

## 論文

## 자연 노화에 따른 카본 에폭시 압력용기의 섬유 인장 강도 변화

황태경<sup>\*\*+</sup>, 박재범<sup>\*</sup>, 김형근<sup>\*</sup>, 도영대<sup>\*</sup>

## Natural Aging Effects on the Fiber Tensile Strength of Carbon Epoxy Pressure Vessel

Tae-Kyung Hwang<sup>\*\*+</sup>, Jae-Byum Park<sup>\*</sup>, Hyung-Geun Kim<sup>\*</sup>, Young-Dae Doh<sup>\*</sup>

## ABSTRACT

To evaluate and investigate the aging characteristics and the structural service lifetime of the CFV(carbon fiber pressure vessel), natural aging tests were carried out using the CFVs, which had been placed and aged at outdoor and indoor laboratories for 10 and 15 years, respectively. To obtain the probabilistic characteristics of ageing characteristics in aged CFVs, inner pressure loading test was conducted with ring specimens taken from aged CFVs. And, to observe the interface morphology of aged CFVs, the micro-photographs were taken by SEM microscope and the fractured interfaces between the carbon fiber and the matrix resin were scrutinized. Based on the Weibull parameters of the tensile failure strain of aged CFVs, the degradation of the 10 and the 15 year aged CFV occur by 19% and 23%, respectively, and the effect of the placement, whether being placed inside the laboratory or not, is not so significant. However, the outer layer protection, such as painting, is found very advantageous to prevent CFV from aging.

## 초 록

카본 에폭시로 제작된 복합재 압력용기의 노화 특성과 구조 사용 수명 평가를 위해 실내와 실외에서 10년과 15년간 자연 노화 시켰다. 노화 특성의 통계적 분포를 구하기 위해 노화된 압력용기로부터 링 시편을 채취하여 수압 파괴 시험을 실시하였다. 그리고 섬유와 수지 계면의 노화 특성 확인을 위해 시험 파편 계면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 섬유 인장 파손 변형률의 와이블 파라미터 값 기준으로 실내에서 10년, 15년 노화되었을 경우 각각 19%와 23% 저하되었으나, 실내와 실외의 노화 특성 차이는 크지 않았다. 그러나 압력용기 외면에 적용한 표면 페인트는 노화 방지에 큰 효과를 나타내었다.

**Key Words** : 복합재압력용기(Composite Pressure Vessel), 자연노화(Natural Aging), 수압파괴(Hydro-burst), 강도(Strength)

## 1. 서 론

섬유강화복합재(fiber reinforced composites)는 기존의 금속 소재에 비해 비강도와 비강성이 우수할 뿐 아니라, 요구 조건에 따른 설계 변경의 유연성이 뛰어나 방산 뿐 아니라 민수에도 그 적용성이 날로 확대되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고

구조 신뢰도(structural reliability)와 재현성(reproductivity) 그리고 장기 환경 노화 특성 등에서 많은 의구심이 존재하여 그 적용성이 제한되어왔다. 복합재의 구조 신뢰성 및 재현성에 관한 문제점은 재료 물성과 제작 공정 변수로가 원인으로 제품 성능의 30%까지 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[1]. 이러한 문제점들은 엄격한 품질 관리(quality control)를 통해 공정

\* 국방과학연구소 기술연구본부 추진기관부

\*\*+ 국방과학연구소 기술연구본부 추진기관부 교신저자(E-mail:cais99@hanmail.net)

변수들을 최소화하거나 통계적 해석 기법[2-3]을 통한 파괴 확률 예측 방법으로 해결하고 있다. 그러나 복합재의 장기 환경 노화 특성 문제는 기존 금속 재질에 비해 노화 신뢰성에 대한 자료가 충분치 않아 항상 문제점으로 남아 있고, 특히 현재 적용중인 카본 섬유(carbon fiber)는 1980년대 이후 본격적으로 제품에 적용됨으로서 이에 대한 장기 노화 자료는 더욱 부족한 상황이다. 이러한 복합재의 노화 특성을 정량적으로 규명하기 위해서는 사용 실시간 동안의 재료 물성 또는 제품 성능의 변화 값을 필요로 하기 때문에 많은 시간과 경제적 비용이 소요된다. 그리고 복합재의 특성상 노화 현상이 적용 소재(섬유, 수지)와 제작 공법에 따라 변화되기 때문에 각 경우별 시험이 요구되는 어려움이 있다. 이러한 이유로 복합재 장기 노화 특성 연구가 매우 중요함에도 불구하고 많은 연구가 수행되지 못하였고, 대부분의 연구가 단 시간에 가속 환경 조건을 적용하는 가속 노화 방법을 채용하고 있다. 이러한 가속 노화 시험을 이용한 연구는 Kerr[4]등이 복합재의 노화에 따른 공력 가열 특성을 확인하기 위해 그라파이트/에폭시(graphite/epoxy) 적층 시편을 고온에서 노화시킨 후 인장 시험을 실시하여 성형 온도 이상(以上)에서 노화한 경우에는 수지와 섬유 계면의 손상도가 심함을 보였다. 서울대학교 부속 농업개발연구소[5]에서는 카본 에폭시(T300/AD6005)로 제작된 한 방향 평판 시편을 이용하여 가속노화 환경 챔버에서 제논 아크(Xenon arc)로 1,000시간 처리한 후, 굴곡과 층간 전단 시험을 실시하여 노화 시간과 물성의 변화를 지수 함수로 제시하였다. 또한 가속화 계수를 29로 추정하여 실제 자연 환경에서의 굴곡과 층간 전단 강도의 수명(service life)을 예측하였으나 기준이 되는 자연 노화 결과가 없으므로 인해 실제 수명과는 많은 차이가 있을 것으로 판단된다. Wlodarski[6]는 가속노화 환경 챔버를 이용해서 유리섬유/에폭시(glass/epoxy)와 그라파이트/에폭시로 제작된 직경 3 인치(inch) 압력용기를 1,500 시간 노화 시켜 파열압력 저하 현상을 관찰하였다. 이때 환경 챔버 조건은 제논 램프와 70%의 상대 습도 그리고 40°C의 온도를 유지시켰는데, 이때의 자외선(U.V.) 총 방사량(Irradiance)은 국제 합의로 재료의 노화에 이용되는 빛의 파장대인 340nm 기준으로 약 9개월 자연 노화에 해당된다. 이러한 조건에서 유리섬유/에폭시 압력 용기는 약 7.7%의 파열 압력 감소를 나타낸 반면에 그라파이트/에폭시 압력 용기는 평균 값 기준으로 파열 압력 저하 현상이 없었으나, 4조의 파열 시험 결과의 변동성(coefficient of variance)이 8%이상으로 심하게 나타났다. 즉 그라파이트/에폭시 압력 용기는 마이아미(미)에서 약 9개월 자연 노화 시켜도 강도 저하 현상이 없는 것으로 생각되지만, 그 이후의 노화 특성에 대해서는 계속 의문으로 남아있고 복합재 물성 및 제작 공정 변수로 기인되는 파열 압력의 변동성이 고려되지 못하여 노화로 인한 파열 압력변화를 정확히 예측치 못한 것으로 판단된다. 홍성혁[7] 등은 필라멘트 와인딩으로 제작된 한 방향 카본/에폭시(T300/

