

〈연구논문〉

고에너지 방사선이 탄소섬유/에폭시 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향

박 종 신

서울대학교 농과대학 천연섬유학과
(1991년 3월 2일 접수)

Effects of High Energy Radiation on the Mechanical Properties of Carbon Fiber/Epoxy Composites

Jong Shin Park

Department of Natural Fiber Science, Seoul National University, Suwon, Korea
(Received March 2, 1991)

Abstract—In an effort to predict the long term durability of carbon fiber/epoxy composites in a space environment, interlaminar shear strength (ILSS) of the composites was measured as a function of 0.5 MeV electron radiation dosage. For the ILSS measurements, a notch method (ASTM D3846) was used with and without side-supports. The supports were used to prevent peeling or bending during the test. The ILSS of both T300/5208 and T300/5209 longitudinal composite system increases monotonically with radiation when the test is done with the support. When the test is carried out without the support, the ILSS of the composites increases initially but then decreases with further radiation. It is also observed that the ILSS of the unsupported case is much lower than that of the supported case. Measurement of epoxy modulus shows that the elastic modulus increases monotonically with radiation. But the breaking strength of the epoxy decreases with radiation. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis shows that the oxygen contents at both the pure epoxy surface and the composite fracture surface increase with radiation dose, resulting in the increase of polarity at the interfacial region. This may be a supporting evidence for the increase in the ILSS of the composites.

1. 서 론

탄소섬유와 에폭시의 복합재료는 탄성계수, 강도, 형태 안정성 등이 우수하고 특히 비강도가 탁월하여 우주항공산업에 매력적인 소재로 등장하였다[1-3]. 그런데 이 복합재료로 만든 우주 구조물이 대기권 밖에서 지구와 동위상의(geosynchronous) 작업을 20년이 넘는 긴 세월 동안 수행할 때 그들은 10,000 Mrad 이상의 고에너지 방사선을 쬐이게 된다[4, 5]. 따라서 어떤 특정한 복합재료가 우주구조물로서 사

용되려면 그들의 기계적 물성이 방사선 조사량에 대해 어떤 영향을 받는지 꼭 실험해 볼 필요가 있다. 그리하여 본 연구에서는 복합재료의 우주환경내에서의 내구성을 살펴보기 위해서 그 물성을 고에너지 방사선의 함수로서 측정하였다.

복합재료의 여러 가지 물성중에서 계면전단강도(interlaminar shear strength; 이하 ILSS로 약기함)에 초점을 맞추었는데 그 이유는 ILSS가 복합재료만이 가지는 독특한 물성이자 가장 약한 물성이라는 점이다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에 사용된 시료는 소위 T300/5208과 T300/5209라 불리는 복합재료이다. T300은 Union Carbide 회사[6] 제품의 여러 가닥의 탄소섬유 tow 이고 5208은 TGDDM/DDS epoxy 수지이고 5209는 TGDDM/DGEBA/DDS epoxy 수지이다. 이들의 화학구조는 Fig. 1과 같다[7, 8].

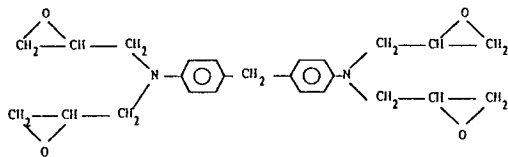
T300/5208과 T300/5209 공히 섬유의 배열은 복합재료의 길이방향이었다.

2.2. 시료 제작 및 전처리 조건

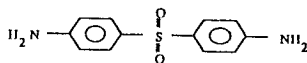
순수 에폭시막대는 다음과 같이 제작하였다.

TGDDM 약 45 g을 유리 그릇에 넣고 silicon oil bath에서 110°-120°C로 먼저 가열하고 TGDDM : DDS의 무게비가 73 : 27이 되도록 DDS를 서서히 첨가하여 mechanical stirrer로 저어준다.

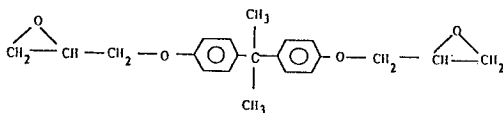
TGDDM/DDS의 혼합물을 110°C의 진공오븐속에서 기포를 제거시킨다. 혼합물이 비이커 밖으로 overflow되지 않도록 가끔씩 질소를 넣어준다. 혼합물 속의 기포가 없어질 때까지 이런 과정을 반복한다.



Tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM)



4,4'-Diaminodiphenyl sulfone (DDS)



Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA)

Fig. 1. Chemical structure of TGDDM, DDS, and DGEBA

완전히 기포가 제거되었다고 생각되면 이를 teflon tube(Cole-Palmer 제품)에 vacuum line을 이용하여 주입시켜 실내온도까지 냉각시킨다. 이 tube의 양쪽 끝을 hot plate로 적당히 trimming하고 teflon tape으로 막아서 질소가 충전된 오븐속에서 150°C에서 1시간, 177°C에서 5시간 curing시킨다. 그 후에 면도칼로 teflon tube를 제거하여 epoxy 막대를 얻어내고 이를 방사선 처리할 때까지 냉장고에 넣어 보관한다.

복합재료 시료는 모두 NASA Langley research center, Hampton, Virginia, U.S.A에 주문, 제작되었다.

모든 시료들을 petri 접시에 넣어 1주일 동안 80°C의 진공건조기에 넣었다가 꺼내어 알루미늄 호일(Heavy duty Reynolds wrap)로 Fig. 2에서처럼 포장한다. 이 알루미늄 호일주머니의 가장자리는 epoxy(Devcon)로 밀봉하며 Stopcock을 설치하여 나중에도 내부 기체를 뽑을 수 있도록 하였다. 이렇게 만든 시료주머니의 Stopcock을 진공펌프에 약 1분간 연결시켰다가 질소가 채워진 밀폐된 비닐주머니에 넣어 다음 방사선 처리까지 기다렸다.

2.3. 방사선 조사

사용된 방사선은 High Voltage Engineering Corporation 제품의 전자가속기(electron accelerator)로 만든 0.5 MeV의 전자빔(electron beam)이었다. 이 전자빔 사이를 시료주머니가 통과하게 되는데 시료가 받은 조사량은 Fig. 3과 같다. (1)번 곡선은

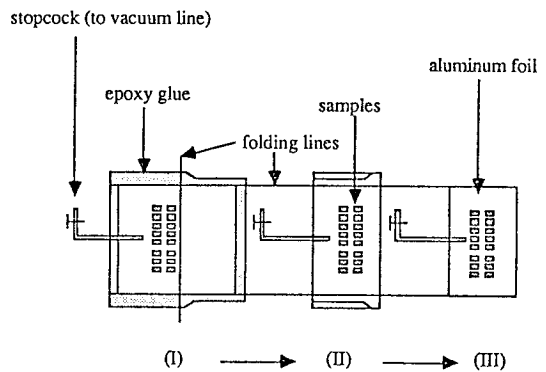


Fig. 2. Schematic for the aluminum bag preparation for the electron irradiation

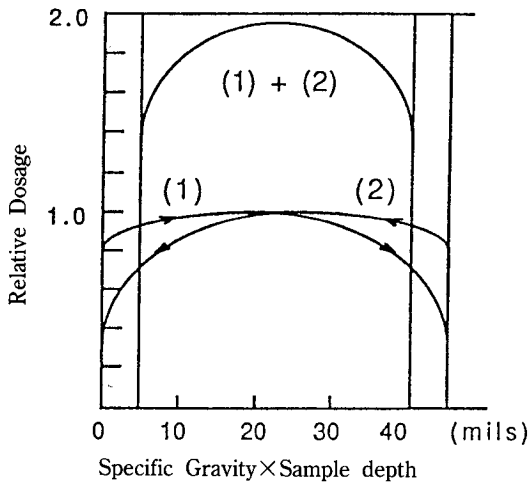


Fig. 3. Relative absorption vs. depth for composite sample

beam 앞을 처음 통과할 때의 조사량이고 (2)번 곡선은 두번째 통과할 때의 조사량이다. 두 곡선을 합친 곡선이 결국 시료가 전자가속기안을 한번 돌아나올때 받은 조사량이 된다. 콘베이어의 속도를 10 ft/min로 할 때의 조사량이 약 10 Mrad per one turn이 됨을 확인하였다. 방사선 조사기간 중 매 4 시간마다 시료주머니로부터 진공을 뽑았다.

