

CFRP 파이프의 와인딩 적층 패턴 설계 및 HNT 나노입자 보강에 따른 수 환경에서의 기계적 물성 평가

최지수* · 박수정** · 김운해*·***†

Comparison of Mechanical Properties on Helical/Hoop Hybrid Wound HNT Reinforced CFRP Pipe with Water Absorption Behavior

Ji-Su Choi*, Soo-Jeong Park**, Yun-Hae Kim*·***†

ABSTRACT: Currently, fluid transfer steel pipes take a lot of time and expense to maintain all facilities due to new construction and painting or corrosion and aging. Therefore, this study was conducted for designing a CFRP pipe structure with high corrosion resistance and chemical resistance as a substitute for steel pipes. The helical/hoop pattern was cross-laminated to improve durability, and HNT was added to suppress the moisture absorption phenomenon of the epoxy. The HNT/CFRP pipe was manufactured by a filament winding process, and performed a mechanical property test, and a moisture absorption test in distilled water at 70°C. As a result, the highest bending strength was obtained when the hoop pattern was laminated with a thickness equivalent to 0.6% of the pipe. The 0.5 wt% HNT specimen had the highest moisture absorption resistance. Also, the delamination phenomenon at the interlayer interface was delayed, resulting in the lowest strength reduction rate.

초 록: 유체 이송에 사용되는 강재 파이프는 신설과 도장, 또는 부식과 노후화로 인한 제반 시설 보수에 거대한 규모의 시간과 비용이 요구된다. 이에 본 연구에서는 강재 파이프의 대체재로, 내부식성과 내화학성이 우수한 탄소섬유강화복합재료(Carbon Fiber Reinforced Plastic, CFRP) 파이프 구조의 최적화 설계를 수행하였다. 헬리컬 패턴 표면에 후프 패턴을 혼합적층하여 내구성을 향상시켰으며, 수분 환경에서의 에폭시 흡습 현상을 억제하기 위해, 할로이사이트 나노튜브(Halloysite Nanotube, HNT)를 첨가하였다. HNT/CFRP 파이프는 필라멘트 와인딩 공정으로 제작하였으며, 기계적 물성 시험과 70°C 고온 증류수 환경하에서 흡습 시험을 진행하였다. 그 결과, 파이프 두께의 0.6%에 해당하는 후프 패턴의 적층 시, 가장 우수한 물성을 나타냈다. 또한 0.5 wt.% HNT 첨가 시 상대적으로 높은 내흡습성을 가졌으며, 층간 계면에서의 박리 현상이 지연되어 가장 낮은 강도 저하율을 보였다.

Key Words: 필라멘트 와인딩(Filament Winding), 복합재료 파이프(Composite Pipe), 와인딩 패턴(Winding Pattern), 할로이사이트 나노튜브(Halloysite Nanotube), 나노 복합재료(Nanocomposite)

1. 서 론

최근 우주 항공 산업, 자동차 산업과 해양 산업의 지속적

인 발달과 기술의 진보에 따라 재료의 경량화, 고강도, 수명 연장 등 우수한 기계적 특성을 갖는 신소재 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 FRP 복합재료

Received 19 April 2021, received in revised form 4 May 2021, accepted 24 May 2021

*Major of Material Engineering, Graduate School, Korea Maritime and Ocean University

**Department of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime and Ocean University

†Corresponding author (E-mail: yunheak@kmou.ac.kr)

는 높은 비강도와 비강성, 우수한 내식성을 갖는 신소재로, 금속재료의 대체재로 활발히 사용되고 있다[1,2]. 또한, 우수한 성형성을 바탕으로 FRP 복합재 파이프와 같은 셀 형태의 구조물에도 응용되며 보편적으로는 필라멘트 와인딩 공정이 적용되고 있다[3].

