

## 균형 압력을 적용한 수지이동성형 공정에 관한 연구

김성우<sup>†</sup> · 남재도\* · 이기준\*\*

경기대학교 화학공학과

\*성균관대학교 고분자공학과

\*\*서울대학교 화학공학과

(1996년 12월 16일 접수, 1997년 3월 31일 채택)

## A Study on the Resin Transfer Molding Process under Controlled Consolidation Pressure

Seong Woo Kim<sup>†</sup>, Jae-Do Nam\* and Ki-Jun Lee\*\*

Dept. of Chemical Engineering, Kyonggi Univ., Suwon 442-760, Korea

\*Dept. of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

\*\*Dept. of Chemical Engineering, Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

(Received 16 December 1996; accepted 31 March 1997)

### 요 약

기존의 수지이동성형(RTM) 공정으로는 성형공법상의 문제점으로 인해 수지의 충전 및 경화단계에서 발생된 기공을 효과적으로 제거하기 어려우며, 또한 섬유 부피함량이 높은 고성능 복합재료 제조의 적용에 한계가 있다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 압력용기(autoclave)를 이용한 새로운 ARTM(Advanced Resin Transfer Molding) 공정 시스템을 개발하였다. 초기에 금형내부를 적절한 진공상태로 유지하면서 충전 이후 경화단계에서는 압력용기에 의한 외부압력으로 균형(consolidation) 효과를 유도함으로써 기공이 효과적으로 제거되었을 뿐만 아니라,  $55 \pm 2\%$ 의 고섬유 부피 함량을 갖는 탄소섬유/에폭시 복합재료를 성형할 수 있었다. 수지 충전 압력 및 균형 압력은 압력용기에 의해서 연속적으로 조절되었다. 또한 고성능 복합재료 제조를 위한 ARTM 공정변수와 성형품의 구조적 특성과의 관계를 규명하기 위하여, 균형 압력, 수지 함량 조절, 그리고 표면 형질재 등의 공정변수가 기공생성에 미치는 영향을 ARTM 성형 실험을 통하여 조사하였다. 서로 다른 구조를 갖는 여러 섬유직조망에 대한 등방성 및 비등방성 투과성 계수를 유동 가시화 실험을 통하여 정량적으로 결정하였으며, 유한요소/관할부피 방법을 도입한 수치모사를 이용하여 ARTM 공정의 충전 및 경화단계에서 유동선단의 위치와 탄소섬유/에폭시계의 경화도를 예측하였다.

**Abstract**—Conventional RTM process is limited use for the production of advanced composite materials, since RTM process due to its inherent processing problems has difficulties in effectively removing voids formed during resin filling and curing stage as well as loading high fiber volume. In this work, Advanced Resin Transfer Molding(ARTM) process using autoclave was developed to overcome problems such as low fiber content and void formation encountered in conventional RTM. The experimental results showed that void-free epoxy/carbon fiber composites of  $55 \pm 2\%$  fiber volume fraction could be produced by the ARTM process only when internal vacuum was initially applied and consolidation effect was induced by the autoclave pressure. In ARTM process, the mold-filling pressure and the consolidation pressure were controlled by the autoclave in a continuous fashion. In addition, the processing variables of consolidation pressure, resin bleeding, and surface formers were investigated to identify the ARTM processing and structural characteristics for high performance composite materials. Visualizing the resin-front advancement, isotropic or anisotropic permeabilities of several reinforcement fabrics were collectively determined based on Darcy's law. A finite element/control volume method was used to predict the flow front advancement and degree of cure during the ARTM process.

**Key words:** ARTM Process, Void Formation, Consolidation Pressure, Permeability, Finite Element/Control Volume Method

### 1. 서 론

열경화성 고분자 복합재료 제조공정인 수지이동성형(RTM) 공정

은 3차원의 복잡한 형상의 성형품을 큰 설비투자 비용없이 단기간에 생산할 수 있게 하는 잠재력이 큰 생산 공정으로서, 그동안 범용 복합재료의 생산에 주로 이용되어 왔으나 최근 들어서는 고성능 복

합재료 구조물을 필요로 하는 우주 항공 산업분야에서 관심의 대상이 되고 있다. RTM 공정은 종래의 고성능 복합재료의 주요 생산수단이었던 수 적층법/압력용기 공정에 비하여 저압공정으로서 운전비가 적게 들고, 공정 순환시간이 짧으며, 성형 중간제품인 프리프레그를 보관해야 하는 문제가 없다는 점에서 큰 장점을 지니고 있다.

그러나 기존의 RTM 공정은 금형내에 고함량(50-70%)의 직조상 섬유를 채우고 수지를 주입할 경우에는 섬유직조망의 투과성의 감소로 인하여 수지유통의 저항이 증가함으로써 섬유다발의 배열상태가 불규칙해질 뿐만 아니라 기공이 생성될 가능성이 더욱 높아진다는 문제점을 가지고 있기 때문에 일반적으로 강화 섬유부피함량이 40% 이내인 범용 복합재료 제조에만 주로 이용되어 왔다. 복합재료 내의 기공의 생성은 복합재료의 기계적 물성을 저하시킬 뿐만 아니라 수분흡수량을 증가시켜 최종제품에 대한 신뢰성을 떨어뜨리는 것으로 알려져 있다[1].

따라서 이러한 문제점들을 극복하여 기존의 RTM 공정기술을 고성능 복합재료의 생산에 응용하기 위해서는 공정상의 개선이 반드시 필요한 것으로 지적되어 왔다. RTM 공정에 비해 방대한 양의 자체 축적기술 및 데이터 베이스를 확보하고 있는 수 적층법/압력용기 공정은 외부의 압력 및 진공압력에 의한 굳힘과정을 통해서 경화공정시 수지분포를 균일하게 해주고 프리프레그내에 이미 존재하는 기공 또는 수지내의 첨가제 반응 및 휘발성분에 의해 발생된 미세한 기공을 제거함으로써 고섬유 함량의 고강도 복합체를 성형하게 된다. 반면에 RTM 공정에서는 고정된 금형구조로 인하여 외부압력이 수지로 함침된 예비성형체에 전달되기 어렵기 때문에 압력용기 공정에서와 같은 굳힘 효과를 기대할 수 없다. 바로 이러한 단점이 RTM 공정에 있어서 우선적으로 개선되어야 할 기술적 문제라고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 수지 충전단계에서의 원활한 함침을 위하여 금형의 두께를 최종제품의 두께보다 크게 하여 금형내에 적층된 섬유직조망의 투과성을 높은 상태로 수지 주입을 완료하고, 이후에 선택된 경화 공정주기에 따라서 압력용기의 압력 및 온도를 연속적으로 가함으로써 굳힘 과정이 이루어지도록 고안된 ARTM(Advanced Resin Transfer Molding) 공정 시스템을 개발하고자 한다.

