[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 2, No. 2 (1992)

E-Glass/Polyester 적층복합재료의 인장특성에 미치는 인공해수 및 변형율속도의 영향

김 연 직* · 임 재 규**

*전북대학원 기계공학과
**전북대학교 기계설계학과

Synthetic Sea Water and Strain Rate Effects on Tensile Properties of E-Glass/Polyester Composites

Kim Yon-Jig* Lim Jae-Kyoo**

**Dept. of Mechanical Eng., Graduate School of Chonbuk National Univ.*

***Dept. of Mechanical Design, Chonbuk National Univ.*

초 록 E-glass/Polyester 적층복합재료의 인공해수중에서의 인장특성을 알아보기 위해 pH를 각각 6.0, 8.2, 10.0으로 조절한 가운데 저 변형율 인장시험(1×10^{-4}~1×10^{-7}sec^{-1})을 행하였다. 대기와 인공해수중에서 인장하중을 받은 시험된 복합재료는 strain rate가 감소할수록 인장특성이 저하되며 1×10^{-7}sec^{-1}의 strain rate에서 약간의 강성저하가 관찰되었다. 한편 인공해수중의 인장특성은 pH값에 따라 약간의 변화를 보였다.

Abstract The slow strain-rate test(1×10^{-4}~1×10^{-7}sec^{-1}) was performed to understand the tensile properties of chopped strand glass mat/polyester composite in air and synthetic sea water.(pH 6.0, 8.2, 10.0) For the tested composite subjected to tensile loading in air and synthetic sea water (ph 6.0, 8.2, 10.0), the tensile properties are a little decreased as strain rate decrease and a little decrease in stiffness is observed in 1×10^{-7}sec^{-1}. The tensile properties were some changed in case the pH value in synthetic sea water is varied.

1. 서 론

섬유강화 플라스틱 복합재료(Fiber Reinforced Plastic Composites : 이하 FRP)는 기존의 공업용재료에 비해 비강성이 우수하며 내구력과 손상에 대한 저항능력이 뛰어나기 때문에 각종 공업분야에 널리 사용되고 있다.

또한 환경적인 영향을 많이받는 해양공학등의 분야에서도 금속재료가 갖는 취약성을 방지할 목적으로 FRP재의 이용이 증가되는 추세에 있다.

그러나 FRP재는 섬유의 강화형태, 강화섬유의 함유량 및 layer의 적층수등에 따라 그 강도특성이 달라지며 사용환경이나 작용하중의 형태에 따른 파괴양상도 매우 복잡하기 때문에 여러 산업분야에서 광범위하게 사용하기 위해서는 이들 복합재료의 강도특성 및 파괴기구에 대한 연구가 필요하다.

한편 요트, 기뢰제거함등과 같은 선박 구조용재료[1),2)]나 각종 수중장비의 재료[3)]로 이용되는 FRP재의 경우 여러가지 형태의 동적, 정적하중으로 인한 파손 이외에도 해수의 침투로 인한 강화섬유와 기지재료의 성질변화를 예상할 수 있다.

일반적으로 유리섬유강화플라스틱 복합재료(Glass Fiber Reinforced Plastic Composites : 이하 GFRP)는 대부분의 환경에서 무부하상태로 존재하는 경우 상당한 불활성이지만 부하상태에서는 부식의 정도가 점차 빨라질 수 있으며 Aveston등[4)]은 심지어 물 환경에서 조차 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)이 발생할 수 있음을 보여주었다. 한편 FRP재의 부식파면은 섬유의 강화형태에 따라 약간의 차이가 있기는 하지만 Hogg등[5)]의 연구

에 의하면 응력부식과 변형부식을 겪은 glass /polyester재의 경우 fiber pull-out이 매우 적은 편평한 파면형태임을 보여주었다.

결국 FRP재의 환경거동을 평가하는데는 응력(또는 변형)의 영향은 대단히 중요하며 더우기 부식환경에서 부하(변형)속도에 따른 기계적인 성질변화를 조사하는 것은 각종 해양구조물에 대한 FRP재의 사용범위를 넓히고 또한, 구조물설계의 신뢰성과 안정성을 동시에 만족시키는 일이 될 것이다.

따라서 본 연구에서는 수적법(Hand Lay Up : 이하 HLU법)[6]이 가능한 액상 불포화 폴리에스테르 수지(Vinylester type)를 기지재료로 하고 chopped strand glass mat(E-glass)를 강화섬유로 한 복합적층판을 대상으로 인장특성에 미치는 인공해수와 strain rate의 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험재료 및 시험편

본 실험에서는 matrix로서 기계적 성질이 우수하며 내식성이 좋은 Vinylester type액상 불포화 폴리에스테르 수지인 (주)미원제품(RF1001)의 Vinylester type 에폭시 아크릴레이트 액상수지(Epoxy acrylate : Stylene monomer=55 : 45(Vol.%))를 사용하였으며 강화섬유로는 표면에 실란(silane) 집속제를 처리한 E-glass fiber의 chopped strand mat형((주)럭키)을 이용하였다. 그 조성과 기계적성질을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of E-glass fiber.

