

論文

극저온 환경에서 탄소섬유강화 복합재료의 수지조성변화에 따른 인장 물성 측정

김명곤*, 강상국*, 김천곤*+, 공철원**

Tensile Properties of CFRP Composite with Different Resin Composition under Cryogenic Temperature

Myung-Gon Kim*, Sang-Guk Kang*, Chun-Gon Kim*+, Cheol-Won Kong**

ABSTRACT

In this study, carbon fiber reinforced polymeric (CFRP) composites with different resin composition were manufactured and resin formulation in composite materials were presented through tensile tests for cryogenic use. Thermo-mechanical cyclic loading (up to 6 cycles) was applied to CFRP unidirectional laminate specimens from room temperature to -150 °C. Tensile tests were then performed at -150 °C using an environmental test chamber. In addition, matrix-dominant properties such as the transverse and in-plane shear characteristics of each composite model were measured at -150 °C to examine the effects of resin formulation on their interfacial properties. The tensile tests showed that the composite models with large amounts of bisphenol-A epoxy and CTBN modified rubber in their resin composition had good mechanical performance at cryogenic temperature (CT).

초 록

본 연구에서는 에폭시 수지조합에 따른 탄소섬유강화 복합재 프리프레그 제작 및 극저온 인장시험을 통해 극저온에서 우수한 기계적 물성을 갖는 복합재 수지조합을 제시하였다. 환경챔버를 이용하여 상온으로부터 -150 °C 까지 6회의 열-하중 사이클을 수행한 일방향 복합재 시편에 대하여 -150 °C 에서 복합재의 인장강도와 강성을 측정하였다. 또한, -150 °C 에서 복합재의 섬유수직방향 인장물성 및 면내 전단물성과 같은 모재 지배적인 물성 측정을 통해 수지조성변화가 섬유와 모재의 계면에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과, bisphenol-A 형의 에폭시와 CTBN 고무 변성형 필러를 비교적 다량으로 함유한 수지조성을 갖는 복합재 시편이 극저온에서 우수한 기계적 물성을 보임을 확인하였다.

Key Words : 탄소섬유강화 복합재료(Carbon Fiber Reinforced Composite), 극저온(Cryogenic), 인장시험(Tensile Test), 수지 조성(Resin Composition)

1. 서론

발사체(launch vehicles, LVs)에 사용되는 연료 탱크 및 하중지 지구조물들은 구조적으로 높은 비강성(specific stiffness), 비강도(specific strength) 등을 요구할 뿐만 아니라 대부분의 구조물이 액체 연료 사용으로 인한 극저온 환경에 노출되기 때문에 낮은 열

팽창계수(coefficients of thermal expansion, CTEs)를 갖는 소재를 필요로 한다. 따라서 이러한 구조적 설계 조건을 만족하기 위한 대안으로서, 금속재 소재와 함께 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composite)의 혼합적용을 통해 발사체 연료 탱크의 무게 경량화를 달성하기 위한 많은 연구들이 진행 중에 있다. 특히, 탄소섬유강화 복합재료(carbon fiber reinforced composite)는 우수한 기계적 물

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

*+ 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공, 교신저자(E-mail:cgkim@kaist.ac.kr)

** 한국항공우주연구원 구조그룹

성 및 열팽창 특성을 가지고 있기 때문에 발사체 탱크 구조재로서 많은 주목을 받고 있다.

극저온 환경에서 섬유강화 복합재료는 섬유와 모재의 서로 다른 열팽창계수 특성으로 인해 계면(interface)에서 열응력(thermal stress)이 발생하게 된다. 게다가, 하중을 동반한 극저온 사이클(cryogenic cycling)이나 극저온 노화(cryogenic aging)를 겪는 복합재의 경우, 이러한 열응력으로 인해 복합재 내부에 미소균열(microcracks), 층간분리(delamination) 등의 형태로 파손이 발생하게 된다. 특히, 금속의 라이너(liner)를 사용하지 않는 복합재 연료탱크의 경우, 유발된 미소균열을 통해 고압의 연료가 복합재 내부로 침투하게 되며 연료탱크가 열적 사이클을 수행할 때 미소균열은 열리고 닫힘을 반복하게 되고, 결과적으로 복합재 샌드위치 구조의 경우, 외피(outer skin)가 심재(core)와 분리되는 현상이 발생한다. 그리고 이러한 현상으로 인해 액체연료의 누설(leakage)이나, 전체적인 탱크 구조의 기계적 물성 저하를 초래하게 된다[3,4].

