

염수 노화처리 일수에 따른 유리섬유 에폭시간의 기계적 및 계면 물성 변화 평가

신평수* · 왕작가* · 권동준* · 최진영* · 이상일** · 박종만*†

Evaluation of Mechanical and Interfacial Properties between Glass Fiber and Epoxy Resin after NaCl Solution and Aging Treatments

Pyeong-Su Shin*, Zuo-Jia Wang*, Dong-Jun Kwon*, Jin-Yeong Choi*, Sang-Il Lee**, Joung-Man Park*†

ABSTRACT: Although it is important to have high strength of each of fiber and matrix, interface between fiber and matrix is most important. If NaCl water penetrates the interface, that area will be weak. So experiment about increasing interfacial strength is in process. In this study, the change of properties by mechanical, interfacial and micromechanical tests was observed after NaCl and aging treatment. The changes in mechanical properties of glass fiber were investigated using single-fiber tensile test. Interfacial properties between glass fiber and epoxy resin were evaluated using nondestructive acoustic emission (AE) and micromechanical test applied to fatigue test. Through change of fatigue properties, relative interfacial properties were evaluate. In conclusion, glass fiber diameter decreased and the reduction of mechanical and interfacial was observed with NaCl solution and aging treatment.

초 록: 복합재의 고강성을 얻기 위하여 매트릭스 및 섬유 각각의 물성도 중요하지만, 매트릭스와 섬유간 계면접착력이 매우 중요하다. 바닷물이 계면을 침투하게 되면 계면물성이 낮아지게 되고, 복합재의 균열이 일어나게 될 것이다. 이번 실험에서, 물리적/계면 시험법과 미세역학 시험법을 이용하여 유리섬유 노화일수에 따른 계면물성 변화를 연구하였다. 유리섬유의 기계적 물성변화는 단섬유 인장시험을 통해 조사했다. 유리섬유의 계면물성 변화는 비파괴 음향방출과 피로시험을 응용한 미세역학 시험을 통해 조사했다. 피로강도의 변화를 통하여 유리섬유와 에폭시간의 상대적인 계면물성을 평가하였다. 실험결과, 염수노화 일수에 따라 유리섬유의 직경이 감소하는 것을 관찰하였고, 미처리의 경우보다 기계적 및 계면 물성 감소를 나타내었다.

Key Words: 계면(Interface), 유리섬유(Glass fiber), 에폭시(Epoxy resin), 내수성(Water resistance), 미세역학(Micromechanical)

1. 서 론

기존 수지의 물성한계를 극복하고자 강도가 좋은 섬유를 이용한 복합재료 제조가 대두되고 있다[1]. 응용분야로

는 큰 하중에 버틸 수 있는 강도가 필요한 대형 선박, 철도 및 풍력발전 지지대등에 사용되며[2-4], 건축재료 등에도 사용되고 있다[5,6].

복합재료의 대표적인 유리섬유/에폭시 복합재료의 경우,

Received 6 January 2015, accepted 15 January 2015

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

**Wind Turbine Development & Engineering Team, Doosan Heavy Industries & Construction

가공하는데 용이하다. 에폭시의 함침성을 이용하여, 유리섬유에 함침시킨 뒤, 고온으로 반 경화상태인 프리프레그를 만들고, 시간의 제약을 받지 않고, 보관 및 복합재료 제조가 용이하다. 유리섬유/에폭시 복합재료의 절연성을 이용하여 전기전자제품 등의 절연 구조물에 많이 쓰이고 있다. 최근에는 더 거친 환경에서 쓸 수 있는 구조재를 이용하기 위한 연구가 진행중이다. 이에 따라, 저온 및 고온에서 저항성, 수분 및 염수에서의 변형, 그리고, 자외선 등에서도 얼마나 버틸 수 있는지에 대한 실험이 활발하다[7].

