

# 붕소화합물에 의한 C/C 복합재의 내부 보호

S. Labruquere, R. Pailler, A. Guette, R. Naslain.  
J. of the European Ceramic Society, 22, 987-999 (2002)

## 1. 서론

높은 온도에서 C/C 복합물의 이용은 종종 공기중 산소에 의한 산화 때문에 제한된다. 그런데 붕소가 탄소물질을 보호하는 것으로 즉 대체 붕소가 탄소산화 억제제로 작용하는 것으로 알려져 있다. 그 원리에 대해 다음과 같이 제안되었다. (1) 대체 붕소가  $\pi$ 전자를 재배분 시키고, 흑연의 Fermi 수준을 낮추어, 그 결과 CO와 CO<sub>2</sub>의 탈착을 방해한다. (2) 대체붕소는 탄소의 흑연화를 증진시킨다. (3) 탄소가 소모될 때 표면에 붕소산화물이 형성되어, 확산방지벽과 활성점 차단제로서의 역할을 한다.

Jacques는 CVD에 의한 C(B)의 산화저항이 순수 열화탄소보다 낫다는 것을 보여준다. 이것은 붕소 양이 적은 경우 구조개선이나, 붕소 양이 많은 경우 안정된 붕소산화물의 코팅 때문이다. Kowbel은 붕소이온 주입이 삼차원 C/C 복합물의 산화 행태에 대해 미치는 영향을 연구하였다. 붕소 이온 주입은 산화 시작 온도를 150°C 증가시켰고, 500°C에서 산화속도를 2차원 감소시켰다. 붕소주입에 따른 산화방지 메카니즘은 산화시의 붕소산화물의 형성, 활성점의 구조적 차단에 의한 방해, 전자 이동 금지된 일산화탄소의 탈착의 혼합 효과로 기대된다.

C/C 복합물의 산화는 첫 번째로 화이버/매트릭스 계면에서 이루어진다. 붕소가 풍부한 Si-B-C 증착물이 C/C 복합물의 내부 보호에 매우 효율적인 것으로 보인다. 증착물은 (1) 낮은 압력에서 1100°C에 안정해야 하고 (2) 우수한 기계적 특성을 유지하기 위해 탄소 화이버와 반응하지 않아야 하며 (3) 탄소보다 빨리 산화되어야 하며 (4) 계면 지역으로의 산소 접근을 방해하기 위해 충분한 부피가 산화되어야 한다.

이 실험의 목표는 탄소 화이버 프리폼에 붕소 보호막을 이용해서 C/C 복합물의 계면을 보호하는 것이다. 세 가지 형태의 붕소 보호막이 시험되었다. (1) 오르도붕소산으로부터 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 필름 (2) 화학증착에 의해 얻어진 B-C와 B-P 코팅 (3) 탄소 화이버에 붕소이온 주입

코팅된 탄소 화이버 프리폼의 산화저항이 연구되었다. 그리고 C/C 복합재의 계면으로서 이들 증착물의 효율이 고려되었다. 주입된 탄소 물질의 산화를 더 잘 이해하기 위하여 붕소 이온 주입이 C/C 복합재에 수행되었다.

## 2. 실험 절차

### 2.1. 재료

3 종류의 ex-PAN 탄소섬유의 3-D 프리폼이 사용되었다. 첫 번째는 M-carbon 섬유로 만들어 지고 진공하 1600°C 온도에서 열처리 되었다. 두 번째는 산화된 PAN 섬유로 만들어 지고 진공하 1600°C 온도에서 열처리 되었다. 세 번째는 낮은 모듈러스의 탄소섬유 다발이었다. 이 다발은 B-P 증착물 산화 저항을 연구하기 위해 사용되었다.

N-preforms는 열화탄화되고, CVI를 통해 C/C 복합재가 만들어 졌다. 10x10x1 mm<sup>3</sup>의 직육면체 시료들을 샘플로부터 가공하였다. 그것들의 표면은 주의 깊게 크기를 줄여가면서 다이아몬드 면

으로 연마하였다. 그 다음에, 연마중 들어 간 불순물들을 없애기 위하여 증류수를 사용한 초음파 증탕을 사용하여 세척한 후에 950°C 고진공 하에서 열처리되었다.

### 2.1.1. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 사용한 탄소화이버 프리폼의 전처리

탄소화이버 프리폼을 80°C에서 10 vol % 오르도붕산 알코올 액으로 침투시켰다. 그 다음에 시료들은 두 시간 동안 150°C의 공기 흐름 중에 말려졌다.

### 2.1.2. 붕소이온 주입한 탄소화이버와 C/C 복합재

이온 주입은 1017 ions/cm<sup>2</sup> 100 keV B 이온으로 탄소섬유에 그리고 연마한 C/C 복합재 시료에 수행되었다.

이 처리를 위해, 20cm 길이 탄소 섬유가 틀에 고정되었다. 이 프레임은 탄소 섬유의 전체 표면이 노출되도록 회전시켰다.

C/C 복합재 시료들의 한 면에 그런 다음 다른 한 면에 주입시켰다. 이 때 가장가리는 B<sup>+</sup>이온 빔에 직접 노출시키지 않았다.

### 2.1.3. 탄소 화이버 프리폼에의 C(B)과 B(P) 코팅

B-C와 B-P 코팅은 BCl<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>와 BBr<sub>3</sub>-PBr<sub>3</sub> 혼합가스의 CVD에 의해 준비되었다. 가스 전구체의 조성은 다음과 같았다. B-C 실험은  $a=100 \times Q(\text{BCl}_3) / [Q(\text{BCl}_3) + Q(\text{C}_3\text{H}_8)]$ ; B-P 실험은  $b=100 \times Q(\text{BBr}_3) / [Q(\text{BBr}_3) + Q(\text{PBr}_3)]$ ; 여기서 Q<sub>i</sub>는 i-성분의 유속이다.

수소유속은 200 cm<sup>3</sup>/min 이었다.

B-C 코팅은 N-프리폼의 탄소섬유에, B-P 코팅은 탄소섬유다발에 수행되었다. 탄소화이버프리폼에 3개의 다른 B-C 코팅(BC1, BC2, BC3)이 수행되었다. 이 증착물체의 붕소의 원자 백분율은 각각 18, 28, 33이었다.(Table 1) 또한 두 개의 다른 B-P 코팅(BP1, BP2)이 수행되었다. BP1은 반응계수에 가깝고, BP2는 붕소가 많은 코팅이다.

## 2.2. 방법

산화 시험은 SETARAM의 TAG24 TGA 분석기에서 수행되었다. 시험은 상압의 건조 공기 흐름(50 ml/min)하에서 수행되었다. 650 °C까지 가열속도는 50 °C/min였다. 산화 시험중 이 온도가 유지되었다.

표면은 SEM을 사용하여 검사하였다.

탄소섬유에 증착된 C(B)와 B(P)물질은 EPMA로 결정되었다. 농도는 파장분산 X-선 분광분석기 모드를 사용하여 X-선의 강도에서 결정하였다.

