

비산회를 첨가한 현무암 복합재의 난연성능 및 기계적물성에 관한 연구

노우승^{*,**} · 문소윤^{**} · 박성훈^{*†} · 김만태^{**†}

Study on Flame Retardant Properties according to Fly Ash Dispersion and Content of Basalt Composites

Woo-Seung Noh^{*,**}, So-Youn Mun^{**}, Seong-Hun Park^{*†}, Man-Tae Kim^{**†}

ABSTRACT: Basalt fiber reinforced epoxy composites with fly ash were manufactured and their properties were evaluated. Epoxy resin with fly ash as an additive was impregnated into basalt fibers by hand layup and then manufactured through an autoclave. Although the tensile strength slightly decreased with increasing fly ash content, the flame retardancy test results using a cone calorimeter showed a significant increase in flame retardancy, as indicated by decreased total heat release (THR) and heat release rate (HRR). Basalt fiber reinforced epoxy composites containing 30 wt% or more fly ash exhibited properties suitable for flame-retardant applications.

초 록: 본 연구에서는 플라이애시를 첨가한 현무암 섬유 강화 에폭시 복합재를 제조하고, 그 기계적 및 난연 특성을 평가하였다. 플라이애시를 포함한 에폭시 수지를 핸드 레이업 공정을 통해 현무암 섬유에 함침시킨 후, 오토클레이브를 이용하여 복합재를 제작하였다. 플라이애시 함량이 증가함에 따라 인장 강도는 소폭 감소하였으나, 콘 칼로리미터를 활용한 난연성 평가 결과, 총 발열량(THR)과 열 방출률(HRR)이 유의미하게 감소하여 난연성이 향상된 것으로 나타났다. 특히, 플라이애시를 30중량% 이상 포함한 복합재는 우수한 난연 특성을 보여 난연성 응용 분야에 적합한 소재로 평가된다.

Key Words: 복합재료(Composite materials), 섬유강화복합재(Fiber-Reinforced Polymer), 비산회(Fly ash), 현무암 섬유(Basalt fiber), 콘 칼로리미터(Cone calorimeter)

1. 서 론

섬유 강화 폴리머(Fiber-Reinforced Polymer, FRP)는 기지재(Matrix) 내에 섬유를 강화제(Reinforcement)로 첨가하여 개개의 특성에 비해 보다 우수한 성질을 나타내는 복합재료이다. 섬유의 첨가량 및 방향성에 따라 물성 조절이 가능하며 탄성률과 강도가 뛰어나 건축용 자재, 우주항공 복합재 및 기타 분야에서 널리 활용되고 있다[1-3].

FRP의 기지재로는 접착성, 내열성, 내부식성 등이 우수

하고 가격 또한 저렴한 에폭시 수지가 주로 사용되고 있다. 이는 접착제, 전기·전자용 절연재, 코팅 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있으나 난연성이 취약하여 건축 자재 및 전기 부품 등에 응용하는데 제한이 있다[4,5]. 일반적인 에폭시 수지는 한계 산소 지수(Limited Oxygen Index, LOI)가 약 19.8%에 불과하여 화재위험성이 크다[6].

이를 보완하기 위해 에폭시 수지에 난연제를 추가하여 난연성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다[7]. 난연 에폭시 수지는 고유 난연제, 반응형 난연제 및

Received 15 April 2025, accepted 30 May 2025

^{*}School of Mechanical Engineering, Pusan National University

^{**}Aerospace Composite Material Center, Korea Institute of Ceramic & Technology

[†]Corresponding authors (E-mail: paks@pusan.ac.kr, E-mail: ginggiscan@kicet.re.kr)

