

복 합 재 료

목 영 일* 장 보 영

홍능기계공업회사

Composite Materials

Young-Il Mok* and Bo-Young Jang

Hongneung Machine Industry Co.

要 約

본 研究에서는 産業의 發展에 따라 그 必要性和 必然性에 의해 開發, 研究 및 發展된 複合材料에 關하여 再檢討, 研究되었다. 複合材料의 概念을 闡明하고, 分類 및 複合化過程에서 야기되는 長·短點을 比較檢討하였으며, 複合材의 原料로서 纖維基材와 樹脂를 說明하고, 成形方法과 그 問題點을 總괄적으로 研究하였다. 특히 物理的, 化學的, 熱的性質이 우수한 각종 産業用 材料는 물론 産業科學의 첨단을 이루고 있는 宇宙科學 및 宇宙工學에서 문제시되는 複合材料에 대하여 相當한 깊이까지 研究 檢討하였다.

Abstract

This report is intended to provide the readers with a comprehensive look at the state of the art of composite materials technology, with particular attention on how to go about selecting right material for a given application and inversely finding new applications for a given composition. A rationale is presented herein which reaffirms needs of composite materials presently in use and of further search of better application methods and new and better materials. Much of the up-to-date information has been included in the form of tables and figures. In the course of fulfilling these aims, relevant concepts, methods and classifications are introduced wherever appropriate to relate theoretical aspects of the technology to practical applications.

目 次

1. 서 론
2. 複合材料의 意義 및 分類
 - 2.1 意義

- 2.2 Plastic 複合材料의 分類
- 2.3 FRP의 意義
3. 複合化의 長點과 短點
 - 3.1 複合化의 重要性
 - 3.2 複合化의 長點
 - 3.3 複合化의 短點

* 현주소 : 아주공대 종합연구소

4. 纖維基材 (Fibrous reinforcements)
 - 4.1 Glass fiber
 - 4.2 Carbon fiber
 - 4.3 Whiskers
 - 4.4 Metal. Ceramic 및 Asbestos fiber
 - 4.5 Boron fiber
 - 4.6 Kevlar Aramid
 - 4.7 기타 Hybrids
5. 強化 Plastics 用 樹脂原料
 - 5.1 意義
 - 5.2 Thermosets
 - 5.3 Thermoplastics
6. 成形 (Processing)
 - 6.1 成形方法
 - 6.2 成形上的 問題點
7. 具體的인 用途
8. 結論

1. 서 론

第2次世界大戰後 32年 동안에 全世界的인 復興에 기여해온 科學의 躍進은 새로운 文化의 向上, 福祉의 增進에 팔목할 만한 커다란 貢獻을 해왔을 뿐 아니라, 宇宙時代가 전개됨에 따라서 電子工學, 合成化學, 原子科學 등에서 宇宙科學에 이르기 까지 눈부신 發展을 거듭하여 왔다. 특히 오늘날에 와서는 日進月步하는 새로운 工業材料를 교묘하게 組合하여 구사하는 産業科學의 萬能의 渦中에 돌입하게 되었다고 해도 過言이 아니다.

모든 工業이 가장 새롭고 우수한 工業 材料를 만들어 내고 이러한 材料를 組合하여 매우 深遠한 複合材料 (Composite Materials)를 잘 만들수 있느냐 如何에 따라서 産業科學의 첨단을 이루고 있는 宇宙科學, 宇宙工學의 成敗가 좌우되고 있는 現世界의 추세를 미루어 볼때에, 우리는 가장 새로운 工業材料의 科學을 가장 강력하게, 가장 깊고 기초적인 研究開發을 하여, 가장 우수한 것을 만들어 내고, 이製品들을 集積·組合하여 가장 合理的으로 사용하는 科學技術의 先進遂列에 가담하지 않으면 안된다는 것을 銘心

할 필요가 있다.

工業材料를 크게 大別해 보면 金屬, 有機, 無機의 3種類로 구분할 수있으며, 이들을 複合化할 때에 單一素材가 가지는 個個의 缺點때문에 單一素材끼리 組合하는 技術에는 各種材料, 複合工程·效果등 多樣性이 또 문제점으로 산적해 있다.

오늘날 複合化의 主役이 Plastics을 중심으로 하는 高分子體에 있다고 할 수 있으므로 本文에서는 Plastic系 複合材料를 中心으로, 또 複合強化材로서 가장 유망시 되고있는 纖維에 한정하여 複合材料의 基礎理論과 諸問題點을 說明하고자 한다.

2. 複合材料의 意義 및 分類

2.1 意義

2.1.1 定義

複合材料 (Composite Materials, CM)는 2個 이상의 素材 또는 相을 集積·組合하여 個個의 素料가 가지는 것보다 總合의으로 뛰어난 特性을 가지도록 Process한 Man-made 또는 Man-controlled 한 材料를 말한다.

더넓은 意味에서 볼때 複合材料는 Man-made, Natural, 그리고 그 중간성질을 띄우는 複合材料로 구별할 수 있다.

2.1.2 Man-made와 Natural 複合材料

a) Man-made 複合材料

Man-made 複合材料는 適合한 Matrix에 Fibers를 集積·組合하여 Process한 것으로서 合體系複合材料라고도 부른다. Man-made 複合材料는 Fig. 2-1에서와 같이 서로 다른 單一素材 A, B, C.....가 複合되어 X라는 複合材料를 만드는 操作에 있어서 素材의 形態, 性質, 또는 分率이 거의 변화하지 않는 것으로서 그 特性과 成分素材의 特性 사이에 混合法則 (Additivity Rule of Mixture)이 成立한다.

여기서 K를 어느 特性, ξ 를 容積分率 이라하면

$$Kx = \sum_{n=A,B,C} \xi_n K_n \quad (2-1)$$

즉, A, B 2材料로 된 複合材料의 Young率 E에

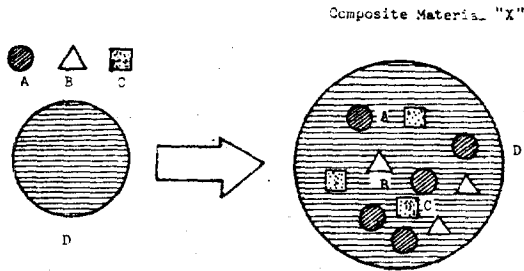


Fig. 2.1. Man-made Composite Material

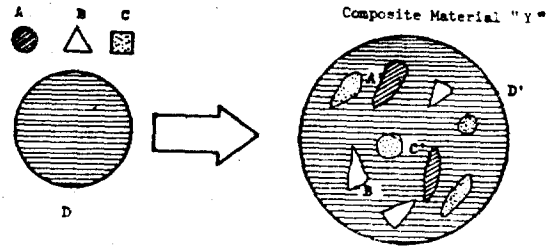


Fig. 2.2. Natural Composite Material

대하여 나타내어 보면,

$$E_X = \xi_A E_A + (1 - \xi_A) E_B \quad (2.2)$$

가 成立한다.

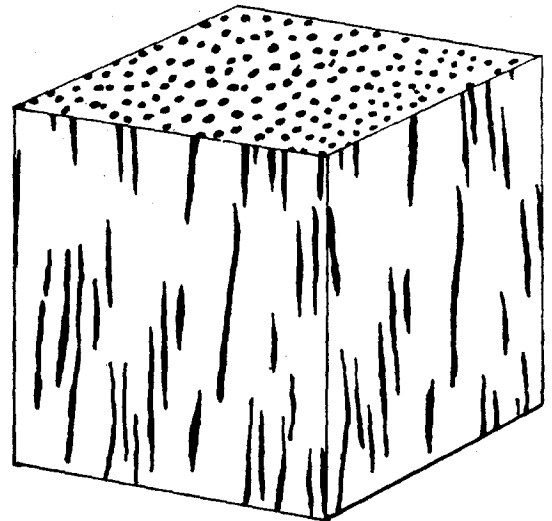
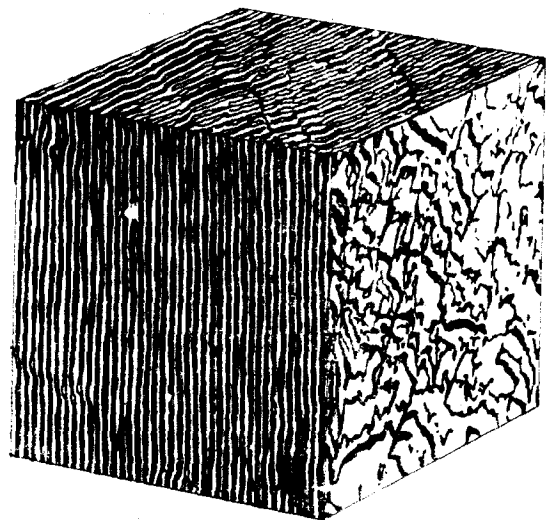
Man-made 複合材料에는 纖維強化 複合材料 (Fiber Reinforced Composite Materials, FRCM) 로 대표되는 纖維強化 Plastics (Fiber Reinforced Plastics, FRP), 纖維強化 고무 (Fiber Reinforced Rubber, FRR), 그리고 纖維強化金屬 (Fiber Reinforced Metals, FRM) 등이 있다.

b) Natural 複合材料

Natural 또는 Eutectic 複合材料는 Single Solidification Process로 형성된 것으로 生成系複合材料라고도 부른다. Natural 혹은 Eutectic 複合材料는 Fig. 2.2에서와 같이 複合過程의 전후에 있어서 構成素材 A, B, C.....의 形態, 特性, 및 分率이 변화하든지 또는 처음과는 달리 A', B', C'.....가 최종 複合材料 Y가운데 나타나는 것이다. 따라서 混合法則은 A, B, C.....와 Y 사이에 成立하지 않는다. 그러나 최종 複合材料중의 A', B', C'.....의 特性을 알면 일부 特性에 대해서는 混合法則이 成立한다.

Natural 또는 Eutectic 複合材料에는 어떤종류의 Copolymer, 生體, 木, 竹, Eutectic Metals (一方向凝固合金) 등이 있으며, 극소수의 Structural 그리고 Non-Structural Eutectic Metals를 제외하고는 실용화된것은 극히 드물다. 生體, 나무 등은 複合材料의 理想 이지만 Man-controlled 된것은 아니다.

Eutectics는 Aerospace Application을 비롯한 장래 材料問題 해결에 기대되므로 우리나라에서도 많은 研究가 要求된다고 생각한다.

Fig. 2.3. Al-Al₃Ni Controlled EutecticFig. 2.4. Al-CuAl₂ Controlled Eutectic

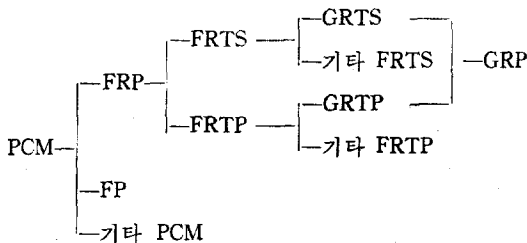
Eutectic Composites에 대하여 간단히 언급해 보면 Eutectics는 Ingot에 Molten Zone을 통과시키든지, 爐에서 Molten Specimen을 Draw 하면 一方向凝固가 되어 High Modulus Phase가 成長한다¹⁾. 一方向으로 凝固된 Al-Al₃Ni Eutectic을 예를 들어 보면 Cast Material 보다 3 배정도 강하며, Melting Point는 641°C 이지만, 析出硬化合金 7075-T6 보다 高温强度가 크다¹⁾. (Fig. 2·3, 2·4 참조)

c) 기 타

ABS나 SAP (Sintered Aluminum Product)와 같은 粒子分散 強化形 合金은 Natural과 Man-made 複合材料의 中間적 성질을 가진것들 이라고 볼수있다. Cr-Al₂O₃系 Thermite를 예로들어 보면 燒結雰圍氣를 적당히 조절하든지, 金屬元素를 가하면 兩相사이에 中間층을 만들어 結合이 強化한다²⁾.

2·2 Plastics Composites의 分類

複合材料는 構成素材에 따라서 FRP, FRR, FRM 등과 같이 Matrix에 의하여 分類해 볼 수 있으며 그중에서 Plastics를 Matrixs로 하는 Plastics Composites에 대하여 分類해 보면 다음과 같다.



PCM : Plastics Composites

FRP : Fiber Reinforced Plastics

FRTS : Fiber Reinforced Thermosets

FRTP : Fiber Reinforced Thermoplastics

GRTS : Glass Fiber Reinforced Thermosets

GRTP : Glass Fiber Reinforced Thermoplastics

GRP : Glass Fiber Reinforced Plastics

FP : Filled Plastics

Fig. Classification of the Plastics Composites.

2·3 FRP의 意味

FRP는 Fiber (glass) Reinforced Plastics의 약자로서 세계 Glass fiber의 Top Maker인 미국의 O.C.F. (Owens Corning Fiberglass)에 의하여 FRP라는 단어를 처음 시작할때의 F.는 Fiber glass 였으나 오늘날 Fiber를 지칭하는 수가 많다. 그리고 P는 TP와 TS를 총합한 Plastics이다. 유럽에서는 고유의 FRP에 해당하는 단어로서 GRP를 사용하고 있으며 최근에는 Carbon fiber가 개발됨에 따라서 Glass fiber의 GF에 대응하는 단어로 CF로 약칭하고 있다.

FRP라는 단어는 엄밀한 의미에서 볼때 현실적으로 사용하고 있는 FRP (FRTS)와 그 뜻을 달리하고 있다. 다시말하면 FRTP (특히 GRTP) 및 BMC (Bulk Molding Compound)에서 G는 Plastics를 Fiber로 強化 하는것을 말하고 있으나 FRTS (특히 GRTS)에서는 强하고, 가벼우나, 그 形態가 자유로운 Fiber를 Plastics로써 固定시켜 일정한 形態를 부여하고있다.

이러한 概念 차이는 본인이 이방면에 수년간 종사해온 경험에 비추어 볼때 新製品의 Formulation 方法 및 加工方法을 決定함에 있어서 그 方向을 바꾸어 놓을 가능성이 있다는 것을 附言하고 싶다.

3. 複合化의 長點과 短點

3·1 複合化의 重要性

어떤 특수한 Fiber나 Resin을 사용하여 複合材料를 만들면 單一素材만으로는 얻을 수 없는 High Modulus of Elasticity, Low Dielectric Constant and Loss Factor, High Strength at Normal and Elevated Temperature 그리고 Greater Weather Resistance 등 特性을 얻을 수 있다는 點에서 볼때 매우 매력적이다.

따라서 오늘날 複合材料는 軍事用과 Aerospace 用에서 빼어놓을 수 없는 材料로 인정을 받고있다. 다시말하면 複合材料는 Re-entry Bodies, Space Capsules, Recovery Gear 등에 사용되고 있으며 특히 Range와 Altitude가 重量에 의해 左

右되는 Compound Rockets에서 Final Stage Moter 는 Isotensoid-Wound Glass-Roving Reinforced Plastics가 사용되고 있다³⁾.

그러나 실제 複合材料를 이용하여 어떤 構造物을 設計하고자 할때에 어떤 용도에서는 短點을 일으키므로 이와같이 서로 모순되는 長短點을 잘 조화시켜 長點은 살리고 短點은 억제해둘 필요가 있다. 일반적으로 문헌이나 Catalogue에서는 長點만을 표시하는 경향이 있으므로 문헌이나 Catalogue에 나타나 있지 않은點을 읽어 (Read between the lines) 複合材料의 長·短點에 대하여 냉철한 판단을 내린후에 Application 해야 한다.

3.2 複合化의 長點

3.2.1 機械的性質의 向上

a) 單一素材끼리 複合化하면 材料指數 (Material Index)가 向上한다. 材料特性의 비교에는 材料指數를 사용하는데, 그 指數로는 比彈性 E/ρ (E : Young率, ρ : 密度 또는 比重量)과 比強度 σ/ρ (σ : 材料의 強度)이 있으며 輕量化의 指數라 할수있다. Table 3.1은 대표적인 로켓 연소실소재 (金屬)과 일반 FRP의 機械的 性質 및 材料指數로서 比強度를 나타낸 것이다.

Table 3.1 Mechanical Properties of Typical Rocket Chamber Materials and FRP.

