

복합재질 노즐내열재의 성형공법에 관한 연구

강 병 윤, 김 종 식, 신 영 철(한국화이버)

1. 서론

노즐의 구조는 크게 입구(ENTRANCE)와 목(THROAT) 및 출구(EXIT)의 세부분으로 나눌 수 있다. 이러한 노즐은 각부위마다 사용재질 및 두께는 조금씩 다르지만 추진기관내에서 고체 추진제 연소시 발생하는 연소가스의 특성으로 인하여 삭마성 내열재료(ABLATIVE MATERIAL)를 사용해야 하며 높은 내열성의외 낮은 침식속도의 성능을 발휘해야 한다. 즉, 추진제 연소시 생기는 3,000℃이상의 고온과 100기압정도의 고압에서는 일반적인 구조재료로는 도저히 견디지 못하나 삭마성 내열재료는 이러한 조건하에서도 열에너지 흡수, 분산 또는 차폐시켜 주위의 구조물을 보호할 수 있다.

초기의 삭마성 내열재는 ASBESTOS/PHENOL과 GRAPHITE 또는 내화금속(텅스텐등)등이 사용되었으나 ASBESTOS는 유해하고 GRAPHITE는 취성이 있고 내화금속류는 무게가 무거워서 사용상 문제가 되었다. 그러나 강화섬유로 보강한 복합재료가 개발되어 삭마재료로 많이 사용되고 있는 실정이다.

복합재료는 모재(MATRIX)와 강화재(REINFORCING)로 구성되어 모재는 고분자(POLYMER)재료가 사용되고 강화재로는 무기질(INORGANIC MATERIAL) 또는 유기질(ORGANIC MATERIAL)이 사용되는데 현재 삭마성 내열재료로 사용되는 모재는 CHARRING POLYMER인 PHENOL RESIN이 경제성이나 성능등을 고려하여 가장 널리 사용되며 보강재료로는 유리섬유, 탄소섬유, 실리카섬유 등이 사용되고 있다.

현재는 모재로서 수지뿐만이 아니라 세라믹과 무기재료 및 금속재료등과 이에 적합한 강화섬유를 조합하여 내열성이 뛰어나고 기계적 특성을 향상시키고자하는 노력이 진행되고 있다.

특히 강화재는 삭마특성과 열적 성질등에 큰 영향을 미치는 종류에 따라 제작 공법이 달라지므로 복합재질 노즐 내열재에 사용되는 재료와 이에 적절한 공법이 선정되어야 할 것이다.

본 연구는 일반적인 복합재료의 개요와 성형공법을 간단히 소개하고 난 뒤 주로 사용되고 있는 삭마성 내열소재와 그 사용공법에 대해 현장경험을 위주로 상세히 설명하고자 한다.

2. FRP (FIBER REINFORCED PLASTICS)

FRP란 열경화성 및 열가소성 수지를 유리섬유와 같은 강화재로 보강한 복합재료를 통칭하는 것이다. 이러한 복합재료는 여러 재료들의 특징을 조합한 것이므로 높은강도, 경량화, 내식성, 내마모성 및 내열성의 우수한 특성을 갖게 된다.

복합재질 노즐내열제로 선택되어질 수 있는 최적의 재료를 찾기위해 FRP재료에 대해 알아 보았다.

가. 성형용 수지

FRP에 있어서 수지는 강화제인 섬유재를 결합시켜 섬유에 가해지는 힘을 분산시키는 역할을 한다. 또한 수지의 우수한 내식성, 내열성의 부여에 의해 기계적 특성뿐만 아니라 화학적 특성의 향상에도 기여한다.

일반적으로 사용되고 있는 수지의 종류에 대해 <표1>에 요약하였으며 그중 가장 널리 사용되고 있으며 노즐내열재용으로

채택이 가능한 것으로 생각되는 에폭시 수지와 페놀수지에 대해 알아 보았다.

(1) 에폭시 수지(EPOXY RESIN)

에폭시 수지는 분자중에 EPOXIDE기를 2개이상 가지고 있는 수지로 대부분이 경화제와 결합하여 3차원 결합구조를 갖게되는 기계적, 화학적, 전기적 특성이 아주 우수한 재료로 복합재료 전분야에서 골고루 사용되고 있으나 높은 내열성과 낮은 침식속도의 성능을 요하는 노즐내열재로는 적합하지 않는 것으로 판단된다.

