

論文

탄소섬유/에폭시 복합재료의 가속화 내후성

박종신* · 강희철** · 정 발**

Accelerated Weathering of Carbon Fiber/Epoxy Composites

Jong Shin Park*, Hee Cheol Kang** and Bal Jung**

ABSTRACT

Atlas Ci65/DMC Weather-Ometer was used to simultaneously simulate and accelerate outdoor weathering conditions for the prediction of the outdoor durability of carbon fiber/epoxy composites. The test methods for monitoring the effect of artificial weathering included scanning electron microscope, flexural strength measurement, and interlaminar shear strength measurement.

Reproducible and clear crazing phenomena were observed after long exposure to Weather-ometer and the mechanical properties were decreased gradually by the Weather-ometer exposure.

An attempt was made to predict the safe service life of the composites in a real outdoor conditions by introducing a Kamal's equation and an acceleration factor.

초 록

외부환경에서의 탄소섬유/에폭시 복합재료(일방향, 4 ply)의 내구성을 알아보기 위해서 Weather-Ometer(model:Atlas Ci65/DMC)를 사용하여 실제환경을 모사, 가속화 하였다.

주사전자현미경으로 본 동재료의 표면에는 뚜렷한 crazing 현상이 나타났으며 굴곡강도와 계면 전단강도와 같은 기계적 물성은 노출시간이 길어짐에 따라 점차 감소하였다.

또한 Kamal의 방정식과 가속화계수로 부터 동재료의 안전사용 수명을 예측해 보았다.

1. 서 론

탄소섬유/에폭시 복합재료는 여러가지 물성, 특히 무게대비 성질들이 종래의 금속재료보다 우월하여 중량에 민감한 산업, 즉 자동차, 선박, 항공기, 무기 분야에서 매력적인 신소재로 부각되고 있다. 하지만 이러한 제조 당시의 물성들이 복합재료가 실제 구

조물로서 처하게 될 외부 환경에서 얼마나 오랜 기간동안 유지될 수 있는가 하는 것이 복합재료의 금속재료 대체 이용 여부에 관건을 가지고 있다해도 과언이 아니다.

순수고분자물질의 내후성문제에 관해서는 많은 보고가 있지만[10~14] 복합재료의 내후성문제에 대해서는 그렇게 많지않은 실정이다. 그나마도 종합적인

* 서울대학교 천연섬유학과

** 국방과학연구소 4-4-5

영향이 아니라 개별적인 요소(수분, 온도, UV등)만의 영향에 지나지 않는다[15~22]

이러한 복합재료의 내후성 문제를 풀어감에 있어서 실제 외부상황에 노출시킨 실험결과가 있으면 가장 좋겠지만 그렇게 하려면 너무나 오랜 세월이 걸리므로 짧은 시간에 단축시켜 실험실 내에서 얻은 결과자료로써 장시간후의 거동을 예측할 수 있다면 아주 바람직하다 하겠다. 또한 실험실내에서의 결과와 실제 외부상황의 결과와의 관계식 결정이 지리적 위치마다, 시료마다 다른 것으로 보고되었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 예측을 위해서 특정 복합재료를 선정하여 가속화 된 실험실적 환경 즉 Weather-Ometer내에서 노출시킨후 기계적 성질을 시간의 함수로 표시하였다. 또한 가속화계수를 찾아서 복합재료의 우리나라에서의 수명을 예측해 보았다.

2. 실험

2-1. 시 료

본 연구에 사용된 시료는 T300/AD6005로서 한국화이버(주)에서 filament winding method로 제작하였다. 시료는 모두 longitudinal, 3 ply로서 두께는 Table 1과 같다. 시편의 치수는 모두 70mm×120mm×2mm이다.

