

PAN계 탄소섬유를 이용한 Carbon/Phenolic 복합재의 삭마구조 특성 연구

임연수 · 김동규 · 박인서 · 윤병일

국방과학연구소

Study on the ablation structures of Carbon/Phenolic composites used PAN based carbon fiber

Y.S. Lim, D.K. Kim, I.S. Park and B.I. Yoon

ADD, Yousung P.O. Box 35, Taejon

초 록 탄소/페놀릭 복합재의 삭마 미세구조와 특성에 대하여 설명하였다. 삭마현상은 추진제와 산화제 사이의 반응에 의한 수증기와 탄산가스의 물분율에 의해 좌우된다. 그러나, 이 연구논문은 삭마현상이 탄소섬유의 직조형태, 직조밀도, tow 크기에 의해서도 변화될 수 있음을 주사전자현미경, 밀도, 열전도도, 삭마표면등을 통해 설명했다. 3가지의 직조형태중, 3K8HS 직조구조가 3K twill 구조나 12K8HS 구조보다 우수한 내삭마성을 보임을 설명했다.

Abstract The study has been conducted to know ablation microstructures and characteristics in carbon/phenolic composites. Ablation properties depend on mole fraction of H₂O and CO₂ gas which were produced by reaction between propellant and oxidizer. However, the results of this study shown that the ablation also depended on weaving structure, density of fabric, and tow size of carbon fiber. 3K 8HS fabric showed superior ablation resistance to others, 3K twill and 12K 8HS fabric structures.

1. 서 론

삭마(ablation)는 고온, 고압의 가스에 의하여 형성된 침식(erosion)으로 설명될 수 있다^{1,2)}. 즉, 고온, 고압의 가스가 물질의 표면으로 부터 물질을 떼어내는 열전달 및 질량 전달이다. 인공위성, 로켓트등의 구조물 또는 적체물 등을 삭마로 부터 보호할 수 있는 소재에 관한 연구는 재료공학에서의 상대적인 새로운 분야이다. 만일 금속의 한쪽 표면에 불활성의 고온 가스가 흐른다면 이 금속표면의 온도는 재료의 열전달 속도와 표면까지 도달한 열의 속도와의 차이에 비례해서 올라간다. 궁극적으로, 표면에 용융이 일어나 고온의 액체가 형성된다. 이후에는, 금속의 표면이 금속의 용융점열, 열전도도, 비열등에 따라 차이가 있으나, 일정하게 움푹 파이는 삭마가 일어난다. 이런 삭마에 대한 상대적인 저항성이 큰 금속으로는 베릴륨, 구리, 텅스텐, 폴리브데늄 등

이다. 또한, 내화성의 탄화물, 붕화물, 질화물, 산화물, 산화베릴륨과 같은 요업 물질도 고융점, 높은 열전도도 및 높은 비열로 인해 내삭마성이 큰 물질로 알려졌다. 그러나 탄소는 다른 어떤 물질 보다도 삭마열(heat of ablation : energy absorbed per mass lost)이 큰 물질이다. 이 이유는 탄소가 단위 무게당의 큰 비열과, 증발에 큰 에너지가 요구되며, 용융에도 고온, 고압이 필요하기 때문이다¹⁾. 삭마 저항성이 커지기 위해서는 가스 유동시 흡수된 에너지의 재방사 때문에 고상-액상-증기의 3중점의 온도와 압력이 중요하다¹⁾. 삭마 저항성을 가진 소재의 선택은 열의 강도와 노출시간에 따라 달라지는데, 이런 조건은 다른 어떤 고온의 환경보다도 혹독한 조건이다. 실험적으로 이러한 혹독한 조건에 관한 연구가 많이 수행되었다. 이런 연구에서의 열원으로서 는 화학염(chemical flame), 아크프라스마, 레이저, 전기아크등이 쓰였으며, 때로는 이런 열

원들과 풍동(wind tunnel)이 동시에 사용되기도 한다¹⁾. 발생된 열로부터 적재물등을 보호하기 위해서 내삭마 복합재와 섬유강화 복합재들이 개발되기도 하였다. 일반적인 섬유강화 복합재의 매트릭스로 사용되는 수지는 열분해에 의한 탄소화수율이 높고 가격이 저렴한 페놀수지(phenolic resin)이다³⁾. 이런 이유로 페놀수지 복합재가 섬유강화 내열복합재의 표준이 되다시피 하여 사용되었다. 섬유강화 내열복합재가 삭마환경(ablative environment)에 노출되면, 처음엔 heat sink로서의 역할을 한다. 열이 계속 가해지면, 고분자의 바깥층이 연화되면서 분해되기 시작하여 탄소질 물질을 형성한 후 최종적으로 다공질의 탄소 char를 형성한다. Char는 상대적으로 약하고, 높은 전단력에 의해서 기계적으로 제거될 수도 있다. 그러므로, char를 표면에 원형대로 유지하기 위해서는 탄소섬유, 석영섬유, 내산화물섬유, 석면섬유 및 유리섬유와의 복합재 형성이 중요하다¹⁾. 또한 char는 단열재 역할도 하여, 섬유강화 내열복합재의 고분자 매트릭스 분해시 char를 통해 스며든 휘발성 물질에 의해 냉각된다. 이런 일련의 과정이 Fig. 1에 설명되어 있다⁴⁾. 물질의 침투과정 동안에, 휘발성 물질은 매우 높은 온도까지 가열되어 매우 작은 분자량의 화학종까지 분해되며, 이런 화학종은 가스의 계면 안쪽으로 침투하게 된다. 화

