

2-D Carbon/Phenolic 복합재료의 고온 삭마 저항성

조 동 환 · 이 진 용 · 윤 병 일

국방과학연구소 고분자/복합재료연구실

(1993년 4월 29일 접수)

High-Temperature Ablative Resistance of 2-D Carbon/Phenolic Composites

Donghwan Cho, Jin Yong Lee, and Byung Il Yoon

Polymer and Composite Materials Research Team, Agency for Defense Development

P. O. Box 35, Taejon 305-600, Korea

(Received April 29, 1993)

요 약 : 본 연구에서는 인산처리된 것과 되지 않은 PAN계 carbon/phenolic 복합재료에 대한 고온에서의 내열, 내삭마 특성을 옥시아세틸렌 및 플라즈마 화염을 이용하여 관찰하였다. 또한, 이들 복합재료의 구조적 안정성, char 형성 정도 및 carbon fabric 조직의 영향들이 자세히 연구되었다.

Abstract : In the present study the thermal and ablativ characteristics at high temperatures of phosphoric acid-treated and untreated PAN-based carbon/phenolic composites were investigated by means of oxyacetylene flame and plasma flame apparatuses. The structural stabilities of the carbon/phenolic composites and the extent of char formed in the composites occurring during the ablativ test were studied from photographic observations. The effect of the texture of carbon fabric consisting of the composite on the ablativ property was also studied.

서 론

우주항공 분야에서 매우 중요한 역할을 하는 재료의 특성 중, 내열성(high temperature resistance) 및 내삭마성(ablativ resistance)은 그 재료가 경험하는 환경하에서의 실제성능과 가장 밀접한 특성이라 할 수 있다. 이러한 특성이 우수한 복합소재는 1500°C 이상의 초고온에 노출되었을 때 발생하는 분해현상으로부터 그들의 표면상태 및 구조는 물론, 기보유 특성까지도 보호받을 수 있다. 재료의 내열과 삭마 현상은 그 재료가 지니고 있는 고유성질 외에

도, 시험 또는 실제 환경변수에 따라 복합적으로 열적, 화학적, 그리고 기계적 조건들에 의해서도 지배를 받는다.¹ 1950년대 이후 레이온계, PAN(polyacrylonitrile)계 및 핏치계 탄소섬유들의 개발로 인하여 carbon/phenolic 복합재료가 우수한 내열재료로 이용되어 왔다.² 이들 재료 보다 훨씬 적은 삭마가 요구되고, 보다 극한 환경조건에 노출되는 부분에는 고부가가치의 carbon fiber-reinforced carbon composite(carbon/carbon composite)가 특수용도로 사용되고 있다.³

유기고분자 물질들은 고온, 고속의 화염에 노출시

삭마가 급속히 진행되며, 열적으로 불안정한 고분자 성분은 분해되면서 숯(char) 표면층을 형성하게 된다. 이들 층은 char로 형성되어가면서 주위에서 발생하는 열을 흡수하는데 중요한 역할을 한다. 또한, 많은 기공으로 구성되어 있는 char는 비교적 기계적인 삭마 영향을 받기가 쉽다.⁴

인화합물(phosphorous compounds)은 탄소의 산화억제 기능을 하는 물질중의 하나로 널리 알려져 있으며, 이들을 이용하여 탄소관련 소재나 탄소/탄소 복합재료의 산화억제 효과를 향상시키는 연구가 진행되어 왔다.^{5,6} 인산(phosphoric acid)은 복합재의 열분해 과정시 더욱 증가하는 기공을 통해 산소가 복합재료의 내부로 침투될 때 인화합물이 탄소섬유 및 매트릭스상의 탄소 보다 우선적으로 산소와 반응하여, active site에 안정한 착화물을 형성하여 노출된 substrate가 산화되는 것을 감소시키기 때문이라 사료된다. 열분해 과정을 통해⁷ orthophosphoric acid(H_3PO_4)는 약 200°C에서 pyrophosphoric acid($H_4P_2O_7$)로, 약 300°C에서는 metaphosphoric acid(HPO_3)_n로 점차적으로 변화되면서 3차원적인 망상 구조를 나타내며 보호층을 형성하면서 산화저항에 기여하는 것으로 여겨진다.

