

## 論文

페놀수지 결합재에 탄소 단섬유를 보강한 복합재의  
열처리온도에 따른 탄화거동

주혁중\* · 윤병일\*\* · 최돈목\* · 오인석\* · 권호길\*

Carbonization Behaviors of Chopped Carbon Fiber/Phenolic Resin  
Composites According to the Pyrolysis Temperature

H. J. Joo\*, B. I. Yoon\*\*, D. M. Choi\*, I. S. Oh\*, H. K. Kweon\*

## ABSTRACT

The carbonization behaviors of CFRP fabricated with phenolic resin matrix and chop molding compounds have been studied to prepare the excellent carbon fiber reinforced carbon composites(CFRC) during the carbonization process.

The formed cracks and pores during the fabrication of CFRP were propagated with the increasing of the pyrolysis temperature. Through the optical microscope observation, the formation of new cracks was found in the heat treatment temperature 400°C~500°C.

As a results of the TMA analysis, dimension was changed rapidly in the temperature range of 450~500°C. On the other hand porosity was increased rapidly in the temperature range of 400~500°C. As a consequence of above mentioned, cracks and pores were mainly formed inner part of the composites in this temperature range. Therefore we have to control the heating rate of the carbonization process in the each temperature range.

## 초 록

물성이 우수한 CFRC를 제조하기 위하여 chop-molding compounds로 제조한 CFRP의 탄화공정시 결합재로 사용된 페놀수지의 탄화거동을 연구하였다.

각 온도 구간별로 탄화된 CFRC의 macrostructure를 광학현미경으로 관찰한 결과, 이미 CFRP 제조시 발생된 크랙이나 기공은 열처리온도에 따라 성장하였으며, 400~500°C 부근에서 새로운 크랙이 형성되었다.

\* 충남대학교 공과대학 고분자공학과

\*\* 국방과학연구소

TMA 분석 결과 400~500°C에서 급격히 치수변화가 발생하였으며, 기공률 역시 400~500°C에서 급격히 증가한 것을 볼 때 이 온도구간에서 복합재 내부에 크랙이 형성 및 성장하기 시작하는 것을 알 수 있었다. 따라서 CFRP를 탄화할 때 승온속도를 각 온도 구간별로 적절하게 조절할 필요성이 있다.

## 1. 서 론

탄소/탄소 복합재는 열안정성, 높은 열전도도와 낮은 열팽창 거동으로 인하여 열충격에 대한 우수한 저항성을 나타내며, 초 고온에서 강도 및 강성을 유지하기 때문에 차세대 고온용 구조재료로서 높은 잠재력을 가지고 있다. 그러므로 탄소/탄소 복합재는 로켓트 추진부품, 항공기 브레이크 등에 응용되고 있으며, 우주선이 대기권 진입할 때 상당히 높은 열을 받는 nose cap 및 leading edge 등에 사용되고 있다.

또한 탄소/탄소 복합재는 극 초음속 비행체의 기체구조, 우주정거장의 구조물 등에 사용될 가능성이 높은 고부가가치의 차세대 최 첨단 재료이다[1~4]. 이러한 재료는 피치나 페놀수지 등의 결합재에 탄소섬유를 보강하여 CFRP(carbon fiber reinforced plastics)를 성형한 다음 탄화 및 고밀도화 공정을 거쳐 제조한다.

결합재인 페놀수지가 탄화되면 열분해에 의한 저분자 물질의 휘발로 인하여 중량감소, 부피수축 및 밀도의 변화 등으로 보강섬유가 손상을 받아 탄소/탄소 복합재의 물성을 저하시키는 주요인이 되므로 페놀수지를 결합재로 한 탄소/탄소 복합재를 제조할 경우 탄화공정에서의 열처리 조건은 대단히 중요하다.

S. Marinkovic는 페놀수지를 결합재로 제조한 CFRP를 20°C/hr의 승온속도로 1,000°C까지 탄화시험을 한 결과 물은 180°C부터 방출되고 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 수소 등은 400°C 이후에 방출되며, 500°C 전후에서 가장 활발하게 기체들이 분해되어 휘발한다고 보고한 바 있다[5]. 이러한 기체들의 방출 분해반응은 대부분 700°C이전에서 종료되지만 분자의 크기가 아주 작은 수소는 700°C이상에서도 소량 방출되는 현상을 Yamashita와 Ouchi의 실험에서도 확인된 바 있다[6,7].