따라서 극저온 연료탱크를 모사하기 위한 열적 사이클과 극저온 노화를 고려한 복합재의 기계적 물성에 관한 연구가 수행되어 왔다. Whitley 등[5]은 -184 °C에서 555 시간 동안 하중을 가한 상태에서 극저온 노화시킨 복합재의 기계적 물성 측정을 통해, 온도가 낮아질수록 섬유방향의 인장강도는 감소하다가 다시 증가하는 경향이 있음을 보였으며, 인장강성은 저온으로 갈수록 감소하나 그 크기는 크지 않음을 확인하였다. Aoki 등[6]은 액체헬륨온도(-269°C)에서의 탄소섬유 강화 복합재의 강도가 상온강도의 약 80%로 저하됨을 보였고, 이는 섬유와 모재간의 열팽창계수 차이로 생기는 잔류응력(residual stress)으로 인해 초기의 하중에서 미소균열이나 층간분리가 일어났기 때문임을 음향 방출(acoustic emission, AE)실험을 통해 확인하였다. Hartwig 등[7]은 극저온에서 취성(brittleness)이 높은 모재와 연성(ductility)이 좋은 모재의 조합을 통한 피로시험을 수행한 결과, 섬유방향의 피로강도는 비록 섬유방향 물성에 지배를 받는다 하더라도 모재의 종류에 많은 영향을 받는다는 것을 보였다. 또한 섬유가 낮은 강성을 갖거나, 낮은 섬유수직방향의 강도를 가질 때 모재의 영향이 더욱 커진다는 결과를 얻었다. 김명곤 등[8]은 상온으로부터 -50 °C, -100 °C, 그리고 -150 °C의 6회 사이클 후 탄소섬유 강화 복합재의 인장물성을 측정 한 결과, 복합재의 인장 강성은 6 회까지의 상온~저온 사이클 횟수에 거의 영향을 받지 않았으며, 극저온에서 사이클을 수행하지 않았을 때 보다 오히려 6 회 of 극저온 사이클 수행 후 인장 강도가 증가함을 확인할 수 있었다.

또한, 극저온 하에서 모재 내에 발생하는 열응력을 줄이기 위한 섬유와 모재의 선택에 관한 연구들이 수행되었으며, 주로 극저온용 수지개발과 극저온에서 파괴인성(fracture toughness)을 높일 수 있도록 첨가제를 수지에 혼합하는 방식이 사용 되었다. Sawa 등[9]은 극저온에서 모재 내에 발생하는 미소균열 성장을 억제하기 위해, 분자결합 밀도와 반발력이 높은 수지그룹(reactive group)과 모재의 파괴인성을 높이기 위해 유연도(flexibility)가 높은 수지를 결합하여 합성수지(hybrid resin)를 개발하였다. 또한, Timmerman 등[10]은 인성재료(toughening material)를 첨가한 수

지와 높은 유리전이온도(glass transition temperature)를 가진 수지를 모재로 하는 탄소섬유 강화 복합재는 극저온 사이클 환경에서 미소균열 발생이 줄어드는 반면, 섬유의 인장강성이 높을수록 미소균열이 많이 발생함을 보였다. Hussain 등[11]은 탄소섬유 복합재에 알루미늄 필러(Al_2O_3 filler)를 첨가함으로써 극저온에서 복합재에 발생하는 미소균열의 감소와 섬유수직방향으로의 인장강성과 강도의 증가를 보였다.

연료 탱크는 제작부터 발사 운용 시까지 수 회 또는 십 수 회의 액체연료 주입과 방출을 경험한다. 따라서 이러한 기계적 하중과 열적 사이클이 동반되었을 때, 복합재 내에 생기는 미소균열 발생 및 진전을 저지함으로써 전체 탱크 구조의 기계적 물성이 저하되지 않도록 하는 것은 매우 중요하다. 본 연구는 발사체 연료 탱크 구조에 적합한 탄소섬유 강화 복합재의 개발을 목적으로 하고 있다. 따라서 극저온에서 우수한 재료 특성을 갖는 에폭시 종류와 조성 비율(blend ratio), 첨가된 인성재료에 따라 제작된 6 가지 복합재 모델의 인장 및 전단 물성을 측정하였고, 극저온에서 우수한 기계적 물성을 갖는 탄소섬유 강화 복합재료의 수지 조합을 제시하였다.

2. 탄소섬유 강화 복합재 모델의 수지 조성

Table 1 Resin formulation of T700/Epoxy Composite Models

Model	Epoxy type		Filler (phr)
	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	
CU125NS	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	thermoplastic (1.5)
Type A	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	thermoplastic (4.5)
Type B	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	semi-solid CTBN modified rubber (4.5)
Type C	phenolic novolac	bisphenol-A (solid)	-
Type D	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	semi-solid CTBN modified rubber (4.5)
Type E	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	solid CTBN rubber (3.0)
Type F	phenolic novolac	bisphenol-A (solid, liquid)	semi-solid CTBN rubber (5.0)
Remarks	Type A, D: a large amount of phenolic novolac Type B, C, E, F: a large amount of bisphenol-A		

본 실험에서 사용된 탄소섬유 강화 복합재 모델의 수지 조성은 Table 1과 같다. 각각의 복합재 모델은 기본적으로 동일한 탄소섬유(T700, Torayca Industries Inc.)를 사용하여 제작되었으며 경화제(hardener)로서는 aliphatic polyamine 계인 dicyandiamide (DICY), 그리고 경화촉진제(accelerator)로서 diuron(DCMU)를 사용하였다.

