

섬유강화 복합재료에서 섬유열화에 따른 계면특성의 변화

문 창 권* · 김 영 대** · 노 태 영**
(98년 3월 4일 접수)

Change of Interfacial Properties by the Fiber Degradation in the Fiber Reinforced Composites

Chang-Kwon Moon* · Young-Dae Kim** · Tae-Young Roh**

Key Words : Fragmentation Test(프래그멘테이션 시험), Degradation(열화), Interfacial Shear Strength(계면전단강도), Durability(내구성)

Abstract

Single fiber fragmentation technique was used to evaluate the change of interfacial properties by degradation of fiber tensile strength in the fiber reinforced composites. The influences of fiber tensile strength on the interfacial properties have been evaluated by the fragmentation specimens(weak fiber samples) of glass fiber/epoxy resin that was made using the pre-degraded glass fiber in distilled water at 80°C for specified periods. The effects of the immersion time on the interfacial properties in the distilled water at 80°C also have been evaluated by the fragmentation specimens(original fiber samples) of glass fiber/epoxy resin that was made using the received glass fiber.

As the result, the tensile strength of glass fiber was decreased with the increasing of the treatment time in the distilled water at 80°C and the interfacial shear strength was independent of the change of the glass fiber strength in the single fiber fragmentation test. But in the durability test using the single fiber fragmentation specimen, interfacial shear strength decreased with the increasing of the immersion time in distilled water at 80°C. And it turned out that the evaluating of interfacial shear strength using original fiber tensile strength was valuable in the durability test for the water environment by the single fiber fragmentation technique.

* 부경대학교 공과대학 재료공학과

** 부경대학교 공과대학 기계자동차공학부

1. 서 론

거시적 관점에서의 복합재료는 합금이나 화합물과는 달리 성분, 형태가 다른 두 종류 이상의 소재가 혼합되어 유용한 물질이 된 것이므로 구성 소재들 사이에 계면, 즉 계면을 가지고 있다는 점인데, 섬유강화 복합재료에서의 계면은 matrix수지에서 강화섬유로 하중을 전달하는 중요한 부분으로서, 복합재료의 기계적인 성질과 구조적인 강성을 결정하는 기본적인 요소이며, 특히 계면특성은 복합재료 제조에 앞서 최종적으로 요구되는 물성에 따라 고려되어야 할 중요한 부분이다.¹⁻³ 이러한 계면특성을 이해하기 위해 우선 생각할 수 있는 것은 계면전단강도를⁴ 측정하여 matrix수지에서 강화재로의 응력전달상태를 파악하는 것이고, 그 다음에 계면영역(interphase)에서의 특성을 고려하여 crack의 생성과 전파상태 등을 고찰하여 복합재료의 전체적인 물성을 파악하는 것이다.

지금까지 계면전단강도를 평가하는 방법들이 많이 연구 제안되었는데, 그 방법으로는 pull-out test,⁵⁻⁹ microbond test,¹⁰ single fiber fragmentation test,¹¹⁻¹³ 및 microdebonding test¹⁴ 등이 있으며, 본 연구에서는 단섬유(single fiber) fragmentation test를 사용하였다. 이 방법은 강화섬유와 matrix수지간의 계면에서 응력전달정도를 정량적으로 측정하는 것으로서 다른 방법들과 비교하면 시험편 제작이 용이하고 하나의 시험편으로부터 많은 데이터를 얻을 수 있으며, 환경에 대한 내구성 시험에도 쉽게 적용할 수 있다는 이점이 있다. Fragmentation시험에서의 계면전단강도는 최종 섬유의 파단길이 분포를 구하여 임계섬유장(l_c)을 평가한 후에 미리 측정된 인장강도(σ_f)와 섬유직경(D_f)을 다음의 Kelly-Tyson¹⁵ 식에 의해 구할 수 있다.

$$\tau = \sigma_f D_f / 2 l_c \quad (1)$$

그리고 Drzal은 섬유파단 길이분포를 2모수(two parameter) Weibull분포함수에 적용시켜 임계섬유장을 평가한 식((4)식 참조)으로부터 계면전단강도를 구하였다. (1)식에서 알 수 있듯이 fragmentation시험에서는 섬유직경, 섬유의 인장강도 및 임계섬유장의 변화에 의해 계면전단강도의 크기가 영향을

받고 있지만, 특히 이 중에서 섬유의 인장강도는 계면전단강도의 평가에 있어 가장 중요한 인자이다. 왜냐하면 fragmentation test시험편을 사용하여 수분환경에 대한 내구성 시험을 할 때, (1)식에서 계면전단강도를 구할 경우 섬유의 인장강도는 수지 안의 섬유에 있어서 실제로 fragmentation시험편으로부터 직접 구할 수 없기 때문에 보통은 단섬유 인장시험을 통해 얻은 인장시험강도값을 사용한다. 그러나 수분에 대한 내구성 시험에서 침지 시간에 따른 강화섬유자체의 열화로 인해 섬유의 인장강도값의 변화가 예상되므로 단섬유 인장시험에서 얻은 인장강도값을 그대로 사용하는 것은 (1)식에서 알 수 있듯이 계면전단강도를 과대 평가할 우려가 있다.

따라서 이러한 섬유인장강도의 열화에 따른 계면특성의 변화를 알아보기 위해 본 연구에서는 유리섬유를 일정기간 80°C의 수분환경에서 열화시킨 후에 유리섬유/에폭시 수지의 single fiber fragmentation 시험편(w.f.s)을 제작하여 섬유의 인장강도가 계면특성에 미치는 영향을 검토하였으며, 그리고 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 유리섬유/에폭시 수지의 single fiber fragmentation 시험편(o.f.s)을 제작하여 80°C의 수분환경에 침지시켜 그에 따르는 계면특성을 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1 재료.

본 연구에서 사용된 강화섬유는 실란계 커플링제(silane coupling agent)를 처리한 E-glass fiber(한국 화이버(주))로서 평균섬유직경이 18.02 μ m였다. matrix수지는 에폭시를 사용하였으며 주제는 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA, YD-128, 국도화학(주)), 경화제는 방향족 아민계의 meta-phenylene diamine(mPDA, Fluka Co.)를 사용하였다. 그리고 주제에 대하여 경화제는 14.5phr(parts per hundred resin)로 혼합하였다. Fragmentation시험편 제작용 mold는 RTV(room temperature vulcanization) silicon rubber(Ke-1300, CAT -1300, Shin-Etsu silicon Korea Co.)를 사용하여 제작되었다.

