

탄소섬유 강화 페놀 복합재료의 경화중 가압시점 영향 연구

윤 남 균[†] · 김 언 철 · 정 상 기 · 정 발

국방과학연구소

(1995년 3월 6일 접수)

The Effect of Pressurization Points During Cure of Carbon/Phenolic Composites

Nam-Gyun Yun [†], Yun-Chul Kim, Sang-Ki Chung, and Bal Jung

Agency for Defense Development, 4-4-4, P. O. Box 35, Yuseong 305-600, Taejon, Korea

(Received March 6, 1995)

요 약 : 고온, 장시간 연소용의 추진기관 노즐 내열재의 적용을 목표로 하여, 탄소섬유 강화 페놀 복합재료의 경화반응거동을 조사하였고, 이로부터 제작공정설계를 위한 자료화를 시도하였다. 먼저 수지의 경화반응거동을 관찰하여 경화시작온도와 경화 발열에 대하여 조사하였으며 수지와 탄소섬유 강화 프리프레그의 점성거동을 관찰하여 경화중 복합재료내 수지의 흐름, 반응시작에 따른 점도 상승, 경화에 의한 고형화 등의 특성을 연구하였다. 경화중 복합재료내의 균일한 온도분포를 가질 수 있는 승온속도를 결정한 후, 본 실험에서 사용한 탄소섬유 강화 페놀 복합재료의 경화주기를 결정하였다. 또한 본 연구에서는 결정된 경화주기내에서 최종 제품내 void나 blister 등과 같은 결함을 없애고, 프리프레그 사이의 압착을 향상시켜 높은 물성을 가지는 복합재료를 제조하기 위한 최적의 가압시점 결정을 중점적으로 연구하였다. 이를 위하여 경화 주기중에 복합재료내 수지의 흐름과 반응에 대한 정보를 알 수 있는 수지의 이온과 dipole의 거동을 dielectrometry에서 측정하여 각각의 변화 점에 따라 가압시점을 달리하여 복합재료를 제작하였다. 제작된 복합재료의 수지 유출량, 경화 후 1 ply의 두께, 상대압착률, 밀도, 잔류 휘발분양, 층간 전단강도 등을 측정하여 복합재료의 성형주기중 가압시점이 최종물성에 미치는 영향을 연구하였으며, 이에 따라 경화주기중 수지의 흐름이 시작되는 점과 경화반응이 일어나기전 loss factor가 최소가 되는 점에서 압력을 가하는 것이 좋은 물성을 얻는 조건을 알 수 있었다.

Abstract : Cure behavior of carbon fiber reinforced phenolic composite was investigated to obtain the manufacture design data of high temperature and long lifetime ablative nozzle composites in rocket propulsion system. First of all, cure reaction of resin was studied to obtain the cure initiation temperature and the heat of cure by using the thermal analysis system. Flow behavior of resin and prepreg was studied by using the rheometric and dielectric analysis systems in order to obtain resin flow in composite, viscosity increase resulted from the cure reaction, and solidification behavior during cure.

After the preliminary study, cure cycle of composite was obtained and composite had uniform temperature distribution during cure of composite. In this study, the pressurization point effect on cure cycle was investigated to get carbon fiber reinforced phenolic composite having no voids and blisters. By using the dielectric analysis systems pressurization points were selected by the ion and dipole mobilities of resin that have the information of resin flow and viscosity during cure of composite. Resin flow out ratio, 1 ply thickness, relative compaction ratio, density, residual volatile contents, and interlaminar shear strength of composites were tested with different pressurization points and it was found that the pressurization point during cure had great effect on compaction in carbon fiber reinforced phenolic composite.

Keywords : carbon/phenolic composite, cure cycle, pressurization point.

