

## 論文

## 페놀수지를 Matrix Precursor로 한 2D 탄소/탄소 복합재의 열충격 저항성

송기근\* · 오인석\*\* · 주혁중\*\*

## Thermal Shock Resistance of 2D Carbon/Carbon Composites Fabricated with Carbon Fiber and Phenolic Resin Matrix Precursor

K.G. Song\*, I.S. Oh\*\* and H.J. Joo\*\*

## ABSTRACT

Thermal shock test for 2D carbon fiber reinforced composites(CFRC) was conducted to study the behavior of crack, the oxidative resistance and the mechanical properties of CFRC against thermal shock.

CFRC were fabricated with 8H/satin woven fabric carbon fiber and phenolic resin matrix precursor. Fillers such as graphite powder or carbon fiber powder were added to study their effect on CFRC. The specimens in N<sub>2</sub> atmosphere were thermally shocked by heating in 1000°C for 15 minutes and then cooling in 75°C for 25 minutes. Thermal shocks repeated 30, 50 and 100 cycles. As thermal shock cycles increased, the oxidative resistance of CFRC decreased because the fine cracks in CFRC were created, but mechanical properties such as flexural strength or interlaminar shear strength were little changed. CFRC with filler was superior to CFRC without filler in mechanical properties.

## 초 록

2D 탄소/탄소 복합재(CFRC)의 열충격저항성을 살펴보기 위하여 시편에 열충격을 반복하여 가한 후 균열거동과 공기산화 저항성 및 기계적 물성의 변화를 관찰하였다.

8H/Satin Woven Fabric 탄소섬유와 Matrix Precursor로 페놀수지를 사용하여 시편을 만들었으며, 충전재의 효과를 살펴보기 위하여 미세하게 분쇄한 탄소섬유와 흑연분말을 green body 제조시 첨가하였다. 시편에 열충격을 주기 위해 시편을 N<sub>2</sub> 분위기하에 1000°C에서 15분 방치 후 75°C에서 25분간 냉각시키는 과정을 30회, 50회, 100회로 나누어 실시하였다. 열충격 회수가 증가함에 따라 CFRC 내에 미세균열이 생성되어 결과적으로 공기산화 저항성을 감소시켰다. 그러나 굴곡강도나 층간전단강도와 같은 기계적 물성은 거의 변화가 없었다. 충전재가 첨가된 CFRC는 충전재가 첨가되지 않은 CFRC에 비해 상대적으로 기계적 물성이 더 우수함이 관찰되었다.

\* 국방과학연구소

\*\* 충남대학교 고분자공학과

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재(CFRC)는 거의 “0”에 가까운 열팽창계수와 높은 열전도도를 갖고 있어 열충격에 대한 저항성이 우수하며, 초고온에서도 고강도 및 고강성을 유지하는 특성이 있어 로켓트의 노즐이나 핵반응로 등의 열차단 구조물에 이용되고 있다. 그러나 탄소/탄소 복합재(CFRC)의 열충격에 관한 참고문헌이나 자료는 극히 미미하며 실험방법도 정립되어 있지 않으므로 CFRC를 열차단 구조물로 가장 적절히 사용하기 위해서는 열충격 특성에 관한 연구가 필요하다.

현재까지 조사된 CFRC의 열충격 시험방법으로는 S.Sato가 고안한 Thermal Disk Test[1~3]가 있으며, CFRC 이외의 결합재로 세라믹이나 금속물질을 사용한 복합재의 열충격 시험으로는 시편을 고온으로 가열 후 실온에서 급격히 냉각시키는 공정을 반복하여 물성의 변화를 관찰하는 방법[4~5]이 사용되고 있다. NASA의 Lewis Research Center에서는 로켓엔진 터보 펌프의 구성품으로 사용되는 섬유강화 세라믹 복합재의 열충격 특성을 살펴보기 위해 로켓엔진의 수소/산소 혼합기체의 연소환경과 유사한 환경하에서 실험을 하기도 하였다[6].

