

탄소섬유-페놀수지 및 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료의 열주기 산화저항성

조동환 · 안영석 · 이상철 · 윤관한 · 민병길
금오공과대학교 고분자공학과

Thermal Cycling Oxidation Resistance of Carbon Fiber-Phenolic and Stabilized PAN Fiber-Phenolic Composites

Donghwan Cho, Young Seok Ahn, Sang Cheol Lee, Kwan Han Yoon and Byung Ghyl Min

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

(1997년 6월 30일 받음, 1997년 8월 18일 최종수정본 받음)

초 록 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 탄소섬유 및 안정화 PAN섬유를 사용하여 제조한 페놀수지 복합재료의 열주기 산화저항성에 섬유표면의 인산코팅 유·무가 미치는 영향을 조사하였다. 각 복합재료의 열주기 산화저항성은, 열중량분석기의 원리를 응용하여, 공기중에서 hot zone과 cold zone을 주기적으로 반복이동하는 열충격조건에 노출되면서 초래되는 복합재료의 중량변화를 측정하여 비교하였다. 시험변수로는 hot zone에 노출된 온도, 시간 및 사이클횟수를 선정하였다. 이 시험방법은 비교적 단순하며, 작은 크기의 시편으로도 가능하고, 중량변화가 온-라인 모니터에서 직접 감지되므로 데이터의 신뢰성이 높다. 각 시험조건에서 인산코팅한 섬유를 사용한 복합재료가 그렇지 않은 재료보다 고온에서의 높은 산화저항성 때문에 우수한 열주기저항성을 보여 주었다. 또한, 인산코팅의 존재 여부가 열주기시험 후의 탄소섬유-페놀수지 및 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다.

Abstract The effect of the absence and presence of a phosphoric acid coating in the fiber surface on the thermal cycling oxidation resistance of phenolic composites made with polyacrylonitrile(PAN)-based carbon fiber and stabilized PAN fiber was examined. The thermal cycling oxidation resistance of the composites was compared by measuring the weight change of the composite resulted from the exposure to thermal shock condition that each specimen was moved repeatedly from a hot zone to a cold zone in air, which was modified from a conventional thermogravimetric method. The experimental variables were temperature, time and cycle number of each specimen exposed to the hot zone. This method is simple, possible with a small size of the sample, and reliable due to real-time monitoring of the weight change. The result showed that the composites made with the coated fibers have better thermal cycling resistance due to high oxidation resistance at high temperatures than the uncoated composites in the both carbon fiber-reinforced and stabilized PAN fiber-reinforced phenolic composites. The effect of a phosphoric acid coating on their microstructure after the thermal cycling experiment was also studied.

1. 서 론

섬유강화 고분자복합재료에서 고온특성은 재료의 사용온도와 응용분야를 결정하는데 매우 중요한 역할을 하며, 국방소재 및 항공우주소재에서 그 중요성은 더욱 강조된다. 오랜 전통과 축적된 정보를 갖고 있는 페놀수지는 가격이 저렴하고, 탄소섬유와의 접착성 및 가공성이 용이하며, 고온에서 비교적 많은 char형성은 복합재료의 절연특성에 중요하게 기여하므로 내열 복합재료의 매트릭스수지로 널리 사용되어 왔다¹⁾. 탄소섬유로 구성되어 있는 복합재료는 고온저항성, 고온강도, 열충격저항성이 우수하고 비교적 가볍다는 장점이 있으나, 제조단가가 비싸며, 약 500°C 이상의 온도에서 산화반응에 매우 민감하기 때문에, 공기중의 고온에 노출되었을 경우 열적 및 기계적 물성의 저하가 초래되

므로 사용온도가 제한받을 수 있다는 단점이 있다. 그러므로, 그동안 탄소섬유강화 고분자복합재료 및 탄소-탄소 복합재료의 산화방지를 위한 많은 연구가 진행되어 왔다²⁻⁴⁾. 산화(oxidized) PAN섬유라고도 불리는 안정화(stabilized) PAN섬유를 이용하여 제조한 복합재료는 탄소섬유 복합재료를 대체할 가능성이 있는 소재로 연구대상이 되고 있다. 최근에 이 섬유를 탄소-탄소 복합재료의 제조에 출발물질 또는 첨가물질로 사용한 연구결과도 제시되고 있다⁵⁾. 안정화 PAN섬유는 탄소섬유 제조공정의 중간단계에서 손쉽게 얻어질 수 있으므로 탄소섬유와 비교하여 공정이 단순하며 가격도 훨씬 저렴하다는 장점이 있기 때문에 더욱 관심을 받고 있다. 그러나, 안정화 PAN섬유로 구성된 복합재료는 탄소섬유를 강화재로 사용한 것보다 취성(brittleness)이 있고, 강도가 약하며, 400°C 이상의 온도에서 섬

유와 매트릭스수지 영역에서 동시에 진행되는 공탄화(co-carbonization) 현상으로부터 초래되는 열수축(thermal shrinkage)이 크다는 단점을 갖고 있다⁷⁾.