복합재의 고강성을 얻기 위하여 매트릭스 및 섬유 각각의 물성도 중요하지만, 매트릭스와 섬유간 계면접착력이 가장 중요하다. 복합재료에 하중을 받게 되면 층과 층간의 층간 분리는 최종 파괴의 주원인이며, 발생 원인으로는 적층판 제작시 수지 분포의 불균일 경화 또는 적층판에 층간 수직 응력 및 전단응력 발생 그리고 이들의 조합으로 층과 층간에 생긴 결합의 진전으로 나타난다[8,9]. 층간 분리시 복합재료 구조물의 파괴 인성은 매우 낮으므로 안전성 평가에 큰 영향을 미친다.

미세파괴의 규명은 복합재 구조의 파괴 거동 조사의 매우 중요한 단계이다. 이에, 음향방출은 잘 알려진 미세파괴 메커니즘을 규명하는 중요한 비파괴 시험방법 중 하나이다[10,11].

본 연구에서는 복합재료중 유리섬유 염수처리 일수에 따른 표면상태, 기계적, 그리고 계면특성 변화를 보았다[12]. 기계적 물성으로 유리섬유 인장실험을 하여 인장물성 저하정도를 보았다. 계면물성으로, 프레그멘테이션 실험을 통하여 상대적인 신호 개수 및 AE 에너지 등을 보았고, 또한 피로 실험을 통하여, 에폭시 및 유리섬유의 계면 물성 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 복합재료는 비스페놀 A계 에폭시(KFR-121, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KFH-141, (주)국도화학, 한국), 유리섬유(SE-1500, 오웬스코닝, 미국)를 사용하였다.

Fig. 1은 염수처리 조건을 나타낸 모식도이다. 염수 처리 일수에 따른 유리섬유의 기계적 및 계면 물성변화를 보기 위하여 염수 6 wt% 제작 후, 건조오븐(FO-600M, 제이오 테크, 한국)에 60°C 조건하에 15일, 30일 두었다.

기계적 물성변화를 측정하기 위한 단섬유 인장 시편을 측정길이 20 mm, 에폭시로 고정하여 제작하였다. 계면 물성을 측정하기 위한 프레그멘테이션 시편 및 피로시편을 제작하였다. 프레그멘테이션 시편의 경우 에폭시 수지에 염수 처리일수에 따른 유리섬유 한 가닥을 심어 70°C 2시간, 80°C 2시간 조건으로 경화 및 제작하였다[13,14]. 피로 시편의 경우 유리섬유 양 끝에 에폭시 수지를 도포하여 에

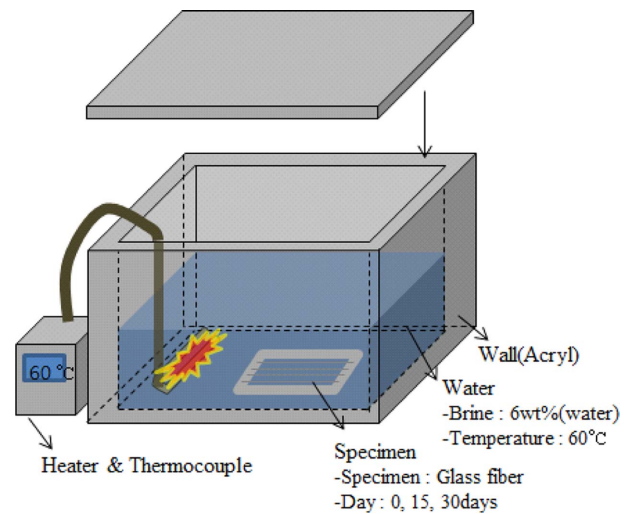


Fig. 1. Schematic of NaCl solution treatment

폭시로 경화하여 제작하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 표면관찰

유리섬유 염수 처리일수에 따른 유리섬유 및 복합재료의 시편 상태를 보고자 전자방출형 전자현미경(JSM-7610F, 제이비오엘, 미국) 및 반사현미경(SV32, 썬텍, 한국)으로 관찰하였다.

2.2.2 단섬유 인장강도 측정

제작된 시편의 기계적 특성을 조사하기 위하여 인장시험을 하였다. 인장시험은 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 미국)를 사용하여 시험하였다. 기계적 시험의 조건은 변위 속도 1 mm/분으로 하였다.

