

## 論文

## 1-Ply 유리섬유강화 Fabric 복합재료에 가해진 열충격의 영향

김병선\* · 전의진\*

## Effect of Thermal Spiking on 1-ply E-Glass Fabric

Byung Sun Kim\* and Eui, Jin Jun\*

## ABSTRACT

1-ply E-glass fabric composite specimens were placed into the beaker of distilled water at 30°C and 75°C, respectively, and were allowed to absorb the moisture to its maximum capacity. The specimens conditioned at 30°C/water were spiked at 150°C/dry oven and ones at 75°C/water were spiked at 100°C and 150°C/dry oven, respectively. On post-spiked specimen, surface degradation, weight loss of the specimen and increase in percent moisture contents were noted. After the second spiking, interfacial cracks were observed by the microscope under the transmitted light. On subsequent spiking, the number of cracks grew and propagated rapidly. After the final spiking, Nuclear Magnetic Resonance Run on the distilled water used for absorption test showed epoxy content. The parameters that are most responsible for the interfacial cracks appears to be the amount of moisture lost at the high temperature that causes the contraction of matrix and the expansional mismatch between the resin and the fibers which in turn induces the compressive residual stresses.

## 초 록

1-ply E-glass fabric 복합재료를 30°C와 75°C의 증류수에 각각 넣어 습기를 최대치까지 흡수하게 하였다. 30°C의 증류수에서 완전히 흡습시킨 시편은 150°C의 dry 오븐에서 열충격 시험을 하였고 75°C의 증류수에서 완전히 흡습시킨 시편은 100°C와 150°C의 dry 오븐에서 각각 열충격시험을 하였다. 열충격을 반복하면서 2번째 열충격시험후부터 섬유가 서로 가로지르는 부위에 생긴 계면분열(interfacial crack)이 점점 증가 그리고 퍼지는 것이 현미경을 통해 관찰되었으며 시편의 무게 변화, 표면열화 등도 관찰되었다. Nuclear Magnetic Resonance 분석으로 시편을 담아두었던 증류수에 수지의 성분을 확인할 수 있었다. 계면분열에 가장 큰 원인이 되는 요소는 수지를 고온에서 증발되는 습기의 양이 수지를 수축시킴과 섬유 계면에 compressive residual stress를 발생시킴으로 사료된다.

\* 정희원, 한국기계연구원

### 1. 서 론

섬유강화 복합재료 구조물의 열화(degradation)는 기계적 부하/loading)뿐만 아니라 주변의 환경 변화로 부터 생긴다. 분자수준(Molecular level)에서 발생하는 열화기구(degradation mechanism)는 주변 환경조건이나 복합재료 종류에 따라 다르다. 섬유 강화 복합재료 수지(polymer)의 열화기구에는 photo-oxidation, thermal oxidation, thermal cracking, high energy radiation damage, hydrolytic degradation, stress cracking, electromechanical corrosion[1, 2] 등이 있다.

복합재료 구조물이 환경에 의하여 열화되는 주된 이유는 주변의 온도와 습도의 변화이다. 즉, 흡수된 습기는 수지를 플라스틱화 시키고 팽창에 의해 균열이 발생할 뿐만 아니라 응력상태(state of stress)를 변화시킨다. 또한 습기는 수지와 섬유의 계면(interface)에서 복합재료의 화학적 결합을 분리시켜 접합강도(bond strength)를 저하시키기도 한다[3].

복합재료에 사용되는 모든 강화섬유는 주변 환경으로 부터 습기를 거의 흡수하지 않으며 흡수 하더라도 그 양은 무시할 수 있을 정도의 매우 적은 양이다. 그러나 복합재료의 수지는 주변 환경으로 부터 습기를 흡수 하기도 하고 다시 건조해지기도 한다. 이러한 환경 온도의 변화는 복합재료 자체에도 온도 변화를 준다. 이때 수지와 섬유의 습기팽창계수와 온도팽창계수도 서로 다르기 때문에 복합재료 자체에 잔류응력(residual stress)이 수지와 섬유의 계면에 생긴다. 이 잔류응력이 너무 크거나 반복적으로 발생되면 수지와 섬유의 접촉부분에서 계면분열이 생긴다. 이러한 환경적 영향이 섬유강화 복합재료의 사용 혹은 설계에 고려되어야 하므로 이 환경적 영향을 분석하기 위한 실험을 행하였고, 그 결과를 검토 분석하였다.

