

# 고온 등온환경하의 탄소섬유/에폭시 단일방향 복합재료의 열화 예측모델 개발

정기모\* · 최흥섭\* · 김창호\* · 한종원\*\* · 남재도\*\*\*

## Study on Thermal Degradation Behavior of Unidirectional Carbon Fiber/Epoxy Composite Due to Isothermal Environment

**Key Words** : composite, weight loss, thermal degradation, oxidative degradation

### ABSTRACT

Weight loss experiments have been performed for unidirectional carbon fiber/epoxy laminates under both isothermal and cyclic thermal conditions. It was found that weight losses were the result of both specimen-geometry dependent oxidative degradation and volumetric geometry dependent thermal degradation. Thermal degradation was found to play a major role in the overall weight loss process, and photomicrographs of cross-sectioned, aged specimens confirmed this fact. A method to predict the effect of isothermal environment on the weight loss was introduced and found to be in good agreement with experimental data at temperatures near Tg (glass transition temperature).

### 1. 서론

산업이 고도화 되고 세분화됨에 따라 항공우주, 자동차, 스포츠, 건설등 다양한 분야에서 금속소재 등과 같이 전통적으로 사용 되어 오던 소재를 신 금속합금, 세라믹이나 복합재료등으로 대체하여 해당분야의 가격 경쟁력을 갖추거나 새로운 기능을 부여하려는 욕구가 증대되고 있다. 이러한 여러 소재 중 epoxy, bismaleimides, cyanate esters 및 phenolics 을 기지로 하는 고기능 고분자 복합재료 (advance polymeric composite)는 비강도 특성, 내식성 및 피로 특성이 우수하여 항공우주구조물의 무게감소뿐만 아니라 수명 및 유지-보수 기간이 증대될 것으로 기대되어 항공우주분야에서 중요한 대체재로 인식되어 왔다. 고분자 복합재료는 최근 까지 대형 항공기 구조물의 2 차 구조물의 제작에 사용되고 1 차 구조물인 동체 나 날개등에는 사용이 제한되어 왔는데 이는 기존의 금속재료에 비해 고온 다습 환경하의 장단기 물성특성 및 손상허용 값 등에 대한 자료 부족[2], 항공기 제작사의 보수적 관점등등에 기인 한다고 볼 수 있다. 최근에는 이러한 문제도 점차 개선되어 고분자 복합재료도

1 차 구조물의 제작에도 본격적으로 적용되고 있는 시점에 있으나 고분자 복합재료의 항공기 운항 조건 (열습기 주기조건, 정/동하중 조건, 자외선노출, 항공유 및 작동유 영향, 페인트 제거시 기계/화학적 환경)하에서의 장기간 물성 특성은 여전히 많은 사람들의 연구의 대상이 되고 있다<sup>(1)</sup>. 거의 모든 고분자 복합재료는 시간이 경과함에 따라 하중 및 외부 환경영향과 고분자의 물리/화학적 반응에 의해 구조적으로 열화(degradation) 되어 강도, 강성 및 밀도 등이 저하되는 것으로 알려져 있다. 복합재료 구조물이 정상적으로 운용되는 정상온도(normal temperature) 부근에서는 고분자는 대기중의 산소와 매매 느리게 반응하여 구조물의 수명보다 더 긴 매우 긴 시간 후이나 그 영향이 감지될 수 있으나 이러한 산소에 의한 열화(oxidative degradation) 작용은 고온의 열에너지, 방사능, 및 습기등에 노출되는 경우에는 가속화 될 수 있다. 그러므로 고분자 복합재료를 하중 전달용 구조재료로 본격적으로 사용하기 위해서는 구조물의 장시간에 걸친 열화 정도를 예측하는 방법 개발이 선행적으로 요구되고 있다.