Materials	Tensile Strength, σ Kg/mm ²	Elongation %	Density, ρ 10 ⁻³ kg/mm ³	σ/ρ 10 ⁴ mm	Young's Modulus, E 10 ⁴ kg/mm ²
	F_t			F_t/ρ	
	F_{ti}			F_{ti}/ρ	
HT-140	136	11	7.85	1.73	2.05
PH-200	190	5	8.02	2.37	1.8
Vasco-Jet 90	98~128	≥10	7.9	1.24~1.62	2.0
Maraging Steel	179		8.0	2.24	1.8
HS-Glass/Epoxy	220			10.1	0.56
Unidirectional Material	14		2.18	0.64	0.54
$V_t=75\%$	12			0.63	0.040
Glass Cloth/Epoxy	40			2.0	0.31
Satin ω /cloth 15ply	40				
Didirectional Material			2.0	2.0	0.31
$V_t=73\%$	14			2.0	0.045

b) 構造物體의 성능의 비교에는 構造指數 (Structural Index)를 사용한다. 宇宙航空, 機械, 車輛, 建築 등의 薄肉構造物에서는 強度가 座屈로서 정해지는 수가 많은데 座屈強度의 비교에 사용되는 指數는 座屈指數 (Buckling Index) 라고한다. Table 3.2는 Rods, Bars, Tubes, 그리고 Plates에 대한 Least-weight Design Criteria에 기초를 둔 構造材의 자료이며 Table 3.3은 Tension, Compression, Flexure, Buckling 그리고 Energy Loading에 대한 Criteria 선정을 표시한 것이다⁴⁾.

c) 纖維強化 複合材料는 直交異方性인 것이 많으나 直交異方性인 어느 一方向 強化材의 強度, 彈性係數를 Fig 3.1에서와 같이 생각해보면 纖維方向의 引張強度 F_1 은 매우크고, 複合時에는 混合法則에 따른다. 즉

$$F_1 = \sigma_f V_f + \sigma_m^* V_m \quad (3.1)$$

F_1 : 一方向強化材의 纖維方向 引張強度

σ_f : 纖維의 引張強度

V_f : 纖維의 體積含有率

σ_m^* : 纖維破斷時의 變形에 對應하는 Matrix의 引張應力

V_m : Matrix의 體積含有率

따라서 HS-Glass fiber (HS: high strength), Carbon fiber 등을 體積含有量을 높이면 F_1 은 높

Table 3.2 Weight-Performance Ratios of Structural Materials^{a 6)}

Properties	Glass Roving Reinforced Epoxy ^b			Steel (Redstar)	Aluminum (7075-T ₆)	Magnesium (ZK 60A)	Titanium (AMS4908)	Beryllium (QMV)
	Type of Glass ^c	Parallel	Crossed Ply					
Tensile Yield Stress σ , thousands of psi	E, Be	200	100	280	73	44	100	40
Young's Modulus, E, millions of psi	E (11)	8	4	29	10.4	6.5	16	42
	Be (16)	11	5.5					
Density, ρ , lb per cu. in.	E (sp. gr 2.59)	0.067	0.067	0.285	0.098	0.066	0.163	0.066
	Be (Sp. gr 2.89)	0.075	0.075					
ρ/σ , in. $^{-1} \times 10^6$	E	0.338	0.675	1.02	1.34	1.50	1.63	1.66
	Be	0.377	0.755					
ρ/E , in. $^{-1} \times 10^8$	E	0.850	1.71	0.98	0.93	1.02	1.02	0.16
	Be	0.635	1.28					
$\rho/\sigma^{1/2}$, in. $^{-2} \times 10^2$	E	0.107	0.214	0.54	0.32	0.315	0.52	0.33
	Be	0.119	0.239					
$\rho/E^{1/3}$, in. $^{-3} \times 10^4$	E	3.38	4.25	9.3	4.5	3.62	6.48	1.91
	Be	3.35	3.90					
$2\rho E/\sigma^2$, lb/in. $^{-1} \times 10^5$	E	2.7	5.4	13.6	38.4	44.2	52.0	350.0
	Be	4.5	9.0					

a. Room temperature

b. Dry

c. E. Boroaluminosilicate glass

Be. Glass containing beryllium oxide

Table 3.3 Weight-performance Criteria⁷⁾

Type of Load	Type of Structural Element		
	Beam ^a Tubes ^b Plates ^c	Rods ^c	Tubes ^d
Bending load $\left\{ \begin{matrix} f \\ g \end{matrix} \right.$	$\rho/\sigma^{1/2}$ $\rho/E^{1/3}$	$\rho/\sigma^{2/3}$ $\rho/E^{1/2}$	ρ/σ ρ/E
Axial compressive stability	$\rho/E^{1/3}$	$\rho/E^{1/2}$	ρ/E
Hydraulic compressive stability			$\rho/E^{1/3}$
Axial and edgewise load $\left\{ \begin{matrix} f \\ g \end{matrix} \right.$	ρ/σ ρ/E	ρ/σ ρ/E	ρ/σ ρ/E
Equivalent weight for equal elastic energy storage capacity	$2\rho E/\sigma$	$2\rho E/\sigma^2$	$2\rho E/\sigma^2$

a Width constant

b Wall thickness constant, diameter variable

c Diameter variable

d Diameter constant, wall thickness variable

e Ratio of density to the area under stress-strain curve in the elastic range

f Weight for equal load capacity

g Weight for equal deflection under load

아지지만, 纖維에 대하여 垂直方向의 引張強度 F_t , 纖維에 平行方向의 剪斷強度 F_R 는 주로 Matrix인 Plastics 또는 纖維와의 界面強度로서 결정되므로 낮은 일정한 값을 가지며 混合法則

은 따르지 않고 接着理論에 따른다⁵⁾.

Table 3.1에서와 같이 一方向強化材의 F_t/l 은 金屬에 비하여 매우 크다. 그러나 F_t/l , F_R/l 은 낮다. 二方向強化材의 경우에는 兩方向의 값이

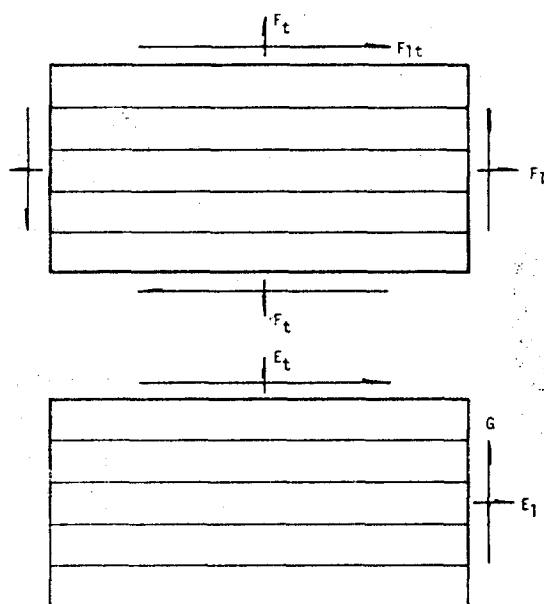


Fig. 3.1. Strength and Elastic Modulus of Unidirectional Reinforced Material

平均化 되어있다. 따라서 실제설계에서는 강한 쪽은 살리고 약한쪽은 보강하지 않으면 안된다.

3.2.2 熱의性質의 向上

a) Ablation 耐熱性

FRP는 Plastics가 Matrix인 이상 長時間에 걸쳐 高溫特性 彈性特性은 크지 않으나, 短時間 高溫에서의 Ablation 耐熱性は 다른 材料와 비교할 수 없을 만큼 크다.

Ablation은 表面이 超高溫의 氣流로 올라갈때 表面에서 溶融氣化하여 熱을 빼앗아 表面이 조금씩 Ablate 되면서 내부로 熱이 침투하는 것을 방지하는것으로서⁸⁾ (Fig. 3.2 참조) 그 熱的關係는 Ablation Heat H 또는 Effective Thermal Capacity Q^* 로 나타낸다⁹⁾ (Table 3.4 참조).

宇宙 Capsule이 宇宙飛行을 끝내고 대기권에 Re-entry 할때 현저한 空力加熱 (Aerodynamic Heat)을 받는데 (Table 3.5, 3.6 참조), 이때 熱로부터 보호하기 위해서는 FRP가 결정적인 역할을하고 있다. 대표적인 예로 Silica 또는 Glass fiber Reinforced Phenol Resin은 좋은 Ablation 耐熱性과 機械的 性質을 겸비하므로 대기권 Re-entry 성공의 관건이 되었다. 그리고 최근에는

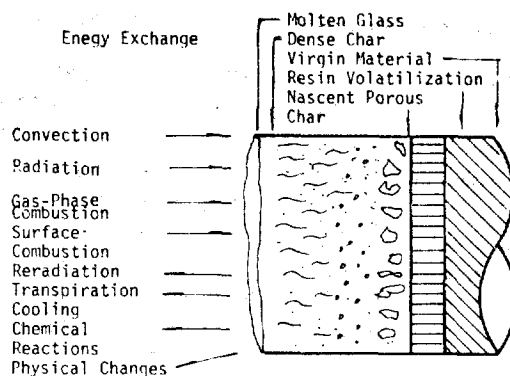


Fig. 3.2. Energy Dissipation of an Ablating Phenolic-Glass Composites¹¹⁾

Table 3.4 Effective Thermal Capacity of Materials

Cooling Method	Materials	Effective Thermal Capacity Q^* kcal/kg
Heat sink	Cu	100
	Fe	170
	Be	610
	Pyrographite	>2220
Convective Cooling	H ₂ O	555
	He	1,660
	Li	1280
	H ₂	4,720
Transpiration	Air	830
	H ₂ O	1390
	He	2500
	H ₂	6,650
Ablation	Graphite	4,440
	Silica	3330
	Pure Plastic	830~1110
	FRP	1110~1660
	Ceramic Reinforced Plastics	1660~2780
	Non-Homogeneous Metal/Ceramic	1110~3330

* Effective thermal Capacity $Q^* = qt/w$, q ; kcal/cm² sec; t ; sec, W ; kg/cm²

미국을 위시한 열강에서는 宇宙産業의 요구에 응하여 보다 높은 溫度에서 연속적으로 사용할수 있는 새로운 耐熱性 Polymers의 개발에 집중하고 있다¹⁰⁾.

Table 3.5 Hyperenvironments, Present and Future¹²⁾

Temperatures	-300°F to over 50,000°F
Heating rates (peak)	20 to over 50000 Btu/ft ² -sec
Total heating	10,000 to over 150,000 Btu/ft ²
Heating times	1 to over 3600 sec
Pressures (stagnation)	0.01 to over 400 atm
Loading	1 to over 300g
Shear stress	1 to over 1500 lb/ft ²
Composition	Air, Planetary atmospheres, Propellant combustion gases, Entrained particles, and Energetic species

Table 3.6 Hyperenvironments of Re-entry¹³⁾

	Heating time (sec)	Heating rates (Btu/ft ² sec)	Total heating Btu/ft ²
IRBM	25	500	8000
ICBM	35	2000	35000
Satellite	300~6000	70~80	10000~150000

Table 3.7 Effective Ablation Temperature of Materials

Materials	Temperatures °C
PE	412
Teflon	593
Nylon	809
Glass fiber reinforced phenolic	1650
Quartz	2100
Graphite	>3300
MgO ₂	>2760

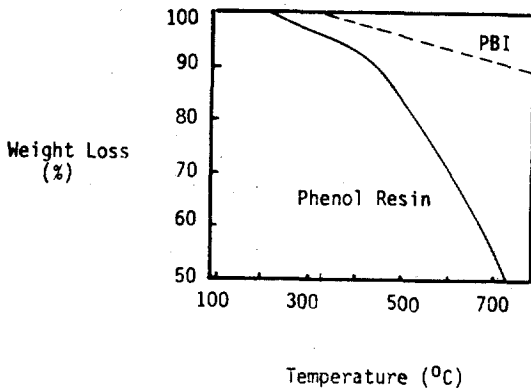


Fig. 3.3. Typical TGA Curve of PBI and Phenol Resin

Fig. 3.3은 PBI와 Phenol 수지의 熱的舉動을 비교한 것이다.

b) Specific Impulse

Recket용 Solid propellant도 특색있는 熱的性質을 가지고 있다. Solid propellant는 Combustion gas를 뒤로 분출하여 推力을 얻는것을 목적으로 하고 있으므로 推力을 일으키는 능력을 나타내는 比推力 (Specific Impulse)는

$$Isp = It / Wp \text{ (sec)} \quad (3.2)$$

It : Total Impulse (kg·sec), Wp : Propellant wt (kg)로서 Isp 가 클 필요가 있다. 그리고 Motor case 내에서 내압 또는 응력에 쉽게 견디고 파괴하지 않기 위해서는 Poisson's Ratio ν 가 Ideal rubber 상의 0.5에 가깝고, 降伏 破斷時의 伸張率과 應力이 크야한다. 이 조건을 만족하는 複合材料로서는 Rubber상 Polymer중에 重量比로 80% 정도의 NH_4ClO_4 등 산화제분말과 Al 분말을 채운 것이 이용되고 있다.

3.2.3 電氣的 性質

電氣材料로서의 複合材料는 電氣的 特性이 좋을뿐 아니라 機械的 強度 및 耐熱性이 뛰어나고 가볍고 寸法安定性이 좋다는 특징을 가지고 있다. 그리고 電波에 대하여 투명하고 충분한 比強度를 가지고 있으므로 Radome 材料로서 빼어놓을 수 없다.

그리고 電氣材料로서의 複合材料는 사용한 Binder의 종류에 따라서 그 특성의 변화가 크므로 적당한 Electric insulating efficiency를 갖도록 Fiber를 集積組合 해야한다.

Table 3.8은 Glass reinforced plastics의 電氣的 特性을 나타낸것이다¹⁴⁾.

3.2.4 光學性質

Glass fiber/polyester는 光透過性이 좋고 충분한 比強度를 겸비하고 있으므로 光을 透過할 필요가 있는 건축구조 요소로서 매우 유용하고 값도싸다. 또 FRP는 直交異方性 光彈性材料로서 光彈性複合法則에 따르며, 複合材料판의 主變形差感도가 Matrix의 主變形差感도와 體積含有率로서 주어진다.

$$\beta'_c = \beta'_m V_m \quad (3.3)$$

여기서 β' : 主變形差感도 $= N/t(\epsilon_1 - \epsilon_2)$

Table 3.8 Electrical Properties of Glass Reinforced Laminates (Glassfabric Base)

(Morden Plastics Encyclopedia 1977-1978 488-491)

Properties	ASTM	Unit	Epoxy	Melamine- Formaldehyde	Phenol-For- maldehyde	Polyester	Silicone	Teflon
Insulation resistance (96hr at 90% R.H. and 35°C)	D257	megohms	50,000~ 1,000,000	100,000	25~5,000		25,000~ 3,000,000	20,000~ 10 ⁵
Volume resistivity (50% R.H. and 25°C)	D257	ohm-cm	1×10 ⁵		2.5×10 ¹⁰			>10 ⁶
Dielectric strength, short time, 1/8 in. thickness	D149	volts/mil	400~750	200~600	300~700	250~700	180~480	300~800
Dielectric strength, step by step, 1/8 in. thickness	D149	volts/mil	300~600	150~450	250~650	220~600	150~350	250~700
Dielectric strength, step by step, parallel to lamination		kV	35~100	23~75	30~70	45~50	25~60	40~80
Dielectric constant, 60 cycles	D150		4.2~5.3	6.6~10.0	4.0~10.0	4.0~6.0	4.3~5.0	2.6~2.8
10 ³ cycles	D150			6.1~9.5	4.8~6.3		3.7~4.3	2.6~2.8
10 ⁶ cycles	D150		4.5~5.3	6.0~9.0	3.7~6.6	3.0~4.0	3.7~4.3	2.4~2.7
Dissipation factor, 60 cycles	D150		0.003~ 0.015	0.04~0.10	0.01~0.10	0.02~0.04	0.005~ 0.01	0.0005
10 ³ cycles	D150			0.012~ 0.03	0.015~ 0.042		0.005~ 0.01	0.0004
10 ⁶ cycles	D150		0.010~ 0.030	0.011~ 0.025	0.005~ 0.050	0.007~ 0.030	0.005~ 0.01	0.0008
Arc resistance	D495	sec	15~180	175~200	Tracks	80~140	150~250	180

c : 複合材料

m : matrix

N : 光彈性色等線次數

t : 두께 (mm)

 $\epsilon_1 - \epsilon_2$: 主變形差 (kg/mm²)

美國과 英國에서는 β' 의 역수를 Fringe value라고도 한다¹⁵⁾. 上式은 直交異方性光彈性 (Photo elasticity) 실험재료로서 매우 중요한 성질로서만 방법으로는 얻을수 없다.

3.2.5 耐藥品性

FRP가 金屬에 비하여 耐食性이 좋다. 이것은 단순히 化學藥品에 견딜뿐아니라 絶緣物 이므로 電食을 받지 않는다는 것이 실용상 유용한 특성이이다.

FRP의 耐藥品性은 使用하는 수지의 耐藥品性 Glass fiber 基材의 구성, 수지의 含有率, 成形方法 및 成形技術의 良否 등에 영향을 미친다.

3.2.6 기타

상술한 장점이외에 成形上의 이점, 경제성, 防食 耐食등의 化學的性質등 諸特性이 있다.

3.3 複合化의 短點

이상과 같이 單一素材끼리 複合化하면 여러가지 長點이 있으나, 종종 Fiber reinforcements는 사용된 Binder와 Incompatible 하기 쉽고, Reinforcements를 잘못 集積·組合하기 쉬우며, 부적당한 Binder를 사용하기 쉽고, Void를 제거하기 어려우며, 효과적으로 Reinforcements를 Bond 하기 어렵다는 점에서 成形上 문제점과 관련하여 유의하지 않으면 안된다. (成形上短點 및 問題點은 後述참조)

3.3.1 機械的性質

상술한 바와같이 一方向強化材는 F_t , F_L 가 낮다. 이것은 Fiber와 Matrix인 Plastic과 接着으로 이루어진데서 기인하는 근본적인 것으로 실제構造材로서는 多方向強化로서 보충한다. 그리고 金屬과는 달리 塑性을 나타내지 않으며, Young's Modulus E, 剪斷彈性係數 G가 金屬에 비하여 낮다. 따라서 構造物로서 變形이크다.

3.3.2 製品의 不均一性

FRP가 接着에 기초를 두고 있는 이상 제품의 均一化를 기하기 어려우나 신뢰성 이란 관점에서 볼때 엄격한 Quality Control을하여 제품의 均一性を 기하지 않으면 안된다 하겠다.

엄밀한 의미에서 볼때 Test 방법의 Standardization의 부족때문에 Lab과 일치하는 것은 어려우나 Test 방법의 개발과 강력한 채용에 따라 이러한 不均一성이 점차 감소해질 것이다.

3.3.3 經時特性 (Aging characteristics)

FRP를 사용하는 경우 그 經時特性이 보증되지 않으면 안된다. FRP의 經時特性에는 반복 또는 계속적 荷重에 대한, 耐久性 즉 Fatigue 및 Creep과 外界의 기후조건에 대한 耐久性 즉 耐侯性이 증시된다. 耐侯性은 外觀의 變化와 機械的 性質의 低下가 문제된다. 外觀變化에는 Matrix 자체의 變色과 Glass fiber의 노출이 있지만 이는 Formulation에 따라 다르다. 일반적으로 外觀(Aspect)이 상당히 변하더라도 기계적 성질은 거의 變化하지 않는다.

3.3.4 安全率 (Safety factor)

FRP의 安全率을 생각해볼때 機械的性質의 經時變化뿐만 아니라 材質特性의 제품 내부 또는 제품 사이의 不均一도 고려하지 않으면 안된다. 종래 FRP 設計에서 표준적으로 사용되고 있는 安全率을 보면 다음과 같다¹⁶⁾ (Table 3.9 참조)

Table 3.9 各種材料의 安全率

材 料	安 全 率					
	靜 荷 重		動 荷 重		變化하 는 荷 重	
	短期	長期	線返應 力	交番應 力	變 化 重	衝 擊
FRP	2	4	5	5	4	10
鑄 鐵		4	6	10		15
鍊 鐵, 鋼		3	5	8		12
木 材		7	10	15		20
煉瓦, 石材		20	30			

4. 纖維基材 (Fibrous reinforcements)

4.1 Glass fiber

4.1.1 Glass fiber는 第1次世界大戰 초기에

石綿 부족을 충당시키기 위하여 斷熱材로서 製造研究가 급속히 진행되었으며, 오늘날 工業적으로 널리 사용되고 있는 長纖維는 1938년 미국의 O.C.F에 의하여 생산되기 시작하였다. 오늘날 Glass fiber는 Plastics의 Reinforcements로 가장 널리 사용되고 있으며, Thermosetting resins에 사용되고 있는 全 Reinforcements의 약 90%에 달하고 있다¹⁷⁾.

