

복합적인 환경인자가 탄소섬유강화 복합재의 기계적 및 열분석 특성에 미치는 영향

윤성호* · 이상진* · 이종근**

(2001년 12월 10일 접수, 2002년 4월 11일 심사완료)

Effects of Combined Environmental Factors on Mechanical and Thermal Analysis Properties of Graphite/Epoxy Composites

Sung Ho Yoon, Sang Jin Lee and Jong Keun Lee

Key Words: Accelerated Aging Test(가속노화시험), Combined Environmental Factors(복합적인 환경인자), Mechanical Properties(기계적 특성), Thermal Analysis Properties(열분석 특성), Dynamic Mechanical Analyzer(동역학 측정장치)

Abstract

In this study, the effects of combined environmental factors on mechanical and thermal analysis properties of graphite/epoxy composites were evaluated by the use of an accelerated aging test. Environmental factors such as temperature, moisture, and ultraviolet were considered. A xenon-arc lamp was utilized for ultraviolet light, and exposure times of up to 3000 hours were applied. Several types of specimens - tensile, bending, and shear specimens those are transverse to the fiber direction, and bending specimens those are parallel to the fiber direction - were used to investigate the effects of environmental factors on mechanical properties of the composites. Also, glass transition temperature, storage shear modulus, loss shear modulus, and $\tan \delta$ were measured as a function of exposure times through a dynamic mechanical analyzer. In addition, a suitable testing method for determining the effect of environmental factors on mechanical properties is suggested by comparing the results from using two different types of strain measuring sensors. Finally, composite surfaces exposed to environmental factors were examined using a scanning electron microscope.

1. 서론

비강성과 비강도가 높고 내부식성이 우수한 복합재를 기존의 구조재에 대체하려는 많은 노력으로 인해 복합재 관련 설계기법, 해석기법, 제작기법, 시험평가기법 등이 비교적 잘 정립되어 왔으며 현재에는 금속재의 대체용 또는 구조재 자

체에 성공적으로 적용할 수 있는 단계에 와 있다. 섬유강화 복합재는 자연환경에 기존의 금속재와는 달리 장시간 노출되면 강성과 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열분석 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변화해 된다. 이러한 특성의 변화는 수지와 경화제, 경화시간, 경화온도 등의 제작상 요인 그리고 하중조건과 환경인자 등의 운용상 요인에 의해 영향을 받는다. 특히 온도, 수분, 자외선 등은 복합재의 내구성에 영향을 미치는 주요한 환경인자로서 온도는 수지의 열분해를 촉진시키거나 강화섬유와 수지의 열팽창 차이로 인한 잔류응력을 유발시키고, 수분은 강화섬유와 수지 사이의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할을 하고, 자외선은 광분해로 인

* 책임저자, 회원, 금오공과대학교 기계공학과

E-mail : shyoon@knu.kumoh.ac.kr

TEL : (054)467-4383 FAX : (054)467-4472

* (주)한국화이마

** 금오공과대학교 고분자공학과

한 수지의 사슬절단을 유발시키 분자량을 감소시킨다. 특히 복합재의 내구성 평가 및 수명예측을 위해서는 자연환경의 영향이 고려된 복합재의 특성이 조사되어야 하지만 실시간 자연환경에서의 시험을 수행할 경우 자료수집에 너무나 오랜 시간이 소요되고 환경인자 자체도 정량화하기도 어렵다는 단점이 있다. 최근에는 비교적 단시간에 자연환경에서와 유사한 조건을 얻을 수 있는 가속노화장치를 이용하여 복합재의 내구성 평가 및 수명예측을 시도하려는 노력이 행해져 왔다.

Baker⁽¹⁾는 기후가 다른 북미의 다섯 지역에서 실시간 자연환경에 노출시킨 헬리콥터 제작용 복합재의 기계적 특성을 평가하였다. 노출주기는 1년, 3년, 5년, 7년, 10년으로 수집된 실험결과는 MIL-HDBK-17-1C에 따라 통계적으로 처리하였다. 연구결과에 따르면 노출 후의 압축강도는 노출 전의 80~89%, 노출 후의 전단강도는 노출 전의 83~92%, 노출 후의 인장강도는 노출 전의 93~97%에 해당한다고 하였다. GangaRao⁽²⁾ 등은 다양한 환경조건으로 가속노화시킨 탄소섬유강화 복합재의 기계적 특성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 탄소섬유강화 복합재는 온도만에 노출된 경우 일정 기간까지는 후경화 영향으로 인해 노출 전의 강성과 강도에 비해 각각 4%와 2% 증가한다고 하였다. 또한 수산화나트륨 용액에 노출된 경우는 노출 전의 강성과 강도에 비해 최대 5% 감소하며 수산화나트륨 용액에 노출시킨 상태에서 온도를 변화시켜 준 경우에는 복합적인 환경인자의 영향으로 노출 전의 강성과 강도에 비해 최대 7% 감소한다고 하였다. Larsson⁽³⁾은 자외선과 온도에 노출된 케블라 복합재의 기계적 특성을 평가하였다. 이때 자외선 노출시간은 500시간과 1000시간으로 시편의 표면온도는 자외선에 의한 복사열로 인해 70℃ 정도로 상승한다고 하였다. 연구결과에 따르면 인장강성은 시편의 두께에 무관하게 온도와 자외선의 영향을 거의 받지 않지만 시편이 얇아지면 자외선의 영향으로 인해 인장강도는 노출 전보다 40% 감소한다고 하였다. Tang⁽⁴⁾ 등은 직조된 복합재에 대해 100% 상대습도에서 온도를 달리하며 가속노화장치에 노출시킨 경우와 이를 다시 건조시킨 경우의 압축특성과 중간전단특성을 조사하였다. 연구결과

