

졸-겔법으로 알루미나를 도포한 탄소/탄소 복합재의 산화 억제효과

주혁중 · 최돈묵 · 김영국* · 권호길**

충남대학교 공과대학 고분자공학과

*한양화학(주) 중앙연구소

**만도기계(주) 중앙연구소

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

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

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chungnam National University.

* *HAN YANG Chemical Corp. Central Research Center.*

** *MANDO Machinery Corp. Central R & D Center.*

초 록 탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 개선시키기 위하여 aluminum-iso-propoxide 및 aluminum-tri-sec-butoxide 졸을 2D-탄소/탄소 복합재에 도포하여 산화 억제효과로서의 효과를 관찰하였다. 촉매/알콕사이드의 몰비가 0.07, 물/알콕사이드의 몰비가 100일때의 산화 억제효과가 양호했으며, 승온속도를 20°C/min로 하여 승온분석시험한 결과는 도포시편이 80°C 정도의 산화 개시온도 상승효과를 나타냈다. 알콕사이드 졸의 도포횟수에 따라 산화 억제효과가 우수하게 나타났으며, 무게가 20% 감소되는 시간을 측정된 TGA 분석에서는 도포시편이 20% 정도의 산화 저항성 개선효과를 나타냈다. 도포막의 두께는 1회 도포막이 3 μ m, 2회 및 3회 도포막이 4-5 μ m 정도였고, 열충격 시험은 횟수에 따라 산화량이 증가하였다. 5% 전환률에서의 도포하지 않은 시편의 활성화 에너지는 33.2kcal/mole이었으며 도포시편의 활성화 에너지는 37.1kcal/mole이었다.

Abstract In order to improve the oxidative resistance of carbon/carbon composites, aluminium-iso-propoxide and aluminium-tri-sec-butoxide sol were coated on the surface of 2D-carbon/carbon composites and the effects of coating were investigated.

The effects of oxidative resistance were dominant in the case of catalyst/alkoxide mole ratio, 0.07, and H₂O/alkoxide mole ratio, 100.

Through the dynamic TGA analysis with the heating rate of 20°C/min, oxidative initiation temperature was enhanced about 80°C.

The oxidative resistance effects of alkoxide sol were improved according to the times of coating.

Also the 20% weight loss time of coated samples by TGA analysis was 20% better than that of uncoated samples.

The thickness of 1st coated layer was about 3 μ m and that of 2nd and 3rd coated layers was about respectively 4-5 μ m and the weight loss were increased with the increasing of thermal shock test times.

1. 서 론

탄소/탄소 복합재(CFRC)는 열안정성이 우수하며, 초 고온에서도 강도나 강성을 그대로 유지하기 때문에 로켓트 부품, 항공기 브레이크, turbine blade, heat shield 등 높은 열로부터 꼭 보호해야할 필요가 있는 부분등에 사용

되고 있는 신소재 중의 하나이다.¹⁾ 그러나 이와 같은 많은 장점들을 가지고 있음에도 불구하고 탄소/탄소 복합재는 500°C 정도의 온도에서 산화되는 단점이 있으므로 재료의 수명을 단축시키는 주 요인이 되고 있다. 따라서 탄소/탄소 복합재의 산화 저항성을 향상시키기 위하여 금지제를 사용하거나, active site를

줄여 반응성을 저하시키는 산소화산 억제층을 이용하고 있다.²⁾ 그러나 SiC, TiC, BN 등과 같은 대부분의 세라믹 재료들은 도포막과 bulk carbon과의 열팽창 계수 차이로 인하여 열처리 시 균열이 생기는 문제가 있으므로 최근에는 SiC층 위에 B₂O₃나 실리카(SiO₂)를 덧층(overlay coating)하는 방법으로 균열문제를 보완하고 있다.³⁾

한편 E. Fitzer는 Fe, Ni와 같은 금속 표면에 산화물을 도포시키거나, 산화시키는 동안 자체적으로 보호막을 형성할 수 있는 원소들과의 금속합금을 만드는 방법으로 산화크롬(Cr₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃), SiO₂ 등의 산화물층을 형성시켜 금속의 고온산화와 부식에 대한 보호효과를 연구하였다.⁴⁾

준 겹법에 의해 도포막을 만드는 경우는 기질에 화학적·기계적 보호기능, 광학기능, 전자기능 및 촉매기능 등을 부여하기 위함이며, 금속이나 반도체 등의 기판에 Al₂O₃를 도포하여 기질의 산화방지, 화학적 내구성 향상 등 화학적 보호막으로서 유용하게 쓰이고 있다.

