

산화반응에 의한 이방성 메조페이스 탄소섬유의 구조 변화(II) - 주사전자현미경을 이용한 표면구조 관찰

노재승[†]

금오공과대학교 신소재시스템공학부

Structural Changes during Oxidation Process of Anisotropic Mesophase Carbon Fibers(II)-Surface Texture Observation by Scanning Electron Microscopy

J. S. Roh[†]

School of Advanced Materials and Systems Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701

(2003년 5월 12일 받음, 2003년 11월 25일 최종수정본 받음)

Abstract Anisotropic mesophase carbon fiber(AMCFs) was exposed to isothermal oxidation in air and CO₂ atmosphere, and burn-off rates have measured by TGA. The microstructure changes of oxidized carbon fibers were observed by SEM. It was observed that oxidation rate in the air is over 100 times faster than that in CO₂ atmosphere. The activation energy obtained in air was about 43.4 Kcal/mole in the temperature range of 600~800°C, and in CO₂ was about 55.2 Kcal/mole in the temperature range of 950~1200°C. Therefore, the oxidation reaction in both atmospheres was under chemical reaction regime in the above temperature ranges. It was shown that the oxidation of the AMCFs is initiated at the end of fibers at high temperature(1100°C) with developing the large pores, and the small pores are developed on the fiber surface at low temperature(900°C). In conclusion, the oxidation of the AMCFs is progressed through the imperfection.

Key words oxidation, SEM, anisotropic, mesophase, carbon fiber

1. 서 론

탄소섬유와 기체와의 산화반응은 탄소섬유의 종류와 기체의 종류, 기체의 유량, 온도 등에 따라 그 반응성이 달라진다. 일반적으로 반응온도가 증가할수록 산화속도는 증가하며, 반응기체별로는 산소와 수증기분위기에서 산화반응은 빠르게 일어난다고 알려져 있다. 이러한 물질간의 기본적인 성질 외에 반응성에 영향을 주는 인자를 고려한다면, 바로 탄소섬유의 미세구조가 산화반응에 큰 영향을 줄 수 있다. 미세결정립 크기와 그 배향도, 비표면적 그리고 불순물 등이 반응성에 영향을 줄 수 있는 미세구조의 범위에 속하며, 탄소섬유의 출발원료와 제조공정에 따라 미세구조가 달라진다. 또한 탄소재료는 10 Å 내외의 비정질탄소에서부터 1,000 Å 정도의 결정크기를 갖는 천연흑연에 까지 결정의 크기는 다양하므로 탄소재료의 결정화도에 따라 표면결합의 양도 달라진다. 따라서 탄소재료의 미세구조 불균일은 표면을 구성하는 결정면들의 방위차이나 그 크기에 따라 달라지며, 이렇게 다양한 결합들은 고체-기체의 화학반응에 직접적인 영향을 미친다.¹⁻⁵⁾

탄소섬유의 결합과 산화반응의 관계는 여러 연구자에 의해 많은 연구결과가 보고되었다. 이미 오래전에 Walker는 이러한 미세구조와 관련된 결합성분의 역할에 대해 논의하였으며,⁶⁾ Dhami 등과 Ismail 등은 XRD와 SEM 분석을 통하여 섬유를 구성하는 미세결정립 크기와 결정 배향도가 산화반응에 미치는 영향을 연구하여 활성점으로 작용할 수 있는 결합성분이 많은 경우, 즉 미세 결정립의 크기가 작고 결정 배향성이 나쁠수록 섬유표면에 노출된 결정립 모서리가 많기 때문에 산화저항성이 떨어진다고 보고하였다.^{7,8)} 또한 Lu 등은 메조페이스 피치계 탄소섬유의 불균일 구조를 나타내는 심-겉질(core-sheath) 구조의 원인이 섬유 중앙의 불충분한 탄화 때문에 발생한다고 하였다.⁹⁾ 한편 Mochida 등은 SEM과 STM관찰을 통하여 메조페이스계 탄소섬유의 방사형 구조를 보고하였으며, 탄소섬유를 구성하는 여러 기본 단위들은 섬유 제조과정 중에 도입되며 그 주위에 항상 결합을 갖고 있다고 하였다.^{10,11)}

이 연구에서는 공기 및 CO₂에 의해 산화된 HM-60 탄소섬유의 표면구조변화를 SEM으로 직접 관찰하여 섬유구조와 산화반응관계를 밝히고자 하였다. 산화실험은 TGA 및 관상로를 이용하였으며, 각각의 산화조건에서 반응속도 및 산화섬유의 단면적 변화를 측정하여 표면구조

[†]E-Mail : saturn34@hanmail.net

변화와 함께 해석하였다.

2. 실험 방법

이 연구에 이용한 원료섬유는 이전에 보고한 내용과 같이 일본 Kasima Oil사의 HM-60 초고강성 메조페이스 피치계 탄소섬유로 하였으며 TGA를 이용하여 600 ~ 1,050°C의 범위에서 CO₂와 공기 중에서 등온산화반응시켰다.¹²⁾ 또한 비표면적 및 단면적 변화 측정을 위한 대량의 산화섬유는 관상로를 이용하여 제조하였다. 관상로 산화는 800°C에서 1100°C까지 온도를 변화시키며 CO₂ 중에서 산화반응을 실시하였다.

반응기체의 종류 및 반응온도 등의 산화조건에 따른 산화속도(mg/mg·min), 활성화에너지, 그리고 비표면적을 측정하여 반응기구를 검토하였으며, 이러한 기초자료를 SEM(Hitach, S-2400)으로 관찰한 표면형상변화와 함께 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화반응 요약

Table 1은 HM-60섬유를 공기 중에서도 CO₂ 중에서 산화반응시킨 후 20%의 무게감량이 일어났을 때의 산화속도를 계산한 값이다. 계산된 산화속도중 가장 느린 시편의 산화속도를 기준(1.0)으로 하여 다른 시편들의 산화반응속도를 비교한 표준화속도(normalized rate)를 함께 표기하였다. 반응온도가 상승할 수록 산화속도가 증가하였고, 공기 중에서 산화속도는 CO₂ 산화속도보다 월등히 크게 나타났다.