2.4. 계면전단 강도 측정(ILSS measurement)

ASTM D3846[9]에 정의 한대로 notch method를 사용하였다. 시편은 Fig. 4에 도시한 바와 같이 양 측면에 6-inch Raytech diamond saw로 notch를 주었다. 이를 Instron에 놓고 tensile load를 주어 notch 사이에서 절단이 일어나게 하여 다음식으로 ILSS를 계산한다[10].

$$S = \frac{P}{WD}$$

where P=total applied load

W=시편의 width

D=notch 사이의 거리

Crosshead Speed=0.05 in/min

Fig. 5는 같은 실험을 Compressive mode로 할 때의 시편의 dimension이며 이 mode로 할 때는 Fig. 6와 같은 지지대[11]를 쓰게 되는데 이는 실험도중

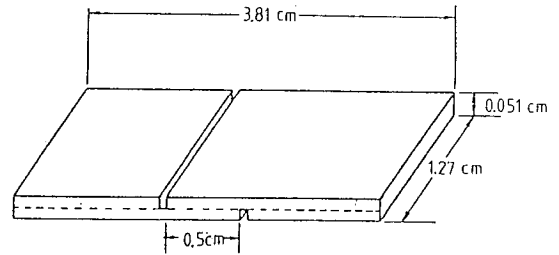


Fig. 4. Dimensions of specimen for the interlaminar shear test in tension mode without supporting fixture

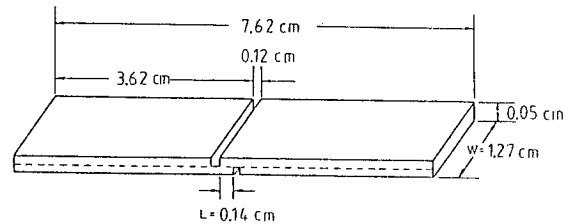


Fig. 5. Dimension of specimen for the interlaminar shear test in compression mode with the supporting fixture

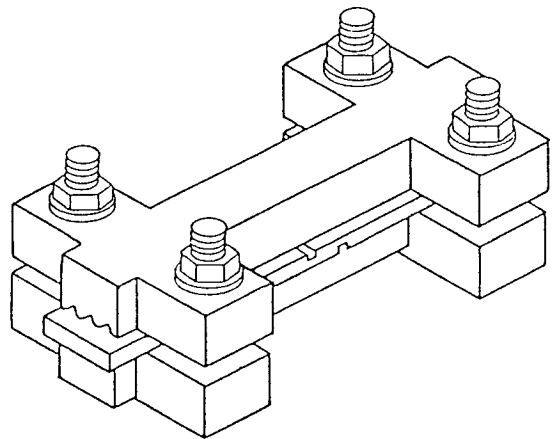


Fig. 6. Schematic of supporting fixture for the interlaminar shear test in compression mode

bending이나 buckling 효과를 방지하기 위함이다. 이 지지대의 4개의 나사는 5 lb-in의 torque를 받도록 일정하게 조여지며 시편은 이 지지대로부터 1/8 inch밖으로 돌출하게 되는데 이 시편을 쥘 지지대 전체가 Instron의 compression load cell 위에 놓이게 된다.

2.5. epoxy 수지의 modulus와 압축강도 측정

순수한 epoxy 막대의 modulus와 압축강도를 ASTM D695[11]에 의해서 방사선 조사량의 함수로서 측정하였다. 이때 쓰인 지지대와 시편의 치수는 Fig. 7과 같다. Crosshead의 속도는 0.05 inch/min이었다.

2.6. 주사전자현미경 사진(SEM) 촬영

절단된 시편의 표면을 International Scientific Instrument 회사의 ISI-40 주사전자현미경으로 관찰하였다. 배율은 1500X 부근이었다.