2-2. Weather-Ometer 처리

사용된 Weather-Ometer는 Atlas Electric Device Company의 model: Ci 65/DMD로서 사용한 광원은 6,500 watt의 Xenon Arc이었다. 모든 시료는 Sample holder에 장착하여 Xenon lamp의 주위를 돌게 되며 시료가 받는 조사량이 일정하게 되도록 holder가 경사져 있다. 소위 black panel temperature라 불리는 표면의 온도는 59°C와 64°C 범위 내에 있다. 실제 바깥 상황을 모사하기 위해서 Weather-Ometer는 분무장치가 있는데 본 실험에서는 매 2시간마다 18분씩 물을 분사해주는 program을 사용하였다.

2-3. SEM 촬영

Weather-Ometer처리 후의 시료에 시각적인 변

화가 있는지 살펴보기 위해서 JEOL회사의 model: JSM-35CF 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 배율은 1000배와 5400배이었다.

2-4. 굴곡강도 측정

ASTM 790²에 의하여 한개의 70mm×120mm×2mm panel로부터 6개씩의 굴곡 시험편을 Diamond saw로 절단하여 만들었다(Fig.1). 이 시험편을 Instron의 3-point bending fixture 위에 놓고 정가운데의 nose에 하중을 주어 절단시킨다(Fig.2). 이때 support span은 50mm가 되게 하였고 crosshead의 속도는 2mm/min로 고정시켰다. 얻어진 하중-신장 곡선으로부터 최대하중을 구하여 다음 식에 의하여 flexural strength(S)를 구하였다.

$$S = \frac{3PL}{2WT^2} \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

where P = maximum load (kfg)

L = support span (mm)

W = sample width (mm)

T = sample thickness (mm)

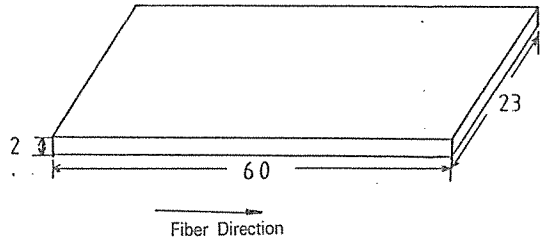


Fig. 1. Dimension of Specimen for the flexural strength measurement. (values are in millimeters)

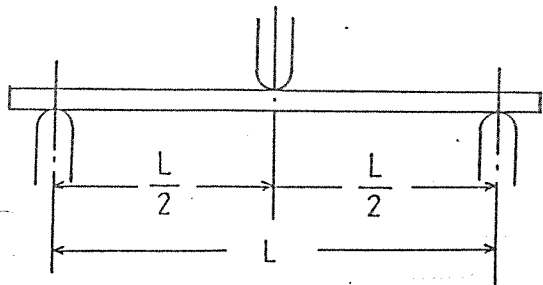


Fig. 2. 3-point loading diagram(L=support span)