증착물의 화학적 균질성은 Auger 분광분석기(AES)에 의해 측정되었다. 이 기술은 붕소이온 주입 화이버 조성/깊이 분포를 기록하도록 사용되었다.

이미 언급된 장치와 방법에 따라 실온에서 단일 화이버의 인장강도를 측정하였다. 각 조건에 대해 L=10mm의 대략 20개 화이버를 시험하였다. 레이저 interferometry를 사용하여 측정된 직경을 이용하여 파손 하중으로부터 파손 강도를 계산하였다. 최종적으로 화이버의 Young율이 강도-변형 곡선의 기울기로부터 계산되었다.

Table 1  
Experimental conditions used to synthesize B-C and B-P coatings and boron, carbon and phosphorus content of the different deposits

Sample	BC1	BC2	BC3	BP1	BP2
Temperature (°C)	950	950	950	90	900
Total pressure (kPa)	1	1	1	5	6
$\alpha$ (%)	55	70	85		
$\beta$ (%)				17	88
% B	18	28	33	49	84
% C	82	72	67		
% P				51	16

### 3. 결과 : H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>에 의한 탄소 화이버 프리폼의 처리

#### 3.1. 열 전처리

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 전처리된 프리폼에 대해 순수한 아르곤 하에서 25°C 에서 700°C까지 20°C/mm의 가열 속도로 TGA 실험을 하였다. 중요한 질량 감소가 150°C와 400°C사이에 관찰된다.(Fig.1)

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-전처리의 끝에 37.5 mg의 프리폼 질량 증가가 측정되었다. 열처리 후에는 질량 증가가 20.5 mg 이었다. 그러므로, 낮은 온도에 관찰된 질량 손실은 다음 방정식에 의해 붕소 산화물의 형성에 해당된다고 생각될 수 있다;



37.5 mg의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 가 20.5 mg 의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 된 것이다.

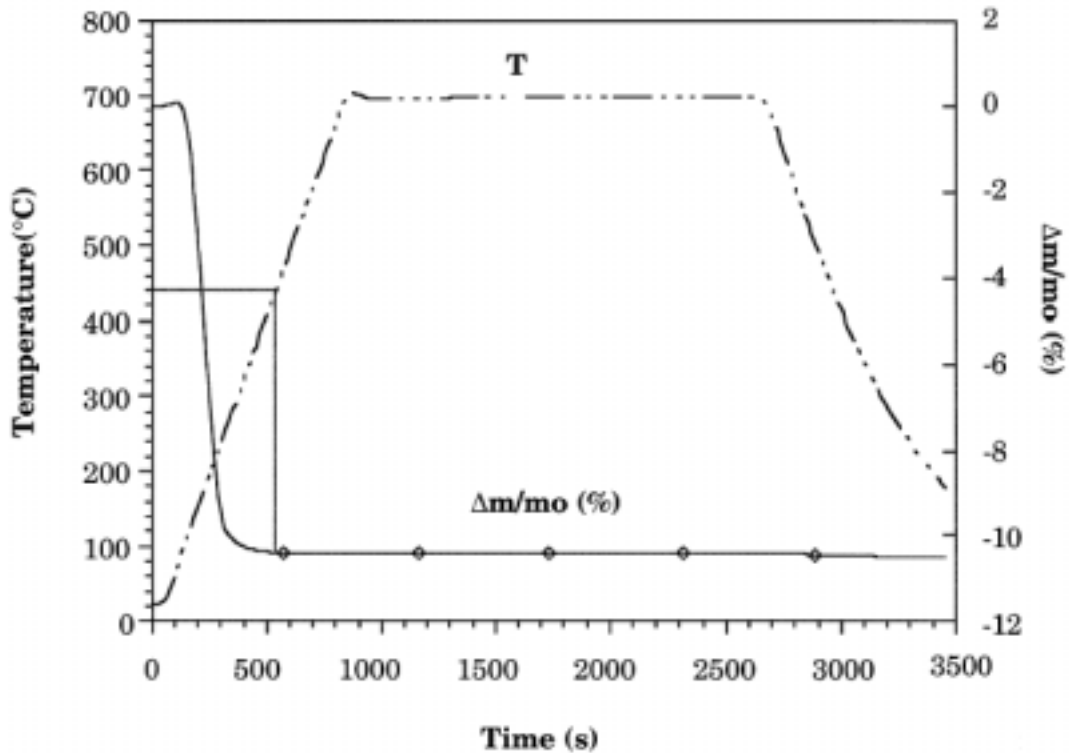
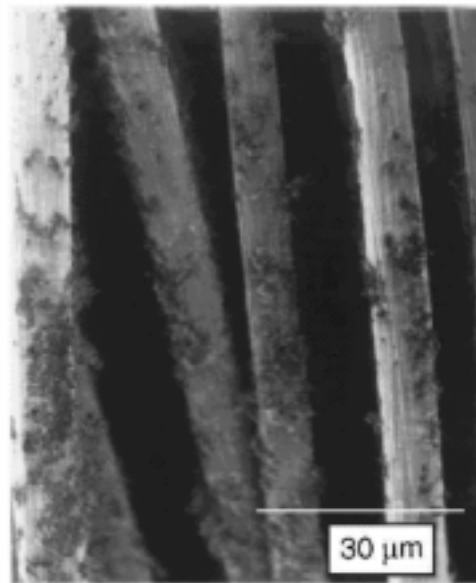


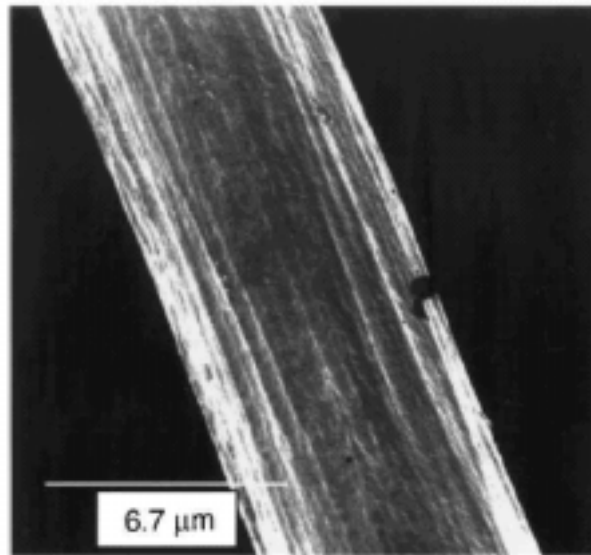
Fig. 1. Thermogravimetric analysis conducted under pure argon flow for H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> pretreated preforms.

### 3.2. 화이버 표면 형상

$H_3BO_3$ -전처리된 N-화이버 프리폼의 SEM 사진을 찍었다. 탄소 섬유 표면에 응집물이 관찰되었다 (fig.2a). Fig.2b는 열처리와 산화테스트 후의 동일한 탄소 섬유 프리폼을 보여준다.(15% 손실) 열처리는 연속적이고, 균일상 산화 필름을 형성한다. 산화 후에 화이버 표면에 자국이 관찰되지 않았다.



