

DGEBA-MDA-SN-Hydroxyl Group System의 합성 및 복합재료 제조 : 2. 섬유강화 복합재료의 파괴에너지

이 재 영 · 심 미 자* · 김 상 욱

서울시립대학교 화학공학과

*서울시립대학교 생명과학과

(1994년 6월 7일 접수, 1994년 6월 20일 채택)

DGEBA-MDA-SN-Hydroxyl Group System and Composites: 2. Fracture Energy of Fiber Reinforced Composites

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim*, and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

(Received June 7, 1994, Accepted June 20, 1994)

요 약 : 유리섬유/탄소섬유/에폭시 수지 hybrid 복합재료의 파괴에너지를 파괴메카니즘 측면에서 연구하였다. 에폭시 수지 매트릭스는 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)-MDA(4,4'-methylene dianiline)-SN(succinonitrile)-HQ(hydroquinone)를 사용하였다. 섬유강화 복합재료의 파괴에너지를 연구한 결과, 유리섬유와 매트릭스의 계면에서는 post debond friction energy가 가장 크게 나타났으며, debonding energy와 pull-out energy는 비슷한 값을 나타내었다. 탄소섬유와 매트릭스의 계면에서 파괴가 일어나는 경우에는 pull-out energy가 가장 큰 영향을 나타내었다.

Abstract: The fracture energy of glass fiber/carbon fiber/epoxy resin hybrid composite system was investigated in the aspect of fracture mechanism. Epoxy resin matrix was DGEBA-MDA-SN-HQ system. On the interface of glass fiber and matrix, post debond friction energy provided a major contribution to the fracture energy, and debonding energy and pull-out energy were of the similar value. In the case of fracture on the interface of carbon fiber and matrix, pull-out energy was the major contributor.

1. 서 론

섬유강화 고분자 복합재료는 강도, 강성, Young 모듈 등과 같은 기계적 물성이 우수하며, 비중이 작아 에너지 측면에서도 유리하기 때문에 금속재료를 대체하여 자동차, 항공기 부품, 각종 구조물 및 스포츠 용품 등 많은 분야에서 사용되고 있다[1, 2].

이러한 복합재료의 설계 제작 및 최적의 공정조건

을 얻기 위해서는 복합재료의 파괴 메카니즘을 이해하는 것이 중요하며, 강도, 강성 등과 같은 거시적 물성보다는 파괴 에너지 측면에서 살펴 보는 것이 더 의미있다.

섬유강화 에폭시 수지 복합재료의 파괴 에너지는 debonding energy, post debond friction energy, pull-out energy 형태로 나타나며[2-5], 이 값들은 강화제로 사용되는 섬유의 종류에 따라 다양하게 나타난다.

유리섬유로 강화된 에폭시 수지 복합재료에서는 post debond friction energy가 가장 큰 영향을 미치는 반면[6], 탄소섬유로 강화시킨 경우에는 pull-out energy에 의해 파괴 에너지가 결정된다[7]. 따라서, 같은 매트릭스 안에 유리섬유와 탄소섬유가 혼합된 형태로 강화된 복합재료의 파괴 에너지는 각각의 독립된 복합재료의 파괴특성을 동시에 나타낼 것이다.

본 연구에서는 유리섬유와 탄소섬유의 혼합비에 따른 파괴 에너지를 미시적 관점에서 고찰함으로써 본계에 미치는 각각의 에너지 값들을 구하여 파괴 메카니즘을 해석하고자 한다.

2. 실험

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 DGEBA 형으로 Shell사의 Epon 828을 사용하였고, 경화제는 MDA를 사용하였다. 매트릭스의 내충격성을 향상시키기 위해 반응성 첨가제 SN을 도입하였고[8], 반응속도를 증가시키기 위해 촉매로써 HQ를 사용하였다. 강화제로 쓰인 유리섬유는 럭키사 제품을 사용하였고, 탄소섬유는 한국화이버사 제품을 사용하였으며, 이들의 물성은 Table 1에 나타내었다.

