
論文

섬유강화 복합재료의 전단강도에 미치는 흡습의 영향

김윤해^{***}, 김국진^{*}, 조영대^{*}, 배성열^{*}, 문경만^{**}, 한중원^{**}, 김동훈^{**}

Effect of Moisture Absorption on the Fiber-reinforced Composite Materials

Yun-Hae Kim^{***}, Kook-Jin Kim^{*}, Young-Dae Jo^{*}, Sung-Youl Bae^{*}, Kyoung-Man Moon^{**}, Joong-Won Han^{**}

and Dong-Hun Kim^{**}

ABSTRACT

Composite materials are currently used in aero-space industry, sport and leisure industry but it has many problems such as mechanical properties deterioration by moisture absorption. In this study, we appraised interlaminar shear strength with specimen that immersed/ immersed - dried in water environment(distilled/sea) during 100~200days. In the result, properties degradation of resin part and silan part by moisture absorption is judged early on main cause of interlaminar shear strength, and later destruction of mechanical bonding between silan part and fiber by moisture absorption is judged later main cause of interlaminar shear strength. In conclusion, the recovery of interlaminar shear strength is judged to difficult due to interfacial destruction by moisture when pass over irreversible by moisture in composite material.

초 록

복합재료는 현재 항공-우주산업, 스포츠와 레저 산업에서 널리 사용되고 있으나, 흡습에 의해 기계적 성질이 저하하는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점에 대한 규명을 위해 80℃의 수 환경(담수/해수)에서 100~200일 동안 침지/침지 - 건조한 시편으로 전단강도를 평가하였다. 그 결과, 전단강도의 하락은 초기에는 수지부의 흡습과 실란부의 흡습에 의한 물성저하 그리고 나중에는 실란부와 섬유와의 기계적 결합의 파괴가 주요원인으로 판단되었다. 결론적으로, 복합재료 내의 수분으로 인해 비가역구간을 넘어서게 되면 수분으로 인한 계면 파괴가 일어나 전단강도 회복이 어려워지는 것으로 판단된다.

Key Words: 계면전단강도(Interlaminar Shear Strength(ILSS)), 흡습율(Moisture Absorption Ratio), 가교결합(Cross-linked Structure), 흡습과정(Process of Moisture Absorption)

1. 서 론

복합재료(Composite Materials) 부품은 우수한 특성 및 경량화로 현재 항공 산업에 있어서 가장 유용하게 사용되고 있다.[1] 오늘날에는 이러한

^{***} 한국해양대학교 기계소재공학부, 교신 저자(E-mail : yunheak@hhu.ac.kr), (TEL : (051) 410-4355)

^{*} 한국해양대학교 대학원

^{**} 한국해양대학교 기계소재공학부

복합재료를 이용하여 자동차 및 철도차량 등의 기타 운송 수단의 경량화도 박차를 가하고 있다.[2] 그러나 복합재료는 사용되는 환경의 조건에 따라 탄성계수, 정적강도 및 피로강도의 감소와 적층 분리, 섬유와 수지와와의 분리 등 다양한 파단이 일어날 수 있다. 특히 섬유강화 복합재료는 수분/습기 환경에 노출되는 시간 및 반복 정도에 따라서 재료의 기계적 성질 및 물성저하가 심각한 수준에 이를 수 있다.[3] 그러므로 이러한 섬유강화 복합재료를 실제 산업에 사용하기 위해서는 실제 사용 환경 조건에서의 복합재료 거동에 대한 충분한 이해가 선행되어야 한다. 특히 이러한 섬유강화 복합재료의 기계적 특성은 매트릭스 수지와 강화재 사이의 계면결합력에 크게 의존할 수 있으므로[4,5], 섬유강화 복합재료 라미네이트의 흡수에 의한 물성저하를 관찰하기 위해선 라미네이트 층과 층 사이의 층간 결합력을 판단하기 위한 전단강도 특성에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 이러한 섬유강화 복합재료의 흡수 시, 전단강도가 저하되는 원인에 대한 메커니즘을 명확히 하고, 이를 토대로 수분에 의한 복합재료 전단강도 저하의 본질을 규명하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1 재 료

