

論文

CFRP 복합재료의 열잔류응력에 관한 연구

이두면* · 이지환*

A Study on Thermal Residual Stress of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites

Du Myun Lee and Chi Hwan Lee

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the thermal residual stress of CFRP using thermal strain and temperature dependence of curvature of laminate. For the purpose, C/Epoxy and C/PEEK laminates were made with two different lay-ups such as $[0/\pm 45/90]_s$ and $[0_4/90_4]_T$, respectively. Coefficients of thermal expansion (C.T.E.) of C/PEEK composites was greater than that of C/Epoxy composites in fiber angle of 0° to 90° . C.T.E. of transverse direction to the fiber in C/PEEK composites have changed significantly at transition temperature of 143°C . In $[0/\pm 45/90]_s$ laminate, C/Epoxy composites exhibited compressive residual stress in fiber direction and tensile residual stress of 20 MPa in transverse direction to the fiber. In $[0_4/90_4]_T$ laminate, the curvature of C/PEEK composites was found to be much greater than that of C/Epoxy composites. This results from the larger thermal shrinkage which caused a increase of the residual stress in C/PEEK composites compared with C/Epoxy composites.

초 록

본 연구에서는 CFRP 복합재료의 열잔류응력을 열변위(thermal strain)의 차이와 곡률의 온도 의존성을 통하여 검토하였다. C/Epoxy 복합재료와 C/PEEK 복합재료의 적층은 각각 $[0/\pm 45/90]_s$ 와 $[0_4/90_4]_T$ 가 되도록 적층하였다. 열팽창계수에 있어서 C/PEEK 복합재료가 0° 에서 90° 사이의 모든 각도에서 C/Epoxy 복합재료보다 크게 나타났다. C/PEEK 복합재료의 경우 섬유 횡방향의 열팽창계수는 143°C 의 천이온도에서 급격히 달라지게 되었다. $[0/\pm 45/90]_s$ 로 적층한 C/Epoxy 복합재료에서 섬유방향으로는 압축잔류 응력이 남고, 섬유 횡방향으로는 인장잔류응력(20 MPa)이 남는 것

* 인하대학교 금속공학과

으로 나타났다. $[0_4/90_4]_T$ 로 적층하였을 경우 C/PEEK 복합재료가 C/Epoxy 복합재료에 비해 열수축이 크기 때문에 곡률이 더 큰 것으로 나타나 재료내의 잔류응력은 더 많이 형성된 것으로 생각된다.

1. 서 론

복합재료는 서로 다른 두가지 구성물질이 혼합되어 단일재가 가지고 있는 기계적 성질보다 우수한 성능의 새로운 재료가 탄생되는 것이다. 일반적으로 모재에 섬유를 이용하여 강화시킨 단층(lamina)을 만들고, 섬유의 방향을 조절하여 다층인 복합 적층판을 만든다. 복합재료는 종래의 재료에 비하여 비강도, 비강성이 높아 구조의 경량화를 기할수 있으며, 각 적층재의 쌓는 각도와 적층 순서 그리고 기지재가 바뀔때 따라 복합재료의 특성이 상당히 달라짐으로서 섬유의 방향을 조절하여 재료를 효율적으로 사용할 수 있다. 기지재로서 Epoxy는 열경화성수지로서 복합재료의 기지재로 현재까지 가장 많이 사용되고 있으나 제조시간이 길고, 균열성장에 대한 저항성이 낮으며, 수분을 흡수하여 기계적 특성이 저하되는 단점이 있는 반면, PEEK(polyetheretherketon)은 열가소성 수지로서 Epoxy의 단점을 보완하며 특히 층간파괴인성이 높아 차세대 항공기 재료로 각광을 받고 있어 그에 대한 연구가 요구되고 있는 실정이다[1-3]. 그러나 PEEK는 Epoxy에 비해 열수축이 크기 때문에 잔류응력이 많은 단점이 있다. 잔류응력이 발생하는 원인은 크게 (1)섬유의 배열 방향에 따른 열팽창의 차이 (2)섬유와 기지재의 열팽창의 차이 (3)경화온도 (4)수분 흡수와 불균질한 응고등에 의해 생긴다. 이러한 복합재료의 잔류응력은 복합재료의 파괴에 커다란 영향을 미치며 복합 구조물의 설계에 있어 무시할수 없는 요인으로 작용하고 있다. 따라서 본 연구에서는 $[0/\pm 45/90]_s$, $[0_4/90_4]_T$ 로 적층한 C/PEEK와 C/Epoxy 복합재료를 이용하여 온도에 따른 열변위 (thermal strain)의 차이와 곡률(curvature)의 온도 의존성을 통하여 CFRP 내부의 열 잔류응력을 Timoshenko의 bimetallic strip theory를 이용하여 해석 하고 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 소재

