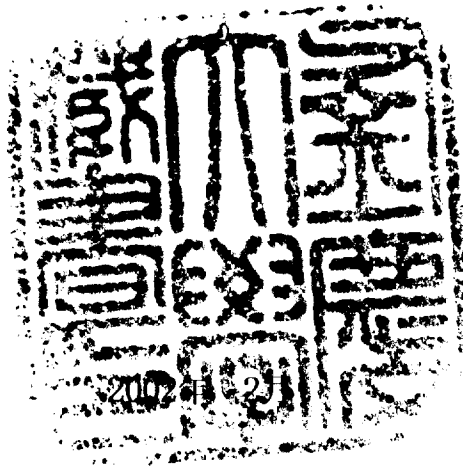


工學碩士 學位論文

수분환경에서 열화 및 건조가 섬유강화
복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향

指導教授 文昌權

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

材料工學科

朴相玳

朴相玳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001년 12월 26일

主 審 工學博士 南 起 祐



委 員 工學博士 安 秉 鉉 (印)

委 員 工學博士 崔 僖 洛



차 례

1. 서 론	1
2. 기초이론	3
2.1 복합법칙	3
2.2 흡수에 관한 메카니즘	5
2.3 Strand 인장강도 측정법	6
3. 실험	7
3.1 재료	7
3.2 시험편 제작	11
3.3 Hydrothermal exposure & dry	13
3.4 수분 흡수율 측정	14
3.5 Strand의 인장시험	15
4. 결과 및 고찰	17
4.1 수분흡수율	17
4.2 각 수분환경별 흡수와 건조의 반복에 의한 수분 흡수율의 변화 ..	20
4.3 흡수 및 건조의 반복에 의한 수분 흡수율의 침지시간별 비교	27
4.4 수분흡수에 따른 strand의 인장강도의 변화	35
4.5 각 수분환경별 흡수와 건조의 반복에 의한 인장강도 변화	40
4.6 흡수 및 건조의 반복에 의한 인장강도의 침지시간별 비교	48
4.7 Strand 시험편의 파단면 관찰	51
5. 결 론	56
【참고문헌】	58

Effect of Degradation in the Moisture Environment and dry on the Mechanical Properties of Fiber Reinforced Composites

Sang-Dae Park

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

This Study has investigated about the effect of degradation in the moisture environment and dry on the mechanical properties of fiber reinforced composites. And we also investigated the effect of moisture absorption as a function of immersion time in various moisture environment such as sea water, tap water and distilled water at 80℃.

As a results, the rate of water absorption in fiber reinforced composite materials depended on immersion and dry time under repeat process of immersion and dry on all water environments. The increasing and decreasing value in the rate of water absorption was reduced very delicately as increasing primary immersion time.

The tensile strength of fiber reinforced composite materials decreased with increasing the rate of water absorption. In the case of glass fiber reinforced composite material, the increasing rate of tensile strength immersed and dried for 10days was lower than dry for 10days at 30 and 60 days, respectively

The decreasing tendency of tensile strength as a function of immersion and dry time was nearly similar to that as a function of immersion time in fiber reinforced composite materials.

1. 서 론

섬유강화 복합재료(Fiber Reinforced Composites)는 기존의 재료에 비하여 경량이며 우수한 비강도, 비탄성율, 내마모성, 내식성 등의 특징으로 인하여 항공·우주산업 분야를 비롯한 전기·전자재료, 토목·건축재료, 자동차, 선박, 군수산업, 생체재료, 의료기기분야 및 레저용품 분야로 다양하게 확대되고 있다. 특히 경량으로 인한 공사기간 단축과 우수한 내식성으로 인하여 전기 화학적 부식이 발생하는 금속재료를 대신하여 교량건설 및 해양구조물 등에서의 적용이 활발해지고 있다.

복합재료는 매트릭스와 강화재로 구성되며, 그 물성은 매트릭스와 강화재의 중간 물성을 나타낸다는 복합법칙에 의해 설명되어진다. 그러나 실제로는 이 복합법칙을 따르지 않는 경우가 상당히 발생한다. 이것은 복합재료가 매트릭스와 강화재의 특성 뿐 만 아니라 이들 계면의 결합력에 의해 많은 영향을 받기 때문이다.^{1~4)}

복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 응력, 변형, 에너지 등을 매트릭스 수지로부터 강화재로 전달하는 역할을 하는 중요한 부분으로, 계면의 결합력이 너무 낮으면 낮은 계면강도에 의해 지배되기 때문에 강화섬유가 재역할을 충분하게 하지 못하며 계면결합력이 너무 높으면 크랙전파에 대한 저항성이 낮아져 파괴인성이 저하될 것이다. 그러므로 계면의 특성은 실제 복합재료의 최종적인 기계적 물성을 좌우하는 큰 요소이다.^{5, 6)}

유리섬유 복합재료는 일반적으로 자외선 조사 또는 수분의 침투에 의하여 기계적 물성의 저하가 두드러지게 발생한다. 이는 강화섬유 자체의 물성 저하, 섬유와 매트릭스 수지 사이의 계면 열화 및 매트릭스 수지의 물성 저하가 동시에 일어난다고 보고되고 있다.^{7~9)}

지금까지 섬유강화 복합재료의 환경에 대한 내구성 시험으로, Ashbee⁷⁾ 등

은 유리섬유강화 복합재료를 사용한 흡습실험을 통하여 전체적인 흡습과 재료의 열화 메카니즘을 고찰하였고, Judd¹⁰⁾와 Loos¹¹⁾ 등은 탄소섬유와 에폭시수지로 제작한 복합재료로서 각각 void와 defect의 존재가 흡습에 미치는 영향과 해수와 증류수에서의 흡습과정에서 침지시간과 온도가 미치는 영향 등을 고찰하였다. 그 후에도 각종 수분환경에서의 연구는 최근까지 꾸준히 계속되어졌으며, 최근 J. Kim¹²⁾ 과 Song¹³⁾은 각각 유리섬유, 탄소섬유와 에폭시 복합재료로 섬유와 계면열화 현상을 기초로 증류수 환경에서 수분흡수에 의한 복합재료의 인장강도 변화와 섬유직경 및 표면처리가 수분흡수에 미치는 영향을 파악하였으며, Y. Kim¹⁴⁾ 등은 해수, 수돗물, 증류수 환경에서 복합재료의 수분흡수를 비교함과 동시에 건조를 통한 계면특성을 파악하였다.

그러나 각 수분환경에서의 기계적 성질의 비교가 아직 미흡하며, 침지와 건조의 반복과정에서 발생할 수 있는 기계적 특성의 변화에 대한 연구보고는 거의 없는 실정이다.

그래서 본 연구에서는 유리섬유 및 탄소섬유 Strand 인장시험편을 제작하여 80℃ 해수, 수돗물 및 증류수에 180일간 침지시켜 각 수분환경에 대한 수분흡수율과 인장강도를 비교하였으며, 10일~120일 사이의 구간에서 적당한 구간마다 10일간 상온에서 건조를 실시하여 침지 및 회복시간에 따른 인장시험과 흡수율을 5일을 주기로 측정하였고, 회복을 실시한 시험편의 재침지 10일, 재건조 10일 과정을 통하여 그 반복과정에서 발생할 수 있는 수분 흡수량과 인장강도의 변화를 비교 검토하였다.

2. 기초이론

2.1 복합법칙

섬유강화의 기본적인 메커니즘은 Fig. 1(a)에 나타낸 것과 같이 장섬유가 일정한 방향으로 배열하고 있는 구조를 갖는 일방향 복합재료(unidirectional composites)의 역학적 거동을 고찰하는 것으로 이해된다. 여기서 V는 구성 요소 재료의 체적함유율, f는 fiber, m은 matrix를 나타낸다. Fig. 1(a)의 복합구조는 Fig. 1(b)와 같이 섬유와 매트릭스를 단위 폭과 두께를 갖는 단순화된 모델로 나타낼 수 있다. Fig. 1(c)는 L방향으로 작용하는 응력을 표시하고 있다.

여기서, L방향으로 작용하는 복합재료의 평균 인장응력을 σ_L 이라 하면,

$$\sigma_L = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \dots\dots\dots (1)$$

단, void가 없다고 가정하면 섬유와 매트릭스의 체적 함유율은 다음 식과 같다.

$$V_f + V_m = 1 \dots\dots\dots (2)$$

여기서, 인장 탄성율을 E, 연신율을 ϵ_L 이라고 하면, Hooke의 법칙에 따라서

$$\sigma_L = E_L \epsilon_L, \sigma_f = E_f \epsilon_f, \sigma_m = E_m \epsilon_m$$
로 되기 때문에, 이것을 식 (2)에 대입하면

$$E_L = E_f V_f + E_m V_m \dots\dots\dots (3)$$

로 나타내어진다. 위 식은 각각 복합재료의 L방향의 인장응력 및 인장탄성율에 관한 복합법칙(rule of mixture)이다.

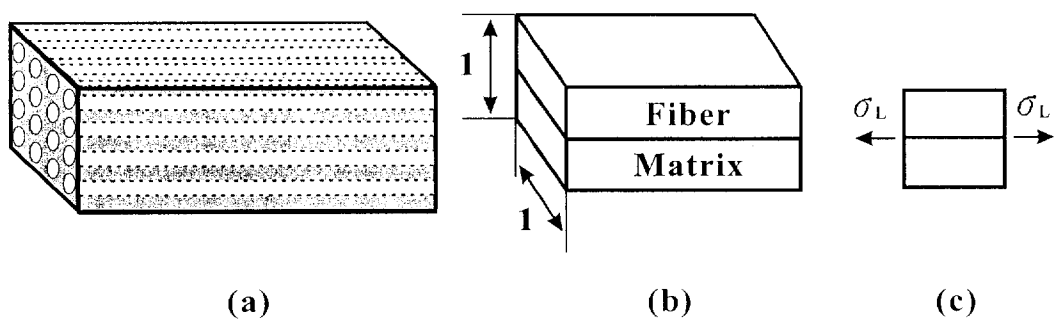


Fig. 1 Schematic of mechanical model of unidirection composites

2.2 흡수에 관한 메카니즘

수지에서 수분의 흡수는 매트릭스 수지의 free volume내로 물분자의 확산, micro, macro void에서의 모세관 현상에 의한 침투로 이루어지며, 확산 속도와 양은 수분의 온도, 시험편의 표면적과 질량의 비율, 수지의 특성에 따라 다르고, 계면접착의 정도에 따라 수분 흡수율이 다르다. 그리고 고분자의 가교밀도와 구조, 고분자와 물분자의 친화력, 분자사슬 간의 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와 밀접한 관계가 있다. 이렇게 수지 내부에 흡수된 수분은 크게 두 가지 형태로 존재할 수 있다. 가수분해 등과 같이 수지와의 화학적인 상태를 이루는 수분흡수와 free volume에 확산하여 팽윤되는 것과 같이 물리적인 상태를 이루는 수분흡수로 존재한다. 그리고, 흡수에 관한 메카니즘은 단기간 흡수와 장기간 흡수로 나눌 수 있는데, 단기간 흡수는 습전성(hydroelasticity)이 나타나며, 이는 계면이나 고분자 가교 사이에서 물분자가 축적되어 내부응력이 발생하는 가역적인 물리적인 현상이다. 장기간 흡수에서는 흡수와 수분의 방출을 반복하면서 잔류응력으로 인한 계면과 수지의 미세파괴를 가져온다. 그리고 이 구간에서는 화학적인 열화, 가소화도 나타나며, 이는 보다 많은 크레이징(crazing) 혹은 크랙킹(cracking)을 발생시킨다.

화학적인 열화는 고분자 결합의 가수분해 또는 수분에 의하여 용해되는 부분에서 발생하며, 이는 비가역적이고 회복되지 않는 영구적인 손상을 일으킬 수 있다.

2.3 Strand 인장강도 측정법

일방향 Strand 복합재료를 Fig. 1(c)와 같이 L방향으로 인장하여 섬유가 파단연선에 달했을 때, 매트릭스의 응력을 σ_m' 라고 하면, 복합재료의 σ_L 은 식 (4)와 같다.

$$\sigma_L = F_f V_f + \sigma_m' V_m \quad \dots\dots\dots (4)$$

이때, F_f 는 섬유의 인장강도이다.

