

論文

졸-겔법으로 실리카를 도포한 탄소/탄소 복합재의 산화 억제효과

주혁중* · 김영국** · 최돈목* · 김정일*

Improvement of Oxidative Resistance for C/C Composite Coated with Silica by Sol-Gel Process

H.J. Joo*, Y.K. Kim**, D.M. Choi* and J.I. Kim*

ABSTRACT

To improve the oxidative resistance of the carbon/carbon composites, tetra-ethyl-ortho-silicate or tetra-methyl-ortho-silicate sol was coated on the surface of 2D-carbon/carbon composites and the effects of that were studied.

The optimum condition of catalysts for alkoxide is 0.05 mole ratio and that of mole ratio of H₂O/alkoxide is 30.

Through the dynamic TGA analysis with the heating rate of 20°C/min, oxidative initiation temperature was enhanced about 80°C. The oxidative effects of alkoxide sol according to the times of coating were good. Also 20% weight loss time by TGA analysis, coated samples were 40% better than that of uncoated samples in the oxidative resistance effect.

The activation energy(E) of uncoated samples at 5% conversion is 36.1 Kcal/mol, silica uncoated specimen is 40.4 Kcal/mol.

초 록

탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 개선시키기 위하여 tetra-methyl-ortho-silicate 및 tetra-ethyl-ortho-silicate 졸을 2D-탄소/탄소 복합재에 도포하여 산화 억제층으로서의 효과를 관찰하였다. 촉매/알콕사이드의 몰비가 0.05이고 물/알콕사이드의 몰비가 30일때의 산화 억제효과가 양호했으며, 승온속도를 20°C/min로 하여 승온 분석시험한 결과, 도포시편이 80°C 정도의 산화 개시온도 상승 효과를 나타냈다. 알콕사이드 졸의 도포횟수에 따라 산화 억제효과가 우수하게 나타났으며, 무게가 20% 감소되는 시간을 측정된 TGA 분석에서는 도포시편이 40% 정도의 산화 저항성 개선효과를 나타냈다. 도포막의 두께는 1회 도포막이 3µm, 2회 및 3회 도포막이 4~5µm 정도였고, 열충격 시험은 횟수에 따라 산화량이 증가하였다. 5% 전환률에서의 활성화 에너지는 도포하지 않은 시편 36.1 Kcal/mole에 비해 도포시편이 40.4 Kcal/mole로 산화 저항성이 개선되었다.

* 충남대학교 공과대학 고분자공학과

** 한화그룹 종합연구소

1. 서 론

최근 신소재 중 하나로 각광받고 있는 탄소/탄소 복합재(CFRC)는 경량이고, 고온에서도 기계적 물성과 내열충격성 등이 우수하며 rocket nozzle, brake liner, turbine blade 및 heat shield 등의 항공우주 분야에 많이 이용되고 있는 재료이다[1]. 그러나 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 탄소/탄소 복합재는 500°C 정도의 온도에서 탄소가 공기중의 산소와 반응하여 CO 및 CO₂로 기체화하는 열산화 반응에 취약한 단점을 가지고 있으므로 재료의 수명을 단축시키는 주 요인이 되고 있다. 따라서 탄소/탄소 복합재의 열산화 저항성을 향상시키기 위하여 산화반응의 촉매역할을 하는 금속계 불순물을 최소화하고, 기체화 반응이 일어나지 않도록 해야 하며, 산소와의 접촉을 억제시켜 반응률을 저하시키는 금지제를 사용하거나 산소 확산억제층(diffusion barrier)을 이용하고 있다[2~4].

졸-겔법에 의해 도포막을 만드는 경우는 기질에 화학적·기계적 보호기능, 광학기능, 전자기능 및 촉매기능 등을 부여하기 위함이며[5], 금속이나 반도체 등의 기판에 SiO₂를 도포하여 기질의 산화방지, 화학적 내구성 향상 등 화학적 보호막으로서 유용하게 쓰이고 있다.

따라서 본 실험에서는 탄소/탄소 복합체의 표면에 졸-겔법을 이용하여 실리카 피막을 형성시켜 이들의 산화 억제효과를 연구하고자, tetra-methyl-orthosilicate(TMOS), tetra-ethyl-ortho-silicate(TEOS) 등의 알콕사이드 졸을 가압 함침 및 소결시켜 실리카막을 형성시키는 과정에서 막의 구조 및 특성에 영향을 줄 것으로 예상되는 여러 반응변수에 따라 졸-겔 전이메카니즘을 규명하고, 열중량 분석(TGA)

으로 500°C~700°C 사이에서 일어나는 열산화반응 초기(전환율 0.05이하)에서의 반응속도를 조사하는 한편, 산화 억제층으로서 실리카막의 효과를 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 실험재료

2D-탄소/탄소 복합재의 제조에 사용된 탄소섬유는 일본 Toray사의 PAN계 고강도 섬유이며, 프리프레그는 국내 선경(주)에서 제조한 것으로 물성은 Table 1과 같다.