(2) 페놀릭 수지(PHENOLIC RESIN)

PHENOL류와 포름알데히드류 및 산 또는 알칼리를 조합시켜 얻어지는 열경화성 수지로서 반응할때 산성촉매를 사용하는 NOVOLAK형 PHENOLIC과 알칼리성 촉매를 사용하는 RESOL형 PHENOLIC이 있으나 주로 RESOL을 ALCOHOL로 휘석한 것을 섬유에 함침시켜 용제를 휘발시켜 PREPREG상태로하고 가열 가압하여 경화시키는 것이다.

페놀릭 수지는 내열성이 우수하고 열분해되는 동안 탄소의 숯층(CHAR)형성이 양호하고 단열효과로 내충을 보호하는 것 때문에 삭마재료로 가장 많이 사용되고 있다.

<표 1> 성형용 수지

열경화성 수지 (THERMOSET RESIN)	POLYESTER RESIN
	EPOXY RESIN
	PHENOLIC RESIN
	POLYIMIDE RESIN
열가소성 수지 (THERMOPLASTIC RESIN)	POLYIMIDE RESIN
	POLYCARBONATE RESIN
	POLYBUTYLENETEREPHTHALATE RESIN
	POLYETHERSULFONE RESIN
	POLYETHERETHER KETONE RESIN
	POLYAMIDEIMIDE RESIN
	POLYPHENYLENESULFIDE RESIN

나. 부자재

부자재는 성형시의 경화반응을 조절하는 촉매나 촉진제와 성형물의 열적, 기계적 특성향상을 목적으로 하는 충전제가 있다. 통상 MATRIX는 반응 개시, 성장 반응, 정지 반응의 MECHANISM으로 경화하지만 촉매는 스스로 분해해서 생기는 라디칼에 의해 수지의 경화반응을 급격히 진행시키는 경화촉진제의 역할을 하게된다. 그밖에 FRP제품의 상품가치를 높이기 위하여 첨가하는 안료나 표면층의 피막형성을 위한 GEL-COAT가 있으며, 성형후 탈형을 용이하게 하기 위한 이형제가 있다. 통상적으로 이형제는 필름이나 왁스에 의한 외부 이형제와 MATRIX에 혼합하여 사용하는 내부이형제등이 있다.

다. 강화재

FRP재료의 강화재로 사용되고 있는 주요섬유로는 GLASS FIBER, CARBON FIBER, SILICA FIBER, BORON FIBER등의 무기섬유계와 ARAMID FIBER등의 유기섬유계가 있고 필요에 따라서는

〈표 2〉 규소섬유/페놀레진(SILICA/PHENOLIC)의 물성치 비교

구분		MX2600	FM5504
항목			
제조회사		FIBERITE(미국)	HITCO(미국)
조직		8매 주자직	8매 주자직
밀도(本/inch)		54 × 40	52 × 38
사용원사	경사	91. ⁶⁶ TEX(G55 1/2)	92. ⁵⁰ (G55 1/2)
	위사	89. ⁶⁶ TEX(G55 1/2)	89. ⁴¹ (G55 1/2)
FILAMENT DIA. (μm)		위·경사 동일 9(8~9)	위·경사 동일 9(8~9)
두께(μm)	연소전	0.87	0.87
	연소후	0.64	0.68
SiO ₂ 함량(%)		90.76	90.58
밀도(g/cm ³)		1.73	1.73
인장강도(kg/cm ²)		1,113	1,540
압축강도(kg/cm ²)		2,695	1,904
굴곡강도(kg/cm ²)		1,176	1,582
층간 전단강도(kg/cm ²)		182	203

〈표 3〉 탄소섬유/페놀레진(CARBON/PHENOLIC)의 물성치비교

구분		M × 4926	FM5055
항목			
제조회사		FIBERITE(미국)	HITCO(미국)
조직		8매 주자직	8매 주자직
밀도(本/inch)		54 × 54	52 × 50
사용원사	경사	650. ⁶⁰ DENIER(1K)	631. ³⁶ DENIER(1K)
	위사	618. ⁶³ DENIER(1K)	657. ⁹⁹ DENIER(1K)
두께(μm)	연소전	0.74	0.68
	연소후	0.32	0.32
밀도(g/cm ³)		1.48	1.47
인장강도(kg/cm ²)		1,715	1,561
압축강도(kg/cm ²)		-	1,659
굴곡강도(kg/cm ²)		2,310	1,904
층간 전단강도(kg/cm ²)		224	238

금속계섬유등도 사용되고 있다.

