

Electro-Micromechanical 시험법을 이용한 탄소 섬유 강화 에폭시아크릴레이트 복합재료의 자외선과 열경화에 따른 경화 모니터링 및 비파괴적 계면 평가

박종만[†] · 공진우* · 김대식 · 이재락**

경상대학교 응용화학공학부/고분자공학전공, 공학연구원

*한국기계연구원 복합재료그룹, **한국화학연구원 화학소재연구부

(2003년 2월 11일 접수, 2003년 3월 18일 채택)

Nondestructive Interfacial Evaluation and Cure Monitoring of Carbon Fiber/Epoxyacrylate Composite with UV and Thermal Curing Using Electro-Micromechanical Technique

Joung-Man Park[†], Jin-Woo Kong*, Dae-Sik Kim, and Jae-Rock Lee**

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute,

Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Composite Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

**Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : jmpark@nongae.gsnu.ac.kr

(Received February 11, 2003; accepted March 18, 2003)

초록 : Electro-micromechanical 시험법을 이용하여 탄소 섬유 강화 열경화성 수지 복합재료의 경화 방법에 따른 계면 평가와 손상 감지능 및 경화 모니터링에 대해 고찰하였다. 경화 후 잔류 응력은 전기 저항 측정을 통해 모니터링 하였으며, 경화 방법에 따라 상호 비교하였다. 기지 재료의 인장 강도, 탄성률 및 계면 전단 강도는 열 경화의 경우가 자외선 경화보다 더 크게 나타났으며, 열 경화에서 경화 수축은 열팽창 계수 차이에 의한 잔류 응력 및 기지 재료의 수축에 의해 자외선 경화와 비교하여 더 크게 나타났다. 열 경화 시의 경화 중 전기 저항은 자외선 경화보다 더 큰 범위에서 변화하였으며, 기지 재료의 기계적 물성과 계면 접착력에 의해 다르게 나타나는 겉보기 탄성률 또한 더 컸고, 같은 응력까지 더 빠르게 도달하였다.

ABSTRACT : Interfacial evaluation, damage sensing and cure monitoring of single carbon fiber/thermosetting composite with different curing processes were investigated using electro-micromechanical test. After curing, the residual stress was monitored by measurement of electrical resistance and then compared to various curing processes. In thermal curing case, matrix tensile strength, modulus and interfacial shear strength were higher than those of ultraviolet curing case. The shrinkage measured during thermal curing occurred significantly by matrix shrinkage and residual stress due to the difference in thermal expansion coefficient. The apparent modulus measured in the thermal curing indicated that mechanical and interfacial properties were highly improved. The reaching time to the same stress of thermal curing was faster than that of UV curing case.

Keywords : ultraviolet curing, cure monitoring, damage sensing, electrical resistivity, thermal expansion coefficient, interfacial shear strength.

1. 서론

개질된 에폭시와 불포화 폴리에스터 같은 열경화성

수지는 열 및 자외선 그리고 이 두 가지 방법을 동시에 적용하여 경화할 수 있다. 자외선 경화는 경화 시간이 빠르고 실온에서 경화되기 때문에 에너지 소비도 작

을 뿐만 아니라 용매의 휘발이 없어 친환경적이라는 장점이 있기 때문에 향후 그 발전 가능성 및 사용이 더욱 확대될 것으로 기대된다.^{1,2}

Electro-micromechanical 시험법은 전도성을 가지는 강화 섬유 자체가 센서의 역할을 하기 때문에 경제적인 새로운 비파괴평가 방법으로서 경화 모니터링과 응력/변형 감지 및 계면물성 평가 연구에 적용할 수 있다.^{3,4} 복합재료의 잔류응력은 경화과정에서 섬유와 수지사이의 열팽창계수 차이에 의해 유도되며, 복합재료의 최종적인 기계적 물성에 직접적으로 반영되는 요소이다.^{5,6}

본 연구에서는 탄소 섬유 강화 에폭시아크릴레이트 복합재료의 계면물성과 섬유 손상 감지 및 경화 모니터링을 micromechanical 시험법과 전기 저항 측정을 이용하여 수행하였다. 또한 경화 조건에 따른 반복적인 가변 하중 하에서 전기 저항 변화를 기지 재료의 경화도와 상호 관련시켜 고찰하였다.

