

수분흡수에 대한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 관한 연구

송 무 섭 · 문 창 권[†]

부경대학교 재료공학과
(1997년 1월 20일 접수)

Study on the Durability of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Water Absorption

Moo-Seop Song and Chang-Kwon Moon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea
(Received January 20, 1997)

요 약: 탄소섬유와 에폭시 수지와와의 계면전단강도에 미치는 수분흡수 및 섬유의 표면처리 등의 영향을 검토하기 위해서 single fiber fragmentation 시험법을 사용하였다. 에폭시 수지 및 탄소섬유/에폭시 수지의 일방향 복합재료에서 수분흡수가 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다. 계면전단강도는 수분흡수량이 클수록 작게, sizing한 것이 unsizing한 것보다 크게 나타났으며, 임계 aspect비는 수분흡수량이 클수록 크게 나타났다. 특히 수분흡수에 의해 감소되었던 계면전단강도는 80 °C의 건조에 의해서 처음 값의 약 40~70%까지 회복됨을 나타내었다. 그리고 에폭시 수지의 인장강도 역시 수분흡수량이 클수록 작게 나타났으며, 수분흡수에 의해 감소되었던 인장강도는 건조에 의해서 77% 정도 회복됨을 나타내었다. 탄소섬유/에폭시 수지의 일방향 복합재료의 인장강도는 수분흡수율이 증가하여도 큰 열화는 보이지 않았다.

ABSTRACT: The effect of moisture absorption and fiber surface treatment on the interfacial shear strength and critical aspect ratio between carbon fiber and epoxy resin has been investigated by the single fiber fragmentation technique. The effect of moisture absorption on the mechanical properties of epoxy resin and unidirectional carbon fiber/epoxy resin composites have been also observed. The interfacial shear strength decreased with the amount of moisture absorption and the critical aspect ratio increased as immersion time increased, and the interfacial shear strength of sized carbon fiber (SCF) was bigger than that of unsized carbon fiber (UCF) in the single fiber fragmentation test. Interfacial shear strength was recovered by specimen drying in oven at 80 °C up to about 40~70% of the initial one. Tensile strength of epoxy resin decreased with increasing moisture absorption and was recovered up to about 77% of the initial one by specimen drying. In case of unidirectional composites, however, tensile strength did not degrade so much through immersion time.

Keywords: fragmentation test, durability, interfacial shear strength, aspect ratio, unidirectional composites.

서 론

섬유강화 복합재료에 있어서 강화재의 종류, 형태, 배향상태 및 matrix 수지의 종류 등은 기계적 물성

을 결정하는 중요한 요소이지만¹ 계면특성을 고려하지 않고서는 복합재료 전체의 물성을 파악하는데는 무리가 있다. 복합재료에서 계면은 수지에서 강화재료의 응력전달을 수행하는 중요한 부분으로, 계면

특성은 실제로 사용될 복합재료의 설계시에 고려되어야 할 중요한 요소다. 복합재료에 사용되는 각 재료의 물성을 고려해 볼 때, 강화재와 matrix 수지는 그 물성이 어느 정도 일정하지만 계면상태는 제조환경, 사용환경 및 섬유의 표면상태 등에 민감하게 영향을 받기 때문에 계면의 물성은 같은 강화재와 matrix 수지를 사용하여 만든 복합재료라 할지라도 일정하지는 않다. 따라서 복합재료에서 강화재, matrix 수지 및 계면상태의 전체적인 조화가 최종물성을 제어하는 데 무엇보다 중요하다.

계면특성을 연구하기 위해 많은 연구자들이 가장 먼저 생각하는 것은 계면전단강도를² 구해 정량적으로 계면접착상태가 얼마나 좋은지를 -matrix 수지에서 강화재료의 응력전달 상태를- 알아보는 것이고, 계면영역 (interphase)의 물성을 파악하여 실제 복합재료에 있어서의 crack의 생성과 전파양상을 고찰하여 복합재료 전체의 기계적 물성을 파악하는 것이다. 또한 환경에 대한 내구성 시험으로 실제의 사용환경에 적용 가능한 복합재료를 만들기 위해 노력하고 있다.

본 연구에 사용한 계면전단강도 측정방법은 fiber fragmentation 시험법으로,³⁻⁷ 시험편 하나의 시험시간이 2~3시간 정도로 매우 많이 걸리는 단점도 있지만, 다른 방법들과 비교하면, 시험편 제작이 용이하고, 하나의 시험편으로부터 많은 데이터를 얻을 수 있고, 환경에 대한 내구성 시험도 다른 시험방법에 비하여 쉽게 적용할 수 있는 등의 많은 장점이 있다.

또한 계면영역 (interphase)에서의 crack 양상을 쉽게 관찰할 수 있으며, 섬유의 가닥수를 늘려 가며 이웃한 섬유와의 상호작용 및 crack의 전파상태 등을 관찰할 수 있다.⁸

지금까지 행해진 섬유강화 복합재료의 환경에 대한 내구성 시험은 해수, 담수에 대한 내구성 연구가⁹⁻¹² 많은 부분을 차지하지만, 본 연구에서는 증류수에 대한 내구성 시험을 실시하였다. 증류수에는 용존이온이나 이물질이 함유되어 있지 않아 해수나 담수에 비해 물분자들의 cluster가 매우 작다. 이로 인해 고분자 물질의 free volume이나 복합재료의 계면으로 물분자가 확산되기 용이하고 온도를 높임으로서 물분자의 확산을 쉽게 하여 더욱 열악한 조건을 만들 수 있다.