Table 1에서 CU125NS는 현재 (주)한국화이버에서 생산하고 있는 T700/epoxy 프리프레그(prepreg)이며, 나머지 6가지 종류의

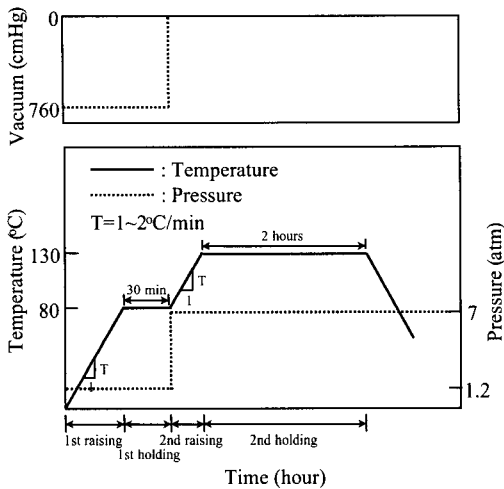


Fig. 1 Curing Cycle for T700/Ep Composite Models.

복합재 모델은 에폭시와 첨가제의 종류 및 각각의 조성 변화에 따라 hot-melting 방식으로 제작된 프리프레그이다. 각 복합재 모델의 수지조성은 phenolic novolac 형과 bisphenol-A 형 에폭시의 혼합으로 구성되어 있으며 특히, Type A와 Type D 모델은 phenolic novolac 형 에폭시가 다량으로 함유되어 있고, Type B, Type C, Type E, 그리고 Type F 모델은 bisphenol-A 형의 에폭시가 다량으로 들어있다. 또한, 첨가제로서 열가소성(thermoplastic) 형의 필러와 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile) 고무(rubber) 형 필러를 사용하였다. CTBN 고무 형 필러는 각각 반고상(semi-solid) 및 고상(solid) 상태로 에폭시에 첨가하였으며, 특히, 반고상 CTBN 고무 변성(modified) 형 필러의 경우 촉매제(catalyst)를 사용하여 에폭시와 화학적 결합을 유도하였다. 또한, 각 필러의 첨가량(part per hundred resin, PHR)을 변화시켜 복합재 모델을 제작하였다.

각 복합재 모델의 적층판(laminate)은 Fig. 2와 같은 복합재로 성형과정을 통해 오토클레이브(autoclave)를 이용한 진공백성형을 통해 제작되었다.

3. 실험 방법

3.1 극저온 환경 모사 장비 및 변형률 측정방법

본 연구에서는 환경챔버(environmental test chamber)를 사용하여 극저온 인장시험장치를 구성하였으며, 저온에서의 변형률 측정을 위해 저온용 변형률 게이지와 저온용 리드 선(lead wire)을 사용하여 극저온에서의 인장 물성실험 환경을 조성하였다. 환경 챔버는 -150 °C까지 온도 범위를 가지며, 액체 저온매체(liquid medium)를 기화하여 온도를 낮추는 방식을 사용하는 Instron 3119-407이다.

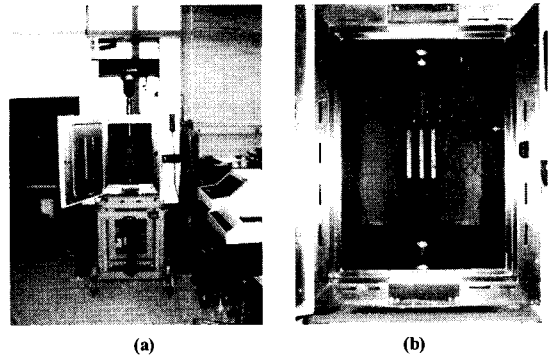


Fig. 2 Experimental Setup for Cryogenic Tensile Test and 3-jaw Tensile Grips.

챔버는 Fig. 2(a)와 같이 챔버 안에 그립(grip)이 들어가도록 Instron 4202와 결합한 후 유리석면을 이용해 단열시켰으며, 챔버 내에 부착되어 있는 열전대를 통해 온도를 제어하였다. 챔버는 ±2 °C의 온도 오차범위를 갖는다. 실험에서 사용된 저온매체는 액체 질소로서 -196 °C의 끓는점(boiling point)을 갖는다. 일반적으로 상온에서 저온으로 온도를 낮추는 시간은 저온매체의 압력상태에 의존하는데, 동일한 저온도달시간(cooling time)을 갖게 하기 위해 공압 질소를 매체로 사용하는 가압장치를 연결한 후 용기내의 압력을 1.5 기압(22 psi)으로 유지시켰다. 또한, 단일 그립으로 극저온 사이클을 수행하기에는 시간과 비용이 많이 소모되기 때문에 Fig. 2(b)와 같이 3개의 시편에 동시에 균일한 하중을 분포시킬 수 있는 3조 췌기형태의 그립(wedge type grip)을 제작하였다. 3조 그립은 열-하중 사이클을 수행하는 과정에서만 사용되었으며, 인장시험에서는 단일 조(single-jaw)를 갖는 그립을 사용하였다.

한편, 변형률 게이지 자체도 열팽창계수를 가지고 있으므로 극저온에서 게이지 수축이 발생하여 정확한 변형률 측정에 오차를 가져온다. 따라서 이러한 열변형률을 배제하기 위해 변형률 게이지 자체의 변형률을 상쇄시킬 수 있도록 하프브리지(half bridge) 회로를 구성하여 변형률을 측정하였다.