에 따르면 압축강성은 수분과 온도에 거의 영향을 받지 않지만 온도와 수분이 증가하면 압축강도는 점차로 감소하다가 다시 건조시키면 오히려 증가하는 양상을 나타낸다고 하였다. 중간전단강도도 온도가 증가할수록 감소하며 압축강도에서와 마찬가지로 다시 건조시키면 원래의 강도로 회복한다고 하였다. Choi⁽⁵⁾ 등은 환경인자가 보강되지 않은 열가소성 수지 및 짧은 유리섬유가 보강된 열가소성 복합재의 파괴인성, 항복강도, 초음파속도, 미소경도에 미치는 영향을 조사하였다. 연구결과에 따르면 환경인자에 노출된 보강되지 않은 열가소성 수지는 환경인자에 노출되는 경우 파괴인성과 초음파속도는 크게 감소하고, 짧은 유리섬유가 보강된 열가소성 복합재는 환경인자에 노출되면 파괴인성과 R-선도의 기울기는 감소한다고 하였다. 또한 항복강도, 미소경도, 파단변형상은 환경인자에 큰 영향을 받지 않지만 환경인자가 복합재에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 파괴인성, R-선도의 기울기, 초음파속도, 미소경도 등의 실험결과를 종합적으로 분석하여야 한다고 하였다. Hong⁽⁶⁾ 등은 가속노화장치를 통해 환경인자에 노출된 탄소섬유강화 복합재의 특성을 조사하고 실시간 시험과 가속노화시험의 결과들을 이용하여 복합재의 수명예측을 위한 가속화계수를 제시하였다. 이때 노출시간은 500시간 간격으로 2000시간까지를 고려하였다. 연구결과에 따르면 복합재와 수지의 강도는 노출시간이 길어짐에 따라 강성보다 더 현저하게 저하된다고 하였다.

본 연구에서는 가속노화장치를 이용한 다양한 시험방법을 검토하고 복합적인 환경인자에 노출된 복합재의 기계적 특성과 열분해 특성을 평가하였다. 이때 환경인자는 온도, 수분, 자외선 등으로 자외선의 영향은 제논-아크 램프를 통해 조사하고 노출시간은 0시간, 250시간, 500시간, 1000시간, 2000시간, 3000시간을 고려하였다. 환경인자의 영향이 고려된 복합재의 강성은 접촉식 센서와 비접촉식 센서를 적용하여 측정하였으며 이들 실험결과를 분석을 통해 환경인자에 노출된 복합재의 강성을 평가하기 위한 적절한 방법을 제시하였다. 또한 전자현미경을 이용하여 노출시간을 달리한 복합재의 표면도 관찰하였다.

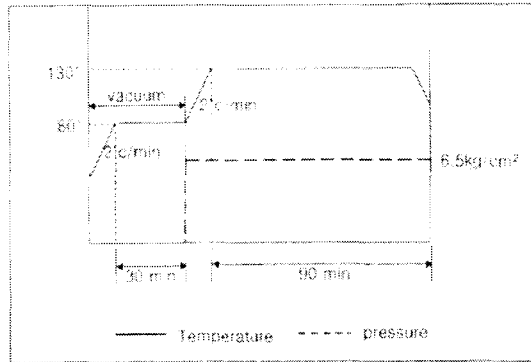
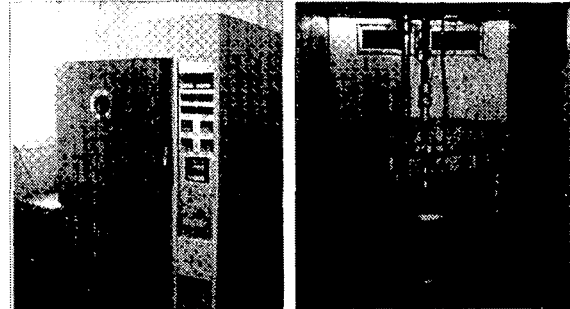


Fig. 1 Typical curing cycles for graphite/epoxy composite

2. 시편제작 및 가속노화시험

2.1 시편제작

본 연구에서는 환경인자가 탄소섬유강화 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 섬유방향 횡방향 인장시편, 섬유방향과 섬유의 횡방향 굽힘시편, 1-2 평면과 2-1 평면의 전단시편을 고려하였다. 이때 섬유방향의 굽힘시편을 제외한 나머지 시편들은 수지가 지배적인 역할을 하는 경우이며, 1-2 평면과 2-1 평면의 전단시편에서 1은 섬유방향, 2는 섬유의 횡방향을 나타낸다. 섬유의 횡방향 인장시편(175mm×25mm×2mm)은 일방향 프리프레그(HFG 125NS, 한국화이바)를 16층 적층하여 오토클레이브 성형한 적층판 [0]₁₆을 다이아몬드 휠로 가공하여 얻었으며, 섬유방향의 굽힘시편(125mm×25mm×3mm), 섬유의 횡방향 굽힘시편(60mm×25mm×2mm), 1-2 평면과 2-1 평면의 전단시편(76mm×20mm×3mm)도 유사한 방법으로 일방향 프리프레그를 24층 적층하여 오토클레이브 성형한 적층판 [0]₂₄을 다이아몬드 휠로 가공하여 얻었다. 이때 오토클레이브는 규정된 온도와 압력 등을 반경화 상태의 적층된 프리프레그에 가하여 화학적 반응을 유발시키는 장치로서 그림 1에는 프리프레그의 공급업체에서 제시하고 있는 전형적인 경화조건이 나타나 있다.