이러한 재료의 내열 및 내삭마 특성을 연구하는데 있어서, 경제적, 공간적 이유 때문에 일반 연구실에서 실제상황에 맞는 시험(예를들면, 로켓모터 사용)을 행한다는 것은 거의 불가능한 실정이다. 그러므로 재료의 상대성능 척도를 실험실적인 방법으로 측정하기 위하여 경제적이고, 작은 공간에서도 가능하며, 시험이 간단하고 신속한 화학버너, 또는 플라즈마(plasma) 가열기 등의 bench-scale 시험이 자주 사용되고 있다. 이 방법은 고온, 고압 및 고속 환경에 노출되기 쉬운 로켓모터 liner, 로켓노즐, exit cone, blast deflector 등의 열차폐용 재료(heat-shielding materials)로서의 가능성을 타진하는데 있어서 매우 효과적으로 사용되고 있다.²

따라서, 본 연구에서는 산처리된 PAN계 탄소섬유 강화 페놀 복합재료(carbon/phenolic composite)에 대한 내열, 내삭마 특성을 옥시아세틸렌(ox-

yacetylene) 및 플라즈마 화염을 사용하여 비교, 관찰하고, 열차폐용 재료로서의 사용 가능성을 제시하는데 그 목적이 있다.

실 험

재료 및 복합재 제조. 본 연구에서 강화재로 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 필라멘트 수가 3,000(3K) 및 12,000(12K)으로 구성된 8-harness satin과 twill 조직을 갖는 고강도의 PAN계 carbon cloth가 사용되었다. 매트릭스 precursor로는 코오롱유화(주)에서 제공한 레졸 형태의 페놀수지가 사용되었다. 탄소섬유 single 필라멘트의 직경은 6.8 μm 이며, 섬유밀도는 1.8 g/cm^3 이다. 사용된 페놀수지는 59.8%의 고용분(solid content)이 함유되어 있으며, 1000°C, N_2 개스 분위기하에서 탄화율(char yield)은 69.5%인 것으로 조사되었다.⁸ 산화억제의 목적으로 약 2%의 인산(덕산화학(주), EP급)을 메탄올과 혼합하여 프리프레그 제조시부터 첨가하였으며, 약 95~110°C에서 "B" stage를 거친 프리프레그의 수지함량(resin content)은 약 40%, 휘발분함량(volatile content)은 약 6%이었다.

본 연구에 사용된 모든 복합재 성형은 Fig. 1에서 자세히 묘사된 바와같이 진공 bagging 상태로 autoclave 내에서 행하여 졌으며, 이때 경화는 100 psi 압

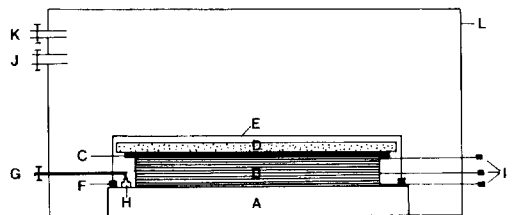


Fig. 1. Representation of the prepreg lay-up and the bagging system for the laminate fabrication in an autoclave. A, Aluminum tool plate ; B, Fabric prepreg laminates ; C, Separator cloth ; D, Glass bleeder cloth ; E, Vacuum bagging film ; F, High-temperature-usage rubbery sealant ; G, Vacuum line ; H, Vacuum connector ; I, Thermocouples ; J, Purging gas inlet ; K, Gas outlet ; L, Autoclave.

력하에서 110°C에서 30분, 160°C에서 90분 동안 이루어졌다. 얻어진 2-D carbon/phenolic 적층판의 크기는 250 mm×450 mm×7 mm이었다. 삭마시험 목적에 따라 다이아몬드 톱을 사용하여 적당한 크기로 준비된 시편들의 bulk density는 1.44~1.47 g/cm³이었다.