학종의 침투는 물질로의 열전달을 차단하는 역할을 한다. 그러므로, char형성 수지는 이런 과정을 통해 열로부터 보호를 하는 self-regulating ablation radiator의 역할을 한다. 페놀수지는 이렇듯 heat sink로써 단위 무게당 열흡수 능력은 구리의 40배 정도로 크다. Char의 두께가 두꺼워짐으로써 확산가스의 냉각효과와 결합되어 char의 단열효과가 줄어든다. 또한 분해속도와 가스 형성속도도 줄어든다³⁾. Char의 삭마는 계면층에서의 부수적인 증발과 함께 산화와 탄소의 기화에 의하여 일어난다. 삭마속도는 char와 고분자물질 사이의 계면의 recession rate를 초과하거나 또는 동등한 char-surface recession의 속도처럼 낮다. 석영섬유가 강화제로 사용되는 경우에는 삭마기구가 더 복잡하다. 1600°k정도 까지의 가열시엔 표면에 석영섬유의 응집된 덩어리가 나타난다. 이후에 약 2100°k까지 가열되면, 석영의 작은 액체 방울이 표면을 덮게 되어 SiO₂ 증기의 형성이 줄어든다. 2100°k가 넘어서게 되면, 표면에서 용융석영을 발견할 수 없으며, 1기압 이상의 압력에서 입자가 기계적으로 떨어지는 현상을 보인다. 삭마에 큰 영향을 주는 열적인 인자는 열응력인데, 이는 열팽창에 의해 좌우된다. 그렇기 때문에 흑연의 사용시엔 큰 열응력에 대한 제한을 갖는다. 이렇듯 물질에 따른 삭마기구가 다르기 때문에 열화학적인 연구가 계속 되어야 할 것이다. 또한 실제적인 연소 시험시 추진제의 종류에 따라 삭마율이 크게 달라진다. 이는 추진제가 연소한 후 연소가스와 탄소와의 화학반응을 일으키는 성분의 조성이 다르기 때문이다.

페놀수지를 이용한 대표적인 강화플라스틱 내열재료는 그라파이트/페놀릭과 카본/페놀릭이 있다. 여기서, 섬유복합 내열재의 강화제로 사용된 탄소섬유는 주로 레이온계 탄소섬유였다. 레이온계 탄소섬유는 두께방향으로의 열전도도가 낮으며, 밀도도 낮고 그리고 층간전단강도가 크기 때문이다⁵⁾. 그러나 최근엔 가격이 저렴하며 수분 흡수가 적고 인장강도가 크며 생산량이 풍부한 PAN계 탄소섬유를 이용한 내열 내삭마용 탄소/페놀릭 복합재가 많이 응용되고 있다.

본 논문은 PAN계 탄소섬유와 페놀수지를

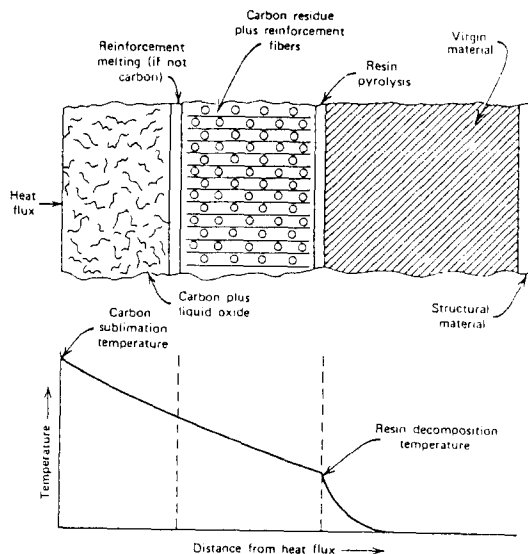


Fig. 1. Schematic diagram of the ablation process.

사용한 복합재 제조와 삭마구조특성 및 섬유 조직에 따른 삭마특성의 변화에 관하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

태광산업의 PAN계 Acelan TZ-307 탄소섬유로 직조한 2종류의 fabric(3K Twill, 3K 8 Harness Satin(8HS))과 IZ-40 탄소섬유로 직조한 12K 8HS에 코오롱유화(주)의 페놀수지를 사용하여 복합재를 제조하기 위한 프리프레그를 제조하였다. 이때 사용한 섬유직조물의 무게는 3K 8HS 직조물이 300g/m², 3K Twill 직조물이 220g/m²였으며, 12K 8HS 직조물은 450g/m²였다. 프리프레그는 1%의 H₃PO₄와 49%의 페놀수지와 메탄올 50%의 혼합물을 교반후, 직조된 탄소섬유에 코팅하였다. 메탄올은 페놀수지의 점도를 낮추어 프리프레그 제조를 용이하게 하였으며, 제조과정 중 전량 증발하게 하였다. 제조후에는 코팅된 수지함량이 37%(조성비 : 인산 2%, 페놀수지 98%)이며 탄소섬유가 63%인 프리프레그가 되었다. 이 프리프레그를 절단 후 적층하여 autoclave를 사용하여 120×120×100mm의 탄소/페놀릭(C/P) 복합재를 제조하였다. C/P 복합재 경화에 사용된 승온, 냉각 및 가압 경로는 Fig. 2와 같다. 제조된 C/P복합재는 동

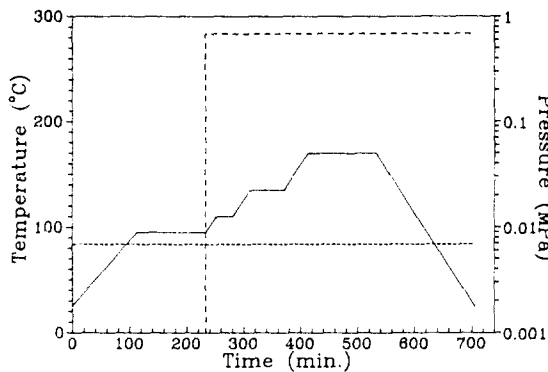


Fig. 2. A cure cycle used for the autoclave fabrication of the composites as a profile of temperature and pressure.