복합재료 시편의 기하학적 형상이 고분자나 고분자복합재료의 열화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 또한 섬유도 고온의 대기 환경에서 섬유 배열에 의한 이방성 특성으로 인하여 고분자 복합재료의 열화거동에 영향을 주는 것으로 발표된바 있다. Nam 및 Seferis 는 PMR-15 수지의 2 가지 열

\* 대한항공 한국항공기술연구원

\*\* 대한항공 항공우주사업본부 연구개발팀

\*\*\* 성균관대학교 고분자공학과

화거동 기구 (mechanism)을 질량 감소량을 측정하여 설명한바 있다<sup>(2, 3, 4)</sup>. 후에 Salin 등은 전체 부피에 의해 지배되는 초기의 열화 특성 기구 (bulk degradation mechanism)의 존재를 제시하였고<sup>(5)</sup>, Cunningham 등은 thermo gravimetric analyzer (TGA)을 사용하여 PMR-15 수지의 열화에는 산소와는 무관하게 bulk mechanism에 의한 열화만 있다고 보고한바 있다<sup>(6)</sup>. 하지만 이들 저자들의 결과는 각각의 실험 방법 및 적용 온도 범위가 상이하므로 직접 비교는 어렵다고 판단 된다.

본 연구에서는 다양한 특성 및 손쉬운 공정으로 인해 현재까지 항공기 구조물에 가장 널리 사용되고 있는 탄소섬유/에폭시 단일방향 복합재료의 장시간 동안 고온에 노출되어 나타나는 질량이 저하되는 열화 거동을 예측하는 모델을 제시하고 이를 실험값과 비교하고자 한다. 이때 온도조건은 일정 온도 조건 (isothermal condition) 및 고온과 저온 사이에 반복적으로 노출되는 주기적 온도 조건을 고려하고 복합재료의 질량감소 거동을 예측하기 위해서 열산화열화거동(thermo-oxidative degradation behavior)에서 나타나는 단면(surface)에서의 이방성 효과(anisotropic effect)와 체적으로 나타나는 열화 (volumetric thermal degradation) 특성을 함께 고려하여 모델링 하였다.

## 2. 이론적 배경

### Weight loss Modeling and Analyses

본 연구에서는 유리전이온도 부근의 고온에 노출된 복합재료의 질량감소 현상을 shrinking core model<sup>(2)</sup>에 기초한 복합재료 표면에서의 산소의 영향인 oxidative degradation에 의한 질량감소와 bulk mechanism<sup>(5, 6)</sup>에 기초한 전 체적에서의 thermal degradation에 의한 질량감소 현상을 결합하여 모델링하였다. 즉, 전자는 복합재료의 표면에 연관되어 섬유 배열 및 적층 차이에 따른 이방성 특성을 고려하여야 하며 후자의 경우는 체적에 좌우되는 특성을 고려하여 모델링 할 필요가 있다. 고온에 노출된 복합재료시편의 총질량손실 Q (total weight loss, g)라하면 Q는 다음식으로 표현된다.

$$Q = M_0 - M \quad (1)$$

여기서  $M_0$ 는 초기시편질량, M은 t 시간 경과후의 시편의 질량이다. 이때 Q는 산소의 확산 (oxygen diffusion) 유입 및 산화작용에 의한 시편의 각 면에서의 단위 면적당 질량손실  $q_i$  (weight loss per unit surface area, g/cm<sup>2</sup>,  $i = x, y, z$  또는 1, 2, 3)와 시편 전체 체적에서 일어나는 bulk degradation mechanism에 의한 단위 체적당 질량손실  $q_v$  (weight loss per unit volume, g/cm<sup>3</sup>)의 합으로 다음

과 같은 관계식을 가정할 수 있다.

$$Q = \sum A_i q_i + V q_v \quad (2)$$

이때  $A_i$ 는 i-축을 수직으로 하는 면의 단면적이고 V는 시편의 전체체적으로 시편의 온도 변화에 의한 크기 변화는 무시한다.  $q_i$ 는 각 면에서의 섬유 배열이 다르므로 섬유 배열차이로 인한 산소의 확산 거동이 달라지기 때문에 나타나는 이방성 열화 특성을 설명하는 항이라고 볼 수 있다. i가 섬유방향의 주축에 관련된 성분 (즉, 1, 2, 3)인 경우 각 시편의 섬유체적비가 같고 섬유의 배열이 균일하다는 가정하에 각 시편의  $q_i$ 는 같다고 가정 한다.

