

## 수분과 열피로에 의한 복합재료의 물성변화에 대한 연구

최영호 · 강태진<sup>†</sup> · 이경우\*

서울대학교 섬유고분자공학과, \*동아대학교 의상섬유학부

(2000. 1. 24. 접수)

## Effect of Moisture and Thermal Fatigue on the Mechanical Properties of Composites

Young Ho Choi, Tae Jin Kang<sup>†</sup>, and Kyung Woo Lee\*

Department of Fiber & Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Division of Fashion and Textiles, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

(Received January 24, 2000)

**Abstract :** Changes in the mechanical properties of Kevlar/epoxy and glass/epoxy composites with increasing immersion time have been studied. Kevlar/epoxy composite showed poorer mechanical properties than glass/epoxy composite with increasing immersion time in water. This is because Kevlar/epoxy absorbed more water than glass/epoxy composite did. Effect of thermal fatigue on the mechanical properties of Kevlar/Spectra hybrid composite has also been studied. Strength of hybrid composite showed a sharp decrease with increasing thermal fatigue cycle due to the decrease in interfacial strength between fiber and matrix.

### 1. 서 론

섬유강화 복합재료는 종래의 금속재료에 비하여 높은 비강도, 비탄성률, 내부식성, 화학적 안정성 등의 특징을 가지고 있다. 이러한 우수한 성질 때문에 섬유강화 복합재료는 항공우주 구조물, 자동차, 화학공장, 압력탱크, 고성능 파이프의 재료로서 사용이 급증하고 있다.

이러한 우수한 성질에도 불구하고 복합재료의 기계적 물성은 복합재료 기지재의 수분흡수에 의해, 혹은 온도변화에 의해 때로는 심각한 손상이 일어나는 것으로 보고되어 있다[1]. 기지재 내에서의 수분의 역할은 가소(plasticisation)의 형태로 일어나며 이는 크리이프, 응력완화, 최종강도 감소와 피로수명의 단축을 증가시키는 것으로 알려져 있다.

수분에 의해 영향을 받을 수 있는 것은 보강섬유나 기지재 또는 그 사이의 계면이다. 또한 수분에 의해서 보강섬유나 기지재 또는 계면이 동시에 영향을 받기 때문에 어느 한 인자의 영향을 따로 생각할 수 없이 그 상호작용까지 살펴야 한다. 지금까지의 연구는 어

느 한 인자만을 고려하는 경향이 있었고 특히 보강섬유의 수분에 의한 성능저하에 관한 연구는 비교적 적은 편이다. 그러나 복합재료내의 보강섬유의 종류에 따라서는 수분에 의해 심각한 손상을 받을 수 있으므로 이러한 인자를 고려해서 수분에 의한 영향의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 기지재 및 여타의 조건을 같도록 제작한 케블라섬유 강화 복합재료와 유리섬유 강화 복합재료를 수분에 침지시켜, 기본 물성변화를 측정함으로써 보강섬유와 섬유-기지재간의 계면결합력의 손상에 관하여 고찰하였다. 또한 스펙트라/케블라 하이브리드 복합재료의 열 피로에 따른 굽힘강력의 변화를 고찰하였다.

gel spinning을 사용하여 생산한 스펙트라 섬유는 필친 분자쇄 구조를 가진 폴리에틸렌 섬유로서, 고강도, 고탄성을 지니고 있는 재료이다. 특히 충격특성이 뛰어나기 때문에, 방탄재, 방패, 장갑용 보강재 등의 용도에 많이 쓰이고 있는 재료이다. 반면, 이 섬유는 화학적인 안정성과 매끄러운 섬유의 표면 때문에 섬유-기지물질간의 결합이 아주 약하고 용점이 낮아 열에 매우 약하다는 단점을 가지고 있다[2]. 계면이 약한 경우, 보강재가 지니고 있는 모든 물성이 복합재료에서

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
taekang@plaza.snu.ac.kr

는 발휘할 수 없게 되며, 이러한 이유로 인하여 스펙트라 섬유가 가지고 있는 물성 전부를 복합재료에서 발휘할 수 없는 경우가 있다[3].