2. 실험

재료. 강화재로는 직경이 18 μm (Mitsubishi, Chemical Co., Japan)와 8 μm (Taekwang Co., TZ-307, Korea)인 두 종류의 탄소 섬유를 사용하였다. 전도성을 가지는 두 종류의 탄소 섬유 중 직경이 18 μm 인 경우에는 계면 전단 강도 측정용으로 그리고 직경이 8 μm 인 경우에는 경화 모니터링 및 섬유손상 감지능을 위해 사용하였다. 기지 재료로는 에폭시아크릴레이트 수지 (Kunsul Chemical Co., Korea)를 사용하였고 광 개시재료는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (IR-184C, Ciba Co., Switzerland)을 사용하였다.

실험방법.

시험제조 및 계면 전단 강도 측정: 계면 전단 강도 측정을 위해 직경이 18 μm 인 탄소 섬유를 steel 프레임에 적당한 간격으로 고정시킨 후 8 μm 의 탄소 섬유를 이용하여 에폭시아크릴레이트 microdroplet을 각각의 섬유에 형성시킨 다음 자외선 및 열을 이용하여 경화하였다. 자외선 경화는 수은 램프를 사용하였고 경화 시간은 비교 목적으로 1분에서 10분까지 다양하게 조절하였다. 열 경화는 전조오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 와 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 2시간 동안 선경화시킨 후 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 동안 후경화하였다. Figure 1(a)는 자외선 경화 과정에 대한 실험적인 시스템을 간략하게 도시한 것이다. Microdroplet 시험법은 시험편을 특별히 제작된 마이크로바이스에 고정시킨 후 만능 시험기 (UTM, Lloyd Instrument Co., LR-10K, U.K.)를 이용하여 하중을 가하는 방법이다. 계면 전단 강도 (τ)는 다음의 식을 이용하여 계산하는데, F 는 측정된 하중이며, D_c 와

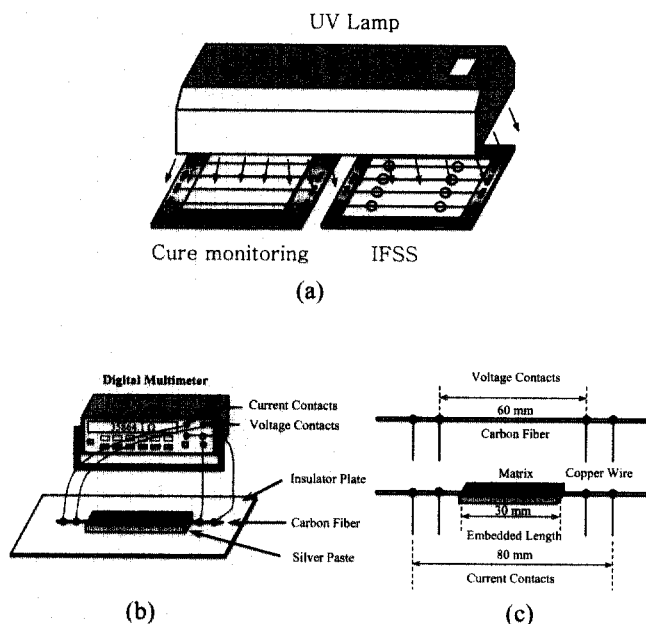


Figure 1. Experimental scheme of (a) UV curing process and electrical resistance measurement for (b) during curing and (c) under cyclic loading.

L 은 각각 섬유직경과 수지에 함침된 섬유의 길이이다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_c L} \quad (1)$$

전기 저항 측정. Figure 1(b)는 경화과정 동안 그리고 (c)는 반복적인 가변하중 하에서 탄소 섬유의 전기 저항 측정 시스템을 간략하게 도시한 것이다. 전기 저항은 디지털 멀티미터 (HP34401A)를 이용하여 측정하였고 반복적인 가변하중 실험에서 응력-변형 곡선은 mini-UTM (Hounsfield Test Equipment Ltd., U.K.)을 이용하여 측정하였다. 실험 속도는 분당 0.5 mm로 하였으며, load cell은 100 N을 사용하였다. 전기 저항도 (ρ)는 다음의 식을 이용하여 계산하였는데,

$$\rho = \frac{A}{L_{ec}} \times R \quad (2)$$

여기서 R 은 측정된 전기 저항이며, A 는 섬유 단면적이고 L_{ec} 는 전압접점 (voltage contact)간 길이이다.