그래서 본 연구에서는 dogbone형 single fiber fragmentation 시험편인 탄소섬유/에폭시 수지의 단

섬유 복합재료 (single fiber composite)를 제작하여, 80 °C의 증류수에 침지시켜 섬유와 수지와와의 계면전단강도에 수분흡수와 섬유의 표면처리가 미치는 영향과, 침지 후 80 °C에서 건조시킨 시험편의 계면전단강도의 회복정도를 검토하였다. 그리고 12K 탄소섬유 bundle에 에폭시 수지를 함침시킨 일방향 복합재료를 제조하여, 같은 조건에서 수분흡수가 복합재료의 인장강도에 미치는 영향에 대해 비교 검토하였다.

실 험

재 료. 강화섬유는 unsized carbon fiber (UCF)와 에폭시계로 표면처리된 sized carbon fiber (SCF) [Acelan TZ-307, 태광산업(주)]를 사용하였다. 섬유의 평균직경은 He-Ne laser로 300개 이상 측정한 결과 $7.34 \pm 0.26 \mu\text{m}$ 이었으며, gauge length가 5 mm인 단섬유 (single fiber) 인장 시험편을 제작하여 섬유직경을 측정한 후 시험한 결과, 평균 인장강도는 3.21 GPa이었다.

Matrix 수지는 에폭시를 사용하였으며, 주제는 diglycidyl ether of Bisphenol-A (DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제는 methyl nadic anhydride (MNA) [KBH-1085, 국도화학(주)]을 90 phr 사용하였다. 또한 경화촉진제로써 benzyl dimethyl amine (BDMA) [KBH-1086, 국도화학(주)]을 2.5 phr 사용하였다.

단섬유 복합재료의 fragmentation 시험편 제작용 mold는 RTV (room temperature vulcanization) silicon rubber [KE-1300, CAT-1300, shin-Etsu Silicon Korea Co.]를 사용하여 제작하였고, fragmentation 시험편 제작시 섬유의 고정을 위해 5분 경화용 에폭시 수지 [Araldite, Ciba-Geigy Ltd.]가 사용되었다.

시험편 성형. Dogbone형 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험편의 제작과정을 간단히 서술하면 다음과 같다.⁸ 먼저 양각의 알루미늄 mold를 이용하여 음각의 silicon mold를 성형하여 상온에서 24시간 경화를 시킨 후, 고온에서 사용할 수 있도록 150 °C에서 1시간 동안 후경화시켰다. 그리고 탄소섬유를 각각 bundle에서 한 가닥씩 분리시켜, silicon mold

의 양쪽 끝에 있는 sprue slots에 섬유를 걸치고 양면테이프를 임시 고정시킨 후, 5분 경화용 에폭시 수지를 사용하여 완전 고정시킨다. 그 후 silicon mold에 준비된 에폭시 수지를 주입시켜 oven에 넣고 수평이 잘 유지되도록 하여 130 °C에서 1시간 경화시키고, 150 °C에서 2시간 동안 후경화시킨 후, 시험편 내부의 열응력을 줄이기 위해 상온까지 천천히 로 안에서 냉각시켰다. 이렇게 완전히 경화된 시험편들은 만능투영기에서 섬유의 배열이 바르지 못한 것, 섬유의 표면에 기포가 존재하는 것, 수지에 기포가 존재하는 것들을 제거하고 결함이 없는 양호한 것만 시험에 사용하였다.

일방향 복합재료의 제조는 fragmentation 시험편과 같은 에폭시 수지와 섬유를 사용하였으며, 섬유 bundle이 수지를 충분히 함침할 수 있도록 resin bath에 천천히 통과시켰다. 그리고 수지의 점도를 하탁시켜 기포를 제거하고 함침이 더욱 잘 되게 하기 위해 80 °C로 유지된 heater 위에서 작업했다. 수지의 함침이 끝난 bundle은 일정한 섬유함유율을 가진 strand 시험편이 될 수 있도록 유리관 속을 통과시켜 굵은 철사로 만들어진 틀에 감아 경화시켰고 섬유함유율은 약 40~50 wt%로 일정하게 조절하였다.

Hydrothermal Exposure & Dry. Fragmentation 시험편과 일방향 복합재료의 시험편을 각각 증류수에 침지시켜, 80 °C로 고정된 oven에 넣어 120일까지 유지하면서 0, 1, 3, 7, 15, 25, 40, 60, 90, 120일 간격으로, fragmentation 시험편은 각 5개, 일방향 복합재료의 시험편은 각 20개씩 꺼내어 실험을 하였다. 그리고 60일간의 수분흡수 후에 다시 80 °C 분위기에서 1, 3, 10, 40, 60일간의 건조과정을 거치면서 fragmentation 시험과 일방향 복합재료의 인장실험을 각각 실시하였다.

수분흡수율 측정. 수분흡수율 측정은 수지만 사용하여 만든 dogbone형 시험편과 각 섬유의 sizing 유무에 따라 만든 dogbone형의 단섬유 복합재료 시험편을 사용하였고, 일방향 복합재료 시험편의 수분흡수율 측정도 섬유의 sizing 유무에 따른 시험편을 각각 사용하여 정밀저울로 수분흡수시의 수분증가량과 건조시의 수분감소량을 표준건조 무게를 기준으로 측정하였다.

에폭시 수지의 인장시험. 수분흡수가 에폭시 수지

의 기계적 성질에 미치는 영향을 검토하기 위해, fragmentation 시험편 제작시와 같은 mold를 이용하여 수지만 주형시킨 시험편을 제작하여 80 °C의 증류수에서 120일까지의 침지, 60일 침지 후 80 °C에서 60일간의 건조과정 중에 수지의 인장시험을 실시하였다. 인장시험은 인장시험기(Instron, Model 4204)를 사용하여 gauge length는 30 mm로 하였으며 cross head speed는 2 mm/min로 하였고 각 조건당 20개의 시험편을 측정하였다.

