

論文

인 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 산화방지 효과

이상훈* · 박희동*

Effect of Phosphorus Additives on the Oxidation Protection of Carbon/Carbon Composites

Sang-Hoon Rhee* and Hee Dong Park*

ABSTRACT

Carbon/Carbon composites containing 0, 1, 2 and 4% phosphorus additives were prepared by liquid impregnation and carbonization cycles. The oxidation behavior of C/C composites in air has been studied between 500°C and 1,000°C. Phosphorus additives and polycarbosilane coating have been found capable of protecting C/C composites against air oxidation at the range of studied temperature.

초 록

액상 함침법을 사용하여 탄소/탄소 복합재료를 제조하였으며, 산화억제제의 첨가와 내산화막 코팅 실험을 통하여 이 재료의 내산화성 거동을 관찰하였다. 1%와 2%의 적인을 첨가한 탄소/탄소 복합재료의 경우 대기중 600°C에서, 각각 50%와 300% 이상의 내산화성 증진효과를 나타내었다. 또한 polycarbosilane을 이용한 저온에서의 탄화규소 코팅실험을 통하여 이것이 탄소/탄소 복합재료의 내산화막으로 활용될 가능성이 매우 높은 것을 알 수 있었다.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재료는 인성이 높고, 비강도가 클 뿐만 아니라 2,200°C 정도의 고온에서도 우수한 기계적 특성을 유지하기 때문에 현재까지 개발된 고온 구조 재료중에서 가장 우수한 재료로 평가를 받고 있다. 따라서 전투기, 고성능 미사일, 항공기, 우

주선 등의 우주항공분야 및 방위산업 등의 구조 재료에 널리 사용되고 있다. 그러나 탄소는 대기중 약 400°C 정도에서 쉽게 산화되어, 그 기계적 특성이 크게 열화되는 취약점이 있기 때문에, 탄소/탄소 복합재료의 고온구조 특성을 더욱 광범위하게 활용하기 위해서는 대기중에서 산화되는 결점을 보완하여야만 한다[1~5].

* 한국화학연구소 구조재료연구실

현재 탄소/탄소 복합재료의 산화방지를 위하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 이는 크게 탄소 기지 물질의 개선과 내산화막 코팅으로 나뉘어 지며, 최근에는 탄소섬유 자체의 내산화성 향상을 위한 연구도 시도되고 있다[6]. 이중 기지물질의 개선으로 기지상의 산화를 방지하고자 하는 방법은, 기지상에 산화억제제를 첨가시켜 탄소/탄소 복합재료 내의 active site들을 보호함으로써 산화속도를 줄이고자 하는 것으로, 붕소와 그 화합물, 인의 화합물 등이 사용되고 있다.

내산화막 코팅의 목적은 탄소/탄소 복합재료 표면부에 산소의 확산 계수가 낮은 산화물이나 탄화물 등을 코팅하여 산소가 시편 내부로 확산해 들어오지 못하게 하는 것이다. 그러나 이 방법의 어려움은 폭넓은 사용온도 범위에서 안정된 내산화막을 제조 하는데서 야기되는 문제점, 즉 탄소와 피막 물질 간의 열팽창계수 차에 의한 균열의 발생과 큰 접촉각에서 기인하는 산화방지막의 박리현상에 있다.

한편 탄소섬유 자체에 산화방지막을 입힐 때에는 탄소/탄소 복합재료의 제조시에 섬유유의 산화방지와 보호뿐만 아니라 섬유와 기지물질간의 계면특성을 조절함으로써 원하는 기계적 특성을 갖게 하도록 설계 제작되고 있다. 이와 같이 각 방법들은 모두 그 적용범위가 다르므로, 현재는 위의 세 가지 방법을 모두 적용시킴으로써 탄소/탄소 복합재료의 내산화성을 더욱 향상시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[7~17].