Fig. 1은 반응속도상수에 자연대수를 취하여 얻어진 아레니우스 도표이다. 저온에서 공기산화를 위한 활성화 에너지는 43.3 kcal/mole를 나타내었고, 고온에서는 9.6 kcal/mole를 나타내어 공기 중에서 산화될 경우 활성화 에너지 값이 달라지는 온도구간(약 800°C)이 있음을 알 수 있다. CO₂ 중에서 산화된 섬유의 활성화에너지는 55.2 kcal/mole이 얻어져 공기 중에서보다 큰 활성화에너지 값이 얻어졌으며 실험온도구간에서 에너지변화는 없었다.

한편, 관상로에서 CO₂로 산화된 섬유를 BET장치를 이용하여 측정한 비표면적(Specific Surface Area) 값은 다음과 같다. 900°C에서 55% 무게감량된 섬유는 72 m²/g이 얻어졌고, 1,100°C에서 54% 무게감량된 섬유는 101 m²/g이 측정됨으로써 이전에 보고한 등방성 섬유(최고 3,614 m²/g)에 비하여 매우 작은 값이 얻어졌다.

3.2 공기 중에서 산화

Fig. 2는 700°C 공기 중에서 산화된 섬유의 SEM사진으로써 중량변화에 따른 표면형상변화를 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 원료섬유를 400°C에서 2시간 공기 중에 노출시켜 무게감량이 0%인 섬유의 사진이다. 무게감량이

Table 1. Reaction rates of oxidized carbon fibers at 20% burn-off using TGA.

Reaction gas	Temperature (°C)	Reaction rate (mg/g min)	Normalized rates
CO ₂	950	0.0006	1.0
	1000	0.0011	1.8
	1050	0.0022	3.7
	1100	0.0052	8.7
	1200	0.0276	46.0
Air	600	0.0063	1.0
	700	0.0800	12.6
	750	0.2500	39.4
	800	0.6660	104.9
	900	1.3330	209.9
	1000	1.7910	282.1
	1050	2.1429	337.5

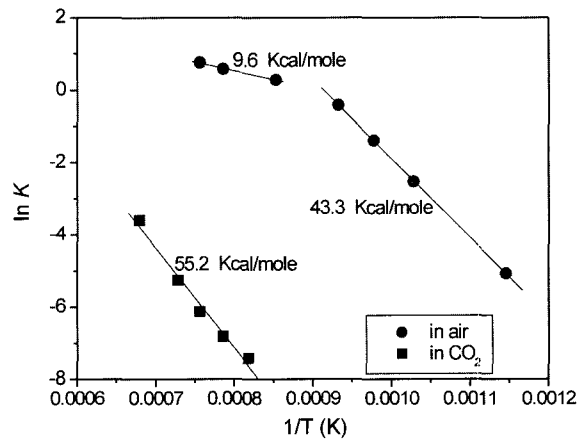


Fig. 1. Arrehenius plots for oxidation of HM-60 carbon fibers.

0%인 경우는 원료섬유의 탄소원자가 산소와 반응하는 것이 아니라 단지 원료섬유의 표면 보호재료만 제거된 상태로써 섬유의 구조를 보다 분명하게 관찰할 수 있다. Fig. 2의 (b)에서부터 (f)까지의 사진은 3%부터 71%로 무게감량된 섬유이다. Fig. 2(b)의 3% 무게감량된 섬유는 원료섬유와 뚜렷한 차이를 보이지 않지만 단면에 약간의 요철이 생성되었으며, 16%의 무게감량이 일어난 (c)의 사진을 보면 이때부터 섬유의 단면에 심한 변화가 있다는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 2(c)의 사진으로 보아 섬유의 단면에서 섬유안쪽을 향하여 길이방향으로 산화가 시작되고 있는 것으로 나타났다. 산화가 진행될수록 현상은 더욱 심해져 32% 무게감량 되면 섬유단면의 바깥쪽은 단단한 껍질처럼 보존되고 있으며 섬유중심부 위도 산화에 잘 견디고 있는 심-껍질형의 구조를 보인다. 또한 표면줄무늬가 선명해지는 것으로 보아 섬유의 표면에서도 산화반응이 일어나고 있다는 것을 알 수 있다(Fig. 2(d)). 이상과 같이 섬유단면에서 껍질부위와 중

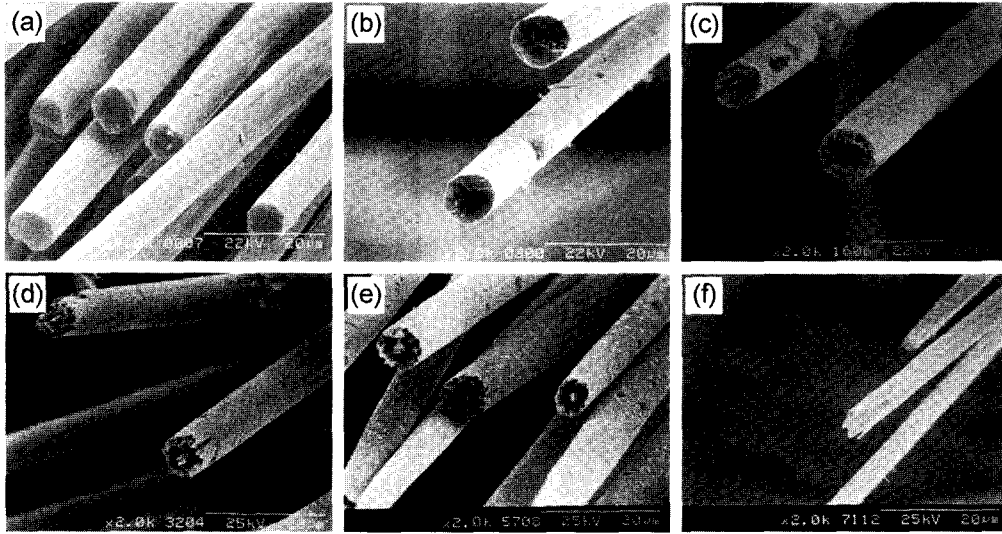


Fig. 2. SEM photographs of oxidized fibers in air at 700°C. Burn-off degree of (a) 0%, (b) 3%, (c) 16%, (d) 32%, (e) 57%, and (f) 71%.

