

광센서에 의한 탄소섬유/에폭시 복합재료의 경화신호 측정

서광석[†] · 이형재 · 박종현 · 문탁진 · 박진우* · 안규종**
고려대학교 재료공학과, *고려대학교 전자공학과, **한국항공기술연구원
(1994년 2월 23일 접수)

In-situ Monitoring of Curing of Carbon Fiber/Epoxy Composite by an Optical Fiber Sensor

Kwang S. Suh,[†] Hyung Jae Lee, Jong Hyun Park, Tag Jin Moon, Jin Woo Park,*
and Kyu Jong Ahn**

Korea University, Department of Materials Science, Seoul, Korea

**Korea University, Department of Electronics, Seoul, Korea*

***Korea Institute of Aeronautical Technology, Seoul, Korea*

(Received February 23, 1994)

요 약 : 다중모드 광섬유 센서를 이용하여 탄소섬유/에폭시 프리프레그의 consolidation 공정시 발생하는 광신호를 검출하였고 이 신호를 경화반응에 따른 기계적 압축현상과 연관하여 해석하였다. 검출된 신호는 4구간으로 나눌 수 있는데, 이 구간들은 에폭시의 용융, 경화반응, 경화 후 응력완화 및 냉각과정 등에 의한 것으로 해석하였다. 본 연구에서 사용한 다중모드 광섬유는 복합재료의 경화특성 연구에 사용될 수 있으며, 특히 비파괴적인 In-situ 시험에 적합한 방법이라고 믿어진다.

Abstract : Light signal generated during the curing process of carbon fiber/epoxy composite has been detected by an internally embedded multimode optical fiber sensor. The observed signal is then interpreted in conjunction with the mechanical compression behavior of the fiber/matrix composite system by the cure reaction of the epoxy resin matrix during curing process. The detected signal could be characterized by the flowing of epoxy, the crosslinking reaction, stress release after crosslinking reaction and the cooling process. Therefore, a multimode optical fiber can be utilized as a sensor for an in-situ monitoring of the characteristics of fiber-reinforced composites under curing process.

서 론

모든 재료를 실제로 응용하는 데 있어서 사용자가 최종적으로 원하는 형태의 재료는 재료자체가 상황을 스스로 판단하여 이를 작업자 또는 사용자에게 알려줌으로써 이에 대처할 수 있도록 하는 능력을 가진 재료라고 할 수 있다. 이러한 능력을 가진 재료를 소위 smart materials 또는 intellectual materials라고 부른다.

Smart materials의 개념을 지닌 복합재료, 즉 smart composite의 개발은 최근 광섬유를 센서로 사용하기 시작하면서 급속히 이루어지고 있는데, smart composite은 광섬유를 복합재료내에 삽입하고 이 광섬유를 통하여 복합재료 내에서 이루어지는 상황을 수집하는 것을 기본으로 하고 있다.^{1~4} 내부에 삽입된 광섬유 센서를 통하여 복합재료의 상태를 계속 관찰할 수 있으며 또한 복합재료의 부분적인 파괴 등의 중요한 결함이 발생되었을 경우

결합의 발생 뿐만 아니라 결합의 위치까지도 확인할 수 있다.⁵ 이러한 smart composite의 제조는 먼저 광섬유센서를 프리프레그내에 위치한 뒤 광섬유센서를 프리프레그와 함께 경화하는 것으로부터 시작된다. 일반적으로는 프리프레그의 경화과정 및 사용 중에 일어나는 상황을 분리하여 관찰하는 것이 보통이다. 즉, 경화과정은 경화과정대로 연구하고 복합재료의 파괴거동은 파괴거동대로 연구하는 것이 보통이며 경우에 따라서는 각기 다른 종류의 광섬유센서를 사용하기도 한다. 그러나 이러한 방법은 복합재료의 제조부터 사용에 이르는 전 과정을 관찰할 수 없기 때문에 응용면에 있어서 많은 제약이 따른다. 따라서 복합재료의 제조과정부터 사용에 이르는 전 과정을 한 종류의 광섬유센서를 사용하여 관찰할 수 있는 방법의 개발이 중요하다.^{6~8}

본 연구팀에서 복합재료의 파괴거동 연구에^{9~12} 사용되었던 다중모드 광섬유센서를 사용하여 복합재료의 경화시 발생하는 광신호를 측정하였으며 측정된 신호를 경화과정과 연관하여 해석하였다.