일형상, 동일규격(공차±0.02mm)으로 가공 후 급속 노즐 구조물 내부에 목(throat)으로서 삽입되었다. 최종 모터 조립전 노즐 구조면 외면에 K-type(Chrommel(+))/Alummel

(-) 열전대를 부착 하였다. 이 열전대는 구조물의 원주방향으로 180도 간격으로 두곳에 부착되었으며, 이는 연소 시험 후 60초 동안 노즐 구조물의 온도상승 정도를 측정하기 위함이다. 노즐 몸체와 모터를 조립 후 연소 시험을 하였는데, 연소 시험시의 측정치에 대한 정확도를 높이기 위하여 조립된 모터를 20°C의 항온실에서 13시간 동안 보관 후 연소하였다. 연소시험시 추진제 연소시간, 압력을 측정하였으며, 연소시험 후 삭마량, char 두께, 표면온도 상승등을 조사하였으며 주사전자 현미경을 이용하여 삭마 미세구조를 관찰하였다. 또한 열전도도 비열, 열팽창계수 및 TGA 등의 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TGA 분석결과

Fig. 3은 160°C의 건조기에서 경화한 페놀수지의 10°C/분의 승온속도로 1000°C까지의 TGA 결과로서 100°C 부근에서 수분의 증발과 함께 중량감소가 시작되어 약 540°C 부근에서 가장 큰 중량감소를 보이며 1000°C 가까이에서 약 65% 정도의 높은 탄소화수율을 보이는것을 알 수 있다. 이 페놀수지에 산화

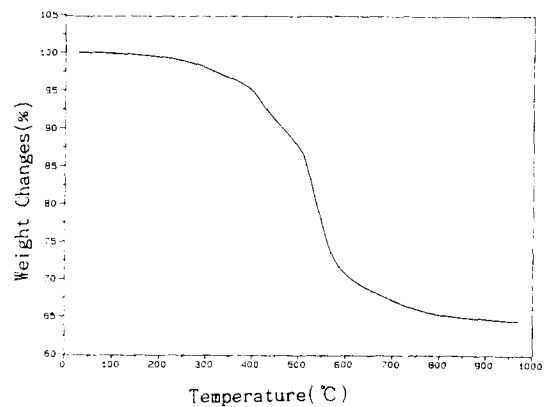


Fig. 3. Weight change of the cured phenolic resin as a function of temperature heating rate : 10°C/mm).

억제제로써 인산(H₃PO₄)⁽⁶⁾을 첨가제로써 2% 넣은후 12K fabric에 넣어 프리프레그를 만든 후의 TGA결과는 Fig. 4에 있다. TGA 실험은 10°C/분으로 승온하였으며, 중량감소가 400°C

정도에서 일어나기 시작하였다. 700°C 부근에서는 인산첨가한 시편과, 순수 페놀수지로 경화한 시편의 무게차이가 10% 정도였다. 그러나, 순수 페놀수지로 제조한 프리프레그는 1000°C 부근의 공기중에 노출되었을때 완전히 산화되어 소멸된 반면, 인산(2%) 처리된 시편은 25% 이상 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 인산이 고온에서의 산화억제 효과를 가져옴을 알 수 있었다^{6,7)}. 이것은 인산이 페놀수지내에서 경화촉진 촉매로 사용된 후, 미반응의 인산이 남게되는데, 이 미반응 인산은 200°C에서 pyrophosphoric acid (H₄P₂O₇)로, 약 300°C에서 metaphosphoric acid (HPO₃)_n로 변화되면서 3차원적인 망상구조로 변화하면서 보호층을 형성하여 산화저항성에 기여하는 것으로 여겨진다⁸⁾.

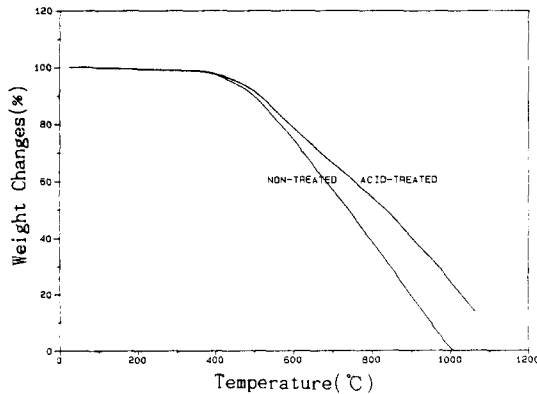


Fig. 4. Weight change of carbon fiber/Phosphoric acid added and non-added phenolic resin composites in air (Heating rate : 10°C/mm).

