

탄소섬유강화형 복합재료의 기계적 성질에 미치는 수환경의 영향

김 귀 식* · 박 경 석**

The Influence of Water Environment on the Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Reinforced Composite Materials

G. S. Kim · G. S. Park

Key Words : CFRP(탄소섬유강화 복합재료), Tensile strength(인장강도), Absorption rate(흡수율), Fatigue strength(피로강도)

Abstract

This study is investigated of tensile and fatigue strength for advanced composite materials under hygrothermal environment. The materials used are two types of Carbon/Epoxy reinforced composite materials i.e., 130℃ cure - type composite T - 1/347 and 180℃ cure - type MM - 1/982X. These are composed by cross - ply laminates. Test condition is the distilled water of 80℃. The separate absorptions of these materials are about 2.0% in T - 1/347, and 0.9% in MM - 1/982X. The absorption contents estimated by the Fick' s diffusion rule are similiar to the experiment results. The tensile strength of T - 1/347 wet specimens more increased than that of dry ones, but that of MM - 1/982X decreased. The fatigue strengthes of both T - 1/347 and MM - 1/982X wet specimen more decreased than those of dry specimens.

1. 서 론

장래 발전이 기대되고 있는 항공·우주, 극지산업, 해양개발, 신에너지 개발등의 첨단산업 분야의 확립에는 그 기반이 되는 기초 정보에 대한 연구조사를 적극적으로 추진 할 필요가 있는데, 그 기초정보에 대한 연구중에서도 신소재의 개발이 첨단 산업의 발전에 가장 중요한 관건이 된다고 생각 된다. 신소재의 한 종류로서 복합재료는 종

래의 금속재료에 비하여 비강도, 비탄성, 비마모성이 크고 내식성이 좋으며, 또 섬유강화재의 적층각 및 적층순서에 따라 적절한 강도와 강성을 갖는 재료를 용도에 맞게 설계·제작할 수 있는 점 등의 장점이 있으므로 중량의 경량화, 고탄성, 내마모성이 가장 절실히 요구되는 분야와 부식 환경이 문제가 되는 항공·우주, 자동차, 해양선박 분야 등의 구조용 재료와 부품에 이용이 매년 증가하고 있다.^{1,2)}

* 정희원, 제주대학교

** 제주대학교 대학원

선진 복합재료(ACM)중에서도 탄소섬유강화 복합재료(CFRP)는 기계.구조물의 강도 부재로서의 이용이 주목되고 있다. CFRP를 기계.구조물의 일차구조 부재등에 사용시 안전성과 신뢰성있는 설계를 하기 위해서는 정적강도와 동적강도에 미치는 사용환경(수분, 온도)의 영향을 파악하고 데이터를 축적하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 섬유강도 및 계면강도가 지배적인 0°/90° 직교적층구성을 가진 범용의 중온경화형과 항공기용의 고온경화형 2종류의 CFRP에 대한 흡수거동을 조사하고 인장강도와 탄성을 및 피로강도에 미치는 흡수의 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험재료는 범용의 중온경화형 CFRP(T-1/347)와 항공기용의 고온경화형 CFRP(MM-1/982X)의 직교방향강화복합재이고, 각 재료의 구성조건을 Table 1에, 섬유의 기계적 성질은 Table 2에 나타내었다. 시험편 형상은 Fig.1에 나타낸

Table 1 Materials used in this study

Name	T - 1/347	MM - 1/982X
Fiber	Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Pyrofil T - 1	Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Pyrofill MM - 1
Materix	828 epoxy	Imide Modified Thermo - resistant epoxy
Curing Condition	90℃ × 60min ⇒ 130 ± 5° × 60min	183 ± 3℃ × 120min
Construction	0° / 90°	0° / 90°
Average Thickness	2.350	2.350
Fiber Volume Fraction(V _f)	60.4%	55.8%

Table 2 Mechanical properties of fiber

Name	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (GPa)	Density (gr/cm3)	Poisson's ratio	Diameter at fiber (mm)
T - 1/347	3530	235	1.5	1.79	0.3	7
MM - 1/982X	3920	275	1.4	1.78	0.3	7

바와 같이 길이 200mm, 폭 10mm의 막대형이고, 시험편을 시험기의 그립으로부터 보호하기 위해 두께 1mm, 길이 50mm의 알루미늄탭을 에폭시계 접착제로 시험편의 양면에 부착하였다.