실제로 σ_m' 가 F_f 보다 매우 작기 때문에 $F_f V_f + \sigma_m' V_m \approx F_f V_f$ 가 된다. 이를 토대로 복합재료의 σ_L 은

$$\sigma_L \approx F_f V_f \quad \dots\dots\dots (5)$$

가 된다. 그리하여 통상 strand의 인장시험시 단면적은 섬유의 단면적(A)으로 구하며 이는 식(6)과 같이 선밀도를 이용하여 구한다.

$$A = \frac{\text{linear density (g/cm)}}{\text{density (g/cm}^3\text{)}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

이때 strand의 인장하중을 F_L 이라고 하면, 최종적인 복합재료의 σ_L 은 다음과 같이 된다.

$$\sigma_L = \frac{F_L}{A} \quad \dots\dots\dots (7)$$

3. 실험

3.1 재료

본 연구에서 강화섬유는 E-glass fiber(ER270FW, 한국화이버(주))와 Carbon fiber(Acclan TZ-307, 태광산업(주))를 각각 사용하였으며, 그 물성을 Table. 1에 나타내었다.

Table. 1 Properties of fiber

	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)
E-glass fiber	13	2.57	1.5	77
Carbon fiber	6.8	1.8	3.5	250

매트릭스 수지로는 epoxy수지로서 주제가 Fig. 2와 같은 Diglycidyl ether of Bisphenol-A (DGEBA)[YD-128, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제와 경화촉진제는 Fig. 3과 같은 Nadic Methyl Anhydride(NMA)[KBH-1085, 국도화학(주)]와 Benzyl Dimethyl Amine(BDMA)[KBH-1086, 국도화학(주)]를 사용하였다. 그 물성은 Table. 2에 나타내었다.

Table. 2 Properties of matrix

	Density (g/cm^3)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)
Epoxy resin	1.25	90	350

Epoxy수지^{15~17)}는 두 개의 탄소원자와 한 개의 산소원자가 서로 환을 이루는 에폭시기를 함유하고 있는 수지로 우수한 기계적 물성, 내약품성, 전기절연성 및 기타재료와의 탁월한 접착성을 가지며, Phenol수지나 Polyester수지에 비하여 경화 후 수축정도가 낮은 특성이 있다. 그리고 경화제로는 산무수물계인 NMA를 사용하였는데 이는 범용 및 고강도용으로 많이 쓰이는 amine계 경화제보다 인체에 대한 독성이 적고 가사시간(pot life)이 길어 작업성이 우수하며, 또한 열안정성과 흡수저항성이 우수하다는 특성이 있다.

Resin

BPA(bisphenol-A) + ECH(Epichlorohydrine)

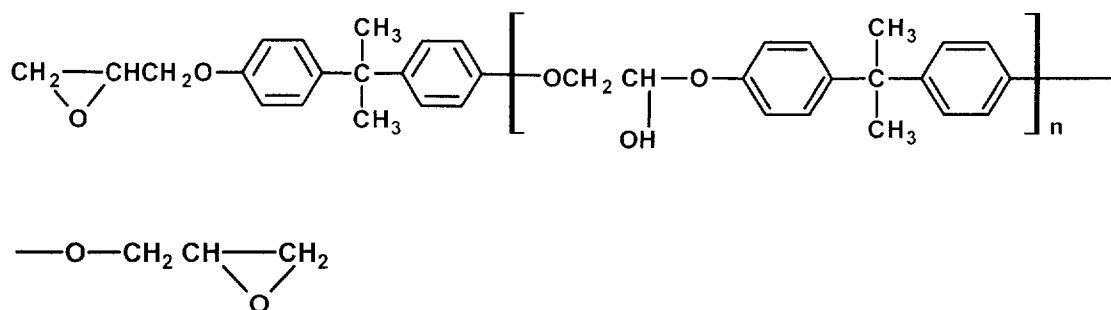
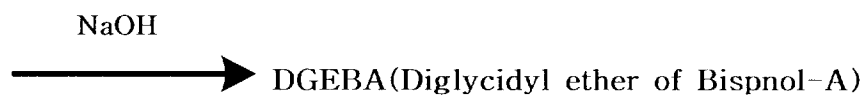
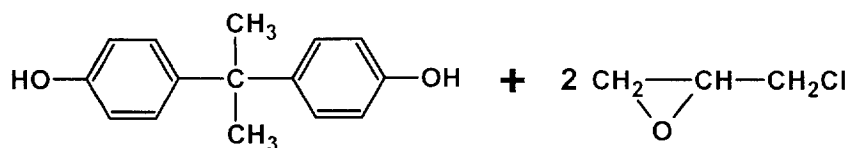
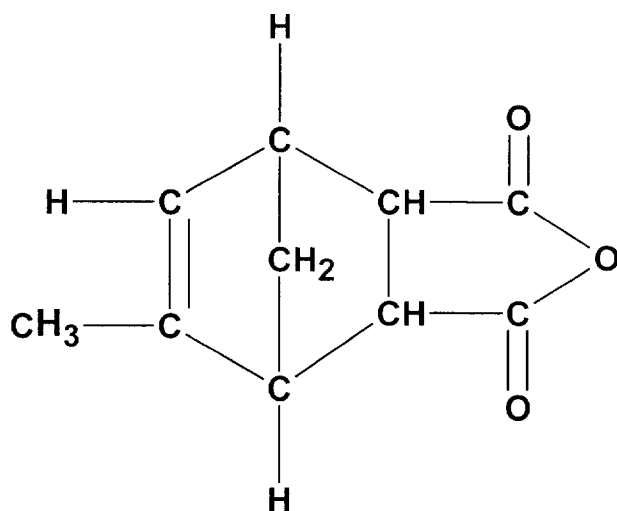


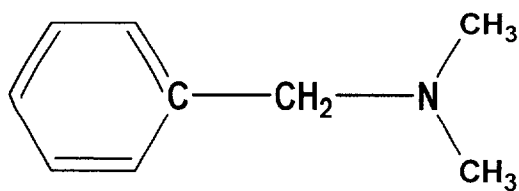
Fig. 2 Chemical formula of epoxy resin

Curing agent



NMA(Nadic Methyl Anhydride)

Catalyst



BDMA(Benzyl Dimethyl Amine)

Fig. 3 Chemical formula of curing agent and catalyst

3.2 시험편 제작

Strand 인장시험편을 만들기 위해 주재 DGEBA와 경화제 NMA 그리고 경화촉진제인 BDMA를 각각 100:90:2.5로 섞어 잘 혼합하여 void의 제거를 위해 10분간 80℃ 분위기에서 진공 탈포시켜 resin bath를 준비하였다. 준비된 bath 위에 fiber bundle을 자중에 의해 충분히 함침시켜 Fig. 4과 같이 유리 orifice를 통과시켜 잉여 수지를 제거하고 철재로 제작된 틀에 담아 130℃에서 1시간, 150℃에서 2시간 후경화시킨 후 인장시험편을 제작하였다. 이때 orifice의 구경은 섬유함유율이 40~50 wt.%가 되도록 조절하였고, 수지의 점도를 낮추기 위해 heater를 사용하여 bath의 온도를 70℃정도로 유지하였다. 제작된 시험편 중 시편의 표면에 수지방울이 맺혀 있거나 섬유의 배열상태가 나쁜 것은 제외하고 양호한 시험편만을 골라 시험하였다.

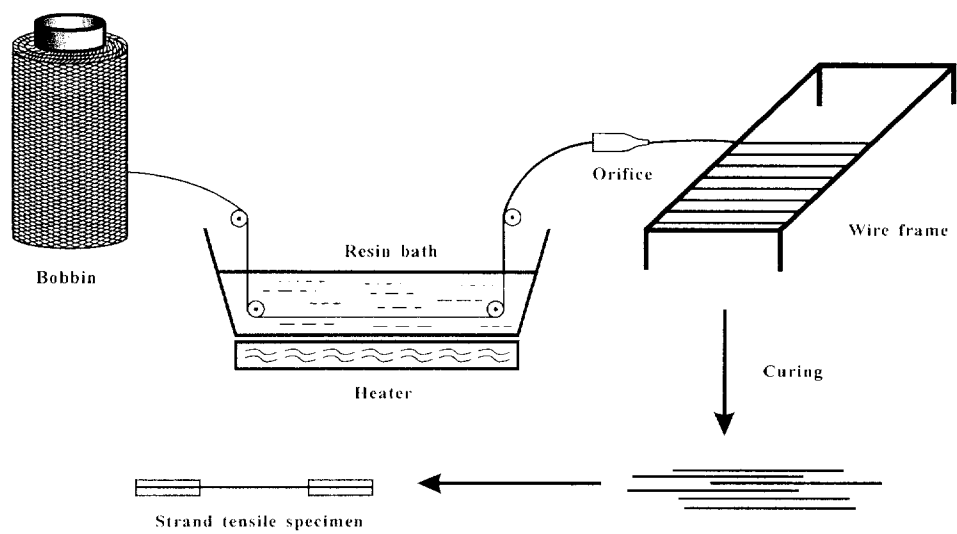


Fig. 4 Making procedures of tensile specimen

3.3 Hydrothermal exposure & dry

각 섬유의 strand 시험편을 해수, 수돗물, 증류수가 담긴 유리 용기에 침지시켜 80℃의 oven에 넣고 180일까지 유지시키면서 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180일 간격으로 침지시간에 따라 흡수율을 측정하였고 유리섬유 strand는 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180일 간격으로, 탄소섬유 strand는 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 120, 180일 간격으로 인장시험을 실시하였다.

회복과정은 유리섬유 strand의 경우 10, 30, 60, 120일, 탄소섬유 strand의 경우 10, 60, 120일 사이의 각 구간마다 10일간 상온에서 건조를 실시하여 침지 및 건조시간에 따른 인장시험과 흡수율을 5일을 주기로 측정하였다. 건조를 실시한 시험편은 재침지 10일, 재회복 10일 과정을 통하여 그 반복과정에 의한 영향도 살펴보았다.

3.4 수분 흡수율 측정

수분 흡수율 측정은 시험편 표면의 수분을 제거한 후 0.0001g의 정밀도를 가진 전자저울을 사용하였으며 수분 흡수율(%)은 아래의 (8)식으로 구하였다.

$$W(\%) = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (8)$$

여기서, W는 수분흡수율, W_i 는 흡습 후의 시험편의 무게, W_0 는 흡습 이전 80℃에서 72시간 건조시킨 시험편의 초기무게이다.

3.5 Strand의 인장시험

Fig. 5는 strand의 시험편 개략도를 나타낸 것이다. Strand의 양쪽 끝에 2cm × 5cm 크기의 알루미늄 탭을 5분경화제로 접착시켜 인장시험기에 고정시킬 때 시험편에 손상이 생기지 않도록 하였으며, Strand 인장시험은 500kg 용량의 인장시험기를 사용하여 gauge length는 100mm로 하였으며 cross head speed는 2mm/min로 각 조건당 10개씩의 시험을 실시하였다.

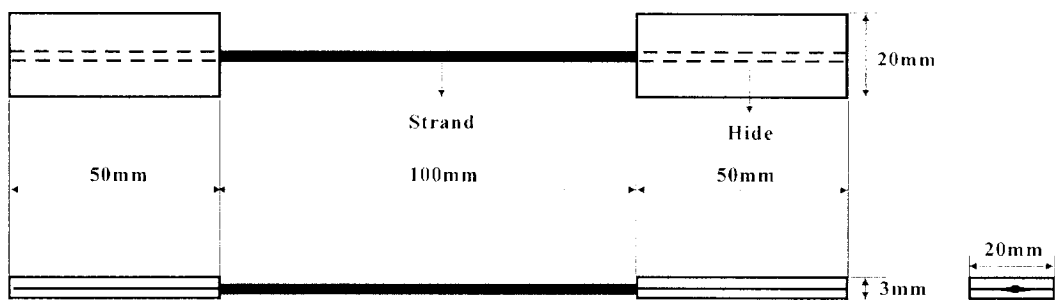


Fig. 5 Schemetic of the strand specimen

4. 결과 및 고찰

4.1 수분흡수율

Fig. 6은 온도 80℃의 해수를 비롯하여 수돗물, 증류수 환경에서 침지시간에 따른 유리섬유 strand 시험편의 수분흡습율을 나타내었다. 전체적으로 시간이 경과함에 따라 흡습량이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 특히 10일까지 급격한 증가를 보였고 180일이 지난 시점에서도 흡습량이 포화에 도달하지는 않은채 완만하게 증가하였다.