AD6005) 시편을 환경 챔버 내에서 2,000시간 가속 노화 시험 처리 후, 복합재의 11가지 기본 재료 물성 시험을 실시하여 대부분의 물성이 노화 시간의 지수 함수에 비례한 저하 현상이 나타나고 수지 관련 물성들의 저하 현상이 크게 나타남을 밝혔다. 특히 섬유 방향 인장 강도인 경우 노화 1,500시간 노화 때 약 15%의 강도 저하 현상을 나타냈고, 5년 자연 노화 시험 결과를 이용하여 굽힘과 전단 물성의 가속화 계수를 제시하였다. 충남대 공과대학 산업기술 연구소[8]에서는 카본 에폭시(T700/EPON N826) 평판을 이용하여 고온 노화, 수분 흡수, 열 충격과 환경 챔버를 이용한 가속 노화시험을 각각 실시하여 물성 저하 현상을 관찰하였다. 이때 압력용기 파열 압력에 영향을 미치는 섬유 방향 인장 강도의 경우 평균값 기준으로 고온 노화에서 약 7%의 저하가 발생하였고, 1,000시간 가속 노화에서 약 25%의 저하 현상이 발생하였다. 그러나 국내에서 수행된 가속 노화 시험 [5,7,8]은 제작 공정 변수의 영향을 크게 받는 필라멘트 와인딩 평판 시편을 사용함으로써, 공정 변수로 인한 물성 변동성이 노화로 인한 물성 저하와 중첩되는 문제점이 존재하였다. Taylor[9]는 준 등방성(quasi-isotropic)으로 적층된 탄소섬유 복합재를 28개월간 고온 노화 시험 실시 후 층간 분리 시험으로 계면 노화 특성을 확인하였다. 층간 분리 노화 현상은 노화 온도뿐 아니라 노화 시간에 비례하여 나타났다. 즉 섬유 계면 물성이 저하됨으로써 궁극적으로 섬유 방향 인장 강도도 저하될 수 있음을 나타내고 있다. 이와 같이 가속 노화 시험은 단 시간에 복합재의 노화 특성을 정량적으로 제시하지만, 자연 노화 시험 결과가 보완되지 않으면 각 재료별 상대적 비교 자료나 정성적 경향 분석 자료로 밖에 이용될 수 없다는 단점이 존재한다. 이러한 문제점을 보완하고, 실제적인 노화 현상 규명을 위해 수행된 자연 노화 시험 사례를 살펴보면, Trabocco [10]는 그라파이트/에폭시의 자연 노화 현상을 정량적으로 관찰하기 위해 [0±45]로 적층된 판넬을 표면 코팅과 노화 지역을 변수로 하여 약 36개월간 실시간 노화한 후 압축, 전단, 인장 시험을 실시하였다. 시험 결과 노화 위치에 따라 재료 물성 저하 현상이 다르게 나타났고, 시편 표면 코팅의 효과가 매우 크게 나타났다. 즉 자연 환경에 의해 복합재의 수지 및 섬유 물성이 크게 저하됨을 정량적으로 제시하였다. Faddoul[11]은 S-글라스로 제작된 5.6 인치 고압 압력 용기를 옥내와 옥외에서 10년간 자연 노화 시험을 실시 후 파열 시험을 통해 환경 노화 영향을 평가하였다. 여러 가지 변수에 대한 시험을 수행하여 노화 시간의 로그 스케일과 파열 압력 간의 선형화된 선도를 제시하였다. 그러나 외부 자외선과 온도가 섬유 강도에 심각한 영향을 미침을 알 수 있었으나, 각 노화 시간 별 시험 수량이 제한되어 복합재의 분포 특성을 확인 할 수 없었다. Babel[12]은 3.5 인치 직경의 그라파이트/에폭시 압력 용기의 내압 하중 하에서의 수명예측을 위해 2-파라미터 와이블 함수(Weibull function)를 이용하였다. 그러나 실제로 약 1년간만 시험을 진

행하였고 이후는 관련 문헌과 스트랜드(strand) 시험 결과를 이용하여 와이블 형상 파라미터 (shape parameter)와 척도 파라미터(scale parameter)를 추정하여 사용하였다. 이를 이용하여 30년 생존 확률을 추정하였으나, 장기 노화 물성을 문헌과 시편 시험을 통해 예측, 적용함으로써 실제 제품의 장기 노화 특성으로 보기에는 다소 문제가 있는 것으로 판단된다.

