

# 적층형 복합재료의 기계적 성질에 미치는 수분의 영향

문창권 · 최희락 · 이 봉\*

부경대학교 공과대학 재료공학부, \*부경대학교 공과대학 화학공학부

## Influence of Moisture Absorption on the Mechanical Properties in the Laminated Composites

CHANG-KWON MOON, HEE-LACK CHOI AND BONG LEE\*

Department of Material Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

\*Department of Material Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

**KEY WORDS:** Moisture environment 수분환경, Weight gain of water 수분 흡수율, Cross laminated carbon fiber/epoxy composites 직교 적층형 탄소섬유/에폭시 복합재료, Immersion time 침지시간

**ABSTRACT:** This study has been investigated about the influence of moisture environment on the mechanical properties in the unidirectional and cross laminated carbon fiber/epoxy and glass fiber/epoxy composites. As a results, it was found that the weight gain of water was increased with the immersion time and the mechanical properties were decreased with the weight gain of water. And it was also shown that the mechanical properties of carbon fiber/epoxy laminates were better than those of glass fiber/epoxy laminates. And a gap of the mechanical properties between the two kinds of laminates was increasing with the immersion time in distilled water of 80°C. Mechanical properties which decreased by moisture absorption in the CF and GF reinforced laminates were recovered up to some extent by drying in oven at 80°C for 10 days.

### 1. 서 론

섬유강화 복합재료는 경량, 고강도의 특징을 가지고 있으며, 특히 탄소섬유로써 강화시킨 경우에는 내열성이나 내식성, 전도성, 생체친화성 및 비탄성률이 뛰어나 스포츠 오락분야와 우주 항공산업을 비롯한 여러 산업분야에서의 구조용 재료로서 금속재료의 대체 재료로서 이용분야가 확대되고 있는 추세이다. 특히, 내식성이 우수하여 최근에는 선박 및 석유 시추를 위한 해양 구조물 등의 해양분야에서 적용이 활발히 진행되고 있다.

그러나 섬유강화 복합재료는 그 파괴 메카니즘이 매우 복잡하고 아직 재료물성에 관한 기초 자료가 충분하지 못하여 우주 항공산업 등의 높은 신뢰성을 요구하는 구조용 재료에 사용하기에는 아직까지 많은 제약을 받고 있다. 이와 같은 점에서 이방성 및 비균질성인 복합재료의 파괴특성과 기계적 물성 개선에 관한 연구가 많은 연구자들에 의해 활발하게 연구되어 왔지만, 아직까지 미해명의 문제들이 많이 남아 있다(Cooper, 1970; Slepetz and Carlson, 1975; Roulin-Moloney *et al*, 1987; Pearson and Yee, 1991).

섬유강화 복합재료에 있어서 물성에 영향을 미치는 요소로는 섬유와 매트릭스 수지의 종류, 섬유의 길이, 섬유의 배향 상태(Harry *et al*, 1988; Lagace, 1985; Agrawal, 1985; Herakovinch, 1982) 및 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 전단강도(Harris *et al*, 1971; Moon *et al*, 1992; Moon *et al*, 1994;

Tissington and Poliard, 1981; Kim and Mai, 1982; Chou *et al*, 1991) 등이 있다. 특히, 이들 중 복합재료의 제조에 앞서 중요하게 고려해야 할 부분은 계면 전단강도와 계면특성이다. 왜냐하면, 복합재료에서의 계면은 매트릭스 수지에서 강화섬유로 하중이 전달되는 부분으로 복합재료의 최종 물성을 결정하는 중요한 부분이기 때문이다.

섬유와 매트릭스 수지간의 계면 전단강도에 대한 관심으로 인해 계면 전단강도의 평가방법 및 계면 전단강도가 복합재료의 최종 물성과 환경에 대한 내구성에 미치는 영향을 검토하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 프리프레그(prepreg)로 제작되는 적층판형 복합재료에서의 기계적 성질에 미치는 인자로는 적층시 섬유의 방향, 적층판의 두께(Harris and Morris, 1986) 및 적층순서(Herakovinch, 1982) 그리고 환경인자 등이 있으며 이에 관해서는 많은 연구가 보고되고 있다. 한편, 섬유강화 복합재료의 환경에 대한 내구성 시험으로는 지금까지 해수 및 담수 등에 의한 많은 연구가 이루어져 있지만, 물분자들의 cluster가 작아서 침투력이 우수하여 보다 더 짧은 시간 내에 복합재료의 물성을 저하시킬 수 있는 증류수의 환경, 특히 고온의 증류수 환경에서 수분흡수가 적층판의 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구보고는 거의 없는 실정이다.

그래서 본 연구에서는 탄소섬유와 에폭시 수지, 유리섬유와 에폭시 수지로 성형된 일방향 프리프레그를 이용하여 일방향 적층형 복합재료(unidirectional ply laminates)와 직교 적층형 복합재료(cross ply laminates)를 제작하여, 이것을 80°C의 증류수

에 침지시켜 침지 시간의 경과에 따른 수분흡수가 적층형 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향과 일정시간 침지 시킨 복합재료를 건조시켰을 때 기계적 성질의 회복과 수분 흡수율의 변화를 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 적층판 성형

본 연구에서 사용된 재료는 먼저 강화섬유로는 탄소섬유와 유리섬유의 2종류이며, 매트릭스 수지는 에폭시 수지를 사용하여 한국 화이버(주)에서 제작된 CU250NS와 GU200NS 프리프레그를 사용하였다. 여기서 C는 탄소섬유를, G는 유리섬유를, U는 일방향을 나타내고, 250과 200은 m<sup>2</sup>당 사용된 섬유의 g 수, NS는 no scrim을 뜻한다.

성형을 하기 전에 먼저 일방향으로 된 프리프레그를 일정한 치수(247×247mm)로 자른 다음 0° / 90° 방향으로 16ply를 적층했으며, 적층시 커플링(coupling) 효과를 없애기 위해 적층판의 중앙에 거울대칭이 되도록 적층하였다. 여기서 커플링 효과라는 것은 단순 인장하중 하에서 전단 및 비틀림 변형이 생기는 것을 말한다. 그리고 전단시험을 위해 일방향으로 적층시켜 적층판을 제작하였으며, 이 때 총 플라이(ply)의 수는 20플라이였다. 이와 같이 일방향 적층판의 경우 적층 수를 직교 적층판보다 적층 수를 많이 한 이유는 일방향 적층판에서 전단시험시 전단파단이 일어나도록 스패(span)길이를 두께의 4-5배로 하여 시험이 가능하도록 하기 위해서이다.

