

## 論文

산화억제제 첨가에 의한 탄소/탄소 복합재료의 물성에 관한 연구:  
9. 복합재료의 충격특성에 관한 연구박수진<sup>\*,\*</sup>, 서민강<sup>\*</sup>, 이재락<sup>\*</sup>

## Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites: 9. Studies on Impact Properties of the Composites

Soo-Jin Park<sup>\*,\*</sup>, Min-Kang Seo<sup>\*</sup>, Jae-Rock Lee<sup>\*</sup>

## ABSTRACT

In this work, the effect of molybdenum disilicide(MoSi<sub>2</sub>) content on the impact properties of carbon-carbon composites(C/C composites) was investigated in the presence of MoSi<sub>2</sub>. The content of MoSi<sub>2</sub> was varied in 0, 4, 12 and 20 wt% on the basis of resin matrix for anti-oxidation properties of the composites under high temperature. As a result, the composites made with MoSi<sub>2</sub> resulted in an increase of interfacial adhesion between fibers and matrix, which could improve the impact properties of the composites. Especially, 12 wt% MoSi<sub>2</sub> composites showed the highest impact properties in the present system. This was probably due to the existence of brittle-to-ductile transition(BDT) properties of MoSi<sub>2</sub> in the vicinity of 900°C, resulting from increasing the interfacial adhesion force among fibers, filler, and matrix in the composites.

## 초 록

본 연구에서는 고온 산화분위기 하에서 탄소/탄소 복합재료의 내산화 특성 향상을 위해 사용된 이규화 몰리브덴(MoSi<sub>2</sub>)의 함량(0, 4, 12, 그리고 20 wt%)에 따른 복합재료의 충격특성에 관하여 고찰하였다. 결과로서, MoSi<sub>2</sub>가 함침된 탄소/탄소 복합재료는 이를 함유하지 않은 것에 비하여 충격특성 향상의 원인이 되는 탄소섬유와 매트릭스 수지간의 계면결합력 증가를 가져왔으며, 특히 12 wt% MoSi<sub>2</sub>가 현재의 시스템에서 가장 우수한 충격특성을 나타내었다. 이는 복합재료 내의 탄소섬유, 필러, 그리고 매트릭스 수지간의 계면 접착력의 증가를 가져오는 900°C 전후에서 MoSi<sub>2</sub>의 취성-연성 전이(BDT) 작용 때문이라 사료된다.

**Key Words:** 충격특성(Impact properties), 탄소-탄소 복합재료(Carbon-carbon composites), 내산화성(Anti-oxidation properties), 계면접착력(Interfacial adhesion), 취성-연성전이특성(Brittle-to-ductile transition (BDT) properties)

## 1. 서론

복합재료란 금속, 세라믹, 고분자재료 등에 보강재(유리, 탄소섬유 등)를 결합시켜 경량성, 설계유연성, 내식성, 피로

저항성, 치수안정성 등의 기능을 부여한 신소재를 말한다. 이 중 탄소/탄소 복합재료는 고온 환경에서 응용 구조물에 사용되는 아주 우수한 성능을 가진 재료로서 다른 재료에 비하여 내열성과 열적 안정성이 뛰어나며, 비산화성 상태

\*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

\* 한국화학연구원 화학소재연구부

에서는 2000~3000℃의 고온에서도 기계적 물성의 저하가 거의 없는 유일한 재료이다. 또한, 기계적 물성치에 대한 기지(matrix)의 영향이 적으며, 내부식성, 내약품성, 열전도성, 전기 전도성, 내방사성 등이 우수하다[1-4].

탄소-탄소 복합재료의 용도는 특유의 초고온에서의 우수한 기계적 특성과 경량을 활용한 분야에 집중돼 있다. 따라서 로켓, 우주비행체 등의 고온구조물, 반도체 제조용 고온로, 핵융합로의 제 1로벽 및 방위산업용 경량구조에도 상당한 수요를 확보하고 있으며, 점차 일반 산업용으로도 시장을 확대해 나가고 있는 추세이다. 특히 항공기의 경우 알루미늄, 티타늄, 세라믹 등의 소재에서 탄소-탄소 복합소재가 영역을 확대해 나가고 있으며, 현재는 동체 부문에서 선두, 날개 등 점차 적용부위가 확대되고 있다. 우주 비행체의 경우에는 상당부분이 탄소복합소재로 이루어져 있음은 물론이며, 기존의 브레이크 디스크에 많이 사용되어 온 강철계열의 재료에 비해 고온에서 비강성과 비강도가 높고, 열적 구조적 안정성과 함께 적당한 마찰계수 특성을 가지고 있어, 고속 경주용 자동차, 고속전철과 항공기의 브레이크 디스크에 많이 사용되고 있다[5-7].

