

## 염수환경을 고려한 섬유강화 복합재의 내구성 평가

### Durability of Fiber Reinforced Composites under Salt Water Environments

윤성호\*  
Yoon, Sung-Ho

황영은\*\*  
Hwang, Young-Eun

---

#### ABSTRACT

Salt water spray test and salt water immersion test were experimentally conducted in order to investigate the durability of fiber reinforced composites under salt water environment. The specimens were made of glass fabric reinforcement and phenolic resin. Mechanical test was performed to obtain mechanical properties such as tensile properties, flexural properties, and shear properties by varying with exposure times. Also dynamic mechanical test and FTIR were conducted to investigate a change in chemical structure as well as thermal analysis properties such as storage shear modulus, loss shear moduls, and  $\tan \delta$ . According to the results, salt water environment has effected on mechanical properties and thermal analysis properties and especially the durability of glass fabric/phenolic composites were severely affected on salt water immersion environment rather than salt water spray environment.

---

#### 1. 서 론

적용형 섬유강화 복합재는 비강성과 비강도가 높고 곡면형상 제작의 용이함과 내부식성이 우수하여 해수환경 하에서의 내구성이 요구되는 선박, 관교, 각종, 항만시설 등의 해양구조물에 널리 적용되고 있다. 그러나 적용형 섬유강화 복합재가 온도, 수분, 자외선, 염분 등의 환경인자에 장시간 노출되면 강성과 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열분석 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변화하게 된다. 특히 수분과 염분은 강화섬유와 수지 사이의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할로 인해 해수환경 하에서 복합재 구조물을 운용하는데 문제를 초래할 수 있다. 본 연구에서는 염수환경에 노출된 유리섬유직물/레진 복합재의 내구성을 평가하기 위해 염수시험기를 이용하여 6개월 동안 염수분부시험과 염수침수시험을 수행하였고 노출시간에 따른 인장특성, 굽힘특성, 전단특성 등의 기계적 특성을 평가하였다. 또한 동역학 측정시험을 통해 저장전단탄성계수, 손실전단탄성계수,  $\tan \delta$  등의 열분석 특성을 조사하고 적외선 분광분석시험을 통해 화학구조의 변화를 분석하였다.

---

\* 금오공과대학교 기계공학부 교수, 정회원

\*\* 금오공과대학교 기계공학부 대학원생, 학생회원

## 2. 시편제작 및 실험방법

### 2.1 시편제작

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위해 인장시편, 굽힘시편, 전단시편을 제작하였다. 이때 유리섬유직물/페놀 복합재의 fill 방향과 warp 방향의 섬유밀도는 각각 8 count/inch와 10 count/inch이다. 인장시편, 굽힘시편, 전단시편은 유리섬유직물/페놀 프리프레그(Glass fabric #650/AP300, (주)한국화이바)를 6층 적층한 다음 오토클레이브 공법으로 적층판을 성형하였으며 다이아몬드 휠을 이용하여 원하는 크기로 채취하였다. 염수시험이 진행되는 동안 시편의 절단면을 통해 염수가 침투되지 않도록 절단면에 특수도장용 페인트로 코팅하였다.

### 2.2 염수환경시험

Fig. 1에는 염수시험기의 분무실 내부에 장착된 시편고정장치와 시편들이 나타나 있다. 이때 시편은 수직선에 대하여 25°의 경사를 갖도록 시편고정장치에 장착하여 포화조를 거치면서 뜨거운 압축공기와 혼합된 염수용액이 노즐을 통해 간접적으로 시편에 균일하게 분사되도록 하였다. 염수분무시험을 위해서는 해수와 유사하도록 순도 99.9%의 정제염을 증류수에 혼합시켜 만든 염수용액(비중 1.0259~1.0330%)을 사용하였다. 염수분무시험이 진행되는 동안에는 분무실과 포화조에서의 온도, 분무압력, 염수농도, 수소이온농도 등을 주기적으로 점검하였다. Fig. 2에는 염수 침수시험을 위한 시편고정장치와 시편이 나타나 있다. 염수침수시험을 위해서는 염수분무시험의 경우와서와 마찬가지로 해수와 가장 유사한 염수용액을 사용하였다. 염수분무 및 침수환경에의 노출시간은 fill 방향과 warp 방향의 각 시편에 대해 1개월, 2개월, 4개월, 6개월을 적용하였다.

