

인산코팅된 탄소섬유를 이용한 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 열적 및 기계적특성의 향상

조동환[†] · 강희순* · 박원철* · 하헌승** · 윤병일** · 김광수*

금오공과대학교 고분자공학과, *대우중공업(주) 우주항공연구소, **국방과학연구소 고분자복합재료연구실
(1996년 2월 26일 접수)

Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Fiber/Phenolic Composites by Using H₃PO₄-Coated Carbon Fibers

D. Cho[†], H. S. Kang*, H. C. Park*, H. S. Ha**, B. I. Yoon**, and K. S. Kim*

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

**Aerospace R&D Center, Daewoo Heavy Industries, LTD, Changwon, Kyungnam, Korea*

***Polymer Composites Research Lab., Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea*

(Received February 26, 1996)

요약: 회석인산용액을 PAN계 탄소섬유에 미리 코팅처리한 것과 코팅하지 않은 프리프레그를 이용하여 제조한 2-D 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 온도에 따른 공기중에서의 안정성과 산화거동을 열중량분석기를 사용하여 dynamic과 isothermal 방법으로 비교, 관찰하였다. 두 복합재료의 열분해온도에 대한 팽창과 수축거동을 열기계분석기를 사용하여 질소분위기에서 조사하였다. 탄소섬유 복합재료 제조시 인산코팅된 탄소섬유의 사용이 특히 고온에서의 복합재료의 열저항성과 산화저항성을 크게 향상시키는 결과를 얻었다. 또한, 인산코팅된 탄소섬유를 이용하여 제조한 복합재료의 층간전단강도와 굴곡강도를 각각 23.4%와 14.5% 향상시켰다. 이러한 열적, 기계적특성 향상에 대한 설명은 미세구조 관찰 결과와 함께 제시되었다.

ABSTRACT: Carbon fiber/phenolic prepreps were prepared using PAN-based carbon fabrics with a pre-coating in a dilute solution of phosphoric acid and without a coating. Thermal stability and oxidation behavior according to temperature in air for the uncoated and coated 2-D carbon fiber/phenolic composites fabricated with these prepreps were studied by dynamic and isothermal thermogravimetric analyses. Behavior of thermal expansion and contraction for the two types of the composite was examined in N₂ atmosphere using a thermo-mechanical analyzer. As a result, use of the coated carbon fiber to process the carbon fiber reinforced composite material effectively improved thermal and oxidation resistances of the composite, especially at higher temperatures. With introduction of this coating technology, interlaminar shear strength and flexural strength of the composite were also improved about 23.4% and 14.5%, respectively. The explanation of the improvement on thermal and mechanical properties will be also provided with the result of microscopic observations in the present work.

Keywords: carbon fiber/phenolic composites, phosphoric acid coating, thermal oxidation resistance, mechanical property, microstructure.

서 론

고분자재료에서의 열적, 기계적특성은 그 재료의 응용가능한 온도범위 및 분야를 결정하는데 중요한 요소로 작용한다. 탄소섬유의 높은 강도, 경량성, 고온저항성 등의 여러 우수한 장점 때문에, 이들과 함께 고분자, 세라믹, 또는 금속 같은 매트릭스로 구성되어 있는 탄소섬유강화 복합재료(carbon fiber reinforced composite materials)는 최근 약 20년 동안 학문적인 측면에서나, 군수 및 민수산업 분야에서 많은 주목을 받아 왔다.¹ 그 중에서도 고분자매트릭스는 무게가 가벼우며, 다른 매트릭스보다 탄소섬유와의 결합성이 좋고, 제조공정이 용이하여 더욱 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나, 탄소로 구성되어 있는 복합재료는 약 500 °C 이상의 온도에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 경우, 열적, 기계적물성의 저하를 야기시키므로 사용온도 범위를 제한받을 수 있는 요인을 제공한다. 더우기, 섬유표면과 매트릭스 자체는 물론, 그들 사이의 계면결합(interfacial bonding)이 산화에 의해서 손상되어 탈결합(debonding)을 초래한다면, 복합재료의 여러 물성에서의 심각한 저하는 피할 수 없을 것이다.² 그러므로, 이들 재료에는 산화방지의 효율적인 향상이 요구되고 있으며, 탄소섬유강화 페놀수지 복합재료 등을 이용한 탄소-탄소 복합재료의 제조 및 응용에서는 거의 필수적이다.³ 특히, 탄소섬유강화 고분자복합재료를 이용하여 고온저항성(high-temperature resistance) 및 내삭마성(abrasive resistance)을 요구하는 항공우주분야에 적용하고자 할 경우에는 그 중요성이 더욱 크다고 할 수 있다.^{4,5}

