



工學碩士 學位論文

수분환경에서 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 대한 나노입자의 영향



2013年 7月 釜慶大學校 大學院 材料工學科 崔 瑛 珉 工學碩士 學位論文

수분환경에서 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 대한 나노입자의 영향



2013年 7月 釜慶大學校 大學院 材料工學科 崔 瑛 珉

崔瑛珉의 工學碩士 學位論文을 認准함



主審	工學博士	김	부	안	(印)
委員	工學博士	안	병	현	(印)
委員	工學博士	문	창	권	(印)

Abstract
제1장서 론1
제 2 장 이론적 배경
2.1 섬유강화 기본 개념 및 매커니즘4
2.2 입자강화 기본 개념 및 매커니즘
2.2.1 점 도6
2.2.2 분 산7
2.3 복합재료 계면
2.3.1 단섬유 강화8
2.3.2 Strand 형 시험편의 인장시험15
2.4 복합재료 열화16
제 3 장 실 혐
3.1 재료 및 시험편 제작18
3.2 섬유 체적 함유율22
3.3 내구성 실험 및 인장 시험23
3.4 무게변화율 측정25
제 4 장 결과 및 고찰
4.1 섬유 체적 함유율26
4.2 무게 변화율28
4.3 인장 시험31
4.4 현미경 관찰 39
제 5 장 결 론58
참고문헌

Study of nanoparticle effect on durability of carbon fiber/epoxy composites in moisture environment

Young-Min Choi

Major of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

Abstract

NA

-

This study has been investigated on the durability of carbon fiber/epoxy composites(CFRP) in moisture environment. The carbon fiber/epoxy composites were modified to use the different weight percentage of nanoparticles. These hybrid composites were exposed to moisture environment for a certain period of time. Weight gain according to immersion time, quasi-static tensile test and micro-graphic characterization were investigated on the samples exposed to moisture environment. Consequently, the weight gains increased with increasing immersion time and weight gain of the hybrid composites was lower than the one of the CFRP through the whole immersion time. The tensile strengths decreased with increasing immersion time and tensile strength of the hybrid composites were higher than the one of CFRP through the whole immersion time. CFRP was observed more degraded than hybrid composites in moisture environment. Therefore, it was concluded that the addition of nanoparticle in CFRP could lead to improve the durability in moisture environment.

제1장서 론

복합재료(composite materials)란 간단히 두 종류 이상의 소재를 복합화한 재료를 말하지만, 개념적으로는 두 종류 이상의 소재를 복합화한 후에 물리적, 화학적으로 각각의 소재가 원래의 상을 유지하면서 원래의 소재보다 우수한 성능을 갖도록 한 재료를 말한다.

복합재료의 구성성분은 강화재료(reinforced material)와 모재(matrix)로 크게 나눌 수 있다. 강화재료는 보강재라고 말하기도 하며, 모재는 기지 또는 기지재료라고도 말한다. 강화재료는 섬유상과 구, 판, 타원체 등의 입자상 및 섬유와 입자의 혼합 상으로 구성될 수 있으며 모재는 금속재료, 무기재료 및 유기재료 등으로 구성될 수 있다. 사실 모든 종류의 재료가 사용될 곳에 요구되는 최종 물성을 만족시킬 수 있다면 강화재료 혹은 모재가 될 수 있다.



Fig 1.1 Classification of composites

복합재료의 구성성분 중에서 강화재료의 크기에 따라 간단하게 분류할 수 있지만, Fig 1.1 과 같이 강화재료의 형상 및 종류에 따라서도 분류할 수 있다. 일반적으로 복합재료라 하면 섬유 및 입자상의 강화재료와 플라스틱의 모재가 복합화한 재료를 말한다. 즉, 복합재료라는 것은 섬유 또는 입자 등의 강화재가 모재 내에서 균일하게 분산되어 전체적으로는 한 개의 조직 구조를 형성시키는 것으로 요구되는 용도에 성능의 최적화를 도모시킨 재료이다. 고분자 복합재료에 있어서 강화재료를 감싸는 모재 부분은 수지(resins)를 사용한다¹⁾. 그 중에서도 에폭시(epoxy)수지는 열경화성 고분자 중의 하나로 우수한 열 안정성, 내식성, 내화학성, 전기절연성, 접착 특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅을 포함한 고성능 접착제, 전기·전자재료, 성형재료 그리고 복합재료의 매트릭스 등 다른 여러 기술 분야에서 널리 사용되어왔다. 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)는 기존의 금속 및 세라믹 재료에 비하여 비강도, 비탄성 및 내식성이 우수하여 산업 전반에서 대체 재료로서의 이용분야가 확대되고 있다.

고분자 나노복합재료(polymer nanocomposites)는 매트릭스인 고분자 내에 강화재로 나노미터의 입자를 충진 하여 입자강화를 이룬 복합재료를 의미한다. 이에 사용되는 충진 재료로는 점토(clay), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 티타니아(TiO₂) 등 무기재료가 주로 사용되고 있다. 나노복합재료는 섬유강화 복합재료와 더불어 다양한 산업 분야에서 쓰이고 있으며, 기계적 특성 향상, 난연성, 가스 차단성, 내마모성, 저수축화 등 강점을 가지고 있다.

그러나 일반적으로 복합재료는 주변의 온도와 습도, 자외선 및 강한 pH 환경에 의해 열화 되는 성질이 있으며²⁻³⁾, 특히 수분은 복합재료의 매트릭스를 가소화시키고 체적팽창을 야기 시켜 균열을 발생시킨다. 그리고 팽윤 (swelling)된 매트릭스는 섬유와의 계면(interface)에서 복합재료의 화학적 결합을 분리시켜 접합강도(bonding strength)를 저하시키기도 한다. 이 손상으로 섬유, 매트릭스 수지 및 계면 등이 열화 되어 복합재료의 기계적 성질이 저하되는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁸⁾.

이와 같이 수분 환경에서의 고분자 복합재료의 내구성 향상은 해결되어야

할 매우 중요한 문제로 인식되고 있으며, 수분환경에서 침지시간과 온도가 미치는 영향에 대한 고찰, 다양한 열화환경에서의 내구성에 관한 고찰이 이루어져 특정 유해 환경요소에 노출되는 문제를 해결하기 위한 근본적인 대책이 필요하다.

따라서 본 논문에서는 탄소섬유강화 에폭시수지 복합재료에 탄소나노튜브 (CNT) 또는 티타니아(TiO₂)를 첨가시킨 하이브리드(hybrid) 복합재료를 제작하여, 특수 환경에 대한 Strand type 시험편의 내구성 시험평가의 결과를 토대로 고분자 복합재료가 가지는 고유의 수분 환경에 대한 취약성 향상을 위한 나노입자의 조건을 검토하였다. 그리고 그 결과를 통해 기존의 탄소섬유/에폭시수지 복합재료와 하이브리드 복합재료를 비교하여 나노입자의 첨가에 따른 섬유·수지 간 계면특성 및 복합재료 내구성 향상을 목적에 두고 검토하였다.



