

상온 및 저온에서의 탄소와 유리섬유/에폭시 복합재료의 계면특성 비교

왕작가 · 공조엘 · 김명수 · 박종만[†] · 엄문광¹

경상대학교 나노·신소재공학부, 공학연구원

¹한국재료연구소 복합재료그룹

(2009년 11월 1일 접수, 2009년 11월 11일 수정, 2009년 11월 11일 채택)

Comparison of Interfacial Aspects of Carbon and Glass Fibers/Epoxy Composites by Microdroplet Tests at Low and Room Temperatures

Zuo-Jia Wang, Joel GnidaKouong, Myung-Soo Kim, Joung-Man Park[†], and Moon-Kwang Um¹

School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

¹Korea Institute of Materials Science, Composite Materials Group, Changwon 641-010, Korea

(Received November 1, 2009; Revised November 11, 2009; Accepted November 11, 2009)

요약: 극저온 온도에서 최적복합재료물성치의 사전 연구로서, 실온과 저온, 즉 25°C와 -10°C에서 카본 혹은 유리섬유가 함침된 에폭시 복합재료의 계면 물성치가 미세역학인 시험법을 사용하여 평가되었다. 인장과 압축하중 조건에서 저온에서의 기계적인 강성도가 상온에서의 강성도보다 증대하였다. 실온과 저온에서의 계면전단강도가 에폭시 기지의 인성과 결보기 강성도를 사용하여 상호 비교하였다. 기지의 강성도 향상으로 인해 계면전단강도가 실온보다 저온에서 높게 나타났다. 유리 와 카본 섬유 의 인장 강도들의 통계적인 분포가 다른 온도의 범위 평가되었고, 이것들은 섬유의 고유 결함과 견고함에 의해서 결정된다.

Abstract: As a preliminary study of optimum composite properties under cryogenic temperature, the comparison of interfacial properties of carbon or glass fibers reinforced epoxy composites was evaluated at ambient and intermediate low temperature, i.e., 25 and -10°C by using micromechanical techniques. Under tensile and compressive loading conditions, their mechanical modulus at low temperature was higher than that at ambient temperature. Interfacial shear strength (IFSS) at ambient and low temperatures was compared to each other, depending on epoxy matrix toughness and apparent modulus at the interface. The IFSS was much higher at low temperature than that at room temperature because of the increased epoxy matrix modulus. Statistical distributions of tensile strengths of glass and carbon fibers were evaluated for different temperature ranges, which is dependent upon fiber's inherent flaws and rigidity.

Keywords: cryogenic temperature, interfacial properties, microfailure, statistical distribution

1. 서 론

에폭시 수지는 우수한 전기적 절연성, 기계적 성질, 그리고 제조가 쉽다는 점으로 인해 복합재료의 기재로 광범위하게 사용된다. 부가적으로 복합재료는 고유한, 그리고 높은 적응성으로 인해 극저온에서 많이 사용되어왔다. 복합재료 구성물들은 그 목적에 따라 아주 다양하다. 서로 상충되는 요구조건들 재료선택을

아주 복잡하게 만들기 때문에 최적의 복합재료의 선택은 상당히 어렵다. 재료는 기본적인 기계적, 전기적, 그리고 열적 요구조건들에 의해서 선택되나, 때때로 절충을 해야 한다[1-3]. 재료의 선택은 극한의 온도, 한정된 치수공차, 그리고 방사선 노출을 포함한 극한의 작용 환경들로 인해 더욱 어렵다. 특정상황에 하기 위해서는 요구되는 어려운 제조공정으로 인해 재료의 선택은 또한 복잡하다. 극저온에서 사용되는 복합재료가 종종 검사나 수리를 위해 접근하기가 용이하지 않기 때문에, 그리고 사용기간 동안 복합재료들의 성능

[†]Corresponding author: Park, Joung-Man (jmpark@gnu.ac.kr)

이 중요하기 때문에 신뢰성 또한 아주 중요한 문제이다. 에폭시 수지의 열적 기계적 성능은 섬유가 함침된 복합재료 기계적 거동을 제어하는 것으로 알려져 있다. 에폭시 수지에 강화하여 극저온에서 사용하기 위해서는 저온에서 깨진 틈의 전파가 제지되어야 한다.