시험 재료는 섬유에 에폭시수지를 미리 함침시킨 프리프레그(prepreg)를 사용하였으며, 본 연구에서는 미국 보잉사의 인증규격인 BMS 8-79, 8-139에 등재된 Cytec사의 Glass/ Epoxy(GE) prepreg 중에서 수지함유량이 다른 제품 7781(36%), 220(42%)을 사용하였다. 또한 8-168, 8-276 에 등재되어 있는 Toray 사의 Carbon/ Epoxy(CE) Plain weave(PW) 타입에 수지함량이

각각 다른(35%, 42%)프리프레그를 사용하였다. 각각의 재료용 프리프레그는 분자 양 끝단에 에폭시기가 있는 이관능기 에폭시를 사용한 125°C 경화용 프리프레그와 4개의 에폭시기를 가진 177°C 경화용 프리프레그를 사용하였다. 이때, 본 연구에서 시편으로 사용된 프리프레그에는 정해진 제조규격에 따라 강화제인 섬유의 표면에 수지와와의 결합력 향상을 위한 실란트 커플링제가 사용되었다.[6]

Fig. 1은 177°C 경화용 시편의 제조조건을 나타낸 것으로 제작된 복합재료 라미네이트는 절단 후 규격대로 밀링가공으로 성형하였다.[7] 성형한 시편의 치수는 Fig. 2에 나타내었다.

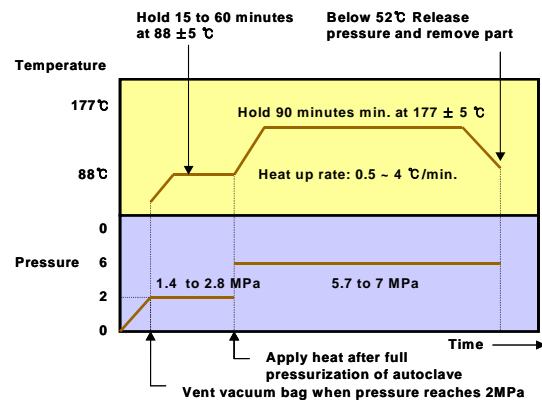


Fig. 1 Autoclave cure cycle for CE177 and GE177

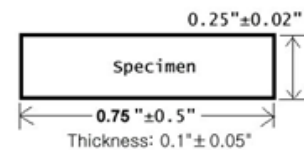


Fig. 2 The measurement of ILSS specimen

2.2 실험 방법

2.2.1 흡수 및 건조 실험

W.R. Broughton 등은 다양한 조건 하에서의 흡수 거동을 분석하였다. 여기서 그는 재료의 두께 및 길이와 섬유방향에 따른 흡수거동은 연관성이 없으며 독립적

이라고 기술하였다. 또한, 포화 흡습율은 온도에는 무관하며 그 환경의 수분 정도와 습도에 의존한다고 주장하였다.[9] 이를 바탕으로, 본 연구에서 흡습율 측정을 위해 세운 방법 및 조건은 다음과 같다.

- (1) 50±2℃ 오븐에서 사전건조 하여 일정해진 시편의 무게를 초기 값으로 사용하였다.
- (2) 시편은 80±2℃ 항온수조에 침지(water immersion)하였다.
- (3) 흡습율은 침지 후 최초 10일까지는 1일에 수회 정도 측정하고, 약 2주 후부터는 1일에 1회 정도 측정하였다.
- (4) 물은 증류수를 사용하였고, 해수는 바닷물을 여과하여 사용하였다.
- (5) 건조는 80℃의 건조기에서 1일간 건조 하였다.

