

## 論文

## 탄소섬유/에폭시 복합재 링 시편의 노화 특성 평가

윤성호<sup>\*+</sup>, 오진오<sup>\*\*</sup>

## Aging Characteristics of Carbon Fiber/Epoxy Composite Ring Specimen

Sung Ho Yoon<sup>\*+</sup>, Jin Oh Oh<sup>\*\*</sup>

## ABSTRACT

The effect of exposure times on the aging characteristics of carbon fiber/epoxy composite ring specimen was evaluated using an accelerating aging tester. Combined exposure conditions, such as temperature, moisture, and ultraviolet, were applied up to 3000 hours. Tensile properties and flexural properties including the effect of curvature were evaluated on the specimens subject to various exposure times through a material testing system. Their aging surfaces were observed through a scanning electron microscope. According to the results, tensile modulus was little affected by the exposure times. However, tensile strength, at the early stage of the exposure times, increased due to physical aging and curing reaction, but tensile strength slightly decreased due to degradation as the exposure times increased. The flexural modulus and flexural strength increased at the early stage of the exposure times, but slightly decreased as the exposure times increased. Aging surfaces of the specimens examined using the scanning electron microscope revealed a different morphology in various exposure times and provided useful information for identifying the degradation in mechanical properties of the composite subject to various exposure times.

## 초 록

가속노화장치를 이용하여 노출시간에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재 링 시편의 노화 특성을 평가하였다. 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 노출조건은 최대 3000시간까지 적용하였다. 노출시간에 따른 링 시편의 인장특성과 곡률의 영향이 고려된 굽힘특성은 하중시험장치를 이용하여 평가하였으며 노화표면은 전자현미경을 통해 관찰하였다. 연구결과에 따르면 인장강성은 환경인자의 노출시간에 큰 영향을 받지 않지만 인장강도는 노출 초기에 물리시효 현상과 경화 반응으로 다소 증가하지만 노출시간이 길어지면 열화 영향으로 감소하였다. 굽힘탄성계수와 굽힘강도는 노출초기에 다소 증가하지만 노출시간이 길어지면 감소하는 양상을 나타내었다. 또한 전자현미경을 통해 관찰된 노화표면은 환경인자의 노출시간에 따라 달라지기 때문에 환경인자의 노출시간에 따른 기계적 특성의 변화를 규명하기 위한 정보를 제공해 준다.

**Key Words** : 탄소섬유/에폭시 복합재 링 시편(carbon fiber/epoxy composite ring specimen), 가속노화장치(accelerating aging tester), 복합적인 노출조건(combined exposure conditions), 인장특성(tensile properties), 굽힘특성(flexural properties), 노화표면(aging surfaces)

## 1. 서론

섬유강화 복합재는 비강성과 비강도가 높고 내부식성이 우수하여 기존의 금속재 구조재의 대체용으로 널리 적용되고

\*+ 금오공과대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:shyoon@kumoh.ac.kr)

\*\* 금오공과대학교 기계공학과 대학원

있다. 이와 같은 섬유강화 복합재는 금속재와는 달리 자연환경에 장시간 노출되는 경우 탄성계수와 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열분해 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변하게 된다. 이러한 특성들의 변화는 복합재의 성능과 밀접한 관계가 있기 때문에 복합재의 특성에 미치는 환경인자의 영향에 대한 여러 연구들이 진행되어 왔다.

