

2-D Carbon/Carbon 복합재료중에서 매트릭스의 경화조건 및 탄화온도와 체류시간에 따른 중량변화 연구

박병기, 이방원

전북대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

탄소섬유강화/탄소복합재료(탄소/탄소 복합재료)는 미국에서 1960년대 초부터 우주 개발용 내열재료로 연구 개발되었다.¹ 탄소/탄소 복합재료는 기계적 특성, 내열특성, 내식성, 마찰특성, 열전기전도성, 경량성, 치수안정성이 우수하여 로켓 노즐, 항공기 브레이크 라이닝 등 차세대 재료로 사용되면서 선진(advanced) 복합재료로 급후 발전이 기대되는 재료이다.²⁻⁵

탄소/탄소 복합재료는 로켓 노즐, 초음속 항공기의 브레이크 라이닝 재료로 이용되기 때문에 고온에서 높은 강도 유지, 우수한 마찰특성, 마모특성이 요구된다.

탄소/탄소 복합재료가 갖추어야 할 요구특성은 다음과 같다.⁶

첫째, 1650°C에서 반복적으로 사용할 때 강도 하락이 없어야 된다.

둘째, 상대적으로 큰 하중과 thermal gradient에 대한 충분한 강성을 유지해야 된다.

셋째, 열팽창계수가 작아야 된다.

넷째, 내산화성이 충분해야 된다.

다섯째, 내충격성이 일정 수준이상 되어야 한다.

여섯째, 실현 가능한 제조 공정을 채택해야 된다.

탄소/탄소 복합재료 제조시 사용되는 polymer matrix로 phenol, furan, polybenzimidazole, polyphenylene, polyphenylquinoxaline, pyrrole, polyimide 등이 사용되고 있는데 탄화, 흑연화를 실시하는 방법과 pitch 등을 보강재에 함침시켜 탄화, 흑연화를 실시하는 방법이 주로 이용된다.⁷⁻⁹ 그 외에 CVD를 이용하여 compact한 탄화체를 형성하여 흑연화하는 방법도 있다.

비산화성 분위기하에서 탄소/탄소 복합재료는 2000°C 까지 물성감소가 나타나지 않고, 3200°C 까지도 사용할 수 있는 재료로 타의 추종을 불허하지만 제작비용이 비싸 응용분야를 확대시키는데 제약이 따르고 있다.

장시간의 탄화공정에 따른 제작비를 감소시키기 위해서 24시간 이내에 탄화를 끝 마치는 연구가 미국에서 개발되고 있다.

따라서, 본 실험에서는 탄화공정의 체류시간과 열처리온도에 따라 탄화공정에서 발생하는 보강섬유의 손상을 검토했다. Green 복합재료의 matrix는 phenolic resin을 사용하였으며, resol과 novolak 두 종류를 이용하여 각 특성을 비교 분석했다. Resin casting한 다음 얻은

열분석 데이터를 이용하여 각 종류에 맞는 성형조건을 설정했다. 또, 이들 조건에 따라 2-D 탄소/탄소 적층판을 제조하고 탄화공정에서 체류시간과 열처리온도 별로 각 phenolic resin 종류에 따른 물성변화를 분석했다. 탄화온도는 650°C, 800°C, 950°C, 1100°C로 설정하고 각 탄화온도까지의 heating rate와 최종 탄화온도에서 체류시간을 변경시키면서 탄화시킨 다음 각 시험편의 성질과 물성을 조사·비교 했다.

2. 실험

2.1 보강섬유와 매트릭스

보강섬유는 일본제 “Torayca” carbon mat를 사용했다. 매트릭스로 (주)강남화성제 내화재용 resol type Cerabond CB 8052와 novolak type Cerabond CB 8081을 사용했고, 고강도용인 Cerabond CB 8052와 탄소잔류성이 우수한 Cerabond CB 8081의 단점을 보완하기 위해서 양 제품을 2:1(mixture)의 비율로 섞어 사용했다.

2.2. 프리프레그 및 시편제조

Carbon mat에 페놀수지를 hand lay up법에 의해 함침한 후 상온에서 12시간 정도 predrying하여 8겹의 적층시편을 만들었다.

2.3 성형 및 가공

Predrying한 prepreg를 press로 성형했다. 성형할 때 시편 양쪽에 이형천과 필름, bleeder 등을 부착하여 mold 밖으로 새어나오는 수지를 제거 했으며 성형한 다음 prepreg와 잘 떨어지도록 하기 위해서 이형천을 부착시켰다.

적층 순서에 따라 setting 한 다음 상온에서 160°C 까지 6°C/min 속도로 가열한 후 35분 동안 5 kgf/cm²의 압력을 가했다. 190°C로 승온시킨 다음 55분 동안 5 kgf/cm² 압력을 유지했다. 또 220°C로 올린 후 55분 동안 10 kgf/cm²을 유지했다.

