

## Tetraethyl Orthosilicate를 사용한 탄소섬유강화 복합재료의 열안정성 및 내산화 특성 연구

서민강, 박수진, 이덕래\*

한국화학연구원 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과(공업기술연구소)

### Studies on Thermal Stability and Anti-oxidation Properties of Carbon Fibers-reinforced Composites made with Tetraethyl Orthosilicate

Min-Kang Seo, Soo-Jin Park, and Douk-Rae Lee\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
\*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea

#### 1. 서 론

탄소섬유 강화재에 매트릭스가 탄소로 구성된 탄소/탄소 복합재료는 고온 하에서 그 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열 충격성 및 낮은 열팽창성과 함께 우수한 마찰 및 마모특성으로 인하여 로켓 노즐, 항공기 브레이크 등 우주·항공 산업에 응용되고 있으며, 현재 제조기술의 발전에 따라 일반 산업분야에서도 각광받고 있는 재료이다.

이러한 탄소/탄소 복합재료는 높은 이방성 흑연 결정 구조를 가지면서 basal 평판을 따라 강한 공유 결합으로 인하여 흑연화 탄소의 특이한 creep 저항성을 보여준다. 그러나, 약 500°C 이상의 온도에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 경우 복합체의 급속한 붕괴를 일으킴에 따라 사용온도 범위를 제한받을 수 있는 요인을 제공하는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 이들 재료에는 공기중의 고온에서의 열안정성의 효율적인 향상이 요구되고 있으며, 탄소섬유 강화 페놀수지 복합재료 등을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 응용에서는 거의 필수적이라고 알려져 있다[1,2]. 다시 말하면, 탄소/탄소 복합재료는 일반적인 탄소/플라스틱 복합재료의 물성치에서 중요하다고 알려진 계면결합 특성과 함께, 열안정성 및 내산화성은 복합재료의 최종 물성에 아주 중요한 영향을 미치기 때문에, 복합재료의 성능과 수명을 결정하는 제한인자라고 사료된다. 그러나 일반적으로 탄소/탄소 복합재료는 여러 우수한 특성에도 불구하고 고온 산화 분위기 하에서는 산화에 의해 그 응용에 있어 큰 제약은 받는다. 따라서 탄소 복합재료를 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 보호하여 산화가 발생하는 것을 방지하여야 한다.

일반적으로 산화를 방지하여 내산화성을 향상시키는 방법으로는 탄소 섬유 자체에 산화 방지막으로 코팅하여 복합재료 제조시 섬유의 산화 방지와 보호뿐 만 아니라 섬

유와 가지 물질간의 계면 특성을 조절하므로써 원하는 기계적 특성을 갖게 하는 방법, 탄소/탄소 복합재료 제조 시 산화억제제를 매트릭스에 직접 첨가하여 내산화성을 부여하여 산화 반응을 억제시키는 방법, 마지막으로 제조한 탄소/탄소 복합재료 표면에 산소가 침투하기 어려운 산화막을 전체적으로 코팅·형성하는 방법이다[3].

일반적으로 탄소/탄소 복합재료 제조시 내산화성을 부여하기 위하여 세라믹 계열인 SiC, SiO<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, SiB<sub>4</sub>, TEOS, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 등이 사용되어 왔다[4]. 본 실험에서는 이들 산화억제제 중에서 Si계인 TEOS 재료가 가지고 있는 안전하고, 액상으로 되어 있어 취급이 용이하며, 화학적으로 안정한 특성을 이용하여 내산화성을 향상시킬 목적으로 사용하였으며, 이의 함량에 따른 열적 성질 및 열 안정성, 그리고 내산화 특성을 고찰하고 다른 산화억제제와 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 3.5 GPa의 인장강도와 245 GPa의 인장탄성률을 가지며 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 Polyacrylonitrile (PAN)계 고강도 탄소섬유 (TZ-307, 12K)를 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스의 전구체로서는 강남화성(주)에서 생산된 레졸계 페놀수지 (CB-8057)를 사용하였다. 산화억제 목적으로 사용된 tetraethyl orthosilicate (TEOS)는 ACROS Co.로부터 제공받아 사용하였다.

### 2.2 탄소/탄소 복합재료의 제조

탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 우선 페놀수지에 TEOS를 0.5, 1, 2%의 중량비로 첨가한 후 교반기를 이용하여 각각 교반시킨 후, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침·통과시키는 드럼 와인딩 기계를 이용한 연속공정에 의한 일방향으로 filament winding을 이용하여 프리프레그를 제작하였다. 이렇게 제작된 프리프레그를 각각 적층하여 hot-press를 이용한 진공 bagging 방법을 이용하여 성형 압력과 열에 의해, 즉 220℃에서 2시간동안 10.5 MPa의 조건으로 경화시킨 후 초벌 복합재료를 성형하였다. 제작된 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에서 1100℃까지 시간당 2℃의 속도로 승온시켜준 후 2시간 동안 탄화시켜 탄소/탄소 복합재료를 제작하여 실험에 사용하였다.

### 2.3 열안정성

TEOS의 첨가가 복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기 (DuPont, TGA-2950)를 이용하여 1000℃까지 10℃/min의 승온속도로 실험하였다. 그리고 TEOS의 혼합 조성비가 복합재료의 최대 열분해 속도시의 온도 (T<sub>s</sub>), 분해 활성화 에너지, 그리고 열안정성 인자 등에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 살펴 보았다.