흡수시험은 시험편을 80°의 증류수에 침지한 가속흡수시험으로, 일정시간 간격으로 정밀천칭(Oertling R-41)에 의해 중량을 측정하여 수분의 흡수율을 조사하였다. 이때 흡수율은 (1)식에 의해 계산되었다(ASTM D570).

$$M = \frac{W_2}{W_1} \times 100 \tag{1}$$

- M : 흡수율 (%)
- W₁ : 나재시험편의 중량
- W₂ : 흡수후 시험편의 중량

한편, 흡수에 의한 기계적성질의 변화를 조사하기 위하여 공기중방치시험편(DRY시험편)과 수흡수시험편(WET시험편)으로 구분하여 인장 및 피로시험을 행하였다. 이용한 시험기는 만능재료시험기(Instron, 용량 15Ton)이며, 인장속도는 5mm/min로 하였다. 표점거리 50mm의 extensometer를 시험편 중앙에 설치하여 하중-변위 곡선을 X-Y 레코더에 기록한 후, 인장강도와 변형을 및 탄성율의 관계를 조사하였다. 피로시험은 하중반복속도 f=0.17Hz, 응력비 R=0.1로 하였고, 시험후 파단된 시험편들은 주사형 전자현미경(SEM : 일본전자 JSM-U3)을 이용하여 파단면 관찰 및 파괴 기구를 종합적으로 검토하였다.

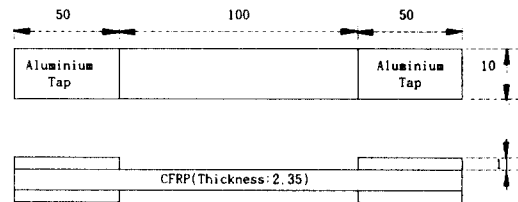


Fig. 1 Configuration of test specimen(unit : mm)

3. 실험결과 및 고찰

3-1 흡수특성

중온경화형CFRP(T-1/347)와 고온경화형CFRP(MM-1/982X) 시험편을 80℃의 증류수에 침지하여 가속흡수 시켰을때 시간에 따른 흡수율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 0°/90° 적층판의 각 데이터 점(□, △)은 5개 시험편의 평균치이며, 이 결과와 비교하기 위해서 駒井등³⁴⁾에 의해 보고된 80℃이온교환수에서 흡수시험을 한 斜交強化材(45°)와 一方向強化材(0°)의 결과를 함께 나타낸다. Fig.2에서 T-1/347과 MM-1/982X의 흡수율을 비교해 보면 적층구성과 증류수 및 이온교환수에 관계없이 T-1/347의 시험편이 MM-1/982X보다 크다. 이는 재료구성에 있어서 다른 종류의 수지를 사용했기 때문이다(Table 1).

또 동일재료의 흡수율을 보면 MM-1/982X의 경우 적층구성과 증류수 및 이온교환수에 관계없이 거의 같은 흡수율을 보여주고 있지만, T-1/347의 경우는 적층구성에 따라 차이를 보이고 있다. 이는 시험편을 시험전 테시케이타에 보관한 여부에 기인한다. 본 실험의 경우는 테시케이타에 보관하지 않아서 공기중의 수분을 흡수하였기 때문에 흡수율이 낮다고 생각된다. 테시케이타에 1개월 보관 후의 흡수율은 타재료의 흡수율과 같게 됨을 검정 한바있다.