실 험

시편제조. 본 연구에서 사용한 탄소섬유/에폭시 프리프레그는 선경인더스트리에서 제작된 USN-125이며, 프리프레그는 경화반응을 억제하고 수분과의 접촉을 방지하기 위하여 얇은 PVC필름을 덮고 비닐용지에 넣어 -5°C 이하의 온도에서 보관하였다.

프리프레그는 Fig. 1과 같이 프리프레그의 탄소섬유의 배열방향을 기준으로 0° 배열의 광섬유를 기준으로 0° , 90° , 0° 의 순으로 5겹씩 총 10겹으로 하였으며, 경화시에 프리프레그가 열판에 접촉되는 현상을 방지하기 위하여 열판과 시판 사이에 separator로서 Teflon필름을 놓았다. 균일한 온도 유지와 열손실을 막기 위하여 열판외부에 단열재를 설치하였으며 50kg의 압력을 가하여 실험초기에 발생할 수 있는 시편의 뒤틀림 현상을 억제하였다. 실험에 사용된 프리프레그의 크기는 $3 \times 19 \times$

0.125cm이며 광섬유의 전체길이는 1m이며 센싱길이는 18cm이다.

실험장치 및 측정방법. 본 실험에 사용된 실험장치의 구성도는 Fig. 2와 같다. 두 열판사이에 지름이 수 μm 인 탄소섬유로 이루어진 프리프레그의 탄소섬유 배열방향에 평행하게 배열된 광섬유를 포함하는 프리프레그를 놓았으며 이때 프리프레그의 양단에 있는 광섬유는 gripper에 고정시켰다.

광섬유의 입력단은 633nm 파장을 갖는 He-Ne 레이저에 연결하였으며 출력단은 PIN 다이오드에 연결시켜 출력신호를 검출하였다. 또한 PIN 다이오드의 포화현상을 방지하기 위하여 공간필터(spatial filter)를 설치하였다.

승온율은 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 을 대표적으로 사용하였으며 원하는 온도에서 정해진 시간동안 유지한 후 공기 중에서 냉각시켰으며 이 전체과정 중에 발생한 광신호를 검출하였다. 본 연구에서는 경화반응시 광신호의 변화가능성 그리고 이 신호변화의 측정가능성에 대한 연구이므로 되도록이면 간단한 경화방법을 사용하는 것이 유리할 것으로 판단되어 1단계 경화방법을 사용하였으며 경화온도는 110°C , 120°C , 130°C , 140°C 로 하였다.

결과 및 고찰

온도와 압력에 따른 광신호 변화. 프리프레그의 경화에는 압력과 온도가 필요하므로, 본 연구에서

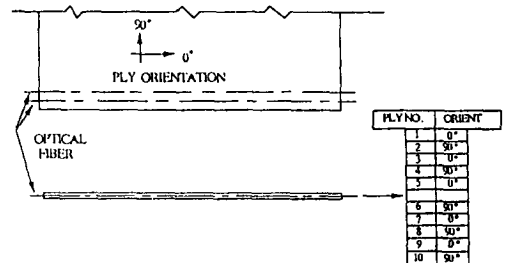


Fig. 1. Optical fiber placement in composite laminate.