(a)



(b)

Fig. 2. Morphology of the fibre surface in N preforms after a  $H_3BO_3$  pretreatment : (a) as-pretreated fibres, (b) after the oxidation test.

### 3.3. 산화 속도

처리되었거나 혹은 처리되지 않은 프리폼에 대해 공기중에서 TGA 실험을 하였다. Fig. 3에 보여진 것처럼  $H_3BO_3$  처리는 프리폼의 산화 저항을 향상시킨다.  $H_3BO_3$  처리된 프리폼의 산화 속도가 처리되지 않은 것보다 3배정도 낮게 나왔다.  $H_3BO_3$ 로 전처리하고 다음에 증류수로 씻은 프리

폼에 약간의 산화 저항 증가가 관찰된 것은 흥미로운 일이다. 산화된 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 처리된 프리폼에는 산화 테스트 후에 씻긴 샘플들에는 어떤 자국도 관찰되지 않았다.

#### 4. 결과 : 카본 화이버와 C/C 복합재에 붕소 이온 주입

2개의 시료에 대한 붕소농도 분포가 Fig. 5에 나타내 있다. 입사세기 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> 에 의한 B<sup>+</sup>의 주입으로 600 nm의 깊이에 붕소의 최대 농도가 얻어졌다. 즉 20 at.% 이었다. 또한 동일한 처리를 한 C/C 복합재에는 깊이 660 nm에서 붕소 농도가 27 at.%로 최대가 되었다.

입사세기 10<sup>17</sup> 붕소 ions/cm<sup>2</sup> 에 의한 주입후 시료 표면의 변화는 없었다. 주입된 탄소화이버는 650 °C의 건조 공기 흐름하에서 8시간 20분의 등온 산화후에 화이버 표면에 유리질 필름을 형성하였다.

Fig.6 에서 600°C 건조 공기 흐름 하에서 5시간 30분의 등온 산화 후 붕소 이온 주입된 C/C복합재를 보여준다. 복합재의 매트릭스에 연속성의 형성되어 있다. 이 산화 필름은 탄소섬유에서도 관찰되지만 이처럼 연속성은 아니었다.

Fig 7a를 보면 붕소이온 주입된 탄소 섬유들에서 0에서 22 질량%손실 사이에 개선된 산화 저항의 증가가 관찰되지 않는다. 22 질량% 손실 후에는 산화저항의 미세한 증가를 관찰할 수 있다. (Fig. 7b) 탄소 와이버의 끝으로부터의 산화를 무시하고, 1차적인 계산으로 다음의 식이 계산된다.

$$\Delta m/m_0 = r^2/R^2 - 1$$

여기서 r은 산화되는 화이버의 반경, R은 초기 화이버 반경이다. 22%의 총 질량손실 후에 화이버의 반경 감소는 0.36 μm이다. 주입된 C/C 복합재에 대해 3%의 총 질량손실 후에 약간의 산화저항이 관찰되었다.

미처리된 시료와 붕소이온 주입한 M-화이버에 대해 기계적인 시험이 행해졌다.(Table 2) 붕소이온 주입후에 Young율의 큰 변화없이 항복장력의 중요한 증가가 관찰되었다. 이것은 붕소이온 주입시 탄소화이버 표면의 무정형화 그래서 화이버 표면에 위치한 결함의 개수와 크기의 감소에 기인한다고 하겠다.

#### 5. 결과 : B(C)와 B(P) 코팅된 탄소 화이버 프리폼

산화테스트는 (i) B-C 코팅된 탄소화이버의 N-프리폼과 (ii) B-P 코팅된 탄소섬유다발에 대해 수행되었다.

##### 5.1. 형상

B-C와 B-P가 코팅된 탄소섬유가 Fig. 8에 나타나있다. 섬유표면의 외부는 증착물이 부드럽고 균일한 것으로 보인다.

산화 시험 후에 B-C 증착물은 탄소섬유표면에 유리질 필름을 형성하였다.(Fig. 9)

붕소가 풍부한 B-P 코팅된 것(BP2)은 탄소섬유표면에 유리질 필름을 형성하였다.(Fig. 10b) 반면에 BP 코팅(BP1)은 산화 시험 후에도 완전히 산화되지 않았다. 붕소가 풍부한 B-P코팅과 탄소 섬유 자체보다 산화에 덜 민감한 것을 알 수 있다. 산화는 탄소섬유 끝에서 일어난다.

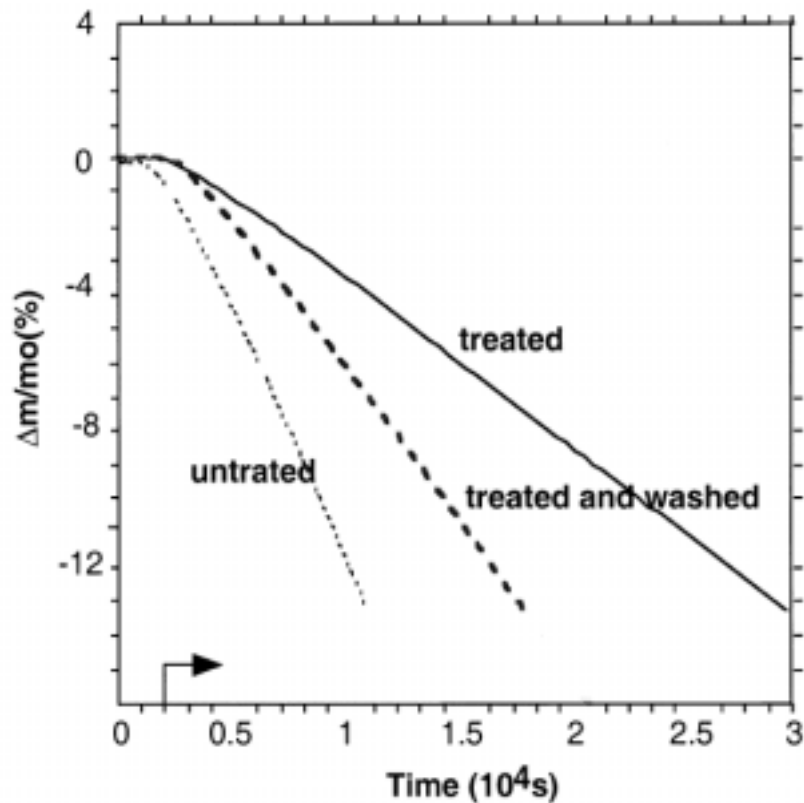


Fig. 3. Thermogravimetric analyses conducted under dry flow air for untreated,  $H_2BO_3$  treated and treated/washed N preforms. (A temperature of  $650\text{ }^\circ\text{C}$  is first obtained and the temperature is then maintained at this value.)

