

論文

탄소-탄소 복합재의 공기산화 및
TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)의 산화억제 효과에 관한 연구

주혁중* · 황경창** · 최돈목*

Studies on Air-oxidation of Unidirectional C/C Composite and Protective Effects of TEOS(Tetra ethyl ortho silicate) Treatment on Air-oxidation

Hyeok-Jong Joo*, Kyung-Chang Hwang** and Mook-Don Choi*

ABSTRACT

The thermal behavior of TEOS treated and untreated unidirectional C/C composite, prepared by coal tar pitch matrix, have been studied. SiO₂ thin film as oxygen diffusion barrier, have been coated on C/C composite by vacuum-pressure impregnation and pyrolysis techniques. Oxidation measurement have been carried out by TGA method in dry flowing air(50-200ml/min) at 500-600°C isothermal temperature conditions.

As results of 5-cycles(impregnation-pyrolysis) of TEOS treatment, average weight increase by SiO₂ formation was 0.14mg(thickness: 2.3 Å). Activation energies, calculated from chemical reaction rate(k) of initial reaction stage at 500°C-600°C, were 28.6±4.6 Kcal/mole for TEOS untreated, and 37.7±8.6 Kcal/mole for TEOS treated.

초 록

Coal tar pitch matrix를 사용한 탄소-탄소 복합재에 TEOS를 이용하여 감압-1압 함침 및 열분해 방법으로 산소확산 억제층으로서 SiO₂층을 형성시켜서 열중량 분석(TGA)법으로 열산화 저항성을 분석하였다.

TEOS를 5회 함침-열분해 처리한 시료에 형성된 SiO₂ 두께는 2.3 Å이며, 500°C-600°C 온도, 전환율이 0.1 이하인 반응초기 단계에서 화학반응 속도상수(k)만 이용하여 계산된 평균 활성화 에너지는 TEOS 미처리시 28.6±4.6 Kcal/mole, TEOS 처리시 37.7±8.6 Kcal/mole 이었다.

* 정회원, 충남대학교 고분자공학과

** 국방과학연구소

1. 서 론

탄소계 재료중에서 탄소-탄소 복합재(Carbon/Carbon Composite)는 경량이고, 고온에서 기계적 성질과 내열성이 우수해서 특히 항공우주 분야에서 Brake liner[1], Turbine blade[2], Heat shield [2], Rocket nozzle[2, 3] 등에 적합한 재료이다.

그러나 탄소-탄소 복합재는 500°C 정도의 온도에서 탄소가 공기중의 산소와 반응해서 CO/CO₂ 기체화 하는 열산화반응(Thermal oxidation)에 취약하며 이러한 현상은 재료의 수명을 단축시키는 요인이 되고 있다.

이러한 취약성의 원인은 재료에 포함된 불순물도 부분적인 원인이지만 주로 다음과 같은 탄소계 재료의 구조적인 특성에서 기인된다[4].

i) 다공질 구조로 표면적이 크고 산소 침투가 용이

ii) 반응생성물로 기체(CO/CO₂) 생성

탄소-탄소 복합재의 열산화 저항성을 향상시키기 위해선 기공과 산화반응에 촉매역할을 하는 금속 불순물[5]을 최소화 하고, 표면반응성(Reactivity) 즉 산소와 접촉 가능한 Active Site를 억제해야 한다[1].

열산화 저항성 향상에 관한 연구결과에 따르면 Zr, B, P, Si 원소 또는 그 화합물들이 탄소계 재료의 열산화 저항성을 향상시키는 효과가 있음이 확인되었는데[6] 그 중에서 McKee[7]는 열분해 방법에 의해 처리된 B₂O₃ 확산 억제층(Diffusion barrier)의 열산화 저항성에 미치는 효과에 대해 고찰하였고, 열분해 방법 외에 CVD/CVI에 의한 열산화 저항성 연구는 H. Hannache[8]가 CVI 방법으로 BN 층을 시도한 바 있고 CVD 방법에 의한 SiC 층은 이미 실용화 단계에 있다[5].

그러나 SiC층도 Bulk carbon과의 열팽창계수 차이로 열충격시 SiC층에 균열이 생기는 문제가 있어 현재는 SiC층 위에 B₂O₃, SiO₂[9] 덧층(Overlay coating)을 하는 방법으로 균열문제를 처리하고 있다.

