工學博士 學位 論文

超輕量 纖維强化 複合材料의 物理的/機械的 特性評價를 통한 吸濕 메커니즘의 究明

A Study on the Mechanism of Moisture Absorption with the Analysis of Physical & Mechanical Properties to the Fiber Reinforced Super-light Composite

指導教授 金 允 海

2007年 12月 韓國海洋大學校 大學院 材料工學科 金國鎭 本 論文을 金 國 鎭의 工學博士 學位 論文으로 認准함.

- 委員長:工學博士 文慶萬 ①
 - 委員:工學博士 李柄雨 ⑨
 - 委員:工學博士 韓中源 ③
 - 委員:工學博士 李制憲 ①
 - 委員:工學博士 金允海 ①

2007年 12月 韓國海洋大學校 大學院 材 料 工 學 科

金國鎭

<목 차>

목 차
List of Figures
List of Table viii
Abstract
1. 서론 ···································
 흡습에 관한 이론적 배경
2.1 서론6
2.2 복합재료의 흡습에 의한 열화
2.3 Fickian Diffusion 7
2.3.1 온도와 습도 영향9
2.3.2 두께 영향10
2.3.3 적층방법의 영향11
2.3.4 촉진 조건
2.3.5 라미네이트에서의 수분분포거동11
2.4 흡습시험 조건 13
3. 연구결과 및 고찰 ··································
3.1 수분흡수에 따른 복합재료의 기계적 특성 연구 16
3.1.1 연구목적 및 배경16
3.1.2 시편제작 및 실험

List of Figures

Fig. 1 Research plans in this study7
Fig. 2 Fickian diffusion curve
Fig. 3 Moisture absorption in continuos aligned T300/ 924(Left) and
E-glass/913(right)
Fig. 4 One-dimensional diffusion
Fig. 5 Moisture distribution in a 1 mm thick E-glass/F922 laminate
specimens at 70°C, 85% RH. environments
Fig. 6 Moisture absorption of 1.5 mm diameter glass/polymer rods in
deionised water length dependence
Fig. 7 Cross-section of glass/epoxy laminate by optical microscopy;
magnification (a) 25x (b) 50x (c) 100x (d) 200x20
Fig. 8 Assumption of water absorption20
Fig. 9 The real shape and control panel of the used autoclave for laminate
and sandwich panel process
Fig. 10 Autoclave cure cycle for CE125 and GE125 panels25
Fig. 11 Autoclave cure cycle for CE177 andGE177 panels25
Fig. 12 Lay-up for laminate specimen
Fig. 13 Cutting process of laminate27
Fig. 14 Shapes of the manufactured specimens; (a)Tensile specimen for glass laminate (b) Tensile specimen for carbon laminate (c) ILSS
specimen for glass laminate (d) ILSS specimen for carbon laminate
28
Fig. 15 The shape of C-scan29
Fig. 16 The result of NDT
Fig. 17 Water bath used at immersing composite specimens
Fig. 18 Water absorption behaviors of the specimens
Fig. 19 Moisture absorption behaviors of the specimens
Fig. 20 The process of moisture absorption in the FRP

Fig. 21 Tensile strength behaviors of the specimens by immersion time
Fig. 22 Tensile strength behaviors of the specimens by immersion time
Fig. 23 The behaviors of tensile strength ratio by water absorption/dry
(CE/PW/125°C curing)
Fig. 24 The behaviors of tensile strength ratio by water absorption/dry
(GE/7781/125℃ curing)
Fig. 25 Decreasing ratio of tensile strength in carbon fiber group by
immersion time 42
Fig. 26 Decreasing ratio of tensile strength in glass fiber group by
immersion time 43
Fig. 27 Epoxy resins
Fig. 28 Hardeners
Fig. 29 Polymerization of epoxy resin and hardener
Fig. 30 Cross-linking reaction of linear polymer chain and multi functional
chain 46
Fig. 31 Swelling rate of the specimens 48
Fig. 32 Decrease rate of tensile strength of the specimens
Fig. 33 Schematic diagram of ILLS test
Fig. 34 ILSS behaviors in carbon/epoxy specimens
Fig. 35 ILSS behaviors in glass/epoxy specimens
Fig. 36 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in
carbon/epoxy, 125°C curing system55
Fig. 37 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in
glass/epoxy, 125℃ curing system56
Fig. 38 SEM photos of fractured specimens.(CE/PW/125℃ curing)
Fig. 39 SEM photos of fractured specimens.(GE/PW/125℃ curing)
Fig. 40 Polisher and microscope for surface examination
Fig. 41 Optical microscope photos in the cross section of GE/7781/125℃

Fig. 42 Cracks and their propergations in CE/PW/125°C curing specimen Fig. 43 Pit dimension growth according to water absorption ratio; (a) 0.128mm at 0% (b) 0.130mm at 0.11% (c) 0.132mm at 0.22% (d) $0.136 \mathrm{mm}$ at 1.0% , specimen prepared by hand layup process with Fig. 44 Water content behaviors of glass/ epoxy 7781 type in distilled/ Fig. 45 Water content behaviors of glass/ epoxy 220 type in distilled/ sea Fig. 46 Inter laminar shear strength of 7781 type specimens behaviors in Fig. 47 Inter laminar sheer strength of 220 type specimens behaviors in Fig. 48 Reversible-Irreversible Recovery Curve70 Fig. 49 Accumulated moisture in radom, AIRBUS 33074 Fig. 50 Moisture inspection in Nose Radome by A8AF equipment, Div. of Fig. 51 Debonding area between honeycomb and skin, we can see the Fig. 52 Schematic of honeycomb sandwich structure(side view)76 Fig. 57 Sealing of honeycomb sandwich specimen using AC tech. AC302 Fig. 58 Flatwise tension specimen edge sealed using maskant. Diffusion ingress coupons are pictured; direct moisture ingress samples were treated

identically
Fig. 59 Direct moisture ingress flatwise tenstion specimen showing the
0.75mm holes drilled through the top skin into the honeycomb core cell
85
Fig. 60 Preparation of flatwise tension specimen and final test block for
flatwise tension test
Fig. 61 Conditioning of specimens in environmental humidity chamber at
85% humidity & 80°C87
Fig. 62 Flatwise tensile testing and United SFM30 universal testing M/C,
15tons capasity88
Fig. 63 Decreasing FWT ratio of 8 types of specimens with immersion
time 89
Fig. 64 Decreasing FWT ratio of no-hole specimens with immersion time
Fig. 65 Decreasing FWT ratio of hole specimens with immersion time … 91
Fig. 66 Decreasing FWT ratio of 125℃ curing type hole & no-hole
specimens with immersion time
Fig. 67 Decreasing FWT ratio of 177℃ curing type hole & no-hole
specimens with immersion time
Fig. 68 Decreasing FWT ratio of $125^\circ C$ Curing type hole & no-hole
specimens by immersion/ dry process
Fig. 69 Decreasing FWT ratio of 177°C Curing type hole & no-hole
specimens by immersion/ dry process
Fig. 70 Fractography of debonded bondline surfaces of the FWT specimen
for; (a) 0 day immersion (b) 4 weeks immersion (c) 8 weeks immersion
(d) 16 weeks immersion
Fig. 71 No-sealing honeycomb specimen. Absorbed water exist in the
honeycomb cell. (after 4 weeks in water at 80°C)
Fig. 72 Diffusion coefficient bar graphs of the specimens
Fig. 73 Changes of diffusion coefficient with various temperatures 104

Fig. 74 Diffusion coefficient of the specimens in the distilled/ sea water Fig. 75 Change of diffusion coefficient with resin type of the specimen Fig. 76 Change of diffusion coefficient with resin content of the specimens Fig. 77 Change of diffusion coefficient with reinforcement of the Fig. 79 Relation of physical properties with Tg.113 Fig. 80 Tg determination by DSC114 Fig. 81 Typical thermogram of TA 983DMA.115 Fig. 82 Shape of specimen for thermal analysis116 Fig. 83 Extracted resin for DSC thermal analysis116 Fig. 84 DMA (dynamic mechanical analysis), DuPont 983.117 Fig. 85 DSC (Differential Scanning Calorimeter), Mettler-Toledo 828 Fig. 86 Glass transition temperature of dry specimens and wet specimens according to immersion time by DSC, Mettler Toledo 828, 10°C/min. Fig. 87 Glass transition temperature by immersion/dry process119 Fig. 88 Glass transition temperature of dry specimens and wet specimens according to immersion time by DSC, Mettler Toledo 828, 10℃/min. heat-up rate119 Fig. 89 UTM, hydraulic system 50tons120

List of Tables

Table 1 Designations of the specimens22
Table 2 Properties of glass/epoxy prepreg23
Table 3 Properties of carbon/epoxy prepreg23
Table 4 The specification of the autoclave that used in this
experiment
······24
Table 5 Staking requirements for testing, laminate properties … 26
Table 6 Diffusion coefficient & the used data of the specimens
Table 7 Various types of silanes and application
(<u>http://www.optc.co.kr</u>)
Table 8 Diffusion coefficient & used data of the specimens in sea
water environment
Table 9 Identification of honeycomb panels79
Table 10 Properties of fiberglass honeycomb core79
Table 11 Diffusion coefficients of the specimens

A Study on the Mechanism of Moisture Absorption with the Analysis of Physical & Mechanical Properties to the Fiber Reinforced Super-light Composite

KookJin Kim

Department of Materials Engineering, Graduate School, Korea Maritime University

Abstract

FRP(Fiber Reinforced Plastics) When is exposed to the water/moisture environments, the mechanical properties of FRP could be decreased irreversibly. The major reason for the degradation of FRP in the moisture environments is that the absorbed water/ moisture make their glass transition temperature lowered, and the water/ moisture, also, directly influence their debonding or delamination. As a result, the mechanical properties, such as strength, stiffness. and thermal resistance properties could be lowed. Moreover, the degradation rates of the FRP were directly influenced by the exposed term in the moisture environments, moisture contents of the FRP. Moisture contents of the FRP relate to temperature, relative humidity, moisture equilibrium of the environments, exposed surface area, resin contents and diffusivity of the material. The decreased strength and stiffness of the material are directly related to

their moisture contents. The focus of this study is to find out the degradation mechanisms and degradation/ recovery behaviors of FRP in the moisture environments. 3 steps of moisture absorption mechanisms were developed in the study. Moreover, moisture absorption and degradation behaviors of the FRP specimens were monitored periodically. Fractography and transverse section of FRP specimens also were observed to find out debonding/delamination of the specimens by moisture/water absorption. Moreover, diffusion coefficients of the FRP specimens were deduced to analysis the absorbed moisture degrees of the FRP by numerical values. It could be help to material designer/consumer as this study indicated the minimization methods of FRP in the moisture environments by moisture absorption mechanisms which were clarified in this study.

1. 서론

1.1 산업에서의 복합재료

복합소재 부품은 우수한 비강도 특성으로 인하여 항공 산업에 있어서 가 장 매력적이고 유용하게 사용되는 재료이다. 항공 산업을 중심으로 발달되 어온 복합재료 관련 기술은 오늘날 경량화 되고 고급화 되어가고 있다. 항 공 산업에서 재료의 요구조건은 타 산업에서 보다 월등한 경량성, 고강도, 고강성, 내 피로성의 네 가지 요건을 필요로 하는데 복합재료가 이에 대한 대체 재료로서 연구되고 사용되고 있다. 또한 중량 감소에 의한 항속거리 증가나 유지비용의 감소와 함께 대기환경을 보호하기 위한 노력으로서 자 동차, 철도차량 및 항공기 등의 운송수단의 경량화가 강력하게 추진되고 있다. 예를 들면 항공기의 중량을 획기적으로 감소시킬 수 있는 재료와 공 정 개발의 일환으로서 보잉사 787기종과 에어버스 A380기종 항공기 구조 물의 50%이상이 복합재료로 대체되었다. 최근 레저용 선박 및 군용 선박 등 선박분야에 있어 각 부품의 본체 및 구조물 개발 시, 운용경비 절감 및 운용 성능 향상을 위해 선박 무게 감소가 중요한 문제로 대두되고 있으며, 이를 만족시키기 위한 방안으로 지금까지 사용하고 있는 금속재료를 복합 재료로 대체하여 경량화를 하는 추세이다. 또한 금속재료로 제작된 구조재 나 부품 등이 경량화를 이루기 위해서 복합재료의 사용이 필수적이며 이 로서 복합재료의 사용이 모든 산업분야에 걸쳐 점차 확대되어 가고 있다. 이는 복합재료가 무게비 강도가 높고 피로하중에 잘 견디며, 적층각을 적 절하게 조절함으로써 다양한 형태의 외부 하중에 대처할 수 있기 때문이 다. 복합재는 환경조건에 따라 탄성계수, 정적강도 및 피로강도의 감소 등 의 문제를 유발할 수 있다. 이들과 더불어 재료의 비 균일성에서 비롯되는 적층 분리, 섬유와 수지와의 분리, 수지 균열 등 파단 형태가 매우 다양하 고 복잡하며, 금속재료와 비교하여 다양한 응력 분포를 가지며 그 해석 또 한 용이하지 않은 문제점을 내포하고 있다. 다양한 산업 분야에서 복합재

- 1 -

료를 사용하기 위해서는 실제 사용 환경 조건에서의 복합재료 거동에 대 한 충분한 이해가 선행되고 고려되어야 한다.

1.2 연구 동향

W. R. Broughton 과 M. J. Lodeiro는 2000년 "Composite Performance and Design (CPD2) - Life Assessment and Prediction"에서 수 환경에 섬유강화복합재료 라미네이트 재료가 노출되었을 경우, 그 재료의 수분증 가율은 오직 노출된 환경의 온도와 습도에 의존하며, 포화 수분 흡수율 M...은 온도에는 무관하며 그 환경의 수분 정도와 습도에 의존한다고 하였 다.1) 또한 재료의 두께 및 길이와 섬유방향에 따른 수분흡수거동은 연관 성이 없으며 독립적이라는 사실을 발표하였으며, 흡습 모니터링 기법을 제 시하였다. 이를 기초로 복합재료의 흡습환경 하에서 그 재료의 환경적 노 후화에 대한 많은 연구가 이루어 졌다. 연구결과 주로 흡습 혹은 흡수기간 에 따른 강도의 하락에 대해 보여주고, 물이 가소제 역할을 하며, 섬유와 의 계면에서의 분리가 강도하락을 주도한다고 하는 결론을 유도 하였다. 그러나 사용된 재료의 선택에 있어 단순한 배합의 수지 시스템을 사용하 거나, 수작업에 의한 수지/ 섬유 프리프레그를 제작한 후 성형됨으로써 시 편제작 중에서 나타날 가능성이 있는 기공 및 결함, 수지 물성의 균일화 등에 대한 접근이 부족함으로 보였다. 또한 일반적인 보강재 및 수지계 정 도로서 물성 특성을 파악하거나, 강도하락 정도로서 결론을 유도하고 있 고, 확산계수와 재료의 흡습특성에 대한 관계분석이 없음은 아쉬운 부분이 었다. 물의 흡습을 막기 위한 일반적인 페인팅 및 실링 등의 방법들 외에 흡습 후의 물성저하를 지연시키거나 최소화하기 위한 방안 등의 모색이 부족 하였다. 본 연구에서는 흡습기간에 따라 나타나는 물성변화를 측정하 고 분석함으로써 흡습 거동을 규명하기보다는 흡습에 의한 열화메커니즘 을 가정하고, 그를 규명하기 위해 선정된 재료에 대한 필요 물성을 측정 후, 그 결과를 분석하여 열화거동을 확인하고자 하였다.

- 2 -

1.3 연구 목적

복합재료에 흡수된 수분의 범위와 흡수율은 각종인자 즉, 온도, 상대습 도, 수분평형도, 노출된 표면적과 섬유함유량 및 확산도(diffusivity)에 의 존한다. 강성과 강도의 저하 및 열역학적거동의 변화는 때때로 흡수된 수 분의 양과 직접적으로 연관이 될 수 있다. 본 연구의 초점은 다양한 분야 에서 사용되는 복합재료 라미네이트 및 하니컴 구조물에서 수분 혹은 습 기에 의해 나타나는 흡습 매커니즘의 규명과 그 성능저하에 대한 본질을 이해하는데 있다. 또한, 각 재료의 확산계수를 측정하여 비교함으로써 흡 습거동과 강도특성 변화를 예측하고자 하였다. 기존의 흡습거동에 대한 관 점은 흡습기간에 따른 라미네이트 복합재료의 흡수율의 변화였으며, 또한 그에 따른 강도특성이 연구 되었다. 그러나 본 연구에서는 흡습기간에 따 른 관점보다는 재료에 따라 어느 일정 흡수율을 가질 때까지의 기간차이 는 있겠지만 결국 포화시점까지의 흡습은 이루어진다는 가정으로 흡습 속 도를 유추할 수 있는 확산계수를 구하고, 그 차이를 분석함으로써 흡습특 성을 연구하고자 하였다. Fig. 1에 대략적인 연구과정을 나타내었다.

섬유강화복합재료가 수분/ 습기 환경에 노출될 경우, 그 재료가 노출되는 시간 및 반복 정도에 따라서 그 정도의 차이는 있지만 그 재료에 심각한 변형을 일으킬 수 있다. 이 변형의 원인은 복합재료의 고분자 수지 사이에 침투한 물 분자가 그 수지의 유리전이온도를 낮추고, 또한 섬유와 수지의 계면사이에 침투한 물 분자가 계면의 결합력을 저하시키는 매커니즘으로 설명할 수 있다. 그 결과 재료의 강성, 강도와 같은 기계적 성질 뿐만아니라 열적특성 역시 저하되므로 재료의 물성저하는 심각한 수준에 이를 수 있다. 또한, 재료의 물성 저하의 정도는 그 재료의 노출된 시간 혹은 재료 내부의 흡습된 수분의 양과도 직접적인 관련이 있다.

본 연구에서는 먼저, 흡습 매커니즘에 대한 가정을 세우고, 흡습에 따른 기계적 강도 특성을 관찰하였다. 또한, 파단면의 관찰과 열분석을 통한 열 특성 변화에 대한 분석을 통해서 흡습 메커니즘을 증명하고, 각 재료의 확

- 3 -

산계수를 비교 분석함으로써 흡습거동과 강도특성 변화를 예측하고자 하였다. 마지막으로, 본 연구를 통해 규명된 흡습메커니즘을 토대로 흡습에 의한 열화의 최소화 방안을 생각해보고 재료개발자들에게 흡습에 대한 가 이드라인을 제시하고자 하였다.



Fig. 1 Research plans in this study.

본 논문에 앞서 라미네이트와 하니컴샌드위치 구조물에 대한 열간시효 의 영향에 대하여 연구되었으며²⁾, 본 연구는 그 재료에 대한 흡습상태 후 의 물성저하에 대한 연구로서 계속 진행하고자 하였다.

1.4 각 장의 요약

제2장: 복합재료의 흡습에 의한 열화현상과 확산계수 계산식의 유도 등 흡습에 관한 이론적 배경을 나타내었다. 이를 바탕으로 본 연구에 사용할 흡습시험 시의 최적조건을 설정하였다.

제3장: 흡습메커니즘을 가정하여 재료를 선택하였으며, 복합재료 라미네

- 4 -

이트의 수분흡수가 그 강도특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 보강재로 유 리섬유와 탄소섬유를 사용하였으며, 매트릭스는 125℃와 177℃ 경화용 에폭시수지를 이용하여 오토클레이브 성형을 하였다. 인장시편 및 전단강 도 시편을 제작하여 80℃ 증류수 환경에 침지 후 흡수율에 따른 강도변화 를 측정하였으며, 해수에서 그 재료의 흡습 및 기계적 강도특성을 관찰함 으로써 수 종류에 따른 변화를 관찰하였다. 전자현미경을 이용한 파단면 분석과 표면의 변화상태 및 크랙진행을 관찰 하였다. 이를 토대로 보강재 및 수지종류에 따라 수분이 강도특성에 미치는 영향을 분석하고, 그 재료 의 수분흡수 매커니즘을 제시하고자 하였다.

제4장: 하니컴 샌드위치 복합재료에의 수분 흡수가 접착강도에 미치는 영향을 연구하였다. 수분의 직접침투와 확산침투에 의한 시편을 제작하여 결합력에 미치는 수분의 영향과 파단면의 비교를 통해 흡습거동을 규명하 였다.

제5장: 열분석 기구인 DMA (dynamic mechanical analysis)와 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 흡습 후 재료의 열적 특성을 파악함으로서 그 재료의 흡수거동을 규명하고자 하였다.

제6장: 각장에서 논의된 논점에 대하여 각 재료별 확산계수를 측정하여 비교함으로써 흡습거동과 특성 변화에 대한 예측을 하고자 하였다.

제7장: 흡습에 따른 섬유강화복합재료의 물성저하에 대하여 이를 최소 화 할 수 있는 방안을 모색하고, 개발자들에게 흡습에 따른 재료설계의 가 이드라인을 제시하고자 하였다.

제8장: 본 연구의 전체적인 결론을 종합정리 하였으며, 본 장의 마지막 에 연구에 인용된 참고문헌을 기술하였다.

- 5 -

2. 흡습에 관한 이론적 배경

2.1 서론

본 장에서는 먼저, 고분자 재료에서의 수분흡습거동을 관찰하는 기법 및 이론적 배경에 대해 설명하고, 확산에 의한 섬유강화복합재료에의 수 분흡수의 원리를 이해하고자 하였다. 이에 따라 수분흡수에 영향을 미치 는 다양한 인자를 도출하고 본 연구에 기본이 되는 흡습 시험 조건을 정 리 하였다.

2.2 복합재료의 흡습에 의한 열화

섬유강화 복합재료에서 수지의 환경에 대한 열화기구는 광산화 (photo-oxidation), 열산화(thermal oxidation), 열균열(thermal cracking), 고에너지 방사손상(high radiation damage), 가수분해열화 (hydrolytic degradation), 응력균열(stress cracking), 전기기계부식 (electro mechanical corrosion)등이 있다.³⁾⁴⁾ 섬유강화 복합재료가 온도, 수분, 자외선, 염분등의 환경인자에 장시간 노출되면 강성과 강도 등의 기 계적 특성, 유리전이온도 등의 열분석 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특 성이 변하게 된다. 이때 온도는 수지의 열분해를 촉진시키거나 강화섬유와 수지의 열팽창 차이로 인한 잔류 응력을 유발 시키고 자외선은 광분해로 인한 수지의 사슬절단을 유발시켜 분자량을 감소시키며 수분과 염분은 강 화섬유와 수지 사이의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할을 한다. 섬유 강화 복합재료가 수분/ 습기 환경에 노출될 경우, 그 재료가 노출되는 시 간 및 반복 횟수에 따라서 그 정도의 차이는 있지만 그 재료에 심각한 변 형을 일으킬 수 있다.5) 이 변형의 원인은 복합재료의 고분자 수지 사이에 침투한 물 분자가 그 수지의 유리전이온도를 낮추고, 또한 섬유와 수지의 계면사이에 침투한 물 분자가 계면의 결합력을 저하시키는 매커니즘으로 설명 할 수 있다. 그 결과 재료의 강성, 강도와 같은 기계적 성질 뿐만 아

- 6 -

니라 열적특성 역시 저하되므로 재료의 물성저하는 심각한 수준에 이를 수 있다. 또한, 재료의 물성 저하의 정도는 그 재료의 노출된 시간 혹은 재 료 내부의 흡습된 수분의 양과도 직접적인 관련이 있다. 여기서 말하는 복 합재료에 흡수되는 수분의 범위와 양은 온도, 비습, 수분 평형도, 노출된 부분의 넓이, 섬유 함유량(수지함유량), 확산계수 등에 의존한다. 이는 섬 유강화복합재료에 흡수되는 수분의 정도는 그 재료에 사용된 재료(수지와 섬유의 종류) 및 제조 조건(성형온도 및 압력 등), 그리고 수분환경에 따 라 모두 다를 수 있다는 것을 나타낸다.

