

# 산화저항성 향상을 위한 boron 첨가에 따른 2D 탄소/탄소 복합체의 기계적 물성 변화 연구

노백남, 이점균, 김정일, 주혁중  
충남대학교 고분자공학과

**Key words** : carbon/carbon composites, boron, mechanical properties, oxidation resistance

**Abstract**- 2D carbon/carbon composites have been prepared with and without addition of 1, 3 and 5wt% of oxidation inhibitor boron and then heat treated up to 1700, 2000, 2300, 2600 each. This paper presents the effects of boron on the mechanical properties of 2D C/C composites in terms of the acceleration of graphitization and also discussed about the retardation of air oxidation.

## 1. 서론

탄소/탄소 복합체가 월등한 기계적 물성을 갖는다는 사실이 잘 알려져 있듯 고온에서 탄소의 산화에 의해 그 응용성이 제한된다는 사실 또한 잘 받아들여지고 있다. 특히 산화 분위기 하에서는 온도가 대략 500℃ 정도에 이르면 탄소 물질이 이들 기체와 반응을 일으켜 일산화탄소나 이산화탄소로 산화되므로 급격한 물성의 저하를 나타낸다.<sup>1)</sup> 따라서, 구조적 탄소 물질의 응용에서의 중요한 문제 중의 하나가 탄소의 산화를 막는 것이다. 이러한 관점에서의 많은 연구가 수행되었으며 표면을 SiC나 붕소 같은 물질로 표면을 코팅하거나 제조 과정에서 탄소 기지 내에 산화방지제를 혼합하여 넣는 방법 또는 이 두 방법을 병용하는 방법들이 비교적 널리 사용되고 있다.<sup>2,3)</sup>

유리질을 형성하는 물질을 탄소/탄소 복합체의 제조과정에서 기지에 도입하는 방법이 최근 관심을 끌고 있다. 붕소나 붕소 화합물을 첨가한 경우 온도증가에 따라 ZrB<sub>2</sub>와

붕소 또는 붕소 산화물과 같은 입자들이 유동성 붕산염(borate)을 형성하여 복합체 내에 산화 보호 특성을 부여하게 된다. 몇 가지 이들 산화 억제제 물질들은 실제로 적용되고 있으나 탄소의 산화를 억제시키는 문제를 해결하는데 있어서 현재까지도 만족할 만한 성과를 나타내지 못하고 있는 실정이다. 또한 이러한 산화 억제 첨가제에 의해 산화저항성은 증가하지만 실제 사용 시 탄소/탄소 복합체의 물성 변화에 대한 연구는 미흡한 편이다.

본 연구에서는 탄소/탄소 복합체의 시험을 위해 페놀수지에 무정형 보론을 여러 농도로 혼합해 탄소결합체인 전구체를 만들었다. 이를 이용한 2D 탄소/탄소 복합체 제조 후 원하는 온도로 열처리하였다. 기계적 물성 변화를 연구하기 위해 ILSS, 굴곡강도 및 굴곡 모듈러스를 시험하였으며 보론의 흑연화 촉진 메카니즘에 의한 물성 변화에 관점을 두어 논하였다.

## 2. 이론

탄소/탄소 복합재의 파괴 거동은 탄소 섬유와 매트릭스의 결합력에 크게 의존한다<sup>4)</sup>. 즉 섬유와 매트릭스와 강한 물리적 결합을 위해 중요시되는 점은 접착을 위한 탄소섬유 표면의 기능성이며 이에 따라 페놀수지 또는 피치와 같은 액상 매트릭스 전구체와의 상호작용의 힘이 지배된다. 반면 탄소섬유의 열처리는 탄소 구조의 변형을 초래하여 섬유와 매트릭스 간의 결합을 약화시킬 수 있다<sup>5)</sup>

