

# 탄소섬유 강화 복합재료의 수분에 의한 열화 및 회복에 관한 연구

서상하\*, 이덕보\*\*, 문창권†

## A Study on Degradation in the Moisture Environment and Recovery of Carbon Fiber Reinforced Composites

Sang-Ha Seo\*, Deok-Bo Lee\*\* and Chang-Kwon Moon†

### ABSTRACT

The effect of moisture absorption on the mechanical properties in carbon fiber reinforced composites has been investigated with various moisture environment such as sea water, tap water and distilled water. It also has been studied about the influence of drying of the immersed specimen for a certain period of time on the mechanical properties. As a result, we found that the ratio of moisture absorption mainly depended on the immersion time in the moisture environment and that of the immersed specimen for a certain period of time decreased with the drying time. We also found that tensile strength decreased with the increasing of the ratio of moisture absorption and the tensile strength decreased by moisture absorption recovered up to some extent by drying the specimen.

### 초 록

이 연구는 탄소섬유 강화 복합재료를 사용하여 해수, 수돗물 및 증류수와 같은 여러 가지 수분환경에 침지시켜 수분 흡수가 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 검토한 것이다. 또한 일정시간 수분환경에 침지한 후에 건조시켜, 그 전후의 기계적 성질의 변화도 검토하였다. 그 결과, 흡수율은 수분환경에서의 침지시간에 주로 의존하며, 일정시간 침지 후에 상온건조에 의해서 흡수율은 감소하는 것을 알았다. 인장강도는 수분 흡수율이 증가함에 따라 감소했으며 일정시간 침지시킨 후에 건조에 의해서 인장강도는 어느 정도 회복하는 경향을 보였다.

**Key Words** : 열화(degradation), 수분흡수(moisture absorption), 탄소섬유 강화 복합재료(carbon fiber reinforced composites)

### 1. 서론

섬유강화 복합재료는 경량, 고강성, 내열성, 내식성, 내마모성, 전도성, 생체친화성 등 여러 가지 우수한 특성을 가지고 있어서, 항공-우주산업 분야를 비롯한 전기-전자재료, 토목-건축재료, 자동차, 선박, 군수산업, 생체재료, 의료기기분야 및 레저 용품 분야로 다양하게 사용되고 있다. 특히 탄소 섬유강화 복합재료는 가볍고 우수한 내식성으로 금속재료를 대신하여 교량건설 및 해양구조물 등에서의 적

용이 활발해지고 있기 때문에 수분이 지배하는 환경에서의 탄소 섬유강화 복합재료의 내구성 시험이 절실히 요구되는 실정이다.

탄소 섬유강화 복합재료를 이용한 수분환경에 대한 내구성 시험으로서 탄소섬유와 에폭시수지로 제작한 복합재료에 대한 기공(void)과 결함(defect)의 존재가 흡수에 미치는 영향과 해수와 증류수에서의 흡수과정에서 침지시간과 온도가 미치는 영향 등에 관한 연구가 행해졌다[1-3]. 또한 최근의 연구로서는 유리섬유, 탄소섬유와 에폭시복

\* 부산기능대학 컴퓨터 응용 설계과

\*\* 부경대학교 용당 캠퍼스 재료공학과

† 부경대학교 용당 캠퍼스 재료공학과, 교신전자(E-mail:moonck@pknu.ac.kr)

합재료로 섬유와 계면열화 현상을 기초로 해수 및 증류수 환경에서 수분흡수에 의한 복합재료의 인장강도 변화와 섬유직경 및 표면치리가 수분흡수에 미치는 영향에 대해 고찰한 연구[4-6]와 해수, 수돗물, 증류수 환경에서 복합재료의 수분흡수를 비교함과 동시에 건조를 통한 계면특성을 고찰한 연구가 있다[7]. 수분환경에 대한 내구성 시험은 대부분이 흡수에 관련된 연구이며, 수분환경에서의 침지와 건조의 반복과정에서 발생할 수 있는 기계적 특성의 변화에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 탄소섬유 스트랜드(Strand) 인장시험편을 제작하고, 수분환경에 대한 수분 흡수율과 인장강도를 비교하였다. 수분환경으로서는 해수, 수돗물 및 증류수로 각각의 수분온도를 80℃로 일정히 하고, 탄소섬유 스트랜드 시험편을 180일간 각 수분환경에 침지시켜 기계적 특성변화를 검토하였다. 또한, 침지 및 회복시간에 따른 기계적 특성을 고찰하기 위하여, 10일~120일 사이의 적당한 구간마다 10일간 상온에서 건조하고, 5일 주기로 침지 및 건조시간에 따른 인장시험과 수분흡수율을 측정하였다. 그리고, 회복을 실시한 시험편에 있어서는 재침지 10일, 재건조 10일 과정에 대한 수분 흡수량과 인장강도의 변화를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 시험편 제작

