

카본 페놀 복합재료의 내열특성 연구 (I)

이형식, 정삼태*, 윤남균, 예병한, 정 발

국방과학연구소, 한국화이버*

요약

Fabric 4종, 수지2종과 상용화된 프리프레그 2종에 대한 내열특성에 관하여 비교 연구 하였다. Fabric의 특성은 알려진 바와 같이 PAN계 카본 fabric의 경우 내삭마성은 우수하나 단열성능이 떨어지고, Rayon계의 경우는 그 반대이다. 공정성면에서는 rayon spun yarn으로 제작한 경우가 가장 우수한 것으로 나타났다. Spun PAN으로 제작한 경우는 직조후 탄화공정을 채택함으로써, 노즐재료로서 PAN계 탄소섬유의 사용을 가능하게 하였지만, 공정성은 좋으나 단열성 및 내삭마성 모두가 떨어졌다.

F940수지의 경우는 SC1008과 페놀수지의 화학적특성은 다소 차이가 있으나 물리적특성이나 열적특성은 거의 유사한 것으로 나타났다. 프리프레그의 제조는 각수지와 Fabric의 조건에 맞게 R₁, V/C를 조정하여 코팅하였다. 토오치 테스트등 결과들을 종합해보면 전체적인 노즐재료로서의 성능은 아직은 Rayon계 카본이 우수한것으로 판단할 수 있으나, 보다 정확한 평가를 위해서는 실제 노즐 테스트가 필요하다.

개념상 설계요구조건과 재료의 특성에 따라 세가지 기능을 모두만족하는 재료도 있고 두가지 또는 한가지 기능만을 만족하는 경우도 있다.

예를 들어 설계 요구조건으로서 노즐외벽의 온도제한이 크지 않다면 탄소/탄소 복합재료는 liner, insulator, structure의 역할을 같이 수행할 수 있다. 내삭마 요구조건이 크지 않다면 silica/phenol 또는 glass/phenol은 liner와 insulator의 역할을 할 수 있다. 반대로 재료의 내삭마, 단열, 구조특성을 분석하여 재료의 특성을 명확히 하면 최적의 설계를 할수 있다.

현재 노즐 재료로 사용중인 프리프레그중 가장많이 사용되고 있으며, 그 성능이 규격화되어 있는 두가지 재료가 표1에 있다. 이 두가지 재료의 제원은 거의 유사하고, 특징은 레이온계 탄소섬유로 만들어 졌다는 것이다. 본연구의 목적은 여러가지 원소재를 조합하여 이들 두재료와 견줄만한 프리프레그를 개발하는 것이다.

표 1. 카본/페놀의 표준 Material의 제원

소재명	Base Material	Fabric 제조사	탄화 공정	탄소 함량	직조 형태	Resin	Filler
M4926	Rayon	Polycarbon, HIKU Union Carbide	탄화후 직조	93% (중량비)	8NS Satin	SC1008	10-12%
M6055	'	'	'	94%	'	911D	9-13%

1. 서론

로켓 추진기관에서 연소가스가 노즐을 통과할 때 구조물은 고온고압의 환경에 놓이게 된다. 로켓의 구조와 기능에 따라 노즐의 형상과 구조가 다르긴 하지만, 일반적으로 기능적 측면에서 구조물을 분류하면 liner, insulator 및 structure로 나눌 수 있다. Liner는 연소가스가 설계한 대로 흘러갈 수 있도록 aerodynamic 형상을 유지하기 위하여 내삭마성이 뛰어난 재료이어야 하며, 그 재료로는 그라파이트, 텅스텐, FRP등이 있다. Insulator의 역할은 연소가스로 부터 전달되는 열을 차단하는 것이며, structure는 압력을 견디어주는 역할을 한다. 노즐부품 각각의 역할을 위의 세가지로 명확히 구분하기는 어려우나, 설계

2. 실험

2.1 수지

본연구에 사용한 프리프레그를 만들기위하여 사용한 레진은 Borden사의 SC1008과 HFC사의 F940 페놀 레진이며 그제원은 표 2와 같다. Resin content는 135 °C에서 1시간 처리한 후에 처리후의 무게비를 백분률로 계산한것이다. 점도는 Brookfield Viscometer로 측정된 것이며, pH는 일반적인 pH meter로 측정한것

이다. F940의 점도가 더 큰 이유는 용매함량이 SC1008과 비교하여 더 작고, 수평균 분자량은 같더라도 중량평균 분자량이 더 크기 때문에 즉 분자량분포가 넓기 때문이다.

