

## 論文

## 복합재료의 열화도 및 경화도에 따른 초음파 특성 연구

강길호<sup>\*,+</sup>, 최원종<sup>\*\*,</sup>, 박상윤<sup>\*</sup>

## The Evaluation of the thermal degradation and the degree of cure of glass/epoxy composite by ultrasonic technique

Gil-Ho Kang<sup>\*</sup>, Won-Jong Choi<sup>\*\*</sup>, Sang-yoon Park<sup>\*</sup>

## ABSTRACT

The initial thermal degradation of polymer matrix composite is not observed easily. At the beginning of thermal degradation of polymer matrix composites, phase transformation such as chain scission, oxidation occur, and then micro delamination is produced in matrix and interface between matrix and fiber before blistering. Initial heat damage deteriorate mechanical properties of composites. We presented the detection method of the initial heat damage of composites conveniently using ultrasonic technique. Absorption coefficient and material velocity was measured with thermal degradation and degree of cure. The more thermal degradation was progressed, the more absorption coefficient was increased. When the cure temperature is more high, the absorption coefficient of cured composite is increased and material velocity is decreased. We concluded that cure temperature is more high, the defects such as void is increased and molecular structure cured at high temperature has cross-linking structure which is more absorb the ultrasonic waves.

## 초 록

복합재료의 열화에 의한 미세한 손상을 실제적으로 관찰하기는 쉽지 않다. 복합재료의 열화는 심각한 blistering이 일어나기 전에 chain scission, oxidation 등의 분자적인 상변화 과정을 거쳐 모재 또는 모재와 강화제 사이의 계면에서 미세한 delamination이 발생하고 성장한다. 복합재료의 열화에 의한 초기 열손상은 기계적인 특성에 큰 영향을 주게 된다. 본 연구에서는 복합재료 부품이 열이나 화염에 단기간 노출되었을 경우 및 경화도에 따른 초음파 투과특성을 분석하였다. 온도와 시간에 따라 열화시험을 실시하고 초음파 탐상을 통하여 absorption coefficient를 측정한 결과 열화에 의한 미소균열과 분자적인 상변화에 의하여 열화도가 높을수록 높은 absorption coefficient값을 보였다. 경화온도를 달리하여 경화된 복합재료의 초음파 탐상 결과 경화온도가 높을수록 absorption coefficient 값은 높아졌으며 material velocity는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 높은 온도에서 경화될수록 수분 및 휘발성분에 의한 void와 같은 결함이 많이 발생하고 분자구조적인 측면에서 높은 온도에서 경화된 경우 초음파흡수율이 높은 망상구조가 형성되기 때문이다.

**Key Words :** 복합재료(composite), 초음파시험(ultrasonic test), 열화(thermal decomposition), 경화도(cure rate)

\*+ 한국항공대학교 항공재료공학과전공 대학원, 교신저자(E-mail:kgh2222@mail.hankong.ac.kr)

\* 한국항공대학교 항공재료공학과전공 대학원

\*\* 한국항공대학교 항공재료공학과

## 1. 서론

복합재료는 높은 비강도와 기계적 특성으로 항공우주, 토목·건축, 전기·전자제품 등에 널리 사용되고 있지만 모재가 고분자로 이루어져 있기 때문에 내열성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 항공기 부품이나 전기 전자 및 구조용 부품의 경우 열이나 화염에 장·단시간 노출될 경우 모재가 손상되어 복합재료의 기능이 상실 될 수 있다. 열이나 화염에 노출된 복합재료 부품의 기계적 특성을 평가하기 위해서는 분해하여 관찰하거나 기계적으로 파괴시키는 방법이 있지만 실제 사용되는 복합재료 부품을 파괴시키는 것은 비효율적이다. 따라서 복합재료를 분해시키지 않고 열에 의한 손상 정도를 탐지할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.

고분자 복합재료의 열화기구는 모재의 화학 구조, 제조 공정 조건, 표면 코팅특성 등에 따라 달라진다. 분자량이 적은 고분자일수록 열화특성이 좋지 않으며 분자구조 내에 aromatic group이 포함될 경우 열적 안정성이 좋아진다. Amine이나 amide로 경화된 경우 질소결합이 존재하여 ether, ester, hydroxyl group 보다 내열특성이 떨어진다. 일반적으로 열에 의한 열화가 시작되면 분자적인 상전이 현상(chain scission, oxidation, resin pyrolysis 등)이 일어나면서 모재가 손상되기 시작하고 미세한 delamination 및 모재와 강화재 사이의 debonding으로 발전한다. 더욱 열화가 진행되면 delamination이 성장하고 고온에서는 모재와 섬유와의 산화 및 분해반응이 활발해진다. 모재의 열화거동은 온도 및 시간에 의존하지만 온도의 영향을 크게 받는다. 복합재료의 열화시험은 열화시작온도를 기준으로 그 이하의 온도에서 실험할 경우 많은 시간이 요구되며 그 이상의 온도에서 실험할 경우 단시간으로 실험이 가능하다 [1,2]

