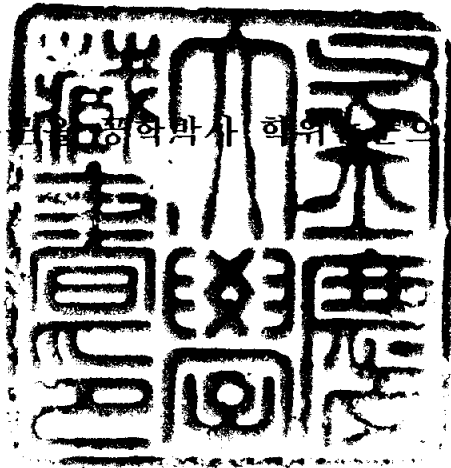


공학박사 학위논문

수분환경에서 섬유강화 복합재료의 계면특성 변화에 관한 연구

지도교수 변준형, 문창권

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함



2003년 2월

부경대학교 대학원

기계공학 학·연협동과정

김 영 운

김영운의 공학박사 학위논문을 인준함

2002년 12월 17일

주 심 공학박사 이 장 우



부 심 공학박사 이 봉



위 원 공학박사 남 기 우 (인)

위 원 공학박사 안 병 현



위 원 공학박사 변 준 형



위 원 공학박사 문 창 권



차 례

Abstract	4
Nomenclature	7

제 1 장 서론

1. 섬유강화 복합재료의 미시적 구조와 계면	9
1.1 미시적 구조	9
1.2 계면과 표면처리	14
1.3 계면 강도의 평가	15
2. 연구의 목적과 필요성	17
3. 논문의 구성과 개요	19

제 2 장 단섬유 복합재료의 수분 흡수와 계면 특성

1. 서언	20
2. 실험 방법	23
2.1 재료	23
2.2 시험편 제작	27
2.2.1 단섬유 인장 시험편	27
2.2.2 Fiber fragmentation 시험편	31
2.3 수분 흡수율 시험	33
2.4 Fragmentation 시험	34
2.5 계면 전단강도	37

3. 결과 및 고찰	39
3.1 인장강도	39
3.2 수분 흡수율	41
3.3 Fragment 길이 분포	48
3.4 건조와 계면 전단강도의 변화	52
3.5 Aspect 비와 파괴 확률 분포	56
4. 결론	59

제 3 장 Strand 복합재료의 수분 흡수율과 기계적 성질

1. 서언	60
2. 실험방법	62
2.1 재료	62
2.2 시험편 제작	63
2.3 인장강도 측정	66
2.4 수분 흡수율과 인장시험	67
3. 결과 및 고찰	68
3.1 수분 흡수율	68
3.2 건조와 수분 흡수율의 변화	70
3.3 수분 흡수와 인장강도의 변화	75
3.4 건조와 인장강도의 변화	78
3.5 섬유다발의 파단면 관찰	81
4. 결론	86

제 4 장 적층판형 복합재료의 수분 흡수와 기계적 성질

1. 서언	87
2. 실험 방법	89
2.1 재료	89
2.2 시험편 제작	92
2.2.1 적층판 성형	92
2.2.2 시험편 가공	93
2.3 섬유 체적함유율 측정	96
2.4 수분 흡수율 측정	98
2.5 강도 시험	99
3. 결과 및 고찰	101
3.1 섬유 체적함유율	101
3.2 수분 흡수율	102
3.3 굽힘강도	105
3.4 층간 전단강도	118
4. 결론	131
제 5 장 결론	132
참고문헌	137

Study on Effect of Moisture Environment on Interfacial Properties of Fiber Reinforced Composites

Young-Un Kim

University-Research Interdisciplinary Program
of Mechanical Engineering, Graduate School.
Pukyong National University

Abstract

In this study, the change of interfacial properties of fiber reinforced composites in the moisture environment has been investigated.

Several kinds of composites such as single fiber composites (single fiber fragmentation test specimens of dog-bone shape), strand composites and laminated composites were fabricated and tested in various moisture environments such as distilled water and sea water at the room temperature and at 80 °C, respectively. Constituent materials were carbon and glass fibers for reinforcements and epoxy resin as a matrix.

The variation of moisture gain induced by immersion and drying after the immersion in the moisture environment has been correlated with the interfacial and mechanical properties. The effect of the unit ply thickness, the fiber orientation of the free surface of laminated composites, and the immersion time in distilled water on the mechanical properties has also been investigated.

In the single fiber fragmentation test, the moisture gain after the immersion in the various moisture environments was negligible at 80 °C, however the weight gain in the sea water were higher than in the distilled

water. The weight gain increased very sharply up to 10 days and then increased gradually. The moisture gain was not saturated even after 120 days. It was also found that the interfacial shear strength of the specimen immersed at 80 °C decreased with the increasing of the moisture gain, and that the interfacial shear strength of the specimens immersed for 30, 60, and 90 days was recovered up to 78 % of the initial value by drying for a certain period at room temperature.

In the strand composites, the moisture gain depended on the immersion and drying time under the condition of repeating processes of immersion and drying in both the distilled and the sea water environments. The value of the moisture gains were affected by the primary immersion time. The tensile strength of the strand composite materials decreased with the rate of water absorption. The tensile strength of the carbon fiber composites was higher than that of the glass fiber composites at all conditions of immersion time, but there was minor difference of tensile strength for both types of materials between the distilled water and the sea water.

But tensile strengths in the distilled water were higher than the one in the sea water through the whole immersion time. It was decreased very sharply up to 10 days and then decreased gradually with the immersion time. The recovery rate of the tensile strength of the specimen dried after the immersion was higher as drying time increased.

The recovery of tensile strength of carbon fiber strand composites was better than that of glass fiber strand composites under the same condition.

In the case of glass fiber strand composites, the recovery rate of tensile strength of the specimen immersed for 10 days and dried for 10 days was lower than that dried for 10 days after 30 and 60 days of immersion.

In the case of carbon fiber strand composites, however, the recovery rate of tensile strength showed little change under all conditions of repeated

process of immersion and drying.

In the case of laminated composites, it was found that the interlaminar shear strength and bending strength decreased with the moisture gain.

They were also decreased with the increment of the unit ply thickness under the same fiber orientation of the free surface through the whole immersion time.

The fiber orientation of free surface in the laminated composites also affected the composite strength. The interlaminar shear strength and the bending strength of carbon and glass fiber fabric laminates was lower than those of cross-ply laminates with unidirectional prepreg.

Nomenclature

V_f	: Fiber volume fraction (vol.%)
W_f	: Fiber weight fraction (wt.%)
W_m	: Matrix weight fraction (wt.%)
σ_f	: Tensile strength of fiber (MPa)
σ_m	: Tensile strength of matrix (MPa)
σ_c	: Tensile strength of composite (MPa)
ρ_f	: Density of fiber (g/cm ³)
ρ_m	: Density of matrix (g/cm ³)
E_c	: Modulus of composite
E_f	: Modulus of fiber
κ	: Compensating coefficient
d_f	: diameter of fiber (μm)
ε_c	: Tensile strain of composite
ε_m	: Tensile strain of matrix
F_f	: Tensile strength of fiber (MPa)
τ_d	: Fiber and matrix interfacial shear strength (MPa)
τ_i	: Fiber and matrix interfacial shear stress (MPa)
σ_b	: Bending strength(MPa)
l_c	: Critical fiber length
l_c/d_f	: Aspect ratio
$\bar{l}$	: Mean fiber length
$F(x)$	: Weibull cumulative failure distribution
α	: Shape parameter
β	: Scale parameter
W	: Water absorption weight (wt.%)
W_i	: Specimen weight after water absorption

W_o : Specimen weight before water absorption
Γ : Gamma function
R/C : Resin content of Composite (wt.%)
CF : Carbon Fiber
GF : Glass Fiber
CFRP : Carbon Fiber Reinforced Plastics
GFRP : Glass Fiber Reinforced Plastics
ILSS : Interlaminar Shear Strength (MPa)
DGEBA : Diglycidyl Ether of Bisphenol-A
NMA : Nadic Methyl Anhydride
BDMA : Benzyl Dimethyl Amine
SEM : Scanning Electronic Microscope

제 1 장 서론

1. 섬유강화 복합재료의 미시적 구조와 계면

1.1 미시적 구조

복합재료의 역사는 무척이나 오래되었다. 가까운 예로 우리 조상들은 집을 지을 때 진흙에다 절단한 볏짚을 섞어서 사용했는데 일종의 볏짚 강화 진흙 복합재료라고 할 수 있다.

진흙만을 사용하면 건조해질 때 수축이 생기므로 갈라지거나 터져 버리지만 볏짚을 섞으면 보강재로서의 역할을 하여 균열이 발생하지 않는다. 이것은 강도의 향상은 물론이거니와 중점적으로 건조에 의해 갈라지는 것을 방지하기 위해서였다고 생각된다. 하지만 오늘날 넓게 쓰여지고 있는 복합재료의 정의는 「2종류 이상의 재료를 조합하여 원래의 재료보다 뛰어난 기능이나 성능을 갖추게 한 재료」 좀더 구체적으로 말하면 「구성된 소재들 사이에 명료한 계면을 존재시키면서 다른 두 개의 물질을 조합시킨 것」을 말한다.

1940년대에 유리섬유 강화 불포화 폴리에스테르로 시작한 fiber reinforced plastics는 2차 대전 후에 강화 섬유로 boron fiber, carbon fiber 및 aramid fiber 등의 고성능 섬유 및 수지로는 에폭시, 나일론, 폴리 아세틸, 폴리 프로필렌, 폴리 카보네트 등의 출현으로 오늘날의 고분자 복합재료 시대가 시작되었다.^{1)~3)}

고분자 복합재료에는 섬유가 강화재로서 일반적으로 사용되고 있다. 왜 섬유가 강화재로서 사용되고 있는가?⁴⁾ 현재 인류가 가지고 있는 재료 중에서 인장강도가 매우 큰 것들이 강화섬유이다. 5 GPa을 넘는 인장강도의 탄소섬유가 보급되어 있으며 깨어지기 쉬운 재료의 대명사와 같은 유리가 섬유(S-유리)로 만들었을 때는 인장강도가 거의 5 GPa에 달한다. 즉, 재료는 칫수를 작게 하면 할수록 강하게 되는데 이것을 강도의 칫수 효과⁵⁾라 한다.

직경 d 의 단면적을 가진 환봉의 강도에서 직경 d 를 점차 크게 하여 측정

하면 강도는 직경의 $\sqrt{\text{평방근}}$ 에 반비례한다. 이것은 Griffith에 의해 실험적으로 밝혀진 아주 중요한 공학적 고찰이다.

복합재료의 구조에서 모재는 인장력을 전달하는데는 큰 역할을 수행하지 않으나 평면내의 전단 특성(shear property)이나 층간 전단(interlaminar shear) 특성에 매우 중요한 역할을 한다. 층간 전단강도(intelaminar shear strength)는 굽힘을 받는 구조를 설계할 때 중요한 인자이며 전단강도는 비틀림 하중을 받는 구조에서 고려하여야만 하는 중요한 인자이다. 모재는 압축응력을 받는 경우에 섬유와 모재의 상호작용은 손상 허용(damage tolerant) 구조를 설계하는데 중요하며 복합재료의 성형과 내부 결합은 모재의 점도, 용해 온도 및 경화 온도에 매우 밀접하게 관련된다.

이러한 모재 중에서 에폭시와 불포화 폴리에스터와 같은 열경화성 고분자 재료가 가장 많이 사용되는데 이는 이들 재료가 성형이 양호하기 때문이다.

복합재료의 강화 형태⁶⁾는 입자 분산강화, 섬유강화 및 적층이다. 입자 분산 강화재는 심해 잠수선의 부력재 등 극히 일부에서 사용되고 있으며 대부분이 섬유강화 및 적층이다. 직경이 극히 작은 긴 섬유는 분자 구조나 결정 배열이 섬유의 길이 방향으로 배향(orientation)되기 쉬우므로 섬유에 이방성이 생기고 섬유 방향의 특성이 더욱 높아지는 경향이 있다. 초고밀도의 폴리에틸렌 섬유 등은 그 좋은 예이다. 역학에 의한 고찰로서 원통 형상의 경우나 구형이나 회전 타원체가 되어도 거의 같은 논리로 치수가 작은 입자는 높은 강도를 나타낸다.

일방향 강화형의 섬유 복합재료의 인장강도에 있어서 섬유와 수지의 강도 사이에 혼합칙(rule of mixture)이 적용되고 있다. 섬유의 인장강도를 σ_f , 섬유의 체적 함유율을 V_f , matrix의 인장강도를 σ_m 이라고 하면 복합재료의 강도 σ_c 는 다음 식 (1-1)로 나타난다.

$$\sigma_c = \kappa \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1-1)$$

여기서 κ 는 섬유의 배열 부정확 등의 요인으로 정하는 보정 계수를 나타낸다.

σ_m 은 σ_f 에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작기 때문에 식 (1-1)은 다음의 식 (1-2)로 근사화된다.

$$\sigma_c = \kappa \sigma_f V_f \quad (1-2)$$

인장 탄성율에 대해서도 똑같은 혼합칙이 성립한다고 알려져 있다.

$$E_c = \kappa E_f V_f \quad (1-3)$$

여기에서 E_c , E_f 는 복합재료 및 섬유의 탄성율을 나타낸다. 따라서 고강도 고탄성율의 섬유를 사용할수록 또 섬유 함유량이 많으면 많을수록 복합재료의 성능은 상승하게 된다. 그렇지만 섬유 함유량이 70 %를 넘으면 섬유간의 수지접착에 결함이 발생하기 쉬워 물성이 저하하므로 통상 V_f 는 65 %정도로 제한된다.

매트릭스에 1개의 섬유가 들어 있는 복합재료를 섬유방향으로 신장하면⁷⁾ 기계적 성질의 차이에 의해서 섬유와 수지의 계면에서 전단응력이 발생한다.

이 계면에 발생된 전단응력은 섬유에는 인장응력을 생기게 한다. 지금 단순히 섬유-매트릭스 계면에 발생된 전단응력 τ_i 가 일정하다고 가정하여 섬유의 직경을 d_f 라 하면 힘의 균형⁸⁾에서

$$\pi d_f \tau_i dx = \pi \left(\frac{d_f}{2} \right)^2 d\sigma_f \quad (1-4)$$

따라서

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{4\tau_i}{d_f} \quad (1-5)$$

의 관계가 얻어진다. 여기서 섬유의 길이를 l 이라 하면 섬유단(즉, $x=0$)에

서는 $\sigma_f = 0$ 가 된다. 식(1-5)를 $x=0$ 에서 $x(x < l/2)$ 까지 정적분을 행하면 섬유단에서 거리 x 에 작용하는 인장응력 $\sigma_f(x)$ 에 대한 표현식은 하기와 같다.

$$\sigma_f(x) = \frac{4\tau_i}{d_f} x \quad (1-6)$$

지금 복합재료의 평균인장 변형률을 ϵ_c 라 하면 매트릭스의 인장 변형률 ϵ_m 은 $\epsilon_m = \epsilon_c$ 라고 생각해도 별 차이가 없다.

섬유가 충분히 길다면 섬유의 중앙부 근방에는 섬유와 매트릭스와 같은 인장 변형률을 발생하게 된다. 따라서 이 때의 섬유의 인장응력을 $\sigma_{f,max}$ 라 하면

$$\sigma_{f,max} = E_f \epsilon_c \quad (1-7)$$

로 나타낸다. 식(1-6)에 의하면 σ_f 는 섬유의 양끝에서 중앙으로 향해 직선적으로 증가한다. 따라서 섬유의 중앙($x = l/2$)에서 σ_f 가 $\sigma_{f,max}$ 에 달한다고 하면 l 은

$$l = \frac{\sigma_{f,max}}{2\tau_i} d_f \quad (1-8)$$

로 얻어진다.

섬유의 길이 l 은 $\sigma_{f,max}$ 와 τ_i 의 함수이나 $\sigma_{f,max}$ 는 섬유의 인장강도 F_f 보다도 크게될 수 없고 또 τ_i 는 섬유와 매트릭스 계면의 전단강도 τ_d 보다도 크게 되지 않는다. $\sigma_{f,max}$ 와 τ_i 가 각각 F_f 와 τ_d 일 때의 l 을 l_c 로 쓰면

$$l_c = \frac{F_f}{2\tau_d} d_f \quad (1-9)$$

이 되어 위 식에서 정의한 l_c 를 임계 섬유길이(critical fiber length)라 표현⁹⁾하는 경우가 많다.

식(1-9)로 정의되는 임계 섬유길이를 aspect 비, 즉 l_c/d_f 형으로 나타내면

$$\frac{l_c}{d_f} = \frac{F_f}{2\tau_d} \quad (1-10)$$

이 된다. 이 aspect 비를 임계 aspect 비라 한다. 위 식에 있어서 섬유인장강도 F_f 와 섬유와 매트릭스 계면의 전단강도 τ_d 는 섬유와 매트릭스의 조합에 의해 정해지는 고유의 값이다. 따라서 임계 aspect 비는 섬유와 매트릭스의 조합에 의해 일정한 값이 된다. 그러나 임계 섬유길이 그 자체는 섬유의 직경에 의해 변화한다. 따라서 인장강도와 계면 전단강도가 각각 일정하다면 직경이 작은 섬유일수록 임계 섬유장은 짧게 된다. 바꾸어 말하면 바라는 강화 효과를 얻으려면 직경이 큰 섬유일수록 긴 섬유길이를 필요로 하는 것이다.

한편 섬유와 직각방향의 인장강도 및 탄성율은 섬유방향에 비하여 낮아 섬유의 역학적 특성에 기여가 거의 없다. 이 경우에는 섬유와 matrix와의 계면 접착성 및 matrix 자체의 성능이 지배적이게 된다.

1.2 계면과 표면처리

복합재료는 강화재와 matrix 및 그 사이의 계면으로 구성된다. 이처럼 이 중 재료의 복합화에 의해서 얻어지는 복합재료에서 계면에서의 접착성의 유무가 재료 물성을 결정하는 커다란 요인이 되므로 만약 강화재와 matrix간의 접착력이 약해져 미끄러진다면 양자의 협동 효과는 기대할 수 없다. 또한 섬유강화 복합재료에서 보강섬유와 matrix 수지 사이에는 반응성이 없는 경우가 많으므로 복합재료를 만들 때 이들의 결합이 가능하도록 보강섬유의 표면을 특수 처리해 줌으로써 섬유와 수지간의 계면 접착력이 증가될 뿐만 아니라 취급 중 강화섬유를 보호할 수 있다.

그러나 섬유의 표면처리에 의하여 섬유와 수지간의 계면 접착력이 최대가 되면 재료가 충격을 받았을 때 에너지를 균일하게 분산시키지 못하고 심한 국부 손상을 받게 된다. 그러므로 복합재료의 충격저항을 증진시키기 위해서는 어느 정도의 에너지를 분산시킬 수 있는 적절한 결합력을 갖도록 제어할 필요가 있다.

유리섬유는 섬유표면이 hydroxyl기(-OH)로 덮여 있어서 표면이 친수성이 매우 크므로 matrix 수지와 계면 결합력을 향상시키기 위한 목적으로 통상, silane coupling agent^{10)~13)}에 의한 표면처리가 행해지고 있다.

Silane coupling agent는 무기재료 표면의 활성기와 반응하여 공유결합에 의한 알킬기나 관능기의 고정화를 행한다. 그것에 의해 무기재료 표면은 유기성을 갖게 되어 유기재료와의 친화성이 높아질 뿐만이 아니라 계면간에 직접 공유결합을 형성하여 강한 접착이 가능해지게 된다.

탄소섬유는 표면에는 관능기가 거의 존재하지 않으므로 섬유표면을 산화 처리¹⁴⁾한다. 표면산화를 행하면 섬유표면에 -COOH, >C=O 등의 관능기가 도입되어 수지에 대한 섬유의 접착성이 증대되며 복합재료로서 층간 전단강도가 증대된다.

1.3 계면 강도의 평가

복합재료에서의 계면강도는 최종 재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 중요한 factor이며 강화섬유와 matrix 수지의 종류, 섬유의 표면상태(표면 처리제의 종류 및 표면처리의 유무) 및 섬유와 matrix 수지와와의 결합 조건 등에 의해 계면강도의 크기는 영향을 받는다. CF 및 GF 등의 섬유강화 복합재료에 사용되는 강화섬유는 섬유 직경이 10 μm 정도로 아주 미세하여 취급이 어려우므로 강화섬유와 matrix 수지와와의 계면강도를 정확하게 평가하는 것은 복합재료의 기계적 성질의 예측에 관한 가장 기본적인 문제이다.

복합재료에서 계면강도는 섬유와 매트릭스 수지의 접착강도를 말하며 다른 용어로 표기하면 계면 전단강도(interfacial shear strength)라 한다. 계면 전단강도는 강화섬유와 매트릭스 수지의 계면에 전단응력을 발생시켜 그 응력으로 계면을 파괴시킴으로써 평가할 수 있는데 섬유와 수지와와의 접착 강도가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 평가하는 것은 간단치 않다.

섬유강화 복합재료의 계면 전단강도 측정에 사용되는 실험 방법에는 단섬유에 의한 것과 다섬유에 의한 것이 있다. 단섬유 복합재료를 이용하여 행하는 실험 방법은 단섬유를 매트릭스 수지에 수직으로 묻어 중앙에 섬유를 관통하도록 구멍을 뚫어서 섬유 축방향으로 압축하중을 가함으로써 섬유와 매트릭스 수지의 계면에 전단응력을 발생시켜 그 전단응력으로 계면을 debonding시켜 debonding의 길이를 측정함으로써 계면 전단강도를 구하는 micro debonding시험법¹⁵⁾, 단섬유 상에 매트릭스 수지의 microdroplet를 형성시켜 micro droplet을 microvis에 고정시키고 섬유를 축방향으로 인장하여 섬유와 매트릭스 수지의 계면에 전단응력을 발생시켜 그 계면을 파괴함으로써 계면 전단강도를 구하는 microbonding시험법^{16)~18)}, dogbone 형으로 된 시험편에 인장력을 가하여 섬유와 수지간의 기계적 성질의 차이를 이용하여 계면에 전단응력을 발생시키고, 이 전단응력으로 섬유를 파괴시켜 섬유의 파괴수가 포

화될 때까지 시험을 계속한 후 포화 상태의 많은 수의 파단된 섬유길이 분포를 이용하여 섬유와 수지간의 계면 전단강도를 구하는 fragmentation 시험법^{19)~23)} 등이 있다. 이 방법은 시험편의 제작이 쉽고 하나의 시험편으로 많은 데이터를 얻을 수 있는 것과 환경에 대한 내구성 시험에도 쉽게 적용할 수 있다. 하지만 시험편의 매트릭스 수지가 투명해야 되는 것과 매트릭스 수지의 파단 연신율이 강화섬유의 3배 이상이 되어야 하는 것과 한 개의 시험편의 시험 시간이 3~4 시간 정도로 많이 걸리는 단점이 있다.

그러나 복합재료는 실제 많은 섬유가 분산하고 있기 때문에 섬유간의 수지의 상태는 단섬유를 매립한 수지의 상태와는 다르다.

단섬유(single fiber)에 의한 방법은 복합재료의 섬유 함유율이 낮을 경우에 적용 가능하지만 섬유 함유율이 높아지면 섬유 주위의 매트릭스 수지의 상태가 단섬유의 시험 상태와는 달라지므로 그대로 적용하기란 무리이다. 그러나 단섬유의 계면 강도시험으로 표면 처리제의 효과, 여러 가지 섬유와 매트릭스 수지와의 계면 전단 강도의 상대적 평가 등은 가능하다고 본다.

다섬유에 의한 계면 전단강도를 구하는 방법은 일방향 복합재료에서 steel probe를 눌러 debonding 시키는 방법²⁴⁾과 섬유 말단의 길이가 겹치도록 배열해서 사용하는 방법²⁵⁾, 섬유와 매트릭스 수지의 interface 부분의 파괴 하중과 순수한 매트릭스 수지만의 전단파괴 하중으로 분리하여 계산하는 방법²⁶⁾, 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 집중하중을 가하여 시험편의 중앙면에 최대 전단응력을 전단파괴시킴으로써 계면 전단강도를 평가하는 방법²⁷⁾ 등이 있다.

이상과 같이 단섬유와 다섬유에 의한 섬유 매트릭스의 계면 전단강도를 평가하는 방법을 기술했지만 실제 복합재료에서는 섬유 배열 상태, 섬유 함유율, 섬유 길이 등 계면에 영향을 미치는 인자가 많으므로 이러한 방법을 그대로 적용하기에는 문제점이 남는다.

2. 연구의 목적과 필요성

섬유강화 복합재료는 경량, 고강도의 특징을 가지며 탄소 섬유강화 복합재료의 경우에는 내식성, 내열성, 전도성, 생체 친화성 및 비탄성율이 매우 뛰어나 우주 항공산업 및 스포츠 오락 분야를 비롯한 금속 재료의 대체 재료로서 이용 분야가 확대되고 있다. 또 내식성이 우수하여 선박 및 석유 시추를 위한 해양 구조물 등의 해양분야에서도 적용이 활발히 진행되고 있다.

섬유강화 복합재료는 수분 환경에 장시간 사용될 때, 모재 재료의 수분 흡수에 따른 팽창으로 섬유와 모재 재료의 계면에서 생기는 국부적 응력과 미세 크랙 형성, 그리고 계면에서 수분 흡수에 따른 접착력의 감소 등으로 계면 결합강도가 떨어지게 된다. 계면 결합강도가 떨어지면 복합재료의 인장강도, 전단강도 그리고 굴곡강도 등이 약화된다. 따라서 수분 환경에서 장시간 사용되는 복합 재료는 이 영향이 반드시 고려되어야 한다.

한편 섬유강화 복합재료의 매트릭스 수지에는 에폭시 수지가 많이 사용되고 있다. 이것은 에폭시 수지가 양호한 역학특성과 강화 섬유와의 뛰어난 접착성을 가지고 있을 뿐만 아니라 복합재와의 성형성이 좋기 때문이다.

그럼에도 불구하고 에폭시는 높은 친수성 때문에 수분흡수에 따른 계면 결합력의 감소를 무시할 수 없다. 이와 같이 수분 흡수가 계면 결합력에 많은 영향을 받을 것으로 예상되나 섬유강화 복합재료는 파괴 메커니즘이 매우 복잡하고 지금까지 수분환경에서 사용되는 경우 내구성 시험에 대한 자료가 충분하지 못하여 신뢰성을 요구하는 구조용 재료의 사용에 많은 제약을 받고 있다.

따라서 본 연구는 이러한 실정을 고려하여 필연적으로 연구가 수행되어야 할 분야이지만 아직 많은 연구가 수행되지 못하고 있는 해양 구조물 재료에 있어서 복합재료의 우수한 기계적 성질을 살려 그 용도의 확대폭을 넓혀나가는데 있어서 가장 큰 문제로 작용하는 복합재료의 기계적 물성 변화를 규명하는데

주력하였다.

특히 침지와 건조가 반복되는 조건에서 수분 흡수가 복합재료의 인장강도, 굽힘강도 및 층간 전단강도와 같은 기계적 성질의 변화를 연구하여 해양 구조물의 내구성 증대는 물론이거니와 열화와 파괴로 인한 해양 사고 및 해양 오염 등의 막대한 피해를 예방할 수 있게 함으로서 해양 구조물 설계시 기초 자료가 될 수 있을 것으로 기대한다.

그래서 본 연구에서는 에폭시를 사용하여 탄소 및 유리 단섬유 복합재료, strand 복합재료 및 prepreg를 사용한 적층형 복합재료 시험편을 제작하여 이러한 복합재료가 증류수와 해수 환경에서 어떠한 계면특성 변화를 나타내고 있는가를 살펴보고 일정 시료 침지 후 건조하였을 때 계면특성 및 복합재료의 기계적 성질의 회복 관계를 비교 검토하였다.

3. 논문의 구성과 개요

본 논문의 구성과 개요는 다음과 같다.

제1장에서는 강화섬유와 수지와의 전혀 이질적이고 이형적인 두 재료에서의 복합 효과 및 강도 사이의 혼합칙에 대해 기술하였고 이중 재료의 계면에서의 접착성 향상을 위한 섬유의 표면처리 방법을 간단히 기술하고 강화섬유와 수지와의 계면에서의 접착강도를 평가하는 제방법에 대해 서술하였다.

제2장에서는 수분환경에 대한 내구성 실험으로 흡수 및 건조에 의한 복합재료 계면의 물성 변화를 살펴보고자 탄소 단섬유/에폭시, 유리 단섬유/에폭시 fragmentation 시험편을 제작하여 증류수 및 해수에 일정기간 침지시켜 수분 흡수가 복합재료의 기계적 물성 변화와 계면 전단강도에 미치는 영향에 대해 살펴보고 다시 건조시켰을 때 계면특성 회복의 상관 관계를 고찰하였다.

제3장에서는 탄소섬유와 유리섬유의 strand 인장 시험편을 제작하여 증류수와 해수에 일정 기간 침지시켜 수분 흡수량에 대한 인장 강도의 변화를 살펴본 후 다시 건조와 침지를 반복했을 때의 물성 변화를 관찰하였다.

제4장에서는 일방향 prepreg를 적층시켜 unit ply의 두께 및 자유 표면층의 섬유 배향을 서로 달리한 적층형 복합재료 및 fabric prepreg를 적층시켜 만든 탄소섬유 및 유리섬유 시험편을 증류수에 일정시간 침지시킨 후 수분 흡수가 복합재료의 굽힘강도 및 층간 전단강도와 같은 기계적 성질에 미치는 영향을 살펴보았다.

