

가속노화시험장치를 적용한 틸팅열차용 유리섬유직물/페놀릭 복합재의 노화특성 평가

Aging Characteristics of Glass Fabric/Phenolic Composites for Tilting Train Using Accelerated Aging Tester

윤성호¹ · 남정표² · 황영은² · 이상진³ · 신광복⁴

Sung-Ho Yoon · Jung-Pyo Nam · Young-Eun Hwang · Sang-Jin Lee · Kwang-Bok Shin

Abstract

Aging characteristics of glass fabric/phenolic composites for tilting train subjected to combined environmental aging factors were investigated. A 2.5KW accelerated aging tester with a xenon-arc lamp was used to provide environmental aging factors such as temperature, moisture, and ultraviolet. A series of aging tests were conducted up to 3000 hours and several types of specimens were prepared along the warp direction and the fill direction. Mechanical degradations for tensile, flexural, and shear properties were evaluated as a function of exposure times through a material testing system. Thermal analysis properties such as storage shear modulus, loss shear modulus, and $\tan \delta$ were measured through a dynamic mechanical analyzer. Finally exposed surfaces of the composites were examined using a scanning electron microscope. According to the experimental results, mechanical properties and thermal analysis properties of glass fabric/phenolic composites were found to be slightly degraded as a function of exposure times due to combined environmental effects.

Keywords : Aging Characteristics(노화특성), Glass Fabric/Phenolic Composites(유리섬유직물/페놀릭 복합재), Accelerated Aging Tester(가속노화시험장치), Mechanical Degradations(기계적 특성감소), Thermal Analysis Properties (열분석 특성)

1. 서 론

유리섬유직물/페놀릭 복합재는 비탄성계수와 비강도가 높고 내부식성이 우수하며 유리섬유직물과 페놀릭 수지 자체가 갖는 장점으로 인해 곡면 형상과 내열성이 요구되는 우주항공, 항만시설, 철도차량 등의 구조재 제작에 적용되고 있다. 이러한 유리섬유직물/페놀릭 복합재는 온도, 수분, 자외선 등의 복합적 환경인자에 장시간 노출되는 경우 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변할 뿐 아니라 탄성계수와 강도 등의 기계적 특성, 저장탄성계수, 순실탄성계수, 유리전이온도 등의 열분석 특성이 저하될 우려가 있다. 이 때 온도는 수지의 열분해를 촉진시키거나 강화섬유와 수

지의 열팽창 차이로 인한 잔류응력을 유발시키고, 수분은 강화섬유와 수지 사이의 계면특성을 저하시키는 가소제 역할을 하고, 자외선은 광분해로 인한 수지의 사슬절단을 유발하여 분자량을 감소시키는 것으로 알려져 있다.

미항공우주국(NASA)에서는 우주환경에서 일어날 수 있는 복합재의 노화특성을 연구하기 위해 얇은 복합재를 제작하여 다양한 가속노화시험을 수행하였으며 보잉사에서는 압력과 온도의 영향에 따른 항공기용 복합재의 내구력을 평가하기 위해 장시간 가속노화시험을 수행한 바 있다 [1-5]. Hong 등은 가속노화장치를 통해 500시간 간격으로 2000시간까지의 환경인자에 노출된 탄소섬유강화 복합재의 노화 특성을 조사하고 복합재의 수명예측을 위한 가속화계수를 제시하였다[6]. Yoon 등은 가속노화장치를 이용하여 복합적 환경인자에 3000시간까지 노출된 탄소섬유강화 복합재에 대해 노화시간에 따른 기계적 및 열분석 특성

1 정회원, 금오공과대학교 기계공학부, 교수

2 정회원, 금오공과대학교 기계공학부, 대학원생

3 정회원, (주)한국화이바 철도차량사업부

4 정회원, 한밭대학교 기계공학부, 교수

을 평가하고 이를 결과를 토대로 복합적 환경인자의 영향을 고려할 수 있는 적절한 평가방법을 제시하였다[7]. 이와 같은 일련의 가속노화시험을 통해서는 자연환경에 노출된 풀리며 복합재의 재료특성 감소를 비교적 단시간에 결정할 수 있으며 자연환경에 노출된 콘크리트에 적용되는 유리섬유 강화 복합재의 경우 환경노출에 의한 재료특성 감소계수를 0.7, 외부에 직접적으로 노출된 섬유강화 복합재의 경우 환경노출에 의한 재료특성 감소계수를 0.65로 적용하여 설계를 행하기도 한다.