서 론

최근 고분자계 섬유강화 복합재료는 항공기, 선박, 차량 및 스포츠용품과 일상용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있으며 군사적인 응용 분야로 점차 확대되어 전투기, 전함, 유도무기, 방탄용 차량, 헬멧, 방열판 등에 이용되고 있고 더 많은 분야로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 다양한 분야에 섬유강화 복합재료가 이용되고 있는 이유는 경량이면서도 높은 비강도, 비강성을 가지며 우수한 내열성, 내삭마성, 내부식성, 내수성 및 내약품성과 더불어 경제성과 재료설계의 용이성 등에 있어서 다른 재료들과 비교하여 많은 장점을 갖고 있기 때문이다.¹⁻³

이와 같은 복합재료의 여러가지 특성중 내열성과 내마모성을 함께 갖추고 있는 것의 한가지가 현재 추진기관의 노즐 내열재에 널리 사용되는 페놀 복합재료이다. 이들 복합재료는 삭마, 즉 높은 주위의 열과 화염에 대하여 소량의 표면 물질을 소모함으로써 유입되는 많은 외부 열에너지를 소산시키는 과정을 거쳐 추진기관에서 내열삭마재료로서 사용된다. 이들 재료들은 탄소, 실리카, 석면, 유리 등의 강화섬유로 보강하여 우수한 내열성과 강도를 겸한 내열재료로서의 역할을 수행하고 있다.⁴

본 연구에서는 내열 복합재료에 관한 장시간 연소 및 고온에서의 사용 요구가 점차 증대됨에 따라 내열성과 내삭마성이 다른 내열재료에 비해 우수한 탄소섬유 강화 페놀수지의 제조공정에 대하여 연구하였다. 탄소섬유 강화 페놀 복합재료는 앞서 언급한 물성은 우수하나 산화물질에 대하여 취약한 단점을 가지고 있어서 사용에 많은 제한을 가지고 있었다. 그러나 최근 추진기관 모타의 연소온도를 높이고 추력을 향상시키기 위하여 추진제내의 알루미늄 함량이 증가함에 따라 이들 알루미늄이 추진기관의 연소중 탄소섬유 강화 페놀 복합재료의 표면에서 산화 보호 피막의 역할을 함이 보고되어 탄소섬유강화 페놀 복합재료의 내열성에 많은 관심이 집중되었고 최근에 전술지대지 모타에서 그에 따른

결과가 입증된 바 있다. 따라서 이러한 연구방향에 맞추어 내열재의 내열성을 향상하고 최적제작공정을 확립하기 위하여 여러가지 분석법을 통하여 수지 및 복합재료의 경화거동을 관찰 분석함으로써 복합재료의 경화에 관한 설계자료를 확보하고, 복합재료의 autoclave 성형시에 압력을 가하는 시점이 최종 제품의 물성에 미치는 영향을 관찰하여 복합재료의 성형공정에 대한 모델링의 기초자료로서 활용하고자 한다.⁵⁻⁹

실 험

수 지. 본 연구에서 사용한 수지는 Monsanto사에서 제조한 SC-1008로서 레졸형 페놀수지이며 조성은 아래 Table 1과 같다.

Table 1에서 알 수 있듯이 페놀수지는 용매(isopropanol)와 미반응 페놀을 각각 23%와 10% 포함하고 있기 때문에 경화반응에 앞서 용제를 제거할 필요가 있었다. 이를 위하여 80℃의 열풍건조에서 5분간격으로 무게감소를 측정한 결과 초기 30분 이내에 무게의 25%정도가 감소함으로써 용매제거가 어느정도 이루어진 것으로 생각되었다.

프리프레그. 실험에 사용된 프리프레그는 탄소섬유 강화 페놀 프리프레그 (모델명:FM-5055)로서 미국 Hitco사에서 제조한 것을 사용하였다. 강화섬유는 폭 90 cm의 8매 주자직으로 직조되었으며 현재 내열재의 소재로서 사용되고 있다.

프리프레그는 직조된 섬유에 수지가 함침된 B-stage상태로 사용되기 때문에 수지가 경화되지 않는 shelf life내에 작업을 해야만 하며, 보관중 수

Table 1. Compositions of Resin

Composition	wt%
Solids	60.1%
Free phenol	10.3%
Isopropanol	23.0%
Methanol	4.0%
Moisture	2.6%

지의 자연 경화를 막기 위하여 냉동 보관하여야 한다. 냉장고에서 꺼낸 프리프레그는 흡습을 방지하기 위하여 개봉을 하지 않고 실온에서 최소한 12 시간을 유지한 후에 개봉하여 사용하였다.

실험방법. 전체적인 연구내용에 대한 각 실험단계별 순서를 Fig. 1에 나타내었다.

시편제작을 위하여 당실에서 제작한 autoclave를 사용하였다. 데이터 처리는 Omega사의 data logger model 911, 916, 931을 컴퓨터와 연결하여 사용하였다. 데이터 처리를 위한 프로그램은 Labtech notebook을 사용하였다.

