

탄소섬유/에폭시 복합재의 기계적 특성에 미치는 염수환경의 열습 영향[§]

황 영 은* · 윤 성 호*†

* 금오공과대학교 기계공학과

Hygrothermal Effect of Salt-Water Environments on Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Composites

Young Eun Hwang* and Sung Ho Yoon*†

* Dept. of Mechanical Engineering, Kumoh Nat'l Institute of Technology

(Received March 2, 2012 ; Revised June 10, 2012 ; Accepted June 11, 2012)

Key Words: Carbon/Epoxy Composites(탄소섬유/에폭시 복합재), Salt-Water Immersion Test(염수침수시험), Moisture Uptake Test(수분흡수시험), Mechanical Properties(기계적 특성)

초록: 본 연구에서는 최대 12개월 동안 염수침수시험을 수행하여 염수환경의 열습조건이 복합재의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 복합재 시편은 직물 형태의 탄소섬유와 에폭시로 구성된 프리프레그를 적층하여 제작하였으며, 노출온도 35℃, 55℃, 75℃가 적용된 염수환경에 완전 침수시키는 조건을 적용하였다. 연구결과에 따르면 복합재의 인장강성과 인장강도는 노출온도와 노출시간이 증가할수록 노출 전에 비해 감소 정도가 크지 않았지만 이에 비해 압축강성과 압축강도는 감소 정도가 크게 나타났다. 특히 압축강도는 노출온도가 증가할수록 염수침투가 가속화되어 감소 정도가 크게 나타났다.

Abstract: In this study, salt-water immersion tests were experimentally performed for up to 12 months to investigate the hygrothermal effect of salt-water environments on the mechanical properties of carbon/epoxy composites. The composites were manufactured by laminating prepregs composed of carbon plain-woven fabric and epoxy resin. The specimens were subjected to temperatures of 35, 55, and 75°C while being exposed to the salt-water environments. Mechanical test results showed that the tensile modulus and tensile strength decreased at a small rate, and the compressive modulus and compressive strength decreased at a relatively larger rate, as the exposure temperature and time increased. The rate of decrease in compressive strength became larger as the exposure temperature became higher. This is because a higher environmental temperature accelerates the salt-water uptake; this, in turn, reduces the compressive strength more rapidly.

1. 서론

섬유강화 복합재는 곡면 형상의 제작이 용이하며 가볍고 내식성이 우수하여 금속재를 대신하여 교량건설 및 해양구조물 등 해수환경에서의 구조재로서 널리 적용되고 있다.⁽¹⁾ 해상용 복합재로서 내부식성이 우수한 유리섬유를 폴리에스터 또는 비닐에스터 등의 수지에 함침시킨 형태가 적용되어 왔으나 비교적 강성과 강도가 낮기 때문에 고

강성과 고강도가 요구되는 구조물에 적용하기에 어려움이 있다.⁽²⁾ 이러한 문제점을 극복하기 위해 최근에는 항공우주산업에 적용되어 왔던 고강성과 고강도의 탄소섬유/에폭시 복합재를 해상용 구조재로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 호위함이나 잠수함의 소나돔(Sound navigation and ranging dome) 구조재로서 기존의 유리섬유/폴리에스터 복합재가 적용되어 왔으나 최근 들어 소나의 음향투과 손실과 수중폭발 저항성을 동시에 만족시키기 위해 탄소섬유/에폭시 복합재가 사용되고 있다.

기존에 적용되어 왔던 해상용 폴리에스터 계열의 복합재에 대해서는 많은 연구자들에 의해 연

§ 이 논문은 2012년도 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계학술대회(2012. 2. 16-17., 제주대) 발표논문임

† Corresponding Author, shyoon@kumoh.ac.kr

© 2012 The Korean Society of Mechanical Engineers

구가 진행되었다.⁽³⁻⁵⁾ 그러나 해수환경을 고려한 탄소섬유/에폭시 복합재에 대한 연구는 미흡한 실정으로 해수환경에서 장기간 동안 운용되기 위해서는 해수환경을 고려한 내구성 평가가 필수적이다. 해수환경이 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 자연해수를 적용한 실시간 환경시험이 수행되어야 하지만 많은 시간과 비용이 소요되고 환경인자도 균일하지 못하다는 단점이 있다. 그러나 인공해수 환경시험을 적용한다면 균일한 환경인자를 얻을 수 있고 비교적 단시간 내에 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있는 장점이 있다.⁽⁶⁾

