

열팽창 고무치공구를 이용한 열경화성 및 열가소성 복합재료의 성형공정 연구

금성우, 이준호, 안영선, 남재도, 임인철*, 이창희*, 김이경*

Thermally-Expandable Molding Process for Thermoset and Thermoplastic Composite Materials

SungWoo Keum, JunHo Lee, Jae-Do Nam,
In Cheol Lim*, Chang Hee Lee*, Yi-Kyung Kim*

Dept. of Polym.Sci.&Eng.,Sung Kyun Kwan Univ.,
Korea Atomic Energy Research Institute*

Key Words: Thermal-expandable rubber tool , Thermoplastic and Thermoset composite

Abstract

본 연구에서는 온도의 상승에 의하여 부피가 팽창하는 열팽창 고무 치공구의 팽창 특성을 이용하여 열경화성 복합재료를 경화하고 압축하는 과정을 실험과 모델링을 통하여 해석하였으며, 열가소성 복합재료의 함침공정을 연구하였다. 열팽창 고무치공구가 사용되는 단힌계와 열린계에서 예상되는 압력을 이론적으로 유도하였고, 경화가 수반되는 과정에 있어서는 실험을 통하여 열팽창치공구와 프리프레그가 나타내는 압력을 측정하였다. 온도가 상승하고 경화가 수반되는 경우에 등속도 압축실험에 의하여 얻어지는 응력-변형을 곡선은 비선형점탄성 특성을 보여주었는데, 본 연구에서는 Maxwell모델을 KWW (Kohlrausch-Williams-Watts)식으로 변형시킨 모델식을 이용하여 이를 매우 정확하게 표현할 수 있었다. 또한 고무치공구를 이용하여 열가소성 수지의 복합재료 성형공정을 실험하였고, 중성자 레디오그래피 촬영을 통하여 기공의 분포를 관찰하였다.

1. 서론

섬유강화 복합재료(fiber reinforced composite material)는 기존의 금속재료나 합금에 비하여 우수한 비강도와 비강성으로 인해 항공우주구조물, 선박, 스포츠용품 등을 제조하는데 사용되고 있다[Agarwal and Broutman(1990), Jang(1994)]. 열팽창치공구는 이러한 복합재료 구조물을 성형하기 위한 새로운 방법으로서, 열팽창계수의 차이와, 온도변화에 따른 체적변화의 차이를 이용하여 성형에 필요한 압력을 생성하여 복잡하고

큰 구조물의 경화에 있어서 균일한 압축(consolidation)을 유도할 수 있는 공정이다[Nam and Ahn(1995)]. 예를들어, 고무치공구와 금속몰드 사이에 프리프레그를 넣고, 온도가 상승함에 따라 고무치공구의 부피가 팽창하고자 하는 것을 몰드가 억제함으로써 압력을 생성하는 것으로서, 고무억제법(trapped rubber system이라고도 불린다. 가공할 재료가 열경화성수지인 경우에는 경화온도까지, 만일 가공하고자 하는 복합재료의

수지가 열가소성수지인 경우에는 용융온도까지 온도를 상승시키게 되는데 이러한 온도의 상승에 의하여 고무치공구는 팽창을 하게 된다. 이때 고무치공구의 열팽창이 다른 재료에 비해 매우 크므로 팽창된 부피에 의해 프리프레그의 압축을 위한 압력이 형성되는 것이다. 이러한 압축압력에 의해 기공을 감소시킬 수 있고, 복잡한 구조물의 모든 부위에 균일한 압력을 가할 수도 있게 된다. 균일한 압력은 성형시 표면에 생기기 쉬운 윙클(wrinkling)현상이나, 각도가 있는 구조의 복합재료성형에서는 몰드각 보다 적게 성형되는 스프링백 (spring-back) 현상, 그리고 모서리부분에 흔히 발생하는 수지고갈 (starvation)현상 등을 억제할 수 있다고 여겨진다 [Sarrazin et al. (1995), Kim et al. (1989), Namgung et al. (1997)].

2. 이론

고무치공구가 사용되는 일반적으로 닫힌 계와 열린 계 두가지 경우이다. 닫힌계에서 R과 L이라는 두가지 소재가 ΔT 만큼 가열되는 경우 생성되는 압력은 다음과 같이 유도된다.

2.1 닫힌 몰드속에 갇힌 다성분물질의 압력생성

$$\Delta P = \frac{\Phi_R \alpha_R + \Phi_L \alpha_L}{\frac{\Phi_R}{K_R} + \frac{\Phi_L}{K_L}} \Delta T = \bar{\alpha} \bar{K} \Delta T \quad (1)$$

이식은 온도와 압력의 관계가 선형적이며 열팽창계수와 벌크탄성율이 온도와 압력에 무관하다는 식에서 유도된 관계이다. 그러나 고무의 물성은 온도에 변화하지 않을 수 있으나 경화중인 복합재료는 경화반응에 따라 α 와 K가 동시에 변화 때문에 온도와 압력의 변화는 선형적이지 않다.

