

## 음향방출을 통한 Carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub>의 전단 거동

이택수 · 이종문 · 이재락\*

전북대학교 고분자공학과

\*한국화학연구소 구조재료실

### Shear Behavior of Carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> By Acoustic Emission

Lee Taek-Soo, Rhee John-Moon, and Lee Jae-Rock\*

Dept. of Polymer Science & Engineering, Chonbuk National University

\*Engineering Materials Lab. KRICT

**초 록** bismaleimide취약성을 개선 하기 위하여 toughening agent인 TM120을 첨가하여 carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub>를 제조하고 이들의 파손과 기계적 특성을 인장실험과 음향방출을 통해 자세히 논하였다. 첨가하는 TM120의 비율은 0, 5, 10, 15, 20, 25phr이었고, 1, 4-diazobicyclo-(2, 2, 2)-octane (DABCO) 0.2phr를 경화 촉진제로 사용하였다. 또한, 탄소 섬유는 Toray사의 T300를 사용하였고, 음향방출과 인장실험 결과로 TM120이 적당한 첨가량은 20phr이었으며, TM120은 carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub>의 파손특성과 기계적물성에 많은 영향을 미쳤다.

**Abstract** In detail of fracture and mechanical properties to carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> discusses by acoustic emission and tensile testing.

The bismaleimide resin from Boots Technochemie Co. was toughened by TM 120 from same Co. The weight proportions of TM 120 were fixed as 0, 5, 10, 15, 20, 25phr.

The 0.2phr of 1,4-diazobicyclo-(2, 2, 2)-octane(DABCO) was used as the accelerator. The used carbon fiber was T300 from Toray Co. The optimum additional proportion of TM120 was proved as 20phr by mechanical testing and at the same time by the results of acoustic emission. toughening agent gives significant influences on the fracture phenomena and mechanical strength.

## 1. 서 론

항공기 구조적 구성으로 사용된 고분자 복합재료는 급속도로 부터 얻을 수 있는 것보다 비강도 및 비강성이 훨씬 우수하여 항공기의 연료절감 및 성능을 조절할 수 있어 중요성이 과거 수십년 이후 계속해서 증가되고 있고, 또한 미래의 항공기에서는 더욱더 많은 양이 사용되리라 본다.

그동안 사용된 매트릭스 수지로서는 주로 에폭시 수지가 쓰여져 왔으나 근자에는 매트릭스 수지로 BMI(bismaleimide)의 중요성이 증대되고 있는데 이는 BMI수지가 에폭시보다 독성이 약하고, 가공성이 뛰어나면서 공극을 형성시키지 않는다는 장점을 가지고 있기 때문이다<sup>1~4)</sup>.

근자에는 BMI수지로 함침된 탄소섬유에 대한 연구가 이루어지고 있으나, 인장시에 발생하는 전단력 특성에 대한 연구는 미미하며, 기계적 물성 예측만을 행할 뿐 손상 메카니즘에 대한 접근이 빈약하다.

인장 실험은 효율성과 단순성에 있어서 오랫동안 섬유강화 복합재료의 일차적인 기계적 특성을 평가하는데 사용되어 왔고, 인장 실험에 있어서 전단력에 의한 매트릭스수지의 변형이 기계적 물성에 영향을 끼친다.

고체내 에너지의 빠른 방출에 의하여 발생 되는 순간적인 탄성파동을 음향 방출(acoustic emission : AE)이라 하며, 섬유강화 복합재료의 경우에는 기지균열, 섬유/기지 계면분리, 층간분리, 섬유파단등이 AE의 발생원이 되고, 이러한 발생원은 복합재료의 특성 파

약에 있어서 미시적 파괴 거동의 규명에 많이 사용되고 있다<sup>5-6)</sup>.

또한 AE시험법은 복합재료의 파괴시 나타나는 미시균열의 개시, 균열성장 그리고 최종 파괴를 감시하는 유효한 기법으로 알려져 있다<sup>7-8)</sup>.