2.3 Fickian Diffusion

고분자의 수분흡수는 Fickian의 확산법칙을 따른다. 본 연구에 사용된 수분흡수율은 식(1)에 의해 구하였다.⁶⁾

$$M = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \tag{1}$$

여기서 M= 수분흡수율(%),
W = 수분 흡수 것이 시퍼무게

₩_d = 수분 흡수 전의 시편부게,₩_m = 수분 흡수 후의 시편무게

유리전이온도(Tg) 이하의 온도에서 대부분 고분자 재료의 수분에 의 한 거동은 Fickian의 법칙을 따른다. 확산계수는 Fig. 2와 같은 시간의 제곱근과 수분흡수율의 curve를 통해 구해진다. 확산계수 D는 Fickian diffusion curve의 처음 선형적인 구간에서 식 (2)를 통하여 구해진다.⁷⁾ 여기서, 현재까지의 실험적 접근이 아닌 Fickian의 확산이론에 근거하 여 확산계수를 구하는 과정을 설명하고자 한다. 먼저, 수분의 흡수 정도 는 시험편의 초기무게와 나중무게의 변화를 통해 판단할 수 있으며, 이 를 식으로 표현하면 식(1)과 같이 표현할 수 있다.



Fig. 2 Fickian diffusion curve.

확산계수를 도출하기 위해서는 식(2)과 같은 Fickian의 제2법칙이 사용되어진다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial^2 x} \tag{2}$$

여기서, 시험편을 무한히 긴 평판이라고 가정하고, 수직방향(z방향)으 로만 수분이 침투한다고 가정하면, 식 (3)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 M}{\partial^2 X} \tag{3}$$

 $(t \le 0 \text{ and } 0 \le z \le h, M = M_i$

t> 0, z=0 and z=h, $M = M_{\infty}$)

(3)의 식에 경계조건을 대입하여 풀면, 식 (4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{M - Mi}{M_{\infty} - Mi} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2j+1} \sin \frac{(2j+1)\pi z}{h} \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{h^2} (2j+1)^2\right] \right\}$$
(4)

여기서, M은 임의의 시간의 수분흡수율, M_∞는 포화상태의 수분흡수 율, Mi는 최초 수분흡수율

또한, 식 (3)를 적분하여 식 (5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \int_0^h M(z,t)dz \tag{5}$$

식 (4), (5)를 풀면 아래의 식 (6)을 도출할 수 있다.

$$G = \frac{M - Mi}{M_{\infty} - Mi} = 1 - \exp\{-7.3(\frac{Dt}{h_2})^{0.75}\}$$
(6)

또한, 식 (4)를 풀어서 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{M-Mi}{M_{\infty}-Mi} = 4\sqrt[2]{\left(\frac{Dt}{h^2\pi}\right)}$$
(7)

마지막으로 식 (6), (7)을 연립하여 풀어서 식 (8)에서 보여지는 확산 계수를 도출할 수 있다.

$$D = \frac{\pi}{16} \left\{ \frac{h(M_2 - M_1)}{M_{\infty}(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})} \right\}^2$$
(8)

여기서, *M*_∞는 포화상태의 수분흡수율, M₁은 t₁에서의 수분흡수율, M₂ 는 t₂에서의 수분흡수율, h는 시험편의 두께이다.

2.3.1 온도와 습도 영향

수 환경에 섬유강화복합재료 라미네이트 재료가 노출되었을 경우, 그 재 료의 수분증가율은 오직 노출된 환경의 온도와 습도에 의존한다. 또한, 포 화수분흡수율인 M_{∞} 는 온도에는 무관하며 그 환경의 수분 정도와 습도에 의존한다.⁸⁾ 이를 설명하기 위한 연구는 현재까지 많이 수행되었으며, W.R, Broughton and M.J, Lodeiro의 연구결과¹⁾ 를 보여줌으로써 라미네 이트 복합재료에서가 노출된 환경의 온도, 습도 및 라미네이트의 적층방법

등의 영향에 대해서 고찰하고자 한다.

Fig. 3에서는 온도에 따른 두 가지 재료의 수분흡수거동에 대해 보여주 고 있다.



Fig. 3 Moisture absorption in continuos aligned T300/ 924(Left) and E-glass/913(right).

대부분의 폴리머 재료의 수분흡수 거동은 Fig. 3의 좌측 그래프과 같이 Fickian Diffusion Curve를 잘 따르는 경향을 볼 수 있다. 또한, 수 환경의 온도에 따라서_M, 의 변화는 거의 미비한 것으로 나타나고 있다. 하지만 Fig. 3 우측의 그래프와 같은 Ciba 913 Epoxy 수지 종류에서는 수 환경의 온도에 따라 M, 의 값이 다르며, Fick의 법칙이 지켜지지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 대부분의 수지에서의 수분흡수거동은 Fick의 법칙을 잘 따르며, 특정 종류의 수지에 대해서는 이 법칙이 지켜지지 않음을 알 수 있다. 따라서 섬유강화복합재료의 수지 종류에 따른 수분흡수거동을 관찰 하고, 그 거동을 밝히는 것이 요구된다는 것을 알 수 있다.

2.3.2 두께 영향

2.3.1에서 제시한 동일 연구에서는 1mm와 2mm의 T300/ 924(Carbon/ Epoxy) 프리프레그로 제조된 각각의 시험편에 대해 70℃, 85% RH. 환경 에 노출시키는 시험을 수행하였다. 그 결과 "edge effect"를 고려하였을 경

- 10 -

우, 두 시험편의 확산계수는 거의 동일 하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 라미네이트의 두께에 따라서 각 기간별 수분흡수율의 차이는 있지만, 확산 계수의 차이는 거의 미비하다는 것을 알 수 있다.

2.3.3 적층방법의 영향

동일 연구에서는 적층 방향에 대한 확산계수를 관찰하기 위해 1mm의 E-glass/F922 라미네이트에 각각 0°방향의 일방향과 0°-90°의 두 방향 적층한 라미네이트에 대하여 흡습거동을 관찰하였다. 이를 통하여 적층방 향에 따른 확산계수의 값은 거의 동일한 것으로 나타났다.

2.3.4 촉진 조건

복합재료 라미네이트 재료에의 수분 증가를 가속화시키기 위하여 다양 한 방법들이 사용되어 지고 있다. 특히, 라미네이트의 고온/ 고압의 환경에 의 노출은 그 재료 내부의 수분 증가를 가속화시키는 데에 효과적이라고 할 수 있다. 동일한 연구에서는 136℃, 2.2bar의 환경에 E-glass/ F922, HTA/ F922의 Carbon/ Epoxy 계열의 라미네이트를 노출시킨 후, 수분흡 수 거동을 관찰하였다. 그 결과, 100% 이상의 수분흡수율의 증가를 관찰 할 수 있었다고 기술되어있다. 이를 통하여 오토클레이브 시스템을 이용한 수분흡수 촉진방법은 이상적인 방법이라는 것을 알 수 있다. 그리고 여기 서 주의할 점은 수분흡수를 가속화시키기 위해 라미네이트 재료의 유리전 이온도 부근까지 온도를 상승시킬 경우, 그 재료의 물성변화가 일어날 가 능성이 있으므로 그 재료의 유리전이온도 보다 10~20℃ 낮은 온도를 유 지해 주는 것을 권장하고 있다.

2.3.5 라미네이트에서의 수분분포거동

앞서 제시한 것과 같은 동일 연구에서는 1mm두께의 E-glass/ F922라 미네이트 재료에 대해 y,z방향으로 무한히 긴 사각 라미네이트라고 하고 z

- 11 -

방향으로만 수분이 흡수되는 것으로 가정하여 1년에 걸쳐 수분흡수거동을 관찰하였다. 이와 같은 1차원의 라미네이트 확산 시스템을 Fig. 4에 보여 주고 있다.



Fig. 4 One-dimensional diffusion.

이와 같은 라미네이트 재료에서의 두께에 따른 수분흡수분포를 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과는 Fig. 5에서는 라미네이트 시험편을 침지한 후, 초기 에는 표면부와 내부의 수분흡수율이 확연히 차이가 나지만 1개월 이상 시 간이 경과되면 라미네이트 시험편의 표면부와 내부의 수분흡수율이 거의 동일하다는 것을 보여주고 있다.



Fig. 5 Moisture distribution in a 1 mm thick E-glass/F922 laminate specimens at 70℃, 85% RH. environments.

2.4 흡습시험 조건

본 연구에 앞서 섬유강화복합재료의 흡습거동을 관찰하기 위한 많은 노력이 있어왔다. 특히, W.R. Broughton and M.J. Lodeiro 는 다양한 조 건하에서 섬유강화복합재료에의 수분흡수 거동을 분석하였다.¹⁾ 여기서 그는 재료의 두께 및 길이와 섬유방향에 따른 수분흡수거동은 연관성이 없으며 독립적이라고 기술하였다. Fig. 6에서는 길이별 수분흡수거동을 보여주고 있다. 길이가 다른 각 시험편에 대해 시간에 따른 수분 흡수율 을 나타내고 있는데, 각 기간별 수분흡수율은 시험편의 길이 및 두께에 의존하지 않고 무질서한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 각 재료의 확산계수와 일정시점에서의 흡수율을 구하기 위해 표준시험편(traveller specimen)을 사용하였다. 그러나 표준시험편 의 흡수율은 시점의 판단 근거로만 사용되었으며, 시험 전 해당 시편에

- 13 -

대하여 개별 흡수율을 측정함으로서 표준시험편과의 흡수율을 비교, 확 인 하였다.



Fig. 6 Moisture absorption of 1.5 mm diameter glass/polymer rods in deionised water length dependence.

연구에 사용된 시험 값은 해당 시편 흡수율의 평균값을 사용하였다. 아래에 흡수율 측정 및 흡습조건을 위해 몇 가지 조건을 정리하였다.

(1) 시편은 그 무게가 일정한 값이 될 때까지 50±2℃ 오븐에서 사전 건조하였다. 일정한 간격(일반적 24시간)으로 오븐에서 꺼내어 데시게 이터에서 상온까지 냉각 하였다. 무게 측정 후, 시편을 오븐에서 재 건 조 하여 무게가 일정해 질 때까지 반복하여 최초 무게로 사용하였다.
(2) 장시간의 흡습처리 과정에서 나타날 수 있는 결함 발생 가능성을 줄이기 위해 표준시편을 사용하여 흡습시점을 결정하였다. 선정된 흡습 시점에서 시험 전 각각의 시편에 대해 0.1mg 까지 무게를 측정하여 흡 습율을 구한 후, 평균값을 초기값으로 사용하였다.

- 14 -

(3) 시편은 80℃±2 항온수조에 침지되었다.

(4) 흡습온도에서 열적열화를 확인하기 위하여 각 시편에 대하여 80℃
건조오븐에서 50일간 건조시킨 후, 그 건조율 및 전단강도를 측정하였
으나 열적열화는 발생하지 않았다.(3장 참조)

(5) 흡수처리 초반의 상승률이 상당히 빠르므로 첫째 날은 최소 하루
3-4회, 둘째 날 부터는 2회, 둘째 주부터는 최소 1회 이상 무게를 측
정하여 그 흡수율을 구하였다.

(6) 시험에 사용한 물은 증류수를 사용하였으며, 해수의 경우 염수를 제조하지 않고 바닷물을 여과지에 걸러서 사용하였다.

(7) 흡수율 측정을 위한 표준시험편은 시점의 판단 근거로만 사용을 하고, 시험 값에 사용되는 흡수율은 해당시편 흡수율의 평균값을 사용 하였다.

- 15 -

3. 연구결과 및 고찰

3.1 수분흡수에 따른 복합재료 라미네이트의 기계적 특성 연구

3.1.1 연구목적 및 배경

본 연구의 초점은 다양한 분야에서 사용되는 복합재료 라미네이트 구조 물에서 수분 혹은 습기에 의해 나타나는 성능저하에 대한 본질을 이해하 는데 있다. 복합재료가 다습한 공기 중이나 수 환경에 노출 되었을 때 고 분자 기지 복합재료는 기지를 통한 확산에 의하여 흡습된다.9) 수분의 흡 수는 매트릭스 수지의 자유체적내로 물 분자의 확산, micro, macro void에 서의 모세관현상에 의한 침투로 이루어지며, 확산속도와 양은 수분의 온 도, 시험편의 표면적과 질량의 비율, 수지의 특성에 따라 다르고, 계면접착 의 정도에 따라 다르다. 그리고 고분자의 가교밀도와 구조, 고분자와 수분 분자의 친화력, 분자 사슬 간에 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와 밀 접한 관계가 있다. 많은 수분의 흡수는 섬유에 인장응력을 발생시켜 섬유 와 수지계면의 분리 및 섬유파괴와 같은 영구손상을 일으킬 수 있다. 오랜 기간 혹은 짧은 기간의 수용환경에서의 노출은 섬유강화복합재료의 화학 적, 물리적물성의 비가역적(irreversible) 변화를 야기한다. Fig. 7에 에폭 시 라미네이트의 단면을 광학혂미경의 배율을 달리하여 관찰한 결과를 나 타내었다. 사진으로부터 수지부분과 섬유, 수지와 섬유간의 계면을 잘 관 찰할 수 있으며 이를 통하여 Fig. 8에 섬유강화 복합재료에서 수분 침투의 가능 경로를 도식하였다. 수지 내에 흡수된 수분은 두 가지 형태로 존재 할 수 있는데, 수지와의 화학적 결합을 하거나 자유체적에 확산되어 화학 적으로 결합하지는 않고 건조 시 다시 빠져 나옴으로써 수지의 기계적 성 질에는 변화를 주지 않는 수분으로 존재한다.

- 16 -





(b)



(c)

(d)

Fig. 7 Cross-section of glass/epoxy laminate by optical microscopy; magnification (a) 25x (b) 50x (c) 100x (d) 200x





- 17 -

강성과 강도의 감소와 열역학적거동의 변화는 때때로 흡수된 수분의 양 과 직접적으로 연관될 수 있다. 흡수된 수분의 양이 물성 변화에 큰 인자 임을 알 수 있다. 따라서 흡수율과 확산계수에 직접적인 영향을 미치는 수 지의 구조는 복합재료라미네이트의 흡습을 논함에 있어서 매우 중요한 인 자이며, 따라서 수지구조에 따라 중요한 물리적 특성차이를 보일 것이다. 고분자 수지에 따른 흡수거동을 관찰하기 위해 125℃, 177℃ 경화용 유리 섬유/에폭시 프리프레그와 125℃, 177℃ 경화용 카본/에폭시 프리프레그 를 사용하여 오토클레이브에서 경화한 후 시편을 제작하였다. 시험편은 80℃온도의 증류수 환경에 침지하여 100일 이상 유지하였으며, 각 시편에 대한 흡습율을 주기적으로 관찰하였다. 각 시편에 대하여 상온에서 물리적 성질(수지함유량, 섬유함유량, 밀도)과 열분석에 의한 유리전이온도 및 열 적거동을 측정하고, 기계적강도로서 인장강도 및 전단강도를 측정하였다. 각각의 강도는 100일 이상 노출시키면서 표준시편이 일정 흡수율이 되는 시점에 시험을 하였고, 모든 시편에 대해 최소 4주내 1회 시험을 하였다. 유리섬유 및 탄소섬유 보강재를 사용한 복합소재 라미네이트를 시험함으 로서 보강재 차이가 수분흡수에 미치는 영향을 평가하였으며, 126℃ 경화 용 및 177℃ 경화용 프리프레그를 사용하여 라미네이트를 시험함으로써 수지차이에 의한 영향을 관찰하였다. 강도회복은 흡수경로에 대한 증명으 로 매우 중요한 정보를 제공해 줄 수 있다. 강도회복의 여부는 가역 혹은 비가역 반응인가로 나타낼 수 있으며, 이는 흡수거동에 대한 중요한 단서 를 제공해준다. 흡습 후의 시험과 해당 흡수시점에서 건조시킨 후 강도 회 복정도에 대한 시험 결과를 분석함으로서, 비가역적 특성에 대하여 알아보 았다. 또한 각 파단면에 대하여 파단형상을 관찰하여 수지의 팽윤 및 건조 에 의한 그 재료의 수축현상을 확인하고, 보강재와 수지와의 계면거동을 파악하였다. 이러한 연구를 통하여 라미네이트의 물성변화에 있어 수분의 영향을 고찰하고자 하였다.

- 18 -

3.1.2.1 시험재료

시편제작을 위한 에폭시 프리프레그는 일방향성 섬유나 혹은 제직된 섬유 (glass, carbon, aramid fiber fabric)에 점성 또는 점탄성 성질을 갖는 에폭시수지를 미리 함침 시킨 재료이다. 강화재료로서 사용되는 섬 유직조물과 고분자수지의 함유비율은 약 60% 대 40% 정도이다. 사용된 수지와 경화제의 분자구조에 따라 광범위한 기계적 강도를 얻을 수 있으 며, 다양한 경화 조건이 사용된다. 따라서 특정 용도에 따라 고분자 수 지의 성분 및 그 구성 비율이 다르게 설계되어 있다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 미국 보잉사의 인증규격인 BMS8-79, 8-139에 등재된 Cytec사의 유리 섬유/ 에폭시 프리프레그와 8-168 및 8-276 에 등재되어 있는 Toray 사의 탄소섬유/ 에폭시 프리프레그를 사용하였으며, Table 1, Table 2 와 Table 3 에 각각의 제원과 특성을 나타내었다.

		Curing	Resin
Specimen ID	Matrix/Reinforcement	Temp.	content
		(°C)	(%)
CE/PW/125°C curing	Epoxy/Carbon fiber	125	36
GE/7781/125℃ curing	Epoxy/Glass fiber 7781	125	36
GE/220/125℃ curing	Epoxy/Glass fiber 220	125	42
GE/7781/177℃ curing	Epoxy/Glass fiber 7781	177	36
GE/220/177℃ curing	Epoxy/Glass fiber 220	177	42
CE/PW/177℃ curing, RC 36%	Epoxy/Carbon fiber	177	36
CE/PW/177°C curing, RC 42%	Epoxy/Carbon fiber	177	42

Table 1 Designations of the specimens

- 19 -

	Glass prepreg			
Test Item	125℃ curing system		177℃ curing system	
	style7781	style220	style7781	style220
Tensile strength(MPa)	530	402	441	401
Tensile modulus(GPa)	23	21	21	19
Comp. strength(MPa)	543	471	462	453
Comp. modulus(GPa)	27	19	26	25
Resin content(%)	36	42	36	42
Gel time(min)	4	4	3	3

Table 2 Properties of glass/epoxy prepreg

Table 3 Properties of carbon/epoxy prepreg

	Carbon prepreg			
Test Item	125℃ curing system	177℃ curing system		
	Plain weave	Plain weave	Plain weave	
Tensile strength(MPa)	855	1981	1827	
Tensile modulus(GPa)	66	134	128	
Comp. strength(MPa)	579	2015	1927	
Comp. modulus(GPa)	55	144	139	
Resin content(%)	36	36	42	
Gel time(min)	4	4	4	

상기 시험재료의 선택의 기준은 크게 유리섬유 보강재와 탄소섬유 보 강재로 구분하여, 각 보강재에 대해서 수지망상구조에 있어 큰 차이를 보이는 125℃ 경화용 에폭시 프리프레그와 177℃ 경화용 에폭시 프리프 레그로 하였다. 또한 수지함유량에 대한 차이를 확인하기위해 각 프리프 레그에 대해 수지함유량이 35%와 42%인 에폭시 프리프레그를 선택하

- 20 -

였다.

3.1.2.2 시험장비

Fig. 9에는 본 실험에 사용된 오토클레이브를 나타내었으며, 내경 1m x 2m 크기로 최고온도 260℃ 와 28MPa의 압력을 가할 수 있다.



Fig. 9 The real shape and control panel of the used autoclave for laminate and sandwich panel process.

Table 4에는 본 연구에 사용된 오토클레이브의 상세 제원을 나타내었다.

Item	Specification
Purpose of Use	Manufacture of composite
Electric power	440V x 80kW
External shape of tank	0.9m x 1.8m(inner)/2.1m x 4.8m(outer)
Use pressure	28MPa
Inner temperature	RT ~ 260℃
Inner rotating fan	440V x 80kW
Electric heater	3C x 440V x 80kW
Air compressor	15HP x 1028L/hr
Vacuum pump	1 HP x 1.75kW

Table 4 The specification of the autoclave that used in this experiment

- 21 -

3.1.2.3 시편성형

본 실험에서 사용된 경화조건은 Fig. 10, Fig. 11에서와 같은 경화 사이클에 의한 온도 및 압력조건을 적용하였다.



Fig. 10 Autoclave cure cycle for CE125 and GE125 panels.



Fig. 11 Autoclave cure cycle for CE177 andGE177 panels.

- 22 -

Fig. 3-12은 인장 및 전단시험용 시편제작을 위한 적층 과정을 나타 낸다.



Fig. 12 Lay-up for laminate specimen.

Table 5에 시험용 laminate pannel을 제작하기 위한 프리프레그의 적 용량을 표시하였다.

Test Item	BMS8-79	BMS8-139	BMS8-168	BMS8-276
Material type	glass/epoxy	glass/epoxy	carbon/epoxy	carbon/epoxy
Curing Temp	127℃	177℃	127°C	177℃
Tensile strength	10	10	14	14
Flexural and				
Interlaminar shear	14	14	14	14
strength				

Table 5 Staking requirements for testing, laminate properties

오토클레이브에서 성형된 각 판넬은 Fig. 13에서와 같이 다이아몬드 가공기에서 절단 후, 규격에 맞도록 밀링가공을 하였다. Fig. 14의 (a)는 인장시험용¹¹⁾ 시편, (b)는 전단강도용¹²⁾ 시편 형상을 보여주고 있다. 전단강도 및 굴곡강도 시편은 다이아몬도 컷팅기에서 가공하였다.

- 23 -



Fig. 13 Cutting process of laminate.

Fig. 14에 Fig. 12, 13의 과정을 통하여 제작된 인장강도, 압축강도 및 전단강도 시험편을 나타내었다.



(a)



- 24 -


(c)

(d)

Fig. 14 Shapes of the manufactured specimens; (a)Tensile specimen for glass laminate (b) Tensile specimen for carbon laminate (c) ILSS specimen for glass laminate (d) ILSS specimen for carbon laminate.