3.2. 열팽창율 측정

Netzsch사의 Dilatometer 402E를 이용하여 카본/페놀릭 복합재의 열팽창율을 측정하였다. Fig. 5는 측정시 얻은 결과로서 Fig. 5-

(A)의 경우 420°C부터 700°C까지 급격한 수축을 보였다. 이는 Fig. 3의 경화된 페놀수지의 TGA 결과에서 급격한 무게감소온도와 일치한다. 이것은 페놀수지의 열분해가 이 온도 범위에서 일어남을 알 수 있는 증거이다. 즉 fabric층과 층 사이에 존재하던 페놀수지의 열분해로 인해 수축이 일어났음을 알 수 있다. Fig. 5-(B)의 경우 200°C부터 1200°C까지의 범위에서 팽창이 있지만 그 정도는 무시할 수 있을 정도이다. 이는 통상의 FRP 복합재에서의 현상과 일치한다^{1,2)}. Table 1은 직조에 따른 열팽창율의 차이를 보여주는 표이다. 3K 8HS 복합재와 3K twill 복합재를 비교해보면 twill구조의 수축이 across ply 방향에서

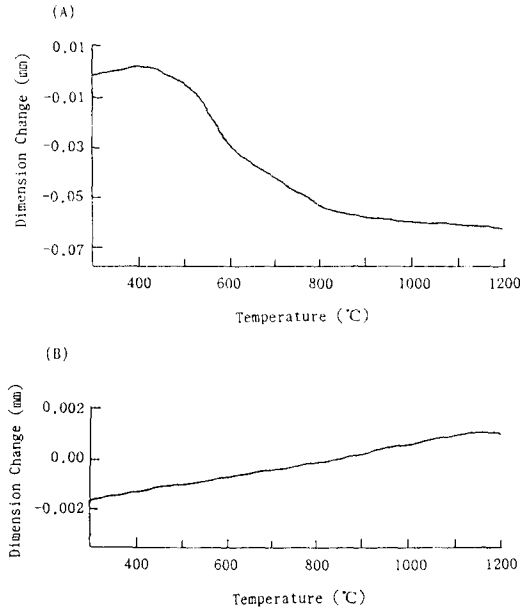


Fig. 5. Changes of dimension accompanied with direction on the 3K 8HS fabric stacked structure by dilatometer (Unit : mm).

(A) Across Ply (B) With ply

Table 1. Measurements of thermal expansion (+) and withdrawal (-) ratio in composites between 200°C to 1200°C

(Unit : %)

Sample					
3K 8HS		3K Twill		12K 8HS	
With Ply	Across Ply	With Ply	Across Ply	With Ply	Across Ply
+0.0073	-0.40	+0.0013	-0.57	+0.0080	

0.17% 정도 컸는데 이는 twill구조의 프리프레그의 두께가 8HS구조의 프리프레그 보다 얇아 같은 두께의 시편제조시 직조물의 적층량이 많아지고, 이에따른 crimping area가 커져서, 복합재 내부에 잔존 페놀수지의 양이 많이 존재한다. 열수축은 잔존하던 페놀수지의 열분해에 의한 수축으로 여겨진다. With ply 방향에서의 팽창 또는 수축은 무시할 정도인데, 이는 매트릭스보다는 탄소섬유 자체의 물성에 의한 결과이다. 탄소섬유는 이미 1400°C 이상에서 열처리되어 제조되었기에 실험범위인 1200°C에서는 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

3.3. 열확산율, 비열 및 열전도도 측정

Holometrix사의 Thermaflash 2200을 이용하여 Laser Flash법으로 3K 8HS구조물 및 12K 8HS구조물에 대해서 열확산율 및 비열을 측정 한 후 열전도도를 계산하였다. Table 2는 측정된 시편 및 온도에 따른 결과를 나타내었

다. 3K 8HS의 경우 섬유 ply와 평행한 방향 (with ply)의 열전달이 섬유 ply의 직층방향 (수직방향, across ply)으로의 열전달보다 약 5배정도의 값을 갖고 있음을 알 수 있다. 이것은 두시편의 비열의 차이보다는 열확산율의 차이로 의함인데, Table 2에서 보듯 섬유의 ply와 평행한 시편(with ply)의 경우가 열확산율이 약 7배 정도 높음을 알 수 있다. 이것은 열전도도가 열확산율에 직접적으로 비례하기 때문이다. 이것은, 또한 열확산이 매트릭스보다는 섬유에 의해서 일어남을 의미한다. 섬유 층과 수직인 시편인 across ply의 8HS 복합재 시편의 경우 12K가 3K보다 열확산율 및 열전도도가 컸다. 이것은 12K 탄소섬유가 3K 탄소섬유보다 탄성율이 높아 열전도도가 크며, 12K 직조물의 두께가 3K것보다 두꺼워 같은 두께의 시편에서 매트릭스층의 수가 적기 때문이다.

Table 2. Measurements of thermal diffusivity, specific heat, and thermal conductivity.

Sample	Temperature (°C)	Thermal Diffusivity (cm ² /sec)	Specific Heat (cal/g°C)	Thermal Conductivity (W/m ² k)
3K 8HS	250	0.00184	0.42146	0.43117
Across Ply	300	0.00175	0.46138	0.50207
	350	0.00165	0.51686	0.58977
3K 8HS	250	0.01278	0.31367	2.43466
With Ply	300	0.01264	0.35698	2.73863
	350	0.01251	0.39743	3.01955
12K 8HS	250	0.00233	0.41241	0.59466
Across Ply	300	0.00232	0.45606	0.65555
	350	0.00224	0.54076	0.74970

3.4. 삭마량 측정 및 Char 분석

C/P복합재의 밀도 및 연소시험 후 결과를 Table 3에 나타냈다. C/P복합재의 밀도는 12K인 경우 1.46g/cm³였고, 3K 8HS 및 3K twill 구조의 복합재의 밀도는 1.49 g/cm³이다. 이것은 3K 구조물이 12K 구조물보다 fabric 이 얇아 100psi 오토크레이브 성형시 치밀화가 잘 되었음을 알 수 있었다. 이로부터 3K tow 크기가 12K tow 크기보다 작기 때문에 복합재 성형시 진공백(vacuum bag)내에서의

Table 3. Erosion performance of Carbon/Phenolic composites after static test.