해양환경에서 수분환경이 복합재에 주로 영향을 미치지만 높은 온도환경이 추가적으로 적용된다면 수분과 고온의 공동작용으로 복합재는 큰 영향을 받기 때문에 온도환경도 중요하다. 그러나 탄소섬유/에폭시 복합재에 대해 더 극심한 환경으로 고온침수환경을 고려한 연구는 극히 드문 실정으로 이에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 탄소섬유/에폭시 복합재에 대해 다양한 온도에서의 염수침수시험을 수행하였으며 염수침수환경에 노출시간에 따른 수분흡수 시험과 기계적 특성 시험을 통해 염수환경의 열습조건이 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 시험방법

2.1 시편 제작

본 연구에 고려된 탄소섬유/에폭시 복합재는 반경화 상태의 프리프레그(CF282, 한국화이바)를 규정된 두께로 적층한 후 오토클레이브 공법을 통해 성형하였다. 경화조건은 압력 270kPa을 가한 상태에서 성형온도 125°C를 180분 유지하였다. 시편들은 규정된 경화조건을 적용하여 제작한 평판 형태의 적층판에서 다이아몬드 휠을 이용하여 채취하였다.

2.2 염수침수시험

Fig. 1에는 탄소섬유/에폭시 복합재의 염수침수시험을 수행하기 위한 시험장치가 나타나 있다.

여기에서 보면 챔버 내부에는 수조가 위치하고 있으며 수조 내에는 염수용액을 채워 복합재 시편들이 염수용액에 규정된 노출기간 동안 완전 침수될 수 있도록 하였다. 이때 염수용액은 5% 염화나트륨 용액이며 순도 99.9%의 정제염과 증류수를 혼합하여 제조하였다. 염수침수시험의 노출시간은 1개월, 2개월, 4개월, 6개월, 8개월, 12개월을 고려하였다. 노출온도는 35°C, 55°C, 75°C로서 동역학분석 시험을 통해 얻은 저장탄성계수의 선도로부터 유리상태(Glassy state)의 온도범위에서 실제 해양환경에서 복합재 구조물에 적용될 수 있는 최대온도를 고려하여 노출온도를 결정하였다. 염수침수시험이 진행되는 노출기간 동안 염수용액의 농도는 5%를 유지시켰다.

2.3 수분흡수 시험

해수환경에 장시간 노출된 복합재 내에 염수가 침투되면 복합재의 수지가 팽윤되고 잔류응력이 유발되며 유리전이온도 및 섬유와 수지 사이의 계면 특성이 감소한다.^(7,8) 이러한 영향은 복합재의 기계적 특성 저하와 밀접한 관련이 있기 때문에 복합재 내의 염수흡수 거동을 정확히 조사할 필요가 있다. 이를 위해 수분흡수 시험을 제작하였으며 가로 40mm, 세로 40mm, 두께 3mm의 시편을 적용하였다. 수분흡수 시험의 노출기간은 1일, 2일, 3일, 5일, 7일, 10일, 15일, 30일을 각각 고려하였다. 수분흡수가 포화에 이를 때까지 매 5일 간격으로 수분흡수량을 측정하기 위해 0.1mg까지 측정이 가능한 분석용 정밀전자저울(Adventurer AR2140, OHAUS, USA)을 사용하여 무게를 측정하였다. 이

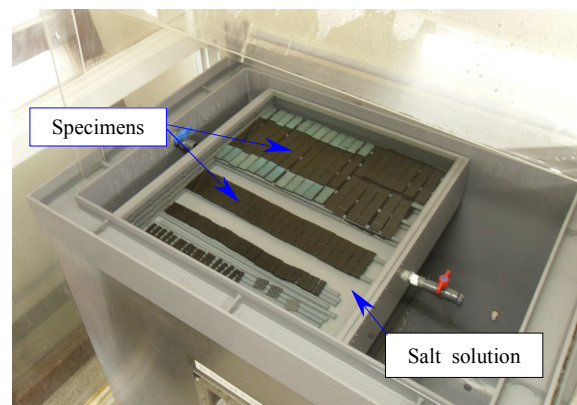


Fig. 1 Overview of salt water immersion tester

때 시편 표면에서의 수분은 보푸라기 발생이 없는 고운 천 (KIMTECH Science wipers, Kimberly-Clark, USA)과 건조기로 제거하였다. 이때 무게측정은 3개 시편에 대해 수행하였으며 수분흡수율은 식 (1)에 의해 구하였다.

$$M = \frac{W_f - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 M 은 수분흡수율, W 는 규정된 시간에 노출된 후의 시편 무게, W_o 는 노출되기 전의 시편 무게이다.