온도가 극저온으로 내려갈 때, 열수축으로 인해 모재수지 내에 내부응력이 형성된다[4,5]. 이로 인해 복합재료의 구조와 물성치에서 극적인 변화가 일어날 수 있다. 열응력으로 유도된 응력강도가 수지의 파괴 인성을 증가하면 모재의 파손이 일어난다[6]. 보통의 에폭시 수지들은 저온에서 쉽게 크랙이 형성되므로, 저온에서 접착제로서는 적절한 에폭시 수지를 선택하는 것이 중요하다[7-9].

에폭시 수지로는 여러 종류의 화학 단위가 있고, 에폭시 그룹의 기능성 또한 에폭시 수지의 물리적인 물성치의 변화를 야기한다. 다른 종류의 에폭시 경화제 또한 에폭시 수지의 성능의 변화를 야기한다. 다른 종류의 에폭시와 경화제의 선택으로 에폭시 수지 내에 화학적 구조가 디자인될 수 있다. 극저온 응용에서는 극저온 기계적 성질과 적은 열팽창 계수를 가진 에폭시 수지가 선호된다[10,11]. YDF-175 수지는 액체형태이고, 희석제(diluents)나 변형제(modifier) 없이도 적은 점도를 가진다. 또한, 그 우수한 성질로 인해 좋은 기계적, 그리고 점착성질을 갖는다. 그것은 추운 환경에서 사용될 수 있도록 비결정(non-crystalline) 형태로 특별하게 디자인되었다.

섬유가 함침된 복합재료의 기계적 물성을 정의하는데, 계면 특성과 계면 강도 또한 중요한 역할을 한다 [12-14]. 섬유와의 점착성과 복합재료의 계면 특성을 향상시키기 위해 적절한 기지가 선택되어야 한다. 더 나은 기계적 성질을 가진 섬유가 함침된 복합재료를 만들기 위해 섬유와 기지 사이의 강한 점착 혹은 밀착이 요구된다. 섬유강화 복합재료의 계면전단강도는 기지의 물성을 변화시킴으로 향상될 수 있다. 그런데 섬유가 함침된 복합재료의 계면전단강도는 섬유와 기지의 특성뿐만 아니라 섬유와 기지의 계면 특성에 의해 좌우된다[15]. 이 연구에서는 미세역학 시험법을 이용해서 실온과 저온에서의 탄소 혹은 유리섬유가 함침된 에폭시 복합재료의 고유의, 그리고 계면 물성들을 평가·비교하였다[16-18].

2. 실험

2.1. 재료

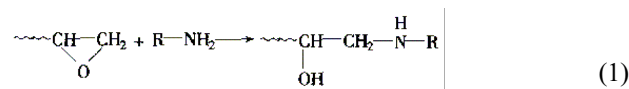
강화섬유로서 평균지름 8 μm의 카본섬유(T700S, 토레이, 일본)와 평균지름 16 μm의 유리섬유(RS2200KT-111A, 오웬스 코닝, 미국)가 사용되었다. 기지로 비스

페놀A에 희석된 디글리시딜 에테르를 기반으로 한 에폭시 수지(YD-114, 국도화학), 그리고 비스페놀 F에 희석된 디글리시딜 에테르를 기반으로 한 에폭시 수지(YDF-175, 국도화학)가 사용되었으며 메틸 테트라히드로프탈린 무수물(KBH-1089, 국도화학)와 폴리아미드(G-0331, 국도화학)가 에폭시 수지의 경화제로 사용되었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 에폭시 수지의 경화반응

에폭시 YD-114와 경화제 KBH-1089를 1:1비율로 섞어서, 120°C에서 두 시간 동안 경화하였다. 에폭시 YDF-175와 경화제 G-0331은 80°C에서 두 시간 동안 경화하였고, 혼합비율은 7:3이다. 전형적인 반응은 아래의 화학식에 보여진다.



두 에폭시 수지의 경화 후 광학적인 특성은 다르다. 에폭시 YD-114는 수지와 같은 노란색을 보이며 투명한 반면, 에폭시 YDF-175는 옅은 노란색과 반투명이다.