제5장은 총괄이고 각 장에서 얻어진 결과를 순서에 따라 요약하였다.

제 2 장 단섬유 복합재료의 수분 흡수와 계면 특성

1. 서 언

대부분의 섬유강화 복합재료는 기존의 금속재료들보다 강도와 강성이 높다. 이들 재료들은 낮은 비중 때문에 높은 비강도(strength/density)와 비강성(modulus/density)값을 가지게 된다. 그리고 섬유강화 복합재료는 일반적으로 좋은 피로(fatigue) 특성을 가지고 있기 때문에 무게를 줄여야 하는 우주 항공 재료나 자동차, 선박의 재료로 많이 사용되고 있다²⁸⁾.

섬유강화 복합재료를 이용하여 구조를 설계하는 일은 등방성 재료를 사용하여 설계하는 것보다 훨씬 어렵게 된다. 또한 복합 재료는 일반적으로 파괴가 발생할 때까지 항복이 일어나지 않는 특성을 가지고 있으므로 이를 설계 시 고려해야 한다.

이렇게 우수한 섬유 강화 복합재료는 강화재와 연속상인 매트릭스 수지로 구성되어지며 물성치는 혼합칙에 따라 강화재와 매트릭스 수지 사이의 물성치를 나타내게 된다. 복합재료의 물성은 매트릭스와 강화재만의 물성치 뿐만 아니라 강화재의 종류와 상태, 매트릭스 수지의 종류, 작업 환경에 따라서 섬유 강화 복합재료의 최종적인 물성치가 달라진다.

강화섬유와 매트릭스 수지 자체의 물리 화학적 성질이나 역학적 성질에는 큰 차이가 있으므로 복합화할 때 이종 재료간의 계면의 성질이 복합 재료의 기계적 성능에 지대한 영향을 미친다. 예를 들면 계면 강도가 낮으면 복합화된 재료에서의 강도는 낮은 계면강도에 의해 지배되어지기 때문에 비록 고강도와 고탄성의 강화 섬유를 매트릭스 수지와 복합화하여도 강화 섬유의 성능을 충분히 복합재료에 반영하기 어려운 것이다. 그리고 계면강도가 너무 높아도 크랙의 전파에 대한 저항력이 낮아지므로 파괴인성이 저하될 우려가 있다. 이와 같이 복합재료에서 계면 강도는 최종 재료의 기계적 성질에 큰 성질을 미치는 중요한 인자이며 강화섬유와 매트릭스 수지의 종류, 섬유의 표

면상태, 표면 처리제의 종류 및 표면 처리의 유무 및 섬유와 매트릭스 수지와
의 결합 조건 등에 의해 계면강도의 크기는 영향을 받는다. 그러므로 재료의
용도에 의해 계면강도를 적절히 제어해야 할 필요가 있다. 또, 같은 강화재와
매트릭스 수지로 만들어진 섬유 강화 복합재라 할지라도 사용 환경에 따라서
물성이 서로 달라지며 이것은 매트릭스 수지와 강화재 사이의 결합력, 다시
말하자면 계면 결합력에 상당한 영향을 받는다. 탄소섬유나 유리섬유의 직경
은 주로 $10\mu\text{m}$ 전후로서 취급이 어려우므로 강화섬유와 매트릭스 수지와의
계면 강도를 정확하게 평가한다는 것은 복합재료의 기계적 성질의 예측에 관
한 가장 기본적인 문제이다.

계면특성을 이해하기 위해 우선 생각할 수 있는 것은 계면 전단강도를 측정
하여 matrix 수지에서 강화재로의 응력 전달 상태를 파악하는 것이고, 그 다
음에 계면영역(interphase)에서의 특성을 고려하여 크랙(crack)의 생성과 전파
상태 등을 고찰하여 복합재료의 전체적인 물성을 파악하는 것이다.

한편 계면 전단강도를 측정하는 방법 중에서 단섬유 fragmentation 시험 방
법이 있다. 이 방법에서 fragmentation 시험편을 인장시켜 세분화된 섬유길이
(l)가 한계 섬유길이(l_c)보다도 조금이라도 작으면 더 이상의 파단은 일어나지
않는다. 따라서 $l \approx l_c$ 는 세분화된 섬유가 가질 수 있는 가장 긴 값이다. 한편 l
이 l_c 보다도 조금이라도 길면 섬유는 중앙부에서 다시 파단하여 $l \approx l_c/2$ 의
섬유편으로 분할^{(29)~(30)}된다. 따라서 $l \approx l_c/2$ 는 세분화된 섬유의 가장 짧은 길
이이다. 섬유의 파단이 random하게 일어난다면 세분화된 l_c 와 $l_c/2$ 사이에
분포하므로 세분화한 섬유의 길이의 평균값 $\bar{l}$ 는

$$\bar{l} = \frac{1}{2} \left(\frac{l_c}{2} + l_c \right) = \frac{3}{4} l_c \quad (2-1)$$

가 된다.

즉, 평균치 $\bar{l}$ 를 측정하려면 식(2-1)을 사용해서 l_c 를 구할 수가 있다. 따라서 다른 시험으로 섬유직의 직경과 인장강도를 측정해 두면 앞장의 식(1-9)에 의해 계면의 전단강도 τ_d 를 계산할 수가 있다.

그리고 단섬유 fragmentation 시험에서 Drzal은 포화상태의 섬유 파단 길이 분포를 two parameter Weibull 분포함수에 적용시켜, shape parameter(α)와 scale parameter(β)를 구하여 임계 섬유길이를 구하였다.

복합재료는 수분이나 태양광선 등 여러 가지 환경 조건에 의해 물성이 열화되어지지만 장기간에 걸친 증류수 및 해수의 수분 환경에 의한 내구성 실험 자료^{31)~32)} 및 건조에 의한 내구성 실험 자료가 부족하다.

따라서 본 연구에서는 수분 환경에 대한 복합재료 물성 변화에 관한 실험으로 수분의 흡수 및 건조에 의한 계면의 특성을 살펴보고자 탄소섬유, 유리섬유로 된 dogbone형 fiber fragmentation 시험편을 제작하여 고온(80℃)와 상온(25℃)에서의 증류수 및 해수에 일정 기간 침지시켜서 수분 흡수율과 계면 전단강도의 변화를 비교 검토하고 30일, 60일, 90일간 침지 후 각각 60일간 상온 건조시킨 시험편의 수분 흡수율과 계면 전단강도의 상관 관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 실험에 사용된 탄소섬유는 미국에서 제작된 것(AS4-W12: Hercules)을 사용하였으며 유리섬유는 한국화이버(주)에서 제작된 E-glass 제품을 사용하였다.

표면처리제는 Gamma-Aminopropyltriethoxy Silane[$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]을 사용하였으며 Table 1에 각각의 사양과 평균 인장강도 값을 나타내었다.

Table 1 The specification of single fiber

Fiber	Article name	Surface treatment	Diameter(μm)	Mean tensile strength(GPa)
CF	AS4-W-12	sized	7.26 ± 0.07	3.62 ± 0.18
GF	E-glass	sized	13.12 ± 0.12	1.78 ± 0.08

강화섬유의 모재 수지로는 보강재 특성을 최대한 발휘하게 하기 위하여 열경화성 수지가 많이 이용되고 있는데 그 중에서도 에폭시 수지³³⁾는 강화섬유에 아주 좋은 접착성을 갖고 있으며 경화제와의 반응에 있어서 물이나 휘발성 부산물을 발생시키지 않는다. 이러한 특성은 고강도의 신뢰성이 높은 구조물의 성형 제조에 있어서 매우 필수 불가결한 요소이다. 또 페놀 수지나 불포화 폴리에스테르 수지와 비교하여 불 때 경화반응 과정을 통하여 나타나는 수축률이 매우 낮다.

공업적으로 생산되는 에폭시 수지는 약 20종이 있는데 대표적인 에폭시 수지로는 비스 페놀형, 노볼락형, 방향족 아민형, 지환형이 있다. 비스 페놀 A형 수지는 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 널리 사용되고 있다. 반복단위수 $n=0$ 의 수지는 상온에서 액상이나 $n=2$ 정도 이상이 되면 고형상이 된다. n 값이 커지면 에폭시기 당량이 커지고 에폭시기의 반응에 의해 달성할 수

있는 최대 가교밀도가 낮아진다. 이 때문에 에폭시기 당량이 큰 수지에서 얻어지는 경화물은 높은 인성을 나타내나 내열성이 낮아진다. 복합재료의 매트릭스 수지로서는 일반적으로 n 값이 0.1~0.2의 수지가 사용된다³⁴⁾.

본 실험에서는 Fig.2-1과 같은 비스 페놀 A형³⁵⁾인 Diglycidyl Ether of Bisphenol-A [DGEBA : YD-128, 국도화학]을 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 산무수물계 경화제인 Nadic Methyl Anhydride [NMA : KBH-1085, 국도화학]을 사용하였는데 발열반응을 억제하면서 경화를 할 수 있고 경화물이 이용하기 쉬운 기계적 성질을 발휘한다. 또 촉매로는 Bensyl Dimethyl Amine [BDMA : KBH-1086, 국도화학]을 사용하였다.

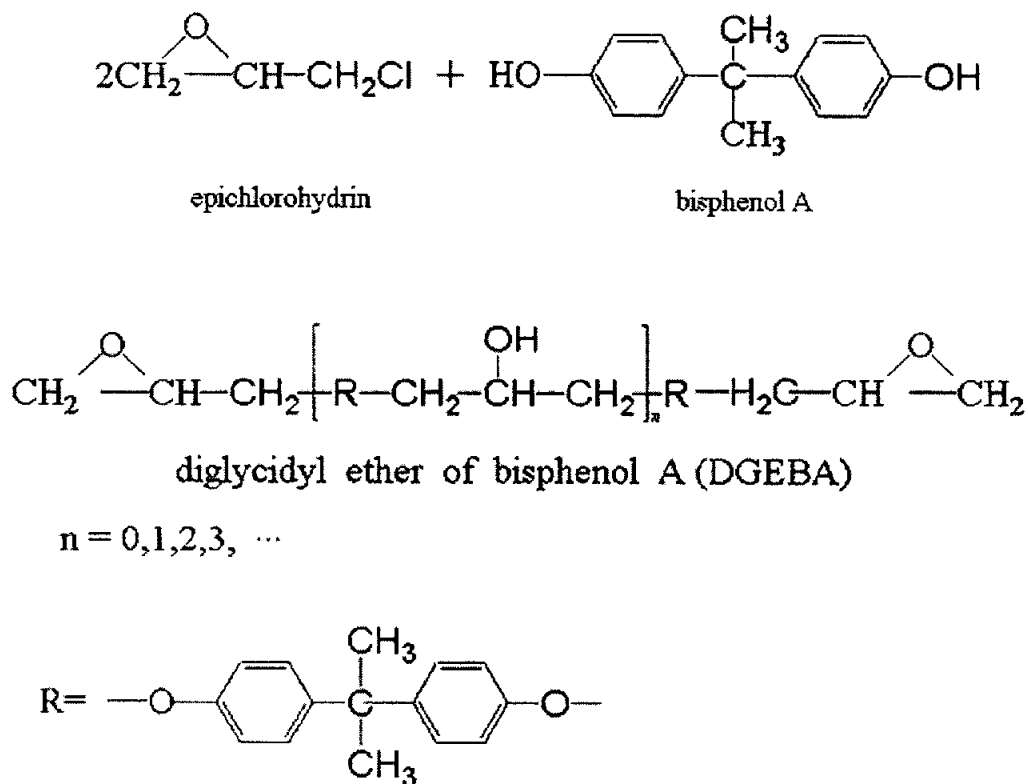
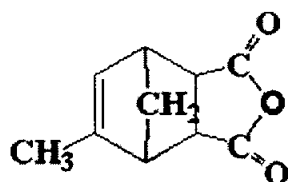
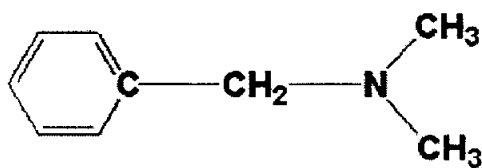


Fig. 2-1 Chemical structure of DGEBA.



(a) NMA



(b) BDMA

Fig. 2-2 Chemical structure of NMA and BDMA.

2.2 시험편 제작

2.2.1 단섬유 인장 시험편

시험편은 ASTM D3379-75³⁶⁾에 의거, 섬유 다발을 roving에서 15 cm 크기로 자르고 자른 다발 끝을 잡고 섬유의 마찰에 의한 손상이 발생하지 않도록 1개씩 조심스레 끄집어내어 Fig. 2-3과 같이 10×20 mm의 구멍 뚫린 받침 종이 위에 섬유가 중앙선을 따라 똑바로 늘어진 상태에서 single fiber를 걸쳐 양쪽 끝에 5분 경화용 에폭시 접착제(Araldite Ciba-Geigy Ltd.)로 단단히 고정시켜 단섬유 인장 시험편을 완성하였다.

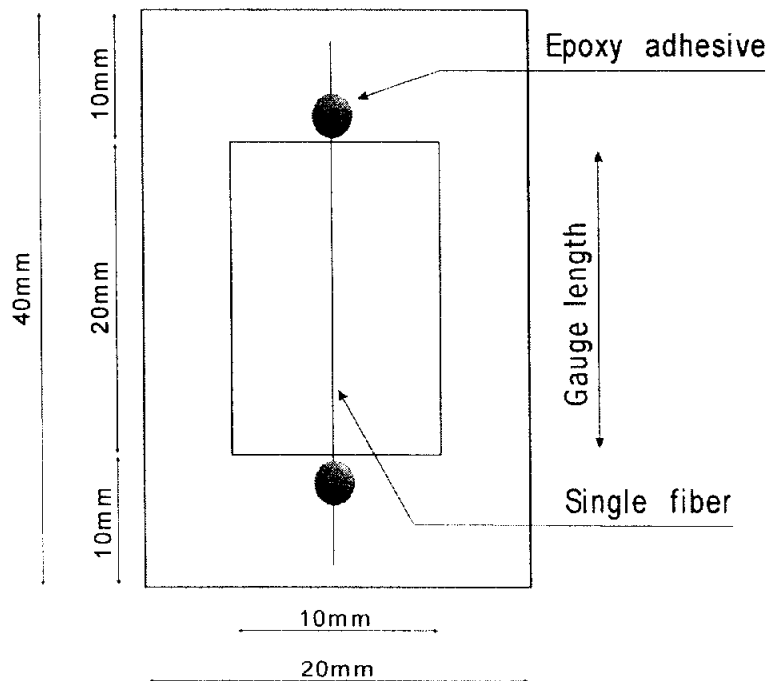


Fig.2-3 Schematic of the single fiber tensile test (unit : mm).

Fig. 2-4는 탄소섬유 직경을 측정하는 개략도이다. 인장강도를 구하기 위해 섬유의 단면적을 구해야 하는데 섬유의 단면적은 레이저에 의한 지름 측정, 현미경에 의한 지름 측정, 섬도 및 밀도로부터 단면적을 산출하는 방법(다만, 구성 단섬유 가닥수를 이미 알고 있는 경우) 및 평행으로 정돈시킨 섬유 다발을 에폭시 수지 등으로 고정, 길이 방향으로 수직면 내에서 연마시킨 검경 시료를 사용해서 단면적을 측정하는 방법 등이 있으나 본 실험에서 탄소섬유와 같이 직경이 작은 섬유는 보다 정확한 값을 구하기 위해 He-Ne 레이저로 측정하였으며, 상대적으로 직경이 큰 유리섬유는 $0.1\mu\text{m}$ 까지 측정 가능한 만능 투영기(model V-128, Nikon Co.)에서 측정하여 단면적을 계산하였다.

탄소섬유 직경은 헬륨-네온 레이저를 이용하여 얻은 잔상의 길이를 다음 식 (2-2)에 대입하여 구하였으며 레이저 빛의 정확한 구별을 위해 암실에서 측정하였다.

$$d_f = \frac{L \cdot \lambda}{l} \quad (2-2)$$

여기서 d_f 는 섬유의 직경, L 은 시험편과 상과의 거리, λ 는 He-Ne 레이저의 파장 및 l 은 상의 명암 사이의 길이를 뜻한다.

시험편은 인장 시험하기 전, 섬유의 인장시험에 저항을 주지 않기 위해 받침 종이 중간 부위를 가위로 자른 후, load cell 이 2 kgf 인장 시험기에서 gauge length 를 20 mm 로 cross head speed 를 2 mm/min 로 시험하였다.

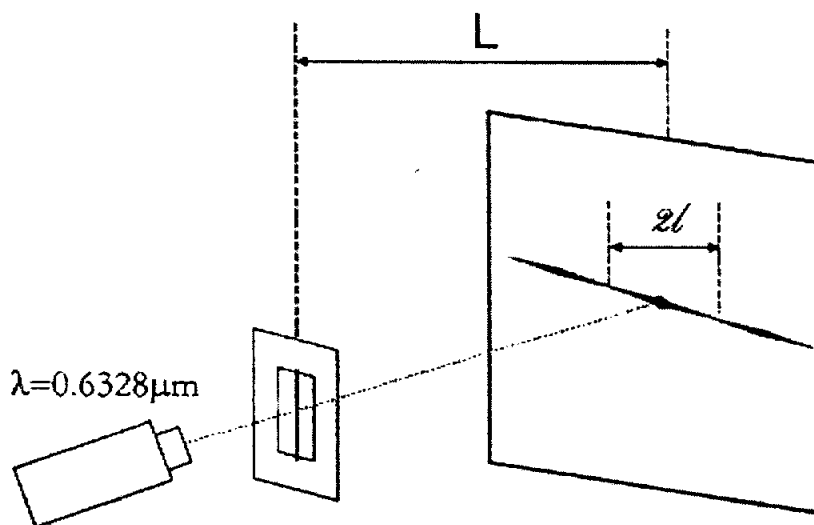


Fig. 2 4 Measurement of carbon fiber diameter.

2.2.2 Fiber fragmentation 시험편

Fragmentation 시험편 제작은, 우선 8개의 양각 dogbone 금형에 실리콘 고무(KE-1402, CAT-1402: 한국 Shinetsu Chemical)를 넣어 음각의 실리콘 mold를 상온에서 성형하였다. 성형된 silicone mold는 고온에서도 사용할 수 있도록 150℃에서 1시간 동안 열처리시킨 후 노냉시켰다.

이렇게 제작되어진 silicon mold에 섬유를 걸치기 위해 bundle에서 한 가닥씩 분리시키는데 이 때도 섬유가 집단에서 분리 시 발생하는 마찰과 섬유의 표면에 손이 닿아 섬유 표면의 파손이 일어나지 않게 조심스레 섬유 양 쪽 끝을 잡고 mold의 cavity 양단에 있는 sprue slot 한쪽을 기준으로 양면 테이프로 임시 고정을 시켰다.

양 홈에 걸쳐진 섬유의 끝을 일직선으로 유지시켜 에폭시 5분 경화제 (Araldite Ciba-Geigy Ltd.,)를 사용하여 단단히 고정시켰다.

그리고 시험편 제작을 위해 경화제 NMA, 경화촉진제인 BDMA를 수지에 혼합하기 전에 경화 촉진제를 먼저 수지에 100 : 2.5 phr의 비율로 혼합하고, 다시 경화제를 주재에 대해 100 : 90의 비율로 첨가하여 완전히 각반시킨 후 수지 내에 잔류되어 있는 기포의 제거를 위해 30분간 80℃ 온도에서 진공 탈포 시켰다.

혼합과 탈포가 다 끝난 에폭시 수지는 깨끗이 내부를 세척하여 완전 건조시킨 1회용 주사기를 사용하여 각 mold에 조심스럽게 주입하였으며 주입 시 기공 발생을 방지하기 위하여 mold의 한쪽을 높게 하여 자중에 의해서 서서히 흘러가도록 한 뒤 다시 정반 위에서 mold를 수평으로 유지하여 형태를 완성하였다. 이렇게 에폭시가 주입된 mold를 oven에 넣고 수평 유지 후 130℃에서 50분간 경화시킨 후, 150℃에서 2시간 post curing시켜 oven 내에서 상온까지 서냉시켰다. 이렇게 만들어진 fragmentation 시험편은 성형 과정에서 생긴 결함을 가진 시험편을 제거하기 위해 만능 투영기에서 섬유의 표면 및

수지 속에 기포가 존재하는 것, 섬유가 수지 속에서 끊어진 것, 섬유가 똑 바르지 못하게 걸쳐진 것, 수지의 형태가 불균일한 것 등을 골라내고 결함이 없는 양호한 것들만 사용하였다.

2.3 수분 흡수율 시험

수분 흡수 시험을 위해 CF, GF 단섬유 시험편과 수지로만 만든 dogbone 형 시험편의 초기 무게를 80 ℃ 에서 5일간 충분히 건조 후에 측정하였다. 무게 측정은 0.1 mg의 정밀도를 가지는 전자저울을 사용하였다. 무게가 확인된 시험편을 증류수와 해수가 들어 있는 1000 cc 비커에 넣은 후 입구를 은박 foil 로 밀봉하여 열풍 순환식 건조기에 넣어 80℃의 온도로 150 일간 침지시켰다.

수분 흡수율의 관찰은 1일, 2일, 5일, 10일, 30일, 60일, 90일, 120일 간격으로 초기 무게를 측정한 시험편을 꺼내어 시험편 표면의 수분과 이물질을 제거 후 무게를 측정하여 아래의 식 (2-3)으로 구하였다.

$$W = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100(\%) \quad (2-3)$$

여기서 W 는 수분 흡수율, W_i 는 수분 흡수 후의 시험편의 무게, W_0 는 수분 흡수전의 초기의 시험편 무게이다.

수분 흡수에 의해 감소된 계면 전단강도의 회복 현상을 고찰하기 위하여 30 일 60일 90일 동안 증류수에 침지된 fragmentation 시험편을 꺼내어 1일 2일 5일 10일 30일 60일간의 일정 기간 건조 과정을 거치면서 계면 전단강도 값의 변화와 건조율을, 그리고 수분이 흡수된 시험편의 건조시간에 따른 섬유회복 거동을 살펴보았다.

2.4 Fragmentation 시험

Fragmentation 시험에 외력을 가하여 인장하면 섬유와 수지간의 기계적 물성 차이로 인하여 계면에서는 전단응력이 발생하게 되므로 섬유는 인장 응력을 받게 된다. 결국 인장응력이 섬유의 인장강도보다 커지면 섬유는 파괴된다.

Fig.2-5에서 보는 바와 같이 표점 거리 20 mm를 표시한 시편을 소형 인장시험기에 설치하여 연신을 시키면 섬유의 파괴가 수지보다 먼저 일어나게 된다.

이 때 증가시키는 연신의 정도는 소형 인장시험기에 부착되어 있는 dial gauge를 기준으로 하여 0.5 % 정도씩 증가시켜 각 연신율에 대한 섬유의 파괴수를 측정하고 에폭시 수지의 점탄성 거동 및 섬유파괴 시간을 고려하여 연신 후 10분 정도 기다린 후 측정하고 다시 연신을 하였다.

각 연신율에 대한 섬유의 파괴수를 기록하여 놓고 더 이상의 연신을 가하여도 섬유가 더 이상 fragment 수의 증가가 없을 때, 이 때 saturation이 되었으며 그 때의 fragment 들의 길이 분포를 universal project를 이용하여 측정하였다.

연신된 시험기는 편광 현미경에 설치하고, 현미경의 상부에 설치된 video camera를 통해 입력된 화상을 TV monitor로 fragment의 숫자와 길이 분포, 편광이 걸릴 때의 응력 분포, 계면의 debonding 상태, 파괴된 부분의 crack 양상들을 관찰하여 계면 전단강도와 계면의 상태를 평가하였다.

Fig. 2-6은 복합재료의 대표적인 파괴 기구를 도식적으로 나타낸 것이다.

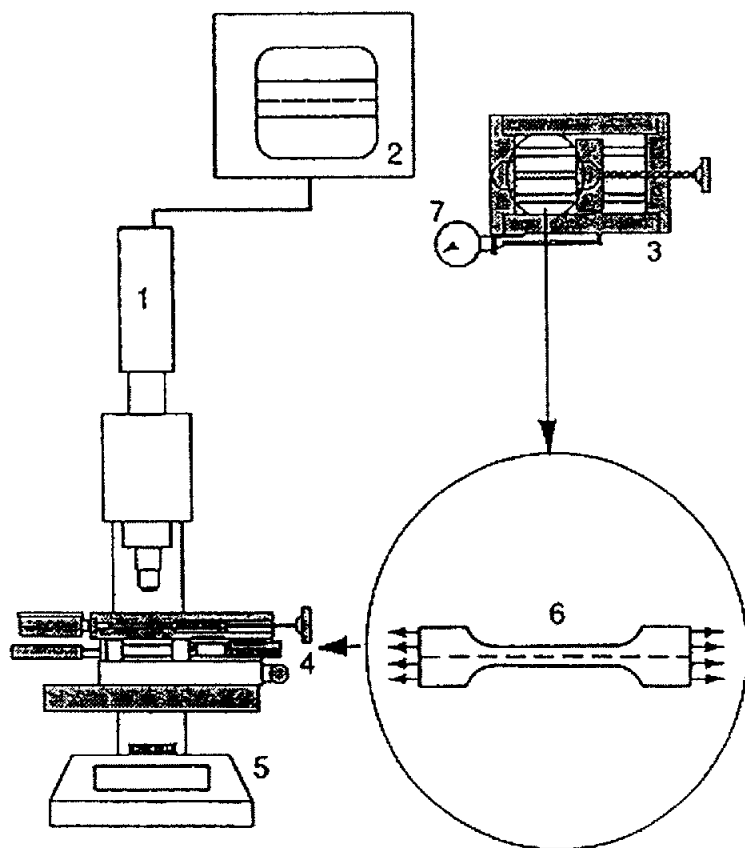
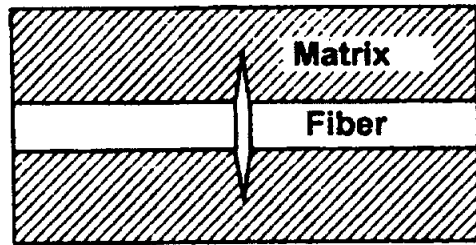
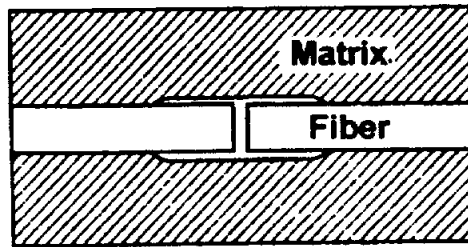


Fig.2-5 Experimental set-up for fragmentation test

- 1. TV Camera 2. TV monitor 3. Loading device
- 4. XY translation stage 5. Microscope 6. Single fiber specimen
- 7. Displacement gauge.



(a)



(b)

Fig. 2-6 Schematic representation of the main
macroscopic damage in composites;
(a) Matrix crack (b) Debonding.

2.5 계면 전단강도

섬유강화 에폭시 복합재료는 취성이 너무 커서 여러 가지 강도 특성은 정상 분포(Normal distribution)보다는 Weibull distribution으로 잘 나타내질 수가 있다.

Weibull 분포에서 임의의 두 파라미터를 α, β 라 할 때 독립변수 x 에 대한 확률밀도함수 $f(x)$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$x \geq 0 \text{ 일 때, } f(x) = \frac{\alpha}{\beta^\alpha} x^{\alpha-1} \exp\left\{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right\} \quad (2-4)$$

여기서 독립변수 x 를 응력(stress)이라고 하면 식 (2-4)는 복합재료가 응력 x 에서 파괴될 확율을 나타낸다. $x=0$ 에서 x 까지의 누적파괴분포(Cumulative failure distribution), $F(x)$ 는 다음과 같이 표시된다³⁷⁾.

$$F(x) = \int_0^x f(x)dx = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right\} \quad (2-5)$$

상수 α 는 무차원(dimensionless)로서 형상인자(shape parameter), β 는 크기 인자(scale parameter)라고 부르며 독립변수 x 의 차원을 갖는다.

식(2-5)를 재정리하면 하기와 같이 직선형태의 식을 얻을 수 있다.

$$\text{Ln} [-\text{Ln}(1 - F(x))] = \alpha \text{Ln}(x) - \alpha \text{Ln} \beta \quad (2-6)$$

즉, $\text{Ln} [-\text{Ln}(1 - F(x))]$ 와 $\text{Ln}(x)$ 를 plot하면 직선을 얻을 수 있고 이 직선의 기울기 및 절편으로부터 각각 α 및 β 를 구할 수 있다.

이렇게 구한 α 와 β 의 값을 Drzal⁽³⁸⁾에 의해 수정된 다음 식 (2-7)에 대입하여 계면 전단강도를 구한다.

$$\tau = \left(\frac{\sigma_f}{2\beta} \right) \cdot \Gamma \left[1 - \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (2-7)$$

여기서 τ 는 평균 계면 전단강도이며 Γ 는 Gamma 함수이다. σ_f 를 구하기 위해서는 한계 길이 값을 갖는 섬유로 인장시험을 해야하나 보통 임계 섬유길이는 수 백 μm 이므로 길이가 너무 짧아 실제로 측정하기가 불가능하다.

그래서 본 실험에서는 앞서 단섬유 인장시험에서 구한 인장강도를 사용하여 계면 전단강도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장강도

Fig. 2-7은 단섬유 인장시험에서 측정된 탄소섬유와 유리섬유의 섬유별 인장강도를 파괴확률로 나타낸 것이다.