본 실험에서는 Pitch matrix를 사용한 Unidirectional C/C composite를 열중량 분석(TGA)방

법으로 500°C-700°C 열산화 반응초기(전환율 0.1 이하)에서의 반응속도를 조사하고, TEOS(Tetra ethyl ortho silicate)를 열분해시켜 탄소-탄소 복합재 표면에 SiO₂층을 형성시키고 SiO₂층에 대한 산화 억제층으로서의 효과를 분석하였다.

2. 이 론

2.1. 탄소 산화반응

탄소 산화반응은 기체와 다공질 고체(Porous solid)간의 비균질 반응(Heterogeneous reaction)으로 율속단계(Reaction control step)는 반응 온도에 따라 Fig. 1과 같이 구분된다[10].

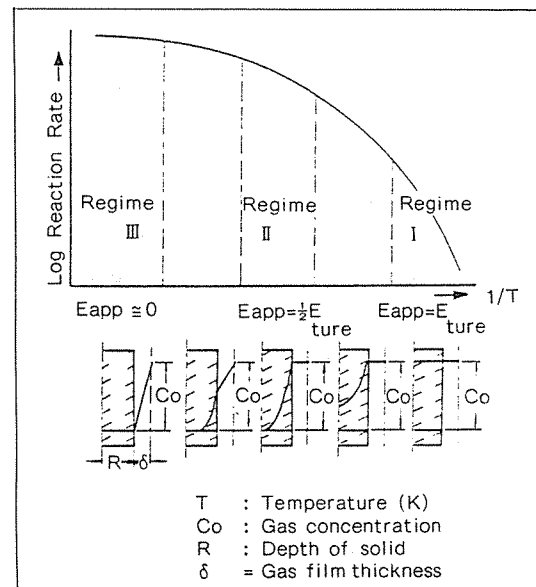


Fig. 1 Kinetic regimes for the gasification of a porous solid

저온영역 즉 화학반응이 율속단계인 경우 전환율이 0.1 이하인 산화반응 초기에서는 시료의 무게 감소 즉 전환율이 시간에 따라 일정하게 증가한다고 볼 수 있으며 반응속도 상수(k)는 (1)식으로 간단하게 나타낼 수 있다[11].

$$\frac{-dm}{m_0 \cdot dt} = R \text{ 또는 } \frac{\Delta m}{m_0} = k \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

k : 반응속도 상수

m_0 : 최초의 시료무게

mt : t 시간 후의 미반응 시료무게

Δm : $m_0 - mt$

(1)식의 k 는 또한 (2)식과 같이 Arrhenius eq.으로 나타낼 수 있으며 (2)식에 의해 활성화 에너지 (E)를 구할 수 있다.

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \dots\dots\dots (2)$$

A : Pre-exponential factor

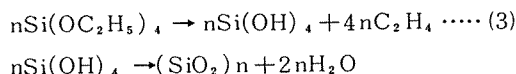
T : 절대온도($^{\circ}K$)

R : 기체상수(1,987 Kcal/mole, $^{\circ}K$)

E : 활성화 에너지(Kcal/mole)

2.2. TEOS 열분해

금속산화물 층 제조에 Alkoxide를 열분해 시키는 방법이 많이 이용된다. 따라서 Silicone alkoxide인 TEOS도 열분해시 (3)식과 같이 SiO_2 층이 생성되고 이때 형성된 SiO_2 층은 비흡습성이고, 불용이며, 고온($1200^{\circ}C$)에서 안정한 것이 특성이다 [12].



3. 실험

3.1. 시료 및 기기

시료는 4회 함침-탄화 처리된 Unidirectional Carbon/Carbon(Pitch matrix) Composite laminate로써 사용된 탄소섬유 및 Pitch(CTP)는 제철화학사 제품이고, 크기는 $2mm \times 3mm \times 5mm$

이다. TEOS는 Aldrich 사제품으로 특성은 Table 1과 같다.

TEOS는 열분해조건 확인을 위해 가열속도 $10^{\circ}C/min$, 질소분위기 하에서 시차 열분석(장비: Dupon 910 DSC)하였고, 열중량 분석(장비: Dupon 951 TGA)은 TEOS 처리 시료 및 미처리 시료에 대해 온도조건($500^{\circ}C$, $550^{\circ}C$, $600^{\circ}C$), 공기 유속($50ml/min$, $100ml/min$, $200ml/min$)을 변화시켜서 열산화 실험을 하였다.

