

論文

두꺼운 대형 페놀복합재의 오토클레이브성형

강희순* · 김광수* · 윤병일** · 배연숙**

Autoclave Processing of Thick Carbon-phenolic Composites

H.S. Kang*, K.S. Kim*, B.I. Yoon** and Y.S. Bae**

ABSTRACT

Aerospace applications of carbon-phenolics are primarily ablative structure and preform for carbon-carbon composites. Phenolic resins are usually compression molded under high pressure but for the applications where continuous reinforcement, large size, and complex contours are necessary, autoclave processing is preferred. However, the autoclave processing of phenolic composites has been limited by the lack of reliable techniques to control and eliminate volatiles due to condensation by-products, either water or methanol. In this paper, a reliable autoclave processing has been developed for the large and thick carbon/phenolic and foam sandwich structural composites for the application of blast deflector. The optimum temperature and pressure profiles during the processing of blast deflector has been identified through the various non-destructive and destructive tests.

초 록

페놀계 탄소복합재료(phenol-based carbon composite)의 우주항공용으로의 응용으로는 주로 내열삭마구조재(ablative structure)나 탄소/탄소 복합재료(carbon/carbon composite)의 preform 등을 들 수 있다. 일반적으로 페놀계 복합재는 고압하에서 프레스 성형에 의해 성형되지만, 연속섬유보강을 필요로 하며, 형상이 복잡하면서 대형인 경우 프레스 보다는 오토클레이브 성형이 더욱 바람직하다. 그러나 페놀 복합재의 오토클레이브 성형은 성형도중에 페놀의 응축에 의해 부산물로 생성되는 물(H_2O)이나 메탄올의 적절한 제어와 제거가 문제가 된다. 그래서 본 논문에서는 대형의 내열구조물로서 페놀계 탄소복합재의 오토클레이브 성형에 대하여 연구를 하였으며, 성형 중의 최적 온도와 압력조건을 여러가지 비파괴/파괴 검사를 통하여 규명하였다.

1. 서 론

페놀 수지는 고온용으로 가장 널리 사용되는 모울딩(molding)용 수지의 일종인데, 낮은 기계적 성질 및 수분에 대한 민감한 점 등으로 인하여 첨단복합재료(advanced composites)로의 응용은 매우 제한되어 있는 실정이다. 우주항공용으로의 응용

에는 주로 단열 및 내열삭마구조재(heat shield & ablative structure) 및 높은 탄화율(carbon yield)과 탄화체(char)의 강도가 중요한 탄소-탄소 복합재의 프리폼(preform)을 들 수 있다.

페놀 수지는 주로 고압의 프레스 모울딩에 의하여 성형되지만, 연속섬유보강을 필요로 하며 형상이 복잡한 제품의 경우 프레스 보다는 오토클레이브

* 대우중공업㈜

** 국방과학연구소

성형이 더욱 바람직하게 된다. 하지만 오토클레이브 성형에 있어서 예상되는 문제로는 성형도중에 페놀의 응축(condensation)에 의한 부산물로 발생되는 물(H_2O) 또는 메탄올을 들 수 있는데, 이러한 부산물은 복합재의 내부에서 휘발하여(volatize) 팽창하면서 기포를 형성하게 되며, 이러한 기포는 최종제품의 물성을 저하시킬뿐 아니라 내재된 휘발분(volatile)들은 주위 온도가 올라가면 급격히 팽창하여 재료에 손상을 일으키게 된다.

따라서 기포가 없는 페놀 복합재를 만드는 노력은 이러한 휘발성분에 의하여 영향을 받게 되는데, 에폭시 수지의 경우는 휘발성분을 경화(cure) 전에 진공처리로 상당부분 감소시킬 수 있으며 또한 잔존하는 휘발분으로부터 void 형성은 성형압력을 높혀서 방지할 수 있지만, 페놀의 경우는 이와 달리 경화가 진전됨에 따라 물과 메탄올 성분이 공정의 부산물로서 생성되므로 성형전에 이의 제거가 불가능하며, 이들 부산물의 발생정도가 반응속도에도 영향을 줄 수 있으며, 일반적으로 중합반응(polymerization reaction)을 지연시키기도 한다[1].