대표적인 열경화성수지의 하나인 페놀수지는 가격이 저렴하고, 다루기가 용이하며, 레졸형태의 점도도 복합재료 제조에 적절하다. 페놀수지는 탄소섬유와의 계면접착력도 좋으며, 비교적 높은 탄소수율(carbon yield)을 보이므로, 전통적으로 고온용 섬유강화 복합재료의 매트릭스수지로도 잘 알려져 있다.^{6,7} 복합재료에서 매트릭스와 탄소섬유 사이의 계면결합력을 증대하기 위한 목적으로, 여러 다양한 탄소섬유의 표면 처리 방법을 사용한 많은 연구가 진행되어 왔다.⁸⁻¹⁰ 또한, 최근에는 탄소섬유 표면의 플라즈마처리 연구도 많은 관심을 받고 있다.^{11,12} 매트릭스와의 계면결

합 특성과 함께, 탄소섬유의 산화거동은 물성에 아주 중요한 영향을 미치기 때문에, 그와 관련된 복합재료의 수명과 성능을 결정하는 주요 제한인자 중의 하나이다. 그 중요성 때문에 탄소재료의 산화현상을 조사하고자 하는 많은 연구가 지난 십수년 동안 진행되어 왔다.¹³⁻¹⁵ 그러나, 탄소 및 관련재료의 산화저항성 및 내열성을 향상시키기 위한 목적에서의 섬유표면의 코팅처리에 대한 연구보고는 드문 실정이다. 고분자재료의 내연성 및 내산화성 향상에 인화합물(phosphorus compound)이 효과적으로 기여한다는 것은 잘 알려진 사실이다.^{16,17} 특히, 고온에서 공기중에 노출될 때 산화현상에 매우 민감하게 반응하는 탄소재료에서는 인화합물이 중요하게 작용할 수 있다.

본 연구실에서는 탄소섬유 및 탄소섬유 복합재료의 내산화 및 내삭마 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다. 매트릭스수지에 첨가된 인산이 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 삭마저항성을 향상시키는 것으로 관찰되었으며,¹⁸ 또한 최근의 연구를 통하여, 탄소섬유표면의 직접적인 인물질의 코팅처리가 탄소섬유 및 탄소복합재료의 산화방지에 전자보다 더욱 효과적으로 기여함이 미세구조 관찰을 통해서 잘 입증되었다.^{19,20} 따라서, 본 보고에서는 그동안 진행되어 온 연구결과에 대한 더욱 폭 넓은 이해와 실제 응용분야에의 가능성을 타진하기 위한 목적에서, 인산코팅된 탄소섬유의 사용이 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 열안정성 및 기계적특성에 미치는 영향을 조사하고, 이에 따른 미세구조를 관찰하고자 한다.

실 험

재 료. 본 연구에서는 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 보강재로 태광산업(주)에서 생산된 12000 개의 필라멘트로 구성된 고강도의 PAN계 탄소섬유(ACELAN TZ-307)가 8매주자직 조직을 갖는 fabric 형태로 사용되었다. 섬유표면에 처리된 사이징제는 제거되지 않은 상태 그대로 사용되었다. 탄소섬유 모노필라멘트의 평균직경은 약 6.8 μm 이며, 섬유밀도는 1.8 g/cm^2 이다. 코오롱유화(주)에서 생산된 약 60%의 고형분과 1100 °C에서의 탄소수율이 약 70%인 레졸계 페놀수지(KRD-HM2)가 매트릭스로 사용되었다. 산화억제 목적으로 사용된 EP급의 인산은

덕산화학(주)로부터 구입되었다.