고분자재료에서 주어진 환경변화에 따른 중량변화의 측정은 종종 그 재료의 열안정성에 대한 정성적인 정보를 유용하게 제공하여 준다. 많은 구조재료는 시간이 경과함에 따라 노화되며 성능은 저하된다. 이러한 현상은 열, 산소 그리고 응력 등의 외부영향에 의하여 가속될 수 있다. 항공 우주용 복합소재 중의 많은 부분은 순간적으로 고온으로 가열되었다가 냉각되는 또는 그 반대의 열충격조건에 반복적으로 노출될 수 있다. 열충격저항성을 예측하는 방법으로는 열전도도, 열팽창계수 및 기계적물성을 측정하여 열충격저항지수를 정량적으로 조사하는 방법⁸⁾과 주어진 분위기에서 온도 차이가 많이 나는 두 chamber 내에 반복적으로 재료를 노출시켜 물성변화를 관찰하는 방법^{9,10)}이 있다. 후자에서는 사용장치나 시험방법에 대한 뚜렷한 기준은 없으며, 주어진 분위기에 노출되는 온도, 시간 및 횟수 등에 의존하는 재료의 순간적, 또는 지속적인 열충격에 대한 물성변화 및 내구성을 관찰하기 때문에 열주기(thermal cycling) 시험이라고도 한다⁹⁾.

그동안 본 연구실에서는 탄소섬유, 안정화 PAN섬유 및 그들 복합재료의 내산화 특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되어 왔다^{4,11,12)}. 그 결과 섬유표면에 인산코팅이 섬유 뿐만 아니라 복합재료의 산화방지에 효과적으로 기여하는 것으로 밝혀졌다. 인화합물의 중요성은 특히 고온에서 공기 중에 노출될 때, 산화현상에 매우 민감하게 반응하는 탄소 재료에서 더욱 강조될 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 열중량분석기의 원리를 응용하여 자체적으로 고안한 열주기 방법으로 인산코팅된 탄소섬유와 안정화 PAN섬유 및 페놀수지로부터 각각 제조된 복합재료에 대하여 노출온도, 노출시간 및 노출횟수에 따른 800℃ 이상의 고온에서 열주기 산화저항성과 미세구조에 미치는 인산코팅의 효과를 조사하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 강화재와 매트릭스 수지

복합재료의 강화재로는 탄소섬유와 안정화 PAN섬유 두 종류가 각각 독립적으로 사용되었다. 탄소섬유는 태광산업(주)에서 표면처리와 사이징 과정을 거쳐 생산된 3K 고강도 PAN계 탄소섬유가 8H/S 조직의 직물형태로 사용되었다. 탄소섬유 tow를 구성하는 필라멘트의 평균직경은 약 6.8 μ m이다. 안정화 PAN섬유는 탄소섬유 제조공정시 200~300℃의 공기중 산화분위기에서 안정화단계를 거쳐 얻어진 것이다. 이 섬유는 표면처리와 사이징처리 공정을 거치지 않고 임의의 필라멘트 수로 구성된 여러 bundle 상태로 제공되었다. 필라멘트의 평균직경은 약 10.6 μ m이다. 매트릭스 precursor로는 코오롱유화(주)에서 제공된 약 60%의 고형분을 갖는 레졸형태의 페놀수지가 사용되었다. 복합재료 제조 전 각 섬유의 코팅에 사용된 인산은 덕산화학(주)에서 구입되었으며, 메탄올에 희석하여 사용하였다.

2.2 탄소섬유-페놀수지 복합재료

인산코팅된 것과 되지 않은 두 종류의 프리프레그가 준비되었다. 수지함량은 약 43%로 조사되었다. 탄소섬유에 사용된 인산의 코팅농도는 0.5vol%이었다. 인산코팅된 것과 되지 않은 복합재료의 성형은 진공 bagging 방법을 이용하여 오토클레이브 내에서 동일한 공정조건의 시편을 얻기 위하여 동시에 행하였다. 얻어진 복합재료의 크기는 500×250×7mm이었으며, ASTM C20-87의 수중치환법을 이용하여 계산된 평균밀도는 약 1470kg/m³이었다. 두 종류 복합재료 사이의 외관, 치수 및 밀도 차이는 없었으며, 각 시편들은 사용목적에 맞게 Isomet low speed saw(Buehler Ltd.)를 사용하여 약 30mg의 크기로 절단하였다.

2.3 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료

코팅되지 않은 것과 2.0vol%의 인산이 코팅된 B-stage 상태의 수지함량이 약 50%인 몰딩컴파운드(molding compound)를 준비하였다. 약 5mm크기로 절단한 두 종류의 몰딩컴파운드는 50×50mm크기의 금형 내에 무질서(random)하게 배열되었으며, 일 회 성형에 사용된 몰딩컴파운드의 양은 약 25g이었다. 두 종류의 복합재료는 80℃에서 30분, 110℃에서 30분, 그리고 160℃에서 120분의 성형사이클에 따라 압축성형하여 얻어졌다. 사용된 압력은 약 1250psi이었다. 복합재료의 수지함량은 46~48%이고, 밀도는 코팅한 것이 약 1300kg/m³, 하지 않은 것이 약 1250kg/m³이었다.