본 연구에서는 BMI수지가 취약하기 때문에, 이 취약한 성질을 개선하기 위해 toughening agent인 TM120을 일정 비율로 첨가하여 carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 복합재의 전단특성에 미치는 영향을 인장 실험하에서 음향 방출 실험을 실시하여 조사하였다. 섬유와 수지 사이나 섬유와 섬유 사이의 초기 손상 발생을 직접 관찰은 어렵기 때문에 음향 방출 실험법과 같은 간접적인 방법이 효과적임을 알 수 있었다.

또한, 파손된 CFRP(carbon fiber reinforced plastic)에서 TM120의 첨가에 따른 기지의 거동을 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscopy)을 통해 기지의 특성을 미시적으로 관찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험 재료

본 실험에 보강재로 사용된 탄소섬유는 Toray Co.의 T300을 사용하였고, 기계적 물성은 Table. 1과 같다.

섬유 보강 구조의 결합재로 사용된 수지로는 Boots-Technochem Co.의 BMI 계열중 compimide 796을 사용하였으며, 이 BMI의 취약성을 개선하기 위해서 같은 회사의 TM120 (triaryl cyanurate compound)를 0, 5, 10, 15, 20, 25phr로 혼합하여 사용하였다.

또한, 1,4 - diazobicyclo - (2,2,2) - octane (DABCO)를 반응 촉매제로서 0.2phr를 혼합하였고, 이와같은 BMI수지를 아세트톤과 메틸 에칠 케톤의 중량비가 5 : 6인 혼합 용액에 녹여서 고형분이 60wt%인 용액을 만든뒤, 이것에 질소 분위기의 전기로에서 분당 5<sup>o</sup>, 최

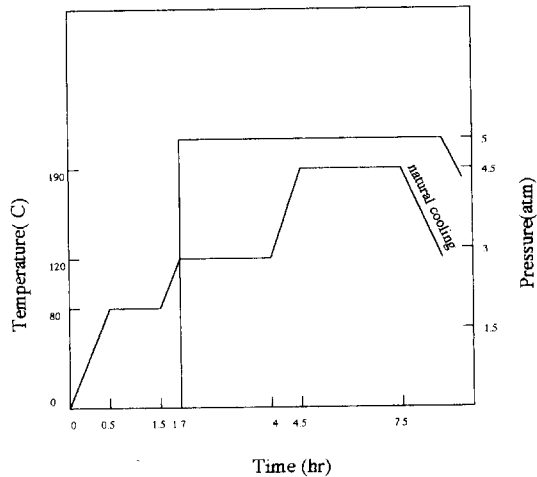


Fig. 1. Curing cycle for the fabrication of carbon/BMI samples (Heating rate : 2°C/min).

종온도 500<sup>o</sup>로 30분간 유지시켜 desizing시킨 탄소섬유를 함침시켜 winding시킨 다음 프리프레그를 제작했다. 만들어진 프리프레그를 ( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 방향성이 되도록 8ply 적층하였으며, 적층된 프리프레그를 경화시켜 CFRP를 만들기 위해 Fig. 1과 같은 경화 조건으로 가압솜에서 경화시켰다.

경화후에 냉각시키는데 있어서 냉각 속도가 빠르면 시편 내부가 열충격을 받아 미세균열을 발생시키고, 이것은 나중에 기계적 강도를 저하시키므로 냉각에 있어서 상당한 주의가 요구되고, 가압솜에서 반응이 끝나면 post-curing을 시켜 주어야 하는데 240°C에서 12시간 post-curing시켜주었다. 이렇게 해서 만들어진 CFRP의 섬유부피 분율은 0.6이었다. post-curing이 완료된 적층판을 200(L)×20(W)×1.85(T)(mm<sup>3</sup>)크기로 diamond-cutter로 절단한 다음 절단면을 사포로 물과 함께 마찰을 시키고, 인장용 시편은 Fig. 2에 도시하였다.