본 연구에서는 로켓 노즐이나 핵 반응로 등과 같은 열차단 구조물로 사용 가능한 CFRC의 열충격에 대한 균열거동이나 공기산화저항성, 기계적 물성 등의 변화를 살펴보고자 페놀수지를 결합재로 하여 2D CFRC를 만들고 이에 대한 열충격 시험을 실시하였다. 시험에 사용된 CFRC는 탄화시 페놀 수지의 수축을 감소시켜 기계적 물성을 향상시키기 위해 탄소섬유분말과 흑연분말을 각각 첨가하였으며, 고밀도화를 위해 5회의 탄화와 1회의 흑연화 공정을 거쳐 제작한 각 시편의 밀도변화를 관찰하였다. CFRC에 대한 충전재의 첨가와 흑연화 공정의 효과 및 반복되는 열충격의 영향을 살펴보기 위해 CFRC의 균열거동 및 공기산화저항성을 광학현미경과 열분석기를 이용하여 관찰하였으며, 만능시험기를 사용하여 굴곡강도와 굴곡탄성률 및 층간전단강도의 변화를 살펴보았다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시편제작

2D CFRC를 제조하기 위해 프리프레그는 Table 1과 같은 물성을 갖는 태광산업(주)의 8H/Satin 2D Woven Fabric을 사용하였으며, 이때 사용한 결합재는 Table 2와 같은 물성을 가진 강남화성(주)의 노블락형 페놀수지를 사용하였다. 충전재로 사용한 흑연분말의 물성은 Table 3과 같으며, 탄소섬유분말은 Table 1의 물성을 갖는 탄소섬유를 길이 7 mm 정도로 잘라 Ball Mill로 분쇄한 것을 사용하였다.

충전재는 적당한 크기의 프리프레그에 함침된 페놀수지에 대하여 10wt%가 되도록 정확히 계량한 다음 sieve를 이용하여 균일하게 분산시켜 주었다.

Table 1. Properties of 2D woven fabric prepreg.

Fiber type	Diameter( $\mu\text{m}$ )	Filament
TZ-307	6.85	12000
Woven type	Matrix precursor	Resin contents
8H/Satin	Phenolic resin	45wt%

Table 2. Properties of phenolic resin.

Phenolic resin type	Melting point( $^{\circ}\text{C}$ )	Curing temperature( $^{\circ}\text{C}$ )	Fixed carbon(wt%)
Novolac	76~86	120~160	59.9

Table 3. Properties of natural graphite powder.

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Sublimation point( $^{\circ}\text{C}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
5	3,900	2.26
Carbon yield (%)	Ash (wt%)	Volatile components(%)
97.46	1.94	0.63

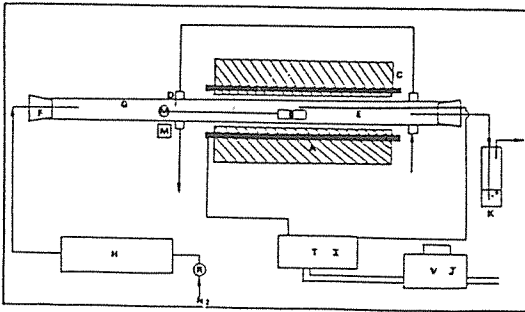
Green Body의 적층성형은 결합재인 페놀수지의 점도가 최적인  $80^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 에서  $75 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력을 서서히 가한뒤 경화반응이 시작되는  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간, 경화반응이 끝나는  $160^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 후경화를 시켜 제조하였으며[7], CFRC는 페놀수지의 탄화거동을 고려하여 Green Body를 환원분위기하의 박스로에서 다음과 같은 승온속도로  $1000^{\circ}\text{C}$ 까지

가열 탄화하여 만들었다.

0℃  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$  200℃  $\xrightarrow{7^{\circ}\text{C/min}}$  700℃  $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}}$  1000℃

CFRC의 고밀도화를 위해서 5회의 함침/재탄화를 실시하였으며, 시편의 절반은 고밀도화에 대한 흑연화 공정의 효과를 살펴보기 위하여 4회의 함침/재탄화 후 흑연화한 다음 최종적으로 함침/재탄화 하였다. 함침된 CFRC의 경화 및 탄화는 Green Body 제조시의 경화 및 탄화 온도 Profile에 따라 하였으며, 흑연화는 미국의 Astro사 High Temperature & High Pressure 장비를 사용하여 2300℃까지 처리하였다.