3. 결과 및 토론

기계적 물성 및 경화수축. Figure 2는 에폭시아크릴레

이트 수지의 열 경화 및 자외선 경화 시간에 따른 인장 시험에서의 응력-변형 곡선을 도시한 것이다. 인장 강도 및 탄성률은 열 경화의 경우가 자외선 경화보다 더 큰 반면, 연신율은 더 낮았다. 이는 열 경화의 경우가 더 높은 경화도를 가지기 때문으로 사료된다. 자외선 경화의 경우 경화시간이 증가함에 따라서 인장 강도와 탄성률 모두 증가하였고 연신율은 낮아져 더 취성이 강한 물성을 나타냈다.

Figure 3은 탄소 섬유 강화 에폭시아크릴레이트 복합재료의 (a) 열과 (b) 자외선 경화에 따른 경화 수축 현상을 광학 현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. 경화 중 수축현상은 수지의 경화 및 열 이력에 의해 나타난다. 열 경화의 경우 열팽창계수 차이 및 높은 경화도와 계면 결합력으로 인해 경화 수축현상을 나타내는 섬유 굴

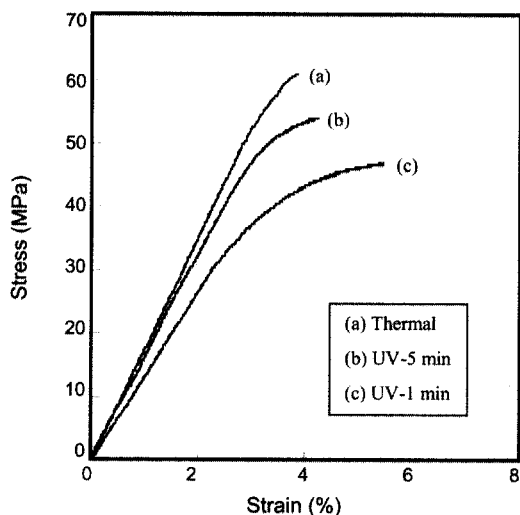


Figure 2. Stress-strain curves for epoxyacrylate matrices by thermal and UV curing.

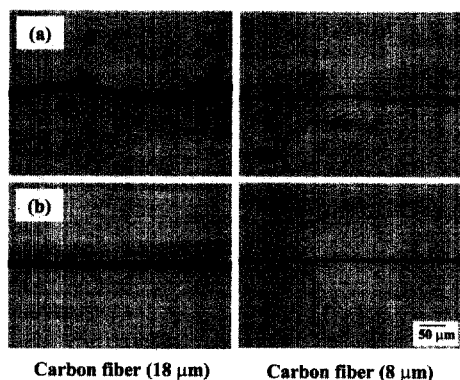


Figure 3. Cure shrinkage for (a) thermal and (b) UV curing.

곡현상이 명확하게 관찰되었지만, 자외선 경화의 경우 섬유 굴곡현상은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 복합재료의 기계적 물성을 결정하는 잔류 응력은 열 경화의 경우보다는 자외선 경화의 경우가 더 작다는 것을 의미하는 것으로 고찰된다.

경화모니터링. Figure 4는 자외선 경화 중의 온도변화를 측정된 것으로 (a)는 수지가 없는 상태이고 (b)는 수지가 있는 경우이다. 수지가 없는 경우에 온도는 서서히 증가한 후 냉각에 의해 감소하지만, 에폭시아크릴레이트 수지가 있는 경우에는 경화 중 발열에 의해서 온도가 급격히 증가하였다. 이는 에폭시아크릴레이트 기지 재료가 자외선에 의해 경화 반응이 진행된다는 것을 의미한다.