SiO_2 층 형성 확인을 위해서는 ATR-IR(Attenuated total reflection IR) 및 SEM을 이용하였고, SiO_2 층 두께 분석을 위한 시료의 비 표면적은 Micro Meritics사의 Accusorb-2100E 표면 분석기를 사용해서 BET 방법에 따라 측정하였다.

3.2. TEOS 함침 및 열분해

Vacuum-pressure impregnation 장치를 사용하였고 Fig. 2는 함침 및 열분해 공정을 나타낸 것이다.

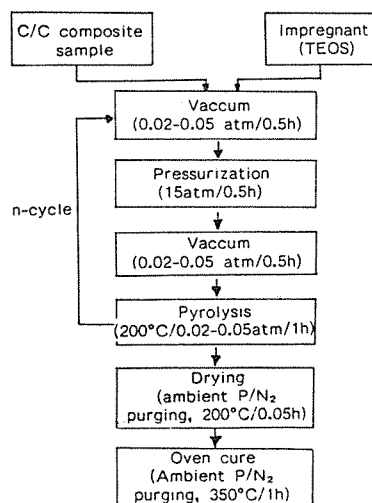


Fig. 2 Impregnation/Pyrolysis Procedure

Table 1. Properties of TEOS

Formula	Mw.	B.P ($^{\circ}C$)	Density	Fp ($^{\circ}C$)	Purity	Phase
$Si(OC_2H_5)_4$	208.33	168	0.938	46	98.0	Liquid

4. 결과 및 고찰

4.1. TEOS 열분해 조건

Fig. 3은 TEOS 용액의 DSCspectra로서 191°C에서 1차 발열대(Exotherm peak) 337°C에서 2차 발열대가 확인되었다. 반응식 (3)과 같이 1차 발열대는 TEOS 열분해 반응에서 C_2H_4 탈리에 따른 $Si(OH)_4$ 생성에 의한 것이고 2차 발열대는 H_2O 탈리에 따른 SiO_2 생성에 의한 것으로 분석된다[12].

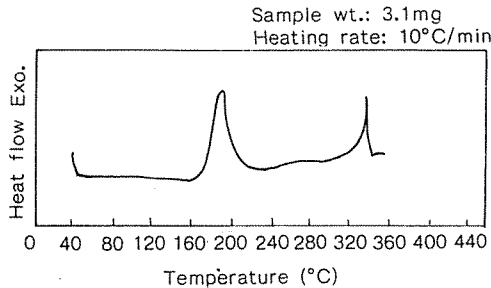


Fig. 3 DSC curves of TEOS

4.2. TEOS 처리결과

Table 2는 탄소-탄소 복합재 시료의 TEOS 처리에 따른 시료의 무게증가, Bulk density, 비표면적 측정결과이다.

Table 2에 의하면 1차 처리는 Fig. 2에서의 합침 및 열분해를 5회 처리한 것이고, 2차 처리는 1차 처리를 한 시료에 350°C-5h 열분해 과정을 1회 추가한 것이다. Batch No. 23 시료의 경우 1차 처리에 의

한 SiO_2 무게 증가는 평균 0.14mg(0.20%)이고 2차 처리에 의한 SiO_2 무게 증가는 평균 0.12mg(0.17%)이었다. 또한 Table 2의 비표면적 측정결과를 이용해서 계산한 SiO_2 층 두께는 1차 처리시 2.3Å, 2차 처리시 2.0Å로써 총 4.3Å에 해당되는 것으로 분석된다.

Table 2의 TEOS 처리에 의한 무게 증가분이 SiO_2 인지 여부를 확인하기 위해서 ATR-IR로 TEOS 처리 전후에 탄소-탄소 복합재 시료 표면에 일어난 분자 결합변화를 확인해 본 결과 탄소-탄소 복합재 시료의 경우 IR reflection이 미약하였다. 이것은 SiO_2 층이 얇고 시료가 흑색이고 표면이 불규칙하기 때문인 것으로 분석되었다.

