

論文

염수 환경에 의한 탄소/에폭시 복합재의 물성치 변화 연구

허성화*, 김정희*, 김홍석*, 권진회**, 최진호**, 조종래***, 조윤식****

An Experimental Study on the Mechanical Properties of Carbon-Epoxy Composites in Salt Water Environment

Seong-Hwa Hur*, Jeong-Hee Kim*, Hong-Seok Kim*, Jin-Hwe Kweon**, Jin-Ho Choi**, Jong-Rae Cho***, Yoon-Shik Cho****

ABSTRACT

The main objective of this study is to investigate the effect of salt water on the mechanical properties of a carbon-epoxy composite material. Specimens were made of a carbon-epoxy composite USN125 and tested under inplane tension and shear after 0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 9, and 12 months immersion in 3.5% salt water. Waterproof painting and acceleration technique were not applied. The tensile strengths and moduli in fiber and matrix directions did not show any remarkable degradation until 12 months immersion. In contrast to the tensile properties, shear strength and modulus started to degrade from the early stage of the immersion time and gradually decreased to 36% and 46% of dry values, respectively, after 12 months immersion.

초 록

본 연구에서는 염수환경이 탄소-에폭시 복합재의 기계적 물성치에 미치는 영향을 살펴보았다. 시편은 USN125 복합재로 제작하였고, 3.5% 염수에 0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 9, 12 개월간의 침수 후 면내 인장시험과 전단시험을 수행하였다. 실험에서 염수로부터 시편을 보호하기 위한 방수페인트나 시간을 절약하기 위한 특별한 가속방법은 사용하지 않았다. 섬유방향 및 기지방향 인장강도와 강성의 경우 12개월 동안의 침수에도 불구하고 특별한 물성치의 변화를 발견할 수 없었다. 반면 전단강도와 강성은 염수환경에 민감하게 반응하며, 12개월 침수 후의 물성치는 염수에 노출되지 않은 시편에 비해 전단강도 36%, 전단강성 46%의 저하를 보였다.

Key Words : 탄소-에폭시(Carbon-epoxy), 기계적 물성치(Mechanical properties), 염수침수시험(Salt water immersion test)

1. 서 론

1970년대 중반 이후 복합재료는 우수한 기계적 특성으로 인해 항공기를 비롯한 각종 구조물에 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 복합재료는 단순히 높은 비강성과 비강도로 대표되는 기계적 특성만 우수한 것이 아니라 고분자 수지를 사용

하는 재료적 특성으로 인해 금속재료에 비해 매우 뛰어난 내식성을 보이고 있다. 복합재료의 우수한 기계적 특성과 내식성은 복합재료를 각종 조선해양 구조물에 적용할 수 있게 하는 근거가 되고 있다. 실제로 최근 들어 중량 및 부식의 문제가 모두 중요한 소형 수중운동체 등에 복합재료를 적용하기 위한 연구가 이루어지고 있다[1-3].

* 경상대학교 대학원 항공공학과

**+ 경상대학교 기계항공공학부 교수/항공기부품기술연구소. 교신저자(E-mail:jhkweon@gnu.kr)

** 경상대학교 기계항공공학부 교수/항공기부품기술연구소

*** 한국해양대학교 기계정보공학부 교수

**** 국방과학연구소

복합재료를 염수환경에 노출되는 수중운동체 등의 구조물에 사용하기 위해서는 수압에 대한 구조적 특성의 연구도 필요하지만, 일차적으로 구조적 특성 규명을 위한 재료특성이 정확히 밝혀져야 한다. 특히 장시간 염수환경에 노출되는 구조인 경우 염수환경이 복합재료의 기계적 특성에 어떤 영향을 미치는지에 대한 정확한 자료가 있어야 한다. 또한 이러한 특성은 복합재료를 구성하는 보강섬유나 기지의 종류, 염수의 농도와 온도 등에 따라서도 달라지게 되므로 관련 데이터베이스를 구축하는 일은 매우 광범위한 작업이다.

국내에서도 탄소섬유 강화 복합재료를 해수, 수돗물 및 증류수에 침지시킨 결과, 침지시간이 길어지고 복합재의 두께가 두꺼울수록 굽힘강도와 파괴인성 값이 저하된다는 사실이 보고되었다[4,5].

이지훈 등[6]은 해저환경에서 탄소-에폭시(Carbon-Epoxy) 복합재의 압축특성을 이해하기 위해 해수가 충분히 흡수된 복합재에 대해 대기압 및 정수압 하에서의 압축실험을 수행하였다. 노출시간이 길어지고 정수압력이 증가함에 따라 선형적으로 압축탄성계수와 파괴강도가 증가함을 발견하였다.

윤성호[7]는 6개월 동안 염수분무시험과 염수침수시험을 수행하여 염수환경에 노출된 유리섬유 직물/페놀 복합재의 내구성을 실험하였다. 연구결과, 기계적 특성은 점차 감소되는 양상을 보였고 강성은 초기에 감소하였지만 노출시간이 길어짐에 따라 다소 증가하는 양상을 띠었다. 또한 염수침수환경은 염수분무환경에 비해 복합재의 내구성에 더 심각한 영향을 미친다는 사실을 보고하였다.

장시간의 수분흡수가 유리섬유/에폭시 수지 복합재료의 계면 특성 및 기본 물성변화에 미치는 영향에 대한 연구도 국내에서 수행되었다[8-10].

해외에서는 1970년대에 이미 Judd [11]와 Loos 등[12]이 해수와 증류수가 탄소/에폭시 복합재의 내구성이 미치는 영향에 대한 연구를 시작하였고, 이후에도 염수환경에 의한 피로 및 내구성에 관한 연구는 꾸준히 진행되고 있다[13-16].

Miller[17]는 유리섬유 강화 복합재에 대한 실험을 통해 인장, 압축, 전단 강도와 강성이 끓는 물 환경에서 크게 감소하였고 습한 환경의 시편은 약간 감소한다고 보고하였다.

Jamond 등[18,19]은 해수 환경에 노출된 복합재의 내구성을 평가하기 위한 가속시험 방법을 소개하였고 미국의 Naval Facilities Engineering Service Center에서 수행된 비닐에스터, 폴리에스터, 페놀, 에폭시 등의 수지에 유리 섬유가 강화된 복합재에 대한 시험 결과를 소개하였다.

이상에서 살펴본 바와 같이 최근 조선 해양 구조물에 대한 복합재의 사용 확대에도 불구하고, 1년 이상 장시간 자연상태의 염수환경에 노출시킨 복합재의 기계적 특성 변화에 관한 연구 사례는 많지 않은 형편이다. 따라서 본 연구에서는 SK 케미컬에서 생산하고 있는 탄소-에폭시 복합재 USN125에 대하여,

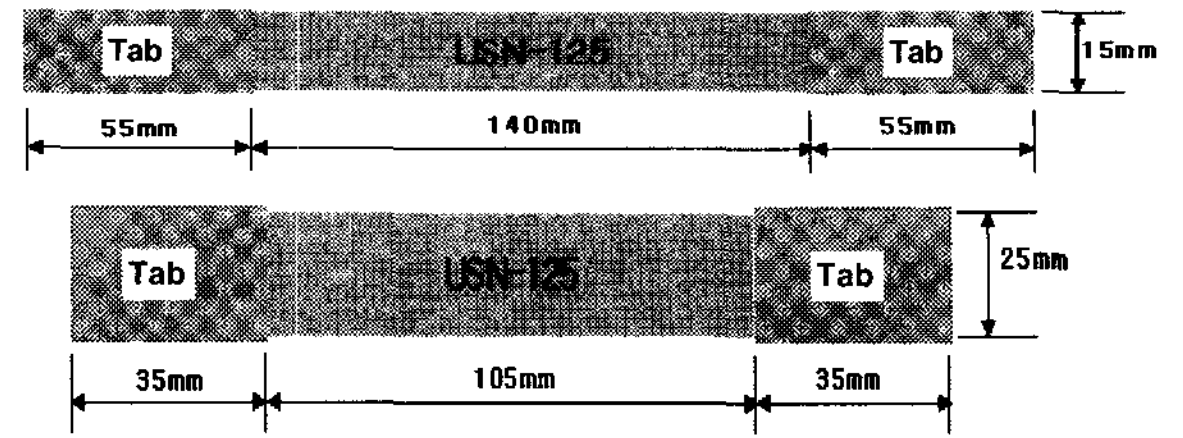


Fig. 1 Specimen dimensions (upper for fiber direction, lower for matrix direction).

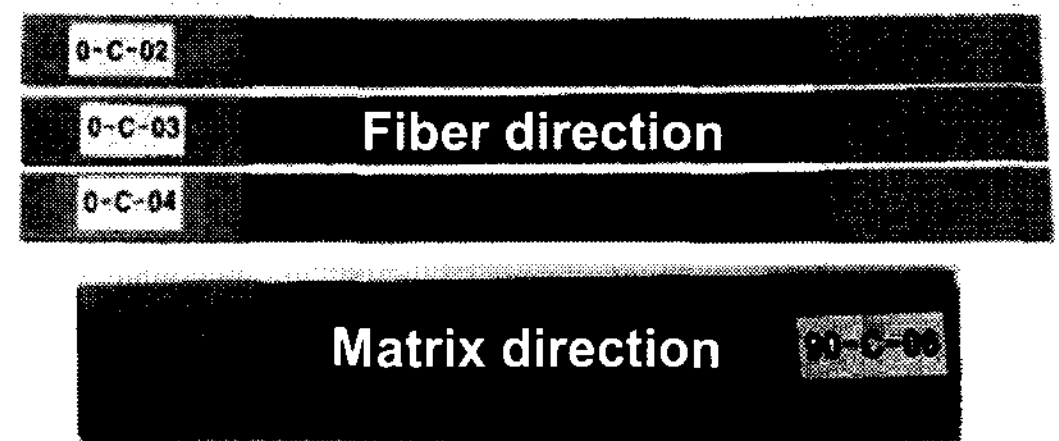


Fig. 2 Tensile test specimens.