통계적으로 의미있는 데이터를 얻기 위해 36개의 시편을 사용하였고, 그 실험결과는 바이모달 웨이블 분포를 이용하여 분석하였다.

2.2.3 계면물성 관찰

계면 시험에서 프레그멘테이션 시험은 측정길이 20 mm,

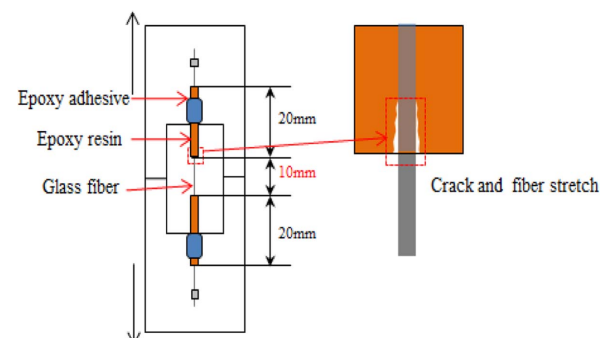


Fig. 2. Schematic of fatigue test between fiber and glass fiber

변위속도 $1\ \mu\text{m}/\text{초}$ 로 실시하였다. 섬유 파단시 나오는 탄성파를 음향센서(PICO, 피지컬 어쿠스틱 코퍼레이션, 미국)로 감지하였다[15,16].

Fig. 2는 유리섬유와 에폭시간의 상대적인 계면물성을 파악하기 위한 피로실험을 나타내는 모식도이다. 유리섬유와 에폭시간의 계면접착력에 따라 피로실험 후의 계면간 갈라짐 및 뽑힘 정도가 달라진다는 것을 이용하였다. 피로 시험은 변위속도 $1\ \text{mm}/\text{분}$ 에 신율 $1.5\sim 2\%$ 범위에서 700회 피로를 주었다[17,18]. 실험 후 유리섬유와 에폭시의 계면상태를 확인하기 위해 광학현미경(B120C, 에이엠스코프, 미국)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염수 처리일수에 따른 시편변화

Fig. 3은 유리섬유의 염수처리 일수에 따른 시편 변화를 나타낸 FE-SEM 사진이다. 염수처리 일수에 따라 기준에 미처리한 직경의 경우 $18\ \mu\text{m}$ 이지만, 15일의 경우 $16\ \mu\text{m}$, 그리고 30일의 경우 $14\ \mu\text{m}$ 로 직경이 감소하는 것을 확인하였

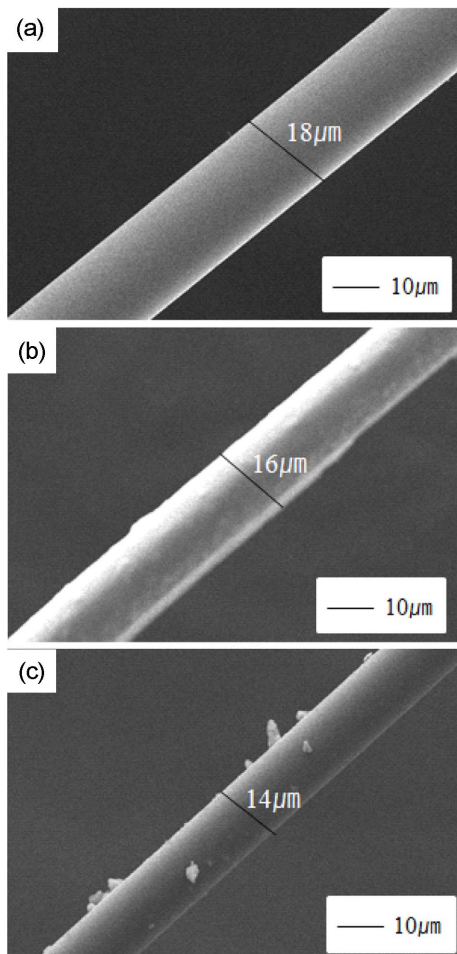


Fig. 3. Pictures of glass fiber: (a) 0 day, (b) 15 days, and (c) 30 days

다. 유리섬유 표면 또한 염수처리를 할수록 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다.

