



Received: 2022/08/17
Revised: 2022/08/31
Accepted: 2022/09/16
Published: 2022/09/30

***Corresponding Author:**

Soon-Kook Hong

Department of Mechanical Engineering System,
Republic of Korea Naval Academy
1 Jungwon-ro, Jinhae-gu, Changwon-si,
Gyungsangnam-do, 51704, Republic of Korea
Tel: +82-55-907-5300
Fax: +82-55-907-5301
E-mail: hsk753@navy.mil.kr

Abstract

본 논문에서는 무인수상정의 열습효과로 인한 수분확산율과 강도 저하를 평가하기 위해 시편을 다양한 온도 및 시간에 노출시켰다. 해수와 탈 이온수에 72주간 담그어 수분함유량 측정을 통해 수분확산율을 측정하여 Fick 법칙을 따르는 것을 확인하였다. 또한 열습환경에 노출된 시편을 SBS 시험을 시행하여 층간 강도의 저하를 측정하였다. 시험결과, 수분확산율과 층간 강도 저하 간의 연관관계를 밝혀냈고, 염분이 함유된 해수에서의 특성도 확인하였다.

To assess water diffusion and degradation of Unmanned Surface Vehicle by Hydrothermal effect, the specimens were exposed to a variety of thermal and time conditions. Furthermore, after immersing the specimens in seawater and distilled water for 72 weeks, the amount of water uptake was tested by gravimetric analysis and the results followed Fick law. Degradation of ILSS was measured from SBS test of specimens exposed to hydrothermal conditions. As a result, correlation of water diffusion and degradation of ILSS was validated and the feature in seawater involving saline was evaluated.

Keywords

무인수상정(Unmanned Surface Vehicle), 열습효과(Hydrothermal Effect), SBS(Short Beam Shear), 층간 전단 강도(Interlaminar Shear Strength)

Acknowledgement

본 연구는 해군사관학교 해양연구소 학술연구과제 지원을 받아 수행된 연구결과임(과제명: 해양 무인체계 적용을 위한 탄소섬유계 복합재의 열습효과에 의한 기계적 물성 저하 특성 연구).

무인수상정 열습효과로 인한 탄소복합재의 층간전단강도 저하에 관한 연구

An Analysis of Degradation of ILSS on Carbon-Reinforced Composites by Hydrothermal Ageing for Unmanned Surface Vehicle

홍순국*

해군중령/해군사관학교 기계시스템공학과 교수

Soon-Kook Hong*

Commander, ROK Navy/Professor, Dept. of Mechanical Engineering System, Republic of Korea Naval Academy

1. 서론

무인수상정의 개발은 다양한 분야에서 활발하게 이루어지고 있다. 해군의 경우 무인수상정을 군사적으로 활용 시에는 정보, 감시, 정찰 (ISR: intelligence, surveillance, and reconnaissance), 기뢰대항전 (MCM: mine countermeasure), 대잠전 (ASW: anti-submarine warfare), 조사/식별 (inspection/identification), 해양정보수집 (oceanography), 통신/항법 네트워크 노드 (CN3: communication/navigation network nodes), 페이로드 수송 (payload delivery), 정보작전 (IO: information operation) 및 적시 긴급타격 (TCS: time critical strike) 등에 활용할 수 있을 것이다. 특히, 효율적인 기뢰탐색 작전을 수행하기 위해 무인수상정에 예인형 수중 플랫폼을 장착한 이중플랫폼이 Fig. 1 처럼 개발 완료되어 시험평가도 마친 상태이다.

이러한 작전 임무를 수행하기 위해서는 고속운행은 물론 은밀 기동을 위해 RCS (radar cross section) 를 적게 하는 설계가 요구된다. 탄소 섬유 강화 복합재의 경우 기존의 구조체에 비해 경량 (light weight), 비강도 (specific strength), 비강성도 (specific stiffness), 작업 용이성 (flexibility), 스텔스 (stealth) 기능이 우수하여 무인수상정에 대부분 적용되고 있다. 무인수상정은 유인체계로 운용하기 어려운 위험하고 열악한 환경에서 운용하기에 내항성 (seaworthiness), 내식성 (corrosion re-



Fig. 1. Autonomous surface vehicle with towing underwater platform (Sea sword II)

sistance), 내파성(wave resistance) 능력 또한 갖추고 있어야 한다. 또한, 무인수상정은 해양환경에서 장기간 운용되고 추진체계 및 각종 센서장비들을 구동함에 따라 화재 및 열에 노출될 뿐 아니라 무인수상정 특성상 빠른 초동대처가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 폴리머 기반의 탄소 섬유 강화 복합재의 온도, 시간, 해수에서의 수분침투에 따른 확산 변수에 따른 탄소 강화 섬유 복합재의 적층 구조간의 강도저하를 SBS(short beam shear) 시험을 통해 층간전단 강도(ILSS: interlaminar shear strength)를 측정하여 분석해 보고자 한다.

