



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

탄소나노튜브를 첨가한 복합재료의
삭마특성 연구

**Enhancement of Ablative Characteristics of
Phenolic Composites by Adding CNT**

2014 년 2 월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

김 성 훈

탄소나노튜브를 첨가한 복합재료의
삭마특성 연구

**Enhancement of Ablative Characteristics of
Phenolic Composites by Adding CNT**

지도교수 이 우 일

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2014년 2월

서울대학교 대학원

기계항공공학부

김 성 훈

김성훈의 공학석사 학위논문을 인준함

2014년 2월

위 원 장 : 이 준 식

부위원장 : 이 우 일

위 원 : 송 한 호

Abstract

Enhancement of Ablative Characteristics of Phenolic Composites by Adding CNT

Sunghoon Kim

School of Mechanical and Aerospace Engineering

The Graduate School

Seoul National University

Composite materials are widely replacing previous traditional materials such as metals, woods and polymeric materials. The phenolic matrix can be modified by adding materials in order to improve the mechanical properties especially thermal resistance and abrasion. In this study, Carbon Nanotube(CNT) is used as a reinforcement particle to the phenolic resin for the purpose of improving ablative characteristics. Composite containing CNT shows advanced ablation characteristics in comparison with neat phenolic resin. CNT affects degree of crystallization of specimen with functioning as a crystalline nucleus in abrasion process. X-ray Diffraction(XRD) and SEM were carried out to confirm changing degree of crystallization of CNT-reinforced phenolic composites.

Keywords: Nanocomposite, Ablation, Carbon nanotube (CNT), crystallization, X-ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM)

Student Number: 2012-22554

Table of Contents

ABSTRACT.....	I
TABLE OF CONTENTS	III
LIST OF TABLES AND FIGURES	V
1. INTRODUCTION	1
1.1 INTRODUCTION	1
1.2 BACKGROUND THEORY.....	4
1.2.1 Ablation.....	4
1.2.2 Crystallization.....	5
1.3 PURPOSE OF STUDY	7
2. MATERIALS AND EXPERIMENTAL.....	8
2.1 MATERIALS	8
2.1.1 Phenolic resin.....	8
2.1.2 Carbon Nanotube	10
2.2 PREPARATION OF THE SPECIMENS	11

2.2.1	Dispersion of CNT	11
2.2.2	Curing Process	12
2.3	MEASUREMENTS	13
2.3.1	Ablation Experimental.....	13
2.3.2	X-ray Diffraction(XRD)	14
2.3.3	Raman Spectroscopy.....	17
2.3.4	Scanning Electron Microscope	18
3.	RESULT AND DISCUSSION	19
3.1	ABLATION RATIO OF COMPOSITES BY ADDING CNT	19
3.2	XRD	20
3.3	RAMAN SPECTROSCOPY.....	21
3.4	SEM	21
4.	CONCLUSIONS AND FUTURE WORK	22
	REFERENCES	24
초	록	48

List of Tables and Figures

Tables

Table 1. Properties of SC-1008

Table 2. Raman Spectroscopy

Table 3. torch tip과의 거리에 따른 flame 온도

Figures

Figure 1. 대기권 재돌입 물체 주위의 극고온 환경

Figure 2. 목성 탐사선(Gallileo Probe)의 열차폐 시스템(TPS)

Figure 3. 핵제(nucleating agent) 첨가 전 PP

Figure 4. 핵제(nucleating agent) 첨가 후 PP

Figure 5. Structure of Phenlic Resin

Figure 6. Structure of Resol Type

Figure 7. Schematic illustration of MWNT

Figure 8. Illustration of the steps in the dispersion process

Figure 9. Mold

Figure 10. 진공 오븐

Figure 11. 완성된 CNT 첨가 시편

Figure 12. Brown Gas Generator

Figure 13. Equipment of ablation experimental

- Figure 14. Illustration of ablation experimental
- Figure 15. 삭마 중인 시편의 flame 형상
- Figure 16. 결정구조에 의해 회절된 X-선 산란
- Figure 17. X-ray 회절 모식도
- Figure 18. CNT의 라만 분광 결과
- Figure 19. SEM의 모식도
- Figure 20. IPA 첨가에 따른 삭마율 변화
- Figure 21. CNT 함량별 삭마율
- Figure 22. 삭마 전 XRD 결과 (위쪽부터 CNT 0, 0.10wt%)
- Figure 23. 삭마 전 XRD 결과(위쪽부터 CNT 0.30, 0.50wt%)
- Figure 24. 삭마 후 XRD 결과 (위쪽부터 CNT 0, 0.10wt%)
- Figure 25. 삭마 후 XRD결과 (위쪽부터 CNT 0.30, 0.50wt%)
- Figure 26. Phenolic Resin의 라만 분광
- Figure 27. CNT 0.10wt%의 라만 분광
- Figure 28. CNT 0.30wt%의 라만 분광
- Figure 29. CNT 0.50wt%의 라만 분광
- Figure 30. 라만분광 측정 결과
- Figure 31. phenolic/CNT 시편의 파단면
- Figure 32. CNT 0.1wt% 시편의 SEM image
- Figure 33. CNT 0.5wt% 시편의 SEM image

1. Introduction

1.1 Introduction

복합재료는 서로 다른 두 가지 이상의 재료를 물리적으로 결합하여 각각의 단일재료에 없던 기능을 목적에 맞게끔 적합한 특성을 갖도록 만든 소재이다. 복합재료는 경량화를 요구하는 항공우주기기, 자동차뿐만 아니라 스포츠 용품과 같은 일상용품, 전투기, 방열판, 방탄 헬멧 등의 군수용품 등에도 수요가 점차 증가하고 있고 관련연구 또한 활발히 진행되고 있다.

복합재료의 구성성분은 강화재(reinforcement)와 기지재(matrix)로 이루어져있고, 기지재로 사용되는 수지와 강화재로 사용되는 섬유 혹은 첨가입자에 따라 기계적 물성과 화학적 특성이 결정된다. 강화재로는 섬유가 일반적이며 가장 많은 하중을 전달하고 복합재료 부피 중 가장 큰 부분을 차지한다. 기지재는 복합재료 내에서 섬유 사이의 응력 전달, 기계적인 마모로부터 섬유를 보호하는 역할을 한다. 고분자 기지재는 열경화성, 열가소성수지로 분류할 수 있다.

대부분의 섬유강화 복합재료(Fiber-reinforced Composite Material)는 기존의 금속재료보다 강도(Strength)와 강성(Modulus)가 높고, 낮은 비중, 높은 비강도와 비강성, 좋은 피로(Fatigue)특성을 갖고 있다. 특히 복합재료의 우수한 내열성(thermal resistance)과 삭마특성(abrasion)은 항공우주 기술분야에서 매우 중요한 특성이다. 고온, 고압으로부터 발생하는 열충격이나 열전도에 의해서 재료표면에서부터 내부로 열산화(thermal

oxidation)이 일어나고, 산화로 인해 취약해진 복합재가 떨어져 나가는 현상을 삭마(ablation)이라 한다. 우주선이 대기권을 초음속으로 돌파 할 때 우주선 표면과 로켓 추진 기관은 초고온의 환경에 놓이고, 지구 대기권을 재진입할 때는 비행체 온도가 7000K까지 상승한다.(Fig.1) 초고온에 노출되었을 때 생기는 재료가 분해하는 현상으로부터 구조물을 차폐하여 안전하게 표면과 내부구조를 보호하는 역할을 수행한다.(Fig. 2)

이 연구에서 기지재로 사용한 페놀수지는 열경화성 수지로서 절연성과 난연성을 갖고 있고, 탄화율이 매우 높고 유독가스 성분이 다른 분자수지에 낮다. 페놀수지는 열분해 될 때 char를 형성하는데, char의 우수한 기계적 물성과 내열성 때문에 분해 후에도 안정한 고분자 수지로 알려져 있다. 또한 페놀수지는 열에 의해 탄화가 될 때 생성되는 char가 연소가스에 의한 냉각 효과도 갖고 있어서 열차폐제로 널리 이용되고 있다. 따라서 페놀수지는 우주항공 분야에 열차폐시스템(Thermal protection systems,TPS)에 사용된다. 강화재로는 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)를 사용하였는데, CNT에 의해 복합재료의 기계적, 열적 물성이 강화되는 것은 이미 선행연구에서 널리 알려져 있다. 탄소나노튜브는 우수한 전기, 열 전도체로 사용될 수 있고, 높은 직경/길이 비(Aspect ratio)를 가지는 섬유상의 물질이다. 그래파이트 결정구조를 바탕으로 한 고강도/고탄성 소재이며 나노구조에 의해 높은 비표면적을 갖는 특징이 있다. 페놀수지 내에서 CNT는 발데르발스힘으로 인해 내부에서 응집이 잘 일어나고, 특이한 결정구조를 생성하여 기계적 물성을 변화시킨다.

이 연구에서는 CNT를 첨가한 CNT/phenolic resin 복합재료의 내삭마성을

연구하였다. 내삭마성을 평가하기 위해 삭마실험을 통해 재료의 CNT 함량별 초당 삭마율을 평가하였고, FE-SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 또한, X-ray Diffraction(XRD) 측정을 통해 결정화도의 변화를 측정하여 삭마와 CNT에 의한 결정구조 생성이 삭마특성에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다.

1.2 Background theory

1.2.1 Ablation

삭마(ablation)란 외부의 고열, 고에너지의 축적으로 인해 표면물질이 소모되어 유입되는 외부 열에너지를 소산시키는 열·물질 전달과정이다. 고분자가 가열되면 표면온도가 상승하고 표면물질의 증발이 일어난다. 이 때, 최초의 휘발분은 보통의 경우 수분, 용매, 저분자량의 고분자인데 이것이 표면온도 상승을 50%이상 감소 시킨다. 온도가 더 상승하면 고분자의 열적교반(thermal agitation) 현상이 심해지고 주사슬 곁에 곁사슬이 분해되어 화학결합이 와해된다. 이 때, 곁사슬의 분해속도가 주사슬의 분해속도보다 크면 대부분의 사슬구조가 탄소로 남게되어 숯층(char layer)을 형성하고 점차 숯층 두께가 증가한다. 내삭마성에 주요한 요인인 숯층은 열차폐 역할을 하여 숯층 내부는 분해되는 고분자로부터 방출되는 기체의 흐름에 의해 냉각된다. 숯층의 형성은 탄소와 수소의 비, C-H 결합, 탄소간 이중·삼중결합, 저분자량의 기체의 양에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

1.2.2 Crystallization

결정화(crystallization)란 액체, 기체의 균일상이 상호연결된 미세구조의 고체 입자 결정구조를 이루는 것을 뜻한다. 폴리머 중에는 결정성을 가진 폴리머가 존재하지만, 일반적으로 폴리머는 큰 분자량 때문에 분자들이 제대로 정렬하기가 어렵다. 또한 결정은 분자들이 규칙적이고 반복적으로 깔끔하게 정렬한 상태인데, 폴리머의 구조는 꼬여서 제대로 된 결정을 이루기가 힘들다.