결합제 및 함침제로 사용한 수지는 국내 강남화성(주)의 분말상 노블락형 페놀수지로 물성은 Table 2에 나타낸 바와 같다.

또한 산화 보호피막을 형성시켜 산화 저항성을 개선하기 위하여 사용한 TMOS 및 TEOS의 물성은 Table 3과 같다.

Table 1. Characteristics of 2D-woven fabric prepreg used for carbon/carbon composite

Fiber type	Filament No.	Woven type	Used resin	Resin contents
T-300	3,000	8H/Satin	Phenolic resin	37(wt%)

Table 2. Characteristics of phenolic resin

Phenolic resin	Melting point (°C)	Curing temperature (°C)	Fixed carbon (%)
Novolac	76~86	120~160	59

Table 3. Characteristics of various chemicals

Compound	Chemical formula	M _w	d	m. p	b. p	Purity(%)
TMOS	Si(OCH ₃) ₄	152.22	1.032	-4	122	99
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄	208.33	0.934	-	168	98
Ethylalcohol	C ₂ H ₅ OH	46.07	0.790	-114.5	78	99.8
Hydrochloric acid	HCl	35.46	1.170	-	110	35

2-2. 실험방법

2-2-1. 탄소/탄소 복합재(CFRC)의 제조

CFRP는 프리프레그를 몰드의 크기에 맞게 절단한 다음 4장을 적층하여 Joo가 사용한 성형 profile로 제조하였다[6]. 이와 같이 제조된 CFRP를 불활성 분위기의 탄화로에서 1000°C까지 탄화시키고, 함침-경화-탄화공정을 3회 반복하여 2D-탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

2-2-2. 졸의 도포 및 건조겔 제조

실리콘 알콕사이드 졸의 제조에 사용된 알콕사이드, 증류수, 에탄올 및 산 등의 몰비를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Mole ratio of various chemicals to prepare silicon alkoxide sol

	TMOS	TEOS	Ethanol	H ₂ O	HCl
TM10	1	-	4	10	0.05
TM30	1	-	4	30	0.05
TM50	1	-	4	50	0.05
TE10	-	1	4	10	0.05
TE30	-	1	4	30	0.05
TE50	-	1	4	50	0.05

Table 4에 따라 증류수 및 에탄올에 실리콘 알콕사이드를 녹인 용액을 넣고 상온에서 가수분해시킨 후, 산(HCl)을 첨가하여 해교가 충분히 일어날 수 있도록 12시간 이상 격렬하게 교반시켜 제조한 다음, 시편에 도포시키고, 도포된 시편을 상온에서 24시간, 50°C 오븐에서 24시간 건조하여 복합재 표면에 도포된 실리카 건조겔막을 제조하였다.

2-2-3. 산화 보호피막의 제조

건조겔이 도포된 시편을 10°C/hr의 승온속도로 불활성 분위기에서 1000°C까지 소결처리하여 실리카막을 형성시켰다. 또한 도포횟수에 따른 피막형성 및 산화 보호효과를 관찰하기 위하여 도포와 소결 처리를 2회, 3회 반복하여 제조하였다.

2-2-4. 열충격 시험

실리카가 도포된 복합재의 열팽창 계수의 차이로 인한 열충격 저항효과를 관찰하기 위해 시편(5×5 mm)을 불활성 분위기 로에서 1000°C로 30분 동안 유지후, 급격히 상온으로 냉각시키는 온도변화 공정을 10회, 30회, 50회 반복하여 시험하였다.

2-3. 분석

Du pont TA-951 model인 열중량분석기(thermo gravimetric analyzer; TGA)를 사용하여 500°C, 600°C 및 700°C에서 등온 열분석에 의한 초기 전환률이 20% 될 때까지의 열분해율과, 상온에서 1000°C까지 일정한 승온속도로 가열했을 때의 분해개시온도 및 무게 감소율을 측정하였다. 등온 분석조건인 경우에는 공기흐름속도(air flow rate)를 50cc/min로 하여 1시간 동안의 무게감량을 측정하였으며, 승온분석 시험에서의 승온속도는 5, 10, 20°C/min로 하였고, 산소분위기 하에서도 측정하였다. 또한 기공률과 함침효과 및 도포효과를 관찰하기 위하여 Quantachrome Co. 의 Autoscan-33 Mercury Porosimeter를 사용하였으며 도포상태, 도포두께 및 수축에 의한 균열상태를 관찰하기 위하여 JEOL사 Model 840A 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물/알콕사이드 몰비 및 도포횟수의 영향

일반적으로 도포막을 형성시키기 위해서는 묽은 용액이 사용되지만, 너무 묽은 용액은 막 형성이 어려우며, 너무 진한 용액 역시 겔자체의 응집력이 기질표면과의 결합력보다 커져 탈리하는 현상을 보이게 된다. 따라서 타변수를 일정하게 하고, 물/알콕사이드 몰비를 10, 30, 50 등으로 하여[7] 2D-탄소/탄소 복합재의 표면에 도포시키고 몰비에 따라 도포막의 산화 억제효과를 관찰하였다.