2.2 열린몰드에서의 단일 물질의 생성 압력

이에 상응하여 열린 계에서 온도가 변화함에 따라 압력의 생성을 예측할 수 있는 식 (2)를 제시하였다.

$$\Delta P = CaK\Delta T \quad (2)$$

$$\text{이때 } C = \frac{9}{2} \left(\frac{1-2\nu}{1+\nu} \right) \left(1 + \frac{R^2}{h^2} \right)$$

ν 는 poisson's ratio 이다.

식 (1)과 (2)를 비교하면 열린계에서는 물질상수 α 와 K뿐만 아니라 재료의 구조 또는 배열에 따라 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

2.3 등속도 압축 조건에서의 점탄성 모델 전개
고분자는 점탄성적인 성질을 보인다. 등속도 압축조건에서 Maxwell모델의 상태구성방정식을 변형율이 일정한 조건에 적용시켜보면 다음과 같은 변형율의 변화에 따른 응력을 구할 수 있다

하지만 실지 고분자는 매우 복잡한 완화거동을 보이기 때문에 Maxwell 모델로 묘사하기 어렵다 따라서 Kohlrausch-Williams-Watts(KWW)식을 등속도압축실험에 응용하여 보정을 할 수 있는데, 즉 파라미터를 등속도 변형식에서 얻어진 압축실험결과에 다음과 같이 도입하였다.

$$\sigma(\epsilon) = K_e \epsilon \lambda \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\epsilon}{\epsilon \lambda} \right)^\beta \right\} \right] \quad (4)$$

윗식은 Maxwell 모델을 이탈하는 복잡하고 다양한 실험결과에 쓸일 수 있는 식으로서 K_e, λ, β 세 파라미터를 적절히 사용하여 복잡하고 비선형 관계를 묘사할 수 있으리라 사료된다

3. 실험

본 연구에 사용된 시편은 항공기 구조용복합재료 소재로서 Hexel 사의 W3L282/F584로서 350 °F(177)°C경화용 에폭시/탄소직조섬유 복합재료이며, 이는 McDonnell Douglas사의 소재규정에 등재되었다. (규격명 : DMS2224 type 2, class W, Grade 4) 이 소재를 직조섬유형태의 탄소섬유에 고분자 수지(수지분율 :41%)를 함침시킨 것으로서 그 수지는 에폭시 수지를 근간으로 하여 여러 가지 첨가물의 혼합물질로 구성된 프리프레그이다. 고무치공구로는 열 안정성과 화학안정성이 우수하며 선형적인 열팽창을 하는 소재로서 실리콘고무 계통인 Aircraft 3700(AIRTECH사)을 선정하였다. 몰드의 바닥에 이형필름과 프리프레그, 고무치공구등을 적층하였고 프리프레그는 0° 방향으로 10장 겹쳐서 실험을 수행하였다.

중성자 레디오그래피 실험에 사용된 시편은 PPS/Carbon Fiber를 DREF 3 Spun 공정으로 가공한 것으로서 [0/90]_s하게 적층하여 성형하였다. 중성자 레디오그래피 실험은 30MW급 연구용 원자로인 하나로 원자로를 사용하였으며, 3mol 농도의 Gd(NO₃)₃ 용액을 진공상태에서 시편에 주입하여 촬영하였다. 이때 표면을 갈아서 표면의 패턴이 나오지 않게 하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1는 고무치공구를 닫힌 몰드에 넣고 표준경화조건으로 경화시키면서 일정한 압축속도로 (5mm/min) 압축실험을 수행한 결과이다. 본 연구에서 사용한 표준경화 조건은 5°C/min으로 18

0°C까지 상승시킨 후 이 온도에서 2시간 동안 경화를 시킨 조건을 의미한다. 즉 이 경화 조건에 따라 시편을 가열하면서 Fig. 1에 나타난 경화온도에 도달하였을 때, 그리고 177°C에 도달한 후에는 등온 경화 시간이 진행함에 따라 압축실험에 의하여 얻어진 응력-변형율의 관계를 보여주고 있다. 본 연구에서는 일반적인 복합재료 오토클레이브 공정에서 사용하는 압력인 85-100 psi에 해당하는 0.7 MPa까지 압축하였는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 이 압력의 영역에서 응력과 변형율은 선형관계를 보여주지 않고 아래로 볼록한 비선형 점탄성 특성을 보여주고 있다. 온도가 상승함에 따라 곡선의 외양적인 특성은 바뀌지 않으면서 곡선의 상승 경향이 점차 급격하게 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 온도가 180°C에 도달하면 모든 곡선은 한 곡선에 겹쳐지는 것으로 보아 이들 압축곡선은 열팽창 치공구의 온도에 따른 특성을 정량적으로 정확하게 표현하고 있다는 것을 알 수 있다.