Table. 1. Properties of carbon fiber

Filament diameter( $\mu$ )	Carbon content(%)	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(GPa)	Ultimate elongation(%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
7	95	3430	230	1.4	1.77

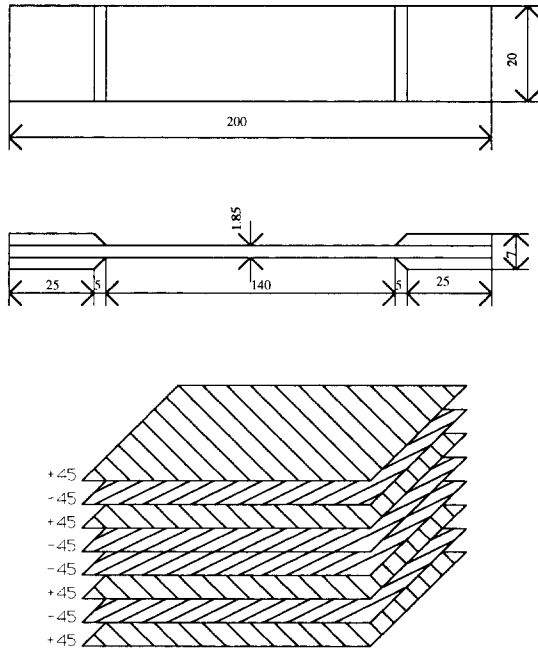


Fig. 2. Dimension carbon/BMI samples for tensile test, in mm and stacking sequence structure for  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ .

2-2. 실험방법

2-2-1. 인장 실험 및 밀도 측정

제작된 시편을 table-top Instron(Model 1122)에서 인장 실험을 실시하였다. 최대 하중을 500kgf, crosshead speed는 1mm/min로 하였고, 밀도 측정은 ASTM C127-84 방법에 의해서 측정 하였다. 실온( $23^\circ\text{C} \pm 1$ , 55%)에서 각 조건별로 5개의 시편을 사용하여 그 평균값을 취하였다.

2-2-2. AE실험

AE신호 측정을 위한 센서는 공진 주파수가 300KHz인 압전형 AE센서(Model MAC300L, AET Corp.)였으며 탐지된 신호는 preamplifier(Model AET 160B)에서 60dB로 증폭된 후 PC로 컴퓨터화된 AE(Model AET 5000)에 전송되고 분석된다. 이때 threshold는 0.5volt이다. AE신호의 파형 분석을 위해서 viedo파형 기록기 (Model AV3605, Sony)에 신호를 기록 하였다.

2-2-3. SEM관찰

BMI의 취약성을 개선시키기 위해 첨가된 TM120의 첨가 비율에 대한 기지의 미세 거동을 관찰하기 위해 인장 실험후 탄소섬유가

빠져나간 기지표면을 SEM으로 1000배 확대 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

CFRP가 외부에서 힘을 받으면 보강섬유와 매트릭스의 계면에 손상이 발생하고, 이어서

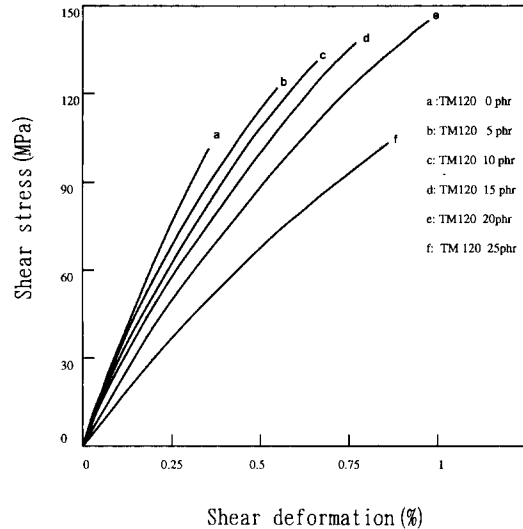


Fig. 3. Stress-strain curve of carbon/BMI samples with the contents of TM120 by tensile test.

