

고기능성 복합재료의 제조와 그 특성평가에 관한 연구

김 윤 해*

A Study on the Processing of High Functional Composites and the Evaluation of Its Characteristics

Y.H. Kim

Key Words : Continuous fiber(연속섬유), Pot life(가사수명), Void(기공), NOL ring test(늘링 시험), High functional composites(고기능성 복합재료), Fiber volume fraction (섬유체적함유율)

목 차

I. 서 론

II. 실험장치, 재료 및 방법

III. 고기능성 복합재료의 성형

IV. 실험결과 및 고찰

V. 결 론

<참 고 문 헌>

Abstract

Filament winding method is widely used for composite fabrications using low viscosity liquid formation and processing asymmetrical structures of pressure vessel, pipe, rocket motor case etc. The filament winding method is affected by several parameters such as pot life of process time, viscosity of resin, filament winding temperature and schedules, curing condition, post curing condition of resin. The degree of resin impregnation and void contents was measured by tension.

To develop high functional composite materials the rotation(5, 10, 15, 20, 30rpm) was controlled by D.C motor. And the wiper to give proper tension was equipped between

* 정회원, 한국해양대학교 재료공학과

strand and resin bath. The resin is hooked by the design wiper and the viscosity of resin was measured by viscometer. The adequate cure schedule was found by DSC. NOL ring test is carried to investigate the basic physical properties such as stress analysis, design technology of structure of winding.

1. 서론

복합재료는 성분이나 형태가 다른 두 가지 이상의 소재가 거시적(Macroscopic)으로 혼합되어 각각이 가진 물성의 장점을 살린 새로운 재료를 의미한다. 혼합된 재료는 주로 하중을 감당하는 보강재와 결합하여 하중을 보강재에 잘 전달하고 외부로부터 보강재로 나쁜 영향을 줄여주는 기지재료로 구별된다. 이러한 복합재료의 장점으로는 고강도, 고강성도, 내환경성이 좋으며 재료의 기계적 물리적 성질에 방향성이 있어서 부품의 하중 및 기타 상황에 따른 실제 적용의 효율화가 가능하며 부품의 일체화도 용이한 점등이 장점이고, 생산공정의 자동화 및 수작업이 많아서 품질관리가 어려우며 생산 단가가 높고 사용되는 재료의 종류가 많으며 상대적으로 단기간에 새로운 재료의 출현이 가능하므로 재료 및 성형공정의 자료축적이 용이하지 않다. 이방성을 고려한 제품의 최적설계 또한 쉽지 않다는 것이 단점이다. 기지재료에 보강재료를 보강한 복합재료는 우수한 비강도 및 비탄성률, 내피로와 내충격 특성을 가지기 때문에 항공기, 자동차, 스포츠·레저용품등 여러산업 분야에 활용되고 있다.

본 연구에서는 필라멘트 와인딩의 성형기술 개발을 위한 요소기술을 확보하기 위해 제조시 수반되는 여러가지 문제점 및 보완대책을 강구하여 특성이 아주 우수한 고기능성 복합재료를 개발함과 동시에 그 특성평가를 목적으로 한다.

II. 실험장치, 재료 및 방법

1. 실험장치

Fig. 1은 필라멘트 와인딩 장치의 구성을 나타낸 것으로 크게 본체(main body)와 제어반으로 되어 있고, 고온 수지로 와인딩한 제품을 경화하기 위한 경화오븐과 성형품을 빼내기 위한 탈형기로 구성되어 있다. 일반적으로 필라멘트 와인딩방법에는 습식법, 건식법, 함침식의 3종류로 대별되고, 가장 널리 사용되는 것은 함침식 와인딩이며, 사용재료의 가격이 싸고 수지 혼합장비를 갖고 있는 사용자나 생산자들이 다른 제품을 생산할 때 각 제품의 특성에 맞도록 수지 혼합을 선택할 수 있는 장점이 있다.

