

## 論文

## 고밀도 탄소/탄소 복합재의 내산화성 개선에 관한 연구

오익현\* · 박홍식\* · 이홍범\* · 송하율\* · 김광수\*

## A Study on the Improvement of the Oxidation Resistance of High Density Carbon/Carbon Composite materials

Ik-Hyun Oh\*, Hong-Sik Park\*, Hong-Bum Lee\*,  
Ha-Yool Song\* and Kwang-Soo Kim\*

## ABSTRACT

To improve the oxidation resistance of high density carbon/carbon composites at high temperature, the oxidation resistant painting material was applied to the surface of 2-D carbon/carbon composites. The effect of painting material was evaluated by isothermal TGA(Thermal Gravimetric Analysis) experiment.

As a result of TGA experiment in oxygen atmosphere up to 900°C, painted C/C was not showing any thermal oxidation behavior but unpainted one lost weight about 31%. At the temperature of 800°C equivalent to the real surface temperature of brake disk in the normal braking condition of aircraft, the oxidation resistance of painted C/C was over 40% better than that of unpainted C/C.

## 초 록

고밀도 탄소/탄소 복합재료의 산화특성 및 고온에서의 산화저항성 개선을 위하여 Painting공정이 가능한 코팅액을 도포하여 산화억제층으로서의 효과를 비교 관찰하였다. 산소분위기에서 열중량분석(TGA) 실험결과 900°C까지의 온도에서 코팅처리된 시편은 전혀 산화가 되지 않았지만 코팅처리되지 않은 시편은 산화에 의해 약 31%의 무게 감소를 보였다. 또한 실제 항공기의 정상제동시 탄소-탄소 브레이크의 표면온도에 해당하는 800°C의 등온 산화실험에서 코팅에 의한 산화저항성이 약 40%이상 크게 향상됨을 알 수 있었다.

## 1. 서 론

최근 신소재 중 하나로 각광받고 있는 탄소/탄소 복합재료(Carbon-Carbon Composites)는 비강도가 높으며, 고온에서도 기계적 물성과 열충격 저

항이 좋고, 열팽창계수가 적으며 고온강도가 우수한 특성을 갖고 있다. 이러한 우수한 특성 때문에 항공기용 브레이크 디스크, 우주왕복선의 Leading edge, Rocket nozzle 및 Nose cone등의 우주항공용 내열, 내마모재료로 각광을 받고 있을 뿐 아니라

\* 대우중공업(주)

생체 적합성 및 내화확성이 뛰어나 인공심장 판막이나 인공뼈 등의 생체재료로도 그 적용범위가 확대되고 있다[1]. 그러나 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 탄소/탄소 복합재료는 500°C 정도의 온도에서부터 탄소가 공기중의 산소와 반응하여 CO 및 CO<sub>2</sub>로 기체화하는 열산화(Thermal Oxidation) 반응에 의해 질량손상 및 기계적물성 저하의 취약한 단점을 가지고 있어 재료의 수명을 단축시키는 주 요인으로 여겨지고 있다[2].

탄소복합재료를 항공기용 브레이크 디스크로 사용할 경우, 제동시 발생하는 마찰열로 인한 디스크의 온도는 Normal Landing시 약 800°C, 가장 가혹한 조건이 RTO(Rejected Take-offs)하에서는 약 1300°C 정도로 상승하게 되며, 이러한 고온에서 산소와의 반응을 방지하기 위해서는 내산화처리 공정이 필수적이다. 산화를 억제하는 방법에는 크게 두가지로 나뉘어지는데, 제조과정 중 산화억제제(Inhibitor)를 첨가하는 방법과 제조 후 탄소/탄소 복합재의 표면에 산소와의 접촉을 차단시키는 코팅을 입히는 방법이 있다[3~6]. 전자는 탄소복합재의 Active site에 화학적으로 안정한 화합물을 생성시켜 산화를 억제하는 방법이나 본질적으로 산소와 탄소와의 접촉을 차단할 수 없어 1000°C 이상의 고온에서는 산화억제가 힘든 특성을 지니고 있다[7]. 후자는 코팅방법에 따라 CVD방법, Pack Cementation방법, Painting방법 등으로 나뉘어진다[8~9]. 그러나 항공기 브레이크 디스크의 경우는 탄소/탄소 자체의 고유 마찰특성에 영향을 주지 않기 위해서 비마찰면에만 내산화 코팅처리를 해주어야 하기 때문에 CVD 방법이나 Pack Cementation 방법의 적용이 어려우며, 따라서 본 연구는 항공기용 탄소/탄소 브레이크 디스크에 적용을 위한, Painting 공정이 가능한 내산화 코팅액을 제조하여 산소와의 접촉을 차단하여 브레이크 디스크의 수명을 연장시키는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시편