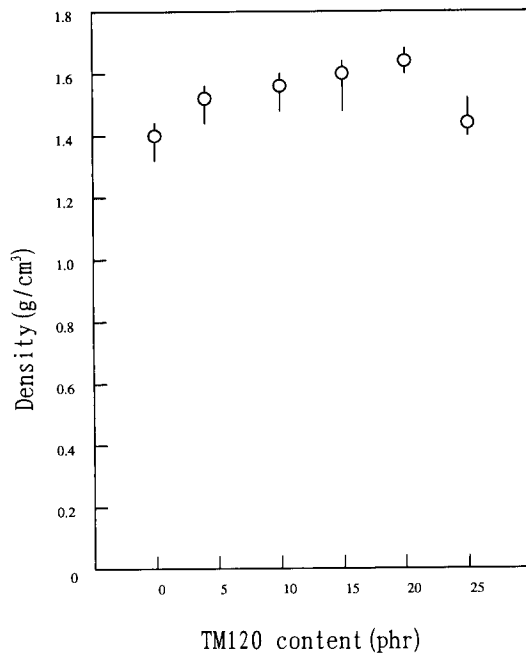


Fig. 4. Density variation for carbon/BMI samples with the contents of TM120.

화이버 사이에 존재하는 매트릭스층에 손상이 발생하고, 매트릭스만으로 된 층간 박리 현상 등에 의하여 최종적인 파단이 일어남을 추정할 수 있다. 이때 보강재와 결합재 간의 특성 차이가 클수록 손상 형태를 판별하기 쉽다고 할 수 있다. 이 경우의 손상에 있어서 발생하는 음향 방출 근원은 주로 매트릭스 파손 현상에 의한 것이다.

TM120첨가 비율에 따른 인장 실험에서 변형곡선을 Fig. 3에서 보여 주고 있는데 TM120을 첨가하지 않은 a의 경우에는 BMI수지의 계면결합력이 개선되지 않아 CFRP의 응력과전단변형이 각각 90MPa와 0.4%로 상대적으로 낮아 기계적 물성이 좋지 않으나, TM120이 첨가된 b샘플부터 응력 변형값이 점점 증가하였다. 그러나, TM120이 25phr 혼합된 f샘플경우의 응력과 전단변형이 각각 105MPa와 0.85%로 크게 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 TM120이 첨가되지 않은 carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 시편은 인장시 응력 집중에 의하여 보강재와 결합재사이의 resin-rich layer에서의 손상이 잠시 억제되다가 급격한 파단 특성을 보임으로써 물성이 저하되나, TM120을 첨가함으로써, 이러한 손상 축적이 급격한 파단 특성으로 전환되는 것을 개선시켜 주므로써 물성이 증가하게 되는 것이다. Fig. 4는 밀도 분포를 나타낸것으로 복합재 내부에 기공이 증가하면 밀도를 감소시켜 기계적 충격을 받았을때 미세균열, 거대균열들을 발생시켜 최종적으로 기계적 물성을 저하시킨다. 여기서는 TM120을 첨가하지 않은 a샘플경우는 1.4정도의 밀도 값을 나타내었으나 TM120의 첨가로 탄소섬유와 결합재간의 계면특성을 변화시켜 균열을 억제하고 결합력을 증가시켜 최고 1.7까지의 밀도 증가를 보였다. BMI수지가 유연하게 개질 되므로써 복합재의 보강재와 결합재의 잔존 공극을 감소시켜 밀도를 증가 시킨다. 그러나, TM120이 25phr 첨가할 경우는 1.45정도로 밀도가 떨어 지는데, 이것은 TM120의 첨가량이 과량이 되므로써 BMI수지에서 TM120이 서로간에 화학적 결합을 할 수 있는 가능성을 증가시켜 계면 접합능력과 내충격 증진을 목적으로한 TM120이 거대 분자를 형성하여 BMI수지와 상대적으로 큰 상분리 현상을 일으켜 밀도가