결정화가 일어나기 위해서는 핵 발생이 필수적이다. 결정핵은 여러 종류의 입자, 즉 분자, 원자 또는 이온으로부터 형성될 수 있으며 수용액에서 이들은 수화될 수 있다. 이들의 무질서한 운동 때문에 어느 적은 용적에서 다소의 이들 입자는 군(cluster)이라 하는 것을 형성하기도 하는데, 이것은 보통 빨리 사라질 수 있는 아주 느슨한 응집이다. 그러나 때때로 많은 입자들은 유핵(embryo)으로 연합되는데, 이것에서 격자배열의 발단이 되어 새로운 상이 형성된다. 이 유핵은 수명이 짧아서 군 또는 개별 입자로 되돌아간다. 하지만 과포화도가 아주 충분하면 유핵은 용액과 열역학적으로 평형이 되어 임계크기 이상으로 자라서 개별입자로 돌아가지 않고 고유한 입자로서 존재하게 된다. 이것을 핵(nucleous)이라 하고, 이것은 재 용해되지 않을 만한 입자의 최소집단이므로 성장해서 결정(crystal)을 얻을 수 있다.

핵은 균일핵 발생(Homogeneous nucleation)과 불균일 핵 발생(Heterogeneous Nucleation)이 있다. 전체 고분자에서 주로 일어나는 핵 생성은 불균일 핵

생성이다. 불균일 핵은 우발적인 불순물의 표면으로부터 핵이 생성되어 일어나는데, 폴리프로필렌과 같이 중간 정도의 결정화 속도를 갖는 고분자를 핵제(nucleating agent)의 처방을 통해서 불균일 핵을 발생시킬 수 있다. Fig.4에서 볼 수 있듯이, 핵제가 존재하면 없을 때 보다 동일 조건하에서 더 많은 핵이 생성되고, 핵제가 첨가된 고분자는 더 미세한 입자구조를 가지게 되며 이는 물성에 반영된다. 핵제에 의한 주요 물성 강화는 강성(Hardness, Elastic Modulus, Tensile Strength 등), 투명성, 광택향상, 성형 시간 단축이 있다.

1.3 Purpose of Study

기존의 연구에서는 삭마 시에 CNT가 일종의 Heat Circuit을 생성하여 주변으로 열을 소산하여 열전도도가 증가한다고 알려져 있다. CNT는 강철의 100배의 안장강도, 구리보다 1000배의 전기전도도, 다이아몬드의 2배의 열전도도를 갖지만, 0.1wt%라는 극소량의 CNT가 열전도도 증가로 인해 삭마성을 개선시킨다고 주장하기에는 무리가 있다.

이 연구에서는 내삭마성 개선에 주요한 요인으로 결정화도(crystallization) 변화로 인한 결정구조 형성을 가정하였다. 결정구조가 생성되면 재료의 내열성과 기계적 물성이 강화 되는 것으로 알려져 있다. CNT가 핵제(nucleating agent)로 작용하여 생성된 결정구조가 삭마과정시 슛층 형성에 영향을 미쳐서 삭마특성을 개선시켰다는 가정을 하게 되었다. CNT에 의한 결정구조 생성을 확인하고 그에 의한 내삭마성 개선을 삭마실험과 측정을 통해 평가하고자 한다.

2 Materials and Experimental

2.1 Materials

2.1.1 Phenolic resin

페놀수지(Fig. 5)는 페놀류와 포름알데히드류의 축합에 의해서 생기는 열경화성 수지이다. 엔지니어링 플라스틱 중에서 가장 역사가 오래 되었고, 열경화성 수지 중 유리아 수지(urea resin) 다음으로 많이 생산된다. 외관은 송지에서 정유를 빼고 남은 로진과 비슷한데, 사용되는 페놀류는 석탄산이 주가 된다. 제조과정 중 산성축매에 의해서 생기는 1차 수지를 노볼락(novolak), 염기성 축매에 의해서 생기는 수지를 레졸(resol)(Fig. 6)이라 한다. 노볼락(novolac)은 헥사메틸렌테트라민을 가해서 형(型)안에서 가압, 가열하면 경화하여 성형하는 건식법을 사용하는 반면, 레졸(resol)은 그대로 가압, 가열하여 경화시키는 습식법을 사용한다. 레졸 수지를 가열하면 축합되지 않은 메틸롤기의 축합에 의한 가교형성이나 더 복잡한 메커니즘에 의하여 가교가 형성된다. 이 레졸은 때로는 1단계 수지(one-stage resin)이라 하는데 이것은 pH를 정하기만 하면 초기 반응혼합물로부터 가교된 생성물을 얻을 수 있기 때문이다. 반면 노볼락은 추가적인 메틸렌 다리를 형성할 수 있는 다른 물질을 첨가하여야 하므로 2단계 수지(two-stage resin)이라 한다.

페놀 수지는 열경화성의 레졸 타입 수지로써 내열성, 내약품성, 치수

안정성이 뛰어나고 그 특성과 가격의 균형이 잘 잡혀있고, 각종 충전재와 용화가 잘되기 때문에 단독으로 사용되기 보다는 고무, 유리 같은 유기, 무기충전재와 복합해서 사용하는 경우가 많다. 전기, 전자부품, 기계부품, 자동차부품 등의 성형재료, 판, 막대, 관 등의 적층품, 일용잡화에 이르기까지 폭넓은 분야에 이용되고 있고, 앞으로는 내열성, 치수 안정성, 좋은 가격대 성능비의 특징 때문에 일렉트로닉스, 자동차 등의 높은 부가가치 재료로 더욱 용도가 확대될 것으로 전망된다. 특히 고온에서 열변형이 없기 때문에 각종 PCB 절연판, 와셔, 전열 가전제품 등에 많이 사용된다.

이 연구에서 기지재로 사용된 페놀수지는 Durite Co.,Ltd의 SC-1008으로 레졸타입이며 물성은 Table 1과 같다.

2.1.2 Carbon Nanotube

탄소 나노튜브(CNT)는 나노구조를 지닌 탄소 동소체로, 1991년 일본 NEC연구소의 이이지마 스미오 박사가 전기방전시 흑연음극상에 형성된 탄소덩어리를 투과전자현미경으로 분석하는 과정에서 처음으로 발견하였다. 탄소 나노튜브에서 탄소 원자 하나는 주위의 다른 탄소원자 3개와 sp²결합을 하여 육각형 벌집무늬를 형성하며, 이 튜브의 직경이 대략 수 나노미터(nanometer, nm) 정도로 극히 작다. CNT는 탄소 원자가 층을 이루고 있는 수에 따라 Single-walled nanotubes(SWNT)와 multiwalled nanotube(MWNT)로 분류할 수 있다. SWNT는 그래핀(graphene) 한 층이 원통형태로 말린 형태인데 비해, MWNT는 단층 튜브를 겹쳐 원통형 다층을 이룬 형상이다. CNT 제조에는 열화학기상증착법(Chemical vapor deposition, CVD) 방식이 주로 사용되었는데, 이는 화학 기상 증착법의 일종으로 탄소를 포함하는 반응가스(C₂H₂, CH₄, C₂H₄, CO 등)를 촉매상에서 열 분해하여 CNT를 합성하는 방법이다. 과거에는 대부분의 기관에서 기관 위에 촉매금속을 증착하여 CNT를 합성하는 방법을 사용하였으나 경제성의 문제 때문에 현재는 촉매를 분말형태로 합성하여 투입하는 방식을 사용한다. SWNT는 직경 1.2~2nm, MWNT는 직경 2~100nm, 층간 간격은 0.34nm이다. 탄소 나노튜브는 우수한 전기, 열 전도체로 사용될 수 있고, 높은 직경/길이 비(Aspect ratio)를 가지는 섬유상의 물질이다. 그래파이트 결정구조를 바탕으로 한 고강도/고탄성 소재이며 나노구조에 의해 높은 비표면적을 갖는 특징이 있다.

이 연구에서는 Hanwha Nanotech Co., Ltd의 CM-150을 사용하였다. CM-150은 분말형태의 MWNT 형태로 직경은 약 10nm 이다.

2.2 Preparation of the specimens

2.2.1 Dispersion of CNT

CNT를 고분자 수지에 분산시키는 방법은 여러 가지가 알려져 있는데, 그 중 가장 일반적인 것이 적절한 용매에 CNT와 수지를 혼합하는 것이다. 이 방법은 수지에 적절한 용매를 넣어줌으로써 알맞은 점도를 유지하며 초음파를 가하여 CNT를 페놀 수지에 분산시킬 수 있다. 이 연구에서는 용매로 Isopropyl alcohol(IPA)을 사용하였는데, IPA는 페놀수지에 기존에 들어있는 IPA성분과 동일하며 CNT 분산 처리 후에 쉽게 증발시킬 수 있는 장점이 있다.

분산 과정은 2단계로 진행된다. 첫번째 단계로 CNT를 고르게 분산시키는 과정이다. 페놀수지, IPA를 1:1의 질량비로 섞고 CNT를 첨가한 용액에 conical ultrasonicator(CV 505 power supply and CV 33 converter from Sonics and Materials,Inc.)로 초음파를 가하는데, 이 과정은 균일한 CNT 분산 정도를 갖게 하는 중요한 부분이다. 이 때, 초음파 에너지를 매 2초마다 2초씩, 총 2시간을 가하였다. 두번째 단계는 전 단계에서 용매로 첨가한 IPA를 증발시키는 과정이다. 교반기에 50℃, 120rpm 조건하에 첨가한 IPA를 모두 증발시키고, 이 후 수지 내의 존재하는 기포를 제거하기 위해 진공오븐에서 30분간 탈포처리하였다. (Fig.8)

2.2.2 Curing Process

삭마실험을 위한 시편을 만들게 위하여 몰드를 제작하였다(Fig.9). 몰드의 각 주입부는 $50 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$ (L x W x T) 규격의 시편을 제작할 수 있도록 크기를 통일하였다. CNT 분산과 용매 제거가 된 페놀 수지를 몰드 위쪽에서 부어서 주입하였다. 주입 후, 수지 내에 존재하는 기포를 제거하기 위하여 진공 오븐(Fig.10)에서 30분간 탈포 처리하였다.

수지 주입이 완료된 몰드를 대류오븐에서 75°C 에서 12시간, 85°C 24시간 동안 경화를 하였다. 완성된 시편은 Fig.11 과 같다. 시편은 CNT 함량별로 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5wt% 를 제작하였다.

2.3 Measurements

2.3.1 Ablation Experimental

제작한 시편의 내삭마성을 평가하기 위해 Fig.14 과 같은 실험기구를 제작하였다. Brown gas generator(Fig.12)는 물(H_2O)이 전기분해되며 발생하는 H_2/O_2 gas 를 생성하며, 기체 상태의 수소와 산소가 2:1 의 질량비, 유량 $1000mm^3/min$ 로 균일하게 공급한다. Flame 의 온도를 측정하기 위해 torch tip 끝에 thermocouple 을 부착하여 삭마시 시편의 온도를 측정하였다. Flame 중심부와의 거리에 따라서 온도가 변하는데 결과는 Table 3 과 같다. 이 실험에서는 torch tip 과 시편 표면과의 거리를 25mm, 화염각도는 90° 로 하였고, 이 때의 온도는 약 $1329^\circ C$ 이다.

시편이 flame 에 의해 완전히 뚫리는데 걸리는 시간을 측정하여 삭마율(mm/sec)을 계산하였다.(Fig. 15)

2.3.2 X-ray Diffraction(XRD)

결정질 분말 시료의 정성적인 상분석을 위해 XRD(X-ray Diffraction)를 측정하였다. 시편에 조사된 X-선이 결정에 부딪히게 되면 그 중 일부는 회절을 일으키고 그 회절각과 강도는 물질 고유의 것으로서, 이 X-선을 이용하여 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관한 정보를 얻을 수 있다.(Fig. 16) 결정적 물질의 구조에 관한 정보를 얻기 위한 분석방법이 X-선 회절법이다.