본 논문에서는 탄소/탄소 복합재료의 내산화성 증진을 목표로 산화억제제로 적인을 첨가한 것과 polycarbosilane을 이용, 내산화막을 코팅한 시편의 산화실험을 통하여 탄소/탄소 복합재료의 내산화성 향상에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2-1. 탄소/탄소 복합재료 제조

본 연구에서 사용된 carbon cloth는 국내의 태광산업(주) 제품인 12KL-350-PW로 회사측에서 제시한 물성에 의하면 인장강도 3528MPa, 인장탄성을 244

MPa, 섬유의 직경이 5.5 μ m인 PAN계 탄소섬유로 짜진 평직 cloth였다. 함침용 수지는 국내의 코오롱유화(주) 제품인 KRP-706F 페놀수지를 사용하였으며, 산화억제제로는 일본 고순도화학사의 red phosphorous와 동양화학사의 ortho-boric acid를 사용하였다. 또한 탄화규소의 코팅 재료로는 Dow Corning사의 제품인 X9-6342 polycarbosilane을 사용하였다.

성형 방법은 적층 성형법으로서, carbon cloth를 13 \times 11cm 크기로 잘라 각각을 페놀수지에 함침시킨 뒤, 20장을 사각형 몰드에 적층시키고 이를 hot plate가 달려있는 press에서 압력 0.7 MPa로, 80 $^{\circ}$ C에서 1시간, 120 $^{\circ}$ C에서 1시간, 그리고 170 $^{\circ}$ C에서 2시간 두어 경화시켰다. 경화된 시편은 질소분위기에서 Fig.1과 같은 승온과정을 거친 후 최종적으로 1,100 $^{\circ}$ C에서 30분동안 탄화시켰다. 그 후 시편을 제함침조에 넣고 감압시킨 뒤에 수지를 함침시켰으며, 이 공정을 수 차례 반복하여 원하는 물성의 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

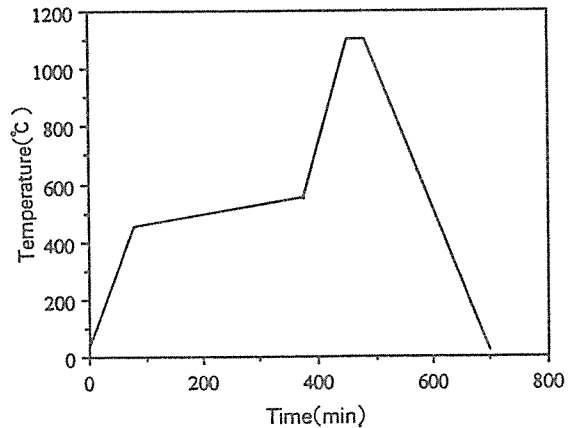


Fig. 1. Carbonization Schedule of C/C Composite.

한편 기지상에 산화억제제를 첨가시키는 경우는 두 가지로서, 붕산을 첨가시킬 때는 이를 무게비로 2.5% 되게 하였고, 적인을 첨가시킬 때에는 무게비로 1, 2, 그리고 4% 되게 하였다. 그 후 이들을 페놀수지에 첨가한 뒤, mechanical stirrer를 사용하여 30동안 잘 혼합하고, 앞서와 같은 방법으로 함침, 경화, 그리고 탄화 과정을 거쳐 시편을 제조하였다.

한편 탄화규소의 코팅은 탄화규소의 전구체인 polycarbosilane을 n-hexane에 용해시킨 후, 시편들을 이 용액에 dipping하여 polycarbosilane이 코팅되게 하였다. 코팅된 시편은 건조시킨 후, 질소 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 코팅된 polycarbosilane이 탄화규소상으로 전이되게 하였다. 이 때 열처리는 온도를 변화시켜가며 하였는데, 이는 적정한 상전이점과 코팅조건을 찾고자 함이었다.

2-2. 산화실험

산화실험은 수 차례 함침-탄화 공정을 거쳐 기공률이 약 8%인 3×3×3mm 크기의 시편들을 Thermogravimetric Analysis(DuPont Instruments 951)를 사용하여 대기중 600~1,000°C 온도범위에서 행하였다. 이 때 사용된 TGA의 사용 가능온도는 1,000°C까지였으며, sensitivity는 0.01mg이었다. 한편, 시편의 무게변화는 시간과 온도의 함수로 측정하였으며, 승온속도는 10°C/min과 20°C/min로 조절하였다. 그리고 산화실험 전후시편의 미세구조는 SEM(JEOL사, JSM 840A)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소/탄소 복합재료

Fig.2는 carbon cloth를 페놀수지에 함침시킨 뒤 적층시켜 0.7MPa의 압력으로 170°C에서 2시간 동안 경화시킨 green body의 미세 구조이다. Green body의 파단면은 비교적 치밀한 형태를 나타내고 있으나, 페놀수지가 완전히 함침되지 않은 부분이 관찰되어진다.