필라멘트 와인딩은 좌굴 발생 형태에 따라 섬유 배향 각도, 기지재의 종류 등 에너지 흡수 특성에 관한 인자들의 자유로운 변형이 가능하여 실산업에 적합한 파이프 제작이 수월하다는 장점이 있다[4,5]. 특히, 연성 금속재 파이프와 달리 취성 성질을 나타내며 파손에 의한 변형 정도가 적고, 그물 형태로 파괴되어 내용물 유출의 억제가 가능하기 때문에 안정성 측면에서도 긍정적인 평가를 받고 있다[6]. 이러한 필라멘트 와인딩 공정은 구조적 측면에서 좌굴 하중에 강한 헬리컬(Helical) 패턴과 횡축 방향 지지 능력을 갖는 후프(Hoop) 와인딩 패턴이 대표적이다. 헬리컬 패턴의 경우, 복합재 파이프가 좌굴된 후, 원통 전체가 절단되는 위험성을 가지는 반면, 후프 패턴이 교차로 적층될 경우, 좌굴 하중에 취약하고 우수한 성능 동반이 어렵다. 따라서 두 패턴의 적절한 혼합 설계 방안이 필요한 실정이다[7,8].

우수한 내식성과 내화확성을 갖는 복합재료는 하수도, 공업용수, 관계용수 및 도시가스, 액화석유가스 공급용 강관과 같은 특수한 환경에 대한 적용 가능성이 높아 시설 신설 및 노후화 보수에 거대한 규모의 시간과 비용을 요구하는 강재 파이프의 대체재로서 주목받고 있다. 그러나 수환경에 노출된 복합재료는 기지재로 이용된 에폭시가 분리되는 등 환경 열화에 취약한 양상을 보이며 이는 강도 저하에 직접적 영향을 미치므로[9], 수환경에서의 안정성 확보를 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다[10-12].

따라서 본 연구에서는 헬리컬과 후프 패턴을 교차 혼합 적층하여 파이프의 강도를 보강하고, 내흡습성 보강용 할로이사이트 나노튜브(Halloysite nanotube, HNT) 입자를 에폭시에 첨가하여 수환경에서 우수한 내구성을 갖는 복합재 파이프를 설계 및 개발하였다[13-15]. 이 때 사용된 HNT의 기능성으로는 복합재 층간 계면의 접합 특성을 향상시키고 박리 현상을 지연시킨 연구 결과가 보고된 바 있다[16-18]. 이렇듯 본 연구에서는, 패턴 적층 설계 방법과 굽힘 시험, 층간 전단 강도 시험을 통한 HNT 보강 탄소섬유강화 복합재 파이프(HNT-CFRP)의 기계적 성능을 분석하였다. 또한 70°C 고온의 증류수에 최대 800시간 침지하여 흡습 전후의 기계적 강도 변화 및 흡습 거동을 관찰하였다.

2. 실험 및 성능평가

2.1 실험 재료 및 방법

HNT-CFRP 파이프는 (주) 피코 산업의 필라멘트 와인딩 장비와 직경 120 mm, 길이 500 mm 사이즈의 맨드릴을 이용하여 3 mm의 두께에 해당하는 파이프 형태로 제작하였으

Table 1. Type of materials

Composition	Product	Model
Matrix	Epoxy resin	KFR-120V (Kukdo Chemical Co., Ltd)
	Hardener	KFH-141 (Kukdo Chemical Co., Ltd)
Reinforcement	Carbon fiber	Filament fiber (Toray Co., Ltd)
Nanofillers	HNT	CAS No. 1332-58-7 (Sigma-Aldrich)

며, 와인딩 공정에 사용된 연속 탄소섬유, 에폭시와 HNT의 물성은 Table 1과 같다. 와인딩 각도 설계는 횡축 방향으로의 하중 지지 능력이 우수한 헬리컬 와인딩 각도에 관한 선행 연구결과[19]를 바탕으로, 45° 와인딩 각도에서 우수한 압축 강도에 기인한다는 점을 고려하였으며, 이에 따라 헬리컬과 후프 패턴의 상호 영향성을 분석하기 위해, 후프 패턴(88.5°)을 45° 헬리컬 표면에 적층하는 혼합 적층 설계를 적용하였다.