Fragmentation 시험. Dogbone형의 시험편에 인장응력을 가하면 섬유와 수지의 기계적 물성 차이로 계면에 전단응력이 발생하게 되고, 이러한 전단응력이 크게 되면 섬유가 파괴하게 된다. 시험편의 표면에 gauge length 20 mm를 표시하여 인장시킨 후, 연신율을 측정하고 각 연신율에 따른 fragment의 숫자를 측정한다. 연신율을 증가시켜도 더이상 fragment의 숫자가 증가하지 않는 포화상태(saturation)에서 각 섬유의 파단길이를 현미경의 micro-scale에 의해 측정한다.

시험편의 인장은 소형 인장시험기에 시험편을 고정하고 dial gauge를 기준으로 수동으로 인장을 하게 된다. 그런 다음 인장된 시험기를 편광현미경에 설치하고, 현미경의 상부에 설치된 video camera를 통해 입력된 화상을 TV monitor로 fragment의 숫자와 길이분포, 편광이 걸릴 때의 응력분포, 계면의 debonding상태, 파괴된 부분의 crack양상들을 관찰하여 계면전단강도(interfacial shear strength)와 계면(interface and interphase)의 상태를 평가한다.⁸

계면전단강도의 계산. 계면전단강도를 직접 평가하는 pull out test와는^{13,14} 달리 fragmentation test에서는 시험이 끝난 후에 섬유의 파단길이의 분포로부터 임계섬유장(l_c)을 평가한 후 다음 식에 의해서 계면전단강도(τ)를¹⁵ 계산한다.

$$\tau = \sigma_f D_f / 2 l_c \quad (1)$$

(1)식에서 σ_f 는 섬유의 인장강도, D_f 는 섬유직경을 나타낸다.

본 연구에서 계면전단강도는 (1)식을 Drzal이⁶ 수정하여 제안한 식에 의해 구하였다. 그것은 우선 다음 식에 의해 fragmentation 시험에서 구한 fiber

fragment의 숫자와 길이 분포로부터 파괴확률값을 구한다.

$$F = (L_i - 0.5)/N \quad (2)$$

L_i 는 fiber fragment를 작은 것부터 배열했을 때 i 번째를 나타내고, N 은 표점거리 내에서 발생한 fragment의 총 수를 나타낸다.

그리고 (2)식에서 계산한 파괴확률과 fragment의 길이분포를 two parameter Weibull 분포함수인¹⁶ (3)식에 적용시켜 shape parameter (α)와 scale parameter (β)를 구한다.

$$F(x) = 1 - \exp[-(x/\beta)^\alpha] \quad (3)$$

(3)식에서 구한 α , β 의 값을 Drzal이⁶ 제안한 (4)식에 대입하여 계면전단강도 (τ)를 구하였다.

$$\tau = (\sigma_f/2\beta) \cdot \Gamma[1 - (1/\alpha)] \quad (4)$$

여기서 Γ 는 Gamma함수이다. 본 연구에서는 섬유 인장강도 σ_f 는 단섬유 인장시험에서 측정한 평균 인장강도인 3.21 GPa를 사용하였다.

일방향 복합재료의 인장시험. Fragmentation 시험에서의 계면전단강도의 변화와 실제 복합재료의 침지시간에 따른 인장강도의 변화를 비교하기 위해서 일방향 복합재료의 인장시험을 실시하였다. Fig. 1은 일방향 복합재료 시험편의 모양을 나타낸 것이다. 일방향 복합재료의 양쪽 끝에 마찰계수가 크고 두꺼운 가죽을 2 cm×5 cm의 크기로, 5분 경화용 에폭시 수지를 사용하여 접착시켜 인장시험기에 chucking할 때 시험편에 손상과 slip이 일어나지 않게 하였다. 그리고 gauge length는 100 mm로 하였으며 cross head speed는 2 mm/min로 각 조건당 20개씩의 시험편을 측정하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 에폭시의 경화제로 산무수물계인 MNA를 사용한 이유는 amine계보다 독성이 적고, 가사시간 (pot life)이 길어 작업성이 우수하며, 투명

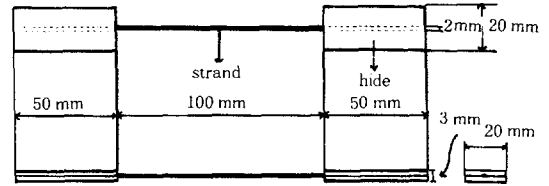


Figure 1. Scheme of tensile specimen of unidirectional composites.

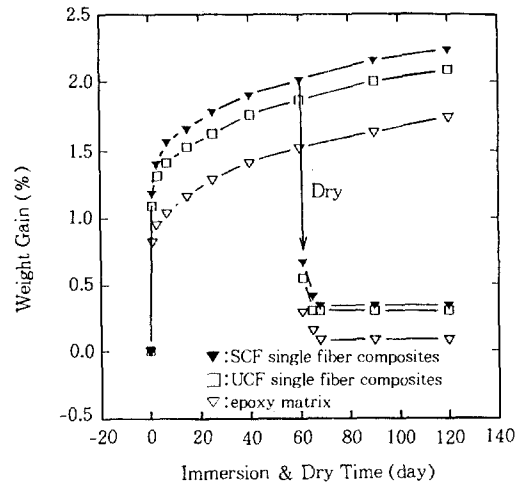


Figure 2. Weight gain (wt.%) of single fiber composites as functions of the immersion time in distilled water at 80 °C and the dry time in oven at 80 °C after immersion of 60 days.

도가 매우 우수하기 때문이다. Fragmentation 시험에 사용될 수 있는 수지는 우선 투명해야 하며, 강화 섬유보다 적어도 3배 이상의 파단연신율을 가져야 하고, 시험편 성형시에 낮은 점도와 충분한 가사시간을 가져야 한다.