2.4 열주기시험 및 미세구조 관찰

각 복합재료에 대한 열주기시험은 이전의 연구보고¹³⁾에서 묘사된 바와같이, 기존의 열중량분석기 원리를 토대로 변형된 방법에 의해 수행하였다. 그 원리를 간단히 설명하면 다음과 같다. 각 시편이 공기중에서 주어진 노출온도, 노출시간과 노출횟수에 따라 hot zone과 cold zone을 왕복 이동하는 주기적인 열주기 산화 조건으로부터 발생하는 중량변화를 조사하였다. 각 시편의 초기중량은 약 30 mg이었다. 시편의 중량변화는 온-라인 모니터를 통하여 1/10mg의 변화까지 정확하게 측정되었다. Hot zone과 cold zone의 온도는 시편 pan과 인접해서 수평으로 위치한 열전대에 의해 측정되었다. 주어진 노출시간 동안 hot zone에 위치한 시편을 cold zone으로 조심스럽게 이동시키는 사이클을 반복한 후, 매 10회마다 열주기에 따른 무게변화를 읽고 100회 주기까지 측정하였다. 이때 hot zone에서 상온의 cold zone까지 냉각되는데 소요되는 시간은 약 10초 정도이었다. 인산코팅의 유·무가 각 복합재료의 열주기 산화저항성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 서로 다른 노출시간에 100회의 사이클을 거친 후, 잔존하는 각 시편에 대한 미세구조의 변화를 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 열주기시험 방법과 온도 선정에 대한 이해를 돕기 위하여, 탄소섬유-페놀수지 복합재료 및 탄화체에 대한 공기 중에서의 열안정성에 대한 이전의 결과⁴⁾를

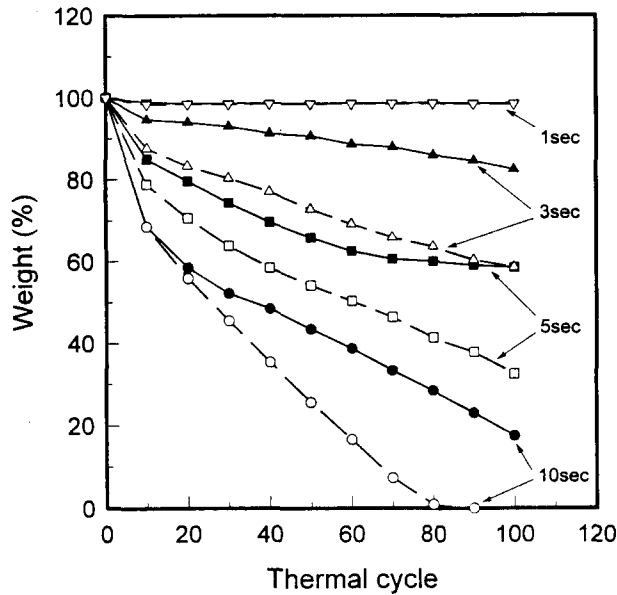


Fig. 1. Variations of weight loss as a function of the number of thermal cycle for uncoated (dotted line) and coated (solid line) carbon fiber-phenolic composites exposed to 900°C for different durations.

간단히 설명하면, 탄소섬유-페놀수지 복합재료는 초기 400°C까지 안정하다가 이후부터 중량감소가 시작되며, 900°C 부근에서 거의 완전한 burn-off가 발생하였다. 탄화공정을 거친 복합재료는 탄화횟수에 따라 차이가 있으나, 일반적으로 약 600°C까지 중량변화 없이 열적으로 매우 안정하였다. 이 온도 이상에서는 주위로부터 도입되는 산소의 영향에 의하여 산화반응에 매우 민감해지면서 급격한 중량 감소를 보이고, 900~1100°C 범위에서 완전한 burn-off가 발생하였다. 안정화 PAN섬유 복합재료의 경우에도 탄소섬유 복합재료보다는 낮은 700°C 이전에서 완전히 산화되는 것으로 조사되었다¹²⁾. 그러므로, 고온등온 조건에서 지속적인 열산화(thermal oxidation) 분위기에 노출되는 탄소섬유 복합재료의 열노화 특성을 조사하는데 있어서, 승온과정에서 재료의 중량감소 및 고온등온에서의 급격한 중량변화 같은 측정상의 어려움이 수반될 수 있다. 그러므로, 재료가 공기중에서 burn-off되는 시점보다 높은 온도에서 순간적으로 고온으로 가열되었다가 냉각되는, 또는 그 반대의 열주기조건에 반복적으로 노출되면서 발생하는 복합재료의 열산화저항성을 관찰하기 위하여 제시된 열주기 방법은 비교적 간단하며, 재현성이 있는 정확한 데이터를 제공하여 주었다. 탄소섬유-페놀수지와 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료에서 섬유에 인산의 코팅농도를 각각 0.5와 2.0vol%를 사용한 이유는, 이전의 농도변화에 따른 열분석 결과^{12,14)}에서 제시한 바와 같이, 각 복합재료는 이 온도에서 가장 우수한 열안정성을 나타내었기 때문이다.

3.1 탄소섬유-페놀수지 복합재료

Fig. 1은 인산코팅된 것과 코팅되지 않은 섬유를 사용하여 각각 제조한 탄소섬유-페놀수지 복합재료를 900°C에서 1, 3, 5 그리고 10초에 독립적으로 노출시켰을 때 열주기

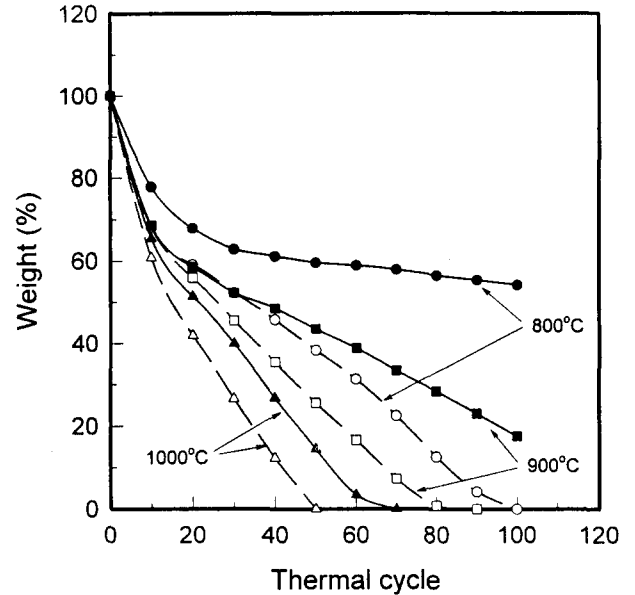


Fig. 2. Variations of weight loss as a function of the number of thermal cycle for uncoated (dotted line) and coated (solid line) carbon fiber-phenolic composites exposed to different temperatures for 10 seconds.