2.2.2. 단일 섬유의 인장 강도 측정

섬유의 인장 특성은 일반적으로 단일 섬유 인장시험으로 결정된다. 카본 섬유와 유리 섬유들을 측정길이 20 mm의 종이 프레임에 고정시킨다. 섬유의 끝은 에폭시 접착제를 사용하여 종이에 붙였고, 하나의 섬유 인장 테스트를 위해 종이 프레임의 모서리를 잘랐다. 하나의 섬유 인장 시험은 만능시험기(LR 10K, 로이드(주), 영국)를 사용해서 0.5 mm/min의 속도로 시험되었다. 통계적으로 의미있는 자료를 얻기 위해, 대략 50개의 샘플을 시험하였고, 단일분포과 이중와이블 분포를 사용하여 분석하여 유리섬유의 인장강도 분포를 구했다[19]. 결합의 종류에 근거한 섬유의 파손과 정은 단일누적 와이블 분포함수를 사용하여 다음과 같이 표현된다.

$$F(t) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{\alpha} \right)^\beta \right] \quad (2)$$

α와 β는 각각 스케일과 형상 변수들이다. 두 종류의 결합 존재에 근거한 누적 이중와이블분포 함수는 다음과 같이 표현된다.

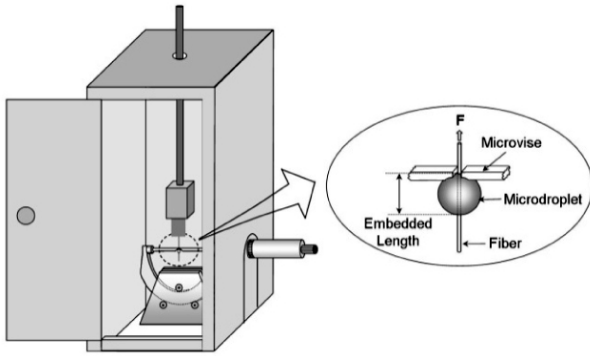


Figure 1. Scheme of microdroplet pull-out test system.

$$F(t) = 1 - \left\{ p \exp \left[- \left(\frac{t}{\alpha_1} \right)^{\beta_1} \right] + q \exp \left[- \left(\frac{t}{\alpha_2} \right)^{\beta_2} \right] \right\} \quad (3)$$

$$p + q = 1$$

여기서 p 와 q 는 낮은-강도와 높은-강도 인구에 관한 부분들이고, α_1 , β_1 , α_2 , 그리고 β_2 는 각각 낮은-강도와 높은-강도의 스케일과 형상요소들이다.

과단 누적 확률값에 의한 실험적인 인장강도 측정을 통해 F 값이 결정된다. 확률의 평균값은 다음과 같이 구해진다.

$$F = \frac{i}{N+1} \quad (4)$$

여기서 N 은 시험된 섬유 전체숫자이고, i 는 오름차순의 강도 자료의 수이다. 식 (2)은 다음과 같이 다시 표현할 수 있다.

$$\ln[-\ln(1-F)] = \beta \ln(t) - \beta \ln \alpha \quad (5)$$

그래서 $\ln[-\ln(1-F)]$ 대 $\ln(\text{형상비})$ 의 도표는 기울기와 절편이 각각 β 와 α 인 곧은 선으로 그려진다.

2.2.3. 계면전단강도의 측정

카본과 유리섬유/에폭시 복합재료의 계면전단강도를 microdroplet 시험에 의해서 측정되었다. 섬유들은 통상적으로 분리된 거리의 철 프레임에 고정되었다. 에폭시 수지의 microdroplet들은 팁-핀과 섬유를 사용해서 각 섬유 위에 형성되었다. Microdroplet 샘플들은 특별히 제작된 마이크로미터로 구성된 마이크로 장치에 의해 고정되었다. 계면전단강도는 다음공식을 이용하여 측정된 pullout 힘으로부터 계산되었다.

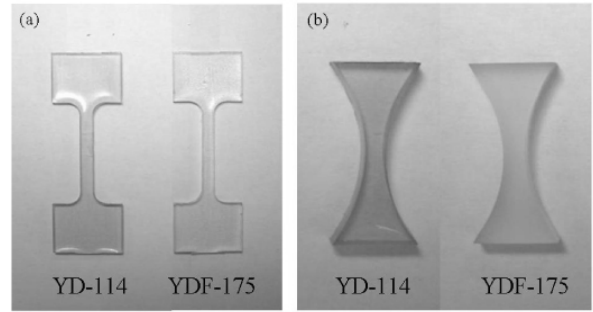


Figure 2. Mechanical test specimen using two kinds of epoxy resin: (a) tensile test, (b) compressive test.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (6)$$

D_f 와 L 은 각각 섬유지름과 기지에 의해 함침된 길이를 나타낸다.