본 실험에서는 탄소/탄소 복합재의 표면에 준 겹법을 이용하여 알루미늄 피막을 형성시켜 이들의 산화 억제효과를 연구하고자

aluminum iso propoxide(AIP), aluminum tri sec butoxide(AIB) 등의 알콕사이드 졸을 가압 함침 및 소결시켜 알루미늄을 형성시키는 과정에서 막의 구조 및 특성에 영향을 줄 것으로 예상되는 여러 반응변수에 따른 졸-겔 전이메카니즘을 규명하고, 열중량 분석(TGA)으로 500℃ 700℃ 사이에서 일어나는 열산화반응 초기(전환율 0.05이하)에서의 반응속도를 조사하는 한편, 산화 억제층으로서 알루미늄의 효과를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

2D 탄소/탄소 복합재를 제조하기 위하여 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 노볼락형 페놀수지로 물성은 Table 2에 나타난 바와 같다.

또한 산화 보호피막을 형성시켜 산화 저항성을 개선하기 위하여 사용한 AIP 및 AIB의 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 type	Melting point(°C)	Curing temperature(°C)	Fixed carbon(%)
Novolac	76-86	120-160	59

Table 3. Characteristics of various chemicals

Compound	Chemical formula	Mw	d	m.p	b.p	Purity(%)
AIP	Al(OC ₂ H ₅) ₃	204.23	1.035	129	131	99
AIB	Al(OC ₄ H ₉) ₃	246.33	0.967	-	203	97
Isopropyl alcohol	C ₃ H ₈ OH	60.10	0.780	-89.5	82	99.7
Hydrochloric acid	HCl	35.46	1.170	-	110	35

2.2. 실험방법

2.2.1. 탄소/탄소 복합재(CFRP)의 제조

프리프레그를 물드의 크기에 맞게 절단한

다음 4장을 적층하여 수지의 점도가 최저인 80℃에서 약 75kgf/cm²의 압력을 서서히 가한 뒤 페놀수지가 경화반응이 시작되는 120

℃에서 1시간, 경화반응이 끝나는 165℃에서 2시간 동안 후 경화를 시키고 서서히 냉각시켜 물성이 우수한 CFRP를 제조하였다. 이와 같이 제조된 CFRP를 불활성 분위기의 탄화로에서 1000℃까지 탄화시키고, 함침-경화-탄화공정을 3회 반복하여 2D-탄소/탄소 복합재

를 제조하였다.

2-2-2. 졸의 도포 및 건조겔 제조

알루미늄 알콕사이드 졸의 제조에 사용된 알콕사이드와 증류수, 알코올 및 산 등의 물비를 Table 4에 나타내었다.

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

	Al-iso-propoxide	Al-butoxide	H ₂ O	Iso-propyl-alcohol	HCl
AIP100	1	-	100	4	0.07
AIP150	1	-	150	4	0.07
AIB100	-	1	100	4	0.07
AIB150	+	1	150	4	0.07

Table 4에 따라 증류수 및 이소프로필 알코올에 알루미늄 알콕사이드를 녹인 용액을 넣고 85℃로 유지하면서 격렬하게 교반시켜 충분히 가수분해가 일어나도록 하고, 산(HCl)을 첨가하여 해교시킨 후, 온도를 계속 85℃로 유지하면서 12시간 이상 교반하여 투명한 졸을 제조한 다음, 시편에 도포시키고, 상온에서 24시간, 50℃ 오븐에서 24시간 건조하여 복합재 표면에 도포된 알루미나 건조겔막을 제조하였다.

2-2-3. 산화 보호피막의 제조

건조겔이 도포된 시편을 10℃/hr의 승온속도로 불활성 분위기에서 1000℃까지 소결처리하여 알루미나 막을 형성시켰다. 또한 도포횟수에 따른 피막형성 및 산화 보호효과를 관찰하기 위하여 도포와 소결처리를 2회, 3회 반복하여 제조하였다.

2-2-4. 열충격 시험

알루미나가 도포된 탄소/탄소 복합재의 열충격 저항효과를 관찰하기 위하여 시편(5×5mm)을 불활성 분위기로에서 1000℃로 30분 유지한 다음, 상온으로 급속히 냉각시키는 온도변화 공정을 10회, 30회, 50회 반복하여 시험하였다.