Table 1. Sample thickness and weight

Sample number	Exposure time (hr)	Thickness (mm)	Weight before Exposure (g)	Weight after Exposure (g)	Weight gain (g)	Weight gain (%)
1	0	2.251	27.4941	27.5563	0.0622	0.22
2	0	2.410	28.6732	28.7367	0.0585	0.22
3	0	2.212	27.1035	27.1941	0.0636	0.23
4	100	2.389	29.0288	28.9640	-0.0648	-0.22
5	100	2.385	28.5363	28.6261	0.0898	0.31
6	200	2.349	28.5278	28.6138	0.0870	0.30
7	200	2.312	28.5581	28.6208	0.0627	0.22
8	200	2.220	27.0499	27.0976	0.0477	0.18
9	300	2.440	29.4289	29.4931	0.0652	0.22
10	300	2.328	27.1839	27.2457	0.0618	0.23
11	300	2.412	28.5173	28.5808	0.0635	0.22
12	400	2.445	28.8298	28.7938	-0.0360	-0.12
13	400	2.370	28.7012	28.6621	-0.0391	-0.14
14	400	2.310	28.0660	28.0330	-0.0330	-0.12
15	500	2.321	28.0734	28.0502	-0.0232	-0.08
16	500	2.081	25.7973	25.7786	-0.0187	-0.07
17	500	2.291	27.3068	27.2721	-0.0347	-0.13
18	600	2.269	27.6892	27.6587	-0.0305	-0.11
19	600	2.459	29.5300	29.4946	-0.0354	-0.12
20	600	2.325	27.7082	27.6716	-0.0366	-0.13
21	700	2.361	28.8814	28.8380	-0.0434	-0.15
22	700	2.030	25.6511	25.6323	-0.0188	-0.07
23	700	2.419	28.7792	28.7366	-0.0426	-0.15
24	800	2.231	26.5747	26.5349	-0.0398	-0.15
25	800	2.151	26.5288	26.4965	-0.0323	-0.12
26	800	2.212	26.9130	26.8868	-0.0262	-0.10
27	900	2.221	27.1891	27.1814	-0.0077	-0.03
28	900	2.089	26.1405	25.9583	-0.1822	-0.70
29	900	2.265	27.5705	27.5677	-0.0028	-0.01
30	1000	2.248	26.9502	26.9294	-0.0208	-0.08
31	1000	2.221	26.7557	26.7482	-0.0075	-0.03
32	1000	2.198	26.1010	26.1005	-0.0005	-0.00

2-5. 계면전단강도(ILSS) 측정

ASTM D3846³에 의하여 한개의 70mm×120mm×2mm panel을 절단하여 10mm×60mm×2mm panel의 시험편 14개씩을 만들었다(Fig.3). 각각의 시험편을 다시 diamond saw로 양쪽면에 두께의 반만큼 notch를 만들었다. 이를 Instron에 놓고 인장하중을 주어서 양 notch 사이에서 절단이 일어나게 하여 다음 식과 같이 계면전단강도를 계산하였다.

$$S = \frac{P}{WD} \text{ (kgf/mm}^2\text{)}$$

where P = maximum load (kgf)
 W = sample width (mm)
 D = distance between two notches (mm)
 Crosshead의 속도는 2mm/min로 하였다.

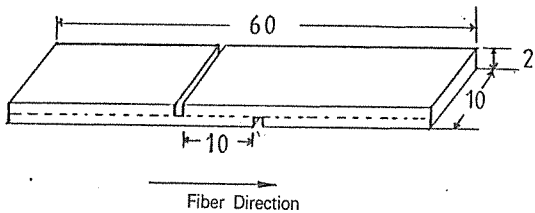


Fig. 3. Dimension of specimen for the interlaminar shear strength measurement.

