

탄소섬유 산화 현상을 고려한 탄소복합재료의 섬유체적비 측정법

김윤호* · Sathish Kumar* · 최충현* · 김천곤**† · 김선원** · 임재혁**

Method for Determining Fiber Volume Fraction in Carbon/Epoxy Composites Considering Oxidation of Carbon Fiber

YunHo Kim*, Sathish Kumar*, Chunghyeon Choi*, Chun-Gon Kim**†,
Sun-Won Kim**, Jae Hyuk Lim**

ABSTRACT: Measuring fiber volume fraction properly is very important in designing composite materials because the fiber volume fraction mainly determines mechanical and thermal properties. Conventional Ignition methods are effective for ceramic fiber reinforcing composite materials. However, these methods are not proper for applying to carbon fiber reinforcing composites because of the venerable characteristic against oxidation of carbon fiber. In the research, fiber volume fraction of carbon fiber composites was obtained by a thermogravimetric analysis considering oxidation characteristic of the carbon fiber and the method was compared and verified with the results from microscopic cross section images.

초 록: 섬유체적비에 따라 복합재료의 기계적 열적 특성이 크게 달라지기 때문에, 복합재료 설계시 섬유체적비를 올바르게 측정하는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 섬유체적비를 측정하는 여러 방법은 산화되지 않는 유리 섬유나 세라믹섬유를 사용한 복합재료의 경우에는 적합하고 효율적이다. 하지만 산화현상이 있는 탄소섬유의 경우에는 산화 방법과 조건에 따라서 다른 결과를 가져오게 되며 그러므로 올바른 섬유체적비를 측정이 어렵다. 본 연구에서는 Thermogravimetric analysis를 수행하여 산화되는 탄소섬유의 질량 감소량을 보정하여 탄소섬유 복합재료의 섬유체적비를 측정하였고 현미경 단면 이미지를 이용하여 그 결과를 검증하였다.

Key Words: 섬유체적비(Fiber volume fraction), 탄소섬유(Carbon fiber), 열중량분석(Thermogravimetric Analysis), 열분해(Pyrolysis), 탄소섬유복합재료(Carbon fiber reinforced plastic)

1. 서 론

섬유체적비는 일반적인 복합재료의 설계에서 가장 기초적이고 중요한 정보이다. 섬유체적비는 복합재료의 강도, 강성과 열적특성과 같은 대부분의 재료 특성에 주요한 영향을 미치게 된다. 이런 섬유 체적비를 측정하는 대표적인 방법으로는 현미경을 이용한 이미지 프로세싱과 강한 산

을 사용하거나 높은 온도를 이용하여 기지재료를 녹여내거나 산화시키는 방법이 있다. 이미지 프로세싱 방법의 경우는 탄소섬유 단면의 반사율이 섬유의 각도에 따라 일정하지 않아 시편의 단면을 확인할 수 있는 단방향 복합재료 일 경우에만 제한적으로 적용이 가능하다. 시편을 산화시키거나 녹이는 방법은 산화되기 어려운 유리섬유를 사용한 복합재료의 경우에는 적합한 방법이나 산화되기 쉬운

Received 7 August 2015, received in revised form 10 September 2015, accepted 26 October 2015

*Dept. of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea

**Satellite Structure Department, Korea Aerospace Research Institute, Korea

**†Dept. of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea, Corresponding author (E-mail: cgkim@kaist.ac.kr)

탄소섬유로 보강된 복합재료의 섬유체적비를 구하는 방법으로는 적절하지 않다. 하지만 많은 기존의 연구에서 탄소섬유의 체적비를 구할 때 탄소섬유의 산화현상이 적절히 고려되지 않은 측정법을 사용하고 있기 때문에 탄소섬유의 체적비의 신뢰성에 많은 의심이 갈 수 밖에 없다. 이러한 점을 해결하기 위해서 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 이용한 방법들이 제안되었다. Moon 등[1]은 탄소섬유 복합재료의 섬유 체적비를 구하기 위해서 TGA 및 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 수행하였다. SEM 이미지로부터 기지재료가 산화되는 구간, 기지재료에서 나온 Char가 산화되는 구간 그리고 탄소섬유가 산화되는 구간으로 구분하여 설명하였다. 그리고 탄소섬유를 따로 동일한 조건에서 산화시켜서 산화된 탄소섬유의 질량을 보정하였다.