본 연구에서는 틸팅열차 복합재 차체에 적용되는 유리섬유직물/페놀릭 복합재가 복합적 환경인자에 노출된 경우의 노화특성을 평가하기 위해 가속노화시험을 수행하였다. 노화시험에는 틸팅열차 볍합재 차체와 동일한 성형방법으로 제작된 warp 방향과 fill 방향의 인장시편, 굽힘시편, 전단시편을 적용하였으며 이를 시편에 온도, 수분, 자외선 등의 복합적 환경인자를 가하기 위해 제논-아크 램프가 장착된 2.5KW 용량의 가속노화장치를 이용하였다. 특히 노화시간에 따른 인장특성, 굽힘특성, 전단특성 등의 기계적 특성을 평가하기 위해 하중시험장치, 저장전단탄성계수, 손실전단탄성계수, $\tan \delta$ 등의 열분석 특성을 평가하기 위해 동역학 측정장치를 이용하였다. 또한 전자현미경을 이용하여 노출시간에 따른 시편의 표면을 주기적으로 관찰하였다.

2. 시편제작 및 실험방법

2.1 시편제작

Fig. 1에는 복합적 가속노화인자에 대한 풀리며 볍합재의 노화특성을 평가하기 위한 유리섬유직물/페놀릭 볍합재의

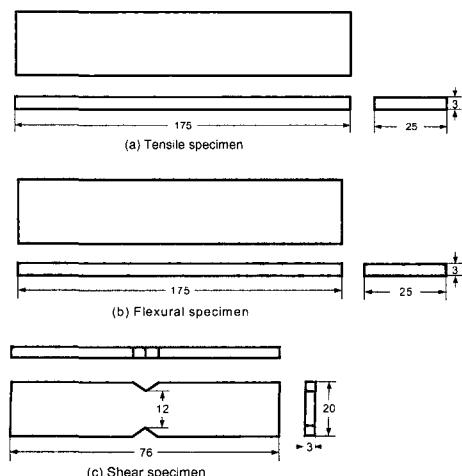


Fig. 1. Configuration of tensile, flexural, and shear specimen

인장시편, 굽힘시편, 전단시편 등이 나타나 있다. 이를 시편은 고온경화용 페놀수지(AP300)에 유리섬유직물(glass fabric #650)을 함침시킨 프리프레그(glass fabric #650/AP300, (주)한국화이바)를 적층하여 제작하였다. 이때 유리섬유직물의 warp과 fill 방향 섬유밀도는 각각 10count/in와 8count/in이다. 인장시편(175mm × 25mm × 3mm), 굽힘시편(125mm × 25mm × 3mm), 전단시편(76mm × 20mm × 3mm)은 두께가 0.5mm인 프리프레그를 6층 적층한 다음 오토클레이브 공법을 적용하여 성형한 평판 형태의 적층판에서 warp 방향과 fill 방향으로 각각 채취하였다.

2.2 가속노화시험

Fig. 2에는 복합적 환경인자를 작용시키기 위한 가속노화시험장치가 나타나 있다. 이러한 가속노화장치는 내부에 열선, 물분사장치, 2.5KW 제논-아크 램프가 장착되어 기온, 비와 눈, 일광에 의한 자외선 등의 복합적 환경인자를 가속적으로 가할 수 있다. 볍합재 시편들은 직경 508mm, 회전속도 1.0rpm를 갖는 시편고정장치에 장착되어 균일한 환경조건이 작용되도록 하였다. 특히 노화시험이 진행되는 동안 시편의 절단면을 통해 수분이 침투되지 않도록 시편의 절단면에는 특수도장용 페인트를 박막 형태로 코팅하였다. 비교적 단시간에 볍합재 시편에 가혹한 환경조건을 작용시키기 위해 제논-아크 램프가 켜진 상태에서 물 분사는 2시간마다 18분씩, 온도는 60°C, 습도는 80%RH, 노화시간은 3000시간까지 250시간 주기를 적용하였다.