첨가형 난연제로 구분할 수 있다. 고유 난연제는 외부 난연 첨가제가 필요하지 않은 에폭시 수지 자체의 난연 고유특성을 활용한 방식으로 첨가제의 분산 불량이나 비호환성 문제가 발생하지 않지만, 효과가 제한적이고 설계가 어렵기 때문에 다른 난연 성능 대비 실용성이 떨어진다. 반응형 난연제는 고분자의 주 사슬에 난연성을 부여할 수 있는 단량체를 도입하여 난연성 고분자를 제조하거나 중합 또는 경화 과정에서 폴리머 백본에 화학적으로 결합되는 방법이다[8]. 이는 수지의 분자 구조에 통합되어 우수한 난연성 및 기계적 성능을 제공하지만, 가격이 비싸고 기술적으로 복잡하며 첨가 난연제 대비 사용이 제한된다. 첨가형 난연제는 컴파운딩 공정 중에 첨가제로 투입되어 단순 혼합하는 방법으로 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류한다. 유기계 난연제는 고분자와의 컴파운딩이 쉽다는 장점이 있으나 유기계 난연제의 한 종류인 할로겐계 난연제는 연소 시 독성 가스에 의해 환경 및 안정성 문제가 발생하여 사용 제한이 있다[9,10]. 무기계 난연제는 경제적이면서도 간편하게 고분자 물질의 난연성을 향상시킬 수 있으나 할로겐화 난연제, 안티몬 화합물과 같은 무기 난연제는 연소 중에 독성 또는 부식성 가스를 방출하여 사용에 제한적이다. 무기계 난연제 중 비산화(Fly Ash, FA)는 독성이 낮은 재활용 소재로 비용이 저렴하고 자원 효율성이 우수하다. 입자-기지 결합 및 공극 형성감소로 인해 기계적 강도 향상을 기대할 수 있으며 연소 중 숯이 형성되어 난연성을 향상시킬 뿐만 아니라 연기 생성을 감소시킬 것으로 판단된다.

FRP에 사용되는 충전제로는 무기 섬유인 탄소섬유와 유리섬유가 주로 사용된다. 탄소섬유는 고강도, 고탄성률, 높은 열전도율, 낮은 열팽창계수 등 우수한 물성을 가지는 장점이 있지만 가격이 비싸며 낮은 전기절연성을 가져 전기적 절연 부품으로의 적용이 제한적이다[11,12]. 현무암 섬유는 천연 현무암을 원료로 하는 순수 무기 섬유로 친환경적이며 저렴하고, 제조 공정이 간단하여 고성능의 산업용 섬유로 큰 관심을 받고 있으며, 유리섬유의 기계적 특성보다 우수하다고 평가되고 있다[13-15]. 또한 불연성, 열적 안정성 등이 우수하여 화재 안정성이 요구되는 건축용 소재로 적용할 수 있다[16].

본 연구에서는 친환경적이고 비용이 저렴한 난연 복합재를 제작하기 위해 에폭시 수지 기반 비산화/현무암 복합재를 제작하여 난연 특성 및 기계적 특성을 비교하고자 한다. 이를 위해 비산회를 0~30 wt% 첨가시킨 현무암 복합재에 난연 시험 및 인장시험(Tensile test)을 진행하여 비산화 첨가에 따른 난연 특성 및 기계적 특성 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

섬유 강화 폴리머의 강화제로 사용된 현무암 섬유(380g/

Table 1. Heat release rate (HRR) as a function of matrix and fiber ratio

Ratio (Epoxy resin : Basalt fiber)	HRR(kW/m ²)
Type A (3:7)	91.4
Type B (4:6)	85.3
Type C (5:5)	98.3
Type D (6:4)	94.18

m³, 350tex, Zhejiang GBF Basalt Fiber Co.)는 교차점이 많아 강도가 강하며 가장 보편적인 평직(Woven type)으로 직조된 직물을 사용하였다. 에폭시 수지로는 주재 SFR-400A(GLK Global Co), 경화제 SFR-400B(GLK Global Co.)를 사용하였다. 본 연구에 사용된 비산화는 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂ 화학조성으로 이루어진 비산회를 사용하였다.

2.2 에폭시 수지 비율 최적화

본 연구에서는 비산화/현무암 복합재를 제작하기에 앞서 복합재의 최적의 물성을 도출하기 위해 에폭시 수지와 현무암 섬유 비율의 최적화를 진행하였다. 이를 위해 에폭시 수지와 현무암 섬유 함량을 Type A, B, C, D 비율로 조절하여 제작하였으며 가열시험을 통해 최대 열 방출량(Heat Release Rate, HRR)을 분석하여 결과 값을 Table 1에 나타내었다.

에폭시 수지와 현무암 섬유의 비율에 따라 최대 열 방출량은 크게 차이 나지 않았지만, Type B에서 가장 낮은 값을 도출하였다. 이어 Type B 비율이 현무암 섬유에 에폭시 수지를 함침시킬 때 수지가 남거나 부족함 없이 가장 최적으로 흡수하여 Type B 비율로 비산화/현무암 복합재를 제작하였다.