(a) Overview

(b) Chamber

Fig. 2 Accelerated aging test equipment

2.2 가속노화장치

Fig. 2에는 온도, 습분, 자외선 등의 환경인자를 조절할 수 있는 가속노화장치가 나타나 있으며 제논-아크 램프를 집화시키는 고전압 부하용 집화기, 시편고정장치를 회전시키는 모터, 물 분사장치 등으로 구성되어 있다. 특히 기온을 모사하는 온도는 장착된 열선에 의해, 비와 눈을 모사하는 습분은 장착된 물 분사장치에 의해, 일광을 모사하는 자외선은 2.5KW의 제논-아크 램프를 통해 조절된다. 준비된 시편은 직경 508mm, 1~10rpm의 회전속도를 갖는 시편고정장치에 장착하여 가능한 균일한 분위기 조건이 가해지도록 하였다.

2.3 가속노화시험

가속노화시험을 위해서는 ASTM G26-90⁽⁷⁾에 (1) 연속적인 빛 노출과 간헐적인 물 분사 (2) 주기적인 빛과 어둠 노출 그리고 간헐적인 물 분사 (3) 물 분사없는 연속적인 빛 노출 (4) 물 분사없는 주기적인 빛과 어둠 노출 등의 시험방법이 제시되어 있다. Table 1에는 미국 ATLAS사에서 제시하고 있는 시험규정이 나타나 있다.

본 연구에서는 비교적 단시간에 장시간의 효과를 얻을 수 있는 ASTM G26-90의 조건 (1)과 ATLAS사의 조건 (1)에 해당되는, 램프가 켜진 상태에서 물을 2시간마다 18분씩 분사하는 조건을 적용하였다. 이때 설정한 온도는 60°C, 습도는 80%RH이며 노출시간은 0시간, 250시간, 500시간, 1000시간, 2000시간, 3000시간을 고려하였다.

Table 1 Listing of programs for accelerated aging test suggested by ATLAS

conditions	program description
1	102m L, 18m L&S
2	3.8h L, 1h D
3	7.52kJ/m ² L, 1h D
4	90m L, 30m L&S
5	60m D&S, 40m L, 20m L&S, 60m L
6	60m D&S, 1.32kJ/m ² L, 0.66kJ/m ² L&S, 1.98kJ/m ² L
7	17m L, 3m L&S
8	29m L, 1m L&S
9	24h D, No spray
10	60m L, 60m D (Dew cycle)
11	48m L, 12m L&S
12	18h of 102m L, 18m L&S, 6h D
13	64m L, 16m L&S

Note h=hr, m=min, L=light, D=dark, S=spray

3. 기계적 특성의 시험평가

3.1 접착식 센서를 이용한 방법

Fig. 3에는 환경인자에 장시간 노출된 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위한 하중시험기, 변형률 증폭기, A/D 변환장치, 자료수집장치 등이 나타나 있다. 복합재의 기계적 특성은 ASTM의 시험규정^(8~10)에 근거하여 평가하였다. 하중시험기는 Zwick/Z100을 사용하고 변형률은 접착식 센서 중의 하나인 스트레인게이지를 통해 측정하였으며 결과분석을 위해서는 Labview와 A/D 변환기(PCI-MIO-16E, National Instruments) 등의 자료수집장치를 통해 초당 10개씩의 자료를 수집하였다.

Fig. 4(a)에는 섬유 방향 인장특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 하중속도는 0.5mm/min을 적용하였으며 변형률은 시편중앙부에 부착된 단축 스트레인게이지를 통해 측정하였다. 인장강성은 작용하중에 대한 변형률 선도의 초기 선형 기울기에 의해, 인장강도는 파탄하중에 의해 평가하였다. Fig. 4(b)에는 섬유방향과 섬유 방향 횡방향 굽힘특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 시편은 환경인자에 노출된 부분이 아래로 향하도록 장착하였으며 변형률은 시편의 하단중앙부에 부착된 단축 스트레인게이지를 통해 측정하였다. 섬유방향의 굽힘특성은 96mm

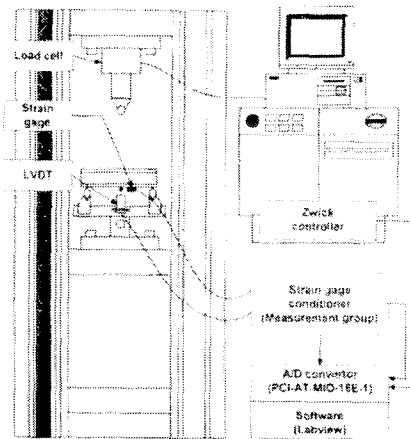
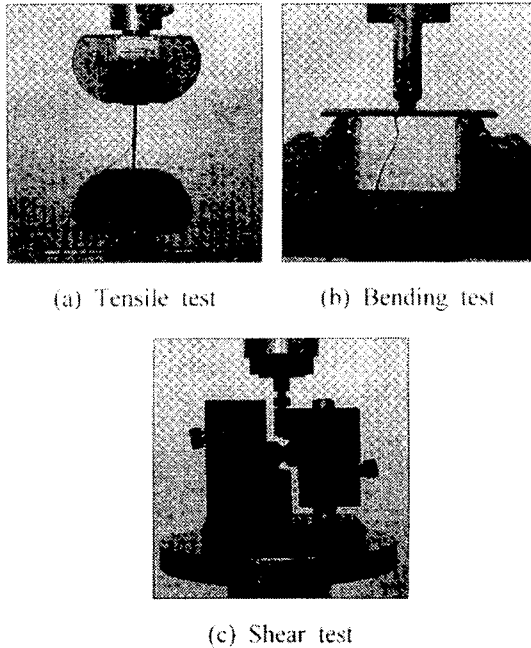


Fig. 3 Overview of mechanical test equipment

의 스패와 5mm/min의 하중속도, 섬유의 횡방향 굽힘특성은 48mm의 스패와 1.2mm/min의 하중속도를 적용하여 평가하였다. Fig. 4(c)에는 1-2 평면과 2-1 평면의 전단특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 변형률은 시편중앙부에 부착된 양축 스트레인게이지를 통해 측정하였다. 전단시편과 시험지구는 시험지구의 양단에 부착된 미세조정나사를 이용하여 정렬하였다. 1-2 평면과 2-1 평면의 전단특성은 각각 2mm/min과 0.2mm/min의 하중속도를 적용하여 평가하였다.