복합재료 모재의 열에 의한 초기 손상은 기계적 물성에 영향을 미치며 특히 압축강도, 전단강도, 휨특성이 크게 떨어진다. 복합재료 부품이 열화 될 경우 발견하기 힘든 초기 모재의 열손상을 탐지하기 위하여 열분석(TGA, TMA, DSC), EDXA(energy dispersive X-Ray analysis), HPLC(high performance liquid chromatography), GC/MS, IR(infrared spectroscopy), ultrasonic spectroscopy, dielectric property 등이 적용되고 있지만 실제 부품에 적용하기는 쉽지 않다.

초음파 탐상은 재료의 초음파 전파 특성이 내부성질 및 결함에 관계된다는 사실을 이용한 것으로 초음파의 반사, 감쇄, 전파속도 등을 주로 측정하여 해석한다. 초음파의 속도는 재료의 elastic modulus, 밀도와 관련된다. 초음파의 속도를 측정함으로써 균질한 재료의 탄성계수를 계산할 수 있으며 복합재료의 경화도에 따라 초음파의 속도가 달라지기 때문에 고분자수지나 concrete의 경화과정을 monitoring 할 수 있다[3]. 고분자 수지에서 초음파의 속도와 감쇄특성은 분자길이, orientation 등 분자구조에 따라 차이를 보인다.

초음파 기술은 polymer 경화과정 시 경화특성을 판단하는데 사용되며 이때 초음파의 속도는 storage modulus와 관련이 있고, 재료의 초음파 감쇄율은 dissipation energy(loss modulus)와 관련이 있다[4,5]. 일반적으로 고분자 경화시 경화도가 증가할수록 초음파의 속도는 증가한다[6]. 복합재료의 결함으로 작용하는 void content를 측정하는 방법으로 초음파의 속도와 감쇄특성을 이용할 수 있다. 복합재료 내부에 분산되어 있는 void의 경우 초음파 감쇄 및 속도를 지연시키는 역할을 하므로 void의 양에 따라 초음파의 속도와 감쇄율은 달라지게 된다[7,8]. 복합재료 내부에 있는 구형 void 또는 미세한 delamination등의 결함은 초음파를 산란시키는 효과를 일으키므로 높은 감쇄계수를 보이게 된다[9]. 이와 같이 초음파를 이용한 복합재료의 많은 거동연구가 실시되었지만 열에 의해 손상된 복합재료의 결함 검출에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다.

본 연구를 통하여 온도와 시간에 따른 복합재료의 열화 거동을 초음파의 속도와 감쇄특성을 이용하여 관찰하였다. 또한 복합재료의 경화도가 초음파의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 경화도 조건을 달리하여 시편을 제조하고 그에 따른 초음파 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험재료

열화시험을 위한 시편 제조 시 prepreg은 항공용으로 한국 화이버에서 제조된 것을 사용하였으며 가로, 세로 30 cm×30 cm 크기로 제단 하여 40 ply를 적층하였다. autoclave를 이용하여 경화시켰으며 적용된 cure cycle을 Fig. 1에 나타내었다.

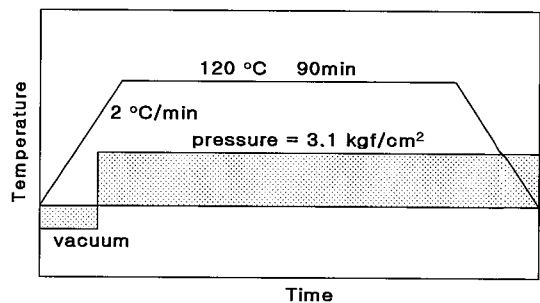


Fig. 1 Autoclave cure cycle.

공정 초기에 vacuum을 이용하여 volatile를 제거 및 효과적인 압착과정을 실시한 후 압력을 가하는 일반적인 경화 공정으로 시편을 제작하였다. Diamond wheel cutter를 이용하여 시편의 크기를 가로, 세로 200 mm×25 mm의 크기로 절단하였다.