그림에서 실선은 Weibull 분포함수에 의해 fitting한 이론 곡선이다. 그림에서 최약 링크 모델을 기초로 한 2모수 Weibull 분포함수가 섬유의 인장 강도의 분포에 섬유 직경의 대소 및 섬유의 표면 상태와 관계없이 잘 일치됨을 알 수 있다.

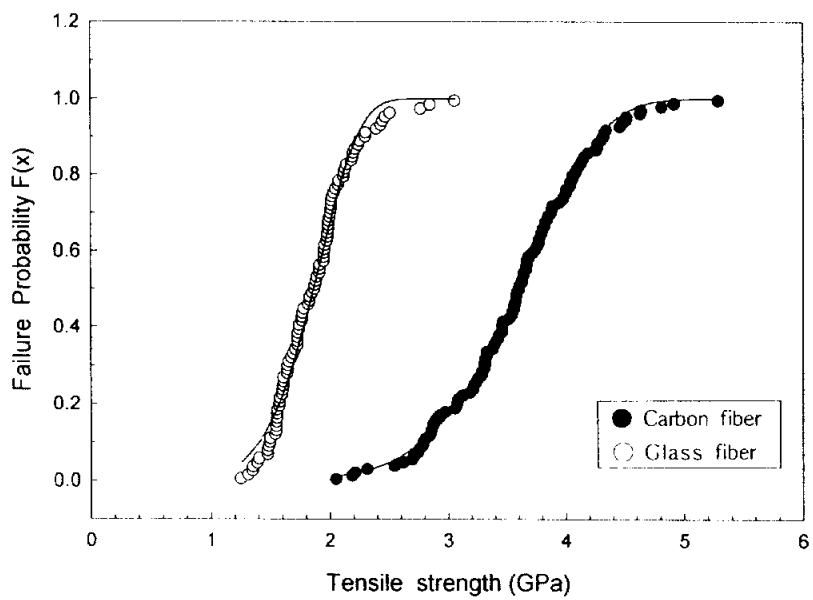


Fig.2-7 Failure probability and single fiber tensile strength.

3.2 수분 흡수율

Fig. 2-8은 80 °C의 증류수 분위기에서 침지 시간에 따른 각 조건의 시험편의 수분 흡수율을 나타낸 것이다. 침지 후 초기 10일까지는 전 시험편에서 수분흡수율이 급격히 상승하였으며 그 이후엔 흡수율의 상승이 완만해지고 있다. 그러나 120일까지도 포화상태에 이르지 않고 조금씩 증가되어 가는 것을 확인할 수 있다.

수분 흡수량은 120일 침지 후에 관찰한 결과, 유리섬유가 1.95 %, 탄소섬유가 1.93 %, 에폭시 수지로 만든 시험편이 1.90 %의 수분 흡수율을 나타내었다.

이처럼 유리섬유가 탄소섬유 시험편보다 또, 양 섬유 시험편이 수지 시험편보다 수분 함유량이 조금 많았던 이유는, 섬유의 종류 및 계면에서의 섬유 접착력이 다른 이유도 있을 수 있겠으나 무엇보다도 유리섬유는 섬유 표면에 친수기인 -OH기를 가지고 있으며 또 직경이 커서 수지와 접하는 계면의 총 표면적이 크고, 여기서 계면에서의 수분 확산이 많이 일어났기 때문으로 판단된다.

에폭시 수지로만 된 시험편에서의 수분 흡수³⁹⁾는 오직 수지의 분자 사슬 사이의 free volume내로 물분자의 확산⁴⁰⁾, micro 및 macro void와 같은 결함에 의한 모세관 현상에 의한 침투로만 이루어져 수분 흡수율이 낮은 것으로 생각된다.

흡습의 확산속도와 양은 수분의 온도, 수분 환경, 시험편의 표면적과 질량의 비율, 주재의 물성 및 수지조성 성분, 계면접착의 정도에 따라 수분 흡수율이 다르다. 그리고 고분자의 가교밀도와 구조, 고분자와 수분 분자의 친화력, 분자 사슬간의 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와 밀접한 관계⁴¹⁾가 있으며, 그 밖에도 탈포가 완전히 되지 않아 생기는 microvoid, swelling에 의한 micro crack, 시험편 취급 시 생길 수 있는 미세한 scratch 등도 영향을 미친다.

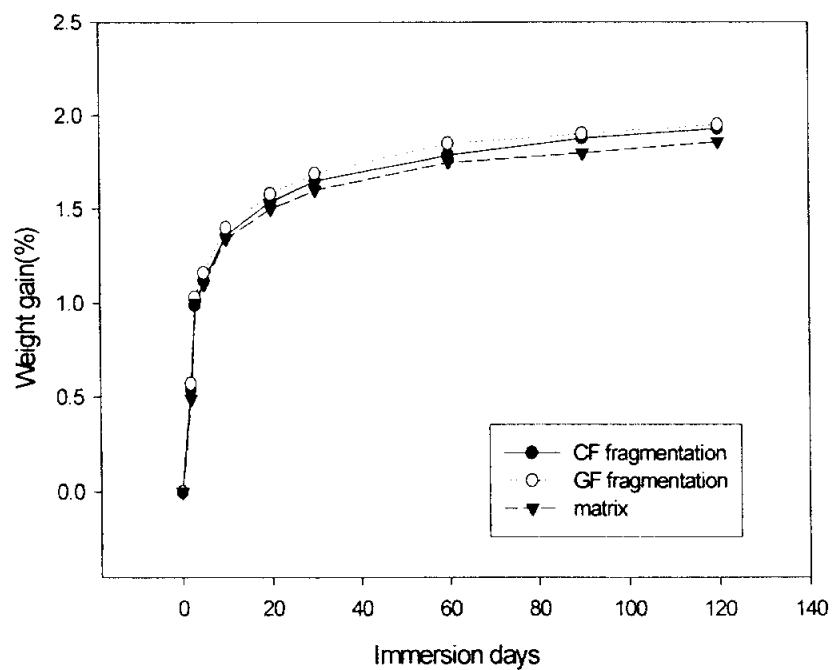


Fig.2 8 Plots of weight gain as a function of immersion days in the distilled water at 80 °C.

Fig. 2-9는 25 ℃ 증류수에 침지한 시편의 흡수율을 나타낸 것이다. 80 ℃ 증류수 환경에서와 같이 침지 후 초기 10일까지 전 시험편의 수분 흡수율이 급격히 상승하였지만 그 이후는 흡수율이 완만하게 상승함을 나타내고 있다. 그러나 여전히 120일 까지 수분 흡수율이 계속해서 증가세를 보이고 있는데 고온에서 120일 동안 침지시킨 값과 비교하면 고온의 수분 흡수율에 약 70 % 정도에 머물렀다. 수분 흡수율의 크기는 유리섬유 > 탄소섬유 > 수지 시편의 순서로 고온에서의 경향과 동일했다.

이처럼 상온에서 수분 흡수율이 낮은 이유는 상온에서는 수지의 체적 팽창율이 작기 때문에 수지내의 free volume의 차이 및 수지와 계면을 통한 물분자의 확산 전달 속도가 매우 느리기 때문이라고 생각된다.

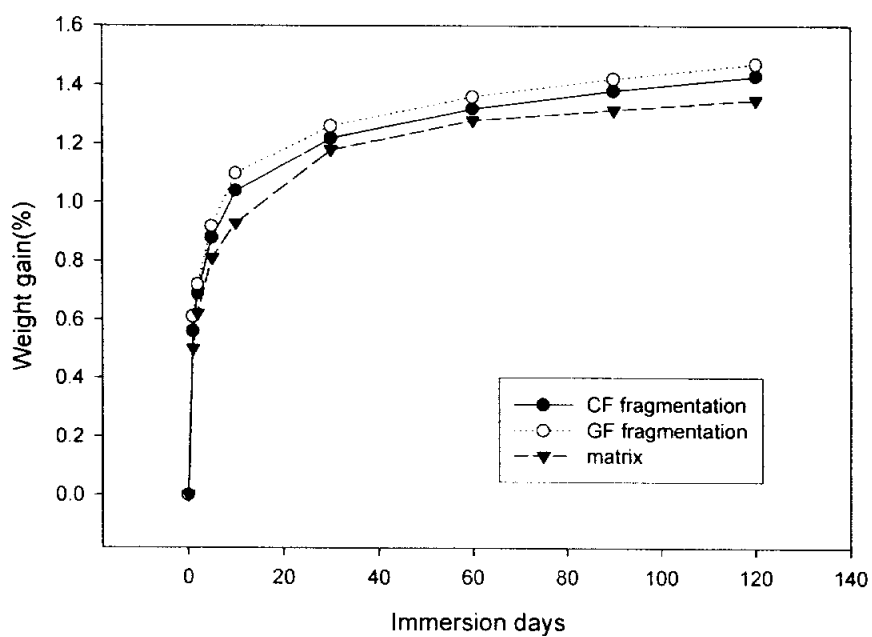


Fig.2-9 Plots of weight gain as a function of immersion days in the distilled water at 25 °C.

Fig. 2-10은 80 ℃ 해수 중에 침지시킨 시험편의 수분 흡수율을 나타낸 것으로 전체적인 경향은 80 ℃ 증류수에 침지시킨 것과 침지 시간에 비례하여 비슷한 상승세를 나타내고 있으나 80 ℃ 증류수의 분위기보다도 많은 수분 흡수율을 나타내었다.

유리섬유가 2.66%, 탄소섬유가 2.62 % 에폭시로 만든 시험편이 2.55 %의 수분 흡수율을 나타냄으로서 같은 온도 증류수 분위기에서보다도 각각 0.71 %, 0.69 %, 0.65 %의 무게 증가가 발생하였다.

순수한 수분 흡수율의 관점에서 본다면 증류수의 cluster가 여러 가지 이온들이 존재하는 해수보다 작고 표면이 깨끗한 양상을 보이고 있기 때문에 증류수의 수분 흡수율이 높을 것으로 판단되나 Fig. 2-11에서 보는 것처럼 해수의 시험편 표면에 많은 이물질이 부착한 걸로 보아서 화합물의 부착이, 계산상으로는 수분 흡수율의 증가를 가져왔다고 생각된다.

Fig. 2-11은 80 ℃ 증류수 및 해수에 150일간 침지시킨 CF 시험편 표면을 전자 현미경 5000배로 촬영한 것으로서 해수에 침지시킨 시험편 표면에 수 μm 두께의 흡착층이 발생하였다. 이것으로부터 앞의 그래프에서 나타난 weight gain은 순수한 수분의 흡착이 아닌 이물질의 weight까지 포함된 것을 알 수 있다.

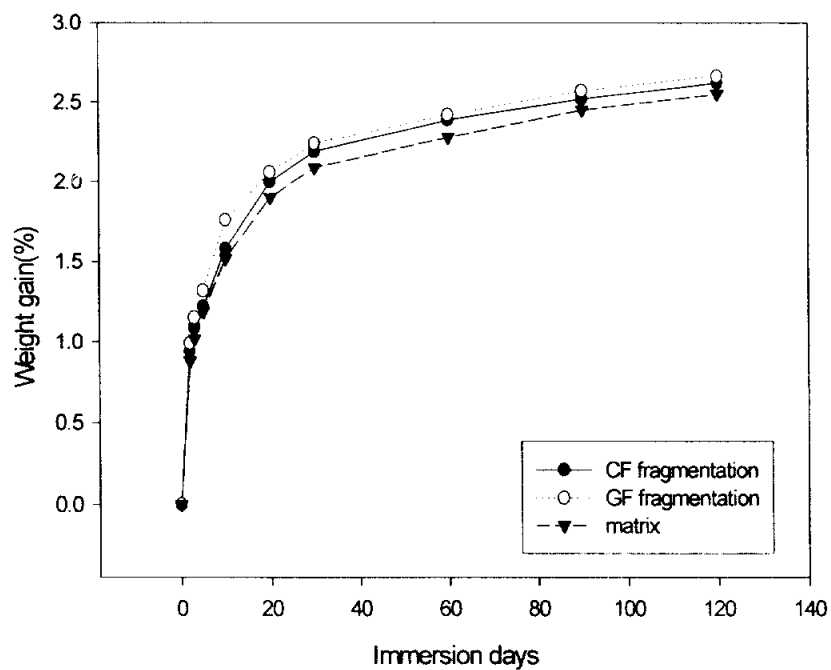
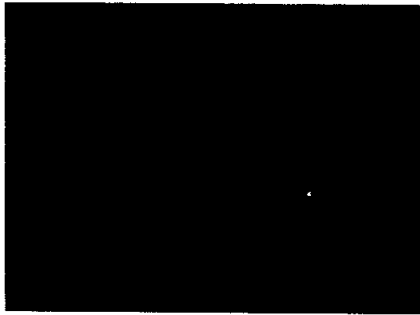


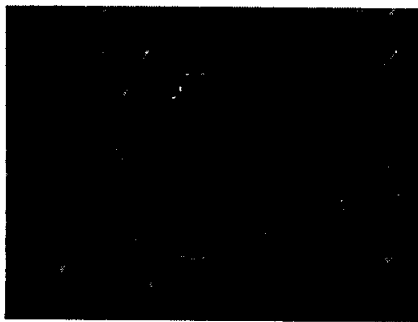
Fig.2-10 Plots of weight gain as a function of immersion days in the sea water at 80°C.



(a)



(b)



(c)



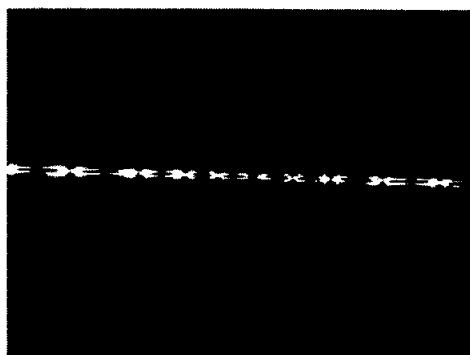
(d)

Fig.2-11 SEM photographs of surface of fragmentation specimen after the immersion of 150 days in the distilled and sea water at 80 °C; (a) distilled water $\times 1000$ (b) distilled water $\times 5000$ (c) sea water $\times 1000$ (d) sea water $\times 5000$.

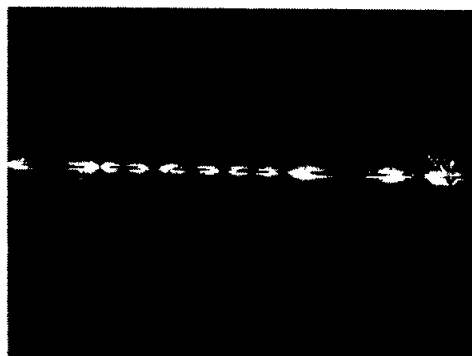
3.3 Fragment 길이 분포

Fig. 2-12는 수분 처리를 하지 않은 CF 시험편과 80 ℃의 증류수에서 각각 10 일, 30 일, 90 일간 침지시킨 후의 CF 시험편의 fragment의 파괴 양상을 편광 현미경 사진으로 비교한 그림이다. 침지 시간이 길어짐에 따라 섬유와 매트릭스 사이의 계면 접착의 약화, 매트릭스 계면내의 free volume 공간 내에 수분 침투로 인하여 섬유 축에 인장력이 증가되어 파괴되는 fragment의 수가 줄어들고, 그 표면을 따라 debonding이 발생하는 현상을 보였다. 수분 처리를 하지 않은 시험편의 표점 거리 20 mm내의 fragment 수는 70개 였으나 수분 흡수 10 일째 시험편의 fragment수는 47개, 30 일째 35개, 90 일째 29개로 대폭 감소하였다.

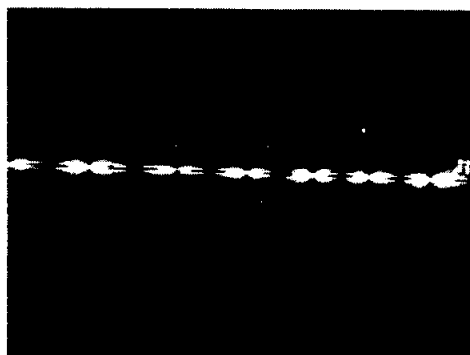
최초 섬유 파괴 시의 연신율은 수분 처리전의 것은 2.5 % 정도인데 비해 흡습 시간이 증가함에 따라 차츰 감소하였으며 섬유 파괴 수가 포화되는 연신율 역시 수분 처리 이전의 것과 비교하면 많이 감소하였다. 이것은 시험편 내부의 섬유 자체에 수분에 의한 손상 및 수분의 swelling에 의한 매트릭스 수지의 체적 팽창으로 fragmentation 시험 전에 섬유에 인장응력이 가해져 있었기 때문이라고 생각된다. 흡습 시간과 비교해보면 0 일과 10 일의 흡습량 차이는 비교적 크므로 fragment가 발생하는 연신율 역시 큰 차이가 있으나 30일과 120일의 흡습량 차이는 이에 비해 작으므로 fragment 발생 연신율의 차이는 비교적 작게 나타났다. 특히 80 ℃ 증류수 및 해수의 분위기에서 30 일 동안 침지시킨 시험편에서는 전혀 연신율 가하지 않았음에도 불구하고 흡습의 swelling stress에 의해 한 개에서 여러 개의 initial fiber crack이 발생했음을 관찰했다. 특히 이러한 initial fiber crack은 탄소섬유보다는 유리섬유에서 더욱 두드러지게 발생하였다. 이러한 현상들은 실제 항공 우주 및 해양 구조물에 아주 치명적인 영향을 미칠 수 있으므로 복합재료를 구조물에 적용할 때는 이를 고려한 보다 신중한 설계가 필요할 것으로 생각된다.



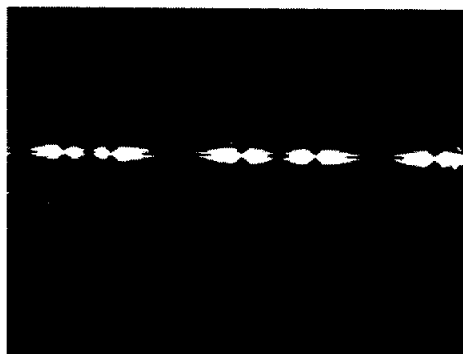
(a)



(b)



(c)



(d)

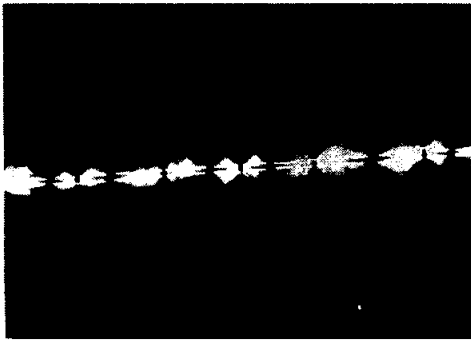
Fig.2-12 Photographs of CF fragments as a function of immersion days in the distilled water at 80 °C;
(a) 0 day (b) 10 days (c) 30 days (d) 90 days.

Fig.2-13은 80 ℃ 증류수에서 GF 시험편을 수분 처리 이전에 fragmentation 시험을 하여 포화된 fragment들의 편광 현미경 사진과 동일한 환경에서 각각 10일, 30일, 90일 수분 처리후의 fragment 시험 결과의 현미경 사진이다.

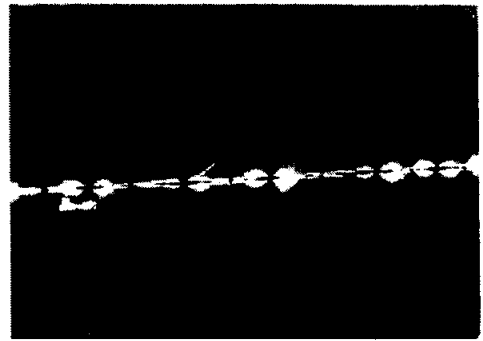
Fragment 길이가 수분 처리 전보다 길어진 것을 알 수 있으며 이것은 수분에 의한 계면의 열화로 인해 응력 전달의 상태가 수분 처리 이전 것과 비교하면 나쁜 상태인 것을 보여주고 있다. 또 90일 침지된 시험편에서는 유리섬유가 matrix에서 크게 debonding 되어 있음을 보여주고 있다.

수분처리를 하지 않은 시험편의 표점거리 20 mm 내의 fragment 수는 65개였으나 수분흡수 10일째 시험편의 fragment 수는 42개, 30 일째 29개, 90 일째 23개로 감소하였다.

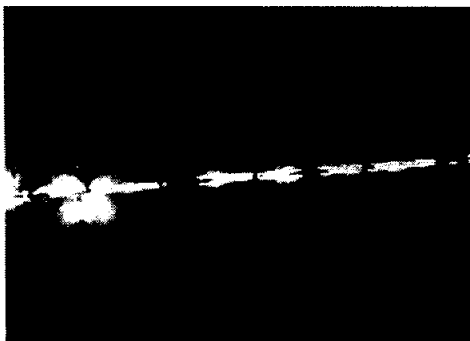
탄소섬유와 유리섬유의 fragment 길이 분포를 비교해 볼 때 CF 시험편의 fragment 길이가 같은 침지 기간의 GF 시험편에 비하여 더 작은 것을 보여주고 있다. Fragmentation 시험에서 섬유 인장강도가 같을 때 fragment의 길이가 작은 것은 계면 전단강도가 크다는 것을 의미한다.



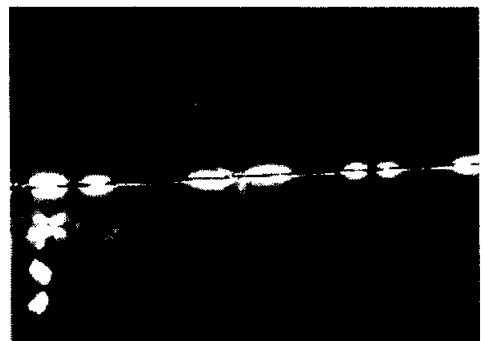
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2-13 Photographs of GF fragments as a function of immersion days in the distilled water at 80 °C;
(a)0 day (b)10 days (c)30 days (d)90 days.

3.4 건조와 계면 전단강도의 변화

Fig. 2-14는 80 ℃ 증류수에 120일간 침지시키면서 30일, 60일, 90일에 CF 시험편을 건조시켜 수분 흡수율의 변화를 나타낸 그림이다. 일정 시간 침지 후에 건조 시간에 비례하여 흡수되었던 수분이 점차 빠져나가고 있음을 알 수 있으며 건조 시작 후 5일까지 수분의 감소율이 특히 크고 그 이후는 건조 시간에 따라 수분의 감소가 완만해 지고 있음을 알 수 있다.

30일, 60일, 90일의 침지 시간의 다름에도 불구하고 건조 회복의 패턴은 비슷하게 나타나고 있으나 30일 침지후 60일 건조시킨 후의 weight gain의 회복율은 1.68 wt.%에서 0.98 wt.%로, 60일 침지 후 60일 건조시킨 후는 1.84 wt.%에서 1.28 wt.%로, 90일 침지후 30일 건조시킨 후는 1.92 wt.%에서 1.49 wt.%로 각각 42 %, 30 %, 22 %의 수분 회복율을 나타내고 있으며 침지 시간이 짧을수록 수분 회복율이 커다는 것을 알 수 있다.

이렇게 시험편 내의 순수한 수분 흡수는 매트릭스 수지의 자유 체적에 수분이 침투함과 아울러 에폭시 수지의 친수성기에 의해 수소결합을 형성함으로써 수분의 증가가 이루어지며 단순한 상온 건조에서는 자유 체적내의 수분 감소와 강화섬유와 에폭시 수지와 계면에 접하고 있는 수분의 감소로 인해 일정한 수분 회복율을 나타내고 있지만 -OH결합을 하고 있는 영역에서의 수분의 존재로 인해 100 % 완전 수분 회복이 되지 않는다고 생각된다.

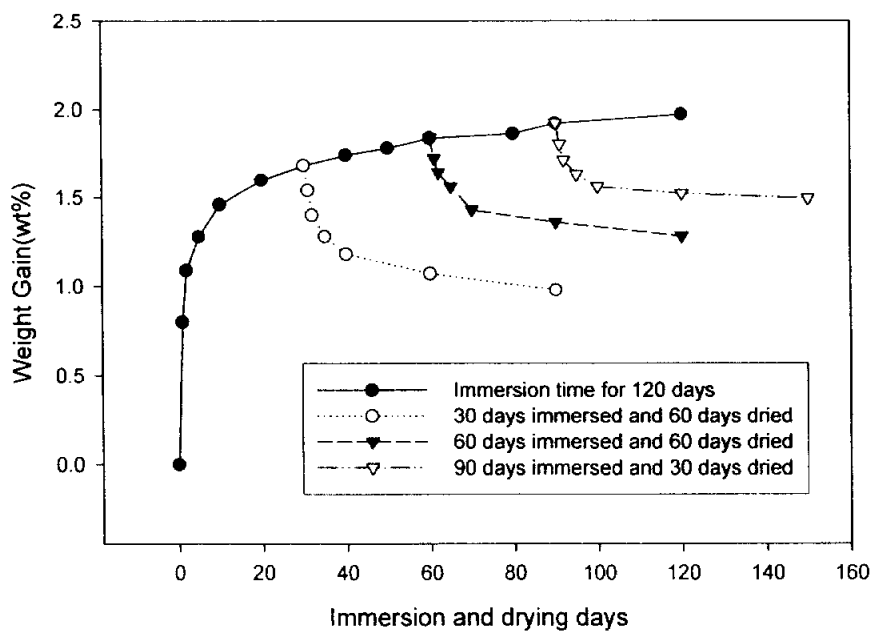


Fig. 2-14 Plots of weight gain as a function of immersion time in distilled water at 80°C and as a function of drying days after the immersion of a certain period at room temperature.

Fig. 2-15는 0일에서 120일간의 80 ℃의 증류수 환경에서 CF 시험편의 수분 흡수 및 흡수 후 건조에 따른 계면 전단강도 값의 변화를 나타낸 그림이다.

그림에서 수분처리 시간이 증가함에 따라 계면 전단강도의 값이 점차 감소하고 있음을 보여주고 있다. 수분 흡수율이 급격히 증가했던 10일까지는 계면 전단강도의 감소율이 크게 나타났으며 10일 이후부터 수분 흡수율의 기울기가 완만했던 것처럼 계면 전단강도 값의 기울기도 점차 완만해지고 있음을 알 수 있다.

30일, 60일, 90일 침지시킨 시험편을 각각 60일 또는 30일간 건조시킨 시험편을 측정해 본 결과 모든 시험편이 비슷한 계면 전단강도 회복 현상을 보이고 있음을 알 수 있었다. 10일간은 회복율이 급격히 증가하였다가 이후 완만하게 회복되고 있음을 알 수 있었다. 이로서 수분 흡수량이 계면 전단강도 크기에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 흡수된 수분을 다시 제거하면 어느 정도의 계면 상태를 회복한다는 것을 알 수 있다. 그리고 30일 침지 시험편의 회복율은 초기치 시험편의 78 %, 60일간 침지 시험편의 회복율은 76 %, 90일간 침지 시험편의 회복율은 67 %를 나타냈다.

이는 침지 시간의 경과에 따라 계면 접착의 회복율은 점점 떨어진다는 것을 알 수 있으며 미처 건조되지 않은 잔류 수분이나 계면 debonding과 같은 계면 접합부에서의 -OH기의 결합이나 에폭시 수지의 -OH기의 결합 등으로 인해 100 %의 회복이 일어나지 않는 것으로 사료된다.

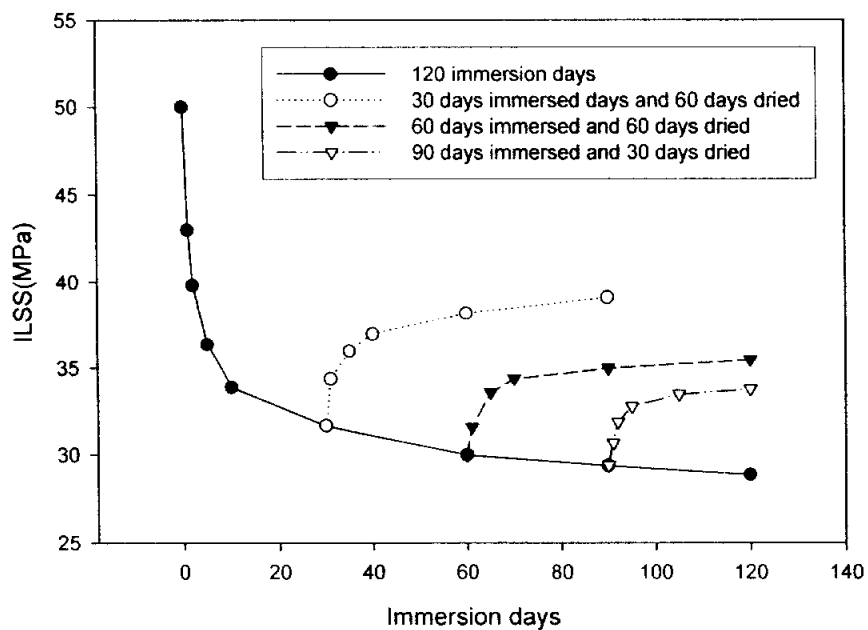


Fig.2-15 Plots of interfacial shear strength as a function of immersion days in distilled water at 80 °C and drying days after the immersion of a certain period at room temperature.