4.1.2 製法

Glass fiber는 Glass成分에 따라 Formulation 한 原料를 溶解窯에 넣어 高溫에서 溶解시켜 球形으로 成形된 Marble을 電氣爐에서 高溫溶融시킨 후 급속히 引張冷却시켜 Fiber狀으로 만든다.

이때 爐에서 引張하는 方法에 따라서 Continuous filament와 Staple-Fiber로 구분된다.

이러한 單纖維에 集束劑 (Sizing)를 첨가하여 Strand로 감은 후 燃糸 등 가공공정을 거쳐 각종 제품을 만든다. Fig 4.1은 각종 제품의 제조 流程도를 나타낸 것이다.

4.1.3 成分

a) E-glass

無 Alkali glass로서 電氣絶緣性, 耐熱性의 耐侯性이 좋으며 Plastics의 強化用 및 電氣絶緣用으로 사용되고 있다.

b) C-Glass

대부분의 藥品에 대하여 浸食作用에 뛰어난 저항성이 있으므로 耐腐食性을 요하는 곳에 사용된다.

c) A-glass

일반용 含 Alkali glass로서 耐熱性, 耐侯性은 떨어지지만 낮은 온도에서 纖維化 할 수 있으므로 가격이 싸고, 유럽에서는 耐酸用으로 사용하는 곳도 있다.

d) S-glass

O.C.F에서 軍事用으로 개발되어 미사일, 宇宙機器用으로 사용하고 있으며 E-glass 보다 引張強度가 40%정도 크다.

e) 기타

이외에 特殊用으로 高彈性率의 YM-31A glass, 低彈性率의 D-glass 등이 있다. M-glass와 같이 High modulus를 가지고 있으나 BeO의 Toxicity

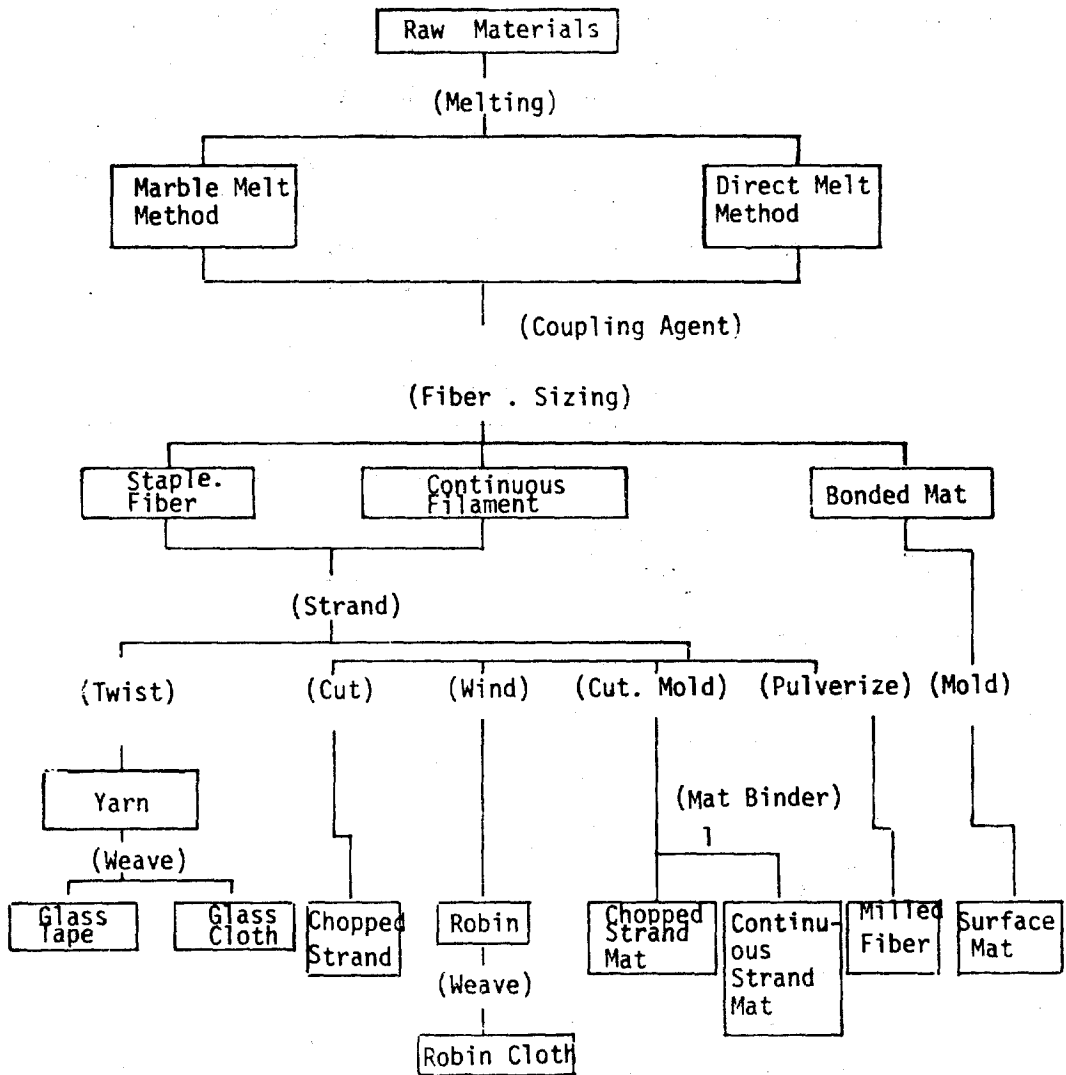


Fig. 4.1. Process of Glass Fiber

때문에 BeO를 포함하지 않는 Glass fiber도 제조되고 있다¹⁸⁾. Table 4.1은 Glass fiber의 成分을 나타낸 것이다.

4.1.4 Glass fiber의 性質

a) 機械的性質

板狀 Glass나 Glass 기구는 引張強度가 약하지만 이것을 섬유로 만들면 引張強度가 매우 크게 되며 Table 4.2에서와 같이 Glass 單纖維의 引張強度는 型鋼의 強度의 약 10배 가가이된다. 單纖維를 Glass糸로 만들면 單纖維 사이에 마찰

이 생기기 때문에 그 引張強度는 單纖維만의 引張強度의 약 1/2이 되지만 그래도 型鋼 보다는 훨씬 크다. Fig. 4.2는 Glass糸의 引張強도와 纖維의 직경과의 관계를 나타낸 것이다. Glass fiber는 Fig. 4.3에서와 같이 다른 纖維와 비교하여 引張強度가 클뿐 아니라 縱彈性率 또한 크다.

Glass fiber의 彈性率은 $7,000 \sim 11,200 \text{ kg/mm}^2$ 으로서 型鋼의 $21,000 \text{ kg/mm}^2$ 의 약 1/2이며 변형하기 쉽다. 이러한 性質은 Glass fiber를 이용하는데 중요한 점으로서 Glass fiber가 型鋼보다도 伸

Table 4.1 Compositions of Various Fiberglasses¹⁹⁾

	E-glass	C-glass	A-glass	S-glass	YM-31-A*
SiO ₂	54.0	65.0	72.0	65.0	53.7
Al ₂ O ₃	15.0	4.0	0.6	25.0	
Fe ₂ O ₃					0.5
CaO	17.0	14.0	10.0		
MgO	5.0	3.0	2.5	10	9.0
B ₂ O ₃	8.0	5.0			
NaO	0.6	8.0	14.7		
K ₂ O		1.0			
Li ₂ O	0.6				3.0
BeO					8.0
TiO ₂					8.0
ZrO ₂					2.0
Ce ₂ O ₂					3.0

* BeO-Containing glasses are not currently being used because of possible beryllia toxicity problems²⁰⁾

Table 4.2 Mechanical Properties of Glass fibers.

	E-glass	C-glass	A-glass	S-glass	YM31A
Density	2.54	2.49	2.50	2.49	2.89
Tensile strength, (kg/mm ²)	350	280		465	350
Modulus of elasticity, (kg/mm ²)	7400	7000		8700	11200
Thermal expansion coefficient, (/°C)	5 × 10 ⁻⁶	7.2 × 10 ⁻⁶		2.9 × 10 ⁻⁶	3.06 × 10 ⁻⁶
Softening point, (°C)	846	750		970	
Refractive index, 550mμ, 32°C	1.547	1.541	1.52	1.523	

Table 4.3 Electrical Properties of Glass fiber

	E-glass	C-glass	S-glass
Dielectric constant 10 ² cycle	6.43		
10 ⁴ cycle		7.11	
10 ⁷ cycle			5.21
10 ¹⁰ cycle	6.11	6.79	
Dissipation (power) factor 10 ² cycle	0.0042		
10 ⁴ cycle		0.009	
10 ⁷ cycle			0.0068
10 ¹⁰ cycle	0.0060	0.013	
Dielectric strength volts/mil	<2800		
Volume resistivity ohm-cm	2~5 × 10 ¹²		

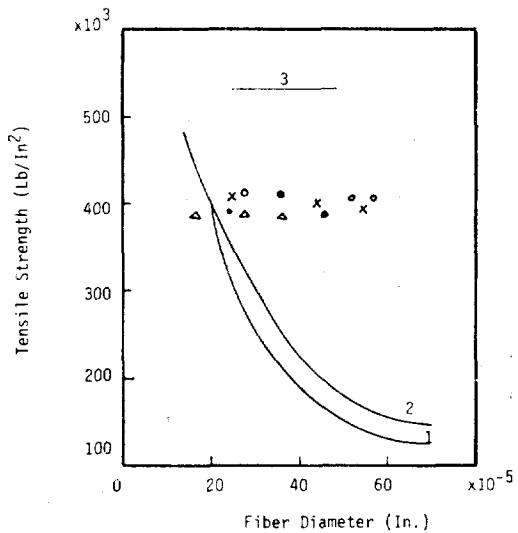
張率이 크다는 것에 주의함과 동시에 이성질을 유리한 방향으로 사용해야 한다.

b) 電氣的性質

Glass의 誘電率은 Silica glass의 경우에 최소가 되어 1000 cycle에서 3.7~3.8 정도이다. 여기에 다른 성분이 들어가면 Table 4.3에서와 같이 誘電率이 올라간다.

c) 化學的性質

Glass fiber는 高溫의 Conc H₃PO₄, HF 이외의 각종 화학약품에 대하여 화학저항성이 있다. 耐酸性은 C-glass 및 A-glass가 좋고, E-glass는 Alkali에 溶出하지 않고 耐侯性이 좋으므로 일반적으로 널리 사용된다.



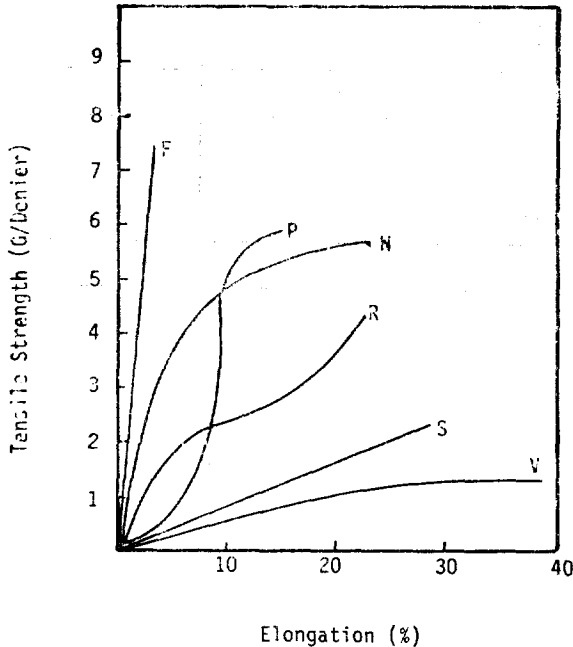
Curve1-An De Regg
Curve2-Griffith
Curve3-Thomas
Datapoints-Otto
●2300°F, 9000FT/MIN.
○2300°F, 5000FT/MIN.
△2250°F, 9000FT/MIN.
×2250°F, 5000FT/MIN.

Fig. 4.2. Strength-Diameter Relationships for Glass Fibers²¹⁾

4.1.5 Glass fiber의 表面處理

a) 集束劑(Sizing)

溶融된 液狀 Glass를 빠른 속도로 引張하여 單



F : E-glass
P : Polyester
N : Nylon
R : Rayon
S : Saran
V : Vinylon

Fig. 4. 3. Tensile Strength of Various Fibers

纖維로 만든 후 이것을 모아서 Strand를 만들때 集束劑가 첨가되는데 集束劑는 織物用集束劑와 強化用集束劑 또는 Plastic用 集束劑로 구분해볼 수 있다.

織物用集束劑는 Glass系, Glass Cloth, Glass tape 등의 燃糸 製織 編組 같은 공정을 원활하게 하기 위한 것으로서 澱粉—油 (Dextrinized starch with an emulsified oil)系가 있다.

強化用集束劑는 Robin, Chopped strand, Chopped strand mat 등 燃糸工程을 거치지 않고 Strand로부터 직접 Reinforcements로 가공되는 것은 가공공정이 간단하고 Strand 손상도 적으므로 사용 Binder와 親和性이 있는 Plastic emulsion을 직접 集束劑로 사용한다.

b) 處理의 方法

織物用集束劑는 Binder와 Glass의 接着을 저해

하므로 Plastics의 Reinforcements로 사용하기전에 除去 (Desizing)하여야 하며 表面處理劑 (Coupling agents)를 사용하여 Binder와 Glass의 接着을 좋게하여야 한다.

集束劑의 除去方法에는 Heat treatment와 Heat Cleaning이 통상 사용되고 있으며 또 溫湯, 洗劑, 溶劑로 씻는 Wet method도 사용되고 있다. Table 4.4는 集束劑除去方法을 나타낸 것이다.

表面處理劑에는 有機 Chrome 錯化合物과 有機 Silane 化合物이 있다. 이들은 보통 물에 녹여 사용하는데 적당한 有效成分 付着率은 Chrome系處理劑인 경우에 Cr이로서 0.03~0.06%, Silane系의 경우에는 $0.05 \pm 0.1\%$ 라 한다. Heat cleaning을 행하면 Glassfiber의 인장강도는 보통 50% 이하로 저하하나 Coupling agent 처리에 의하여 50~70%로 회복된다. Fig4.4는 表面處理의 接着反應機構를 나타낸 것이다.

c) 表面處理效果의 評價

Cloth 處理에 있어서 주로 樹脂의 含浸狀態, 成形品의 外觀 또는 透明度, 機械的性質 및 電氣特性에 의하여 評價한다. 그의 表面處理劑의 付着率도 여러가지 방법에 의하여 測定한다.

4.1.6 種類

a) Continuous strand roving

이것은 Glass roving 이라고도하며, 紡糸된 Strand (통상 直徑 9μ의 單纖維가 약 200本 集束되어 한本の Strand를 形成하고있다)를 Cylindrical package로 감은 것이다. Type 30은 Filament winding, Pultrusion, Weaving process에 좋다.

b) Woven roving

Glass roving cloth라고도 하며 Glass roving으로 짠 두터운 Fabric이다. Woven roving 큰 Molded part에 사용하면 강도가 크다.

c) Yarn fabrics

Glass cloth라고도하며 Glass yarn으로 짠 넓은 織物로서 平織 (Plain), 綾織 (Twill), 朱子織 (Satin) 등 織布方法이 있으며 Reinforcements로 사용하기전에 表面表理를 한다. 여러가지 Strength orientations이 가능하다.

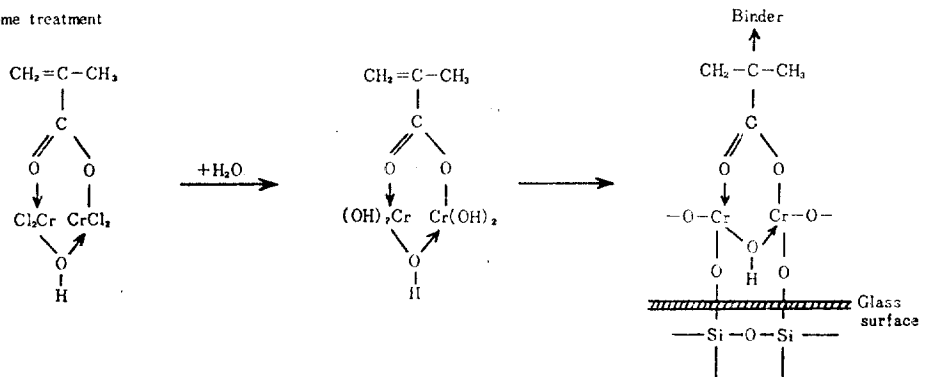
d) Reinforcing mat

Glass chopped strand mat라고도 하며 Chopped

Table 4.4 Desizing

		Temperature and Time			Color after Treatment	Weight Loss
Heat treatment		300°C			Dark brown	0.5%
Heat cleaning	Batch	1st step	230°C	10~20hrs	white	<0.1%
		2nd step	350°C	≥60hrs		
	Continuous	500~600°C		3~6m/min	white	<0.1%
Wet cleaning					white	<0.1%

1. Chrome treatment



2. Silane treatment

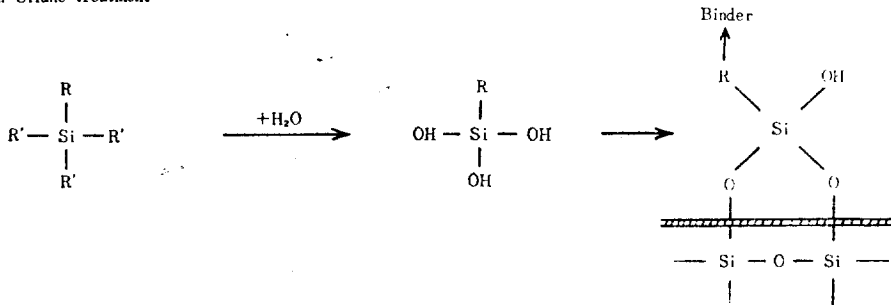


Fig. 4.4. Bonding Mechanism of Surface Treatment

strand(보통 50mm) Random pattern으로 포개든지, Continuous strand를 Swirl pattern으로 포개어 Resinous binder로 Mat 狀으로 성형한 것이다.

e) Glass chopped strand

Strand를 소정의 길이로 절단한 것이다.

f) Combination Mat

Woven roving 한겹을 Chopped strand mat에

화학적으로 결합한 것이다.

g) Surfacing mat

Reinforcing mat나 Fabric를 표면처리한 것이다. 이것은 Corrosion-resistant RP Product의 내부층으로 사용되며 이때 표면은 부드러운 Resin-rich surface로 할 수 있다.

h) Milled fibers

Glass powder라고도하며 Thermoplastics의 강

화나 Adhesive에 사용되며 Cracks 방지효과를 얻을 수 있다.

i) Glass tape

Glass cloth보다 폭이 좁은것으로 Tape winding에 사용된다.