3.2 비접착식 센서를 이용한 방법

복합재의 강성을 평가하기 위해서는 시편의 표면에 스트레인게이지를 부착하는 방법이 널리 적용되고 있다. 이를 위해서는 사포를 이용한 시편 표면의 처리과정이 필요하다.⁽¹¹⁾ 이러한 경우 환경인자에 의해 노출된 표면은 시편표면의 처리과정으로 인해 인위적으로 제거되기 때문에 환경인자의 영향을 고려한 복합재의 특성을 정확하게 평가하기가 어렵다. 본 연구에서는 LVDT 또는 extensometer 등의 비접착식 센서를 이용하여 작용하중에 대한 변위 또는 변형률 선도를 구함으로써 이러한 단점을 해결하고자 하였다. 비접착식 센서를 이용한 방법은 비교적 낮은 작용하중이 필요하고 환경인자에 노출된 표면을 인위적으로 제거하지 않기 때문에 동일한 시편에 연속적으로 노출시간을 증가시키며 반복적인 실험이 가능하다.



(a) Tensile test (b) Bending test

(c) Shear test

Fig. 4 Set-up for loading fixtures and their specimens

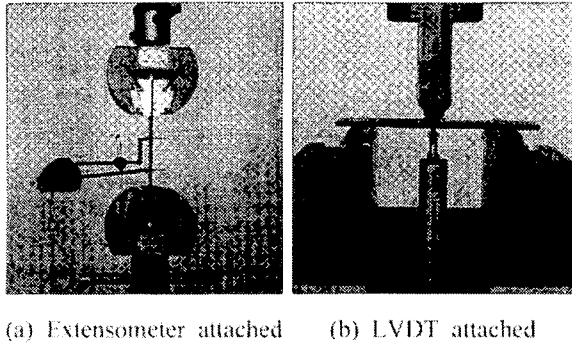
Fig. 5(a)에는 섬유유의 횡방향 인장특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 하중은 파단 하중의 30%를 작용하였으며 변형률은 시편중앙부에 장착된 extensometer를 통해 측정하였다. Fig. 5(b)에는 섬유유방향 및 섬유유 횡방향 굽힘특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 시편은 노화된 표면이 아래로 향하게 하였으며 시편의 하단중앙부에는 비접촉식 센서인 LVDT를 설치하여 작용하중에 대한 변위를 측정하였다.

4. 열분석 특성의 시험평가

복합재가 환경인자에 노출되면 유리전이온도, 상온에서의 강성, 유리전이온도 이상에서의 강성, 경화도, 가교밀도 등의 열분석 특성이 변하게 된다. 본 연구에서는 환경인자에 노출된 복합재의 열분석 특성을 조사하기 위해 DuPont DMA983 동역학 측정장치를 적용하였다.

식 (1)과 같은 주기적인 변형률이 작용되는 시편은 식 (2)와 같은 응력이 형성된다.

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t) \tag{1}$$



(a) Extensometer attached (b) LVDT attached

Fig. 5 Set-up for tension and bending tests using extensometer and LVDT

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{2}$$

여기에서 ϵ_0 는 동적 변형률의 평균 진폭, σ_0 는 동적 응력의 평균 진폭, ω 는 가진주파수, δ 는 응력과 변형률과의 위상차를 나타낸다.

저장전단강성 G' 은 시편의 강성, 손실전단강성 G'' 은 시편이 변형하는 경우 내부마찰에 의한 방출에너지, $\tan \delta$ 는 시편의 감쇠성능을 판단하는 척도로서 이들은 각각 식 (3), (4), (5)에 의해 표현된다.

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \tag{3}$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \tag{4}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \tag{5}$$

복합재는 상온에서 유리상태의 특성을 갖지만 고온에서는 고무상태의 특성을 지닌다. 이때 유리상태에서 고무상태로 변하는 유리전이온도는 손실전단강성 G'' 또는 $\tan \delta$ 의 최대값에 의해 결정된다.⁽¹²⁾

Fig. 6에는 동역학 측정장치의 시편고정장치가 나타나 있다. 질소가스로 충전되어 있는 챔버 내의 시편고정장치에 시편을 장착하고 진폭 0.2mm, 주기 1Hz로 가진시킨다. 이때 온도는 -100℃에서 300℃까지 상승시켰으며 2℃/min의 온도상승률을 적용하였다.

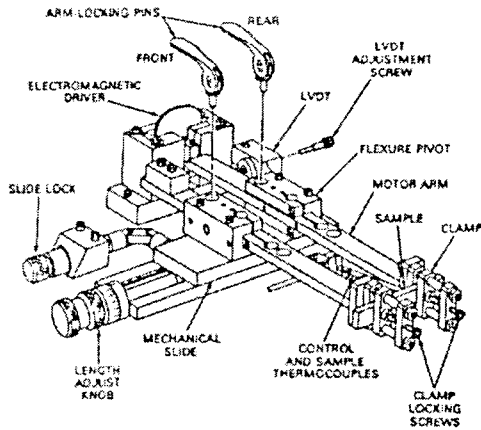


Fig. 6 Internal components for Dupont 983 DMA

5. 결과 및 고찰

Fig. 7에는 집착식 센서를 통해 수집된 변형률에서 결정된 노출시간에 따른 섬유 방향 인장특성이 나타나 있다. 이들은 각각 6개씩의 시편에 대해 수행된 결과로서 노출 전의 값으로 정규화하였다. 여기에서 보면 스트레인게이지를 부착시킨 상태에서 측정된 인장강성은 3000시간까지 노출시키더라도 큰 변화는 없지만 스트레인게이지를 부착하지 않은 상태에서 측정된 인장강도는 노출시간이 증가되면 점차 감소하고 특히 3000시간 노출시킨 경우의 인장강도는 노출 전의 경우에 비해 15.0% 감소함을 알 수 있다.

