

CVI C/C복합체의 산화반응과 보호막제조

Ruiying Luo , Jiwei Cheng , Tianmin Wang

College of Sci. , Beijing Uni. of Aeronautics and Astronautics, Beijing, China

Carbon 1, 2002,

개요 :

신속한 방향성 확산(RDD)의 CVI로 제조된 C/C복합체의 산화 반응에 관한 연구가 진행되었다. C/C복합체의 아레니우스곡선은 두 직선 부분으로 구성되어 있는데, 절편은 선형 산화 단계의 700 °C 부근에서 얻어졌다. 산화속도는 600-700 °C에서 표면반응에 의해 제어되고, 활성화에너지는 121 kJ/mol이다. 700-800 °C사이에서 산화속도는 화학반응과 확산에 좌우되고, 활성화에너지는 80 kJ/mol이다. SEM사진은 산화가 C/C 복합체 표면의 초기 기공에서 시작되고, 매트릭스와 탄소섬유에 동시에 진행되는 것을 보여준다. 에폭시 유기 실리콘 수지, 붕산염, 내화미립자 등을 포함하는 싸고 편한 코팅이 좋은 산화저항특성을 나타낸다고 증명되었다. 코팅의 산화 저항 반응기구가 논의되었다.

1. 서론

RDD CVI는 C/C복합체 제조의 치밀화 공정을 짧게 할 뿐 아니라, 좋은 마찰 마모 특성을 가지고 있어서 비행기 브레이크에 사용된다고 알려져 있다. 그러나 다른 탄소재료와 마찬가지로 고온에서 산소 분위기에 노출되면 C/C복합체는 산소와 반응하여 타게된다. 이 산화 반응은 탄소매트릭스의 다른 형태의 조직과 미세구조 때문에 다른 기술로 만든 C/C복합체의 산화와는 다르다[3-12]. 이 논문에는 높은 온도에서 보호막 코팅과 RDD CVI 공정으로 C/C복합체의 산화반응에 관해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 복합체 구성

C/C복합체는 매트릭스 전구체로 프로필렌, 보강재로는 PAN 기본의 고강도 탄소섬유를 사용하는 RDD CVI 로 준비되었다. 탄화수소 가스와 운반가스로 프로필렌과 질소가 사용된다. RDD 공정에서 프로필렌과 질소는 탄소 프리폼 안으로 빨리 진행하며, 프리폼의 안에서 밖으로 탄소 증착이 진행된다. 이 방법으로는 프리폼의 외부 연마가 필요 없어 연속 공정이 가능하며, CVI 순환시간을 줄일 수 있다. 탄소섬유의 부피비는 38%를 유지하며, 강화후 샘플은 1시간동안 2500 °C에서 열처리하였고, 밀도는 1.77g/cm³이다. 8×8×8 mm크기의 시편을 사용하였다.

2.2. 코팅

두가지 종류의 코팅법이 복합되었다. 하나(NO. 1)는 10-15% SiO₂(wt%), 5-10% Al, 5-10% B₄C, 7-10% B, 13-15% B₂O₃ 그리고 40-60% 에폭시 유기실리콘 수지로 구성되었고, 두 번째는 NO. 1에서 40-60% 페놀수지가 가해졌다. 고체성분이 가열되고 혼합된 후에 수지와 용제가 더해지고 교반되었다. 내화미립자와 수지가 포함된 코팅은 RDD CVI C/C복합체 시료의 표면에 바르고, 코팅된 시료는 Fig. 1에 나타낸 온도 주기에 따라 질소안에서 열처리 되었다. 반복실험으로 안정한 코팅의 두께는 0.2-0.4mm로 정했다.

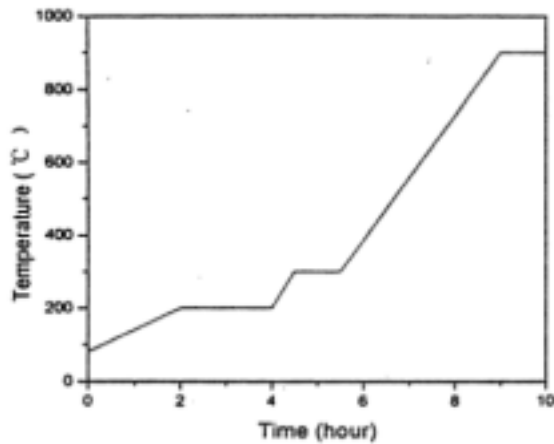


Fig. 1. Please supply caption.

