

첨가제에 따른 저밀도 2-D 탄소/탄소복합재의 층간전단강도 및 충격거동

손종석* 정구훈* 주혁중*

Interlaminar Shear Strength and Impact behavior of Low Density 2-D Carbon/Carbon Composites according to Additives

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

Key Words: carbon/carbon composites, ILSS, flexural strength, impact energy, additives

Abstract

흑연분말, 카본블랙, 탄소섬유분말을 첨가제로 한 저밀도 2-D 탄소/탄소 복합재의 밀도 및 기공도에 미치는 영향과 ILSS, 굽힘강도 및 충격에너지와 같은 기계적 물성과의 상관관계에 대하여 연구하였다. 흑연분말을 약 9 vol.% 첨가한 경우 가장 큰 ILSS값과 굽힘강도 및 충격에너지 흡수 거동을 나타내었는데, 특히 흑연의 함량이 증가함에 따라 puncture mode로의 충격 거동을 나타내어 많은 충격에너지를 흡수하였고, 인성이 상당히 증가하였다. 카본블랙이 첨가된 경우에는, 약 3 vol.%에서 ILSS 값이 증가하였으나 큰 개선을 보이지 못하였으며, 굽힘강도는 감소하였다. 탄소섬유분말의 첨가량이 증가함에 따라 층간분리에 의해 밀도가 현저히 감소하여 ILSS 및 굽힘강도의 감소를 보였다.

1. 서론

탄소/탄소 복합재료는 초고온에서 열 안정성과 삭마특성이 우수하여 우주 왕복선의 leading edge, 항공기용 브레이크디스크, 로켓트 노즐 및 전자파 차폐용 군용 항공기등 우주항공산업과 그 밖에 일반 산업분야에서도 서서히 응용면이 확대되고 있다.

일반적으로 높은 강성을 보이는 재료는 취성을 갖는데 비해 탄소/탄소 복합재는 높은 강성과 더불어 재료 내부의 수많은 미세기공으로 인한 높은 인성을 지니고 있어, pseudo-plastic 파괴거동을 보이므로써, 충격에 강한 특성이 있다.

특히 페놀계의 저밀도 2D-탄소/탄소 복합재료는 공정이 간단하고 가격이 저렴하며 페놀수지의 높은 탄소수율로 인해 범용으로의 탄소/탄소 복합재료 제조에 널리 사용되고 있다. 그러나 페놀수지 기지 전구체는 열분해 과정에서 무정형 탄소로 전환될 때, 생성되는 많은 분해기체에 의해 복합재의 내부에 큰 응력이 발생하여 CFRC의 기계적 물성을 저하시킨다.

특히 이러한 내부응력에 의해 CFRC의 층간전단강도(interlaminar shear strength, ILSS)는 인장강도와 비교해 볼 때 매우 낮은 값을 갖는다. 이러한 낮은 ILSS 값을 개선하는데 있어 그 동안

많은 연구가 이루어져 왔으며, 탄소 매트릭스의 강인화 개질에 많은 관심이 있어왔다. 매트릭스 탄소의 미세구조는 복합재의 열처리, 섬유와 매트릭스간의 접착력조질, 미세한 분말첨가에 의한 기지의 개질에 의해 주로 변화될 수 있는데, 특히 흑연분말의 첨가는 수지의 중합을 지연시키고, 탄화 공정 중 수축에 의한 열린기공도를 감소시킬 수 있으며 매트릭스에 연성(ductility)을 부여하고 크랙 끝에서의 응력을 분산시켜 큰 크랙의 형성을 막을 수 있다.

2. 실험

2.1 실험 재료

기지전구체로 코오롱유화(주)의 레졸형 페놀수지를 사용하였으며 TGA 분석에 의한 페놀수지의 고형분은 55.8 wt%이었고, 비활성 분위기에서 1000°C까지 승온한 후 38.3 wt.% 탄소물질이 남아 있었다.

보강재인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산되는 고강도 PAN계 탄소섬유로, 2-D woven fabric을 사용하였다. 섬유의 밀도는 1.79g/cm³이며 섬유가닥의 수는 12K로 8H/Satin 타입이었다.