복합재료 적층 구조물을 항공기의 날개, 동체의 외피구조 그리고 항공기용 엔진의 압축기 블레이드 등에 사용하는 경우에, 항공기가 이륙하거나 비행할 때 작은 돌이나 새, 우박 등에 의해 외부로부터 충격(impact)을 받을 수 있다. 외부로부터 가해지는 이러한 충격은 탄환이나 고속충돌 등의 충격에 비해 충격체의 운동속도가 낮아 충격 에너지 정도가 상대적으로 낮다. 이러한 저속충격을 받는 복합재료 구조물은 충격을 가한 표면에서는 육안으로 충격여부를 알 수 없는 경우가 많다. 이것이 금속재료와 복합재료의 또 하나의 차이점이다. 금속재료는 탄성영역을 초과하는 충격 에너지를 외부로부터 받을 때 소성변형을 함으로써 에너지를 흡수하는 반면 섬유강화 복합재료는 탄성 변형에너지를 초과하는 하중을 받게 되면 소성변형이 거의 없어 손상이 발생하게 되며, 이로 인해 기계적 성질이 저하된다. 특히 저속충격에 의한 손상은 충격을 받은 쪽의 적층판 표면에는 거의 발생하지 않고 충격을 가한 반대쪽 면이나 내부에 층간분리나 기지균열 등의 손상형태로 발생한다. 복합재료의 손상 중 층간분리는 균열이 적층판을 이루는 단층들의 경계에서 발생하는 것으로, 층과 층 사이의 계면 결합력의 약화가 주된 원인이라고 알려져 있다[8,9].

따라서, 본 연구에서는 고온 산화 분위기 하에서 탄소/탄소 복합재료의 내산화 특성을 증진시키기 위하여 사용한 MoSi<sub>2</sub>의 함침량을 달리하여 제조한 탄소/탄소 복합재료에 대한 저속낙하 충격실험을 행한 후, 이에 따른 충격특성의 변화를 고찰하고자 하였다. 또한 충격실험 후의 시험편 내의 잔류응력을 확인하기 위하여 층간전단강도를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 시편 제조

본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 polyacrylonitrile(PAN)계 고강도 탄소섬유(TZ-307, 12K)를 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 탄소 매트릭스 전구체로는 강남화성(주)에서 생산된 레졸계 페놀수지(CB-8057)를 사용하였다. 단일공정 처리와 산화역제 목적으로 사용된 이규화 몰리브덴(MoSi<sub>2</sub>)은 Aldrich 사로부터 제공받은 밀도가 6.310 g/cm<sup>3</sup>이고 입자 크기는 섬유직경 7 μm보다 작게 freezer/mill(Spexcertiprep Co., spex 6700)을 이용하여 0.34 μm 정도 크기로 분쇄하여 사용하였다.

탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 이미 보고된 바와 같은 방법으로[10], 우선 페놀수지에 MoSi<sub>2</sub>를 0, 4, 12, 20%의 중량비로 고르게 첨가한 후 여기에 준비된 탄소섬유를 통과시키는 연속공정에 의한 일방향 필라멘트 와인딩법을 이용하여 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그를 적층하여 hot-press를 이용한 진공 bagging 방법으로 [11] 성형 압력과 열에 의해서 경화시킨 후 탄소섬유/페놀수지 복합재료를 성형하였다. 제작된 각각의 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에서 1100℃까지 시간당 10℃의 속도로 승온시킨 후, 2시간 동안 탄화시켜 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 제조한 복합재료는 물성 시험의 크기에 맞추어 가공하였으며, 섬유 체적비(fiber volume fraction)는 약 60%(±2%)이었다.

### 2.2 밀도 및 기공도 측정

탄소/탄소 복합재료의 탄화후 밀도 및 기공도 측정은 오차 범위가 0.0005%인 Mettler H31AR balance를 사용하여 ASTM C 20-83에 준한 수중치환법을 사용하여 측정하였다.

### 2.3 충격특성

탄소/탄소 복합재료의 충격특성은 저속 낙하 충격시험법에 의한 drop-weight impact tester(ROSAND Instrumented Falling Weight Impact Tester, Type 4)를 사용하여 가로 70 mm, 세로 12.4 mm, 그리고 두께 4 mm의 크기를 가지는 시편을 가지고 고찰하였으며, 최대 낙하 높이 및 속도를 각각 1 m와 1.8 m/sec로 고정하였다.

### 2.4 형태학적 특성

충격시험 후 복합재료 파단면의 형태학적 특성 변화를 주사전자 현미경(SEM; Philips XL30S FEG Scanning Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였다.

