Polymer (Korea) Vol. 25, No. 6, pp 866 875 (2001)

산화억제제를 첨가한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구 : 8. TEOS 를 함유한 복합재료의 열분해 메카니즘 및 열안정성 연구

박수진†ㆍ서민강ㆍ이재락
한국화학연구원 화학소재연구부
(2001년 7월 6일 접수)

Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites : 8. Studies on Thermal Decomposition Mechanism and Thermal Stability of Composites Impregnated with TEOS

Soo-Jin Park†, Min-Kang Seo, and Jae-Rock Lee
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea
†e-mail : psjin@pado.krict.re.kr
(Received July 6, 2001)

요 약 : 본 연구에서는 고온 산화분위기 하에서 탄소／탄소 복합재료의 열적 향상을 위해 사용된 tetraethylorthosilicate(TEOS)의 첨가량에 따른 복합재료의 kinetic parameter에 기초한 열분해 메카니즘 및 열안정성을 열중량분석기(TGA)를 사용하여 고찰하였다. TEOS를 함유한 탄소/탄소 복합재료의 kinetic parameter, 즉 열분해 활성화 에너지 (E_d), 반응차수(n), 지수앞 인자 (A)는 각각 136 kJ/mol, 0차, 및 2.3×10^9 s^{-1}을 나타내었으며, 특히 *IPDT* 및 E_d로부터 살펴본 복합재료의 열안정성은 탄소/탄소 복합재료에 TEOS가 첨가되면 크게 향상되었는데, 이는 산소에 대한 산화 방지막, 즉 SiO_2의 형성으로 인한 복합재료 표면에서의 카본 활성종에 산소의 침투를 방해하여 TEOS를 함유한 복합재료가 이를 함유하지 않은 것에 비하여 표면 산화 속도가 감소되어 열안정성이 증가하였다고 사료된다.

ABSTRACT : In this work, thermal decomposition mechanism based on kinetic parameters and thermal stability of carbon fiber - reinforced carbon matrix composites(C/C composites), have been studied under high temperature oxidative conditions with addition of tetra-ethylorthosilicate(TEOS) as an oxidation inhibitor. Thermogravimetric analysis(TGA) was executed to evaluate the thermal decomposition mechanism and thermal stability of C/C composites in the temperature range of 30 850 ℃. As a result, the kinetic parameters of the composites impregnated with TEOS, i.e., activation energy for thermal decomposition (E_d), order of reaction (n), and pre–exponential factor (A) were evaluated as 136 kJ/mol, 0, and 2.3×10^9 s^{-1}, respectively. Especially, the *IPDT* and E_d of C/C composites impregnated with TEOS were improved largely compared with the composites impregnated without TEOS, due to the formation of SiO_2 on composite surfaces, resulting in interrupting the oxygen attack to carbon active site in the composites.

Keywords **:** *oxidation inhibitor, thermal decomposition mechanism, thermal stability, C/C composites, tetraethylorthosilicate (TEOS).*

서 론

섬유강화 복합재료에서 고온 열안정성은 재료의 사용을 도와 응용분야를 결정하는데 중요한 역할을 하며, 국방소재 및 우주 · 항공소재에서 그 중요성이 더욱 확대되고 있다. 특히, 탄소섬유 강화재에 매트릭스가 탄소로 구성된 탄소/탄소 복합재료는 고온 하에서 그 기계적 특성이 우수하며, 높은 내열 충격성 및 낮은 열팽창성과 함께 고온에서의 우수한 마찰 및 마모 특성으로 인하여 로켓 노즐, 항공기 브레이크 등 우주 · 항공 산업에 응용되고 있으며, 현재 제조기술의 발전에 따라 일반 산업분야에서도 각광받고 있는 재료이다.[1-3]

탄소/탄소 복합재료는 높은 이방성 흑연 결정 구조를 가지면서 basal 평판을 따라 강한 공유 결합으로 인하여 흑연화 탄소의 특이한 creep 저항성을 보여준다. 그러나, 제조비가 고가이며, 약 500 ℃ 이상의 온도에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 경우 열적 및 기계적 물성의 저하에 따른 복합체의 급속한 붕괴가 일어남에 따라 사용온도 범위를 제한받을 수 있는 요인을 제공하는 것으로 알려져 있다. 즉, 탄소/탄소 복합재료의 최종 물성에 영향을 크게 미치는 인자 중의 하나는 고온에서의 탄화에 의한 복합재료의 열화 현상이다. 이는 탄소나 흑연 중합체에서 탄소분자와 산소분자와의 반응으로 일산화탄소나 이산화탄소의 생성이 400 ℃ 부근에서부터 매우 활발한 만큼 산소에 취약한 특성을 나타내기 때문이다.[4-6] 그러므로, 이들 재료에는 공기 중의 고온에서의 열안정성의 효율적인 향상이 요구되고 있으며, 탄소섬유 강화 페놀수지 복합재료 등을 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 응용에서는 거의 필수적이라고 알려져 있다.[7-9] 따라서 고온 산화 분위기 하에서는 산화에 의한 응용 제약을 방지하고 탄소 복합재료를 고온에서 사용하기 위해서는 산소 분위기로부터 보호하여 산화가 발생하는 것을 방지하여야 한다.