2-3. 분석

2-3-1. TGA분석

Du pont TA-951 model인 열중량분석기(thermo gravimetric analyzer; TGA)를 사용

하여 500℃, 600℃ 및 700℃에서 등온 열분석에 의한 초기 전환률이 20%될 때까지의 열분해율과, 상온에서 1000℃까지 일정한 승온속도로 가열했을 때의 분해개시 온도 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℃/min로 하였다.

2-3-2. 기공률 측정

기공률과 함침효과 및 도포효과를 관찰하기 위하여 Quantachrome Co.의 Autoscan-33 Mercury Porosimeter를 사용하였다.

2-3-3. 주사전자 현미경 관찰

도포상태, 도포두께 및 수축에 의한 균열상태를 관찰하기 위하여 JEOL사 Model 840A 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물/알콕사이드 몰비 및 도포횟수의 영향

균일한 도포막을 형성시키기 위하여 타변수들을 일정하게 하고 물/알콕사이드 몰비를 100, 150으로 하여⁶⁾ 2D-탄소/탄소 복합재의 표면에 도포시키고 몰비에 따른 도포막의 산화 억제효과를 관찰하였다.

Photo 1은 알루미나막이 도포된 SEM 사진으로 비교적 양호하게 도포되어 있으나, 섬유 배향에 따라 약간의 균열이 형성되어 있

고, AIP150(a)에 비하여 졸의 농도가 같은 AIP100(b)이 더 두꺼운 막을 형성하고 있음을 볼 수 있다.

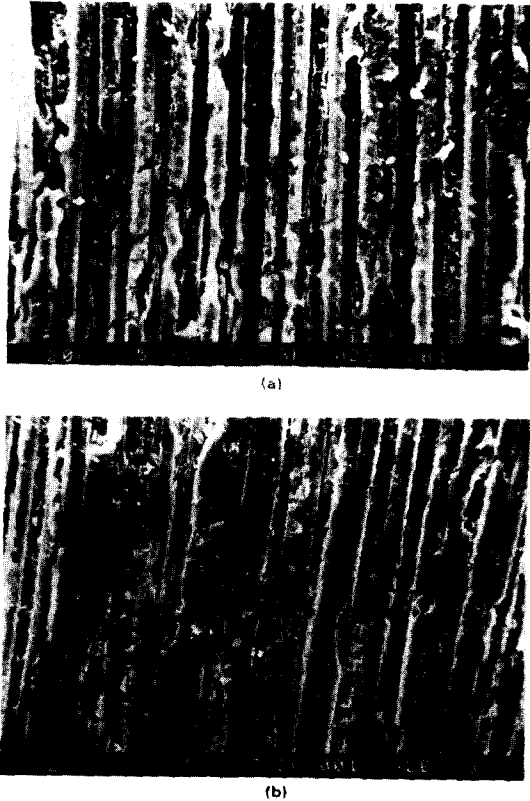


Photo 1. SEM photographs of 2D C/C composites coated with Al_2O_3 according to the H_2O/AIB mole ratio [(a):100, (b):150].

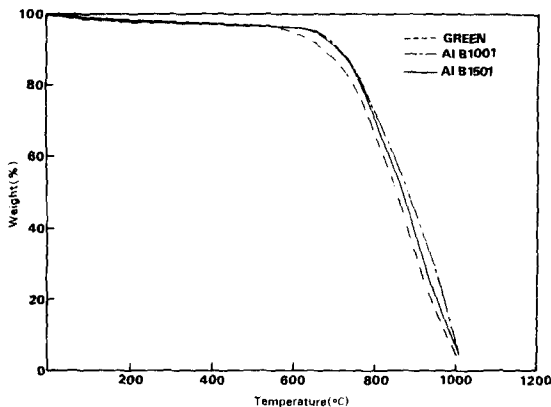


Fig. 1. TGA thermogram of C/C composites coated with AIB according to the H_2O/AIB mole ratio heat treated up to $1000^\circ C$.

Fig. 1은 물/악콕사이드 몰비에 따른 AIB의 산화 억제효과를 나타낸 것으로 green은 $596.67^\circ C$ 인데 비하여 AIB1001은 $674.74^\circ C$, AIB1501은 $666.30^\circ C$ 로 70-80°C 정도 산화 개시온도가 상승하였으며, 몰비가 100일 때 더 양호하게 나타났다.

