

# 열분해 특성상수를 활용한 탄소/페놀릭 복합재료의 온도분포 해석

김연철 · 박영채\*

## The Analysis of the temperature distribution in Carbon/Phenolic composite by thermal decomposition parameters

Yun Chul Kim, Park Young Che\*

### ABSTRACT

The thermal degradation of carbon fiber reinforced phenolic composites have been studied at high temperature by using thermogravimetry analysis (TGA). The aim is that ultimately it can be used to predict the service temperature during solid rocket firing for any level and type of mechanical loading and to recommend protection systems required. To simulate the high heating rate in firing condition, the modified thermal decomposition constant (1000 K/min) was used for FEM analysis. The temperature distribution and the thickness of thermal decomposition were estimated well and we could predict the thickness of thermal decomposition within  $\pm 1\text{mm}$ .

### 초 록

탄소/페놀릭 복합재료가 높은 온도에서 열분해 되는 현상을 연구하기 위하여 열중량분석기(TGA)가 이용되었다. 높은 온도와 다양한 하중조건에서 운용되는 고체 추진기관의 열방호 시스템으로 적합한 재료를 분석하고 개발하는데 연구목적이 있다. 실제 연소조건과 유사한 온도 상승속도를 고려하기 위하여 열분해 특성상수 값은 1000 K/min인 경우로 예측된 값을 FEM 해석코드 자료로 활용하였다. 온도 분포는 실험 결과 값과 같은 거동을 보였으며 열분해 깊이는  $\pm 1\text{mm}$  이내에서 해석 결과와 잘 일치 하였다.

Key Words: TGA(열중량분석기), Carbon/Phenolic(탄소/페놀릭), Thermal Decomposition(열분해), Pyrolysis(열분해), Solid Rocket propulsion(고체추진기관)

### 1. 서 론

열차폐 물질의 분해 반응 기구에 관한 관심은 60년대에 우주발사체 기술로 대표되는 항공우주 공학에서 비롯된다. 특히, 미국과 러시아로 양분 되어온 우주 과학 기술은 당시에 존재했던 탄소계 및 유리계 복합재료의 분해 기구를 정립하기 위하여 많은 실험이 진행되었다. 내열성 복합재

국방과학연구소 기-4-3  
연락처자, E-mail: dendrite@hanafos.com  
\*한국화이바 (주), 특수사업본부

료의 열분해 및 삭마 현상을 정확히 예측하기 위해서 사용되는 해석 프로그램에 필수적으로 입력되는 열분해 반응 상수 값은 실험적으로 얻어지고 있지만 열분해 반응 기구가 고체, 액체 및 기체상에서 이루어지는 복잡한 반응이기 때문에 실제 상황을 모사하기 위해서는 실험 방법의 선택뿐만 아니라 열분해 및 삭마 반응을 정확히 이해해야 한다. 기술 선진국에서는 많은 실험을 통하여 모델링 식을 선정한 후에 재료의 열분해 반응 특성 값을 실험실 규모에서 확보하였으며 새롭게 합성 및 제조되는 신물질의 특성도 빠른 시간에 성능을 예측할 수 있도록 실험 방법이 표준화 되어있다 [1,2]. 복합 재료의 열분해 반응을 표현하기 위하여 반응 속도 상수를 구하게 되며 이렇게 얻어진 상수 값은 재료의 열분해 특성치가 되며 열분해 모사 프로그램에 쓰이는 입력 자료가 된다. 반응속도 상수를 찾기 위한 이론 및 실험식은 대부분이 Arrhenius 식에 근거한 변형된 식을 이용해 오고 있으며 사용되는 기기 및 방법은 열중량분석기 (Thermal Gravimetry Analyzer)에 의한 열분석 방법을 이용해 오고 있다 [3]. 열중량법에 의한 열분석 방법은 시료의 중량 변화를 온도 및 시간의 함수로써 기록한 것이다. 본 연구는 TGA 장비를 이용하여 탄소/페놀릭 복합재료의 열분해로 인한 숯 형성 반응을 불활성 분위기에서 가열 속도를 변화시켜 얻은 열중량 곡선으로부터 열분해 현상과 분해 반응 특성 값을 구하였다. 모델의 유용성을 판단하기 위하여 범용 FEM 해석 코드인 MSC-Marc를 사용하여 연소중 노즐부품의 내부 온도 분포를 예측하고 실제 온도 분포 곡선과 비교하였다. 또한 모델에서 얻어진 밀도 예측 곡선을 사용하여 시험 후 열분해 깊이와 비교하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 내열재료의 열분해 반응 기구