### 2. 실 험

실험에 사용한 재료는 IBM사의 1-ply E-glass fabric prepreg으로 hot press를 이용하여 경화하였고

이 시편의 수지는 Brominated Bis-phenol A, curing agent인 Cresol Novolac with Dicyandiamide, catalyst인 TMBDA로 만들어진 것이며 material code는 523155(G), style은 108-50, lot number는 R 3794이다.

시험편의 크기는 약 5×5cm<sup>2</sup>였으며 흡습시험을 30°C와 75°C의 증류수에서 각각 행하였다. 흡습시험은 시편의무게가 더 이상 증가하지 않을 때까지 즉, 흡습양이 최고일때 까지 측정하였으며(그림 1, 2), 건조(desorption)시험은 75°C의 진공오븐(vacuum oven)에서 무게가 더 이상 감소하지 않을때 까지 건조하면서 시편의무게 감소양을 측정하였다. 이 시험에서 1-ply의 시편을 사용한 이유는 흡습 시간 및 건조 시간을 최소화하는데 있었다. 상온 상습에 있는 1-ply 시편을 진공 오븐에서 말리는데 약 1주일 이 걸렸으며, 수분을 최대로 흡수시키는데는 2주일 정도 걸렸다. 시편을 다룰때는 일회용 고무장갑과 twizer를 사용하여 이물질이 시편에 닿지 않도록 하였다.

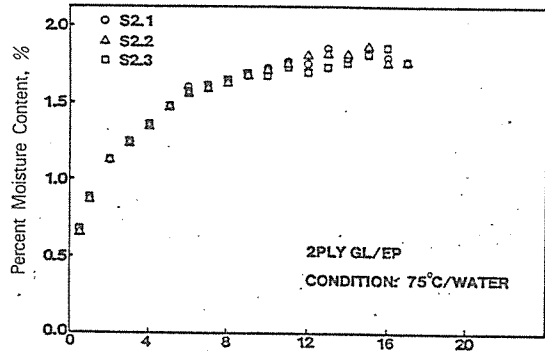


Fig. 1. Moisture absorption vs (hour)<sup>1/2</sup>

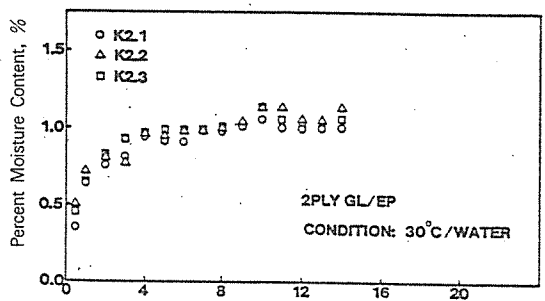


Fig. 2. Moisture absorption vs (hour)<sup>1/2</sup>

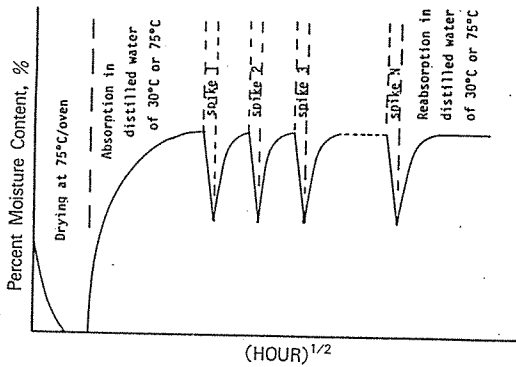


Fig. 3a. Dry-absorption-intermittent spiking sequence

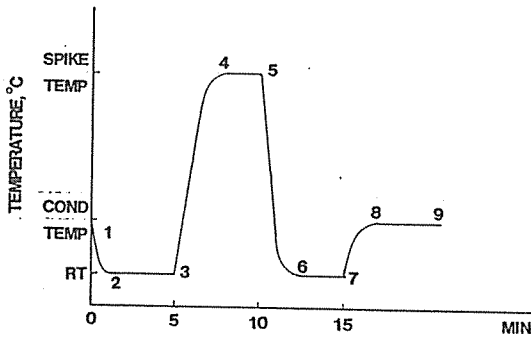


Fig. 3b. Individual thermal spiking sequence

열충격 시험(Thermal Spiking Test)은 30°C와 75°C의 증류수에서 완전히 젖어있는 시편을 75°C, 100°C, 150°C의 온도에서 그림 3과 같이 보여진 순서대로 실행하였다[4]. 열충격 시험횟수가 증가함에 따라 생기는 시편의 무게변화를 digital scale을 이용하여 측정하였고, 섬유가 서로 가로지르는 부분에 생기는 계면 균열의 발생, 진전등을 현미경을 통해 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

