

'11 춘계학술대회 우수 논문

극저온에서의 미세역학시험법을 이용한 섬유/수지 복합재료의
계면 특성 평가

권동준*, 왕작가*, 구가영*, 엄문광**, 박종만**

Inherent and Interfacial Evaluation of Fibers/Epoxy Composites by
Micromechanical Tests at Cryogenic Temperature

Dong-Jun Kwon*, Zuo-Jia Wang*, Ga-Young Gu*, Moon-Gwang Um**, Joung-Man Park**

ABSTRACT

Retention of interfacial shear strength (IFSS) of polymer composites at cryogenic temperature application is very important. In this work, single carbon fiber reinforced epoxy composite was used to evaluate IFSS and apparent modulus under room and cryogenic temperatures. The property change of carbon and selected epoxy for particularly cryogenic temperature application were tested in tension and compression. Tensile strength and elongation of carbon fiber decreased at cryogenic temperature, whereas tensile modulus was almost same. On the other hand, epoxy matrix showed the increased tensile strength but decreased elongation. It can be due to maximum thermal contraction existing free volume in cryogenic temperature. IFSS increased up to -10°C and then decreased steadily. However, IFSS at cryogenic temperature was still similar to that at room temperature. This result is very useful to cryogenic application since selected epoxy toughness and interfacial adhesion can keep at such low temperature.

초 록

극저온 응용에서 사용하는 고분자복합재료의 계면물성 유지가 아주 중요하다. 본 연구에서는 상온과 극저온에서 사용하는 단일 탄소섬유강화 에폭시 복합재료를 마이크로드롭렛 시험과 전기-미세역학시험법을 이용한 계면전단강도와 겔보기 강성도를 평가하였다. 탄소섬유와 저온용 에폭시의 극저온에 따른 기계적 물성변화를 확인하였다. 극저온에서 탄소섬유 인장시험 결과, 상온과 비교하여 강성도는 유지하면서 강도와 연신율이 감소하였다. 이에 비해, 에폭시 기지는 상온보다 극저온에서 강도가 증가되었으나, 연신율이 감소하는 결과를 보여주었다. 이는 탄소섬유에 비해 에폭시 수지내 존재하는 빈 공간이 극저온에서 열적 수축이 최대일 때 일어나기 때문이다. 계면전단강도는 -10°C 에서 최대를 보인 후에 극저온까지 점차 감소를 보여 주었다. 그러나, 탄소섬유와 YDF-175 에폭시가 극저온에서도 여전히 상온보다 양호한 계면전단강도를 보여주었다. 이 결과는 극저온 응용에 아주 유용하며 선정된 저온용 에폭시의 인성과 계면접착력이 극저온에서도 유지되기 때문이다.

Key Words : 극저온(Cryogenic), 계면전단강도(Interfacial shear strength), 계면물성(Interfacial property), 전기-미세역학시험법 (Electro-micromechanical test)

1. 서론

극저온 및 저온을 이용하는 분야로는 수소 용기 저장 탱크, 빙하를 깨는 선박의 외관 LNG 선박의 용기 우주 항공 및 군수 물자, 스포츠 물품에까지 다양하다[1]. 하지만 극저온에서는 상온에서의 재료 물성이 나오지 못하는 단점이 있다. 이러한 환경적요인에 따른 재료 물성에 대한 개선이 필요하다. 특히, 극저온에서의 총체적인 복합재료의 물성을 결정하는 계면 특성의 연구보다는 복합재료 자체의 물성에 대한 연구가 대부분이다[2,3].

일부 연구자는 극저온에서 적절한 물성을 지니는 재료로서 카르복실 말단기의 부타디엔 아크릴로 나이트릴 고무 (CTBN)와 같은 고무상의 물질이 함유된 에폭시를 활용하여 극저온에서도 상온과 동일한 재료의 물성을 지니도록 소재에 대한 개발을 진행하고 있다[4]. 고무상의 에폭시는 고무의 탄성 및 낮은 유리전이온도가 가지는 장점을 활용하여 극저온에서 사용하고자 하였다. 또 다른 소재 개발 측면에서는 탄소나노튜브 (CNT)와 같은 나노 입자를 활용하여 재료 자체의 강도를 높여 극저온에서 변화되는 물성을 최소화 시키고자 하였다[5-7].

