

섬유강화 복합재료의 내구성에 관한 연구

김 제 현 · 문 창 권
부경대학교 재료공학과

Study on the Durability of Fiber Reinforced Composites

J. H. Kim and C. K. Moon

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong University, Pusan 608-737

(1997년 1월 13일 받음, 1997년 4월 8일 최종수정본 받음)

초 록 유리섬유와 에폭시 수지와의 계면전단강도에 미치는 수분흡수, 섬유직경 및 섬유의 표면상태 등의 영향을 검토하기 위해서 two fiber fragmentation 시험법을 사용하였다. 그리고 유리섬유/에폭시 수지의 일방향 복합재료에서 수분흡수가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서도 검토하였다.

그 결과, two fiber fragmentation 시험에서 계면전단강도는 수분흡수량 및 섬유직경이 클수록 작게 나타났으며, sizing한 것이 desizing한 것보다 크게 나타났다. 또 수분흡수에 의해 감소되었던 계면전단강도는 건조에 의해서 처음의 값의 약 50~60%까지 회복됨을 나타내었다. 그리고 일방향 복합재료의 인장강도는 수분흡수량이 증가함에 따라 현저히 감소함을 보였다.

Abstract This study has been investigated by the two fiber fragmentation technique about the effect of moisture absorption, fiber diameter, and fiber surface condition on the interfacial shear strength between E-glass fiber and epoxy resin. And unidirectional E-glass fiber/epoxy resin composites also has been investigated for the effect of moisture absorption on the mechanical properties.

As a result, it was found that the interfacial shear strength decreased with increasing moisture absorption and fiber diameter, and the interfacial shear strength of sized fiber was bigger than that of desized fiber in the two fiber fragmentation test. It also was found that interfacial shear strength which decreased by moisture absorption was recovered up to about 50~60% of the initial one by specimen drying in the two fiber fragmentation test. And it was found that tensile strength of unidirectional E-glass fiber/epoxy resin composites decreased with increasing moisture absorption.

1. 서 론

섬유강화 플라스틱 복합재료(Fiber Reinforced Plastic Composites)는 기존의 공업용 재료에 비해 비강도, 비탄성이 우수하며 내구력과 손상에 대한 저항능력이 뛰어나기 때문에 각종 공업분야에 널리 사용되고 있다. 또한 환경의 영향을 많이 받는 해양구조물 등의 분야에서도 금속재료가 갖는 취약성을 보완 대체할 목적으로 FRP재의 이용이 증가되고 있는 추세에 있다. 그래서 실제로 구조용 재료로 사용되는 복합재료는 여러 가지 환경에 대한 내구성 시험에 의해 정확한 물성 파악이 요구되며, 그 중에서 특히 강화재와 수지간의 계면의 열화를 정확하게 평가하는 것은 아주 중요한 일이다.

섬유강화 복합재료에서 계면의 열화현상은 정량적으로 계면전단강도의 크기로 나타내며, 지금까지 계면전단강도를 평가하는 방법에 대한 연구가 많이 보고되어 왔다. 그 방법에는 microbond test^{1~4)}, pull-out test^{5~8)}, debonding test⁹⁾, fragmentation test^{10~16)} 등이 있지만 섬유직경의 미세함 때문에 시험편의 제작 및 계면전단강도의 측정에 많은

어려움이 있다.

전술한 방법 중에서 수분환경의 내구성 시험으로 가장 널리 사용되어 온 방법으로 single fiber fragmentation test^{10~16)}이 있으나, 이 방법 역시 하나의 시험편에 대한 시험 시간이 매우 많이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 얻어지는 시험결과는 single fiber fragmentation test^{10~16)}와 같은 시험편을 사용한 single fiber fragmentation test¹⁷⁾보다 단점을 개선한 two fiber fragmentation test¹⁷⁾법이 제안되었으며, 이 방법의 사용에 의해 같은 수지에 다른 두종류 섬유간의 계면특성뿐만 아니라 섬유 표면처리 효과 등을 동시에 비교 관찰할 수 있으며, single fiber fragmentation test의 단점인 많은 시간의 소요도 반으로 줄일 수 있다.

그리고 계면전단강도를 직접 평가하는 pull-out test와 달리 fragmentation test에서는 시험이 끝난 후에 섬유의 파단길이의 분포를 통계적 처리에 의해 임계섬유장(L_c)을 평가한 후 다음식에 의해서 계면전단강도¹⁸⁾(τ)를 계산한다.

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2} \cdot \frac{D_f}{L_c} \quad (1)$$

Table 1. The tensile strength of single fiber

Fiber	18 μ m sized Glass Fiber	18 μ m desized Glass Fiber	13 μ m sized Glass Fiber	13 μ m desized Glass Fiber
Tensile strength	1.56(Gpa)	1.46(Gpa)	1.68(Gpa)	1.66(Gpa)

(1)식에서 σ_r 는 섬유의 인장강도, D_r 는 섬유직경을 나타낸다.

그리고 임계섬유장(L_c)을 평가하는 방법에도 여러가지가 제안되어 있는데, Osawa¹⁹⁾ 등은 파단된 섬유의 평균 길이를 $L_c/2$ 와 L_c 의 평균인 $3L_c/4$ 라 생각하고 임계 섬유장을 섬유의 파단길이의 평균을 $4/3$ 배하여 구하였으며, Drzal은 섬유 파단길이의 분포를 2모수 Weibull분포함수에 적용시켜 임계섬유장을 계산하였다.

실제로 (1)식에서 계면전단강도를 구하는 경우, 섬유 인장강도는 gauge length가 임계섬유장인 섬유인장강도 값을 취해야 한다는 많은 연구보고가 있지만, 실제로 gauge length가 임계섬유장 정도의 수 백 μ m에서는 실험적으로 직접 구할 수 없으므로 보통은 단섬유 인장시험(single fiber tensile test)에서 얻은 인장강도값을 사용한다.

섬유강화 복합재료에서 계면이란 매트릭스 수지에서 강화섬유로 하중을 전달하는 부분으로 복합재료의 최종 물성을 결정하는 매우 중요한 부분이다. 일반적으로 복합재료는 수분, 자외선 등의 여러 가지 환경조건에 의해 섬유, 매트릭스, 계면 등이 열화되어 기계적 물성이 떨어진다는 것은 예상 가능한 일이지만 현재까지 정량적인 자료가 부족한 실정이다. 그리고 수분환경에 대한 내구성 시험의 기초적 자료가 충분치 않아 해양구조물 등의 복합재료 설계에 많은 어려움이 있는 실정이며, 심지어 설계시 기계적 성질에 미치는 수분의 영향을 거의 무시하고 있는 경우도 있다.

그래서 본 연구에서는 유리섬유/에폭시 수지의 dogbone 형의 two fiber fragmentation 시험편을 제작하여 해수와 담수보다는 더욱 열악한 증류수 환경, 더우기 고온의 증류수 환경에서 흡수에 의한 강화섬유와 매트릭스 수지간의 계면전단강도의 열화현상을 파악하고, 흡수 후 건조에 의한 계면전단강도의 회복현상을 고찰하고자 하였다. 이러한 열화 및 회복현상에 미치는 섬유직경 및 섬유 표면처리의 영향 역시 검토하였다. 그리고 실제 복합재료를 제조하여 fragmentation 시험과 같은 시험조건으로 흡수에 의한 복합재료의 인장강도값의 변화를 계면전단강도의 변화와 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

재 료. 본 연구에서 사용된 강화섬유는 E-glass fiber (한국 화이바(주))를 사용하였다. 사용된 평균 섬유직경은 13 μ m, 18 μ m으로 sized(silane계)와 desized(실온의 아세톤에서 72시간 세척) glass fiber를 사용하였다. 섬유직경은 0.1 μ m까지 측정 가능한 만능 project에서 측정하였고, 이렇게 직경이 측정된 섬유는 단섬유 인장시험법에 의해 인장강도를 측정하였다. Table 1.에서는 각각의 섬유 인장강도값을 나타내었다.