본 실험에 사용된 소재는 ICI Co.에서 생산된 일방향 AS4/APC-2 (C/PEEK) prepreg ($300 \times 300 \times 0.125\text{mm}^3$)와 Hercules Co.에서 생산된 일방향 AS4/3501-6(C/Epoxy) prepreg($300 \times 300 \times 0.125\text{mm}^3$)를 사용하였다.

2-2. 시편의 제작

Prepreg의 적층과정은 복합재료의 성형시 가장 중요한 과정중의 하나이며, 양호한 성형품을 만들기 위하여 prepreg 뿐만 아니라 과잉 수지를 흡수하는 bleeder, 적층된 laminate 와 mold의 분리를 쉽게 해주는 release teflon film, laminate에 진공을 통하게 해주는 breather등이 필요하다. 시편은 그림 1과 같이 준비된 process material를 적층한 후 그림 1과 그림 2와 같은 curing cycle을 통하여 C/PEEK prepreg는 Hot press방법으로, C/Epoxy prepreg는 Autoclave방법으로 제작하였다.

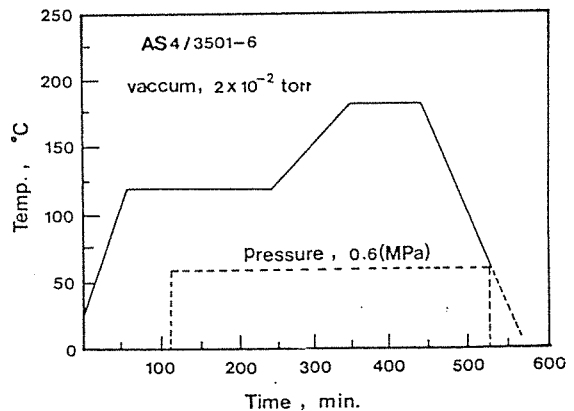


Fig. 1. Curing cycle for a C/Epoxy prepreg.

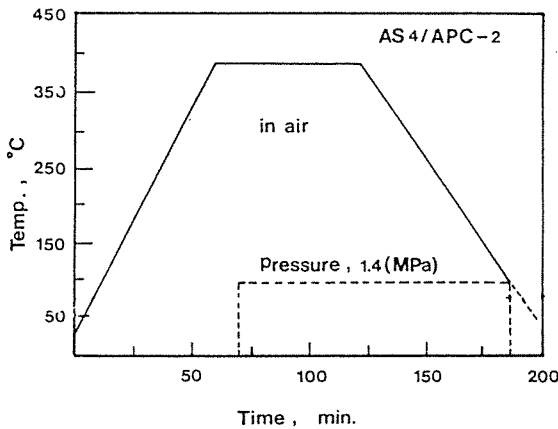


Fig. 2. Curing cycle for a C/PEEK prepreg.

2-3. 열팽창과 잔류변형률의 측정[4]