시편은 150×150 mm로 프리프레그를 절단하고 Fig. 2와 같이 적층하여 bagging하였다

경화중 복합재료 내부의 온도변화를 감지하기 위하여 bagging film 표면, 1번째 프리프레그, 5번째 프리프레그, 중심인 10번째 프리프레그, 그리고 금형면과 접한 마지막 바닥면의 프리프레그에 열전

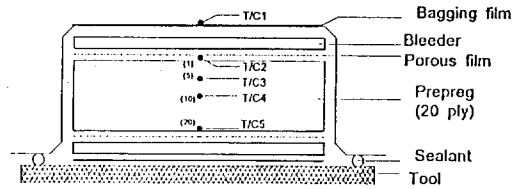


Fig. 2. Lay up for autoclave.

대를 접착하여 5군데의 온도변화를 관찰하였다.

성형 전, 후의 수지 유출률과 상대 압착률은 아래와 같이 계산되었다.

$$\text{수지 유출률} = 1 - \frac{\text{성형후 복합재료내의 수지양}}{\text{성형전 복합재료내의 수지양}}$$

$$\text{상대 압착률} = 1 - \frac{\text{성형후 두께}}{\text{성형전 두께}}$$

결과 및 고찰

경화주기 결정. 페놀수지와 탄소섬유 강화페놀 프리프레그 (FM-5055)의 DSC, TGA, RDS의 결과를 Fig. 3~Fig. 6에 나타내었다. 이로부터 페놀수지가 120℃에서 반응을 시작하여 240℃까지 반응이 진행되며, 6.7%의 휘발분이 발생함을 알 수가 있었다.

Fig. 5에서와 같이 수지의 점도는 90℃부터 유동성을 갖기 시작하여 120℃에서 최소가 되며 150℃부터 고형화가 진척되었다. 이실험을 통해 페놀수지에 대한 경화주기를 결정할 수가 있었는데 수지의 흐름이 생기는 90℃와 점도 최소점 120℃, 고형화가 일어나는 150℃의 3단계 경화주기를 결정할 수가 있었다. 각 단계의 dwell time과 승온속도는 열이 외부에서 부터 유입되어 중심까지 고르게 전달되는 시간과 속도으로써 결정하였다.

가압 영역 결정. 복합재료는 압력에 의해서 압착이 일어나게 되는데, 앞에서 결정된 온도주기에 따라서 경화중에 압력을 가하는 시점을 결정해야 한다. 압력을 가하는 시점은 복합재료의 경화주기에

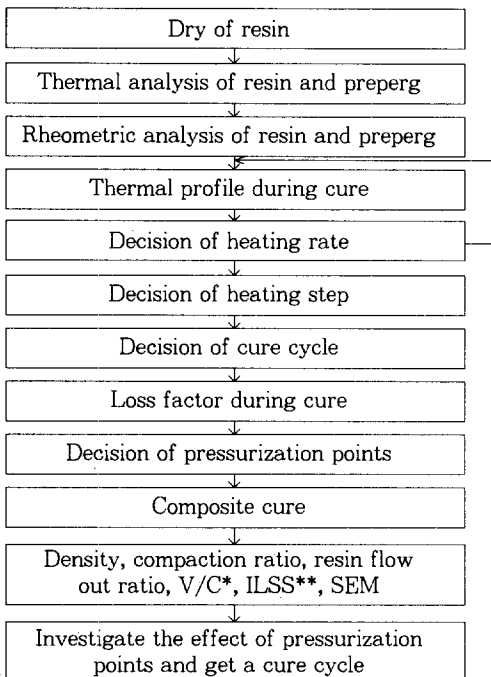


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure (*V/C : volatile content, **ILSS : interlaminar shear strength).

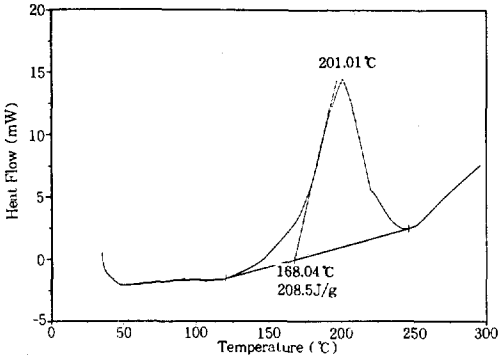


Fig. 3. DSC thermogram of phenolic resin cure at 800psi pressure.