Figure 1은 저온에서 microdroplet 시험을 위해 제작된 실험 시스템을 보여주고 있다. 이중벽의 챔버는 차폐되었으며 균일한 온도 조건을 시험을 하는 동안 제공하고, 저온 챔버는 항온 냉동 시스템과 연결되어 있다. 비교를 위해 두 온도, 즉 25°C의 실온과 -10°C의 저온을 선택하였다.

2.2.4. 인장과 압축 시편의 제작

Figure 2는 에폭시 수지로 만든 두 종류의 테스트 시편들을 보여주고 있다. 인장과 압축 시험 모두 미니 만능시험기를 사용하여 0.5 mm/min 속도에서 수행하였다. Figure 2(a)는 섬유가 강화된 인장시험을 위한 에폭시 시편들을 보여주고 있다. Figure 2(b)에서는 횡방향 인장응력 하에서 섬유-모재의 계면 디본딩(debonding) 현상을 연구하기 위한 하나의 섬유 브루토만 시험 시편들보이고 있다. 시편의 중앙부에 최대 축응력을 주어 좌굴(buckling)과 꺾임(kicking)이 일어나게 하기 위해, 가운데가 오목한 형상이 제안되었다. 이형상의 두 번째 장점은 시편의 대칭이 중간에 전단 응력을 0으로 만든다.

3. 결과 및 토의

3.1. 카본과 유리섬유의 인장 물성

Figure 3은 다른 온도조건에서의 카본과 유리섬유의 하나의 섬유 인장테스트의 커브를 보여준다. 실온은 25°C이고 저온은 -10°C이다. 각 섬유들을 위해 최소 5개의 시편들이 측정되었고 그 결과들이 같은 경향을 보였다. 실온과 저온에서의 결과를 비교해볼 경우, 강성도는 증가하였으나 연신율은 감소하였다. 이것은

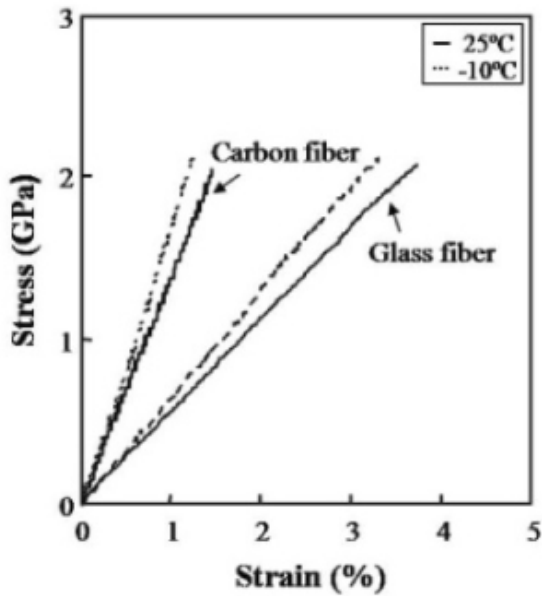


Figure 3. Comparison of carbon and glass single fiber tensile test.

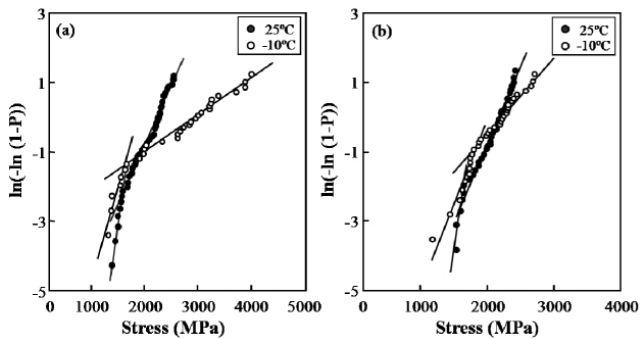


Figure 4. Statistical distribution of: (a) carbon, (b) glass single fiber tensile test.