Fig.17 과 같이 임의의 결정이고 원자 간격이 d 인 평행한 격자가 A,B,C로 배열되어 있을 때, 이 결정에 파장 λ 인 X선을 입사각 θ 로 조사하면 X-선은 원자에 의해 모든 방향으로 산란된다. 산란된 X선의 행로차 P 'RP"이 입사 X-선 파장의 정수배가 된 X-선은 간섭효과에 의해 강해진다. 이 현상을 회절현상이라 하고, 발생된 X-선을 회절 X-선이라 한다. 회절현상이 발생하는 경우 입사 X-선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 간격 d 사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

이 식을 Bragg식이라 부르며, 회절 X-선이 나타내는 입사각 θ 가 정해지면 격자면 간격 d 가 구해지게 된다. 보통, X-선회절법에 관해서는 입사 X-선과 격자면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적인 배치를 잘 반영하는 각도 2θ (회절각)가 사용된다.

조사한 X선의 파장에 대한 2θ - d 대조표가 이미 구해져 있어서, 이 표로부터 격자면 간격 d 를 알 수 있다. 분쇄한 시료를 사용한 분말 X-선 회절법에는 각 입자의 배열이 λ 로 존재하여 여러 가지 격자면 간격의 원자면이

나타난다. 입사 X선의 각도를 연속적으로 변화시키면서 회절 X-선의 강도를 기록하면 강도가 다른 복수의 회절 peak로부터 패턴을 얻을 수 있다. 결정성 물질 원자와 나란한 방향, 즉 결정구조는 물질에 따라 상이하여 회절 형식은 물질에 고유한 값이다.

XRD의 intensity(I_{hkl})는 구조인자(F_{hkl} , structure factor)의 제곱근에 비례하고 구조인자는 다음과 같다.

I_{hkl} : intensity

F_{hkl}^2 : structure factor

f_j : atomic scattering factor

x_j, y_j, z_j : atom position

$$I_{hkl} \propto F_{hkl}^2$$

$$F_{hkl} = \sum f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Intensity는 전자가 구조 내에서의 위치와 atomic position에 의해 결정된다. 즉, intensity를 분석하면 구조 속의 원자의 위치와 양, 종류를 알아낼 수 있다. 결정구조 속에서 해당위치에 어떤 물질의 존재여부와 양에 따라서 intensity의 크기가 결정되며, 결정구조가 생성되어 특정배향으로 이상적으로 배향되면 해당 2theta 값에서 intensity가 증가한다.

이 연구에서 결정구조의 측정을 위해 사용된 XRD는 독일 Bruker Co.,Ltd의 D5005이며 40kV, 40mA, Cu K α radiation (1.5406 Å) 조건에서 측정하였다. 측정 범위(2theta range)는 10° ~ 120°, step 0.02, scanspeed 0.5s/step이다.

2.3.3 Raman Spectroscopy

라만분광법(Raman Spectroscopy)은 특정 분자에 레이저(514nm)를 쏘았을 때 그 분자의 전자의 에너지준위의 차이만큼 에너지를 흡수하는 사건을 통해 분자의 종류를 알아내는 방법이다. 빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 빛의 일부는 진행방향에서 이탈해 다른 방향으로 진행하는 현상을 산란이라 하고 빛의 파장을 변화시키는 현상을 라만산란이라 한다. 산란된 빛의 세기를 주파수에 따른 띠 혹은 반복적 피크로 표시되는 스펙트럼을 이용한 라만 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 물질의 표면 및 나노 구조 분석, 조직 또는 세포의 미세구조, 특정물질의 분포 측정, 물질의 조성 분포 및 구조 분석 및 박막 시료의 스트레스 분석, CNT의 구조해석 등에 활용할 수 있다. 특히 분자의 진동구조를 연구하거나 물질을 정성, 정량 분석에 주로 이용되고 최근에는 생체조직의 세포 내 혹은 세포 외의 생화학적, 형태학적 정보 분석을 위한 연구에도 적용되고 있다.

이 연구에서는 식마실험 전후의 라만분광 측정을 통해 변화한 물질의 결정구조 측정, 화학결합을 알아보았다. 또한 CNT를 라만분광을 통해 측정하면 확인할 수 있는 G-band와 D-band의 peak 비인 G/D ratio는 crystal purity와 defect concentration를 평가하는 지표로 사용할 수 있다.

이 연구에서 사용된 라만분광기의 사양은 Table 2와 같다.

2.3.4 Scanning Electron Microscope

주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)은 시료 표면을 전자선으로 주사하여 입체 구조를 직접 관찰하는 기능을 가진 전자현미경이다. 투과형 전자현미경(TEM)으로 두꺼운 시료의 입체구조를 관찰하려고 할 경우에는 시료를 비스듬히 놓고 입체사진을 찍거나 간접적으로 표면구조를 보는 레플리카법에 따라야 하는 반면, 주사 전자 현미경은 전자렌즈 상에 작게 조여진 전자선으로 시료 표면을 주사하고, 시료 표면에서 발생하는 이차전자, 반사전자 등을 증폭시켜 양자강도를 휘도로 변환시켜 브라운관에 결상시킨다(Fig. 19). 시료 내의 원소에서 발생하는 특성 X선을 분석하는 X선 마이크로 애널라이저와 병용하여 시료 내에 있는 특정 원소의 검출이나 분포를 해석하는 수단으로도 널리 사용하고 있다. 보통은 분해능이 10~20nm이지만, 개량된 것은 대단히 고도의 분해능을 나타내어 미세구조의 관찰에 사용된다. 이 연구에서는 삭마로 인해 생성된 결정의 미세구조를 확인하기 위하여 SEM을 측정하였다.

3. Result and Discussion

3.1 Ablation ratio of composites by adding CNT

CNT가 재료 내에서 내삭마성을 개선한 정도를 평가하기 위해 준비된 장치로 삭마 실험을 진행하였다. CNT에 의한 내삭마성을 평가하기 앞서서 분산과정에서 첨가한 용매에 의한 영향을 먼저 알아보았다. 페놀 수지를 그대로 경화시킨 경우와 CNT 분산시와 동일하게 IPA와 페놀수지를 1:1로 혼합한 후 용매를 제거하여 경화한 시편에 대한 삭마실험을 진행하였다. 결과는 Fig. 20 과 같다. 첨가한 용매에 의해서는 삭마 결과에 큰 차이를 보이지 않았다.

CNT를 첨가한 시편의 삭마실험 결과(Fig. 21), CNT가 첨가되지 않은 시편에 비해 CNT가 첨가된 시편의 내삭마성이 개선됨을 확인하였다. 소량인 0.1wt%를 첨가했음에도 불구하고 삭마율(mm/sec)이 30% 가까이 고무적으로 감소하였고, CNT 함량에 따라서도 삭마율의 차이가 있음을 확인하였다. 0.50wt%의 시편은 CNT 분산 및 경화시 높은 점도에 의해 발생한 기포로 인해 삭마실험 결과를 신뢰하기 어려웠다. 0.10wt%를 첨가하였을 때가 삭마특성이 가장 우수하게 개선되었다.

3.2 XRD

삭마시 발생하는 고온에 의해 CNT가 핵제로 작용하여 생성되는 결정구조 여부를 파악하기 위하여 XRD를 측정하였다. 삭마 실험 전과 후 각각의 경우를 해보았으며, 삭마 실험 후에 불꽃이 직접 닿았던 부분의 시편을 일부 채취하여 XRD를 측정하였다. 각 경우에 있어서 curve 모양이 다르게 나타났고, 결과를 Fig.22~25에 나타내었다.

삭마 실험 전의 시편(Fig. 22,23)의 경우, 경화만 되었을 때 $2\theta = 18.5^\circ$ 에서 보이는 (0 0 2) peak은 폴리머의 연쇄사슬로 인해 보이는 특징이다. 반면 삭마 실험 후의 시편은 Fig.24,25 에서 볼 수 있듯이, (0 0 2)와 (1 0 1) 회절은 turbostratic carbon structure에 의한 peak이다. C/C composite을 600°C 이상으로 열처리하게 되면 (0 0 2)peak은 우측으로 이동하고 peak 또한 sharp해지는 것으로 알려져 있다. XRD 결과에서 확인할 수 있듯이 삭마 전의 $2\theta = 18.5^\circ$ peak이 22.5° 로 이동하였다. 또한 1000°C 이하에서 (1 0 1) peak은 대칭으로 보이는 반면, 2000°C 이상에서는 비대칭으로 보이게 된다.

삭마 전에 비해 후의 경우 intensity가 크고 좁은 peak이 관찰되었는데 이는 삭마로 인해 시편 내의 결정구조가 생성된 것이다. 비정질(amorphous)상태에서 결정질 상태로 변화하였고 CNT 함량에 따라서도 peak pattern의 차이가 있었다. CNT 함량에 따라서 intensity가 선형적으로 변하지는 않았지만 CNT 0.3wt%의 시편이 neat phenolic resin에 비해 $2\theta = 18.5^\circ$ 인 지점에서 intensity가 약 2배 이상 증가하였다.

3.3 Raman Spectroscopy

CNT를 라만 분광법으로 측정하면 Fig.18에서 확인할 수 있듯이 G-band와 D-band가 관찰된다. 1350 cm^{-1} peak가 D-band, 1590 cm^{-1} peak가 G-band이다. 이 두 값의 비인 G/D ration는 crystal purity와 defect concentration을 평가하는 지표로 사용되고, D-band가 작은 것이 purity가 더 높다고 할 수 있다. 측정결과 CNT 0.3wt% 시편에서 G/D ratio가 가장 높고 crystal purity가 더 높게 측정되었다. .

3.4 SEM

결정구조를 이미지로 확인하기 위하여 SEM을 측정하였다. Fig.31 은 Shinn-Shyong의 논문에 게재된 SEM 이미지로, 고온으로 인해 CNT를 주변으로 수지가 집결하여 그라파이트화가 된 모습이다. CNT가 핵으로 작용하여 원주 형태의 결정구조가 생성된 모습(A)으로, 이와 유사한 구조를 찾기 위해 삭마 후의 시편 샘플에서 SEM을 측정하였다. 위 논문과 같은 깨끗한 파단면을 찾지는 못하였지만 CNT 주변으로 형성된 원기둥을 발견할 수 있었다. Fig 에 있는 결정의 직경은 약 300nm인데, CNT의 직경이 10nm 인 것을 감안하면 이 결정은 CNT가 아닌 CNT로 인해 자라난 결정구조로 예상된다.

4. Conclusions and Future Work

Conclusions and Future Work

이 연구에서는 페놀수지에 CNT를 첨가하여 시편의 삭마특성을 개선하고자 하였다. 수지 내의 CNT 분산, 용매 제거, 경화 과정을 통해 Phenolic Resin/CNT 시편을 제작하였고, 2000°C 이상의 고온을 가하는 삭마실험을 통해 내삭마성을 평가하였다. 미량의 CNT 첨가임에도 불구하고 삭마율이 감소하였고, 특히 CNT 0.10wt% 첨가할 때 삭마율이 29% 감소하였다.

이 현상을 CNT에 의한 heat circuit 생성으로 인한 재료의 열전도도 개선 효과로 설명하기에는 무리가 있다. 비정질인 페놀 수지가 CNT 첨가로 인해 생성된 결정구조에 의해 내열성과 내삭마성이 향상됨을 뒷받침하기 위해 결정화도를 측정하고 결정 미세구조를 관찰하였다.