### 2.3 기계적 특성평가

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위해 fill 방향과 warp 방향의 인장시험, 굽힘시험, 전단시험을 수행하였다. 이때 각 시험조건에 대해 6~7개의 시편을 시험하였으며 작용하중, 변위, 변형률 등을 A/D 변환장치가 장착된 개인용 컴퓨터를 통해 초당 10개씩 수집하였다. 특히 작용하중으로 인해 시편에 형성된 변형률을 측정하기 위해 스트레인게이지와 같은 접촉식 변형률 센서 그리고 LVDT와 Extensometer와 같은 비접촉식 변형률 센서를 적용하였다. 수집자료의 추정값에 대한 신뢰도를 향상시키기 위해 Chauvenet 기준을 적용하여 평균을 편향시키고 정밀도의 폭을 증가시키는 이상점을 제거하였다. 이때 이상점은 평균으로부터 각 편차를 포함하는 확률이  $1/2n$  ( $n$ : 동일 조건으로 행해진 시편의 개수)보다 작은 경우로 간주하였다.

### 2.4 열분석 특성 평가

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 열분석 특성을 조사하기 위해 동역학 측정장치(DuPont DMA983)를 적용하여 fill 방향과 warp 방향에 대한 저장전단강성  $G'$ , 손실전단강성  $G''$ ,  $\tan\delta$ 를 평가하였다. 이를 위해 질소가스로 충전되어 있는 챔버 내의 시편고정장치에 스펀이 32mm가 되도록 시편을 장착하고 진폭 0.2mm, 주기 1Hz로 가진을 시켰으며, 온도는 30℃에서 2℃/min의 온도상승률로 300℃까지 상승시켰다.

### 2.5 화학구조 분석

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 화학구조 변화를 관찰하기 위한 적외선 분광분석기(FT/IR-460PLUS, Jasco)를 적용하여 적외선 분광분석을 수행하였다. 이를 위해 유리섬유직물/페놀 복합재를 미세분말로 만든 다음 KBr(Potassium bromide) 분말과 혼합하여 만든 펠렛 형태의 시료를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기계적 특성 결과

Fig. 3과 Fig. 4에는 염수분무환경에 노출된 유리섬유직물/폐놀 복합재에 대한 fill 방향과 warp 방향의 기계적 특성이 각각 나타나 있다. 여기에서 보면 유리섬유직물/폐놀 복합재가 염수분무환경에 노출되면 fill 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 감소하기 시작하여 2개월 후의 인장강성은 노출 전에 비해 4.3% 감소하고 굽힘강성은 노출 전에 비해 22.5% 감소한다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 이들 강성은 다소 증가하는 양상을 나타낸다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 4개월 후에는 노출 전에 비해 각각 12.9%, 16.2%, 11.7% 감소한다. 인장강도와 전단강도는 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소하지만 굽힘강도는 굽힘강성과 마찬가지로 다소 증가하는 양상을 나타낸다. Warp 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 fill 방향의 경우와 마찬가지로 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 2개월 후에는 노출 전에 비해 각각 19.1%와 14.8% 감소하지만 노출시간이 길어지면 다소 증가하고 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소한다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 노출시간이 길어짐에 따라 점차 감소한다. 이때 염수분무환경에 6개월 노출된 후의 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 노출 전에 비해 각각 16.6%, 18.5%, 14.4% 감소한다. 유리섬유직물/폐놀 복합재가 염수분무환경에 노출되면 초기에는 복합재가 수분을 흡수하고 이로 인해 복합재에는 가소화가 유발되어 강성이 저하된다. 노출시간이 점차 길어지면 복합재에는 연화작용으로 인해 물리적 팽창, 염수와와의 화학반응으로 인해 수지 소성화가 발생할 뿐 아니라 가교결합이 증가하여 강성이 다소 높아지는 양상이 나타나지만 노출시간이 더욱 길어지면 복합재의 가소화가 지배적으로 발생하여 강성은 다시 감소한다.

Fig. 5과 Fig. 6에는 염수침수환경에 노출된 유리섬유직물/폐놀 복합재에 대한 fill 방향과 warp 방향의 기계적 특성이 각각 나타나 있다. 여기에서 보면 fill 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 8.4%와 27.6% 감소하지만 노출시간이 점차 길어지면 다소 증가하고 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 11.3%, 18.0%, 14.0% 감소한다. Warp 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 fill 방향의 경우와 유사한 양상을 나타내며 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 25.1%와 22.0% 감소한다. 인장강도는 염수침수환경에 노출되면 점차 감소하기 시작하여 6개월 노출되면 노출 전에 비해 16.0% 감소한다. 굽힘강도와 전단강도도 노출시간이 길어지면 감소하기 시작하며 2개월 노출 후의 굽힘강도는 노출 전에 비해 14.8% 감소하고 1개월 노출 후의 전단강도는 노출 전에 비해 6.8% 감소한다. 그러나 굽힘강도와 전단강도는 노출시간이 점차 길어지면 다소 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 6개월 노출 후의 굽힘강도와 전단강도는 노출 전에 비해 각각 11.8%와 7.0% 감소한다. 이로 미루어 볼 때 유리섬유직물/폐놀 복합재의 기계적 특성은 염수침수환경에 노출되면 염수분무환경에 노출된 경우에 비해 염수를 더 많이 흡수하여 기계적 특성의 감소 정도는 더 커진다.

