

論文

고품질 RTM 적층판 제작을 위한 공정 변수의 연구

황병선* · 엄문광* · 이상관*

A Study on the Process Parameters for High-Quality Laminates
Using Resin Transfer Molding

Byung-Sun Hwang*, Moon-Kwang Um* and Sang-Kwan Lee*

ABSTRACT

Low fiber and high void contents of laminates from the resin transfer molding (RTM) process is one of the problems to be improved. Especially, existence of void in the composite laminates affects various properties in terms of high-quality parts production. In this study some process parameters, viscosity, permeability, degree of cure, and cure cycle, have been considered in order to reduce the void contents of final specimens. During process the preheating of reinforcements and injection of nitrogen gas have been performed to see the change of void contents. Fiber volume fraction and type of reinforcement were also observed how to change the void contents. The shear strength reduction of specimens with various void contents has been confirmed through the mechanical testing.

초 록

RTM (resin transfer molding) 공정에서 문제점으로 제기되는 낮은 섬유 함유량 및 기포의 생성과 관련하여 공정상에서 개선시킬 수 있는 방법을 연구하였다. 특히 고품질화와 관련하여 제품 내부에 기포의 존재 여부는 무엇보다도 제품의 물성에 영향을 주게 된다. 본 연구를 통하여 RTM 공정에 필요한 공정 변수, 사용온도에서의 점도, 투과성 계수, 경화도 및 경화 사이클의 결정 등의 과정을 통하여 기포의 생성을 감소시키는 방안을 연구하였다. 시편의 제작시 보강재의 예열, 질소의 주입 등을 통하여 기포의 변화량을 관찰하였다. 또한 섬유 함유량, 보강재의 형상에 따른 기포량의 차이 등을 고찰하였고, 기포가 시편의 강도에 미치는 영향을 위치별 전단 강도 시험을 통하여 확인하였다.

1. 서 론

RTM (Resin Transfer Molding)공정은 종래의 열린 금형의 단점을 대체시키는 방법으로 개발되어왔으나 생산성 향상 및 환경문제 해결에 주안점을 두었기 때문에 기존 열린 금형을 이용한 핸드레이업 공정에서 얻을 수 있는 정도의 품질과 제품의

양쪽 표면이 우수한 제품을 얻는데 보다 관심이 있었다. 하지만 자동차, 항공·우주용 부품 등에 RTM제품의 응용 및 생산이 증가함에 따라서 품질 향상 연구에 중점을 두어야 할 필요성이 있다. 더구나 autoclave 대체 기술로써 RTM을 사용하려는 연구가 진행되므로 RTM 제품의 고품질화는 당연하다.

* 정회원, 한국기계연구원 복합재료그룹

RTM 공정에서 가장 큰 문제점으로 제기되는 것이 기포의 생성 및 낮은 섬유 함유량이다. 이의 극복을 위해서 선진국에서는 연구가 진행되어 왔다. 따라서 Fowler 와 Phifer[1] 는 약 65~70%의 섬유 함유량과 3%이내의 기포함량을 가진 RTM 결과를 얻었지만 실용화를 위해서는 지속적인 노력이 필요하다. 기포의 존재 때문에 물리적 혹은 기계적 물성, 제품의 표면이 큰 영향을 받게되지만, 기포 형성과 관련된 연구가 autoclave 공정 등에 비해서 덜 진행되었다. 특히 고품질화와 관련하여 제품에 기포의 존재 여부는 무엇다 제품의 물성에 영향을 주게된다. 제품의 강도, 내 흡습성, 유전성질, Class A 표면을 가진 제품등에서 우수한 특성을 갖기 위해서는 기포의 함량을 저하시키는 것이 아주 중요하다[1-5]. 따라서 본 연구에서는 기포의 양을 줄일 수 있는 방향과, 기포 형성에 영향을 주는 공정 파라미터 등에 관한 연구에 중점을 두었으며 이에 이르기 위하여 두 분야로 나누어서 결과를 도출하였다.

1) 실제 상용으로 적용되는 대표적인 보강 섬유의 투과성 계수의 확보를 통하여 관련 자료를 확보하고 실험을 통하여 데이터 확보 노하우를 확립하며 문헌상에 나타난 일반적인 데이터 보다 구체적인 실험 데이터의 확보를 통하여 실제 제품 제작에 활용 가능한 데이터를 산출하였다.

2) 본 연구에서는 진공을 가하지 않았을 때 적용하는 일반적인 RTM 제조 공정상 발생하는 기포의 생성 과정, 기포에 의한 물성 변화, 기포의 발생을 감소시키는 공정에 관한 연구를 수행하였다.

본 연구의 수행시 다중 포트 수지 주입법의 한 방법인 라인 인젝션법의 개발, 이 방법의 장점 이 방법을 이용한 위치별 적층판의 물성 측정, 라인 인젝션법을 이용한 유동 예측용 자료 확보, 기포의 생성과 물성에 미치는 영향에 대한 실험적인 연구가 수행되었다.

2. 이론적 고찰

2-1. 보강재 투과성 계수

RTM공정의 중요단계는 크게 프리폼 제조(preforming)단계, 수지 충전(resin filling)단계 및 경화(cure)단계로 나눌 수 있다. 프리폼(예비 성형체)은 수지충전 이전에 보강재를 원하는 형상으로

미리 형을 만든 것으로 제품의 형상이 복잡할 경우에 매우 유용하다.

수지 충전단계의 수지 유동 속도는 다공성 매질(보강재)에서의 수지유동에 관한 운동량 방정식인 Darcy식 (1)을 이용하여 정량화 할 수 있다.

$$\bar{U} = - \frac{K}{\mu} \nabla P \dots\dots\dots (1)$$

K : 투과성 계수, 보강재의 유동 저항 특성

μ : 수지점도, 수지의 유동 저항 특성

∇P : 압력구배, 수지유동의 구동력

\bar{U} : 수지속도

식(1)에서 보면, 수지의 유동속도는 보강재의 유동특성인 투과성 계수와 수지의 유동특성인 점도 및 성형조건의 하나인 압력구배에 영향받음을 알 수 있다. 수지 유동속도의 극대화는 수지충전시간의 단축을 의미하며 이를 통하여 전체 성형시간을 단축할 수 있으므로 생산성 향상에 매우 중요하다. 보강재의 유동특성인 투과성 계수(K) 모델링에 가장 많이 이용되는 식은 Carman - Kozeny관계식 (2)이다.

$$K = \frac{R_r^2}{4k_{ii}} \times \frac{(1 - v_f)^3}{v_f^2} \dots\dots\dots (2)$$

R_r : 섬유반경

k_{ii} : Kozeny 상수, 유동 양식에 의존

v_f : 섬유 체적율

식(2)에서 보면 투과성 계수는 보강재의 섬유체적율과 유동 형상(parallel flow, perpendicular flow, mixed flow)에 의존함을 알 수 있다. 일단 보강재의 종류 및 직조형태가 정해지면 실험을 통하여 Kozeny 상수를 결정할 수 있고 이를 이용하여 임의의 섬유체적율에 대하여 투과성 계수를 결정할 수 있다.