한편, 실험개시 약 900시간 이후부터 T-1/347과 MM-1/982X의 양표면에 수포와 팽윤 현상이

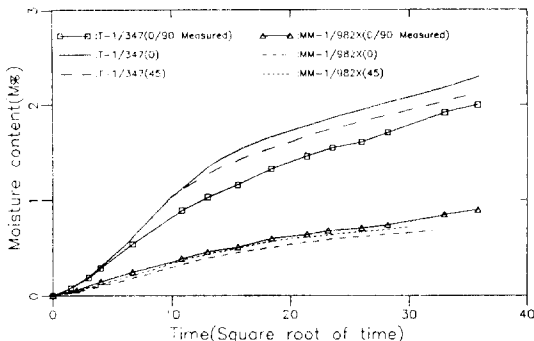


Fig. 2 Changes in moisture contents with times of T-1/347 and MM-1/982X

나타나며 포화흡수율에 도달되지 않고 흡수율은 계속 증가하였다. 이것은 복합재료의 특성상 하층의 지탱은 주로 섬유(fiber)에 의존하는데 반해, 흡수는 수지(matrix)에 의존 하기때문에, 흡수율의 증가로인해 수지가 팽윤(swelling)하는것을 섬유가 구속하므로서 섬유와 섬유사이, 섬유와 수지사이, 적층판사이의 층간박리 혹은 미소한 균열이 발생하기 때문으로 판단된다. 동일 재료의 斜交強化材(±45°)와 一方向強化材(0°)에 대한 흡수실험에서 10개월이 경과시에도 포화흡수율에 도달하지 않고 흡수율이 계속 증가하는 결과를 보이고 있다⁴⁾.

3-2 가속흡수시험에 대한 검토

Springer등⁵⁾은 섬유강화 복합재료의 흡수율과 시간과의 관계를 Fick의 확산법칙을 이용하여 (2)식으로 나타내었다.

$$\frac{M}{M_m} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi h^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

- M : 흡수율
- M_m : 포화흡수율
- t : 시간
- D : 확산계수
- h : 적층판의 두께

(2)식에서 확산계수 D와 포화흡수율을 알면 흡수율을 예측할수 있는데 확산계수 D는 실험결과에 의해 다음식으로 구할수 있다.

$$D = \frac{\pi}{16} \left(\frac{M_2 - M_1}{M_m} \right)^2 \left(\frac{h}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \quad (3)$$

본 연구에서 팽윤현상이 일어나기 직전의 흡수율 즉, T-1/347은 2.0%, MM-1/982X는 0.9%를 포화흡수율로 가정하여 구한 80℃에서의 확산계수는 T-1/347의 경우 $4.53 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$, MM-1/982X는 $4.66 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$ 였다. 임의 온도에서의 흡수율을 예측하기 위해서는 임의 온도에서의 확산계수의 결정이 필요하다. 온도와 확산계수의 관계식은 (4)식으로 표현되는 Arrhenius의 식을 이용한다

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

- Q : 활성화에너지(cal/mole)
- R : 기체상수(=1.987cal/mole oK)
- D₀ : 속도상수
- T : 절대온도

여기서는 80℃의 확산계수와 北條⁶⁾의 100℃ 흡수실험의 결과로부터 확산계수를 산정하여 (4)식에 대입한후 D₀와 Q의 값을 결정하여 정리하면 T-1/347은 (5)식, MM-1/982X은 (6)식으로 표시된다.

$$D = 6027 \exp(-8229/T) \quad (5)$$

$$D = 2836 \exp(-7952/T) \quad (6)$$

(5)식과 (6)식을 (2)식에 대입하여 80℃와 100℃의 흡수율을 예측한 곡선과 실험치를 Fig.3에 나타낸다. 흡수율의 예측치는 실험치와 거의 일치하고 있다.

