

論文

두꺼운 유리섬유/폴리에스터 복합재료를 위한 경화 사이클

김형근*, 오제훈**, 이대길***

Cure Cycle for Thick Glass/Polyester Composites

Hyoung-Geun Kim*, Je-Hoon Oh**, and Dai-Gil Lee***

ABSTRACT

The cure kinetic equation for S2-glass/polyester prepreg composites was established through DSC (differential scanning calorimetry). Using the established kinetic equation, the temperature distribution of the thick composite was calculated considering the change of heat transfer resistance due to resin impregnation of bleeder plies used. In order to reduce the overheat during cure of thick glass fiber composites, the cure cycle was modified by introducing the cooling and reheating steps. Then the thick glass composites were cured both by the conventional cycle without any cooling or reheating step and the modified cure cycle. The mechanical properties of the thick composites cured by the both cycles were tested by the short beam shear test and the Barcol hardness test, and then their results were compared.

초 록

DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 S2-유리섬유/폴리에스터 프리프레그 복합재료의 경화반응식을 구성하였다. 구성된 경화식과 블리더의 수지 함침에 의한 열전달 조건의 변화를 고려하여, 두꺼운 복합재료의 두께 방향 위치에 따른 온도분포를 계산하였다. 유리섬유 복합재료의 경화중 온도과승을 줄이기 위한 방법으로 냉각 및 재가열 구간을 도입하여 경화 사이클을 개선하였다. 냉각-재가열 구간이 없는 기존의 경화 사이클과 개선된 경화 사이클로 두꺼운 복합재료를 각각 제조하여 short beam shear 시험 및 Barcol 경도시험을 실시하고, 그 결과를 비교하였다.

1. 서 론

섬유강화 복합재료에 관한 연구는 구조물의 경량화설계를 위해서 많이 진행되어 왔다. 복합재료의 이방성에 따른 기계적 거동과 적층 구조물의 파손 거동 등은 매우 복잡하여 구조물의 신뢰성을 보장할 수 없었으나, 얇은 적층 구조물의 경우 설계 및 제작 기술과 피로, 파손에 대한 연구를 통해 점차 일차 구조물로서의 사용범위가 확대되고 있다. 따라서 복합재료에 대한 피로/파괴, 응력집중부, 열적파

괴, 손상검출 등에 관한 많은 연구가 진행되어왔다.

일반적으로 주하중을 담당하는 일차 구조물에 복합재를 적용하기 위해서는 두께가 두꺼워져야 하는데 얇은 적층 구조물과는 달리 두꺼운 복합재 적층 구조물의 경우 두께 방향의 응력 성분에 대한 영향을 고려해야 하므로 기계적 거동과 파손 경향이 복잡하다. 또한, 얇은 복합재료를 제조할 경우와 같이 두꺼운 복합재료를 제조업체에서 제공하는 경화사이클을 사용하여 제조하면 발열반응으로 인하여 제품내부의 온도가 높아지게 되고 균일한 압밀을 얻을 수가

* 한국과학기술원 기계공학과

** 삼성SDI

*** 한국과학기술원 기계공학과, 교신저자(E-mail: dglee@kaist.ac.kr)

없기 때문에 제품의 품질 저하가 발생할 수 있다. 따라서, 두꺼운 복합재 구조를 제조하기 위해서는 적절한 공정을 설계하여 온도 상승으로 인한 결함발생을 최소화 시켜야 한다.

다음과 같이 두꺼운 복합재료의 제조에 관한 연구들이 많이 수행되어 왔다. Bogetti와 Gillespie는 두꺼운 복합재료의 2차원 경화 시뮬레이션을 개발하여 입의 단면형상을 가지는 두꺼운 복합재료 내부의 온도 및 경화도 분포를 예측하였고[1], Ciriscioli 등은 16-200 플라이의 두께를 가지는 Graphite/epoxy 복합재료에 관한 실험을 수행하여 Loos-Springer 경화 모델을 통하여 계산한 값과 비교하였다[2]. Twardowski 등은 초기 경화도, 압밀 및 경화 구성식과 같은 공정 변수가 온도 분포에 미치는 영향을 조사하였고[3], Hojjati와 Hoa에 의하여 무차원 변수를 도입한 모델 법칙 (model law)에 관한 연구가 수행되었다[4]. 이 외에도 여러 연구자들이 경화억제제 (inhibitor), 복합재료의 열적 성질 및 다단계 경화 (stage curing) 기법이 두꺼운 복합재료의 내부 온도 분포에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다[5-7]. 두꺼운 복합재료 내부의 온도분포와 압밀에 미치는 경화사이클의 영향도 여러 연구자들에 의하여 연구되어 왔으며[8-10], 본 연구실에서도 시뮬레이션을 통하여 냉각과 재가열 구간을 도입한 두꺼운 복합재료 경화 사이클을 개발한 바가 있다[11]. Joshi 등에 의하여 상용 유한요소해석 프로그램을 이용한 경화공정 해석 방법이 제시되었고, 이는 두꺼운 복합재료, 허니컴 샌드위치 패널 및 I형 보의 경화공정 해석에 적용되었다[12]. 또한, Oh 등은 두꺼운 Carbon/epoxy에 대한 중간 전단시험을 수행하여 정확한 물성을 얻기 위하여 온도과승을 방지하는 수정 경화 사이클을 적용해야 함을 밝혔다[13].