기존의 통상적인 RTM공정에서는 보강재 함유율이 대체로 20%(부피비) 이하이다. 섬유 함유량이 증가하면 섬유사이의 유로(flow path)인 기공이 감소하여 유동저항이 급격하게 증가한다. 이러한 증가정도를 알아보기 위하여 섬유체적율 20% 일 때의 투과성계수를 기준으로 섬유 부피비를 증가시키면서 투과성계수의 비를 계산하였다(Fig. 1). Fig. 1 에서 보면 알 수 있듯이 섬유체적율이 증

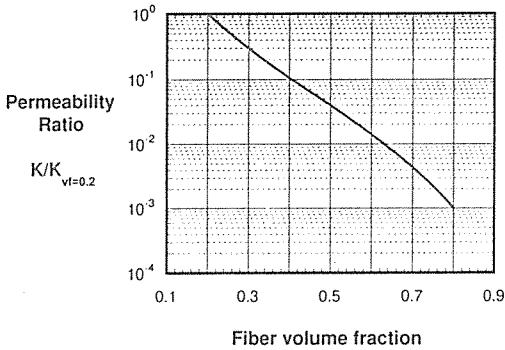


Fig. 1. Relative value of permeability in terms of fiber volume fraction 20%.

가하고 제품의 크기가 어느 정도 이상 커지면 완전한 수지충전은 거의 불가능하다고 할 수 있다. 그러므로 수지 유동속도를 증가시켜 충전시간을 단축시키는 공정 최적화 (process optimization)를 다각적으로 검토하여야 완전한 수지충전 및 성형이 가능하다.

공정최적화에 필수적인 유동속도 극대화는 Darcy식에서 유추할 수 있다. 즉, 충전시간 동안 점도를 가능한 한 낮은 상태로 유지하고 압력구배를 큰 상태로 유지하는 것이다. 점도는 수지의 경화반응을 고려하여 성형온도를 조절함으로써 최적화가 가능하며, 압력구배 증가는 수지충전 해석을 통하여 수지 주입구를 최적화하여 최소 충전시간이 되는 주입구를 선정함으로써 가능하다.

Carman - Kozeny관계식에서 보면 섬유반경이나 체적율은 최종제품의 사양이 결정되면 자동으로 결정되는 값이지만 Kozeny상수는 실험을 통하여 결정하여야 한다. 일정 주입 압력하에서 시간에 따른 수지전면(resin front)의 전진량을 측정하여 식(3)을 이용하여 curve fitting 함으로써 투과성 계수(K)를 결정한다.

$$t_f = \frac{\mu \epsilon}{2K \cdot \Delta P} \cdot x_f^2$$

- μ : 수지점도
- ϵ : 기공율
- ΔP : 압력차
- x_f : 수지 전진량

$$t_f : \text{수지전진량에 해당하는 시간} \dots\dots\dots (3)$$

임의의 서로 다른 섬유체적율에서의 투과성 계수값으로부터 최종적으로 Kozeny상수를 결정되는데 이를 이용하여 임의의 섬유체적율에서의 투과성 계수값을 Carman-Kozeny 관계식을 이용하여 결정할 수 있다. 투과성 계수는 최적 성형 공정을 결정하기 위한 수지유동 해석의 보강재 물성 데이터로 이용된다. 본 일차원 유동과 관련된 식의 유도과정은 참고문헌[4]을 참고하면 된다.

2-2. 수지의 특성 분석

보강재 내로의 수지충전(resin filling)과정을 해석하기 위해서는 수지의 유동특성인 점도가 필요하다. 고분자 복합재료는 성형공정의 특성상 사용 수지의 점도가 달라지는데 특히 RTM 공정의 경우는 수지의 유동거리가 매우 길기 때문에 유동저항을 최소화하기 위하여 타공정에 비해 점도가 비교적 낮은 수지가 적당하다. 화학반응이 진행됨에 따라 수지의 점도도 변하므로 시간에 따른 점도 측정이 필요하다. 또한 화학반응의 진행정도는 수지의 온도에 영향을 받으므로 온도의 변화에 따른 점도 측정하여야 한다.

고분자 복합재료의 기지재료로 쓰이는 고분자 수지는 경화반응시 열을 발생시키면서 가교(crosslink)를 형성한다. 따라서 반응의 진행정도(경화도, degree of cure)는 발열량을 측정함으로써 정량화 할 수 있다. DSC에서 측정한 결과 및 식(4)를 이용하여 수지 경화 특성을 모델링 한다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_r}{H_u} \frac{d\beta}{dt} \dots\dots\dots (4)$$

α : 경화도 (degree of cure)

$\frac{d\alpha}{dt}$: 경화율 (Rate of Cure)

H_r : 등온 반응열 (isothermal heat of reaction)

H_u : 총 반응열 (ultimate heat of reaction)

β : 등온 경화도 (isothermal degree of cure)

$\frac{d\beta}{dt}$: 등온 경화율(isothermal heat of reaction)

식(4)의 경화율 ($\frac{d\alpha}{dt}$)을 주어진 경화 사이클에 대하여 시간적분을 수행함으로써 시간 경과에 따

른 반응정도(경화도)를 예측할 수 있다. 총 반응율에 대한 등은 반응열의 비인 $\frac{H_r}{H_u}$ 는 일반적으로 온도에 대한 1차식(5)로 근사할 수 있다.

$$\frac{H_r}{H_u} = a + b \cdot T$$

T : 절대온도 (5)

등온경화율 ($\frac{d\beta}{dt}$)은 에폭시수지인 경우 아래식(6)으로 근사할 수 있다.

$$\frac{d\beta}{dt} = (K_1 + K_2\beta^n)(1 - \beta)^n$$

$$K_1 = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{RT}\right)$$

$$K_2 = A_2 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT}\right) \dots\dots\dots (6)$$

위의 모델링을 이용하여 수지의 수축(shrinkage) 및 내부 응력(internal stress)을 최소화하고 (first gelation stage) 내부의 불균일한 경화를 균일하게 하는(second post cure stage) 최적 경화 사이클을 결정할 수 있다.

2.3. 기공 형성 메커니즘의 고찰

기공의 형성 메커니즘은 금형 내부 및 보강재 사이에 존재하는 공기가 물리적으로 갇혀서 발생한다. 이 기공을 핵으로하여 다양한 외부 공정 파라미터에 의하여 전진 하거나 혹은 성장하게 된다. 이에 영향을 미치는 공정 파라미터에는 주입 압력, 출구 압력, 주입 및 경화시 온도, 보강재의 특성, 수지의 특성, 수지와 보강재사이의 젖음 각도(wetting angle) 등이 있다. Lundstrom, et al [2]의 관찰에 의하면 물리적인 공기의 갇힘현상에 의한 기공의 형성이 가장 주요한 원인인 것으로 알려졌다.