본 연구에서 사용한 강화섬유는 직경 6.8 μm의 탄소섬유(Acelan TZ-307, 태광산업(주))와 매트릭스로는 에폭시 수지로서 주재가 Diglycidyl Ether of Bisphenol-A (DGEBA) [YD-128, 국도화학(주)]이고, 경화제와 경화 촉진제는 Nadic Methyl Anhydride (NMA) [KBH-1085, 국도화학(주)]와 Benzyl Dimethyl Amine(BDMA) [KBH-1086, 국도화학(주)]를 사용하였다.

스트랜드 인장 시험편을 만들기 위해 주재인 DGEBA와 경화제 NMA 및 경화촉진제인 BDMA를 각각 100 : 90 : 2.5의 비로 혼합하고, 혼합물 내의 기공의 제거를 위해 10분간 80℃ 분위기에서 진공 탈포시킨 수지가 저장된 resin bath를 준비하였다. 준비된 bath 위에 섬유다발을 자중에 의해 충분히 함침시켜 Fig. 1과 같이 유리 오리피스(orifice)를 통과시켜 잉여 수지를 제거하고 철재로 제작된 틀에 갇아 130℃에서 1시간 경화시키고, 150℃에서 2시간 후 경화시킨 후, 인장시험편을 제작하였다. 이때 오리피스의 구경은 섬유함유율이 40~50 wt.%가 되도록 조절하였고, 수지의 점도를 낮추기 위해 heater를 사용하여 bath의 온도를 70℃ 정도로 유지하였다. 제작된 시험편 중 시편의 표면에 수지방울이 맺혀 있거나 섬유의 배열상태가 나쁜 것은 제외하고 양호한 시험편만을 골라 시험하였다.

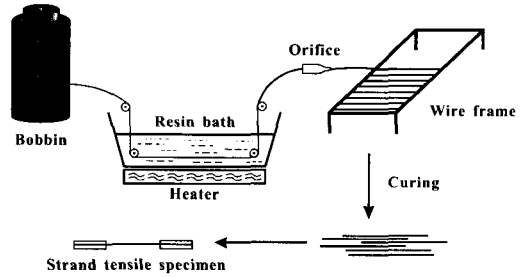


Fig. 1 Manufacturing procedures of tensile specimen.

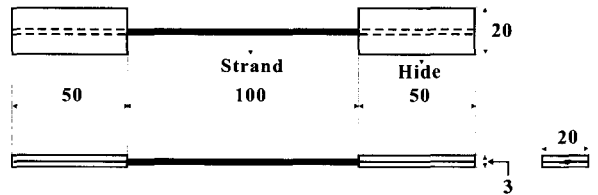


Fig. 2 Schematic of strand specimen. (unit:mm)

Fig. 2는 스트랜드 시험편의 개략도를 나타낸 것이다. 스트랜드의 양쪽 끝에 2 cm × 5 cm 크기의 알루미늄 탭을 5분경화제로 접착시켜 인장시험기에 장착할 경우 시험편에 손상이 생기지 않도록 하였다. 또한, 스트랜드 인장시험은 500kg 용량의 인장 시험기를 사용하였으며 cross head speed는 2 mm/min 로 설정하고 각 조건 당 10개씩 시험을 실시하였다.