Dao 등[1]은 다양한 분위기 온도 (70~200℃)에서 장시간 (최대 7500시간) 노출시킨 항공구조용 탄소섬유/에폭시 (IM7/M20) 복합재의 열화 특성을 조사하였다. 이들에 따르면 유리전이온도보다 낮은 온도에 장시간 노출시키면 복합재의 표면에 산화분해 현상이 발생되며 유리전이온도 근처의 온도에 장시간 노출시키면 미반응 수지에 경화 반응을 일으키고 복합재 내부로 산화분해 현상을 발생시켜 매우 복잡한 열화 특성을 나타낸다고 하였다. Seldén 등 [2]은 자외선에 노출된 목재섬유/폴리프로필렌 복합재 및 폴리프로필렌 수지의 열화 특성을 조사하였다. 이들에 따르면 자외선에 장시간 노출되면 자외선의 영향은 복합재의 경우 복합재의 표면층에 국한되어 나타나지만 수지 자체에는 자외선의 노출로 인해 결정화가 유발되고 표면층의 넓은 영역에 걸쳐 균열이 관찰된다고 하였다. Kim 등 [3]은 고온, 침수, 열충격 등의 다양한 환경조건을 받는 우레탄으로 표면 코팅된 복합재 압력용기의 외면을 구성하는 재료인 탄소섬유/에폭시 복합재와 유리섬유/페놀 복합재의 노화특성을 조사하였다. 이들에 따르면 탄소섬유/에폭시 복합재의 경우 섬유방향의 인장강도는 환경인자에 큰 영향을 받지 않지만 유리섬유/페놀 복합재의 경우 고온 및 수분에 의해 25% 저하되는 양상이 나타난다고 하였다. 섬유의 횡방향 인장강도의 경우 수분에 의해 두 재료 모두 28% 이상 큰 저하를 나타내고 굽힘강도의 경우 탄소섬유/에폭시 복합재에서는 전반적으로 감소하며 유리섬유/페놀 복합재에서는 노화 후 수지에 후경화 현상이 일어나 고온 및 열충격 하에서 오히려 증가하는 양상을 나타낸다고 하였다. Yoon [4,5]등은 가속노화장치를 이용하여 복합적인 환경인자에 노출시킨 유리섬유직물/페놀 복합재와 탄소섬유/에폭시 복합재의 기계적 및 열적 특성을 조사하였다. 이들에 따르면 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 환경인자에 노출된 복합재의 기계적 및 열적 특성은 노출 초기에 후경화 현상이 발생하여 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 노화 영향이 지배적으로 발생하여 서서히 감소된다고 하였다.

본 연구에서는 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 열화 특성을 평가하기 위해 노출시간에 따른 기계적 특성을 평가하고 기계적 특성 변화에 미치는 환경인자의 영향을 조사하였다. 이를 위해 원주 방향으로 와인딩된 탄소섬유/에폭시 복합재 링 시편에 대해 환경인자의 노출시간에 따른 기계적 특성을 평가하고 전자현미경을 통해 노화표면을 관찰하였다.

## 2. 시편제작 및 가속노화시험

### 2.1 시편제작

Fig. 1에는 외경 146mm, 두께 1.75mm, 폭 6.5mm를 가진 복합재 링 시편이 나타나 있다. 일반적으로 복합재 링 시편은 필라멘트 와인딩된 복합재 압력용기의 최적 와인딩 공정 변수를 도출하기 위해 사용된다. 이와 같은 복합재 링 시편을 제작하기 위해 6엔드의 탄소섬유 (T700S-12K, Toray) 다발을 주재 (Epon826, Hexion Specialty Chemicals, Inc., USA), 경화제 (HN2200, Hitachi Chemical, Japan), 경화촉진제 (DMP-30, Kukdo Chemical Co., Korea)가 100:85:0.5로 배합된 에폭시 수지에 함침시킨 다음 일정한 속도로 회전하는 원통형태의 금속재 맨드릴 위에 원주 방향을 따라 두께가 1.75mm가 될 때까지 와인딩하였다. 이때 섬유장력은 6엔드의 탄소섬유 다발에 총 176.4N을 작용시켰다. 와인딩이 완료되면 수지에 함침된 탄소섬유가 감겨 있는 맨드릴을 회전축을 가진 오븐에 장착한 다음 80℃에서 5시간, 150℃에서 7시간 동안 경화시켰다. 경화가 완료되면 맨드릴을 탈형시켜 복합재 원통을 얻은 다음 다이아몬드 휠을 이용하여 폭 6.5mm가 되도록 절단함으로써 복합재 링 시편들을 채취하였다.