탄소섬유/페놀수지 복합재료 제조. 복합재료 제조를 위한 프리프레그는 이미 보고된 방법에²⁰ 따라, fabric을 코팅하지 않고 그대로 사용하여 제조된 것과, fabric을 메탄올에 희석된 0.5 vol%의 인산용액에 코팅처리하여 제조한 두 종류가 준비되었다. 인산으로 코팅된 것과 되지 않은 carbon fabric은 150 °C에서 충분히 건조되었으며, 인산코팅된 것의 표면이 외관상으로 다소 광택이 나고, 약간 stiff하게 느껴지는 것외에는 다른 점이 관찰되지 않았다. 상온에서 탄소물질은 안정한 상태로 존재하기 때문에, 코팅된 인산은 화학적접촉보다는 물리적접촉에 의해서 탄소섬유 표면에 분포하고 있으리라 판단된다. 프리프레그 제조시 사용된 ply당 fabric과 수지의 무게비는 약 1:1.1이었으며, 약 43%의 수지함량(R/C)과 약 6%의 휘발분함량(V/C)을 갖는 것으로 조사되었다. 인산코팅된 탄소섬유를 사용하여 제조한 탄소섬유/페놀수지 복합재료(coated C/P)와 원래의 탄소섬유를 그대로 사용하여 제조된 복합재료(uncoated C/P)의 성형은 진공 bagging 방법을 이용하여 동일한 공정조건의 오토클레이브 내에서 행하였다. 단계별 경화온도 조건으로는 80 °C에서 60분, 110 °C에서 90분, 그리고 160 °C에서 90분간 진행하였으며, 가해진 압력은 150 psi로, 초기 100 psi까지는 압축공기를 사용하고, 150 psi까지는 질소가스를 사용하였다. 압력은 금형온도가 110 °C에 도달된 후 가해지기 시작했다. 얻어진 복합재료의 크기는 약 550 mm × 250 mm × 7 mm이었으며, 밀도는 약 1.47 g/cm²의 값을 나타내었다. 인산코팅된 것과 되지 않은 복합재료 사이의 외관, 밀도 및 치수에서의 차이점은 거의 찾아볼 수가 없었으며, 층간박리(delamination) 현상은 발생하지 않았다. 이들 시편의 내부 부위는 각종류별 시험에 요구되는 크기로 가공하여 사용하였다.

열적특성 시험. 인산코팅된 탄소섬유의 사용이 복합재료의 열안정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 열중량분석기(DuPont 951 TGA)를 사용하여 dynamic 방법으로 공기중에서 1150 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 사용하여 관찰하였다. 또한, 열노화 현상을 관찰하기 위하여 여러 온도에서 isothermal 방법으로 실험하였다. 이들 복합재료에 대한 선

형열팽창 특성을 비교하기 위하여 열기계분석기(Perkin-Elmer, TMA 7)를 사용하여 질소분위기에서 행하였다. 팽창 모드의 probe를 사용하여 약 800 °C까지 관찰하였으며, 승온속도는 5 °C/min이었다. TMA 실험에 사용될 시편은 가로, 세로 및 높이가 5 mm인 정사각형 모양으로 준비되었다.

기계적특성 시험. Coated C/P와 uncoated C/P에 대한 3점 굴곡강도(flexural strength: FS) 및 층간전단강도(interlaminar shear strength: ILSS) 시험은 독일 Amsler사의 만능시험기를 사용하여, 각각 ASTM D790-86과 ASTM D2344-84에 의거하여 수행하였다. FS 시험에서 span-to-depth 비율은 40:1이었고, span 길이는 130 mm, crosshead speed는 8.4 mm/min이었다. ILSS 시험에서는 span-to-depth 비율이 4:1, span 길이는 28 mm, speed는 1.3 mm/min이었다.

미세구조 관찰. TMA와 ILSS 시험을 마친 각 시편에 대한 섬유와 매트릭스 계면에서의 미세구조는 Au 코팅후 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 uncoated C/P와 coated C/P 복합재료에 대하여 공기중에서 측정한 열중량분석 결과이다. 두 재료는 약 600 °C까지 거의 유사한 열안정성을 보여주었다. 이는 경화된 매트릭스수지와 탄소섬유 두 성분으로 구성된 복합재료에서, 약 400 °C부터 먼저 매트릭스의 분해반응과 휘발물질의 생성으로 인한 1차 중량감소를 나타내기 때문이다. 코팅된 복합재료에서 매트릭스의 열안정성이 코팅되지 않은 것보다 약간 높은 것으로 보아, 코팅된 섬유필라멘트 표면을 둘러싸고 있는 인산이 주위에 존재하는 수지의 공기중에서 열분해반응에도 다소 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나, 이 온도영역에서의 산화반응속도에는 큰 영향을 주지 않았다. 두 복합재료 모두 약 600 °C 영역에서 매트릭스의 분해속도는 가장 빠른 것으로 조사되었다. 반면, 600 °C 이상에서의 2차 중량감소는 탄소섬유에 의한 영향이 지배적이며, 코팅한 것이 하지 않은 것보다 거의 100%의 burn-off가 발생하는 온도에서 약 100 °C 이상의 차이를 보이고 있다. 또

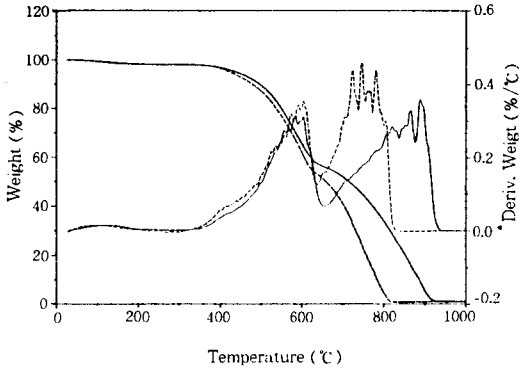


Figure 1. A comparison of thermal stability of the uncoated and H_3PO_4 -coated carbon fiber/phenolic composites in air (dotted line: uncoated, solid line: coated).

