

탄소/페놀 하이브리드 복합재료의 역학적 특성 및 열적 특성에 관한 연구

신승준^{*} · 박종규^{**} · 강태진^{*} · 정관수^{*}

On the Mechanical and Thermal Properties of Carbon/Phenolic Interply Hybrid Composite

Seung Jun Shin, Kwan Soo Chung, Tae Jin Kang and Jong Kyoo Park

Key Words : low temperature carbon fiber, carbon/phenolic hybrid composites, thermal conductivity

ABSTRACT

The mechanical and thermal properties of spun carbon fabric/continuous carbon fabric interplay hybrid composite materials have been studied. The properties of the hybrid composites are compared with those of the continuous carbon fabric/phenolic composites and spun carbon fabric /phenolic composites. Through hybridization, tensile strength and flexural strength of hybrid composites were increased by about 17%, and 10%, respectively compared with spun carbon composites. The thermal conductivity of the hybrid composite is lower approximately 4~6% along the direction parallel to the laminar plane than that of the continuous carbon/phenolic composite.

1. 서 론

탄소섬유 복합재료는 내약품성, 열전도도, 내열성 등에서 우수한 특성을 가지고 있으며 고온에서 강도의 유지성이 우수하여 항공기용 브레이크 디스크, 로켓노즐, 재돌입 우주선의 열차폐재 등에 사용되고 있다. 탄소/탄소 복합재료는 탄소 매트릭스에 탄소섬유를 보강시켜 제조하며 이때 사용되는 탄소섬유는 Rayon, PAN 및 Pitch 계 탄소섬유가 주류를 이루고 있으나, 현재 고분자 복합재료(CFRP)에 많이 사용되고 있는 PAN 계 탄소섬유가 탄소/탄소 복합재료에도 많이 이용되고 있다.[1-4]

PAN 계 탄소섬유는 삭마 저항성이 높으며, 가격이 저렴하다는 장점이 있지만 높은 열전도도로 char 충이 두꺼워지고, 낮은 충간 전단강도 특성

때문에 spalling 같은 불 균일한 삭마특성을 나타낸다는 단점을 가지고 있어서 PAN 계 탄소섬유의 열전도도를 낮추기 위해 탄소섬유의 열처리 특성에 따른 물성 변화 특성을 이용하여 상용 탄소 섬유의 탄화온도(1300~1500°C)보다 낮은 온도(900~1200°C)에서 탄화한 저온 탄소섬유(low temperature carbon)의 연구가 활발히 진행하여 왔다.[5-7]

프리폼 구조에 있어서도 기존의 continuous 탄소섬유로 직조한 직물구조 프리폼 대신에 spun 탄소섬유를 적용할 경우 섬유의 불연속성에 의해 continuous 탄소 복합재료 대비 약 30%의 열전도도를 낮출 수 있다는 보고가 있으며 spun 탄소 복합재료의 경우 protruded fiber 의 충간 보강효과에 의해 충간 전단강도를 높일 수 있는 반면 인장강도와 굽힘강도 등의 물성저하가 발생할 수 있다.[8]

* 서울대학교 재료공학부

** 국방과학연구소

본 연구에서는 PAN 계 탄소섬유 복합재료의 열전도 특성과 층간 전단강도를 비롯한 역학적 성질을 향상시키기 위하여 층간 전단강도가 우수하고 열전도도가 낮은 spun 탄소직물과 인장강도 등의 물성이 우수한 continuous 탄소직물을 평균수지를 기지물질로 하여 하이브리드화한 복합재료를 고찰하였고 이를 위해 spun 탄소 복합재료와 continuous 탄소 복합재료를 각각 제조하여 역학적 및 열적 특성을 비교하였다.