3.2 염수 처리일수에 따른 기계적 물성변화

Fig. 4(a)는 유리섬유 염수처리 일수에 따른 인장실험 결과를 나타낸 그래프이다. 염수 미처리한 유리섬유의 평균 인장강도는 $2500\ \text{MPa}$ 이지만, 15일의 경우 $2300\ \text{MPa}$, 그리고 30일의 경우 $2000\ \text{MPa}$ 이하로 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 신율 또한 미처리의 경우 3% 를 웃돌았지만, 염수처리 일수에 따라 신율 값이 3% 에 미치지 못하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 4(b)는 유리섬유 인장실험 결과들을 토대로 웨이블

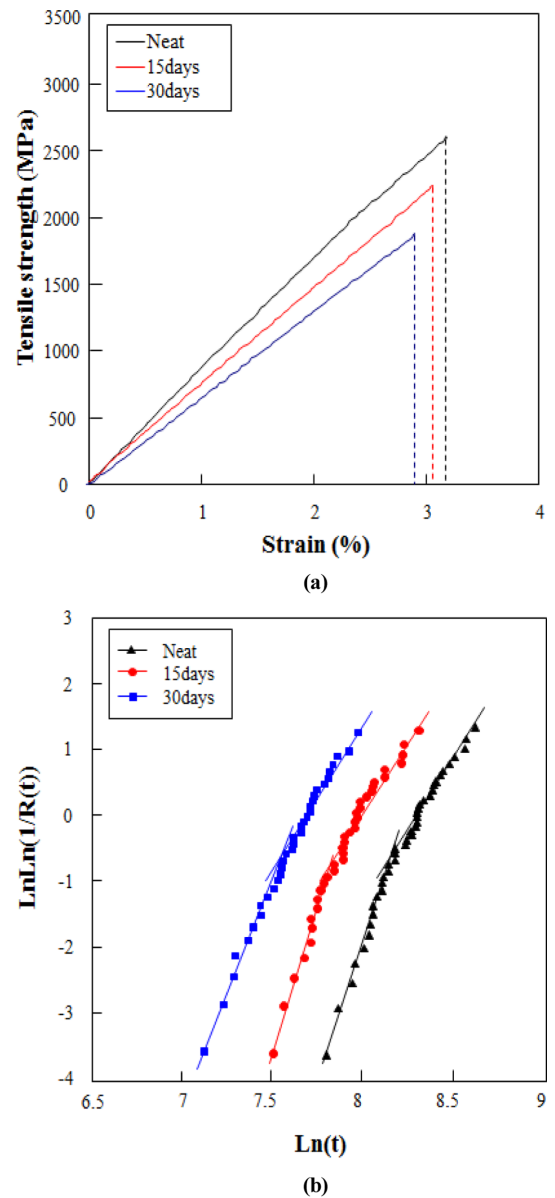


Fig. 4. Mechanical properties of glass fiber: (a) tensile test and (b) Weibull distribution

분포로 나타난 것이다. X축은 인장강도에서 자연로그 값을 취한 값이고, Y축은 누적분포를 나타낸다. 염수처리 일수에 따라 웨이블 분포 그래프가 왼쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 평균적인 인장강도가 감소되었다고 할 수 있었다. 또한, 미처리의 경우 분포 폭이 작는데 반해, 염수처리 일수가 증가할수록 분포 폭이 커진 것을 볼 수 있었다. 염수처리로 인해 유리섬유 표면이 깎이게 되고, 이와 동시에 손상이 되어 물성값이 감소하였다고 볼 수 있다.