이러한 단점을 보완하기 위한 몇가지 개선방법이 개발되어 사용되고 있으며, 예를 들면 섬유의 표면에 반응을 도입하여 기지물질과 섬유간의 화학적 결합을 만들어 주거나, 섬유의 표면에 roughness를 증가시켜 기지물질과의 물리적 결합력을 높여 주는 방법 등이 있다[4].

본 연구에서는 스펙트라 섬유와는 성질이 다른 케블라 섬유를 보강재로 첨가하여 스펙트라 섬유의 단점을 케블라 섬유가 보완하도록 설계하였다. 케블라 섬유는 펼친 사슬구조를 가지고 있는 폴리아미드계의 섬유로서, 스펙트라와 마찬가지로 고강도, 고탄성을 지니며, 내충격성도 양호한 재료이다. 또한 스펙트라에 비하여 계면결합력이 좋고 아미드섬유이므로 열에 대한 저항성도 스펙트라보다 좋은 섬유이다. 이러한 케블라 섬유를 스펙트라 섬유와 함께 보강재로 사용하여, 열 피로 시험을 수행하였으며 하이브리드에 따른 물성향상을 열 피로시험 주기에 따른 물성변화치로부터 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시편제작

본 연구에 사용된 기지재는 범용 에폭시인 국도화학의 YD-128을 사용하였으며 경화제로는 DDM(4,4'-diamino methane)을 무게비 60:40으로 혼합하여 성형하였으며 수분의 영향을 살펴보기 위한 실험에는 케블라섬유와 유리섬유가 사용되었고 열 피로에 의한 영향을 살펴보기 위해서는 케블라섬유와 스펙트라 섬유를 보강재로 사용하였다.

케블라섬유는 케블라29를, 유리섬유는 S2-glass woven roving을 사용하였다. 본 연구에서 수분의 영향 외의 인자, 즉 직물의 구조에 따른 효과를 배제하기 위하여 케블라, 유리섬유 모두 인치당 밀도가 5 count인 평직 구조의 직물을 사용하였다.

또한 열 피로 현상실험에 사용된 섬유는 스펙트라 900 섬유이며, 수분실험과 같은 구조의 직물을 사용하였다. Table 1에는 이들 보강재의 성질을 나타내었다. 경화는 프리프레그를 4장 적층하여 80°C에서 약 20분, 120°C에서 약 1시간동안 100 psi의 압력으로 가압하여 성형하였으며, 경화 cycle은 Figure 1에 보인 바와 같다.

시편제작시 적층순서는 수분침지실험의 경우 케블라

Table 1. Mechanical properties of reinforcements

Property	Kevlar 20	S2-glass	Epoxy
Tensile modulus (GPa)	62	87	0.64
Tensile strength (MPa)	2758	4580	21
Elongation (%)	4	5.4	5.5
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.44	2.46	1.17

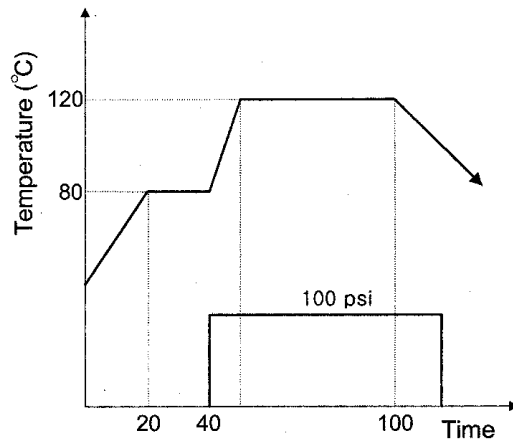


Figure 1. Curing cycle of prepreg.

/에폭시복합재료, 유리섬유/에폭시복합재료 모두 적층각의 변화를 주지 않고 4장씩 균일하게 적층하였고 열 피로 실험에서는 비교적 열에 강한 케블라섬유를 스펙트라와 하이브리드 시켜서 열 피로 현상을 알아보기 위하여, Kevlar(K)와 Spectra(S)섬유를 KKKK, KSSK, KSKS, SKKS, SSSS와 같이 적층순서를 달리하여 성형하였다. 이때 적층순서에 따른 영향만을 고려하기 위하여 케블라 적층수와 스펙트라 적층수를 동일하게 하였다.