경화도에 따른 시편을 제작하기 위해서 80℃, 85℃, 90℃, 100℃, 120℃에서 90분간 경화시켰다. 각 조건으로 경화된 시편의 경화도를 분석하기 위해 DSC 열분석을 실시하였다. 2℃/min의 승온속도로 200℃까지 dynamic scanning 방법을 이용하여 경화에 의한 최대발열량을 측정하고 각 조건별로 같은 공정온도와 시간으로 열분석을 실시한 후 이를 다시 200℃까지 직선승온하면서 잔여발열량을 계산하여 각 공정별 경화도를 계산하였다.

$$\alpha = \frac{H_D - H_R}{H_D}$$

$\alpha$  : 각 공정별 경화도

$H_D$  : Dynamic scanning에 의한 총 발열량

$H_R$  : 각 공정별로 경화된 시편의 잔류 발열량

## 2.2 열화시험 및 초음파 탐상

복합재료의 열화거동을 알아보기 위하여 DSC, TGA 분석을 실시하였다. 2℃/min의 승온속도로 800℃까지 직선승온하면서 복합재료의 열화시작점과 온도에 따른 열화거동을 살펴보았다. 대기 조건에 따른 열화거동을 살펴보기 위하여 산소분위기와 질소분위기(50 mL/min)에서 열분석을 실시하였다.

열분석을 바탕으로 결정된 온도범위를 기준으로 열화온도를 150℃, 175℃, 200℃, 250℃, 300℃로 설정하였으며 전기로의 온도를 열전대를 이용하여 calibration 하였다. 200℃이하에서의 열화는 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 시간별로 측정하였으며 250℃에서의 열화시간은 15분, 30분, 1시간동안 열화시험을 실시하였다.

초음파 탐상을 위하여 A-scan 초음파 탐상기(USM 25)를 이용하였으며 0.8~8 MHz의 주파수 범위에서 시험하였다.

## 2.3 물성시험

복합재료의 열화정도에 따른 기계적 특성을 알아보기 위하여 ILSS(interlaminar shear strength) test를 실시하였다. 각 열화조건별로 10개 이상 시편을 만들었으며 시편의 크기는 가로×세로×높이=24 mm×6.35 mm×4.1 mm로 하였다.

$$ILSS = \frac{3}{4} \frac{F_m}{be}$$

$F_m$ : 파괴 하중     $b$ : 시편 너비     $e$ : 시편 두께

복합재료 내부의 열화된 형상과 ILSS 파괴 형상을 SEM 통해 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열분석 결과

경화된 복합재료의 TGA곡선을 Fig. 2에 나타내었다. Air 분위기에서 열분석 할 경우 250℃까지 거의 무게변화가 일어나지 않았으며 그 이상의 온도에서 서서히 무게감소가 일어났다. 300℃부터 급격한 수지의 분해 과정으로 무게감소반응이 일어났으며 탄화물이 생성되었다. 450℃부터 생성되었던 탄화물의 분해반응이 일어나면서 급격한 무게감소를 보이며 섬유를 제외한 모재가 모두 분해되었다.

질소분위기에서 열분석 할 경우 air 분위기와는 다른 열화거동을 보였다. 초기 수지의 분해 온도는 비슷하였으나 탄화물의 분해반응은 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 질소분위기에서는 잔류탄화물이 분해되지 않고 남아있다는 것을 SEM을 통하여 관찰할 수 있었다(Fig. 3)

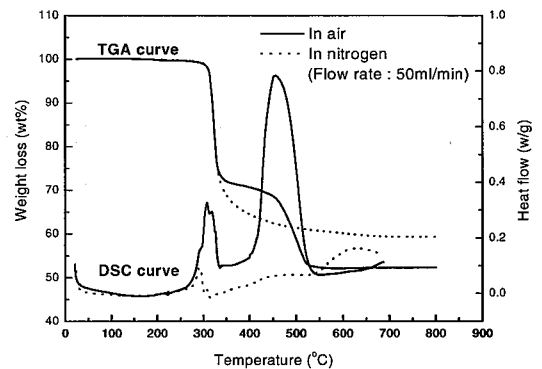


Fig. 2 TGA analysis of composite in air and nitrogen condition.

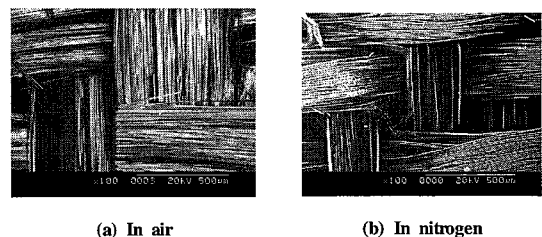


Fig. 3 SEM micrographs of composite after thermal analysis.