적층판의 제작은 핸드레이업(Hand Lay-up)법을 사용하였으며 다음과 같다. 먼저 프리프레그를 한 장씩 등근 유리병으로 적당하게 압력을 가하면서 적층하여 실리콘 오일의 이형제(mold release agent)가 칠하여진 금형에 넣은 후, 진공상태로 30분간 유지시킨다. 그리고 열 프레스에서 130℃, 0.1MPa로 10분간 유지하여 잔류기공을 제거한 다음 다시 0.4MPa로 압력을 증가시켜 60분간 유지시킨 후 상온에서 50℃까지 충분히 냉각시켜 금형으로부터 적층판을 분리시켰다. 성형된 적층판은 탄소섬유 일방향 및 직교 적층판, 유리섬유 일방향 및 직교 적층판 등 4종류이다.

### 2.2 시험편 제작

제작된 적층판을 1mm두께의 다이아몬드 휠을 가진 절단기를 이용하여 여러 종류의 시험편 형상으로 제작하였다. CT 및 충격 시험편의 노치는 두께 0.2mm의 소형 다이아몬드 휠을 이용하여 가공하였으며, 충격 시험편의 노치 길이는 2mm로 하였다.

Fig. 1은 파괴 인성치를 구하기 위한 CT시험편의 형상과 치수를 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 2는 샤르피(Charpy) 충격 시험편의 형상과 치수를 나타낸 것이며, 시험편 중앙부의 치수는 노치길이를 나타낸 것이다. Fig. 3은 전단 시험용 시험편, 그리고 Fig. 4는 굽힘 시험편의 형상과 치수를 도식적으로 나타낸 것이다. 시험편 제작시에 CT 충격 및 굽힘 시험편은 탄소섬유 및 유리섬유로 된 직교 적층판을 사용했으며 전단 시험편은 탄소섬유 및 유리섬유의 일방향 적층판을 사용했다.

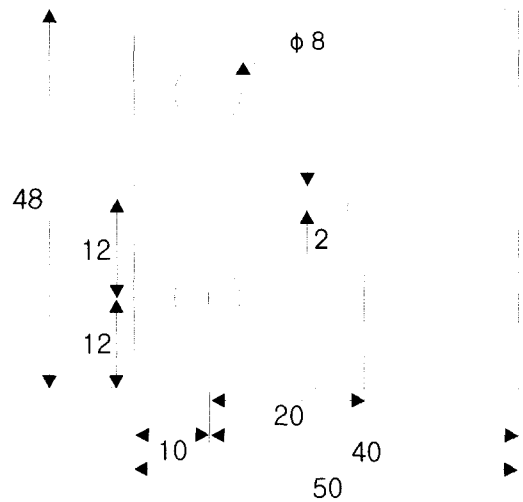


Fig. 1 Shape of CT test specimen (mm)

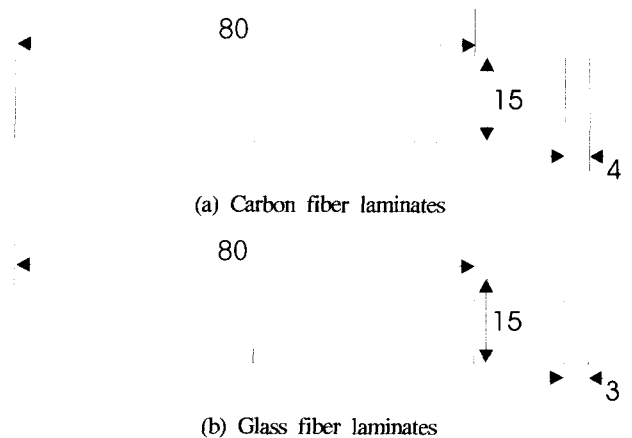


Fig. 2 Shape of Charpy test specimen

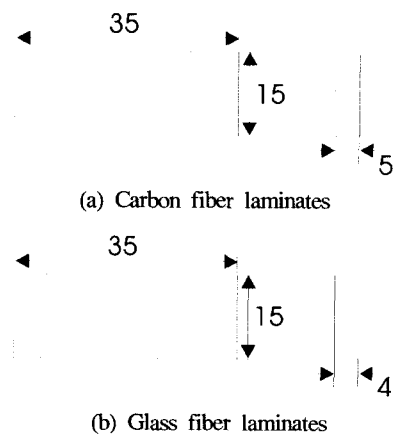


Fig. 3 Shape of interlamina shear test specimen

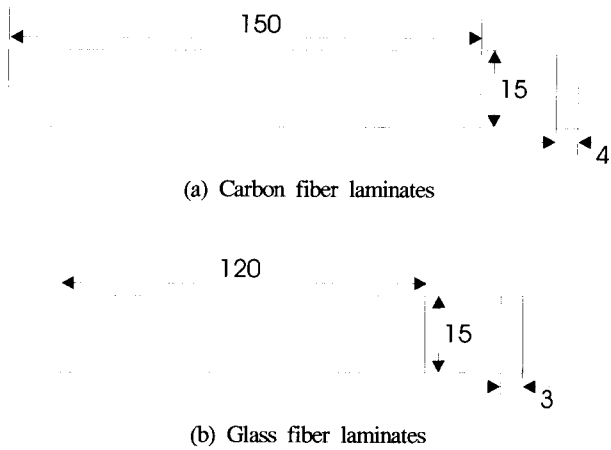


Fig. 4 Shape of bending test specimen

2.3 시험 및 방법

2.3.1 섬유 함유율 측정

섬유강화 복합재료(FRP)의 성능은 섬유 함유율 및 공극율에 크게 의존하기 때문에 정확하게 측정해야 할 필요가 있다. 섬유 함유율의 측정방법에는 일반적으로 ASTM에서 정한 연소법(松井醇一, 1971)과 매트릭스 분해법(Kim and Moon, 1998)이 있으며, 본 실험에서는 각 적층판을 1cm×1cm의 크기로 5개를 절단한 후 가스 환원 불꽃을 이용한 연소법을 이용하여 정밀 전자 저울로써 섬유 함유량을 측정하였으며, 섬유 함유율의 계산은 (1)식을 이용하여 산출하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Laminated Configuration

Fiber	Laminated Form	Fiber volume fraction(%)
carbon	[0°]10s	56.3 ± 0.6
carbon	[0/90°]8s	55.4 ± 0.7
glass	[0°]10s	65.2 ± 0.9
glass	[0/90°]8s	65.0 ± 0.5

$$V_f = \left( \frac{W_f/\rho_f}{(W_f/\rho_f) + (W_m/\rho_m)} \right) \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서,  $V_f$ 는 섬유 함유율,  $W_f$ 는 섬유중량,  $W_m$ 은 수지의 중량 그리고  $\rho_f$ 는 섬유의 밀도,  $\rho_m$ 은 수지의 밀도이다.