복합재료가 고온, 고압의 연소가스에 노출될 때 일어나는 열분해 현상은 복잡한 반응 기구를

나타낸다. 반응 초기엔 재료내부의 열전도에 의해 온도가 상승하고 작은 부피 팽창을 하게 된다. 재료 내부에 존재하는 수분과 경화되지 못한 물질의 확산 및 증발이 일어나고 온도가 550K 이상이 되면 열분해 반응은 재료 내부의 압력증가 및 열전도도 감소를 일으키는 분해가스를 발생 시키며 이는 내열재 표면에 결함을 일으키는 원인이 된다. 분해가스는 외부에 숯 층이 형성되면 숯 층의 온도 증가 때문에 탄소 증착이 이루어지며 이는 숯 층의 열전도 증가 효과를 이루게 된다. 또한 크래킹(cracking)에 의한 분해 반응이 일어나며 숯 층의 온도 상태 따라서  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH$  등 저분자 물질로 분해가 일어난다. Glass계열 복합재료인 경우에는 1000K 부근부터 액체  $SiO_2$ 는 탄화가스 ( $CO$ ,  $CO_2$ ) 등과 반응을 하여 유입되는 열에너지를 흡수한다. 이 반응은 전체 화학반응에 의한 열에너지 흡수 중에서 약 70% 이상을 차지하게 된다. 2000K 이상에서는 녹은 유리의 증발이 주요 분해반응이며 탄소성 복합재료는 산소 성분 화합물의 확산에 의한 화학적 삭마 반응이 반응 기구를 결정한다. 숯 층의 삭마는 산화에 의한 침식 및 기계적 요인으로 인한 강도저하로 원재료로부터 떨어져 나가는 과정을 겪는다 (Fig. 1).

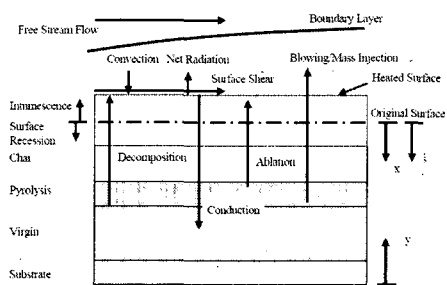


Fig. 1 Thermochemical Decomposition Phenomena

### 2.2 내부 열반응 모델

부피가 일정하다고 가정한 경우에 재료의 밀도 감소는 수지 및 섬유에서 발생하는 분해가스 생성에 기인하는 기공의 증가 때문이며 최종 밀도 값은 열분해 반응 후 형성된 숯 과 섬유의 부피 함유율에 따라서 결정 된다 (Fig 2). 밀도가 감소

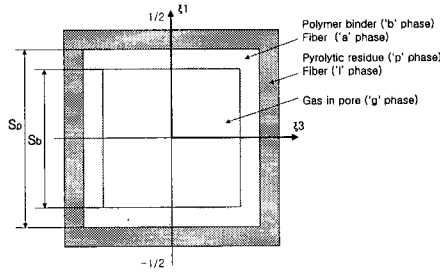


Fig. 2 Unit cell of composite

하는 식은 Arrhenius 식에 근거하여 다음과 같은 미분방정식으로 표현된다.

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} = -\frac{J_0}{\rho_b} \Gamma (\rho_m - \rho_m^\infty) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (1)$$

$t = 0, \quad \rho_m = \rho_m^0$

초기조건을 기준으로 식 (1)을 적분하면 아래와 같은 적분식이 얻어진다.

$$\frac{\rho_m}{\rho_m^0} = 1 - \Gamma + \Gamma \exp\left(-\frac{J_0}{\rho_b} \Gamma \int_0^t \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) d\tau\right) \quad (2)$$

TGA 실험에서 얻어진 중량 감소 곡선으로부터 활성화 에너지( $E_A$ ), 반응계수( $J_0$ ) 및 가스화율( $\Gamma$ )이 얻어지며 이러한 반응인자는 온도 상승속도에 따라서 다르게 나타난다. 또한 중량 감소 곡선의 모양도 온도 상승속도가 증가함에 따라서 2단계 감소 반응에서 1단계 감소 반응으로 변하게 된다. 이는 온도 상승속도가 증가 할수록 복잡한 n차 또는 2차 반응에서 단순한 1차 반응으로 수렴되는 것을 보여준다[4].

### 3. 실험 및 고찰

#### 3.1 열분해 특성 상수 결정

TGA 실험에 사용된 재료는 탄소/페놀릭 복합재료이며 복합재료의 특성은 다음과 Table 1에서 보이는 바와 같다.