### 2.5 잔류응력

충격 시험 후 탄소/탄소 복합재료의 잔류응력을 측정하기 위한 방법 중 하나로서 기계적 계면 특성에 의한 삼점 굽곡시험으로부터 얻을 수 있는 층간전단강도(interlaminar shear strength, ILSS) 시험을 ASTM D2344에 준하여 행하였다. Cross-head speed는 2 mm/min, span-to-depth ratio는 4:1로 고정하여 각 조건당 6개씩을 측정하여 그 평균값으로부터 아래의 식 (1)을 이용하여 구하였다[12].

$$ILSS = \frac{3F}{4bd} \quad (\text{at } L/d \text{ being a constant}) \quad (1)$$

여기서  $F$ 는 파괴시의 하중(kg),  $b$ (m)는 시편의 넓이,  $d$ (m)는 시편의 두께 그리고  $L$ 은 span간의 거리(m)를 나타낸다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 밀도 및 기공도

Fig. 1은 산화역제제로 사용한 이규화 몰리브덴( $MoSi_2$ )의 함량에 따른 탄소/탄소 복합재료의 밀도( $D_b$ ) 및 기공도( $P_o$ )를 나타낸 것이다. 예상한 바와 같이 복합재료 내에  $MoSi_2$ 의 첨가량이 증가할수록 밀도는 증가하였으며 기공도는 감소하였다. 그러나 첨가량이 12 wt% 이상이 되면 밀도 및 기공도가 더 이상 변화하지 않고 일정하였는데, 이는 복합재료의 열린 기공 및 닫힌 기공에 존재하는  $MoSi_2$  존재 때문이라 사료된다. 즉,  $MoSi_2$ 의 본질적인 성질인 BDT 거동으로 해석할 수 있으며, 또한 매트릭스와 섬유간의 계면결합력과 흑연화도 등으로 생각할 수 있다.

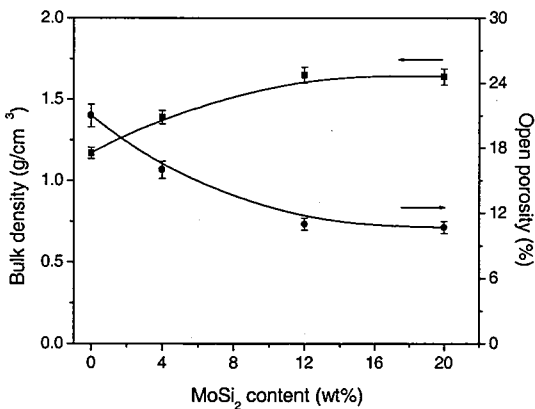


Fig. 1 Bulk density and open porosity of C/C composites as a function of  $MoSi_2$  content.

이를 좀 더 자세하게 고찰하면 복합재료의 열린 기공 및 닫힌 기공에 존재하는  $MoSi_2$ 가 900°C 이상에서 취성-연성 전이특성(brittle-to-ductile transition, BDT)을 가지므로 탄화(1100°C) 및 흑연화(2300°C) 과정에서 연성성질로 변화하여 복합재료에 형성된 기공을 채워주는 역할을 하며, 고온에서 복합재료의 충전재로서 작용 시에는 물성을 증가시키는 요소로 작용할 것이라 사료된다.

### 3.2 저속충격 파괴거동

충격특성은 복합재료의 파괴인성정도를 평가할 수 있는 중요한 기계적 특성 중 하나로서 복합재료에 충격이 가해질 때 전달된 하중은 재료 내부로 흡수되어 복합재료의 잔류응력에 영향을 미친다. 그리고 이렇게 가해진 응력이 복합재료의 가장자리에 도달하게 되면 궁극적으로 파괴가 일어난다. 따라서, 섬유강화 복합재료의 충격에 따른 파괴거동은 강화재와 매트릭스 수지간의 결합조건 및 이들간의 특성, 그리고 재료의 특성에 따라 변화한다. 특히, 복합재료의 저속 충격시험에서는 재료가 전체적으로 반응할 수 있는 충격에 대한 지속시간이 충분하여 복합재료는 더 많은 에너지를 탄성적으로 흡수할 수 있으므로 고속 충격시험보다 재료의 동적 구조반응에 관한 고찰이 중요하다. 왜냐하면 고속 충격시 복합재료는 섬유의 절단(fiber breakage)에 의한 판통에 의하여 파괴되지만, 저속 충격시에는 층간분리(delamination) 및 매트릭스의 크랙(cracking), 그리고 섬유의 절단 등에 의해서 파괴가 일어나기 때문이다.

저속 충격시험시 불균일하며 이방성을 가지는 섬유강화 복합재료는 충격에 의하여 다음과 같은 4가지 주요 동적 파괴거동을 나타낸다[13].

#### (1) Matrix mode

횡방향 저속 충격시험에 의해 야기되는 첫 번째 파괴형태로서 인장, 압축 또는 전단력에 의한 크랙의 발생뿐 만 아니라 섬유와 매트릭스간의 debonding도 일어난다. 이러한 매트릭스의 크랙은 섬유와 매트릭스간의 부적합에 기인하며 일방향 적층 복합재료에서는 섬유방향에 평행한 방향으로 전파가 진행된다.