## 2.4 내산화 특성

산화 동력학 측정은 3 cm×3 cm×0.6 cm의 크기를 가지는 시험편을 전기로에 넣은 후 표준 대기상태 하 등은 측정온도 600℃, 800℃, 1000℃에서 시간에 따른 시험편의 질량 손실률을 METTLER PJ 3000 BALANCE (오차범위 ±0.1mg)를 이용하여 측정 후 TEOS의 첨가량에 따른 질량변화 및 내산화 활성화 에너지를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1과 2의 TGA에 의한 열중량곡선 및 열분석 면적도로부터 열분해 활성화 에너지뿐만 아니라 열분해 개시 온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소시의 온도 (temperature of maximum rate of weight loss,  $T_{max}$ ), 열안정성 지수 ( $A^* \cdot K^*$ ), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT) 등을 구할 수가 있다. 이 중 열안정성 지수인  $A^* \cdot K^*$ 는 큰 값을 가질수록 우수한 열안정성을 가지는 것으로 알려져 있다. Table 1에 TEOS를 산화억제제로 사용한 탄소/탄소 복합재료의 열분해 활성화 에너지 값과 열안정성 인자들을 나타내었다. 결과에서처럼 TEOS를 첨가한 복합재료의 열안정성이 우수하였는데, 이는 복합재료에 반응성 그룹을 가지고 있는 TEOS가 첨가되면 탄소 매트릭스와 반응을 하여 탄화시 복합재료에 silicon dioxide를 형성시켜 열분해에 의한 복합재료의 질량손실률, 특히 매트릭스 부분의 질량손실을 감소시켜 분해 활성화 에너지 값과 열안정성 지수 등이 증가하여 열안정성이 TEOS를 함유하지 않은 복합재료에 비해 우수하게 나타났다고 사료된다.

**Table 1.** Activation energies and thermal stabilities of carbon-carbon composites impregnated with TEOS

Sample	$E_t$ (kJ/mol)	IDT (°C)	$T_{max}$ (°C)	$A^* \cdot K^*$	IPDT <sup>a</sup> (°C)
0 wt% TEOS	102	390	530	0.55	564
1 wt% TEOS	110	433	600	0.60	650

<sup>a</sup> C. D. Doyle:  $IPDT (°C) = A^* \cdot K^*(T_f - T_i) + T_i$ , where,  $T_i$  is the initial experimental temperature (30°C) and  $T_f$  the final experimental temperature (850°C)

일반적으로 탄소/탄소 복합재료의 고온 산화반응에 의한 산화거동을 나타내는 탄소-산소반응의 화학적 반응 영역, 즉 500~700℃ 사이의 복합재료의 질량감소를 Figure 3에 나타내었다. 전체적인 결과와 마찬가지로 TEOS를 함유한 복합재료의 질량감소가 온도 영역에서 TEOS를 함유하지 않은 복합재료보다 작고 느리게 나타났다.

## 4. 참고문헌

- 1) E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163(1988).
- 2) G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chap. 6, Chapman & Hall, London, 1993.

- 3) M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **34**, 4547(1993).
- 4) S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Carbon*, **37**, 685(1999).

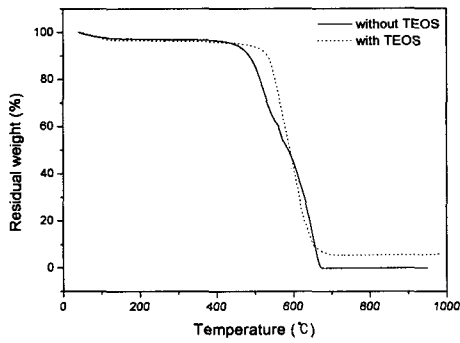


Figure 1. TGA thermograms of carbon-carbon composites made with TEOS.

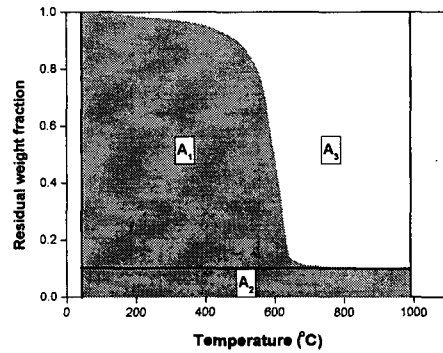


Figure 2. Thermogram area of  $A_1$ ,  $A_2$ , and  $A_3$  for determining  $A^*$  and  $K^*$ .

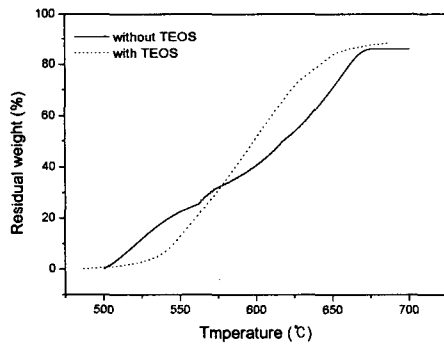


Figure 3. TGA plots of carbon-carbon composites in the temperature range of 500~700°C.