2.3 난연 복합재 제조

에폭시 수지의 주재에 비산화 함량(wt%)을 각각 0wt%, 10wt%, 20wt%, 30wt%씩 달리 첨가 후 Fig. 1(a) 같이 50℃에서 5시간 동안 마그네틱 바를 통해 교반시켰다. 이어 비산회가 첨가된 주재에 경화제를 2:1로 혼합하여 난연성 에폭시 수지를 제조하였다.

이렇게 제조된 에폭시 수지를 핸드레이업 방식으로 현무암 섬유에 함침시킨 후 바로 적층하였다. 적층된 프리프레그는 130℃, 7bar로 2시간 동안 오토클레이브에서 가공하여 섬유 복합재료를 제조하였으며 모식도를 Fig. 1(b)에 나타내었다.

2.4 물성평가

본 연구는 제조된 복합재료의 난연 성능을 평가하기 위해 난연 시험을 진행하였으며 콘칼로리미터 장비(Cone

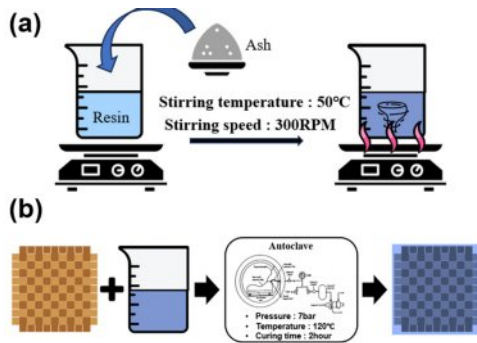


Fig. 1. Schematic of the manufacturing process of the (a) Fly ash mixed into epoxy resin and (b) Fly ash/Basalt fiber reinforced plastic composite

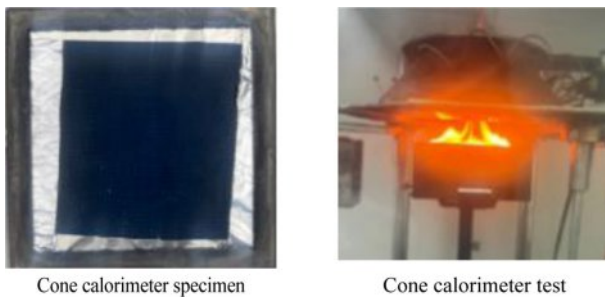


Fig. 2. Cone calorimeter evaluation to review flame retardant properties



Fig. 3. Schematic diagram of tensile test according to ASTM D3039

calorimeter, FSTEC)를 이용하였다. 샘플의 크기와 평가 방식은 KSF ISO 5660-1 시험 규격을 참조하여 진행하였으며 Fig. 2에 나타내었다.

제조된 복합재료의 기계적 강도를 평가하기 위해 인장 시험을 진행하였으며 인장시험은 만능재료시험기(Universal testing machine, INSTRON 5982)를 이용하여 평가를 진행하였다. 샘플 크기와 평가 방식은 Fig. 3과 같이 ASTM D3039 규격에 따라 각 5개씩 시편을 제작하여 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

비산회의 함량을 달리하여 제작한 4종류의 복합재의 최대 열 방출량(HRR), 총 열 방출량(THR), 연기 생성률(SPR)의 연소거동 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