아마도 저온의 환경에서 섬유들이 더욱 견고하여 부서지기 쉬운 성질로 기계적 성질이 변한 것에서 기인한 것으로 생각된다. 게다가 인장 강도 분포가 저온에서의 경우에 더 넓다. 그 이유로 저온에서 인장 강도가 섬유의 결합에서 기인되고, 섬유의 기계적 성질이 저온으로 인해 불안정하기 때문이다.

Figure 4는 탄소섬유와 유리섬유의 각각의 저온과 상온에서의 통계분포들이다. 저온에서의 강도분포는 상온에서 보다 훨씬 넓으며, 유리섬유와 탄소섬유의 경향은 대략적으로 유사하다.

3.2. 에폭시 수지의 기계적 물성

Figure 5는 YD-114와 YDF-175에폭시 수지의 인장시험 결과들을 보여주고 있다. YD-114의 경우, 인장 강도와 강성도가 저온에서 감소하였고, 이것은 저온에서

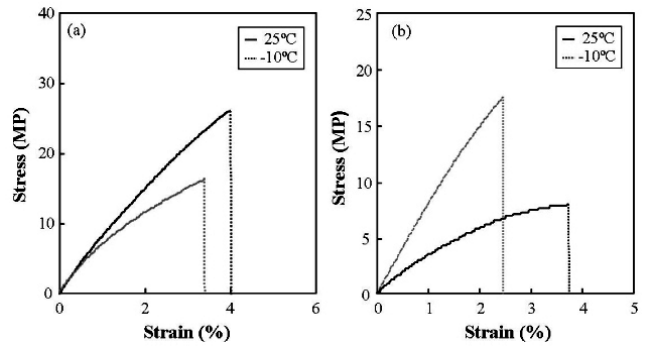


Figure 5. Tensile test of two epoxy resins at different temperature: (a) epoxy YD-114, (b) epoxy YDF-175.

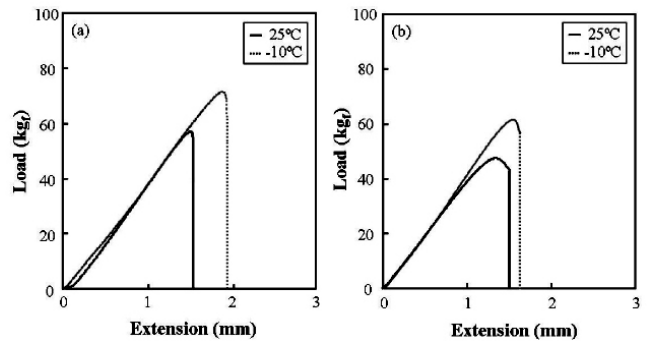


Figure 6. Compressive test of two epoxy resins at different temperature: (a) epoxy YD-114, (b) epoxy YDF-175.

고유의 성질이 변하였기 때문이다. 저온에서 파괴인성이 감소하여 적은 인장강도에서도 응력강도요소(stress intensity factor)가 YD-114 에폭시의 파괴인성을 쉽게 능가할 수 있기 때문에 시험시편은 쉽게 파괴될 수 있다.

하지만 예상했던 바와 같이 YDF-175 에폭시의 인장 강도와 강성도는 저온에서 현저하게 증가되었고, 이것은 YDF-175의 기계적 성질이 저온에서 더 크다는 것을 의미한다.

Figure 6은 YD-114와 YDF-175에폭시 수지의 압축시험 결과를 보여준다. 시험 시편들은 축소된 사이즈의 브루토만 시편들로 중간이 오목하게 제작되었다. 상온에서는 YD-114에폭시에 가한 하중이 YDF-175보다 큰 반면, 저온에서는 같은 경향을 보였고, 압축 강도는 상온의 경우보다 크다. 그것은 압축하중의 경우에는 시편 내에 축적된 하중 응력 때문인 것으로 생각된다.