심을 제외한 중간영역에서 산화가 잘되는 이유는 메조페이스 피치계 탄소섬유의 제조과정 중에 야기된 배향도 차이 때문으로 판단된다.¹³⁾ 또한 Fig. 2의 (d), (e) 및 (f)와 같이 섬유의 직경이 심하게 감소하는 것으로 보아 표면에서의 산화반응도 잘 일어난다는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 결과로 볼 때 탄소섬유의 산화반응은 단지 산소분자와 쉽게 접할 수 있는 표면에서 일어나는 것이 아니라 산소원자와 쉽게 반응할 수 있는 반응우선점이 있다는 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 탄소재료는 흑연 결정립들 사이에 큰 기공 및 미세기공이 항상 존재한다고 알려져 있으며, 탄소섬유는 흑연 결정립이 서로 연결되어 미세 섬유(micro-fibrill)를 형성하여 주위에 바늘모양의 기공이 생성되고, 특히 메조페이스계 탄소섬유는 방사과정을 통한 전단 응력 때문에 방향성 도메인들은 섬유의 길이방향으로 쉽게 재배열되어 미세섬유의 길이는 수 μm 까지 나타난다고 보고되어 있다.^{10,11,13,14)}

이 연구의 원료섬유인 HM-60 섬유는 메조페이스계 흑연화 섬유로써 결정립 크기가 크고 배향도도 높기 때문에 미세기공 등 내부결함 역시 섬유의 길이 방향으로 존재하고, 이 결함들은 바로 산소분자의 통로가 될 수 있으므로 산화반응은 섬유의 표면뿐만 아니라 섬유내부에서 길이방향으로 쉽게 일어난다고 판단된다.

흑연결정 배향에 따른 섬유 길이방향으로의 산화현상은 산화된 섬유의 표면을 고배율로 관찰함으로써 분명하게 확인할 수 있다. Fig. 3(a)는 Fig. 2(a)의 표면을 고배율(5만배)로 관찰한 사진으로써 섬유표면에 나타난 배열이 매우 잘된 기둥모양은 미세 섬유로 판단된다. Fig. 3(b)는 600°C에서 55% 무게감량된 섬유의 표면인데 골이 깊어지는 것을 관찰할 수 있다. 이 현상은 산화반응에 의해 미세 섬유들이 떨어져 나가면서 발생한 것으로 보이며, 산화가 진행될수록 더욱 심해져 900°C에서 79%

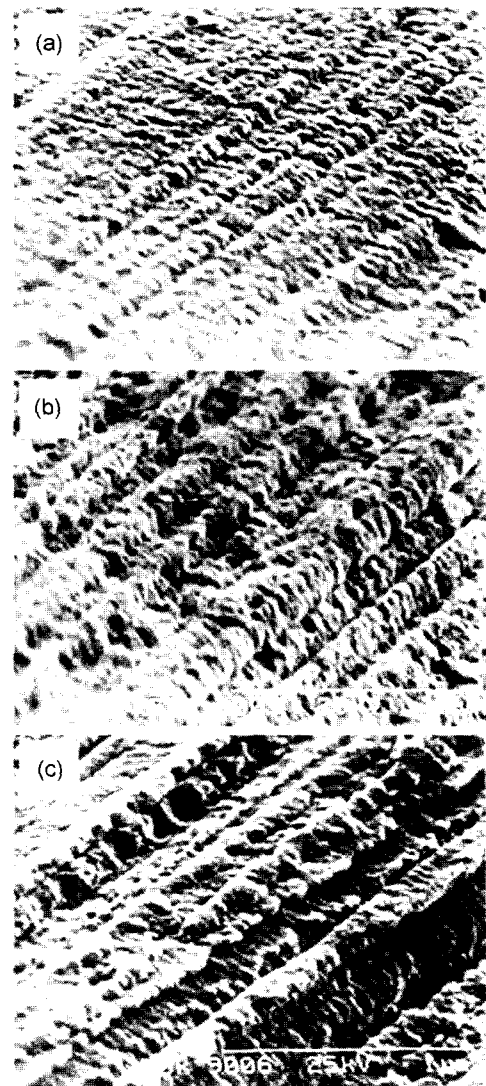


Fig. 3. SEM photographs of oxidized fibers in air. Burn-off degree of (a) 0% at 400°C, (b) 55% at 600°C, and (c) 79% at 900°C.

무게감량된 섬유(Fig. 3(c))는 골이 깊게 패이면서 골과 골의 거리가 멀어지는 현상이 나타났다. SEM 사진에서 관찰된 미세 섬유는 이전에 보고한 TEM에서 관찰된 흑연결정도가 높은 영역으로 판단된다.¹³⁾

3.3 CO₂ 중에서 산화

CO₂ 중에서 산화된 섬유의 미세구조는 공기 중에서 산화된 섬유의 미세구조와 큰 차이가 없지만 산화반응이

CO₂ 중에서 매우 느리게 진행되기 때문에 활성점 반응이 표면반응보다 우선하는 것으로 관찰되었다. Fig. 4는 반응기체로 CO₂를 이용하여 900°C에서 산화시킨 섬유의 표면변화를 관찰한 사진이다. 900°C에서 산화된 섬유는 Fig. 2와 마찬가지로 산화정도가 심해질수록 섬유 끝 부분에서의 산화와 함께 표면의 요철이 분명해지고 있다.