2.3.2 수분 흡수율 측정

전술한 바와 같이 제작된 적층형 복합재료 시험편을 80℃의 증류수에 450일까지 침지시켜 수분 흡수량을 측정하였다. 그리고 450일 침지 후 80℃ 건조기에서 10일간 건조하여 시험편의 수분 흡수량을 측정하였다. 수분 흡수율은 3개씩의 기준 시험편을 정하여 일정 기간의 간격으로 시험편 표면의 수분을 제거한 후 정밀 전자저울에서 수분 흡수량을 측정하였다. 수분 흡수율은 다음의 식(2)으로 산출하였다.

$$W(\%) = \frac{W_i - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

여기서,  $W$ 는 수분 흡수율,  $W_i$ 는 수분 흡수 후의 시험편의 무게이며,  $W_d$ 는 수분 흡수 전의 시험편 무게로 시험전 80℃에서 3일간 건조시켜 측정한 값이다. 그리고 수분 흡수시험은 80℃의 증류수 환경에서 실시했다.

2.3.3 굽힘시험

굽힘시험(bending test)에 이용된 시험편은 0° / 90° 방향으로 적층된 직교 적층판(cross laminates)으로 제작하였다. 시험편의 스펠 길이는 탄소섬유 시험편은 128mm, 유리섬유 시험편은 96mm로 하였다. 그리고 굽힘 시험용 시험편의 형상과 치수는 Fig. 4에 나타난 것과 동일하며 굽힘강도 값의 측정은 (3)식을 이용하여 각 조건당 8개의 값을 평균하여 산출하였다.

$$\sigma_{max} = \frac{3PL}{2Bh^2} \quad (3)$$

여기서,  $P$ 는 최대하중(kgf),  $L$ 은 스펠 길이(mm),  $B$ 는 폭(mm),  $h$ 는 두께(mm)이다.

2.3.4 계면 전단시험

계면 전단시험(Interfacial shear strength)은 앞서 설명한 시험편과는 달리 단위 플라이수를 직교 적층판과는 달리하여 일방향으로 적층시킨 적층판으로 시험편을 제작하였다. 그리고 Fig. 3과 같은 규격으로 제작된 시험편을 80℃의 증류수에 일정기간 침지시켜 수분흡수에 의한 계면 전단강도의 변화를 측정하였다. 시험편은 전단파단이 일어나도록 스펠길이를 시험편 두께의 5배가 되도록 하였다.

계면 전단강도 값은 (4)식을 이용하여 각 조건 당 8개의 값을 평균하여 산출하였다.

$$\tau_{max} = \frac{3P}{4Bh} \quad (4)$$

여기서,  $P$ 는 최대하중(kgf),  $B$ 는 시험편의 폭(mm),  $h$ 는 두께(mm)이다.

2.3.4 충격시험

충격시험은 Fig. 2와 같은 규격으로 제작된 시험편을 80℃의 증류수에 일정기간 침지시켜 수분흡수에 의한 충격치의 변화를 측정하였다.

본 실험에 사용된 충격 시험기의 해머 중량은 22.4kgf이며 회전축의 길이(R)는 750mm, 최초각( $\alpha$ )은 30° 로 설정하여 실험을 실시하였다. 그리고 충격 시험시 시험편을 설치하지 않았던 경우에도 최후각이 정확하게 30° 가 되지 않았기 때문에 마찰손실을 참작하기 위해서 5-6회 정도 반복하여 평균한 최후각을 최초각으로 사용하여 실험하였다. 흡수 에너지(E)값은 (5)식을 이용하여 10개의 측정치를 평균하여 산출하였다.

$$E = \frac{WR(\cos \beta - \cos \alpha)}{Bh} \quad (5)$$

여기서,  $\alpha$ 는 해머의 최초각도,  $\beta$ 는 파단 후의 각도,  $W$ 는 해머중량(kgf),  $R$ 은 회전 중심거리(mm),  $B$ 는 시험편의 폭(mm),  $h$ 는 두께(mm)이다.

2.3.4 CT시험

CT 시험은 직교방향으로 적층된 성형판에서 Fig. 1과 같은 규격으로 제작된 시험편을 80°C의 증류수에 일정기간 침지시켜 수분흡수에 의한 파괴인성의 변화를 측정하였다. 시험은 시험편을 실온에서 인장시험기(Instron, 5 ton)로 실시하였다. 섬유 강화 복합재료의 경우, 인장속도를 빠르게 하면 시험편이 충격 손상을 받을 가능성이 있으므로 본 연구에서는 인장시험속도를 2mm/min로 하여 시험을 행하였다.

파괴 인성치의 계산은 (6)식을 이용해서 계산하였으며 시험편의 두께는 종류마다 미소한 차이는 있었으며, 탄소섬유 시험편은 3.9-4.0mm, 유리섬유 시험편은 2.9-3.0mm이었다.

$$K_Q = \frac{P_Q}{BW^{1/2}} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (6)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{(2+a/W)(0.886+4.64a/W-13.32a^2/W^2+14.72a^3/W^3-5.6a^4/W^4)}{(1-a/W)^{3/2}}$$

여기서,  $P_Q$ 는 하중(kgf),  $B$ 는 시험편의 두께(mm),  $W$ 는 폭(mm),  $a$ 는 균열 길이(mm)를 나타낸다.

위 식(1)에서 사용된  $P_Q$ 는 하중-변위 곡선에서 최대 하중까지 선형 거동을 할 경우 최대하중을 사용하였고, 비선형일 경우에는 초기 기울기각  $\theta$ 에 대해  $0.95\theta$ 의 사선을 그어 그 사선과 만나는 곡선의 하중을 사용하였고, 두 경우 이외에 최초 팝인(first pop-in)이 있을 경우에는 그 하중을 선택하였다.

여기서, 계산된  $K_Q$ 가  $B.a \geq 2.5 \left(\frac{K_Q}{\sigma_v}\right)^2$ 를 만족하는 경우에만  $K_Q$ 를 파괴 인성치( $K_{Ic}$ )로 인정했다. 그리고 본 연구에서는 각 조건당 5개의 값을 평균하여 파괴 인성치( $K_{Ic}$ )를 산출하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 5는 탄소섬유 직교 적층판과 유리섬유 직교 적층판으로부터 20mm×20mm로 제작된 각각의 시험편을 80°C 증류수에 침지시켜 침지 시간의 경과에 따른 수분 흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 두 종류의 시험편은 침지시간이 경과