제 2 장 이론적 배경

2.1 섬유강화의 기본 개념 및 매커니즘

섬유강화의 기본 개념은 매트릭스에 탄성계수가 높고 강도가 큰 섬유를 배열하여 재료의 탄성계수를 높이고 하중을 전적으로 섬유가 지탱하도록 하는 것이다. 이때 매트릭스는 외부하중을 섬유에 전달하는 역할을 하고, 섬유의 표면손상을 방지하며, 파괴된 섬유로부터 전파되는 균열을 차단하는 역할을 한다. 따라서 섬유강화를 이용하면 어느 정도 인성을 가지면서 비강도 및 비 탄성률이 우수한 복합재료를 만들 수 있다. 섬유강화의 기본적인 메커니즘은 Fig 2.1 (a)에 나타낸 것과 같이 장섬유가 일정한 방향으로 배열하고 있는 구조를 갖는 단일방향 복합재료(unidirectional composites)의 역학적 거동을 고찰하는 것으로 이해된다. Fig 2.1 (a)의 복합구조는 Fig 2.1 (b)와 같이 섬유와 매트릭스를 단위 폭과 두께를 갖는 단순화한 모델로 나타낼 수 있다. 그림에서 Fig 2.1 (c)는 복합재료에 작용하는 응력을 표시하고 있다. 인장응력 σ , 복합재료의 섬유와 평행한 방향을 L방향으로 하고, 이 방향으로 복합재료를 평균 인장 응력 σ_L 로 인장하면, σ_L 은,

$$\sigma_L = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \tag{2.1}$$

여기서, V는 구성 요소 재료의 체적 함유율, 첨자 f는 섬유, m은 매트릭스를 나타낸다. 단, void가 없다고 가정하면, 섬유와 매트릭스의 체적 함유율은 다음 식과 같다.

$$V_f + V_m = 1 \tag{2.2}$$

여기서, 인장탄성률 E, 연신율을 ϵ_L 이라고 하면, Hook 의 법칙에 따라 $\sigma_L = E_L \epsilon_L$, $\sigma = E_f \epsilon_L$, $\sigma = E_m \epsilon_L$ 로 되기 때문에, 이것을 식 (2.1)에 대입하면,

$$E = E_f V_f + E_m V_m \tag{2.3}$$

로 나타내어진다. 위 식은 각각 복합재료의 L방향의 인장응력 및 인장 탄성률에 관한 복합 법칙(rule of mixture)이다.



Fig 2.1 Schematic of mechanical model of unidirectional composites

2.2 입자강화의 기본 개념 및 매커니즘

입자강화의 기본 개념은 매트릭스에 비해 강성이 높은 입자를 첨가함으로써 매트릭스내의 강화입자가 Fig 2.2 와 같은 기하학적 공간특성을 가지게 된다. 매트릭스 불연속인 강화입자를 감싸고 있는 연속상이며, 상대적으로 낮은 탄성계수와 높은 연성을 가진다. 그리고 강화입자의 농도, 크기, 형상 외에도 분포 및 배향에 따라서도 복합재료 특성에 영향을 미치게 된다.

입자강화 복합재료는 다음과 같은 혼합법칙을 가진다.

$$E = \frac{E_m E_p}{V_m E_p + V_p E_m} \tag{2.4}$$

여기서 *E*, *V*는 인장 탄성율과 체적 함유율이며, *m*, *p*는 각각 매트릭스와 입자를 나타낸다.



Fig 2.2 Effect of reinforced particles in composites

2.2.1 점 도(viscosity)

점도는 사전적 의미로 유체가 형태를 바꾸려고 할 때, 유체 내부에 마찰이 생기는 성질로써 유체 내부에서 속도가 서로 다를 때 생긴다. 다음 Table 2.1과 같이 용융 고분자는 액상의 꿀보다 점도가 높다. 따라서 매트릭스인 고분자 내에 강화입자를 분산을 용이하게 하기 위해서는 점도를 낮춰줄 필요가 있다. 점성은 온도 및 압력에 따라 달라지며, 전단속도와 용매(solvent)를 사용하여 점도를 떨어뜨릴 수도 있다.

Table 2.1 Viscosity of several materials

액체 이 니	점 도(pa.s)
용융 유리(500℃)	10^{12}
용융 고분자	10 ³
액체 꿀	10^{1}
올리브 기름	10^{-1}
물	10 ⁻³
공기	10 ⁻⁵

2.2.2 분 산(dispersion)

나노미터의 직경을 가지면 입자 간에 응집(aggregation)현상이 발생하며, 물리적 응집은 um수준에서 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽히고 감겨있는 것이고, 화학적 응집은 nm수준에서 분자간 힘인 van der waals 힘과 같은 표면인력(~950 meV/nm)에 의해 응집되어 있는 것이다. 이와 같은 나노 입자의 응집현상은 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크 구조형성을 방해하기 때문에 분산문제는 매트릭스와 나노 입자 계면 사이의 부착력이 부족하여 매트릭스에 발생한 외부 응력을 강화입자로 충분히 전달하지 못하여 성능 발현이 충분히 되지 않고 있다. 최근 분산방법이 학계를 중심으로 많이 제시되고 있으며 기술개발이 많이 진행되고 있다. 초음파 처리, 산 처리, 각 종 용매 및 계면활성제를 이용한 분산 등 많은 방법이 연구되고 있다⁹.

2.3 복합재료의 계면(interface)

복합재료에서 계면은 복합재료의 심장부분에 속한다. 강화섬유와 매트릭스 수지 자체의 물리 화학적 성질이나 역학적 성질에는 큰 차이가 있으므로, 복합화 할 때 이종재료 간의 계면의 성질이 복합재료의 기계적 성능에 지대한 영향을 미친다¹⁰⁻¹⁶⁾. 예를 들면 계면강도가 낮으면 복합화 된 재료에서의 강도는 낮은 계면강도에 의해 지배되어지기 때문에, 비록 고강도와 고탄성의 강화섬유를 매트릭스 수지와 복합화 하여도 강화섬유의 성능을 충분히 복합재료에 반영하기 어려운 것이다. 그리고 계면강도가 너무 높아도 crack 의 전파에 대한 저항력이 낮아지므로 파괴인성이 저하될 우려가 있다¹⁷⁻¹⁸⁾. 이와 같이 복합재료에서 계면강도는 최종 재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 중요한 요인이며, 강화섬유와 매트릭스 수지의 종류, 섬유의 표면상태(표면 처리제의 종류 및 표면처리의 유무)및 섬유와 매트릭스 수지와의 결합조건 등에 의해 계면 강도의 크기는 영향을 받는다. 그러므로 재료의 용도에 의해 계면강도를 적절히 제어할 필요가 있다. 또한 유리섬유, 탄소섬유 및 케블라 섬유 등의 섬유강화 복합재료에 주로 사용되는 강화섬유는 섬유직경이 10 µm 정도로 아주 미세하여 취급이 어려우므로 강화섬유와 매트릭스 수지와의 계면강도를 정확하게 평가하는 것은 매우 중요하며, 단섬유(single fiber)와 매트릭스 수지와의 계면강도를 정확하게 평가하는 것은 복합재료의 기계적 성질의 예측에 관한 가장 기본적인 문제이다.

2.3.1 단섬유 강화(short fiber reinforcement)

매트릭스에 한 가닥의 단섬유가 매몰되어 있는 복합재료를 섬유방향으로 연신하면 섬유와 매트릭스 수지의 기계적 성질의 차이로 인해 계면에서 전단응력이 생기며, 이 전단응력을 통하여 섬유에는 인장응력이 발생한다. 그리고 단순히 섬유-매트릭스 계면의 전단응력 7.가 일정하다고 생각하고, 섬유의 직경을 d_t라 하면 Fig 2.3 과 같은 힘의 균형에서,



의 관계가 얻어진다. 여기서 섬유의 길이를 l, 섬유 단에는 $\sigma_f = 0$ 이라고 하면 식(2.6)에서 다음 식이 얻어진다.

$$\sigma_f = \frac{4\tau_i}{d_f}l\tag{2.7}$$

이제, 복합재의 평균인장 연신율을 6,라고 하면, 매트릭스의 인장 연신율 ϵ_m 은 $\epsilon_m = \epsilon_c$ 라고 생각해도 좋을 것이다.



Fig 2.3 Force balances of the micro part of fiber in composites.