Fig.3은 탄화공정의 조건을 찾기 위하여 경화시킨 green body를 DTA를 사용, 열분석한 데이터이다. 이에 의하면 약 400°C에서부터 휘발성 가스의 방출이 시작되어 670°C 부근에서는 1분에 mg당 14.6°C 정도의 발열반응을 일으킨다. 따라서 이 온도 영역에서는 심한 발열반응에 의해 탄화공정시 crack이나 delamination이 생기지 않도록 하기 위하여 승온속도를 조절해야 한다는 것을 알 수 있었다.

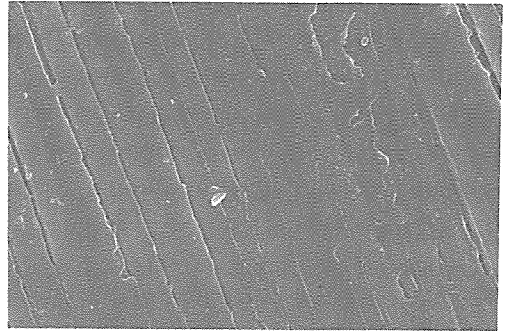


Fig.2. Microstructure of CF/phenolic Resin Specimen Cured at 170°C for 2hr. (CF:carbon fiber)

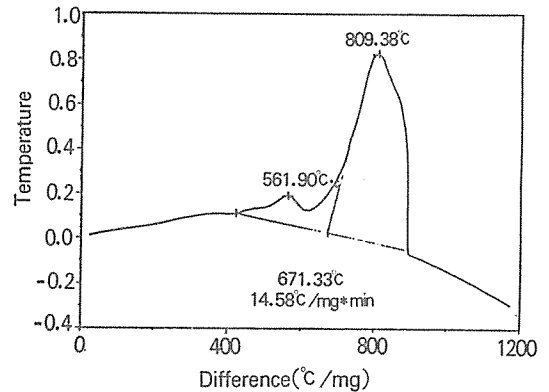


Fig.3. DTA Analysis of CF/phenolic Resin Specimen in Flowing N₂ gas.

Fig.4는 함침 및 탄화공정의 횟수에 따른 밀도와 기공률의 변화를 나타낸 것이다. 1회 함침 및 탄화시킨 시편은 밀도가 1.18g/cm³, 기공률이 19%이었으며, 5회 함침 및 탄화시켰을 때는 밀도가 1.28g/cm³ 기공률이 9% 정도로서 밀도는 8.5%, 기공률은 52.6% 정도 감소하였다. 이와 같이 밀도의 증가는 크지 않으나 기공률의 감소가 큰 이유는, 표면의 blocking 현상 때문에 표면부의 기공이 막혀서 수지용액이 내부까지 침투하지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같은 표면의 blocking현상은 Fig.5에서와 같이 모든 시편에서 쉽게 관찰되어진다. 즉, 시편 내부에는 많은 기공들이 그대로 존재하고 있으나 표면부는 매우 치밀하여, 본 실험에서 이의

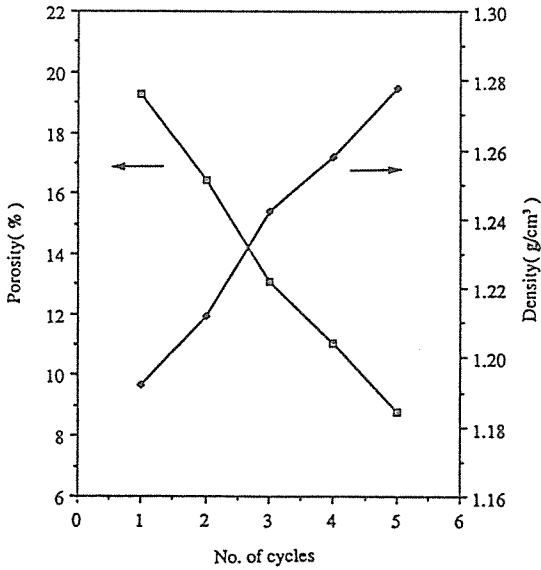


Fig. 4. Changes of Porosity and Density of C/C Composites According to Impregnation and Carbonization Cycles.