### 2.2 수분흡수율 측정

스트랜드 시험편을 해수, 수돗물 및 증류수가 담긴 유리 용기에 침지시켜 80℃의 항온건조기에 넣고 180일까지 유지시키면서 0, 1, 3, 5, 10, 30, 60, 90, 120, 180일 간격으로 침지시간에 따라 수분흡수율 및 인장시험을 실시하였다. 회복과정은 10, 60, 120일 침지시킨 시험편을 10일간 상온에서 건조. 10일간 침지 후에 다시 10일간 건조시키는 반복과정을 통하여 수분 흡수율의 변화가 기계적 성질에 미치는 영향도 검토하였다. 일정시간 흡수 후 건조 및 침지의 반복에 따른 수분 흡수율과 인장강도는 5일을 주기로 측정하였다. 시험편의 무게의 측정은 시험편 표면의 수분을 제거한 후 0.0001 g의 정밀도를 가진 전자저울을 사용하였으며 수분흡수율(%)은 아래의 (1)식으로 구하였다.

$$W(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \tag{1}$$

여기서, W는 수분흡수율, W<sub>t</sub>는 흡수 후의 시험편의 무게, W<sub>0</sub>는 흡수 이전 80℃에서 3일간 건조시킨 시험편의 초기무게이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수분환경에 대한 수분흡수율

해수, 수돗물 및 증류수의 각 수분환경에서 침지시간에 따른 스트란드 시험편의 수분흡수율을 Fig. 3에 나타내었다. 각 수분환경에 대한 수분흡수율은 침지시간의 경과에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 침지시간 10일까지는 모든 시험편의 수분흡수율은 급격히 증가하였고, 그 후, 침지 시간 180일이 지나도 각 시험편의 수분흡수율은 완전하게는 포화되지 않고 완만하게 증가하는 것을 알 수 있다. 실험에 앞서 증류수의 물분자 cluster가 해수나 수돗물보다 매우 작아 물분자 확산에 의한 수분 흡수율이 보다 증가할 것이라 예상하였지만, Fig. 3에서 알 수 있듯이 실제 실험에서는 초기 10일까지는 수분환경에 상관없이 수분흡수율은 거의 같으나 10일 이후에서는 해수와 수돗물의 수분환경에서의 수분흡수율이 증류수의 수분환경의 경우에 비해 높게 나타났다. 이것은 전보[7]에서 기술한 바와 같이 수분흡수율의 측정은 전자저울을 이용한 시험편의 중량측정에 의한 것이기 때문에 해수나 수돗물의 경우에는 시험편 표면에 용존 이온이나 이물질 등의 부착으로 인한 시험편의 중량 증가가 수분흡수율에 영향을 미친 것으로 판단되며 측정치는 겉보기 수분흡수율이라고 생각된다. 사실 수돗물과 해수인 경우는 시험편 표면에 이물질이 많이 부착된 것을 전자현미경으로 확인 할 수가 있었지만 그 이물질의 막이 너무 미세하여서 그것을 제거하고 실제 수분 흡수율을 측정하기는 곤란하였다.

#### 3.2 침지 후 건조가 수분흡수율에 미치는 영향

해수, 수돗물, 증류수 등의 수분환경에서 각각 10일, 60일, 120일 침지시킨 스트란드 시험편을 10일 주기건조, 재 침지,

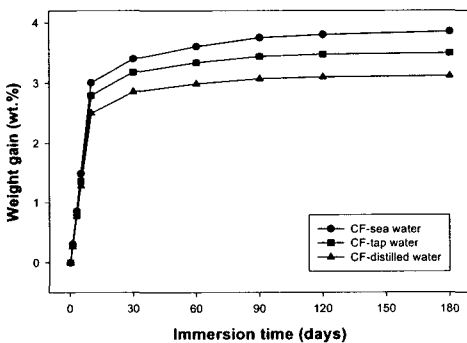
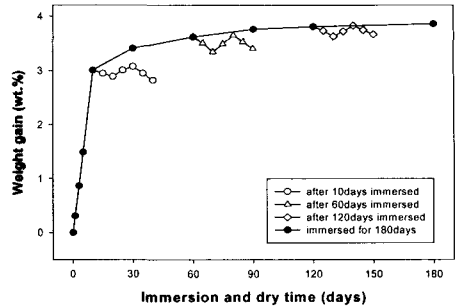
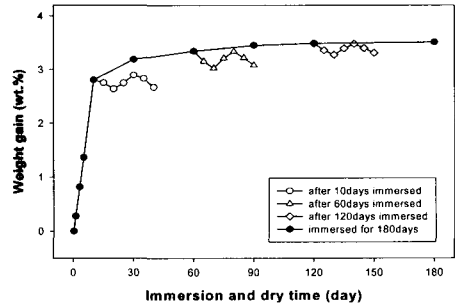