실제 해수의 염도에 가까운 3.5% 염수가 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 침수기간은 0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 9, 12 개월이고, 면내 인장시험과 전단시험을 수행하였다. 실험에서 염수로부터 시편을 보호하기 위한 방수페인트나 시간을 절약하기 위한 특별한 가속방법은 사용하지 않았다.

2. 시험

2.1 시편 제작

2.1.1 인장시험 시편

시편은 SK케미컬의 USN125 탄소-에폭시 프리프레그를 사용하여 제작하였고, 시편의 치수는 ASTM D3039[20] 규격에 따라 결정하였다. 섬유방향 및 기지방향 인장시험 시편의 크기는 Fig. 1에 보인 바와 같이 각각 250 mm (섬유방향) × 15 mm (기지방향), 25 mm (섬유방향) × 175 mm (기지방향)이다. 제작된 시편은 Fig. 2에 보였다.

시편은 침수기간별로 각각 5개씩 제작하였다. 침수 전 탭(tab) 속으로 수분이 침투하는 것을 방지하기 위하여 Fig. 3에 보인 바와 같이 접착식 실링 튜브(sealing tube)를 사용하여 탭부분을 밀봉하였다. 침수를 위해 사용한 수조는 Fig. 4에 보인 바와 같이 특별한 가속장치가 없는 보통의 아크릴 재질이고, 3.5%의 일정한 염도 유지를 위해 주 1회 주기적으로 물을 보충하였다.

시편은 실험 직전에 수조에서 꺼내고, 마른 수건으로 깨끗이 닦은 후 수분함유량을 측정하고, Fig. 5와 같이 섬유방향 및 기지방향으로 변형률 게이지를 부착하였다. 시편의 평균 수분함유율(침수 후 시편 전체의 무게에 대한 수분으로 인해

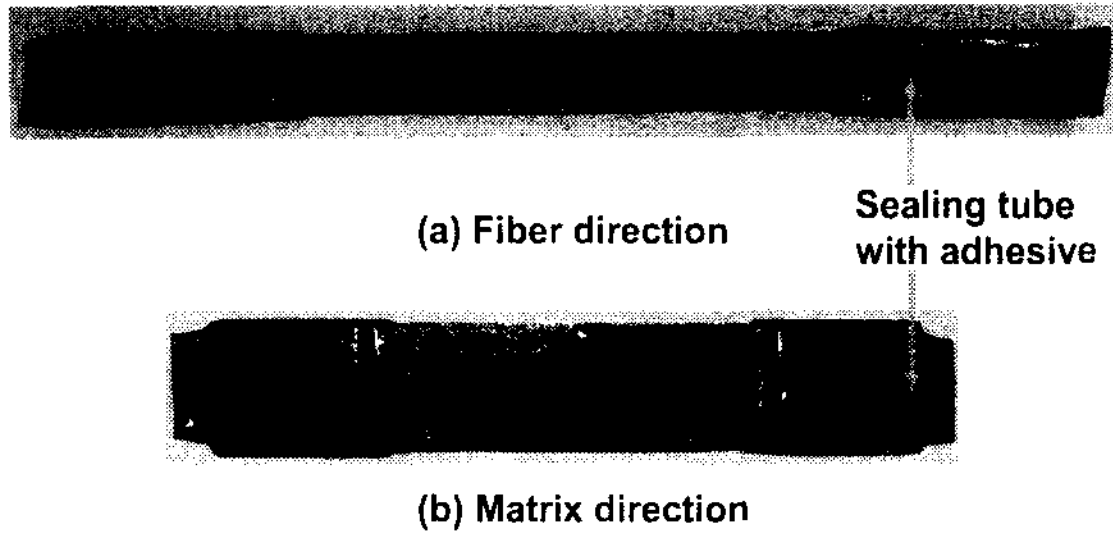


Fig. 3 Tensile test specimens with sealing tube.

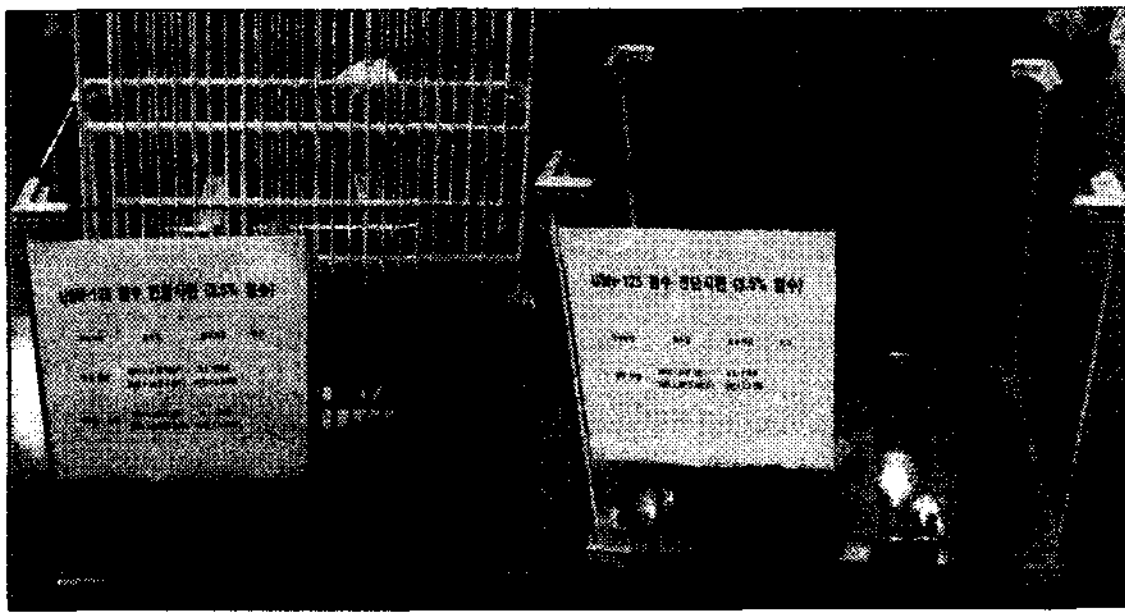


Fig. 4 Salt water tank.

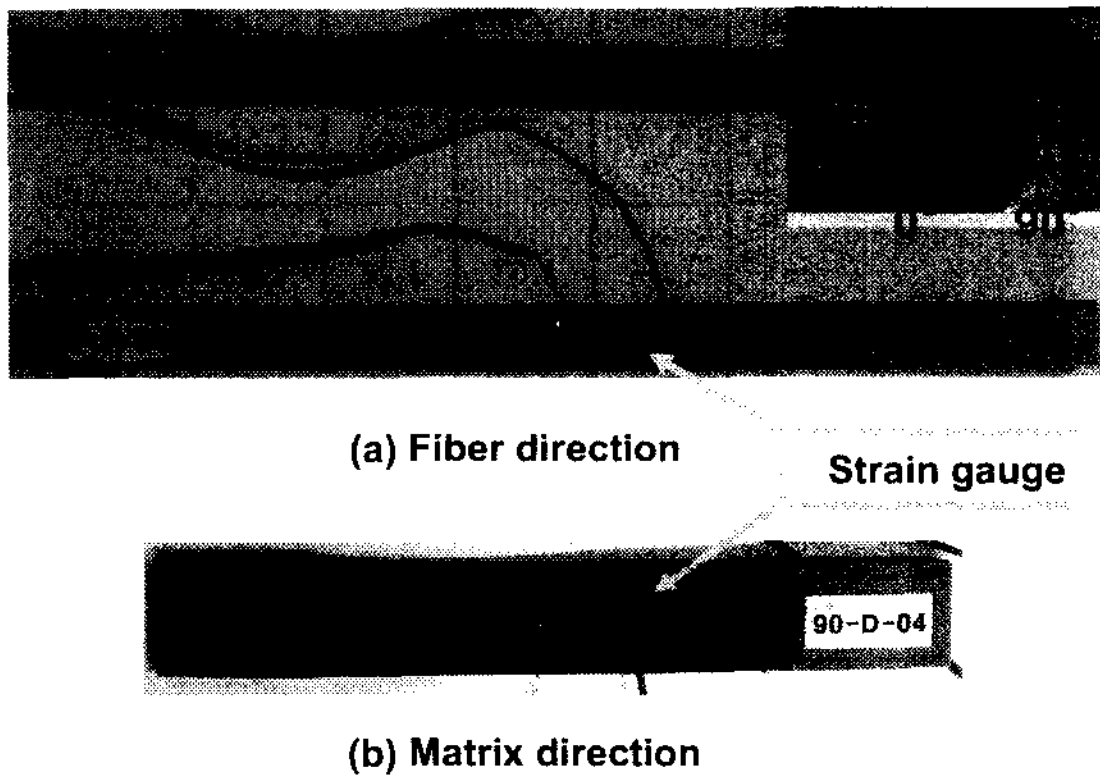


Fig. 5 Tensile test specimens with strain gauges.