섬유가 충분히 길면 섬유의 중앙부 근처에는 섬유도 매트릭스와 같은 인장 연신이 발생될 것이다. 이 때 섬유의 인장응력을 σ_f라고 하면,

 $\sigma_f = E_f \epsilon_c \tag{2.8}$

로 나타내어진다. 식(2.7)에 따르면, σ_f 는 섬유의 양단에서 중앙으로 직선적으로 증가한다. 따라서 섬유장이 l_c' 일 때에 섬유의 중앙 $(x = l_{c'}/2)$ 에서 σ_f 가 $\sigma_{f_{\max}}$ 에 달한다고 하면, l_c' 는

(2.9)

 $\frac{\sigma_{f_{\max}}}{2\tau_i}d_f$

로 얻어지고, 섬유의 전체에서 σ_f의 변화는 Fig 2.4 (a)와 같이 나타낼 수 있다. 또한 계면의 전단응력 τ_i는 섬유의 중앙을 경계로 해서 서로 방향이 다르므로 Fig 2.4 (a)에는 중앙에서 좌측에 정(正), 우측에 부(負)로 나타내어진다. 섬유장이 *l*_c'보다도 짧을 때에는 섬유의 중앙에서 σ_f가 σ_{fmax}에 달하지 않기 때문에, 는 Fig 2.4 (b)와 같이 변화하고 또, 섬유장이 *l*_c'보다도 길 때는 Fig 2.4 (c)와 같이 변화한다.



Fig 2.4 Distribution of fiber tensile stress (σ_f) and shear stress (τ_i) at interface in short fiber composites

복합재료에 있어서 Fig 2.5 (a)와 같이 섬유의 길이와 배향방향은 일정하지만 섬유의 위치는 불규칙하다. 이러한 복합재료를 섬유방향으로 응력 σ_L 로 인장했다고 하면, 복합재료의 섬유에 수직방향의 단면 AA'에는 다수의 섬유가 존재하지만 이들 섬유의 단면 AA'에 대한 평균 인장응력 $\overline{\sigma_f}$ 는 한 가닥의 섬유의 전 길이에 대해서 구해진 평균응력에 대등하고,

$$\overline{\sigma_f} = \frac{1}{l} \int_0^l \sigma_f(x) dx \tag{2.10}$$

라고 나타내어진다. 또, 이 $\overline{\sigma_f}$ 를 사용해서 식(2.1)을

$$\sigma_L = \overline{\sigma_f} \, V_f + \sigma_m \, V_m \tag{2.11}$$

로 고쳐 쓸 수가 있다.



Fig 2.5 Effect of fiber-length on the tensile modulus in unidirectional short fiber composites (a) unidirectional composites (b) tensile modulus vs V_f



이것을 정리하면 식(2.10)은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

 $l \ge l_c'$ 일 경우,

$$\sigma_L = F_f \left(1 - \frac{l_c'}{2l}\right) V_f + \sigma_m V_m \tag{2.14}$$

 $l \leq l_c' 일 경우,$

$$\sigma_L = F_f(\frac{l}{2l_c'}) V_f + \sigma_m V_m \tag{2.15}$$

- 11 -

즉, 복합재료의 인장 탄성률 E_L 은 식(2.15)에 $\sigma_L = E_L \epsilon_L$, $F_f = E_f \epsilon_L$ 및 $\sigma_m = E_m \epsilon_L$ 을 대입하면 다음과 같이 표현된다.

 $l \ge l_c'$ 일 경우,

$$E_L = E_f (1 - \frac{l_c'}{2l}) V_f + E_m V_m$$
(2.16)

 $l \leq l_c' 일 경우,$

$$E_L = E_f(\frac{l}{2l_c'})V_f + E_m V_m$$
 (2.17)

섬유의 특성적인 길이 $l'_c \leftarrow \sigma_{f_{\max}}$ 와 τ_i 의 관계이지만 $\sigma_{f_{\max}}$ 는 섬유의 인장강도 (F_f) 보다도 높게 얻어지지 않고, 또한 τ_i 는 섬유-매트릭스 계면의 전단강도 (τ_d) 보다도 높게 되지 않는다. $\sigma_{f_{\max}}$ 와 τ_i 가 각각 F_f 와 τ_d 로 될 때의 $l'_c = l_c$ 로 쓰면,

로 되고, 위 식으로 정의된 *l_e*를 임계 섬유 장(critical fiber length)이라고 부른다.

(2.18)

유리섬유나 탄소섬유 등은 파단연신이 작기 때문에 이들 섬유를 사용한 단섬유 복합재료(short fiber composites)의 인장 탄성률은 식(2.18)와 식(2.19)의 $l_c' = l_c z$ 바꾸어 쓰고, 근사적으로 다음과 같이 나타내어진다.

 $l \ge l_c' 일 경우$

$$E_L = E_f (1 - \frac{l_c}{2l}) V_f + E_m V_m$$
 (2.19)

 $l \leq l_c' 일 경우$

$$E_{L} = E_{f}\left(\frac{l}{2l_{c}}\right)V_{f} + E_{m}V_{m}$$
(2.20)

- 12 -

식(2.19)와 (2.20)를 기초로 복합재료의 인장 탄성률 *E_L*과 섬유 체적 함유율과의 관계는 Fig 2.5 (b)와 같이 나타내어진다.

한편, 매트릭스와 비교해서 섬유의 파단 연신율이 작은 경우에는 복합재료의 강도를 다음과 같이 나타내는 것이 가능하다. 즉, *l* ≥ *l*_c'일 때, 섬유에 작용하는 인장응력의 극대치 σ_{fmax}가 인장강도 *F*_f에 달한다고 하면, 이때의 평균응력 σ_f는 *l*_c'를 *l*_c로 근사해서

$$\overline{\sigma_f} = F_f(1 - \frac{l_c}{2l}) \tag{2.21}$$

또, 복합재료의 평균응력 σ_t 은 식(2.10)을 따르므로

 $\sigma_L = F_f (1 - \frac{l_c}{2l}) V_f + \sigma_m' V_m$ (2.22) 로 표현된다. 따라서 $F_f (1 - \frac{l_c}{2l}) V_f + \sigma_m' V_m \le F_m V_m$ (2.23)

로 된다면 복합재료의 파단모드는 매트릭스 지배로 되고, 인장강도 FL은

$$F_L = F_m V_m \tag{2.24}$$

로 표현된다. 한편, 식(2.22)의 좌변이 우변보다도 큰 경우에는 파단모드가 섬유지배로 되고, 인장강도는

$$F_{L} = F_{f}(1 - \frac{l_{c}}{2l})V_{f} + \sigma_{m}'V_{m}(l \ge l_{c})$$
(2.25)

로 얻어진다. 파단모드가 매트릭스 지배에서 섬유지배로 전이하는 섬유 체적 함유율 V_{\min} 은 식(2.24)과 식(2.25)에서

$$V_{\min} = \frac{F_m - \sigma_m'}{F_f (1 - \frac{l_c}{2l}) + F_m - \sigma_m'}$$
(2.26)

로 된다.

섬유장이 임계 섬유장보다도 짧은 경우(*l* ≤ *l_e*)에는 복합재료를 인장해도 섬유는 파단 되지 않는다. 따라서 복합재료의 파단은 매트릭스 파단에 따라 발생된다. 섬유의 평균 인장응력은



로 표현된다.

식(2.18)로 정의되는 임계 섬유장을 아스펙트 비(aspect ratio) l_c/d_f 의 형태로 표현하면,

$$l_c/d_f = F_f/2\tau_d \tag{2.29}$$

로 된다. 이 아스펙트 비를 임계 아스펙트 비(critical aspect ratio)라고 한다. 위 식에 있어서 섬유의 인장강도 F_f와 섬유-매트릭스 계면의 전단강도 _{Ta}는 섬유와 매트릭스의 조합에 의한 정해진 고유의 값이다. 따라서 임계 아스펙트 비는 섬유와 매트릭스의 조합에 의해 일정한 값으로 된다. 그러나 임계 섬유 장 *l_c*는 섬유의 직경 *d_f*에 따라 변화한다. 따라서 인장강도와 계면 전단강도가 각각 일정하다면 직경이 큰 섬유일수록 임계 섬유 장은 길게 된다. 다시 말해서 소망의 강화효과를 얻기에는 직경이 큰 섬유일수록 장섬유 장(long fiber length)을 필요로 한다.