#### 3.2 열분석 특성 결과

Fig. 7에는 침수환경에 노출된 유리섬유직물/폐놀 복합재에 대한 노출시간에 따른 fill 방향의 저장전단강성  $G'$ , 손실전단강성  $G''$ ,  $\tan \delta$  선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 상온에서 유리상태인 저장전단강성은 초기 평탄영역을 가지다가 온도가 증가하면서 서서히 감소하며 유리상태에서 고무상태로 변하는 유리전이온도 부근에서 급격히 감소하는 양상을 나타낸다. 유리전이온도 전후의 손실전단강성과  $\tan \delta$ 의 선도는 복잡한 양상으로 정확하게 결정하기가 어려웠으며 이는 다른 수지와의 달리 폐놀의 경우 성형시 수분이나 탄산가스 등의 부가생성물이 함유될 가능성이 높기 때문에 복합재의 성형시 내부에 형성되어 있는 기포 등의 영향으로 추정된다. Fill 방향의 저장전

단탄성계수는 노출 전의 경우 3.79GPa, 2개월 노출된 경우 2.80GPa, 6개월 노출된 경우 3.21GPa로서 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 26.2%, 6개월 노출되면 15.4% 감소한다.

### 3.3 화학구조 분석

Fig. 8에는 침수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 화학구조 변화를 조사하기 위해 적외선 분광분석기로 측정한 FT-IR 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 노출시간에 따른 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하며 피크의 세기는 노출시간에 따라 달라진다. 피크의 세기는 2개월 노출된 경우가 노출 전 또는 6개월 노출된 경우에 비해 높게 나타난다. 이로 미루어 볼 때 유리섬유직물/페놀 복합재가 염수환경에 노출되면 O-H기가 유리섬유와 화학적으로 반응하여 유리섬유와 페놀의 계면에 SiOH(Silicon hydroxide)를 형성하고 식각(Leaching)과 에칭(Etching)을 유발하여 기계적 특성 및 열분석 특성의 저하 현상과 밀접한 관계가 있을 것으로 추정된다.

### 4. 결론

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 내구성을 평가하기 위해 염수분무시험과 염수침수시험을 수행하였으며 본 연구를 통해 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 기계적 특성은 노출의 초기에 흡수된 수분으로 인해 복합재에 가수화가 유발되어 저하되고 노출시간이 점차 길어짐에 따라 복합재의 물리적 팽창, 수지의 소성화 및 가교 결합 등으로 인해 다소 높아지는 양상이 나타난다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 복합재에 가수화가 지배적으로 발생하여 강성은 점차 감소할 것으로 판단된다.
- (2) 열분석 특성은 분위기 온도가 높아짐에 따라 저장전단탄성계수는 서서히 감소하고 유리전이온도 근처에 도달하면 고무상태로 전이가 발생하여 급격히 감소한다. 저장전단탄성계수는 노출의 초기에는 점차 감소하다가 노출시간이 길어지면 점차 증가한다. 이러한 양상은 노출시간에 따른 기계적 특성의 변화와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.
- (3) 노출시간에 따른 FT-IR 선도에서의 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하지만 피크의 세기는 노출시간에 따라 달라진다. 특히 O-H기를 나타내는  $3500\text{cm}^{-1}$  근처에서는 염수환경에 2개월 노출되면 피크의 세기는 가장 커지고 노출시간이 더욱 길어짐에 따라 점차 감소한다. 이때 O-H기는 유리섬유직물/페놀 복합재의 유리섬유와 화학적으로 반응하여 페놀과의 계면에 SiOH를 형성하여 식각과 에칭을 유발하는 요인이 된다.

### 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.

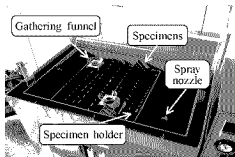


Fig. 1 Inside view for salt water spray test

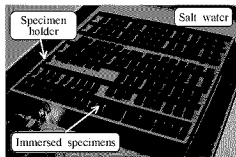
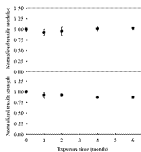
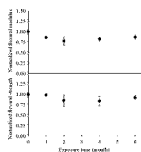


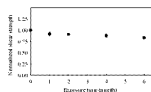
Fig. 2 Inside view for salt water immersion test



(a) Tensile properties

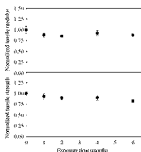


(b) Flexural properties

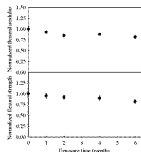


(c) Shear properties

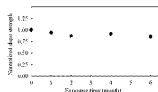
Fig. 3 Variation of mechanical properties along the fill direction by varying with exposed times for salt water spray test.



