

삭마 효과에 대한 CNT-페놀 나노복합재료의 미세구조 분석

왕작가* · 권동준** · 박종규*** · 이우일**** · 박종만****†

Microstructure and Ablation Performance of CNT-phenolic Nanocomposites

Zuo-Jia Wang*, Dong-Jun Kwon**, Jong-Kyoo Park***, Woo-Il Lee****, Joung-Man Park****†

ABSTRACT: Highly ablation resistant carbon nanotube (CNT)-phenolic composites were fabricated by the addition of low concentrations of CNT nanofiller. Tensile and compressive properties as well as ablative resistance were significantly improved by the addition of only 0.1 and 0.3 wt% of uniformly dispersed CNTs. An oxygen-kerosene-flame torch and a field emission scanning electron microscope (FE-SEM) were used to evaluate the ablative properties and microstructures of these CNT-phenolic composites. Thermal gravimetric analysis (TGA) revealed that the ablation rate was lower for the 0.3 wt% CNT-phenolic composites than for neat phenolic or the composite with 0.1 wt% CNT. Ablative mechanisms for all three materials were investigated using this TGA in conjunction with microstructural studies using a FE-SEM. The microstructural studies revealed that CNT acted as an ablation resistant phase at high temperatures, and that the uniformity of dispersion of the CNT played an important role in this resistance to ablation.

초 록: 소량의 CNT 나노입자를 함유한 CNT-페놀 복합재료를 제조하여 삭마 효과를 확인하였다. CNT 함량을 0.1 wt%에서 0.3 wt%까지 증가시킴에 따른 인장, 압축 강도를 평가하고 삭마 저항성에 대한 차이를 분석하였다. 산소와 등유를 혼합하여 화염 발생시켜 재료의 삭마 효과를 평가하였다. FE-SEM을 이용하여 삭마 실험 이후 발생된 시편의 미세 구조 변화를 확인하였다. CNT 함유 정도에 따른 TGA 열분석을 시도하여 열적 안정성을 평가하였다. 0.3wt% CNT-페놀 복합재료가 일반 페놀 수지 및 0.1 wt% CNT-페놀 복합재료보다 삭마율이 낮았다. 삭마에 따른 재료 변화 메커니즘을 규명하기 위해 TGA 분석 결과와 FE-SEM을 이용한 미세 구조 결과를 분석하였다. 고열의 화염을 이용한 삭마 실험을 통해 시편 내부의 CNT 입자가 존재하는 미세구조를 확인할 수 있었다. 수지 내부에 균일하게 분산된 CNT 입자의 역할이 내삭마성을 증가시키는 결과를 확인하였다.

Key Words: 삭마효과(ablation performance), 나노복합재료 (nanocomposites), 미세구조(microstructure), 분산 (dispersion)

1. 서 론

우주 항공 분야에서 삭마현상에 대한 마모 및 부식을 저지하기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 특히 삭마 현

상에 대한 소재개발적인 부분에서 고분자 복합재료를 이용하려는 연구가 진행되고 있다. 고분자 복합재료는 낮은 밀도를 가지며, 비교적 높은 열전도도와 적절한 고열 강도, 낮은 열적 팽창, 열에 의한 균열 발생 안정화, 삭마 현상에

Received 27 June 2013, received in revised form 28 October 2013, accepted 28 October 2013