본 연구에 사용된 탄소/탄소 복합재료는 태광

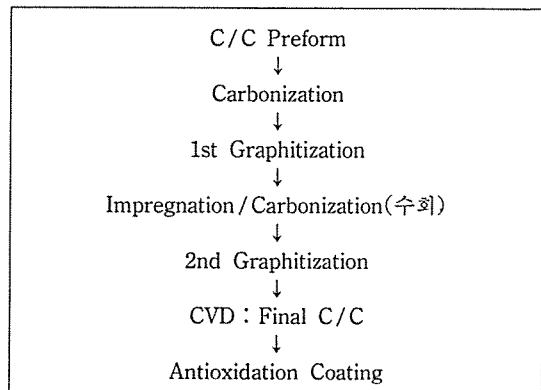


Fig. 1. Densification process of C/C composites

(주)에서 제조한 PAN계 탄소섬유(1Z-40), 8매주 자직에 핏치가 코팅된 프리프레그를 적층하여 2차원 프리폼을 만든 후 Fig. 1의 공정에 의거, 밀도가 약 1.8g/cm<sup>3</sup> 인 고밀도 복합재료(V<sub>f</sub>: 40%)를 제조하였다.

Fig. 1에 고밀도의 탄소/탄소 복합재료를 얻기 위한 공정을 나타내었다. 2차원 프리폼의 탄화(Carbonization) 처리는 1000°C에서 실시하였으며 이때 프리폼을 형성한 섬유와 핏치의 저분자량을 휘발시킴으로써 탄화수율을 높였다. 흑연화(Graphitization) 처리는 2200°C의 고온에서 처리함으로써 탄소/탄소 재료의 결정화도 증가와 재료에 형성되어 있는 폐기공(Close pore)을 Thermal Energy에 의해 Crack을 유도함으로써 개기공(Open pore)으로 만든 후 다음공정인 핏치함침의 효율을 향상시켰다. 함침(Impregnation)/탄화공정은 복합재의 일정수준의 고밀도 제품을 얻을때까지 반복하였으며 함침용 핏치는 정우석탄화학에서 생산된 석탄계 핏치를 사용하였다. CVD(Chemical Vapor Deposition) 처리는 950°C의 온도에서 프로판 개스의 유량을 조절하면서 탄소/탄소 복합재료표면에 열분해 탄소(Pyrolytic carbon)를 증착시켜 더욱 고밀도화를 진행시켰다. 이러한 공정을 거쳐 제조된 시편의 크기는 실험항공기 브레이크 디스크와 동일한 외경 340(mm), 내경 145(mm), 두께 15(mm)의 도넛즈 형태이며 실제제품의 내산화특성 평가를 위하여 3×3×3(mm) 크기의 시편을 실제

품으로 부터 채취하였다.

## 2-2. 분석

내산화 코팅재료가 탄소/탄소 복합재료의 산소를 격리시켜 재료를 보호하는 기능, 즉 내산화 성능을 평가하기 위하여  $N_2 : 50cc/min$ ,  $O_2 : 25cc/min$  조건하에서 미국 PERKIN ELMER사의 열중량분석 (TGA)기를 사용하여 실험 후 SEM을 이용하여 표면구조를 관찰하였다.