수분 환경에 따른 수분흡습량을 비교하면 전체적으로 해수, 수돗물, 증류수 순으로 차이가 나타났다. 물론 증류수의 물분자 cluster가 해수나 수돗물보다 매우 작아서 물분자 확산에 의한 흡습량이 보다 증가한다고 예상할 수 있지만, 실제 실험에서는 해수와 수돗물 환경이 증류수 환경보다 흡습량이 증가하였다. 이는 해수나 수돗물에서만 존재하는 용존이온이나 이물질 등이 수분흡습량에 영향을 미치는 것으로 판단된다¹⁴⁾.

Fig. 7은 온도 80℃의 해수를 비롯하여 수돗물, 증류수 환경에서 침지시간에 따른 탄소섬유 strand 시험편의 수분흡습율을 나타내었다. Fig. 6의 유리섬유의 경우와 거의 동일한 경향을 나타내었다.

그러나, 전 구간에서 탄소섬유 시험편이 유리섬유 시험편보다 흡습율이 높았으며, 각 환경에서의 흡습율의 편차도 증가하였다. 이는 탄소섬유의 직경과 밀도가 유리섬유보다 작기 때문에 시험편 단위 중량당 존재하는 계면의 면적이 증가한 결과라고 볼 수 있다.

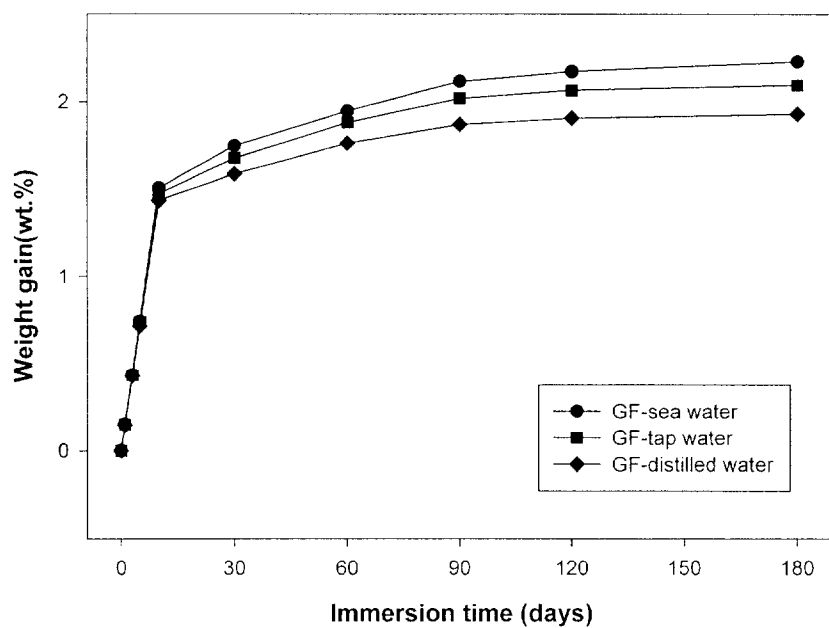


Fig. 6 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in the various water environment at 80°C

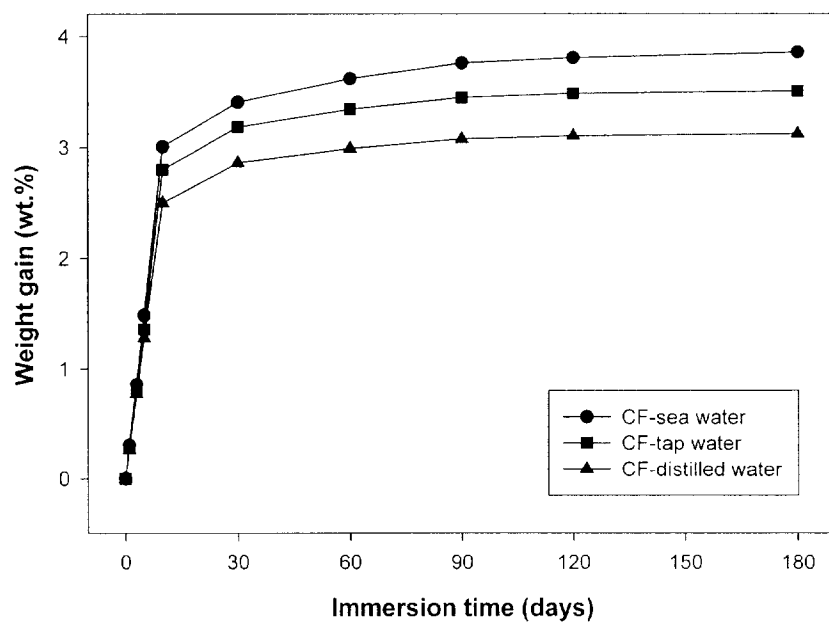


Fig. 7 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in the various water environment at 80°C

4.2 각 수분환경별 흡수와 건조의 반복에 의한 수분 흡수율의 변화

Fig. 8~10은 해수, 수돗물, 증류수 환경에서 각각 10일, 30일, 60일, 120일 침지시킨 유리섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 각 수분환경별로 나타낸 것이다. 모든 수분환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분흡수율의 변화는 거의 침지 및 건조 시간에 비례하여 증가 또는 감소하였다. 그러나 초기 침지시간에 경과에 따른 수분흡수율의 증감폭은 아주 미세하게 감소하였다. 이는 10일 가량 침지한 시험편들이 수분흡수에 의하여 급격히 화학적 형태의 결합이 진행된 상태이기 때문에 침지나 건조에 의한 수분흡수율은 매트릭스나 계면의 free volume에 확산되어 물리적인 형태의 결합으로 존재하는 수분의 양에 의존한다고 볼 수 있다.

Fig. 11~13은 해수를 비롯한 수돗물, 증류수 환경에서 각각 10일, 60일, 120일 침지시킨 탄소섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 각 수분환경별로 나타낸 것이다. 모든 수분환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분흡수율의 변화는 유리섬유의 경우와 마찬가지로 거의 침지 및 건조 시간에 비례하여 증가 또는 감소하였다. 그러나 탄소섬유 strand의 경우 건조, 재침지 및 재건조 과정에서의 수분흡수율의 변화는 유리섬유 strand에 비하여 소폭으로 증가, 감소하였다.

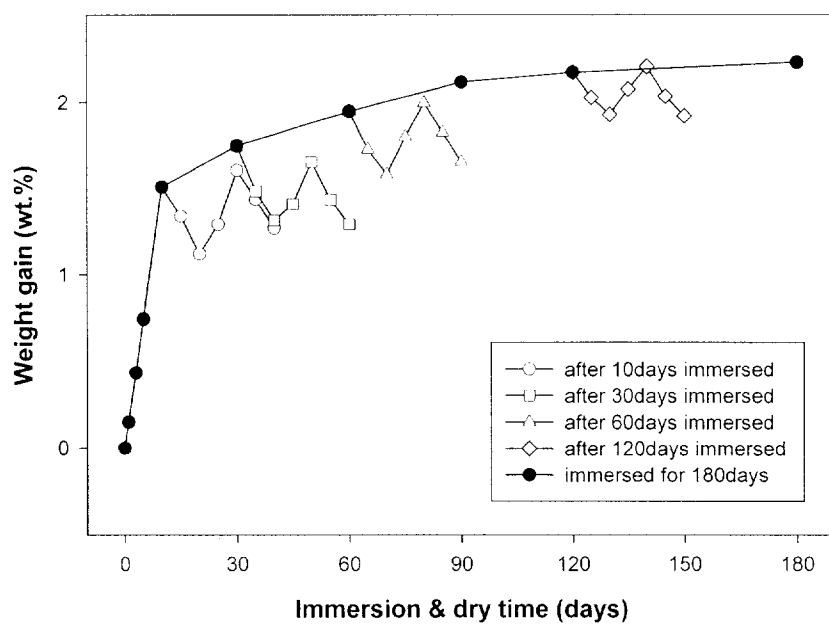


Fig. 8 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in sea water at 80°C and dry time in air at 25°C

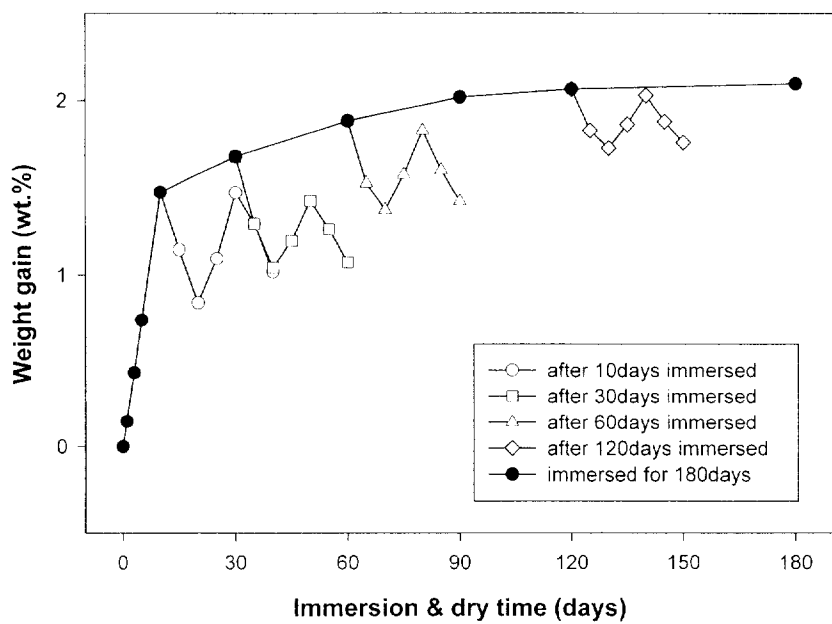


Fig. 9 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in tap water at 80°C and dry time in air at 25°C

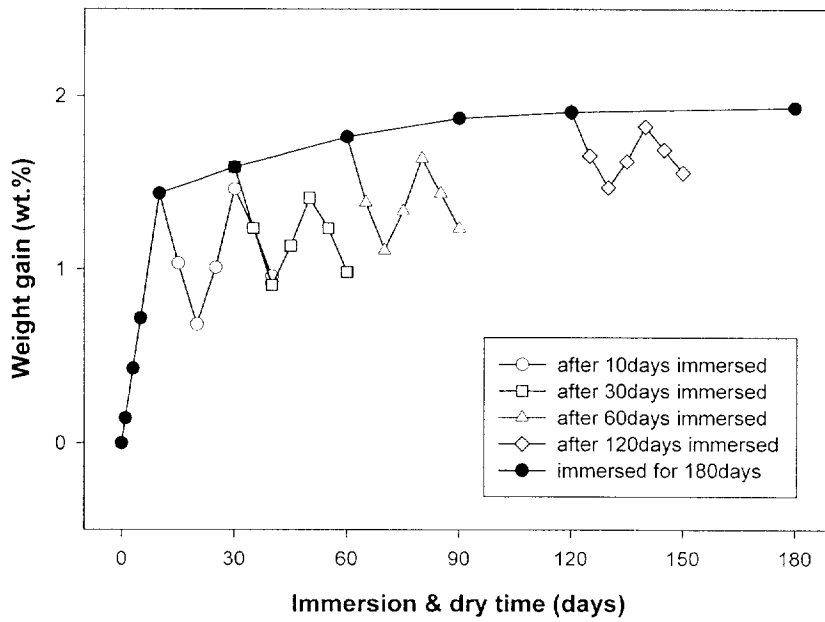


Fig. 10 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C

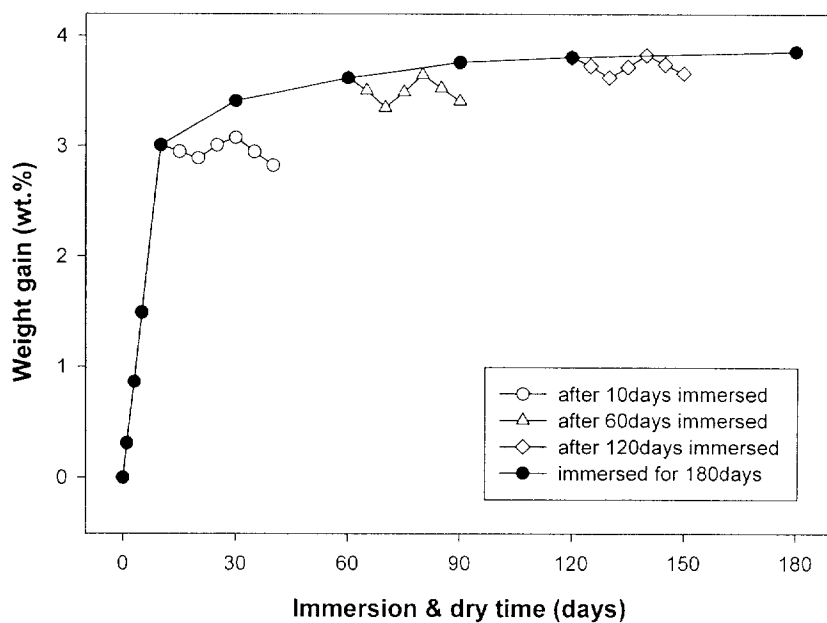


Fig. 11 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea water at 80°C and dry time in air at 25°C