탄소/탄소 복합재의 기계적 물성에 영향을 끼칠 수 있는 첨가제로 흑연분말, 카본블랙, 탄소섬유분말을 선택하였다. 흑연분말의 입자크기는 5 μ m이며 밀도는 2.1g/cm³ 이고, 카본블랙의 입자크기는 40nm이다. 또한 탄소섬유분말은 보강재와

* 중남대학교 고분자공학과

같은 종류의 탄소섬유로써 120 μ m의 입자크기를 갖는 2200 $^{\circ}$ C까지 흑연화 처리된 섬유이다.

2.2 탄소/탄소 복합체의 제조

탄소섬유-페놀수지의 프리프레그를 제조하는데 있어 페놀수지의 고형분에 대하여 흑연분말을 0, 3, 6, 9 및 12 vol.%를 첨가하였으며 카본블랙과 탄소섬유분말은 0, 1, 3, 6, 9 vol.%로 첨가하였다. 제조된 프리프레그는 90 $^{\circ}$ C에서 약 15분 가량 건조하여 알코올과 같은 휘발성분을 제거하였다.

DSC 분석을 통해 얻어진 최적의 경화사이클에 따라, 준비된 프리프레그로 초벌체(green body)를 성형하였다. 이때 성형체의 섬유함량을 50 vol.%로 맞추었으며 ILSS 및 굽힘강도 시험 시편을 만들기 위해 프리프레그를 11장 적층하여 5mm로 두께를 조절하였으며 충격시험을 위한 시편은 4장을 적층하여 2mm의 두께를 유지하였다. 제조 방법은 핫프레스몰딩의 방법으로 500psi의 압력을 가해주었다.

성형된 초벌체는 질소분위기로 ILSS와 굽힘강도 시편은 상온에서 1400 $^{\circ}$ C까지, 충격시험 시편은 1200 $^{\circ}$ C까지 20 $^{\circ}$ C/hr의 승온속도로 탄화시켰으며 최고온도에서 1시간 유지하였다.

2.3 밀도 및 열린기공도(open porosity) 측정

첨가제에 따른 시편의 벌크 밀도(bulk density)와 기공도는 ASTM C373-88에 의한 수중치환법으로 측정하였다.

2.4 기계적 특성 시험

충간전단강도(ILSS) 및 굽힘강도 시험을 위해 LLOYD사의 만능시험기(UTM)인 LR30K를 이용하여 3-점 굽힘에 의한 방법으로 시험하였다. ILSS 측정은 ASTM D2344-84에 의거한 short beam 시험 방법으로 스패 대 두께의 비는 4, 시편길이 대 두께의 비를 6으로 하여, 1.33mm/min의 cross head 속도로 힘을 가하였다. 또한 굽힘강도의 시험은 ASTM D790의 방법으로 시편두께 5mm를 기준으로 폭 10mm, 길이 100mm의 시편을 준비하였고, 스패 길이는 80mm로 선택하였다. 이때 사용된 cross head 속도는 2.1mm/min이었다.

흑연 함량에 따른 충격흡수에너지를 구하기 위해 ASTM D5628에 의거한 낙추 충격 시험방법을 도입하였다. 충격시험기는 Instron사의 Dynatup 8250인 낙추충격시험기를 사용하였으며 시편을 지지하는 support ring의 내경은 38.1mm이었다. 시편의 크기는 51mm \times 51mm의 정사각형이고 두께는 2 ± 0.1 mm로 일정하게 제조하였다. 하중은 3.174kg의 주로 가하였으며, 낙하높이는 34cm이고 충격 시 사용되는 에너지는 약 10.7J이었다. 이때 사용된 낙하속도는 자유 낙하로서 약 2.6m/sec이었다.

2.5 주사전자현미경 관찰

ILSS 시험후에 충간분리된 충간접촉면과 굽힘

강도 시험후 파괴단면의 모습을 관찰하기 위해 일본 Toplon사의 SM-500 주사전자 현미경을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 변화

Fig. 1은 ASTM에 의거하여 측정된 CFRC의 벌크 밀도(bulk density)를 첨가제의 양에 따라 도시하였다.

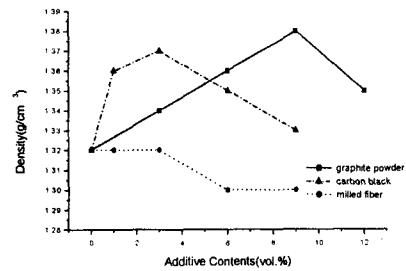


Fig. 1 Density changes of various specimens after carbonization.