#### (2) Delamination mode

Delamination(박리)은 서로 다른 섬유 배향성을 가지는 적층판 사이의 resin-rich 영역에서 층간전단강도에 의하여 발생하는 크랙이다. 따라서, 적층시 섬유들간의 이방성이 커지면 박리 면적은 커질 것이며, 이러한 박리는 재료의 특성, 적층 순서 및 두께에 의해 영향을 받는다.

박리에 의한 파괴지점에서 흡수된 탄성변형에너지(elastic strain energy,  $E_e$ )에 관하여 Dorey[14-16]는 다음과

같은 식 (2)를 제안하였다.

$$E_e = \frac{2\tau^2 \cdot w \cdot L^3}{9E_b \cdot t} \quad (2)$$

여기서,  $t$ 와  $w$ 는 시험편의 두께(m)와 폭(m)을,  $\tau$ 와  $E_b$ 는 시험편의 ILSS와 굴곡탄성계수를[9], 그리고  $L$ 은 지점간의 거리(m)를 나타낸다.

### (3) Fiber mode

일반적으로 penetration(관통)의 전 단계인 섬유 손상에 의한 복합재료의 파괴는 매트릭스의 cracking과 delamination 보다 훨씬 후에 발생하며, 이러한 파괴는 국부적으로 작용하는 높은 응력 및 전단력 때문이다.

섬유의 파괴를 위해 요구되는 에너지(fiber failure energy,  $E_f$ )에 대하여 Dorey는 다음 식 (3)을 제안하였다[15].

$$E_f = \frac{\sigma^2 \cdot wtL}{18E_b} \quad (3)$$

여기서,  $\sigma$ 는 시험편의 굴곡강도를[11] 나타낸다.

### (4) Penetration mode

관통은 거시적인 파괴이며 최종적으로 섬유 손상이 충격에 의해 임계값에 도달하면 발생한다. Dorey[14]는 시험편을 관통시키는데 필요한 에너지(penetration energy,  $E_p$ )를 다음 식 (4)로 나타내었다.

$$E_p = \frac{\pi \cdot \gamma t w}{d} \quad (4)$$

여기서,  $\gamma$ 는 시험편의 파괴인성에너지( $G_{IC}$ )를,  $d$ 는 사용한 충격봉의 지름(10 mm)을 나타낸다.

위와 같은 섬유강화 적층복합재료의 파괴거동에 관한 이해는 복합재료의 충격시 발생하는 반응 메커니즘뿐만 아니라 구조재료의 잔류응력에 관한 유용한 정보와 복합재료의 충격손상 및 전파에 대한 폭 넓은 정보를 제공하기 때문에 매우 중요하다. 위에서 언급한 충격거동에 관한 이론식을 통하여 탄소/탄소 복합재료의 충격실험 후 시험편의 관통을 위한 최종 에너지 값을 유추할 수가 있다. Fig. 2에 본 실험 조건에서 이론상으로 계산한 탄소/탄소 복합재료의 충격에 의한 관통시 요구되는 에너지 값을 나타내었으며, 4~12 wt% MoSi<sub>2</sub>를 함유한 복합재료의 경우가 전체적으로 우수한 내충격 특성을 가질 것이라 예상된다.

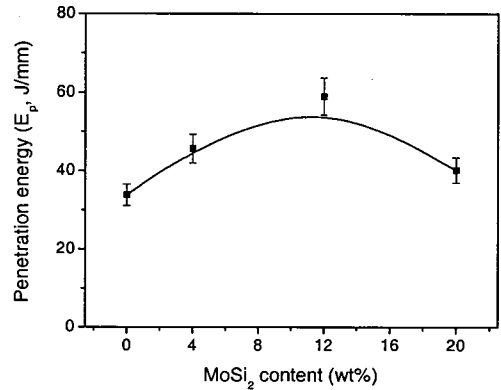


Fig. 2 Theoretical penetration energy of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content.

### 3.3 충격강도 및 에너지

매트릭스 수지에 필러로서 세라믹 분말을 포함하고 있는 탄소/탄소 복합재료의 기계적 특성에 관한 것은 여러 연구자들의 주요 관심사항이 되어 왔다[17,18]. 그러나 세라믹을 포함한 탄소/탄소 복합재료는 충격하중에 약하여 이에 따른 구조적인 결함을 상당히 초래하였다. 그리고 섬유강화 복합재료에 대한 국소 충격하중은 구조물의 하중-지지력에 대한 감소를 초래하는 광범위한 손상을 가져온다. 따라서, 최종 복합재료의 파괴인성의 손실을 가져오지 않음과 동시에 충격에 대한 저항성을 향상시킬 수 있는 최적 조건의 복합재료를 설계하는 것이 내산화특성을 가지는 탄소/탄소 복합재료의 제조에 있어서 중요한 관심사항 중 하나이다.

