

염수환경에 노출된 철도차량용 탄소섬유/에폭시 복합재의 내구성 평가

Durability of Carbon/Epoxy Composites for Train Carbody under Salt Water Environment

황영은* 윤성호** 김정석*** 한성호***
Hwang, Young-Eun Yoon, Sung-Ho Kim, Jung-Suk Han, Seong Ho

ABSTRACT

The durability of carbon/epoxy composites under salt water environment was investigated through salt water spray tester. Salt water environment was obtained through salt spray and salt immersion. 5% NaCl solution was used for salt water as natural salt water. Mechanical test was performed to obtain tensile properties, flexural properties, and shear properties of carbon/epoxy composite over 12 months under salt water environment. Dynamic mechanical analyzer was used to investigate thermal analysis properties such storage modulus, loss modulus, and $\tan \delta$. Also FT/IR test was conducted to investigate a change in chemical structure. According to the results, mechanical properties were found to be slowly degraded as a function of exposure times. Regarding to thermal analysis properties, storage modulus was insensitive to exposure times, but loss modulus was shown to be slightly decreased. Although the shape and location of peak in FT/IR were not much changed, the intensity of peak in FT/IR was affected on exposure times. We also found that salt water immersion was more severe to the durability of carbon/epoxy composite rather than salt water spray.

1. 서 론

복합재료는 기존의 금속재료에 비해 비강성, 비강도가 높고 내열성, 내식성, 생체친화성 등 여러 가지 우수한 특성으로 인해 항공·우주 산업 분야, 국방무기소재, 선박, 교량등 산업 전반에 적용되고 있으며 최근에는 철도차량의 고속화 및 안정성을 위해 차체 적용재료로서 적용되고 있다. 복합재가 적용된 철도차량이 장기간 운행될 경우 자연환경에 의한 차체의 자연노화가 발생되어 차량의 수명 및 성능을 저하시키는 요인이 된다. 자연환경의 주요 인자는 자외선, 온도, 수분 등이 있으며, 특히 해양 환경에서 고려되는 수분 및 염분 등의 환경인자는 복합재의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할로 인해 다른 환경인자보다 복합재의 내구성에 지배적인 영향을 미친다. 따라서 염수환경을 고려한 복합재의 내구성 평가에 대한 연구가 요구된다. 본 연구에서는 염수환경 하에서의 철도차량에 적용되는 탄소섬유/에폭시 복합재 내구성을 평가하기 위해서 염수환경 시험방법을 제시하고 복합재 시편을 제작하였다. 이때 염수환경 시험은 염수분무시험과 염수침수시험을 수행하였으며 노출시간은 0개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월, 12개월을 고려하였다. 또한 노출시간에 따른 복합재의 기계적 특성, 열분석 특성 및 화학 구조 분석 시험을 수행함으로써 염수환경에 노출된 철도차량용 탄소섬유/에폭시 복합재의 내구성을 평가하였다.

* 금오공과대학교 기계공학부 대학원, 정회원
E-mail : hwangye@kumoh.ac.kr
TEL : (054) 478-7313 FAX : (054)478-7319
** 금오공과대학교 기계공학부 교수, 정회원
*** 한국철도기술연구원 책임연구원, 정회원

2. 시편 제작 및 시험 방법

2.1 시편 제작

본 연구에서 적용된 복합재는 T700-12K의 탄소섬유 원사로 직조된 8매 주자적으로 되어 있으며 경사와 위사의 밀도는 각각 11.5count/in, 단위 중량은 790g/m², R/C(Resin Content)는 40%, V/C(Volatile Content)는 최대 2.5%이다. 철도차량 차체에 적용되는 복합재는 규정된 크기로 절단된 프리프레그를 적층한 후에 성형 과정에서 발생하는 과잉 수지를 흡수하기 위해 적당량의 블리드와 필 플라이를 깔아 놓은 뒤 실리콘 고무로 된 진공백으로 몰드 전체에 덮고 오토클레이브를 사용하여 규정된 압력과 온도로 성형하였다. 성형이 완료된 적층판으로 다이아몬드 휠을 이용하여 기계적 특성을 평가하기 위한 인장시편, 굽힘시편, 전단시편을 제작하였다