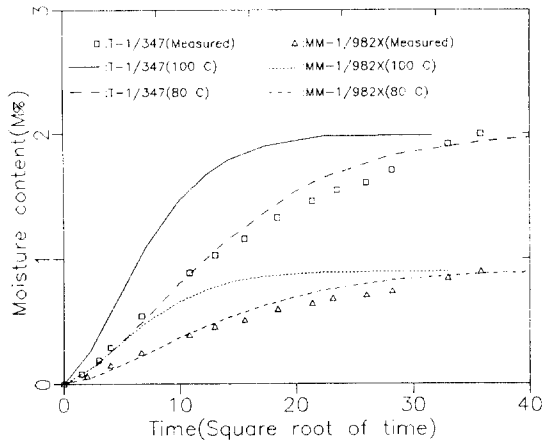


Fig. 3 Comparison of analytical and measured D

한편, 80℃의 가속흡수시험에 의하지 않고 23℃의 상온에서 흡수시험을 했다고 가정한 경우, 본 재료에 있어서 가정한 포화흡수율의 90%에 도달하는 시간은 T-1/347이 약 7.4년, MM-1/982X가 6.2년 소요되는 것으로 계산된다.

3-3. 인장특성

DRY시험편 및 WET시험편의 인장시험에서 얻어진 대표적인 하중-변위곡선을 Fig.4에, 시험편

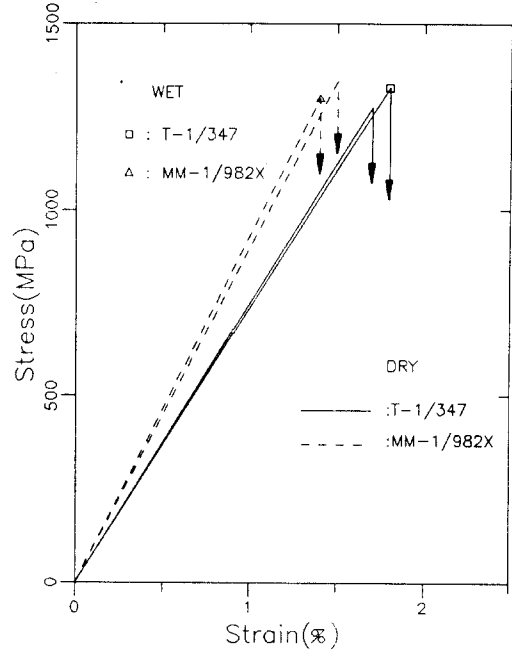


Fig. 4 Typical stress-strain curves for dry and wet specimens

Table 3 Material properties of wet and dry specimens

	T-1/347		MM-1/982X	
	DRY	WET	DRY	WET
Tensile strength(MPa)	1274	1327	1343	1299
Modulus(GPa)	75	74	90	91
Elongation at break(%)	1.7	1.8	1.5	1.4

의 기계적성질을 Table 3에 나타내었다.

Fig.4에서 T-1/347과 MM-1/982X 시험편의 하중-변위곡선은 DRY시험편 및 WET시험편 모두 Knee점⁶⁾이 나타나지 않고 선형성이 양호하다. 또 Table 3에서 나타나는 인장강도는 DRY시험편의 경우는 MM-1/982X가 T-1/347 보다 크고, WET시험편의 경우는 T-1/347이 MM-1/982X 보다 크다. 특히, T-1/347에서는 WET시험편이 DRY시험편 보다 4.2% 증가하고, MM-1/982X에서는 WET시험편이 3.3% 감소하는 상이한 현상을 보인다. 이러한 현상은 적층구성이 0°와 45°재의 경우에서도 나타난다.³⁾

흡수율이 인장강도에 미치는 영향을 더욱 상세히 규명하기 위하여, 흡수율을 달리하여 인장시험

을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 MM-1/982X의 경우 흡수율이 증가함에 따라 계속적으로 인장강도가 감소하지만 T-1/347의 경우 2.4%의 흡수율까지 인장강도가 증가하고, 그 이상의 흡수율에서의 인장강도는 감소하였다. 흡수율 2.4% 전까지 인장강도가 증가하는 것은 흡수로 인한 수지의 연성화가 잔류응력이나 결합에 의한 국소응력집중의 완화를 초래하기 때문으로 생각된다. 그리고 2.4% 이상의 흡수율에서 인장강도가 감소하는 것은 흡수율의 증