본 연구에서는 극저온에서 사용가능한 선택된 에폭시와 탄소섬유를 이용하여 두 물질간의 계면전단강도를 평가하였다. 극저온에 따른 탄소섬유의 물성 변화를 평가하고 통계적 데이터 (Weibull 분포)를 이용하여 인장 결과를 분석하였다. 상온과 극저온에서 변화되는 에폭시 및 섬유의 물성 변화를 확인하였다. 섬유와 에폭시 간의 계면 물성을 확인하기 위해 마이크로드롭넷 시험 (microdroplet test), 동적응력실험 (cyclic loading test)를 통하여 섬유와 에폭시간의 계면 물성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

단섬유 강화 복합재료를 제작하기 위해 특별히 선정된 비스페놀-F의 디글리시딜에테르 (diglycidyl ether of bisphenol F)가 주인 에폭시 (YDF-175, ㈜국도화학)를 기지로 사용하였고, 강화제로는 직경이 8 μm 인 탄소섬유 (T700S, Toray사, 일본)를 사용하였다. 에폭시 경화제 (G-0331, ㈜국도화학)로 폴리아미드 (polyamide) 계 구조를 가지는 부피가 큰 경화제를 활용하여 에폭시 기지 내에 빈 공간 (free volume)을 생성시켜 열적 수축에 기지 내 분자 사슬들의 배열에 큰 변화가 발생되지 않도록 재료를 구상하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1. 재료의 기계적 물성 평가

직경 8 μm 인 탄소섬유를 인장실험을 통해 상온과 극

저온에서 변화 물성을 비교 평가하였다. 또한, 통계적으로 의미 있는 데이터를 얻기 위해 약 20개씩의 시편을 사용하여 상온과 극저온에서의 물성 변화를 평가하였다. 탄소섬유의 인장 실험결과를 이용하여 단일 및 이중 와이בל 분포로 온도환경변화에 따른 섬유 파단 변화를 분석하였다. 한 타입의 결점을 기본으로 한 섬유의 파단 과정에 대한 누적 단일 와이בל 분포를 나타내는 함수는 다음과 같다[8].

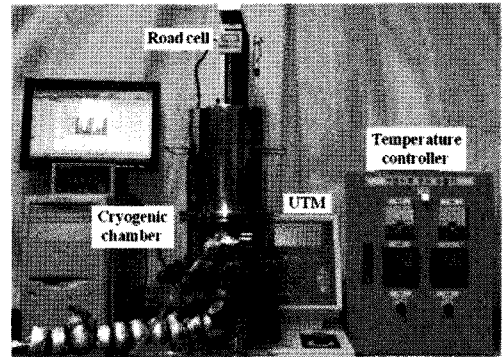


Fig. 1 Photo of cryogenic chamber with Mini-UTM.

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (1)$$

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left[-\frac{l}{l_0} \left(\frac{\sigma}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (2)$$

α 는 크기변수를 나타내고 β 는 형태 변수를 나타낸다. 두 타입의 결점을 기본으로 한 누적된 이중 와이בל 분포를 이용한 섬유 파단 과정의 해석은 다음과 같다.

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

p 는 낮은 강도 값을 가지는 부분이고 q 는 큰 강도 값을 가지는 부분이다. α_1 과 β_1 은 낮은 강도 값에서의 크기변수와 형태변수를 나타내며 α_2 과 β_2 는 큰 강도에서의 크기변수와 형태변수를 나타낸다. 에폭시 수지가 극저온에서 변화되는 물성을 확인하기 위해 인장과 브로트만 압축 실험을 실시하였다.

