

2-D 탄소/탄소복합재의 층간전단강도 개선에 관한 연구

손종석*, 정구훈*, 김정일*, 주혁중*, 김광수**

The Study of Improvement of Interlaminar Shear Strength for 2-D Carbon/Carbon Composites

J.S. Son*, K.H. Chung*, J.I. Kim*, H.J. Joo* and K.S. Kim**

Key Words : 탄소/탄소 복합재, 층간전단강도(ILSS), Additives

요 약

저밀도 페놀계 탄소/탄소 복합재의 층간전단강도를 개선하기 위해 흑연분말, 카본블랙, 카본매트, 단섬유 등의 첨가제를 사용하였다. 카본매트와 단섬유를 첨가한 경우, 수지의 부족에 의한 층간접착력의 약화를 가져왔으며, 카본블랙을 첨가한 경우에도 큰 효과를 나타내지 못했다. 흑연을 첨가했을 때 약 30%의 층간강도 개선을 가져왔으며 특히 9 vol.%의 첨가량에 대해서 가장 큰 효과를 보였다.

1. 서론

탄소/탄소 복합재는 종래의 재료와 비교해 볼 때 탄소섬유로 보강되어 있어, 비강도, 비탄성률이 높고, 매트릭스 또한 탄소물질이므로 승화(sublimation)온도와 용발(ablation)에 대한 저항성이 높으며, 마찰 및 마모특성이 우수하여 우주항공 분야, 수송장치, 고온용구조체 등의 무한한 응용성을 가지고 있다. 특히 열경화성수지인 페놀수지는 불포화 폴리에스테르수지보다 내열성이 우수하고 탄화 후의 높은 탄소수율(55~65%)과 고온에서도 강도를 그대로 유지하는 장점이 있어 용발재 및 마찰재료, CFRC(Carbon Fiber Reinforced Carbon)의 결합재로 많이 사용된다. 그러나 페놀수지는 탄화공정에서 매트릭스수지의 큰 수축으로 인하여

생긴 크랙이 섬유에 손상을 줌으로써 CFRC의 기계적 물성을 저하시킨다. 이러한 기계적 물성저하를 카본블랙, 흑연분말 등의 충전제를 첨가하여 수축을 최대한 억제하여야 한다.

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재(CFRC)의 층간강도에 영향을 미친다고 생각되는 첨가제(흑연분말, 카본블랙, 단섬유, 카본매트)를 선택한 후 이들이 층간전단강도(Interlaminar Shear Strength, ILSS)에 미치는 영향과 첨가량에 따른 Dimension 변화, 기계적 물성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

전체적인 실험절차는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 우선 성형온도를 설정한 후 각 성분의 배합에 따라 Green body를 제조하고, 이를 1차 탄화시킨 저밀도 2D-탄소/탄소 복합재의 굴곡강도와 ILSS를 측정하여 분석하였다.

* : 충남대학교 고분자공학과

** : 대우중공업 항공우주연구소

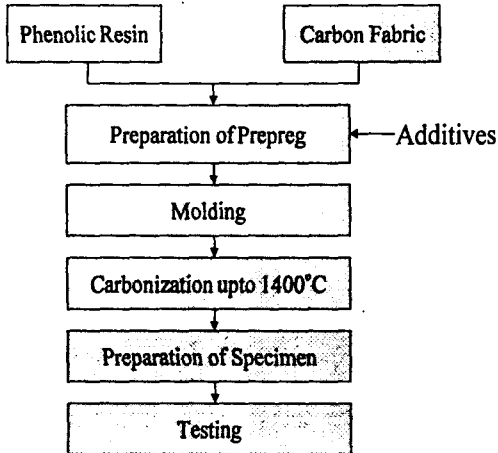


Fig. 1 Scheme of C/C composite preparation

2.1 실험재료

2.1.1 결합재 및 보강재

탄화 전 상태인 Green body를 제조하기 위해 코오롱유화(주)의 레졸 타입 페놀수지와 태광(주)의 2D woven fabric을 사용하였으며 각 재료의 기본 사항은 Table 1과 같다.