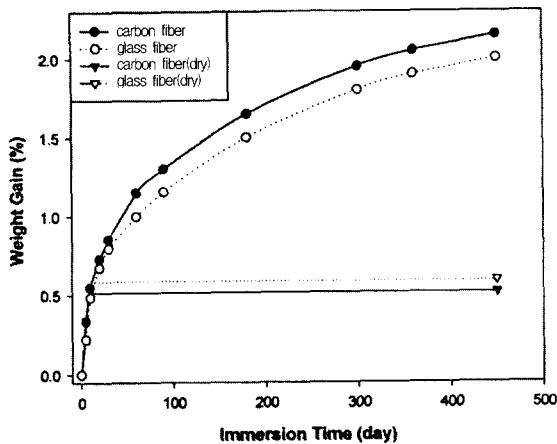


Fig. 5 Water absorption rate of two kinds of laminates as a function of immersion time in distilled water at 80°C

함에 따라 수분 흡수율이 증가하고 있으며, 특히 수분흡수 초기부터 60일까지는 수분 흡수율이 급격히 증가함을 보이고 있음을 알 수 있다. 그 이후로도 계속적으로 수분 흡수율이 증가하고 있으며, 이러한 경향은 450일 이후에도 포화에 이르지 않고 계속 증가할 것으로 예상된다. 또한, 유리섬유 시험편보다 탄소섬유 시험편의 수분 흡수율이 전반적으로 조금 높게 나타나 있다.

이러한 수분의 팽윤(swelling) 메카니즘은 에폭시 수지의 거시 혹은 미소기공과 같은 결합으로 수분의 침투에 의해서 분자쇄 사이의 자유체적(free volume)으로의 확산과 탄소 섬유와 매트릭스 수지 사이의 순수한 계면 및 층과 층 사이의 층간계면에서 수분 침투로 인한 자유체적으로의 확산 등이 동시에 일어나고, 이렇게 흡수된 수분은 거시 또는 미시 기공이나 자유체적에 단순히 존재하거나 에폭시의 -OH기와 화학적 결합을 한 상태로 존재하고 있다고 생각되어 진다. 따라서, 본 실험에서 전구간의 침지시간에서 탄소섬유 적층판의 수분 흡수율이 높게 나타난 것은 Table 1에 나타난 바와 같이 탄소섬유 적층판의 섬유 함유율이 유리섬유 적층판의 섬유 함유율보다 약 10%정도 낮은 것으로부터 기인된다고 생각된다. 그리고 450일 동안 침지시킨 시험편을 80°C에서 10일간 건조시킴으로서 상당량의 수분이 빠져 나온 것을 볼 수 있는데, 이는 위의 팽윤 메카니즘으로 흡수된 수분 중 화학적 결합을 하고 있지 않는 수분의 증발에 의한 것으로 생각되어 진다. 이 때에도 탄소섬유 적층판인 경우 더 많은 양이 건조된 것을 볼 수 있는데 이 또한 섬유 함유율과 계면상태의 차이로 기인된 것으로 볼 수 있을 것이다. 이것은 섬유 함유율이 큰 것은 계면이 많이 존재함을 의미하며 계면에 흡수된 수분은 건조하여도 제거하기가 어려운 것을 나타내며, 특히 유리섬유 복합재료의 경우 유리섬유 표면의 -OH기와 결합된 수분은 80°C의 건조로는 제거하기 어려운 것을 나타낸다.

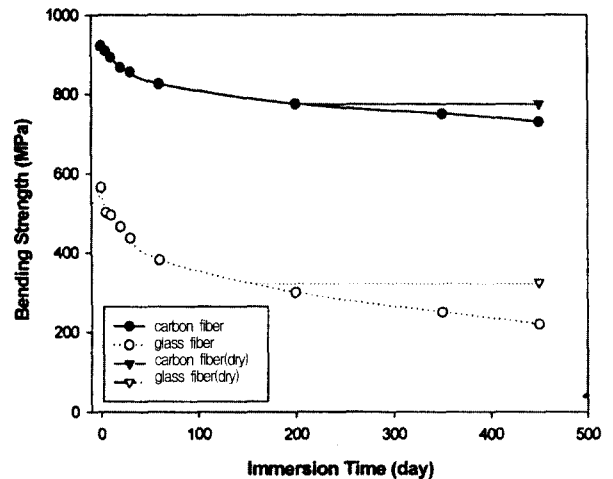
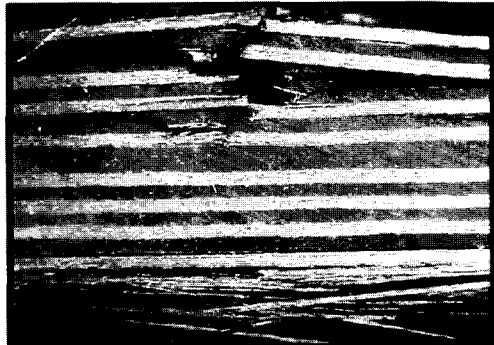


Fig. 6 Bending strength of each type laminates as a function of immersion time in distilled water at 80°C

Fig. 6은 침지시간의 경과에 따른 굽힘강도 값의 변화 및 건조에 의한 굽힘강도의 회복을 나타낸 것이다. 그림에서 탄소섬유

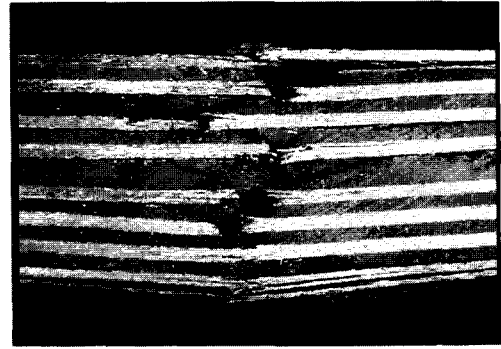
유 적층판의 경우가 유리섬유 적층판의 경우보다 침지시간 전 구간에 걸쳐서 굽힘강도가 매우 크게 나타나 있으며, 탄소섬유 적층판의 경우에는 수분흡수의 초기부터 60일까지 급격히 굽힘강도가 감소하였고, 그 이후에는 굽힘강도의 감소가 현저히 둔화되고 있는 것을 볼 수 있다. 유리섬유 적층판의 경우에도 탄소섬유 적층판과 유사한 경향을 나타내었지만, 굽힘강도의 감소 폭은 훨씬 크게 나타났고 둔화 정도는 낮게 나타났다. 그리고 두 종류의 시험편 모두 건조시킴으로서 굽힘강도가 어느 정도 회복된 것을 볼 수 있지만, 그 폭은 크지 않았고, 유리섬유 적층판인 경우 좀더 크게 나타났다. Fig. 5에서 수분흡수율의 변화에서는 450일 침지 후 10일간 80℃에서 건조시킨 것의 수분 흡수율은 침지시간이 20일 정도의 수분 흡수율까지 회복되었으나 굽힘강도의 경우에는 탄소섬유는 200일 정도까지, 유리섬유의 경우는 170일 정도까지 회복된 것으로부터 영구손상을 입은 후는 수분을 제거하여도 기계적 성질은 회복이 크지 않다는 것을 예상할 수 있다. 그리고 Fig. 5의 그래프에서 450일 후 80℃에서 10일간 건조한 시험편의 수분 흡수율은 탄소섬유 직교 적층판이 유리섬유 직교 적층판의 경우보다 회복율이 크게 나타났지만, Fig. 6에서 굽힘강도의 건조 후의 회복율을 침지 시간에 대해서 비교하면 반대의 경향이 나타났다. 여기서 탄소섬유 직교 적층판은 유리섬유 직교 적층판에 비해서 수분에 의해 침해받기가 어렵지만 일단 한번 침해를 받은 후는 건조에 의해 수분을 제거하여도 회복이 더욱 어려운 것을 알 수 있다.