## 2-3. 내산화코팅(Antioxidation Coating)액 제조

Table 1에 본 실험에서 사용된 내산화 코팅액의 조성을 나타내었으며 각 성분과 Mixing양의 범위를 보여주고 있다.

Table 1. Reagents and quantity used for antioxidation coating.

Composition	Quantity(Wt %)
$NH_4OH$	5 ~ 15
Silica Sol	0 ~ 10
$H_3PO_4$	10 ~ 50
$Mn(H_2PO_4)_2$	3 ~ 8.5
B	15 ~ 30
BN	1 ~ 8
KOH	1 ~ 5.5

당사에서 자체개발된 내산화 코팅액의 주성분은 액상의  $H_3PO_4$  와 분말형태의 Amorphous Boron으로서 충분한 내산화 효과를 얻기 위해서는 모든 성분들의 Mixing 순서와 각 성분의 양이 중요한 역할을 하게 된다. 각 단계별로 잔유물이 완전히 제거될 때까지 충분히 교반시켜 용해시켰으며 이렇게 Mixing된 용액에 우유색의 Silica sol의 성분을 섞는다.

Silica sol의 성분과 Mixing 양을 Table 2에 나타내었다.

Silica sol의 Mixing은 먼저 TEOS와 Alcohol을

Table 2. Composition and quantity of Silica sol for antioxidation coating

Composition	Quantity(Wt %)
TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)	10 ~ 30
Alcohol	5 ~ 20
Distilled water	15 ~ 20
HCl	0.1 ~ 1
$NH_4OH$	0.1 ~ 1

섞은 다음 10시간 이상 교반을 시켜 Distilled water를 섞고 소량의 HCl을 첨가하였다. 이 단계에서 교반을 충분히 하였고  $NH_4OH$ 를 첨가하여 15시간 이상 교반을 시켰다.

## 2-4. Coating과 Curing

3×3×3(mm)로 형성된 탄소/탄소 복합재료 시편은 코팅액과 접착력 증대를 위하여 초음파 세척을 한 후 부드러운 Brush로 Painting을 실시하였다. 항공기 브레이크 디스크의 경우 실제 제동시 Rotor와 Stator의 비마찰면은 모두 고온에서 산소에 노출되는데 이들 노출면의 산화특성을 평가하기 위하여 시편에 Painting처리를 하였다. Painting은 각 시편에 2회를 실시하였으며 1회 실시 후 Dry Oven에서 건조를 시켰다. 건조온도는 300℃에서 3시간 유지하였으며, 이때 승온과 냉각속도가 중요한 Effect로 작용하는데 시편에 Painting한 코팅액과 시편과의 접착력을 보호하기 위하여 속도는 100℃/hr 이하로 하였다. 그리고 2번째 Painting을 실시한 후 진공로에서 560℃의 온도에서 4시간 유지하였으며 역시 승온과 냉각속도는 위의 조건과 동일하게 하였다. 또한 로 내의 진공분위기는 665 Pa(5mmHg) 이하의 조건으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig.2는 본 실험에서 제조된 고밀도 탄소/탄소 복합재료의 내산화처리된 상태에 대한 900℃까지의 TGA결과를 나타낸것으로서 약 600℃의 온도에서 부터 산소와 반응을 하여 무게 변화가 발생하여

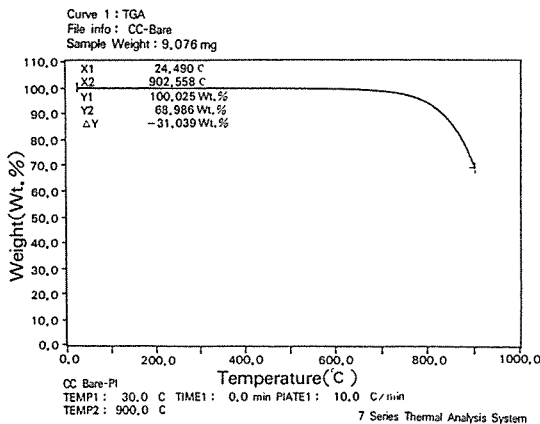


Fig. 2. TGA experiment of bare C/C composite at  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ .

