

論文

탄소/케블라 층간 하이브리드 복합 재료의 역학적 성질 및 열적 안정성에 관한 연구

박봉석* · 강태진*

On the Mechanical Properties and Thermal Stability of Carbon/Kevlar Interply Hybrid Composites

Bong-Suk Park* and Tae-Jin Kang*

Abstract

Mechanical and thermal properties of carbon/Kevlar interply hybrid composite materials have been studied. Through hybridization, tensile strength and modulus of the Kevlar reinforced composites were increased by about 25% and 31%, respectively compared with 100% Kevlar composites. In case of interlaminar shear strength, the carbon/Kevlar hybrid composite showed lower value because of the mismatch of the thermal expansion coefficient. The stacking sequence and the difference in interlaminar shear strength had an effect on the impact resistance and flexural properties of the hybrid composites. In the impact test, the composites with Kevlar ply at impact side absorbed more energy and showed synergy effect in impact energy absorption. The composites carbon reinforced laminates at both sides showed higher properties in the flexural properties. The static properties of hybrid composites showed inferior to those of carbon composites. However, the hybrid composites showed superior to the two composites of carbon and kevlar in impact property.

After repeated heat treatments up to 7 cycles at 2500C the carbon reinforced composites showed the highest flexural strength and interlaminar shear strength.

요 약

본 논문은 케블라/탄소 층간 하이브리드 복합 재료의 역학적, 열적 성질에 관한 연구이다. 탄소 섬유 층과 케블라 섬유층의 두가지 보강섬유로 되어 있는 하이브리드 복합재료의 물성은 케블라 보강 복합 재료의 물성에 비하여 인장 강도가 약 25%, 인장 계수가 약 31% 증가하였다. 층간 전단력에 있어서는 경화 후 상온으로의 냉각과정에서 발생하는 열 수축 불균형으로 인하여 탄소섬유층과 케블라층간의 층간물성이 가장 영향을 받는 것으로 나타났다. 층간 물성의 감소로 인하여, 충격이 가하여진 경우, 층간 분리의 발전이 용이하게 되었으며, 이에따라 케블라섬유층을 표면층에 배치한 하이브리드 복합 재료가 케블라 100%의 경우 보다 더 높은 충격 에너지흡수 능력을 보였다. 굽힘 성질에서는 탄소 보강 복합 재료 라미나가 양 바깥쪽에 위치한 경우, 가장 높은 수치를 나타내었다. 정적 물성에 있어서는 하이브리드복합재료가 중간값을 보였으며, 충격 실험에서는 하이브리드 효과가 매우 높음을 보여 주었다. 열처리 후 굽힘 성질 및 층간 전단력 실험에서는 탄소 보강 복합 재료가 가장 우수한 성질을 보였다.

* 서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

1. 서론

근래에 와서 신소재로 각광받고 있는 복합재료는 종래의 금속재료에 비해 가볍고, 단위 질량에 대한 기계적 성질이 우수하며, 사용 목적에 따라 여러 종류의 재료를 혼합하여 물성을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 혼합률 법칙에 의한 이러한 물성의 향상은 반대로 다른 물성의 저하를 야기시킬 수 있다. 한가지 보강재를 사용할 때 생기는 다른 물성의 저하를 방지하기 위해 재료의 사용 목적에 맞도록 두 가지 이상의 보강재를 사용하여 만든 재료를 하이브리드 복합 재료라고 한다[1]. 하이브리드 복합 재료는 일반적인 이론으로부터 기대되는 결과에서 벗어나는 물성을 보일 수가 있는데 이것이 하이브리드 효과이다.

본 연구에서는 인장 강도, 굽힘 강도, 압축 강도 등의 역학적 성질이 매우 우수하며 열적 안정성이 뛰어난 탄소 직물과 내충격성이 매우 우수한 케블라 직물을 보강재로 하여 하이브리드 복합 재료를 제조하였다. 내충격성이 약한 탄소섬유 보강 복합재료의 충격 성능이 케블라 섬유층과의 하이브리드화에 의하여 어떤 변화를 보이는가에 대하여 연구하였으며, 충격 성능 이외의 정적 물성의 변화를 고찰하였다. 또한 일정한 조건으로 열처리를 해주고 cycle의 수를 증가 시켜가며 층간 전단력, 굽힘 성질의 변화를 알아보았다. 열처리에 의한 시편의 손상 정도를 광학 현미경으로 확인하였고 아울러 이러한 손상이 시편의 층간 전단력, 굽힘 성질 등에 미치는 영향에 대해 연구하여 보았다.

