

극저온에서 탄소섬유/에폭시 복합재료의 균열 저항성 향상에 관한 연구

홍중식*·김명곤*·김천곤**·공철원***

A Study on the Improvement of Microcrack Resistance of Carbon/Epoxy Composites at Cryogenic Temperature

Joong-Sik Hong*, Myung-Gon Kim*, Chun-Gon Kim**, Cheol-Won Kong***

Abstract

In the development of a propellant tank using liquid oxygen and liquid hydrogen, the improvement of microcrack resistance of carbon/epoxy composites is necessary for the application of a composite material to tank structures. In this research, two types of carbon/epoxy composites with different matrix systems were tested to measure interlaminar shear strength (ILSS), one of the material properties to evaluate fiber-matrix interface adhesion indirectly. Short beam specimens were tested inside an environmental chamber at room temperature(RT) and at cryogenic temperature(-150°C) respectively. Results showed that the matrix system with large amount of bisphenol-A and CTBN modified rubber had good performance at cryogenic temperature.

Key Words: Cryogenic, Microcrack, Carbon/Epoxy composite, Interlaminar shear strength

1. 서론

복합재 추진제 탱크가 액체 산소 (liquid oxygen), 액체 수소 (liquid hydrogen) 같은 극저온 매체들을 저장할 경우, 탱크 구조물은 극저온 환경으로 인한 극심한 열적, 기계적 물성의 변화를 보이게 된다. 특히, 복합재료의 보강섬유와 모체 간의 열팽창 특성 차이로 인해 열응력 (thermal stress)이 발생하게 되고, 열응력이 극저온 사이클 및 노화 환경에 놓이게 되면, 모체에서의 미소균열 (microcrack) 및 층간분리 (delamination) 등을 유발하게 된다 [1]. 이러한 미소균열의 밀도 (density)가 증가하면, 구조물의

국부적인 파손이 발생하게 되며 기계적인 물성 저하 뿐만 아니라 연료가 누출되는 심각한 문제로 치닫게 될 수 있다. 따라서, 열적 사이클과 극저온 환경으로 인한 복합재의 미소균열에 대한 저항성 향상에 관한 연구가 많이 수행되어 왔다.

최근에는 복합재 수지 내에 알루미늄 (Al_2O_3), 클레이 (clay) 같은 나노 크기의 필러를 첨가하여 균열 저항성을 향상시키는 연구가 많이 진행 중이며, 특히, 탄소나노튜브 (carbon nanotube) 경우, 가교 (bridging) 및 맞물림 (interlocking) 작용을 유도함으로써, 균열 진전을 완화시키는 기작 (mechanism)들이 많이 소개되고 있다 [2-4]. 한편, 위와 같은 연구에서 미소균열 저항성을 정량적으로 평가하는 기준이 되는 지표로서, 층간전단 강도, 층간파괴 인성치, 미소균열 밀도 등이 있으며, 이를 극저온 환경에서 측정하기 위한 연구도 많이 수행되고 있다.

* 한국과학기술원 항공우주공학전공 대학원

** 한국과학기술원 항공우주공학전공 교수

*** 한국항공우주연구원 구조그룹

본 연구에서는 균열의 저항성 향상이 기대되는 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT) 필터 적용에 앞서, 극저온에서의 층간전단 강도 실험 방법을 정립하고, 수지 조성이 다른 두 탄소섬유강화 복합재 모델에 대해서 상온과 극저온에서의 층간전단 강도를 측정하고, 비교 분석을 통해 극저온에서의 물성 변화를 고찰하고자 한다.

2. 극저온 층간전단 실험

2.1 재료의 선정

본 실험에서는 선행 연구 [5]에서 극저온용으로 개발된 탄소섬유/에폭시 복합 재료 모델 중 인장 물성이 가장 우수한 Type B와 (주)한국화이바에서 생산하고 있는 기존 모델인 HFG CU125NS를 사용하였으며, 그 수지 조성은 표 1과 같다. 각각의 복합재료 모델은 기본적으로 탄소섬유 (T700, Torayca Industries Inc.)를 사용하여 제작하였으며, 경화제 (hardner)로서는 aliphatic polyamine계인 dicyandiamide (DICY), 그리고 경화 촉진제 (accelerator)로서 diuron (DCMU)를 사용하였다.