4.1.7 FRP 특성에 미치는 因子

FRP 또는 FRTP의 特性에 미치는 Factors로는 Surface treatment, Glass成分, Glass함량, Fibers의 길이 및 직경, 形狀, Cloth의 Weaving method, Lamination 방향, Fiber의 분산, 배향, 성형방법, 성형조건, Matrix의종류 및 작업의 숙련도 등이다.

a) Fibers direction과 Strength의 관계

i) Unidirectional

Fibers가 Unidirectional 일때 強度가 가장크며 重量分率로 80%까지 Loading이 가능하다.

ii) Bidirectional

어떤 Fibers가 다른 Fibers와 각도를 가지고있는 것으로 이때 Bias라고한다. 이경우에는 각도에 따라 그 強度가 다르며 重量分率로 75%까지 Loading할 수 있다.

iii) Multidirectional

이 경우에는 모든 방향으로 그 강도가 같다. 보통 10~50% Loading을 한다.

b) Fiber length와 Strength와의 관계²²⁾

FRP의 複強用 纖維가 짧을때는 FRP가 破斷할때, Fibers가 Matrix에서 빠져나오게 되어 충분한 보강효과를 얻을 수 없다. 이 複強效果에 관하여 纖維長의 直徑, 強度, Matrix와 接着 등도 관계하며 이들 사이에는 다음과 같은 식이 성립한다.

$$L_c/D_f = \delta_f / 2\tau_y \quad (4.1)$$

여기서 L_c : 臨界纖維 길이

D_f : 纖維의 直徑

δ_f : 纖維의 引張強度

τ_y : 纖維와 樹脂界面에 있어서 降伏剪斷應力

4.1식에서 L_c 는 FRP의 複強效果를 나타내는 纖維길이의 단위이다. 이 L_c 를 이용하여 複合材料의 強度를 나타낸 것이 (4.2)식으로 이식의 관계를 複合法則이라고 한다.

$$\delta_c = V_f \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \delta_f + V_R \delta_R \quad (4.2)$$

여기서 δ_c : 成形成品의 引張強度

V_f : 容積으로 표시한 纖維의 含量

L : 纖維의 길이

L_R : 容積으로 表示한 樹脂의 含量

δ_R : 樹脂의 引張強度

단(4.2)식은 $L > L_c$ 이며 成形成品중의 纖維는 引張強度의 測定方向에 配向한다고 한다.

4.2 Carbon fiber

4.2.1 意義

Carbon fiber는 原料, 製造方法, 그리고 性能에 따라서 여러가지 種類로 분류할수 있다. 즉 製造方法에 따라서 Carbon fiber와 Graphite fiber, 性能면에 따라서 Low Modulus, High Modulus 그리고 High Tenacity, 原料에 따라서 PAN, Rayon, 그리고 Pitch系 Carbon fiber 등이 그것이다.

오늘날 Carbon fiber는 그 뛰어난 特性 때문에 Aircraft, Marine craft 그리고 Jet engine의 Fan 또는 Compressor의 Blades등 Space industries에 重用되고 있으며 앞으로 그 기대가 크다²³⁾.

4.2.2 原料^{22,23)}

Carbon fiber는 1965년 이후 Rayon系, PAN系 그리고 Pitch系 3가지가 Matrix를 補強하는데 사용되어왔다.

a) Rayon系

이것은 Viscous rayon, 銅 氨모니아法 Rayon, 등 재생 Cellulous rayon precursor yarn을 Pyrolysis 중에 Stress를 가하여 만든 것으로서 原料組織중의 Na 含有量이 25ppm이하 全灰分이 200 ppm 이하가 강한 Carbon fiber를 만드는데 필요하다. 이섬유는 가열해도 녹지 않으므로 그대로 燒成하여 炭化시킬수 있다는 장점이 있다.

그러나 Cellulous 분자중에 함유된 炭素가 적고 酸素가 많이 함유되어 炭化 수율이 낮고 纖維重量의 약 80% 이상이 공정중에 날아가 버린다. 이때문에 가공생성이나 표현구조가 조잡하기 쉬우며, 따라서 良質의 炭素纖維를 얻기 위해서는 비교적 長時間의 炭化工程이 요구된다. 현

재 U. C. C., HITCO 등에서 주로 생산하고 있다.

b) PAN Carbon fiber

이섬유도 不融性 이므로 그대로 炭化가 가능하지만 炭化의 초기에 특별한 처리 공정을 필요로 한다. Yarn precursor의 炭素含有率은 68%, 炭化率은 40%로서 炭化工程은 Rayon系 보다 짧다는 것이 특징이다.

燒成온도가 낮으면 불순물이 많고 表面構造가 조잡하며, 화학적 흡착이 크고 흡습량도 증가한다. 이것은 燒成온도가 낮을수록 比表面積의 증가 때문이라 하겠다. 그러나 2,000°C 이상에서 燒成한 Carbon fiber가 되면 Carbon 含有量도 99% 정도가 되어 比表面積도 적어지고 흡습량도 떨어진다.

1969년에 소개된 UCC의 Th-300은 Elastic modulus가 34×10^6 psi, Tensile Strength가 360,000 psi나 되며 Acrospace나 Commercial market에 각광을 받고 있다.

c) Pitch系 Carbon fiber

Pitch precursor는 가격이 싸다는 점에서 인정을 받고 있으며 석유계 炭化水素를 900°C 이상의 고온에서 열분해시켜 高芳香族性的 Pitch를 다시 특수처리 한것으로 炭素含有率이 크고 炭化率이 극히 크다는 것이 장점이다. 이것은 溶融紡糸法으로 纖維狀을 만들어 계속적으로 不融化 처리를하여 燒成중에 形狀安定性을 부여한 후에 炭化한다. 炭化는 극히 용이하고 炭化工程은 數分이 내에 이루어진다.

1975년 U. C. C에서 처음으로 VSA-11 이라는 HM pitch계 Carbon fiber를 소개하였으며 Elastic modulus는 55×10^6 psi, Tensile strength는 200,000 psi이다.

d) 기타

이상의 3가지외에도 Lignin계, PVA계, PE계, PBI, Acrylic, Poly acrylonitrile. Poly phenylenetriazole 등 Precursory organic fiber는 다채롭다²⁴⁾.

4.2.3 製造方法²⁵⁾

a) Carbon fiber는 그 製造方法에 따라서 Carbon fiber와 Graphite fiber로 구별하는데 이

것은 Carbon fiber의 Crystallographic structure에 의한 구별이 아니라 Heat treatment에 따라서 구별하는 것이다. 즉 최고 1,700°C까지 처리된 것을 Carbon fiber라고하고, 최소 2,500~2,600°C까지 처리된 것을 Graphite fiber라고 부른다

b) Heat treatment

약 1,100°C에서 저압으로 처리된 Carbon fiber는 Optical activity, Small crystallite sizes, Preferred orientation 그리고 Graphitizable 하다. 그리고 1,800°C까지 저압에서 올리면 Degree of ordering이 증가한다. 또 平面上 Carbon 원자의 Bonding structure는 제그리진 형상을 가지며 그 구조는 Warren이 말하는 Turbostratic graphite에 닮았다. 그리고 2,200°C 이상에서 처리하면 Three dimensional ordering이 나타나며 그 구조는 Graphite와 닮게 된다.

즉 2,000~2,200°C에서 처리한 Pyrolytic graphite의 Interlayer spacing은 3.44Å으로서 Classical single graphite의 3.354Å과 유사하다.

Table 4.5은 Carbon fiber의 processing을 나타낸 것이다.

Fig 4.5은 Heat treatment와 Mechanical properties의 관계를 나타낸 것이다.

4.2.4 成能

a) Low modulus carbon fiber

Low modulus carbon fiber는 High modulus carbon fiber와는 달리 纖維構造를 갖지 않는 것으로서 Table 4.6에서와 같이 機械的 性質만 본다면 Glass fiber에 비하여 특징이 있다고 보기 어려우나 比重이 작고, 熱膨脹係數가 낮으므로 高分子 材料의 Reinforcements란 관점에서 볼때 寸法安定性이 뛰어나다. 그리고 耐藥品性 摺動特性이 좋아 實用上 매우 유용하다.

b) High modulus carbon fiber

High modulus carbon fiber는 1967년 U. C. C社가 제 8회 炭素國際會議에서 “Thornel” 이라는 상품명으로 처음 발표한후 크게 반응을 불러 일으켰다.

High modulus carbon fiber는 Reinforcement로서 Glass fiber에 비하여 약 4~9배 높은 比彈性係數를 나타내며, 鐵鋼에 비하여 強度는 약 3배

Table. 4.5 Maximum Processing Temperatures and Characteristic Interlayer Spacings for Commercial and Experimental Fibers and Fabrics

Manufac- turer	Commercial Designation	Maximu- m Proc. Temp.	Precu- rator	Specified Composi- tion	Filam- ent Diam- eter (μ m)	% Expa- nsion From 25-1500° C	Prefer- red Oient- ation FWHM M(\div) deg	As Received Interlay- er Spacing $d_{(002)}$ *	REF.	As Received Density (g/cc)	Heat Treatme- nt Conditio- ns	Interlay- er Spacing $d_{(002)}$ *
HITCO	HMG 50	>2600° C	Rayon	Graphite	6.6	0.12	18	3.42	16	1.71		
	HG 1900 (3 2,000,000 psi modul- us)	1200~ 1400°C	PAN	Carbon		...		3.415	x	1.75± 0.02		
	HG 1900 (8 0,000,000 psi modul- us)	>2600° C	PAN	Graphite		...		3.389	xx	2.00± 0.04		
	CY2-1	1200~ 1400°C	Rayon	Carbon		...				1.8		
	GY2-1	>2600° C	Rayon	Graphite	7.6	...				1.5		
	G1550	2480°C	Rayon	Graphite		...		3.39 3.415- 3.427	17 xxx	1.47~ 1.54	2815°C/ 0 hrs	3.39
	SS 1962*	1200~ 1400°C	Rayon	Carbon		...				1.86		
	SS 1965*	>2600° C	Rayon	Graphite		...				1.5		
	SS 1966*	>2600° C	Rayon	Graphite		...				1.44		
	SS 1773*	>2600° C	Rayon	Graphite		...				1.5		
Carboru- ndum	GSCY 2-2, 2-5, 2-10, 2-20, 2-30	1650°C	Rayon	Carbon	10.2	0.57	68			1.50		
	GSCY 2-2, 2-5, 2-10, 2-20, 2-30	>2600° C	Rayon	Graphite				1.5		
Union Carbide	Thornel 25	>2600° C	Rayon	Graphite	7.1	0.15	20	3.50 3.466	18 19	1.42~ 1.47	2900°C/ 10hrs	3.44
	Thornel 40	>2600° C	Rayon	Graphite	6.7			3.48	18	1.54~ 1.56	2600°C/ 10hrs	3.43
	Thornel 50	>2600° C	Rayon	Graphite	6.5	0.08, 1.77	14	3.41, 3.4 8, 3.42, 3.461	20, 18 16, 19	1.62~ 1.71	2750°C	3.47
	Thornel 75	>2600° C	Rayon	Graphite	5.6	0.08	10	3.37	20	1.82~ 1.84		
	Thornel400	1200~ 1400°C	PAN	Carbon		3.48	20	1.80		
	VYB	~1600° C	Rayon	Carbon		~3.8, 4.19	20, 18	1.65	2750°C	3.55
	WCA	2800°C	Rayon	Graphite				1.46		
	WCL	2800°C	Rayon	Graphite		3.41	17	1.43~ 1.46	2815°C/ 0 hrs	3.42

Morgani- te Mod- mor Inc.	Modmor I	>2600°C	PAN	Graphite	7.8	0.14	20	3.45 (Co- nt) 3.47, 3.475	21 18, 19	1.87~ 1.96	2750°C	3.46
	Modmor II	1500~ 2000°C	PAN	Carbon	8.1	0.21	30	3.50, 3.5 7, 3.452, 3.44	20, 18, 19, 16, 21	1.71~ 1.74	2750°C	3.45
	Modmor III	1000~ 1500°C	PAN	Carbon		3.48 (Cont) 3.50 (Cont)	21 21	1.78		
Polycarb- on	GSA	1200~ 1400°C	Rayon	Carbon				3.42	17	1.45~ 1.50	2815°C /0hrs	3.40
Celanese	GY 70	>2600°C	PAN	Graphite				1.96		
Hercules (Courta- ulds)	HT	1650°C	PAN	Carbon	7.3			1.74~ 1.78		
	HM	2600°C	PAN	Graphite	7.5			1.89~ 1.96		
Kureha	KCF-100	1000°C	Pitch	Carbon		~3.8	20	1.58		
	KGF-200	2000°C	Pitch	Graphite- Carbon		~3.6	20	1.6		
Great Lakes Carbon	C-Yarn*	2600°C	PAN	Graphite		3.456	19	1.95		
	R-Yarn*	2600°C	PAN	Graphite		3.488	19	1.88		
	Fortafil 5Y**	>2600°C	PAN	Graphite	7.5	0.17	18	3.42	16	1.90		

*Experimental

** Discontinued

+ Full width of the intensity versus angle of preferred orientation curve from at one half the maximum intensity.

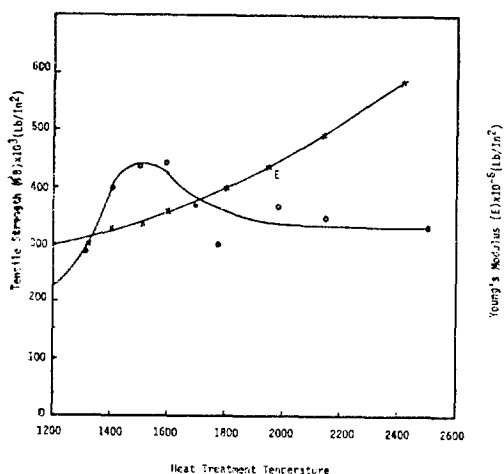
x $L_C=20.9\text{\AA}$ (D. Mancely, HITCO)xx $L_C=160.6\text{\AA}$ (D. Mansaly, HITCO)xxx $L_C=27.2\text{\AA}$ and 31.2\AA respectively (D. Mancely, HITCO)

Fig. 4.5 Effect of Heat Treatment Temperature on the Mechanical Properties of Carbon Fibers at Room Temperature

경도는 약 10배나 된다. High modulus carbon fiber는 Rayon, PAN, Lignin系 纖維 및 Pitch 등의 有機物을 原料로 하여 특수조건하에서 가열하여 炭化 또는 黑鉛化하여 제조하고 있으나 美國에서는 Viscous rayon, Acetate rayon등 再生 Cellulose 纖維를 원료로하여, Yarn, Cloth, Felt, Fabrics 등을 그대로 炭化한다.

Table 4.7은 현재 시판하고 있는 High modulus carbon fibers를 나타낸 것이다.

4.2.5 Carbon fiber reinforced plastics

a) 性質

Carbon fiber reinforced plastics는 一般 FRP와 비교해 보면 耐衝擊性은 동등 하지만, 一般 FRP

Table 4.6 Properties of Low modulus carbon fiber

Properties	Cellulous	PAN	Lignin	Pitch (KGF-200)	Pitch KGF-100
Diameter (μ)	9.5	9~13	10~15	10	10
Tensile strength (kg/mm ²)	85	60~90	63	100	100
Elongation (%)	2.0	1.2	0.8~1.5	2.3	2.2
Modulus (kg/mm ²)	4,200	5000~7000	6300	7000	7000
Content of Carbon (wt%)	90	90	90	99.5	99.8
Desity	1.53	1.7	1.5	1.6	1.6
Sp. Area m ² /g	130				
Volume resistivity 10 ⁻³ Ω -cm	6	3.5	5~10	7	3
Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)		3~5	3~5	1.7	1.5
Oxidation temperture (°C)	410			420	500

Table 4.7 Properties of High modulus carbon fiber

Raw material		Tensile strength (kg/mm ²)	Modulus kg/mm ²	Diameter (μ)	Density
Rayon	Th-50	200	35,000	6.6	1.65
	Th-75	240	35,000		
PAN	A	195~280	21000~23000	7~8	~1.7
	HT	245~300	23000~29000	7~8	~1.7
	HM	215~245	35000~50000	7~8	~1.9
	Th-300	253	23900		
Pitch	VSA-11	141	38670		
Boron filament		320~350	40000~42000	105	2.64
S-glass		350	90000	2.5	2.55
PRD-49 ⁽¹⁾		280	13200	12	1.45

(1) PRD-49 : Organic fiber made by Du pont.

