

Oxidation Resistance and Graphitization of Boron Oxide Implanted Carbon/Carbon Composites

Hyeok-Jong Joo[◆], In-Hwan Oh and Il-Hwan Ahn

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

[◆]e-mail: joojh@cnu.ac.kr

(Received July 27, 2004; Accepted August 30, 2004)

Abstract

Chop molding composites and 2D carbon/carbon composites were manufactured by hot press molding method. Phenol resin of novolac type was used for matrix precursor and PAN-based carbon, PAN-based graphite and pitch-based carbon fiber were used for reinforcement and boron oxide was used for oxidation retardant. All of the composites were treated by 2000°C and 2400°C graphitization process, respectively. After graphitization process, amount of a boron residue in carbon/carbon composites is much according to irregularity of used raw materials. Under the presence of boron in carbon/carbon composites, catalytic effect of boron was a little at 2000°C graphitization temperature. However, it was quite at 2400°C graphitization.

Keywords : Carbon fiber, Carbon/carbon composites, Boron, Graphitization, Oxidation resistance.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 열용량이 크고 비강도가 높으며, 특히 진공 및 불활성 분위기 하에서 2500°C 이상의 초고온에서도 뛰어난 열충격 저항성과 기계적 물성이 유지되기 때문에 현재까지 지속적인 관심을 받고 있다[1-6].

그러나 탄소/탄소 복합재가 갖는 이러한 많은 장점에도 불구하고, 산화 분위기에서 대략 온도가 500°C 정도에 이르르면 탄소 물질이 이들 기체와 반응을 일으켜 일산화탄소나 이산화탄소로 산화되므로 급격한 물성의 저하를 나타내는 문제점이 있다[7].

이러한 문제는 특히 높은 온도를 요구하는 곳에서의 응용과 수증기, 산소, 이산화탄소와 같은 환경 하에서 온도의 급격한 변화가 반복되는 곳에서는 더욱 두드러진다. 따라서 재료의 구조적 응용 측면에서 가장 중요한 문제 중의 하나는 탄소의 산화를 막는 것이다.

탄소의 종류에 따라 산화 기체에 대한 반응성도 다르다. 일반적으로 이흑연화성(graphitizing)과 난흑연화성(non-graphitizing) 탄소의 산소 및 이산화탄소에 대한 반응성은 탄소 제조에 사용된 열처리 온도의 증가에 따라 감소한다. 열처리를 해주면 구조적인 결함이 줄어들므로 탄소의 반응성이 감소하게 된다. 예로서 Jenkins 등은 비흑연성인 저급 콜타르 숯(char)이 고급 석탄으로부터 만들어진 비등방성 코크스보다 더 큰 반응성을 보임을 발견하였다[8].

일반적으로 PAN계 탄소 섬유와 pitch계 탄소 섬유의 산화 거동은 그들의 난흑연성, 이흑연성의 차이에 따른 탄소의 배

향 형태와 열처리 온도에 따라 차이를 보이게 된다. Jones와 Thrower는 PAN계 탄소 섬유와 pitch계 탄소 섬유의 산화 거동을 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다[9].

PAN계 탄소 섬유의 경우 1300°C에서 열처리된 섬유는 뚜렷하게 구분되어지지 않는 않지만 중심 부분은 등방성 구조를 보이고 섬유의 바깥 부분은 불규칙적인 구조를 보이게 되는데, 이 때문에 산화는 섬유의 모든 표면에서부터 시작되어 점차 섬유의 직경을 감소시키는 방향으로 산화가 일어난다. 반면 2500°C에서 열처리된 섬유는 3차원적으로 발달된 결정이 섬유 내의 기공들을 감싸고 있는 듯한 구조를 갖게 되어, 비록 섬유 표면에서 산화가 시작되는 것은 같으나 산화된 섬유의 표면은 마치 벌집 모양과 같은 산화 형태를 보였다[9].

Pitch계 탄소 섬유의 경우는 PAN계 탄소 섬유와는 달리 섬유의 축 방향을 따라 잘 배향된 바깥 부분을 가지고 있는 반면, 섬유 중심 부분은 불규칙적인 구조를 가지고 있다. 이 때문에 산화가 우선적으로 일어나는 부분은 PAN계 탄소 섬유와는 달리 섬유 중심 부분이 되며 일정 산화 후에 섬유는 속인 빈 칼집 모양의 형태를 갖게 된다[9].

탄소 재료에 붕소가 첨가되었을 때 나타나는 산화 억제 방식은 붕소의 농도에 따라 세 가지로 나뉘어진다. 붕소의 농도가 높은 경우엔 탄소 재료의 미세 구조를 변화시키고, 탄소 재료의 표면에서 붕소 산화물 막을 형성해 산화를 억제한다. 그러나 붕소의 농도가 낮을 경우엔 붕소가 탄소의 전자를 끌어당김으로써 탄소 재료의 전자 구조를 바꿔 산화 억제 효과를 가져오게 된다[9].