### 3.2 열화도에 따른 초음파 시험 결과

초음파의 transmission loss,  $A_t$ 는 두께에 따라 직선적으로 증가한다고 가정할 때 감쇄계수(absorption coefficient)  $\alpha$ 는 다음과 같이 표현된다.

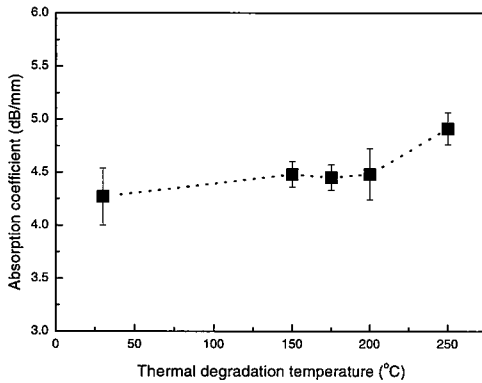


Fig. 4 Absorption coefficient of composite with thermal degradation temperature(1 hour).

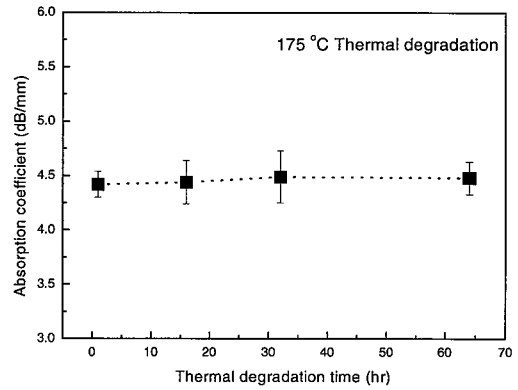


Fig. 6 Absorption coefficient of composite with thermal degradation time (175°C thermal degradation).

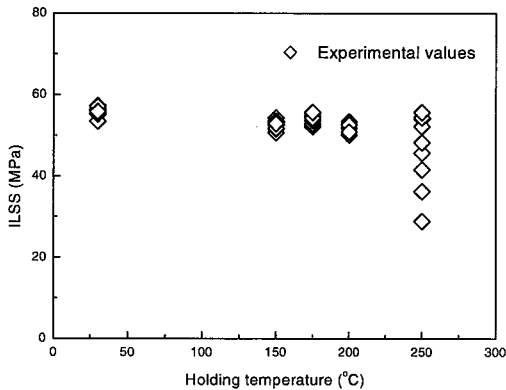


Fig. 5 ILSS test results of composite with thermal degradation temperature(1 hour).

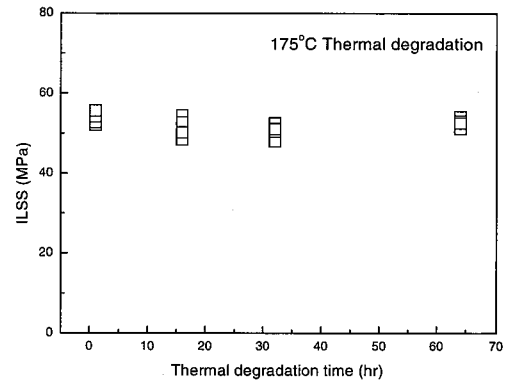


Fig. 7 ILSS test results of composite with thermal degradation time (175°C thermal degradation).

$$A_t = at$$

여기서  $t$ 는 시편의 두께이다. 각 온도에서 60분간 열화 시킨 시편을 A-scan 초음파 탐상기를 이용하여 absorption coefficient를 측정된 결과 Fig. 4와 같다. 200°C 이하에서 열화 시킬 경우  $\alpha$ 값에 큰 변화가 없지만 250°C에서 열화된 시편의 경우 높은  $\alpha$ 값을 보였다. 300°C에서 열화 시킨 시편은 심한 blistering 현상으로 저면 피크 검출이 불가능하여  $\alpha$ 값을 측정할 수 없었다. 250°C 열화시편의 경우에도 일부분에서 규모가 큰 delamination이 발생하여 absorption coefficient를 측정할 수 없었다. 열분석 결과에서 250°C부터 서서히 열화반응이 시작되는 것을 알 수 있었는데 이 온도 이상에서 열화 될 때 열화반응속도가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

열화온도에 따른 ILSS 값을 Fig. 5에 나타내었다. 초음파의 absorption coefficient경향과 반대의 경향을 보이고 있다. 즉 absorption coefficient가 크다는 것은 그만큼 복합재료 내부에 미세한 결함이 많아 초음파의 진행을 방해하여 감쇄현상이 크다는 것을 말해준다. 250°C경화된 시편의 ILSS 값의 분포는 시편에 따라 매우 넓은 범위의 물성치를 보이는데 이는 열화시 delamination이 불균일하게 성장하기 때문이다.