모재로서 사용되는 페놀 수지가 열분해되는 동안 탄소섬유의 숯층(CHAR)형성이 양호하므로 삭마모재로 가장 많이 사용되고 있는데 이렇게 형성되어 있는 CHAR를 강화하기 위한 강화제로서는 주로 유리섬유, 탄소섬유 및 규소섬유가 있다.

특히 탄소섬유를 사용하면 CHAR형성층이 가장 깊고 삭마율이 낮으며 삭마온도는 3,000℃에 이른다고 한다. 또 탄소섬유 복합재료는 SILICA/PHENOLIC 복합재료보다 낮은 삭마속도를 나타내나 CHAR형성속도가 반대로 빠른것은 탄소섬유의 높은 열전도도에 원인이 있다고 본다.

라. 삭마성 내열재료

지금까지 알아본바와 같이 현재 복합 재질 노즐 내열재용으로는 모재(MATRIX)로서는 PHENOLIC RESIN을 사용하고 강화제로서는 GLASS/PHENOLIC형태인 PREPREG(=PRE-IMPREGNATION)가 오늘날까지 사용되어 오고 있으나 이들보다 삭마가 적고 보다 극한 조건에 노출될때는 탄소/탄소(CARBON/CARBON)복합재료가 사용되고 있다.

지금까지 유도무기, 내열재용으로 사용된 복합재질은 GLASS/PHENOLIC PREPREG를 (주)한국화이버에서 국산화시켜 사용하고 이외의 재질인 CARBON/PHENOLIC과 SILICA/PHENOLIC을 전량 수입에 의존하여 사용하였으나 현재 이러한 수입소재도 조만간에 국방과학연구소의 협조하여 (주)한국화이버에서 개발되어질 CARBON/PHENOLIC과 SILICA/PHENOLIC으로 대체될 전망이

다. 국산개발화 소재에 대해서는 다음에 공개하기로 하고 여기에서는 주로 사용되어지는 수입소재 위주로 〈표 2〉와〈표 3〉과 같이 물성치를 비교하여 보았다. 참고로 이 자료는 원제작사의 기술자료와 (주)한국화이버 부설 복합재연구소에서 재질분석한 자료를 근거로 작성하였다.

3. 성형방법

가. 일반적인 복합재료 성형법의 개요

FRP 성형제조방법은 〈표 4〉와 같은 여러가지 방법이 있으며, 강화섬유의 형상과 수지의 상태를 비롯한 RAW MATERIAL의 종류와 성형품 요구성능 및 형상에 따라 다양한 성형방법을 선택할 수 있으며, 근본적으로는 가열조건 또는 상온에서 수지의 화학적 경화반응과 가압에 의한 물리적 변화로서 소재의 구조의 치밀성 증대를 기본적 원리로 한다는 점에서 대체로 비슷한 성형기구이다. 복합재료 성형기술의 관건은 재료특성을 파악한 연후에 경험을 바탕으로 한 성형방법의 적당한 선택과 이에 따른 MOLDING TOOL의 설계에 있다고 볼 수 있다. 성형을 위해서 사용하고자 하는 구성재료 특히 수지의 종류와 상태에 대한 연구가 충분히 이루어져야 하며 요구되는 기계적 특성치를 위하여 섬유 방향성에 대한 결정이 먼저 요청된다.