3.3 염수 처리일수에 따른 계면 물성변화(프로그래멘테이션 실험)

Fig. 5는 유리섬유 염수처리에 따라 프로그래멘테이션 실험을 한 결과이다. 프로그래멘테이션 시편을 인장하였을 때 에폭시 수지 내에 있는 유리섬유부터 파단하게 되는데 그때 생기는 탄성파를 진폭 및 에너지로 나타내었다. 염수처리 일수에 따라 진폭 및 에너지 값이 감소하였고 신호의 개수는 증가하는 것을 볼 수 있었다. 또한 각 그래프에 대한 첫 신호 시점을 보았을 때, 미처리의 경우 신호가 6%일 때 첫 신호가 나오는데 반해, 염수처리 일수에 따라 신호가 4%일 때 첫 신호가 나온 것으로 보아 빨리 끊어지게 되었다는 것을 볼 수 있었다.

Table 1은 프로그래멘테이션 실험결과에 대한 평균값들을 염수처리 일수에 따라 나타낸 표이다. 미처리의 경우 평균 진폭이 88 dB, 평균 에너지가 $3412 \text{ V}^2 \cdot \mu\text{s}$ 로써 가장 큰 값을 가졌고, 염수처리 일수에 따라 평균 진폭은 75 dB, 평균 에너지는 $1318 \text{ V}^2 \cdot \mu\text{s}$ 로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 반면에, 신호의 개수는 미처리의 경우 22개를 감지하는데 반해 염수처리 일수에 따라 신호의 개수가 51개로 증가하는 것을 볼 수 있었다.

염수처리하게 되면 유리섬유 표면이 깎이게 되고 유리섬유 직경이 작아지게 된다. 유리섬유 직경이 작아짐에 따라 유리섬유가 가지고 있는 내부 에너지가 감소했다고 볼 수 있었다. 또한 표면이 깎이면서 유리섬유에 손상이 가게 되어 더 쉽게 파단이 될 것이라고 본다.

3.4 염수 처리일수에 따른 계면 물성변화(피로실험)

Fig. 6은 유리섬유 염수처리에 따른 에폭시 수지간 피로 실험을 한 결과데이터이다. 피로범위신율을 1.5~2% 주었는데, 최대 신율일 때의 응력 변화를 그래프로 나타내었다. 미처리의 경우 초기 응력이 1700 MPa로 가장 크고, 염수처리 할수록 초기 1450 MPa로 응력이 감소한 것을 볼 수 있었다. 피로횟수에 따른 응력변화에서 미처리의 경우 응력의 변화가 적는데 반해, 염수처리 할수록 응력 감소 변화폭이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 유리섬유 염수처리에 따른 에폭시 수지간 피로 실험을 한 후 에폭시와 유리섬유 경계면을 관찰한 것이다. 미처리 유리섬유의 경우 유리섬유와 에폭시간 크랙이 작