복합재료가 주변환경으로부터 흡수하는 과정은 표면이 먼저 주변환경의 절대습도와 같아지고 그 표면에서 흡수된 습기는 안쪽으로 점차 흡수된다. 여기에 흡수된 습기는 액체의 형태가 아니고 수지에 수소결합(hydrogen bond)으로 연결되어 있는 분자(molecule) 형태이다[5]. 흡수의 변화는 그림 1과

2와 같으며 Fick's Law[6]를 따름을 고찰하였고 2 번째 흡습시험까지 시편무게의 변화가 없었다. 즉 흡습과정의 앞부분이 아래의 Fickian Diffusion 공식을 따름을 고찰할 수 있었다.

$$D = \frac{1}{16} \frac{M^2 - M_1}{M - M_1} \frac{h}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}$$

D : Diffusion Coefficients

M : 흡습양, %

M<sub>0</sub> : 완전히 건조된 무게

M<sub>1,2</sub> : 시간 1,2때 시편의 무게

t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub> : time in hours

h : 시편의 무게

30°C의 증류수에서 흡습량은 1.3%이고 75°C의 증류수에서 흡습량은 1.8%이었다.

열충격 시험에서는 75°C의 증류수에서 완전히 젖은 시편을 75°C와 100°C에서 열충격을 가하였다(그림 4,5). 열충격 시간은 5분이었으며, 열충격은 최고

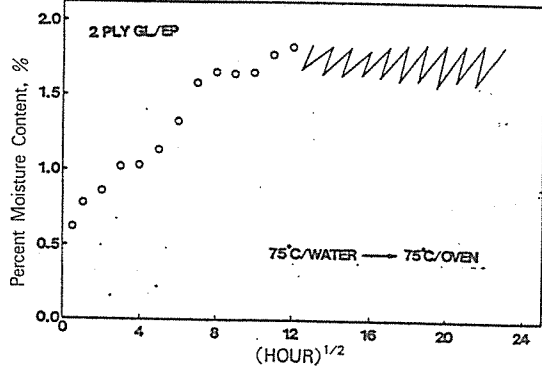


Fig. 4. Effect of thermal spiking at 75°C

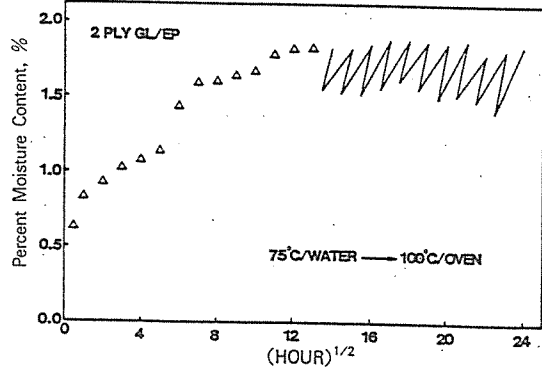


Fig. 5. Effect of thermal spiking at 100°C

20회까지 시도하였다. 이 시험에서 열충격 회수가 증가함에 따라 최대 흡습량이 증가하였고 건조된 시편의 무게는 감소하였다. 30°C와 75°C의 증류수에서 흡습시킨 시편을 각각 150°C에서 열충격을 가하였을때(그림 6,7) 최대 흡습량의 증가는 75°C와

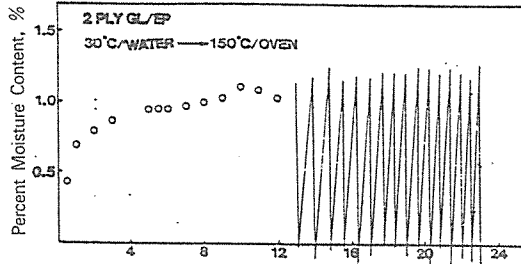


Fig. 6. Effect of thermal spiking at 150°C

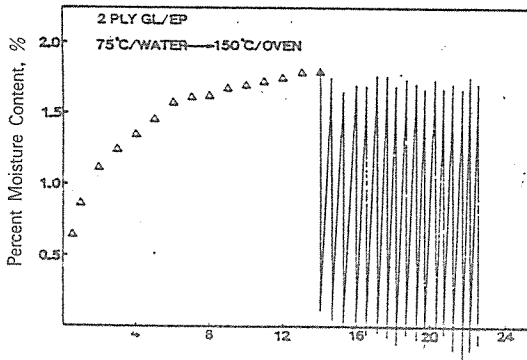
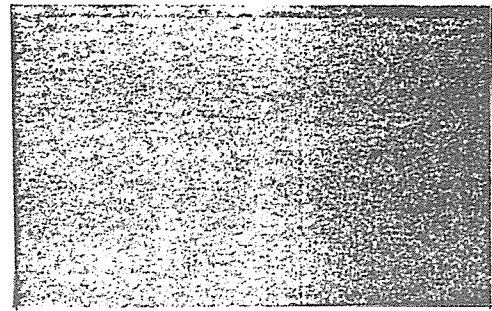