4. 삭마 내열재 성형공법

삭마성 내열재 성형은 목적에 맞는 부품을 제작하기 위해 먼저

〈표 4〉 FRP 성형법

	성형공법	용도
1	CONTINUOUS MANUFACTURING PROCESS-PULTRUSION	동일한 단면을 가지는 형태.
2	HAND LAY-UP	저강도 소량 복잡 대형구조물 제작용
3	SPRAY UP	저강도 대량 복잡 대형 구조물 제작용
4	RESIN INJECTION	대형 고급제품 생산
5	COLD PRESS	소형 대량생산
6	PREFORM MATCHED DIE	고강도 생산품
7	AUTOClave MOLDING	고급 복합재료 제품 제작, 주로 항공기 부품
8	VACUUM + PRESS BAG	항공기 부품류, 각종 레이더류
9	CENTRIFUGAL MOLDING	파이프, 탱크 동체 및 마네킨 제작
10	FILAMENT WINDING	내압 PIPE, TANK, 고압 압력용기
11	HYDROCLAVE MOLDING	TAPE WRAPPING 또는 ROSETTE LAY UP등으로 적용된 내열재 부품을 초고압 고온으로 성형.

적절한 재료의 선택과 함께 용도와 성능에 맞는 제작 공정의 선정이 중요하다.

제작 공법이 선정되면 이에 수반되는 적절한 금형 및 치구의 설계가 뒤 따른다.

노즐 내열재에 사용되는 석마 재질은 섬유강화 플라스틱재료인 PREPREG를 사용하여 <표5>와 같은 공법으로 제작하게 되는데 본 연구에서는 복합재질 노즐내열재의 성형에 주로 사용되는 공법위주로 설명하고 각각에 대한 적용예를 보여주기로 한다.

<표 5> 노즐 내열재 성형공법

적용형태		성형장비	적용예(현무경우)
TAPE WRAPPING		HYDROCLAVE	WT-I, OC-I, OC-II, OD
LAY UP	FLAT LAMINATE	PRESS	
	STACKED CONE		
	CHOP MOLDING		OA, WA, CII
	ROSETTE(INVOLUTE CONSTRUCTION)	HYDROCLAVE	WT-II, WE, OB-I, OB-II, OE

1) TAPE WRAPPING

TAPE WRAPPING 방법은 설계시 미리 결정된 섬유 배향각도로 부품을 제작하는 방법중의 하나로 STRAIGHT 또는 BIAS형태의 TAPE를 사용한다. STRAIGHT테이프편은 경사(WARP)방향으로 재단한 것으로서 가격이 저렴하여 필요한 테이프의 길이를 얻는데 이윤 부분이 적을뿐 아니라 HOOP TENSION이 BIASTE이프에 비해 크다. 그러나 TAPE의 뒤틀림(DISTORTION)을 크게 줄수 없기 때문에 부품의 중앙선에서 ±2°보다 큰 PLY각도를 갖는 부품에 대해서는 사용할 수 없다. 노즐내에서 EXIT CONE 부위는 높은 HOOP STRENGTH를 요하여 열의 침투가 적도록 상대적으로 표면에 대한 PLY각도가 낮아야 하며 침식이 심하지 않기 때문에 STRAIGHT 테이프를 주로 사용한다

BIAS 테이프는 경사(WARP)방향에 대해 일정한 각도로 절단것으로 부품의 중앙에 큰각도를 갖는 PLY에 대해서도 면을 주름

INDEX(ξ)는 다음식에 의해 계산된다.

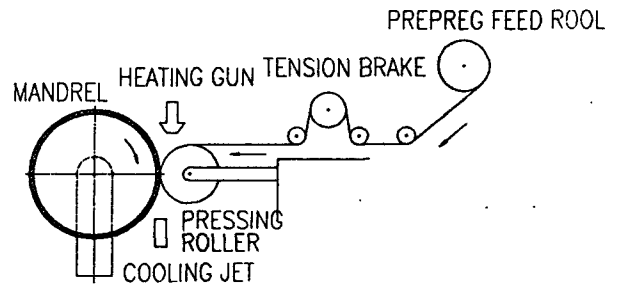
$$\xi = D / (W \sin A)$$

여기서 D: 부품의 내경
W: TAPE의 폭
A: WRAPPING각도

ξ 값이 5이상인 경우에는 WRAPPING에 기술적 문제가 없지만 ξ 값이 1.6이하이면 WRAPPING이 불가능해진다. ξ 값이 1.6과 5사이의 값이면 WRAPPING은 장비와 제작자의 경험에 따라 작업자의 기능성이 결정된다.