충격시험동안 측정된 전체적인 충격 에너지(total impact energy,  $E_{tot}$ )는 초기 충격시 에너지(initiation energy,  $E_{in}$ )와 전파 에너지(propagation energy,  $E_{pro}$ )의 합으로 계산되어 진다. 만일 시험편이 파괴에 대하여 탄성을 가지며, 응력이 단순 빔이론(simple beam theory)을 따른다면 동일한 섬유들로 강화된 일방향 복합재료에서의 초기 충격에너지는 식 (5)를 이용하여 구할 수 있다[19].

$$E_i = \frac{Lwt}{18} \cdot V_f \cdot \frac{\sigma_f^2}{E_f} \quad (5)$$

여기서,  $L$ 은 지점 사이의 거리(m),  $w$ 와  $t$ 는 각각 시험편의 폭(m)과 두께(m)를,  $V_f$ 는 복합재료의 섬유부피분율(%), 그리고  $\sigma_f$ 와  $E_f$ 는 사용한 탄소섬유의 인장 또는 압축에 의한 응력과 탄성계수를 각각 나타낸다.

충격 에너지의 2차 영역,  $E_{pro}$ 는 재료의 파괴 메커니즘에 의존하며, 재료의 특성뿐만 아니라 시험편의 기하학적 특

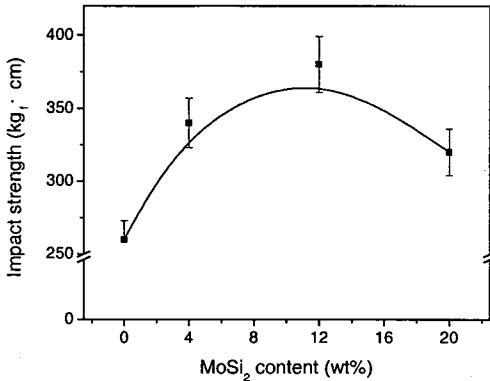


Fig. 3 Impact strength of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content.

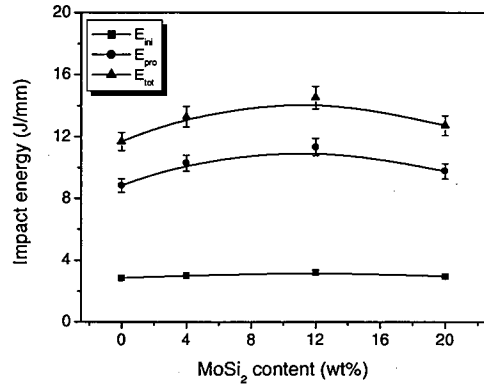


Fig. 4 Impact energy of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content.

성에 의해서도 영향을 받기 때문에 매우 복잡하다. 유사한 기하학적 특성을 가지는 시험편의 경우에 있어서, 파괴 초기 및 전파 과정에서 흡수된 에너지의 상대적 백분율은 재료의 연성 정도를 평가하는 지침이 된다.

연성지수(ductility index, *DI*)는 다음 식 (6)에 나타난 것처럼 전파 충격에너지에 대한 초기 충격에너지의 비로 정의된다[20].

$$DI = \frac{E_p}{E_i} \quad (6)$$

따라서, 취성 재료는 낮은 *E<sub>pro</sub>*를 가지며, 결과로서 낮은 *DI* 값을 나타낸다.

Figs. 3과 4에 저속 낙하충격시험기를 사용하여 측정한 MoSi<sub>2</sub> 첨가량에 따른 탄소/탄소 복합재료의 충격강도와 에너지를 나타내었다. 탄소/탄소 복합재료의 충격강도와 에너지 값은 MoSi<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 향상되었으며, 이는 앞서의 파괴인성 결과와 일치한다. 즉, MoSi<sub>2</sub>가 함유된 탄소/탄소 복합재료는 이를 함유하지 않은 복합재료에 비하여 충격-손상 거동에 상당한 영향을 받음을 알 수 있었다 [17].

위의 결과를 보다 자세하게 고찰하면, 일반적으로 저속 낙하속도인 1.8 m·s<sup>-1</sup> 가지고 복합재료에 충격-손상을 가하면, 복합재료의 손상영역(damage zone)은 soft 영역으로 작용을 하여 매트릭스의 cracking, 섬유와 debonding과 delamination, 그리고 이에 따른 파괴 때문에 외부로부터 받은 응력을 국부적으로 확대시키는 작용을 한다[21]. 그러나 충격하중에 의한 이러한 파괴거동은 복합재료 내의 MoSi<sub>2</sub> 존재 때문에 방해 받는다. 왜냐하면 MoSi<sub>2</sub> 충전제는 최종 복합재료의 파괴인성의 증가를 가져오는 BDT 특성을 가져 섬유, 매트릭스 수지, 그리고 충전제 사이에서 크랙의 성장 경로의 형성을 억제하는 중요한 성분으로 작용하기 때문이다.