Fig. 2는 에폭시 수지 및 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험편의 80 °C 증류수에서 침지시간에 따른 수분흡수율을 나타낸 것이다. 그림에서 침지시간이 길어짐에 따라 모든 시험편이 지속적으로 수분흡수율이 증가하고 있으며, 특히 0~10일 사이에서 급격한 증가를 보인 후에는 침지시간이 증가할수록 완만하게 수분흡수율은 증가하며, 120일까지 침지를 하여도 수분흡수율은 포화상태에 이르지 않음을 알 수 있다. 또 수분흡수율은 단섬유 복합재료가 에폭시 수지보다, 단섬유 복합재료 중에서는 섬유를 표면처

리한 것이 미처리한 것보다 크게 나타났다. 단섬유 복합재료가 에폭시 수지보다 수분흡수율이 더 크게 나타난 것은 섬유와 수지의 계면에서 수분확산이 빠르게 일어났기 때문으로 생각되며, 단섬유 복합재료 중에서 섬유를 표면처리한 시험편이 미처리한 것보다 수분흡수율이 높은 것은 에폭시계 표면처리제는 경화제 없이 주제만 사용하므로, 많은 작용기(functional groups)들이 계면에 남아 수분과의 화학적 반응을 쉽게 해 일어나는 현상으로 생각된다. 그리고 점선으로 표시한 것은 60일 증류수에 침지 후 80 °C에서 건조시킨 시험편의 수분흡수율을 나타낸 것으로 10일까지는 급격히 감소하고 10일 이후에는 변화가 거의 없이 수분흡수율이 포화상태인 것을 알 수 있으며, 60일까지 건조시켜도 모든 시험편은 수분흡수율이 침지 전의 상태로는 회복되지 않았다. 특히 에폭시 수지만의 것은 10일간 건조 후 수분흡수율이 침지 전의 상태에 제일 가깝지만 단섬유 복합재료는 그것보다 수분흡수율이 크게 잔존하는 것을 알 수 있다. 이것은 계면영역의 존재 유무와 관계가 있다고 생각된다.

에폭시 수지에서 수분의 swelling 메카니즘은 크게 micro, macro void에서의 모세관 현상에 의한 침투와 확산 및 수지표면에서의 확산으로 이루어지며, 확산된 수분은 단순히 macro, micro void 및 free volume 등에 존재하거나 -OH기와 화학적 결합을 하여 존재하며, 흡수 후에 화학적 결합을 하지 않고 단순히 흡수된 수분은 충분한 건조에 의해 제거가 가능하다고 생각된다. 그러나 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 섬유와 수지의 계면에 흡수된 수분은 단순한 건조에 의한 제거가 어려운 것을 나타내고 있다.

Fig. 3은 에폭시 수지의 인장강도를 80 °C 증류수에서의 침지시간과 건조시간에 따라 나타낸 것이다. 그럼에서 침지시간이 길어짐에 따라 인장강도가 침지 시간에 거의 비례적으로 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 침지시간이 길어지면 수분흡수율이 증가하므로 수분에 의한 에폭시 수지의 가소화 효과의 현상으로 생각된다. 그리고 60일 침지 후 80 °C에서 건조시켜 건조시간에 따른 인장강도의 변화를 살펴보면 1일 건조로 침지전의 인장강도값의 77% 정도가 회복되었고, 시간경과에 따라 인장강도는 조금씩 감소하는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 이것은

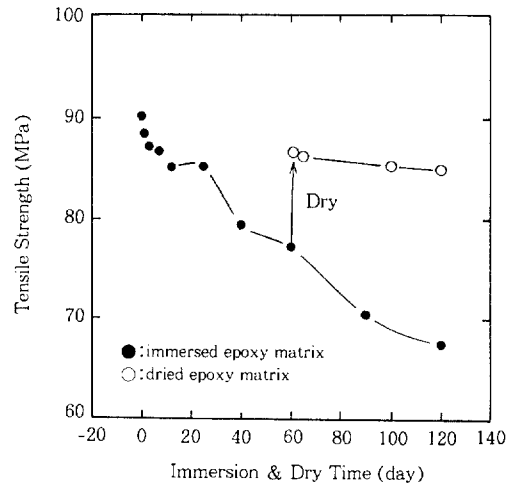


Figure 3. Tensile strength of epoxy resin as functions of the immersion time in distilled water at 80 °C and the dry time in oven at 80 °C after immersion of 60 days.

건조에 의해 회복된 것이 오히려 가열에 의해 에폭시 수지가 열화된 결과라고 생각된다. 그리고 수분흡수에 의하여 감소되었던 인장강도값이 건조에 의해 완전한 회복을 하지 않은 것은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 80 °C에서 10일간 건조 후에도 남아 있는 잔류수분 및 수지자체의 열화 때문이라고 생각된다.

Fig. 4는 80 °C의 증류수에서 침지시간이 0, 60, 120일 및 60일 침지 후 80 °C에서 10일간 건조시킨 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험 결과로 섬유 파괴수가 포화상태인 편광현미경 사진이다. 섬유표면처리의 유무에 따라 응력분포상태가 다르게 나타나 있으며, fragment의 길이는 표면처리한 것이 미처리한 것보다 짧게 나타나 있다. 그리고 수분처리 기간이 길수록 fragment의 길이도 길어진 것을 알 수 있으며, 특히 건조시험을 한 것은 fiber fragment의 길이가 60일 수분흡수 시험편과 비교하면 더 짧게 나타난 것을 알 수 있다. 여기서 fiber fragment 길이가 작다는 것은 계면전단강도가 크다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 침지시간에 따른 fragmentation 시험의 결과로 fiber fragment 길이의 분포를 (1)식을 이용하여 파괴확률로 나타낸 그림으로, 실선은 two parameter Weibull 분포함수로 나타낸 것이다. 그리고