3.1.2.4 비파괴 시험

복합재료 시편은 오토클레이브 경화 사이클이 완료된 후에 결함 발생 여부를 확인할 수 있다. 성형과정 및 경화 과정 중에 공기나 불순물 등 의 층간 혼입이나 접착불량과 같은 내부 결함의 발생 여부를 검사하기 위하여 비파괴 검사를 실시하였다. 비파괴 검사법에는 초음파 탐상법, 적외선 시험법, 음향방출법 등이 있으며, 이들은 내부결함의 여부를 판 독할 수 있을 뿐만 아니라 결함의 위치와 크기, 적층된 재료 층사이의 접착상태, 수지의 유동형태 등도 관찰할 수 있어 항공기 구조물과 같이 결함의 존재 여부를 반드시 확인해야 하는 경우에 필수적인 재료 시험법 이다.¹³) 본 실험에서는 이 중에서 초음파 탐상법 중 C-scan을 사용하 여 성형이 완료된 시편의 결함 상태를 검사하였다. Fig. 15에는 본 실험 에 사용한 C-scan 의 모습을 나타낸 것으로, A-scan(국소부분)과 B-scan(단면)에서는 재료의 내부 결함이 시편의 두께 방향으로 나타내 는데 반하여 사용한 C-scan 에서는 평면으로 나타내 컴퓨터에서 그래픽 으로 표시되도록 설정되었다.

- 25 -



Fig. 15 The shape of C-scan.

C-scan 검사를 하기 위해서는 미리 판넬의 가장자리 부분에 약간의 결함 을 만든 후 작업을 수행하였고, 시편 가공을 수행하기 전에 평판의 원판 사 이즈를 이용하여 C-scan 검사를 수행하였다. 결함 분석에 사용된 방법은 육안검사와 Coin detection, 그리고 NDT(C-scan) 검사를 사용하였으며, 그 결과 시편제작용 판넬 모두 결함이 없었다. Fig. 16에서는 각 판넬의 C-scan 검사 결과를 보여주고 있다.



Fig. 16 The result of NDT.

- 26 -

3.1.2.5 시험방법

인장강도 및 탄성률은 ASTM D638 시험법, 전단강도는ASTM D2344 시험법을 참고하였고, 강도 시험에 적용된 cross head speed는 1.27mm/min였다.

3.1.2.6 흡습환경 및 사용 장비

본 시험에서는 먼저, 섬유강화복합재료의 다양한 온도에서의 수분흡수 거동을 관찰하기 위해 25℃, 60℃, 80℃의 온도가 설정되었다. 먼저, 설 정된 온도에 의한 열화 여부를 확인하기 위하여 본 연구에서 사용된 라 미네이트 복합재료 시편을 세 가지 온도 중 가장 높은 80℃ 온도의 건 조기에서 50일간 노출 후, 물성변화를 관찰하였으며 이를 통하여 80℃ 의 온도에 의한 열화가 나타나지 않는 것을 알 수 있었다. 실제 강도 값 은 약간의 증가를 나타냈는데 이는 그 재료의 상온노출 시 함유된 수분 의 건조로 인한 강도회복의 결과로 보이며, 따라서 그 재료의 열화에 의 한 강도하락은 나타나지 않았다고 판단하였다.

복합재료 라미네이트의 수 환경 조건에 따른 수분흡수거동을 관찰하기 위하여 증류수와 해수 환경을 조성하였으며, 시험에 사용된 물은 1주일 간격으로 교체해 주었다. 본 시험에서의 수 환경을 조성하기 위하여 두 챔버에서 각각 온도조절이 가능한 항온수조(KE/SE-CT-02, 석산엔지 니어링)가 사용되었고, 이를 Fig. 17에 나타내었다. 본 시험에서는 앞서 밝힌 바와 같이 라미네이트 복합재료 내부의 수분 침투에 의한 무게 증 가에 의해 흡습율을 판단하였다. 그 재료의 수분흡수율을 관찰하기 위하 여 분석용 전자저울(0.01mg, BP210 D, SARTORIUS)이 사용되었다. 각 시편별로 ASTM D570를 근거로 제작된 흡습모니터링 시편이 사용되었 다. 흡수율 측정을 위한 표준시험편은 시점의 판단 근거로만 사용을 하 고, 시험값에 사용되는 흡수율은 해당시편 흡습율의 평균값을 사용하였 다.

- 27 -



Fig. 17 Water bath used at immersing composite specimens.

3.1.3 실험결과 및 고찰

3.1.3.1 각 시편별 수분흡수 거동

Table 3-1에서 제시한 7가지 재료로서 제작된 라미네이트 시험편들에 대하여 약 200일 동안 80℃의 수 환경에 침지시킨 후, 그 수분흡수 거 동을 주기적으로 관찰하였다. 시험 초기에는 재료 내부의 수분 침투 속 도가 상당히 빠르므로 10일 동안은 수분흡수율을 매일 측정하였고, 그 이후로는 점차 측정주기를 늘이면서 각 시편들의 흡습 거동을 모니터링 하였다. Fig. 3-12에 7가지 시편들에 대한 침지시간별 흡습율 거동을 나타내었다. 그 거동을 고찰한 결과, 모든 시편에서 침지 한 후 약 10일 까지는 급격한 수분흡수율의 증가, 10일 이후에는 완만한 증가를 확인할 수 있었다. 이를 통하여 이 결과는 이론적 배경에서 설명하였던 Fick의 확산법칙을 잘 따르고 있으며, 그 포화수분흡수율은 전 시험편에 대해 큰 차이를 보이고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 이유를 분석 하기 위하여 3.2.1의 시험재료에서 나타내었던 각 시험편의 특징 중 수 지함유량과의 연관성을 고찰하였고, 그 결과 수지함유량이 큰 시편이 보 다 높은 수분흡수율을 나타내었다. 이는 라미네이트 복합재료에서의 수 분에 의한 수분의 침투/ 확산 정도는 그 재료를 구성하고 있는 수지의

- 28 -

양과 밀접한 관련이 있다는 것을 알 수 있다. 마지막으로 Fig. 18을 보 면 4가지 종류의 시험편은 약 1~2%, 3가지 종류의 시험편은 약2.5~ 4.5%의 포화흡수율을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 두 가지 그룹의 수 지의 종류 및 경화온도의 차이에 의한 것으로 두 그룹간의 고분자 망상 구조로서 설명할 수 있다. 즉, 고밀도 망상구조로 결합된 라미네이트 복 합재료 일수록 수 환경에서 보다 우수한 내 흡습 특성을 나타낸다고 할 수 있다. 서론에서 언급된 바와 같이 우선 예상 가능한 흡습거동을 가정 하였으며, 이를 증명하기위해 다양한 조건의 시편들을 설계하였다. 이러 한 다양한 시편으로서 관찰된 각 특성들의 결과를 분석하여 흡습거동과 물성변화 등에 대한 자세한 내용을 나타내고자 한다.



Fig. 18 Water absorption behaviors of the specimens.

- 29 -

3.1.3.2 온도에 따른 수분흡수 거동

섬유강화복합재료 라미네이트는 수 환경의 온도에 따라 그 수분흡수거 동이 크게 차이가 난다.¹⁴⁾ 따라서 본 장에서는 수분흡수율이 비교적 높 은 CE/PW/125℃ curing, GE/7781/125℃ curing의 두 가지 시험편에 대 하여 온도에 따른 수분흡수율을 비교하였다. 두 가지 시편의 강화재로서 는 각각 카본섬유와 유리섬유가 사용되었다. 또한, 두 시험편의 기지재 는 에폭시수지, 수지함유량은 36%, 경화온도는 125℃로서 강화재 이외 의 조건은 모두 동일하게 적용되었다. Fig. 19에 두 가지 시편을 25℃, 60℃, 80℃의 환경챔버에 약 200일 동안 침지시킨 후 그 거동을 나타내 었다. 두 시험편에 거의 유사한 경향을 확인할 수 있었으며 80℃의 경우 다른 온도에 비해 확연히 확산속도가 빠름을 알 수 있었다. 따라서 그 정도를 파악하기 위해 확산계수를 구하여 Table 6에 나타내었다. 구해진 확산계수를 통해서 온도에 따른 라미네이트 복합재료 내부에 확산되는 수분의 정도를 확인할 수 있었다.



Fig. 19 Moisture absorption behaviors of the specimens.

- 30 -

Specimen ID	Diffusion Coefficient
Epoxy/Carbon PW type 125°C curing (80°C)	4.92925E-7
Epoxy/Carbon PW type 125℃ curing (60℃)	5.97687E-8
Epoxy/Carbon PW type 125° curing (25°)	2.26343E-8
Epoxy/Glass 7781 type 125℃ curing (80℃)	5.20852E-7
Epoxy/Glass 7781 type 125℃ curing (60℃)	6.09585E-8
Epoxy/Glass 7781 type 125℃ curing (25℃)	2.70926E-8

Table 6 Diffusion coefficient & the used data of the specimens

3.1.3.3 흡습에 의한 인장강도 특성

복합재료 라미네이트의 흡습 시, 물 분자는 고분자 수지의 유리전이온도 (Tg)를 낮추며 강도를 하락시킬 수 있다. 고분자 수지는 긴 사슬로 얼키 고설켜 있는 네트워크 구조를 가지고 있으며, 고분자 사슬 (polymer chain) 간에 분자간의 인력, 즉 반데르왈스 힘(van der waals force)이나 극성적인 힘이 작용하고 있다. 그 반데르왈스 힘은 플루오르, 산소, 질소처 럼 전기 음성도가 크고 비공유 전자쌍을 가진 원자가 수소와 공유결합을 하고 있을 때, 부분 양전하를 가진 수소와 다른 분자 중의 전하를 가진 원 자 사이에 작용하는 인력을 말하며 물(H₂O)이 그 대표적인 예이다. 이런 가운데 물 분자는 고분자 사슬과 사슬 사이에 확산에 의해 침투되어 들어 가게 된다. 이 저분자의 엉성한 형태가 고분자 사슬 사이에 약간의 3차원 적인 공간을 만들고 이 공간에서 같은 환경에서 단일 결합의 자유회전에 의한 운동성을 증가 시키게 된다. 이 운동성이 고분자 수지에 유연성을 부 여하게 되고, 분자간의 결합에 영향을 미치게 됨으로서 유리전이온도가 낮 아지고, 강도가 떨어지는 원인으로 작용한다. 유리섬유가 수분과 접촉하면 유리섬유의 알칼리 성분이 수분의 수소이온과 교환반응에 의해 수분에 용 출되며 이러한 용출현상에 의해 유리섬유는 침식되어진다. 그러나 고분자 재료와의 복합화에 따라 수분과의 직접적인 접촉으로 인한 섬유의 손상을

- 31 -

어느 정도 막을 수 있다고 생각되어지므로 복합재료의 인장강도 감소에 미치는 유리섬유 자체의 인장강도 감소의 영향은 비교적 작다고 생각되어 진다. 이에 반해 유리섬유와 에폭시 수지의 계면은 수분의 침투로 인한 화 학적 손상뿐만 아니라 이로 인한 계면에서의 미소균열 등이 발생되어 그 계면 영역 전체의 손상으로 발전한다.¹⁵⁾ 마지막으로 복합재료에서 탄소섬 유계면과 에폭시 수지와의 접착력을 향상시키기 위해 탄소섬유 표면에 카 르복실기, 카르보닐기, 페놀성 수산기 및 중성수산기 등의 극성기를 도입 시켜 흡착시킨 실란과 강화재의 계면사이에 수분이 침투할 경우, 물 분자 가 실란과 화학적으로 결합되어 그 재료의 유동성을 증가시켜 물성저하가 일어날 가능성이 있다.

본 연구에서는 섬유강화복합재료 라이네이트에의 수분에 의한 물성저하 의 매커니즘을 3가지 Step으로 구분하여 가정하였다. 먼저, Step 1은 복합 재료 라미네이트가 수 환경에 노출되었을 경우 가장 먼저 그 재료의 수지 부에 수분이 침투되어 그 재료의 물성을 저하시킬 것이라는 가정 하에 설 정되었다. 또한, Step 2 와 Step 3는 확산에 의해 섬유강화 라미네이트 재 료의 실란부와 강화재 사이의 계면에 침투한 물 분자가 각각 실란부와의 화학적 결합에 의해 물성저하를 야기할 것이며, 미시적 관점에서의 실란부 와 강화재 계면 사이의 불균일한 계면에 침투하여 그 재료의 팽윤현상 및 물성저하를 야기 할 것이라는 가정 하에 설정되었다. 이와 같은 가정에 의 해 설정된 3가지 매커니즘에 대한 그림을 Fig. 20에 나타내었다. 본 연구 에서 제시한 3가지 가정에 의한 물성저하 매커니즘을 밝히기 위해 보강재, 수지종류 및 경화온도, 수지함량 등이 각각 다른 다양한 시험편들을 제조 하였고, 이들 시험편에 대하여 주기별로 수분에 의한 인장강도의 거동을 관찰하였다.

- 32 -



Fig. 20 The process of moisture absorption in the FRP.

- 33 -

Fig. 21에 7가지 종류의 시험편에 대해 200일간 증류수에 침지한 후, 주 기별 그 인장강도를 관찰한 결과를 나타내었다. 모든 시험편에서 약 30일 동안 급격하게 인장강도가 저하됨을 관찰할 수 있고, 그 후 그 저하되는 정도가 점차 완만해짐을 확인할 수 있다. 이는 각 시험편의 수분흡수율이 30일 동안 급격한 증가를 보였던 수분흡수율 거동 결과에 의한 영향으로 설명할 수 있으며, 라미네이트 복합재료에 침투한 물 분자는 그 재료의 강 도 저하에 직접적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있다.



Fig. 21 Tensile strength behaviors of the specimens by immersion time.

- 34 -

Fig. 21을 통해서 7가지 시편에 대한 전체적인 인장강도의 저하 거동을 확인할 수 있었다. 그 거동은 시편별로 거의 동일한 형태를 나타내고 있었 지만, 몇 가지 요인에 의해 다른 형태의 거동을 나타내는 것을 알 수가 있 었다. 특히, 라미네이트 복합재료의 제조 시에 사용된 에폭시의 종류 및 경화온도에 따라서 그 거동의 차이가 크다는 것을 확인 할 수 있었다. 또 한 강화재의 차이에 따라서 기지재와 강화재 간의 계면 결합력의 차이가 있으므로 그 차이에 의한 인장강도 거동의 차이 또한 고려할 필요가 있다 고 판단되었다. 이와 같은 요인에 의한 더 구체적인 분석은 각각 3.1.3.5장 과 3.1.3.6장의 네트워크구조와 강화재의 차이에 의한 물성저하 거동의 비 교를 통하여 나타내고자 한다. Fig. 22에 흡수기간에 따른 인장강도율과 인장탄성률의 변화를 나타내었다.



Fig. 22 Tensile strength behaviors of the specimens by immersion time.

- 35 -

인장탄성률은 침지기간에 따라 변화하지 않는 것으로 나타났다. 인장탄 성률은 일정거리(strain)로 늘어나기 위해서 필요한 응력(stress)으로 볼 수 있으며, 섬유강화복합재료에서는 보강재의 영향이 절대적이라 할 수 있 다. 또한 흡수 전 수지함유량에 따른 인장탄성률의 크기가 수지함량에 따 라 35%의 경우 20.1 GPa, 42%의 경우 19.5 GPa을 나타내었고, 흡습률에 따라 인장탄성률의 변화는 관찰되지 않았다. 보강재 자체는 수분으로 인한 영향이 미비함을 가정할 때 인장탄성률에 대해서는 흡수가 큰 영향을 주 는 요인은 아니라고 할 수 있으며, 본 논문에서는 탄성률에 대하여는 고려 하지 않았다.

3.1.3.4 건조에 의한 인장강도 회복

3.5.1장에서 흡습에 의한 7가지 시험편의 강도저하 거동에 대해 알아보 았다. 본 장에서는 각 시험편의 흡습율 관찰에서 비교적 흡습율이 높았던 시편인 CE/PW125℃ Curing, GE/7781/125℃ Curing 시편에 대하여 흡습 에 의한 인장강도 저하와 건조에 의한 그 강도 회복 거동에 대해 분석해 보았다. Fig. 23, 24에 두 시편에 대한 인장강도의 저하율 및 회복율 거동 을 보여주고 있다. 두 시험편 모두 그 재료의 수분흡수율이 2.5% 시점 이 전에 대부분의 인장강도 저하가 발생하고, 그 이후에는 완만한 감소 경향 을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 강도저하의 경우에는 2.5% 시점에서의 완 전 건조(80℃의 건조기에서 1일간 건조를 통해 수분이 완전히 제거됨)를 통해 인장강도가 상당히 회복되었음을 알 수 있고, 4.0% 시점에서의 완전 건조를 통해서는 그 인장강도의 회복이 매우 미비한 것을 알 수 있다. 이 를 통해서 복합재료 라미네이트가 그 재료 내부의 수분의 양 혹은 노출 기 간 등으로 관찰할 수 있는 어떤 비가역점을 넘게 되면 그 재료 내부에서는 팽윤현상을 지나, 수분으로 인한 계면파괴가 일어나는 등의 이유로 그 재 료의 물성의 회복이 어렵다는 것을 알 수 있다.

- 36 -



Fig. 23 The behaviors of tensile strength ratio by water absorption/dry(CE/PW/125℃ curing)



Fig. 24 The behaviors of tensile strength ratio by water absorption/dry(GE/7781/125℃ curing)

- 37 -

6장에서 언급할 열분석의 결과를 잠시 언급하면, 수지자체의 시차열량분 석(DSC, differential scanning calorimeter)의 결과로서 4.5%의 수분 흡 수 시 하락한 유리전이온도는 건조 후에는 흡수 전 수준으로 거의 회복됨 을 알 수 있었다. 또한, 강도회복의 관찰결과로서 초기의 대부분 강도하락 과 강도회복은 팽윤현상에 의한 것으로 생각된다. 흡수거동이 팽윤 후 표 면처리제사이의 수분침투를 거쳐 기계적 결합파괴로 이어지기는 하지만 구간별로 구분이 되어 진행되는 것은 아닐 것이며, 3가지의 경로 중 어느 것이 보다 우세할 것인가로 설명되어야 할 것이다. 그리고 두 가지 그래프 에서는 건조에 의해 인장강도가 회복된 구간과 회복이 되지 않은 구간을 나누어 표시하였다. 이 각각의 구간은 본 연구에서 설정한 3가지 물성저하 매커니즘에 의해 설명할 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 가역(reversible)구 간은 흡습에 의한 인장강도의 저하거동과 건조에 의한 회복 거동을 관찰 하여 물성이 회복되는 구간으로 설정하였다. 이 구간은 라미네이트 복합재 료 내부의 수분을 제거함으로서 회복이 가능한 영역이므로 본 연구의 물 성저하 매커니즘 중 수분에 의해 물성이 어느 정도 회복 가능한 Step 1 과 Step 2에 의한 물성저하 구간이라고 생각할 수 있다. 또한, 비가역 (irreversible)구간은 건조에 의해 인장강도의 회복이 이루어지지 않은 구 간으로 볼 수 있다. 본 연구에서 제시한 그 매커니즘의 Step 3 거동인 보 강재 섬유와 수지의 기계적 결합부분의 파괴로 수분의 건조가 되더라도 이미 파괴된 기계적 결합은 재결합이 불가능 한 것으로 생각되므로 불균 일부와 실란부와의 계면부에서의 흡습에 의한 물성저하에 의한 물성저하 구간이라고 할 수 있다.

3.1.3.5 수지종류 및 경화온도의 차이에 의한 인장강도 저하 비교
Fig. 3-15에 나타낸 라미네이트 복합재료의 흡습 매커니즘의 Step 1에
해당하는 매트릭스 수지에 물 분자가 침투함에 따른 물성저하로서 그 수
지의 종류에 따른 물성저하의 차이를 관찰해보기로 하였다. 먼저, 강화재

- 38 -

의 종류에 따라 수지와 강화재 사이의 계면 결합력을 강화시키기 위한 표 면 처리제의 종류 등의 재료적 특성이 많이 상이한 이유로 탄소섬유 그룹 과 유리섬유 그룹으로 나누어서 수지 차이에 의한 인장강도 저하거동에 대하여 알아보았다. Fig. 25, 26에는 두 가지 그룹에 대한 흡습일별 인장 강도의 거동을 나타내었다.



Fig. 25 Decreasing ratio of tensile strength in carbon fiber group by immersion time.

이 결과는 두 수지 사이의 네트워크 구조의 차이로써 설명 할 수 있다. 두 가지 그룹 중 125℃ 경화용 에폭시 프리프레그에 사용된 주요 수지는 이관능기 에폭시(Fig. 27)이며, 177℃ 경화용 에폭시 프리프레그는 다관 능기 에폭시(Fig. 28)가 주요 구성성분으로 알려져 있다.

- 39 -



Fig. 26 Decreasing ratio of tensile strength in glass fiber group by immersion time.

- 40 -

Epoxy Resins



Novolac Type

Glycidyl ethers of phenolic novolacs



Fig. 27 Epoxy resins.

Hardener





그림에서 알 수 있는 바와 같이 이관능기 에폭시는 긴 사슬의 분자 양 끝단에 에폭시기를 가지고 있으며 다관능기 에폭시는 4개의 에폭시 반 응기를 가지고 있음을 볼 수 있다. 경화제와 반응 후 이관능기 에폭시그 룹은 단순한 긴 사슬의 고분자를 생성하고, 다관능기 에폭시그룹은 사슬 과 사슬이 네트워크로 연결된 보다 복잡한 형태의 구조(cross linked

- 41 -



Fig. 29 Polymerization of epoxy resin and hardener.

이와 같은 두 종류의 에폭시 내부에 수분이 침투하였을 경우, Fig. 30 에서 볼 수 있는 바와 같이 물 분자의 침투의 정도에 큰 차이가 나타날 것을 예상할 수 있다. 다 관능기 에폭시의 경우 그 구조가 매우 조밀하 여 이 관능기 에폭시에 비하여 물 분자의 침투가 힘들고, 그에 따라 상 대적으로 확산계수도 낮다고 생각할 수 있다. 이와 같은 결과는 수 환경 에서의 재료의 저항성을 높이기 위해서는 복합재료 라미네이트를 이루는 수지부가 강한 고분자 망상구조를 가지게 하는 것이 유리함을 알 수 있 다.

- 42 -



 Attack by Water Molecules to Polymer Chain

 Image: Constraint of the second se

Fig. 30 Cross-linking reaction of linear polymer chain and multi functional chain.

3.1.3.6 보강재 차이에 의한 인장강도 저하 비교

- 43 -

1.5.3에서의 결과를 통해서 복합재료 라미네이트가 수분이 노출될 경우, 각 재료의 매트릭스 수지부의 망상구조에 따라서 그 재료의 수분환경에서 의 저항성에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 이번 장에서는 수분 에 의한 물성저하 매커니즘 Step 2와 Step 3(실란부와 강화재의 계면에의 수분 침투에 의한 물성저하)에 의해 실란부와 강화재 사이의 계면에 수분 이 침투하였을 경우에 보강재 차이에 따라 나타나는 각각의 계면 성질에 따라 어떤 특성을 나타내는지에 초점을 맞추어 관찰하였다.