몰드에 유리섬유와 탄소섬유를 혼합비(Fig. 1)에 따라 단방향으로 직선배열한 후 DGEBA-MDA(30phr)-SN-HQ (SN: HQ=5: 1.25, 10: 2.5, 15: 3.75phr) 수지를 주입하여 80°C에서 1.5hr 경화시킨 후 150°C에서 1hr 경화시켰다.

Three point bending 시험을 위해 10×30×4(mm)의 시편을 제작하였고, 파단이 일어나는 부분이 일정하도록 하기 위해 중앙에 너비 1mm, 깊이 1.5mm의 notch를 가하였다. Cross-head speed를 2mm/min으로 하여 거시적인 측면에서의 파괴일을 구하였고, Zeiss Projection Microscoping 법[4]에 의해 debond length와 pull-out length를 구하여 이론적 에너지 값들을 계산하였다. 섬유 debond length와 pull-out length를 구하는 방법은 다음과 같다. Three point bending

Table 1. Properties of Fibers

Fiber	Carbon Fiber	Glass Fiber
Tensile Strength(kPa)	3.43	1.47
Young's Modulus(kPa)	230.30	72.52
Diameter(×10 ⁻⁴ m)	7.59	7.66

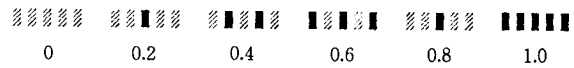


Fig. 1. Arrangement of glass fiber(hatched) and carbon fiber(black) specimens. The numbers low each diagram are the volume fraction of carbon fiber.

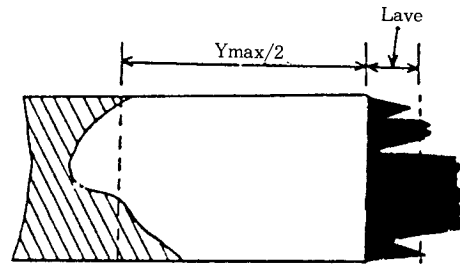


Fig. 2. Measurement of the fiber debonded length and pull-out length.

시험에 의해 파단된 시편을 광학현미경을 통해 40배 배율로 관찰하면 섬유가 매트릭스와 debond된 영역과 섬유가 매트릭스로부터 pull-out된 영역이 나타난다. 이 영역을 Fig. 2와 같이 tracing한 후 debond 영역(백색부분)과 pull-out 영역(검은부분)의 면적을 구하였다. 이 면적들을 섬유의 폭으로 나누어 debond length와 pull-out length를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Hybrid 복합재료의 파괴일은 각각의 서로 다른 상(phase)의 파괴일이 동시에 나타나기 때문에 혼합법칙[9]에 의해 연구되어야 한다.

$$\gamma_{\text{Hybrid}} = V_g \cdot \gamma_g + V_c \cdot \gamma_c + V_m \cdot \gamma_m \quad (1)$$

여기에서, γ 는 파괴 에너지, V 는 부피분율을 나타내며, 첨자 g, c, m은 각각 유리섬유, 탄소섬유, 매트릭스를 나타낸다. 본계의 파괴에너지를 연구하는 데 있어서 에폭시 수지 매트릭스의 파괴에너지는 섬유에 비해 무시할 수 있을만큼 작기 때문에 매트릭스는 binder로만 작용한다고 가정할 수 있으므로 Eq.(1)의 마지막 항은 무시할 수 있다.

Fig. 3에서 실제 파괴일이 혼합법칙에 의해 예상되는 파괴일 보다 더 작게 평가되었으며, 이와 같은 방

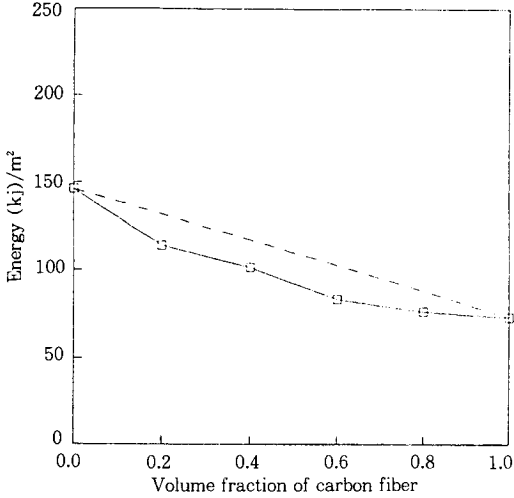


Fig. 3. Work of fracture as a function of carbon fiber volume fraction for DGEBA-MDA-SN (5phr)-HQ(1.25phr). Dashed line is the rule of mixture relationship.

