

論文

탄소섬유강화 복합재료의 열주기저항성과 열팽창특성

조동환* · 안영석* · 윤병일** · 박인서** · 김성재** · 한운섭***

Thermal Cycling Resistance and Thermal Expansion of
Carbon Fiber-Reinforced CompositesDonghwan Cho*, Young Seok Ahn*, Byung Il Yoon**,
In Seo Park**, Sung Jae Kim** and Woon Seob Han***

ABSTRACT

The present study suggests a method to examine the thermal cycling resistance by measuring weight change in the composite material occurring during an exposure to different thermal cycling conditions above 900°C in air using a modified thermogravimetric apparatus. The thermal cycling resistance and microstructural behavior depending upon temperature, time, and number of exposure and the linear thermal expansion for various composites composed of carbon fabric reinforcement and different matrices were compared and analyzed. The result revealed that the carbonized composite containing pyrolytic carbons from the CVI process(1C/C + CVI) shows better thermal cycling resistance and lower thermal expansion than other composites including the re-carbonized composite(2C/C) under the given thermal cycling conditions. On the other hand, carbon fiber-phenolic greenbody exhibited worse thermal cycling resistance and higher thermal expansion and contraction behaviors than any other composite used in this work.

초 록

본 연구에서는 변형된 열중량분석장치를 이용하여 공기중 900°C 이상에서 여러 열주기조건에서 노출된 복합재료에 대한 중량변화의 측정을 통하여 재료의 열주기저항성을 예측할 수 있는 방법을 제시하였다. 탄소직물 보강재와 서로 다른 매트릭스로 구성되어 있는 여섯 가지 탄소섬유강화 복합재료에 대한 노출온도, 노출시간 및 노출횟수에 따른 열주기저항성과 미세구조 거동, 그리고 선형열팽창특성을 비교·분석하였다. 그 결과, 주어진 열주기 조건하에서 1차 탄화체에 CVI처리를 한 복합재료(1C/C + CVI)가 2차 탄화체(2C/C)나 다른 복합재료 보다도 우수한 열주기저항성과 낮은 열팽창특성을 나타내었다. 반면에, 탄소섬유-페놀수지 greenbody는 가장 낮은 열주기저항성과 가장 변화가 큰 열팽창과 수축 거동을 보여 주었다.

* 금오공과대학교 고분자공학과

** 국방과학연구소

*** 대우중공업(주) 우주항공연구소

1. 서 론

항공우주소재로서 탄소섬유강화 복합재료(carbon fiber-reinforced composites)는 경량성, 내구성, 내열, 가공성 등이 요구되는 경, 중량 항공기의 부품 및 구조재로부터 고온산화 저항성 및 삭마저항성(ablation resistance) 등의 특수물성이 요구되는 유도미사일이나 우주왕복선 등의 첨단소재에 이르기까지 지난 20여년 동안 많은 관심을 받아왔다. 그동안 고분자수지는 이러한 복합재료의 매트릭스로서 중요한 역할을 해왔다. 특히, 개발된지 80년 이상된 최초의 상업화된 수지이며, 비교적 저렴하고 다루기도 용이한 페놀수지는 고온저항성 및 삭마저항성을 필요로 하는 탄소섬유 복합재료의 매트릭스수지로서 지금까지도 일반화 되어 있다[1]. 그 주요 이유로는 페놀수지가 열분해시에도 다른 고분자수지에 비하여 높은 탄화율(char yield)을 유지하며, 탄소섬유 강화재 사이에 형성된 char는 주위에서 발생되는 열을 흡수하는데 중요한 역할을 하기 때문이다[2~3]. 그러므로, char 층은 thermal barrier 기능을 하는 절연체(insulator)로서 작용하기도 한다.

고온저항성, 삭마저항성 및 열팽창특성은 서로 매우 밀접한 관계가 있다. 이들 특성은 기계적 물성에서의 심각한 저하 없이 재료로부터 열이 제거되거나, 또는 재료가 열을 흡수하는 현상에 의하여 중요하게 영향을 받는다. 이러한 현상에서는 재료가 순간적으로 고온으로 가열되었다가 냉각되는 분위기에 여러 회에 걸쳐 반복적으로 노출되기도 하고, 장시간 동안 고온 분위기에 놓여지기도 한다. 열분해, 삭마현상, 열충격정도가 비교적 심각하지 않거나, 약하게 작용하는 부분에는 탄소섬유-페놀수지 복합재료가 많이 사용되어 왔고 현재도 사용되고 있으나, 보다 극심한 환경조건에 반복적으로 노출되며, 보다 나은 성능과 수명이 요구되는 부분에는 고부가가치의 탄소-탄소 복합재료(carbon-carbon composite)의 사용이 필수적이다[4~5]. 고성능 탄소-탄소 복합재료는 금속 또는 세라믹 복합재료 보다 밀도가 낮으며(1900 kg/m^3), 열팽창계수는 거의 무시될 정도로 작다. 또한, 높은

열전도도와 매우 낮은 열팽창 특성 때문에 열충격 저항성이 매우 우수하며, 1500°C 이상의 고온에서도 우수한 기계적 특성을 유지할 수 있는 첨단 복합소재이다[5~7].