Fig. 2는 AIB 졸의 도포횟수를 증가시켜 산화저항성을 관찰한 것으로 도포횟수에 따라 중량 감소율이 감소하는 양상을 나타낸다. 이는 복합재 표면에 도포된 알루미늄막이 더 두껍게 형성되면서 생성된 균열을 메워준 것으로 판단되며, AIB150보다는 AIB100이 더 적은 중량 감소율을 나타냈다. 그러므로 Photo 2에서 볼수 있는 것처럼 도포횟수를 증가시키에 따라 균열부분이 메워지면서 전체적으로 두껍게 도포되어 산화 억제효과가 큰 것으로 나타났다.

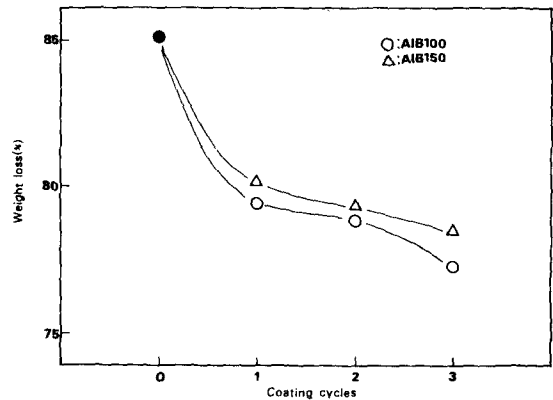
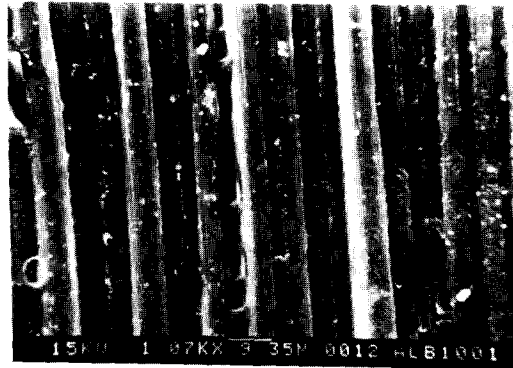


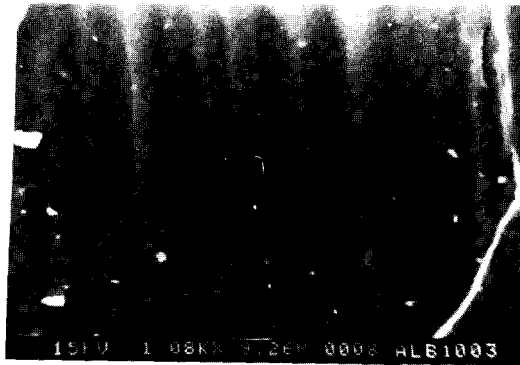
Fig. 2. Weight loss of C/C composites coated with AIB according to the coating cycles and H_2O/AIB mole ratio.

위의 결과를 토대로 산화 저항성 개선효과가 우수한 AIB1003과 green을 동온($500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$)에서 TGA로 무게가 20% 감소되는 시간을 측정해 보았다.

Fig. 3은 $500^\circ C$ 에서 무게가 20% 감소되는 시간으로 green이 317분, AIB1003이 382분으로 green 비해 65분 정도의 산화 억제효과를 나타내었고, Fig. 4의 $600^\circ C$ 에서는 green이 40분, AIB1003이 48분으로 green에 비하여 8분 정도의 산화 억제효과를 나타내었으며, Fig. 5의 $700^\circ C$ 에서 측정된 것 역시 $500^\circ C$ 나 $600^\circ C$



(a)



(b)

Photo 2. SEM photographs of 2D C/C composites coated with AIB100 according to the coating cycles [(a):1, (b):3].

와 거의 유사하게 나타났다.