2. 관련 이론

2.1 해수효과(seawater effect)

탄소 및 유리섬유 복합재에 대한 해수 담금(seawater immersion) 효과에 대한 많은 연구가 선행되었다. 특히, 대부분의 연구는 해수에 오랜 시간 담가 인장 강도 및 강성도의 저하에 대한 연구를 수행하였다.

T.S Grant et al.의 연구[1]에서는 탄소 섬유 강화 에폭시 복합재의 휨강도에 대한 연구를 진행하였으며 층간 강도 저하에 따라 휨강도 역시 해수 담금에 따라 17% 감소하였음을 보였고, 더불어 해수 및 증류수에 담금효과를 동시에 측정하였으며 해수담금에 의해 휨강도가 더 저하됨을 확인하였다.

Leif A. Carlsson et al의 논문[2]에서는 탄소섬유 및 유리섬유 복합재 3종류에 대해 증류수 및 해수에 4,000 시간 동안 담가 휨 강성도를 측정하였는데, 유리섬유 복

합재의 경우 초기 휨 강성도 대비 85%가 감소한 것을 확인하였다.

C.A Wood et al.의 연구[3]에서는 굽힘강도를 측정하였는데 탄소 섬유 강화 복합재의 경우 해수 담금 효과에 의해 36%의 굽힘강도 저하를 확인하였다. 또한 섬유 강화 복합재의 경우 해수 담금에 의한 효과는 압력과 큰 연관관계가 있음을 확인하였다. 압력이 큰 해수에 담근 섬유 강화 복합재의 경우 대기압의 해수에 의한 복합재보다 기계적 강도 측면에서 더욱 많은 저하가 일어나는 것을 다양한 실험을 통해 확인되었다.

2.2 복합재의 수분 확산(diffusion of FRP composite)

확산(diffusion)이라 함은 일반적으로 고농도 영역에서 저농도 영역으로 임의 분자 운동(random molecular motion)에 의한 분자의 이동을 말한다. Fick 법칙은 유체 확산에 있어 흡수체내의 유체의 고농도에서 저농도로 이동을 위한 이론 기초를 제공한다. 또한, Fick 2법칙은 비정상상태에서의 확산 이론을 말한다.

Fick 법칙은 Fig. 2에서 보여지는 것처럼 흡수된 물의 양이 선형적으로 $t^{0.5}$ 에 비례하여 증가함을 보였고 평형 상태까지 서서히 증가하다가 포화상태에 이르게 된다는 것을 보여준다. 확산율과 평형상태까지 흡수된 최대 수분의 양은 복합재의 특성과, 제조과정, 환경조건과 복합재의 형상에 따라 달라질 수 있다. Fick 법칙은 확산 수분과 복합재 사이의 화학반응에 대해서는 고려하지 않았기 때문에 섬유 강화 복합재는 기술적으로 Fick 법칙을 따르지 않는다. 그러나 많은 연구에서 섬유 강화 복합재의 수분 확산과 폴리머 수지는 Fick 법칙을 따르는 것을 증명하였

다. Fick 법칙은 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

- (1) 초기단계와 $M_t/M_m = 0.6$ 일 때까지 선형
 M_t = 임의 시간 t 까지 복합재에 흡수된 수분량
 M_m = 복합재에 흡수된 최대 수분량
- (2) 수분량이 평형이 될 때까지 확산율의 감소
- (3) 온도 함수의 확산계수: 식 (1)

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, D = diffusion coefficient

D_0 = a constant

E_a = Activation energy

R = the universal gas constant

Fick 확산 이론은 단지 가역적 물리적인 반응의 수분 흡수 과정에서 폴리머 수지에서 일어나는 현상을 가정한 다. Fig. 2는 선형 Fick 확산 및 Fick 확산 법칙을 따르지 않는 4개의 범주를 보여주고 있다. Curve A는 Fick 법칙과 유사한 Pseudo-Fickian을 보여주고, Curve B는 2단계의 확산 특징을 보여주는데 이는 초기에는 수분침투에 의한 증가와 복합재 내에 고분자 물질의 분해에 따른 복합적인 양상의 준평형을 나타낸다. Curve C는 복합재 내의 결합, 변형에 의해 급속하게 수분이 증가되는 경우이다. Curve D의 경우는 복합재의 고분자 물질의 가수분해와 비가역적 분해에 의해 복합재의 질량의 손실에서 발생하였다. 마지막으로 Curve LF의 경우가 Fick 법칙을 따르는 Fick 확산의 성질을 보여주는 그래프이다. 확산계수는 복합재의 부피와 침투 농도의 특성 및 질량 변화 측정을