이 중요한 메커니즘인 공기의 갇힘 현상(entrapment of air)을 고려하면 섬유다발(fiber bundle)내부와 다발 바깥을 흐르는 수지를 고려할 때 내부의 흐름이 훨씬 느리게된다. 즉 수지가 우선 섬유다발 주위를 흐르면서 다발 내부의 공기를 에워싸게된다. 그 후 외압에 의하여 둘러싼 수지가

섬유다발 내부의 공기를 압축하게되면서 세부 섬유를 함침 시킨다[3]. 달리 표현하면 viscous force와 모세관 압력의 차이 때문에 수지가 다른 속도로 흐를수 있는 channel이 존재한다. 이 때문에 항상 기포가 형성될 수 있는 가능성이 있다. 복잡한 유동과정(flow path)을 거치는 상황일수록 기포함량이 많아진다. 이는 공간들 사이에 존재하는 갇힌 기포의 숫자가 증가할 가능성이 크기 때문이다.

일반적인 RTM 제조 방법상 섬유다발 및 수지와 섬유의 계면에 기공은 존재할 수 밖에 없다. 물리적 혹은 기계적으로 기공을 제거하는 공정이 없는 상황에서는 기포의 량을 줄일 수 있는 방법에는 한계가 있기 때문이다.

기포의 함유량은 초기 수지 속의 기포, 주입시 생성되는 기포, 경화시 성장된 기포 등으로 이루어진다. 또한 화학적 반응에 의한 생성, 수분의 확산 등에 의해서도 영향을 받게된다. 대개의 경우 주입시 생성되거나 금형과 보강재 사이에 이미 존재하는 기공에 의한 기포의 발생에 연구의 중심을 두고 있다. 이는 다른 파라미터들은 상대적으로 기공 형성에 영향이 적기 때문이다.

지금까지 연구된 기포의 형성과 분포 등에 관한 결과를 파라미터 별로 정리해보면 다음과 같다. 점도가 높을수록 전체적으로는 기포의 함량이 줄어든다는 결과를 보고하고 있다[7]. 점도의 하락은 온도의 증가와 관련이 있어 기포의 열팽창으로 기포 함량을 증대시킨다는 설명이다. 또한 낮아진 점도는 부피 유동 속도(volumetric flow rate)를 증가시키면서 금형에 수지를 주입하는 과정에서 계속해서 발생되는데 저점도의 경우에 유동거리가 길어지기 때문에 기포가 유동선단에서 제거될 기회를 미처 갖지 못하기 때문이다.

압력 변수에서는 경화압력을 높힐수록 기포함량은 감소하며, 주입 압력의 영향은 명확하지 않다고 보고하고 있다[7]. Lundstrom et al[2]은 진공을 사용하여 기포양을 감소시켰고, 기포 형성과정에서 기포는 유동선단에서 발생하고 기포 함량은 유동 선단에 가까울수록 증가함을 보였다.

3. 실험

3-1. 재료

본 실험에 사용된 재료는 에폭시 수지, 유리섬유

주자적 fabric, 유리섬유 roving cloth, 탄소 섬유 fabric, 등 이었다. 실험에 사용된 수지는 Ciba-Geigy사의 2액형 에폭시 수지 LY564/HY 2962(Bisphenol-A계/Cyclo Aliphatic Polyamine 계) 이었다. 또한 실험에 사용된 보강재는, HFG E-glass roving cloth(WR580A), K618A E-glass fabric, CA3327 carbon fabric등이다. 보강재의 적층시 Ply수를 달리 한 것은 다른 섬유 함유량을 얻기 위한 것이다. 이 보강재들은 모두 평직 구조이며, 측정된 area density는 543, 200, 197g/m² 이었고 실험 내역은 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Test matrix for experiments

공정 조건 재료	상온		예열(65℃)		Ply 수
	N ₂	Air	N ₂	Air	
E-Roving/Epoxy	2	2	2	2	14(4개), 12(2개), 11(2개)
E-Fabric/Epoxy	2	2	2	2	25(4개), 23(2개), 22(2개)
Carbon/Epoxy	1	1	1	1	27ply

3.2. 선형 수지 주입

기존 RTM의 특성상 point injection이 대중을 이루고 있다. 본 실험에서는 수지의 주입량을 최대로 증대시킬 수 있는 다중 포트 수지 주입법인 line injection법 혹은 fan injection을 시도하였다. 이방법에 의하면 수지의 흐름과 관련하여 공정 및 물성 예측 등의 실험에 보다 단순한 1차원적인 법칙을 적용할 수 있기 때문에 실험실적으로는 시도해 볼 수 있는 간편한 방법이다.

이미 시도된 비슷한 방법[7,8] 등이 있으나 보강섬유의 모서리 부분과 금형의 모서리 부분의 처리가 매우 어렵기 때문에 channel flow가 발생하여 수지 주입 압력을 일정하게 유지할 수가 없으며 진정한 의미의 unidirectional flow를 실현하기 힘들다. 또한 channel을 통하여 수지가 과도하게 누출되기 때문에 사용된 수지를 재사용하거나 수지의 낭비가 매우 심하다. 따라서 본 실험에서는 약 250 x 250 mm 크기의 평판을 제조함에 있어 (1) 수지의 유동 선단이 일직선 형태로 유지되면서 흐르며, (2) 모서리의 channel 흐름을 방지하여 일정 주입

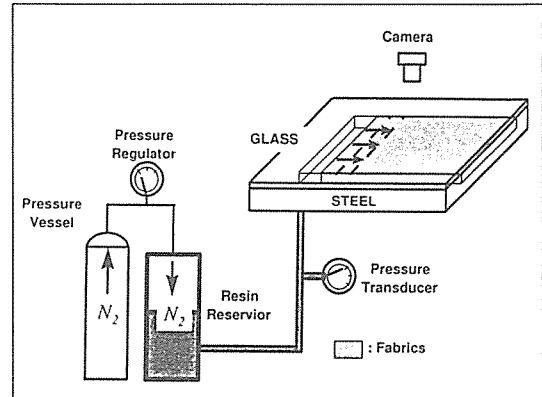


Fig. 2. Schematic diagram measuring permeability of reinforcements.

압력이 유지되게 하며, (3)유동선단의 측정가능한 시스템의 구축 등이 특징으로 나타났다. Fig. 2에서 수지 주입을 나타내는 개략도를 보여 준다.