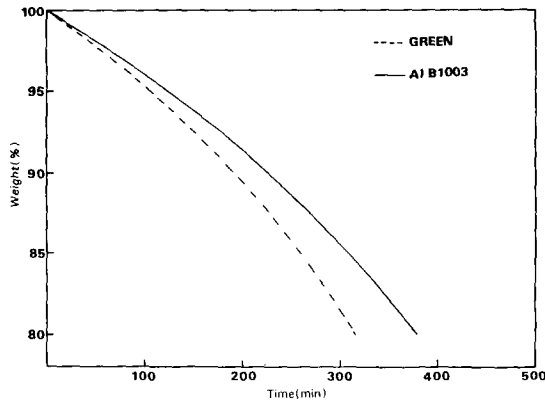


Fig. 3. TGA thermogram of C/C composites coated with AIB 3 times up to 20% weight loss under isothermal condition at 500°C.

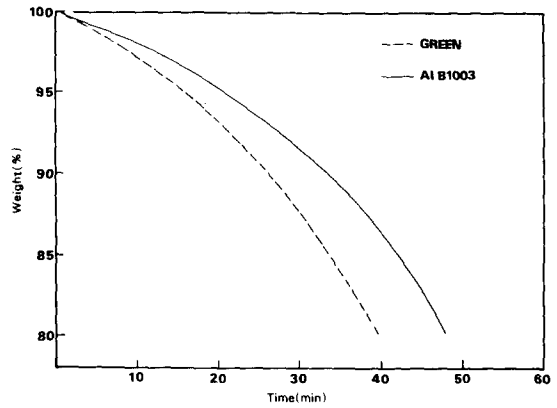


Fig. 4. TGA thermogram of C/C composites coated with AIB 3 times up to 20% weight loss under isothermal condition at 800°C.

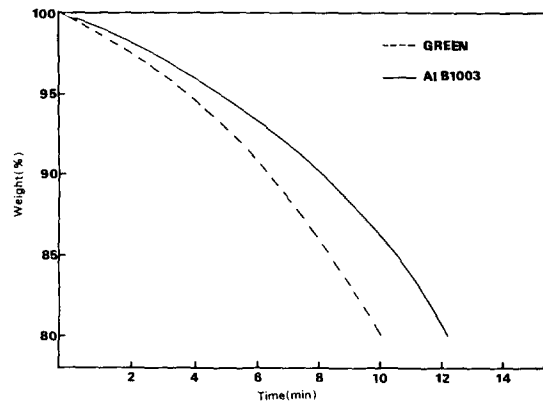
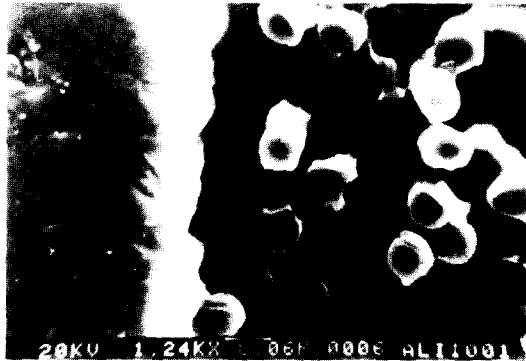


Fig. 5. TGA thermogram of C/C composites coated with AIB 3 times up to 20% weight loss under isothermal condition at 700°C.

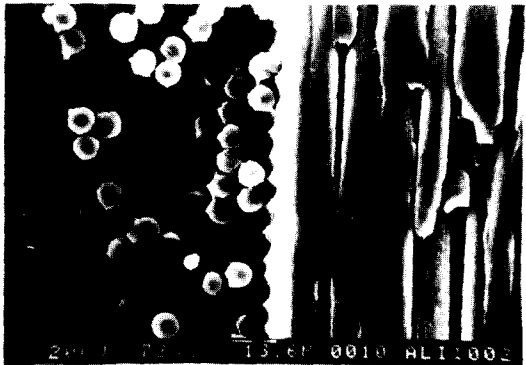
3-2. 두께 및 기공률 변화

복합재 표면에 도포된 알루미늄막의 두께 측정은 SEM을 통하여 관찰한 바, 도포된 두께 차이가 심해 측정하기 어려웠으나 평균적으로 계산하여 두께를 산출한 결과를 보면 1회 도포된 두께[Photo 3(a)]는 약 3 μ m 정도의 막이 형성되었고, 2회[Photo 3(b)], 3회 도포횟수의 증가에 따라 두께가 약간씩 증가하는 것으로 나타났으나 도포횟수에 정비례하여 증가하지는 않았다. 즉 2회 도포막의 두께는 4-

5 μ m 정도이고, 3회 도포막의 두께 역시 비슷하게 나타났다.