한, 산화반응속도도 코팅한 복합재료에서 더 완만하였으며, 약 100 °C 이상 높아진 온도에서 가장 빠르게 진행되었음이 조사되었다. 따라서, 탄소섬유에의 인산코팅이 매트릭스 영역보다 섬유영역의 산화방지에 더욱 효과적으로 기여한다고 결론지을 수 있겠다.

인산이 탄소섬유의 산화저항성을 향상시키는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 탄소섬유 고분자복합재료를 열분해하면 온도상승에 따라 기공의 수가 증가하고 크기도 커지게 된다. 이때, 많은 양의 산소가 복합재료 내부로 침투하게 되며, 섬유표면에 분포되어 있는 인성분은 탄소섬유 또는 매트릭스내의 탄소보다 우선적으로 산소와 반응하여 활성자리(active site)에서 안정한 착화물을 형성하여, 고온에 노출된 기질(substrate)의 산화를 더디게 하거나 방지시키는 작용을 한다. 열분해가 진행되는 동안 orthophosphoric acid (H_3PO_4)는 약 200 °C에서 pyrophosphoric acid ($H_4P_2O_7$)로, 300 °C 이상에서는 metaphosphoric acid (HPO_3)_n를 거쳐 phosphorus로 점차적으로 변환되면서 3차원적인 망상구조 형태로 활성자리와 결합하여 섬유표면에 보호층을 형성하면서 산화저항성 향상에 기여하는 것으로 설명할 수 있다. 또한, 열분해 과정시 섬유표면에 균일하게 분포되어 있는 인성분은 섬유자체가 지니고 있는 미세결함(microstructural defect)들과 고온에서 산소의 도입으로 영향을 받은 microfibrillar 부위를 통하여 섬유외부에서 내부층으로의 확산(diffusion) 또는 이동(migration) 현상이 발생하게 되면서 탄

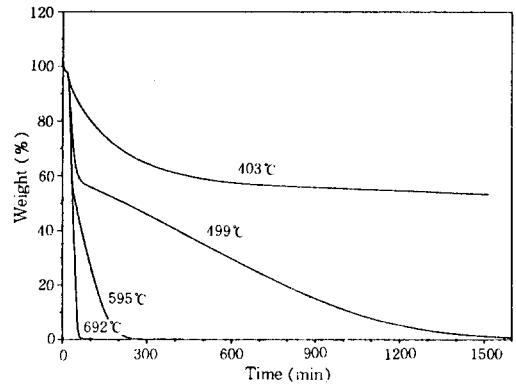


Figure 2. Isothermal TGA results of the uncoated carbon fiber/phenolic composites measured in air.

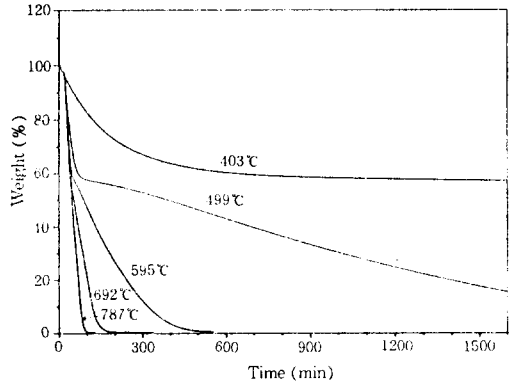


Figure 3. Isothermal TGA results of the coated carbon fiber/phenolic composites measured in air.

소섬유 및 oxidized PAN 섬유의 산화억제에 도움을 주는 것으로 조사되었다.²¹

인산코팅이 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 열안정성을 향상시키는 효과는 Fig. 2와 3에서 보여주듯이, 공기중에서 측정된 등온(isotherm)에서의 시간에 따른 열중량분석 결과에서도 잘 나타나 있다. 낮은 온도에서 높은 온도로 증가할수록 산화억제 효과는 더욱 크다. Fig. 1에서 중량감소가 거의 발생하지 않았던 400 °C에서는 코팅된 것과 되지 않은 복합재료 사이에 큰 차이는 보이지 않고, 지배적으로 매트릭스에 의한 열노화 현상이 코팅된 경우에 약간 느리게 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 1,500분 경과후의 잔여량은 코팅된 것이 약 60%로, 코팅되지 않은 것보다 약 5% 정도 높았다. 500 °C 이상에서는 코