표 2. 사용한 수지의 비교

구분	SC1008	F940
제조사	Borden	HFG
R/C (135 °C, 1시간)	60 ~ 64 %	64 ~ 69 %
Viscosity (25 °C)	180 ~ 500 cps	700 ~ 900 cps
pH	7.9-8.5	8.0 ~ 8.5
Specific Gravity	1.07 ~ 1.1	1.12
Gel Time (170 °C)	65-85 sec	90-120 sec
Chang's Index	35-39ml	28-32ml
Phenol Content	15.2 %	14.6 %
Solvent 함량	26.4% (Isopropanol)	21.2 % (Methanol)
분자량, Mn	562	562
분자량, Mw	856	1345

비중은 ASTM D1963의 방법을 이용 하였으며, gel time은 ASTM D1472의 방법을 이용하여 rod가 움직이지 않는 시간을 측정하였

표 3. 본연구에 사용한 Carbon Fabric 제원

소재명	AS4 (A 370-84)	CSA	SWB8	#8370
제조사	Hercules	Polycarbon	Zoltec	Torayca, HFG
Base Material	PAN	RAYON	PAN	PAN
Fiber 형태	3k, Filament	Spun	Spun	3k, Filament
제직형태	8 HNS SATIN	8 HNS SATIN	8 HNS SATIN	8 HNS SATIN
Fabric Weight	10.94 oz/yd ²	7.0-9.5 oz/yd ²	8.5 oz/yd ²	10.8 oz/yd ²
Thread Count (W x F tpi)	21.5 x 21.5	52 x 52	38 x 36	24 x 24
Thickness	0.53 mm	0.41-0.53 mm	1.0 mm	0.4 mm
Specific Gravity	1.8	1.8	1.75	1.77
Carbon Content	94 %	94 %	99 %	99 %
굵기	3k	47 tex	72 tex	203 tex, 3k
적용례	FM5879A	MX4926, FM5055	K411, FM5834	Thornel T-300 WYP 는 많이 쓰임
특성	Epoxy Prepreg로 만들어 구조재로 많이 사용	내열 복합재료로 가장 많이사용	Rayon계 Carbon을 대체하기위해 개발	구조재용으로 많이 사용

다. SC1008이 gel time이 빠른 것은 점도는 낮으나 반응속도가 빠르다는것을 의미한다. Chang's index는 페놀 레진의 상대적인 경화도 또는 반응도를 나타내는 척도로서 크기가 작을 수록 반응이 많이 진행된 것이다. 레진을 135 °C 30분 처리하고 그레진을 Acetone에 녹여 레진 4% 용액을 만든 후, 25ml 를 채취하고 증류수로 용액이 혼탁해질 때까지 적정한다. 이때 정정한 증류수의 양을 ml로 표시한 것을 Chang's index라고 한다. Gel time 결과와 상반되는 이유는 측정온도에 의한 차이에 기인 한다고 설명할 수 있다. 즉 낮은 온도 (135 °C)에서는 F940이 반응 속도가 빠르고 높은 온도 (175 °C)에서는 SC1008이 빠르다고 설명할 수 있다. Chang's index값에 대한 또다른 설명은 경화도가 F940이 높다 하더라도 Cross-linking density가 낮아 경화물의 분자량이 작다고도 설명할 수 있다. Free phenol함량과 용매함량은 정확히 측정하기 위하여 gas chromatography (GC) 를 이용하여 retention time을 측정하여 구하였다. 이때 carrier gas는 He를 사용하였으며 solvent는 THF를 사용하였다.

분자량은 그림 1,2와 같이 gel permeation chromatography (GPC) 를 이용하여 구하였다. 이때 diluent는 THF를, column은 Sdex (KF-802.5) 를, detector는 RI (Waters-M410) 를 사용하였다. 측정시 온도는 40 °C, 유속은 1ml/min를 유지하였다.

DSC실험은 질소를 40ml/min으로 perge하면서 상온에서 시작하여 승온속도 20 °C/min로 올려 300 °C까지 실험하였다. TGA실험은 30 °C/min으로 승온시켜 상온에서 1000 °C까지 실험하였다.