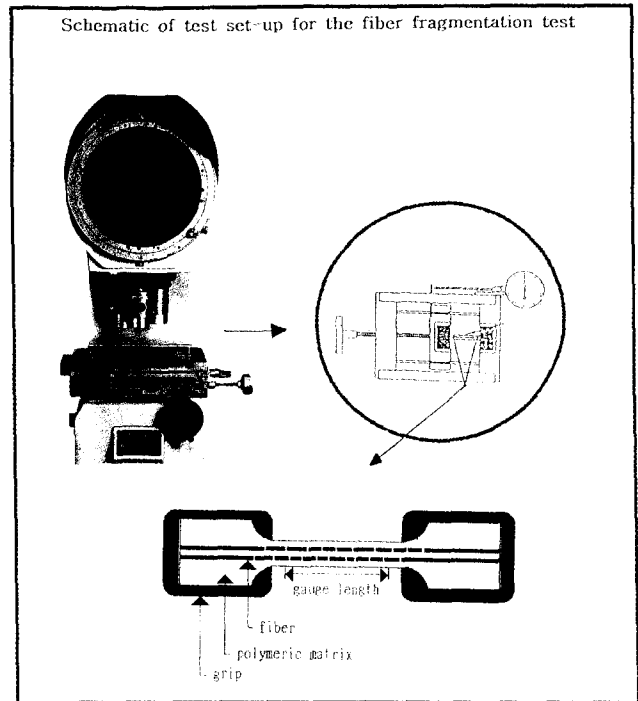


Fig. 1. Schematic of experimental set-up for fragmentation test

매트릭스 수지로는 에폭시 수지를 사용하였고 주제는 diglycidyl ether of bisphenol A형(DGEBA, YD-128, 국도화학(주)), 경화제는 방향족 amine계의 meta-Phenylene diamine(mPDA, Fluka Co.)를 사용하였으며 경화제의 양은 14PHR로 하였다.

시험편 성형. Two fiber fragmentation 시험편은 전보²⁰⁻²¹⁾에서 기술한 것과 같은 방법으로 제작되었다. 그리고 두 섬유 사이의 간격은 섬유의 파괴시 발생하는 탄성파에 의한 상호간의 간섭을 배제하기 위하여 500 μ m 이상으로 하였으며, 만들어진 시험편은 제작과정에서 생긴 결함, 즉 수지내에 기포가 있는 것, 섬유표면에 기포가 존재하는 것, 섬유의 배열상태가 고르지 못한 것 등을 골라내고 양호한 것만을 선택하여 시험하였다.

단섬유 인장시험. 직경이 측정된 sized와 desized glass fiber는 load cell이 2kgf인 소형 인장시험기에서 인장시험을 행하였고, gauge length는 10mm로 하였으며, 각 조건당 100개 정도 측정하였다. 이때 cross head speed는 2mm/min이었다.

Hydrothermal Exposure. 제작된 dogbone형의 fragmentation 시험편은 1000cc pyrex 삼각플라스크 속의 증류수에 침지시키고 난 후, 수분의 증발을 막기 위해 알루미늄 호일로 봉하여 75 $^{\circ}$ C로 고정된 오븐에 넣어 120일까지 유지하면서 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120일 간격으로

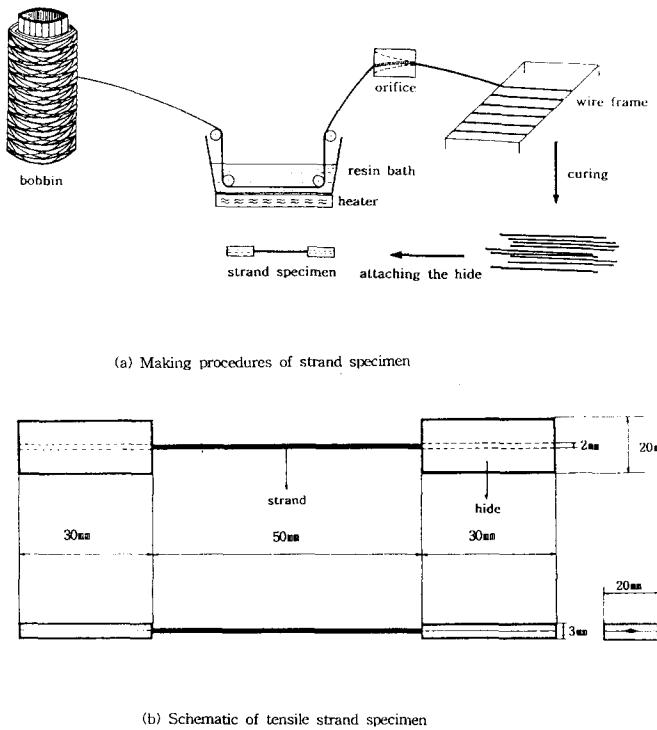


Fig. 2. Schematic of preparation procedure and tensile specimen of strand composites

로 각각 5개의 시험편을 꺼내어 fragmentation 시험을 행하였다. 그리고 수분흡수량은 각 조건별로 2개씩 기준의 시험편을 정하여 침지 전 및 침지 후 시험편 표면의 수분을 제거한 후 정밀 balance를 이용하여 측정하였다.

건조시험. 60일 동안 75°C의 증류수에 침지시킨 시험편들 중에서 일부를 따로 준비하여 1, 2, 4, 10일간격으로 25°C 정도 실온의 통풍이 잘 되는 곳에서 건조시킨 후, fragmentation 시험을 행하였다. 이때 수분 증발량은 정밀 balance에서 측정하였다.

Fragmentation 시험. Dogbone형의 시험편에 외력을 가하여 인장하면 섬유와 수지간의 기계적 물성차이로 인해 계면에서는 전단응력이 발생하게 되므로 섬유는 인장응력을 받게된다. 결국 섬유가 받는 인장응력이 섬유의 인장강도보다 커지면 섬유는 파괴된다^{20~21)}.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 표점거리(10mm)를 표시한 시험편을 소형 인장시험기에 고정시켜 연신을 가하면 섬유의 파괴가 먼저 일어나고 결국 섬유의 파단 연신율의 3배정도 연신을 시키면 더이상 섬유의 파괴가 생기지 않게 되는데 이때를 포화(saturation)되었다고 하며, 그 때의 파괴된 섬유(fiber fragment)들의 길이분포를 만능 project를 이용하여 측정하였다. 이 때 증가시키는 연신의 정도는 소형 인장시험기에 부착되어 있는 dial gauge를 기준으로 하여 0.5% 정도 씩 증가시켜 각 연신율에 따른 섬유의 파괴수를 측정하였고 에폭시 수지의 점탄성 및 시험편 자체의 파괴를 고려하여 한번 연신을 시키고 10분 정도 기다린 후 다시 연신을 시키는 방법으로 섬유의 파괴수가 포화될 때까지 반복하였다.

계면전단강도의 계산. Fragmentation 시험에서 계면전

단강도의 계산은 전보^{20~21)}에 사용한 것과 같은 방법인 Drzal²²⁾의 수정식을 이용하여 행하였다. 그리고 계면전단강도의 계산시에 필요한 섬유의 인장강도는 gauge length가 섬유임계장의 인장강도값을 사용해야 된다는 연구보고도 있지만, 현실적으로 단섬유 인장시험에서 수백 μm의 gauge length의 시험편을 제작하여 측정하는 것은 불가능하므로, 본 연구에서는 gauge length가 10mm의 단섬유(single fiber) 인장강도값인 Table. 1의 값들을 사용하였다.