*경상대학교 나노·신소재공학부 대학원

**경상대학교 나노신소재융합공학부 대학원

***국방과학연구소 제 4연구개발본부

****서울대학교 기계·항공공학부

****경상대학교 나노·신소재공학부, 나노신소재융합공학과 공학연구원, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

대한 안정성을 가지는 것이 장점이기 때문에 열적 노화 및 삭마현상이 발생하는 것을 방지하는 역할을 위한 적용 및 응용 연구에 노력을 기울이고 있다[1]. 삭마 효과는 고열 또는 에너지의 축적이 재료 표면에 발생되어 표면을 깎아내리는 현상을 의미한다[2]. 페놀 수지는 방향족 구조와 많은 수산화기들의 조합으로 이루어진 고분자 수지이다. 벤젠기에 의한 높은 화학적 안정성과 고분자 구조적 안정성에 의하여 다른 고분자 수지들에 비해 내열성이 높은 편이다. 구조적 안정성에 따른 높은 내열성을 지니는 페놀 수지는 치수 안정성을 가지는 수지이다[3]. 이러한 이유로, 페놀 수지를 이용한 페놀 복합재료가 고내열성을 요구하는 우주항공 분야에 열 방지 시스템(Thermal protection systems (TPS)) 및 수송 분야에서 사용되고 있다[4]. 고열에 의한 삭마 효과를 방지하기 위한 방안으로 얇고 경량성을 가지는 내삭마용 복합재료를 개발하고자 한다. 현재 삭마효과에 대한 마모성을 최소화 하기 위한 방안으로 다양한 연구가 진행되고 있다. 탄소 나노 섬유, 나노 클레이를 이용하는 방안, 실리콘계 수지를 이용하는 방법 등으로 내삭마성을 강화를 위한 고분자 복합재료를 강화하는 소재 개발이 진행되고 있다[5,6]. 수지의 개발 뿐 만이 아니라, 강화재에 대한 개발도 있다. 3차원으로 배열된 탄소섬유를 이용하는 방법, 표면 개질된 섬유를 이용한 복합재료, 복합재료 자체의 표면을 내열성을 지니는 입자로 코팅하여 표면개질하는 방법 등이 내삭마용 복합재료에 대한 소재개발이 진행되고 있다. 주로 화염과 직접적인 접촉을 하는 부분에 대한 표면 개질 및 강화를 통하여 내삭마성을 향상시키는 방법을 연구하고 있다[7]. 높은 내삭마성을 보유하는 페놀 복합재료에 대한 연구 중, CNT를 이용하는 경우가 가장 대표적이다. CNT-페놀복합재료의 경우 CNT에 의해 복합재료의 열적, 기계적 물성 강화를 확인할 수 있다[8]. CNT 재료를 강화재로 활용할 경우 CNT간 반데르발스의 영향으로 입자간 응집이 잘 일어난다. 분산성을 조절 함에 따라 고분자 기지 내부의 CNT 입자들은 특별한 구조적 형상에 가지게 된다. 이러한 CNT 입자간의 접촉 정도와 분산정도에 의해 CNT-복합재료의 물성이 변형된다[9]. CNT 재료의 본질적인 기계적 물성 강화에 대한 결과는 다양한 복합재료 분야에서 연구되고 있다[10,11]. CNT를 활용함에 따라 높은 열전도도와 높은 유리전이 온도 같은 내열 효과가 증가된다. 또한, 강화재로 탄소섬유(CF)를 이용할 경우 CNT/CF-페놀 복합재료는 고강도 고내열성, 고탄성 등의 높은 기계적 물성 강화에 따른 적용 분야의 확대가 예상된다.

본 연구는 낮은 함량의 CNT 활용에 따른 CNT-페놀 복합재료에 대한 삭마 효과를 관찰하였다. 삭마효과에 대한 CNT-페놀 복합재료의 저항성을 TGA로 열분석 하였으며, 실제 삭마 실험에 따른 재료의 안정성을 삭마율로 평가하였다. CNT 함유에 따른 삭마 현상을 FE-SEM을 이용한 미세구조 분석을 하였다. 삭마 전후에 대한 시편 표면 분석을 시도하

고, CNT 함유에 따른 삭마 현상에 따른 재료의 변화 정도를 미세 구조 변화에 대한 관점에서 비교분석하였다.

2. 실 험

2.1 재료

화학증착법을 이용하여 제조한 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNTs, 한화 나노텍(주), 한국)을 이용하여 강화재로 활용하였다. CNT의 순도는 95%이며, CNT의 직경은 10~25 nm을, 길이는 5~10 μm 를 나타내었다. 레졸 타입의 페놀 수지(RESI NOX SC-1008, 몬산토 화학, 미국)를 이용하여 복합재료의 기지로 이용하였다. 수지 내 CNT의 분산도를 향상시키기 위해 아세톤(대정화학, 한국)을 용매로 사용하였다.