2.2 Fabric

내열재료로 가장 많이 사용하고있는 Fabric은 표 3의 CSA로써 내삭마성은 다소 떨어지지만 단열성, Char 강도및 공정성이 뛰어나므로 많은 무기체계에 많이 사용하고 있다. SWB8은 Dupon PAN yarn으로 제작한후 탄화 하는 공정을 채택함으로써 노즐 재료로 사용 가능하도록 하였으며, rayon based 탄소섬유를 대체할 만한 열적 특성을 가지고 있다고 알려져 있다. AS4 (A370-4)와 #8370은 구조재용으로 많이 사용하는 재료이나 본연구에서는 ablation특성을 연구하기 위하여 채택하였다.

AS4는 구조재로 CSA는 노즐 재료로 많이 사용하기 때문에 제품의 품질관리가 잘되어 있는 것으로 알려져 있다. SWB8은 아직은 대량생산이 아니기 때문에 항공우주용으로 사용할 만큼 품질관리가 잘되지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 노즐 재료로 에피온계 탄소섬유의 대체품으로 개발하였고 성능도 우수한 것으로 되어있다.

#8370은 AS4와 동급의 탄소섬유로 제작한 구조용 fabric이다.

2.3 Carbon Phenolic Prepreg 제조 및 시편용 적층판 제작

최적의 프리프레그제조 즉 수지함침및 B-stage 경화공정을 찾기 위하여 먼저 수차례의 수작업을 거쳐 R/C및 V/C값을 결정 하였으며, 수작업에 의한 프리프레그의 변위를 최소화하기 위하여 실험에 사용한 프리프레그는 타워형 프리프레그 제조기를 사용하여 제작하였다.

표 4. 프리프레그 제조 조건

Resin Fabric	SC1008		F940	
	R/C (%)	V/C (%)	R/C (%)	V/C (%)
AS4	36~38	3~4	36~38	4~6
CSA	39~45	3~4	41~43	3~4
SWB 8	55~57	3~4	61~63	4~5
#8370	40~42	3~4	46~48	3~4

위와 같이 제조한 프리프레그를 사용하여 autoclave로 시편을 제작하였다. 경화주기는 압력 3기압, 승온속도 분당 2 °C/min으로 165 °C까지 올린 후 70분간 경화시켰다. 승온 중간에 dwell time을 두는 것이 일반적이나 본 시험에서는 시편의 크기가 작기 때문에 생략하였으며, 165 °C에서 경화한 이유는 DSC 실험에

서 경화가 일어나기 시작하는 온도이기 때문이다. 경화 시간을 70 분으로 정한 것은 경험에 의한 것이다.

실험에 사용한 시편이 8종류로 많으므로 시편의 이름을 fabric명, 수지명의 첫 알파벳을 이어서 ASN, AFN, CSN, CFN, SSN, SFN, HSN, HFN으로 하였다.

2.4 Carbon Phenolic 프리프레그의 기계적 특성시험

위와 같이 제조한 프리프레그로 ASTM D 638에 의거한 인장시험과, ASTM D790에 의거한 굴곡시험을 하였다. Resin test를 위한 Glass/Phenol시편은 Mil-R-9299의 절차를 따라 제작, 시험하였다.

2.5 Torch Test

ASTM E285의 장비와 절차대로 실험하였다. 시편의 크기는 100 (H) x 100 (W) x 6 (T)mm 이며 시편배면의 시간-온도 분포, 관통 시간을 측정함으로써 erosion rate, insulate index 등을 산출하였다.

3. 결과및 고찰

3.1 수지분석

실험에 SC1008을 사용한 이유는 로켓 노즐 재료로 가장 많이 사용하는 레진중의 하나이며 항공우주용 페놀 레진의 규격인 Mil-R-9299 Type를 만족하기 때문이고, F940은 SC1008의 성능과 유사하도록 HRG사에서 개발한 레진이다. 각 레진의 제원은 앞의 표 2에 정리하였으며, 제원상의 차이점 때문에 프리프레그 제조공정에서 차이가 발생하므로 레진의 특성을 분석할 필요가 있다.

Free phenol의 함량이 높으면 반응속도가 늦어지는 것으로 알려져 있으나 gel time이 F940이 긴 것으로 보아 F940레진의 반응기가 더 많거나 레진의 분자량이 크다는 것이다. 비록 용매의 함량이 F940이 많기는 하지만 점도의 차이가 큰것은 분자량이 큰 분자가 더 많다는 것을 의미한다. Gel time과 Chang's index값으로 보아 135 °C에서는 F940이, 175 °C에서는 SC1008이 반응속도가 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 수평균 분자량은 같으나 중

량평균 분자량이 차이가 있는 것은 분자량 분포가 다르다는 것을 의미 하며, 분자량 분포의 차이는 그림 1과 2에 나타나 있다. 예측한 바와 같이 F940의 분자량분포가 큰쪽으로 치우쳐져 있음을 볼 수 있다.