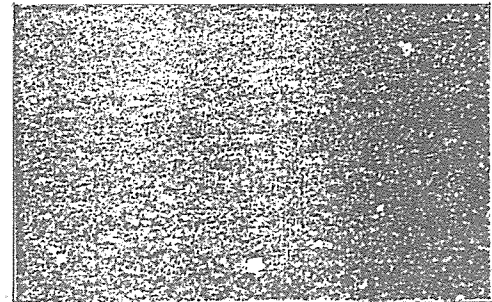
Fig. 7. Effect of thermal spiking at 150°C

100°C에서의 경우와 흡사하였지만 건조된 시편의 무게감소는 훨씬 더 많았음을 알 수 있었다. 150°C에서의 열충격시험에서 30°C의 증류수에서 흡습시킨 시편은 계면균열이 없었으나(그림 8) 75°C의 증류수에서 흡습시킨 시편에는 계면균열을 볼 수 있었다(그림 9). 그림 8과 그림 9를 보면 표면열화(surface degradation)가 발생된 것으로 사료된다. 또한 높은 온도에서의 열충격 일수록 흡습량이 많았음을 관찰할 수 있었다(그림 10).

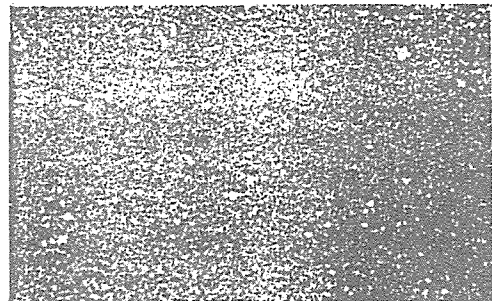
시편이 담겨졌던 증류수에 행하여진 Nuclear Magnetic Resonance분석(그림 11)을 보면 수지의 성분이 나타난다. 이로써 epoxy molecule이 증류수에 녹아 들어간 것을 알 수 있었다. Oven속에서 증류