Table 1. Variations of Weight Loss Rate at Different Isotherms for the Uncoated and Coated Carbon Fiber/Phenolic Composites

temperature (°C)	weight loss rate (%/min)	
	uncoated C/P	coated C/P
403	0.110	0.100
499	0.048	0.033
595	0.476	0.243
692	2.952	0.695
787	—	1.267

팅효과가 더욱 뚜렷하여, 노화가 진행되는 속도도 크게 차이가 난다. Table 1은 각 온도에서의 시간당 중량감소율을 보여주는 것으로, 수치들은 Fig. 2와 3의 각 온도에 대한 curve로부터 전체 감소된 무게의 50%가 되는 지점에서의 중량감소속도를 나타내고 있다. 주어진 온도에서의 중량감소속도는 코팅된 복합재료가 코팅되지 않은 것보다 항상 낮고, 그 차이는 온도가 높아질수록 더욱 크다. 이는 열노화시험을 통해서, 매트릭스 영역에서보다 탄소섬유의 산화에 의한 중량감소 및 노화가 지배적으로 일어나는 높은 온도영역에서, 인산코팅에 의한 산화억제 또는 방지가 더욱 효과적으로 작용한다는 것을 재확인해주는 결과이다.

Fig. 4는 uncoated C/P와 coated C/P 복합재료에 대한 질소분위에서 측정된 TMA 결과이다. 약 160 °C까지는 수지영역에 의한 영향으로서, coated 복합재료가 다소 낮은 열팽창을 나타내었으나, uncoated 복합재료와의 두드러진 차이는 관찰되지 않았다. 160~250 °C 영역에서 uncoated 복합재료는 다시 수축되는 현상을 보여주는데, 이는 복합재료가 후경화와 유사한 조건에 노출되게 되므로, 오토클레이브 성형시 불완전경화로 남아 있던 저분자량물질 등의 미반응물이 방출되면서, 탈수반응에 의해서 열역학적으로 비교적 안정한 methylene 구조를 형성하면서 발생하는 현상으로부터 기인한다. 그러나, coated 복합재료의 경우에는 큰 수축현상은 발생하지 않았다. 그 이유로는 탄소섬유 표면에 코팅된 인산이 섬유표면 주위에 존재하는 페놀수지의 경화를 다소나마 촉진시키어, 코팅되지 않은 섬유와 수지의 계면에서보다 상대적으로 미반응물이 적게 존재하기 때문이라 사료된다. Fig. 4에서 관찰된 물리적 현상에 대한

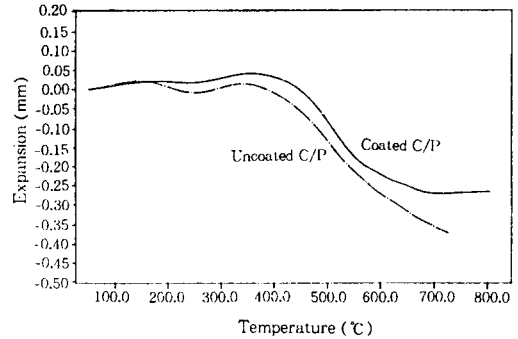


Figure 4. TMA thermograms showing different behaviors of expansion and contraction as a function of temperature for the uncoated and coated carbon fiber/phenolic composites in N₂.

이해를 돕고자, 이미 보고된 페놀수지의 열분해시 온도변화에 따른 화학구조의 변화에 대한 기구를 토대로 설명하였다.^{22,23} 250~340 °C 영역에서는 3차원 망상구조의 페놀수지가 1차 분해되기 전까지 열적팽창을 한다. 이때 방향족의 수소와 methylol기 (-CH₂OH)와의 탈수반응으로 methylene bridge의 형성이 계속되면서, 매트릭스내에 존재하는 기공 (pore) 또는 보이드 (void)들이 확장되고, 섬유/수지계면의 결합력도 점차적으로 약화되리라 예상된다. 약 350 °C 이상의 영역에서는 본격적인 수지의 분해가 일어나면서, 경화된 페놀수지는 두 개의 hydroxyl 그룹의 탈수반응에 의해 diphenyl ether 구조를 취하거나, hydroxyl기와 methylene기 사이의 축합반응에 의해 oxygen bridge를 형성한다. 이때 메탄, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소 등이 일부 휘발하기 시작하면서 두드러진 수축현상도 나타난다. 특히, 400 °C 이상에서는 고리화반응에 의해 가교가 시작되면서 cyclic ether diphenyl pyrane 구조를 형성한다. 550 °C 이상에서는 화학적인 변화가 심하게 일어나서 망상구조가 붕괴되며, 지방족결합들이 끊어지고, 탄화수소 잔여물 (residue)들의 제거반응이 일어나며 방향족구조를 형성하게 된다. 이 온도 이상에서는 주로, 메탄, 에탄, 일산화탄소 및 이산화탄소의 저분자 가스성분들이 대거 방출되면서 방향족구조가 확장되는, 소위 일컫는, 탄화 (carbonization)가 일어나기 때문에 수축현상은 심각해진다. 그러나, coated 복합재료는 uncoated 복합재료보다 약 450 °C 이상에서 수축률이 크게 줄