2.2 염수환경시험

염수환경시험은 염수분무시험기를 이용하여 복합재 구조물이 해수환경에 인접해 있는 경우를 고려한 염수분무시험과 해수와 동일한 염수용액에 완전 침수시킨 염수침수시험을 수행하였다. 이때 염수분무시험기는 해수와 동일한 염수용액을 저장하는 저장소, 포화조 및 분무실내 온도와 분무압력을 조절 할 수 있는 온도·압력 제어기, 분무실로 압축공기를 제공하는 압축기 그리고 염수분무가 분무실 내부에 고르게 분사되는지를 확인할 수 있는 분무량 측정계 등으로 구성되어 있다. Fig. 1은 염수분무시험기 내부에서 복합재 시편에 대한 염수분무시험을 나타낸 것이며 ASTM B117[1]에서 제시한 조건에 따라 수행하였다. 이때 염수분무환경에서 시편의 노출시간은 0개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월, 12개월을 고려하였다. 염수침수시험은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 염수분무시험기의 챔버 내부에 위치한 염수침수용 홀더를 사용하여 염수용액에 복합재를 완전 침수시켜 염수침수시험을 수행하였다. 마찬가지로 염수침수시험의 노출시간은 0개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월, 12개월을 고려하였다.

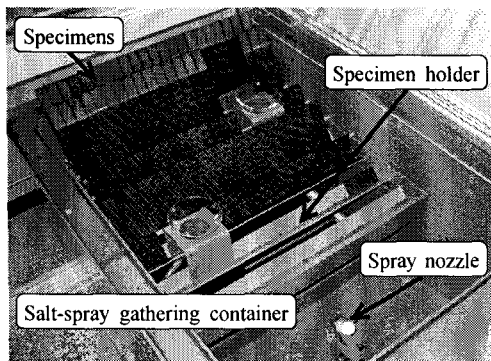


Fig. 1 salt-spray testing in chamber.

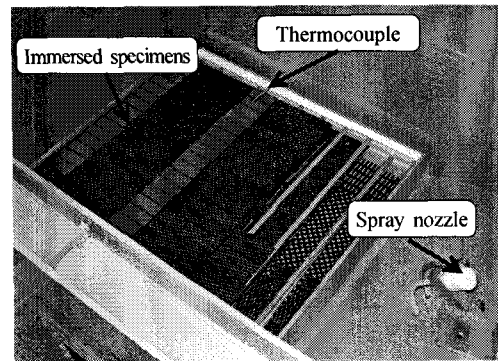


Fig. 2 salt-immersion testing in chamber.

2.3 기계적 특성 시험

염수환경 하에서 노출시간에 따른 환경인자의 영향을 평가하기 위해 탄소섬유/에폭시 복합재의 기계적 특성 시험을 수행하였다. 이때 기계적 특성 시험은 인장시험, 굽힘시험, 전단시험을 고려하였다. 인장시험은 ASTM D3039[2], 굽힘시험은 ASTM D790[3], 전단시험은 ASTM D5379[4]에서 제시한 조건에 따라 수행하였고 각 시험 조건에 따라 8개의 시편을 적용하였다. 기계적 특성 평가를 위해 하중시험기(Zwick/Z100, Zwick), 신호증폭기(2300 Amplifier & Signal Conditioner, Measurements Group), A/D 변환장치(PCI-MIO-16E, National Instruments) 등의 실험장치를 적용하였다. 또한 작용하중으로 인해 시편에 형성된 변형률을 측정하기 위해 인장시험의 경우 Extensometer (Instron, USA)와 같은 비접촉식 변형률 센서를 적용하였고 굽힘시험의 경우 LVDT를 적용하였다. 이때 작용하중, 변위, 변형률 등의 자료는 A/D 변환장치가 장착된 개인용 컴퓨터를 통해 초당 10개씩 수집하였다.

2.4 열분석 특성 시험

탄소섬유/에폭시 복합재의 열분석 특성을 평가하기 위해 Fig. 3에 나타난 바와 같이 동역학 측정장치(DMA 2980, TA Instrument 미국)를 적용하였다. 동역학 측정장치는 시편의 변형계수를 온도, 시간 및 가변적인 하중을 주는 주기의 함수를 이용해 측정함으로써 시편 자체의 저장탄성계수 E' , 시편이 변형될 때 내부마찰로 인한 방출에너지의 척도인 손실탄성계수 E'' , 시편이 갖는 감쇠성능의 척도인 $\tan \delta$ 를 얻을 수 있다. 염수환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 열분석 시험을 위해 길이가 60mm, 폭이 10mm, 두께가 2.5mm인 시편을 제작하였다. 열분석 시험 조건은 열분석 시험기의 챔버 내부에 시편이 스펠 35mm가 되도록 시편고정장치에 장착하여 30°C에서 2°C/min의 온도상승률로 250°C까지 주기 1.0Hz를 적용하였다. 또한 진폭 20 μ m, 초기 정적하중 0.01N에서 시편 양쪽 끝단이 고정된 굽힘 모드를 적용하였다.