Materials	Density (g/cm ³)	Erosion Rate (mm/sec)
3K twill	1.49	0.72
3K 8HS	1.49	0.74
12K 8HS	1.46	0.85

치밀화가 잘 일어남을 알 수 있다. 이는 같은 두께의 C/P 복합재에는 서로 다른 갯수의 섬유

유 ply가 존재함을 말한다. 연소시험 후 측정된 삭마율은 3K인 0.72-0.74mm/sec.였고, 12K인 경우 0.85mm/sec.였다. 12K의 경우 삭마가 크게 일어남으로서 3K보다 저열한 성능을 보였다. 이것은 12K가 3K보다 fiber tow의 크기가 크며, 이에따른 섬유조직 밀도가 작고 매트릭스층이 커서 복합재 자체의 밀도가 작아 일어난 것으로 사료된다. 이것으로부터 밀도의 작은 차이가 삭마에 큰 영향을 줄 수 있다. 즉, 밀도가 작을수록 삭마가 크게 일어남을 알 수 있다^{9,10,11)}. 또한 진원도 차이를 보면 3K의 경우 0.3이고, 12K의 경우 0.5로서, 12K가 상대적으로 불균일한 삭마가 일어남을 알 수 있다.

3.5. 미세구조 관찰 및 분석

연소시험 후 SEM(JEOL JXA-840A)을 이용하여 삭마부위, char 및 처너층(virgin areas) 부분에 대하여 관찰하였다. Fig. 6은 삭마 현상이 일어난 후 구조물 내부에 형성된 char를 관찰한 것이다. Char는 다공질로서 연소시 발생된 열이 구조물 내부로 진행되면서 매트

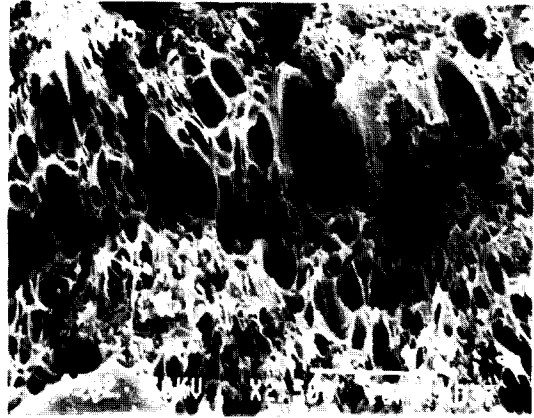


Fig. 6. Microstructure of char.

릭스의 분해에 의해서 형성된 것이다. 이런 char층이 형성되면 char층 자체가 단열재 역할을 하여, 열에 의해 더 깊게 형성된 열분해층이 열전달을 막아주어, 열분해 영역의 확장을 제한하는 역할을 한다. Fig. 7에서는 3K 8HS 직조형 복합재의 삭마현상 후, char층, 열분해층 그리고 처너층 영역을 보여주고 있

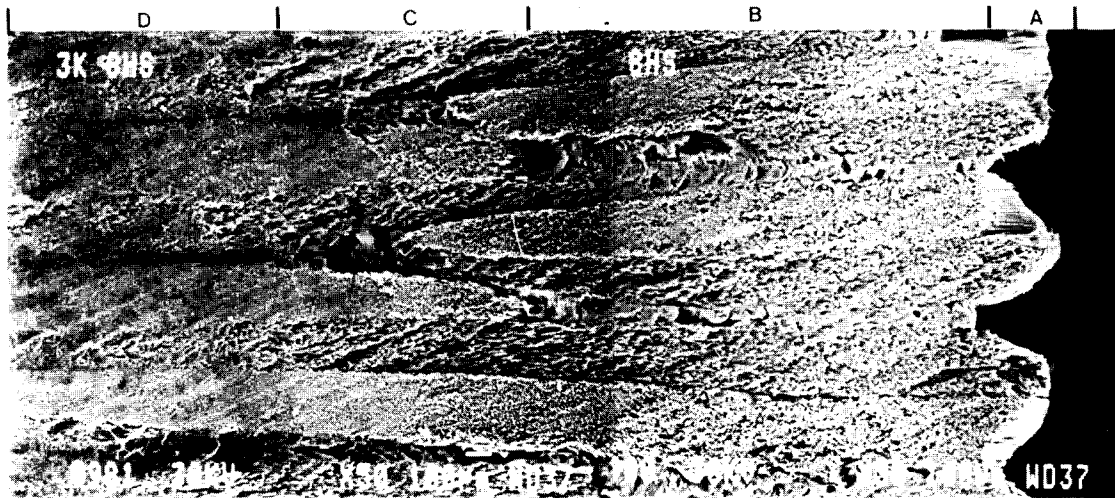


Fig. 7. Microstructures of char, pyrolysis and virgin materials areas.