단일방향으로 적층된 적층판의 섬유 방향 관련  $q_i$  ( $i=1, 2, 3$ )를 알고 있을 때 임의 방향으로의  $q_i$  ( $i=x, y, z$ )는 다음과 같이 변환식으로 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} q_x &= q_1 \sin^2 \theta + q_2 \cos^2 \theta \\ q_y &= q_1 \cos^2 \theta + q_2 \sin^2 \theta \\ q_z &= q_3 \end{aligned} \quad (3)$$

여기서  $\theta$ 는 섬유의 주축방향 1과 시편의 x 축과 이루는 각도( $\theta < 90^\circ$ )이며  $q_v$ 는 각도  $\theta$ 와 무관한 특성을 갖는다. 한편 단일방향 lamina가 여러 각도로 적층된 적층판의 경우에는 고전적층이론과 같은 유사한 방법으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$q_i = \frac{1}{A_i} \sum_{j=1}^n A_j q_j \quad (4)$$

이때 하첨자 'j'는 각 적층을, 'i'는 i 방향을 의미한다.

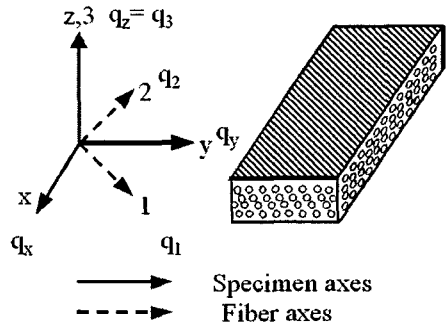


Fig. 1 Geometric notations.

고분자 복합재료 표면의 이방성 특성을 고려하고 산소의 확산 유입에 의한 질량감소 현상을 표현하기 위해 확산에 의해 제어되는 반응기구인 아래식을 도입한다.

$$q_i = (D_i t)^{n_i}, \quad (i = 1, 2, 3) \quad (5)$$

여기서  $n_i$  는 time exponential factor 이고  $D_i$ 는 상당 확산계수 (effective diffusion coefficient constant) 로 활성화에너지  $E = E_D$  를 갖는 다음의 일반적 표현인 Arrhenius 식으로 표현될 수 있다.

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

여기서  $A$  는 임의 표현으로  $D_i$  로 대체될 수 있으며  $T$  는 절대온도(K) 이고  $E$  는 활성화 에너지 (activation energy),  $R$  은 기체상수이다.

산소의 반응과는 무관하게 체적 반응기구인  $q_v$  는 아래와 같은 반응식으로 표현 될 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (7)$$

여기서  $t$  는 시간 (time),  $k$  는 반응상수 (reaction constant),  $\alpha$ 는 반응속도(rate of reaction)로 정의되는 것으로 질량감소속도라 할 수 있으며 시편의 초기 질량  $M_0$  에서 산소환경과는 무관하게 체적에 관련되어 감소된 질량성분과 관련되어 있으므로  $q_v$  와 다음과 같이 관계 지을 수 있다.

$$\alpha(t) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} \equiv \frac{c_1 V q_v(t)}{M_0} = \frac{q_v(t)}{r} \quad (8a)$$

$$q_v(0) = \alpha(0) = 0 \quad (8b)$$

여기서  $c_1$  또는  $r$  은 실험에서 결정해야 할 상수로 시편의 초기 밀도  $\rho$ 에 비례하는 parameter 인 특성 밀도(characteristic density)라 정의한다.

식(7)를 변수분리법으로 양변을 적분하고 식(8)을 이용하여  $q_v(t)$ 에 대해 정리하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$q_v(t) = r(1 - \exp(-kt)) \quad (9)$$

여기서 반응상수인  $k$  는 Arrhenius 식 (6) 형태로 표현 된다.

한편 식(9)를 이용 하여 본 연구에서의 질량감소 모델링을 수행한 결과 초기에서의 감소 후에 나타나는 선형적인 감소구간에서 차이가 있어 이를 개선하기 위해 다음과 같은 선형항을 추가하여 모델링 하면 다음과 같다.

$$q_v = r(1 - \exp(-kt)) + k't \quad (10)$$

여기서  $k'$  는 반응상수이다.