붕소 첨가에 의해 탄소/탄소 복합재가 산화 저항성을 갖게

되는 첫번째 이유로는 섬유가 흑연 구조를 가진다는 점을 들 수 있는데, 붕소는 탄소 물질 내에서 2×10^{-4} 이상의 농도를 가질 때 흑연화를 촉진시킴으로써 탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 증가시킨다[9].

산화 억제제의 두 번째 요인으로서 활성 표면 자리에서 산화 억제제의 형성이 주는 영향을 들 수 있다. 복합재의 표면에 형성된 붕소 산화물 막은 공기중의 산소와 복합재 표면의 탄소와의 반응을 물리적으로 차단하게 된다.

또한 붕소로 도핑된 탄소 섬유의 산화 속도는 붕소의 농도가 증가할수록 감소하는데 이는 활성화 에너지의 증가에 기인한다. 치환 물질로서 붕소가 첨가됨에 따라 흑연 격자 내의 π 전자가 재분포를 일으켜 Fermi level은 낮아지게 되어 산화 억제 효과가 나타나게 된다.

붕소가 섬유로 확산될 경우에, Kowbel 등은 붕소가 섬유의 종축(longitudinal axis)보다 횡축(transverse axis)으로 더욱 확산도가 높다는 것을 보였으며[10], Jones와 Thrower는 섬유 내의 결정 배향 및 구조적 규칙성이 높은 곳보다는 낮은 곳으로 붕소가 더욱 많이 확산되어 존재하게 된다고 보고하였다[9].

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재가 흑연화 공정을 통해 흑연 구조로 전환될 때, 보강재로 쓰이는 섬유의 종류에 따른 붕소 산화물의 첨가가 복합재의 산화 저항성 및 결정 구조에 미치는 영향을 논의하였다.

2. 실험

2.1. 재료

탄소/탄소 복합재의 보강재로 쓰이는 섬유의 종류에 따른 붕소 산화물의 첨가가 복합재의 산화 저항성 및 결정 구조에 미치는 영향을 연구하기 위해 세 종류의 섬유가 사용되었다.

PAN계 탄소 섬유는 태광산업(주)에서 생산된 상품명 ACELAN TZ-507이었으며 이 섬유의 filament 수는 12,000개, 직경은 $6.8 \mu\text{m}$, 밀도는 1.79 g/cm^3 이었다.

PAN계 흑연 섬유는 Hercules사에서 생산된 상품명 Magnamite AS4이었으며, 이 섬유의 filament 수는 12,000개, 밀도는 1.8 g/cm^3 , 인장 강도는 3.8 GPa 이었다.

Pitch계 탄소 섬유는 Nippon Graphite Fiber사의 pitch계 섬유로 평직(2D-plain woven)으로 짜여진 프리프레그를 사용하였으며, 상품명은 YSH-60A-15S이었다. 이 섬유의 밀도는 2.12 g/cm^3 이었으며 인장강도는 4 GPa 이었다.

Matrix precursor는 강남화성(주)에서 생산된 novolac형 페놀 수지였으며 연화점이 $76\sim 86^\circ\text{C}$, 경화 온도 $120\sim 160^\circ\text{C}$, 고정 탄소 수율이 약 $57\sim 61\%$ 이었다.

산화억제제는 Aldrich사에서 생산된 boron oxide였으며 순도는 99.98% , 밀도는 2.460 g/cm^3 이었다.

2.2. 탄소 섬유 preform 제조

PAN계 탄소 섬유와 PAN계 흑연 섬유의 경우는 Chop

molding composites로, pitch계 탄소 섬유의 경우는 2 방향성(2D) 탄소/탄소 복합재로 제조하였다.

2.2.1. 붕소 산화물의 섬유 침윤 과정 및 수지 혼합 과정

PAN계 섬유의 경우, 우선 따뜻한 물에 붕소 산화물(Boron Oxide)을 녹여 붕소 원자 무게비로 $3.1 \text{ wt}\%$ 의 수용액을 만든 후, bobbin에 감겨 있는 섬유를 최대한 손상 없이 수용액 상에 통과시켜, 섬유가 수용액에 충분히 젖게 만들었다. 그 후 섬유를 80°C 의 오븐에서 24시간 건조시켜 섬유 표면에 하얗게 붕소 산화물이 도포 되어있는 것을 확인하였다.

이렇게 해서 보른 수용액 상을 통과한 60 m 가량의 섬유를 약 1인치 가량으로 잘라 chop molding composites 상의 섬유 분율이 약 50% 로 제조되도록 하였다.

Pitch계 탄소 섬유의 경우, 우선 붕소 산화물을 100 mesh의 sieve로 걸러내어 약 $150 \mu\text{m}$ 이하의 입경을 갖게 하였다. 그 후 걸러진 붕소 산화물을 2D-woven fabric cloth 각각의 표면에 붕소 원자 무게 비 $3.1 \text{ wt}\%$ 로 골고루 뿌려주었다.