2.3.2 Strand 형 시험편의 인장 시험

단섬유 인장시험¹⁹⁾으로 섬유의 인장강도를 결정하는 데는 몇 가지 문제점이 있다. 즉, 시험편 제작이 쉽지 않고, data 의 scatter 가 크며, 50 ~ 60 개를 측정하여 탄소섬유의 경우는 10,000 ~ 20,000 개를, 유리섬유의 경우에는 1,000 ~ 2,000 개의 성질을 대표하는데 문제점이 있다. 그래서 다 섬유 인장 시험방법 중에 섬유의 인장강도를 결정할 수 있는 strand 시험법을 사용할 때도 있다.

이 시험법은 보통 섬유 다발(bundle)로 시험편을 제작하는데 섬유의 배향은 단일방향으로 하고 섬유 함유율은 40 ~ 50 wt.%²⁰⁾ 이상으로 제작된 시험편을 사용한다. 수지는 섬유에 비해서 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여분은 무시하고 최대 인장하중을 strand 섬유의 선밀도와 밀도로부터 구한 단면적으로 나누어서 섬유의 평균 인장강도를 구한다.

단일방향 strand 복합재료를 Fig. 2(c)와 같이 L방향으로 인장하여 섬유가 파단연신에 달했을 때, 매트릭스의 응력을 σ_m '라고 하면, 복합재료의 인장강도 σ_L 는 다음 식과 같다.

$$\sigma_{L_u} = F_f V_f + \sigma_m' V_m \tag{2.30}$$

이때, F_t는 섬유의 인장강도이다.

여기서 σ_m' 가 F_f 보다 매우 작기 때문에 $F_fV_f + \sigma_m'V_m \approx F_fV_f$ 가 된다. 이를 토대로 복합재료의 인장강도 σ_L 는

$$\sigma_{L_u} \approx F_f V_f \tag{2.31}$$

가 된다. 그리고 섬유의 단면적(A)는 다음과 같이 구한다.

$$A = \frac{lineardensity(g/cm)}{density(g/cm^{3})}$$
(2.32)

이때 strand 의 최대 인장하중을 P_{\max} 이라고 하면, 최종적인 복합재료의 인장강도 σ_L 는 다음 식과 같이 된다.

 $\sigma_{L_u} = \frac{P_{\text{max}}}{A} \tag{2.33}$

2.4 복합재료의 열화(degradation)

복합재료의 열화는 주로 산화, 침식 및 기타 화학적 작용에 의해 발생된다. 특히, 수분은 복합재료에 유해한 환경요소에 포함되어 있는 수산화 이온(OH), 염소이온(CI)등이 매트릭스와 섬유에 확산되면 가수분해와 중합반응이 발생하게 되어 재료의 화학적, 역학적 성질이 변화될 수 있다. 또한 매트릭스에 존재하는 균열과 공극(pore)이 이러한 확산작용을 가속화하는 것으로 알려져 있다. 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)가 열악한 환경에 접했을 경우 확산작용에 의하여 유해한 인자가 섬유와 매트릭스의 계면까지 침투하게 되면 유해한 인자로부터 매트릭스가 섬유를 보호할 수 없게 되고 매트릭스의 열화로 인하여 섬유와 섬유간의 하중전달 메커니즘도 약화되어 결과적으로 복합재료의 기계적 성질이 저하하게 된다. 다음 Fig 2.6 은 복합재료 내에 수분이 침투하는 경로이다. 표면으로의 침투보다는 양끝 단면으로의 침투가 복합재료 계면으로 직접적으로 영향을 끼치는 것을 알 수 있다.



제 3 장 실 험

3.1 재료 및 시험편 제작

3.1.1 재 료

본 실험에서 사용된 강화용 섬유는 carbon fiber(ACELAN Co., IZ-40, 12k)을 사용하였다. 매트릭스는 bisphenol-A 형의 에폭시(epoxy)수지로, 주재는 YD-128 (국도화학)을, 경화제는 고온경화제인 MNA(methyl nadic anhydride)를, 경화촉매재로 산무수물계인 BDMA(benzhyl dimethyl amine)가 사용되었다. 강화용 나노입자로는 다중벽 탄소나노튜브(SDR-3152M, EM-POWER)와 산화티타늄 분말(AEROXIDE P90, AEROSIL)의 충진 재료(filler)가 사용되었다. CNT 는 0.01, 0.05, 0.10 wt.%를 사용하였고, TiO₂ 는 0.50, 1.00, 3.00 wt.%를 사용하였다.



Fig 3.1 SEM photos of nanoparticle (a) MWCNT (b) TiO_2

Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Density (g/cm^3)	Elongation (%)
3.5	280	1.8	1.3

Table 3.1 Mechanical properties of carbon fiber

탄소섬유는 서론에서 서술한바 화학적으로 매우 안정하여 산, 알칼리 및 용매에 거의 침해되지 않는 성질이 있으며, 불연성으로 열적 성질이 우수하다. 기계적 성질로는 기존의 재료와 비교해서 강도 및 탄성률이 높고 가벼우며 내마모성 및 윤활성이 우수한 특성이 있다. 또한, 탄소섬유의 수분에 대한 성질은 유리섬유 및 다른 섬유에 비하여 매우 우수하여 수분의 영향을 거의 받지 않는다.

에폭시 수지는 촉매 또는 경화제 존재 하에서 실온 혹은 가열하면 삼차원적 수지로 된다. 경화제 혹은 촉매를 가하지 않고 가열하면 경화하지 않으며, 이점이 다른 열경화성 수지와는 다른 점이다. 특징으로는 성형품에서 강도가 크고 치수안정성이 우수하며 내수성이 양호하여 흡수율이 비교적 적다. 이 밖에 내약품성 전기절연성이 특히 우수하다. 결점으로는 가용성이 없고 황색으로 착색되어 있으며 열 경화 온도가비교적 높지 않고, 내자외선이 약간 떨어진다는 점이다.



 $R = CH_3(bisphenolA)$

Fig 3.2 Structural formula of epoxy resin

3.1.2 Strand 형 시험편 제작

내구성 실험으로 인장시험을 위한 strand type의 시험편을 제작하기 위해 에폭시 수지, MNA, BDMA의 배합비율을 100 : 85.9 : 2.5의 중량비로 혼합하였다. 충분히 혼합된 매트릭스는 진공오븐을 이용하여 40℃에서 1시간 동안 탈포 시킨 후, resin bath에 준비하였다. Fig 3.3과 같이 탄소섬유 bundle을 resin bath에 함침 시킨 후 섬유를 유리로 제작 된 오리피스(orifice)에 통과시킴으로써 잉여수지를 제거하였다. 잉여수지가 제거 된 탄소섬유는 준비된 wire frame에 감아 80℃에서 2시간 경화 후, 140℃에서 3시간 동안 완전경화 하였다. 경화가 완료된 시험편을 일정한 길이로 채취하여 strand 형 시험편을 제작하였다.



Fig 3.3 Making processes of strand type specimen

여기서, 나노입자는 주재인 에폭시 수지와 경화재인 MNA, BDMA를 혼합하기 전에 에폭시 수지에 분산시켰다. 먼저, 에폭시 수지에 아세톤을 첨가하여 점도를 떨어뜨린 후 나노입자를 첨가하여 1000rpm 으로 1시간동안 물리 교반을 시킨다. 이 후 혼(horn) 형 초음파파쇄기를 이용하여 2시간동안 분산 교반을 시킨다. 충분히 혼합된 나노입자 강화매트릭스는 2시간동안 진공오븐에서 탈포시킨 후 경화제와 교반하여, 전술한 strand type 의 시험편을 제작하는 과정과 동일하게 제작하였다.