Carbon/phenolic 복합재의 열안정성에 미치는 인산처리의 영향은 열중량분석시험기(Dupont 951 TGA)를 사용하여 1100°C까지 공기중에서 관찰하였다. 이때 승온속도는 10°C/min이었다.

삭마시험. 삭마시험은 옥시아세틸렌 토치(torch)에서 나오는 매우 높은 온도의 화염이 일정하게 분산되는 분위기하에서 산화억제제로 인산이 첨가된 carbon/phenolic 복합재의 상대적인 삭마특성 및 열절연 정도를 결정하기 위하여 ASTM E285-80⁹에 의거하여 행하였다. 이때 시편크기는 길이와 넓이가 동일하게 101±1.0 mm이고, 두께는 7.0±0.2 mm이었다. Torch tip과 flat panel 형태의 시편표면과의 거리는 20 mm, 화염각도는 90°, 산소와 아세틸렌 혼합개스의 비율(O₂/C₂H₂)은 4:1이었다. 또한, 3 K carbon cloth로 형성된 시편중 일부에 대한 삭마 현상은 수소와 알곤 혼합개스(Ar/H₂=4:1)에 의한 프라즈마 화염 조건하에서도 관찰되었다. 이때 시편 크기는 110 mm×240 mm×7 mm이었으며, torch tip과 시편표면과의 거리는 50 mm, 화염각도는 90°이었다.

결과 및 고찰

탄소섬유는 약 500°C 이상의 온도에서 산소분위기에 노출시 심각한 산화물체가 발생한다는 것은 잘 알려진 사실이다.¹⁰ 본 연구에 사용된 PAN계 탄소섬유는 공기중 약 550°C에서 중량감소가 시작되고 약 700°C에서 완전히 산화되는 것으로 관찰되었다.¹¹ 또한, 순수 페놀수지는 약 540°C 부근에서 가장 큰 중량감소를 보이며, 1000°C에서 약 70% 정도의 높은 탄화수율을 보이는 것으로 관찰되었다.⁸ 이들 두 성분으로 구성된 복합재의 경우, Fig. 2의 TGA 결과

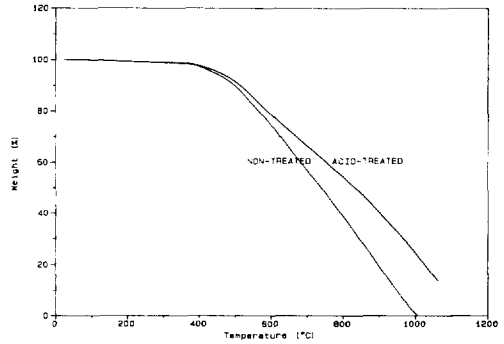


Fig. 2. TGA curves of non-treated and phosphoric acid-treated carbon/phenolic composites in an air environment.

에서 보여주듯이, 산화방지 혹은 억제제를 위하여 인산처리된 복합재는 처리되지 않은 경우 보다 400°C 이후의 동일 온도에서 적은 중량감소를 나타낸다. 산처리되지 않은 복합재가 약 1000°C 부근에서 공기중에 노출되었을 때 완전히 산화되어 소멸된 반면, 처리된 시편은 25% 이상 존재하고 있는 것으로 보아, 특히 고온에서 인산 효과가 두드러짐을 예상할 수 있다. 인산처리가 된 경우와 되지 않은 경우 모두 약 400°C 부근에서 중량이 감소하기 시작하는 것은 복합재의 매트릭스를 구성하고 있는 페놀수지에 기인한 것이다. 그러므로 인산에 의한 산화억제 효과는 매트릭스 보다도 탄소섬유에 미치는 효과가 더 크리라 사료된다.