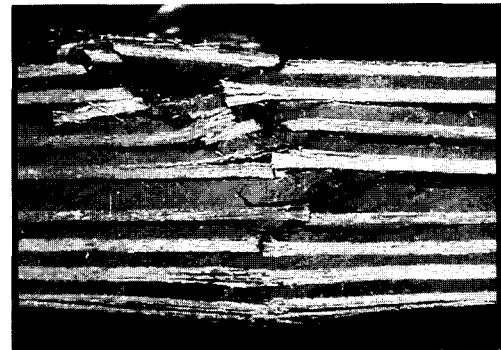
(a) 0 day



(b) 30 days

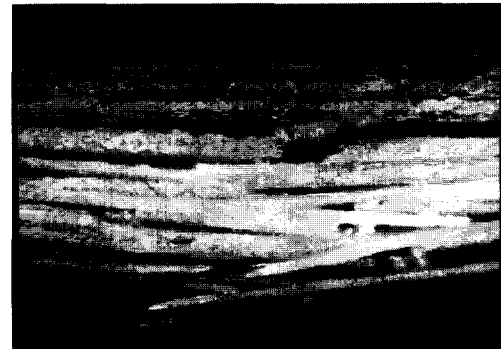


(c) 60 days

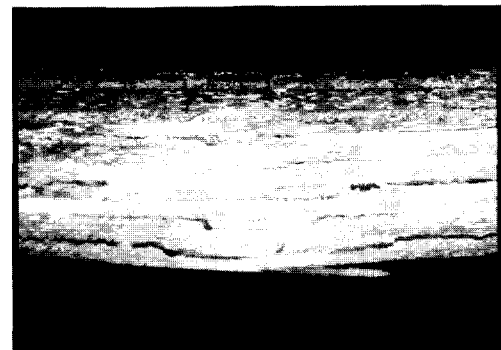


(d) 450 days

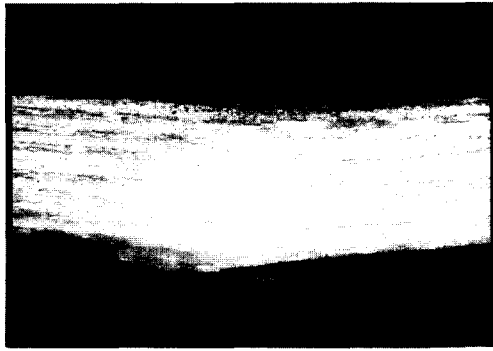
Photo 1 Microphotographs of fractured transverse section of carbon fiber laminates after bending test.



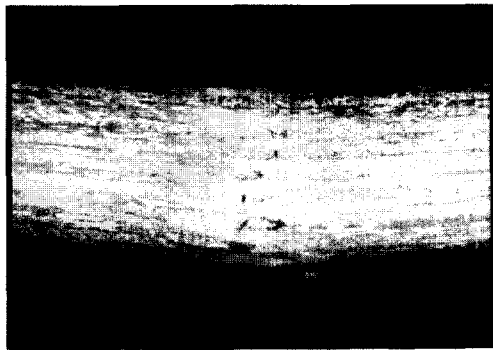
(a) 0 day



(b) 30 days



(c) 60 days

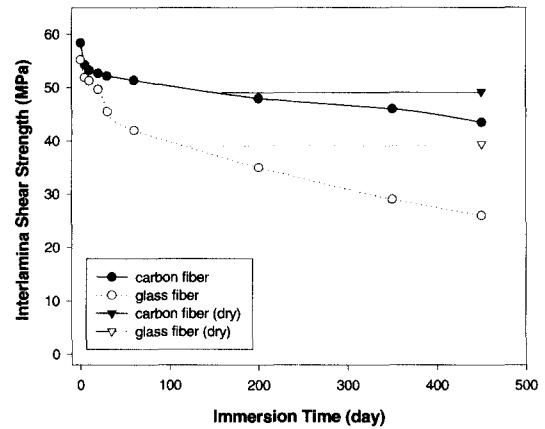


(d) 450 days

**Photo 2** Microphotographs of fractured transverse section of glass fiber laminates after bending test.

Photo 1과 Photo 2은 각각 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 굽힘시험 후의 파단면 광학현미경 사진이다. 탄소섬유 적층판은 침지 전구간에서 굽힘시험시 압축파괴와 인장파괴가 동시에 일어났고 침지시간의 경과에 따라 압축파괴가 인장파괴보다 우세하게 나타났다. 그리고 침지시간의 경과에 따라 굽힘시 인장으로 인한 섬유들의 풀아웃(pull-out) 정도는 점차 감소하는 반면 층간박리(delamination) 현상이나 횡단균열(transverse crack)은 점점 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 침지시간의 증가에 따른 수분 흡수로 인한 매트릭스 수지의 열화 및 섬유와 수지 사이의 계면의 열화 그리고 각 ply 계면의 열화로 인한 현상으로 생각되어 진다. 또한, Photo 2의 유리섬유 적층판의 파단면 사진에서는 굽힘 시험시 침지 시간 전구간에 있어서 압축파괴는 일어나지 않았고 인장으로 인한 파괴만 관찰되었다. 이것은 유리섬유 적층판이 탄소섬유 적층판보다 덜 취성적으로 인해 나타난 현상이라고 생각된다. 유리섬유 적층판인 경우에도 침지 시간의 경과에 따라 굽힘파괴 후의 시험편의 손상 정도가 상당히 감소하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 수분으로 인한 매트릭스 수지나, 섬유와 수지사이의 계면 그리고 단일 플라이 사이의 계면의 열화뿐만 아니라 유리섬유 자체의 열화도 초래하게 되어 침지 시간이 450일 경우에는 층간박리 현상이나 pull-out 현상들이 많이 일어나지 않고 파괴가 되었다고 생각되어 진다. 유리섬유 자체의 열하는 유리섬유 자체가 함유하고 있는  $K_2O$ ,  $Na_2O$  등의 산화알칼리가 물과 반응

하여 알칼리를 용출하고 용출된 부분은 결합으로 작용하여 수분처리시간이 지남에 따라 섬유자체의 인장강도가 감소한다고 보고되고 있다.