Fig 3.4 Making process of nanoparticle reinforced matrix

3.2 섬유 체적 함유율

섬유강화복합재료의 많은 성질들은 섬유의 직경, 섬유의 길이 분포, 섬유의 체적 함유율(fiber volume fraction, V_f) 및 섬유들의 방향과 배열 같은 미세구조 인자들에 크게 의존하며, 무엇보다도 섬유의 체적 함유율로써 단일방향 복합재의 경우 인장 탄성율은 이의 증가에 따라서 선형의 증가를 나타낸다. 이는 복합재의 파괴 형태에도 상당한 영향을 미친다. 특히, 섬유강화 복합재료(fiber reinforced plastics, FRP)의 섬유 함유율은 복합재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치므로 정확하게 측정해야 한다. 섬유 함유율의 측정 방법에는 일반적으로 ASTM 에서 정한 매트릭스 분해법과 연소법이 있다. 연소법²¹⁾은 에폭시 수지가 고온의 불활성 기체 속에서 용이하게 열분해 된다는 점과 탄소섬유는 이러한 분위기 속에서 산화되기 어렵다는 점을 조합하여 착안된 실험방법이다. 복합재료를 환원 불꽃 속에서 가열하면 수지만 분해, 제거되어 섬유 함유율을 측정하는 방법으로서 측정정밀도가 매트릭스 분해법 보다 약간 떨어진다는 결점이 있지만, 측정시간이 매우 짧고 조작이 안전하며 신속한 시험법으로써 유용하다. 매트릭스 분해법 22)은 매트릭스 수지를 분해, 제거하여 잔사로써 보강섬유의 함유율을 측정하는 방법으로 일반적으로 에폭시 수지에는 acetic acid 및 ethylene glycol을 이용하여 측정한다. 본 실험에서는 ASTM 의 연소법을 응용하여, 섬유의 길이방향으로 5cm의 크기로 절단하여 350℃로에서 연소한 후, 정밀저울에서 섬유 체적 함유율을 측정하였으며, 섬유 체적 함유율 값의 계산은 식(3.1)을 이용하여 산출하였다.

$$V_f = \frac{w_f / \rho_f}{w_f / \rho_f + w_m / \rho_m} \times 100 \,(\%)$$
(3.1)

여기서, V_f 는 섬유 체적 함유율, W_f 는 섬유 중량, W_m 은 수지의 중량 그리고 ρ_f 는 섬유 밀도, ρ_m 은 수지의 밀도이다.

3.3 내구성 실험 및 인장 시험

3.3.1 내구성 실험

내구성 실험은 수분 환경에 대한 영향을 모사하여 환경 인자를 정하였으며, 환경 범위를 증류수(distilled water)와 염수(saline water) 두 가지로, 실온과 고온인 80℃로 온도를 사용하였다. 각 환경에서 120 일 동안 노출을 시켰으며, 0, 3, 5, 10, 20, 30, 60, 120 마다 측정 및 실험을 행하였다.

3.3.2 인장 시험

Strand type의 시험편은 Fig 3.5 와 같이 인장시험 시 chuck 부분에서 시험편이 손상을 입는 것을 방지하기 위해 양단에 tab 을 부착시켰다.

인장 시험은 1,000kg의 용량을 가진 Testometric 사의 인장 시험기 M350-10CT 로 실시하였으며, 이 때 cross head speed는 1mm/min로 하였다. 시험은 실온에서 행하였으며, 사용된 각 조건 시험편의 수는 5개로 하였다. 인장강도의 계산은 전술한 식(2.30-32)에 따라 수지가 섬유에 비해 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여 분은 무시하고 순수 섬유만의 단면적을 구하여 계산하였다.



Fig 3.5 Shapes of specimen (a) schematic of specimen (b) real specimens



3.4 무게변화율 측정

시험편을 내구성 실험조건에 따라 각 수분 환경에 120일까지 노출시켜 무게 변화율을 측정하였다. 이때 무게 변화율은 각 조건별로 기준 시험편을 정하여 0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120일 간격으로 측정하였으며, 시험편의 무게 측정 시 표면의 수분을 제거한 후 0.0001g의 정밀도를 가지는 전자저울(AT400, Mettler)을 사용하여 측정하였다. 무게 변화율(%)은 다음 식(3.2)으로 구하였다.



제 4 장 결과 및 고찰

4.1 섬유 체적 함유율(V_f)

Table 4.1 은 연소법을 이용하여 측정한 CFRP 보강재 시험편의 섬유 함유율을 나타낸 표이다. 350℃ 전기로에서 120시간동안 연소하였으며, 섬유의 무게 함유율은 연소 전후의 무게 변화율을 측정하여 계산하였고, 섬유 체적 함유율은 탄소섬유의 밀도 1.80 g/cm³, 에폭시 수지의 밀도 1.17 g/cm³ 으로 계산하였다. 나노 입자는 1.00 wt.%로 매트릭스 중량($\frac{100:85.9:2.5}{2}$)을 기준으로 0.952 g을 첨가하였다. 섬유 함유율은 Fig 3.3 에서 알 수 있듯이 유리재의 오리피스 직경으로 조절을 하였고 약 56%이다.

Fig 4.1 은 연소법에 사용된 Strand 시험편의 연소 전과 후의 형상을 관찰한 결과로 섬유를 제외한 매트릭스 부분의 완전 연소가 일어났음을 알 수 있다. 하지만 Fig 4.1 (d)와 같이 CNT를 첨가한 하이브리드 복합재료는 동일한 조건에서도 다른 시험편에 비해 섬유의 결속력을 보이고 있다. 이는 CNT 자체가 가지는 내열성으로 매트릭스의 열적 성질이 높아진 것으로 보인다. 따라서 섬유주위로 CNT입자가 잔재하는 것으로 여겨짐으로, 이후 CNT 강화 CFRP 관한 내열성은 추가 연구가 필요할 것으로 여겨진다.

	Strand specimen (g)	Fiber	Resin	$(\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$
CFRP	0.5057	0.3357	0.1700	56.21
CNT/CFRP	0.3885	0.2585	0.1300	56.38
TiO ₂ /CFRP	0.4923	0.3223	0.1700	55.20

Table 4.1 Volume fraction of fiber



Fig 4.1 Photographs of burn-out test specimens (a) before (b) CFRP (c) $$\rm TiO_2/CFRP$ (d) CNT/CFRP

4.2 무게 변화율

다음 그래프들은 각기 나노입자를 첨가하여 strand type의 CFRP 복합재료 시험편을 수분 환경의 용액에 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 무게 변 화율을 나타낸 것이다.

그림과 같이 침지 후 20일까지 높은 무게 변화율을 보였으나 그 이후부터는 거의 무게 변화를 보이지 않고, 실온의 경우 3.0 ~ 3.5 wt.% 정도에 수렴하였 고, 고온의 경우 3.5 ~ 4.0 wt.% 정도에 수렴하였다. 이와 같이 실온보다는 고 온의 수분환경에서의 무게증가율이 전 침지시간에 있어서 더 높은 것으로 나 타난 것은, 고온에서 저온보다 더 활발한 분자운동에 의한 매트릭스 수지 내 자유체적의 증가 때문에 매트릭스 수지내로 실온보다 수분침투가 용이함에 기 인하는 것으로 생각된다.

또한 나노 입자를 첨가한 하이브리드 복합재료는 모든 조건에서 나노 입자 를 첨가하지 않은 CFRP 복합재료에 비해 더 적은 무게 증가율을 보였다. 그 중에서도 나노입자의 첨가량이 많을수록 무게 변화량이 더 적었다(CNT 0.10 wt.%, TiO₂ 3.00 wt.%를 첨가한 시험편이 가장 낮음). 이것은 매트릭스 내 분 산된 나노입자 그 자체가 수분 침투에 있어서 장벽 역할을 하였거나, 본래의 에폭시 수지의 확산계수에 영향을 주었기 때문이라고 여겨진다²³⁾.