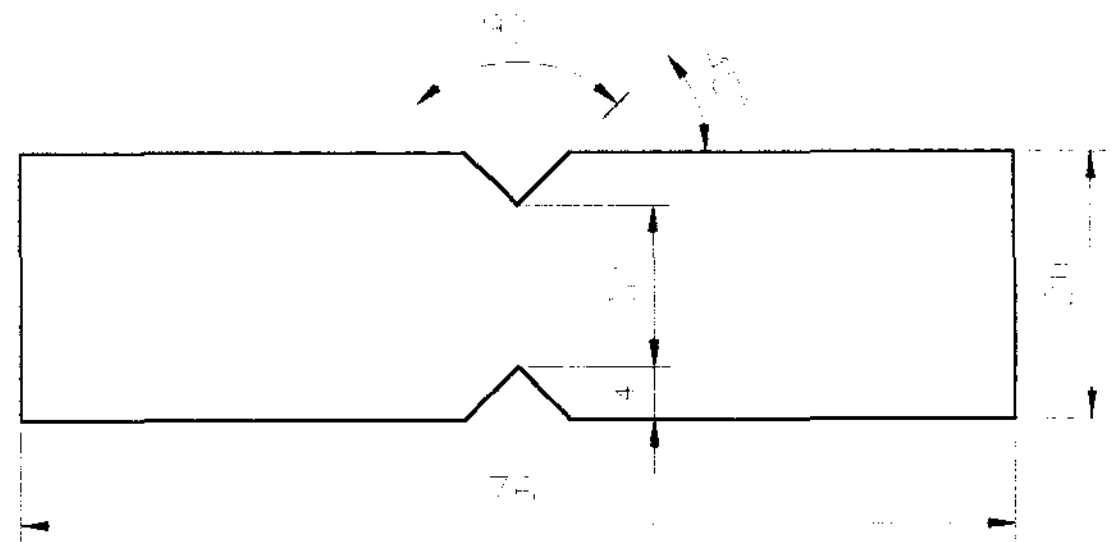


Fig. 6 Shear test specimen (unit: mm).

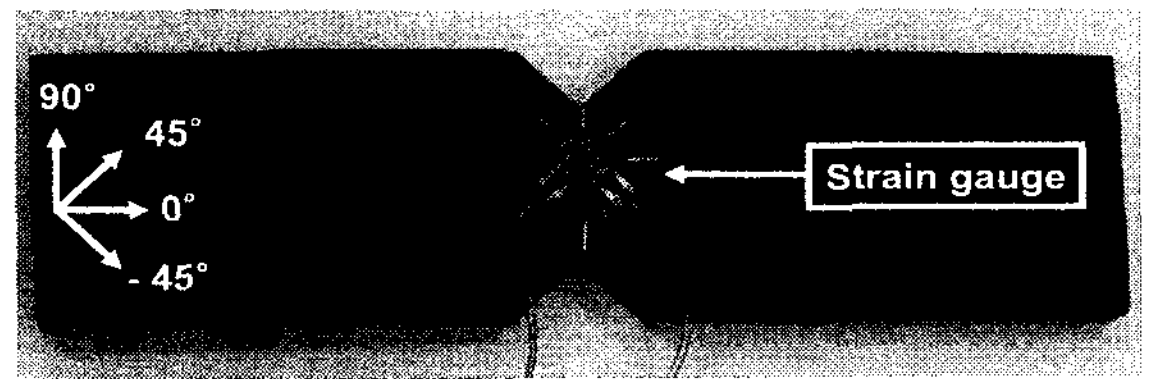


Fig. 7 Shear test specimen with strain gauge.

Table 1 The moisture absorption rate

(Unit : %)

month Loading	0.5	1	2	3	6	9	12
Fiber direction	0.72	0.82	0.96	-	1.58	1.61	1.63
Matrix direction	0.49	0.61	0.73	1.03	1.24	1.60	1.63
Shear	0.04	0.17	0.18	0.33	0.37	0.55	0.62
Average	0.42	0.53	0.62	0.68	1.06	1.25	1.29

따라 제작하였다. 전단시편 제작을 위해 사용된 프리프레그와 제작된 시편의 수는 인장시험 시편과 동일하다. 제작된 모재를 76 mm(섬유방향) × 20 mm(기지 방향)로 재단한 후 Fig. 6에 보인 바와 같이 규격에 따라 중앙 부분에 직각의 노치(notch)를 만들었다. 시편 제작 후 Fig. 7에 보인 바와 같이 변형률 게이지를 ±45°로 부착하였다. 시편의 침수 방법은 인장시편의 경우와 동일하다.

2.2 인장 및 전단시험

인장 및 전단시험에 사용한 재료 시험기는 Fig. 8에 보인 Instron 5582이고, 상온에서 분당 1 mm의 변위제어로 하중을 가하였다. 시험 전 방수를 위해 설치한 탭 부분의 실링 튜브는 제거한다. 전단시험은 시편에 전단하중을 가하기 위하여 ASTM D5379에 규정된 치구를 Fig. 9와 같이 설치하여 시험하였다.

2.1.2 전단시험 시편

전단 물성치 측정을 위한 시편은 ASTM D5379[21] 규격에

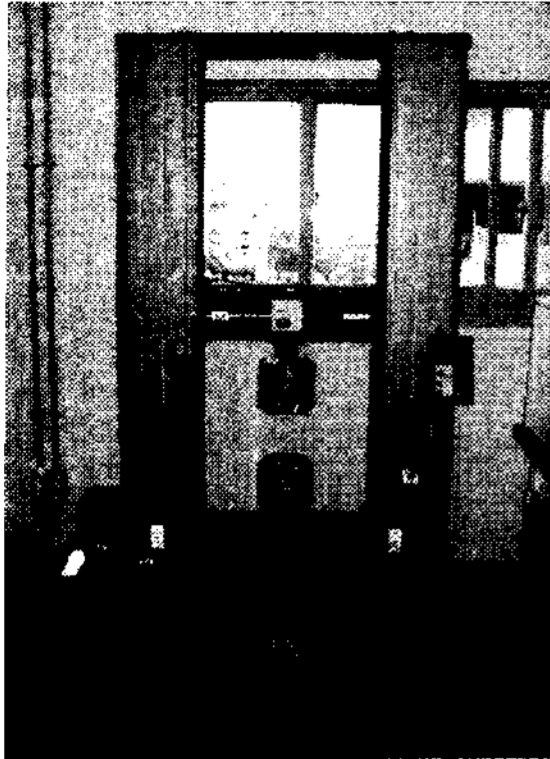


Fig. 8 Instron 5582.

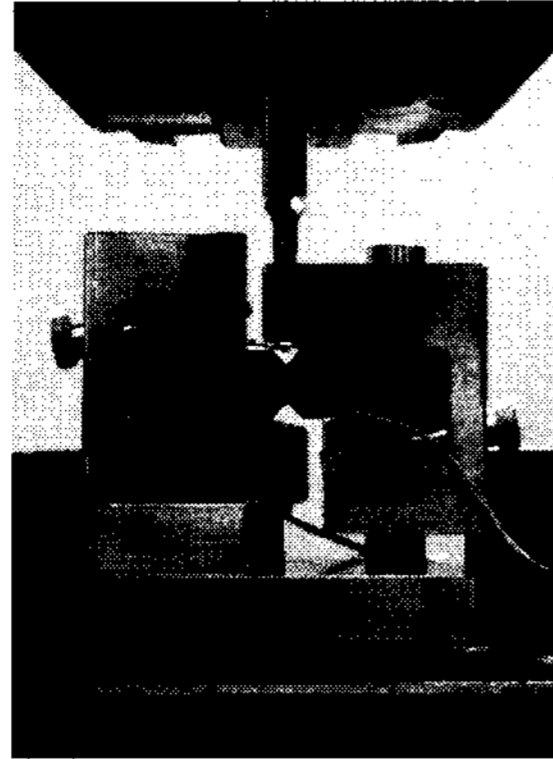


Fig. 9 Shear test fixture.

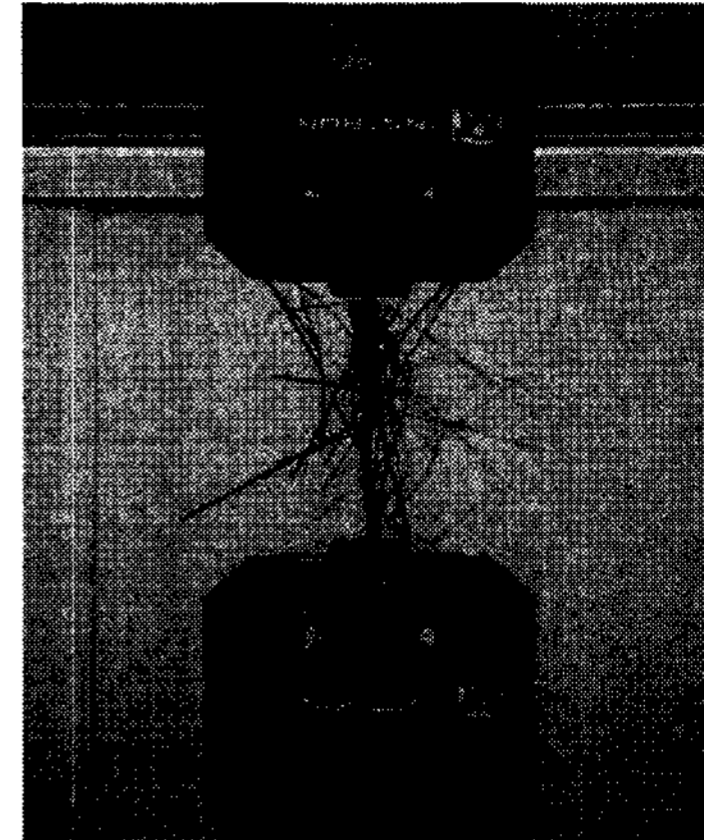


Fig. 11 A typical failure of fiber direction tensile test.