2.4 화학적 구조 분석

적외선 분광분석(FT-IR spectroscopy analysis)은 특정한 화합물이 나타내는 적외선 스펙트럼으로부터 피크를 관찰하여 화학구조 및 특정 기능기에 관한 정보를 얻을 수 있다. ATR(Attenuated total reflectance) 적외선 분광분석법은 시료 표면에서의 변화를 정밀하게 조사할 수 있으며, 특히 시료의 크기가 작은 경우 또는 불투명하거나 표준 투과법으로 분석하기 어려운 시료의 분석에 적합하다. Fig. 4에 는 염수환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 화학구조 변화를 조사하기 위해 ATR장치가 부착된 적외선 분광분석장치(VERTEX-70, Bruker Optics, Germany)가 나타나 있다. 시료는 염수분무 및 침수환경에 노출된 0개월, 1개월, 2개월, 4개월, 6개월을 고려하였으며 다이아몬드 휠을 적용하여 각각 10mm×10mm의 크기로 고체 형태로 제작하였다. 시료에 대해 4000~700 cm^{-1} 영역에서 32회 스캔하여 얻은 평균 스펙트럼을 분석하여 복합재가 염수환경에 노출될 경우 화학적 특성을 평가하였다.

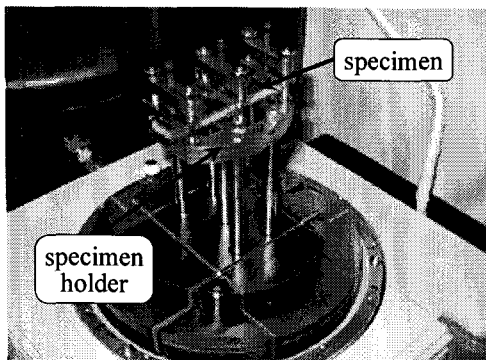


Fig. 3 Specimen clamped in the DMA.

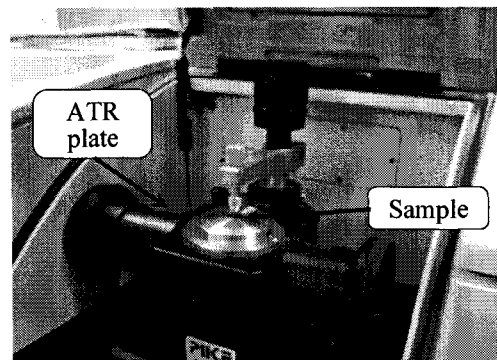


Fig. 4 Sample on the ATR plate of FT/IR spectrometer.

3. 시험 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성 결과

Fig. 5에는 염수분무환경에서 노출시간에 따른 인장특성, 굽힘특성, 전단특성이 나타나 있다. 각 특성의 변화 추이를 살펴보면 인장강성의 경우 노출 전의 경우에 비해 노출 4개월까지 뚜렷한 증감이 나타나지 않지만 이후 최대 12개월 노출이 되면 점차 감소하는 양상이 나타난다. 인장강도의 경우 염수분무 환경에 노출이 되면 노출 전에 비해 다소 증가하는 양상이 나타나지만 노출 후의 결과 값이 노출 전의 결과값 편차 내에 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 이로 미루어 보면 인장특성의 경우 염수분무 환경에 노출이 되면 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 굽힘강성의 경우에는 노출 전에 비해 1개월에서 3.4%의 비교적 큰 폭의 강성저하가 나타나고 이후 노출 12월까지 서서히 감소하는 양상을 나타낸다. 굽힘 강도의 경우 2개월 노출이 되면 큰 폭의 강도 저하가 나타나고 이후 6개월 노출이 되면 다소 증가하는 양상이 진행되다가 이후 12개월 노출이 되면 서서히 감소하는 양상이 나타난다. 이는 2개월 노출시