현재까지 국내외에서 진행된 두꺼운 복합재료의 경화에 관한 연구를 살펴보면 복합재료 내부의 온도분포를 예측하기 위한 모델의 개발에 관한 연구와 온도상승률을 낮게 하고 온도유지구간을 경화사이클에 자주 포함시켜서 경화사이클을 계산하는 연구가 대부분이다. 하지만, 현재까지 개발된 경화사이클은 경화시간이 증가하여 제품의 경제성이 저하되기 때문에 거의 연구단계에 머물러 있다. 그리고 경화 공정중 수지의 유동에 의해 변화하는 물성을 고려하지 못하고 있다.

본 연구에서는 열전달 모델링을 이용하여 S2-유리섬유/폴리에스터 프리프레그를 사용한 두꺼운 복합재료의 제조 시 열손상을 피할 수 있는 경화사이클을 연구하였다. 폴리에스터 프리프레그에 대한 경화식을 구성하였고, 두꺼운 복합재 내부의 발열량 및 경화 공정중 수지가 블리더에 흡수되어 열전달 조건이 변화하는 영향을 고려한 유한요소

해석을 수행하였으며, 해석 시간을 고려하여 시간증분에 차이를 두었다. 경화 사이클의 변화가 경화과정에 미치는 영향을 파악하여 경화사이클 개발에 이용하였고 목적함수를 이용한 최적 사이클을 제시하였다. 그리고, 열 손상을 평가하기 위하여 두꺼운 복합재료 시편을 기존의 경화사이클과 열손상이 없는 경화사이클로 제조하고 중간전단물성과 경도를 측정하여 비교하였다.

2. DSC를 이용한 경화특성 분석

적용된 프리프레그의 섬유는 미국 Owens/ Corning에서 제조한 S2-유리섬유로 구성된 직물형태로 되어 있으며 (주) 강남정공에서 불포화 폴리에스터 수지를 적용하여 열처리를 하고 프리프레그로 제작한 것이다. S2-유리섬유는 통상적으로 많이 사용하는 E-유리섬유보다 기계적 성질이 우수하여 고강도를 필요로 하는 구조재로 사용된다. 섬유 직물의 형태는 평직 (plain weave)이고 각 경사 (warp) 및 위사 (fill) 조직의 폭은 5mm로서 단위조직의 크기가 큰 것이 특징이다. 폴리에스터 수지는 일반적으로 RTM (resin transfer molding) 공정 등에 사용되고 있으나, 본 연구에 이용된 수지는 일반 폴리에스터 수지와는 달리 프리프레그로 사용하기 적당한 구성 및 열적 특성을 지닌 것으로서 RTM용으로 사용되는 일반 폴리에스터 수지보다 높은 온도에서 경화가 이루어지는 것이 특징이다.

경화 반응식을 프리프레그의 경화 과정에 적용하기 위해서는 수지에 대한 경화 특성으로는 부족하다. 이는 프리프레그 제작 공정에서 수지의 일부가 경화되기 때문이며 프리프레그 DSC 시험에서의 발열량은 수지에 비해 그 값이 작게 된다. 따라서, 프리프레그에 대한 경화과정의 해석에 적용하기 위하여 등온주사 및 동적주사 실험을 수행하였다. 프리프레그에 대한 등온주사는 115℃에서부터 135℃까지 5℃간격으로 수행하였으며 동적주사는 5℃/min의 승온속도로 시험하였다. Table 1에 등온시험의 조건을 나타내었다.

프리프레그 내부의 열 발생량은 수지의 발열반응을 의미하며 다음과 같이 나타낼 수 있다[14-16].

Table 1 프리프레그 등온 DSC 시험 조건

온도(℃)	시료무게(mg)	시험시간(min)
115	32.7	180
120	30.6	150
125	30.5	120
130	31.7	90
135	29.1	60

$$\dot{q} = \rho H_U \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (1)$$

여기서 \dot{q} 는 단위 부피당 발열량, ρ 는 프리프레그의 밀도, H_U 는 등적주사시 발생하는 총발열량, 그리고 da/dt 는 경화율을 나타낸다. 경화율은 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{1}{H_U} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_T = \frac{H_T}{H_U} \frac{\partial \beta}{\partial t} \quad (2)$$

여기서 $(dQ/dt)_T$ 는 등온주사시 발생하는 발열율, H_T 는 등온 주사시 발생하는 총 발열량을 나타내며 da/dt 는 등온 경화율을 나타낸다. 폴리에스터 수지의 등온 경화율은 다음과 같은 auto-catalytic equation으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = k\beta^m(1-\beta)^n \quad (3)$$

여기서 상수 k , m , n 은 da/dt 와 β 의 관계로부터 결정되며 각 온도에서 결정된 상수는 다시 온도의 함수로 나타낼 수 있다. 일반적으로 k 는 다음과 같은 형태로 나타낸다.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 k_0 는 상수이고, E 는 활성화 에너지를 나타내며, R 과 T 는 각각 이상기체상수와 절대온도를 나타낸다. m , n 도 다음과 같이 지수의 형태로 나타낼 수 있다.

$$m = C_1 \exp(-C_2 T) \quad (5)$$

$$n = C_3 \exp(-C_4 T) \quad (6)$$

여기서 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 는 각각 상수를 나타낸다. 등온 주사시 발생하는 총 열량은 온도에 대한 1차 함수로 나타낼 수 있다고 가정하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$H_T = D_0 + D_1 T \quad (7)$$

여기서 D_0 과 D_1 은 상수이다.