일반적으로 산화를 방지하여 열안정성 및 내산화성을 향상시키는 방법으로는 탄소 섬유 자체에 산화 방지막으로 코팅하여 복합재료 제조시 섬유의 산화 방지와 보호뿐만 아니라 섬유와 가지 물질간의 계면 특성을 조절함으로써 원하는 기계적 특성을 갖게 하는 방법,[10] 탄소/탄소 복합재료 제조시 산화억제제를 매트릭스에 직접 첨가하여 내산화성을 부여하여 산화 반응을 억제시키는 방법,[11] 마지막으로 제조한 탄소/탄소 복합재료 표면에 산소가 침투하기 어려운 산화막을 전체적으로 코팅하는 방법 등이 있다.[12]

또한 탄소/탄소 복합재료 제조시 열안정성 및 내산화성을 부여하기 위하여 세라믹 계열인 SiC, SiO_2, $MoSi_2$, ZrB_2, SiB_4, TEOS, Si_3N_4 등이 사용되어 왔으며,[13,14] 이들 재료의 열안정성에 대한 연구는 열중량 분석을 통하여 꾸준히 이루어져 왔다. 그 중에서도 Choudhary 등의[15] 연구에서 나타난 바와 같이 Doyle이[16] 제시한 적분에 의한 열분해 진행온도 (integral procedural decomposition temperature, *IPDT*)와 Horowitz–Metzger의 적분법을[17] 이용한 열분해시의 활성화 에너지는 복합재료의 열안정성에 대한 연구에 있어 중요한 정보를 제공하는 인자로 알려져 왔다.

따라서, 본 연구에서는 고온 산화 분위기 하에서 탄소/탄소 복합재료의 열안정성 및 내산화 특성을 증진시키기 위하여 앞서 언급한 산화억제제 중에서 Si계인 tetraethylorthosilicate(TEOS)를 사용하였다. 기존에 사용한 산화억제제인 $MoSi_2$가[7] 가지지 못한 TEOS의 특성인 사용시 안전하고 (비독성), 액상으로 되어 있어 취급이 용이하며, 화학적으로 안정한 장점(비활성, 비부식성)등을 이용하여 탄소/탄소 복합재료를 제조한 후 이의 첨가에 따른 TGA를 이용한 열분해 반응 메카니즘 및 열안정성을 고찰하고자 하였다. 또한 얻어진 결과를 산화 억제제($MoSi_2$)를 이용하여 기존에 행하였던 열안정성과 상호 비교하여 참고하고자 하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 polyacrylonitrile (PAN)계 고강도 탄소섬유 (TZ-307, 12K) 제품으로 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 장섬유를 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스의 전구체로서는 강남화성(주)에서 생산된 레졸형 페놀수지 (CB-8057)를 사용하였다. Table 1에 사용한 페놀수지의 물성을 나타내었다. 산화억제 목적으로 사용된 TEOS는 분자량

Table 1. Properties of Resol-Type Phenol Resins Used

compositions	content(%)	chemical formula
phenol resins	70 80	-
phenol	5 10	C_6H_5OH
methyl alcohol	5 10	CH_3OH
ethylene glycol	3 7	$HOCH_2CH_2OH$

208.3, 밀도 0.936 g/mL, 그리고 입자크기가 0.3 μm인 액상 실리콘 소스로서 비활성, 비부식성, 비독성으로 고온에서 열분해시 SiO_2 산화막을 형성하므로 탄소/탄소 복합재료 제조시 열안정성을 향상시키기 위하여 사용하였다.

시편 제조. 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 우선 페놀수지에 TEOS를 0, 1, 2%의 중량 비로 첨가하여 각각을 고르게 교반시킨 후, 여기에 준비된 탄소섬유를 함침시키는 드럼 와인딩 기계를 이용한 연속공정에 의하여 일방향 필라멘트 와인딩법을 이용하여 프리프레그를 제조하였다. 제작한 프리프레그를 적층하여 hot press를 이용한 진공 bagging 방법으로 성형압력과 열에 의해서 경화시킨 후 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 성형한 후 각각의 초벌 복합재료를 가열로 상의 불활성 분위기 하에서 1100 ℃까지 승온시킨 후 (초기 온도 550 ℃ 구간 : 2 ℃/h, 550 1100 ℃ 구간 : 10 ℃/h) 2시간 동안 탄화시켜 일방향 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

열안정성. TEOS의 첨가가 복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기 (DuPont, TGA - 2950)를 이용하여 850 ℃까지 승온속도를 각각 5, 10, 20 ℃/min로 달리하여 측정하였다. 또한 TEOS의 혼합 조성비가 복합재료의 최대 열분해 속도시의 온도 (TS), 열분해 활성화 에너지(E_d) 및 열안정성 인자 등에 어떠한 영향을 미치는가에 대해 살펴보았다.

결과 및 고찰

열분해 메카니즘. Figure 1에 TEOS를 첨가한 탄소/탄소 복합재료의 TGA에 의한 열분해 곡선을 나타내었다. 질량 손실이 300 ℃에서부터 발생하였으며, 대략 500 ℃까지는 완만하게 질량이 감소하였다. 특히 TEOS를

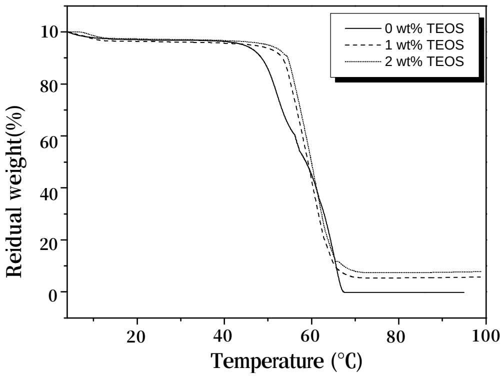

Figure 1. Typical thermogravimetric curves of C/ C composites as a function of TEOS content(heating rate: 10 ℃/min).