2.2.2. Apparent Young's modulus 평가

Fig. 2는 반복하중 실험을 통해 겉보기강성도 (apparent

modulus)를 평가하는 실험을 나타낸다. 반복하중 시험은 멀티미터 (HP34401, Agilent 사, 미국)를 부착한 만능시험기 (UTM, Hounsfield사, 영국)를 이용하여 진행하였다. 환경챔버를 이용하여 극저온 (최대 -150 ~ -180 °C) 환경을 만들었으며, 0.5mm/분의 속도로 실험하였다. 탄소섬유에 함침된 에폭시 시편을 제작하여 탄소섬유에 반복하중을 주어 실험 진행과정에서의 응력과 전기저항을 측정하여 계면물성을 예측하였다.

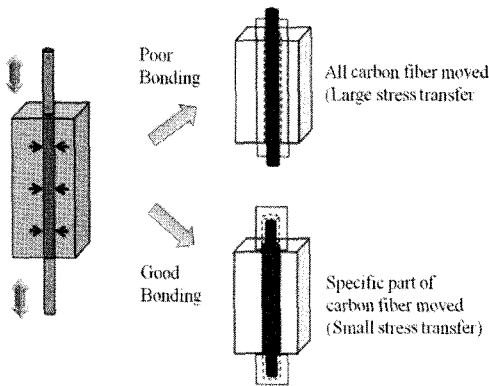


Fig. 2 Experimental specimen of apparent modulus using cyclic test.

2.2.3. 단섬유 복합재료와 계면전단강도 측정

상온과 극저온에서 변하는 계면전단강도를 측정하기 위해 마이크로드롭넷 실험을 진행하였다. 탄소섬유를 스틸 프레임에 일정 간격으로 고정시키고 핀을 이용하여 탄소섬유에 에폭시 기지의 마이크로드롭넷을 제조하였다. 계면전단강도는 아래의 식을 통해 구할 수 있다. 여기서 F 는 적용된 하중이며, D 는 섬유의 직경, L 은 기지 속에 함침된 섬유의 길이이다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \tag{4}$$

2.2.4. 젖음성 및 접착일 측정

탄소섬유 단섬유 에폭시 복합재료의 계면물성을 평가하기 위해 동적접촉각을 측정하였다. 상온과 저온에서의 계면특성을 확인하여 접착일을 계산하였다. 젖음성을 평가하는 Wilhelmy 플레이트 방법의 기본식 및 접착일 계산식은 아래와 같다[9].

$$F = mg + P v_{LV} \cos \theta - F_b \tag{5}$$

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^{LV} \gamma_S^{LV})^{\frac{1}{2}} + 2 \left[(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \right] \tag{6}$$

3. 결과 및 토론

3.1 단섬유 인장 및 에폭시 물성 평가

Fig. 3은 온도 조건(상온, 극저온) 이 다른 탄소섬유 인장 실험결과이다. 상온일 때에 비해 극저온에서 강도와 연신율이 절반정도 감소되었다. 그러나, 강성도는 상온과 극저온을 비교해 볼 때 유사한 결과를 얻었다. 이러한 이유는 탄소섬유를 이루는 대부분의 탄소 원자가 고르게 배향되어 높은 형태 안정성과 낮은 열팽창계수를 가지기 때문에 극저온에서도 강성도가 잘 유지되었다.

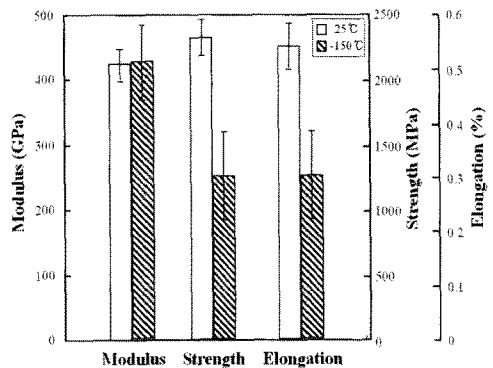


Fig. 3 Tensile test of carbon fiber at room and cryogenic temperature.