2.2 시험편 제작 및 시험

단섬유 인장시험편은 모노종이에 10×20 mm의 홈을 판 후, 유리섬유를 걸쳐고 양쪽 끝에 5분 경화용 에폭시(Araldite Ciba-Geigy Ltd.)로 고정시켜 단섬유 인장시험편을 제작하였다. 제작된 시험편은 만능 투영기(model V-128, Nikon Co.)에서 500배로 섬유직경을 측정된 후에 load cell이 2kgf인 소형인장시험기(model micro 350, Testometric Co.)에서 인장시험을 행하였고, 표점거리(gauge length)는 20mm로 하여 각 조건당 50개정도 실험하였다. 이때 cross head speed는 2mm/min으로 하였다.

단섬유 fragmentation시험편은 먼저 시험편 제작을 위해 silicon rubber mold를 성형하였다. 8개 짜리 dogbone형의 시험편 모양이 있는 양각의 알루미늄 금형을 이용하여 silicon고무로 음각의 mold를 상온에서 성형하였다. 상온에서 성형된 silicon mold는 고온에서 사용할 수 있도록 150°C 에서 1시간 동안 열처리 시켰다.

그리고 유리섬유를 다발(bundle)에서 손으로 양쪽 끝을 잡아 조심스럽게 이물질이 묻지 않도록 한 가닥씩 분리시켜, silicon mold의 양쪽 끝에 있는 sprue slots를 기준으로 하여 섬유를 걸쳐고 양면 테이프를 임시 고정시킨 후에 5분 경화용 에폭시 수지로 완전히 고정시킨다. 이와 같이 섬유를 silicon mold에 고정시키고 난 다음 에폭시 수지의 주체인 YD-128과 경화제인 mPDA의 일정량을 정밀 저울로 정확히 측정하여 5분간 철저히 혼합시킨 후, 기공(void)을 제거하기 위해 70°C 에서 10분간 진공상태로 유지하여 탈포하였다. 탈포된 에폭시 수지는 1회용 주사기를 사용하여 silicon mold의 dogbone형 cavity에 주입시켰다.

수지가 주입된 mold는 전기오븐에서 시험편의 일정한 두께를 위해서 수평이 잘 유지되도록 하여 80°C 에서 2시간 경화, 150°C 에서 2시간 동안 후경화시킨 다음, 오븐 안에서 상온까지 시험편을 서냉시켰다. 제작된 시험편들은 만능 투영기에서 섬유 표면에 기공이 존재하는 것, 섬유의 배열상태가 좋지 못한 것, 수지 내에 void가 있는 것, 시험편이 휘어진 것 등을 골라내어 결함이 없는 양호한 것들만 선택하여 사용하였다.

그리고 single fiber fragmentation시험편은 두 종류를 각각 50개씩을 제작하였는데, 한 종류는 섬유를 0일(열화시키지 않음)에서 120일까지 80°C 의 증류수에 일정기간 열화시켜 제작한 것(weak fiber sample; w.f.s)이고, 다른 한 종류는 제조회사에서 받은 그대로 제작한 것(original fiber sample; o.f.s)이다.

Fig. 1에서와 같이 dogbone형 fragmentation시험편의 표면에 표점거리 20mm를 매직으로 표시한 후에 인장시키면 섬유와 수지사이의 기계적 성질의 차이로 계면에 전단응력이 발생하게 된다. 이러한 전단응력에 의해 섬유는 인장응력을 받게 되고 섬유에 가해지는 인장응력이 섬유의 인장강도보다 커지면 섬유는 파괴된다. 이와 같은 방법으로 연신율을 증가시키면 섬유의 파괴수는 증가를 하는데 연신율을 증가시켜도 더 이상 섬유의 파단(fragment)숫자가 증가하지 않는 포화상태(saturation)까지 계속한다. 시험편의 인장은 본 연구실에서 자체 제작한 소형 인장시험기에 시험편을 고정하고 시험기에 설치된 dial gauge를 기준으로 하여 수동으로 조금씩 점차적으로 인장 시킨다. 섬유의 파단수가 포화상태에 이른 후에 만능 투영기에서 섬유의 파단숫자와 각 섬유의 파단길이를 측정한다. Fragmentation시험은 w.f.s 및 o.f.s를 각 조건당 4개씩을 행하였다.

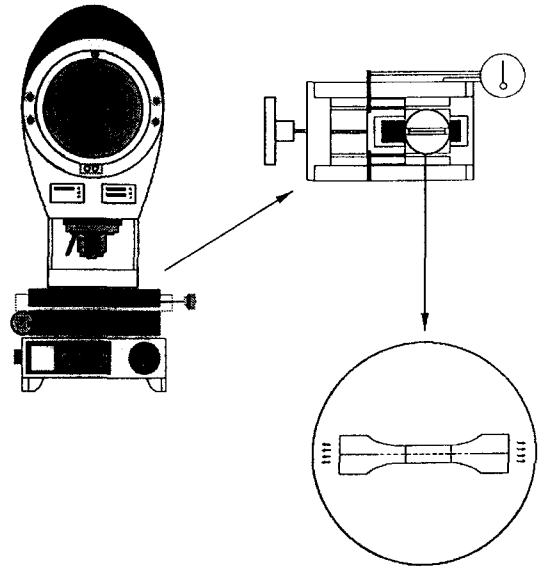


Fig. 1 Experimental set-up for fragmentation test.

2.3 Hydrothermal exposure.

유리섬유를 1000cc 비이커의 증류수에 침지시키고, 80°C로 고정된 오븐에 넣어 120일 까지 유지하면서 0일, 5일, 10일, 20일, 40일, 60일, 90일, 120일 간격으로, 단섬유 인장시험을 행하였다. 또한 o.f.s 를 수분환경에서 계면전단강도의 열화를 검토하기 위해서 80°C의 증류수에 일정기간(0일, 5일, 10일, 20일, 40일, 60일, 90일, 120일) 침지시켰다. 그리고 수분흡수율 측정을 하기 위해 fragmentation 시험편과 수지 내에 섬유를 넣지 않은 같은 형상의 dogbone형 시험편을 제작하여 증류수에 침지시키고 정해진 시간간격으로 수분흡수량을 정밀 저울을 이용하여 측정하였다.