Fig. 5는 CO₂를 이용하여 900°C에서 산화시킨 섬유

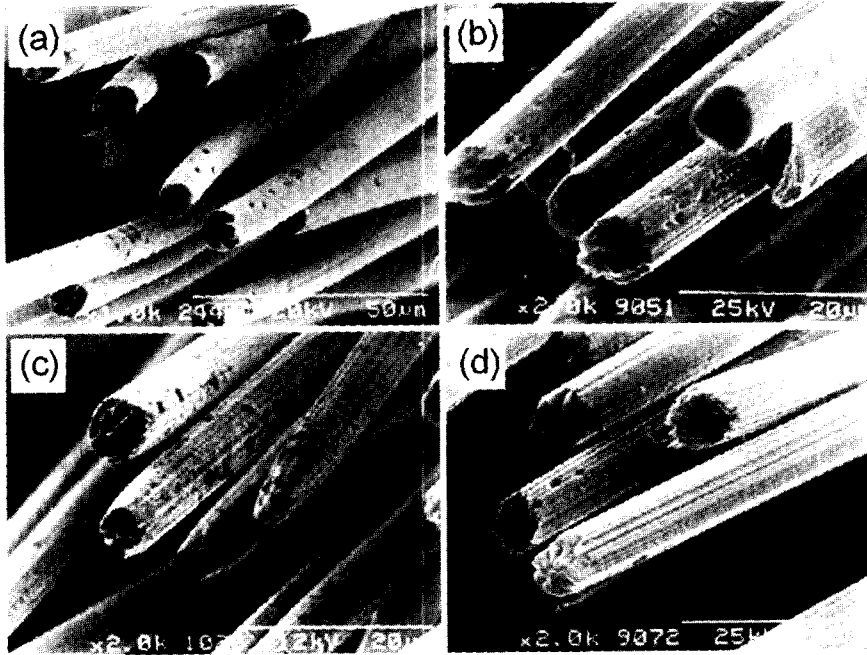


Fig. 4. SEM photographs of oxidized fibers in CO₂ gas at 900°C. Burn-off degree of (a) 19%, (b) 28%, (c) 51%, and (d) 73%.

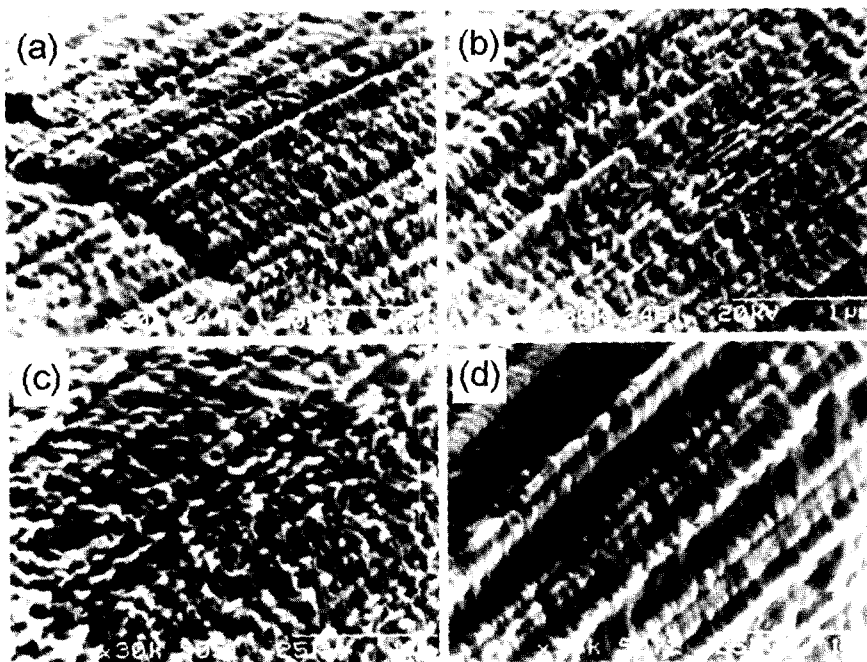


Fig. 5. SEM photographs of oxidized fibers in CO₂ gas at 900°C. Burn-off degree of (a) 19%, (b) 28%, (c) 51%, and (d) 73%.