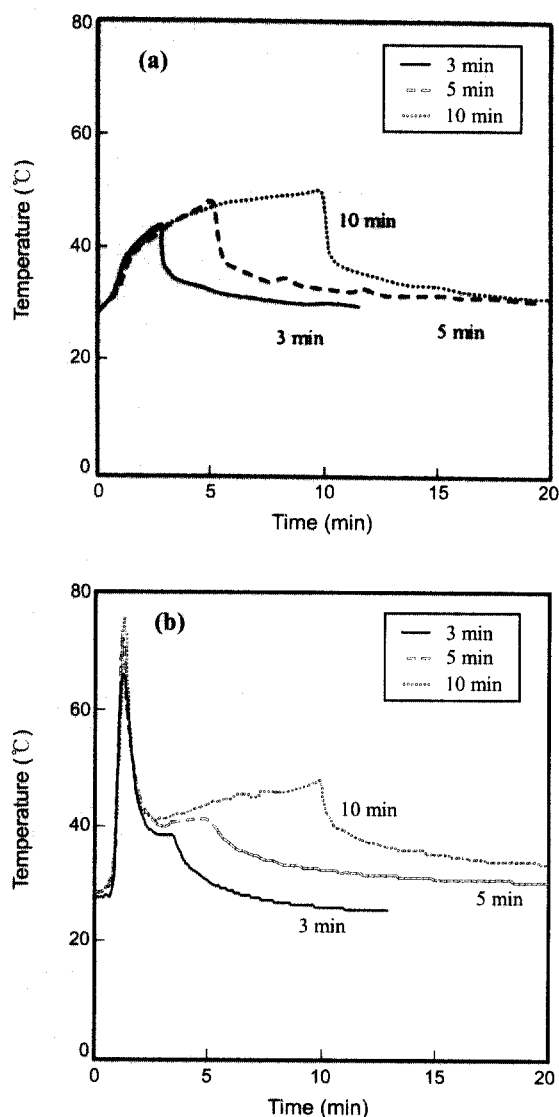


Figure 4. Temperature change (ΔT) (a) without and (b) with epoxyacrylate matrix during UV curing.

Figure 5와 6은 각각 열 경화와 자외선 경화 시에 나타나는 전기 저항 변화를 측정하는 것이다. 두 경화 방법 모두에서 전기 저항 변화는 온도 변화에 반비례하는 negative temperature coefficient (NTC)⁷ 현상을 관찰할 수 있었으며, 경화 후의 전기 저항은 초기상태와 비교하여 증가하였다. 경화 중의 전기 저항은 수지의 기계적 물성에 근거한 열 수축 및 잔류 응력에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다. 자외선 경화에 대한 전기 저항 변화는 열 경화의 경우보다 작게 나타났는데 이는 열 경화가 더 큰 잔류 응력을 유도한다는 것으로 해석할 수 있으며 Figure 3(a)

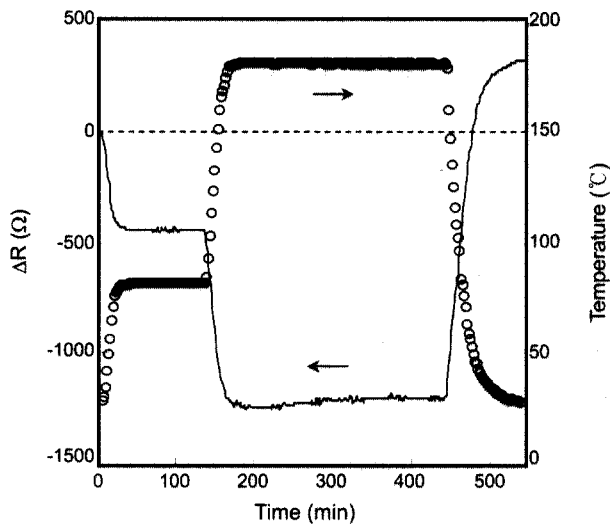


Figure 5. Cure monitoring for thermal curing of carbon fiber/epoxyacrylate composite.

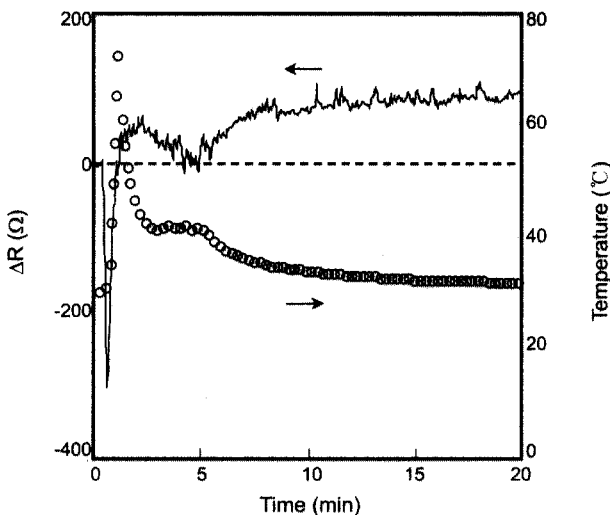


Figure 6. Cure monitoring for UV curing of carbon fiber/epoxyacrylate composite.