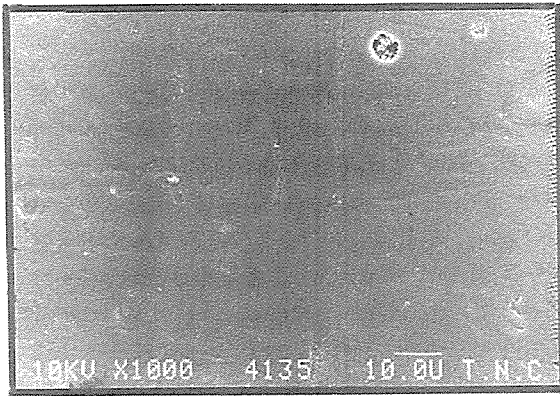
3. 결과 및 고찰

우선 SEM 사진을 보면 Control 시편의 표면은 매우 매끈하고 깨끗한 반면 Weather-Ometer에서 처리된 시편들의 표면은 500시간 처리이후부터 수지가 많이 손상(damaged) 받은 것을 볼 수 있었다(Fig.4). 또한 그 손상의 정도는 처리시간이 길면 길수록 더 크게 나타났다. 이 현상은 UV radiation에 의해서 matrix cracking (or crazing)이 일어난 때문이라 사료된다. 굴곡강도는 Table 2에 표시된 대로 노출시간이 길어질수록 점점 감소하여 1000시간 후의 값은 초기 값보다 7.3% 감소함을 보였다. 여기서 각 평균치들의 편차는 두 점(400시간, 800시간)을 제외하고는 ±5% 이내의 범위에 있으므로 통계학적으로 매우 consistent 하다고 볼 수 있다. 계면전단강도 또한 Table 3에서 보여주는 바와 같이 노출시간이 길어질수록 감소하였으며 최종치 1000 시간의 값은 초기치보다 13%나 감소하였다. 이들 결과로부터 고찰하면 T300 /AD6005 복합재료의 물성은 Weather-Ometer 노출에 의해 서서히 저하가 됨을 알 수 있다.

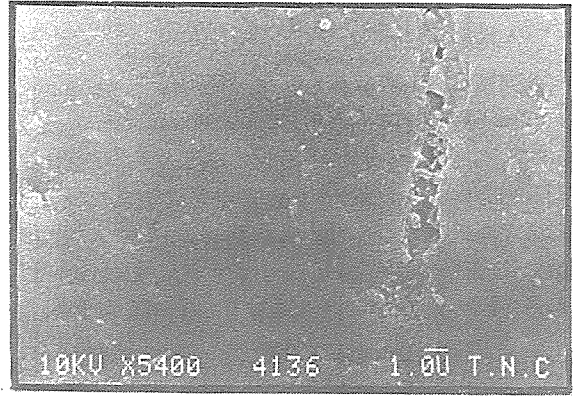
이상과 같은 실험실적 물성변화를 가지고 다음과 같이 수명 예측을 해볼수 있겠다. 우선 Kamal[4]의

Table 2. Flexural strength as a function of Weathr-Ometer hours

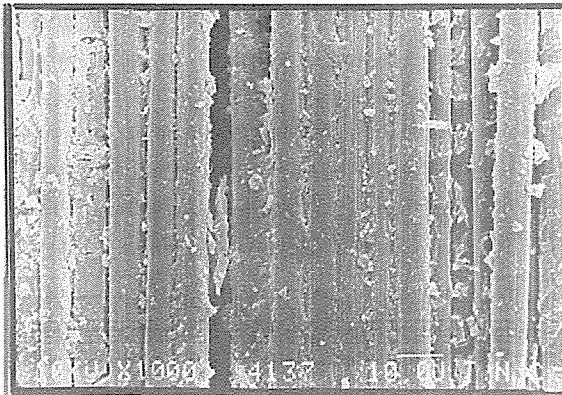
Sample Exposure time(h)	Sample					Avg.	St. Dev.	C.V (%)	% change to control
	# 1	# 2	# 3	# 5	# 5				
Control	165	161	168	165	161	164	2.69	1.6	0
100	158	163	155	158	153	157	3.38	2.2	- 4.3
200	164	159	160	169	158	162	4.05	2.5	- 1.2
300	155	159	157	150	147	154	4.45	2.9	- 6.1
400	145	182	141	150	148	153	14.7	9.6	- 6.7
500	154	153	155	153	153	154	0.80	0.5	- 6.1
600	167	155	158	159	156	159	4.24	2.7	- 3.0
700	161	154	156	164	159	159	3.54	2.2	-3.0
800	164	160	127	162	168	156	14.8	9.5	- 4.9
900	153	158	155	158	159	157	2.25	1.4	- 4.3
1000	151	148	151	160	151	152	4.07	2.7	- 7.3



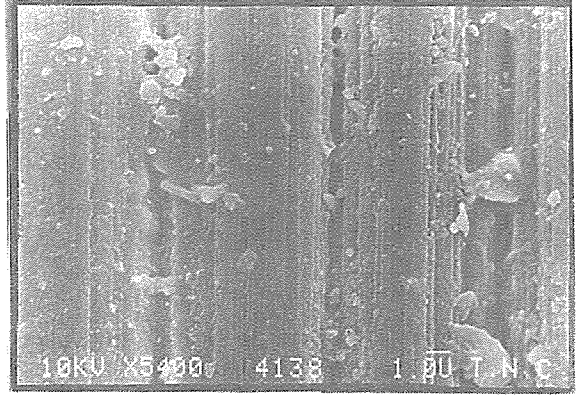
Control (x 1000)