Fig. 6은 175°C에서 열화시간에 따른 재료의 absorption coefficient 값을 보여주고 있다. 열화시간에 따른 absorption coefficient값이 큰 차이가 없음을 알 수 있으며 ILSS test 결과 기계적 특성에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다(Fig. 7). 즉 175°C에서 단시간 열화 될 경우 기계적 특성에 미치는 영향은 극히 작다는 것을 알 수 있었다.

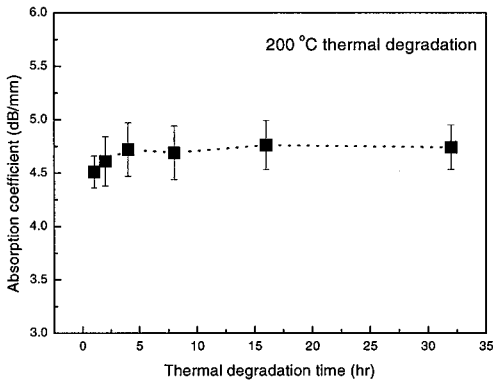


Fig. 8 Absorption coefficient of composite with thermal degradation time (200 °C thermal degradation).

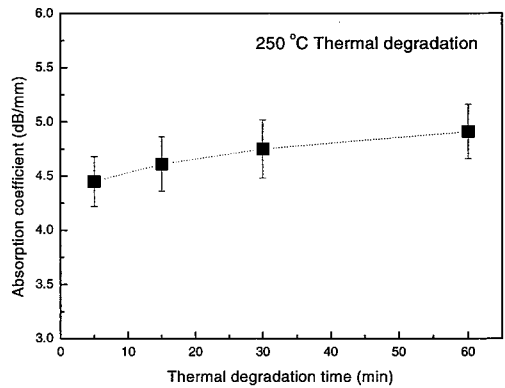


Fig. 10 Absorption coefficient of composite with thermal degradation time (250 °C thermal degradation).

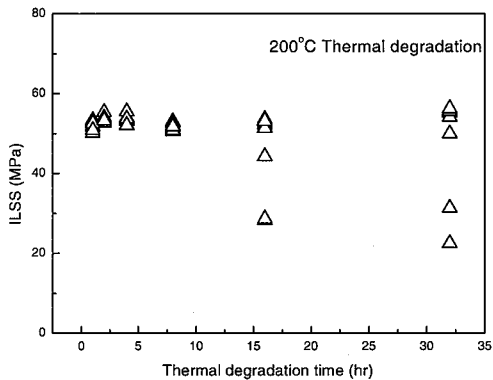


Fig. 9 ILSS test results of composite with thermal degradation time (200 °C thermal degradation).

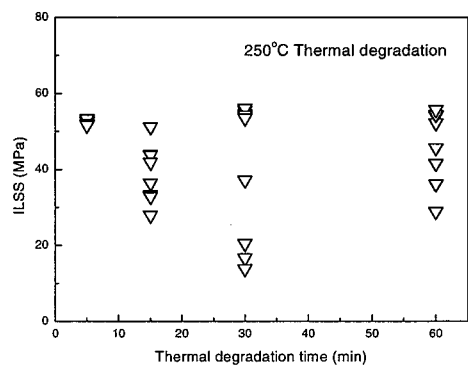


Fig. 11 ILSS test results of composite with thermal degradation time (250 °C thermal degradation).

200 °C에서 열화시간에 따른 absorption coefficient 값을 Fig. 8에서 보여주고 있다. 열화시간에 따른 absorption coefficient 값의 변화가 크지 않지만, ILSS test 시험 결과 열화시간이 길어질 때 기계적 특성이 낮은 시편들이 일부 나타났다(Fig. 9). 이는 200 °C에서 열화시간이 길어질 경우 일부 시편에서 delamination이 성장하기 때문이다. 열화온도가 비교적 낮거나 열화시간이 짧은 경우 ILSS 값이 증가되는 경우도 있는데 이는 열화온도에 의한 post curing 이 일어나기 때문으로 판단된다.

250 °C에서 열화시킬 경우 열화속도가 빠르게 진행되었으며 absorption coefficient값도 빠른 시간 내에 증가하는 경향을 보였다(Fig. 10). 250 °C에서 15분 이상 열화 시킨 시편

의 경우 열화에 의한 delamination이 발생하여 낮은 ILSS 값을 보였다(Fig. 11).