흑연분말을 첨가한 경우 첨가량에 따라 직선적으로 증가하면서 9 vol.%일 때 최고치의 밀도 값(1.37g/cm³)을 보였으며, 카본블랙의 경우 3 vol.%일 때 밀도 값이 가장 높았다. 탄소섬유분말이 첨가된 경우 초기에는 밀도 값의 변화가 없다가 첨가량이 증가함에 따라 밀도의 감소를 나타내었다. 이는 탄소섬유의 불규칙한 배합과 배향으로 섬유 과량 부분에서 수지의 양이 상대적으로 부족하게 되어 계면에서의 접착력 감소를 가져와 충간 분리가 발생한 결과로, 이로 인해 복합체의 탄화 시 부피가 증가하였다고 해석할 수 있다.

3.2 충간전단강도 및 굽힘강도

Fig. 2는 각 첨가제의 첨가량에 따른 충간전단강도와 굽힘강도의 변화를 나타낸 값으로 앞에서 의 밀도변화와 거의 같은 경향성을 보이고 있다.

흑연분말 9 vol.% 첨가 시 충간전단강도와 굽힘강도 값이 가장 증가하였고, 보다 높은 흑연함량에서의 강도의 감소는 과량의 흑연분말로 인한 수지양의 감소와 강도가 크지 않은 흑연분말 그 자체에 의한 결함으로 작용하기 때문이다. 초벌체의 탄화시 매트릭스에서 쉽게 결함이 형성되고, 이러한 결함의 형성으로 복합체의 강도저하를 가져온다. 탄화 과정에서 매트릭스 내부에서는 분자들의 배향에 의한 결정화가 이루어지는데, 이러한 결정화가 크게 진행되면 복합체에 취성이 생긴다. 이때 흑연 분말이 첨가되어 이러한 매트릭스 분자들의 배향을 막아 미세결정구조로의 전환을 억제하므로써 매트릭스에 인성을 부여한다. 또한 열적으로 안정한 흑연분말 입자에 의

해 초발제의 탄화수축을 줄여 수축 시 발생하는 탄소섬유의 절단을 막고, 충격 시 크랙의 진행 경로를 지연시켜 응력의 집중을 막을 수 있다.

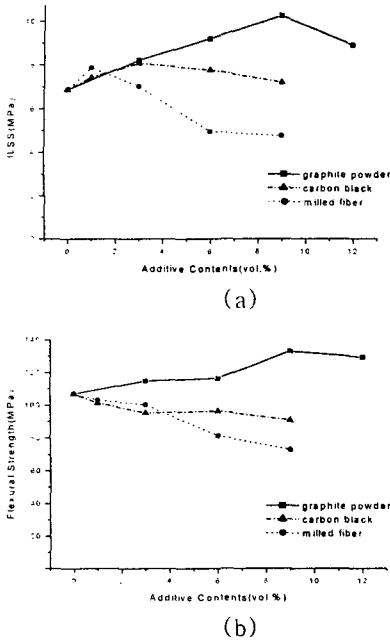


Fig. 2 Interlaminar shear strength(a) & Flexural strength(b) for carbon/carbon composites according to additive contents

흑연을 첨가한 경우, ILSS는 최고 49.2%의 개선효과를 보이는 반면, 카본블랙 첨가의 경우 약간의 증가(17.5%)를 보였으나 흑연분말에 비해 큰 효과를 나타내지 못하였다. 구상으로 존재하는 카본블랙은 정전기적 인력에 기인하여 카본블랙입자들이 덩어리상으로 존재하고 이러한 입자들간의 응집에 의해 균일한 분산이 이루어지지 않아 복합재의 층간강도 증진에 효과를 나타내지 못한다.

탄소섬유분말이 첨가된 경우 3 vol.% 이상 첨가되면 층간강도를 저하시키는 경향이 뚜렷하였다. 이러한 탄소섬유분말의 첨가는 결과적으로 탄소 매트릭스를 개질하지 못한 것으로 판단되며 수지의 부족 부분에서 섬유-매트릭스와의 젖음성이 떨어져 많은 기공과 크랙이 발생된 것이다.