여러 고온특성을 비교할 때, 일반적으로 $1700 \sim 1900 \text{ kg/m}^3$ 의 고밀도 탄소-탄소 복합재료는 탄소섬유-페놀수지 또는 낮은 밀도의 탄소-탄소 복합재료 보다 우수하다. 그러나, 사용 목적에 따라서는 고부가가치의 탄소-탄소 복합재료 보다 고온 특성은 비교적 뛰어나, 제조단가가 낮으면서 필요 성능을 만족시켜 줄 수 있는 재료가 더욱 적절하게 요구되기도 한다. 그러므로, 탄소섬유-페놀수지 복합재료와 단지 1~2회의 탄화공정만을 거쳐 제조할 수 있는 $1400 \sim 1500 \text{ kg/m}^3$ 정도의 낮은 밀도를 갖는 탄소-탄소 복합재료의 고온특성을 비교 조사하는 것은 의미가 있다. 따라서, 본 연구에서는 탄소섬유와 페놀수지로부터 제조된 탄소섬유-페놀수지 greenbody, 1차탄화체, 함침/경화 공정으로 마무리한 1차탄화체, 1차탄화체에 CVI 처리를 한 복합재료, 그리고 2차 탄화체의 여섯 종류의 탄소섬유강화 복합재료가 공기중에서 900°C 이상의 고온에서 상온으로의 순간적인 온도변화 조건에 반복 노출된 후의 열주기저항성(thermal cycling resistance) 및 미세구조 그리고 열팽창 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 출발물질

탄소섬유강화 복합재료의 강화제로는 태광산업(주)에서 생산된 표면처리와 사이징 과정을 거친 3K PAN계 탄소섬유가 8 H/S 직물 형태로 사용되었다. 매트릭스수지로는 코오롱유화(주)의 레졸형태 페놀수지(phenol-formaldehyde resin)가 공급된 상태 그대로 사용되었다. 경화제나 반응촉진제의 사용없이 열경화가 가능한 이 수지는 담황색의 액체상태로 존재하며, 약 60%의 고형분과 약 40%의 희석제로 구성되어 있다. 경화된 수지의 탄화율은 불활성분위기의 1100°C 에서 약 70%인 것으로 조

사되었다[8]. 탄화체 제조를 위한 함침제(impregnant)로는 공업용 furfuryl 알콜이 사용되었으며, furfuryl 알콜의 반응촉매제로는 Aldrich Chem. Co.에서 구입한 *p*-toluene sulfonic acid(0.05 wt %)가 사용되었다.

2-2. 탄소섬유-페놀수지 복합재료 제조

미리 준비된 탄소섬유-페놀수지 프리프레그를 적층한 후, 오토클레이브를 사용하여 진공 bagging 방법으로 성형하였다. 효율적인 성형을 위하여 70°에서 60분, 100°에서 120분, 그리고 150°에서 150분의 3 단계 경화온도와 시간이 사용되었으며, 압력은 150 psi로 70°에서 약 50분 경과후 10 psi/min로 가하였다. 얻어진 복합재료는 후속공정에 알맞게 100mm×100mm 크기로 절단하여 사용하였다.

2-3. 탄화체 제조

탄화 공정 : 제조된 탄소섬유-페놀수지 green-body의 1차와 2차 탄화는 상압, 질소분위기의 탄화로에서 1000°C까지 행하였다. 1000°C에서 10시간을 유지한 후 자연냉각하였다. 승온속도는 1차 탄화공정에서는 20°C/h이었으며, 재탄화시에는 함침된 수지의 휘발분이 가장 활발하게 발생하는 350~700°C 구간에서 20°C/h, 다른 온도구간에서는 50°C/h로 공정시간을 고려해서 좀 더 빠른 승온속도에서 진행하였다.

함침 및 경화 공정 : 함침은 상압에서 초음파 함침법(ultrasonic impregnation method)을 사용하여 ultrasonic bath(Hanil Ultrasonic UG1200)에서 행하였다. 함침액에 복합재료의 침지시간은 약 60분이었다. 경화는 오븐에서 행하였으며, 85°C와 140°C에서 각각 2시간씩 경화시켰다. 함침/경화 공정을 1회만 행한 시편과 2회 반복하여 행한 시편을 각각 준비하여 물성평가에 사용하였다.

CVI 공정 : 화학기상침투(chemical vapor infiltration : CVI) 공정은 1차적으로 900°C, 25h, 200 sccm, 5 torr, 2차적으로는 1100°C, 75h, 110

sccm, 100 torr의 조건을 사용하여 행하였다. 실험에 사용된 가스는 반응가스로 100% 프로판(C_3H_8)을, carrier 가스로 질소를 사용하였다.

2-4. 열주기 시험

각 복합재료에 대한 열주기 시험은 Fig. 1에 자세히 묘사된 바와같이, 기존의 열중량분석 기기(Dupont 951 TGA) 원리를 토대로 변형된 방법에 의해 수행하였다. 각 시편의 공기중에서 주어진 노출온도, 노출시간과 노출횟수에 따라 hot zone과 cold zone을 왕복이동하는 주기적인 열산화(thermal oxidation) 조건으로부터 발생하는 중량변화를 조사하였다. 각 시편의 초기중량은 약 30mg이었다. 시편의 중량변화는 on-line 모니터를 통하여 1/10mg의 변화까지 정확하게 측정되었다. Hot zone과 cold zone의 온도는 sample pan과 인접하여 수평으로 위치한 열전대에 의해 측정되었다. 주어진 노출시간 동안 hot zone에 위치한 시편을 cold zone으로 조심스럽게 이동시키는 주기를 반복한 후, 매 10회 마다의 중량변화를 읽고, 100회 주기까지 측정하였다. 이때 hot zone에서 상온의 cold zone까지 냉각되는데 소요되는 시간은 약 10초 정도이었다.