Table 2에는 DSC실험으로부터 경화 구성식에 사용된 파라미터들을 종합하여 나타내었다. Fig. 1에는 프리프레그의 등온발열율에 대한 실험값과 경화 구성식으로부터 계산된 값을 비교하여 나타내었으며 대체적으로 잘 일치하고 있

Table 2 프리프레그의 경화 구성식 파라미터 값

파라미터 표기 (단위)값	시료무게(mg)	시험시간(min)
Pre-exponential factor	A (1/min)	1.441 x 1025
Activation energy	E (J/mol)	1.977 x 105
Constant for m	C ₁	2.621 x 10-4
Constant for m	C ₂	1.796 x 10-2
Constant for n	C ₃	3.470 x 10-5
Constant for n	C ₄	2.670 x 10-2
Constant for HT	D ₀ (J/g)	-604.2
Constant for HT	D ₁ (J/g K)	1.751
Heat of reaction	HU (J/g)	115.5

다. 전반적으로 온도가 높아질수록 최대 발열율이 증가하며 최대 발열 시간은 단축되는 것을 알 수 있다.

3. 오토클레이브 진공백 성형

S2-유리섬유/폴리에스터 직물 프리프레그 69장을 적층하여 폭 200mm, 길이 210mm, 두께 42mm인 복합재료 적층판을 제작하였다. 적층판을 제작하기 위하여, 알루미늄 금형(두께 15mm)과 알루미늄 댐(두께 25mm)을 테플론 필름으로 감싼 후, 적층된 프리프레그를 금형 위에 놓고 적층판 옆면에 댐을 설치하였다. 윗면은 필-플라이, 천공 테플론 필름과 블리더를 위치시키고 이 모두를 나일론 진공백으로 감싼 뒤, 오토클레이브에 장착하고 2단계 경화 사이클과 냉각-재가열 구간을 가지는 경화 사이클을 이용하여 경화를 진행하였다. Fig. 2에 경화중 시편의 단면에 대하여 나타내었다.

경화공정 중 복합재료 내부의 온도 변화를 측정하기 위하여 적층판 중앙의 상, 중, 하부에 3개의 K-type 열전대(thermocouple)를 사용하여 단면의 각 높이별 온도의 변화를 계속하였으며 오토클레이브 내부의 공기온도를 측정하기 위하여 진공백 외부에 1개의 열전대를 설치하였다.

잉여 수지의 제거를 위한 2단계 경화 사이클은 먼저 상온에서 1차 유지온도까지 4℃/min의 승온 속도로 가열하여 150분간 유지시키고 다시 135℃까지 3℃/min의 승온속도로 가열한 후 완전히 경화시키기 위하여 120분 동안 유지시켰다. 냉각-재가열 구간을 가지는 경화 사이클의 1차 승

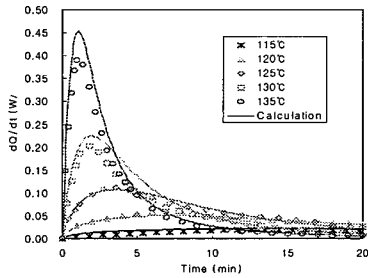


Fig. 1 프리프레그의 등온발열열.

온과 온도 유지 조건은 2단계 사이클의 경우와 같으며 2차 승온 과정에서 냉각-재가열을 하여 적층판의 경화중 온도와 승온을 억제하는 기능을 하게 된다. 2차 승온속도는 3°C/min이며 냉각 속도와 재가열 속도는 1°C/min로 하였으며 압력은 80psi로 유지하였다. Fig. 3(a)에 2단계 경화 사이클에서의 온도 분포를 나타내었으며, Fig. 3(b)에는 냉각-재가열 사이클에서의 온도분포를 나타내었다. 2단계 경화 사이클의 최고 온도는 약 180°C까지 기록되었다.

경화 과정의 해석을 위한 입력자료로 사용하기 위해 밀도 및 비열을 측정하였다. 폴리에스터 수지의 밀도를 측정하기 위해 90°C의 진공 오븐내에서 약 30분간 방치시킨 후, 135°C의 온도로 약 120분 간 경화시켜 밀도를 측정하였다. 오토클레이브 진공백 성형에서 폴리에스터 수지와 함께 경화된 블리더의 상태를 조사하여 물성치를 구하였다. 공기중 무게와 물속 무게를 측정하여 밀도를 구하였고, 비열은 DSC를 이용하여 측정하였는데 사파이어의 비열을 기준값으로 하여 계산하였다. 나머지 물성치들은 다양한 자료[17-21]에서 인용하여 Table 3에 종합하여 나타내었으며 이는 유한요소 해석시 입력자료로 활용하였다.

4. 성형 공정에 대한 유한요소 해석

4.1 경화 사이클 공정 모델링

오토클레이브 진공백 성형공정에서는 적층된 프리프레그가 테플론 필름이 깔린 금형위에 놓여지고, 필-폴라이, 천공 테플론 필름, 블리더, 댐, 진공백 등이 사용된다. 두꺼운 복합재료에 대한 오토클레이브 진공백 성형공정을 이용하여 제작하기 위해서 DSC 실험을 통하여 경화식을 구성하였고, 적층판, 금형, 블리더 및 진공백 어셈블리의 효과

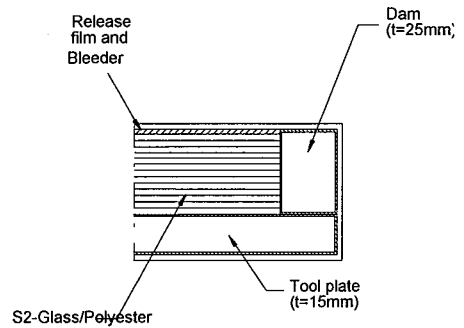


Fig. 2 경화중 시편의 단면 (우측 1/2 모델).