횟수에 대한 중량변화를 보여준다. 노출시간이 1초일 경우에 두 시편 모두에서 심각한 중량감소는 일어나지 않았다. 그러나, 3초 이후부터는 노출횟수가 늘어나고 노출시간이 길어질 수록 중량감소는 더욱 큰 폭으로 발생하였다. 중량감소는 약 10회까지의 초기영역에서 더욱 심하였으며, 이후 비교적 일정하게 감소하는 경향을 나타냈다. 중량감소는 탄소섬유 표면에 순간적으로 흡착된 산소와의 반응으로 CO₂가 생성되면서 초래된 결과로, 탄소섬유의 산화반응은 고온에서 시험초기에 더욱 민감함을 알 수 있다. 인산코팅된 섬유를 사용한 복합재료가 코팅되지 않은 섬유를 사용한 것보다 1초 동안의 노출시간을 제외한 조건에서 중량감소가 훨씬 적었음을 확인할 수 있다. 또한, 노출횟수가 증가할 수록 두 재료 사이의 중량감소의 차이는 두드러짐을 보여준다. Fig. 2는 복합재료가 공기중에서 800, 900 그리고 1000°C에 매 주기마다 10초 동안 노출되었을 때, 열주기횟수에 따른 중량감소를 보여주는 것이다. Fig. 1에서와 유사한 이유로 초기 10회 주기까지 전체중량의 약 1/4이상이 급격히 감소하였다. 노출온도가 높을 수록 중량감소 정도는 더욱 크고, 산화반응은 더욱 빠르게 진행되었다. 인산 코팅된 복합재료의 열주기 산화저항성이 코팅하지 않은 것보다 항상 우수함을 알 수 있다. 두 복합재료 사이의 중량감소의 차이는 주기가 증가할 수록 더욱 커지나, 높은 온도에서 그 차이는 감소하였다. 산소의 유입으로 인한 탄소섬유 표면에서의 산화반응이 고온에서 더욱 빠르게 진행되어 인산 코팅에 의한 산화반응 억제 효과와 경쟁적으로 일어나기 때문이다. 또한, 800°C의 노출온도에서 코팅하지 않은 복합재료는 100회 열주기 후 완전 산화된 반면, 코팅한 경우에는 전체중량의 약 55%가 남아 있었다. 잔여량의 대부분은 탄소섬유로 이루어져 있으며, 이는 코팅된 복합재료가 코팅

