

열분석시험을 통한 항공기 복합재료 부품의 수리 시 반복경화에 따른 물성변화 측정에 관한 연구

엄수현*·이상언*·한중원**·김국진**·김영식***·김윤해***

A Study on the Evaluation of the properties change of Aircraft Composites Parts During Repair by Thermal Analysis Test

S-H. Eum, S-U. Lee, J-W. Han, K-J. Kim, Y-S. Kim, Y-H. Kim

Key Words: Tg(Glass transition temperatures), DSC(Differential scanning calorimetry), DMA(Dynamic mechanical analysis), Honeycomb core, Repair, Laminates

Abstract

Recently, composites have been widely applied in the sporting goods, automobile, aerospace industry. As the use of advanced composites increase, specific techniques have been developed to repair damaged composite structures. In order to repair the damaged part, it is required that the material in the damaged area be removed first by utilizing the proper method, and prepreg be laid up in the area and cured under vacuum using the vacuum bagging materials. In curing process, either in an oven or autoclave is to be delamination can be occurred in the sound areas during and/or after the exposure to the elevated curing temperature in case that the repair process is repeated. Therefore, this study was conducted to evaluate the degree of degradation of properties of the cured parts and how it affects to the delamination phenomenon between laminated skin and honeycomb core.

1. 서 론

대부분의 항공 우주산업분야의 복합재료는 높은 비강도, 비강성 특성을 가질 수 있는 접합폼 형태의 복합재료를 많이 이용하고 있는데 이는 중심에 사용되는 구조재료인 코어재료(core materials)의 양면에 일정 두께를 가지는 프리프레그(prepreg)로 적층한 후 접합시켜 보다 강하고 경량의 특성을 가지는 구조로 된 샌드위치 구조로서 가볍다는 기본적인 장점 이외에 비강도, 비강성, 해수나 화학물질에 대한 저항, 피로에 대한 저항력, 그리고 단열 및 방음, 내화 효과 등에서

우수하여 이 분야에서 그 사용범위의 폭을 한층 넓혀가는 추세에 있다. 하지만 복합재료의 적용이 확대되지 못하고 있는 가장 큰 원인 중 한 가지는 수리 방법의 개발이 소재 발전을 따르지 못하기 때문이다. 복합재료를 폭넓게 적용하기 위한 당면 과제는 적용가능 여부가 아니라 적용 후 수리 및 관리 방법의 개발이다.

샌드위치 구조물 부품은 가공 중 화학적 반응에 의한 경화를 수반하는 열경화성 수지인 에폭시(epoxy)수지가 사용되어 경화 공정에 따른 열노출 정도에 따라 그 품질이 크게 좌우된다. 경화 공정은 부품을 만들기 위해 경화시키는 것과 이후의 구조물의 결합이나 파손에 의한 수리를 위해 경화시키는 것으로 크게 구분할 수 있다.

항공기 구조물의 실제 사용 시 발생하는 결합 및 손상의 수리를 위해서는 수리될 부분 외에 도 구조물 전체에 대한 재경화가 이루어지는 것이

* 한국해양대학교 대학원

** 대한항공 항공우주 사업본부

*** 한국해양대학교 교수

현실이다. 특히 Bonding Shop의 기술자들은 이러한 재경화에 의한 허니콤(Honeycomb) 구조물의 수명이 더욱 짧아지는 것을 알고는 있으나 그 사용의 한도에 대해서는 어떠한 자료를 가지고 있지 못하는 실정이다. 허니콤 구조의 특징상 코어와 표피가 분리되는 박리현상(delamination)은 실제 항공기나 기타의 사용용도에서 그 현상이 두드러지게 나타나는 것이 현실이다. 이러한 박리현상의 최소화를 위해서 수지의 경화 사이클의 횟수와 경화 조건의 조절 등을 통하여 그 수명을 향상시킬 수 있다.

본 시험은 항공기용 복합재료로 쓰이는 샌드위치 구조물 부품에 대한 수리와 수리 시 발생하는 열간 노출에 따른 물성변화로 인한 사용의 한계에 미치는 영향을 열적분석 기구인 DMA (Dynamic Mechanical Analysis)와 DSC (Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 수지열적특성을 파악함으로써 수리(repair)공정의 한계와 그 한계까지의 수지의 변형을 고찰하였다.