2.4 계면전단강도의 계산.

Fragmentation 시험에서, 시험 후에 포화된 fragment 와 측정된 섬유파단 길이분포를 이용하여 다음 (2) 식에 의해 파괴 확률값(F)을 구한다.

$$F = (L_i - 0.5) / N \quad (2)$$

여기서 L_i 는 섬유의 fragment를 작은 것부터 배열했을 때 i 번째의 것을 나타내고, N 은 표점거리 내에서 파괴된 fragment의 총 숫자이다. 그리고 섬유파단 길이들(x)과 (2)식에서 구한 파괴확률값을 two parameter Weibull분포함수 (3)식에 적용시켜 형상계수(shape parameter(α))와 척도계수(scale parameter(β))를 구한다.

$$F(x) = 1 - \exp [- (x / \beta)^\alpha] \quad (3)$$

(3)식에서 구한 α, β 의 값을 Drzal에 의해 (1)식을 수정한 (4)식에 의해 본 연구에서는 계면전단강도(τ)를 평가하였다.

$$\tau = (\sigma_f / 2\beta) \cdot \Gamma [1 - (1 / \alpha)] \quad (4)$$

여기서 Γ 은 Gamma 함수이며, σ_f 는 단섬유 인장시험에서 측정된 인장강도값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 유리섬유를 80°C 증류수 속에 0일에서

120일까지 각 시간별로 처리시킨 유리섬유의 인장강도 변화를 수분처리시간에 따라 plot한 것으로서, 각점은 실험한 50개 정도의 결과를 평균하여 나타내었다. 수분처리 10일 까지는 인장강도가 급격히 감소하고 있었고 10일부터 60일 까지는 완만하게 감소하고 있으며, 60일에서 90일 사이에 좀 급격하게 감소하다가 90일 이후에는 다시 완만하게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 Na, K 등의 알칼리 성분을 함유하는 유리섬유가 알칼리, 산 혹은 중성의 물 용액과의 반응으로 인해 다음과 같이 $Si-O-R+H^+ \rightarrow Si-OH+R^+$ ($R=Na, K$)로,¹⁶ 알칼리를 용출함으로써 용출된 부분이 결합으로 작용하여 수분처리 시간이 지남에 따라 섬유의 인장강도가 감소하는 것으로 생각된다.

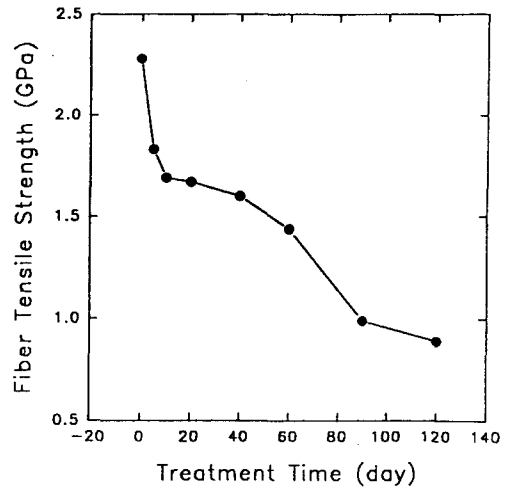


Fig. 2 Plot of a tensile strength as a function of the treatment time in distilled water at 80°C.

Fig. 3은 80°C 증류수에서 수분처리 시간에 따른 유리섬유의 인장시험의 결과를 파괴확률로 나타낸 그림으로, 실선은 two parameter Weibull분포함수의 이론곡선이며 각 표시들은 인장시험에서 얻은 실제 파괴된 인장강도값 및 (2)식에서 계산한 파괴확률을 나타낸 것이다. 유리섬유의 인장강도값의 분포가 수분처리 시간에 관계없이 Weibull분포함수에 잘 일치하고 있음을 보여주고 있으며 수분처리 시간이 증가할수록 낮은 응력에서 파괴가 발생

하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 수분처리에 의해 섬유인장강도가 저하되었기 때문에 섬유의 초기 파괴강도가 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 120일 동안 수분처리 시킨 유리섬유의 경우 0일에 비하여 비교적 좁은 범위의 인장강도분포를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

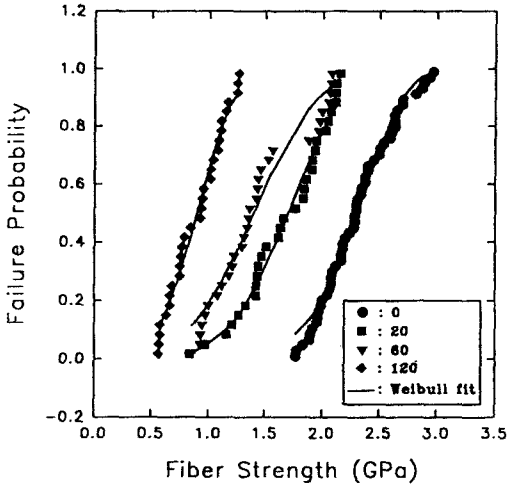
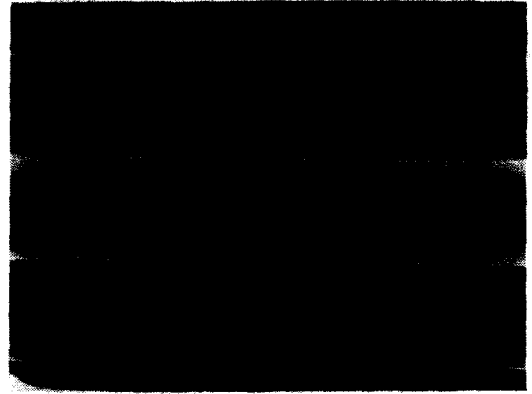
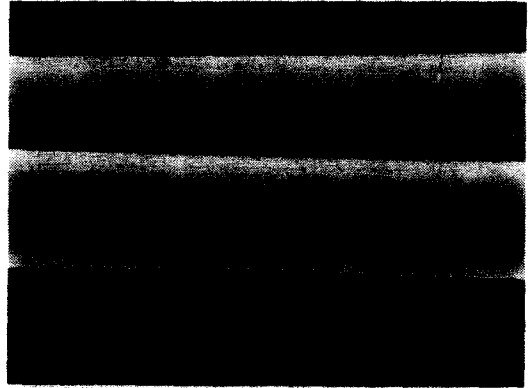


Fig. 3 Failure probability vs glass fiber strength as a function of various treatment time in distilled water at 80°C.