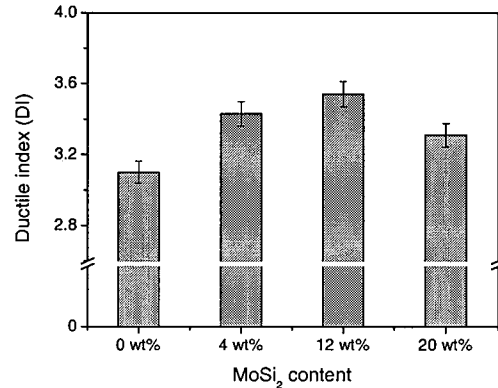


Fig. 5 Ductile index of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content.

즉, MoSi<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 최고 하중을 나타낸 후에도 완만한 강도 유지를 보여주고 있는데, 일반적으로 최고 하중을 나타낸 후 급격한 강도저하를 나타내는 특징을 가진 취성 복합재료가 앞에서 설명한 바와 같이 900℃ 이상에서 BDT 특성을 나타내는 MoSi<sub>2</sub>의 효과로 인하여 연성이 증가하였기 때문이라 사료된다[22].

이를 좀 더 고찰하면 MoSi<sub>2</sub>의 고유특성인 BDT 거동과 섬유와 매트릭스, 그리고 MoSi<sub>2</sub> 사이의 접착 표면적의 증가에 따른 매트릭스와 섬유간의 계면결합력 향상과 흑연화도의 증가로 생각할 수 있다. 즉, 취성-연성 전이특성을 가지는 MoSi<sub>2</sub>가 열처리 과정에서 연성성질로 변화하여 복합재료에 형성된 열린 기공을 채워주는 역할을 하여 밀도를 증진시키고 동시에 고온에서 복합재료의 충전제로서 작용하여 물성을 증가시키기 때문이라 사료된다.

결론적으로 말하면, Fig. 5에서처럼 MoSi<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 연성지수, *DI*가 증가함과 동시에 충격특성도 향상되는 강인성의 증가를 보여주며, 특히 12 wt%에서 가

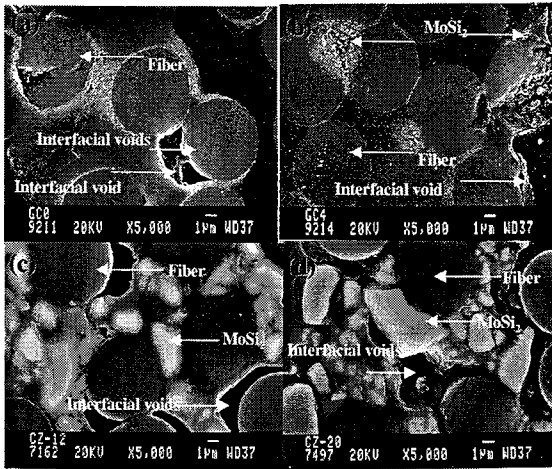


Fig. 6 Cross-sectional morphology of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content: (a) 0 wt% MoSi<sub>2</sub>, (b) 4 wt% MoSi<sub>2</sub>, (c) 12 wt% MoSi<sub>2</sub>, (d) 20 wt% MoSi<sub>2</sub>.

장 우수함을 알 수 있었다. 그리고 이와 같은 충격특성의 증가는 복합재료의 기계적 계면특성의 결과와 비례하며, 이는 산화억제제로서 MoSi<sub>2</sub>를 사용한 탄소/탄소 복합재료의 전체적인 내산화 특성뿐만 아니라 마찰에 대한 저항성 등과 같은 기계적 물성의 향상을 가져온다[6,10,23].

### 3.4 형태학적 특성

Fig. 6은 MoSi<sub>2</sub>의 첨가에 따른 탄소/탄소 복합재료의 형태학적 특성을 나타낸 것이다. SEM 결과에서 알 수 있듯이, MoSi<sub>2</sub>의 존재는 미시적인 범위에서 횡단면 모폴로지의 큰 변화를 가져왔다. 즉, 사용한 탄소섬유와 MoSi<sub>2</sub>를 포함하고 있는 매트릭스 수지간의 결합이 어떻게 이루어져 있는가를 확인할 수 있었으며, MoSi<sub>2</sub>를 함유한 복합재료가 보다 좋은 함침상태를 나타내었다. 이는 MoSi<sub>2</sub>를 함유하지 않은 복합재료와 비교할 때 산소의 공격에 대한 보호층으로 작용하는 MoSi<sub>2</sub>에 의한 유동확산방지층(mobile diffusion barrier)의 형성에 의하여 최종 복합재료의 열안정성이 향상되어 탄소섬유와 매트릭스간의 계면 결합력이 향상되었기 때문이라 사료된다. 따라서, 본 실험에서 사용한 MoSi<sub>2</sub>는 탄소섬유와 매트릭스 수지간의 계면 특성의 향상을 가져와 최종 탄소/탄소 복합재료의 기계적 물성의 증가를 가져오는 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

### 3.5 잔류응력

탄소/탄소 복합재료에서의 충격실험 후 잔류응력을 평가하기 위하여 short-beam test법에 의한 중간전단강도 값을 식 (1)을 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내