(a)



(b)

Photo 3. SEM photographs for the coating thickness of 2D C/C composite coated with AlI100 according to the coating cycles[(a):1, (b):2].

Fig. 6은 도포횟수에 따른 기공률 변화를 나타낸 것이다. 도포하지 않은 green의 기공률은 0.1470cc/g인데 반하여 1회 도포한 AlB1001은 0.1210cc/g로 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 경향을 나타내었지만 3회 도포한 경우는 이미 존재하고 있는 균열을 따라 성장하기 때문에 macro pore가 많이 형성되어 기공률이 증가하는 것으로 생각된다.

3.3. 열충격 시험

복합재와 알루미늄의 열팽창 계수 차이에

따라 급격한 온도변화를 줄 때 막이 복합재와 분리되는 현상이 일어나 산화 억제능력이 변

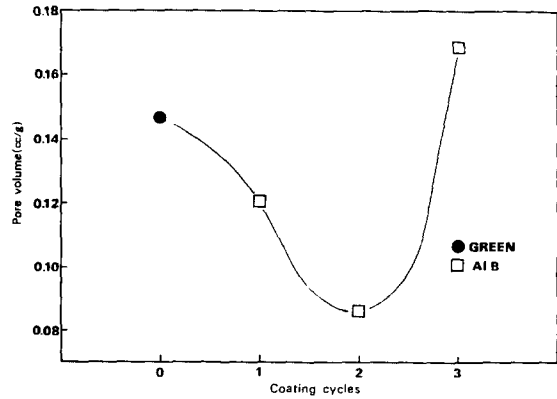
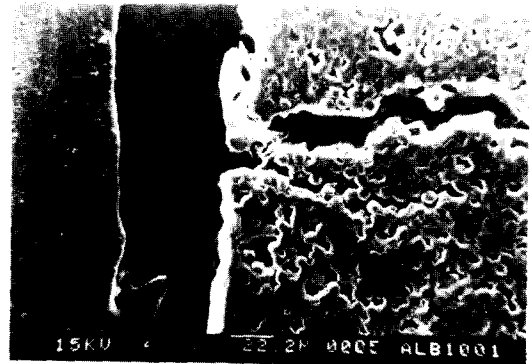
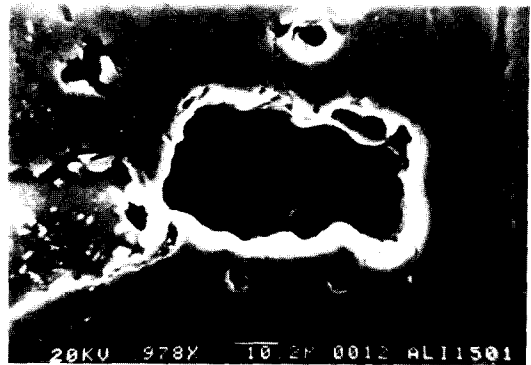


Fig. 6. Pore volume differences of coated with AIB according to the coating cycles.



(a)



(b)

Photo 4. SEM photographs for the pore structure of 2D C/C composite coated with AlB1001 and AlI1501[(a): AlB1001, (b): AlI1501].

화될 수 있기 때문에 이 효과를 관찰하기 위

해서 열충격 시험을 green 및 3회 도포한 AIB1003을 택하여 시험하였다. Fig. 7은 green의 열충격 시험 결과로 열충격 횟수의 증가에 따라 산화반응이 빠르게 일어나는 것을 볼 수 있었다. Fig. 8에서는 AIB1003의 열충격 시험 결과로 10회 반복한 결과는 시험 전의 산화량보다 시험 후의 산화량이 증가한 것을 나타내었으며, 30회, 50회 반복횟수에 따라 산화량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있었다.

이는 복합재와 산화물의 열팽창 계수 차이로 인하여 산화물막이 부풀어 올랐고, 횡수를

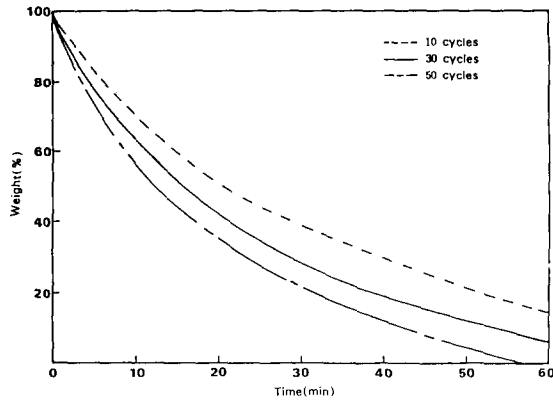


Fig. 7. TGA thermogram of uncoated C/C composites according to the thermal shock cycles.