최대 열 방출량은 시료 표면적 당 발생한 순간적인 열량을 말하며 연소의 위험성을 가장 잘 나타낼 수 있는 요소이

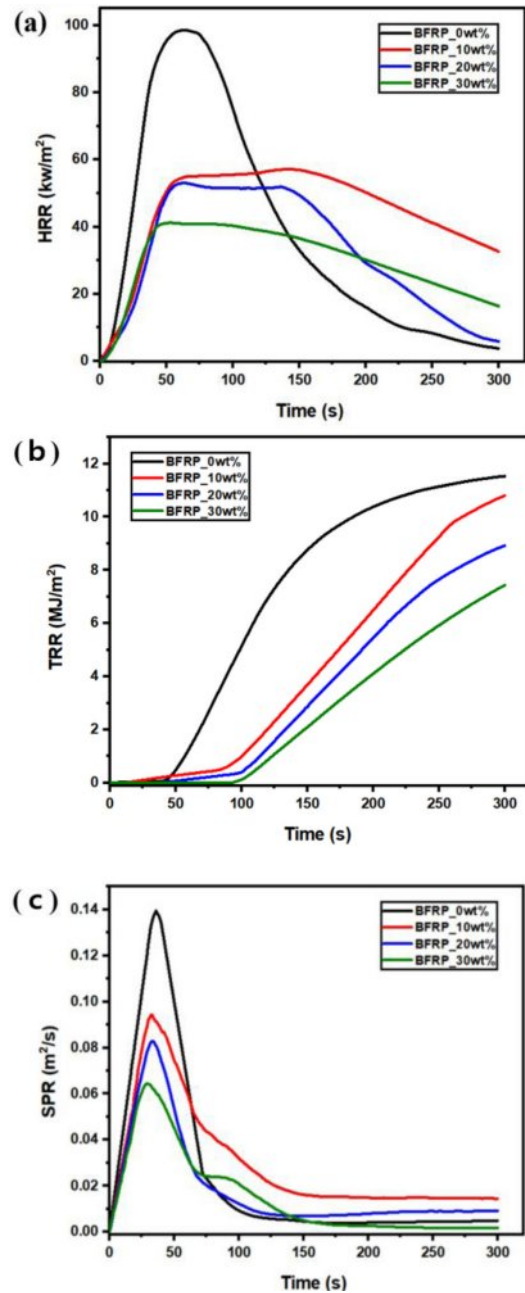
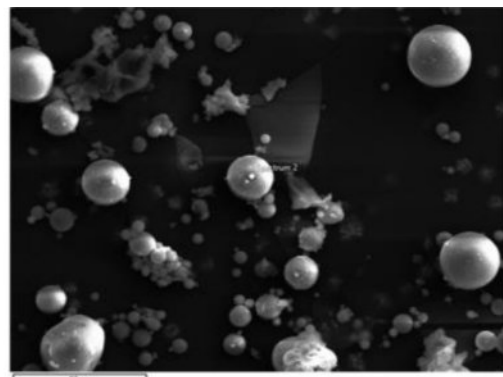
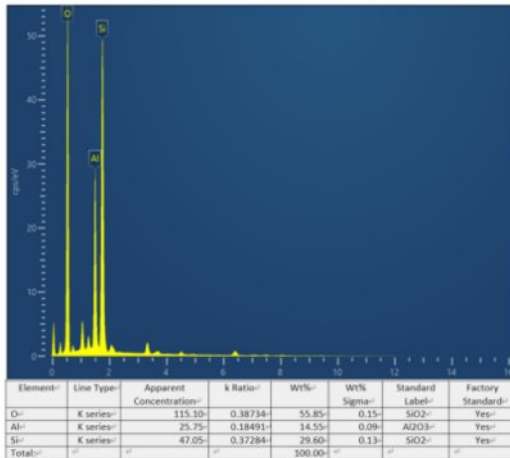


Fig. 4. Combustive properties of FA composite according to proportion and dispersion method (a) HRR, (b) THR and (c) SPR results from cone calorimeter

다. 시험 시 시편이 연소될 때의 산소 소비량을 측정하여 계산한 것으로, 일반적으로 연소 시 산소 1 kg 당 13000 kJ의 열 방출을 한다고 가정하여 값을 계산한다[17]. KSF ISO 5660-1 규격 기준 난연재료는 5분간 최대 열 방출량(HRR)이 10초 이상 연속으로 200 kW/m^2 초과하지 않아야 한다. 시험을 진행한 4종류의 비산회/현무암 복합재 모두 난연재료 기준 절반 값인 100 kW/m^2 초과하지 않았으며 비산회를 넣지 않은 현무암 복합재(BFRP_0wt%) 대비 비산회를 10wt%