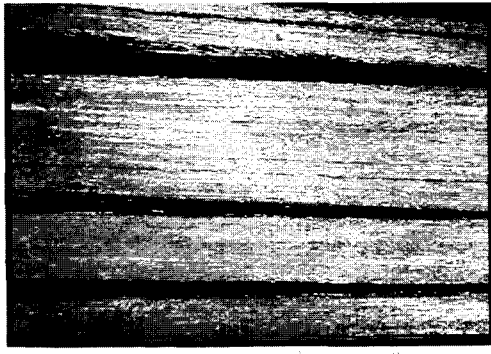


**Fig. 7** Interlamina shear strength of two kinds of laminates as a function of immersion time in distilled water at 80°C

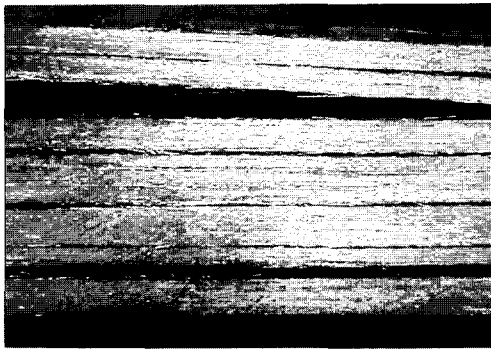
Fig. 7는 전단 시험편을 80°C의 증류수에 침지시킨 후 침지시간의 경과 및 침지 후 건조에 의한 일방향으로 적층된 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 계면 전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 계면 전단강도 역시 굽힘강도와 같이 탄소섬유 적층판인 경우 수분 흡수 전구간에 걸쳐 높게 나타났고 특히, 흡수 30일 경과 후부터 그 차이는 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 탄소섬유 적층판은 초기부터 10일까지 다소 큰 감소량을 보이다가 그 이후로는 점차적으로 완만하게 계면 전단강도 값이 저하하고 있음을 알 수 있으나, 유리섬유 적층판은 흡수 60일까지 크게 감소하고 그 이후에도 약간은 둔화되었으나 계속해서 감소하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 건조로 인한 계면전단강도의 회복은 유리섬유 적층판인 경우 탄소섬유 적층판에 비해 크게 나타났다. 이는 수분 존재하에서는 유리섬유 적층판인 경우가 탄소섬유 적층판보다 수분의 영향을 더욱 크게 받는다는 것을 의미한다. 이것은 또한 Fig. 6에서와 같은 경향이다.

Photo 3과 Photo 4은 각각 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 전단 시험 후의 횡단면 광학현미경 사진이다. Photo 3의 탄소섬유 적층판의 경우 침지 시간의 경과에 따라 단일플라이(unit-ply) 계면의 열화로 인해 층간박리의 수가 증가하고 있다. 또한, 450일 침지된 시험편에서는 탄소섬유의 디본딩(debonding) 현상도 관찰되었다. 이는 장시간 수분 흡수로 인한 단일 플라이의 계면뿐만 아니라 단일 플라이 내에도 열화가 일어났음을 보여 주고 있다. 유리섬유 적층판은 Photo 4과 같이 탄소섬유 적층판과 유사하게 침지시간의 증가에 따라 층간박리의 수가 증가하고 있고 유리섬유의 디본딩도 관찰되었다.

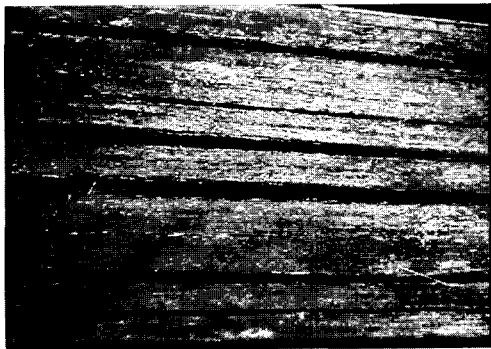
특히, 450일 동안 장시간 침지시킨 시험편에서는 미세한 층간박리현상이 거의 모든 단일 플라이에 일어나 있는 것을 볼 수 있다. 이는 유리섬유 적층판의 경우 탄소섬유 적층판에 비해 수분 흡수로 인한 계면의 열화가 더욱 심각하다는 것을 잘 보여주는 한 예일 것이다.



(a) 0 day



(b) 30 days

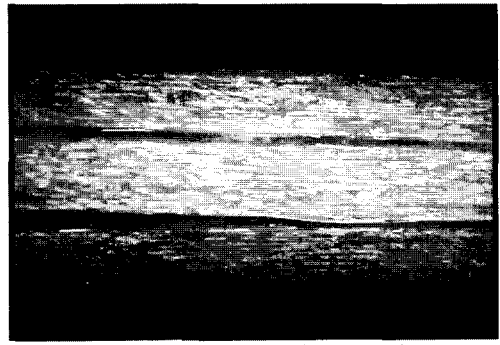


(c) 60days

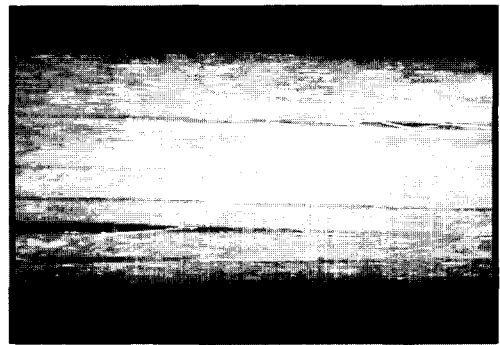


(d) 450 days

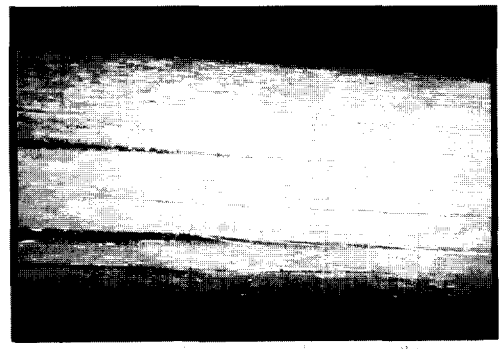
**Photo 3** Microphotographs of fractured transverse section of carbon fiber laminates after interlamina shear test