3.3. 카본과 유리섬유/에폭시 복합재료의 겔보기 강성도 측정

Figure 7은 겔보기 강성도 시험의 결과를 보여주고 있다. 시험 시편들은 카본과 유리 섬유가 함침된 YDF-175수지로 제작되었다. 더 강화된 섬유와 기지의 강화 효과 때문에, 시편들이 상온보다 저온에서 높은 겔보

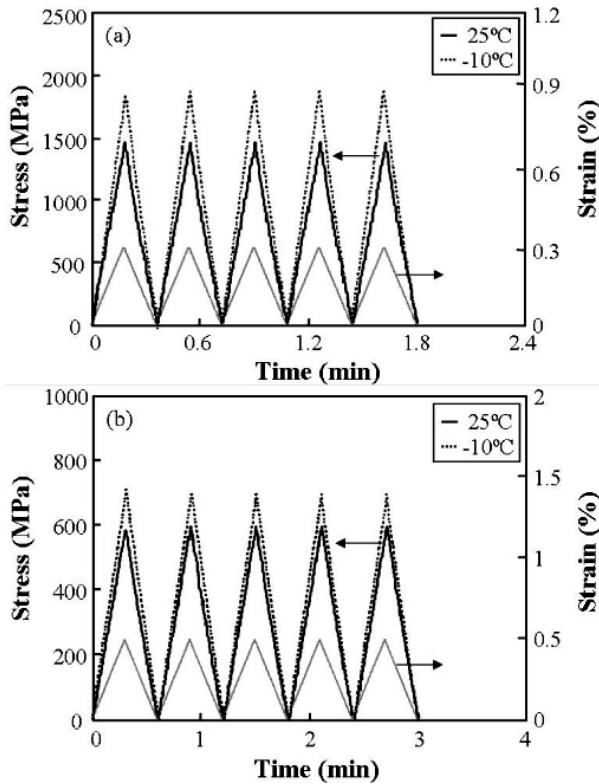


Figure 7. Apparent modulus test of fibers reinforced epoxy at room and low temperature: (a) carbon fiber, (b) glass fiber.

기 강성도를 보였다. 또한, 커브에서 hysteresis가 없었고, 그것은 시험도중 미끄러짐 현상이 없다는 것을 의미한다.

3.4. 카본과 유리섬유/에폭시 복합재료의 microdroplet 시험과 계면 접착력

Figure 8은 microdroplet 시험의 결과를 보여주고 있다. Figure 7(a)은 카본과 유리섬유가 함침된 YDF-175의 시험 결과를 보여주고 있다. 섬유의 지름이 작아서, 카본 섬유에 가해진 하중은 유리섬유에 가해진 하중보다 적다. Figure 7(b)은 같은 시편의 다른 온도에서의 결과를 비교한 것이다. 저온에서의 계면전단강도가 82.4 MPa로 상온의 56.9 MPa보다 현저하게 증가되었다.

Figure 9은 카본섬유, 유리섬유와 YDF-175에폭시의 microdroplet 시험의 pull-out 형태를 보여주고 있다. Microdroplet 시험은 함침된 길이와 계면 접착에 의해 두 가지의 다른 pull-out 형태를 보여주었다. 가해진 하중이 계면 접착력을 능가할 때는 microdroplet의 미끄러짐이 관찰된 반면, 계면 접착력이 섬유의 인장 강도를 능가할 때는 섬유의 파단이 관찰되었다.

Figure 10은 상온과 저온에서의 힘대 연신 거리와의

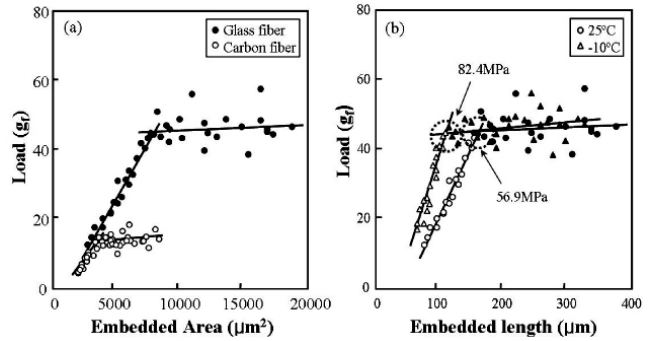


Figure 8. Comparison of microdroplet pull-out test: (a) carbon and glass fiber embedded in epoxy YDF-175, (b) glass fiber embedded in epoxy YDF-175 at different temperature.