2. 실험

2-1. 시편 제작

본 연구에서 사용한 보강 재료는 섬유 밀도가 1.44 g/cm³ 인 4×4 basket 구조의 kevlar-29 직물과 섬유 밀도가 1.72 g/cm³ 인 8H satin 탄소 직물이다. 기지 물질은 밀도 1.15g/cm³ 인 내쇼넬 합성(주)의 XSR-10 grade 비닐 에스터 수지를 사용하였다. 비닐 에스터 수지의 경화제와 개시제는 diallyl phthalate(DAP)와 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였고 그 무게 혼합비는 비닐 에스터 : DAP : BPO = 100 : 20 : 1.5 로 하였다. 경화는 hot press를 이용하였으며, 900C에서 부터 4

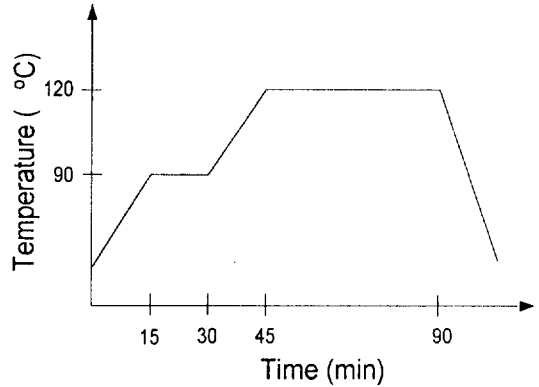


Fig. 1. Curing cycle of vinyl ester resin.

MPa의 압력을 가했다. 경화 cycle은 아래의 Fig. 1에 보인 그림과 같다.

탄소 1ply와 케블라 2ply가 7:8 (=1:1)의 volume fraction을 보이므로 적층 순서에 따라 만들 수 있는 모든 구조로 다음과 같은 8종류의 laminate composite을 제작하였다. 편의를 위해 후술하는 내용에서는 괄호안의 기호로 표시하였다.

- ① KKCKKC (→ KCKC)
 - ② CKKCKK (→ CKCK)
 - ③ KKCKKK (→ KCKK)
 - ④ CKKKKC (→ CKKC)
 - ⑤ KKKKCC (→ KKCC)
 - ⑥ CCKKKK (→ CCKK)
 - ⑦ KKKKKKKK (→ KKKK)
 - ⑧ CCCC (→ CCCC)
- (K ; Kevlar , C ; Carbon)

2-2. 기계적 물성 실험

층간 전단력측정을 위하여 ASTM D 2344-76을 참조하여 short beam shear test를 실시하였으며 span-depth ratio는 5:1 로 하였다. 두께 3.8mm, 지지거리 19mm, 폭 10mm, crosshead speed 3mm/min의 조건에서 실험하였다.

인장 강력과 인장 계수, failure strain을 측정하기 위하여 ASTM D 3039-76을 참고하여 Instron으로 인장 실험을 실시하였다. load cell 10 ton, cross-head speed는 4mm/min로 하였으며, 두께

는 1.7mm, 폭은 20mm, guage length 100mm의 조건에서 실험하였다.

또한 시편의 충격 에너지 흡수량의 변화를 알아보기 위하여 낙하 하중 충격 시험기(drop weight impact tester)로 충격 실험을 행하였다. 가로, 세로 각각 10cm, 두께 1.7mm 시편에 6.5 kg중의 추를 0.4m에서 낙하시켜 25.48J의 에너지를 가하였다. 충격에 의해서 시편이 관통된 후의 잔여 압축 강도를 측정하기 위해 ASTM D-3501-76의 방법을 참고하여 충격 후 압축 실험을 실시하였다.

3점 굽힘실험시 시편두께 1.7mm, 폭 20mm, 지지거리 100mm, crosshead speed 10mm/min, 한 적층순서 당 6개의 시편을 측정하였다. 비닐 에스터는 약 300℃에서, 케블라는 약 500℃에서, 탄소는 그 이상의 온도에서 weight의 loss가 일어난다. 그러므로, weight의 loss에 관계없는 defect에 의한 기계적 물성 저하를 알아보기 위해서 시편을 2500C까지 1.5시간에 걸쳐서 온도를 올리고 0.5시간 aging을 시켜주었다. 과정을 반복해서 열처리 cycle을 1번, 3번, 5번, 7번으로 조절했다.