Fig. 8에는 집착식 센서를 통해 수집된 변형률에서 결정된 노출시간에 따른 섬유방향의 굽힘특성이 나타나 있다. 이들은 각각 6개씩의 시편에 대해 수행된 결과로서 노출 전의 값으로 정규화하였다. 여기에서 보면 노출의 초기단계에서 섬유방향의 굽힘강성은 노출 전의 경우에 비해 조금 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소한다. 또한 섬유방향의 굽힘강도는 1000시간까지 노출된 경우 노출 전에 비해 20.6% 증가하지만 노출시간이 점차 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 이와 같이 노출시간이 증가하는 경우 굽힘특성이 초기에 증가하는 이유는 환경인자에 노출된 복합재에 후경화가 유발되었기 때문이다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 후경화 효과에

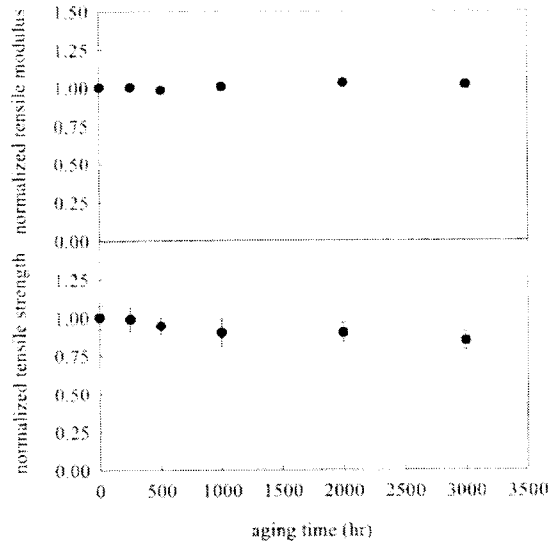


Fig. 7 Variations of normalized tensile moduli and tensile strengths w.r.t. aging time for transverse tensile test

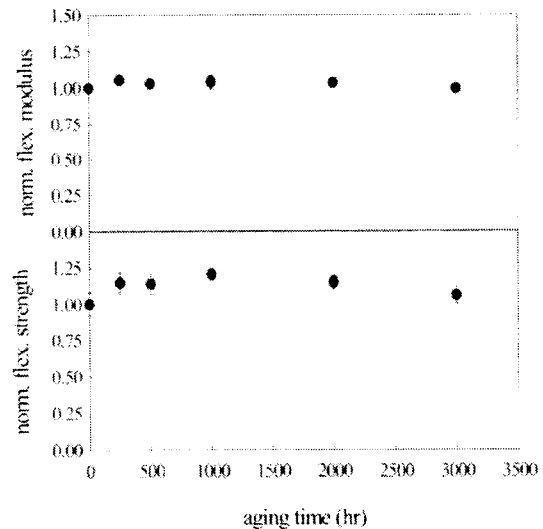


Fig. 8 Variations of normalized bending moduli and bending strengths w.r.t. aging time for longitudinal bending test

비해 노화가 더욱 지배적으로 진행되기 때문에 굽힘특성은 다시 감소한다. 이로 비루어 불 복합재는 환경인자에 노출되면 초기에는 후경화가 발생하지만 환경인자에 더욱 노출되는 경우 노화가 지배적으로 진행되어 복합재의 특성은 감소함을 알 수 있다.

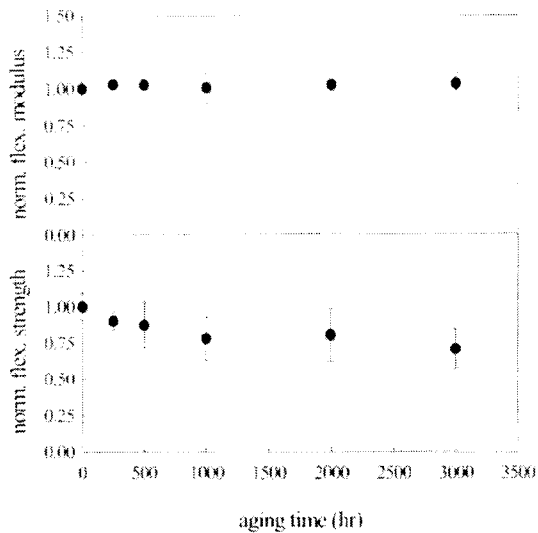


Fig. 9 Variations of normalized bending moduli and bending strengths w.r.t. aging time for transverse bending test

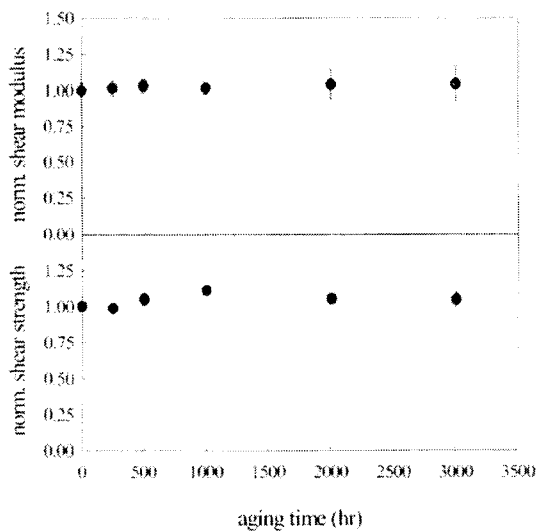


Fig. 10 Variations of normalized shear moduli and shear strengths w.r.t. aging time for 1-2 plane shear test

