

# 인산 표면 처리가 탄소/페놀릭 복합재료의 내열성능에 미치는 영향

안덕중, 박종규\*, 강태진  
서울대학교 섬유고분자공학과

## Effect of Surface Treatment with Phosphoric acid on the Thermal Resistant Properties of Carbon/Phenolic Composite

D.J. Ahn, K.J.Park and T.J.Kang

**Key Words** - carbon/phenolic composite; surface treatment ; thermal resistance

### Abstract

탄소 fabric 표면을 각기 다른 농도의 인산용액으로 표면처리함으로써 2-D 카본/페놀릭 복합 재료에 미치는 물성과 내 산화성, Arc plasma Torch test 를 통하여 내열성등을 알아보았으며 ESCA 를 통하여 인산 표면 처리에 의한 표면 functionality 를 측정하였다.

#### 1. 서론

일반적으로 탄소 섬유 강화 복합재료(CFRP)는 내약품성, 열전도도, 내열성 등에서 우수한 특성을 가지고 있으며, 고온에서도 강도의 유지성이 우수하여 항공기용 brake disc, rocket nozzle, 우주 왕복선의 leading edge 등과 같은 고온 구조물에 응용되고 있다.

탄소 섬유 강화 복합재료(CFRP)의 물성은 강화제로 사용되는 탄소 섬유의 물성, 기지 재료로 사용되는 matrix precursor 의 물성, 강화

재의 조직 및 탄소 섬유와 기지재간의 계면 조건등에 많은 영향을 받는다.

일반적으로 탄소 표면에 산(질산, 인산, 아세트산)을 처리하거나 plasma 를 처리하여 표면의 morphology 와 반응기를 도입함으로써 탄소 섬유와 기지재간의 결합력을 향상시키려는 연구가 있어왔다.

한편, 인 화합물(phosphorous compounds)은 carbon materials 의 내염성(flame-resistance)이나 내산화성(oxidation resistance)에 어느 정도 기여한다고 보고되어져 있다.

---

\* 국방과학 연구소

일반적으로 내열성이나 단열성은 기지재와 고온과 산화조건에 노출되어져 있는 섬유강 화재에 크게 영향을 받는다. 보통 높은 char yield와 열분해동안 resin의 우수한 char 형성으로 인해 phenolic resin이 삭마 저항성 복합재료의 polymeric resin으로 사용되어진다. 그리고 카본 섬유나 그래파이트 섬유가 삭마 저항성 향상을 목적으로 한 강화재로 주로 사용되어진다. 본 연구의 목적은 다양한 농도의 인산을 탄소 섬유에 처리함으로써 탄소/페놀릭 복합재료의 물성과 내산화성과 내열성에 미치는 영향을 조사하여 보는 것이다.

## 2. 실험

이번 연구에서 2-D 카본/페놀릭 복합재료를 만들기 위해 사용된 탄소 섬유는 태광 산업에서 제조된 8H Satin fabric(3K)이며, 강남화성에서 제조한 resol type의 solid content가 68인 액상 phenolic resin을 사용하였다.

탄소 fabric를 각기 다른 농도의 인산 용액에 30min 동안 침지시킨 후에 oven에서 100℃에서 100min 동안 건조시켰다. 페놀레진에 침적시킨 후 과량의 용제를 제거하기 위하여 상온에서 48시간 동안 방치하였다.

Carbon/phenolic 복합재료를 제조하기 위한 curing cycle은 Fig. 1과 같다.

인산 침지에 의한 복합재료의 물성을 측정하기 위하여 Instron으로 3점 굽힘 실험을 하였다. 굽힘 계수 및 굽힘 강도를 측정하기 위하여 span/depth ratio를 16으로 crosshead speed는 2.0mm/min, short beam test에 의한 층간 전단력을 측정하기 위하여 span/depth ratio를 5로 crosshead speed는

1.3mm/min으로 하였다.

제조한 복합 재료의 산화 저항성을 알아보기 위하여 TGA(Thermogravimetric analysis)를 20℃/min의 승온속도로 900℃까지 측정하였다.

그리고 인산 처리에 의한 탄소 섬유의 표면에 존재하는 반응성기의 분포와 상대적인 양을 측정하기 위하여 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 이용하였는데 주로 탄소 섬유의 표면에 존재하는 hydroxyl, carbonyl, carboxyl groups 등에 대해서 분석하였다.

공기중에서 Arc plasma Torch test를 실시하여 삭마 성능을 조사하였다. 각 시편의 길이와 폭은 100.0 ± 1.0mm이며 두께는 5.30-6.10mm이다. 토치 tip과 시편사이의 거리는 30mm이며 화염 각도는 90도이다. Arc plasma Torch test는 시편이 완전히 관통할 때까지 시행하였다.

한편 SEM을 이용하여 인산 처리된 carbon fiber의 표면, fractured surface, 그리고 Arc plasma torch test 실험에 의해 완전히 탄 시편의 표면을 관찰하였다.