열처리를 하기 전 시편과 열처리 cycle을 거친 시편에 대해서 굽힘 실험, 층간 전단력 실험을 하여 복합재료의 물성에 미치는 열피로의 영향을 고찰하였다. 굽힘 실험은 KCKC 시편에 대해서 행하였고, 비교를 위해 케블라 보강 복합 재료와 탄소 보강 복합 재료도 각각 열처리 후 굽힘 실험을 행하였으며, 열처리 후 층간 전단력의 변화를 알아보았다.

3.결과 및 고찰

인장 실험으로 얻은 탄소 보강 복합 재료와 케블라 보강 복합 재료, 하이브리드 복합 재료의 인장 강도, 인장 계수, 파단변형율을 Table. 1에 나타내었다.

인장 강도는 탄소 보강 복합 재료가 가장 큰 730.32MPa를 보였으며, 케블라 보강 복합 재료는 가장 작은 447.6MPa를 보였다. 하이브리드 복합 재료는 558.4MPa로서 탄소 보강 복합 재료와 케블라 보강 복합 재료 사이의 값을 나타내었는데, rule of mixture에 의해 이론적으로 계산을 한 결과보다 5.1%의 강도저하를 보였다. 실험중의 파단 현상을 보면, 케블라나 탄소 100% 시편의 경우, 층

Table 1. Tensile properties with various laminate components

Property \ Stacking Sequence	CCCC	KKKK	CKKC
Tensile Strength (MPa)	730.32	447.6	558.4
Tensile Modulus (GPa)	11.56	6.58	8.6
Failure strain ($\times 10^{-3}$)	4.8	7.5	6.5

간 분리가 지연되어 일어남을 보였으며, 하이브리드 복합재료의 경우, 인장 초기에 층간 분리가 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 케블라와 탄소의 하이브리드 복합재료의 층간 전단력이 케블라나 탄소 100% 인 경우보다 작기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다.

또한 하이브리드 화에 따른 항복 변형율이 탄소나 케블라의 중간값보다 증가하는 결과를 나타내고 있다. 즉, 항복 변형율이 큰 케블라 섬유가 인장에 존재하는 경우, 변형율이 작은 탄소 섬유의 항복을 지연시켜 두가지 복합재료의 중간값보다 더 큰 항복 변형율을 나타내는 것으로 생각할 수 있다.

Fig.2는 탄소-탄소, 케블라-케블라, 탄소-케블라 층간의 층간 전단력을 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 탄소-케블라 층의 수치가 가장 낮음을 알

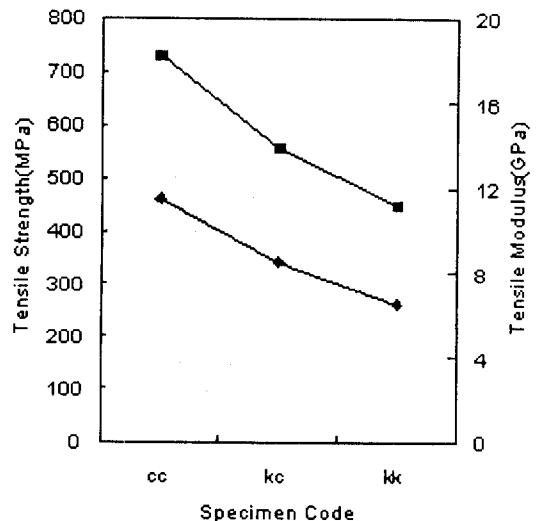


Fig. 2. Variation in the interlaminar shear strength of the composite with different reinforcement component.

수 있다. 이러한 현상은 보강 섬유인 탄소섬유와 케블라섬유간의 열수축의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 탄소-탄소 간이나 케블라-케블라 간에도 수지와 보강섬유, 또는 보강 섬유의 방향의 차이에 따라 microcrack이 발생가능하나 같은 종류의 보강재이므로 thermal residual stress는 탄소-케블라 층간의 물성에 가장 큰 영향을 끼친다고 보인다. 또한 이러한 층간 물성의 변화는 특히 충격과 굽힘 성질에 중요한 영향을 미친다.