Fig. 9에는 집착식 센서를 통해 수집된 변형률에서 결정된 노출시간에 따른 섬유 방향 굽힘특성이 나타나 있다. 이들은 각각 6개씩의 시편에 대해 수행된 결과로서 노출 전의 값으로 정규화하였다. 여기에서 보면 섬유의 횡방향 굽힘강성은 노출시간이 증가되어도 노출 전의 경우에 비해 큰 차이가 나타나지 않지만 노출시간이 증가되면 굽힘강도는 점차 감소하고 3000시간 노출

된 경우에는 노출 전의 경우에 비해 29.4% 감소를 알 수 있다.

Fig. 10에는 집착식 센서를 통해 수집된 변형률에서 결정된 노출시간에 따른 1-2 평면에서의 전단특성이 나타나 있다. 여기에서 보면 1-2 평면에서의 전단강성은 노출시간이 길어짐에 따라 점차 증가하지만 전단강도는 노출시간이 길어지면 초기에는 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 이 경우도 굽힘특성과 마찬가지로 노출시간이 길어지면 복합재에 후경화가 진행되어 전단특성은 초기에 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 감소하게 된다.

Fig. 11에는 집착식 센서를 통해 수집된 변형률에서 결정된 노출시간에 따른 2-1 평면에서의 전단특성이 나타나 있다. 여기에서 보면 노출시간이 증가하는 경우 초기에는 복합재에 후경화가 진행되어 2-1 평면에서의 전단강성은 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 노화가 지배적인 영향을 미쳐 전단강성은 점차 감소한다. 그러나 전단강도는 노출시간이 길어짐에 따라 감소하는 양상을 나타낸다. 그러나 다른 노출시간의 결과에 비해 250시간 노출된 경우는 비정상적으로 작게 나타나는 데 이는 시편의 제작상태가 양호하지 않기 때문으로 판단된다.

Table 2에는 비집착식 센서를 통해 얻은 강성과 집착식 센서를 통해 얻은 강성들을 서로 비교하였다. 비집착식 센서로는 인장강성을 평가할 경우 extensometer를, 굽힘강성을 평가할 경우 LVDT를 적용하였으며 집착식 센서로는 인장강성 및 굽힘강성을 평가할 경우 모두 스트레인게이지를 적용하였다. 여기에서 보면 집착식 센서를 적용한 경우 노출시간에 따른 인장강성의 변화가 거의 나타나지 않았지만 비집착식 센서를 적용한 경우 250시간 노출된 인장강성은 노출 전에 비해 다소 증가하는 양상을 나타낸다. 섬유방향과 섬유 방향 횡방향 굽힘강성도 집착식 센서를 통해서도 노출시간에 따른 변화가 관찰되지 않지만 비집착식 센서를 통해서도 노출시간에 따라 다소 감소하는 양상을 나타낸다. 이로 미루어 보면 환경인자에 장시간 노출된 복합재의 강성을 평가하기 위해서는 스트레인게이지와 같은 집착식 센서보다는 노화된 표면에 손상을 주지 않는 LVDT 또는 extensometer 등의 비집착식 센서를 사용하는 것이 더 바람직함을 알 수 있다.

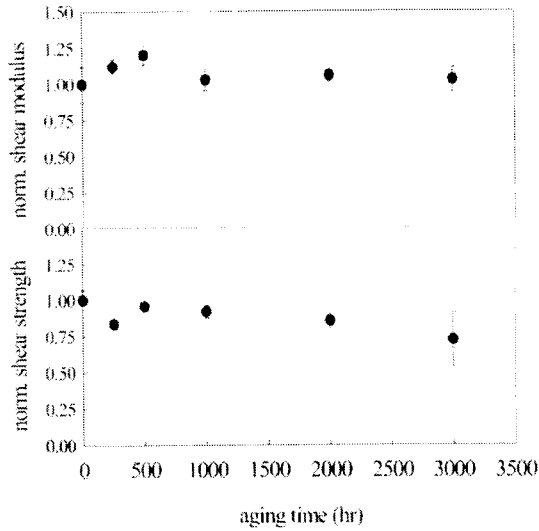


Fig. 11 Variations of normalized shear moduli and shear strengths w.r.t. aging time for 2-1 plane shear test

Table 2 Comparison of test results based on different types of measuring sensor

	trans. tensile modulus		long. bending modulus		trans. bending modulus	
	S.G.	E.M.	S.G.	LVDT	S.G.	LVDT
base	7.40 (0.04)	7.39 (0.16)	98.61 (2.83)	105.91 (2.32)	7.87 (0.27)	7.25 (0.18)
250h	7.40 (0.08)	7.42 (0.13)	101.16 (3.92)	105.16 (3.97)	8.09 (0.22)	7.51 (0.16)
500h	-	-	101.54 (2.44)	102.3 (2.72)	8.08 (0.20)	7.27 (0.21)