그리고 이때, 흡습율을 구하는 식은 다음과 같다.[9]

$$M = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100$$

여기서 M은 흡습율(%), W_d 은 흡습 전의 시편무게, W_m 은 흡습 후의 시편무게를 의미한다.

2.2.2 전단강도 실험

흡습/흡습 - 건조된 라미네이트 복합재료의 계면전단강도(ILSS, Interlaminar Shear Strength)는 ASTM D2344 시험법인 Short Beam Shear Test를 이용하여 각 조건별로 5개 시편들의 시험값 평균을 측정하였다. 이때, 전단강도시험 시, Cross Head Speed는 1.27 mm/min으로 설정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 흡습율 거동

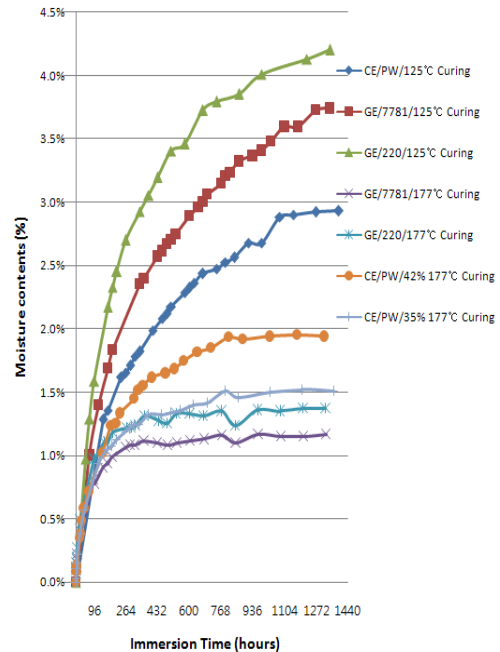


Fig. 3 Water absorption behaviors of the specimens

Fig. 3은 제작된 라미네이트 시편들에 대하여 시험방법에 제시된 조건에 따라 약 200일 동안 침지 후 주기적인 흡습거동을 그래프로 나타낸 것이다.

전체적으로 침지 후 약 10일까지는 급격한 흡습율의 증가, 10일 이후에는 완만한 증가를 보이지만, 이때 각 시편별 포화 흡습율은 차이를 보이고 있다. 즉 177℃ 경화용 시편은 1~2%, 125℃ 경화용 시편은 약 2.5~4.5%의 포화 흡습율로 높은 경화용 시편이 더 낮은 포화 흡습율을 보이고 있다. 또한 이 중에서 수지 함유량이 적은 시편은 수지 함유량이 많은 시편에 비해 더 적은 포화 흡습율을 보이고 있다.

해수흡습 실험은 수지의 형성 구조에 따라 흡습율의 변화가 큰 유리섬유 강화 복합재료에 대해서 실시하였으며, Fig. 4는 그 결과를 담수의 결과와 함께 나타낸 것으로 높은 경화용 시편의 경우 해수와 담수에서 모두 저조한 흡습율을 보이고 있다. 이때 낮은 경화용 시편에서는 수 환경에 따른 차

이를 보이고 있는데, 이는 물 분자 클러스터(Cluster)의 크기의 차이로 해수의 경우 용존이온과 이물질로 인해 물 분자 클러스터의 크기가 커져 수분의 침투가 저해된 것이라 판단된다.[10]

흡습 실험 관찰결과 흡습의 정도는 주로 재료내 수지에 영향을 받는 것이라 판단된다. 즉 고온 경화용 수지일수록 그리고 재료내 수분이 침투 가능한 수지의 함량이 적을수록 흡습율은 저조한 것으로 판단된다.