첨가한 복합재료가 이를 함유하지 않은 복합재료에 비해 보다 높은 온도에서 열분해가 개시되었으며, TEOS 양이 증가할수록 열분해 개시 온도 또한 우측으로 이동하였다. 또한 결과에서 알 수 있듯이, TEOS를 함유한 복합 재료의 경우가 함유하지 않은 복합재료에 비해 다소 단일반응 열분해 곡선, 즉 열분해 반응 메카니즘을 나타내었다.

일반적으로 고분자 재료 및 이를 사용한 복합재료의 열분해 메카니즘은 kinetic parameter에 기초하여 승온 속도를 달리한 TGA 측정에 의해 평가할 수 있다. 즉, 활성화 에너지 (E_d), 반응차수 (n), 그리고 지수앞 인자 (A) 등을 통하여 복합재료의 열분해 메카니즘을 고찰하며, 이들을 규명하기 위한 방법상의 결과에 따른 차이점에 관하여 여러 연구자들에 의해 연구되어 왔다.[18,19] 따라서, 본 실험에서는 TGA를 이용한 열분해 메카니즘 분석 방법 중 복수분석 방법 (plural analytical method),[20] 즉 미분법과 적분법에 의한 kinetic parameter를 고찰한 후, 이에 따른 탄소/탄소 복합재료의 열분해 메카니즘을 규명하고자 하였다.

Figure 2에 승온 속도의 변화에 따른 탄소/탄소 복합재료의 열분해 곡선을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이, 각각의 열분해 곡선은 초기 열분해 개시 반응부터 열분해가 완결될 때까지 매끄러운 단일 열분해 반응을 나타내고 있으며, 승온 속도가 증가할수록 온도 범위가 고온 쪽으로 이동하였다. 그리고 탄소/탄소 복합재료의 열분해 곡선이 시험 온도 범위

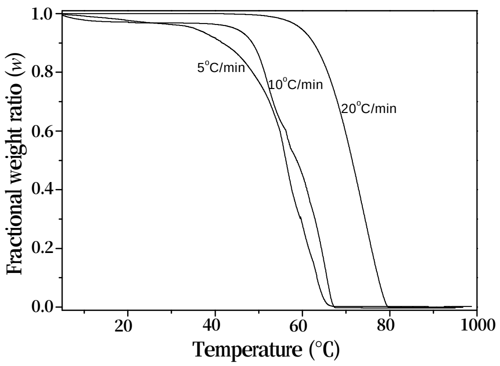

Figure 2. Thermogravimetric curves of C/C composite decomposition at different heating rates(5, 10, and 20 ℃/min) in air(TEOS content : 1 wt%).

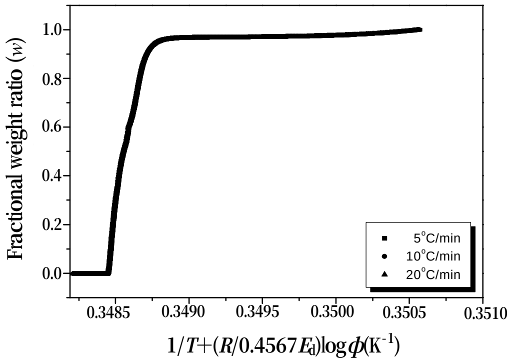

Figure 3. Superposition of the thermogravimetric curves of C/C composite decomposition at different heating rates(5, 10, and 20 ℃/min).

전체에 걸쳐 정해진 명백한 parameter, 즉 E_d 및 A 등과 함께 동일한 분해과정에 의해 진행된다면 열분해 곡선은 다음 식 (1)에 나타낸 것처럼 횡좌표를 따라 이동하여 서로 포개어질 것이다.[21]

$$1/T = 1/T_2 + (R/bE_d)(\log\Phi_2 - \log\Phi_1) \qquad (1)$$

여기서, T는 Kelvin 온도, R은 기체상수, Φ는 승온 속도이며, 상수 b는 식 (2)로부터 구할 수 있는 Doyle의 근사치이다.[22]

$$\log p(y) \cong -a - bE_d/RT \qquad (2)$$

여기서, $y = E_d/RT$를 나타낸다.

만일, 식 (2)의 $p(y)$에서 $y>20$이면, 상수 a와 b의 값은 경험식에 의해 계산하면 각각 2.315와 0.4567을 가진다.[22]

Figure 3에 식 (1)로부터 구한 열분해 곡선의 질량 손실에 따른 변화를 나타내었다. 본 결과에서 알 수 있듯이 상수 b값에 따른 열분해 곡선은 서로 겹침현상이 나타나는 단일 마스터 곡선이 형성되었다. 이러한 현상은 탄소/탄소 복합재료의 열분해에 의한 질량감소 곡선, 바꾸어 말하면 열중량 곡선은 kinetic parameter, 즉, E_d와 A를 가지는 단일 분리 공정으로 분석이 가능하다는 것을 나타낸다.[23]

Figure 4는 식 (1)에 기초하여 승온 속도 (log Φ)를

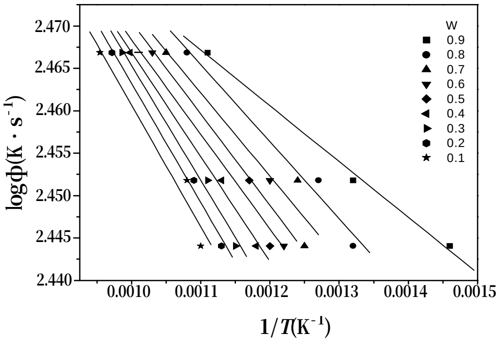

Figure 4. Plots of logarithms of the heating rates, logΦ, vs 1/*T* for indicated fractional weight, *w*, of C/C composite decomposition.