Fig. 3에는 복합적 환경인자가 설정조건에 부합되는지의 여부를 검증하기 위해 각종 센서가 장착된 가속노화시험장치에서 실시간으로 얻은 챔버 내부온도, 습도, 시편 부위의

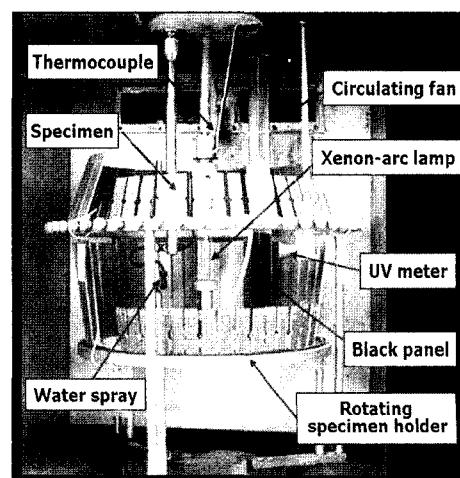


Fig. 2. Inside view of internal chamber

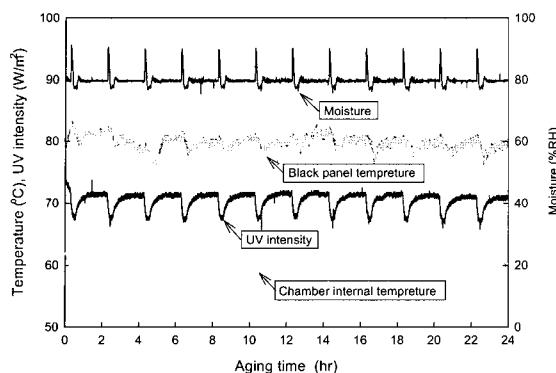


Fig. 3. Acquisition data of combined environmental factors

온도, 자외선 강도 등의 정보들이 나타나 있다. 여기에서 보면 수분은 설정된 80%RH에 잘 일치하고 있으며 2시간마다 18분 주기로 물 분사가 일어날 때마다 상대습도가 주기적으로 증가함을 알 수 있다. 챔버 내부온도도 설정된 60°C와 잘 일치하고 있으며 마찬가지로 2시간마다 18분 주기로 물 분사가 일어날 때마다 일시적으로 챔버 내부온도가 낮아지는 양상을 나타내었다. 그러나 시편고정장치에 장착된 시편에서의 온도는 챔버 내부온도가 60°C로 설정된 경우라도 자외선에 의한 복사열로 인해 80°C 정도임을 알 수 있었다. 시편에 가해지는 자외선 강도는 노출시간에 따라서는 일정하지만 물 분사가 일어나는 경우 분무현상으로 인해 주기적으로 감소됨을 알 수 있었다.

2.3 기계적 특성 평가

복합적 환경인자에 장시간 노출된 유리섬유직물/페놀릭 복합재의 인장특성, 굽힘특성, 전단특성 등의 기계적 특성을 평가하기 위해 하중시험기, 신호증폭기, A/D변환장치, 자료수집장치 등으로 구성된 시험장치를 적용하였다. 하중시험기는 Zwick/Z1000이고 작용하중에 대한 변형률은 스트레인게이지와 같은 접착식 변형률 센서 또는 LVDT 및 Extensometer 등의 비접착식 변형률 센서를 통해 측정하였다. 특히 인장특성은 미국 표준화 시험규격인 ASTM D3039/D3039M [8], 굽힘특성은 ASTM D790[9], 전단특성은 ASTM D5379/5379M[10]에 근거하여 수행하였다. 시험결과의 분석을 위해서는 개인용 컴퓨터, Labview 및 PCI-MIO-16E-1 A/D 변환기 (National Instruments, USA)로 구성된 자료수집장치를 통해 하중, 변위, 변형률 등의 자료를 초당 10개씩 수집하였다. 수집된 자료들은 추정값의 신뢰도를 높이기 위해 통계적 처리를 통해 추정값의 평균을 편향시키고 정밀도 폭을 증가시키는 이상점(outlier)을 제거하였다. 특히 이상점을 결정하기 위해서는 수집된 자료의 평균으로부터 각 편차를

포함하는 확률이 $1/2n$ 보다 작은 경우 그 자료점을 이상점으로 간주하여 제거하고 이상점이 제거된 나머지 자료로부터 다시 추정값을 결정하는 Chauvenet 기준[11]을 적용하였다. 이때 n 은 동일한 시험조건에서 결과자료의 개수를 의미한다.

2.4 열분석 특성 평가

복합적 환경인자에 노출된 유리섬유직물/페놀릭 복합재의 열분석 특성을 조사하기 위해 DuPont DMA983 동역학 측정장치를 이용하여 warp 방향과 fill 방향의 저장전단탄성계수 G' , 손실전단탄성계수 G'' , $\tan \delta$ 등을 측정하였다. 이때 저장전단탄성계수 G' 은 시편 자체가 갖는 전단탄성계수, 손실전단탄성계수 G'' 은 시편이 변형할 때 내부마찰에 의한 방출되는 에너지를 판단하는 척도, $\tan \delta$ 는 시편 자체의 감쇠성능을 판단하는 척도로서 각각 식 (1)~(3)에 의해 표현된다.