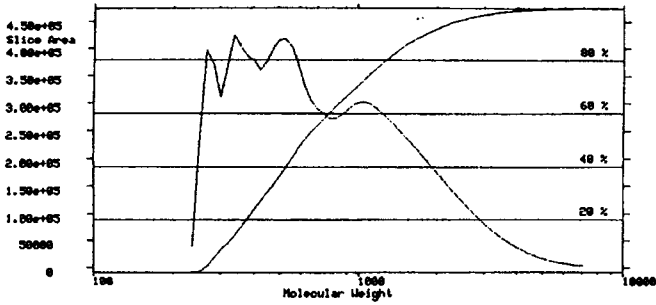


그림 1. SC1008의 GPC Chromatogram

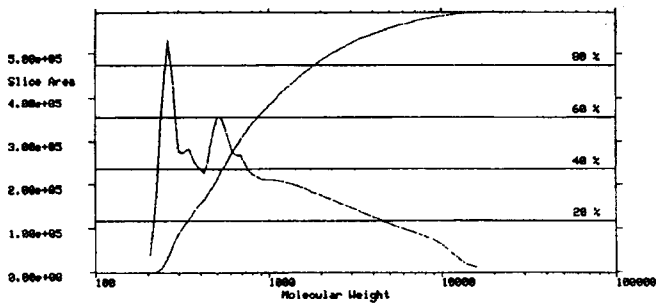


그림 2. F940의 GPC Chromatogram

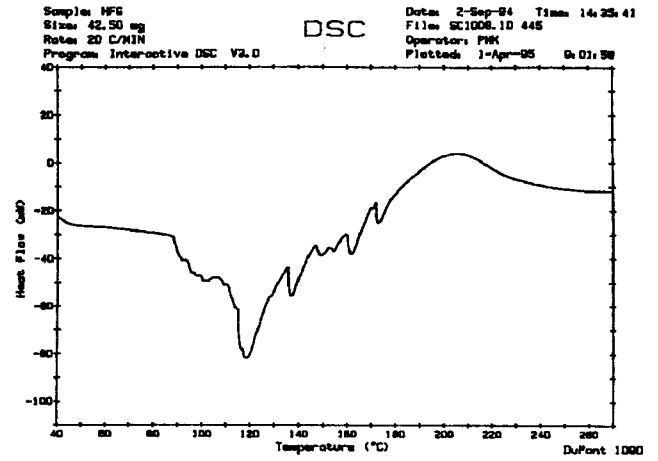


그림 4. F940의 DSC Spectrum

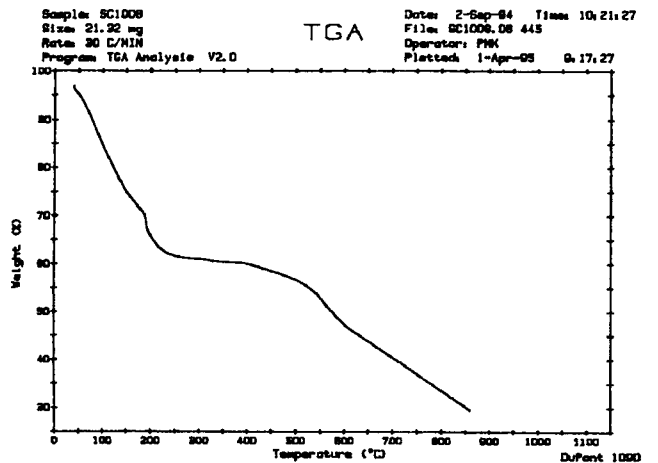


그림 5. SC1008의 TGA Spectrum

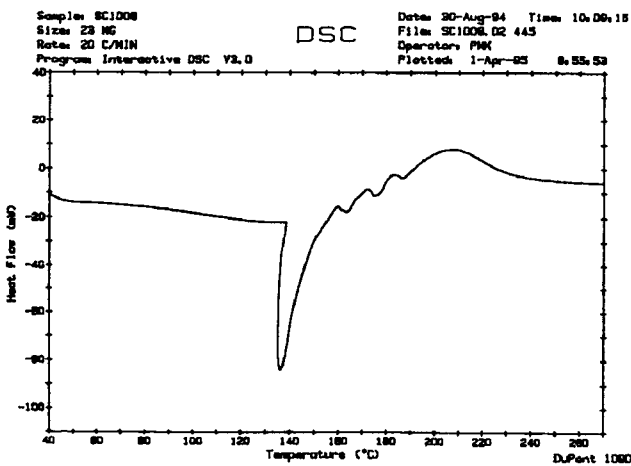


그림 3. SC1008의 DSC Spectrum

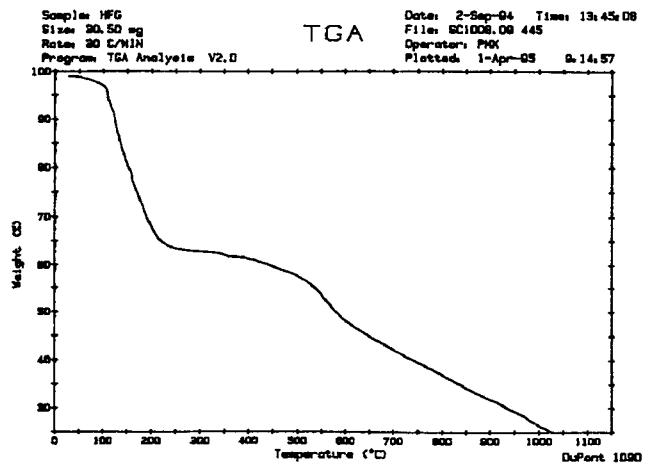


그림 6. F940의 TGA Spectrum

그림 3, 4에서 첫번째 흡열 peak는 용매의 휘발에 의한 것이며, 그보다 높은 온도에서는 발열하는데 그것은 페놀의 축합에 의한 것이다. 최대 반응온도는 두 수지가 유사하게 205 °C 정도로 나타나며, 흡열 peak와 발열 peak사이의 peak들은 반응의 부산물과 휘발되지 못한 용매의 영향이라고 판단할 수 있다. F940의 spectrum이 복잡하게 보이는 것은 수지의 분자량 분포가 넓기 때문이라고 할 수 있다. 또한 첫번째 흡열 peak의 온도가 다른 것은 용제가 다르기 때문이며, F940의 경우가 수지의 질은 떨어지지만 비슷한 경화특성을 가졌다고 할 수 있다.