XRD(X-선 회절분석법) 측정 결과, 시편에 고온의 삭마처리를 했을 때 삭마 전과 비교하여 $2\theta=18.5^\circ$ 의 (0 0 2) peak 이 우측으로 이동하고 더 좁고 intensity가 크게 측정되었다. 또한 1300°C의 고온 삭마로 인해 삭마 전에 존재하지 않던 42.5° 근방에서 (1 0 1) peak이 관찰되었는데, 이는 페놀수지가 600°C이 상의 고온에서 생성되는 turbostratic carbon structure에 의한 회절에 의한 것이다. 즉, 삭마로 인하여 결정구조가 형성되었고 CNT를 첨가한 시편의 경우가 peak의 intensity가 더 크다는 점은 결정구조가 더 잘

생성되었음을 뒷받침한다. 또한 SEM image 촬영을 통하여 CNT 주변으로 생성된 결정구조를 확인하였다. 삭마시 CNT가 핵제(nucleating agent)로 작용하여 페놀수지의 결정 생성을 촉진하였고, 비정질에서 결정질이 되어 내열성과 내삭마성을 개선한 것이라 기대할 수 있다.

이번 연구에서는 첨가재로 CNT를 사용하여 삭마특성을 개선하고자 하였다. CNT 이외에도 결정핵으로 작용할 수 있는 Carbon black 등의 나노입자를 이용하여 나노입자가 내삭마성에 미치는 영향을 연구한다면, 앞으로 항공우주분야에서 삭마계 열차폐시스템의 새로운 모델을 제시할 수 있을 것이다.

References

1. Choi, Y.G., S.J. Kim, and E.S. Shin, *Thermomechanical Analysis of Composite Structures in Pyrolysis and Ablation Environments*. Journal of the Korean Society for Aeronautical & Space Sciences, 2013. **41**(8): p. 597-604.
2. Han, Z. and A. Fina, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(7): p. 914-944.
3. Kashiwagi, T., et al., *Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites*. Nat Mater, 2005. **4**(12): p. 928-33.
4. Kashiwagi, T., et al., *Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4227-4239.
5. Kodjie, S., et al., *Morphology and Crystallization Behavior of HDPE/CNT Nanocomposite*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2006. **45**(2): p. 231-245.
6. Lanticse-Diaz, L.J., et al., *The effect of nanotube alignment on stress graphitization of carbon/carbon nanotube composites*. Carbon, 2009. **47**(4): p. 974-980.
7. Li, W., et al., *Preparation of PAN/phenolic-based carbon/carbon composites with flexible towpreg carbon fiber*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **485**(1-2): p. 481-486.
8. Liang, F., et al., *Effect of the addition of carbon black and carbon nanotubes on the structure and oxidation resistance of pyrolysed phenolic carbons*. New Carbon Materials, 2012. **27**(4): p. 283-287.
9. Matsui, K., et al., *Stress graphitization of C/C composite reinforced by carbon nanofiber*. Carbon, 2005. **43**(7): p. 1577-1579.
10. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(3): p. 357-401.

11. Tzeng, S.-S. and Y.-H. Lin, *Formation of graphitic rods in carbon/carbon composites reinforced with carbon nanotubes*. Carbon, 2013. **52**: p. 617-620.
12. Tzeng, S. S., & Chr, Y. G. (2002). Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. *Materials chemistry and physics*, 73(2), 162-169.
13. Kashiwagi, T. (1994, December). Polymer combustion and flammability—role of the condensed phase. In *Symposium (International) on Combustion* (Vol. 25, No. 1, pp. 1423-1437). Elsevier.
14. 윤남균, 조용준, & 정발. (1990). 해설: 로켓 추진기관에 사용되는 삭마 복합재료. *한국복합재료학회지* (복합재료), 3(2), 57-64.
15. 함희철. (2006). 노즐목 적용 탄소/탄소 복합재료의 열반응 특성 연구. *한국추진공학회지*, 10(1), 30-37.
16. 오인석, 김정일, 장봉준, 최돈목, 김성재, & 주혁중. (1996). 제 1 발표장: 탄소/탄소 복합재의 기계적 특성과 고온 삭마 특성. *한국복합재료학회 학술대회 논문집*, 1996(1), 49-54.
17. 조동환, 이진용, 임연수, 박인서, & 윤병일. (1992). 제 1 학술분과: 탄소섬유 복합재료의 내열 및 삭마. *한국복합재료학회 학술발표논문집*, 1992(1), 34-38.

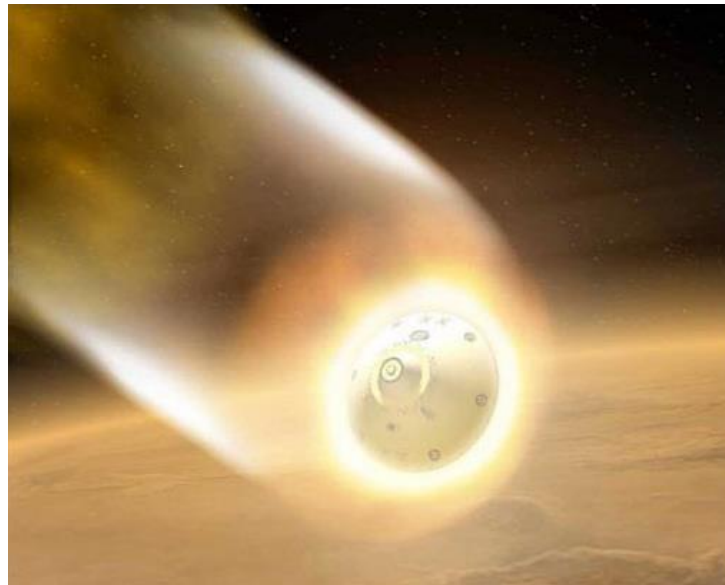


Figure 1. 대기권 재돌입 물체 주위의 극고온 환경

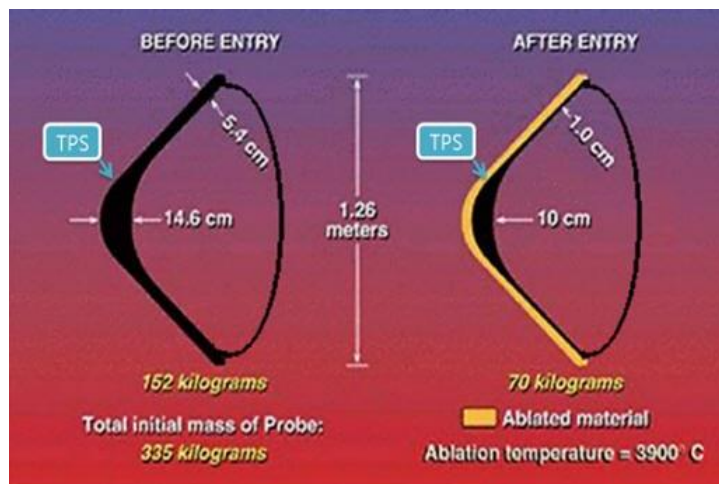


Figure 2. 목성 탐사선(Galileo Probe)의 열차폐 시스템(TPS)