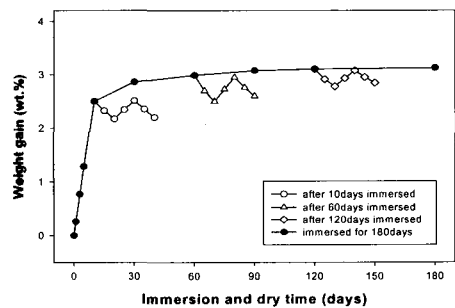
Fig. 3 Weight gains of strand specimens as a function of immersion time in the various moisture environments at 80°C.



(a) Sea water



(b) Tap water



(c) Distilled water

Fig. 4 Weight gains of strand specimens as a function of immersion time in various moisture environments at 80°C and dry time in air at 25°C.

재 건조를 시키고, 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 5일 간격으로 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 모든 수분환경의 건조, 재 침지 및 재 건조 과정에서 수분

흡수율의 변화는 거의 침지 및 건조 시간에 비례하여 증가 또는 감소하였다. 그러나 초기 침지시간이 증가함에 따라 수분흡수율의 증감 폭은 아주 미세하게 감소하였다. 이것은 수지나 계면의 free volume에 확산되어 물리적인 형태를 이루는 수분은 건조가 가능하여 침지 및 건조 시 거의 변화가 없다고 볼 수 있지만, 섬유표면의 작용기(카르복실기, 에스테르 결합, 수소결합 등)와 수분 이온의 결합으로 인한 화학적인 형태의 수분흡수가 증가하여 상대적으로 건조에 의한 회복 가능 영역이 감소하였기 때문이라 판단된다[8].

Fig. 5는 Fig 4 중에서 해수와 증류수 부분을 재분석하여 나타낸 것이다. 즉 10일, 60일, 120일 침지시킨 스트란드 시험편을 5일 간격, 10일 주기로 건조, 재 침지, 재 건조를 행하였을 때, 초기 침지시간별로 해수 및 증류수의 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 해수에서의 침지 및 건조시간에 대한 수분흡수율의 변화가 증류수에 비해서 비교적 완만한 변화를 나타내었다. 이것은 시험편 표면에 부착된 이물질 등에 의해 수분이 계면 및 수지의 free volume 속으로 침투 및 방출되는 것이 방해받기 때문에 수분흡수율이 완만하게 변화한다고 생각된다.

**3.3 각 수분환경에 대한 인장강도**

해수, 수돗물, 증류수 등의 환경에서 침지시간에 따른 스트란드 시험편의 인장강도를 Fig. 6에 나타내었다. 전체적으로 침지시간이 경과함에 따라 인장강도가 감소하였으며, 특히 10일까지 급격한 감소를 보였다. 이것은 탄소섬유와 수지간의 계면으로 수분이 침투하여 발생하는 계면열화에 의한 계면간의 접착력 약화에 기인하는 것으로 생각된다.

**3.4 침지 후 건조가 인장강도에 미치는 영향**

Fig. 7은 해수, 수돗물, 증류수 환경에서 10일, 60일, 120일 침지시킨 스트란드 시험편을 10일 주기로 건조, 재 침지, 재 건조하고 5일 간격으로 측정된 침지 및 건조 시간에 대한 인장 강도의 변화를 나타낸 것이다.