이상의 보고된 연구결과를 검토해 볼 때 페놀수

지의 열분해는 600°C이하에서 왕성하게 일어나며 탄화되는 동안 결합재 내부에 형성된 많은 기공들은 방출기체의 통로 역할을 할 것으로 예측된다.

따라서 본 연구에서는 페놀수지를 결합재로한 chop molding compounds로 적층성형한 CFRP를 탄화하는 동안 야기되는 치수의 변화, 크랙의 형성 및 성장등을 TMA 분석을 통하여 예측하였다. 또한 광학현미경 관찰을 통하여 CFRP를 1,000°C까지 탄화시키면서 각 온도 구간별로 macrostructure의 변화와 크랙의 발생 및 성장과정에 대하여 관찰하였으며 밀도변화 및 기공률 측정을 통하여 TMA 분석 결과를 확인하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험방법

실험재료로 사용된 chop-molding compounds는 ICI 회사 제품으로 섬유 filament수는 4K, 길이는 1 inch, 결합재로 사용된 페놀수지의 함량은 37wt. %였으며, DSC 분석 결과를 기초로 하여 Fig. 1과 같은 온도, 압력, 시간의 profile로 CFRP를 성형하였다.

성형된 CFRP를 분위기 관상로에서 10°C/hr의 승온속도로 질소기류중에서 1,000°C까지 탄화하였다.

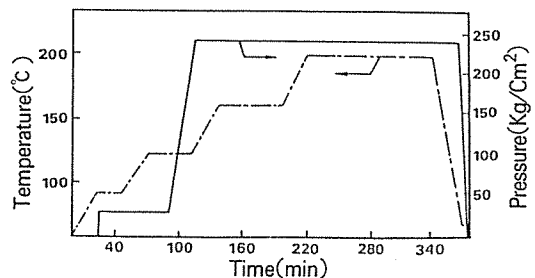


Fig. 1. Temperature and Pressure Profile of Laminating Molding Process with Chop Molding Compounds.

### 2-2. 광학현미경 관찰

성형시 생성된 기공이나 크랙이 탄화하는 동안 변화하는 거동을 관찰하고 또한 새로 생성되는 크랙 및 기공을 현미경으로 관찰하였다.

광학 현미경 관찰할 시편의 한 부분을 미리 표시하고 300°C에서부터 100°C 간격으로 600°C까지 열처리한 후 표시된 부분을 계속 광학현미경으로 관찰하였으며 10°C/hr의 승온속도로 1,000°C까지 최종 열처리하여 탄화하였다.

### 2-3. 열팽창 계수 측정

보강재가 보강되지 않은 페놀수지와 chop-molding compounds로 보강된 CFRP의 온도에 따른 치수변화를 측정하기 위하여 Dupont 943 TMA를 사용하여 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 5°C/min의 승온속도로 600°C까지 분석을 하였고, CFRP는 섬유 배향방향에 따라 각각 적층두께방향과 수직방향에 대하여 분석을 하였다.

### 2-4. 기공률 측정

각 열처리 온도구간에 따른 기공도의 차이를 관찰하기 위하여 Quantachrome Autoscan-33 porosimeter를 사용하여 분석을 하였으며, 이 때의 mercury filling pressure는 33,000 psi였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. CFRP의 열팽창 계수 측정

열처리 온도에 따른 시편의 치수 변화를 관찰하기 위하여 질소기류 하에서 5°C/min의 승온속도로 600°C까지 TMA분석을 하였다.

Fig. 2는 페놀수지를 정화한 벌크형 시편의 TMA 분석결과로 2회 분석한 결과 같은 경향을 나타내었다. 시편의 치수변화는 처음 207~215°C 부근과 474~494°C 부근의 두 온도 범위에서 크게 일어났다. 이것은 시편의 탄화가 극심하게 일어나는 구간에서 크랙이 형성되고 있는 것으로 예측되며 500°C 이후

에서 치수가 갑자기 수축하는 현상을 보였는데 이것은 이미 형성된 크랙 또는 기공으로부터 분해 방출기체가 방출되면서 시편이 수축되는 것으로 판단된다. 이러한 갑작스런 수축은 600°C부근에서부터 어느 정도 완화된 경향을 나타내었다.