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \cos \delta \quad (1)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \sin \delta \quad (2)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (3)$$

실험을 위해서는 질소가스로 충전되어 있는 챔버 내의 시편고정장치에 스팬이 32mm가 되도록 시편을 장착하고 진폭 0.2mm, 주기 1.0Hz로 가진하였다. 이때 시편에 가해지는 온도는 30°C에서 분당 2°C로 300°C까지 상승시켰다.

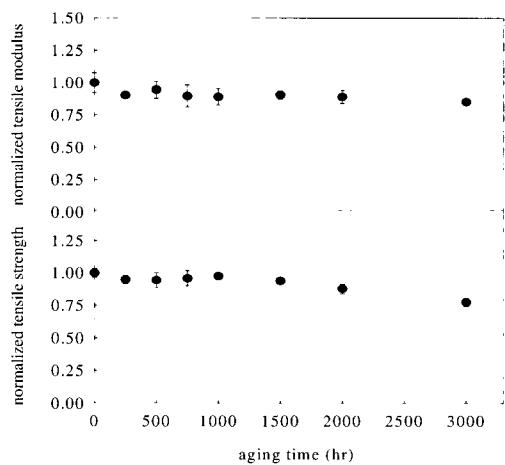
2.5 시편의 표면 관찰

복합적 환경인자에 의한 복합재의 노화 정도를 관찰하기 위해 전자현미경을 통해 시편의 표면을 관찰하였다. 이때 적용한 전자현미경은 Hitachi/S-4300이며 최적화상을 얻기 위해 팔라듐(Pd)을 이용하여 200~300 Å의 두께로 코팅처리를 하였다.

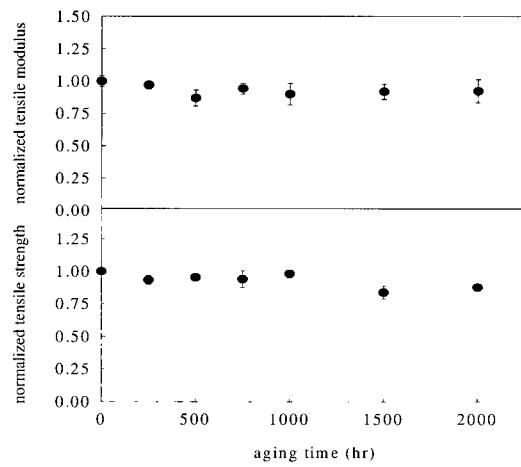
3. 결과 및 분석

3.1 노화시간에 따른 기계적 특성

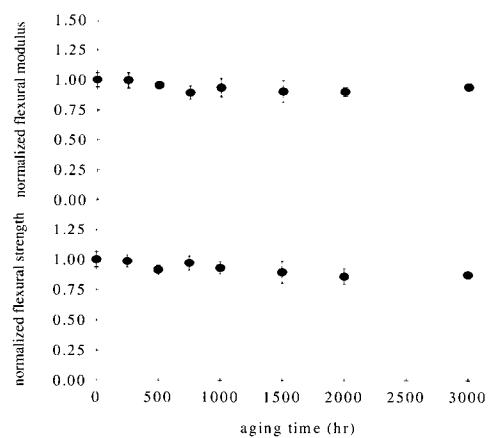
Fig. 4와 Fig. 5에는 각각 노화시간에 따른 warp 방향과 fill 방향의 인장특성, 굽힘특성, 전단특성이 나타나 있다. 이때 시험은 각 경우에 대해 5~8개를 수행하였으며 평가된 특성들은 노화 전의 특성에 대해 표준화하였다. 이때 노출 전의 warp 방향 인장탄성계수, 굽힘탄성계수, 전단탄성계수는 각각 22.3GPa, 20.1GPa, 3.48GPa로서 복합적 환경인자에 1000시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 각각 10.9%,