## 3. 결과

### 3-1. 탄소 섬유의 표면 관찰

Fig 2는 각기 다른 농도로 인산을 처리한 탄소 섬유의 표면을 5000배의 배율로 본 SEM 사진이다. 각기 처리 농도에 관계없이 표면 roughness에는 큰 변화가 없었다. 이로 미루어 보아 표면 roughness 증가에 의한 기지재와의 mechanical bonding에 의한 효과는 미미함을 알 수 있다.

### 3-2. 2차원 적층 복합재료의 물성

Fig 3 은 2 차원 적층 복합 재료의 층간 전단력을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 적은 농도의 인산 표면 처리에 의해 물성이 향상됨을 알 수 있다. 특히 5% conc. 로 처리한 복합 재료의 물성이 가장 우수함을 알 수 있다. 그러나 고농도의 인산( over 10% conc)으로 처리시에는 물성이 오히려 저하됨을 알 수 있다.

### 3-3.2 차원 적층 복합 재료의 내 산화성

Fig 4 는 카본/페놀릭 복합재료의 온도 상승에 따른 무게의 변화를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 5% conc. 로 처리한 복합재료의 내 산화성이 가장 우수하였으며 낮은 농도의 인산 용액으로 표면 처리를 한 경우에도 내 산화성이 우수함을 알 수 있다. 전체적으로 볼 때 인산을 처리함으로써 내산화성이 향상됨을 알 수 있다.

### 3-4. 카본/페놀릭 복합재료의 삭마 저항성

Fig 5 는 Arc plasma torch test 를 시행한 인산 표면 처리한 복합 재료의 삭마 저항성을 나타낸 것이다. 이 그림을 통하여 낮은 농도의 인산 처리가 삭마 저항성이 우수함을 알 수 있다. 특히 낮은 농도의 인산 처리로 인하여 삭마 저항성이 우수함을 알 수 있다. 하지만 인산 농도가 10% conc. 를 넘으면 오히려 삭마 저항성은 저하됨을 알 수 있다.

## 4. 결론

탄소 섬유 표면에 각기 다른 농도로 인산을 처리한 카본/페놀릭 복합재료의 내열 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 탄소 섬유 표면을 몇 가지의 인산 농도

(2%, 5%, 10%, 15%)로 처리한 결과 표면 roughness 에는 큰 변화가 없었다. 이로 인해 표면 roughness 변화에 의한 기지재간의 mechanical bonding 에 의한 효과는 미미하였다.

- 2) 각기 다른 인산 농도로 처리하였을 때 5% conc. 로 처리하였을 때 층간 전단력 및 Flexural strength 가 가장 우수하였다.
- 3) 5% conc. 인산 용액 처리가 내산화성 및 삭마 저항성이 가장 우수하였다. 그리고 전체적으로 인산 처리한 복합 재료가 처리하지 않은 복합 재료보다 내산화성이 우수하였다. 하지만 고농도(over 10% conc.)로 처리한 경우에는 오히려 내삭마성이 더 저하하였다. 이로 미루어 볼 때 고농도일 경우 탄소 표면의 epoxy coating 에 손상을 미쳤음을 미루어 알 수 있다.

## 5. 참고 문헌

- (1) D. Fitzer, Carbon, vol. 25, p. 163(1987)
- (2) J. R. Diefendorf, "Carbon Fibers and Their Composites", p. 46(1988)
- (3) D. F. Adams and G. W. Hastings, "Carbon Fibers and Their Composites", p. 253(1988)
- (4) D. F. Adams, Materials Science and Engineering, vol. 23, p. 56(1976)
- (5) E. J. Hippo, W. Cowbel, Carbon, vol.27, p.331(1989)
- (6) J. B. Donnet, P. Ehrburger, Carbon, vol.24, p.757(1986)
- (7) Jones, L. E. and Thrower, P. A., Carbon, vol.29, p.251(1991)
- (8) McKee, D. W., Spiro, C. L. and Lamby, E. J., Carbon, vol.23, p.285(1984)

- (9) M. Day and T. Supurunchuk, *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 35, p. 529(1988)
- (10) J. K. Mun, C. O. Park, B. I. Yoon, K. S. Kim and H. J. Joo, *J. Mater. Sci.*, vol. 30, p.1529(1995)
- (11) T. Durkic, A. Peric, M. Lausevic, A. Dekanski, O. Neskovic and M. Veljkovic, vol. 35, p. 1567(1997)