STRAIGHT또는 BIAS 형태로 절단된 TAPE는 적절한 이음방법을 사용하여 연속적인 TAPE의 형태로 만들어지고 준비되며 HEATING GUN으로 열을 가해서 TAPE의 장력과 PRESS ROLLER압력으로 금형(MANDREL)위에 압착시킨다

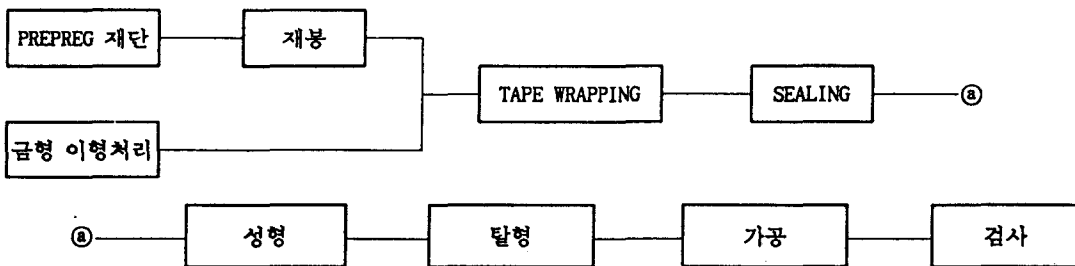
압착된 TAPE는 CO₂등의 기체를 사용하여 즉시 냉각시켜 SPRING BACK형상을 최소화 시킨다. 이것은 경화시에 압착에 의한 TAPE의 주름(WRINKLE)을 없애주기 위한 것이다. TAPE WRAPPING공정에 대한 개략적인 그림은 <그림1>과 같고 그 공정도는 <표6>과 같다.



<그림1> Tape Wrapping기의 개략도

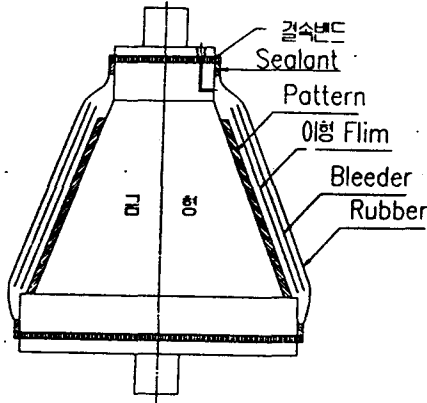
아래 공정도와 같이 TAPE WRAPPING된 제품은 고온 고압의 성형

<표 6> TAPE WRAPPING 공정도

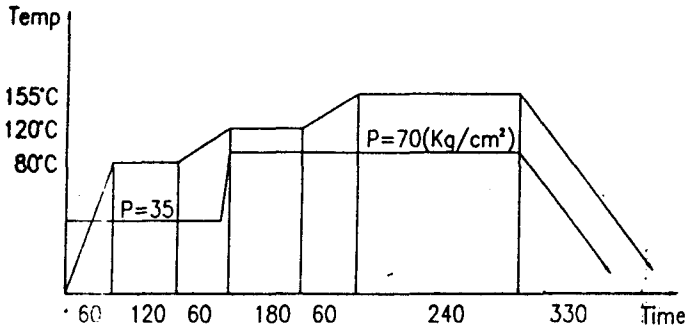


(WRINKLE)없이 적용할 수 있다. 그러나 BIAS 테이프의 경우에도 부품의 직경, 두께, 중심선에 대한 PLY각도등에 따라 사용 가능 범위에 제한을 받게 되는데 이것은 TAPE WRAP CAPABILITY INDEX(ξ)에 의해 판단하게 된다. TAPE WRAP CAPABILITY

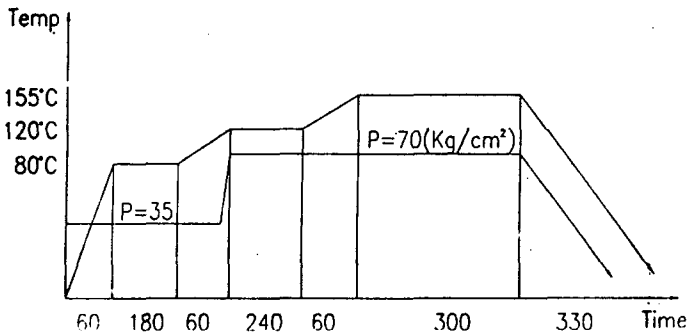
을 위하여 HYDROCLAVE에 투입하기 전에 <그림2> COTTON BREATHER와 VACUUM RUBBER BAG(CURED BUTYL RUBBER) 및 SEALANT로 SEALING시키고 LEAK TEST를 거친다음 <표7>과 같은 CURING CYCLE로 HYDROCLAVE성형한다.