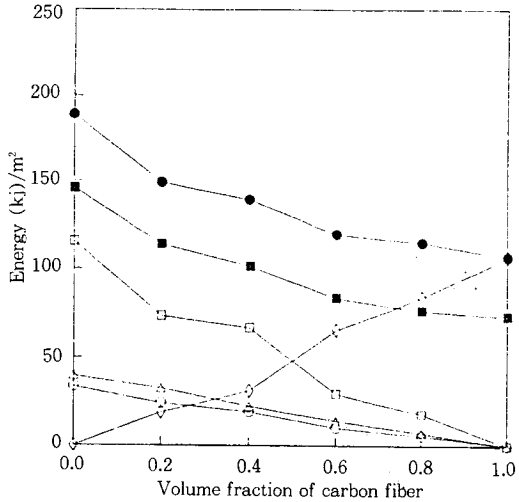


Fig. 4. Fracture energy as a function of carbon fiber volume fraction for the DGEBA-MDA-SN (5phr)-HQ(1.25phr) hybrid composite :

(●) total theoretical energy, (■) work of fracture, (○) debonding energy of glass fiber, (□) post debond friction energy of glass fiber, (△) pull-out energy of glass fiber and (◇) pull-out energy of carbon fiber.

해효과는 유리섬유의 post debond friction energy에 미치는 탄소섬유의 영향으로 인해 나타난다[4]. Fig. 4에서 보면 탄소섬유의 부피분율이 증가함에 따라 유리섬유의 post debond friction energy는 급격히 감소하는 반면 유리섬유의 debonding energy와 pull-out energy는 완만하게 감소하는 것으로 보아 탄소섬유의 방해효과를 알 수 있다. 탄소섬유의 부피분율이 0.2와 0.8 사이에서는 실제 파괴일이 선형적으로 감소하며, 예상값보다 약 15% 적게 나타났다.

섬유강화 복합재료의 파괴에너지는 다음과 같은 수식에 의해 계산할 수 있다[3, 4, 6]

$$\gamma_d = \frac{V_f \sigma_f^2 y_{max}}{4E_f} : \text{debonding energy} \quad (2)$$

$$\gamma_{pdf} = \frac{V_f \sigma_f^2 y_{max}^2 \epsilon_f}{8l_{ave}} : \text{post debond friction energy} \quad (3)$$

$$\gamma_{po} = \frac{V_f \sigma_f l_{ave}}{6} : \text{pull-out energy} \quad (4)$$

여기에서, V_f : 전체 섬유부피 중 유리섬유나 탄소섬유의 부피분율, σ_f : 섬유의 인장강도, E_f : 섬유의 Young's modulus, ϵ_f : 섬유의 미소변위, y_{max} : 섬유의 최대 debonded length, l_{ave} : 평균 pull-out length

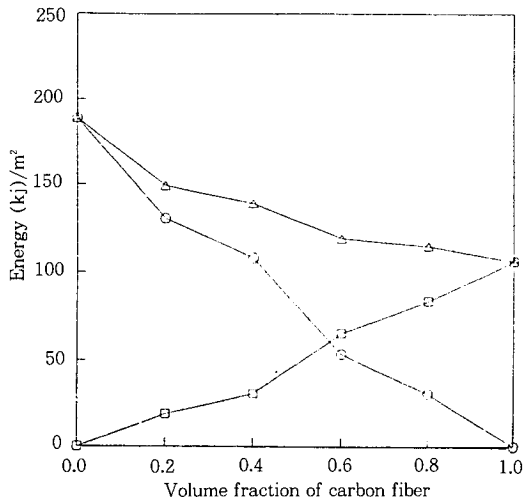
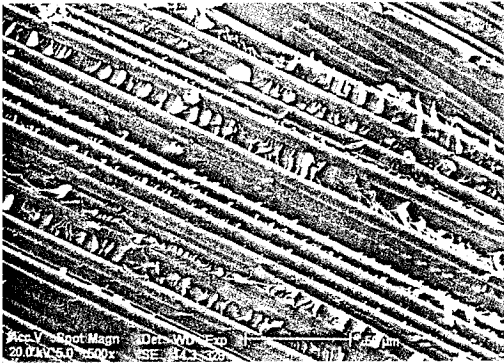
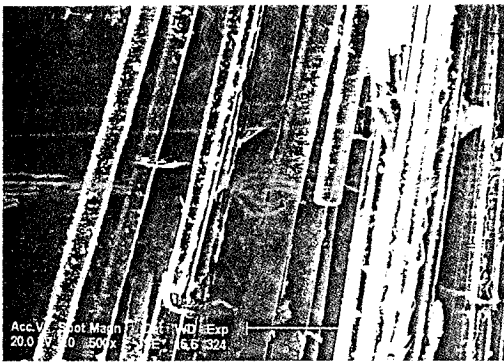