또한, CFRP 파이프의 기계적 물성에 미치는 HNT의 영향과 그 흡습 특성을 분석하기 위하여 HNT의 첨가량은 0.5, 1.0 wt.%로 제한하였다. 이 때, 복합재 내 나노 입자의 응집을 억제하고 고른 분산 상태를 유지하기 위하여 초음파 분산(Ultrasonic homogenization) 장치를 이용하였으며, HNT가 첨가된 에폭시를 500 Watt/20 kHz의 출력 하에 30분간 분산시킨 후, 경화제와 혼합하였다. 이렇게 제작한 기지재를 함침 용기(Resin bath)에 두고, 섬유를 통과시키며 심축에 감는 습식 와인딩(Wet winding) 공법으로 시편을 제조했다.

시험편은 위의 Table 2와 같이 α HNT/CFRP(β HP)로 명명하며, α 는 첨가된 HNT의 질량을 나타낸다. 또한 후프 패턴의 두께를 제공하였으며, 100%는 맨드릴 축방향 길이로 1회 편도를 나타낸다. 즉, 해당 논문에서의 후프 와인딩 200

Table 2. Pipe types according to winding pattern & HNT(wt.%)

α HNT/CFRP (β HP)	HNT (wt.%)	Hoop winding	
		Thickness (mm)	Number (%)
Neat CFRP(0HP)	0	-	-
Neat CFRP(2HP)	0	0.18	200
Neat CFRP(4HP)	0	0.42	400
0.5HNT/CFRP(0HP)	0.5	-	-
0.5HNT/CFRP(2HP)	0.5	0.18	200
0.5HNT/CFRP(4HP)	0.5	0.42	400
1.0HNT/CFRP(0HP)	1.0	-	-
1.0HNT/CFRP(2HP)	1.0	0.18	200
1.0HNT/CFRP(4HP)	1.0	0.42	400

은 와인딩 패턴의 1회 왕복을 의미하며, 편의상 2HP로 표현하였다.

2.2 시험방법 및 평가

필라멘트 와인딩 공법으로 제작된 HNT-CFRP 파이프의 굽힘시험, 층간전단시험, 흡습 시험은 ASTM D790, ASTM D2344, ASTM D5299에 의거하여 실시되었다. 모든 시험편은 파이프 내 입자의 고른 분산정도를 파악하기 위하여, 파이프의 전반적인 부분을 bar 형태로 가공하였다. 굽힘시험편은 약 길이, 폭 각각 70 mm, 1.4 mm로, 층간 전단간도 시험편은 길이, 폭은 각각 2.1 mm, 0.7 mm의 형상으로 가공하여 시험에 사용하였다. 흡습률은 각 시험편을 70°C 고온의 증류수에서 최대 800시간 침지시킨 후 계산되었으며, 흡습 전후의 굽힘 강도 변화를 분석하여 환경 열화 거동과 재료의 기계적 강도에 미치는 영향성에 대해 분석하였다. 기계적 물성 시험은 만능재료시험기(Universal test machine KDMT-150, KyungDo KDP Co., Ltd.)에서 각각 2 mm/min, 1 mm/min의 시험 속도(Cross head speed)로 수행되었다. 또한, HNT-CFRP 파이프 제작 시 적층 설계 방법과 입자 첨가가 파단 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위해 파단면에 백금(Pt) 코팅 전처리 작업을 한 후, Tescan사 MIRA-3 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 사용하여 파단면 분석을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

Fig. 1은 HNT/CFRP 파이프의 굽힘, 층간 전단 강도 시험 결과를 나타낸 그래프다. 두 시험 결과 모두 0.5 wt.% HNT가 첨가된 0.5HNT/CFRP(0HP), 0.5HNT/CFRP(2HP)와 0.5HNT/CFRP(4HP)에서 가장 우수한 강도를 나타냈으며,