2.7. ESCA analysis

epoxy와 복합재료의 절단표면의 원소들의 함량을

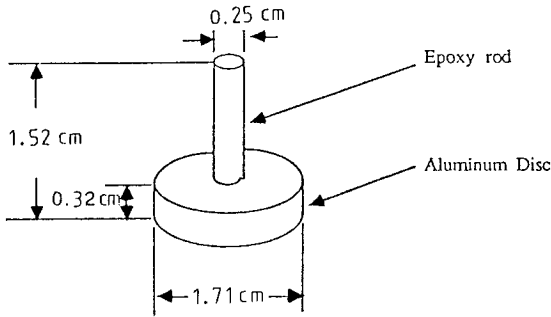


Fig. 7. Schematic of the supporting fixture for the epoxy modulus measurement

ESCA를 써서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 계면 전단강도의 결과를 보면 지지대를 쓴 경우 Compressive mode의 ILSS 측정치는 Tabel 1과 같다. SAS(Statistical Analysis System)의 Duncan 분석결과는 마지막 열(column)에 있는데 alphabet 글짜가 같으면 크게 변화가 없다는 의미이다. T300/5208 longitudinal 시료의 ILSS는 Fig. 8에 도시한 바와 같이 9,000 Mrad의 방사선 조사량까지 단조증가하여 control보다 약 35% 증가를 보였다. Fig. 9에는 T300/5209 longitudinal 시료의 ILSS를 도시하였는데 역시 단조증가하여 약 30%의 증가를 보였다. 이는 Fig. 8에서 도시된 T300/5208 longitudinal 시료의 경우와 유사한 경향이지만 그 값을 보면 T300/5208의 값보다 항상 크게 나타났다. 또한 Fig. 8에서는 다이아몬드 톱으로 notch를 만들 때 어떤 결함이 있는지 보기 위해서 방사선 조사전에 notch를 준 것과 방사선 조사 후에 notch를 준 것을 비교해 봤지만 별다른 변화가 없었다.

Fig. 6에 도시한 지지대의 영향을 보기 위해서 지지대없이 인장 mode로 실험해본 결과의 data를 Table 2에 열거하였다. T300/5208 longitudinal 시료의 ILSS는 Fig. 10에 도시한 바와 같이 5,000

Table 1. Interlaminar Shear Stress in Compressive Mode with a Side-Supporting Fixture

Sample	Radiation Dose	No. of Specimen	ILSS (Kg/cm ²)	Standard Deviation	C.V. ⁽⁴⁾ (%)	%change to control	Duncan Analysis ⁽¹⁾	
							5%	10%
T300/5208 long.	0	3	581	87.8	15.1	0	B	B
	3000	5	654	48.3	7.3	+12.6	B	B
	6000	5	667	94.5	17.1	+14.8	B	B
	9000	5	784	51.6	6.5	+34.9	A	A
T300/5209 long. ⁽²⁾	0	3	701	68.8	9.8	0	B	B
	3000	5	765	158.8	20.7	+9.1	AB	AB
	6000	5	843	92.0	10.9	+20.3	AB	AB
	9000	5	909	148.9	16.4	+29.7	A	A
T300/5209 ⁽³⁾	6000	2	881	29.0	3.3	+25.7		
	9000	3	778	67.7	8.7	+11.0		

Note: (1) In the Duncan Analysis means with the same letter are not significantly different

(2) These specimens were notched after radiation

(3) These specimens were notched before radiation

(4) C.V=coefficient of variability

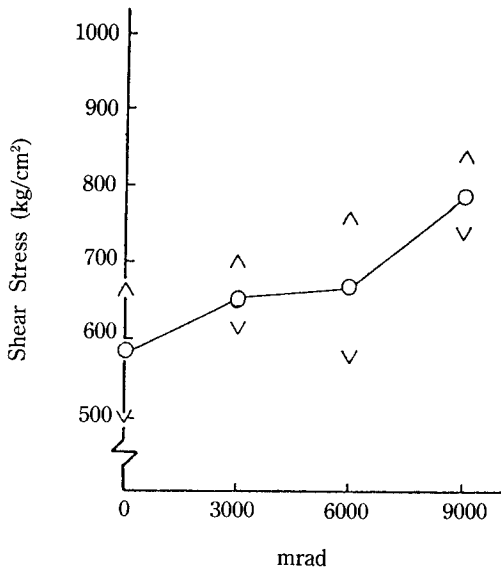


Fig. 8. Interlaminar shear strength versus radiation dose of 0.5 MeV electrons for T300/5208 longitudinal composite in compressive mode with the side supporting fixture