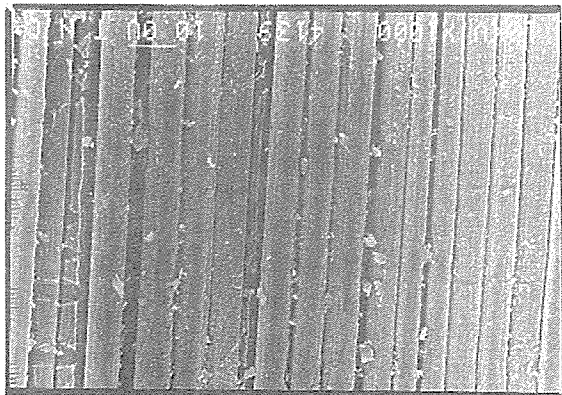
Control (x 5400)



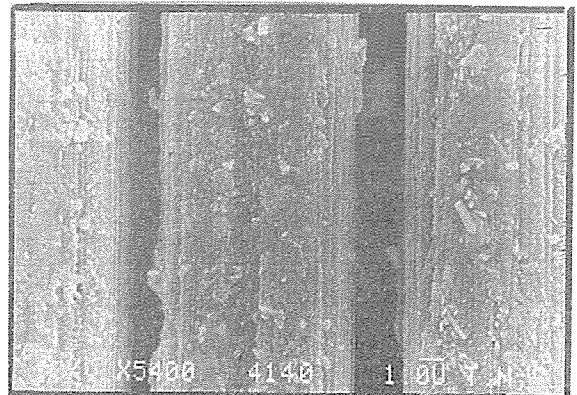
500 hrs (x 1000)



500 hrs (x 5400)



1000 hrs (x 1000)



1000 hrs (x 5400)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of T300 / AD 6005 surface.

Table 3. ILSS as a function of Weathr-Ometer hours

Sample Exposure time(h)	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	Avg.	St. Dev.	C.V (%)	% change to control
Control	1.23	1.33	1.32	1.46	1.31	1.29	1.50	1.55	1.32	1.42	1.37	0.10	7.3	0
100	1.32	1.48	1.60	1.60	1.45	1.49	1.47	1.42	1.26	1.37	1.45	0.10	6.9	+ 5.8
200	1.27	1.47	1.37	1.24	1.11	1.41	1.40	1.34	1.48	1.17	1.45	0.12	9.0	- 2.9
300	1.60	1.33	1.06	1.45	1.35	1.43	1.53	1.45	1.32	1.14	1.37	0.16	11.7	0
400	1.33	1.25	1.39	1.42	1.21	1.47	1.57	1.49	1.40	1.24	1.38	0.11	8.0	+ 0.7
500	1.59	1.58	1.63	1.30	1.05	1.11	1.85	1.30	1.15	1.02	1.36	0.27	19.9	- 0.7
600	1.31	1.28	1.33	1.21	1.34	1.43	1.23	1.37	1.29	1.29	1.31	0.06	4.6	- 4.4
700	1.36	1.06	1.33	1.31	1.16	1.30	1.36	1.27	1.30	1.21	1.27	0.09	7.1	- 7.3
800	1.18	1.35	1.41	1.21	1.18	1.22	1.26	1.28	1.35	1.23	1.27	0.08	6.3	- 7.3
900	1.21	1.11	1.08	1.22	1.08	1.20	1.19	1.19	1.27	1.27	1.18	0.07	5.9	- 13.9
1000	1.10	1.27	1.18	1.17	1.31	1.05	1.31	1.09	1.13	1.28	1.19	0.09	7.6	- 13.1