최근까지의 연구결과들을 살펴보면, 성형압력 및 가압시점이 최종제품의 품질에 상당한 영향을 미침을 알 수 있는데, 수지의 점도가 최소가 되었을 때 가하는 압력은, 부산물로 발생하는 수분의 증가압에 의하여 초래될 수 있는 층간균열(delamination)을 방지하기 위하여 임계값 이상이어야 하며, 점도가 약간 증가한 시점에서 압력을 가하면 기포가 많은 제품이 얻어지게 된다[2]. 이와 같이 경화과정중의 화학적, 물리적 변화를 규명하여 공정변수를 제어하는 것이 복합재구조물의 대형화 및 복잡화에 따른 품질관리의 기본이 되고 있다.

최근 들어 이러한 성형공정제어기술의 발달로 인해 내열복합재 구조물의 응용에 있어서도 두꺼운 대형의 페놀 복합재의 제조가 요구되고 있는데 로켓 및 미사일의 배기가스에 직접 노출되는 화염편향기(blast deflector)의 경우 최고 300mm 두께까지 응용되고 있다. 두꺼운 복합재의 성형공정에 있어서는 위에 언급된 부산물에 의한 문제뿐만 아니라 공정 중 제품내의 두께방향으로 온도구배, 점도 및 경화반응온도가 달라지게 되어 성형 후

제품의 기계적 특성이 저하되는 등 많은 문제가 야기된다[3~4]. 일반적으로 2차원 복합재의 경우는 두께방향으로의 열전도도가 평면내의 열전도도에 비하여 매우 낮기 때문에 발열반응이 심한 수지계 복합재의 경우 제품의 중심부에서 온도가 지나치게 상승하여 재료의 열화(degradation) 및 공정 후 과도한 열응력이 잔류하는 문제가 발생하며, 또한 수지 자체의 발열반응이 무시할만 하더라도 두께방향으로의 불균일한 온도분포 때문에 표면이 중심보다 일찍 경화되어 중심부의 수지가 고립되어 덜 경화된 영역 및 부수적인 열응력을 초래하게 된다. 따라서 고품질의 두꺼운 페놀 복합재를 성형하기 위하여는 수지 자체의 특성, 온도에 따른 점성의 변화 및 경화 시의 발열량 등을 정확히 파악하여야 할 뿐 아니라, 성형전의 준비사항으로 프리프레그(prepreg)의 적층 시 일정 두께마다 낮은 온도에서의 가열 및 반복적인 진공배깅(vacuum bagging)에 의한 최대한의 압착을 시켜 적층시 예상되는 고립기포방지 및 두께방향으로의 열전도도 증대를 꾀하며, 성형중의 온도 및 압력변수를 제어하여 최적성형공정조건을 선정하여야 한다.

본 연구에서는 내열성이 우수한 페놀 프리프레그를 사용하여 대형의 두꺼운 내열 복합재 구조물을 제조하기 위한 오토클레이브 성형 메카니즘 및 최적 공정변수설정에 대하여 알아보았다.

2. 본 론

2-1. 구조물형상 및 특징

그림 1은 고온, 고압의 화염에 직접 노출되는 페놀 내열구조물의 임의의 단면으로서, 순간 온도 $3,000^{\circ}\text{C}$ 에서 작용하중이 수십만 파운드에 달하는 고온, 고압하중을 지지하기 위하여 그림에서 보듯이 중앙부위는 최고 두께가 60mm에 상당하는 폼 샌드위치(foam sandwich) 구조를 적용하였다. 특히 샌드위치구조부의 상판은 carbon/phenol과 glass/phenol이 함께 적층된 두께 15mm의 hybrid laminate이며, 폼재료는 작업성 및 기계적 물성이 뛰어난 우레탄(polyurethane)을 선정하였으며, 하