3.3 미세조직분석

Fig. 3은 첨가제가 첨가되지 않은 시편과 흑연, 카본블랙, 탄소섬유분말이 첨가된 시편의 층간 파괴면을 나타내고 있다. (a)와 같이 첨가제를 넣지 않은 CFRC의 경우, 탄화시 열수축에 의한 크랙이 크게 발달되었음을 확인할 수 있었으며 매트릭스에서 거대 크랙을 발견할 수 있었다. 흑연분말이 첨가된 (b)의 경우 탄소 매트릭스가

개질되어 전체적으로 수축이 균일하게 일어났으며 큰 크랙이 발견되지 않았다. 또한 계면에서 섬유에 수지가 충분히 젖었고, 이로써 층간의 접착력이 향상되었다고 판단된다. 카본블랙이 첨가된 (c)의 경우 층과 층간에 충분한 함침이 이루어지지 않아 수지가 묻지 않은 섬유의 형태의 dry zone을 발견할 수 있었으며, 매트릭스에서 열수축에 의한 미세한 크랙들이 크게 발달하였다. 탄소섬유분말이 첨가된 (d)의 경우 탄소섬유분말이 집중된 부분에 수지의 함침이 이루어지지 않은 dry zone이 발견되었고, 개질되지 못한 매트릭스에서의 큰 크랙을 확인하였다.

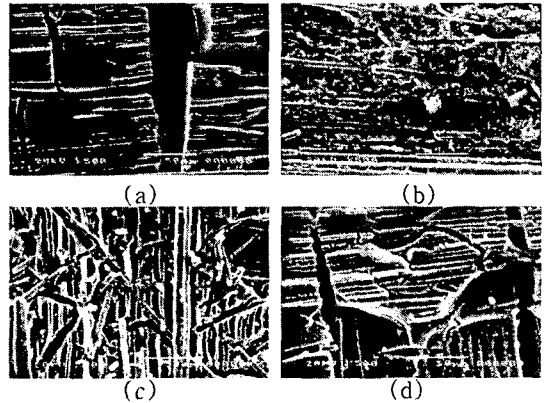


Fig. 3 SEM micrograph of the interfaces of specimens with no additives(a), addition of graphite powder(b), carbon black(c) and milled carbon fiber(d) (500x).

3.4 충격거동

Fig. 4(a)는 흑연함량에 따른 CFRC의 낙하충격 테스트 결과로 하중(load)-변위(deflection)곡선이며 (b)는 하중(load)-시간(time) 곡선을 개략적으로 나타낸 그래프이다.

흑연이 첨가된 시편의 곡선에서 흑연 함량에 따라 크기의 차이는 있으나, 그래프의 경향성은 서로 유사하였으며, 첨가제가 첨가되지 않은 시편의 그래프와 다소 차이를 나타내었다. 하중-시간 곡선 및 하중-변위 곡선은 서로 비슷한 모양을 가지면서 5 부분의 전이 영역을 발견할 수 있는데, 각 부분은 제각기 다른 파괴 메커니즘을 갖는다. 첫 번째 영역인 0→A(A')에서 층은 매트릭스 크레이징(matrix crazing)과 계면 박리(interfacial debonding)를 보이지만 stiffness는 충격에 영향을 받지 않는다. 두 번째 영역인 A(A')→B(B')에서는 크랙과 분열(splitting) 및 층간분리가 시작되어 포착되며, 세 번째 영역(B(B')→C(C'))에서 큰 규모의 매트릭스 크랙이 성장(propagation)한다. 네 번째 영역인 C(C')→D 구간에서는 섬유의 파괴와 pull-out이 발생하

며 마지막 단계(D)에서 시편은 최종적으로 관통되거나 파괴가 완료된다.

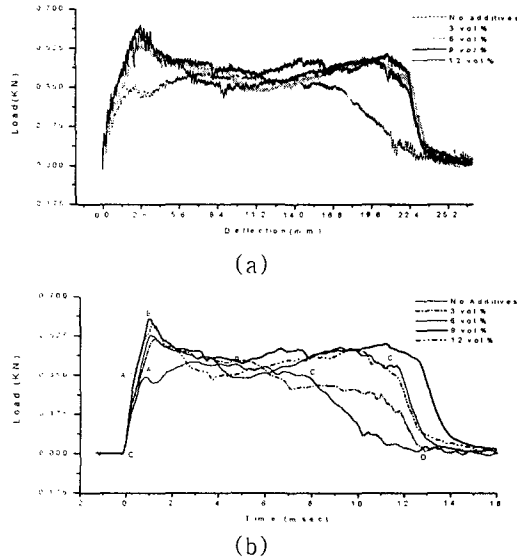


Fig. 4 Impact behavior of carbon/carbon composites according to graphite contents; (a) load-deflection curve (b) load-time curve

흑연 첨가 시편에서는 최대 하중(B')이 초기에 나타나면서 stiff한 green body와 비슷한 경향성을 나타내고 있으나 크랙의 성장(B'→C') 단계를 지연시켜 유지시키는 모양을 확인할 수 있다. 즉 흑연의 첨가는 충격 시 최대 하중을 높이면서, 완전한 관통이 일어나기까지 충격하중을 분산 또는 완화하여 오랫동안 하중을 유지할 수 있다.

