

# 라미네이트 강도 특성에 미치는 Thermal Aging의 영향

정연운\* 김국진\*\* 한중원\*\* 김윤해\*\*\*

## Effect of Thermal Aging on The Strength of Laminate Composites Structure

Yeon-Un Jeong\*, Kuk-Jin Kim\*\*, Joong-Won Han\*\* and Yun-Hea Kim\*\*\*

**Key Words:** Thermal aging, Laminate, Interlaminar, soaking time.

### Abstract

Composite reinforced fiber materials are used in lots of fields such as a part of aeronautic space, ship, machinery and so on because can make structure wished for necessary condition by control fiber direction and laminated sequence. As the use of advanced composites increase, specific techniques have been developed to repair changed composite structures. In order to repair the damaged part production high quality composite reinforced fiber are completed by control the surrounding temperature and press in autoclave. The quality is influenced heat exposure degree by chemical reaction for precessing. This study considered influence limit of using by repair structure part and change of properties according to heat exposure degree for repairing.

### 1. 서론

섬유강화 복합재료는 그 무게에 비해 강도와 강성이 뛰어나므로 섬유방향과 적층순서를 조절하여 원하는 하중조건에 알맞은 구조요소를 제작할 수 있는 점과 성형성이 우수하여 최근들어 여러 산업분야에서 쓰여지고 있으며 특히 항공기나 미사일, 선박, 자동차등 구조물의 경량화가 성능과 직접적인 연관을 갖는 분야에 널리 사용되고 있으며 확산하는 추세이다. 또한 다양한 성형방법과 생산성을 가지고 있고 내화학성과 내식성, 내후성에 강한 재료의 개발로 유독성 화학물질뿐 일상생활에서도 다양한 형태로 쓰이고 있다. 고품질의 섬유강화 복합재료의 제조는 Autoclave내에서 제품의 분위기 온도와 압력을 조절하여 이루어진다.

오토클레이브에 의한 성형은 복잡하고 항공역학적인 곡선형태들을 형성할 수 있다. 즉 복합소재들은 평판뿐만이 아니라 부드럽고 휘어진 곡선을 가질 수 있는 데, 이런 형태는 금속판재(Sheet Metal)로는 만들기 어렵고 비용도 많이 든다. 곡선 모양들에 의해서 드래그(Drag)를 줄이는 것이 무게 감소와 연계되어 항공기의 행동반경을 극대화시킬 수 있다. 부품들과 패스너(Fastener)들의 수는 복합재료를 사용함으로 감소시킬 수 있는데, 이는 초대형의 항공기 구조물이 리벳과 이음매(Seam)없이 일체형으로 제작되어질 수 있기 때문이다. 마모의 감소는 복합재료를 사용하는 또 다른 이점이다. 복합재료는 비행 중에도 유연성을 유지하므로 금속처럼 크랙을 잘 발생시키지 않는다. 복합재료는 기존의 금속재료 보다 우수한 장점을 가지고 있으나, 내부 결함이 내재된 경우 특히 충격에 대해서는 많은 취약성을 가지고 있다. 항공기 부품은 주로 열경화성 에폭시 수지가 사용되어 경화과정시 열노출 정도에 따라 그품질이 크게 좌우된다. 항공기 구조물의 실제 사용 시 발생하는 결함 및 손상의 수리를 위해서

\* 한국해양대학교 재료공학과

\*\* 대한항공 항공우주산업본부

\*\*\* 한국해양대학교

는 수리에 사용되는 소재를 경화시키기 위하여 수리될 부분 이외에 구조물 전체에 대한 재경화가 이루어진다. 이때 재경화에 의한 영향이 발생하게 되는데 하나컴 구조의 특징상 코어와 표피가 분리되는 박리현상등이 그 대표적인 예이다. 따라서 수리를 위해 경화온도에 부품이 재 노출될 경우 나타날 수 있는 물성 변화를 시험함으로써 열간 재 노출이 부품에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 라미네이트 구조는 보강재인 강화섬유패브릭이 에폭시에 의해 접착된 적층물 이므로 프리프레그사이의 박리현상이 나타날 수 있다. 본 시험은 항공기용 복합재료 부품의 수리시 발생하는 열간노출에 따른 영향을 예측시 라미네이트의 기계적 강도변화를 측정함으로써 부품에 미치는 영향을 관측하고자 한다.

## 2. 시험재료 및 시편제작

본 연구에서 사용되어진 재료는 면재로 사용된 프리프레그 (CYTEC FIBERITE社. glass/epoxy prepreg style 7781 및 style 220, 260°F Curing)을 사용하였으며, Test block 접합제는 Paste type adhesive (3M scotch-weld EC 2216 A/B)를 사용하였다.