그래서 탄소-탄소 복합재 시료와 동일하게 TEOS를 처리한 Aluminium foil을 이용해서 ATR-IR을 측정했으며, Fig. 4는 TEOS 미처리된 Aluminium-surface, TEOS 처리된 Aluminium-surface 및 순수한 SiO_2 의 ATR-IR spectrum이다.

b) Spectra에서 나타난 $1150cm^{-1}$ 근처의 비교적 넓은 흡수대는 Si-O stretching mode(실제 $1103cm^{-1}$)이고 $450cm^{-1}$ 근처의 흡수대는 Si-O bending mode(실제 $471cm^{-1}$)에 해당되는 것으로 [13] 불순물 등에 의해 다소 Shift된 것으로 추정된다. 따라서 ATR-IR spectra 분석결과 TEOS를 Fig. 2의 조건에 의거 열분해시 SiO_2 층이 형성됨을 확인하였다.

4.3. 열중량 분석(TGA)

Fig. 5의 TGA 그래프에서 TEOS 미처리된 시료의 경우 Linear temp. elevation(20°C/min) 조

Table 2. Sample data (before and after TEOS treatment)

C/C batch No.	No. of specimen	Ave.wt. (mg)	1st TEOS treatment		2nd TEOS treatment		Total		Density (g/cm ³)	Specific surface (m ² /g)
			Ave.wt. increase (mg)	Pwcentage (%)	Ave.wt. increase (mg)	Percentage (%)	Ave.wt. increase (mg)	Percentage (%)		
#23	18	71.71	0.14	0.20	0.12	0.17	0.26	0.37	1.432	3.803
#17	20	55.10	0.06	0.11	0.10	0.18	0.16	0.29	1.444	3.876

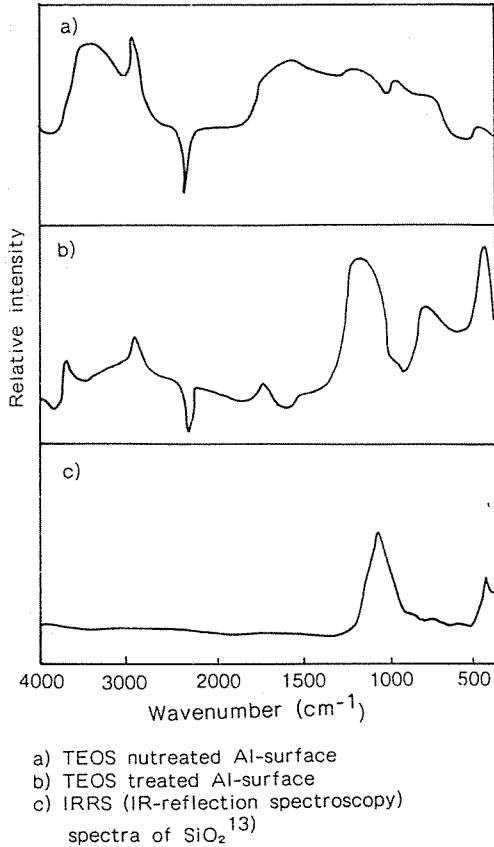


Fig. 4 ATR-IR spectrum

건에서 공기유속 증가시 산화반응 시작온도가 낮아지고 Fig. 6의 TEOS 처리된 시료의 경우는 공기 유속이 동일한 조건일 때 TEOS 미처리된 시료에 비해서 산화반응 시작온도가 38°C 정도 상승되었으며 공기 유속이 증가될수록 무게감소 속도가 증가되는 것으로 나타났다.

반면에 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9는 각각 공기 유속이 50ml/min, 100ml/min, 20ml/min 일 때의 Isotherm으로서 Isothermal temp.가 동일한 경우 무게감소 속도는 공기 유속과 무관한 것으로 나타났다.