통해 구할 수 있다. 궁극적으로 확산계수는 실험 데이터의 경향을 이론적 모델에 fitting하여 구할 수 있다. 따라서 확산계수는 식 (2)를 이용하여 구할 수 있다.

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

여기서, D = the Fickian coefficient of diffusion, (mm²/s)

h = the thickness of the specimen, mm

M_∞ = the weight gain after equilibrium (g)

M_1, M_2 = the percent changes in weight at time t_1 and t_2 (%)

3. 실험방법

3.1 재료사양

탄소 강화 섬유 복합재는 FYFE사의 Tyfo S 에폭시와 Tyfo SCH-41 패브릭을 이용하여 제작하였다. 복합재는 Fig. 3에서 보이는 것처럼 unidirectional 2 layers 패널 형태로 wet layup 공정을 통해 제작하였고 대기환경에서 자연적으로 cure가 되도록 하였다. 실험은 대기조건에서 7일 cure가 되도록 한 후 실시하였다. 섬유의 함량은 중량 측면에서 60 %가 되도록 제작하였다. 패브릭의 단위면적당 중량은 644 g/m²이다.

탄소 섬유의 공칭 강도, 강성도 및 밀도는 각각 3.79 GPa, 230 GPa, 1.74 g/cm³이었다. 수지는 25 °C에서 600 cps - 700 cps 점성을 가진 2가지 성분으로 구성되어있다. 탄소 섬유 강화 복합재는 curing과 60 °C에서 72시간 동안

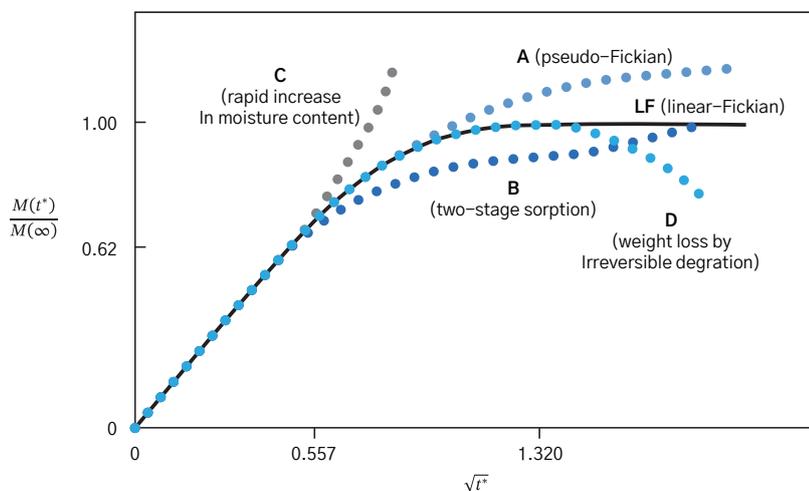


Fig. 2. Schematic curves representing four categories of recorded non-Fickian weight-gain sorption

post-cure를 거친 후 각각 유리전이온도 82 °C, 인장 강도 72.4 MPa, 강성도 3.18 GPa, 신장율 5.0 %를 나타냈다.

모든 실험은 unidirectional 2 layers 패널로 수행되었고, 동일한 실험조건을 맞추주기 위해 Fig. 4와 같이 항온항습조에서 23 °C와 상대습도 30 %로 유지한 후 실험을 실시하였다.

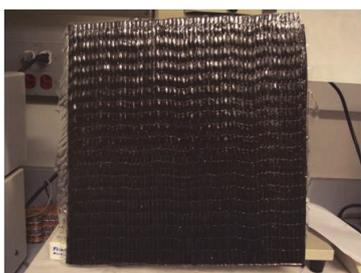


Fig. 3. Unidirectional panel of carbon/epoxy Composites



Fig. 4. Humidity chamber for initial condition

3.2 실험조건

모든 시험 시편은 패널로부터 ASTM 조건에 맞도록 절단하여 항온항습조에 초기 조건을 맞추기 위해 2주 동안 보관하였다. 온도 변수 측면에서 대기 조건, 66 °C, 93 °C, 121 °C, 149 °C, 177 °C, 204 °C, 232 °C, 260 °C로 오븐을 이용하여 맞췄고 시간 변수를 측정하기 위해 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 72시간 오븐에 탄소 섬유 강화 복합재 시편을 노출시켰다. 해당 조건에 도달한 후에는 대기환경에 일정시간 노출시킨 후 실험을 진행하였다.