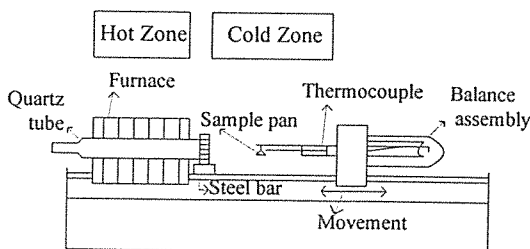


Fig. 1. An illustration of a thermal cycling apparatus used in this study.

2-5. 열팽창특성 조사

각 복합재료의 선형열팽창특성의 비교는 열기계 분석기기(TMA 7, Perkin Elmer)를 사용하여 질소분위기에서 분당 5°C의 승온속도로 800°C 이상까지 행하였다. 시편은 Isomet low speed saw

(Buehler Ltd.)를 사용하여 $5\text{mm} \pm 0.4\text{mm}$ 의 크기로 절단하였으며, 시편마다 높이가 수평이 되도록 가공하였다.

2-6. 미세구조 관찰

1000℃에서 1회에 5초의 노출시간을 갖는 조건에서 100회 열주기시험 후 잔존하는 각 시편(residue)에 대한 미세구조를 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열주기저항성

재료에서 주어진 환경에 따른 중량변화의 측정은 종종 열안정성에 대한 정성적인 정보를 유용하게 제공하여 준다. 많은 구조재료는 시간이 경과됨에 따라 노화되며, 아울러 성능은 저하된다. 이러한 현상은 열, 산소, 그리고 응력 등의 영향에 의하여 가속될 수 있다. 그동안 탄소섬유 복합재료의 열노화(thermal aging) 현상에 대한 다양한 연구가 있어 왔다[9, 10]. 그러나, 이들 연구의 대부분은 400℃ 이하의 온도영역을 설정하여 실험하였다. 탄소섬유-페놀수지 복합재료 및 탄화 복합재료에 대한 공기중에서의 열안정성에 대한 이전의 연구 결과[8, 11]를 간단히 설명하면, 탄소섬유-페놀수지 복합재료는 초기 400℃까지 안정하다가 이후부터 페놀수지 매트릭스 분해에 의한 중량감소가 시작되며, 500℃ 이상에서 활발해지는 탄소섬유의 산화반응과 함께 900℃ 부근에서는 거의 완전한 burn-off가 발생하였다. 탄화공정을 거친 복합재료는 탄화횟수에 따라 차이가 있으나, 일반적으로 약 600℃까지 중량변화 없이 열적으로 매우 안정하며, 이 온도부터는 주위에서 도입되는 산소의 영향에 의한 산화반응에 매우 민감해지면서 급격한 중량감소를 보이고, 900~1100℃ 범위에서 완전한 burn-off가 발생하였다. 또한, 탄소섬유-페놀수지 복합재료는 공기중 692℃ 등온(isothermal) 조건으로 승온과정 중 심각한 중량손실이 있었으며,

등온실험 중에도 초기에 산화반응에 의한 급격한 중량감소를 나타내는 것으로 조사되었다[8]. 그러므로, 매트릭스의 분해온도나 탄소섬유의 산화반응 온도 보다 높은 고온등온 조건에서 열산화 분위기에 노출되는 탄소섬유 복합재료의 열노화 특성을 조사할 경우에, 승온과정 중 재료의 심각한 중량손실 및 고온등온에서 급격한 중량변화 등 측정상의 문제점이 야기될 수 있다. 따라서 공기중 900℃ 이상의 온도로부터 순간적이며 반복적인 온도변화에 따른 복합재료의 안정성을 조사하는데 있어, 본 연구에서 제시한 열주기 방법은 고온등온 시험시 초래될 수 있는 측정상의 문제점을 최소화할 수 있으며, 비교적 간단하고, 재현성이 있는 정확한 데이터를 제공할 수 있다는 점에서 의미가 있다.

Fig.2~5는 탄소섬유-페놀수지 greenbody 및 여러가지 탄화체가 서로 다른 열주기 조건에 노출되었을 때 열주기 횟수에 대한 중량변화를 조사한 결과들을 보여준다. 각 그림에서 G/B는 greenbody, 1C/C는 1회 탄화만 경험한 시편, 1C/C+1IM은 1회 탄화후 1회 함침/경화 공정을 한 시편, 1C/C+2IM은 1회 탄화후 2회 함침/경화 공정을 한 시편, 1C/C+CVI는 1차 탄화체에 CVI 공정을 행한 시편, 그리고 2C/C는 1C/C+2IM 시편을 재탄화한 시편을 의미한다. Fig.2와 3은 시편이 공

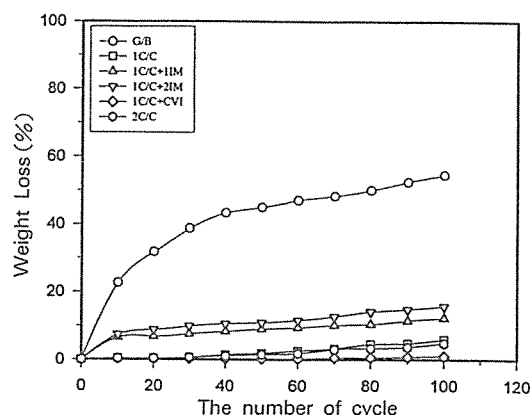


Fig.2. Variations of the percent weight loss as a function of the number of cycles for a greenbody and five differently prepared carbonized composites exposed to 900 C for 5 seconds.