복합재에 급격한 수분 흡수로 인한 가소작용으로 굽힘 특성이 상당히 감소하였지만 점차 노출 시간이 길어지면 연화작용으로 인한 물리적 팽창, 염수와 화학반응으로 인한 수지의 소성화로 다소 증감된 것으로 판단된다[5-8]. 전단강도는 노출 1개월에서 각각 16.4%, 16.3%의 비교적 큰 폭의 강도저하가 나타나고 그 이후 12개월까지 서서히 감소하는 양상을 나타낸다. 이로 미루어 보면 굽힘특성 및 전단특성의 경우 염수분무환경에 노출이 되면 다소 영향을 받음을 알 수 있다.

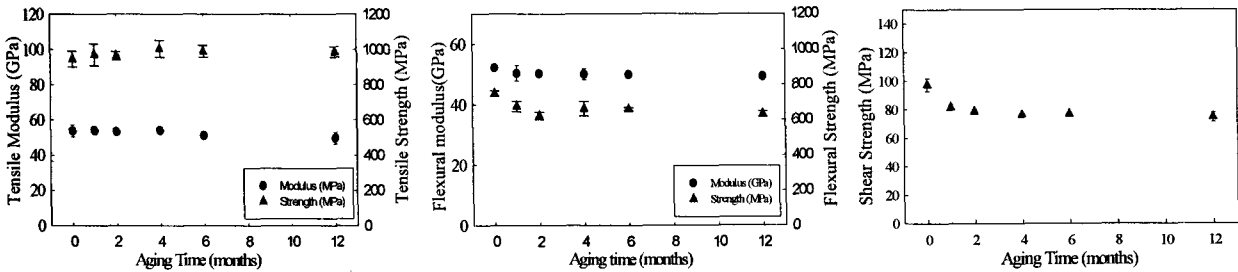


Fig. 5 Results of mechanical properties in the salt-spray conditions with exposed time.

Fig. 6에는 염수침수환경에서 노출시간에 따른 인장특성, 굽힘특성, 전단특성이 나타나 있다. 여기에서 보면 인장강성은 노출 전의 경우에 비해 노출 1개월에서 1.3% 증가되고 4개월까지 서서히 감소하다 6개월에서 노출 전에 비해 4%의 강성저하가 나타나고 12개월에서 노출 전에 비해 1.8%정도 증가함이 나타난다. 이에 비해 굽힘 강성의 경우에는 노출 전에 비해 1개월에서의 비교적 큰 폭의 강성저하가 나타나고 이후 노출 12개월까지 서서히 감소하는 양상이 나타난다. 인장강도와 굽힘강도의 경우 2개월 노출이 되면 노출 전에 비해 크게 감소하며 4개월 노출 시에는 다소 증가가 진행되다가 이후 12개월 노출 때까지 서서히 감소가 진행되는 양상이 나타난다. 이는 염수분무환경에서의 굽힘특성과 마찬가지로 노출 초기에 급격한 수분 흡수로 인한 가소작용으로 굽힘 특성이 상당히 감소하였지만 더욱 노출 시간이 길어지면 수지의 연화작용 및 소성화로 다소 증가된 것으로 판단된다. 전단강도는 노출 1개월에서 노출 전에 비해 16.4%의 강도저하를 보이고 노출시간이 길어짐에 따라 서서히 감소하는 양상이 나타난다.

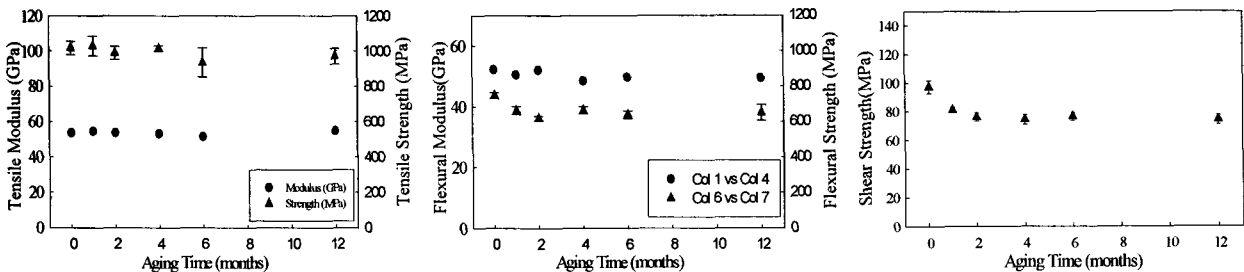


Fig. 6 Results of mechanical properties in the salt-immersion conditions with exposed time.