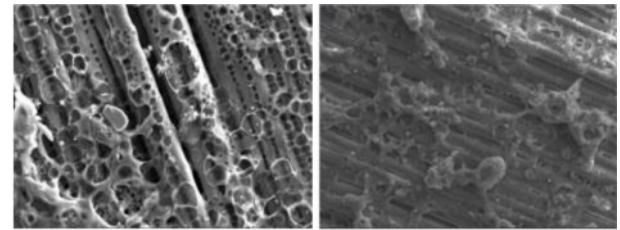
(a) SEM image of fly ash



(b) EDS spectrum of fly ash

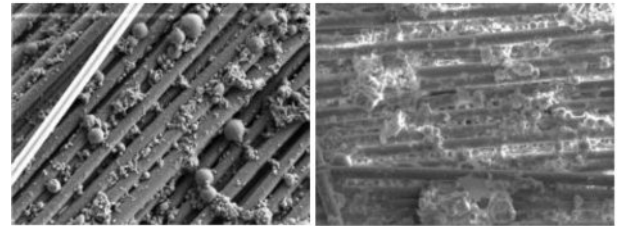
Fig. 5. Analysis of flame retardancy improvement using SEM and EDS

넣은 현무암 복합재(BFRP_10wt%)는 최대 열 방출량이 41.13% 감소하였다. 비산회의 함량이 높아질수록 최대 열 방출량은 감소하였으며 비산회를 30wt% 넣은 현무암 복합재(BFRP_30wt%)는 57.3wt% 감소하였다. 총 열 방출량은 물질의 연소로 인해 방출된 열량의 총량으로, 연소 시 단위 면적 당 시간에 대하여 적분하여 구한다[18]. KSF ISO 5660-1 규격 기준 난연재료는 5분간 총 열 방출량(THR)이 8MJ/m² 이하여야 한다. 비산회의 함량이 증가함에 따라 총 열 방출량은 줄어들었으며 BFRP_0wt% 대비 BFRP_30wt%는 총 열 방출량이 36.21% 감소하였다. BFRP_0wt%~BFRP_20wt%는 총 열 방출량이 8MJ/m² 이상으로 도출되어 난연재료 기준에 도달하지 못하였지만 BFRP_30wt%는 7.4J/m²로 난연재료 기준에 도달하였다. 비산회의 함량에 따라 연기생성률 또한 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. BFRP_0wt% 대비 BFRP_10wt%는 31.43% 감소하였고 BFRP_20wt%는 41.43%, BFRP_30wt%는 55% 감소하였다. 비산회의 함량이 증가함에 따라 탄화 보호층 형성이 커져 기지재의 분해를 지연시키고 연기 생성을 억제했다고 판단된다. 이를 확인하기 위해 비산회의 SEM 이미지와 EDS 분



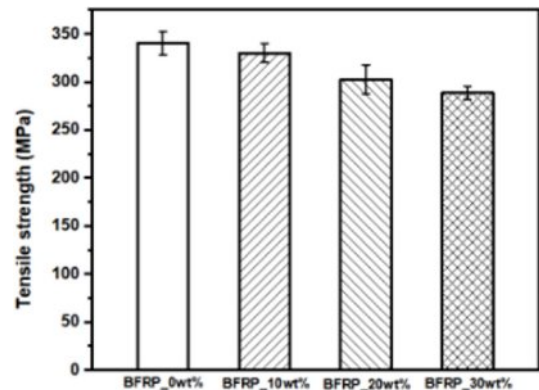
(a) BFRP_0wt%

(b) BFRP_10wt%



(c) BFRP_20wt%

(d) BFRP_30wt%

Fig. 6. SEM images of the surface after cone calorimeter test: (a) BFRP_0wt%, (b) BFRP_10wt%, (c) BFRP_20wt%, (d) BFRP_30wt%**Fig. 7.** BFRP tensile strength as a function of FA content

석값을 Fig. 5에 나타내었고 난연 시험 후 시편 표면 SEM 이미지를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에는 나타낸바와 같이 비산회를 함량을 증가함에 따라 미세한 구형 입자가 다량 분포하고 있음을 확인할 수 있으며, 이는 복합재 내부에 분산된 비산회가 세라믹상의 보호막을 형성하여 열 전달을 억제하고 연소를 지연시키는 역할을 하였다고 판단된다.