2.4 기계적 특성 시험

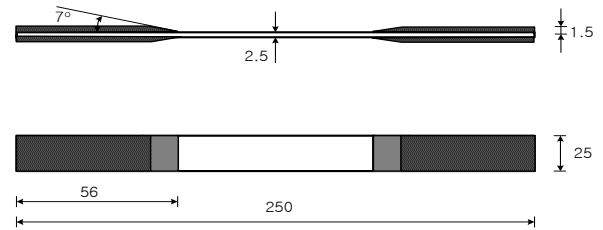
탄소섬유/에폭시 복합재가 염수침수환경에 노출될 경우 열습조건이 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 노출시간에 따라 인장시험과 압축시험을 수행하였다.

Fig. 2에는 탄소섬유/에폭시 복합재의 인장시편과 압축시편들의 형상이 나타나 있다. 인장시편은 전체 길이가 250mm, 폭이 25mm, 두께가 2.5mm이고 압축시편은 전체 길이가 79.4mm, 폭이 12.7mm, 두께가 1.5mm이다. 인장시편의 경우 하중이 작용할 때 시험장치 장착부에 접촉되는 시편 부위에 손상을 주지 않도록 시편의 양단에 두께 1.5mm의 보강탭을 부착하였다.

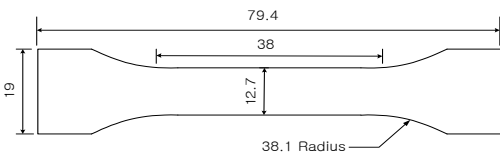
Fig. 3에는 복합재의 인장특성과 압축특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 인장시험은 ASTM D3039에 근거하여 2.0mm/min의 변위제어상태로 하중을 가하였다. 이때 접촉식 익스텐소미터를 통해 길이방향의 변형률을 측정하여 복합재의 인장특성을 평가하였다. 특히 인장강성 E_T 는 식 (2)에 의해, 인장강도 S_T 는 식 (3)에 의해 구하였다. 인장시험에 적용한 시편의 개수는 각 노출시간과 노출온도에 대해 6개 이상이며 인장강성은 선형성을 나타내는 범위의 응력-변형률 선도를 이용하여 평가하였다.

$$E_T = \frac{\Delta P}{A_g \Delta \epsilon_{//}} \quad (2)$$

$$S_T = \frac{P_{cr}}{A_f} \quad (3)$$



(a) Tensile test specimen (unit: mm)



(b) Compressive test specimen (unit: mm)

Fig. 2 Configuration of tensile and compressive specimens

이때 ΔP 는 하중 증분, $\Delta \epsilon_{//}$ 은 하중방향의 변형률 증분, A_g 는 게이지부의 시편 단면적, A_f 는 파단 발생 부위의 시편 단면적, P_{cr} 은 파단하중을 나타낸다.

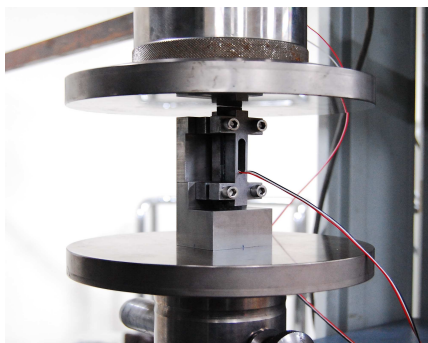
복합재의 압축시험은 ASTM D695에 근거하여 1.3mm/min의 변위제어상태로 하중을 가하였다. 시편의 압축강성을 구하기 위해 시편중앙부에 단축 스트레인게이지 (KFG-1-120-C1-11, KYOWA, Japan)를 부착하였다. 변형률 변화에 대한 시편에 발생된 스트레인게이지의 저항 변화는 변형률 신호증폭기 (2100 system strain gage conditioner and amplifier, Measurements Group, USA)를 사용하여 전압 변화로 변환시킨 다음 A/D 변환기 (PCI-MIO-16E-1, National Instruments, USA)를 통해 수집하였다. 압축강성 E_C 는 식 (4)에 의해, 압축강도 S_C 는 식 (5)에 의해 구하였다. 압축시험에 적용한 시편의 개수는 각 노출시간과 노출온도에 대해 6개 이상이며 압축강성은 선형성을 나타내는 범위의 응력-변형률 선도를 이용하여 평가하였다.