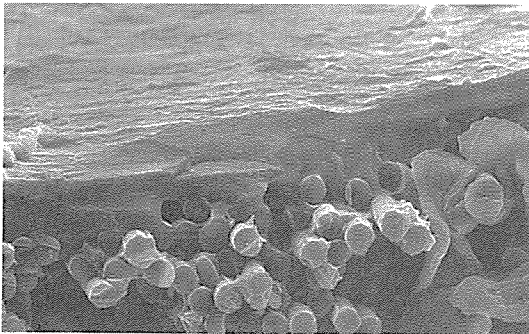


Fig. 5. Microstructure in the Surface Region of the Fractured C/C Composite.

방지를 위해 사용한 진공 함침조도 큰 역할을 못한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 탄화규소 전구체인 polycarbosilane을 사용하여 탄소/탄소 복합재료 시편 표면에 코팅한 뒤, 질소 분위기, 1,000°C에서 1시간 동안 열처리한 시편을 polishing한 미세구조 사진으로서, 시편 표면부에 약 20µm이상되는 피막이 입혀져 있는 것을 알 수 있다. 코팅된 polycarbosilane이 내산화막으로서의 기능을 발휘하기 위해서는 이것이 비정질이나

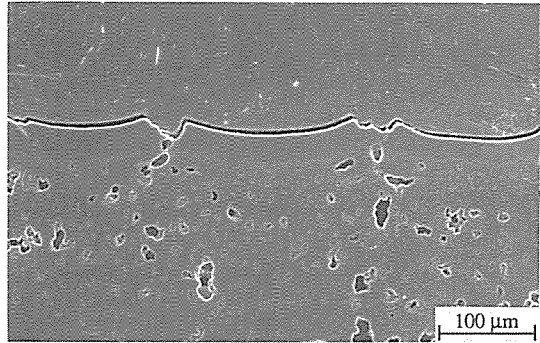


Fig. 6. Microstructure of Polished C/C Composite Coated with Polycarbosilane.

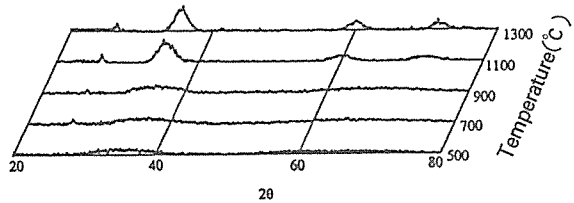


Fig. 7. XRD Patterns of Polycarbosilane Pyrolyzed at 500, 700, 900, 1100 and 1300°C for 1hr in N₂ Atmosphere.

결정질의 탄화규소상으로 존재하면서 균일하게 입혀지고 균열이 없어야 하나, 본 실험에서의 피막층은 완전하지 못하여 여러 부분에 균열들이 발생한 것이 관찰되어진다.

Fig. 7은 polycarbosilane의 열처리에 따른 상변화를 XRD로 조사한 것으로서, 이에 의하면 900°C까지는 polycarbosilane이 비정질상으로 존재하나, 1,100°C이상에서는 결정질의 β-탄화규소 상으로 전이되는 것을 알 수 있다. 즉, polycarbosilane 피막은 저온에서는 비정질상으로 존재하나 고온에서는 결정질의 탄화규소 상으로 전이가 가능하므로, 만약 균일하게 코팅만 된다면 탄소/탄소 복합재료의 내산화막 코팅제로 유망할 것으로 생각된다.