Novolak type인 Cerabond CB 8081은 DSC 측정결과 Cerabond CB 8052 보다 열적 성질이 우수하여 두번째 단계에서 220°C로 올렸다가 최종단계에서 250°C를 유지시켰다. 온도는 6°C/min으로 상승시켰으며 220°C에서 50분, 250°C에서 55분씩 유지시켰다. 처리 압력은 Resol type과 똑같이 처리해 주었다.

2.4 탄화

Prepreg를 절단하여 vacuum furnace에 넣고 1100°C까지 탄화시켰으며 tubular furnace에서 2°C/min으로 열처리온도까지 승온하여 각 열처리 온도에서 1, 2, 8, 32, 128, 256 분씩 유지시킨 다음 탄화의 정도를 검토했다.

Vacuum furnace의 heating schedule 중 400-650°C 사이에서 heating rate를 느리게 한 이유는 이 온도 근처에서 페놀수지의 chemical degradation이 많이 발생하기 때문이며, 이 부분에서 heating rate를 3°C/min., 0.3°C/min.으로 탄화시켰다.

2.5 열분석

페놀수지의 경화 특성과 resin casting한 샘플의 특성을 비교하기 위해 DuPont 2100 열분석기기를, 탄화물의 페놀수지 종류에 따른 탄소수율을 조사하기 위해 DuPont Model 9900 Thermo Gravimetric Analyzer(TGA)를 활용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 페놀수지의 형태에 따른 열적 성질

액상형의 Cerabond CB 8052는 120°C부터 메틸렌화나 CH_2O 와 free 페놀과의 반응이 일어나 결정화 되고 197°C 정도에서 melting이 되어, 233°C 정도에서 경화가 일어남을 알 수 있다. 또 파우더형 Cerabond CB 8081은 123°C로부터 메틸렌 결합과 재결합이 발생하고 230°C 정도에서 경화가 일어남을 알 수 있다. 이러한 DSC curve를 활용해서 curing cycle을 설정해 줌으로서 보다 우수한 성능의 green 복합재료를 제조했다.

Figure 1은 Resol type과 Novolak type의 TGA를 나타낸 그림으로 Resol type의 경우 271°C 이하에서 24.75%의 무게가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 H_2O 나 용매의 영향이라고 판단된다. 따라서 curing할 때는 저온에서 충분히 pre-drying해 줄 필요가 있다고 생각된다. Novolak type의 경우 387°C 까지 4.03%의 중량손실이 발생해서 용매에 의한 영향은 거의 없다고 판명되며 885°C 까지 residue가 57.25% 까지 달하기 때문에 matrix로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

resin casting한 경우, Cerabond CB 8052의 경우 미처 빠져나가지 못한 물이나 용매가 저온에서 제거되므로 Cerabond CB 8081 보다 중량 감소가 컸지만 500°C 이상이 되면 Cerabond CB 8081 보다 중량 감소가 적음을 알 수 있었다.

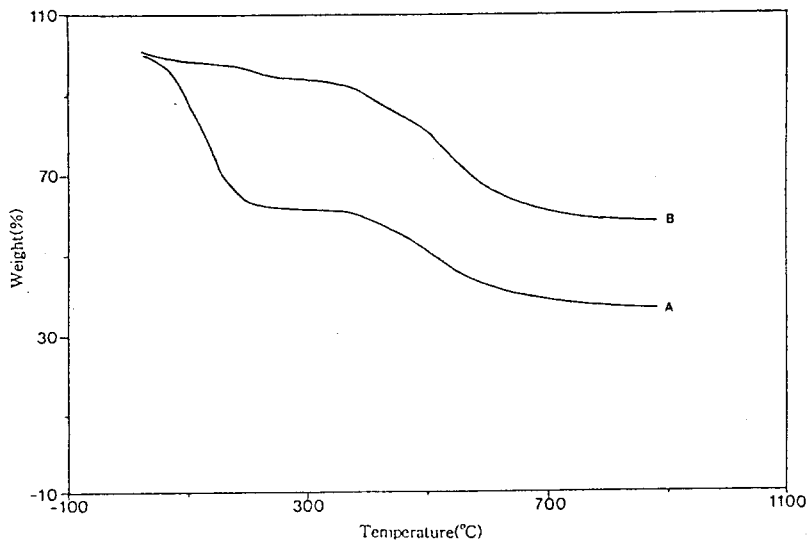


Fig. 1 TGA curve of each resin type. (A: Cerabond CB 8052, B: Cerabond CB 8081)