$$E_C = \frac{\Delta P}{A_g \Delta \epsilon_{//}} \quad (4)$$

$$S_C = \frac{P_{cr}}{A_f} \quad (5)$$



(a) Tensile test



(b) Compressive test

Fig. 3 Set-up of mechanical tests

이때 식 (2)와 식 (3)과 마찬가지로 ΔP 는 하중 증분, $\Delta \epsilon_{//}$ 은 하중방향의 변형률 증분, A_g 는 게이지부의 시편 단면적, A_f 는 파단 발생 부위의 시편 단면적, P_{cr} 은 파단하중을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분흡수 시험

Fig. 4에는 노출온도를 달리한 염수침수시험에서 노출시간에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 수분흡수율이 나타나 있다. 각 노출온도에 따른 수분흡수 선도의 양상을 보면 노출 초기에는 복합재 내에 수분흡수가 급격하게 진행되며 일정한 시간이 지난 후에는 흡수가 비교적 완만하게 진행되는 양상을 나타낸다. 또한 노출 초기에는 노출온도가 증가할수록 수분흡수 선도의 기울기가 높게 나타나며 노출온도가 높을수록 복합재 내 수분흡수가 가속되는 것을 알 수 있다. 노출온도가 75°C인 경우 노출시간이 100일 이상 경과하면 수분흡수가 평형에 도달하지만 노출온도가 55°C와 35°C인 경우에는 평형에 도달하지 않고 흡수가 계속 진행되는 양상을 나타낸다. 노출시간이

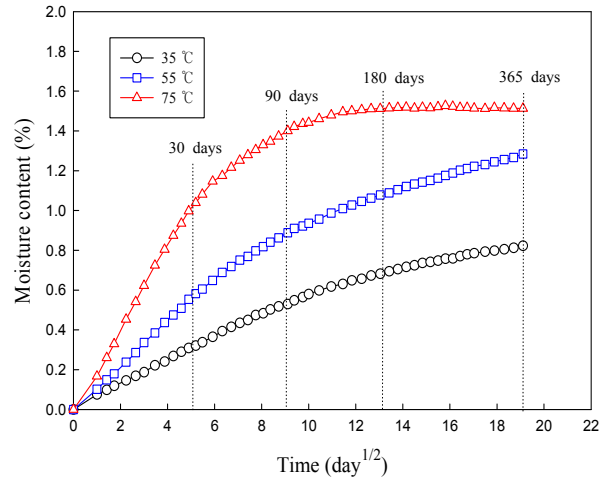


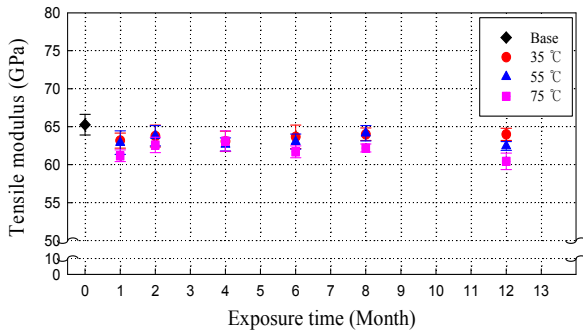
Fig. 4 Moisture content as a function of exposure time and exposure temperature.