의 섬유 굴곡현상 관찰과 상호 일치되는 결과이다.

계면 전단 강도 및 미세파괴형상. 탄소 섬유 강화 에폭시아크릴레이트 복합재료의 계면 물성을 열 및 자외선 경화에 따라 측정한 후 상호 비교하였다. Figure 7(a)는 microdroplet 시험에서 열과 자외선 경화에 대한 하중-신장 곡선을 나타낸 것이다. 최대 pullout 및 마찰 힘은 자외선의 경우보다 열 경화의 경우가 더 크게 나타났는데 이는 열 경화의 경우가 계면 접착력 및 경화도가 더 크기 때문으로 고려된다. Figure 7(b)는 계면 전단 강도 측정 결과로 계면 전단 강도 역시 열 경화의 경우가 더 크게 나타났다. 자외선 경화의 경우 5분에서 최대값을 보였으며 이후에는 거의 변화가 없었는데, 이는 경화도와 기지 재료의 기계적 물성 차이때문으로 고찰된다.

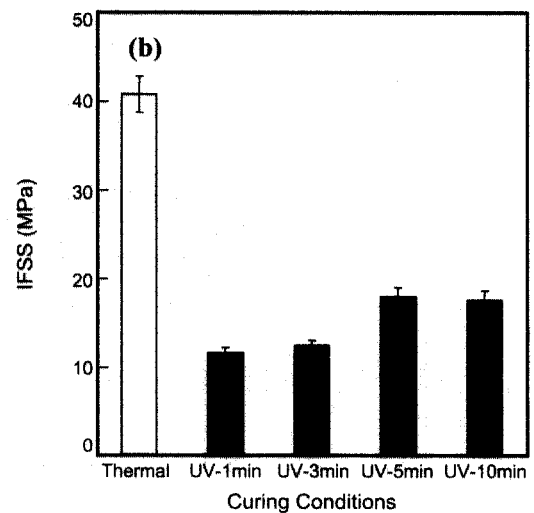
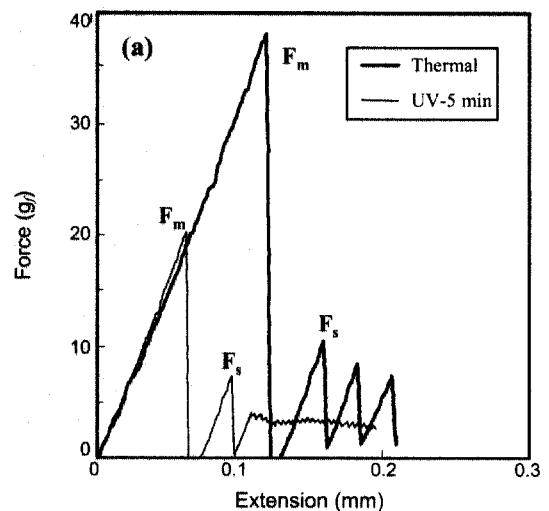


Figure 7. (a) Force-extension curve and (b) IFSS for carbon fiber/epoxyacrylate composite with thermal and UV curing.

Figure 8은 microdroplet 시험 전 후의 미세 파단 형상을 광학현미경을 이용하여 촬영한 것으로 (a)는 열 경화 그리고 (b)는 자외선 5분 경화의 사진이다. 열에 의해 경화된 에폭시아크릴레이트 microdroplet은 소성변형에 의해 pullout 되는 연성 파단 형상을 보인 반면, 자외선 경화는 부분적으로 기지 재료의 파단이 일어나는 취성

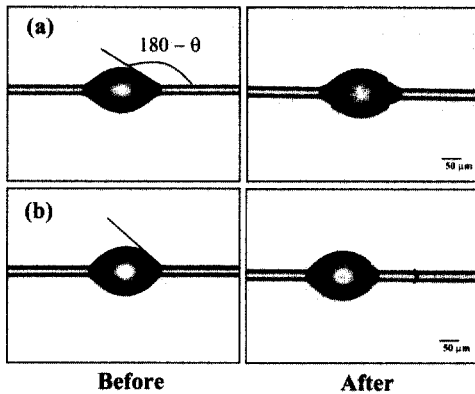


Figure 8. Typical microfailure modes of carbon fiber/epoxyacrylate composite for (a) thermal and (b) UV curing.