### 3. 실험

현재 B777 과 같은 대형항공기용 구조재료로 사용되고 있는 고무입자 (rubber particle)로 인성을 강화한 에폭시(rubber-modified epoxy)를 T-300 탄소섬유로 보강한 Hexcel 사의 F583 단일방향 프리프레그(Prepreg) 복합재료를 사용하여 시편을 제작 (177C, 90min)하였으며 (시편의 종류, 개수 및 크기는 Table 1 참조), 이때 사용한 프리프레그의 수지 함유비(resin content)는 솔벤트(solvent) 추출법으로 37.6%로 측정되었다.

질량감소 현상을 측정하기 위한 시편은 크게 3 가지로 준비되었다 (단일방향 26-ply 적층판, 단일방향 14-ply 적층판, [(0/90)<sub>13s</sub>/0] 의 27-ply 적층판). 성형된 각각의 적층판은 정해진 크기대로 다이아몬드 회전톱으로 정밀 절단된 후, 절단면은 균일하고 부드러운 면을 갖도록 120 및 320grit 사포로 마감하였고 이를 다시 메탄올로 깨끗이 닦아낸 후 80C 오븐에서 3 일간 시편 내부의 수분 및 기타 건조성 물질을 제거하여 초기 질량을 측정하였다.

단일방향 적층판은 섬유 각도가 각각 0, 90, 30 (또는 60)를 갖도록 절단 제작되었고 3 번째 적층판은 0/90 방향으로 절단하여 모두 4 개 그룹으로 나누어 각각 170°C, 180°C, 190°C 및 200°C 의 대기 환경에서 등온조건에서의 질량 감소량을 측정하였다. 각 시편은 주기적으로 꺼내어 0.0001 gram 정밀도의 Sartorius 전자저울로 질량을 측정하였다.

Table 1 Specimen geometric dimensions and ID.

No.	I.D.	Dimension (mm)			θ between l and x	S/V
		x	y	z		
1	A1	41	21	4.06	0	6.4
2	A2	41	21	4.06	90	6.4
3	B1	41	12	4.06	0	7.2
4	B2	41	12	4.06	90	7.2
5	C1	41	6	4.06	0	8.2
6	C2	41	6	4.06	90	8.2
7	D1	41	21	2.22	0	10.4
8	D2	41	21	2.22	90	10.4
9	E1	41	6	2.22	0	12.5
10	E2	41	6	2.22	90	12.5
11	C3	41	6	4.06	30	8.2
12	C4	41	6	4.06	60	8.2
13	A5	41	21	4.2	Cross-ply	6.4
14	B5	41	12	4.2		7.2
15	C5	41	6	4.2		8.2
16	G5	20	6	4.2		9.3

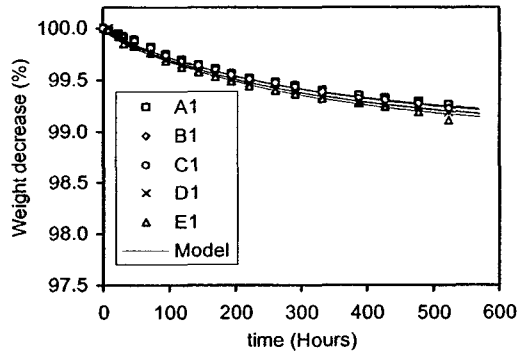
#### 4. 결과 분석

##### Isothermal degradation

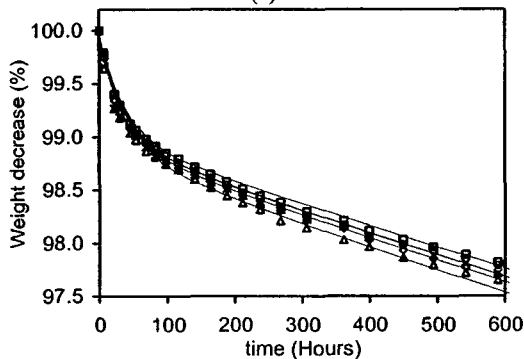
Fig.2 에서의 각 점은 시편의 길이 방향으로 섬유가 배열된 ( $\theta = 0^\circ$ ) 단일방향 샘플인 A1, B1, C1, D1 및 E1 시편을 각각 170°C 와 200°C 에 넣어 질량 감소량을 측정 도시한 것으로 고온으로 갈수록 많은 질량 감소가 관찰됨을 볼 수 있다(180°C 및 190°C 에서의 결과와 다른 시편에 대한 결과는 지면관계상 생략).