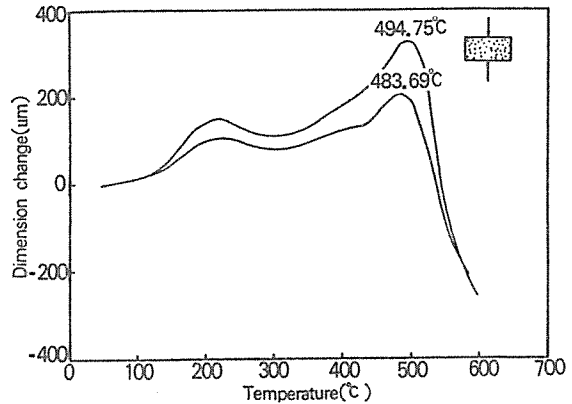


Fig. 2. TMA Diagram of Phenolic Resin.

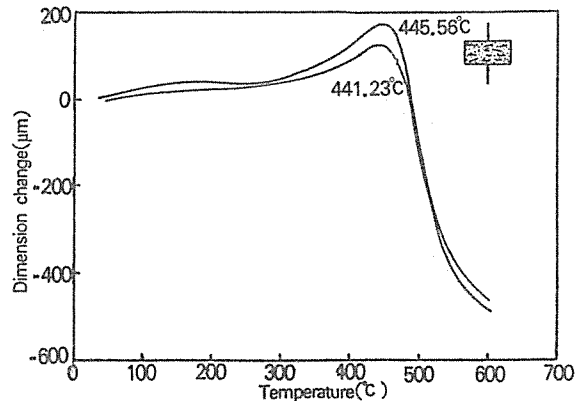


Fig. 3. TMA Diagram of CFRP Fabricated with Chop Molding Compounds (Parallel Direction).

Fig. 3과 Fig. 4는 chop-molding compounds로 성형한 CFRP의 적층두께방향(parallel)과 그의 수직방향(normal)에 대한 치수의 변화를 각각 측정한 결과이다.

이 결과들은 페놀수지의 TMA 분석 결과와 매우 유사하였으며, 급격하게 팽창하는 부분의 온도가 조금 저하되는 현상을 관찰할 수 있었으며, 적층방향이 법선방향에 비하여 크게 변화하는 현상을 나타냈다.

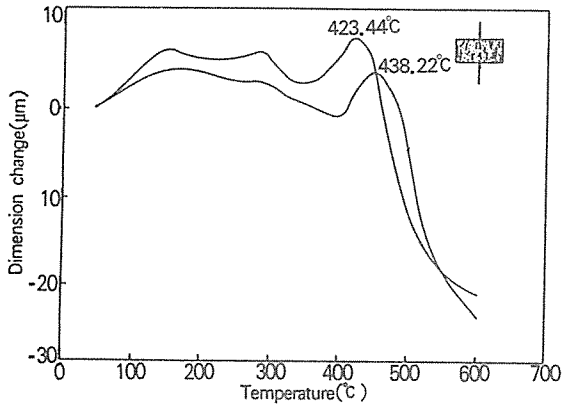


Fig. 4. TMA Diagram of CFRP Fabricated with Chop Molding Compounds (Normal Direction).

이들 이상의 온도에서는 수축하고 있는 양상이 페놀수지의 경우와 비슷하였다.