### 2.2. 물성변화 측정

인장 강력 및 인장 계수를 측정하기 위하여 Instron을 사용하여 인장 실험을 하였다. ASTM D-638M의 방법에 따라 실험을 실시하였으며, 한 조건당 7개의 시편을 실험하였다. Instron의 load cell 용량은 10 ton, crosshead speed는 1.5 mm/min으로 하였다. 굽힘 계수와 강력을 측정하기 위한 실험 방법으로는 ASTM D790의 방법을 참고하여 3점 굽힘 실험을 실시하였다. 시편의 크기는 100 mm×15 mm, crosshead speed는 10 mm/min, 지지거리는 케블라/에폭시, 유리/에폭시가 각각 65 mm, 53 mm로 하였고, 한 조건당 5개의 시편을 실험하였다.

시료의 층간 전단력을 측정하기 위해서 ASTM

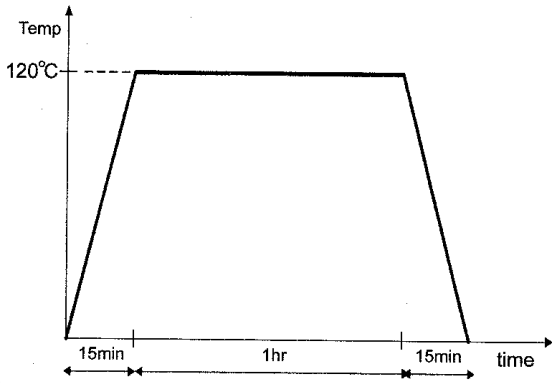


Figure 2. Schematic representation of a thermal fatigue cycle.

D2344-76법에 의하여 interlaminar shear strength (ILSS)를 측정하였다. 이를 위해서 케블라와 유리섬유 모두 12 플라이의 시료를 제작하였다. 지지거리/두께비는 4:1이 되도록 지지거리는 케블라, 유리섬유 각각 28.8, 27.2 mm로 하고 crosshead 속도는 2 mm/min로 하였다. 시료에 열 피로를 주기 위하여 오븐에서 시료를 120 °C까지 승온하여, 1시간 동안 방치후 서냉하였다. 이를 Figure 2에 나타내었다.

이러한 일련의 과정을 1 cycle로 보고, 열 피로를 구현하기 위하여 각 시료마다 각각 10번, 20번, 30번의 열 피로를 주었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수분 침지 후 물성변화 측정

케블라/에폭시 복합재료와 유리섬유/에폭시 복합재료의 장시간 침지에 따른 흡습률 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 일반적으로 복합재료가 대기 중에 노출되어 있을 때에는 자체에 어느 정도 수분을 포함하고 있기 때문에 두 종류의 시료 모두 65 °C 오븐에서 3시간동안 완전 건조시킨 무게를 측정하여 보통 상태에서의 수분함유율을 구하였다. 측정결과 케블라/에폭

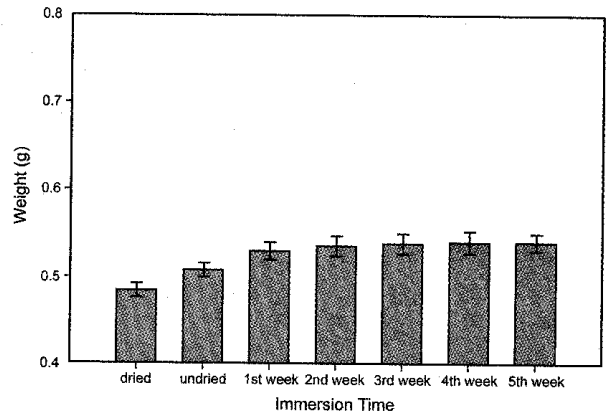


Figure 3. Moisture absorption variation of Kevlar/epoxy composite with increasing immersion time.

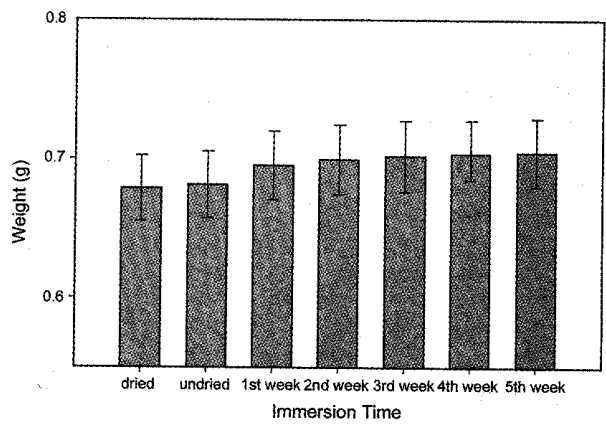


Figure 4. Moisture absorption variation of glass/epoxy composite with increasing immersion time.