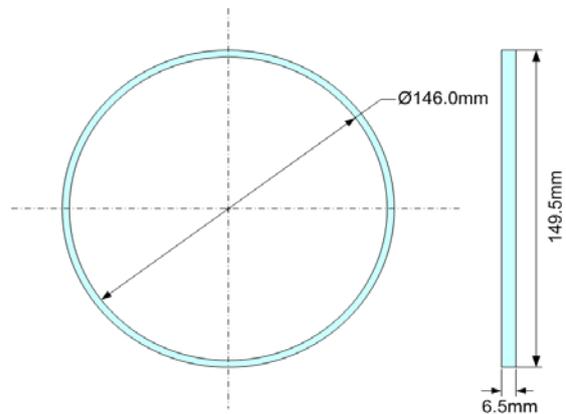


Fig. 1 Configuration of ring specimen.

### 2.2 가속노화시험

Fig. 2에는 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 환경인자를 연속적으로 가할 수 있는 가속노화장치에 장착된 복합재 링 시편들이 나타나 있다. 가속노화장치를 이용하면 비교적 짧은 시간에 장기간 환경인자에 노출시킨 효과를 얻을 수 있다. 특히 기온을 모사하는 온도는 장착된 열선에 의해, 비와 눈을 모사하는 수분은 장착된 물 분사장치에 의해, 일광을 모사하는 자외선은 장착된 2.5KW의 제논-아크 램프에 의해 얻을 수 있다.

가속노화장치에 장착된 복합재 링 시편을 가속노화 시키기 위해 챔버온도가 60℃, 상대습도가 80%RH, 연속적으로 자외선을 주사하는 상태에서 2시간마다 18분씩 물 분사하는 조건을 적용하였다[6]. 시편에 가해진 실제 온도는 블랙판넬을 통해 측정하였으며 이때의 온도는 80℃이다. 환경인자의 노출시간은 최대 3000시간을 적용하였다. 가속노화시험을 진행하는 동안 챔버온도, 블랙판넬온도, 습도, 자외선 강도는 Labview (National Instruments, USA)와 A/D 변환기 (PCI-MIO-16E, National Instruments, USA)로 구성된 자료수집장치를 통해 수집하였다.



Fig. 2 Accelerating aging test equipment.

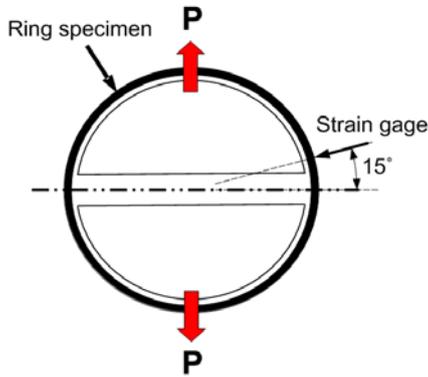


Fig. 3 Configuration of tensile test set-up.

### 3. 시험 방법

#### 3.1 인장시험

Fig. 3에는 복합재 링 시편의 인장특성을 평가하기 위한 시험방법의 개략도가 나타나 있다[7]. 하중장치는 Zwick/Z100 (Zwick/Roell, Germany)을 사용하였으며 1mm/min의 변위제어 상태로 1mm 변위를 복합재 링 시편에 가한 후 다시 변위를

제거하는 조건을 적용하였다. 복합재 링 시편의 인장탄성계수를 측정하기 위해 시험치구의 수평면을 기준으로 15° 반시계 방향의 복합재 링 시편 외면에 스트레인게이지 (KFG-2-120-C1-11, Kyowa, Japan)를 부착하였다[8,9].

복합재 링 시편의 인장탄성계수  $(E_g)_{true}$ 는 식 (1)에 의해 결정된다.

$$(E_g)_{true} = \frac{(E_g)_l + (E_g)_u}{2} \quad (1)$$

이때  $(E_g)_l$ 은 하중작용 때의 인장탄성계수로 식 (2)에 의해,  $(E_g)_u$ 는 하중제거 때의 인장탄성계수로 식 (3)에 의해 구해진다.

$$(E_g)_l = \left( \frac{\Delta P}{2A_g \Delta \epsilon_g}_l \right) \quad (2)$$

$$(E_g)_u = \left( \frac{\Delta P}{2A_g \Delta \epsilon_g}_u \right) \quad (3)$$

여기에서  $\Delta P$ 는 하중 증분,  $A_g$ 는 스트레인게이지 부착 부위의 단면적,  $\Delta \epsilon_g$ 는 500~2000 $\mu\epsilon$  변형률 범위에서 구한 스트레인게이지 부착 부위의 변형률 증분이다.