RTM 공정에 관한 연구는 크게 고분자수지 및 섬유직조에 대한 특성 연구, 모델링을 통한 수지유통에 관한 수치모사 연구, 그리고 경화공정 해석 및 성형조건이 기공생성에 미치는 영향에 관한 연구로 진행되어 왔으며, 현재는 RTM 공정 중 기공형성의 원인을 규명하여 기공발생량을 최소화하기 위한 성형조건 최적화 관련 연구들이 중점적으로 이루어지고 있다.

RTM 공정 해석을 위해 기본적으로 요구되는 섬유직조의 투과성 측정방법에 관한 연구 결과들이 보고되었는데, Gutowski, Kardos 등[2,3]은 섬유직조에 수지가 포화상태에 있을 때 자유표면 효과가 고려되지 않은 정상상태의 투과성 계수를 측정하는 방법을 제시하였고 Adams 등[4]은 수지가 공기와 자유표면을 형성하면서 섬유직조속으로 흐를 때 평면방향으로 비정상상태의 등방성 및 비등방성 투과성 계수를 측정하는 방법을 제안하였다. RTM 공정에서 기공생성 및 섬유편재 현상을 피하고 금형의 설계와 성형조건을 최적화하기 위하여 충전단계에서의 수지의 유통 및 진전면을 수치모사를 통하여 해석하고 예측하는 연구들이 수행되어 왔다[5-11]. 수치해석 기법으로는 경계부착 좌표계를 도입한 유한차분법[9], 경계요소법[10], 그리고 유한요소/관할부피 방법[11]들이 사용되어 왔으며 본 연구에서는 RTM 공정의 수지 충전단계를 물질 수치법칙을 근거로 해석하기 위하여 삼각형 메쉬구조를 이용한 유한요소/관할부피 방법을 사용하였다.

Stabler 등[12]은 기존의 RTM 공정에서 기공형성의 원인을 규명하기 위하여 금형표면에 적용된 이형제의 함량, 초기 에폭시 수지의

기포함량, 그리고 충전단계에서 금형의 진동수 등의 조업변수가 기공생성에 미치는 영향을 조사하였다. 근래에 와서는 섬유 부피 함량을 높이기 위하여 기존의 RTM 공정과 압축성형(compression molding)법이 조합된 새로운 성형법이 황 등[13]에 의해 처음 시도되었는데, 그들은 이러한 성형 공정에서 수지주입후의 압력변화에 따른 제품내의 기공생성 기구를 관찰하고 이러한 압력변화가 재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 실험적으로 조사함으로써 성형시간 단축, 기공함량을 최소화하기 위한 최적 성형조건을 제시하였다.

본 연구에서는 기존의 RTM 공정을 개선하여 초기에 금형내부를 적절한 진공상태로 유지하면서 충전 이후 경화단계에서는 굳힘 효과를 구현하기 위하여 공정 온도주기에 따라 그 강성이 변화하는 열적 특성을 갖는 smart spacer를 이용하였으며, 그 결과 복합재료 내부의 기공이 효과적으로 제거되었을 뿐만 아니라  $55 \pm 2\%$ 의 섬유 부피함량을 갖는 탄소섬유/에폭시 복합재료를 성형할 수 있었다. 또한 ARTM 성형실험을 통하여 복합재료내의 기공생성에 대한 굳힘 압력, 수지 함량 조절, 그리고 표면 형질제 등의 공정변수의 영향을 고찰함으로써 고성능 복합재료 제조를 위한 조업변수와 성형품의 구조적 특성과의 관계를 밝히고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 다공성매질내의 수지유통

본 연구에서는 RTM 공정의 충전과정에서 다공성섬유매질내로 흐르는 수지유통현상을 해석하기 위하여 다음과 같이 몇 가지 가정을 하였다: (1) 금형내의 섬유직물은 강성체이고 수지가 충전되는 동안 변형은 일어나지 않는다; (2) 수지 유속이 느리기 때문에 모세관 및 관성 효과는 무시한다; (3) 표면장력은 지배적인 점성력에 비해 무시할 수 있다; (4) 순간 유동현상은 의사 정상상태 근사법에 의해 모사될 수 있다.

상기의 가정을 이용하여 Darcy's 법칙이 다음과 같이 다공성매질을 통한 유체흐름에 대한 운동량 식으로 이용될 수 있다.

$$\underline{v} = - \frac{K}{\mu} \cdot \nabla P \quad (1)$$

여기서  $\underline{v}$ 는 유체의 속도벡터,  $K$ 는 투과성 계수 텐서,  $\mu$ 는 유체 점도, 그리고  $P$ 는 압력을 각각 나타낸다. 비압축성 유체의 경우, 연속식(continuity equation)은 다음과 같이 주어진다.

$$\nabla \cdot \underline{v} = 0 \quad (2)$$

만일 유동계의 좌표축이 섬유직조물의 주방향과 일치하도록 선택되어지면, 투과성 계수의 텐서의 교차 성분은 0이 되고 주대각선 성분만이 0이 아닌 값을 갖는다. 식 (1)을 식 (2)에 대입하여 좌표축을 섬유직조물의 주방향에 일치하도록 배향시키면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\nabla \cdot \left[ \frac{1}{\mu} K \cdot \nabla P \right] = 0 \quad (3)$$

일반적으로 RTM 공정을 이용하여 제조되는 복합재료 성형품의 두께는 평면방향의 차원에 비하여 무시할 수 있을 정도로 매우 작기 때문에, 얇은 금형의 공동내에서의 수지 충전현상은 이차원 계로 가정하여 해석될 수 있다. 투과성계수가 계산영역내에서 일정하다면 식 (3)은 x-y좌표계에서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \delta \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0 \quad (4)$$

여기서 평면방향의 투과성계수들의 비는  $\delta=K_x/K_y$ 로 정의되며,  $K_x$ 과  $K_y$ 는 각각 주방향에 대한 투과성계수를 나타낸다.

## 2-2. 수치모사

유한요소/관할부피 방법을 이용하여 이차원 수지유동을 해석하기 위하여, 계산영역은 사각형 요소에 비해 일반적인 기하학적 평면 형상을 구성하기에 적합한 것으로 알려져 있는 세 개의 절점을 갖는 삼각형 요소들로 분할된다[14]. 절점을 중심으로 한 관할부피는 삼각형 요소의 중심점과 각 세 변의 중간점을 연결함으로써 형성된다. 한 요소 안에서의 압력 분포는 세 절점의 압력,  $P_i$ 와 일차 보간 함수,  $\Psi_i(x, y)$ 에 의해 근사적으로 표현된다.

$$P = \sum_{i=1}^3 \Psi_i(x, y) P_i \quad (5)$$

이때 형상함수,  $\Psi_i$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Psi_i(x, y) = a_{1i} + a_{2i}x + a_{3i}y \quad (6)$$

여기서 계수  $a_{ij}$ 는  $\Psi_i(x, y)$  값이 절점  $i$ 에서는 1, 다른 두 절점에서는 0이 되도록 선택되어진다.