모든 수분환경의 건조, 재 침지 및 재 건조 과정에서 인장 강도의 변화는 거의 시간에 비례하여 침지 시 감소, 건조 시에 증가하였다. 세부적으로 흡수 및 건조의 반복과정에서 나타난 결과는 모든 수분환경에서 10일간 1차 침지 후 10일간 건조 시에 인장강도는 건조전의 인장강도보다 약 2% 정도 증가하였으며, 그 후 10일간 침지 시켰을 때의 인장강도는 1차 건조 후의 인장강도보다 약 3% 정도의 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차 건조 시켰을 때 인장강도는 2차 침지의 인장강도보다 약 3% 정도의 증가를 보였다. 60일, 120일간 1차 침지 이후에는 10일간 건조시의 인장강도는 건조전의 인장강도보다 약 4~5% 정도 증가하였으며, 그 후 10일간 침지 시에는 2차 침지전의 약 3% 정도의 인장강도 감소를 가져왔고, 다시 10일간 2차 건조 시켰을 때 2차 건조전의 약 2% 정도의

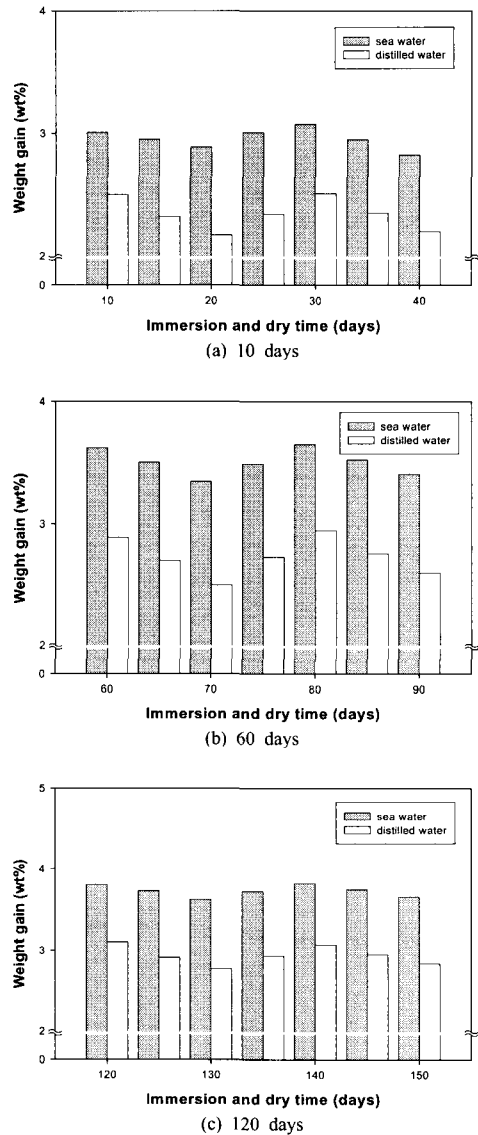


Fig. 5 Weight gains of strand specimens as a function of immersion time in sea or distilled water at 80°C and dry time in air at 25°C after immersed for 10, 60 and 120 days.

인장강도 증가를 보였다. Fig. 7의 점선으로 나타낸 것과 같이 각각의 초기 침지시간으로부터 건조, 재 침지 및 재 건조 과정에서의 최종적인 인장강도는 침지 및 건조시간의 경과에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 3.2절에서 설명한 바와 같이 수분에 의한 화학적인 형태의 결합으로 영구적인 계면열화가 발생하여 섬유와 매트릭스의 계면 접착력이 약화되기 때문이라 사료된다.

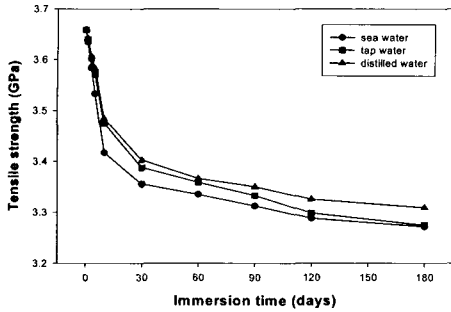


Fig. 6 Tensile strengths of strand specimens as a function of immersion time in the various moisture environments at 80°C.

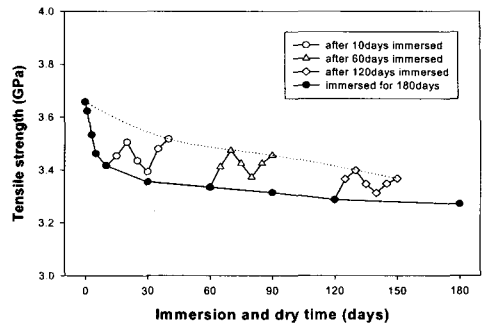
### 3.5 파단면 관찰

수지와 탄소섬유의 계면에서의 파괴형태를 관찰하기 위하여 본 연구에서는 각 시험편의 파단면을 전자현미경으로 관찰하였다.