Fig.1에 물/TMOS 몰비에 따른 TGA(700°C등은) 분석 결과를 나타내었다. 이 그림에서 도포를 하지 않은 시편(green)은 초기부터 급격히 산화되기 시작하지만, 도포막이 형성된 복합체는 TM301, TM 101, TM501 순으로 산화저항성이 양호하게 나타났으며, 60분 동안 산화되고 남은 잔류량을 보면 green이 14.95%로 가장 많이 산화되었고, TM101 25.02%, TM301 26.83%, TM501 22.14%로 green에 비하여 8~12%의 잔류량 증가를 나타냈으며 물/TMOS 몰비가 10, 50인 경우보다 30인 경우가 가장 우수하게 나타났다.

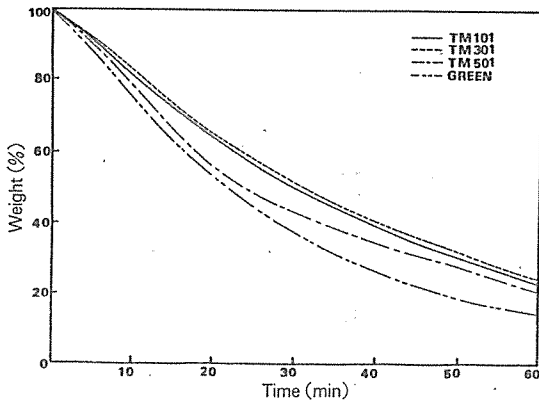


Fig. 1. TGA thermogram of C/C composites coated with TMOS according to the H₂O/TMOS mole ratio under isothermal condition at 700°C for 60 min.

Fig.2는 물/TEOS 몰비에 따른 도포막의 산화 억제효과이다. TMOS와 마찬가지로 물/TEOS 몰비가 30인 경우가 산화 초기 억제효과와 잔류량 모두 우수하였으며, TE101은 초기에는 green과 비슷하게 급격히 산화하지만 잔류량은 green에 비하여 9~15%의 잔류량 증가를 보였고, TE301이 15%로 가장 우수하였다.

Photo.1은 실리카가 도포된 복합체의 SEM사진으로 섬유 배향에 따라 약간의 균열이 형성되어 있고, TE10(a)에 비하여 줄의 농도가 묽은 TE30(b)이 좀 더 균일한 막을 형성하고 있음을 볼 수 있다.

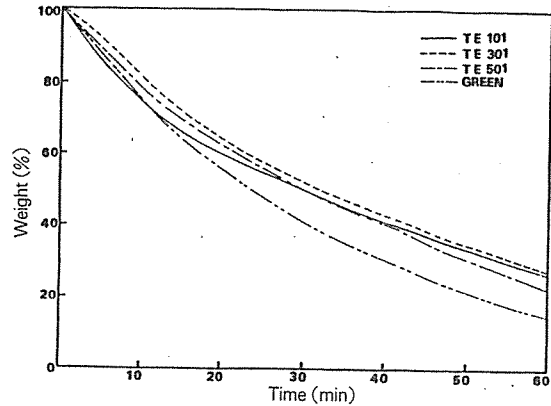
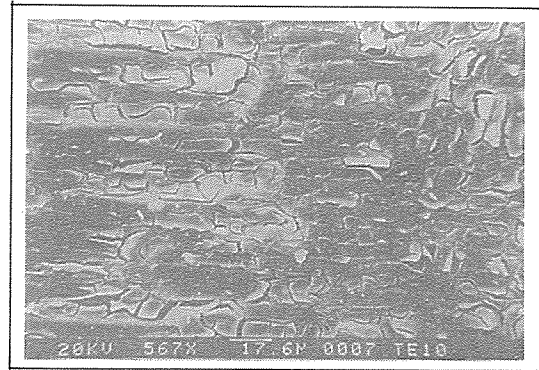
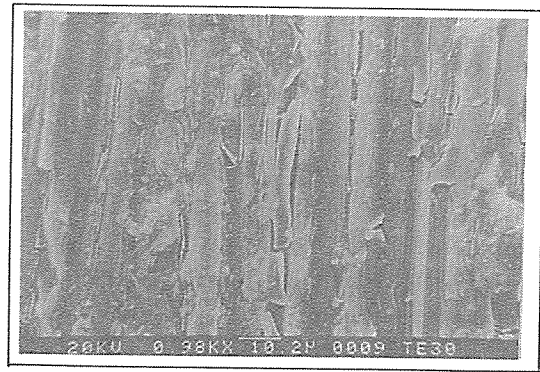


Fig. 2. TGA thermogram of C/C composites coated with TEOS according to the H₂O/TEOS mole ratio under isothermal condition at 700°C for 60 min.