식(5)과 식(10)에서의 model parameters 인  $D_i$ ,  $n_i$ ,  $r$ ,  $k$  및  $k'$ 는 4 가지 온도 조건에서 얻어진 실선햄 ( $Q-t$  선도)으로부터 결정 할 수 있으며 그 결과 값은 Table 2 에 도시하였고 이들 데이터를 이용하여 plot 한 그림이 Fig. 2 의 실선들이다.

초기에 가파르게 질량이 감소하는 것을 볼 수 있는데 초기에는 각 시편들의 차이가 작으나 시간이 경과함에 따라 시편에 따라 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 170°C 에서의  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  및  $q_v$  값은 Fig. 3 에 도시하였다.



(a)



(b)

Fig.2 Weight variation (%) as a function of time at (a) 170°C and (b) 200°C for A1, B1, C1, D1 and E1 unidirectional samples (solid line is predicted curve).

Table 2 Model parameters determined from the experimental plot of weight decrease.

	170 C	180C	190C	200C
$n_x$	0.280	0.276	0.276	0.295
$n_y$	0.337	0.302	0.277	0.303
$n_z$	0.296	0.275	0.294	0.274
$D_x$	$8.70 \times 10^{-5}$	$1.27 \times 10^{-4}$	$1.35 \times 10^{-4}$	$1.56 \times 10^{-4}$
$D_y$	$1.59 \times 10^{-5}$	$4.92 \times 10^{-5}$	$1.60 \times 10^{-4}$	$1.69 \times 10^{-4}$
$D_z$	$1.65 \times 10^{-5}$	$6.38 \times 10^{-5}$	$6.92 \times 10^{-5}$	$6.46 \times 10^{-5}$
$r$	0.0118	0.0105	0.0116	0.0129
$k_1$	0.00383	0.00669	0.01818	0.02658
$k_2$	$2.27 \times 10^{-6}$	$5.33 \times 10^{-6}$	$1.73 \times 10^{-5}$	$2.80 \times 10^{-5}$

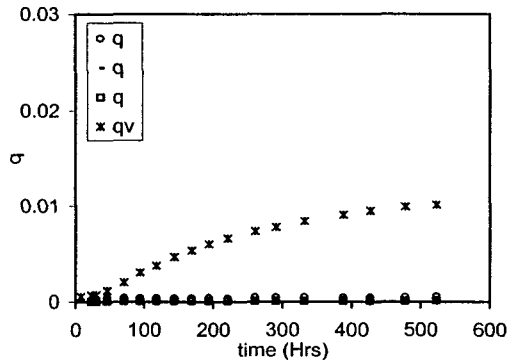


Fig.3 Comparison of  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  and  $q_v$  at 170°C.

이때  $q_v$  값이 다른 세 값에 비해 아주 크고, 초기에 크게 증가하고 또한 고온으로 갈수록 더 크게 차이가 벌어져서(그림생략) 초기 뿐만 아니라 전반적으로 bulk degradation mechanism 에 의해 영향을 더 받음을 유추할 수 있다. 또한 동일 섬유 배열을 갖는 경우 표면적/체적의 비가 클수록 질량감소가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 4 는 동일한 형상 및 크기를 갖지만 섬유의 배열이 다른 즉  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $30^\circ$ 로 배열된 단일방향 시편 C1, C2, C3 의 200°C 에서의 질량감소 곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 섬유 배열에 대한 차이는 Fig. 2 에서 볼 수 있는 체적의 차이에서 오는 차이보다는 크지는 나타나지 않음을 볼 수 있다.