이들 비선형 점탄성 압축특성을 정량적으로 표현하기 위하여 본 연구에서는 식(4)를 이용하여 실험 결과에 대하여 적합곡선 (curve fitting)을 찾았다. 이때 K_C 는 열팽창 치공구의 압축 벌크 탄성율에 해당하는 것으로서 본 연구에 사용된 Aircast 3700의 경우에는 28 MPa로 구해진 바 있다 [구미경, 남재도 등, 화학공학, 1998]. 따라서 이들 적합곡선을 찾는 과정에서 고무 치공구의 K값은 28 MPa로 고정시켰으며, 다른 매개변수 λ 와 β 는 비선형 회귀법(nonlinear regression)을 이용하여 결정하였다. 모델과 실험 결과를 비교한 결과 모델식은 매우 정확하게 점탄성 특성을 묘사할 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히 매개변수로 사용할 수 있는 K_C 값을 고정시킨 가운데서도 오직 두 개의 매개변수만으로도 고무치공구의 비선형 점탄성 관계를 정확하게 묘사하고 있다.

몰드의 온도에 따라 생성되는 압력 및 열압축 상수로 도식한 것이 Fig. 3이다. 온도에 의해 선형적으로 상승하고 있는 압력 구간에서 (90°C - 180°C 구간)에서 기울기를 취하면, 고무치공구의 열압축상수 0.0506 MPa/K를 얻을 수 있다. 열팽창 고무치공구의 해석을 바탕으로, 프리프레그와 열팽창치공구의 경화 반응 및 압축현상을 해석한 것이 Fig. 2이다. 마찬가지로의 방법으로 고무치공구와 프리프레그를 닫힌 몰드에 넣고 표준경화조건으로 경화시키면서 압축실험(5mm/min)을 수행한 결과이다. 각 경화온도 및 시간에 도달하였을 때 압축실험에 의하여 얻어진 응력-변형율의 관계는 고무치공구와 마찬가지로 선형을 보여주지 않고 아래로 볼록한 비선형 점탄성 특성을 보여주고 있으며, 프리프레그의 경화과정이 포함되어 있기 때문에 고무치공구만의

실험에 비하여 매우 복잡한 결과를 보여준다.

온도의 상승에 의하여 열팽창치공구 곡선은 탄성율이 상승하는 방향으로 변화하려는 반면에, 프리프레그는 수지의 점도에 큰 영향을 받는다.

프리프레그의 경화에 따른 압축실험 결과에 대하여 KWW 식을 이용하여 적합한 곡선을 구한 결과가 Fig. 2에 비교되고 있다. 모델식은 프리프레그가 경화되면서 나타내는 복잡한 응력-변형율 관계를 매우 정확하게 묘사한다는 것을 알 수 있다. 특히 온도의 상승에 의하여 곡선이 서로 엇갈리면서 겹치는 것으로 보아서 Fig. 1과는 달리 곡선의 특성이 확연히 변형되는 것을 유추할 수 있다. 특히 점도가 최소가 되면서 경화반응의 진행이 왕성한 150°C-177°C 근방의 곡선은 매우 급격히 변하며 다른 곡선과 겹침이 심하다는 것을 확인할 수 있다. 열팽창치공구만을 사용한 경우와는 달리 이 경우에는 K 값을 고정시키지 않고 모델 변수로 사용하여 비선형 회귀법(nonlinear regression)에 의하여 결정하였다.

본 연구에서 수행한 일정한 압축 속도 실험으로부터 고무치공구를 이용한 열경화성 복합재료의 경화반응 및 압축 성형 과정을 매우 성공적으로 해석할 수 있었다. 특히 KWW식을 이용한 비선형 점탄성 모델링 결과로부터 다양한 고무치공구 공정의 압력 생성 과정을 정량적으로 예측하는 것이 가능하였다.