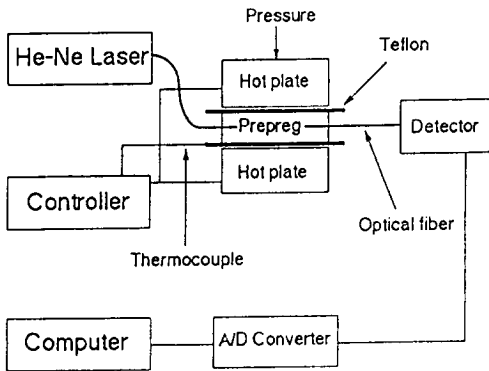


Fig. 2. Schematic diagram for the measurement of light signal during curing process.

사용한 다중모드 광섬유가 압력과 온도에 어떤 반응을 보이는가를 먼저 알아보았다.

Fig. 3은 실험 준비가 끝난 단계에서 프리프레그를 가열하기 전, 즉 경화반응이 일어나기 전의 광신호이며 Fig. 4는 광섬유 자체에 온도변화를 주었을 때 측정된 광신호이다. Fig. 3과 4에서 볼 수 있듯이 경화반응이 일어나기 전에는 안정된 신호를 얻을 수 있었으며 또한 온도변화에 따른 광신호의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

또한 압력에 의한 광신호의 변화를 측정하기 위하여 Fig. 5에 나와 있는 바와 같이 광섬유의 여러 부분에 미세굴곡을 갖는 몰드사이에 광섬유를 삽입한 후 추의 무게를 변화시키면서 광신호에 변화를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 6에 나와 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 추의 무게가 증가함에 따라 출력단에서 검출된 광신호의 크기가 감소되어 광신호 감쇄가 증가한다. 이는 미세굴곡을 통하여 압력을 가할 경우 광섬유의 배열상태가 변하며 따라서 광섬유를 통한 광전달 과정 중 전반사 조건이 변하여 결국 광신호의 크기가 감소하기 때문이다.

대표적인 경화신호. 탄소섬유/에폭시 프리프레그 내에 삽입된 광섬유센서를 통해 측정된 광신호가 Fig. 7에 나와 있다. 각 그림은 경화온도가 (a) 110°C (b) 120°C (c) 130°C (d) 140°C이다. 각 신호는 측정 후 별도의 신호처리를 하지 않는다.

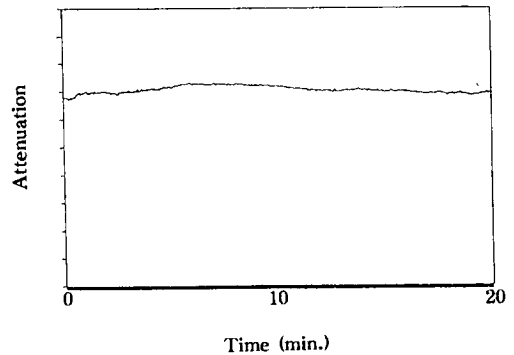


Fig. 3. The measurement of light stability before curing.

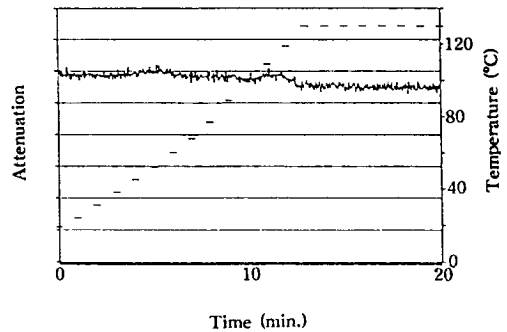


Fig. 4. The measurement of light signal with temperature by optical fiber sensor.

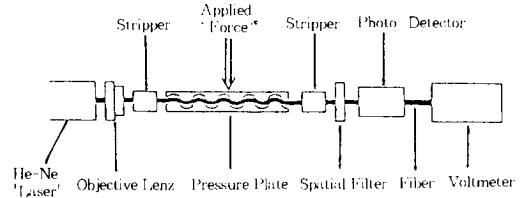


Fig. 5. Schematic diagram for testing the pressure sensitivity of optical fiber.