유리섬유 복합재료의 시험편제작. 탈포시켜 준비된 에폭시 수지가 담긴 resin bath에 18μm의 sized, desized 유리섬유 bundle을 자중에 의해서 함침시킨 후, Fig. 2(a)와 같이 유리섬유 bundle을 유리로 제작된 orifice에 통과시켜 잉여 에폭시를 제거하여 섬유함유율을 45wt.%로 유지시켰다. 이때 수지의 점도를 낮추기 위해 heater를 사용하여 resin bath의 온도를 70°C 정도로 유지하였다. 함침된 bundle을 그림에서와 같이 준비된 틀에 감아 85°C에서 2시간, 150°C에서 2시간 후경화 시킨 후 Fig. 2(b)와 같은 18μm sized, desized 유리섬유가 사용된 일방향 유리섬유/에폭시 복합재료의 인장시험편을 제작하였다.

유리섬유 복합재료의 인장시험 및 수분흡수. 수분함유율의 측정 및 수분처리시간은 fragmentation 시험법에서와 동일한 조건으로 실시하였고, 제작된 유리섬유 복합재료의 양단에 가측을 부착하여 인장시험시의 chucking할 때 시험편이 손상을 입지 않게 하였으며, 5ton용량의 인장시험기(Instron 1350)에서 500kgf range로 cross head speed는 2mm/min로 실온에서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3는 단섬유 인장시험에서 측정된 섬유 인장강도값의 분포에 따른 파괴확율을 나타낸 것이다. 그림에서 실선은 2모수 Weibull 분포함수에 의해 fitting한 이론곡선이며¹⁷⁾, 각각의 표시들은 18μm, 13μm의 sized 및 desized 섬유의 측정치이다. 그림에서 최약 링크 모델을 기초로한 2모수 Weibull 분포함수가 유리섬유의 인장강도 분포에 섬유직경의 대소 및 섬유의 표면상태와 상관없이 잘 일치됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 75°C 증류수 속에서 침지시간에 따른 각 종류 dogbone형의 fragmentation 시험편의 수분흡수율을 나타낸 것이다. 그림에서 시간이 경과함에 따라 모든 시험편의 수분흡수율은 증가하고 있으며, 특히 0~20일 사이에는 급격한 증가를 보이고 그 이후에는 비교적 완만한 증가를 보이고 있다. 60일 이후에는 수분흡수율이 거의 포화상태로 되는 것 같지만 120일까지도 완전한 포화상태에 이르지 않는 것을 알 수 있다. 그리고 섬유직경이 작은 것 및 표면처리제를 desized한 시험편의 수분흡수율이 크게 나타나고 있으며, 흡습 60일 이후의 10일 동안 상온에서 건조시킨 것은 수분흡수율이 감소되어 20일 전후와 비슷한 값을 나타내고 있다.

Epoxy수지에서 수분의 swelling 메카니즘은 크게 macro,

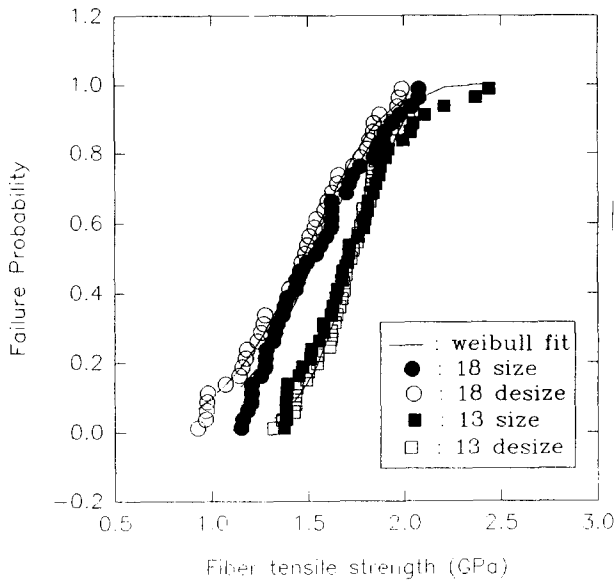


Fig. 3. Failure probability vs. fiber tensile strength

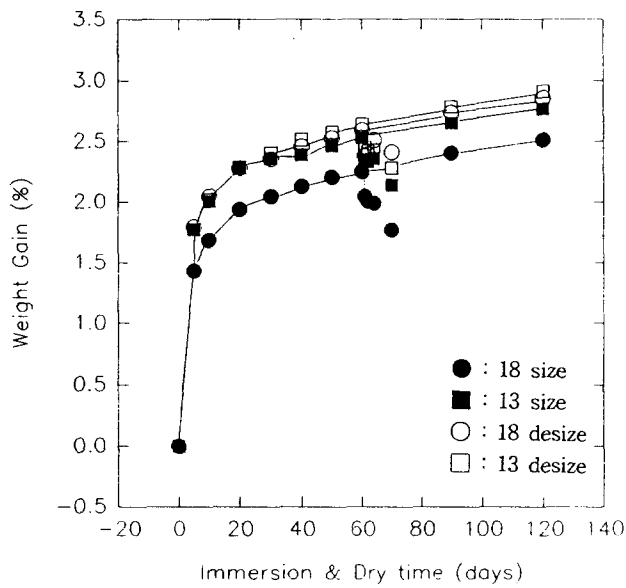
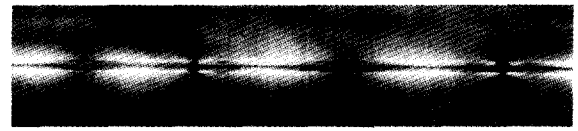
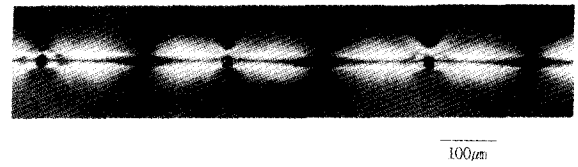


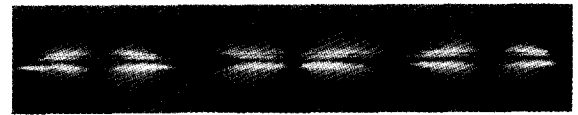
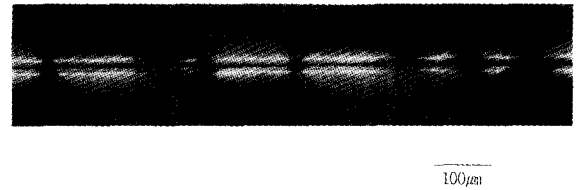
Fig. 4. Weight gain(wt.%) of fragmentation specimen as a function of the immersion time in distilled water at 75°C

micro voids와 같은 결함에서 모세관 현상에 의한 침투 및 분자쇄 사이의 free volume 등에서의 확산으로 나눌 수 있다. Swelling된 수분은 단순히 macro, micro void 및 free volume 등에 존재하거나 -OH기와 화학적 결합을 하여 존재하며, 흡수 후에 화학적 결합을 하지 않고 단순히 swelling된 수분은 충분한 건조에 의해 제거가 가능하다고 생각되어진다.