Drop weight impact tester로 8가지 종류의 시편의 충격 실험을 했을 때의 결과를 Table. 2에 나타내었다.

표에서 보듯이 케블라를 보강 섬유로 사용한 경우 충격에너지 흡수면에서 더 높은 수치를 나타내었다.

KKCC의 적층 순서를 갖는 시편이 가장 큰 값을 보였는데, KKCC가 KKKK보다 더 뛰어난 충격 에너지 흡수를 나타낸 것은 층간 전단력의 영향이라고 할 수 있다.

전반적으로 볼 때, 케블라-탄소 이종의 보강 섬유가 만나는 위치가 많은 경우에 충격에너지 흡수가 늘어나는 경향을 보임을 알 수 있었다. 특히, 케블라와 탄소 섬유층을 교호 배열하여 이종보강섬유층의 접촉면이 많은 경우에 충격시 흡수에너지가 증가하였다. 이는 이종 섬유가 만나는 면에서의 층간 전단력 저하가 손상 면적, 혹은 층간 분리 면적의 확대를 가져오고, 그에 따라 충격에너지 흡수가 원활하게 일어나는 것으로 생각되어진다.

6가지 종류의 시편에 대한 충격 전후의 압축 강도의 결과를 Fig.3에 나타내었는데, 탄소 보강 복합 재료가 케블라 보강 복합 재료보다 충격 전 압축 강도에 있어서 두 배 이상의 값을 보였다.

충격 전의 압축 강도를 고찰해 보면 하이브리드

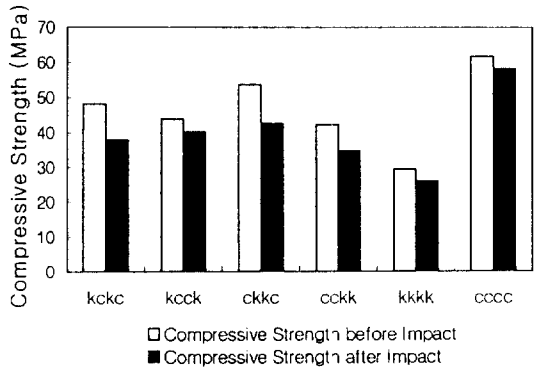


Fig. 3. Variation in the compressive strength of the composite with different stacking sequence.

복합재료의 경우, 적층 순서에 따라 압축 강도의 차이가 있다. 이는 압축 강도가 높은 탄소 섬유층의 배열상태에 따른 강도 변화로 생각된다.

충격에 의해 손상을 받는 경우, 이종 섬유의 층 사이에서는 층간 전단력이 약하기 때문에 층간 분리가 발생하기 쉽다. 이렇게 층간 분리가 발생하는 복합재료의 경우, moment of inertia가 줄어들기 때문에 압축 강도의 저하가 더 많이 발생하게 된다. 이러한 이유로, 층간 하이브리드 복합재료의 압축 강도 저하가 케블라나 탄소 섬유만이 보강되어 있는 경우보다 더 많이 나타나는 것으로 생각된다.

8가지 종류의 시편의 굽힘 강도와 굽힘 계수를 Fig. 4에 나타내었다.

탄소 보강 복합 재료가 가장 큰 587.12MPa의 굽힘 강도를 보이고 케블라 보강 복합재료가 가장 작은 199.53MPa의 굽힘 강도를 보였다. 또한 여

Table 2. Absorbed energy with various stacking sequence

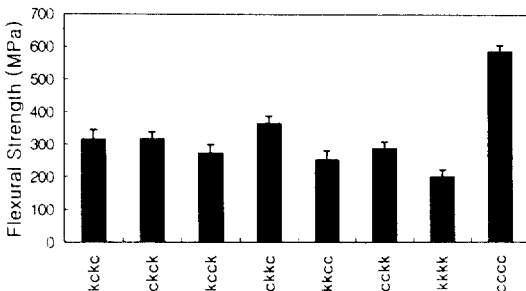
Stacking Sequence \ Property	KCKC	CKCK	KCCK	CKKC	KKCC	CCKK	KKKK	CCCC
Initiation Energy(J)	5.10	5.28	5.83	5.90	5.70	4.28	5.93	4.08
Propagation Energy(J)	8.25	6.25	7.13	5.40	8.50	7.26	7.30	7.30
Total absorbed Energy(J)	13.35	11.53	12.96	11.30	14.20	11.54	13.23	11.38

러 종류의 하이브리드 복합 재료는 그 사이의 값을 보였다.