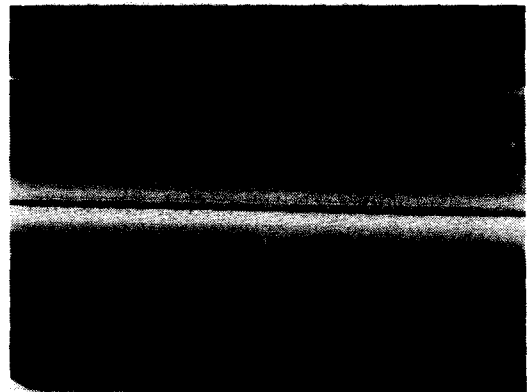
Fig. 4는 80°C의 증류수에서 수분처리 시간에 따른 유리섬유표면을 관찰한 주사식 전자현미경 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 열화시키지 않은 0일에서는 섬유의 표면이 매끄럽고 깨끗하게 보이는 반면에, 수분처리시간이 60일에는 표면에 용출 및 침식이된 흔적들을 관찰할 수 있었으며, 120일에는 상당히 많은 용출 및 침식이 된 흔적을 볼 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 유리섬유표면이 수분과 접하게 되면 화학적 침해를 받는데, 유리섬유가 수분에 접하면 유리섬유 중의 알칼리 성분과 수소이온의 교환반응에 의해 알칼리 성분이 표면에서 용출되며, 수분에 용출되어진 알칼리 성분과 수산기가 반응하여 KOH, NaOH 등의 알칼리를 만들어 알칼리에 특히 약한 유리섬유를 다시 침식시키는 것으로 생각된다. 따라서 Fig 2에서 보는 바와 같이 유리섬유가 수분처리에 의해 인장강도가 감소되는 이유를 전자현미경 사진으로 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 SEM photographs of glass fiber surfaces that were treatment for 0 (a), 60 (b), 120 (c) days in distilled water at 80°C.

Fig. 5는 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 dogbone형의 fragmentation시험편(o.f.s)과 같은 형상의 epoxy수지만의 수분흡수율을 80°C의 증류수에서 침지시간에 따라 나타낸 것으로, 초기 10일까지는 급격한 흡수량의 증가를 나타내고 있으며 그 이후로 계속 점차적으로 증가를 하고 있지만 120일이 경과 될 때까지도 완전한 포화상태에 이르지 않고 있음을 알 수 있다. 그리고 fragmentation시험편이 epoxy수지보다 조금 높은 흡수율을 나타내고 있는데 이는 fragmentation시험편에서 제면의 영향이라고 보여지며, 두 시험편의 수분흡수율의 차이는 그다지 없는 것을 알 수 있다.

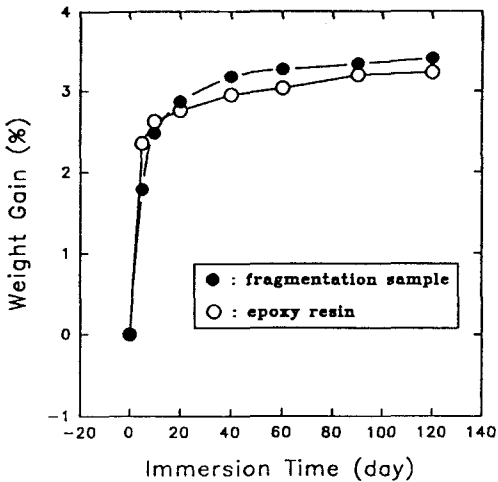


Fig. 5 Weight gain(%) vs immersion time in distilled water at 80°C.

고분자 재료에서 수분의 흡수는 수지의 자유체적 (free volume)내로 물분자의 확산, micro, macro void에서의 모세관현상에 의한 침투로 이루어지며, 확산속도의 양은 수분의 온도, 시험편의 표면적과 질량의 비율, 수지의 특성에 따라 다르다. 그리고 고분자와 수분자의 친화력, 분자사슬간에 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와 밀접한 관계가 있으며, 시험편 취급시 생길 수 있는 미세 흠(microscratch) 등도 영향을 미친다.

그리고 fragmentation시험편에서 많은 양의 수분의 흡수는 수지의 팽윤으로 인해 섬유에 인장응력을 발생시켜 섬유와 수지 계면의 debonding 및

섬유파괴와 같은 영구손상을 일으킬 수 있다.

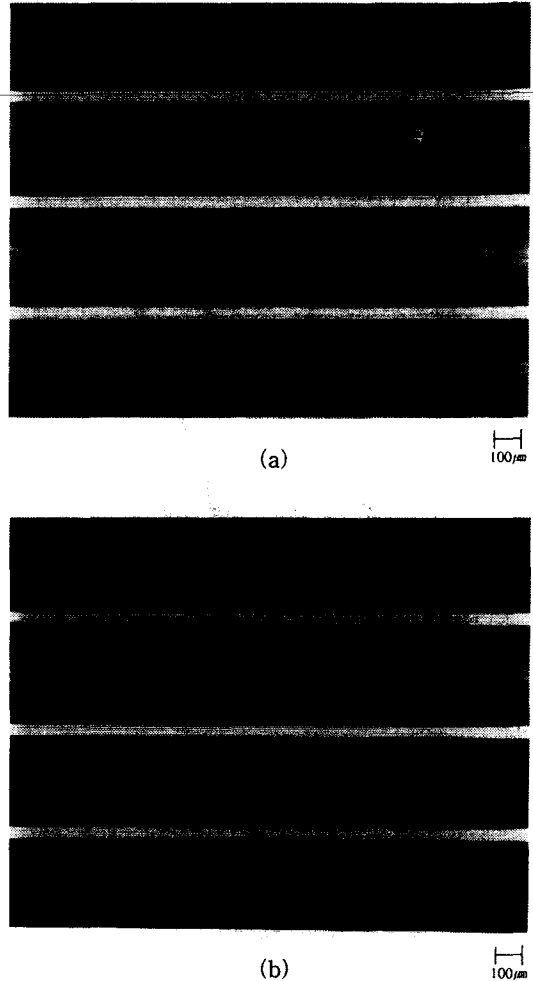


Fig. 6 Polarized light micrographs of fragmentation samples at saturation. (a) weak fiber sample (0 day, 20, 60, 120 days) and (b) original fiber sample (0 day, 20, 60, 120 days)