Fig. 3는 옥시아세틸렌 화염을 이용하여 삭마시험 후 인산처리된 복합재와 처리되지 않은 시편에 대하여 얻어진 결과이다. 위의 두 사진은 화염이 직접 닿은 복합재 앞면의 burn-through된 현상을, 아래 두 사진은 그 시편의 뒷면을 보여주고 있다. 전체적으로 인산처리된 시편(우측 두 사진)이 처리되지 않은 경우(좌측 두 사진) 보다 구조적 안정성이 향상되었음을 관찰할 수 있었다. 인산처리된 경우 열화학적, 열기계적 영향을 받은 사진에서 원으로 보이는 부위의 면적이 50% 이상 감소하였으며, 2-D carbon fabric을 구성하는 섬유 필라멘트들이 표면에서 이탈하여 생기는 feather 양상도 줄어들었다. 이

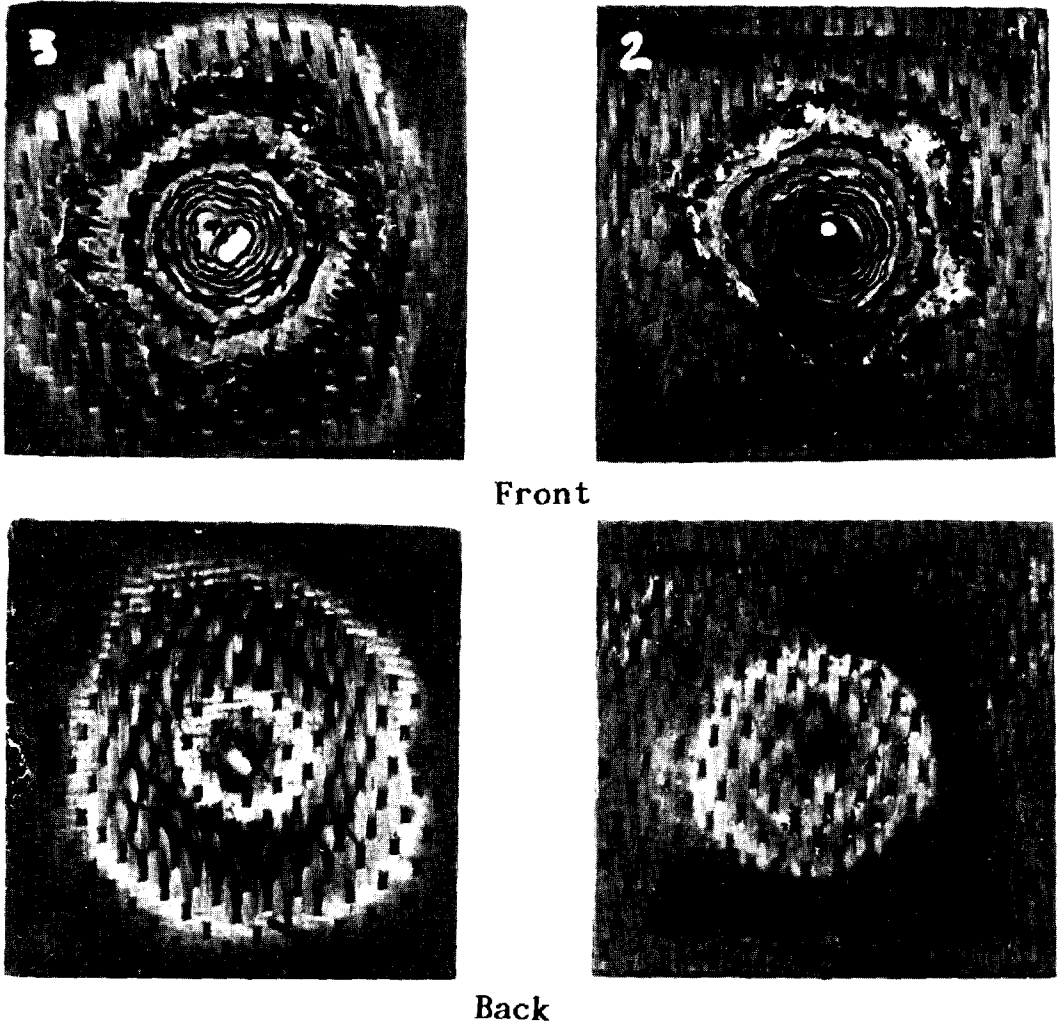


Fig. 3. Comparisons of the ablative effect appeared between non-treated(left two) and acid-treated(right two) carbon/phenolic composites burnt-through by the oxyacetylene flame. These photographs were taken with a conventional camera. Each specimen is to be approximately 60% of the original in size.