와는 基本的으로 다른 特性을 가지고 있는데 무게가 가볍고, 彈性率이크며, 强度가 크고, 熱傳導率이크므로 熱放散이 빠르므로 冷却速度가 약 4 배나 되며, 疲勞에 의한 Crack 발생이 늦고, 耐摩耗性과 潤滑性이 좋다.

b) Carbon fiber의 表面處理와 機械的性質

複合材料의 特性으로서 剪斷强度는 매우 중요하며, Carbon fiber를 表面處理를 하든지, Whiskerizing 하게 되면 剪斷强度가 높아진다. Table 4.8은 Th-25系 Composites의 表面處理와 剪斷强度와의 관계를 나타낸 것이며, Fig 4.6은 Whiskerizing과 剪斷强度와의 관계를 나타낸 것이다.

c) Ablation 性能

Carbon fiber composites의 Ablation 效果는 他材料와는 비할수 없을 만큼 뛰어나며 오늘날 航空機나 Rocket 등의 Ablation 材料로서 각광을 받고있다(3.2.2. a)참조)

Table 4.9은 Carbon composites와 他 Ablation material을 비교한 것이다.

d) 用途

Carbon fiber composites는 輕量, 高彈性率, 高强度, 潤滑性이 좋으므로 航空氣, Rocket部品 Ablation材料, Bearing輸送用 Container 등에 사용되며, 그리고 機械的特性的 耐藥品性 誘電性, 摺動特性이 좋으므로 電氣 및 機械材料, 化學裝

Table. 4.8 Relation between Surface Treatment and Shear Strength of Thornel-25 composites

Surface Treatment	Resin content (%)	Density (g/cm ³)	Shear strength			
			Average		Range	
			(psi)	(kg/mm ²)	(psi)	(kg/mm ²)
	43	1.36	4400 ^b	3.1	5000 3800	3.5 2.7
	26	1.32	3400 ^b	2.4	3600 3400	2.5 2.5
70% HNO ₃	48	1.34	5400 ^c	3.8	5600 5300	3.9 3.7
70% HNO ₃	36	—	6000 ^c	4.2	6400 5800	4.5 4.1
Water Wash (3x)	42	1.37	3900 ^b	2.7	4000 3700	2.8 2.6
Water Wash (10x)	42	1.37	4200 ^b	3.0	4500 4000	3.2 2.8
Water Wash (3x) + 60% HNO ₃	30	1.40	5200	3.7	5600 4900	3.9 3.4
Water Wash (3x) + 70% HNO ₃	48	1.35	6100 ^c	4.3	6200 6000	4.4 4.2

b : Shear failure c : Tensile failure

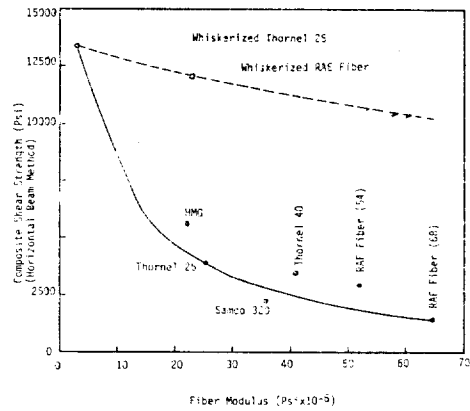


Fig. 4.6 Effect of Surface Treatment

置用耐食材料 摺動材料에 사용되고 있다.

e) 문제점

Carbon fiber composites는 Fig 4.7에서와 같이 물성의 편차가 크므로 他材料에 비하여 强度차이가 크다. 따라서 상술한 바와 같이 表面處理, 纖維物性の 均一化하여 製品의 均一化에 역점을 주어야하며 엄격한 Q.C가 요구된다.

Table. 4.9 Candidate Ablative Materials Traded

cost : 1978

LSM Experience and Currently in Production	Density (lb/ft ³)	Thermal Diffusivity (ft ² /hr)	Tensile Strength (10 ⁶ lb/ft ²)	Compressive Strength (10 ⁶ lb/ft ²)	Erosion Rate (mils/sec at $\epsilon=3$)	Cost in Place (\$/lb)	Motor Tests	Location
Carbon Phenolic	90.5	0.1047	1.94	3.96	0.6	37.7	158s; 260s; Polaris; Poseidon; MM; Titan	Entrance: Throat; Exit Cone
Silica Phenolic	108.0	0.0070	2.10	4.46	6.8	11.08	120in; 156s; 260s; Titan, MM; Polaris; Poseidon	Entrance; Exit Cone, Insulator
Glass Phenolic	114.6	0.0062	2.16	5.04	19.5	6.66	156s, Titan	Exit Cone, Insulator
Asbestos Phenolic	101.7	0.0062	1.44	3.17	19.5	8.28	Polaris; MM; Nomads; TU379	Exit Cone Backup Insulator
Graphite Phenolic	89.5	0.185	1.8	1.8	0.5	40.3	156s; Poseidon; Titan, MM	Entrance; Throat; Exit Cone
Alternatives								
Double Thick Carbon Phenolic	90.5	0.0047	3.24	5.04	0.6	35.75	Nomads*	Throat; Exit Cone; Fwd
Low Purity Double Thick Carbon Phenolic	90.0	0.014	3.4	5.1	0.8	43.02	Nomads	Entrance, Throat Exit Cone
Carbon/Silica Phenolic	94.8	0.0093	0.72	2.88	1.8	25.48	Nomads	Entrance; Throat

Pitch Carbon	88.0	0.105 (est)	1.6 (est)	3.2 (est)	0.6	<13.00	
Paper Phenolic	83.0	0.0055	1.24	3.50	19.5	5.85	Nomads; Tu 379**; Tu 622***
Canvas Phenolic	83.0	0.0054	1.13	2.92	15.2	6.27	Nomads; Tu 379

* Material Screening Motor $D_T=8.12$ ***Material Screening Motor $D_T=1.40-1.74$ ** Material Screening Motor $D_T=0.34$

(NAS-28430 Vol. 11 Book. 1)

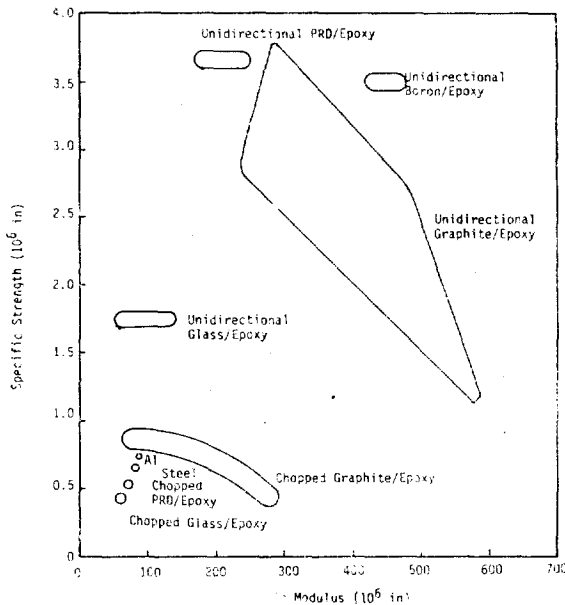


Fig. 4.7 Relation Between Specific Strength and Specific Modulus

4.3 Whiskers

4.3.1 意義

Ceramic whiskers는 單結晶(Single crystal) 纖維로서 Sapphire, Silicone carbide, 그리고 Silicone nitride가 量産되고 있으며, Beryllium oxide, Magnesium oxide, Carbon whiskers 등은 少量 생산되고 있다. 그리고 Metal whiskers의 경우에는 일반적으로 纖維狀多結晶體 (Filamentary polycrystalline)이다.

Whiskers는 Density가 작고, Strength가 크기 때문에 Reinforcements로 흥미있는 材料이나 그 길이가 짧고 가격이 비싸기 때문에 그용도는 제한 되고 있다.

4.3.2 性質

a)機械的 性質

Ceramic whiskers는 他材料에 비하여 高溫에서 引張強度와 彈性 Modulus가 크며, 常溫에서

Table. 4.10 Data of whiskers

Whiskers	Diameter (mils)	Density (lbs/in ³)	UTS (10 ³ psi)	Specific UTS (10 ⁶ in)	Modulus 10 ⁶ psi	Specific Modulus 10 ⁶ in
Al ₂ O ₃	<0.1~0.3	0.143	1000	7.0	70	489
SiC	0.1	0.114	3000	26.1	70	608
Si ₃ N ₄	<0.1~0.4	0.114	700	6.1	40	350

의 強度가 크다.

Table 4.10은 그 性質을 나타낸 것이다.

b) Aspect ratio와 強度와의 관계

複合材料의 Reinforcements로서는 Aspect ratio가 큰 것이 바람직하며 Whisker의 경우도 마찬가지로 纖維性이 적을수록 強度가 크다.

Fig 4.8, Fig 4.9은 Al₂O₃ whisker와 SiC whi-

sker의 단면적과 그 강도와의 관계를 표시한 것이다.

c) 結晶成長과 強度와의 관계

Fig 4.8은 α -Al₂O₃의 結晶成長方向과 強度와의 관계이다.

4.3.3 Whisker reinforced composites

Whiskers는 최고의 강도와 내열성 때문에

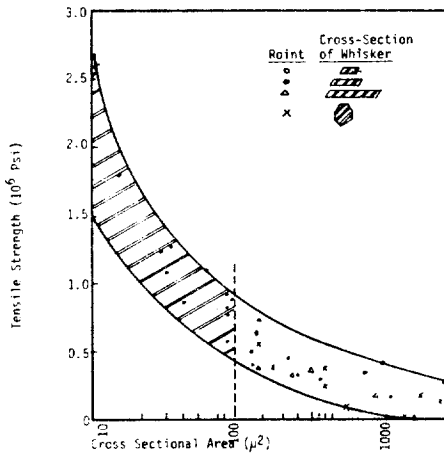


Fig. 4.8 Relation Between Tensile Strength and Cross-Sectional Area of α - Al_2O_3 ^{26,27)}

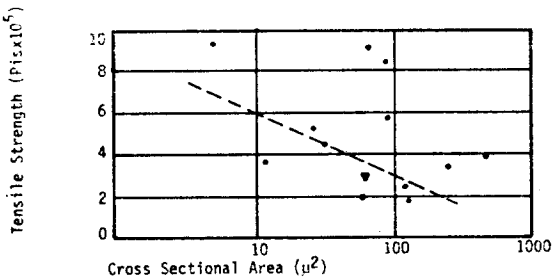


Fig. 4.9 Relation Between Cross-Sectional Area and Tensile Strength of SiC Whisker ^{26,27)}

Aerospace用 Composites에 그 가치를 인정 받아 왔다. 그러나 Size, 성질의 차이가 크고, 값이 비싸며 복합화에 고도의 기술을 요하며, 가공 및 품질관리가 어려우므로 그용도가 제한되고 있다.

Whiskers는 다른 Reinforcements가 引張強度의 向上에 사용되었으나 그반면에, 機械的強度보다는 本質的인 物性 즉 導電性 導磁性 熱傳導性的 목적으로 複合強化되고 있으며 彈性 Modulus에 크게 공헌한다. Fig 4.10은 각종 纖維強化 複合材料의 引張強度와 比彈性 Modulus의 관계를 表示한 것이다.

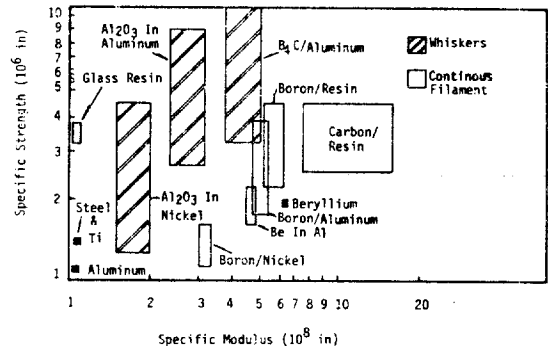


Fig. 4.10 Potential Room Temperature Strength Properties of Conventional Alloys and Advanced Fiber Reinforced Composites ²⁷⁾

4.4 Metal-Ceramic 및 Asbestos Fibers

4.4.1 Metal fibers

Metal fibers에는 Al, Nb, Ta, Ti, Fe_{ss} 그리고 W fibers 등이 있으며, 그 제조방법에는 Melt Drawing, The Conventional Wire Drawing Technique 그리고 Taylor 法 등이 있다.

최근 Brunswick Corporation에서 Oxides와 함께 Metal wires를 Orifice를 통하여 Drawing하여 Fine filaments를 생산하는 방법을 개발하였으며 이미 Nickel base super alloy, Tantalum 및 Fe_{ss} fibers 등이 시판되고 있다²⁸⁾. Brunsmet MF-A₁은 18-8系 Stainless steel로서 8, 12, 25μ의 두께의 Fibers가 있고 0.5μ의 것도 생산 가능하다. Table 4.11은 Metal fibers의 성질을 나타낸 것이다.

4.4.2 Ceramic fibers

a) 意義

Cermic fibers는 多晶質(polycrystalline) Fibers로서 單晶質인 Ceramic whisker나 Metal whisker와는 다르다. 多晶質 Ceramic fibers의 대표적인 것으로 다음과 같은 것이 있다(Table 4.12참조)

b) Zirconia ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)

$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ 는 Polymeric fiber precursor process에 의하여 생산되며 약 8重量%의 Y_2O_3 가 포함되어 있다.

Zirconia fiber는 引張強度가 300,000psi로서 有機纖維와 같이 뛰어난 加工性(可撓性)을 가진 것이 얻어지며, 纖維狀纖維로서 약 2,590°C 부근까지

Table. 4.11 Data of Metal Fibers

Filament	Diameter (mils)	Density		UTS (10^3 psi)	Specific U. T. S (10^6 in)	Modulus (10^6 psi)	Specific Modulus (10^6 in)
		(g/cm ³)	(lb/in ³)				
Al	6.0	2.7	0.092	13	0.1	10	109
Nb	6.0	8.6	0.308	50	0.2	15	49
Ta	6.0	16.8	0.594	48	0.1	27	45
Ti	6.0	4.5	0.161	78	0.5	17	106
Fe _{ss}	6.0	7.9	0.282	347	1.2	30	106
W	6.0	19.3	0.690	420	0.6	50	73

Table. 4.12 Data of Ceramic Fibers

Filament	Diameter (mils)	Density		UTS (10^3 in)	Specific U. T. S (10^6 in)	Modulus (10^6 psi)	Specific Modulus (10^6 psi)
		(g/cm ³)	(lb/in ³)				
Al ₂ O ₃	9.0	4.0	0.143	380	2.7	40	280
BN	0.3	1.9	0.068	200	2.9	13	188
ZrO ₂	...	4.9	0.175	300	1.7	50	286
TiB ₂ /w	150	...	70	...
B ₄ C/W	2.5	2.7	0.095	390	4.1	62	650
Be	5.0	1.8	0.066	185	2.8	35	530

지 사용할 수 있으므로 Jet機, Missile 등의 高温 斷熱材, Ablation에 의한 放熱效果를 목적으로 하는 複合材料로서 획기적 성능을 발휘하고 있다.

c) BN fiber

美國 Carborundum 社에서 개발한 섬유로서 매우 滑性이 좋고, 耐熱性 耐藥性 및 高温에서 電氣 絶緣性이 크며, 不活性 분위기에서 2,450°C까지 안정하며 공기중에서는 900°C까지 안정하다. BN fiber 30% (vol)와 Phenol과의 複合材料의 Flexural strength는 23,000psi나 되나 일반적으로 Matrix에 대해 Wettability가 나쁘므로 문제점이 있다.

d) Al₂O₃/SiO₂ fiber

Al₂O₃/SiO₂ fiber로는 美國 Carborundum社의 Fiberfrax, Babcock & Wilcox 社의 Kaowool, Johns-Manville Co.의 Cerafiber등이 시판되고 있다.

Table. 4.13은 Kaowool의 성질을 나타낸 것이다.

4.4.3 Asbestos fiber

Asbestos fiber는 工業材料로서 매우 광범위한 용도를 가지고 있다. 이것은 不燃性 纖維로서 이용가치가 높고 有機-無機 複合材料의 Reinforcements 및 Filler로서 오래전부터 사용되어 왔으나 오늘날 Asbestos와 Glass cloth를 교차로 적층하여 Phenol을 matrix로 한 複合材料가 宇宙航空의 構造材料에 實用化되고 있으며 특히 Ablation 放熱效果가 좋다.

Asbestos는 Chrysotile, Crocidolite, Amosite

Table. 4.13 Properties of Kaowool

Compositions (%)	Al ₂ O ₃ 45.1, SiO ₂ 51.9, Fe ₂ O ₃ 1.3, TiO ₂ 1.7, Na ₂ O 0.2, B ₂ O ₃ 0.08, CaO 0.1,
Length (in)	<8 in
Diameter	Av. 2.8μ
Temperature of Application	1100°C~1260°C
Melting point (°C)	1750°C

Table 4.14 Process, properties and Applications of Asbestos reinforced plastics

	Phenol/ Crocidolite Felt	Epoxy/ Crocidolite Felt	Polyester/ Crocidolite Felt	Melamine/ Chrysotile Cloth or Paper	Silicone/ Chrysotile Cloth	Polypropylene/ Anthophyllite Fibers
Processing pressure psi	1000	210	300	1000~18000	300~200	—
Processing Temperature °F	320	212	250	270~320	350~400	—
Tensile strength 1000psi	28~32	20~22	24~25	6~12	—	5~6
Flexural strength 1000psi	57~58	42~43	44~45	12~24	12~16	7~8
Compression strength 1000psi	26~28	30~31	24~25	27~50	40~50	—
Young's Modulus 10^{-6} psi	3.25	2.8	3.06	1.6~2.2	—	3~4
Specific gravity	1.86	1.6	1.7	1.75~1.85	1.75	1.22
Deformation temperature (66psi) °F	—	—	—	—	—	295
Application	Pipes Automobiles Electrical parts	Couplings Elbow	Rocket nozzle	Circuit plate	Shield	Duct of Heater (automobile)

등 종류가 있으나 그機械的 性質은 chrysolite가 가장 좋으며, Density 2.4g/cm^3 , Tensile strength 150kg/mm^2 , Modulus 18000kg/mm^2 정도이다.

Table 4.14은 Composites의 성질용도 가공조건을 나타낸 것이다.