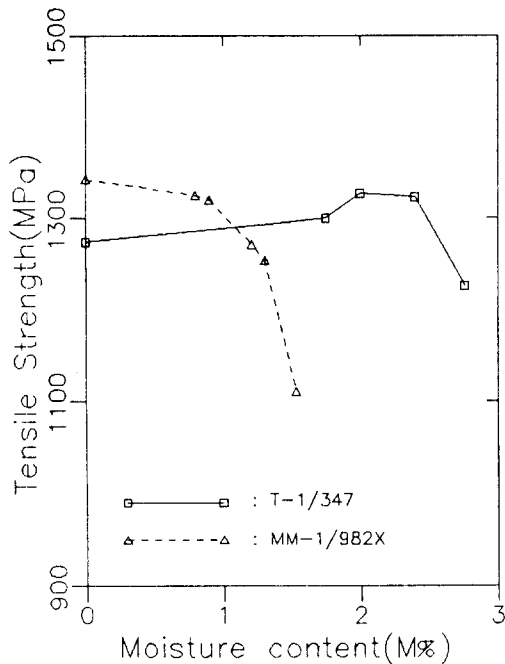


Fig. 5 Ultimate tensile strength of T-1/347 and MM-1/982X as a function of moisture content

Table 4 Engineering constants of off-axis orientation

Construction-	Name	E1(GPa)		E2(GPa)	E3(GPa)	ν1
		Calculated	Experiment			
0°/90°	T-1/347	77.9	75	77.9	4.0	0.048
	MM-1/982X	83.2	90	83.2	3.6	0.041
±45°	T-1/347	14.2	16.7	14.2	36.7	0.824
	MM-1/982X	14.3	18	14.3	42.2	0.845
0°	T-1/347	143.7	131	11.0	4.0	0.336
	MM-1/982X	155.4	151	10.0	3.6	0.340

가에 따른 수지의 연성화의 증가보다 균열의 성장으로 인한 계면강도의 저하가 크게되기 때문으로 생각된다.

MM-1/982X의 경우 T-1/347의 인장강도 특성과는 달리 흡수율의 증가에 따라 인장강도가 감소하는 것은, 후술하는 파면해석에 나타낸 바와 같이 MM-1/982X와 결합한 수지(고온경화형)의 특성이 수분을 흡수시 T-1/347의 수지(중온경화형)와는 다른 특성 즉, 수지의 연성화가 잘 일어나지 않기 때문이라고 생각된다.

한편, T-1/347과 MM-1/982X의 탄성율은 Table 3에서 보이는 바와같이 양재료 모두 DRY시험편과 WET시험편의 값이 거의 같으므로 흡수가 탄성율에 미치는 영향은 무시할 수 있다. 이것은 전술한 바와같이 흡수는 주로 수지에서 이루어지고, 탄성은 섬유에 의존함을 나타낸다. T-1/347과 MM-1/982X의 섬유배향각에 따른 종탄성계수의 실험치와 이론치, 및 횡탄성계수, 전단 탄성계수, 포아손비의 이론치를 Table 4에 나타낸다. 이론치는 Tsai등⁷⁾이 제안한 대칭적층판의 탄성정수 해석방법과 적층파라메타를 이용하여 구하였다. 세종류의 섬유배향각에 따른 종탄성계수의 이론치와 실험치는 거의 일치하였다. 따라서 섬유강화복합재료의 탄성설계는 섬유의 배향각을 적절히 조절함으로써 가능하다.

3-4. 피로특성

T-1/347 및 MM-1/982X의 나재시험편과 흡수시험편의 응력진폭과 하중반복수와의 관계(S-N선도)를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 T-1/347과 MM-1/982X의 피로강도는 흡수율에 관