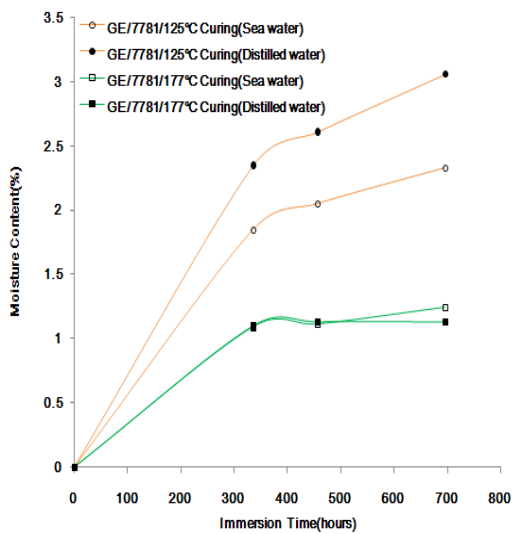


Fig. 4 Water content behaviors of glass/ epoxy 7781 type in distilled/ sea water environment.

3.2 흡습에 의한 수지 내 수분침투 및 물성저하 기구

125°C 경화용 에폭시 수지는 이관능기 구조이며, 177°C 경화용 에폭시 수지는 다관능기 구조로서 경화제와 반응 후 이관능기 에폭시그룹은 단순한 긴 사슬의 고분자를 생성하고, 다관능기 에폭시그룹은 사슬과 사슬이 네트워크로 연결된 보다 복잡한 형태의 가교결합 구조(cross linked structure)를 가진 고분자를 생성한다.

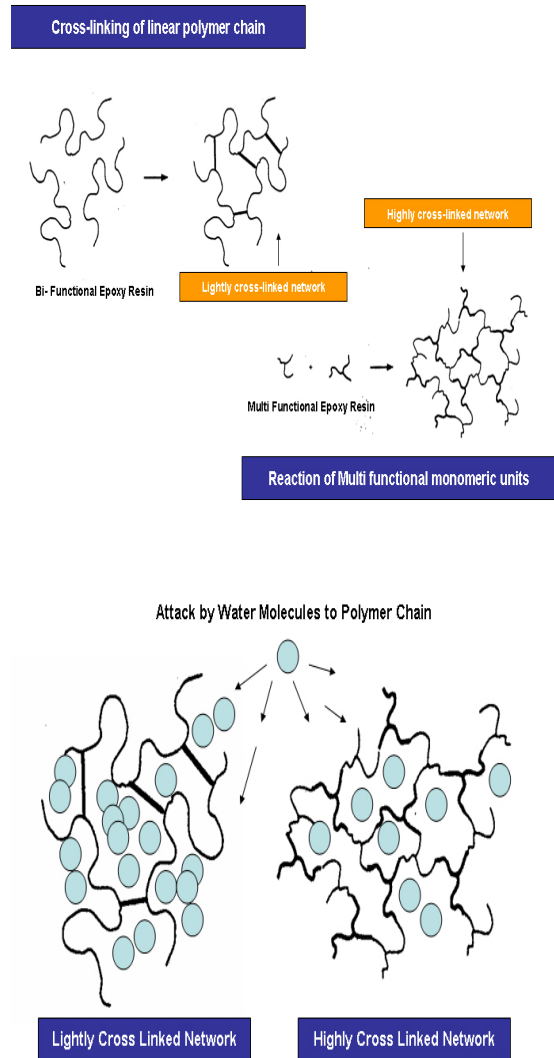


Fig. 5 Cross-linking reaction of linear polymer chain and multi functional chain.

이와 같은 두 종류의 에폭시 내부에 수분이 침투하였을 경우, Fig. 5와 같이 다관능기 에폭시의 경우 그 구조가 매우 조밀하여 이관능기 에폭시에 비하여 물 분자의 침투가 상대적으로 어려울 것이라 판단된다. 따라서 흡습에 대한 재료의 저항성을 높이기 위해서는 강한 고분자 망상구조를 형성하는 수지를 이용 하는 것이

유용하다고 판단된다.

이때, 본 연구에서는 흡습시, 섬유강화 복합재료 적층판의 물성저하 매커니즘을 3가지 Step으로 구분하여 가정하였다.