기중에서 900°C의 hot zone에 노출된 시간이 각각 5초와 10초 일때에 대한 것이다. Fig.2에서 100회 반복실험 후, G/B를 제외한 나머지 시편의 중량감소율은 15% 미만이었다. G/B의 중량감소가 빠르게 진행된 이유는 짧은 시간이지만 반복적으로 고온에 노출된 매트릭스수지가 이미 열이력(thermal history)을 받은 탄화체의 탄소매트릭스 보다 쉽게 열분해 되기 때문이다. 또한, G/B가 열분해될 때 탄소섬유 표면의 에폭시계 사이징제가 패늘수지보다 먼저 분해되면서 제거된 휘발가스 자리에 미세기공이 형성되어 산소와의 접촉 가능성을 증가시켜 산화반응을 촉진시키는 원인도 전혀 배제할 수 없다. 1C/C+1IM과 1C/C+2IM 역시 함침/경화 공정시 비워진 기공을 채운 수지성분이 분해되면서 발생한 중량손실 때문에 순수한 탄소매트릭스로 구성된 1C/C나 2C/C보다도 낮은 감소율을 보여 준다. 그러나, 1C/C+CVI 시편은 100 사이클 후에도 중량감소가 거의 발생되지 않는 우수한 열저항성을 나타내었다. Fig.3에서 hot zone에서의 노출시간이 10초인 경우에는 CVI 공정을 거친 시편을 제외한 탄화체는 100 사이클 후에 시편의 대부분이 burn-off 되는 유사한 중량감소 경향을 보여 주었다. G/B의 중량감소는 더욱 빠르게 진행되어 90 사이클에서 완전한 burn-off가 발생하였

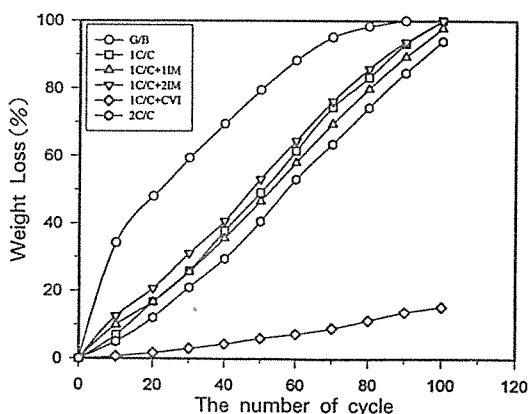


Fig.3. Variations of the percent weight loss as a function of the number of cycles for a green-body and five differently prepared carbonized composites exposed to 900°C for 10 seconds.

다. 그러나, CVI 공정을 거친 탄화체에서는 100 사이클 완료후 전체 시편중량의 90% 정도가 남아 있었다. 즉, CVI 처리한 시편에서는 노출조건이 심할 수록 다른 시편과의 차이가 더욱 두드러졌으며, 열산화안정성에 매우 효과적이었다. 그리고, G/B를 제외한 다섯 종류의 복합재료는 불활성분위에서 탄화공정을 거치는 동안에 섬유표면에 존재하는 사이징제도 열처리되어 일부는 char로

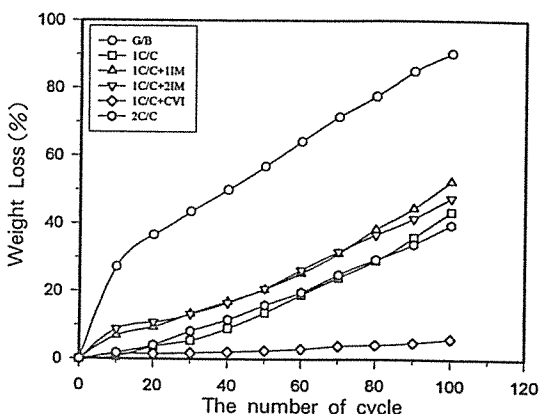


Fig.4. Variations of the percent weight loss as a function of the number of cycles for a green-body and five differently prepared carbonized composites exposed to 1000°C for 5 seconds.

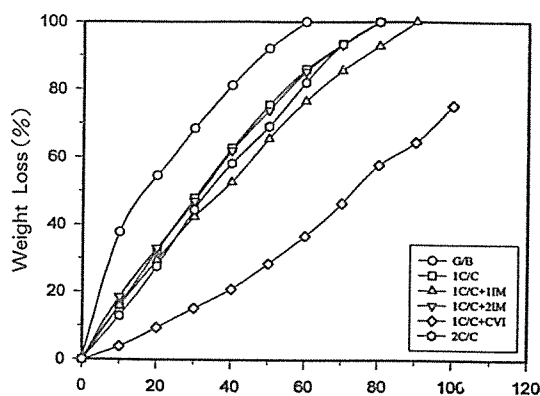


Fig.5. Variations of the percent weight loss as a function of the number of cycles for a green-body and five differently prepared carbonized composites exposed to 1000°C for 10 seconds.

잔존한다. 그러므로, G/B에서 보다는 섬유와 매트릭스 사이에 미세기공의 형성 정도가 작아 결과적으로 산화 반응의 가능성을 감소시켜 열주기저항성을 다소나마 향상시키는데 기여할 것으로 사료된다. Fig. 4와 5는 보다 높은 온도인 1000℃에서 각각 5초와 10초 동안 노출된 결과를 보여준다. 앞의 결과와 유사하게, 1C/C+CVI 시편은 더 높은 온도조건에서도 가장 우수한 열주기저항성을 나타낸 반면, G/B 시편은 가장 낮은 결과를 보여주었다. Fig. 2에서의 경향과 유사하게, Fig. 4에서 1C/C와 2C/C는 1C/C+1IM는 1C/C+2IM 보다 중량감소가 더 낮았다.