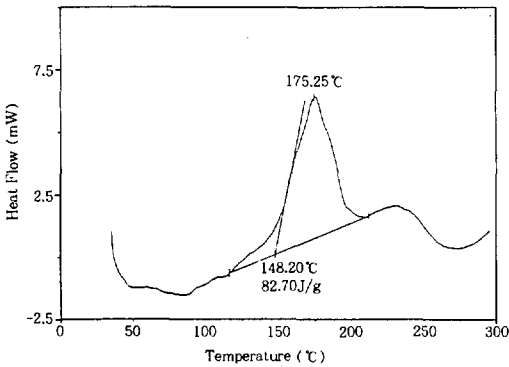


Fig. 4. DSC thermogram of prepreg cure at 800psi pressure.

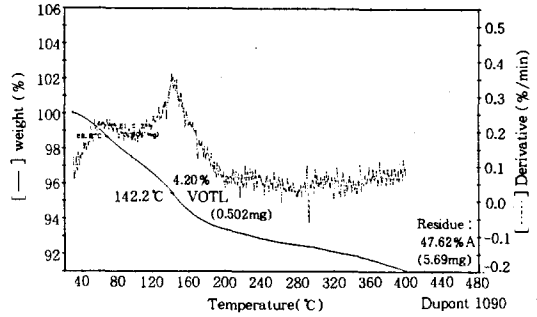


Fig. 5. TGA thermogram of prepreg.

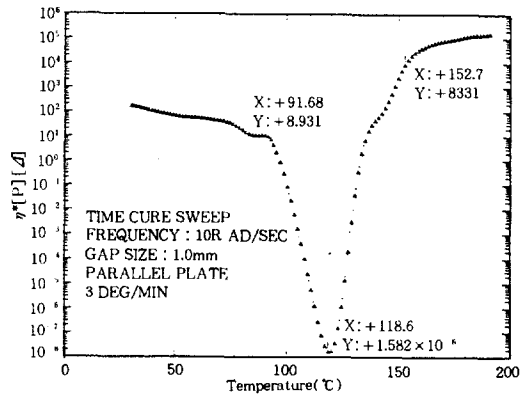


Fig. 6. RDS result of phenolic resin at 3°C/min heating rate.

따른 수지의 경화 상태에 의해서 결정이 되는데, 가압시점이 너무 빠를 경우 수지의 유동에 제한을 받게 되거나 잔류용매가 빠져나오지 못하여 기포를 형성하게 되어 void가 생성되는 결과를 초래하게 된다. 반면에 압력시점이 너무 늦은 경우 프리프레그 사이가 압착되기 전에 수지가 경화되어 물성이 낮은 복합재료가 생성된다. 따라서 결합이 없는 우수한 복합재료를 제조하기 위하여 수지 내부의 이온과 dipole의 움직임과 직접적으로 연관성이 있는 loss factor의 변화에 따라서 가압시점을 달리하고 각각의 가압시점에 따른 복합재료를 제조한 후 물성을 측정하여 최적의 가압영역을 결정하고자 하였다.

먼저 앞에서 결정된 온도주기에 따른 프리프레그 내 수지의 loss factor 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 먼저 처음부터 압력을 가하는 가압점을 P1이

라고 하고 수지의 흐름이 시작되는 점인 첫번째로 loss factor가 최대가 되는 점에서 압력을 가하는 가압점을 P2, 첫번째 최대점 이후 loss factor가 최초로 극소가 되는 점에서의 가압점을 P3, 두번째 수지의 유동화가 일어나는 loss factor의 2차 극대점에서의 가압점을 P4, P4를 지난 5분후 loss factor가 급격히 감소하는 지점에서의 가압점을 P5, loss factor의 세번째 극대점에서의 가압점을 P6라 하였으며, 비교를 위하여 압력을 전혀 가하지 않은 시편(P0)도 제작하였다.