무인수상정과 같은 탄소 섬유 강화 복합재로 만들어진 시스템의 경우는 고온에 노출된 후 해양환경에서 작전을 수행하게 된다. 따라서 온도와 시간변수에 따른 복합재의 기계적 강도 저하 정도를 측정할 필요가 있다. 이를 위 다양한 온도 및 시간 조건에 노출되었던 시편을 탈이온수(deionized water)와 해수(seawater)에 72주 동안 담가둔 후 일정기간 마다 꺼내 층간전단강도 측정을 위해 SBS(short beam shear) 시험을 수행하였다. 수분 흡수

량 실험과 SBS 시험을 위한 시편의 사양은 Table 1에 열거하였다.

Table 1. Test specimens for immersion tests

Test	No. of specimens	Size (mm)
Water uptake	Seawater (73) + DI water (73) = 143	25.4×25.4×3
SBS	16 (temp) × 8 (ageing) × 2 (case) × 5 (set) = 1,280	18×12.7×3

3.3 실험절차

층간전단강도 측정을 위해 SBS 시험을 수행하였다. SBS 시험은 ASTM D2344에 따라 수행되었고, 시편은 6 mm(width)×18 mm(length)로 제작되었으며 Instron 5583(Fig. 5)에 의해 실험이 수행되었다. ASTM에 따라 시편의 사양은 길이의 경우는 두께의 6배, 시편의 너비는 두께의 2배가 되도록 준비하였다. 3 point SBS 시험을 위해 테스트 시편의 간격(span)은 14 mm로 하였다. 실험 장비의 헤드 속도는 1 mm/min으로 설정하였고 하중은 시편이 절단될 때까지 수행하여 그 값을 측정하였다.

해수 및 탈이온수의 수분 흡수량을 측정하기 위하여 모든 시편은 해당 기간이 도래되면 꺼내어 대기에 노출시킨 후 타올로 표면의 수분을 제거한 뒤 수분 흡수량을 측정하였다. 수분 흡수량 측정을 위한 시편은 25.4 mm × 25.4 mm로 제작하였다. 수분 함유량 측정을 위해 10⁻⁵ g 까지 측정가능한 전자저울을 이용하였다. 일정기간이 도래되어 꺼내어 측정된 시편은 다시 해수 및 탈이온수에 담가 72주까지 수분 흡수량을 측정하였다.



Fig. 5. Short beam shear test fixture and Instron 5583

4. 실험결과

4.1 수분 흡수량(water uptake)

유리 섬유 강화 복합재의 경우는 낮은 강성도를 지니고 있어 무인수상정 등 강한 강성도를 요구하는 시스템을 제작하는데 있어 제한점이 따르게 된다. 그래서 무인수상정과 같은 고강도를 요구하는 시스템의 경우는 탄소 섬유 강화 복합재가 많이 쓰이게 된다. 그러나 아직 탄소 섬유 강화 복합재에 대한 장기간에 걸친 해수의 담금 효과에 대한 연구가 많이 진행되지 않았다. 해양환경에서의 해수로 인한 습도 및 해수에 노출된 대기환경에서의 강도 저하에 관한 연구는 종종 수행되었다. 따라서 이번 연구는 72주 동안 다양한 온도에 노출되고 노출된 시간을 달리한 시편을 해수 및 탈이온수에 담그어 실험을 수행한 드문 연구라고 할 수 있다.

Fig. 6는 72주 동안 해수 및 탈이온수에 담근 시편에 대한 확산계수를 보여준다. 모든 조건에서 탈이온수에 담가둔 시편의 확산계수가 해수에서의 시편보다 더 높다는 것을 알 수 있다. 더불어 탈이온수에서의 확산계수는 온도와 노출시간의 증가에 관련이 있다는 것과 시편의 cure 정도가 확산계수에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다. 반면 해수에서의 확산계수가 탈이온수에서의 확산계수보다 낮은 이유는 폴리머의 유기 종(organic species)이 해수의 이온성분에 의해 탈락되어 시편의 질량이 줄어든 것에 기인한 것으로 보인다.