는 고온 삭마 과정시 발생하는 표면산화(surface oxidation) 현상이 인산처리 효과에 의하여 감소하였음을 보여주고 있다. 또한, 인산처리가 시편의 열절연(thermal insulation) 효과에도 중요하게 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다.

인산이 첨가된 12K 및 3K carbon/phenolic 복합재료의 내열 및 삭마특성은 Table 1~3에 잘 나타나 있다. Table 1에서 시편의 내열특성은 옥시아세틸렌

Table 1. Averaged Values of Insulation Index(I_{Temp}) and Insulation-to-Density Performance(P_{avg}) of Phosphoric Acid-Treated Carbon Fiber(12K)/Phenolic Composites

	Insulation Index (sec/m)	Insulation-to-Density Performance(sec · m ² /kg)	
I_{90}	5176 ± 614	(P_{avg}) ₉₀	3.56
I_{180}	6603 ± 422	(P_{avg}) ₁₈₀	4.54
I_{380}	7901 ± 458	(P_{avg}) ₃₈₀	5.44

The average density of the specimen used was 1.453 g/cm³.

도치 시험 동안 시편의 후면온도(back-face temperature)를 측정하므로써 얻어질 수 있다. 절연지수(insulation index, I_{Temp})는 시험전 시편의 표면온도로부터 시험이 진행되는 동안 시편의 후면온도가 80°C, 180°C 그리고 380°C 상승하는데 각각 소요되는 시간(t_{Temp})을 시편의 평균두께(T)로 나눈 값으로 다음과 같이 정의된다.⁹

$$I_{Temp} = t_{Temp} / T \text{ (sec/m)}$$

Fig. 4는 Table 1에서 사용된 복합재에 대하여 삭마가 진행되는 시간 동안에 시편 후면온도가 변화하는 과정을 나타내주는 전형적인 그림이다. 온도가 약 40초 후부터 급격히 상승함을 알 수 있다. 시편후면의 중앙에 세라믹 paste로 고정시킨 thermocouple은 1100°C 이상에서는 떨어져나가, 행하여진 실험조건 하에서 그 이상의 온도측정은 불가능하였다. Table 1에서 밀도비절연성능(insulation-to-density performance)은 각 온도에서 얻어진 I_{Temp} 값을 시편의 평균 밀도로 나누어 얻어진 값이다. Table 2에서 사용된 시편의 삭마속도(erosion rate)는 각각의 동일조건에서 제조된 시편의 두께에 대하여 일정한 옥시아세틸렌 화염이 시편 전면에서 후면으로 투과하는데 소요되는 시간(burn-through time)의 비로부터 계산된 평균치로부터 얻어졌다. Table 3은 8-harness satin과 twill 조직을 갖는 3K carbon/phenolic 복합재

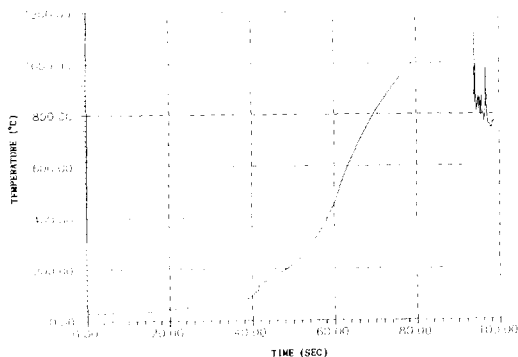


Fig. 4. Thermal response at the back-face of the specimen as a function of time exposed to the oxyacetylene flame.