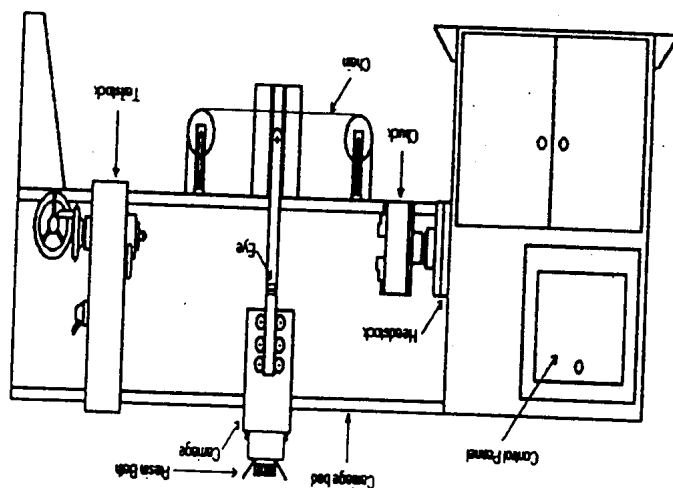


Fig. 1 Filament Winding Machine

2. 실험재료

본 실험에서는 고성능 복합재료의 특성과 설계조건에 맞추어 강도와 탄성률이 비교적 양호한 (주)태광산업의 TZ-307 탄소섬유와 (주)오웬스 코어링(미국)사의 유리섬유인 S-2Glass 로빙(roving)을 사용하였으며, 그 특성은 Table 1 및 2에 나타내었다.

Table 1 Properties of Carbon Fiber

Density(g/cm ³)	1.8
Tensile Strength(MPa)	3724
Tensile Modulus(GPa)	245
Ultimate Strain(%,72°F)	1.5

Table 2 Properties of S-2 Glass Fiber

Density(g/cm ³)	2.49
Tensile Strength(MPa)	45818
Tensile Modulus(GPa)	86.81
Ultimate Strain(%,72°F)	5.4

필라멘트 와인딩시 수지의 함침이 잘 되도록 하기 위해서는 수지의 취급상 필요한 몇가지의 조건이 필요한 데, 그 필수요건으로서 점도가 저점성이어야 하며, 가사수명(pot life)이 가능한 것이 좋지만, 일반적으로 6시간 이상이 되어야 하며, 유동성이 적어야 한다. 복합재료에서의 수지 특성중 중요한 것 중의 하나는 보강섬유와의 접착강도이다. 현재 국내에서 선보이고 있는 Epoxy의 종류만 해도 수 없이 많기 때문에 본 실험의 제작조건을 고려하여 저점성, 좋은 함침성(젖음성), 저탄성도, 가사수명이 긴 Epoxy를 선택하였는 데, 이것은 저온의 경화와 고온용이면서도 연신율이 커서 충격에도 양호한 특성을 갖고 있는 것으로서, IPCO National(주)의 2447A(Resin)과 2347B(Hardener)을 선택하였다. 그 수지와 경화제의 특성은 Table 3, 혼합시의 특성은 Table 4에 나타내었다.

Table 3 Properties of 2447A and 2347B

	2447A	2347B
General Type	Novolac Resin	Heterocyclic Material
Viscosity77°F(cps)	3000±500	50±10
Weight per Gallon	9.75±0.05	8.75±0.15
Specific Gravity	1.171±0.02	1.05±0.02

Table 4 Properties of Mixed 2447A and 2347B

	2447A/2347B
Mixing Ratio(by weight)	100/7.5
Mixed Viscosity(77°F)cps	1,500±100
Pot Life 100gm(hours)	6
Gel Time 100gm(hours)	24
Gel Time 100gm(min)	20
Tg(°F)	437
Shrinkage(in/in)	0.013
Permissive Operational Temp.(°F)	350

2.3 실험방법

Filament Winding 기계에 Mandrel과 Liner를 장착하고, Fig. 2의 Filament Winding의 흐름도에 의해 Winding을 하였다.