$900^{\circ}\text{C}$ 에 이르러  $\Delta Y$ 값에 표시되었듯이 약 31wt. %의 무게 감소가 발생하였다. 실험 후 탄소/탄소의 Preform의 형태는 없어지고 섬유만이 존재하였다. 일반적으로 낮은 온도( $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ )에서의 산화는 탄소표면의 Active site의 산화반응에 의한 것이며 이보다 높은 온도는 탄소표면의 경계면을 통한 산소의 확산에 의해 직접적으로 재료에 피해를 입히게 된다[10].

그래프에서 나타나듯이 약  $600^{\circ}\text{C}$  부근에서 무게 감소가 시작하여  $750\sim 800^{\circ}\text{C}$  부근에서 급속적으로 무게 변화를 보여주고 있다. 예상컨대 이 온도부근이 탄소 Preform 내부로의 산소침입에 의해 급격히 산화가 진행된 것으로 생각된다. 만약 탄소/탄소 복합재료가  $900^{\circ}\text{C}$  이상의 고온에서, 그리고 장시간 산소와 접촉할 경우 탄소/탄소의 우수한 특성은 치명적인 피해를 입게 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3 역시 내산화 처리되지 않은 탄소/탄소 복합재의 TGA 실험결과를 나타낸 것으로 Isothermal ( $800^{\circ}\text{C}$ )의 조건에서 360min. 노출시켜 실험한 결과이다. 실제 항공기의 정상제동(Normal Landing)시 브레이크 디스크의 표면온도는 약  $800^{\circ}\text{C}$  정도이며 1회 Landing의 제동에 소요되는 시간은 약 20초 정도이다. 또한 브레이크 디스크에 사용되는 고밀도의 탄소/탄소 복합재료는 1000 Landing정도 사용하면 수명의 끝으로 보아 다른 브레이크 디스크로 교환을 하게 된다. 이처럼 수명의 끝은 Bra-

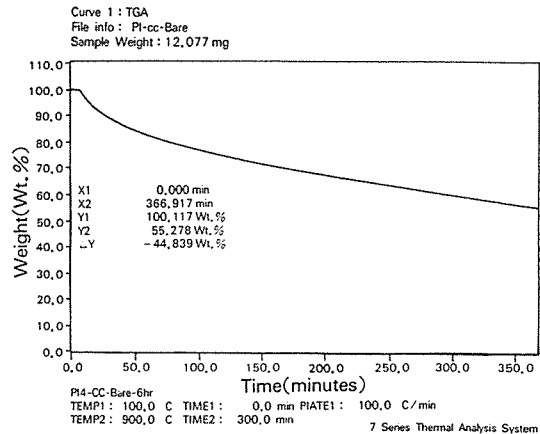


Fig. 3. Isothermal TGA experiment of bare C/C composite at  $800^{\circ}\text{C}$ .