복합재 링 시편의 인장강도  $S_T$ 는 식 (4)에 의해 결정된다.

$$S_T = \frac{P_b}{2A_r} \quad (4)$$

이때  $P_b$ 는 파단하중,  $A_r$ 은 시험치구 모서리 부위의 복합재 링 시편 단면적이다.

#### 3.2 굽힘시험

Fig. 4에는 복합재 링 시편의 굽힘특성을 평가하기 위한 시험방법의 개략도가 나타나 있다[10]. 굽힘시험은 복합재 링 시편을 원주 방향을 따라 60° 간격으로 절단하여 얻었다. 하중장치는 Zwick/Z100 (Zwick/Roell, Germany)을 사용하였다. 굽힘시험은 노화면이 아래로 향하도록 4점 굽힘시험치구에 장착하였으며 하중은 4mm/min의 변위제어 상태로 가하였다. 상부 롤러의 간격은 25mm, 하부 롤러의 간격은 50mm이다. 굽힘특성을 정량적으로 평가하기 위해 LVDT를 장착하여 시편중양부의 변위를 측정하였다.

복합재 링 시편의 굽힘탄성계수  $E_B$ 는 작용하중에 대한 시편중양부하중의 변위를 이용하면 식 (5)에 의해 구해진다.

$$E_B = 0.17 \frac{L^3 m}{bd^3} \quad (5)$$

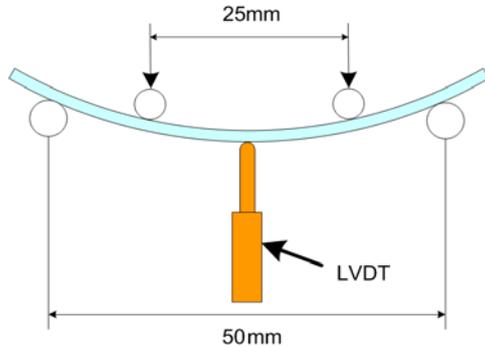


Fig. 4 Configuration of 4-point bending test set-up.

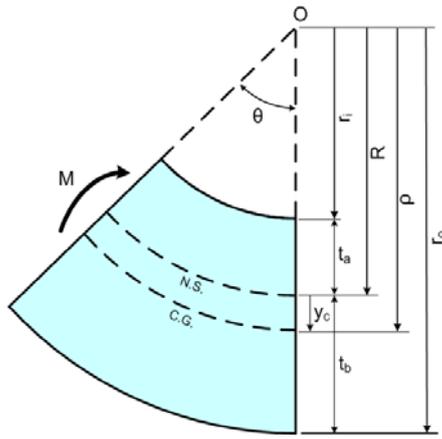


Fig. 5 Curved bending specimen with initial curvature.

이때  $L$ 은 시편지지점의 스패,  $b$ 는 시편의 폭,  $d$ 는 시편의 두께,  $m$ 은 1~2mm 범위 범위에서 구한 하중-변위 선도의 초기 선형부 접선 기울기이다.

복합재 링 시편의 굽힘강도  $S_B$ 는 Fig. 5에서와 같이 시편의 초기 곡률을 고려하면 식 (6)에 의해 구해진다.

$$S_B = \frac{M_b}{(R-t_b)Ay_c} \quad (6)$$

이때  $M$ 은 최대모멘트,  $R$ 은 곡률반경,  $t_b$ 는 중립면에서 시편하단부까지의 거리,  $A$ 는 시편의 단면적,  $y_c$ 은 중립면에서 도심까지의 거리이다.