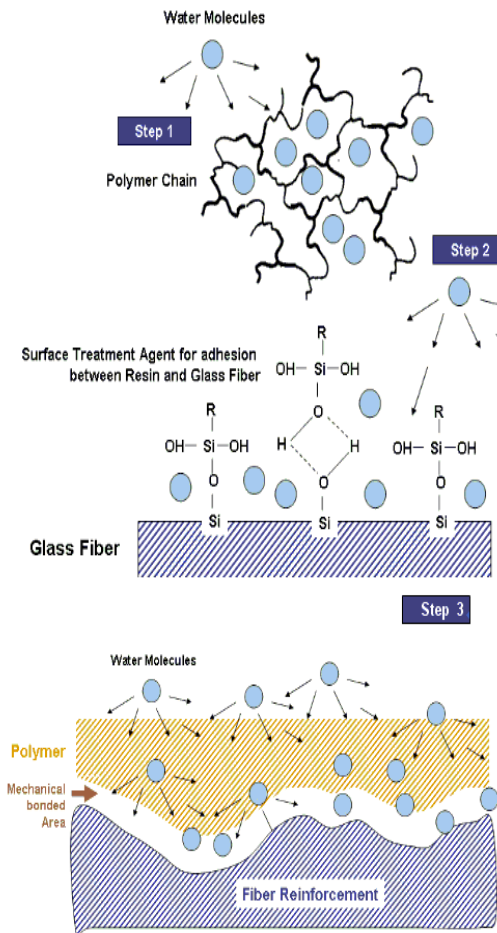


Fig. 6 The process of moisture absorption in the FRP.

Fig. 6는 이를 나타낸 그림이며, 이때 가정한 각 Step은 다음과 같다. 각각의 스텝은 수분의 환경 및 조건에 따라 순차적이 아닌 각 스텝별 반응이 경쟁적으로 발생할 것으로 판단된다.

Step 1 : 복합재료 라미네이트가 수 환경에 노출될 경우 가장 먼저 그 재료의 수지부에 수분이 침투되어 그 재료의 물성을 저하시킴

Step 2 : 수분확산에 의해 섬유강화 라미네이

트 재료의 실란부와 강화재 사이의 계면에 침투한 물 분자가 각각 실란부와 화학적 결합에 물성저하를 일으킴.

Step 3 : 장시간 흡습 시 미시적 관점에서의 실란부와 강화재 계면 사이의 불균일한 계면에의 침투로 인하여 재료의 팽윤현상 및 기계적 결합력의 저하를 일으킴.

3.3 전단강도에 미치는 흡습의 영향

Fig. 7은 탄소섬유 강화 복합재료 시편에 대하여 침지시간별 전단강도 시험을 실시하였고, 그 결과를 본래 강도값과의 비율로서 나타내었다. 그 결과 125°C 경화용 시편이 상대적으로 침지 주기별 전단강도 하락이 월등히 커지는 현상을 보였다. 이는 층간 결합력을 판단하는 전단강도 시험에서 125°C 경화용 시편은 침투한 수분에 의하여 강화재와 수지의 층간 결합부에 영향을 받아 물성이 저하한 것으로 판단된다.

이때, 시편의 재료로 사용한 프리프레그의 구조에서 강화재와 수지의 계면에는 이들 간 결합을 위한 실란트 커플링제가 존재하고 있다. 실란트 커플링제는 강화재로 사용되는 섬유와 수지를 화학적으로 결합시키는 역할을 하여 경화시에 화학적으로 안정한 복합재료를 형성시키는 역할을 한다. 앞선 실험 결과 복합재료내 흡습은 대부분 수지의 영향을 받으므로, 전단강도 시험에서 강화재와 수지의 계면결합력 약화는 경화시, 수지와 실란트 커플링제가 화학적으로 결합을 이루고 있는 실란트의 흡습에 영향을 받는 것으로 판단된다. 이때 형성된 실란부의 구조는 기본적으로 사용된 수지의 경화시의 고분자 망상구조에 영향을 받아, 125°C 경화용 시편의 실란부가 177°C 경화용 시편의 실란부보다 수분의 침투가 더 용이한 것으로 판단된다. 따라서 이 경우 실란부에 수분의 침투량 증가로 인한 팽윤 및 강화재와의 사이 계면에 침투한 수분량의 증가로

인해 결합력이 저하한 것으로 판단된다.