Unit: GPa. () : standard deviation
E.M.=extensometer, S.G.=strain gage

Fig. 12에는 동역학 측정장치를 이용하여 환경인자에 노출시간을 달리한 복합체의 온도에 따른 저장전단강성, 손실전단강성, $\tan \delta$ 선도가 나타나 있다. 이때 시편은 6층의 프리프레그를 적층한 경우로서 노출시간은 250시간 간격으로 1000시간까지를 고려하였다. 여기에서 보면 상온에서는 유리상태인 저장전단강성은 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하다가 유리상태에서 고무상태로 변하는 유리전이온도 부근에서 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한 유리전이온도 이상의 온도에서는 고무상태로 되어 저장전단강성은 매우 낮게 나타나며 유리상태에서와 마찬가지로 온도가

증가하면 서서히 감소한다. 노출시간을 달리한 각각의 경우에도 온도에 따른 저장전단강성의 변화는 모두 유사한 양상을 나타낸다. 노출시간에 따른 저장전단강성은 250시간 노출된 경우가 노출 전에 비해 높게 나타나지만 노출시간이 더욱 길어지면 저장전단강성은 점차 감소하는 양상을 나타낸다. 손실전단강성 G'' 또는 $\tan \delta$ 선도의 최대값으로 정의되는 유리전이온도는 500시간까지 노출된 경우에는 노출 전에 비해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 약간 감소하는 양상을 나타낸다. 그리고 $\tan \delta$ 의 크기도 노출시간이 증가하면 점차 감소하는데 이는 노출시간이 길어지면 복합체의 감쇠능이 점점 약화됨을 의미한다.

Fig. 13에서는 $\tan \delta$ 선도에서 결정된 노출시간에 따른 유리전이온도의 변화가 나타나 있다. 유리전이온도는 노출 전의 경우 117°C, 250시간 노출된 경우 122°C, 500시간의 경우 126°C, 750시간의 경우 122°C, 1000시간의 경우 120°C로서 노출의 초기단계에서는 노출시간에 따라 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소한다. 이때 유리전이온도가 증가한다는 것은 환경인자에 노출된 복합체에 후경화가 진행되었음을 의미하며 유리전이온도가 감소한다는 것은 자외선 방사와 수분 흡수 등으로 인해 복합체에 사슬 절단이 지배적으로 발생하였음을 나타낸다.

Fig. 14에는 전자현미경을 통해 환경인자에 노출된 복합체의 표면을 관찰한 사진이 나타나 있다. 전자현미경은 Hitachi S-2400 Scanning Electron Microscope을 사용하였으며 최적 화상을 얻기 위해 표면을 200~300Å의 두께로 금막 처리를 하였다. 여기에서 보면 환경인자에 노출된 복합체는 온도에 의한 수지의 열분해 및 강화섬유와 수지 사이의 잔류응력 형성, 수분에 의한 강화섬유와 수지 사이의 계면 특성 감소, 자외선에 의한 수지의 사슬절단 유발 등으로 비교적 노출시간이 짧은 경우에도 환경인자에 노출된 복합체 표면에는 노화가 진행되어 수지층의 균열이 형성되기 시작하고, 노출시간이 점차 길어지면 균열이 형성된 수지층에는 박리가 발생하여 강화섬유가 노출되는 양상이 나타난다. 이와 같이 환경인자에 노출된 복합체의 표면에 발생한 수지층의 박리와 같은 노화는 강화섬유에 의해 지배되

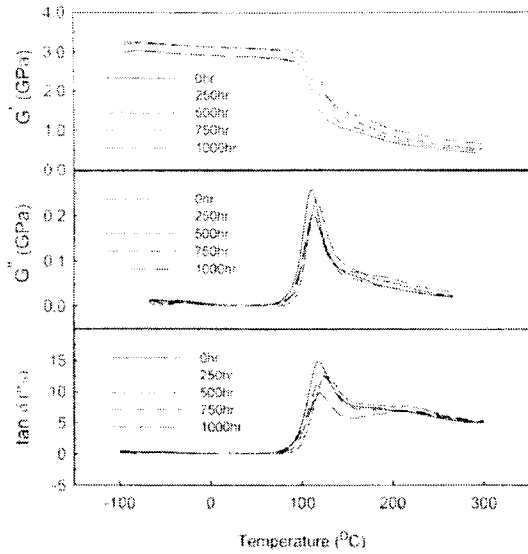


Fig. 12 DMA results for storage shear moduli, loss shear moduli, and $\tan \delta$ as a function of aging times

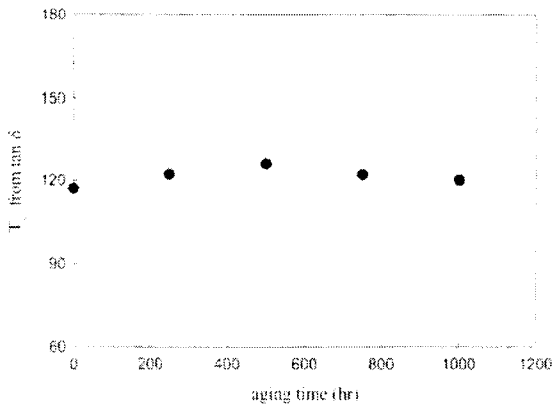


Fig. 13 Variations of T_g determined by $\tan \delta$ as a function of aging times

는 섬유방향의 특성에는 큰 영향을 주지는 않지만 수지가 지배적인 역할을 하는 섬유의 횡방향 특성에는 민감한 영향을 미치게 된다.