<그림2> 기밀 유지 (Sealing)



<표7-1> Curing Cycle (Thin Wall)



<표7-2> Curing Cycle (Thick Wall)

2) CHOP MOLDING

MATCHED DIE MOLDING PRESS의 성형준비후 금형의 온도를 75℃ 까지 예열한 뒤 프리프레그를 절단기에 의하여 총성형 규격으로 절단한후 설계된 금형에 재료를 투입하여 70Kg/cm²의 압력을 가한 후 100℃로 승온시켜 이상태에서 40분간 유지시킨 다음 다시 155℃까지 승온시켜 70분간 유지한후 60℃로 냉각시켜 제품을 완성한다. CURING CYCLE은 <그림 3>과 같다.

이 방법에 의하여 제작된 부품은 재침식성이 낮고 표면에서의 SPALLING이나 CHUNKING등의 현상이 일어나기 쉬운 단점이 있으나 많은 양의 부품을 제작할 수 있어 제작시간을 단축하고 제작 비용을 절감할수있는 장점이 있어 침식이 심하지 않는 부위

나 모양이 복잡하여 다른 공법을 사용할 수 없는 부품을 제작할때 사용한다.

3) Lay Up

① Flat Laminate

프리프레그를 라미네이트 규격으로 재단한뒤 이형 처리된 평판 금형에 적용한 다음 Sealing을 시키고 Hydroclave에서 성형한다.

이 공법은 기체 흐름에 대하여 Ply 각도가 90° 가 되는 부품을 제작할 수 있으나 제품의 크기에 제한이 따르는 단점이 있다.

② Stacked Molding

Cone 형태로 제작된 여러장의 Pattern을 적층하여 재단한다. Ply각도가 축에 대하여 15° 이상일때만 가능하며 작업자의 숙련이 필요하다.

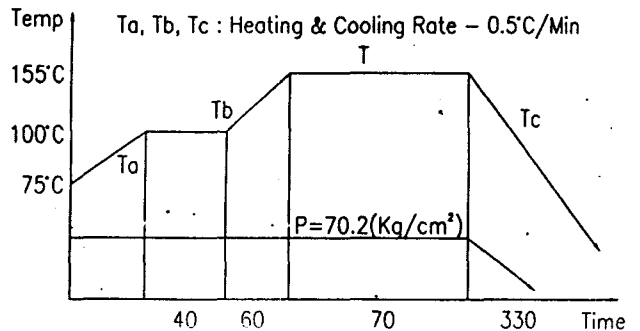
③ Rosette lay up (Involute Construction)

이 방법은 Tape Wrapping 공법의 단점을 보완한것으로 여러장의 Pattern을 물체의 중심축을 중심으로 Lay Up한것이다. 장미꽃잎의 형상과 같은 여러장의 Pattern을 서로 끼워 넣어 배열 시킴으로서 Ply한쪽 끝은 부품이 내면에 나타나게 하고 반대편 끝은 부품의 외면에 나타나도록 하는방법으로서 각 Ply들을 같은 두께 및 형태의 Pattern으로 제작되어 마치 카메라 셔터의 조리개와 같이 서로 겹치게 배열된다.

이 방법에 의해 제작된 부품은 Ply의 배열이 연소 기체의 흐름과 평행하게 되므로 가열에 대해 최대의 내성을 나타내며 경화 반응시 발생하는 휘발분의 제거가 용이하며 경화 상태가 좋아지고 주름지는 현상(Wrinkle)이 감소하는 장점이 있다.