### 3.3 전자현미경을 통한 노화표면 관찰

복합적인 환경인자의 노출시간에 따른 복합재 링 시편의 노화표면 상태는 전자현미경 (JSM-6380, Jeol, Japan)을 통해 관찰하였다. 이때 시료들은 복합재 링 시편에서 길이 10mm 정도

로 절단한 다음 가속노화장치에서 규정된 시간 동안 환경인자에 노출시켰다. 환경인자에 노출된 시료의 노화표면을 관찰하기 위해 파라듐 (Pd)으로 200~300Å 두께의 피막처리를 하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 인장특성 평가

Fig. 6에는 환경인자의 노출시간에 따른 인장특성 변화가 나타나 있다. 본 연구에 적용된 복합재 링 시편은 탄소섬유가 원주 방향으로 와인딩된 형태로서 대부분의 작용하중을 탄소섬유가 지지하게 된다. 일반적으로 탄소섬유는 수지에 비해 인장탄성계수가 매우 높을 뿐 아니라 환경인자에의 영향도 크지 않기 때문에 복합재 링 시편의 인장탄성계수는 환경인자의 노출시간에 큰 영향을 받지 않는다. 시험을 통해 얻어진 복합재 링 시편의 인장탄성계수 변화를 조사하면 3000시간 정도 환경인자에 노출되더라도 노출 전의 경우에 비해 3% 이내임을 알 수 있다.

환경인자의 노출시간이 길어지면 복합재에는 물리시효 현상과 경화 반응이 나타날 뿐 아니라 노화 현상도 동시에 나타나기 때문에 환경인자의 노출시간에 따른 복합재의 열화 특성을 정량적으로 분석하기가 쉽지 않다. 환경인자에 노출되면 분위기 온도로 인해 초기 비평형 상태로 있는 유리상의 복합재가 서서히 평형 상태로 진행되는 물리시효 현상이 나타날 뿐 아니라 미반응된 에폭시기에 경화 반응이 진행되어 밀도가 커진다. 그러나 환경인자의 노출시간이 더욱 길어지면 자외선에 의한 고분자 사슬의 절단, 수분에 의한 팽윤, 분위기 온도에 의한 산화 분해 등의 복합적인 열화 현상이 복합재의 표면에서부터 지배적으로 나타난다. 이와 같이 노출 초기에는 분위기 온도에 의한 물리시효 현상과 경화 반응이 열화 현상에 비해 지배적으로 나타나 복합재의 인장강도는 노출시간이 길어짐에 따라 다소 증가한다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 물리시효 현상과 경화 반응에 비해 복합재 표면의 수지층에 균열 및 박리 등의 열화 현상이 지배적으로 나타나 인장강도는 낮아진다. 실험을 통해 얻어진 복합재 링 시편의 인장강도는 환경인자에 500시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 10.2% 정도 증가되지만 3000시간 노출되면 500시간 노출된 경우에 비해 10.0% 정도 감소한다.

### 4.2 굽힘특성 평가

Fig. 7에는 환경인자의 노출시간에 따른 굽힘특성 변화가 나타나 있다. 굽힘탄성계수는 노출 초기에는 물리시효 현상과 경화 반응으로 인해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 복합재 표면의 수지층에 열화 현상이 지배적으로 발생하여 서서히 감소한다. 여기에서 보면 굽힘탄성계수는 환경인자에 1000시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 11.2% 증가하지만 3000시간 노출되면 1000시간 노출된 경우에 비해 4% 감소한다.

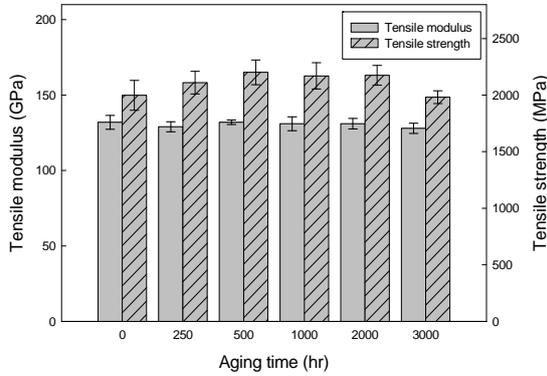


Fig. 6 Tensile test results for various exposure times.