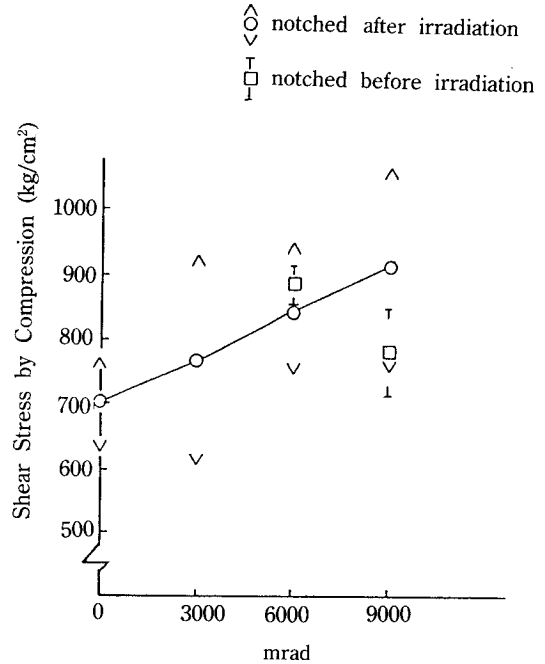


Fig. 9. Interlaminar shear strength versus radiation dose of 0.5 MeV electrons for T300/5209 longitudinal composite in compressive mode with the side supporting fixture

Mrad까지는 증가하다 그 후로 감소하였다. T300/5209 longitudinal 시료의 경우는 Fig. 11에서와 같이 7,500 Mrad까지 증가하다가 감소하였다.

순수 에폭시 막대를 지지대를 사용하여 compression mode로 실험한 전형적인 인장-신도 곡선은 Fig. 12와 같다. 여기서 modulus는 9 kg과 40 kg 사

이의 chord modulus로서 측정하였다. 5개의 시료를 측정된 결과 그 평균치를 Table 3에 보였다. Fig. 13에 도식한 바와 같이 epoxy의 elastic modulus는 조사량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 epoxy의

Table 2. Interlaminar Shear Stress in Tensile Mode without the Side-Supporting Fixture

Sample	Radiation Dose	No. of Specimen	ILSS (Kg/cm ²)	Standard Deviation	C.V. ⁽²⁾ (%)	% change to control	Duncan Analysis ⁽¹⁾	
							5%	10%
T300/5208 long.	0	9	154.1	20.8	13.5	0	A	A
	2500	7	166.6	28.6	17.1	+8.1	A	A
	5000	10	176.2	28.0	15.9	+14.3	A	A
	7500	10	172.8	25.9	15.0	+12.1	A	A
	1000	8	157.1	16.3	10.3	+1.9	A	A
T300/5209 long.	0	10	183.1	31.8	17.4	0	C	C
	2500	10	215.5	21.3	9.9	+17.7	B	B
	4440	11	216.3	23.9	11.1	+18.1	B	B
	7500	10	254.4	32.8	12.9	+38.9	A	A
	9440	10	194.0	19.5	10.0	+6.0	BC	C

Note: (1) In the Duncan Analysis means with the same letter are not significantly different
 (2) C.V.=coefficient of variability

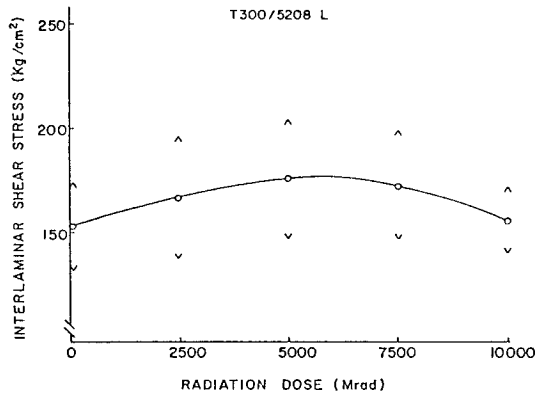


Fig. 10. Interlaminar shear strength versus radiation dose of 0.5 MeV electrons for T300/5208 longitudinal composite in tensile mode without the side supporting fixture