3-2. 탄소/탄소 복합재료의 산화거동

Fig. 8은 기지상에 산화억제제를 첨가하거나 내산화막 코팅을 한 시편들의 내산화성 향상 정도를

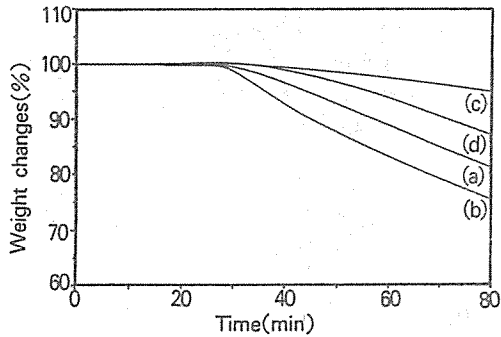


Fig. 8. TGA Analysis of C/C Composite in Air at 600°C (a) Untreated, (b) Added with B_2O_3 , (c) Added with Red Phosphorous, and (d) Coated with Polycarbosilane.

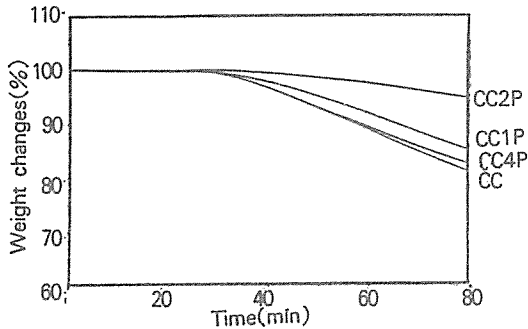


Fig. 9. Oxidation of C/C Composites in Air at 600°C.

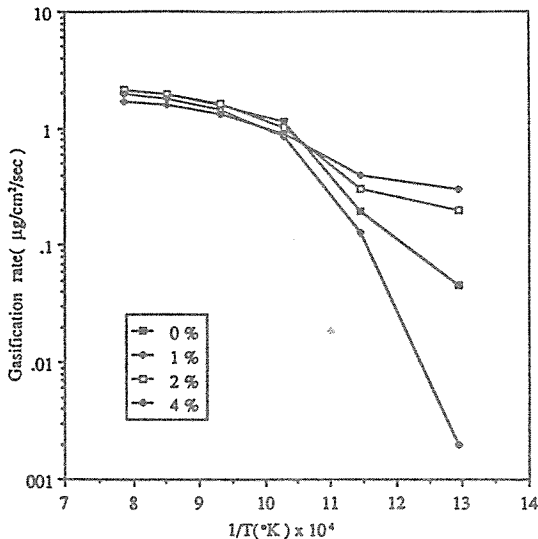


Fig. 10. Arrhenius Plots for Oxidation of C/C Composites in air.

관찰하기 위하여 대기중 600°C에서 TGA를 사용, 시간에 따른 무게 감소량을 관찰한 것이다.

우선 산화억제제로 붕산을 첨가한 경우는 아무것도 첨가하지 않은 시편보다 더 쉽게 산화되는 경향을 보여주고 있다. 이런 결과의 원인은 두 가지로 생각되는데, 그 중 한 가지는 붕산 자체가 산소의 공급원으로 작용하였기 때문이며, 다른 한 가지는 붕산을 첨가한 시편의 기공률이 첨가하지 않은 시편보다 크기 때문이라고 생각된다.

한편 산화억제제로 적인을 첨가한 시편의 경우, 본 실험에서 가장 좋은 내산화성을 보여주고 있는데, 이는 산소가 탄소/탄소 복합재료 내로 침투될 때 적인이 기지상인 탄소보다 우선적으로 산소와 반응하여 기지상인 탄소가 산화되는 것을 감소시키기 때문이라고 생각된다. 또한 탄화규소 전구체인 polycarbosilane을 코팅한 시편은 코팅이 균일하게 되지 않았음에도 불구하고 내산화성이 25% 정도 증진되었다. Yajima 등[18, 19]의 보고에 의하면, polycarbosilane은 약 350°C에서부터 비정질의 탄화규소가 발생하는 것으로 알려져 있으므로 CVD를 이용하여 고온에서 탄화규소를 입히는 현재의 방법보다 polycarbosilane을 이용하여 탄화규소를 코팅하는 방법은 매우 낮은 온도에서도 가능하므로 큰 이점이 있다고 생각된다.