2.2 CNT-페놀 복합재료의 제조

페놀 수지의 점도를 낮추기 위해 아세톤을 이용하여 물리적 교반을 진행하였다. CNT 입자를 이용한 보강효과를 확보하기 위해 초음파처리 과정을 6시간동안 진행하였으며, CNT, 아세톤, 페놀 3가지 재료를 혼합하여 분산과정을 가졌다. 6시간 이후 용매인 아세톤을 제거하기 위한 용매 제거 과정을 가졌다. 잔존 용매를 제거하기 위해 진공오븐에서 35°C 조건으로 3일 동안 진행하였다. CNT 함량에 따른 CNT-페놀 복합재료 상태를 분석하였다. CNT 효과를 확인하는데 있어서 최적 조성은 0.3 wt%일 경우였다 [12]. CNT 활용에 따른 효과를 확인하기위해 CNT 조성은 0.1 와 0.3 wt%로 설정하였다. 분산이 다 된 CNT-페놀복합재료에 대해서 경화를 진행하기 위해 70°C에서 1.5시간, 이후 100°C에서 1시간, 마지막으로 140°C에서 4시간을 오토클레이브에서 690 kPa 압력으로 제조하였다. CNT 입자의 분산도를 확인하기 위해 FE-SEM(필립스 XL30 S FEG, 네덜란드)을 이용하였다. 5000배의 확대율로 CNT 입자 분산 결과를 확인하였다.

2.3 기계적 물성 평가

페놀 수지와 CNT-페놀 복합재료에 대한 물성을 비교하기 위해 인장 및 압축 실험을 진행하였다. 시편은 실리콘 몰드를 이용하여 제조하였다. 인장 실험은 dog-bond 형상을, 압축 실험은 Broutman 형상으로 제조하였다. 인장 및 압축 시험은 만능재료시험기(LR 10 K, 로이드, 영국)를 이용하여 실험하였다. 실험 속도는 0.5 mm/분 조건으로 평가하였다. 소형 Broutman 시편은 목 부분의 변형이 발생하는 단계를 기점으로 최고 응력을 확인하여 두 재료의 물성을 비교하였다. Broutman 압축력 평가는 재료의 목 부분에서 바클링이 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 형상학적으로 재료에 가해지는 전단력이 시편의 중앙부에 0으로 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 순수 재료의 압축력을 확인하였다.

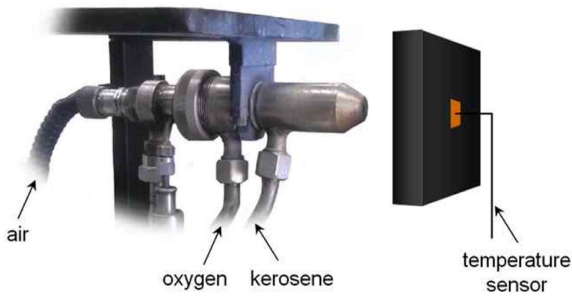


Fig. 1. Schematic of the ablation test

2.4 CNT-페놀 복합재료의 열분석

TGA(Q50, TA, 미국)를 이용하여 재료의 열안정성을 분석하였다. 평가 방법은 질소 상태에서 실험을 진행하였으며, 10°C/min 평가 속도로 30°C에서 900°C까지 온도 범위에서 페놀 수지와 0.1, 0.3 wt% CNT-페놀 복합재료 간의 열안정성을 비교하였다.