3.2 열특성 결과

Fig. 7에는 염수분무환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재에 대한 노출시간에 따른 저장탄성계수 E' , $\tan \delta$ 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 상온에서 유리상태인 에폭시는 분위기 온도가 높아짐에 따라 저장탄성계수는 서서히 감소하고 일정 온도에 도달하면 급격히 감소하여 고무상태로 변하게 된다. 저장 전단탄성계수의 경우 노출 전은 28.1GPa, 1개월은 29.2GPa, 2개월은 28.1GPa, 4개월은 28.8GPa, 6개월은 29.1GPa로서 염수분무환경에 노출되어도 저장탄성계수는 노출 전에 비해 크게 변화되지 않음을 알 수 있다. 반면에 $\tan \delta$ 선도에서 나타난 최대 피크는 유리전이온도를 나타내며 염수분무환경에 노출되기 전은 105.3°C, 1개월은 95.0°C, 2개월은 90.9°C, 4개월은 83.4°C, 6개월은 82.5°C로서 노출시간에 따라 유리전

이온도는 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 복합재 내에 침투된 염분 및 수분은 고분자 사슬간의 반데르왈스(Van Der Waals) 결합을 방해하기 때문에 유리전이온도가 감소하는 것으로 판단된다[9].

Fig. 8에는 염수침수환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재에 대한 노출시간에 따른 저장탄성계수 E' , $\tan \delta$ 선도가 나타나 있다. 여기에서 상온에서의 저장탄성계수의 경우 노출 전은 28.1GPa, 1개월은 26.8GPa, 2개월은 27.1GPa, 4개월은 26.3GPa, 6개월은 25.3GPa로서 보면 염수분무환경에서와 달리 염수분무환경에 노출되면 저장탄성계수는 노출 전에 비해 점차 감소함을 알 수 있다. 마찬가지로 $\tan \delta$ 선도에서 나타난 염수분무환경에 노출되기 전의 유리전이온도는 105.3°C, 1개월은 93.5°C, 2개월은 89.6°C, 4개월은 84.6°C, 6개월은 82.3°C로서 노출시간에 따라 점차 감소함을 알 수 있으며 염수침수환경은 염수분무환경에 비해 복합재의 열특성에 더 심각한 영향을 미침을 알 수 있다.

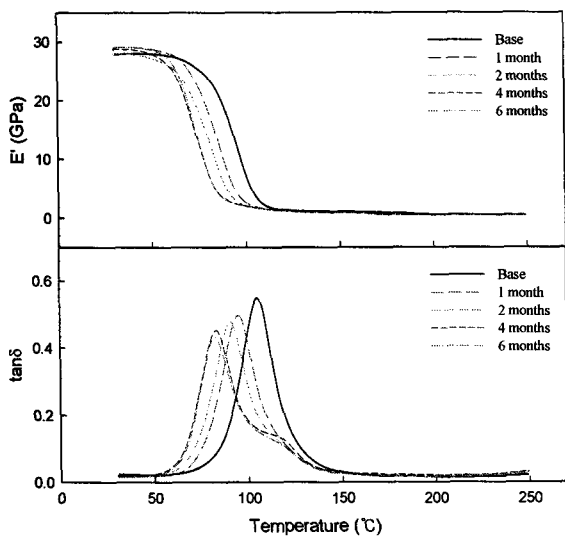


Fig. 7 Results of DMA in the salt-spray conditions with exposed time.

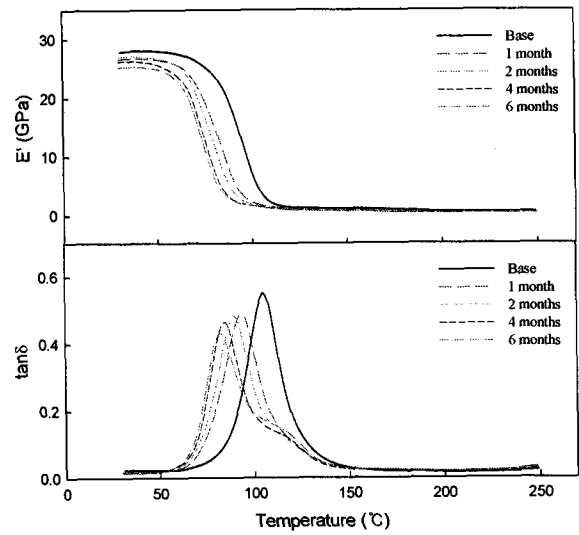


Fig. 8 Results of DMA in the salt-immersion conditions with exposed time.