(a) Tensile properties



(b) Flexural properties



(c) Shear properties

Fig. 4 Variation of mechanical properties along the warp direction by varying with exposed times for salt water spray test.

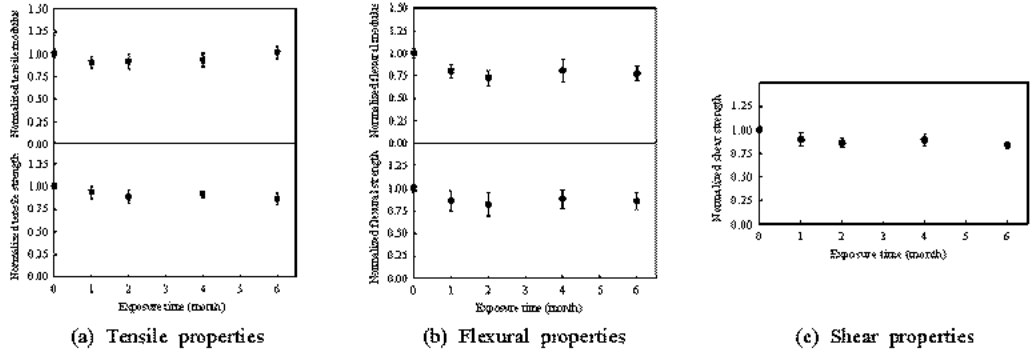


Fig. 5 Variation of mechanical properties along the fill direction by varying with exposed times for salt water immersion test.

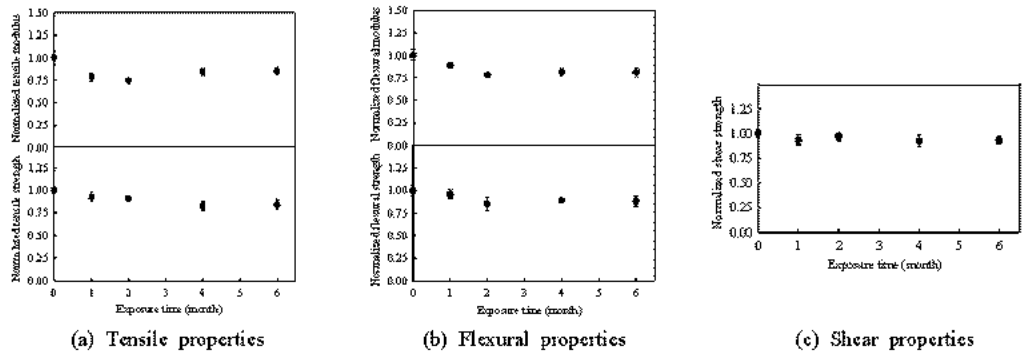


Fig. 6 Variation of mechanical properties along the warp direction by varying with exposed times for salt water immersion test.

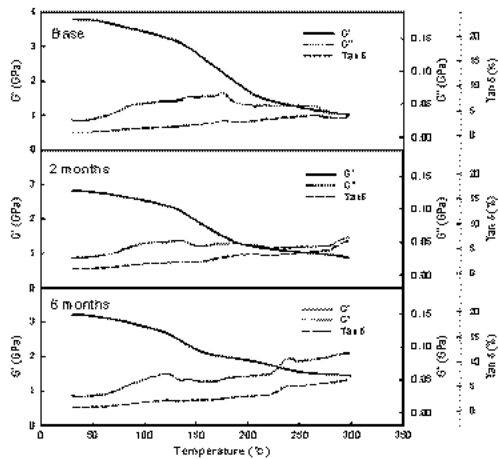


Fig. 7 DMA results by varying with exposed times for salt water immersion test

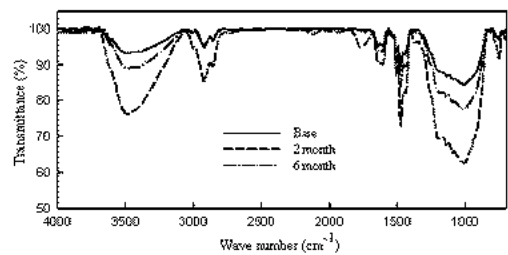


Fig. 8 FT/IR results by varying with exposed times for salt water immersion test.