2.5 삭마 실험

삭마 효과를 분석하기 위해 50×50×10 mm 크기의 시편을 제조하였다. 일반 페놀 수지는 진한 갈색의 상태, CNT-페놀 복합재료의 경우 검은색을 띠었다. 삭마 실험은 산소와 등유를 이용한 화염 토치를 이용하였다. 시편을 화염 토치 끝부분과 50 mm 간격으로 두고 실험을 진행하였다. 화염 온도는 대략적으로 2300°C 상태이다. 실험은 시편에 화염에 의한 홀이 발생될 때까지 상태를 분석하였다. 화염의 상태는 시편의 크기보다 작게 발생되도록 하였으며 일부 분에 화염이 집중될 수 있도록 시편의 중앙으로 화염을 방사하였다. 또한, 삭마현상에 대한 저항력을 분석하기 위한 방안으로 삭마율을 이용하여 재료별 삭마 효과 비교하였다. 삭마율은 화염에 의해 시편에 홀이 발생될 때까지의 시간과 시편의 두께를 이용한다. 시편의 두께에 시편에 화염에 의한 홀이 발생될 때까지의 시간을 나누어 주면 삭마율을 계산할 수 있다. 삭마율이 낮을수록 삭마에 의한 재료의 저항력이 크다는 것을 의미한다. Fig. 1은 삭마 실험을 진행하기 위한 실험 결과의 모식도이며, 시편의 뒷부분에 온도 센서를 부착하여 삭마 실험을 진행하는 과정에서 재료 자체의 온도변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Dispersion state of CNT fillers

Fig. 2는 FE-SEM을 이용하여 확인한 페놀 수지와 CNT-페놀 복합재료(CNT 0.1, 0.3 wt%)에 대한 파단면을 확인한 결과이다. CNT 입자의 활용에 의해 일반 수지와는 다른 파단면을 관찰할 수 있다. 그림에서 확인할 수 있듯이 CNT 입자의 분산 상태가 균일하게 이루어져있는 것을 확인할 수

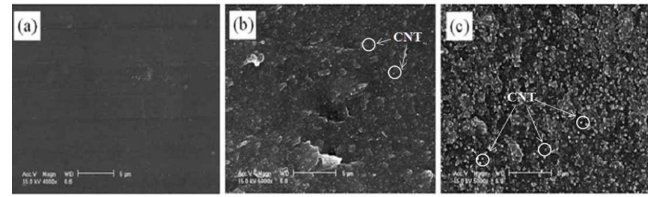


Fig. 2. FE-SEM photographs of fractured surfaces for CNT-phenolic composites with CNT concentrations of: (a) 0; (b) 0.1 and (c) 0.3 wt%

Table 1. Tensile and compressive tests on CNT-phenolic composites

| Test | Concentration of CNT (%) | Maximum Stress (MPa) | Maximum Strain (%) | Modulus (GPa) |
|-------------|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------|
| Tensile | Neat phenolic resin | 135 (2.3)* | 4.2 (0.3) | 3.2 |
| | 0.1 | 145 (3.4) | 3.5 (0.4) | 4.1 |
| | 0.3 | 141 (3.8) | 3.1 (0.4) | 4.5 |
| Compression | Neat phenolic resin | 122 (1.4) | 7.4 (0.5) | 1.6 |
| | 0.1 | 177 (1.6) | 6.4 (0.7) | 2.8 |
| | 0.3 | 221 (2.1) | 4.6 (0.8) | 4.8 |

*Standard deviation

있었다. CNT 입자가 균일하게 분산된 상태를 토대로 삭마 효과에 따른 수지 내 CNT의 영향이 어떤 강화효과를 나타내는지 평가하였다.

3.2 CNT-페놀 복합재료의 기계적 물성 평가

Table 1은 CNT-페놀복합재료와 일반 페놀 수지에 대한 인장 및 압축 실험 결과를 정리한 그림이다. CNT 함유에 따라 인장 강성도가 증가하였다. CNT 입자의 함량에 따라 인장 강도에 따른 차이는 소폭 증가되는 경향이 있었다. 이는 페놀 수지 내부에 강화재로 작용된 CNT 입자의 응력 분산 효과에 의한 강화 효과라 생각된다. 만약 수지 내부 강화재의 분산상태가 엉켜있는 상태라면, 이러한 효과는 발생되지 않았을 것이다. 일부 분 구간에 대한 응력 집중에 의해 기존 수지보다 물성이 떨어지게 된다. 강도적인 결과를 바탕으로 CNT가 페놀 수지 내부에 균일한 분산 상태를 이루고 있음을 예상할 수 있었다. 압축 강성도와 강도를 비교할 수 있었고 소량의 CNT 함량 영향이 압축 물성에 큰 변화를 일으키는 것을 확인하였다. 압축력에 의해 재료자체에 변형이 발생하는 것을 CNT 입자가 완화시키는 효과를 확인하였다. 소량의 CNT 입자이지만 재료자체의 압축 강성도와 강도의 증가가 큰 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 열안정성 비교