Table 2. Erosion Rate Data of Phosphoric Acid-Treated Carbon Fiber(12K)/Phenolic Composites

Specimen	Thickness (mm)	Burn-Through Time(sec)	Erosion Rate (10^{-3} m/sec)
1	7.24	156	0.0464
2	7.14	147	0.0485
3	6.99	166	0.0421
4	6.90	143	0.0482
5	6.86	145	0.0473
6	6.87	142	0.0484
Average	7.0	150	0.0468 ± 0.0025

Table 3. Comparison Between Ablation Tests Using Oxyacetylene and Plasma Flames for Acid-Treated 3K Carbon Fiber/Phenolic Composites with Different Fabric Textures

	8-H/S		Twill	
	Oxyace	Plasma	Oxyace	Plasma
Thickness (mm)	6.87	6.91	6.88	6.81
Burn-Through Time(sec)	155	126	167	125
Erosion Rate (10^{-3} m/sec)	0.0443	0.0548	0.0412	0.0545

가 옥시아세틸렌과 플라즈마 화염에 노출되었을 때의 내열시험 결과를 비교하고 있다. 여기서 사용된 시편들은 autoclave 성형시 한 batch에서 동일한 조건에서 준비되었다. Burn-through time과 erosion rate로부터도 플라즈마 시험조건이 훨씬 심각하다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 약 2000°C 전후의 옥시아세틸렌 조건하에서 단위면적당 좀 더 치밀한 조직을 갖는 twill 구조가 8-harness satin 구조와 비교하여 내열성과 내삭마성이 다소 우수함을 보여주고 있으나, 약 3000°C 전후의 더욱 심각한 플라즈마 조건에서는 두 구조의 영향이 크게 다르지 않음을 제시하여 준다. 두 종류의 삭마시험 후 시편은 층간분리나 부풀음 현상이 전혀 없이 구조적으로 안정하였다.

Fig. 5는 사용된 복합재의 표면에 옥시아세틸렌 화염이 다른 노출시간 동안 가해졌을 때 char가 형성되는 정도를 관찰한 결과를 보여주고 있다. 위의



Fig. 5. Close-up photographs(10 times magnification) showing the extent of char formed after the oxyacetylene torch tests with various durations of exposure. (Top, 5 sec ; Middle, 10 sec ; Bottom, burn-through).

사진은 5초 동안, 가운데는 10초 동안, 아래는 burn-through 되었을 때 표면층 속으로 형성된 char의 양상을 두께방향에서 보여준다. 5초 경우에 형성된 char 두께는 약 $2\text{ mm} \pm 0.2\text{ mm}$ 로 전체두께의 30% 정도이었다. 이는 4 ply가 char로 변화하였음을 나타낸다. Char가 형성된 부분과 형성되지 않은 부분은 육안으로도 구분이 가능하였으며, char가 형성된 부분에서 주로 열적영향으로 인하여 유기물질의 분

해와 함께 발생하는 휘발성분들에 의한 작은 크기의 미세기공들이 분포되어 있으나, 기계적 영향이 주 원인이라 볼 수 있는 크랙이 더욱 두드러지게 관찰되었다. 10초 경우에는 형성된 char 두께가 약 $3\text{ mm} \pm 0.2\text{ mm}$ 로 전체두께의 40% 이상을 차지하였다. 이는 5~6 ply가 char로 변화하였음을 볼 수 있었으며, 비교적 큰 보이드나 큰 기공들이 쉽게 관찰되었다. Burn-through된 시편에서는 char 층이 전체 두께방향에 걸쳐 형성하였으며, 크랙 및 보이드도 보다 긴 시간 동안 받은 열적, 기계적 영향에 의하여 시편 전반에 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다.