이러한 6지점의 가압점을 loss factor의 변화에 따라 그림에 나타내면 Fig. 7과 같다. 따라서 압력을 가하지 않은 복합재료와 6가지의 서로다른 가압점을 적용하여 복합재료를 제작한후 이들의 물성 변화와 내부의 형태변화를 측정하여 복합재료의 가

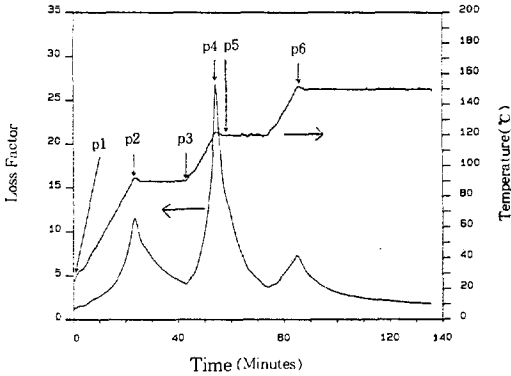


Fig. 7. Dielectric data from 3-step cure of 20 ply prepreg at 3°C/min heating rate.

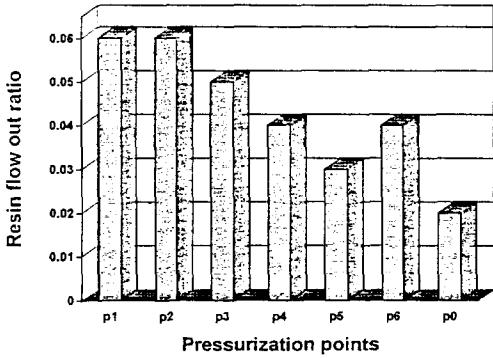


Fig. 8. Resin flow out ratio from various pressurization points.

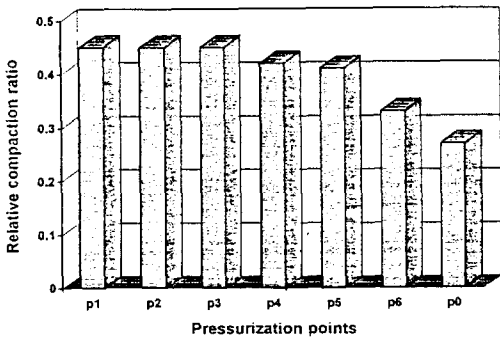


Fig. 9. Relative compaction ratio of cured composite from various pressurization points.

압영역을 결정할 수가 있었다.

수지 유동과 압착. 수지의 유출은 P1과 P2가 가장 높게 나타났으며 압력을 가하는 시점이 늦을

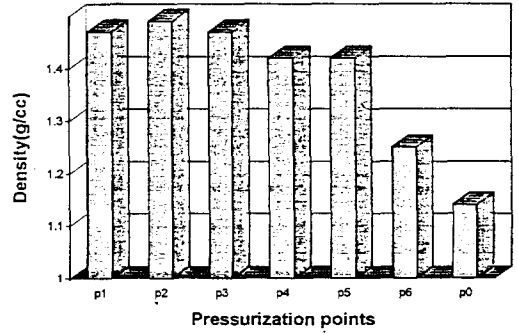


Fig. 10. Density of cured composite from various pressurization points.

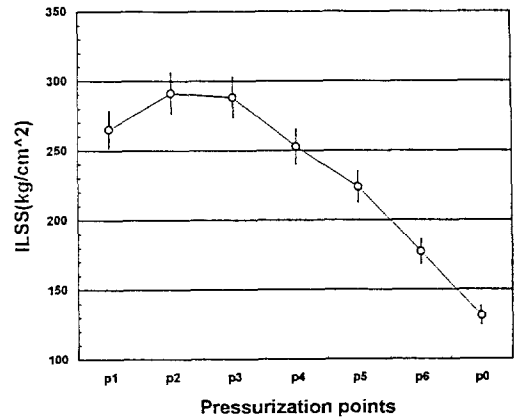


Fig. 11. ILSS results of cured composite from various pressurization points.

수록 수지 유출량이 적은 것으로 나타났다. 즉 수지가 고형화 되기전까지 압력을 가하는 시간이 길수록 과잉의 수지가 많이 흘러나오는 것을 알 수가 있다(Fig. 8).

Fig. 9에는 두께 감소비에 따른 복합재료의 압착률을 나타내었다. 이는 복합재료의 경화에 따른 두께 감소비를 의미하는데 압력시점이 늦을수록 두께 감소 비율이 낮은 것으로 나타났다. 또한 P1에서부터 P3까지의 가압시점을 적용한 복합재료의 압착률이 가장 높게 나타났는데 이 결과는 앞의 두께의 변화양상과 일치한다.