6. 결론

가속노화장치를 이용하여 복합적인 환경인자에 노출된 복합재의 기계적 및 열분해 특성을 평가하였다. 환경인자는 온도, 수분, 자외선 등으로

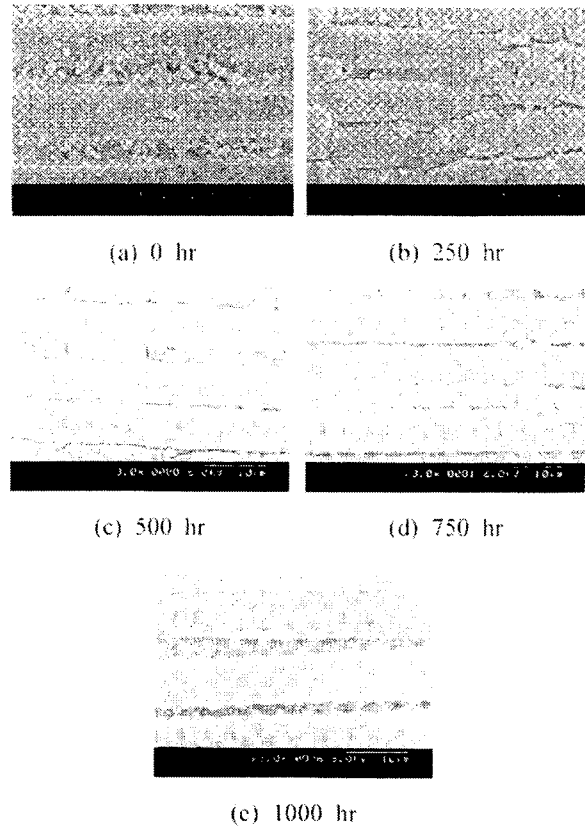


Fig. 14 SEM photographs of specimens subjected to various aging times

특히 자외선은 제논-아크 램프를 통해 복합재에 0시간, 250시간, 500시간, 1000시간, 2000시간, 3000시간 노출시켰다. 복합재의 강성은 집착식 센서와 비접착식 센서를 통해 평가하였으며 이들 결과의 분석을 통해 환경인자의 영향을 고려할 수 있는 적절한 평가방법을 제시하였다. 또한 전자현미경을 이용하여 복합재의 표면을 관찰함으로써 환경인자가 복합재에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구를 통해서는 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 환경인자에 노출된 복합재의 강성은 환경인자에 민감하지만 강도는 환경인자에 민감하고 노출시간이 증가함에 따라 점차 감소한다.
- (2) 환경인자에 노출된 복합재의 특성은 초기의 노출단계에는 후경화 영향으로 증가하지만 노출시간이 더욱 증가하면 후경화에 비해 노화가 지배적으로 진행되어 복합재의 특성은 감소한다.
- (3) 환경인자에 노출된 복합재의 강성을 평가하기 위해서는 스트레인게이지와 같은 집착식 센서 보다는 노화된 표면에 손상을 주지 않는 LVDT

또는 extensometer 등의 비접촉식 센서를 사용하는 것이 바람직하다.

(4) 복합재는 온도가 증가함에 따라 유리상태에서 고무상태로 변하며 유리전이온도 부근에서는 급격히 감소한다. 특히 저장전단강성은 250시간 노출된 경우 노출 전에 비해 높게 나타나지만 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소한다. 유리전이온도도 500시간까지 노출된 경우에는 노출 전에 비해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 감소한다. 또한 $\tan \delta$ 의 크기도 노출시간이 증가하면 복합재의 감쇠능 약화로 인해 감소한다.

(5) 복합재의 유리전이온도는 노출의 초기단계에서는 노출시간에 따라 복합재의 후경화로 인해 다소 증가하지만 노출시간이 더욱 길어지면 자외선과 수분의 영향으로 복합재의 사슬절단이 지배적으로 발생하여 점차 감소한다.

(6) 환경인자에 노출된 복합재는 초기에는 수지층에 많은 미세균열을 형성하지만 노출시간이 점차 길어지면 수지층에 박리현상이 발생하여 강화섬유가 노출된다. 이러한 복합재의 손상은 강화섬유에 의해 지배되는 섬유방향의 특성에는 큰 영향을 주지는 않지만 수지가 지배적인 역할을 하는 섬유외 횡방향 특성에는 민감한 영향을 미친다.

참고문헌

- (1) Baker, D. J., 1994, "Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program," NASA Technical Paper 3468.
- (2) GangaRao, H. V. S., Burdine, E., and Vijay P. V., 1998, "Accelerated Aging Response of Carbon Composite Under Tension and Bending," *Proc. of the 8th International Offshore and Polar Engineering Conference*, Vol. 4, Montreal, Canada, pp. 219~223.
- (3) Larsson, F., 1986, "The Effect of Ultraviolet Light on Mechanical Properties of Kevlar 49 Composites," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 5, pp. 19~22.
- (4) Tang, J. M. and Springer, G. S., 1988, "Effects of Moisture and Temperature on the Compressive and Short Beam Shear Properties of Fiberite T300/976 Fabric," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 7, pp. 120~134.
- (5) Choi, N. S., Takahasi, K., Oschmann, D., Karger-Kocsis, J., and Friedrich, K., 1998, "Influence of Weathering on Unreinforced and Short Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Polyester," *Journal of Material Science*, Vol. 33, pp. 2529~2535.
- (6) Hong, S. H., Shin, K. B., Jung, B., Hwang, T. G., Kim, J. S., Kim, C. G., and Hong, C. S., 1998, "Prediction of Long-Term Performance of a Composite Material Using Accelerated Environmental Test," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 11, No. 5, pp. 1~13.
- (7) ASTM G26-90, 1998, Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials.
- (8) ASTM D3039/D3039M-95, 1998, Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials.
- (9) ASTM D790-92, 1998, Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials.
- (10) ASTM D5379/D5379M-93, 1998, Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials.
- (11) Dally, J. W. and Riley, W. F., 1978, *Experimental Stress Analysis*, McGraw-Hill Inc.
- (12) Akay, M., 1993, "Aspects of Dynamic Mechanical Analysis in Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 47, pp. 419~423.