에폭시 수지의 경우 극성 물 분자를 유도하는 폴리머 구조에서 상대적으로 높은 수산기(Hydroxyl group)를 가지고 있어 수분 흡수율이 높으며, 반면 화학적으로 다른 수지들에 비해 안정적이다. 이러한 에폭시의 특징에 따라 수분 흡수 측면에서 포화(saturation)될 때까지 많

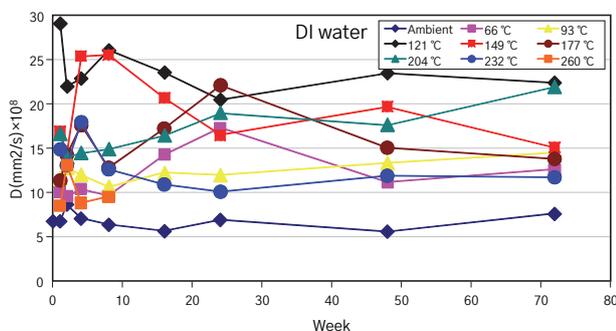
은 수분 흡수량을 가짐에도 불구하고 다른 복합재에 비해 가장 낮은 확산율을 보인다.

더불어 이번 수분 흡수율에 관한 실험에서 주목해야 할 점은 해당 시편이 모든 면에서 수분 흡수가 일어나는 반면 실제 무인수상정의 경우는 한쪽 면에서만 수분 침투가 일어난다는 것이다. 또한 무인수상정의 경우는 압력을 고려하지 않아도 되지만 무인수상정의 경우에는 압력에 따른 수분 흡수율과 확산계수가 고려되어야 할 것이다.

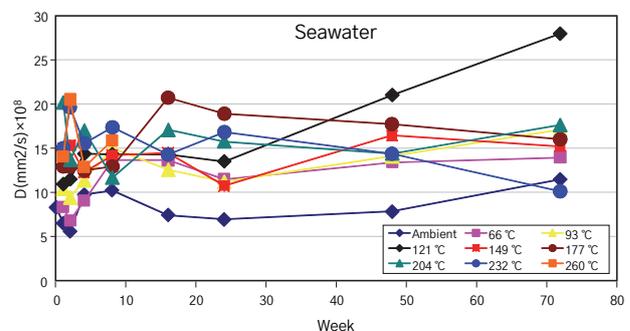
4.2 층간전단강도 시험

층간전단강도 측정을 위해 SBS 시험을 수행하였다. 각종 온도에서 8시간 동안 노출된 모든 시편을 탈이온수에 72주 동안 담근 후 SBS 시험을 실시한 결과 260 °C에서 8시간 노출된 시편의 경우를 제외하고, 모든 해당 조건에 노출된 시편들은 유사한 경향을 보였다. 초기부터 16주까지는 SBS 강도는 감소하였고, 16주부터 48주까지는 정체 경향 또는 약간 증가되는 경향을 보였으며, 48주가 지나면서는 SBS 강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이러한 경향은 Fick 법칙에 기인한 것으로 보인다. 즉, 수분 흡수량이 초기에 시간에 비례하여 증가함에 따라 초기 SBS 강도가 저하되고 점차적으로 평형상태 도달 시까지 점진적으로 감소되는 경향을 보였다.

Post-cure가 진행된 중간 온도(121 °C - 232 °C) 구간에 노출된 시편의 경우는 un-cure 시편에 비해 수분 흡수가 빠르고 최대 흡수량이 커서 SBS 강도 저하가 더 많이 일어났다. 260 °C에 8시간 노출된 시편은 초기 약간 증가가 일어났다가 48주 이후에는 시편에서 층간박리(delamination)가 일어나 SBS 강도가 급격하게 저하되는 경향을 보였다.