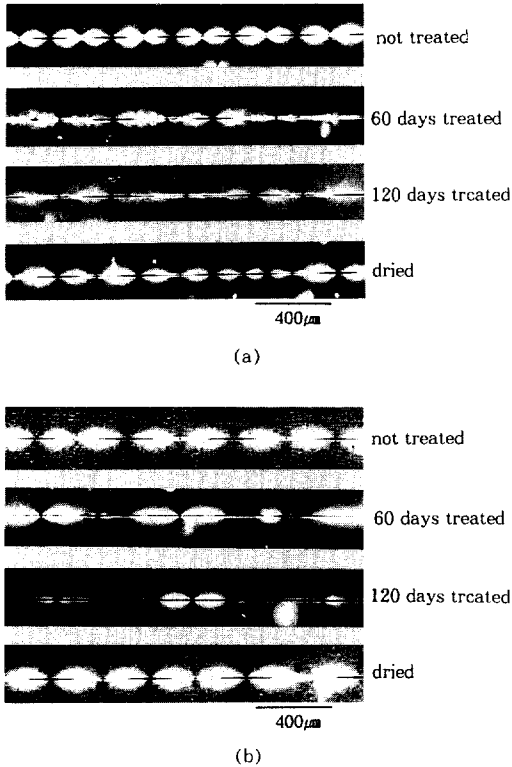


Figure 4. Polarized light micrographs of fragmentation specimens at saturation. (a) sized carbon fiber and (b) unsized carbon fiber.

fiber fragment 길이분포를 파괴확율로 나타낼 수 있는 것은 계면전단강도가 일정하다고 가정하면 (1) 식에 의해서 섬유의 fragment 길이를 섬유 인장강도로 환산 가능하기 때문이다. 그림에서 모든 시험편은 침지시간의 증가에 따라 fiber fragment의 aspect 비가 증가했으며 섬유를 표면처리한 것이 미처리보다 aspect 비가 더 작게 나타난 것을 알 수 있다. 그리고 실험치와 이론곡선이 잘 일치하고 있음도 알 수 있다. Fragmentation 시험에서 aspect 비가 증가했다는 것은 계면전단강도의 감소를 나타내며, 결국 침지시간이 증가할수록 계면전단강도는 감소하는 것을 나타낸다.

Fig. 6은 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험의 결과로 80 °C 증류수에서의 침지 및 60일 침지 후에 80 °C에서의 건조시간에 따른 계면전단강도값의 변화를 나타낸 것이다. 계면전단강도는 fragmen-

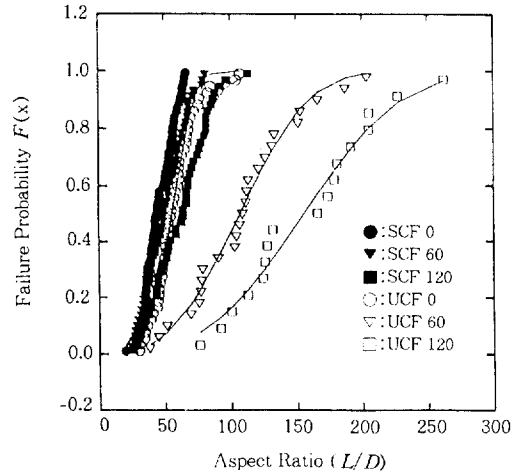


Figure 5. Failure probability as a function of aspect ratio of sized and unsized fiber fragments for 0, 60 and 120 days in distilled water at 80 °C.

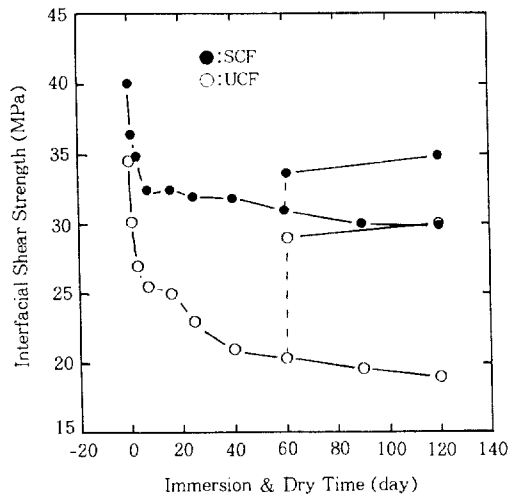


Figure 6. Interfacial shear strength as functions of the immersion time in distilled water at 80 °C and the dry time at 80 °C after immersion of 60 days.

tation 시험 후의 각 fiber fragment의 길이를 측정하여 (2)식으로 계산한 파괴확율과 fiber fragment 길이의 aspect 비를 Fig. 5와 같이 각 조건에 대해서 plot하고 (3)식에 curve fitting시켜 α , β 를 구하여 (4)식으로 계산한 값이다. 그림에서 침지시간의 증가에 따라 계면전단강도가 감소되고 있음을 알 수 있

다. 즉 Fig. 2의 수분흡수율과 비교하면 수분흡수율이 급격히 증가하는 10일까지는 계면전단강도도 현저히 감소했으며, 수분흡수율의 증가가 완만한 10일 이후로는 계면전단강도 역시 완만하게 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것으로부터 수분흡수율의 크기가 계면전단강도의 크기에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그리고 10일 이후의 섬유를 표면처리한 것의 계면전단강도는 미처리한 것과 비교하면 침지 시간에 따라 더욱 완만한 감소를 보이고 있으므로, 표면상태가 다른 두 섬유의 계면전단강도의 차이는 침지 전보다 침지시간이 길어질수록 크게 되는 것을 알 수 있다. 이것은 에폭시 수지계로 탄소섬유를 표면처리한 것이 수분흡수에 대해 우수한 내구성이 있는 것을 나타내는 것이다. 점선으로 표시한 건조에 의한 계면전단강도 회복율은 표면처리한 것보다 미처리한 것이 높았다. 즉 침지 60일 이후 80 °C에서 1일간 건조시험한 결과, sized fiber는 35%, unsized fiber는 60%, 60일간 건조시험 후는 각각 41% 및 67%의 계면전단강도의 회복이 일어났음을 보여주고 있는데, 이것은 단순히 흡수된 수분을 제거하면 어느 정도 계면상태를 회복한다는 것을 나타내며, 회복이 완전하게 일어나지 않는 이유로는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 잔류된 수분이 특히 계면에 많이 남아 있기 때문이라고 생각되며, 계면의 debonding과 같은 영구적인 손상의 발생 또한 한 요인이라고 생각된다. 그리고 섬유를 표면처리한 것이 미처리보다 건조 후에 회복율이 낮은 것은 섬유의 표면처리제가 수분에 의해 크게 손상을 받은 영향이라고 생각된다.