방정식을 도입하면

$$Y = A e^{Bt} \dots\dots\dots (1)$$

where Y = property under consideration

t = exposure time

A, B = constants called 'Exposure Parameter'

Eqn(1)의 자연대수를 취하면

$$\log_e Y = \log_e A + Bt \dots\dots\dots (2)$$

굴곡강도를 Y_F 라 놓고 Weather-Ometer 노출시간 (t_w)을 t 에 대입하여 Linear regression하면 상수 A, B 가 결정되고 상관계수(r)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A &= 160 \\ B &= -3.55 \times 10^{-5} \\ r &= -0.49 \end{aligned}$$

따라서 (1)식은 굴곡강도에 대하여

$$Y_F = 160 e^{-3.55 \times 10^{-5} t_w} \dots\dots\dots (3)$$

와 같이 되고 graph로 그리면 Fig.5와 같이 된다.

이것은 Weather-Ometer의 time scale인 t_w (Weather-Ometer time)에 대한 물성 변화의 식이므로 이를 실제 외부 환경의 time scale인 t_n (natural

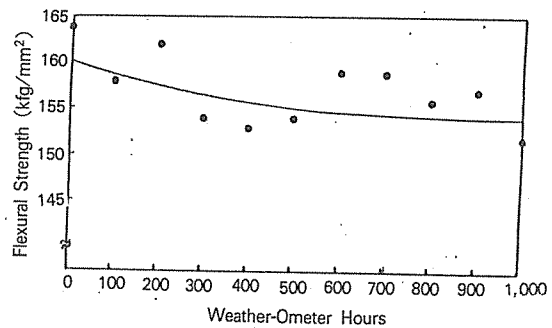


Fig. 5. Flexural strength as a function of Weather-Ometer hours.

time)으로 바꾸어 주려면 우리는 그들 간의 acceleration factor(a)를 알아야 한다. 이 acceleration factor에 대해서는 다양한 보고가 있는데 Martynovich의 결과를 보면 Arizona에서는 약 9, Oklahoma에서는 약 17, Ohio에서는 30이 넘는다[5].

Scott[6]의 결과를 보면 Miami에서 32개월 외부 노출의 조사량이 약 4.8 MJ/m^2 라고 했는데 Xenon arc의 조사량(0.35 W/m^2)으로 나누어주면 약 3810 시간에 해당된다. 이로부터 가속화계수는 약 6이 되는데 이는 전술한 미국 어느지역 보다는 server한 환경이 되겠다. 상가지역 중 우리나라와 가장 위도가 가까운 지역은 Okalahoma 지역이 되겠다.

이밖에 우리와 가까운 일본의 경우에 Suga Company의 보고서[7]가 있는데 그에 의하면 기계적 성질의 경우 Weather-Ometer 600시간이 Tokyo환경 2에 해당한다고 한다. 우리나라의 경우에는 거의 data가 없지만 KOTITI[8]에서 행한 섬유직물의 color fastness(염색 견뢰도) 시험결과를 보면 Weather-Ometer 1주일이 옥외노출 1년에 해당된다고 하는데 이는 Suga회사의 보고와 같은 order 내에 든다고 볼 수 있다.

본 실험에서 고려한 물성이 기계적 성질이라는 점과 지리적 위치등을 감안하여 Suga회사의 결과를 인용하면

$$\begin{aligned} \text{Acceleration factor (a)} &= \frac{t_n}{t_w} \\ &= \frac{2 * 365 * 24(\text{hr})}{600(\text{hr})} = 29 \end{aligned}$$

식(3)은

$$\begin{aligned} Y_F &= 160 e^{-3.55 * 10^{-5} t_n / 29} \\ &= 160 e^{-1.22 * 10^{-6} t_n / 29} \text{ 이 된다.} \end{aligned}$$

이를 초기치로 normalize 시키면

$$(Y_F)_{\text{norm}} = e^{-1.22 * 10^{-6} t_n}$$

와 같이 되고 graph로 그리면 Fig.6과 같이 된다.