Fig. 3은 일반 페놀 수지와 CNT-페놀 복합재료를 TGA로 열분석한 결과이다. Fig. 3(a)는 TGA 실험을 상온 조건에서 진행하여 확인한 결과이다. 이는 산소 조건에서 재료 자체의 산화과정과 분자 연결 고리의 파괴를 사실적으로 분석할 수 있었다. 페놀 수지 및 CNT-페놀 복합재료는 약 200°C 까지 재료자체의 무게감소 정도가 적었다. 약 300°C부터 재료자체의 열적 변화가 크게 발생되었다. 450°C 부터는 급격한 열분해가 발생되기 시작하였으며, 이때부터 재료자체의 열 안정성에 대한 차이가 크게 비교되었다. 이 단계에서 수분과 이산화탄소, 메탄, 크레솔 등의 기체가 발생될 수 있다.

페놀 작용기의 연결 고리가 450°C부터 파괴되기 시작하였다고 생각할 수 있다. 최종적으로 재료가 열에 의한 파괴가 발생 될 경우 카르복실기의 파괴로 인해 크레솔이 발생되기 시작된다. 450°C 이후부터 재료의 파괴가 시작되어 780°C

이후에는 재료의 100% 무게 감소율을 확인 할 수 있었다.

Fig. 3(b)는 질소 상태에서 재료별 열안정성을 평가한 결과이다. 산소 조건에 비해 질소 조건에서의 온도에 따른 질량 변화 결과 차이가 존재하였다. 이는 산소 조건의 경우 재료의 산화 정도가 대기 중의 산소에 의한 영향으로 산화에 따른 변화를 가지지만, 질소조건에서는 온도에 따른 재료의 변화에 대한 변수가 최소화되어 정확한 분석이 가능해지기 때문이다. 약 150°C부터 질량변화가 크게 발생되기 시작하였고 일반 페놀 수지와 CNT-페놀 복합재료와는 다른 열분해의 차이가 확인되었다. 일반 페놀 수지에 비해서 CNT 존재에 대한 차이가 크게 확인되었다. CNT 입자가 페놀 수지 내부의 화학적 결합력을 강화시켰기 때문에 페놀 수지 자체의 열분해를 지연시키는 효과를 확인할 수 있었다. 이러한 차이에 있어서 질소 상태에서 열분석 결과는 CNT의 유무에 따라 큰 차이가 있음을 확인하였다. 하지만, CNT 함량의 차이에 따른 영향은 적었다. 250~400°C 단계를 집중적으로 확인해 볼 때 CNT 함량이 0.1 wt%인 경우와 0.3 wt% 재료자체의 차이가 존재하였다. 그리고 고온으로 갈수록 CNT 유무의 차에 따른 재료적 열안정성의 차이는 크게 발생되었다. CNT가 재료의 열 안정성을 향상시킨다는 것을 확인한 결과였다.

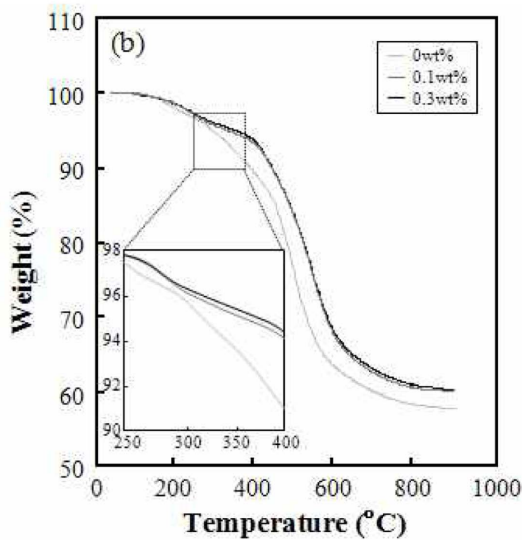
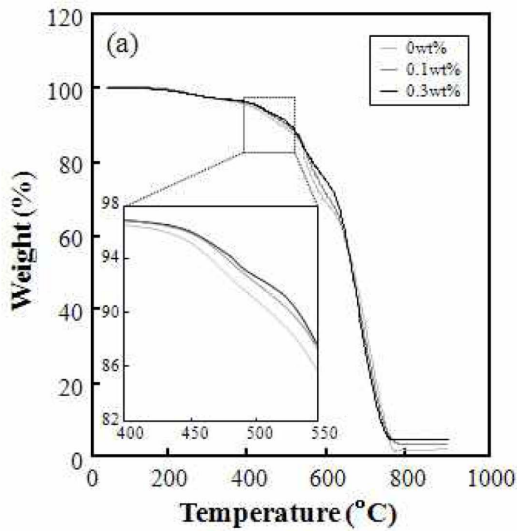