TGA의 결과는 그림 5, 6에 있으며 그 경향이 유사하다. 처음 약 200 °C 까지의 경사는 축합반응에 의한 감량이고, 다음 약 550 °C 까지는 약간씩 분해가 되면서 온도에 견디는 구간이고 그 온도가 지나면 다시 감량이 시작되는데 이구간에서 탄화가 진행된다. 그림으로부터 TGA의 결과가 비슷하기 때문에 비슷한 열적 특성을 가진 수지라고 생각할 수 있다.

레진의 기계적 특성을 평가하기 위하여 Mil-R-9299C의 시험을 실시한 결과를 표 5에 정리하였다. 두 수지 모두 Mil-R-9299C의 기계적 특성의 요구 조건을 초과하는 것으로 나타났다.

표 5. Mil-R-9299C 시험 결과

Resin		Mil-R-9299C Grade	SC-1008	F-940
Mechanical Properties.		B		
Flexural	Strength(ksi)	73.0	86.3	87.71
	Modulus(Msi)	3.5	3.51	3.52
Tensile	Strength(ksi)	46.0	56.64	51.85
	Modulus(Msi)	-	3.58	3.46
Compression	Strength(ksi)	58.0	72.02	68.64
	Modulus(Msi)	-	3.65	3.70

3.2 카본/페놀 복합재료의 기계적 특성

기계적 특성의 결과는 그림 7과 표 6에 정리하였다. 그림 7은 F940의 경우이고 SC1008은 시험하지 않았으며 MX4926과 K615의 시험은 표 5에 포함되어 있다. CSA의 경우 MX4926의 값과 비교할 수 있으며 SWB8의 경우는 K615와 비교할 수 있는데 값에서 약간의 차이가 있는 것은 SC1008수지 보다 F940수지가 공성성 및 기계적 성질이 떨어짐을 알 수 있다. Deviation이 작은 이유는 그만큼 fabric의 품질의 균일도가 우수하다는 것을 의미하며,