이들 결과를 살펴보면, 각 그림은 정도의 차이는 있기는 하지만 시간의 함수로 보아 대개 4구간으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 먼저 경화온도에 관계없이 처음 약 10분 정도는 대체적으로 신호감쇄가 감소하는 경향을 보이다가 (1구간), 신호감

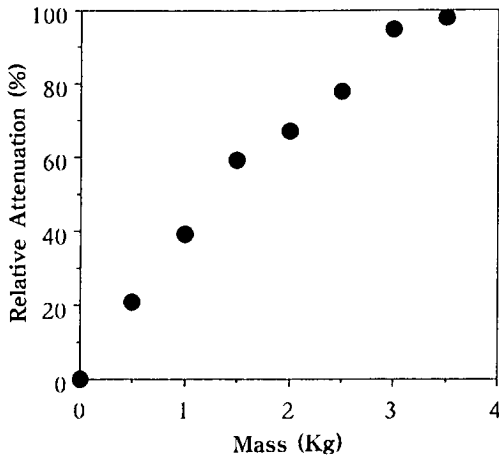


Fig. 6. Relative attenuation (%) with applied pressure.

쇄가 다시 증가한다(Ⅱ 구간). 그 다음 단계에서는 광신호감쇄가 다시 감소하며(Ⅲ 구간) 마지막으로 경화된 프리프레그를 냉각할 때는 광신호가 심하게 요동치는 현상을 볼 수 있다(Ⅳ 구간). 이때 Ⅱ 구간과 Ⅲ 구간의 신호변화는 경화온도에 따라 각기 다른 현상을 보인다.

측정신호 분석 및 해석. 측정된 신호에 대한 경화온도에 따른 구간별 특징이 Table 1에 정리되어 있으며 이들 특징을 기준으로 각 구간을 해석하면 다음과 같다.

I 구간. 이 구간은 온도가 상승함에 따라 광파워가 증가하는 구간이다. Table 1에 나와 있는 구간시간을 보면 경화온도와 무관하게 가열 후 약 10 분 동안에 나타나는 현상이라는 것을 유추할 수 있다. 경화온도와 무관하다는 사실로 부터 I 구간이 경화반응과는 무관하다는 것을 알 수 있다.

I 구간은 온도가 올라감에 따라 프리프레그에 있는 에폭시의 점도가 감소하여 에폭시가 균일하게 퍼짐으로서 프리프레그 내에 광섬유를 삽입할 때 발생했던 미세굴곡이 완화되면서 광파워가 증가하여 신호감쇄가 감소하는 것으로 생각된다. Fig. 8에 나와 있는 온도에 따른 에폭시 수지의 점도변화를 보면 본 연구에 사용된 에폭시는 110℃ 부근에서 경화가 시작되는 것을 알 수 있는데 Fig. 7의