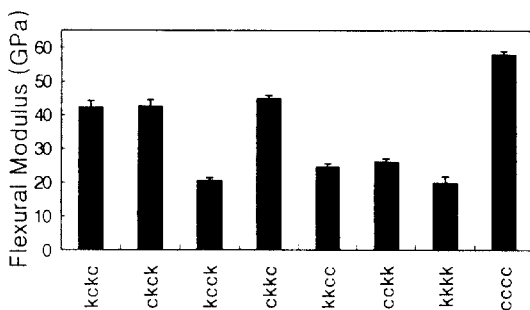
굽힘 실험시 중심부에 가해지는 하중으로 인하여 shear failure가 일어나는 면의 아랫 부분에서는 인장력이 가해지며, 윗 부분에서는 압축력이 가해진다. 탄소는 케블라에 비해 인장 강도와 압축 강도가 모두 뛰어나므로 탄소 보강 복합 재료가 케블라 보강 복합 재료보다 월등히 뛰어난 굽힘 성질을 보인 것이다. 하이브리드 복합 재료는 이 두 값의 사이에서 서로 다르게 위치하였는데, 이것은 적층 순서와 층간 전단력으로 설명할 수 있다.

하이브리드 복합 재료 중 CKKC가 가장 뛰어난 굽힘 성질을 보였는데 이것은 탄소가 바깥 쪽의 아랫 면과 윗 면에 각각 위치함으로써 인장력과 압축력에 대한 저항을 최대화하여 굽힘 성질에 있어서 최대값을 보인 것이다.

KKCC와 CCKK를 비교하여 보면 CCKK가 조



(a)



(b)

Fig. 3. Variation in the flexural (a) strength and (b) modulus of the composite with different stacking sequence.

금 큰 값을 보였는데, 이것은 탄소의 케블라에 대한 인장 강도의 크기보다 압축강도의 크기가 커서 결국 압축 강도의 기여도가 인장 강도의 기여도 보다 큰 데서 나온 결과로 분석된다. 실제로 인장 강도에 있어서 탄소 보강 복합 재료가 케블라 보강 복합 재료의 두 배 미만을 보인 반면, 압축 강도에 있어서는 두 배 이상을 보인 것을 보면 쉽게 이해할 수 있다.

CKCK와 CKKC를 비교하여 보면 CKKC가 더 큰 값을 보였다. 이것은 위에서 말한 것과 같이 적층 순서의 영향이 지배적일 것이지만 층간 전단력의 영향도 있을 것으로 생각 된다. 즉, 케블라간의 층간 전단력이 케블라와 탄소간의 층간 전단력 보다 크므로 굽힘 강도에 있어서도 더 큰 값을 보인 것으로 분석된다.

탄소 보강 복합 재료와 케블라 보강 복합 재료의 열적 안정성을 알아보고 하이브리드 복합 재료가 케블라 보강 복합 재료의 열적 안정성을 얼마나 증가시킬 수 있나에 대해 조사하기 위해 열처리후 층간 전단력 실험과 굽힘 실험을 행하였다.

온도가 올라가 열이 가해 질 때, 탄소 라미네이트와 케블라 라미네이트간의 열 팽창 계수의 차이와 기지물질인 비닐 에스테르와 보강재 사이의 열팽창 계수의 차이로 인해 층간이나 계면에서의 micro-crack이 발생한다. 또한 냉각을 시킬 때 열 수축 정도의 차이로 인한 층간이나 계면에서의 crack 발생이 열적 안정성을 저하시키는 주요한 요인이 된다.

탄소 보강 복합 재료가 케블라 보강 복합 재료 보다 열적 안정성이 뛰어나다는 결과가 나왔다. 탄소 섬유는 열 팽창 계수가 $0.2 \times 10^{-6} / K$ 를 보이나, 케블라 섬유는 $-2 \times 10^{-6} / K$ 정도를 보인다. 즉, 탄소 보다 케블라가 열에 의한 부피의 변화가 커서 기지물질인 비닐 에스테르와의 계면에서의 crack이 더 크게 발생한 것으로 분석할 수 있다.