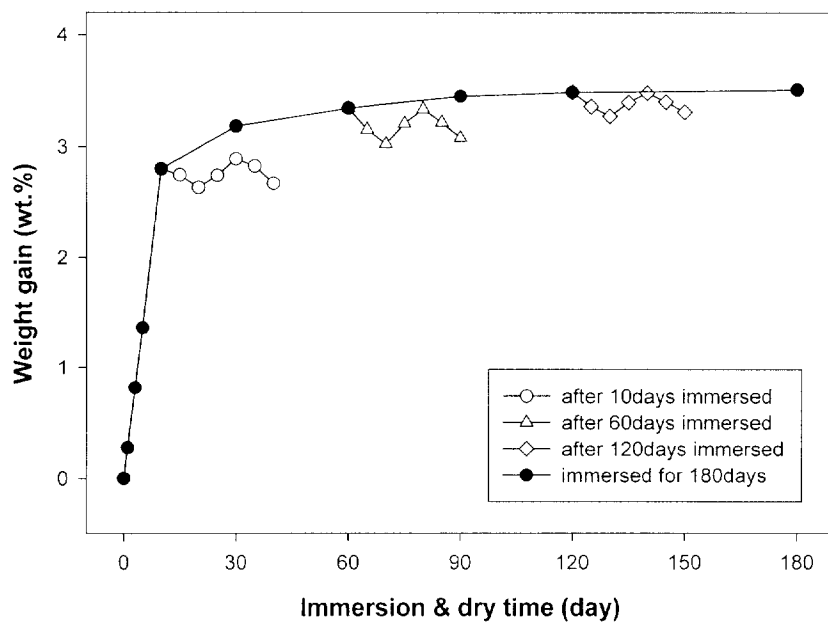


Fig. 12 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in tap water at 80°C and dry time in air at 25°C

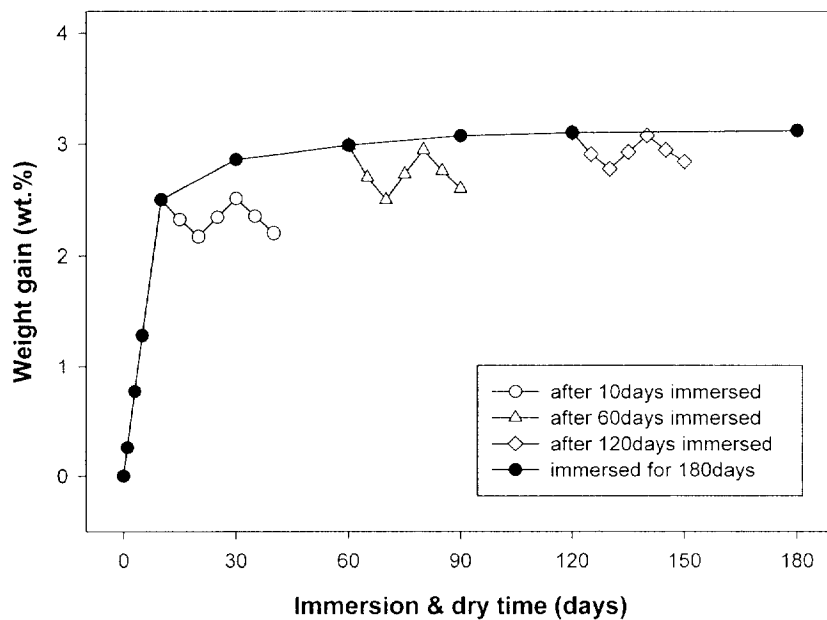


Fig. 13 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C

4.3 흡수 및 건조의 반복에 의한 수분 흡수율의 침지시간별 비교

Fig. 14~17은 10일, 30일, 60일, 120일 침지시킨 유리섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 해수에서의 침지 및 건조시간에 대한 흡수율의 변화가 증류수에 비해서 비교적 완만한 변화를 보이고 있다. 이는 해수에 존재하는 용존이온과 이물질 등에 의해 물분자의 확산이 지연되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 10일, 30일, 60일, 120일을 비교해 볼 때 초기 침지시간이 증가할수록 증류수 환경의 경향이 해수와 비슷해지고 편차가 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이것은 초기 침지시간의 경과로 매트릭스와 결합되어진 수분의 양이 점점 증가하여 증류수에서의 재침지 및 재건조에 의한 등락폭이 감소하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 18~20은 10일, 60일, 120일 침지시킨 탄소섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 유리섬유의 경우와 마찬가지로 전체적으로 해수에서의 침지 및 건조시간에 대한 흡수율의 변화가 증류수에 비해서 비교적 완만한 변화를 보이고 있으며, 초기 침지시간이 60일인 경우부터 거의 같은 폭의 흡수와 건조를 행하고 있다. 이것도 유리섬유와 동일한 영향이라고 판단된다.

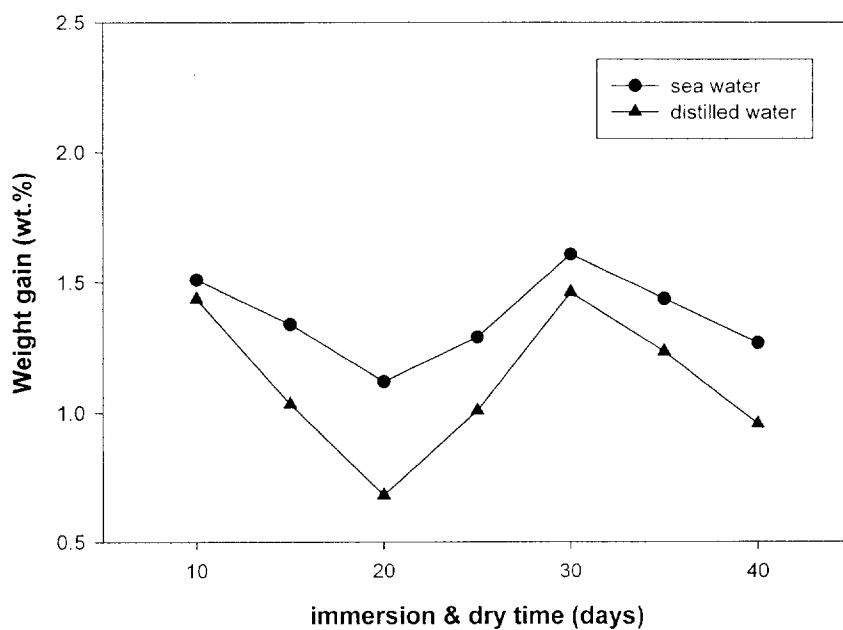


Fig. 14 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 10 days

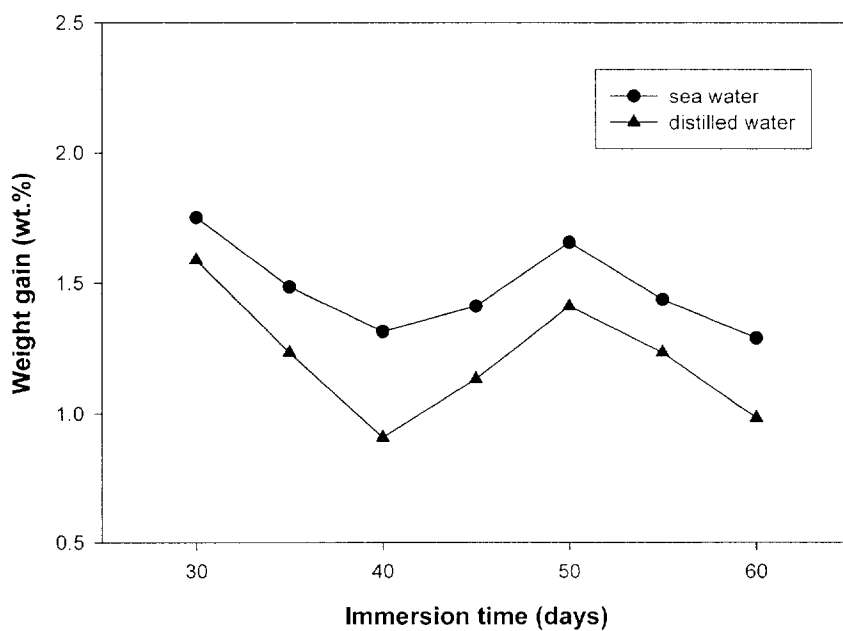


Fig. 15 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 30 days

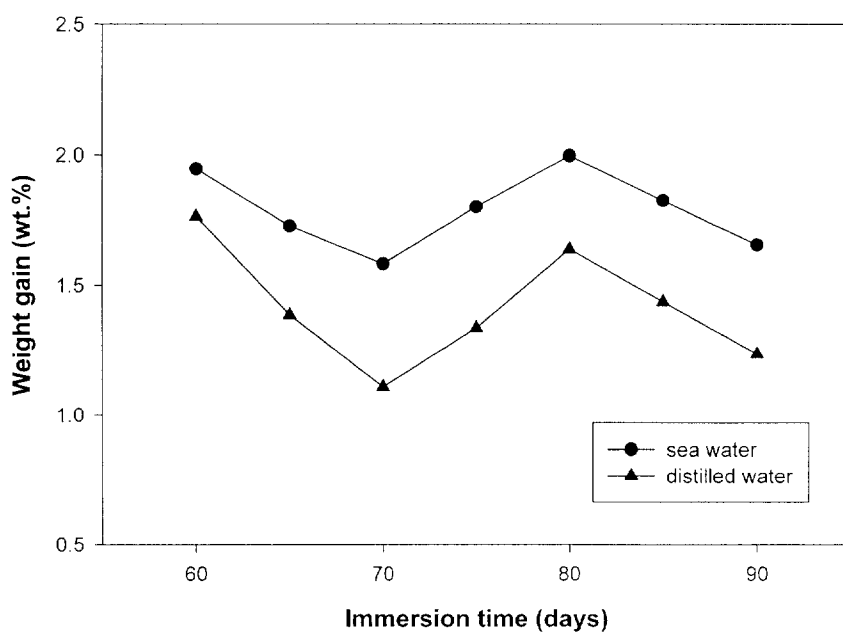


Fig. 16 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 60 days

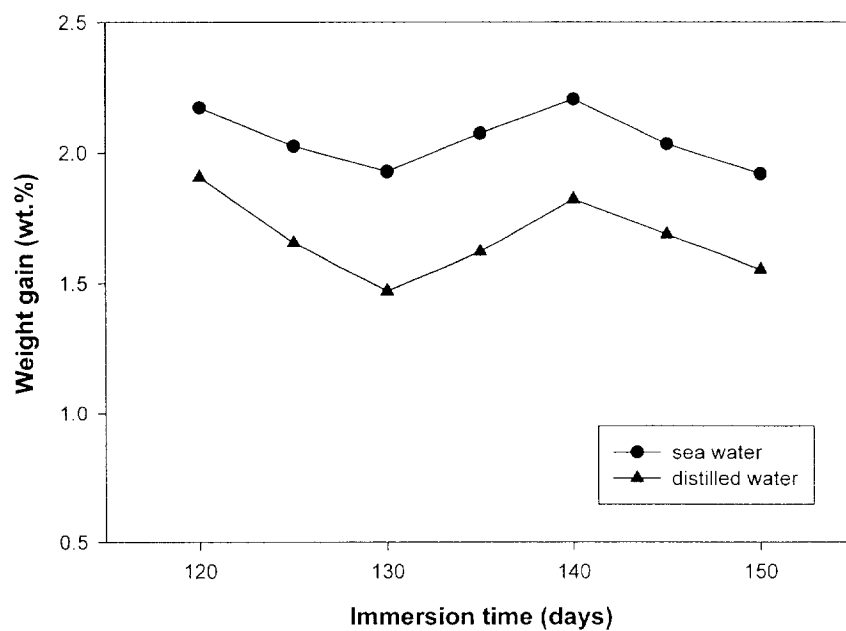


Fig. 17 Weight gain of glass fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 120 days