Fig. 5는 18 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system의 수분처리 이전(a) 및 60일 수분처리한 것(b)의 fragmentation 시험 후의 편광현미경 사진으로 각각 상부는 sized, 하부는 desized를 나타낸다. 수분처리의 전후 모두 sized된 쪽의 응력전달이 desized쪽보다 잘 일어나고 있음을 보여주고 있으며, 발생한 섬유의 fragment 길이 역시

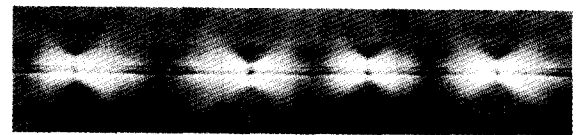
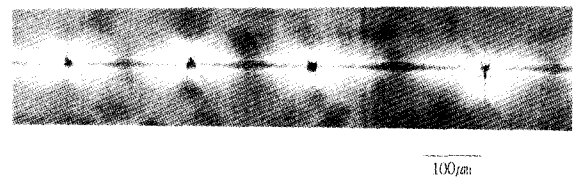


(a) 18 μ m sized and desized glass fiber/epoxy system

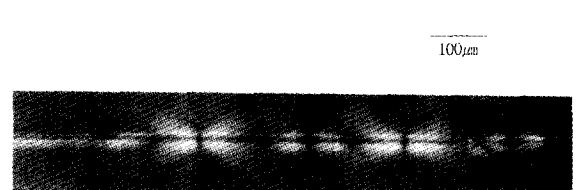


(b) 18 μ m sized and desized glass fiber/epoxy system(60 days)

Fig. 5. Photographs of fragments under polarized light (a) 18 μ m sized(upper) and desized(down) glass fiber/epoxy specimen (b) 18 μ m sized(upper) and desized(down) glass fiber/epoxy specimen that were immersed for 60 days in distilled water at 75°C



(a) 13 μ m sized and desized glass fiber/epoxy system



(b) 13 μ m sized and desized glass fiber/epoxy system(60 days)

Fig. 6. Photographs of fragments under polarized light (a) 13 μ m sized(upper) and desized(down) glass fiber/epoxy specimen (b) 13 μ m sized(upper) and desized(down) glass fiber/epoxy specimen that were immersed for 60 days in distilled water at 75°C

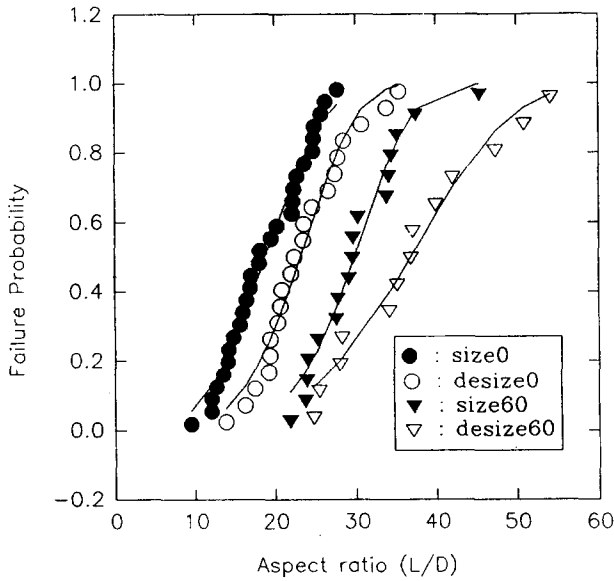


Fig. 7. Plot of a failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragment in the 18 μ m sized and desized glass fiber/epoxy specimens that were immersed for 0 and 60 days in distilled water at 75 $^{\circ}$ C

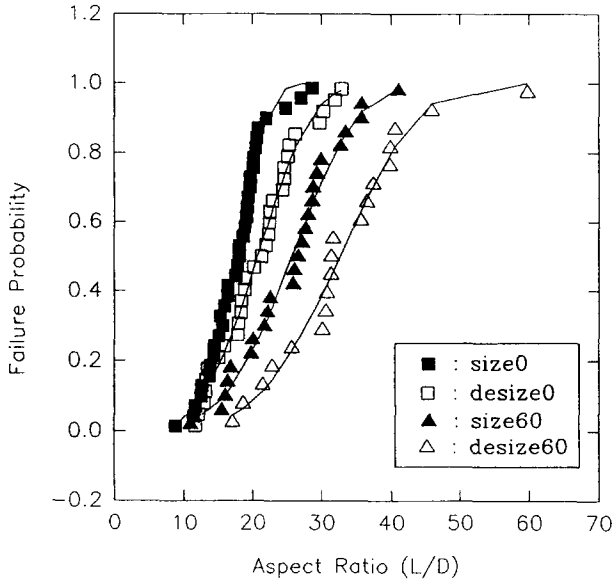


Fig. 8. Plot of a failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragment in the 13 μ m sized and desized glass fiber/epoxy specimens that were immersed for 0 and 60 days in distilled water at 75 $^{\circ}$ C

sized쪽이 desized쪽보다 더 작은 것을 보여주고 있다.

Fig. 6은 13 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system의 수분처리 이전(a) 및 60일동안 수분처리한 것(b)의 fragmentation 시험 후의 편광 현미경사진으로 각각 상부는 sized를, 하부는 desized를 나타낸다. 그림에서 sized, desized 및 수분처리 전후의 경향은 Fig. 5와 거의 같다. 그러나 Fig. 5와 비교해 보면 같은 조건의 18 μ m 유리섬유 경우에 비해 응력전달이 더욱 잘 일어났으며, 섬유파괴시 발생한 크랙이 더 예리한 모양을 하고 있는 것을 알 수 있다.

섬유의 fragment 길이 역시 같은 조건의 18 μ m에 비하여 더 작은 것을 보여주고 있다.

Fragmentation 시험에서 섬유의 인장강도와 섬유직경이 같을 경우에 식(1)에서 알 수 있듯이 fragment의 길이가 작은 것은 계면전단강도가 크다는 것을 의미한다. Fig. 5~6의 fragmentation 시험결과에서 섬유직경이 큰 것보다 작은 것, 표면처리가 desized된 것보다 sized된 것, 수분처리를 60일한 것보다 수분처리하지 않은 것이 fragment 길이가 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 수분처리 이전 및 60일동안 수분처리 후의 18 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system의 fragmentation 시험의 결과로, 섬유 fragment 길이의 aspect비를 파괴확률로 나타낸 그림이다. 실선은 2모수 Weibull 분포함수의 이론곡선이며, 각 표시는 실제로 fragmentation 시험에서 얻어진 Data를 표시한 값이다. 그림에서 수분처리한 것 및 desized한 것이 sized한 것보다 aspect비가 크며 보다 넓은 범위에 분포되어 있음을 보여주고 있으며, 모두 Weibull 분포함수와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 그림에서 aspect비가 크다는 것은 섬유 fragment의 길이가 길다는 것을 나타내며, 결국 전술한 것과같이 계면전단강도가 작다는 것을 의미하는데 섬유인장강도 및 섬유직경이 비슷할 때만 비교 가능하다.

Fig. 8은 수분처리 이전과 60일동안 수분처리 후의 13 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system의 fragmentation 시험의 결과로 fragment 길이의 aspect비와 파괴확률과의 관계를 나타낸 그림이다. 그림에서 전체적인 경향은 Fig. 7의 경우와 비슷하며 2모수 Weibull 분포함수와 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 섬유의 표면상태와 상관없이 fiber fragment의 aspect비가 수분처리한 것이 더 크게 나타난 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 유리섬유의 강도분포는 Weibull 분포함수에 잘 일치됨을 알 수 있었으며, Fig. 7~8에서 fragmentation 시험 후의 fragment 길이분포 역시 Weibull 분포함수에 잘 일치되고 있는 것으로부터 Weibull 분포함수를 이용한 계면전단강도의 해석은 타당성이 있다고 생각된다. 그리고 fragment 길이 분포를 파괴확률로 나타낼 수 있는 것은 계면전단강도가 일정하다고 가정하면 (1)식에서 섬유의 fragment 길이를 섬유 인장강도로 환산 가능하기 때문이다.