2.3. 산화 시험

RDD CVI C/C복합체의 산화력의 측정은 건조 공기하에서 자동 열저울을 사용하여 측정하였다. 시료를 저울에 올려 놓고 흐르는 공기(유량은 0.03m³/h)하에서 상온에서 900°C까지 10°C/min의 증가율로 가열하면서 무게변화를 기록하였다. 등은 산화 측정은 600, 650, 700, 750 800 그리고 900°C에서 행해졌다. 코팅된 시료의 산화측정은 Fig. 2에 나타낸 장치를 이용하였다. 유량은 0.03 m³/h이다. 시료는 30분동안 일정온도에 있다가 상온으로 식혀서 전자저울로 무게를 잰다. 열 순환 측정은 아래와 같이 시행되었다. 900, 1000, 1100°C에서 시료를 전기로 안에 주입시키고 2분간 유지후 전기로에서 꺼내어 3분동안 상온에 방치하였다. 위의 온도에서 순환 시간은 각각 50, 5, 3분이였다. 순환측정동안 공기는 0.03m³/h로 통과시켰다.

2.4. 미세구조 시험

산화된 복합체는 SEM으로 측정하였다.

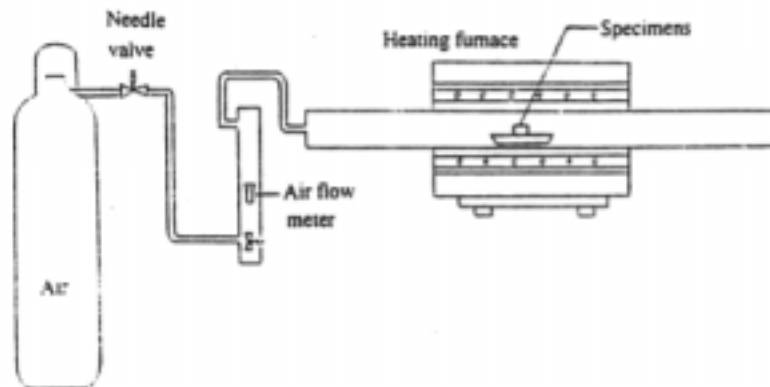


Fig. 2. Please supply caption.

3. 결과 및 토론

3.1. 코팅시킴지 않은 RDD CVI C/C 복합체의 산화 형태

Fig. 3은 코팅시킴지 않은 복합체의 산화 온도에 따른 무게 감소 그래프이다. RDD CVI C/C복합체의 무게감소는 온도가 증가하면서 급격히 증가하였다. 같은 산화 온도에서 등은 과정에서 만든 C/C복합체와 비교하여 낮은 산화속도를 보여준다. 이것은 RDD CVI C/C복합체의 조밀한 미세구조 때문이다.

Fig. 4는 RDD CVI C/C복합체의 무게감소와 온도에 따른 산화시간과의 상관관계를 나타낸다. 무게감소가 60%보다 작을 때 시간에 비례한다.

$$dm/dt = k m_0 \quad (1)$$

식(1)에서 k 는 공기중에서 산화속도 상수, m_0 는 시료의 초기무게이다.

단위시간에 단위질량당 시료의 산화속도는 r_m 이며 식(2)로 나타낸다.

$$r_m = dm / (dt \cdot m_0) \quad (2)$$

단위시간에 단위면적당 시료의 산화속도는 r_s 이며 식(3)으로 나타낸다.

$$r_s = dm / (dt \cdot S) \quad (3)$$

식(3)에서 S 는 시료의 표면적이다.

식 (1)과 (2)에서 $k=r_m$ 이다. 그러므로 산화속도상수는 복합체의 단위 시간당, 단위 단위 질량당 산화 속도이다. 온도와 산화속도 상수와의 관계는 아레니우스 식을 따른다.