이상의 연구 결과들을 종합해보면 시편 시험의 경우 가속 노화 시험을 통해 적용 소재의 환경 특성을 평가하였고, 제품의 경우 단기간의 가속 노화나 자연 노화 시험을 통해 소재 및 제품의 노화 특성을 평가하였다. 그러나 복합재의 특성인 성능의 변동성이 동시에 고려된 장기간 자연 노화 시험 결과는 거의 없는 실정이다. 그러므로 국방과학연구소(이하 국과연)에서는 신뢰성 있는 복합재 압력용기의 노화 특성과 사용 수명 평가를 위해 실물 압력용기를 이용한 장기 자연 노화 시험과 압력용기로부터 채취한 링(ring)시편의 수압 파괴 시험을 통해 성능의 변동성이 고려된 노화 물성 값을 구하였다.

## 2. 복합재 구조물의 사용 수명 평가 기법

섬유 강화 복합재로 제작된 구조물의 사용 수명 평가는 Fig. 1과 같이 3가지 방법에 의해 결정된다. 즉 환경 노화 시험을 통해 제품이나 시편의 노화 물성을 구한 후, 이 값을 이용한 제품의 구조 신뢰도 해석을 통해 사용 수명을 예측하게 된다. 이때 환경 노화 방법으로 실제 조건인 자연 노화 시험 방법과 단시간에 수행하는 가속 노화 시험 방법이 있다. 그리고 적용 시료로는 실제 제품 적용 방법과 시편 적용 방법이 있다. 이때 가속노화 시험 방법은 단 시간에 시편을 노화시킬 수 있다는 장점이 있지만, 실시간과의 관계를 나타내는 가속화 계수(acceleration factor)를 구하기 위한 자연 노화 시험 결과가 필요하다. 또한 시험 공간의 제약으로 시편만 적용되기 때문에 실제 제품과의 물성 차이가 큰 문제점으로 남는다. 특히 압력용기 같이 섬유 인장 특성이 지배적인 구조물은 성능이 크기 효과(size effect)의 영향[13]으로 시편과 많은 차이를 유발할 수 있다. 반면에 실제 제품을 적용하는 자연 노화 시험의 경우가 가장 정확한 노화 특성 결과를 제시하지만, 복합재의 성능 변동성을 고려하기 위해 각 시험 주기별로 많은 시료가 필요하기 때문에 경제적으로 많은 비용이 요구되는 단점이 있다. 특히 제품의 단가가 비싸고 큰 구조물일수록 실구조물 적용 시험 방법은 불가능하다. 이러한 이유로 본 연구에서는 Fig. 1의 굵은 선과 같이 제품과 시편 적용의 장점을 갖는, 제품으로부터 시편을 채취하는 방법을 고안하였다. 즉 실제 압력용기를 자연 노화 시험 시킨 후, 압력용기로부터 여러 개의 링 시편을 채취하여 내압 파괴 시험하는 방법을 이용하여 복합재의 성능 변동성을 구한 후, 구조 신뢰도 해석의 입력 값으로 이용하였다. 자세한 시험 방법은 3.3장에 서술하였다.

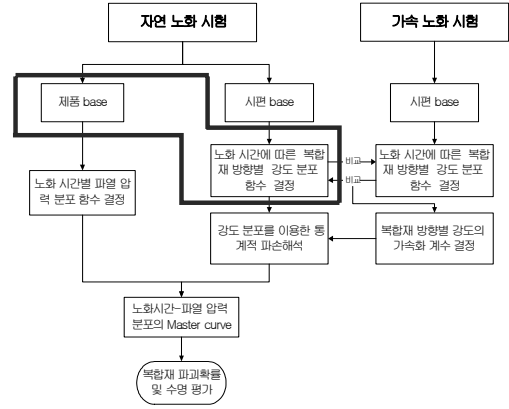


Fig. 1 Evaluation procedure to predict the service life of composite pressure vessel.

## 3. 시편 제작 및 시험

### 3.1 압력용기 소재 및 제작

본 노화 시험에 이용된 압력용기는 외경이 165.0(mm)이고 길이는 1,235.0(mm) 그리고 4.0(mm)의 두께를 가지며 Fig. 2와 같이 습식 필라멘트 와인딩 공법으로 제작되었다. 압력용기는 1991년과 1996년도에 제작된 것으로 동일 제작사(HFG)에서 동일 와인딩 장비(MF.-Anderson 4축)로 제작되어 제작 년도별 성능 차이는 크지 않을 것으로 판단된다. 이때 압력용기에 적용된 소재와 적층 그리고 경화 조건은 Table 1과 같다.

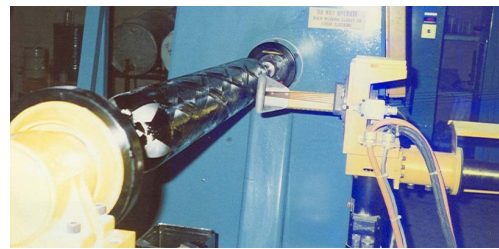


Fig. 2 Filament winding using the 4-axis winding machine.

Table 1 Material and lay-up sequence of the pressure vessel

Material:	T800/AD6005/HN3326/DY062
Lay-up:	[90/(±18) <sub>3</sub> /90 <sub>2</sub> /(±55)/90 <sub>2</sub> /(±55)/90 <sub>6</sub> ]
Material properties:	
	E <sub>1</sub> =161.7(GPa), X=2,018(MPa), V <sub>r</sub> =55.0%
Cure cycle:	80°C(2hrs)→120°C(2)→160°C(8)

Table 1에서 E<sub>1</sub>과 X는 복합재의 섬유방향 인장 강성과 강도를 나타내고, V<sub>r</sub>는 복합재의 섬유 부피 함유율을 의미한다.



Fig. 3 Natural aging test at outdoor.