Fig. 7은 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험의 결과로 침지시간 및 60일 침지 후 건조시간에 따른 임계 aspect 비의 변화를 나타낸 것으로, Fig. 6과는 반대되는 경향을 나타내고 있다. 임계 aspect 비는 Fig. 6의 계면전단강도를 (1)식에 대입하여 계산한 임계섬유장의 섬유직경에 대한 비이다. 그림에서 침지시간이 증가할수록 I_c/D_f 값은 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 식 (1)을 I_c/D_f 형으로 변형시키면 알 수 있는데, I_c/D_f 값이 증가한다는 것은 fragmentation 시험에서 섬유의 인장강도 역시 증류수의 침지시간의 증가에 따라 열화될 것이 예상되지만 섬유인장강도의 열화보다는 계면전단강도의 수분에 의한 열화가 더욱 크다는 것을 의미한다.

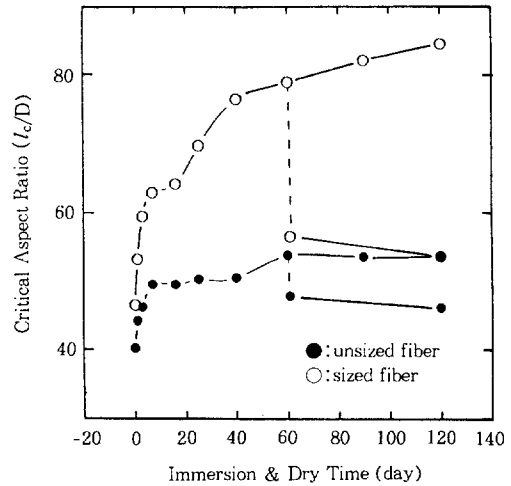


Figure 7. Critical aspect ratio vs. immersion time in distilled water at 80 °C.

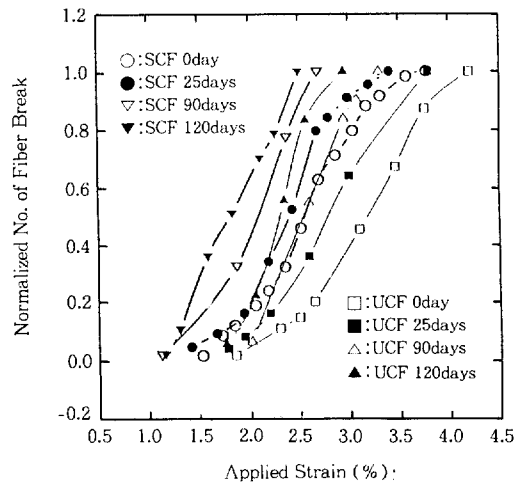


Figure 8. Plot of normalized number of sized and unsized fiber breaks as a function of applied strain for 0, 25, 90 and 120 days in distilled water at 80 °C.

Fig. 8은 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험에서 시험편에 가해진 각 연신율에 대한 섬유 파괴수를 표준화시킨 그림이다. 표준화는 시험 중에 각 연신율에서 발생한 섬유파괴수를 시험 후의 섬유파괴수가 포화되었을 때의 숫자로 나누어 백분율로 계산한 것이다. 그림에서 최초 섬유파괴 시의 연신율은 sized fiber는 1.5%, unsized fiber는 1.8% 정도인

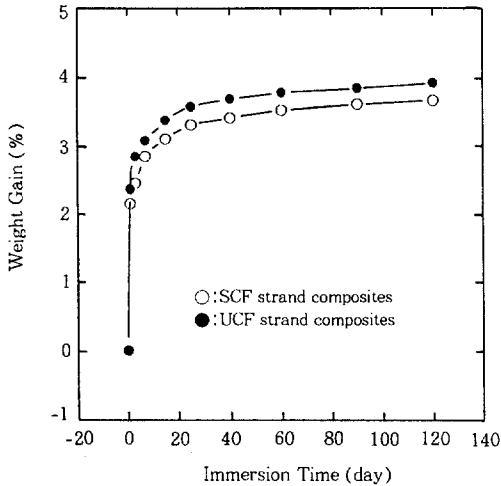


Figure 9. Plot of weight gain (wt.%) of unidirectional composites as a function of immersion time in distilled water at 80 °C.

데 비해 침지시간이 120일에서는 sized fiber가 1.15%, unsized fiber가 1.3%로 많이 감소하고 있는 것을 나타내며, 섬유과괴수가 포화되는 연신율 역시 수분 처리 이전의 것과 비교하면 침지시간이 클수록 많이 감소된 것을 보여주고 있다. 이것은 수분의 swelling에 의한 에폭시 수지의 체적팽창으로 fragmentation 시험 전에 섬유에 인장응력이 가해져 있기 때문이라고 생각된다.