Fig. 5는 충격 시 시편이 흡수할 수 있는 에너지를 나타낸 그래프로 우선 모든 시편의 에너지 곡선이 시간에 따라 계속 증가하다가 최고점에서 일정하게 유지하는 경향을 보이는데 충격에 사용된 에너지가 시편의 파괴에 모두 이용되었으며 탄성에 의한 tup으로의 에너지 이동이 전혀 없음을 알 수 있다.

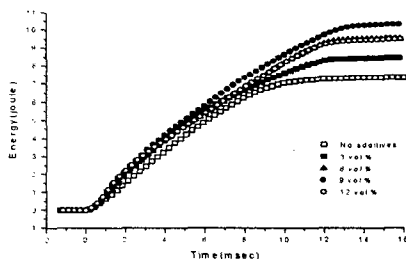


Fig. 5 Impact absorption energy for carbon/carbon composites with various graphite contents

흑연의 함량이 증가함에 따라 충격 흡수 에너지는 증가하면서 층간 전단강도가 가장 큰 흑연

이 9 vol.% 첨가된 시편에서 10.36J로 가장 큰 충격에너지 흡수를 보였다. 이는 탄소/탄소 복합재의 고유 특성인 기공의 존재에 의한 pseudoplastic의 충격 흡수 거동과 복합재의 인성을 증가시킬 수 있는 흑연입자 자체에 의한 충격 흡수라고 해석할 수 있다. 또한 순수한 CFRC는 충격 시 시편을 파괴하는 에너지가 복합재료의 층간분리 및 복합재의 뒤틀림을 일으키는 데 사용되면서 재료의 변형을 가장 크게 일으켜 마치 B-mode(Brittle mode)의 충격 거동을 가지면서 추의 변위는 작았다. 그러나 흑연이 첨가된 시편의 경우에는 충격 시 시편을 관통시키면서 변위를 크게 할 수 있었기 때문에 P-mode(puncture mode)로써 충격흡수에너지는 증가하였다. 9 vol.%의 함량에서 시편의 변위는 가장 컸으며 흡수 에너지 값을 가장 크게 나타내므로써 결과적으로 toughness의 향상에 가장 큰 효과를 나타내었다고 할 수 있다.

4. 결론

흑연분말의 첨가는 카본블랙과 탄소섬유분말에 비해 매트릭스 수지의 개질로 인한 섬유와의 젖음성이 충분히 이루어지고, 흑연구조로의 결정화를 억제시키는 역할과 응력에 대한 분산 효과를 나타내므로써 fabric 층과 층사이의 층간분리를 막아 상대적으로 밀도의 증가를 가져온다. 또한 매트릭스내의 큰 기공을 줄이면서도 인성을 향상시키고, 초벌제의 탄화 시 수축에 의한 섬유의 손상을 막아줌으로써 복합재의 강도를 유지시킨다.

흑연분말이 첨가된 경우 9 vol.%의 첨가량에 대하여 10.25 MPa의 ILSS값을 보이면서 첨가제가 첨가되지 않은 CFRC의 6.87 MPa에 비해 49.2%의 강도개선효과를 보였으며, 굽힘강도는 132.9 MPa로 24.5%의 효과를 나타내었다. 또한 충격시 변위를 크게 하므로써 에너지를 가장 크게 흡수할 수 있었다.

참고문헌

- (1) K. A. Trick, T. E. Saliba and S. S. Sandhu, *Carbon*, **35**(2), 393 (1997)
- (2) L. M. Manocha, H. Bhatt and S. M. Manocha, *Carbon*, **34**(7), 841 (1996)
- (3) A. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing", ed by C. A. Ploskonka, 1989.
- (4) E. Yasuda and Y. Tanabe, *Carbon*, **26**(2), 225 (1988).
- (5) Z. Lausevic and S. Marinkovic, *Carbon*, **24**(5), 575 (1986)
- (6) R. M. Gill et al., "Carbon Fibers in Composite Materials" p. 16, 1972