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad \text{또는} \quad \log k = \log[-E_a / (2.303 RT)] \quad (4)$$

여기서 E_a 는 활성화에너지, A 는 빈도상수, $R=8.31\text{J/molK}$, T 는 절대온도이다.

온도의 산화속도상수에의 영향은 Table 1에 나와있다. 이 자료를 이용하여 RDD CVI C/C복합체의 산화 아레니우스 곡선은 Fig. 5에 나와있다. 두 개의 직선으로 구성되었으며 700 °C에서 꺾인 점이 나타난다.

활성화에너지는 식 (4)로 구할 수 있다. 600-700 °C영역에서 E_a 는 121KJ/mol이고, 700-800 °C영역에서는 80 KJ/mol이다. 활성화 에너지가 차이가 나는 것은 온도가 증가함에 따라 다른 반응기구가 있기 때문이다. 낮은 온도(600-700 °C)에서 산화속도는 시료의 표면에서 활성점과 산소와의 반응에 의해 제어되고, 높은 온도(700-800 °C)에서의 산화속도는 화학반응뿐만 아니라 복합체의 표면의 계면층을 통한 산소의 확산에 영향을 받는다.

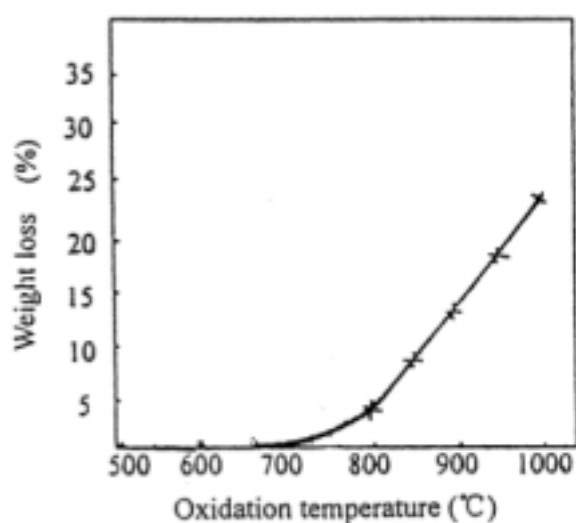


Fig. 3. Please supply caption.

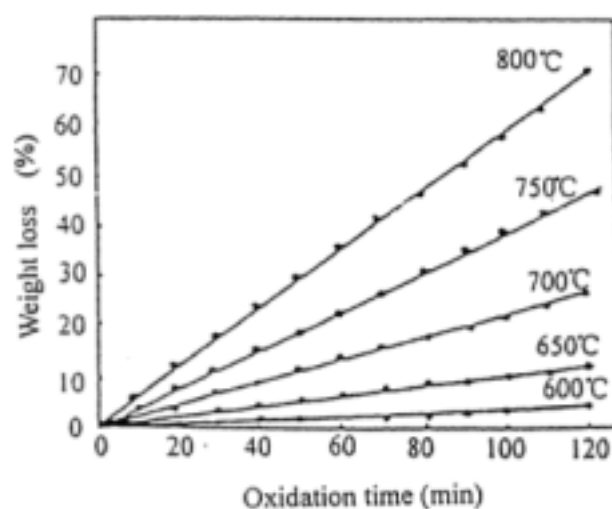


Fig. 4. Please supply caption.

Table 1
Effect of temperature on oxidation rate constants for uncoated specimens

	Temperature (°C)				
	600	650	700	750	800
Average value of the oxidation rate constant $K \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	6.6667	17.2222	36.9444	64.5833	92.9167
$\lg K$	-5.1761	-4.7639	-4.4325	-4.1899	-4.0319
$r_s \times 10^{-2} \text{ (g m}^{-2} \text{ s}^{-2}\text{)}$	1.2811	3.3365	7.0448	11.9780	16.5680