이러한 현상은 Fig. 5, Fig. 6의 Linear temp. elevation 조건에서 공기가 증가될 때 무게감소 속도가 증가되는 온도 영역이 700°C 이상으로 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9의 Isothermal 온도 조건

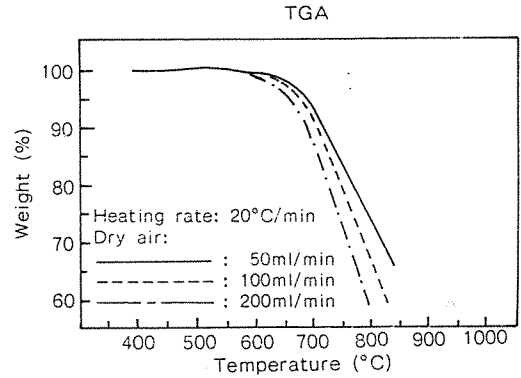


Fig. 5 Weight Loss-temp. curves for untreated c/c composite

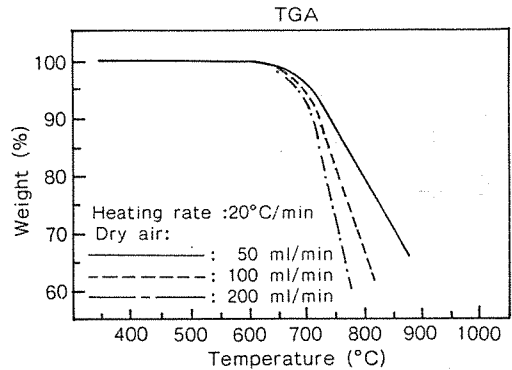


Fig. 6 Weight Loss-temp. curves for treated c/c composite

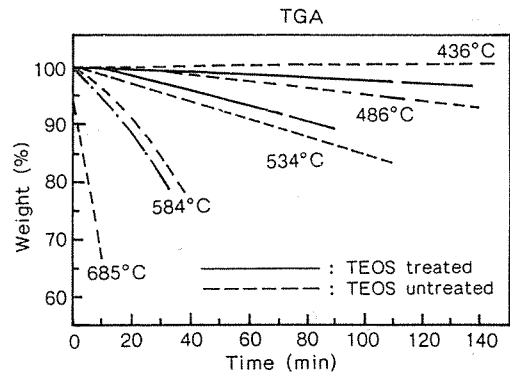


Fig. 7 Isotherms of c/c composite (dry air: 50ml/min)

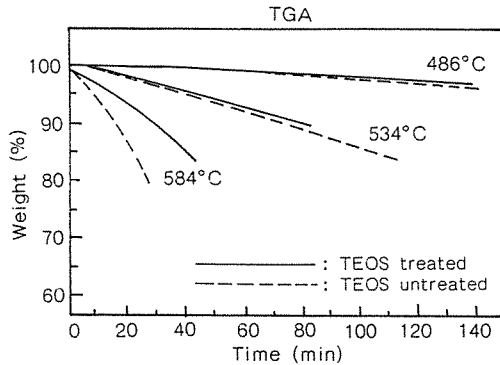


Fig. 8 Isotherms of c/c composite (dry air: 100ml/min)

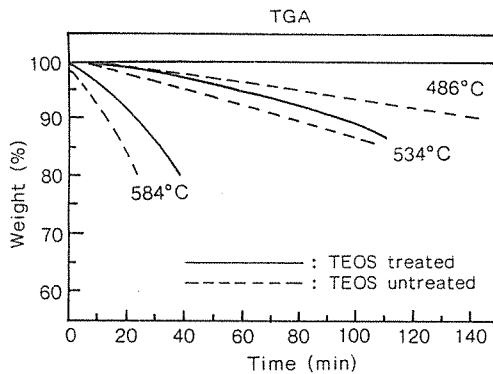


Fig. 9 Isotherms of c/c composite (dry air: 200ml/min)

(500°C-600°C)보다 높은 영역이라서 탄소의 반응성이 높고 실제 열분석 후의 시료를 관찰한 결과 Linear temp. elevation 조건에서 시험한 시료는 산화 침식이 시료 표면에서부터 진행된 것으로 확인되었다.

따라서 Fig. 1에서 Mass transfer(Regime III)가 율속단계인 경우에 해당되며 이런 경우 산화반응은 시료 표면에서 일어나기 때문에 공기 유속이 증가될수록 무게감소 속도도 증가하는 것으로 분석된다.