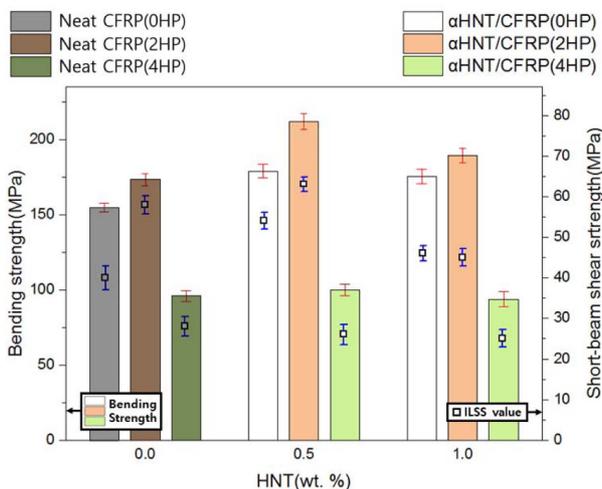


Fig. 1. Results of bending and short-beam shear strength test

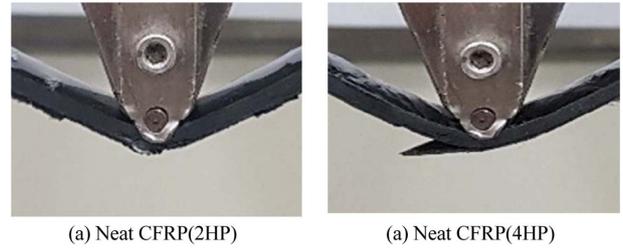


Fig. 2. Fracture behavior of bending test samples

이는 파괴에 이르기까지 상대적으로 강한 하중이 필요하다는 점을 내포한다. 또한, Neat CFRP(2HP), 0.5HNT/CFRP(2HP)은 각각, 후프 패턴이 추가되지 않은 형태인 Neat CFRP(0HP), 0.5HNT/CFRP(0HP)에 비하여 우수한 강도가 나타난 것으로 보아 길고 안정적인 형태의 탄소성구간이 유지되었음을 예측할 수 있다.

반면에 Neat CFRP(4HP)는 낮은 굽힘 강도를 나타냈다. 이는 압축 하중을 견디는 헬리컬 패턴 내부로의 고른 하중 전달이 일어나지 못해, 상대적으로 가장 약한 이층 패턴 간의 경계면이 우선 분리되어 발생한 현상이다. 이는 Fig. 2를 통해 확인할 수 있다. Fig. 2(a)는 시험편을 가로지르는 균열이 발생한 반면, Fig. 2(b)에서는 섬유 배열 방향을 따라 박리현상이 일어났음을 확인할 수 있다. 이를 통해 헬리컬 층의 비율 대비 후프 층의 두께에 따라 강도 저하 방지를 위한 최적화 비율 설계의 필요성과 그 영향을 확인할 수 있었다.

파이프의 기계적 강도에 대한 HNT의 영향은 Fig. 1의 ILSS 결과를 통해 분석하였으며, 0.5HNT/CFRP(0HP), 1.0HNT/CFRP(0HP)은 Neat CFRP(0HP)와 비교하여 각각 약 10%, 6% 강도 증가량을 나타냈다. 후프가 추가된 0.5HNT/CFRP(2HP), 1.0HNT/CFRP(2HP)도 입자 첨가 전인 Neat CFRP(2HP)에 비해 각각 약 16%, 9% 증가하는 양상을 보였다. 즉, 동일한 질량의 HNT를 첨가했음에도, 후프 패턴 미적층 시편에 비해 강도 향상 폭이 크게 나타난 것이다. 이를 통해, HNT 강화된 에폭시는 헬리컬과 후프 패턴의 경계에서 계면 강도에 직접적인 영향을 미쳤음을 확인하였다. 그러나, 1%의 HNT가 첨가된 1.0HNT/CFRP(0HP), 1.0HNT/CFRP(2HP)와 1.0HNT/CFRP(4HP)의 경우, 입자 함유량이 증가함에 따라 나노 입자의 응집 특성이 도드라지게 발생하여 응력 집중 현상이 발생했고, 그 결과 강도가 저하되는 경향을 나타냈다.

3.2 환경 특성 시험 결과

Fig. 3은 최대 800시간의 흡습률 변화 거동을 나타낸 결과다. 공통적으로 모든 시편에서 환경 열화 현상인 수분 흡습이 발생하였으며, 첨가된 HNT의 질량에 따라 상이한 경향을 보였다. 특히, 와인딩 패턴에 따른 영향은 미비한 것으로 나타났으며, HNT 미첨가 시편 비해 HNT가 첨가된 경우 비교적 높은 내흡습성을 가졌다. 또한, HNT 미첨가 시