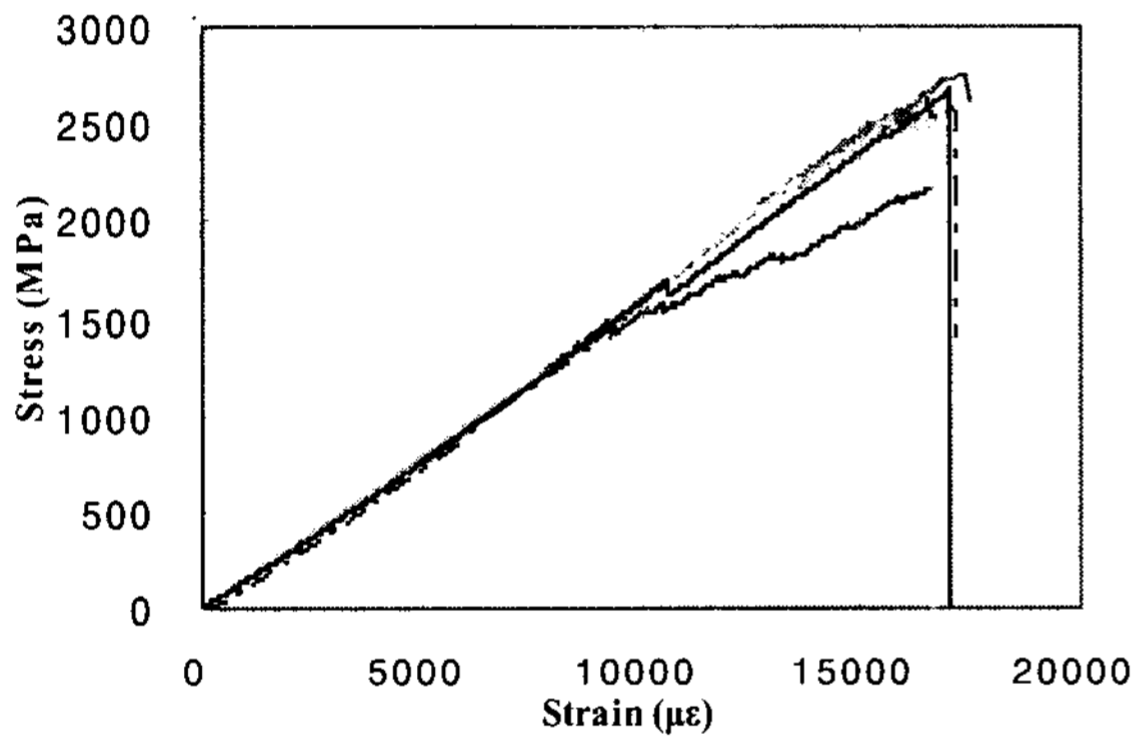


Fig. 10 Stress-strain curves of fiber direction tensile test (dry condition).

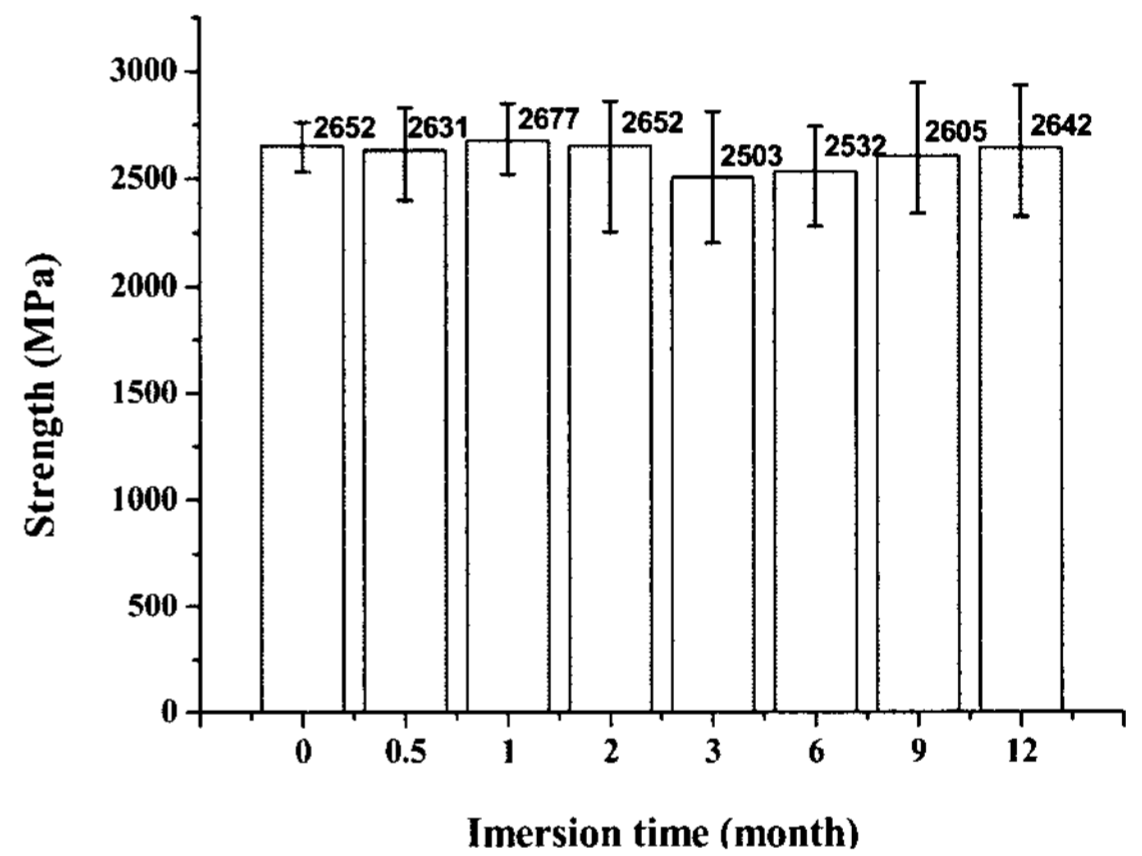


Fig. 12 Strengths in fiber direction for various immersion times.

3. 결과 및 토론

3.1 섬유방향 인장 특성

복합재료 적층판의 면내 물성치 측정 시험의 기본 형태는 이미 규격서에 정해져 있고, 파손의 형태도 잘 밝혀져 있다. 본 실험에서도 특별히 예외적인 현상은 없었다. 섬유방향 인장하중 하에서 응력-변형률 관계는 Fig. 10에 보인 바와 같이 파손직전까지 선형적인 관계를 유지하였다. 이러한 현상은 침수기간에 무관하게 공통적으로 나타났다. 파손은 Fig. 11에 보인 바와 같이 폭발적인 섬유파손의 형태로 발생하지만 침수기간이 길어질수록 취성이 약해지는 경향을 발견할 수 있었다.

제작된 인장 시편의 평균두께는 0.84 mm이므로 실험에서 측정된 하중에, 실측된 두께를 기준으로 한 단면적을 나누어 지지응력을 계산하였다. 강도는 최대지지응력으로 정의하였다. ASTM D3039에서 강성을 구할 때 스트레인 범위를 파괴변형률의 25% ~ 50%까지의 구간으로 권고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 선형성이 비교적 잘 유지되는 6000~8000 $\mu\epsilon$ 부분을

이용하여 계산하였고 Poisson 비도 변형률이 6000 $\mu\epsilon$ 을 기준으로 계산하였다.

섬유방향의 인장시험의 결과는 Fig. 12에 제시하였다. 침수 후 2개월까지는 침수 전과 비교하여 거의 강도 저하가 보이지 않았으며, 3개월과 6개월 침수 후 강도 측정 결과 2503 MPa 및 2532 MPa로, 침수 전 평균 2652 MPa대비 약 6%의 강도 저하가 발생하였다. 그러나 9개월과 12개월 후에는 예상과 달리 침수 전과 비교해서 2%의 정도의 강도 저하가 발생하였다. 그러나 2~6%의 차이는 실험 오차의 범위에 속하는 것으로 볼 수 있으며 전체적으로 12개월 침수 후에도 뚜렷한 강도저하는 없는 것으로 나타났다.

강성은 Fig. 13에 나타난 것과 같이 침수 전 162 GPa과 비교하여 약 1.85%의 변화가 있었으나, 오차범위 내의 값으로 볼 수 있고, 12개월 침수까지 특별한 경향성을 보이지는 않았다. 침수기간에 따른 파손 변형률은 Fig. 14에 제시하였다. 침수전과

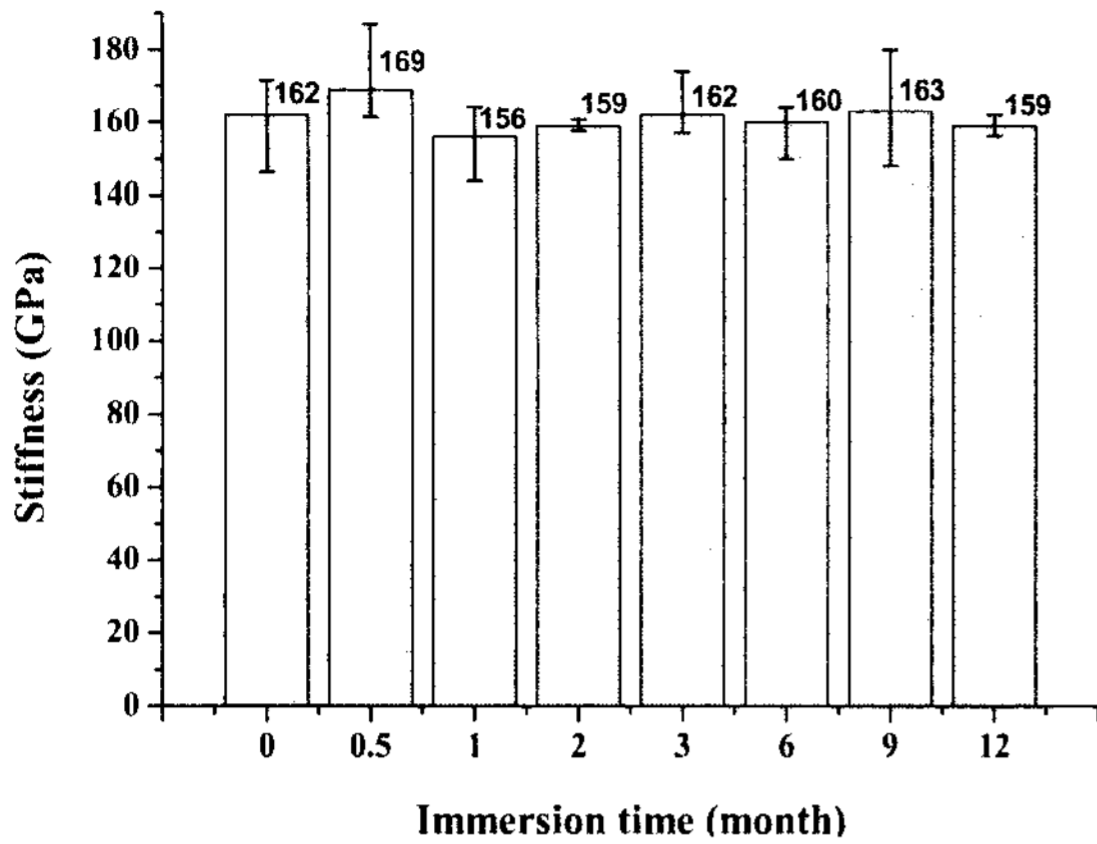


Fig. 13 Stiffnesses in fiber direction for various immersion times.