Table 1 Characteristic of Carbon/Phenolic

| 인자 | 밀도                | 섬유 분율 | 수지 |      |
|----|-------------------|-------|----|------|
|    |                   |       | 분율 | 가스화율 |
| 단위 | g/cm <sup>3</sup> | %     | %  | %    |
| 값  | 1.4               | 65    | 35 | 34   |

시편의 균일성을 확보하기 위하여 일정한 75~100 $\mu$ m 분말 크기로 제조하여 시험하였다. 온도상승 속도의 영향을 보기 위하여 5, 10, 15, 30 그리고 50 $^{\circ}$ C/min에서 실험하였으며 분석 구간은 페놀릭 수지의 분해가 일어나는 300 $^{\circ}$ C 부근에서 분해반응이 끝나는 800 $^{\circ}$ C 로 정하였다.

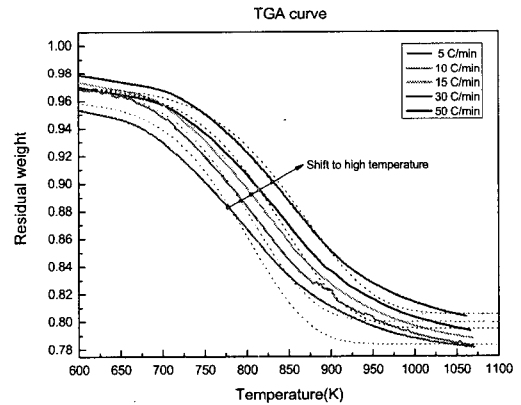


Fig. 3 TGA curve

Figure 3에서와 같이 온도상승 속도가 증가함에 따라서 열분해 반응이 일어나는 구간은 높은 온도 쪽으로 이동하고 있다.

#### 3.2 FEM 해석 및 모델의 검증

모델식을 검증하기 위하여 다음과 같은 해석 절차를 따랐으며 내열재 내부에 깊이가 다르게 장착된 3개의 열전대를 사용하여 온도 계측이 이루어졌다.

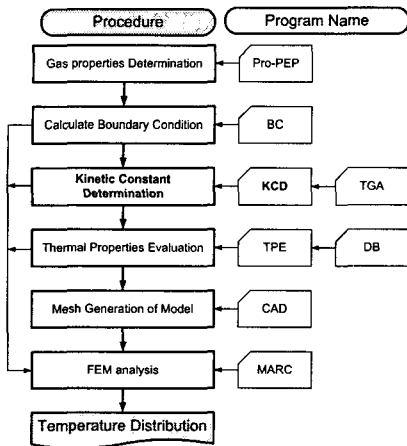


Fig. 4 Flow chart for FEM analysis

TGA 곡선으로부터 얻어진 열분해 인자를 근간으로 온도 상승 속도가 1000K/min 인 경우의 중량 감소 곡선 과 밀도 변화곡선을 생성하였다 (Fig. 5).

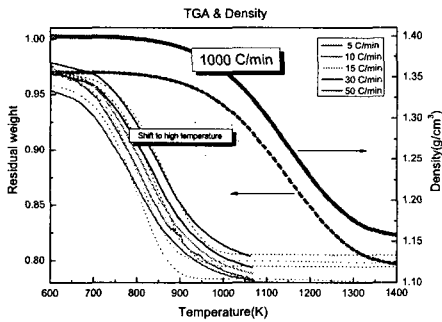


Fig. 5 Effect of heating rate on TGA

연소시험에 사용된 모델은 Fig.6 와 같으며 노즐목은 탄소/탄소, 목단열재 와 확대부 내열재는 탄소/페놀릭으로 이루어졌다. 온도 분포 해석은 FEM 범용 해석코드인 MSC-Marc를 사용하였으며 입력 자료로 사용된 물성 값 (Fig. 7)과 경계 조건 (Fig. 8)은 다음과 같다.

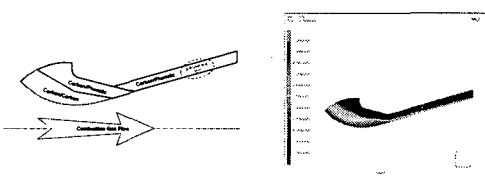


Fig. 6 Nozzle model

Fig. 9 FEM result

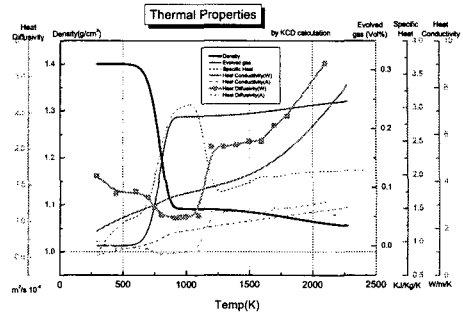


Fig. 7 Thermal properties for FEM

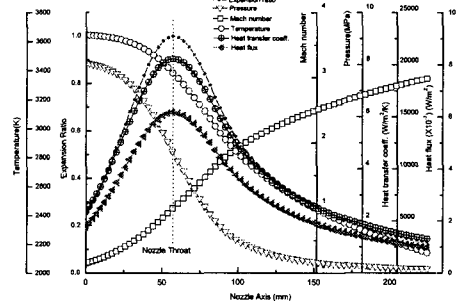


Fig. 8 Boundary condition in nozzle

온도해석 결과는 Figure 9 와 같으며 확대부 내열재 내부에 삽입된 열전대 온도와 비교 하였다 (Fig.10).