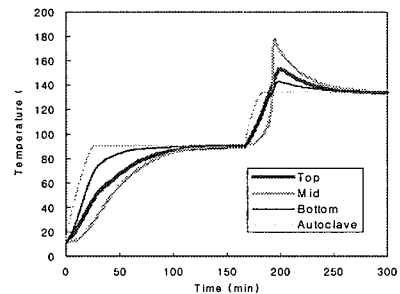


Fig. 3(a) 2단계 경화 사이클의 온도 분포.

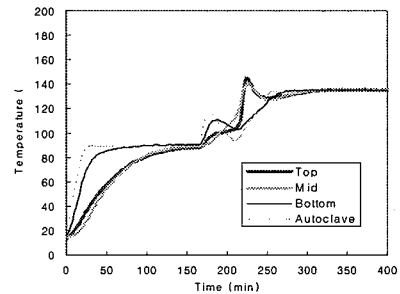


Fig. 3(b) 냉각-재가열 사이클의 온도 분포.

를 모두 고려한 과도기 열전달 해석 (transient heat transfer analysis)을 수행하였다.

복합재료 내부의 수지 유동에 의한 대류 열전달 효과는 무시할 수 있으며 경화과정 중에 섬유와 수지는 항상 같은 온도를 가진다고 가정하면, 지배 방정식을 포함한 2차원 열전달 모델은 다음과 같이 나타낼 수 있다[22].

$$\rho C p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \dot{q} \quad (8)$$

여기서 T 는 온도를 나타내고 Cp 는 비열을 나타내며 k_x , k_y 는 각각 면내방향 및 두께 방향으로의 열전도도를 나타낸다. 복합재료의 밀도와 비열은 혼합물의 법칙 (rule of mixture)으로부터 구할 수 있으며, 두께방향의 열전도도는 다음과 같은 Springer-Tsai 모델을 사용하여 구하였다. 면내 방향의 열전도도는 두 가지 모델을 같이 적용한 값으로 사용하였다[23].

$$\frac{k_y}{k_m} = \left(1 - 2\sqrt{\frac{v_f}{\pi}} \right) + \frac{1}{B} \left[\pi - \frac{4}{\sqrt{1 - \left(\frac{B^2 v_f}{\pi} \right)}} \tan^{-1} \sqrt{\frac{1 - \left(\frac{B^2 v_f}{\pi} \right)}{\pi}} \right] \quad (9)$$

$$B = 2 \left(\frac{k_m}{k_f} - 1 \right) \quad (10)$$

여기서 k_m 과 k_f 는 각각 수지와 섬유의 열전도도를 나타내며, v_f 는 복합재료의 섬유부피분율을 의미한다. tool plate 및 뎀은 테플론 필름이 알루미늄을 둘러싸고 있는 형태이며 유효 열전달 계수는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$k_x^{eff} = \frac{2\lambda_{fl} + \lambda_{al}}{2\lambda_{fl}/k_{fl} + \lambda_{al}/k_{al}} \quad (11)$$

$$k_y^{eff} = \frac{2h_{fl} + h_{al}}{2h_{fl}/k_{fl} + h_{al}/k_{al}} \quad (12)$$

여기서 k_x^{eff} 및 k_y^{eff} 는 각각 수평 및 수직 방향의 유효 열전달 계수를 나타내고 l_{fl} 및 l_{al} 은 테플론 필름 및 알루미늄의 수평방향 길이를, h_{fl} 및 h_{al} 은 수직방향의 길이를 의미하며 k_{fl} 및 k_{al} 은 테플론 필름 및 알루미늄의 고유 열전달 계수를 나타낸다. 오토클레이브 내의 공기유동에 대한 대류 열전달 계수는 $90W/m^2K$ 로 하였으며, 이때의 조건은 공기 압력 $0.65MPa$ 에 풍속 $4.5m/s$ 일 때의 난류유동 조건에서 계산되었다. 블리더 부위는 초기 승온 과정까지는 블리더 내부의 빈 공간 때문에 열전달 계수가 낮은 값을 갖게 되

Table 3 재료별 밀도, 열전도도 및 비열

재료	밀도 (kg/m ³)	열전도도 (W/mK)	비열 (J/kg K)
Polyester resin	1,425	0.28	1,610
S2-glass fiber	2,490	1.60	840
Aluminum	2,720	220	903
Teflon	2,200	0.40	1,050
Nylon	1,140	0.24	1,670
Bleeder	-	0.06	-
Bleeder with polyester	1,310	0.06($T \leq 90^\circ C$) 0.20($T > 90^\circ C$)	1,885

만, 1차 온도 유지구간 이후에서는 블리더에 폴리에스터 수지가 함침되어 있는 상태이므로 열전달 계수가 상대적으로 높아지게 된다. 따라서 해석시에는 1차 온도유지가 끝나는 시간을 기준으로 하여 그 이전에는 $0.06W/mK$ 를 사용하였고 그 이후에는 $0.20W/mK$ 를 사용하였다.

이상과 같이 열전달 조건을 구성하여 좌우 대칭인 전체 모델의 1/2에 대한 유한요소 모델을 구현하였다. 상용 프로그램인 ANSYS를 사용하여 열 발생량을 고려한 2차원 해석으로 과도기 열전달 해석을 수행하였다. 발열 반응은 2차 승온 과정 이후에서 짧은 시간 내에 이루어지므로 이 구간에 대한 정확한 결과를 얻기 위해서는 시간 증분을 1초 정도로 짧게 하는 것이 중요하다. 그러나 경화 공정의 전 영역에 걸쳐서 짧은 시간 증분으로 해석하려면 상당히 많은 시간을 필요로 하므로 효과적인 해석을 위해 발열반응이 크지 않은 구간의 시간 증분을 30초로 하고 발열이 집중적으로 일어나는 구간은 1초로 짧게 하여 해석하였다. 발열이 주로 일어나는 시간대는 경화 사이클에 따라 달라지며 정확한 구간을 알 수 없으므로 경화온도에 해당하는 구간을 완전히 포함하도록 설정하였다.