Table 1 Properties of ST 7781 ST 220

Test Item	Material Type	
	ST220	ST7781
Tensile Strength(MPa)	402.7	530.9
Tensile Modulus(GPa)	21.17	23.44
Compressive Strength(MPa)	471.6	543.3
Compressive Modulus(GPa)	19.79	27.58
Resin Solid Content(%)	42	39
Gel Time(min)	4	4

본 실험에서 사용된 경화조건은 Fig.1에서와 같은 경화 사이클(Cure Cycle)에 의한 온도 조건과 압력을 적용하였다.

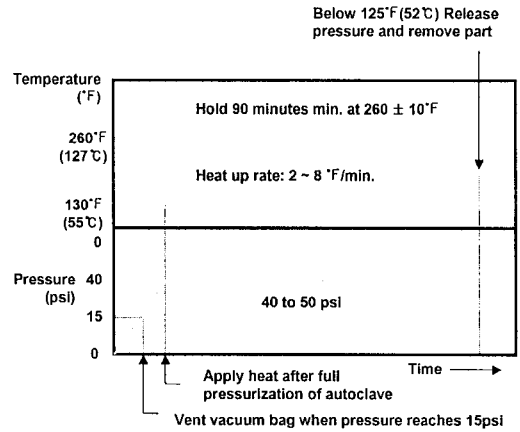


Fig.1 Autoclave cure cycle

Fig.2는 Tensile, Compression 및 Interlaminar shear test 용 시편제작을 위한 lay-up 과정을 나타낸다.

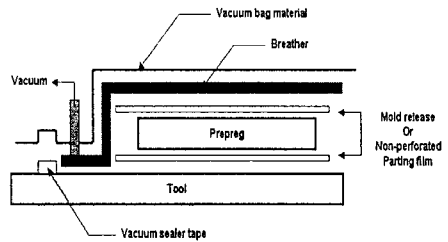


Fig.2 Lay-up for laminate specimen

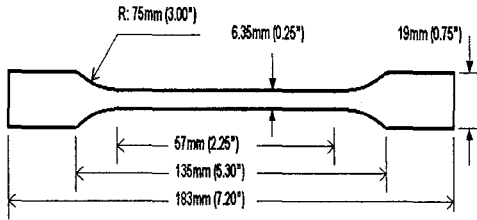
Table.2에 시험용 laminate 제작하기 위한 프리프레그의 적용량을 표시하였다

Table 2. Staking requirements and nominal ply thickness or Testing, laminate properties

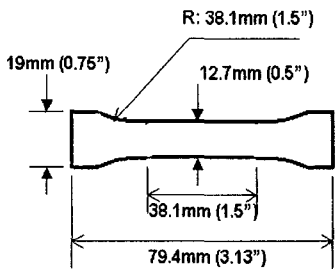
Characteristic	Style 7781	Style 220
Thickness per ply, inch	0.0095	0.0042
No.plies, laminate tests		
Mechanical Tests	10	21
Interlaminar Shear	16	30

본 시험에 사용한 autoclave는 3ft x 6ft 크기로 최고온도 500°F(260°C) 와 200psi의 압력을 가할 수 있다.

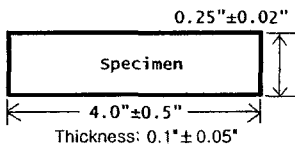
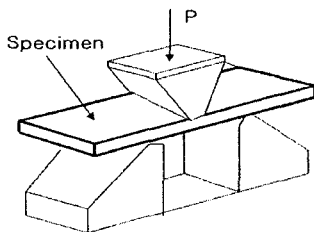
Autoclave에서 성형된 각 판넬은 Fig. 3의 형태로 가공하여 시편을 제작하였다. Fig. 3에서 (a)는 인장시험용 시편, (b)는 압축시험용 시편형상이며, (c)는 Interlaminar share test의 시험 모습을 보여주고 있고 인장 및 압축시편은 Tensile cut 시편가공기에서 치구를 사용하여 규격에 맞도록 가공하였으며 Interlaminar shear 시편은 diamond saw에서 가공하였다.



(a) Tensile specimen



(b) Compressive specimen

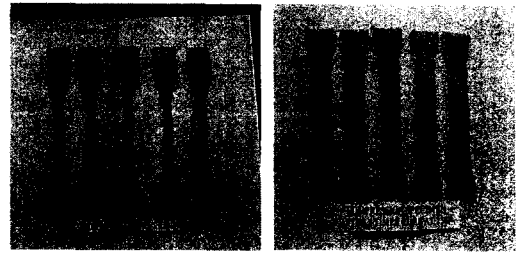


(c) Interlaminar shear specimen

Fig 3. Classification of test specimens

시편과 알루미늄 블록과의 접착은 3M 2216 Adhesive Film을 사용하여, 상온에서 24시간 경화 후 70℃에서 1시간 경화접착 하였다.