기지의 경우 Novolac type의 페놀 수지를 메탄올에 녹여 수지 용액을 제조한 후, 붕소 산화물을 메탄올에 녹인 용액을 혼합하였다. 이 때 혼합된 페놀 수지 용액 중의 보른 함유량은 보른 원자 무게 비로 $3.1 \text{ wt}\%$ 이었다.

2.2.2. Green body 성형

Chop molding composites의 섬유로는 Boron에 침윤된 약 1인치 가량으로 잘라진 PAN계 탄소 섬유와 PAN계 흑연 섬유가 각각 쓰였으며, 기지 전구체로는 novolac type의 페놀 수지가 쓰여졌다.

이 때, 복합재 내의 섬유 분율이 약 50% 가 되도록 green body를 제작하였으며 molding 공정의 온도와 압력 profile은 Fig. 1에 나타내었다.

2-D 방향성 탄소/탄소 복합재의 보강재로는 평직으로 짜여진(Plain woven) pitch계 탄소 섬유 cloth가 각각 8장씩, 기지 전구체로는 novolac형의 페놀 수지가 쓰여졌다.

이 때, 복합재 내의 섬유 분율이 약 50% 가 되도록 green body를 제작하였으며 molding 공정의 온도와 압력 profile은 chop molding composites의 경우와 동일한 방법이 적용되었다.

2.3. 가압함침 및 탄화

제조된 각각의 green body들을 직사각형의 도가니에 넣고 탄화시 공기와의 접촉을 피하기 위하여 cokes로 표면을 완전히 덮었으며, 이렇게 준비된 도가니를 박스형 furnace에 넣고 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 1000°C 까지 올린 후, 1시간 유지하였다.

페놀 수지는 탄화 후의 탄소 수율이 60% 정도이기 때문에 1000°C 까지 열처리 시키고 나면 저비점 물질들이 휘발하면서 많은 기공이 생기게 되므로, 이러한 기공을 메꾸어주기 위해 함침조에 탄화된 시편을 넣고, 복합재 내의 기공에 존재하는 공기를 최소화하기 위하여 진공 상태를 3시간 동안 유지한 후

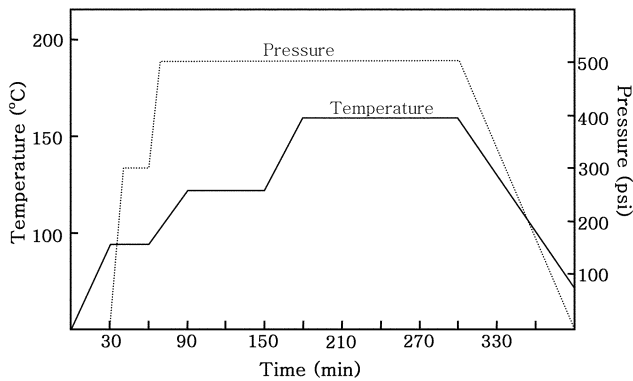


Fig. 1. Temperature and pressure profile of molding process.

폐놀수지를 주입하고, 폐놀 수지용액이 기공에 잘 침투하도록 질소로 30 bar의 압력을 걸어 3시간 동안 가압 함침하였다.

함침 후 함침조에서 복합재를 꺼내어 오븐에 넣고 80°C에서 1시간, 100°C에서 1시간 170°C에서 2시간 동안 유지시켜 경화시켰다

2.4. 흑연화

2번의 함침 및 탄화 과정을 거친 시편들을 반으로 잘라, 상압의 Ar gas 분위기에서 승온 속도 100°C/hr로 각각 2000°C와 2400°C에서 2시간 동안 유지시켜 흑연화하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 붕소정량분석(EPMA)

제조된 시편이 가지는 붕소 함량을 정량적으로 측정하기 위하여 EPMA(Electron Probe Microanalyzer)로 분석하였다. 불포화 폴리에스테르를 사용하여 시편을 마운팅하고 이를 알루미늄 페이스트를 사용하여 연마한 후 관찰하였다. 사용한 장비는 CAMECA SX-51이었고 주사 배율은 5000배였다. 시편의 섬유와 기지 각각 3지점을 포착하여 그곳에서의 붕소 농도를 구하고 이를 평균 내어 농도로 사용하였다.

EPMA 분석을 통해 나타난 각 시편의 붕소 몰농도를 시편이 처리된 흑연화 온도에 따라 Table 1에 나타내었으며 2400°C에서 흑연화 처리된 시편은 명칭 뒤에 24로 표시하였고, 각각 2000°C 흑연화 처리된 시편은 명칭 뒤에는 20으로 표시하였다.

조사 결과, 2000°C에서 열처리된 시편의 경우 pitch계 탄소 섬유가 PAN계 흑연 섬유보다 매우 근소한 차이지만 상대적으로 많은 양의 붕소가 잔존해 있는 것이 확인되었다. 그러나 2400°C에서 열처리된 시편의 경우엔 반대로 pitch계 탄소 섬유보다 PAN계 흑연 섬유에 잔존해 있는 붕소의 양이 많았다.