3.2 시편 제작

본 실험에서는 수지조성변화에 따라 제작된 탄소섬유강화 복합재 모델의 극저온 인장물성을 측정하였다. 시편은 (주)한국화이바에서 제작한, T700/epoxy 프리프레그를 사용하였으며, 각 복합재 모델의 섬유방향과 섬유수직방향 물성을 측정하기 위하여 ASTM D 3039를 참조하여 $[0_x]_r$, $[90_{16}]_r$ 로 적층하였으며 전단물성을 측정하기 위하여 ASTM D 3518을 참조하여 $[\pm 45]_{4s}$ 로 적층하여 면내 전단(in-plane shear) 물성을 측정하였다. 또한, 극저온에서는 시편과 탭(tab)의 열팽창계수 차이로 인해 생기는 전단응력으로 시편과 탭이 분리되는 현상이 발생하였는데, 이러한 문제점을 방지하기 위해 비교적 강성이 낮아 시편의 변형을 잘 따라갈 수 있는 연마포(emery cloth)를 사용하여 탭을 제작하여 실험을 수행하였다.

3.3 열-하중(thermo-mechanical) 사이클

극저온 열 하중과 기계적 하중을 동시에 받는 위성발사체의 탱크 환경을 모사하기 위해, 제작된 3조 인장 시험용 그림을 이용하여 3개의 시편에 동시에 열-하중 사이클을 수행하였다. 본 실험에서는 사이클에 따른 섬유방향 인장물성 변화를 측정하기 위해, $[0_s]_T$ 시편에 대해서만 사이클을 수행하였다.

Fig. 3은 T700/epoxy 일방향 복합재 시편에 적용된 열-하중 사이클 선도를 보여준다. 복합재 시편의 안전계수(safety factor)를 2.0으로 가정하여 시편 상온파손하중의 50%에 해당하는 하중을 상온에서 시편에 가한 후, -150°C 에 도달하기까지 가압장치를 이용해 균일한 냉각시간을 유지하였다. 극저온 도달과정에서 치구의 열수축으로 인해 발생하는 하중의 증가량이 시편에 작용하지 않도록 지속적으로 열 하중을 제거하였다. 그리고 열 하중이 거의 발생하지 않는 상태를 열평형으로 간주하였는데, 시편이 열평형에 도달하기까지는 약 30분이 소요되었다. 그리고 다시 하중을 제거하고 상온으로 재가열하였으며 상온에서 1시간 방치하였다. 또한 건조기(dryer)를 사용하여 시편에 생긴 수분을 제거하였다. 따라서 한 사이클에 소모되는 시간은 약 2시간 정도이다.

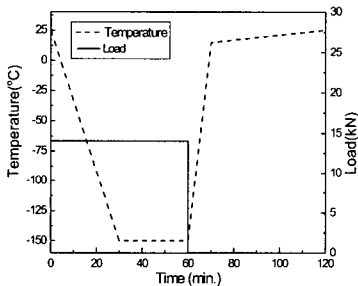


Fig. 3 Thermo-mechanical Cycle for Unidirectional Laminate Composite.

3.4 인장 시험

3.4.1 섬유방향 인장 시험

온도 사이클(상온 ~ -150°C)이 복합재 시편에 미치는 영향을 살펴보기 위해, 상온에서 Fig. 3의 하중 사이클을 6회 수행한 시편의 인장강성과 강도를 측정 후 각 결과를 비교하였다. 인장 시험 시 하중은 1.0 mm/min 로 변위 제어하였다.

저온에서의 인장시험은 상온으로부터 -150°C 까지 3조 인장 시험용 그림을 이용하여 열-하중 사이클을 수행한 시편을 다시 단일 조 그림에 장착하고 약간의 초기하중(pre-load)을 가한 후 -150°C 까지 냉각시켰다. 이 때, 초기하중을 준 이유는 저온에서는 그림과 그림면(grip face) 사이의 윤활유나 수분 등이 응결하여 그림의 미끄러움을 방해하게 되고 그 결과, 높은 하중에서는 그림이 시편을 제대로 잡지 못하고 미끄러지기 때문이다. 그리고 극저온까지의 온도 도달 후, 시편이 열평형 상태가 될 때까지 약 30분간 시편에 생기는 열응력을 하중을 0.2 mm/min 으로 조정 후 제거하였다.

3.4.2 섬유수직방향 및 $[\pm 45]_{4s}$ 인장 시험

본 연구에서는 극저온에서 모재 지배적인 기계적 물성 변화를 알아보기 위해 $[90_{16}]_T$, $[\pm 45]_{4s}$ 시편을 이용하여 섬유수직방향 및 면내 전단물성을 측정하였다.