(a)



(b)

Photo. 1. SEM photographs of 2D C/C composite coated with SiO₂ according to the H₂O/TEOS mole ratio [(a) : 10, (b) : 30]

Fig. 3은 물/알콕사이드 몰비에 따른 TEOS 졸을 2D-탄소/탄소 복합체에 도포하여 산화 억제효과를 관찰한 것으로 도포하지 않은 green은 596.67°C에서 산화되기 시작하는데 반하여 TE101은 654.72°C, TE301은 678.54°C, TE501은 647.43°C로 50~80°C 정도의 산화 억제효과를 나타냈다.

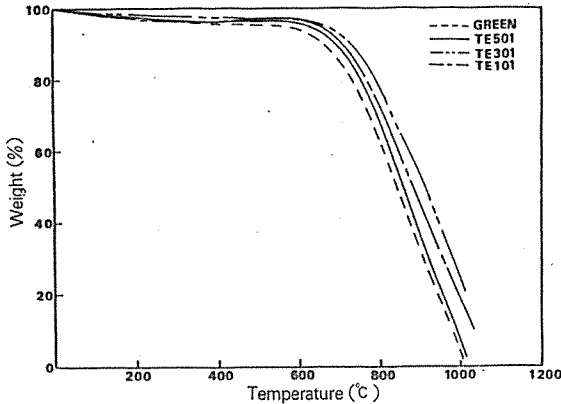


Fig. 3. TGA thermogram of C/C composites coated with TEOS according to the $H_2O/TEOS$ mole ratio heat treated up to 1000°C.

또한 졸-겔법으로 산화물을 복합체 표면에 도포하는 기술은 복합재요 산화물간의 표면장력 차이와 복합재 자체가 다공성이므로 상당히 복잡하고 어렵다. 따라서 균열이 생긴 부분을 반복 도포시켜 채워줌으로써 균열이 없는 실리카 피막을 만들기 위하여 도포, 겔화 및 소결공정의 2회, 3회 반복하여 관찰해 보았다.

Fig. 4는 TMOS 졸을 각 몰비에 따라 도포횟수를 증가시키면서 산화 억제효과를 관찰한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각각 몰비를 달리 하였더라도 도포횟수가 증가함에 따라 중량 감소율이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 생성된 균열이 반복도포로 인하여 메워지면서 전체적으로 두껍게 도포되어 산화 억제효과가 개선되는 것으로 생각되며, TM10의 경우 거의 비슷하게 나타나지만, 농도가 묽은 TM30이나 TM50과 같은 경우에는 반복 도포의 효과가 우수한 것으로 나타났다.

Photo. 2는 TM30의 SEM사진으로 1회 도포한 것보다 3회 도포한 것이 균열이 적고, 균일한 막이

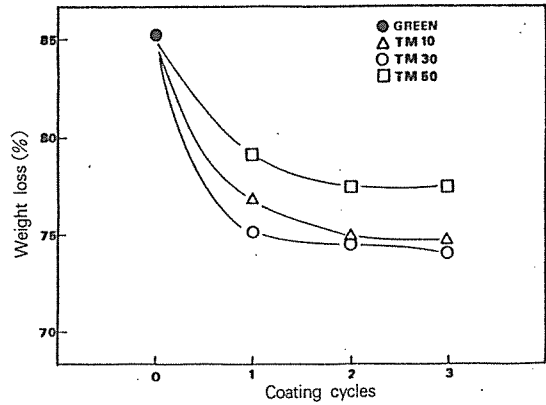
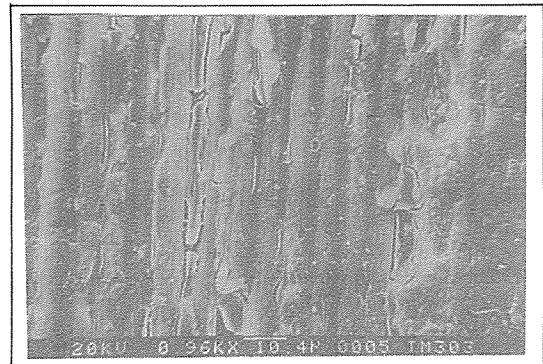
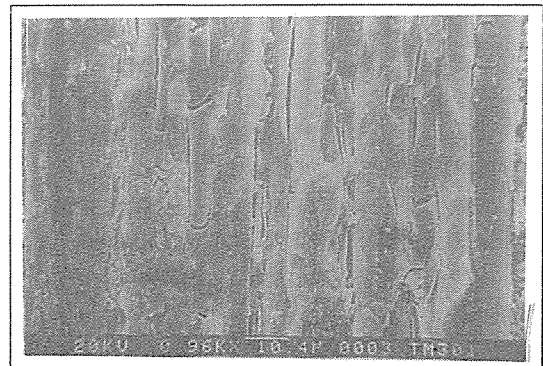


Fig. 4. Weight loss of C/C composites coated with TMOS according to the coating cycles and $H_2O/TMOS$ mole ratio.