달리한 탄소/탄소 복합재료에 대한 열분해시 발생하는 질량 손실률 (w)에 대응하는 온도 ($1/T$)와의 관계 곡선을 나타낸 것이다. 각 손실률, w에 대한 직선들이 최소 자승법에 의해 유도되어졌으며, 이 직선들로부터 이론적인 E_d 값이 상수 b와 함께 계산되어지며, 이들을 Table 1에 각각 나타내었다. Table 2에 나타낸 것처럼 평균값, E_d는 138.6 kJ/mol이며, 함수 y는 이에 상응하는 온도범위 400 600 ℃에서 대략 24 36으로 예측되어 진다. 그리고 함수 y의 범위에서 보다 정확한 상수 a와 b가 2.1216과 0.4627로 각각 구해진다. 이들 상수값, a, b는 활성화 에너지 값을 보다 정확하게 계산하는데 사용되며, 이를 사용하여 계산한 값을

Table 2. Activation Energy, E_d, Obtained by Eqs. (2) and (3)

w	Eq. (2) E_d(kJ/mol) a=2.315 b=0.4567	Eq. (2) E_d(kJ/mol) a=2.1216 b=0.4627	Eq. (2) R^a	Eq. (3) E_d(kJ/mol)	Eq. (3) R^a
0.9	127	125	0.997	124	0.997
0.8	134	132	0.990	131	0.991
0.7	136	135	0.956	134	0.976
0.6	138	136	0.970	135	0.983
0.5	139	137	0.981	137	0.987
0.4	140	138	0.997	137	0.995
0.3	142	140	0.994	139	0.998
0.2	143	141	0.995	141	0.989
0.1	145	143	0.977	143	0.986
Mean	138	136	0.984	136	0.989
SD^b	0.0026	0.0025		0.0025	

^{a}R : Regression coefficient. ^{b}SD:Standard deviation.

Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타낸 평균값 E_d 는 136.9 kJ/mol로 앞서의 가설에 의한 값에 비해 약간 작은 값을 가진다. 그러나, E_d 값은 Reich에 의해 보고되어진 식 (3)에[23] 기초한 $\ln(T^2/\Phi)$ vs $1/T$의 plot에 의해 다시 결정할 수 있다.

$$E_d = R\ln(T_1^2/\Phi_1) - \ln(T_2^2/\Phi_2)/(1/T_1 - 1/T_2) \qquad (3)$$

위 식 (3)을 사용한 방식은 점근적 전개 (asymptotic expansion)로서 처음 두 항의 합계는 이와 대략적으로 동등한 $p(y)$에서 지수적분을 사용하여 유도되어질 수 있다. 이를 이용하면 동일한 w에 대한 각각의 직선으로부터 E_d 값이 계산되어지며, 이런 방식에 의해 구한 평균 열분해 활성화 에너지, E_d 값은 136.2 kJ/mol로서 136.9 kJ/mol과 거의 유사하며, w가 감소함에 따라 E_d 값이 122에서 143 kJ/mol까지 열분해 반응이 서로 경쟁적으로 진행된다는 것을 의미한다.[24] 이는 앞서 설명한 바와 같이 TEOS를 함유한 복합재료의 E_d 값이 반응 초기와 말기에 서로 다른 값을 가지지만 그 평균값은 유사하므로 단일 열분해 과정을 거치며, 이들 값의 불일치는 복합재료 제조시 TEOS의 존재 여부에 따른 산소와의 반응 메카니즘, 즉 주반응의 결과 때문이라 사료된다.[25] 결론적으로 말하면, TEOS를 함유한 탄소/탄소 복합재료의 열분해 활성화 에너지 값은 열안정성 평가시 고온 산화 조건 하에서의 열분해에 대한 주 반응의 결과로 예측 가능하다는 것을 의미한다.

일반적으로 열분해 메카니즘 평가의 하나인 반응 차수, n을 나타내는 분해속도 방정식은 다음 식 (4)와 같다.

$$-dw/dt = K_d g(w) \qquad (4)$$

여기서, K_d는 열분해 반응시의 일정한 속도상수를 나타내며, $g(w)$의 일반적인 형태는 동력학 공정의 형태에 따라 변화하나, 일반적으로 w_n의 형태를 가지며, 이 때의 n이 반응차수이다.