4.5 Boron fiber

Boron fiber는 Tungsten 心線에 Boron을 蒸着시켜 만든것으로 매우 強度가 크고 強性率이 커서 宇宙航空用 複合材料로서 중요한 지위를 차지하고 있다. 그리고 Boron fiber의 표면에 $0.125\sim 0.15\text{mil}$ 의 SiC를 Coating한 "Bosic"이 Hamilton Standard Div. of United Aircraft Corp에서 개발되었다(Fig 4.11~Fig 4.15참조)

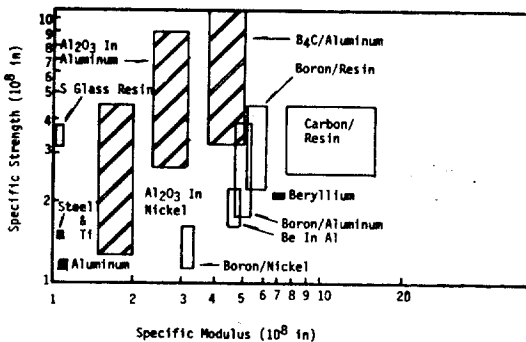


Fig. 4.11 Strength of Various Composites at Room Temperature

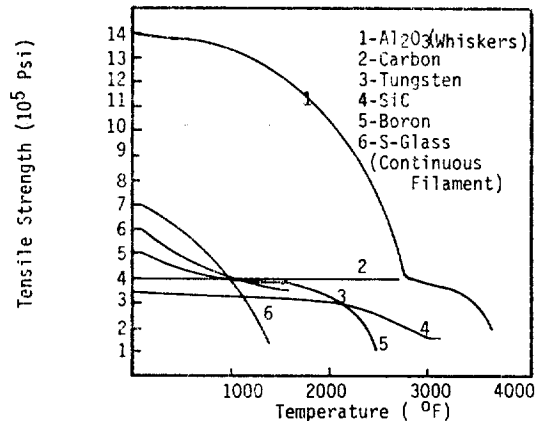


Fig. 4.12 Relation between Temperature and Tensile Strength

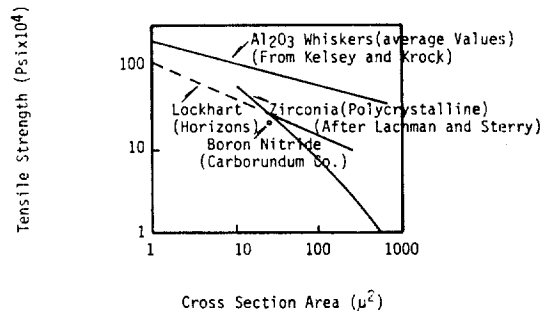


Fig. 4.13 Relation between Tensile Strength and Area

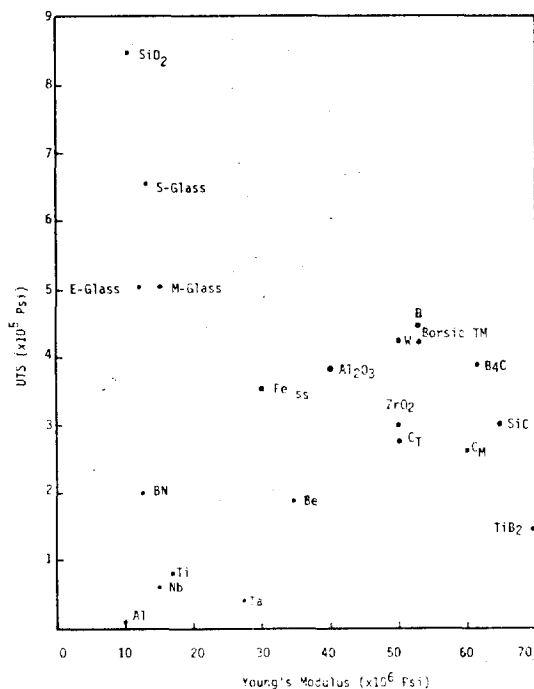


Fig. 4.14 UTS Versus Young's Modulus for Filaments (C_M -Morganite Carbon Fiber, C_T -Union Carbide Carbon Fiber).

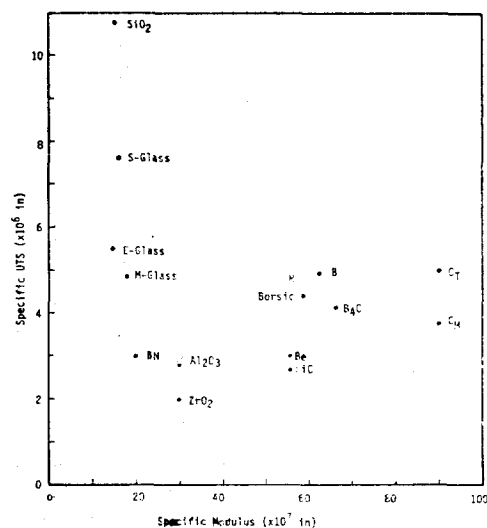


Fig. 4.15 Specific UTS Versus Specific Modulus for Filaments (C_M -Morganite Carbon Fiber, C_T -Union Carbide Carbon Fiber).

Boron fiber는 Multiphase filament로서 B_4C , SiC , TiB_2 와 더불어 그 용도는 장차 크게 기대된다 (Table 4.15 4.16 참조)

Table 4.15 Physical Properties of Various Filament Types

Filament	M. P		Density		Tensile Strength	Specific Strength	Modulus	Specific Modulus	S/E ratio	Price	Cross section Area
	(°C)	(°F)	(g/cc)	(lb/in ³)	(10 ³ psi)	10 ⁶ in	10 ⁶ psi	10 ⁷ in		\$ /lb	μ ²
Continous Glass											
E-glass	703	1290	2.55	0.092	500	5.4	10.5	11.4	0.048	0.50	10
S-glass	843	1540	2.50	0.090	650	7.2	12.6	14.0	0.052	1.00	10
4H-1	900	1650	2.66	0.095	730	7.6	14.5	15.1	0.050	nd	nd
SiO ₂	1660	3020	2.19	0.079	850	10.8	10.5	13.3	0.081	30	35
Polycrystalline											
Al ₂ O ₃	2040	3700	3.15	0.114	300	2.6	25	21.9	0.012	nd	nd
ZrO ₂	2650	4800	4.84	0.175	300	1.7	50	28.6	0.006	nd	nd
Carbon/Graphite	3650	6600	1.50	0.054	350	6.5	30	55.6	0.012	500	5
BN	2980	5400	1.90	0.069	200	2.9	13	18.8	0.015	175	7
Carbon(RAE)	3650	6600	2.00	0.072	300	4.1	60	83.0	0.008	nd	8~10
Multiphase**											
B	2300	4170	2.36	0.085	400	4.7	55	64.7	0.007	1,500	115
B ₄ C	2450	4440	2.36	0.085	330	3.9	70	82.4	0.005	nd	nd
SiC	2690	4870	4.09	0.148	500	3.4	70	47.3	0.007	4,000	76
TiB ₂	2980	5400	4.48	0.162	15	0.90	74	45.6	0.0002	nd	nd

<u>Metal</u>											
W	3400	6150	19.4	0.697	580	0.8	59	8.5	0.010	710	13
Mo	2620	4750	10.7	0.369	320	0.9	52	14.1	0.006	630	25
Rene' 41	1350	2460	8.26	0.298	290	1.0	24	8.1	0.012	600	25
Steel	1400	2550	7.74	0.280	600	2.1	29	10.3	0.021	50	13
Be	1280	2340	1.83	0.066	185	2.8	35	53.0	0.005	10,000	127
<u>Discontinuous (whiskers) Ceramic</u>											
Al ₂ O ₃	2040	3700	3.96	0.143	3000	21.2	62	43.4	0.048	12,000 ~2,000	3~10
BeO	2570	4660	2.85	0.103	1900 ⁺⁺	18.4	50	48.5	0.038	113,000 ⁺⁺⁺	10~30
B ₄ C	2450	4440	2.52	0.091	2000	21.9	70	76.9	0.028	nd	nd
SiC	2690	4870	3.21	0.116	3000	26.1	70	60.8	0.043	200~500	<1~3
Si ₃ N ₄	1900	3450	3.18	0.115	2000	17.4	55	47.0	0.036	nd	nd
Graphite	3650	6600	1.66	0.060	2845	47.4	102	170.0	0.028	nd	nd
<u>Metal</u>											
Cr	1890	3430	7.20	0.260	1290	5.0	35	13.4	0.037	nd	nd
Cu	1083	1980	8.92	0.322	427	1.3	18	5.6	0.024	nd	nd
Fe	1540	2800	7.83	0.283	1900	6.7	29	10.2	0.066	nd	nd
Ni	1455	2650	8.98	0.324	560	1.7	31	9.6	0.018	nd	nd

(A. Levitt, Materials Research & Standard 6(2), 64(1966))

Table. 4.16 Properties of Composites

	Carbon-Epoxy	Boron-Epoxy	Borsic-Al	Borsic-Ti
Density (lbs/in ³) (g/cm ³)	0.056, 1.54	0.075, 2.1	0.1, 2.8	0.13, 3.6
Tensile Strength (10 ³ psi)	130	225	190	175
Tensile Modulus (10 ⁶ psi)	30	34	31	31
Specific Strength (10 ⁶ in.)	2.3	3.0	1.9	1.3
Specific Modulus (10 ⁶ in.)	530	450	310	260
Flexural Strength (10 ³ psi)	104	260	220	
Flexural Modulus (10 ⁶ psi)	24	40		
Shear Strength (10 ³ psi)	2.5, 7.5 ^a , 13 ^b , 9.6 ^c	14~18	15	
Shear Modulus (10 ⁶ psi)			10	
Compressive Strength (10 ³ psi)	90	350	300	
Compressive Modulus (10 ⁶ psi)			34	
Transverse Strength (10 ³ psi)	9	14	12-15 ^c	40
Transverse Modulus (10 ⁶ psi)		12		
Impact Strength (Charpy) (ft-lbs)	10		10	
Poisson's Ratio			0.22	
Use Tem (°F)	450 ^d	450 ^d	600	700
Therm. Exp. Coeff. (10 ⁶ /°C)	~0.73 ^f	3.3 ^f	4 ^f , 24 ^g	
Erosion Resistance	Poor	Good	Good	Good

a—Thornel 50 fiber-treated, b—Morganite II fiber-treated, c—Morganite I fiber-treated, d—Can be raised by using polyimide, e—Can be increased to 40,000 psi by using titanium foil with plasma sprayed aluminum, f—Direction parallel to fibers axes, g—Perpendicular to fiber axes.

4.6 Kevlar Aramid^{30, 31, 32, 33)}

4.6.1 意義

Kevlar는 Plastics reinforcement로 사용되고 있는 유일한 Aramid fiber로서 Kevlar 29와 Kevlar 49가 있다.

Kevlar는 그 化學構造가 알려져 있지 않으나 Kevlar 49는 Poly(P-phenylene terephthal amide)가 材料인 것이 시사되어있다. 본래 Kevlar는 Radial tire의 Steel wire대신에 사용하기 위하여 개발되었으나 지난 4년동안 그 용도가 급격히 증가하고 있으며 오늘날 Plastic reinforcement중에서 王座를 차지하고 있다고 해도 과언이 아니

다.

4.6.2 性質

Kevlar는 Density가 낮고, Modulus가 크며 다른 Reinforcing fiber 보다 Specific tensile strength가 제일크며, Tensile modulus는 19,000,000psi로서 Glass fiber 보다 훨씬 크고, Toughness는 Glass나 Graphite fiber 보다크다. 그리고 Useful temperature가 $-320 \sim 500^{\circ}\text{F}$ 로 폭이넓으며, Flame resistant하며 耐藥品性이 매우좋다.

Table 4.17은 Kevlar의 성질과 다른 Fiber를 비교한 것이다. Table 4.18, 4.19은 Bond Strength를 나타낸 것이다.

Table 4.17 Comparative Fiber and Yarn Properties

	Nylon	Polyester	Nomex	Fiberglass	Kevlar 29	Kevlar 49
Specific Gravity	1.14	1.38	1.38	2.50	1.44	1.45
Rupture Strength ($\text{psi} \times 10^{-6}$)	6~9	6~8	5	9~10	20~25	
Rupture Elongation (%)	15~25	12~20	15~20	3~5	4	
Initial Tensile Modulus ($\text{psi} \times 10^{-6}$)	0.6	1.8	2.5	11	10.5	19
Bending Modulus ($\text{psi} \times 10^{-6}$)	0.7			9	8	
Torsional shear Modulus ($\text{psi} \times 10^{-6}$)	0.04	0.08	0.17		0.27	
UTS (psi)						400,000
Ultimate elongation (%)						2.0

Dana B. Eagles의 : Interfacial Properties of Kevlar-49 fiber reinforced thermoplastic, Journal of Applied Polymer Science Vol. 20 435-448 (1976)

Table. 4.18 Interfacial Bond Strengths and Frictional Shear Strength of Unfinished Kevlar-49

Matrix	Interfacial bond Strength, psi	Frictional Shear Strength, psi
Ionomer	884	100
P. E	1150	213
Nylon 12	6640	292
Polycarbonate	1290	310
PMMA	1650	411

4.6.3 Applications

Kevlar는 Canoe, Kayak, Sailboat, High performance power boat, Aircraft, Missile Engine cases, Launch tube, Pressure vessel, Circuit board,

Table. 4.19 Values for Interfacial Bond Strength with Glass fiber

Test method	Matrix	Glass treatment	Interface failure mode	Bond strength psi
Rod-disk (push test)	Polyester	Aceton	Shear	605
Rod-disk (push test)	Polyester	Silane	Shear	680
Trapezoidal fiber	Epoxy	Aceton	Shear	1000
Trapezoidal fiber	Polyester	Aceton	Shear	3000~3500
Curved-neck fiber	Polyester	Heat	Tension	750
Curved-neck fiber	Polyester	Silane	Tension	1220
Curved-neck fiber	Epoxy	Toluene	Tension	>1540

Table 4. 20 Typical physical properties of hybrid moldable sheet

	XMC ^a		HMC ^a		SMC	
Glass fiber, wt%	70	26	60~65	28	30	—
Carbon fiber, wt, -%	—	35	—	30	—	35
Specitic gravity, g/cc.	1.9	1.83	1.88	1.60	1.70	1.66
Tensile strength, 10 ³ p. s. i.	70	100	35	NA ^b	12~15	15
Flexural strength, 10 ³ p. s. i.	135	165	55	NA	24~30	NA
Flexural monulus, 10 ⁶ p. s. i.	5	13.5	1.7~2.1 ^c	3.5 ^c	1.5~1.9	3.9 ^c

a—Trademark of PPG Industries Inc.

b—NA=Not Availabie

c—Tensile modulus, 10⁶p. s. i.

Helmet 등 그용도가 다양하며 특히 군사용으로 각광 받고있다.

4.7 기타

상술한 Reinforcements의 두가지 또는 그이상의 Fiber reinforcements를 하나의 Matrix로 만든 Hybrids(Table 4.20참조)가 있으며 또 Nylon fiber등 합성섬유가 있다.

5. 強化 Plastics用 樹脂原料

5.1 意義

強化 Plastics用 樹脂原料로서는 Thermosets와 Thermoplastics가 있으며, 이 兩者는 本質的으로 차이가 있다. 즉 Thermosets는 一般的으로 Liquid 狀으로서 Glass fiber 등의 Reinforcements에 含浸시킬 수가있고, 따라서 Long fibers 그대로 成形品으로 만들수 있으나, Thermoplastics에서는 Reinforcements와의 混練이나 成形過程에서 Fibers가 많이 切斷되어 버린다. 그러므로 Thermosets의 경우에는 매우 强度가큰 成形品을 만들수가 있으며, Thermoplastic에서는 强度 보다 剛性, 熱變形 溫度, 寸法安定性, 등의 性能을 向上시킬 目的으로 사용되는 경우가 많다.

5.2 Thermosets

5.2.1. 強化 Plastics으로서 一般的으로 鋼材보다도 가볍고, 鋼材에 匹敵하는 强度가 있으며 큰 成形品을 自由로 成形할 수 있다는 Image가 있다. 따라서 이러한 性能이나 成形上的의 조건을 만족하기 위해서는;

- Reinforcements에 含浸이 容易하고,
- Curing temperature가 가능한한 낮고, Curing time이 조절 가능하며,
- Curing shrinkage가 적고,
- Reinforcements 와의 Bonding이 잘되고,
- 硬化物의 物性이 뛰어야한다.

그러나 成形加工조건 (i~ii)과 뛰어난 物性の 成形品을 얻기위한 조건 (iii~v)을 모두 만족시킬수 있는 材料는 드물다.

5.2.2 Thermosets의 종류

a) Epoxy resins

Epoxy resins는 Solvents나 Alkali에대한 Resistance가 좋고, 機械的 및 電氣的 性質이 좋으며 그리고 熱安定性이 뛰어나다.