Yee와 Stephnes[2]는 질소 분위기에서 탄소섬유복합재료와 동일한 기지재료가 적용된 유리섬유 복합재료를 산화시켜서 기지재료가 산화되지 않는 양을 보정하였다.

이전의 연구[1,2]에서 TGA를 수행하여 탄소섬유 복합재료의 체적비를 구할 수 있지만, 적용된 기지재료나 탄소섬유를 따로 확보해야 하는 제한점이 있다. 하지만, 상용 프리프레그의 기지재료의 경우, 제작사의 독자적인 기술이기 때문에, 기계적 열적 물성치 및 기지재료를 개별적으로 확보하는 것은 거의 불가능하다. 따라서, 본 연구에서는 탄소섬유 복합재료의 기지재료를 구할 수 없을 경우에 TGA 분석을 통해 섬유 산화현상을 고려하여 섬유 체적비를 구할 수 있는 방법에 대해서 제안하였고, 이미지 프로세싱 방법과 비교하여 검증하였다.

2. 실험

2.1 재료

탄소섬유 복합재료는 USN 125 B, Sk chemical 프리프레그가 사용되었다. 적용된 탄소섬유는 TR50S Pyrofil이다. 16장이 동일한 섬유 방향으로 적층되었으며, 4기압, 120°C에서 1시간 20분 동안 경화되었다.

시편의 밀도는 25 mm의 정사각형 모양의 시편을 ASTM D792 기준에 따라서 측정하였다[4]. 5번 측정된 평균값을 시편의 밀도로 사용하였다. 밀도를 측정한 시편을 작은 크기로 가공하여 현미경 이미지와 TGA 분석에 각각 사용하였다.

현미경 이미지를 위해서 2 mm × 5 mm의 모양으로 가공하였고 에폭시 마운팅을 하여 MetPrep3/PH3 & AD-5을 이용하여 표면을 처리하였다.

밀도측정에 사용된 시편을 1 mm × 1 mm 정사각형 모양으로 가공하여 TGA 분석을 수행하였다.

2.2 실험순서

Fig. 1는 실험 수행 방법을 나타낸다. 밀도측정이 끝난 시편을 제단하고 TGA 분석 및 현미경 분석을 수행하는 2가

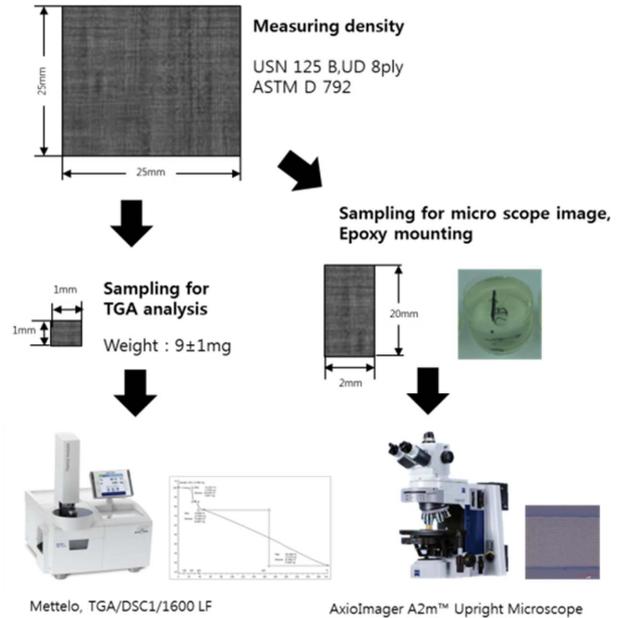


Fig. 1. Schematic of the compensating method

지 방법을 활용하여 탄소섬유의 체적비를 측정하고 비교하였다.