## 2-2. 열충격 시험



A : Furnace. B : Substrate. C : Electric heater. D : Water jacket. E : Thermocouple. F : Silicone Rubber cap. G : Quartz tube. H : Surge tank. I : Temperature controller. J : Transformer. K : Separator. R : Regulator. M : Magnetic.

Fig. 1. Schematic diagram of thermal shock cycling equipment.

열충격 시험장치는 Fig.1과 같으며, 2D CFRC 시편에 열충격을 주기 위해 시편을 질소분위기하에 1000℃로 가열된 로의 내부에서 15분 방치후 약 75℃로 유지되고 있는 냉각코일 부분으로 10초 이내에 이동시켜 25분간 냉각시켰다.

## 2-3. 분석 및 물성평가

열충격의 회수 증가에 따른 2D CFRC의 균열거동은 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며, 공기 산화 저항성은 300℃부터 940℃까지 20℃/min의 승온속도로 공기분위기하에서 Mettler TA4000 열분석기를 이용하여 TG 50 mode로 수행하였다. 굴곡강도 및 굴곡탄성률은 ASTM D 790에 따라 Three Point Bending 법으로 실시하였으며, 층간전단강도는 독일 공업품 표준규격 DIN 29971에 의거하여 Short Beam Test 방법으로 시험하였다. Table 4는 각각의 시험에 사용된 시편수를 열충격 회수 및 CFRC의 제조조건에 따라 구분한 것으로, CFRC는 5회의 함침/재탄화만을 한 것과 함침/재탄화 공정 중간에 흑연화 공정을 첨가한 것으로 구분하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 흑연화 공정에 따른 CFRC의 밀도 상승 효과

CFRC를 고밀도화시키기 위해 함침 및 재탄화를

Table 4. Sample numbers according to manufacture and test condition.

CFRC Types		Thermal cycles				ILSS			F.S.			T.G.A.		Morphology
		0	30	50	100	0	30	50	0	30	50	0	100	
Carbonization <sup>1)</sup>	CFRP	8	8	8	7	4	4	4	2	2	2	2	2	2
	CFRP + C <sup>3)</sup>	4	7	7	6	4	4	4	2	2	2	2	2	2
	CFRP + Gr <sup>4)</sup>	8	8	8	7	4	4	4	2	2	2	2	2	2
Graphitization <sup>2)</sup>	CFRP	8	8	8	7	4	4	4	2	2	2	2	2	2
	CFRP + C	8	8	7	7	4	4	4	2	2	2	2	2	2
	CFRP + Gr	7	8	7	6	4	4	4	2	2	2	2	2	2

Note. Sample size : F.S.(Flexural Strength) : 10W × 60L × 2t

ILSS(Interlamina Shear Strength) : 10W × 20L × 2t

1) CFRC with five impregnation/carbonization.

2) CFRC with five impregnation/carbonization including one graphitization.

3) CFRC with carbon fiber powder as filler.

4) CFRC with graphite powder as filler.

반복적으로 수행함에 따라 기공의 입구가 점차적으로 닫히게 되어 고밀도화 효과가 저하된다.

따라서 결합재내의 작아진 기공입구를 크게하여 함침을 용이하게 할 필요가 있으며, 이는 CFRC를 흑연화시켜 결합재에서 결정들을 재배열시킴으로서 달성할 수 있다.

Fig. 2는 함침 및 재탄화 공정을 반복하는 중간에 흑연화 공정의 유무에 따른 고밀도화 효과를 나타낸 것으로 탄소섬유분말을 첨가한 CFRC가 가장 높은 밀도를 나타내었으며 전반적으로 흑연화 공정을 거친 CFRC가 탄화만한 것보다 약 5%의 밀도상승 효과가 나타났다.

CFRC를 고밀도화 시키기 위해서는 밀도증가가 현저히 둔화되는 함침 및 재탄화 공정 다음에 흑연화 공정을 실시하고 최종적으로 함침 및 재탄화를 하는 것이 바람직하다.