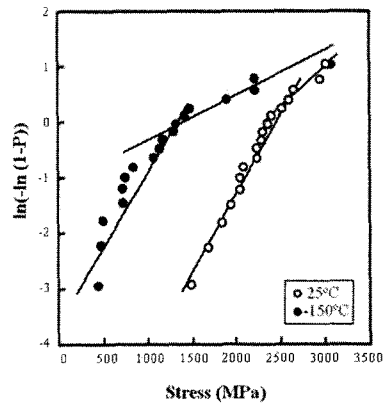


Fig. 4 Strength distribution of carbon fibers at gauge length of 20 mm by two-parameter Weibull distribution.

Fig. 4는 탄소섬유 인장결과를 Weibull 분포로 나타내었다. 이중분포는 단일분포보다 실험적 데이터에 실질적으로 더 잘 맞기 때문에 이중분포로 나타내었다. 상온에 비해 극저온에서는 섬유 표면에서 온도 변화에 따라 표면의 조성이 변화되면서 발생된 인장강도의 저하를 확인하였다. 이러한 결과는 형태인자의 변화에 의해 유추할 수 있는 부분이다. 또한, 극저온에서 변화되는 탄소섬유의 물성변화가 큰 점은

Table 1 Mechanical properties of carbon fiber with different temperature condition at two temperatures

Carbon fiber Temperature	Diameter(μm)	Strength(MPa)	Modulus(GPa)	Elongation(%)	COV ²⁾	α^3	β^4	α_1	β_1	α_2	β_2
25°C	7.53 (0.21) ¹⁾	2296 (428)	425 (53)	0.54 (0.09)	0.19	2962	4.53	2603	7.03	3643	1.343
-150°C	7.50 (0.20)	1241 (707)	426 (121)	0.3 (0.18)	0.57	2384	1.52	1373	2.57	2993	0.96

- 1) Standard deviation (SD)
- 2) Coefficient of variation (COV) of fiber tensile strength
- 3) Scale parameter for fiber strength
- 4) Shape parameter for fiber strength

넓은 강성도 분포를 통해 확인하였다.

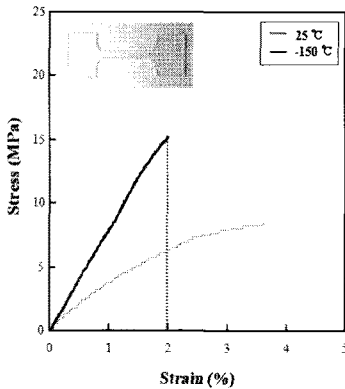


Fig. 5 Tensile test of epoxy (YDF-175) at room and cryogenic temperatures.

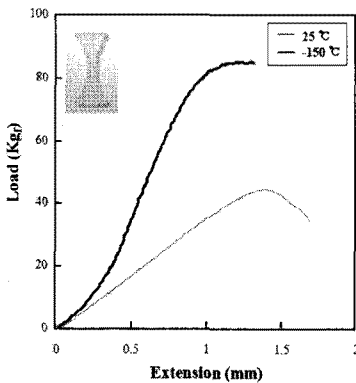


Fig. 6 Broutman test of epoxy (YDF-175) at room and cryogenic temperatures.

Fig. 5와 Fig. 6은 상온과 극저온에서의 에폭시 기지의 기계적 물성을 인장과 압축 실험을 통해 물성 변화를 확인하였다. 에폭시는 극저온에서 재료의 취성으로 인하여 재료가 받을 수 있는 힘은 커지나 재료가 받을 수 있는 응력 회복 정도가 떨어지기 때문에 연신율이 감소하였다. 상온에서는 고분자 사슬의 움직임을 통해 외부 응력을 회