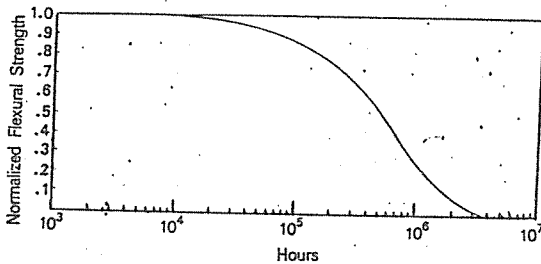


Fig. 6. Normalized flexural strength as a function of natural time scale.

수명예측을 하기 위해서는 필요한 것이 하나 더 있는데 그것은 기계적 물성이 초기치의 몇 %에 달할때 그 재료의 수명이 다했다고 보느냐 하는 기준이다. Martinovich[5]에 의하면 잔여강도(retained strength or residual strength)가 초기치(original strength)의 2/3에 달했을 때 그 재료가 그

수명을 다했다고 보았다. 그의 criterion을 인용하여 굴곡강도의 수명을 계산해보면

$$(Y_F)_{\text{norm}} = \frac{2}{3} = e^{-1.22 * 10^{-6} t_n}$$

Lifetime by two-third criterion은

$$\begin{aligned} (t_n)_{2/3} &= \frac{en \ 2/3}{-1.22 * 10^{-6}} \\ &= 332,348 \text{ (hrs)} \cong 38 \text{ (yrs)} \end{aligned}$$

똑같은 과정을 계면전단강도에 대하여 적용하면

$$Y_I = 1.43 e^{-1.70 * 10^{-4} t_w}$$

이 linear regression의 상관계수는 -0.88로서 Flexural strength의 경우보다 높게 나타났다(Fig.7).

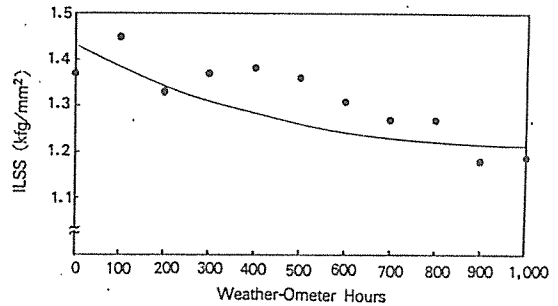


Fig. 7. ILSS as a function of Weather-Ometer hours.

Acceleration factor로 환산하고 normalize시키면

$$(Y_I)_{\text{norm}} = e^{-5.86 * 10^{-6} t_n}$$

와 같이 되고 graph로 그리면 Fig.8과 같다.

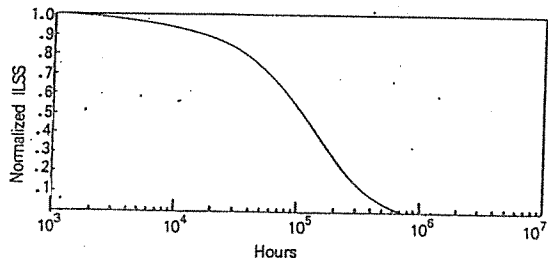


Fig. 8. Normalized ILSS as a function of natural time scale.

Two-third criterion을 쓰면 ILSS의 관점에서 본 이 재료의 수명은

$$(t_n)_{2/3} = 69,192 \text{ hrs} \cong 8 \text{ yrs}$$

이상 두가지의 기계적 성질을 가지고 수명예측을 한 결과 고려된 물성에 따라라도 차이가 남을 볼 수 있었다. 즉 계면전단강도의 수명이 굴곡강도의 수명의 약 1/5배 정도 되게 나타났는데 이는 복합재료의 계면이 섬유 기지 bulk 상태보다 더 민감하게 외부 환경에 반응한다고 보여진다.