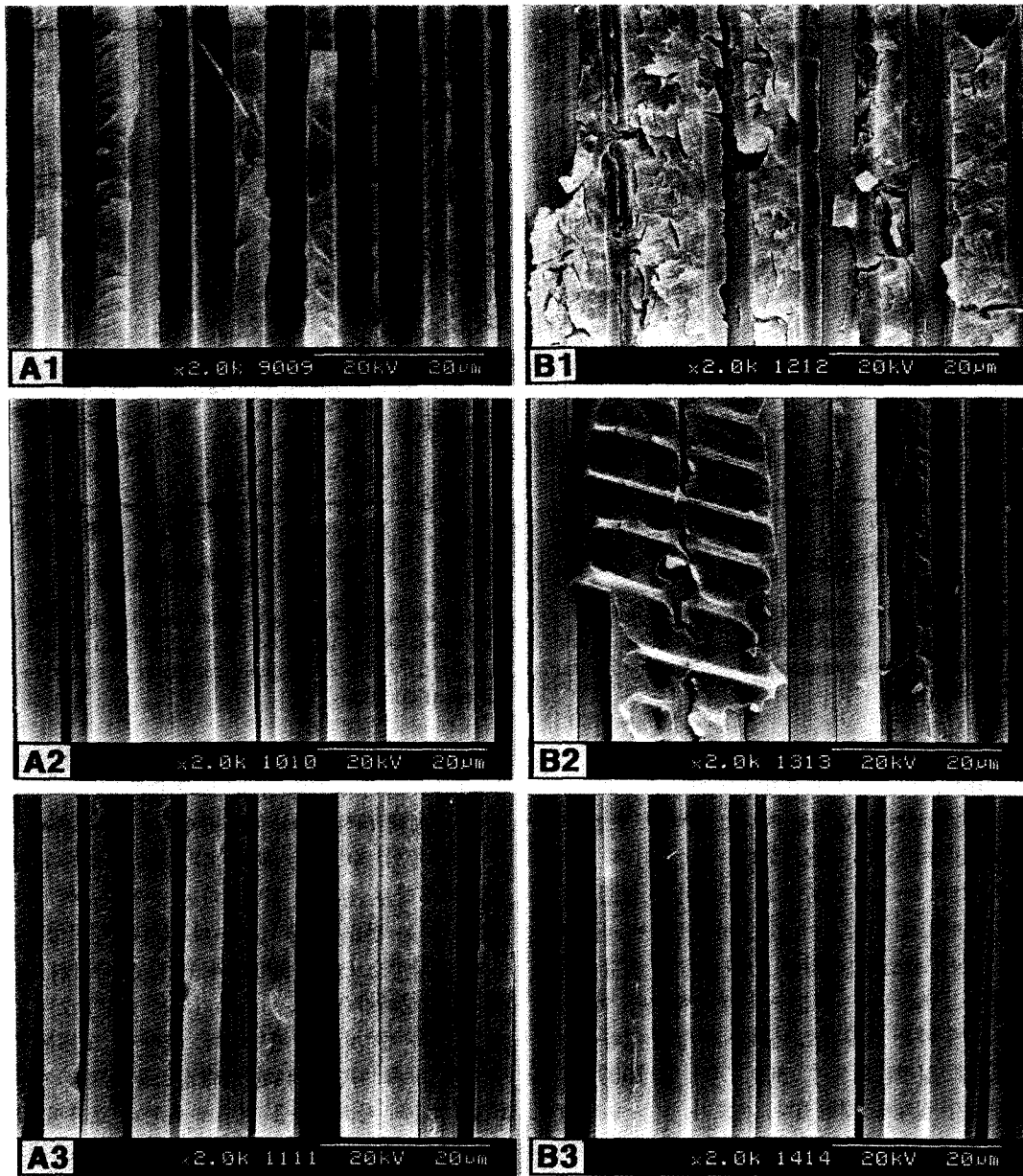


Fig. 3. Scanning electron micrographs showing the microstructural change in the uncoated (left three) and coated (right three) carbon fiber-phenolic composites after the thermal cycling test at 900°C. (A1, B1 : 1 sec : A2, B2 : 3 sec : A3, B3 : 5 sec)

되지 않은 것보다 고온에서의 섬유보강 효과가 더욱 크리라 판단할 수 있다.

인산코팅된 탄소섬유-페놀수지 복합재료(사진 우측 B)와 코팅되지 않은 것(사진 좌측 A)이 각각 1, 3 및 5초 동안 공기중 900°C에서 100회 동안 노출되었을 때 발생하는 미세구조의 변화는 Fig. 3에서 비교 관찰할 수 있다. Hot zone에 노출되는 시간이 1초일 경우(A1, B1)에 복합재료의 탄소섬유와 매트릭스는 크게 영향을 받지 않았다. 섬유 필라멘트 사이의 매트릭스는 분해되기 전의 상태로 중량감소 없이 거의 그대로 존재하고 있었다. 3초의 경우(A2, B2)에는 코팅되지 않은 복합재료의 매트릭스는 모두 산화되어 관찰할 수 없었으나, 코팅된 복합재료에서는 섬유층 사이에 매트릭스가 상당량 남아 있기 때문에 중량감소가 상대적으로 적었다. 5초(A3, B3)에서는 이미 수지부분의 완

전한 분해로 두 복합재료 모두에서 매트릭스는 관찰할 수 없었다. 그러나, 섬유의 직경과 표면에서의 뚜렷한 변화를 볼 수 있다. 공급받은 섬유의 평균직경 6.8µm이 열주시험 후 코팅하지 않은 경우에는 약 4.3µm로, 코팅한 경우에는 약 5.5µm로 감소되었다. 코팅한 복합재료의 섬유표면은 거의 원래상태 그대로 유지된 반면, 코팅하지 않은 섬유의 표면에는 pitting 현상이 관찰되었으며, 길이방향으로 섬유직경이 일정하지 않았다. 이는 탄소섬유가 고온 산화분위기에 노출되었을 때 발생하는 전형적인 산화현상과 일치하는 거동을 보여 주었다⁶⁾. 매 주기 10초 동안의 노출조건에서 코팅되지 않은 복합재료는 100회 주기 후 완전 burn-off되었기 때문에 미세구조 조사는 불가능하였다. 반면, 코팅된 경우에는 섬유직경이 약 3.5µm까지 줄어들었으나 표면의 손상은 전혀 관찰되지 않았다.

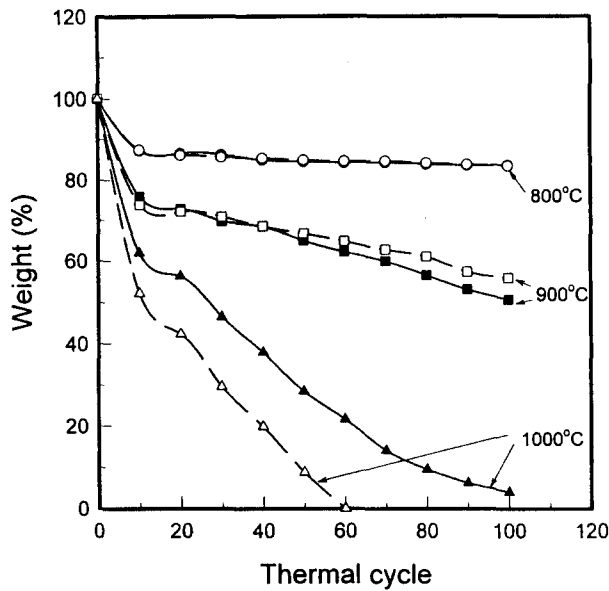


Fig. 4. Variations of weight loss as a function of the number of thermal cycle for uncoated (dotted line) and coated (solid line) stabilized PAN fiber-phenolic composites exposed to different temperatures for 3 seconds.