지배방정식 (3)을 Galerkin formulation으로 표현하면 다음과 같다.

$$\int \Psi_j \nabla \cdot (\mathbf{K} \cdot \nabla P) d\Omega = 0 \quad (7)$$

Divergence theorem에 의해 식 (13)은 다음과 같이 쓸 수 있으며

$$\int \nabla \Psi_j \cdot (\mathbf{K} \cdot \nabla P) d\Omega - \int \Psi_j (\mathbf{K} \cdot \nabla P) \cdot \mathbf{n} d\Gamma = 0 \quad (8)$$

여기서  $\Gamma$ 는 계산영역의 경계를 나타내고,  $\mathbf{n}$ 은 경계표면에 직각인 단위벡터이다.

상기의 압력장 식은 RTM 공정에서 수지가 금형내로 충전될 때 각 단계마다 FAN방법[15, 16]으로 수지경계면을 전진시켜 수지로 채워져 있는 새로운 유동영역을 설정하고, 이러한 영역내의 모든 절점에 대해서만 계산을 수행함으로써 압력분포를 얻는다.

## 3. 실험

RTM의 충전 공정은 수지가 미합침된 섬유직조와 접촉하며 금형을 채워나가는 공정이므로 본 연구에서는 섬유직조내로 수지가 퍼져 나갈 때 시간에 따른 원 혹은 타원 형태의 수지진행면의 반경을 유동가시화 실험을 통하여 측정함으로써 비정상상태의 등방성 및 비등방성의 투과성 계수를 결정하였다. 투과성 계수 측정을 위한 유동 가시화 실험장치는 Fig. 1과 같다. 금형의 윗판은 충전단계에서 수지 선단면이 진전하는 과정을 명확하게 관찰하기 위해 2cm 두께의 투명성 아크릴 물질로 제조되었다. 적층체의 섬유함량을 조절하기 위하여, 두 평행판 사이의 두께는 spacer를 이용하여 유지하였으며, 금형내부로 수지가 충전될 때 새는 것을 막고 섬유직조를 고정시키기 위해서 점착성 및 변형성이 우수한 sealant tape를 사용하였다. 유체는 질소가스에 의한 일정 주입압력으로 폴리우레탄 관을 통해서 섬유직조가 채워져 있는 금형내부로 주입되고, 이때 금형입구에서의 압력은 시간에 따라서 압력변환기(VPRF, Valcom Inc.)로 측정되어 아날로그/디지털 변환기를 통해 컴퓨터에 저장되었다. 투과 계수 측정을 위한 유체로는  $10^{-10}$  poise 범위의 점도를 갖는 실리콘 오일(Shin-Etsu Chem. Co.)을 사용하였으며, 섬유직물로는 상용화된 T-300 plain weave carbon fiber fabric(3K, Toray Co.), bi-directional 1/4 twill weave glass fabric(Hankuk Fiber Co.), 그리고 random glass mat(Hankuk Fiber Co.)을 사용하였다.

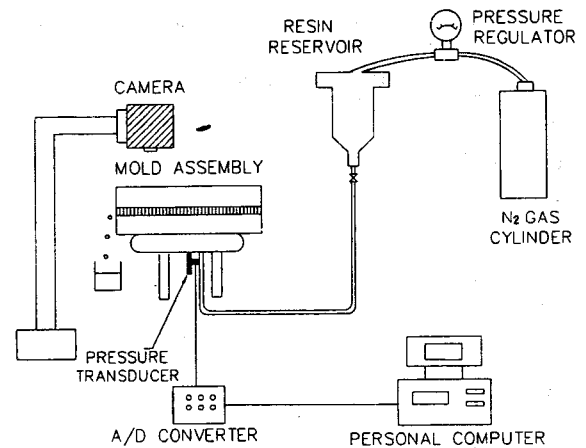


Fig. 1. Experimental set-up for the resin flow visualization.

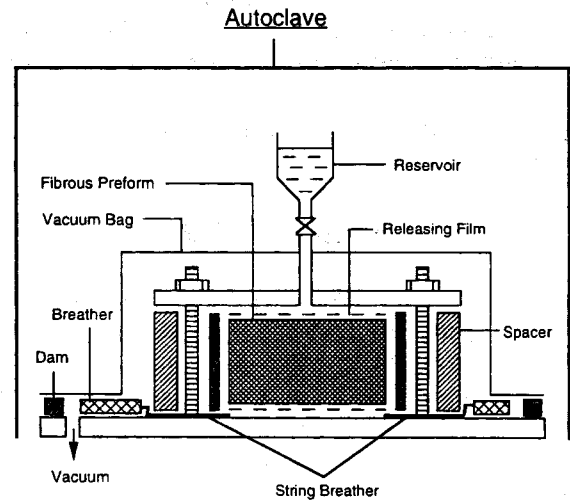


Fig. 2. Schematic diagram of the developed advanced resin transfer molding process (ARTM).

ARTM 공정 실험은 도식적으로 나타난 Fig. 2에서와 같이, autoclave(Lipton Inc.), 평판형 금형, 진공펌프, 수지저장용기 등으로 구성된 실험장치에 의해서 수행되었다. 수지 주입전에 12장의 탄소 섬유직물을  $15 \times 10 \text{ cm}$ 의 크기로 잘라서  $[0^\circ]_2$ 의 순서로 금형내에 적층하였으며, 금형내에 진공압력을 적용하기 위하여 string breather를 미합침된 섬유직조망의 테두리를 따라서 고정시키고 진공 port에 연결하였다. 본 실험에서는 금형내에 수지를 주입하기 위한 주요 압력으로서 진공에 의한 흡입압력을 이용하였다. 그러나 주입속도를 증가시킬 필요가 있을 경우에는 저장용기내에 압력용기의 압력을 이용하여 가압함으로써 금형 입구와 수지 선단면 사이의 압력구배를 증가시켰다. 수지 충전이 완료되면, 압력용기의 압력에 의한 균형 과정이 일어날 수 있도록 하기 위하여 저장용기를 금형으로부터 분리하였다. 경화과정 중 금형 전 영역의 온도분포는 압력용기의 강제 대류식 가열 시스템(convective heating system)에 의해 균일하게 조절되었다. 경화된 복합재료의 내부 혹은 표면에서의 기공분포를 관찰하기 위하여 광학현미경과 C-scan 분석장비를 이용하였다. 본 ARTM 공정 실험에서 사용된 수지계로는 Shell사에서 제조된 RSL-1895 에폭시 수지로서, 아직 상업화가 이루어지지 않았기 때문에 화학적 구조 및 조성 등이 구체적으로 공표되지 않았다. RSL-1895는 RTM 공정에 적용하여 고성능 복합재료를 제조하기 위해 개발된 에폭시 수지로서, 약간 높은 온도에서는 낮은 점도분포를 유지하여 수