Fig. 6의 (a)는 위로부터 열화시키지 않은 0일과 20, 60, 120일 동안 유리섬유자체를 80°C의 증류수에 열화시킨 후에 제작한 fragmentation시험편(w.f.s)과 (b)는 제조회사에서 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 fragmentation시험편(o.f.s)을 열화시키지 않은 0일과 20, 60, 120일 동안 80°C의 증류

수에 침지시켜 fragmentation 시험 후 섬유의 파괴 수가 포화되었을 때 촬영한 편광현미경 사진이다. 그림에서 섬유의 파괴된 길이 분포와 파괴된 섬유 근처의 응력 분포의 차이 등을 잘 알 수 있다. (a)의 경우 유리섬유자체의 수분처리시간이 증가할수록 fragment 길이가 작아지고 있으며, 120일에는 아주 많은 fragment가 발생한 것을 볼 수 있다. 이것은 계면열화의 영향이라기 보다는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 수분환경에 의해 열화된 섬유의 인장강도가 감소하여 fragment가 많이 발생한 것으로 보여진다. 그리고 섬유의 파괴양상도 수분처리시간의 경과에 따라 다르게 나타나고 있다. (b)의 경우는 fragmentation 시험편의 침지시간이 경과할수록 계면의 열화로 인해 응력분포가 다르게 나타나고 있으며, 섬유의 파괴 후 Pull-out된 흔적이 침지시간이 길어질수록 크게 나타난 것을 볼 수 있다. 그리고 fragment의 길이도 (a)와는 반대로 침지시간에 따라서 점점 커지고 있는 것을 보여주고 있다. 여기서 fragment 길이가 커진다는 것은 계면전단강도가 감소한다는 것을 의미하며, 섬유의 파괴양상으로부터 (a)보다는 침지시간에 따른 인장강도의 열화는 그다지 일어나지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 7은 80°C의 증류수에 일정기간 수분처리에 의해 섬유의 인장강도가 열화된 유리섬유로 제작한 fragmentation 시험편(w.f.s)과 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 fragmentation 시험편(o.f.s)을 80°C의 증류수에 일정기간 침지시켜, fragmentation 시험 후의 각 연신율에서 발생한 fragment 수를 표준화시켜 각 연신율에 대해 나타낸 것이다. 표준화는 각 연신율에서 발생한 fragment 수를 시험 후의 fragment 수가 포화되었을 때의 숫자로 나누어 백분율로 계산한 것이다. w.f.s는 120일의 경우 처음 파괴가 일어나는 연신율이 0.9% 정도인 반면에 0일의 경우는 연신율이 1.6% 정도로 수분처리시간이 증가함에 따라 낮은 연신율에서 초기파단(initial fragment)이 발생하는 것을 보이고 있으며, 포화되는 연신율도 수분처리 시간에 따라 점차 낮아지고 있는 것을 보여준다. 이것은 섬유자체가 수분처리에 의해 열화되어 파단연신율 및 인장강도가 저하되었기 때문이라고 생각된다. 그리고 o.f.s의 경우 침지시간의 증가에 따라

fragment가 발생하는 연신율이 감소하고 있음을 나타내고 있으며, 또 포화되는 연신율 역시 감소하고 있다. 특히 20일 동안 흡습시킨 시험편의 경우 전혀 연신을 가하지 않았는데도 initial fragment가 발생하였으며 20일 이후부터는 더 많은 숫자의 initial fragment가 발생하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 fragmentation 시험편의 흡습에 의한 체적팽창으로 인해, 인위적인 응력을 가해주기 전에 이미 섬유와 epoxy 수지와와의 계면에 전단응력이 발생하여 섬유에는 인장응력으로 작용했으며, 그 인장응력이 섬유의 인장강도보다 크게 발생한 결과라고 생각된다.

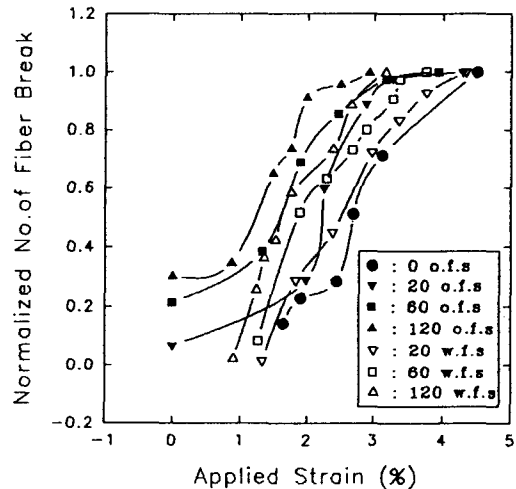


Fig. 7 Plot of normalized number of fiber break as a function of applied strain in the fragmentation test.

Fig. 8은 유리섬유자체를 80°C의 증류수에 열화시킨 후에 제작한 fragmentation 시험편(w.f.s)의 섬유의 인장강도 변화에 따른 계면전단강도의 변화를 나타낸 것이다. 계면전단강도의 계산에 있어 ((4)식 참조) 섬유의 인장강도 값은 실제의 인장강도 값(Fig. 2 참조)을 사용하여 계산하였다. 그림에서 계면전단강도는 전체적으로 그다지 큰 변화가 없는 것을 알 수 있는데, 이는 섬유인장강도만의 열화로는 임계섬유장의 감소만 일어났을 뿐 계면상태는 거의 변화가 일어나지 않았기 때문이다. 따라서 섬유자체만의 인장강도의 열화는 계면에 큰

영향을 주지 못했음을 알 수 있었고 이로 인해 계면전단강도의 변화도 크게 나타나지 않았다고 보여진다.