(a) Composition(wt.%)

SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO,MgO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	F_2
55.2	14.8	7.3	22.0	0.3	0.2	0.3	0.3

(b) Mechanical properties(25℃)

Filament tensile strength (Kg_f/mm^2)	Strand tensile strength (Kg_f/mm^2)	Coeffieient of thermal expansion (10^{-6}/℃)	Density (g/cm^3)	Young's Modulus (Kg_f/mm^2)
370	225	5	2.53	7700

FRP 제작방법으로는 먼저 silicon oil을 toluen에 희석시킨 이형제를 500×500×5mm의 유리판에 고르게 바른 다음 다시 500×500×0.1mm 크기의 이형필름을 올려놓고 이형제를 도포한다. 수지와 330×330mm의 크기로 절단한 chopped strand mat(4장) 및 surface mat(2장)를 교대로 Fig. 1과 같이 적층시킨다. 이때 금속판(30Kg_f)은 상온경화시 발생하는 열에 의한 적층판의 휨 방지 및 일정압력을 가하기 위해 사용했으며 적층시의 기포제거를 목적으로 나사산을 낸 금속 roller를 사용했다.

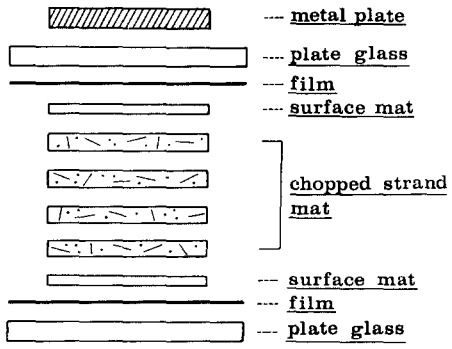


Fig. 1. Laminate construction.

한편 수지의 경화시약은 3액형으로 MEKPO (Methyl Ethyl Ketone Peroxide), Co-octoate(8%) 및 DMA(Di-methyl Aniline) (5% in Xylene)를 사용하였으며 경화시약의 배합량 및 온도변화에 따른 액상수지의 겔화시간(gel-time)을 검토하여 적층판을 만드는데 필요한 Table 2와 같은 가사시간(pot-life)을 결정하였다.

Table 2. Gel-time test data.

Temp. (℃)	DMA (g_f)	Co-octoate (g_f)	MEKPO (g_f)	Gel-time (min)
10	0.4	0.5	1.5	55
18	1.0	1.0	1.0	54
25	0.3	0.3	0.1	47

이상과 같이 적층한 FRP판재를 24시간동안 상온경화 시킨 후 120℃에서 2시간동안 후 경화시켜 두께 3.2mm의 FRP판재를 얻었으며 glass fiber의 함유량은 30-35wt.%였다.

저 변형율시험(Slow Strain Rate Test : 이하 SSRT)에 제공된 인장시험편은 유리섬유강화 플라스틱 복합재료의 인장시험에 관해 규정해 놓은 JIS K 7054[7]의 규격에 따라 FRP판재로부터 두께가 3.2mm로 균일한 부분을 CNC자동선반으로 정밀 가공하였다.

시험편의 상세도를 Fig. 2에 나타내었다.

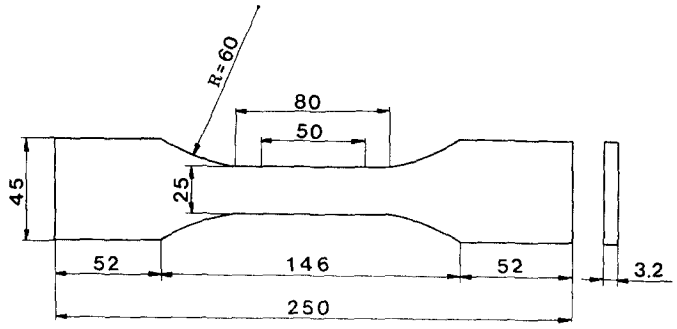


Fig. 2. Dimension of specimen for tensile test.(JIS K 7054)

3. 실 험 방 법

E-Glass/Polyester 적층복합재료의 인장특성에 미치는 인공해수와 변형율속도의 영향을 알아보기 위해 자연대기와 인공해수(pH 6.0, 8.2, 10.0)중에서 저 변형율시험을 행하였다. 이때 시험편은 50±3℃에서 2시간동안 건조시킨후 시험에 제공하였고 변형율속도는 $1\times10^{-4}sec^{-1}$, $1\times10^{-5}sec^{-1}$, $1\times10^{-6}sec^{-1}$, $1\times10^{-7}sec^{-1}$의 네 종류로 하였으며 cross head speed를 시험편의 gauge length로 나눈 값이다.

실험에 사용된 실험장치는 Fig. 3과 같이 프레임(frame), 로드셀(load cell), 감속장치등으로 구성된 SSRT용 인장시험기로 구동원은 AC소형모터이며 용량은 2ton이다.