섬유수직방향 인장시험 방법은 다음과 같다. 상온으로부터 -150°C 까지 냉각시킨 후 약 30분간 온도 평형을 유지하였다. 열평형 유지 시, 시편에 작용하는 열응력은 하중을 0.1 mm/min 으로 조정 후 제거하였으며, 인장 시험 시에는 0.2 mm/min 의 변위 제어를 통해 인장강도와 강성을 측정하였다. 전단물성 시험 방법은 다음과 같다. -150°C 에서 인장시험 시, 하중방향과 하중수직방향으로의 시편의 변형률을 측정하였고, ASTM D 3518을 참조하여 측정된 값을 통해 면내 전단강성과 강도를 계산하였다. 인장 시험 시의 하중율은 2 mm/min 으로 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 섬유방향 인장 물성

Fig. 4는 각 복합재 모델에 대한 상온(25°C) 인장 시험, 상온에서 Fig. 3의 하중 사이클을 6회 수행한 후의 상온에서의 인장 시험, 그리고 상온으로부터 -150°C 까지 Fig. 3의 열-하중 사이클을 6회 수행한 후 -150°C 에서의 인장 시험결과를 나타내고 있다.

한편, 제작된 각각의 복합재 모델의 인장강성과 강도는 동일한 섬유체적비를 가진 상태에서 비교되어야만 한다. 따라서 본 연구에서는 각 복합재 모델 시편의 섬유체적비(fiber volume fraction)를 ASTM D 2584 방법을 이용하여 동일 적층판에서 얻어진 시편의 수지를 태운 후 남은 섬유의 무게와 시편의 무게를 비교함으로써 측정하였다. 측정된 각 시편의 평균 섬유체적비는 Table 2와 같다.

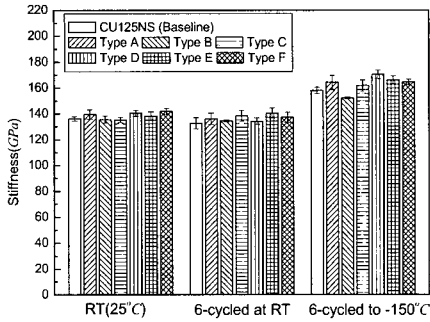
Table 2에서 제작된 각각의 복합재 모델은 서로 다른 섬유체적비를 가지고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 동일한 섬유체적비를 가정 후 인장강성과 강도를 비교해야 한다.

본 연구에서는 인장시험으로부터 얻어진 복합재 시편의 섬유방향 인장강성(E_1)과 인장강도(s_L), 섬유수직방향 인장강성(E_2)과 인장강도(s_T), 그리고 시편의 섬유체적비(v_f) 및 식(1)과 (2)의 혼합법칙(rule of mixture)을 이용하여 섬유와 모재의 인장강성 및 강도를 구하였고, 최종적으로 동일 섬유체적비 하에서 각 복합재 모델의 인장강성 및 강도를 정량적(quantitatively)으로 비교하였다.

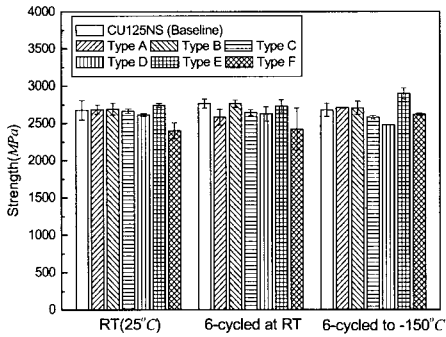
식 (1)과 (2)에서 E_{f1} 과 E_{f2} 는 각각 섬유길이방향과 반경방향의 섬유의 인장강성을 나타내며, 섬유길이방향과 섬유반경방향 강성의 관계는 $E_{f1} \approx 15E_{f2}$ 로 가정하였다[12].

$$E_1 = E_{f1}v_f + E_m(1 - v_f)$$

$$\frac{1}{E_2} = \frac{v_f}{E_{f2}} + \frac{(1 - v_f)}{E_m} \quad (1)$$



(a) Longitudinal Stiffness



(b) Longitudinal Strength

Fig. 4 Results of Longitudinal Stiffness and Strength of T700/epoxy UD Composite Models.

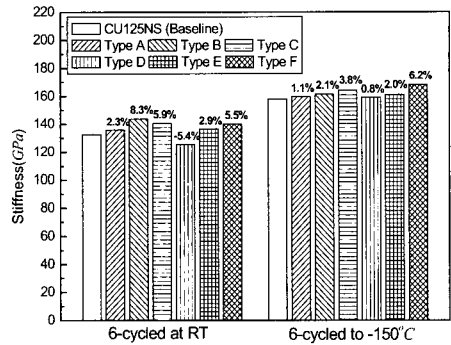
Table 2 Fiber Volume Fractions of T700/epoxy Composite Models

Model	CU125-NS	Type A	Type B	Type C	Type D	Type E	Type F
V_f	0.70	0.72	0.66	0.69	0.75	0.72	0.69

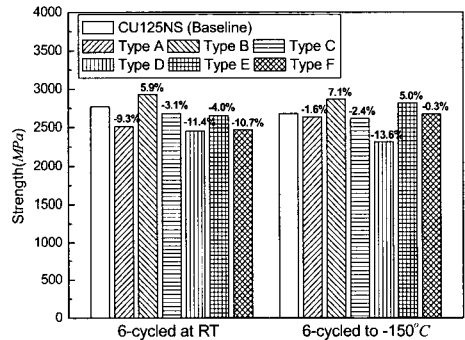
$$s_L = s_{f1}v_f + s_{m f1}(1 - v_f)$$

$$s_T = \frac{E_2 s_m}{E_m F} \quad \text{where, } F = \frac{1}{\frac{d}{s} \left[\frac{E_m}{E_{f2}} - 1 \right] + 1} \quad (2)$$