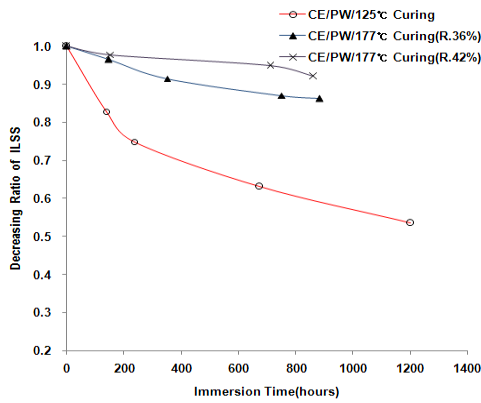


Fig. 7 ILSS behaviors in carbon/epoxy specimens.

Fig. 8은 유리섬유 강화 복합재료 시편에 대한 실험의 결과를 나타낸 것으로서 Fig. 7과 같은 경향을 보이고 있다. 이 때, GE/220/125°C 경화용 시편의 경우, 침지 초기 급격한 전단강도 저하 이후 일정시간까지 전단강도가 감소하지 않는 데 이는 흡습을 측정 결과와 같이 초기 급격한 흡습으로 인하여 재료내 일정량 이상의 수분이 유입 시, 이후로는 시간에 따라 흡습량이 미세하게 증가하며 재료내부의 흡습량에 큰 변화가 나타나지 않으므로 이에 따른 현상으로 판단된다.

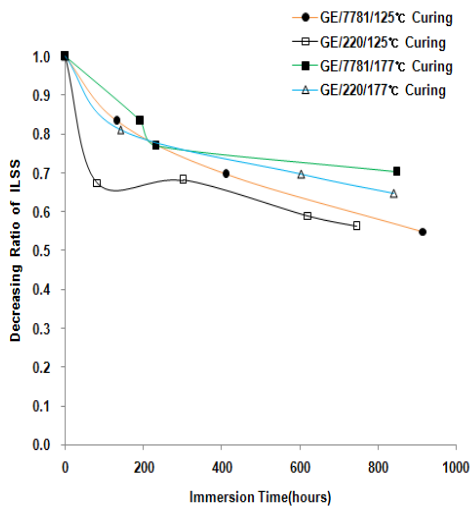


Fig. 8 ILSS behaviors in glass/epoxy specimens.

Fig. 9는 해수에서의 시험결과로서 담수와 유사한 거동을 보이고 있다. 이로 인해 수 환경이 라미네이트 복합재료의 물성저하 거동에 는 크게 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다.

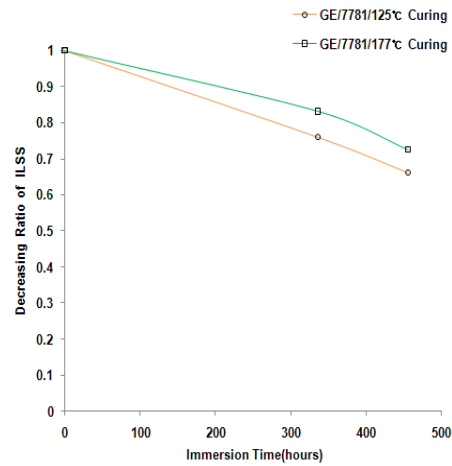


Fig. 9 Inter laminar shear strength of 7781 type specimens behaviors in sea water.