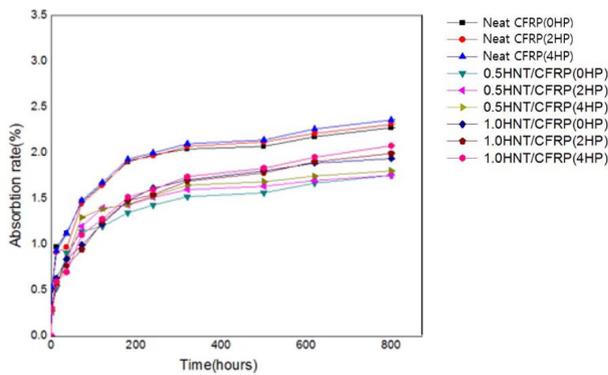


Fig. 3. Moisture absorption behavior according to Hoop pattern

험편의 경우, Neat CFRP(0HP)에 비해 후프 패턴이 적층된 Neat CFRP(2HP)와 Neat CFRP(4HP)에서 급격한 수분 흡수화 양상이 나타났다. 이는 헬리컬 패턴과 후프 패턴의 경계가 수분 침투 시에 가장 불안정한 부분으로 작용하면서, 두 패턴의 계면 사이에 존재하는 기공과 같은 균열로 빠른 수분 확산이 이루어졌기 때문이다. 이와 달리 0.5HNT/CFRP(2HP)와 0.5HNT/CFRP(4HP)는, 불안정한 경계면이 존재함에도 불구하고, 0.5HNT/CFRP(0HP)과 비슷한 개형의 흡습률을 보였다. 이는 수분에 비활성화되어 있는 상태인 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 의 분자 구조를 갖는 HNT의 구조적인 특성에 기인한 현상으로, 에폭시 주변에 잔존하는 HNT가 에폭시 내부로 침투되는 수분을 함유하여, 경계면으로의 수분 침투를 억제한 것이라 사료된다.

1.0HNT/CFRP(0HP), 1.0HNT/CFRP(2HP)와 1.0HNT/CFRP(4HP)는 HNT 미첨가 시편에 비해 낮은 흡습률을 보였으나, 0.5HNT/CFRP(0HP), 0.5HNT/CFRP(2HP)와 1.0HNT/CFRP(4HP) 보다는 활발한 수분 흡습 현상이 발생했다. 이는 나노 크기인 HNT 입자 간 강한 반데르발스 힘(Van der Waals force)에 의한 응집(Aggregation) 작용 때문이다. 이러한 현상은 표면에너지가 큰 나노 입자의 질량이 증가함에 따라 더욱 활발하게 발생하며, 에폭시 수지와 균일한 결합에 있어 방해 요소인 재료 내부 기공, 응력 집중 부위로 작용하게 된다. 그 결과, 1.0% HNT 시편은 0.5% HNT 시편에 비해 위와 같은 현상이 더욱 두드러지게 관찰됐다.

Fig. 4는 HNT/CFRP 파이프의 수분에 의한 열화 전과 후의 굽힘 강도를 비교한 것으로, 항온 수조에서 800시간 시편을 노출시킨 후 수행되었다. 모든 시편은 수분 노출 후의 강도 저하 양상을 보였으며, 이 때 와인딩 패턴과 HNT에 따라 상이한 결과가 나타났다. 흡습 시험 전, Neat CFRP(2HP)의 굽힘 강도는 Neat CFRP(0HP)에 비해 약 10~12% 높았으나, 흡습 시험 이후는 약 4~5% 우수한 강도를 나타냈다. 또한, Neat CFRP(4HP)은 과도하게 적층된 후프 패턴이 대체적으로 낮은 강도 발현에 기인하였다. 즉, 수환경에 노출되는 경우 헬리컬 표면에 적층된 후프패턴이 강도 향상에 큰