Fig. 5. Comparison of fracture energy of glass fiber (○), carbon fiber(□) and total theoretical energy(△) for DGEBA-MDA-SN(5phr)-HQ(1.25phr) system.

이다. 따라서 이론적 총괄 에너지는 다음과 같이 쓸



(A)



(B)

Fig. 6. SEM showing the surface of pull-out fibers.
(A) carbon fiber (B) glass fiber

수 있다.

$$\gamma_T = \gamma_d + \gamma_{pdf} + \gamma_{po} \quad (5)$$

σ_f 와 E_r 는 Table 1에 나타냈고, y_{max} 와 l_{ave} 는 Fig. 2의 방법으로 구하였다. 유리섬유의 ϵ_f 는 0.01이고, 탄소섬유는 0.014이다. 그리고 이 상수값들과 V_f 를 대입하여 파괴에너지를 구하였다.

Fig. 4는 SN(5phr)-HQ(1.25phr)을 첨가한 에폭시 매트릭스를 사용했을 경우 탄소섬유의 부피분율에 따른 파괴에너지를 나타내고 있다. 유리섬유와 매트릭스의 계면에서는 post debond friction energy가 가장 크게 작용하고 있으며, debonding energy와 pull-out energy는 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 탄소섬유와 매트릭스 계면에서의 파괴에너지는 pull-out energy 형태로 나타나며, debonding energy와 post debond friction energy는 무시할 수 있을 정도로 적은

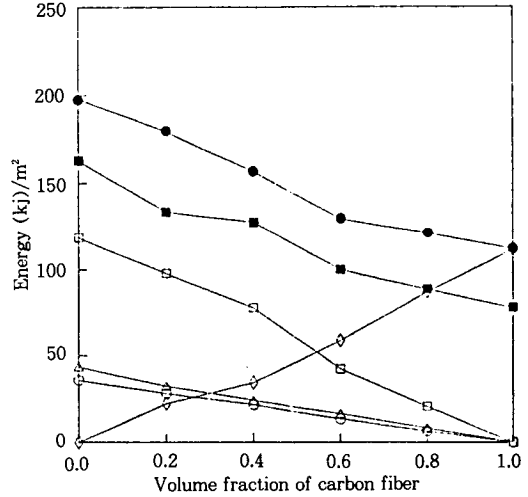


Fig. 7. Fracture energy as a function of carbon fiber volume fraction for the DGEBA-MDA-SN (15phr)-HQ(3.75phr) hybrid composite :
(●) total theoretical energy, (■) work of fracture, (○) debonding energy of glass fiber, (□) post debond friction energy of glass fiber, (△) pull-out energy of glass fiber and (◇) pull-out energy of carbon fiber.

값을 가졌다. 유리섬유의 파괴에너지 총합과 탄소섬유의 파괴에너지를 비교하기 위해 Fig. 4의 에너지 항들을 합하여 Fig. 5에 나타내었다. 유리섬유가 탄소섬유에 비해 1.8배 정도 큰 에너지 값을 나타내었다. Table 1에서 보면 탄소섬유가 유리섬유 보다 우수한 물성을 가지고 있지만 복합재료의 강화제로 사용될 경우에는 유리섬유의 물성이 우수하였다.