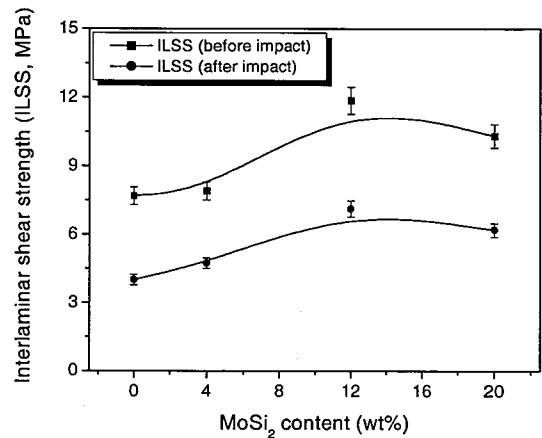


Fig. 7 Interlaminar shear strength of C/C composites as a function of MoSi<sub>2</sub> content before and after impact test.

었다. 결과에서 알 수 있듯이 다른 물성들과 마찬가지로 MoSi<sub>2</sub>가 12 wt%일 때 최고 값을 나타내다 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 MoSi<sub>2</sub>를 함유한 복합재료는 약 40%의 응력 감소를 나타낸 반면, 이를 함유하지 않은 경우에는 약 50% 정도의 응력 감소를 나타내었다. 이에 대한 설명은 앞에서 언급한 것처럼 복합재료의 물성에 미치는 MoSi<sub>2</sub>의 첨가량에 따른 효과로 설명할 수가 있다. 즉, 섬유와 매트릭스와 MoSi<sub>2</sub> 분말 사이의 접착 표면적의 증가나 감소에 의한 원인과 MoSi<sub>2</sub>의 고유 성질인 900℃ 전후에서의 BDT 거동으로 해석할 수 있다.

본 실험에서 행한 MoSi<sub>2</sub> 첨가에 따른 기계적 특성의 향상은 서로 다른 열팽창계수를 가진 페놀수지와 분산된 MoSi<sub>2</sub>로 구성된 복합재료가 탄화한 후 자연 냉각시 가지게 되는 잔류응력에 기인한다. 즉 페놀수지의 경우 선열팽창계수( $\beta$ )가  $60 \sim 70 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이며, MoSi<sub>2</sub>의 경우는  $\beta$ 가  $8.1 \sim 8.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로 페놀수지보다 훨씬 낮다[24]. 따라서, 복합재료에서 잔류응력은 MoSi<sub>2</sub>에 압축력을 가하게 되고, 계면과 계면사이에서는 접점방향에서는 인장력을 받으며 방사상으로는 압축력을 받게된다. 따라서 탄소/탄소 복합재료에서 압축 잔류응력을 가진 MoSi<sub>2</sub> 분말들은 분말 내에서는 파괴 저항성을 가지며 파단진행을 조절하는 pinning effect를 보여준다. 또한, 분말간의 파괴는 크랙들이 분산된 MoSi<sub>2</sub> 분말과 페놀수지사이의 계면을 우회하므로써 극소화된다. 이와 같은 결과로 해서, 크랙이 계면에서 우회하는 동안 파괴시 요구되어지는 에너지는 MoSi<sub>2</sub> 분말이 복합재료의 기계적 물성을 증가시킬 수 있는 충분한 강도를 가질 때 흡수하게 된다. 그러나 MoSi<sub>2</sub>의 함량이 12 wt% 이상이면 섬유와 수지의 계면사이에도 하나의 interphase를 형성시켜 오히려 계면결합력의 저하를 초래하여 최종 탄소/탄소 복합재료의 물성의 저하를 가져온다.