종합적으로 검토하여 보면, 본 실험에서 900과 1000℃에서 행한 열주기시험에서 복합재료의 열산화 특성은 온도보다는 hot zone에 노출되는 시간에 더욱 민감하게 의존함을 알 수 있다. 열주기횟수가 증가함에 따라 시편의 중량은 초반 10 사이클까지 빠른 속도로 감소하다가, 그 후에는 거의 일정하게 감소하였다. CVI 공정을 거친 탄화체는 1000℃에서 10초간 노출된 경우를 제외하고는 매우 낮은 중량감소를 나타내며 우수한 열주기저항성을 보여주었다. 본 실험에서 1000℃ 이상 온도에서의 측정은 열분석장비의 보호를 위하여 실시하지 않았다. 1C/C, 1C/C+1IM, 1C/C+2IM 및 2C/C 네 시편에 대한 열주기횟수 vs. 중량감소율의 경향은 노출시간이 5초일 때 탄화공정으로 마무리된 시편의 열주기저항성이 탄화후 함침/경화 공정으로 마무리된

시편 보다 다소 높은 것으로 조사되었다. 그러나 10초인 경우에는 네 시편 사이의 중량변화 경향에는 두드러진 차이점이 없었다. 이에 대한 가능한 설명으로는, 거의 모든 매트릭스가 탄화된 1C/C와 2C/C, 그리고 열분해탄소(pyrolytic carbon)가 침투된 1C/C+CVI 시편에서는 공기중에서 cold zone과 hot zone을 반복적으로 왕복하면서 산화반응에 민감하게 되고, 중량감소도 산화메카니즘에 의해 거의 지배적으로 영향을 받는다. 반면에, 매트릭스의 대부분이 탄화체이고 일부가 경화된 furfuryl 알콜수지로 구성되어 있는 1C/C+1IM과 1C/C+2IM 시편에서 초반 20 사이클 이전의 중량감소는 수지의 열분해에 의한 것이 주원인이 되고, 이후의 중량감소는 1C/C의 경향을 따른다. 산화반응은 온도 뿐만 아니라, 반응시간에도 크게 의존하는 현상이다. Fig. 2~5는 노출온도 900과 1000℃ 사이의 100℃ 차이가 탄소복합재료의 산화반응에 주는 영향보다는 5초에서 10초로 hot zone에서의 노출시간이 2배로 길어질 때 산화반응에 미치는 영향이 더욱 크다는 의미를 함축하고 있다. 따라서, 노출시간이 길어짐에 따라 재료의 대부분이 산소에 민감한 탄소물질로 이루어진 1C/C나 2C/C 복합재료에서는 산화반응이 더욱 활발해져 1C/C+1IM이나 1C/C+2IM과 유사한 중량감소 거동을 보이는 것으로 판단된다. Table 1은 Fig. 2~5에서 열주기의 초기영역(10회)과 중간영역(40~60회)으로부터 계산한 사이클 당 중량감소속도(%wt loss/

Table 1. A summary of the weight loss rate for a greenbody and five different carbonized composites at different thermal cycling conditions

Temp. ^a	900℃				1000℃			
Time ^b	5 sec		10 sec		5 sec		10 sec	
Specimen	Initial ^c	Middle ^d	Initial ^c	Middle ^d	Initial ^a	Middle ^d	Initial ^a	Middle ^d
G/B	2.27	0.17	3.43	1.07	2.72	0.71	3.79	1.34
1C/C	0.04	0.06	0.69	1.19	0.07	0.50	1.60	1.37
1C/C+1IM	0.65	0.06	0.99	1.12	0.69	0.47	1.59	1.15
1C/C+2IM	0.74	0.05	1.25	1.19	0.88	0.51	1.86	1.45
1C/C+CVI	0.03	0.00	0.07	0.15	0.14	0.06	0.39	0.85
2C/C	0.04	0.04	0.50	1.15	0.19	0.41	1.29	1.23

a: Hot zone temperature.

b: Time exposed to the hot zone.

c: From the slope in the initial curve over 10 thermal cycles.

d: From the slope in the middle of the curve between 40 and 60 cycles.

cycle)를 요약해 놓은 것이다. 시험 전반부에 행한 초기영역에서 10 회까지 사이클 당 중량감소율은 G/B가 가장 높고 1C/C+CVI가 가장 낮았다. 대체적으로 초기에 중량 감소되는 정도를 가장 작은 것부터 순서대로 나열하면 다음과 같다: 1C/C+CVI, 2C/C, 1C/C, 1C/C+1IM, 1C/C+2IM, G/B. 중간영역을 살펴보면, 900℃ 5초인 조건에서 역시 1C/C+CVI 시편의 중량감소가 가장 느리게 진행되었고, G/B의 중량이 가장 빠르게 감소되었다. 다른 조건의 중간영역에서 G/B는 매트릭스수지의 열분해가 간헐적이고 반복적으로 진행되면서, 일부는 휘발되고 나머지는 탄화되므로 CVI 처리한 시편을 제외한 다른 복합재료와 유사한 속도로 중량감소가 발생함을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 4에서 행하였던 hot zone 온도 1000℃, 노출시간 5초에서 100회의 시험을 마친 G/B (A), 1C/C+1IM (B), 2C/C (C) 및 1C/C+