Evans와 그의 공동 연구자들은<sup>6)</sup> 파괴 거동을 세 가지 형태로 구분하였으며 그 각각은 계면결합 파괴에너지(interfacial bond fracture energy), 섬유 파괴 에너지(fiber fracture energy), 섬유와 매트릭스의 탄성의 부조화 그리고 섬유와 떨어진 매트릭스간의 미끄러짐 저항의 상대적 합으로 보았다. 이의 세 가지 형태의 파괴 거동 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

Class III의 거동은 섬유-매트릭스의 debond 에너지가 매우 높을 때 일어난다. 따라서 debonding은 일어나지 않고 갑작스런 파괴 거동 형상을 보인다. 반면 debond 에너지가 낮을 경우 Class I 또는 Class II의 거동을 보인다. Class I은 전형적인 다단계 파괴 거동으로 섬유의 특성에 크게 좌우된다. 또한 가해진 힘이 섬유쪽으로 전가되어 두 상(섬유와 매트릭스)의 움직임이 따로 일어날 정도로 섬유-매트릭스 간 미끄러짐 스트레스가 작을 때 증가한다.

미끄러짐 스트레스가 높을 때, 파괴 거동은 Class II에 의해 지배되며 이로 인해 섬유의 파괴가 이루어진다. 그러나 여기서도 debonding이 존재하기 때문에 반드시 매트릭스의 균열면을 따라 파괴가 일어나지는 않으며 때로는 pull-out 현상이 생긴다. 그러

므로 비록 매트릭스 파괴 스트레인 보다 더 높은 스트레인에서 점차적으로 스트레스가 감소하더라도 갑작스런 파괴가 일어나지는 않는다.

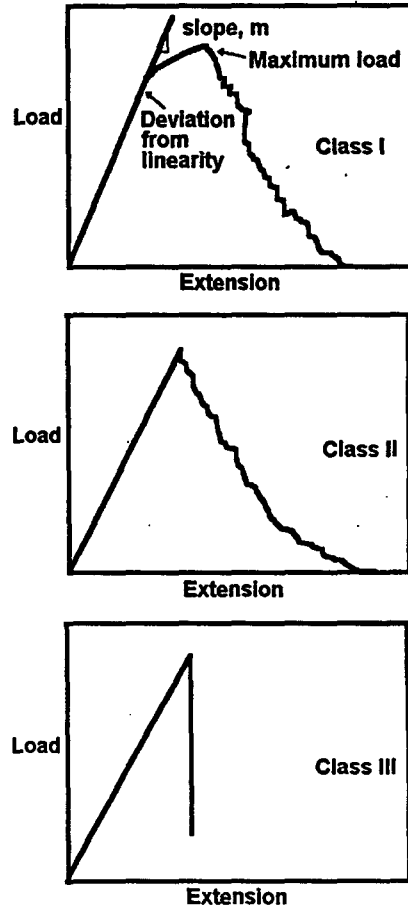


Fig. 1 Schematic illustration of the load-extension curves generated by the three main classes of fracture behaviour

## 2. 실험

시편 제작 : 매트릭스 전구체로 사용될 resol 형의 페놀수지에 고체 분말상의 붕소 원소를 무게분율로 각각 0wt%, 1wt%,

3wt%, 5wt%를 가한 후 점도를 낮추기 위해 메탄올을 40wt% 넣고 잘 교반하였다. 이후 이 붕소-페놀 혼합물 woven fabric에 brush를 사용하여 고루 침윤시키고 24시간동안 자연 건조하였다. 건조후의 fabric을  $10 \times 6 \text{cm}^2$ 의 크기로 잘라 10층을 쌓은 후 vacuum bag molding 방법으로 두께 0.5cm의 green body를 만들었다. 이렇게 제작된 green body를 우선 1000℃로 48시간에 걸쳐 탄화하였으며 다시 각각 5시간에 걸쳐 1700℃, 2000℃, 2300℃, 2600℃로 열처리하였다.