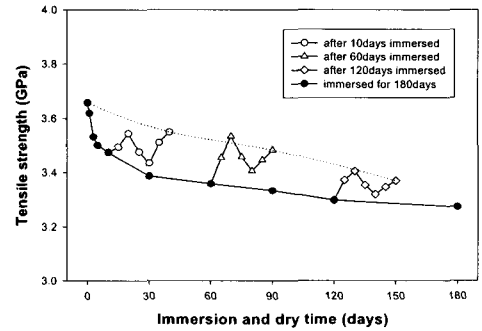
Fig. 8은 일정기간 해수에 침지시킨 스트랜드 시험편의 인장시험 후의 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 한편, 일반적으로 수지와 섬유와의 계면전단강도가 작은 복합재료일수록 파단면에 pull-out 되는 섬유의 길이가 길어지는 경향을 나타낸다.

본 연구에서도 수분에 침지한 시간이 길어짐에 따라 대체로 pull-out 되는 섬유의 길이가 길어지고 섬유표면에 부착되어 있는 수지도 줄어드는 양상을 볼 수 있다. 또한 계면에서의 전단파괴로 인하여 발생하는 수지에서의 hackle 이 점차 줄어드는 경향을 볼 수 있다. 이것은 침지로 인하여 매트릭스와 섬유 사이의 결합상태가 열화에 의해 계면 접착력이 약화 되었다는 것을 알 수 있는 단편적인 예라 생각된다.

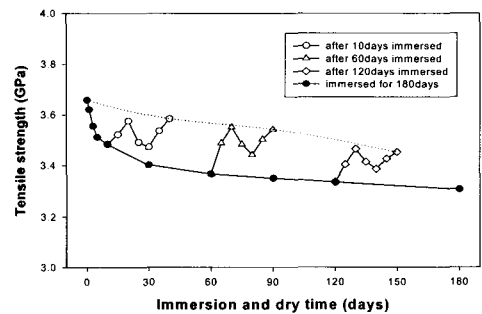
Fig. 9는 해수에 60일간 침지시킨 스트랜드 시험편의 건조, 재 침지 및 재 건조 시킨 후에 인장시험을 실시하여 그 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 일정기간 침지시킨 시험편을 건조시켰을 때 인장강도가 회복되는 결과와 마찬가지로 pull-out 길이가 짧아지고, 섬유표면에 부착되어 있는 수지가 다소 증가한 사실을 알 수 있다. 이로 미루어 보면 일정기간 건조로 인하여 계면의 회복이 가능하다는 것으로 판단된다. 또한 재 침지와 재 건조를 실시함에도 침지 시에 열화, 건조 시에 회복되는 양상을 나타내는 간접적인 증거라고 생각된다.



(a) Sea water

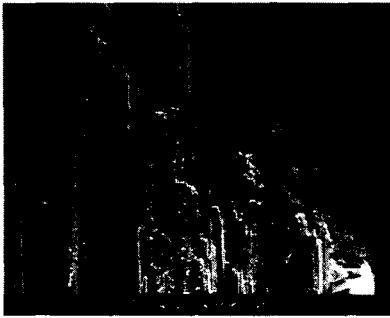


(b) Tap water



(c) Distilled water

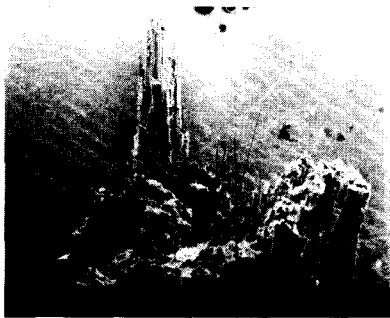
Fig. 7 Tensile strengths of strand specimens as a function of immersion time in various moisture environments at 80°C and dry time in air at 25°C.