Fig. 3. Results of TGA analysis for CNT-phenolic composites in: (a) air and (b) nitrogen

3.4 삭마 실험과 삭마에 따른 메커니즘

Fig. 4는 삭마 실험에 따른 재료의 내삭마성을 분석하기 위한 결과로 삭마율을 계산하여 비교한 결과이다. CNT-페놀 수지와 일반 수지를 비교해 볼 때 삭마율의 차이가 매우 크게 발생하는 것을 알 수 있다. 일반 페놀 수지가 1초에 깎이는 표면의 정도는 약 0.54 mm/초 정도였지만, CNT를 함유할 경우 재료자체의 삭마 저항성은 약 3배 증가되는 것으로 확인되었다. 고열의 화염에 의해 재료고유의 내삭마

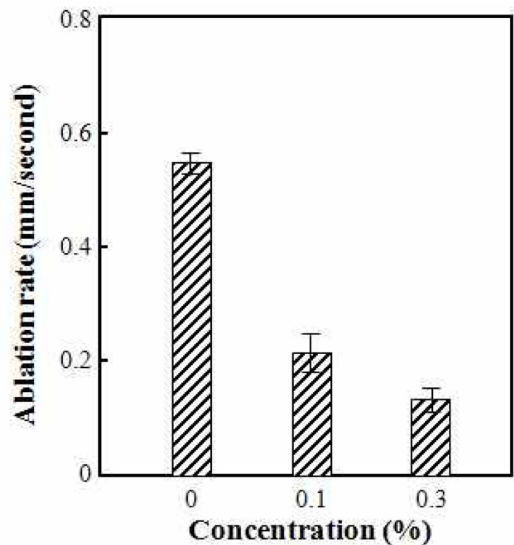


Fig. 4. Ablation test results for CNT-phenolic composites

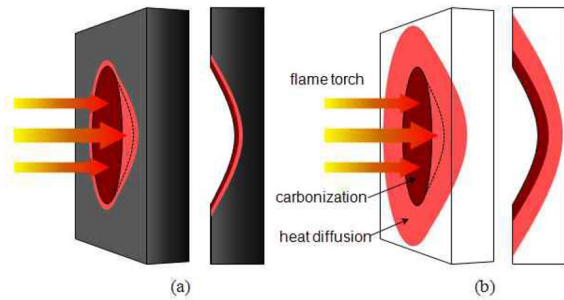


Fig. 5. Proposed ablation mechanisms for the ablation process: (a) CNT-phenolic composites; (b) neat phenolic resin

성이 증가된다는 점에서 CNT 강화재의 사용 여부의 중요성을 확인 할 수 있었다. CNT 입자의 0.1 wt%와 0.3 wt% 함량에 따른 삭마 저항 정도는 강화 효과가 약 절반 정도 삭마 현상에 대한 저항도가 높아지는 것을 삭마율 결과로 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 삭마 현상에 대한 대략적인 삭마 실험에 사용된 화염에 의해 재료의 표면이 깎이는 현상에 대해서 정리한 메커니즘이다. CNT 입자를 활용할 경우 재료자체의 내열성 안정화를 이루게 된다. 이는 재료자체와 접촉하는 화염에 대해서 CNT-페놀 복합재료는 열적 팽창이 작다. 하지만 페놀 수지는 열적 팽창이 크기 때문에 화염에 의해 받는 열적 데미지는 더 크게 되고, 재료자체의 연화가 발생되어 쉽게 삭마가 진행되는 것을 알 수 있다. 재료자체가 받게 되는 열적 데미지에 대해서 CNT 함유에 따른 저항 효과가 증가되는 점에 있어서 Fig. 4와 같은 결과가 초래되는 것을 확인하였다.