CFRP 복합재료의 열팽창 계수는 섬유 방향에 따라 달라진다. 본 연구에서는 두께 1mm, 폭 45 mm, 그리고 길이 140mm인 C/Epoxy, C/PEEK 일 방향 복합재료 시편에 대한 열팽창 계수를 측정하였다. 일방향 적층판의 열팽창은 섬유방향으로부터 30°, 45°, 60° 그리고 90°방향에 대하여 측정하였다. 그리고, 잔류응력을 평가하기 위하여 일방향과 [0/±45/90]s로 적층한 CFRP 복합재료의 thermal strain을 측정하였다. C/Epoxy의 경우 기지로 사용된 Epoxy 수지의 사용온도라 여겨지는 150°C 까지 C/PEEK의 경우, 상온~300°C까지 30°C 간격으로 측정하였다. 그리고 본 연구에서는 온도가 300°C까지 제어 될 수 있는 electric oven을 사용하여 strain gauge technique을 이용하여 측정하였다. Strain gauge법은 이방성 재료(anisotropic material)에 적용할 경우 온도의 변화 때문에 생기는 gauge의 특성 변화에 대해서 보정을 행할 필요가 있다. 일반적으로 온도보정은 이미 알고 있는 기준재료(reference material)에 동일한 strain gauge를 부착시켜 보정을 한다. 따라서, 복합재료의 진변형률(true thermal strain)은 다음의 식에 의해 구할수 있다.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_u - \varepsilon_r + \varepsilon_{tr}$$

ε_t = the true thermal strain

ε_u = the apparent (uncorrected) strain in the composites

ε_r = the apparent (uncorrected) strain in the reference material

ε_{tr} = the known thermal expansion of the reference material

기준재료는 일반적으로 aluminium oxide, fused quartz 그리고 titanium silicate 를 사용하며 각각의 열팽창 계수는 $6.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $0.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $0.03 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 이다. 본 연구에 사용된 기준재료(reference material)는 titanium silicate를 이용하였으며, strain gauge는 WK-06-125AD-350(measurement group, Inc.)를 사용하였다.

2-4. 온도에 따른 곡률(Curvature)의 측정

열경화성 (thermosetting) 재료인 C/Epoxy와 열가소성(thermoplastic) 재료인 C/PEEK cross-ply composites strips를 [0°] 4장, [90°] 4장을 적층한 후 각각 Autoclave 와 Hot press를 이용하여 제작하였다. 그리고, 이 두가지 복합재료를 길이 140mm, 폭 45mm, 두께 1mm 로 잘랐다. 곡률반경 r은 높이 δ , 호의 길이 X 를 측정하여 다음의 식에 의하여 구할수 있다.

$$r = (\delta^2 + X^2)/2\delta$$

곡률(Curvature)의 온도 의존성은 가열과 냉각하는 동안 electric oven 속에서 10°C 간격으로, 그 높이는 traveling microscope, 그리고 호의 길이는 steel ruler 로 측정하였다[5].

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 열팽창 계수

그림 3 과 그림 4 는 C/Epoxy와 C/PEEK복합재료의 열팽창 계수를 측정한 값을 나타낸 것이다. 섬유방향과 섬유횡방향의 열팽창 계수를 각각 α_L , α_T

로 나타내면 복합재료의 열팽창 계수는 다음의 식에 의하여 나타낼 수 있다.

$$\alpha_0 = \alpha_L \cos \theta + \alpha_T \sin \theta$$

본 실험에서 열팽창 계수는 윗식과 거의 일치하고 있는 것으로 나타났다. 복합재료에서 섬유방향의 열

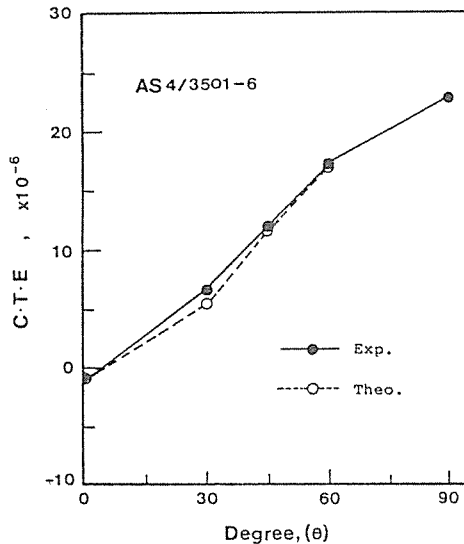


Fig. 3. Angular variation of thermal expansion coefficient for unidirectional C/Epoxy composites.