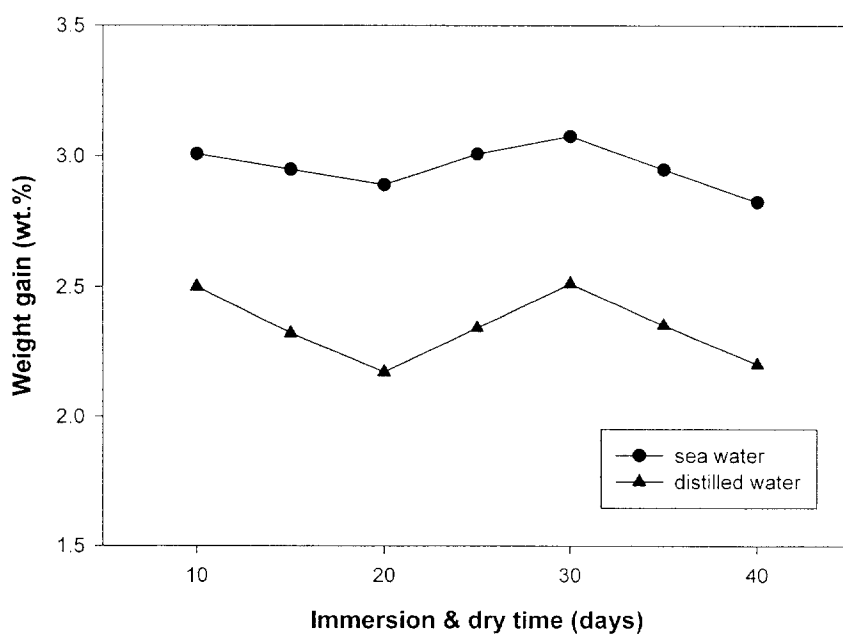


Fig. 18 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 10 days

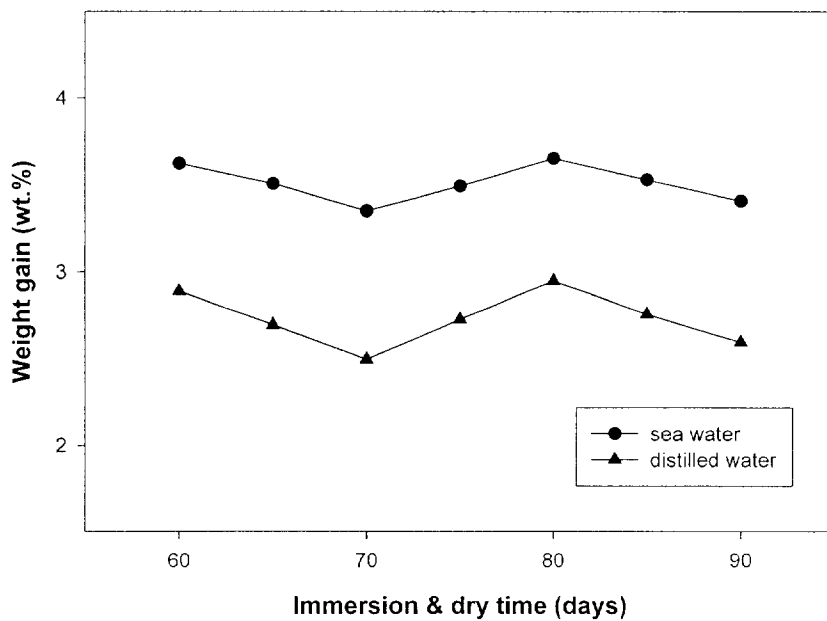


Fig. 19 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 60 days

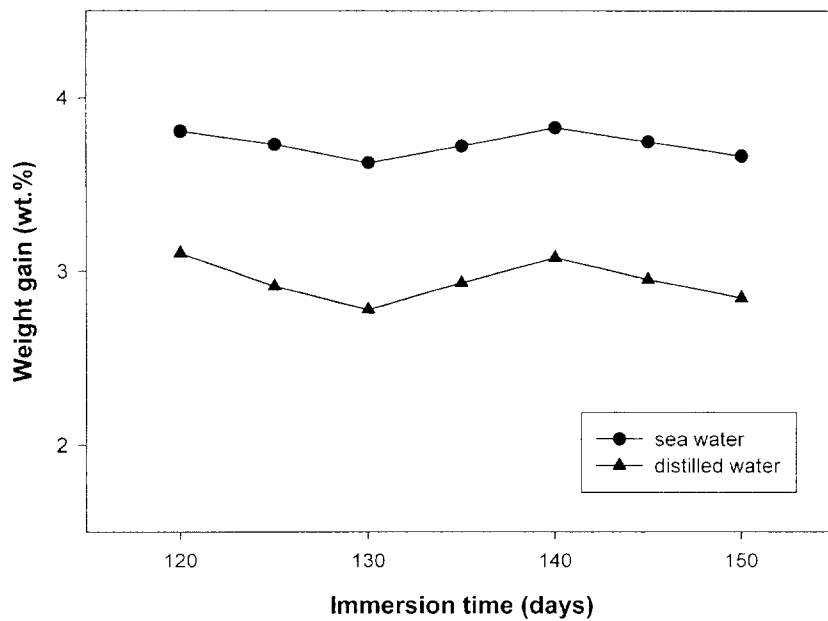


Fig. 20 Weight gain of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 120 days

4.4 수분흡수에 따른 strand의 인장강도의 변화

Fig. 21~22는 온도 80℃의 해수를 비롯하여 수돗물, 증류수 환경에서 침지 시간에 따른 유리섬유 및 탄소섬유 strand 시험편의 인장강도를 나타내었다. 전체적으로 시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하였으며, 특히 10일까지 급격한 감소를 보였다.

Fig. 23은 섬유 함유율에 따른 유리섬유 및 탄소섬유 strand 시험편의 인장강도를 나타낸 것이다. 섬유함유율이 40~50(wt.%)로 유지된 상태에서 나타난 각 섬유 strand의 인장강도는 거의 비슷하였다.

Fig. 24는 온도 80℃의 해수를 비롯하여 수돗물, 증류수 환경에서 침지 시간에 따른 유리섬유와 탄소섬유 strand 시험편의 인장강도를 비교하기 위하여 강도의 변화를 초기값에 대한 백분율로 나타내었다. 탄소섬유 strand의 경우 10% 미만의 감소를 가져왔지만, 유리섬유 strand의 경우 40%의 감소를 가져왔다. 유리섬유 strand가 탄소섬유 strand에 비하여 인장강도의 감소가 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 23과 같이 섬유함유율에 따른 인장강도의 차이가 크게 나지 않기 때문에 섬유함유율에 따른 차이라고 볼 수 없고, 첫째로 매트릭스의 열화가 포화에 달하는 상황에서 섬유와 수지사이의 계면이 열화되는 정도의 차이에 의해서 발생하는 것이라고 볼 수 있으며, 둘째로 유리섬유의 경우 수분과 접촉하게 되어 알칼리성분이 수분의 수소이온과의 교환 반응에 의해 용출되며 이러한 용출현상에 의해서 유리섬유가 침식되어서 발생하는 원인도 작용하는 것이라고 판단된다.

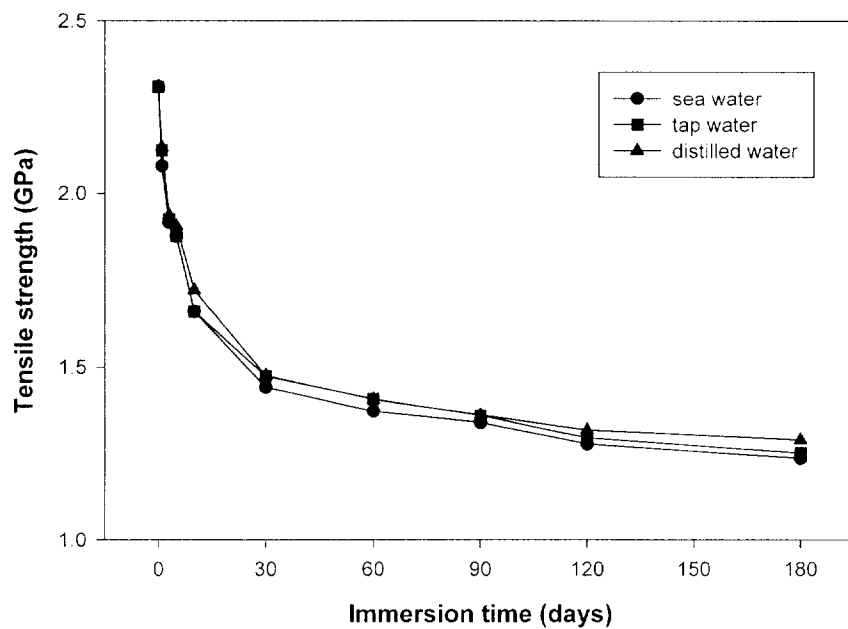


Fig. 21 Tensile strength of glass fiber strand as a function of immersion time in the various water environment at 80°C

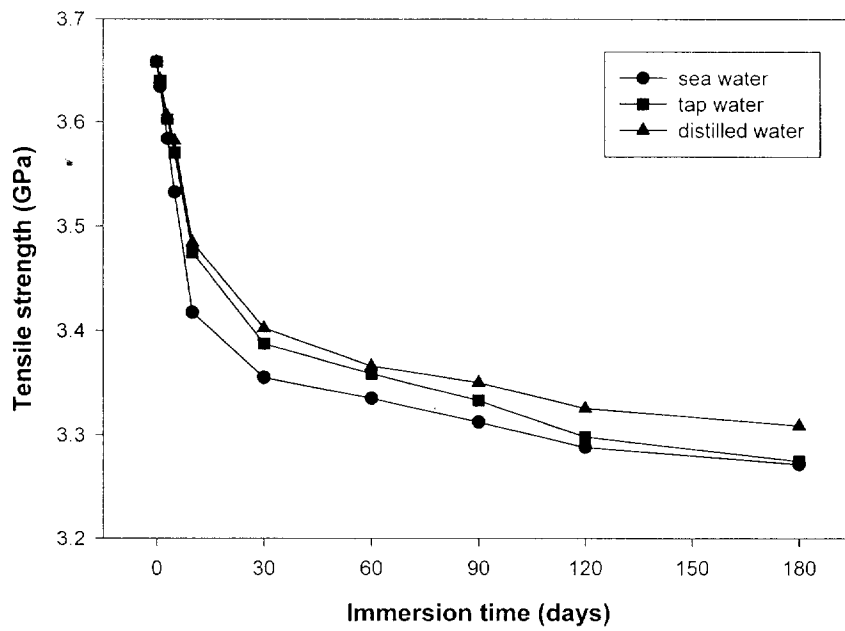


Fig. 22 Tensile strength of carbon fiber strand as a function of immersion time in the various water environment at 80°C