CVI (D) 네 시편에 대한 섬유와 매트릭스 영역에서 미세구조를 관찰한 결과이다. 사진 A에서 약 6.8 μm를 갖는 as-received 섬유의 평균직경은 열주기시험 후 약 5μm 정도로 감소하였으며, 섬유표면에서는 부분적으로 pitting 현상이 관찰되었다. 이는 이전의 연구[12]에서 관찰된 바와같이, 탄소 섬유가 산소분위기에 노출될 때 섬유표면에서 발생하는 전형적인 산화현상과 유사한 거동을 보여주는 것이다. 섬유사이의 매트릭스는 주어진 실험 조건에서 이탈되기 때문에 관찰할 수 없었다. 사진 B에서 섬유직경은 다소 감소되었고, 함침/경화된 수지부분도 휘발되었으나, 탄화시 형성된 탄소매트릭스의 일부가 섬유주위에 존재하고 있기 때문에 G/B 보다는 중량감소가 적었으리라 예상된다. 그러나 경화된 수지에 의한 초기감소가 발생하지 않는 2C/C 복합재료에 대한 사진 C에서 보다는 중량감소가 크게 관찰되었다. 사진 C에서 섬유 직

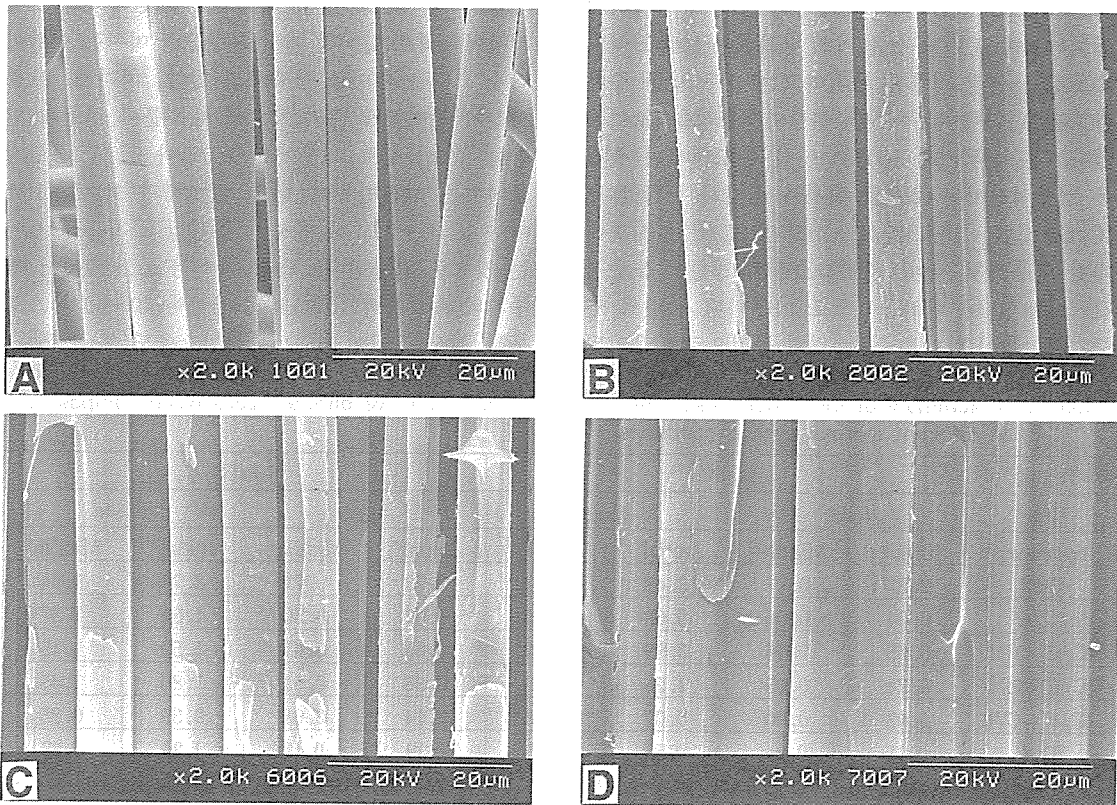


Fig. 6. Scanning electron micrographs observed for a greenbody (A), 1C/C+1IM (B), 2C/C+C (C) and 1C/C+CVI (D) composites after an exposure of 100 thermal cycles to 1000℃ for 5 seconds.

경의 뚜렷한 감소는 관찰되지 않았으며, 섬유표면에 더 많은 탄소매트릭스가 남아 있음이 확인되었다. 사진 D는 1C/C에 CVI 처리를 한 것으로, 복합재료의 섬유와 매트릭스는 거의 시험전 상태 그대로 유지하고 있었으며, 섬유 사이의 틈은 매트릭스탄소와 CVI 공정으로부터 형성된 열분해 탄소로 채워져 있음을 보여준다. Fig.4에서 중량감소가 거의 발생하지 않은 원인으로 이러한 미세구조 결과에서 찾을 수 있다. 결과적으로, 탄화체를 CVI 공정으로 마무리 처리함으로써 탄소섬유와 매트릭스탄소 사이의 틈은 열분해 탄소로 채워지게 되며, 주위 산소의 도입을 어느정도 차단하여 재료의 산소에 대한 민감도를 떨어뜨리고 열산화저항성과 열주기저항성을 향상시키는데 기여하는 것으로 사료된다.