3.2 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료

안정화 PAN섬유는 표면에 히드록실, 카보닐 및 카복실과 같은 산소를 포함하는 관능기를 지니고 있다¹⁵⁾. 또한, 이 섬유는 일반적으로 약 60% 탄소, 20% 질소, 10% 이상의 산소 그리고 약 4~5%의 수소로 구성되어 있으므로, 약 93~98%의 탄소를 구성되어 있는 탄소섬유에 비하여 화학안정성이 낮아 산소의 유입시 산화반응에 민감하다. Fig. 4는 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료에 대하여 열주기 산화조건에 따른 중량감소 변화를 측정된 결과이다. 노출시간은 3초로 일정하였으며, 800, 900 및 1000°C의 노출온도에서 각각 실험을 행하였다. 온도가 높을 수록 중량감소는 더욱 큰 폭으로 일어났다. 탄소섬유-페놀수지 복합재료와 유사하게 중량감소는 초기 10회까지 빠르게 진행되다가, 이후부터는 대체로 일정한 속도로 감소되었다. 그 이유는 탄소섬유 복합재료에서 설명한 바와 같이, 섬유표면에 흡착된 산소와의 반응에 의한 원인으로 해석된다. 안정화 PAN섬유는 탄소섬유보다 표면에 존재하는 산소를 포함하는 관능기가 다양하고 그 양도 많다. 따라서, 유입된 산소와의 상호작용의 영향에 의해서 동일 노출온도와 시간에서 그 감소 정도는 탄소섬유 복합재료의 경우보다 더욱 크다고 할 수 있다. 인산코팅의 유·무에 따른 두 복합재료 사이에 800°C에서 중량감소 경향은 유사하였다. 이는 800°C, 3초의 열주기시험 조건에서는 인산처리 여부에 상관없이 중량변화가 감지될 정도의 산화반응이 활발하게 진행되지 않는다는 것을 의미한다. 900°C에서 열주기횟수를 20회 이상 경험한 후에는 오히려 코팅된 복합재료의 중량감소가 다소 크게 발생하였다. 이러한 현상은 3초 노출시간에서 비교적 높은 농도로 코팅된 인산성분의 휘발로 인한 중량감소가 산화반응 억제를 시작하려는 조건에서의 중량감소 역

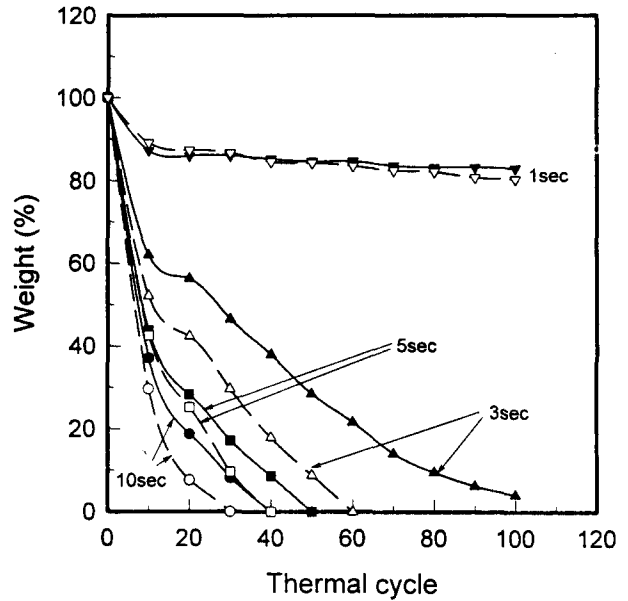


Fig. 5. Variations of weight loss as a function of the number of thermal cycle for uncoated (dotted line) and coated (solid line) stabilized PAN fiber-phenolic composites exposed to 1000°C for different durations.

제 현상과 경쟁적으로 일어나기 때문이라 사료된다. 초기 10회 주기까지 발생한 약 25%의 중량감소는 안정화 PAN 섬유 자체에 의한 것이 주된 원인이므로, 이후에 주로 발생한 인물질의 휘발과는 큰 관계가 없다. 그러나, 1000°C의 결과로부터는 인산의 휘발보다는 산화반응이 더욱 빠르게 진행된다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 인화합물의 휘발에 의한 중량감소보다는 900°C와 1000°C 사이의 100°C 차이에 의한 산화반응으로부터 야기되는 중량감소에 미치는 영향이 더욱 큰 것으로 판단된다. 따라서, 코팅된 인산은 고온에서 자체 휘발에 의한 중량감소를 동반하지만, 안정화 PAN섬유의 산화반응을 더디게 하는데 효과적으로 기여하는 것으로 해석된다. Fig. 5는 복합재료가 1000°C에서 매 주기마다 서로 다른 시간 동안 노출되었을 때, 중량변화에 대한 인산코팅의 유·무 효과를 나타낸 것이다. 1초 동안의 노출시간에서 두 복합재료에서 산화반응은 느리게 진행되고, 시험초기에는 탄소섬유보다 높은 농도로 코팅된 인산의 휘발이 동시에 발생하므로 코팅된 것이 그렇지 않은 것보다 중량감소가 다소 높은 것으로 판단되었다. 그러므로, 뚜렷한 중량변화가 감지되지 않을 정도의 노출온도가 낮은 또는 노출시간이 짧은 열주기 산화 조건에서의 인산처리 효과는 기대하기가 어려웠다. 그러나, 노출시간이 길어짐에 따라 인산 휘발보다 산화반응이 더욱 지배적으로 일어나므로 인산코팅된 복합재료의 열주기 산화저항성이 모든 영역에서 좋은 것으로 조사되었다.