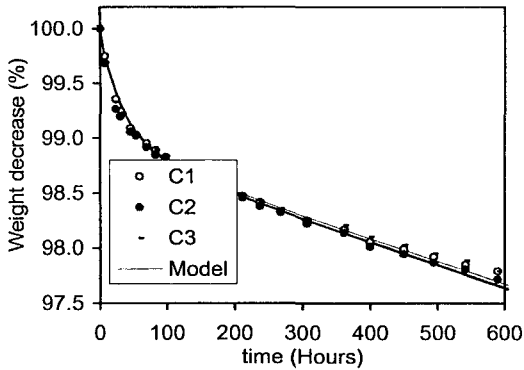


Fig.4 Weight variation (%) as a function of time at 200°C for C1, C2, C3 (solid line is predicted curve)

Fig. 5는 cross-ply 형태로 적층된 A5, B5, C5, G5 시편의 200°C에서의 질량감소 곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 단일방향 lamina가 여러 방향으로 적층된 시편에 대해서도 예측 모델이 질량감소 특성을 잘 표현하고 있음을 확인할 수 있다.

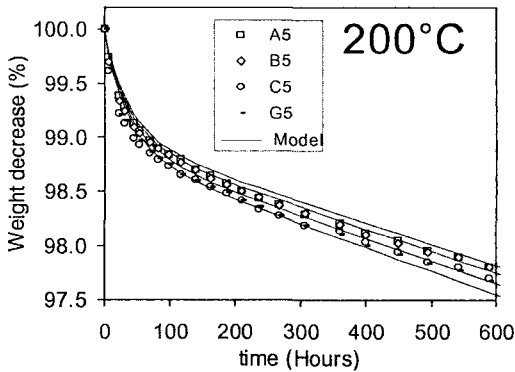


Fig.5 Weight variation (%) as a function of time at 200°C for A5, B5, C5, G5 (solid line is predicted curve)

## 5. 결론

등은 열화시험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄소/에폭시 복합재료의 열화거동을 예측하기 위해서 산소의 확산 개념과 복합재료의 전체적에서 나타나는 반응기구 개념을 도입하여 모델링하였으며 실험값과 비교시 Tg 부근의 등온 고온환경에서 잘 예측됨을 보였다.

2. 고분자 복합재료 시편의 질량감소는 시편의 기하학적 형상 및 섬유 배열에 따라 달라진다. 전자의 경우 표면적/체적의 비가 클수록 더 큰 질량감소가 나타났으며 후자의 경우 표면에서의 섬유의 이방성 특성이 수지의 산소에 의한 열화거동에 영향을 주기 때문이다.
3. 시편의 단면을 관찰한 결과 전 단면에 걸쳐 구조가 변화되어 있음을 관찰할 수 있으며 이는 시편의 질량감소 열화현상은 산소에 의한 표면에서의 oxidative degradation 보다는 전체적에서의 bulk degradation mechanism에 의해 주로 좌우됨을 보여 주며 이는 실험적으로 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

- (1) Williams, J.G., *Resin Systems*, in *Composite Materials for Aircraft Structures*, B.C. Hoskin and A.A. Baker, Editors. 1986, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc.: New York. p. 47-57.
- (2) Nam, J.D. and J.C. Seferis. *Anisotropic Thermo-Oxidative Stability of Carbon Fiber Reinforced Polymeric Composites*. in *SAMPE Quarterly*. 1992.
- (3) Bowles, K.J., G. Nowak, and T.A. Leonhardt, *Isothermal Aging Effects on PMR-15 Resin*. *SAMPE Quarterly*, 1993. 24(2): p. 3-9.
- (4) Seferis, J.C. and J.D. Nam. *Anisotropic Thermo-Oxidative Stability of Polymeric Composites*. in *Proc. of National Academy of Athens*. 1992. Greece.
- (5) Salin, I.M. and J.C. Seferis, *Anisotropic Degradation of Polymer Composites: From Neat Resin to Composites*. *Polymer Composites*, 1996. 17(3): p. 430-442.
- (6) Cunningham, R.A., S.M. Candidate, and H.L. McManus, *Effects of Material Degradation on the Structural Integrity of Composite Materials Experimental Investigation and Modeling of High Temperature Degradation Mechanisms*, . 1996.