일반적인 복합재료의 경우 한가지 보강재를 사용하였을 때, 특정의 물성은 기대치에 도달하게 되나 보강재의 특성으로 인한 복합재료의 물성 저하가 발생할 수 있게 된다. 한가지 보강재를 사용하는 경우의 단점을 보완하기 위한 방법으로 보강재로 두 가지 이상의 재료를 사용하여 주는 방법이 있으며 이런 종류의 복합재료를 하이브리드 복합재료 (hybrid composite)라 하고 이러한 재료는 일반적인 이론으로부터 기대되는 결과에서 벗어나는 하이브리드 효과를 나타낸다. [9]

또한 아크 플라즈마 토치 시험을 통해 내열재로서의 ablation 특성을 평가하고 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 연구에서 사용된 탄소직물은 Zoltek 사의 안정화 PAN 단섬유(staple stabilization PAN fiber)를 출발물질로 하는 spun 탄소직물과 Mitsubishi 사의 continuous 탄소직물이다. 이중 PAN 단섬유는 세미 소모방 공정(semi-worsted spinning)으로 spun 안정화 PAN 섬유를 먼저 만들고 이를 직조한 후 1100°C에서 탄화하여 8 매 주자직의 spun 탄소직물을 제조하였고, continuous 탄소 직물도 마찬가지로 1100°C로 저온 탄화한 8 매 주자직 탄소직물이다. 직물 중량은 spun 탄소직물은 370g/m^2 , continuous 탄소 직물은 400g/m^2 이다.

복합재료의 기지물질은 강남정공에서 제조한 KC-98 레졸형 폐늘 수지를 사용하여 이 수지에 spun 탄소직물과 continuous 탄소직물을 적용하여 수지함량이 각각 36wt%, 33wt%인 프리프레그 (prepreg)를 제조하였다.

제조된 각각의 탄소직물을 절단하여 Hand lay-up 공정에 따라 적층한 후 Hot-press로 열과 압력을 주어 spun, continuous 탄소/페놀 복합재료와 하이

브리드 탄소/페놀 복합재료를 제작하였다.

하이브리드 복합재료의 적층은 탄소직물의 영향과 시편크기를 고려하여 continuous 탄소직물과 spun 탄소직물의 비가 1:3, 1:5, 1:7 인 세 종류의 복합재료를 만들었다.

이 때 사용된 curing cycle은 Fig. 1 과 같다

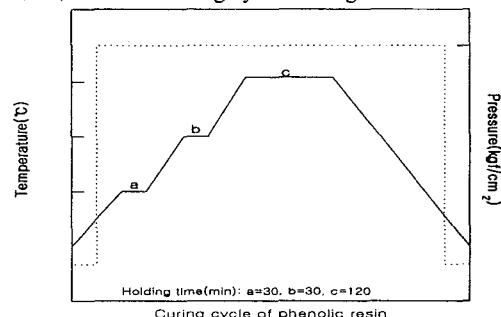


Fig. 1 Curing cycle of phenol resin

2.2 시험 방법

2.2.1 기계적 특성 시험

적층 조건이 탄소/페놀 복합재료의 역학적 성질에 미치는 영향을 보기 위하여 인장시험, 굽힘시험, 층간 전단강도 시험을 수행하였다. 인장시험은 ASTM D3039-76, 굽힘시험은 ASTM D790, 층간 전단강도 시험은 ASTM D2344 의 방법에 따라 MTS Sintech 10/GL 시험기를 사용하여 수행하였다.

2.2.2 열전도도 시험

복합재료의 상온 열전도도 측정은 정상상태에서 총 입열량 그리고 표준시편과 측정시편의 상하온도차이를 측정하여 열전도도를 구하는 ASTM E1225-87 방법의 상온 열전도도 시험기를 이용하였다. 시편의 크기는 직경 12mm, 길이 20mm 이었다. 열전도도는 단열 상태에서 면내방향과 수직방향에 대하여 측정하였다.

Fig. 2 는 사용된 상온 열전도도 시험기의 개략도이다.

