물로 처리된 탄소섬유의 경우가 처리되지 않은 탄소섬유에 비해 약 0.2 GPa 정도 작은 값을 나타내었다.

이러한 현상은 탄소섬유의 결정배열로 설명될 수 있다. PAN계 탄소섬유는 turbostratic layer로 이루어져 있기 때문에 layer 내에 많은 결함이 존재한다. 또한 탄소 layer면이 탄소섬유축에 완벽하게 배열되어 있지 않고, mis-oriented crystallites가 존재하게 된다. 탄소섬유를 고온처리할 경우 탄소결정이 섬유축으로 배향되면서 mis-oriented된 결정영역에 큰 응력(stress)이 작용된다. 따라서 외부에서 기계적인 힘을 가하면 이 부분이 쉽게 파괴된다. 이와같은 이론적인 배경으로 인해 섬유를 고온처리하게 되면 강성은 증가되나, 인장강도는 감소하는 원인이다.

또한 John과 Duncan은 1500°C 이상으로 열처리되었을 때 결정들 사이의 가교의 끊어짐이 탄성계수의 증가와 강도의 감소에 동시에 영향을 미칠 수는 없다고 보았으며, 고온 열처리는 특별한 형태의 결함을 만들고 이 결함의 원인으로 기저면의 균열이 예상된다고 보고하였다[9]. 1800°C 이상의 온도에서 내부에 존재하는 불순물이 반응을 하거나 휘발되어 기공을

형성한다. 이러한 기공이 탄소섬유 표면의 엉성하게 배향된 3차원 탄소구조를 형성하며 이 구조 내부에 응력을 유발시키고 강도를 저하시킨다.

낮은 온도의 열처리에서 탄소섬유의 강도는 탄소섬유 표면에 존재하는 결함에 의해 지배된다고 알려져 있다. 반면 열처리 온도의 증가는 외부 결함과 더불어 탄소섬유 내부에 존재하는 결함에 의해서 영향을 받는다. Sharp는 열처리 온도에 따라 내부 결함이 성장하는 것을 관찰하였으며, 이러한 관찰과 더불어 Le Maistre은 탄소섬유를 2800°C까지 열처리하는 동안 계속적인 인장강성의 증가를 보고하였다[10]. 따라서 낮은 열처리 온도에서는 탄소층간의 물리적 힘의 증가와 흑연층 배열이 큰 요소로 작용하여 인장강도의 증가를 가져왔으며 1800°C 이상의 열처리는 외부 결함과 내부 결함에 의한 상승 효과 그리고 결함의 성장에 의해 급격히 감소하는 경향을 보였다.

보론 산화물로 처리된 탄소섬유의 경우는 1800°C 이후의 인장강도의 감소가 처리되지 않은 시편에 비해 크게 나타났다. 보론의 존재는 결정격자의 a 방향과 c 방향 모두를 증가시키는 흑연화 촉진의 효과를 갖는다. 이러한 원인으로 동일한 열처리온도에서 보다 높은 온도로 열처리한 효과가 나타나기 때문에 앞에서 언급한 것처럼 인장강도가 낮아진 것으로 판단되었다.

Fig. 5에서는 열처리 온도의 증가가 탄소섬유의 탄성계수를 증가시키는 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상을 규명하기 위해 많은 탄소섬유 구조모델들이 제안되었다. 그 중 주름진 리본 모델로 이 현상이 설명되어질 수 있다. 열처리의 증가는 라멜라의 불규칙성과 상호작용을 줄이므로 이미 형성되어 있던 배향 즉, 주름진 리본 형태의 탄소섬유 구조를 더욱 배향시킨다. 따라서 이러한 배향은 탄성계수를 증가시키는 경향을 나타내었다.