3.2. RDD CVI C/C 복합체 산화 표면의 SEM 관찰

Fig. 6은 700°C에서 공기중 산화된 RDD CVI C/C 복합체의 SEM사진이다. 보는 바와 같이 산화는 기공에서부터 시작된다. 산화가 시작되면, 이 기공은 점차 커지고 새로운 기공이 생긴다. 탄소섬유와 매트릭스 탄소에 존재하는 반응성 가장자리(edge site)의 효과 때문에 미소 균열은 탄소섬유와 CVI-탄소 사이 뿐 아니라 반지 모양의 탄소에도 생긴다. 복합체내 탄소 섬유와 매트릭스 탄소가 동시에 산화된다.(Fig. 6c, d). 산화과정에서 탄소섬유는 점점 얇아지고, CVI 탄소도 점차 얇아진다(Fig. 6e, f). 매우 높은 연소 속도에서 매트릭스카본보다 탄소섬유가 더 산화되기 쉽다. 그 이유는 화이버와 매트릭스 사이에 미세 구조나 선호 방향이 다르고 불순물 때문으로 사료된다. 그래서 탄소섬유는 급격히 산화되고(Fig. 6g), 결국엔 원래 구조의 기공만 남는다(Fig. 6h).

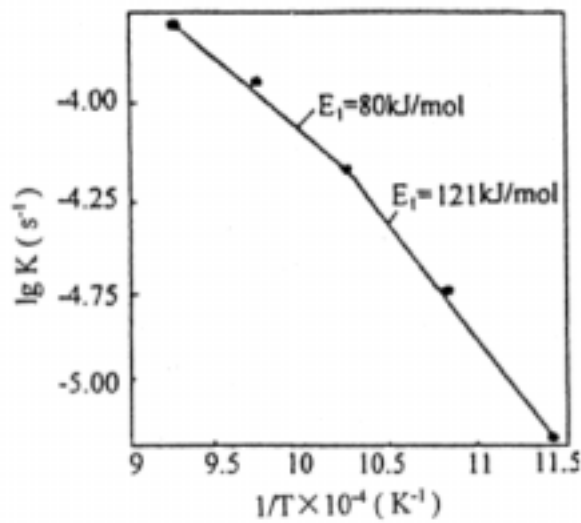


Fig. 5. Please supply caption.