보강재 차이에 의한 인장강도 저하의 차이를 알아보기 위해서 각각 카 본섬유, 유리섬유의 보강재가 사용되었으며 그 이외의 조건은 모두 동일한 두 가지 시편(각각 CE/PW/125℃ Curing, GE/7781/125℃ Curing)에 대해 수 환경에서의 수분흡수율 주기별 인장강도의 저하 거동과 건조 후의 그 강도의 회복거동을 비교 · 분석하였다. 먼저, 복합재료 라미네이트에 수분 이 흡수될 경우의 그 재료 내부 변화를 알아보기 위하여 물 분자에 의한 그 재료의 팽윤 현상과 건조에 의한 팽윤현상의 회복을 관찰하였다. Fig. 31은 두 가지 종류의 시험편에 대한 각 수분흡수율 시점별 팽윤속도 (Swelling rate)를 측정한 결과이다. 이를 통하여 두 시험편 모두 수분흡 수율이 증가함에 따라서 팽윤현상의 정도가 심해지며, 4.5% 시점에서 완 전건조를 통해 그 재료 내부에 존재하던 물 분자의 완전히 제거되었을 경 우에는 팽윤현상이 상당히 회복되는 것을 알 수 있다. 유리섬유 보강재가 탄소섬유 보강재에 비하여 보다 높은 팽윤율을 나타내고 있다. 보강재는 수지와의 결합을 용이하기 위한 각각의 표면처리를 하게 되는데 이러한 표면처리의 차이에 의해 팽윤율이 보다 높아진 원인으로 생각할 수 있다. 좀 더 구체적인 사항은 강도저하 및 강도회복 부분에서 다시 다루기로 하 겠다. 앞서 두 시편 내부에 수분흡수율이 증가함에 따라서 그 재료의 팽 윤현상이 심화됨을 확인할 수 있었다. 흡습에 의한 발생한 그 재료의 팽윤 현상이 그 재료의 인장강도에 미치는 영향을 알아보기 위해 각 수분흡수 율 주기별로 인장강도를 측정하였고, 그 거동을 관찰하였다. Fig. 32에 수

- 44 -

분의 흡습/ 건조에 의한 인장강도의 저하율에 대해 관찰한 결과를 나타내 었다.



Fig. 32 Decrease rate of tensile strength of the specimens.

- 45 -

이를 통해서 두 가지 종류의 시험편에서는 각 수분흡수율 시점별로 거의 유사한 정도의 인장강도 저하가 나타났다는 것을 알 수 있다. 또한, 2.5 % 건조 후 인장강도의 감소율을 보면 건조를 통해 그 재료 내부에 존재하던 수분을 완전히 제거하였음에도 그 인장강도의 회복이 완전히 이루어 지지 않았음을 알 수 있다. 이는 1.5.2장에서 설명한 바와 같이 본 연구의 물성 저하 매커니즘의 각각 Step 1(에폭시 수지와 물 분자의 극성결합)과 Step 2(실란부와 물 분자의 극성결합)의 물성저하는 물 분자의 제거에 의해 회 복이 되며, Step 3의 실란부와 섬유 사이의 불균일한 계면의 물성저하는 물 분자의 제거에 의해서는 그 회복이 이루어 지지 않는 이유 때문이라고 생각된다. 마지막으로 두 시편에서의 2.5% 시점에서 건조시의 회복율은 상당히 차이가 나는 것을 관찰할 수 있었다. 흡습에 의해 침투한 수분의 제거에 의해 회복이 불가능한 부분은 앞서 설명한 바와 같이 Step 3(실란 부와 섬유 사이의 불균일한 계면부에서의 기계적 결합파괴)이기 때문에 건조에 의한 두 시험편 사이의 회복율의 차이는 두 재료의 계면결합력 차 이에 의한 것으로 생각된다. 두 시험편의 인장 및 팽윤 거동에 대한 관찰 을 통해서 흡습에 의해 라미네이트 복합재료에 침투한 물 분자는 그 재료 를 팽윤 시키고, 그 결과 인장강도의 저하가 나타남을 알 수 있었다. 또한, 두 재료의 인장강도의 저하에 대하여 비교한 결과, 강화재 및 그 재료의 계면 특성에 의한 그 거동의 차이는 미비한 것을 알 수 있었다. 하지만 두 시험편의 2.5% 시점에서의 건조에 의한 회복 정도는 크게 차이가 나는 것 을 알 수 있었다. 이 결과는 전술한 바와 같이 두 시편의 계면 결합력 차이 가 주된 이유라고 생각된다. 그러므로 표면처리의 결합력에 대해서 살펴보 는 것이 필요하다. 강화섬유와 고분자 매트릭스로 구성된 복합재료는 이종 재료 간의 계면 상호작용과 접착력이 재료의 성능과 기능에 큰 영향을 미 친다. 표면처리에 의한 섬유개질 및 계면층 제어는 우수한 복합재료를 제 조하는데 있어 매우 중요하며, 그 강화섬유의 특성과 표면처리의 종류에 따라서 그 재료의 성질은 매우 큰 차이를 나타낼 수 있다. 탄소섬유 계열,

- 46 -

유리섬유 계열의 복합재료 라미네이트에 사용되는 일반적인 계면처리 방 식에 대해 알아봄으로써 강화재에 따라서 인장강도의 회복율이 다른 원인 을 분석해 보고자 하였다. 먼저, 탄소섬유강화복합재료(CFFR), 유리섬유 강화복합재료(GFRP)에 사용된 각각의 강화재는 탄소원자를 가지는 유기 재료인가, 탄소 원자를 가지지 않는 무기재료인가에 따라 나뉠 수 있다. 탄소섬유 강화 복합재료는 유기재료이기 때문에 탄소원자끼리 결합을 형 성할 수 있으며, 복합재료를 제조하였을 때는 안정한 화합물을 형성할 수 있다. 또한 일반적인 탄소섬유의 산화 표면처리는 접촉표면적을 넓혀줌으 로서 그 계면의 기계적 접착력을 강화시키고 표면의 소수성 (Hydrophobiccity)을 부여하는 효과가 있다. 그 반면, 유리섬유 강화 복합 재료는 무기재료이기 때문에 원자 자체가 전자를 잃어 안정화 하려 하지 않는 특성을 가지고 있다. 따라서 인위적으로 반응을 하기 위한 장치, 즉 실란트 커플링제가 필수적이라고 할 수 있다. 이 커플링제는 무기질 재료 (유리섬유)와 유기재료(매트릭스 수지)를 화학적으로 결합시키는 역할을 담당한다. Table 7에 대표적 커플링제를 나타내었다.

Table 7 Various types of silanes and application(http://www.optc.co.kr)

특 성	용 도
Aminopropyltriethoxy silane (CH3CH2O)3 SiCH2CH2CH2NH2	접착 증진제, 유리섬유, 필러 및 안료의 표면처리 수지 개질제
Aminoethylaminopropyltrimethoxy silane (CH3O)3 SiCH2CH2CH2NHCH2CH2NH2	접착 증진제, 유리섬유, 필러 및 안료의 표면처리 수지 개질제
Aminoalkylfunctional methoxy silane	접착 증진제, 유리섬유, 필러 및 안료의 표면처리 수지 개질제
N-(2-(Vinylbenzylamino)-ethyl)- 3-aminopropyl trimethoxy silane (CH3O)3 Si(CH2)3NH(CH2)2NHCH2	접착증진제, 유리섬유, 필러 및 안료의 표면처리

결론적으로 CFRP는 선천적으로 GFRP에 비해 높은 계면결합력을 가

- 47 -

지는 재료이라고 할 수 있다. 따라서 앞서 볼 수 있었던 결과(2.5% 시 점에서의 건조에 의한 회복율이 CFRP의 경우가 GFRP에 비해서 높았 음)는 2.5% 흡습율 시점에서 두 시편 모두 그 만큼의 수분을 함유하고 있었지만, 계면결합력이 우수한 CFRP 시편의 경우 상대적으로 흡습에 의한 계면파괴가 적게 일어났기 때문이라고 생각할 수 있다.

3.1.3.7 흡습 및 건조에 의한 전단강도 특성

복합재료의 기계적 특성은 매트릭스 수지와 강화재 사이의 계면결합력 에 크게 의존한다. 따라서 복합재료 라미네이트의 흡습에 의한 물성저하 를 관찰하기 위해서는 앞서 3.5장에서 다룬 인장강도 특성과 함께 라미 네이트의 층과 층 사이의 층간 결합력을 테스트하는 전단강도 특성 또한 반드시 연구가 필요한 부분이다. 따라서 본 장에서는 복합재료의 계면 결합력을 측정하는 데에 사용되는 Short-Beam Shear Test를 이용하여 장시간 흡습/ 흡습 후 건조된 라미네이트 복합재료의 전단강도 (ILSS, Inter Laminar Shear Strength)를 관찰하였다.

ILSS에 의한 라미네이트 복합재료의 전단강도를 테스트하는 방법을 Fig. 33에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 3축 응력이 복합 재료 라미네이트에 작용하면 그 재료의 상부는 압축하중을, 하부는 인장 하중을 받게 된다. 이와 같은 복합적 하중을 받은 재료의 중앙부에서는 그 재료의 층간 결합력 이상의 하중이 작용하여 층과 층이 전단되게 된 다.

본 장에서는 본 연구에 사용된 7가지 시편을 대상으로 강화재별 (Carbon fiber/ Glass fiber)로 분류하여 흡습 및 건조에 의한 전단강도 의 특성을 관찰해 보았다.

- 48 -



Fig. 33 Schematic diagram of ILLS test.

① 탄소섬유 보강재 시험편의 전단강도 특성

본 연구에 사용된 3가지 종류의 탄소섬유 보강재 시험편에 대하여 침지 기간별 전단강도 시험을 실시하였고, Fig. 34에 그 결과를 본래 강도값의 비율로서 나타내었다. 그림을 통해서 이관능기의 네트워크 구조를 가지는 125℃용 에폭시를 사용한 시편의 경우, 다관능기의 강한 네트워크 구조를 이루고 있는 177℃ 에폭시 시편에 비해 침지 주기별로 강도 하락이 월등 히 크다는 것을 알 수 있다. 이 경향은 인장강도의 거동에서 파악할 수 있 었던 강도저하 매커니즘과 일맥상통하는 결과로서 수 환경에서의 탄소섬 유강화복합재료의 층간 결합력 또한 강한 네트워크 구조를 가지고 있는 라미네이트 복합재료의 경우가 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

- 49 -



Fig. 34 ILSS behaviors in carbon/epoxy specimens.

② 유리섬유 보강재 시험편의 전단강도 특성

유리섬유 보강재 시험편들에 대해서 침지기간별 전단강도 시험을 실시 하였고, Fig. 35에 그 결과를 본래 강도값의 비율로서 나타내었다. 이 결과 도 앞서 분석한 탄소섬유 보강재 시험편의 경우와 동일하게 강한 네트워 크 구조를 가지고 있는 177℃에폭시가 사용된 시편의 경우가 전단강도의 저하율이 낮은 것을 알 수 있다. 하지만 그 차이가 탄소섬유 보강재의 경 우보다 현저히 작아진 것을 볼 수 있고, 특정 시점에서는 강한 네트워크 구조를 가지는 시편의 경우가 강도의 하락률이 오히려 더 적은 것을 관찰 할 수 있다. 이는 유리섬유강화복합재료의 흡습에 의한 전단강도의 저하는 섬유와 수지를 연결해주는 실란부와 강화재 사이의 계면에서의 물성저하 가 큰 영향을 나타냄으로서 수지의 망상구조의 차이에 의한 영향은 비교

- 50 -

적 적은 이유 때문이라고 생각된다. 또한, 이 결과는 1.5장에서의 유리섬 유강화복합재료의 인장강도의 거동과는 다소 다른 경향임을 알 수 있다. (그 인장강도 거동은 망상구조에 따라 큰 차이를 나타내고 있음) 이는 인 장강도의 경우, 섬유를 지탱해주는 매트릭스 수지의 성질에 의해서 그 강 도가 크게 결정되기 때문인 것으로 판단된다.



Fig. 35 ILSS behaviors in glass/epoxy specimens.

1.6.1장에서 탄소섬유계의 3가지 시편과 유리섬유계의 4가지 시편의 흡 습에 의한 전단강도 거동에 대하여 알아보았다. 이들 시험편 중 흡습율이 비교적 높은 이유로 1.5.2장에서 흡습/ 건조에 의한 거동을 관찰하였던 CE/PW125℃ Curing, GE/7781/125℃ Curing 두 가지 시편에 대하여 흡

- 51 -

습에 의한 전단강도 저하와 건조에 의한 그 강도 회복 거동에 대해 분석해 보았다.

Fig. 36, 37에 두 시편에 대한 전단강도의 저하율 및 회복율 거동을 보 여주고 있다. 두 시편의 강도저하 및 회복 거동은 초기에 급격한 강도저하 및 회복, 시간이 경과할수록 완만한 강도저하 및 회복을 나타내는 흡습에 의한 인장강도의 저하 및 회복 거동과 유사한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다.



Fig. 36 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in carbon/epoxy, 125℃ curing system.

- 52 -



Fig. 37 The behaviors of ILSS ratio by moisture absorption/dry in glass/epoxy, 125°C curing system.

3.1.3.8 파면 및 횡단면 해석

수분흡수에 의한 라미네이트 시험편의 파단면의 형상을 알아보기 위하 여 CE/PW/125℃Curing, GE/PW/125℃Curing시편에 각각 대해 인장시험 을 실시하였고, 그 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 38, Fig. 39에서는 각각 CE/PW/125℃ Curing, GE/PW/125℃ Curing 시험편 에 대한 침지된 기간별 파단형상을 나타내고 있다. 두 시험편에서 모두 노출된 시간이 증가할수록 파단 된 섬유의 길이가 점차 길어지며, 건조 후에는 다시 파단 된 섬유의 길이가 짧아진 것을 알 수 있다. 이는 수분 환경에 노출되기 전의 라미네이트 시편은 섬유를 지탱하여 주는 매트릭 스 수지가 강화재인 섬유를 강하게 지탱하여 줌으로서 섬유강화복합재료

- 53 -

의 고유한 파괴양상인 취성파괴를 하는 반면, 수분을 다량 흡수한 시편 의 경우는 그 재료에 침투한 다량의 물 분자로 인해 매트릭스 수지가 제 역할을 하지 못해 섬유의 뽑힘현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 수 환경에서 장시간 노출되었던 재료를 건조시킬 경우 수지 내부에 침투 해 있던 물 분자가 제거됨을 통해 수지의 성질이 어느 정도 회복되고, 이를 통하여 섬유의 뽑힘현상이 줄어드는 것을 알 수 있다.



(a) Immersed for 0 days

(b) Immersed for 7 days



(c) Immersed for 61 days(d) Dried for 4 daysFig. 38 SEM photos of fractured specimens. (CE/PW/125℃ curing)

- 54 -



(a) Immersed for 0 days



(b) Immersed for 7 days





(c) Immersed for 61 days(d) Dried for 4 daysFig. 39 SEM photos of fractured specimens. (GE/PW/125℃ curing)

흡습에 따른 라미네이트 복합재료의 내부 형상의 변화를 관찰하기 일정 주기별로 각 종류의 시편을 꺼내어 표면처리 후, 분석용 전자 현미경을 통 하여 그 재료의 횡단면을 관찰하였다. 각 시험편 별 관찰을 통해서 모든 시험편에서의 팽윤현상을 관찰할 수 있었고, 특히 GE/PW/125℃와 CE/PW/125℃시험편에서는 그 재료의 팽윤현상 뿐만 아니라 실란부와 섬 유층의 계면 분리 현상을 잘 관찰할 수 있었으므로 그 관찰 내부형상을 분 석하고자 한다. 또한, 본 장에서는 그 두 가지 시험편 이외에 흡습에 의한 팽윤현상이 가장 확연히 관찰될 수 있을 것이라 생각되는 Hand Lay-up 방식의 시험편 또한 흡습에 의한 횡단면을 관찰함으로서 섬유강화복합재 료의 흡습에 의한 팽윤현상과 그 결과로서 나타나는 재료 내부의 형상변 화에 초점을 맞추어 기술하고자 한다.

- 55 -



Fig. 40 Polisher and microscope for surface examination.

Fig. 41에 흡습 기간별 GE/PW/125℃ Curing 시편의 횡단면 조직을 나타내었다. (a)에서 (d)로 흡습기간이 길어질수록 수지와 섬유의 간격 이 넓어지는 팽윤현상이 발생하는 것을 알 수 있다. 특히 그림(b)에서 나타나기 시작한 수지와 섬유의 계면 사이의 공간은 그림 (c)~(d)로 갈 수록 더 그 넓이가 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해서 앞서 살 펴본 흡습에 의한 기계적 강도의 저하가 수분에 의한 복합재료 라미네이 트의 팽윤현상 및 그로 인한 일어날 수 있는 계면의 분리 현상에 직접적 인 영향을 받는 것임을 알 수 있다.

- 56 -



(a) Before immersion



(b) after immersion 30 days







(d) after immersion 100 days

Fig. 41 Optical microscope photos in the cross section of GE/7781/125℃ Curing specimen.

GE/PW/125℃ Curing 시편에서 복합재료 라미네이트의 수분에 의한 팽윤현상과 그로 인해 나타나는 섬유와 수지의 계면의 변화를 관찰할 수 있었다. CE/PW/125℃ Curing 시편에서는 그 계면 분리현상에 대해서 원인으로 작용하는 크랙에 대해서 정확히 관찰할 수 있었다. Fig. 42에 CE/PW/125℃ Curing 시편에 대한 흡수율 주기별 내부 형상에 대해 나 타내었다. (a)와 (b)는 그 재료의 수분흡수율이 2.5% 시점에서 횡단면 을 관찰한 사진으로 (a)에서는 수지부에, (b)에서는 수지와 섬유의 계면 에 크랙이 발생한 것을 알 수 있다. 여기서 발생한 크랙은 4%의 수분흡

- 57 -

수율 시점에서의 계면분리(delamination) 현상으로 작용함을 알 수 있었 다.



Fig. 42 Cracks and their propergations in CE/PW/125℃ curing specimen.

핸드레이업(Hand Lay-up)공법에 의해 성형된 섬유강화복합재료의 경 우 공정 상 에서는 온도 및 압력의 제어가 불가능하므로 경화 시에 기공 의 발생에 가장 취약할 것이라고 판단된다. 따라서 폴리에스테르/ 유리 섬유 매트를 재료로 하고 핸드레이업 공정에 의해 성형된 시편에 대해 이전 시편과 동일한 수 환경에 침지 시킨 후, 그 내부 형상을 관찰하였 다. 내부 형상의 관찰을 통해서 예상한 바와 같이 수많은 기공을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 시편에 대해서는 하나의 기공에 초점을 맞추어 수 분흡수율 주기별로 그 기공의 직경의 변화를 관찰해 보기로 하였다.

- 58 -

Fig. 43에 각 수분흡수율 주기별 기공의 형상에 대해 나타내었다. (a)~(d)로 갈수록 그 기공의 넓이가 점차 넓어짐을 알 수 있고, 그 직 경은 흡습 전에는 0.128mm에서 1% 시점에서는 0.136까지 변화했다. (a)~(d)의 기간이 단지 3일 이었다는 것을 감안할 때 핸드레이업 공법 에 의한 섬유강화복합재료의 경우 경화 중의 압력 및 온도가 제어가 가 능한 오토클레이브에 의한 복합재료보다 수분에 상당히 취약한 것을 알 수 있다.



Fig. 43 Pit dimension growth according to water absorption ratio; (a) 0.128mm at 0% (b) 0.130mm at 0.11% (c) 0.132mm at 0.22% (d) 0.136mm at 1.0%, specimen prepared by hand layup process with polyester resin/glass roving/glass mat.

- 59 -

3.1.3.9 해수에 의한 복합재의 흡습특성

현재 섬유강화복합재료가 사용되는 환경은 항공·우주 분야를 비롯해서 해양 구조물에 까지 매우 다양하다고 할 수 있다. 특히, 해양 구조물에 사 용되는 섬유강화 복합재료의 경우에는 수분에 직접적인 노출이 되는 경우 가 여타 다른 사용 분야보다 상대적으로 많다. 이러한 직물형 섬유강화 복 합재를 해양구조물에 성공적으로 적용하기 위해서는 해수환경 하에서의 내구성 평가가 요구되며 이를 위해서는 장시간 해수 환경에 실시간으로 노출시키는 시험이 수행되어야 한다. 그러나 실시간 해수 환경시험은 오랜 시간과 많은 비용이 소요될 뿐 아니라 해수환경인자도 매우 불규칙적으로 변하기 때문에 정량적인 시험결과의 분석이 어렵다는 단점이 있다.

본 장에서는 앞서 연구한 담수 환경에서의 실험조건과 동일한 조건인 80℃의 환경챔버에 시험편을 약 1개월간 침지 시켜 그에 따른 수분흡수율 의 거동을 관찰하였고, 담수 환경에서의 그 거동과 비교하였다. 또한, 시험 편들에 대하여 침지 기간별 전단강도의 변화를 관찰하여 해수 환경에서의 그 재료의 기계적 특성 변화에 대하여 고찰하고자 한다.

본 연구에는 7가지 시편 중 유리섬유강화복합재료 그룹인 GE125-7781-36, GE125-220-42, GE177-7781-36, GE177-220-42의 4가지 시편이 사용되었다. 시편은 80℃ 의 해수 환경 에 약 4주간 노출시켰으며 각 주기별 그 재료들에 대한 흡습율에 대하여 모니터링하였다.

Fig. 44, 45에 유리섬유강화복합재료 시편들 중 제조 조건에 따른 분류 인 PW type과 7781 type에 대해 분류하여 그 흡습율을 동일 시점별로 담 수의 결과와 비교하였다. 그림을 통해서 동일 시점별로 담수 환경에서의 수 분흡수가 해수환경에서의 그것보다 더 높은 것으로 나타났다. 이는 해 수 환경에서의 수분의 흡수는 해수 내에 포함되어있는 용존 이온과 이물 질 등으로 인해 물 분자의 클러스터(cluster)가 커짐으로서 재료 내에 그 수분이 침투하는 것을 저해하는 원인에 의한 것으로 판단된다.

- 60 -
또한, 두 타입의 시험편들 모두 해수에서도 177℃ 경화온도에서 제조된 시편의 경우가 125℃에서 제조된 시편보다 수분흡수율이 월등히 적음을 알 수 있다. 이는 177℃의 경화 온도에서 제조된 시편 표면의 강하고 복잡 한 네트워크 구조에 의하여 수분이 흡수되는 정도가 저조하다는 담수에서 의 결과와 동일한 현상으로 볼 수 있으며, 강한 네트워크 구조를 가진 복 합재의 수분에서의 저항특성은 해수환경에서도 동일하게 적용된다는 것을 보여주고 있다.

마지막으로 수 환경(담수/ 해수)의 차이에 의해 나타난 시점별 수분흡수 율의 차이가 125℃에서 경화된 시편들의 경우는 상당히 큰 반면, 177℃에 서 경화된 시편들의 경우는 거의 미비하다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 177℃에서 경화된 시편 그룹의 수분흡수율이 미비한 까닭에 수 환경의 차 이에 의한 영향을 비교적 적게 받았기 때문이라고 생각된다.



Fig. 44 Water content behaviors of glass/ epoxy 7781 type in distilled/ sea water environment.

- 61 -





(1) 확산계수

Table 8은 해수환경에서 침지한 각 시험편별 확산계수를 나타낸 것으 로서, 125℃에서 경화한 시험편이 177℃에서 경화한 시험편에 비해 확 산계수가 큰 것을 알 수 있다. 이는 앞서서 설명한 수분흡수 거동에서의 결과와 일치하는 결과로서 복합재료 라미네이트에서의 수분흡수는 해수 와 담수라는 수 환경에 관계없이 그 재료의 네트워크 구조에 크게 영향 을 받음을 알 수 있다.