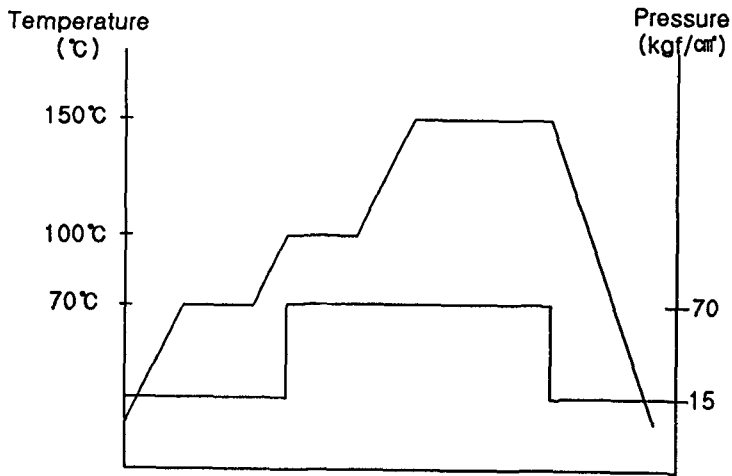


Fig 1. Curing cycle for preparation of carbon/phenolic composite

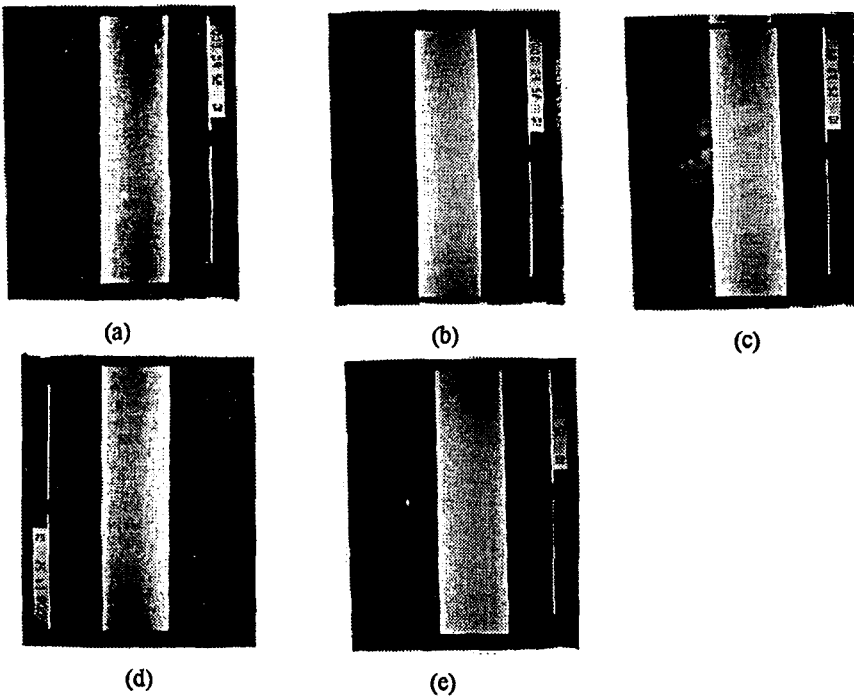


Fig 2. SEM micrograph of carbon fiber treated with phosphoric acid soln. (a) untreated, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10% and (e) 15%

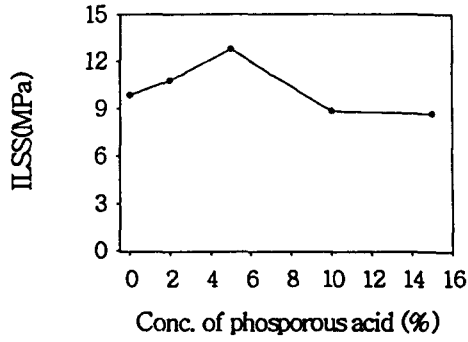


Fig 3. Interlaminar strength of carbon/phenolic composite treated with phosphoric acid soln.

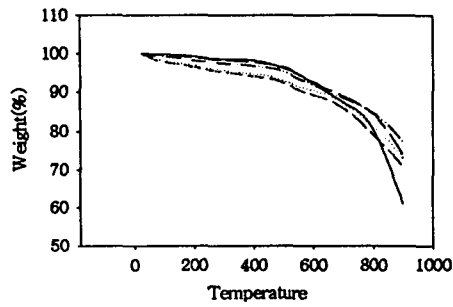


Fig 4. TGA curve of carbon/phenolic composite treated with phosphoric acid soln.(straight: untreated, long dash: 2%, dash-dot-dash: 5%, dot : 10%, medium dash: 15%)

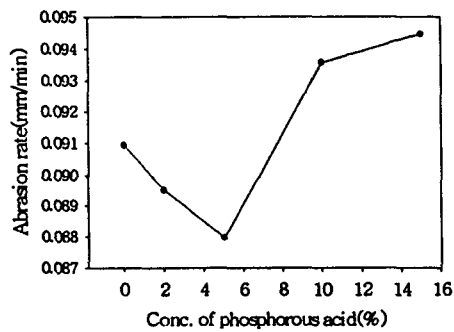


Fig 6. Ablation rate of carbon/phenolic composite treated with phosphoric acid soln.