(a) 0 day



(b) 30 days



(c) 60 days



(d) 450 days

**Photo 4** Microphotographs of fractured transverse section of glass fiber laminates after interlamina shear test

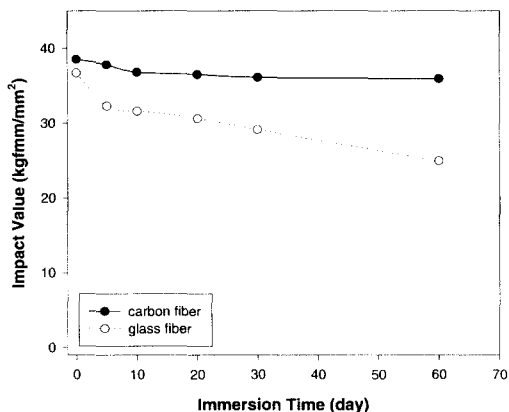
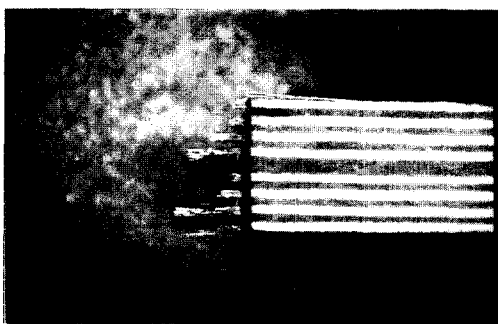


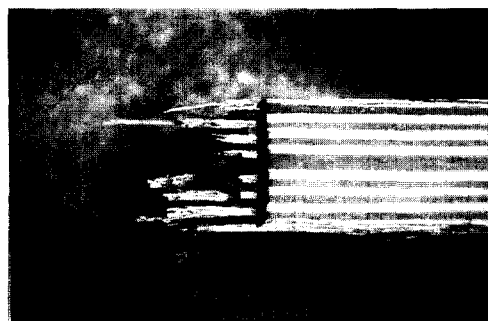
Fig. 8 Charpy impact value of two kinds of laminates as a function of immersion time in distilled water at 80°C

Fig. 8는 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 샤르피 충격 시험편을 80°C의 증류수에 침지시킨 후 침지 시간의 경과에 따른 각 시험편의 샤르피 충격 값을 나타낸 것이다. 그림에서 탄소섬유 적층판의 충격치는 수분흡수 초기에 약간 감소한 후 충격치의 감소가 그다지 크게 나타나지 않았지만, 유리섬유 적층판의 충격치는 수분흡수 초기부터 5일까지 급격한 감소 현상을 보인 후에도 계속해서 비교적 크게 감소하고 있음을 볼 수 있다. 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 충격치의 차는 수분 흡수전에는 크게 차이가 없으며 수분 흡수시간이 길어짐에 따라서 그 차이가 점점 크게 되고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 유리섬유 적층판의 경우가 탄소섬유 적층판의 경우보다 수분환경에 대해서 더욱 열악하다는 것을 나타낸다. 수분에 의한 열하시에 탄소섬유 적층판은 주로 계면 열하에 의해서 기계적 성질의 열하가 발생되며 유리섬유 적층판은 계면열하와 동시에 섬유자체의 열하를 동반하는 것이라고 생각된다. 다른 시험과는 달리 충격시험은 실험실 사정으로 인하여 침지시간 60일간만 시험하였다.

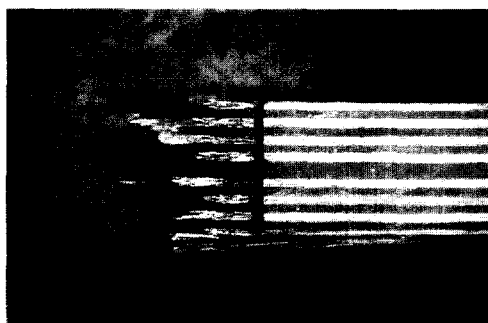
Photo 5은 탄소섬유 적층판의 샤르피 충격 시험 후의 파괴된 시험편의 광학 현미경 사진으로 침지시간이 길어짐에 따라 플라이의 pull-out된 길이가 크게 되고 있는 것을 알 수 있다. 이는 플라이와 플라이 사이 계면의 열화에 기인한다고 사료된다.



(a) 0 day



(b) 30 days



(c) 60 days

Photo 5 Microphotographs of fractured transverse section of carbon fiber laminates after Charpy impact test

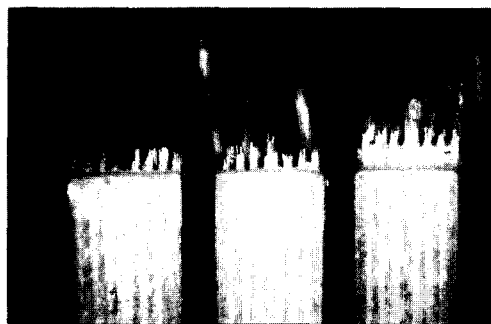


Photo 6 Microphotographs of fractured transverse section glass fiber laminates after Charpy impact test

Photo 6는 유리섬유 적층판의 샤르피 충격시험 후의 파단면 광학 현미경 사진으로 Photo 5와 비슷한 경향을 보이고 있다.

Fig. 9는 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 침지 시간 및 일정시간 침지 후 건조에 의한 각 시험편의 파괴 인성치의 변화를 나타낸 것이다. 두 종류의 시험편 모두 흡수 30일까지 급속히 저하하였다가 그 이후부터 파괴 인성치의 저하가 둔화되는 경향을 보이고 있고 그 변화 폭은 유리섬유 적층판이 탄소섬유 적층판에 비해 크게 나타났다. 또한, 파괴 인성치도 탄소섬유 적층판이 유리섬유 적층판에 비해 흡수 전구간에 걸쳐 상당히 큰 값을 나타내고 있다. 이는 탄소섬유 적층판의 탄소섬유가 수분에 의한 열화로 기계적 성질의 열화는 거의 없고



주로 계면 상태의 열화에 의한 결과라고 생각된다. 그리고 건조로 인해 파괴 인성치가 어느 정도 회복되었고, 그 폭은 유리섬유 적층판인 경우 좀더 크게 나타났다. 이것은 Fig. 6의 굽힘강도, Fig. 7의 계면 전단강도의 그래프에서와 유사한 경향을 나타내고 있다.