금형은 상판과 하판으로 구성되었고, 상판은 수지의 흐름을 관찰할 수 있도록 열강화 유리를 사용하여 창을 만들었다. 이는 수지 주입후에 경화과정에서 150℃까지 가열하여도 이상이 없도록하기 위하여 고온 강화 유리를 사용하였다. 수지 주입은 다중 포트를 사용하였는데 6개의 포트를 일렬로 배열하였고 수지 가압관에서 다기관을 통하여 수지가 이동한다. 주입구에 압력 센서를 연결하여 data acquisition system 4000으로 주입압력을 측정하였다. 수지의 흐름은 유리를 통하여 관찰되고 일정한 시간 간격을 두고 수지의 유동이 시작될 때 OHP 용지 위에 유동 선단을 표시하였다. 기포 형성과 함유된 수분의 영향을 알기위하여 보강섬유를 적층하여 수지를 주입하기 전에 질소를 20~40분간 0.3~0.5 kg/mm²의 압력으로 주입하였다. 금형에 적층하기전 보강섬유 및 금형을 오븐에서 65℃로 약 40분간 예열하였고 실제 사용될 금형은 자연 냉각되어 수지 주입전 약 35~38℃의 온도가 유지되도록 하였다.

주입이 끝난 금형을 경화 오븐에 투입하였고 설정된 경화 사이클에 따라서 경화시켰다. 자연냉각이 끝난 후 금형을 해체하여 시편을 꺼내었다. 평판 시편을 배열 설계에 따라 가공하여 필요한 각종 실험 시편을 만들었다. 위치에 따라서 시편을 다이아몬드 시편 절단 장치로써 가공한 다음, 절단면을

연마하여 시편 규격에 맞추었다.

3-3. 점도 및 열분석 측정

점도 측정을 위하여 본 연구에 사용한 점도계는 Brookfield사의 CAP 2000 (cone and plate type) 이다. 본 장비의 온도조절범위는 5~75℃ 이며 3개의 서로 다른 spindle을 이용하여 구현할 수 있는 전단율(shear Rate)은 166~26,600/s범위이다. 또한 열분석기(DSC, differential scanning calorimeter, Perkin Elmer DSC7)를 이용하여, dynamic scanning 및 isothermal scanning 등의 분석방법을 통하여 수지의 경화반응시의 열적거동을 측정하였다.

3-4. 섬유 함량 및 기공 함량 측정

시편의 밀도 측정은 밀도 측정 계기, (Model: Mirage 200) 를 사용하였다. 시편이 잘 젖어 표면에 기포가 발생하지 않도록 습윤제를 첨가하여 측정하였으며 시편의 크기는 50(w) x 50(l) mm를 사용하였다. 평판의 네곳에서 시편을 채취하여 실험하였다. 섬유함량 및 기공함량은 공기중 산화(burn-out)법[9] 및 chemical matrix digest 법[10]을 이용하여 측정되었다. 산화방법은 유리섬유 보강재의 경우 이며 muffle furnace 600℃에서 2시간 유지시켜 유기물을 태워서 남은 섬유량을 측정하였다. 질산으로써 유기물을 녹여내는 방법은 탄소 섬유 복합재료의 섬유 함량 및 기공 함량을 측정하기 위하여 사용되었다. 탄소 섬유 시편은 크기를 고려하여 200ml 비이커에 질산을 넣은 후 hot plate에서 약 130℃의 온도로써 최소 4시간 정도 녹인다. 완전한 용해를 위하여 질산을 1회 교체하여 가열하였고 밀도 측정에 사용된 시편을 그대로 사용하였다.

3-5. 층간 전단 강도 측정

기포의 함량이 수지 주입구로부터의 거리에 따라 다르므로 전단강도가 가장 뚜렷한 차이점을 가져온다. 주입구에서의 거리별로 시편을 채취하여 층간전단강도를(interlaminar shear strength: ILSS) 측정하였다. 층간전단강도의 시험을 위해 ASTM D 2344-84에 따라서 시편을 준비하였고,

시편의 크기는 span-to-depth 비가 4:1인 경우를 채택하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 투과성 계수의 결정

투과성 계수를 섬유함량에 따라 도표에 나타내었다. 섬유 함량의 증가에 따라 투과성 계수의 감소는 지수함수 형태로 이루어지며, glass fabric이 같은 함량의 roving보다 낮은 투과성 계수를 보이는 것은 유동 경로가 보다 복잡하기 때문이다. 즉, 50% 섬유 함유량을 볼 때 glass roving이 fabric의 약 2.5배의 투과성 계수를 지니고 있다. 실험 데이터가 산재하는 이유는 실험시에 예측하는 섬유 함유량을 얻기위하여 보강재의 맺수를 변화시켰지만 금형 조립시 금형 간격이 sealant로 조정되므로 일정하게 유지시키기 어렵기 때문이었다. 실험적으로 구해진 투과성 계수값을 Carman-Kozney 식을 적용하여 얻은 Kozeny상수는 다음과 같다. 투과성 계수는 문헌상에 나타난 일반적인 값보다 낮은 값을 보이고 있으나 이것은 공극률이 달라지기 때문이다. 따라서 섬유함유율에 따른 K값은 보다 실제적인 데이터로 사용가능하다.

$$\text{보강재 섬유반경 } R_f = 8.5 \mu\text{m}$$

$$\text{Kozeny 상수 : } k_{\text{GF}} = 0.66, \text{ Glass Fabric} \\ k_{\text{GR}} = 0.23, \text{ Glass Roving}$$

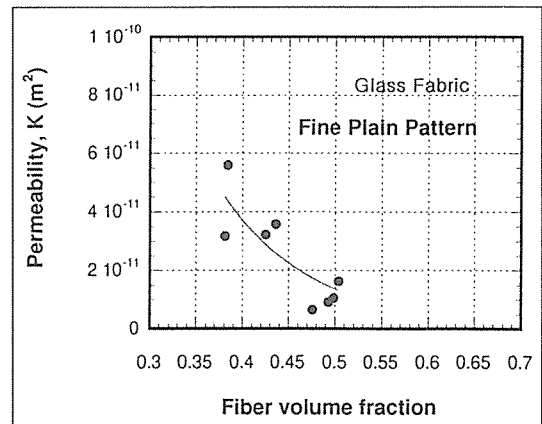


Fig. 3. Measured permeability of glass fabric material.

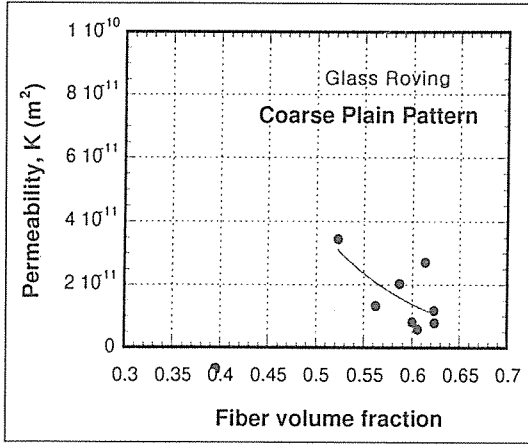


Fig. 4. Measured permeability of glass roving material.