감소되고, 기계적 강도가 저하되는 것으로 추정된다.<sup>9)</sup>

Fig. 5는 TM120 배합 조성비에 따른 응력-변형 변화의 관찰과 추론을 입증하기 위해 인장 파손 시간동안 events분포를 나타낸 것으

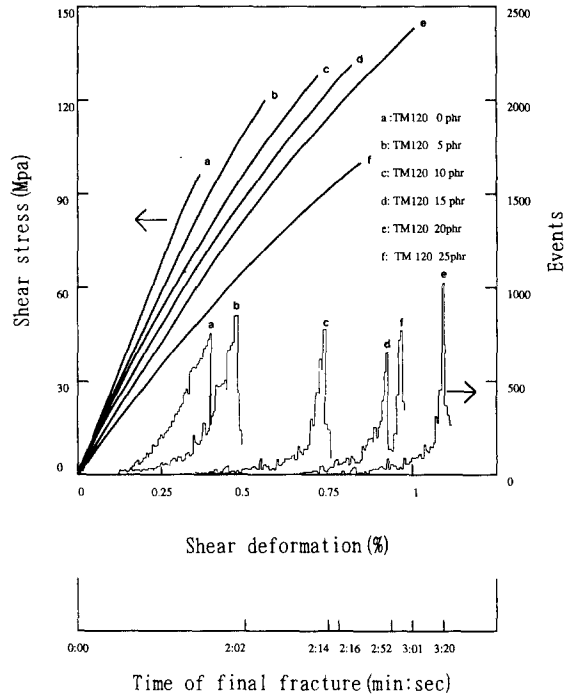


Fig. 5. Stress-strain and events vs time of final fracture for carbon/BMI samples with the content of TM120.

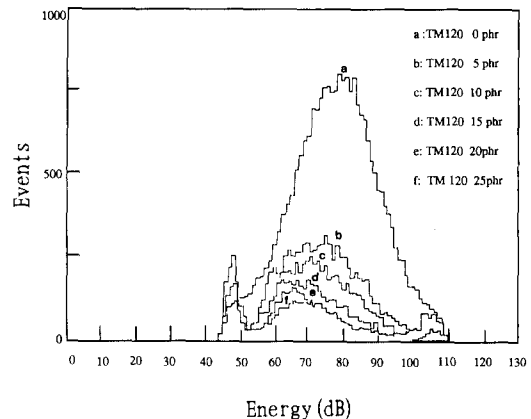


Fig. 6. Events vs energy for carbon/BMI samples with the contents of TM120 by acoustic emission.

events분포를 나타낸 것으로 a시편은 TM120을 사용하지 않음으로써 섬유와 매트릭스간의 계면 손상이 상대적으로 크게 나타난다.

그러므로 초기 변형에서도 events의 증가가 급격히 나타났으며 최종파손 시간은 1분 45초 이었다. TM120의 첨가가 5, 10, 15, 20phr 첨가되면서 BMI수지가 유연하게 개선되므로써 초기변형의 events의 양이 감소하고, 최종파손 피크도 날카롭게 나타난다. 그리고, 최종파손시간도 3분20초로 길어진다.

toughening agent가 20phr일때, 최종 파손 피크가 가장 날카롭게 나타나는데 이것은 섬유와 기지간의 계면 손상이 축적되다가 최종파손에서 상대적으로 큰 events를 방출하는 것으로 추정된다.