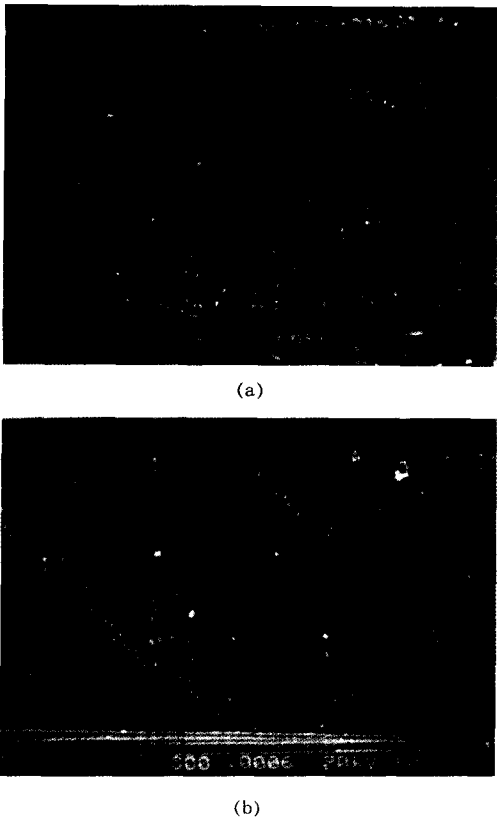


Figure 5. Scanning electron micrographs observed after the TMA tests for the uncoated(a) and coated (b) composites.

어 들었 으며, 600 °C 이상에서는 수축이 거의 발생하지 않았다. 이는 인산코팅이 복합재료의 열분해 또는 탄화시 발생하는 매트릭스의 수축 방지에도 기여할 수 있음을 제시해 주고 있다. Fig. 5는 TMA 실험을 거친 uncoated와 coated 시편에 대한 현미경 사진이다. 좌측의 uncoated가 우측의 coated보다 섬유와 매트릭스 사이의 틈이 더욱 크고 많이 존재하고 있음이 관찰되었다. 매트릭스 pocket 부근에서는 열분해 과정 동안 가스성분이 빠져나가면서 형성된 경로나 기공 또는 보이드들이 크게 존재하였다. 이러한 현상은 uncoated 경우 더욱 두드러짐을 Fig. 5는 보여주고 있다. 또한, coated 경우에 섬유필라멘트 사이에 남아있는 매트릭스가 uncoated보다 더 많이 존재하고 있음이 조사되었다.

Table 2에서 보여주는 바와같이, 인산으로 코팅된

Table 2. A Comparison of the Averaged Values of Flexural and Interlaminar Shear Strengths between the Uncoated and Coated Composites

mechanical property	uncoated C/P	coated C/P	percent improvement
FS (MPa)	308	380	23.5%
ILSS (MPa)	14.5	16.5	14.5%

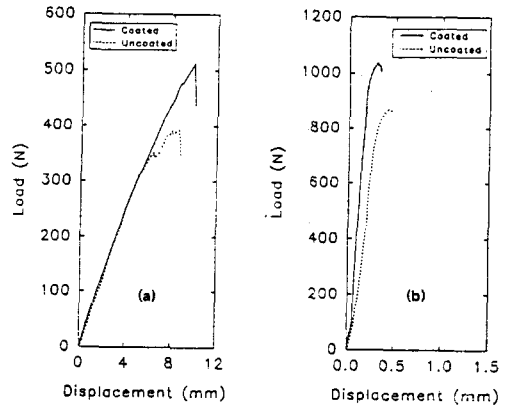


Figure 6. Typical behaviors of flexural strength(a) and interlaminar shear strength(b) for the uncoated and coated composites.