이는 유리섬유와 매트릭스의 계면강도가 탄소섬유의 경우보다 강하기 때문으로 여겨진다. 복합재료의 기계적 강도는 매트릭스나 강화제의 물성 보다는 서로 다른 재료간의 계면의 성질이 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 계면강도가 낮으면 복합재료의 기계적 물성은 낮은 계면강도에 의해 지배를 받게 된다[10, 11].

섬유와 에폭시 수지 매트릭스 계면상태를 SEM을 통해 살펴보면(Fig. 6) 유리섬유와 매트릭스의 계면강도가 탄소섬유의 경우보다 강한 것을 확인할 수 있다. 유리섬유의 표면에는 높은 결합강도로 인해 매트릭스가 많이 결합된 상태로 끌려나왔지만, 탄소섬유

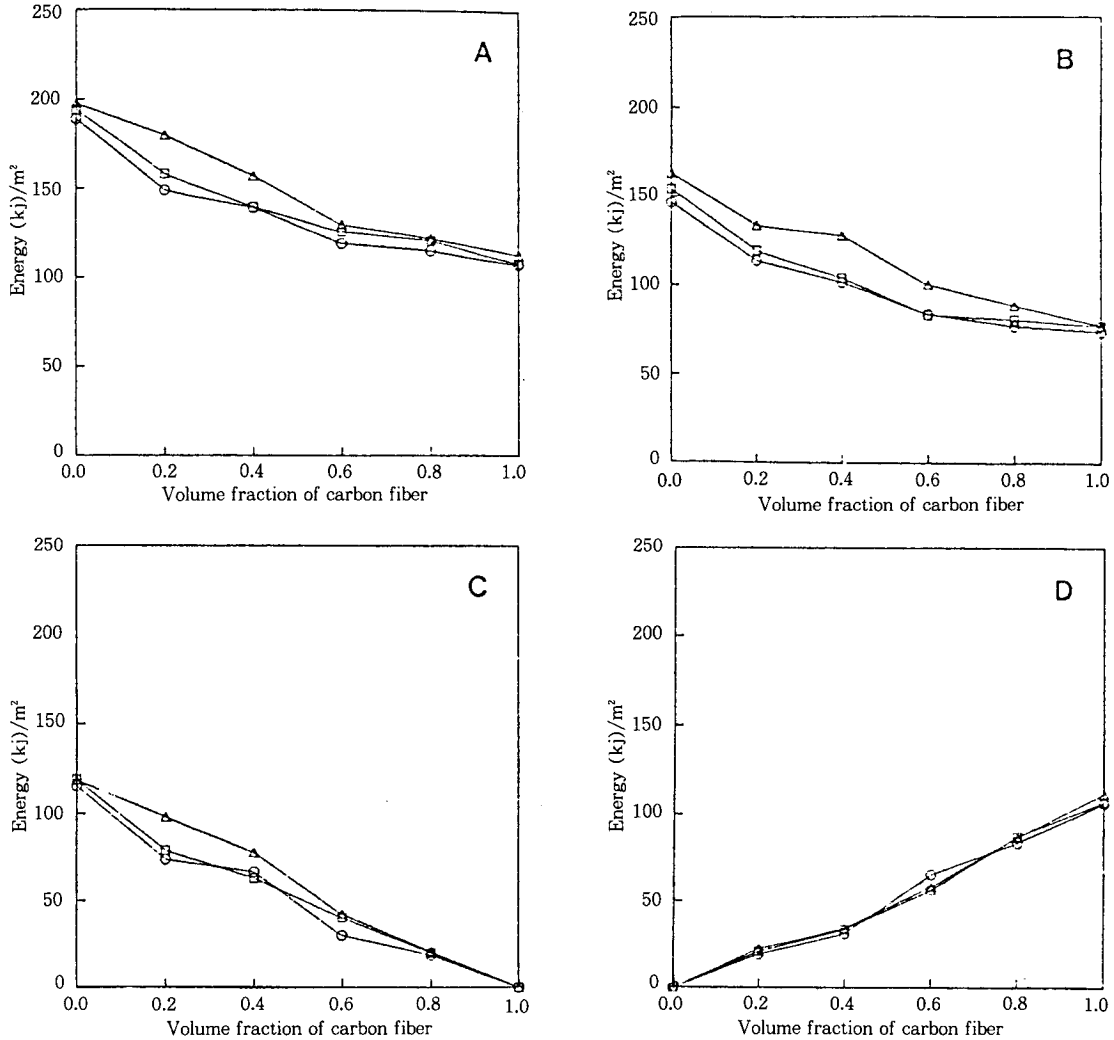


Fig. 8. (A) Total theoretical energy, (B) work of fracture, (C) post debond friction energy of glass fiber and (D) pull-out energy of carbon fiber for different SN: HQ contents: SN: HQ=(○)5:1.25phr, (□)10:2.5phr, (△)15:3.75phr.

는 매트릭스로부터 매끈하게 떨어져 나온 것을 알 수 있으며, 이로 보아 유리섬유의 계면강도가 더 큼을 알 수 있다. 따라서 물성이 우수한 탄소섬유로 강화시킨 경우일지라도 탄소섬유의 성능이 충분히 반영되지 못하기 때문에 유리섬유에 비해 파괴에너지가 떨어지는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 SN(15phr)-HQ(3.75phr)을 첨가한 에폭시 매트릭스를 사용했을 경우의 파괴에너지를 나타내고 있다. Fig. 4에서와 마찬가지로 유리섬유의 경우에

는 post debond friction energy가 가장 크게 작용하고 있으며 이는 pull-out energy에 의해 좌우된다. 그리고 Figs. 4, 6에서 보면 총괄 이론에너지가 실험에 의한 파괴일보다 크게 평가됐으므로 구조재료 설계시 이 점을 고려해야 한다.

매트릭스의 함량 변화가 파괴에너지에 미치는 영향을 살펴보기 위해 SN-HQ의 함량을 변화시켜 보았다 (Fig. 8). SN-HQ의 함량이 증가함에 따라 총괄 이론에너지와 파괴일이 증가하였고, 유리섬유의 함량이

많은 부분에서는 총괄 이론에너지가 다소 크게 증가하는 반면, 탄소섬유의 함량이 많은 부분에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 SN-HQ가 첨가됨에 따라 유리섬유와 매트릭스의 계면강도가 강화되며 이로 인해 유리섬유의 post debond friction energy가 증가됨으로써(Fig. 8(C)) 총괄 이론에너지 값이 증가한 것으로 여겨진다. 그러나 탄소섬유의 경우에는 SN-HQ의 첨가에 대해 영향을 받지 않았다(Fig. 9(D)).