Fig. 6은 energy의 events분포를 도시한 것으로 이 경우에 에너지 위치가 낮은 events는 보강재와 결합재 사이에서의 계면 손상에 의한 것이고, 에너지 위치가 중간 정도의 events는 시편에서 수지가 많은 부분 및 mid-plane에서의 손상이다. 또한 에너지 위치가 높은 events는 주로 층간분리에 의한 것으로 생각된다.<sup>10)</sup>

시편의 전체적인 에너지 분포는 44-110dB에 있으며 TM120을 혼합하지 않았을 때는 기지자체가 인장시에 비틀림을 이겨내지 못함으로써 섬유와 기지간의 계면 손상이 상대적으로 크게 나타나 850정도의 높은 events를 보인다. 그러나, TM120을 첨가 하므로써 결합재와 보강재의 계면 결합력이 향상되어 에너지의 event가 점점 감소하여 200정도의 낮은 events를 나타낸다.

Fig. 7은 peak amplitude대 events양을 나타내는 것으로, 여기서는 peak amplitude 분포가 단순한 Gaussian형 분포를 보여주고 있다. 에너지 분포에서 처럼 기지에 toughening agent를 첨가하지 않은 a시편은 인장시에 응력을 받아 상대적으로 많은 1200 정도의 많은 events를 방출하고 있다. 또한 TM120이 5, 10, 15, 20, 25phr로 첨가 비율이 증가할수록 events의 수가 300정도로 감소하고 있는 것을 보여주고 있다.

여기서 peak amplitude가 35dB-77dB와 78dB두 그룹으로 나누어지는데, 전자의 그룹은 섬유와 기지간의 계면 손상이 증가되어 수지가 많은 부분 및 mid-plane의 수지층에서의

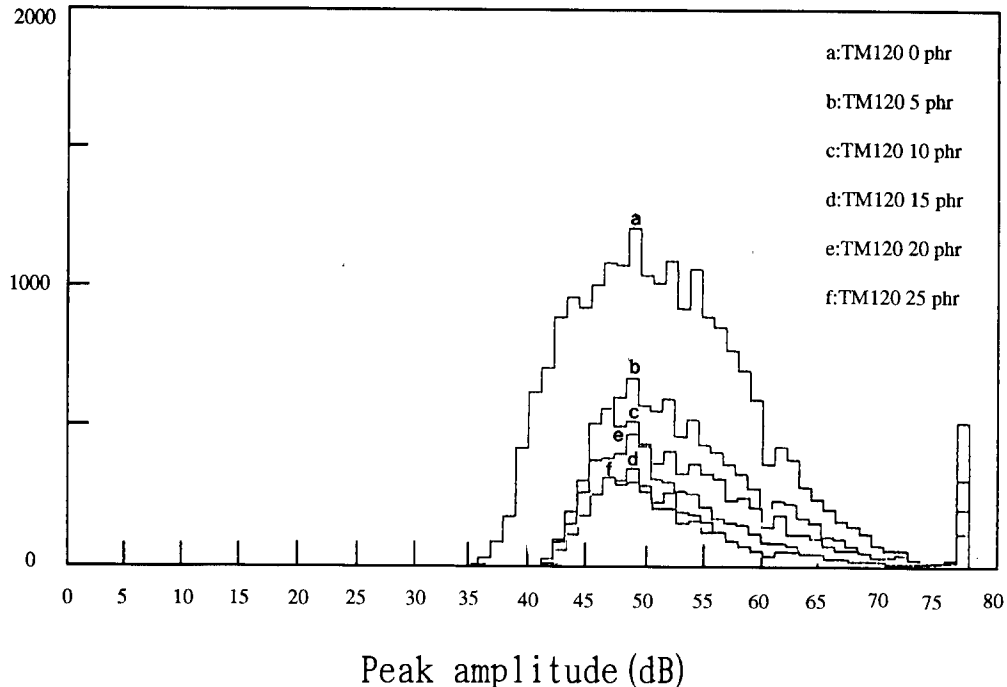
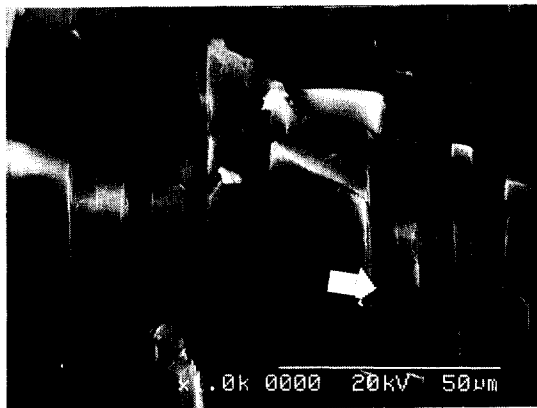
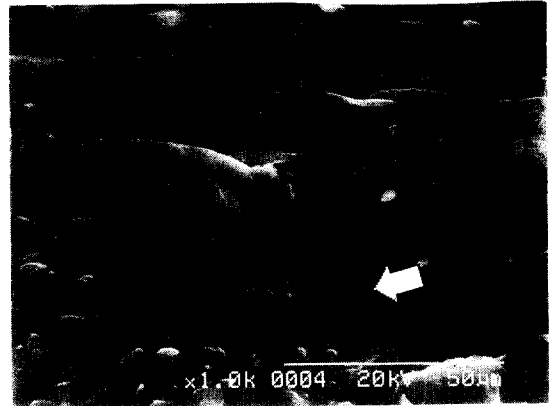