## 5.2. 산화저항

산화시험 초기에 B-C 코팅된 탄소섬유 프리폼은 빠른 질량감소를 보였다.(Fig. 11a) 그것은 B-C 증착물의 빠른 완전 산화에 기인한다. B-C 증착물은 탄소섬유의 산화저항을 증가시켰다. 예를 들어 BC3 (Table 1)의 질량감소율이 미처리된 프리폼에 비해 1/4이다.

BP1 샘플은 약간의 산화저항 증가를 보였다.(Fig. 11b) 그 질량손실 속도는 미처리된 다발에 비해 1/3이다. BP2 시료(붕소 풍부한 증착물)에 대해 산화저항의 중요한 증가를 보였다. (Fig. 11b) 질량 손실속도는 미처리된 다발에 비해 1/25이었다. 산화시험 시작단계에서 질량의 증가는 전혀 없었다. 0에서 58분까지 0.5 %/s의 산화속도가 얻어졌다. 그 후에는 산화속도는 1.15 %/s였다.

## 5.3. 열적 안정성

TGA 장치에서 아르곤 가스 흐름 하에서 25에서  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 의 가열속도로 BP2 시료의 열처리가 수행되었다. (Fig. 13) 질량손실은 관찰되지 않았는데 이것은 증착물이 상압하  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 안정하다는 것을 의미한다. 문제는 이 증착물이 CVI 조건인 저압에서는  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 안정하지 않다는 것이다.

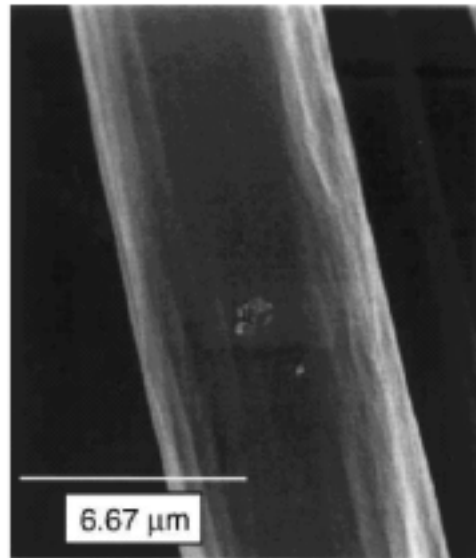


Fig. 4. Fibre surface of a carbon fibre in a N preform which has been successively treated with  $H_2BO_3$ , washed with distilled water and finally oxidized.

#### 5.4. 기계적 특성

방소가 기본인 증착물로 코팅된 탄소섬유의 기계적인 특성들이 보고된 바 있다. 코팅된 섬유의 깨지기 쉬운 특성에 기인한 항복 인장강도의 감소가 나타났다. 코팅의 두께가 항복강도의 값을 예측하는 변수이다. (Fig. 14) 따라서 오로지 얇은 증착물이 좋은 기계적 특성을 유지하게 할 수 있는 것이다.

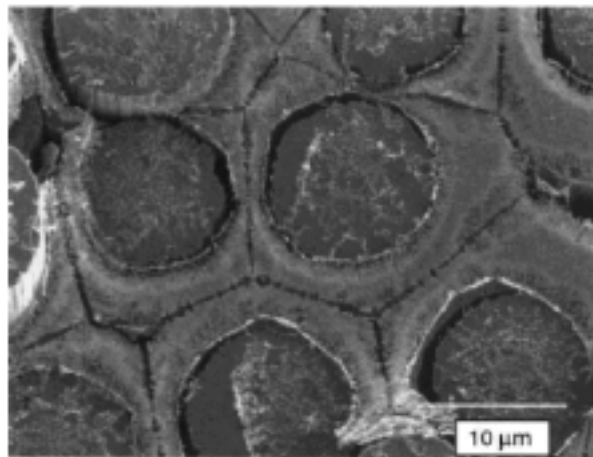


Fig. 6. Boron-ion implanted C/C composite surface after the oxidation test.

Table 2  
Mechanical properties of M fibres and boron ion implanted carbon fibres

	Failure stress (MPa)	Failure strain (%)	Young's modulus (GPa)
M fibres	3629±702	1.07±0.21	342±31
Boron ion implanted M fibres	6117±742	1.8±0.33	345±33