하이브리드 복합 재료에서는 기지 물질과 보강재사이의 계면에서 뿐만아니라 탄소 보강 라미네이트와 케블라 보강 라미네이트 사이의 층간에서도 crack이 발생하여 물성 저하에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 그러나 탄소의 보강에 의해서 crack의 정도는 케블라 보강 복합 재료 보다 적은 양을 보여 열적 안정성을 증대시킬 수 있었다.

열처리 횟 수에 따른 층간 전단력의 변화를 Fig. 5에 나타내었다.

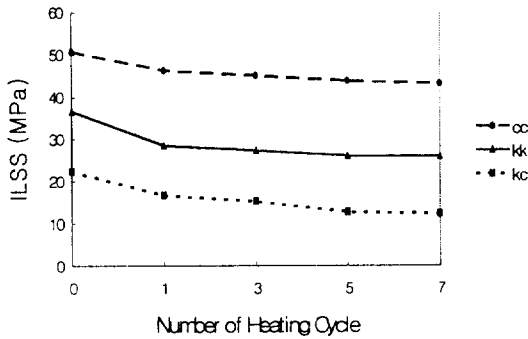


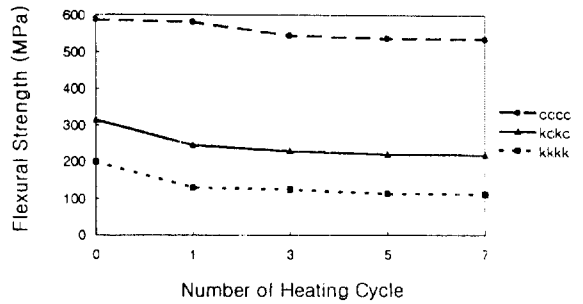
Fig. 5. ILSS with number of cycles of heat treatment at 250°C.

열처리 후의 층간 전단력은 탄소 보강 복합 재료가 완전한 감소를 보인데 비해 케블라 보강 복합 재료는 다소 큰 감소를 보였다. 케블라와 탄소간의 층간 전단력은 케블라간의 그것 보다 작지만, 열적 안정성에 있어서 탄소의 보완으로 잔여 층간 전단력 보유율은 더 큰 값을 나타냈다. 하지만 탄소간, 케블라간의 층간에서의 열팽창 계수나 열 수축의 차이 보다 케블라와 탄소간의 그것이 더 크므로 rule of mixture에 의한 예상 값 보다 더 작은 값을 보였다.

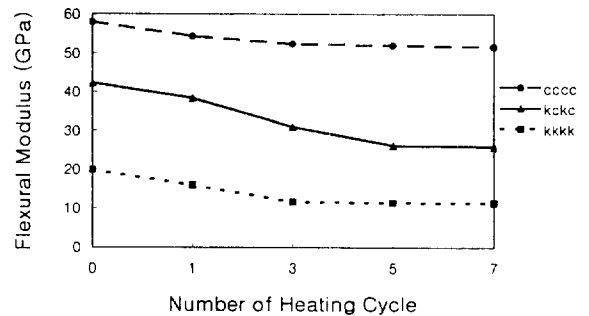
열 처리 횟 수에 따른 굽힘 강도 및 계수의 변화를 Fig.6에 나타내었다. 케블라 보강 복합 재료는 물성의 상당한 감소를 보였으나, 탄소 보강 복합 재료는 완전한 감소를 보였다. 또한 하이브리드 복합 재료에 있어서는 그 중간 값을 보였다. 열처리 후 wight의 loss는 일어나지 않지만, 층간 전단력에서와 마찬가지로 열 팽창 계수나 열 수축의 차이로 층간이나 계면에서 발생한 crack이 물성 저하에 중요한 요인으로 작용하였다.

하이브리드화하여 줌으로써 상대적으로 약한 케블라 보강 복합 재료의 열처리 후 잔여 굽힘 강도를 어느 정도 보완할 수 있었다. 하지만 탄소간, 케블라간의 층간에서의 열팽창 계수나 열 수축의 차이 보다 케블라와 탄소간의 그것이 더 크므로 rule of mixture에 의한 예상 값 보다 더 작은 값을 보였다.