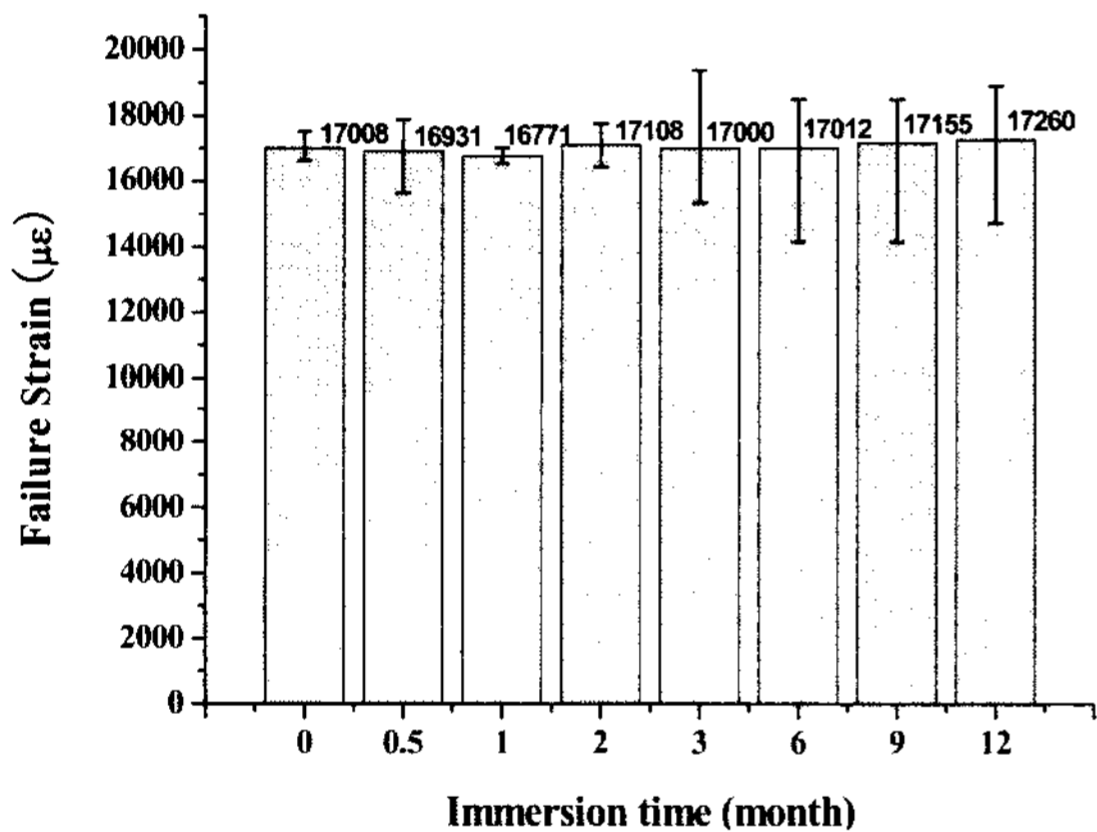


Fig. 14 Failure strains in fiber direction for various immersion times.

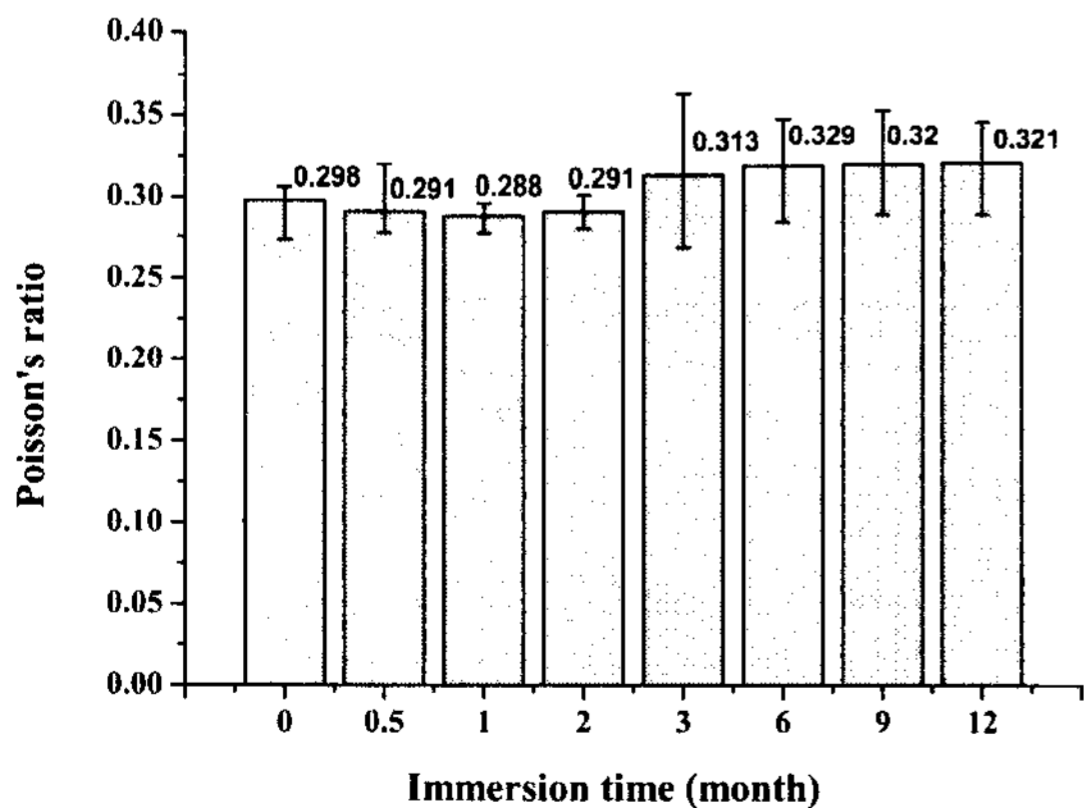


Fig. 15 Poisson's ratios (ν₁₂) for various immersion times.

지만 전체적인 경향은 변동이 없는 것으로 나타났다. Fig. 15에 보인 바와 같이 Poisson 비 ν_{12} 는 2개월 침수까지는 0.29 근처이고, 3개월 침수 후부터는 0.32 근처로 9.4% 가량 증가한다.

3.2 기지방향 인장 특성

염수 환경에 노출된 복합재의 물성치 변화를 시험하기 위한 두 번째 방법으로 기지방향 인장시험을 수행하였다. 기지방향의 물성치를 확인하기 위한 인장시험 시편의 수량은 섬유방향 인장시험과 동일하게 침수기간별로 각 5개를 사용하였고, 0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 9, 12개월의 침수기간에 대해 시험을 수행하였다. 시편의 파손양상은 Fig. 16에 보인 바와 같다.

시편의 강성은 섬유방향 시험과 동일하게 선형성이 비교적 유지되는 2000 $\mu\epsilon$ ~ 3000 $\mu\epsilon$ 에서 측정하였으며, Poisson 비는 변형률 2000 $\mu\epsilon$ 에서 측정하였다. 침수 기간에 관계없이 응력-변형률 선도는 Fig. 17에서와 같이 선형적인 관계를 보였다. 기지방향 인장시험에서는 강성 즉 응력-변형률 선도의 기울기에는 큰 변화가 없지만 강도 즉 파손응력의 분산은 상대적으로 크게 나타났다.

침수기간에 따른 기지방향 강도와 강성의 변화는 Fig. 18과 19에 제시하였다. 평균 강도의 경우 침수 전 48 MPa에서 0.5개월 47 MPa, 1개월 53 MPa, 2개월 52 MPa, 3개월 50 MPa, 6개월 46.5 MPa, 12개월 51 MPa로 12개월까지의 침수동안 특별한 경향성이 발견되지 않는다. 강성도 9.4~9.6 GPa로 거의 변화를 보이지 않았다.



Fig. 16 A typical failure mode after matrix direction tensile test (2 months immersion).