4.2. 수지 분석 결과

CAP 2000을 이용하여 측정된 점도가 Fig. 5에 주어져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 점도는 수지의 반응이 본격화되면 급격히 증가하므로 그 이전에 금형내로의 수지 충전이 완료되어야 한다. 40-50℃ 범위에서 수지 점도는 10Pa · sec이하로 약 25분간 유지되므로 수지 주입시간을 이범위 이내로 결정해야한다. 이에 반하여 상온에서 같은 수

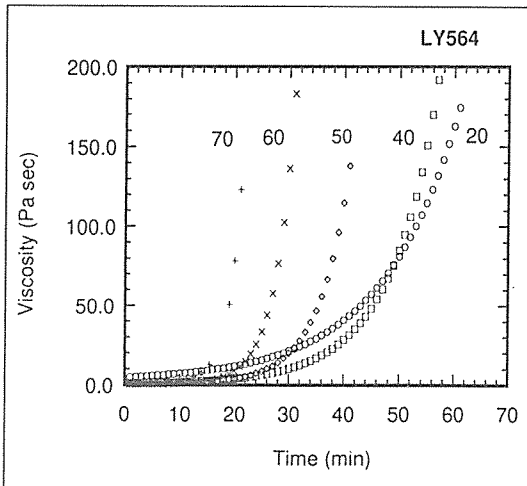


Fig. 5. Viscosity of LY564 epoxy resin at various temperature.

치의 점도 변화에 소요되는 시간은 10분 이내로 줄어들기 때문에 공정상에서 그만큼 불리하다.

dynamic scanning 방법으로 수지의 총반응열 측정하고 isothermal scanning으로 등온 반응열 및 시간에 따른 heat flux 측정 하여 식(4) - (6)의 상수들은 식(7)에서의와 같이 결정되었다.

$$\begin{aligned}
 a &= -0.5984 & b &= 4.241 \times 10^{-3} \\
 A_1 &= -1.10 \times 10^2 \\
 A_2 &= 8.60 \times 10^3 \\
 m &= 0.25 & n &= 1.425 \dots\dots\dots (7)
 \end{aligned}$$

여기서 K_1, K_2 는 온도 영향을 고려하는 계수들이며 m, n 은 온도에 무관한 계수들이며 최종적으로 근사한 값들 이다. 경화 모델링을 검증하기 위하여

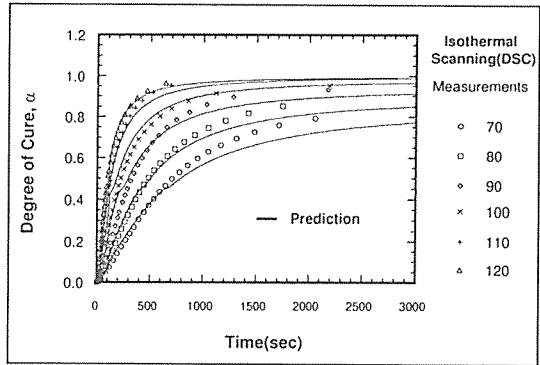


Fig. 6. Comparison of degree of cure predicted and measured.

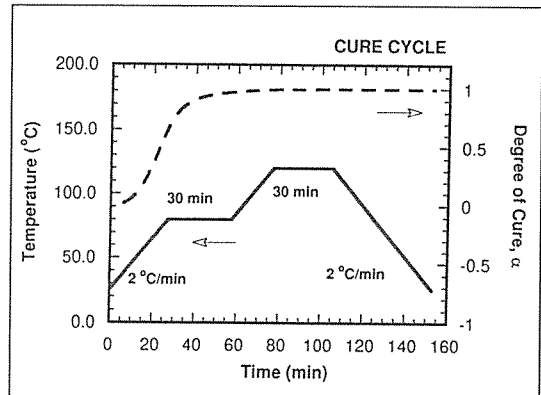


Fig. 7. Cure cycle of LY564 resin.

실험으로 측정된 시간에 따른 경화도와 모델링 결과를 Fig. 6 에서 비교하였다. Fig. 6 에서 보는 바와 같이 두 결과가 잘 일치함을 알 수 있고 임의의 경화 사이클이 주어지면 경화도는 모델을 이용하여 계산 할 수 있게 되었다. 위의 모델링을 이용하여 수지의 수축 및 내부 응력을 최소화하고 내부의 불균일한 경화를 균일하게 하는 2 step 최적 경화 사이클을 Fig 7과 같이 결정하였다.

4.3. 기포 생성 및 분포

유리섬유는 투명성 때문에 수지 유동에 따른 기공의 이동 과정이 관찰될 수 있다. 하지만 관찰될 수 있는 기공은 유동 선단이나 모서리부분에서 급형내부의 공간에 존재해 있던 공기방울 정도이며 비록 유리섬유라 할지라도 여러층을 적층하였기 때문에 내부의 기포의 이동을 자세히 알기는 어렵다. 또한 섬유 다발 속의 기공은 마이크로 기포 혹은 기공 (micro void)이기 때문에 정성적으로만 관찰 가능하다. 즉 섬유가 완전히 함침된 후에도 계속적으로 수지를 주입하면 기공이 점점 배출구 쪽으로 움직인다. 그로 인하여 주입구에서 배출구까지 위치에 따라 기공의 함량이 달라짐을 관찰할 수 있다. Fig. 8에서 보이는 것은 로빙의 수지 주입시 기포의 움직임을 나타낸 것이다.

평판에 있는 기포의 분포를 살펴볼 때, Fig. 8과 9와 같은 결과를 얻었다. 육안 관찰에서 위치 별로 주입구에서 멀어질수록 기포의 함량이 증가함을 알 수 있다. 즉, 이 그림들에서는 다른 조건으로 주입할 시에 비교할 수있을 정도로 차이점을 관찰할

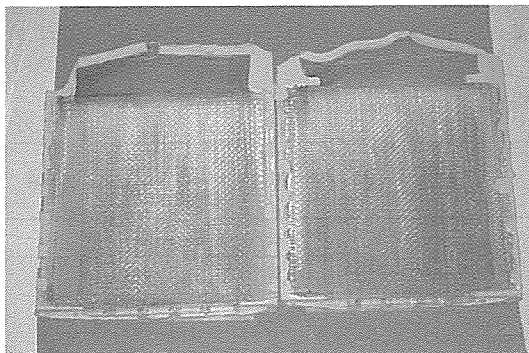


Fig. 8. Comparison of void formation between preheated(right) and ambient(left) condition for roving materials.

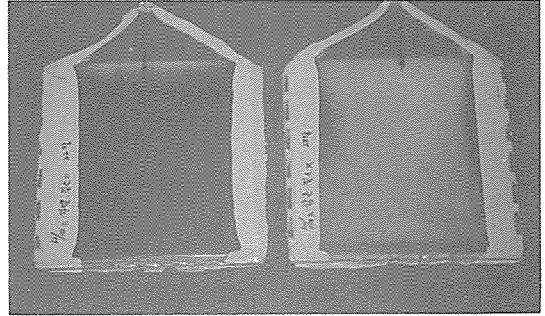


Fig. 9. Comparison of void formation between N₂ injected specimen(left) and specimen without N₂ gas(right) for glass fabric reinforcement.