Fig. 9는 대기중 600°C에서 0%, 1%, 2%, 그리고 4% 적인을 포함한 탄소/탄소 복합재료의 무게감소를 시간의 함수로 나타낸 것이다. 적인을 첨가하지 않은 시편은 적인을 첨가한 시편보다 쉽게 산화되는 경향을 보여주고 있으며, 적인을 1%와 2% 첨가한 시편의 경우 무게 변화량의 속도가 각각 50%와 300% 이상 감소되었다. 그러나 적인을 4% 첨가한 시편은 오히려 내산화성 효과가 1%, 2% 첨가한 경우보다 감소하는 것을 보여주고 있다.

Fig. 10는 대기중에서 0%, 1%, 2%, 그리고 4% 적인을 첨가한 탄소/탄소 복합재료의 산화에 대한 Arrhenius 도표이다. 여기서 gasification rate는 단위 표면적에서 초당 무게변화를 나타내는 것으로서, 그림에서 보면 700°C 이상에서는 모든 시편의 산화가 확산에 의해 제어되는 것을 보여주고 있다. 그러나 700°C 이하에서는 1%와 2% 적인을 첨가한 시편과

0%와 4% 적인을 첨가한 시편에서의 산화 경향이 차이가 있는 것을 알 수 있다.

McKee[20]와 Chang[21]의 보고에 의하면, 저온에서는 탄소/탄소 복합재료 표면의 active sites와 산소와의 표면 반응에 의해 산화가 진행된다고 보고 되었는데, 본 실험에서 0%와 4% 적인을 첨가한 시편은 이와 비슷한 경향을 보이고 있으나, 1%와 2% 적인을 첨가한 시편은 표면 반응보다 확산에 의해서 산화가 일어나는 경향을 보여준다. 이와 같은 산화거동은, 적인을 1%나 2% 첨가할 때에는 산화억제제로서의 역할을 감당하고 있으나, 4% 첨가 시에는 오히려 표면에서 산소와 반응을 쉽게하는 active sites를 많이 생성시켜 산화억제제로서의 역할을 수행하지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 2%의 적인을 포함한 탄소/탄소 복합재료의 산화전후의 미세구조로서, (a)는 5번 함침과 탄화과정을 거친 시편의 파단면이고 (b)는 같은 시편을 대기중 1,000°C에서 산화시킨 후의 파단면이다.

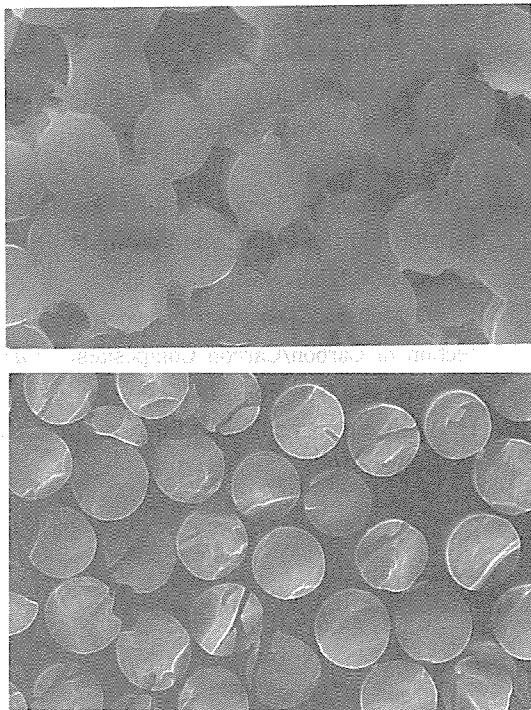


Fig. 11. Microstructures of (a) Unoxidized and (b) Oxidized C/C Composites in Air at 1,000°C.