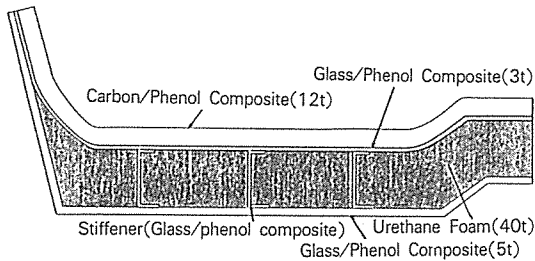


그림 1. 내열식마재의 단면형상

판은 5mm 두께의 glass/phenol laminate, 그리고 상·하판 사이에서 굽힘하중 작용시 전단력 전달 및 굴곡강성, 압축강도를 향상시키기 위하여 glass/phenol의 “ㄷ” 형상의 보강대가 하판 성형시 co-cure되어 중심부위에 설치되도록 한 구조물이다.

이상의 개략도에서 보듯이 전체적으로 적용될 페놀계 복합재 구조는 두께가 최소 5mm에서 15 mm까지로 일반 항공용 복합재 부품에 비해 상당히 두꺼울 뿐 아니라 폭/두께비가 매우 크며, 형상 또한 매우 복잡하여 제조공정의 선정시 페놀 복합재 성형에 있어서 보편적인 프레스 몰딩 공정은 곤란하며, 또한 핸드 레이아웃(hand lay-up)에 의한 상온성형공정은 기계적 물성이 상당히 떨어지므로 오토클레이브(또는 hydroclave)가 가장 적절한 제조공정으로 여겨진다.

본 연구에서는 오토클레이브를 사용하여 위 샌드위치 구조의 상·하 표면부인 페놀계 복합재 성형공정을 결정하기 위하여 기지(matrix) 수지로 사용된 페놀의 열분석을 통한 경화거동연구 및 성형중의 증기압과 성형압력과의 관계, 그리고 복합재가 두꺼워짐에 따른 온도 분포의 특성등을 규명 하므로써 최적 성형 사이클을 결정하였다.

2-2. 사용재료

본 연구에 사용된 재료는 표 1에 표시된 바와 같다. 페놀 수지는 프리프레그 제조시 유리할 뿐 아니라 탄화수율(char yield)이 비교적 높은 레졸형(resole type)을 선정하였으며, 보강섬유 및 형태는 탄소 및 유리섬유로서 작업성 및 굴곡부위의 drape성 우수, lay-up 시간단축 등을 고려하여 모두

표 1. 적용 원재료 사양

No.	항 목	사 양
1	페놀 수지	레졸형
2	유리섬유직포	E-glass, 4매주자직
3	탄소섬유직포	PAN계, 12K, 8매주자직
4	프리프레그	수지함량(Rc) = 40 %
5	우레탄 폼	밀도 = 150kg/m ³

주자직의 직물형태로 적용하였다. 페놀계 프리프레그의 수지함량(resin content)은 평균 40% 정도이며, 160℃, 100psi에서의 수지흐름도(resin flow)는 14.5%, 휘발함량(volatile content)은 약 5.5%이다.

2-3. 경화 사이클 결정

일반적인 페놀계 복합재의 오토클레이브 성형공정은 그림 2에 보인 바와 같다. 본 연구에서는 위 성형 사이클을 기본으로 하여 레졸형의 페놀 수지에 대한 열분석, 즉 경화열 및 경화메카니즘 분석을 위한 시차열분석(DSC : Defferential Scanning Calorimetric Analysis), 온도에 따른 휘발성분발생 특성규명을 위한 열중량분석(TGA : Thermogravimetric Analysis)과 온도-점도 관계를 밝히기 위한 점도분석(RDS : Rheometry Dynamic Spectrometer)의 3가지 실험을 통하여 페놀 수지의 경화특성을 살펴보았으며, 이를 근거로 가열속도 및 유지온도를 결정하였다.