이와 같이 각기 다른 해석 구간에서 해석 조건이 달라지는 것을 구현하기 위해 Table 4와 같이 네 구간으로 전체 해석과정을 나눈 프로그램을 연결하여 사용하였다. 해석 시간은 Pentium III, 550MHz인 PC에서 약 1시간 20분 정도를 필요로 하였다.

Table 4 해석 구간에 따른 해석 조건

시작 시간	종료 시간	Bleeder의 열전달 계수(W/mK)	시간증분 (sec)
1차 승온시작	온도유지완료	0.06	30
2차 승온시작	발열반응이전	0.20	30
발열반응 시작	발열반응완료	0.20	1
발열반응 완료	경화과정완료	0.20	30

열전달 모델링에 대한 정확성을 판단하기 위해 냉각-재가열 구간을 포함한 성형 사이클에서 복합재 내부 온도 변화에 대한 검증 해석을 수행하였다. Fig. 4(a), 4(b) 그리고 4(c)에 실험 결과 및 해석 결과를 각 부위별로 비교하여 나타내었으며, 전체 구간에서 결과가 대체적으로 일치하는 것을 관찰할 수 있다.

4.2 냉각-재가열 방법에 의한 경화 사이클 변수

최대 과승온도 및 시간과 같은 복합재료 내부 온도분포는 복합재료를 둘러싼 환경 변수에 의한 영향 외에도 경화 사이클의 변화에 민감하게 바뀌게 된다. 발열반응을 넓은 시간 영역에 걸쳐 분산시키기 위한 방법으로 3단계 경화 사이클이나 냉각-재가열 구간을 도입한 경화 사이클이 사용될 수 있는데 3단계 경화 사이클보다는 냉각-재가열에 의한 사이클이 더 효과 적인 것으로 알려져 있다. 이는 총 성형시간을 줄여주며 발열반응 억제에 큰 영향을 주기 때문이다.

냉각-재가열 성형 사이클에서 공정 변수는 2차 가열 구간의 승온속도, 냉각 구간의 냉각 속도, 재가열 구간의 승온 속도와 냉각 시작 온도, 재가열 시작 온도 등을 고려할 수 있다. 그러나 상기와 같이 열거한 모든 변수를 해석에서 고려할 수 없기 때문에 이중 몇 가지 변수를 고정시켜 해석을 수행하였다. 복합재 내부의 열응력에 의한 충격을 고려해 승온 속도와 냉각 속도를 각각 $3.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 과 $0.8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 제한하고 나머지 변수에 대한 영향을 살펴보았다.

잉여 수지의 제거가 끝나면 2차 승온과정이 뒤따른다. 2단계 경화 사이클에서는 이 구간에서 발열 반응이 급속히 이루어져 온도 과승이 일어나게 되는데 이를 방지하기 위해 가열 도중 냉각을 시키게 된다. Fig. 5(a)와 같이 냉각 시작 온도가 너무 높으면 냉각 전에 이미 온도 과승이 일어나게 되며 반대로 Fig. 5(c)와 같이 너무 낮으면 발열 반응이 일어나지 않게 된다. 따라서 Fig. 5(b)와 같이 냉각하는 시점을 적절히 선택하여 발열 반응의 속도를 낮추어야 한다.

냉각이 끝나게 되면 다시 가열하여 경화가 충분히 진행되어야 한다. 재가열 구간의 결정에 따라 최대 온도 및 복합재 내부의 온도차가 달라지게 된다. Fig. 6(a)와 같이 재가열 시작 온도가 낮으면 표면부위의 냉각이 심하여 내부와의 온도차가 크게 되며 반대로 Fig. 6(c)와 같이 너무 높으면 온도 과승이 심해지게 된다. Fig. 6(b)는 중간 경우를 나타내고 있다.

재가열 속도 또한 성형 사이클의 공정 변수가 될 수 있

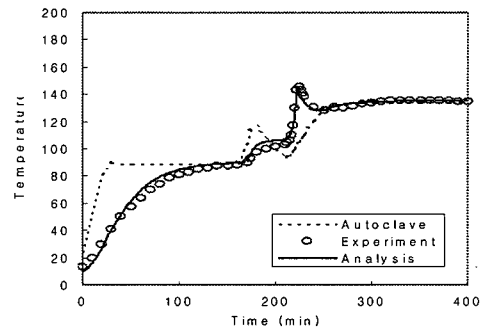


Fig. 4(a) 실험과 해석의 온도분포 비교 (top).

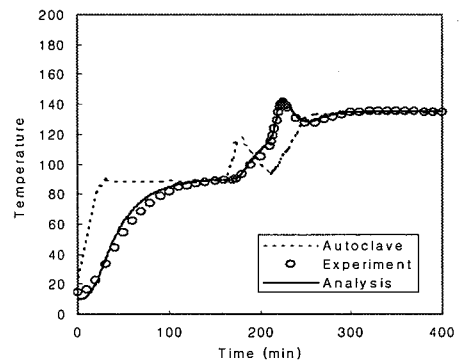


Fig. 4(b) 실험과 해석의 온도분포 비교 (mid).

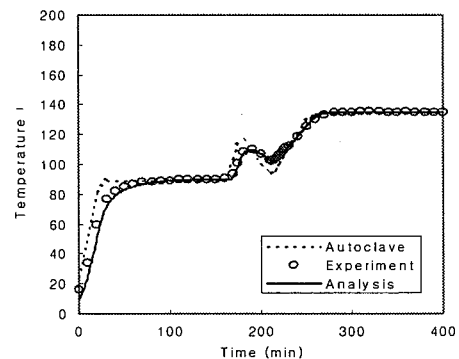


Fig. 4(c) 실험과 해석의 온도분포 비교 (bottom).