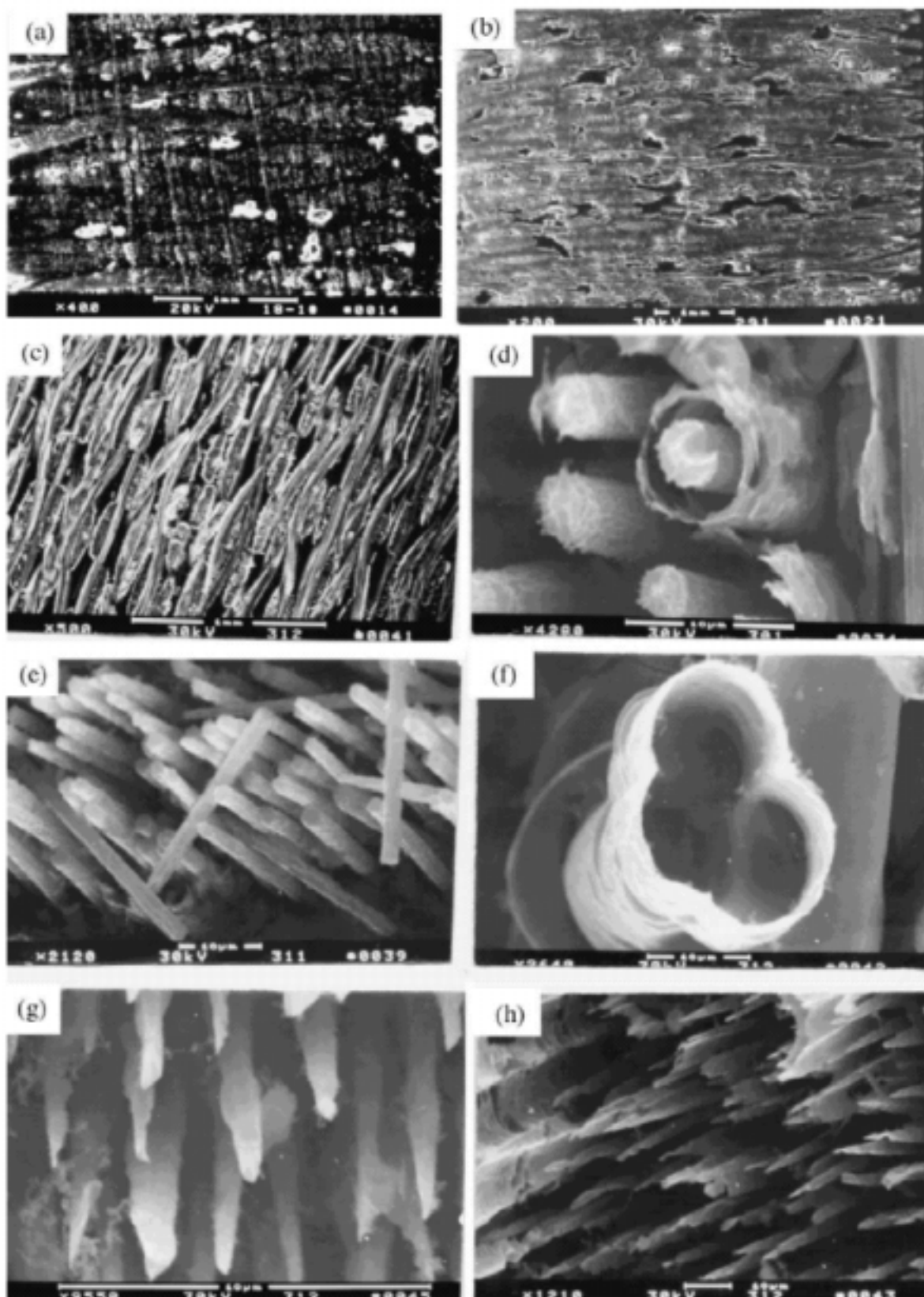


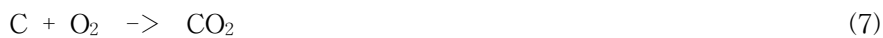
Fig. 6. Please supply caption.

3.3. RDD CVI C/C 복합체의 산화 보호 특성

Fig. 7은 산화시간과 NO. 1코팅된 C/C복합체의 무게손실과의 상관관계이다. (산화온도는 900 °C, 공기유량은 0.03 m³/h) 124시간의 산화반응후 평균무게 손실은 1.9%이다. 그러므로 NO. 1코팅은 좋은 산화저항 특성을 나타낸다. NO. 2코팅으로 6시간의 산화반응과 5 시간의 동일한 공기흐름 후 11%를 증가하는 무게손실이 있었다. 이것으로 NO. 2는 나쁜 산화저항 특성을 갖고 있는 것을 알 수 있다. 이는 No. 2코팅내 폐놀 수지의 낮은 열저항과 산화저항특성 때문인 것으로 사료된다. 아래부터는 NO. 1 코팅만 논하도록 한다.

고온에서는 0-900 °C의 전 온도 범위에서 또는 모든 방향성에서 복합체와 코팅 No. 1이 서로 맞지 않아서 쉽게 크랙이 생기는 것이다. 산화저항 특성을 갖기 위해서는 코팅은 자기치료, 응집력, 화학물리적 내성을 가져야 한다.

No. 1으로 코팅된 시료가 산화될 때, 코팅내 성분은 산소와 다음의 반응을 한다.



고온에서 반응 (5)에 의해 자가 치료 성능을 가진 B₂O₃가 형성된다. 반응 (5)와 (6)에 의해 시간이 늘어날수록 시료의 무게가 증가한다.

Fig. 8은 No. 1 코팅 시료의 산화후 EDS이다. EDS에는 강한 B 피크가 있는데 이것은 코팅내 B₂O₃가 형성된 것을 의미한다. 코팅이 시료의 표면에 잘 응집된 것을 알 수 있다. 코팅의 일부가 여전히 시료 표면의 기공으로 침투해 들어갈 수 있어서, 시료의 표면이 산소로부터 효과적으로 차단될 수 있는 것이다. 이러한 이유 때문에 No. 1 코팅은 좋은 산화 저항특성을 나타내는 것이다.