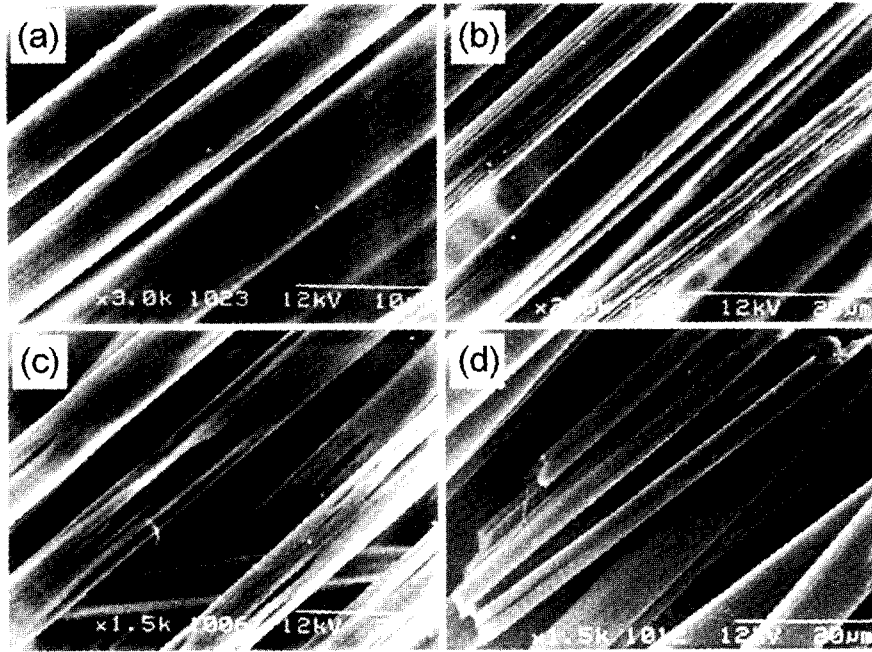


Fig. 6. The cracks were developed on the fiber surfaces as a function of oxidation temperature in CO_2 gas. Burn-off degree of (a) 62% at 800°C , (b) 61% at 900°C , (c) 62% at $1,000^\circ\text{C}$, and (d) 64% at $1,100^\circ\text{C}$.

의 표면을 확대한 사진으로써 Fig. 3에서 본 것과 같이 무게감량이 심해지면서 골의 깊이가 깊어지고 골과 골 사이의 거리가 멀어지는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 이렇게 골이 생성되는 현상은 공기 중에서 산화시켰을 때보다 훨씬 심하다. 또한 CO_2 중에서 산화된 섬유의 형상이 공기 중에서 산화된 섬유와 가장 큰 차이점은 표면에도 큰 기공이 발달하는 것이다. 사진에서 19%, 28% 그리고 51% 무게감량된 섬유는 표면을 따라 많은 기공들이 발달되고 있음을 알 수 있다. 이렇게 기공이 생성되는 이유는 CO_2 중에서의 산화속도가 공기 중에서보다 느리기 때문에 섬유표면에 존재하는 미세 섬유사이의 결합을 따라 기공을 형성하며 산화반응이 진행된다고 설명할 수 있다. Fig. 5(d)의 73% 무게감량된 섬유는 표면 파임이 심하게 일어났지만 기공은 보이지 않는데 이 사진으로부터 섬유 중앙부위에 배향도가 높은 부분이 존재한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 HM-60섬유를 CO_2 중에서 산화 반응시킨 후 SEM으로 관찰한 표면사진이다. $800\sim 1,100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 산화된 것으로서 모두 61~64% 무게감량되어 비슷한 산화정도를 나타내지만 온도에 따라 그 양상이 다르다는 것을 발견할 수 있다. 산화반응온도가 상승할수록 표면에 섬유의 길이방향으로 균열이 발생되고 반응온도가 $1,000^\circ\text{C}$ 가 되면 균열은 지나치게 커지고, $1,100^\circ\text{C}$ 에서 산화된 섬유는 균열이 너무 심하여 섬유의 형태를 이루지 못하고 길이방향으로 깨지는 현상도 관찰되었다. 이것은 Fig. 4와 5의 결과에서 알아보았던 섬유의 길이방향으로 산화가 진행된다는 직접적인 증거라고 할 수 있다.

3.4 속도론적 고찰

Table 1에서 공기 중에서 산화속도는 CO_2 에서보다 매우 빨랐다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 공기산화속도는 CO_2 에 비해 100배 이상 빠르다. 한편 같은 기체라도 온도에 따라 현격한 속도차이가 나타났는데 $1,200^\circ\text{C}$ 의 CO_2 산화속도는 950°C 에 비하여 46배나 빨랐다. 이와 같이 반응기체가 다르고, 반응온도가 달라지면 섬유표면에서의 구조도 심한 차이가 발생하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 반응기체가 다르면 산화 후 탄소섬유의 미세구조가 크게 달라지는 현상을 보여주는 사진으로써 Fig. 7은 700°C 에서 공기로 산화시킨 섬유의 단면형상이고, Fig. 8은 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 CO_2 로 산화시킨 섬유의 단면이다. 단면관찰로 HM-60섬유의 미세구조가 균일하지 않음을 알 수 있으며, HM-60섬유는 섬유표면과 중심사이의 중간영역이 가장 산화에 취약하다는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 섬유표면과 중심사이 영역은 TEM으로 관찰된 비결정질 영역으로 판단된다.¹⁵⁾ 또한 산화속도가 빠른 공기산화는 CO_2 산화에 비하여 훨씬 더 큰 기공을 형성시켰다.

많은 연구자들은 반응속도로부터 활성화 에너지를 구한 후 반응조절단계(rate controlling step)로 탄소재료의 산화기구를 해석한다.^{5,8,16-19)} 대부분의 보고에서 일반적인 탄소재료의 산화는 보통 800°C 이하의 온도에서 표면에서의 화학반응에 의해 산화반응이 지배되며 이 때 활성화 에너지는 $35\sim 60$ kcal/mole의 큰 값을 나타내고, 더 높은 온도에서는 내부 기공을 통한 확산에 의해 반응이 지배되며 이 때 활성화 에너지는 화학반응지배 단계의 약 반 정도를 나타내고, 더 높은 고온에서의 산화반응은 고