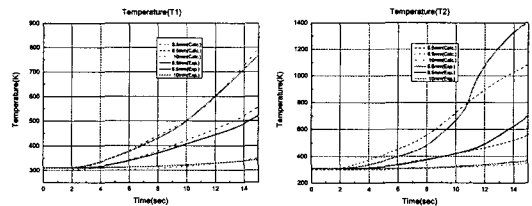


Fig. 10 Temperature history in C/P composite

T1 지역은 삭마가 거의 일어나지 않는 영역으로 내부 열반응으로 인한 효과가 주로 일어나므로 예측 결과와 잘 일치하나 T2 영역에서는 11초 이후에 실측치가 예측치 보다 높은 것으로 보인다. 원인은 삭마에 의한 효과와 함께 해석된 위치가 열전대가 실제로 위치한 곳과 다른 것으로도 보여 진다. 연소 시험중 온도의 실측 곡선

과 예측 곡선의 비교 분석은 재료의 특성과 열전대 위치에 매우 민감하기 때문에 본 연구에서 모델의 유효성은 연소 시험 후 측정된 내열재의 열분해 깊이를 분석함으로써 확인하고자 하였다. 밀도 변화곡선을 기준으로 노즐 내열재 부품의 내부에서 측정된 온도와 대응시켜서 내열재의 밀도 분포를 예측 하였으며 (Fig. 11), 내열재 부품을 절단하여 열분해 깊이 실측치와 예측치를 비교하였다. 내부 열반응 모델을 기준으로 수행된 FEM 해석결과로부터 열분해 깊이는  $\pm 1\text{mm}$  오차범위에서 예측이 가능한 것으로 나타났다 (Fig. 12).

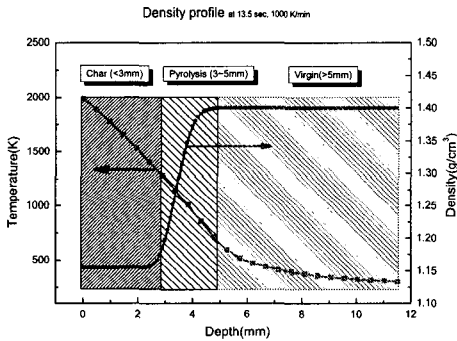


Fig. 11 Density profile in Carbon/Phenolic

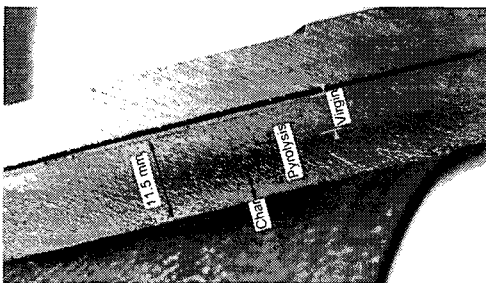


Fig. 12 Decomposition profile after test

#### 4. 결 론

탄소/페놀릭 복합재료의 열분해반응을 TGA 장비를 이용하여 분석하고 모델의 검증은 고체 추진기관의 연소시험을 통하여 확인 하였다.

- 탄소/페놀릭 복합재료의 열분해 반응은 온도 상승속도가 증가함에 따라서 Arrhenius 1차 분해반응으로 대표된다.
- 열분해가 일어나는 재료 내부의 온도분포를 FEM 해석 결과와 비교하여 모델의 유효성을 확인하였다.
- 연소 시험 후 측정된 열분해 깊이는 예측된 값과  $\pm 1\text{mm}$  오차범위에서 일치하였으며 향후 표면 삭마가 일어나는 경우에 적용 할 수 있는 근간을 마련하였다.

#### 참고문헌

1. M. E. Boyle and R. F. Cozzens, "The effect of high heating rate on pyrolysis of carbon/phenolic composites," AD-A200320, 1988
2. J. B. Henderson and M. R. Tant, "Determination of kinetic parameters for the thermal decomposition of phenolic ablative materials by a multiple heating rate method," Vol. 44, Thermochemica, 1981, pp.253-264
3. Sergey Vyazovkin., "A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data", International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 28, 1996, pp.95-101
4. 김연철, "로켓노즐용 내열재의 열반응 상수 측정기법 연구", 국방과학연구소, MSDC-421-990446, 1999
5. MSC-Marc, Theory Background Manual Vol. F, 2005