시험 방법 : 첨가된 boron의 양과 열처리 온도에 따른 층간전단강도와 굴곡강도의 변화를 살펴보기 위해 LOYD사의 LR30K로 3-point bending 시험을 하였다. 시험에 사용된 방법은 각각 ASTM D2344-84와 D790이었다. 또한 산화저항성을 보기 위해 TA Instrument사의 Model 51 Gravimetric Analyser(TGA)를 사용하였다. 10℃min의 승온속도에서 40cc/min로 공기를 주입하며 1000℃까지 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 각 시편의 온도의 변화에 따른 ILSS값의 변화와 시편제작 시 첨가한 boron의 함량에 따른 ILSS값의 변화를 도시하였다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 5%의 boron 함량을 갖는 시편을 제외하면 전체적으로 온도가 증가함에 따라 그 값이 감소한다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 매트릭스의 물성의 변화하고 섬유와 매트릭스 간의 접착력이 감소함을 나타낸다. 즉, 열처리온도의 증가는 매트릭스 내부에 휘발성 물질의 생성을 초래하고 이렇게 생성된 휘발성 물질이 내부

에 기공을 형성할 가능성을 증가시킨다. Fig. 3은 동일한 열처리온도에 있어 boron 함량에 따른 ILSS값의 변화를 나타낸다. 여기서 1700℃와 2000℃ 처리 시편들에서 ILSS값의 증가 후 감소경향을 볼 수 있다. 이는 boron 입자들이 균열의 전파를 막기 때문으로 생각된다. 이와는 대조적으로 2300℃와 2600℃로 처리된 시편들은 그러한 경향이 없거나 또는 계속적인 감소를 나타낸다. 이는 대략 2300℃에서 용융되며 휘발가능성을 갖는 boron<sup>7)</sup> 입자 주위에 열이 발생하고 이로 인해 유도된 stress의 집중 때문으로 생각된다.

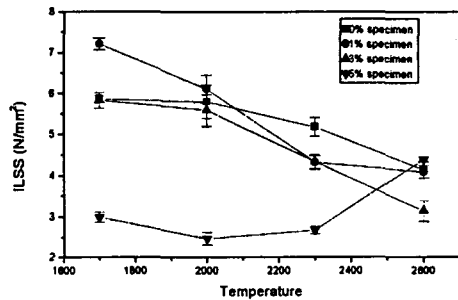


Fig. 2 Change of ILSS as variation of temperature

Fig. 2에서 5%의 boron 함량을 갖는 시편의 경우는 전체적인 ILSS 값이 다른 시편들에 비해 상당히 낮음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 그 변화추이도 완만하며 2600℃의 열처리에서는 다른 시편들보다 높은 ILSS값을 가짐을 볼 수 있다. 이로써 많은 양의 boron 함량은 1%의 boron 함량과 달리 균열의 전파를 막는 장벽의 역할을 하지 못하며 더욱이 섬유와 매트릭스의 결합을 방해하는 것으로 보여진다. 또한 boron의 흑연화 효과에 의해 섬유 근처의 매트릭스가 흑연화되어 shear crack이 크게 전개되기 때문으로 볼 수 있다. 5%의 boron 함량을 갖는 260

0℃ 시편에서의 ILSS값의 높은 증가는 시험적 오차로 여겨진다. 다시 말해, 시편제조시 두께조절의 실패로 5%-2600℃의 시편두께가 평균 시편 두께인 0.5cm에 많이 벗어난 0.65cm를 가졌기 때문으로 생각된다. 그러나 이러한 결과로 복합재 전체에 대한 매트릭스의 파괴분율이 증가함에 따라 ILSS가 증가함을 알 수 있다.