열처리 온도에 따른 이와 같은 차이는 탄소/탄소 복합재의 흑연화 정도에 기인하는 것으로 생각되어진다. 흑연화 정도는 2000°C의 열처리를 거친 시편이 2400°C의 열처리를 거친 시편에 비해 상대적으로 낮으므로, 2000°C의 열처리를 거친 시

Table 1. Boron Contents Analyzed by EPMA of Different HTT

		Weight %
Pitch-based carbon fiber-20	Fiber	0.219
	Matrix	0.167
PAN-based graphite fiber-20	Fiber	0.166
	Matrix	1.014
PAN-based carbon fiber-20	Fiber	0.231
	Matrix	1.108
Pitch-based carbon fiber-24	Fiber	0.076
	Matrix	0.132
PAN-based graphite fiber-24	Fiber	0.149
	Matrix	0.265
PAN-based carbon fiber-24	Fiber	0.362
	Matrix	0.806

편의 경우는 처음 탄소/탄소 복합재를 제조할 때 사용되어진 섬유의 흑연화도가 낮은 pitch계 탄소 섬유에 초기 흑연화도가 높은 PAN계 흑연 섬유보다 더 많은 붕소가 존재하게 되는 것으로 보여진다. 반면 2400°C의 열처리를 거친 시편에서는 흑연 구조로의 전이가 쉬운 pitch계 탄소 섬유가 PAN계 흑연 섬유보다 용이하게 흑연화 구조를 갖게 되기 때문에 잔존 붕소의 양이 적은 것으로 사료된다.

한편 PAN계 탄소 섬유의 경우 실험에 사용된 그 어떤 섬유보다 결정 배향 정도와 구조적인 규칙성의 정도가 적으므로 가장 많은 양의 잔존 붕소가 남아있을 것으로 예측하였고, 실제로 2000°C와 2400°C의 열처리를 거친 후 가장 많은 양의 잔존 붕소를 확인할 수 있었다.

기지 전구체로 쓰인 novolac type의 폐놀 수지는 난흑연화 성인데다가 보강재로 쓰인 각 종류의 섬유들에 비해 구조적 규칙성과 결정 배향 정도가 매우 적으므로, 열처리 온도에 상관없이 가장 많은 잔존 붕소량을 갖는 것으로 나타났다.

열처리에 따른 붕소 잔존량은 2000°C 보다 2400°C에서 열처리된 시편들이 상대적으로 낮았다. 이것은 붕소 산화물이 높은 온도의 열처리 과정에서 상당량 기화되었기 때문으로 생각된다. 이와 같은 결과들을 볼 때, 탄소/탄소 복합재에 붕소를 첨가하면 구조적 규칙성과 결정 배향 정도가 낮을수록 더 많은 양의 붕소가 잔존하게 된다는 것을 확인할 수 있었으며, 2400°C의 열처리 온도에서는 초기의 구조적 규칙성과 결정 배향 정도보다 탄소의 흑연화성이 붕소의 잔존량에 더 큰 인자로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 결정화도 분석(XRD)

각각의 처리 조건에 따른 각 섬유와 기지의 흑연화도 및 결정 크기(L_c)를 알아보기 위하여 Rigaku사의 D/Max II X-선 분광기를 사용하였다. Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) 선을 이용하였으며 가속 전압은 30 kV, 회절각은 $2\theta = 5\text{--}60^\circ$, scan speed는 4°/sec, interval은 0.5이었다.

각 시편의 층간 거리(d-spacing)와 결정의 크기(L_c)를 Table 2에 나타내었다. 우선 열처리 온도에 따른 그래프를 보면

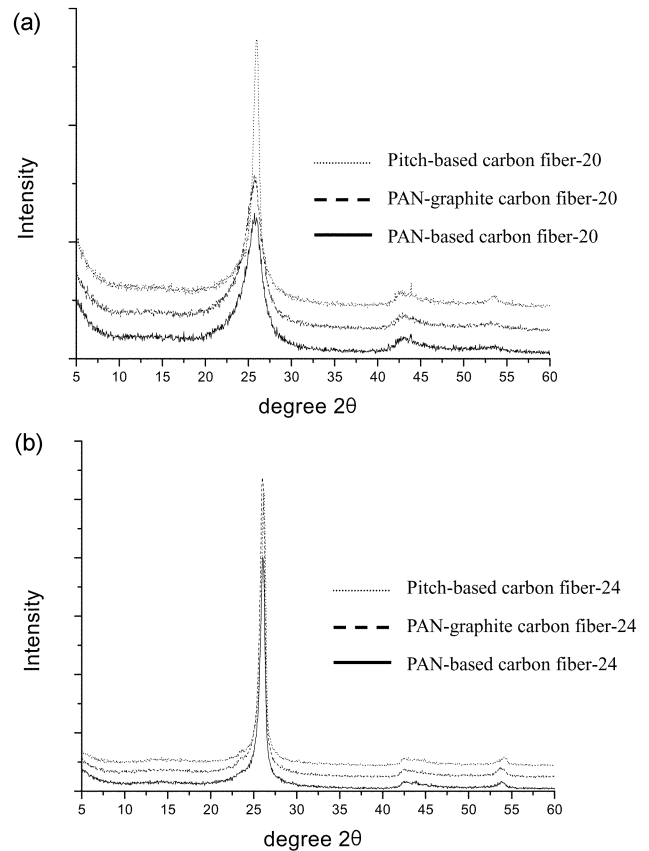
Table 2. d-spacing and Crystal Size Analyzed by XRD of Different HTT Specimen