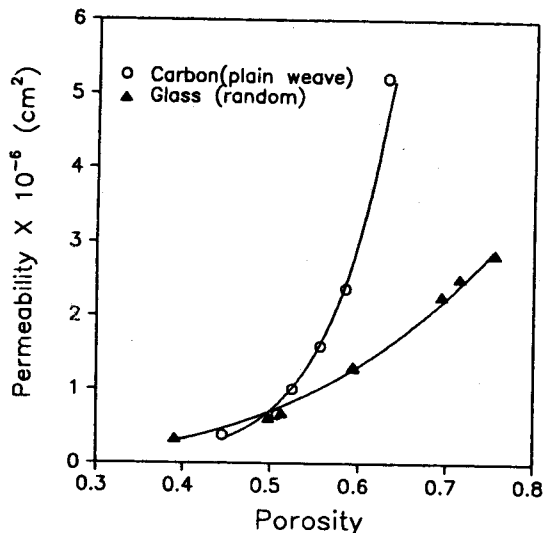


Fig. 3. The measured permeability as a function of porosity for isotropic plain-weave carbon fiber and random glass fiber mat.

지와 섬유간의 원활한 함침을 가능케 하는 특성(0.07 poise at 120 °C)을 지니고 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

평직 탄소섬유와 임의의 배향 유리섬유조직에 대하여 공극률에 따라서 측정된 평면방향의 투과성 계수를 Fig. 3에 나타내었다. 액체투과 실험에 의하면 이러한 두 종류의 섬유조직은 등방성 성질을 보여주는 것으로 관찰되어졌다. 그림에서 보이는 바와 같이, 두 섬유조직은 공극률이 0.5보다 작을 때  $0.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$  정도의 투과성 계수 값을 갖는다. 공극률이 높은 영역에서는 유리섬유조직이 공극률이 증가함에 따라서 탄소섬유조직에 비해 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다. 기공함량이 높은 경우에는, 섬유의 형태 및 배열 구조가 섬유다발내의 유체 흐름경로에 미치는 영향의 정도가 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4에서와 같이, 두 개의 주방향에 대해 측정된 이방향 유리섬유조직의 투과성 계수는 다발의 warp와 fill 방향에 의해서 나타나는 비등방성 성질을 보였다. 주방향으로의 투과성 계

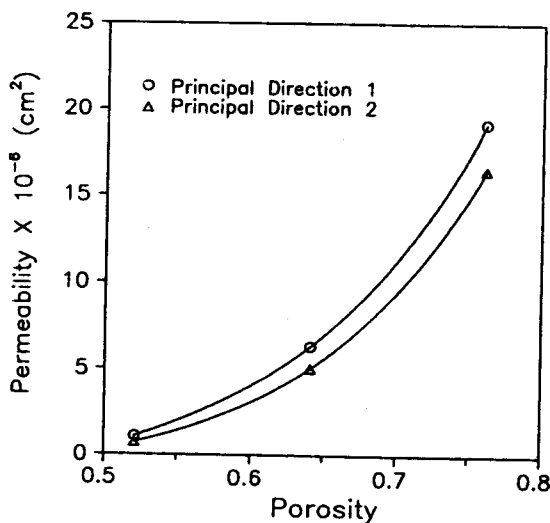


Fig. 4. The measured permeability in principal directions 1, 2 for the anisotropic bidirectional 1/4 twill weave glass fiber mat.

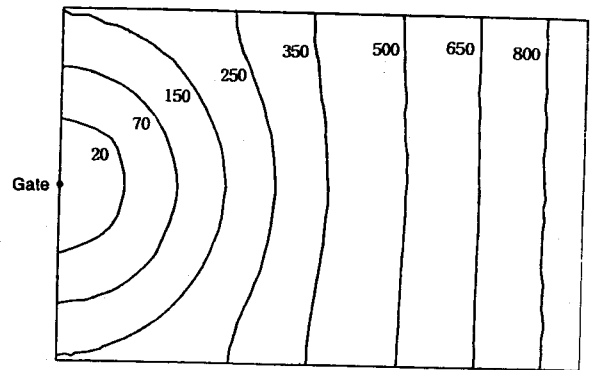


Fig. 5. Predicted flow fronts of the RSL-1895 epoxy resin system during mold filling through plain-weave carbon fiber mat when vacuum was used as injection pressure. Contours are plotted as a function of time in second.

수들의 비( $K_2/K_1$ )로 정의된 비등방성도는 섬유조직의 공극률이 감소함에 따라 증가하였다. 섬유적층체의 기공부피의 감소는 수지 유동이 섬유의 배열구조에 의해서 영향을 받지 않는 영역인 직조층간 기공(interlaminar pore)의 부피의 감소를 초래하게 된다. 따라서 섬유부피함량이 높은 영역에서 뚜렷한 비등방성 정도를 보이는 것은 수지 유동이 구조적으로 비등방성인 twill-weave 섬유조직의 직조층내 기공(intralaminar pore)을 통해서 이루어지기 때문이라고 볼 수 있다.

ARTM 공정 실험시 중요하게 고려되어야 할 점은 전 공정이 중간에 공정 절차의 변화없이 압력용기내에서 연속적으로 이루어지도록 고안되었기 때문에 온도, 압력, 수지유량, 그리고 진공 압력 등을 시간에 따라서 정확하게 제어해야 한다는 것이다. 따라서 금형 충전단계 및 수지의 반응특성에 관하여 수치모사로 해석한 결과는 금형을 설계하고 ARTM의 전공정을 제어하기 위하여 이용될 수 있었다. 본 연구에서 사용된 금형은  $15 \times 10 \text{ cm}$  크기의 사각 형상으로서 한 면의 입구를 통해서 수지가 주입되어 다른 반대면의 방향으로 수지 선단면이 진행하도록 설계되었다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이, 충전단계에서의 RSL-1895 에폭시 수지계의 예측된 유동 선단면은 초기에는 평직 탄소섬유의 등방성으로 인하여 원형의 유동 선단면을 보이나, 수지가 상/하부의 금형벽에 접촉된 이후에는 서로 평행을 이루며 진행하는 선형의 선단면을 나타내고 있다. 또한, 본 ARTM 공정 시스템에 대한 금형 충전 완료시간은 수치해석을 통하여 880초로 얻어졌는데, 이러한 정보는 예측된 유동 선단의 위치와 함께 실제 공정 변수의 선택에 있어서 유용한 자료로 사용될 수 있었다. 그러나 열경화성 에폭시 수지가 금형내로 채워지면서 경화반응이 진행되어 점도가 증가하게 되면 불균일한 수지 충전 및 성형품에서의 잔류응력 발생이 초래될 수 있으므로, 본 ARTM 연구에서는 충전단계에서의 에폭시 수지계에 대한 경화저동을 고찰하기 위하여 경화반응에 관한 모델링 연구를 병행하여 수행하였다.