Table 2 The amount of natural aged pressure vessel

노화시간 노화장소	현재	5년	10년	15년
창고	1	1*	2	2
옥상		-	1	1**

(\* : 2001년 시험 실시, \*\* : 압력용기 표면 페인트)

압력용기 적용 소재는 Toray(일)사의 T800 고강도 탄소 섬유와 Ciba-Geigy(스)사의 에폭시 및 산무수물계(Anhydride) 경화제이며, 필라멘트 와인딩 후 오븐에서 회전시키면서 경화시킨다. 이러한 적층 두께 설계는 약 1.3% 섬유 파손 변형률과 원통부(cylinder) 파괴 기준으로 결정되었으며, 총 12조의 압력용기가 제작되어 노화 시험에 적용되었다. 이때 1991년과 1996년의 설계 요구조건이 다름으로 인해 적층 두께의 차이가 발생하여 파열 압력 기준으로 압력용기 노화 특성을 평가하기는 불가능하여, 섬유 방향 파손 변형률 값을 노화 기준 값으로 이용하였다. 즉 압력용기가 어떠한 적층 구조를 갖더라도 압력용기의 섬유 층은 재료 고유의 특성인 섬유 강도에 이를 때 파괴되므로, 내압 파괴 시험 시 스트레인 게이지를 이용하여 노화 조건별 섬유의 파손 변형률 값을 측정하였다.

### 3.2 자연 노화 시험

복합재 압력용기의 자연 노화 시험은 Fig. 3과 같이 실험 동옥상의 시험대에서 실시한 실외 노화 시험과 실제 운용 조건과 유사하게 햇빛만 차단되고 온도 및 습도 등 나머지 조건은 자연과 동일하게 창고에서 실시한 실내 노화 시험으로 나누어 실시되었다. 또한 노화 시간은 2006년 기준으로 15년과 10년의 2종류로 분류되며, 일부 압력용기는 노화 시간 5년인 2001년에 수압 파괴 시험이 실시되었다.

이와 같이 자연 노화 시험된 압력용기의 시험 변수 및 적용수량은 Table 2와 같다. 체계 요구 조건에 의해 실내 노화 시험을 우선으로 하였고, 실외 15년인 경우 압력용기 표면의 페인트 효과를 확인하기 위해 에나멜-우레탄 계통의 페인트로 코팅 처리를 하였다. 또한 노화전 단계의 압력용기 1조를 동일 소재로 제작, 시험하여 노화 기준 값으로 이용하였다.

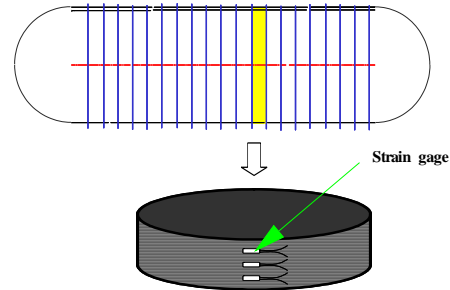


Fig. 4 Hoop ring specimen from composite pressure vessel.

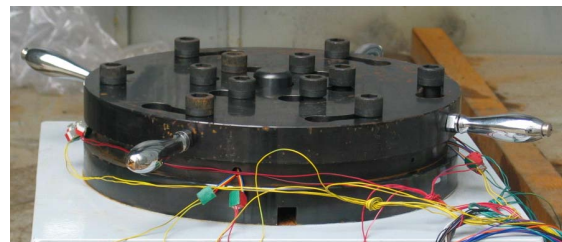


Fig. 5 Inner pressure loading apparatus for hoop ring test.

### 3.3 수압 파괴 시험

Table 2에서 보듯이 성능의 변동성이 큰 복합재 압력용기의 노화 특성을 상호 비교 평가하기에는 노화 시험에 적용된 압력용기의 수량이 각 조건별로 매우 적다. 이러한 이유로 노화된 압력용기로부터 Fig. 4와 같이 폭 2(in)의 링 시편을 압력용기 당 20개 이상을 채취하여 Fig. 5의 내압 시험기를 이용한 수압 파괴 시험을 수행하였다. 이와 같은 링 시편을 후프 링(hoop ring)이라고 하며, 폭 2(in)는 해석과 시험을 통해 결정된 가공 경제 효과를 최소화하는 크기이다. 후프 링 내압 시험기는 국과연에서 자체 설계/제작한 장비로서 현재 특허 출원 중에 있으며, 본 시험기는 고무 튜브를 수압으로 팽창시켜 후프 링 시편 내부에 수압과 같은 균일 압력이 가해지도록 설계되었다. Fig. 6은 수압 파괴된 시편 형상으로, 원주 방향의 섬유 층이 시편 폭 방향으로 절단된 형상을 보이고 있다. 파괴 현상은 섬유의 인장 시험과 동일하게 순간적으로 파괴되는 양상을 나타내었다. 시험 시 후프 링에 90도 간격으로 각각 3개씩의 스트레인 게이지를 원주 방향으로 적용하여, 총 12개의 게이지로부터 섬유 파손 변형률을 측정하였다. Fig. 7은 후프 링 시험으로부터 측정된 12지점의 압력별 원주 방향 변형률을 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 시편의 폭과 원주 상의 위치에 무관하게 비교적 균일한 변형률 값을 나타내고 있다. 즉 이와 같이 측정된 12개의 변형률 값의 평균값을 대표 값으로 이용하였다. 이와 같은 방법으로 각 노화 시간별 섬유 파손 변형률 값을 15개 이상의 후프 링으로부터 구하여, 이 값들로부터 각 노화 조건별 섬유 파손 변형률 분포선도를 구하였다.



Fig. 6 Hoop ring specimen after failure.

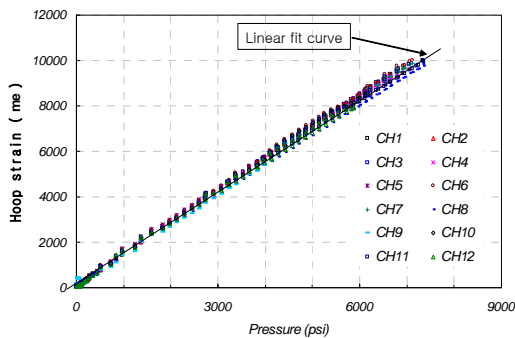


Fig. 7 Measured hoop strain at each inner pressure during the hydro-test.