4. 결 론

T300AD6005 복합재료를 인공환경 즉 Weather-Ometer Chamber에서 0~1000시간 동안 처리한 후 SEM으로 관찰하고 굴곡강도, 계면전단강도등을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 주사전자현미경으로 본 복합재료의 표면은 노출시간이 길어질수록 matrix의 cracking이 많이 일어났으며 이는 충분한 재연성이 있었다.

2. 동복합재료의 굴곡강도와 계면전단강도는 공히 노출시간이 길어질수록 점차 단조 감소하였다.

3. 어떤 물성은 노출시간에 따라 지속적으로 감소한다는 Kamal의 식을 도입하여 parameter들을 구해본 결과 다음 식이 얻어졌다.

$$\text{Flexural strength} : Y_F = 160 e^{-3.55 \cdot 10^{-5} t_w}$$

$$\text{ILSS} : Y_I = 1.43 e^{-1.70 \cdot 10^{-4} t_w}$$

4. Weather-Ometer시간과 natural outdoor시간과의 가속화 계수는 참고문헌[7]을 인용한 결과 29가 적당하다고 판단되었다.

이 가속화계수로 환산하고 normalize시키면 상기의 두 기계적 성질은 다음과 같이 된다.

$$(Y_F)_{\text{norm}} = e^{-1.22 \cdot 10^{-6} t_n}$$

$$(Y_I)_{\text{norm}} = e^{-5.86 \cdot 10^{-6} t_n}$$

5. Two-third criterion을 써서 수명예측을 한 결과 굴곡강도 측면에서 본 수명은 약 38년, 계면전단강도 측면에서 본 수명은 약 8년이였다.

참 고 문 헌

1. Weather-Ometer Manual, Atlas Electric Devices Company, Chicago, Illinois, U.S.A., 1986
2. ASTM D 790-71, 1976
3. ASTM D 3486-79, 1981

4. M.R. Kamal, Polym. Eng. and Sci., Vol. 6, 1966, pp.333-340

5. R.J. Martinovich and G.R.Hill, Appl. Polym. Symp., Vol.4, 1967, pp.141-154

6. Scott, J.L., 41st Annual Conference Reinforced Plastics/Composite Institute, SPI, Session 11-A, Jan. 27-31, 1986

7. “최근의 내후(광)복합시험과 옥외폭로”, Suga Test Instrument Co., Ltd., Tokyo, Japan, 1985

8. Private talk with Dr. Jae Jeong Cho, Korea Textile Inspection and Testing Institute

9. 박종신, J. of Korean Fiber Society, Vol.28, 1991, pp.12-23

10. J.B. Howard and H.M. Gilroy, Polymer Eng. and Sci., Vol.9, 1969, pp.286

11. J.M. Jordan, R.E. McIlroy, and E.M. Pearce, Appl. Polym. Symp., Vol.4, 1967, pp.205

12. J.E. Clark and C.W. Harrison, Appl. Polym. Symp., Vol.4, 1967, pp.97

13. R.J. Martinovich and G.R. Hill, Appl. Polym. Symp., Vol.4, 1967, pp.141

14. M.R. Kamal, Polym. Eng. and Sci., Vol. 6, 1966, pp.333

15. B.C. Haynes, ASTM STP Vol.133, 1952, pp.87

16. S.E. Yutsein, ASTM STP, Vol.173, 1951, pp.31

17. W.W. Wright, Composites, Vol.12, 1981, pp.201

18. J.M. Norris, Composites, Vol.7, 1976, pp.165

19. J.M. Augl and A.E. Berger, 8th Nat. SAMPE Conf. Vol.8, 1976, pp.383

20. E.L. McKague, J. Comp. Mat., Vol.9, 1975, pp.1

21. N.C.W. Judd and W.W. Wright, SAMPE J., Vol.14, 1978, pp.10

22. D. Roylance, and M. Roylance, ASTM STP, Vol.602, 1976, pp.85