Fig. 9는 fragmentation 시험의 결과로 75 $^{\circ}$ C 증류수 속에서의 흡습 및 흡습 후의 건조시간에따른 계면 전단강도값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 18, 13 μ m의 sized, desized의 모든 시험편에서 계면전단강도는 수분처리 시간의 증가에 따라 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 그리고 수분흡수량이 가장 급격히 증가했던 20일까지의(Fig. 4 참조) 계면전단강도의 감소량이 가장 크게 나타나고 있으며, 그 이후 수분흡수량의 증가가 완만해짐에 따라 계면전단강도의 감소도 60일까지는 완만하며, 수분흡수상태가 거의 포화상태에 이르는 60일 이후에는 계면전단강도 역시 거의 포화상태에 이르는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 수분흡수량의 정도가 계면전단강도의 크기에 매우 큰 영향을 미치

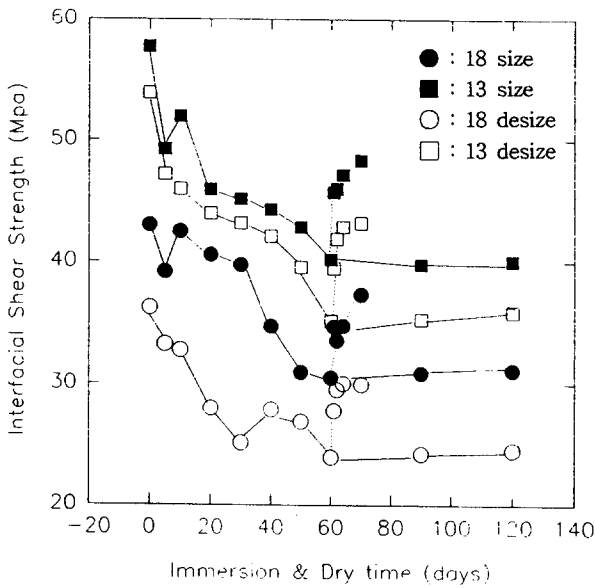


Fig. 9. Plot of interfacial shear strength as a function of immersion time in distilled water at 75°C

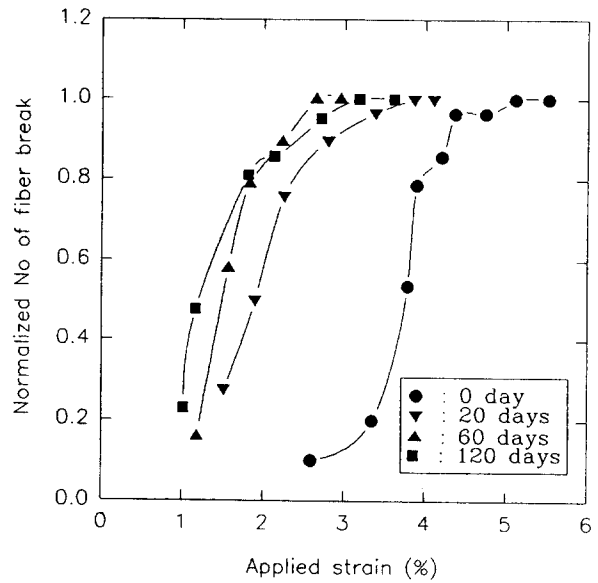


Fig. 11. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (18 μ m sized)

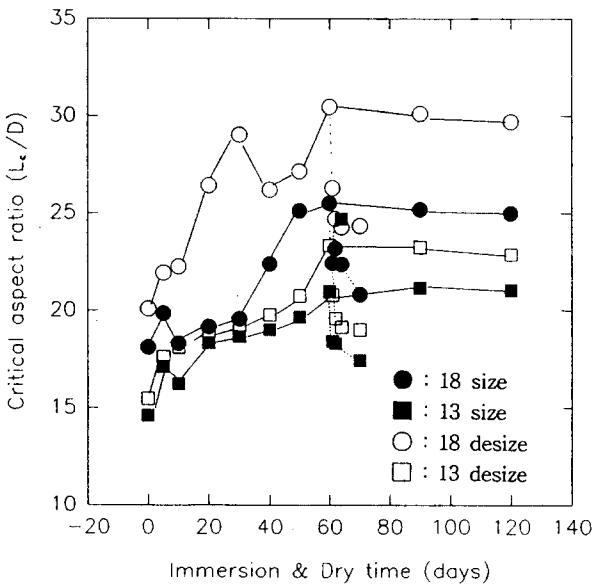


Fig. 10. Critical aspect ratio vs. immersion time in distilled water at 75°C

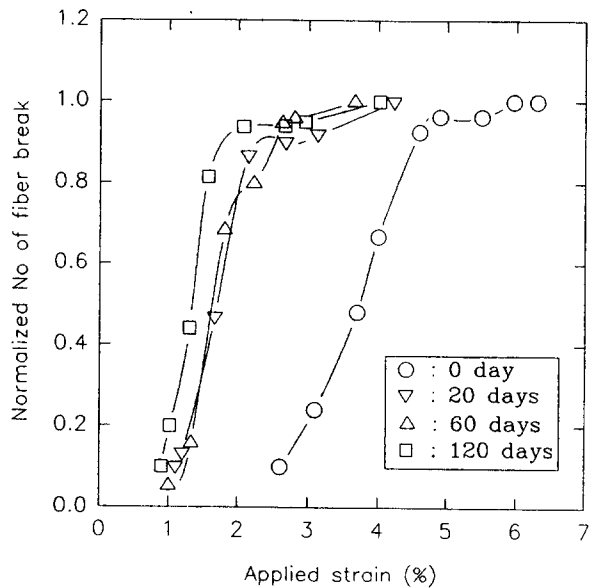


Fig. 12. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (18 μ m desized)

는 것을 알 수 있다. 그리고 침수시간 전반에 걸쳐 섬유가 sized 된 것이 desized 된 것보다, 섬유직경이 작은 것이 큰 것보다 계면전단강도가 크게 나타났다. 특히 섬유직경이 작은 시험편이 섬유직경이 큰 시험편에 비해 높은 계면전단강도값을 나타내고 있는데, 이는 거의 모든 열경화성 수지는 경화 과정에서 체적수축을 동반하는데, 섬유직경이 작을수록 액체속에 있는 기포가 받는 압력은 기포의 반경에 반비례한다는 laplace의 식에서 알 수 있듯이, 경화과정에서 더 큰 압력을 받으면서 경화하기 때문이다³⁾. 또 흡습 60일 이후 10일간의 상온에서 건조시험한 결과, 50~60% 정도의 계면전단강도의 회복이 일어났음을 보여주고 있는데 이것은 단순히 흡수된 수분을 제거하면 어느 정도 계면상태를

회복한다는 것을 나타내며, 회복이 100% 일어나지 않는 이유로는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 잔류된 수분이 많이 남아 있기 때문이라고 생각되며, 계면의 debonding과 같은 영구적인 손상의 발생 또한 한 요인이라고 생각된다.