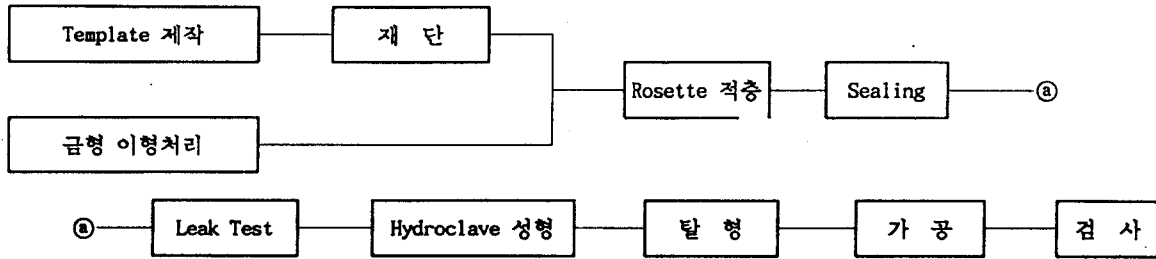
설계된 치수대로 재단된 Pattern은 배열 적층만 하면 성형 준비가 끝나므로 일 습씨에 의한 제품 성능의 불균일성은 줄일 수 있고, 또한 Fabric의 Lay Up 방향을 자유자재로 조절할 수 있으므로 단열, 내삭마, 구조 특성을 조합하여 최적의 제품을 만들 수 있다. 즉 Filament Winding이 Fiber의 방향을 조절하여 최적의 구조재를 만드는 것처럼 2차원인 Fabric의 방향을 조절하여 최적의 내열, 내삭마 및 구조 특성을 갖게하는 것이다. Rosette Lay Up 또는 Involute Construction은 로켓 노즐의 Exit Cone이나 유사한 회전체의 제작에 주로 사용되는 방법이다.

이렇게 Rosette Lay Up으로 적층된 제품은 Sealing과 Leak Test후 Hydroclave에서 온도와 압력을 가하여 경화 주기에 따라 성형시킴으로서 원하는 부품이 되는 것이다. 그 공정도는 <표8>과 같다.



<그림3> Cure Cycle of Matched Die Molding

<표8> Rosette Lay Up 제작 공정도



다) 사용 장비 제원

① hydroclave

- 최대 성형 온도 : 170℃
- 최대 성형 압력 : 80 Kg/cm²
- 분당 상승 온도 : 0.5~2℃/Min
- 분당 상승 압력 : 1~5bar/mm²
- 크기
 - 내경 : 500mm, 길이 : 2000mm
 - 내경 : 1000mm, 길이 : 1500mm

② Tape Wrapping Machine

- 최대 T/w 가능 폭 : φ1500mm
- 최대 T/w 가능 길이 : 2500mm
- 최대 하중 : 2500Kg
- 주축 회전 속도 : 13RPM

라) 노즐 내열재 부품별 제작에

타내는 성질이 달라지므로 적절한 치공구류 설계와 공법 선정이 이루어져야 한다.

본 연구는 이론적인 설명보다는 ADD와의 사업을 통하여 수행한 실제 제작 경험 위주로 보고서를 정리하였음을 부언하는 바이다.

참고 문헌

1. 예 병한, 윤 남균외, "추진 기관에 사용되는 복합재료", 제 2차 유도무기 추진기관 학술대회, 1992
2. 이 형식의 "인블루트 콘스트럭션을 위한 복합재료 로켓 노즐의 패턴설계", 제 2차 유도무기 추진기관 학술대회, 1992
3. Donald L. Schmidt, "ABLATIVE POLYMERS IN AEROSPACE TECHNOLOGY", Handbook of Ablative Plastics, MARCEL DEKKER, INC., NEW YORK 1971 PP.1-34
4. Merrill L. Minges, "THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS of HIGH-PERFORMANCE ABLATIVE COMPOSITES", Handbook of Ablative Plastics, MARCEL DEKKER, INC., NEW YORK 1971 PP.287-312
5. George Lubin, "Processing Methods", Handbook of Composite, VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY., PP 321-513

4. 결론

이상으로 복합 재료의 일반적인 재질과 성형 공법에 대하여 개략적으로 설명하고 노즐 내열재 제작에 사용되는 재질과 성형 공법에 대하여 상세하게 설명하였다. 본연구와 그동안의 경험을 통하여 고온용 내열재로서의 삭마성 노즐 내열재 제작 기술을 보유하게 되었으나 더욱더 우수한 삭마성 내열재를 위하여 소재 개발에 대한 연구가 계속되어야 하고 공법에 따라 나