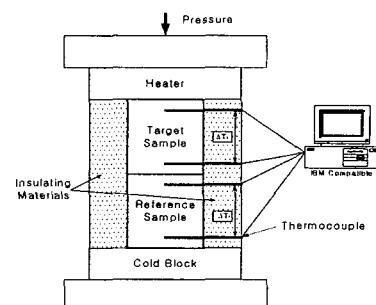


Fig. 2 Schematic illustration of an apparatus for thermal conductivity measurements

2.2.3 토치 시험

토치시험을 통하여 삭마율과 단열지수를 계산하기 위하여 ASTM E285-90 방법에 따른 아크 플라즈마 토치시험을 수행하였다. 사용된 아크 플라즈마 토치는 METCO 사의 9MB gun이며 플라즈마를 발생시키기 위한 1 차 가스로 Ar 이, 2 차 가스로 H_2 가 사용되었으며 시편의 크기는 $100 \times 100 \times 10$ (mm)이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성 시험

적층 종류에 따른 탄소/페놀 복합재료의 기계적 특성을 Fig. 3 과 Fig. 4 에 나타내었다.

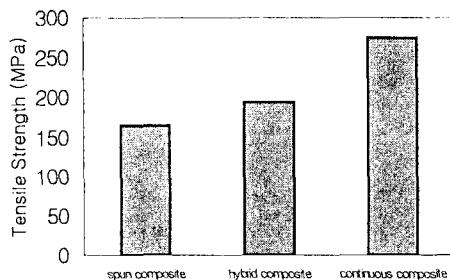


Fig. 3 A comparison of tensile strength for 3 type composites

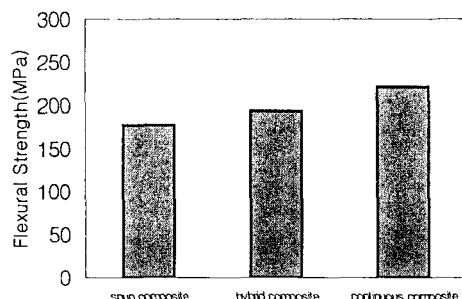


Fig. 4 A comparison of flexural strength for 3 type composites

Spun 탄소/페놀 복합재료의 인장강도와 굽힘강도는 continuous 탄소/페놀 복합재료에 비해 각각 40%, 20% 정도 낮은 값을 갖고 하이브리드 복합재료는 이 두 값 사이에 위치한다.

Spun 탄소/페놀 복합재료의 인장강도 값이 낮은 것 discontinuous 한 섬유를 꼬임을 주어 만든 yarn 이기 때문에, continuous 탄소/페놀 복합재료의 fracture 가 delamination 이나 fiber-matrix

debonding에 의한 것과 달리 fiber의 pull-out 효과 때문인 것으로 생각되어진다.

굽힘 실험 시 중심부에 가해지는 하중으로 인하여 shear fracture가 일어나는 면의 아랫 부분에서는 인장력이, 윗 부분에서는 압축력이 가해지기 때문에 인장강도와 압축강도가 모두 뛰어난 continuous 탄소/페놀 복합재료가 다른 복합재료에 비해 높은 값을 보인다.

Fig. 5 는 short beam test 방법에 의한 충간 전단력의 실험 결과이다.

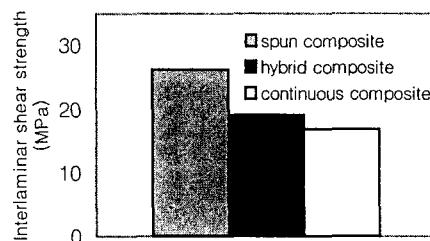


Fig. 5 A comparison of interlaminar shear strength for 3 type composites

Spun 탄소/페놀 복합재료는 continuous 탄소/페놀 복합재료보다 50%정도, 하이브리드 탄소/페놀 복합재료는 14%정도 높은 값을 보인다. 이것은 spun 탄소섬유에 의해 기지물질 내에 분포한 protruded fiber 가 강화작용을 했기 때문이다.

2.2.2 열전도도 시험

Spun, continuous 탄소/페놀 복합재료와 3 가지 하이브리드 복합재료의 길이방향과 두께방향의 열전도도 결과는 Table 1에 나타내었다.