탄소섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 굴곡강도가 코팅되지 않은 복합재료보다 굴곡강도에서 약 23.5%, 층간전단강도는 14.5%가 향상된 우수한 기계적특성을 나타내었다. Fig. 6은 인산코팅된 것과 하지 않은 복합재료에 대한 굴곡시험과 층간전단강도 시험결과의 전형적인 load vs. displacement 변화를 비교한 그림이다. 이러한 기계적특성의 향상은 탄소섬유 표면의 인산코팅이 섬유의 표면적을 증가시키고, 수지와의 mechanical interlocking을 크게 하며, 그리고 성형시 인산에 존재하는 OH기와 레졸형태의 페놀수지에 존재하는 methylol기와의 축합반응에 의해서 oxygen bridge를 형성하는 화학적인 결합에 의한 섬유/수지 계면결합력이 향상되었기 때문으로 사료된다. 본 연구에서 사용된 인산으로 코팅된 섬유와 코팅하지 않은 섬유로 제조된 복합재료에서 섬유/수지 계면결합력이 서로 다른 양상을 보여주고 있음을 주사전자현미경 관찰을 통해 조사할 수 있었다. Fig. 7의 SEM 사진들은 층간전단강도 시험 후 복합재료에 형

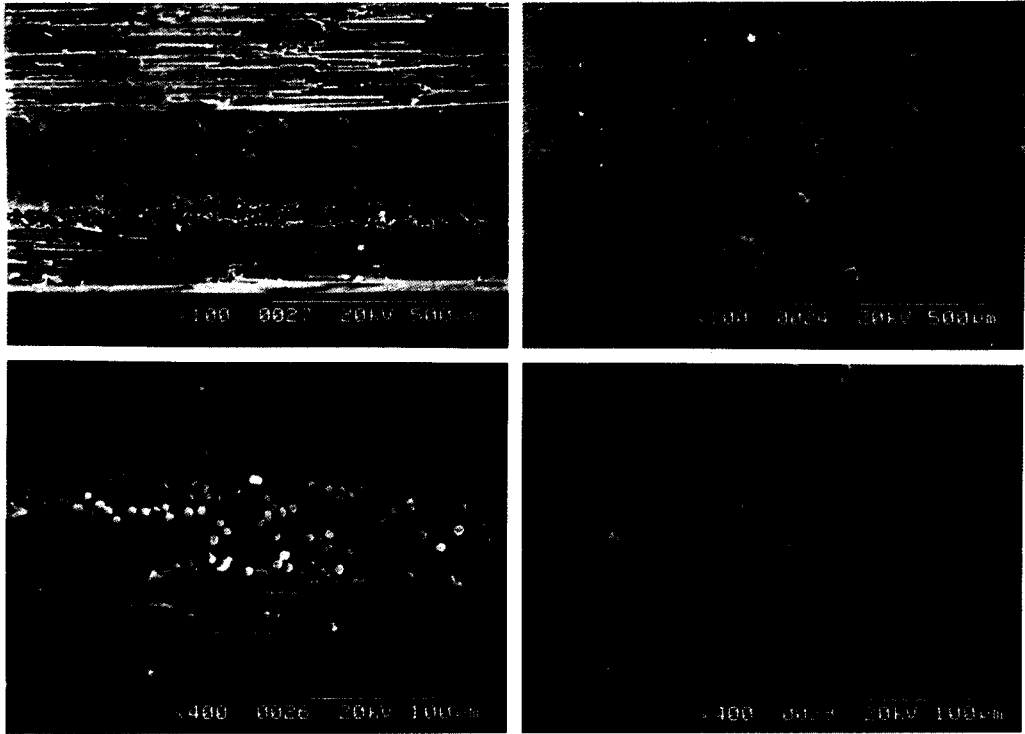


Figure 7. Scanning electron micrographs showing different fiber/matrix interfacial features for the uncoated (left two) and coated(right two) composites observed after the ILSS tests.

성된 크랙의 경로와 크기 및 섬유/수지 계면에서의 크랙형성 과정을 관찰한 결과이다. 인산코팅한 복합재료의 경우가 코팅하지 않은 경우보다 섬유/수지 계면에서의 크랙의 크기가 작았으며 경로도 다른 것으로 조사되었다. 전자에서 크랙은 cross-ply(사진에서 longitudinal 방향의 섬유층과 transverse 방향의 섬유층)경로를 따라 진행되다가, transverse 방향에 존재하는 섬유와 수지의 계면을 따라 형성되었으나, 후자에서는 형성된 크랙경로의 중간 중간에 cross-ply에서 cross-ply로 이어지는 수직방향의 크랙들이 존재하고 있음을 관찰할 수 있다. 이렇게 후자에서 형성된 크랙들은 복합재료에서 섬유와 수지 사이의 계면결합력을 약화시켜, ILSS 및 FS 특성치를 낮추는 결과를 초래할 수 있다. 또한, 확대된 그림($\times 400$)에서 보여주는 바와같이, 인산코팅한 복합재료에서는 cross-ply 사이의 섬유/수지 계면에서 크랙 경로가 형성되면서 탄소섬유 필라멘트들이 독립적으로 이탈되지 않고 수지와 함께 분리되었으나, 코팅하