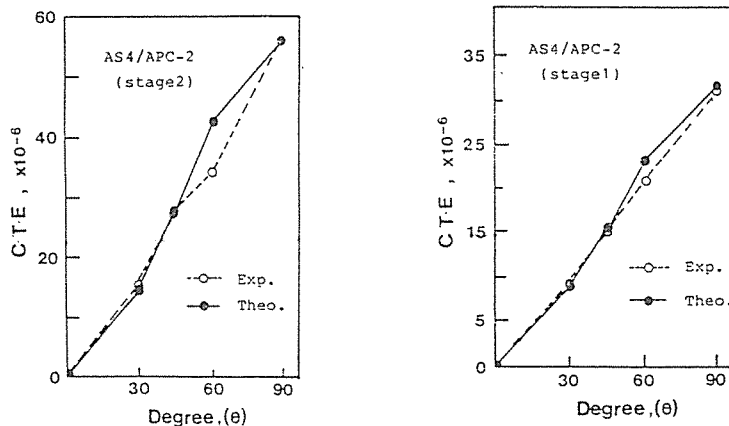


Fig. 4. Angular variation of thermal expansion coefficient for unidirectional C/PEEK composites.

팽창계수는 섬유의 탄성계수가 기지의 탄성계수보다 훨씬 크기 때문에 섬유의 열팽창계수와 거의 일치하며 섬유횡방향의 열팽창계수는 기지(matrix)의 영향이 크게 작용하고 있기 때문에 커다란 양의 열팽창계수를 갖게 된다. 그림 4는 C/PEEK 복합재료의 섬유방향에 따른 열팽창계수를 나타낸 것으로 stage 1은 143°C 까지의 열팽창계수이고 stage 2는 143°C 이상의 온도에서 열팽창계수를 나타낸 것이다. 이 천이온도 (143°C) [1, 5, 6]를 중심으로 열팽창특성이 커다란 차이를 나타내고 있다. 이것은 그림 6에서 볼 수 있듯이 143°C 근방에서 C/PEEK의 배향에 따라 다르나 [90°]의 섬유배향의 복합재료는 PEEK 기지의 영향으로 Thermal strain이 급격하게 커지기 때문인 것으로 사려된다. CFRP의 열팽창에 관하여는 YATES 등의 계통적인 연구가 있다. 이들은 CFRP의 열팽창에 미치는 요인으로서 (1) 섬유의 type 과 그들의 배향 (2) 섬유의 함량 (3) 수지의 경화특성 등을 들고있다. 탄소섬유의 열팽창계수는 섬유방향과 섬유횡방향이 각각 크게 다르기 때문에 섬유방향으로는 음의 값을, 섬유횡방향으로는 양의 값을 갖는다. 기지재료는 모두 양의 열팽창계수를 갖게 되며 탄소섬유로 강화할 경우 섬유방향으로는 음의 열팽창계수를, 섬유횡방향으로는 양의 열팽창 계수를 갖게 된다. 이러한 성질로 인하여 CFRP설계시 두께방향으로 섬유의 배열각도가 비대칭이 될 경우 평판을 얻지 못하게 된다.

3-2. 잔류응력과 변형률

복합 구조물의 design 과 평가를 하는데 있어 열적인 하중에 의하여 생기는 잔류응력을 고려해야 한다 [7]. 유리, 금속, 무기 기지 복합재료의 잔류응력은 제조공정 또는 경화후에 복잡하게 나타난다. 미시 역학적 경화응력은 기지재의 부피 수축, 냉각후의 기지와 섬유사이의 열팽창계수차이, 그리고 불균일한 응고(solidification)에 의해 생긴다. 유리기지 복합재료의 경우, 수분의 흡수는 잔류응력을 더 복잡하게 만들며, 이 응력의 효과는 평가되기 어렵고 직접 측정할 수 없다. 경험적으로 측정된 단층강도(ply strength)는 잔류응력에 의해 상당히 영향을 받음을 알 수 있다. 또 다른 잔류응력의 형태는 거시역학적 측면으로 살펴 볼 수 있다. 왜냐하면, 복합재료는 이방성을 가짐으로, 섬유 방향보다 섬유 횡방향의 열수축이 더 크기 때문이다. 냉각후 수축의 차이와 수분흡수후의 팽창의 차이는 거시 역학적 잔류응력을 증가시킬 것이며, 고전적층판이론(classical laminate theory)를 이용하여 이 응력을 쉽게 계산할 수 있다. 복합재료내의 잔류응력은 적층된 각층의 이방성 열변형(anisotropic thermal deformation)에 의해 경화하는 동안 생기게 되며, 열경화성수지에 대한 연구는 이미 보고된 바가 많으나 최근 항공기재료로 각광을 받고 있는 열가소성수지(thermoplastic resin)에 대한 연구는 최근 많은 분석과 실험이 행해져 오고 있다[4].