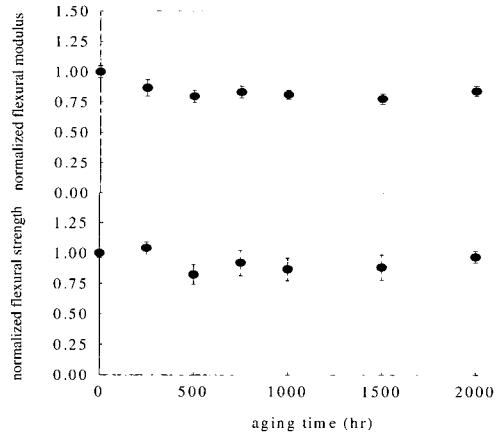
(a) Tensile properties



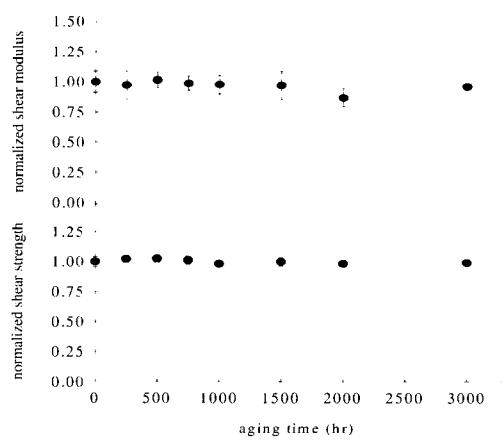
(a) Tensile properties



(b) Flexural properties

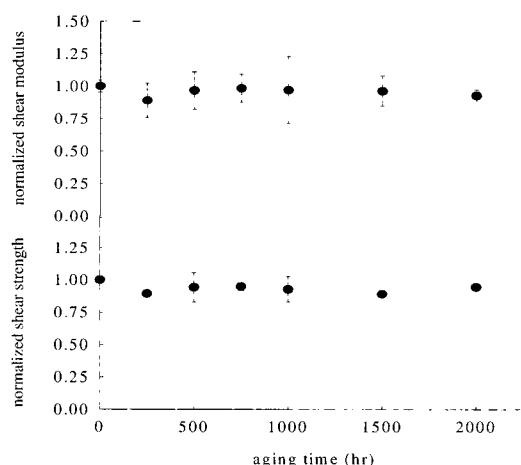


(b) Flexural properties



(c) Shear properties

Fig. 4. Variation of mechanical properties along the warp direction by varying aging time



(c) Shear properties

Fig. 5. Variation of mechanical properties along the fill direction by varying aging time

6.5%, 2.2% 정도 감소하고 노출 전의 warp 방향 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 258MPa, 382MPa, 77.0MPa로서 마찬가지로 복합적 환경인자에 1000시간 노출되면 각각 2.5%, 7.0%, 1.7% 정도 감소하였다. 또한 복합적 환경인자에 3000시간 노출되면 인장탄성계수, 굽힘탄성계수, 전단탄성계수는 노출 전의 경우에 비해 각각 14.8%, 6.0%, 3.8% 정도 감소하고 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 각각 22.5%, 12.8%, 0.8% 정도 감소하였다. 이로 미루어 보면 복합재의 특성은 노출시간이 증가함에 따라 노출 전의 경우에 비해 감소하는 양상을 나타내지만 전단특성은 인장특성과 굽힘특성에 비해 감소 정도의 폭은 크지 않음을 알 수 있었다. 또한 경우에 따라서는 복합적 환경인자에 500~1000시간 정도 노출되면 노출 전의 경우에 비해 후경화가 진행되어 기계적 특성은 높게 나타나는 양상이 나타나는 경우도 있지만 노화시간이 더욱 증가되면 기계적 특성은 다시 감소하는 양상을 나타내었다. 마찬가지로 노출 전의 fill 방향 인장탄성계수, 굽힘탄성계수, 전단탄성계수는 각각 14.3GPa, 16.3GPa, 3.34GPa로서 복합적 환경인자에 1000시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 각각 10.0%, 18.7%, 0.5% 정도 감소하고 노출 전의 fill 방향 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 176MPa, 280MPa, 73.6MPa로서 마찬가지로 복합적 환경인자에 1000시간 노출되면 각각 2.9%, 13.3%, 7.2% 정도 감소하였다. 복합적 환경인자에 2000시간 노출되면 인장탄성계수, 굽힘탄성계수, 전단탄성계수는 노출 전의 경우에 비해 각각 7.6%, 15.9%, 7.3% 정도 감소하고 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 각각 12.4%, 3.2%, 5.4% 정도 감소하였다. Fill 방향의 복합재 특성은 warp 방향의 경우와 마찬가지로 노화시간이 증가함에 따라 노출 전의 경우에 비해 감소하는 양상을 나타내었다. 특히 fill 방향의 굽힘특성은 환경인자에 1000시간 노출된 경우 warp 방향의 경우에 비해 크게 저하되는 양상을 나타내었다. 이러한 원인은 현재로서는 정확하게 단정하기는 어렵지만 시편 제작시 초래될 수 있는 결함 또는 노화로 인한 복합재 표면에서의 수지층 박리 때문으로 추정된다.