Fig. 10은 fragmentation 시험의 결과로 흡습시간 및 흡습 후 건조시간에 따른 임계 aspect ratio와의 관계를 나타낸 것이다. 임계 aspect비는 Fig. 9의 계면전단강도를 (1) 식에 대입하여 계산한 임계섬유강도의 섬유직경에 대한 비이다. 수분처리 시간이 증가할수록 L_c/D 값은 증가하고 있음을 보여주고 있으며 Fig. 9와는 반대되는 경향을 보여주고 있다. 식(1)에서 알 수 있듯이 그림에서 L_c/D 값이 증가한다는 것은 fragmentation 시험에서 섬유의 인장강도 역시

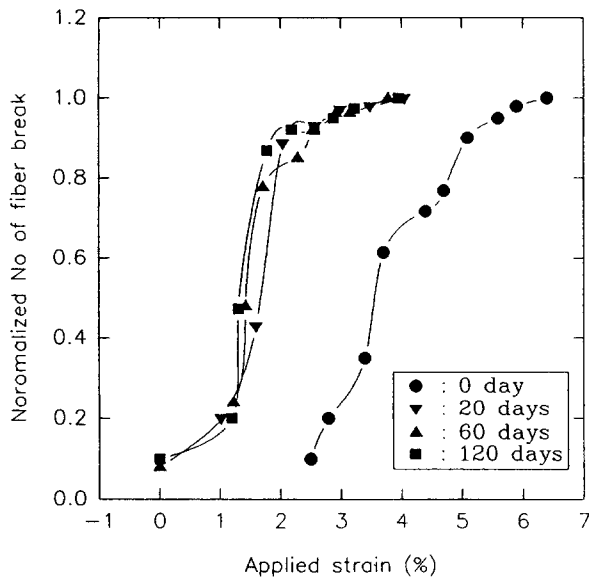


Fig. 13. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (13 μ m sized)

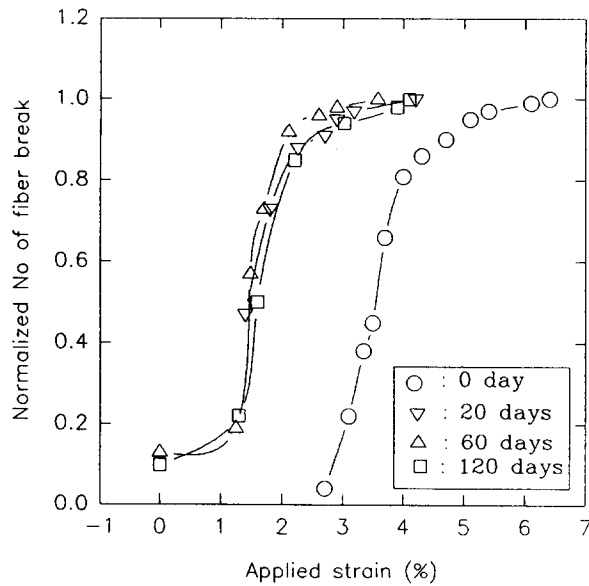


Fig. 14. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (13 μ m desized)

중류수의 침지시간의 증가에 따라 열화될 것이 예상되지만 섬유인장강도의 열화보다는 계면전단강도의 수분에 의한 열화가 더욱 크다는 것을 의미한다.

Fig. 11~14는 시험편의 연신율 증가에 따른 섬유 파괴수를 18 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system 및 13 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system의 시험편에 가해진 각 연신율에 대한 섬유 파괴수를 normalizing시킨 그림이다. 최초 섬유파괴 시의 연신율은 수분처리 전의 것은 2.5% 정도인데 비해 흡수시간이 증가함에 따라 1.5~1.0%로 많이 감소하고 있는 것을 나타내며, 섬유파괴수가 포화되는 연신율 역시 수분처리 이전의 것과 비교하면 많이 감소된 것을 보여주고 있다. 이는 시험편 내부의 유리섬유

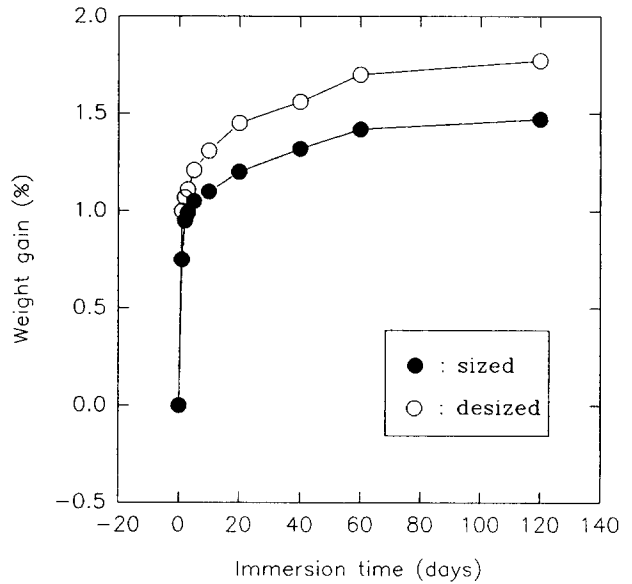


Fig. 15. Plot of weight gain(wt.%) of the glass fiber/epoxy resin composites as a function of immersion time in distilled water at 75 $^{\circ}$ C

자체가 수분에 의한 손상 및 수분의 swelling에 의한 에폭시 수지의 체적팽창으로 fragmentation 시험전에 섬유에 인장응력이 가해져 있기 때문이라고 생각된다. 특히 13 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 system에서는 60일이 상 침지시킨 시험편에서는 전혀 연신을 가하지 않았음에도 불구하고 흡수의 swelling stress에 의해 1~2개의 initial fiber crack이 발생했음을 보여주고 있다.

Fig. 15는 지금까지의 fragmentation 시험과는 다르게 18 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 수지의 복합재료를 75 $^{\circ}$ C 중류수에 침지시켜 침지시간과 수분흡수율의 관계를 나타낸 그림이다. fragmentation 시험편에서와 마찬가지로 sized, desized의 두종류 시험편 모두 침지시간의 증가에 따라 수분흡수율은 증가했다. 특히 desized glass fiber를 사용한 시험편이 조금 더 높은 흡수율을 나타내고 있다. 이것은 복합재료에서 유리섬유를 sized한 것이 계면접착이 더 양호한 것에 기인된다고 생각된다. 그러나 같은 침지 시간에서 dogbone형의 fragmentation 시험편과 비교하면 복합재료의 수분흡수율이 훨씬 낮게 나타나고 있는데, 이것은 유리섬유 자체는 수분을 거의 흡수하지 않으므로 섬유함유율이 높은 복합재료는 거의 에폭시 수지만으로 된 fragmentation 시험편보다 수분 흡수율이 낮게 나타났다고 생각된다.

Fig. 16은 18 μ m의 sized, desized 유리섬유/에폭시 수지 복합재료를 75 $^{\circ}$ C의 중류수 중에 침지시켜 침지시간에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 흡수시간의 증가에 따라 sized, desized 모두 초기 10일까지는 인장강도의 감소가 급격히 일어났음을 알 수가 있고, 10일에서 30일까지는 완만하게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 30일 이후에는 인장강도값이 더 이상 감소하지 않고 거의 포화상태에 있는 것을 알 수 있다.