(b) distilled water at 80° C



(d) saline water at 80° C

Fig 4.2 Weight gains of the specimen according to immersion time in moisture environment

4.3 인장 시험

다음 Fig. 4.3 은 수분 환경에 침지시키기 전 시험편의 인장 실험 결과를 나타낸 것으로 전반적으로 나노 입자를 첨가 한 시험편이 더 높은 인장강도 값을 나타내고 있다. 특히, CNT는 0.05 wt.%를 첨가한 것이, TiO₂는 3.00 wt.%를 첨가한 것이 각각 가장 높은 인장강도 값을 나타내고 있다. 이는 나노 입자의 분산강화로 인한 효과로 모재인 에폭시 수지와 강화재인 탄소섬유 간 결합강도를 높였기 때문이라고 사료된다. TiO₂를 첨가한 시험편의 경우 3.00 wt.%를 첨가한 시험편의 인장 강도가 가장 높았던 반면에, CNT 의 경우 0.05 wt.%를 첨가한 것이 가장 높은 인장 강도를 보였다. 이것은 비표면적이 높은 CNT 의 경우 0.10 wt.% 이상 첨가 시 나노 입자의 응집(aggregation) 현상과 높은 섬유 의존도로 인한 물성 저하 보인다. 즉, 모재인 epoxy 수지와 강화재인 탄소섬유가 응집된 나노 입자로 인하여 균일한 계면 형상을 얻기 어렵기 때문에 복합재료에서 내부적인 결함으로 여겨진다 ²⁴⁻²⁷.

그리고 본 연구에서는 CNT는 0.05 wt.%를 첨가한 시험편을, TiO₂는 3.00 wt.%를 첨가한 하이브리드 복합재료를 각각 표준시험편으로 한다.

S CH S



다음 Fig 4.4-5는 두 종류의 나노 입자를 각각 첨가하여 strand type의 CFRP 복합재료 시험편을 증류수, 염수 환경의 용액에 일정시간 침지시킨 후 침지시간에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 주목할 것은 나노 입자의 유무에 따라 인장강도 값에서 차이를 보인다는 것이다. 그 값은 나노 입자를 첨가하지 않은 CFRP는 하이브리드 시험편에 비해 작은 인장강도 값을 보이고 있다.

전반적으로 모든 시험편이 침지시간에 따라서 인장강도 값이 감소하는 경향을 보였고, 그 중에서도 고온 환경의 경우 다소 급격한 감소경향을 보였다. 이것은 고온 환경조건에서의 수분 흡수에 따른 무게 변화율의 증가와, 팽윤(swelling)에 의한 손상에 의한 것이라 사료된다²⁸⁾.

Fig 4.4 는 CNT를 첨가한 CFRP를 각 수분환경에 일정시간 침지 후 인장 시험결과를 나타낸 것이다. CNT를 첨가한 시험편이 인장 강도가 높았으나 침지시간에 따라 점차 나노 입자를 첨가하지 않은 CFRP 와 비슷한 강도 값을 나타냈다. 이것은 모든 수분 조건에서 비슷한 양상을 보이고 있으며, 일부 CNT 첨가량에 따라 오히려 CFRP 보다 저하된 강도 값을 보였다.



(b) distilled water at 80° C



Fig 4.4 Tensile strengths of CNT/CFRP composites as a function of the immersion time in moisture environment

다음 Fig 4.5 는 TiO₂ 를 첨가한 CFRP 를 각 수분환경에 침지 후 인장 실험의 결과를 나타낸 것이다. 앞선 CNT 를 첨가한 경우와 마찬가지로 TiO₂ 를 첨가한 시험편의 인장강도 값이 본래의 CFRP 보다 전반적으로 더 높은 값을 나타냈다. 하지만 일부 TiO₂ 첨가량에 따라 더 적은 강도 값을 보였다. CNT 와 TiO₂를 첨가한 시험편에서 특정 첨가량에 따라 본래의 CFRP 시험편보다 인장강도가 낮은 이유는 내재된 나노 입자가 분산 강화를 이루기보다는 응집(aggregation)으로 인한 물성 저하로 여겨진다. 나노 입자는 polymer 내에서 가교 밀도를 높여주거나 낮게 하여 특성에 영향을 미친다. 이것은 나노 입자와 polymer 표면의 화학적 작용에 따라 그 성질이 달라지며, 1) attractive interaction 한 경우 입자와 polymer 의 결합력이 높아지면서 cross-linked density 가 상승하여 특성이 개선되며, 2) repulsive interaction 의 경우 입자가 polymer 사이의 cross-link를 방해하는 역할을 하여 특성이 저하된 결과를 나타냈다²⁹⁻³³⁾.

따라서 나노 입자의 첨가량을 임계보다 높일 시 응집(aggregation)현상이 나타나며, 이로 인해 polymer 내에서 입자 강화를 이루기보다는 cross-link 를 방해하는 2) repulsive interaction 거동을 보임을 알 수 있었다. 그리고 실온보다 고온에서 인장강도의 감소폭이 큰 것은 전술한 바, 고온에서는 저온에서보다 수분흡수율이 높아 섬유와 수지 간 계면의 열화가 더욱 가속화된 결과라 판단된다.



(b) distilled water at 80° C



(d) saline water at $80^\circ\!\!\mathbb{C}$

Fig 4.5 Tensile strengths of $TiO_2/CFRP$ composites as function of the immersion time in moisture environment

4.4 현미경 관찰

현미경 관찰에는 CNT는 0.05 wt.%를, TiO₂는 3.00 wt.%를 첨가한 표준 시험편을 사용하였다.

다음 Fig 4.7은 수분 환경에 노출시키기 전 각 표준시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 나노 입자를 첨가한 하이브리드 복합재료에 비해 기존의 CFRP의 pull-out된 섬유의 길이가 더 길게 나타났다. 또한 하이브리드 복합재료의 경우 섬유 주위로의 수지의 부착상태가 기존의 CFRP에 비해 더 양호한 것으로 관찰되었다. 이 사진에서 정성적으로 나노 입자를 첨가한 시험편이 수지와 섬유의 계면결합력이 나노 입자를 첨가하지 않은 시험편에 비해서 우수하다는 것을 알 수 있다.







Fig 4.6 SEM photos of tensile fracture surface of the strand type specimen (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $TiO_2/CFRP$

Fig 4.7-8은 실온의 수분환경에서 60일간 노출시킨 후 각 표준시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 것이다. 모든 시험편에서 pull-out 된 부분의 전체적으로 나타난 것으로 수분환경에 노출시키기 전보다 섬유와 수지간의 계면결합력이 비교적 열화된 것을 알 수 있다.

그리고 나노입자를 첨가시킨 시험편은 기존의 CFRP 시험편에 비해 pull-out된 섬유길이로부터 계면결합력이 보다 우수하다는 것을 알 수 있다. 이것은 hackle의 크기 및 형상의 차이가 있으며, 파단 된 부위의 섬유형태가 산발형을 이루며 기존의 CFRP의 경우 수지와의 결속력이 많이 와해되었음을 알 수 있다.







Fig 4.7 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days in distilled water at room temp. (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $TiO_2/CFRP$





Fig 4.8 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days in saline water at room temp. (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $TiO_2/CFRP$

Fig 4.9-10은 고온의 수분환경에서 60일간 노출시킨 후 각 표준시험편의 인장파단 양상을 전자현미경으로 관찰한 것이다. Fig 4.7-8의 실온과 비교하면 다소 체적 팽창이 된 모습을 보이고 있다. 특히, 기존의 CFRP의 경우 실온과 비교할 때, pull-out 된 부분이 현저하게 나타났다. 이것은 전술한 바와 같이 고온에서는 저온에서보다 더 활발한 분자운동에 의해서 매트릭스 수지내의 자유체적의 증가 때문에 매트릭스 수지내로 실온보다 수분침투가 용이하여 섬유와 수지간의 계면이 더욱 열화 된 결과로 생각된다.