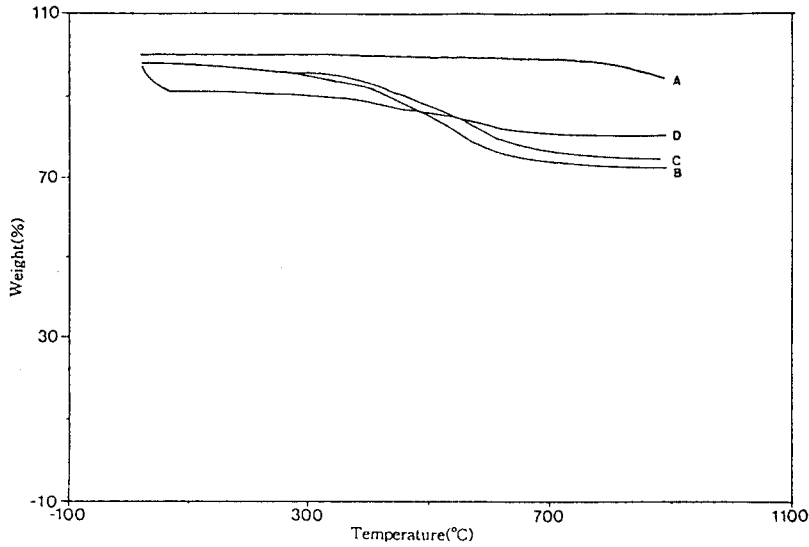


Fig. 2 TGA curve of curing sample after each resin impregnation with carbon mat.(A:Carbon mat, B:Cerabond CB8052, C:Cerabond CB 8081, D:Mixture)

Figure 2는 carbon mat와 각 resin을 함침시킨 후 경화한 샘플의 TGA 그림인데, carbon mat의 경우 94.80%의 residue를 나타냈으며 Cerabond CB 8052, Cerabond CB 8081, Mixture 순서로 residue가 많았다. 따라서, Cerabond CB 8052와 Cerabond CB 8081를 적절한 비율로 섞어 제조한 greenbody가 우수한 물성을 부여할 수 있다고 생각된다.

3.2 Resin type에 따른 greenbody의 성능비교

Carbon mat에 페놀 수지를 함침하여 성형한 후 탄화 거동을 살펴보기 위하여 각 페놀 수지 type과 pyrolysis temperature를 변화시켜 중량감소를 비교하여 보았다.

각 체류시간에 따른 평균치를 구하여 선형회귀선을 구한 결과 resol type인 Cerabond CB 8052와 Novolak type인 Cerabond CB 8081 모두 체류시간이 증가함에 따라 중량감소가 크게 나타났고 mixture의 경우 체류시간에 관계없이 일정한 중량감소를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 mixture의 경우가 단독으로 처리한 경우에 비해 비교적 안정한 상태에서 pyrolysis가 진행됨을 알 수 있다. 각 페놀 수지 type에 따른 선형회귀식은 아래와 같다.

$$y = -14.02 - 0.84 \ln x \text{ (Cerabond CB8052)}$$

$$y = -12.83 - 0.82 \ln x \text{ (Cerabond CB8081)}$$

$$y = -13.85 - 0.09 \ln x \text{ (Mixture)}$$

혼합하여 처리한 경우보다 단독으로 처리한 경우의 중량감소가 체류시간에 따라 크게 발생함을 알 수 있다. Mixture의 경우 페놀 수지가 모자이크상으로 경화되어 비교적 안정된 상태에서 열분해가 발생함을 나타내고 있다.

4. 결론

Resol형과 novolak형의 페놀 수지를 사용하여 prepreg를 제조한 다음 탄화시켜서 특성과 물성을 검토한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Powder 형태인 Novolak type의 경우 적층시 균일한 함침이 어렵고 액상인 Resol type의 경우 탄화 후 탄화수율이 적었다. 두 가지를 섞어 prepreg를 제조했을 때 비교적 공정도 무난하고 탄소수율도 적당함을 알 수 있었다.
2. 페놀 수지 단독으로 처리한 경우보다 혼합하여 처리한 경우 pyrolysis가 안정된 상태에서 진행됨을 알 수 있었다.
3. 체류시간에 따른 중량감소를 로그함수로 그린 결과 직선으로 감소함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. L. Minges, Ablation Phenomenology (A Review), High Temp. High Press., 1, 607 (1969).
2. R. Laramee, G. Lamere, B. Prescott, R. Mitchnell, P. Sottosanti, D. Dahle, Carbon, 13, 74(1977).
3. J. J Choury, Aeronaut. Astronaut, 68, 30(1978).
4. Eiichi Yasnda, Yushichi Kimura, Tanso, 115, 196(1983).
5. P. S Christel, CRC Crit. Rev. Biocompat., 2(3), 189(1986).
6. C. R Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", pp. 6-26, The Royal Society of Chemistry, 1993.
7. Mayor Ramon A., Matl. SAMPE Tech. Conf., pp. 478-90(1977).
8. E. Fitzer, M. Heym, K. Karlisch, Pap.-London Int. Conf. Carbon Graphite, 4th, pp. 172-81, 1974.
9. Vesna, Markovic, Slobodan. Marinkovic, Carbon, 18(5), 329(1980).