시복합재료의 경우 무게 비로 4.9%의 수분을 함유하고 있었고, 유리섬유/에폭시복합재료의 경우 0.4%의 수분을 함유하고 있었다.

Figure 3, 4에 침지거동의 변화를 그래프로 나타내었다. 침지후 흡습거동을 살펴보면 케블라/에폭시복합재료와 유리섬유/에폭시복합재료 모두 침지 3주까지 흡습률이 증가하나 3주이후 안정화되는 경향을 보였다.

Table 2. Weights and moisture uptake variation of Kevlar/epoxy and glass/epoxy composites with increasing immersion time in water

Immersion time		Dried	Undried	1week	2weeks	3weeks	4weeks	5weeks
		Kevlar/epoxy	wt(g)	0.4846	0.5082	0.5304	0.5363	0.5394
	M.U.(%)	-	-	4.37	5.53	6.14	6.47	6.47
Glass/epoxy	wt(g)	0.6787	0.6814	0.6951	0.6992	0.7020	0.7034	0.7043
	M.U.(%)	-	-	2.01	2.61	3.02	3.23	3.36

\*M.U. = moisture uptake.

케블라/에폭시 복합재료의 경우 침지 5주에는 약 6.47%의 수분을 흡수하였다. 이에 비하여 유리섬유/에폭시 복합재료의 경우 침지 5주에는 약 3.36%의 수분을 흡수하였는데 흡습률의 차이는 보강재로 사용된 케블라는 흡습을 잘 하는데 비하여 유리섬유는 거의 흡습을 하지 않는데 기인한다. 침지 시간에 따른 케블라/에폭시 복합재료와 유리섬유/에폭시 복합재료의 인장강도의

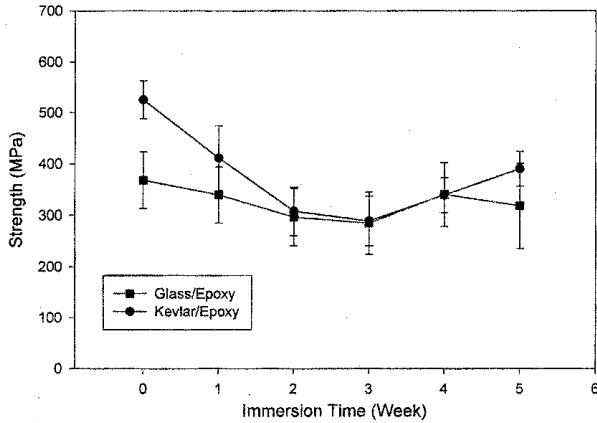


Figure 5. Tensile strength variation of Kevlar/epoxy and glass/epoxy composite with increasing immersion time.

변화를 Figure 5에 나타내었다. 흡습 실험에서 알아본 바와 같이 두 종류의 복합재료 모두 침지 3주까지 흡습량이 증가하였는데, 인장강도 역시 두 복합재료 모두 3주까지는 감소하였다. 이는 흡습량이 증가함에 따라 보강 섬유의 물성 저하와 복합재료 기지재의 물성 저하가 증가하였기 때문이라 생각된다.

또한 케블라/에폭시 복합재료의 경우 5주 침지시 미침지시료(control)보다 인장강도가 약 25% 감소되었고, 유리섬유/에폭시 복합재료의 경우 5주 침지시 약 13.2%의 인장강도 저하가 관찰되었다. 즉 케블라/에폭시 복합재료가 약 2배정도 인장강도가 더 많이 저하되었는데, 이는 침지시 흡습량(wt%)이 케블라/에폭시 복합재료가 6.47%로서 3.36%인 유리섬유/에폭시 복합재료보다 2배정도 많았기 때문이다.