250 °C에서 15분간 열화 시켰을 때의 시편 내부의 열화에 의한 손상을 SEM을 통하여 관찰한 결과 Fig. 12과 같다. 열화에 의한 섬유와 계면 사이에 미소균열과 비교적 규모가 큰 delamination 이 관찰되었다. 열화도가 증가할수록 초음파 탐상시 absorption coefficient값이 증가하는 이유는 열화도에 따라 이러한 micro 및 macro scale의 결함 밀도가 증가하기 때문이다. 열화된 시편의 ILSS test 후 SEM을 통해 단면을 관찰할 때 주로 모재와 섬유의 계면에서 delamination 파괴된 모습을 볼 수 있다(Fig. 13). 이를 통해 열화에 의해 생성된 미세한 crack으로 인하여 기계적 특성이 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

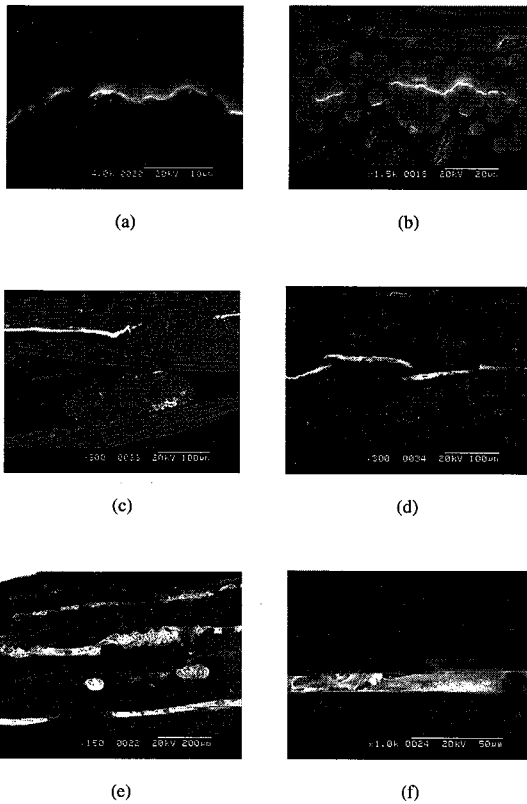


Fig. 12 SEM micrographs (250°C 15min thermal degradation).

- (a),(b) micro scale crack.  
(c),(d) macro scale delamination.  
(e),(f) extended delamination.

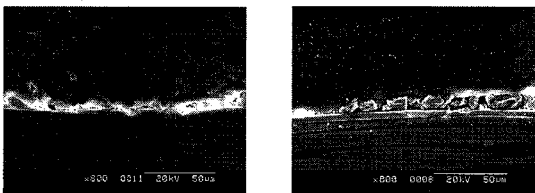


Fig. 13 SEM micrographs after ILSS test(250°C 15min thermal degradation).

### 3.3 경화도에 따른 초음파 시험 결과

각 경화온도에서 90분간 경화시킨 때의 경화도를 열분석을 통하여 분석한 결과 Fig. 14와 같다. 80°C 90분간 경화시 경화도가 0.4이지만 90°C경화시 경화도가 0.84까지 증가하였다. 80°C에서 경화시킨 시편의 경우 충분한 점도를 가지지 못한 채 경화가 이루어졌기 때문에 경화시 수지유

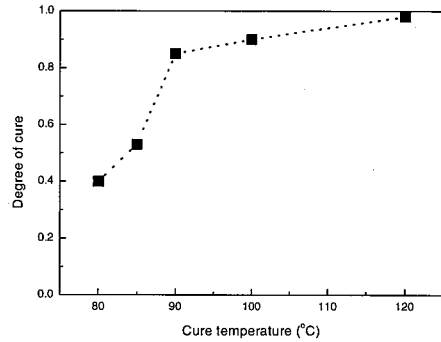


Fig. 14 Degree of cure with cure temperature.

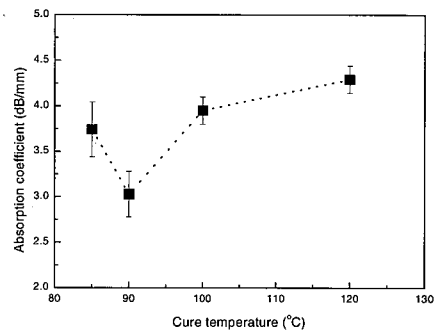


Fig. 15 Absorption coefficient of composite with cure temperature.