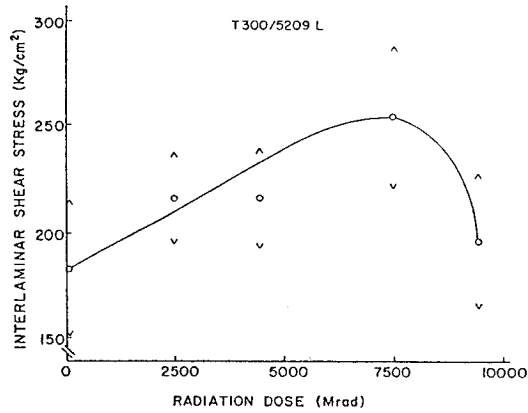


Fig. 11. Interlaminar shear strength versus radiation dose of 0.5 MeV electrons for T300/5209 longitudinal composite in tensile mode without the side supporting fixture

Table 3. Elastic Modulus of TGDDM/DDS as a Function of Radiation Dose Determined by a Compression test

Radiation Dose	No. of Specimen	Elastic Modulus (10 ⁴ kg/cm ²)	Standard Deviation	C.V ⁽¹⁾ (%)	% change to control
0	5	2.993	0.092	2.2	0
2500	5	3.064	0.189	4.3	+2.4
3000	5	3.066	0.232	5.3	+2.4
5000	5	3.182	0.320	7.1	+6.3
6000	5	3.331	0.267	5.6	+11.3
9000	5	3.418	0.155	3.2	+14.2
10000	5	3.650	0.193	3.7	+22.0

Note: (1) C.V=Coefficient of variability

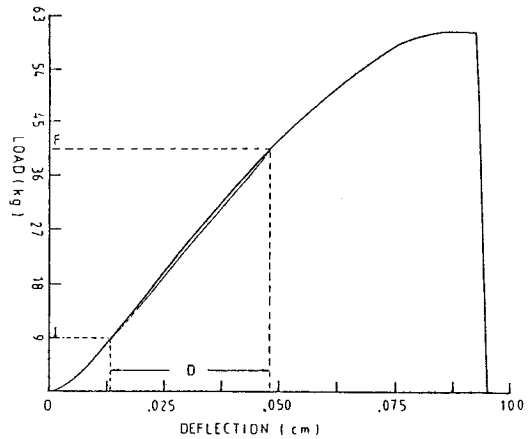


Fig. 12. Load-Deflection curve obtained from a compression test of an epoxy rod

Table 4. Breaking Strength of TGDDM/DDS as a Function of Radiation dose Determined by a Compression test

Radiation Dose	No. of Specimen	Breaking Load (kg)	Breaking Elongation(cm)	Standard Deviation	C.V ⁽¹⁾ (%)	% change to control
0	5	52.4	0.096	12.6	10.9	0
2500	5	44.4	0.106	16.2	16.5	-15.2
3000	5	40.0	0.124	10.2	11.5	-23.5
5000	5	40.4	0.106	8.7	9.0	-22.8
6000	5	37.9	0.113	8.1	9.7	-27.7
9000	5	36.6	0.118	6.3	7.8	-30.1
10000	5	37.9	0.117	10.9	13.0	-27.7