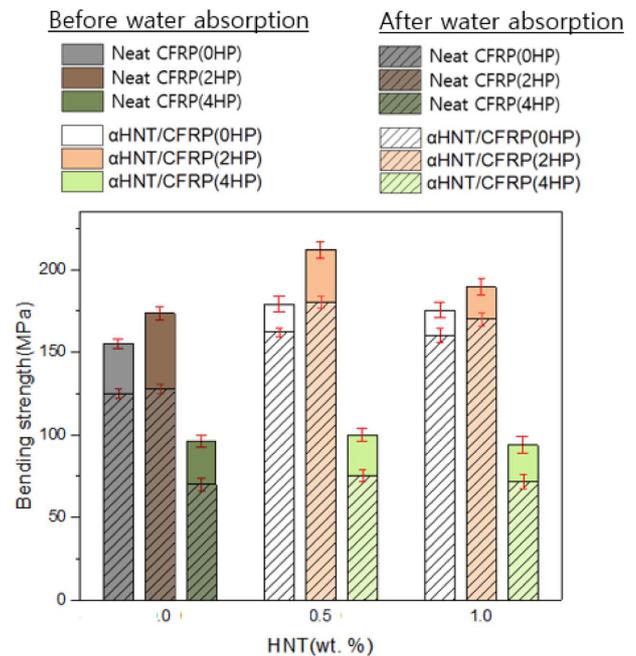


Fig. 4. Bending strength before/after moisture absorption

영향을 미치지 못했다. 이와 달리, HNT가 첨가된 0.5HNT/CFRP(2HP)의 굽힘 강도는 0.5HNT/CFRP(0HP)와 비교했을 때, 흡습 전과 후 모두 약 15% 우수했다. 이러한 양상은 1.0% HNT 시험편에서도 비슷하게 나타났으며, 0.5%, 1.0% HNT 시험편의 대부분은 HNT 미첨가 시험편에 비해 흡습 전과 후의 강도 저하 폭이 적었고, 이는 HNT의 영향이라 판단된다.

3.3 파단면 관찰

HNT 첨가 CFRP 파이프의 흡습 전과 후에 대한 기계적 성능 및 계면 결합력 증가에 있어, 입자의 거동과 파손 양상을 입증하기 위해 SEM을 활용하여 파단이 발생한 각 패턴 간의 계면을 관찰하였다.

HNT 첨가 CFRP 파이프의 흡습 전과 후에 대한 기계적 성능 및 계면 결합력 증가에 있어, 입자의 거동과 파손 양상을 입증하기 위해 SEM을 활용하여 파단이 발생한 각 패턴 간의 계면을 관찰하였다.

굽힘시험 결과에서와 같이 0.5% 첨가 시험편, 1.0% 첨가 시험편, Neat CFRP 순으로 우수한 강도를 보였으며, 이들의 계면 특성은 Fig. 5에서 나타났다. HNT 미첨가 시험편인 Fig. 5(a)의 섬유 파단면은 비교적 깔끔한 단면을 보인 것에 비해 HNT가 첨가된 Fig. 5(b), (c)의 근처에는 다량의 에폭시가 잔존하고 있는 형태로, 그 중에서도 (b)에서는 비교적 일정한 크기의 에폭시가 관찰되었다. 이는 HNT가 에폭시와 결합한 채로 섬유 간의 결합력을 강화시킨 흔적으로, HNT가 섬유 표면에 잔류하여 강한 결합력을 유지시켰음을 알 수 있다. 이는 비교적 파단 경계면에서 고른 형태의 잔여물이 관찰된 0.5% HNT 시험편의 강도가 우수하게