보론 산화물에 의한 흑연화도의 증가는 보다 높은 온도에서의 열처리 효과를 유도하여 섬유내 흑연결정의 성장을 촉진시키고 내부 packing을 유도하기 때문이다. 이러한 탄성계수의 증가는 PAN계 탄소섬유의 경우, 2200°C를 경계로 둔화되는 경향을 보였다. 이는 이미 열처리 효과와 보론의 흑연화 촉진 효과가 복합적인 역할을 하기 때문이다. 즉 실질적인 열처리 효과의 한계점으로 생각될 수 있다. 비록 보다 높은 온도로의 열처리가 섬유 구조 자체의 흑연화를 더욱 가속시키지만, 이러한 흑연화가 탄성계수에 영향을 주는 리본모델의 배향에는 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다.

### 3.3. 산화저항성

Fig. 6과 7은 보론 산화물로 처리된 탄소섬유와 처리되지 않은 탄소섬유 각각의 열중량분석 결과이다. 보론 산화물로 처리된 시편이 보론에 의한 흑연화 촉진에 기인하여 산화저항성이 향상되었음을 알 수 있었다. Fig. 6에서 보면 처리되지 않은 시편은 온도 변화에 따라 일정한 산화저항성의 증가양상을 나타내었다. 앞서 설명한 바와같이 PAN계 탄소섬유는 turbostratic layer로 되어있기 때문에 layer내에 많은 결함이 존재하며 열처리 온도의 증가로 인해 탄소결정이 섬유축으로 어느정도 배열하게되므로 활성탄소자리의 감소가 일어날 것이다. 즉,

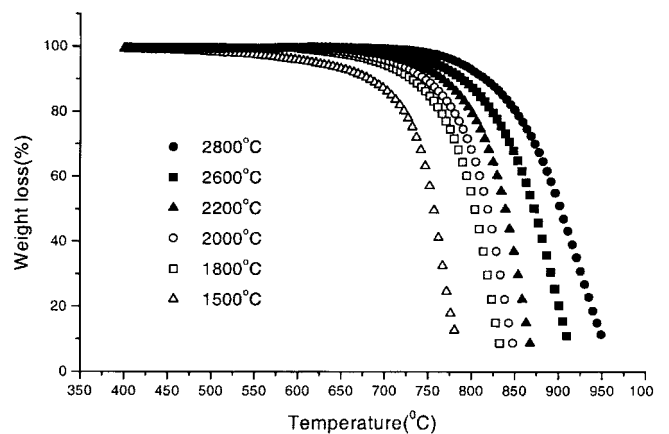


Fig. 6. TGA thermograms of original carbon fibers after heat treatment at various temperatures.

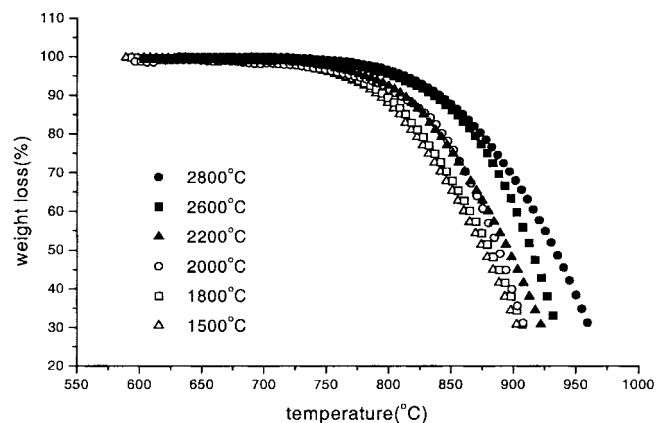


Fig. 7. TGA thermograms of boron oxide treated carbon fibers after heat treatment at various temperatures.

온도 증가와 함께 흑연결정 구조는 보다 정렬되고 규칙적인 배향을 가지게 되므로 산소로부터 우선적으로 공격받는 활성탄소 자리가 줄어들게 되어 산화저항성이 향상된 것으로 판단된다.