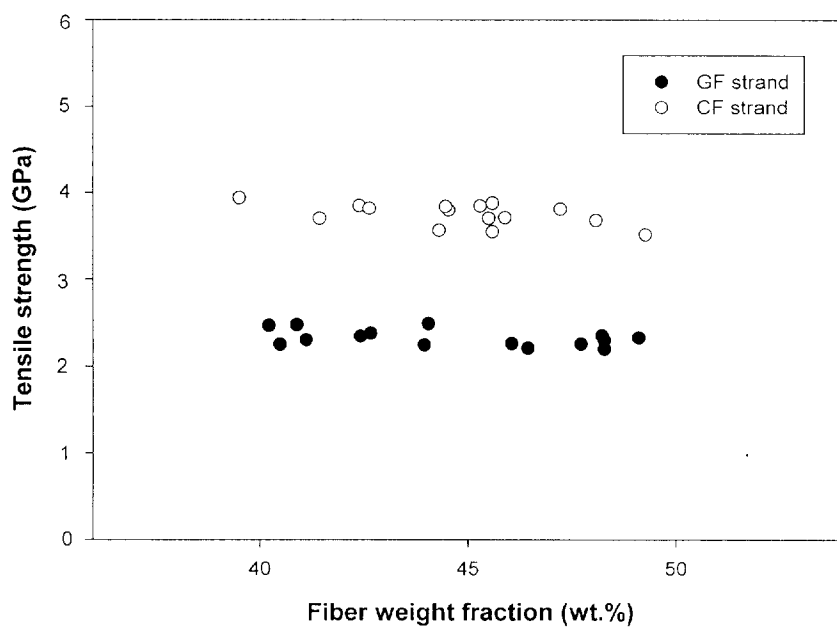


Fig. 23 Tensile strength of fiber strand as a function of fiber weight fraction

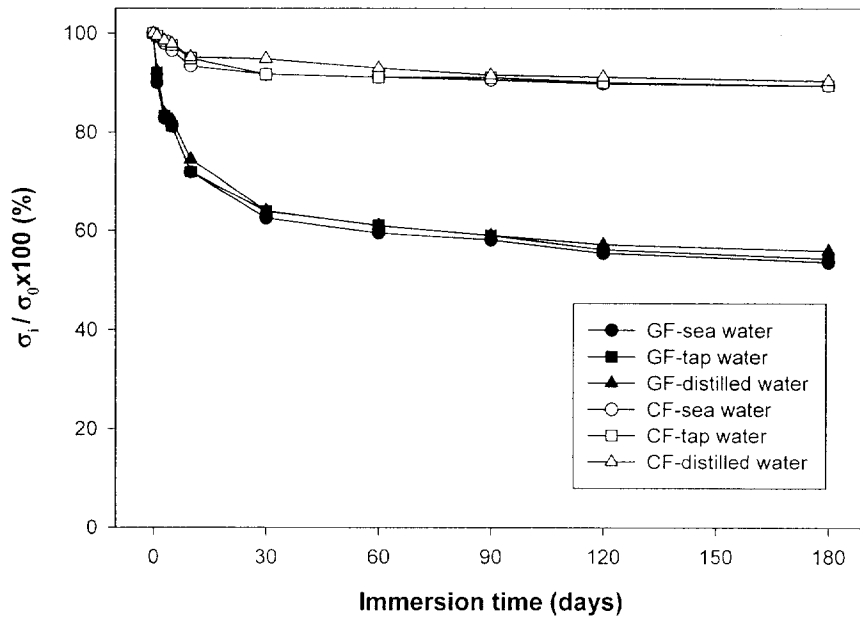


Fig. 24 Percent of tensile strength of fiber strand as a function of immersion time in the various water environment at 80°C

4.5 각 수분환경별 흡수와 건조의 반복에 의한 인장강도 변화

Fig. 25~30은 10일, 30일, 60일, 120일 침지시킨 유리섬유 strand 시험편과 10일, 60일, 120일 침지시킨 탄소섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 모든 수분환경의 건조, 재침지 및 재건조 과정에서 수분흡수율의 변화는 거의 시간에 비례하여 침지시 감소, 건조시 증가하였다.

세부적으로 흡수 및 건조의 반복과정에서 나타난 결과는 모든 수분환경에서 유리섬유 strand의 경우 10일간 1차 침지 이후 10일간 건조시 대략 건조전의 2% 정도의 인장강도의 증가를 가져왔으며, 그 후 10일간 침지시 대략 1차 건조 후의 8~9% 정도의 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차 건조 시켰을 때 대략 2차 침지의 4% 정도의 인장강도의 증가를 보였다. 30일, 60일, 120일간 1차 침지 이후에는 10일간 건조시 대략 건조전의 8~10% 정도의 인장강도의 증가를 가져왔으며, 그 후 10일간 침지시 대략 2차 침지전의 9~10% 정도의 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차 건조 시켰을 때 대략 2차 건조전의 5~6% 정도의 인장강도의 증가를 보였다.

탄소섬유 strand의 경우 10일, 60일간 모두 1차 침지 이후 10일간 건조시 대략 건조전의 5% 정도의 인장강도의 증가를 가져왔으며, 그 후 10일간 침지시 대략 1차건조 후의 3~4% 정도의 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차건조 시켰을 때 대략 2차 침지의 3~5% 정도의 인장강도의 증가를 보였다.

초기 침지시간 10일인 유리섬유 strand의 경우가 초기 침지시간 30일 또는 60일인 경우보다 1차 건조후 인장강도의 회복율이 낮은 경향을 볼 수 있다. 이는 침지시간 10일 시점이후로 계면의 열화 및 회복은 거의 비슷한 경향을 보이지만, 10일 시점까지 수분에 의한 알칼리 성분의 용출현상에 의하여 유리 섬유 자체가 침식되어 열화되는 속도가 빨라서 상대적으로 회복이 가능한 계

면영역이 관여하는 부분이 감소하여 발생한 현상이라고 사료된다¹⁸⁾.

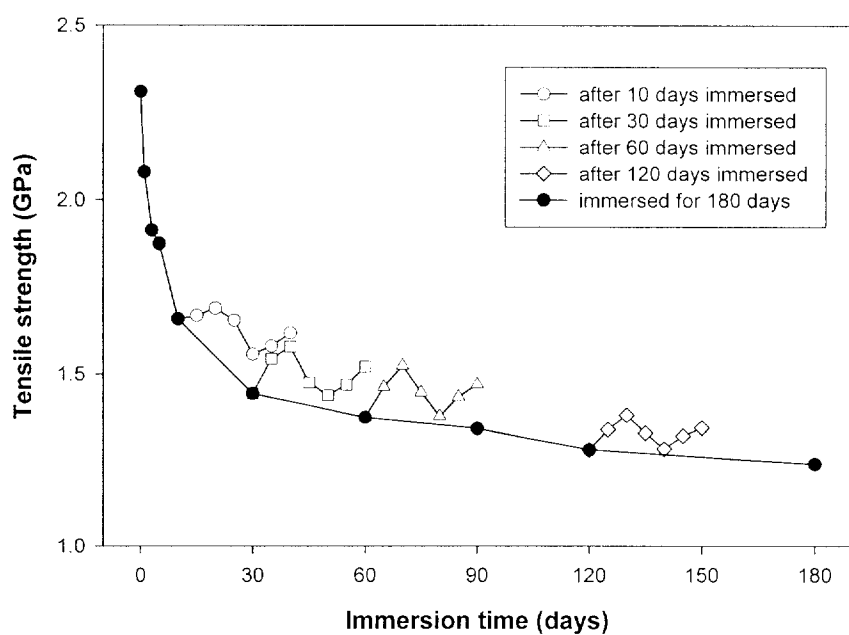


Fig. 25 Tensile strength of glass fiber strand as a function of immersion time in sea water at 80°C and dry time in air at 25°C

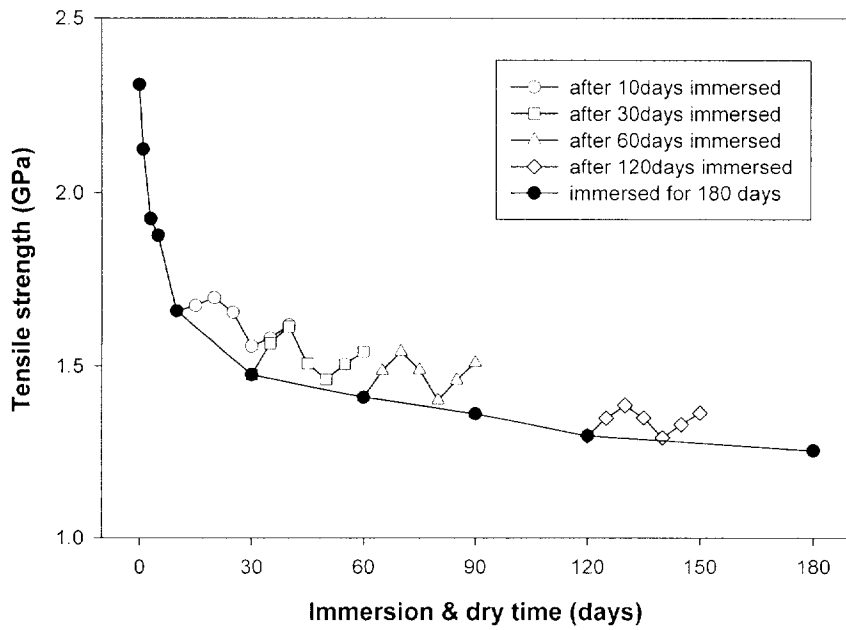


Fig. 26 Tensile strength of glass fiber strand as a function of immersion time in tap water at 80°C and dry time in air at 25°C

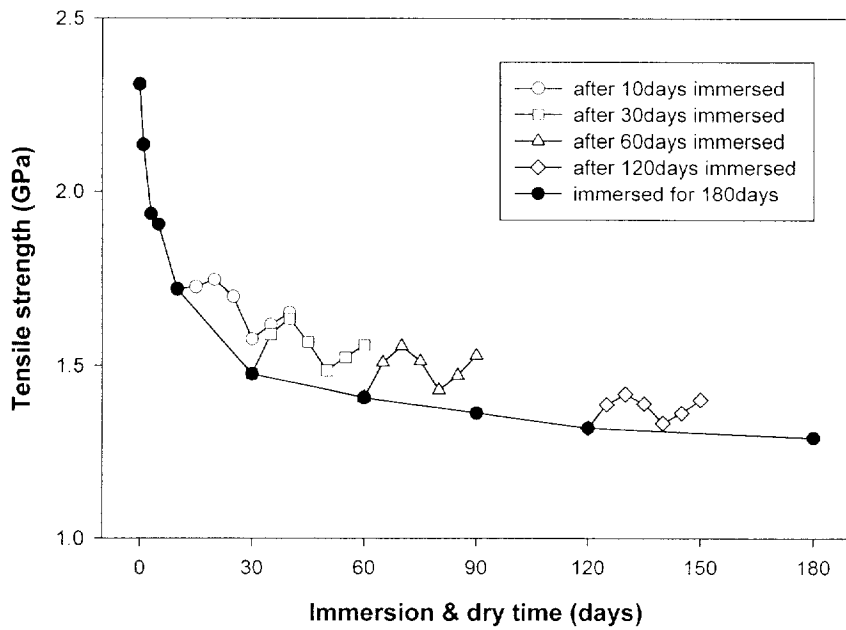


Fig. 27 Tensile strength of glass fiber strand as a function of immersion time in distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C

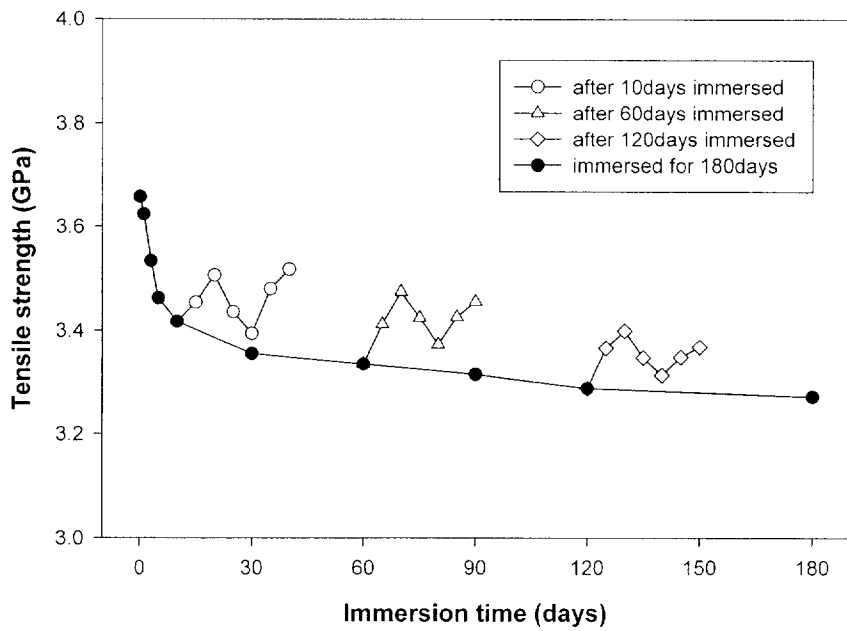


Fig. 28 Tensile strength of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea water at 80°C and dry time in air at 25°C

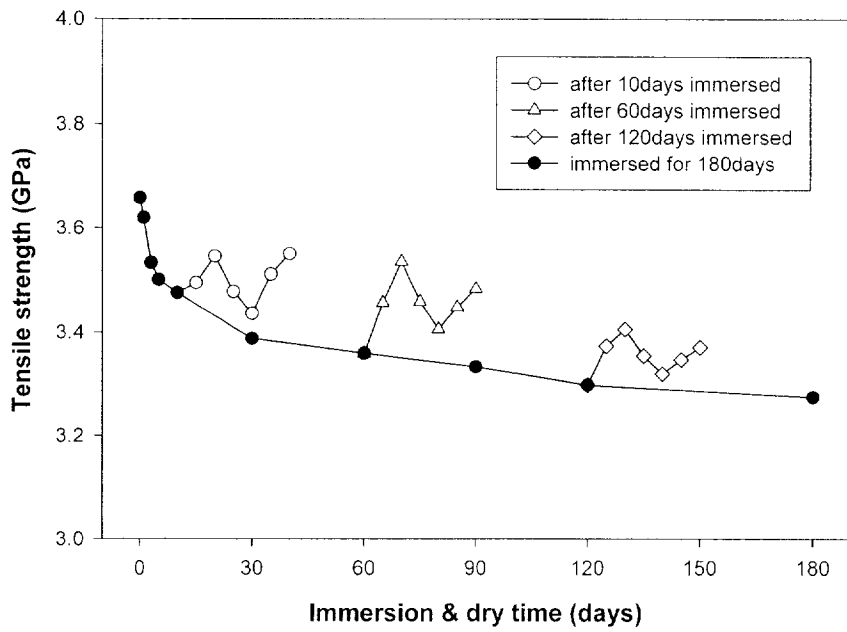


Fig. 29 Tensile strength of carbon fiber strand as a function of immersion time in tap water at 80°C and dry time in air at 25°C