지 않은 복합재료에서는 많은 수의 필라멘트들이 수지층으로부터 이탈하여 날개로 존재하고 있는 pull-out 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상 역시 코팅하지 않은 섬유를 사용한 복합재에서 섬유/수지 계면 결합력이 상대적으로 약하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 탄소섬유 표면에 최적량을 코팅하는 것은 섬유/수지 계면에서의 기계적 및 화학적결합의 형성에 의한 향상된 계면특성을 나타내므로, 더욱 우수한 층간전단강도와 굴곡강도 특성에 기여하는 것으로 결론지을 수 있다. 그러나, 과잉량의 코팅은 섬유와 수지의 계면사이에 또 하나의 interphase를 형성시킬 가능성이 있으므로, 오히려 계면결합력의 저하를 초래할 수도 있을 것으로 예상된다.

결 론

회석인산용액으로 미리 코팅한 것과 코팅하지 않은 탄소섬유를 사용하여 제조한 2-D 탄소섬유/페놀수

지 복합재료에 대한 열적, 기계적특성을 비교, 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탄소섬유 표면에서의 인산코팅은 복합재료에서 매트릭스 영역에서보다 섬유영역의 산화억제 또는 방지에 더욱 효과적으로 기여하였다. 이러한 영향은 높은 온도범위에서 더욱 크게 나타났으며, dynamic 및 isothermal 열중량분석 결과로부터 잘 보여주었다.

2. 복합재료의 열분해온도에 따른 팽창과 수축 거동은, 이미 보고된 페놀수지의 각 열분해온도에서의 화학구조 변화에 대한 해석과 일치하는 결과를 얻었다. 인산코팅된 복합재료의 사용이 열분해 또는 탄화시 지배적으로 발생하는 매트릭스의 수축을 감소시키는데도 기여할 수 있음을 제시해 주었다. 또한, 열분해시 coated와 uncoated 복합재료에서 섬유와 매트릭스 사이의 기공이나 보이드 형성도 다르게 관찰되었다.

3. 탄소섬유 표면에 희석인산용액의 코팅이 탄소섬유/페놀수지 복합재료의 층간전단강도와 굴곡강도를 각각 23.5%와 14.5% 향상시켜 주었다. 이러한 결과는 기계적시험을 거친 시편에 대한 주사전자현미경 관찰을 통해 설명될 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1992.
2. S. M. Bleay and V. D. Scott, *Carbon*, **29**, 871 (1991).
3. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chap. 6, Chapman & Hall, London, 1993.
4. K. Sutton, *NASA Technical Note*, NASA TN D-5930 (1970).
5. T. L. Dhami, O. P. Bahl, and B. R. Awasthy, *Carbon*, **33**, 479 (1995).
6. A. Knop and L. A. Pilato, "Phenolic Resins: Chemis-

- try, Application, and Performance", Springer-Verag, Berlin, 1985.
7. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", Chap. 9, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989.
8. S. Lehmann, C. Maqgerdigian, and R. Papalia, *SAMPE Quart.*, April, 7 (1985).
9. K. J. Hook, R. K. Agrawal, and L. T. Drzal, *J. Adhesion*, **32**, 157 (1990).
10. R. E. Allred and L. A. Harrah, *25th International SAMPE Tech. Conf.*, October 26-28, 475 (1993).
11. L. Y. Yuan, S. S. Shyu, and J. Y. Lai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 2525 (1991).
12. B. R. K. Blackman, A. J. Kinlock, and J. F. Watts, *Composites*, **25**, 332 (1994).
13. D. W. McKee, C. L. Spiro, and E. J. Lamby, *Carbon*, **22**, 285 (1984).
14. Y. Yin, J. G. P. Binner, T. E. Cross, and S. J. Marshall, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2250 (1994).
15. Y.-Q. Wang, B.-L. Zhou, and Z.-M. Wang, *Carbon*, **33**, 427 (1995).
16. M. Day and T. Suprunchuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 529 (1988).
17. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **34**, 4547 (1993).
18. D. Cho, J. Y. Lee, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17**, 521 (1993).
19. D. Cho and B. I. Yoon, *J. Mater. Sci.*, Submitted to be published.
20. D. Cho, H. S. Ha, Y. S. Lim, B. I. Yoon, and K. S. Kim, *Carbon*, In press.
21. D. Cho, *Carbon*, Accepted to be published.
22. Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, **19**, 89 (1981).
23. K. A. Trick and T. E. Saliba, *Carbon*, **33**, 1509 (1995).