따라서 위의 결과를 볼 때 P4 이후에는 프리프레그의 압착이 매우 저조한 것을 알 수가 있다. 이

는 수지의 경화가 시작되는 점인 P4 이후에는 수지가 경화됨에 따라 분자의 길이가 늘어나고 분자량이 급격히 증가하여 수지의 흐름이 감소되어 압력에 의한 프리프레그 사이의 압착이 일어나지 않게 되는 것으로 생각되며 이러한 현상은 가압시점이 늦어질수록 더욱 뚜렷이 나타남을 알 수가 있다.

층간전단강도. 압력시점별로 제작된 복합재료의 기계적 물성을 평가하는 목적으로 복합재료의 층간전단강도 (ILSS; Interlaminar shear strength)를 측정하는 3-point short beam shear 시험을 행하였다.¹⁰ Fig. 11에는 압력시점에 따른 전단강도의 결과를 나타내었다. P2와 P3에서 가장 높은 물성 값을 가지며 P4이후에는 급격히 강도가 떨어지는

경향을 관찰할 수가 있다. 층간의 전단강도는 수지의 역할이 대부분이며 수지내에 불순물이나 void 등이 전혀 없는 경우 가장 높은 값을 가지게 된다. 따라서 P4 이후에 압력을 가한 시편들은 P1, P2, P3보다 수지가 층간에서 결함을 많이 가지고 있는 것으로 생각된다. 이 경우의 주요한 결함들은 수지의 경화가 시작된 후에 압력이 가해짐에 따라 수지의 유동성이 저하되고 경화시 부피팽창이 수지내에 존재하게 되어 결함으로 작용하게 되는 것으로 생각된다.

그러나 처음부터 압력을 가한 P1시편이 P2, P3시편보다 층간 전단강도가 낮게 나타났는데 이는 처음부터 압력을 가했을 경우 소량의 잔류용매등이

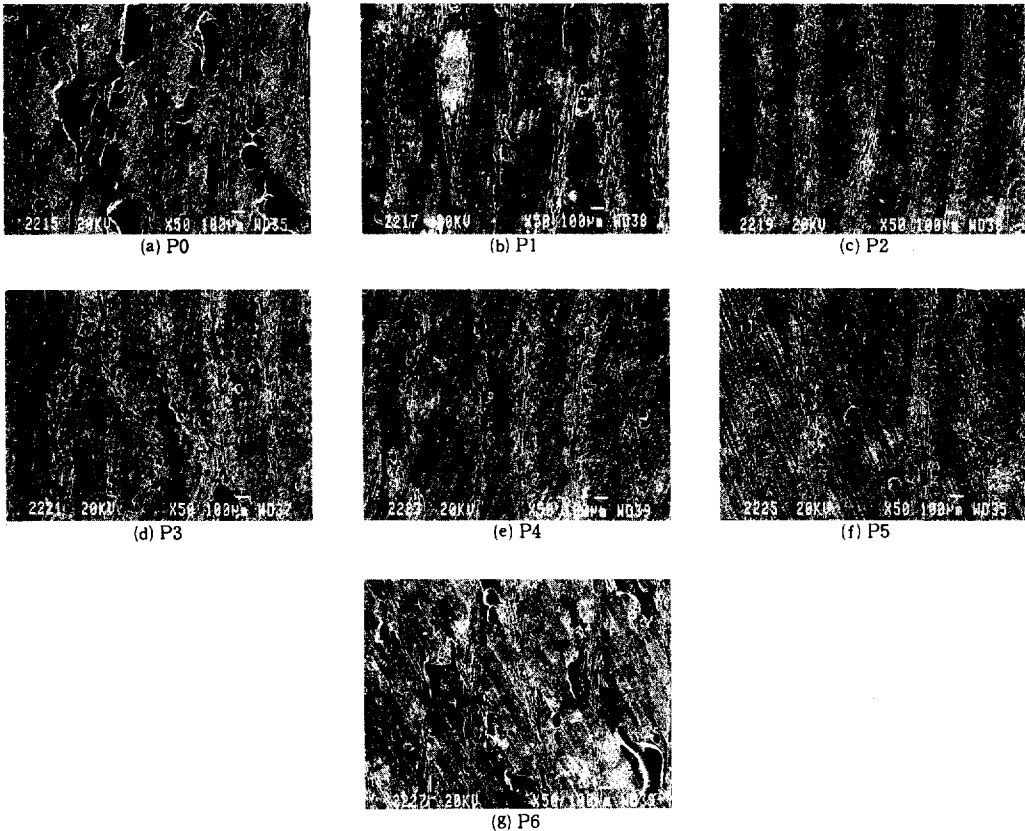


Fig. 12. Scanning electron micrographs of cured composites from various pressurization points.