온도 의존적인 속도상수, K_d는 아래의 식을 응용한 Arrhenius 방정식에 의해 구할 수 있으며, $dT/dt = \Phi$의 관계를 고려하면 식 (4)는 다음과 같은 식 (5)로 변형 된다.[18]

$$-dw/dT = (A/\Phi)\exp(-E_a/RT)g(w) \qquad (5)$$

따라서, 탄소/탄소 복합재료의 열분해에 대한 반응차수, n을 평가하기 위하여 $-dw/dT$와 $(1-w)$를 도식화 하였으며, Figure 5에 이를 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 비록 data가 다소 분산되어 있지만 미분값, $-dw/dT$는 $1-w$가 0.5가 될 때까지는 선형적으로 증가를 하였으며, 이 후에는 급격한 하강을 하였다. 이를 Figure 5에 나타낸 반응모델 0, 0.5, 1, 2차 및 random degradation에 대한 그래프와 비교하면 원하는 반응차수, n을 정할 수 있다.[21] 즉, 미분법에 의하여 지수 앞 인자, $A_{dif} = 1.3\times10^{10}$를 매개변수로 사용하면 복합재료의 data plot은 0차 반응모델 (n=0)에 근접해진다. 이처럼 $-dw/dT$ 미분값에 의한 미분법은 복합재료의 열분해에 대한 반응차수를 구하는데 효과적이나 열분해 초기의 낮은 질량손실 범위, 즉 $(1-w)$의 초기값에 있어서는 이러한 방법이 효과적이지 못한다. 따라서, 이를 보완하기 위한 방법으로 초기 열분해시의 반응거동 조사 및 random degradation 과정을 비교 분석하는 적분법을 사용하였다.[20]

열분해시 전형적인 동력학 반응공정 제어에 있어서 적분식, $-\int dw/g(w)$는 Shimha 등과[26] Ozawa에[21] 의해 제시되었다. 예를 들면, $-\int dw/g(w) = 1-w$, $2(1-w^{1/2})$, $-\ln w$, $1/w-1$, 그리고 $-\ln\{1-(1-w)^{1/2}\}$는 반

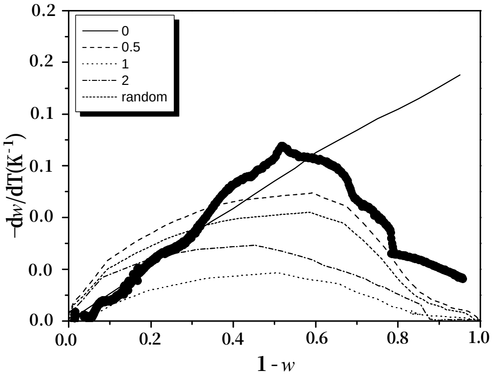

Figure 5. Plots of experimental $-dw/dT$ vs. $(1-w)$ at a heating rate of 10 ℃/min, and $g(w)$ vs. $(1-w)$ for model reactions. The g(w) vs. $(1-w)$ plots are superimposed on the experimental curves with a tentative value, $A_{dif}=1.3\times10^{10}$. Experimental data (● dot) ; Model reactions: zero-order(1, dot line), 2nd-order(2, dash dot line), and random degradation(random, short dash line).

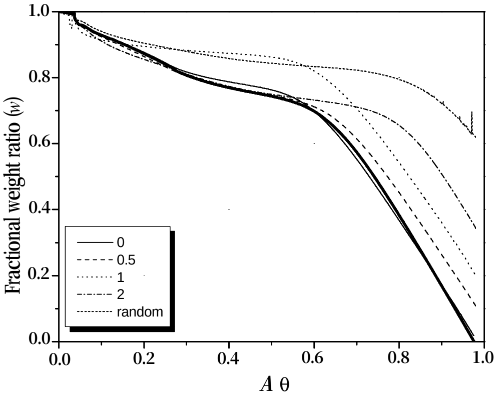

Figure 6. Plots of experimental $AE_d/\Phi Rp(y)(=A\theta)$ vs w at a heating rate of 10 ℃/min, and $-\int dw/g(w)$ vs. w plots are superimposed on the experimental curves with a tentative value, $A_2=2.1\times10^9$ s^{-1}. Experimental data(——— solid line); Model reactions: zero-order(1, dot line), 2nd-order(2, dash dot line), and random degradation(random, short dash line).

응차수 0, 0.5, 1, 2, 그리고 random degradation을 각각 나타낸다. 따라서, 위의 이론에 기초하여 열분해에 대한 반응차수를 구하기 위한 적분식을 다음 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\int dw/g(w)=(AE_d/\Phi R)p(y)=A\theta \qquad (6)$$

여기서, $\theta=E_d/\Phi Rp(y)$는 환산시간 (reduced time)을 나타낸다.

식 (6)을 이용하여 동일 TGA 데이터에 대한 값 w와 $A\theta$에 대한 그래프를 구할 수가 있으며, Figure 6에 이의 반응모델을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, data plot은 random degradation 모델의 plot처럼 열분해 개시 반응 초기에는 약간 지연시간이 나타나지만 지수값, $A_{ini}=2.1\times10^9$를 가지는 0차 반응모델의 plot과 거의 근접해진다. 이처럼 미분법에 의한 A_{dif} 값과 적분법에 의한 A_{ini} 값의 차이는 Figure 5에 나타낸 바와 같이 $(1-w)=0.4$ 0.8 범위에서의 $-dw/dT$ 값의 산란 및 편차 때문이라 사료된다.[23,26] 결론적으로 말하면 TEOS를 함유한 탄소/탄소 복합재료의 열분해에 대한 반응차수에 대하여, 이를 구하기 위한 방법, 즉 미분법이나 적분법, 어느 방법을 사용하여도 약간의 차이는 있지만 주된 반응차수는 0차 반응이라는 것을 알 수가 있다.