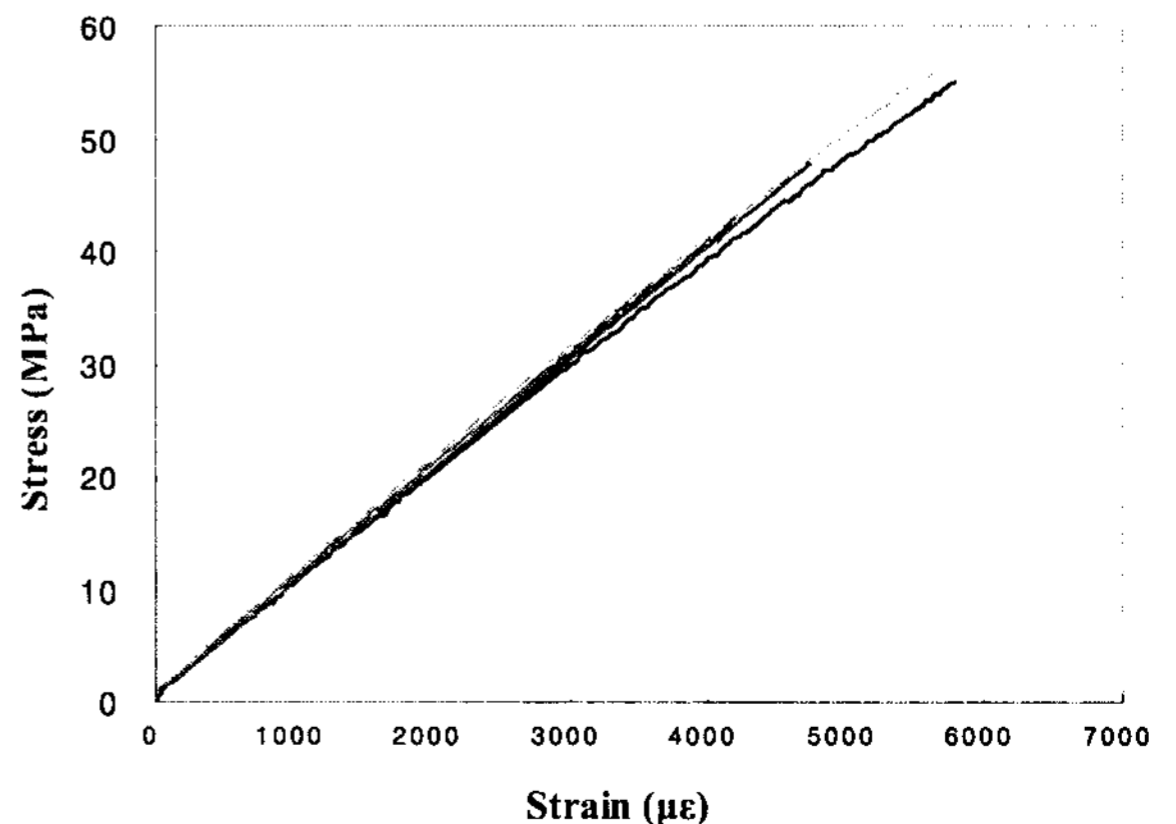


Fig. 17 Stress-strain curve of matrix direction tensile test (9 months immersion).

비교해서 파손 변형률은 2개월 후 약 1% 줄었지만 이는 오차 범위에 속한다. 침수전과 비교하여 12개월 후 1% 가량 증가하였

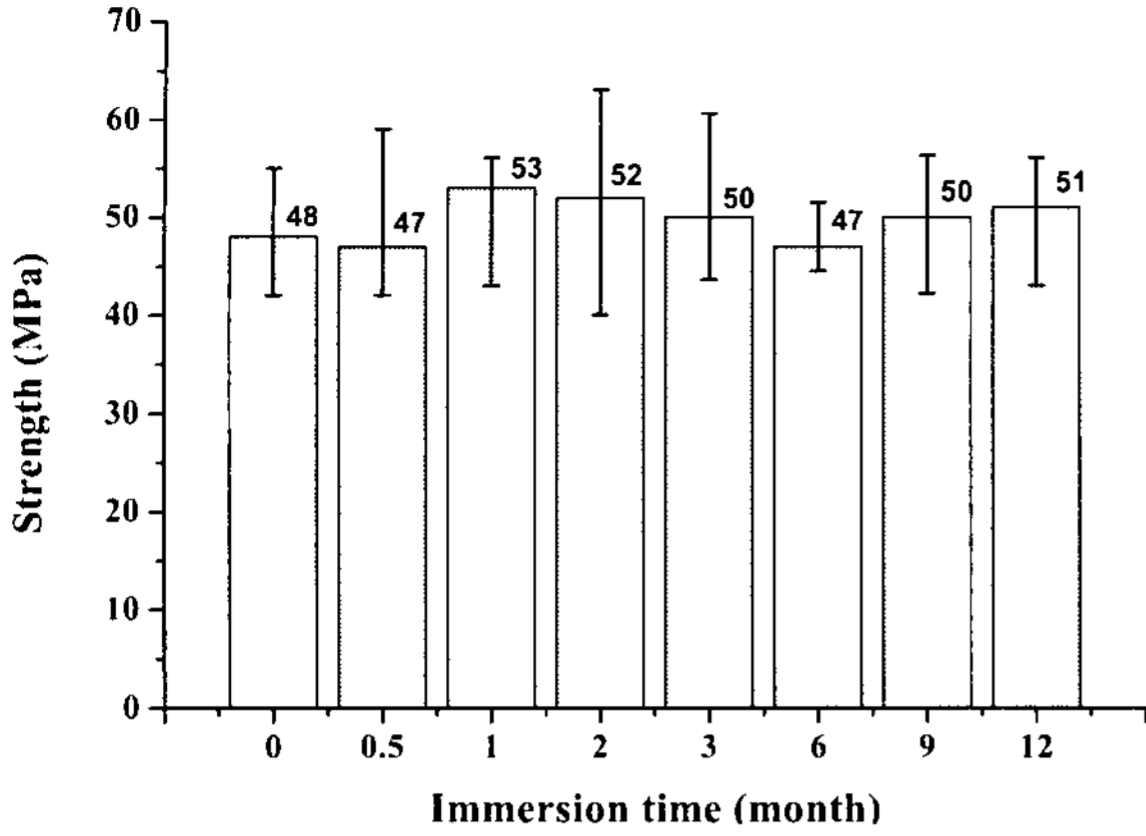


Fig. 18 Strengths in matrix direction for various immersion times.

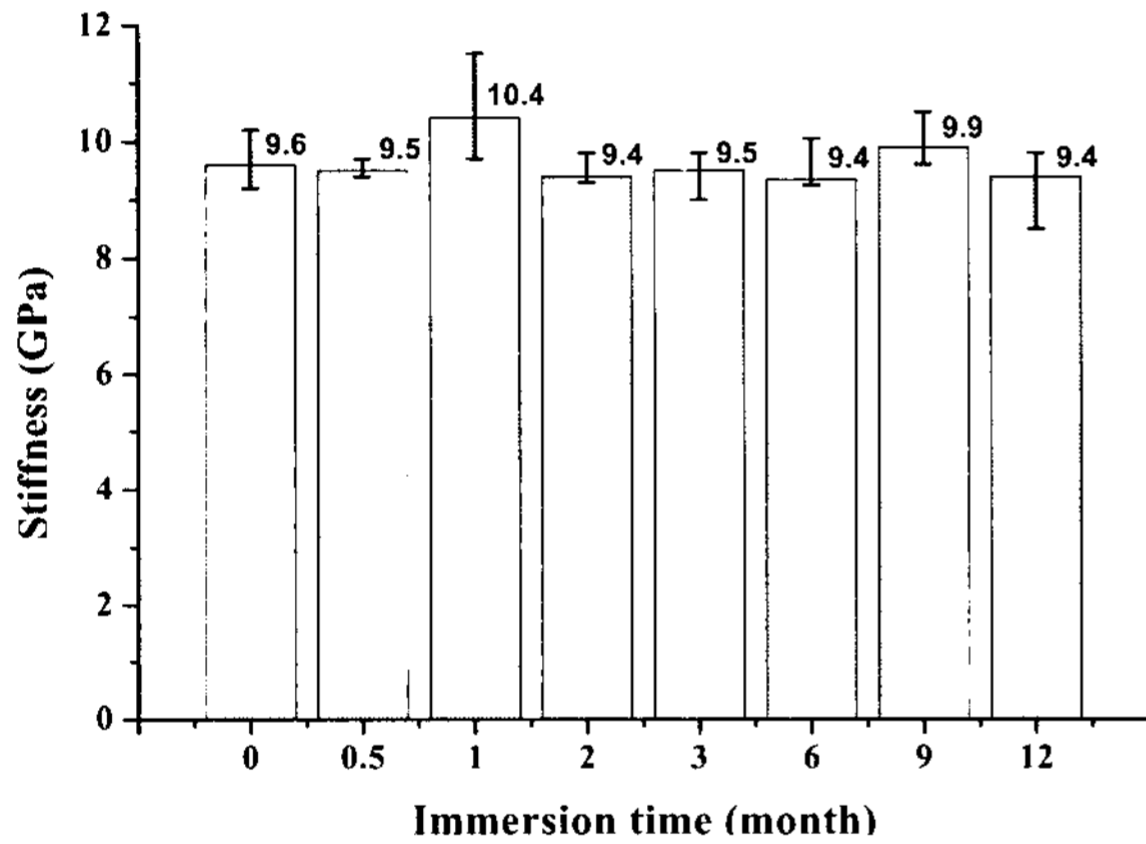


Fig. 19 Stiffnesses in matrix direction for various immersion times.