Fig. 6은 900°C, 1초와 3초의 노출조건에서 100회 열주기시험 후 남아 있는 잔여 시편에 대한 미세구조 결과를 보여주는 사진이다. 중량감소 변화가 거의 유사한 1초에서 두 미세구조 사이에 큰 차이점은 찾아 볼 수 없지만, 3초인 경우에는 큰 변화를 관찰할 수 있었다. 먼저, 코팅되지 않은

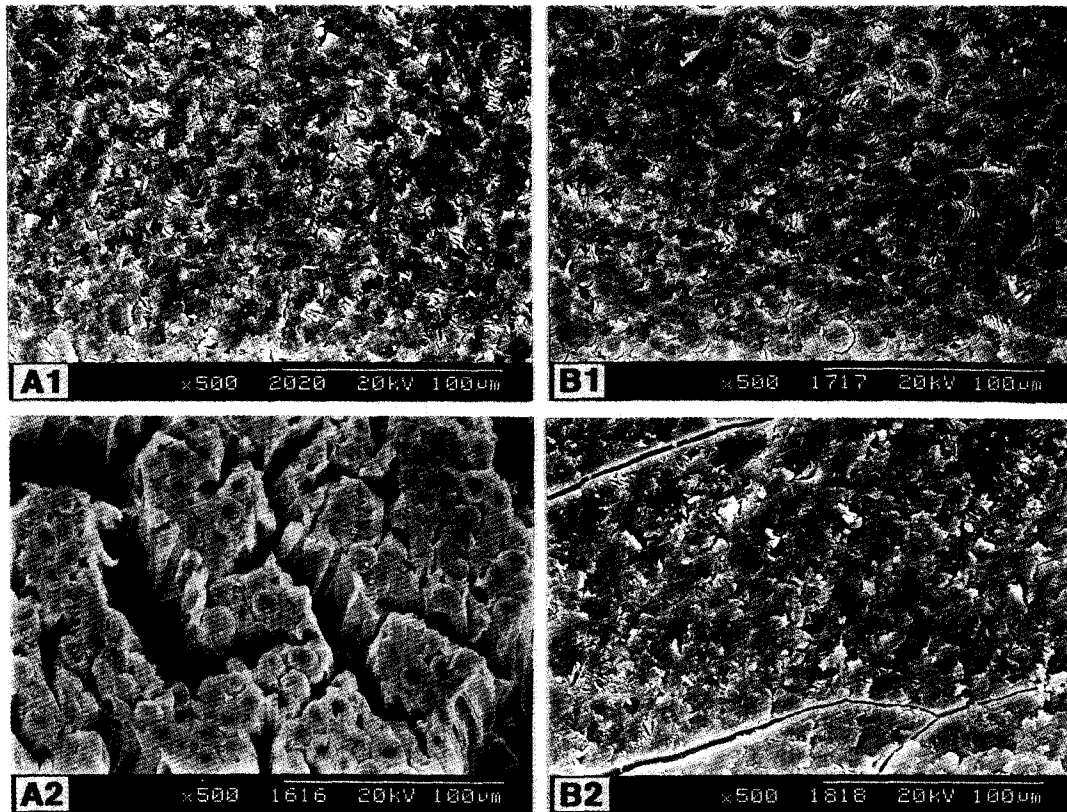


Fig. 6. Scanning electron micrographs showing the fiber-matrix change in the uncoated (left two) and coated (right two) stabilized PAN fiber-phenolic composites after the thermal cycling test at 900°C. (A1, B1 : 1 sec : A2, B2 : 3 sec)

복합재료에서는 수지의 완전 분해로 남아 있는 매트릭스가 없었으며, 탄소섬유에서는 관찰되지 않았던 안정화 PAN 섬유의 열수축으로 인한 많은 기공과 보이드들이 널리 분포되어 있었다. 반면에, 코팅한 경우에는 남아 있는 매트릭스에 가리어져 섬유층을 관찰하기가 쉽지 않았으나 일부 미세 크랙이 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 비교적 높은 농도로 섬유표면에 분포된 산성분이 주위의 인접한 매트릭스수지의 경화반응을 촉진할 뿐 아니라, 안정화 PAN 섬유의 산화반응을 억제하며 수지의 분해온도를 다소 증가시키는데도 기여하는 것으로 판단된다. 또한, 섬유의 열수축도 감소시켜 고온에서 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료의 열주기 산화충격에 대한 저항성을 향상시키는 것으로 사료된다.

지금까지 탄소섬유-페놀수지 및 안정화 PAN섬유-페놀수지 복합재료의 공기 중에서 열주기 산화저항성이 적정량의 희박 인산용액으로 코팅된 섬유를 사용하므로써 증가되는 결과를 보았다. 그 이유에 대한 설명은 다음과 같다. 탄소섬유 또는 안정화 PAN섬유 강화 페놀수지복합재료가 본 실험에서 주어진 열주기조건에 반복 노출되면 매트릭스수지는 열분해(pyrolysis) 과정을 거치면서 휘발분(volatiles)이 빠져나간 자리에 기공을 형성하게 된다. 이러한 현상은 더욱 심한 열주기조건에서 빠르게 진행되며, 탄소섬유 복합재료에서보다 안정화 PAN섬유를 포함하는 복합재료에서 더욱 두드러진다. 열분해가 진행되는 동안 인산은 화학적으로 변환되어 망상구조를 형성하면서, 600°C 이상에서도 안