(a)



(b)

Photo. 2. SEM photographs of 2D C/C composite coated with TM30 according to the coating cycles [(a) : 1, (b) : 3].

형성되어 있는 것을 볼 수 있으며 전체적으로 두겹게 도포되어 산화 억제효과가 큰 것으로 보인다.

앞에서 관찰한 것을 토대로 하여 산화 저항성 개선효과가 우수했던 TE303, 및 green을 통하여 등온(500°C, 600°C, 700°C)에서 TGA 분석으로 무게가 20% 감소되는 시간을 측정하였다. Fig. 5은 500°C에서 무게가 20% 감소되는 시간으로 green이 317분, TE303이 424분으로 green에 비하여 107분 정도의 산화 억제효과를 나타내었고, Fig. 6의 600°C에서는 green이 40분, TE303이 55분으로 green에 비하여 15분 정도의 산화 억제효과를 나타내었으며, Fig. 7의 700°C에서 측정된 것 역시 500°C나 600°C와 거의

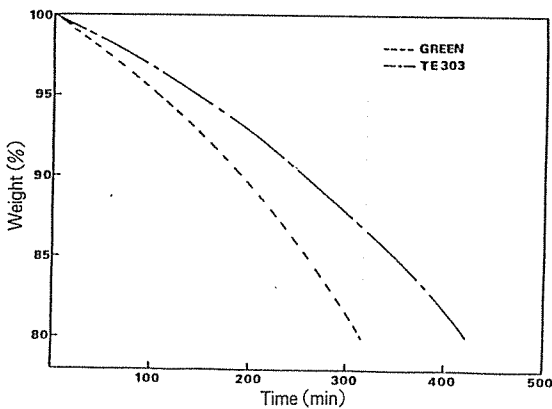


Fig. 5. TGA thermogram of C/C composites coated with TEOS 3 time up to 20% weight loss under isothermal condition at 500°C.

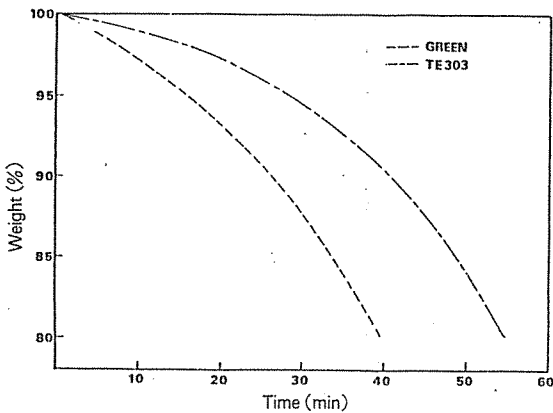


Fig. 6. TGA thermogram of C/C composites coated with TEOS 3 time up to 20% weight loss under isothermal condition at 600°C.

유사하게 나타났다. 따라서 무게가 20% 감소되는 시간으로 볼 때 도포하지 않은 green에 비하여 TE 303이 약 40% 정도의 산화 저항성 개선효과를 나타내고 있다.

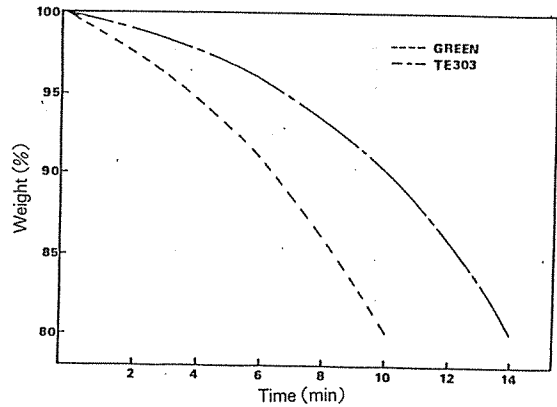
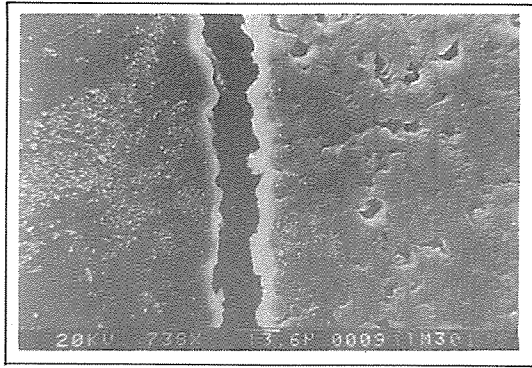


Fig. 7. TGA thermogram of C/C composites coated with TEOS 3 time up to 20% weight loss under isothermal condition at 700°C.