Fig 7은 산화시간과 질량손실 사이의 관계가 세 단계로 나눌 수 있는 것을 보여준다. 첫 단계에서는 No. 1 코팅된 시료가 시간이 증가함에 따라 반응 (5)와 (6)에 의해 질량이 증가함을 알 수 있다. 31시간동안 산화될 때 가장 많이 1.51%의 무게 증가가 있었다. 그 후에는 산화시간이 증가할수록 시료무게는 더 이상 증가하지 않았다. 두 번째 단계는 120시간 산화후 코팅된 시료의 무게는 초기무게와 같았다. 세 번째 단계는 코팅된 시료는 시간이 증가함에 따라 무게가 감소할 뿐 아니라 무게감소율도 증가하는 것을 보여준다. 그러므로 No. 1 코팅의 수명도 제한되는 것이다. 이 과정 중에 코팅의 보호 특성도 잃는 것을 의미한다. 고온에서 오랫동안 산화될 때, 코팅내 B₂O₃ 유리질이 공기중에서 점차 증발하는 것이다. 공기중에는 항상 물이 있다. B₂O₃는 습도에 민감해서 봉산으로 증발하고 부피는 125% 증가하는 것이다. 이때 코팅내 접착력의 유리질을 분말로 바꾸는 것이다. 온도가 증발함에 따라 증발과 가수분해 효과는 더 커지는 것이다. 결과적으로 B₂O₃를 포함하는 코팅은 실패하는 것이다. 코팅내 B₂O₃의 증발과 가수분해는 Fig. 7 곡선의 두 번째 단계에 해당하는 것이다. 일단 산소가 시료의 코팅을 통해 들어가면 반응 (7)이 일어나서 급히 산화되는데 Fig. 7의 셋째 단계에 해당하는 것이다. Fig. 9는 산화과정에서 많은 기공과 균열을 볼 수 있다.

Table 2는 NO. 1코팅된 시료의 주기적 열 시험 결과로 주기적 열 시험후 시료의 무게손실이 없음을 보여준다. 시료의 표면 관찰로 코팅은 조밀하고 균열없이 완벽하다는 것을 알 수 있다. No. 1 코팅은 좋은 열 충격 저항 특성을 가지고 있는 것이다.

No. 1로 코팅된 시료를 인공의 바닷물에 잠근 후에 전기로에서 900 °C에서 산화되었다. Table 3은 코팅된 시료의 산화 무게 감소를 보여준다. 30시간 산화후 평균무게감소는 1.64%였다. 그러므로 NO.1코팅은 제한된 시간동안 좋은 습기 저항을 가지고 있다.

코팅 No. 1에 수명의 제한이 있지만 이 코팅은 공기중 산화에서 C/C 복합체를 보호한다. 결론적으로 No. 1 코팅이 항공기 브레이크의 규격을 만족하였다.

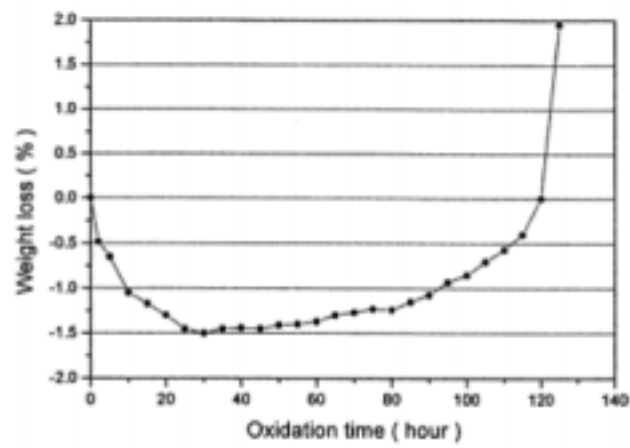


Fig. 7. Please supply caption.