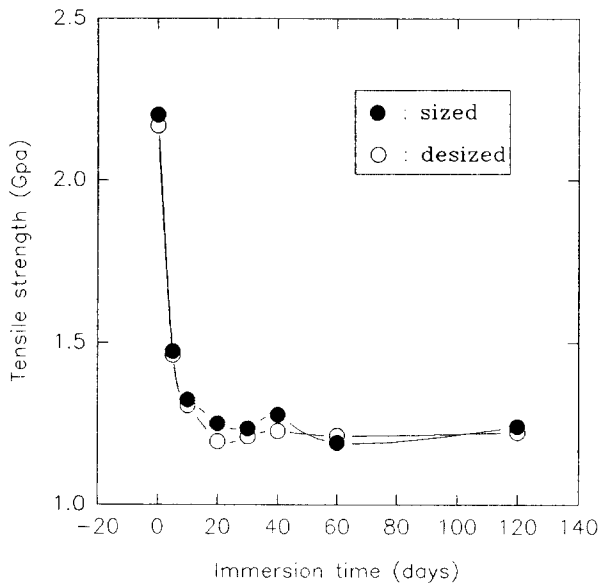
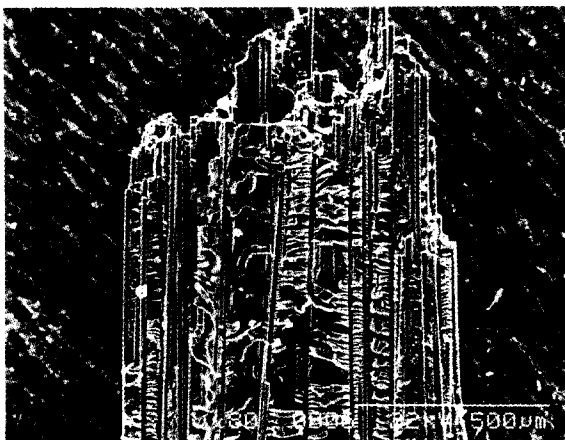


Fig. 16. Tensile strength of the glass fiber/epoxy resin composites vs. immersion time in distilled water at 75°C

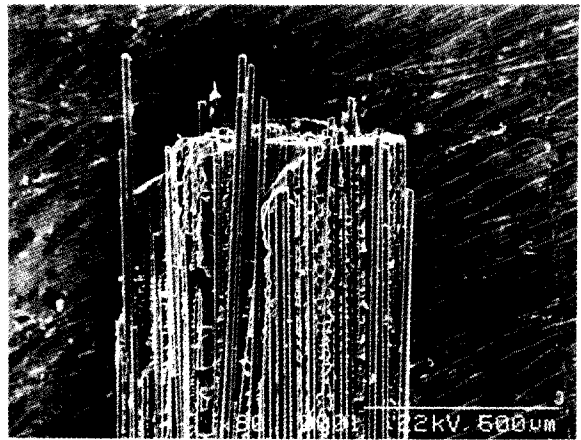


(a) 18µm sized glass fiber/epoxy composites (×80)

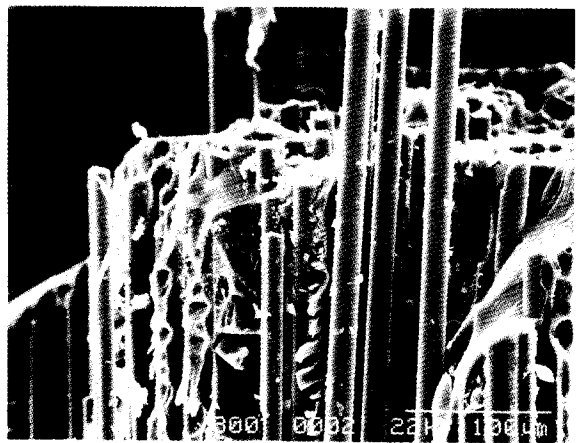


(b) 18µm sized glass fiber/epoxy composites(×300)

Fig. 17. SEM photographs of tensile fracture surface of 18µm sized glass fiber/epoxy resin composites.



(a) 18µm desized glass fiber/epoxy composites (×80)



(b) 18µm desized glass fiber/epoxy composites(×300)

Fig. 18. SEM photographs of tensile fracture surface of 18µm desized glass fiber/epoxy resin composites.

Fig. 16과 9에서 침지시간의 장단을 무시하면 전체적인 경향은 같게 나타나 있다. 즉 fragmentation 시험에서 측정된 계면전단강도와 복합재료의 인장강도는 침지시간의 증가에 따라 감소하다가 어느 시간 이후에는 거의 일정한 값을 갖는다. 하지만 fragmentation 시험에서 계면전단강도는 침지시간이 0일에서 60일까지는 감소하고 60일 이후에는 거의 일정한 값을 갖는 반면, 복합재료의 인장강도는 0일에서 30일까지는 감소하고 30일 이후에는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이것은 fragmentation 시험에서 측정된 계면전단강도의 변화와 단순히 복합재료의 기계적 성질의 변화를 같은 침지시간으로는 연관시킬 수 없다는 것을 나타내며, 복합재료에서의 열화는 더욱 급격하게 일어나고 있음을 나타내고 있다.

이론적으로 단섬유(short fiber)와는 달리 장섬유를 강화재로 사용하는 복합재료에서는 계면전단강도의 어느 정도 차이는 복합재의 인장강도에 크게 영향을 미치지 못한다.

하지만 Fig. 16에서 침지시간의 증가에 따른 sized, desized의 인장강도의 감소는 매우 심각하게 나타나 있다. 이것으로부터 fragmentation 시험에서 침지시간에 따라 계면

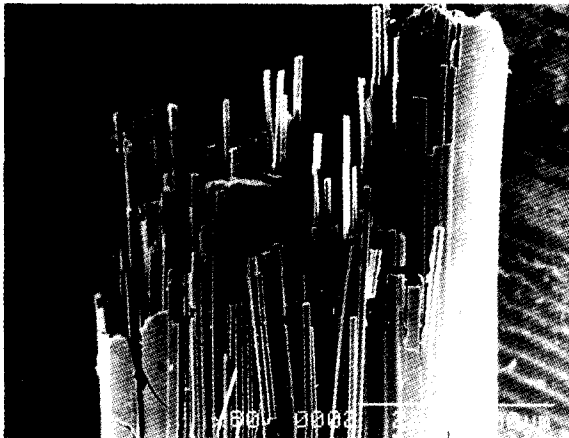
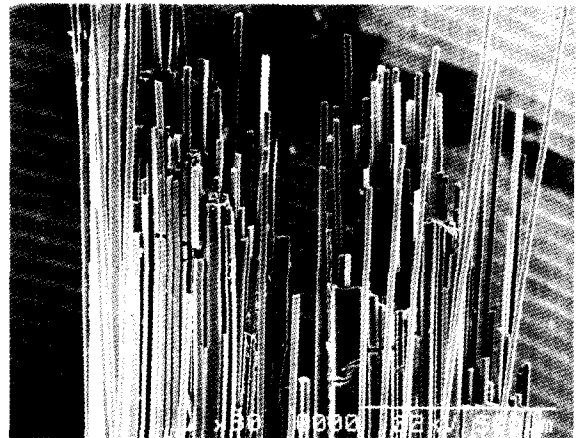
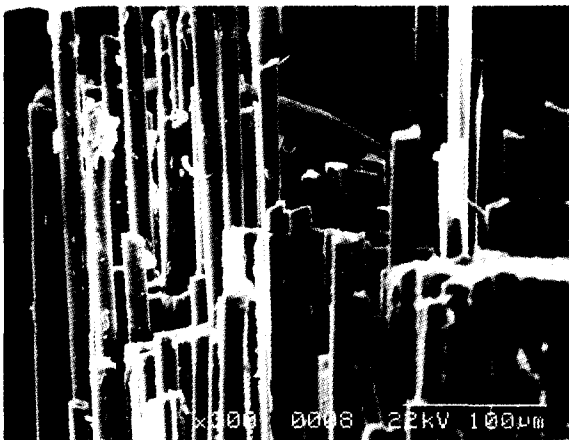
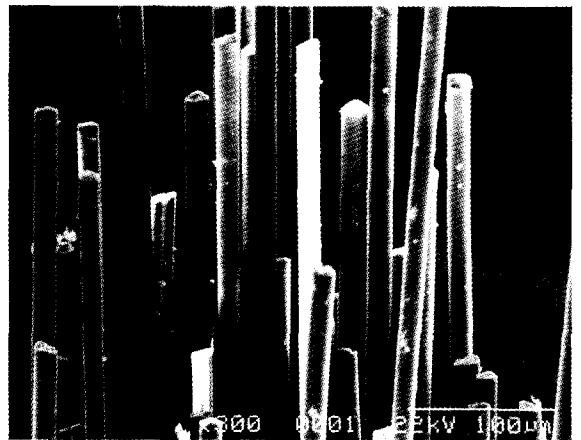
(a) 18 μm sized glass fiber/epoxy composites ($\times 80$)(a) 18 μm desized glass fiber/epoxy composites ($\times 80$)(b) 18 μm sized glass fiber/epoxy composites ($\times 300$)(b) 18 μm desized glass fiber/epoxy composites ($\times 300$)