(a) Immersing for 0 days



(b) Immersing for 5 days

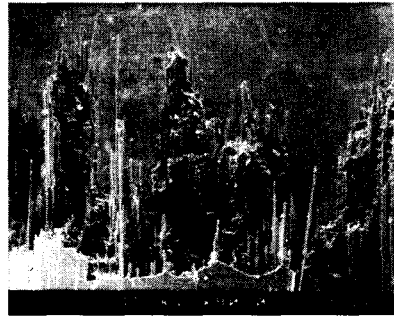


(c) Immersing for 10 days



(d) Immersing for 60 days

Fig. 8 SEM photographs of fracture surfaces. (immersed in sea water)



(a) Immersing for 60 days



(b) Drying for 10 days



(c) Drying for 10 days and immersing for 10 days



(d) Drying for 10 days, immersing for 10 days and drying for 10days

Fig. 9 SEM photographs of fracture surfaces. (60 days immersed in sea water)

#### 4. 결 론

탄소섬유와 에폭시 수지를 사용하여 일 방향 섬유강화 복합재료를 제작하여 80℃의 해수, 수돗물 및 증류수에서의 수분 흡수율의 변화와 침지 및 건조의 반복에 의한 기계적 성질의 변화를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 해수, 수돗물 및 증류수 환경에서의 수분 흡수율은 침지시간 10일까지는 급격한 증가를 보였고, 그 후 침지시간 180일이 지난 시점에서도 포화되지 않고 완만한 증가를 보였다. 그리고 해수나 수돗물에서 존재하는 용존 이온이나 이물질 등의 영향으로 인하여 해수나 수돗물에 침지한 시험편이 증류수에 침지한 시험편보다 겉보기 수분흡수율이 높은 값을 나타내었다.
- (2) 해수, 수돗물 및 증류수 환경에서의 침지 및 건조의 반복과정에서 탄소 섬유강화 복합재료의 수분흡수율의 변화는 침지 및 건조 시간에 따라 증가 또는 감소하였다.
- (3) 해수, 수돗물 및 증류수 환경에서의 인장강도는 초기에는 침지시간이 증가함에 따라 크게 감소하였고 30일 이후에는 완만하게 감소하였다.
- (4) 해수, 수돗물 및 증류수 환경에서의 침지 및 건조의 반복과정에서 탄소 섬유강화 복합재료의 인장강도의 변화는 건조 및 침지 시간에 따라 증가 또는 감소하였다. 각각의 초기 침지시간으로부터 건조, 재 침지 및 재 건조 과정에서의 최종적인 인장강도는 섬유표면에서 수분에 의한 화학적인 형태의 결합으로 인한 영구적인 열화로 섬유와 계면 접착력이 약화되어 침지 및 건조시간의 경과에 따라 감소하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- 1) Judd, N. C. W., "Absorption of Water into Carbon Fibre Composites," *J. British Polymer*, Vol. 3, 1977, pp. 36-40.
- 2) Loos, A. C. and Springer, G. S., "Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air," *J. of Composite Materials*, Vol. 13, 1979, pp. 131-147.
- 3) Brikstad, M. Sjoblom, P. O and Johannesson, T. R., "Long-Term Moisture Absorption in Graphite/Epoxy Angle-Ply Laminates," *J. of Composite Materials*, Vol. 18, 1983, pp. 32-46.
- 4) Song, M. S. and Moon, C. K., "Study on the Durability of Carbon Fiber/Epoxy Composites by Water Absorption," *Polymer(Korea)*, Vol. 21, 1997, pp. 480-489.

- 5) Kim, J. H. and Moon, C. K., "Effect of Long-Term Water Absorption on the Mechanical Properties of E-Glass Fiber/Epoxy Resin Composites," *J. Korean Fiber Soc.*, Vol. 35, 1998, pp. 301-308.
- 6) Gellet, E. P. and Turley, D. M., "Seawater Immersion Ageing of Glass-fiber Reinforced Polymer Laminates for Marine Application," *Composites*, Vol. 30, 1999, pp. 1259-1265.
- 7) Kim, Y. U., Kim, Y. S., and Moon, C. K., "Study on Degradation and Recovery of Interfacial Strength in the Aqueous Environment," *J. Korean Fiber Soc.*, Vol. 38, 2001, pp. 123-129.
- 8) Drzal, L. T. and Rich, M. J., "Adhesion of Graphite Fibers to Epoxy Matrices. I. The Role of Fiber Surface Treatment," *J. Adhesion*, Vol. 16, 1982, pp.1-30.