3.4 건조에 의한 전단강도 회복

시편 중 흡습율이 비교적 높은 CE/PW/125°C 경화용, GE/7781/125°C 경화용 두 가지 시편에 대하여 건조 후 전단강도 시험하여 그 회복의 정도를 측정하였고, 이를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다.

그림에서는 흡습 전 시편의 원래 전단강도를 1.0으로 하여 흡습시간에 따른 전단강도 시험을 실시하였고, 이때의 전단강도를 원래 전단강도에 비교하여 비율로 나타내었다. 그리고 흡습시간별로 건조한 시편의 전단강도를 동일한 방식으로 나타내어 건조를 하였을 시, 전단강도의 회복 정도를 나타내었다. 이때 원래 전단강도와 비교하여 강도가 회복된 만큼의 구간을 가역(reversible) 구간, 건조에 의해서도 강도가 회복되지 않은 만큼의 구간을 비가역(irreversible) 구간으로 설정하였다. 가역구간은 건조에 의해 전단강도가 회복

되는 구간으로 라미네이트 복합재료 내부의 수분을 제거함으로써 회복이 가능한 Step 1 과 Step 2 에 의한 물성저하 구간으로 수분이 수지 및 실란부에 침투한 상태로 침투된 수분에 의하여 수지 및 실란부의 물성저하가 유발 되지만, 강화재 섬유와의 계면에 침투한 수분의 양이 적어 섬유와의 기계적 결합에는 큰 영향을 받지 않은 상태로 사료된다. 하지만, 비가역(irreversible)구간은 Step 3의 거동으로 침투한 수분이 강화재 섬유와 실란부의 계면에 까지 침투하여 이들 사이의 기계적인 결합의 약화 및 파괴를 일으켜 건조에 의한 수분제거로도 결합력 회복이 불가능한 구간으로 사료된다.[11]

이를 통해서 복합재료 라미네이트가 내부에 침투한 수분에 의하여 기계적 결합력을 가지는 계면에 손상을 받게 되는 비가역적인 지점을 지나게 되면 계면의 파괴로 인하여 저하된 전단강도의 회복이 어려워지는 것으로 판단된다.

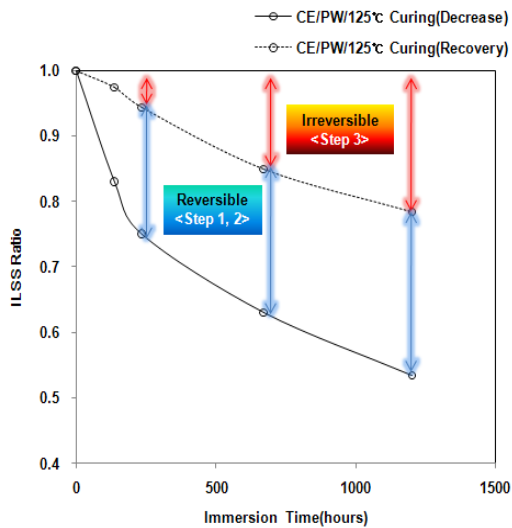


Fig. 10 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in carbon/epoxy, 125°C curing system

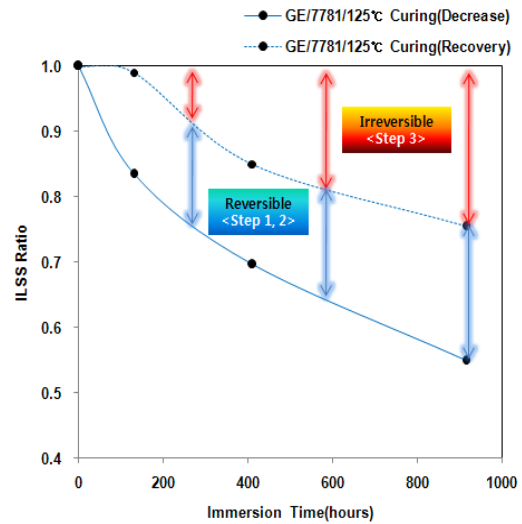


Fig. 11 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in glass/epoxy, 125°C curing system