king시 탄소/탄소 복합재료의 마찰에 의한 마모가 원인이며 이는 기계적 마모와 산화에 의한 무게감소의 영향이 큰 비중을 차지하고 있다. 또한 브레이크 디스크가 제동시 단시간내 흡수하는 열 에너지와 상온까지 떨어지는, 즉 열 에너지의 흡수와 방출이 반복되면 탄소/탄소 복합재료의 Thermal Crack을 유발시킬 수 있으며 내산화코팅액이 재료로부터 탈착되는 현상이 발생할 수 있다. 본 실험의 조건설정은 Normal Landing시의 마찰면의 온도인  $800^{\circ}\text{C}$ , 그리고 1000 Landing의 사용수명 기준인 360min.의 유지시간을 기준으로 실험을 하였다. 그래프에서 나타나듯이 약 10min.이 경과한 후부터 코팅처리되지 않은 시편의 무게가 감소함을 알 수 있다. 어느 시기에서부터 직접적으로 탄소/탄소 복합재료가 산소와 접촉하여 Burn-off되는지는 확인할 수 없으나, 예상컨대 약 10min.이 경과한 후 내산화 코팅액이 산소와 결합하여 거의 Burn-off 되버리고, 재료에 직접적으로 영향을 미친다고 사려된다. 무게감소는 360min 동안 선형적으로 감소하여 최종적으로 약 45wt. %의 감소를 보이고 있다. Fig. 2에서 나타난  $900^{\circ}\text{C}$ 까지의 무게 감소율에 비해, 유지시간을 고려하면 그렇게 큰 감소율이 아니다.

이 결과를 고려하면 탄소/탄소 복합재료의 산화속도는 유지시간에 따르는 비율보다 온도증가에 따라 증가하는 비율이 크다는 것을 알 수 있다. Fig. 4에 보이듯이 기지(a)와 섬유(b) 계면에 작은

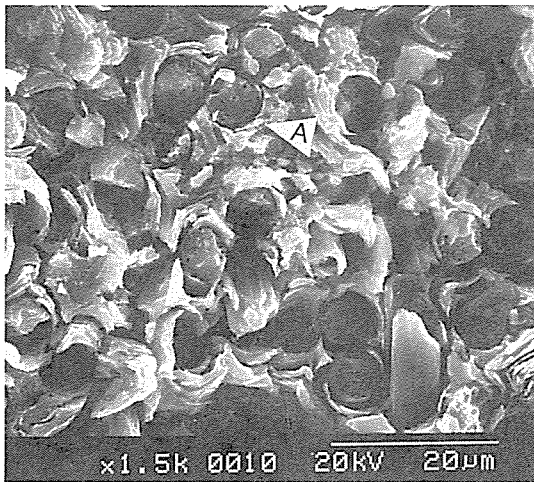


Fig.4. SEM photograph of bare C/C composite surface after isothermal TGA experiment at 800°C for 360min.

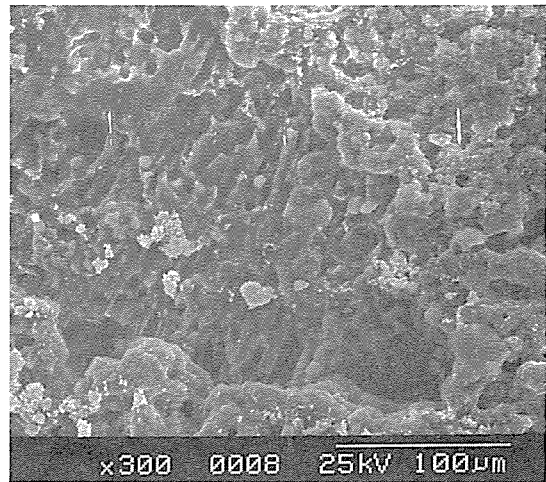


Fig.6. SEM photograph of coated C/C composite surface after TGA experiment at ~900°C.

틈이 발생하거나 섬유단면에 산화의 영향으로 작은 기공들이 존재함을 알 수 있으며 기지에서 섬유가 Pull-out 되거나 절단이 발생하였음을 알 수 있다. 기지와 섬유중 섬유의 Dia.는 원래 Dia. (5~6µm)에 비해 거의 수축되어 있지 않지만 탄화된 핏치의 기지가 섬유보다 더 민감하게 반응함을 알 수 있다. 이 이유는 탄소 기지형성을 위한 수회의 함침, 탄화과정 중 발생하는 크고 작은 기공들이 기지에 많이 분포하고 있을 뿐만 아니라 Thermal Crack에 의한 섬유/기지 경계면 및 기지 자체의 균열면을 따른

산소의 유입이 완전한 Hexagonal 구조로 형성되어 있지 않은 부분, 즉 쉽게 산화의 영향을 받을 수 있는 Active site의 연속적인 산화진전과 더불어 결국 산화에 대한 저항성이 약하게 된다.