2.2.1 Image processing with microscopic image

Axiolmager A2m™ Upright Microscope 을 사용하여 시편의 단면을 200배로 측정하였고 저장된 이미지는 가로 세로 2048개의 픽셀을 가지는 해상도이다.

측정된 시편의 단면 사진은 Image J 프로그램을 사용하여, YUV 색공간을 기준으로 휘도를 나타내는 Y 스펙트럼을 기준으로 섬유와 기지재료 및 기공을 구분하였다. Fig. 2에서 처럼 기지재료와 기공은 주로 어두운 색을 띄고, 탄소섬유의 경우에는 밝은색을 띄기 때문에 밝기를 기준으로 구분할 수 있다. 이미지의 Threshold는 IsoData 방법을 이용하여서 Fig. 2와 같이 자동으로 구분하였다[4]. 이미지 자동 구분 방법을 검증하기 위해서 임의의 특정 단면에서의 섬유의 개수에 섬유의 단면적을 곱하여 계산된 체적비와 그 결과를 비교하였다. 제조사로부터 제공된 TR50S Pyrofil 섬유의 직경은 6.82926 μm이다[3]. Fig. 3의 십자표시로 탄소섬유의 개수를 측정하였다. 다음의 식 (1)을 통해서 섬유

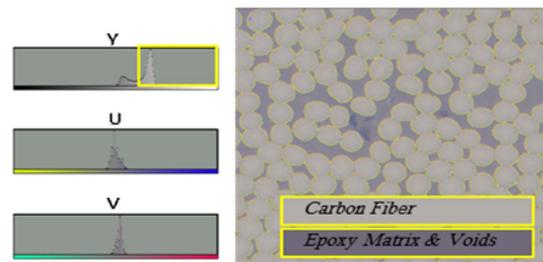


Fig. 2. Microscopic image, only carbon fiber selected (yellow contour)

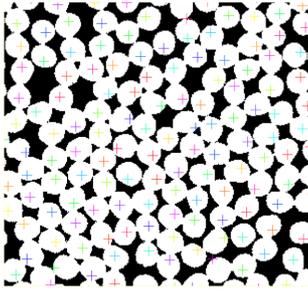


Fig. 3. Binary microscopic image with counted fibers

Table 1. Fiber volume fraction results by image processing

Methods	Averaged fiber volume fraction, V_f (%)
Counting fibers	70.17
IsoData threshold	69.59
Error (%)	0.58

의 체적비를 구하였다.

$$v_f = \frac{A_f \times N_f}{A_c} \quad (1)$$

A_f 는 단일 섬유 단면적의 넓이 나타내고, A_c 와 N_f 는 측정되는 임의의 특정 단면 넓이와 섬유의 개수를 나타낸다. 현미경 이미지의 스케일바를 이용하여 $100 \mu\text{m}$ 당 364 픽셀으로 환산하여 단면적의 넓이 구하였다.

Table 1은 같은 표면에 위에 언급한 두 가지 방법으로 임의의 단면적의 탄소섬유 체적비를 각각 10번 계산한 결과의 평균이다. 이러한 검증은 현미경 이미지를 IsoData 방법으로 자동으로 구분하여 0.6% 포인트 미만의 차이를 가지는 비교적 정확한 체적비를 측정할 수 있음을 나타낸다.

결과의 정확도를 위해서 같은 시편에 폴리싱을 수행한 후 다시 현미경 이미지를 얻는 방법으로 3번 반복하였고, 세로방향으로 4번 촬영하여 총 12개의 광학 이미지를 처리하였다.

2.2.2 Thermogravimetric Analysis

TGA 분석기인 TGA/DSC1/1600 LF, Mettelo 를 이용하여 분석이 수행되었다. TGA 장비의 분석성능은 $1 \mu\text{g}$ 이고 14 초에 1번씩 온도와 질량이 측정된다.