또한 하중 및 cross head변위측정을 위해 SHINKOH사의 Automatic Multipoint Digital Strain Meter(DPU-101)를 연결 사용하였으며 인공해수중에서의 실험을 위해 시험기의 중앙에 수조를 설치하였다.,

인공해수(pH 8.2)는 ASTM D 1141[8]에 따라 제조하였으며 0.1N NaOH용액과 25% HCl용액을 이용하여 pH값을 6.0, 10.0으로 변경시킨 상태에서의 실험을 병행하므로써 pH 변화에 따른 특성을 관찰하였다. 인공해수의 성분을 Table 3에 나타내었다.

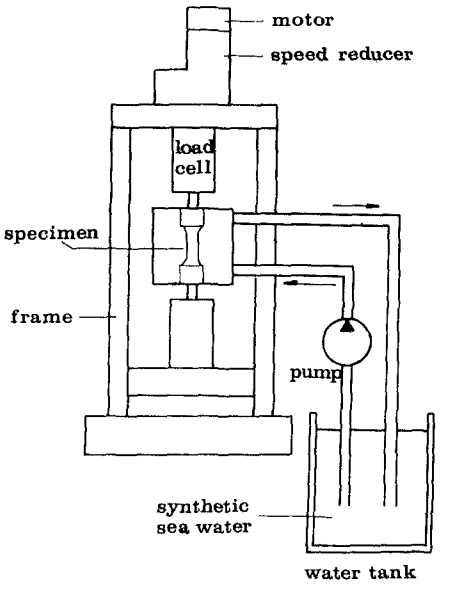


Fig. 3. Schematic diagram of SSRT apparatus.

Table 3. Chemical composition of synthetic sea water.(in 10 liter water)

Composition	Quantity(g_f)
NaCl	245.34
$MgCl_26H_2O$	111.11
Na_2SO_4	40.94
$CaCl_2$	11.58
KCl	6.95
$NaHCO_3$	2.01
KBr	1.01
$SrCl_26H_2O$	0.42
H_3BO_3	0.27
NaF	0.03

한편 인공해수 탱크와 수조는 대기 개방상태로 두었으며 인공해수의 정체를 방지할 목적으로 20ml/min의 일정속도로 해수를 순환시켰다. 또한 해수중의 불순물을 제거하기 위해 필터(filter)를 사용하였다.

섬유강화복합재료의 미시적인 파괴양상은 delamination, debonding, fiber break, fiber pull-out, axial splitting, matrix microcracking,

void growth등과 같이 다종다양하며 하중조건이나 사용환경에 따라 균열선단에서 이들 양상이 복잡한 형태로 혼합되어 나타나는 것으로 알려져 있다[9,10,11].

따라서 이러한 미시적 파괴가 해수환경에서 어떤 양상을 보이고 또 strain rate와는 어떠한 관계가 있는지를 알아보기 위해 자연대기와 인공해수중에서 저 변형율시험을 행한 시험편의 파면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : 이하 SEM)(HITACHI사, X-60형)을 통해 관찰하였다.