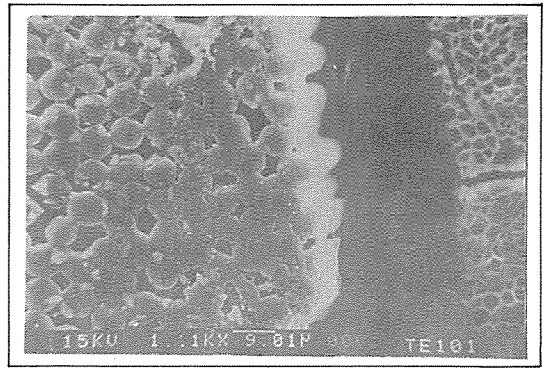
3-2. 두께 및 기공률 변화

복합재 표면에 도포된 실리카막의 두께 측정은 SEM을 통하여 관찰한 바, 도포된 두께 차이가 심해 측정하기 어려웠으나, 평균적으로 계산하여 두께를 산출한 결과 1회 도포된 두께[Photo.3(a)]는 약 3 μm 정도였고, 2회[Photo.3(b)], 3회 도포횟수가 증가함에 따라 두께가 약간씩 증가하는 것으로 나타났다. 도포횟수에 정비례하여 증가하지는 않았다. 즉 2회 도포막의 두께는 4~5 μm 정도이고, 3회 도포막의 두께 역시 비슷하게 나타났다.

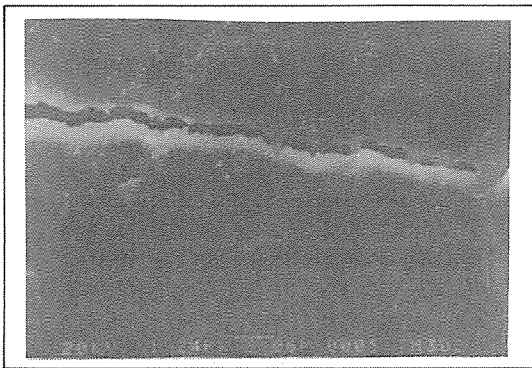
Fig. 8은 도포횟수에 따른 기공률 변화를 나타낸 것으로 도포횟수에 따라 산화 억제효과가 우수한 종류를 선택하여 측정하였다. 도포하지 않은 green의 기공률은 0.1470g/cc인데 반하여 1회 도포한 TM 301이 0.134g/cc, TE301이 0.1129g/cc로 기공률이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Photo.4에서 보는 바와 같이 기공내부에 얇은 막이 형성되었기 때문에 기공률이 green에 비하여 다소 감소한 것으로 판단된다. 2회 도포한 시편 역시 기공률이 감소하는 경



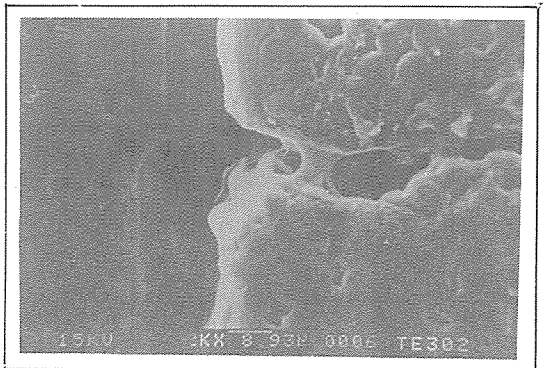
(a)



(a)



(b)



(b)

Photo. 3. SEM photographs for the coating thickness of 2D C/C composite coated with TM 30 according to the coating cycles [(a):1, (b):2].

Photo. 4. SEM photographs for the pore structure of 2D C/C composite coated with TE101 and TE302 [(a): TE101, (b): TE302].

향을 나타내었지만, 3회 도포한 경우는 이미 존재하고 있는 균열을 따라 성장하기 때문에 macro pore 가 많이 형성되어 기공률이 증가하는 것으로 생각 된다.

3-3. 열충격 시험

복합재와 실리카의 열팽창 계수 차이에 따라 급격한 온도변화를 줄 때 막이 복합재와 분리되는 현상이 일어나 산화 억제능력이 변화될 수 있기 때문에 이 효과를 관찰하기 위해서 열충격 시험을 green 및 3회 도포한 TE303을 택하여 시험하였다.