Table 1 Characteristics of Matrix precursor and Reinforcement

| Matix | Resin Type | Resin Contents (%) | Viscosity (cps) | Density (g/cm ³) | Color |
|----------------|--------------|--------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Precursor | KRD-HM2 | 58~60 | 160~200 | 1.4 | 6 |
| Reinforce-ment | Fiber Type | Woven type | Mass /area (g/cm ²) | Thickness (mm/ply) | Density (g/cm ³) |
| | TZ-307 (12K) | 8H/Satin | 0.045 | 0.35 | 1.79 |

2.1.2 첨가제

입자크기가 다른 두 종류의 흑연분말과 카본블랙, 단섬유(milled fiber), 카본매트를 사용하였으며 각 첨가제에 따른 기본특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Typical properties of Additives

| Additives | Properties |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Graphite | Type : Artificial graphite Particle size : 3, 5 μ m Density : 2.1g/cm ³ |
| Carbon Black | Particle size : 40nm Density : 1.43g/cm ³ DBP Absorption : 7ml/100g Volatile contents : 0.6% PH : 8.0 |
| Carbon Mat | Areal weight : 10g/m ² Density : 1.65g/cm ³ |
| Milled Fiber | Type : TZ-307 HTT : 2200 $^{\circ}$ C Density : 1.8g/cm ³ Size : 10 μ m |

2.2 시편제조

2.2.1 프리프레그(prepreg)제조

2D woven fabric에 페놀수지와 첨가제의 혼합물을 고루 침윤시켜 주었다. 이때 mold 성형시의 손실될 수지의 양을 고려하여 약 20%정도의 여분의 수지 혼합물을 과량 첨가하고, 페놀수지가 침윤된 woven fabric을 90 $^{\circ}$ C의 건조기에서 15분가량 건조시켜 휘발성분을 제거하였다.

2.2.2 Green body 성형

2-D woven fabric 프리프레그를 CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic, Green body)로 제조하기 위해 DSC와 TGA 분석 결과를 바탕으로 최적의 경화사이클을 결정하였다. mold안에 prepreg를 적당한 크기로 제단한 후 적층하였고, 경화사이클에 따라 hot press molding의 방법으로 green body를 제조하였다. 이때 약 500psi의 압력을 press로 가해주고 stopper로 두께 조절하여 50 vol.%의 섬유 함량을 맞추었다.

2.2.3 탄화

성형된 green body는 질소분위기하에 상온에서 1400 $^{\circ}$ C까지 20 $^{\circ}$ C/hr의 승온속도로 올리고, 1400 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지시켜 탄화하였다.

2.3 층간전단강도(ILSS) 및 굴곡강도 시험

흑연 및 카본블랙등의 첨가제가 복합재의 층간

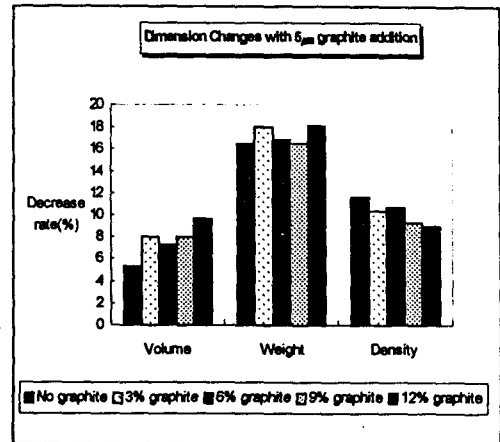
접착력 향상에 미치는 영향을 알아보기 위해 3-point bending에 의한 ILSS와 굴곡강도를 측정하였다. 이때 사용된 장비는 LOYD사의 만능시험기(UTM)로 LR30K이며 1 kN의 Road cell을 사용하였고, ILSS 측정방법은 ASTM D2344-84에 의한 short beam test 방법으로 시행하였다. 또한 굴곡강도는 ASTM D790의 규격에 의거하였다.