Note: (1) C.V=Coefficient of variability

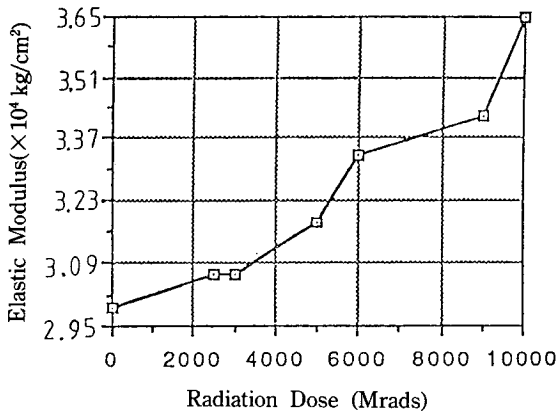


Fig. 13. Elastic Modulus of TGDDM/DDS as a function of radiation dose

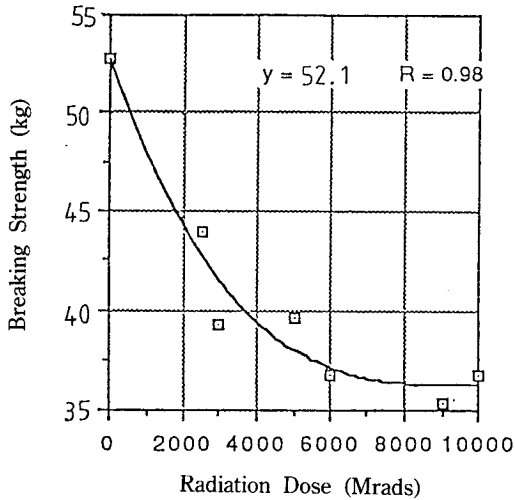


Fig. 14. Compressive breaking strength of TGDDM/DDS as a function of nominal radiation dose (The curve is fitted by the 3rd order polynomial regression)

압축절단강도는 Table 4와 Fig. 14에 도식한 바와 같이 조사량이 증가함에 따라 감소하였다.

절단된 시료표면의 시각적인 차이점 여부를 보기 위하여 SEM으로 촬영한 결과 그 대표적인 것이 Fig. 15와 16이다. 파단면에서 탄소섬유에 붙어 있는 수지조각(remnant)의 양을 관찰한 결과 control과 9,000 Mrad 조사된 시료에서 별다른 시각적인 차이가 보이지 않았다. Fig. 17은 다이아몬드톱으로 준 notch부분을 찍은 사진인데 눈에 떨만한 micro-

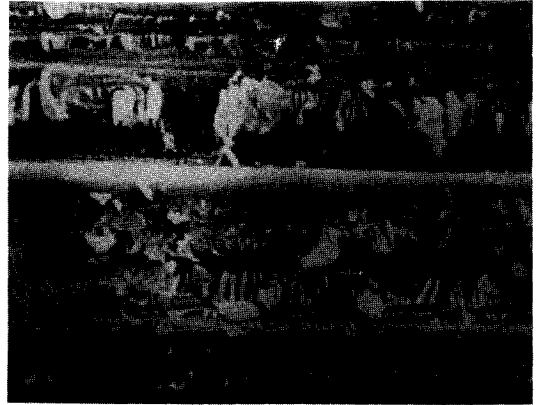


Fig. 15. Fracture surface of Control Sample of T300/5208 (1500X)(From ILSS test)

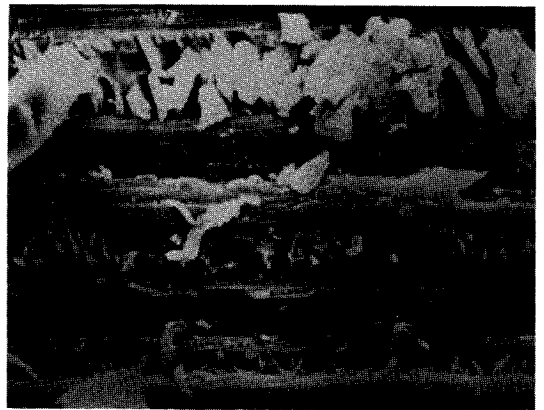


Fig. 16. Fracture surface of T300/5208 sample irradiated to 9,000 Mrads with 0.5 MeV electrons (1530X)(From ILSS test)

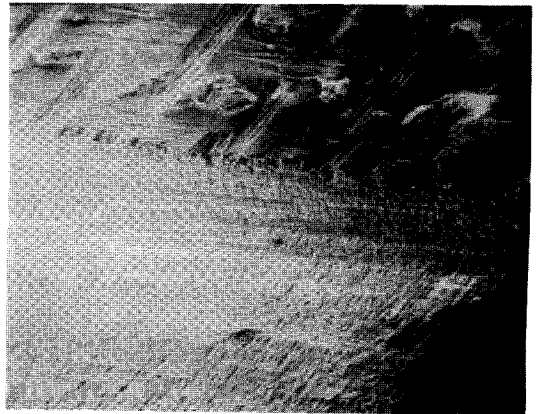


Fig. 17. Notched edge (70X) of composite specimen

Table 5. Relative Atomic Concentration of Oxygen (O) and Carbon(C) on TGDDM/DDS Epoxy and T300/5208 composite as Determined by ESCA