Fig. 4 에는 제작된 인장, 압축, interlaminar shear 시험편을 나타내었다



(a) Tensile (b) Compressive



(c) Interlaminar shear

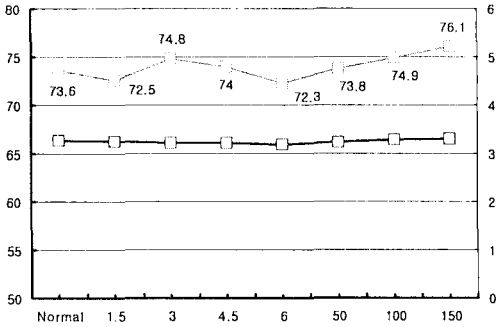
Fig. 4 Configuration of test specimen

제작된 시편의 aging은 260°F 건조로에서 50, 100, 150, 300, 500 시간의 노출 시간을 주었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 처음 시험편의 경화의 시간이 90분임을 생각한다면 50시간의 aging은 약 33회에 걸친 수리의 경화를 진행한 것과 같은 조건을 나타낸다. 인장, 압축 및 전단 시험시 cross head speed는 1.27/min(0.05 in/min)으로 하였다.

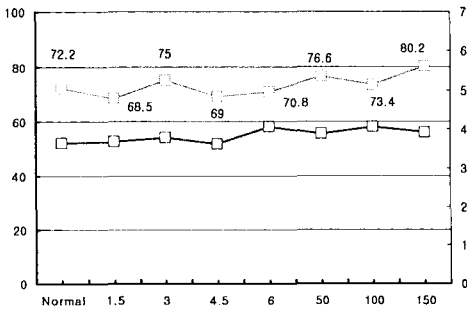
### 3. 시험 결과 및 고찰

본 연구는 라미네이트가 열에 반복적으로 노출 되었을 때 그 변화양상을 분석하여 물성변화에 어떤 영향을 미치는가를 보고자 하였다. 라미네이트 시편은 보강재의 강도값과 수지강도의 영향을 비교할 때 보강재의 역할이 크게 작용을 하게 된다. 따라서 열간노출시 전체적인 강도값은 보강재의 영향을 받게되는데 이러한 보강재의 강도는 온도에 대한 영향을 크게 받지않으므로 전체적으로는 열간노출에 대한 영향이 적을것으로 추정된다. Fig.5에 라미네이트 시편시험의 결과데이터에서 인장강도 및 인장탄성, 압축강도 및 압축탄성과 전단 강도결과를 나타내었는데 열간 노출시간이 증가함에 따라 시험편의 탄성값은 변화

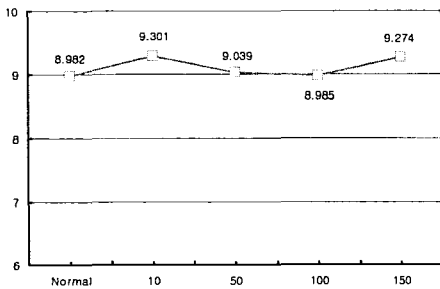
가 보이지 않으나 강도값은 약간 상승하는 경향을 보여주고 있다.



(a) Tensile strength



(b) compressive strength



(c) Interlaminare shear strength

Fig 5. laminate panel test curve of average data

에폭시 수지의 경화는 Fig. 1에 나타낸 바와같은 경화사이클로 열을 가함으로써 이루어진다. 이러한 경화사이클은 제작사에서 프리프레그가 일정한 성능 - 통상 1000psi의 lap shear strength - 을 나타내기 위한 온도조건으로 정해진다. 경화사이클에서 온도가 증가함에 따라 실제 경화온도에 도달하기 전에 겔화가 시작되며 고분자반응이 진행된다. 최대온도에서 약90분간