### 3-2. 탄화 후 복합재의 Macrostructure

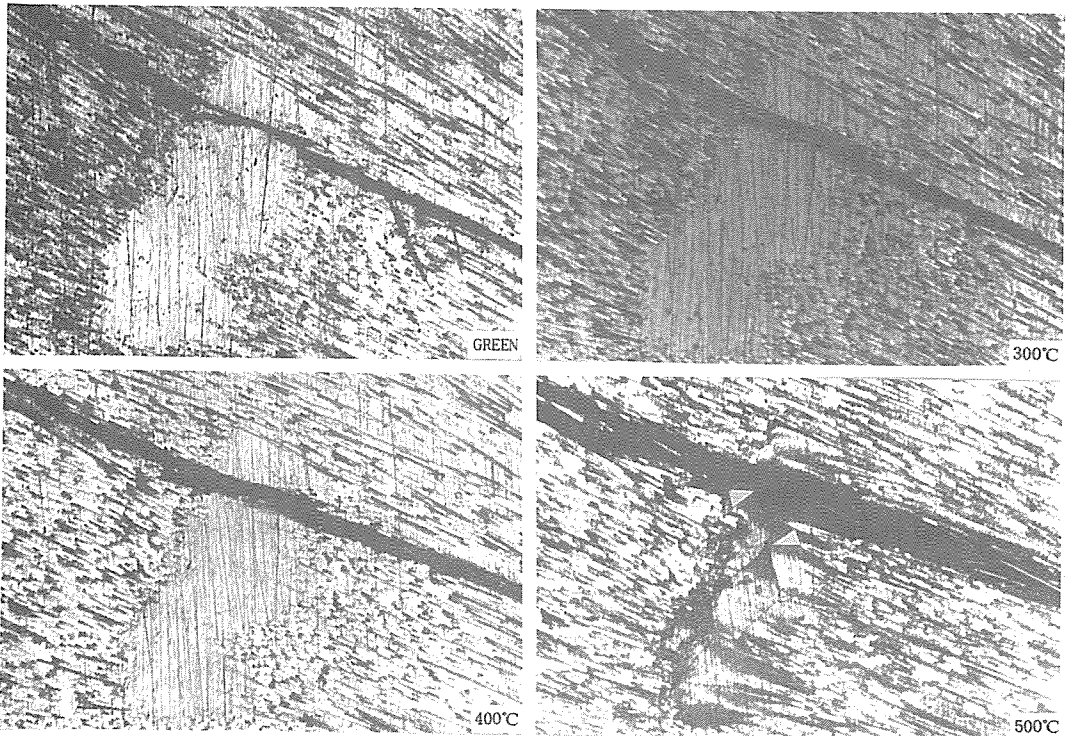


Photo. 1. Microscope Photographs of Composites Fabricated with Chop Molding Compounds after Pyrolysis(x 50)

Photo. 1은 chop-molding compounds를 성형한 다음 탄화하는 동안에 각 탄화온도에서의 크랙이 발생 및 성장하는 형태를 관찰한 광학현미경 사진( $\times 50$ )이다.  $300^{\circ}\text{C}$  및  $400^{\circ}\text{C}$ 로 열처리를 한 경우 새로운 크랙은 형성되지 않았으며,  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 경우 수지가 풍부한 곳에서 많은 크랙이 형성된 것을 볼 수 있었다. 이러한 탄화 온도조건에서는 생성된 크랙은 열처리온도가 증가함에 따라 크랙이 확장되었다.

Photo. 2 역시 chop-molding compounds로 성형 및 탄화한 후의 광학현미경 사진( $\times 50$ )이다. 이 사진에서 볼 수 있듯이 CFRP에서는 약간의 크랙이 발견되었는데 이들 크랙은 fiber tow 사이에 수지가 집중되어 분포되어 있기 때문으로 생각된다.  $300^{\circ}\text{C}$ 와  $400^{\circ}\text{C}$ 로 열처리된 사진에서 역시 새로이 형성된 크랙을 볼 수 없었으며,  $500^{\circ}\text{C}$ 까지 열처리한 시편의 사진에서는 CFRP에서 발견하지 못했던 새로운 크랙이 우측 중간에 나타났고 그 이상의 온도에서는 약간씩 크랙이 성장하고 있음을 볼 수 있었다.