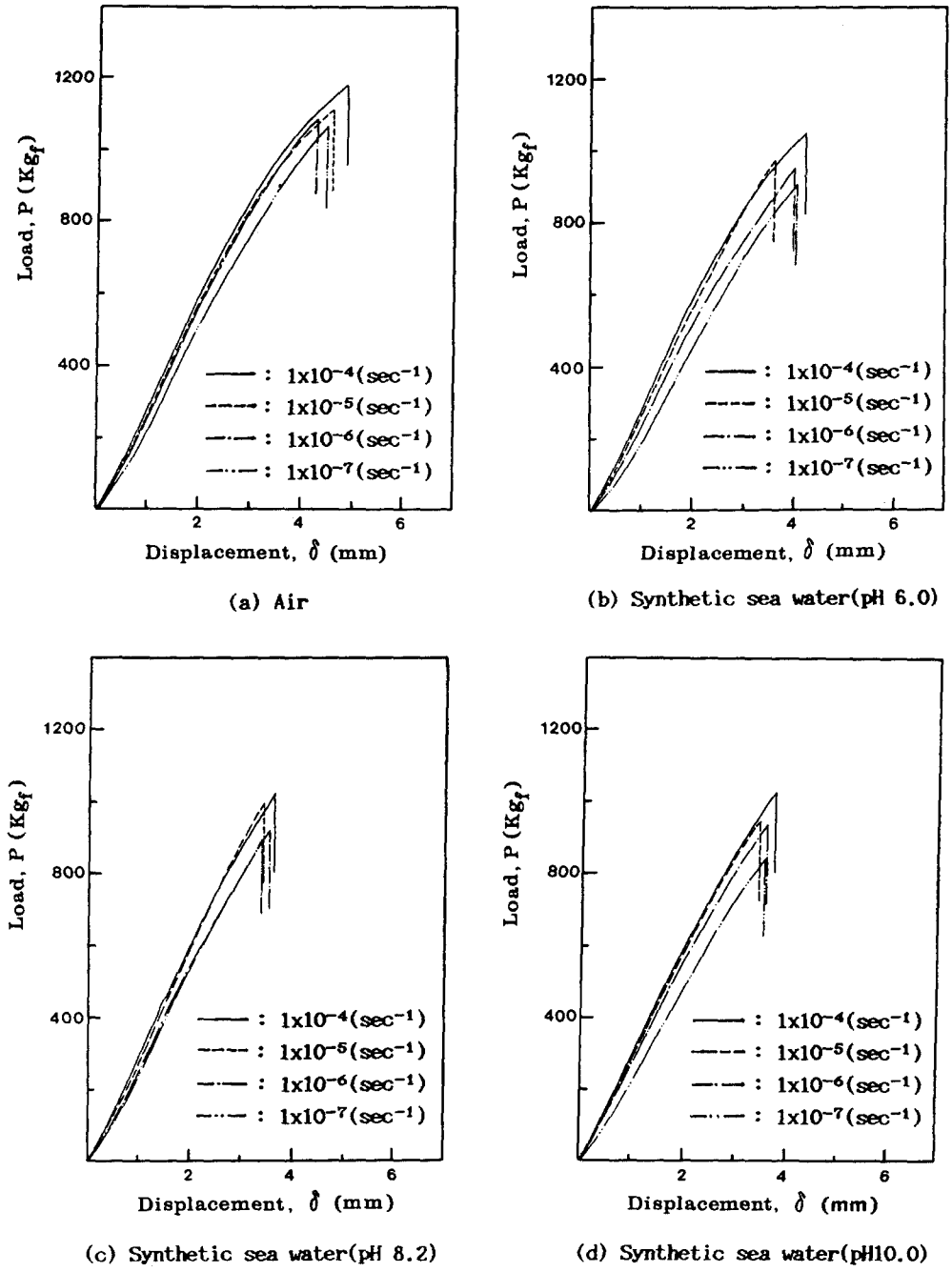
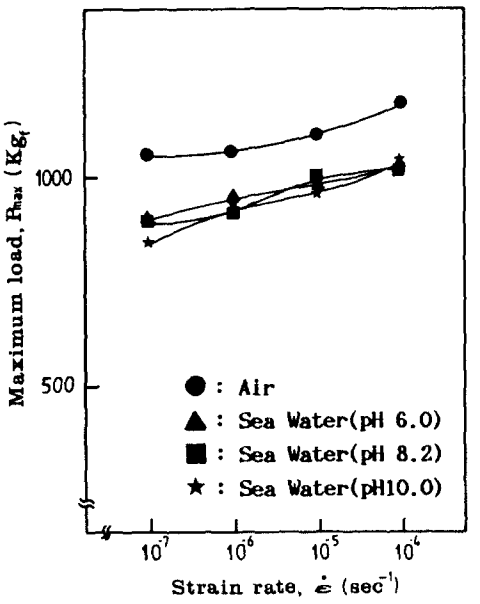


Fig. 4. Load-displacement curves.

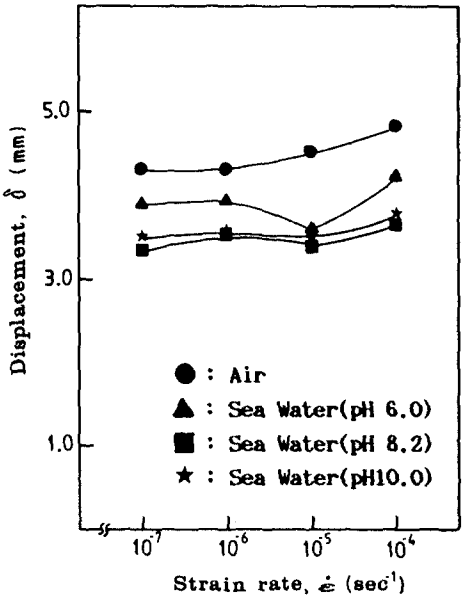
관찰에 앞서 모든 시험편은 각종 이물질을 제거할 목적으로 순도 99.9%의 ethyl alcohol을 이용한 초음파 세척을 행하였고 SEM관찰을 위해 시험편의 파면을 IB-2 Ion coater(EIKO ENGINEERING사)를 이용하여 금(Au)으로 coating하였으며 이때 coating두께는 약 200Å 정도였다