- 62 -

Specimen	Dx
Epoxy/Glass 7781 125℃ curing	3.203920E-7
Epoxy/Glass 220 125℃ curing	2.86722E-7
Epoxy/Glass 7781 177℃ curing	9.698E-9
Epoxy/Glass 220 177°C curing	2.23911E-8

Table 8 Diffusion coefficient & used data of the specimens in sea water environment

(2) 강도특성

라미네이트 복합재료의 해수 환경에서의 수분흡수에 따른 강도저하 거 동을 관찰하기 위해 주기별로 4가지 유리섬유강화복합재료에 대하여 ILSS 테스트를 실시하였다. 또한, 이 결과를 초기 강도값의 비율로서 Fig. 46, 47에 나타내었다. 두 가지 type의 그룹에서 동일하게 125℃에 서 경화된 시편의 경우가 177℃에서 경화된 시편 보다 강도저하율이 높 다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 담수에서도 볼 수 있었던 네트워크 구 조 차이에 의한 그 거동의 차이라고 생각할 수 있다. 또한, 이는 수 환 경(담수/ 해수)에 의한 차이로 인해서 수분의 침투/ 확산의 속도는 차이 가 있지만 라미네이트 복합재료의 물성저하 거동에는 크게 영향을 끼치 지 않음을 나타내고 있다.

- 63 -



Fig. 46 Inter laminar shear strength of 7781 type specimens behaviors in sea water.



Fig. 47 Inter laminar sheer strength of 220 type specimens behaviors in sea water

- 64 -

3.1.4 결론

수분의 흡수는 매트릭스 수지의 자유체적내로 물 분자의 확산, micro, macro void에서의 모세관현상에 의한 침투로 이루어지며, 확산속도와 양 은 수분의 온도, 시험편의 표면적과 질량의 비율, 수지의 특성에 따라 다 르고, 계면접착의 정도에 따라 수분흡수율이 다르다. 그리고 고분자의 가 교밀도와 구조, 고분자와 수분분자의 친화력, 분자 사슬 간에 존재하는 -OH(hydroxyl)기의 숫자와 밀접한 관계가 있다. 많은 수분의 흡수는 섬 유에 인장응력을 발생시켜 섬유와 수지계면의 분리 및 섬유파괴와 같은 영구손상을 일으킬 수 있다. 장기간 혹은 단기간의 수용환경에서의 노출은 섬유강화복합재료의 화학적, 물리적물성의 비가역적(irreversible) 변화를 야기한다. 본 연구에서 강도저하의 원인이 되는 수분의 흡습거동으로 1) 수지고분자의 망상구조 사이에 물 분자의 침투 2) 보강재의 표면처리제와 수지와의 결합사이에 물분 자의 확산으로 인한 결합력 약화 3) 수지와 보 강재 섬유의 계면에서의 기계적 결합사이에 수분의 확산으로 가정하였다. 이러한 수분의 거동으로부터 수지계와 섬유계를 달리한 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었으며, Fig. 48의 그래프로서 정리 하였다.

(1) 수지의 가교밀도(crosslinked network structure) 차이는 확산속
도, 강도하락률 및 건조회복율에 영향을 미침을 알 수 있었다. 가교밀
도가 낮을수록 빠른 확산 속도와 강도하락률이 커진다.

(2) 확산에 의한 수지팽윤은 강도하락을 유도하나, 대체로 가역 (reversible)반응으로 볼 수 있으며 수분의 건조로서 강도 회복의 대부 분을 차지한다.

(3) 표면처리제와 고분자간의 결합력은 수분에 의한 열화현상에 있어 중요한 인자로 보인다. 유리섬유의 경우 탄소섬유와 비교해서 초기 시 점부터 강도 회복율이 낮은데, 이는 수지와 표면처리제 간의 결합에 수분이 참여함으로써 결합력 약화와 수지와 섬유와의 기계적 결합력사

- 65 -

이에 수분침투가 경쟁적으로 일어나는 원인 때문으로 판단된다.



Fig. 48 Reversible-Irreversible Recovery Curve

(4) 탄소섬유의 경우 흡수율이 증가하더라도 강도회복율은 일정한 수 준을 유지하나, 흡수기간의 어느 시점부터는 급격하게 강도회복율이 감소하게 된다. 이는 수지의 팽윤현상과 섬유표면의 보다 강한 기계적 접착력에 기인한 것으로 생각된다. 기계적 접착력이 파괴되기 시작 전 까지는 팽윤현상에 의한 강도하락이므로 강도회복이 용이하나, 기계적 결합이 급격히 파괴되기 시작함으로서 강도 회복율은 감소하게 된다.
(5) 수지함유량이 높을수록 확산계수는 증가되었으며, 그에 따른 열화 현상이 증가되었다.

(6) 수지팽윤에 영향을 미치는 주요인자로는 고분자의 망상구조와 수 지함유량을 들 수 있으며, 강도회복은 표면처리제, 표면처리제와의 기 계적 결합력에 보다 크게 의존함을 알 수 있었다.

- 66 -

(7) 보강재의 표면처리제와 수지와의 결합사이에 물 분자의 확산으로 인한 결합력 약화는 인장강도 후 파단면의 보강재 뽑힘현상 (pull-out)을 전자현미경으로서 관찰 할 수 있었다. 건조 후 강도회복 구간에서의 파단면은 보강재의 뽑힘현상이 현저히 줄어들었음을 알 수 있었다.

(8) 온도에 따른 확산정도를 관찰하기위해 두 가지 시편을 25℃, 6
0℃, 80℃의 환경챔버에 약 200일 동안 침지시킨 후 확산계수를 측정 하였다. 두 시험편에서 거의 유사한 경향을 확인할 수 있었으며 80℃
의 경우 다른 온도에 비해 확연히 확산속도가 빠름을 알 수 있었다.

(9) 수환경의 차이를 보기위해 해수에서의 확산계수를 구하였고, 그 강도특성 변화를 관찰하였다. 해수에서 각 재료의 확산계수는 담수에 비해 낮은 것을 알 수 있었으며, 해수에서의 그 거동은 담수에서와 같 은 경향의 열화현상임을 알 수 있었다.

(10) 흡습거동은 수지에서의 수분흡수에 의한 유동성 증가와 수지와 표면처리제 간의 유동성 증가, 흡습이 진행될수록 강화섬유와 수지간의 기계적 결합 약화 순서로 진행된다.

(11) 강도회복의 결과 분석을 통해서 강도하락은 3가지 요인이 경쟁
 적으로 일어나겠지만 초기엔 수지의 수분흡수가 주도하고, 중기엔 수
 지와 표면처리제 간의 결합약화가, 말기에는 기계적 결합의 파괴가 주
 요 원인임을 알 수 있었다.

- 67 -

3.2.1 연구목적 및 배경

복합재료는 경량화 및 고기능화를 요구하는 공업구조물에 다양하게 사 용되고 있으며 계속적으로 그 활용이 크게 기대되는 재료이다. 특히 구 조재로서의 샌드위치 구조물은 무게에 비하여 높은 강성 및 강도를 지니 고 있으며, 비압축성, 내 부식성, 흡열 및 흡음 특성을 지니고 있기 때문 에 우주 비행선, 항공기 구조, 선박, 기차, 차량, 냉동 컨테이너, 건물의 내장재, 소형 보트의 패널로 사용이 증대되고 있다.16)17)18)19)20) 이러한 샌드위치 구조물은 저밀도의 코어와 얇은 면재로 구성되어 있으며, 구조 재로 사용되는 I-beam과 유사한 기계적 특성을 갖는 경량의 구조재이 다. 이때 면재는 알루미늄, 티타늄 등의 금속재 또는 유리섬유, 탄소섬유 등의 복합재가 주로 사용되며 축방향의 하중을 담당하는 역할을 하고, 코어는 목재, 폼 형태의 발포재, 하니콤 등이 주로 사용되며 전단하중을 담당하고 변형에너지를 흡수하는 역할을 한다.21) 하니콤 구조의 특징 상 코어와 표피가 분리되는 층간분리 현상이 현재 실제 항공기나 기타의 사 용 용도에서 두드러지게 나타나고 있다. 탄소-에폭시 스킨으로 된 하니 컴 코아 판넬에서 환경적인 요소에 의한 접착제 결합의 성능저하는 구조 적인 무결성(integrity)과 내공성(airworthness)을 명백히 하기 위한 중 요한 사항이다. 본 연구의 초점은 각종 산업부분에 사용되는 하니컴 샌 드위치 구조물에서 수분 혹은 습기에 의해 나타나는 접착제 결합의 성능 저하에 대한 본질을 이해하는데 있다. 하나의 예로써, 미 해군 F/A-18 항공기의 하니컴 샌드위치 구조물 부품에서 최근 발생한 비행 중 결함이 발생되었으며, 이러한 결함은 부품에 존재하는 수분에 의해 야기된 접착 제 결합력의 저하와 알루미늄 하니컴 코아의 부식이 원인이었다. 이러한 구조에 있어 접착제 결합력의 성능저하는 여러 경우에서 엄격히 나타났 는데 미 해군(NADEP-NI) 에서 PORTA-PULL 시험으로 90% 이상

- 68 -

부품강도의 저하가 보고되었다. RAAF 역시 F-111 항공기의 하니컴 샌 드위치 구조물에 부식손상이 존재함을 보고하였다. 결함이 발생된 하니 컴 샌드위치 구조물을 교체하거나 수리에는 많은 비용이 소요되며 또한 문제의 원인이 규명되지 않는 한 영구적인 해법이 될 수 없다. QETE22) 는 그의 연구에서 캐나다 공군에 있는 F/A-18 러더(redder)의 50%가 액체형태의 수분을 함유하고 있음을 발견했다. Bombardier Aerospace Group의 Vallerand²³⁾의 연구에서 물의 흡수경로로 패스너 주위와 부품 주위의 약한 실렁으로 기술하였다. F/A-18의 하니컴 샌드위치 판넬로 물이 침투하는 것에 대하여 Composite Repair and Engineering Development Program(CREDP)에서 Task S의 연구과제로 진행되어 왔 다. 물과 같은 수분을 함유하고 있는 부품의 수리 시 높은 온도의 접착 수리공정은 수분의 증기압으로 인해 구조물의 손상 등의 중요한 문제를 제기할 수 있다.

하니컴 샌드위치 구조물은 F/A-18과 F-111등과 같은 항공기 등에 매우 넓게 사용되고 있다. 강성을 가지면서도 가벼운 구조물로 다양한 표면을 표현함으로서 외장구조에 매우 적합하다. F/A-18항공기의 경우 알루미늄 하니컴코아와 탄소-에폭시를 고온용 접착제로 접합시킨 샌드 위치 판넬을 사용하고 있다. 이러한 구조의 내구성은 코아 자체의 접착, 스킨과 코아 사이의 접착제의 무결성에 매우 크게 의존된다. 탄소-에폭 시의 환경에 대한 내구성은 물리적 손상이 없는 한 매우 좋다. 특히 힘 을 전달하는 구조적 기능뿐만 아니라 기능적 성능이 중요한 민항기의 레 이돔²⁴)의 경우에는 하니컴으로 많이 제작되고 있는데 이러한 레이돔 내 부로의 수분확산은 비구름 층으로의 오판 등 그릇된 기상정보를 조종사 에게 제공할 가능성이 있어 항공기의 안전운항에 걸림돌이 되고 있는 실 정이다. 그러므로 하니컴 내부에 수분 축적²⁵⁾²⁶⁾ 또는 수분으로 인한 손 상 등이 발견 되는 경우에는 수분을 제거 또는 손상부위를 교체하는 수 리작업을 해주어야 한다. Fig. 49과 Fig. 50에 에어버스 A330항공기의

- 69 -

레이돔 내부에 축적된 수분을 나타내었다. 이러한 수분은 하니컴과 스킨 의 접착력을 떨어뜨림으로서 결국 레이돔 표면에서 층간분리현상(Fig. 51)을 야기한다.



Fig. 49 Accumulated moisture in radom, AIRBUS 330.



Fig. 50 Moisture inspection in Nose Radome by A8AF equipment, Div. of Aqua Measure Inst. Co.

- 70 -



Fig. 51 Debonding area between honeycomb and skin, we can see the color change on the area.

3.2.1.1 하니컴 샌드위치의 구조

복합재료는 경량화 및 고기능화를 요구하는 공업구조물에 다양하게 사용되고 있으며 계속적으로 그 활용이 크게 기대되는 재료이다. 특히 구조재에서 샌드위치 구조물은 무게에 비하여 높은 강성 및 강도를 지니고 있으며, 비압축성, 내 부식성, 흡열 및 흡음 특성을 지니고 있기 때문에 우주 비행선, 항공기 구조, 선박, 기차, 차량, 냉동 컨테이너, 건물의 내장재, 소형 보트의 패널로 사용이 증대되고 있다.²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾ 이러한 샌드위치 구조물은 저밀도의 코어와 얇은 면재로 구성되어 있으며, 구조 재로 사용되는 I-beam과 유사한 기계적 특성을 갖는 경량의 구조재이다. 이때 면재는 알루미늄, 티타늄 등의 금속재 또는 유리섬유, 탄소섬유 등의 복합재가 주로 사용되며 축방향의 하중을 담당하는 역할을 하고, 코어는 목재, 폼 형태의 발포재, 하니콤 등이 주로 사용되며 전단하중을 담당하고 변형에너지를 흡수하는 역할을 한다.³²⁾ Fig. 52에 일반적인 하니콤샌드위치 구조를 나타내었다.

- 71 -

Honeycomb Sandwich Structure



Fig. 52 Schematic of honeycomb sandwich structure. (side view)

이러한 하니콤 구조에서 표면재의 강도와 표면재와 코아간의 접착력은 전체적인 구조강도를 결정하는데 중요하며, 역으로 수분의 흡수, 침투에 의한 표면재 강도저하와 접착력 저하는 구조강도에 매우 큰 영향을 미치 게 된다.

3.2.1.2 하니컴 접착에 대한 결합 이론

본 연구에 사용된 하니컴 코어는 유리섬유에 폐놀계 수지를 함침 후 경화하여 제작된다. 에폭시 프리프레그와 경화반응중 점도가 떨어진 수 지가 하니컴 셀 끝단에 필렛을 형성함으로서 접착이 이루어진다. 따라서 하니컴 접착은 필렛과 하니컴의 기계적 결합과 필렛의 에폭시수지와 하 니컴의 페놀수지간의 흡착 결합으로 볼 수 있다. 기계적 결합은 Fig. 52 에서 도식적으로 설명된 것처럼 하니컴 표면 요철부분에 대한 생성된 필 렛의 기계적 쐐기효과 라 할 수 있다. Packham³³⁾은 기계적 결합이론을 통해 표면 거칠기가 접착에 미치는 영향에 대해 조사하고 표면 거칠기가 증가할수록 접착강도가 증가한다고 하였다. Perrins 와 Pettett³⁴⁾는 기 계적 결합과 플라스틱 중합체의 계면화학성분에 모두 관련되어 있다고

- 72 -

하였다. 흡착이론은 접착계면에서 충분히 분자간의 접촉이 일어나면 원 자나 분자간 전자분포상의 불규칙성 때문에 발생되는 분산효과등에 의해 전기적인 인력이 발생하며 이로 인해 약한 접착력이 발생한다는 이론이 다. 대표적인 예로는 반데르발스(van der Waals) 결합이 있다.(Fig. 4-6) 이온 결합, 공유결합 또는 금속결합이 강한 에너지 상태로 계면에 작용될 때 그것은 일차결합(primary interaction)과 관련되어있다. 반데 르발스 결합은 이차결합(secondary interaction)이라 하며 일차 결합에 너지보다 상당히 적지만 접착현상에서는 중요한 역할을 한다. 두 개의 평행한 물체사이에 작용되는 이차결합에 대한 이론 결합력은 접합부의 실제 측정치보다 훨씬 높다.³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾ 그러나 균열, 내부응력등과 같은 접 합부 계면에 존재하는 결함에 의해 결함력은 감소하게 된다. 실제에 있 어서 접착현상은 위의 2가지 접착 메카니즘이 서로 혼합된 형태로 나타 나는 것이 일반적이다. 그리고 어떤 형태의 접착이든 간에 접착부에서 좋은 접착을 이루기 위해서는 접착제와 피착제 간에 좋은 접촉이 이루어 져야 하며 또한 접촉 면적이 많아져야 한다.³⁸⁾

3.2.1.3 하니콤 샌드위치의 수분에 의한 열화

접착제와 코아는 수분이 존재에 의해 물성에 영향을 받게 된다. 수분 은 여러가지 경로로 구조물에 침투될 수 있다. 스킨의 손상부위나 손상 된 접착부위를 통하여 흡수된 수분은 하니컴 코아의 셀에 차여진 수분과 마찬가지로 부식을 일으킬 수 있으며, 또한 오랜 시간에 걸쳐 복합재 스 킨의 에폭시 매트릭스로 확산될 수 있다.

고분자 복합재료는 수분을 흡수하는 것으로 잘 알려져 있고³⁹⁾, 또한 노멕스 하니콤을 코아로 한 판넬로 구조물을 제작하는 경우에는 수분의 외피를 통한 확산작용, 모세관 현상에 의한 균열 내부로의 침투 등으로 인해 하니콤 안으로 수분(moisture)이 축적되어 복합재료의 무게절감 효 과를 상쇄시켜 오히려 무게가 늘어나는 경우가 비일비재 하여 최근에는

- 73 -

대형구조물의 경우 하니콤의 사용 대신 다중 리브(multi-rib)를 내부 심 재로 한 구조물로 대체되고 있는 추세이다. 특히 하니콤 내부에 축적된 수분이 결빙과 해빙(freezing and thawing)의 열역학적인 반복 싸이클 (cycle)을 받는 경우에는 하니콤의 내벽에 균열이 생겨 축척된 수분이 이웃한 하니콤 셀로 이동하는 경우가 있어 수분에 의한 손상영역이 확산 되는 것으로 보고되고 있다.⁴⁰⁾ 수분은 여러 경로를 통해서 샌드위치 구 조에 침투될 수 있다.

(1) 판넬의 가장자리 부분이나 불완전한 실링 및 패스너 주위의 틈새

- (2) 결함이 있는 표면재에서의 직접 수분의 침투에 의한 흡습
- (3) 무결함 구조에서 표면재인 에폭시수지로의 확산에 의한 흡습

3.2.2 시편제작 및 실험

3.2.2.1 시험재료

본 실험에서는 샌드위치 구조재의 프리프레그로 Cytec Fiberite사에서 제조한 125℃경화용으로 보강재의 종류를 glass style 7781, 220 glass/epoxy 프리프레그 ST7781, ST220 와 177℃ 경화용 glass/epoxy 프리프레그 ST7781, ST220 를 사용하여 4종류의 판넬을 제작하였다. 하니콤 코어로는 Hexcel사에 제조한 유리섬유 하니콤을 사용하였다. 그 리고 알루미늄블록 접합용 재료는 3M사의 paste type adhesive (scotch-weld EC 2216 A/B)를 사용하였다. Table 9에 제작된 하니컴 판넬을 구분하였으며, 사용된 각 표면재 프리프레그의 물성은 제3장에서 사용된 것과 동일한 소재를 사용하였다. Table 10과 Fig. 53에 사용된 하니컴의 물성과 형상을 나타내었다.

- 74 -

Panel ID	skin material	cure temp. (℃)	skin plies
GE/7781/125℃	glass style 7781/epoxy resin	125	2
GE/220/125℃	glass style 220/epoxy resin	125	3
GE/7781/177℃	glass style 7781/epoxy resin	177	2
GE/220/177℃	glass style 220/epoxy resin	177	3

Table 9 Identification of honeycomb panels

Table 10 Properties of fiberglass honeycomb core

Test item		Value
Density(kg/m³)		123
Ribbon direction	Shear strength(MPa)	3.592
	Shear modulus(MPa)	144.7
Warp direction	Shear strength(MPa)	3.019
	Shear modulus(MPa)	137.5



Fig. 53 Honeycomb panels.

3.2.2.2 하니컴 샌드위치 판넬 성형

본 시험에 사용된 노멕스 하니콤은 심재 가공 시나 적층 시에 생기는

- 75 -

표면의 기름기나 기타 불순물을 제거하기 위해서 적층 전 2시간 전에 모두 증기유분제거 (vapor degreasing)처리 하였다. 위의 유리섬유/에폭 시 프리프레그로서 시험편을 제작하기 위하여 오토클레이브 성형법을 사 용하였으며, 3.1.2.3절 Fig. 10과 11에서 제시된 경화사이클에 의한 온 도 조건과 압력을 적용하였다.

이 시험편을 제작하기 위해 사용된 오토클레이브는 고온(260℃), 고압 (28MPa)의 일정한 경화사이클 하에서 진공상태로 면재와 심재를 일체 성형법으로 제작할 수 있는 미국의 TEC사에서 제조한 오토클레이브를 사용하였다. 하니컴 샌드위치 판넬을 제작하기 위한 적층과정을 도식화 한 것이 Fig. 54이며, 면재에 해당하는 프리프레그의 적층 수는 Table 10에 기술하였다.



Fig. 54 Lay-up for sandwich structure.

Fig. 55에 성형된 하니컴샌드위치 판넬을 나타내었다.



Fig. 55 Honeycomb sandwich panels.



Fig. 56 Specimens for flatwise tension test.

경화 공정 방법에 따른 전체 복합재료 구조물의 기계적 물성이나 강도 등의 차이는 주로 복합재료 구조물을 구성하는 각 부재들의 적층판과 적

- 77 -

층판등의 면과 면 사이 또는 면과 하니콤과 같은 보강용 심재와의 접합 강도의 차이에 기인한다고 유추할 수 있다. 다이아몬드 커팅기를 이용해 서 5cm x 5cm 의 시편크기로 절단하였다.(Fig. 56) 커팅 후 깨끗이 세 척하여 80℃ 드라이오븐에서 2시간 건조하였다.

3.2.2.3 하니콤 시편의 밀봉(edge sealing)

흡습하니컴 시편의 절단면으로 직접 접착면에 수분의 침투를 방지하기 위해서 에지부분을 마스컨트를 사용하여 밀봉 하였다. 무결함 구조에서 표면재인 에폭시 수지만의 확산을 유도하기 위함이며, 마스컨트는 AC product 사의 AC81410 NF를 사용하였다. 함유된 용제가 휘발되면서 고 착되는 화합물로 시간에 따른 흡습율은 없었다. 주로 알루미늄 표면의 에칭 시 에칭방지를 위해 마스컨트 용도로 사용하며, 높은 온도의 수 환 경에서 수분흡수 및 내구성이 있어 사용하였다.

- 78 -





Fig. 57 Sealing of honeycomb sandwich specimen using AC tech. AC302 sealants.

3.2.2.4 확산에 의한 수분 침투 시편

밀봉된 시편을 이용하여 에지부분에서 접착면에 직접적인 수분의 침투 를 방지하였다. 이 시편으로부터 표면재에서 에폭시수지에 의한 확산만

- 79 -



Fig. 58 Flatwise tension specimen edge sealed using maskant. Diffusion ingress coupons are pictured; direct moisture ingress samples were treated identically.

3.2.2.5 직접 수분 침투 시편

하니콤샌드위치 부품의 열악한 실링이나 혹 표면재의 결함에 의해 직 접적인 물의 침투 시 영향을 시험하기 위해서, 양쪽 절단면은 실링처리 하였으며 표면제에 0.75mm 의 홀 가공을 하였다. 이 시편을 이용하여 에지부분에서의 확산 등의 영향을 배제시키고 직접 침투에 의한 물의 영 향을 관찰 하였다.