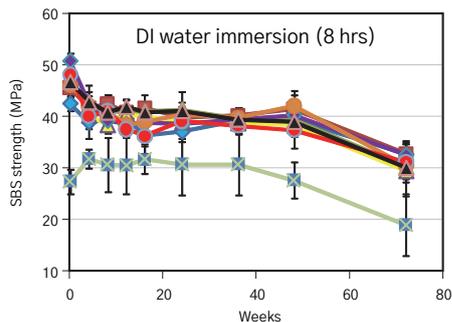


(a) Immersed in DI water

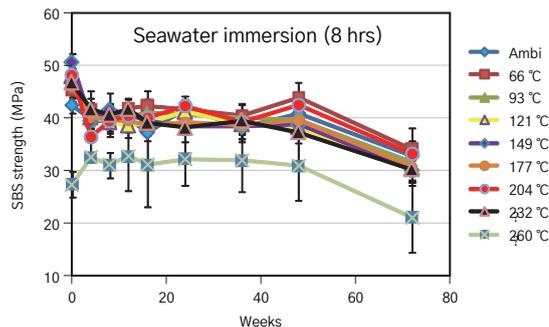


(b) Immersed in seawater

Fig. 6. Diffusion coefficients on specimens immersed in DI water and seawater for 72 weeks



(a) Immersed in DI water



(b) Immersed in seawater

Fig. 7. Comparison of short beam shear strengths on specimens immersed in DI water and seawater for 72 weeks after exposure to elevated temperatures in 8 hrs of ageing time

많은 연구에서 보면, 에폭시는 Vinylester, Polyester, Phenolic 수지에 비해 해양환경에서 사용될 시 우수한 내구성과 가장 낮은 확산계수를 가지고 있다고 하였다. 더 불어 화학적으로 물과 잘 반응하는 유리섬유와 달리 탄소섬유는 물과 잘 반응하지 않아 내부식성이 뛰어나다. 이러한 특성으로 인해 탄소 섬유 강화 에폭시 복합재는 48주까지 SBS 강도 저하가 적게 일어났다. 그러나 탄소 섬유 강화 복합재도 48주 후에 갑작스러운 SBS 강도 저하가 가수분해(Hydrolysis), 미세균열(microcracking), 미세공(microvoid) 및 에폭시 완화(relaxation)에 의해 일어났다.

해수에서 각종 온도에서 8시간 노출한 후 72주간 담그어 실험한 결과를 보면 확산계수 측면에서는 해수와 탈이온수 환경에서 약간의 상이한 결과를 보였으나, SBS 강도 측면에서는 유사한 것을 볼 수 있다. 이는 해수에 포함된 염분이 SBS 강도 저하에 영향을 미치지 않는 것으로 판단할 수 있다. 탈이온수와 해수에서의 모든 조건에서의 시편에 대한 SBS 시험결과를 Fig. 7에 나타내었다.

5. 결론

본 실험을 통한 연구결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) 모든 조건의 시험 시편은 수분 흡수율 측면에서 Fick 법칙을 따르는 것을 확인하였다.
- (2) 중간 온도에 노출된 시험 시편들에서는 post-cure가 일어났고 수분 흡수 측면에서 post-cure가 일어나지 않은 시험 시편에 비해 빠르게 평형상태에 이르렀으며 수분 흡수량 측면에서도 큰 수치를 보였다.

(3) 해수에서의 시편의 경우는 유기 종(organic species)의 화학구조에서 탈락으로 인한 중량의 감소가 염분의 흡수로 인한 수분량의 증가보다 커서 탈이온수의 시편에 비해 낮은 수분 흡수량과 확산계수를 보였다.

(4) 탈이온수에서의 모든 시편의 확산계수가 해수에서의 시편에 비해 높게 나타났다. 또한 노출시간과 온도가 증가함에 따라 확산계수도 비례하여 증가하는 경향을 보였다.

참고문헌

- [1] Grant, T.S. and W.L. Bradley, In-Situ Observations in SEM of Degradation of Graphite/Epoxy Composite Materials due to Seawater Immersion. *Journal of Composite Materials*, 1995. 29(7): p. 852-867.
- [2] Leif A. Carlsson, F.P., Influence of sea water on transverse tensile properties of PMC, NIST Special Publication 887. National Institute of Standards and Technology, 1995: p. 203-221.
- [3] Wood, C.A. and W.L. Bradley, Determination of the effect of seawater on the interfacial strength of an interlayer E-glass/graphite/epoxy composite by in situ observation of transverse cracking in an environmental SEM. *Composites Science and Technology*, 1997. 57(8): p. 1033-1043.
- [4] Gellert, E.P. and D.M. Turley, Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999. 30(11): p. 1259-1265.
- [5] Tucker, W.C. and R. Brown, Moisture Absorption of Graphite/Polymer Composites Under 2000 Feet of Seawater. *Journal of Composite Materials*, 1989. 23(8): p. 787-797.
- [7] Liao, K., C.R. Schultheisz, and D.L. Hunston, Effects of environmental aging on the properties of pultruded GFRP. *Composites Part B: Engineering*, 1999. 30(5): p. 485-493.