Fig. 7. Events vs peak amplitude for carbon/BMI samples with the contents of TM120 by acoustic emission.



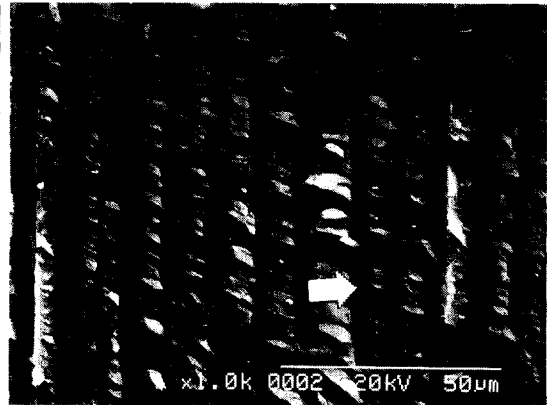
(a) : compimide 796.



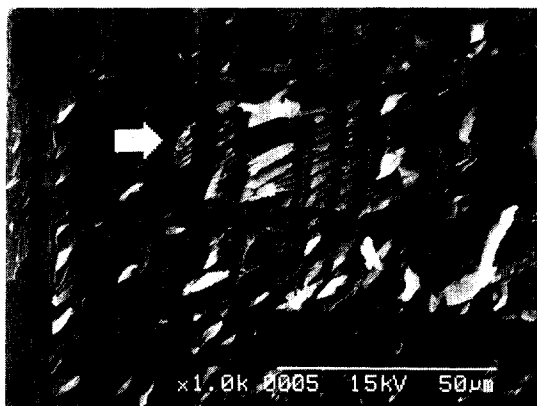
(b) : compimide 796 + 5phr of TM120.



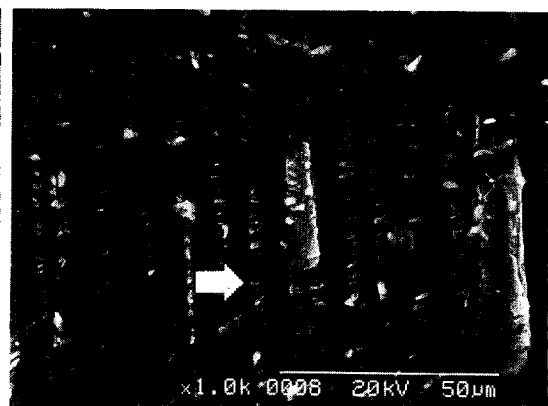
(c) : compimide 796 + 10phr of TM120.