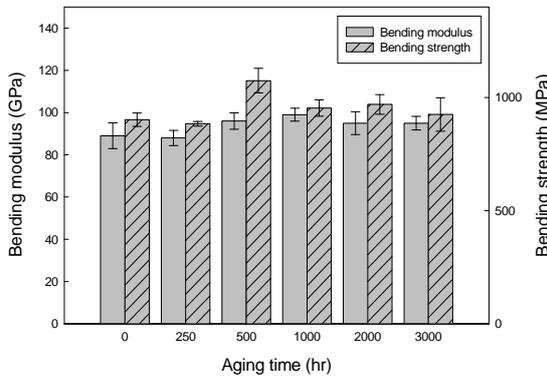


Fig. 7 Bending test results for various exposure times.

굽힘강도는 인장강도의 경우와 마찬가지로 노출 초기에는 물리시효 현상과 경화 반응으로 인해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 자외선에 의한 고분자 사슬 절단, 침투된 수분에 의한 수지 및 탄소섬유와 수지의 경계면의 팽윤, 분위기 온도에 의한 수지의 산화분해 등의 열화 현상으로 인해 점차 감소한다. 여기에서 보면 굽힘강도는 환경인자에 500시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 19.1% 증가하지만 3000시간 노출되면 500시간 노출된 경우에 비해 13.9% 감소한다.

4.3 주사전자현미경을 적용한 노화표면 관찰

Fig. 8에는 주사전자현미경을 통해 관찰한 환경인자의 노출시간에 따른 복합재 링 시편의 노화표면 사진들이 나타나 있다. 여기에서 보면 환경인자에 노출되기 전에는 (a)에서와 같이 복합재의 표면이 균일하게 수지층에 의해 도포되어 있지만 환경인자에 250시간 노출되면 (b)에서와 같이 복합재 표면의 수지층에 미세균열이 관찰된다. 환경인자에 500시간 이상 노출되면 (c)와 (d)에서와 같이 복합재 표면의 수지층에는 열화 정도가

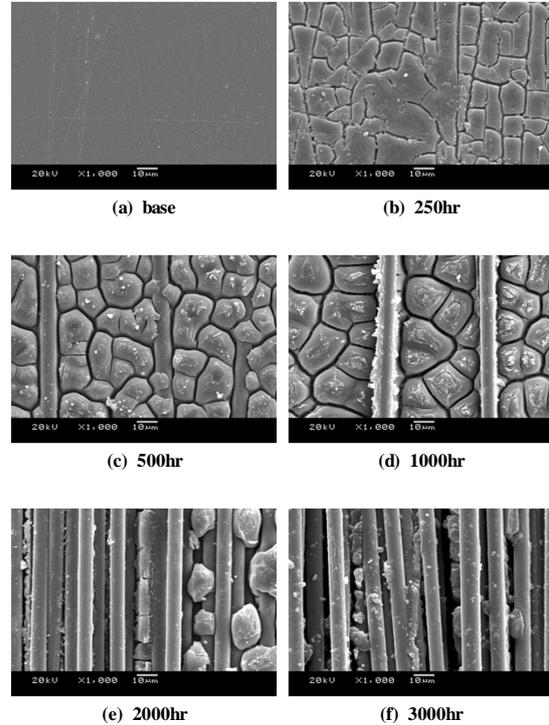


Fig. 8 SEM photographs of exposed surfaces for various exposure times.

커져 심한 균열이 형성되고 탄소섬유가 표면에 노출되기 시작한다. 노출시간이 더욱 증가하여 2000시간 이상 노출되면 (e)와 (f)에서와 같이 복합재 표면의 수지층에는 열화 정도가 더욱 커져 수지층의 박리 현상이 발생하고 탄소섬유들이 완전히 노출된다. 이와 같이 복합재가 환경인자에 장시간 노출되면 복합재 표면의 수지층에는 열화 현상이 발생하고 수지층에서 탄소섬유가 완전히 노출되어 복합재의 하중지지능력은 감소한다. 따라서 주사전자현미경을 통해 환경인자에 노출된 복합재의 노화표면을 관찰하면 환경인자의 노출시간에 따른 복합재의 기계적 특성 변화를 규명할 수 있는 정보를 얻을 수 있다.