Fig. 9는 지금까지의 dogbone형의 단섬유 복합재료로된 fragmentation의 시험편과는 다르게 일방향 복합재료의 80 °C 증류수에서의 침지시간에 따른 수분흡수율의 변화를 나타낸 그림이다. 전술한 fragmentation 시험편의 수분흡수율을 나타낸 것과 비슷한 경향을 보이고 있으나 fragmentation 시험편보다 수분흡수율이 매우 크게 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2에서 계면의 유무에 따라 수분흡수율이 차이가 있는 것으로부터 일방향 복합재료의 경우 계면의 표면적이 단섬유 복합재료보다 매우 크기 때문이라고 생각된다. 그리고 섬유를 표면처리한 것이 미처리보다 수분흡수율이 높은 것은 전술한 바와 같이 에폭시계 표면처리제가 일단은 섬유와 matrix 수지의 결합은 좋게 하지만, 에폭시 수지 중의 경화제와 미처 반응을 하지 못해, 많은 작용기(functional groups)들이 계면에 남아 수분과의 반응을 쉽게 해

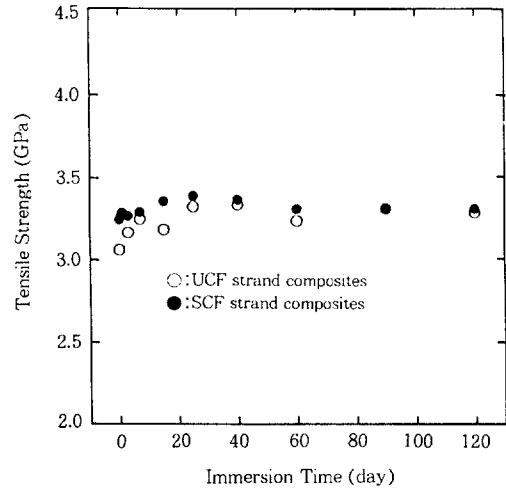
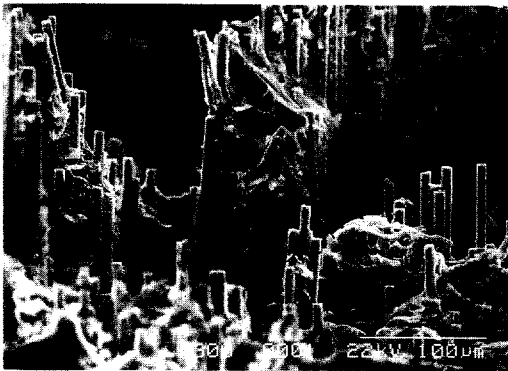


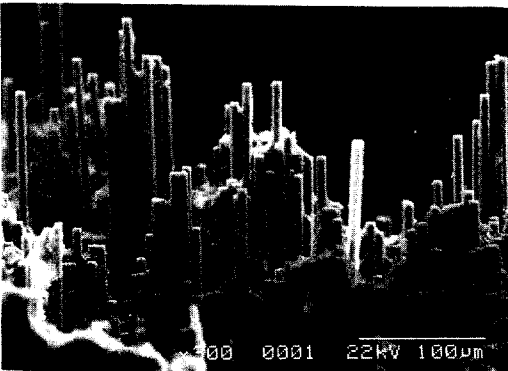
Figure 10. Tensile strength of unidirectional composites as a function of immersion time in distilled water at 80 °C.

일어나는 현상으로 생각된다.

Fig. 10은 침지시간에 따른 일방향 복합재료의 인장강도값의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9에서와 같이 수분의 침투가 급격한 초기에는 일방향 복합재료의 인장강도값도 약간 상승을 보였으며, 그후 점차 감소하고 있는 경향을 보이지만 침지시간에 대해서는 전체적으로 큰 변화는 없는 것을 알 수 있다. 그리고 sized fiber가 unsized fiber보다 약간 크게 나타나 있다. 초기의 상승부분에서는 수분의 침투가 섬유/수지의 계면에서 적당한 가소제 역할을 한 것으로 생각되며, 점차 감소하는 부분에서는 수분흡수율이 증가하여 계면전단강도를 많이 감소시킨 결과라고 생각된다. 실제로 섬유강화 복합재료에서 이론적으로 단섬유(short fiber)와는 다르게 장섬유(continuous fiber)를 강화재로 사용하는 경우, 계면전단강도의 어느 정도 차이는 복합재료의 인장강도에 크게 영향을 미치지 못한다.¹⁷ 본 연구에서와 같이 복합재료를 고온의 증류수에 장시간 침지시킬 경우, 계면에서의 열화는 물론 섬유자체의 열화도 예상된다. 섬유자체의 기계적 성질의 열화는 장섬유가 단섬유화로 변하는 경우로 생각할 수 있으며, 단섬유의 경우는 계면전단강도가 복합재료의 기계적 성질에 지대한 영향을 미친다. 그러므로 본 연구에 사용한 탄소섬유/에폭시 수지의 복합재료에서는 fragmentation 시험의 결과



(a)

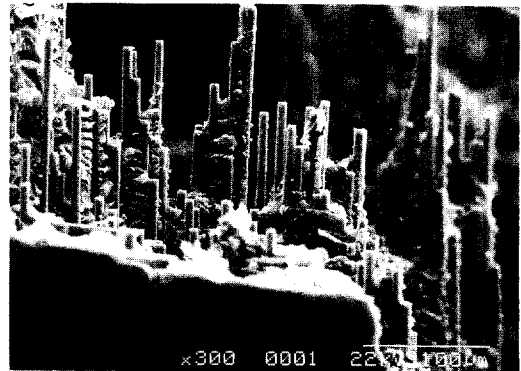


(b)

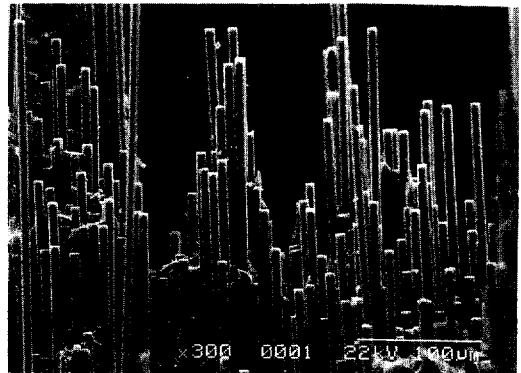
Figure 11. SEM photographs of tensile fracture surfaces of unidirectional composites immersed for (a) 0 and (b) 60 days in distilled water at 80 °C (sized fiber).