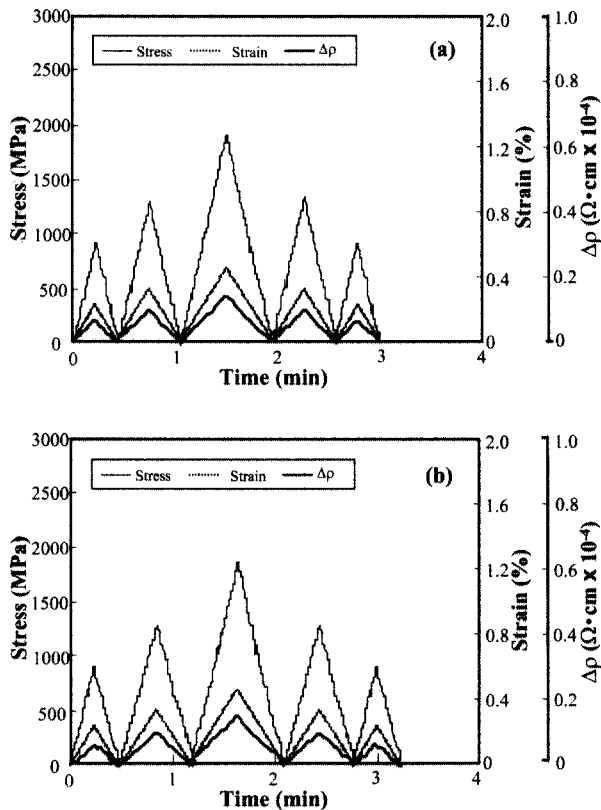


Figure 9. Changes of strain and electrical resistivity under changeable cyclic loading.

파단 형상이 관찰되었다. 섬유와 수지 사이의 젖음성을 나타내는 접촉각은 열 경화의 경우가 더 작아 계면 전단 강도 측정 결과와 잘 일치하였다. 이는 가해진 열에 의해 수지의 점도 감소와 탄소 섬유의 극성 증가로 인한 젖음성향상 때문으로 고려된다.

손상 감지능. Figure 9는 electro-micromechanical 시험법을 이용하여 같은 응력까지의 반복적인 가변하중에서 도달시간과 전기 저항도 변화를 측정한 것으로 (a)는 열 경화 그리고 (b)는 자외선 5분 경화에 대한 결과이다. 열 경화의 경우가 같은 응력까지 도달하는 시간이 더 빨랐는데, 이는 기지 재료의 기계적 물성과 계면 결합력에 의해 다르게 나타나는 걸보기 탄성률의 차이 때문으로 고려된다. 계면 결합력과 기지 재료의 경화도가