2. 열분석(Thermal Analysis)

2.1 유리전이온도(Glass Transition Temperatures)

고체상태의 고분자는 결정상(crystalline state)과 비결정상(glassy state) 두 가지 형태로 구분될 수 있다. 비결정상에서는 규칙적인 배열이 나타나지 않는다. 즉, 액체와 같이 그 구조가 완전히 불규칙적이다. 따라서 비결정상은 분자 운동이 관측되지 않거나 아주 제한된 분자 운동만이 가능한 액체처럼 보여 질 수 있다. 온도 증가 시 분자 운동이 가능할 만큼 계의 열적 에너지 kT 가 매우 커지며, 분자 운동이 회전이나 고분자 사슬의 비틀림을 수반한다. 이 때 발생한 전이를 유리전이라 한다. 유리전이(glass transition)는 모든 비결정성 물질이나 부분 결정 물질의 특징적인 전이이다. 유리전이온도(T_g) 아래에서 물질은 고체 상태이거나 깨지기 쉬운 유리상이며, 유리전이온도 이상에서는 액체상 또는 고무와 같은 성질을 갖는다. 유리전이온도에서는 Young's and shear modulus와 비열(specific heat), 팽창 계수(coefficient of expansion), 유전상수(dielectric constant) 등 많은 물리적 성질이 급격히 변한다. Fig. 1은 이러한 T_g 와 물리적 성질과의 상관관계

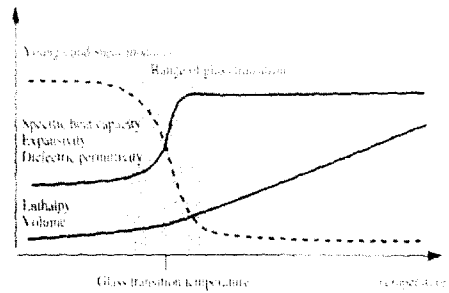


Fig. 1 Relation of physical properties with T_g

를 나타내고 있다.

2.2 DSC(Differential Scanning Calorimeter)

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 대한 정보를 제공해준다. DSC 곡선에서 peak의 위치, 모양 및 수로부터 시료의 정성적인 확인을 할 수 있고 peak의 넓이는 시료가 변성할 때의 enthalpy의 변화에 관계되므로 시료 중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있게 한다. 고분자가 무정형 부분의 분자사슬 운동, 즉 회전운동, 진동 운동 및 병진 운동이 일어나는 유리상태에서 고무상태로 전이할 때 온도에 따른 비체적의 변화율이 바뀌게 되기 때문에 DSC 측정 시 열용량 기선(baseline)의 변화(흡열)가 생기며 이온도를 유리전이온도점으로 정한다. 유리전이 현상은 그 기선의 이동이 일어나기 위한 열량 변화의 크기가 매우 작기 때문에 상당히 정밀한 측정이 요구된다.

2.3 DMA(Dynamic Mechanical Analysis)

DMA는 진동하는 외력을 가하였을 때 대응하여 발생하는 물질이 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로 dynamic한 탄성률, 손실 탄성률(loss modulus)와 mechanical damping 또는 내부 마찰력 등을 구할 수 있다. 여기서 말하는 modulus란 재료의 강성(stiffness)을 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. 제동(damping)이나 손실계수라 불리는 $\tan \delta$ 로 다음과 같이 표시된다.

제동 곡선을 근거로 유리전이 온도를 확인할 수 있다. 이 경우 곡선이 정점이 유리전이 온도에 해당한다.

3. 시험편 제작과 실험방법

3.1 시험편제작

본 실험에서 사용된 경화조건은 Fig. 2에서와 같은 경화 사이클(Cure Cycle)에 의한 온도 조건과 압력을 적용하였다. Fig. 3은 DMA 및 DSC용 시험편제작을 위한 lay-up 과정을 나타내는 성형 모습이다. 본 연구에서 사용되어진 재료는 프리프레그(CYTEC FIBERITE社: glass/epoxy prepreg style 7781 및 style 220, 260°F Curing)이다. 시험 경화 시 사용한 Autoclave의 모습을 Fig. 4에 나타내었으며, 그 재원은 3ft x 6ft 크기로 최고온도 500°F(260°C)와 200psi의 압력을 가할 수 있다.

DMA(Dynamic mechanical analysis)용 시험편은 glass/epoxy laminate (thickness 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 순수 경화된 수지를 시험편으로 사용하였다.(Fig. 5)

DSC의 시험편의 제작을 위해 정상상태의 시험편과 1, 2, 3, 4, 5, 50, 100시간의 노출 시간을 준 시험편을 제작하였으며, DMA의 시험편 제작 또한 정상상태의 시험편과 1.5, 3, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 시간의 노출 시간을 준 시험편을 제작하였다.