As-prepared된 (a)시편에서는 탄소 섬유들이 기지 물질에 의해 잘 접착되어 있는 것을 보여주는 반면, 산화 후의 (b)시편은 기지물질이 모두 산화되어 없어지고 탄소 섬유들만이 남아있는 것을 보여주며, 탄소섬유 자체도 많이 손상된 것을 알 수 있다. 따라서 적인을 산화억제제로서 사용할 때에는 낮은 온도에서만 내산화성 효과를 나타내므로 여기에다 polycarbosilane을 이용하여 탄화규소 코팅을 한다면 내산화성을 좀 더 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 요약

- (1) 1%와 2% 적인을 첨가한 탄소/탄소 복합재료는 아무것도 첨가하지 않은 경우보다 대기중 600°C에서의 산화속도가 각각 50%와 300% 이상 감소되었다.
- (2) 탄화규소 전구체인 polycarbosilane을 이용하여 저온에서 탄화규소 코팅을 할 수 있었으며, 이때 탄소/탄소 복합재료의 내산화성은 25% 이상 증진되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 특정연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 과학기술처에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Karl M. Prewo, "Fiber-Reinforced Ceramics: New Opportunities for Composite Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 68[2], (1989).
2. W. Smith and D. H. Leeds, *Pyrolytic Graphite in Modern Materials*, Vol. 7, pp. 199-205, Academic Press, New York, 1970.
3. Erich Fitzer, "The Future of Carbon/Carbon Composites," *Carbon*, 25[2], 163-190 (1987).
4. Donald L. Schmidt, "Carbon/Carbon Composites," *SAMPE Journal* May/June (1972).
5. S. Awasthi and J. L. Wood, "Carbon/Carbon

- Composite Material for Aircraft Brakes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9[7~8], 684-93 (1985).
6. John D. Buckley, "Carbon/Carbon, An Overview," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67[2], (1988).
 7. James R. Strife and James E. Sheehan, "Ceramic Coatings for Carbon/Carbon Composites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67[2], (1988).
 8. G.H. Schiroky, R.J. Price, and J.E. Sheehan, "Oxidation Characteristics of Silicon Carbide and Silicon Nitride," GA Technologies Rept. No. GA 18696, December (1986).
 9. T. Hirai, K. Niihara, and T. Goto, "Oxidation of CVD Si_3N_4 at 1,550°C to 1,650°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, 63[7~8], 419-24 (1980).
 10. J.A. Costello and R.E. Tressler, "Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Crystals and Ceramics: I, In Dry Oxygen," *Ibid.*, 69[9] 674-81(1986).
 11. L. Kaufman, E.V. Clougherty, and J.B. Berkowitz-Mattuck, "Oxidation Characteristics of Hafnium and Zirconium Diboride," *Trans. Metal. Soc. AIME.*, 239, 458 (1967).
 12. H.L. Schick, "A Thermodynamic Analysis of the High Temperature Vaporization Properties of Silica," *Chem. Rev.*, p.331 (1960).
 13. R.J. Ackermann and R.J. Thorn, "Vaporization of Oxides," p.39 in *Progress in Ceramic Science*, Ed. by J.E. Burke, Pergamon Press, 1961.
 14. Richard D. Veltri et al., "Composite Silicon Carbide/Silicon Nitride Coatings for Carbon/Carbon Materials," U.S. Pat. No.4,472,476, Sep.18, (1984).
 15. Richard D. Veltri et al., "Deposition of Improved SiC Coatings on Carbon-Base Materials," U.S. Pat. No.4,476,164, Oct.9, (1984).
 16. Daniel C. Nelson and Tim A. Jackson, "Ceramic Coated Graphite Fiber and Method of Making Same," GB 2,155,458 A, Sep. 25 (1985).
 17. Richard D. Veltri et al., "Composite Silicon Carbide/Silicon Nitride Coatings for Carbon/Carbon Materials," U.S. Pat. No.4,472,476, Sep.18, (1984).
 18. Seishi Yajima et al., "SiC Bodies Sintered with Three-Dimensional Cross-Linked Polycarbosilane," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56 [12], (1977).
 19. Seishi Yajima, "Special Heat-Resisting Materials from Organometallic Polymers," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62[8], (1983).
 20. D.W. McKee, "Oxidation Behavior and Protection of Carbon/Carbon Composites," *Carbon*, 25[4], 551-557 (1987).
 21. H.-W. Chang and R.M. Rusnak, *Carbon*, 17, 407 (1979).