Model	Epoxy types		Filler(phr)
CU125NS	Phenol Novolac	Bisphenol A (solid, liquid)	Themoplastic (1.5)
Type B	Phenol Novolac	Bisphenol A (solid, liquid)	Semi-solid CTBN modified rubber(4.5)
Remarks	Different blend ratio		

표 1. Gr/Ep 복합재료 모델의 수지 조성

2.2 시편의 제작

CU125NS와 Type B는 각각 hot-melting 방식으로 제작된 프리프레그 (prepreg)이며, 각각 [0]₆₀와 같이 적층하여 오토클레이브를 이용한 진공백 성형을 통해 적층판(laminate plate)으로 제작되었다. 그리고, ASTM D 2344 시험 방법을 참조하여 36mm×12mm×6mm 규격으로 가공하였다. 층간전단 강도는 시편 섬유체적비에 많은 영향을 받는다. 따라서, 본 연구에서는 ASTM D

2584 방법을 이용하여 수지를 태운 후 각 시편의 섬유체적비를 측정하였으며, 실험 결과 값에 대한 영향을 살펴보았다. CU125NS와 Type B의 섬유체적비는 각각 0.65와 0.63으로 나타났다.

2.3 실험 장비

본 실험에서는 극저온용 3점 굽힘 치구와 환경 챔버(environmental chamber)를 사용하여 층간전단 실험 장치를 구성하였다. 환경 챔버는 -150°C까지 온도 범위를 가지며, 액체 저온매체 (medium)를 기화하여 온도를 낮추는 방식을 사용하는 INSTRON 3119-407이다. 챔버는 그림 1과 같이 챔버 안에 3점 굽힘 치구가 들어가도록 INSTRON 4202와 결합한 후, 유리석면을 이용해 단열시켰다. 온도는 제어장치를 통해 조절하였으며, ± 2°C의 오차범위를 갖는다. 일반적으로 상온에서 저온으로 온도를 낮추는 시간은 저온매체의 압력상태에 의존하는데, 동일한 저온도달시간 (cooling time)을 갖게 하기 위해 공압 질소를 매체로 사용하는 가압장치 (pressure vessel)를 연결한 후 용기내의 압력을 22psi (1.5기압)로 유지시켰다. 실험에서 사용된 저온매체는 액체질소이며 -196°C의 온도를 갖는다.

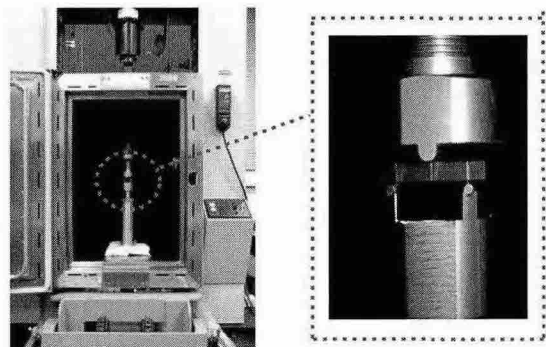


그림 1. 챔버 및 3점 굽힘 치구가 INSTRON 4202와 결합된 상태

2.4 실험 방법

본 실험에서는 숏빔 (short beam) 3점 굽힘 시험을 통해 복합재의 층간전단 강도를 측정하는 것을 목적으로 하였으며 과정은 다음과 같다. 환

