

삭마용 내열 복합재료의 열분해 반응인자 결정

김연철

Determination of Thermal Decomposition Parameters for Ablative Composite Materials

Yun Chul Kim

ABSTRACT

The thermal degradation of carbon/phenolic composite have been studied at high temperature by using thermogravimetric (TGA). A heating rate of 5, 10, 15, 30 and 50°C/min was used for the determination of thermal decomposition parameters of composite materials at high-temperature service. It has been shown that as the heating rates is increased, the peak decomposition rates are occur at higher temperature. Based on results of thermogravimetric analysis, the pyrolysis process is analyzed and physical and mathematical models for the process are proposed. The thermal analysis also has been conducted using transient heat conduction and the in-depth temperature distribution and the density profile were evaluated along the solid rocket nozzle. As a future effort the thermal decomposition parameter determined in this investigation will be used as input to thermal and mechanical analysis when subjected to solid rocket propulsion environment.

초 록

열용량분석기(TGA)를 사용하여 고온에서의 탄소/페놀릭 복합재료의 열분해를 연구하였다. 온도상승 속도는 5, 10, 15, 30 그리고 50°C/min 이었으며 온도 상승속도가 증가 할수록 최대 열분해 반응의 온도도 상승하였다. 열분해반응에서 얻어진 자료를 근간으로 물리-수학적인 모델을 제시하였으며 모델의 실효성을 판단하기 위하여 고체 추진기관 노즐의 연소시험을 통하여 내부 온도 분포 및 밀도 분포 자료를 해석 모델과 비교하였다. 향후 연구를 통하여 이러한 열분해 인자는 고체 추진기관의 열 및 구조 해석의 입력 자료로 활용이 될 것이다.

Key Words: TGA(열중량분석기), Carbon/Phenolic(탄소/페놀릭), Thermal Decomposition(열분해), Pyrolysis(열분해), Solid Rocket propulsion(고체추진기관)

1. 서 론

열차폐 물질의 분해 반응 기구에 관한 관심은 60년대에 우주발사체 기술로 대표되는 항공우주 공학에서 비롯된다. 특히, 미국과 러시아로 양분되어온 우주 과학 기술은 당시에 존재했던 탄소계 및 유리계 복합재료의 분해 기구를 정립하기 위하여 많은 실험이 진행되었다. 내열성 복합재료의 열분해 및 삭마 현상을 정확히 예측하기 위해서 사용되는 해석 프로그램에 필수적으로 입력되는 열분해 반응 상수 값은 실험적으로 얻어지고 있지만 열분해 반응 기구가 고체, 액체 및 기체상에서 이루어지는 복잡한 반응이기 때문에 실제 상황을 모사하기 위해서는 실험 방법의 선택뿐만 아니라 열분해 및 삭마 반응을 정확히 이해해야 한다. 기술 선진국에서는 많은 실험을 통하여 모델링 식을 선정 한 후에 재료의 열분해 반응 특성치를 실험실 규모에서 확보하였으며 새롭게 합성 및 제조되는 신물질의 특성도 빠른 시간에 성능을 예측 할 수 있도록 실험 방법이 표준화 되어있다 [1,2]. 복합 재료의 열분해 반응을 표현하기 위하여 반응 속도 상수를 구하게 되며 이렇게 얻어진 상수 값은 재료의 열분해 특성치가 되며 열분해 모사 프로그램에 쓰이는 입력 자료가 된다. 반응속도 상수를 찾기 위한 이론 및 실험식은 대부분이 Arrhenius 식에 근거한 변형된 식을 이용해 오고 있으며 사용되는 기기 및 방법은 열중량분석기 (Thermal Gravimetry Analyzer)에 의한 열분석 방법을 이용해 오고 있다 [3]. 열중량법에 의한 열분석 방법은 시료의 중량 변화를 온도 및 시간의 함수로써 기록한 것이다. 본 연구는 TGA 장비를 이용하여 탄소/페놀릭 복합재료의 열분해로 인한 숯 형성 반응을 불활성 분위기에서 가열 속도를 변화 시켜 얻은 열중량 곡선으로부터 열분해 현상과 분해 반응 특성 값을 구하고, 모델과 TGA 실험의 신뢰성을 확인하기 위하여 이론 열중량 곡선식에 근거한 고체추진기관의 노즐부품의 열분해 깊이를 분석 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 내열재료의 열분해 반응 기구