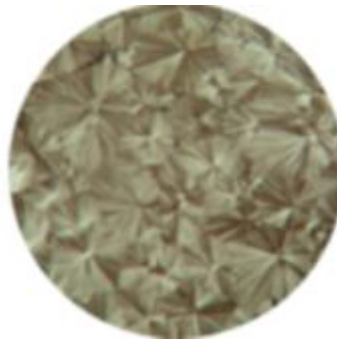


Figure 3. 핵제(nucleating agent) 첨가 전 PP



Figure 4. 핵제(nucleating agent) 첨가 후 PP

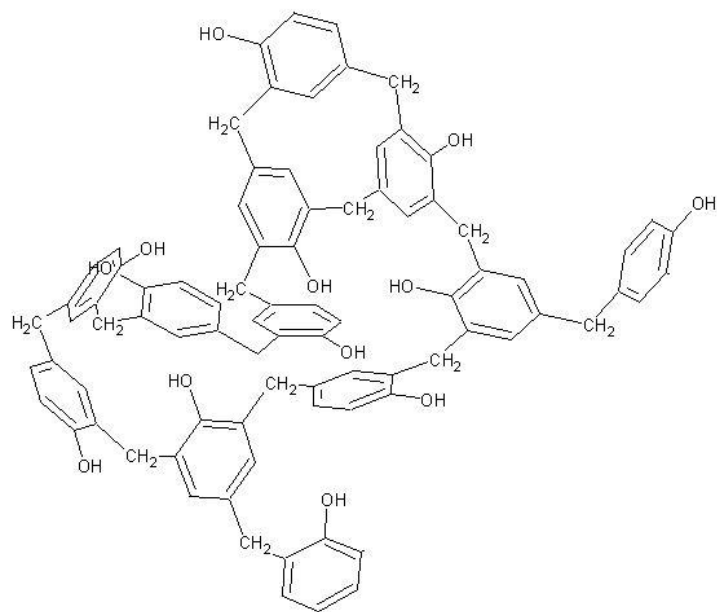


Figure 5. Structure of Phenolic Resin

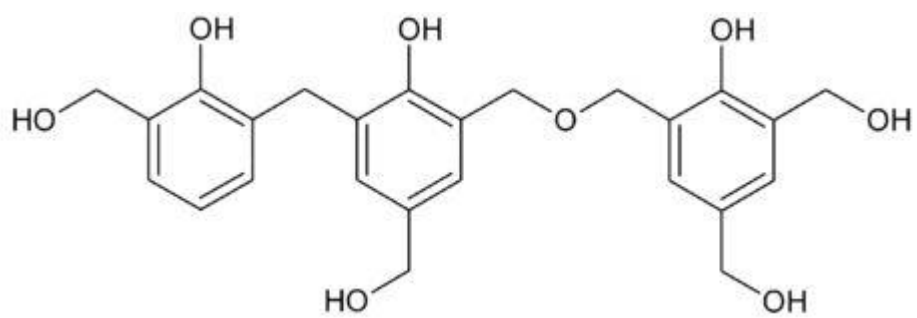


Figure 6. Structure of Resol Type

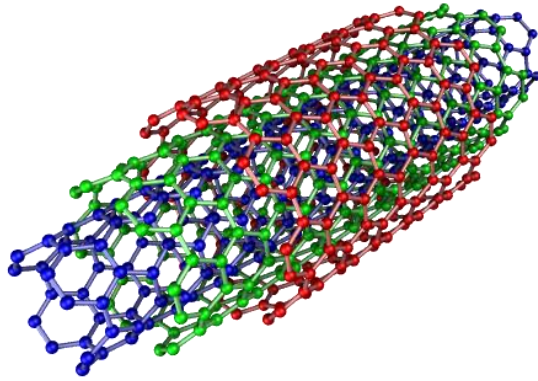


Figure 7. Schematic illustration of MWNT

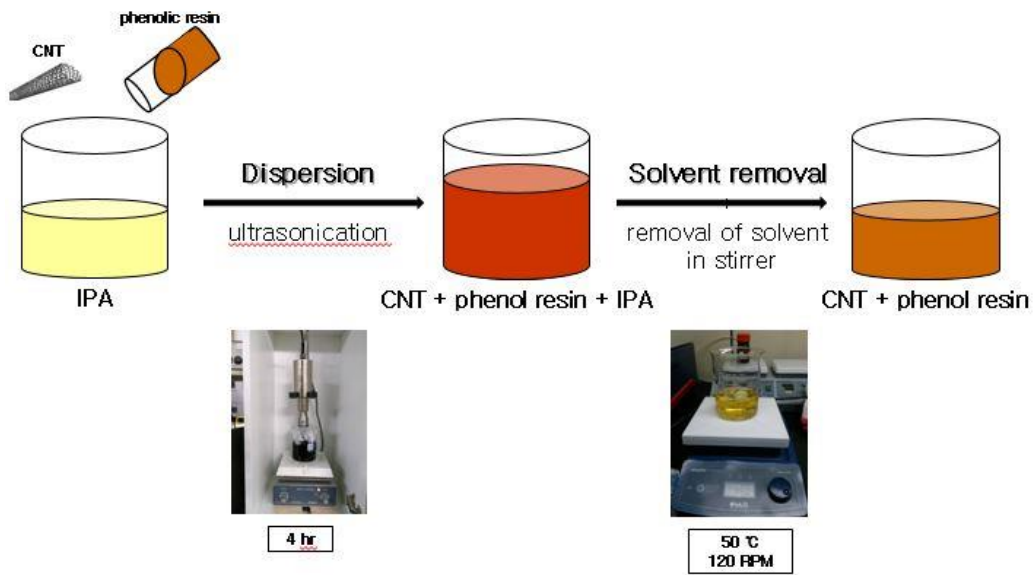


Figure 8. Illustration of the steps in the dispersion process

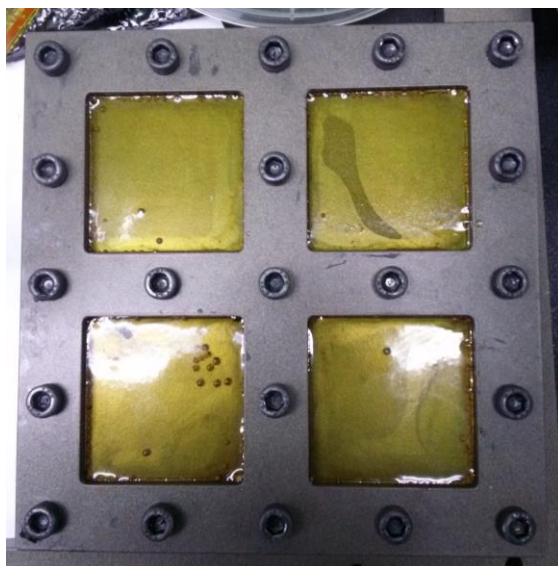


Figure 9. Mold



Figure 10. 진공 오븐



Figure 11. 완성된 CNT 첨가 시편



Figure 12. Brown Gas Generator



Figure 13. Equipment of ablation experimental

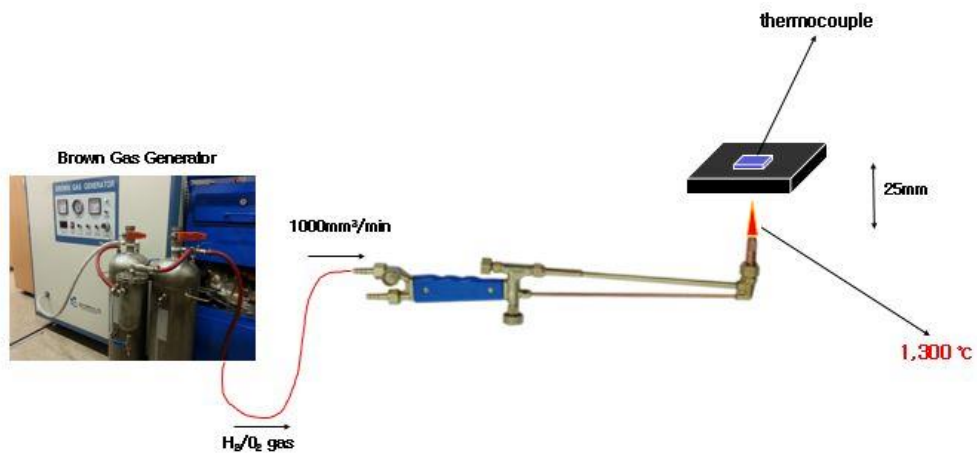


Figure 14. Illustration of ablation experimental



Figure 15. 삭마 중인 시편의 flame 형상