Fig 4.9 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days in distilled water at 80°C (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $$\rm TiO_2/CFRP$$





Fig 4.10 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 60 days in saline water at 80°C (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $$\rm TiO_2/CFRP$$

Fig 4.11은 증류수(80℃) 환경에서 120일 침지시킨 후 시험편의 표면 상태를 나타낸 것으로, 장시간 수분환경에 노출되었음에도 불구하고 측면의 표면 상 태는 비교적 깨끗한 상태를 유지하고 있음을 볼 수 있었다. 이것은 염수 환경 또한 같은 양상을 보이며, 확산 계수가 높은 경우라도 시험편 측면의 열화는 거의 찾아 볼 수 없었다. 따라서 시험편의 측면인 Fig 4.6 (b) 보다는 단면인 (a)로의 수분 침투가 더 용이한 것으로 나타났다.



Fig 4.11 SEM photos of the specimen after immersion of 120 days in distilled water at 80° C (a) cross section (b) side

Fig 4.12 는 염수(80℃) 환경에서 120 일간 노출시킨 시험편으로, 인장 시험 후 파단형상을 살펴 본 것이다. 모든 시험편에서 Pull-out 부분이 전체적으로 나타나며, 이것은 온도에 관계없이 증류수 환경 또한 같은 양상을 보이고 있다. 그리고 기존의 CFRP 복합재료를 비롯하여 나노 입자를 첨가한 CFRP 복합재료 역시 부분적으로 pull-out 된 부분이 침지 전 상태보다 많이 관찰되었다.

특히, Fig 4.12 (d)는 (c)의 일부 미소영역을 확대한 것이다. 이와 같이 염수 환경에서는 섬유에 수지가 잔재한 채 끊어진 부분인 미소균열이 국부적으로 관찰되었다. 이는 외부 응력에 의해서 생긴 crack이 매트릭스 영역에서 충분히 완충작용을 하지 못하고 섬유로 이어진 상태로, 수분에 의한 매트릭스 자체의 열화(degradation)이라고 여겨진다. 즉, 침투된 염수로 인하여 매트릭스의 swelling 및 plasticization 을 야기 시켜 섬유/수지 간 계면결합을 와해시킨 결과로 보인다³⁴⁾.

11 10



Fig 4.12 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 120 days in saline water at 80°C (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $TiO_2/CFRP$ (d) micro crack

Fig 4.13은 나노 입자의 첨가 유무에 따른 계면접착상태를 확인하기 위하여 섬유 주위로의 hackle의 형상을 살펴 본 것이다. Fig 4.13 (b)에서 살펴 볼 수 있듯이 섬유와 매트릭스 수지의 계면접착상태가 양호할 때 발생하는 수지의 hackle이 섬유에 날카롭게 부착되어 있는 것을 볼 수 있었으며, 인장 응력에 강하게 저항한 흔적으로 보이는 pull-out된 섬유 길이가 길게 나타난 것이 확 인되었다. 이에 반해 (c)의 경우, 인장 응력에 대해 강하게 저항한 흔적은 다 소 관찰하기 어렵지만 섬유/수지 간 계면결합상태가 양호한 것으로 보인다. 마 지막으로 (a)의 경우 국부적으로 섬유 주위로의 수지가 관찰되며, (c)와 마찬가 지로 인장 응력에 저항한 흔적보다는 부착된 정도로만 관찰되고 있다.

결과적으로 나노 입자를 첨가한 조건의 시험편은 인장 응력에 강하게 저항 한 파단 형태를 보이거나 양호한 계면결합 상태를 보이는 반면, 나노 입자를 첨가하지 않은 시험편은 외력에 저항한 흔적이 없을뿐더러 계면결합상태가 다 소 떨어지는 것을 관찰하였다.





SEM HV: 15.00 kV SEM MAG: 8.00 kx Det: SE

10 µm





Fig 4.13 SEM photos of tensile fracture surface of the specimen after immersion of 120 days in distilled water at 80°C (a) CFRP (b) CNT/CFRP (c) $TiO_2/CFRP$

제 5 장 결 론

본 연구에서는 수분 환경에 대한 CFRP 복합재료의 내구성 향상을 위해 나노 입자를 사용한 strand type 의 인장 시험편을 제작하여 침지 시간에 따른 무게 증가율과 인장 강도의 측정, SEM 기기에 의한 파단면을 관찰한 결과 다음과 같은 주요한 결론을 얻었다.

- 무게 증가율은 모든 시험편이 수분 환경에 노출된 시간이 길어질수록 증가하였다. 그중에서도 기존의 CFRP 복합재료가 나노 입자를 첨가한 CFRP 복합재료보다 더욱 높았다.
- 2. 인장 강도는 모든 수분 환경에서 침지 시간에 따라 감소하였다. 이것은 시험편 단면은 물론, 계면의 손상으로 이어진다. 하지만 나노 입자를 첨가한 CFRP 복합재료는 기존의 CFRP 에 비해 다소 완만하게 감소하였다.
- 3. 시험편 중에서 감소하던 인장강도가 특정 기간에서 다시 증가한 것은 매트릭스 수지인 에폭시에 침투된 수분의 가소화 효과로 mobility 가 증가한 것으로 보인다. 이러한 효과는 나노 입자를 첨가하지 않은 복합재료와 미량의 나노 입자를 첨가한 복합재료에서 나타났으며, 나노 입자가 에폭시 시스템에 영향을 주며, 이에 따른 수분 환경에서의 거동도 달라지는 것을 알 수 있다³⁵⁾.
- 파단면 관찰 결과 수분 환경에 침지된 시간이 길어질수록 섬유의 박리(delamination)가 크게 나타났다. 하지만 나노 입자를 첨가한 복합재료는 섬유 주위로 hackle 을 관찰할 수 있었고, 이것은 인장 파단 시 저항을 한 결과로 보인다. 또한

섬유/수지 간 양호한 계면 결합상태를 유지한다는 것을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 나노 입자의 첨가량 및 입자 형상에 따라 복합재료의 계면 특성 및 기계적 성질에 미치는 영향을 알 수 있었으며, 수분 환경에서 기존의 CFRP 복합재료에 비해 나노 입자를 추가한 하이브리드 복합재료의 향상된 내구성을 관찰할 수 있었다.



Reference

- 1. C. K. Moon and T. Akira, Polymer matrix composites, 1 (2005) 2-12
- J. W. Chin, T. Nguyen, and K. Aouadi, J. Comp. Tec., Res., 19 (1997) 205–213
- 3. V. Pauchard, A. Chateauminois, F. Grosjean, and P. Odru, Inter. J., Fatigue, 24 (2002) 447-454
- 4. C. K. Moon, J. S. Goo, J. Ocean Engneering and Technology, 11 (1997) 48-56
- 5. J. H. Kim, C. K. Moon, J. Korean Fiber Soc., 35 (1998) 301-308
- 6. L. Gautier, B. Mortaigne, and V. Bellenger, Comp. Sci., Tech., 59 (1999) 2329-2337
- 7. V. M. Karbhari, S. Zhang, Appl. Comp. Mater., 10 (2002) 19-48
- 8. S. H. Seo, D. B. Lee, and C. K. Moon, J. Korean Soc., Comp. Mat., 17 (2004) 8-14
- 9. KISTI, dispersion of carbon nanotube, 1 (2005) 1-21
- 10. A. Abbasi, P. J. Hogg, "Fire testing of concretebeams with fibre reinforced plastic rebar", Composites, 36 (2005) 394-404
- 11. D. H. Kim, Polymer Sci. & Tech(Korea), 10 (1999) 4-19
- J. W. Chin, T. Nguyen and K. Aouadi, J. Comp., "Effect of Environmental Exposure on Fiber-Reinforced Plastic(FRP) Materials Used in Construction" Tec., Res., 19 (1997) 205–213
- V. Pauchard, A. Chateauminois, F. Grosjean and P. O dru, Inter. J., Fatigue, "In situ analysis of delayed fibre failure within water-aged GFRP understatic fatigue conditions", 24 (2002) 447-454
- 14. C. K. Moon, J. S. Goo, "J. Ocean Engneering and Technology", 11 (1997) 48-56
- 15. J. H. Kim, C. K. Moon, J. Korean Fiber Soc., 35 (1998) 301-308
- 16. L. Gautier, B. Mortaigne and V. Bellenger, "Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites", Comp.