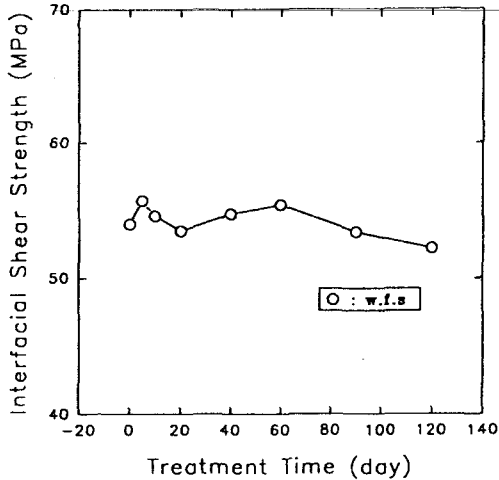


Fig. 8 Plot of interfacial shear strength as a function of treatment time in distilled water at 80°C.

Fig. 9의 (a)는 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 fragmentation 시험편(o.f.s)을 80°C의 증류수에 침지시킨 후 각 시간별로 계면전단강도의 변화를 나타낸 것이다. 계면전단강도계산에 있어서 섬유의 인장강도값은 일정기간 침지 후에 fragmentation 시험편속 섬유의 인장강도를 측정하기는 불가능하므로 따로 측정한 단섬유 인장강도값을 사용하였다. 현재 주로 이 방법을 사용하여 계면전단강도를 평가하고 있는 실정이다. 그림에서 수분침지 5일에는 계면전단강도가 4.3%, 10일에는 10%, 40일에는 26.4%로 급격한 감소량을 나타내고 있으며 그 이후부터는 계면전단강도가 완만하게 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 계면전단강도가 0일의 54.0MPa에서 120일 후에 35.8MPa로 감소하고 있다. 이는 주로 수분흡수에 의해 섬유와 수지사이의 계면전단강도가 열화된 결과라고 생각된다.

(b)는 (4)식의 계면전단강도계산에서 w.f.s의 섬유인장강도값인 Fig. 2의 각 시간별로 열화된 섬유인장강도값을 사용하여 (a)와 비교하기 위해서 참

고로 나타낸 계면전단강도이다. (a)에 비해 더 낮은 계면전단강도값을 나타내고 있으며 침지시간이 증가할수록 (a)와 (b)의 계면전단강도값의 차이가 현격히 나타나고 있다. 이것은 사용한 섬유인장강도값이 (a)에 비해 침지시간에 따라 차이가 더 커지므로 당연한 결과로 보여진다.

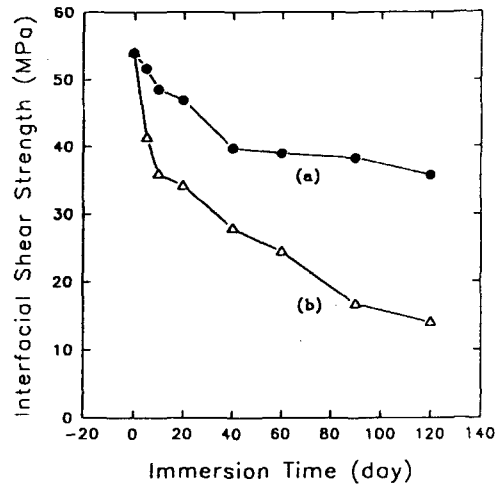


Fig. 9 Plot of interfacial shear strength as a function of immersion time in distilled water at 80°C.

(a)와 (b)를 비교해 보면 실제의 dogbone형의 fragmentation 시험편을 이용한 내구성 시험에서 침지시간에 따라 섬유자체의 인장강도의 직접적인 측정은 불가능하지만 열화된 가능성이 있는 것을 고려하면 실제의 계면전단강도의 변화는 (a)와 (b)의 사이에 존재하는 것을 알 수 있다. 여기서 실제의 계면전단강도값이 어느 쪽에 가까운지를 생각해 볼 필요가 있다. (b)의 경우는 극단적으로 섬유자체를 수분환경에 노출시켜 섬유인장강도를 극도로 열화시킨 경우의 계면전단강도값이 최소의 경우이며, (a)의 경우 실제의 fragmentation 시험편은 직접적으로 물과의 접촉이 epoxy수지로 차단되어 있으므로, Fig. 6의 섬유파괴양상에서도 언급한 바와 같이 Fig. 2와 같은 경향의 인장강도의 저하는 없을 것으로 생각되므로, 실제의 계면전단강도의 값은 (a)의 값에 매우 가까울 것으로 생각된다.

Fig. 10은 80°C의 증류수에 유리섬유를 일정기간

열화시켜 제작한 fragmentation시험편(w.f.s)의 수분처리에 따른 임계 aspect비(임계섬유장/섬유직경)의 변화를 (1)식으로 나타낸 그림이다. 수분처리시간이 0일 aspect비가 21에서 120일의 8정도로, 10일까지는 급격한 감소를 보이다가 그 이후부터 완만하게 감소하는 경향을 나타내었는데 (1)식의 변형식인 $l_c / D_f = \sigma_f / 2\tau$ 에서 알 수 있듯이 계면전단강도는 거의 변화가 없지만(Fig. 8참조) 수분처리 시간이 증가함에 따라 섬유인장강도값이 저하함으로 인해(Fig. 2참조) 임계 aspect비가 감소하고 있는 것으로 판단된다.