Fig. 7에는 비산회의 함량을 달리하여 제작한 4가지의 복합재의 인장강도를 나타내었다. 비산회의 비율이 높아짐에 따라 인장강도의 값이 저하되는 것을 확인하였다. BFRP_0wt% 대비 BFRP_10wt%, 20wt%, 30wt%는 각각 3%, 11.1%, 15% 인장강도가 감소하였고 비산회가 20wt% 첨가 후부터 급격히 감소하였다. 이는 고르게 분산되지 못한 비산회 입자가 복합재료 내부에서 불순물로 작용하여 수지와 섬유의 계면 결합력을 약화시키기 때문이라고 사료된다[19,20]. 이를 확인하기 위해 Fig. 8와 같이 인장 시험 후 시

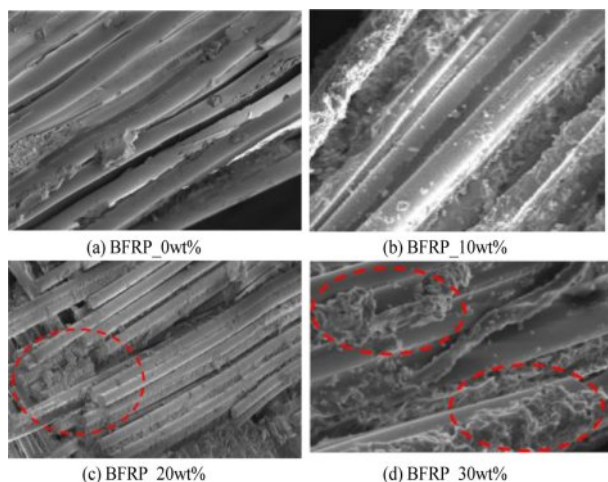


Fig. 8. SEM images of fracture surface of (a) BFRP_0wt%, (b) BFRP_10wt%, (c) BFRP_20wt%, (d) BFRP_30wt%

편의 파단면을 SEM 이미지를 통해 분석하였으며 비산회 함량이 늘어날수록 고르게 분산되지 못한 비산회가 복합재료 내부에서 관찰됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 비산회 함량을 달리하여 에폭시 수지 기반 현무암 복합재를 제작하여 기계적 특성 및 난연 성능을 평가하였다. 비산회 함량이 증가함에 따라 최대 열 방출량, 총 열 방출량, 연기 생성률 모두 현저히 낮아졌으며 비산회를 30 wt% 이상 넣은 현무암 복합재는 난연 소재 기준을 충족하였다. 다만 비산회의 함량이 늘어날수록 인장 강도가 감소함을 확인하였으며 이는 비산회 입자가 복합재료 내부에서 불순물로 작용하여 인장 강도 저하에 영향을 미쳤다. 본 연구를 통해 비산회의 난연 성능 향상 적용 가능성 확인하였으며 실제 산업에서 요구되는 조건에 따라 적절한 비산회를 적용하는 것을 권장한다. 향후 연구에서는 에폭시 수지에 비산회 분산방법을 달리하여 난연 성능 향상 및 기계적 특성 향상 가능성을 연구하고자 한다.

후 기

본 논문은 “부산대학교 기본연구지원사업(2년)”과 “제철 공정의 AI 자율 예지보전 및 고위험 작업을 위한 모바일 자율로봇 기술 개발사업(과제번호 RS-2024-00507783)”에 지원받아 연구되었음.