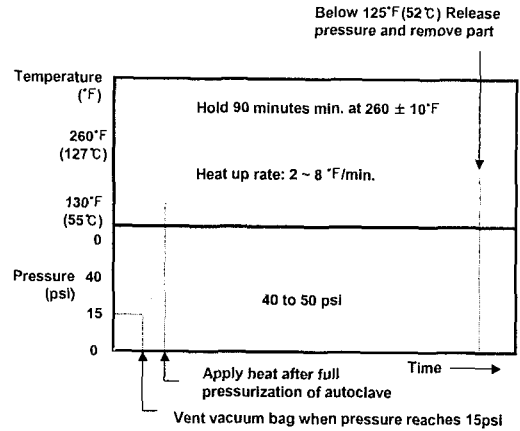


Fig.2 Autoclave cure cycle

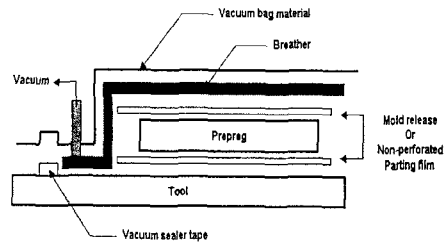


Fig.3 Lay-up for laminate specimen

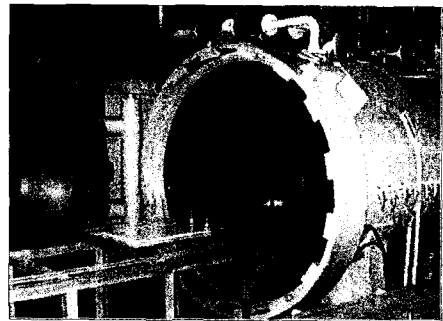


Fig.4 The real shape of the used autoclave for laminate panel process

3.2 실험방법

DMA에 의한 물성변화는 각각 노출시간을 달리 한 시험편을 하나씩 DMA983 장비(Fig.7)를 사용하여 분당 10°C로 승온하면서 측정하였다.

유리전이온도(T_g)는 TA사의 DSC 2910 장비를 사용하여 분당 20°C로 승온하면서 측정하였으며 장비모습을 Fig. 8에 나타내었다

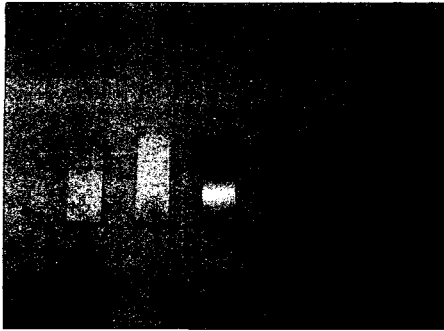


Fig.5 Shape of specimen for DMA

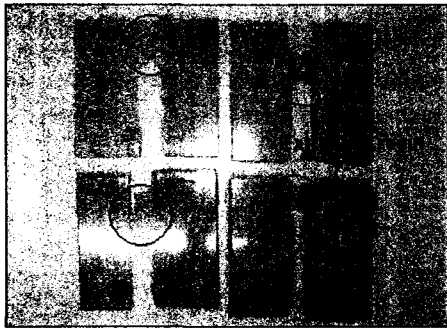


Fig.6 Extracted resin specimens for DSC

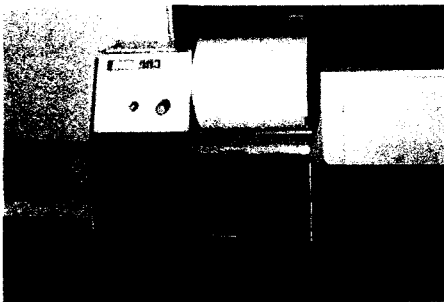


Fig.7 Apparatus of DMA

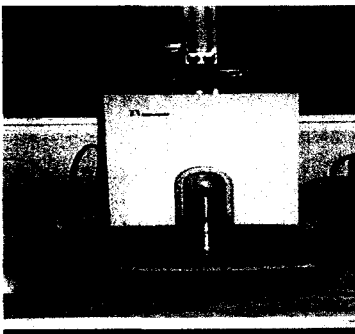


Fig.8 Picture of DSC

4. 결과 및 고찰

본 연구는 라미네이트가 열에 반복적으로 노출되었을 때의 Tg를 DMA와 DSC를 이용하여 측정하고, 그 변화 양상을 분석하여 물성변화에 어떠한 영향을 미치는가를 알기 위함이다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 Style 220 프리프레그와 Style 7781 프리프레그로 제작된 각각의 라미네이트 시편에 대해 DMA로 관측된 Tg는 노출 시간이 증가함에 따라 상승하는 경향을 보여주고 있다.