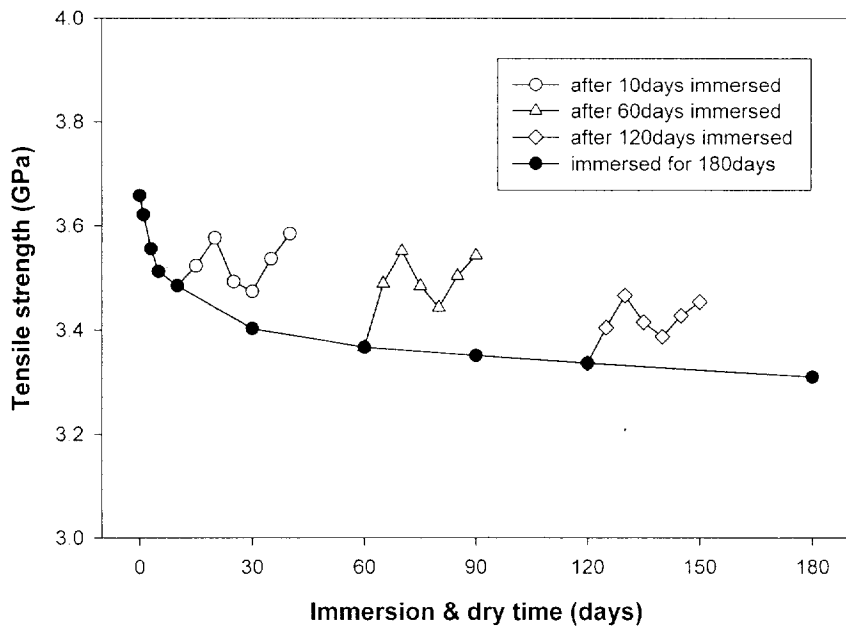


Fig. 30 Tensile strength of carbon fiber strand as a function of immersion time in distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C

4.6 흡수 및 건조의 반복에 의한 인장강도의 침지시간별 비교

Fig. 31은 10일, 30일, 60일, 120일 침지시킨 유리섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 10일, 30일, 60일, 120일을 비교해 볼 때 열화와 건조를 반복은 하고 있지만, 기본적인 열화정도에 의해 최종적인 인장강도는 감소하고 있다. 그리고 해수에서의 침지 및 건조시간에 대한 인장강도의 변화가 증류수에 비해서 비교적 완만한 변화를 보이고 있는데, 이는 흡습실험과 마찬가지로 해수에 존재하는 용존이온과 이물질 등에 의해 물분자의 확산이 지연되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 32은 10일, 60일, 120일 침지시킨 탄소섬유 strand 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재침지, 재건조를 행하였을 때 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 열화와 건조를 반복은 하고 있지만, 10일 이후부터 흡습과 인장강도의 변화가 크게 없기 때문에 최종적인 인장강도의 감소도 거의 나타나지 않는다. 그리고 해수와 증류수에서의 침지 및 건조시간에 대한 인장강도의 변화를 비교해볼 때 거의 유사한 차이를 보이면서 열화와 회복을 반복한다. 이는 탄소섬유 strand의 경우 10일 이후부터는 수분침투로 인한 섬유가 손상되는 영향이 작고 단지 흡습실험에서 나타난 바와 같이 해수에 존재하는 용존이온과 이물질 등에 의해 물분자의 확산이 지연되어 발생한 차이만 나타난 것으로 생각된다.

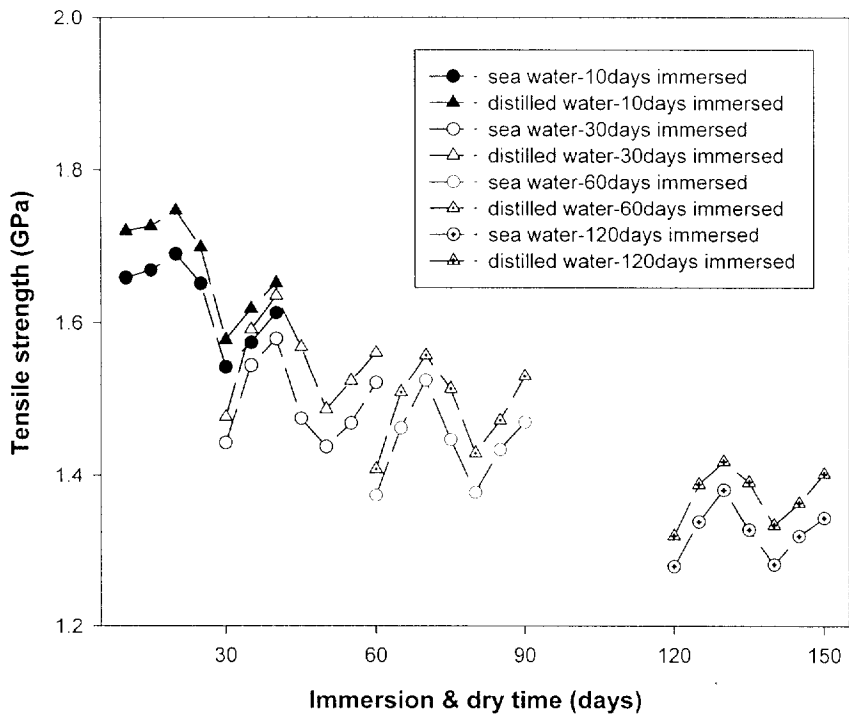


Fig. 31 Tensile strength of glass fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 10, 30, 60 and 120 days

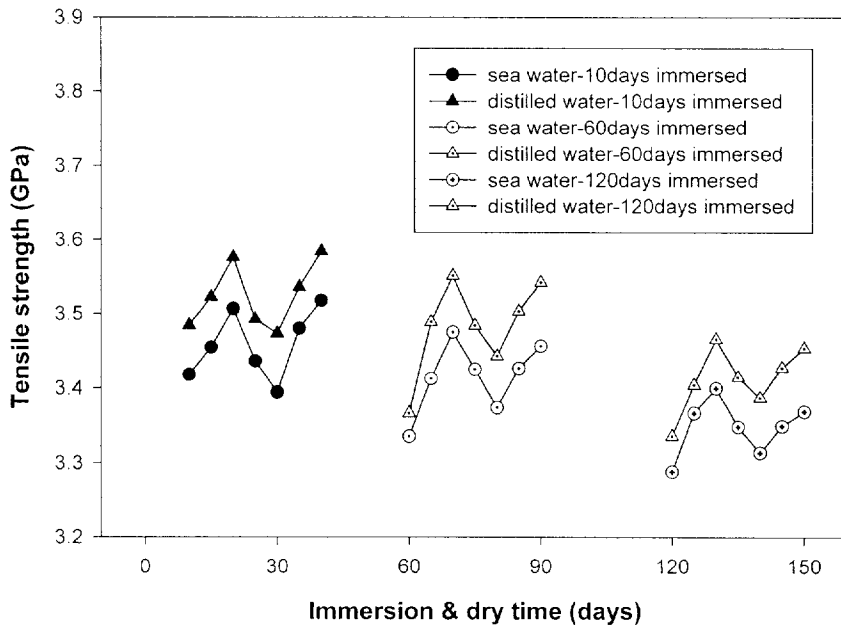


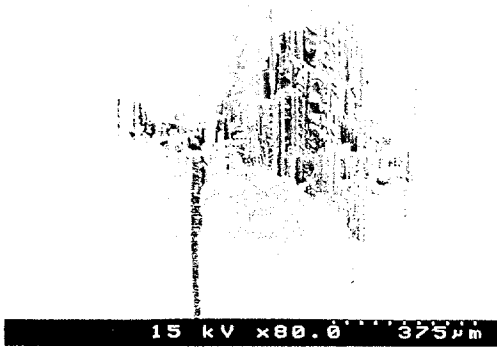
Fig. 32 Tensile strength of carbon fiber strand as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 10, 60 and 120 days

4.7 Strand 시험편의 파단면 관찰

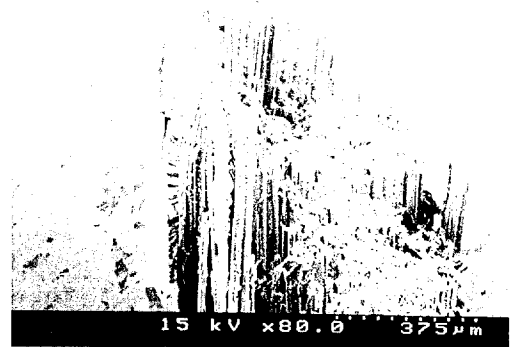
Fig. 33~34는 일정기간 해수에 침지시킨 각 strand 시험편의 인장시험 후의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 일반적으로 매트릭스 수지와 섬유와의 계면전단강도가 작은 복합재료일수록 파단면에 pull-out 되는 섬유의 길이가 길어진다는 보고가 있다.

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

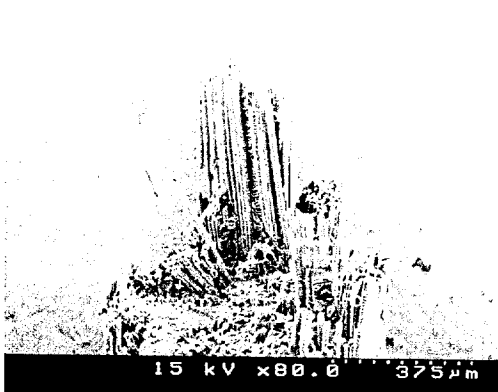
Fig. 35~36은 해수에 60일간 침지시킨 각 strand 시험편의 건조, 재침지 및 재건조시킨 후에 인장시험을 실시하여 그 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 일정기간 침지시킨 시험편을 건조시켰을 때 인장강도가 회복되는 결과와 마찬가지로 pull-out 길이가 짧아지고, 다소 표면에 부착되어 있는 매트릭스 수지가 증가한다는 사실을 알 수 있다. 이것은 일정기간 건조로 인하여 계면의 회복이 가능하다는 것으로 판단된다. 그리고 재침지와 재건조를 실시함에도 침지시 열화, 건조시 회복되는 양상을 그대로 나타내고 있다는 것을 볼 수 있다.



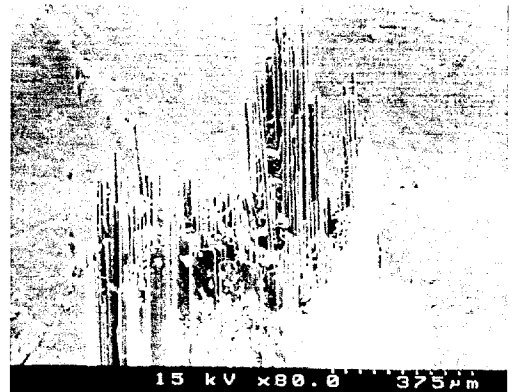
(a)



(b)



(c)



(d)

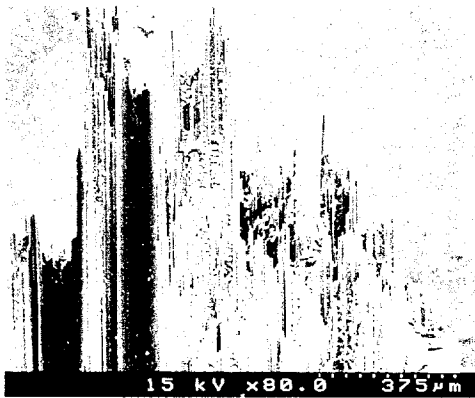
Fig. 33 SEM photographs of glass fiber strand fracture surfaces.