Fig. 19. SEM photographs of tensile fracture surface of 18 μm sized glass fiber/epoxy resin composites that was immersed for 60 days in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

전단강도가 감소하는 것보다는 복합재료에서는 계면전단강도의 감소가 아주 급격하게 일어났다고 생각할 수 있으며, 또한 수분에 의해서 섬유자체가 침식되어 복합재료의 인장강도에 크게 영향을 미칠 수 있는 가능성도 고려할 수 있다.

Fig. 17, 18는 수분처리 전의 sized, desized 유리섬유/에폭시 수지 복합재료의 인장시험 후 전자 현미경의 파단면 사진으로 (a)와 (b)는 같은 시험편으로 배율이 다른 것이다. 사진에서 섬유와 매트릭스 수지간 계면의 상태로부터 sized된 복합재료가 desized된 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, desized된 섬유는 sized된 것보다 pull out된 섬유가 많으며, 길이도 또한 조금 긴 것으로부터 알 수 있다.

Fig. 20. SEM photographs of tensile fracture surface of 18 μm desized glass fiber/epoxy resin composites that was immersed for 60 days in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 19, 20은 60일 동안 75 $^{\circ}\text{C}$ 의 증류수에서 수분처리한 sized, desized 유리섬유 에폭시수지 복합재료의 인장시험후 전자 현미경의 파단면 사진이다. Fig. 17, 18과는 다르게 섬유의 pull out이 상당히 많이 일어난 것을 알 수 있으며, pull out된 섬유표면에는 거의 매트릭스 수지가 부착되지 않았고, pull out된 섬유길이 역시 수분처리 전의 것에 비해 매우 긴 것을 알 수 있으며, 또한 desized 복합재료가 sized보다 pull out된 섬유수와 길이가 더욱 심한 것을 알 수 있다. 이는 물론 수분의 흡수로 인해 유리섬유 에폭시 수지 복합재료의 계면전단강도의 심한 열화에 기인한 것이라고 생각된다. 사진으로부터 실제의 유리섬유와 에폭시 수지의 복합재료에서의 수분에 의한 계면의 열화현상은 fragmentation 시험의 결과보다 더욱 심각하게 일어나고 있는 것을 알 수 있으며, Fig. 16과 9를 단순히 비교하면 복합재료의 계면 열화가 dogbone형의 fragmentation 시험편에서보다 2배정도 빠르게 일어났다고 생각된다.

4. 결 론

이상과 같이 18, 13 μ m의 sized 및 desized glass fiber와 에폭시 수지를 사용하여 two fiber fragmentation 시험편 및 실제의 일방향 유리섬유/에폭시 수지의 복합재료를 제작하여 수분흡수에 의한 계면특성 및 기계적 성질의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 증류수에 침지된 dogbone형의 fragmentation 시험편 및 복합재료는 시간이 지남에 따라 수분흡수량은 계속적으로 증가함을 보이며, 특히 dogbone형의 fragmentation 시험편의 경우는 10일 전후에, 복합재료의 경우는 3일 전후에 급격한 증가를 보였다. 그리고 dogbone형의 fragmentation 시험편이 복합재료보다 전체적으로 수분흡수량이 크게 나타났다. 이것은 수지함유율의 대소에 기인한다고 사료된다.

2) Sized, desized 및 수분처리 시간과 관계없이 섬유직경이 작은 것이 큰 것보다 계면전단강도는 크게 나타났다. 그리고 13 μ m의 sized, desized glass fiber/epoxy의 fragmentation 시험에서 60일 이상 수분 처리한 것은 수분의 swelling stress에 의해서만 initial fiber crack이 1~2개 발생하였다.

3) 수분에 20일 이상 침지한 모든 fragmentation 시험편은 수분에 침지하지 않은 시험편에 비하여 initial fiber crack이 발생할 때의 연신율과 섬유파괴수의 포화시의 연신율은 작아 졌다. 이것은 수분흡수에 의해 시험편의 체적 팽창으로 섬유에 인장응력이 발생된 결과라고 생각된다.

4) 증류수에서 침지한 18, 13 μ m의 sized 및 desized의 모든 fragmentation 시험편의 계면전단강도는 침지시간이 길어지면 감소하였으며, L_c/D (critical aspect ratio)는 증가하였다.

여기서 L_c/D 가 증가했다는 것은 섬유자체의 인장강도의 감소도 영향은 있겠으나 계면의 열화에 의한 계면전단강도의 감소가 주원인인 것을 (1)식으로부터 알 수가 있었다.

5) Fragmentation 시험에서 수분흡수에 의하여 감소한 계면전단강도는 상온에서 단순한 건조에 의하여 수분처리 전 값의 50~60% 정도의 회복을 보였다.

6) 복합재료와 fragmentation 시험에서의 수분에 의한 열화현상은 침지시간에 따라 증가하다가 어느 시간 이후에는 포화상태로 되는 전체적인 경향은 같으나, 복합재료에서의 열화현상이 fragmentation 시험에서보다 더욱 빠르고 심각하게 일어났다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구

비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Miller, P. Muri and Rebenfeld, *Comp. Sci., Tech.*, 28, 17 (1987)
2. U. Gaur and B. Miller, *Comp. Sci., Tech.* 34, 35 (1989)
3. C. K. Moon et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 443 (1992)
4. C. K. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 73 (1994)
5. A. Takaku and Rgg Arridge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 6, 2038 (1973)
6. J. Bowling and G. W. Groves, *J. Mater. Sci.*, 14, 431 (1979)
7. J. Favre and M. C. Merienne, *INT. J. Adhesion and Adhesives*, 1, 311 (1981)
8. L. S. Penn and S. M. Lee, *Fiber Science and Technology*, 17, 91 (1982)
9. J. O. Outwater and M. C. Murphy, *Mordon Plastics*, 47, 16 (1970)
10. L. T. Drzal and M. J. Rich, *J. Adhesion*, 16, 1 (1982)
11. L. T. Drzal, *SAMPE Journal* Sept/Oct, 7 (1983)
12. W. D. Bascom and R. M. Jensen, *J. Adhesion*, 19, 219 (1986)
13. W. A. Curtin, *J. Mater. Sci.*, 26, 5239 (1991)
14. M. C. Waterbury and L. T. Drzal, *J. Comp. Tech., Res.*, 13, 22 (1991)
15. C. Baxevanakis et al, *Comp. Sci., Tech.*, 48, 47 (1993)
16. A. N. Netravali et al, *Polymer Composites*, 10, 4 (1989)
17. C. K. Moon and W. G. McDonough, *Polymer (korea)* 19(6), 835 (1995)
18. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, 13, 329 (1965)
19. M. Miwa and T. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 795 (1980)
20. C. K. Moon, *Polymer(korea)*, 20(1), 106 (1996)
21. C. K. Moon et al, *Polymer(korea)*, 20(1), 116 (1996)
22. L. T. Drzal and M. J. Rich, *J. Adhesion*, 16, 1 (1982)