4. 실험결과 및 고찰

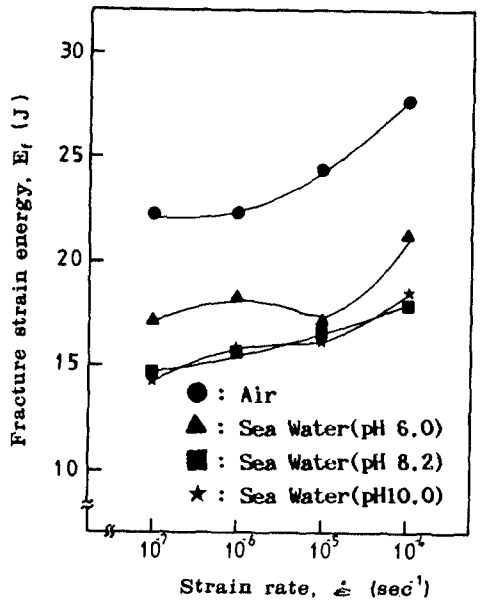
E-glass/polyester 복합재료의 인장특성에 대한 strain rate감수성 및 인공해수중 수소이



(a) Maximum load(P_{max})



(b) Displacement(δ)



(c) Fracture strain energy(E_f)

Fig. 5. Relation between tensile properties and strain rate.

온 농도(pH)의 의존성을 평가하기 위해 대기와 인공해수(pH 6.0, 8.2, 10.0)중에서 저 변형율 인장시험을 행하였다.

인장특성의 평가인자로는 최대하중(P_{max}), cross head변위(δ), 시험편 파괴까지의 P-δ선도의 아래면적으로 계산한 파괴변형에너지(E_f), 강성(stiffness)등 네가지로 하였으며 인장특성의 정성적인 평가를 위해 주사전자현미경을 이용한 파면관찰을 수행하였다.

Fig. 4는 대기와 세 종류의 인공해수중에서의 인장시험 결과를 나타낸 것이다.

P-δ선도의 기울기로부터 예측할 수 있는 강성(stiffness)은 $1\times10^{-7}sec^{-1}$의 strain rate에서 약간 저하되는 것을 볼 수 있다. 따라서 강성에 미치는 하중속도의 영향은 $1\times10^{-7}sec^{-1}$보다 낮은 strain rate에서 점차 크게 나타날 것으로 생각되어진다.

또한 strain rate가 감소함에 따라 대기와 인공해수중에서 시험된 시험편들은 모두 P_{max}, δ, E_f값이 약간씩 떨어지는 경향을 보여주고 있다.(Fig. 5)

이러한 strain rate에 따른 인장특성의 변화

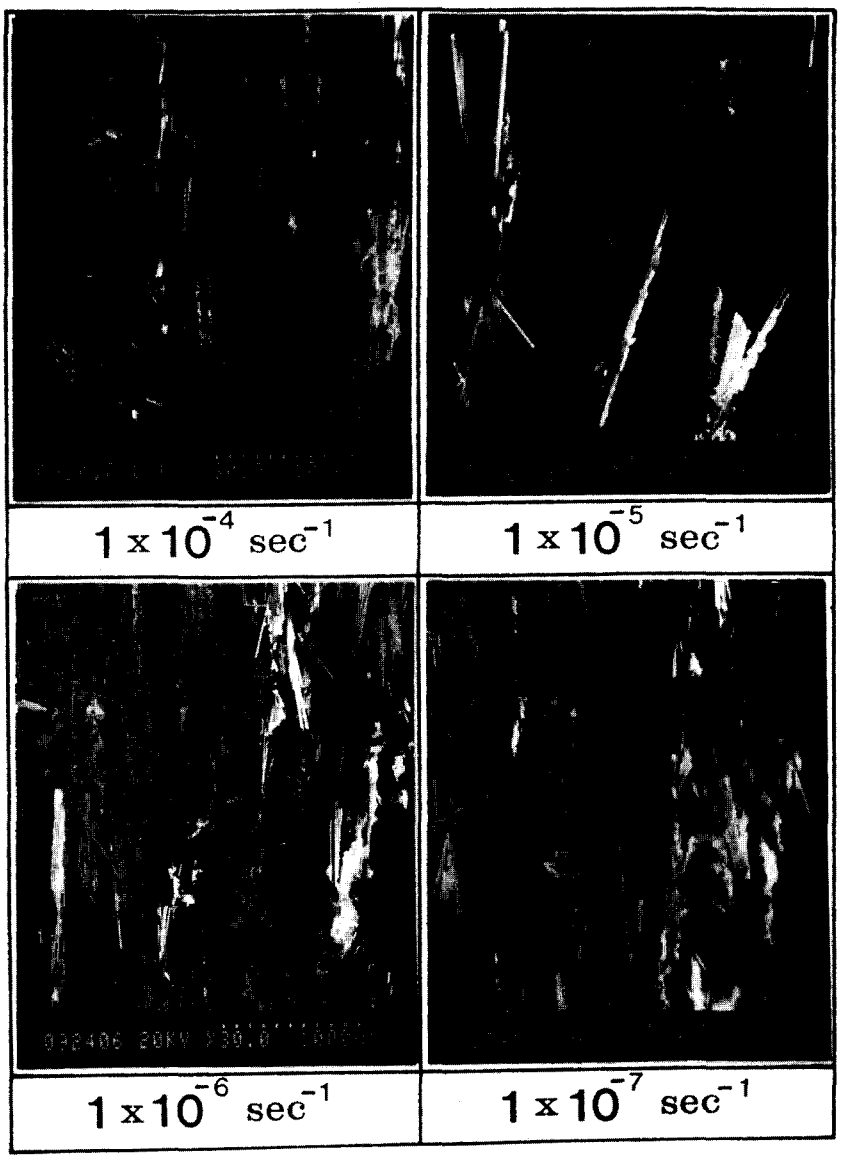


Fig. 6. SEM photographs of fracture surface for SSRT specimens tested in air.