Sci., Tech., 59 (1999) 2329-2337

- 17. V. M. Karbhari and S. Zhang, Appl. Comp. Mater., 10 (2002) 19-48
- S. H. Seo, D. B. Lee and C. K. Moon, "J. Korean Soc., Comp. Mat", 17 (2004) 8-14
- S. Y. Lee et al., "Durability test of E-glass fiber/vinylester resin composites for specific environments", Textile Science and Engineering, 42 (2005) 405-411
- 20. S. D. Park, "Effect of degradation in the moisture environment and dry on the mechanical properties of fiber reinforced composites", PKNU, mat. Sci. (2002)
- 21. ASTM D2584-08 "Standard test method for ignition loss of cured reinforced resins" .
- 22. ANSI/ASTM(D3171-76) "Standard test method for fiber content of resin matrix composites by matrix digestion"
- 23. H. Alamri, I. M. Low, "Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites", materials and design, 42 (2012) 214-222
- 24. F. Musika, G. Vargas, J. Ibarretxe, J. D. Gracia, A. Arrese, "Influence of the modification with MWCNT on the interlaminar fracture properties of long carbon fiber composites", composites: part B, 43 (2012) 1336–1340
- 25. M. T. Kim, K. Y. Rhee, J. H. Lee, D. Hui, Alan K. T. Lau, "Property enhancement of a carbon fiber/epoxy composite by using carbon nanotubes", composites: part B, 42 (2011) 1257-1261
- 26. S. Rana, R. Alagirusamy, M. Joshi, "Development of carbon nanofibre incorporated three phase carbon/epoxy composites with enhanced mechanical and thermal properties", composites: part A, 42 (2011) 439-445
- 27. D. C. Davis, J. W. Wilkerson, J. Zhu, D. O. O. Ayewah, "Improvements in mechanical properties of a carbon fiber epoxy composite using nanotube science and technology", composite structures, 92 (2010) 2653-2662
- 28. S. G. Prolongo, M. R. Gude, A. Urena, "Water uptake of epoxy

composites reinforced with carbon nanofillers", composites: part A, 43 (2012) 2169-2175

- 29. B. C. Benicewicz, S. K. Kumar and L. S. Schadler, "Tailoring the glass transition temperature of polymer nanocomposites", nanoscale science and engineering grantees conference, Dec (2006) 4–6
- 30. Linda S. Schadler et. al, "Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films", nature materials, 4 (2005) 693–698
- Dan Ciprari, Karl Jacop and Rina Tannenbaum," Characterization of polymer nanocomposites interphase and its impact on mechanical properties", macromolecules, 39 (2006) 6565–6573
- 32. Linda S. Schdler et. al, "Designed interfaces in polymer nanocomposites: A fundamental viewpoint", MRS bulletin, 32 (2007) 335-340
- 33. J. Y. Lee et. al, "Impact of surface-modified nanoparticles on glass transition temperature and elastic modulus of polymer thin film", macromolecules, 40 (2007) 7755-7757
- 34. A. Kootsookos and A. P. Mouritz, "Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites", composites science and technology, 64 (2004) 1503–1511
- 35. Jiming Zhou and James P. Lucas, "Hydrothermal effect of epoxy resin. Part 1 : the nature of water in epoxy", polymer, 40 (1999) 5505-5512

감사의 글

참다운 재료공학도가 되기 위해서 거쳐야 했던 석사 과정의 끝을 눈앞에 두고, 그 동안 많은 도움과 따뜻한 격려를 아끼지 않으신 모든 분들께 감사의 글을 남길 수 있다는 것에 기쁨을 느끼면서 제 마음을 전하고자 합니다.

저를 여기까지 있게 해주신 대학 생활의 아버지! 문창권 교수님께 가장 먼저 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 언제나 학생들을 편하게 대해 주셨기에, 저 역시 큰 어려움 없이 다가 갈 수 있었습니다. 한낮에 내리쬐는 볕을 막아주는 큰 나무와 같은 저희 교수님의 옆에서 많은 지식과 교양을 배워 어린 학생에서 준비된 공학도로, 사람의 마음을 헤아릴 줄 아는 아름다운 사람, 그리고 꿈을 간직한 청년이 될 수 있었습니다. 이러한 은혜에 감히 글로써는 형언할 수 없는 이 고마운 마음을 전하며, 그 은혜 잊지 않도록 하겠습니다!

바쁘신 와중에도 저의 논문이 완성되기까지 많은 관심 가져주시고, 조언을 해주신 김부안 교수님! 정말 감사드립니다. 그리고 부족한 제 논문에 활기를 넣어주신 박찬 교수님!, 안병현 교수님!, 최희락 교수님! 안석환 교수님! 정말 고맙습니다. 또한 제 역량을 키워주시는 데 많은 도움을 주셨던 정호신 교수님!, 정해용 교수님! 감사드립니다. 교내에서 실험을 하면서 많은 도움을 주신 공학종합실습센터의 전태언 박사님, 공동실험 실습관의 홍순혁 박사님, 강순배 박사님 정말 고맙습니다.

늘 옆에서 도움이 되었던 大! 고분자 복합재료 실험실의 후배 정수, 해근이, 영진이, 경환이, 임식이 그리고 제가 실험실 들어오면서부터 지금까지 많은 것을 알려주셨던 정영이 형, 태균이 형, 고운이 누나, 제호 형 감사드립니다. 같이 지내며 공부한 기억은 별로 없지만 오랜 시간을 보낸 친구들! 졸업한 엄대, 마냥 신나는 다일이, 재밌는 핵가이, 서로 만나면 그저 웃는 우철이, 유학하는 하요, 잘생긴 우승민, 듬직한 정규 등 다들 정말 고맙습니다. 여기에 남기지 못한 많은 선·후배, 친구들이 있지만 굳이 글로 남겨야 제 고마운 마음을 전하겠습니까? 아시리라 믿습니다 ^^

그리고 친구들아! 뭐 없이 같이 밥 먹고, 놀고, 쉬는 그 시간들이 참 즐거웠다. 멋진 이찬규! 학교 근처에 있는데도 저녁 한번 먹는다는 게 손에 꼽을만하네 미안하다, 몸이 불어난 김기룡! 하는 일 다 잘돼서 취업 잘해서 살이나 빼자, 오랜 친구 송영웅! 계모임 총무도하고 술자리 분위기 띄운다고 고생많제? 조금만 더 하자. 무튼 다들 오랜 시간을 함께 해줘서 고맙다.

멀리서 응원해 주시는 친척들 정말 감사드립니다. 항상 지켜봐주시고, 조언해주시며, 아까운 시간 저에게 할애해 주신 그 은혜 잊지 못할 것입니다. 끝으로 저희 가족! 사랑합니다. 아버지! 많은 기대에 부응하지 못해 죄송합니다. 하지만 앞으로 더 열심히 가족을 위해 잘하겠습니다. 울 동생! 항상 미안하고, 큰 도움이 못되어줘서 그저 미안하다. 그래도 그 미안한 만큼 우린 앞으로 더 가깝게, 서로를 위해서 살도록 하자. 어머니! 많은 시간을 함께하지 못해 죄송합니다. 저 잘 지낼게요 지켜봐주세요! 아픔 없는 그곳에서요...~

이 글을 보시는 모든 분들이 행복하시고 건강하셨으면 좋겠습니다.

2013년 어느 더운 여름날

최 영민 올림