	d (nm)	L_c
Pitch-based carbon fiber-20	0.3437	102.70
PAN-based graphite fiber-20	0.3470	71.47
PAN-based carbon fiber-20	0.3464	60.58
Pitch-based carbon fiber-24	0.3418	110.82
PAN-based graphite fiber-24	0.3405	71.53
PAN-based carbon fiber-24	0.3399	109.97

2400°C에서 열처리된 시편들 모두가 2000°C에서 열처리된 시편보다 훨씬 높은 피크 강도와 보다 좁은 범위의 FWHM(full width at half maximum) 값을 나타내었다. 이는 약 2200°C 온도 범위에서 흑연화가 원만히 이루어진다는 점을 감안하면 당연한 결과이다[12]. 2000°C에서 열처리된 시편들은 비록 2400°C에서 열처리된 시편들에 비해 다소 많은 양의 붕소를 함유하고 있지만, 2000°C에서는 붕소로 인한 흑연화 촉진 영향보다 열처리에 의한 흑연화가 주요하기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 추측된다.

Zaldivar와 Yang의 실험에서는 붕소가 첨가되지 않았을 때, 열처리 온도를 높여감에 따라 pitch계 섬유는 매우 느리나 점차 d-spacing 값이 감소했지만 PAN계 탄소 섬유는 2400°C의 열처리 후에도 d-spacing의 값은 전혀 변화가 없었다[11]. 그러나 본 실험에서 나타났듯이 붕소가 첨가된 PAN계 탄소 섬유의 경우, 2000°C 열처리와 2400°C의 열처리를 거친 시편 간의 차는 매우 뚜렷하다. PAN계 흑연 섬유와 pitch계 탄소 섬유의 2000°C와 2400°C 열처리에서 나타낸 L_c 의 증가치와 d-spacing의 감소를 비교해볼 때, PAN계 탄소 섬유의 뚜렷한 흑연화도 증진은 붕소의 영향이 절대적이다. 이러한 결과는 Jones와 Thrower가 PAN계 탄소 섬유와 pitch계 탄소 섬유를 각각 붕소 첨가하여 흑연화 시켰을 때, PAN계 탄소 섬유가 pitch계 탄소 섬유에 비해 훨씬 적은 양의 붕소로 더 높은 흑연화도를 얻은 것과 동일한 맥락에서 설명할 수 있다[9]. 정상적으로는 같은 온도의 흑연화 열처리 공정으로는 PAN계 탄소 섬유가 pitch계 탄소 섬유보다 더 높은 흑연화도를 가질 수 없으나, 붕소가 첨가됨으로써 상대적으로 구조적 규칙성과 배향 정도가 낮은 PAN계 탄소 섬유에 치환 붕소가 더 많이 존재하게 되고 그 결과 흑연화가 촉진이 더 크게 되기 때문이다[30].

2400°C의 열처리 온도에서 PAN계 흑연 섬유 역시 위와 같은 이유로 pitch계 탄소 섬유에 비해 더 높은 흑연화도를 보이고 있다. 그러나 2000°C의 열처리 온도에서는 반대로 pitch계 탄소 섬유가 PAN계 흑연 섬유보다 더 높은 흑연화도를 보이는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 열처리 온도에 따른 역전 현상은 EPMA 관찰에서 나타난 붕소의 잔존량 변화가 나타나게 된 이유와도 관계가 있는데, 시편이 제조될 때 첨가된 붕소의 양은 같으나 섬유 자체가 갖는 초기의 구조적 규칙성과 배향 정도의 차이 때문에 pitch계 탄소 섬유에 더 많은 붕소가 잔존하게 될 것이다. 그러나 2000°C의 흑연화 과정을 거치는 동안,

**Fig. 2.** X-ray diffraction profile of specimens. (a) HTT at 2000°C, (b) HTT at 2400°C.

각 섬유 내의 붕소는 서서히 기화되고 이흑연화성인 pitch계 탄소 섬유는 흑연화가 진행되면서 상대적으로 구조적 불규칙성이 많은 PAN계 탄소 섬유만큼 치환될 위치가 많지 않게 되기 때문에 흑연 층간에 존재하다가 섬유 밖으로 확산되어 사라지게 될 것이다. 이러한 과정을 통해 2000°C의 열처리를 거치고 난 후, 각 섬유의 초기 붕소 농도 차는 점차 사라져 엇비슷한 상태가 된다. 그러나 PAN계 흑연 섬유는 초기에 갖고 있는 흑연화도 때문에 2000°C에서 붕소에 의한 흑연화 증진은 그다지 크지 않을 것이므로, 열처리 온도에 따른 역전 현상이 일어난 것으로 사료된다.