경 챔버 내부에 INSTRON 4202와 결합된 3점 굽힘 치구 위에 시편을 위치시킨다. 여기서, 층간 전단에 의한 파손 모드 (failure mode)가 발생하도록 하기 위해서, 시편의 3점 굽힘 작용점 위치를 치구의 하중 방향과 일치하도록 정렬시킨다. 정렬이 완료된 후, 환경 챔버를 사용하여 상온에서 -150°C 까지 온도를 낮춘다. 이 때, 질소 가압 장치를 이용해 저온에 도달하기까지 균일한 냉각 시간을 유지하였다. 저온 도달 후에도 시편 및 치구에는 지속적으로 열수축이 일어나기 때문에 열평형 상태에 도달할 수 있도록 30분간 온도를 유지하였다. 열평형 도달 시간은 동일한 재료를 사용했던 기존의 연구를 참조하였다 [5]. 마지막으로, 열평형 상태를 이룬 후 극저온에서 층간 전단 강도 시험은 1.0 mm/min 의 하중률 (loading rate)로서 변위제어 되면서 수행하였다. 상온 실험은 온도 변화만 없을 뿐 극저온 실험과 동일하다. 한편, Type B와 CU125NS, 두 모델에 대해서 극저온과 상온에서 실험된 시편의 개수는 각각 5개이다.

2.5 실험 결과 및 고찰

그림 2는 극저온 층간전단 강도 시험에서 최종적으로 파손된 시편의 형상을 보여준다. 이를 통해 ASTM D 2344에서 제시했던 층간전단에 의한 파손 모드와 일치함을 확인할 수 있다. 그리고 최초 파손 시부터 최종 파손까지 계속적인 하중을 가했을 경우, 많은 층에서 단계적으로 층간분리 현상이 발생함을 확인하였으며 상온 실험에서도 극저온에서와 동일한 파손 형태로 나타났다.



그림 2. 시편의 파손 모드

그림 3은 상온과 극저온에서의 층간전단 강도의 측정 결과이다. 그림 3에서 CU125NS와 Type B의 층간전단 강도는 상온에서 보다 증가함을 명확히 확인할 수 있다. 이 같은 현상은 탄소섬

유의 반경방향 열수축(thermal contraction)이 에폭시의 열수축보다 매우 낮기 때문에 극저온으로

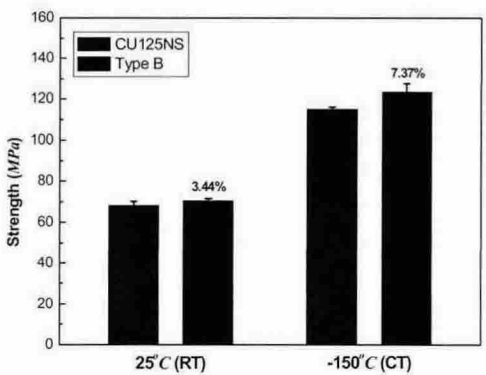


그림 3. 상온과 극저온에서의 층간전단강도

냉각 되었을 때, 탄소섬유 표면으로 모재의 압축력 (compressive pressure)이 작용하게 되고 이러한 압축력이 층간전단 강도를 향상시켰을 것이라 사료된다.

한편, 상온과 극저온에서 Type B 복합재가 CU125NS보다 다소 높은 층간전단 강도값 (3.4%, 7.4%)을 가짐을 알 수 있는데 이러한 결과는 Type B 복합재가 극저온에서 복합재 내부에 생기는 균열을 이완시킬 수 있는 높은 유연도를 가진 Bisphenol A를 다량으로 함유하고 있을 뿐만 아니라 균열진전을 완화시키는 반고상 (semi-solid) CTBN 고무 변성(modified)형 필러도 함께 포함하고 있어 이로 인한 복합재의 기계적 물성이 향상되었기 때문이라 사료된다.