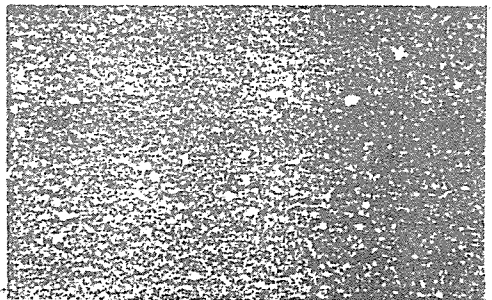
Virgin



2nd



8th



18th

Fig. 8. Telescopic view of the specimen at 30°C / water with spikes at 150°C

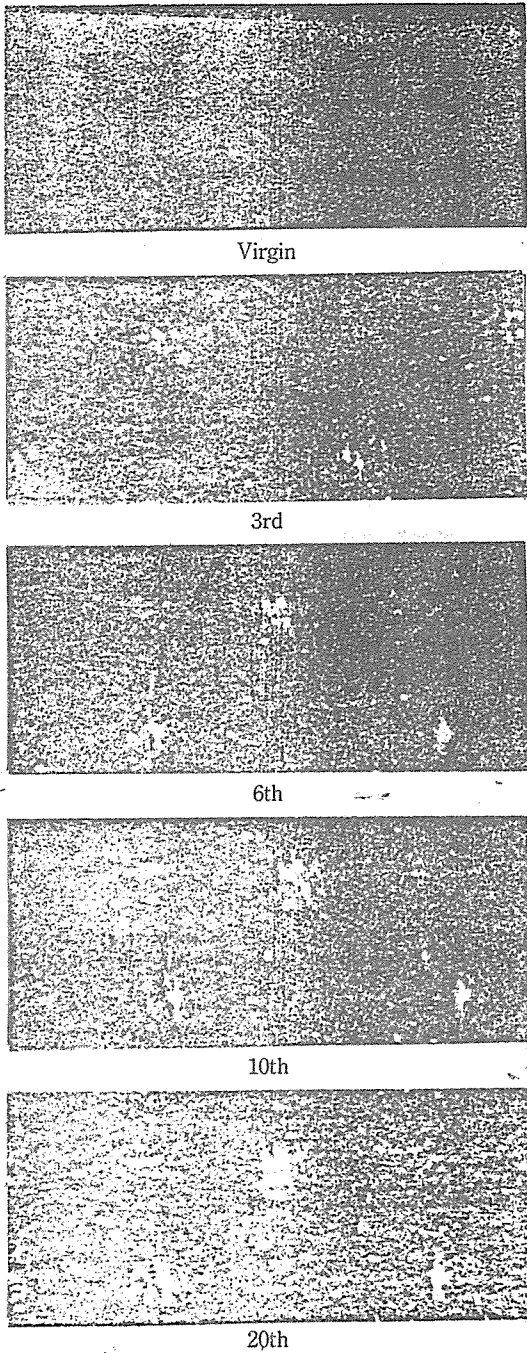


Fig. 9. Telescopic view of the specimen at 75°C / water with spikes at 150°C

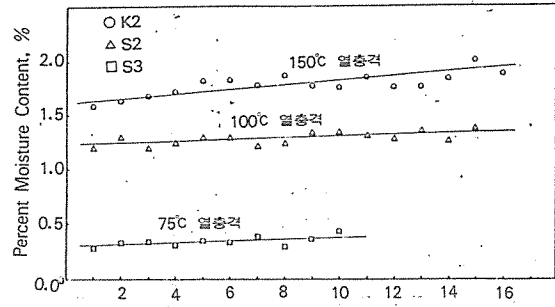


Fig. 10. Increase in moisture contents vs spikes

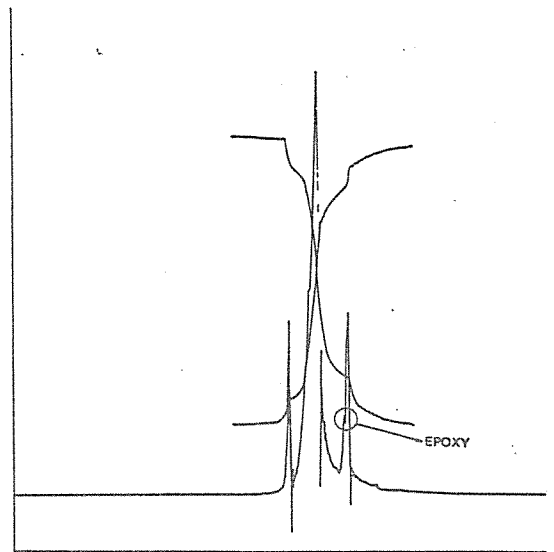


Fig. 11. Nuclear magnetic resonance run

수가 계속 증발하였으므로 정확한 lost epoxy 양의 측정엔 불가능 하였지만 시편이 빼앗긴 수지의 양은 극히 적은 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

- Up to 2nd absorption & desorption, no change in  $M_{max}$
- Absorption & desorption behavior follows Fick's law

- After N number of thermal spiking tests
  - $M_{\max}$  has increased
  - dry weight of the specimen has decreased
  - interfacial cracks have grown for 1.8% moisture contents specimen
- Change in maximum moisture content with temperature is mainly responsible for hygrothermal residual stresses
- After the thermal spiking, surface degradation may have occurred.
- Distilled water contained the spiked specimen showed the epoxy content.
- The parameters responsible for the interfacial cracks are the amount of moisture lost at the high temperature that causes the constraction of matrix and the expansional mismatch between the resin and the fibers which in turn induces the compressive residual stresses.

## 5. 참고 문헌

1. Schnabel, W., "Polymer Degradation: Principles and Practical Application", Hansa International, Germany, 1981.
2. Pinkerton, D.M., Ed., "The Prevention of the Deterioration of Organic Materials in Operational Environments, Report TTCP/AUSP3/15, The Technical Coroporation Program, Aug. 1975.
3. Ashbee, K.H.G. and Wyatt, R.C., "Water Damage in Glass Fiber/Resin Composites", Journal of Adhesion, Vol.7, P.25, 1975.
4. Loss, A.C. and Springer G.S., "Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composite Immersed in Liquids and Humid Air," Journal of Composite Materials, Vol.13(April, 1979), p.131.
5. Lo, S.Y., "Hygrothermal Expansion of Kevlar 49/Epoxy and S2-Glass/Epoxy Composites," Master's Thesis, Washington University, St. Louis, Missouri, December, 1982.
6. Shen, C.H. and Springer, G.S., "Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials", Journal of Composite Materials, Vol.10, Jan. 1976, P.2.