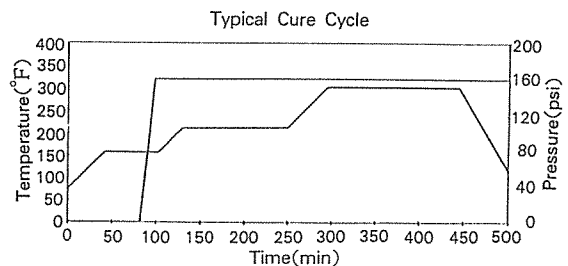


그림 2. 페놀 복합재의 전형적인 경화 사이클

온도의 경우 대체로 2 또는 3단계의 유지시간을 두며, 일정온도에 도달하면, 수지의 점도가 최소화되는 시점을 전후, 가압을 하게된다. 여기서 온도 profile, 가압시점 및 압력크기를 결정 하는데 있

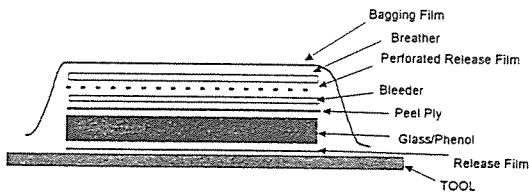


그림 3. 진공 배킹의 적층순서

어서 고려해야 할 사항은 다음과 같다. 그림 3은 본 연구에서 적층판 제조시 적용된 진공 배킹의 부자재 적층순서를 보여주고 있다.

2-3-1. 승온속도

열중량분석(TGA)의 결과, 그림 4에서 보듯이 승온속도가 증가함에 따라 휘발분의 발생 속도가 증가하며, 최대 휘발분 발생온도는 승온속도에 관계없이 대체로 일정함을 알 수 있다. 그림 5의 RDS 결과에서 알 수 있듯이 승온속도가 변함에 따라 최소점도를 나타내는 온도나 최소점도 값에는 큰 차이가 없으나, 승온속도가 감소하면 수지가 충분한 유동성을 갖는 시간대(viscosity window)가 길어지므로 복합재 성형시 과잉의 수지제거가 용이하고 충분한 압착(compaction)을 시킬 수 있다. 그러나 승온속도가 너무 낮으면 오히려 최소점도가 높아져서 수지의 유동이 어려워지는 단점이 있다. 이상의 점도특성 결과로부터는 승온속도가 2°C/min이 적합하다고 판단되나, 실제 대형의 두꺼운 제품의 오토클레이브 상형시는 제품의 위치에 따른 온도

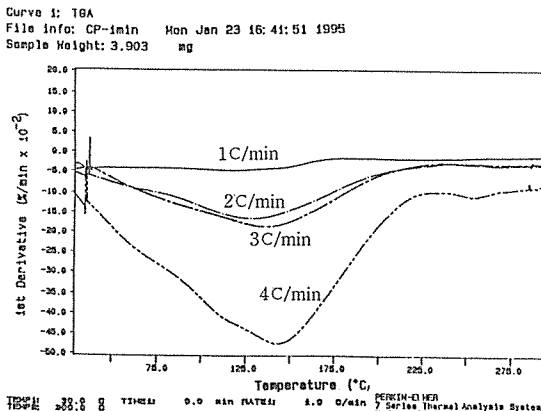


그림 4. Carbon/phenol 프리프레그의 TGA 곡선

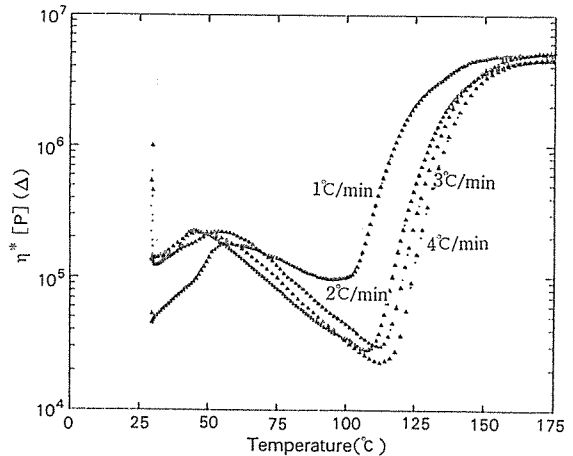


그림 5. Carbon/phenol 프리프레그의 RDS 곡선

편차가 심하게 발생하여, 제품의 크기효과(size effect)를 고려하여 실제 제품의 제작시에는 최소점도가 다소 높더라도 1°C/min으로 승온속도를 낮추어 온도 profile 문제를 해결하였으며, 가압시점 및 압력크기를 조절하여 압착 및 과잉의 수지제거를 시도하였다.