3.5 Aspect 비와 파괴확률 분포

Fig. 2-16은 침지 시간의 경과에 따라 fragmentation 시험의 결과로 나타난 섬유 fragment 길이의 aspect 비를 파괴확률로 나타낸 그림이다. 실선은 two parameter Weibull 분포함수의 이론 곡선이며 각 좌표점들은 실제 data를 식 (2-4)로 계산하여 나타낸 값이다. 침지 시간이 길어짐에 따라 aspect 비가 넓은 범위에 걸쳐서 파괴가 일어나고 있음을 보여주고 있다. 그리고 침지 시간에 Weibull 분포함수가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이렇게 침지 시간이 길어질수록 aspect 비가 점점 넓은 범위에 걸쳐서 분포하고 있는 것은 침지 시간이 길어질수록 계면 전단강도가 감소한다는 것을 의미한다.

Fig. 2-17은 이렇게 감소된 계면 전단강도의 회복 정도를 살펴보기 위해서 일정시간 흡수 후에 건조시킨 시편의 aspect 비를 Weibull 분포함수에 적용시켜 나타낸 그림으로 건조시간에 따라 넓은 범위에 걸쳐진 data들이 단순한 상온 건조에 의해, 30일 침지 후 60일 건조는 수분 흡수 10일과 비슷한 경향을, 60일 침지 후 60일간의 건조는 수분흡수 30일과 전체적인 그래프가 비슷하게 나타남을 알 수 있다.

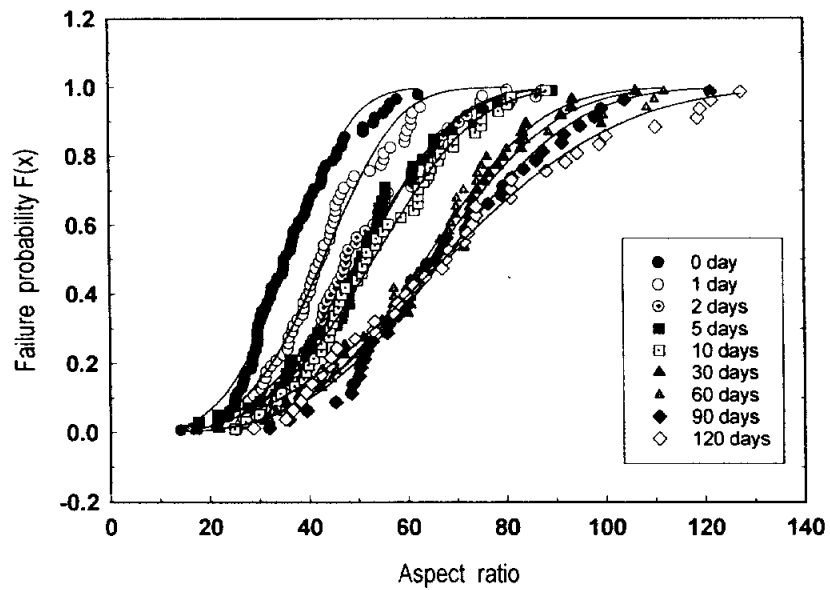


Fig. 2-16 Plots of weight gain as a function of aspect ratio of fiber fragment for carbon fiber/epoxy matrix immersed from 0 day to 120 days in distilled water at 80 °C.

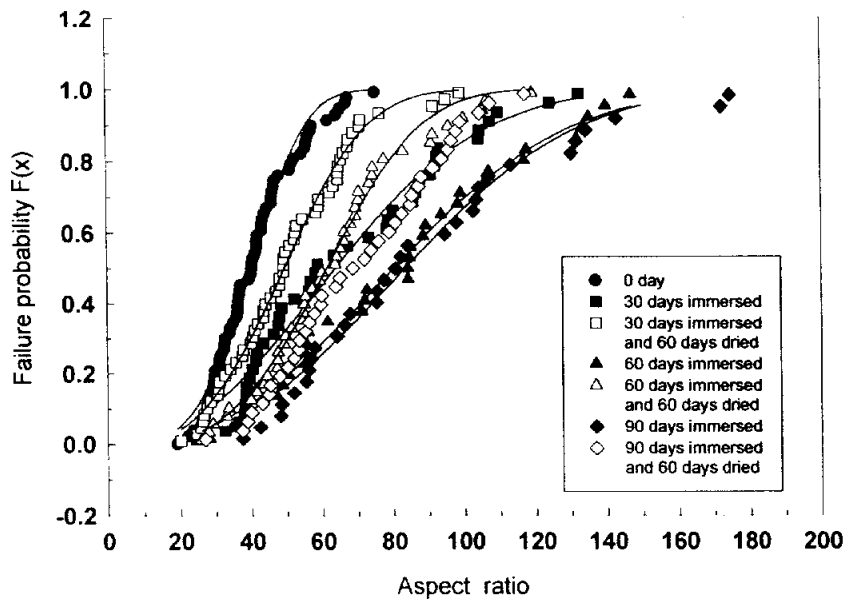


Fig. 2-17 Plots of failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragment for carbon fiber/epoxy matrix immersed for 0, 30, 60, 90 days in distilled water at 80 °C and dried for 60 days at room temperature.

4. 결론

여러 가지 수분 환경이 강화섬유와 수지간의 계면에 미치는 물성 변화를 조사하기 위해 DGEBA 에폭시 수지 속에 탄소섬유 및 유리섬유를 넣은 single fiber fragmentation 시험편을 만들어서 증류수와 해수, 고온과 상온 환경에서 침지 시간에 따른 수분 흡수율과 fragment의 길이 분포, 계면 전단강도의 변화를 고찰하고 침지 후 다시 일정 기간 건조시킨 후 계면의 기계적 물성 변화를 살펴보았다.

그 결과 모든 수분 환경에서 수분 흡수율은 침지 후 10일 이내에 급격히 상승하였다가 그 이후 완만한 흡수량 증가세를 나타내고 침지 이후 120일 이후에도 수분의 흡수가 조금씩 이루어지고 있음을 나타내었다. 이로서 흡수된 수분이 계면의 결합력에 미치는 영향이 초기에 급속히 전개됨을 알 수 있었다.

상온 환경에서는 고온에 비해 약 70 %의 수분 흡수율을 나타내고 있으며 유리섬유>탄소섬유>에폭시 수지 시험편의 순서로 수분 흡수율이 높았다. 상온에서 수분 흡수율이 낮은 이유는 상온에서는 수지의 체적 팽창율이 작기 때문에 수지와 계면을 통한 물분자의 확산 전달 속도가 매우 느리기 때문이라고 생각된다.

침지 시간이 증가함에 따라 모든 수분 환경에서 계면 전단강도 값이 감소하였으며 수분 흡수율의 상승폭에 따라 강도의 감소폭도 비례하여 변화하고 있음을 나타내었다.

이렇게 수분 흡수에 의해 열화된 계면 영역과 수지에서 단순 상온 건조에 의해 초기 계면 전단강도 값의 최고 78 %로 회복되었으나 100 %의 회복은 일어나지 않는 것으로 확인할 수 있었다.

제 3 장 Strand 복합재료의 수분 흡수율과 기계적 성질

1. 서언

섬유강화 복합재료에 있어서 강화재의 종류와 배향 상태, matrix 수지의 종류 등은 중요한 요소지만 그것들을 계면특성과 따로 분리하여 복합재료의 전체 물성을 파악하는데는 무리가 있다. 계면은 응력 전달을 수행하는 중요한 부분으로 계면 전단강도와 계면 특성은 복합재료의 제조에 앞서 고려되어야 할 중요한 요소^{42)~43)}다.

복합재료의 설계에 있어서 각 재료의 물성을 생각할 때 강화재와 matrix 수지는 그 물성이 어느 정도 일정하지만 계면은 제조 환경에 대해 민감하게 영향을 받기 때문에 같은 강화재와 matrix 수지를 사용하여 만든 복합재료라 할지라도 계면의 물성이 일정하지 않다. 따라서 계면의 특성에 따라 복합재료의 최종 물성이 결정되고 강화재, matrix 수지, 계면의 전체적인 조화가 복합재료의 제조에 있어 무엇보다 중요하다.^{44)~46)}

계면 특성을 연구하기 위해 많은 연구자들이 가장 먼저 생각하는 것은 계면 전단강도를 구해 계면 접착이 얼마나 좋은지 즉, matrix 수지에서 강화재료의 응력전달 상태를 알아보는 것이고 계면 영역의 물성을 파악하여 실제 복합재료에 있어서 crack의 생성과 전파 양상을 고찰하여 복합재료 전체의 기계적 물성을 파악하는 것^{47)~48)}이다. 또한 환경에 대한 내구성 실험^{49)~51)}으로 실제의 환경에 적용 가능한 복합재료를 만들기 위해 노력하고 있다.

앞장에서 논한 단섬유 fragmentation 실험으로 얻어지는 인장강도 및 수분 흡수에 대한 기계적 성질은 강화섬유의 질과 구조에 관련된 재료 물성면에서 중요하나 복합재료의 보강 시에는 강화섬유를 접합한 상태로 사용하거나 수 mm 정도의 절단 섬유로 모재 속에 분산되고 있기 때문에 재료 설계 자료로 이용하기 위해서는 strand 시험에 의해 얻어지는 특성 값 쪽이 보다 정확⁵²⁾하다 하겠다.

그래서 본 장에서는 탄소섬유 및 유리섬유 strand 인장 시험편을 제작하고 80 ℃ 증류수와 해수에 120 일간 침지시켜 각 수분환경에 대한 수분 흡수율과 인장강도를 측정 비교⁵³⁾하였으며, 10일, 30일, 60일 침지 후에 10일간 상온에서 건조를 실시하여 침지 및 회복 시간에 따른 인장시험과 수분 흡수율을 5일마다 측정하였고, 회복을 실시한 시험편의 재침지 10일, 재건조 10일 과정을 통하여 그 반복과정에서 발생할 수 있는 수분 흡수량과 인장강도의 변화를 비교 검토하였다.

2 실험 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 탄소섬유는 태광산업에서 생산된 Acelan TZ-307, 유리섬유로서는 한국화이버(주)에서 생산한 E-glass fiber를 각각 사용하였다.

섬유의 평균 직경은 He-Ne laser로 측정한 결과 CF, GF 각각 $6.82 \pm 0.12 \mu\text{m}$, $13.22 \pm 0.15 \mu\text{m}$ 이었으며, 섬유직경을 측정한 후 인장시험을 한 결과 각각 3.51 GPa, 1.53 GPa이었다.

매트릭스 수지로는 모두 epoxy 수지로서 주제가 DGEBA, 경화제와 경화촉진제는 각각 NMA와 BDMA를 사용하였다.

2.2 시험편 제작

Strand 인장시험편을 만들기 위해 DGEBA와 NMA 그리고 BDMA를 각각 100:90:2.5(phr)로 섞어 잘 혼합하여 void의 제거를 위해 80℃ 분위기에서 진공 탈포시켜 resin bath를 준비하였다. 섬유 다발 강도는 수지 함유율에 지배되기 때문에 수지 함유율을 제어할 필요가 있다. Fig. 3-1과 같이 준비된 bath 위에 fiber bundle을 자중에 의해 충분히 함침시키고 일정한 섬유 함유율을 가진 시험편이 될 수 있도록 유리관속을 통과시켜 잉여 수지를 제거하고 굵은 철사로 만든 틀에 감았다. 이때 유리관 내경은 섬유 함유율이 40~50 wt.%가 될 수 있는 것을 선택하였고, 수지의 점도를 낮추기 위해 heater를 사용하여 bath의 온도를 80℃ 정도로 유지하였다. 제작된 시험편 중 시험편이 만곡되었거나 시험편 표면에 펠릿상 수지 경화물이 부착되었거나 섬유의 배열상태가 나쁜 것은 제외하고 섬유가 직선성을 유지하고 있는 양호한 시험편만을 골라 열풍 순환 건조기 속에서 130℃ 온도에서 1시간, 150℃에서 2시간 후경화시켰다.

Fig. 3-2는 strand의 시험편의 모양을 나타낸 것⁵⁴⁾이다. 인장 시험을 할 때 시험편이 물리는 부분에서 미끄러지고 파괴되는 것을 방지하기 위하여 strand의 양쪽 끝에 2 cm×5 cm 크기의 알루미늄 판을 5분 경화제로 접착시켰다.

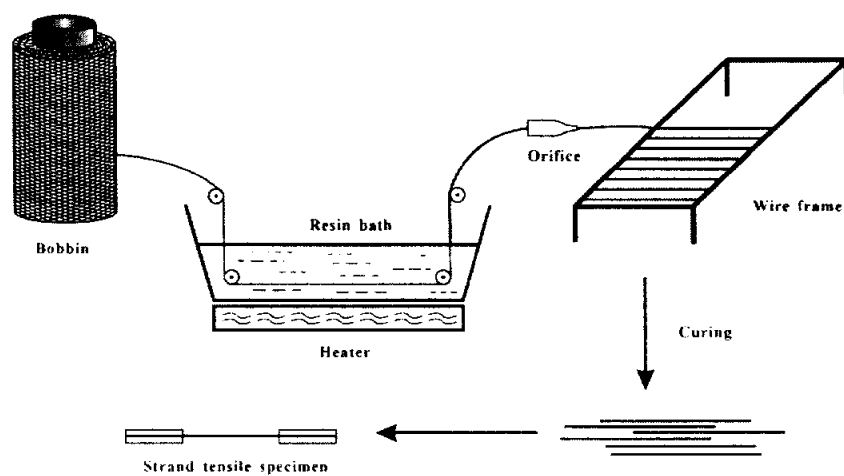


Fig.3-1 Making procedures of strand tensile specimen.

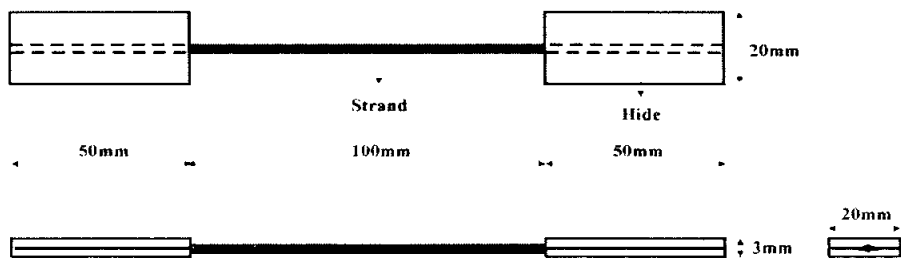


Fig. 3-2 Schematic of the strand tensile specimen.

2.3 인장강도 측정

Strand 인장 시험편은 500 kgf 용량의 load cell을 사용하였는데 시험편의 길이는 100 mm, 인장속도 2 mm/min 조건으로 시험하여 절단시의 하중을 측정하였다. 인장강도는 식 (3-1)에 의해서 계산할 수 있지만 이것을 산출하는데 필요한 섬유 다발의 단면적 A_s (mm²)은 섬도 t (Tex)와 밀도 ρ (g/cm³)로부터 계산⁵⁵⁾했으며 인장강도는 식(3-1)에 대입해서 구한다.

$$\sigma = P/A_s \quad (3-1)$$

$$A_s = t/\rho \quad (3-2)$$

2.4 수분 흡수율과 인장시험

각 섬유의 strand 시험편을 증류수와 해수가 담긴 1000 cc 플라스크에 침지시켜 80 ℃의 oven에 넣고 120일까지 유지시키면서 0일, 1일, 3일, 5일, 10일, 30일, 60일, 90일, 120일 간격으로 침지 시간에 따라 수분 흡수율과 인장강도를 측정하였다.

일정 시간 침지 후 건조에 따른 수분 흡수율, 인장강도 값의 변화를 측정하기 위해 10일, 30일, 60일 사이의 구간마다 10일 동안 상온에서 건조하고, 다시 10일간 재침지, 또 재건조 10일을 반복하였다. 측정은 매 5일을 주기로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수분 흡수율

Fig. 3-3은 온도 80 ℃의 증류수와 해수 환경에서 침지 시간에 따른 strand 시험편의 수분 흡수율을 나타내었다. 전체적으로 시간이 경과함에 따라 흡수량이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 특히 10일까지 급격한 증가를 보였고 120일이 지난 시점에서 흡수량이 거의 포화 상태에 도달하고 있음을 나타내고 있다.

환경에 따른 수분 흡수율을 비교하면 단섬유 fragmentation 시험편과 마찬가지로 전체적으로 해수가 증류수보다 높다. 120일 침지 후 해수에서의 탄소섬유 시험편은 3.6 %, 증류수에서의 탄소섬유 strand 시험편은 2.8 %, 해수에서의 유리섬유 시험편은 1.8 %, 증류수에서의 유리섬유 strand 시험편은 1.5 %의 수분 증가율을 나타내었다.

이처럼 증류수 환경보다 해수 환경에서 수분 흡수율의 증가가 컸던 것은 해수에서만 존재하는 용존 이온이나 이물질 등의 부착으로 weight gain⁵⁶⁾에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 물론 증류수의 물분자 cluster가 해수보다 작아서 물분자 확산에 의한 흡수량이 보다 많다고 예상할 수 있지만, 실제 실험에서는 해수가 증류수보다 흡수량이 증가하였다.

단섬유 fragmentation 시험과는 달리 strand 시험에서는 탄소섬유가 유리섬유 시험편보다 흡수율이 높았는데 이는 탄소섬유의 직경과 밀도가 유리섬유보다 작기 때문에 시험편 단위 중량당 존재하는 계면의 총 표면적이 증가한 결과라고 생각된다.

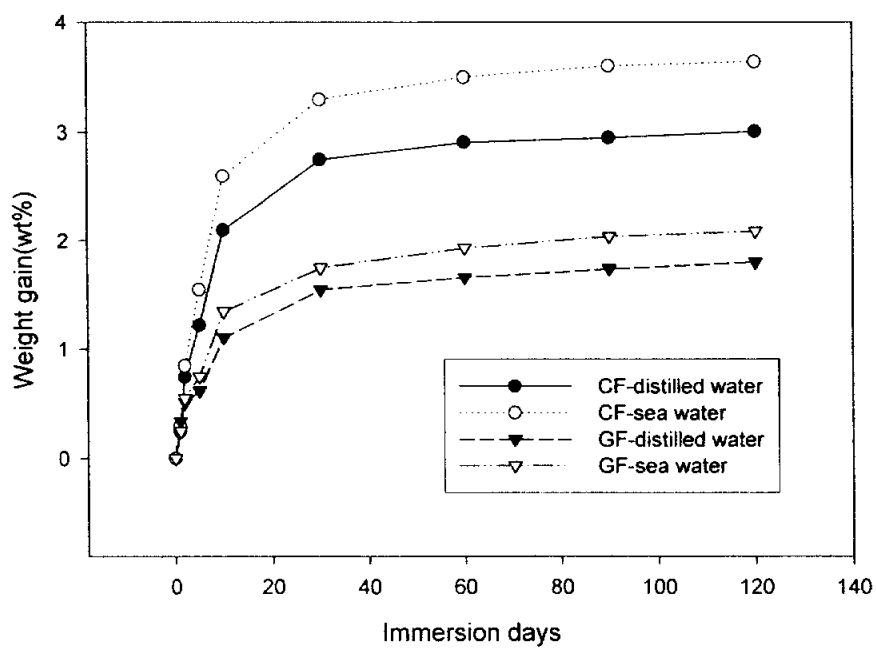


Fig. 3-3 Weight gain of strand as a function of immersion days in the distilled water and sea water at 80 °C.

3.2 건조와 수분 흡수율의 변화

Fig. 3-4와 Fig. 3-5는 10일, 30일, 60일 침지시킨 탄소섬유 strand 시험편을 10일 간격으로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 침지 및 건조시간에 대한 수분 흡수율의 변화를 80℃ 증류수와 해수 환경으로 구분해서 나타낸 그림이다. 모든 수분 환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분 흡수율의 변화는 거의 건조 및 침지 시간에 비례하여 증가 또는 감소하였다.

이는 10일 이상 침지한 시험편들은 섬유 표면의 작용기와 수분의 이온 결합으로 화학적인 형태의 결합은 완료된 상태이기 때문에 건조나 재침지에 의한 수분 흡수율은 매트릭스나 계면의 free volume에 확산되어 물리적인 형태로 존재하는 수분의 양에 따르는 것이라 볼 수 있다.

Fig. 3-6과 Fig. 3-7은 각각 10일, 30일, 60일 침지시킨 유리섬유 strand 시험편을 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 침지 및 건조시간에 대한 수분 흡수율의 변화를 증류수 및 해수 환경별로 나타낸 그림이다. 모든 수분환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분 흡수율의 변화는 탄소섬유의 경우와 마찬가지로 거의 침지 및 건조 시간에 비례하여 증가 또는 감소하였다. 그러나 유리섬유 strand의 경우 건조, 재침지 및 재건조 과정에서의 수분 흡수율의 변화는 탄소섬유 strand에 비하여 큰 폭으로 증가, 감소하였다.

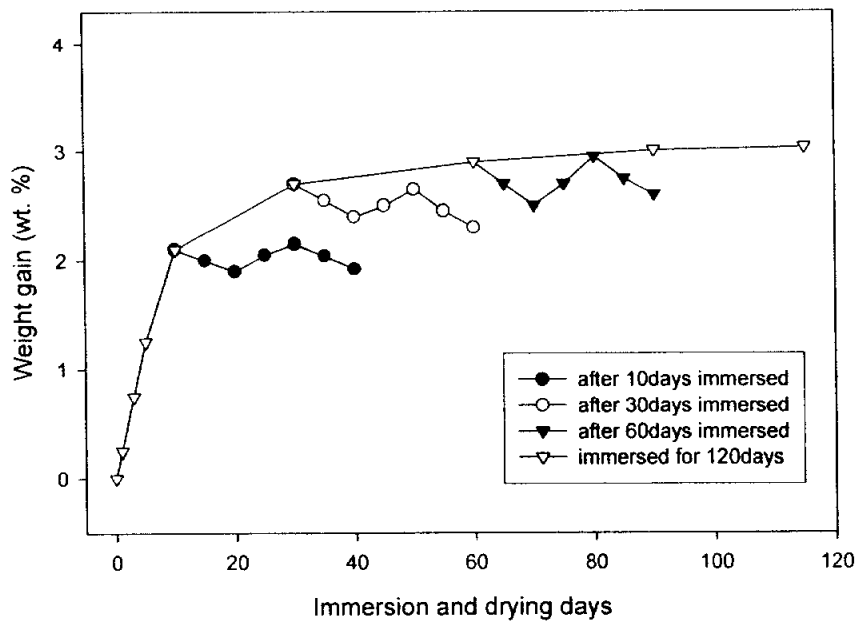


Fig. 3-4 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion days in distilled water at 80 °C and drying days at room temperature.

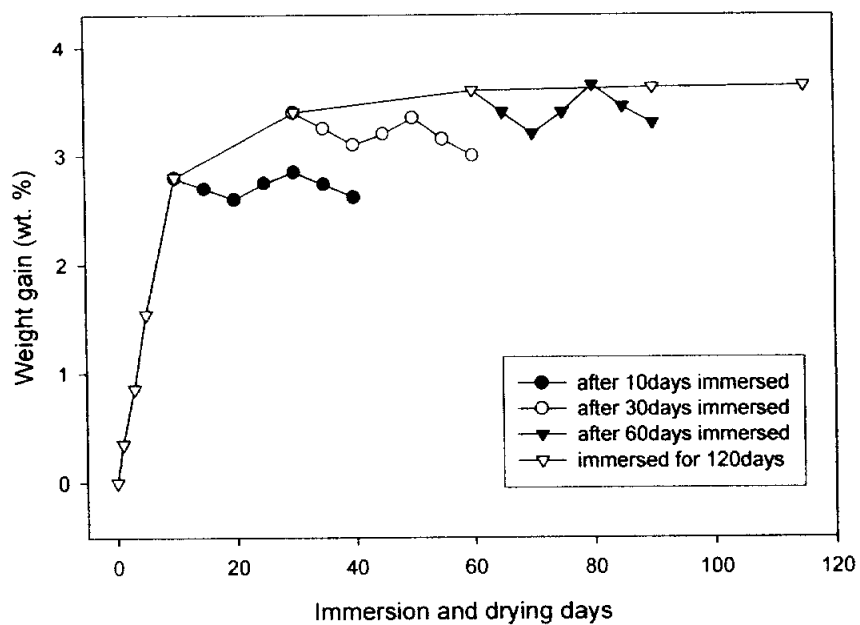


Fig.3-5 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion days in sea water at 80 °C and drying days at room temperature.

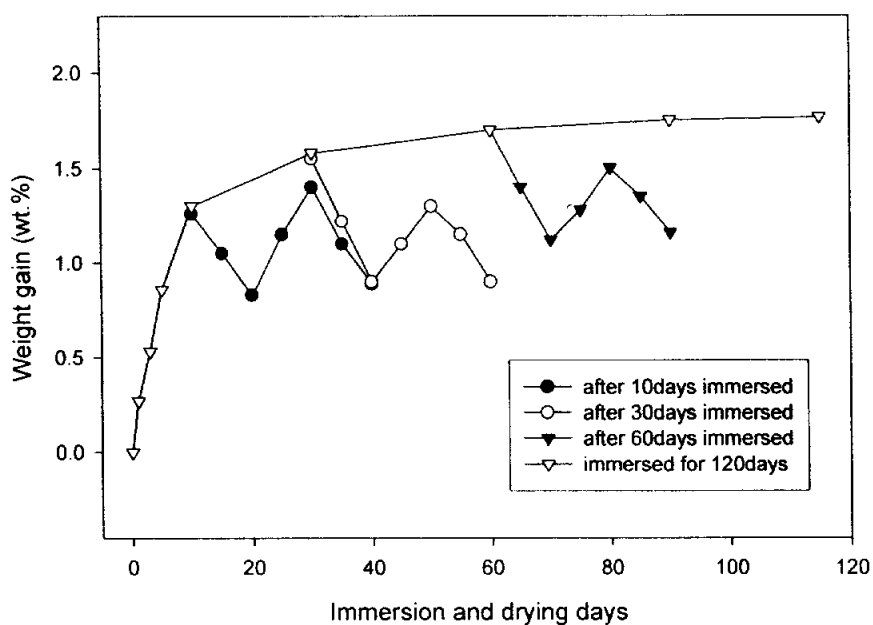


Fig. 3-6 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion days in distilled water at 80 °C and drying days at room temperature.

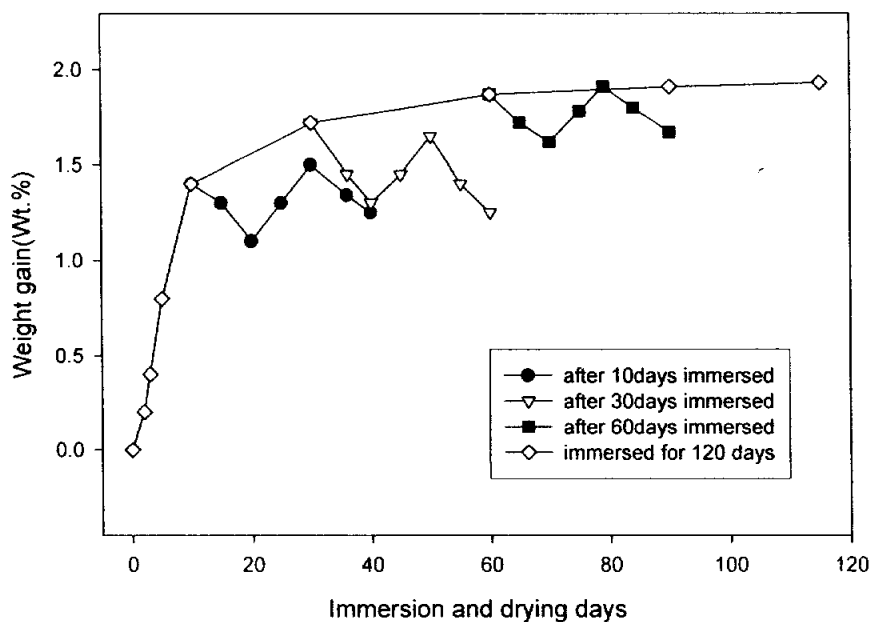


Fig.3-7 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion days in sea water at 80 °C and drying days at room temperature.

3.3 수분 흡수와 인장강도의 변화

Fig. 3-8은 80 ℃의 증류수와 해수 환경에서 침지 시간에 따른 strand 시험편의 인장강도를 나타내었다. 전체적으로 시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하였으며, 특히 10일까지 급격한 감소를 보였다.

탄소섬유 strand의 경우 120일 침지 후 평균 19%의 인장강도 감소를 나타내었지만 유리섬유 strand의 경우 41.5%의 감소를 가져왔다. 유리섬유 strand가 탄소섬유 strand 보다 인장강도의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

이는 Fig. 3-9와 같이 섬유 함유율이 40~50 wt.%로 유지된 상태에서 나타난 유리섬유 strand의 인장 강도는 거의 비슷하였기 때문에 섬유 함유율의 차이라고 볼 수는 없고 매트릭스의 열화가 포화에 달하는 상황에서 섬유와 수지사이의 계면이 열화되는 차이에 의한 것이라고 생각되어 진다.

또, 유리섬유의 경우 수분과 접촉하게 되어 알칼리 성분이 수분의 수소 이온과의 교환 반응에 의해 용출되어 이런 현상에 의해서 유리섬유가 침식되어서 발생하는 원인도 작용⁵⁷⁾하는 것이라고 판단된다.

한편, 탄소섬유 및 유리섬유 시험편 모두 해수 환경에서 강도의 저하가 약간 더 크게 나타나고 있음을 나타내고 있다.