#### 4. 시험 결과 및 고찰

##### 4.1 섬유 인장 강도

Fig. 8은 노화 조건 별 섬유 파손 변형률 분포를 나타내고 있다. 그림에서 심볼은 평균값을 나타내며 가로 막대는 최대, 최소 값을 나타낸다. 실내 보관일 경우 노화 시간에 비례하여 섬유 파손 변형률 값이 작아지는 현상을 보이지만, 실내 10년과 실내 15년간의 차이는 크지 않음을 볼 수 있다. 또한 실내 10년과 실외 10년의 차이는 거의 없었으며, 특히 사향으로 실외 15년 노화된 경우가 노화된 압력용기 중 가장 높은 섬유 파손 변형률을 나타내었다. 이와 같이 후프 링 시험으로부터 구해진 각 노화 조건별 섬유 인장 파손 변형률 값들은 MIL-HDBK-17[14]에 따라 분포 함수 적합도 검사(goodness of fit test)를 수행하여 최적의 분포 함수값으로 전환하였다. Fig. 9는 시험 값들에 가장 적합한 분포 함수를 5% 유의 수준 내에서 찾는 순서도를 나타내고 있다. 이러한 적합도 검사는 누적 분포 함수를 이용하는 Kolmogorov Simirnov 방법을 이용하였다.

- ▶ Normal distribution function

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2s^2}\right]$$

- ▶ Log-normal distribution function

$$f(x) = \frac{1}{\sigma x\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2s^2}\right]$$

- ▶ Two-parameter Weibull function

$$f(x) = \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\left(\frac{x}{\beta}\right)^{\alpha-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right]$$

(1)

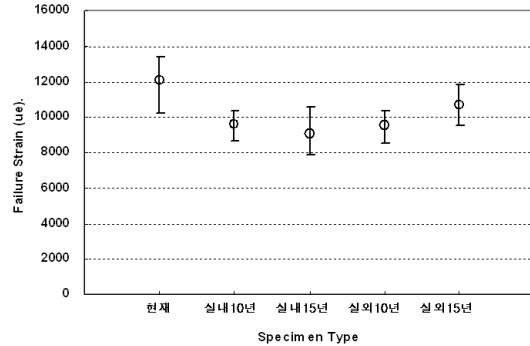


Fig. 8 Fiber failure strain distribution for each natural aging condition.

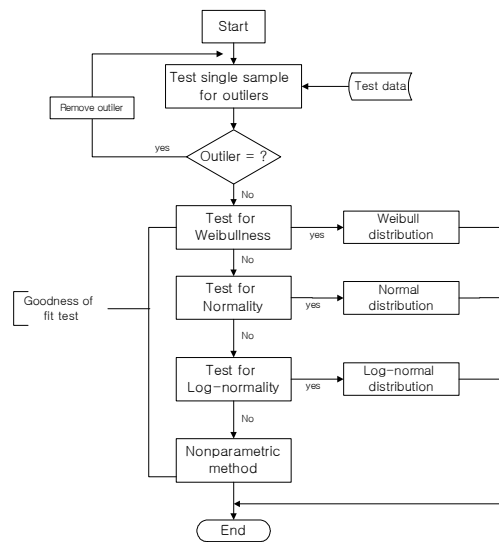


Fig. 9 Flowchart illustrating procedure for goodness of fit test.

식 1과 같은 3가지 분포 함수에 대한 적합성 검사를 수행하는데, 만약 3가지 분포 함수 모두에 적합성 통과가 이루어지면, 와이불 함수/ 정규 분포 함수/ 로그 정규 분포함수 순으로 적용 우선순위를 정하였다. 적합도 검사 결과 각 노화 조건별 섬유 파손 변형률 값들은 모두 5% 유의 수준에서 3가지 분포 함수를 만족하는 것으로 나타났다. Fig. 10은 각 노화 조건별 섬유 방향 파손 변형률 값과 예측된 3가지 분포함수를 비교한 것으로, 그림에서 보듯이 좋은 일치를 보이고 있다. 이때 시험 값의 순위(ranking)는 Bergman 식[15]을 이용하였다. 편의상 와이불 함수를 시험 분포 값으로 선택하여 Table 3에 정리하였다. 이때 시험 자료의 산포를 나타내는 형상 파라미터가 실내 15년을 제외하고는 일반 복잡재 섬유 인장 강도 분포 수준인 20정도의 양호한 결과를 나타내고 있다. Table 4의 실내 5년 노화 시험 결과는 시험 당시(2001년)에 후프 링 시험 장치가 없던 관계로 노화된 압력용기를 수압 파괴시키고 구한 섬유 방향 파손 변형률 값이다.