반면에 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9의 Isothermal 온도조건(500°C-600°C)의 경우는 산화반응이 시작되는 온도 부근인 저온 영역이라서 탄소의 표면 반응성이 낮고 500°C-600°C 온도 영역에서 율속단계가

Chemical reaction 뿐만 아니라 Pore diffusion인 경우 Fig. 1과 같이 온도 증가시 활성화 에너지는 감소해야 된다. 그러나 Fig. 10, Fig. 11 및 Fig. 12에서와 같이 500°C-600°C 온도 영역에서 활성화 에너지가 일정한 것으로 나타난 점 등을 고려할 때 Fig. 1에서 율속단계가 화학반응(Regime I)인 경우에 해당되는 것으로 판단된다. 실제 열분석 후의 시료를 관찰한 결과도 Isothermal temp. 조건에서 시험한 시료는 Fig. 1, b)에서와 같이 침식이 기공 내면에서부터 진행되었음을 확인할 수 있었다.

따라서 Isothermal temp. 조건인 경우 산화반응은 기공 내면은 물론 시료의 표면 전체에서 일어나며 시료의 무게 감소 속도는 공기 유속과 무관하게 나타나는 것으로 분석된다[10, 14].

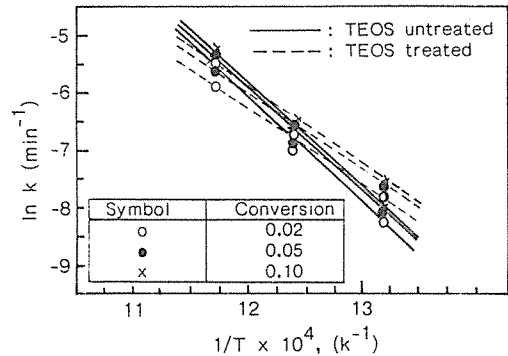


Fig. 10 Arrhenius plot (dry air: 50ml/min)

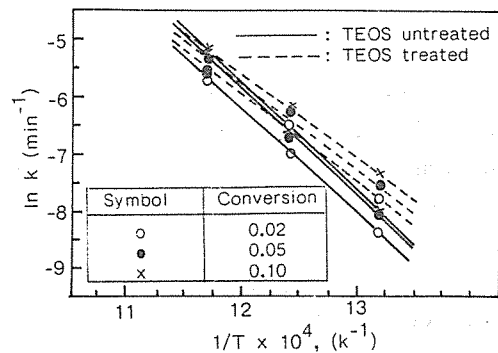


Fig. 11 Arrhenius plot (dry air: 100ml/min)

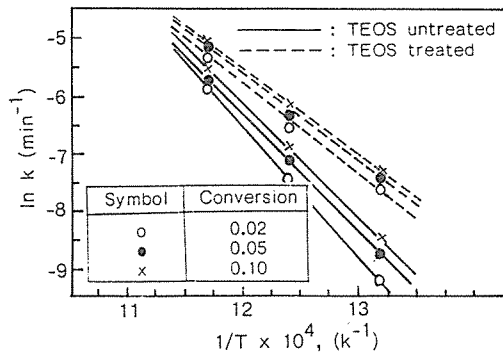


Fig. 12 Arrhenius plot (dry air: 200ml/min)

4.4. 산화 반응속도 및 TEOS 의 산화 억제 효과

전환율 0.1 이하인 반응 초기에서의 반응속도(k)를 구하기 위해서 반응 초기에 전체 반응에 대한 율속단계를 화학반응이며 고체 시료의 무게 감소율($\Delta m/m_0$)이 시간에 따라 1차 함수적으로 변한다고 가정하고[11], Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9의 TEOS 처리된 시료와 미처리된 시료에 대한 등온조건에서의 열중량 분석결과를 이용해 전환율이 각각 0.02, 0.05, 0.10인 점에서의 반응속도 상수(k)를 식 (2)에 의해 계산하였으며, 식 (3)의 Arrhenius eq.에 의거 각 전환율에서의 활성화 에너지를 계산하였다(Table 3).

그 결과 500°C-600°C 온도 영역에서는 공기 유속이 반응속도에 영향을 주지 않는 것으로 나타났고, 활성화 에너지는 TEOS 미처리한 경우 28.6 ± 4.6 Kcal/mole TEOS 처리한 경우 37.7 ± 8.6 Kcal/mole로서 TEOS 처리에 의해 생성된 SiO_2 층이 산화 억제 효과가 있는 것으로 확인되었다.