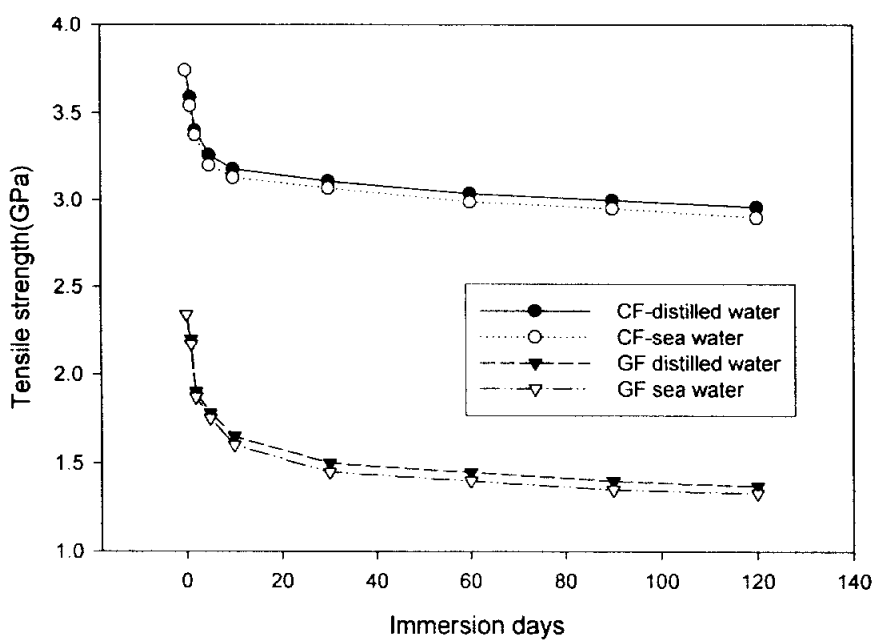


Fig.3-8 Tensile strength of carbon and glass fiber strand as a function of immersion days in the distilled and sea water at 80 °C.

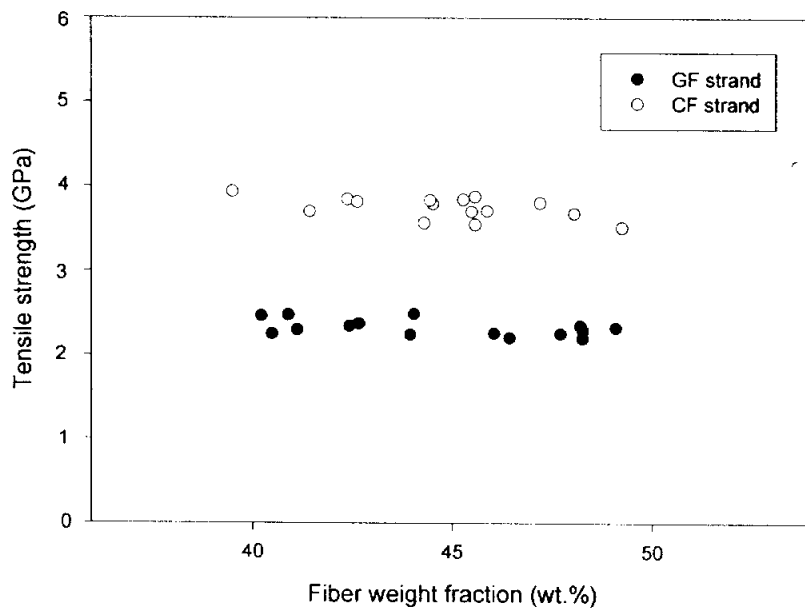


Fig. 3-9 Tensile strength of fiber strand as a function of fiber weight fraction.

3.4 건조와 인장강도의 변화

Fig. 3-10~11은 10일, 30일, 60일 침지시킨 strand 시험편을 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때, 증류수 환경에서의 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 모든 수분환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분 흡수율의 변화는 거의 시간에 비례하여 증·감하였다.

세부적으로 흡수 및 건조의 반복과정에서 나타난 결과는 탄소섬유 strand의 경우 initial 인장강도 3.74 GPa에서 10일간 침지 시에는 인장강도 3.18 GPa로 15% 감소되었고 10일간 건조 시 3.31 GPa로 4% 상승하였으며 10일간 재침지 시 3.21 GPa로 3%로 감소, 10일간 재 건조시 3.30 GPa로 2.8% 인장강도의 증가를 나타내었다. 이렇게 해서 30일, 60일간 침지 후 10일 건조 시, 각각 3~5%의 증가, 다시 10일간 재침지 시, 1차 건조 후의 3~4%의 감소, 10일간 2차 건조시켰을 때 2차 침지의 4~5%의 인장강도 증가를 보였다.

유리섬유 strand의 경우 initial 인장강도 2.34 GPa에서 10일간 침지 시 인장강도가 1.65 GPa로 30% 감소되었고 10일간 건조 시 1.70 GPa로 3% 상승하였으며 10일간 재침지 시 1.58 GPa로 7% 감소, 10일간 재건조 시 1.63 GPa로 3% 인장강도의 증가를 나타내었다.

30일, 60일 침지 이후에는 10일간 건조 시, 건조 전의 6~7% 증가, 10일간 재침지 시 2차 침지 전의 7~9% 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차 건조시켰을 때 대략 2차 건조전의 4~6% 정도의 인장강도의 증가를 보였다.

초기 침지 10일인 유리섬유 strand의 경우가 초기 침지 30일 또는 60일인 경우보다 1차 건조 후 인장강도의 회복율이 낮은 경향을 볼 수 있다.

이는 침지 시간 10일 시점 이후로 계면의 열화 및 회복은 거의 비슷한 경향을 보이지만, 10일 시점까지 수분에 의한 알칼리 성분의 용출 현상에 의하여 유리섬유 자체가 침식되어 열화되는 속도가 빨라서 상대적으로 회복이 가능한 계면 영역이 관여하는 부분이 감소하여 발생한 현상이라고 사료된다.

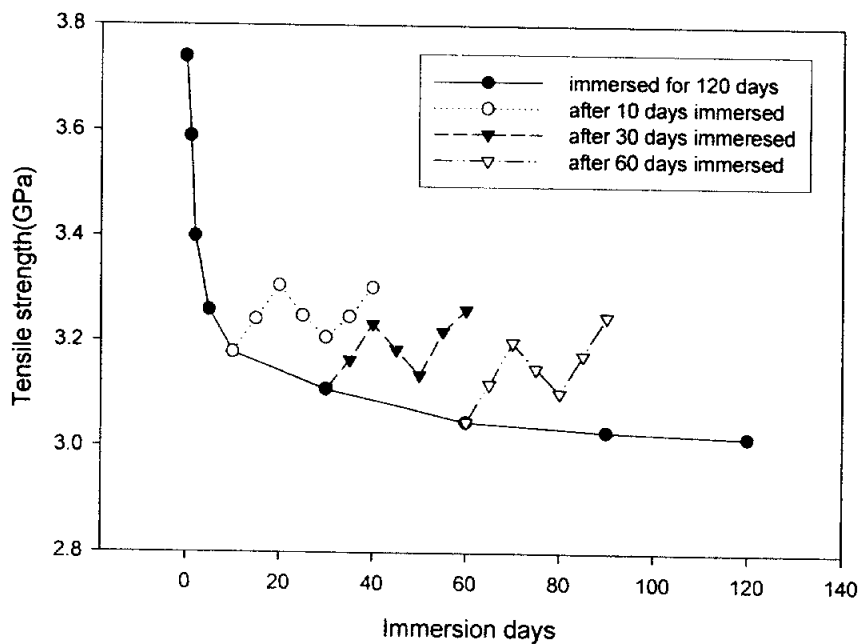


Fig.3-10 Tensile strength of CF strand as a function of immersion days in distilled water at 80 °C and drying time after the immersion of certain periods at room temperature.

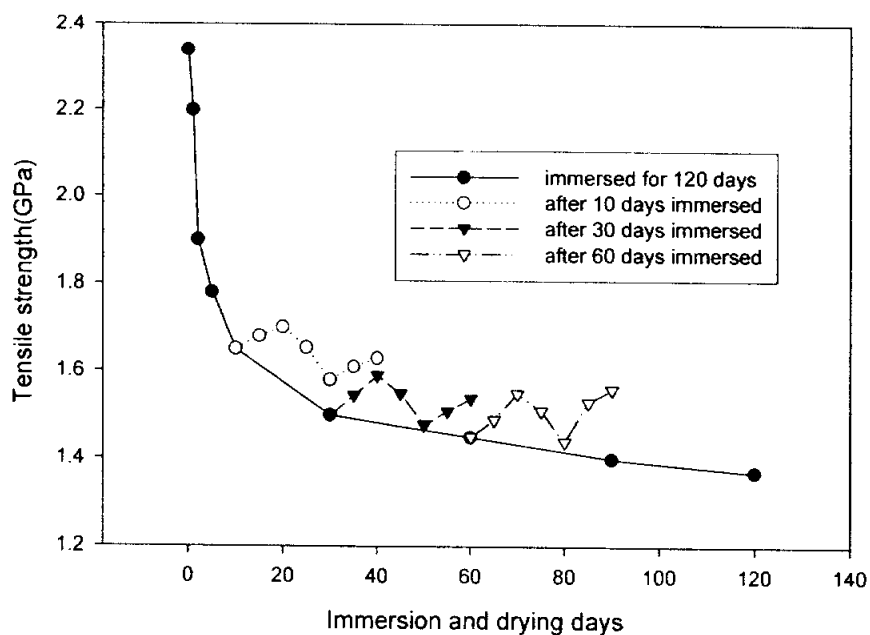


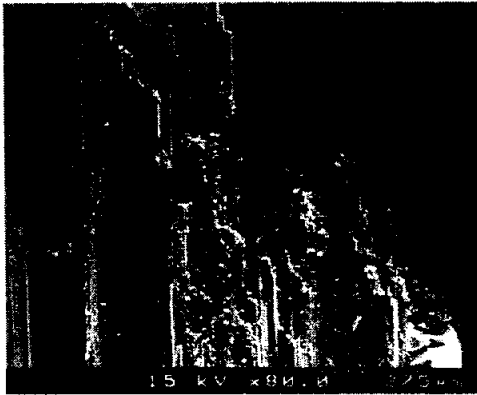
Fig.3-11 Tensile strength of GF strand as a function of immersion days in distilled water at 80 °C and drying days after the immersion of certain periods at room temperature.

3.5 섬유다발의 파단면 관찰

Fig. 3-12~13은 해수에 침지시킨 탄소섬유와 유리섬유 strand 시험편의 인장시험 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 일반적으로 매트릭스 수지와 섬유의 계면 전단강도가 작은 복합재료일수록 파단면에 pull-out 되는 섬유의 길이가 길어진다.

본 사진에서도 수분에 침지한 시간이 길어짐에 따라 pull-out되는 섬유의 길이가 길어지고 섬유표면에 부착되어 있는 매트릭스 수지도 줄어들어는 양상을 볼 수 있다. 또한 계면에서의 전단파괴로 발생하는 매트릭스 수지에서의 hackle이 점차 줄어들어는 경향을 볼 수 있다. 이는 침지로 인하여 매트릭스와 수지 사이의 결합상태가 열화된다는 것을 나타낸다.

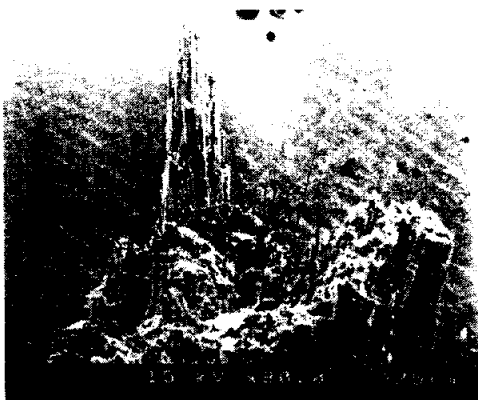
Fig. 3-14~15는 해수에 60일간 침지시킨 각 strand 시험편의 건조, 재침지 및 재건조시킨 후에 인장시험을 실시하여 그 파단면⁵⁸⁾을 SEM으로 관찰한 사진이다. 일정 기간 침지시킨 시험편을 건조시켰을 때 인장강도가 회복되는 결과와 마찬가지로 pull-out 길이가 짧아지고, 다소 표면에 부착되어 있는 매트릭스 수지가 증가한다는 사실을 알 수 있다. 이것은 일정 기간 건조로 인하여 계면의 회복이 가능하다는 것으로 판단된다. 그리고 재침지와 재건조를 실시함에도 침지 시 열화, 건조 시 회복되는 양상을 그대로 나타내고 있다는 것을 볼 수 있다.



(a)



(b)

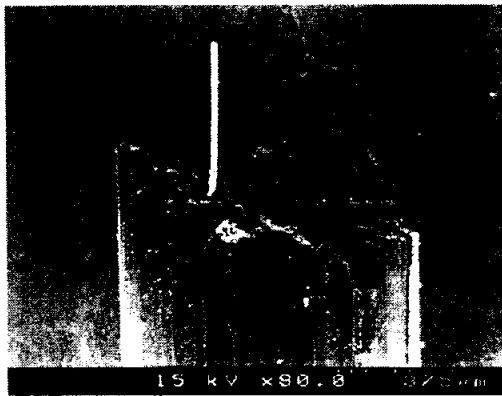


(c)



(d)

Fig. 3-12 SEM photographs of the fracture of the CF strand composites:(a)0 day immersed (b)5 days immersed (c)10 days immersed (d)60 days immersed.



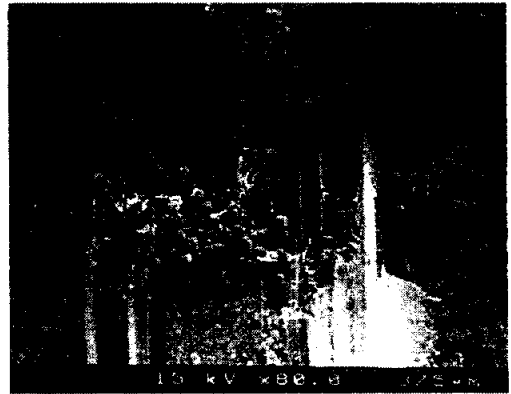
(a)



(b)



(c)

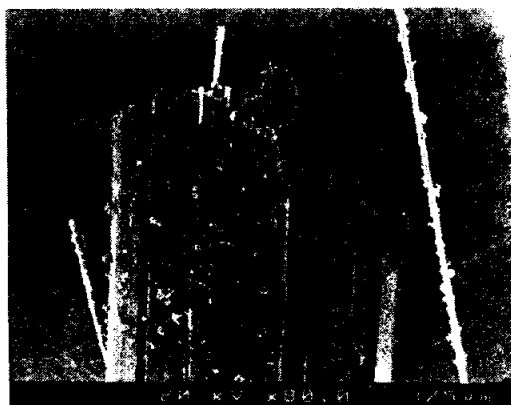


(d)

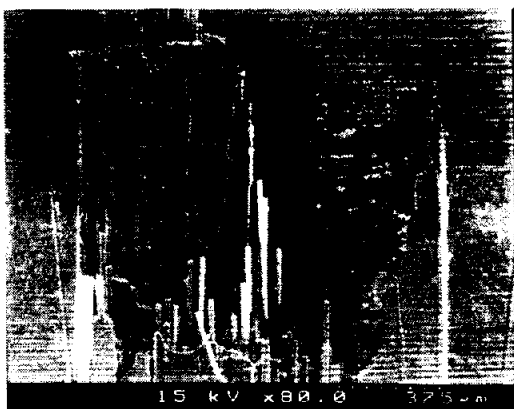
Fig.3-13 SEM photographs of the fracture surfaces of the GF strand composites; (a)0 day immersed (b)5 days immersed (c)10 days immersed (d)60 days immersed.



(a)



(b)



(c)

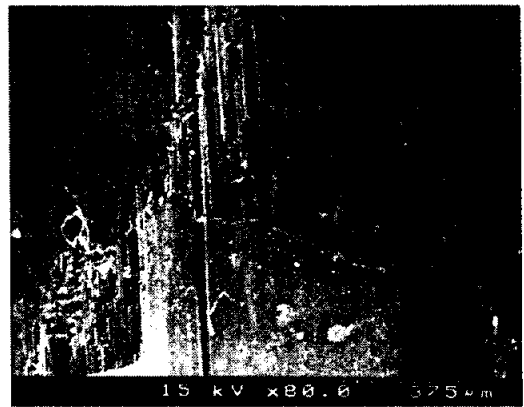


(d)

Fig.3-14 SEM photographs of the fracture surfaces CF strand composites immersed for 60 days in sea water ; (a)60 days (b)10 days dried (c)10 days dried and 10 days immersed (d)10 days dried, 10 days immersed and 10 days dried.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-15 SEM photographs of the fracture surfaces GF strand composites immersed for 60 days in sea water; (a) 60 days (b) 10 days dried (c) 10 days dried and 10 days immersed (d) 10 days dried, 10 days immersed and 10 days dried.

4. 결론

강화섬유와 에폭시 수지를 사용하여 strand 복합재료를 제작하여 증류수 및 해수에서의 수분 흡수에 따른 변화와 침지 및 건조의 반복에 따른 기계적 성질의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

해수에 침지한 strand 복합재료가 물분자 cluster가 작은 증류수에 침지한 것에 비하여 높은 수분 흡수량과 낮은 인장강도를 가졌으며, 120일 침지 후 해수에서의 탄소섬유 시험편은 3.6 %, 증류수에서의 탄소섬유 strand 시험편은 2.8 %, 해수에서의 유리섬유 시험편은 1.8 %, 증류수에서의 유리섬유 strand 시험편은 1.5 %의 수분 상승율을 나타내었다.

이처럼 증류수 환경보다 해수 환경에서 수분 흡수율의 증가가 컸는데 이것은 해수에서만 존재하는 용존 이온이나 이물질 등의 부착으로 weight gain에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

모든 수분환경의 침지 및 건조의 반복과정에서 strand 복합재료의 수분 흡수율과 인장강도의 변화는 거의 침지 및 건조 시간에 따라 증·감하였다.

그러나 유리섬유 strand의 경우 초기 침지 시간 10일 시점에서 초기 침지 시간 30일 또는 60일인 경우보다 1차 건조 후 인장강도의 회복율이 낮은 경향을 볼 수 있다. 이는 수분에 의한 알칼리 성분의 용출 현상에 의하여 유리섬유 자체가 침식되어 열화되는 속도가 빨라 상대적으로 회복이 가능한 계면 영역이 관여하는 부분이 감소하여 발생한 현상이라고 사료된다.

해수 및 증류수에서의 침지 및 건조의 반복과정에서 각 섬유강화 복합재료는 거의 일정한 패턴으로 열화와 건조를 반복하고 있지만, 전체적으로 시간의 경과에 따른 최종적인 인장강도의 변화는 고유의 인장강도의 변화와 거의 동일한 경향을 나타낸다는 것을 알았다.

제 4 장 적층판형 복합재료의 수분 흡수와 기계적 성질

1. 서언

강화섬유는 일반적으로 결정성과 배향성이 높기 때문에 인장강도, 인장탄성률이 높지만 그대로는 금속, 플라스틱, 목재와 같은 구조 재료로 사용할 수 없으며 어떤 매트릭스에 의해 섬유들 사이를 결합시켜 일체화시킬 필요가 있다. 또 금속이나 플라스틱의 성능은 경(經)방향, 위(緯)방향, 두께 방향에서 모두 같은 등방성을 가지지만 복합 재료는 섬유 배열 방향으로 고강도, 고탄성률을 발휘하나 섬유의 배열과 직각 방향에 대해서는 아주 낮은 값밖에 갖지 못하는 결점이 있다.

실용상 등방성이 필요한 경우에는 섬유 배열을 랜덤화하지 않으면 안 되는데, 한쪽 방향으로 배열했을 때보다 성능이 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 로 저하한다. 또 한가지, 섬유의 형태상의 제한 때문에 강도, 탄성률이라면 인장에 대해서만 측정, 논의되고 있지만, 복합 재료로서 금속, 플라스틱과 대비시킬 경우에는 인장 외에 압축, 비틀림, 휨, 전단이 부하되었을 때의 비교도 필요하다. 이들 인장 이외의 특성에 대해서는 매트릭스의 기여가 크지만 섬유 쪽에서 보더라도 섬유와 매트릭스 간의 접착성이 관여되고 있다.

강화섬유와 에폭시로 제작된 성형 중간재인 prepreg로 성형된 적층판형 복합재료에서의 기계적 성질에 미치는 중요한 인자로는 적층시의 섬유의 방향^{(59)~(62)}, 적층판의 두께^{(63)~(64)}, 및 적층 순서⁽⁶⁵⁾, 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 전단강도^{(66)~(71)} 등이 있다. 그러나 unit ply의 두께 및 자유표면 층이 수분 환경에서 적층판의 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구보고^{(72)~(75)}는 거의 없는 실정이다.

그리고 복합재료는 일반적으로 자외선 조사 또는 수분의 침투에 의한 기계적 물성의 저하는 비교적 심하게 발생한다. 그 이유로서 강화섬유 자체의 물

성의 저하, 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 열화 및 매트릭스 수지의 물성 저하가 동반해서 일어난다고 보고되고 있다.

적층형 복합재료의 환경에 대한 내구성 시험에는 지금까지 해수 및 담수 등의 수분 환경에 대한 연구보고는 볼 수 있지만, 그것보다 더 열악한 환경인 고온의 증류수 환경에서 연구한 결과의 보고⁷⁶⁾는 거의 없다.

그래서 본 연구에서는 탄소섬유와 에폭시 수지로 성형된 일방향 prepreg를 사용하여 unit ply의 두께 및 자유표면 층(free surface ply)의 섬유 배향⁷⁷⁾을 다르게 한 적층형 복합재료 6종과 탄소섬유 및 유리섬유의 fabric prepreg로 각각 적층시킨 시험편 2종 등, 총 8종의 시험편을 만들어 80 ℃의 증류수에 시험편을 일정 기간 침지시키면서 수분 흡수율을 측정하였으며 복합재료의 굽힘강도와 층간 전단강도와 같은 기계적 성질에 미치는 영향^{78)~82)}을 검토함과 동시에 수분 흡수에 의한 복합재료의 물성 변화에 대해서도 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용된 재료는 한국화이바(주)에서 제작된 탄소섬유 CU250NS 일방향 prepreg 및 CF-3327 fabric prepreg이며 유리섬유로는 GF-7628 fabric prepreg를 사용하였다. prepreg 내의 강화섬유의 기계적 물성 값을 Table 4-1에 나타내었다.

Table 4-1 Mechanical properties of reinforced fibers

Fiber	Article name	Fiber Wt.(gr/m')	Resin Wt.(gr/m')	R/C Wt.(%)	Total Wt.(gr/m')
CF	CU250NS	250	140	37	390
	CF-3327	205	148	42	353
GF	GF-7628	210	155	42.5	365

본 실험에 사용한 prepreg는 CF 또는 GF를 epoxy 수지와 일체화시켜 품질 향상과 작업 능률 향상을 목적으로 제작된 2차 가공 제품이고, 특히 고정밀도 및 고물성(강도, 탄성률)이 요구되는 FRP 제조에 사용되는 성형용 중간 기재이다. CFRP로 대표되는 ACM(advanced composites material)에서는 과반수가 prepreg를 경유해서 성형되고 있다.

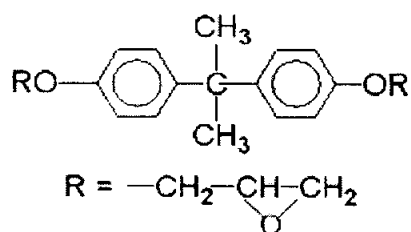
CF prepreg는 모재 수지를 함침하고 가열해서 반경화(B-stage) 상태인 sheet상으로 만들어 이형지에 붙여서 말아 놓은 것으로 적층시 이형지를 제거하여 사용하고 또 GF prepreg는 에폭시 혼합물을 직접 보강재에 함침시킨 건식법에 의해 제작된 sheet상을 그대로 적층시켜 press법에 의해 가열해 줌으로써 완전히 경화시켰다.

Prepreg용 수지 처방으로 많이 쓰이고 있는 수지를 Fig. 4-1에 나타냈다.

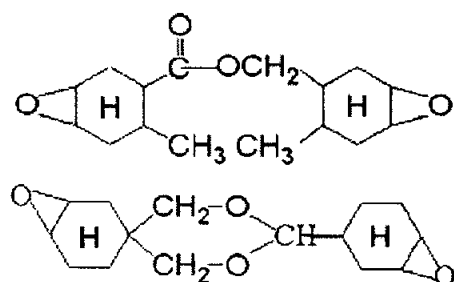
(a)에서 (d)로 갈수록 내열성이 향상되고 동시에 층간 전단강도(ILSS)도 올라가는 조합이 된다. 일반적으로 범용형은 에피·비스형⁸³⁾이다. 특수형 에폭시 수지를 첨가함으로써 특징을 발휘할 수 있도록 하고 있다.

한편 내열형은 특수형 에폭시 수지와 방향족 폴리아민으로 만들어지는 기본 처방이 여러 가지로 개량되어 있다.

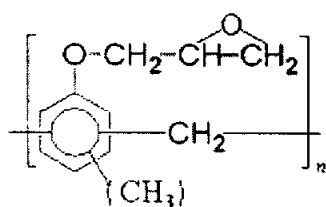
CFRP는 이방성 재료로서 유사 등방성화하기 위해서 보강재를 각 방향으로 적층시킨 상태로 사용하는 것이 많다. 따라서 전단 강도는 모재 수지 및 계면 접착력에 의해 결정된다. 이 때문에 수지 처방을 선정할 때 모재 수지의 성능은 물론이고 보강재 표면과의 접착력(층간 전단력)을 증가시키는 것이 필수 조건이다. 보통 CF는 산화 처리되어 있고^{84)~85)} 그 때문에 표면에는 -OH기 및 -COOH기 등 활성기가 존재하고 있어서 이들과 반응하는 에폭시 수지가 많이 쓰이는 이유⁸⁶⁾로 되어 있다.



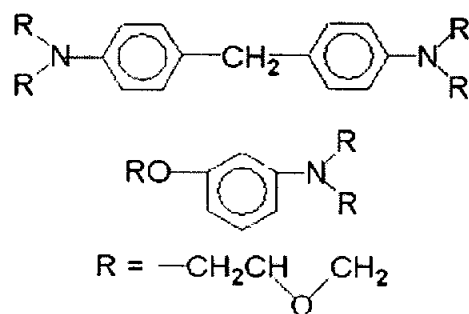
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4-1 Chemical structure of several epoxy resin

(a) epi-bis type (b) ring type (c) novolak type

(d) multifunction type.

2.2 시험편 제작

2.2.1 적층판 성형

성형을 하기 전에 먼저 CU250NS, CF-3327 및 GF-7628 prepreg를 모두 일정한 크기(250 mm×250 mm)로 절단하고, CU250NS 일방향 prepreg⁸⁷⁾는 0°/90° 방향으로 같은 방향의 prepreg의 적층수를 다르게 하여 unit ply의 두께가 다른 세 종류의 적층판인 [0/90]_{6S}, [0₂/90₂]_{3S}, [0₃/90₃]_{2S}를 성형했으며, CF fabric prepreg는 20 ply, GF fabric prepreg는 26 ply를 적층하여 모두 두께가 5 mm 정도가 되도록 하였다. 그리고 CU250NS 일방향 prepreg는 이방성 재료에서 일어날 수 있는 단순 인장하중 하에서 전단 및 비틀림 변형이 생기는 coupling 효과를 없애기 위해 적층판의 중앙면에 대해 거울 대칭이 되게 적층을 실시하였다.

CF 적층판은 실험실에서 prepreg를 한 장씩 쌓을 때마다 등근 유리병으로 적당하게 압력을 가하면서 적층하고 silicon oil의 이형제(mold release agent)가 칠하여진 금형에 넣은 후 진공상태로 30분간 유지시킨다. 그리고 열 프레스에서 130 °C, 1 MPa로 10분간 유지시킨 다음, 압력을 5 MPa로 증가시켜 60분간 유지시킨 후 상온에서 공냉시켜 금형으로부터 적층판을 분리하였다.

2.2.2 시험편 가공

만들어진 적층판을 1mm 두께의 diamond wheel을 가진 절단기로 여러 종류의 시험편 형상으로 절단하고 평면 연삭기로 각각의 치수에 맞게 정밀하게 연삭하였다. 이때 cross 적층형인 경우 자유표면의 섬유배향을 0° 및 90°가 되도록 하였으며 Table 4-2에 본 실험에서 사용된 시험편의 종류를 정리하여 나타내었다.

Fig. 4-2는 적층판으로 제작된 자유표면의 섬유배향각이 다른 시험편을 도식적으로 나타낸 것이고 Fig. 4-3은 굽힘 시험편 및 전단 시험편의 형상과 치수를 나타내었다.