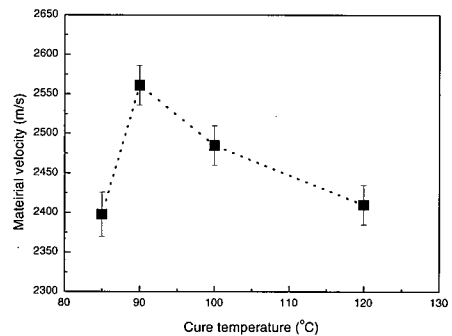


Fig. 16 Material velocity of composite with cure temperature.

동이 부족하여 경화 후 많은 기계적 결함으로 인하여 첫 번째 저면 피크가 탐지되지 않아 absorption coefficient와 material velocity를 측정하지 못하였다. 85°C에서 경화시킨 시편의 경우 경화도가 0.53으로 어느 정도 강성은 있지만 유연성이 있어 ILSS 시험을 할 수 없었다. 각 온도에서 경

화된 시편의 absorption coefficient 값을 Fig. 15에 나타내었다. 85℃에서 경화된 시편의 경우 수지유동에 필요한 충분한 점도에 도달하지 못한 채 경화되었기 때문에 Fig. 17과 같이 섬유 다발 내부에 기공과 같은 결함의 존재로 높은

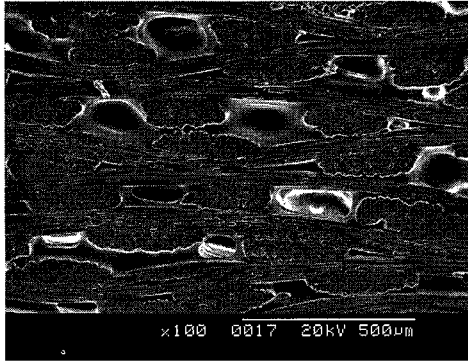


Fig. 17 SEM micrograph of 85℃-cured composite.

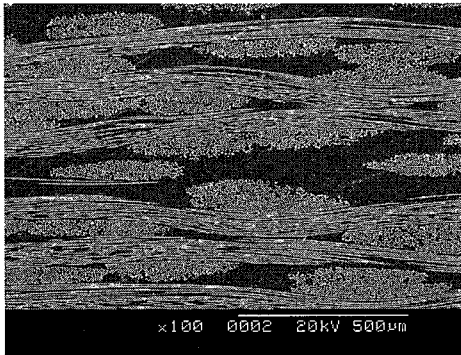


Fig. 18 SEM micrograph of 100℃-cured composite.

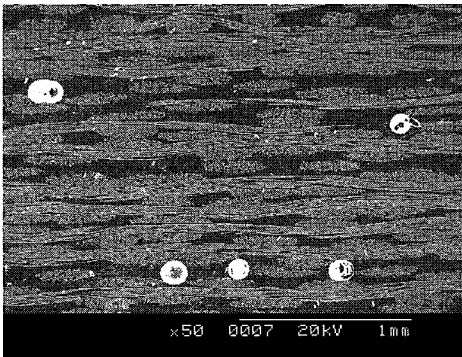


Fig. 19 SEM micrograph of 120℃-cured composite.

감쇄계수와 낮은 material velocity 값을 보였다. 90℃이상에서 경화시킬 경우 수지유동이 잘 일어나 시편 내부에 거의 결함이 존재하지 않은 상태이며 이때부터는 경화온도가 증가할수록 경화된 복합재료는 높은 감쇄계수( $\alpha$ ) 값을 보였다. Fig. 16에서 경화온도에 따른 material velocity를 볼 때 90℃이상에서 경화온도가 증가할수록 경화된 복합재료는 낮은 material velocity 값을 보였다.

이러한 현상은 높은 온도에서 경화된 복합재료일수록 내부에 존재하는 결함이 증가되거나 분자 구조적으로 상온에서 초음파의 감쇄율이 높고 속도가 감소하기 때문이다. 복합재료 적층시 상대습도는 기공의 양에 영향을 미치는데 온도가 증가할수록 수분의 증기압이 높아지기 때문이다. 120℃에서 경화된 경우 수분의 vaporization에 의한 기공성장 발생률이 커지며 수분에 의해 성장한 기공이 많이 관찰되었다(Fig. 19). 90℃와 100℃에서 경화된 시편의 경우 120℃에서 경화시킨 경우보다 적게 발견되었다(Fig. 18). 따라서 경화온도가 높을수록 결함이 많이 발생되어 높은 감쇄계수값을 보이는 것으로 판단된다. 또한 초음파의 속도는 storage modulus와 관련 있다고 알려져 있다. 에폭시 수지의 경화도에 따른 storage modulus값의 연구에서 상온에서는 경화도가 낮을수록 storage modulus값이 높다는 결과가 발표되었다[4]. 경화온도에 따라 경화된 에폭시의 망상구조가 달라지는데 높은 온도에서 경화된 복합재료일수록 생성된 3차원 망상구조가 초음파의 흡수율이 크고 초음파 속도를 더욱 감소시킨다는 것을 알 수 있었다.