### 결 론

과괴인성 및 충격에너지 결과로부터, 산화억제제로 사용된 MoSi<sub>2</sub>는 탄소섬유와 매트릭스간의 계면 접착력의 향상을 가져와 최종 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는데 매우 중요한 인자로 작용하였다. 즉, MoSi<sub>2</sub>를 함유한 탄소/탄소 복합재료는 이를 함유하지 않은 복합재료와 비교하여 탄소섬유와 매트릭스 수지간의 부착력의 향상과 과괴현상에 대한 내저항성의 증가로 인하여 충격특성의 향상을 가져왔으며, 최적 성형조건은 MoSi<sub>2</sub> 함량 12 wt%이었다. 그러나 MoSi<sub>2</sub> 함량 12 wt% 이상에서는 충격특성이 더 이상 향상하지 않았는데, 이는 기공도의 증가로 인한 밀도 감소와 충격실험 후의 ILSS를 통해 확인한 계면 결합력의 저하에 기인하는 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- 1) G. Savage, In, *Carbon-Carbon Composites*, Chapman and Hall, London, 1993, pp. 157-191.
- 2) M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1992.
- 3) B. Rand, In, *Essentials of Carbon-Carbon Composites*, ed. by C. R. Thomas, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993, p. 67.
- 4) J. Rodríguez-Mirasol, P. A. Thrower, and L. R. Radovic, "On the Oxidation Resistance of Carbon-Carbon Composites: Importance of Fiber Structure for Composite Reactivity," *Carbon*, Vol. 33, 1995, pp. 545-554.
- 5) R. Luo, "Friction Performance of C/C Composites Prepared Using Rapid Directional Diffused Chemical Vapor Infiltration Processes," *Carbon*, Vol. 40, pp. 1279-1285.
- 6) S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, "Effect of Oxidation Inhibitor on the Low Energy Tribological Behavior of Carbon - Carbon Composites," *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 835-843.
- 7) T. J. Hutton, B. McEnaney, and J. C. Crelling, "Structural Studies of Wear Debris from Carbon - Carbon Composite Aircraft Brakes," *Carbon*, Vol. 37, 1999, pp. 907-916.
- 8) N. Iwashita, E. Psomiadou, and Y. Sawada, "Effect of Coupling Treatment of Carbon Fiber Surface on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Carbon Composites," *Composites Part A, Applied science and manufacturing*, Vol. 29, 1998, pp. 965-972.
- 9) S. J. Park and M. S. Cho, "Effect of Anti-oxidative Filler on the Interfacial Mechanical Properties of Carbon-Carbon Composites Measured at High Temperature," *Carbon*, Vol. 38, 2000, pp. 1053-1058.

- 10) S. J. Park and M. K. Seo, "The Effects of MoSi<sub>2</sub> on the Oxidation Behavior of Carbon/Carbon Composites," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 1229-1235.
- 11) M. S. Cho, S. J. Park, J. R. Lee, and P. K. Pak, "Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites: 2. Mechanical Behaviors at High Temperature," *Polymer(Korea)*, Vol. 22, 1998, pp. 987-993.
- 12) S. J. Park and J. S. Kim, "Modifications Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 2011-2016.
- 13) M. O. W. Richardson and M. J. Wisheart, "Review of Low-velocity Impact Properties of Composite Materials," *Composites Part A, Applied science and manufacturing*, Vol. 27, 1996, pp. 1123-1131.
- 14) G. Dorey, "Impact Damage Tolerance and Assessment in Advanced Composite Materials," *Seminar on Advanced Composites*, Cranfield Institute of Technology, Cranfield, UK, 1986.
- 15) G. Dorey, "Impact Damage in Composites-development, Consequences, and Prevention," *Proc. 6th International Conference on Composite Materials and 2nd European Conference on Composite Materials*, Imperial College, London, 1988.
- 16) G. P. Sigety, K. Stellbrink, and W. G. J. Hart, "Impact Damage Tolerance of Carbon Fibre and Hybrid Laminates," *RAE Technical Report, 87, 057*, Royal Aerospace Establishment, Farnborough, UK, 1987.
- 17) V. K. Srivastava, K. Maile, and A. Klenk, "Effect of Impact Damage on Flexural Strength of the C/C--SiC Composites," *Materials science & engineering A*, Vol. 271, 1999, pp. 38-42.
- 18) O. Allix, M. Dommanget, M. Gratton, and P. L. Hérel, "A Multi-scale Approach for the Response of a 3D Carbon/Carbon Composite under Shock Loading," *Composite Science Technology*, Vol. 61, 2001, pp. 409-415.
- 19) W. B. Park, S. J. Park, J. R. Lee, and Y. K. Kim, "Hybrid Matrix Systems to Improve the Properties of Fiber-reinforced Composites," *Polymer(Korea)*, Vol. 22, 1998, pp. 824-832.
- 20) S. J. Park, Y. S. Jang, and K. Y. Rhee, "Interlaminar and Ductile Characteristics of Carbon Fibers-Reinforced Plastics Produced by Nanoscaled Electroless Nickel Plating on Carbon Fiber Surfaces," *Journal of Colloid Interface Science*, Vol. 245, 2002, pp. 383-390.

- 21) D. V. Bucci, M. J. Koczak, L. S. Schadler, "Micro-mechanical Investigations of Unidirectional Carbon/Carbon Composites via Micro-raman Spectroscopy," *Carbon*, Vol. 35, 1997, pp. 235-245.
- 22) W. Kowbel, C. Bruce, J. C. Withers, and P. O. Ransone, "Effect of Carbon Fabric Whiskerization on Mechanical Properties of C-C Composites," *Composites Part A, Applied science and manufacturing*, Vol. 28, 1997, pp. 993-1000.
- 23) S. J. Park and M. S. Cho, "Thermal Stability of Carbon-MoSi<sub>2</sub>-Carbon Composites by Thermogravimetric Analysis," *Journal of Material Science*, Vol. 35, 2000, pp. 3525-3527.
- 24) R. Yosomiya, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, and T. Suzuki, *Adhesion and Bonding in Composites*, Marcel Dekker, New York, 1989.