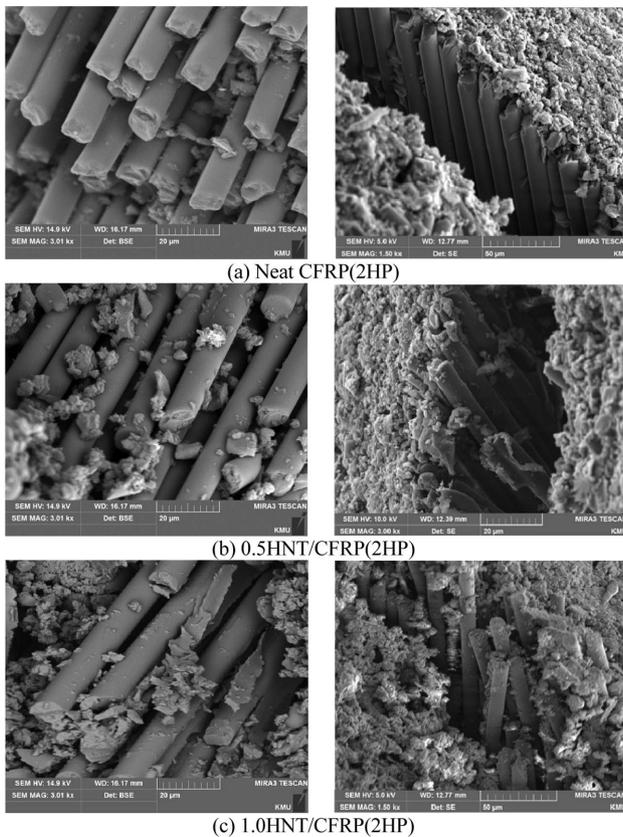


Fig. 5. SEM images of each samples after water absorption

나타난 것과 일치하는 결과다. Fig. 5(c)에서는 섬유로부터 탈락한 에폭시가 날카로운 형태로 관찰되었으며, Fig. 5(b)에서는 두 패턴의 경계면에 다량의 에폭시가 섬유에 부착된 상태를 나타냈다. 또한 Fig. 5(c)를 통해, 과도한 질량의 입자 첨가 시에는, 나노 크기인 HNT 입자 사이의 강한 반데르발스 힘에 의한 응집 작용이 더욱 활발하게 일어났음을 확인할 수 있다. 이를 통해, HNT가 에폭시와 섬유 내부로 침투하는 것을 방해하고 계면 결합력을 증가시켜 에폭시의 탈락을 억제하는 역할을 했음을 확인했다.

4. 결 론

본 연구에서는 헬리컬과 후프 패턴의 혼합 적층 방법을 적용한 HNT-CFRP 파이프를 제작하여 수 환경에서의 기계적 특성 및 내흡습성에 관한 성능평가를 실시하였으며, 와인딩 패턴과 HNT 입자 첨가량이 내구성에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 기계적 특성 시험 결과, 헬리컬 패턴 표면에 파이프 두께의 0.6%에 해당하는 후프 패턴을 적층하였을 때, 가장 우수한 강도 보강 효과가 나타났다. 특히 0.5% HNT가 첨가된 시험편이 미첨가 시험편에 비하여 약 2배 우수한 강도를 가졌으며, HNT는 상이한 두 패턴의 경계면에서 층간 결

합력을 향상시켰다.

(2) 0.5HNT/CFRP(0HP)은 가장 우수한 내흡습성을 나타냈다. 그러나 1.0HNT/CFRP(0HP)는, 0.5% HNT가 첨가된 시험편에 비해 높은 수분 흡습률을 보였다. 즉, 과도하게 첨가된 입자는 응집된 형태로 내부에 잔존하여 기공과 응력 집중 부위로 작용했으며 이는 수분 흡수를 촉진시켰다.

(3) 수 환경에서 장시간 침지된 경우, 특히 헬리컬과 후프 패턴의 경계면에서 수분 침투가 활발하게 일어나는 양상을 보였으며, 0.5HNT/CFRP(2HP)는 HNT 미첨가 시험편에 비해 흡습 전과 후의 강도 저하율이 낮았다. 이를 통해 두 패턴의 경계면에 잔존한 HNT가 에폭시 내부로 수분이 침투되는 것을 억제하고 계면 결합력을 향상시켰음을 확인했다.

후 기

이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(‘20005403’).