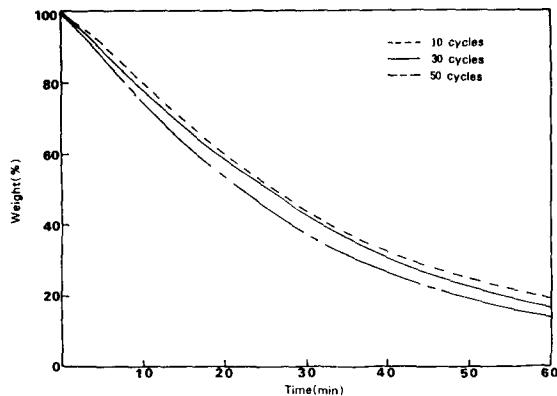


Fig. 8. TGA thermogram of AIB1003 according to the thermal shock cycles.

거듭할수록 많은 균열이 생성되며, 생성된 균열때문에 막이 둥글게 말리면서 들뜬 상태로 변화하였기 때문인 것으로 판단된다. SEM 사진을 통하여 관찰해보면 도포막이 열충격에 의해서 잘게 부스러지며 둥글게 말려 복합재 표면으로부터 탈리되는 현상을 볼 수 있었다.

Photo 5는 AIB1003의 열충격 시험전(a)과, 30회(b), 50회(c) 반복한 것을 타나낸 것으로 시험전에 비하여 30회 반복한 것은 많은 균열이 생성되어 복합재 표면으로부터 탈리되는 것이 있으며, 50회 반복한 것은 잘게 부서지고 둥글게 말리면서 탈리되는 부분이 보였다. 특히 3회 도포한 것이므로 두껍게 막이 형성된 부분에서 부스러져 흩어져 있는 것과 떨어져 나감으로써 섬유표면이 드러난 부분도 나타났다.

3-4. 산화 반응속도 및 도포막의 산화 억제효과

전환률이 5% 이하인 반응 초기에서 산화 반응속도(k)를 구하기 위하여 산화 저항 효과가 우수한 AIB100을 3회 도포한 시편과 green에 대한 승온 분석시험을 하였다.

이 때 승온속도를 20, 10, 5°C/min으로 변화를 주면서 전환률이 2%, 5% 될 때의 온도(K)를 읽어 초기 반응에서의 전환률이 1차 함수적으로 변한다고 가정하고, 승온속도(°C/min)와 온도(1/Tx1000)와의 관계를 plot하여 얻은 각 시편의 활성화에너지(E)를 Table 5에 나타내었다. 전환률 2%에서의 E값은 green, AIB 100 순으로 36.1, 38.0kcal/mole이었고, 전환률 5%에서의 E값은 각각 33.2, 37.1kcal/mole로 알루미늄을 도포함으로써 활성화에너지가 증가하여 산화 억제효과가 있음을 확인하였다.

Table 5. Activation energy(E) for various specimen

Conversion rate	Activation energy(kcal/mole)	
	Green	AIB100
2%	36.1	38.0
5%	33.2	37.1