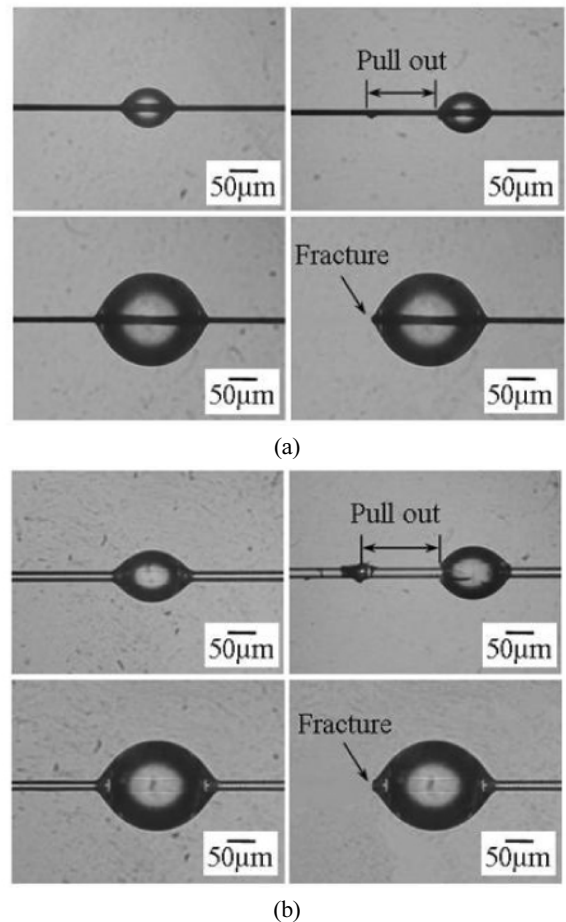


Figure 9. Pull-out patterns of microdroplet pull-out test: (a) carbon fiber, (b) glass fiber.

비교이다. 25°C의 실온에서보다 -10°C의 저온에서의 microdroplet의 미끄러짐 하중이 더욱 크다. Figure 11은 다른 온도조건에서 microdroplet 시험의 pull-out 형태를 보여주고 있다. 시험 시편은 유리섬유가 들어있는 YDF-175이다. 첫번째 미끄러짐 후의 커브에 근거해서, 저온

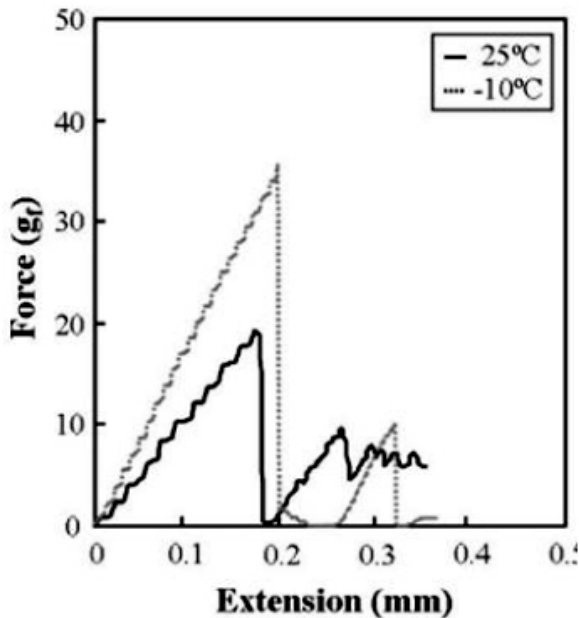


Figure 10. Comparison of force and extension at 2 different temperatures.

에서의 계면 조건이 실온에서보다 더 단단하다. Microdroplet 시험 후 pull-out 형태의 그림들은 Figure 10의 커브들과 일치한다. 실온보다 저온에서의 경우 microdroplet의 크랙이 더 크게 생겼다. 비록 microdroplet의 사이즈가 같아도, 미끄러짐 하중이 저온에서 더 크고, pull-out 형태가 변화된 계면의 접촉을 나타내었다.

4. 결 론

인장과 압축 브로트만 시험을 사용하여 카본섬유, 유리섬유가 함침된 두 종류의 에폭시 수지의 기계적 성질을 연구하였다. YDF-175의 인장과 압축 물성치가 저온에서 모두 향상되었지만, YD-114의 기계적 성질은 취성 구조 때문에 저온에서 감소되었다. 카본과 유리섬유가 함침된 YDF-175 에폭시 복합재료가 실온보다 저온에서 더 높은 계면 접착력과 겉보기 강성도를 보였다. 저온에서 섬유와 YDF-175의 계면전단강도가 현저하게 증가하였다. 또한, 일반적인 에폭시 접착제와 비교해볼 때, YDF-175가 저온 에폭시 기지제로서 좀 더 용이하게 사용되어질 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 2009년 한국재료연구소의 기초과제의 재정 지원을 받았습니다. 본 연구자 중 왕작가는 2단계 BK21의 지원에 감사를 드립니다.