다. Fig. 7(a)와 같이 재가열 속도가 낮은 것은 재가열 시작 온도가 낮은 경우와 결과가 흡사하고 Fig. 7(b)와 같이 반대의 경우도 재가열 시작 온도가 높은 경우와 비슷한 경향을 가져온다.

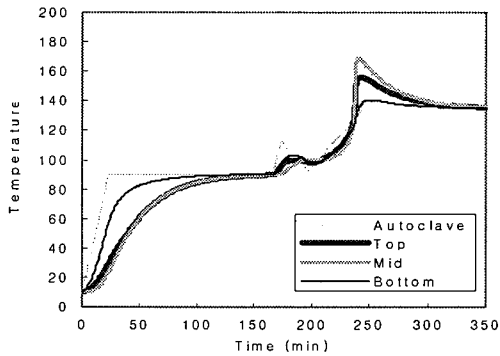


Fig. 5(c) 냉각 시작 온도가 낮은 경우(112.5 °C).

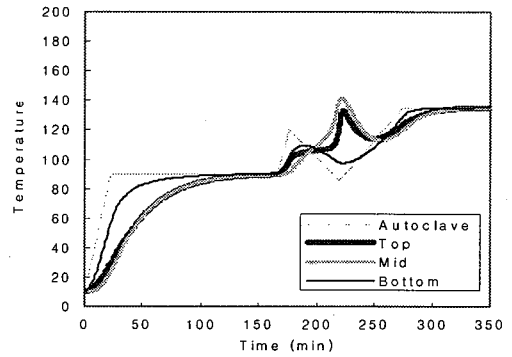


Fig. 6(a) 재가열 시작 온도가 낮은 경우(85.3 °C).

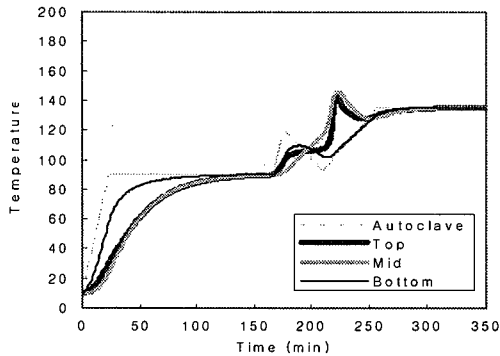


Fig. 5(b) 냉각 시작 온도가 중간인 경우(120.0 °C).

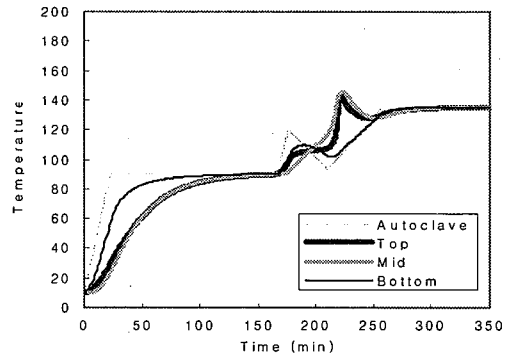


Fig. 6(b) 재가열 시작 온도가 중간인 경우(92.8 °C).

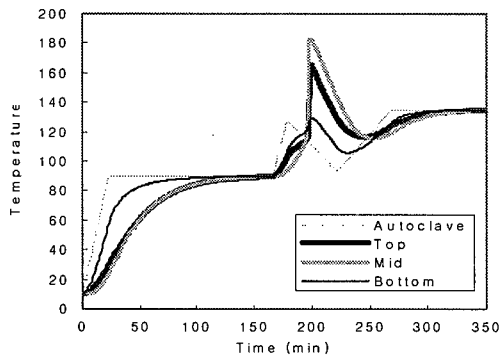


Fig. 5(a) 냉각 시작 온도가 높은 경우(127.5 °C).

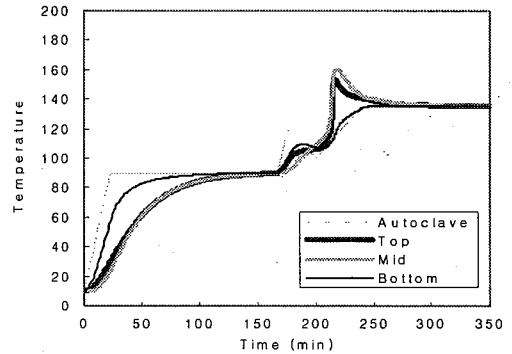


Fig. 6(c) 재가열 시작 온도가 높은 경우(100.3 °C).

4.3 최적 사이클의 결정

최적의 경화 사이클을 해석에 의하여 찾기 위하여 냉각 시작 온도, 재가열 시작 온도, 재가열 속도를 변수로

한 해석을 수행하였다. 목적 함수 (objective function)의 개념을 이용하여 최적의 상태를 찾기 위한 조건을 제시하였다. 2차 온도 상승 구간의 시점에서 경화과정이 완료될 때까지의 시간에 대해 오토클레이브 공기온도와 복합재의 온

도차에 대한 합산을 하였고, 복합재 평면상 중심위치의 상부부터 하부까지를 4개의 등간격으로 나눈 지점 5부위의 온도를 상호 비교하여 모든 온도차에 대한 합산을 하였다. 이를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^{t_{end}} \left\{ r \sum_{i=1}^N (T_i - T_{i,ref})^2 + (1-r) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (T_i - T_j)^2 \right\} \quad (13)$$

여기서 t_s 는 2차 온도상승 시작 시간, t_{end} 는 성형 완료 시간을 의미한다. r 은 가중치(weighting factor)로 0.5를 사용하였고, N 은 해석에 참조한 노드 수로 5부위가 된다. T_i , T_j 는 각 노드의 온도를, 그리고 T_i , T_{ref} 는 기준 온도를 의미한다.