3.2 노화시간에 따른 열분석 특성

Fig. 6에는 복합적 환경인자에 노출되기 전의 DMA 시편에 대한 warp 방향과 fill 방향의 저장전단탄성계수 G' , 순실전단탄성계수 G'' , $\tan\delta$ 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 warp 방향과 fill 방향의 저장전단탄성계수는 상온에서 유리상태로서 비교적 평탄한 영역을 나타내지만 온도가 증가하게 되면 저장전단탄성계수는 서서히 감소하다가 유리상태에서 고무상태로 변하는 유리전이온도 부근에서 급격히 감소하는 양상을 나타낸다. 통상적으로 유리전이온도는 순실

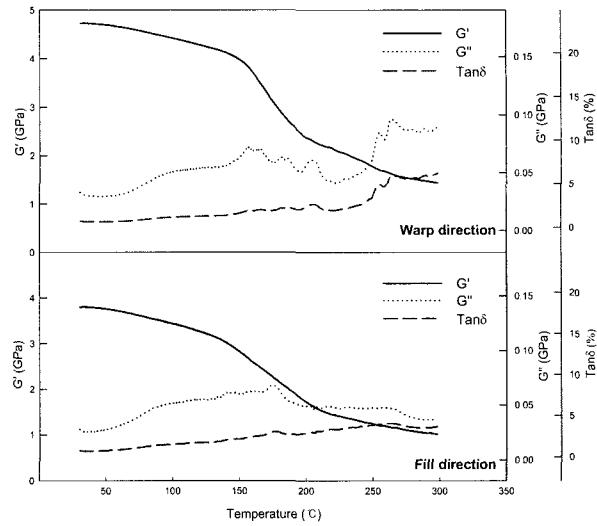


Fig. 6. Variation of storage shear modulus along the warp and fill directions by varying aging time

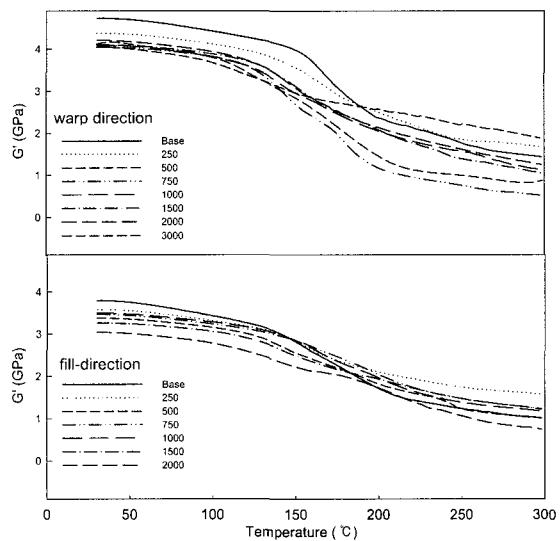


Fig. 7. Variation of storage shear modulus along the warp and fill directions by varying aging time

전단탄성계수 선도 또는 $\tan\delta$ 선도의 최대값의 온도로 정의되어지며 이때의 유리전이온도는 175°C 정도임을 알 수 있다. 특히 warp 방향의 순실전단탄성계수와 $\tan\delta$ 는 fill 방향의 경우에 비해 유리전이온도 근처에서 매우 복잡한 양상을 나타내는데 이는 에폭시와는 달리 페놀을 성형하는 경우 수분이나 탄산가스 등의 부가물이 내부에 생성되기 때문으로 추정된다.

Fig. 7에는 복합적 환경인자의 노화시간에 따른 warp 방향과 fill 방향의 저장전단탄성계수가 나타나 있다. 여기에서 보면 저장전단탄성계수는 상온에서 warp 방향의 경우 4.73

GPa, fill 방향의 경우 3.80GPa로서 warp 방향의 경우가 fill 방향의 경우에 비해 높게 나타난다. 이와 같은 상온에서의 저장전단탄성계수는 노화시간이 길어질수록 점차 감소하며 복합적 환경인자에 2000시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 10.9% 정도 감소된다. 마찬가지로 fill 방향의 저장전단탄성계수도 warp 방향의 경우와 마찬가지로 노화시간이 길어짐에 따라 서서히 감소하기 시작하여 2000시간 노출되면 노출 전의 경우에 비해 20.0% 정도 감소된다.