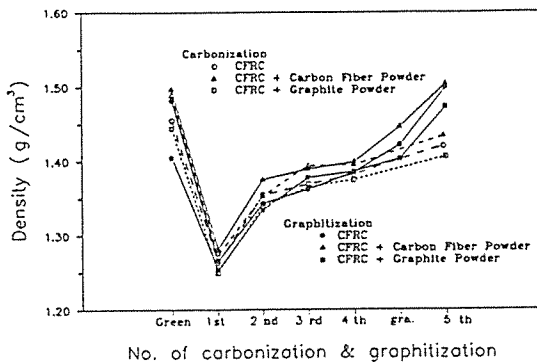
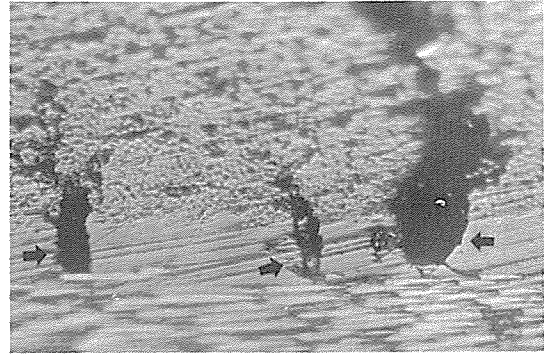


Fig. 2. Effect of the intermediate graphitization for densification of the phenolic resin matrix CFRC.

### 3-2. CFRC의 Morphology 및 균열거동

Fig. 3에서 보는 바와 같이 충전재를 첨가한 CFRC는 첨가하지 않은 CFRC에 비해 크고 작은 균열들이 비교적 적었으며, 특히 결합재와 탄소섬유 사이에 골고루 분포한 흑연분말은 탄화시 결합재의 수축을 분산시켜 균열발생 억제와 분기 작용을 하고 탄소섬유와 결합재의 결합력 약화도 완화시키는 작용을 하는 것으로 관찰되었다.

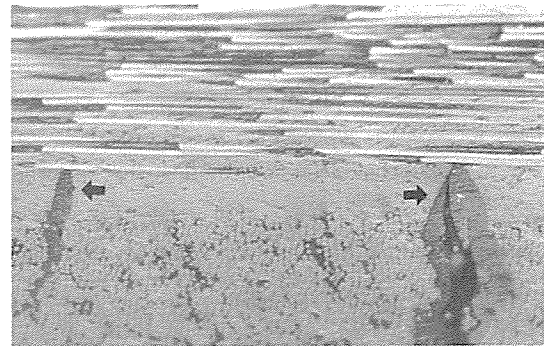
열충격 회수 증가에 따른 CFRC의 균열거동은 충전재의 첨가나 흑연화 공정의 유무에 관계없이



(a)



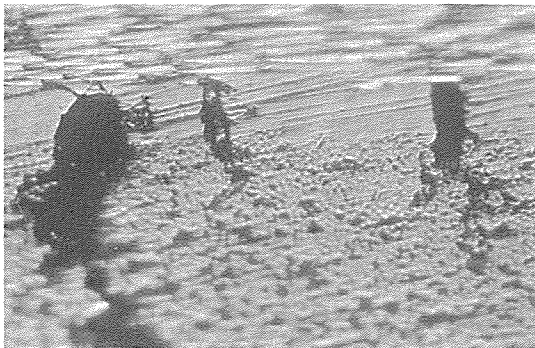
(b)



(c)

Fig. 3. Microscope photographs of the phenolic resin matrix CFRC with fillers after 5th carbonization.  
a) No filler, b) Carbon fiber powder(10wt %), c) Graphite powder(10wt%).

열충격 회수가 증가함에 따라 미세균열은 생성되었으나 큰 균열의 생성이나 성장은 관찰되지 않았다. Fig. 4는 충전재를 첨가하지 않은 CFRC를 5회 함침/탄화한 후 열충격을 가한 다음 적층두께 방



(a)



(b)



(c)

Fig.4. Microscope photographs of the thermally shocked CRFC without filler after 5th carbonization.

a) 0 cycle, b) 30 cycle, c) 100 cycle.

향의 단면을 광학 현미경으로 사진촬영한 것으로 100회의 열충격 후에 미세한 균열만이 다소 생성되었음을 보여주고 있다. 이와같은 현상은 CFRC가 높은 열전도도 및 낮은 열팽창 계수를 갖고 있을 뿐만 아니라 보강재와 결합재의 열팽창 계수가 일

치하기 때문인 것으로 사료된다.