그림 5와 그림 6은 $[0^\circ]_{8T}$ 에 대한 C/Epoxy와 C/PEEK 복합재료의 각각의 온도와 섬유의 배열 방향에 따른 thermal strain 을 나타낸 것이다. 본 그림에서 볼 수 있듯이 섬유 방향으로는 음의 열적인 변형율을 갖고 섬유횡방향으로는 온도가 증가함에 따라 변형율이 크게 증가하고 있음을 보여준다. 특히, C/PEEK 복합재료에서, thermal strain은 천이온도(143°C)를 중심으로 급격히 증가하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 섬유배열향에 따른 thermal strain의 차이는 열잔류응력으로 재료내에 남게 된다. 그림 7 은 $[0/\pm 45/90]_s$ 로 적층한 C/Epoxy 복합재료의 thermal strain을 나타낸 것이다. 자유단층 (free lamina)의 경우가 복합화 시켰을 경우보다 열팽창이 훨씬 큼을

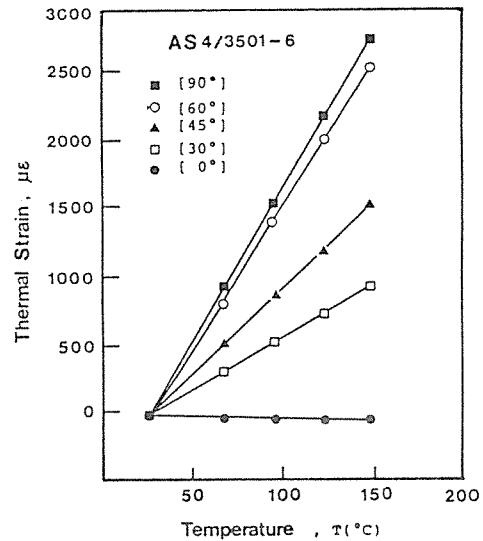


Fig. 5. Thermal strain in $[0^\circ]_{8T}$ C/Epoxy specimen as a function of temperature.

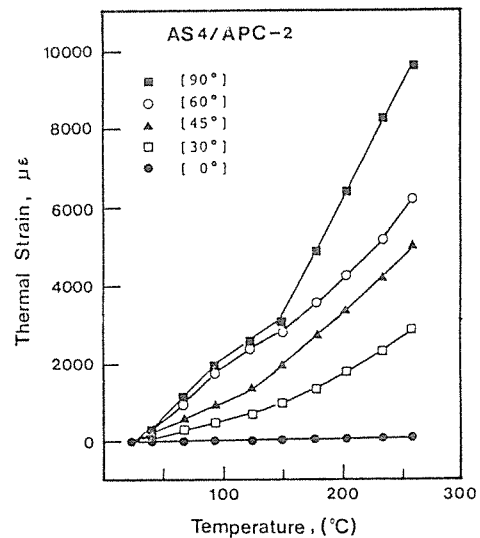


Fig. 6. Thermal strain VS. temperature $[0^\circ]_{8T}$ C/PEEK specimen.

알 수 있다. 결국 그림 8의 일방향 시편의 구속되지 않은 열팽창과 그림 7의 angle-ply laminate의 구속된 열팽창의 차이가 재료내에 열잔류변형률로 남음을 예

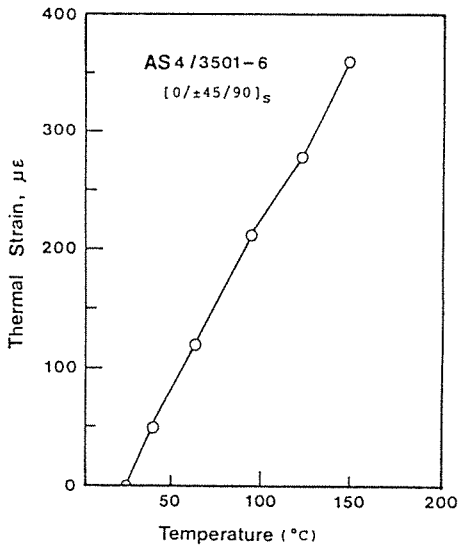


Fig. 7. Thermal strain VS. temperature [0/±45/90]_s C/Epoxy specimen.