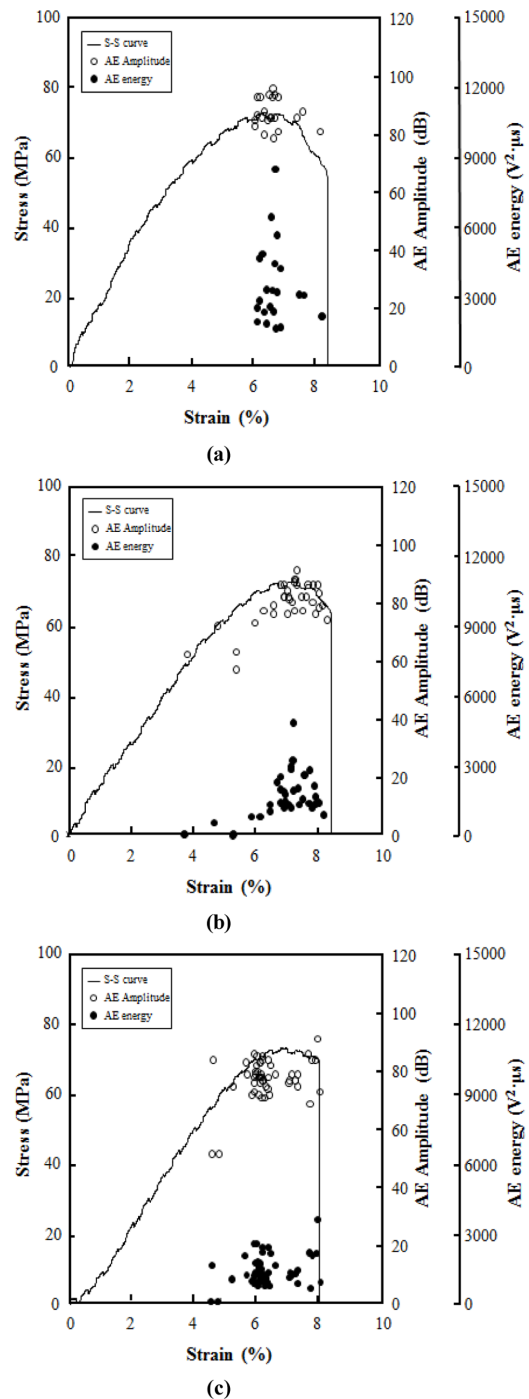


Fig. 5. Damage sensing for epoxy resin: (a) 0 day, (b) 15 days, and (c) 30 days

Table 1. Pictures of glass fiber: (a) 0 day, (b) 15 days, (c) 30 days

	Average amplitude (dB)	Number of signal (No.)	Average energy ($\text{V}^2 \cdot \mu\text{s}$)	Diameter (μm)
0 day	88	22	3412	18
15 days	80	35	1692	16
30 days	75	51	1318	14

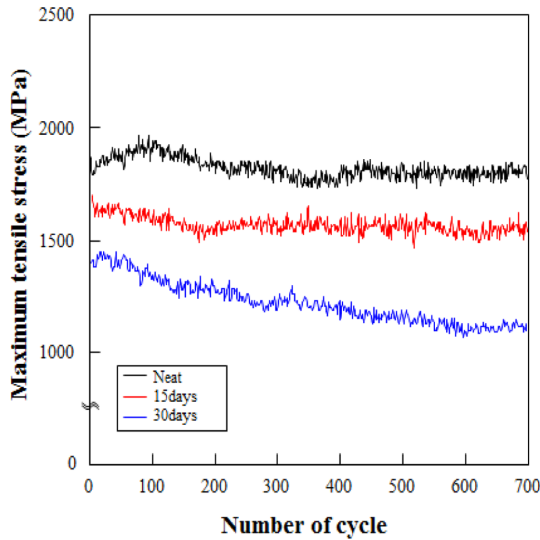


Fig. 6. Fatigue test of glass fiber/epoxy resins

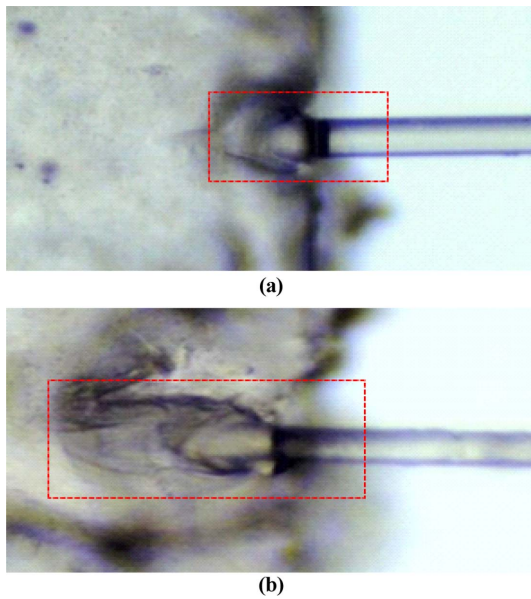


Fig. 7. Surface of glass fiber/epoxy resin after fatigue test: (a) 0 day and (b) 30 days

은데 반해, 염수처리한 유리섬유의 경우 유리섬유와 에폭시 시간 크랙이 생긴것을 볼 수 있었다. 염수가 유리섬유 표면에 접촉하게 되면 유리섬유 계면물성이 감소하게 되어 에폭시를 잡아주는 힘이 약해지고 크랙 및 뽑힘 현상이 일어나게 된다. 크랙 및 뽑힘만큼 헐거워져서 응력이 감소했을 것으로 볼 수 있었다.