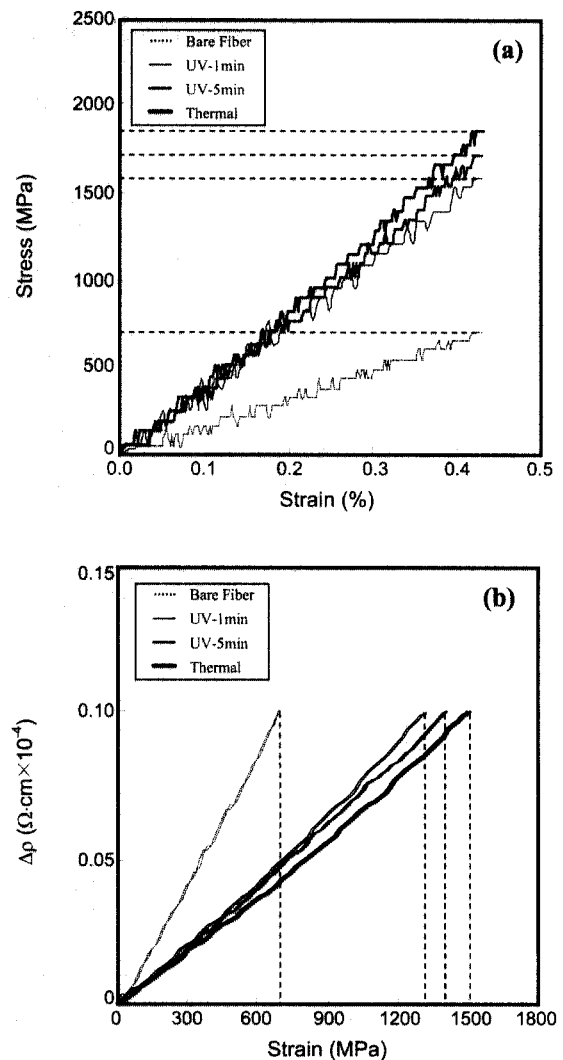


Figure 10. (a) Stress-strain curve and (b) $\Delta\rho$ -stress curve for apparent modulus.

더 높은 열 경화의 경우가 자외선 경화보다 같은 응력까지 도달하는데 더 작은 변형을 가진다는 것을 의미한다. 겔보기 탄성률은 기지 재료가 없는 탄소 섬유의 자체의 탄성률과 비교하여 기지 재료가 있는 경우의 탄성률로 정의되며,⁸ 일반적으로 기지 재료의 탄성률 및 섬유와의 계면 접착력에 비례하는 경향을 가진다.

Figure 10(a)는 경화 조건에 따른 electro-micromechanical 시험에서의 응력-변형 곡선을 나타낸 것이다. 곡선의 기울기가 겔보기 탄성률이며 열 경화의 경우가 가장 큰 반면 기지 재료가 없는 탄소 섬유가 가장 작게 나타났다. Figure 10(b)에서 보듯이 겔보기 탄성률 경향은 전기 저항도 변화와 상호 잘 일치하였다.

4. 결론

Microdroplet 시험법과 전기 저항 측정을 이용한 탄소 섬유 강화 에폭시아크릴레이트 복합재료의 계면 물성과 비파괴적 손상 감지능 및 경화 모니터링에 대한 연구를 수행하였다. 기지 재료의 인장 강도 및 탄성률은 열 경화의 경우가 더 컸으며, 계면 접착력은 경화도의 차이로 인해 자외선 경화 시간이 증가하면서 점차적으로 증가하여 5분의 경우가 가장 크게 나타났다. 그리고 열 경화의 경우가 자외선 경화보다 더 큰 계면 전단 강도 값을 보였다. 경화 모니터링 및 섬유 굴곡현상 관찰로부터 잔류 응력은 열 경화의 경우가 더 크게 나타남을 확인할 수 있었으며, 반복하중 시험에서 열 경화의 경우가 같

은 응력까지의 도달 시간이 더 빠르게 나타났다. 이러한 경향은 경화도의 차이에서 기인하는 기지 재료의 기계적 물성과 계면 결합력에 의해 다르게 나타나는 겔보기 탄성률 차이 때문으로 고찰 된다.

감사의 글 : 본 연구는 경상대학교 공학연구원을 통한 과학기술부 차세대 소재성형 기술개발 사업단의 21세기 프론티어 연구개발 사업(CO003-1-00-02)의 재정적 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. J. Y. Zhang, G. Windall, and I. W. Boyd, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 568 (2002).
2. E. Bemporad, F. Carassiti, A. Tara, G. Gallinaro, and M. Paris, *Rad. Phys. Chem.*, **57**, 393 (2000).
3. X. Wang, and D. D. L. Chung, *Cem. Conc. Res.*, **26**, 1007 (1996).
4. J. M. Park, S. I. Lee, K. W. Kim, and D. J. Yoon, *J. Colloid Interf. Sci.*, **237**, 80 (2001).
5. S. Lee and G. S. Springer, *J. Compos. Mater.*, **22**, 15 (1998).
6. X. Wang and D. D. L. Chung, *Compos. Interf.*, **5**(3), 277 (1998).
7. J. Feng and C. M. Chan, *Polymer*, **41**, 7279 (2000).
8. S. Wang, S. I. Lee, D. D. L. Chung, and J. M. Park, *Compos. Interf.*, **8**(6), 435 (2001).