2-3-2. 유지온도

수지가 충분한 유동성을 나타내며 최소점도 도달하기 전의 온도인 70°C에서 초기온도 단계를 설정하였고, 격렬한 경화반응이 시작되며 최소점도를 나타내 주는 온도인 100°C와 최종경화 온도는 150°C로 설정하였는데, 이는 다음의 압력 크기에서 보듯이 사용 오토클레이브의 가압 용량을 고려하여 설정하였으며, 기존의 170°C 경화사이클에 비하여 유지시간을 길게하므로서 충분한 경화가 일어나도록 하였다(그림 6) 이와 같이 중간온도에서 유지시간을 준 결과 최대발휘분 발생속도가 낮아져 성형시 복합재 내부의 기공발생을 상당히 억제할 수 있었으며, 또한 중간온도 유지에 의하여 viscosity window가 길어져서 두꺼운 복합재의 성형중 압착에 필요한 충분한 시간을 확보할 수 있다.

2-3-3. 가압시점

TGA에서 휘발분 최대발생시점 및 점도계에서 수지가 충분한 유동성을 갖는 시점 등을 고려하여

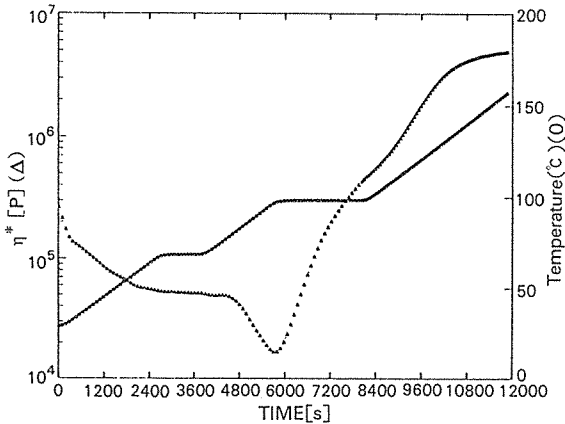


그림 6. Carbon/phenol 프리프레그의 RDS 곡선 (1°C/min, step heating)

70°C 유지 후 40분이 경과한 다음으로 결정하였다.

2-3-4. 압력크기

페놀의 경화 시 부산물로 발생하는 물과 메탄을 성분의 증기압은 온도가 증가할수록 증가하게 되는데, 성형압력은 최소한 최고성형온도에서 발생하는 부산물의 증기압 보다 높아야 된다. 일례로 175°C에서 물의 증기압은 약 170psi로서 오토클레이브의 압력이 이보다 낮으면 휘발분 뿐만 아니라 증기압에 의한 층간균열이 발생할 가능성이 매우 높아진다. 그리고 150°C 이상의 온도에서는 압력 원으로 고가의 질소가스를 사용하여야 하며, 압력이 증가함에 따라 오토클레이브의 구입가격 뿐만 아니라 운용비용이 비싸지는 점을 고려하면 최소한의 압력으로 원하는 물성을 얻을 수 있는 공정의 선택이 매우 필요하게 된다. 따라서 본 개발에서는 최종 압력을 최고성형온도인 150°C에서의 수증기의 증기압(약 150psi)을 고려하여 160psi로 결정하였다.

2-3-5. 온도분포 요구조건

이상의 결과에서 페놀계 복합재 성형에 필요한 온도, 압력, 싸이클은 결정되었지만 실 적용에 있어서 복합재 구조물이 대형화되면 성형장비의 용량 및 제품의 크기/형상에 따라 온도 profile의 편차를 고려할 수 밖에 없다.