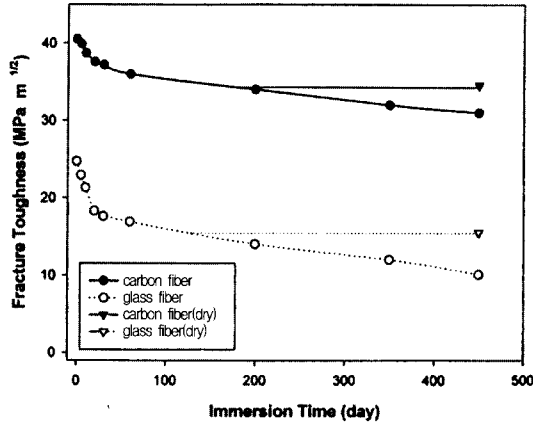


Fig. 9 Fracture toughness of two kinds of laminates as a function of immersion time in distilled water at 80°C

이상을 종합해서 검토해 보면 적층형 탄소섬유강화 복합재료 및 유리섬유강화 복합재료의 수분 흡수량은 침지 시간의 경과에 따라 증가하였고 탄소섬유강화 복합재료의 경우가 크게 나타났는데 이는 섬유 함유율의 차이로 나타난 것으로 판단된다. 그리고 굽힘강도, 계면 전단강도, 충격치 및 파괴 인성치는 침지시간의 경과에 따라 수분흡수량이 증가할수록 낮은 값을 보이고 있으며, 그 변화 폭은 유리섬유강화 복합재료의 경우가 탄소섬유강화 복합재료에 비해 크게 나타났다. 또한, 탄소섬유로 강화된 복합재료가 유리섬유로 강화된 복합재료에 비해 침지 시간 전구간에 걸쳐 큰 값을 나타내고 있다. 이는 파단면 사진으로부터 침지 시간의 경과에 따른 수분 흡수율의 증가로 인한 각 플라이 사이의 계면의 열화 및 섬유와 매트릭스 수지의 계면의 열화로 인한 것으로 생각되고, 특히, 유리섬유강화 복합재료인 경우에는 장시간 수분환경에 있음으로서 유리섬유 자체의 열화도 일어난 것으로 생각되어 진다. 더욱이 두 종류의 시험편 모두 건조로 인해 수분 함유율은 크게 감소하였으나 기계적 성질의 회복은 크게 일어나지 않았다. 이는 매트릭스의 자유체적에 존재하는 수분들이 건조로 인해 빠져나감으로써 일어난 현상으로 생각되고 이로 인해 기계적 성질이 어느 정도 회복되었으나 그 크기가 크지 않았던 것은 장시간 수분환경에 노출됨으로써 이미 재료 자체에 많은 영구적인 열화 현상이 진행되었기 때문이라고 생각되어진다.

#### 4. 결 론

일방향 탄소섬유 프리프레그와 유리섬유 프리프레그를 일방향과 직교방향으로 적층하여 적층판을 성형하여 여러 가지 시험편의 형상으로 제작한 후, 80°C 증류수에 일정 기간 침지시켜 수분흡수가 적층형 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향

에 대해 내구성 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. (1) 탄소섬유 적층판과 유리섬유 적층판의 수분 흡수율을 측정 한 결과 두 종류의 시험편 모두 흡수 초기에 급속한 증가를 보이다가 점점 둔화되는 경향을 보였고 섬유 함유율의 차이로 인해 탄소섬유 적층판의 경우가 유리섬유 적층판에 비해 약간 높게 나타났다.

(2) 침지 시간 전구간에 걸쳐 적층형 탄소섬유강화 복합재료가 유리섬유강화 복합재료에 비해 굽힘강도, 계면 전단강도, 충격치 및 파괴 인성치와 같은 기계적 성질이 우수하게 나타났다.

(3) 두 종류의 시험편 모두 건조함으로써 수분 흡수율은 많이 회복되었으나 기계적 물성의 회복비율은 수분 흡수율의 회복 비율에 비해서 적게 나타났는데 이것은 장시간 수분흡수에 의한 영구적인 손상이 발생되었기 때문이라고 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- Roulin-Moloney *et al.* A.C(1987). Polymer Composites, Vol. 8, pp 314.
- ANSI/ASTM D 3171-76, Standard Test Method for Fiber Content of Resin-Matrix Composites by Matrix Digestion.
- Harris. B, Beaumont. P.W.R and Moncunill de Ferran, E (1971). J. Mater. Sci., Vol. 6, pp 238~251.
- Harris. B, Dorey. S.E and Cooke. R.G.(1988). Composites Sic., Tech., Vol. 31, pp 121~141.
- Tissington. B and Poliard. G(1981). J. Mater Sci., Vol. 26, pp 82~89.
- Harris C. E and Morris D. H(1986). ASTM STP 905, 124
- Harris C. E and Morris D. H(1986). "Effect of laminate Thickness and Specimen Configuration on the Fracture of Laminates Composites.", ASTM STP 893, 177
- Moon C. K *et al*(1992). "A solution Microbond Method for Determination of the Shear Strength of a Fiber/Thermoplastic Resin Interface.", J. Appl. Polymer. Sci., Vol. 45, pp 443~450.
- Moon C. K (1994). "The effect of Interfacial Microstructure on the Interfacial Strength of Glass Fiber/Polypropylene Resin Composites.", J. Appl. Polymer. Sci., Vol. 54, pp 73~82.
- Moon C. K and Goo J. S(1997). "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", 한국해양 공학회지, 제11권 제2호, pp 48~56.
- Moon C. K, Kim Y. D and Rho T. Y(1998). "Change of Interfacial properties by the Fiber Degradation in the Fiber Reinforced Composites", 한국해양공학회지, 제 12권 제3호, pp 31~41.
- Kim W. K and Moon C. K(1999). "Effect of the Moisture Environment on the Mechanical properties of Carbon Fiber laminates" 한국해양공학회지, 제13권 제4호, pp 63~74.
- Herakovinch C.T (1982). J. Composite Mater., Vol. 16, pp 216.
- Agrawal D.C (1982). Polymer Composites, Vol. 6, pp 29~33.
- Cooper G. A (1970). J. Mater. Sci., Vol. 5, pp 645~154.

- Sensecky G.P, Rickardson M.D and Pappas J.E (1976). ASTM STP 580, 528
- Chou H. M, Barsoum M. W and Koczak M. J.(1991). "Effect of temperature on interfacial shear strengths of SiC-glass interfaces.", J. Mater. Sci., Vol. 26, pp 1216.
- Kim J. H, Moon C. K.(1998). "Effect of Long-term Water Absorption on the Interfacial Properties of E-glass Fiber/Epoxy Resin." Polymer(Korea), Vol. 22, pp 301~308.
- Kim J. K and Mai Y. W (1982). J. Mater. Sci., Vol. 26, pp 4702
- Sleptz J. M and Carlson L. (1975). ASTM STP 503, 142
- Lagace P. A. (1985). "Nonlinear stress-strain behavior of graphite/epoxy laminates.", AIAA Journal, Vol. 23, pp 1583~1589.
- Pearson R. A. and Yee A. F. (1991). "Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxyes.", J. Mater. Sci., Vol. 26, pp 3828~3844.
- 松井醇一(1971). 西岡健, 第15回材料研究連合講演會要旨集, 1A09

---

2000년 2월 22일 원고 접수

2000년 7월 27일 수정본 채택