PAN계 탄소 섬유와 흑연 섬유의 2000°C 열처리 후의 흑연화도가 거의 비슷하다는 것은 2000°C에서는 PAN계 흑연 섬유의 붕소에 의한 흑연화 증진이 그다지 크지 않다는 위의 분석을 뒷받침하고 있다.

섬유의 종류에 따른 흑연화도 증진은 예상했던 것과 같이 PAN계 섬유들이 pitch계 섬유에 비해서 높았다. 이는 붕소 첨가시, 열처리 온도에 따른 흑연화 발달 정도는 물질의 흑연화성 차이보다 구조적 불규칙성과 낮은 배향이 더 높은 영향을 끼치는데 기인하는 것이다.

3.3. 열 중량 분석(TGA)

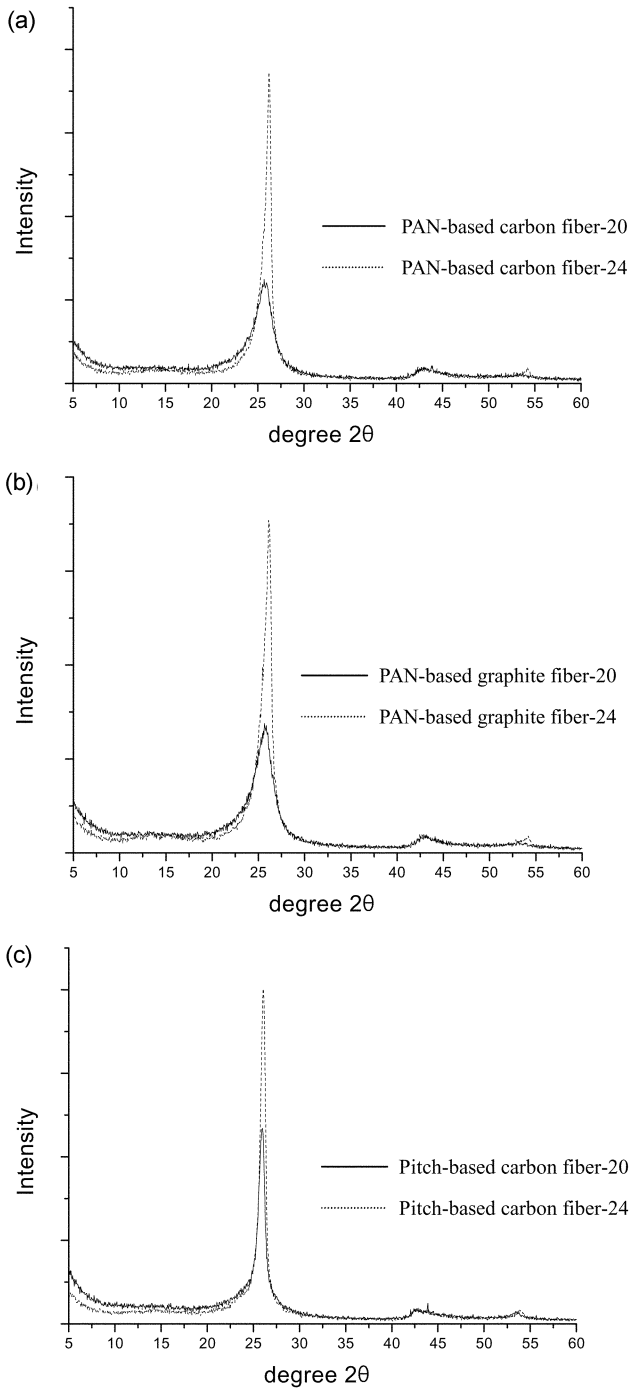


Fig. 3. X-ray diffraction profile of specimens. (a) PAN-based carbon fiber, (b) PAN-based graphite fiber, (c) Pitch-based carbon fiber.