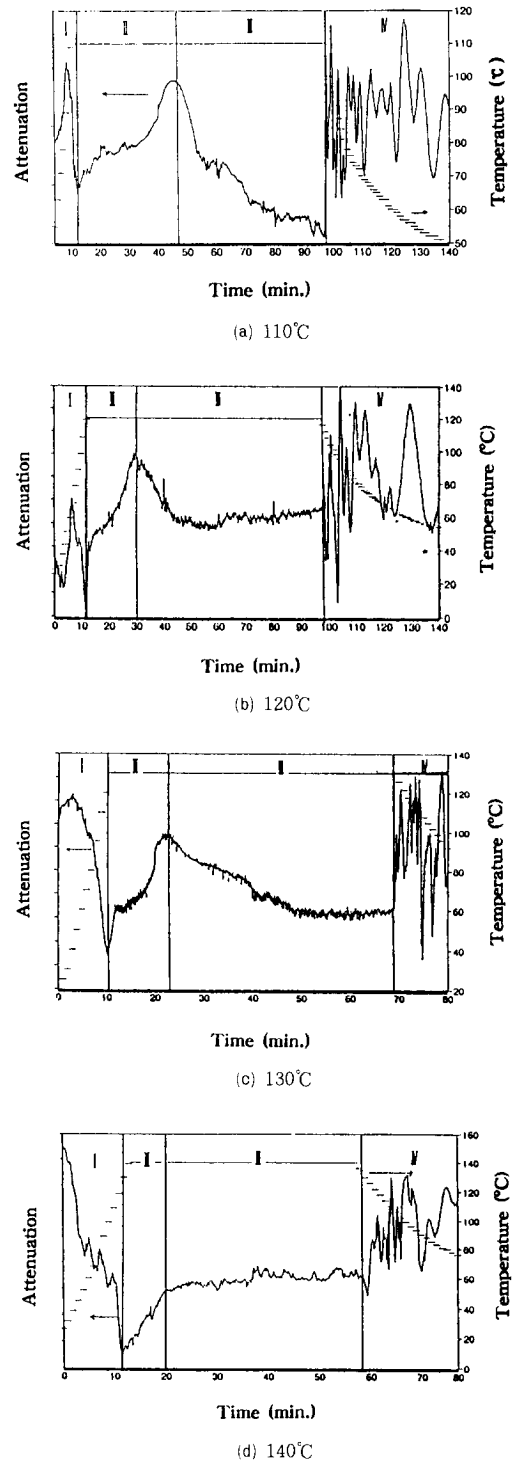


Fig. 7. Signal of prepreg for curing.

Table 1. Curing Start Point and Cure Time

Cure temp. (°C)	Curing start mp(°C)	Cure time (min)	Cure time* (min)
110	110	30	30
120	110	20	18
130	110	12	12
140	110	8	8

* Cure time by DSC

결과에서도 I구간이 약 10분간 유지되어 II구간이 시작되는 온도가 대략 110°C 정도인 것을 알 수 있다.

II구간. 이 구간은 광섬유에 압력이 가해지면서 광파워가 작아져 결국 광신호감쇄가 증가하는 구간이다. 따라서 이 구간은 경화반응이 진행되는 구간으로 생각할 수 있다. 즉, 프리프레그가 경화되어 수축이 일어나 탄소섬유로 하여금 광섬유 표면에 기하학적으로 미세굴곡을 많이 만들기 때문에 광파워의 손실이 증가하여 결국 광신호감쇄가 증가하는 것으로 판단된다.

이를 확인하기 위하여 동일한 프리프레그를 사용하여 동일 경화온도에서 항온경화시키면서 열용량 변화를 측정하였으며, 그 결과가 Fig. 9에 나와 있다. Fig. 9에 나와 있는 바와 같이, 경화온도 부근에서 경화반응이 일어남을 알 수 있는데, 각 경화온도에서 경화반응 시간을 측정하여 Table 1에 비교하였다. Table 1을 보면 알 수 있듯이, DSC를 이용하여 측정한 경화반응 시간과 광섬유센서로 측정한 경화반응 시간이 거의 일치한다. 130°C에서 4, 8, 9, 10, 20분 경화시킨 시편에 대하여 DMTA(dynamic mechanical thermal analyser)를 사용하여 동적기계특성(dynamic mechanical property)을 측정하였다. 이때 실험주파수는 1Hz이고 승온율은 10°C/min이었다. 그 결과가 Fig. 10에 나와 있으며, 각 곡선에서 탄성율이 감소하기 시작하는 온도를 유리전이온도라고 규정한 후 각 경화시간에 대한 유리전이온도를 구하여 Table 2에 정리하였다. Fig. 10을 보면 경화시간이 4분에서 10분까지 증가함에 따라 유리전이 온도가

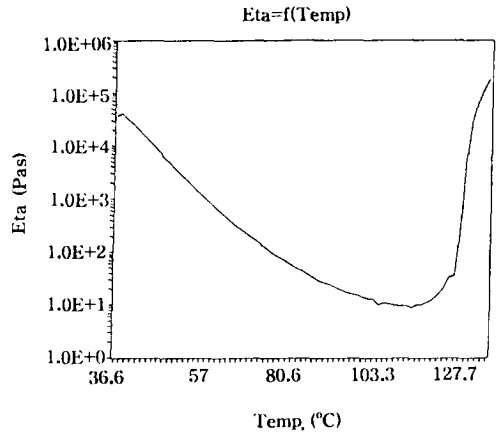


Fig. 8. Viscosity of epoxy as a function of temperature.