Figure 6은 케블라/에폭시 복합재료의 미침지시료와 5주 침지시료의 인장시편 파단면을 확대한 것이다. 미침지시료는 대체로 파단면이 매끄러우나 5주 침지시료는 부분적으로 보강섬유가 pull-out되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 수분의 침투에 의해 기지재인 에폭시와 보강재인 케블라섬유의 계면이 약해져서 섬유가 모재에서 뽑히면서 파단이 일어났기 때문이다. 이에 비해 유리섬유/에폭시 복합재료는 케블라/에폭시 복합

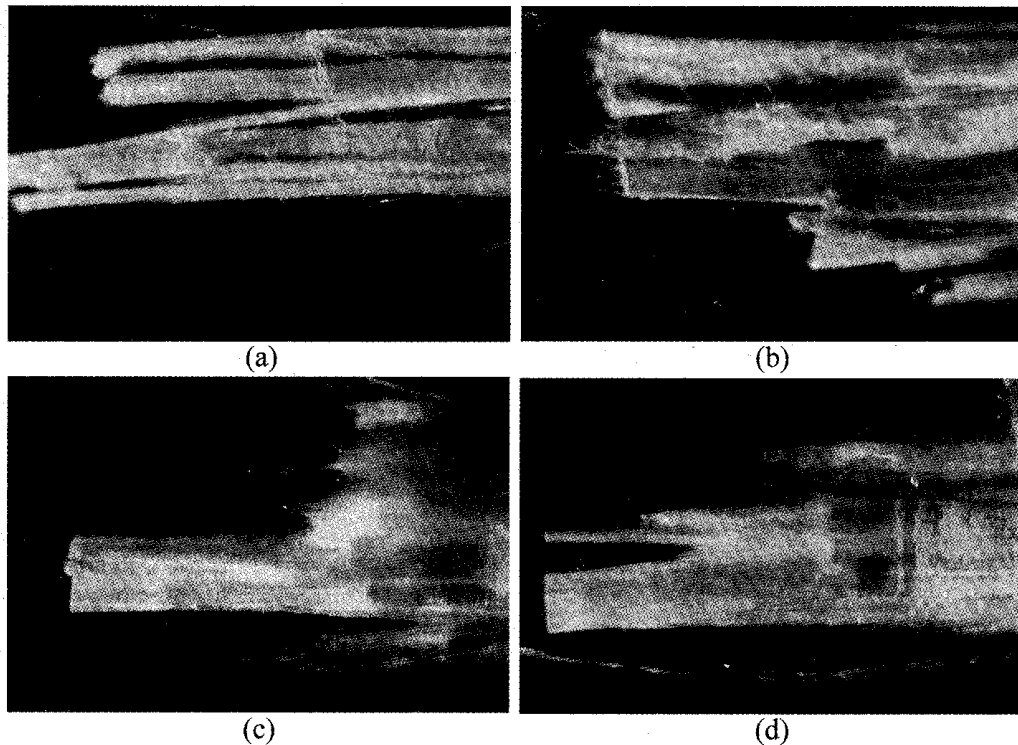


Figure 6. Fracture surfaces of composites after tensile test: (a) control Kevlar/epoxy, (b) Kevlar/epoxy after 5 weeks immersion, (c) control glass/epoxy, (d) glass/epoxy after 5 weeks immersion.

재료보다 계면결합력이 더 강하므로 침지 5주가 되어  
도 pull-out된 섬유를 많이 볼 수 없었다. 침지시간에  
따른 굽힘강도의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 굽힘  
강력 역시 앞서 보인 흡습실험과 인장실험에서처럼 3  
주까지의 변화가 현격하고 3주 이후에는 안정화되는  
경향을 보였다. 이는 역시 수분에 의한 영향이 흡습량  
이 증가하는 3주까지 현저히 나타남에 기인한다고 볼

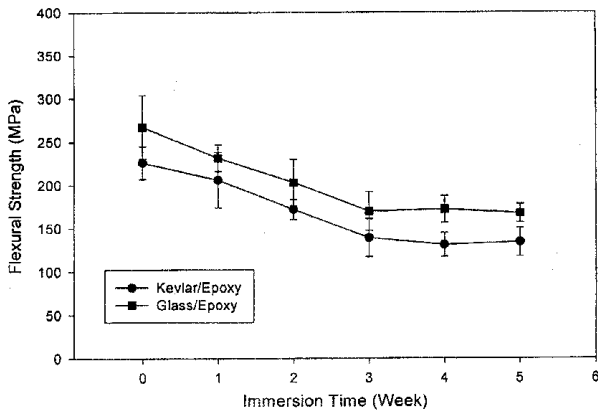


Figure 7. Flexural strength variations of Kevlar/epoxy and glass/epoxy composite with increasing immersion time.