3.3 노화시간에 따른 노화표면 관찰

Fig. 8과 Fig. 9에는 노화시간에 따라 전자현미경을 통해 warp 방향과 fill 방향 시편의 표면을 관찰한 사진이 나타나

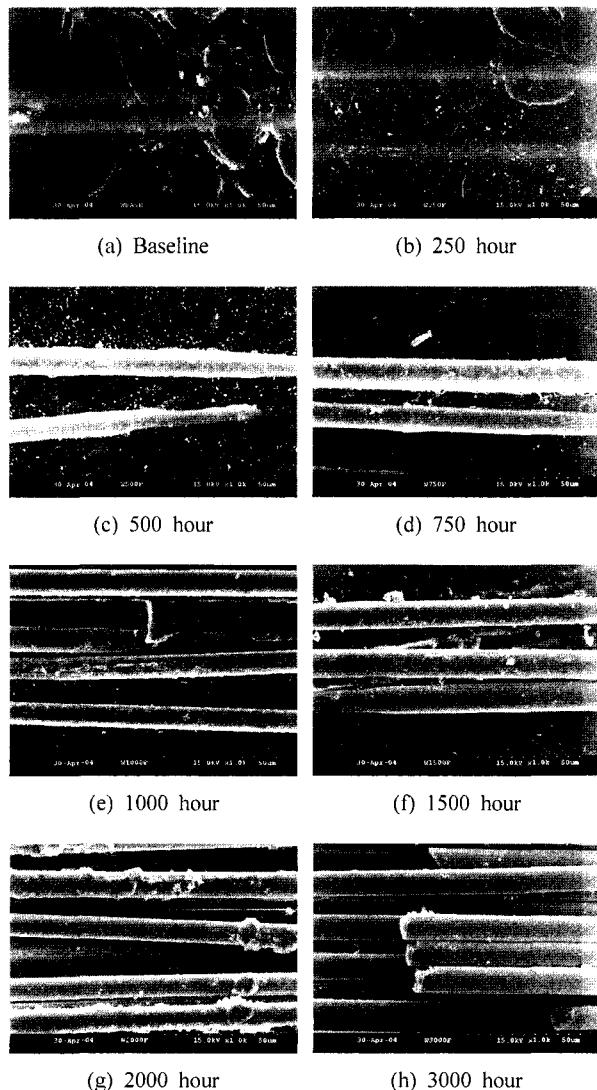


Fig. 8. SEM photographs of exposed surfaces along the warp direction by varying with aging time

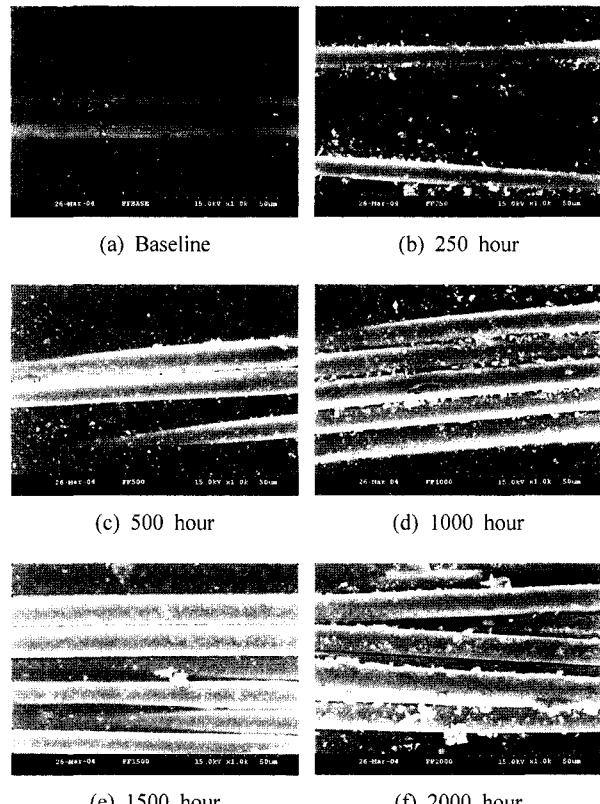


Fig. 9. SEM photographs of exposed surfaces along the fill direction by varying with aging time