온도조건은 $15^\circ\text{C}/\text{min}$, $30^\circ\text{C}/\text{min}$, $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 600°C 를 7시간 유지하였다. 실험기에는 Dry Air가 $50 \text{ cc}/\text{min}$ 유량으로 퍼징되었다.

2.3 이론

복합재료의 탄소섬유 체적비는 식 (2)으로부터 계산하였다. 복합재료의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다[5]. 탄소섬유의 밀도는 일반적으로 제조사의 기술문서를 통해 확인하였다.

$$v_{fiber} = \frac{V_{fiber}}{V_{composite}} = \frac{m_{fiber}/\rho_{fiber}}{m_{composite}/\rho_{composite}} \quad (2)$$

TGA를 이용하여 탄소섬유 복합재료의 섬유체적비를 측정하기 위해서 탄소섬유의 산화현상에 대해서 이해해야 한다. 일반적으로 500°C 이상의 고온의 산화조건에서 일반적인 탄소섬유는 기지재료에 비해서 매우 느린 분해속도를 가지게 되고, 그 속도가 거의 일정한 특성을 보인다[6-9]. 이러한 특성은 탄소섬유의 마이크로 구조가 기체를 통과시킬 수 있는 그래핀이 다층 적층되어 있는 특수한 미세구조 때문에, 산화반응하는 표면적이 일정하게 유지되기 때문일 가능성이 있다[7-11].

Moon은 탄소섬유 복합재료에서의 산화거동을 질량 감소의 특성에 따라 기지재료의 산화, Char의 산화, 탄소섬유의 산화의 3가지 단계로 구분하였다[1]. 기지재료와 Char 그리고 탄소섬유가 산화 시 다른 질량의 변화량을 가지기 때문에 각각의 반응이 시간 별로 구분이 가능하다. Fig. 4와 같이 기지재료가 주로 산화되는 A 단계, Char가 주로 산화되는 B단계, 탄소 섬유가 주로 산화되는 C 단계로 나눌 수 있다[1]. 하지만 B단계에서도 탄소섬유 표면이 기체에 노출이 되기 때문에 B 단계에서 산화되는 탄소 섬유가 존재하게 된다. 즉, 복합재료에서 탄소섬유의 산화반응인 경우, 기지재료부터 생성된 Char가 생성되는 시점부터 표면이 기체로 노출될 수 있고, 그 변화량이 기지재료나 Char에 비해서 작기 때문에 시간별로 구분하는 것이 어렵다. 하지만 탄소섬유의 산화로 인한 질량 손실을 보정해 주어야 올바르게 체적비를 구할 수 있다. A와 B는 DTG 분석으로부터, 질량의 변화량이 급격히 감소하는 시점을 기준으로 구분이 가능하다. Char가 생성되는 시기에는 탄소섬유가 기체에 노출되어 산화 반응을 시작하지만, 탄소섬유의 질량 변화량 및 노출되는 표면적이 Char가 산화될수록 커진다는 가정을 하였다. 이를 고려하면 다음과 같이 식 (3)으로 정리할 수 있다. 여기서 C^* 는 t_2 지점에서의 질량의 변화량을 의미한다.