SWB8의 경우는 fabric의 품질이 균일 하지 못한 것을 의미한다. 강도값은 PAN계 continus filament로 제작한 AS4가 당연히 제일 높고, 다음으로 spun PAN으로 제작하여 탄화한 SWB8이다. 그림 7에서 SWB8의 결과가 휘어진 것은 fiber와 레진의 계면이 좋지 않음을 의미한다. Continuous fiber의 경우 인장이나 굽곡 시험에서 나타나지 않으나, CSA나 SWB8같은 spun fiber의 경우는 이와 같은 결과가 나타날 수 있으며 이 결과는 NASA의 결과와 같은 양상이다. 가장 큰 이유로 제작후 탄화하는 공정을 택하기 때문인 것으로 생각된다. Spun PAN의 경우 아직은 탄화후 제작하는 공정으로 생산하는 상품이 없기 때문에 단정적으로 결론지을 수는 없지만 탄소섬유 제조사는 이점을 염두에 두어 SWB8의 품질을 높일 필요가 있다.

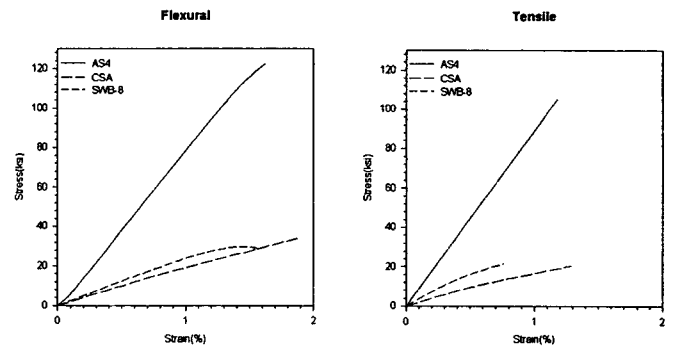


그림 7. 카본/페놀의 기계적 특성 시험

표 6. 기계적 물성 시험 결과

		Max Stress(ksi)					Modulus(Msi)		
		AS4	CSA	SWB8	MX4926	K615	AS4	CSA	SWB8
Tensile	Ave.	899	168	31.7	176	330	100	20	21
	Std. dev.	63	0.6	49			0.3	0.1	0.2
Flexural	Ave.	1220	300	350	330	367	79	24	19
	Std. dev.	58	09	5.1			0.4	0.1	0.3

3.3 Carbon Phenolic 복합재료의 Torch 시험

그림 8은 토오치 시험의 삭마량으로서 수지에 따라서는 큰 차이가 나타나지 않고 Fabric에 따라서는 차이가 많이 나타난다. SWB8을 제외한 나머지는 MX4926이나 K615와 큰 차이를 보이지는 않는다. MX4926과 CSA는 같은 원자재를 사용하여 제조하였음에도 불구하고 삭마량의 차이를 보이는 것은 프리프레그 제조 기술상의 차이에 기인한다 하겠다.

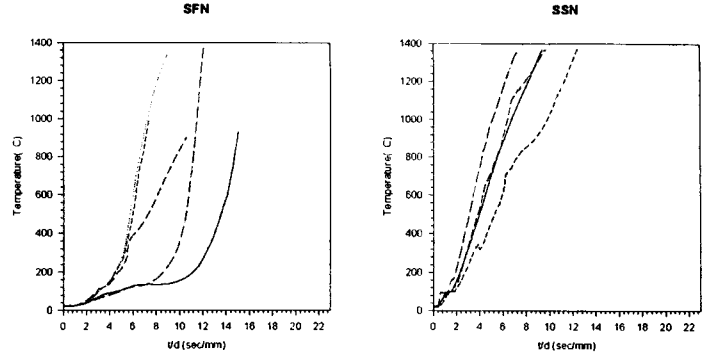
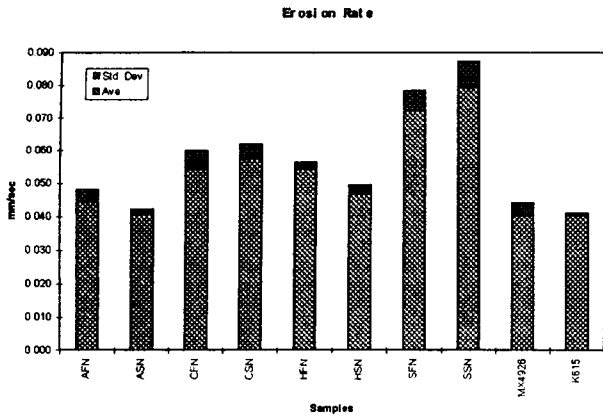