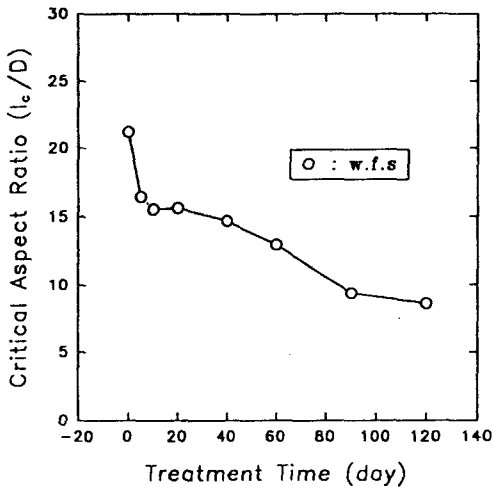


Fig. 10 Critical aspect ratio as a function of treatment time in distilled water at 80°C.

Fig. 11의 (a)와 (b)는 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 fragmentation시험편(o.f.s)을 80°C의 증류수에 침지시켜 수분흡수에 따른 임계 aspect비의 변화를 나타낸 것이다. (1)식에서 계산할 때에, (a)는 섬유의 인장강도를 본래의 강도를 사용했으며, (b)는 fragmentation시험에서 시험 후의 실측치 값인 평균 fragment의 길이를 사용해서 나타낸 것이다. 그리고 (c)는 Fig. 2의 섬유자체를 수분환경에서 극도로 열화시킨 인장강도값을 참고로 사용하여 계산한 것이다. 그림에서 (a)는 침지시간에 따라 임계 aspect비가 증가를 하고 있다. 임계 aspect비가 침지시간에 따라 증가한다는 것은 임계섬유장이 그 만큼 길어졌다는 뜻으로 계

면전단강도가 감소했다는 것을 나타내는 것이며, 전술한 Kelly-Tyson식의 변형식 ($l_c / D_f = \sigma_f / 2\tau$)에서 알 수 있듯이 섬유인장강도가 감소하는 정도보다 계면전단강도가 더 많이 감소하고 있는 것을 나타낸다. 반면에 (c)는 수분침지시간에 따라 감소를 하고 있는데, Fig. 2의 인장강도값을 이용해 계산한 것으로 계면전단강도의 감소보다 인장강도의 감소정도가 더 큰 결과로 생각된다. 그러나 Fig. 6의 (b)에서 알 수 있듯이 실제의 임계 aspect비는 침지시간에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있기 때문에 (c)의 경우는 타당성이 없는 것으로 생각되며 또한 Fig. 9 (b)의 계면전단강도의 평가에도 큰 무리가 따르는 것을 알 수 있다.

그리고 (a)와 실측치를 나타낸 (b)을 비교해 보면 침지시간에 따라 거의 비슷한 경향을 나타냄으로서, fragmentation시험법을 이용한 내구성시험에서 유리섬유의 인장강도를 처음의 값을 사용하여 Fig. 9의 (a)와 같이 계면전단강도값을 평가하여도 오차가 크게 없는 것을 알 수 있다.

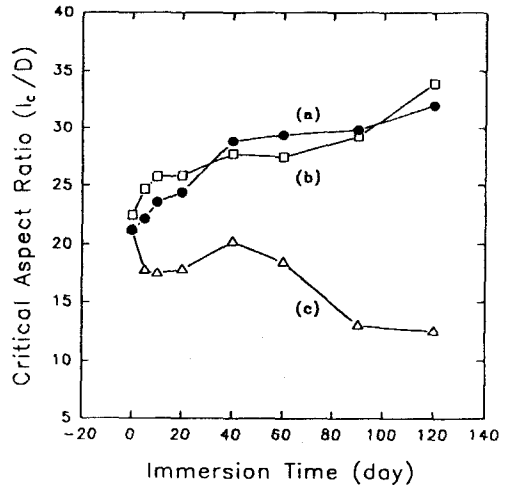


Fig. 11 Critical aspect ratio as a function of immersion time in distilled water at 80°C.

Fig. 12는 유리섬유를 80°C의 증류수에 일정기간 열화시켜 제작한 fragmentation시험편(w.f.s)과 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 fragmentation시험편(o.f.s)을 80°C의 증류수에 일정기간 침지시킨 것의 fragment의 aspect ratio를

4. 결 론

파괴확률로 나타낸 것이다. 각 표시들은 실제 fragmentation시험에서 얻은 aspect ratio의 파괴확률이며 실선은 Weibull분포함수의 이론곡선이다. 그림에서 수분처리시간 및 침지시간에 관계없이 Weibull분포함수와 잘 일치하고 있으며 Weibull분포함수에 잘 일치하는 것은 (4)식의 Drzal에 의한 수정식과 같이 Weibull상수를 사용하여 계면전단강도를 계산하는 방법의 타당성을 보여주는 것이다. w.f.s의 경우에는 수분처리시간이 증가할수록 L/D값이 감소하고 있는데 이는 Fig 6에서 본 바와 같이 계면전단강도에는 거의 열화가 없는 반면에 섬유자체의 수분처리에 의해 인장강도 뿐만 아니라 연신을 역시 저하함으로 인해 fragment발생이 비교적 쉽게 일어나기 때문이라고 생각된다. o.f.s의 경우에는 w.f.s와는 반대되는 경향으로 흡습시간이 증가할 수록 L/D값이 증가하고 있으며 비교적 넓은 범위에서 파괴가 일어나고 있다. L/D값이 증가한다는 것은 계면전단강도가 감소한다는 것을 나타내며 결국 흡습시간이 증가할수록 계면전단강도가 감소하는 것을 나타낸다. 그리고 fragment의 길이분포를 파괴확률로 나타낼 수 있는 것은 계면전단강도가 일정하다고 가정하면 Kelly-Tyson식에서 섬유의 fragment길이를 섬유 인장강도로 환산 가능하기 때문이다.