Table 4-2 Fiber Orientation of Free Surface in the Laminates

Laminated type	Fiber orientation of free surface		Number of Unit ply
	0°	90°	
[0/90] _{6S}	A	A'	12
[0 ₂ /90 ₂] _{3S}	B	B'	6
[0 ₃ /90 ₃] _{2S}	C	C'	4
CF fabric		D	20
GF fabric		E	26

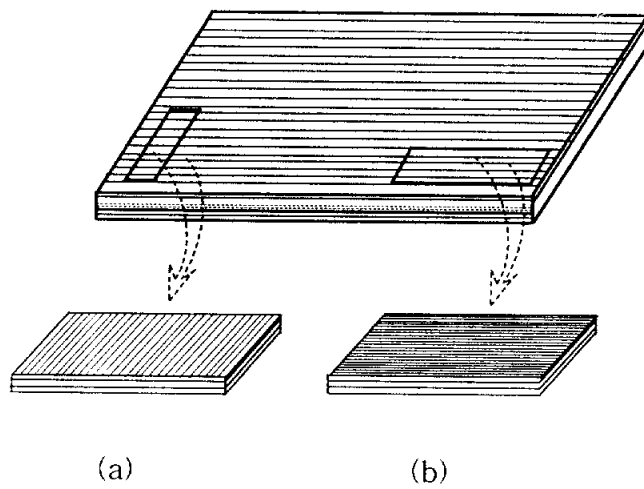
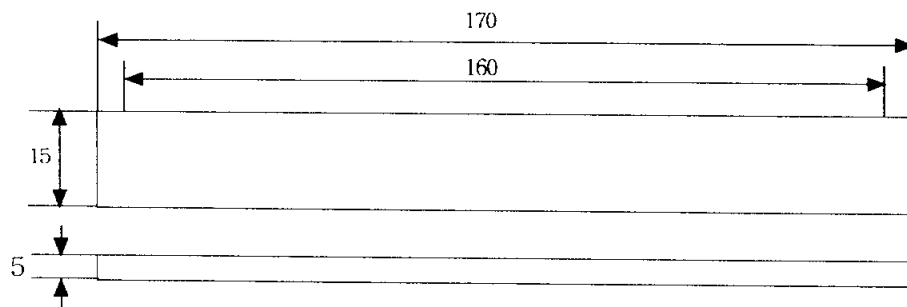
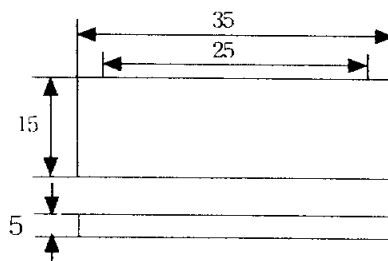


Fig.4-2 Two type specimens with different fiber orientation of the free surface;(a) 90° (b) 0°



(a)



(b)

Fig. 4-3 Shapes and dimensions of the test specimen;
 (a) Bending test specimen (b) Interlaminar
 shear test specimen.

2.3 섬유 체적함유율 측정

섬유강화 복합재료의 성능은 섬유 체적함유율에 주로 의존하기 때문에 정확하게 이것을 측정해야 할 필요가 있다. 섬유 체적함유율의 측정 방법으로서는 CFRP의 경우는 재료를 도가니로에 넣어 그것의 연소전과 연소후의 질량으로부터 섬유 체적함유율을 산출하는 소위, 연소법인데 비하여 CFRP의 경우는 가스 버너에 의한 직접 연소법 이외에 초산이나 유산(硫酸) 등의 용해제를 사용하여 수지를 용해하여 남은 섬유의 질량으로 섬유 체적함유율을 산출하는 용해법을 사용⁸⁸⁾하기도 한다. 또 GFRP의 경우는 일반적으로 탄화칼슘 등의 충전재를 많이 포함하고 있으므로 충전재를 포함하는 경우의 식도 규정되어 있다.

CFRP의 경우에 적용되는 직접 연소법은 CF가 이 환원 불꽃 분위기 속에서는 산화 감모(減耗)하기 어렵다는 성질^{89)~92)}을 이용한 것이나 그 적용은 연소에 의해 완전히 열분해하는 수지에 한정되고 있다. 또 측정 정도(精度)가 초산이나 유산 분해법보다 다소 뒤떨어지는 결점은 있으나 약품을 사용하지 않으므로 안정성, 간편성 등에 있어서 유리하므로 본 실험에서는 직접 연소법을 채용하였다.

실험을 위해 각 적층판을 1 cm×1 cm의 크기로 절단, 건조한 후 중량을 전자저울로 측정한 후 니크롬선으로 묶은 후 다시 니크롬선과 합친 중량을 정밀하게 재었다.

분젠 버너에 점화시켜 불꽃 높이를 15~20 cm로 만든 다음 천천히 공기를 넣어서 환원 불꽃 높이가 약 2 cm가 되도록 조절하였다.

시험편의 니크롬선 부분을 핀셋으로 잡고 버너 환원 불꽃의 약간 뒤쪽 불꽃 중에 수평으로 넣었다. 가열해서 시험편 아래 면이 적열에 이르면 뒤집어서 다른 면을 적열시킨 후 수지가 완전 연소되었을 때 시험편을 불꽃에서 꺼내어 금속판 위에 올려놓고 실온까지 냉각시켰다. 그리고 다시 니크롬선에 묶

여 있는 연소 후의 시험편 섬유의 중량을 정밀하게 측정하였다.

시험편의 섬유 체적함유율(V_f) 계산은 식 (4-1)을 이용하여 산출하였다.

$$V_f = \frac{W_f/\rho_f}{W_f/\rho_f + W_m/\rho_m} \times 100(\%) \quad (4-1)$$

여기서, V_f 는 섬유 체적함유율, W_f 는 섬유 중량, W_m 은 matrix의 중량, ρ_f 는 섬유의 밀도, ρ_m 은 matrix의 밀도이다.

2.4 수분 흡수율 측정

각각의 시험편을 내열성 플라스크 속의 증류수에 충분히 침지시키고, 수분의 증발을 막기 위해 비닐 foil로 봉하여 순환 건조로 내를 80 ℃로 유지시키면서 시간의 경과에 따라 수분 흡수율을 관찰, 측정하였다.

수분 흡수율 측정 시, 수분의 증발을 막기 위해 가능한 빠른 시간 내에 시험편을 꺼내어 표면의 수분을 제거한 후에 정밀 전자 저울에서 측정하였다. 수분흡수율의 측정은 앞장의 식 (2-3)을 이용하여 산출하였다.

2.5 강도 시험

복합재료에서 계면(interface)은 복합재료의 심장 부분에 속한다. 강화 섬유와 matrix수지 자체의 물리·화학적 성질이나 역학적 성질에는 큰 차이가 있으므로 복합화할 때 이종 재료간의 계면 성질이 복합재료의 기계적 성질에 지대한 영향을 미친다.

수지계 복합재료의 기계적 성질 시험 방법으로서 인장시험 외에 일방향 복합재료의 3점 굽힘 시험에 의해 굽힘강도 및 전단강도를 구하는 방법이 있다. Fig. 4-3과 같은 시험편의 양단을 Fig. 4-4(a)와 같이 지지하여 중앙에 하중 P 를 부하하면 시험편에 (b) 및 (c)와 같은 응력분포가 발생⁹³⁾한다. 시험편의 중앙면에서 아래쪽의 인장응력(또는 위쪽의 압축응력)이 인장강도(또는 압축강도)에 달하면 시험편은 만곡 파괴된다. 이때의 굽힘강도 σ_b 는 식(4-2)로 주어진다.

$$\sigma_b = \frac{3PL}{2WH^2} \quad (4-2)$$

여기서 P 는 하중, L 은 지지 span 길이, W 는 시험편의 폭, H 는 시험편의 두께를 나타낸다. 전단응력 τ 는 τ 가 범의 중앙면에서 극대치가 된다. 극대치가 전단강도에 달하면 시험편은 Fig. 4-3(d)와 같이 중앙면 AA'에서 전단 파괴된다. 이때의 전단강도 τ_d 는 식(4-3)으로 주어진다.

$$\tau_d = \frac{3P}{4WH} \quad (4-3)$$

따라서 시험편의 치수를 L/H 비가 큰 값이 되도록 설정하면 τ 가 τ_d 에 달하기 전에 시험편은 굽힘 파괴한다. 이 때의 P 에서 식(4-2)에 의해 굽힘강도 σ_b 가 구해진다. 한편 L/H 비가 작으면 시험편은 굽힘 파괴하기 전에 전단 파괴하여 식(4-3)에 의해 τ_d 가 얻어진다. 본 실험에서 굽힘시험에서의 L/H 비는 32, 전단시험에서의 L/H 비는 5가 되도록 하였다.

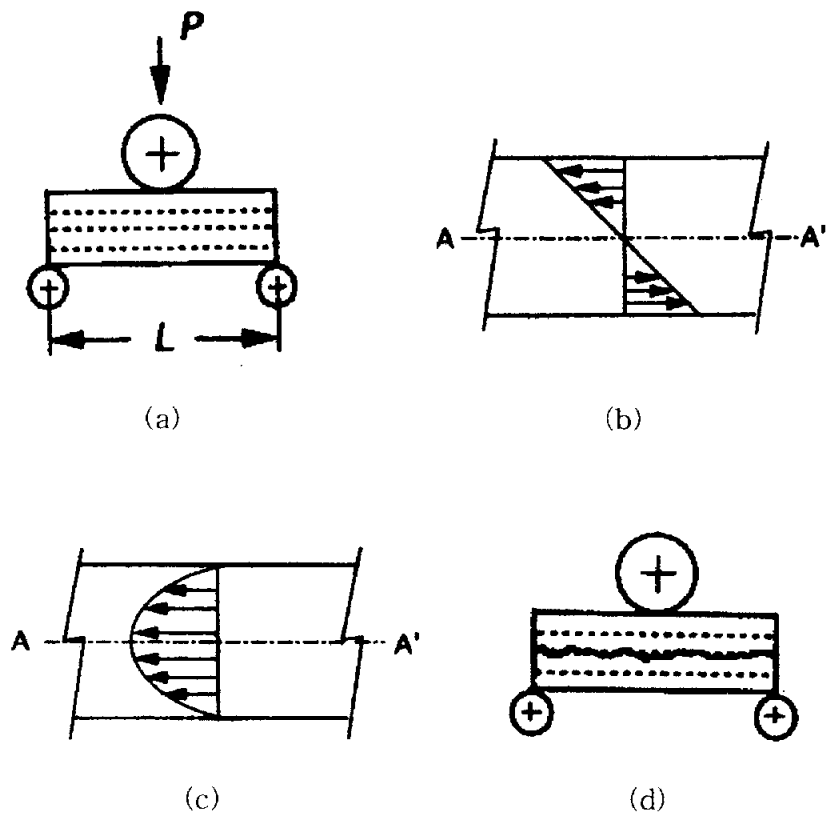


Fig.4-4 Stress distribution of the transverse section by bending load in the laminated composites;
 (a) Three point bending test (b) Vertical stress
 (c) Interlaminar shear stress (d) Interlaminar shearfracture.

3. 결과 및 고찰

3.1 섬유 체적함유율

Table 4-3은 unit ply의 두께가 다른 세 종류의 시험편 및 fabric으로 제작된 CF 및 GF 시험편의 환원 불꽃 연소법을 이용하여 측정한 섬유 체적 함유율의 결과를 요약한 표이다. 모든 시험편에서 섬유 체적 함유율은 큰 차이 없이 비슷한 값들을 나타내었다.

Table 4-3 Fiber volume fraction of each type laminates

Laminated form	Fiber volume fraction(%)
$[0/90]_{6S}$	54.7 ± 0.6
$[0_2/90_2]_{3S}$	54.6 ± 0.7
$[0_3/90_3]_{2S}$	53.8 ± 0.6
CF fabric	56.7 ± 0.4
GF fabric	59.3 ± 0.2

3.2 수분 흡수율

Fig. 4-5는 80 °C의 증류수에 침지시켜 시간의 경과에 따른 시험편 수분 흡수의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

수분 흡수량은 GF fabric > CF fabric > $[0_3/90_3]_{2S}$ > $[0_2/90_2]_{3S}$ > $[0/90]_{6S}$ 의 크기 순서로 나타났으며 GF fabric 시험편은 90일 침지 후 2.2 %, CF fabric은 1.8 %의 수분 흡수량을 나타내고 있다.

Cross 적층형 탄소섬유 강화 복합재료인 $[0_3/90_3]_{2S}$, $[0_2/90_2]_{3S}$, $[0/90]_{6S}$ 의 경우에는 약 1.3 %로서 서로간의 차이는 크게 없었다.

본 실험에서 fabric 적층형의 경우 cross 적층형과 섬유 체적 함유율이 비슷한 값을 가짐에도 불구하고 수분 흡수율이 크게 차이가 나는 것은 prepreg가 직물이라는 구조적 특성으로 인해 unidirection으로 제작된 cross 적층형에 비해 구조상 다른 점으로 void를 많이 갖고 있기 때문이라고 생각한다. 반면 cross 적층형 복합재료의 경우 수분 흡수율의 차이가 크게 나타나지 않는 것은 섬유 체적 함유율이 거의 비슷함 값을 가짐으로써 matrix 수지와 섬유 사이의 계면의 총 표면적의 차이가 작기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

또 수분을 거의 흡수하지 않는 유리섬유의 함유량이 가장 많은 GF fabric 시험편에서 수분 흡수량이 가장 컸던 것은 유리섬유와 수지의 계면에서 수분의 확산이 가장 활발히 발생하였던 것으로 생각된다.

전 시험편에서 특히 10일 이전에 급격한 수분 증가를 보이고 90일까지 침지 시간의 증가에 따라 지속적으로 수분 흡수가 이루어지고 있다.

시험편에 흡수된 수분은 수지에서 비결합과 결합 수분 분자의 두가지 상태로 존재한다. 비결합 수분 분자는 짧은 기간의 수분 흡수일 때 침투 확산 현상에 의하여 고분자 내의 macro와 micro void, free volume에 존재하는 수분으로 수지의 가소화나 섬유와 수지간의 계면 열화를 초래하여 복합재료의 기계적 성질의 감소 등을 유도하고 다시 건조했을 때 수분이 대부분 증발하는 것으로

보인다. 이에 반하여 결합 수분 분자는 장기간의 수분 흡수로서 고분자의 사슬과 화학적으로 결합한 수분으로 모재를 변화시키거나 섬유의 glass sizing agent의 가수분해, fiber break, debonding 등에 의해 복합재료의 기계적 물성을 영구히 저하시킨다.

특히 복합재료 내부로의 수분의 확산 및 포화량은 온도와 주위의 상대습도 등에 의하여 좌우되며 압력 분위기에서의 수분의 흡습은 대기 중에서의 수분의 흡습보다 훨씬 빠르게 확산되며 물분자의 확산 속도는 시험편의 크기, 온도, 기공, 수지의 종류에 따라 다르다. 이것은 수지의 탄성계수, 유리 전이온도의 저하 및 복합 재료의 계면 전단강도, 인장강도 등의 기계적 성질을 감소시킨다.

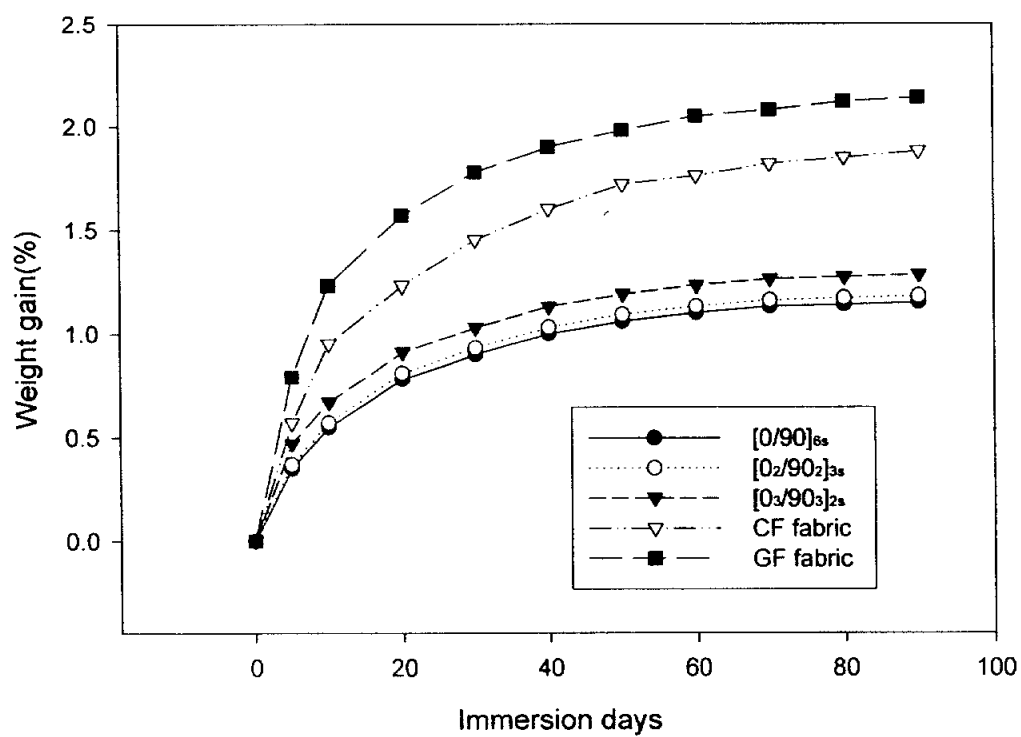


Fig.4-5 Water gains of each type laminates as a function of immersion days in distilled water at 80 °C.

3.3 굽힘강도

Fig. 4-6은 침지 시간의 경과에 따른 굽힘강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 침지 시간 전구간에 걸쳐 A>B>C>D>E 시험편의 순서로 굽힘강도 값이 높게 나타났다.

시험편 모두 침지 후 10일까지 굽힘 강도 값의 감소율이 컸고 그 이후부터 90일까지는 감소율이 완만하였다. Table 4-4는 각각의 시험편에 있어서 침지 전과 90일 침지 후의 굽힘강도 값의 변화를 나타낸 것이다.

Table 4-4 Degraded rates of each type laminates after immersion of 90 days in distilled water at 80 ℃

Specimens	Bending strength(MPa)		
	Before immersion	After 90 days immersion	Degraded rate (%)
A	1046	819	21.7
B	986	784	21.5
C	918	738	19.6
D	722	538	25.5
E	360	271	24.3

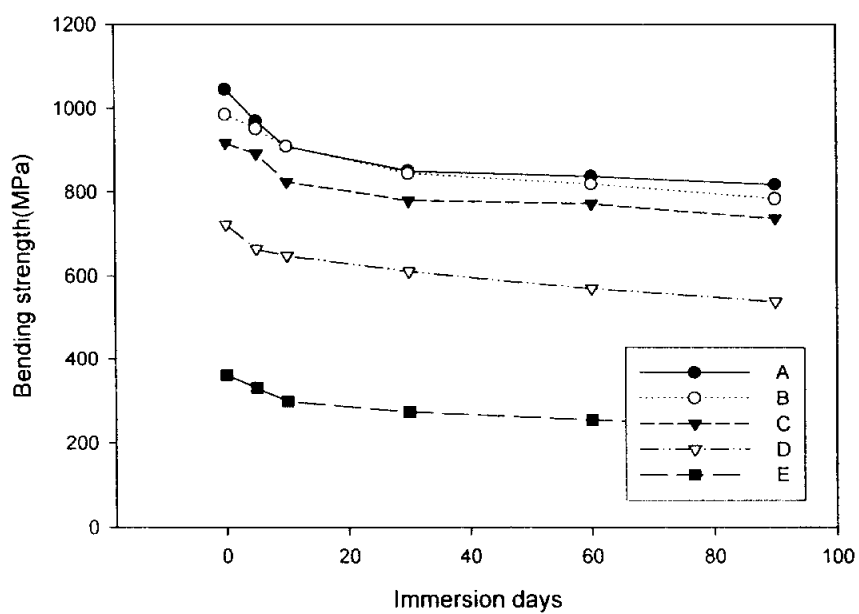


Fig.4-6 Bending strengths of each type laminates with the free surface fiber orientation of 0° as a function of immersion days in the distilled water at 80°C .

Fig. 4-7은 섬유의 배향각이 90° 인 탄소섬유 시험편에서 침지 시간의 경과에 따른 굽힘강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 침지 시간 전구간에 걸쳐 A'>B'>C' 시험편의 순서로 굽힘 강도 값이 높게 나타났고, 자유 표면의 섬유의 배향각이 0° 인 시험편보다 전 침지 구간에서 모두 조금씩 낮게 나타났다.

시험편 모두 침지 후 10일까지 굽힘 강도 값의 감소율이 컸고 그 이후부터 90일까지는 감소율이 완만하였다. Table 4-5는 각각의 시험편에 있어서 침지 전과 90일 침지 후의 굽힘강도 값의 변화를 나타낸 것이다.

Table 4-5 Degraded rates of each type laminates after immersion for 90 days in distilled water at 80 °C

Specimens	Bending strength(MPa)		
	Before immersion	After 90 days immersion	Degraded rate(%)
A'	914	774	15.3
B'	882	725	17.8
C'	872	705	19.2

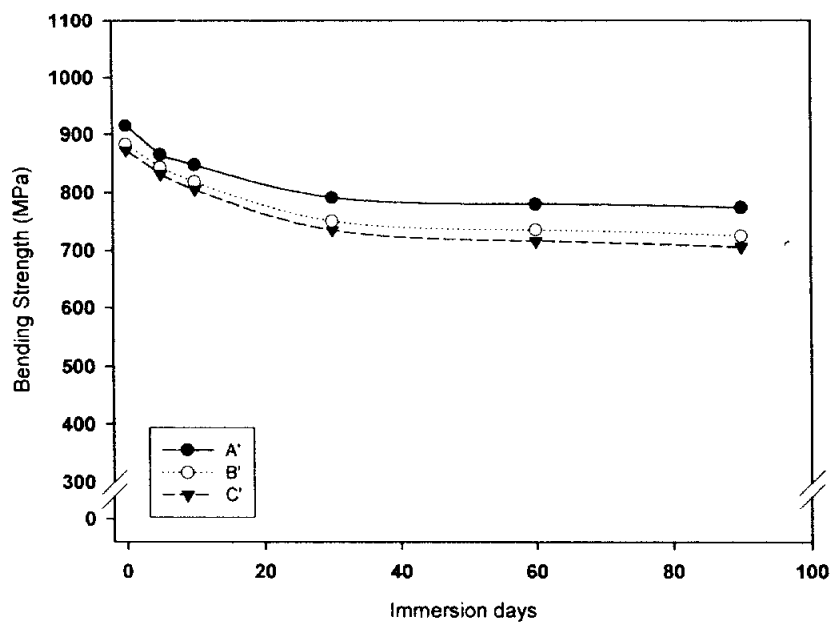


Fig. 4-7 Bending strengths of each type laminates with the free surface fiber orientation of 90° as a function of immersion days in the distilled water at 80°C .

Fig. 4-8은 침지 시간의 경과에 따른 굽힘 시험 후의 A와 A'시험편의 파단면을 나타낸 광학 현미경 사진이다.

침지 시간 전구간에 걸쳐 굽힘에 의한 압축 및 인장파괴가 일어나 있음을 볼 수 있다. 그리고 30일로 침지 시간이 증가했을 때의 사진을 보면 수분 흡수량의 증가에 따라 시험편에 탄소섬유의 pull-out이 많이 일어나고 있을 뿐만 아니라 unit ply의 delamination이 많이 발생되었음을 볼 수 있고 transverse crack으로 인하여 unit ply의 일부가 떨어져 나간 부분도 볼 수 있다. 그리고 60일 및 90일간 침지시킨 시험편들은 30일과 비슷한 경향을 보였는데 이는 굽힘강도값이 30일 이후 거의 변화가 없었던 것과 같은 경향이라고 볼 수 있을 것이다.

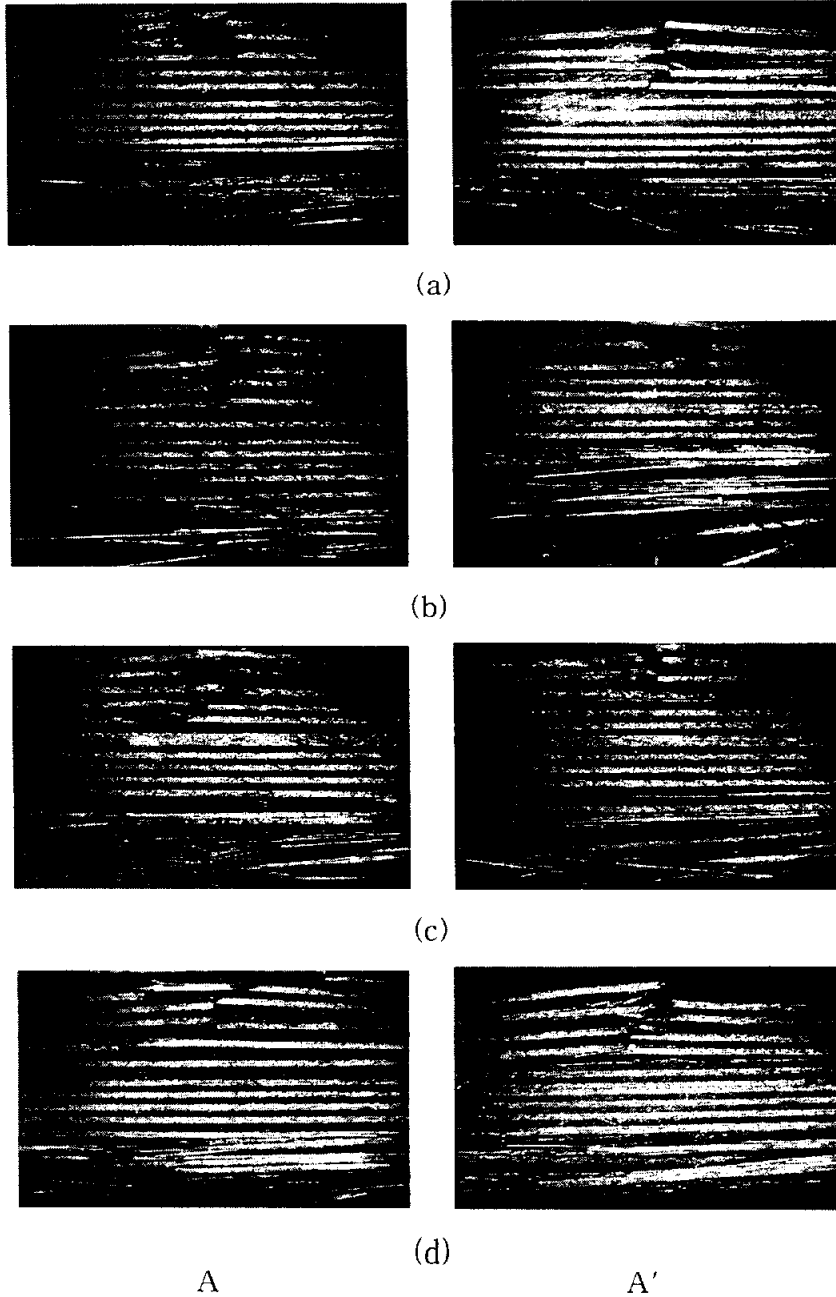


Fig. 4-8 Microphotographs of fractured transverse section of A and A' specimen after bending test;(a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-9는 침지 시간의 경과에 따른 굽힘 시험 후의 B와 B'시험편의 파단면을 비교한 광학 현미경 사진이다.

이 사진들을 보면 Fig. 4-8과 달리 0일 B 시험편에서는 인장 및 압축 파괴가 일어났고, 인장파괴 시에는 섬유층의 pull-out도 볼 수 있으나, 침지 시간이 30일 및 60일의 경우에는 인장으로 인한 파괴가 비교적 적게 일어났고, 90일인 경우에는 인장으로 인한 파괴는 볼 수 없었다. 그러나, 침지 시간의 경과에 따라 unit ply의 delamination은 더욱 심하게 일어나는 것을 알 수 있었다.

한편 B' 시험편에서는 B 시험편과 달리 침지 시간 전 구간에 있어서 인장 및 압축으로 인한 파괴가 일어나 있고 섬유층의 pull-out이 발생하고 있는 것을 볼 수 있다.

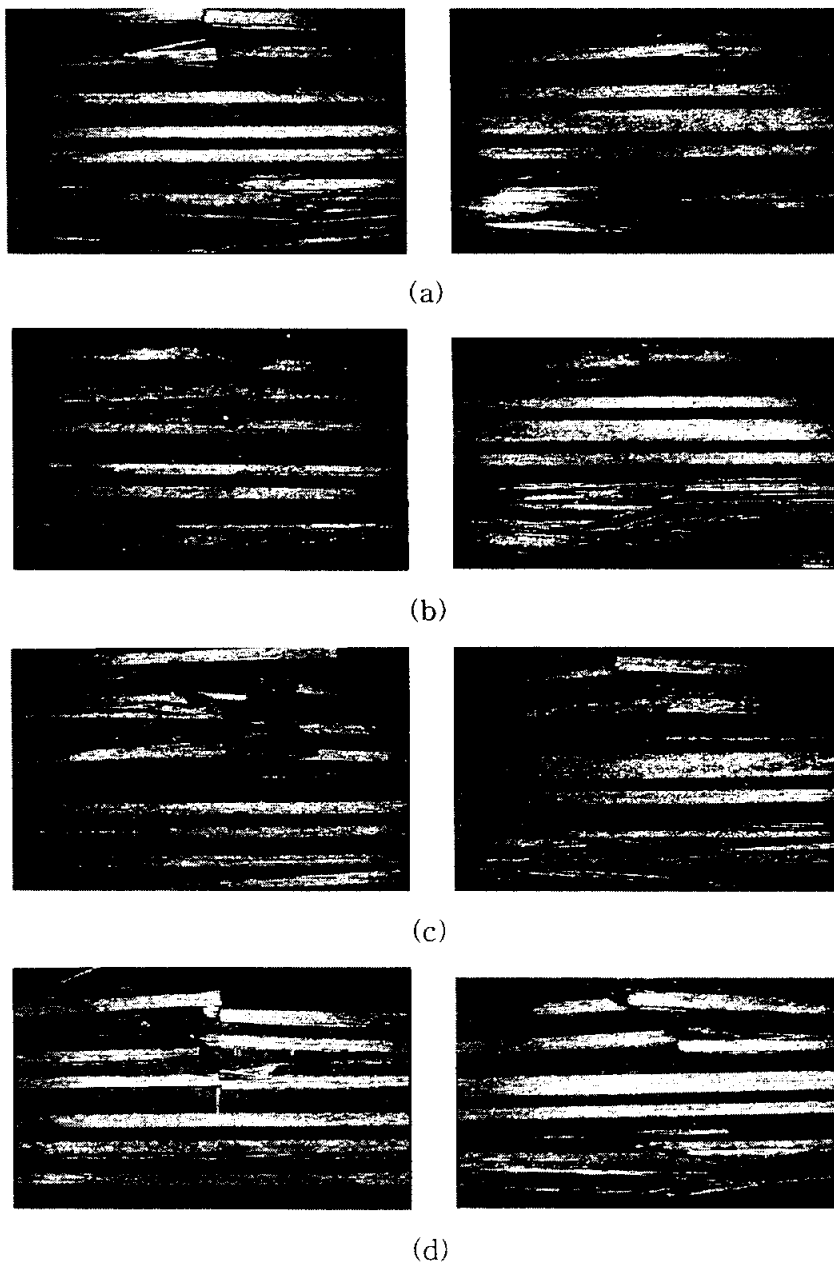


Fig. 4-9 Microphotographs of fractured transverse section of B and B' specimen after bending test;(a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-10은 침지 시간의 경과에 따른 굽힘 시험 후의 unit ply의 두께가 가장 큰 C와 C' 시험편의 파단면을 나타낸 광학 현미경 사진이다.