Figure 7에 탄소/탄소 복합재료의 0차 반응에 대한 열분해시의 $(1-w)$ vs θ 그래프의 기울기로부터 A를 구하는 방법을 나타내었다. 여기서, E_d=136 kJ/mol이며, $\log p(y)=-2.1216-0.4627\ (E_d/RT)$이다. 최소 자승법에 의해 유도되어진 직선의 기울기로부터 매개변수, A는 대략 2.3×10^9 s^{-1} 값을 가지며, 이는 적분법으로 앞서 구한 A_{ini} 값과 거의 유사하며, 다른 산화억제제를 사용한 탄소/탄소 복합재료에서도 이와 유사한 값을 가진다.[27,28]

또한 Figure 7은 다시 두 부분으로 나눌 수가 있는데, 낮은 A값, $A\cong2.0\times10^9$ s^{-1} 값을 가지는 $(1-w=0.1$ 0.3) 범위와 높은 A값, $A\cong2.6\times10^9$ s^{-1}을 가지는 열분해시의 주된 부분 $(1-w=0.4$ 0.8)으로 나눌 수 있다. 앞서 언급한 것처럼, 반응 초기에서의 일련의 편차, ① Figure 7의 낮은 A값, ② Figure 6에서의 w의 지연시간 감소, 그리고, ③ Table 2에 나타낸 바와 같이 작은 E_d 편차와 경쟁반응의 영향에 의한 복합재료의 열분해로 나뉘어진다. 바꾸어 말하면, 초기 열분해

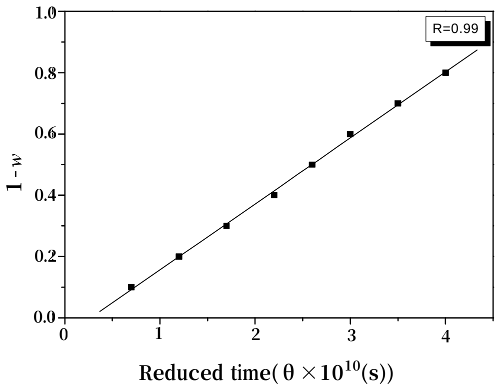

Figure 7. Plots of experimental$(1-w)$ vs. $E_d/\Phi Rp(y)$ $(=\theta)$ for zero - order reaction. Solid line indicates calculation by the least - square method.

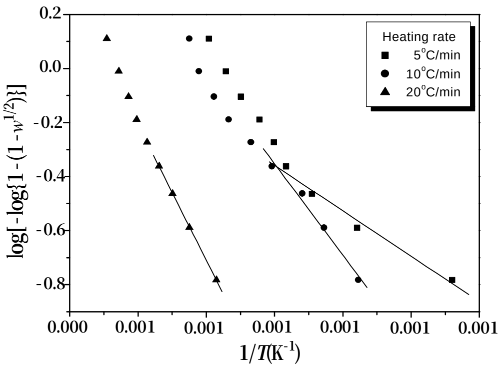

Figure 8. Plots of $\log[-\log\{1-(1-w)^{1/2}\}]$ vs. $1/T$ for the thermogravimetric data at different heating rates. Solid lines indicate calculations by the least - square method for the data plots in the beginning$(1-w=0.1 \quad 0.3)$.

반응에서 random degradation이 진행된다면 동력학 매개변수, $E_{d,r}$과 A_r은 다음 식 (7)에 의해 구하여 진다.

$$\log[-\log\{1-(1-w)^{1/2}\}] = \log(A_r E_{d,r}/2.3\Phi R) - a - b(E_{d,r}/RT) \qquad (7)$$

Figure 8에 $\log[-\log\{1-(1-w)^{1/2}\}]$ vs $1/T$의 관계를 나타내었다. 반응 초기에 선형적 직선 관계가 승온 속도, Φ의 변화에 의해 모든 그래프에서 관찰되어지며, 직선의 기울기로부터 구한 열분해시의 동력학 매개변수, $E_{d,r}$과 A_r은 각각 124 136 kJ/mol과 0.09 - 1.13×10^7 s^{-1}이다. TEOS를 함유한 복합 재료에서 이들 매개변수는 승온 속도, Φ가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 낮은 E_{dr}과 A_r를 가지는 random degradation은 TEOS를 함유한 복합재료의 주된 0차 열분해 반응에 대하여 경쟁적 으로 진행된다는 것을 의미한다.

이상으로 TEOS를 함유한 탄소/탄소 복합재료의 TGA를 통한 열분해 반응 메카니즘을 kinetic parameter에 기초하여 알아보았다. 그 결과, 열분해 활성화 에너지 (E_d)와 지수 앞 인자 (A)는 각각 136 kJ/mol, 2.3×10^9 s^{-1}를 나타내었으며, 단일 반응 열분해 곡선을 가지는 0차 반응이 주된 반응으로 작용한다는 것을 확인할 수 있었다.

열안정성. TGA를 이용하여 측정된 각각의 자료를 토대로 Choudhary 등이[29] 제안한 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, *IDT*)와 중점온도 (temperature of maximum rate of weight loss, T_s), 그리고 적분에 의한 열분해 진행온도 (integral procedural decomposition temperature, *IPDT*)를 구하여 열안정성에 대하여 논의하였다. 이때, *IPDT*는 열안정성에 대하여 논의하기 위해 Doyle에[16] 의해 처음 제안한 방법으로 Figure 9에 근거하여 다음 식 (8)에 의해서 구하였다.

$$IPDT(℃) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \qquad (8)$$

여기서, A는 잔존량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 면적, K는 열안정성 지수, T_f는 최종 실험 온도 (850 ℃)이며 T_i는 초기 실험 온도 (30 ℃)이다.