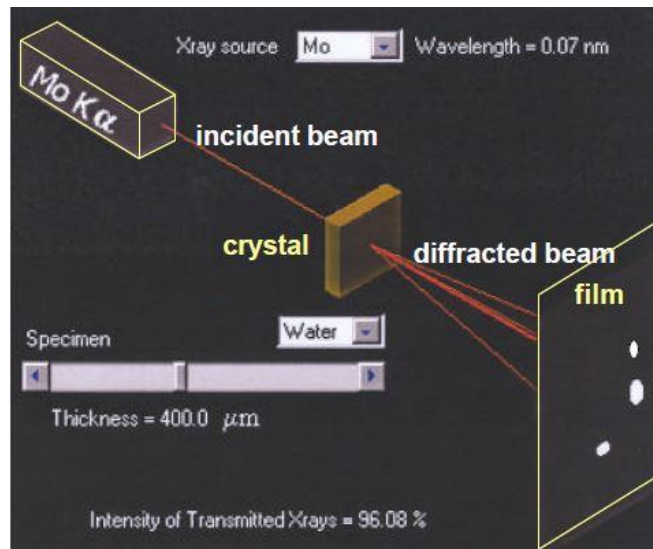


Figure 16. 결정구조에 의해 회절된 X-선 산란

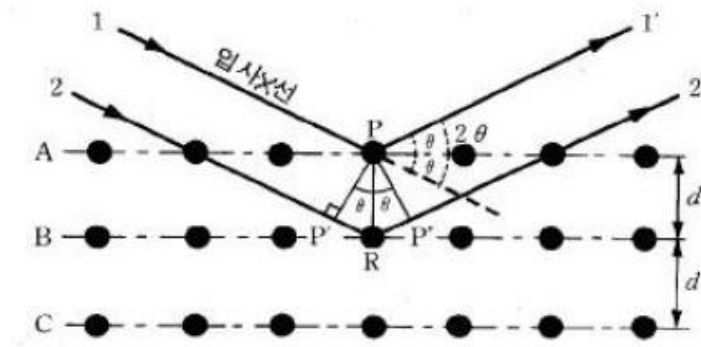


Figure 17. X-ray 회절 모식도

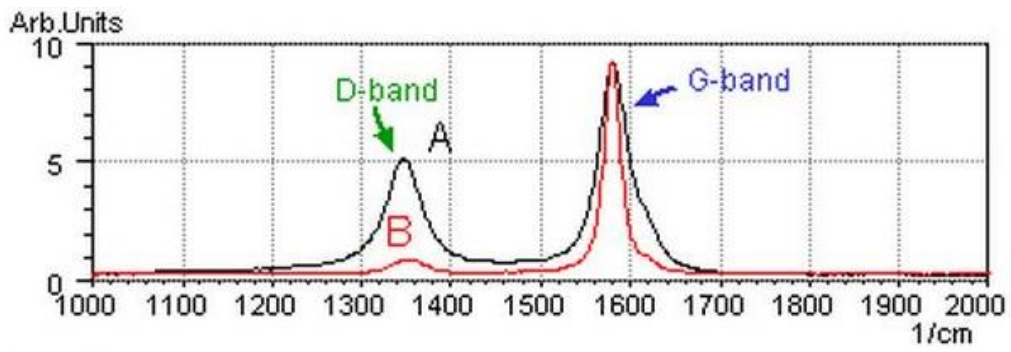


Figure 18. CNT의 라만 분광 결과

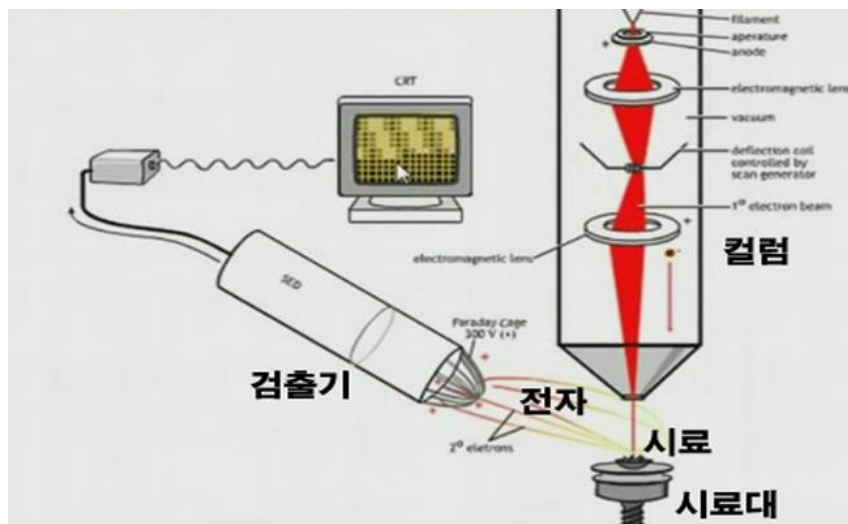


Figure 19. SEM의 모식도

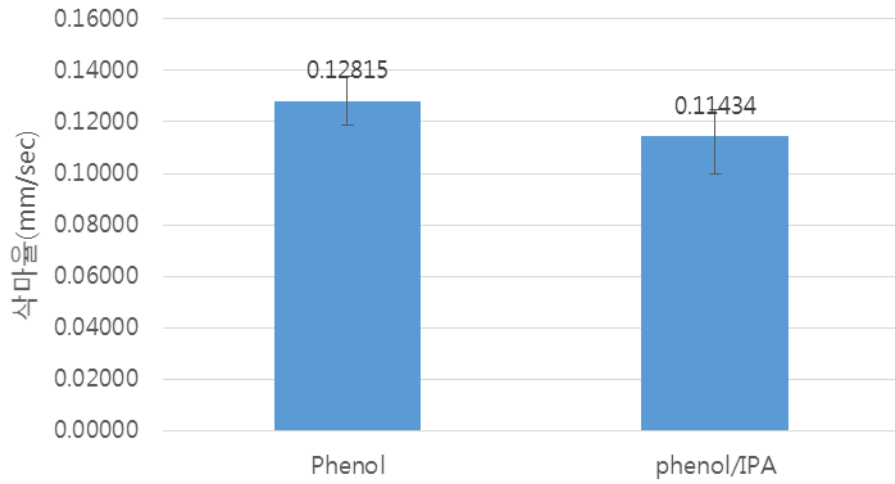


Figure 20. IPA 첨가에 따른 삭마율 변화

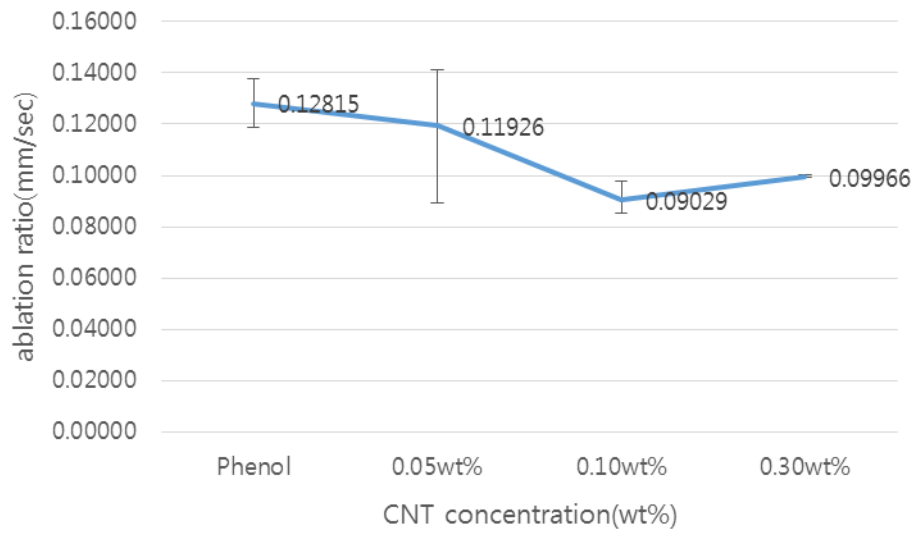


Figure 21. CNT 함량별 삭마율

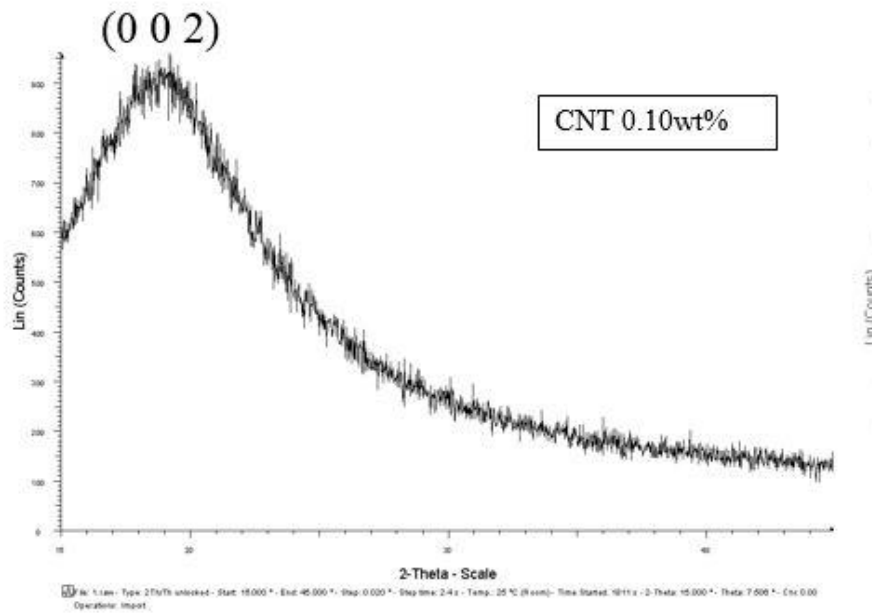
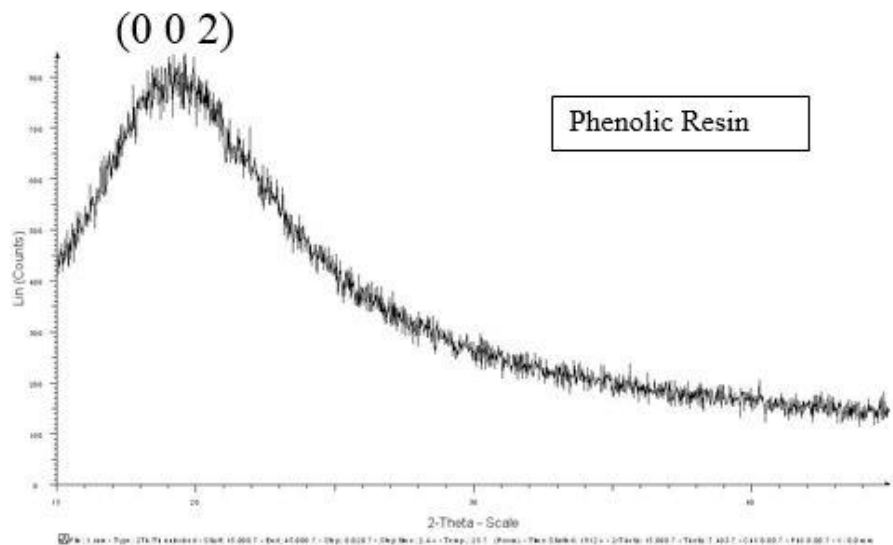
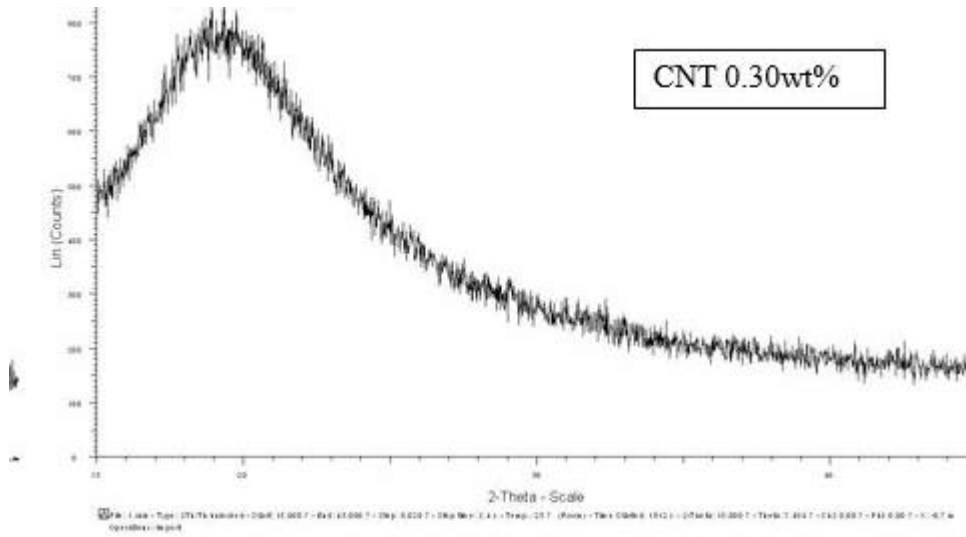


Figure 22. 삭마 전 XRD 결과 (위쪽부터 CNT 0, 0.10wt%)

(0 0 2)



(0 0 2)

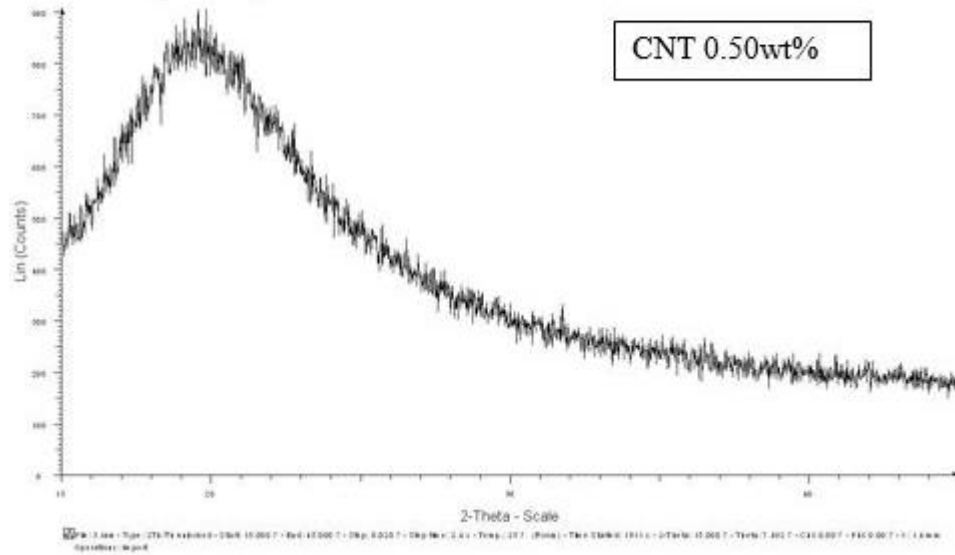


Figure 23. 삭마 전 XRD 결과(위쪽부터 CNT 0.30, 0.50wt%)

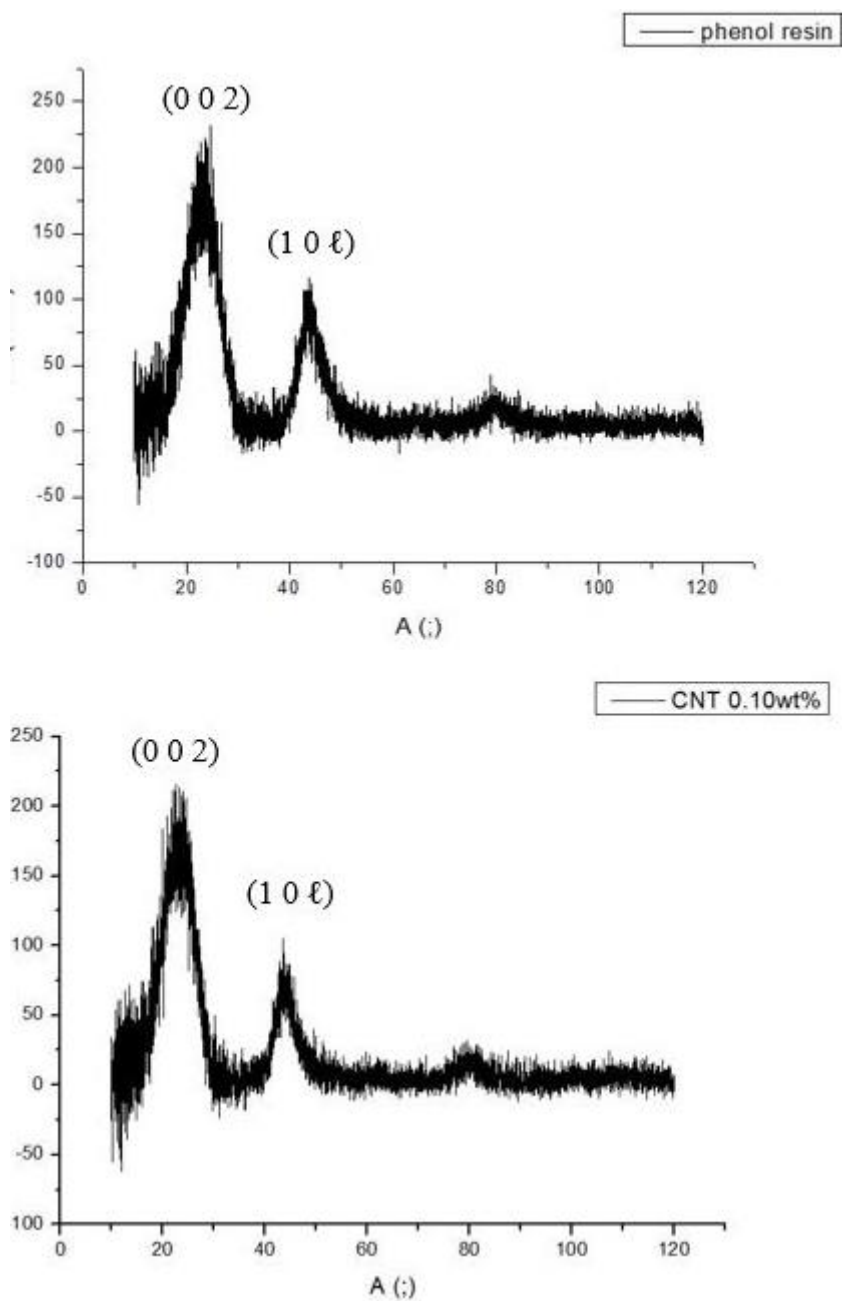


Figure 24. 삭마 후 XRD 결과 (위쪽부터 CNT 0, 0.10wt%)