70°C에서 120°C로 증가하며 경화시간이 10분과 20분인 경우에는 유리전이온도가 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 본 실험에 사용된 프리프레그는 130°C에서 약 10분 정도이면 경화가 거의 완료됨을 의미한다. 이러한 결과들은 II구간이 경화반응이 일어나는 구간임을 간접적으로 증명한다고 할 수 있다.

III구간. III구간은 수지의 경화반응이 거의 완료되어 반응에 따른 응력발생을 기대할 수 없다. 그러나 실험결과 III구간에서는 경화온도에 따라 차이는 있으나 일반적으로 시간에 따라 광신호감쇄가 감소하는, 즉 광신호가 점차로 증가하는 현상을 발견할 수 있었으며 이는 복합재료 내의 기포발생에 따른 응력완화현상과 관계가 있는 것으로 판단된다.^{4, 13} 본 실험에서 사용된 에폭시 수지는 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 경화완료시 유리전이온도가 110°C 정도로서 실험에 사용된 경화온도(110-140°C)보다 낮다는 것을 알 수 있다. 따라서 반응이 완료된 후 수지는 경화온도 조건에서 점탄성의 특성을 나타내며 이때 복합재료 내에 존재하던 기포가 서서히 팽창하여 응력을 완화시키는 역할을 하게 된다.