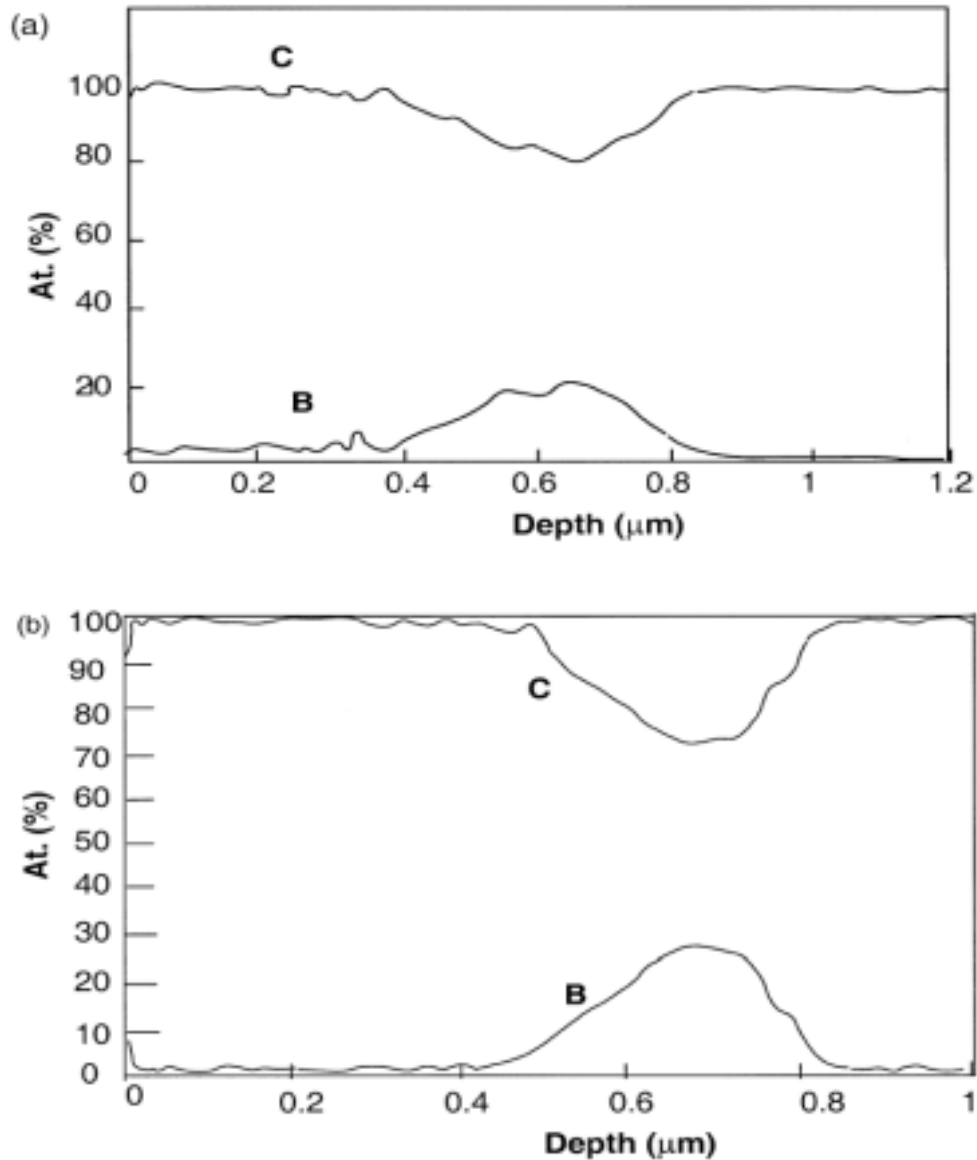


Fig. 5. Auger electron spectrum of: (a) a boron ion implanted carbon fibre and (b) a boron ion implanted C/C composite.

## 6. 토론

$H_3BO_3$  처리는 탄소섬유 위에 연속적이고 균일한  $B_2O_3$  필름을 형성한다.  $B_2O_3$  필름을 통한 산소 확산에 의해 탄소섬유의 산화가 일어난다. 그 결과 프리폼의 산화저항 증가가 관찰된다. 또한 산화시험 후에 섬유표면에 아무런 자국도 나타나지 않았다.  $B_2O_3$  필름은 탄소화이버 표면에 촉매 성 불순물이 접촉되는 것을 방해한다. 그 결과 촉매 산화가 관찰되지 않았다.



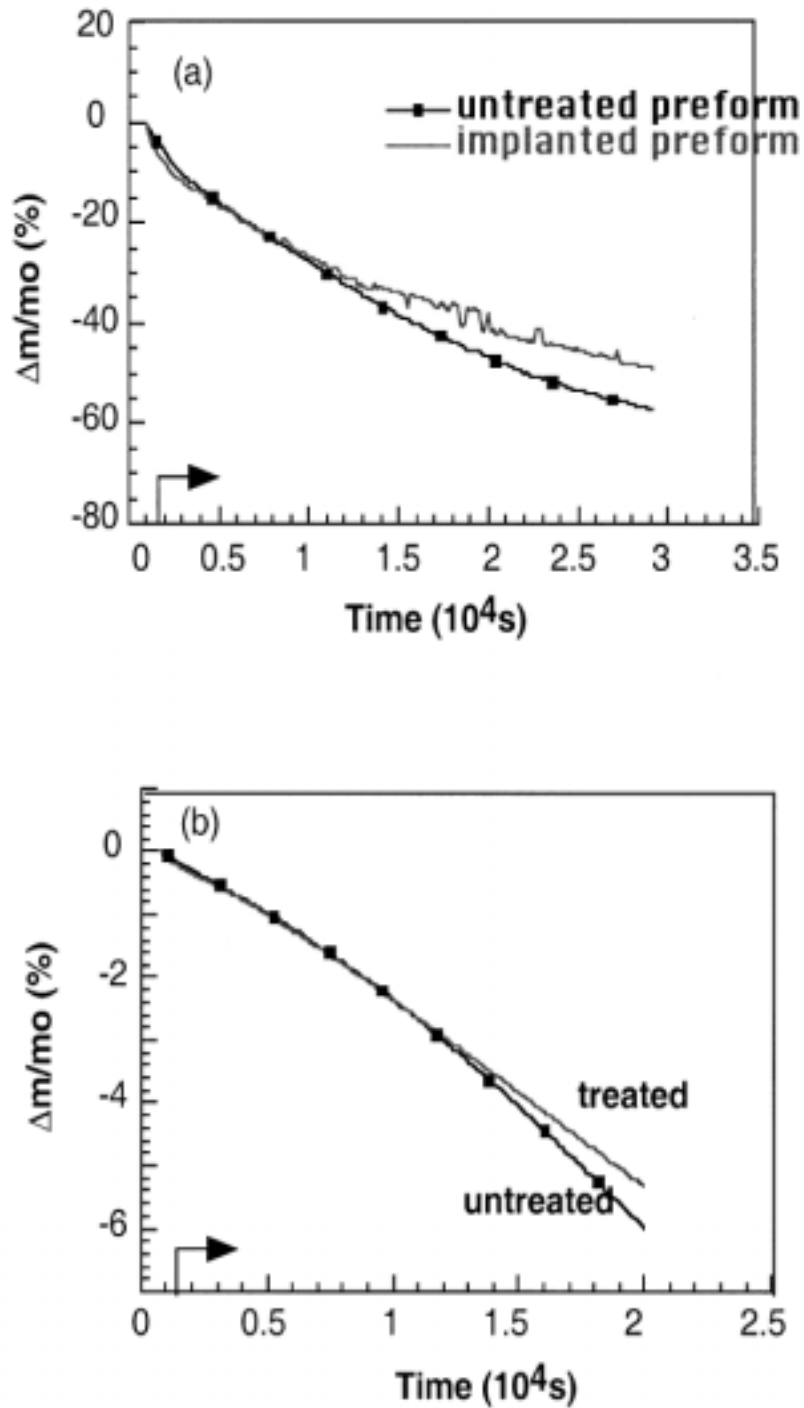


Fig. 7. Thermogravimetric analyses conducted at 650 °C under dry flow air on (a) untreated and boron-ion implanted M fibres and (b) boron-ion implanted C/C composites. (A temperature of 650 °C is first obtained and the temperature is then maintained at this value.)

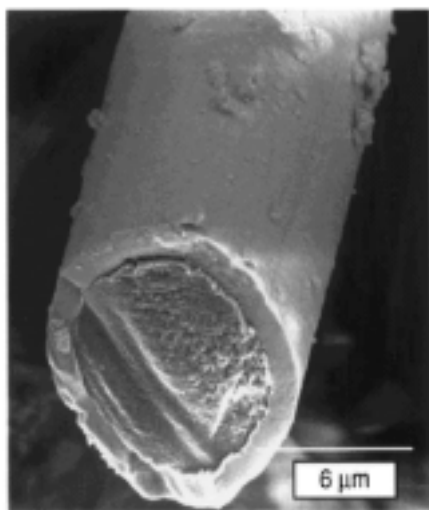
붕소산화물 증착물의 열적 안정성이 이전에 연구되었다. McKee는 1000 °C 보다 높은 온도에서 그리고 수증기의 존재하에서 붕소계의 화합물은 휘발성이 있다고 보고했다. 그러므로 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅된 탄소화이버 프리폼에 CVI에 의해 탄소를 증착시키는 것은 불가능하다. 왜냐하면 탄소 증착은 1000 °C 근처에서 낮은 압력에서 일어나기 때문이다. 이 조건에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 필름은 안정되지 못하다.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 필름은 C/C복합재의 계면으로 사용될 수는 없다. 하지만 탄소섬유 프리폼을 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>용액으로 처리하고, 잔유물을 증류수로 씻어내어 침착물을 제거하는 것은 흥미로운 일이다. 이렇게 하