있다. 여기에서 보면 노화시간이 길어지면 환경인자에 노출된 시편의 표면에는 노화가 진행되어 수지층에 균열이 생기기 시작하고 유리섬유와 수지의 계면이 벌어지는 양상이 발생하며 노화시간이 더욱 길어지면 균열이 형성된 수지층에 박리가 발생하여 강화섬유가 노출되는 양상이 나타난다. 특히 시편의 표면에 발생한 수지층의 균열 및 박리 등의 노화는 강화섬유가 지배적인 특성에는 큰 영향을 주지 않지만 수지가 지배적인 특성에는 민감한 영향을 미치게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 철도차량에 적용될 수 있는 유리섬유직물/페놀릭 복합재에 대해 가속노화장치를 이용하여 노화에 따른 내구성을 평가하였으며 연구의 수행을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- (1) 환경인자에 노출된 유리섬유직물/페놀릭 복합재의 warp 방향과 fill 방향에 따른 탄성계수는 환경인자에 비교적 둔감하지만 강도는 탄성계수에 비해 환경인자에 비교적 민감함을 알 수 있다.

- (2) 환경인자에 노출된 유리섬유직물/페놀릭 복합재의 warp 방향과 fill 방향에 따른 저장전단탄성계수 및 유리전이온도는 노출시간이 증가함에 따라 warp 방향과 fill 방향으로 모두 감소하는 양상을 보였다. 그러나 복합적 환경인자에 노출되는 초기 단계에는 유리전이온도가 복합재의 후경화 때문으로 다소 증가하는 양상을 나타내지만 노출시간이 더욱 길어지면 유리전이온도는 다시 감소하는 양상을 나타내었다.
- (3) 환경인자에 노출된 복합재는 warp 방향과 fill 방향 모두 초기 단계에는 수지층에 많은 미세균열을 형성하며 노출시간이 길어질수록 수지층의 박리현상으로 인하여 강화섬유가 노출되는 양성이 나타난다. 특히 복합적 환경인자에 노출된 복합재의 표면에 발생한 수지층의 박리는 warp 방향과 fill 방향의 특성을 저하시키는 주요한 요인 중의 하나이다.

후기

본 연구는 철도청의 철도기술개발사업의 일환으로 진행되었음.

참고문헌

1. T. S. Gates and M. A. Grayson, "On The Use of Accelerated Aging Methods for Screening High Temperature Polymeric Composite Materials", AIAA 99-1296, pp.925-935, 1999.
2. D. A. Russell, L. B. Fogdall, and G. Bohnhoff-Hlavacek, "Simulated Space Environmental Testing on Thin Films", NASA/CR-2000-210101, 2000.
3. J. R. Reeder, "Prediction of Long-Term Strength of Thermoplastic Composites Using Time-Temperature Superposition", NASA/TM-2002-211781, 2002.
4. T. S. Gates, "On the Use of Accelerated Test Methods for Characterization of Advanced Composite Materials", NASA/TP-2003-212407, 2003.
5. T. K. Tsotsis, S. Keller, K. Lee, J. Bardis, and J. Bish, "Aging of Polymeric Composite Specimens for 5000 Hours at Elevated Pressure and Temperature", Composites Science and Technology, Vol.61, pp.75-86, 2001.
6. 홍성혁, 신광복, 정발, 황태경, 김종식, 김천곤, 홍창선, "가속노화시험을 이용한 복합재료의 환경인자에 대한 장기간 성능 예측", 한국복합재료학회지, 제11권, 제4호, pp.1-13, 1998.
7. 윤성호, 이상진, 이종근, "복합적인 환경인자가 탄소섬유강화복합재의 기계적 및 열분석 특성에 미치는 영향," 대한기계학회 논문집 A권, 제26권, 제7호, pp.1416-1425, 2002.
8. ASTM G155-00a, Annual Book of ASTM Standards, 14.04, American Society for Testing and Materials, 2001.
9. ASTM D3039/D3039M-00, Annual Book of ASTM Standards, 15.03, American Society for Testing and Materials, 2001.
10. ASTM D790-00, Annual Book of ASTM Standards, 08.01, American Society for Testing and Materials, 2001.
11. ASTM D5379/D5379M-98, Annual Book of ASTM Standards, 15.03, American Society for Testing and Materials, 2001.
12. J. P. Holman, Experimental Methods for Engineers, McGraw-Hill International Edition, 2001.