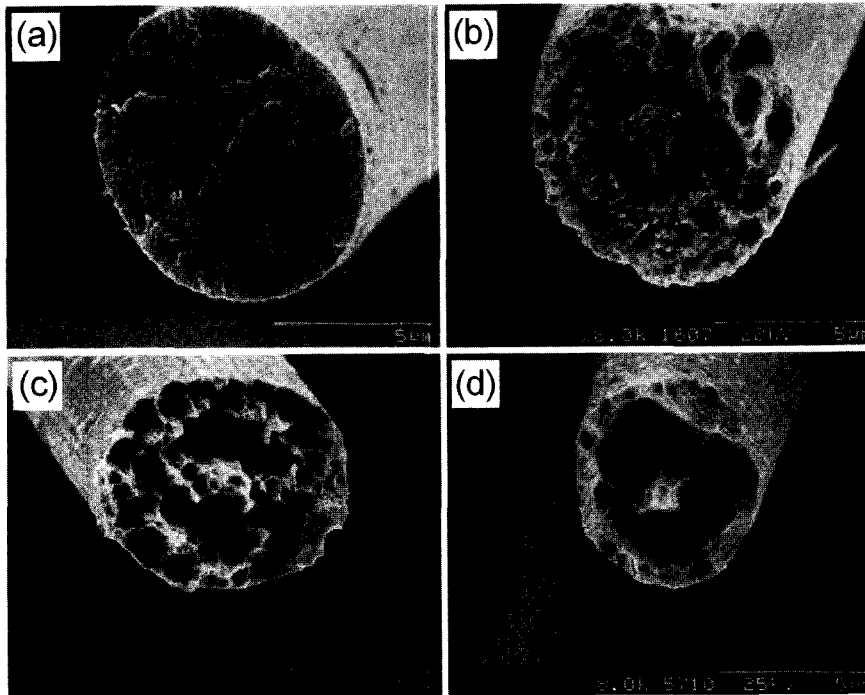


Fig. 7. SEM photographs of oxidized fibers in air at 700°C. Burn-off degree of (a) 3%, (b) 16%, (c) 32%, and (d) 57%.

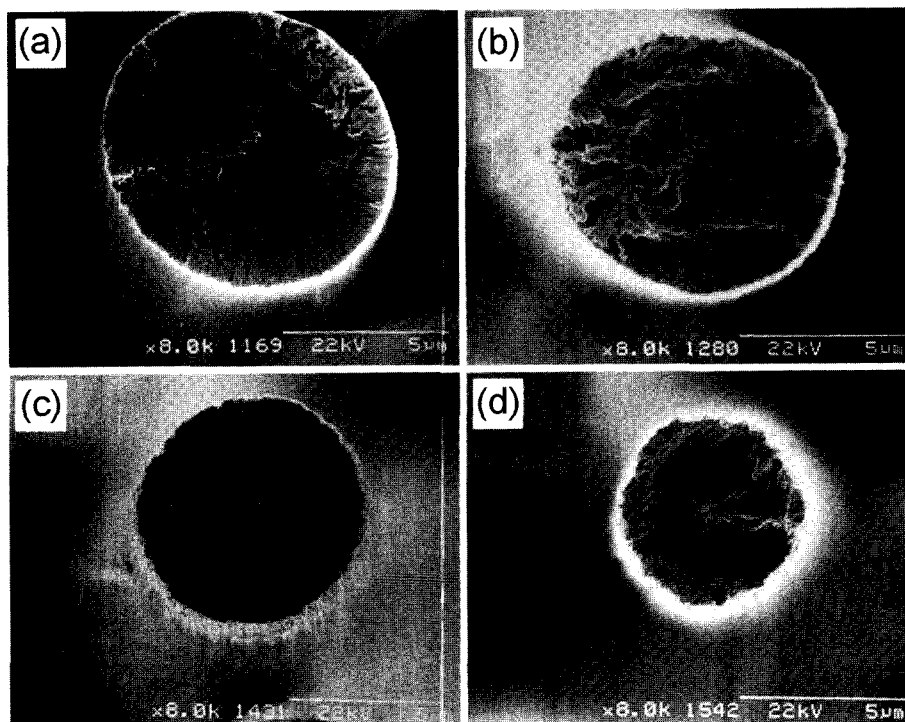


Fig. 8. SEM photographs of oxidized fibers in CO₂ gas at 1,100°C: Burn-off degree of (a) 16%, (b) 28%, (c) 43%, and (d) 54%.

체탄소 표면으로 확산해 들어가는 반응가스의 통과확률로 결정되기 때문에 수 kcal/mole의 아주 작은 활성화 에너지를 나타내는 것으로 보고되어 있다. 또한 동일 온도에서 공기 중에서의 산화반응은 CO₂ 중에서도 아주 빠르고 활성화 에너지도 더 큰 것으로 보고되고 있

며, 기체산화반응에 의한 활성탄소섬유 제조 시 CO₂를 이용하였을 경우 더 작은 기공크기를 나타낸다고 알려져 있다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 공기 중 800°C 이상의 산화에 필요한 활성화 에너지는 9.6 kcal/mole로써 아주 작

고, 공기 중 800°C 이하의 산화 및 반응 전구간의 CO₂ 산화는 표면 화학반응에 의해 지배되는 구간으로 나타났다. 따라서 이 때는 섬유의 활성점 산화가 주요 반응기구가 되며, 기공생성 및 반응물과 생성물의 상호확산은 자유롭다고 할 수 있다. 따라서 Fig. 7과 8에서 산화섬유의 단면구조가 다른 이유도 산화속도 및 활성화 에너지로 설명이 가능하다. 800°C 이하의 공기 중에서 산화된 활성화에너지 값은 43.3 kcal/mole이고, CO₂분위기에 산화된 섬유의 활성화에너지는 55.2 kcal/mole으로써 공기 중에서도 크다. 상대적인 활성화 에너지 크기로 볼 때 CO₂에 의한 산화기구는 공기에 비해 화학반응성이 더 크므로 활성점 산화에 의한 기공생성이 유리할 것으로 판단된다. Fig. 7과 8에서 볼 수 있듯이 활성화 에너지가 더 큰 CO₂ 산화는 공기산화보다 미세한 기공을 형성시킨 것으로 관찰된다.