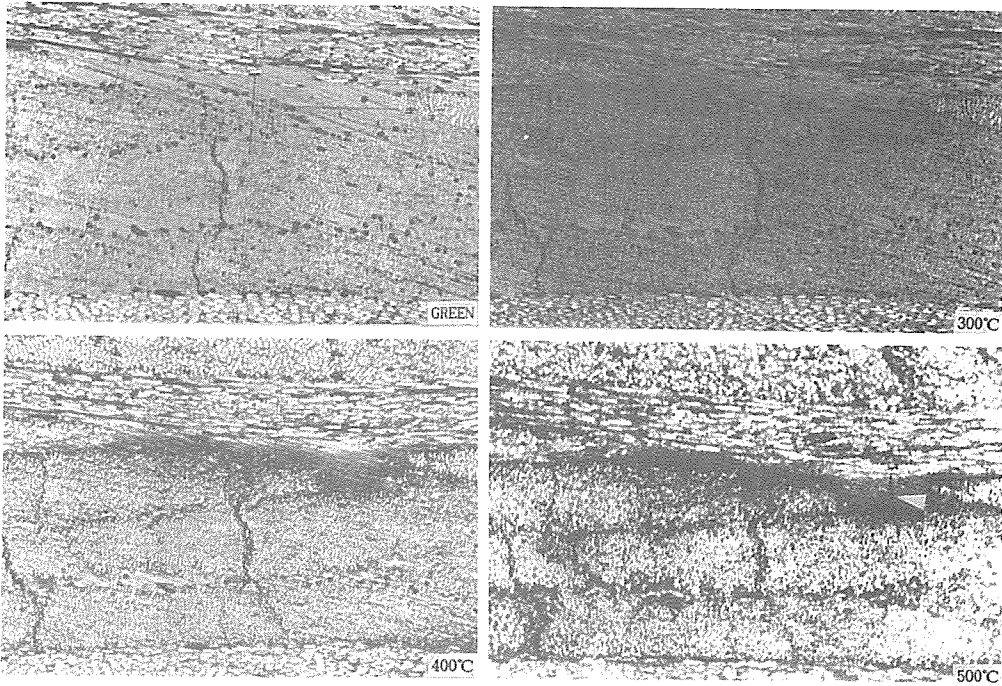


Photo.2. Microscope Photographs of Composites Fabricated with Chop Molding Compounds after Pyrolysis(x 50)

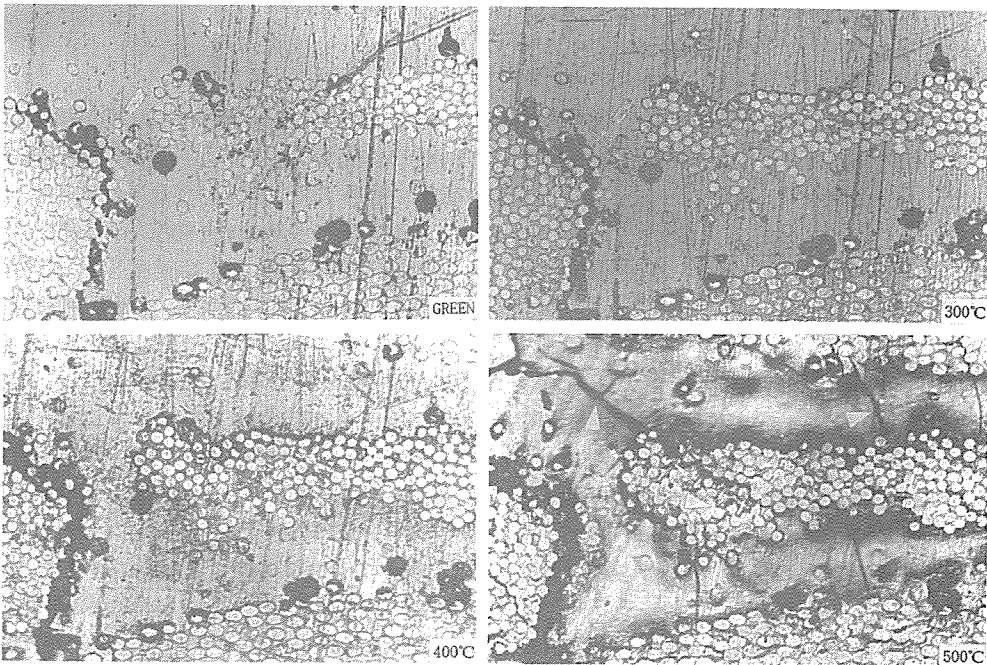


Photo.3. Microscope Photographs of Composites Fabricated with Chop Molding Compounds after Pyrolysis(x 200)

Photo. 3은 chop-molding compounds로 성형한 복합재를 1,000°C까지 열처리한 후 관찰한 광학현미경 사진( $\times 200$ )이다. 이 사진에서 수지가 풍부한 부분을 집중적으로 조사해 본 결과 400°C까지 열처리된 시편은 섬유가 집중되어있는 부분과 수지가 풍부한 경계면(사진의 중앙부분)에서 크랙이 생성되는 것이 발견되었으며, 500°C까지 열처리된 시편의 사진에서는 수지가 풍부한 부분에서 많은 크랙이 형성되었으며, 이 크랙은 섬유가 균일하게 분산된 부분까지 성장되었음을 볼 수 있었다(사진의 중앙부분). 그리고 이 사진의 좌측 하단에서부터 중앙의 큰 기공에까지 크랙이 전파되었으며, 또한 사진의 우측 하단에 표시된 부분에서는 400°C까지 처리된 사진에서 발견되지 않았던 크랙이 개시되는 현상이 발견되었고 600°C에서는 크랙이 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

이상과 같은 탄소/탄소 복합재의 광학현미경 사진을 종합해 볼 때 복합재 시편에 결합재가 불균일하게 부분적으로 과도하게 존재하면 이곳에 thermal stress가 집중되어 크랙이 발생되었으며, 섬유와 결합재가 비교적 균일하게 분포되어 있는 곳은 CFRP를 성형시, 생성된 기공이나 크랙을 중심으로 보다 크게 발달되는 현상을 관찰할 수 있었다. 새로이 생성되는 크랙은 400°C와 500°C 온도 범위에서 주로 생성됨이 확인되었고 일부 생성된 크랙은 600°C이후까지 성장하고 있음이 발견되었다.