Spun 탄소/페놀 복합재료의 섬유방향 열전도도는 continuous 탄소/페놀 복합재료보다 30%이상 낮을 것으로 예상하였으나, 약 6%정도 밖에 낮아지지 않았으며 두께 방향으로도 약 4%정도의 차이밖에 나지 않았다. 이와 같은 이유는 탄소섬유 제조 공정에 따라 섬유의 길이방향 열전도도가 10% 내외의 차이가 있을 뿐 아니라 단열특성을 가진 수지 중에 spun 탄소섬유 주변의 많은 잔털섬유(hairiness fiber)들이 일종의 functional filler로 보강하여 수지 중으로의 열전달(heat transfer)이 발생하여 구조상 차이로 인한 열전도도 감소 효과를 상당부분 상쇄시켰기 때문으로 생각된다.

하이브리드 탄소/페놀 복합재료에서도 마찬가지로 길이방향, 두께방향 모두 continuous 탄소/페놀 복합재료의 4~6% 정도 낮아진 열전도도 값을 나타냈다.

Table 1 Thermal conductivity measured at the directions parallel and perpendicular to the laminar plane for 3 type composites

Specimen	Thermal conductivity(W/mK)	
	Parallel	Perpendicular
Continuous C/P composite	2.25	0.72
Spun C/P composite	2.12	0.68
Hybrid (1/3)	2.24	0.72
Hybrid (1/5)	2.32	0.71
Hybrid (1/7)	2.09	0.68

4. 결 론

Spun 탄소직물과 continuous 탄소직물로 하이브리드 복합재료를 제작하여 기계적 특성과 열전도도 특성을 spun 탄소/페놀 복합재료, continuous 탄소/페놀 복합재료와 비교하였다. Continuous 탄소직물과 spun 탄소직물의 비가 1:3인 하이브리드 탄소/페놀 복합재료는 spun 탄소/페놀 복합재료보다 인장강도는 17%, 굽힘강도는 10%정도가 향상되었고, 충간 전단강도에서는 continuous 탄소/페놀 복합재료보다 약 14%가량 향상되었다.

열전도도 시험 결과 spun 탄소직물구조의 영향으로 열전도도 값이 낮아질 거라는 예상과 달리 감소 폭이 크지 않았다. 이는 spun 탄소섬유의 hairiness fiber 의 영향으로 단열 재료인 수지 층으로의 열전달로 인해 열전도 성능을 높이는 역할을 하였기 때문이라고 생각된다.

후 기

본 연구는 2000년 과학기술부 지정 국가지정 연구실 사업의 과제 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) R.L. Nicols and W. B. Hall, "Standardization of the carbon-phenolic materials and processes. Part. 1 Experimental study", *NASA Grant NAG8-545*, 1988.
- (2) D.L. Schmidt and R.D. Craig, "Advanced carbon fabric/phenolic for thermal protection application", *AFWAL US, AFWAL-TR-81-4136*, 1982.
- (3) D.F. D'Alelio and J.A. Parker, *Ablative Plastics*, New York: Marcel Dekker, 1-39, 1971.
- (4) R.C. Rossi and W.C. Wong, "Availability of aerospace rayon for SRM nozzle insulators", *AIAA*, 1-6, 1995.
- (5) H.A. Katzman, P.M. Adams, T.D. Le and C.S. Hemminger "Characterization of low thermal conductivity PAN-based carbon Fibers", *Carbon*, 32, 379-391, 1994.
- (6) L. Zhao and B. Jang, "Fabrication, structure and properties of quasi-carbon fibers", *J. Mater. Sci.*, 30, 4535-4540, 1995.
- (7) L. Zhao and B. Jang, "The oxidation behavior of low-temperature heat-treated carbon fibers", *J. Mater. Sci.*, 32, 2811-2819, 1997.
- (8) R.L. Noland, "Ablative and insulative structures and microcellular carbon fibers forming same", *US Patent 5,298,313*, 1994.
- (9) N.L. Hancox, "Fiber composite hybrid materials (ed.Hancox)", *Applied Sci. Publishers LTD, London*, 1982.