4. 결 론

본 연구에서는 흡습에 의한 복합재료 전단강도 저하의 원인에 대한 세 가지 메카니즘(1.수지고분자의 망상구조 사이에 물 분자의 침투, 2.강화재의 표면처리제와 수지와와의 결합사이의 물 분자의 확산으로 인한 결합력 약화 3.실란부와 강화재 섬유의 계면에서의 수분확산으로 인한 기계적 결합력의 저하)을 설정하고, 이에 따라 수지계와 섬유계를 달리한 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 흡습을 측정 결과 고온 경화용 수지일수록 그리고 수지의 함량이 적을수록 재료의 흡습율은 저조한 것으로 판단되었다.
- (2) 담수와 해수에서 흡습 후 전단강도 시험결과 저온 경화용 시편의 실란부에 더 많은 수분의 침투로 인하여 강화재와의 층간 결합력이 저하한 것으로 판단된다.
- (3) 건조에 의한 전단강도의 회복을 수분제거로

인해 섬유와 기계적 결합의 회복이 가능한 가역(reversible)구간과 회복이 불가능한 비가역(irreversible)구간으로 설정하였다.

(4) 전단강도하락은 초기엔 수지부의 흡습과 실란부의 흡습으로 인한 물성저하 그리고 나중에는 실란부와 섬유와의 기계적 결합의 파괴가 주요 원인으로 판단된다.

(5) 따라서 이때, 복합재료 내의 수분으로 인해 비가역구간을 넘어서게 되면 수분으로 인한 계면파괴가 일어나 재료의 전단강도 회복이 어려워지는 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) Y.H.Kim, S.H.Eum, B.K.Choi, J.C.Kim, S.C.Kwon, and Dutta, "A Study on the Dimensional Stability of Interior Composite Panel Made by Vacuum Bagging and Han", Key Engineering Materials, Pt2, 2004, pp. 1493-1498.
- 2) Y.H.Kim, J.D.Kim, V.A.Shuripa, C.M.Yim, and T.G.Park, "Rational Reinforcing of the Honeycomb Facets Variable Thickness for Wind Turbin", Key Engineering Materials, Vol.26, 2004, pp. 777-782.
- 3) Shen, C.H. and Springer, G. S., "Effect of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials", Journal of Composite Materials, Vol.11, 1997, pp.2~16
- 4) Y.H.Kim, J.H.Son, B.K.Choi, Y.D.Jo, and K.J.Kim, "Evaluation of Mechanical Properties of CFRP by VARTM and Its Application", International Journal of Modern Physics B, Vol 20, 2006, pp.3896-3901.
- 5) 김윤해, 최병근, 손진호, 조영대, 엄수현, 우병훈, "하니컴 샌드위치 Panel을 이용한 LCD/PDP 생산 공정용 경량 고기능 복합 신소재 파렛트 제조 및 그 특성 평가", 한국마린엔지니어링학회지, Vol.30, 2006, pp.1226-9549.
- 6) Comprehensive Composite Materials, Anthony Kelly and Carl Zweben, Polymer Matrix Composites, Volume 2, pp.4~11
- 7) Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Composite Materials and Their Laminates, Annual book of ASTM D2344/D2344M-00
- 8) W.R, Broughton and M.J, Lodeiro, "Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fibre-Reinforced Polymer Composites", 2000
- 9) 이지환, 문창권, 박상보, 복합재료, 원창출판사, pp.221, pp. 165
- 10) 서창하, 이덕보, 문창권, "탄소섬유 강화 복합재료의 수분에 의한 열화 및 회복에 관한 연구", 한국복합재료학회지, Vol.17, 2004, pp.8~14
- 11) 송무섭, 문창권, "수분흡수에 대한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 관한 연구", 한국고분자학회지, Vol.21, 1997, pp.480~489