- 80 -



Fig. 59 Direct moisture ingress flatwise tenstion specimen showing the 0.75mm holes drilled through the top skin into the honeycomb core cell.

3.2.2.6 시편블록 제작

하니콤 코어로 보강된 복합재료 시편은 오토클레이브 성형법을 이용해 Fig. 60과 같은 형상으로 제작하였다. 하니컴 시편과 알루미늄 블록과의 접착은 3M 2216 접착제를 사용하였으며, 상온에서 24시간 경화 후, 7 0℃에서 1시간 경화접착 하였다. 완성된 시험편을 Fig. 60에 나타내었 다.

3.2.2.7 흡습환경 및 시험

고온/고습 환경 하에서 스킨과 코아의 접착력의 내구성을 평가하기 위 한 스킨과 코아 사이의 접착강도는 면접착 강도시험(flatwise tension strength)으로 평가하였다. 시험은 수분이 직접 코아에 침투된 시편(드 릴을 사용 스킨에 홀을 뚫음)과 정상적인 판넬에 수분이 확산된 효과를 가진 시편으로 두가지 종류를 평가 하였다. 확산효과를 보기위한 시편은

- 81 -

하니컴이 노출되어있는 면 부분을 실런트를 사용하여 실령하여 접착 면 으로 수분이 직접 침투되지 못하도록 하였다. 보강재로는 2종류의 유리 섬유와 탄소섬유를 사용하였고 매트릭스로는 이관능기 에폭시 프리프레 그와 다관능기 에폭시 프리프레그를 사용하여 총 5종류의 시편을 제작 하였다. 80℃, 85% 습도의 환경조건에 노출시켰다. 노출기간을 4, 8, 16, 32주 동안 유지하였으며, 각각의 노출시간에 따른 면접착강도 시험 을 수행하였다.



Fig. 60 Preparation of flatwise tension specimen and final test block for flatwise tension test.

흡습환경에 사용된 항온항습기는 YAMATO사의 IX-41 장비를 사용 하였으며, Fig. 61에 흡습환경에서의 시편처리 과정을 나타내었다.



Fig. 61 Conditioning of specimens in environmental humidity chamber at 85% humidity & 80°C.

각각 제작된 하니컴시편은 ASTM C297 규정에 따라 진행되었으며, United Calibration 사의 인장시험기(모델명 SFM30)를 사용하여 수행하 였고 파단면의 특성을 보기위하여 접착면의 판단면 및 절단명의 특색을 관찰하였다. 각 시험조건에 대해 3개 이상의 시편을 준비하였다. 시험 속도는 최대 파단하중이 3~6분 사이에 일어날 수 있는 범위인 0.5mm/min. 로 하였다. 면접착강도 시험장면을 Fig. 62에 나타내었다.

- 83 -



Fig. 62 Flatwise tensile testing and United SFM30 universal testing M/C, 15tons capasity.

3.2.3 실험결과 및 고찰

3.2.3.1 흡습에 따른 강도변화

각 시편에 대하여 확산에 의한 흡습시편과 직접침투 시편에 대한 노출 시간(주간단위)에 따른 면접착강도 값의 변화와 그 시점에서 건조 후 시 험 값을 나타내었다. Fig. 4-18은 각 시편에 대하여 노출시간(주간단 위)에 따른 면접착강도 값의 변화를 나타낸 그래프이며, 흡습기간에 따 라 물성의 감소를 보이고 있다. 하니컴 샌드위치 구조물의 고온/ 다습 환경에서의 노출 시험을 통해서 흡습시편의 경우가 직접침투 시편에 비 하여 강도하락이 작은 것으로 나타났다. 흡수시편에 대하여 8주간 까지 면접착강도가 20~40% 정도 감소하는 것으로 나타났으며, 그이 후 16주 동안 하락률은 크게 감소하였다. 직접침투 시편에 대해서는 약 40~60% 이상 감소하는 것으로 나타났으며, 물성의 감소는 16간 계속 발생하였 다. 직접침투와 확산침투 시편 사이의 면접착 강도 값의 차이는 하락률 과 강도면에서 큰 차이를 보였다.

- 84 -



Fig. 63 Decreasing FWT ratio of 8 types of specimens with immersion time.

우선 확산시편에 대하여 125℃ 경화시스템과 177℃ 경화시스템을 비교 해 보면, 125℃ 경화시스템이 보다 높은 면접착 강도 하락률을 보이고 있 다. Fig. 4-19에 나타내었으며, 뚜렷한 하락률의 차이는 3장에서 검토한 바와 같이 같은 고분자의 망상구조 차이에 의해 같은 기간 내에 흡수율 차

- 85 -

이에 의한 원인으로 보여 진다. 하니컴의 실링제에서의 흡수율과 에지부분 의 하니컴 공간 등에 의해 스킨부분만의 정확한 흡수율 측정이 어려웠으 며, 3장에서의 흡수율 측정을 위한 표준시편의 흡수율로서 스킨은 거의 포 화상태에 가까이 도달한 상태이다.



Fig. 64 Decreasing FWT ratio of no-hole specimens with immersion time.

또한 흡습 전 두 시편의 면접착강도는 125℃ 경화시스템이 5.0MPa, 177℃ 경화시스템이 7.3MPa로서 접착강도의 차이가 크게 나타났다. 프리 프레그 수지와 접합면에서의 필렛형성에 따라 강도 값의 차이를 보이게

- 86 -

되는데, 필렛 형성 시 높은 네트워크 고분자 체인을 형성시키는 177℃경 화 시편이 큰 값을 보이고 있다. 물 분자의 확산이 진행되고 포화상태에 가까이 갈수록 수지고분자의 팽윤현상에 의한 강도하락에서 하니컴 코아 와의 기계적결합 파괴가 강도하락을 주도하게 된다. 따라서 보다 강한 접 착강도를 가진 177℃ 경화시스템에서 수지팽윤에 의한 강도하락과 기계 적 결합파괴가 보다 오랜 시간에 걸쳐 서서히 진행되는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 4-20에 스킨재료를 각각 달리하여 성형된 시편에 표면재에 드릴로 홀 가공을 하여 접착면 필렛에 수분이 직접침투 되도록 하여 흡습 노출 기간에 따른 강도값의 변화에 대한 그림이다.



Fig. 65 Decreasing FWT ratio of hole specimens with immersion time.

- 87 -

각 재료에 대하여 초기 강도 값의 차이를 보이나, 흡습에 의한 영향으로 노출기간에 따른 강도하락의 경향은 비슷한 결과를 보였으나 확산침투 시 편에 비해 상대적으로 빠른 강도하락과 지속적인 하락을 보이고 있다. 침 투된 수분이 직접적으로 기계적 결합사이를 공격함으로서 침지시간에 따 라 강도하락은 지속적으로 이루어짐을 볼 수 있었다. 동일한 수지계에서 확산침투 시편과 직접침투 시편에 대한 침지시간에 따른 면접착강도 하락 률을 보면, 확산침투 시편은 8주간의 침지 이후 완만한 강도하락을 보이고 직접침투 시편은 지속적인 강도하락을 나타내고 있다. 침지시간에 따른 강 도하락률을 Fig. 4-21과 4-22에 나타내었다.



Fig. 66 Decreasing FWT ratio of 125℃ curing type hole & no-hole specimens with immersion time.

- 88 -



Fig. 67 Decreasing FWT ratio of 177℃ curing type hole & no-hole specimens with immersion time.

직접침투 시편의 경우 확산침투 시편과는 달리 스킨의 양면으로부터 흡수가 진행되며, 하니컴 셀과의 필렛에 수분이 직접침투 되므로 강도하 락률이 크게 나타난다. 우선 Fig. 4-21에서 125℃ 경화시스템에 대한 분석결과 를 보면 전체적인 하락률이 177℃ 경화시스템에 비하여 크게 나타나는 것은 역시 망상구조에 의한 수분확산 차이라고 볼 수 있다. 그 러나 같은 수지계에서 보면 예측과는 달리 직접침투 시편과 확산침투 시 편은 8주까지는 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 125℃ 경화시스 템의 큰 확산계수로 인해 확산침투 시편의 스킨에서의 수분함유량이 많 은 결과로 보여 진다. 8주 이후 확산침투 시편은 완만한 하락률을 보이

- 89 -

는데, 확산에 의한 기계적 결합의 파괴가 서서히 진행됨을 나타낸다. 그 에 비하여 직접침투 시편의 경우 수분이 필렛을 직접 공격함으로서 기계 적 결합 파괴가 빠르게 진행됨을 알 수 있다. Fig. 4-22에 177℃경화시 스템에 대한 직접침투 시편과 확산침투 시편에 대해 침지기간에 따른 강 도하락률을 나타내었다. 시험결과 125℃경화시스템과 거의 비슷한 경향 을 보이고 있으나, 다만 수지망상구조 차이에 의해 보다 낮은 하락률을 보이고 있다. 수분의 포화상태로 생각되는 약8주 지점부터 확산침투 시 편은 완만한 강도하락률을 보이며 직접침투 시편은 지속적인 강도하락을 보이고 있다. 두 경화시스템을 비교해보면, 직접침투 시편의 하락률의 경향은 비슷하나 확산침투 시편의 초기 하락률에서 많은 차이를 보인다. 이는 망상구조가 보다 조밀한 177℃경화 시스템의 경우 같은 기간 내에 확산에 의한 흡수량이 적은 결과로 생각된다.

3.2.3.2 건조 후 강도의 회복

각 시편에 대하여 흡습 후 100℃에서 건조하여 강도 회복을 관찰 하 였으며, Fig. 4-23와 4-24에 나타내었다. 수분의 직접 침투와 확산 침 투의 시험편 사이의 열화 메커니즘의 차이점은 시험편들의 4주간 흡습 후 건조에 의한 회복을 볼 때에 더욱 명확해진다. 확산 시험편은 건조 후에 그들의 본래의 물성에 가깝게 회복하고, 이것은 수지 내부에 침투 한 수분 때문에 발생한 면접착강도의 감소이며, 기계적 결합파괴의 영구 적 물성 저하는 아니라는 것을 나타낸다. 그러나 직접 침투 시험편은 그 들의 면접착강도를 완전히 회복하지 못하는 것으로 나타났고, 이것은 어 느 정도의 수지와 영구적인 기계적 결합의 열화가 일어났다는 것을 나타 내며, 건조에 의한 완전회복은 불가능 하다는 것이다. 이와 같은 결과들 은 하니컴 샌드위치 구조물에 수분이 침투되는 것은 차단되어야 한다는 점을 매우 잘 나타내 주고 있다. 16주간 이상 노출된 시험을 통한 결과 는 잘 실링된 하니컴 샌드위치 구조물은 현저한 본드 열화가 발생하지

- 90 -

않았다는 것을 보여주고 있다. 그러나 액상의 물이 복합재 구조물에 침 투하면, 수분은 표면재와 하니콤 코아의 필렛과 크랙 등의 손상을 통해 서 이동한다. 이 결과는 모든 하니컴 샌드위치 구조물의 실링이 순차적 으로 잘 이루어져야 한다는 것과 수분이 침투할 가능성이 있는 스킨의 손상이 없어야 한다는 것을 보여주며, 하니컴 샌드위치 판넬 내부의 액 상 물의 침투를 막는 것은 중요하다는 것을 나타낸다.



Fig. 68 Decreasing FWT ratio of 125℃ Curing type hole & no-hole specimens by immersion/ dry process.

- 91 -



Fig. 69 Decreasing FWT ratio of 177°C Curing type hole & no-hole specimens by immersion/ dry process.

흡습기간에 다른 파단면의 형상을 Fig. 70에 나타내었다. 초기 접착면 이 매우 양호한 형태를 보여주고 있으나 흡습기간이 길어짐에 따라 수분 에 의한 열화로 접착면이 약화된 형태를 보여주고 있다. 실링을 하지 않 은 하니컴 시편을 흡습환경이 아닌 80℃ 증류수에 침지시킨 후 수분의 침투를 관찰 하였다. Fig. 71에 나타낸 바와 같이 밀봉을 하지 않은 시 편의 경우 흡습 후 내부로 수분흡수가 일어나 응축되어 하니컴 셀 공간 내에 물이 차있는 형태를 보이고 있다.

- 92 -





Fig. 70 Fractography of debonded bondline surfaces of the FWT specimen for; (a) 0 day immersion (b) 4 weeks immersion (c) 8 weeks immersion (d) 16 weeks immersion.



Fig. 71 No-sealing honeycomb specimen. Absorbed water exist in the honeycomb cell. (after 4 weeks in water at 80° C)

- 93 -

일반적으로 접착파괴 표면이 본딩력의 저하로 나타나는 하니컴에 함침 된 페놀 막을 통한 파괴와 관련이 있는지는 연구 해봐야 할 과제이다. 파괴의 근원에 대한 분석을 돕기 위해 직접 수분 침투시편(direct ingress specimens)으로서 파단 표면 평가가 되었으며, 시각적으로, 직 접 수분침투 시험편의 파괴 표면은 접착 계면 파단(adhesive interfacial failure)의 형태이다. 그러나 흡습이 하니컴과 하니컴 표면에 함침 되어 있는 페놀수지의 계면에 미치는 영향에 대해서는 확인되지 않았으며, 파 괴된 하니컴 표면의 페놀의 존재 여부 등의 확인을 통해서 파괴양상에 대한 분석이 요구된다.

3.2.4 결론

32주간의 장기간 고온/ 다습 환경에서의 (하니컴 샌드위치 구조물의) 노출 시험은 그 구조물의 고온/ 다습 환경에서의 면접착 강도의 영향에 대해 알아보기 위해 수행되었다. 본 시험에서는 기상의 물과 액상의 물 이 하니컴 구조물에 3가지의 주요 요인에 의해서 침투한다는 것을 알 수가 있다.

(1) 손상 혹은 열화 된 실링부위 혹은 판넬의 가장자리 부위

(2) 손상된 스킨을 통한 액상 물의 직접 침투

(3) 복합재 스킨 내부의 에폭시 수지를 통한 확산

테스트는 (1) 습한 공기가 코아 부위에 자유롭게 침투하고, 액상의 물 로서 응축되는 환경과 (2) 시험편이 완전 밀봉되고 스킨 부위의 에폭 시 수지를 통해서 확산 침투되는 환경에서 수행되었다. 면접착 강도 값 은 시험과정에서 확산침투 시편의 경우 약 8주 이후부터 강도하락이 서 서히 진행되었으며, 직접침투 시편은 약 16주까지 대부분의 강도 저하가 나타났다. 그러나 흡습초기 직접침투 시험편과 확산침투 시험편 모두 유 사한 면접착 강도의 감소율을 나타내었으나, 초기 강도회복에서는 상당

- 94 -

한 차이를 나타내었다.

하니컴의 구조물의 결합은 수지와 하니컴 셀 간의 기계적 결합과 하니 컴에 코팅되어있는 페놀계 수지와의 반데르발스 결합과 보강재 수지와 하니콤간의 기계적 결합으로 볼 수 있다. 하니컴 구조물에서 수분의 직 접침투에 의한 결합력 약화는 기계적 결합에 영향이 크며, 따라서 건조 후 강도회복이 힘들며, 강도 하락도 매우 크게 나타났다. 수분의 확산침 투는 필렛의 수지와 하니컴의 페놀계 수지의 반데르발스 결합 내에서 유 동성을 증가시킴으로서 강도저하의 원인으로 볼 수 있으며, 건조 후 강 도회복을 보였다.

4주 이상 80°C, 85% 습도 하에 노출된 시험편에 대한 건조를 이후에 면접착강도 시험을 수행하였다. 확산침투 시험편은 그들 본래의 강도 값 에 가까운 강도 회복을 보였으며, 직접침투 시험편은 그들의 본래 강도 의 85~90% 정도의 강도회복을 나타내었다. 이를 통해서 확산침투의 경 우, 혹독한(고온/다습) 환경에 52주 이상 반복적으로 노출된 경우 접착 부위가 영구적으로 열화 된다고 보여 지지 않는다. 흡수된 수분(액상 혹 은 기상)은 면접착 강도를 감소시킨다. 이 연구를 통해서 복합재 스킨부 의 흡수율은 1.8% 이상이었다.

직접 침투의 조건에서는 접착계면판단으로 나타나는 영구적 본드 열 화가 나타나는 반면, 확산 침투의 경우는 접착제의 가소화에 의해 강도 저하가 나타난다. 이 연구결과는 영구적인 본딩 열화를 방지하기 위해 하니컴 샌드위치 구조물 내부에 존재하는 수분을 제거하는 것이 가장 중 요하다는 것을 나타낸다. 따라서

(1) 하니컴 샌드위치 구조물은 실링 결함부와 복합재 스킨 부위의 크 랙부를 통한 수분의 침투를 막기 위해 상당한 주의가 필요하다. (수분 의 침투는 무조건 막아야 한다!) 본 연구에서 하니컴 구조물 내부의 액상의 물이 코아부의 접착 본드의 파괴를 일으킬 수 있다는 것을 보 여주고 있다.

- 95 -

(2) 복합재 구조물 내부에 수분이 함유되어 있을지 모르기 때문에 면 접착강도를 회복하기 위해 일반적인 수리의 과정으로서 판넬을 건조하 는 것에 주의하여야 한다. 100°C 이상의 건조 혹은 본딩 과정에서는 고온에서 액상의 물에 의한 증기압이 발생되어 복합재 구조물의 손상 으로 이어질 가능성이 있기 때문에 세심한 주의가 필요하다.

본 연구에 가장 두드러진 부분은 수분이 코아에 침투됨으로써 하니컴 샌드위치 구조물의 접착제 결합에 나타난 손상이다. 이러한 손상은 비가 역적으로 접착제 결합력을 저하시킬 것이다. 그러므로 하니컴 샌드위치 구조물로 수분이 침투되는 가능성을 최소화 하기위해 스킨에 손상이 가 지 않도록 하거나 밀봉 부위와 접착제의 결합력을 높일 수 있는 모든 노 력을 지속적으로 해야 한다.

- 96 -
3.3.1 연구목적 및 배경

지금까지의 연구를 통해서 라미네이트 복합재료가 수 환경에 노출되었 을 경우 그 재료의 기계적 강도저하가 발생하며, 그 기계적 강도저하는 그 재료에 포함된 수분의 양에 직접적인 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 따 라서 본 연구에서는 수 환경에 노출된 라미네이트 복합재료의 '수분흡수 율'에 초점을 맞추어 이를 수치화할 수 있는 방안을 마련하고자 하였다.

기존의 흡습거동에 대한 관점은 흡습기간에 따른 흡수율의 변화와 그에 따른 강도특성이 연구 되었다.⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾ 하지만 본 연구의 2장에서 알 수 있듯이 라미네이트 복합재료의 포화흡수율을 관찰하기 위해서는 그 재료 의 수분흡수를 촉진시키는 80℃의 온도를 설정했음에도 불구하고 적게는 20일, 많게는 50일 이상 소요되므로 그 재료의 종류 및 제조조건에 따라 수분흡수율이 모두 다른 라미네이트 복합재료에 대해서 포화상태에 이르 기까지 흡습율을 관찰하는 것은 시간 및 비용 등의 많은 현실적인 어려움 이 따른다고 생각된다. 그에 따른 해결책으로서 본 장의 연구에서는 다양 한 재료 및 제조조건이 적용된 라미네이트 복합재료에 대한 각 재료별 수 분흡수의 정도를 계수화 함으로서 향후 동일 재료 및 그와 유사한 재료에 대한 흡습거동 및 그에 따른 강도저하의 정도를 예측할 수 있는 방안을 제 시하고자 하였다.

3.3.2 시편제작 및 실험

3.3.3 실험결과 및 고찰

3.3.3.1 확산계수의 측정

본 연구에서는 제 2장에서 설명한 바와 같이 Fick의 제 1법칙과 Fick의 제 2법칙, 그리고 수많은 실험적 연구⁴⁴⁾⁴⁵⁾에 의해 도출된 라미네이트 복

- 97 -

합재료에 대한 확산계수식이 사용되었다. 본 연구에서 사용된 7가지 시험 편을 80℃ 환경챔버에 60일간 침지 시킨 후, 그 재료들에 대한 수분흡습 거동을 관찰하였고, 그를 통해서 Table 11에 나타낸 것과 같은 확산계수 를 도출할 수 있었다. 또한, 그 확산계수를 Fig. 72에 막대그래프로 나타 내었다.

Specimen	Diffusion coefficient, 10 ⁻⁷ mm ² sec ⁻¹	Resin content (%)
CE/PW/125℃ curing	4.49	35
GE/7781/125℃ curing	5.95	35
GE/220/125°C curing	6.65	42
CE/7781/177°C curing	1.14	35
CE/220/177℃ curing	2.06	42
CE/PW/177℃ curing(RC35%)	2.97	35
CE/PW/177℃ curing(RC42%)	3.81	42

Table 11 Diffusion coefficients of the specimens

3.3.3.2 확산계수에 영향을 미치는 인자

본 연구의 제 2장에서 라미네이트 복합재료가 수 환경에 노출될 경우, 그 재료가 노출되는 수 환경과 그 재료의 제조조건 및 원재료에 따라서 각 각 수분흡습거동은 크게 차이가 없었지만, 그들의 포화수분흡수율 및 포화 흡수율에 이르는 기간 등에서 큰 차이가 있는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 장에서는 확산계수 역시 그들의 수분흡수거동과 동일하게 그들이 노출 되어 있는 수 환경, 그들의 재료적 성질(수지의 종류, 수지함량, 보강재의 종류)에 따라 많은 차이를 보일 것이라고 예상하고, 그 조건들에 따른 확 산계수를 비교해봄으로서 확산계수에 영향을 미치는 인자를 도출하고자 하였다. 또한, 제 3장에서 연구되었던 수분흡수거동과 본 장에서 도출된 확산계수를 비교해 봄으로서 수치화된 확산계수가 어느 정도의 신뢰성을

- 98 -

가지는지에 대해 고찰하고자 하고자 하였다.



Fig. 72 Diffusion coefficient bar graphs of the specimens.

(1) 수 환경에 의한 영향

수온에 따른 영향

Fig. 5-2에 CE/PW/125℃ Curing시편과 GE/7781/125℃ Curing 시편에 대해 각각 25℃, 60℃, 80℃의 증류수 환경에서의 수분흡수거동을 관찰한 후, 그 확산계수의 변화를 나타내었다. 두 시편 모두 온도가 높을수록 확 산계수가 상당히 커짐을 알 수 있었으며, 특히 80℃의 온도에서는 확산계 수의 값이 크게 상승하는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 수온에 따라서 확 산계수가 상승하는 원인은 수온이 높아짐에 따라 고분자 분자구조내의 진 동에너지가 커짐으로서 공간내의 유동성이 증가되어 물 분자의 확산이 보 다 용의하게 되기 때문이라고 생각된다.

또한, 3장에서 확인할 수 있었던 25℃, 60℃에 비해 80℃의 경우가 수분 흡수율이 상당히 높았던 결과와 비교해 볼 때 Fig. 73의 확산계수의 거동 이 거의 유사함을 알 수 있었다. 따라서 두 가지 시편의 수온에 따른 확산 계수는 그들의 거동을 예측하는 데에 적절했다고 생각된다.

- 99 -



Fig. 73 Changes of diffusion coefficient with various temperatures.