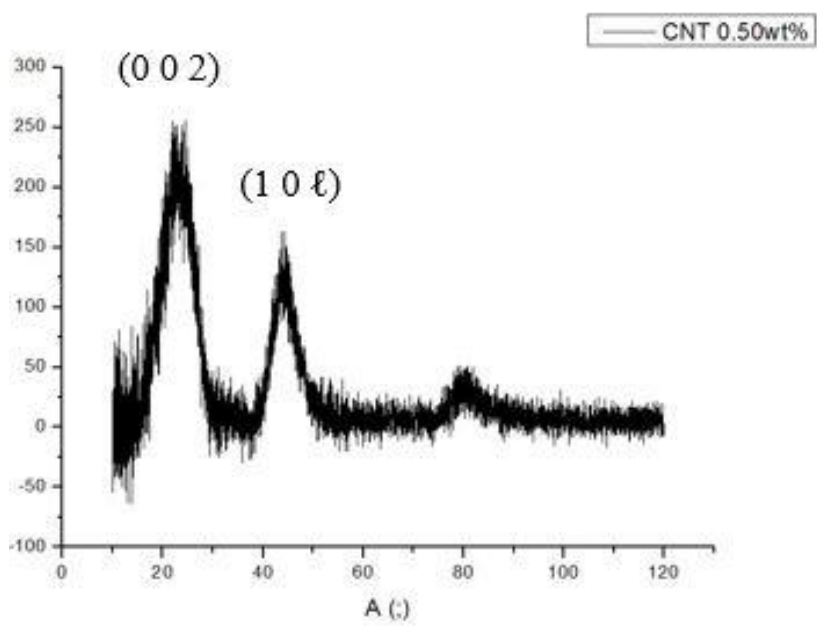
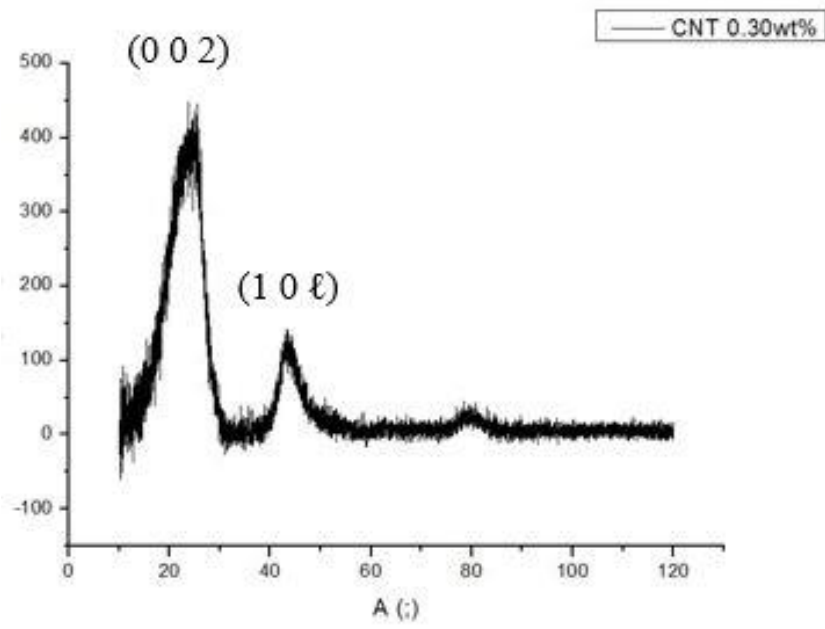


Figure 25. 삭마 후 XRD결과 (위쪽부터 CNT 0.30, 0.50wt%)