붕소가 함유된 여러 시편들의 산화 거동을 살펴보기 위하여 TA Instrument사의 Model 51 Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)를 사용하였다. 붕소가 공기 중의 수분과 민감한 반응을 일으킨다는 점을 피하기 위하여 순도 99.9%의 건조 공기를 실리카겔 관을 통과시켜 사용하였다. 장비에 주입된 공기의 흐

Table 3. Initial Oxidation Temperature of Each Samples

	°C
PAN-based carbon fiber-20	610
PAN-based graphite fiber-20	635
Pitch-based carbon fiber-20	638
PAN-based carbon fiber-24	755
PAN-based graphite fiber-24	689
Pitch-based carbon fiber-24	758

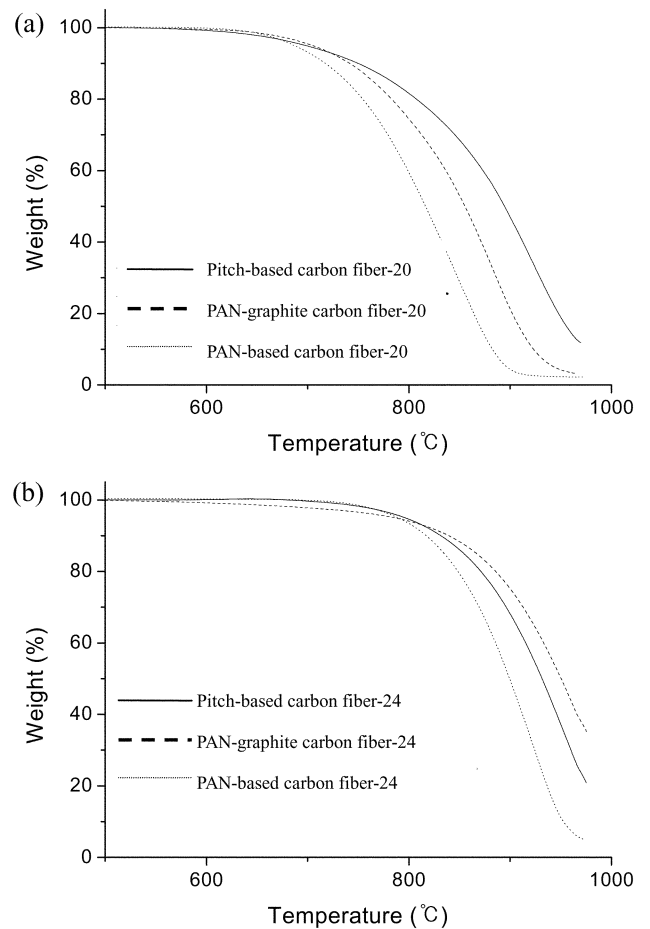


Fig. 4. TGA profile of specimens. (a) HTT at 2000°C, (b) HTT at 2400°C.

름 속도는 100 cc/min 이었다. 각 시편은 70 mg의 무게로 잘라 측정에 사용하였다. TGA 승온속도를 5°C/min으로 하여 상온에서부터 1000°C까지 측정하였다

2000°C와 2400°C에서 흑연화된 시편들의 초기 산화 개시 온도를 Table 3에 나타내었다. 그래프에서 보듯이 전체적으로 2400°C에서 열처리한 시편들이 2000°C에서 열처리한 시편들에 비해 초기 산화 개시 온도가 높고 같은 온도에서 남아있는 무게 값이 더 많았다. 이러한 이유는 열처리 온도가 높을수록 흑연화 정도가 높아지고 붕소의 흑연화 촉진 기여도가 커지기