12개월 경과하면 복합재 내의 수분흡수율은 노출온도가 35°C인 경우 0.82%, 55°C인 경우 1.28%, 75°C인 경우 1.51%로 나타나 노출온도가 높을수록 복합재 내의 수분흡수율은 높게 나타남을 알 수 있다. 이러한 양상은 복합재 내로 흡수된 수분에 의해 수지에 팽윤이 발생되기 때문이다.⁽⁹⁾

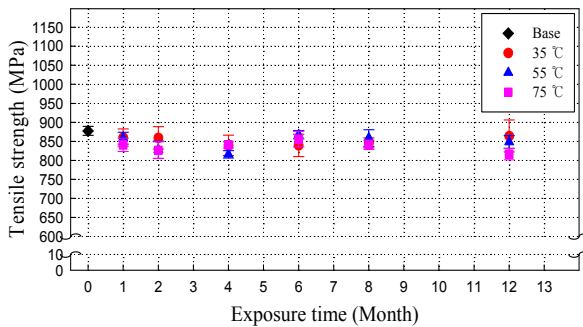
3.2 기계적 특성 시험

Fig. 5에는 염수침수환경에서 노출온도와 노출시간에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 인장강성과 인장강도의 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 최대 12개월 노출된 복합재의 인장강성은 노출 전의 경우에 비해 노출온도가 35°C에서는 1.9%, 노출온도가 55°C에서는 4.3%, 노출온도가 75°C에서는 7.4% 감소하였다. 또한 최대 12개월 노출된 복합재의 인장강도는 인장강성의 경우와 마찬가지로 노출온도가 35°C에서는 1.5%, 노출온도가 55°C에서는 3.3%, 노출온도가 75°C에서는 7.0% 감소하였다. 이로 미루어 볼 때 노출온도가 35°C와 55°C인 경우 인장강성과 인장강도는 최대 12개월 노출되면 노출 전의 경우에 비해 감소하지만 감소 정도는 5% 미만으로 고려한 환경조건이 복합재의 인장특성에 미치는 영향은 크지 않다. 그러나 노출온도가 75°C인 경우는 다른 노출온도에 비해 다소 큰 감소를 나타냄으로 미루어 노출온도는 복합재의 인장강성과 인장강도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 6에는 염수침수환경에서 노출온도와 노출시간에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 압축강성



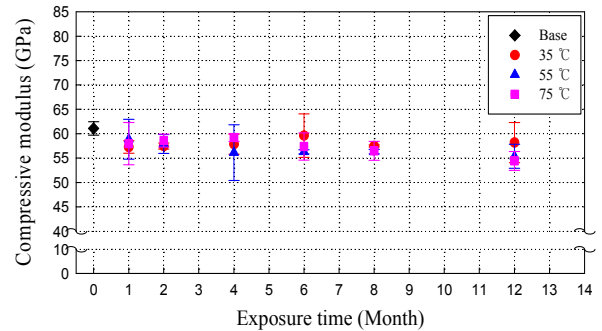
(a) Results of tensile modulus



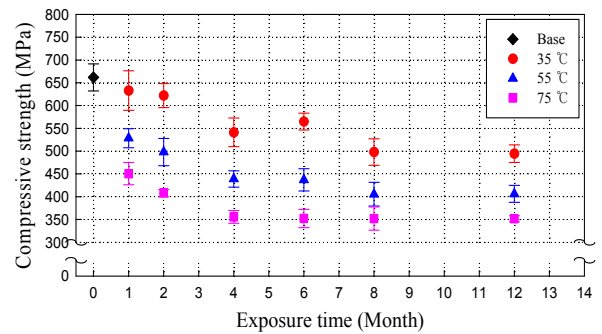
(b) Results of tensile strength

Fig. 5 Variation of tensile properties with respect to exposure time and exposure temperature

과 압축강도의 변화가 나타나 있다. 여기에서 보면 복합재의 압축강성은 각 노출온도에서의 노출시간이 길수록 점차 감소하는 양상을 나타내며 최대 12개월 노출된 경우의 압축강성은 노출 전의 경우에 비해 노출온도가 35°C에서는 4.7%, 55°C에서는 9.4%, 75°C에서는 10.9% 감소한다. 복합재의 압축강도는 각 노출온도에서 노출시간 4개월까지 급격하게 감소하다가 이후 12개월 노출될 때까지는 완만하게 감소하는 양상을 나타낸다. 최대 12개월 노출된 경우의 압축강도는 노출온도가 35°C에서는 29.8%, 55°C에서는 37.5%, 75°C에서는 42.7% 감소하며 인장강도에 비해 노출온도와 노출시간이 증가할수록 감소 정도는 더욱 커짐을 알 수 있었다. 일반적으로 인장시편의 경우는 강화섬유가 하중지지에 지배적인 역할을 하지만 압축시편의 경우는 강화섬유 뿐만 아니라 수지도 하중지지를 하게 된다. 또한 강화섬유는 염수침수환경의 열습조건에 크게 영향을 받지 않지만 수지는 수분 및 온도에 의해 팽윤되어 잔류응력이 유발되고 가소화가 진행되어 수지에 열화가 발생된다. 따라서 침투된 염수에 의해 수지의 열화가 촉진되고 섬유와 수지 사이의 계면특성 저하가 유발되며 이러한 양상은 노출온도가 증가