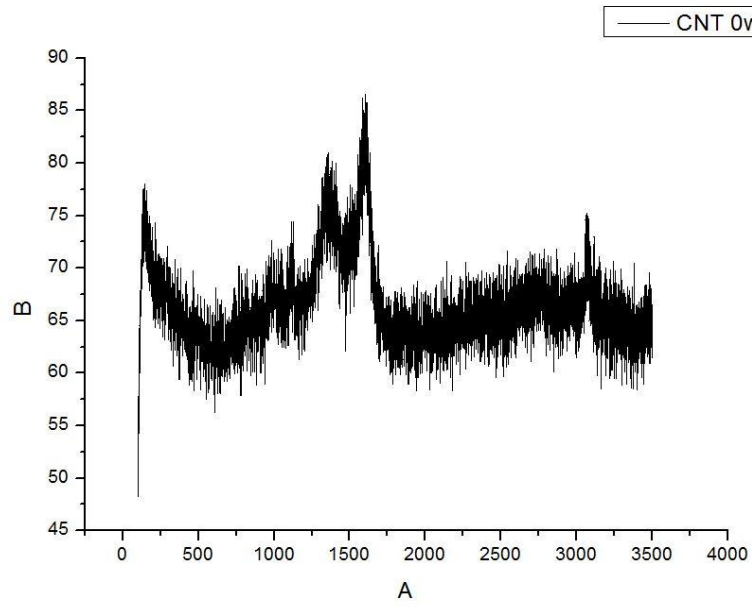


Figure 26. Phenolic Resin의 라만 분광

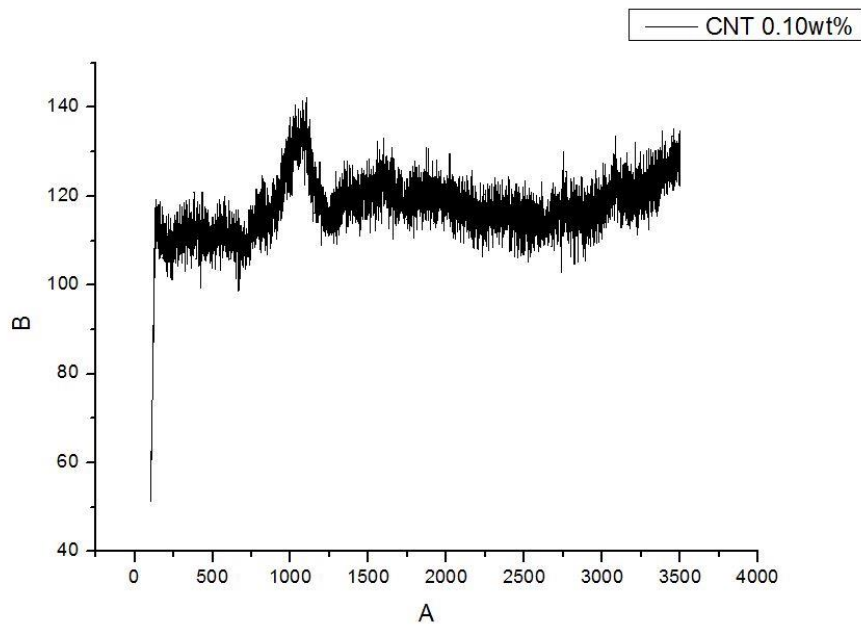


Figure 27. CNT 0.10wt%의 라만 분광

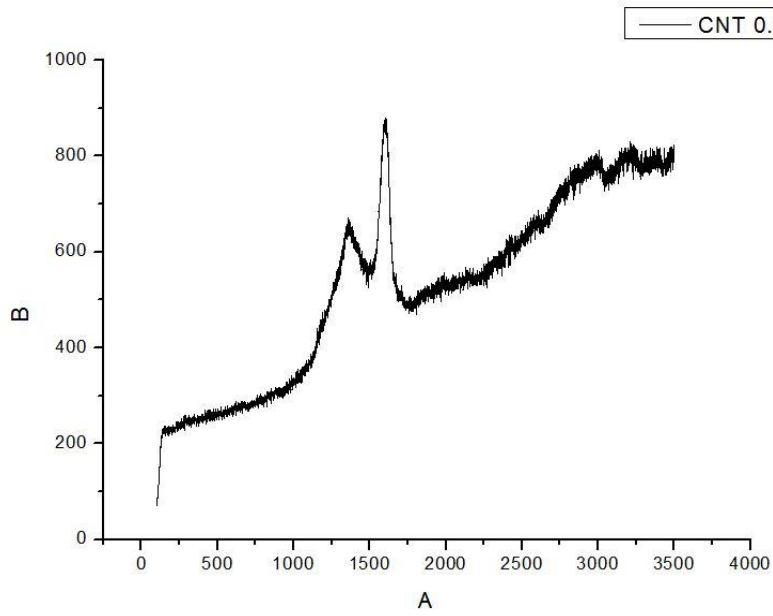


Figure 28. CNT 0.30wt%의 라만 분광

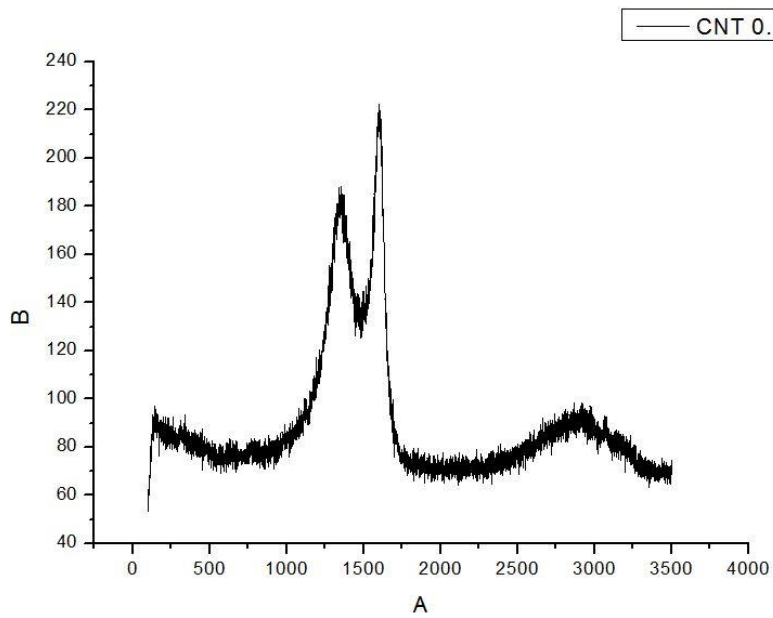


Figure 29. CNT 0.50wt%의 라만 분광

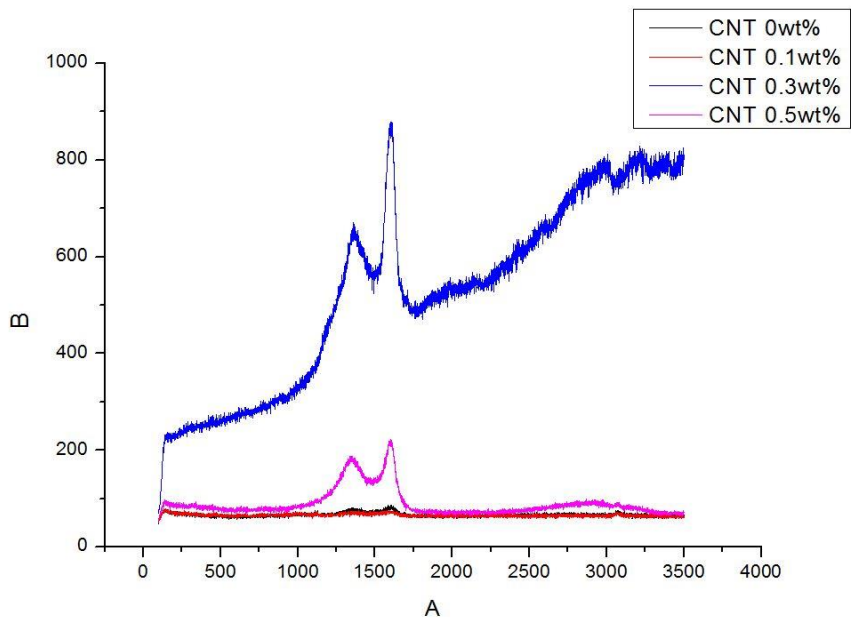


Figure 30. 라만분광 측정 결과

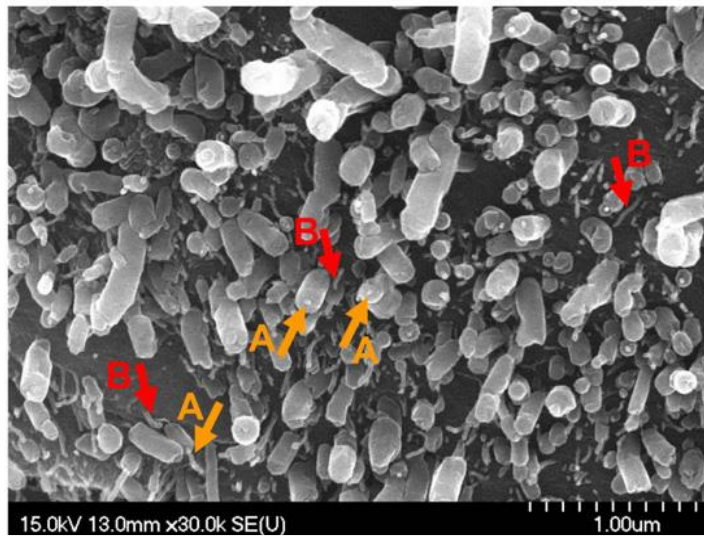


Figure 31. phonolic/CNT 시편의 파단면

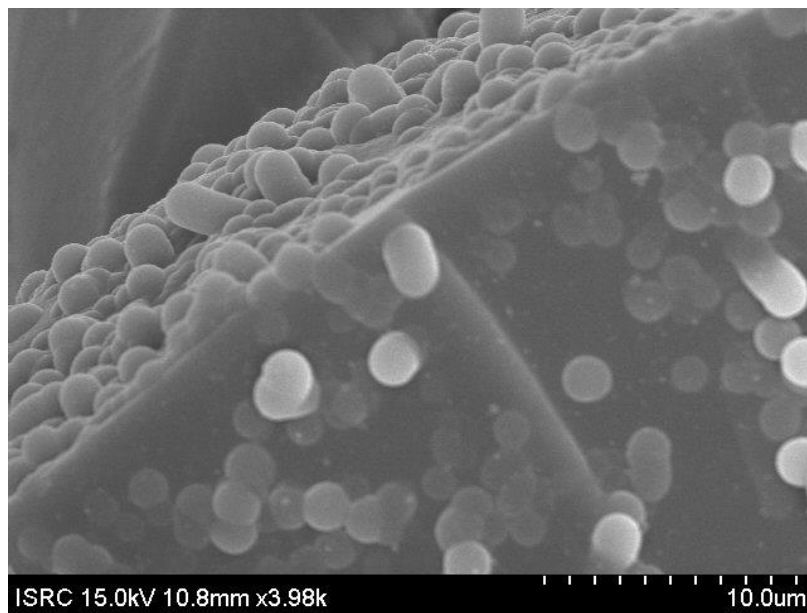
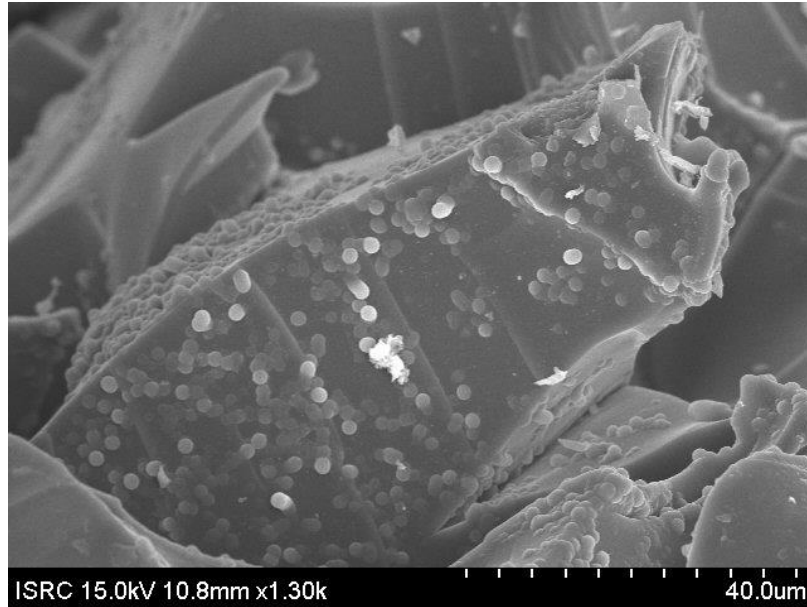


Figure 32. CNT 0.1wt% 시편의 SEM image

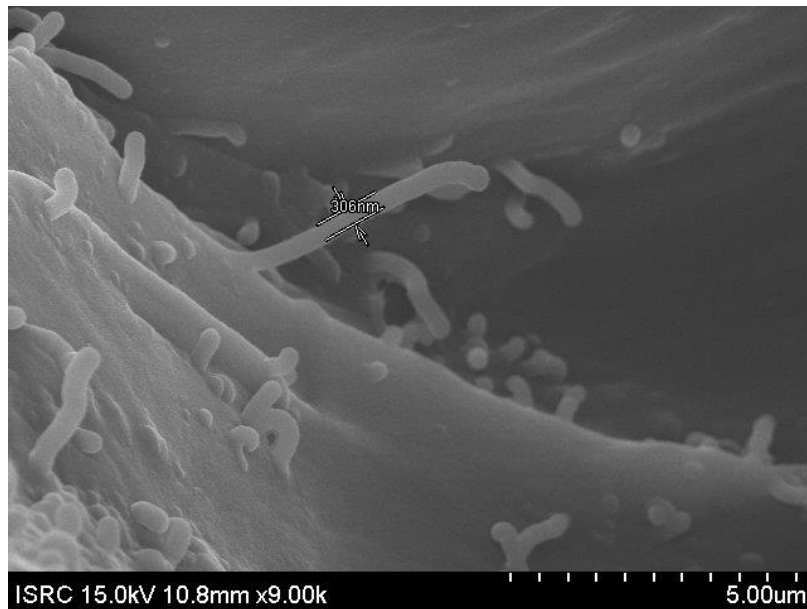
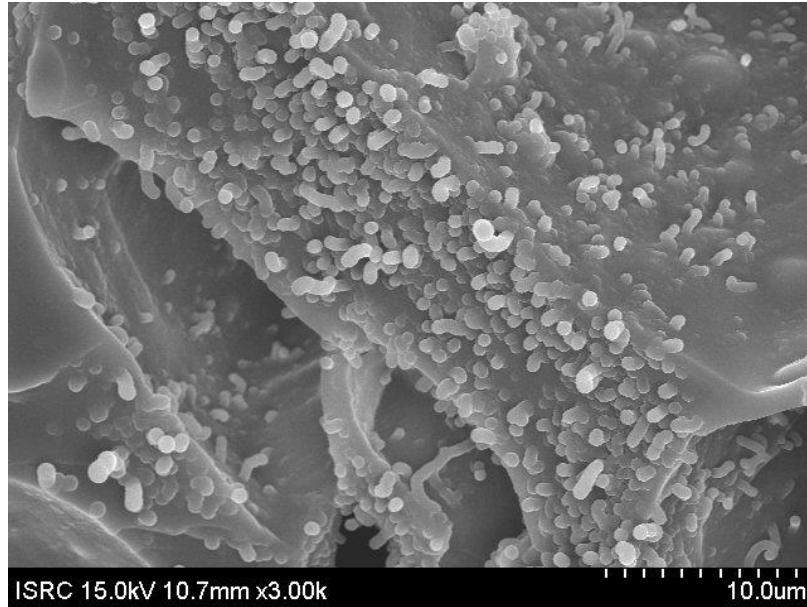


Figure 33. CNT 0.5wt% 시편의 SEM image

Table 1. Properties of SC-1008

Properties	Test Method	Unit	Value
Solids, @ 135 °C	IR-063	%	60 – 64
Viscosity, Brookfield	IR-111	Cps	180 – 300
pH, @ 25	IR-034		7.9 – 8.5
Specific Gravity	IR-026		1.07 – 1.10

Table 2. Raman Spectroscopy

Focal length	640mm, all stages
Aperture	f/7.5
Dispersion** Additive triple	0.23 nm/mm
Dispersion** Single (direct or subtractive double)	0.7 nm/mm
Gratings	76 x 76 mm ² ; selection from over 50 gratings including the patented PAC gratings
Drive mechanism	Sine bar
Step Size	0.00066nm
Mechanical range	0 to 1000nm (and above)
Slits	0 to 2mm wide; 0.5,1.,2.5,5,15 mm high
subtractive intermediate	0 to 50mm wide; 0 to 15mm high
spectrograph entrance	0 to 25mm wide, 0 to 15mm high
Spectrograph port	25 - 30mm clear aperture

Table 3. torch tip과의 거리에 따른 flame 온도

flame temperature(°C)					
25mm	35mm	45mm	55mm	70mm	92.5mm
1328.8	1129.6	1093.6	1059.2	945.4	759.8

탄소나노튜브를 첨가한 복합재료의 삭마특성 연구

서울대학교 대학원
기계항공공학부
김 성 훈

초 록

열적 특성이 우수한 탄소/탄소 복합재료는 1300℃이상의 고온의 조건 하에서도 기계적 강도를 유지할 수 있다. 로켓의 노즐, 우주왕복선의 열차폐시스템(TPS), 군수장비의 장갑 등과 같이 순간적으로 발생하는 고온으로부터 내부구조물을 보호하기 위해 복합재료가 사용되고 있다. 지금까지 우주 항공 분야에서는 탄소/탄소 복합재료를 주로 평직 및 주자직의 직물을 적층한 형태가 사용되고 있으며 관련 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브(CNT)를 페놀수지(Phenolic Resin)에

첨가함으로써 복합재의 열적 물성을 향상시키고자 하였다. Phenol/CNT 나노 복합재료를 $50 \times 50 \times 5 \text{mm}^3$ (W x L x T)의 크기로 제작하였고, CNT 함량별로 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5wt%를 각각 제작하였다. 각 시편의 내삭마성을 측정·평가하기 위해 1300°C 고온 하에 삭마실험을 진행하여 삭마율(mm/sec)을 측정하였다. 삭마로 인해 변화하는 시편의 결정화도를 측정시키기 위하여 X-선 회절분석(XRD)를 측정하였고, 샘플의 특성은 라만분광기(Raman spectroscopy), 주사전자현미경(SEM)를 통해 평가 되었다.

CNT는 페놀 수지 속에서 삭마시 결정핵으로 작용하여 페놀 수지의 결정화도를 변화시켜서 복합재의 내삭마성을 개선시켰다. 0.1wt% CNT 를 함유한 Phenol/CNT 나노 복합재료의 삭마율(mm/sec)은 순수 페놀 수지 시편에 비해 약 30 % 향상 되었고, CNT의 함량이 증가함에 따라서도 내삭마성이 개선되는 것을 확인 할 수 있었다. 페놀 수지는 열분해 시에 탄화수율이 우수하고, 탄화하면서 표면의 다공질의 숯층(char layer)을 형성하고, 이것이 주요한 요인으로 작용하여 삭마특성을 개선시킨다. 시편에 첨가된 CNT는 숯층을 형성할 때 결정핵으로 작용하여 숯층 형성에 영향을 주었고, 삭마시 CNT가 결정핵으로 작용하여 생성된 결정구조를 XRD 측정을 통해 확인하였다.

주 요 어 : 나노복합재료 (nanocomposites), 탄소나노튜브 (CNT),
페놀수지 (Phenolic Resin), X-선 회절분석 (XRD),
결정화 (Crystallization)

학 번 : 2012-22554