수 있다. Fig. 8에서는 roving을 예열했을 경우와 상온에서 주입하였을 경우의 차이를 볼수 있으며, Fig. 9의 경우는 fabric인데 가열후 질소를 주입했을 때와 상온에서 수지만 주입했을 경우에 기포의 생성상의 차이점을 알 수있다. 시편은 네 곳에서 채취되었으며 주입구에서 25, 75, 130, 175mm의 위치에서 이었다. Fabric 시편(상온, 22ply, 1.5kg 주입압력)이 roving 시편(예열 및 질소, 22ply, 1.5kg 주입압력)보다 시험결과가 명확하게 나타나는데, fabric 상온 시편은 각 위치에서의 기포함량은 2.398, 8.850, 2.661, 1.461%이고 예열시편은 N/A, 0.232, 0.151, 0.255%의 값을 나타내었다. 육안으로 나타난 것 같이 현저한 차이를 보이고 있다. 단지 타 시편에 비하여 위치별 기포함량에서 주입구에서 먼 곳의 기포함량의 증가 현상은 뚜렷하지 않다.

기포의 분포 정도를 알기 위하여 세가지 재료를 위치별로 현미경 관찰을 하였다. 주입구에서 먼쪽에서 기포의 함유량이 증가함을 Fig. 10에서 관찰할 수 있다. 또한 초기의 기포는 크기면에서도 작지만 기포가 전진하면서 합쳐지므로 크기도 증가하였음을 알 수 있다. 이 그림에서는 주입구에서 멀어질수록 기포의 양이 많은 것을 알 수 있다.

기포의 형상에는 다발 내부에 존재하는 원통형 기포(cylindrical void)와 수지에 산재하는 구형 기포(spherical void)가 있다. Fig. 10에 보이는 검은 부분과 같이 대개 원통형 기포는 섬유의 방향을 따라서 섬유를 에워싸고 존재하고 있으며, 이 기포의 크기가 상대적으로 크기 때문에 조직 관찰에서 잘

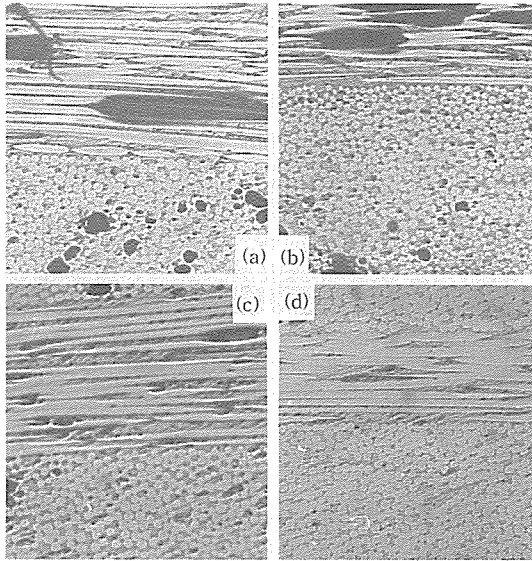


Fig. 10. Void contents of glass roving at different position. From inlet to outlet the void fraction is increasing(X50).

나타나고 있다. 구형 기포는 섬유다발 사이의 공극에 있는 수지부분에 존재하고 있으며 크기는 아주 미세한 micro void가 대부분을 차지 한다. 이 미세 기포는 수지내부의 휘발성분, 공극에 존재하던 파괴된 기포, 섬유다발사이에서 밀려난 것 등이다. 이 기포는 외부적인 힘에 의해서 제거되지 않으면 없어지지 않는 것이다.

4-4. 온도 및 질소 주입의 영향

온도의 영향을 알기 위하여 금형의 온도를 상온과 35~40℃로 예열하여 수지 주입실험을 시도하였다. Fig. 5 에서 본 바와 같이 온도의 영향은 즉, 수지 점도의 차이로써 나타나며 이는 수지의 유동 속도에 영향을 미친다. 측정된 수지의 경우 상온과 예열시의 수지 점도의 차는 2배 정도에 이른다. 두 재료에서 상온에서와 예열시의 기포 생성량은 차이가 있었으며, roving에서는 상온에서 2.23~3.44%의 기포 함유량을 보였으나 예열후 0.54~2.26%로 감소하였다. Fabric은 0.23~0.42% 에서 0.08~2.8%로 값이 분산되었다. 예열 및 질소 주입시의 실험 결과를 비교할 시 온도의 증가에 따른

기포의 감소는 뚜렷이 나타남을 볼 수 있었다. 약 30분간 65℃에서 예열시 보강재에 함유된 수분이 충분히 제거되었으며, 금형의 예열로 인하여 수지의 이동이 보다 원활해지면서 섬유간의 기공을 완전히 채울 수있기 때문에 판단된다. 따라서 가열된 금형과 보강재를 사용하였을 경우에는 그렇지 않은 경우 보다 기포의 생성이 현저하게 낮음을 알 수 있다. Lundstrom[7]의 실험과는 반대되는 결과를 보여주는데 이는 Lundstrom의 경우 수지만을 예열하였으나 본 실험에서는 보강재를 예열하여 수분을 제거한 효과가 큰 것 때문이다. 상온에서의 질소 주입에 의한 수분을 영향을 보면 알 수 있다. Leben et al[5]이 주장한 표면과 적층내부의 온도 구배에 의한 기포의 생성은 수지 주입시간을 최대한 길게함으로써 미함침 부분을 채우게하여 이 요인에 의한 기공의 발생 가능성을 가능한 감소시켰다.

Table 2에는 질소 주입시의 기포 감소 여부를 알아보기 위하여 결과를 요약하였다.

Table 2를 분석하면 상온에서는 질소 주입에 의한 기포의 감소 영향은 발견되지 않았다. 다시 말하면 약 40분간 0.5kg의 압력으로 질소를 주입하였으나 상온에서 그효과를 알 수 없었다. 오히려 질소의 주입을 통하여 오히려 고압 냉각 가스로 인하여 수분의 응축등이 발생하여 이 수분이 기포 발생에 도움을 주었던 것으로 판단된다. 예열시 질소를 주입하였을 경우 그 압력에 의하여 잔여 수분이 밀려나거나, 섬유다발사이의 유체의 흐름을 용이하게하여 기포 형성의 기회를 줄여 주는 것으로 판단된다. 또한 예열된 온도에서 냉각가스에 의한 수분 응축의 여지는 소멸되었다고 볼 수 있다. 상온에서는 비록 섬유 사이의 잔여 기포를 밀어내기 위

Table 2. Influence of compressed nitrogen gas

실험 조건		N ₂		효 과	
		유	무		
Glass Roving	void content(%)	상온	2.874	2.803	N
		예열	1.103	1.223	Y
Glass Fabric	void content(%)	상온	1.464	0.307	N
		예열	0.297	1.268	Y
Glass Fabric	void content(%)	상온	2.372	2.480	N
		예열	1.636	2.056	Y

하여 질소를 주입하였으나 그 효과는 예열하였을 경우에 비하여 높지 않다는 것을 알 수 있다.