(A) Erosion area (B) Char area (C) Pyrolysis area (D) Virgin area

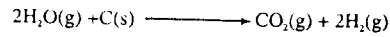
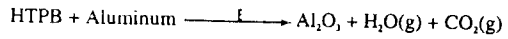
다. A 영역은 노출목 부분으로 탄소섬유 보다는 매트릭스 영역에서 침식이 심하게 일어남을 알 수 있다. B영역은 char층으로서 매트릭스가 char로 변환것을 알 수 있다. C층은 열분해층 영역으로 사료되며, 이 영역에서는 B층에서 형성된 char로 인해 표면에서의 열

전달이 크지 않아 char 형성 보다는 폐놀수지 매트릭스층이 열분해가 일어난 영역이다. 이 영역에서는 섬유 tow 내부에 존재하던 매트릭스층이 열분해되어 가스압이 커져, 다공질의 char층을 통해 외부로 배출된 영역이므로 섬유 사이의 매트릭스가 존재하지 않음을 알

수 있다. 이때 C 영역에서 형성된 가스는 B 영역 보다 높은 온도의 다공질 char층 벽과 반응하여 온도가 올라가면서 2차 분해가 일어난다. 이 2차 분해가스는 표면 가까이에서 나오면서 아직도 미분해된 탄소의 일부가 기공 내면에 유착되면서 char층이 단단해진다. 이로 인해 B영역의 밀도가 C영역 보다 더 커 보이는 것으로 판단된다. D영역은 열분해도 일어나지 않은 치너층 영역으로 탄소 섬유와 매트릭스 모두 열로 인한 손상이 없음을 알 수 있다. Fig. 8에 탄소/페놀릭 복합재에서의 삭마기구(ablation mechanism) 및 열분해 과정을 설명했다. 추진제로 쓰인 HTPB(hydroxyl terminated poly-butadiene)와 산화제인 알루미늄이 외부의 에너지에 의해 반응하여 Al_2O_3 (S), $H_2O(g)$ 및 $CO_2(g)$ 가 발생된다. 고온고압의 $H_2O(g)$ 와 $CO_2(g)$ 는 탄소섬유와 반응하여

Thermochemical reactions for ablation process in carbon/phenolic

Propellant : HTPB(Hydroxyl terminated poly butadiene)



Pyrolysis of matrix during ablation process in carbon/phenolic

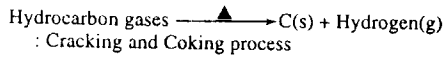
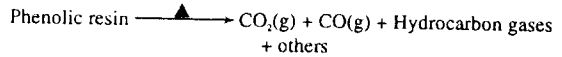


Fig. 8. Thermochemical reactions for ablation process in carbon/phenolic composites.

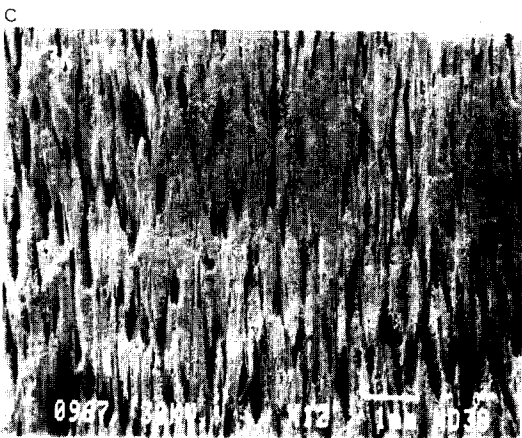
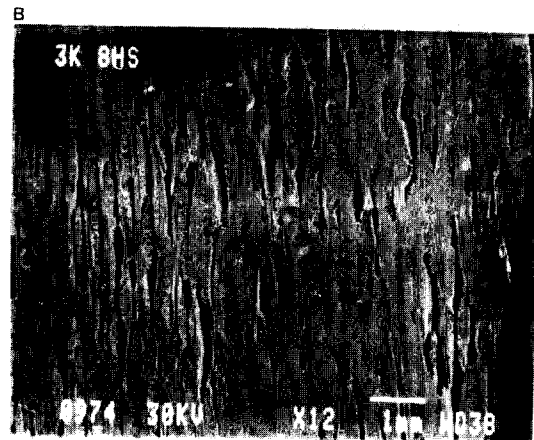


Fig. 9. Microstructures of erosion areas.

- (A) 12K 8HS
- (B) 3K 8HS
- (C) 3K Twill

$\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}(\text{g})$ 및 $\text{H}_2(\text{g})$ 를 발생하면서 삭마를 일으킨다. 또한 탄소/페놀릭에서의 삭마동안에 일어난 매트릭스의 열분해과정을 보면 페놀수지가 분해온도 이상의 온도로 상승되면 탄화수소 gas와 기타의 여러가지 gas가 발생되며 이 탄화수소 gas는 앞서 생성된 char층을 통해 표면으로 이동하여 방출된다. 이때 표면에 가까운 char층 일수록 온도가 높기 때문에 이곳을 통과하여 방출되어야 할 탄화수소 gas는 2차열분해를 일으켜(cracking) char층의 벽에 탄소를 유착시킨다(coking). 이런 현상으로 인해 Fig. 7에서 B영역이 C영역보다 조밀해 보이는 현상을 나타내게 된다. Fig. 9는 연소 시험후 침식이 일어난 면을 보여주고 있다. 12K 8HS로 제작된 구조물에서 침식이 일어난 형상이 다른 3K 8HS나 3K twill보다 거칠게 일어났음을 알 수 있다. 이는 12K의 tow size가 크고, 12K fabric이 3K fabric 보다 섬유직조 밀도가 적으며 매트릭스층이 커서 삭마 현상이 복합체의 내부까지 쉽게 일어났기 때문이다. 이는 삭마량 비교에서도 12K