에폭시 수지계의 기본 반응 메커니즘은 가중인자에 의해서 선형적으로 결합될 수 있다는 가정을 근거로 한 복합재료의 분해 메커니즘 이론[17-18]을 도입하여 열경화성 RSL-1895 에폭시 수지의 경화반응을 해석적으로 나타낼 수 있는 경화속도에 대한 모델식을 다음과 같이 결정할 수 있었다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} [y_1(1-\alpha) + y_2 \alpha^n (1-\alpha)^n] \quad (9)$$

여기서  $y_1 + y_2 = 1$ 이며, 실험 및 이론적으로 수립된 상기의 경화반응 모델식의 매개변수들은 각각  $E = 61.0 \text{ KJ/mol}$ ,  $A = 4.67 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ ,  $m = 1.1$ ,  $n = 1.6$ ,  $y_1 = 0.1$ 으로 구해졌다.

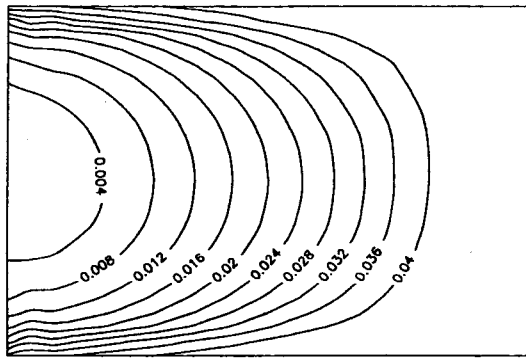


Fig. 6. Contour plot of the predicted conversion distribution for the RSL-1895 epoxy resin system at the end of mold filling in ARTM process.

ARTM 공정의 열전달 과정을 묘사하는 비정상상태의 에너지 식은 상기의 경화반응 모델식과 결합되어 섬유 고체상과 수지 액체상이 서로 국부적인 열적 평형상태를 유지하고 있다는 가정하에서 유한차분법(두께방향) 및 유한요소법(평면방향)을 동시에 이용한 수치모사 방법으로 풀 수 있었으며, 그 결과 한 요소에서의 온도 및 경화도 분포는 각 절점에서 계산된 값을 선형 보간(linear interpolation)함으로써 얻어졌다.

Fig. 6은 수지가 금형내에 완전히 채워졌을 때 수치모사로부터 예측된 경화도 등고선을 나타낸 것으로서, 입구에 근접한 영역에서는 원 형태의 분포곡선을 보이나, 입구에서 멀어질수록 축방향과 횡방향의 수지 유동속도의 차이로 인하여 등고선은 유동방향으로 길게 신장되었다. 즉, 금형내에서의 수지 속도 성분 중에서 횡방향의 속도성분이 축방향의 속도성분에 비해 매우 작기 때문에 입구로부터 새로 주입되는 수지는 수지 본체 흐름방향으로 우선적으로 혼합하려는 현상에 기인한 것이라고 볼 수 있다. 수지 주입 후 880초 경과하여 충전이 완료된 시점에서 최대 경화도는 4%로 예측되었는데, 경화도에 대한 이러한 수치를 근거로 수지는 충전과정 중 낮은 점도를 유지할 것으로 판단할 수 있었다.

본 ARTM 공정에서는 수지충전이 완료된 후에 수지로 함침된 예비성형체가 균형을 과정을 경험할 수 있도록 하기 위하여 특별한 두께 조절 spacer(smart spacer)를 필요로 하였다. Smart spacer의 역할은 충전단계에서 금형의 상부와 하부 평판사이의 두께를 적절히 유지하여 예비성형체내의 기공의 공간을 충분히 확보함으로써 원활한 수지충전을 도모하며, 또한 수지 주입이 완료되고 경화단계에서 온도가 증가하게 되면 선택된 spacer 물질의 고유성질에 의존하는 유리전이 혹은 용융 등과 같은 물리적 변환 현상에 의해서 강성이 감소하게 됨에 따라 결국 효과적인 균형 과정을 구현하는데 있다. 경화단계에서는 급속한 발열 경화반응을 억제하고 균일한 수지분포를 갖는 복합재료를 성형하기 위하여 Fig. 7에서와 같이 150 °C에서 30분, 177 °C에서는 2시간 동안 경화온도를 유지하도록 조절된 2단계의 경화사이클을 이용하였다. 압력용기 온도가 충전온도(120 °C)에서부터 첫번째 단계의 경화온도(150 °C)로 승온되는 동안에, 전형적인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 polyetheretherketone(PEEK) 수지는 각각 용융 전이점(140 °C)과 유리 전이점(143 °C)에서 전이 현상을 나타내게 된다. 따라서 ARTM 공정에서 smart spacer로 사용된 PE/PEEK prepreg(ICI Co.)는 가열되는 동안, 특히 경화온도가 150 °C로 유지되는 단계에서는 외부하중에 저항하는 강성을 잃게 되어 금형의 상부 평판이 아래방향으로 용이하게 이동할 것으로 생각된다. 균형 압력은 이와 같은 금형 평판의 미소한 이동에 의해서도 본질적으로 비압축성 물질인 수지와 섬유로 구성된 예비성형체내에서 효과

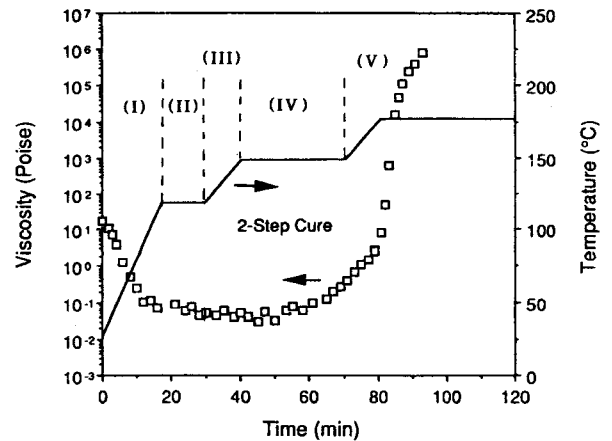


Fig. 7. ARTM cure cycle and corresponding viscosity profile of RSL-1895 epoxy resin system.

적으로 발달되어 종래의 프리프레그압력용기 공정에서와 같이 조절된 압력용기의 압력으로 균형 효과를 유도할 수 있었다.