또한 섬유보다 기지 부분이 산화의 영향으로 하얗게 빛나고 있으며 기지층의 층간분리도 발생하였다.

Fig.5에 내산화 코팅처리 후 TGA 결과를 나타내었는데 900°C에서, 탄소/탄소의 실험전의 무게보다 약 0.3wt. %가 오히려 증가하는 결과를 보인다. 이는 탄소에 산소가 결합하여 휘발하지 않고 CO나 CO<sub>2</sub> 형태를 유지하면서 그 자체로 재료에 존재하기 때문이다. 그리고 온도와 무게에 대해 1차 미분한 값을 보면 직선의 기울기가 조금씩 증가를 하여 약 800°C에서부터 급격하게 상승하는 것을 알 수 있으며 이 상태가 몇°C까지 진행될 것인가는 더욱 고온까지 실험을 수행해야 할 것이다. Fig.6은 이 조건에서의 표면 사진으로서 내산화 코팅재의 소실로 섬유 및 탄소기지의 노출이 발생하였다. 예상컨대 800~900°C 온도 범위에서 발생하였을 가능성이 높으며, 이러한 섬유의 노출 부위는 극히 적지만 이 온도범위에서 코팅액이 산소와 반응을 하기 시작할 것으로 생각된다. 그러나 완전한 섬유의 노출은 발생되지 않고 섬유와 코팅액의 We-

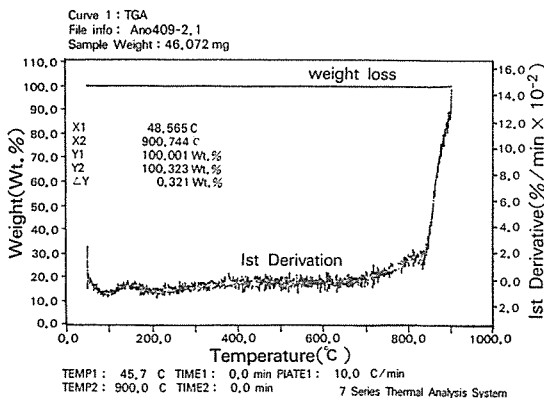


Fig.5. TGA experiment of coating treated C/C composite at ~900°C.

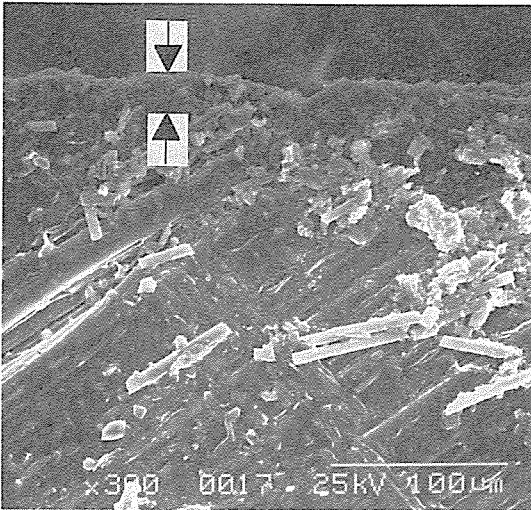


Fig. 7. SEM photograph of cross section of C/C composite.

ting이 어느정도 형성되어 있으며, 더욱 고온의 조건에서는 기지의 완전한 노출이 형성되어 산화는 급진전 될 것이다. 그리고 하얗게 나타난 부위는 코팅액의 산화가 진전되어 형성된 입자들이며 기지에 가까운 부위보다 코팅을 표면에 입자들의 영김현상이 두드러지게 나타나는데, 산소가 재료표면에 달라붙어 있는 형태로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 7은 코팅된 시편의 단면사진으로 코팅층의 두께가 약 10~20µm 정도의 두께가 형성되어 있으며 항공기 브레이크 디스크 실제 제품에 도포된 코