C 시험편에서 침지 시간 전구간에 있어서 인장으로 인한 파괴는 일어나지 않았고, 압축으로 인한 파괴도 다른 두 종류의 시험편과 달리 크게 나타나지 않았다.

그러나 침지 시간의 경과에 따라 unit ply의 delamination은 심해지고 있고, unit ply에서의 transverse crack도 많이 발생하고 있는 것을 볼 수 있다.

C' 시험편에서는 섬유 배향각이 0° 인 C 시험편과 유사한 경향을 보이고 있다.

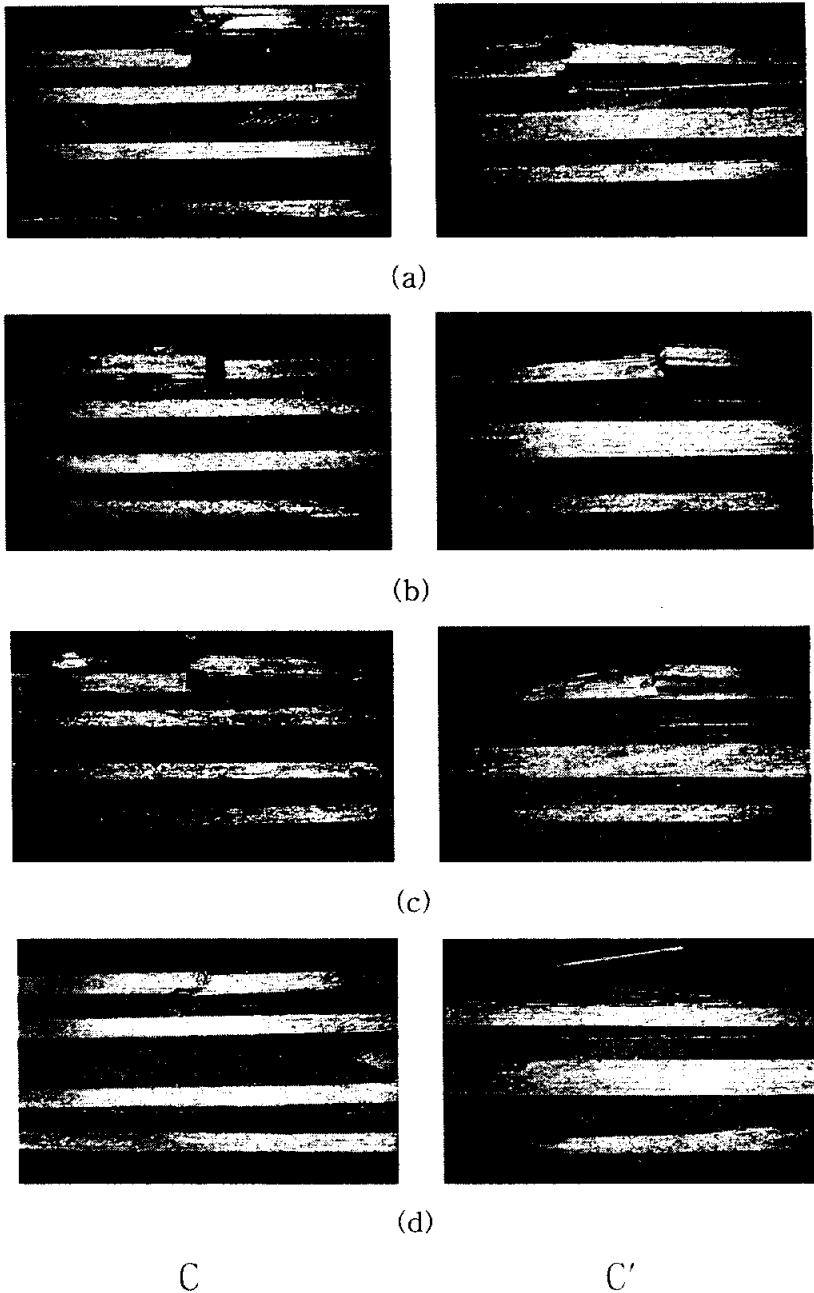


Fig. 4-10 Microphotographs of fractured transverse section of C and C' specimen after bending test;(a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-11은 침지 시간의 경과에 따른 굽힘 시험 후의 fabric prepreg로 제작된 D와 E시험편의 파단면을 나타낸 광학 현미경 사진이다.

D 시험편에서는 cross 적층형과 달리 압축파괴가 0일에서는 보이지 않았으나 침지시간의 경과에 따라 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있고 인장으로 인한 파괴 및 delamination은 전구간에서 나타났다.

한편 E 시험편에서는 상대적으로 높은 계면에서의 수분 흡수량의 증가와 fabric의 구조적 특성으로 인해 delamination은 광범위하게 발생하지 않고 하중이 가해지는 부위에서의 국부 파괴로 나타나고 있다. 여기서 유리섬유 fabric 복합재료는 높은 수분 흡수량으로 인하여 전체가 연화된 상태에서 변형이 매우 쉽게 일어난 결과로 뚜렷한 delamination 등이 나타나지 않았다고 생각된다.

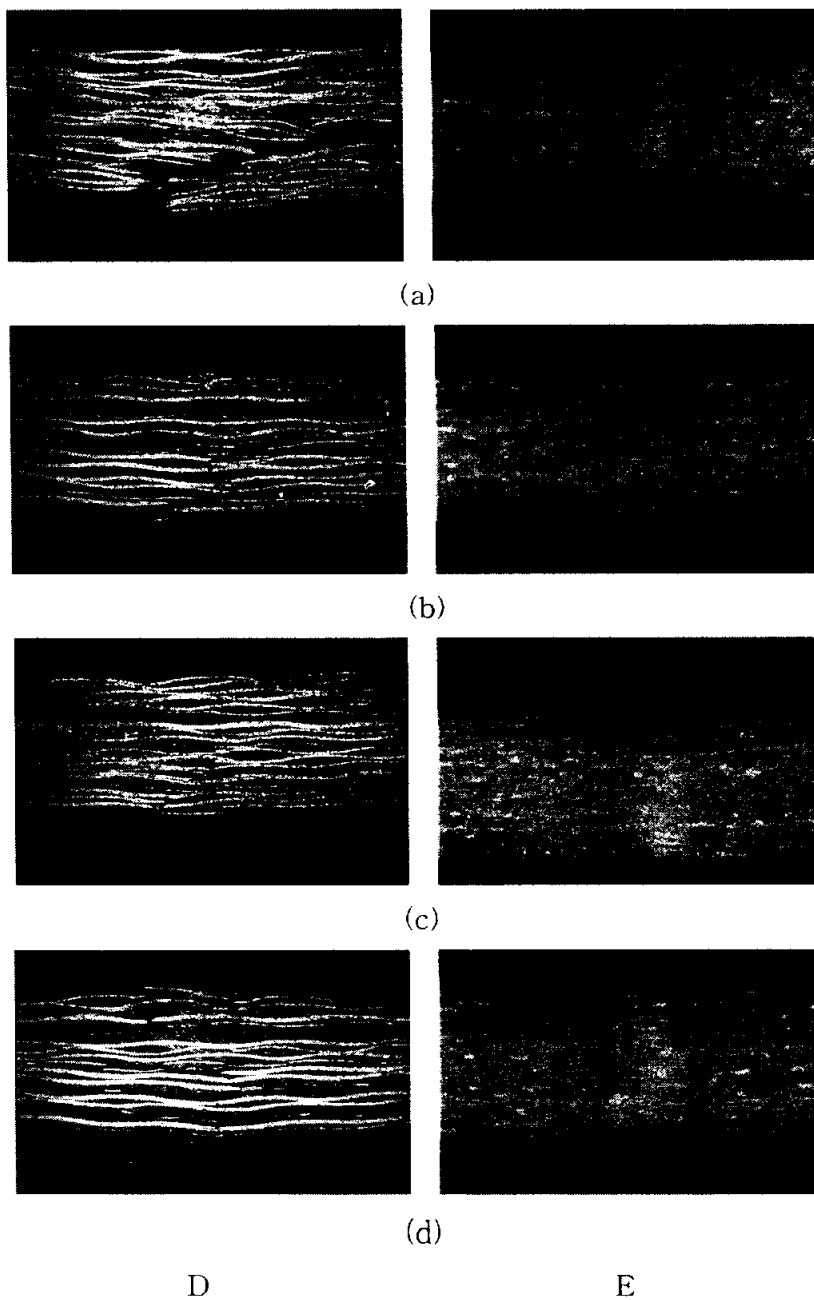


Fig. 4-11 Microphotographs of fractured transverse section of D and E specimen after bending test; (a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

이상을 검토한 결과 unidirectional prepreg로 제작된 cross 적층형 시험편은 자유표면의 섬유 배향각이 0° 일 경우가 90° 인 경우보다 침지 전·후, 모두 굽힘강도가 더 높았으며 두 종류 적층판에서 unit ply의 두께가 작을수록 높은 값을 갖고 침지 시간의 경과에 따른 감소율은 fabric 적층형이 보다 크게 나타난 것을 알 수 있다.

이것은 fabric 시험편이 continuous fiber로 제작되어 있으나 그 구조상 섬유들이 서로 구속하고 있어서 섬유축은 하중축과는 조금 기울어진 각도를 가지고 있으므로 실질적으로 하중축과 섬유축이 일치한 continuous fiber로 보강된 효과를 충분히 나타내지 못했기 때문이라고 생각된다.

그리고 unit ply의 두께가 커지면 층간 전단강도 시험 결과에서 알 수 있듯이 ILSS가 작아짐으로써 delamination 현상이 쉽게 나타나게 되어 굽힘강도 값이 낮게 나타난다고 생각되어진다.

또, cross 적층형 시험편 중에서 자유표면의 섬유의 배향각이 90° 인 경우 0° 인 시험편에 비해 낮은 굽힘강도 값을 갖는 것을 알 수 있었는데, 이는 자유표면의 섬유가 90° 로 배향된 시험편은 굽힘 시험할 때 압축 및 인장으로 인하여 자유 표면의 unit ply가 쉽게 파괴되고 연쇄적으로 내부의 unit ply로 파괴가 진전되기 때문이라고 생각되어 진다.

파단면 사진들로부터 침지 시간의 경과에 따라 수분 흡수의 증가로 matrix 뿐만 아니라 섬유와 수지 사이의 계면과 unit ply 사이의 계면의 열화가 발생하였음을 알 수 있다. 이에 따라 transverse crack, 섬유의 pullout 및 delamination 현상으로 인해 굽힘 강도가 감소하고 그 중 delamination 현상이 가장 큰 영향을 미쳤다고 생각된다.

3.4 층간 전단강도

Fig. 4-12는 침지 시간의 경과에 따른 배향각이 0° 인 적층 시험편과 fabric 시험편의 층간 전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다.

모든 시험편에서 침지 후 10일 까지 층간 전단강도 값이 급격히 감소하다가 그 이후에는 둔화되는 경향을 나타내고 unit ply의 두께가 작을수록 층간 전단강도 값이 큼을 알 수 있다. CF fabric 시험편(D)은 A 시험편에 버금가는 층간 전단강도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 4-6은 각 시험편에 있어서 90일 침지 후의 층간 전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 표에서 탄소섬유 복합재료에 비해서 유리섬유 복합재료의 층간 전단강도 저하가 크게 나타난 것을 알 수 있다.

Table 4-6 Degraded rates of interlaminar shear strength by water absorption

Specimen	ILSS(MPa)		
	Before immersion	After 90 days immersion	Degraded rate(%)
A	61.0	50.9	16.6
B	58.5	46.1	21.2
C	46.0	37.3	18.9
D	60.2	48.8	19.9
E	34.9	25.5	26.9

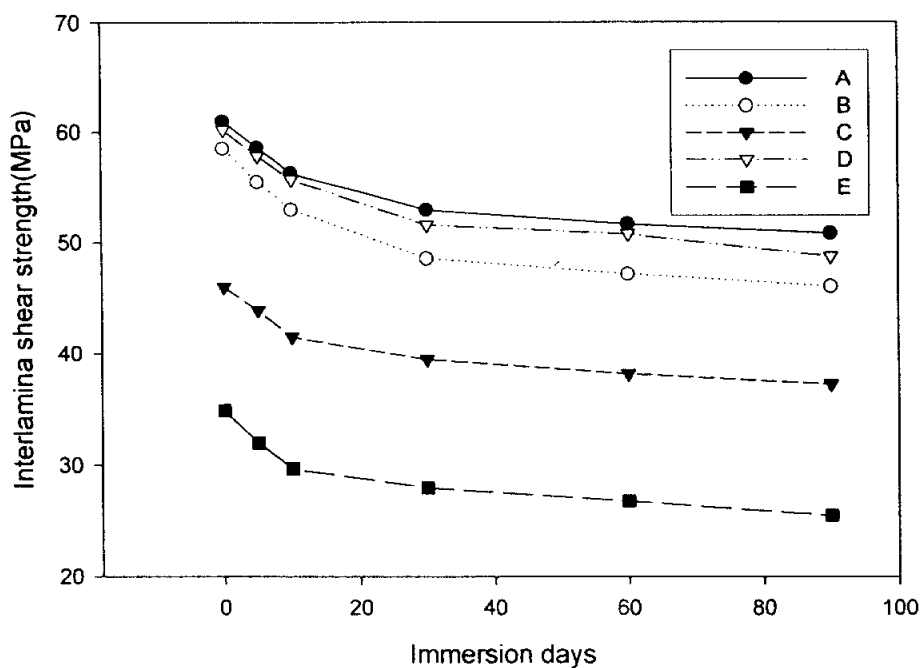


Fig. 4-12 Interlaminar shear strength of each type laminates with the free surface fiber orientation of 0° as a function of immersion days in the distilled water at 80°C .

Fig. 4-13은 표면층의 배향각이 90° 방향인 적층 시험편의 전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 침지 시간 전 구간에서 A'>B'>C' 시험편의 순서로 전단 강도 값이 높게 나타났다. 시험편 모두 30일까지 전단 강도 값의 감소율이 컸고 그 이후부터는 완만하였다. Table 4-7은 각각의 시험편에 있어서 침지 전과 침지 후의 전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다.

Table 4-7 Degraded rates of interlaminar shear strength by water absorption

Specimens	ILSS(MPa)		
	Before immersion	After 90 days immersion	Degraded rate(%)
A'	49.1	39.9	18.7
B'	42.0	35.8	14.8
C'	39.2	33.0	15.8

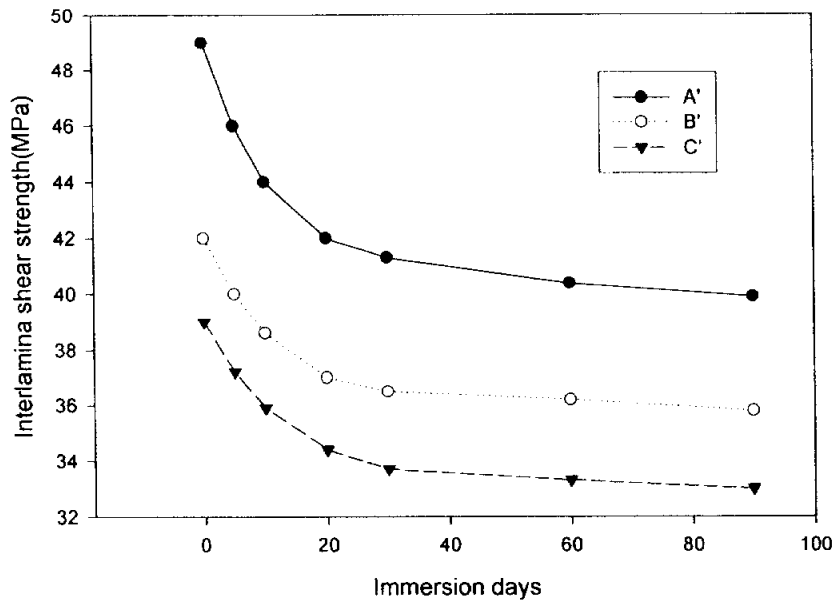


Fig.4-13 Interlaminar shear strengths of each type laminates with the free surface fiber orientation of 90° as a function of immersion days in the distilled water at 80°C .

Fig. 4-14는 침지 시간의 경과에 따른 A와 A'시험편의 층간 전단시험 후의 횡단면을 나타낸 광학현미경 사진이다. 이 사진에서 침지 시간이 0일인 경우 시험편이 다소 크게 보이는 것은 전단 시험 후에 unit ply 사이의 delamination이 작게 나타나 다른 시험편과 같은 배율로서 관찰이 잘 되지 않았기에 약간 배율을 높였기 때문이다. 침지 시간이 진행됨에 따라 unit ply 사이의 delamination의 발생이 점점 많아지는 것을 볼 수 있다.

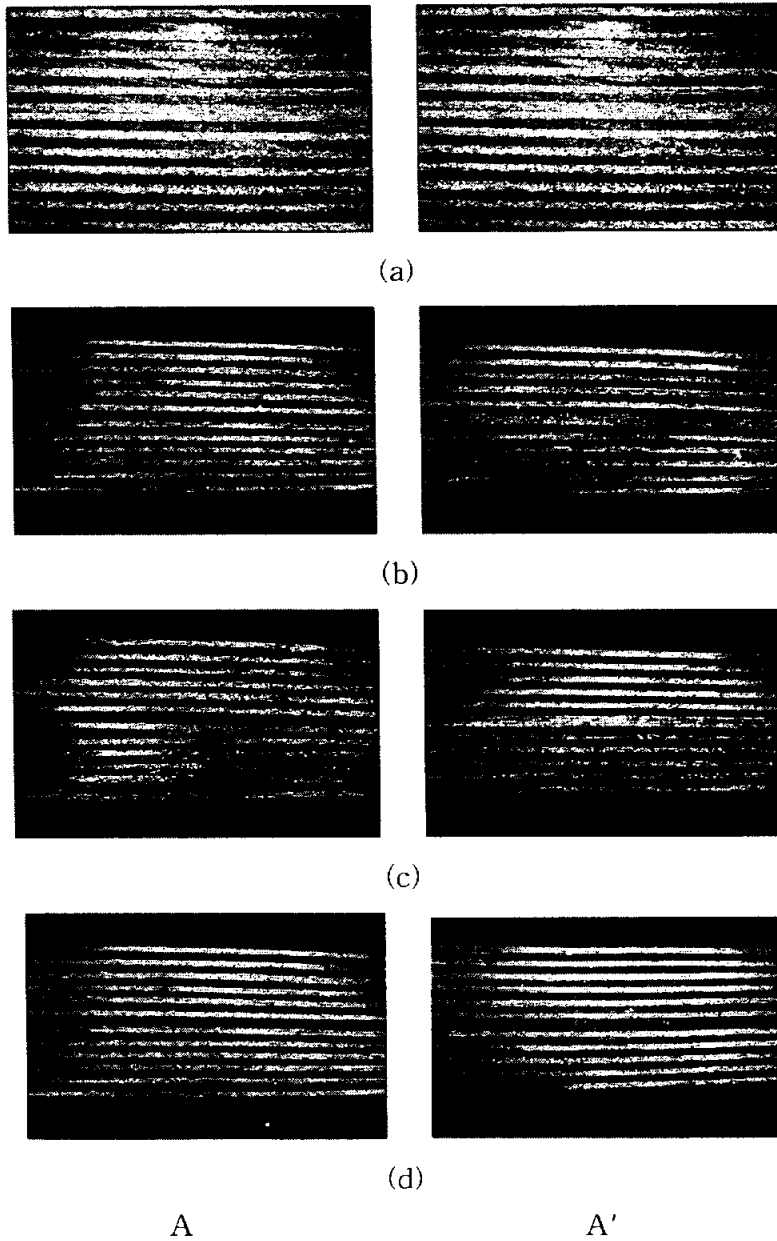
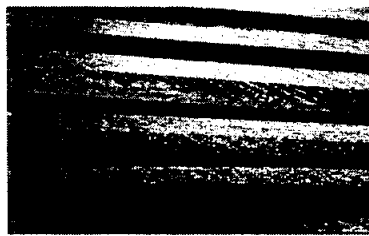


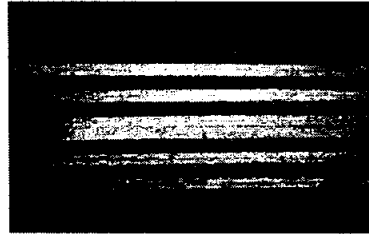
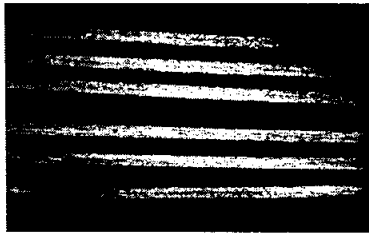
Fig. 4-14 Microphotographs of fractured transverse section of A and A' specimen after interlaminar shear test; (a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-15는 침지 시간의 경과에 따른 B와 B'시험편의 층간 전단시험 후의 횡단면을 나타낸 광학현미경 사진이다.

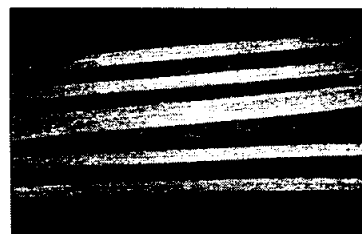
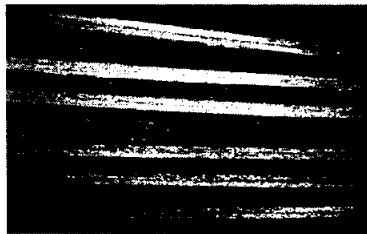
이 사진에서도 침지 시간이 0일인 경우 배율을 약간 높였다. 시험편은 이 사진에 나타난 바와 같이 침지 시간 전구간에서 많은 delamination이 발생했다. 그리고 침지 시간이 60일 및 90일 에서는 unit ply 내부에서도 delamination이 발생하였고, 탄소섬유가 90° 로 배향된 unit ply에서 발생된 transverse crack도 더욱 심화되었다.



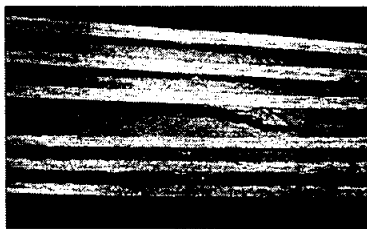
(a)



(b)



(c)



(d)

B

B'

Fig.4-15 Microphotographs of fractured transverse section of
B and B' specimen after interlaminar shear test.
(a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-16은 침지 시간의 경과에 따른 C와 C' 시험편의 층간전단 시험 후의 횡단면을 나타낸 광학현미경 사진이다.

침지 시간의 경과에 따라 unit ply 사이의 delamination의 발생이 점점 많아지는 것을 볼 수 있고 unit ply 내부에 발생하는 전단 clack도 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 자유 표면의 섬유 배향이 90° 인 경우와 0° 인 경우 시험편의 손상 정도는 큰 차이가 있지 않는 것을 볼 수 있다. 또 30일 이후 시험편의 손상 정도가 그다지 크게 변하지 않고 있는데 이는 30일 이후의 층간전단강도의 변화가 둔화되는 것과 같은 결과라고 생각된다.

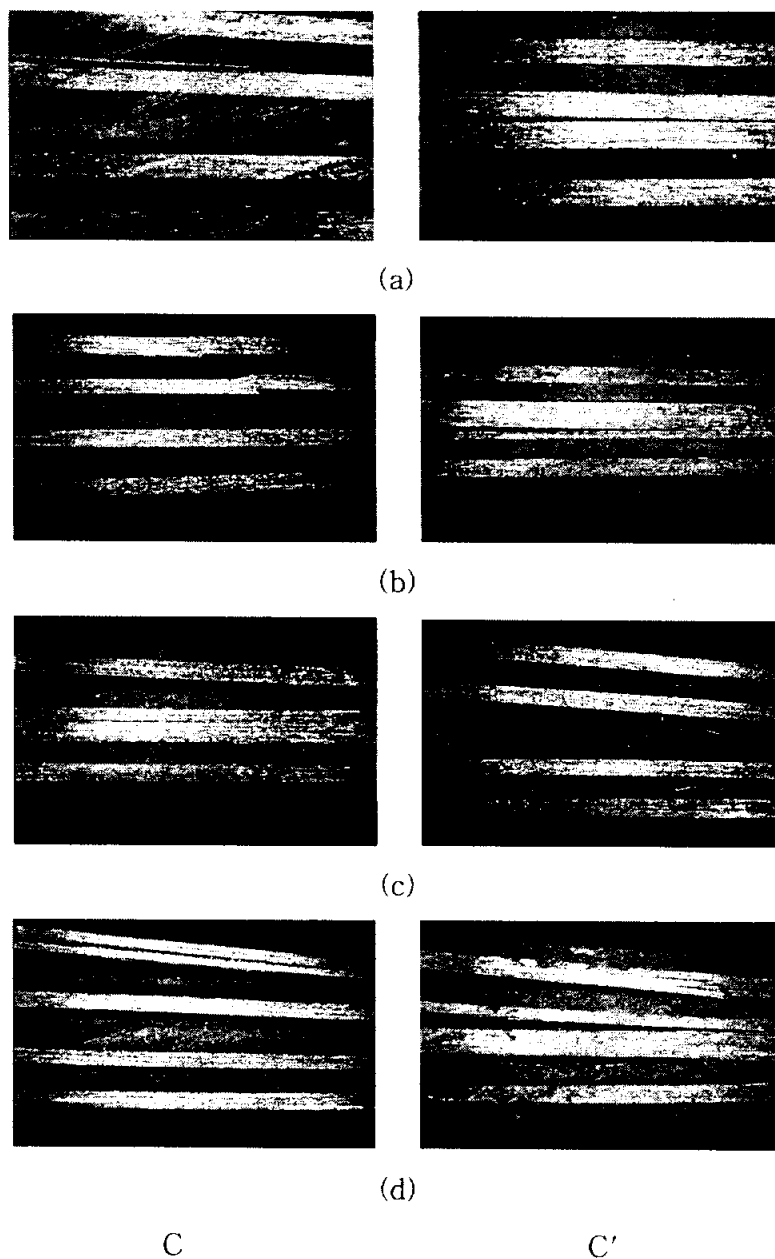


Fig. 4-16 Microphotographs of fractured transverse section of
C and C' specimen after interlaminar shear test;
(a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

Fig. 4-17은 침지 시간의 경과에 따른 D와 E시험편의 층간전단 시험 후의 횡단면을 나타낸 광학현미경 사진이다.

D 시험편의 경우, 침지 시간이 0일과 30일 시험편에서는 delamination이 미세하게 일어났지만 60일에서는 중앙면에 뚜렷한 delamination이 발생되었고 90일 시험편은 중앙면 뿐만 아니라 여러 층에서 delamination 현상이 나타난 것을 알 수 있다.

한편, E 시험편에서는 굽힘 파괴에서와 같이 층간 delamination은 광범위하게 나타나지 않고 하중이 가해지는 부위에서의 국부 파괴로 나타나고 있다.

이것은 많은 수분 흡수에 의하여 재료 전체가 연화되어서 나타난 결과라고 사료된다.