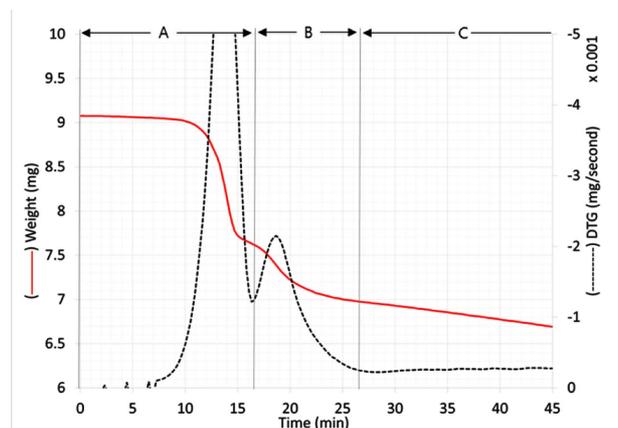


Fig. 4. TGA and DTG of the carbon fiber composite

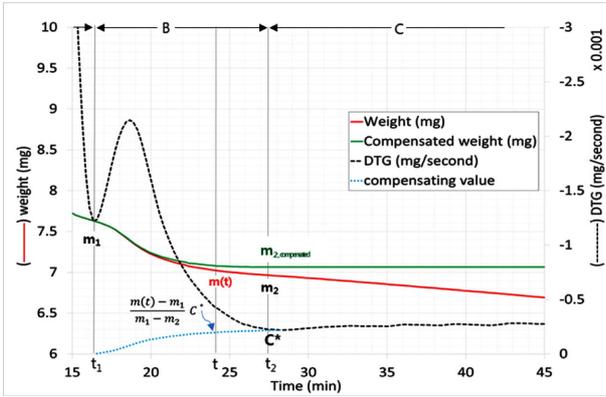


Fig. 5. Schematic of the compensating method

$$m_{2,compensated} = m + \int_{t_1}^{t_2} \frac{m(t) - m_1}{m_1 - m_2} C^* dt \quad (3)$$

위와 같은 가정을 통하여, 식 (3)로부터 Fig. 5의 compensating weight와 같이 탄소섬유의 산화 현상에 대하여 예측이 가능하다.

t_1 은 A단계와 B단계를 t_2 은 B단계와 C단계는 DTG의 기울기가 0 이 되는 지점으로 구분하였다. t_2 지점 이후는 탄소섬유가 낮은 속도로 산화되는 C단계이다. B구간에서 산화되는 탄소섬유 질량을 식 (3)으로 보정하여 복합재료의 탄소섬유만의 질량 $m_{2,compensated}$ 을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 4는 복합재료 시편의 밀도를 측정한 결과이다. 시험에 사용된 탄소섬유인 Pyrofil TR50S의 밀도는 1.82 g/cm^3 로 제조사의 기술문서를 참고하였다. 참고된 탄소섬유의 밀도와 탄소섬유산화현상을 고려한 TGA 분석 통해 70.76%의 섬유체적비를 얻었다. 한편 단면 광학현미경 사진의 섬유개수를 측정하였고, IsoData threshold 알고리즘으로 섬유와 기지재료가 자동으로 구분되어 측정하는 방법을 검증하였다. 현미경 이미지 자동 구분 방법을 통하여 69.32%의 섬유체적비를 얻었다. TGA 분석 및 현미경의 자동구분 방법으로 측정된 평균섬유체적비의 차이는 1.5% 포인트 미만이다. Fig. 5는 시편의 탄소섬유 복합재료의 TGA 분석과 그 보정 결과를 나타낸 것이다. 탄소섬유의 산화 속도는 기지재료나 Char의 산화속도에 비해서 낮지만, 탄소가 주로 산화되는 C 단계의 약 15분 동안 총 질량의 10% 정도가 감소한다. 따라서 단순히 고온의 공기분위기에서의 기지재료를 산화시켜 얻는 섬유체적비측정 방법은 산화되는 탄소섬유를 포함하는 복합재료에는 적합하지 않음을 알 수 있다.

제안된 방법은 복합재료에서 탄소섬유의 산화현상을 완벽하게 고려하기는 쉽지 않기 때문에 오차가 발생할 수 있다. 그러므로 다양한 종류의 탄소섬유와 기지재료로 만들

Table 2. Density of the composite specimen

Number of measuring	#1	#2	#3	#4	#5
Density of composite (g/cm^3)	1.6405	1.6411	1.6401	1.6392	1.6403
Average Density (g/cm^3)	1.6402				