4.5. unit cell size의 영향

사용된 재료의 unit cell의 크기를 측정하여 해당되는 파라미터별 기포량을 unit cell 별로 비교해 보면 cell 크기에 따라서 기포의 양이 많은 것을 알 수 있다. 즉 glass roving, carbon fabric, glass fabric 순으로 unit cell size가 크며 같은 조건에서 같은 순서대로 기포량이 많았다. 상온에서 볼 때, 기포량은 roving, 2.803%, carbon, 2.480%, glass fabric, 0.307% 순서 이었고, 예열시에는 1.223%, 2.026%, 1.268%을 나타내었다. 상온 및 질소 주입 시에도 상온의 경우와 같은 순서이었고, 예열 및 질소 주입 조건에서는 carbon fabric, roving, glass fabric 순으로 기포량이 많았다. 이것은 각 unit cell 자체의 섬유 밀도가 낮기 때문에 기포를 근본적으로 많이 함유하고 있으며, 각 섬유다발 및 ply의 두께 때문에 적층시 층간의 공간이 많이 존재하기 때문이다. glass fabric의 기포량이 공통적으로 적은 것은 다른 두 보강재에 비교하여 섬유 함량이 다소 적은 영향도 고려해야 할 것으로 보인다.

섬유 함량에 따른 기포의 함량의 관계는 두가지 측면에서 해석을 해야한다. 첫째, 단일 평판내부에서 주입구에서 거리가 멀어질수록 섬유 및 기포의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 이는 기포가 주입 시간이 경과함에 따라서 배기구 쪽으로 이동하고, 특히 유동 선단으로 몰리기 때문이다. 둘째, 평균 섬유함유량이 증가할수록 기포의 함량도 증가한다. 이것은 섬유의 증가로 인하여 더욱 복잡한 수지의 유동 통로가 형성되기 때문에 섬유다발이나 공극의 기포를 제거하기 어려운 탓에 기인한다. 본 실험에서는 섬유 함량에 따라서 기포량이 증가함을 정성적으로 판단할 수 있으나 정량적인 관계를 도출하기에는 어려운 점이 있다. glass fabric과 carbon fabric의 경우에도 비슷한 양상을 보여 주었다.

4.6. 강도 vs 기포량

본 연구에서 가장 큰 관심사 중 하나는 기포의 존재시 제품의 강도의 저하이다. 그중 가장 심각한

게 영향을 받는 것은 층간 전단 강도 (interlaminar shear strength) 및 압축강도이다. 이 두가지 물성은 기지재료의 특성에 직접적인 영향을 받기 때문이다. 특히 층간 전단 강도의 경우에는 시편이 하중을 받을 경우 두께 방향으로 전단 하중이 걸리는데 가장 취약한 부분이 ply자체 보다 ply간에 존재하는 수지이다. 섬유 보다 수지 자체의 강도가 매우 낮기 때문에 시편의 전단강도는 수지의 강도에 의존하게 된다. 기포에 의한 강도의 저하의 원인은 단면적의 감소에 의한 것이며, 특히 층간에 존재하는 기포는 크기가 크기 때문에 균열 시작점으로 작용하는 것으로 해석할 수 있다[3].

roving의 경우 기포함량에 따른 강도의 저하를 살펴볼 때 Fig. 11에서 보는 바와 같은 결과를 얻었다. 기포의 증가에 따른 강도는 타 연구[11-13]에서 얻어진 바와 같이 지수 함수 등의 형태로 저하되는 것을 볼 수 있다. 실선은 질소 주입 시편에서 얻어진 데이터를 curve fitting한 것으로 다른 조건 하에서의 기포 분포와 많은 차이를 보이지 않고 있다. Roving의 경우에 살펴 보았는데, carbon, fabric의 경우에도 비슷한 양상을 보여 주었다. roving의 경우가 fabric 이나 carbon보다 강도저하가 큰 것은 기포의 함량이 보다 많은 것에 기인한다.

당 실험에서 연구된 기공 함유량에 따른 강도 저

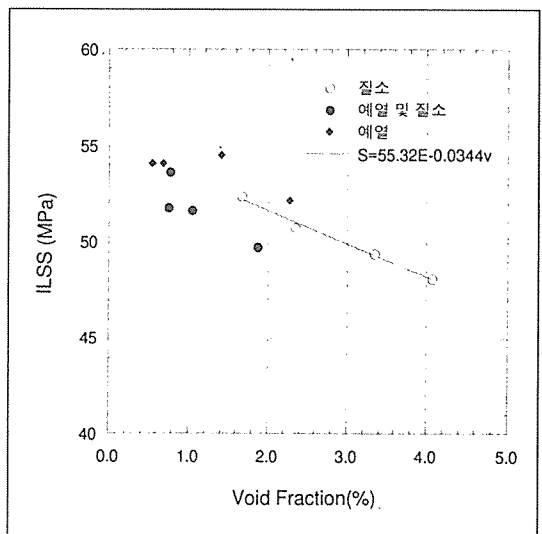


Fig. 11. Interlaminar shear strength vs. void fraction of glass roving at various processing parameters.

하의 정도는 roving의 경우 전단강도가 54.08MPa (기포량, 0.543%)에서 48.1MPa(기포량, 4.071%)로 약 11%정도 감소하였다. fabric의 경우에는 6.7%, 탄소 섬유는 약 4.8%의 감소를 보였다.

Fig. 12에서는 기포의 함량이 위치별로 상이하므로 주입구에서부터 각 위치별로 채취한 roving 시편의 강도를 측정하여 비교하여 보았다. 강도의 저하는 주입구에서 멀어질수록 커지는데 이는 기포의 함량과 같은 관계이다. 세 재료의 경우 모두 예열을 통하여 기포량의 감소를 가져온 시편이 상온의 시편보다 높은 강도를 보여 주고 있다. 또한 기포의 함량과 강도의 변화 추이와 비슷하게 나타나는 것은 당연하다. 하지만 기포의 함량이 같은 조건에서 조차도 강도 변화가 크기 때문에 위치별 강도 변화의 비교가 파라메터별 특성을 아는 데는 보다 명확한 것 같다. 주입구에서 멀어질수록 기포량 증가 때문에 강도의 저하는 확실하다. 같은 위치에서의 공정 조건에 따른 강도간의 비교는 당 실험만으로는 정량적인 관계를 유추하기 힘들었다.

Fig. 13은 volume fraction 증가에 따른 roving 시편의 전단 강도의 감소이다. 전단 강도의 특성상 인장강도와는 달리 기지재료에 보다 의존하는 물질이므로 섬유 함유율보다는 기포의 양에 더 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 또한 이 그림들에서 온도의 영향을 다시 확인할 수 있다.