압력에 의해서 프리프레그 층간으로 빠져 나오지 못한 상태에서 온도가 상승하게 되고 이들이 증발되어 기포로 내부에 존재하게 됨으로서 결합으로 작용하게 되는 것으로 생각된다.

SEM 분석. Fig. 12는 P0에서 P6까지 복합재료 내부의 형상에 관한 SEM사진이다. P0는 압력을 받지 못한 복합재료의 내부에는 압착이 이루어지지 않은 상태로 경화가 진행되므로 복합재료 내부에 많은 기공을 함유하고 있음을 볼 수가 있다. P1은 처음부터 압력을 가한 복합재료의 내부에 100 μm 정도 크기의 void가 분포되어 있는 것을 볼 수가 있는데 이들 void가 P2, P3보다 밀도와 ILSS 값이 낮게 나타나는 원인으로 작용하는 것으로 생각된다. P2와 P3의 경우 내부에 거의 void가 존재하지 않은 현상을 관찰할 수가 있는데 이처럼 내부에 결합이 없는 복합재료가 높은 밀도와 높은 기계적 물성값을 가질 수 있는 것으로 기대된다.

P4, P5의 경우 내부에 소량의 void를 함유하고 있으며 섬유간 거리가 P2와 P3보다 넓은 것을 볼 수가 있는데 이러한 내부의 모양들이 P4와 P5가 P2와 P3보다 낮은 물성값을 가지게 되는 결과로서 생각된다. P6의 경우 거의 경화주기의 말기에 압력을 가한 것으로서 수지의 경화가 상당히 진척된 상태에서 압력을 가했을 경우에는 압력이 복합재료의 압착에 거의 영향을 미칠 수 없음을 알 수가 있다.

결 론

탄소 섬유강화 페놀 복합재료의 경화특성을 연구하였다. 최적 제조 공정을 확립하기 위하여 적절한 경화주기를 설정하였으며 경화과정중 가압시점을 달리하여 제작된 복합재료의 물리적 특성을 평가함

으로써 적절한 압력 적용 범위에 대하여 연구하였다. 주요한 결론은 다음과 같다.

1. 90°C, 120°C, 150°C의 3단계 경화주기를 결정하고 균일한 내부 온도분포를 위하여 3°C/min의 승온속도를 선택하였다.
2. 가압시점 선택을 위하여 경화중의 실시간 loss factor변화를 측정하고 이에따라 가압시점을 각각 달리한 복합재료를 제작하고 최적의 가압영역을 결정하였다.
3. 탄소섬유/페놀 복합재료의 경화중 수지의 흐름이 시작되는 점(P1)과 경화반응이 일어나기전 loss factor가 최소가 되는점(P2)에서 압력을 적용하는 것이 좋은 물성을 얻는 조건임을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. F. T. Traceski, *38th Int. SAMPE Symp.*, 247 (1993).
2. T. M. Flanagan and R. M. Dyer, *ibid.*, 293 (1993).
3. Y. B. Chang, T. B. Hong, J. S. Chen, and M. Y. Tsai, *ibid.*, 940 (1993).
4. N. G. Yun, B. Jung, and Y. J. Cho, *Soc. Composite Materials(Korea)*, 3(2), 57 (1990).
5. K. M. Kliner and C. W. Lee, *38th Int. SAMPE Symp.*, 1020 (1993).
6. T. G. Gutowski, B. Sarh, L. Bonhomme, and A. Benatar, *30th Int. SAMPE Symp.*, 1275 (1985).
7. M. K. Tse, *ibid.*, 247 (1985).
8. L. J. Matienzo, T. K. Shah, and J. D. Venables, *ibid.*, 330 (1985).
9. R. J. Kuhbender and S. J. Caldwell, *30th Int. SAMPE Symp.*, 240 (1985).
10. American Society for Testing and Materials (ASTM), D2344 (1989).