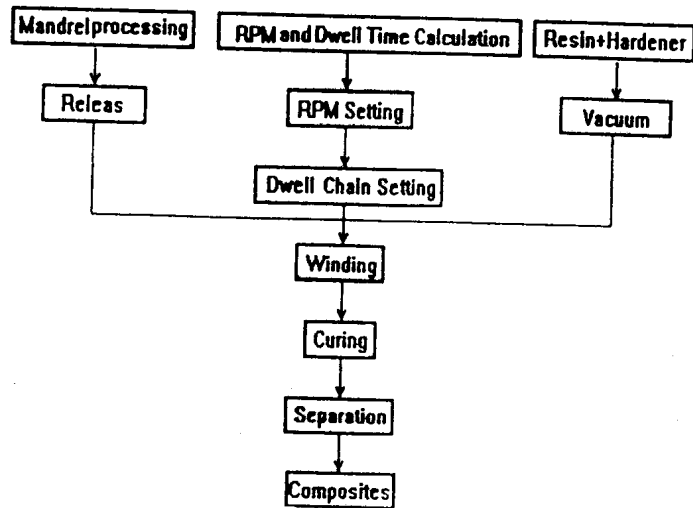


Fig. 2 Process of Filament Winding

복합재료의 성형시 각도는 각도 조절을 위한 스펀들과 왕복대의 RPM계산 및 도움(Dome) 부분의 와인딩을 위한 지체시간(Dwell Time)계산을 행한 후, 맨드렐양끝의 도움부분에서의 와인딩시 보강섬유의 미끄러짐과 장력 감소를 방지하기 위해 왕복대에 붙여 있는 아이(Eye)를 맨드렐 끝부분에서 정지시켜 와인딩섬유가 도움부분을 미끄러지지 않고 지나가도록 했다. 표면이 골고루 잘 연삭된 맨드렐을 탈형시 보다 용이하게 하기 위해서 Wax형 이형제로 균일하게 표면처리한 다음 경화오븐에 넣어 100℃정도의 온도에서 경화시켰다. 이렇게 처리된 맨드렐은 필라멘트 와인딩 기계의 척과 지지축에 평행하게 장착하고 아이와 맨드렐사이의 간격은 6~7mm 정도로 하여 고정시켰다. 성형하기 위해서 수지의 주재와 경화제를 일정한 비율로 혼합하여 교반기로 약10분 정도로 작동시키고 내부에 존재하는 기포를 제거하기 위해 진공챔버에 넣어 탈포처리를 하였고, 이때 너무 오래동안 젖거나 또는 진공Chamber내에서 장시간 두게 되면 성형을 시작하기 전에 이미 경화가 될 우려가 있으므로 진공챔버내에서 진공을 걸어줄때는 25~27mmHg정도의 진공으로 하여 혼합시켰다. 모든 성형 준비가 완료된후 스펀들과 왕복대의 RPM을 입력한 다음, 와인딩각도는 맨드렐축의 반경과 맨드렐의 반경으로 구하여진다. 와인딩섬유는투우(Tow)의 폭을 조절하였으며, 섬유의 장력은 감는 부분에 따라서 적절하게 되도록 조절하여 성형하였다.

맨드렐 양끝에서의 지체시 섬유의 장력이 감소함으로 인해 섬유의 처침이 생기므로 무게를 대응하여 리와인딩을 하였고, 또한 스프랜드사이에 스프링(Spring)을 끼워서 마찰력을 이용하여 섬유가 갑자기 풀려나오는 것을 방지하여 사용하였다.

경화시 수지의 흘러내림에 의한 수지의 불규일 분포를 방지하기 위해 오븐내부에 있는 회전축에 맨드렐을 장착하여 회전시키면서 경화시켰다. 경화가 완전히 된 복합재료는 맨드렐로부터 탈형시 경화된 제품이 손상이 가지 않도록 서서히 하였다.