그림 4는 CU125NS의 상온과 극저온에서 시간에 따른 하중의 변화를 나타낸 그래프이며, Type B의 그래프도 동일한 경향으로 나타남을 확인하였다. 그래프에서 층간분리에 의한 파손은 동일하지만 상온과 극저온에서의 균열 진전 속도 및 이로 인한 파손 특성에서 차이가 난다는 것을 확인할 수 있다. 상온에서는 첫 번째 파괴가 발생한 후 시간의 경과에 따라 균열 진전이 천천히 일어나 하중지지능력이 완만하게 떨어지는 반면에, 극저온에서는 균열 진전이 급속히 일어나므로써 하중지지능력이 급격히 떨어짐을 알 수 있다. 고찰해 보면, 극저온에서는 복합재의 모재 강

도가 증가하지만, 동시에 취성 증가로 인해 그래프와 같이 계단형의 급격한 균열 진전이 일어났다고 판단된다.

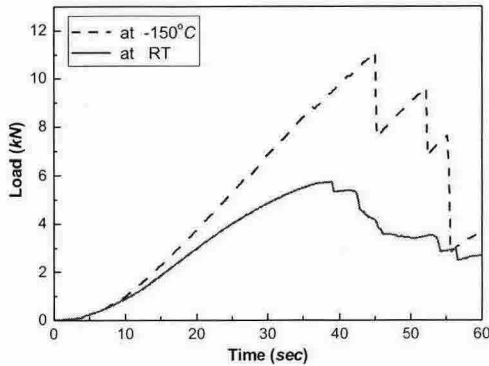


그림 4. 상온과 극저온에서 CU125NS의 하중-시간 곡선

3. 결론

본 연구에서는 극저온 환경에서 탄소섬유강화 복합재료의 층간전단 강도를 측정하였으며 이에 따른 각각의 결과를 고찰하는 것을 목적으로 하였다. 이를 위해 환경 챔버를 이용하여, 극저온 쏫빔 3점 굽힘 실험을 수행함으로써, 극저온 층간전단 강도 측정방법을 정립하였다. 그리고 극저온으로 개발된 탄소섬유/에폭시 복합재 시편을 이용하여 -150°C 에서 층간전단 강도를 측정하고 파괴 거동을 분석하였다. 이상의 측정을 통해 얻어진 결론들은 다음과 같다.

1. 탄소섬유/에폭시 복합재에 대하여 상온과 극저온 (-150°C)에서 쏫빔 3점 굽힘 실험을 수행한 결과, 극저온에서 CU125NS와 Type B 시편의 층간전단 강도는 상온에서보다 각각 68%, 75% 증가하였다.

2. 극저온용으로 개발된 Type B가 기존 모델인 CU125NS보다 상온에서는 약 3.4% 높은 층간전단 강도를 나타내었고, 극저온에서는 약 7.4% 높은 강도를 보였다.

3. 상온에서는 층간분리로 인한 균열 진전이 지

속적으로 일어남에 따라 하중이 완만하게 감소하는 반면, 극저온에서는 복합재의 취성 증가로 인해 급속한 균열 진전이 일어났으며, 이는 계단형의 하중 감소 양상을 보였다.

후 기

본 연구는 소형위성 발사체 (KSLV-I) 개발 사업의 일환으로 한국항공우주연구원에서 위탁연구 지원을 받아 수행된 것이며, 지원에 대해 감사드립니다.

참고문헌

- (1) J. F. Timmerman, M. S. Tillman, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, "Matrix and fiber influences on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites," *Composites Part A*, Vol. 33, 2002, pp. 323-329
- (2) M. Hussain, A. Nakahira, and K. Niihara, "Evaluation of mechanical behavior of CFRC transverse to the fiber direction at room and cryogenic temperature," *Composites Part A*, Vol. 31, 2000, pp. 173-179
- (3) J. F. Timmerman, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, "Nanocaly reinforcement effects on the cryogenic microcracking of carbon fiber/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, No. 9, 2002, pp. 1249-1258
- (4) F. H. Gojny, M. H.G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, and K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites," *Composites Part A*, Vol. 36, 2005, pp. 1525-1535
- (5) 김명곤, 강상국, 김철웅, 김천근, 공철원, "극저온 환경에서 탄소섬유강화 복합재료의 수지조성변화에 따른 인장 물성 측정," 제5회 우주발사체기술 심포지엄, 2004. 5. 21, pp. 318-323