Fig.9는 green의 열충격 시험으로 열충격 횟수의 증가에 따라 산화반응이 빠르게 일어나는 것을 볼

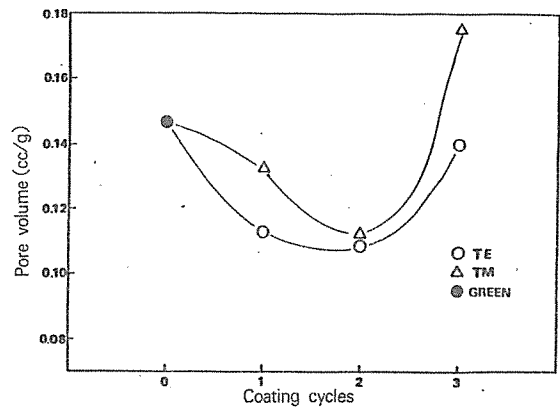


Fig.8. Pore volume differences of coated with TEOS and TMOS according to the coating cycles.

수 있었다.

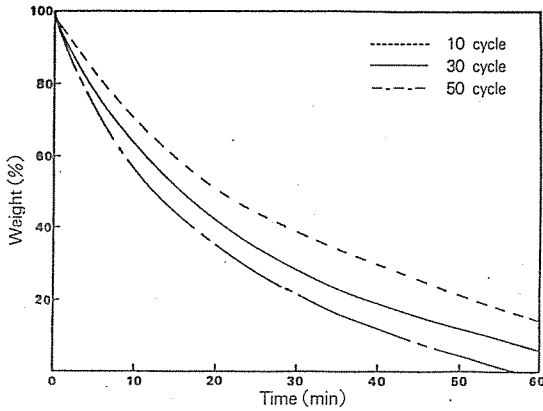


Fig. 9. TGA thermogram of uncoated C/C composites according to the thermal shock cycles.

Fig. 10는 TE303의 열충격 시험으로 10회 반복한 결과 열충격 시험 전의 산화량이 70.48%이었던 것에 비해 시험 후는 76.4%로 열충격 시험 이전보다 산화 억제효과가 상당히 저하된 것으로 나타났다(그러나 열충격 시험 이전의 green의 산화량 85%보다는 낮게 나타났다). 이는 복합체와 산화물의 열팽창 계수 차이로 인하여 산화물막이 부풀어 올랐고, 찢수들 거듭할수록 많은 균열이 생성되며, 생성된 균열 때문에 막이 둥글게 말리면서 들뜬 상태로 변화하였기 때문인 것으로 판단되며, 반복 찢수의 증가에 따라 산화량은 증가하는 것으로 나타났다.

Photo. 5는 TE303의 열충격시험 반복횟수에 따른 것으로 시험전(a)에 비하여, 30회 반복한 것(b)은 많은 균열이 생성되어 복합재 표면으로부터 탈리되는

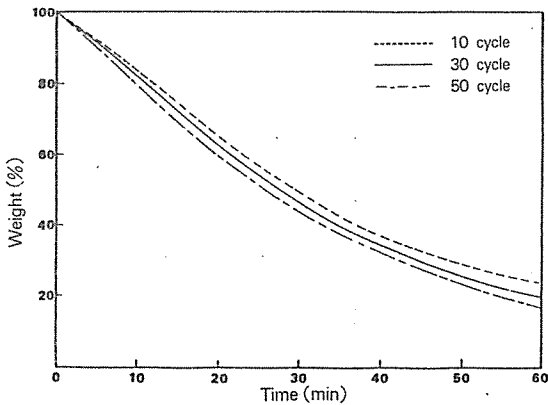
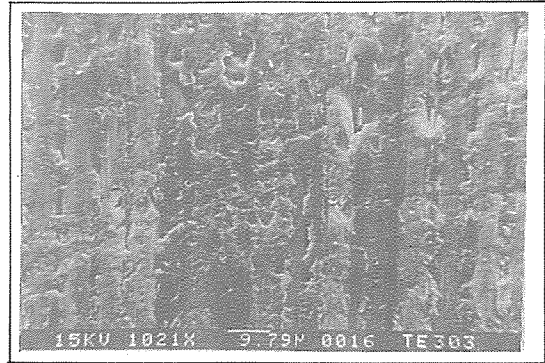
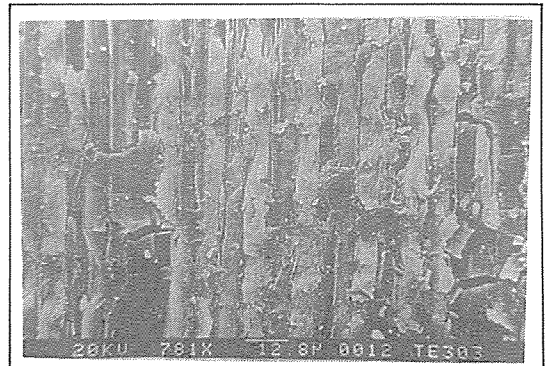


Fig. 10. TGA thermogram of TE303 according to the thermal shock cycles.