4. 결 론



(a)



(b)

Fig. 6. Variation in the flexural strength(a) and modulus(b) with number of cycles of heat treatment at 250°C.

인장 강도, 굽힘 강도, 압축 강도 등의 역학적 성질 및 열적 안정성이 우수한 탄소 직물과 내충격성이 뛰어난 케블라 직물을 적층하여 역학적 성질 및 열적 안정성에 대한 물성 변화를 연구하였다.

인장 실험에서는 CCCC, KKKK, CKKC에 대해서 인장 강도, 인장 계수, failure strain을 조사하였다. 탄소 보강 복합 재료와의 하이브리드화에 의해서 케블라 보강 복합 재료의 인장 강도가 약 25%, 인장 계수가 약 31% 증가 하였다.

탄소 보강 복합 재료 라미나간, 케블라 보강 복합 재료 라미나간, 탄소와 케블라 보강 복합 재료의 라미나 사이의 층간 전단력에 있어서는 성형시 가해진 열을 냉각시키는 과정에서 발생하는 열 수축의 불균형으로 인해 탄소 보강 복합 재료와 케블라 보강 복합 재료사이의 층간 전단력이 가장 작은

값을 보였다.

8종류의 적층 순서(CCCC, KKKK, KCKC, CKCK, KCKK, CKKC, KKCC, CCKK)에 따라 충격과 굽힘 실험을 행하였는 데, 내충격성과 굽힘 성질에 있어서는 적층 순서와 층간 전단력이 큰 영향을 미쳤다.

충격 실험에서는 케블라 보강 복합 재료 라미나를 모두 충격을 받는 윗부분에 배치한 재료가 케블라 보강 복합 재료 라미나로만 되어 있는 것보다 더 높은 충격 에너지 흡수 능력을 보였다. 굽힘 성질에 있어서는 hybrid composite중 인장 강도와 압축 강도가 큰 탄소 보강 복합 재료 laminar가 양 바깥쪽에 위치한 재료가 가장 좋은 역학적 성질을 보였다.

결국 인장, 굽힘, 압축 등의 역학적 물성에서는 탄소 보강 복합재료, 탄소/케블라 하이브리드 복합재료, 케블라 보강 복합 재료의 순으로 높은 값을 보였고, 충격 실험에서는 하이브리드 효과가 매우 높음을 보여 주었다.

열처리 후 굽힘 성질 및 층간 전단력에서는 탄소 보강 복합 재료가 가장 우수한 성질을 보였으며 하이브리드화에 의해서 케블라 보강 복합 재료의 열적 안정성을 증가시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995-1998년도 한국과학재단 특정연구비 지원에 의한 결과(95-0300-02-04-3)이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. L. Hancox, "Fibre Composite Hybrid Materials (ed.Hancox)", Applied Sci. Publishers LTD., London, 1981.
2. C. Zweben, J. Mat. Sci., 12, 1977, pp.1325-1337.
3. I. L. Kalnin, ASTM STP 497, 1973, pp. 551-563.
4. P. K. Mallick and L. J. Broutman, J. Test. Eval., 5, 1977, pp.190-200.
5. T. Hayashi, 8th Reinforced Plastics Conf., Brighton, UK, 1972, pp.149-152.
6. L. J. Broutman and A. Rotem, 28th SPI Conf., Washington, USA, 1973, 17B1-8.
7. F. J. Bradshaw, G. Dorey and G. R. Sidey, "Designing to Avoid Mechanical Failure", Plastics Institute Conf., London, 1973, paper13.
8. A. R. Bunsell and B. Harris, ICCM, vol. 1(eds E.scola, E. Andersen, I. Toth and B. R. Noton), AIME, NY, 1975, pp.174-190.
9. Yoshihiko Uematsu, Takayuki Kitamura and Rynichi Ohtani, "Delamination Behaviors of a Carbon-fiber-reinforced Thermoplastic Polymer at High Temperature", Comp. Sci. and Tech., 53, 1995, pp.333-341.
10. J.N. Rossettos and X. Shen, "On the Axial and Interfacial Sheer Stresses due to Thermal Mismatch in Hybrid Composite Sheets", Composites Science and Technology, 54, 1995, pp.417-422.