Curing agents를 적당히 선정하면 Flexibility, Heat resistance, 常溫硬化를 시킬수 있다. 대표적인 용도는 Printed circuit board, Aerospace components이며, 대부분의 Filament wind 제품은 軍用에 사용되고 있다.

b) Phenolic resins

Phenolic resins 으로는 High strength, Heat resistance 그리고 電氣的 特性이 뛰어난 成形品을 얻을 수 있다. 그러나 Arc 또는 Tracks resistance는 Polyester나 Epoxy 複合材에 떨어진다. Curing process의 本質上 Phenol materials를 成形하는데는 Heat과 Pressure가 필요하다. 대표적 용도로서는 Electrical switch gear와 Printed circuit board가 있으며 Missile이나 Aerospace의 Ablator로서 사용되고 있다.

c) Alkyd

Alkyd molding compounds는 Unsaturated pol-

Table. 5.1 Physical properties of Typical Reinforced Thermosets

Properties ^c	Epoxy			Phenol- formaldehyde	Polyester (unsaturated)		Silicone	Diallyl Phthalate	Melamine- formaldehyde	
	Nonwoven continuous glass filament base	Nonwoven noncontinuous fibrous glass base	Glass fabric base	Glass fabric base	Glass fabric base	Glass mat base	Glass fabric base	Glass fabric base	Glass fabric base	Glass mat base
1. Laminating temp., °F.	250-330	250-310	R. T. -370	275-350	R. T. -300	R. T. -300	325-480	200-350	270-300	270-320
2. Laminating pressure, p. s. i.	10-100	10-1000	10-1800	15-2000	0-120	0-500	30-2000	10-1500	1000-1800	1000-1800
3. Specific gravity, D792	1.75-2.00	1.50-1.70	1.7-2.0	1.40-1.95	1.5-2.1	1.4-2.1	1.6-19	1.65-1.8	1.62-1.98	1.75-1.85
4. Specific volume, cu. in/lb., D792	15.8-14.9	18.5-16.5	16.3-14.5	19.7-15.4	18.5-13.2	18.5-14.4	17.3-14.5	16.8	15.2-13.9	16.9-15.0
5. Tensile strength, D638, p. s. i.	110000-215000	—	35000-85000	9000-50000	18000-65000	10000-25000	10000-37600	21000-62000	25000-63000	16000-25000
6. Modulus of elasticity in tension, D638, 10 ⁵ p. s. i.	55-89	—	20-35	12-25	10-28	10-19	15-20	—	20-25	—
7. Compressive strength, D695, p. s. i.	90000-120000	—	35000-80000	34000-75000	20000-60000	20000-45000	25000-46000	25000-55000	25000-85000	60000
8. Modulus of elasticity in compression, D695, 10 ⁵ p. s. i.	53-85	—	—	—	30-40	15-25	—	—	47	—
9. Flexural strength, D790, p. s. i.	120000-210000	20000-25000	40000-105000	16000-80000	12500-90000	15000-40000	10000-38000	30000-75000	35000-85000	21000-30000
10. Modulus of elasticity in flexure, D790, 10 ⁵ p. s. i.	53-80	10-14	20-45	10-40	6-35	10-18	10-35	6-30	15-41	13
11. Shear strength, D732, p. s. i.	3000-6000	—	14000-25000	17200-24000	12000-23000	10000-20000	16500-20000	17800-20000	19000-35000	—
12. Modulus of elasticity in shear, 10 ⁵ p. s. i.	—	—	—	—	5.7	—	—	—	—	—
13. Bearing strength, D953, p. s. i.	—	—	—	—	40000-50000	15000-35000	—	—	—	—
14. Impact strength, Izod, D256, ft-lb/in. of notch	36.0	—	5.5-25.0	4.0-18.0	19.0-35.0	4.5-28.0	5.0-13.0	4.3-20.0	5.0-15.0	5.0-6.5
15. Bond strength, D352, lb.	—	—	1600-3200	800-2000	2000-3000	850-1700	600-1300	1300	1500-2300	1400-2000
16. Hardness, Rockwell, D785	M100-M108	—	M105-M120	M100-M110	M100-M110	M70-M110	M100	M120	M115-M125	M115-M125
17. Water absorption, 24hr., 1/8-in. thickness, D670, %	0.04-0.30	—	0.04-0.30	0.12-2.70	0.15-2.50	0.1-0.8	0.070-0.65	0.12	0.20-2.5	1.25-2.8
18. Effect of sunlight	Slight	Slight	Slight, color change	Slight	None	None	None	Nil	—	—
19. Machining qualities on physical properties	Good	Good	Good	Fair to good	Fair to good	Good	Fair to good	Fair to good	Fair	Fair

Modern Plastics Encyclopedia 488-491 1977/1978

yester와 Diallyl phthalate로 제조된다. 이것은 電氣의特性이 좋으므로 Stand-off insulators로 사용되며 DAP-based polyester는 低壓 Decorative laminates로 사용된다.

d) Silicone resins

Silicone resins 으로는 Heat resistance가 매우 크고, Chemical resistance와 電氣的性質이 뛰어난 제품을 얻을 수 있다. 따라서 Terminal board 나 Maximum heat resistance를 요하는 電氣用途에 사용된다.

e) Diallyl phthalate

Diallyl phthalate homopolymer로서는 Humidity가 높고, Temperature가 높은 조건에서 Chemical resistance가 좋고, 電氣의特性이 좋은 成形品을 얻을 수 있다. 대표적인 용도로는 Electrical connectors나 Insulators가 있다.

f) Other thermosets

그외 Polymide, Urea, Melamine, 그리고 Polyurethane 등이 있으며 특수용도로 사용된다.

5.2.3 Reinforced thermosets

Table 5.1은 Glass fiber reinforced thermosets 의 Laminate 成形品의 性質을 나타낸 것이다.

5.3 Thermoplastics

5.3.1 意義

일반적으로 Reinforced thermoplastics는 Tensile strength, Stiffness, Resistance to sudden impact and creep, High-temperature tolerance 그리고 Heat나 Moisture에 의한 Dimensional change의 감소 등 物理的 性質이 Thermoplastics 자체보다 100%나 증가한다.

Thermoplastics의 용도는 Automotive, Appliance, Industrial, Electric 그리고 Office equipment 등이며 Thermoplastics 용 Reinforcements는 Glass fiber, Carbon fiber, Kevlar, 등이며 Formulation의 변경에 의하여 Flame resistant, High density, Static dissipation, UV resistance, Heat stabilization 그리고 Wear resistant한 제품을 만들 수 있다.

5.3.2 Thermoplastics의 종류와 RTPs의 성질

a) Polypropylene

화학공학 제16권 제2호 1978년 4월

Glassfiber reinforcement는 Dimensional stability, Resistance to warpage, Stiffness, 그리고 Strength를 향상시킨다. 그리고 Heat deflection temperature를 높이며 (285~300°F, at 264psi) 40% Glass reinforcements는 Thermal expansion coefficient를 1/2로 감소시킨다.

b) Polyethylene

Glass fiber reinforcement는 HDPE의 Thermal expansion을 저하시키고 Strength, Stiffness, 그리고 Temperature resistance를 증가시킨다.

c) Polystyrene

Glass fiber로 강화시키면 Strength, Stiffness, Dimensional stability 그리고 Impact resistance가 증가한다. 40% Glass fiber reinforcement는 Tensile strength를 6,000에서 14,000psi로, Flexural strength는 10,000에서 19,000psi로 그리고 Heat deflection temperature는 210°F로 올라간다.

d) Styrene-acrylonitrile

40% Glass fiber reinforcement는 Tensile strength가 10,000에서 20,000psi로, Modulus가 200%이상 증가한다.

e) ABS

40% Glass fiber-ABS는 Tensile strength가 18,000psi Flexural strength가 21,000psi, 그리고 Modulus가 1,300,000psi이다. Glass fiber-ABS는 Impact strength, Rigidity 그리고 Dimensional stability가 요구되는 분야에 널리 사용되고 있다.

f) Nylon

Nylon에 Glass fiber로 Reinforcement하면 Tensile strength가 Base resin 보다 200%나 좋은 32,000 psi나 된다. 그리고 Heat deflection temperature도 100에서 500°F로 높아진다.

g) Polycarbonate

40% Glass fiber reinforcement는 Thermal expansion을 9.5×10^{-4} in/in/°F로 감소 시키며 Tensile modulus는 5배, Flexural, Tensile 그리고 Tensile strength는 배로 증가한다. 그러나 Impact strength는 Base resin 보다 나쁘다.

h) Acetal

40% Glass reinforced acetal의 Flexural mo-

dulus는 1,300,000 psi이며 Heat deflection temperature는 300°F이상이다.

i) Polybutylene telephthalate(PBT)

Glass reinforced PBT는 고온에서 Thermosets보다 좋은 Electricals이다. 그리고 Tensile, Flexural, Compressive Strength가 2~3배 증가한다.

j) Polysulfone, Polyphenylene, Sulfone, Polyether sulfone

Glass reinforced Polysulfone, PPS, PES의 기계적 성질은 Table 5.2에 나타낸 바와 같다.

Table 5.2 Strength at elevated temperature of 40% glass fiber reinforced materials

Properties	At 78°F.	At 300°F.
Tensile strength, 10 ³ p. s. i.		
Polysulfone	19	9
PPS	20	6.5
PES	22	15
Tensile modulus, 10 ⁶ p. s. i.		
Polysulfone	1.8	1.1
PPS	2	0.5
PES	2	1.5
Flexural strength, 10 ³ p. s. i.		
Polysulfone	25	18
PPS	30	15
PES	31	25

Modern Plastic Encyclopedia, 140 (1977/1978)

k) 기타

그외 Thermoplastic elastomers로서 Polyurethane elastomer, Polyester elastomer, Styrene-butadiene copolymers, 그리고 Olefin elastomer등이 있다.

6. 成形 (Processing)

6.1 成形方法

6.1.1 Filament winding

Filament winding은 文字 그대로 Resins에 습

젖시킨 Filaments를 Mandrel에 감는 방법이다. Filament winding 成形品은 Glass fiber의 含量이 매우높아 强度도 크고, 材質도 均一하며, 比强度가 他方法에 의한 成形品 보다 매우커서, 軍需나 宇宙開發등 특수분야에 많이 사용되고 있다. 그러나 成形能率이 나쁘다는 단점이 있다.

Filament winding은 Hand method에 의해 감을 수도 있으나 경쟁적이라는 관점에서 볼때 실용적인 것이 못되며, Filament winder는 Circumferential winding units와 Polar winding units의 두가지 type로 나눌수있다. Circumferential winding units는 오늘날 가장 일반적으로 사용되고 있으며, Helical winder와 Hoop winder의 2가지가 있으며, Polar winding units는 Helical winder와 Hoop winder의 양기능을 가지고 있을 뿐만아니라 Polar, Longitudinal winding 기능도 가지고 있으며, Racetrack, Tumble, 그리고 Whirling의 세가지 type이 있다.

Filament winding method는 통모양의 製品을 만들때에는 Curing이 끝난후 Mandrel을 뺄수있으나, 양끝이 밀폐된 것은 Mandrel을 빼는데 문제가 있다. 따라서 이때에는 分割式 Mandrel을 사용하거나, 석고低融點合金등 Curing후 파괴되는 용융되는 材料를 사용하여 Mandrel을 만들어 쓰고있다.

6.1.2 Matched metal die method

Matched metal die는 Compression, Injection, 그리고 Transfer molding에 널리 사용되고 있으며, 이 방법은 Finished surface, Detailed configurations 그리고 좋은 Part-to-part uniformity를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이 방법으로 Molding 하기 위해서는 몇가지의 Molding compound 나 Resin/ Reinforcement Combination을 준비하는 공정이 필요하다.

i) Sheet molding compound (SMC)

SMC는 Resin, Filler, Chopped strand reinforcement, Release agent 그리고 Catalyst의 혼합물을 Sheet 狀으로 만든것이다. 일반적으로 SMC는 High molding pressure(400~1,500psi)가 필요하며, Molding temperature는 265~325°F, Cycle은 1~3 min 이다.

SMC에는 Structural-grade molding compound, Mineral filler를 포함하지 않는 HMC 그리고 Continuous glass의 함량이 80%나 되는 XMC 등이 있다.

ii) Bulk molding compound (BMC)

BMC는 Sigma blade-type mixer로 Resin, Short glass fibers (1/8~1/2 in), Fillers, Pigments, Catalyst 그리고 다른 첨가제를 Bulk 상태로 만든 것이다. BMC는 일반적으로 Molding pressure가 300~1,500psi, Temperature가 225~300°F 그리고 Cycle이 0.5~5min이다. BMC는 Glass content (10~25%)가 낮고, Fiber length가 짧기 때문에 SMC보다 機械的 性質이 나쁘다.

iii) Preform

Preform에는 Direct fiber, Plenum chamber 그리고 Slurry의 세가지 방법이 있으며, Preform을 사용하는 이유는 복잡한 형상을 가장 경제적으로 성형할수있고 재료비가 싸며, 자동화가 쉽고, 두께를 마음대로 조정할 수 있다는 장점이 있다.

Matched metal die molding에 사용되는 Resin으로는 Polyester가 量的으로 볼때 가장 많이 사용되고 있으며, Phenolics, Diallyl phthalate, Melamines, Silicones, Urea, Alkyd 그리고 Polyurethane등이 있다.

6·1·3 Open mold processing

Open mold processing은 Single-cavity open mold를 사용하는 방법으로 한면만 Finished 된다. 이 방법에는 Hand layup, Sprayup 그리고 Reinforced plastics backed(rigidized) vacuum forming이 있다.

a) Hand layup

Resin과 Reinforcements를 차례로 型面에 積層하여 충분히 습윤한후 氣泡를 제거한후에 常溫 또는 加溫하여 Curing 시킨후 離型하여 製品을 만드는 방법이다. 金型은 木材, FRP, 석고, 鋁金 등으로 만들며 표면을 충분히 연마하여 Mold release agents 로서는 Wax, Silicone, PVA 용액등을 도포한다. 이 방법은 金型비용이 싸고, 大型제품의 성형에 적합하며, 설비가 간단하고, 작업도 단순하다는 장점이 있다.

그러나 작업자의 손으로 積層을 하는이상, 品質이 작업자의 기능에 좌우되고, 工數가 많이들며, 제품과 금형의 接合面이 매끈하게 잘 나온다는 보장이 없다.

Hand layup 방법에는 積層후 Curing 할때까지 전혀 압력을 가하지 않는 接觸壓成形과 加壓成形이 있으며, 加壓成形 방법에는 Vacuum bag, Pressure bag, Autoclave, Hydroclave등 방법이 있다.

b) Sprayup

Hand layup과 같이 金型의 表面에 Robin과 Resin을 吹付시킨다. Resin을 불어서 부착시킬 때 각각 Catalyst, Accelerator를 배합한 Resin을 두개의 Spray gun으로 불어 金型表面에서 混合反應시키는 方法과 Accelerator를 넣은 Resin에 Catalyst를 混入하면서 한개의 Spray gun으로 불어 내는 방법이 있다.

Hand layup은 Hand layup 接觸成形法과 거의 비슷하지만, 生産性이 약간뛰어나고, 두께의 不均—이나 재료가 과잉사용 된다는 점에서 단점이다.

c) Rigidized vacuum forming

이 방법은 Hand layup, Sprayup, Matched mold processing 방법을 보완한 방법으로서 Cold mold thermoforming, Encapsulation이 있다.

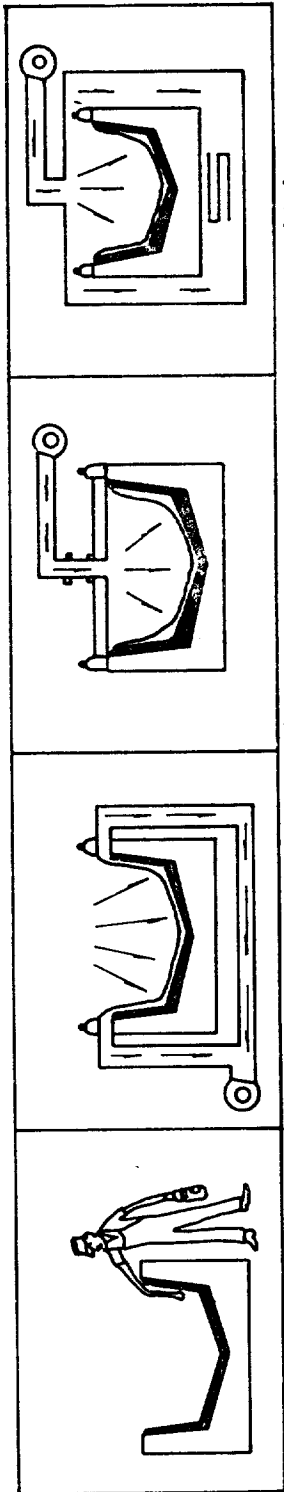
d) Centrifugal casting

원통형의 금형에 Resin과 Reinforcements를 넣어 金型을 고속으로 회전시켜 Resin/Reinforcements가 遠心力에 의하여 金型의 내면에 붙이면서 Curing하는 방법이다. Pipe, Tank 등의 성형에 적합하며 工數가 적게들고 內外面이 매끈하고 자동화가 가능하다. 이 방법에는 Vertical centrifugal casting과 Horizontal centrifugal casting 방법이 있다.

6·1·4 Pultrusion

이 방법은 Rod, Pipe, 등 일정한 단면적을 가지는 제품을 연속적으로 成形하는 방법이다. 다시 말하면 Resin을 함침시킨 Reinforcements를 소정의 단면형상을 가진 金型안에 넣어 가열경화 시키면서 연속적으로 뽑아내는 방법이다.