그러나 산화반응이 동일 기체, 동일 반응기구를 나타내는 온도 구간에서 일어난다 하여도 반응속도에 따라 기공의 크기 및 생성되는 부위는 달라지는 것으로 관찰되었다. Fig. 4와 Fig. 5에서 관찰되었듯이 900°C 산화섬유의 미세구조는 섬유단면에 커다란 기공을 발달시킨 1,100°C 산화섬유의 미세구조와 다르게 나타났다. 이렇게 온도에 따라 기공발달 양상이 달라지는 것은 반응속도로 설명이 가능하다. Fig. 9는 관상로에서 CO₂로 산화된 섬유의 무게감량에 따른 산화속도 및 단면적 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 9에서 산화속도는 초기무게에 대한 무게감소율($\Delta m/m_0$)을 가장 느린 반응속도를 기준(1.0)으로 하여 다른 시편들의 산화반응속도를 표준화속도로 비교하였으며, 섬유의 직경변화는 SEM과 광학현미경을 이용하여 각 시편 당 최소한 100개 이상을 측정된 평균값이다. Fig. 9(a)에서 산화속도는 무게감량이 증가할수록 전체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있으며, (b)의 단면적 감소도 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나 두 곡선의 경향이 다르다는 것을 알 수 있는데 바로 온도에 따른 곡선의 곡률이 달라지는 것이다. 두 그래프에서 900°C 데이터는 직선적인 경향을 관찰할 수 있다. 또한 1,100°C 그래프에서는 반대로 볼록한 곡선을 나타내고 있다. 이 현상은 산화속도가 표면구조 변화와 직접적인 연관이 있다는 것을 알려주는 것이라고 생각된다.

900°C의 경우 단면적 감소가 직선으로 변하는 것은 섬유의 표면산화 때문이라고 판단된다. 만약 섬유 끝 부분(또는 끝에서 섬유중앙으로)에서 산화가 시작된다면 섬유의 단면적은 유지 후 감소하는 변화를 나타내야 될 것이기 때문에 900°C 산화는 섬유표면에서 우선하고, 따라서 Fig. 5와 같은 작은 기공을 형성시켰다고 할 수 있다. 한편 1,100°C 결과는 표면산화보다 내부산화(또는 섬유 끝 부분 산화)가 더 우선하여 섬유의 길이방향으로 커다란 기공을 형성(Fig. 8)시킨 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 9에서 산화초기의 단면적 감소가 미미한 것으로 판단된다. 이렇게 1,100°C 산화는 초기에 내부산화에 의

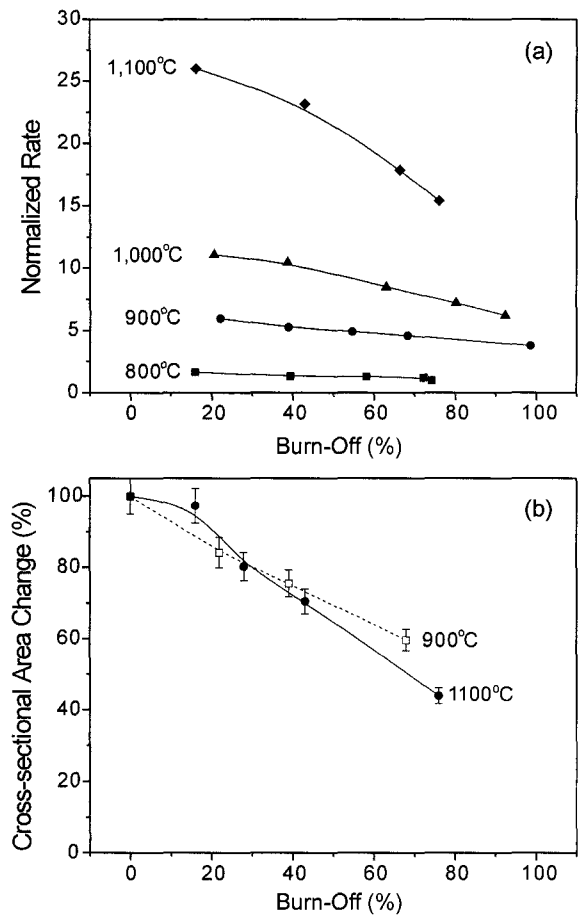


Fig. 9. Changes of (a) normalized oxidation rates and (b) cross-sectional area of oxidized carbon fibers as a function of burn-offs.

해 기공이 형성되면 심-겹질 구조를 갖는 HM-60섬유의 외부 겹질부분을 약화시키므로 Fig. 6(d)와 같은 균열이 발생하고, 초기산화 이후 미세 섬유는 산화도중 섬유로부터 떨어져 나가기 때문에 직경변화가 심해지는 것으로 설명이 가능하다.

이렇게 저온산화 초기에 섬유표면의 산화에 의한 기공생성은 Fig. 10의 사진으로 분명히 알 수 있다. Fig. 10은 800, 1,000, 1,100°C의 온도에서 CO₂로 산화된 것으로서 모두 32~34% 무게감량되어 비슷한 산화정도를 나타내지만 산화온도에 따라 표면이 다르다는 것을 발견할 수 있다. 800°C에서 산화된 섬유는 표면에 큰 기공이 발생하였고, 1,000°C 산화섬유에서는 균일한 분포를 보이는 작은 기공이 관찰된다. 그러나 1,100°C에서 32% 무게감량된 섬유에서는 표면기공이 없는 매끄러운 표면을 관찰할 수 없다. 이 현상은 반응온도와 관련된 산화속도와 섬유의 결합 종류에 따라 산화양상이 달라지는 결과를 보여주는 것으로서 반응속도가 느린 저온산화는 섬유표면의 미세 섬유사이의 결합(즉, 작은 결합)에서 시작되고, 고온산화는 빠른 산화속도 때문에 섬유 내부에서 배향도가 작은(즉, 큰 결합)부분에서 먼저 일어난다고 판단된다.