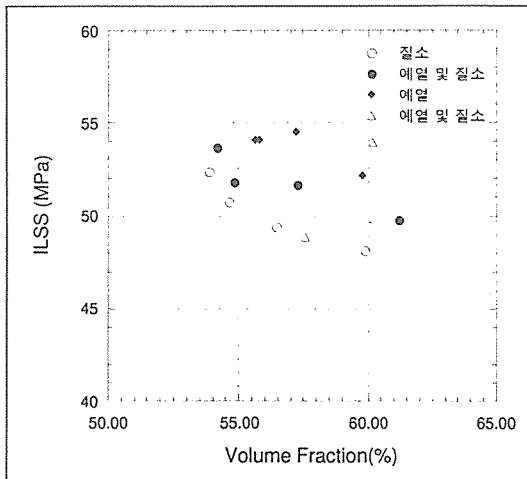


Fig. 12. Interlaminar shear strength vs. fiber volume fraction of glass roving at various processing parameters.

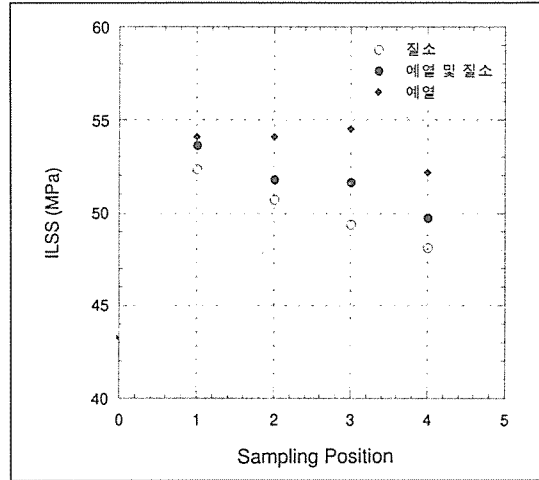


Fig. 13. Interlaminar shear strength vs. sampling positions of glass roving at various processing parameters.

5. 요약 및 결론

고품질 RTM제품을 개발하기 위해서는 섬유 체적율을 증가시키고 기포함량을 감소시켜야한다. 본 연구에서는 기포의 발생과정과 이를 감소시키는 방안에 관하여 실험을 통하여 규명하려하였다. 또한 수치 유동의 예측에 필요한 투과성 계수에 대한 실험적인 데이터가 부족한 상황에서 라인 인젝션 방법을 개발하여 국내에서 사용중인 보강재 및 수지를 실험하였다. 이 실험결과로써 장차 고품위 RTM 부품 제작에 필요한 수치유동 예측의 자료로 사용되게 하였다. 본 연구를 통하여 확보된 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 국내에서 상용으로 확보 가능한 재료, 보강재 (glass roving, glass fabric) 및 수치(저점도 에폭시 수치),를 이용하여 RTM 공정에 필요한 공정변수, 사용온도에서의 점도, 투과성계수, 경화도 및 경화 사이클 결정 방법 등을 확보하였다.

2) 공정변수중에서 투과성 계수의 측정 기술은 연구를 요하는 것으로 본 연구에서는 라인 인젝션 방법을 개발하여 유동시 시간에 따른 유동거리를 측정을 간편하게함으로써 본실험의 재료에 대하여 적용하였고, 추후 다른 재료에도 응용가능하게 하였다.

3) RTM 제조 공정중 발생하는 기포의 발생은 피할 수 없으나 양을 줄일 수 있다. 기존의 방법에서 일단 많은 부분을 개선하지 않고 수행 할 수 있는 방법은 보강재에 남아 있는 수분을 제거하며, 금형이나 수지를 예열하여 점도를 더욱 감소시키는 것이다. 질소의 주입은 상온에서는 효과를 얻을 수 없었으나 예열시에는 기포 감소에 도움이 되었다.

4) 제품내부의 기포는 수지 주입구에서 멀어질수록 많아졌다. 기포의 분포는 유리섬유의 경우 육안으로 관찰 가능 했고, 함량은 위치별로 측정하여 변화를 확인하였다. 기포의 함량에 따른 강도의 저하도 뚜렷하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Fowler, G. and Phifer, S., "Resin Transfer Molding for High Fiber/low Void Content", 38th International SAMPE Symposium, May 1993, pp.10-13.
2. Lundstrom, T. S. Gebart, B. R., and Lundemo, C. Y., "Void Formation in RTM," 47th Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry Inc., Feb. 3-6, 1992, Session 16-F.
3. Wisnom, M. R., Reynolds T., and Gwiliam N., "Reduction in Interlaminar Shear Strength by Discrete and Distributed Voids.", Composites Science and Technology Vol. 56, 1996, pp.93-101.
4. Bowles, K. J. and Frimpong, S., "Voids Effects on the Interlaminar Shear Strength of Unidirectional Graphite-Fiber-Reinforced Composites," J. of Composite Materials, Vol. 26, No. 10, 1992, pp.1487-1509.
5. Lebrun, G. and Gauvin, R., and Kendall, K. N., "Experimental Investigation of Resin Temperature and Pressure During Filling and Curing in a Flat Steel RTM Mould," Composites Part A 27A, 1996, pp.347-355.
6. Um, M. K., *Analysis of Impregnation and Resin Flow During Manufacturing Processing of Polymer Matrix Composites*, Ph. D. Dissertation, Dept. of Mechanical Engineering, Seoul National University, 1995.
7. Lundstrom, T. S. and Gebart, B. R., "Influence from Process Parameters on Void Formation in Resin Transfer Molding," Polymer Composites, Feb. 1994, Vol. 15, No. 1, pp.25-33.
8. Wang, T. J., Perry, M. J. , and Lee, L. J., "Analysis of Permeability and Void Formation in Resin Transfer Molding," ANTEC '92, 1992, pp.756-760.
9. Whitney, J. M., Daniel, I. M., and Pipe R. B., *Experimental Mechanics of Fiber Reinforced Composite Materials*, Society for Experimental Mechanics Monograph No. 4, 1984.
10. Carlsson L. A. and Pipe R. B., *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, University of Delaware, Prentice-Hall, Inc, NJ, 1987.
11. Ghiorse, S. R., "Effect of Void Content on the Mechanical Properties of Carbon/Epoxy Laminates", SAMPE QUARTERLY, January 1993. pp.54-59.
12. Judd, N. C. W. and Wright, W. W, " Voids and Their Effects on the Mechanical Properties of Composites-An Appraisal," SAMPE Journal, Jan/Feb, 1978, pp.10-14.
13. Yoshida, H., Ogasa, T., and Hayashi, R., " Statistical Approach to the Relationship between ILSS and Void Content of CFRP," Composites Science and Technology, Vol. 25, 1986, pp.3-18.