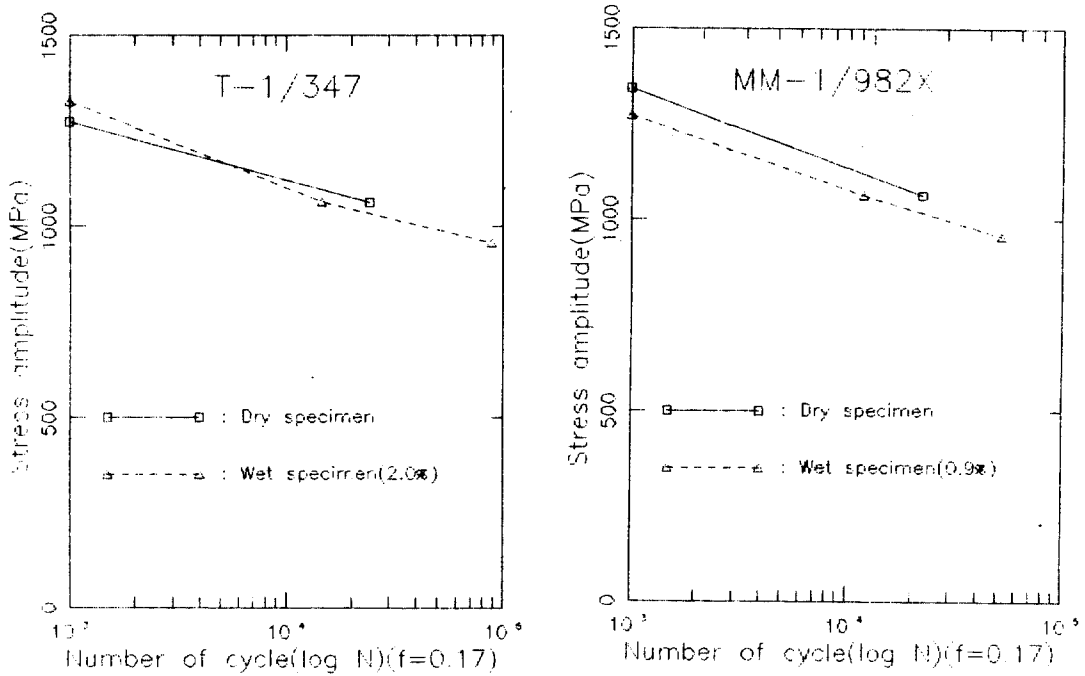


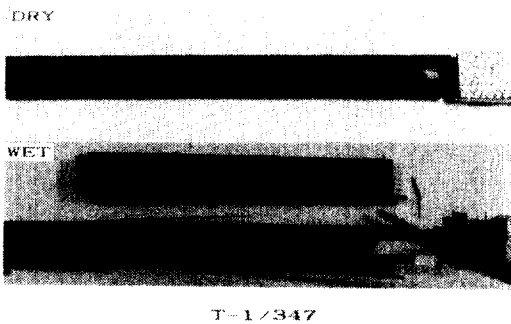
Fig. 6 S - N curves of T - 1/347 and MM - 1/982X

계없이 WET시험편이 DRY시험편 보다 저하 하였다. 전술한 바와 같이 인장강도는 흡수에 의한 수지의 연성화가 강도에 미치는 영향이 크지만, 피로 강도에 있어서는 작다. 이는 흡수에 의한 수지의 연성화의 피로강도에 대한 기여가 반복응력에 의해 무산되기 때문이라고 생각된다.

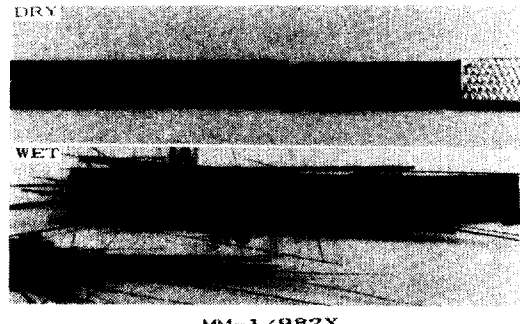
또, T - 1/347과 MM - 1/982X의 피로강도는 인장강도의 결과와는 달리 WET시험편과 DRY시험편 모두 T - 1/347이 MM - 1/982X보다 크다.