REFERENCES

- Hao, W., Yuan, Y., Zhu, J., and Chen, L., “Effect of Impact Damage on the Curved Beam Interlaminar Strength of Carbon/epoxy Laminates,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 30, No. 11, 2016, pp. 1189-1200.
- Liu, P., Zhao, Q., Li, F., Liu, J., and Chen, H., “Research on the Mechanical Properties of a Glass Fiber Reinforced Polymersteel Combined Truss Structure,” *Scientific World Journal*, Vol. 2014, 2014, pp. 1-13.
- Gupta, M.K., and Srivastava, R.K., “Mechanical Properties of Hybrid Fibers-Reinforced Polymer Composite: A Review,” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 55, No. 6, 2016, pp. 626-642.
- Gu, J., Liang, C., Zhao, X., Gan, B., Qiu, H., Guo, Y., Yang, X., Zhang, Q., and Wand, D.Y., “Highly Thermally Conductive Flame-retardant Epoxy Nanocomposites with Reduced Ignitability and Excellent Electrical Conductivities,” *Composites Science and Technology*, Vol. 139, 2017, pp. 83-89.
- Kalali, E.N., Wang, X., and Wang, D.Y., “Functionalized Layered Double Hydroxide-based Epoxy Nanocomposites with Improved Flame Retardancy and Mechanical Properties,” *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 3, No. 13, 2015, pp. 6819-6826.
- Zhi, M., Yang, X., Fan, R., Yue, S., Zheng, L., Liu, Q., and He, Y., “A Comprehensive Review of Reactive Flame-retardant Epoxy Resin: Fundamentals, Recent Developments, and Perspectives,” *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 201, 2022, 109976.
- Sim, M.J., and Cha, S.H., “Synthesis and Characterization of Reactive-phosphorus/nitrogen Flame Retardant for Epoxy Resin,” *Polym. Korea*, Vol. 43, No. 2, 2019, pp. 204-210.
- Kim, C.H., Ha, D.Y., Lee, Y.H., Lee, D.J., and Kim, H.D., “Preparation and Properties of Flame Retardant Epoxy Resins Containing Phosphorous/silicone Components,” *Clean Technology*, Vol. 23, No. 4, 2017, pp. 378-387.
- Wang, X., Hu, Y., Song, L., Xing, W., Lu, H., Lv, P., and Jie, G., “Flame Retardancy and Thermal Degradation Mechanism of Epoxy Resin Composites Based on a DOPO Substituted Organophosphorus Oligomer,” *Polymer*, Vol. 51, No. 11, 2010, pp. 2435-2445.
- Yurddaskal, M., and Celik, E., “Effect of Halogen-free Nanoparticles on the Mechanical, Structural, Thermal and Flame Retardant Properties of Polymer Matrix Composite,” *Composite Structures*, Vol. 183, No. 1, 2017, pp. 381-388.
- Pal, G., and Kumar, S., “Multiscale Modeling of Effective Electrical Conductivity of Short Carbon Fiber-carbon Nanotube?polymer Matrix Hybrid Composites,” *Materials and Design*, Vol. 89, 2016, pp. 129-136.
- Yang, H., Gong, J., Wen, X., Xue, J., Chen, Q., Jiang, Z., Tian, N., and Tang, T., “Effect of Carbon Black on Improving Thermal Stability, Flame Retardancy and Electrical Conductivity of Polypropylene/carbon Fiber Composites,” *Composites Science and Technology*, Vol. 113, 2015, pp. 31-37.
- Sim, J., Park, C., and Moon, D.Y., “Characteristics of Basalt Fiber as a Strengthening Material for Concrete Structures,” *Composites Part B: Engineering*, Vol. 36, No. 6-7, 2005, pp. 504-512.
- Lee, J.J., Nam, I., and Kim, H., “Thermal Stability and Physical

- Properties of Epoxy Composite Reinforced with Silane Treated Basalt Fiber,” *Fibers and Polymers*, Vol. 18, No. 1, 2017, pp. 140-147.
15. Liu, Q., Shaw, M.T., Parnas, R.S., and McDonnell, A.M., “Investigation of Basalt Fiber Composite Aging Behavior for Applications in Transportation,” *Polymer Composites*, Vol. 27, No. 5, 2006, pp. 475-483.
 16. Zhang, Y., Yu, C., Chu, P.K., Lv, F., Zhang, C., Ji, J., Zhang, R., and Wang, H., “Mechanical and Thermal Properties of Basalt Fiber Reinforced Poly(butylene succinate) Composites,” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 133, No. 2-3, 2012, pp. 845-849.
 17. Chung, Y., “Combustive Properties of Low Density Polyethylene and Ethylene Vinyl Acetate Composites Including Magnesium Hydroxide,” *Fire Science and Engineering*, Vol. 25, No. 5, 2011, pp. 69-75.
 18. Park, S.Y., Kim, D.H., and Im, H.S., “The Experimental Study for the Combustion-Property of Sandwich Panels Using ISO 5660 Cone Calorimeter,” *Fire Science and Engineering*, Vol. 20, No. 4, 2006, pp. 33-41.
 19. Kye, H.S., and Shin, K.C., “A Study on the Manufacturing, Mechanical Properties, Abrasion Resistance, and Slow Crack Growth Resistance of the Recycled Polyethylene/Fly Ash Composites,” *Elastomers and Composites*, Vol. 46, No. 4, 2011, pp. 335-342.
 20. Lee, D.W., Park, S.B., and Song, J.I., “Study on Mechanical Properties and Flame Retardancy of Polypropylene Based Self reinforced Composites,” *Composites Research*, Vol. 30, No. 3, 2017, pp. 223-228.