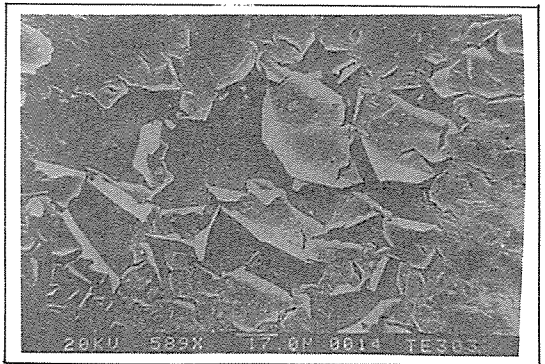
것이 있으며, 50회 반복한 것(c)은 잘게 부스러지고 둥글게 말리면서 탈리되는 부분이 보였다. 특히 3회 도포한 것이므로 두껍게 막이 형성된 부분에서 부스러져 떨어져 있는 것과 떨어져 나감으로써 섬유 표면이 드러난 부분도 나타났다.



(a)



(b)



(c)

Photo. 5. SEM photographs of 2D C/C composite coated with TE30 3 times according to the thermal shock cycles [(a):10, (b) : 30, (c) : 50].

3-4. 산화 반응속도 및 도포막의 산화 억제효과

전환률이 5% 이하인 반응 초기에서 산화 반응속도(k)를 구하기 위하여 산화 저항효과가 우수한 TE30을 3회 도포한 시편과 green에 대한 승온 분석 시험을 하였다. 이때 승온속도를 20, 10, 5°C/min으로 변화를 주면서 전환률(conversion rate)이 2%, 5% 될 때의 온도(K)를 읽어 초기 반응에서의 전환률이 1차 함수적으로 변한다고 가정하고, 승온속도(°C/min)와 온도(1/5×1000)와의 관계를 plot하여 얻은 각 시편의 활성화에너지(E)를 Table 5에 나타내었다. 전환률 2%에서의 E값은 green 및 TE30이 33.2, 39.0 Kcal/mole이었고, 전환률 5%에서의 E값은 각각 36.1, 40.4 Kcal/mole로 실리카를 도포함으로써 활성화 에너지가 증가하여 산화 억제효과가 있음이 확인되었다.

Table 5. Activation energy(E) for various specimen.

Conversion rate	Activation energy(kcal/mole)	
	Green	TE30
2 %	33.2	39.0
5 %	36.1	40.4

4. 결 론

TMOS, TEOS 등의 알콕사이드와 물, 염산, 알코올 등을 출발물질로 하여 페놀수지를 matrix precursor로 제조한 2D-탄소/탄소 복합체의 표면에 졸-겔법으로 실리카막을 도포시켜 산화 억제효과를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 촉매/알콕사이드 몰비는 0.05몰, 물/알콕사이드 몰비가 30일 때 양호한 산화 억제효과를 나타냈으며, 승온속도 20°C/min의 승온 분석 시험(TGA dynamic test) 결과, 실리카를 도포한 시편이 약 80°C의 산화 개시온도 상승효과를 나타내었다.

2. 실리카 도포막의 산화 억제효과를 보면, 700°C

등온조건에서 60분간 산화 후 잔류량이 green에 비하여 15% 정도 증가하였으며, 도포횟수의 증가에 따라 산화 개시온도가 상승하였으며, 무게가 20% 감소되는 시간을 측정된 TGA 분석에서는 도포시편이 40%의 산화 저항성 개선효과를 나타냈다.

3. 도포막의 두께는 1회 도포막이 3µm, 2회 및 3회 도포막이 4~5µm 정도였고, 기공률은 1회 및 2회 도포에서는 감소하다가 3회 도포에서는 증가하였다. 또한 열충격 시험은 횡수가 증가할수록 균열이 성장하고 막이 탈리되는 현상을 보였으며, 산화량 역시 증가하였다.

4. 활성화 에너지는 5% 전환률에서 green 36.1 kcal/mole인데 비하여, TE30 도포시편이 40.4 kcal/mole로 실리카를 도포한 시편의 산화 억제효과가 우수함을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1992년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. E. Fitzer, *Carbon*, Vol.25, No.2, 1987, p163.
2. Krishan L. Luthra, *Carbon*, Vol.26, No.2, 1988, p217.
3. D.W. McKee, *Carbon*, Vol.24, No.6, 1986, p737.
4. P. Ehrburger, and J. Lahye, *Carbon*, Vol. 19, 1981, p710.
5. 山本雄二, 神谷寛一, 作化濟夫, 窯協誌, Vol. 90, 1982, p328.
6. H.J. Joo, I.S. Oh, D.M. Choi, *The Korean Society for Composite Materials*, Vol.4, No.1, 1991, p39.
7. S. Sakka and H. Kozuka, '87 *International Symposium on Sintering*, Tokyo, 1987.