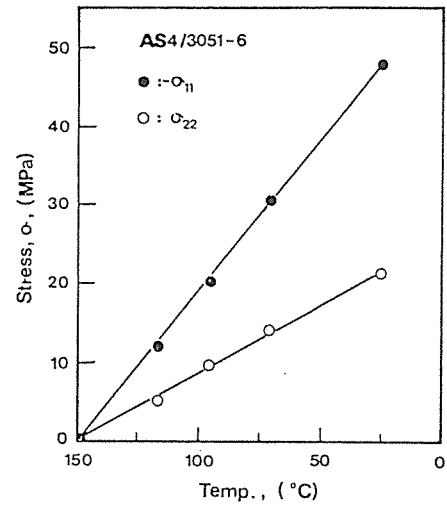


Fig. 9. Residual stress in [0/±45/90]_s C/Epoxy specimen.

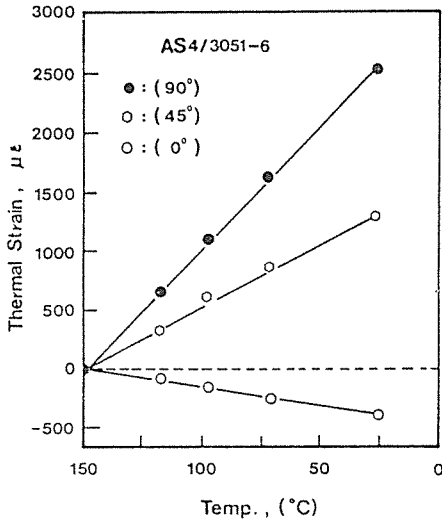


Fig. 8. Residual stress in [0/±45/90]_s C/Epoxy specimen.

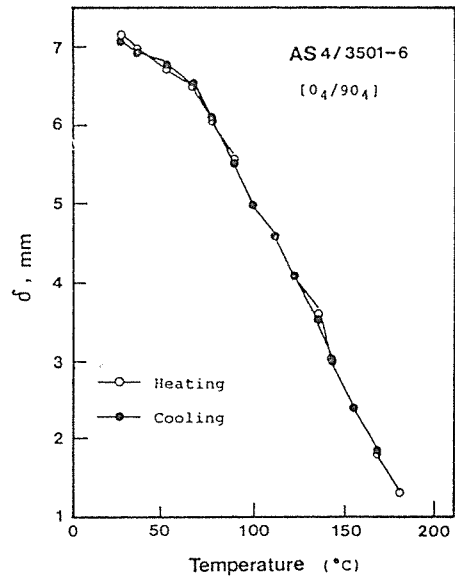


Fig. 10. Strip displacement as a function of temperature during heating and cooling for a C/Epoxy composites.

측할 수 있으며 이를 그림 8에 나타냈다. Thermal strain은 $\alpha\Delta T$ 이므로 150°C 부근에서는 잔류응력이 완화된 상태에 있으므로 잔류 변형율은 거의 0에 가깝고 상온으로 냉각되면서 잔류변형율이 재료내에 크게 남

을 알 수 있다. 상기의 잔류변형율로 우리는 다음의 anisotropic constitutive relation을 이용하여 잔류응

력을 계산할 수 있으며 그림 9 에 나타내었다.

$$\{\sigma\} = [Q] \{\epsilon\}$$

섬유방향으로는 인장잔류응력이 남고 섬유횡방향으로는 압축잔류응력이 남는다. 특히, 섬유 횡방향의 잔류응력은 약 20 MPa 정도나 됨으로 일방향 C/Epoxy 복합재료의 섬유종방향 인장강도(52 MPa)의 약 40% 정도나 차지하고 있음을 알 수 있다. 경화과정(curing process)동안 생기게 되는 이 잔류응력은 재료의 섬유횡방향으로 파괴의 주 원인이 됨을 예측할 수 있다. 복합재료 구조에서 잔류응력은 섬유와 Polymer 기지 사이의 열팽창 계수의 차이와 경화온도의 차이로 생기게 되며 특히, 기지내의 인장잔류응력은 특히 중요하다. 왜냐하면 이 응력은 Polymer인장강도에 중요한 영향을 끼치며 원하지 않은 파괴를 가져올 수 있기 때문이다[4].