상기 열거한 3가지 변수의 조합에 대하여 각기 해석을 하고 이러한 해석을 20회 이상 반복 수행함으로써 최소의 목적 함수를 가지는 결과를 찾아낼 수 있었다. 이 결과로부터 냉각 시작 온도 120.6 °C, 재가열 시작 온도 94.3 °C, 재가열 속도 0.95 °C/min 인 최적의 조건을 찾아내었다. Fig. 8에는 해석에 의하여 결정된 경화 사이클에서의 온도 변화를 나타내었다. 최고 온도는 약 150 °C였으며, 복합재 내부의 최고온도차는 약 25 °C였다.

5. 경화 사이클에 따른 기계적 물성

5.1 층간전단 물성시험

일반적으로 두꺼운 복합재를 제작할 경우 내부의 온도 과승 현상에 의한 기지(matrix)의 물성저하가 발생한다. 기지재료의 물성 변화는 층간전단 물성에 영향을 미치므로 전단강도가 저하되는 현상이 발생할 수 있다. 따라서, short beam shear 시험법으로 층간전단 강도를 측정하여 온도과승에 의한 내부 손상을 확인 할 필요가 있다. 이를 위하여 2단계 경화 사이클에 의해 성형된 적층판과 냉각-재가열 구간을 포함한 경화 사이클로 성형된 적층판의 중심부위를 가공하여 ASTM-D2344 규격의 Short beam shear 시험방법을 기준으로 전단 강도를 측정하였다. 냉각-재가열 사이클은 냉각 시작온도 120°C, 재가열 시작 온도 92.8°C, 재가열 속도 0.9°C/min로 성형된 것이다. 각각의 시편 수량은 8개씩으로 하였다.

전단강도를 계산하는 식은 식 (14)와 같으며 시험 결과를 Table 5에 나타내었다. 2단계 경화 사이클에 의한 시편의 강도는 냉각-재가열 시편보다 평균적으로 약 13%의 강도 감소를 보이고 있다. 이는 성형 도중, 고온에 노출된 수지가 일부 손상되어 강도의 감소를 가져온다고 볼 수 있다.

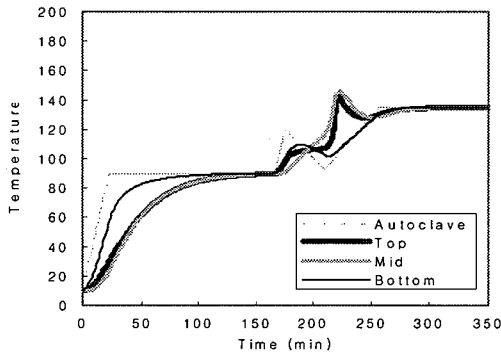


Fig. 7(a) 재가열 속도가 낮은 경우(0.9°C/min).

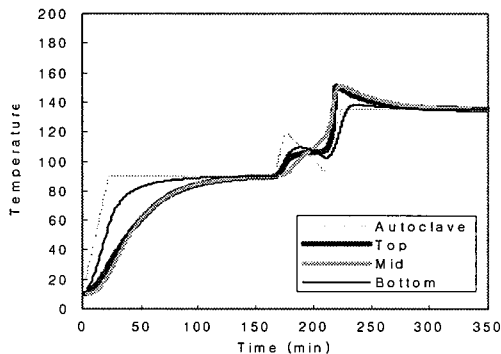


Fig. 7(b) 재가열 속도가 높은 경우(3.0°C/min).

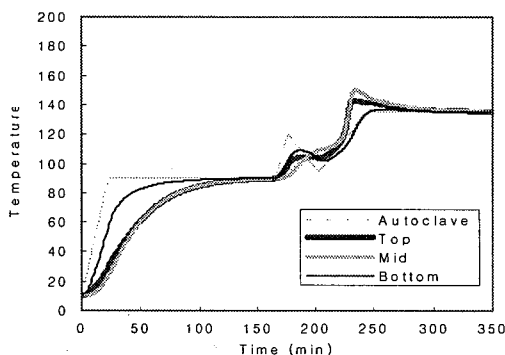


Fig. 8 해석결과에 의한 최적 성형 사이클.

$$S_H = \frac{0.75P_B}{bd} \quad (14)$$

S_H : 전단 강도 (MPa)
 P_B : 파괴시의 하중 (N)
 b : 시편의 폭 (mm)
 d : 시편의 두께 (mm)

Table 5 층간전단 물성시험 결과

항 목	2단계 사이클시편 (MPa)	냉각-재가열 사이클 시편 (MPa)
최대값	19.6	23.2
최소값	17.0	19.7
평 균	18.6	21.3
표준편차	1.06	1.40
표준편차/평균	5.7 %	6.6 %

5.2 Barcol 경도 측정

층간전단 물성시험과 같이 두가지 경화 사이클로 제조된 시편의 바콜 경도를 측정하였다. Table 6에 그 결과를 나타내었는데, 경도값은 두가지 시편에서 공통적으로 70에서 80사이의 값을 나타내었고 평균값은 미소한 차이를 보였다.