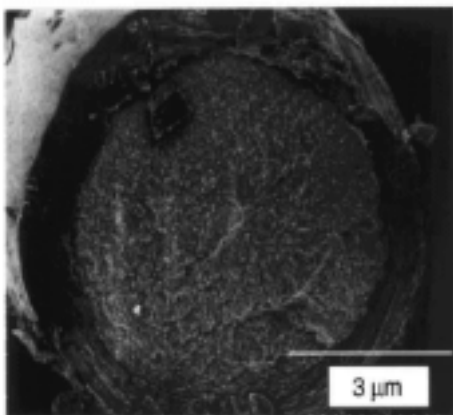
면 탄소섬유 표면에 촉매 불순물이 있는 것을 제거하고, 프리폼의 산화 저항을 개선시킨다.(Fig. 3) Fig. 4의 SEM 사진은 이러한 처리 후에 균일한 산화가 일어남을 보여준다.

붕소 주입한 탄소 화이버는 화이버의 직경이  $0.36\ \mu\text{m}$  감소한 후에 약간의 산화저항 증가가 관찰되었다. 산소가 주입된 붕소로 가까이 갈 때  $\text{B}_2\text{O}_3$  필름이 형성되어 탄소화이버가 산화되는 것을 막아준다. 붕소는 표면에서  $0.38$ 에서  $0.87\ \mu\text{m}$  사이의 깊이에 주입된다. 그러므로 붕소 이온은 표면에서 너무 깊이 주입되어 탄소화이버의 산화를 막기가 힘든 것이다.

탄소화이버에 붕소이온을 주입하는 것은 본 연구의 조건에서 C/C 복합재의 계면을 보호하기 위해 사용될 수 없다.  $\text{B}_2\text{O}_3$  필름 형성 전에 계면에 구멍이 생길 것이다. 산화저항을 증진시키기 위해 붕소를 탄소섬유의 표면에 첨가하는 것은 흥미로운 연구가 될 것이다.



(a)



(b)

Fig. 8. Coated carbon fibre surface: (a) BP coating (BP1), and B-C coating (BC).

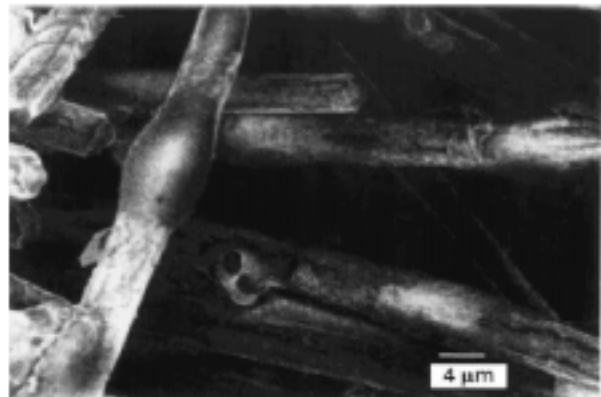
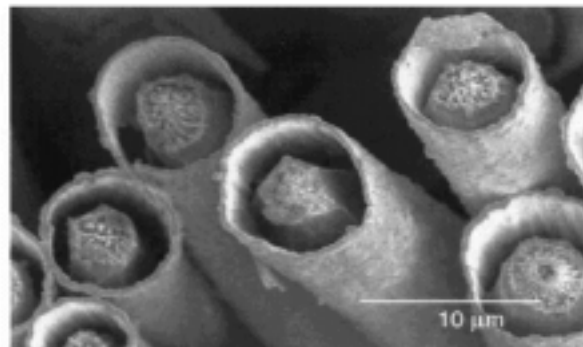
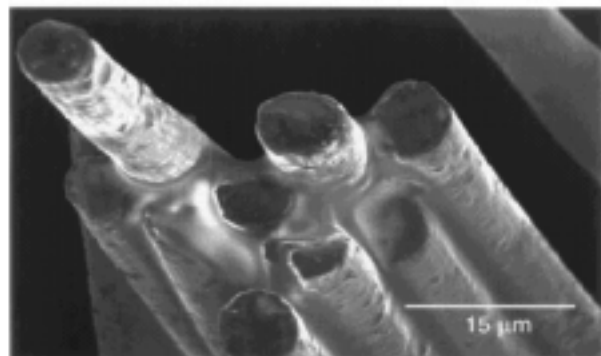


Fig. 9. Fibre surfaces after oxidation of B-C coated carbon fibres.



(a)



(b)

Fig. 10. Coated carbon fibres after an oxidation test: (a) BP1 coating and (b) BP2 coating.

탄소섬유에 붕소 이온을 첨가하는 것은 항복 장력을 증가시키는데 중요한 역할을 한다.

붕소 이온이 첨가된 C/C복합재의 산화시험은 붕소산화물 분포가 고르지 않은 것을 보여준다. 매트릭스는 잘 배열된 그래파이트 탄소 결정체(AE=22<sup>04</sup>)로 구성되기 때문에 이 방향 선호성이 매트릭스내의 붕소 축적을 용이하게 하는 것이다. 그래서 탄소지의 단면부에서의 분율이 화이버 표면에서보다 높게 된다. 미처리된 C/C 복합재에 대한 것처럼 계면 산화를 선호하는 것으로 관찰된다.