는 복합재료를 구성하고 있는 각 요소들의 성질변화에 의한 것으로 생각할 수 있으며 최근 이러한 관점에서의 연구가 활발히 진행되어 왔다.

Daniel등[12),13),14)]은 섬유의 경우 주요한 성질들이 strain rate가 증가함에 따라 현저하게 증가하지 않는 반면 matrix의 경우는 급격히 증가함을 보였으며 Vinson[15)]은 온도와 습기의 양이 증가함에 따라 대부분의 matrix에서 주요성질들이 저하함을 확인하였다.

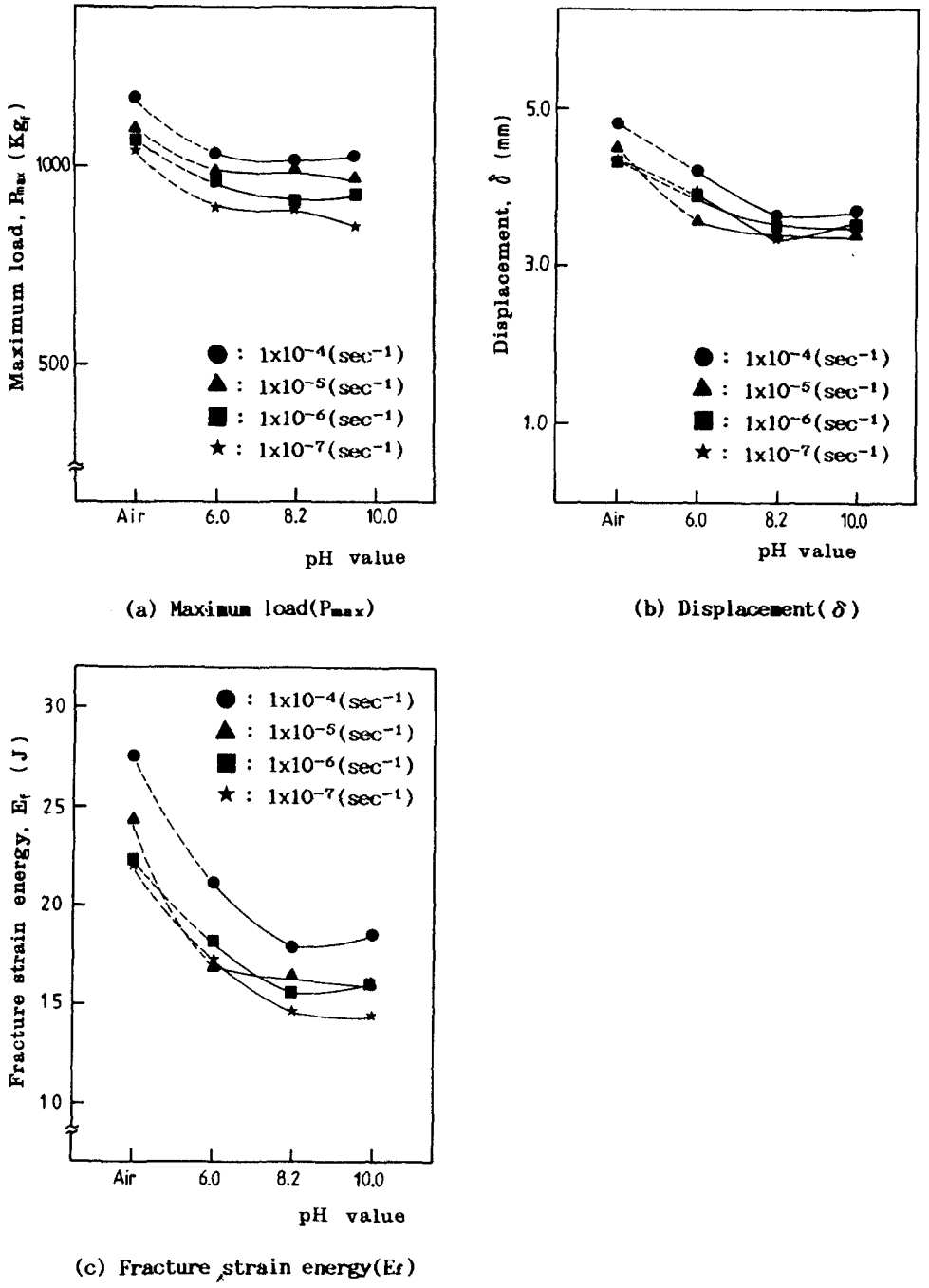


Fig. 7. Relation between tensile properties and pH value.