III구간의 신호를 처음에는 광신호가 증가하다가

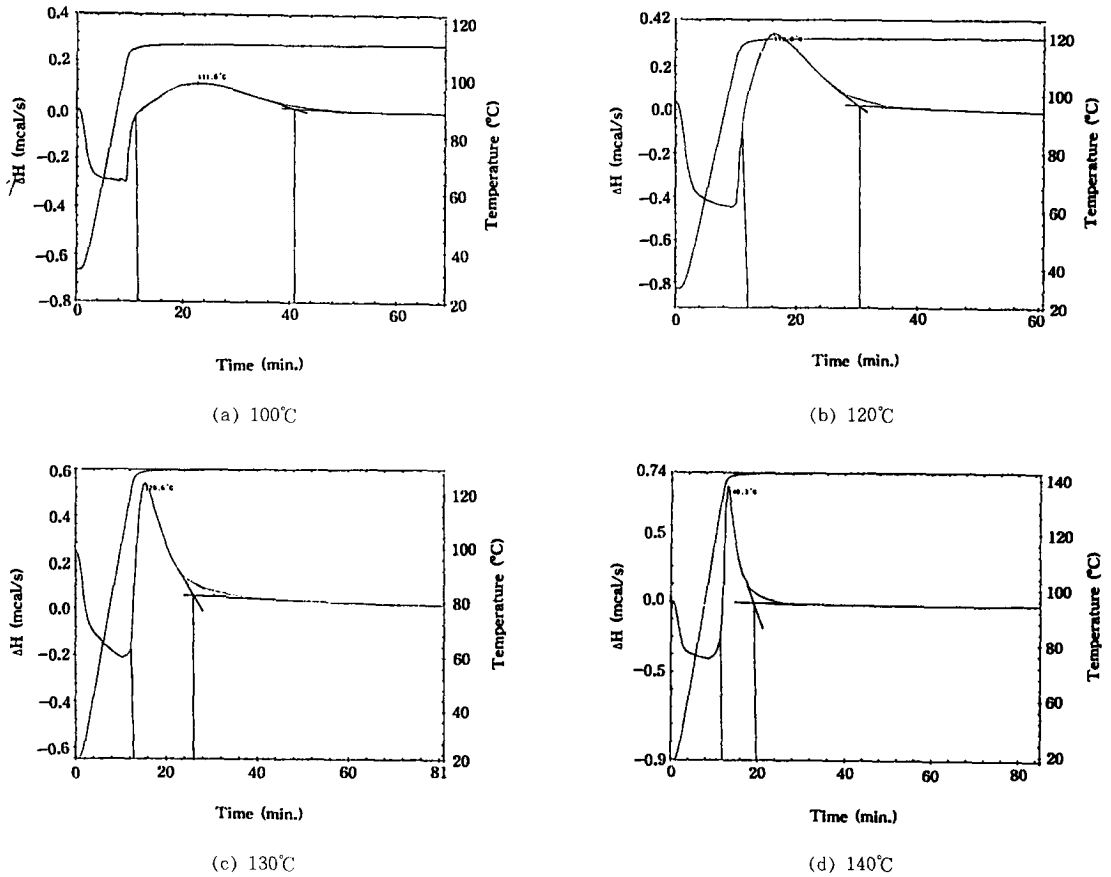


Fig. 9. DSC measurement of prepreg.

곧 광신호가 거의 안정화된다. 이는 응력완화가 어느 정도 진행되고 나면 광신호가 다시 안정화 되는 것으로 생각할 수 있다. 이때 경화온도가 높은 경우 완화시간이 짧은 것으로 나타났는데, 이는 경화속도와 각 현상의 겹침에 의한 것으로 보인다. 즉, 경화온도가 높아 경화속도가 빠르게 되면 경화반응이 일어나는 동안에 응력완화현상이 일어날 것이므로 전체적으로 보면 응력완화시간이 점차로 짧아지는 것으로 관찰될 것이다.

IV구간. 이 구간은 경화된 복합재료가 냉각됨으로써 프리프레그가 열전도 차이로 인해 심하게 응력을 받음과 동시에 이 응력을 해제시키는 일련의 과정을 되풀이하여 결국 광파워의 급격한 변화를 보여주는 구간으로 생각된다. 냉각이 시작되자

마자 프리프레그는 심하게 응력을 받아 순간적으로 급격한 광파워 감소현상을 보인다. 이러한 높은 응력은 곧 해제되는데, 이때 광섬유와 에폭시 수지간의 접착분리가 일어나는 현상도 한 원인이 될 것으로 보인다. 그러나 냉각속도가 점차로 줄어들며 따라 응력집중과 계면분리가 둔화되어 결국 안정화된 광신호가 나오는 것으로 생각된다.

결국 이 구간은 복합재료 제조시 냉각과정 중에 발생하는 잔류응력과 깊은 연관이 있는 것으로 생각되며 이 구간에 대한 정량적인 분석이 이루어지면 복합재료에서 가장 큰 문제가 되고 있는 잔류응력에 대한 정량적인 분석이 가능해질 것으로 기대된다.

본 연구에서는 탄소섬유/에폭시 복합재료의 경

Table 2. Cure Time at 130°C and Glass Transition Temperature

Cure time(min)	4	6	8	10	20
T _g (°C)	75	82	105	122	120

화과정 중에 일어나는 변화를 광섬유 센서를 이용하여 in-situ 측정하였으며 측정된 신호를 경화기구와 연관지어 해석하였다. 본 연구를 통하여 광섬유 센서를 이용하면 위 복합재료의 경화과정을 상시 관찰할 수 있다는 것을 제시하였다. 따라서 광섬유 센서는 서론에서도 언급된 바와 같이 프리프레그내에 삽입하여 프리프레그와 같이 경화시킬 수 있기 때문에 복합재료의 특성연구에 큰 도움을 줄 것으로 기대된다.