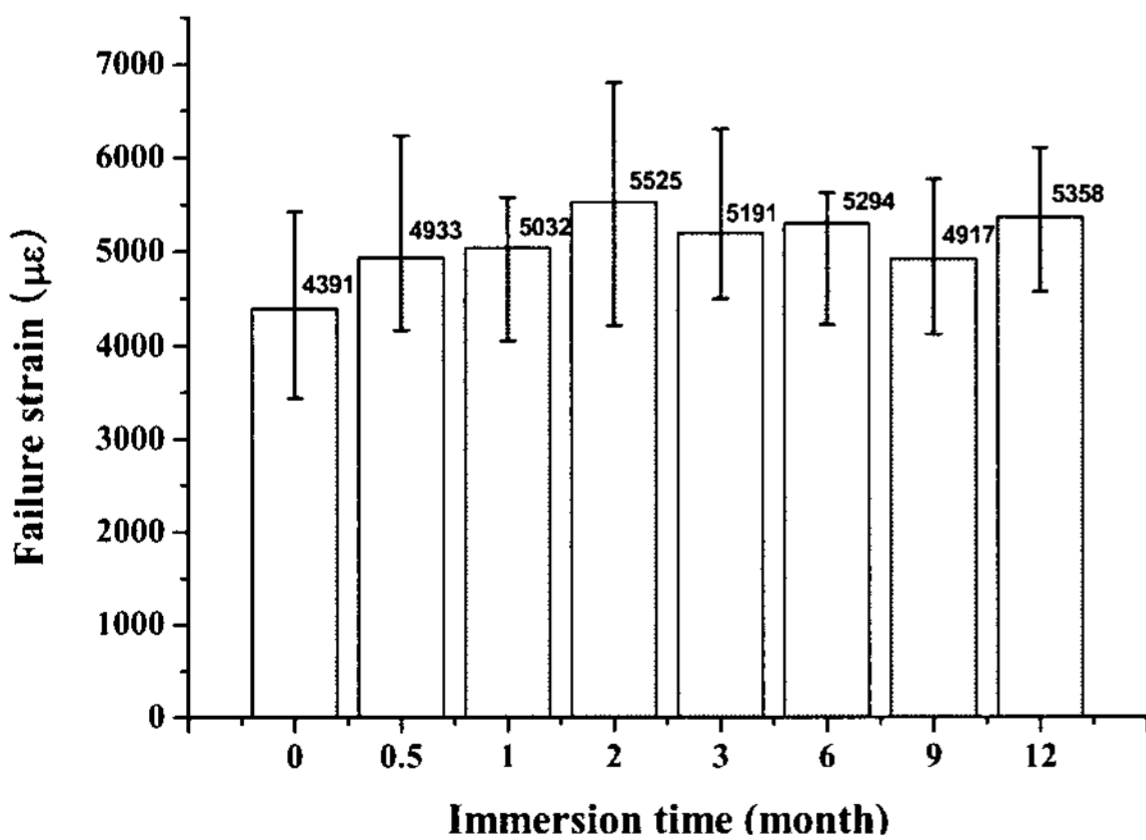


Fig. 20 Failure strains in matrix direction for various immersion times.

Fig. 20에 보인 바와 같이 파손 변형률은 염수에 노출되지 않은 시편과 비교하여 약 12~26% 기량 증가한다.

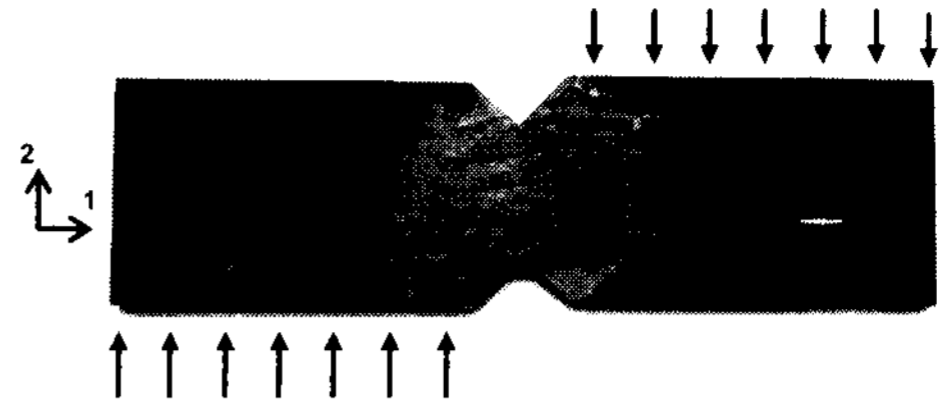


Fig. 21 A typical shear failure mode (2 months immersion).

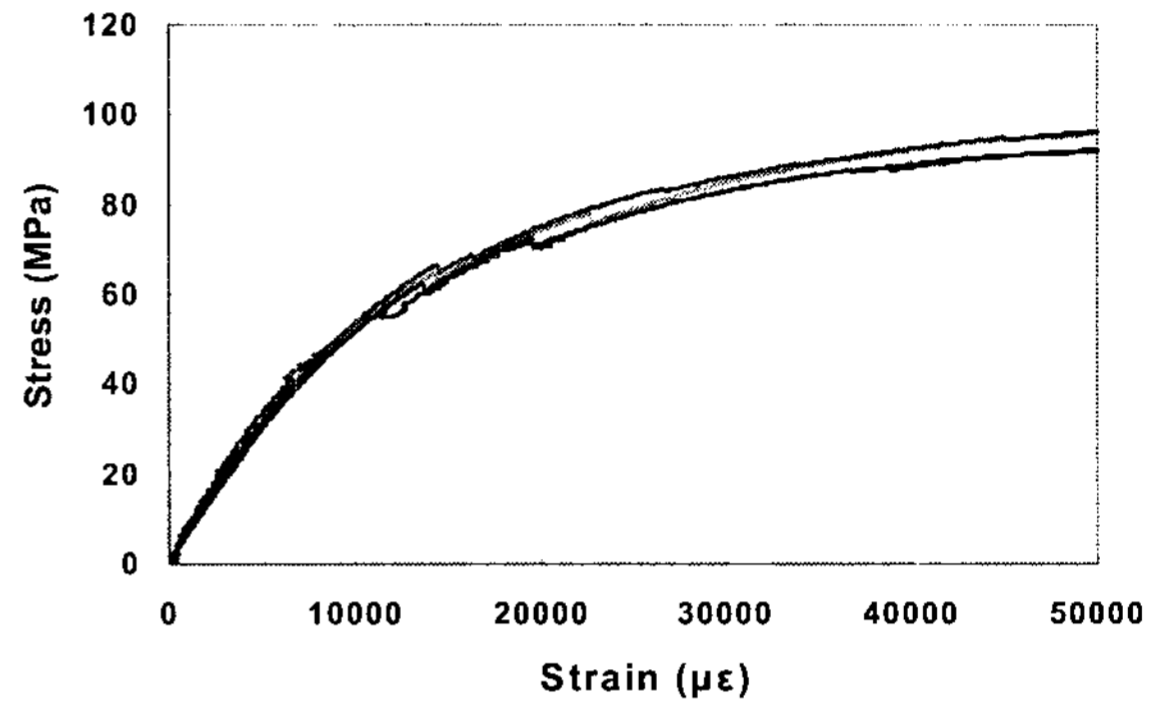


Fig. 22 Stress-strain curves of shear test (dry specimens).

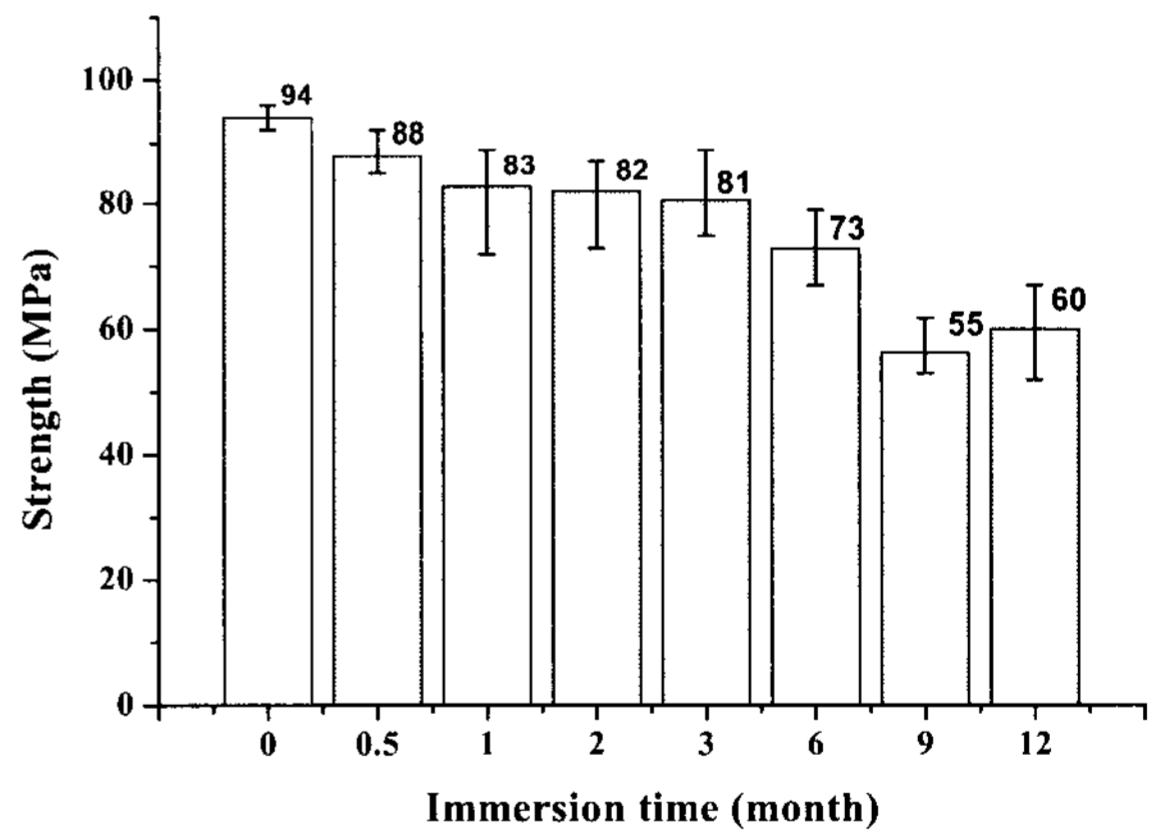


Fig. 23 Shear strengths for various immersion times

3.3 전단 시험

전단시험에 사용된 시편의 수와 침수기간은 인장하중의 경우와 동일하다. 전단시험의 치구는 Fig. 9에 보인 바와 같다. 변형률이 5%를 넘어설 때까지 파단이 일어나지 않았기 때문에 ASTM D5379에 따라 최대 강도는 변형률이 5%인 곳에서 정하였다. 시편 뒷면에 접착제를 도포하여 파손모드를 나타내었지만 사진 상으로 판독이 어려워 독자들의 이해를 돕기 위해 Fig. 21와 같이 선으로 나타내었다. 파손양상을 살펴보면 [0]_T로 적층된 V-Notch 시편의 파손 모드는 Fig. 21과 같이