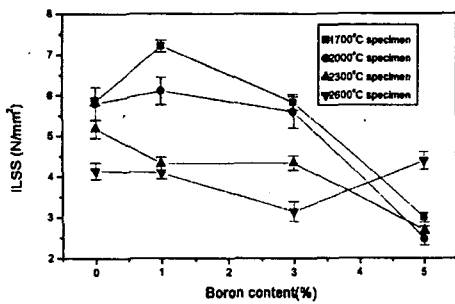


Fig. 3 Change of ILSS as variation of boron contents in matrices

Fig. 4는 온도변화에 따른 파괴강도를 나타낸다. 이 또한 ILSS값의 변화와 같은 맥락에서 설명될 수 있다. 5%의 boron함량은 균열의 전파를 막는 역할에 비해 섬유와 매트릭스간의 접착력을 더욱 떨어뜨리는 것으로 여겨진다. 그러나 그 감소폭은 ILSS 값의 감소 폭에 비해 적다. Boron의 함량 증가에 따른 파괴강도의 변화는 전체적으로 감소하는 경향을 보였다. 이 또한 boron 입자에 의한 stress 집중과 접착력의 감소로 볼 수 있다.

Fig. 1에서 보인 파괴거동을 시험을 통해 확인할 수 있었다. 모든 시편에 대해 온도가 증가함에 따라 Class I 형태에서 Class III로 변화하였다. 그렇지만 boron이 첨가된

시편의 경우가 그 변화의 속도가 빨랐다. 즉, boron이 첨가되지 않은 시편의 경우 2300℃에서 Class I과 Class II의 중간적 형태로 파괴된 대 반해 boron이 5% 첨가된 시편은 2300℃에서 이미 Class III의 거동을 보였다.

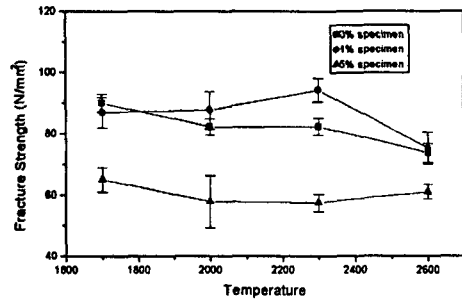


Fig. 4 Change of fracture strength as variation of temperature

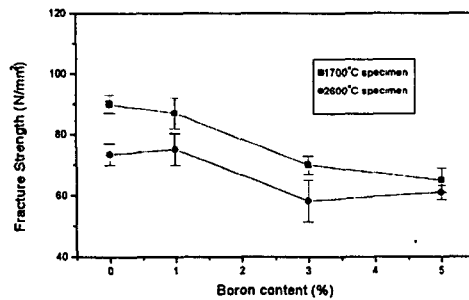


Fig. 5 Change of fracture strength as variation of boron contents in matrices

Hishiyama는 페놀수지로부터 유도된 탄소 매트릭스는 2800℃ 이상의 높은 온도에서 흑연화 될 수 있다고 보고하였다<sup>8)</sup>. 더욱이 이 실험에서 첨가제로 사용된 boron은 흑연화를 촉진시키므로 보다 낮은 온도에서의 흑연화의 가능성이 있다. 그러므로 앞에서 논한 2600℃의 ILSS값과 파괴강도의 급격한

저하는 페놀로부터 유도된 탄소 매트릭스가 흑연화됨에 따라 섬유-매트릭스의 접착력이 떨어지고 등방성 구조에서 이방성 구조로의 변화가 균열의 전파를 쉽게 하기 때문으로 생각된다.