제품의 두께방향 및 평판내에서의 허용될 수 있는

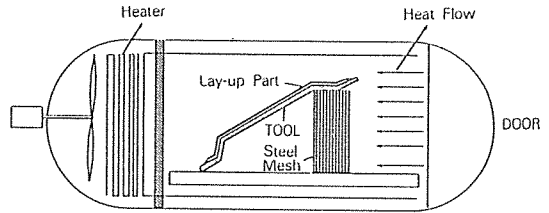


그림 7. 오토클레이브 내에서의 Tool과 제품의 배치도

최대 온도편차는 항공기의 대형 복합재부품 생산시 규제조건인 20°F 이내[5]로 조절하기 위하여 오토클레이브 내에서 적층전·후의 tool의 열분포조사(heat survey)를 통하여 그림 7과 같이 노내의 열유동(heat flow)에 대한 tool의 전면이 균일하게 노출되도록 배치한 결과 전체적으로 20°F 이내의 편차를 보이는 균일한 경화를 달성할 수 있었다. 실제로 제조된 구조물의 부위별 단면관찰로부터 섬유체적, 기공 및 수지과다지역 특성 등의 차이 점은 발견할 수 없었으나 tool의 제조 및 배치, 실제 노내온도 조절시 많은 주의를 요함을 확인할 수 있었다. Tool 위에 제품을 레이아웃했을때 tool과 프리프레그의 사이를 tool면이라고 하면 이부위의 온도를 T_t 라고 하고, 프리프레그와 배킹 부자재 사이의 온도를 T_b 라고 하고, 프리프레그 내부의 온도를 T_p 라고 했을 때 이상적인 온도분포는 $T_t = T_p = T_b$ 가 되어야 한다. 그러나 실제 경우에 있어서는 다음과 같게 해야 한다.

$$T_t \geq T_p \geq T_b$$

여기서 T_b 가 T_t 보다 크게되면 bag side 부터 경화가

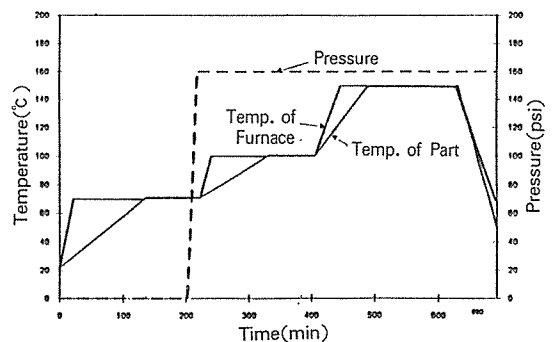


그림 8. 페놀계 탄소복합재의 오토클레이브 경화 싸이클

일어나므로 경화 도중 블리더(bleeder) 등에 의해 휘발분 제거가 어려워지게 되어 경화 후 내부에 고립된 휘발분의 양이 많아져서 내부결함이나 층간분리 등을 일으킬 수 있다.

이상의 조건들을 고려한 수많은 시행착오로부터 최종결정된 경화 사이클은 그림 8과 같다.

2-4. Tooling

본 개발에서는 알루미늄 평판, glass/epoxy, carbon/epoxy를 각각 사용한 성형 tool을 제작하여 위에서 결정된 성형공정대로 제품을 제작하였는데, 이는 최종제품과 동일한 재료를 사용함으로써 제품제작시 열충격 차이를 최소화하여 열변형을 줄이고자 합니다.

carbon과 glass tool의 제조공정을 요약하면 그림 9와 같다. Carbon과 glass tool은 실제 제품과 동일한 하나의 마스터(master : 목형)에서 제조하였다.

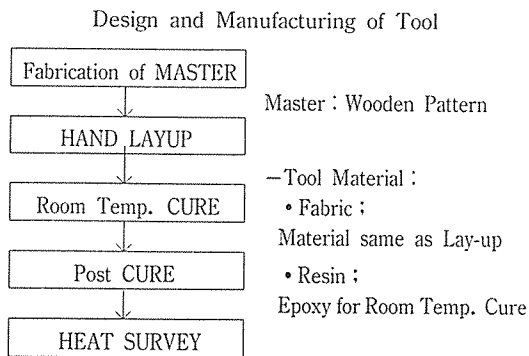
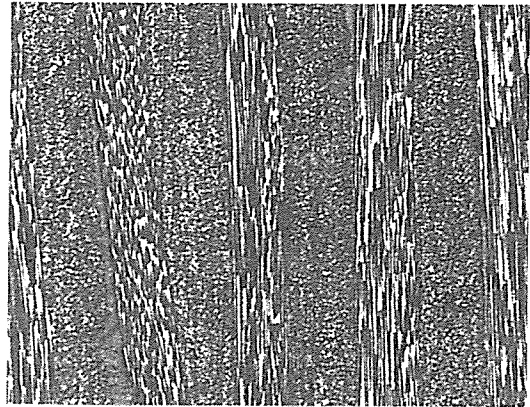