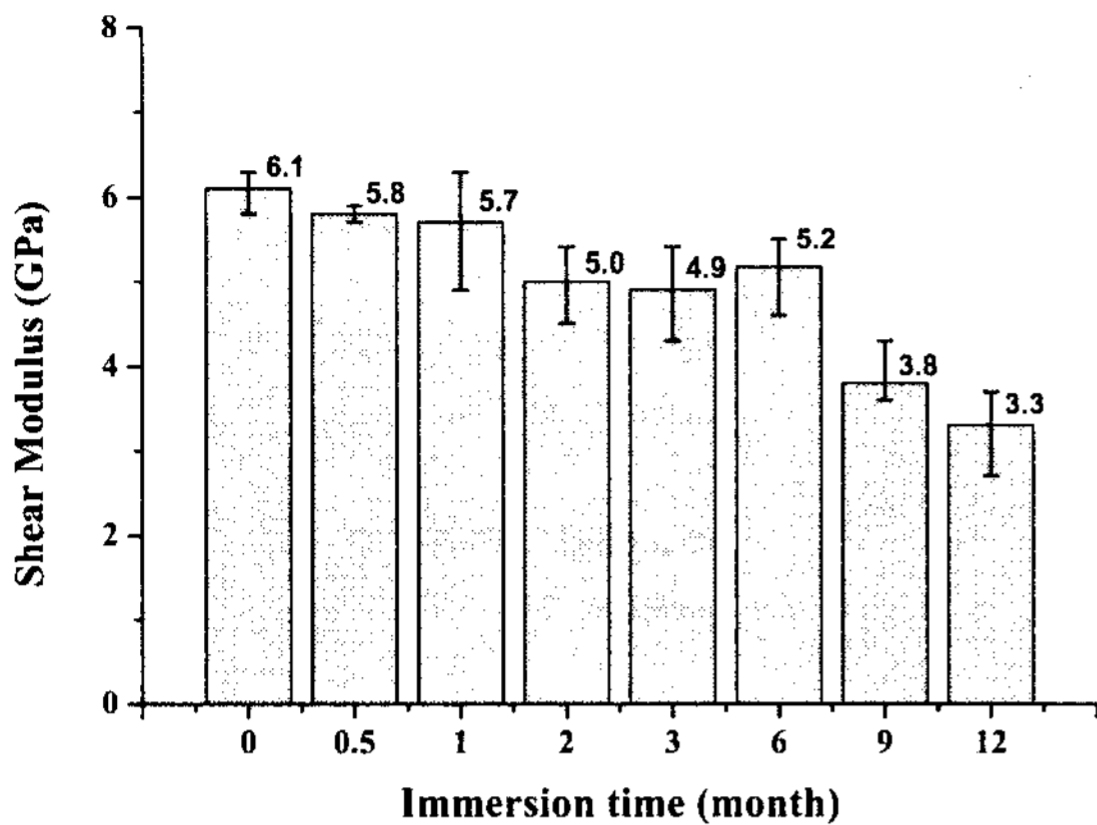


Fig. 24 Shear stiffnesses for various immersion times.

나타난다. ASTM D5379를 참조하면 $[90]_T$, $[0/90]_T$ 로 적층된 시편의 파손모드도 명시되어 있다.

시편의 강성은 변형률 1500 $\mu\epsilon$ 에서 4000 $\mu\epsilon$ 사이에서 계산하였다. 각 시편별 강도와 변형률과의 관계는 침수 기간에 관계없이 Fig. 22과 같은 형태를 나타내었다.

섬유방향 및 기지방향 인장특성과 달리 전단특성은 염수 환경에 민감하게 반응하는 것으로 나타났다. Fig. 23에 보인 바와 같이 면내 전단강도는 침수 전 94 MPa에서 12개월 후 60 MPa로 36%나 저하되는 것으로 나타났다. 전단강성은 침수 전 6.1 GPa에서 12개월 후 3.3 GPa로 약 46%가량 감소하였다. 일부 시편(9개월 전단강도시편 및 6개월 전단강성시편)의 경우 전체 경향성에서 약간 벗어나고 있으나 시험 데이터의 오차범위 안에 포함되는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료가 염수 환경에 노출될 때 노출시간에 따라 기계적 물성치가 어떻게 달라지는지를 실험적으로 연구하였다. 실험 결과 섬유방향은 물론 기지방향의 경우에도 12개월까지 인장하중에 대한 강도 및 강성의 뚜렷한 변화는 발견되지 않았다. 전단 강도와 강성의 경우 인장 강도와 강성과 달리 염수 환경에 노출되지 않은 시편 대비 각각 36%와 46%가 저하되었다. 복합재료의 전단강도와 강성은 구조물의 기계적 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서 염수 환경에 장시간 노출되는 복합재 구조물의 경우 설계단계에서 전단특성 저하에 대한 고려가 있어야 함을 알 수 있다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소 지정 수중운동체 특화연구센터와 경상대학교 2단계 BK21 사업의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

- 1) Kimpara I., "Use of advanced composite materials in marine vehicles," *Marine structures*, Vol. 4, No. 2, 1991, pp. 117-127.
- 2) Summerscales J., "Design of marine structures in composite materials," *Composite science and technology*, Vol. 41, No. 1, 1991, pp. 99-100.
- 3) Ross, C.T.F., "A conceptual design of an underwater vehicle," *Ocean Engineering* Vol. 33, No. 16, 2006, pp. 2087-2104.
- 4) 서상하, 이덕보, 문창권, "탄소섬유 강화 복합재료의 수분에 의한 열화 및 회복에 관한연구," 한국복합재료학회지, 제17권, 제3호, 2004, pp. 8-14.
- 5) 김원근, 문창권, "적층형 탄소섬유 복합재료의 기계적 성질에 미치는 수분환경의 영향," 한국해양공학회지, 제 13권, 제4호, 1999, pp. 1225-0767.
- 6) 이지훈, 이경엽, 김현주, "해수가 흡수된 Carbon-Epoxy 적층 복합재의 압축특성에 대한 연구-정수압력 영향," 한국해양공학회지, 제16권, 제4호, 2004, pp. 191-195.
- 7) 윤성호, "염수 환경에 노출된 유리섬유 직물/페놀 복합재의 내구성 평가," 한국복합재료학회지 제18권, 제4호, 2005, pp. 27-34.
- 8) 문창권, 구자삼, "흡수에 의한 FRP의 내구성에 관한 연구," 한국해양공학회지, 제11권, 제2호, 1997, pp. 48-56.
- 9) 최영호, 강태진, 이경우, "수분과 열피로에 의한 복합재료의 물성변화에 대한 연구," 한국섬유공학회지 제37권, 제5호, 2000, pp. 273-279.
- 10) 김제현, 문창권, "장시간의 수분흡수가 유리섬유/에폭시 수지 복합재료의 계면특성에 미치는 영향," 한국고분자학회지, 제 22권, 제3호, 1998, pp. 468-477.
- 11) Judd, N. C. W., "Absorption of water into carbon fibre composite," *Society of Chemical Industry*, Vol 9, No. 1, 1977, pp. 36-40.
- 12) Loos, A. C. and Springer, G. S., "Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air," *Journal of composite materials*, Vol. 13, No. 2, 1979, pp. 131-147
- 13) Joshi, O. K., "The effect of moisture on the shear properties of carbon fiber composites," *Composites*, Vol 14, No. 3, 1983, pp. 196-200.
- 14) Chiou, P. and Bradley, W. L., "Effects of seawater absorption on fatigue crack development in carbon/epoxy EDT specimens," *Composites*, Vol. 26, No. 12, 1995, pp. 869-876.
- 15) Wang, C. and Huang, Y. D. and Xv, H. Y. and Liu, W. B., "The durability of adhesive/carbon-carbon composites

- joints in salt water," *International journal of adhesion and adhesives*, Vol. 24, No. 6, 2004, pp.471-477.
- 16) Toutanji, H. A., "Durability characteristics of concrete columns confined with advanced composite materials," *Composite structures*, Vol. 44, No 2/3, 1999, pp. 155-161.
 - 17) Miller, P. H., "Effects of moisture absorption and test method on the properties of E-glass/Polyester hull laminates," *Journal of composite materials*, Vol. 36, No. 9, 2002, pp. 1065-1078.
 - 18) Jamond, R. M., Caceres, A., Hoffard, T. A. and Malvar, L. J., "Accelerated testing of fiber reinforced polymer matrix composites - Test plan," *NFESC Special Publication SP-2091-SHR*, 2000.
 - 19) Jamond, R. M., Hoffard, T. A., Novinson. T. and Malvar, L. J., "Composites in simulated marine environments," *NFESC Special Publication SP-2091-SHR*, 2000.
 - 20) ASTM D3039, "Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials"
 - 21) ASTM D5379, "Standard test method for shear properties of composite materials by the V-Notched beam method"