Fig. 7은 ARTM 공정 실험을 위해 선택된 공정사이클로서, 각 공정단계에서 설정되는 온도조건과 그에 대응되는 온도변화에 따라 측정된 점도 변화를 나타내고 있다. 단계 I에서는 충전단계에서의 가공생성을 최소화하기 위해 수지 주입전에 금형과 예비성형체를 가열하고 또한 진공압력을 섬유직조망 주위에 고정된 string breather를 통해 연결함으로써 금형내부를 진공상태로 하였다. 금형온도가 120 °C에 도달하게 되면, 수지는 충전단계인 단계 II에서 진공압력에 의해 금형에 주입되었으며 880초의 충전시간동안 원활한 수지 충전 및 함침을 위해서 금형의 온도를 120 °C로 유지하였다. 단계 III은 2.78 °C/min의 승온속도로 첫번째 경화온도인 150 °C까지 가열되고 85 psig의 압력용기의 압력이 적용되는 단계로서, 가열되는 동안 smart spacer의 물리적 변화로 인하여 미경화된 예비성형체에서 균형 과정이 시작되는 단계로 볼 수 있다. 충전 단계에서부터 금형의 온도가 150 °C로 일정하게 유지되는 단계 IV까지 수지는 1.0 poise 이하의 낮은 점도를 유지하나 경화온도가 177 °C인 단계 V에서는 반응속도 증가에 따라 점도가 급속하게 증가하면서 경화반응을 완료하게 된다. 따라서 낮은 점도의 수지내에 존재하는 기공은 높은 점도의 수지 경우보다 외부 압력용기의 압력에 의해서 축소, 또는 이동되어 소멸될 가능성이 매우 높기 때문에 단계 IV에서 최대의 균형 효과를 나타낼 것으로 생각된다.

24장의 탄소섬유직조와 에폭시 수지로 구성된 적층체가 ARTM 공정에서 경화될 때 두께의 중간 지점에서 측정된 온도변화와 수치모사에 예측한 결과를 Fig. 8에 비교하였다. 본 실험에서 사용된 적층체의 두께는 0.48 cm로서 압력용기 공정에서 이용되는 프리프레그 적층체의 두께에 비해 매우 얇기 때문에, 복합재료 경화공정에서 흔히 발견되는 발열반응에 따른 peak 거동 현상은 나타나지 않았다.

Fig. 9는 서로 다른 공정조건에서 성형된 평직탄소섬유/에폭시 복합재료의 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 균형 과정이 없는 종래의 RTM 공정에서와 같이 금형의 두께를 일정하게 고정된 상태에서 수지를 주입하여 경화시킨 성형품의 단면을 Fig. 9(a)에서 보여주고 있다. 직조층내 영역에서는 초기 수지 주입전에 부여된 진공조건에 의해서 함침이 잘 이루어짐으로써 기공이 생성되지 않은 반면에, 평직섬유의 fill 방향과 warp 방향의 섬유다발이 서로 교차하는 직조층간 영역에서는 공기에 의해 생성된 기공을 발견할 수 있었다. 이는 저압의 진공압력에 의해 수지가 충전될 경우, 0° 방향(fill 방향)과 이에 수직인 90° 방향(warp 방향)의 수지진전속도 차이

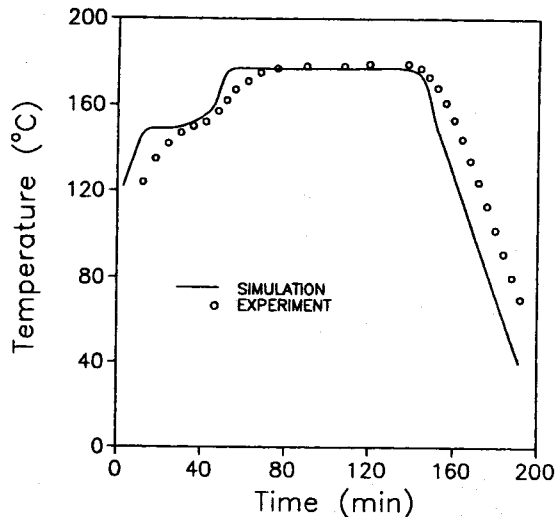


Fig. 8. Comparison of temperature profile measured at the middle of 24 ply laminate with predictions by simulation during ARTM cure process.

에 기인한 것이라고 볼 수 있다. 그러나 ARTM 공정에서 굳힘 압력이 적용될 경우에는 Fig. 9(b)에서처럼 직조층내 뿐만 아니라 직조층간 영역에서도 기공은 존재하지 않은 것으로 나타났다. 이는 ARTM에서의 압력용기의 압력이 수지와 섬유에 효과적으로 전달되어 잡힌 공기가 압축되면서 짜내어지거나 용해됨으로써 기공이 제거되었기 때문으로 사료된다. 또한 ARTM 공정에서 과량의 수지를 흡수하여 최종 성형품의 수지함량을 조절하기 위해 압력용기 공정에서 자주 사용되는 수지함량 조절재(bleeder)의 영향을 고찰하기 위하여 금형의 수지 주입구 반대편에 수지함량 조절재를 고정시킨 상태에서 85 psig의 압력용기의 압력을 가하여 복합재료를 성형하였다. Fig. 9(c)는 이러한 조건하에서 성형된 복합재료의 단면으로 섬유직조층 사이에 길고 가느다란 기공들이 생성되었음을 알 수 있다. 이러한 기공의 발생 원인으로는 압력용기의 압력이 예비성형체의 굳힘 과정에 이용된 것이 아니라 단지 함침된 수지를 짜내어서 수지함량 조절재로 흡수되는데 이용된 결과라고 생각된다. 광학현미경으로 관찰한 이상의 결과로부터, 기존의 RTM 공정을 개선한 ARTM 공정에서 기공의 생성을 최소화하여 고성능 성형품을 얻기 위해서는 경화반응시 압력용기의 압력의 적용뿐만 아니라 그러한 압력을 예비성형체로 효과적으로 전달하여 최대의 굳힘 효과를 구현하기 위한 공정변수의 설계도 중요하게 고려되어야 한다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 서로 다른 공정조건에서 성형된 복합재료에 대하여 기공의 생성 정도를 C-scan을 이용하여 관찰한 결과이다. 약한 음파 신호가 투과될 때는 빨강 혹은 검은 색상의 출력으로 나타나고, 반면에 음파 감쇠가 미소하게 발생되어 강한 음파 신호가 투과될 때에는 노랑 혹은 옅은 파랑 색상의 출력 형태로 나타난다. 따라서 성형체 내부의 기공 생성의 정도 및 위치는 밝은 색상의 배경에서 나타나는 어두운 색상으로 확인할 수 있다. Fig. 10(a), (b)로부터, ARTM 공정의 성형품에 비해 기존의 RTM 공정에 의해 제조된 성형품에서 다량의 기공들이 균일하게 분포되었음을 확인할 수 있었다. ARTM 성형품에 대하여 광학현미경으로 이미 관찰된 바와 같이, 성형품의 전체적인 기공분포를 보여주는 C-scan 분석 결과에 의해서도 기공은 거의 생성되지 않은 것으로 관찰되어졌는데, 이는 압력용기의 압력이 효과적으로 성형체 내부로 전달되어 굳힘 압력이 유도되기 위하여 본 연구에서 사용된 smart spacer가 그 기능을 충분히 발휘하였음을 입증한 결과이기도 하다. 개선된 RTM 공정 조건을 이용할 경우