(a) 0 days immersed

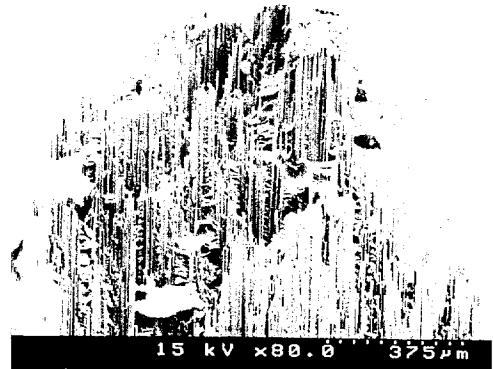
(b) 5 days immersed

(c) 10 days immersed

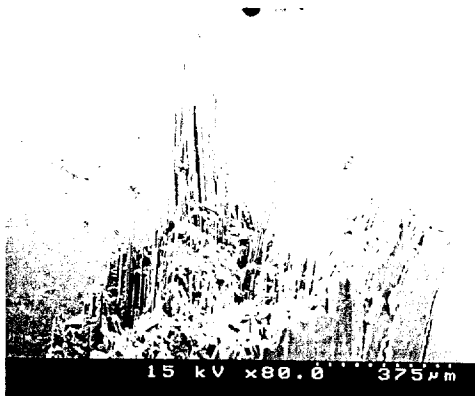
(d) 60 days immersed



(a)



(b)



(c)



(d)

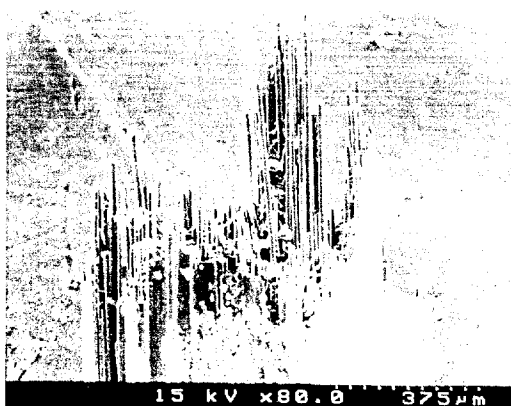
Fig. 34 SEM photographs of carbon fiber strand fracture surfaces.

(a) 0 days immersed

(b) 5 days immersed

(c) 10 days immersed

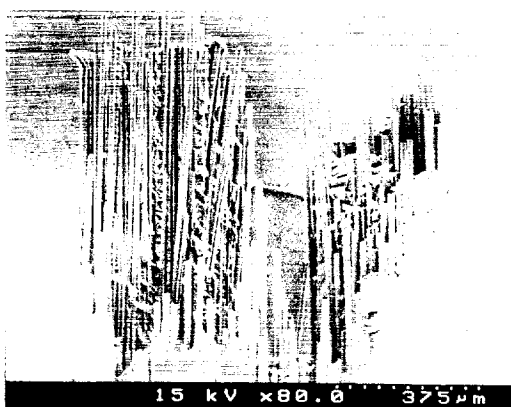
(d) 60 days immersed



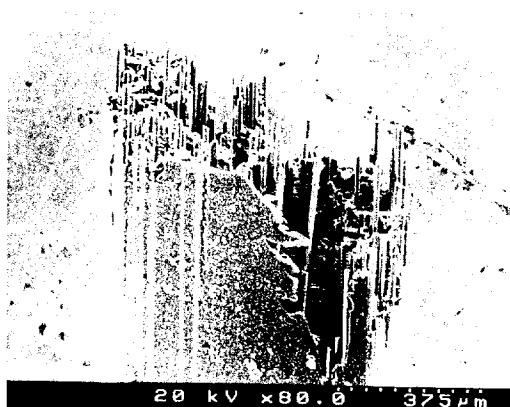
(a)



(b)



(c)



(d)

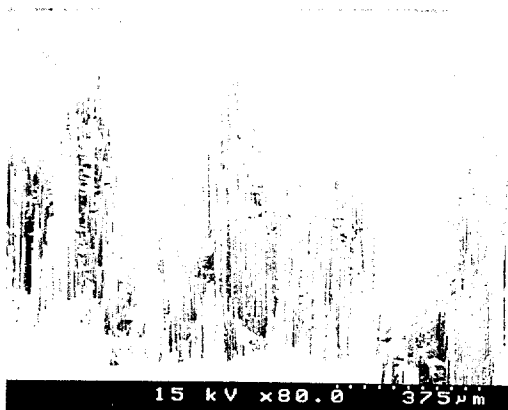
Fig. 35 SEM photographs of glass fiber strand fracture surfaces.

(60 days immersed in sea water); (a) 60 days immersed

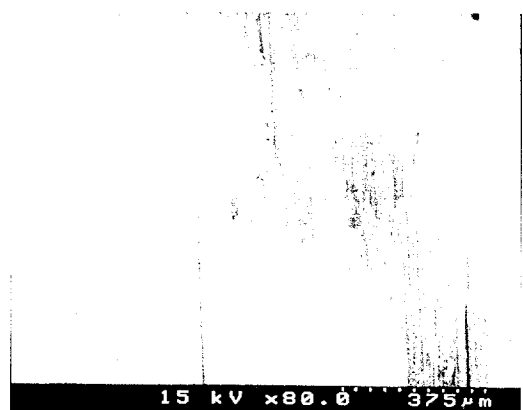
(b) 10 days dried

(c) 10 days dried and 10 days immersed

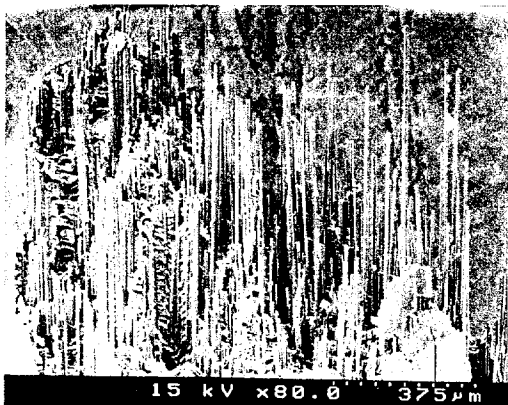
(d) 10 days dried, 10 days immersed and 10 days dried



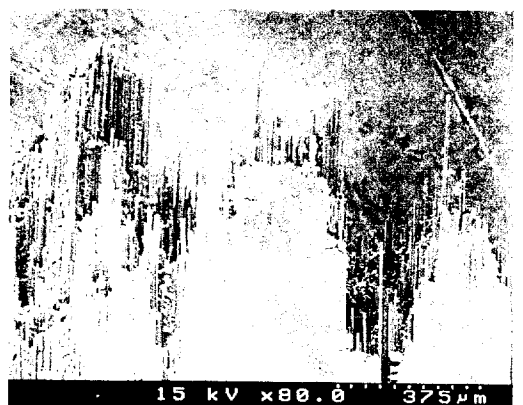
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 36 SEM photographs of glass fiber strand fracture surfaces.

(60 days immersed in sea water); (a) 60 days immersed

(b) 10 days dried

(c) 10 days dried and 10 days immersed

(d) 10 days dried, 10 days immersed and 10 days dried

5. 결 론

E-glass fiber, Carbon fiber과 에폭시 수지를 사용하여 일방향 섬유강화 복합재료를 제작하여 해수, 수돗물 및 증류수에서의 수분 흡수에 따른 변화와 침지 및 건조의 반복에 따른 기계적 성질의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 해수나 수돗물에 침지한 일방향 섬유강화 복합재료가 물분자 cluster가 작은 증류수에 침지한 것에 비하여 높은 수분흡습량과 낮은 인장강도를 가졌으며, 침지 및 건조의 반복과정에서는 증류수 환경에 비하여 수분흡수율의 증감폭이 완만하였다. 이는 해수나 수돗물에서만 존재하는 용존이온이나 이물질 등이 수분흡습량에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

2. 모든 수분환경의 침지 및 건조의 반복과정에서 섬유강화 복합재료의 수분흡수율의 변화는 거의 침지 및 건조 시간에 따라 증가 또는 감소하였고, 각 초기 침지시간에 따른 수분흡수율의 증감폭은 아주 미세하게 감소하였다.

3. 모든 수분환경의 침지 및 건조의 반복과정에서 섬유강화 복합재료의 인장강도의 변화는 수분흡수율과 같이 거의 침지 및 건조 시간에 따라 증가 또는 감소하였다. 그러나 유리섬유 strand의 경우 초기 침지시간 10일 시점에서 초기 침지시간 30일 또는 60일인 경우보다 1차 건조후 인장강도의 회복율이 낮은 경향을 볼 수 있다. 이는 수분에 의한 알칼리 성분의 용출현상에 의하여 유리섬유 자체가 침식되어 열화되는 속도가 빠르기에 상대적으로 회복이 가능한 계면영역이 관여하는 부분이 감소하여 발생한 현상이라고 사료된다.

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

참고문헌

1. C. K. Moon, J. Appl. Polym. Sci., 54, 73 (1994)
2. B. Miller, P. Muri and Rebenfeld, Comp. Sci., Tech. 28, 17 (1987)
3. C. K. Moon et al, J. Appl. Polym. Sci., 45, 443 (1992)
4. M. R. Piggott, J. Polym. Comp., 3, 179 (1982)
5. J. H. Kim and C. K. Moon, "Effect of Long-term Water Absorption on the Interfacial Properties of E-glass Fiber/Epoxy Resin." Polymer(Korea), 22, 468 (1998)
6. M. R. Piggott, Comp. Sci., Tech. 57, 853 (1997)
7. K. H. G. Ashbee and R. C. Wyatt, Proc. Roy. Soc., A. 312, 553 (1969)
8. K. Friedrich, "Application of Fracture mechanics to composite materials" , pp. 397-424 (1989)
9. C. E. Browning, G. E. Husman and J. M. Whitney, J. Composite Mater. (4th conference), pp.481-496 (1977)
10. N. C. W. Judd, J. British Polym., 3, 36 (1977)
11. A. C. Loos and G. S. Springer, J. Composite Mater., 13, 131 (1979)
12. J. H. Kim and C. K. Moon, J. Korean Fiber Soc., 35, 301 (1998)
13. M. S. Song and C. K. Moon, Polymer(Korea), 21, 3 (1997)
14. Y. U. Kim, Y. S. Kim and C. K. Moon, J. Korean Fiber Soc., 38, 123 (2001)
15. B. Jang, "Advanced Polymer Composites" , pp. 17-21 (1994)
16. G. Lubin, "Handbook of Composites" , pp. 57-88 (1982)
17. J. M. Margolis, "Advanced Thermoset Composites" , pp. 3-7 (1986)
18. C. K. Moon, Y. D. Kim and T. Y. Roh, J of Ocean eng. & tech. (Korea), 12, 3 (1998)

감사의 글

보잘 것 없는 본 논문이 완성되기까지 도와주신 모든 분께 머리를 조아려 감사의 글을 올리고자 합니다.

먼저 연구실 생활하는 동안 물심양면으로 아낌없는 지도와 정성을 쏟아주신 문창권 교수님께 진심 어린 감사의 뜻을 전해 올립니다. 또한 바쁘신 와중에도 시간을 할애하시어 저의 논문을 심사해주신 남기우 교수님, 안병현 교수님, 최희락 교수님께도 마음 깊이 감사를 드립니다. 그리고 학부 및 대학원에 걸쳐 자상한 지도와 가르침을 주신 배차현 교수님, 정호신 교수님, 박화순 교수님, 정해용 교수님, 박찬 교수님, 안용식 교수님, 권해웅 교수님, 김부안 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 힘든 와중에도 저의 논문 발표와 탈고에 아낌없는 정성을 쏟아주신 이덕보 선배님께도 깊은 감사의 뜻을 전합니다.

바쁘신 와중에도 도움을 청하면 언제나 친절하게 들어주었던 박주용, 김미혜, 조애령 조교에게도 감사하는 마음 전합니다.

무슨 일이 있어도 연구실에서 동고동락하며 생활했던 원근이형, 윤석이형, 병수형 그리고 제국이에게도 고맙다는 말과 함께 앞으로도 계속 행운이 깃들길 기원합니다. 앞으로 계속 연구실을 짊어지고 나가야 할 승렬, 석봉, 영호, 철민에게도 항상 뜻깊은 연구실 생활을 할 수 있도록 기원합니다.

마지막으로 저에게 항상 성실함과 용기를 잃지 않게 해주신 아버지, 어머니 그리고 병규와 저를 아껴주신 모든 가족들에게도 깊은 감사를 드립니다.

2002년 1월 1일

박상대 올림