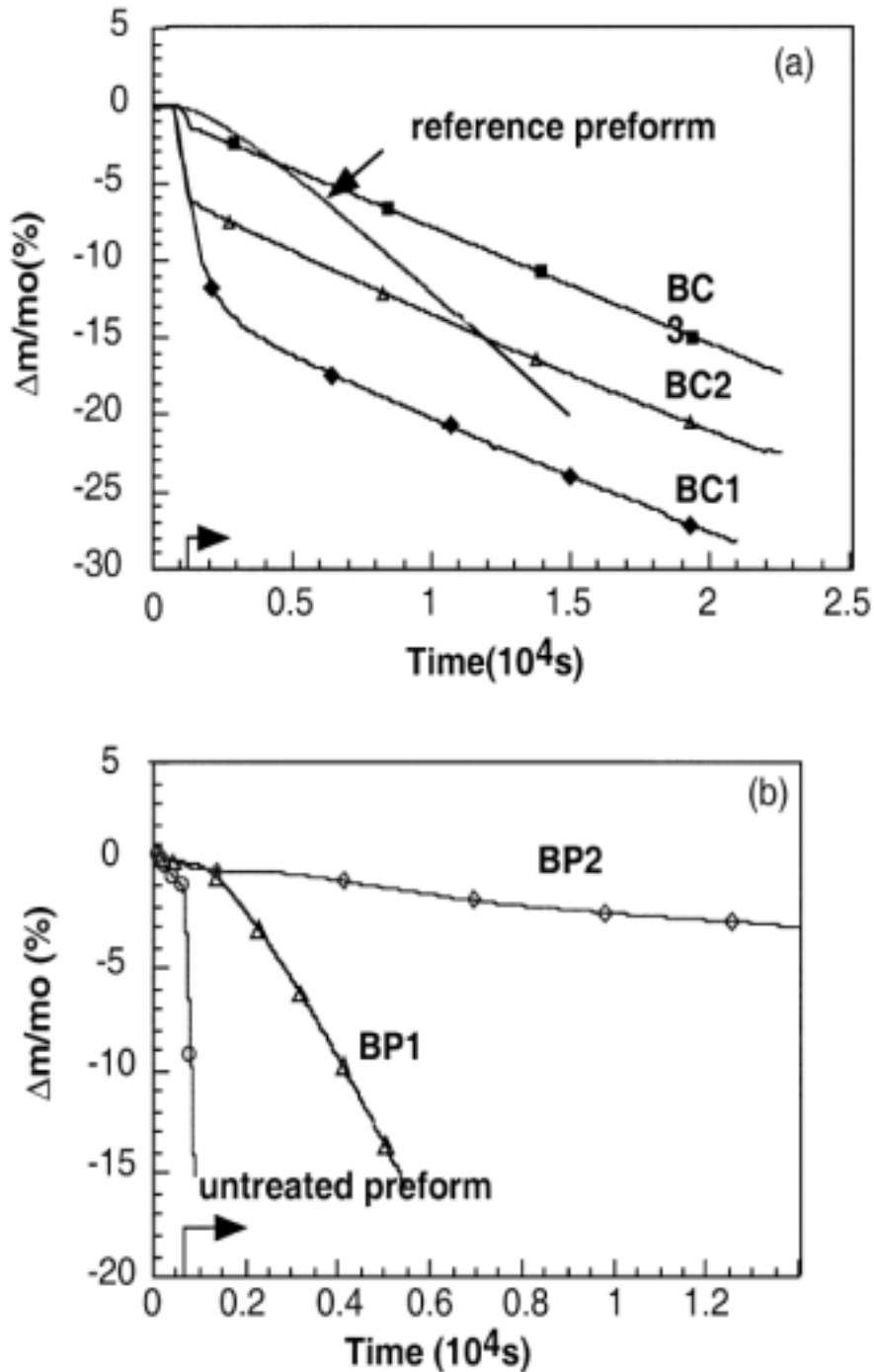


Fig. 11. Thermogravimetric analyses conducted at 650 °C under dry air flow for uncoated and coated carbon fibre yarns: (a) B-C coated carbon fibre preforms and (b) B-P coated carbon fibre yarns. (A temperature of 650 °C is first obtained and the temperature is then maintained at this value.)

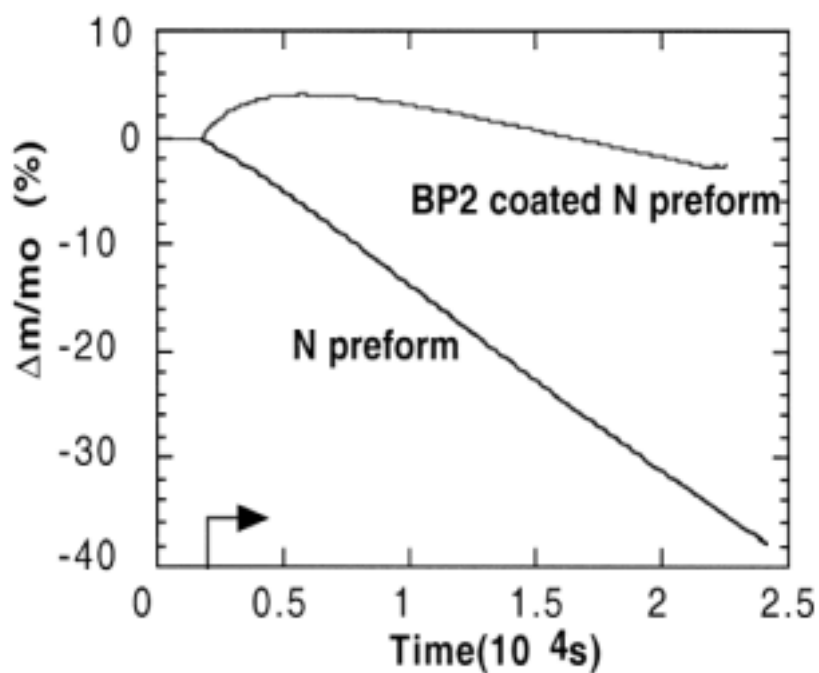


Fig. 12. Thermogravimetric analyses conducted at 650 °C under dry flow air for uncoated and B-P (BP2) coated carbon fibre N preforms. (A temperature of 650 °C is first obtained and the temperature is then maintained at this value.)

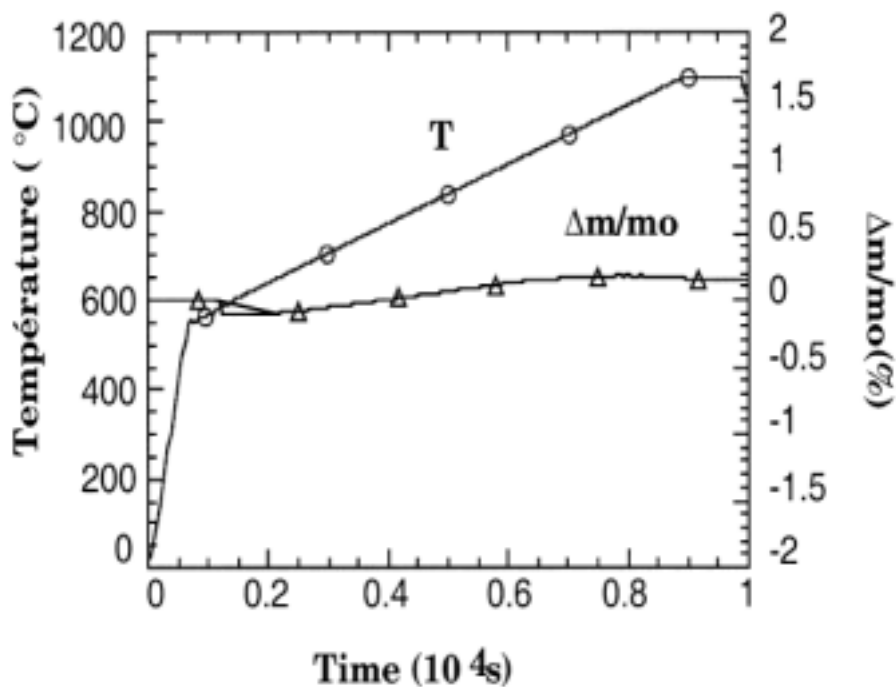


Fig. 13. Thermogravimetric analyses conducted at 650 °C under pure argon flow for B-P coated fibre N preforms.