에서 알 수 있듯이 침지시간에 따라 계면전단강도가 감소했던 것은 틀림 없지만, Fig. 10과 같이 인장강도는 수분흡수에 크게 영향을 받지 않았다는 것은 결국 탄소섬유 자체는 수분에 의해서 기계적 성질의 열화가 일어나지 않았다고 생각된다.

Fig. 11, 12는 80 °C의 증류수에 침지 전 및 60일 침지 후의 일방향 복합재료의 인장시험 후 전자현미경의 파단면 사진이다. 사진에서 침지 전의 것은 섬유와 매트릭스 수지간 계면의 상태에서부터 sized된 복합재료가 unsized된 것보다 더욱 결합이 잘 되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 sized된 복합재료는 섬유의 pull out이 거의 일어나지 않았으며 pull out이 일어난 섬유라도 길이는 짧고 섬유표면에 에폭시 수지가 더 많이 부착되어 있는 것으로부터, unsized된 섬유는 sized된 것보다 pull out된 섬유가 많으며 길



(a)



(b)

Figure 12. SEM photographs of tensile fracture surfaces of unidirectional composites immersed for (a) 0 and (b) 60 days in distilled water at 80 °C (unsized fiber).

이도 또한 조금 긴 것으로부터 알 수 있다. 그리고 침지 60일 후의 것은 침지 전 것과는 다르게 섬유의 pull out이 상당히 많이 일어난 것을 알 수 있으며, pull out된 섬유길이 역시 sized 및 unsized 섬유 모두 침지 전의 것에 비해 매우 긴 것을 알 수 있으며, 특히 unsized 복합재료가 sized보다 pull out된 섬유 길이가 더욱 긴 것을 알 수 있고 pull out된 섬유표면에는 매트릭스 수지가 거의 부착되지 않았음을 알 수 있다. 이는 물론 수분의 흡수로 인해 복합재료의 계면전단강도의 심한 열화에 기인한 것이라고 생각된다.

결 론

이상과 같이 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 수

분흡수에 의한 계면특성의 변화 및 실제 복합재료에 있어서의 수분흡수에 의한 인장강도의 변화를, dogbone형의 단섬유 복합재료의 fragmentation 시험 및 일방향 복합재료의 인장시험으로 비교·검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Dogbone형의 시험편에서 수분흡수율은 단섬유 복합재료가 에폭시 수지보다, 단섬유 복합재료에서는 섬유를 표면처리한 것이 미처리한 것보다 크게 나타났으며, 일방향 복합재료가 단섬유 복합재료보다 더 크게 나타났다.

2. 에폭시 수지의 인장강도는 수분흡수에 따라 감소하고 있으며, 60일 흡습 후에 건조한 것은 약 77%의 회복을 보였다.

3. Fragmentation 시험에서 계면전단강도는 수분 흡수율의 증가에 따라 감소했으며, 60일 침지 후 건조한 것 중에서 표면처리한 섬유는 41%, 미처리 섬유는 67% 정도의 회복을 보였다. 미처리 섬유가 처리섬유보다 회복율이 큰 것은 침지시에 섬유표면처리제의 수분에 의한 가수분해 현상에 기인한다고 생각된다.

4. Fragmentation 시험에서 에폭시계로 표면처리한 섬유와 미처리 섬유의 계면전단강도의 차이는 수분처리 이전의 차이보다 수분처리 이후에 수분흡수율이 증가할수록 차이가 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 이것으로 에폭시계의 표면처리제는 수분에 대해서 우수한 내구성이 있는 것으로 생각된다.

5. Fragmentation 시험에서 최초 섬유파괴시의 연신율 및 섬유파괴수가 포화될 때의 연신율은 수분 흡수율이 증가할수록 작게 나타났는데, 이것은 수분의 swelling에 의해 에폭시 수지의 체적팽창으로 섬유에 인장응력이 가해져 있기 때문이라고 생각된다.

6. 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 인장강도는 수분에 의해 120일까지는 큰 영향을 받지 않음을 알

수 있었다. 이것은 계면전단강도는 수분에 의해 열화되지만 탄소섬유 자체는 수분에 의해 열화되지 않았기 때문이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. B. D. Agarwal and Lawrence J. Broutman, "Analysis and Performance of Fiber Composites", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
2. C. K. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 73 (1994).
3. M. Miwa and T. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 795 (1980).
4. W. A. Curtin, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5239 (1991).
5. L. T. Drzal, *SAMPE Journal*, Sept./Oct., 7 (1983).
6. L. T. Drzal and M. J. Rich, *J. Adhesion*, **16**, 1 (1982).
7. A. N. Netravali et al., *Polymer Composites*, **10**, 4 (1989).
8. C. K. Moon and W. G. McDonough, *Polymer(Korea)*, **19**, 835 (1995).
9. X. S. Bian and L. Ambrosio, *Polymer Composites*, **12**, 333 (1991).
10. U. Gaur and B. Miller, *Polymer Composites*, **11**, 4 (1990).
11. W. L. Bradley and T. S. Grant, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5537 (1995).
12. M. Woo and M. R. Piggott, *J. of Comp. Tech., Res.*, **9**, 101 (1987).
13. U. Gaur and B. Miller, *Comp. Sci. & Tech.*, **34**, 35 (1989).
14. J. Bowling and G. W. Groves, *J. Mater. Sci.*, **14**, 431 (1979).
15. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965).
16. W. Weibull, *J. Appl. Mech.*, **18**, 293 (1951).
17. P. Hancock & R. C. Cuthbertson, *J. Mater. Sci.*, **5**, 762 (1969).