REFERENCES

1. Anwar, M., Sukmaji, I.C., Wijang, W.R., and Diharjo, K., "Application of Carbon Fiber-based Composite for Electric Vehicle," *Advanced Materials Research*, Vol. 896, 2014, pp. 574-577.
2. Noh, H.S., and Koh, S.W., "A Study on the Fracture Toughness of Glass-Carbon Hybrid Composites," *Bulletin of the Korean Society of Fisheries Technology*, Vol. 28, No. 3, 1992, pp. 295-305.
3. Meng, X.J., Wu, J.Q., Shi, Z.X., and Jiang, X.D., "Application of Carbon Fiber Reinforcement Technology in Pipe with Local Thinning Defects," *Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry*, Vol. 35, No. 8, 2015, pp. 144-146.
4. Imakita, A., Matsushita, H., Nagala, K., Kemmochi, K., Takahashi, J., Tsuda, H., and Maeda, Y., "Fatigue Strength of CFRP Pipes Using High Modulus Carbon Fiber," *Proceedings of the Japan International Sampe Symposium*, Vol. 5, 1997, pp. 993-998.
5. Liu, Y.L., Li, W.Z., Xia, F.Y., Wang, B., Han, S.X., He, C.D., and Yu, B., "Research on Failure Mechanism of Carbon Fiber Composite Materials Basing on Acoustic Emission," *Proceedings of the ASME Pressure Vessels and Piping Conference*, Vol. 1B, 2013, pp. V01BT01A007.
6. Hwang, T.K., Hong, C.S., and Kim, C.G., "Probabilistic Deformation and Strength Prediction for a Filament Wound Pressure Vessel," *Composite Part B*, Vol. 34, No. 5, 2003, pp. 481-497.
7. Moon, C.J., Hur, S.H., Ahn, J.H., Kweon, J.H., Choi, J.H., Cho, J.R., and Cho, S.R., "Buckling of Filament Wound Thick Composite Cylinders under External Hydrostatic Pressure," *Journal of the Korean Society for Aeronautical & Space Science*, Vol. 37, No. 2, 2008, pp. 147-155.
8. Özbek, Ö., and Bozkurt, Ö.Y., "Hoop Tensile and Compression Behavior of Glass-carbon Intraply Hybrid Fiber Reinforced Filament Wound Composite Pipes," *Materials Testing*, Vol. 61, No.

- 8, 2019, pp. 763-769.
9. Judd, N.C.W., "Absorption of Water into Carbon Fibre Composites," *British Polymer Journal*, Vol. 9, No. 1, 1977, pp. 36-40.
10. Miyano, Y., Nakada, M., and Sekinem, N., "Accelerated Testing for Long-term Durability of GFRP Laminates for Marine Use," *Composite Part(B)*, Vol. 35, No. 6-8, 2004, pp. 497-502.
11. Liao, K., Schultheisz, C.R., and Hunston, D.L., "Effects of Environmental Aging on the Properties of Pultruded GFRP," *Composite Part(B)*, Vol. 30, No. 5, 1999, pp. 485-493.
12. Kim, Y.H., Park, C.W., Jung, G.S., and Shin, S.J., "Environment Deterioration Characteristics of Polypropylene/Glass Fiber Composites under Moisture Absorption Environment," *Journal of Ocean Engineering and Technology*, Vol. 30, No. 6, 2016, pp. 520-525.
13. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., and Zhou, C., "Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-polymer Nanocomposite," *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, No. 8, 2014, pp. 1498-1525.
14. Crini, G., "Kinetic and Equilibrium Studies on the Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solution by Adsorption onto a Cyclodextrin Polymer," *Dyes and Pigments*, Vol. 77, No. 2, 2008, pp. 415-426.
15. Lee, J.W., Park, S.J., and Kim, Y.H., "Improvement of Interfacial Adhesion of Incorporated Halloysite-nanotubes in Fiber-reinforced Epoxy-based Composites," *Applied Sciences*, Vol. 7, No. 5, 2017, pp. 441.
16. Kim, G.S., and Park, G.S., "The Influence of Water Environment on the Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Reinforced Composite Materials," *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, Vol. 17, No. 2, 1993, pp. 52-59.
17. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Choi, J.Y., Shin, P.S., and Park, J.M., "A Study of Damage Sensing and Repairing Effect of CNT Nanocomposites," *Composites Research*, Vol. 27, No. 6, 2014, pp. 219-224.
18. Tan, X., Liu, Y., Gu, Y., Xu, Y., Zeng, G., Hu, X., Liu, S., Wang, X., Liu, S., and Li, J., "Biochar-based Nano-composites for the Decontamination of Wastewater: A Review," *Bioresource Technology*, Vol. 212, 2016, pp. 318-333.
19. Choi, J.S., "Analysis of Nanoparticle Strengthening Effect and Water Absorption Behavior on Helical/Hoop Cross-laminated HNT-CFRP Composite Pipe Using Filament Winding," Master Thesis, Korea Maritime and Ocean University, Republic of Korea, 2017.