4. 결 론

유리섬유와 매트릭스의 계면에서 파괴가 일어나는 경우 post debond friction energy가 가장 큰 영향을 미치고 있으며, debonding energy와 pull-out energy는 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 탄소섬유와 매트릭스의 계면에서 파괴가 일어나는 경우에는 pull-out energy가 가장 큰 영향을 미치며, debonding energy와 post debond friction energy는 무시할 수 있을 정도로 적었다. SN-HQ의 함량이 증가함에 따라 파괴 에너지가 증가하는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 '93년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advan-

ced Materials in 1993)에 의해 이루어졌음.

참 고 문 헌

1. R. M. Badran and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3669(1982).
2. R. Y. Ting, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3059(1981).
3. B. Gershon and G. Marom, *ibid.*, **10**, 1549 (1975).
4. J. N. Kirk, M. Munro, and P. W. R. Beaumont, *ibid.*, **13**, 2197(1978).
5. H. Stang and S. P. Shah, *ibid.*, **21**, 953(1986).
6. P. W. R. Beaumont and P. D. Anstice, *ibid.*, **15**, 2619(1980).
7. B. Harris and A. R. Bunsell, *Composites*, **6**, 197 (1975).
8. S. W. Cho, M. J. Shim, and S. W. Kim, *J. Korean Mater. Res.*, **2**, 191(1992).
9. W. Brostow and R. D. Corneliussen, "Failure of Plastics", Ch. 23, Hanser Publishers, New York (1986).
10. A. R. Sandi and M. R. Piggott, *J. Mater. Sci.*, **20**, 421(1985).
11. G. C. Shin and L. J. Ebert, *J. Comp. Mater.*, **21**, 207(1987).