Fig. 6은 대기중에서 시험한 시험편의 파면 사진이다.

전체적인 파면형태에는 큰 차이가 없으나 strain rate가 감소할수록 강화섬유들이 다소 거칠게 일어나 있는것을 볼 수 있으며 이는 matrix의 기계적 성질이 약간 저하하여 섬유와 matrix의 결합력이 떨어진 결과라고 생각된다. 결국 이러한 원인으로 인해 대기중에서 시험한 시험편의 경우 strain rate가 감소할수록 대부분의 인장특성치가 저하한 것으로 생각된다.

한편 인공해수중에서 시험한 경우는 strain rate가 감소할수록 시험시간이 길고 부하상태이기 때문에 matrix로 흡수된 해수의 양은 상대적으로 많아져서[16] matrix의 기계적성질과 섬유/수지 계면의 결합력이 떨어진데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 pH값에 따른 P_{max}, δ, E_f의 변화를 plot한 것이다. 대기에 비해 인공해수중에서 시험한 경우 모든 시험된 strain rate에서 P_{max},

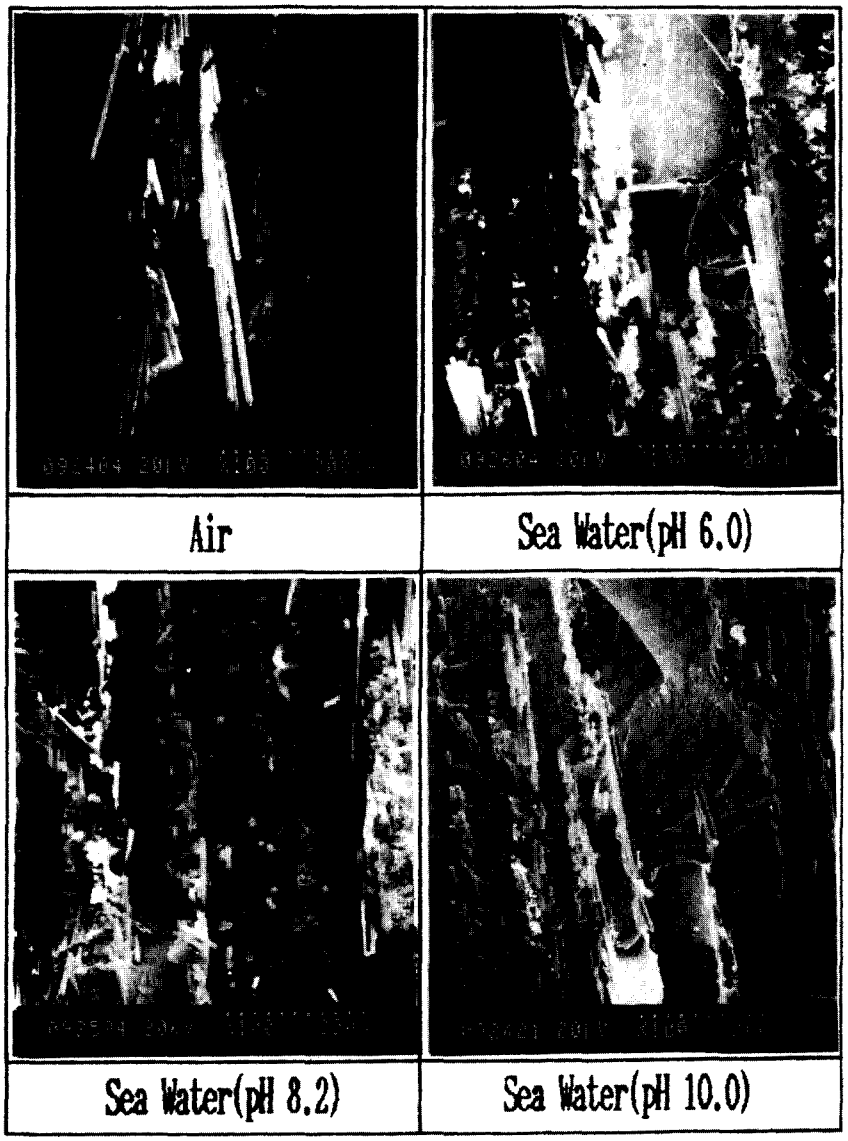


Fig. 8. SEM photographs of fracture surface for SSRT specimens tested at $1x10^{-6}$ sec^{-1} in air and synthetic sea water.

δ, E_f값의 저하를 확인할 수 있는데 이는 시험도중 시험편 표면에 발생하는 많은 미소균열부위에 인공해수가 침투하여 matrix의 균열성장을 가속시키고 그 균열이 강화섬유와 만나게 되면 일반적으로 섬유와 수지사이의 계면에서의 접착이 완전하지 않기 때문에 모세관현상에 의한 해수의 침투가 용이하므로 계면에서의 결합력이 저하되기 때문이다.