Table 3. Fiber volume fraction results by image processing

	#1	#2	#3
Fiber volume fraction, V_f (%)	69.36	69.22	69.39
Average V_f (%)	69.32		

Table 4. Fiber volume fraction result by TGA analysis

Sample number	#1	#2	#3
Temperature profile ($^{\circ}\text{C}/\text{min}, ^{\circ}\text{C}$)	15	30	50
Initial weight (mg)	8.798	9.077	9.687
Compensated weight (mg)	6.872	7.064	7.7145
Weight loss (%)	21.90	22.18	20.36
Fiber Volume fraction, V_f (%)	70.39	70.14	71.78
Average V_f (%)	70.76		

어진 복합재료의 섬유체적비를 측정을 통하여 모델을 검증 및 개선 필요하다. 하지만 제안된 방법은 광학이미지 방법과 비교하여 1.5% 포인트 미만의 낮은 수준의 차이를 가지고, 적용된 기지재료나 섬유의 분석이 별도로 필요하지 않으며, 섬유의 방향에 관계없이 적용 가능하므로 탄소섬유 복합재료의 섬유체적비의 경제적인 측정이 가능한 장점이 있다.

4. 결론

탄소섬유 복합재료의 섬유체적비를 측정하는 기존의 방법은 탄소섬유의 산화현상의 미흡한 이해와 복잡한 절차로 인하여 신뢰성과 경제성에 문제가 있다. 본 연구는 탄소섬유의 선형적이고 느린 산화특성을 고려하여 TGA 분석을 수행하였다. 제안된 방법을 이용하면, 기지재료나 탄소섬유의 독립적인 측정이 불필요하기 때문에, 경제적이고 비교적 정확하게 탄소복합재료의 섬유체적비를 측정할 수 있다.

REFERENCES

- (Journal) Moon, C.R., Bang, B.R., Choi, W.J., Kang, G.H., and Park, S.Y., "A Technique for Determining Fiber Content in FRP by Thermogravimetric Analyzer," *Polymer Testing*, Vol. 24, No. 3, 1995, pp. 376-380.
- (Journal) Yee, R.Y. and Stephens, T.S., "A TGA Technique for Determining Graphite Fiber Content in Epoxy Composites," *Thermochimica Acta*, Vol. 272, 1996, pp. 191-199.

3. (Book) Composite Oracle, SGL Group.
4. (Journal) Ridler, T.W. and Calvard, S., "Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method", *IEEE Trans. System, Man and Cybernetics*, SMC-8, pp. 630-632, 1978.
5. (Book) ASTM Standard D792-13, "Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement", ASTM International, 2013.
6. (Book) Halbig, M.C. and Eckel, A.J., "Oxidation of Continuous Carbon Fibers within a Silicon Carbide Matrix under Stressed and Unstressed Conditions," NASA, 2000, TM-2000-210224.
7. (Journal) Bertran, X., Labrugère, C., Anne, M., and Rebillat, F., "Oxidation Behavior of PAN-based Carbon Fibers and the Effect on Mechanical Properties," *Oxidation of Metals*, Vol. 80, No. 3-4, 2013, pp. 299-309.
8. (Journal) Tong, Y., Wang, X., Su, H., and Xu, L., "Oxidation Kinetics of Polyacrylonitrile-based Carbon Fibers in Air and Theeffect on Their Tensile Properties," *Corrosion Science*, Vol. 53, No. 8, 2011, pp. 2484-2488.
9. (Journal) Yang, J., Liu, J., Liu, W., Wang, J., and Tang, T., "Recycling of Carbon Fibre Reinforced Epoxy Resin Composites under Various Oxygen Concentrations in Nitrogen-oxygen Atmosphere," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 112, 2015, pp. 253-261.
10. (Journal) Bunsell, A.R., "Fibre Reinforcements for Composite Materials", *Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publisher B.V.*, 1988, pp. 203.
11. (Journal) Shiraishi, S. and Abe, T., "Characterization of Carbon Microstructure by Electrochemical Oxidation," *Electrochemistry*, Vol. 78, No. 6, 2010, pp. 517-522.