3. 결과 및 고찰

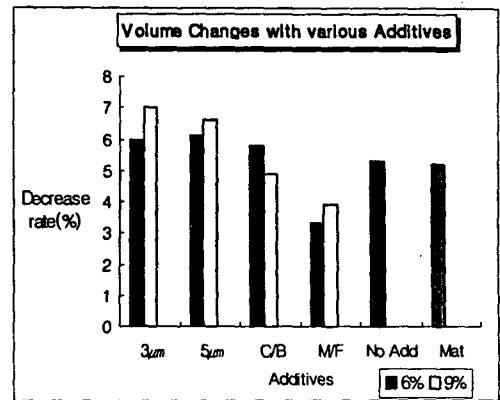
3.1 탄화에 의한 탄소/탄소 복합재의 치수 변화

Green body 복합재를 고온에서 열처리하면 매트릭스 수지가 열분해하여 휘발성 물질이 방출됨에 따라 중량이 감소하며 수축이 일어난다. Fig. 2(a)는 5 μ m 흑연 첨가량에 따른 치수의 변화를 나타내고 있으며 (b)는 각종 첨가제에 따른 부피변화를 보여준다. 흑연분말의 첨가량이 증가함에 따라 부피수축률은 증가하는 것으로 나타났으나 이것은 결보기 현상이라고 생각된다. 실제적으로는 매트릭스에 첨가제가 전혀 없는 경우가 가장 많은 수축을 하게 될 것이다. 결보기 수축율이 첨가제가 없는 경우 적게 보이는 이유는 2D 프리프레그 사이에 존재하는 페놀수지가 탄화하게 되어 큰 수축이 두께 방향으로 일어나게 될 때 그 정도가 심하여 연속상을 이루지 못하는 곳이 발생된 것으로 본다. 이 결과 커다란 크랙 내지는 delamination이 일어나 결보기 수축은 첨가제가 들어있는 것보다 작은 것으로 나타난다고 판단되며, 이것은 뒤에 기공도 조사에서 입증할 수 있었다. 즉 커다란 크랙이나 기공이 첨가제가 없는 시편에서 발생되었다.

또한 단섬유를 첨가했을 경우, 첨가제가 없는 시편에 비해 부피감소율이 현저히 떨어졌는데, 이는 큰 기공 및 크랙의 존재 이유 뿐만 아니라 불규칙하게 존재하는 단섬유의 배향과 계면간의 수지의 양 부족이 층간접착강도를 저하시켜 delamination이 일어나 부피의 팽창을 일으켰다고 해석할 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 2 Dimension changes after carbonization

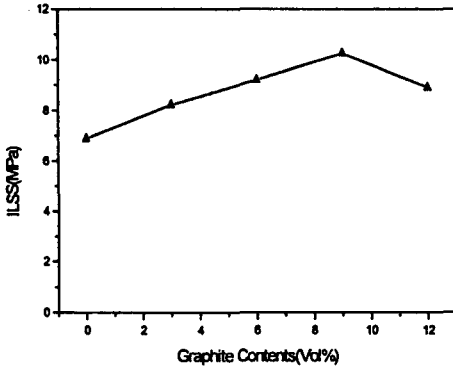
3.2 층간전단강도 및 굴곡강도 변화

5 μ m 흑연의 첨가량에 따른 층간전단강도 및 굴곡강도 시험 결과는 Table 3에 나타내었다.

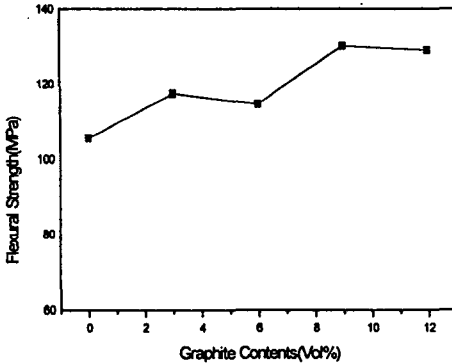
Table 3 Results of flexural strength and ILSS for C/C composite (5 μ m graphite added)

| Carbonization Temp (°C) | Contents (Vol%) | ILSS (MPa) | Flexural Strength (MPa) | Flexural Modulus (GPa) |
|-------------------------|-----------------|------------|-------------------------|------------------------|
| 1400°C | 0 | 6.87 | 105.63 | 31.22 |
| | 3 | 8.21 | 117.47 | 28.30 |
| | 6 | 9.19 | 114.73 | 30.61 |
| | 9 | 10.25 | 130.20 | 28.78 |
| | 12 | 8.89 | 129.03 | 24.49 |

ILSS와 굴곡강도는 흑연분말이 첨가됨에 따라 증가하여 9%일 때 최고치를 보이다가 다시 감소하였다. Fig. 3은 흑연첨가에 대한 ILSS와 굴곡강도를 도시한 것이다.