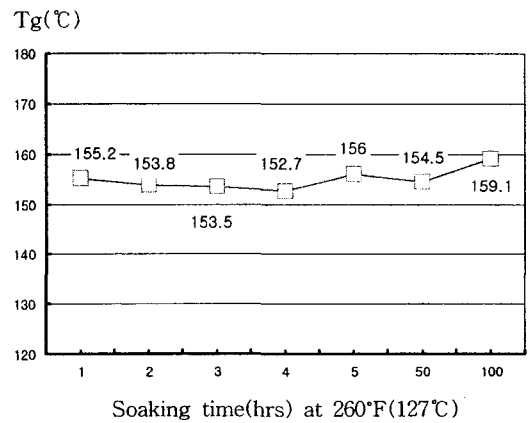


Fig.9 Glass transition temperature of DMA

Fig. 10에 나타난 DSC에 의해 측정된 Tg 역시 열간 노출 시간이 증가함에 따라 상승하는 경향을 보여준다.

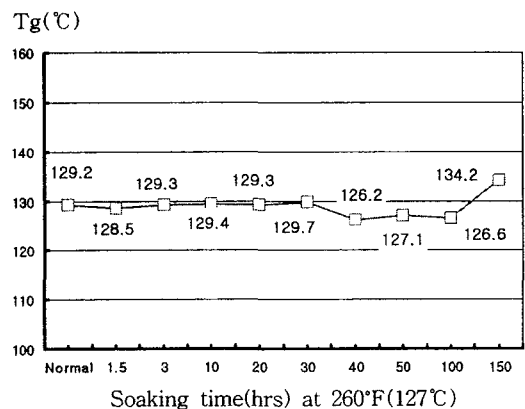


Fig.10 Glass transition temperature of DSC

Tg가 높아지면 전형적으로 상승된 강도와 모듈러스 특성을 나타내게 되나, Toughening mechanism 측면에서 보면 보다 높은 Tg 혹은 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 완결 후 미반응(잔류반응)이 남아 있다면, 경화온도에 재 노출되는 것은 재경화(post cure) 효과를 가지게 된다.

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 경화온도에 재노출은 재료성능에 악영향을 미치는 요인이 될 것이다. 120°C 경화 재료에 대해 반복되는 120°C 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 증가시킴으로써 brittle한 재료가 된다. 따라서 라미네이트가 경화온도에 반복노출 될 때, 초기경화 시 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.

5. 결론

(1) 본 실험의 결과에서 수지의 유리전이온도(Tg)는 반복 경화온도에 노출되는 시간증가에 따

라 약간 상승하는 경향을 보여준다.

(2) 이는 수지시스템에 잔류하는 미경화된 수지가 경화온도에 재 노출됨으로서 가교반응이 진행되어 가교결합밀도가 커짐으로서 Tg가 상승하는 것으로 사료된다.

(3) 이와 유사한 연구 자료에 의하면 허니콤 샌드위치가 반복적으로 경화온도에 노출되었을 경우 접착강도 특성 저 하등의 물성 변화를 볼 수 있었다. 이는 가교결합밀도가 증가함으로써 발생하는 Tg의 증가로 인해 에폭시수지는 더욱 brittle하게 되어 허니콤 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 재경화에 의한 허니콤 코어와 표피가 분리되는 박리현상(delamination)이 예상되며 따라서 이러한 박리현상의 최소화를 위해서 수지의 경화 사이클의 횟수와 경화 조건의 조절 등을 통하여 그 수명을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- (1) 김윤해, 한중원 “복합재료학”
- (2) 최병근, 김돈원, 김윤해, “A Study for the Characteristic Changes under the Repeated Thermal Exposure in the Process of Repairing Aircraft Sandwich Structure ICME 2001. 8
- (3) 한 승, 김환건, 황덕성, 윤호규, 서광석, 문탁진 “Biphenyl계 에폭시/Phenol Novolac 수지 조성물의 유리전이온도” 한국고분자학회지 제 22권, 제5호, 1998. 9 pp.691~698
- (4) 제갈영순, 이원철, 권오혁, 윤남균, 임길수, 안종기, 박경준, “케블라/에폭시 프리프레그의 경화특성에 관한 연구” 한국복합재료학회지, 제14권, 제2호, 2001, pp.1~7
- (5) 김영범, 송석정 “열분석기(DSC, DTA, TGA, TMA)의 원리 및 응용” 고분자과학과 기술, 제4권, 제5호 1993. 10
- (6) J.F. Haskins "THERMAL AGING" SAMPE Journal, Vol.25, No.2, Mar/April 1989