3-3. 곡률 시험

복합재료 적층시 비대칭으로 적층하였을 경우 열

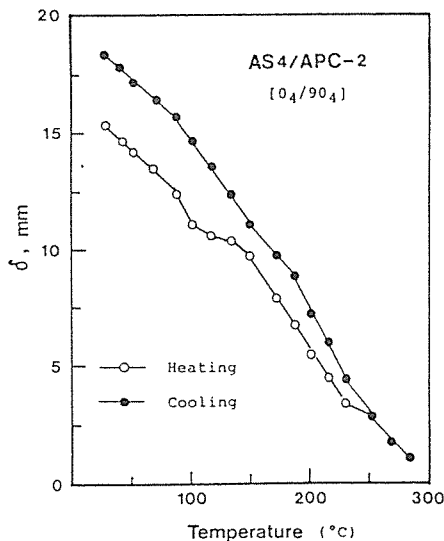


Fig. 11. Strip displacement as a function of temperature during heating and cooling for a C/PEEK composites.

수축의 차이에 의해 곡률이 생기게 되는데 그림 10와 그림 11은 가열과 냉각하는 동안 $[0_4/90_4]_T$ C/Epoxy 복합재료와 C/PEEK 복합재료의 Strip displacement(δ)의 변화를 나타낸 것이다. C/Epoxy 복합재료의 경우 온도가 증가함에 따라 잔류응력의 완화로 높이는 서서히 감소하였고 가열과 냉각곡선이 잘 일치함을 관찰할 수 있다. 이것은 Epoxy의 경우 분자들이 서로 엉켜있는 cross-linked 구조를 갖기에 어떤 결정화에 대한 문제가 없기 때문인 것으로 사려된다 [6]. 이에반해 C/PEEK 복합재료의 경우 C/Epoxy 복합재료에 비해 열수축이 더 크기 때문에 더 많이 휘어져 있음을 알수있으며 가열과 냉각곡선은 일치하지 않았다. 이러한 불일치가 생기는 이유는 잘 알려져 있지 않지만 시편의 냉각조건과 관련이 있는 것으로 사려된다. 복합재료를 제조하는 동안에는 1.5 MPa의 압력하에 냉각을 함으로서 시편은 평면을 유지해 최종시편에서 Internal damage를 관찰할 수 없었으나 실험하는 동안에는 압력이 없는 상태에서 냉각을 하기에 Internal damage가 가끔 관찰되었다는 보고가 있다[5]. 그리고, 잔류응력의 원인이 되는 열수축의 차이의 양을 직접적으로 알 수 있는 dimension curvature (h/r)를 다음의 Timoshenko의 bimetallic strip theory로 부터 구하였다.

$$\frac{h}{r} = \int_{T_0}^T \frac{24(\alpha_0 - \alpha_{90})}{(14+n+1/n)} dT$$

h : 판의 두께(strip thickness)

r : 곡률반경(radius of curvature)

n : E_0/E_{90}

$1/n$: E_0/E_{90}

α_0/α_{90} : 열팽창계수(The coefficient of thermal expansion)

그림 12와 그림 13은 $[0_4/90_4]_T$ 복합재료의 가열과 냉각시 $[0_4/90_4]_T$ C/Epoxy와 C/PEEK 복합재료의 dimensionless curvature의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. C/PEEK 복합재료는 C/Epoxy에 비해 열수축이 크기 때문에 dimensionless curvature는 더 큰 것으로 나타났으며 가열시에 dimensionless curvature는 100~150°C 사이에서 완만하게 감소하였다. 이 완만한 감소는 143°C의 천이온도 근처에서