복하지만, 극저온에서는 분자들의 움직임이 제한되기 때문에 응력 회복을 제대로 못하게 된다. 탄소섬유 계면에서의 에폭시 고분자 사슬의 온도변화에 따른 모델링은 Fig. 7과 같다. 극저온에서는 분자들의 열적 수축으로 전체 부피가 감소한다. 전체 부피 축소로 인해 에폭시 수지가 형성하는 분자와 분자들간 사이 간격의 축소로 Fig. 7과 같은 구조로 분자 사슬이 변화될 것이다. 분자 사슬의 응집에 따른 에폭시의 강성도 증가와 연신율 감소의 경향을 설명할 수 있다. 더불어, 탄소섬유에 집착하고 있는 에폭시 수지의 영향으로 탄소섬유가 가지는 압축응력이 증가되어 계면접착력이 증가될 것이다.

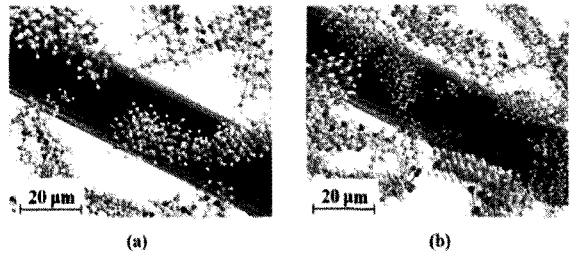


Fig. 7 Modeling of epoxy molecule motion at: (a): room; (b): cryogenic temperatures.

3.2 젖음성 및 접착일 평가

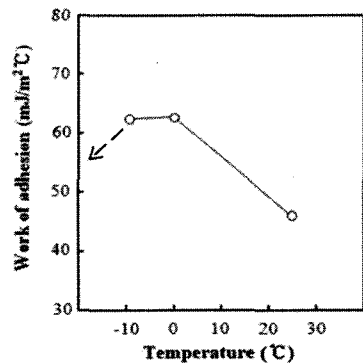


Fig. 8 Work of adhesion of carbon fiber-epoxy composite with decreasing temperature.

Fig. 8은 동적 접촉각 실험을 통해 얻어진 결과를 계산한 접착일이다. 환경변화에 따른 에폭시와 섬유 간의 계면 물성을 평가한 결과이다. 0 °C 까지는 물을 이용하여 접착일을 평가했고 -10 °C 부터는 에탄올, 아세톤, 포름아마이드, 디메틸클로라이드를 이용하여 접착일을 계산하였다. 온도가 낮아 질수록 탄소섬유와 에폭시 간의 계면접착력이 증가됨을 확인하였다. 비록 중저온에서 접착일을 평가하였지만, 25 °C ~ -10 °C까지의 데이터를 통해 극저온을 예상해 볼 때, 상온에 비해 극저온에서 접착일이 다시 감소할 것이다. 이는 접착일은 두 계면에서의 분자와 분자 사이의 열역학적인 결합 값이다. 하지만, 극저온 환경이 될수록 기지의 취성 증대와 지나친 열 수축으로 인한 접착일 감소가 유추된다.

3.3 탄소섬유와 에폭시 간의 계면 물성 평가

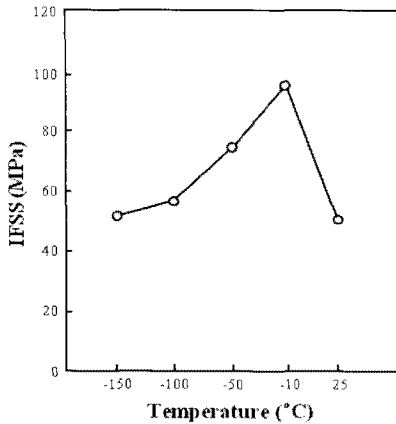


Fig. 9 Microdroplet test of carbon fiber/YDF-175 at room and cryogenic temperature.