의 유지 시간중에 고분자 사슬간의 가교결합(cross-linkage)이 이루어지며, 일반적으로 에폭시는 이 시간내에 완전하게 가교반응이 되지 않지만 95%정도의 가교반응이 일어난다. 따라서 Fig. 1의 경화사이클을 완료한 후에 수지시스템에 미 반응 가교결합이 잔류하게 된다. 여기에 반복되는 경화사이클에 의해 경화온도에 재노출되게 되면 네트워크 구조를 가진 분자간 결합이 온도에너지에 반응에 따라 그의 진동에너지가 커지고 따라서 분자간의 Mobility가 증가하게 되는데 이러한 증가된 Mobility의 결과 수지내에 잔류되어 있는 미반응 가교결합의 반응이 진행되어 가교결합을 100%에 가깝게 한다. 이와 유사한 연구에 따르면 열간 노출시간이 길어짐에 따라 수지시스템의 유리전이온도(Tg)점이 상승함을 볼 수 있었다. 그러나 Tg가 높아지면 전형적으로 상승된 강도와 모듈러스 특성을 나타내게 되나, Toughening mechanism 측면에서 보면 보다 높은 Tg 혹 가교결합구조(cross-linked system)는 보다 낮은 인성특성(Toughness characteristics)을 나타낸다. 만약 에폭시 시스템이 완전하게 경화가 되었다면, 차후 경화온도에 재 노출되었다고 하더라도 에폭시 시스템의 성능에는 영향을 주지 않는다. 그러나 만약 초기 경화 사이클 완결후 미반응(잔류반응)이 남아 있다면, 경화온도에 재 노출되는 것은 재경화(post cure) 효과를 가지게 된다. 따라서 반복되는 경화 사이클은 일반적으로 재료가 계속적인 가교반응으로 인해 Tg가 약간 증가하는 경향이 있다. 일반적으로 에폭시는 보통 한 시간 경화에서 완전하게 cross-link 되지 않지만 거의 95%정도 cross-link가 일어난다. 그러나 반복되는 경화사이클에 의해 잔류반응을 완결함으로써 cross-linking을 100%에 가깝게 하여 Tg 증가의 요인으로 작용한다. 그러나 반응완결 이후 경화 온도에 재노출은 재료성능에 악영향을 미치는 요인으로 될 것이다. 120℃ 경화 재료에 대해 반복되는 120℃ 경화는 보통 몇몇 부분에서 peel strength에 영향을 미친다. Tg가 증가함에 따라, 에폭시 시스템은 더욱 brittle 해지고 연성이 떨어질 것이며, 따라서 peel strength가 감소하게 된다. 보다 높은 경화온도에서의 노출은 가교결합밀도(cross

linking density)를 증가시킴으로서 brittle한 재료가 된다. 따라서, 라미네이트가 경화온도에 반복 노출 될 때, 초기경화시 거의 반응이 진행된 경우 전반적인 시스템에는 영향을 주지 않으나, 미경화된 수지 즉, 아직 가교반응이 완전하게 일어나지 않은 시스템에서는 수지의 반응이 진전되어 수지의 가교밀도가 높아진다. 이 때문에 Tg가 증가하는 경향이 나타나게 됨으로서 에폭시 시스템의 물성에 영향을 주는 원인으로 작용을 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

- (1) 본 실험의 결과에서 열간노출시간이 증가함에 따라 탄성값의 변화는 잘 보이지 않으나 강도값은 약간 상승함을 보여주며, 열간 재노출에 의한 라미네이트의 특성저하는 관측되지 않았다.
- (2) 이는 라미네이트에 잔류하는 미경화된 수지가 경화온도에 재 노출됨으로서 가교반응이 진행되어 가교결합밀도가 커짐으로서 Tg가 상승하여 강도특성에 영향을 주는 것으로 보인다.
- (3) 이와 유사한 연구 자료에 의하면 하니컴 샌드위치의 반복적으로 경화온도에 노출되었을 경우 접착강도 특성 저하등의 물성 변화를 볼수있었다. 이는 가교결합밀도가 증가함으로써 발생하는 Tg의 증가로 인해 에폭시수지는 더욱 brittle하게 되어 하니콤 샌드위치와 같은 재료에서 코어재와 skin 사이의 peel strength 감소로 이어진 것으로 사료된다.
- (4) 항공기 구조물의 실제 사용 시 발생하는 결합 및 손상의 수리를 위해서는 수리될 부분 외에도 구조물 전체에 대한 재경화가 이루어지는데 이때 수리부분 이외의 부분에서 재경화를 위하여 경화온도에 노출시 기계적 강도특성의 저하보다는 하니컴 코어와 표피간의 접착강도의 저하에 따른 박리현상이 예상되며 따라서 이러한 박리현상의 최소화를 위해서 수지의 경화 사이클의 횟수와 경화 조건의 조절 등을 통하여 그 수명을 향상시킬 수 있을것으로 사료된다.

#### 5. 참고문헌

(1) Engineered Materials Handbook Vol.1

Composites. ASM international 1987, pp.11  
 (2) Gibbson, R. F., Principles of Composite Material Mechanics, McGraw-Hall Inc., 1994, pp. 1~33.  
 (3) Burchardt, C., "Fatigue of Sandwich Structures, with Inserts", Composite Structures, Vol. 40, Nos.3~4, 1998, pp. 201~211.  
 (4) 한국복합재료학회지, 제12권, 제5호, 1999, pp 공군군수사령부 항공기술연구소 "Advance Composite Repair" 2000. pp.63  
 (5) 제갈영순, 이원철, 권오혁, 윤남균, 임길수, 안중기, 박경준, "케블라/에폭시 프리프레그의 경화특성에 관한 연구" 한국복합재료학회지, 제14권, 제2호, 2001, pp. 1~7