### 3-3. 열처리 온도에 따른 복합재의 기공률 변화

복합재가 탄화하는 동안 보강재와 결합재의 계면 사이에서 화학반응을 일으키며 이 화학반응은 300°C 부근에서 시작되지만 대부분의 주요반응은 500~600°C에서 일어나는 것으로 알려져 있다. 복합재는 열분해가 됨에 따라 약간의 중량감소와 수축을 동반하게 되는데 전체 중량감소의 85%가 500°C 이하에서 일어난다[6].

Fig. 5는 chop-molding compounds로 성형한 복합재의 각 열처리온도에 따른 밀도변화와 기공률을 나타낸 것으로 500~600°C 구간에서 격렬한 변화를

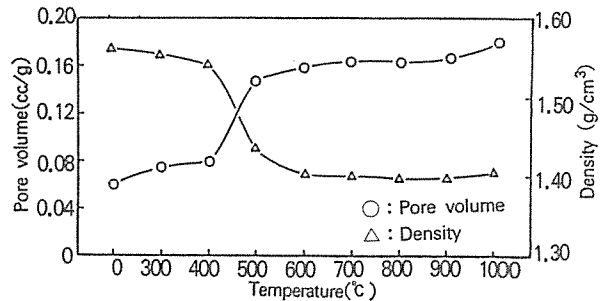


Fig. 5. Pore Volume and Density Changes of Composites as a Function of Pyrolysis Temperature.

일으키면서 망상구조가 붕괴되면서 급격히 밀도가 감소되었음을 확인할 수 있었다. 주로 물등이 방출되는 400°C이하에서 탄소섬유는 복합재의 수축을 유발하는 결합재의 수축을 억제하기 때문에 복합재의 형상을 유지시켜 기공률 증가를 억제시켜주며, 500~600°C이상에서는 결합재의 열분해로 인하여 섬유와 결합재의 결합력이 약해지기 때문에 복합재의 부피와 기공률은 갑자기 증가하였다.

## 4. 결 론

Chop-molding compounds로 성형한 CFRP를 1,000°C까지 열처리온도에 따른 탄화 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. TMA 분석 결과 400~500°C 구간에서 치수변화가 급증하였는데, 이 같은 현상은 크랙이 이 온도구간에서 주로 형성된 것으로 예측할 수 있으며, 이러한 결과는 열처리 온도에 따른 morphology조사 결과와 일치하였다.
2. CFRP 제조시 이미 형성되었던 크랙이나 기공은 열처리온도가 증가됨에 따라 성장하는 양상을 나타내었으며, 새로운 크랙은 400~500°C구간에서 형성되었다.
3. 열처리 온도에 따른 밀도와 기공률 역시 400~500°C 사이에서 급격히 변화되는 현상을 볼 때 CFRP를 탄화시 치수변화가 가장 크게 일어나며, 크랙과 기공이 발달하고 새로이 생성되는 200~600°C 온도구간에서 승온속도를 낮게 설정할

필요성이 있는 것으로 판단되었다.

### References

1. E. Fitzer and A. Gkogkidis., In Petroleum Derived Carbons, American Chemical Society., 1986, pp.346-379.
  2. H.D. Batha and C.R. Rowe., Engineering Materials Handbook, ASM International, 1989, pp.922-924.
  3. E.Fitzer, The Future of Carbon-Carbon Composites(Review), Carbon, Vol.25, 1987, pp.163-190.
  4. J.R. Strife and J.E. Sheehan., Am. Ceram. Soc. Bull., 67, 1988, 369.
  5. S. Marinkovic and Z. Lausevic., Carbon, Vol.24, No.5, 1986, pp.575-580.
  6. Y. Yamashita and K. Ouchi., Carbon, Vol. 19, 1981, pp.89-94.
  7. R. Lum et al., Carbon, Vol.21, No.2, 183, pp.111-116.
-