복합재료가 고온, 고압의 연소가스에 노출될 때 일어나는 열분해 현상은 복잡한 반응 기구를 나타낸다. 반응 초기엔 재료내부의 열전도에 의해 온도가 상승하고 작은 부피 팽창을 하게 된다. 재료 내부에 존재하는 수분과 미경화 물질의 확산 및 증발이 일어나고 온도가 550K 이상이 되면 열분해 반응은 재료 내부의 압력증가 및 열전도도 감소를 일으키는 분해가스를 발생 시키며 이는 내열재 표면에 결함을 일으키는 원인이 된다. 분해가스는 외부에 숯 층이 형성되면 숯 층의 온도 증가 때문에 탄소 증착이 이루어지며 이는 숯 층의 열전도 증가 효과를 이루게 된다. 또한 크랙킹에 의한 분해 반응이 일어나며 숯 층의 온도 상태 따라서 H_2 , CO , CH 등 저분자 물질로 분해가 일어난다. Glass계열 복합재료인 경우에는 1000K 부근부터는 녹은 SiO_2 와 탄화가스 (CO , CO_2)등과 반응을 하여 유입되는 열에너지를 흡수한다. 이 반응은 전체 화학반응에 의한 열에너지 흡수 중에서 약 70%이상 차지하게 된다. 2000K 이상에서는 녹은 유리의 증발이 주요 분해반응이며 탄소성 복합재료는 산소 성분 화합물의 확산에 의한 화학적 삭마 반응이 반응 기구를 결정한다. 숯 층의 삭마는 산화에 의한 침식 및 기계적 요인으로 인한 강도저하로 원재료로부터 떨어져 나가는 과정을 겪는다(Fig. 1).

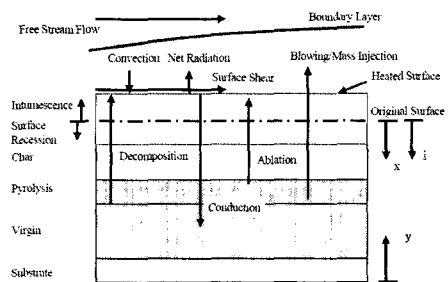


Fig. 1 Thermochemical Decomposition Phenomena

2.2 내부 열반응 모델

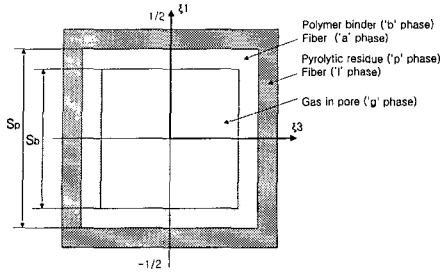


Fig 2. Unit cell of composite

부피가 일정하다고 가정한 경우에 재료의 밀도 감소는 수지 및 섬유에서 발생하는 분해가스 생성에 기인하는 기공의 증가 때문이며 최종 밀도 값은 열분해 반응 후 형성된 숲과 섬유의 부피 함유율에 따라서 결정된다 (Fig 2). 밀도가 감소하는 식은 Arrhenius 식에 근거하여 다음과 같은 미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} = -\frac{J_0}{\rho_b} \Gamma (\rho_m - \rho_m^x) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$t=0, \quad \rho_m = \rho_m^0 \quad (1)$$

초기조건을 기준으로 식 (1)을 적분하면 아래와 같은 적분식이 얻어진다.

$$\frac{\rho_m}{\rho_m^0} = 1 - \Gamma + \Gamma \exp\left(-\frac{J_0}{\rho_b} \Gamma \int_0^t \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dt\right) \quad (2)$$

TGA 실험에서 얻어진 중량 감소 곡선으로부터 활성화 에너지(\$E_A\$), 반응계수(\$J_0\$) 및 가스화율(\$\Gamma\$)이 얻어지며 이러한 반응인자는 온도 상승 속도에 따라서 다르게 나타난다. 또한 중량 감소 곡선의 모양도 온도 상승 속도가 증가함에 따라서 2단계 감소 반응에서 1단계 감소 반응으로 변하게 된다. 이는 온도 상승 속도가 증가 할수록 복잡한 n차 또는 2차 반응에서 단순한 1차 반응으로 수렴되는 것을 보여준다[4].

3. 실험 및 고찰

3.1 열분해 실험

TGA 실험에 사용된 재료는 탄소/페놀릭 복합 재료이며 복합재료의 특성은 다음과 Table 1에서 보이는 바와 같다.

Table 1. Characteristic of Carbon/Phenolic

인자	밀도	섬유 분율	수지	
			분율	가스화율
단위	g/cm ³	%	%	%
값	1.4	65	35	34

시편의 균일성을 확보하기 위하여 일정한 75~100μm 분말 크기로 제조하여 시험하였다. 온도 상승 속도의 영향을 보기 위하여 5, 10, 15, 30 그리고 50°C/min에서 실험하였으며 분석 구간은 페놀릭 수지의 분해가 일어나는 300°C 부근에서 분해반응이 끝나는 800°C로 정하였다.