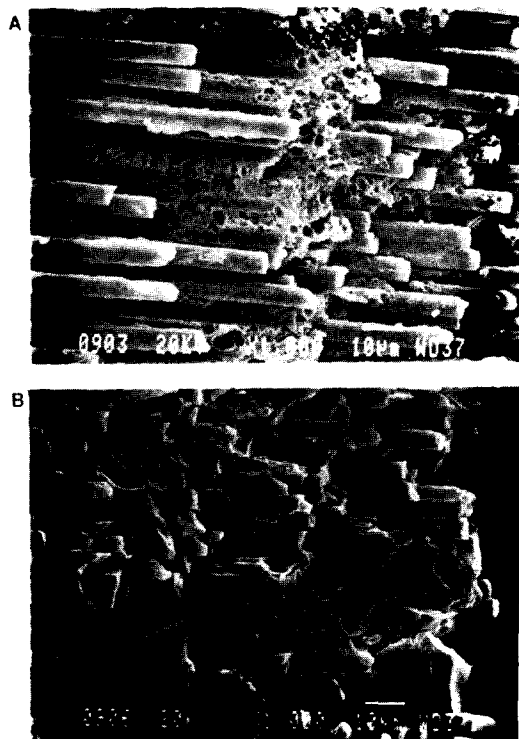


Fig. 10. Microstructures of char and virgin area.
(A) Char area (B) Virgin area

fabric이 큰 것과는 일치된다. 3K 8HS와 3K twill을 비교해보면 3K 8HS가 삭마량은 조금 크지만 침식이 일어난 표면의 형태는 더 깨끗한 듯하다. 이는 fabric의 직조형태 차이에 의해서 일어난 현상으로 fabric 직조형태상 twill조직은 tow의 crimping point가 8HS보다 많으므로 crimping point에서 삭마가 심하게 일어나서 침식표면이 거칠게 형성된 것으로 생각된다. Fig. 10은 char 영역(A)과 처녀층영역(B)의 fiber를 보여준 그림이다. Char 영역과 처녀층 영역에서 매트릭스와 비결합한

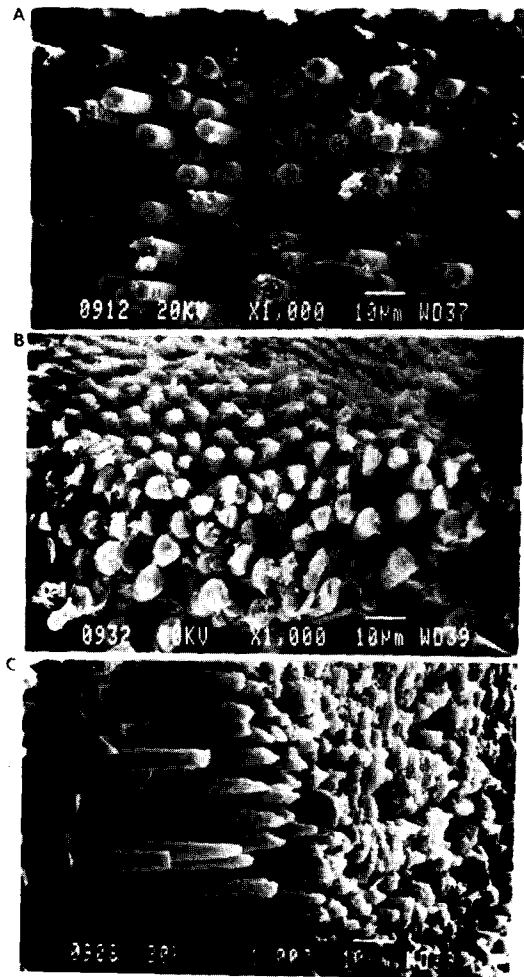


Fig. 11. Microstructures of carbon fiber (3K 8HS) at eroded area in carbon/phenolic composite after static test.

(A) Cut-off shape (B) Mixed shape by direction
(C) Needle shape

fiber의 길이를 보면 char 부분의 fiber가 길게 매트릭스로 부터 pull out되어 있음을 알 수 있다. 이는 char 영역에서 fiber와 결합했던 매트릭스가 char로 변환후, 열적, 기계적 침식에 의해 매트릭스층이 깎여 나갔음을 보여주는 것이다. 삭마면에서의 탄소섬유의 모양을 Fig. 11에 나타냈다. 섬유가 직각으로 잘린것부터 침상구조를 갖는것 까지 다양한 모양을 보였는데 fabric의 직조형태나 tow size와는 무관했다. 고온, 고압에 의한 기계적 침식의 마지막 부분에서는 직각으로 잘려나갔고 (Fig. 11-A), 그 후의 고온과 저압에 노출된 부분은 침상으로 나타났으며 (Fig. 11-B, C), 또한 침식 부분의 섬유의 방향과 화염의 방향에 따라 삭마된 모양이 달라짐 (Fig. 11-B)을 알 수 있었다.

3.6. 배면온도 측정

노즐목에서의 배면온도 측정 결과는 초기온도(20°C 유지)에 비해 40초 후엔 약 30°C 정도 상승하였으며, 60초 경과시 약 55-60°C 정도 상승하였다. Fig. 12에서 보듯이 12K가 3K보다 노즐구조물 배면온도 상승이 높게 나타났으며, 3K 중에서는 twill구조가 8HS보다

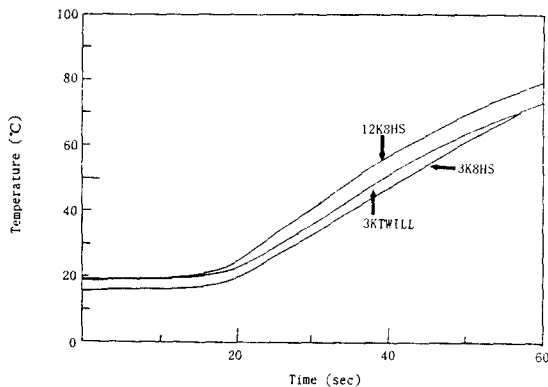


Fig. 12. Back side temperature profiles of nozzle after ground static test.