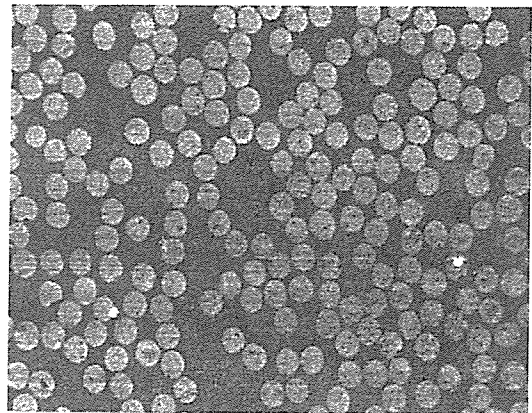
그림 9. Tool 제조 공정도

2-5. 시편제조 및 분석

수지함량 40%의 프리프레그를 이용하여 제조한 시편의 수지함량은 약 38% 정도였으며, 그림 10은 광학현미경에 의한 시편의 두께방향으로의 단면사진으로서 전체적으로 층간분리를 찾아보기 힘들었으며, transverse crack이 일부 존재함을 알 수 있었다. 국부적인 transverse crack의 확대사진에서 보듯이 기공이 없는 상태를 볼 수 있으며 층간에



(a) × 40



(b) × 640

그림 10. 페놀계 탄소복합재의 광학현미경 사진

약간의 수지과다영역이 보이는 것은 비교적 낮은 성형압력에 기인한다고 여겨지나 이러한 영역이 최종제품의 요구물성인 기계적 강도 및 삭마율에는 영향이 없음을 확인하였다.

그림 11은 제품성형시 동일한 공정 cycle로 제조된 IRP(Inspection Reference Plate)의 C-scan 결과를 보여주고 있다. 이는 시편의 두께방향으로 임의의 크기를 갖는 인위적인 결함을 삽입한 후 이를 C-scan으로 확인함으로써 본 비파괴검사방법의 정확도를 보정한 후 실제제품의 결함유무 및 크기를 판단하기 위한 실험이다. 위와 같은 실험결과를 통하여 최종결정된 성형공정으로 제조된 시편 및 제품은 void 및 층간분리 발생없이 제조됨을 확인할 수 있었다.

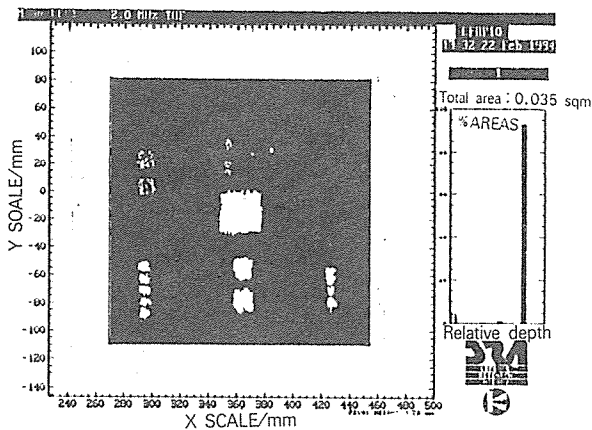


그림 11. IRP 시편의 Ultrasonic C-scan

표 2는 carbon/phenol 평판의 굴곡강도시험 (ASTM D790) 결과로서 6개의 시편 시험결과 약 270MPa의 평균값을 보여주고 있는데 이는 프레스 모듈딩 공정에서 성형온도 160℃, 성형압력을 170~1,000psi까지 변화시키면서 제조한 시편의 굴곡 강도가 290~300MPa로서 성형압력에 크게 영향을 받지 않음을 보여주고 있는 실험결과[6]와 비교할 때, 오토클레이브에 의한 비교적 낮은 압력에서의 성형이 void 및 기계적 강도 관점에서 기존의 널리 적용되고 있는 프레스공정에 비하여 뒤떨어지지 않음을 알 수 있다. 여기서의 약 10% 이내의 강도차이는 표 3에 나타낸 제조된 시편의 수지함량