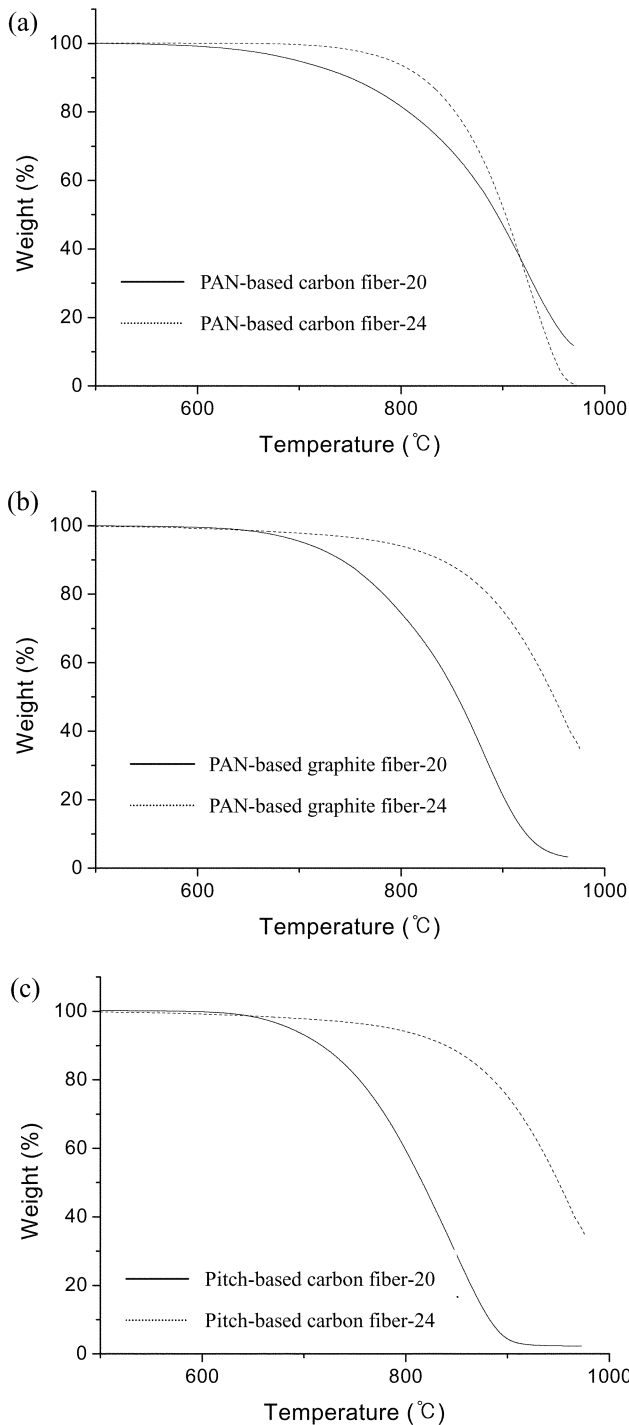


Fig. 5. TGA profile of specimens. (a) PAN-based carbon fiber, (b) PAN-based graphite fiber, (c) Pitch-based carbon fiber.

때문이다.

또한 2000°C에서 열처리된 각각의 시편들을 살펴보면 PAN계 섬유들이 pitch계 섬유에 비해 상대적으로 더 높은 산화저항성을 갖는 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상을 2400°C의 열처리를 거친 시편들에게서도 동일하게 확인할 수 있었다.

2400°C에서는 PAN계 섬유들이 상대적으로 흑연화 정도나 잔존 붕소의 양이 pitch계 섬유들에 비해 많으므로 이러한 현상은 쉽게 예측되나, 2000°C에서의 이러한 경향은 초기 산화온도가 높음에도 불구하고 pitch계 탄소섬유와 기지의 계면 접착력이 PAN계 섬유들에 비해 상대적으로 약해 산화가 일어나면서 섬유와 기지 간의 계면으로 산소의 침투가 더 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

섬유의 종류에 따른 TGA 실험 결과에서는 전체적으로 PAN계가 pitch계 섬유에 비해 더 우수한 산화저항성을 나타내고 있다.

4. 결 론

1. 각각의 열처리 온도에서 PAN계 탄소 섬유는 PAN계 흑연 섬유나 pitch 탄소 섬유에 비해 가장 많은 양의 붕소가 잔존하였다. 이로써 탄소/탄소 복합체에 붕소를 첨가했을 때 붕소의 잔존량은 결정 배향 정도와 구조적인 규칙성의 정도가 낮을수록 더 많아진다는 것을 알 수 있었다.

2. 붕소의 존재는 흑연화를 촉진시킨다. 그러나 2000°C에서는 붕소에 의한 흑연화 영향보다 열처리에 따른 흑연화가 더 우선적이다. 2400°C에서는 열처리에 따른 흑연화 효과 뿐만 아니라 붕소에 의한 흑연화 촉진 기여도가 매우 높다. 또한 섬유별 흑연화 발달에 비추어 구조적 규칙성과 결정 배향 정도가 낮을수록 붕소의 흑연화 기여도는 크게 된다.

3. 붕소는 탄소/탄소 복합체의 흑연화를 촉진시킴으로써 구조적 규칙성을 증가시키고 이로 인해 산화저항성을 높여주게 된다.

참고문헌

- [1] Buckley, J. D. *Ceram Bull.* **1988**, 67(2), 364.
- [2] Strife, J. R.; Sheehan, J. E. *Ceram Bull.* **1988**, 67(2), 369.
- [3] Meetham, G. W. *J. Mat. Sci.* **1991**, 26(4), 853.
- [4] Savage, G. "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, London, **1993**, 137-139.
- [5] Sheehan, J. E.; Buesking, K. W.; Sullivan, B. J. *Annu. Rev. Mat. Sci.* **1994**, 24, 19.
- [6] Westwood, M. E. *J. Mat. Sci.* **1996**, 31(6), 1389-1397.
- [7] Mckee, D. W. "In Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 7, ed. P.L. Walker Jr., Marcel Dekker, New York, **1971**, 171.
- [8] Jenkins, R. G.; Piotrowski, A. *Fuel* **1973**, 52, 288.
- [9] Jones, L. E.; Thrower, P. A. *Carbon* **1991**, 29(2), 251-269.
- [10] Kowbel, W.; Huang, Y.; Tsou, H. *Carbon* **1993**, 31(2), 355-363.
- [11] Zaldivar, R. J.; Yang, J. M. *Carbon* **1992**, 30(4), 711-720.
- [12] Hach, C. T.; Jones, L. E. *et al. Carbon* **1999**, 37, 221-230.
- [13] Kolensky, W. V. *Carbon* **1967**, 5, 409-410.