(a)



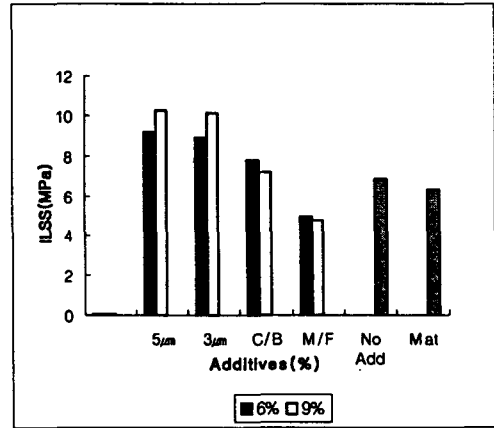
(b)

Fig. 3 The effect of graphite on the mechanical properties of C/C composite
(a) ILSS (b) flexural strength

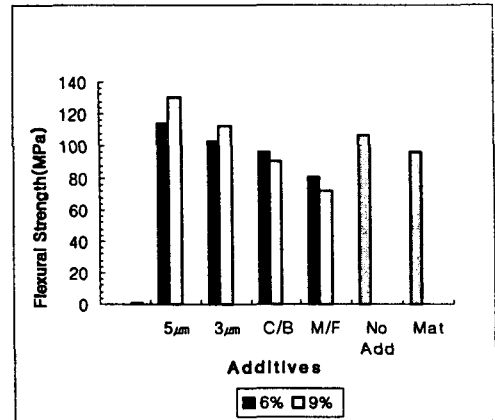
또한 흑연분말, 카본블랙, 단섬유 및 카본매트를 첨가제로 사용한 탄소/탄소복합재의 ILSS값과 굴곡강도를 상대비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

단섬유가 첨가된 경우에 첨가제가 첨가되지 않은 시편에 비해 ILSS값과 굴곡강도값은 떨어지는 경향을 보였는데, 단섬유의 첨가는 결과적으로 카본 매트릭스를 개질하지 못한 것으로 판단되며 첨

가제가 없는 경우와 같이 섬유와 매트릭스의 wetting이 어려워 많은 기공에 크랙이 발생되어 ILSS값이 가장 낮은 것으로 판단된다. 카본블랙 첨가시에도 흑연첨가에 비해 큰 효과를 나타내지 못했는데 카본블랙의 고른 분산이 이루어지지 않았으며, 구상으로 존재하는 카본블랙이 판상으로 존재하는 흑연분말에 비해 효과를 나타내지 못했음을 의미한다. 흑연첨가의 경우에는 ILSS값이 최고 33%, 굴곡강도는 18%의 개량된 특성을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 4 The effects of various additives on the mechanical properties of C/C composites

(a) ILSS (b) flexural strength

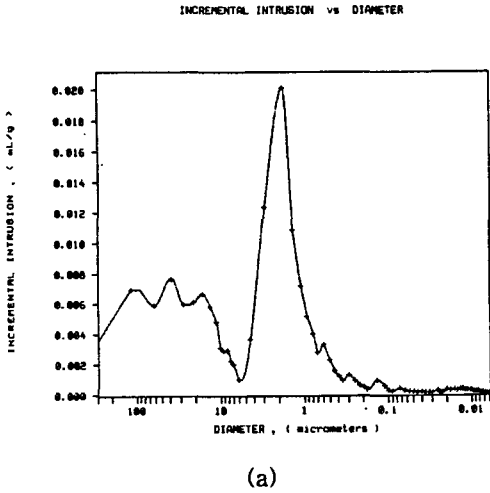
3.3 열린기공도(open porosity) 측정

Fig. 5는 수은 porosimeter를 이용한 시편의 열린기공도(open porosity)에 대한 결과로서 기공 크기에 따른 분포를 나타내고 있다.

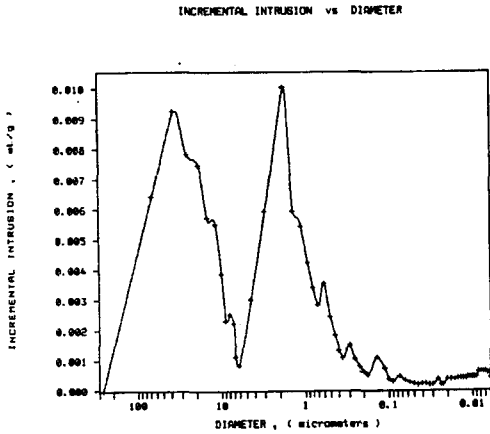
큰 크기의 기공 생성을 줄이고, 이러한 기공을 줄임으로써 ILSS 및 굴곡강도등의 기계적 물성 향상에 기여할 수 있다.