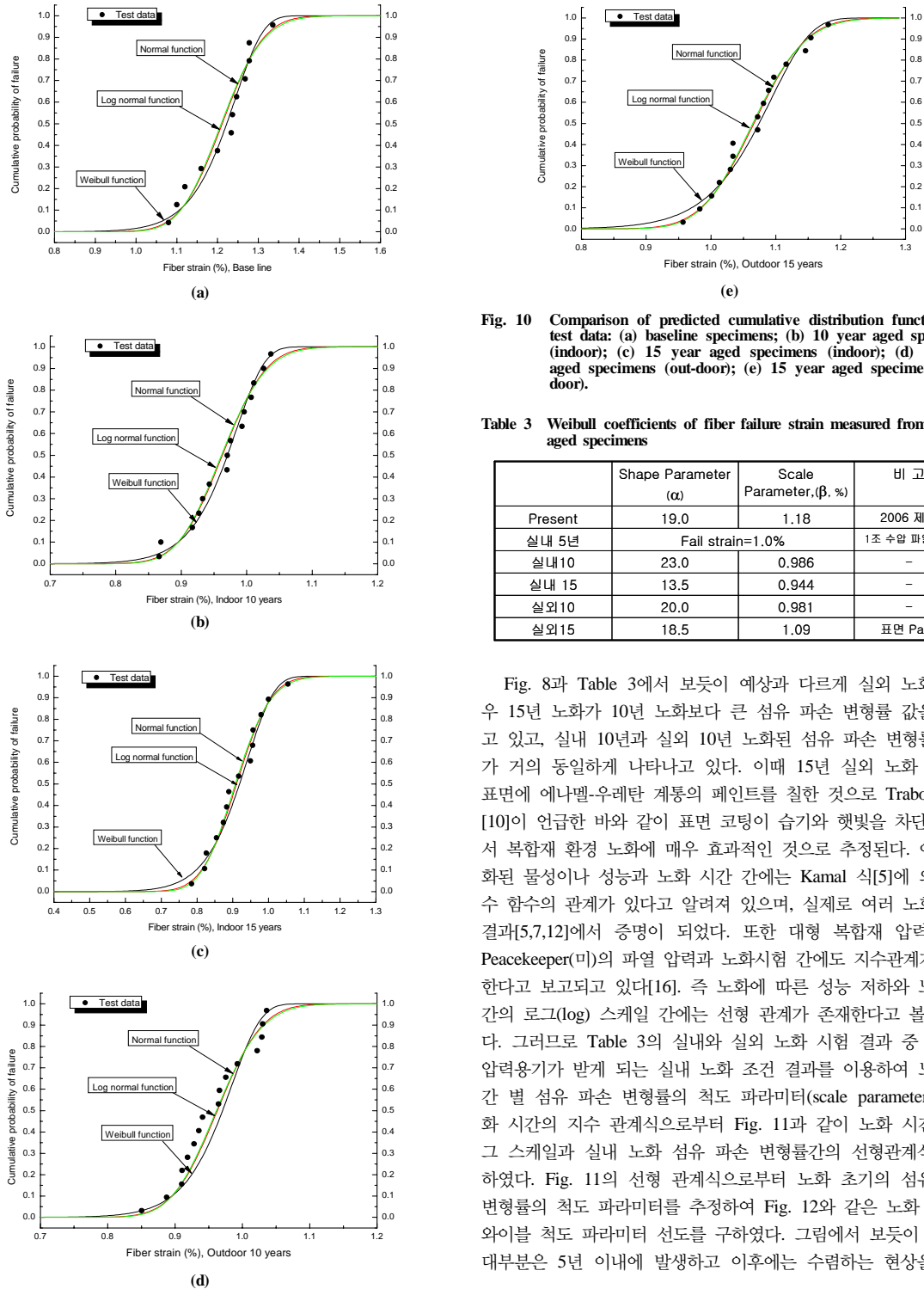


Fig. 10 Comparison of predicted cumulative distribution function and test data: (a) baseline specimens; (b) 10 year aged specimens (indoor); (c) 15 year aged specimens (indoor); (d) 10 year aged specimens (out-door); (e) 15 year aged specimens (out-door).

Table 3 Weibull coefficients of fiber failure strain measured from natural aged specimens

	Shape Parameter ( $\alpha$ )	Scale Parameter, ( $\beta$ , %)	비고
Present	19.0	1.18	2006 제작
실내 5년	Fail strain=1.0%		1조 수압 파열시험
실내 10	23.0	0.986	-
실내 15	13.5	0.944	-
실외 10	20.0	0.981	-
실외 15	18.5	1.09	표면 Paint

Fig. 8과 Table 3에서 보듯이 예상과 다르게 실외 노화인 경우 15년 노화가 10년 노화보다 큰 섬유 파손 변형률 값을 보이고 있고, 실내 10년과 실외 10년 노화된 섬유 파손 변형률 분포가 거의 동일하게 나타나고 있다. 이때 15년 실외 노화 시편은 표면에 에나멜-우레탄 계통의 페인트를 칠한 것으로 Trabocco 등 [10]이 언급한 바와 같이 표면 코팅이 습기와 햇빛을 차단함으로써 복합재 환경 노화에 매우 효과적인 것으로 추정된다. 이때 노화된 물성이나 성능과 노화 시간 간에는 Kamal 식[5]에 의해 지수 함수의 관계가 있다고 알려져 있으며, 실제로 여러 노화 시험 결과[5,7,12]에서 증명이 되었다. 또한 대형 복합재 압력용기인 Peacekeeper(미)의 파열 압력과 노화시험 간에도 지수관계가 성립한다고 보고되고 있다[16]. 즉 노화에 따른 성능 저하와 노화 시간의 로그(log) 스케일 간에는 선형 관계가 존재한다고 볼 수 있다. 그러므로 Table 3의 실내와 실외 노화 시험 결과 중 실제로 압력용기가 받게 되는 실내 노화 조건 결과를 이용하여 노화 시간 별 섬유 파손 변형률의 척도 파라미터(scale parameter)와 노화 시간의 지수 관계식으로부터 Fig. 11과 같이 노화 시간의 로그 스케일과 실내 노화 섬유 파손 변형률간의 선형관계식을 구하였다. Fig. 11의 선형 관계식으로부터 노화 초기의 섬유 파손 변형률의 척도 파라미터를 추정하여 Fig. 12와 같은 노화 시간별 와이블 척도 파라미터 선도를 구하였다. 그림에서 보듯이 노화의 대부분은 5년 이내에 발생하고 이후에는 수렴하는 현상을 나타



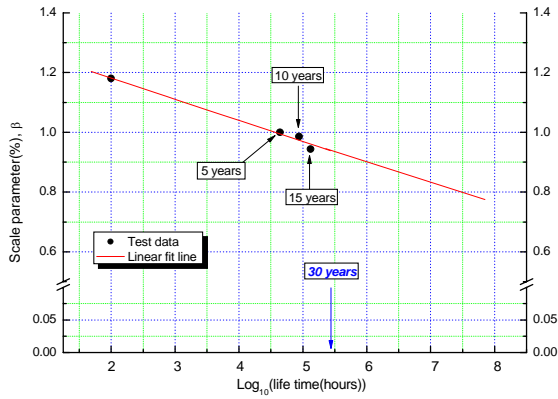


Fig. 11 Log scale plot of Weibull scale parameter and aging time for fiber failure strain.