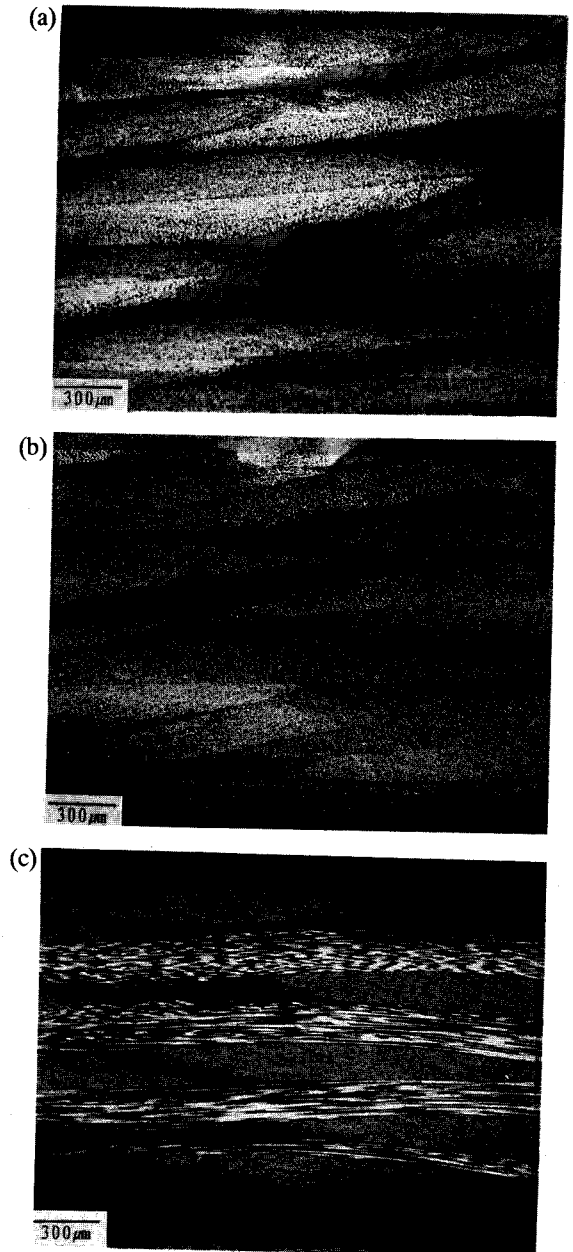


Fig. 9. Microscopic cross-section of the laminate produced by (a) conventional RTM, (b) ARTM, and (c) ARTM with excessive bleeding.

Fig. 10(a)에서의 성형품내의 기공함량은 어느 정도 감소될 수 있으나, 기존의 RTM 공법으로는 기공에 의한 결함 부분이 거의 존재하지 않는, 혹은 고함량의 섬유를 함유하는 복합재료를 제조하는데에는 한계가 있을 것으로 사료된다. Fig. 10(c)는 ARTM 공정에서 수지함량 조절재를 사용하였을 경우, 함침된 수지는 굳힘 현상이 일어나지 않고 단지 짜내어져 수지함량 조절재에 흡수됨으로써 전체 성형품내에서 미함침된 부분이 수지함량 조절재가 놓인 출구 쪽으로 넓게 발생되었음을 보여주고 있다. Fig. 10(d)는 10 psig의 압력으로 수지를 주입하여 경화시킨 성형품에 대한 C-scan 결과로서, Fig. 10(b)와 비교하면 진공압력에 의해 주입하였을 경우보다 더욱 많은 기공을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 원인으로는 초기에 수지 양의 압력 상태로 금형내부에 주입될 때에는 수지내에 갇힌 기공은 그 내부압력이 양의 압력으로서 진공 압력 상태로 주입된 경우보