좀 더 자세히 관찰하면, K는 열안정성에 큰 영향을 주는 요인인 열분해 잔존량을 고려한 지수로서 중량 감소 곡선만이 나타내는 면적인 S_1으로 중량감소 곡선 아랫부분의 면적인 S_1+S_2를 나눠준 값을 나타낸다.

또한 열분해시의 활성화 에너지로서 복합재료의 열안정성에 대하여 논의하였는데, 열분해 활성화 에너는 Horowitz - Metzgerd의[17] 적분법을 이용하여 TGA 곡선으로부터 아래의 식 (9)로 계산하였으며, 이를 앞서 구한 승온속도를 달리하여 구한 활성화 에너지 값과 비교 분석하였다.

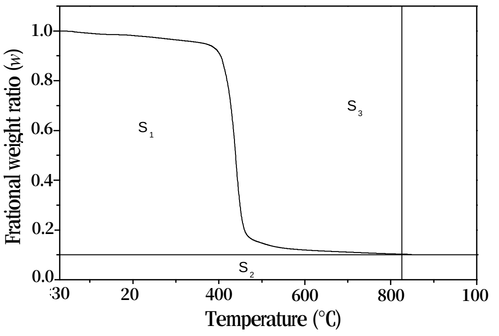

Figure 9. Schematic representation of S_1, S_2, and S_3 calculated for A and K.

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_t q}{RT_s^2} \qquad (9)$$

여기서, α는 분해 분율, E_t는 열분해 활성화 에너지, $\theta = T - T_s$, T_s는 dw/dt가 최고일 때, 즉 최대 열분해시 온도이며 R은 기체상수이다.

본 연구에서 TGA를 이용한 열안정성 연구는 크게 *IPDT*와 열분해시의 활성화 에너지 (E_t)를 가지고 논의하였다. 먼저 Table 3에 각각의 TGA 분석 결과를 이용하여 계산한 *IDT*, T_s, *IPDT*, 그리고 E_t 값을 나타내었다. 탄소/탄소 복합재료에 TEOS가 첨가됨에 따라 *IDT*, T_s, *IPDT*가 일반적으로 크게 증가함을 알 수 있으며, 특히 열안정성에 중요한 인자로 작용하는 *IPDT*는 뚜렷한 향상을 나타내었다. 또한 적분법에 의해 구한 E_t 값은 122 136 kJ/mol로서 앞서 승온 속도를 달리하여 구한 E_d 값과 거의 유사한 값을 나타내었다. 이상의 결과에서 TEOS가 첨가됨에 따라 A와 K의 증가에 기인한 *IPDT*가 증가함으로써 열안정성은 증가하였으며, TEOS의 첨가량이 증가할수록 열안정성이 향상되었고, 따라서 TEOS의 존재가 탄소/탄소 복합재료의 열안정성에 커다란 영향을 미치는 요인으로 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과에 대한 원인을 자세히 살펴보면, 아래의 반응식에 나타낸 것처럼 복합재료에 반응성 그룹을 가지고 있는 TEOS가 첨가되면 탄소 매트릭스와 반응을 하여 탄화시 복합재료에 SiO_2 (silicon dioxide)를 형성시켜 열분해에 의한 복합재료의 w, 특히 매트릭스 부분의 질량손실을 감소시켜 분해 활성화 에너지 값과 열안정성 지수 등이 증가하여 TEOS를 함유하지 않은 복합재료에 비해 열안정성이 우수하게 나타났다고 사료된다.[30-32]

Table 3. Thermal Stability Factors and Activation Energies of the C/C Composites as a Function of TEOS Content

TEOS (wt%)	IDT (℃)	T_s (℃)	A	K	$IPDT^a$ (℃)	$E_t{}^b$ (kJ/mol)
0	390	530	0.55	1.00	564	102
1	400	580	0.58	1.03	618	122
2	420	610	0.61	1.14	775	136

[a] ***IPDT*** : Calculated by Dolye's equation, $IPDT(℃) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i$ where,0 A is the total curve area normalized with respect to both residual weight and temperature, K the index of thermal stability, T_f the final experimental temperature (850 ℃), and T_i the initial experimental temperature(30 ℃).
$A = (S_1+S_2)/(S_1+S_2+S_3)$, $K = (S_1+S_2)/S_1$.
[b] E_t : Thermal decomposition activation energy calculated by the Horowitz-Metzger equation.

따라서, 본 연구에서 TEOS의 반응 메카니즘은 Manocha와[33] 그의 공동 연구자들이 제한한 바와 같이 아래와 같이 나타낼 수 있다.

1. Pyrolysis (>750℃) : $Si(OC_2H_5)_4$
   $\rightarrow SiO_2 + 4C_8H_4 + 2H_2O$
2. Oxidation, oxygen deficient (650 750 ℃) :
   $Si(OC_2H_5)_4 + 8O_2 \rightarrow SiO_2 + 8CO + 10H_2O$
3. Oxidation, oxygen rich (650 750 ℃) :
   $Si(OC_2H_5)_4 + 12O_2 \rightarrow SiO_2 + 8CO_2 + 10H_2O$