3-2. 열팽창 특성

재료, 특히 고분자재료의 팽창은 온도에 크게 의존한다. 섬유는 이방성(anisotropic) 물질이기 때문에, 탄소섬유는 방향에 따라 서로 다른 열팽창특성을 갖는다. 400℃ 이하에서 탄소섬유의 축방향으로는 음값의 선형열팽창계수를 보이며, 그 이상의 온도에서도 거의 0에 가까운 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 매우 낮은 양의 값을 나타낸다. 그러나, 섬유축에 수직방향으로는 $10 \sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 의 값을 갖는다[7]. 참고적으로, 20~120℃ 사이에서 페놀수지의 선형열팽창계수는 $60 \sim 70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 정도이다[2]. 그 이상의 온도에서 분해되기 전까지 그 값은 더욱 커진다. 섬유강화 복합재료는 섬유와 매트릭스가 함께 구성되어 있으므로, 섬유영역에서의 음성적인 영향 또는 무영향과 매트릭스영역에서의 양성적인 영향이 함께 존재하게 된다. 그러므로, 섬유와 매트릭스 사이의 thermal mismatch가 생기고 이는 섬유/매트릭스 계면특성에 직접적인 영향을 미친다. 일반적으로 이들 복합재료는 대부분이 수지로만 구성되어 있는 재료 보다 낮은 열팽창특성을 보이며 구조적으로 안정하다고 할 수 있다.

Fig.7은 앞에서 소개한 G/B, 1C/C+2IM, 1C/C+CVI 및 2C/C 네 시편에 대하여 400℃ 까지 온도변화에 따른 시편의 displacement 변화율을 조

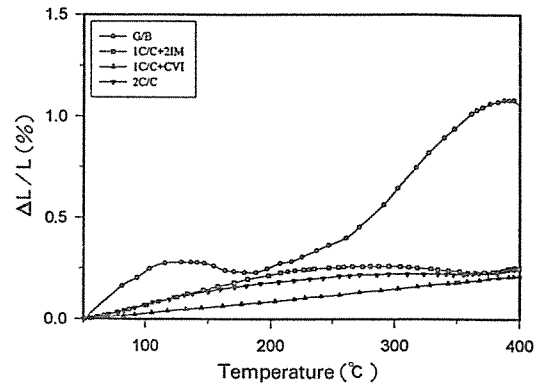


Fig. 7. Thermal expansion behavior of a carbon/phenolic greenbody and three differently prepared carbonized composites as a function of temperature in N_2 .

사한 결과이다. G/B는 물론, 세 탄화체에서도 다르게 제조된 매트릭스 영향에 의한 팽창거동의 차이가 관찰되었다. G/B 시편에서는 열팽창계수(온도변화에 따라 $+$ \rightarrow $-$)의 절대값의 변화가 아주 심한 매트릭스 페놀수지 분율이 약 60% 정도이기 때문에 상대적으로 큰 열팽창 현상을 보여주었다. 세 시편 중에서도 CVI 처리를 한 것이 가장 낮은 변화율을 보이고, 함침/경화 공정으로 마무리한 시편에서 가장 높은 변화율이 관찰되었다. 그 이유로 후자에서는 1C/C+2IM 시편에 존재하는 소량의 경화된 수지가 ΔL 변화에 기여했기 때문이며, 반면에 전자의 1C/C+CVI 시편에서는 CVI 공정중 형성된 열분해탄소는 표면기공을 차단하는 역할을 할 뿐 아니라, 열분해탄소가 형성될 때 섬유필라멘트들과 인접하게 접촉되어 있는 탄소매트릭스 crystallites 사이에서 어느 정도의 우선적 배향(preferential alignment)이 일어나 매트릭스와 섬유의 thermal mismatch를 감소시키기 때문에 열팽창을 억제하는 역할에도 기여할 것으로 해석된다. Harley와 Rosenberg[13]는 열분해탄소의 crystallite는 섬유방향으로 배향하려는 경향이 있기 때문에, resin char 매트릭스 보다는 섬유에 더 가까운 열팽창거동을 나타낸다고 보고하고 있다. 본 실험에서 열팽창특성은 850℃ 까지 측정되었다. 400℃ 이상의 온도에서 1C/C+2IM, 1C/C+CVI 및 2C/C 세 시편은 서로 유사한 경향을 보이면서 거의 선형적인

팽창을 하였다. 850℃에서 세 시편의 $\Delta L/L$ 값은 0.5~0.7%인 것으로 조사되었으며, 상대적으로 1C/C+CVI 복합재료가 다소 낮은 값을, 1C/C+2IM은 다소 높은 값을 나타내었다. G/B는 400℃ 부근에서 수축(contraction)하기 시작하여, 450℃ 이상에서는 $\Delta L/L$ 값은 음으로 바뀌기 시작하고, 약 700℃에서는 -6% 정도의 값을 갖는 큰 수축을 보여주었다. Table 2는 사용된 네 복합재료에 대하여 비교적 일정한 변화를 보이는 400℃ 이상에서 얻은 선형열팽창계수를 요약한 것으로 이전의 설명을 잘 뒷받침해 주고 있다.