(a) Results of compressive modulus



(b) Results of compressive strength

Fig. 6 Variation of compressive properties with respect to exposure time and exposure temperature

할수록 가속된다.^(9~12)

4. 결론

염수환경의 열습조건이 탄소섬유/에폭시 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 염수침수환경에 적용된 노출온도는 복합재의 팽윤을 유발시키며 이러한 팽윤은 온도가 증가할수록 더 심화되어 복합재 내의 수분흡수율이 더 높아진다.

(2) 인장강성과 인장강도는 노출온도와 노출시간이 증가하더라도 노출 전의 경우에 비해 감소 정도는 크지 않았지만 압축강성과 압축강도는 수지의 열화에 더 큰 영향을 받기 때문에 감소 정도가 크게 나타난다. 특히 노출온도가 증가할수록 염수침투가 가속화되어 압축강도는 인장강도의 경우에 비해 감소 정도는 훨씬 높아진다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소 핵심기술 연구개발 과제 (과제명 : 내고온 경량 복합재연소관 기술)

의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

- (1) Smith, C. S., 1990, Design of Marine Structures in Composite Materials, Elsevier Applied Science, London.
- (2) Kootsookos, A. and Mouritz, A. P., 2004, "Seawater Durability of Glass- and Carbon-Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, No. 10-11, pp. 1503~1511.
- (3) Wu, L., Murphy, K., Karbhari, V. M. and Zhang, J. S., 2002, "Short-Term Effects of Sea Water on E-Glass/Vinylester Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, No. 14, pp. 2760~2767.
- (4) Gellert, E. P. and Turley, D. M., 1999, "Seawater Immersion Ageing of Glass-Fibre Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications," *Composites, Part A*, Vol. 30, No. 11, pp. 1259~1265.
- (5) Davies, P., MazÉas, F. and Casari, P., 2000, "Sea Water Aging of Glass Reinforced Composites: Shear Behaviour and Damage Modelling," *Journal of Composite Materials*, Vol. 35, No. 15, pp. 1343~1372.
- (6) Yoon, S. H., 2005, "Evaluation of Durability for Glass Fabric/Phenolic Composites Under Salt Water Environments," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 18, No. 4, pp. 27~34.
- (7) Bradley, W. L. and Grant, T. S., 1995, "The Effect of the Moisture Absorption on the Interfacial Strength of Polymeric Matrix Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 30, No. 21, pp. 5537~5542.
- (8) Gautiera, L., Mortaignea, B. and Bellenger, V., 1999, "Interface Damage Study of Hydrothermally Aged Glass-Fibre-Reinforced Polyester Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 59, No. 16, pp. 2329~2337.
- (9) Xiao, G. Z. and Shanahan, M. E. R., 1998, "Swelling of DGEBA/DDA Epoxy Resin during Hygrothermal Ageing," *Polymer*, Vol. 39, No. 14, pp. 3253~3260.
- (10) Bank, L. C., Gentry, T. R. and Barkatt, A., 1995, "Accelerated Test Methods to Determine the Long-Term Behavior of FRP Composite Structures: Environmental Effects," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 14, No. 6, pp. 559~587.
- (11) Daly, H. B., Brahim, H. B., Hfaied, H., Harchay, M. and Boukhili, R., 2007., "Investigation of Water Absorption in Pultruded Composites Containing Fillers and Low Profile Additives" *Polymer Composites*, Vol. 28, No. 3, pp. 355~364.
- (12) Adams. R. D. and Singh, M. M., 1995, "The Effect of Immersion in Sea Water on the Dynamic Properties of Fibre-Reinforced Flexibilised Epoxy Composites," *Composite Structures*, Vol. 31, No. 2, pp. 119~127.