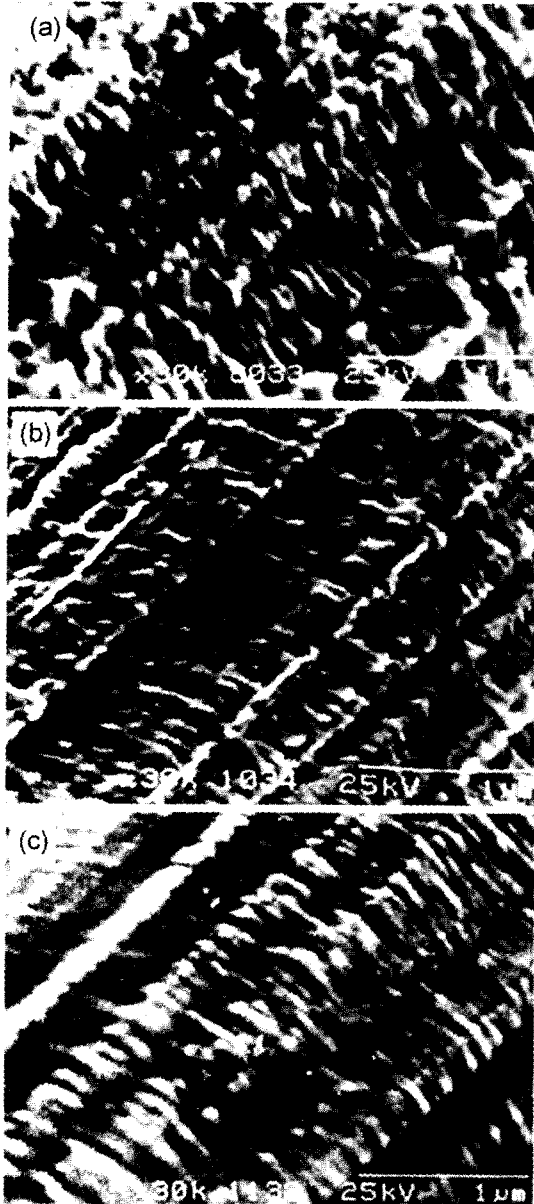


Fig. 10. The change of pore development on the fiber surfaces as a function of oxidation temperature in CO_2 gas. Burn-off degree of (a) 33% at 800°C , (b) 34% at 900°C , and (c) 32% at $1,000^\circ\text{C}$.

4. 결 론

고강성의 이방성 피치계 탄소섬유인 HM-60섬유를 CO_2 와 공기 중에서 산화 반응시킨 후 미세구조변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) HM-60섬유의 산화반응은 섬유의 표면 및 길이방향으로 진행되어 미세 섬유들이 떨어져나가는 양상을 보였으며, 섬유직경도 연속적으로 감소하였다.

(2) 공기 중 산화는 CO_2 산화보다 100배 이상 빠르게 일어났으며, 섬유의 길이방향으로 커다란 원통형 기공을 형성시켰다.

(3) 저온에서의 CO_2 산화반응은 섬유표면에 균일한 기공이 형성되어 표면반응이 우선하는 것으로 나타났으며, 동시에 섬유의 끝 부분에서 시작하여 섬유의 길이방향으로 진행되는 것으로 관찰되었다.

(4) CO_2 에 의한 고온산화반응은 섬유의 끝 부분에서 시작하여 섬유의 길이방향으로 진행되어 원통형 기공을 형성시켰으며, 기공이 없는 매끄러운 표면이 관찰되었다.

(5) 공기 중 800°C 이상의 산화에 필요한 활성화 에너지는 9.6 kcal/mole 로써 아주 작고, 공기 중 800°C 이하의 산화 및 반응 전구간의 CO_2 산화는 표면 화학반응에 의해 지배되는 구간으로 나타났다.

(6) SEM을 이용한 표면관찰을 체계적으로 수행함으로써 탄소섬유의 산화과정을 이해하는데 큰 도움을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. B. Tomlinson, J. J. Freeman, K. S. W. Sing and C. R. Theocharis, *Carbon*, **33**, 789 (1995).
2. G. Q. Lu; D. D. Do, *Carbon*, **30**, 21 (1992).
3. K. Kinoshita, *Carbon*, John Wiley & Sons, 174 (1988).
4. M. K. Ismail and W. C. Hurley, *Carbon*, **30**, 419 (1992).
5. K. Lafdi, S. Bonnamy and A. Oberlin, *Carbon*, **30**, 533 (1992).
6. 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).
7. T. L. Dami, L. M. Manocha and O. P. Bahl, *Carbon*, **29**, 51 (1991).
8. M. K. Ismail, *Carbon*, **29**, 777 (1991).
9. S. Lu, C. Blanco and B. Rand, *Carbon*, **40**, 2109 (2002).
10. S. H. Hong, Y. Korai and I. Mochida, *Carbon*, **34**, 86 (1996).
11. S. H. Hong, Y. Korai and I. Mochida, *Carbon*, **38**, 805 (2000).
12. J. S. Roh and D. S. Suhr, *Korean J. Materials Research*, **7**, 121 (1997).
13. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd ed., 84, Marcel Decker, inc. (1990).
14. Morinobu Endo, *J. of Mater. Sci.*, **23**, 598 (1988).
15. J. S. Roh, *Korean J. Materials Research*, in press (2003).
16. Tiehu Li, Xiulin Zheng, *Carbon*, **33**, 469 (1995).
17. Y. Tanabe, M. Utasunomiya, M. Ishibashi, T. Kyotani, Y. Kaburagi and E. Yasuda, *Carbon*, **40**, 1 (2002).
18. Y. Matsumura, X. Xu and M. J. Antal Jr., *Carbon*, **35**, 819 (1997).
19. J. B. Tomlinson, J. J. Freeman, Kenneth S. W. Sing, C. R. Theocharis, *Carbon*, **33**, 789 (1995).