Fig. 6은 삭마 실험을 하고 난 시편에 대해서 관찰한 FE-SEM 결과를 정리한 결과이다. FE-SEM과 삭마율에 대해서 연관지어 확인되는 부분은 미세 균열의 발생정도이다. 삭마율이 낮았던 CNT 0.3 wt%의 경우 표면에 매우 많은 미세 균열들이 남아 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 미세 균열의 정도는 페놀 수지 같은 경우 매우 작게 관찰되었지만, 그 정도도 작게 관찰되었다.

이 미세 균열의 발생 정도는 내부 CNT의 영향이라고 생각할 수 있다. 균열이 크게 발생되지 않고 미세한 상태를 이루고 있는 것은 CNT의 네트워크 연결 구조에서 페놀 수지만이 삭마 실험에 따른 화염에 의해 소거되었기 때문이다. CNT 입자가 강화재로 페놀 수지의 구성을 이루고 있었기 때문에 고열의 화염에서도 안정적으로 재료의 형상 및 열적 내구성을 가지고 있었던 것이다. 페놀 수지 같은 경우는 고열에 의해 입자 표면에서는 큰 균열들이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 큰 균열은 재료자체의 변형을 크게 발생시키는 영향이기 때문에 화염에 의해 재료자체의 삭마 효과가 크게 진행되어진 결과라고 예상된다. 이러한 결과는 재료자체의 삭마 효과를 지연시키기 위해서 CNT의 입자

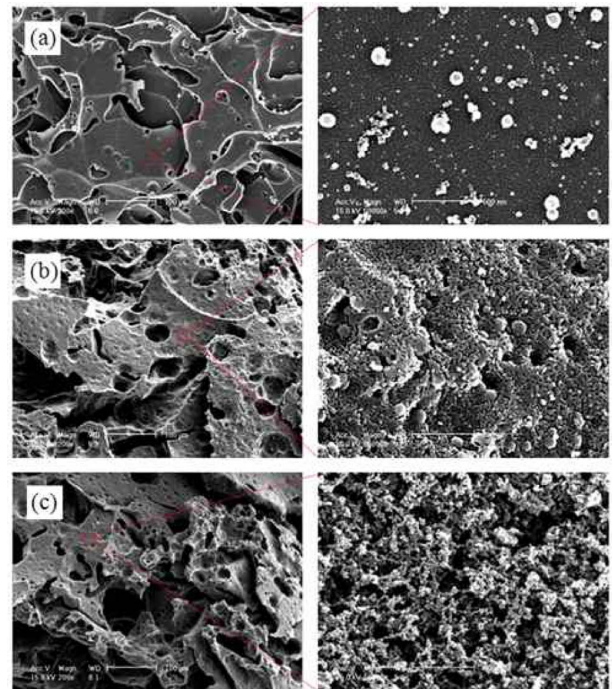


Fig. 6. FE-SEM photos of post-burning surfaces of CNT-phenolic composites: (a) 0; (b) 0.1 and (c) 0.3 wt%

가 균일하게 분산되어 있는 상태가 최적의 삭마 효과 지연성을 강화시키는 효과를 발생한다는 것으로 유추된다. 따라서 CNT 입자의 분산도와 함유 정도가 삭마 효과가 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