수 있다.

그러나 굽힘강력의 감소경향은 인장강력의 감소경향  
과 달리 케블라/에폭시복합재료와 유리섬유/에폭시복합  
재료가 각각 40%와 37%정도 강력저하 폭이 비슷하였  
다. 이는 침지후 인장강력과 굽힘강력 실험시 재료에  
파단 메카니즘의 차이에 기인하는 것으로써, 인장강력  
은 대부분 보강재인 섬유가 차지하고 있고 굽힘강력은  
계면결합력이 큰 역할을 하기 때문이다.

케블라섬유는 흡습률도 유리섬유에 비하여 높고 수  
분에 의하여 강력저하가 일어날 수 있는 반면 유리섬  
유 섬유는 흡습률도 낮고 수분에 의한 영향이 거의 없  
기 때문에 인장 실험시 두 복합재료의 강력저하 폭이  
차이가 나는데 비하여 계면결합력은 유리섬유/에폭시  
복합재료가 케블라/에폭시복합재료보다 더 크긴 하지  
만 수분에 의한 계면결합력의 감소폭이 두가지 복합재  
료가 비슷하므로 굽힘강력의 저하폭은 두 복합재료 모  
두 비슷한 경향을 보인다. 또한 섬유의 강력보다는 적  
층판사이의 계면결합력이 수분에 의해 더 큰 영향을  
받기 때문에 전체적으로 두 복합재료 모두 굽힘강력의  
저하가 인장강력의 저하보다 크게 나타났다. Figure  
8(a)는 침지하지 않은 케블라/에폭시복합재료를 굽힘강  
력 측정 후 옆면을 확대한 모습이고, Figure 8(c)는 침

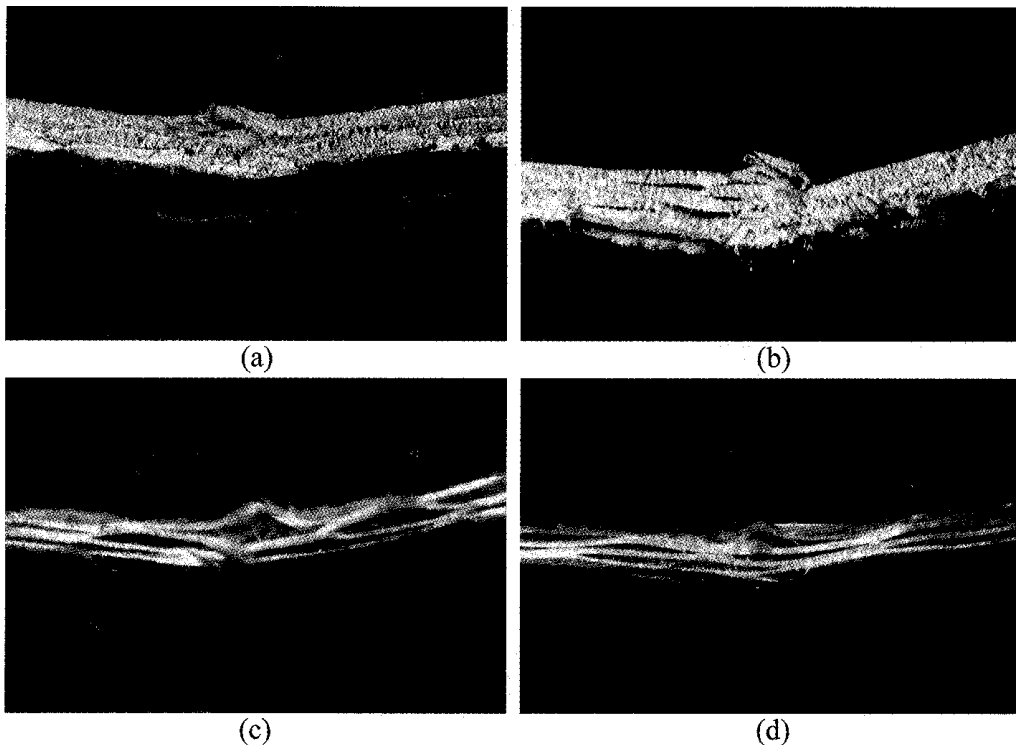


Figure 8. Side views of composites after flexural test: (a) control Kevlar/epoxy, (b) Kevlar/epoxy after 5 weeks immersion, (c) control glass/epoxy, (d) glass/epoxy after 5 weeks immersion.