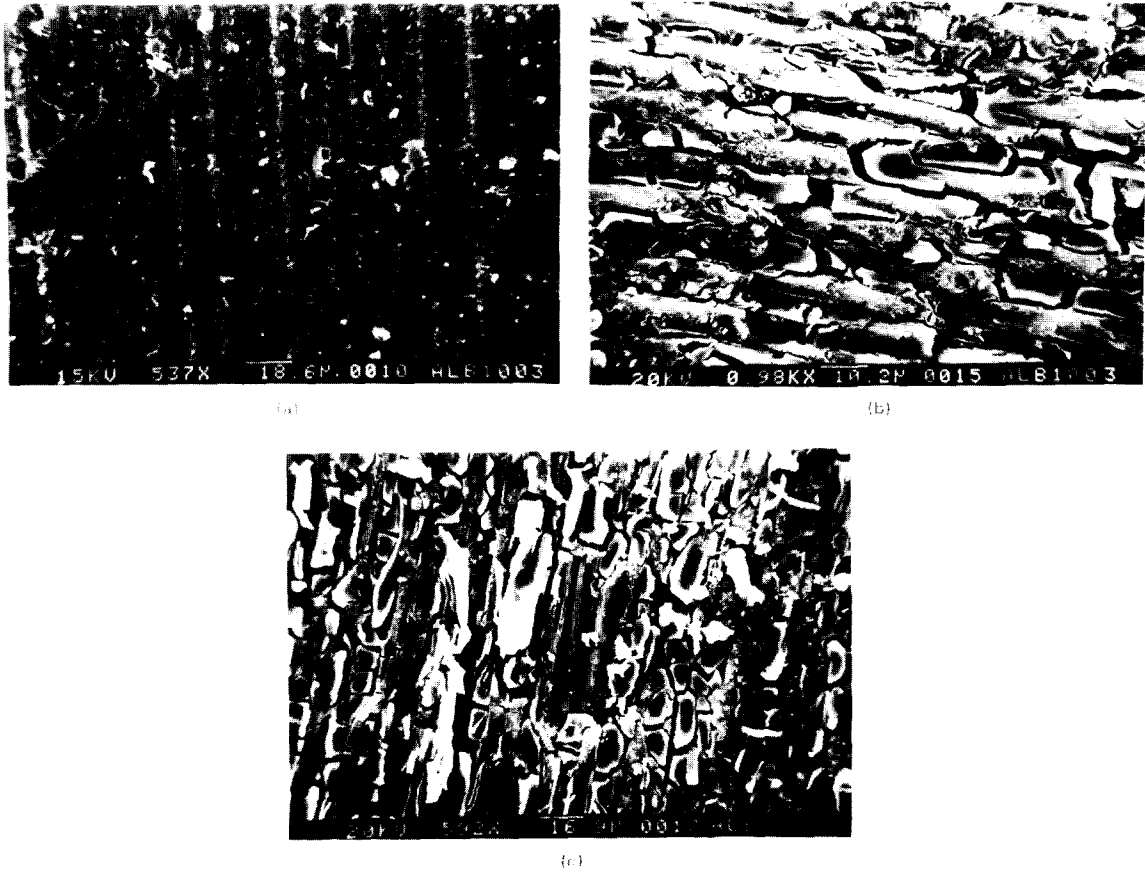


Photo 5. SEM photographs of 2D C/C composites coated with AlB1003 3 times according to the thermal shock cycles[(a): 10, (b): 30, (c): 50].

5. 결 론

AIP, AIB 등의 알콕사이드와, 물, 염산, 알코올 등을 출발물질로 하고, 케놀수지를 matrix precursor로 제조한 2D 탄소/탄소 복합재의 표면에 졸-겔법으로 알루미늄막을 도포하여 산화 저항성 개선효과를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 촉매/알콕사이드 몰비는 0.07몰, 물/알콕사이드 몰비는 100일 때 양호한 산화억제효과를 나타냈으며, 승온속도 20°C/min의 승온 분석시험(TGA dynamic test) 결과 알루미늄을 도포한 시편이 약 80°C 정도의 산화 개시 온도 상승효과를 나타냈다.

2. 알루미늄 도포막의 산화 억제효과를 보면, 700°C 등온조건에서 60분간 산화후 잔류량이 green에 비하여 7% 정도 증가하였으며,

도포횟수에 따라 산화개시온도가 상승하였으며, 무게가 20% 감소되는 시간을 측정한 TGA 분석에서는 도포시편이 20%의 산화 저항성 개선효과를 보였다.

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

4. 활성화 에너지는 5% 전환률에서 green이 33.2kcal/mole인데 비하여, AlB1003 도포시편이 37.1kcal/mole로 알루미늄을 도포한 시편의 산화억제효과가 우수함을 알 수 있었다.

감사의 말

이 논문은 1992년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. E. Fitzer, *Carbon* 25, 2, p. 163(1987)
2. Krishan L. Luthra, *Carbon* 26, 2, p217 (1988)
3. Curry, *24th National SAMPE Symposium*, p1524(1979)
4. E. Fitzer and J. Schlichting, "High Temperature Corrosion," *NACE* 6, p604(1983)
5. 山本雄二, 神谷寛一, 作花濟大, ?協誌 90, P328(1982)
6. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation From Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54, 289(1975)