### 3-3. CFRC의 공기 산화 저항성

Fig.5와 Fig.6은 각각 열충격을 주지 않은 시편과 100회의 열충격을 준 시편의 TGA 결과로서 100회의 열충격을 받는 시편은 공기와 반응하여 900℃ 부근에서 완전히 분해되었으나, 열충격을 받지 않은 시편은 30~60%의 분해만 일어났다. 이는 열충격에 따라 생성된 미세균열이 공기와의 접촉면적을 확대시키기 때문이다. 또한, 함침/재탄화만한 CFRC가 중간 흑연화공정을 도입한 것보다 공기산화 저항성이 떨어지는 것이 관찰되었다.

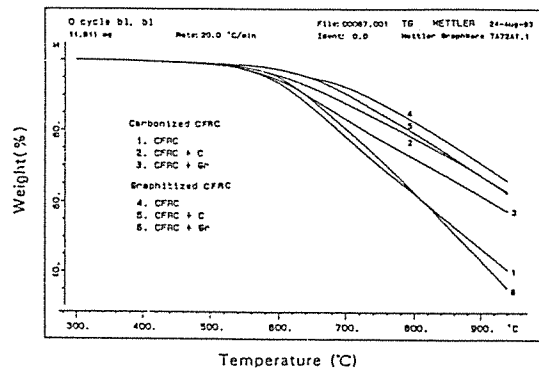


Fig.5. TGA thermogram of the phenolic resin matrix CRFC without thermal shock.

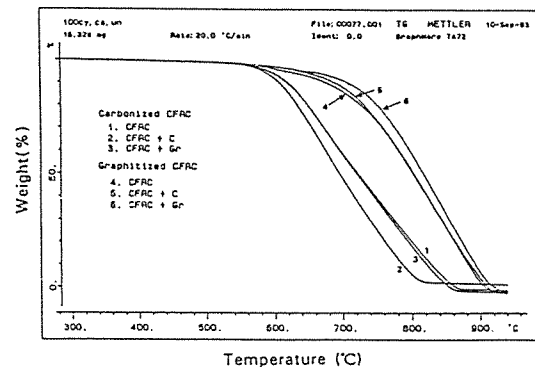


Fig.6. TGA thermogram of the phenolic resin matrix CRFC with thermal shock(100 cycles).

### 3-4. CFRC의 기계적 물성

Fig.7과 Fig.8 및 Fig.9는 열충격 회수에 따른 CFRC의 굴곡강도와 굴곡탄성률 및 중간전단강도를

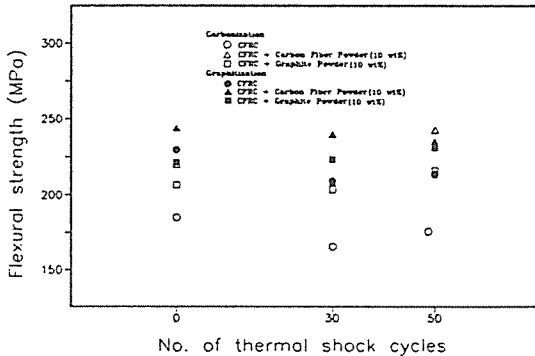


Fig. 7. Flexural strength of 2D CFRC according to thermal shock cycles.

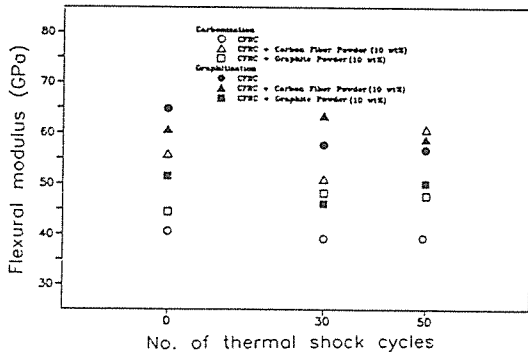


Fig. 8. Flexural modulus of 2D CFRC according to thermal shock cycles.

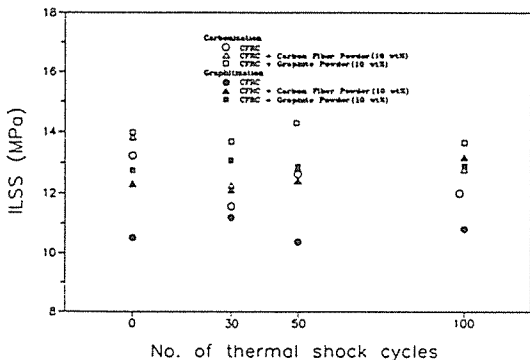


Fig. 9. Interlaminar shear strength of 2D CFRC according to thermal shock cycles.