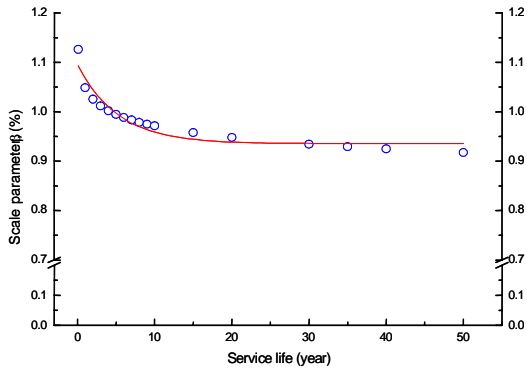
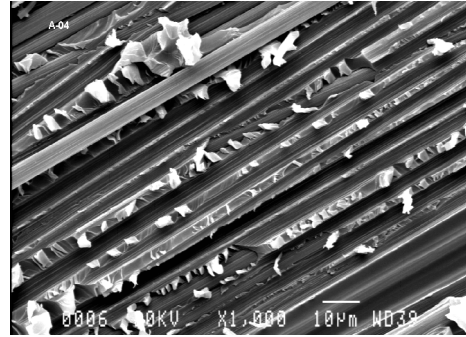


Fig. 12 Predicted Weibull scale parameter for fiber failure strain according to the increase of service life.

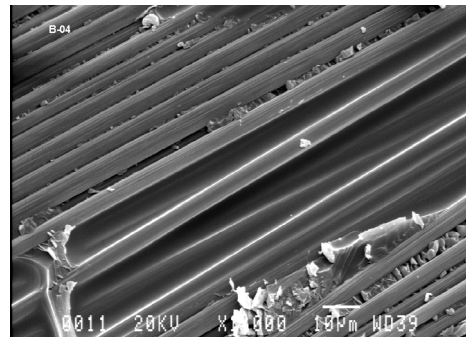
내고 있다. 이러한 결과로 볼 때 노화 10년 이상일 경우엔 실내와 실외 구분 없이 노화가 대부분 발생하여 수렴하는 단계로서 Table 3과 같이 실내와 실외에서 10년 노화한 섬유 파손 변형률 값이 유사하게 나타난 것으로 판단된다.

4.2 미소단면 관찰

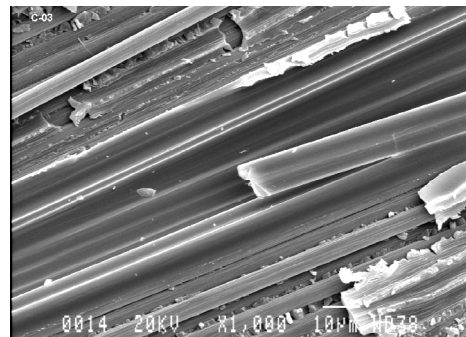
후프 링 시편의 파손 단면 중 후프층 파손 단면을 채취하여 SEM(주사전자현미경)으로 섬유 계면 형상을 관찰하였다. 후프 링 파손 모드가 내부의 헬리컬 층의 초기 파손부터 시작되어 외부의 후프층 섬유 파손으로 이어지기 때문에 내부와 외부의 후프층 사이에는 중간 전단 응력이 존재하여 Fig. 6과 같이 파괴 후에 후프층 층간 파괴가 발생한다. 현미경 관찰은 시편 종류별로 초기에는 250배로 표면 관찰후, 주요부위를 1,000배로 확대하여 노화 시간별로 상호 비교하였다. Fig. 13의 (a)는 노화가 없는 시편으로서 섬유 계면의 수지에 물결무늬 파단 형상인 해클(hackle)이 다수 관찰되었다. 이는 전단에 의한 파단면에서 주로 관찰되는 형태이다. Fig. 13의 (b-e)는 각 노화 조건별 파단



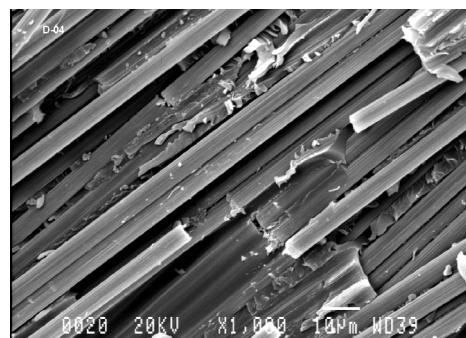
(a)



(b)



(c)



(d)

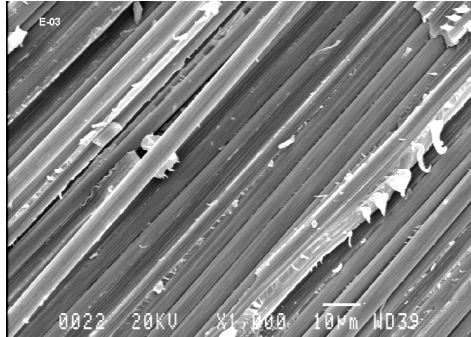


Fig. 13 SEM photos of fractured surface: (a) base line specimen (b) 10 years aged specimen (indoor); (c) 15 years aged specimen (indoor); (d) 10 years aged specimen (out-door); (e) 15 years aged specimen (out-door).