그림 12. SWB fabric으로 제작한 시편의 배면 온도

그림 8. Torch Test의 Erosion 시험 결과

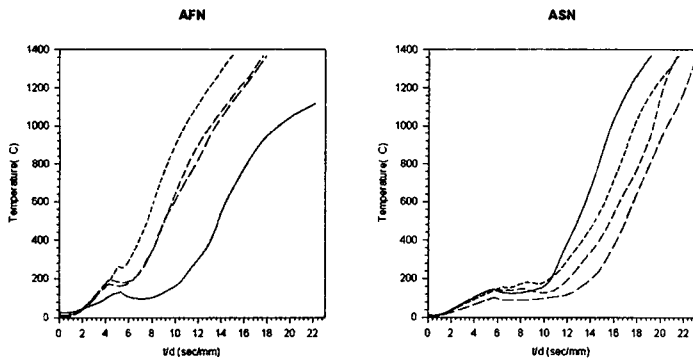


그림 9. AS4 fabric으로 제작한 시편의 배면 온도

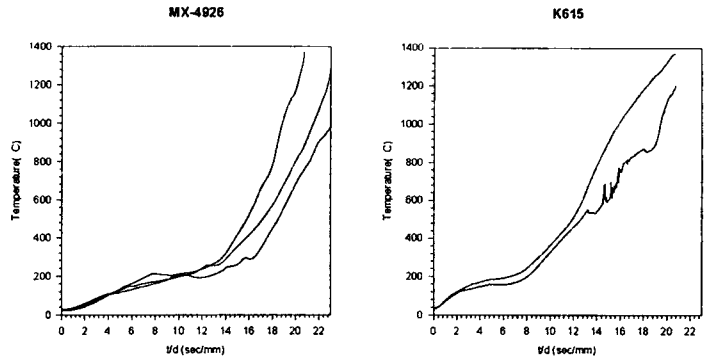


그림 13. MX4926과 K615로 제작한 시편의 배면 온도

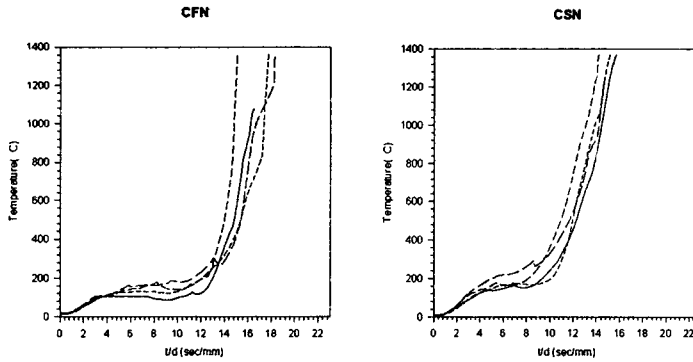


그림 10. CSA fabric으로 제작한 시편의 배면 온도

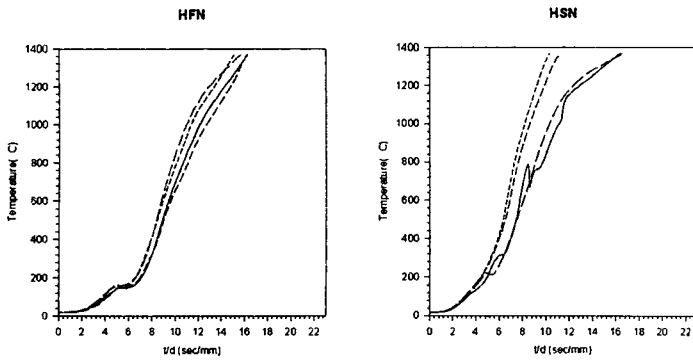


그림 11. #8370 fabric으로 제작한 시편의 배면 온도

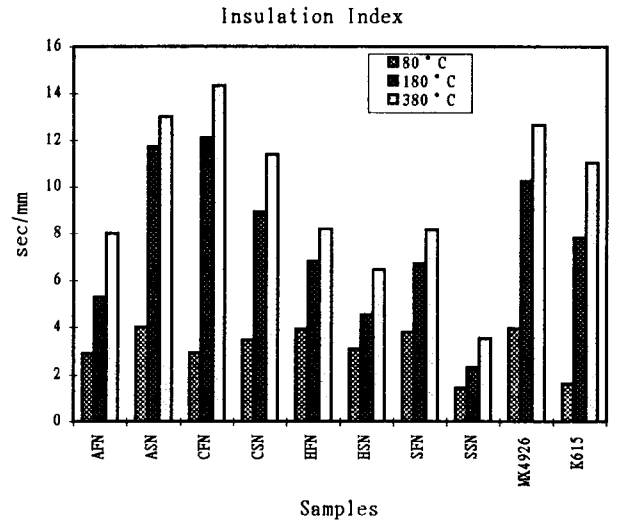


그림 14. 단열지수 비교

SSN과 K615의 경우도 같은 원소재를 사용 하였음에도 불구하고 차이가 심하게 나는데 그이유는 coating기술의 차이와 fabric의 품질로 설명할 수 있다. NASA는 K615, FM5834등에서 좋은 결과를 얻어 SWB 품질의 균일도만 보장되면 충분히 MX4926등을 대체할 수 있다고 보고한 바 있다.

그림 9-13은 토오치 시험중 시편의 배면온도를 측정된 것으로 시편의 단열성능을 보여준다. 각 시편의 두께가 조금씩 다르기 때문에 시간축 대신에 시간을 두께로 나눈 값을 사용하였다. 토오치 시험으로 ablation특성을 정확히 평가하기는 어려우나 그림 9-13에서 보는 바와 같이 어떤 경향은 나타난다. 그경향을 숫자로 나타낸 것이 그림 14이며, insulation index(단열지수)는 80, 180, 380 °C를 기준으로 그온도에 도달하는 시간을 두께로 나눈 값이다.

그림 8로부터 내삭마 성능의 순서를 따지면 MX4926, K615, AS4, #8370, CSA, SWB8의 차례로 성능이 좋다. 그러나 SWB8을 제외한 나머지의 성능은 거의 유사한 것으로 보아야 할 것이며 SWB8도 앞에서 지적한 점들만 보완된다면 비슷한 성능을 가질 수 있으리라 판단된다.