3-5. 파단부의 관찰

Fig. 7와 Fig. 8에는 인장시험과 피로시험 후의 DRY시험편과 WET시험편의 거시적 파단양상을 나타내었다. Fig. 7에서 DRY시험편의 경우 파단형상이 비교적 단순한데 비해 WET시험편의 파단형상은 매우 복잡하게 나타났다. WET시험편이 파단형상이 복잡한 것은 표면층의 팽윤, 수포, 백화현상 등으로 인한 층간 혹은 계면박리와 흡수로 인한 수지의 열화 때문으로 판단된다. 이러한 현상은



T-1/347



MM-1/982X

Fig. 7 Macro - fractographs of tensile failure in wet and dry specimen

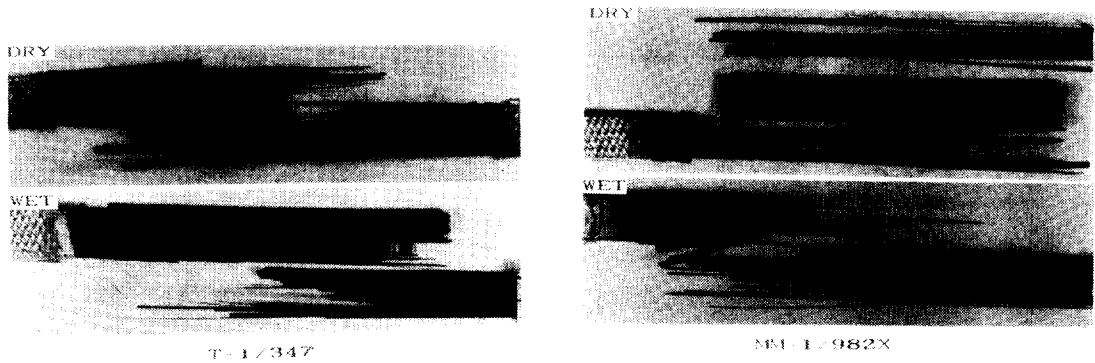


Fig. 8 Macro - fractographs of fatigue failure in wet and dry specimen

MM - 1/982X가 T - 1/347 보다 더 심하다.

인장시험 후 DRY시험편과 WET시험편의 정밀 관찰 사진을 Fig.9, 10에 나타 내었다. Fig.9에서 T - 1/347의 DRY시험편은 섬유와 수지가 완전 분리되어 파단 되었으나, WET시험편은 섬유주위에 수지가 붙어있어서 흡수에 의한 수지의 연성화 현상이 있음을 관찰 할 수 있다. 이 연성화 현상으로 인해 WET시험편이 DRY시험편 보다 인장강도가 증가한 것으로 판단 된다.

MM - 1/982X (Fig.10)의 경우 DRY시험편은 섬유주위에 수지가 남아 있으나 이들 수지는 여러 조각으로 떨어져 있어 강도의 증가에 기여하지 않음을 알 수 있으며, WET시험편은 T - 1/347에 나타난 수지의 연성화 현상이 관찰되지 않았다. 따라서, MM - 1/982X의 WET시험편은 흡수에 의한

수지의 연성화 현상이 거의 없으므로 DRY시험편 보다 인장강도가 저하한것으로 판단 되었다.

4. 결 론

섬유배향각이 0°/90°인 직교적층구조를 가진 범용의 중온경화형 CFRP(T - 1/347) 과 항공기용의 고온경화형 CFRP(MM - 1/982X)에 대한 흡수 거동, 인장강도 및 피로강도에 미치는 수환경의 영향에 대해 검토한 결과는 다음과 같다.

(1) 80℃ 증류수중에서 침지시킨 직교적층 CFRP[0°/90°]의 포화흡수율은 T - 1/347이 약 2.0%, MM 1/982X가 0.9%이고, 수분확산계수D는 T 1/347이 $4.53 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$, MM - 1/982X가 $4.66 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{s}$ 이다.