약 5°C정도 컸다. 이런 배면온도 상승은 탄소섬유의 종류와 char에 의한 발한냉각(transpiration cooling)에 의해 결정되어진다. 3K와 12K 8HS복합재를 비교해보면 12K 탄소섬유의 고강도에 의한 높은 열전도도 뿐만 아니라 Table 4를 통한 % of char에 의해서도 설명된다. Table 4에서 char+erosion은 침식되어 삭

Table 4. Depth of char after static test.

Material	Char+Erosion (mm)	Depth of char (mm)	% of char
3K Twill	3.63	2.22	61.2
3K 8HS	4.09	2.64	64.5
12K 8HS	3.90	2.23	57.2

마된 부분과 열분해층 영역까지의 총길이이며 (total length of A+B+C in Fig. 7), depth of char는 연소시험후 남아있는 char층과 열분해층(length of B+C in Fig. 7)의 두께이다. 같은 직조인 8HS구조에서는 3K보다 12K의 char+erosion층이 작다. 이는 3K가 삭마율이 적어 상대적으로 많은 에너지가 노즐목을 통해 전달되었음을 알 수 있다. 그리고 char에 의한 발한냉각으로 인해 12K보다 열전도가 낮아졌음을 알 수 있다. 이것은 12K에서는 삭마율이 커서 많은 에너지가 삭마와 함께 사라지고 실제적으로는 작은 에너지가 노즐목을 통해 전달됐으나, char 형성율이 작아 발한냉각이 크게 일어나지 못해 탄소섬유를 통해 열전도가 일어난 것이다. 3K 복합재에서 twill구조는 8HS구조와 삭마율과 % of char값이 서로 비슷함에도 불구하고 열전달이 늦어졌다. 이는 twill 구조가 8HS 구조보다 crimping이 많아 열전달이 늦어지는 것으로 사려된다. 이로부터 삭마시 열전달에는 탄소섬유의 종류, % of char 뿐만아니라 직조형태도 중요한 인자임을 알 수 있다.

4. 결 론

Carbon/Phenolic 내열복합재의 삭마 특성을 조사해본 결과

1. 3K C/P 복합재가 12K C/P 복합재보다 내삭마 성능이 우수하다. 이는 12K의 경우 섬유의 tow size가 크고, 섬유직조 단위무게가 적어 삭마 현상이 복합재의 내부까지 쉽게 일어나기 때문이다. 또한 12K의 경우 노즐목에 불균일한 삭마현상이 심하게 발생했다.
2. 3K 노즐이 12K 노즐보다 단열성이 우수했다. 이는 3K 8HS 노즐이 12K 8HS 노즐보다 char 층이 두꺼워 발한냉각(transpiration cooling) 효과가 컸기 때문이며, 같은 tow size의 노즐에서는 직조형태에 크게 영향을

받았다.

3. 3K 8HS fabric 구조물의 삭마표면이 3K twill fabric 구조물의 삭마표면보다 거칠 정도가 적었는데 이는 fabric의 직조형태 차이에 의해서 일어난 현상으로 fabric 직조형태상 twill조직은 tow의 crimping point가 8HS보다 많으므로 crimping point에서 삭마가 심하게 일어나서 침식표면이 거칠게 형성된것 같다.

4. 그러므로 노즐용 탄소/페놀릭복합체는 탄소섬유의 필라멘트수, 직조형태 및 섬유조직 밀도등에 의존함을 알 수 있었다.

감사의 글

연소시험을 도와주신 많은 추진기관부 분들 그리고 SEM 촬영을 도와주신 송병석씨와 박재우씨께 감사함을 표합니다. 열팽창을 측정을 도와주신 원자력연구소의 박종만 박사님께 감사함을 표합니다.

참 고 문 헌

1. E.R. Stover, P.W. Juneau, Jr. and J.P. Brazel, "Ablative materials," Encyclopedia of composite materials and components, M. Grayson, ed., Encyclopedia reprint series, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1983.
2. W.B. Hall, Standardization of the Carbon-Phenolic Materials and Process, Vol. 1,

Test method and specification, NASA, Grant # NAG8-545 (1988).

3. Solid Rocket Motor Nozzle, NASA-SP-8115, NASA, 1975.
4. P.W. Janeau, Jr., Paper # XVII-3, 22nd Annual Technology Conference, Society of Plastics Engineers, Vol. 12, March, 1966.
5. S. Savage, "Carbon-Carbon Composites," Chapman & Hall, London, Ch 2, (1993).
6. E.J. Hippo, N. Murdie and W. Kowbel, Carbon 27, 331 (1989).
7. A. Knop and L.A. Pilato, "Phenolic Resins", Springer-Verlag, New York, (1985)
8. "The Merk Index", 11th ed., Published by Merk & Co. Inc., 7318(1989).
9. D.A. Eitman, 13th Biennial Carbon Conf., Irvine, CA, Extended Abstracts, American Carbon Society, 408 (1977).
10. J. Jortner, F.I. Clayton and R.W. Siebold, 13th Biennial Carbon Conf., Irvine, CA, Extended Abstracts, American Carbon Society, 411(1977).
11. K. Sutton, "An Experimental Study of a Carbon-Phenolic Ablation Materials," NASA, NASA TN D-5930(1970).