4.5. SEM 분석

Fig. 13, a), b)는 각각 산화 전후에 있어서의 시료를 촬영한 것이다. b)는 550°C 등온조건에서 열중량 분석후(무게감소 20%) 촬영한 것으로 a)와 비교할 때 Pitch matrix는 완전히 산화 침식(흑색부분)되었고 탄소 섬유 표면도 부분적으로 산화침식(주름진 부분)된 것이 확인된다. 또 b)사진의 상부 및 하부에 흰색으로 나타나는 부분이 SiO_2 층인 것으로 분석된다.

참고문헌

1. P. Ehrburger, et al, Carbon 24, No. 4, 495(1986).
2. E. Fitzer, Carbon 25, No. 2, 163(1987).
3. L.E. Jones, et al, Carbon 24, 51(1986).
4. Krishan L, Luthra, Carbon 26, No. 2, 217(1988).
5. D.W. Mckee, Carbon 24, 737(1986).

Table 3. Summary of activation energies and pre-exponential factors

Air flow rate (ml/min)		50			100			200		
		0.02	0.05	0.10	0.02	0.05	0.10	0.02	0.05	0.10
TEOS-Untreated	Activation energy (Kcal/mole)	26.29	26.23	27.42	30.02	29.28	28.49	30.47	30.00	29.28
	Pre-exponential factor (min^{-1})	1.44×10^7	1.43×10^7	2.90×10^7	2.00×10^7	1.50×10^7	1.09×10^7	3.1×10^7	2.7×10^7	1.9×10^7
TEOS-treated	Activation energy (Kcal/mole)	36.43	36.00	36.43	35.24	35.00	36.70	44.51	39.87	39.21
	Pre-exponential factor (min^{-1})	4.99×10^7	7.61×10^6	1.08×10^7	2.90×10^6	3.90×10^6	1.3×10^7	6.88×10^8	5.20×10^7	1.9×10^5

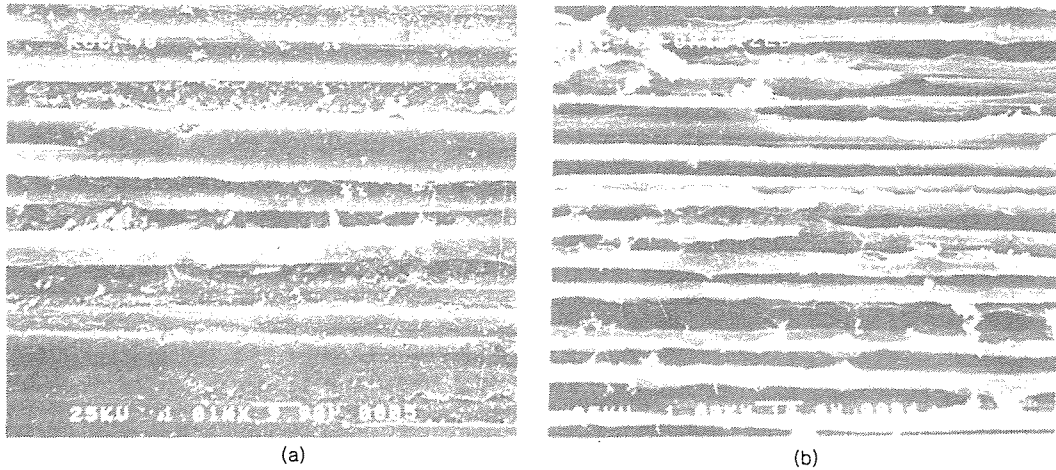


Fig. 13 SEM micrographs of c/c composites, a) Unixidized, b) Oxidized (550°C isothermal, 20% burn off)

6. NASA-CR-197C.
7. J.C. Bailar, et al, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 1 Pergamon Press, 1975.
8. P. Ehrburger, Et al. Carbon 19, 7(1981).
9. Curry, 24th National Sampe Symposium, 1524(1979).
10. J. Szekely, Gas-Solid Reaction, P 108-111, Academic Press, 1976.
11. B. Dacic, Carbon 25, 409(1987)
12. T. Okuhara, et al, Applied Surface Science 29, 223(1987)
13. A. Takase, et al, J. of Material Science Letter 4, 982(1985).
14. J.F. Rankszawski, et al, Carbon, Vol. 2, 53(1964).