정한 인(phosphorus)으로 전환된다. 이때, 미세조직 관점에서 섬유의 sheath 구조 영역은 core 구조 영역보다 온도 상승에 먼저 민감하게 되며, 섬유표면에 코팅된 인성분(phosphorous compound)은 탄소섬유 또는 안정화 PAN 섬유에 존재하는 미세결함과 미세크랙이나 불규칙 배열된 외부 sheath 층을 통해 섬유필라멘트의 transverse 방향을 따라 내부쪽으로 확산되거나 이동될 수 있다. 이러한 현상은 탄소섬유보다 제조시 온도조건, 섬유배향성 및 결정성이 낮고, 미세구조 결함이 많은 안정화 PAN섬유에서 더욱 쉽게 일어날 것은 분명한 사실이다. 인산코팅된 섬유의 열분해 후 표면에 인의 존재와 섬유 내부 층으로 확산에 대한 결과는 이전의 연구에서 잘 제시되었다¹⁶⁾. 또한, 복합재료가 열주기조건에 노출될 때 공기 중의 산소가 기공을 통하여 재료 내부로 유입될 수 있으며, 섬유표면에 분포되어 있거나 내부로 확산된 인성분은 탄소섬유 표면에 존재하는 탄소나, 또는 안정화 PAN섬유 표면에 존재하는 탄소 및 여러 반응기보다 우선적으로 주위 산소와 반응하여 많은 활성자리(active site) 들을 blocking하므로써 복합재료의 산화반응을 더디게하는데 기여하는 것으로 해석되어 진다.

4. 결 론

탄소섬유 강화 또는 안정화 PAN섬유 강화 페놀수지 복합재료에 대한 공기중 800°C 이상 고온에서의 산화저항성을 조사하기 위하여 주어진 노출시간과 노출횟수에 따라 열주기 방법을 수행하였다. 코팅하지 않은 섬유와 희박 인산

용액으로 코팅한 섬유를 사용하여 제조한 복합재료의 열주기 산화저항성을 비교, 분석하였다. 두 종류 복합재료 모두에서 대부분의 주어진 열주기조건 하에 노출된 코팅된 복합재료가 코팅하지 않은 것보다 우수한 산화저항성을 나타내었다. 표면에 관능기가 많이 존재하고 있는 안정화 PAN 섬유 복합재료보다는 화학적으로 안정한 탄소섬유 복합재료가 각 열주기에 따른 중량감소 정도가 작은 것으로 조사되었다. 이는 안정화 PAN 섬유가 고온에 노출될 때, 관능기와 산소와의 상호작용 뿐만 아니라 CO₂, HCN, NH₃ 그리고 H₂O 등의 비탄소 휘발물질이 제거되면서 열수축을 동반하기 때문이다. 열주기시험 후 미세구조적인 측면에서 볼 때, 코팅된 복합재료의 탄소섬유에서는 관찰되지 않았던 pitting 현상이 코팅하지 않은 경우에 나타난 것으로 보아, 탄소섬유의 산화반응 억제 및 섬유표면 보호에 인성분이 기여했음을 잘 뒷바침해주고 있다. 안정화 PAN 섬유 복합재료에서는 탄소섬유보다 미세구조적인 불완전성 때문에 섬유 내부로 인성분의 확산분포가 더욱 용이하여 산화반응 억제에 더욱 효과적으로 기여한 것으로 판단된다. 또한, 본 연구에서 제시한 열주기시험 방법은 시편크기가 작은 경우에 적절하며, 간단하고, real-time 중량변화를 민감하게 측정할 수 있기 때문에 재현성과 신뢰성이 있는 데이터를 제공한다는 점에서도 의미가 있다고 사료된다.

감사의 글

본 연구의 일부는 금오공과대학교 1996년도 자유공모과제 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A.B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing : Materials, Methods, and Applications", Chapter 9, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, 1989.
2. E.J. Hippo, N. Murdie, and W. Kowbel, Carbon, **27**, 331 (1989).
3. J.K. Mun, C.O. Park, B.I. Yoon, K.S. Kim, and H.J. Joo, J. Mater. Sci., **30**, 1529 (1995).
4. D. Cho, H.S. Ha, Y.S. Lim, B.I. Yoon, and K.S. Kim, Carbon, **34**, 861 (1996).
5. T.-H. Ko and K.-W. Hone, SAMPE J., **28**, 17 (1992).
6. D. Cho, J.Y. Lee, and B.I. Yoon, Carbon, **32**, 187 (1994).
7. V. Markovic and S. Marinkovic, Carbon, **18**, 329 (1980).
8. C.R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, Chapter 1.
9. K.T. Kern, P.C. Stancil, and W.L. Harries, SAMPE J., **29**, 29 (1993).
10. K.G. Song, I.S. Oh, and H.J. Joo, J. Korean Soc. Compo. Mater., **7**, 81 (1994).
11. J.Y. Lee, D. Cho, D.G. Kim, I.S. Park, H.S. Ha, and B.I. Yoon, Polymer(Korea), **17**, 59 (1993).
12. D. Cho, Y.S. Ahn, and J.Y. Lee, Polymer(Korea), **20**, 1024 (1996).
13. D. Cho, Y.S. Ahn, B.I. Yoon, I.S. Park, S.J. Kim and W.S. Han, J. Korean Soc. Compo. Mater., **9(4)**, 72 (1996).
14. D. Cho, B.I. Yoon, H.S. Ha, and Y.S. Lim, Polymer Journal, Accepted to be published.
15. A.K. Gupta, D.K. Paliwal, and P. Bajaj, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., **31**, 1 (1991).
16. D. Cho, Carbon, **34**, 1151 (1996).