지하지 않은 유리섬유/에폭시복합재료의 확대 모습이 다. 두 복합재료 모두 눈에 띄는 층간분리현상은 관찰되지 않고 있다. 이에 비하여 Figure 8(b)와 Figure 8(d)는 침지 5주된 케블라/에폭시 복합재료 시료와 유리섬유/에폭시복합재료의 굽힘강력 측정 후 옆면 확대 사진으로서 케블라/에폭시 복합재료는 층간분리는 확연히 판별할 수 있고, 유리섬유/에폭시 복합재료는 별로 차이가 나지 않는다. 이는 두 재료 모두 침지시간에 따라 적층판간의 계면결합력이 감소하지만 유리섬유/에폭시복합재료의 계면결합력이 더 크기 때문에 유리섬유/에폭시 복합재료는 아직 층간분리가 일어나지 않기 때문이다.

3.2. 열 피로 후 굽힘시험

Figure 9와 Figure 10에는 각 종류의 시편을 열 응력 피로시험 회수별로 굽힘강력의 변화를 나타낸 것이다. Figure 9에는 케블라, 스펙트라 단일 직물만을 적층한 균일한 시편을, Figure 10에는 케블라와 스펙트라를 하이브리드한 시편의 굽힘강력을 나타내었다. 케블라는 굽힘강력이 평균 160.04 MPa이었던 것이 30번의 열응력을 받고나면 118.12 MPa로 26.19%의 강력저하가 일어났고, 스펙트라는 평균 38.62 MPa이던 굽힘강력이 34.69 MPa로 되어 10.1%의 강력저하가 일어났다.

스펙트라는 인장강력은 좋으나 계면결합력이 나쁘기 때문에 굽힘강력이 케블라섬유 보강 복합재료보다 작게 나타났다. 또한 이를 케블라와 하이브리드화하면 굽힘강력이 증가하기는 하나 큰 증가폭을 보이지 않고 오히려 열응력을 주었을 경우 대체로 굽힘강력이 SSSS 시료 보다도 낮게 나타났다. 이는 미처리 상태인 경우

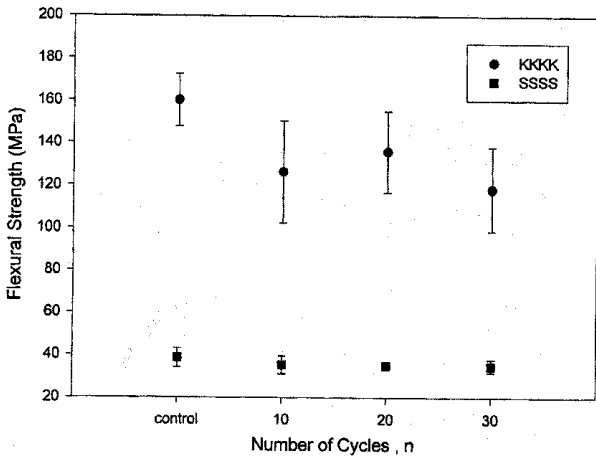


Figure 9. Effect of number of thermal fatigue cycle on the flexural strength of homogeneous Kevlar and spectra composites.

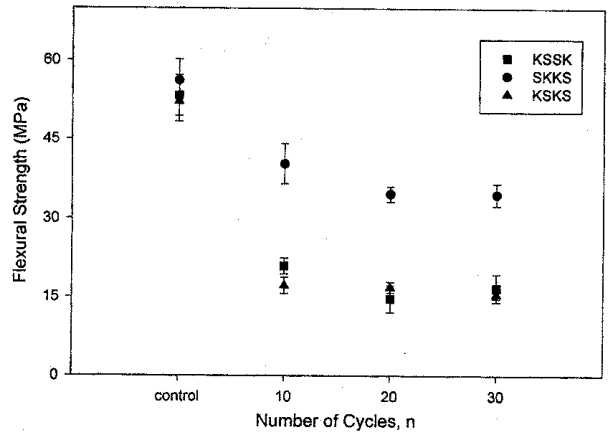


Figure 10. Effect of number of thermal fatigue cycle on the flexural strength of various Kevlar/Spectra hybrid composites.