붕소이온이 많이 함유된 B-P와 B-C 증착물은 탄소 화이버표면에 650 oC와 건조 공기흐름하에 유리상을 형성한다.

B-C 코팅인 경우, 유리질 필름을 통한 산소확산에 의해 빠른 증착물 산화가 일어나고, 탄소산화가 일어나게 된다. B-C 증착물의 산화는 질량감소와 부피감소를 가지고 온다. C/B-C/C 복합재에서 B-C 증착물 산화는 탄소화이버 주위에 기공을 형성한다.(Fig. 15)

붕소가 풍부한 B-P 코팅된 탄소 화이버 다발인 경우 유리질 필름 형성에 기인한 질량 증가는 중국에 있어서 탄소화이버 산화와 상쇄된다. 산화 시험의 초기에 두 현상이 일어났다.(Fig. 11b): (i) B-P 증착물 산화에 기인한 질량 증가 ( $B_2O_3$ 와  $P_2O_5$  형성) (ii) 탄소 화이버 끝에서 일어나는 탄소화이버 산화와 관련된 질량 손실 (다발 전체 산화 속도는 약 0.5%/s) 그러면 증착물이 58분후에 완전히 산화된다. 그리고, 탄소 화이버의 끝이 유리질 필름으로 덮혀 있고, 탄소 화이버의 산화는 이 필름을 통해 산소가 확산해 감으로써 일어난다. 산화 시험의 초기에 붕소가 풍부한 B-P 코팅된 N 프리폼에 대해 질량 증가가 관찰되었다.(Fig. 12) 게다가 증착물 산화 중에 부피 증가가 관찰되었다. 붕소가 풍부한 B-P 증착물은 C/C 복합재의 계면으로 사용될 수 있다. 이들은 계면 지역(붕소 풍부한 Si-B-C 증착물)으로 산소가 접근하는 것을 차단하는데 매우 효과적이다. 그러나 문제는 매트릭스가 전통적 CVI에 의해 증착될 수 없다는 것이다. 왜냐면 저압, 1000 °C에서 증착물이 안정하지 못하기 때문이다.

BP 증착물은 탄소보다 느리게 산화된다. C/BP/C 증착물에서 산화는 분리된 계면, 즉 화이버-증착물 과 증착물-매트릭스 계면,에서 일어난다.

C/C복합물의 내부 보호를 증가시키기 위한 가능한 방법으로는 다음과 같은 것이 있다.

(i) 탄소섬유 표면에 가까이 붕소를 이식시키는 것이다. (ii) 또한 산화 시험중 부피 증가를 가져 오고, 1000°C, 저압에서 안정한 증착물로 탄소섬유를 코팅하는 것이다.

## 7. 결론

습식처리(수용액내  $H_2BO_3$ )와 B-P CVD 코팅은 1000 °C 낮은 압력하에서는 불안정하다. 따라서 전통적 CVI 법에 의해 매트릭스가 증착되면 C/C복합재의 내부보호로는 사용되지 못한다. 저온에서 증착된 탄소 매트릭스(즉 적절한 전구체로 부터)가 이러한 내부 보호를 시험하기 위한 용액일 것이다.

붕소 이온 첨가된 탄소섬유로 직조된 C/C 복합재에는 탄소섬유를 보호하기 위한  $B_2O_3$ 필름을 형성하기 전에 기공이 형성된다. 탄소화이버에 붕소이온 주입은 C/C 복합재의 내부 보호를 위해 사용될 수 없다.

B-C 증착물은 내부 보호를 위해 효과적이지 않다. 그들은 탄소보다 빠르게 산화하여, 부피감소가 크다. 그래서 C/BC/C 복합재의 산화 초기에 계면에 기공이 형성되었다. 붕소 함유량이 높은 B-C 증착물이 내부 보호에 더 효과적일 것이다.

탄소섬유에 붕소 이온을 주입하면 가상의 탄소화이버 결합이 치유됨으로써 인장강도가 개선되었다.

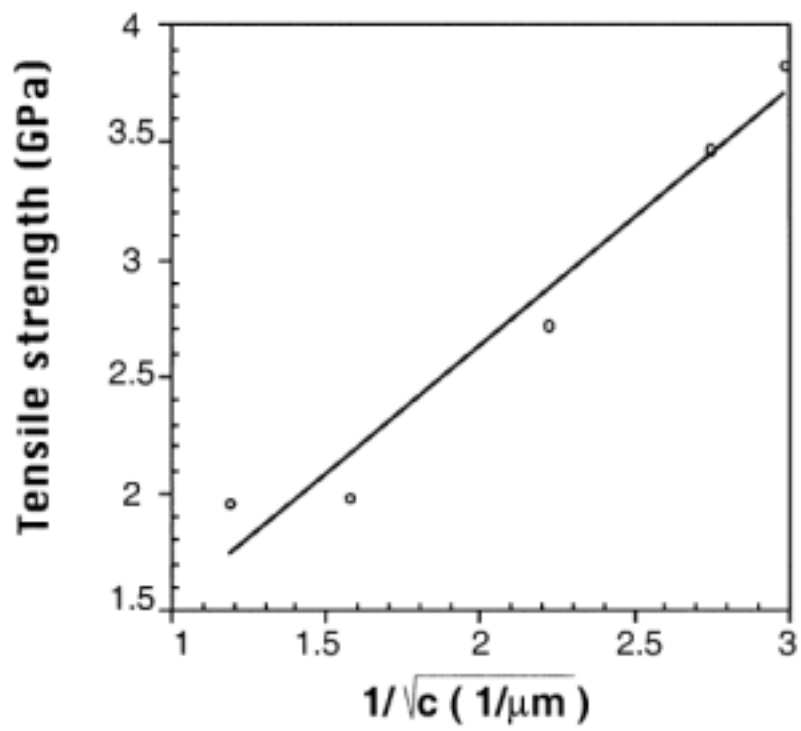


Fig. 14. Tensile strength versus the inverse of the square root of the deposit thickness.

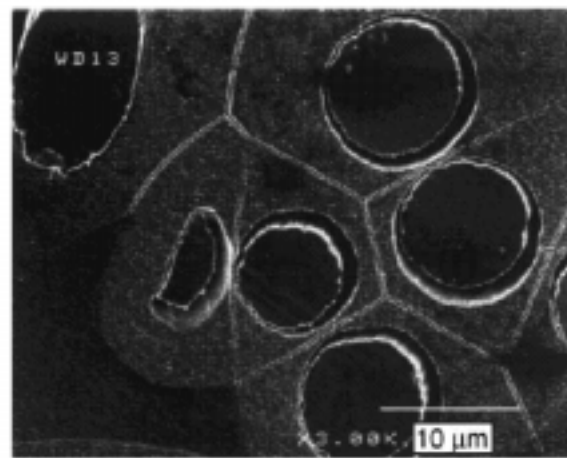


Fig. 15. C/B-C/C composite surface after oxidation.