3.2 화학구조분석 결과

Fig. 9에는 염수분무환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재에 대하여 적외선 분광분석기로 측정된 FT/IR 선도가 나타나 있다. 이때 에폭시는 비스페놀-A(bisphenol A) 과 에피클로하이드린(epichlorohydrin)으로부터 에폭시기를 갖는 화합물의 축합 생성물인 폴리글리시딜에테르(polyglycidyl ether)형 수지이며 다작용성 아민을 사용하여 경화함으로서 생성된다. 이로서 염수분무환경에 노출 되기 전의 경우를 보면 3500cm^{-1} 영역의 피크는 O-H기, 3050cm^{-1} 영역의 피크는 방향족 내의 sp^2 C-H, 2960cm^{-1} 영역의 피크는 sp^3 C-H, 1600cm^{-1} 과 1450cm^{-1} 영역의 피크는 방향족 내의 C=C 이중결합, 1200cm^{-1} 영역의 피크는 C-O 단일결합을 나타낸다[10]. 노출시간에 따른 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하며 피크의 세기는 노출시간에 따라 달라짐을 알 수 있다. 특히 O-H기를 나타내는 3500cm^{-1} 영역의 피크 세기는 노출 후반에서 노출 초기에 비해 뚜렷하게 나타남을 알 수 있으며 이는 수지의 가수분해를 촉진시키고 수지와 섬유 사이의 계면 특성을 저하시키는 요인으로 판단된다[8]. Fig. 10에는 염수침수환경에 노출된 경우의 FT-IR 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 피크의 형상과 위치는 염수분무환경과 유사하지만 피크의 세기를 살펴보면 염수분무환경에 노출된 경우에 비해 크게 나타남으로서 탄소섬유/에폭시 복합재는 염수침수환경에 더 큰 영향을 받음을 알 수 있다.

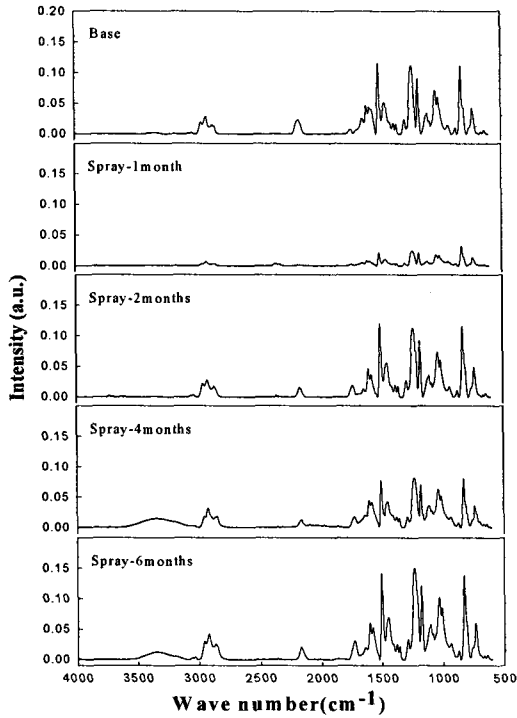


Fig. 9 FT/IR results of salt-sprary.

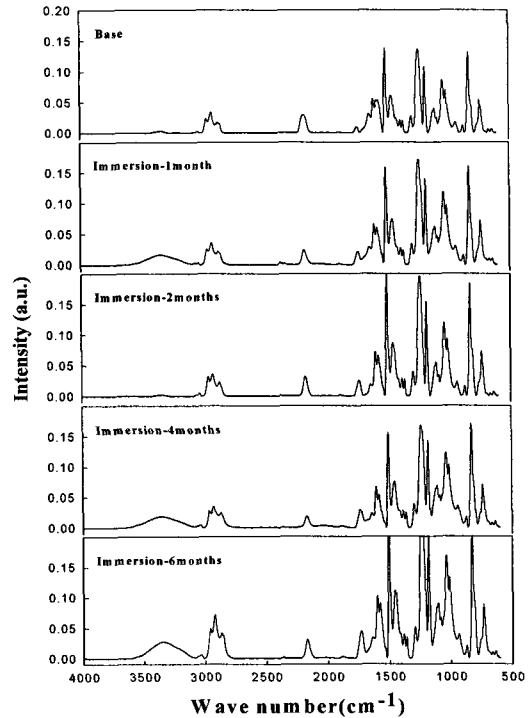


Fig. 10 FT/IR results of salt-immersion.