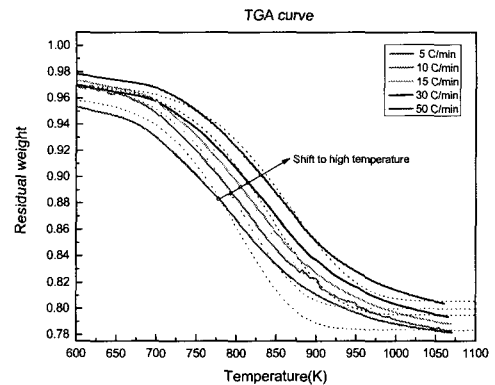


Fig 3. TGA curve

Figure 3에서와 같이 온도 상승 속도가 증가함에 따라서 열분해 반응이 일어나는 구간은 높은 온도 쪽으로 이동하고 있다.

3.2 모델의 검증

모델식을 검증하기 위하여 다음과 같은 해석 절차를 따랐다. 실험에서 얻어진 TGA곡선을 모사하기 위한 열분해 상수를 계산하였다. Figure 3에서 보이는 점선은 모델을 이용하여 그려진 것이다. 특히, 온도 상승속도가 증가하는 경우에 모델의 정확성이 증가함을 알 수 있다.

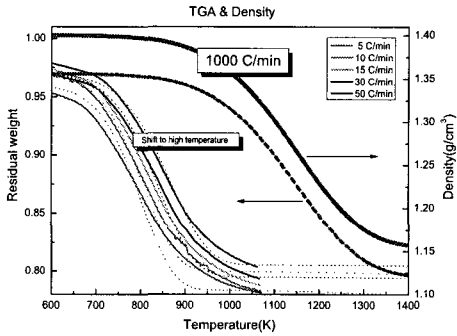


Fig. 4 Effect of heating rate on TGA

TGA 곡선으로부터 얻어진 열분해 인자를 근간으로 온도 상승 속도가 1000°C/min 인 경우의 중량 감소 곡선과 밀도 변화곡선을 생성하였다 (Fig 4). 밀도 변화곡선을 기준으로, 노즐 내열재 부품의 내부에서 측정된 온도와 대응시켜서 내열재의 밀도 분포를 예측 하였다 (Fig 5). 최종 적으로 내열재 부품을 절단하여 내부에서 일어난 열분해 결과를 관찰 하였다. 완전 숯 영역 과 열분해 영역의 위치는 모델에 의한 예측 값과 비교해 보면 ±1mm 오차범위에 있었다.

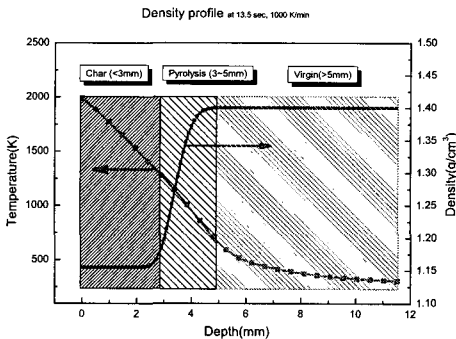


Fig. 5 Density profile in Carbon/Phenolic

4. 결 론

탄소/페놀릭 복합재료의 열분해반응을 TGA 장비를 이용하여 분석하고 모델의 검증은 고체 추진기관의 연소시험을 통하여 확인 하였다.

- 탄소/페놀릭 복합재료의 열분해 반응은 온도 상승속도가 증가함에 따라서 1차 분해반응으로 대표되며 제안된 모델식을 이용하여 모사가 가능하였다.
- 온도 상승속도가 증가할수록 열분해 반응이 최대로 일어나는 온도의 위치가 높은 온도 쪽으로 이동하며 분해반응 속도는 늦어진다.
- 온도 상승속도가 1000°C/min인 경우의 계산된 중량감소 곡선을 이용하여 노즐 부품의 열분해반응 구간을 ±1mm 오차범위에서 예측 하였다.

참 고 문 헌

1. M. E. Boyle and R. F. Cozzens, "The effect of high heating rate on pyrolysis of carbon/phenolic composites," AD-A200320, 1988
2. J. B. Henderson and M. R. Tant, "Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic ablative materials by a multiple heating rate method," Vol. 44, Thermochemica, 1981, pp.253-264
3. Sergey Vyazovkin, "A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data", International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 28, 1996, pp.95-101
4. 김연철, "로켓노즐용 내열재의 열반응 상수 측정기법 연구", 국방과학연구소, MSDC-421-990446, 1999