분해된 매트릭스에 의하여 형성된 이러한 char 층은 주위의 열을 흡수하는데 크게 기인하는 것으로 설명할 수 있다.⁴ 이전의 보고에서 언급하였듯이,¹² carbon/phenolic 복합재에서 탄소섬유의 미세구조적인 측면에서의 삭마거동은 탄소섬유를 구성하는 결정층이 삭마가 진행됨에 따라 점차적으로 벗겨져 나가며, 이때 탄소섬유의 형태나 직경의 변화에도 크게 영향을 준다고 설명하고 있다. 이러한 현상과 더불어, 매트릭스 char 층의 형성은 서로 복합적으로 작용하여 carbon/phenolic의 고온특성 및 내삭마특성에 기여하는 것으로 사료된다.

결 론

인산처리가 된 carbon/phenolic 복합재는 처리되지 않은 경우 보다 400°C 이후의 고온에서 더욱 안정된 내열특성을 나타내었다. 특히, 산처리가 된 carbon/phenolic 복합재가 옥시아세틸렌 화염에 2분여 이상의 장시간 동안 노출될 때 구조적으로 안정하였으며 열적, 화학적, 기계적 영향에 의한 삭마 과정시 발생하는 복합재 표면에서의 산화현상도 줄어들었다. 또한, 화염에 의한 열적 영향을 받은 부위도 크게 감소하였음이 관찰되었다. Carbon fabric의 조직에 따른 복합재의 내열 및 내삭마 특성은 약 2000°C 정도의 옥시아세틸렌 조건에서는 twill 구조가 8매주 자직 구조 보다 다소 양호하게 나타난 반면, 약 3000°C 정도의 프라즈마 화염 조건에서는 두 구조의 영

향이 두드러지지 않았다. 또한, carbon/phenolic 복합재가 옥시아세틸렌 화염에 5초와 10초 동안 노출되었을 때 형성된 char층의 두께는 각각 2 mm와 3 mm 정도이었으며, 복합재 표면층에서의 fabric 삭마현상은 거의 발생하지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 본 연구에 사용된 복합재가 아주 짧은 시간 동안 약 2000°C 이상의 고온에 노출될 경우 우수한 고온 삭마저항성을 보여준다는 것을 잘 알 수 있다.

따라서, 본 연구결과에서 보여준 바와같이, 옥시아세틸렌 및 프리즈마 화염을 사용하여 얻어진 내열 및 내삭마 특성으로부터 예견할 수 있듯이, 본 보고에 사용된 carbon/phenolic 복합재료는 flame/blast deflector 등의 항공우주 분야의 열차폐용 재료로서의 이용가치가 주목될 수 있다고 하겠다.

참 고 문 헌

1. D. L. Schmidt, in "Ablative Plastics", (Eds. G.F. D'Alelio and J.A. Parker), Marcel Dekker Inc., N. Y. (1971), p.1.
2. G. F. D'Alelio and J. A. Parker(Eds), "Ablative Plastics", Marcel Dekker Inc., N. Y. (1971).
3. E. A. Zadorozny, *Am. Inst. Aerocr. Aerosp.*, **83-09**, 13, 359 (1983).
4. F. J. Koubek, in "Ablative Plastics", (Eds. G. F. D'Alelio and J. A. Parker), Marcel Dekker Inc., N. Y. (1971), p. 69.
5. D. W. McKee, in "Chemistry and Physics of Carbon" (Ed. P. L. Walker, Jr., Marcel Dekker Inc., N. Y. (1981) Vol. 16, p. 1.
6. E. J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, *Carbon*, **27**, 331 (1989).
7. "The Merck Index", 11th Ed., Published by Merck & Co., Inc., 7318 (1989).
8. 조동환, 이진용, 하현승, 윤병일, ADD 연구보고서, ATRC-411-92713 (1992).
9. "Standard Method for Oxyacetylene Ablation Testing of Thermal Insulation Materials", ASTM E 285-80.
10. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH, N. Y. (1990).
11. 윤병일, 조동환, 이진용, 제 2 차 유도무기 추진기관 학술대회 논문집, 국방과학연구소, 419 (1992).
12. D. Cho, J. Y. Lee and B. I. Yoon, *J. Mat. Sci. Lett.*, Submitted to be published.