CNT-페놀 복합재료에 대한 기계적 물성과 삭마 현상에 대한 저항성을 분석하기 위한 연구를 진행하였다. CNT 함량에 따른 재료 자체의 강화 효과를 확인하였다. 기계적 물성의 경우 인장과 압축 강도에 대해서 CNT의 강화효과에 의해 재료자체의 강도 및 강성도가 증가되는 결과를 확인하였다. 특히 압축강도가 0.3 wt% CNT-페놀 복합재료의 경우 크게 증가되었다. CNT-페놀 복합재료와 페놀 수지에 대한 열분석을 진행하여 재료자체의 열적 안정성을 분석하였다. 산소 및 질소조건에서 실험을 진행하였으며, 환경에 따른 결과로 CNT 입자를 함유한 페놀 복합재료의 경우 내열성 강화 효과가 있음을 확인하였다. 실제 삭마 실험을 진행하여 삭마율을 계산하여 재료별 삭마 효과 저항성을 분석하였다. CNT 입자의 강화에 따른 삭마효과 저항성 강화를 확인하였다. FE-SEM을 이용하여 삭마 실험 후 재료자체의 미세 구조 분석을 해 보았을 때, CNT 입자의 고분산 효과에 의해 재료자체의 미세균열 구조가 크게 발생하는 것을 확인하였다. 이러한 차이는 CNT-페놀복합재료가 가지는 CNT 네트워크 층에 의한 영향으로 내열성 및 삭마효

과 저항성이 증가하였다. CNT 강화재의 삭마효과 저항성 증가 결과를 확인할 수 있었으며, 최적의 강화효과를 확보하기 위해, CNT 입자의 페놀 수지 내부 고분산 상태 확보와 최적의 CNT 함량이 재료자체의 강도 및 삭마 효과 증가 결과를 관찰하였다.

후 기

본 과제는 국방과학연구소(UD070009AD, 2010)의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구자 중 왕작가는 2단계 BK21의 지원에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Covington, M.A., and Heinemann, J.M., "Performance of a Low Density Ablative Heat Shield Material," *Journal of Spacecraft Rockets*, Vol. 45, 2008, pp. 237-247.
2. Donskoy, A.A., "Elastomeric Heat Shielding Materials for Internal Surfaces of Missile Engines," *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 31, 1996, pp. 215-236.
3. Luo, C.S., and Desjardin, P.E., "Thermo-mechanical Damage Modeling of a Glass-phenolic Composite Material," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 1475-1488.
4. Trick, K.A., and Saliba, T.E., "Mechanisms of the Pyrolysis of Phenolic Resin in a Carbon/Phenolic Composite," *Carbon*, Vol. 33, 1995, pp. 1509-1515.
- 5) Patton, R.D., Pittman, C.U., Wang, L., Hill, J.R., and Day, A., "Ablation, Mechanical and Thermal Conductivity Properties of Vapor Grown Carbon Fiber/Phenolic Matrix Composites," *Composites: Part A*, Vol. 22, 2002, pp. 243-251.
6. Xiao, J., Chen, J.M., Zhou, H.D., and Zhang, Q., "Study of Several Organic Resin Coatings as Anti-ablation Coatings for Supersonic Craft Control Actuator," *Materials Science and Engineering, A*, Vol. 452, 2007, pp. 23-30.
7. Park, J.K., Cho, D.H., and Kang, T.J., "A Comparison of the Interfacial, Thermal, and Ablative Properties Between Spun and Filament Yarn Type Carbon Fabric/Phenolic Composites," *Carbon*, Vol. 42, 2004, pp. 795-804.
8. Natali, M., Monti, M., Puglia, D., Kenny, J.M., and Torre, L., "Ablative Properties of Carbon Black and MWNT/phenolic Composites: A Comparative Study," *Composites: Part A*, Vol. 43, 2012, pp. 174-182.
9. Iijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, 1991, pp. 56-58.
10. Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Lee, W.I., Park, J.K., and Park, J.M., "Plasma Treatment of Carbon Nanotubes and Interfacial Evaluation of CNT-Phenolic Composites by Acoustic Emission and Dual Matrix Techniques," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 25, No. 3, 2012, pp. 76-81.
11. Yeh, M.K., Tai, N.H., and Liu, J.H., "Mechanical Behavior of Phenolic-based Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes," *Carbon*, Vol. 44, 2006, pp. 1-9.
12. Park, J.M., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Lee, W.I., Park, J.K., and DeVries, K.L., "Optimum Dispersion Conditions and Interfacial Modification of Carbon Fiber and CNT-Phenolic Composites by Atmospheric Pressure Plasma Treatment," *Composites: Part B*, Vol. 43, 2012, pp. 2272-2278.