Sample	carbon(C)	oxygen(O)	$\frac{O/C(irradiated)}{O/C(control)}$
Epoxy			
as-cured	1	0.237	1.37
10,000 Mrad	1	0.324	
Composite(Fracture surface)			
control	1	0.237	1.51
10,000 Mrad	1	0.358	

Note: Average value of two measurements

crack이 없는 것으로 확인되었다. 이는 epoxy가 다 이아몬드 톱의 진동충격을 흡수할 정도로 충분히 유연하여 crack이 생기지 않은 것으로 사료된다.

Table 5는 epoxy와 복합재료의 파단면에 잔류해 있는 산소의 양을 탄소의 양에 대한 비율로 보여 준다. 마지막 열은 10,000 Mrad 받은 시편의 control 시편에 대한 상대치를 보여주는데 epoxy는 10,000 Mrad 조사된 후에 control 시편보다 37%가, 복합재료는 51%가 증가함을 보여주었다. 이러한 산소 함량의 증가는 다른 연구결과[12]에서도 지적되었는데 그는 T300/5208 파단면의 접촉각이 방사선을 쬐임에 따라 줄어드는 것을 관찰하였다. 이는 곧 epoxy와 탄소섬유사이의 극성(polarity)이 방사선에 의해서 증가됨을 의미하는데 이 결과는 ILSS의 증가와 일치함을 보여준다.

4. 결 론

본 연구는 탄소섬유와 에폭시의 복합재료(T300/5208과 T300/5209)가 고에너지 방사선하에서 어떤 영향을 받게 되는지에 대하여 실험 고찰한 바 그 결과를 종합하여 보인 다음과 같다.

지지대를 사용하여 실험한 경우 방사선 조사량이 증가함에 따라 T300/5208과 T300/5209의 두 system 공히 계면전단 강도가 단조증가 하였으나 지지대를 사용하지 않은 경우는 방사선 조사량이 증

가함에 따라 계면전단 강도가 처음에는 증가하다가 어느 수준 이상에서는 감소하였다.

이 계면전단 강도는 지지대를 사용한 경우가 사용하지 않은 경우보다 항상 높게 나타났다. 또한 방사선 조사량이 증가함에 따라 순수 에폭시의 탄성계수는 증가하였고 압축절단 강도는 감소하였다. 파단면을 SEM으로 관찰한 결과 방사선조사의 효과를 시각적으로 보기는 어려웠다.

ESCA 분석결과 방사선 조사량이 증가하면 에폭시와 복합재료 파단면 표면의 산소함량이 증가하였다. 방사선 조사량 증가에 따른 산소함량의 증가, 접촉각 감소, 극성(polarity)증가 등이 계면전단 강도가 증가한 이유라고 생각된다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 본 연구에 사용된 복합재료는 우주환경내에서 적어도 20년간의 임무를 성공적으로 수행할 수 있으리라 사료된다.

참고문헌

1. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, Germany, 1985, pp. 3-77.
2. J. A. Manson and H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 1976, pp. 430-439.
3. R. M. Jones, "Mechanics of Composite Materials", Scripta Book Company, Washington, D. C., 1975 pp. 1-29.
4. G. F. Sykes, S. M. Milkovich, and C. T. Herakovich, Proc. of ACS Division of Polymeric Materials, **52**, 598-603 (1985).
5. C. L. Leung, ASTM STP **768**, 110 (1982).
6. Union Carbide Technical Information Bulletin No. 465-224.
7. Araldite MY-720 Product Data, Ciba-Geigy.
8. Hardener HT-976 Product Data, Ciba-Geigy.
9. Annual Book of ASTM Standards, Designation: D3846-79, Philadelphia, Pennsylvania, 1981.
10. *ibid*, D2733, Philadelphia, Pennsylvania, 1981.
11. *ibid*, D695-80, Philadelphia, Pennsylvania, 1981.
12. K. S. Seo, R. E. Fornes, R. D. Gilbert, and J. D. Memory, *J. Polym. Sci.: Part B: Phys. Ed.*, **26**, 245 (1988).