PPS/Carbon Fiber DREF 3 Spun 중성자 래디오 그래피 실험은 성형된 복합재료의 기공 분포를 확인할 수 있다. 중성자 래디오 그래피 이미지에서는 기공이 검은색으로 나타나게 되는데 Fig.4에서 보면 (b)가 수지 함침이 잘 된 것을 볼 수 있다. DREF 3 Spun은 tri-axial fiber orientation을 갖는데 320°C 조건에서는 섬유방향의 각도 방향에 의존하여 기공이 분포하는 것으로 보아 함침이 잘 되지 않은 것을 볼 수 있다. 반면에 340°C 조건에서는 함침이 매우 잘 되어 섬유의 방향에는 상관없이 전반적으로 분산된 기공의 모습을 볼 수 있다.

참고문헌

- Agarwal, B.D. and Broutman, L.J. : "Analysis and performance of fiber composites", 2nd Ed., A Wiley-Interscience, Canada, (1990).
- Jang, B. Z. : "Advanced Polymer Composites", ASM international, U.S.A. (1994)
- Kim, C. G., Kim, T. W., Kim, I. G. and Jun, E. J. : The Processing of the 7th Int. Conference on Composite Materials, 1, 893(1989)
- Nam, J. D. and Ahn, K. : Polymer Science and Technology, 6, 459(1995)

Namgung,C., Lee, J. H. and Rhee, J. M. : Conf. Korea Comp. Mat., May 25, Pusan, (1997)

Sarrazin, H., Kim, B., Ahn, S. H . and Springer, G. S. : J. of Comp. Mat.,29, 1278(1995)

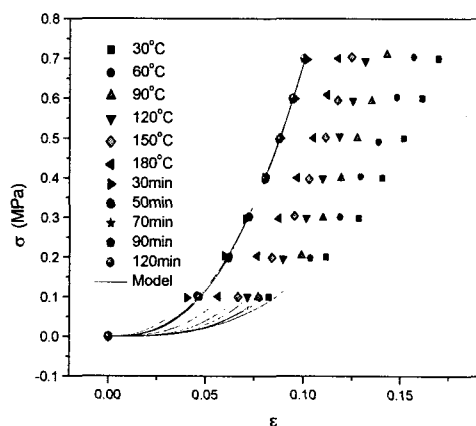


Fig. 1. : Compressive stress as a function of strain for thermally-expandable elastomer tool in standard cure cycle. The experimental data are well compared with model eq.(4)

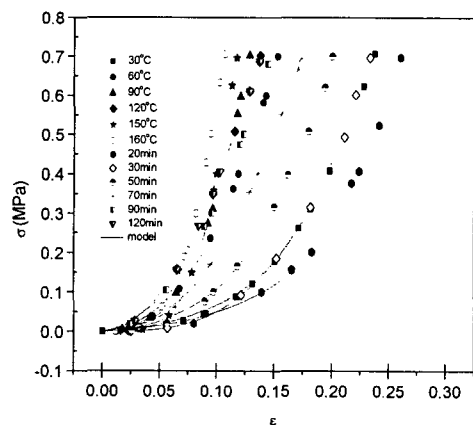


Fig. 2. Compressive stress as a function of strain for prepreg curing with thermally-expandable elastomer tool collectively measured during standard curecycle. The experimental data are well compared with model eq. (4)

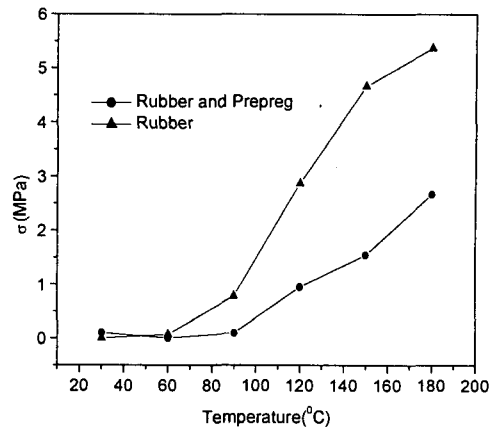


Fig. 3. Thermal stress predicted in the case of fixed-volume process comparing rubber tool and rubber/prepreg systems, each exhibiting thermal pressure coefficients as 0.0506MPa/K and 0.0280MPa/K, respectively.

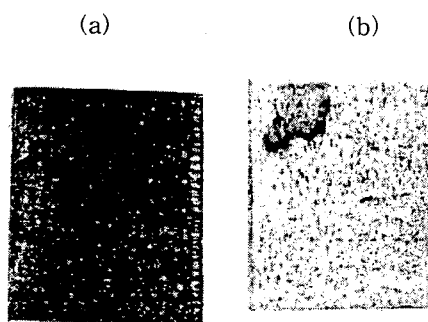


Fig. 4 Neutron Radiography Image for PPS/Carbon Fiber DREF 3 Spun [0/90] Composites (a) prepared at 320°C and (b) 340°C under 8.8MPa for 5minutes