식 (2)에서 $s_{m f1}$ 와 s_m 는 각각 섬유 파손 시 모재에 작용하는 응력과 모재의 파손강도(ultimate strength)이다. 한편, 모재의 강도는 섬유방향 복합재 시편의 강도에 큰 영향을 미치지 않으므로 본 연구에서는 $s_m = s_{m f1}$ 이라고 가정하였다. 또한, 복합재 시편 내의 섬유의 배열을 사각형 배열(square array)로 가정된 후, 참고문헌[13]의 변형률 집중 계수(strain concentration factor, F)를 사용하여 복합재 섬유수직방향의 강도를 계산하였다. 따라서 이렇게 얻어진 섬유와 모재의 강성 및 강도를 이용하여 기존 생산 모델인 CU125NS의 섬유체적비($v_f = 0.7$)를 기준으로, 등가의 섬유



(a) Longitudinal Stiffness ($v_f = 0.7$)



(b) Longitudinal Strength ($v_f = 0.7$)

Fig. 5 Results of Longitudinal Stiffness and Strength of T700/epoxy UD Composite Models when Fiber Volume Fraction is Modified to 0.7.

체적비를 갖는 각 복합재 모델의 섬유방향 인장강성과 강도를 비교한 결과가 Fig. 5에 나타나있다.

Fig. 5(a)의 인장강성을 살펴보면 상온 사이클 후의 결과, Type D를 제외한 복합재 모델은 기존의 CU125NS 모델 보다 인장강성이 다소 증가함을 확인할 수 있다. 특히, Type B 모델이 상온에서의 인장강성이 가장 높음을 알 수 있으며, 극저온 열-하중 사이클 후에는 Type F 모델이 가장 높은 인장강성의 증가(6.2%)를 보임을 확인할 수 있다. 그러나 대체적으로 각 복합재 모델은 극저온 사이클 후가 상온 사이클 후 보다 인장강성이 증가하는 경향을 보였으며, 각 복합재 모델에 따른 인장강성에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 동일 섬유를 사용한 복합재료 일 경우, 극저온 저-사이클(low-cycle) 후 극저온에서의 섬유방향 강성 변화는 수지조성 변화에 큰 영향을 받지 않는다고 분석된다.

한편, Fig. 5(b)를 살펴보면, Type B 모델이 상온 사이클과 극저온 사이클 후 가장 높은 인장강도 값을 보였는데, 기존의

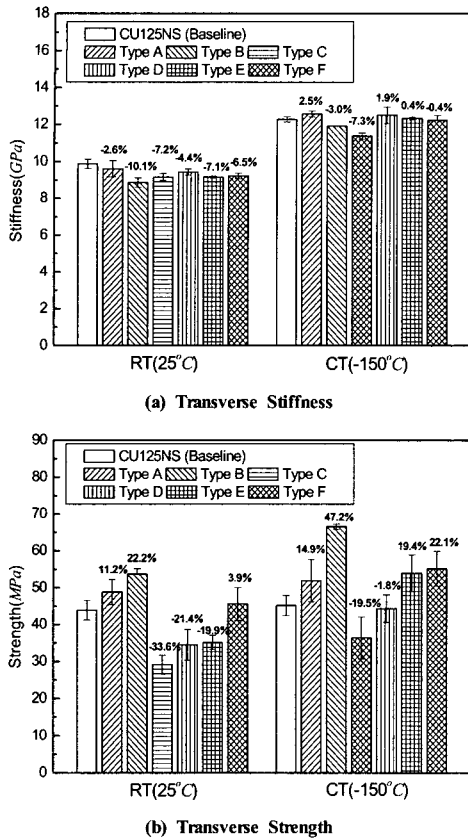


Fig. 6 Results of Transverse Stiffness and Strength of T700/epoxy UD Composite Models.

CU125NS 모델보다 상온에서는 약 6 % 저온에서는 약 7 % 인장강도가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 Type E 모델 또한 기존 모델 보다 약 5 % 강도 증가를 보였다. 그러나 그 밖의 복합재 모델은 상온과 극저온 사이클 후, 인장강도가 CU125NS 모델 보다 향상된 인장강도를 보이지 못하였는데, Type A, C, F 모델은 거의 같은 인장강도를 보였고, Type D 는 기존 모델보다 약 14 % 인장강도가 낮아짐을 확인할 수 있다. 따라서 섬유 방향의 인장강도는 복합재 수지조성변화에 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 특히, 다량의 bisphenol-A 형 에폭시와 CTBN 고무 변성 형 필러를 함유한 수지조성을 갖는 복합재 모델이 극저온에서 높은 인장강도를 보임을 알 수 있는데, 동일한 섬유를 사용했음에도 불구하고 이러한 결과가 나온 것은 bisphenol-A 형의 에폭시를 사용함으로써 섬유와 모재의 계면전단강도(interfacial shear strength)가 증가되었거나, 고무 변성 형 필러를 첨가함으로써 극저온에서 재료의 인성(toughness)이 높아졌고, 그에 따라 미소균열 발생 등이 완화된 것이라 사료된다.