4. 결론

염수환경에 노출된 철도차량용 탄소섬유/에폭시 복합재의 내구성에 대한 평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 탄소섬유/에폭시 복합재가 염수환경에 노출이 되면 기계적 특성의 경우 강성은 노출 초기에 수분 및 염분의 침투로 인해 저하되고 노출시간이 점차 길어짐에 따라 복합재의 물리적 팽창, 수지의 소성화로 인해 다소 높아지는 양상이 나타나지만 노출시간이 더욱 길어지면 복합재에 가소화가 지배적으로 발생하여 강성은 점차 감소할 것으로 판단된다. 강도의 경우 노출 초기에 비교적 큰 폭의 저하가 나타나고 이후 노출시간이 길어짐에 따라 서서히 감소한다.
- (2) 탄소섬유/에폭시 복합재의 열분석 특성에서 저장전단탄성계수는 염수분무환경의 경우 노출시간에 따라 변화되지 않지만 염수침수환경의 경우 노출시간에 따라 점차 감소한다. 하지만 유리전이온도의 경우 염수분무 및 염수침수환경에서 노출시간에 따라 점차 감소하며 염수분무환경에 비해 염수침수환경이 비교적 큰 폭으로 낮아짐을 알 수 있다.
- (3) 염수환경에서의 노출시간에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 FT-IR 선도를 보면 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하지만 피크의 세기는 노출시간에 따라 달라짐을 알 수 있다. O-H기를 나타내는 3500cm^{-1} 영역의 피크 세기는 노출시간이 길어짐에 따라 점차 크게 나타남을 알 수 있으며 이는 수지의 가수분해를 촉진시키고 수지와 섬유 사이의 계면 특성을 저하시키는 요인으로 염수환경에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 기계적 특성 및 열분석 특성의 변화와도 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다.
- (4) 탄소섬유/에폭시 복합재가 염수침수환경에 노출되면 염수분무환경에 노출된 경우에 비해 기계적 특성과 열분석 특성의 감소 정도가 크며 염수침수환경은 염수분무환경에 비해 탄소섬유/에폭시 복합재의 특성에 더 민감하게 영향을 미친다.

5. 참고문헌

1. ASTM B117-97(1997), Annual Book of ASTM Standards, 03.02, American Society for Testing and Materials
2. ASTM D3039/D3039M-00(2001), Annual Book of ASTM Standards, 15.03, American Society for Testing and Materials
3. ASTM D790-00(2001), Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials
4. ASTM D5379/D5379M-98(2001), Annual Book of ASTM Standards, 15.03, American Society for Testing and Materials
5. K. Komai, K. Minoshima, and T. Shibusaki(1990), "The Influence of Water on the Mechanical and Fatigue Strength of Unidirectionally Reinforced Carbon/Epoxy Composites," Trans. JSME(A), Vol. 56, pp.1021-1028
6. A. W. Catherine, and L. B. Walter(1997), "Determination of the Effect of Seawater on the Interfacial Strength of an Interlayer E-Glass/Graphite/Epoxy Composite by in SITU Observation of Transverse Cracking in an Environmental SEM," Composites science and Technology 57, pp.1033-1043
7. A. Kootsookos, and A. P. Mouritz(2004), "Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites," Composites Science and Technology, 64, pp.1503 ~ 1511
8. A. Caceres, R. M. Jamond, T. A. Hoffard, and L. J. Malvar(2002), "Salt-Fog Accelerated Testing of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites," NFESC Technical Report TR-2215-SHR
9. E. G. Wolff(1993), "Moisture Effects on Polymer Matrix Composites," SAMPE Journal, Vol. 29, No. 3, pp.11 ~ 19
10. L. P. Donald, M. L. Gary, and S. K. George(1998), Introduction to Spectroscopy, Saunders College Publishing