유리섬유를 일정기간 80℃의 수분환경에서 열화시킨 후에 유리섬유/에폭시 수지의 single fiber fragmentation시험편(w.f.s)을 제작하여 섬유의 인장강도가 계면특성에 미치는 영향과 그리고 제조회사로부터 받은 그대로의 유리섬유로 제작한 유리섬유/에폭시 수지의 single fiber fragmentation 시험편(o.f.s)을 80℃의 수분환경에서 침지시간에 따른 계면특성을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 80℃의 증류수에 침지시킨 E-glass fiber는 시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하고 있음을 나타내었는데 이는 수분에 의해 유리섬유 중의 알칼리 성분의 용출 및 유리 섬유표면의 침식에 의한 것이라고 생각된다.
2. 제조회사로부터 그대로 받은 유리섬유로 제작한 fragmentation시험편(o.f.s)에서 수분흡수시간 20일부터는 연신을 하지 않았는데도 initial fiber 크랙이 발생하였으며, 시간이 경과할수록 점점 더 많이 발생하였다. 이것은 수분흡수에 의해 수지가 팽창되어 섬유와 epoxy수지와와의 계면에 전단응력이 가해진 것으로 판단된다.
3. Fragmentation test에 있어서 w.f.s는 수분처리 시간에 따라 계면전단강도의 변화가 크게 나타나지 않았지만, o.f.s는 수분흡수에 의해 계면의 열화로 계면전단강도가 감소하는 경향을 나타내었으며 섬유인장강도의 감소는 그다지 영향을 받지 않았음을 알 수 있었다.
4. Aspect ratio에 대한 파괴확률은 Weibull분포함수에 잘 일치하고 있으며 넓은 범위에서 일어났고, w.f.s는 섬유가 수분처리에 의해 인장강도뿐만 아니라 연신을 저하로 fragment의 발생이 비교적 쉽게 일어났다.
5. Single fiber fragmentation시험편을 이용하여 수분환경에서 침지시간에 따라 계면전단 강도를 평가할 때 처음의 섬유인장강도값을 사용하여도 큰 무리가 없는 것을 알 수 있었다.

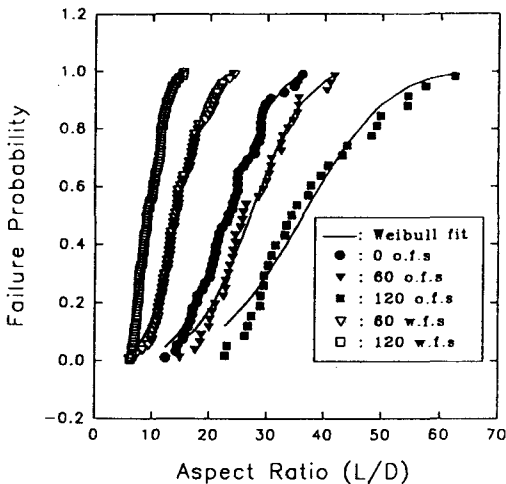


Fig. 12 Plot of a failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragments.

참고문헌

1. A. R. Sandi and M. R. Piggott, "Interfacial effects in carbon-epoxies", *J. Mater. Sci.*, 20, 421 (1985)
2. L. Dilandro, et al, "Carbon fiber-thermoplastic matrix adhesion", *J. Mater. Sci.*, 22, 1980 (1987)
3. R. K. Mittal and V. B. Gupta, "The strength of fiber-polymer interface in shot glass fiber-reinforced polypropylene", *J. Mater. Sci.*, 17, 3179 (1982)
4. C. K. Moon, "The Effect of Interfacial Microstructure on the Interfacial Strength of Glass Fiber/Polypropylene Resin Composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 73 (1994)
5. C. K. Moon, et al, "Effect of Diameter and Surface Treatment of Fiber on Interfacial Shear Strength in Glass Fiber/Epoxy and HDPE", *J. Appl. Polym. Sci.* 44, 561 (1992)
6. C. K. Moon, et al, "Effect of Diameter and Surface Treatment of Fiber on Interfacial Shear Strength in Glass Fiber/Epoxy and HDPE", *J. Appl. Polym. Sci.* 45, 443 (1992)
7. C. K. Moon, "The Effect of Interfacial Microstructure on the Interfacial strength of Glass Fiber/Polypropylene Resin Composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 73 (1994)
8. U. Gaur and B. Miller, "Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface : Evaluation of Experimental parameters", *Comp. Sci. & Tech.* 34, 35 (1989)
9. B. Miller, P. Muri and Rebenfeld, "A Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Resin Interface", *Comp. Sci. & Tech.* 28, 17 (1987)
10. J. Bowling and G. W. Groves, "The debonding and pull-out of ductile wires from a brittle matrix", *J. Mater. Sci.* 14, 431 (1979)
11. W. D. Bascom and R. M. Jensen, *J. Adhesion*, 19, 219 (1986)
12. C. Baxevanakis et al, "Fracture statistics of single-fiber composite specimens", *Comp. Sci., Tech.*, 48, 47 (1993)
13. L. T. Drzal and M. J. Rich, "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices", *Adhesion*, 16, 1 (1982)
14. J. F. Mandell et al, "A microdebonding test for in situ assessment of fibre/matrix bond strength in composite materials", *J. Adhesion, and Adhesives*, 5, 40 (1980)
15. A. Kelly and W. R. Tyson, "Tensile properties of fiber reinforced metals : Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum", *J. Mech. Phys. Solids* 13, 329 (1965)
16. S. P. Sonawala, R. J. Spontak, "Degradation kinetics of glass-reinforced polyesters in chemical environments", *J. Mater. Sci.*, 31, 4745-4756 (1996)
17. H. D. Wagner and A. Lustiger, *Composites*, 25, 613 (1994)
18. X. S. Bian and L. Ambrosio, *Polymer Composites*, 12, 333 (1991)
19. G. B. Lowe and T. C. P. Lee, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 14, 85 (1994)
20. M. Miwa and T. Osawa, "Effects of Fiber length on the Tensile Strength of Epoxy/Glass Fiber and Polyester/Glass Fiber Composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 613 (1994)
21. M. Detassis, A. Pegoretti, C. Migliaresi, H. D. Wagner, "Experimental evaluation of residual stress in single fibre composites by means of the fragmentation test", *J. Mater. Sci.* 31, 2385-2392 (1996)
22. T. Lacroix, R. Keunings, M. Desaeger, I. Verpoest, "A new data reduction scheme for the fragmentation testing of polymer composites", *J. Mater. Sci.* 30, 683-692 (1995)
23. H. M. Fagerholm, C. Lindsjo, J. B. Rosenholm, "Physical characterization of E-glass fibres treated with alkylphenylpoly(oxyethylene) alcohol-fibres conditioned in solutions of different pH", *J. Mater. Sci.* 30, 2420-2424 (1995)