Fig. 9는 상온과 극저온에서의 탄소섬유 및 에폭시 간의 계면 물성을 마이크로드롭렛 실험으로 평가한 계면전단강도의 결과이다. 적절한 온도저하에 따른 에폭시 물성변화와 열적 수축 정도로 인해 계면접착력이 중저온 까지는 상승하여, -10 °C 조건일 경우 가장 높은 계면전단강도 값을 가졌다. 이는 온도에 따른 에폭시의 인성변화와 열적 수축이 계면접착력에 미치는 최적조건이라 말할 수 있다. 하지만 극저온에서는 재료 자체가 가지는 취성과 연신율이 감소로 인하여, 계면 물성이 증가되지 않고 계면전단강도가 감소하는 경향을 확인하였다. 상온과 극저온 경우를 비교해 볼 때 계면전단강도가 다소 높다. 하지만 그 값의 차이는 소폭의 차이이며, 이는 YDF-175 에폭시가 극저온에서도 상온에서의 섬유와의 계면접착력을 유지하고 있다는 중요결과를 보여준다.

Fig. 11은 겉보기 강성도와 전기저항도를 확인하여 계면 물성을 평가한 결과이다. 겉보기 강성도는 Fig. 11으로 확대하여 나타냈다. 응력 변형 곡선에 겉보기 강성도는

극저온과 상온에서 차이가 존재하였다. 극저온의 경우가 더 큰 응력을 확인하였다. 겉보기 강성도는 하중이 작용/완화 되었을 때에 에폭시가 함침된 탄소섬유의 강성도로 정의한다[10]. 이 값은 섬유에 함침된 기지재의 강성도 뿐만 아니라 섬유와 기지 간의 계면접착력에 영향을 미치게 된다.

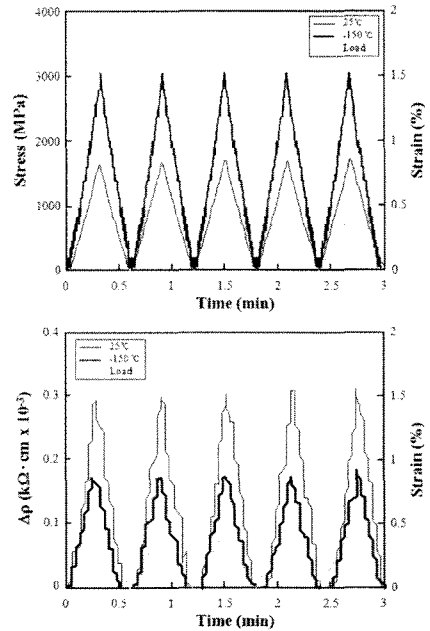


Fig. 10 Cyclic loading test of carbon fiber/epoxy at room and cryogenic temperatures.

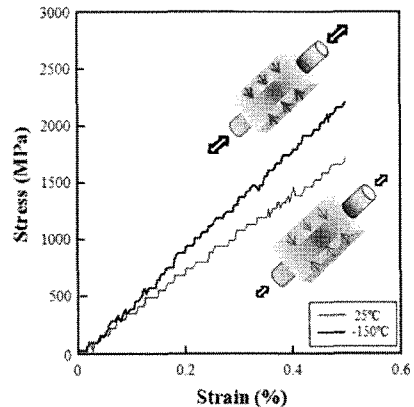


Fig. 11 Apparent modulus test of carbon fiber/epoxy at room and cryogenic temperatures.

즉 겉보기 강성도 결과로 볼 때, 극저온에서 에폭시와 섬유간의 계면 물성이 증가한다는 말이다. 또한 전기저항도 데이터를 통해 탄소섬유의 반복하중 과정의 움직임을 예측할 수 있다. 전기저항도가 높은 경우 에폭시와 탄소