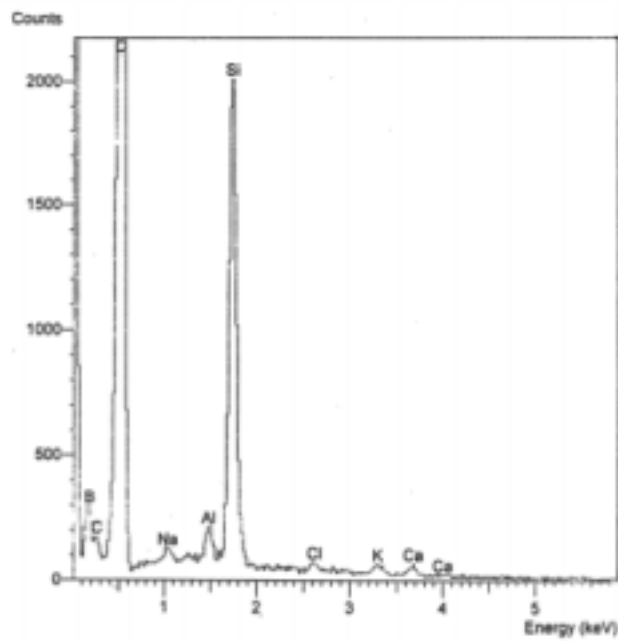


Fig. 8. Please supply caption.

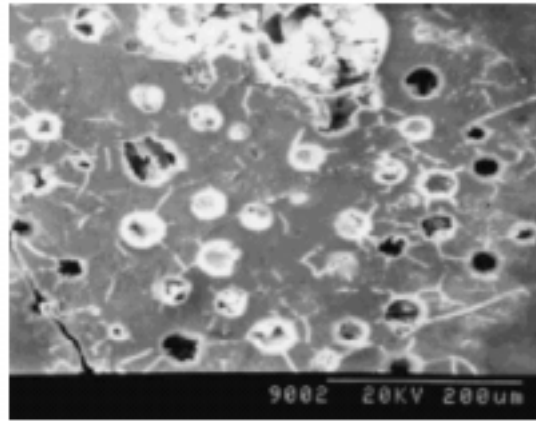


Fig. 9. Please supply caption.

Table 2
Results of thermal cycle tests of specimens coated with coating No. 1 (air flow rate 0.03 m³/h)

Specimen	Initial weight (g)	Residual weight (g)	Weight loss rate (%)	Experiment time
1	0.9153	0.9260	-1.20	50+5+3
2	0.9062	0.9197	-1.49	50+5+3
3	0.8849	0.8941	-1.03	50+5+3
Uncoated	0.8682	0.1535	82.32	50+5+3

Table 3
Results of the constant temperature oxidation of specimens coated with coating No. 1 (900 °C)

Specimen	Initial weight (g)	Residual weight (g)	Weight loss rate (%)	Experiment time (h)
1	0.8925	0.9040	-1.29	20
2	0.8918	0.9035	-1.31	20
3 (immersed in artificial ocean water for 10 min)	0.9189	0.9043	1.59	20
4 (immersed in artificial ocean water for 10 min)	0.9354	0.9196	1.69	20
Uncoated	0.8694	0	100	3

4. 결론

1. RDD CVI C/C복합체의 아레니우스선은 두 개의 직선으로 구성되어 있고, 분리점은 700 °C이다. 600-700°C에서는 산화속도는 표면반응에 의해 제어되고 활성화에너지는 121 kJ/mol이다. 700-800°C에서 산화속도는 화학반응과 확산에 의해 동시에 제어되며 활성화에너지는 80 kJ/mol이다.
2. RDD CVI C/C복합체의 산화는 복합체표면의 구멍으로부터 시작되고, 탄소섬유와 매트릭스 탄소는 동시에 산화된다.
3. 에폭시 유기 실리콘 수지, 붕산염, 내화미립자를 포함하는 값싼 코팅이 RDD CVI C/C복합체의 보호를 위해 만들어졌다. 코팅은 자기재료 특성, 밀함, 접착력, 물리 화학적 내성 때문에 항공기 브레이크의 고온에서 효과적이었다.