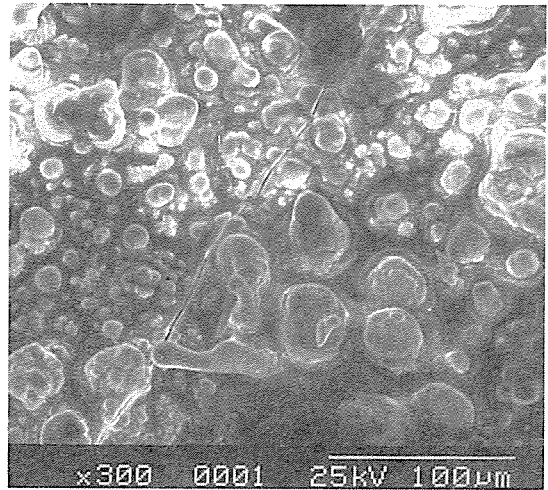


Fig. 9. SEM photograph of C/C composite surface after isothermal TGA experiment at 800°C.

팅층 두께와 동일하다.

Fig. 8은 Fig. 3에서 도출해낸 결과와 동일한 조건으로 코팅처리를 하여 실험한 결과이다.  $\Delta Y$  값은 약 -7wt. %로 양호한 결과를 보이고 있으며 약 50min. 이 경과한 후 기울기는 최대값을 갖음을 알 수 있고 약 150min. 이 경과한 후 부터 무게 감소가 시작되는데 이 지점이 코팅과 재료에 국부적으로 피해를 주고 있으리라 사려된다. Fig. 9는 TGA 후 시편의 표면상태를 보여주고 있는데 원형형태의 입자들이 형성되어 있다. 이는 Fiber를 둘러싸고 아직 코팅액이 Wetting되어 있고 또한 여러 성분으로 섞인 내산화 코팅액이 고온에서 장시간 유지됨에 따라 석출물의 형태로 존재하고 있으리라 생각된다. 석출물의 성분에 관하여 성분분석을 통하여 연구가 수행되어야 할 것이다. 사진에 보이듯이 유지시간 360min.까지는 확연히 섬유나 기지가 노출되지 않고 있다. 그리고 평면에 Crack을 발견할 수 있는데, 이는 Isothermal 조건을 맞추기 위해 시편에 순식간(약 5min.)에 열이 가해졌을때 코팅층의 갑작스런 열충격과, 유지시간 동안에 산화에 의해 발생하는 현상으로 생각할 수 있는데, 전자의 경우 섬유나 기지의 노출이 발생하였다면 실험 후 섬유나 기지의 노출현상은 심하게 나타날 것이며 항공기의 실제 제동시 순식간(약 20sec.)에 브레

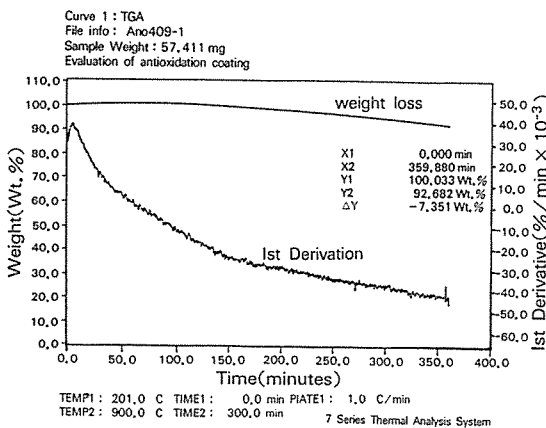


Fig. 8. Isothermal TGA experiment of coating treated C/C composite at 800°C for 360min.,.