5. 결론

복합적인 환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재 링 시편의 노출시간에 따른 기계적 특성 평가와 노화표면 관찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 원주 방향으로 탄소섬유가 와인딩된 복합재 링 시편의 인장탄성계수는 환경인자의 노출시간에 큰 영향을 받지

- 않았지만 인장강도는 노출 초기에 물리시효 현상과 경화 반응으로 인해 다소 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 복합재 표면의 수지층에 발생한 균열 및 박리 등의 열화 현상으로 인해 저하되는 양상이 나타났다.
- (2) 굽힘탄성계수와 굽힘강도의 경우 환경인자에 노출된 초기에는 물리시효 현상과 경화 반응으로 인해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 자외선에 의한 고분자 사슬 절단, 수분에 의한 수지 및 탄소섬유와 수지의 경계면 팽윤, 온도에 의한 산화분해 등의 열화 현상으로 인해 점차 감소하는 양상이 나타났다.
- (3) 주사전자현미경을 통해 복합재의 노화표면을 관찰하면 노출 초기에는 복합재 표면의 수지층에 균열과 박리 등이 발생하고 환경인자에 장시간 노출되면 수지층이 심하게 박리되는 현상과 수지층에서 탄소섬유가 완전히 노출되는 현상이 발생하여 복합재의 하중지지능력을 저하시킨다. 이와 같은 복합재 노화표면을 관찰하면 환경인자의 노출시간에 따른 복합재의 기계적 특성 변화를 규명할 수 있는 정보를 얻을 수 있다.

## 후 기

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의해 연구된 논문임.

## 참고문헌

- 1) Dao B., Hodgkin J., Krstina J., Mardel J., and Tian W., "Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, No. 5, 2006, pp. 4291-4303.
- 2) Seldén R., Nyström B., and Langström R., "UV Aging of Poly(propylene)/Wood-fiber Composites," *Polymer Composites*, Vol. 25, No. 5, 2004, pp. 543-553.
- 3) Kim D. J., Choi N. S., and Yoon Y. J., "Degradation Characteristics of Filament-Winding-Laminated Composites Under Accelerated Environmental Test," *Transactions of The Korean Society of Mechanical Engineers, Part A*, Vol. 31, No. 3, 2007, pp. 295-303.
- 4) Yoon, S. H., Lee, S. J., and Lee, J. K., "Effects of Combined Environmental Factors on Mechanical and Thermal Analysis Properties of Graphite/Epoxy Composites," *Transactions of The Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 13, No. 5, 2002, pp. 1416-1425.
- 5) Yoon S. H., Nam J. P., Hwang Y. E., Lee S. J., and Shin K. B., "Aging Characteristics of Glass Fabric/Phenolic Composites for Tilting Train Using Accelerated Aging Tester," *Journal of The Korean Society of Railway*, Vol. 8, No. 2, 2005, pp. 188-194.
- 6) ASTM G155, "Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-metallic Materials," *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 14.04, 2001.
- 7) ASTM D2290, "Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe by Split Disk Method," *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 08.01, 2002.
- 8) Yoon S. H., Kim C. G., Cho W. M., "Measurement of Tensile Properties Using Filament Wound Ring Specimens," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 16, No. 9, 1997, pp. 810-824.
- 9) Yoon S. H., Kim C. G., Cho W. M., "Comparison of Tensile Properties Between Ring Specimen and Tensile Coupon Specimen Manufactured By Filament Winding Process," *Journal of The Korean Society for Composite Materials*, Vol. 8, No. 2, 1995, pp. 52-60.
- 10) ASTM D790, "Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials," *Annual Book of ASTM Standards*, Vol.08.01, 2002.