또한 산성(pH 6.0)쪽 보다는 알칼리성(pH 8.2, 10.0)쪽에서의 인장특성치의 저하가 다소 크게 나타나고 있으며 이는 pH가 증가할수록 해수중에 함유된 NaOH의 양이 많아지기 때문인데 최근 연구에 의하면 유리섬유중의 Na와 같은 금속원소가 물과 반응하여 가수분해를 통해 생성되는 OH^-가 일정한 농도(pH 9.5~10.0)에 도달하면 섬유의 침해를 가속시키는 것으로 알려져 있다[17),18)].

Fig. 8은 strain rate가 $1\times10^{-6}sec^{-1}$일때 인공해수중에서 시험한 시험편들의 파면사진이다. 대기에 비해 인공해수중에서 시험된 시험편인 경우 matrix에서 crack과 요철의 발생을 확인할 수 있으며 pH 6.0인 경우보다 pH 8.2, 10.0인 쪽에서 pull-out된 섬유의 길이가 다소 짧아진 것을 알 수 있다.

5. 결 론

인공해수(pH 6.0, 8.2, 10.0)중에서 E-glass/polyester 적층복합재료의 인장특성을 알아보기 위해 저 변형율 인장시험을 행한 결과는 다음과 같다.

1) strain rate가 감소할수록 matrix의 기계적성질이 저하되므로 대기와 인공해수(pH 6.0, 8.2, 10.0)중에서 E-glass/polyester복합재료의 최대하중(P_{max}), 변형량(δ), 파괴까지의 변형에너지(E_f)는 약간 감소하며 $1\times10^{-7}sec^{-1}$의 strain rate에서 약간의 강성저하가 관찰된다.

2) 최대하중(P_{max}), 변형량(δ), 파괴까지의 변형에너지(E_f)등의 인장특성은 인공해수중에서 현저히 저하하며 그 저하의 정도는 산성(pH 6.0)쪽 보다는 알칼리성(pH 8.2, 10.0)쪽에서 약간 커진다.

참 고 문 헌

1. D. Henton, "Glass Reinforced Plastic in the Royal Navy", Trans. RINA, Vol. 109, No. 4, pp.487-510. (1967)
2. R. F. Beale, "Selection of Glass Reinforced Plastics for Large Marine Structures", Br. Polym. J, Vol. 3, No. 1, pp. 1-7. (1971)
3. M. A. Cheetham, "Naval Applications of Reinforced Plastics", Plast. Polym, Vol. 36, No. 121, pp.15-20. (1968)
4. J. Aveston, A. Kelly, J. M. Sillwood, "Long Term Strength of Glass Reinforced Plastics in Wet Environments", Advances in Composite Materials, I.C.C.M.3, A. R. Bunsell et al, Oxford, Pergamon Press, pp. 556-568. (1980)
5. P. J. Hogg, D. Hull, M. J. Legg, "Failure of GRP in corrosive Environments", Composite Structures, I. H. Marshall, Applied Science Pub., London and New Jersey, pp. 106-122. (1981)
6. 日本複合材料學會, 複合材料ハンドブック, 日刊工業社, pp.578-581. (1989)
7. "カラス繊維強化 プラスチックの引張試驗方法", JIS K 7054.
8. "Standard Specification for Substitute Ocean Water", ASTM D 1141.
9. R. Badaliance, H. D. Dill, "Damage in Composite Materials"ASTM STP 775, pp. 229-242. (1982)
10. A. Charewicz, I. M. Daniel, "Composite Materials;Fatigue and Fracture", ASTM STP 907, pp.274-297. (1986)
11. 近籐恭平, "CFRP積層板の疲勞強度に及ぼす損傷の影響", 日本複合材料學會誌, Vol. 15, No. 3, pp.122-131. (1989)
12. I. M. Daniel, "High Strain Rate Properties of Unidirectional Composites", NASA CR-167969. (1982)
13. I. M. Daniel,, W. G. Hamilton, R. Labedz, "Strain Rate Characterization of Unidirectional Graphite/Epoxy Composite", Composite Materials : Testing and Design, ASTM STP 787, 00. 393-413. (1982)
14. I. M. Daniel, T. Liber, R. LaBedz, "New Method for Testing Composites at Very High Strain Rates", Experimental Me-

chanics, vol. 21 No. 2, pp.71-77. (1981)
15. J. R. Vinson, Advanced Composite Materials-Environmental Effects, ASTM STP 658. (1987)
16. 日本複合材料學會, 複合材料ハンドブック, 日刊工業社, pp.387. (1989)
17. G. K. Schmitz, A. G. Metcalfe, "Stress Corrosion of E-glass Fibers", Ind. Eng. Chem., Res. and Dev., vol. 5, No. 1, pp.1-8.(1966)
18. O. Ishai, "Environmental Effects on Deformation, Strength and Degradation of Unidirectional Glass-Fiber Reinforced Plastics", Polym. Eng. Sci., Vol. 15, No. 7, pp 486-490. (1975)