면 SEM사진으로서, 대체적으로 섬유가 표면으로 노출되어 있는 부분과 섬유 이탈 후 수지만 국부적으로 모여 있는 형상이 주로 관찰되었다. 해클은 노화 전에 비해 그 빈도와 크기가 크게 감소하였고, 섬유 계면도 매끈한 형태를 보이고 있다. 다만 실외의 15년 시험편의 표면에 일부 국부적인 해클이 존재하는 것이 특이 사항이다. 그리고 파단면 형상으로는 실내와 실외 노화 차이를 구분할 수 없을 정도로 섬유 계면이 매끄러운 형태를 보였다. 종합적으로 살펴보면 수지 노화로 인해 섬유와 수지 계면의 파단 형태가 매끈한 형태로 해클의 크기와 빈도가 감소하지만, 이러한 노화 형태는 노화진행시간이나 노출상태(실내-실외)에 따라 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

이상의 후프 링 수압 파괴 시험과 파면 분석을 통해 볼 때 복합재의 노화 현상은 수지에서 발생하여 섬유와 계면간의 접착성을 약화시키며, 이러한 섬유 계면 접착성 약화는 미소계면 역학[17]으로 볼 때 복합재의 섬유 방향 인장 강도를 약화시킨 것으로 판단된다. 이러한 이유로 복합재가 노화됨에 따라 섬유 방향 파손 변형률 값이 저하된 것으로 추정된다. 그리고 파면 사진에서 보듯이 실내 10년과 실외 10년의 섬유 계면이 유사하게 매끈한 형태를 보이는 것은 수지 노화 현상이 10년 이내에 모두 발생한 것으로 추정되며, 이러한 이유로 실내, 실외 구분 없이 노화 10년 때 동일한 섬유 파손 변형률 값을 나타낸 것으로 보인다.

## 5. 결론

카본 에폭시로 제작된 복합재 압력용기의 구조 사용 수명 평가를 위해 실내와 실외에서 15년간 자연 노화 시험을 실시하고, 수압파괴 시험을 통해 섬유 강도 분포 값 등을 구하였다. 이러한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 섬유 강화 복합재의 경우 재료 물성 및 제작 공정 변수의 영향으로 제품 성능의 변동성이 크게 나타나므로 신

뢰성 있는 노화조건 별 제품의 성능 변동성을 예측하기 위해서는 많은 수량의 시험편을 이용하는 통계적 시험과 해석이 요구된다.

2. 섬유 방향 파손 변형률의 평균값 기준으로 실내에서 10년, 15년 노화되었을 경우 각각 19%와 23% 저하되었다. 실내와 실외의 노화로 인한 강도 저하 차이는 크지 않았으며, 표면을 페인트 처리하여 15년 실외 노화한 경우 강도 저하가 8%에 불과하여 압력용기 표면 페인트가 노화에 매우 큰 효과가 있음을 확인하였다.
3. 실제 노화 조건인 실내의 노화 결과를 이용하여 시간 별 강도 저하를 추정된 결과, 대부분의 노화 현상은 5년 이내에 급격히 발생하고 10년 이후 부터는 균일한 결과를 나타내었다. 이러한 이유로 실내와 실외에서 10년 이상 노화된 경우 노화로 인한 강도 저하율이 유사하게 나타난 것으로 추정된다.
4. SEM 촬영을 통해 각 노화 조건별 시험편의 파면을 분석한 결과, 수지의 노화 현상이 섬유와 수지의 계면 상태를 약화시킴을 확인할 수 있었다. 이러한 섬유와 수지 계면의 약화는 섬유 방향 인장 강도 저하로 나타난 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- 1) K. Munjal, "Use of Fiber Reinforced Composites in Rocket Motor Industry," *SAMPE Quarterly*, January, 1986, pp. 1-11.
- 2) C. Chamis, "Probabilistic Composite Mechanics Assurance for Better Cheaper Faster Products," *AIAA-98-1939*, 1998.
- 3) L. Minnetyan and C. Chamis, "Design of Composite Structures with Uncertainties," *AIAA-2002-1475*, 2002.
- 4) J. Kerr and J. Haskins, "Effect of 50,000 Hours of Thermal Aging on Graphite/Epoxy and Graphite/Polymid Composites," *AIAA-82-0657*, 1982, pp. 101-108
- 5) 서울대학교 부속 농업개발연구소, "Environmental Effects on the Carbon Fiber/Epoxy Composite," *한국화이버 용역보고서*, 1986.
- 6) J. F. Wlodarski, G. Pergantis, J. Mulkern and D. Kleinmeyer, "Environmental Effects on the Durability of Filament Wound Composite Structures," *AIAA-96-2639*, July 1-3, 1996, pp. 1-12.
- 7) 홍성희, 신광복, 정발, 황태경, 김종식, 김천곤, 홍창선, "가속노화 시험을 이용한 복합재료의 환경 영향에 대한 장시간 성능 예측," *한국복합재료학회지*, 11권, 5호, 1998, pp. 1-13.
- 8) 충남대학교 공과대학 산업기술연구소, "국산압력용기 시험편의 가속 노화 환경시험," *한국화이버 용역보고서*, 2000.



- 9) M. Taylor and Y. Lin, "Aging Effects on the Interlaminar Shear Strength of High Performance Composites," *Journal of Aircraft*, Sept.-Octo. Vol. 40, No. 5, 2003, pp. 971-976.
- 10) R. Trabocco and M. Stander, "Effect of Natural Weathering on the Mechanical Properties of Graphite/Epoxy Composite Materials," *ASTM STP 602*, 1975, pp. 67-84.
- 11) J. Faddoul, "Ten Year Environmental Test of Glass Fiber/Epoxy Pressure Vessels," *AIAA-85-1198*, 1985, pp. 1-9.
- 12) H. Babel, B. Vickers and D. Thomas, "Sustained Load Behavior of Graphite/Epoxy Metal-Lined Pressure Vessels for Long-Life Space Applications," *AIAA-89-2644*, 1989, pp. 1-8.
- 13) Tae-Kyung Hwang, Chang-Sun Hong and Chun-Gon Kim, "Size Effect on the Fiber Strength of Composite Pressure Vessels," *Composite Structures*, Vol. 59, 2003, pp. 489-498.
- 14) Composite Materials Handbook, Volume1. Polymer Matrix Composites Guidelines for Characterization of Structural Materials, *MIL-HDBK-17-1F*, June, 2002.
- 15) B. Bergman, "Estimation of Weibull Parameters using a Weight Function," *J. mater Sci Lett*, 5, 1986, pp.611-614
- 16) Aging and Surveillance (A&S) Program for Peacekeeper Stage I, Morton Thiokol, Inc., 1997.
- 17) Jang-Kyo Kim and Yiu-Wing Mai, "Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites," Elsevier, 1998.