경화온도에 따른 ILSS 시험 결과를 Fig. 20에 나타내었다. 경화온도가 높을수록 경화도가 높기 때문에 높은 ILSS 값을 보였으며 적어도 경화도가 0.9 이상 되어야 충분한 강도값을 보임을 알 수 있었다.

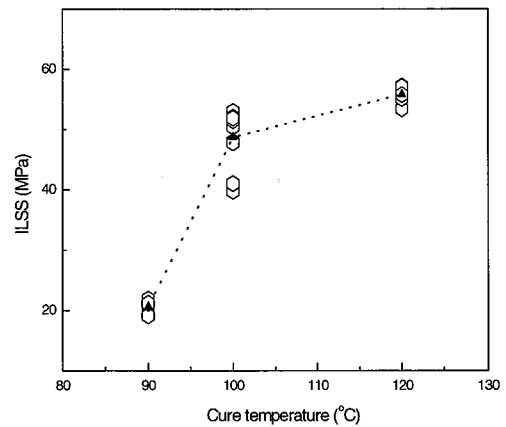


Fig. 20 ILSS results with cure temperature.

## 결론

실험에 사용된 glass/epoxy composite의 TGA 열분석 결과 250℃부터 서서히 열화 되기 시작하여 300℃에서 급격한 수지의 분해현상을 보였다. 복합재료의 열화도는 온도의 영향을 주로 받으며 분해가 시작되는 온도인 250℃에서 열화 될 때 짧은 시간 내에 기계적 특성이 떨어짐을 알 수 있었다. 200℃에서 10시간 이상 열화 될 때 기계적 특성이 떨어지며 175℃ 이하의 온도에서는 단시간 내에 기계적 특성이 변하지 않았다.

복합재료 열화 시 모재 내부와 강화재와 모재 사이에 미세한 crack이 발생되고 이러한 결함들이 거대한 delamination으로 확장함을 SEM을 통하여 확인 할 수 있었다. 열 손상에 의한 모재의 분자적인 변화와 미세한 crack은 초음파 탐상시 더 높은 absorption coefficient 값을 보였다. 즉, 초음파 특성을 이용하여 열화도와 그에 따른 기계적 특성을 예측할 수 있음을 확인하였다.

복합재료의 공정조건 중 경화 온도는 경화도와 내부 결함 분포에 영향을 미친다. 기계적인 결함이 없는 90℃이상에서 경화시킬 경우 경화 온도가 증가할 수록 absorption coefficient는 증가하는 경향을 보였고 material velocity는 감소하는 경향을 보였다. 이는 경화온도가 높을수록 복합재료의 기공발생율이 커지고, 분자구조적인 측면에서 높은 온도에서 경화될 경우 초음파의 흡수율이 큰 망상구조로 변하기 때문에 판단된다.

## 참고문헌

- 1) H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw- Hill, New Your, 1982.
- 2) N. L. Hancox, "Thermal effects on polymer matrix composites: Part 2. Thermal degradation," *Materials and Design* 19, 1998, pp 93-97.
- 3) D. S. David and R. S. Kim, "A complete ultrasonic measurement system for In-process cure monitoring and control of composites," *DTnet*, Vol. 2, No. 11, 1997
- 4) S. R. White, P. T. Mather and M. J. Smith, "Characterization of the Cure-State of DGEBA-DDS Epoxy Using Ultrasonic, Dynamic Mechanical, and Thermal Probes," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, No. 1, 2002, pp 51-67.
- 5) I. Alig, D. Lellinger, "Ultrasonic methods for characterizing polymeric material," *Chemical Innovation*, Vol. 30, No. 2, 2000, pp 12-18.
- 6) J. Doring, W. Stark, "On-line process monitoring of thermosets by ultrasonic methods," *NDT-net*, Vol. 3, No. 11, 1998.
- 7) M. L. Costa, "The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates," *Composites Science and Technology* 61, 2001, pp 2101-2108.
- 8) H. Jeong, D. K. Hsu, "Experimental analysis of porosity-induced ultrasonic attenuation and velocity change in carbon composites," *Ultrasonics*, Vol 33, No. 3, 1995, pp 195-203.
- 9) A. P. Mouritz, C. Townsend, M. Z. Shah Khan, "Non-destructive detection of fatigue damage in thick composites by pulse-echo ultrasonics," *Composites Science and Technology*, Vol 60, 2000, pp 23-32.