Table 2. Coefficients of thermal expansion(CTE) for a greenbody and three different carbonized composites above 400℃

Specimen	CTE($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
G/B	-111.2
1C/C+2IM	7.776
1C/C+CVI	6.248
2C/C	7.180

G/B 복합재료에 대한 열팽창거동은 이전의 연구와 일치하는 결과를 얻었다[12]. 각 온도영역별로 그 현상을 설명하면, 약 160℃까지는 경화된 수지에 의한 영향이며, 160~200℃ 영역에서 $\Delta L/L$ 값의 감소는 매트릭스수지가 후경화와 유사한 조건에 노출되므로 성형시 불완전경화로 남아있던 저분자량물질 등의 미반응물이 방출되고, 수소와 메틸렌($-\text{CH}_2\text{OH}$) 사이의 탈수반응을 동반하면서 메틸렌($-\text{CH}_2-$) 구조를 형성하기 때문이다. 약 250℃ 이상에서 열팽창은 400℃ 부근까지 계속된다. 이때 탈수반응에 의한 메틸렌 bridge의 형성은 계속되고, 매트릭스 내에 존재하는 기공 또는 보이드들이 확장되고, 섬유/수지 계면결합력도 점차적으로 약해진다. 400℃ 이상에서 매트릭스수지는 분해되기 시작하면서 CH_4 , H_2 , CO , CO_2 등의 휘발가스를 발생하고 심하게 수축한다. 따라서, $\Delta L/L$ 은 음의 값을 갖게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 변형된 열중량분석장치를 이용한 열주기기시험을 통하여 복합재료의 열주기기저항성을

측정하는 방법을 제시하였다. 이 방법은 비교적 간단하며, 시편크기가 작은 경우에 적절하며, on-line 모니터에 의한 real-time 중량변화의 감지가 가능하기 때문에 데이터의 신뢰성이 있는 것으로 조사되었다. 실험변수로서 노출온도, 노출시간 그리고 노출횟수에 따른 열주기기시험 결과를 종합하여 볼 때, CVI 처리를 한 1차 탄화체가 가장 우수한 열주기기저항성, 또는 열주기기산화저항성을 보여주었다. 반면에 G/B는 가장 낮은 저항성을 나타내었다. 1차 탄화체에 함침/경화로 마무리공정을 한 복합재료는 탄화공정만으로 끝난 것보다 다소 낮은 저항성을 보여주었다. 또한, 중량감소는 hot zone과 cold zone의 온도차이 보다는 시편이 hot zone에 노출되는 시간에 의해 더욱 영향을 받는 것으로 판단되었다. 또한, 사이클 당 중량감소율은 10 사이클까지 1C/C+CVI, 2C/C, 1C/C, 1C/C+1IM, 1C/C+2IM, G/B 순으로 증가하였으나, 그 이후 반복되는 사이클에서는 1차 탄화체 사이의 함침/경화 공정의 유·무에 의한 영향은 크게 구별되지 않았다. 아울러, 열주기기시험을 마친 시편에 대한 미세구조 거동의 차이는 열주기기저항성 결과에 대한 설명을 잘 뒷받침해 주었다.

G/B, 1C/C+2IM, 1C/C+CVI 및 2C/C 시편에 대한 열팽창거동을 조사한 결과는, 열주기기저항성에 대한 결과와 일치하게, 1C/C+CVI의 열팽창이 2C/C보다도 작은 것으로 조사되었다. 또한, 수지 매트릭스가 일부 포함된 복합재료 보다는 순수 탄소매트릭스로 구성된 것이, 그리고 그 보다는 탄소매트릭스에 열분해탄소가 포함된 복합재료가 낮은 열팽창거동을 보여주었다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소와 대우중공업(주)의 연구비 지원에 의하여 이루어졌기에 이에 감사드립니다. 또한 연구수행을 위하여 CVI 처리를 도와주신 한국화학연구소의 박희동 박사님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Strong, A.B. "Fundamentals of Composites

Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989, Chapter 9.

2. Knop, A. and Pilato, L.A. "Phenolic Resins: Chemistry, Application and Performance", Springer-Verlag, Berlin, 1985.

3. Sutton, K. "An experimental study of a carbon-phenolic ablation material", NASA Technical Note, NASA TN D-5930, 1970.

4. Han, J.C., He, X.D., and Du, S.Y. "Oxidation and ablation of 3D carbon-carbon composite at up 3000°C", Carbon, Vol.33, 1995, pp.473-479.

5. Savage, G. "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, London, 1993.

6. Bukley, J.D. and Edie, D.D. "Carbon-Carbon Materials and Composites", Noyes Publications, New Jersey, 1993.

7. Thomas, C.R. "Essentials of Carbon-Carbon Composites", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, Chapter 1.

8. Cho, D., Kang, H.S., Park, H.C., Ha, H.S., Yoon, B.I., and Kim, K.S. "Improvement of thermal and mechanical properties of carbon

fiber/phenolic composites by use of H_3PO_4 -coated carbon fibers", Polymer(Korea), Vol.20, 1996, pp.650-657.

9. McMahon, P.E., "Oxidation resistance of carbon fibers and their composites", "Advanced Composite Materials-Environmental Effects", ASTM STP 658, 1978, pp.254-266.

10. Bowles, K.I., Jayne, D., Leonhardt, T. A., and Bors, D., "Thermal stability relationships between PMR-15 resin and its composites", J. Adv. Mater., Oct., 1994, pp.23-32.

11. Cho, D., Yoon, B.I., and Kim, K.S., "Microscopic interpretation of carbon fiber-reinforced composites with different ablation properties", In preparation.

12. D. Cho, Ha, H.S., Lim, Y.S., Yoon, B.I., and Kim, K.S., "Microstructural evidence for the thermal oxidation protection of carbon/phenolic towpregs and composites", Carbon, Vol. 34, 1996, pp.861-868.

13. Harley, J.A. and Rosenberg, H.M., "The thermal expansion of carbon/carbon composites", Composites, Jan., 1981, pp.73-75.