케블라로 인하여 굽힘강력이 다소 증가하였지만, 열응력을 주는 경우 케블라와 스펙트라의 열수축 정도가 달라 케블라 적층판과 스펙트라 적층판 사이의 계면결합력이 더 나빠졌기 때문이다.

4. 결 론

먼저 케블라섬유 보강 복합재료와 유리 섬유 보강 복합재료를 비교한 수분 침지실험에서 다음과 같은 결과를 얻었다. 첫째, 침지 시간에 따른 흡습량 측정 결과 케블라섬유 보강 복합재료와 유리섬유 보강 복합재료 모두 침지 3주까지 흡습량이 증가하였으며, 케블라섬유 보강 복합재료가 흡습량이 더 많았다. 둘째, 침지 시간에 따른 인장강력의 변화를 측정된 결과 두 종류 시편 모두 3주까지 강력이 감소하였고, 케블라섬유 보강 복합재료의 강력이 더 많이 감소하였다. 셋째, 침지 시간에 따른 굽힘강력의 변화는 두 종류 시편 모두 3주까지 강력이 감소하나 감소 정도는 서로 비슷하였고, 두 종류 시편 모두 인장강력 보다 굽힘강력의 감소 폭이 더 컸다. 넷째, 침지 시간에 따른 계면 결합력을 살펴 본 결과 두 종류 시편 모두 비슷한 폭으로 감소하였고, 물성 실험 후 파괴단면 확대 결과 케블라섬유의 계면결합력이 유리섬유의 계면결합력보다 약함을 알 수 있었다.

다음으로 반복 열피로에 의한 케블라섬유 보강 복합재료, 스펙트라 섬유 보강 복합재료, 케블라/스펙트라 하이브리드 복합재료의 적층순서별 굽힘강력의 변화를 측정된 결과 다음과 같은 결과를 얻었다. 케블라섬유 보강 복합재료의 굽힘강력이 스펙트라 섬유보강 복합재료의 굽힘강력보다 컸으며, 스펙트라섬유를 케블라

섬유에 하이브리드시켰을 경우, 열피로 전에는 스펙트라섬유를 단독으로 사용했을 때보다 굽힘강력 향상을 보여서 하이브리드 효과가 있었다. 그러나, 열피로 회수가 증가할수록 케블라섬유보강 복합재료, 스펙트라섬유보강 복합재료, 하이브리드 복합재료 모두 굽힘강력이 감소하나 하이브리드 복합재료의 굽힘강력 감소가 커서 오히려 스펙트라섬유보강 복합재료보다 더 낮은 굽힘강력을 나타냈다.

**감사의 글 :** 본 연구는 교육부 학술연구 조성비(신소재/98)에 의하여 수행되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

### 참고문헌

1. C. H. Shen and G. S. Springer, *J. Comp. Mat.*, **11**, 250(1977).
2. A. R. Bunsell, "Fiber Reinforcements for Composite Materials", Composite Materials Series Vol. 2, Elsevier, N.Y., 1988.
3. D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge Univ. Press, England, 1981.
4. D. F. Adams, *J. Reinforced Plastics and Composites*, **6**(1), 66(1987).
5. C. D. Shirrell, J. C. Halpin, and C. E. Browning, "Moisture: An Assessment of Its Impact on Design of Resin Based Advanced Composites", NASA Technical Report, NASA-44-TM-X-3377, April 1976.
6. C. E. Browning, G. E. Husman, and J. M. Whitney, "Moisture Effects in Epoxy Matrix Composites", Composite Materials : Testing and Design, ASTM, STP 617(1976).
7. D. R. Lovell in "Fiber Composite Hybrid Materials" (Hancox Ed.), Applied Sci. Publishers, London, 1981.
8. 이대길, "복합재료 역학 및 가공론", 성안당, 1993.