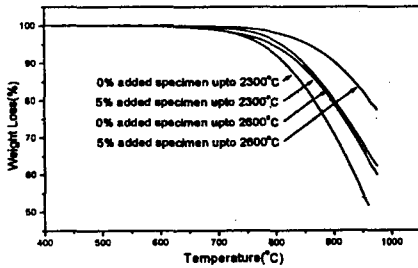


Fig. 6 Dynamic tests at 10°C/min up to 1000°C

Fig. 6은 TGA 승온시험의 결과로 2300°C로 처리된 시편(0%, 5%)과 2600°C로 처리된 시편(0%, 5%)의 산화에 따른 무게감소를 나타낸다. 우선 boron이 첨가된 시편이 그렇지 않은 시편보다 뛰어난 산화저항성을 나타내었다. 2300°C로 처리된 두 시편의 비교에서 약 20°C 정도의 산화시작온도의 차이를 볼 수 있다. 반면 2600°C로 열처리된 두 시편의 산화시작온도의 차이는 60°C 이상으로 차이가 난다. boron의 여러 산화억제 매커니즘 중 첫 번째는 450°C 근처에서 boron이 산소와 반응하여 boron oxide의 유리질을 형성하고 이것이 산화를 막는 장벽역할을 한다. 이 메커니즘은 boron으로 처리된 두 시편 모두에 적용될 수 있다. 두 번째 가능성은 흑연화의 영향으로 가장 확실한 산화억제 요인이다. 즉, 산소에 의한 탄소의 공격은 활성자리에서만 가능하다. 일반적으로 얼마나 많은 활성 자리를 가지고 있는지가 얼마나 쉽게 산소와 반응하느냐를 결정한다. 이러

한 활성자리의 관점에서 흑연화가 관련 관련된다. Lc와 interlayer spacing의 증가는 가능성있는 활성자리의 농도를 줄임으로 산화저항성은 증가한다. 같은 온도로 처리된 시편들과의 비교에서 이 흑연화의 영향이 똑같이 고려 될 수 있다. 마지막으로 boron 원자가 2350°C 또는 그 근처의 온도에서 탄소와 치환적으로 바뀔에 의한 산화저항성 증가를 들 수 있다. 2300°C의 온도에서는 치환 boron이 생성되지 않는다고는 할 수 없지만 2350°C에서 대기압과 같아지는 boron의 특성상 그 가능성은 2600°C에서 더 높다. 따라서 Fig. 6의 같은 온도로 열처리된 두 시편들 간의 비교에서 2600°C 열처리 시편들의 비교가 큰 차이를 보이는 것은 보론의 탄소와의 치환에 의한 영향으로 볼 수 있다.

#### 4. 결론

이번 연구는 산화저항성을 증가시키기 위해 매트릭스의 첨가제로 boron을 첨가하였을 때 탄소/탄소 복합재의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

1. boron의 함량이 증가함에 따라 기계적 물성은 떨어진다.
2. 열처리 온도의 증가는 ILSS와 파괴강도와 같은 기계적 물성을 떨어뜨렸다.
3. 모든 시편에 있어 열처리 온도의 증가에 따라 파괴거동은 Class I에서 Class III로 변화하였다.
4. boron의 첨가는 Class I에서 Class III로의 변화를 촉진시킨다.
5. 2600°C로의 열처리는 급격한 기계적 물성의 하락을 가져온다.
6. 2300°C와 2600°C로 열처리된 시편의 산화저항성의 비교에서 2600°C의 시편이 보다 높은 산화저항성을 나타내었다.

## 6. 참고 문헌

- 1) D. W. Mckee, in *Chemistry and Physics of Carbon* (Edited by P. L. Walker, Jr.), Marcel Dekker, New York, 7, 171 (1971)
- 2) S. M. Gee and J. A. Little, *Journal of Material Science*, 26, 1093 (1991)
- 3) D. W. Mckee, *Carbon*, 26, 551 (1987)
- 4) C. R. Thomas and E. J. Walker, Proc. *5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, 1, 520. SCI, London(1978).
- 5) E. Fizer and A. Gkogkidis, In *Petroleum Derived Carbons*(Edited by H. Ishida), 10. Elsevier, New York(1988)
- 6) A. G. Evans, F. W. Zok and J. Davis, *Comp. Sci. Technol.* 43, 3 (1991)
- 7) The Merk Index, 11th, 1349.
- 8) Y. Hishiyama, M. Inagaki, S. Kimura and S. Yama, *Carbon* 12, 249 (1974).