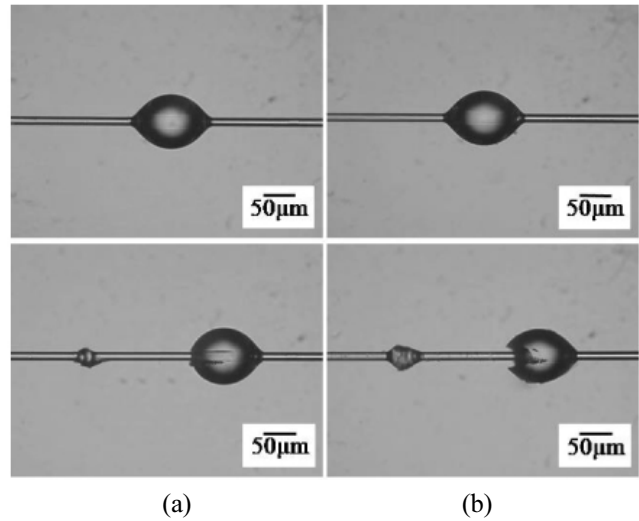


Figure 11. Comparison of microdroplet pull-out test at different temperature: (a) 25°C, (b) -10°C.

참 고 문 헌

1. K. Sanada and Y. Shindo, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **26**(14), 1429 (2007).
2. M. Sumikawa, Y. Shindo, T. Takeda, F. Narita, S. Takano, and K. Sanada, *J. Comp. Mater.*, **39**(22), 2053 (2005).
3. Y. Shindo, F. Narita, and T. Sato, *Acta. Mech.*, **187**, 231 (2006).
4. T. Takeda, Y. Shindo, F. Narita, and K. Sanada, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, **11**, 109 (2004).
5. S. G. Kalarikkal, B. V. Sankar, and P. G. Ifju, *J. Eng. Mater. Tech.*, **128**, 151 (2006).
6. V. T. Bechel, J. D. Camping, and R. Y. Kim, *Compos. Part B*, **36**, 171 (2005).
7. C. J. Huang, S. Y. Fu, Y. H. Zhang, B. Lauke, L. F. Li, and L. Ye, *Cryogenics*, **45**, 450 (2005).
8. E. D. Turn, *Physica C: Superconductivity*, **354**, 136 (2001).
9. Q. Chen, B. Gao, and J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**(5), 1385 (2003).
10. M. Hara and H. Okubo, *Cryogenics*, **38**(11), 1083 (1998).
11. S. Usami, H. Ejima, T. Suzuki, and K. Asano, *Cryogenics*, **39**(9), 729 (1999).
12. S. Nishijima, S. Ueno, T. Okada, and K. Niwa, *Cryogenics*, **35**(11), 681 (1995).
13. M. Hussain, A. Nakahira, S. Nishijima, and K. Niihara, *Composites Part A*, **31**, 173 (2000).
14. J. F. Timmerman, M. S. Tillman, B. S. Hayes, and J. C. Seferis, *Composites part A*, **33**, 323 (2002).

15. F. Nakao, Y. Takenaka, and H. Asai, *Composites*, **23**(5), 365 (1992).
16. J. M. Park, D. S. Kim, S. J. Kim, P. G. Kim, D. J. Yoon, and K. L. DeVries, *Compos. Part B*, **38**, 847 (2007).
17. J. M. Park, P. G. Kim, J. H. Jang, Z. J. Wang, J. W. Kim, W. I. Lee, J. G. Park, and K. L. DeVries, *Compos. Part*, **39**, 1170 (2008).
18. J. H. Jang, Z. J. Wang, Joel GnidaKouong, G. Y. Gu, J. M. Park, W. I. Lee, and J. K. Park, *J. Adhesion and Interface*, **10**(2), 90 (2009).
19. T. H. Jung, R. V. Subramanian, and V. S. Manoranjan, *J. Mater. Sci.*, **28**, 4489 (1993).