4.2 섬유수직방향 인장 물성

Fig. 6은 상온과 -150°C 에서의 각 복합재 모델에 대한 섬유수직방향의 인장강성과 강도를 나타낸다.

Fig. 6(a)에서 개발된 복합재 모델의 상온 인장강성은 기존의 CU125NS 모델 보다 전반적으로 감소함을 보인다. 또한, 극저온에서의 인장강성은 각 복합재 모델마다 큰 차이를 보이지 않으며 Type A, Type D 모델의 인장강성은 CU125NS 모델 보다 다소 높음을 나타낸다. 그러나 Type C 모델의 섬유수직방향 인장강성은 극저온에서 감소폭이 커짐을 확인할 수 있는데, 이로부터 극저온용 복합재 개발에 있어 고분자 필러를 사용하는 것이 인장강성 향상에 효과적이라고 판단된다.

Fig. 6(b)에서 섬유수직방향의 인장강도를 살펴보면, 인장강도는 인장강성의 변화와는 달리 수지 조합에 따라 변화 폭이 매우 커짐을 알 수 있다. 특히, 각 복합재 모델의 상온과 극저온에서의 강도 변화 거동이 유사함을 관찰할 수 있다. Type B 모델이 상온과 극저온에서 가장 높은 인장강도를 보였으며 특히, -150°C 에서 CU125NS 모델 보다 약 47 % 인장강도가 증가하였다. 또한, Type E, Type F 모델도 CU125NS 모델 보다 극저온에서 약 20 % 증가함을 보였으며 Type A 모델도 약 15 % 증가함을 보였다. 그러나 Type D 모델은 극저온에서 강도의 변화가 거의 없었으며 Type C는 기존의 모델 보다 오히려 강도가 약 20 % 감소하였다.

따라서 극저온에서 복합재의 섬유수직방향 인장강성은 수지 조합에 큰 영향을 받지 않으나, 인장강도의 경우 매우 큰 영향을 받음을 확인할 수 있다. 특히, 섬유 방향 인장 물성 결과와 유사하게, 다량의 bisphenol-A 형의 에폭시와 CTBN 고무 변성 형 필러를 함유한 수지 조성을 갖는 Type B 모델이 극저온에서 가장 높은 섬유수직방향 인장강도를 보임을 확인할 수 있다.

4.3 전단 물성

[± 45]_{4s} 적층 시편에 대한 인장시험은 섬유와 모재의 계면전단 강도를 간접적으로 반영할 수 있는 지표로 사용될 수 있다[14]. 따라서 본 연구에서는 각각의 복합재 모델에 대하여 [± 45]_{4s} 시편을 제작한 후, 상온과 -150°C 에서의 인장강성 및 강도를 측정하였으며 이를 통해 계면의 기계적 물성을 정량적으로 비교하였다.

Fig. 7은 상온과 -150°C 에서의 각 복합재 모델에 대한 전단강성과 강도를 나타낸다. Fig. 7(a)에서 상온에서의 전단강성은 CU125NS 모델과 phenolic novolac 형 에폭시 성분을 다량으로 함유한 Type A, Type D 복합재 모델이 상온과 극저온에서 거의 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 그러나 Type C를 제외한 bisphenol-A 형의 에폭시와 고무 변성 형 필러를 수지 조합의 주 성분으로 한 Type B, Type E 및 Type F 모델은 상온과 극저온에서 낮은 전단강성을 보인다. 또한, 복합재 모델들의 전단강성은 상온보다 극저온에서 전반적으로 높아지는 경향이 있음을 확인할 수 있다.

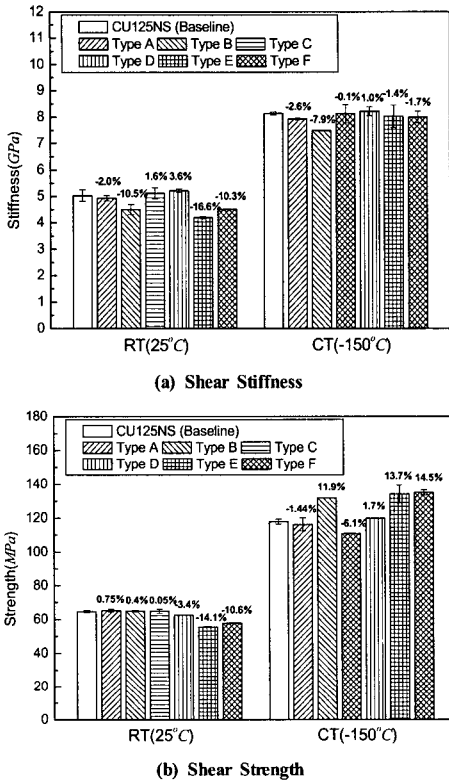


Fig. 7 Results of in-plane Shear Stiffness and Strength of T700/ epoxy [±45]_{AS} Laminate Composite Models.