특히 Ⅲ구간과 Ⅳ구간은 다른 실험방법으로는 상시관찰이 어려운 구간으로서 광섬유 센서를 통하여 얻은 신호를 정량화시킬 수 있으면 복합재료의 특성파악에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 생각되므로 이 구간에 대한 자세한 연구와 분석이 필요하다.

결 론

다중모드 광섬유센서를 이용하여 탄소섬유/에폭시 복합재료의 경화신호를 측정하고 이를 경화구에 연결하여 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 프리프레그의 경화과정을 다중모드 광섬유센서를 이용하여 4구간으로 나눌 수 있는 경화신호를 얻었다.

2. 4구간에 대한 분석결과 가열에 따른 에폭시의 점도가 감소하는 구간(Ⅰ구간), 경화반응이 일어나는 구간(Ⅱ구간), 경화후 응력완화 구간(Ⅲ구간), 냉각구간(Ⅳ구간) 등의 경화과정으로 해석하였다.

3. 다중모드 광섬유센서는 섬유강화복합재료의 경화과정을 관찰하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

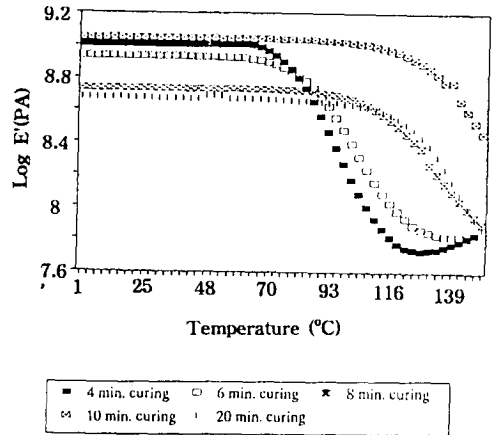


Fig. 10. DMTA results of composite cured for different time at 130°C.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 연구지원 (특정기초연구, 91-04-00-02)에 의하여 이루어진 연구의 일부분이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Wienko, R. O. Claus, and R. E. Rogers, *Sensors Expo Proceedings*, 257-261 (1987).
2. R. M. Measures, *Composites Engineering*, 2(5-7), 597-618 (1992).
3. R. M. Measures and K. Liu, *IEEE Trans. Circuits and Devices*, 37-46 (1992).
4. D. A. Klosterman and T. E. Saliba, "Development of an in-situ fiber optic sensor for on-line void detection and control", *SAMPE Symposium*, 1322-1332(1993).
5. C. M. Davis, *Optical Engineering*, 24(2), 347-351 (1985).
6. M. A. Fromowitz, *J. Lightwave Tech.*, 6(10), 1591 (1988).
7. R. T. Harrold and Z. N. Sanjana, *J. Polym. Eng. Sci.*, 26(5), 367-372 (1986).
8. P. R. Young, M. A. Drury, W. A. Stevenson, and D. A. C. Compton, *J. SAMPE*, 25(2), 11-16 (1989).
9. K. S. Suh, C. R. Lee, K. H. Park, and J. W. Park, "In-situ monitoring of failure and fracture mechanisms in carbon fiber/epoxy compos-

- ite by an optical fiber sensor", *Polymer(Korea)*, **16**(1), 15-21 (1992).
10. H. J. Lee, K. S. Suh, J. W. Park, and W. S. Kim, "Study on curing behavior of fiberreinforced composite using optical fiber sensor", 한국고분자학회 춘계학술대회, (1993).
 11. J. H. Park, H. J. Lee, K. S. Suh, W. S. Kim, and J. W. Park, "Study on fracture behavior of fiber reinforced composite using optical fiber sensor", 한국고분자학회 추계학술대회, (1993).
 12. J. H. Park, H. J. Lee, K. S. Suh, W. S. Kim, and J. W. Park, "Detection of impact on carbon fiber/epoxy composite material using optical fiber sensor", 한국고분자학회 추계학술대회, (1993).
 13. L. A. Berglund and J. M. Kenny, *J. SAMPE*, **27**(2), 32 (1991).