3.5 염수 처리일수에 따른 화학적 거동분석

Fig. 8은 유리섬유의 염수처리일수에 따른 표면변화를 나타낸 개념도이다[19,20]. -OH기가 많은 유리섬유의 경우 인접해 있는 -OH기와 탈수반응을 통한 부식작용이 일어나

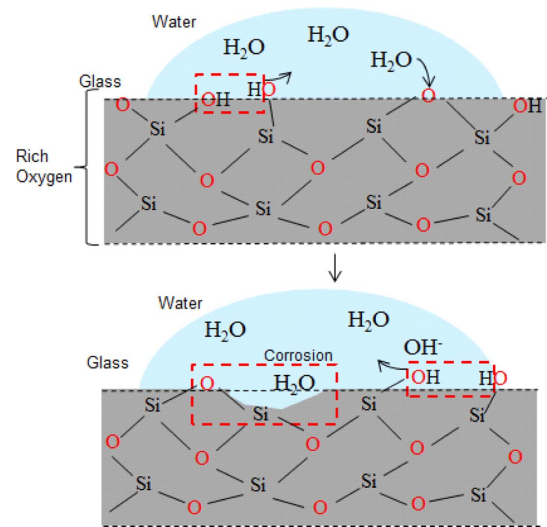


Fig. 8. Conceptual diagram of glass fiber corrosion

게 된다. 염수조건에서 부식작용이 가속화 되어 표면의 거칠어짐 및 직경의 감소가 되었을것으로 본다.

4. 결 론

본 연구에는 유리섬유 및 탄소섬유에 내수처리에 대한 기계적, 계면 물성을 평가하였다. 유리섬유 및 탄소섬유의 내수처리는 NaCl 6 wt% 수용액, 60°C 조건하에 0, 15, 30일 각각 처리하였다. 기계적 물성으로 인장실험을 진행하였다. 유리섬유의 인장강도는 미처리 경우 2500 MPa임에 반해, 내수처리에 따라 2000 MPa 이하로 떨어지는 것을 확인하였다. 프로그래멘테이션 실험의 경우 내수처리일수에 따라 진폭 및 에너지 값이 감소하였고, 신호 개수는 증가하는 것을 확인하였다. 피로실험에서 미처리의 경우 피로횟수에 따라 피로강도가 유지됨에 반해, 내수처리일수에 따라 피로강도 감소폭이 증가하는 것을 확인하였다. 유리섬유에 염수처리를 하면 유리섬유 표면이 깎이게 되어 유리섬유 직경이 작아지게 된다. 또한 유리섬유 표면에 손상이 가게 되어 유리섬유의 기계적 및 계면 물성 감소를 나타내었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부 및 한국에너지기술평가원의 후원을 받아 진행하였습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Kim, J.J., Jang, K.W., Jang, K.W., and Park, J.M., "Prediction Method of Dispersion Condition for Reinforced Epoxy in Nano SiC Particles Using Capacitance