3.4 미세조직분석

Fig. 5는 첨가제가 첨가되지 않은 시편과 5 μ m 혹은 연이 9% 첨가된 시편의 접착면을 보여주고 있다.



(a)



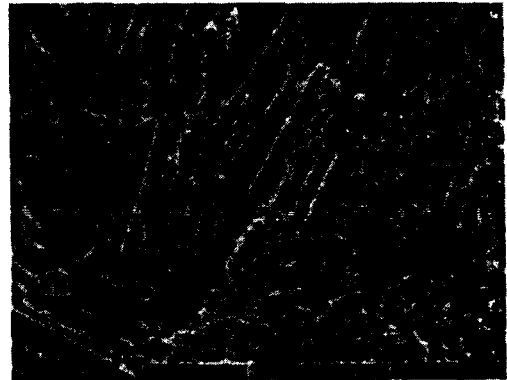
(b)

Fig. 5 Distribution of pore size
(a) No additives (b) graphite added

10 μ m 이하의 기공들에 대한 분포는 첨가제가 첨가되지 않은 시편(a)과 흑연분말이 첨가된 시편(b)이 비슷한 경향을 보이는 반면 70 μ m이상의 큰 기공들은 첨가제가 첨가되어 있지 않은 시편에 많이 존재함을 알 수 있다. 특히 흑연분말이 첨가된 시편의 경우에는 약 120 μ m 이상의 큰 기공에 대한 분포가 나타나지 않았다. 즉, 흑연의 첨가로 인해



(a)



(b)

Fig. 5 SEM photograph of the fracture surface of ILSS (a) No Additives
(b) graphite powder added(5 μ m, 9%)

Fig 5의 (a)에서는 첨가제가 들어있지 않은 경우에 탄화 수축에 의한 크랙이 크게 발달되었음을 보여주고 있으나 (b)의 경우에는 흑연의 첨가에 의해 탄소 매트릭스가 개질되고 전체적으로 수축이 균일하게 일어났기 때문에 크랙이 발견되지 않았다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소/탄소 복합재 층간의 접착력을 향상시키고, 기계적 물성을 개량하기 위해 적절한 첨가제를 선택하여 살펴보았다. 탄화시의 기질 전구체(matrix precursor)인 페놀수지의 열수축을 줄이면서 이러한 열수축에 의한 크랙의 발생을 막을 수 있고, 기질과 보강재, 계면과 계면간에 수지가 충분히 wetting 할 수 있는 첨가제의 선택에 있어 카본블랙, 단섬유, 카본매트와 같은 첨가제는 기계적 물성에 큰 영향을 미치지 못한 반면, 흑연 분말을 첨가한 경우 ILSS 및 굴곡강도에 크게 기여할 수 있었다. 또한 9 vol.%의 경우에 가장 큰 효과를 보였고, 9%이상에서는 과량의 흑연에 의한 수지의 부족현상으로 계면간의 접착력을 감소시키게 되는 원인으로 작용하였다.

5. 참고문헌

- (1) A. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing". 1989, pp30
- (2) E. Yasuda, Y. Tanabe, L. M. Manach & S. Kimura, "Matrix modification by graphite powder addition in C/C composite with thermosetting resin precursor as a matrix", Carbon 26, 1988, pp225-227
- (3) G. M. Jenkins and K. Kawamura, "Polymeric carbons-carbon fibre, glass and char", Cambridge unive, London, 1976, p157
- (4) R. Lum et al, "Thermalanalysis of graphite and carbon-phenolic composites by pyrolysis - mass spectrometry", Carbon, 1986, pp111-116
- (5) E. Yasuda, Y. Tanabe and S. Kimura, "Structural dependence of fracture behavior of C/C composites", Carbon 86, 4th International Carbon Conference, 1986, pp665-667
- (6) R. M. Gill et al., "Carbon Fibers in Composite Materials", 1972, pp16-17