또한, TEOS가 탄소/탄소 복합재료의 열안정성을 향상시키는 이유로는 탄소/탄소 복합재료를 열분해하면 기공을 통해 많은 양의 산소가 복합재료 내부로 침투하게 되는데, 앞에서 설명한 바와 같이 glassy한 특성을 가진 SiO_2가 탄소/탄소 복합재료 표면에 생성된다. 이 SiO_2는 카본 활성종에 의한 산화를 방해하여 TEOS를 함유한 복합재료가 그렇지 않은 것에 비해 표면산화 속도가 감소되어 질량손실이 적게 일어난다. 이와 동시에 복합재료 제조시 발생하는 미세기공을 효과적으로 채워주어 산소의 침투를 막아줌으로써 열안정성의 향상을 가져온다고 사료된다.[34,35]

본 결과로부터, TEOS가 첨가됨으로써 열분해시의 온도구간과 활성화 에너지가 동시에 증가함을 알 수 있었고, TEOS의 고온 반응 메카니즘으로 인하여 산화막의 형성, 즉 SiO_2의 형성에 의해 열안정성 지수 및 열분해 활성화 에너지는 더욱 높은 값을 가지게 되어 복합재료의 열안정성은 더욱 향상됨을 확인할 수 있었다.

결 론

고온 산화분위기 하에서 탄소/탄소 복합재료의 열안정 성향상을 위해 사용된 TEOS의 첨가량에 따른 복합재료의 열분해 반응 메카니즘 및 열안정성 지수를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. 등온속도를 달리한 TGA 열분석으로부터 구한 탄소/탄소 복합재료의 열분해 반응 메카니즘은 반응차수가 0차 반응인 단일 열분해 반응을 나타내었다. 열분해 활성화 에너지 (E_d) 및 지수앞 인자 (A)는 각각 136 kJ/mol과 2.3×10^9 s^{-1}이였으며, 이는 Horowitz-Metzger의 적분법을 이용하여 구한 열분해 활성화 에너지 (E_t) 값과 유사한 경향을 나타내었다.

2. 복합재료에 반응성 그룹을 가지고 있는 TEOS가 첨가되면 고온 산화시 탄소 매트릭스와 반응을 하여 복합재료에 산화방지막 역할을 하는 SiO_2를 형성시켜 분해 활성화 에너지 값과 열안정성 지수 등이 증가하였다. 이는 SiO_2가 탄소/탄소 복합재료 표면에 생김으로써 카본 활성종에 의한 산화를 방해하여 복합재료 내에 산소의 침투를 막아줌으로써 열안정성이 향상되었다고 사료된다.

참 고 문 헌

1. C. R. Thomas, “Essentials of Carbon-Carbon Composites”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
2. J. D. Buckley and D. D. Edie, Eds., “Carbon Materials and Composites”, chap. 1, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
3. G. Savage, “Carbon-Carbon Composites”, chap. 6, Chapman & Hall, London, 1993.
4. P. Ehrburger, “Carbon Fibers Filaments and Composites”, eds. by J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. T. K. Baker, and K. J. Hüttinger, p. 327, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, 1990.
5. B. R. Puri, S. C. Anand, and N. K. Sandle, *Indian J. Chem.*, 4, 310 (1966).
6. B. R. Puri, “Chemistry and Physics of Carbon”, ed. by P. L. Walker, Jr., vol. 6, p. 191, Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
7. S. J. Park and M. K. Seo, *Carbon*, 39, 1229 (2001).
8. S. J. Park and M. S. Cho, *Carbon*, 38, 1053 (2000).
9. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, 34, 4547 (1993).
10. E. Fitzer, *Carbon*, 3, 16 (1978).
11. S. J. Park and M. Brendlé, *J. Colloid Interface Sci.*, 188, 336 (1997).
12. S. Ragan and G. T. Emmerson, *Carbon*, 30, 339 (1992).
13. S. Jandhyala, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 226 (1993).
14. M. S. Cho, S. J. Park, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Polymer(Korea)*, 22, 987 (1998).
15. V. Choudhary, E. Fitzer, and M. Heine, *Angew. Makrom. Chem.*, 160, 17 (1988).
16. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, 33, 77 (1961).
17. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35, 1464 (1963).
18. J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polym. Lett.*, 4, 323 (1966).
19. L. Reich, *Polym. Lett.*, 2, 621 (1964).
20. H. Nishida, M. Yamashita, N. Hattori, T. Endo, and Y. Tokiwa, *Polym. Degrad. Stab.*, 70, 485 (2000).
21. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 1881 (1965).
22. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5(15), 285 (1961).
23. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70A(6), 487 (1966).
24. I. C. McNeill and H. A. Leiper, *Polym. Degrad. Stab.*, 11, 309 (1985).
25. A. Babanalbandi, D. J. T. Hill, and L. Kettle, *Polym. Int.*, 48, 980 (1999).
26. R. Simha and L. A. Wall, *J. Phys. Chem.*, 56, 707 (1952).
27. Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, and Y. Kohtoku, *J. Mater. Sci.*, 33, 1217 (1998).
28. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Carbon*, 37, 1685 (1999).
29. V. Choudhary, E. Fitzer, and M. Heine, *Angew.*

Makrom. Chem., 160, 17 (1988).
30. N. S. Jacobson, T. A. Leonhardt, D. M. Curry, and R. A. Rapp, *Carbon*, 37 411 (1999).
31. S. J. Park and B. J. Park, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18. 47 (1999).
32. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, 24, 237 (2000).
33. L. M. Manocha, S. Manocha, K. B. Patel, and P. Glogar, *Carbon*, 38, 1481 (2000).
34. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *Carbon*, in press.
35. E. W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra, and J. Waldman, *JOM*, 43, 54 (1991).