이크 디스크에 도달하는 열 에너지를 고려한다면 코팅액으로서의 역할은 기대할 수 없다. 이러한 점을 고려하면 유지시간 동안에 Crack이 발생했을 것이며 정확히 어느정도의 유지시간에서 Crack이 형성되었는지는 알 수가 없다. Fig.3과 Fig.8의 그래프를 비교해보면 시간이 경과할수록 내산화처리 유무에 따라 산화속도의 차이는 더욱 크게 발생하게 될 것이며, 탄소/탄소 브레이크 디스크의 산화에 의한 마모를 방지하기 위해서는 내산화 코팅이 필수적임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

고밀도 탄소/탄소 복합재에 대하여 자체개발한 내산화 코팅액을 도포하여 산화저항성에 대한 고찰을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 산소분위기에서 900°C까지의 조건에서 TGA 실험을 한 결과 코팅처리되지 않은 탄소/탄소의 무게감소는 약 31% 정도이고 750~800°C의 온도 부근에서 급격히 산화가 진전됨을 알 수 있으며, 코팅처리된 탄소/탄소 복합재료는 CO나 CO<sub>2</sub> 형태로 휘발하지 않고 오히려 CO나 CO<sub>2</sub> 형태로 재료표면에 존재하여 초기 무게보다 증가하였다.

(2) 실제 항공기의 제동시 브레이크 디스크가 흡수하는 열을 고려하여 800°C에서 등은 실험을 한 결과 코팅처리하지 않은 상태에서는 약 45%의 무게감소를 나타내었으나 코팅 처리된 C/C의 무게감소는 약 7% 정도로 코팅처리를 하지 않은 상태에서 보다 약 38% 향상되었으며 유지시간을 더 길게 한다면 두 재료간의 산화진전에 대한 격차는 더 커질 것이다.

(3) 당사에서 자체개발하여 항공기용 탄소/탄소 브레이크 디스크에 사용되는 내산화 코팅액이 효율적으로 산화억제를 하는 것을 알 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 국방과학연구소의 지원에 의해 이루어진 결과의 일부이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. O. Yamamoto, T. Sasamoto and M. Inagaki, "Antioxidation of Carbon-Carbon Composites by SiC Concentration Gradient and Zircon Overcoating," *Carbon*, Vol.3, 1995, pp.359-365.
2. Kazuhiro S. GOTO, K.H. Han and G.R. St. Pierre, "A review on Oxidation Kinetics of Carbon Fiber/Carbon Matrix Composites at High Temperature," *Transactions ISIJ*, Vol.26, 1986, pp.597-603.
3. S.M. Gee, J.A. Little, "Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon Composites," *Journal of Materials Science*, Vol.26, 1991, pp.1093-1100.
4. E.J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, "Influence of Boron on Carbon Fiber Microstructure, Physical Properties, and Oxidation Behavior," *carbon*, Vol.27, 1989, pp.331-333.
5. Krishan L. Luthra, "Oxidation of Carbon/Carbon Composites-A Theoretical Analysis," *Carbon*, Vol.26, 1988, pp.217-224.
6. D.W. McKee, C.L. Spiro and E.J. Lamby, "The Effects of Boron Additives the Oxidation Behavior of Carbon," *carbon*, Vol.22, pp.507-511.
7. D.J. Allardice and P.L. Walker, Jr., "Characterization of Oxidized PAN Fibers," *Carbon*, Vol.8, 1970, pp.375-376.
8. D.W. McKee, "Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon," *Carbon*, Vol.25, 1987, pp.551-557.
9. T.L. Dhami, L.M. Manocha and O.P. Bahl, "Oxidation Behavior Pitch Based Carbon Fibers," *carbon*, Vol.29, 1991, pp.51-60.
10. W. Kowbel and J.C. Withers, "CVDand CVR Silicon-Based Functionally Gradient Coating on C-C Composites Carbons," *carbon*, Vol.33, 1995, pp.415-426.