Table 6 Barcol 경도 측정결과

항 목	2단계 사이클시편	냉각-재가열사이클 시편
최대값	80	80
최소값	73	76
평 균	76.7	77.6
표준편차	2.8	1.5
표준편차/평균	3.7 %	1.9 %

6. 결 론

두꺼운 S2-유리섬유/폴리에스터 복합재료의 경화사이클을 연구하기 위하여 경화식을 구성하고 열전달 계수 등의 물성을 이용하여 열전달 현상 수치모사 및 실험을 하였다. 그 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 경화 공정중 수지의 함침작용에 의한 블리더의 열전달 계수 증가를 고려하여 해석을 수행하였다. 특히 발열이 심한 구간의 시간 증분을 1초로 짧게 하여 (나머지 구간은 30초 간격) 온도과승에 대한 정확한 해석결과를 얻게 되었다.
2. 목적함수를 이용한 냉각-재가열 성형 사이클에서는 가중치 r 을 0.5로 주어서 온도과승 현상과 복합재 내외부의 온도차를 동시에 줄일 수 있는 최적의 경화사이클을 제시할 수 있었다.
3. 온도과승의 영향은 기존의 경화사이클과 개발된 경화사이클로 성형된 시편의 비교시험에 의해서 확인할 수 있었다. 시험 결과, Barcol 경도에 의한 비교보다는 short beam shear 방법에 의한 평가에서 뚜렷한 차이점을 발견할 수 있었으며 그 차이는 약 13%로 나타났다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 위탁연구 과제로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- 1) Bogetti, T. A. and Gillespie, J. W. Jr., "Two- Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol. 25, 1991, pp. 239-273.
- 2) Ciriscioli, P. R., Wang, Q. and Springer, G. S., "Autoclave Curing Comparison of Model and Test Results," *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, 1992, pp. 90-102.
- 3) Twardowski, T. E., Lin, S. E. and Geil, P. H., "Curing in Thick composite Laminates: Experiment and Simulation," *Journal of Composite Materials*, Vol. 27, 1993, pp. 216-250.
- 4) Hojjati, M. and Hoa, S. V., "Model Laws for Curing of Thermosetting Composite," *Journal of Composite Materials*, Vol. 29, 1995, pp. 1741-1761.
- 5) Michaud, D. J., Beris, A. N. and Dhurjati, P. S., 1998, "Curing Behavior of Thick -Sectioned RTM Composite s," *Journal of Composite Materials*, Vol. 32, 1998, pp. 1273-1296.
- 6) White, S. R. and Kim, Y. K., "Staged Curing of Composite Materials," *Composites Part A*, Vol. 27, 1996, pp. 219-227.

- 7) Yi, S. and Hilton, H. H., "Effects of Thermo-Mechanical Properties of Composites on Viscosity, Temperature and Degree of Cure in Thick Thermosetting Composite Laminates during Curing Process," *Journal of Composite Materials*, Vol. 32, 1998, pp. 600-622.
- 8) Young, W. B., "Compacting Pressure and Cure Cycle for Processing of Thick Composite Laminates," *Composite Science and Technology*, Vol. 54, 1995, pp. 299-306.
- 9) Blest, D. C., Duffy, B. R., McKee, S. and Zulkifle, A. K., "Curing Simulation of Thermoset Composites," *Composites Part A*, Vol. 30, 1999, pp. 1289-1309.
- 10) Martinez, G. M., "Fast Cure for Thick Laminated Organic Matrix Composites," *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, 1991, pp. 439-450.
- 11) Kim, J. S. and Lee, D. G., "Development of an Autoclave Cure Cycle with Cooling and Reheating Steps for Thick Thermoset Composite Laminates," *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, 1997, pp. 2264-2282.
- 12) Joshi, S. C., Liu, X. L. and Lam, Y. C., "A Numerical Approach to the Modeling of Polymer Curing in Fiber-Reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 59, 1999, pp. 1003-1013.
- 13) Oh, J. H., Kim, J. K., Lee, D. G. and Jeong, K. S., "Interlaminar Shear Behavior of Thick Carbon/Epoxy Composite Materials," *Journal of Composite Materials*, Vol. 33, 1999, pp. 2080-2115.
- 14) Lee, W. I., Loos, A. C. and Springer, G. S., "Heat of Reaction, Degree of Cure and Viscosity of Hercules 3501-6 Resin," *Journal of Composite Materials*, Vol. 16, 1982, pp. 510-520.
- 15) Dusi, M. R., Lee, W. I., Ciriscioli, P. R. and Springer, G. S., "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin," *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, 1987, pp. 243-261.
- 16) Chiao, L. and Lyon, R. E., "A Fundamental Approach to Resin Cure Kinetics," *Journal of Composite Materials*, Vol. 24, 1990, pp. 739-752.
- 17) Peters, S. T., *Handbook of Composites*, Chapman & Hall, 2nd Ed., 1998, pp. 131-155.
- 18) Mark, J. E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999, pp. 460-465.
- 19) Reinhart, T. J., Dostal, C. A., Woods, M. S., Frissell, H. J. and Ronke, A. W., *Engineered Materials Handbook : Composites*, ASM International, Vol. 1, Section 2, 1987.
- 20) Epel, J. N., Margolis, J. M., Newman, S. and Seymour, R. B., *Engineered Materials Handbook : Engineering Plastics*, ASM International, Vol. 2, Section 4, 1988.
- 21) *Industrial Operating Division, Catalog of S-2 Glass Fiber*, Owens-Corning Fiberglas Corp., 1981, pp. 1-8.
- 22) Mills, A. F., *Heat Transfer*, Richard D. Irwin, Inc., Chap. 3, 1992.
- 23) Springer, G. S. and Tsai, S. W., "Thermal Conductivities of Unidirectional Materials," *Journal of Composite Materials*, Vol. 1, 1967, pp. 166-173.