- Measurement," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 6, 2013, pp. 337-342.
2. Gellert, E.P., and Turley, D.M., "Seawater Immersion Ageing of Glass-Fibre Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications," *Composites: Part B*, Vol. 30, 1999, pp. 1259-1265.
 3. Kootsookos, A., and Mouritz, A.P., "Seawater Durability of Glass and Carbon-Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 1503-1511.
 4. Dong, C., and Davies, I.J., "Flexural Strength of Bidirectional Hybrid Epoxy Composites Reinforced by E Glass and T700S Carbon Fibres," *Composites: Part B*, Vol. 72, 2015, pp. 65-71.
 5. Yang, H.J., Jeong, M.G., Kweon, J.H., and Choi, J.H., "Strength of Composite Single-lap Bonded Joints with Different Saltwater Moisture Contents," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 4, 2011, pp. 48-54.
 6. Jeon, K.W., Shin, K.B., and Kim, J.S., "A Study on the Evaluation of Tension - Compression Fatigue Characteristics of Glass Fiber/Epoxy 4-Harness Satin Woven Laminate Composite for the Railway Bogie Application," *Journal of Composite Science and Technology*, Vol. 23, No. 5, 2010, pp. 22-29.
 7. Sikarwar, R.S., Velmurugan, R., and Gupta, N.K., "Influence of Fiber Orientation and Thickness on the Response of Glass/Epoxy Composites Subjected to Impact Loading," *Composites: Part B*, Vol. 60, 2014, pp. 627-636.
 8. Carra, G., and Carvelli, Valter, "Ageing of Pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer Composites Exposed to Combined Environmental Agents," *Composite Structures*, Vol. 108, 2014, pp. 1019-1026.
 9. Karbhari, V.M., and Zhang, S., "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments - I: Experimental Results," *Applied Composite Materials*, Vol. 10, 2003, pp. 19-48.
 10. Park, J.M., Kim, D.S., and Kim, S.R., "Improvement of Interfacial Adhesion and Nondestructive Damage Evaluation for Plasma Treated PBO and Kevlar Fibers/epoxy Composites using Micromechanical Techniques and Surface Wettability," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 64, 2003, pp. 431-445.
 11. Park, J.M., Kim, D.S., and Kim, S.R., "Interfacial Properties and Microfailure Degradation Mechanisms of Bioabsorbable Fibers/poly-L-lactidecomposites using Micromechanical and Test and Nondestructive Acoustic Emission," *Composite Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 403-419.
 12. Moon, J.B., Kim, S.H., and Kim, C.-G., "Effects of Salt Water Environment on the Mechanical Behavior of Composites," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 1, 2010, pp. 44-50.
 13. Mouritz, A.P., Kootsookos, A., and Mathys, G., "Stability of Polyester and Vinyl Ester-Based Composites in Seawater," *Journal of Materials Science*, Vol. 39, 2004, pp. 6073-6077.
 14. Sagar, R.V., and Prasad, B.K.R., "An Experimental Study on Acoustic Emission Energy as a Quantitative Measure of Size Independent Specific Fracture Energy of Concrete Beams," *Construction and Building Materials*, Vol. 25, 2011, pp. 2349-2357.
 15. Park, J.M., Shin, W.G., and Yoon, D.J., "A study of Interfacial Aspects of Epoxy-Based Composites Reinforced with Dual Basalt and SiC Fibres by Means of the Fragmentation and Acoustic Emission Techniques," *Composites Science and Technology*, Vol. 59, 1999, pp. 355-370.
 16. Visco, A.M., Campo, N., and Cianciafara, P., "Comparison of Seawater Absorption Properties of Thermoset Resins Based Composites," *Composites: Part A*, Vol. 42, 2011, pp. 123-130.
 17. Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Lee, W.I., Park, J.K., DeVries, K.L., and Park, J.M., "Evaluation of Interfacial Properties of Atmospheric Pressure Plasma-Treated CNT-Phenolic Composites by Dual Matrix Fragmentation and Acoustic Emission Tests," *Composites: Part A*, Vol. 52, 2013, pp. 151-158.
 18. Park, J.M., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., and DeVries, K.L., "Electrical Properties of Transparent CNT and ITO Coatings on PET Substrate Including Nano-Structural Aspects," *Solid-State Electronics*, Vol. 79, 2013, pp. 147-151.
 19. Lynch, M.E., Folz, D.C., and Clark, D.E., "Use of FTIR Reflectance Spectroscopy to Monitor Corrosion Mechanisms on Glass Surfaces," *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 353, 2007, pp. 2667-2674.
 20. Geisler, T., Janssen, A., Scheiter, D., Stephan, T., Berndt, J., and Putnis, A., "Aqueous Corrosion of Borosilicate Glass under Acidic Conditions: A New Corrosion Mechanism," *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 356, 2010, pp. 1458-1465.