섬유가 제대로 정착하지 못하기 때문에 섬유가 인장 및 압축되면서 변화 정도가 큰 저항변화를 확인할 수 있다. 극저온의 경우 에폭시의 강한 정착에 의해 탄소섬유의 인장 압축 정도가 제한된다. 따라서 전기저항의 변화 정도가 상온에 비해 크지 않았다. 이러한 결과를 통해 YDF-175 에폭시가 다른 에폭시와 다르게, 극저온에서 양호한 계면접착력이 존재함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 극저온에서 사용될 탄소섬유강화에폭시 복합재료의 계면물성을 미세역학평가 방법으로 평가하였다. 상온과 극저온 두 온도에 따른 탄소섬유 및 에폭시의 기계적 물성 변화를 확인하였다. 탄소섬유를 상온과 극저온에서 인장 실험을 진행하였고, 두 온도에서의 실험 결과를 통계적으로 표현하여 상온에 비해 극저온에서 재료의 강도와 연신율이 감소하고, 파괴 요인이 상온에 비해 증가함을 확인하였다. 에폭시 역시 강도와 연신율이 떨어졌다. 하지만 에폭시의 강성도는 온도에 따라 변하였으나, 탄소섬유는 강성도를 유지하였다. 이는 탄소섬유의 낮은 열팽창 계수 때문이다. 에폭시와 섬유간의 계면 물성을 평가하기 위해 젖음성 평가와 정착일을 계산하여 섬유와 에폭시 간의 계면 물성을 평가하였다. 저온일 경우 정착일은 증가되었으나, 극저온 환경에서는 계면 내 분자들간의 상호작용이 감소하여 정착일이 감소할 것으로 예상하였다. 마이크로드롭렛 실험과 결보기 강성도 실험을 통해 계면 물성을 확인하였고, -10 °C 일 경우 가장 큰 계면전단강도를 얻었으나, 극저온에서도 계면물성이 상온에 비해 소폭 증가되었다. 이는 YDF-175 에폭시 기지가 극저온에서도 계면접착력을 잘 유지하고 있었다.

후 기

본 연구는 2011 한국재료연구소의 위탁과제 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사 드립니다. 이 연구에 참여한 권동준은 2단계 BK21 사업의 지원비를 받아 연구 하였기에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Yildiz Y., Nalbant M., "A review of cryogenic cooling in machining processes," *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, Vol. 48, 2008, pp. 947-964.
- 2) Choi S.J., Sankar B.V., "Fracture toughness of transverse cracks in graphite/epoxy laminates at cryogenic conditions," *Composites: Part B*, Vol. 38, 2007, pp. 193-200.
- 3) Melcher R.J., Johnson W.S., "Mode I fracture toughness of an adhesively bonded composite-composite joint in a cryogenic environment," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 501-506.
- 4) Chen Z.K., Yang G., Yang J.P., Fu S.Y., Ye L., Huang Y.G., "Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether," *Polymer*, Vol. 50, 2009, pp. 1316-1323.
- 5) Kim M.G., Hong J.S., Kang S.G., Kim C.G., "Enhancement of the crack growth resistance of a carbon/epoxy composite by adding multi-walled carbon nanotubes at a cryogenic temperature," *Composites: Part A*, Vol. 39, 2008, pp. 647-654.
- 6) Huang C.J., Fu S.Y., Zhang Y.H., Lauke B., Li L.F., Ye L., "Cryogenic properties of SiO₂/epoxy nanocomposites," *Cryogenics*, Vol. 45, 2005, pp. 450-454.
- 7) Yang J.P., Yang G., Xu G., Fu S.Y., "Cryogenic mechanical behaviors of MMT/epoxy nanocomposites," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 2934-2940.
- 8) Jung T., Subramanian R.V., Manoranjan V.S., "Prediction of fibre strength at the critical length: a simulation theory and experimental verification for bimodally distributed carbon fibre strengths," *Journal of materials science*, Vol. 28, 1993, pp. 4489-4496.
- 9) 왕작가, 공조엘, 박종만, 이우일, 박종규, "미세역학적 실험 법과 젖음성을 이용한 CNT-에폭시 나노복합재료 경사형 시편의 계면특성," 한국복합재료학회지, 제22권 제5호, 2009, pp. 8-13.
- 10) Park J.M., Kim D.S., Kim S.J., Kim P.G., Yoon D.J., Devries K.L., "Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nonotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique," *Composites: Part B*, Vol. 38, 2007, pp. 847-861.