(d) : compimide 796 + 15phr of TM120.



(e) : compimide 796 + 20phr of TM120.



(f) : compimide 796 + 25phr of TM120.

Fig. 8. SEM photographs for fracture surface of carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> (a) : compimide 796. (b) : compimide 796 + 5phr of TM120. (c) : compimide 796 + 10phr of TM120. (d) : compimide 796 + 15phr of TM120. (e) : compimide 796 + 20phr of TM120. (f) : compimide 796 + 25phr of TM120.

손상으로 발전되어 층간 분리의 시작을 나타내는 것이고, 후자그룹은 최대하중에서 섬유와 기지간의 층간 분리 현상이 아주 신속하게 일어남을 보여주고 있다.

Fig. 8은 인장 실험후 섬유가 빠져나간 기지의 표면을 관찰한 SEM사진으로 (a)에서는 TM120을 첨가하지 않음으로써, 기지가 취약함을 보여주고 있다. (b), (c), (d), (e)에서는 TM120이 각각 5, 10, 15, 20phr 혼합되면서 기지의 취약한 특성이 유연하게 개질되었음을 보여주었으나, (f)에서는 유연한 특성을 더이상 극복하지 못하고 있음을 보여주고 있다. 즉, TM120 첨가에 따라서 기지의 파단면의 진행이 선명하게 나타나 충격의 전달이 넓고, 파단의 형태도 거칠게 나타나므로 기계적 물성이나 AE신호 변화에 영향을 미친다. Fig. 8에서의 화살표는 섬유가 기지에서 빠져나간 위치이다.

#### 4. 결 론

carbon/BMI( $\pm 45^\circ$ )<sub>2s</sub> 복합재료는 전단거동에 있어서 TM120을 첨가하지 않았을 때 응력-변형 곡선에서 변형 값이 상대적으로 작은 취약성을 보여주었으며, 음향 방출 실험의 events, total events, energy, peak amplitude에서 모두 신호의 양이 상대적으로 많아 취약함을 보여 주었다. 또한, SEM을 통해서도 같은 결과를 얻었다. 그러나, TM120이 5, 10, 15, 20phr첨가 되면서 수지와 기지간의 계면 결합력 증가로 pseudo plastic behavior를 보였고, 취약성이 개선되어 응력-변형 증가, AE피크의 감소, SEM을 통한 기지의 유연성 증가

를 관찰 할 수 있었다. 또한, TM120이 25phr 첨가되면서 부터는 위와 같은 실험을 통해 유연성이 더이상 극복되지 못함을 알수 있었다. 상기한 결과로부터 acoustic emission은 복합재료의 적층판의 손상과 파단에 대한 유효한 추정 수단으로 사용될 수 있다. compimide 796에 toughening agent인 TM120을 20phr첨가 할때 유연성의 증가로 파손의 발생이 억제되어 가장 큰 강도 증진을 보여준다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Chandhari, T. Galvin, J. King, 30th Nat. SAMPE symposium, **19-21**, 735 (1989)
2. M.T. Blair and P.A. Steiner, 33rd Int. SAMPE symposium, **7-10**, 524(1988)
3. M.M. Gebhardt, 34th Int. SAMPE symposium, **8-11**, 643(1989)
4. I.K. Varma and S.Sharma, J. of Composite Materials, **20**, 308(1986)
5. S.L. McBride et. al, J. Acoustic Emission, **8**, 192(1989)
6. L. Lorenzo and H.T. Hahn, J. Acoustic Emission, **5**, 15(1986)
7. M. Ohtsu and K. Ono, J. Acoustic Emission, **6**, 61(1987)
8. A.G. Beattie, J. of Acoustic Emission, **2**, 95(1987)
9. 이재락외, "고내열 열 경화성 복합재 개발," 한국화학연구소, **47**(1991)
10. J.R. Lee et. al, Polymer(Korea), **14**, 104 (1990)