보론 산화물로 처리된 시편에 대한 열중량분석 결과인 Fig. 7에서 1500°C부터 2200°C까지 시편의 산화저항성은 처리되지 않은 시편에 비해 크게 향상된 반면, 2600°C와 2800°C에서 처리된 시편은 보론 산화물로 처리되지 않은 시편보다 산화저항성이 크게 향상되지 않았음을 볼 수 있다. 보론 산화물은 400°C 이상에서 용융되기 시작된다. 그러므로 보론 산화물이 도입된 탄소섬유의 경우에는 이 보다 높은 온도에서 보론 산화물의 증기가 탄소섬유 표면과 내부로 확산된다. 그 결과 섬유의 turbostratic layer 내의 결함에 보론 화합물이 점유하여 탄소의 활성자리를 blocking하므로 산화저항성이 향상된다. 다른 한편, 2600°C와 2800°C에서 처리된 경우에는 보론 산화물의 증기압이 상승되어 결함에 존재하는 보론 화합물이 빠져나가므로 보론첨가에 의한 산화저항성은 기대할 수 없다. 단지 고온처리에 의해 섬유의 결정배열이 진행되므로 layer 내의 결함이 점차 줄어들어 활성자리를 감소시켜 산화저항성이 나타나는 것이다. 따라서 이러한 온도에서는 보론 산화물로 처리된 경우와 처리되지 않은 섬유의 산화저항성은 유사할 것이다.

#### 4. 결 론

보론 산화물 첨가제와 열처리된 탄소섬유의 기계적 성질과 산화저항성에 미치는 영향을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 보론 산화물의 첨가와 열처리온도의 증가는 탄소섬유 구조의 interlayer spacing을 감소시키고 보다 큰 Lc 값을 보여 흑연화 촉진 현상을 확인할 수 있었다.

2. 인장강도는 보론 산화물 처리여부에 따른 두 종류의 탄소섬유 모두 1800°C까지만 증가한 후 서서히 감소하는 경향을 보였다. 인장 modulus는 처리온도에 따라 계속 증가하는 양상을 나타내었다. 보론 산화물로 처리된 탄소섬유가 인장강도의 감소 경향과 인장 modulus의 증가현상이 보다 현저한 이유는 보론 산화물이 섬유구조를 보다 효과적으로 배향시켜 흑연화에 기여했기 때문이다.

3. 2200°C 이하에서 열처리한 경우, 보론 산화물이 첨가된 탄소섬유가 그렇지 않은 탄소섬유보다 산화저항성이 크게 향상된 것은 탄소섬유의 turbostratic layer 내에 존재하는 결함에 보론 산화물이 점유하여 활성자리를 차단한 현상으로 고려된다.

#### 후 기

이 논문은 한국항공우주산업(주)의 지원으로 이루어진 연구

결과이며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Donnet, J. B.; Bansal, R. C. Carbon fibers, Marcel Dekker, Inc., **1984**, 247-250.
- [2] Batha, H. D. Engineered materials handbook composites, ASM International, **1987**, 922-923.
- [3] Fitzer, E. "Carbon fibers and their composites" (A Review), High temp. High press., **1984**, 16, 363-392.
- [4] Fitzer, E.; Gadow, R. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1986**, 65(2), 326.
- [5] Gee, S. M.; Little, J. A. *Journal of Material Science* **1991**, 26, 1093.
- [6] Mckee, D. W. *Carbon* **1987**, 26, 551.
- [7] Mckee, D. W., in chemistry and Physics of Carbon (Edited by P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, New York, **1971**, 7, 171.
- [8] Agrawal, A.; Yinnon, H.; Uhlmann, D. R.; Pepper, R. T.; Desper, C. R. *Journal of Material Science* **1986**, 21, 3455.
- [9] Jones, B. F.; Buncan, R. G. *J. Mater. Sci.* **1971**, 6, 289.
- [10] Maistre, L. C. W. Ph.D. thesis, Rennselaer Polytechnic, New York, 1972.