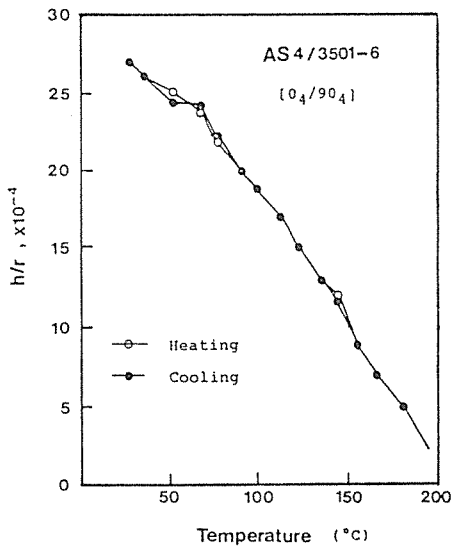


Fig. 12. Dimensionless curvature as a function of temperature during heating and cooling for a C/Epoxy cross-ply composites.

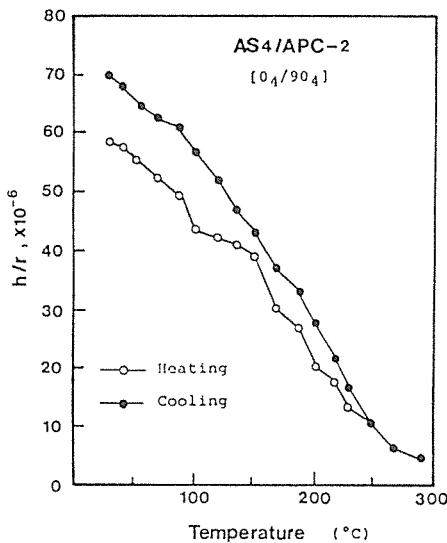


Fig. 13. Dimensionless curvature as a function of temperature during heating and cooling for a C/PEEK cross-ply composites.

용융점인 332°C 근처임을 예측할수 있다. 냉각시에, dimensionless curvature는 300°C 정도에서 증가하기 시작하고 이러한 증가는 200°C 근처에서 현저하게 나타나기 시작한다. PEEK의 경우 잔류응력은 결정화가 완전히 이루어진 후 형성되기 시작한다. 따라서 300°C는 PEEK의 결정화온도(319°C) 근처임을 알수 있다.

4. 결 론

1) C/PEEK 복합재료의 열팽창계수는 C/Epoxy에 비해 크게 나타났으며, 섬유방향의 열팽창계수는 천이온도(143°C)를 중심으로 커다란 차이 ($31.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \rightarrow 56 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)가 나타났다.

2) 복합재료 적층시 비대칭 ($[0_4/90_4]_T$)으로 적층하였을 경우 curvature가 생김을 알 수 있고, 온도에 따른 curvature는 C/PEEK가 C/Epoxy에 비해 훨씬 크게 나타나 C/PEEK복합재료가 재료내에 더 큰 잔류응력이 남아있는 것으로 사료된다.

3) $[0/\pm 45/90]_s$ C/Epoxy 복합재료에서 섬유방향으로는 압축 잔류응력이 남고, 섬유 횡방향으로는 인장잔류응력 (20 MPa)이 남는다. 이 응력은 일반향복합재료의 섬유 횡방향의 인장강도 (52 MPa)의 약 40% 정도나 차지하고 있다.

5. 후 기

본 연구는 미국의 U.D.R.I.의 김 난영 박사님의 도움으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Jeromidis and A.T. Parkyn, J. of Comp. Mat. Vol. 22, p. 401, 1988
2. G. Gray and G.M. Savage, Metal and Materials, 513-517, 1989
3. N.G. Marks, Metals and Materials, Aerospace Materials, 456-459, 1978
4. I.M. Daniel and J.L. Mullineaux, Composite

발생하는 변화에 기인된 것으로 사려된다[5]. 그리고 300°C 근처에서 curvature는 거의 0이 된다. 이점은

Materials : Testing and Design (Second Conference) ASTM STP 497 257-272, 1972

5. J.A. Nairn and Paul zoller, ASTM STP 937, 931-945, 1986

6. T.J. Reinhart, Engineered Materials Handbook, Applied ASM INTERNATIONAL, 1987. 11

7. R.M. Jones, Mechanics of Composite Material, McGraw-Hill, 1975