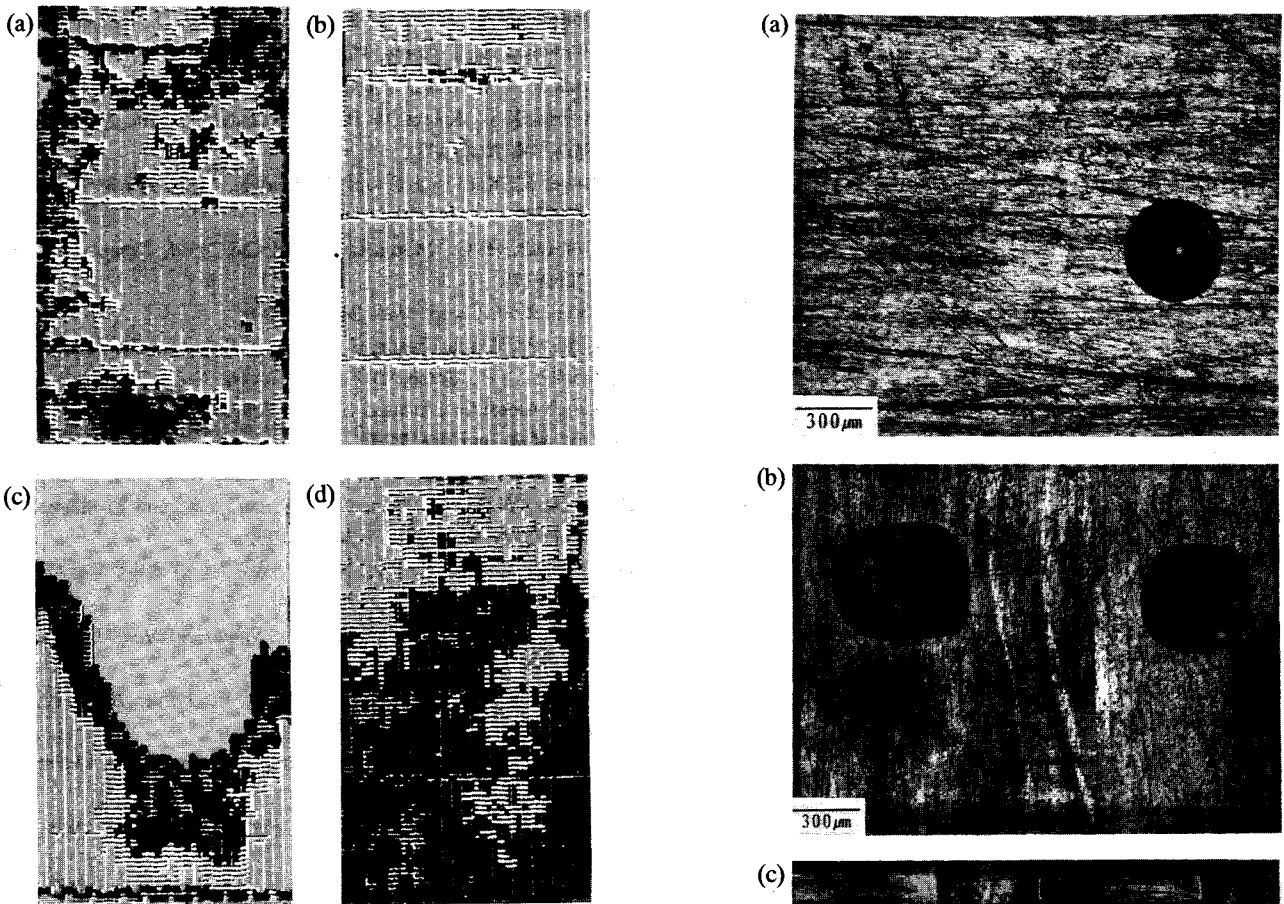


Fig. 10. C-scanning result of the laminate produced by (a) conventional RTM, (b) ARTM, (c) ARTM with excessive bleeding, and (d) ARTM with positive injection pressure.

다 상대적으로 높은 압력을 유지하고 있어서, 균형 단계에서 외부압력을 받아도 기공이 제거되거나 그 크기가 축소되기가 매우 어렵기 때문이라고 사료된다.

마지막으로 금형 표면상태의 조건이 ARTM 성형품의 표면 구조에 미치는 영향을 광학현미경을 이용하여 고찰하였다. Fig. 11(a)에서처럼 금속 재료의 금형표면이 표면형질재로 이용될 때에는 미세한 원형 기공들이 성형품 표면에 불규칙적으로 발생되었으며, 반면에 polyimide film(Kepton)을 이형필름과 표면형질재로 사용한 경우에는 Fig. 11(b)에서와 같이 미세한 사각형상의 기공들이 fill 방향과 warp 방향의 섬유다발이 교차하는 위치에서 관찰되어졌다. 이상의 결과로부터 섬유 다발이 교차하는 틈새 영역에서는 수지로 채워지기가 매우 어려우며, 발생하는 기공의 형상 및 정도는 수지와 표면형질재 물질의 계면장력에 따라서 결정되는 것으로 추정된다. Fig. 11(c)는 teflon-coated fiber-glass film(Release Ease 234 TFP, Airtech Int. Inc.)을 사용한 경우 기공이 발생되지 않은 성형품의 표면 상태를 보여주고 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 기존의 RTM 공정을 개선하여 기공생성을 최소화하고 고섬유 부피함량의 복합재료를 성형하기 위하여 고압용기를 이용한 새로운 ARTM 공정 시스템을 개발하였다.

PE/PEEK 프리프레그로 이루어진 smart spacer를 이용하여, 수지

Fig. 11. Micrograph of the cured laminate surface when (a) metal mold surface, (b) polyimide film, and (c) teflon-coated fiber glass film, were used as surface former.

충전단계에서는 금형 평판사이의 두께를 적절히 유지함으로써 수지가 원활하게 충전될 수 있도록 하였고, 경화단계에서는 spacer 물질의 온도증가에 따른 물리적 변환현상에 의해서 강성이 감소하게 됨에 따라 고압용기에 의한 외부압력으로 균형 효과를 구현할 수 있었다. 복합재료내의 기공을 효과적으로 제거해 주기 위해서는 수지함량 조절재의 미적용 상태에서 수지로 함침된 예비성형체에 균형 압력을 적용하고 초기에 금형내부를 적절한 진공상태로 해줌으로써 가능하다는 것을 밝힐 수 있었으며, 그 결과  $55 \pm 2\%$ 의 고섬유 부피함량을 갖는 탄소섬유/에폭시 복합재료를 성형할 수 있었다.

서로 다른 여러 섬유직조망에 대한 등방성 및 비등방성 투과성 계수는 유동선단의 반경방향의 진전면을 관찰한 유동 가시화 실험을 통하여 정량적으로 결정되었다. 또한 측정된 투과성 계수는 유한요소/관할부피 방법을 도입한 수치모사에 이용되어 ARTM 공정의 충전단계에서의 유동선단과 탄소섬유/에폭시계의 경화도를 예측할 수

있었다.

## 사용기호

- A : pre-exponential factor  
 $a_s$  : coefficient in shape function  
 E : activation energy  
 $\underline{K}$  : permeability tensor  
 $K_1$  : permeability in the principal direction 1  
 $K_2$  : permeability in the principal direction 2  
 m : order of reaction  
 n : order of reaction  
 P : pressure  
 T : temperature  
 t : time  
 $\underline{v}$  : velocity vector  
 $y_i$  : weighting factor

## 그리스 문자

- $\alpha$  : degree of cure  
 $\delta$  : degree of anisotropy  
 $\mu$  : viscosity of the fluid  
 $\Psi_i$  : shape function in triangular element

## 참고문헌

1. Mallick, P. K.: "Fiber-Reinforced Composites", Marcel Dekker, Inc., N. Y.(1988).

2. Gutowski, T. G., Cai, G., Bauer, S., Boucher, D., Kingery, J. and Winwman, S.: *J. Comp. Mat.*, **21**, 650(1987).
3. Lam, R. C. and Kardos, J. L.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1064(1991).
4. Adams, K. L., Russel, W. B. and Rebenfeld, L.: *Int. J. Multiphase Flow*, **14**, 203(1988).
5. Dave, R., Kardos, J. C. and Dudukovic, M. P.: *Polym. Comp.*, **8**, 29(1987).
6. Gutowski, T. G., Morigaki, T. and Cai, Z.: *J. Comp. Mat.*, **21**, 172(1987).
7. Dave, R.: *J. Comp. Mat.*, **24**, 22(1990).
8. Chan, A. W. and Hwang, S. T.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1149(1991).
9. Coulter, J. P., Smith, B. F. and Guceri, S. I.: Proc. 2nd Tech. Conf. American Chemical Society, 209(1987).
10. Um, M. K. and Lee, W. I.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 765(1991).
11. Bruschke, M. V. and Advani, S. G.: *Polym. Comp.*, **11**, 398(1990).
12. Stabler, W. R., Tatterson, G. B., Sadler, R. L. and Ei-Shiekh, A. H. M.: *SAMPE Quarterly*, **23**, 38(1992).
13. 황현기, 김영록, 이재원, 류요한, 정문조: 한국복합재료학회지, **7**, 24(1994)
14. Baligar, B. R. and Patankar, S. V.: *Numerical Heat Transfer*, **3**, 393(1980).
15. Tadmor, Z., Broyer, E. and Gutfinger, C.: *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 660(1974).
16. Broyer, E., Gutfinger, C. and Tadmor, Z.: *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 423(1975).
17. Nam, J. D. and Seferis, J. C.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **29**, 601(1991).
18. Nam, J. D. and Seferis, J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1555(1993).