Fig. 7(b)에서 Type E, Type F 모델을 제외한 각 복합재 모델은 상온에서 전단강도 차이가 거의 없음을 보이며, 전단강성과 마찬가지로 각 복합재 모델의 전단강도는 상온 보다 극저온에서 높은 값을 갖는 경향을 보인다. 그러나 각 복합재 모델의 전단강도를 비교해 보면, 앞의 전단 강성 결과와는 반대로 bisphenol-A 형의 에폭시와 고무 형 필러를 주성분으로 한 Type B, Type E, Type F 모델이 극저온에서는 우수한 전단강도를 보임을 확인할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 극저온 환경에서 우수한 기계적 물성을 갖는 복합재의 개발을 위하여, 수지조성에 따른 탄소섬유강화 복합재를 제작하였으며, 극저온 인장시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 7 가지 종류의 탄소섬유강화 복합재의 일방향 시편에 대하여 상온으로부터 -150 °C 까지 6 회의 열-하중 사이클

후, -150 °C에서 인장시험을 수행하였다. 그 결과, 극저온에서 섬유방향 인장강성은 수지조성에 관계없이 섬유의 강성 증가에 지배적인 영향을 받음을 확인하였다. 반면, 복합재의 섬유방향 인장강도는 수지조성에 비교적 큰 영향을 받으며, 특히 다량의 bisphenol A 형 에폭시와 CTBN 고무 변성 형 필러의 수지조성으로 제작된 복합재는 극저온에서 인장강도가 향상됨을 보였다.

- 2) 상온과 -150 °C에서 섬유수직방향 인장물성 및 면내 전단 물성을 측정된 결과, 섬유수직방향 인장강성과 전단강성은 상온과 극저온에서 복합재 모델에 대하여 큰 변화가 없음을 보였다. 그러나 강도의 경우, 수지조성에 따라 변화 폭이 커졌으며, 특히 다량의 bisphenol-A 형의 에폭시와 CTBN 고무 형 필러를 첨가할 때, 극저온에서 강도 증가의 효과를 가져왔다.
- 3) 극저온 인장시험 결과, 다량의 bisphenol A 형 에폭시와 CTBN 고무 변성 형 필러의 수지조성으로 제작된 Type B 복합재 모델이 높은 섬유방향 및 섬유수직방향 인장강도 그리고 면내 전단강도를 보였으며, 이는 Type B 수지조성이 극저온에서 계면 전단강도 및 인성 증가의 결과를 가져왔기 때문이라고 사료된다.

후 기

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

참고문헌

- 1) R. Heydenreich, "Cryotanks in Future Vehicles," *Cryogenics*, Vol. 38, 1998, pp. 125-130.
- 2) J. B. Schutz, "Properties of Composites Materials for Cryogenic Applications," *Cryogenics*, Vol. 38, 1998, pp. 3-12.
- 3) D. C. Freeman Jr., T. A. Talay and R. E. Austin, "Reusable Launch Vehicle Technology Program," *Acta Astronautica*, Vol. 41, No. 11, 1997, pp. 777-790.
- 4) B. W. Grimsley, R. J. Cano, Norman J. Johnson, Alfred C. Loos and William M. McMahon, "Hybrid Composites for LH2 Fuel Tank Structure," *International SAMPE Technical Conference Series*, Vol. 33, 2001, pp. 1224-1235.
- 5) S. Karen, Whitley and Thomas S. Gates, "Thermal/Mechanical Response and Damage Growth in Polymeric Composites at Cryogenic Temperatures," *AIAA*, 2002.

- 6) T. Aoki, T. Ishkawa, H. Kumazawa and Y. Morino, "Cryogenic Mechanical Properties of CF/polymer Composites for Tanks of Reusable Rockets," *AIAA*, 2000.
- 7) G. Hartwig, R. Hubner, S. Knaak and C. Pannkoke, "Fatigue Behaviour of Composites," *Cryogenics*, Vol. 38, 1998, pp. 75-78.
- 8) 김명곤, 강상국, 김천곤, 공철원, "극저온 환경에서 탄소섬유 강화 복합재의 인장 물성에 관한 연구," 한국복합재료 학회지, 제17권, 제6호, 2004, pp. 52-57.
- 9) F. Sawa, S. Nishijima and T. Okada, "Molecular Design of an Epoxy for Cryogenic Temperatures," *Cryogenics*, Vol. 35, No. 11, 1995, pp. 767-769.
- 10) J. F. Timmerman, Matthew S. Tillman, Brian S. Hayes and James C. Seferis, "Matrix and Fiber Influences on the Cryogenic Microcracking of Carbon Fiber/epoxy Composites," *Composites part A*, Vol. 33, 2002, pp. 323-329.
- 11) M. Hussain, A. Nakahira, S. Nishijima 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.
- 12) C. C. Chamis, "Simplified Composite Micromechanics Equations for Mechanical, Thermal and Moisture-related Properties," *Engineers' Guide to Composite Materials*, ASM international, Materials Park, OH, 1987
- 13) J. A. Kies, "Maximum Strains in the Resin of Fiber Glass Composites," *U.S. Naval Research Laboratory Report*, No. 5752, 1962.
- 14) M. S. Madhukar, and L. T. Drzal, "Fiber-matrix Adhesion and its Effects on Composite Mechanical Properties: II. Longitudinal(0°) and Transverse(90°) Tensile and Flexural Behaviour of Graphite/epoxy Composites," *Journal of Composite Material*, Vol. 25, 1991, pp. 958-991.