● 해수/ 담수의 비교

GFRP 계열인 GE/7781/125℃ Curing시편과 GE/220/125℃ Curing 시편 에 대해 해수와 담수의 환경에서의 수분흡수율 거동을 관찰하였고, 그 결 과를 통해 얻어진 확산계수를 Fig. 74에 나타내었다. 그림을 통해서 해수 에서의 두 가지 GFRP시편의 확산계수는 담수에서의 각각의 재료에 비해 그 확산계수가 약 1/2로 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 본 연구의 제 3 장에서 기술한 바와 같이 해수에 포함된 수많은 이온에 의해서 비대해진 물 분자가 그 재료에 침투하는 데에 어려움을 겪었기 때문이라고 판단된 다.

-100 -



Fig. 74 Diffusion coefficient of the specimens in the distilled/ sea water.

(2) 경화온도에 따른 영향

3장에서의 전 시험편에 대한 수분흡수율 거동 관찰을 통해서 라미네이트 복합재료가 수분에 노출되었을 때에 대부분의 수분의 흡수는 그 재료의 수지에서 발생하고, 그 수분흡수의 정도는 그 재료가 가지고 있는 매트릭 스 수지부의 네트워크 구조에 의해 가장 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 따라서 경화온도에 따른 확산계수를 도출하기 이전부터 그 온도에 따른 확산계수의 값은 상당히 큰 차이를 나타낼 것이라는 예상을 할 수 있 었다.

Fig. 75에 GE/7781/177℃ Curing시편과 GE/7781/125℃ Curing 시편에 대한 확산계수값을 비교해보았다. 두 확산계수의 값은 예상대로 125℃에 서 경화된 시편이 177℃에서 경화된 시편보다 확산계수의 값이 상당히 크 다는 것을 알 수 있다. 그 차이는 약 5배인 것으로 나타났으며, 강한 네트 워크 구조를 가지는 라미네이트 복합재료의 경우가 비교적 약한 네트워크 구조를 가지는 재료보다 그 확산계수의 값이 월등히 작다는 것을 알 수 있

- 101 -



Fig. 75 Change of diffusion coefficient with resin type of the specimen.

(3) 수지 함량에 따른 영향

Fig. 76에 동일한 탄소섬유 보강재를 사용하고 그 수지 함유량이 각각 36%와 42%인CE/PW/177℃ Curing(R.36%)시편과 CE/PW/177℃ Curing(R.42%) 시편에 대하여 그 확산계수를 비교해 보았다. 두 확산계수 는 각각 2.97E⁻⁰⁷ m²sec⁻¹ 와 3.81E⁻⁰⁷ m²sec⁻¹이었으며, 6%의 수지함유 량 차이를 통해서 약 1E⁻⁰⁷ m²sec⁻¹의 차이가 있음을 알 수 있었다. 따라 서 동일 재료를 이용해서 제조된 라미네이트 복합재료라도 수지함유량이 많은 재료가 높은 확산계수를 가진다는 것을 알 수 있다.

- 102 -



Fig. 76 Change of diffusion coefficient with resin content of the specimens.

(4) 보강재의 종류에 따른 영향

Fig. 77에 보강재가 각각 유리섬유, 탄소섬유가 사용된 두 가지 시편인 GE/7781/125℃ Curing시편과 CE/PW/125℃ Curing 시편에 대하여 확산 계수를 비교해 보았다. 두 확산계수는 각각 5.95E⁻⁰⁷ m²sec⁻¹ 와 4.49E⁻⁰⁷ m²sec⁻¹ 로서 두 시편 사이의 확산계수의 차이를 발견할 수 있었다. 두 시 편 사이의 확산계수의 차이는 라미네이트 복합재료가 수분환경에 노출되 었을 경우, 보강재 자체에서의 흡수는 거의 없으므로 두 시편 사이의 서로 다른 보강재에 의한 차이라기보다는 각 시편 제조 시에 적용된 강화재와 기지재 사이의 표면처리제 차이에 영향을 받을 것으로 판단된다.

- 103 -



Fig. 77 Change of diffusion coefficient with reinforcement of the specimens.

(5) 성형방법에 따른 영향

복합재료의 대표적인 성형방법으로는 핸드레이업 성형(hand layup, glass roving/mat/polyester resin), 인발성형(pultrusion, glass roving/mat/polyester resin), 오토클레이브(autoclave) 성형 및 VaRTM(vacuum assisted resin transfer molding) 성형법등이 있다. 동일 한 수지와 보강재를 사용하더라도 성형방법에 따라 많은 물리적 특성차이 를 보이게 되는데, 기계적 강도를 제외하고 크게 구별될 수 있는 건 역시 고분자 망상구조에 의한 유리전이온도와 내부기공 함유량의 차이를 들 수 있다.

시험기간이 짧았던 관계로 본 연구에는 소개되지는 않았지만 현재 진행 중인 연구결과에 의하면 VaRTM 성형법으로 제조된 시편의 경우 수분흡 수율이 매우 낮게 나타났으며, 핸드레이업에 의한 시편은 수분흡수율이 매 우 높게 나타났다. 이를 통해서 성형방법에 의해서 발생하는 복합재료 라 미네이트 내부에 의 기공 함류량에 따라 확산계수의 큰 차이를 보일 것이

- 104 -

3.3.3.3 확산계수와 기계적 특성 고찰

Fig. 78에 CFRP계열인 Carbon/Epoxy 125℃ curing, Carbon/Epoxy 177℃ curing(R.35%), Carbon/Epoxy 177℃ curing(R.42%) 세 시편에 대해 각각의 확산계수의 흡습시점별 ILSS 강도 거동을 나타내었다. 그림 에서 알 수 있는 바와 같이 Carbon/Epoxy 125℃ curing 시편의 경우가 그 확산계수와 흡습기간별 그 ILSS의 강도저하가 확연히 큰 것을 알 수 있다. 이는 3장에서 논의된 바와 같이 경화온도의 차이는 결과적으로 고분자 의 망상구조 생성에 영향을 미치게 되고, 고온에서 경화된 고밀도 망상구조(highly crosslinked network structure)를 가진 라미네이트 복합재료의 경우가 수 환경에서 상대적으로 낮은 수분흡수율 및 확산계수를 가지게 된다는 것을 알 수 있다. 또한 그로 인해 나타나는 물성저하의 정도 또한 비교적 저온에서 경화된 재료에 비해 낮다는 것을 의미한다.



Fig. 78 ILSS ratio & diffusion coefficient of the specimens.

- 105 -

3.3.4 결론

본 장에서는 재료 및 제조조건이 상이한 7가지 라미네이트 복합재료에 대한 수 환경에서의 수분흡수 거동을 분석함으로서 그 확산계수를 도출할 수 있었다.

7가지 라미네이트 복합재료의 확산계수는 각각의 사용재료 및 제조조건 에 따라서 그 값이 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었으며, 확산계수에 영 향을 끼치는 인자를 도출하기 위해 수 환경(수온/해수/담수), 수지종류, 수 지함량, 보강재, 성형방법이 상이한 비교 시험편을 설정하여 그 확산계수 를 비교·분석하였다. 이를 통해서 라미네이트 복합재료의 흡습에 영향을 미치는 인자는 수 환경(수온/해수/담수), 수지종류, 수지함량, 보강재, 성 형방법 등이라는 것을 알 수 있었고, 각 침지일별 수분흡수율이 높았던 시 편들이 그 확산계수가 높음을 발견할 수 있었다. 특히, 라미네이트 복합재 료가 노출된 물의 온도와 시편 성형 시 적용된 경화온도에 따라서 그 확산 계수의 차이가 크다는 것을 알 수 있었다. 먼저, 수온에 따라서 확산계수 가 상승하는 원인은 수온이 높아짐에 따라 고분자 분자구조내의 진동에너 지가 커짐으로서 공간내의 유동성이 증가되어 물 분자의 확산이 보다 용 의하게 되기 때문이라고 생각된다. 또한, 경화온도에 따른 확산계수의 차 이는 두 시편 사이의 고분자 네트워크 구조에 의한 것으로 강한 네트워크 구조를 가지는 라미네이트 복합재료의 경우가 약한 네트워크 구조를 가지 는 재료에 비해 상대적으로 수분흡수의 정도가 작은 이유라고 생각된다. 또한, Fig. 5-7에 나타낸 CFRP시편에 대한 침지일별 확산계수와 ILSS 강도율 그래프에서 알 수 있는 바와 같이 확산계수가 높은 시험편이 각 주 기별 그 기계적 강도의 저하율이 크다는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 라 미네이트 복합재료의 수분흡수의 정도를 나타내는 확산계수의 비교만으로 도 그 시편의 기계적 강도의 저하의 정도를 예측할 수 있다고 생각된다. 마지막으로 이들 대해 파악하는 데에 유용하게 사용되어질 수 있다고 생 각된다. 확산계수는 제 3장에서 볼 수 있었던 각 시편의 수분흡수율 거동

- 106 -

과 매우 유사한 결과라고 판단되며, 본 연구에서 도출한 확산계수가 상당 한 신뢰성을 가지는 이유라고 생각되어진다. 따라서 본 연구에서 도출된 확산계수는 향후 본 연구에서 사용된 동일한 재료 혹은 그와 유사한 재료 및 제조조건을 가지는 재료에 대한 수 환경에서의 수분흡수의 정도 및 그 기계적 강도저하를 예측하는 데에 유용하게 사용되어질 수 있을 것이라고 판단된다.

- 107 -

3.4.1 연구목적 및 배경

복합재료의 흡습 시 물 분자는 가소제 역할을 하기 때문에 고분자 수 지의 유리전이온도(Tg)를 낮추며 강도를 하락시킬 수 있다.⁴⁶⁾⁴⁷⁾ 고분 자 수지는 긴 사슬로 얼키고설켜 있는 네트워크 구조를 가지고 있으며, 고분자 사슬 (polymer chain) 간에 분자간의 인력, 즉 반데르발스 힘 (van der waals force)이나 극성적인 힘이 작용하고 있다. 이런 가운데 물 분자는 고분자 사슬과 사슬 사이에 확산에 의해 침투되어 들어가게 된다. 이 저분자의 엉성한 형태가 고분자 사슬 사이에 약간의 3차원적인 공간을 만들고 이 공간에서 같은 환경에서 단일 결합의 자유회전에 의한 운동성을 증가 시키게 된다. 이 운동성이 고분자 수지에 유연성을 부여 하게 되고, 분자간의 결합에 영향을 미치게 됨으로서 유리전이온도가 낮 아지고, 강도가 떨어지는 원인으로 작용한다. 열분석 기구인 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 수지자체의 흡습 시 열 특성의 변화를 관찰하고 DMA(dynamic mechanical analysis)로서 흡 습 후 보강재와 수지간의 열적특성을 파악함으로써 흡수거동을 규명하고 자 하였다.

3.4.1.1 유리전이 온도(Tg, glass transition temperature)

고체상태의 고분자는 결정상(crystalline state)과 비결정상(glassy state) 두 가지 형태로 구분될 수 있다. 비결정상에서는 규칙적인 배열 이 나타나지 않는다.⁴⁸⁾ 즉, 액체와 같이 그 구조가 완전히 불규칙적이 다. 따라서 비결정상은 분자 운동이 관측되지 않거나 아주 제한된 분자 운동만이 가능한 얼어있는 액체처럼 보여 질 수 있다. 온도 증가 시 분 자 운동이 가능할 만큼 계의 열적 에너지가 매우 커지며, 분자 운동이 회전이나 고분자 사슬의 비틀림을 수반한다. 이 때 발생한 전이를 유리

- 108 -

전이라 한다. 유리전이는 모든 비결정성 물질이나 부분 결정 물질의 특 징적인 전이이다. 유리전이온도(Tg) 아래에서 물질은 고체 상태이거나 깨지기 쉬운 유리상이며, 유리전이온도 이상에서는 액체상 또는 고무와 같은 성질을 갖는다. 유리전이온도에서는 Young's and shear modulus와 비열, 팽창 계수(coefficient of expansion), 유전상수(dielectric constant) 등 많은 물리적 성질이 급격히 변한다. Fig. 79는 이러한 Tg 와 물리적 성질과의 상관관계를 나타내고 있다.⁴⁹⁾



Fig. 79 Relation of physical properties with Tg.

3.4.1.2 DSC(Differential Scanning Calorimeter)에 의한 흡습특성

DSC는 시료물질과 기준물질을 조절된 온도프로그램으로 가열하면서 이 두 물질에 흘러 들어간 열량의 차이(heat flux, dQ/dt)를 시료온도의 함수로 측정하는 장치로서 반응속도론, 순도분석, 고분자물의 경화에 대 한 정보를 제공해준다.50) DSC 곡선에서 피크의 위치, 모양 및 수로부터 시료의 정성적인 확인을 할 수 있고 피크의 넓이는 시료가 변성할 때의 엔탈피(enthalpy)의 변화에 관계되므로 시료 중에 반응을 일으키는 물질 이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있게 한다. 고분

자가 무정형 부분의 분자사슬 운동, 즉 회전운동, 진동 운동 및 병진 운 동이 일어나는 유리상태에서 고무상태로 전이할 때 온도에 따른 비체적 의 변화율이 바뀌게 되기 때문에 DSC 측정 시 열용량 기선의 변화(흡열 반응)가 생기며 이온도를 유리전이 온도점(Tg, temperature of glass transition)으로 정한다. Fig. 80에서 나타낸 유리전이 현상은 그 기선의 이동이 일어나기 위한 열량 변화의 크기가 매우 작기 때문에 상당히 정 밀한 측정이 요구된다.



Fig. 80 Tg determination by DSC.

3.4.1.3 DMA(Dynamic Mechanical Analysis)에 의한 흡습특성

DMA는 진동하는 외력을 가하였을 때 대응하여 발생되는 물질이 변형 을 온도에 따라 측정하는 것으로 dynamic한 탄성률, 손실 탄성률(loss modulus)와 mechanical damping 또는 내부 마찰력 등을 구할 수 있 다.⁵¹⁾ 여기서 말하는 modulus란 재료의 강성을 뜻하는 것으로 실험 장 치에 따라 전단, 인장 또는 굴곡 탄성률 등이 있다. DMA는 온도에 대한 상수로서 저장 탄성계수(점탄성 성분 중 탄성부분)인 storage modulus(E')와 손실 탄성계수(점탄성 성분 중 점성 부분)인 loss Modulus(E')의 측정을 가능하게 한다. 제동이나 손실계수라 불리는 tan

- 110 -

δ로 다음과 같이 표시된다.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Fig. 81에 일반적인 DMA thermogram을 나타내었다.



Fig. 81 Typical thermogram of TA 983DMA.

이 thermo diagram으로부터 제동 곡선을 근거로 유리전이 온도를 확 인할 수 있으며 tanδ 곡선의 정점이 유리전이 온도에 해당한다.

3.4.2 시편제작 및 실험

본 연구에서 사용되어진 재료는 제3장에서 기술되었던 CYTEC FIBERITE사의 glass/epoxy prepreg style 7781 및 style 220, 125℃ 및 177℃ curing system 이다. DMA(Dynamic mechanical analysis) 용

- 111 -

시편은 glass/epoxy laminate (두께 2~3mm)를 10 mm x 30 mm 로 가공하여 제작하였으며, DSC(Differential scanning calorimeter) 경우는 프리프레그 성형 시 수지가 추출되게끔 하여 보강재가 포함되지 않은 순 수 경화된 수지를 시편으로 사용하였으며 Fig. 82와 83에 나타내었다.

열분석 시편의 제작을 위해 정상상태의 시험편과 80℃ 의 수조에서 침지시켜 흡습시간을 준 시편을 준비하였다. 0, 500시간의 노출 시간을 준 시험편을 제작하였으며, DMA의 시험편 제작 또한 정상상태의 시험 편과 100, 300, 500시간의 노출 시간을 준 시험편을 제작하였다.



DMA specimens

Extracted resin for DSC

Fig. 82 Shape of specimen for thermal analysis.



Fig. 83 Extracted resin for DSC thermal analysis.

3.2 실험방법

- 112 -

DMA에 의한 물성변화는 각각 노출시간을 달리한 시편을 하나씩 DMA983 장비(Fig. 84)를 사용하여 분당 10℃로 승온하면서 측정하였 다. 유리전이온도(Tg)는 TA사의 DSC 2910 장비를 사용하여 분당 1 0℃로 승온하면서 측정하였으며 장비모습을 Fig. 85에 나타내었다



Fig. 84 DMA (dynamic mechanical analysis), DuPont 983.



Fig. 85 DSC (Differential Scanning Calorimeter), Mettler-Toledo 828.

3.4.3 실험결과 및 고찰

Fig. 86에 DMA에 의한 유리전이온도(Tg) 변화를 나타내었다. 침지시 간에 따란 유리전이온도가 하락함을 알 수 있다. 초기의 수지팽윤에 의 한 유리전이 온도의 하락은 대부분 건조에 의해서 회복됨을 볼 수 있다. 그러나 침지시간이 지남에 따라 표면처리제와의 결합과 기계적결합 에서

- 113 -

의 결합 약화로 인한 유리전이온도의 하락에 대하여 건조에 의한 회복은 낮음을 볼 수 있다. 이러한 유리전이온도 하락은 느리며, 지속적으로 진 행되었다.



Fig. 86 Glass transition temperature of dry specimens and wet specimens according to immersion time by DSC, Mettler Toledo 828, 10°C/min. heat-up rate.

DSC에 의한 유리전이온도(Tg) 변화를 나타내었다. DSC의 특성은 열 에 의한 수지의 흡열 및 발열을 측정하여 고분자 거동을 측정하게 된다. 고분자만의 거동을 보기위하여 추출된 수지만을 사용하여 흡습에 따른 열량변화를 측정하여 유리전이온도 변화를 관찰하였다. 흡습된 시편에 포함된 수분의 증발에 따른 흡수열이 열량그래프에 영향을 미치므로 흡 습율에 대한 유리전이온도는 측정할 수 없었다. 일정 흡수율에서 건조 후 측정된 유리전이 온도를 Fig. 87에 나타내었다.



Fig. 87 Glass transition temperature by immersion/dry process.

열분석 측정 결과 흡습기간에 따라 유리전이 온도가 하락함을 볼 수 있었다. 대표적으로 7.5% 흡수율을 보였을 때의 유리전이온도의 변화와 건조 후 유리전이온도 변화를 Fig. 88에 나타내었다.



(a) Tg thermo diagram of extracted resin, no water absorption

- 115 -



(b) Tg thermo diagram of extracted resin, 7.5% water absorption ****



(c) Tg thermo diagram of extracted resin, dried 7.5% wet specimen

Fig. 88 Glass transition temperature of dry specimens and wet specimens according to immersion time by DSC, Mettler Toledo 828, 10°C/min. heat-up rate.

- 116 -

추출된 수지만을 사용하여 흡습을 측정하였으며, 흡습 후 건조에 의해 대부분의 유리전이온도가 회복됨을 확인할 수 있었다. Fig. 6-10에 흡 습율에 따른 유리전이 온도의 변화와 건조후의 유리전이온도의 변화를 나타내었다. 7.5%의 흡습율은 수지만의 흡습율로서 복합재료의 수지함 유량이 약35-42% 이내임을 감안할 때 거의 포화상태임을 알 수 있다. 7.5%의 흡습율에서 건조 후 거의 대부분의 유리전이온도가 회복되었음 을 볼 수 있으며, 따라서 수지에 흡수된 수분의 영향은 건조에 의해 그 물성이 회복됨을 알 수 있다.

3.4.4 결론

(1) 흡습률에 따라 재료의 Tg는 감소하게 된다.

(2) DSC 결과 흡습된 수지를 건조하였을 때 하락된 Tg 가 원상태로
 복원됨을 알 수 있었는데, 이는 침투된 수분에 의해 팽윤된 수지의 수축
 이 됨으로써 회복되는 현상을 나타냄을 알 수 있다.

(3) DMA 결과 흡습된 수지의 건조회복이 DSC결과와 비교해 볼 때 Tg 회복이 되지 않음을 알 수 있다. DMA의 경우 고분자수지와 보강재 간의 열적특성을 측정함으로써 수지의 팽윤현상이외에 계면에서의 결합 력이 Tg에 반영됨으로써 완전한 회복이 되지 않음을 알 수 있다.

- 117 -

3.5 복합재료의 수분흡수 최소화 방안

먼저, 섬유강화복합재료의 흡습에 의한 물성저하에 있어서 가장 우선시 되어야 할 사항은 복합재료 내부에 침투하는 수분을 막는 것이다. 본 연구 의 이 6장까지의 결과에서 수분흡수에 의한 섬유강화라미네이트의 기계적 강도특성 변화와 유리전이온도의 하락, 또한 하니콤 샌드위치 구조물의 영 구적인 접착제의 열화 등과 같은 영향을 충분히 볼 수 있었고, 이와 같은 결과들은 수분이 복합재료 구조물에 직접적인 영향을 미친다는 것을 보여 주고 있다. 본 연구에서 이상적으로 실링 된 하니컴 샌드위치 구조물이 수 분에 의한 본드 열화가 적다는 것을 보여주고 있다. 그러나 액상의 물이 복합재 구조물에 침투하면, 수분은 표면재와 하니콤 코아의 필렛과 크랙 등의 손상을 통해서 이동한다. 이 결과는 모든 하니컴 샌드위치 구조물의 실링이 순차적으로 잘 이루어져야 한다는 것과 수분이 침투할 가능성이 있는 스킨의 손상이 없어야 한다는 것을 보여주며, 따라서 부품 내부에 액 상 물의 침투를 막는 것은 중요하다는 것을 나타낸다.

항공용 복합재료 중 1차 구조재료용 복합재료는 경우에 따라서 수분이 함침된 후 인장강도, 압축강도 및 접착강도 등을 측정하여 강도 요구치를 만족하도록 하기도 한다.⁵²⁾ Fig. 89에 보잉의 787 항공기 개발 시 부품으 로부터 채취한 시편을 사용하여 흡습과정과 시험장면을 나타내었다. 강도 요구사항은 수분 1.1% 흡습 후 125℃에서 측정 시 강도하락을 허용하지 않는다.

하나의 예로서 항공기 제작사인 보잉사와 에어버스사에서 최신형 항공 기 개발 시, 복합재료 부품제작 시 자외선에 의한 열화를 방지하기 위하여 자외선 방지 코팅과 흡습 방지를 위한 절단부위나 에지부분에 실링처리를 하게도록 하는 공정을 추가하였다. 따라서 외적인 면으로 가공 부위나 패 스너 체결부위 등에 실란트 처리와 표면의 페인트, 코팅 등의 수분 흡수를 방지하는 직접적인 방지책을 가져야 한다. 이러한 직접적인 방지책이라 할

- 118 -

지라도 수분의 확산침투를 완전히 제거하지는 못한다. 확산침투에 의해 보 강재와 수지의 계면에서의 열화가 발생될 경우 건조에 의해서도 강도의 회복이 되지 않으며, 이는 영구적인 열화가 일어났음을 나타낸다.



Fig. 89 UTM, hydraulic system 50tons.