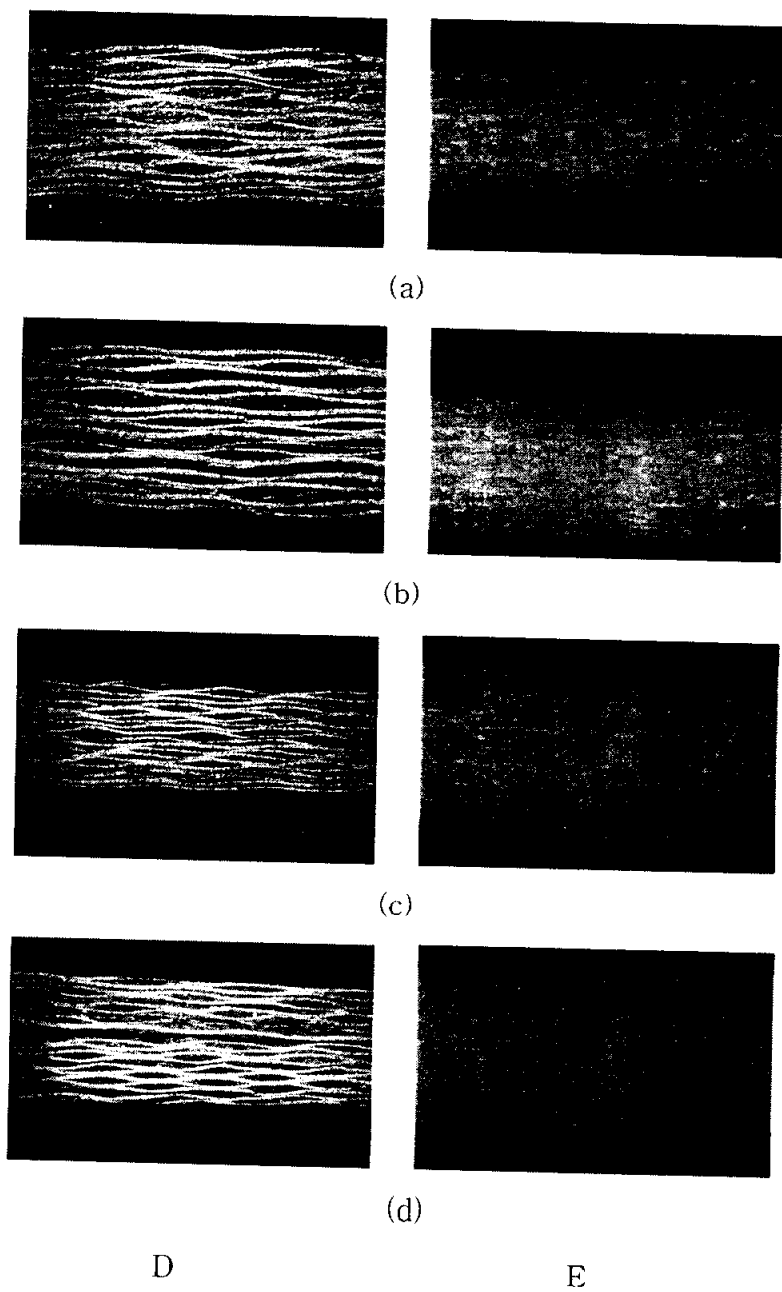


Fig. 4-17 Microphotographs of fractured transverse section of D and E specimen after interlaminar shear test; (a) 0 day (b) 30 days (c) 60 days (d) 90 days.

이상의 층간 전단시험의 결과를 종합해 보면 fabric prepreg로 적층한 CF 시험편(D)이 unidirectional prepreg로 제작한 시험편 중에서 unit ply의 두께가 가장 얇은 A 시험편과 비슷한 값의 높은 interlamina shear strength를 나타내었는데 이는 횡단면 사진을 보면 알 수 있듯이 unit ply들이 꼭면을 이루고 있어 delamination의 진전을 방해하고 있기 때문이라고 생각되어 진다.

그리고 cross 적층형 시험편 중에서 unit ply의 두께가 클수록 ILSS 값이 작게 나타난 것은 unit ply의 두께는 같은 외력에 대해서 층간에 발생하는 전단 응력의 크기를 변화시키고, 그것이 결국 면내 전단강도의 크기에 영향을 미치기 때문이다.

Cross 적층형 시험편의 비교에 있어서는 침지 시간 전 구간에 걸쳐 자유표면의 섬유 배향각이 0° 인 것이 90° 인 것에 비해 층간 전단강도가 높게 나타났지만, Fig. 4-12와 Fig. 4-13과의 비교에서 90° 의 경우 층간 전단강도의 감소는 30일 이전까지 매우 급격하게 이루어지고 있음을 나타내고 있다.

또한, 침지 시간의 경과에 따라 흡수된 수분으로 인해 unit ply 사이의 계면의 열화 및 unit ply 내부의 열화로 인해 delamination 현상이 쉽게 일어남으로써 층간 전단강도 값이 감소하고 있다고 생각되어 진다.

4. 결론

탄소섬유와 에폭시 수지로 구성된 일방향 prepreg 및 fabric prepreg와 유리섬유 fabric prepreg를 사용하여 unit ply의 두께 및 자유표면의 섬유의 배향각을 다르게 하여 적층형 복합재료를 성형하여 80 ℃ 증류수에서 일정시간 침지시켜 수분흡수 및 자유표면의 섬유의 배향각이 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

수분 흡수율은 fabric prepreg로 제작된 GF에 이어 CF 시험편이 크게 나타났고, cross 적층형 복합재료에서 unit ply의 두께는 수분 흡수율에 큰 영향을 미치지 못하였다.

또 CF fabric 적층형 복합재료에 있어서 층간 전단강도는 비교적 크게 나타났지만 굽힘 강도는 cross 적층형 복합재료와 비교해서 낮은 값을 나타내었고 cross 적층형 복합재료는 unit ply의 두께가 커질수록 층간 전단강도 및 굽힘 강도는 낮게 나타났다. 또한 같은 두께의 unit ply를 가지는 시험편에 있어서 자유 표면의 섬유의 배향각이 0° 가 90° 보다 기계적 성질이 우수함을 알 수 있었다.

제 5 장 결 론

Epoxy 수지에 탄소섬유 및 유리섬유로 강화된 복합재료가 수분 환경과 온도에 대한 계면특성 변화에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제 2 장에서 Dogbone 형 single fiber fragmentation 시험편을 이용한 내구성 시험에서 고온과 상온에서의 수분 흡수 시험에서는 침지 시간에 따라 수분 흡수량은 전체적으로 증가하는 경향을 보였다. 상온 영역에서는 수분 환경에 상관없이 비슷한 수분 흡수량을 보였으며 80℃ 고온의 증류수 및 해수 환경에서 시험편의 수분 흡수량은 유리섬유 > 탄소섬유 > 에폭시 수지의 순서로 크게 나타났으며, 유리섬유가 각각 1.95 %, 2.66%, 탄소섬유가 1.93 %, 2.62%, 에폭시 수지로 만든 시험편에서 1.90 %, 2.55%의 수분 흡수율을 나타내었다. 증류수보다 해수 환경에서 시험편의 무게가 0.71%, 0.69%, 0.65% 증가한 것은 시험편 표면에 화합물이 부착한 것과 해수 속에 녹아 있는 무기 이온기가 계면과 시험편 표면에서 많은 흡수를 했기 때문으로 판단된다.

미소하나마 유리섬유의 수분 흡수율이 큰 것은 유리섬유의 경우 직경이 커서 수지와 접하는 계면과의 표면적이 크고, 여기서 계면의 열화에 따른 수분 확산이 크게 발생했기 때문으로 판단된다.

30일, 60일, 90일 침지시킨 시험편을 각각 60일간 건조시킨 시험편을 측정해 본 결과 모든 시험편이 비슷한 계면 전단강도 회복 현상을 보이고 있음을 알 수 있었다. 10일간은 회복율이 급격히 증가하였다가 이후 완만하게 회복되고 있음을 알 수 있었다. 이로서 수분 흡수량이 계면 전단강도 크기에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 흡수된 수분을 다시 제거하면 어느 정도의 계면 상태를 회복한다는 것을 알 수 있다. 그리고 30일 침지 시험편의 회복율은 초기치 시험편의 78 %, 60일간 침지 시험편의 회복율은 76 %, 90일간 침지 시험편의 회복율은 67 %를 나타냈다.

이는 침지 시간의 경과에 따라 계면 접착의 회복율은 점점 떨어진다는 것을 알 수 있으며 미처 건조되지 않은 잔류 수분이나 계면 debonding과 같은 계면 접합부에서의 -OH기의 결합이나 에폭시 수지의 -OH기의 결합 등으로 인해 100 %의 회복이 일어나지 않는 것으로 사료된다.

2. 제 3 장에서 strand 복합재료에서의 증류수 및 해수에서의 수분 흡수에 따른 변화와 침지 및 건조의 반복에 따른 기계적 성질의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

환경에 따른 수분 흡수율을 비교하면 단섬유 fragmentation 시험편과 마찬가지로 전체적으로 해수가 증류수보다 높다. 120일 침지 후 해수에서의 탄소섬유 시험편은 3.6 %, 증류수에서의 탄소섬유 strand 시험편은 2.8 %, 해수에서의 유리섬유 시험편은 1.8 %, 증류수에서의 유리섬유 strand 시험편은 1.5 %의 수분 증가율을 나타내었다.

이처럼 증류수 환경보다 해수 환경에서 수분 흡수율의 증가가 컸던 것은 해수에서만 존재하는 용존 이온이나 이물질 등의 부착으로 weight gain에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 물론 증류수의 물분자 cluster가 해수보다 작아서 물분자 확산에 의한 흡수량이 보다 많다고 예상할 수 있지만, 실제 실험에서는 해수가 증류수보다 흡수량이 증가하였다.

단섬유 fragmentation 시험과는 달리 strand 시험에서는 탄소섬유가 유리섬유 시험편보다 흡수율이 높았는데 이는 탄소섬유의 직경과 밀도가 유리섬유보다 작기 때문에 시험편 단위 중량당 존재하는 계면의 총 표면적이 증가한 결과라고 생각된다.

수분 환경의 침지 및 건조의 반복 과정에서 섬유 강화 복합재료의 수분 흡수율의 변화는 거의 침지 및 건조 시간에 따라 증가 또는 감소하였고, 각 초기 침지 시간에 따른 수분 흡수율의 증감폭은 아주 미세하게 감소하였다.

80 ℃의 증류수와 해수 환경에서 침지 시간에 따른 strand 시험편의 인장강도

는 시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하였으며, 특히 10일까지 급격한 감소를 보였다.

탄소섬유 strand의 경우 120일 침지 후 평균 19%의 인장강도 감소를 나타내었지만 유리섬유 strand의 경우 41.5%의 감소를 가져왔다. 유리섬유 strand가 탄소섬유 strand 보다 인장강도의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

이는 매트릭스의 열화가 포화에 달하는 상황에서 섬유와 수지사이의 계면이 열화되는 차이에 의한 것이라고 생각되어 진다.

또, 유리섬유의 경우 수분과 접촉하게 되어 알칼리 성분이 수분의 수소 이온과의 교환 반응에 의해 용출되어 이런 현상에 의해서 유리섬유가 침식되어서 발생하는 원인도 작용하는 것이라고 판단된다.

3. 제 4 장에서 일방향 prepreg 및 fabric prepreg를 사용하여 unit ply의 두께 및 자유 표면의 섬유의 배향각을 다르게 하여 적층형 복합재료를 성형하여 80 °C 증류수에서 일정시간 침지시켜 수분 흡수 및 자유 표면의 섬유의 배향각이 기계적 성질에 미치는 영향에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

수분 흡수량은 GF fabric > CF fabric > $[0_3/90_3]_{2S}$ > $[0_2/90_2]_{3S}$ > $[0/90]_{6S}$ 의 크기 순서로 나타났으며 GF fabric 시험편은 90일 침지 후 2.2%, CF fabric은 1.8%의 수분 흡수량을 나타내고 있다. 또 cross 적층형 탄소섬유 강화 복합재료인 $[0_3/90_3]_{2S}$, $[0_2/90_2]_{3S}$, $[0/90]_{6S}$ 의 경우에는 약 1.3%로서 서로간의 차이는 크게 없었다.

본 실험에서 fabric 적층형의 경우 cross 적층형과 섬유 체적 함유율이 비슷한 값을 가짐에도 불구하고 수분 흡수율이 크게 차이가 나는 것은 prepreg가 직물이라는 구조적 특성으로 인해 unidirection으로 제작된 cross 적층형에 비해 구조상의 상이점으로 void를 많이 갖고 있기 때문이라고 생각한다. 반면 cross 적층형 복합재료의 경우 수분 흡수율의 차이가 크게 나타나지 않는 것

은 섬유 체적 함유율이 거의 비슷함 값을 가짐으로써 matrix 수지와 섬유 사이의 계면의 총 표면적의 차이가 작기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

또, 수분을 거의 흡수하지 않는 유리섬유의 함유량이 가장 많은 GF fabric 시험편에서 수분 흡수량이 가장 컸던 것은 유리섬유와 수지의 계면에서 수분의 확산이 가장 활발히 발생하였던 것으로 생각된다.

Unidirectional prepreg로 제작된 cross 적층형 시험편은 자유표면의 섬유의 배향각이 0° 일 경우가 90° 인 경우보다 침지 전·후, 모두 굽힘강도가 더 높았으며 두 종류 적층판에서 unit ply의 두께가 작을수록 높은 값을 갖고 침지 시간의 경과에 따른 감소율은 fabric 적층형이 보다 크게 나타난 것을 알 수 있다.

이것은 fabric 시험편이 continuos fiber로 제작되어 있으나 그 구조상 섬유들이 서로 구속하고 있어서 섬유축은 하중축과는 조금 기울어진 각도를 가지고 있으므로 실질적으로 하중축과 섬유축이 일치한 continuos fiber로 보강된 효과를 충분히 나타내지 못했기 때문이라고 생각된다.

그리고 unit ply의 두께가 커지면 층간 전단강도 시험 결과에서 알 수 있듯이 ILSS가 작아짐으로써 delamination 현상이 쉽게 나타나게 되어 굽힘강도 값이 낮게 나타난다고 생각되어진다.

또, cross 적층형 시험편 중에서 자유표면의 섬유의 배향각이 90° 인 경우 0° 인 시험편에 비해 낮은 굽힘강도 값을 갖는 것을 알 수 있었는데, 이는 자유표면의 섬유가 90° 로 배향된 시험편은 굽힘 시험할 때 압축 및 인장으로 인하여 자유 표면의 unit ply가 쉽게 파괴되고 연쇄적으로 내부의 unit ply로 파괴가 진전되기 때문이라고 생각되어 진다.

Fabric prepreg로 적층한 CF 시험편(D)이 unidirectional prepreg로 제작한 시험편 중에서 unit ply의 두께가 가장 얇은 A 시험편과 비슷한 값의 높은 interlamina shear strength를 나타내었는데 이는 횡단면 사진을 보면 알 수

있듯이 unit ply들이 곡면을 이루고 있어 delamination의 진전을 방해하고 있기 때문이라고 생각되어 진다.

그리고 cross 적층형 시험편 중에서 unit ply의 두께가 클수록 ILSS 값이 작게 나타난 것은 unit ply의 두께는 같은 외력에 대해서 층간에 발생하는 전단응력의 크기를 변화시키고, 그것이 결국 면내 전단강도의 크기에 영향을 미치기 때문이다.

참고문헌

- 1) 문창권, 고분자복합재료, p5, 시그마프레스 (2000)
- 2) 強化プラスチック協會編, FRP入門, p6, 強化プラスチック協會 (1987)
- 3) 新機能纖維活用ハンドブック編輯委員會編, 新機能纖維活用ハンドブック, p374, 工業調査會 (1988)
- 4) 日本複合材料學會編, プラスチック基複合材料を知る事典, p227, アグネ (1986)
- 5) 影山和郎, www.ygg.naoe.tu-tokyo.ac.jp/research/composite1/chapter1.
- 6) 이대길, 복합재료역학 및 가공론, p6, 성안당 (1993)
- 7) 宮入裕夫 外, 複合材料の事典, p50, 朝倉書店 (1991)
- 8) C. K. Moon et al, Polymer(Korea), 14, 630 (1990)
- 9) 문창권, 고분자복합재료, p21~24, 시그마프레스 (2000)
- 10) E. P. Plueddemann, "Interfaces in Polymer matrix Composite", vol 6 of the series composite materials, L. J. Broutman and R. H. Krock New York; Academic Press (1974)
- 11) E. P. Pleuddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press, N.Y (1982)
- 12) P. K. Mallick, Fiber Reinforced Composites (1988)
- 13) E. P. Plueddemann, Peter G. Page "Adhesion Enhancing Adhesives for Silane Coupling Agents", SPI 42nd Annual Conference (1987)
- 14) O. L. Blakslee, D. G. Porter, E. J. Seldin, C. G. Spence and T. Weng, J. Appl. Phy., 41, 3373 (1970)
- 15) J. O. Outerwater and Murphy, Modern Plastics, 47, 160 (1983)
- 16) C. K. Moon et al, J. Appl. Polym. Sci., 44, 561 (1992)
- 17) C. K. Moon, Polymer(Korea), 16, 529 (1992)

- 18) C. K. Moon, J. Appl. Polym. Sci., 54, 73 (1994)
- 19) L. T. Drzal and J. Rich, Journal Adhesion, 16 (1982)
- 20) L. T. Drzal, Sample Journal, Sept.~Oct. 7 (1983)
- 21) W. D. Bascom and R. M. Jensen, Journal Adhesion, 19, 219 (1986)
- 22) W. A. Curtin, J. Mater. Sci., 26, 5239 (1991)
- 23) M. C. Waterbury and L. T. Drzal, J. Compos Sci. Tech., 48, 47 (1993)
- 24) J. F. Mandell et al, Int. J. Adhesion and Adhesives, 40 (1980)
- 25) G. A. Cooper, A. Kelly, Mech. Compos of Mater. Pergamen press. 653 (1967)
- 26) P. Hancock and R. C. Cuthberson, J. Mater Sci., 5, 762 (1970)
- 27) G. L. Hanna and S. Steingister. ASTM STP 460, 182 (1962)
- 28) 이대길, 복합재료 역학 및 가공론 p7, 성안당 (1993)
- 29) 高久 明, 多田 尙, 複合材料をつくる, p19, 共立出版 (1995)
- 30) A. Kelly and W. R. Tyson, J. Appl. Mech. Phy., 13, 329 (1965)
- 31) K. Tokaji and H. Shiota, J. Appl. Mater. Sci., 12, 4739~4745 (1998)
- 32) G. Z. Xiao, E. M. R. Shanahan, J. Appl. Polym. Sci., 35, 2659~2670 (1997)
- 33) R. A. Pearson and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 24, 2571 (1989)
- 34) 문창권, 고분자복합재료, p107, 시그마프레스 (2000)
- 35) 전의진, 이우일, 윤광준, 김태욱, 최신복합재료 p23, (주)교학사 (1995)
- 36) ASTM(D3379~75), Tensile Strength and Young's Modulus for High Modulus Single-Filament materials
- 37) 이대길, 복합재료역학 및 가공론 p174, 성안당 (1993)
- 38) L. T. Drzal and M. J. Rich, Journal of Adhesion, 16 (1982)
- 39) J. Zhou and J. P. Lucas, Polymer, 40, 5505-5512 (1999)

- 40) C. Maggana and P. Pissis, J. Appl. Polym. Sci., 37, 1165-1182 (1999)
- 41) 문창권, 고분자복합재료 p320, 시그마프레스 (2000)
- 42) R. K. Mittal and V. B. Gupta, J. Mater. Sci., 17, 3179 (1982)
- 43) A. R. Sandi and M. R. Piggott, J. Mater. Sci., 20, 421(1985)
- 44) V. B. Gupta et al, Compo. Sci. Tech., 28, 45 (1987)
- 45) A. R. Sandi and M. R. Piggott, J. Mater. Sci., 20, 431 (1987)
- 46) H. S. Shin and L. J. Ebert, J. Compo. Mater., 21, 207 (1987)
- 47) H. S. Schwartz and J. T. Hartness, ASTM STP 937, 150 (1987)
- 48) L. Diandro, et al, J. Mater. Sci., 22, 1980 (1987)
- 49) K. H. G. Ashbee and R. C. Wyatt, Water Damage in Glass Fiber/Resin Composites, Proc. Roy. Soc., A-312, 553~564 (1969)
- 50) N. C. W. Judd, Absorption of water into Carbon Fiber Composites, J. British Polymer 3, 36~40 (1977)
- 51) A. C. Loos and G. S. Springer, Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and Humid Air, J. Compo. Mater., 13, 131~147 (1979)
- 52) 日本炭素纖維懇話會, 炭素纖維의 應用技術, p187, 대한교과서(주) (1987)
- 53) 이덕보, 박상대, 김영운, 문창권, 수분환경에서 열화시 간헐적 건조가 유리섬유강화 복합재료의 기계적성질에 미치는 영향, J. Korean Fiber Soc., 39, no.3 (2002)
- 54) 문창권, 고분자복합재료, p285, 시그마프레스 (2000)
- 55) 日本炭素纖維懇話會, 炭素纖維의 應用技術, p186, 대한교과서(주) (1987)
- 56) Y. U. Kim, Y. S. Kim, and C. K. Moon, Study on Degradation and Recovery of Interfacial Strength in the Aqueous Environment, J. Korean Fiber Soc., 38, No.3 (2001)

- 57) C. K. Moon, Y. D. Kim and T. Y. Roh, "Change of Interfacial Properties by the Fiber Degradation in the Fiber Reinforced Composites", J. Ocean Eng. and Tech.(Korea), 12, 31~41 (1998)
- 58) 이덕보, 박상대, 김영운, 문창권, 수분환경에서 열화시 간헐적 건조가 유리섬유강화 복합재료의 기계적성질에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 제39권, 제3호 (2002)
- 59) B. Harris, S. E. Dorey and R. G. Cooke, Compo. Sci. Tech. 31, 121 (1988)
- 60) P. A. Lagace, AIAA Journal, 23, 1583 (1985)
- 61) D. C. Agrawal, Polymer Composites, 6, 29 (1985)
- 62) C. T. Herakovinch, J. Compo. Mater. 16, 216 (1982)
- 63) C. E. Harris and D. H. Morris, ASTM STP 905, 124 (1986)
- 64) C. E. Harris and D. H. Morris, ASTM STP 893, 177 (1986)
- 65) G. P. Senseckyj, M. D. Rickardson and J. E. Pappas, ASTM STP 580, 528 (1975)
- 66) B. Harris. P.W.R. Beaumont and E. Moncunill de Ferran, J. Mater. Sci. 6, 238 (1971)
- 67) C. K. Moon et al, J. Appl. Polym. Sci. 45, 443 (1992)
- 68) C. K. Moon, J. Appl. Polym. Sci., 54, 73 (1994)
- 69) B. Tissington and G. Poliard, J. Mater. Sci., 26, 82 (1982)
- 70) J. K. Kim and Y. W. Mai, J. Mater. Sci., 26, 47 (1982)
- 71) H. K. Chou, M. W. Barsoum and M. J. Koczak, J. Mater. Sci., 26, 1216 (1991)
- 72) G. A. Cooper, J. Mater. Sci., 5, 645 (1970)
- 73) J. M. Slepetz and L. Carlson, ASTM STP 503, 143 (1975)

- 74) A. C. Roulin-Moloney et al., Polymer Composites, 8, 324 (1987)
- 75) R. A. Pearson and A. F. Yee, J. Mater. Sci., 26, 3828 (1991)
- 76) 김원근, 김영운, 문창권, 수분환경에서 탄소섬유 적층판의 Unit ply의 두께 및 자유표면의 섬유배향이 기계적성질에 미치는 영향, 한국섬유공학회지, 제37권 제9호 (2000)
- 77) 島村昭治, 宮入裕夫, 複合材料, p14, 實教出版 (1986)
- 78) N. J. Panano and R. B. Pipes, J. Compo. Mater., 5, 50 (1971)
- 79) R. B. Pipes and N. J. Panano, J. Appl. Mech., 41, 668 (1974)
- 80) R. B. Pipes and B. E. Kminski and N. J. Panano, in Analysis of the Test Methods for High Modulus Fibers and Composites, ASTM STP 521, ASTM, Philadelphia, p218 (1973)
- 81) J. M. Whitney, in Analysis of the Test Methods for High Modulus Fibers and Composites, ASTM STP 521, ASTM, Philadelphia, p167 (1973)
- 82) D. W. Oplinger, B. S. Parker and F. P. Chang, Exp. Mech., 14, 747 (1974)
- 83) 宮入裕夫 外 6人, 複合材料の事典 朝倉書店, p131 (1991)
- 84) O. L. Blakslee, D. G. Porter, E. J. Seldin, C. G. Spence and T. Weng, J. Appl. Phy., 41, 3373 (1970)
- 85) W. Watt and W. Johnson, Appl. Polym. Sympo., No.9, 215 (1969)
- 86) P. Ehrburger and J. B. Donnet, Phil. Trans. Roy. Soc. lond., A294, 495 (1980)
- 87) C. K. Moon, Ph D. Thesis, Tokyo Institute Technology, Tokyo (1989)
- 88) ANSI/ASTM D 3171-76, Standard Test method for Fiber Content of Resin-Matrix Composites by Matrix Digestion

- 89) 宮入裕夫 外 6人, 複合材料の事典 朝倉書店, p341 (1991)
- 90) 松井醇一, 西岡 建 第15回 材料研究連合講演會要旨集, LA09 (1971)
- 91) M. Uemura, S. Abe, Fukugo Zairyo, Composite Materials and Structures, 1, No. 2, 64 (1972)
- 92) P. K. Mallick, Fiber Reinforced Composites, "Materials, manufacturing and design" p284 (1993)
- 93) 高久 明, 多田 尚, 複合材料をつくる, p20, 共立出版 (1995)

감사의 글

21세기 첫 대통령이 선출되어 한국의 정치와 사회가 새로운 방향으로 변화해 나갈 그 출발 라인 위에 첫 발을 내딛는 이 날 아침, 연구실 소파에 몸을 깊숙이 파묻고 그 동안 본 연구 완성에 도움을 주신 분들을 가만히 떠올려 봅니다.

먼저 학문의 지도와 함께 우주의 진리와 인생의 지혜마저 비좁은 머릿속에 끊임없이 쏟아 부어주신 지도교수 문창권 박사님, 송곳처럼 예리한 통찰력으로 곳곳의 허점을 일깨워주신 한국기계연구원의 변준형 박사님, 나이들어 공부하는 어쩔 수 없는 운명의 숙박같은 우중충한 기분을 언제나 온화하고 후덕함으로 달래주신 기계공학 학·연협동과정 학과장이신 남기우 박사님, 웨이블 함수 등 공업수학을 처음부터 끝까지 꼼꼼하고 차분히 깨우쳐주셨던 부산대학교 이장우 교수님께 머리 숙여 감사의 말씀을 드립니다.

또 논문을 심사하는 과정에서 젊은이 못지 않은 열정으로 실험실에서 배우지 못한 새롭고 신비한 또 다른 세계를 보여주셨던 이 봉 교수님, 진리를 터득한 철학자처럼 조용하시면서 꼼꼼히 논문을 지도해주신 안병현 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

끓어오르는 커피 pot 의 하얀 연기 속으로 지난날 실험실에서 같이 지내다가 더 깊고 넓은 학문을 배우기 위해 일본으로 건너간 후학들의 얼굴이 overlap 됩니다. 규슈대학의 햇빛이 들지 않는 어두운 실험실에서 휴일에도 불구하고 연구에 몰두하던 김원근君, 천진스런 얼굴로 순박하게 미소짓던 横浜工大의 김병수君, 잘 보이지 않는 카본섬유 한 올 한 올을 시편에 고정시키면서 밤늦게까지 시편 제작을 도와준 규슈대학의 박상대君, 어느 날 규슈대학을 홀연히 떠난 김윤석君, 모두 열심히 배우고 연구하여 머잖아 세계 최고에 건주는 훌륭한 박사가 되어 돌아오리라 생각합니다.

또 같은 실험실에서 있으면서 현직의 연구에 바빠 얼굴을 자주 볼 수 없었던 부산 기능디지털정보대학의 서상하 교수님, 투병중인 최순선씨, 빨리 완쾌되어 다시 실험실에서 볼 수 있게 되기를 바랍니다. 그리고 가끔 실험실에 들러 구

수한 입담으로 즐겁게 해주시던 최문호 선생님, 새로운 복합재료 소재 개발에 심혈을 기울이시는 이덕보 박사님, “알랑한 청춘은 공부와 연구 속에 묻었다”는 우리 실험실의 캐치프레이즈 아래 연구실을 지키고 있는 학부생 이승렬君과 조원호君에게도 감사한 마음을 전하고 싶습니다. 또 용기를 북돋워주며 이러한 영광의 길로 가도록 한 구자삼 박사님과 학문의 토양을 마련해주신, 진정으로 학자의 표본이신 이일영 교수님께도 감사의 말씀드립니다.

이제 천천히 한 모금 커피를 마시면서 나머지 고마운 분들을 마저 생각해 봅니다.

현직에 있으면서 학업을 편히 할 수 있게 해주신 한국해양수산연수원 류명운 원장님, 매일 아침 연구실에 들러 격려해주시던 김용복 교수님, 바쁜 일 마다 않고 논문편집을 도와주신 배문기 선생님, 수업의 편의를 기꺼이 보아주신 김성진 교수님, 임상우 교수님, 정해종 교수님, 기타 우리 연수원의 모든 교수님의 고마운 마음을 잊을 길이 없습니다.

또 논문의 틀을 밤새 짜 맞추다가 갑자기 남태평양의 바다로 떠난 34기 수료생, 오진근君에게도 올해가 가기 전에 꼭 감사의 電文을 띄우고 싶습니다.

채 비우지 못하고 식어버린 커피 잔을 내려놓으면서 현해탄 건너 멀리서 건강을 걱정해주시던 牛島喜代美 누님, 武田郁子さん, 原田公榮さん、피요르드의 나라 노르웨이의 Kyunghee Bakken 義弟에게도 진정으로 감사 말씀드립니다.

끝으로 오늘이 있기까지 몸이 불편하심에도 불구하고 자식의 걱정으로 지켜주신 어머님께 머리 숙여 감사드리고 본인의 일이 오히려 많은데도 불구하고 이른 새벽부터 밤늦은 시각까지 몸을 아끼지 않고 뒷바라지해준 아내에게 사랑의 마음을 꼭 전하고 싶고, 앞으로 디자인의 無限한 세계로 인생의 항로를 개척해 나가야할 우리 딸 빛나라에게 노력하면 반드시 꿈★은 이루어진다는 말로 끝을 맺고 싶습니다.

2002년 12월 20일 아침

김영운 올림