그림 9-14로 부터 단열성능을 비교하면 SWB8을 제외한 나머지의 성능역시 유사한 것으로 나타났으며 순서를 매기면 저온에서의 단열성능이 중요하기 때문에 MX4926, AS4, CSA, #8370, K615, SWB8의 순서라고 할 수 있지만 각자의 편차가 크기 때문에 유사한것으로 보아야한다.

레이온계든 PAN계든 각자의 원소재보다는 경험과 공정의 안정성이 뒷받침되면 다음 프로그램인 노즐재료로서의 평가에서 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 예견된다.

3.4 공정성

노즐 내열재로 사용하는 데는 성능도 중요하지만 공정에 투입하여 쉽게 제품을 만드는 용이성도 이에 못지않게 중요하다. 따라서 실제 노즐제작 작업중 가장 까다로운 tape wrapping공정에 투입하여 공정상의 난이도를 분석하여 표 7과 같이 정리하였다. 수지에 따라서는 큰 차이가 없었으며 fabric에따라 현저한 차이가 나타났는데 이유는 continus filament로 제조된 소재는 프리프레그를 변형시켜 제품을 만들기가 더 어렵기 때문이다.

표 7. 공정성 비교

	AS4	CSA	SWB8	#8370
Tape Wrapping 공정성	나쁨	좋음	좋음	나쁨

4. 결론

노즐 테스트를 하지않은 상태에서 단정적으로 결론지을 수는 없지만 성능면에서는 AS4나 #8370으로 제작한 시편이 MX4926이나 K615와 비교하여 손색이 없으나 공정성이 떨어지기 때문에 그점만 보완이 된다면 노즐재료로서 사용이 가능하다고 판단된다.

SWB8의 경우 그와 같은 재료를 사용해 본경험이 없으므로 선진국의 제작기술로 만든 K615와의 차이가 심하게 나타나는데, 이 이유는 두가지로 생각할 수 있다. 하나는 fabric자체에 문제가 있다는 것이며, 나머지는 프리프레그 제조기술이 낙후되어 있다는 것이다.

따라서 CSA, #8370, SWB8의 노즐 시험을 수행하여 노즐재료로서의 성능을 보다 정확히 비교 분석하여 재료의 개선방법을 연구할 필요성이 있다.