본 연구를 통해서 수분은 수지의 팽윤에 의한 유동성 저하로 강도하락을 유도하고, 수지와 보강재의 표면처리제 사이에 침투 되어 결합력을 약화시 킨다. 또한 수지와 보강재의 계면에서의 기계적 결합에 영향을 미침으로서 영구 열화를 야기 시키게 된다. 대부분의 고분자화합물은 수분에 영향을 받고 있으므로 완전히 수분의 침투를 방지하기는 어렵다. 따라서 흡수된 수분의 영향을 얼마나 지연시키는가에 따라서 열화방지가 논의 되어야 할 것으로 생각된다. 물론 수분방지에 따른 재료비나 공정증가 등으로 인한 생산비용의 증가가 예상되므로 재료의 용도에 따라 얼마 정도의 수분의 영향을 허용할 수도 있을 것이다. 그러나 다양한 적용을 염두에 두고 복합

- 119 -

재료 부품의 개발 시, 수분이 미치는 영향을 최소화하기 위한 방안을 제시 해 보고자 한다. 아래의 (1)~(8)을 통해 그 최소화 방안을 기술해 보았 다.

(1) 일차적으로 가공 부위나 패스너 체결부위 등에 실런트 처리와 표면
의 페인트, 코팅 등의 수분 흡수를 방지하는 직접적인 방지책을 가져야
한다. 수분의 흡수가 심한 케블라(kevlar) 섬유보강재 등은 특수용도 이
외 사용을 하지 않는다.

(2) 고밀도 망상구조의 고분자 수지를 사용하거나 개발해야 한다. 수지 의 망상구조가 조밀한 네트워크 구조를 가질수록 보다 낮은 흡수율과 강 도하락률을 나타낸다. 따라서 고온에서 반응하는 다관능기 수지와 경화 를 사용함으로서 유리전이 온도가 높은 고분자의 사용으로 수분의 영향 을 지연시킬 수 있다.

(3) 보강재의 표면처리제의 연구를 통해서 보강재와 표면처리제 간의 결합과 표면처리제와 수지간의 결합력을 높힘으로써 수분의 영향을 최 소화 한다. 이는 수분의 영향뿐 아니라 전체적인 재료의 강도 증가와도 연관되어 있다.

(4) 성형방법에 의한 기공의 억제가 필요하다. 본 연구에서는 기공에 대해서 상세히 다루지 않았지만, 파단면 분석을 통해서 내부 기공이 크랙으로 발전하는 과정을 보았다. 물론 기공이 많이 존재할수록 파단의 시점이 되어 강도하락의 원인이 되겠지만, 수분의 침투에 의해 강도하락이 촉진 될 것을 예상 할 수 있다. 핸드레이업, 오토클레이브 진공성형 및 진공인퓨전(VaRTM) 성형에서의 차이점은 역시 진공에 의한 기공억제에 있다. 핸드레이업 시편은 다수의 기공에 의해 확산 흡수가 빠르게 이루어진다. 프리프레그에서 발생되는 기포를 제거해주는 오토클레이브 진공성형은 반응이 되면서 수지의 점도증가에 의해 기포가 완전히 제거되지 않는다. 진공인퓨전(VaRTM) 성형은 수지주입 시부터 진공을 이용해 최초의 점도를 유지하면서 완전한 기포제거 후 가열하여 성형한다. 이러

- 120 -

한 성형의 차이가 내부기공의 함유량의 차이를 보이고 결국 흡습 시 확 산계수에 영향을 미치게 된다.

(5) 접착 계면의 수를 최소화 한다. 수분으로 인해 고분자 자체의 팽윤 현상에 의한 강도하락은 건조에 의해 많은 회복을 보이나, 고분자와 보 강재의 계면, 고분자와 고분자의 계면 등에서의 열화는 영구결합파괴로 이어진다. 하니컴접착 강도 시험의 경우에서처럼 일체성형 시편의 경우 가 접착필름을 이용한 다단계성형 시편에서 보다 흡습에 강한 면을 보이 고 있다. 다단계 성형 시편은 접착제 필름과 프리프레그 에폭시수지와의 계면이 있으므로 수분에 취약한 부분이 하나 더 존재한다.

(6) 대형구조물의 경우 하니컴의 사용 대신 다중 리브(multi-rib)를 내 부 심재로 한 구조물로 대체하는 것이 바람직하다. 하니컴을 코아로 한 판넬로 구조물을 제작하는 경우에는 수분의 외피를 통한 확산작용, 모세 관 현상에 의한 균열 내부로의 침투 등으로 인해 하니컴 안으로 수분이 축적되어 복합재료의 무게절감 효과를 상쇄시킬 가능성이 있으며, 수분 에 의한 손상영역이 확산 될 것이다.

(7) 표면의 핀 홀을 최소화 하기위해서 수지필름을 한 겹 더 적용하는 디자 인으로 통용되고 있고 테드라 필름 등을 같이 접합시켜 barrier층을 만들어 주는 방지책이 필요하다.

- 121 -

4. 총괄 결론

수 환경에 노출된 섬유강화복합재료의 물성저하의 본질을 밝히기 위한 목적으로 시작된 본 연구는 그 재료의 흡습에 의한 물성저하 매커니즘과 물성저하 및 물성회복의 거동을 밝히는 데에 초점을 맞추어 진행되었다. 먼저, 본 연구에서 설정한 섬유강화복합재료의 강도저하의 원인이 되는 수분의 흡습거동으로 1) 수지고분자의 망상구조 사이에 물 분자의 침투 2) 보강재의 표면처리제와 수지와의 결합사이에 물 분자의 확산으로 인한 결합력 약화 3) 수지와 보강재 섬유의 계면에서의 기계적 결합사이에 수 분의 확산으로 가정하였다. 이와 같은 가정을 밝히기 위해서 수지계와 섬 유계 등을 달리한 7가지 종류의 시험편을 제작하였고, 그들 시험편에 대한 흡습 후 기계적 강도시험, 열분석, 미세조직관찰 등의 시험을 수행하였다. 이를 통하여 3가지 흡습 인자들에 의한 섬유강화복합재료의 수분흡수 및 그로 인한 기계적 강도의 저하 현상을 명확히 확인할 수 있었다.

(1) 수지의 가교밀도(cross-linked network structure) 차이는 그 재료 의 수 환경에서의 확산속도, 강도하락률 및 건조에 의한 건조회복율에 영 향을 미치는 것을 알 수 있었다. 즉, 수지의 가교밀도가 낮을수록 수 환경 에서의 수분확산 속도가 빠르며, 그에 따른 강도 하락률이 크다.

(2) 확산에 의한 수지팽윤은 그 재료의 강도하락을 야기하지만, 대체로 가역(reversible)반응임을 알 수 있었으며, 건조에 의해 그 재료 내부에 존 재하는 수분을 제거함으로써 그 강도가 회복됨을 확인할 수 있었다.

(3) 표면처리제와 고분자간의 결합력은 수분에 의한 열화현상에 있어서 중요한 하나의 인자로 보인다. 유리섬유의 경우 탄소섬유와 비교해서 초기 시점부터 강도 회복율이 낮은데, 이는 수지와 표면처리제 간의 결합에 수 분이 참여함으로서 결합력 약화와 수지와 섬유와의 기계적 결합력사이에 수분침투가 경쟁적으로 일어나는 것으로 판단된다.

- 122 -

(4) 탄소섬유의 경우 흡수율이 증가하더라도 그 강도회복율은 일정한 수준을 유지하지만, 흡수기간의 어느 시점부터는 급격하게 강도회복율이 감소하게 된다. 이는 수지의 팽윤현상과 섬유표면의 보다 강한 기계적 접 착력에 기인한 것으로 생각된다. 기계적 접착력 파괴 이전까지는 팽윤현상 에 의한 강도하락이므로 강도회복이 용이하나, 기계적 결합이 급격히 파괴 되기 시작함으로서 강도회복율은 감소하게 된다.

(5) 수지함유량이 높을수록 확산계수는 증가되었으며, 그에 따른 열화현 상이 크게 나타났다.

(6) 수지팽윤에 영향을 미치는 주요인자로는 고분자의 망상구조와 수지 함유량임을 알 수 있었으며, 그 강도회복은 수지보다는 표면처리제, 섬유 와 표면처리제 간의 기계적 결합력에 보다 크게 의존함을 알 수 있었다.

(7) 보강재의 표면처리제와 수지와의 결합사이에 물 분자의 확산으로 인한 결합력 약화는 인장시험 후 파단면의 보강재 뽑힘현상 (pull-out)을 통해서 관찰할 수 있었다. 건조에 의한 그 재료내부의 수분을 제거한 후, 강도회복구간에서의 파단면은 보강재의 뽑힘현상이 현저히 줄어들었음을 알 수 있었다.

(8) 온도에 따른 확산정도를 관찰하기위해 두 가지 시편을 25℃, 60℃,
80℃의 환경챔버에 약 200일 동안 침지시킨 후 확산계수를 측정 하였다.
두 시험편에서 거의 유사한 경향을 확인할 수 있었으며 80℃의 경우 다른
온도에 비해 확연히 확산속도가 빠름을 알 수 있었다.

(9) 수환경의 차이를 보기위해 해수에서의 확산계수를 구하고 강도특성 변화를 시험하였다. 담수에 비해 낮은 확산계수를 나타냈으며, 해수에서의 거동은 담수에서와 같은 경향의 열화현상을 관찰할 수 있었다.

(10) 흡수거동은 수지에서의 흡수에 의한 유동성 증가와 수지와 표면처 리제 간의 유동성 증가, 흡습이 진행될수록 유리섬유와 수지간의 기계적 결합 약화 순서로 진행된다.

(11) 강도회복의 결과 분석을 통해서 강도하락은 3가지 요인이 경쟁적

- 123 -

으로 일어나지만, 초기에는 수지에 의한 수분흡수가 주도하고, 중기엔 수 지와 표면처리제 간의 결합약화가, 말기에는 기계적 결합의 파괴가 주요 원인임을 알 수 있었다.

복합재료에서 탄소섬유계면과 에폭시 수지와의 접착력을 향상시키기 위 해 탄소섬유 표면에 카르복실기, 카르보닐기, 페놀성 수산기 및 중성수산 기 등의 극성기를 도입시키는 것이 흡착이론의 전기적 인력을 이용한 예 로 볼 수 있다. 수 환경에서의 섬유강화복합재료의 물성저하 및 그 물성의 회복 거동을 밝히기 위해서 7가지 시험편을 사용하여 흡습에 의한 물성저 하 및 건조에 의한 물성회복 거동을 관찰하였고, 이를 통해서 Fig. 90과 같은 그림을 도출할 수 있었다.



Immersion Time (hour,days)

Fig. 90 Reversible-Irreversible Recovery Curve

32주간의 장기간 고온/다습 환경에서의 (하니컴 샌드위치 구조물의) 노출 시험은 허니컴 샌드위치 구조물의 고온/다습 환경에서의 면 접착

- 124 -

강도의 영향에 대해 알아보기 위해 수행되었다. 시험에서 기상의 물과 액상의 물이 하니컴 구조물에 3가지의 주요 요인에 의해서 침투한다는 것을 알 수가 있다.

(1) 손상 혹은 열화 된 실링부위 혹은 판넬의 가장자리 부위

(2) 손상된 스킨을 통한 액상 물의 직접 침투

(3) 복합재 스킨 내부의 에폭시 수지를 통한 확산

면접착 강도 값은 시험과정에서 확산침투 시편의 경우 약 8주 이후부 터 강도하락이 서서히 진행되었으며, 직접침투 시편은 약 16주까지 대부 분의 강도 저하가 나타났다. 그러나 흡습초기 직접침투 시험편과 확산침 투 시험편 모두 유사한 면접착 강도의 감소율을 나타내었으나, 초기 강 도회복에서는 상당한 차이를 나타내었다. 직접 침투의 조건에서는 접착 계면판단으로 나타나는 영구적 본드 열화가 나타난 반면, 확산 침투의 경우는 접착제의 가소화에 의해 강도저하가 나타났다. 이 연구결과는 영 구적인 본딩 열화를 방지하기 위해 하니컴 샌드위치 구조물 내부에 존재 하는 수분을 제거하는 것이 선결 되어야 한다는 것을 나타낸다.

참 고 문 헌

 W. R, Broughton and M. J, Lodeiro, "Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fibre-Reinforced Polymer Composites", 2000
 한중원, 航空機用 복합재 構造物의 成形 및 修理시 발생되는 缺陷의 원인 분석과 최소화 방안에 관한 연구.(2002년 공학박사논문)

 Schnalbel, W., "Ploymer Degradation: Principles and Practical Application," Hansa International, Germany, 1981.

4) Pinkerton, D. M., "The Prevention of the Deterioration of Organic

- 125 -

Materials in Operational. Environment, Report TTCP/AUSP 3/15 The Technical Corporation Program, Aug. 1975.

5) Shen, C. H. and Springer, G. S., "Effect of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials", Journal of Composite Materials, Vol.11, pp.2~16, 1997.

6) 이지환, 문창권, 박상보, 복합재료, 원창출판사, pp.221, pp.165.

7) Shen, C. H and Springer, G. S., 1997, Effect of the Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials", Vol..
11, pp. 2~16.

8) W. R., Broughton and M. J, Lodeiro, "Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fiber-Reinforced Polymer Composites", 2000 9) 복합재료 문창권 p270.

10) Comprehensive Composite Materials, Anthony Kelly and CarlZweben , Volum 2 Polymer Matrix Composites, pp4~11.

11) Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, Annual book of ASTM D695-96.

12) Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Composite Materials and Their Laminates, Annual book of ASTM D2344/D2344M-00.

13) MEL SCHWARTZ Composite materials handbook, 2nd edition.

14) W .R, Broughton and M. J, Lodeiro, "Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fibre-Reinforced Polymer Composites", 2000. 15) 복합재료, 문창권 p221.

16) Gibbson, R. F., Principles of Composite Material Mechanics, McGraw-Hall Inc., 1994, pp. 1~33.

17) Burchardt, C., "Fatigue of Sandwich Structures, with Inserts", Composite Structures, vol. 40, no.3 \sim 4, 1998, pp. 201 \sim 211.

- 126 -

18) Shenoi, R. A., Clark, S. D., and Allen, H. G., R. "Fatigue Behavior of Polymer Composite Sandwich Beams", Journal of Composite Materials, Vol. 29, No. 18, 1995, pp. 2423~2445.

19) Judawisastra, H., Ivens, J., and Verpoest, I., "The Fatigue Behavior and Damage Development of 3D Woven Sandwich Composites", Composite Structures, Vol. 43, 1998. pp. 35~45.

20) 김재훈, 이영신, 박병준, 김덕회, 김영기 "우레탄 품 코어 샌드위치 구조물의 정적 및 피로 특성" 한국복합재료학회지, 제12권, 제6호, 1999. pp. 74~82.

21) 윤성호, 이상진, 조세현 "고낙하추 충격시험기를 이용한 스티칭 된 샌드위치 복합재의 저에너지 충격거동 연구", 54~64.

22) Annex K, QETE Rudder Water Ingress Investigation Status Report, Composite Repair and Engineering Development Program (CREDP), Minutes of the 13th International Meeting, San Diego California U.S.A, 12–15 November 1997.

23) Annex H, NADEP/NI H-Stab Core Failure Investigation Progress Report, Composite Repair and Engineering Development Program (CREDP), Minutes of the 13th International Meeting, San Diego California U.S.A, 12–15 November 1997.

24) Walton, J. D., 1970, Radome Engineering Handbook–Design and Principles, Marcel Dekker Inc., New York.

25) Garrett, R. A., Bohlmann, R. E., and Derby, E. A., 1978, "Analysis and Test of Graphite/Epoxy Sandwich Panels Subjected to Internal Pressures Resulting from Absorbed Moisture," Advanced Composite Materials – Environmental Effects, ASTM STP 658, pp.234~253.

26) Brayden, T. H., Ayres, T. K. and Darrow, D. C., 1989,

- 127 -

"Estimation of Absorbed Moisture Using a Freundlich Absorption Isotherm," 34th International SAMPE Symposium, pp. 1385~1394.

27) Gibbson, R. F., Principles of Composite Material Mechanics, McGraw-Hall Inc., 1994, pp. 1~33.

28) Burchardt, C., "Fatigue of Sandwich Structures, with Inserts",
Composite Structures, Vol. 40, Nos.3 ~4, 1998, pp. 201~211.

29) Shenoi, R. A., Clark, S. D., and Allen, H. G., R. "Fatigue Behavior of Polymer Composite Sandwich Beams", Journal of Composite Materials, Vol. 29, No. 18, 1995, pp. 2423~2445.

30) Judawisastra, H., Ivens, J., and Verpoest, I., "The Fatigue Behavior and Damage Development of 3D Woven Sandwich Composites", Composite Structures, Vol. 43, 1998. pp. 35~45.

31) 김재훈, 이영신, 박병준, 김덕회, 김영기 "우레탄 품 코어 샌드위치 구조물의 정적 및 피로 특성" 한국복합재료학회지, 제12권, 제6호, 1999. pp. 74~82.

32) 윤성호, 이상진, 조세현 "고낙하추 충격시험기를 이용한 스티칭 된샌드위치 복합재의 저에너지 충격거동 연구".54~64.

33) D. E. Packham : Adhesion, Transcripta Books, London, 51, 1973.

34) L. E. Perrins and K. Pettett : Plastics and Polymers, 39, 1971.

35) E. Orowan : J. Franklin Inst., 290, 1970.

36) L. Pauling : The Nature of the Chemical Bond, Cornell Press, New York, 1960.

37) R. J. Good : Treatise on Adhesion and Adhesives, Marcel Dekker, New York, 1967.

38) 이제헌 "항공기 구조용 Al 7075/CFRP 적층 복합재 제조에 관한 연 구", pp. 23~27, 2000.

- 128 -

39) Choi, H.S., Ahn, K.J., Chun, H.J. and Nam, J.D., "Hygroscopic Aspects of Epoxy/Carbon Fiber Composite Laminates in Aircraft Environments," Accepted for Publication at Composites Part A, Sep. 2000.

40) Weibel, Nicolas 1996, Close Cell Thermoplastic Sandwich Core Foam Material For Radom Application; Comparative Study between: AIREX R82.110, ROHACELL 71HF and DIVINYCELL HT90(Performed by Korean Air – EPEL co-work), Diploma Thesis, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne.

41) 송무섭, 문창권, 1997, "수분흡수에 대한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 관한 연구" Polymer(Korea) Vol. 21, No. 3, pp.480~489.

42) 최희락, 문창권, 2005, "유리섬유/비닐에스터 수지 복합재료의 특수환 경에 대한 내구성 시험"한국섬유공학회지, 제42권 제6호 pp.405~411.

43) 최흥섭, 전흥재, 남재도, 2001, "경화공정 및 수분흡수에 따른 복합재 료 하니컴 샌드위치 판넬의 접합강도특성 연구"대한기계학회논문집 A 권, 제25권 제1호, pp. 115~126.

44) Springer, "Fickian Diffusion", Environmental Effects of Composite Materials.

45) Shen. C. H. and Springer, G. S., "Environmental Effect of Moisture and Temperature on the Tensile Strength of Composite Materials", J. Composite Material, 11(2), 1997.

46) R.J. Morgan and J. E. O'Neal, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **10**, 49, 1978.

47) H. Fujita and A. Kishimoto, J. Polym. Sci., 28, 547, 1958

48) 김병규 외 4인, "고분자 공학원론", 시그마프레스, p43, 1999

49) Thermal Analysis Terms, Methods, Applications by Georg

- 129 -

Widmann & Rudolf Riesen.

50) 김영범, 송석정, "열분석기기(DSC, DTA, TGA, TMA)의 원리 및 응 용", 고분자과학과 기술, 제4권 5호 pp.390, 1993.

51) Takayuki Murayama, "Dynamic Mechanical Properties" Encyclopedia of polymer science and engineering, 2nd edition, John Wiley & Sons, Vol. 5, p.299, 1985.

52) Boeing Material Specification, Advanced Composites: 350F cure Toughened-Epoxy Pre-Impregnated Carbon Fiber Tapes and Fabrics, BMS8-276, 1990.

- 130 -

감사의 글

박사과정의 연구를 진행함에 있어서 큰 어려움과 난관에 봉착했던 무수 한 기억이 있는데 그때마다 큰 가르침과 조언을 아끼지 않은 많은 분들 이 있었기에 본 연구가 결실을 맺을 수 있었다고 생각합니다. 이 짧은 글을 통해서 제 인생에 있어서 하나의 큰 결실을 맺을 수 있도록 아낌없 는 조언과 격려를 해주신 분들께 감사의 말을 전하고자 합니다.

먼저, 연구의 방향을 설정해 주셨으며, 많은 난관에 봉착했을 때에도 너 그러운 미소로 무한한 용기와 희망을 주신 김윤해 교수님께 머리 숙여 마음 깊이 감사를 드립니다. 또한, 바쁜 와중에도 꼼꼼히 논문을 검토해 주신 문경만 교수님과 이병우 교수님, 국방품질연구원의 이제헌 박사님 께, 그리고 항상 변함없는 조언과 격려를 해 주시는 한중원 박사님께 진 심으로 감사를 드립니다. 본 연구의 실험 등에 많은 도움을 주었고, 저에 게 항상 '젊음의 기운'을 제공하고 있는 우리 복합재료 연구실의 식구 여 러분에게 감사의 말을 전하고 싶습니다. 주말에 수많은 유혹들을 뿌리치 고 최선을 다해 제 연구를 도와준 배성열군, 제게 젊음의 기운을 제공하 기 위해서 20년 터울을 뛰어넘어 과감하게 '국진이형' 이라고 칭해준 이 상훈을 비롯한 동훈군, 도완군과 복합재료를 사랑하는 복합재료연구실의 여러분들 너무 감사합니다. 또한, 항상 복합재료라는 큰 울타리 안에서 수많은 아이디어를 공유하고 있는 연구동반자 조영대군, 지금 삼성SDI에 근무하고 있는 권순철군, 일본에서 활약하고 있는 임철문군, 또한 일본에 서 학업 중인 엄수현, 우병훈을 비롯한 복합재료 연구실을 통해 만날 수 있었던 수많은 선후배님들과 한국화이바 강석원연구원께 한 줄의 글로서 감사의 마음을 표하고자 합니다.

- 131 -

그리고 오랜 시간을 동거동락하며 본 연구의 실험에 많은 도움을 준 시 험실의 이정기, 이창민 연구원을 비롯한 시험실 동료들에게도 깊은 감사 를 드립니다.

마지막으로 사랑하는 우리 가족들에게 감사의 마음을 전하고 싶습니다. 오늘이 있기까지 길러주신 어머님과 아버님께 이 논문을 드리게 되어서 너무 기쁩니다. 말없이 응원해준 동생 명진이와 성진이.....

논문을 마무리하는 지금, 박사학위라는 하나의 큰 산을 오르기 위해 쉼 없이 걸었던 지난 시간에 대해서 돌아보게 되었습니다. 뒤돌아보면 후회 되고, 아쉬웠던 부분들이 너무나도 많지만, 힘든 상황 속에서 최선을 다 한 시간이었으며 제 인생에 있어서 가장 소중한 깨달음을 얻은 제 인생 최대의 성과였다고 말하고 싶습니다. 오동육우 친구들과 지금까지 제 곁 에서 저를 지탱해 주신 많은 분들께 재차 고개 숙여 감사를 드리며, 지 금부터 저는 여러분들이 주신 무한한 용기의 힘으로 제 2, 3의 산을 등 정하고자 합니다. 끝으로 늘 사랑과 인내로 내조해 준 아내와 사랑하는 아들 문경, 문재와 이 기쁨을 같이 하고 싶습니다.

- 132 -