표 2. 오토클레이브와 프레스 모듈딩 공정에 의한 굴곡강도 비교

No.	시편두께 (mm)	시편폭 (mm)	Span폭 (mm)	최대 하중 (N)	굴곡강도 (MPa)
1	6.01	13.77	180	958	260.03
2	6.00	14.07	180	970	258.53
3	6.25	13.73	180	1156	290.98
4	6.03	13.97	180	1120	297.66
5	5.93	13.83	180	900	249.83
				평 균	271.40
프레스 모듈딩에 의한 값[6]					290.00

표 3. 성형방법에 따른 밀도 및 수지함량 비교

	밀도(g/cc)	수지함량(%)
오토클레이브 법(160psi)	1.51	38
프레스 모듈딩 법(1,000psi)	1.55	32

및 밀도차이에서 보듯이 프레스 모듈딩 공정에서의 시편의 경우 섬유 체적비가 크며 이는 직접적으로 강동향상에 기여하게 된다.

본 개발의 응용대상의 경우는 강도도 중요하지만 고온에서의 탄화율 역시 중요한 인자로서 수지함량을 어느 값 이하로 할 수 없는 이유에서 강도저하의 원인을 찾을 수 있다.

3. 결과 및 결론

이상과 같은 오토클레이브 제조공정연구를 수행하여 복잡하고 두꺼운 형상의 페놀계 복합재(최대 두께 15mm, 크기 2m×2m) 구조물을 성공적으로 개발할 수 있었으며, 이는 오토클레이브 공정 후 기계적 강도비교, 광학 현미경관찰 및 ultrasonic C-scan에 의한 분석 등을 통하여 기존의 hydroclave 또는 프레스에 의한 고압의 성형공정을 사용하지 않더라도 우수한 물성의 제품을 제조할 수 있음을 보여주고 있다. 특히 성형공정 결정에 있어서 일반적으로 수지의 분석 및 소형시편으로 추론된 싸이클은 실제 대형제품 적용시 장비, tooling 등의 여건에 따라 수정이 불가피함을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 오토클레이브를 이용한 비교적 낮은 압력에서의 페놀계 복합재의 제조가능성 확인은, 페놀계 복합재의 고품질화, 복잡한 형상의 제품제조, 연속섬유보강제품 제조가능 및 제품 크기 등의 제약을 해결할 수 있게 되므로서 그 응용 가능성 증대에 크게 기여할 수 있다고 본다.

참 고 문 헌

1. F. Abrams and M. Urganish, "Effect of Pressure on Phenolic Cure", Proc. of the American Society for Composites, 7th Tech. Conf., 1992, Oct. 13-15, pp.59-68.
2. D.E. Hanks and M.C. Lee, "Processing Science of Thick-section Composites", SAMPE Quaterly, Vol.19, No.2, 1988, pp.19-28.
3. T.E. Twardowski, S.E. Lin and P.H. Geil, "Curing in Composite Laminates : Thick Sections

and Simulations", 6th Tech, Conf, Proc, of the American Society for Composites, Albany. New York, 1991, Oct. 7-9, pp.154-163.

4. T.W. Kim, E.J. Jun and W.I. Lee, "Compaction Behavior of Composite laminates During Cure", SAMPE Journal, Vol.24, No.5, 1988.

5. Boeing Process Specification No. BAC5317

-2. Revised "B" 12-7-89.

6. B.S. Kim, J.H. Byun, T.W. Kim, S.K. Lee, K.S. Kim, "Development of Processing and Manufacturing Technology for Light Structure", Ministry of Science and Technology(MOST), Report, August, 1994, pp.179-206.