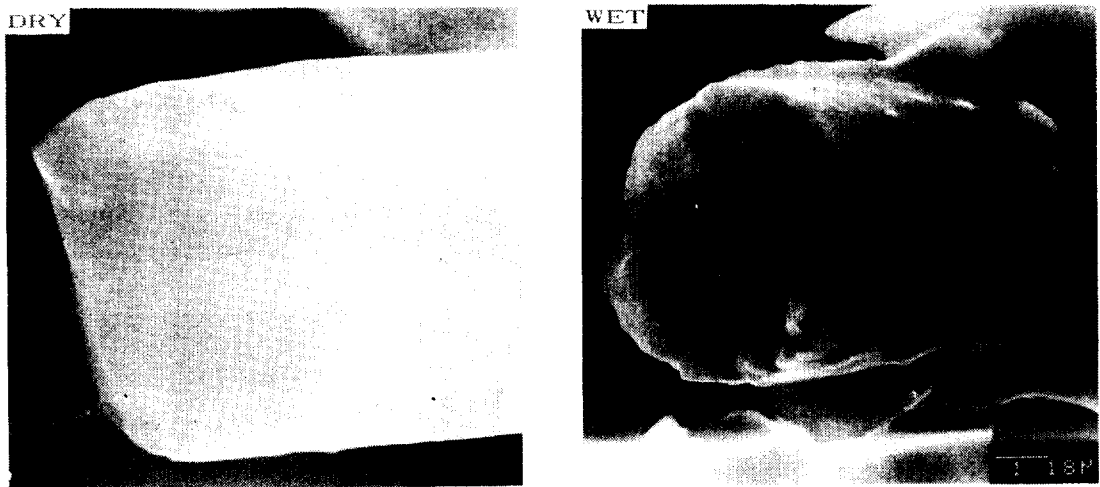


Fig. 9 Fractographs of tensile failure in wet and dry specimen(T - 1/347)



Fig. 10 Fractographs of tensile failure in wet and dry specimen(MM - 1/982X)

(2) 흡수가 인장강도에 미치는 영향에 대하여, T-1/347의 경우 흡수시험편의 인장강도는 흡수율 약 2.4% 이내에서는 수지의 연성화에 의해 건조시험편 보다 크다. 그러나 흡수율이 약 2.4% 이상이 되면 흡수에 의한 계면강도의 저하로 인해 인장강도는 건조시험편보다 현저히 저하 한다.

MM-1/982X의 인장강도는 흡수시험편이 흡수율의 분율에 관계없이 건조시험편보다 저하 한다.

(3) T-1/347과 MM-1/982X의 피로강도는 양

쪽모두 흡수시험편이 수지의 연성화 효과보다 흡수에 의한 피로강도의 저하가 크기 때문에 건조시험편보다 감소한다. 한편, 양 재료의 피로강도는 인장강도와는 달리 흡수율이 작은 MM-1/982X가 T-1/347 보다 크다.

후 기

이 논문은 1990년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성 과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 관계자 여러분께 감사의 뜻을 표합니다.

參考文獻

- 1) S.W. Beckwith, and B.D. Wallace, Effects of Aging and Environmental conditions on Kevlar/Epoxy Composites, SAMPE Quarterly, 19, pp. 38 - 45, 1983.
- 2) C.H. Shen, and G.S. Springer, Effect of moisture and temperature on the tensile strength of composite materials, J. composite materials, 11, pp. 2 - 15, 1977.
- 3) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 澁谷豊茂, 野村勉, 炭素纖維斜交積層複合材料の機械的性質と疲労に及ぼす水環境効果, 日本機械學會論文集(A), 54(505), pp. 1677 - 1682, 1988.
- 4) 駒井謙治郎, 箕島弘二, 澁谷豊茂, 一方向強化炭素纖維/エポキシ樹脂 複合材料に及ぼす水環境効果, 日本機械學會論文集(A), 525(56), pp. 1 - 8, 1990.
- 5) G.S. Springer, Moisture content of composites under transient conditions, J. composite materials, 11, pp. 107 - 122, 1977.
- 6) 北條正樹, 田中啓介, C.G.Gustafson, 林龍一, 水中CFRP積層板層間離疲労裂傳舉動, 日本機械學會論文集(A), 54(499), pp. 455 - 460, 1988.
- 7) S.W. Tsai, and H.T. Hahn, Introduction to composite materials, Technomic, 1980.