나타낸 것으로 열충격에 따른 굴곡성질이나 층간 전단강도의 저하는 거의 없었다. 이와 같은 이유는 CFRC가 높은 열전도도와 낮은 열팽창계수를 갖고 있다는 점 이외에 보강재와 결합제간의 열팽창계수가 일치하여 열충격시 이들 사이에 결합력 이완이 없기 때문이다. 또한 CFRC의 기계적 물성은 충전

재를 첨가시 더 우수한 것으로 나타났는데, 이는 전술한 바와같이 충전재가 CFRC의 탄화시 결합재의 수축으로 인한 균열생성이나 성장을 억제하고 탄소섬유와 결합재의 결합력 이완을 완화시키기 때문이다. 특히 길이 방향으로 배향된 탄소섬유분말은 굴곡강도를, 흑연분말은 층간전단 강도를 더 증가시키는 것으로 관찰되었다. CFRC의 고밀도화를 위한 중간 흑연화 공정이 CFRC의 굴곡강도는 증가시켰으나 층간전단강도는 감소시켰다.

#### 4. 결 론

탄소섬유(8H/Satin Woven Fabric)와 페놀수지를 사용하여 제조한 프리프레그에 탄소섬유분말과 흑연분말을 첨가하여 2D CFRC를 제작하였으며, 흑연화공정 효과와 열충격에 따른 균열거동, 공기산화 저항성, 기계적 물성 변화를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 탄소섬유분말을 첨가한 CFRC가 가장 높은 밀도를 나타내었으며, 고밀도화 과정에서 중간흑연화를 거친 CFRC가 탄화만 거친 것 보다 약 5%의 밀도상승 효과가 나타났다.

2) CFRC 제조시 충전재를 첨가하므로써 CFRC 탄화시 균열 생성이나 성장을 억제할 수 있었으며, 열충격 회수가 증가함에 따라 CFRC 내에 큰 균열의 생성이나 성장은 없었으나 미세 균열이 생성되었다.

3) 열충격을 받은 시편이 공기산화 저항성이 감소하였으며, 중간흑연화를 도입하므로써 산화개시 온도가 100°C정도 상승되었다.

4) 충전재를 첨가해 주므로써 기계적 물성이 향상되었으며 열충격 회수 증가에 따른 2D CFRC의 기계적 물성은 변화가 거의 없었다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Sato, Kazujiro Sato and Yoshio Imamura, "Determination of the Thermal Shock Resistance of Graphite by Arc Discharge Heating", *Carbon*, Vol.13, 1975, pp.309-316.

2. S. Sato and K. Kawamata, "Thermal Shock Resistance and Fracture Toughness during the Graphitization Process", *Carbon*, Vol.19, 1981, pp.111-118.

3. S. Sato, A. Kurmada, and K. Kawamata, "Neutron Irradiation Effects on Thermal Shock Resistance and Fracture Toughness of Graphites as Plasma-facing First Wall Components for Fusion Reactor Devices", *Carbon*, Vol.27, No.4, 1989, pp.507-516.

4. Y. Kim, W.J. Lee and E.D. Case, "Thermal Fatigue Behavior of Ceramic Matrix Composites : A Comparison among Fiber Reinforced", Whisker Reinforced, Particulate Reinforced, and

Monolithic Ceramics", *Proceedings of the American Society for Composites*, 1990, pp.871-881.

5. Tetsuyuki Kyono, Ian W. Hall, Minoru Taya and Atsushi Kitamura, "Thermal Cycling Damage in Carbon Fiber/Aluminum Composites", *Composites '86 : Recent Advances in Japan and the United States*, Tokyo, 1986, pp.553-561.

6. Andrew J. Eckel, John Z. Gyekenyesi, Thomas P. Herbell and Edward, R. Generazio, "Thermal Shock of Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites", N91-19295.

7. 주혁중 외, "이차원 구조(2D) 탄소섬유 보강 복합재의 탄화과정 중 기질의 형태변화", 한국재료학회지, Vol.2, No.4, 1992, p.298.