6·1·5 기타

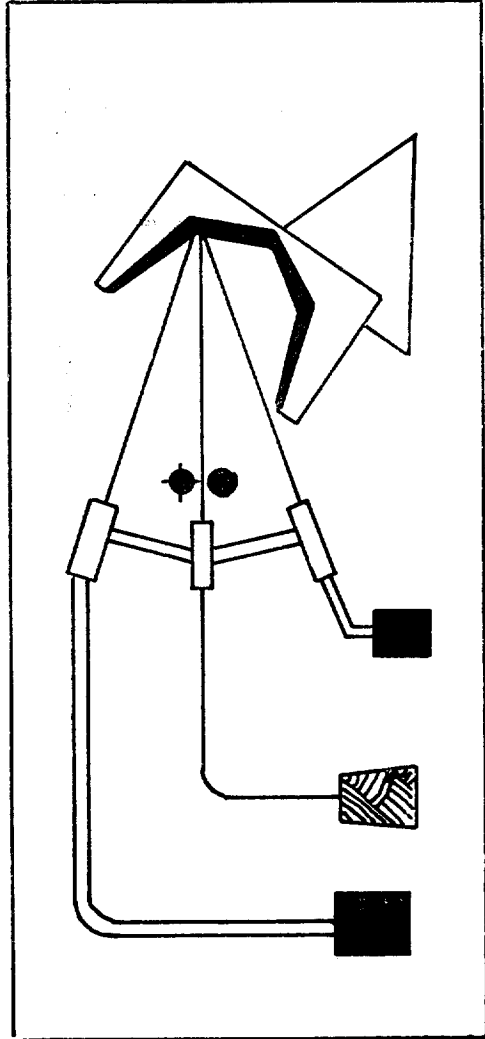


Autoclave

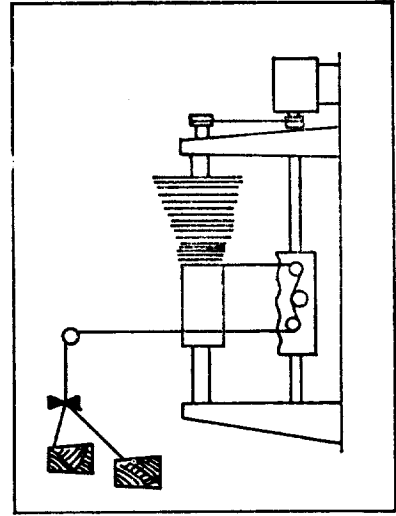
Pressurized Bag

Vacuum Pressure

HAND LAYUP



SPRAY UP



FILAMENT WINDING

Fig. 6.1 Processing of FRP

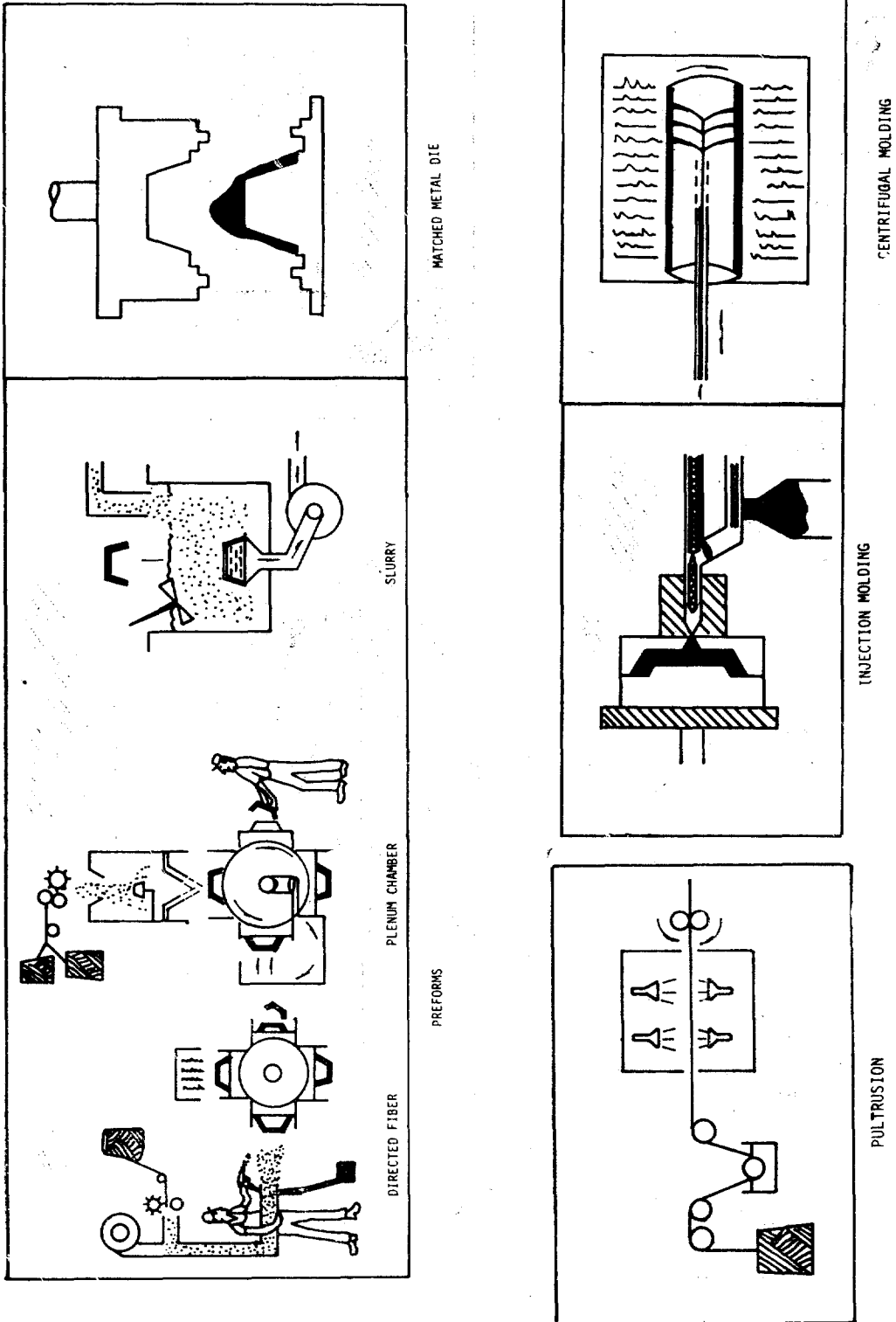


Fig. 6.1 Processing of FRP

이상 설명한 成形方法외에 종래 FRTP에 사용하던 Injection molding법도 FRTS의 성형에 사용되고 있으며, Glass fiber를 Reinforcements로 하는 Polyester, Premix 같은 Paste상 재료의 성형에는 재료의 Filler로 사용하고 있는 Fiber를 파손하지 않도록 Plunger type injection mold가 사용되고 있다.

6·2 成形上の問題點

6·2·1 Stress Analysis

Designer는 Reinforced plastics의 Anisotropic性質을 충분히 이용하기 위하여 Binder에 들어있는 Reinforcement의 性質, Mechanics 그리고 Arrangement를 고려해야할 뿐 아니라 Specify하지 않으면 안된다. Reinforced plastics의 Micromechanics는 아직 완전하게 이해되고 있지 않으며, 따라서 經驗과 試行錯誤에 의하여 제작되고 있다. 製品이 不均一하면 安全率 및 信賴度가 낮아지며, 때때로 예기치 않았던 破綻이 초래되고, 또 과잉품질이 생산되고 만다. 따라서 構造力學上 제작하고자하는 Assembly나 Subassembly의 전반적 Stress Analysis가 따라야 한다.

6·2·2 Complexity of Procedures

複合材料 제조자는 Drawings와 Specifications을 가지고 미리정해진 Internal arrangement, External dimensions 그리고 Flaws가 없도록 제조하지 않으면 안된다는 Procedural complexity에 봉착하게 된다. 그런데 현재로는 이러한 特性을 결정할만한 Standard procedures가 없다.

6·2·3 Incomplete Data on Process Variables.

Ingredient properties, Fiber drawing and molding techniques, Materials handling and shipping procedures, Molding Variables 그리고 Factory environments 등 모두 成形品에 영향을 미친다. 때때로 이러한 Variables중 한 두가지를 약간 변경하더라도 成形品の 성질을 크게 바꾸어놓는 수가 많다. 그리고 이러한 Factors의 영향으로 일어나는 成形品 性質의 차이를 정확하게 측정할 방법이 없으므로 더욱 어렵게 되고 만다. 따라서 Process를 철저히 正規화해야 한다.

6·2·4 Test method의 철저화

일반적으로 Test 시편은 成形品과는 별도로 제조되므로 그결과는 成形品과 다른 성질을 갖게 된다. 따라서 시편과 Test방법을 Design 할때는 成形品の 범위 내에서 共通分母를 찾아야 한다.

6·2·5 Inadequate Quality Control Capabilities

Quality Control은 Goodwill과 그 기업의 成長을 의미한다. 따라서 Products 뿐아니라 Ingredients의 Q.C를 하기위하여 Tools와 그 기술을 보유하지 않으면 안되며, 또 Lab과 Products의 일치를 위하여 Test method는 Improve 시킬뿐 아니라 또 그 Improved test method를 과감하게 채택해야 한다.

6·2·6 Equipment의 현대화

複合材料는 Resin과 Reinforcement로서 제조되는 이상 그 사이의 接着性이 크게 문제된다. 이 때문에 SMC나 BMC가 필요에 응하여 요구되었으나 SMC나 BMC가 複合材로서 가진 문제점은 Press 成形이 반영될 경우 그 形狀차이에 따라 強度, 流動特性, Curing 特性이 달라진다. 따라서 Press의 高速化, 成形의 高速化, 金型의 Craftsmanship 등이 요구된다.

6·2·7 Pollution

현재 複合材産業에서 태반을 이루고 있는 Hand layup, Sprayup 등의 成形加工의 業態는 결코 좋은 勞動環境에 처해있다고 볼수없다. 따라서 複合材가 産業으로서 존속하기 위해서는 作業狀態, 作業物에 있어서 火災를 수반하는 災害, 臭氣 먼지를 수반하는 工場排氣, 人體의苦痛, 産災, 殘材를 포함하는 폐기물처리등 넓은 의미에서의 技術的인 문제가 많다. 따라서 防災用 機械, 設備의 設置, 有臭排氣의 吸收, 稀釋, Grinding, 切削技術의 改善, 廢棄物處理의 연구등 긴급한 문제등을 해결할 필요가 있다.

7. 具體的인 用途

7·1 各種用途에 따르는 FRP의 特性

FRP의 用途는 家庭用品에서 宇宙航空工學에 이르는 거의 모든 分野에 사용되고 있으며, 그 수는 30,000여종류나 된다. FRP가 사용되는 이

Table. 7.1 各種用途에 따르는 FRP의 特性

特性 \ 用途	車輛	建材	船舶舟艇	容器類	電氣用	Sports 用品	座席椅子	防食用	Cover Housing	家庭用 器具	航空軍 用
耐 食 性	E	E	E	E	E	G		E	E	E	G
仕 上 의 節 約		G	G	G			G	G		G	
電 氣 特 性					E						E
細 部 成 形 性				G	E			G	G	G	
成 形 同 時 着 色		E	G	G		G	G			G	
裝 飾 性	G	G				G	E				
半 透 明	G	E									G
表面仕上이 좋다		G	G	G		G	G				
付屬品同時成形			G						G	G	
一 體 成 形	E		E	G	G		G	G	G	E	G
强 度	E	G	E	E	E	E	E	G	G	G	E
寸 法 安 定 性	G	G			G	G					G
耐 熱 性				G	E			G	G		G
輕 量	E	G		G		E		E			E
保 守 費 節 約	G	G	G	G	G	G		G		G	G

E : 그 用途에 있어서 매우 중요한 特性

G : 그 用途에 있어서 중요한 特性

유는 다른 材料로서는 사용목적을 충족시킬 수 없다는 점외에, 그 이용가치에 비하여 가격이 싸다는 것이다(Tabl 6.1 참조).

우리나라에서는 建築用 波板 또는 平板, 溶槽, 淨化槽, 낙시대 雜貨 및 安全帽등에 사용되고있을 뿐아니라, 軍用目的에도 많이 사용되고 있다

7.2 航空 및 軍用

FRP는 比強度가 크기때문에 Payload를 중요시하는 航空機나 Rocket의 材料로서 적당하다. FRP는 “重量을 1% 輕減하면 經濟性이 1% 增加한다”는 航空機의 輕量化에 기초를 두고 있을 뿐아니라, Sandwith 구조 등의 사용에 의하여 航空機 제작비도 절약할 수 있다. 또 FRP의 Ablation 效果를 이용하여 Rocket의 Motor case, Noze cone, Nozzle 등에 사용되고 있다.

7.3 自動車

自動車 Body를 FRP로 만들면 형상이 자유롭기 때문에 미관상 좋으며 가벼우므로 성능이 좋다, 그리고 부식하지않고 유지비도싸며 소음도적고 안전하다는 특징이 있다.

7.4 建築

FRP 波形板은 가장먼저 工業化된 제품으로서 다른 Plastics 제품보다 耐熱 耐寒性이 뛰어나고 強度, 耐衝擊性, 耐候性도 좋다. 그리고 녹이 슬지 않고 透光性이 좋으며 透過光은 Glass fiber에 의하여 약간 확산광이 된다. 工場, 溫室, 體育館 등의 採光用 지붕재료로 사용되는 외에, 일반 가정의 난간등의 지붕에도 사용되고 있다. 일반 주택건축이 Boom을 이룸에 따라서 FRP 제품의 목조 정화조등 일련의 주택용 설비에도 많이 사용되고 있으며, FRP로 冷却塔를 제조하면 耐食性이 좋고 冷却效率이 크다.

7.5 船舶·舟艇

FRP 보트는 목조선에 비하여 제작상 숙련이 필요없고, 설계를 자유롭게 할 수 있을 뿐 아니라 모양도 좋게 할수있다. 그리고 工期가 짧고 어느 정도 量産도 가능하다. 부식, 충해가 없으며 가벼우므로 운반이 용이하다. 戰後 미국에서는 leisure용 보트로서 많이 생산되었으나, 그후 대형도 많이 만들어지게 되었으며 미군 해군에

서는 9~57피트나되는 FRP선을 2,000척 이상이 나 만들었으며, 보트의 약 80% 이상이 FRP로 되어있다.

7.6 一般家庭用品・消費用品

工場 工事用安全帽나 승용차 安全帽 등이 모두 Matched metal die 成形으로 量産되고 있다.

FRP 의자는 주로 Matched metal die 成形으로 제작하며 Design이 참신하고, 색채도 아름다우며, 가혹한 사용조건에도 견딜수 있을 뿐 아니라, 量産할 수 있다는 점에서 體育館, 公共施設에서 많이 사용하고 있다.

7.7 電氣用品

FRP는 電波를 잘 투과하므로 Radome에 사용되고 있다. 또 電氣絶緣副材料로서 絶緣棒을 위치하여 各種活線工具, 各種電氣器具裝置의 Case, Cover, Fuse tube나 안테나 등에도 사용되고 있다.

7.8 化學

FRP는 耐藥品性이 뛰어난 構造用 材料이므로 化學工業機器의 材料로서 적합하다. 즉 저장용 Tank, 유체수송용 Pipe, Duct, 각종반응기 등 이용분야가 넓다.

7.9 Sports・Leisure

FRP는 무게가 가볍고 기계적성질이 좋아 Sports・Leisure 用品으로 적합하다. 즉 양궁, 골프채, 스키, 서프보드, 낙시대 등에 사용되고 있다.

8. 結 論

複合材料의 歷史를 살펴보면, 從來材料의 成能不足을 充足시키기 위하여, 1940年代 처음으로 Unsaturated Polyester와 Glass fiber를 複合하여, 가볍고, 강한 特徵을 가진 製品을 生産하였으며, 초기에는 Cost가 問題視 되지않는 軍需用으로 使用하기 시작하였으며 이때 各種 成形方法 및 量産技術이 確立되었다.

世界 第2次大戰後 軍需에서 民需로 이양됨과 더불어, 宇宙 時代가 전개되자 理想的인 Reinforcements, Matrices, 成形方法 및 設計에대한 目標가 명백해 짐과 동시에 이들의 改良을위한 노력이 가일층 되었다. 다시말하면 Glass는 E-glass에서 S-glass, M-glass으로 진보하였으며, 또 이것도 한계가 있자 Carbon fiber, Metal fiber, Whisker, Ceramic fiber 그리고 Boron fiber 등이 개발되었으며, 作業性을 向上하기 위하여 SMC, BMC가 등장하게 되었다.

그리고 成形方法도 종래의 Hand layup을 중심으로한 小量生産에서 탈각하여 Sprayup, Continuous pultrusion, Matched metal die法 같은 機械化에 따른 大量生産, 成形品の 大型化, 要求成能의 高度化, 應用分野의 擴大 등 눈부신 발전을 해 왔다. 그러나 複合材料는 여러가지 因子때문에 機械, 電氣, 土木, 建築 技術者가 金屬이나 Concrete를 설계하듯이 그렇게 간단하지가 않으며 따라서 原料에서 加工까지 充分한 기초적인 지식아래 研究開發을하여 손쉽고 信賴度가 높은 製品을 만들어야 할것이다.

참고문헌

1. Francis S. Galasso, High Modulus Fibers and Composites, 86, 89, Gordon and Breach, Science Publishers (1969).
2. 久保輝一郎, 新しい工業材料の科學, 複合材料 I, 19, 金原出版株式會社(1970).
3. H. A. Perry, Reinforced Plastics for Rocket and Aircrafts, 1; University Microfilms (1969).
4. H. A. Perry, Reinforced Plastics for Rocket and Aircrafts, 2, 3; University Microfilms (1969).
5. L. M. Vinogradova, Yu. V. Zherdev, A. Y. A. Korolev, R. V. Simonenvova and R. V. Artamonova, Adhesion and the Internal Stresses of Polymers. Vysokomol. Soyed A. 12, No. 2, (1970), 348~354.
6. H. A. Perry, Reinforced Plastics for Rocket

- and Aircrafts, Ref. 2.
7. H. A Perry, Reinforced Plastics for Rocket and Aircrafts, *ibid.*
8. G. F. D'Alelio and John A. Parker, Ablative Plastics 1~9, Marcel Dekker Inc New York (1971).
9. 神戸博太郎, 高分子の耐熱性 358~359, 培風館 (1970).
10. 永井芳男・岩倉義男・中島利誠・黄金川澤, 新しい耐熱性高分子, 315~368, 東京化学同人(1971).
11. G. F. D'Alelio and John A. Parker, Ablative Plastics 1~9.
12. G. F. D'Alelio and John A. Parker, Ablative Plastics 2.
13. 神戸博太郎, 高分子の耐熱性, 354, 培風館 (1970).
14. Modern Plastics Encyclopedia, Vol 54, No. 10A, 488~491, McGraw-Hill Publication, (1977/1978).
15. 高分子の工學的性質, 137, 高分子學會編 (1962).
16. 日本機械學會編 機械工学便覧, 4~8.
17. Modern Plastics Encyclopedia, Vol 54, No. 10A, 177.
18. Francis S. Galasso, High Modulus Fibers and Composites, 6.
19. プラスチック および ゴム用 添加剤實用便覧, 737, 化学工業社(昭和 45).
20. L. R. McCreight, H. W. Rauch, Sr. and W. H. Sutton, Ceramic and Graphite Fibers and Whiskers, 32, Academic press (1965).
21. L. R. McCreight, H. W. Rauch, Sr. and W. H. Sutton, Ceramic and Graphite Fibers and whiskers, 28, *ibid.*
22. プラスチック讀本, 大阪市立工業研究所 プラスチック讀本編集委員會, プラスチック技術協會共編, 277~278, プラスチックスーエージ(1976).
23. Francis S. Galasso, High Modulus Fibers and Composites 41.
24. G. F. D'Alelio and John A. Parker, Ablative Plastics, 20.
25. New horizons in materials & processing, 226~243, The International Hotel (1973).
26. H. Rauch, Ceramic Fibers and Fibrous Composite Material (1968).
27. W. Sutton and H. Rauch, Sr., Review of Current Development in New Refractory Fibers and Their Utilization as High-temperature Reinforcements, G. E. Space Science Lab Report, R66 SD46, Aug 1966.
28. Francis S. Galasso, High Modulus Fibers and Composites 10, Ref. 1.
29. D. B. Eagles, B. F. Blumentritt and S. L. Cooper, Interfacial Properties of Kevlar—49 Fiber Reinforced Thermoplastics, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, (1976) 435~448.
30. R. J. Coskren, N. J. Abbott and J. H. Ross, AIAA Paper No. 75~1360.
31. Dupon A Preliminary Information Memo No. 348, Cutting fabric, prepreg and composites of Kevlar Aramid, Sep. 19, 1975.
32. Kevlar Update, A Summary of the Latest Developments using Kevlar Aramid Fibers, Vol. 1, No. 1, Winter 1977.
33. N. B. Moore, P. S. Bruno, S. C. Browning, Characterization of Filament Wound Kevlar 49 composites, AIAA paper No. 74~1208.