Ⅲ. 고기능성 복합재료의 성형

Fig. 3 및 4에 CNG(Compressed Natural Gas)용기 및 튜브맨드렐의 형상 및 치수를 나타내었다. 성형과정에서 맨드렐을 튜브에 끼워 넣었는데, 그 이유는 탈형이 용이하도록 하기 위한 것이다.

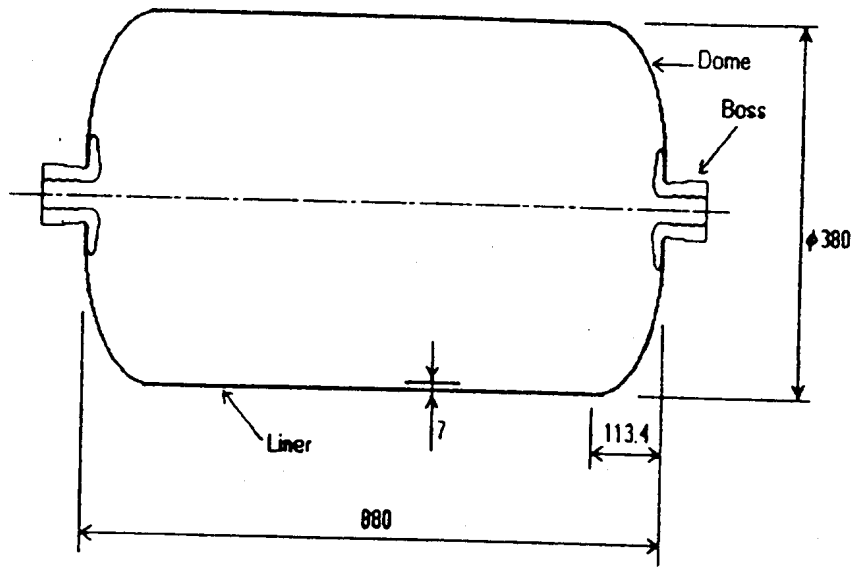


Fig. 3 Design of CNG Liner

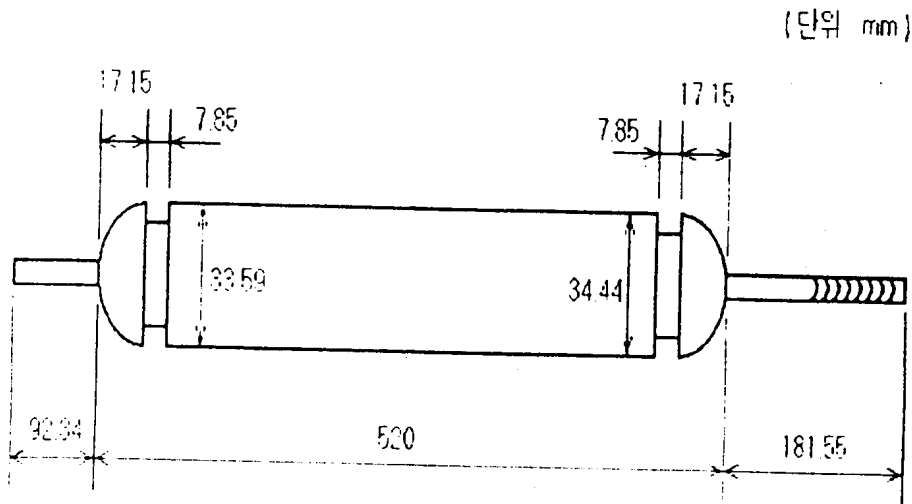


Fig. 4 Design of Tube Mandrel

IV. 실험결과 및 고찰

1. NOL Ring 시험

필라멘트 와인딩구조물의 응력해석 및 구조 설계시 필요한 기본 물성치를 구하기 위해서 NOL(Naval Ordnance Laboratory) Ring 시험을 사용하였다. 시편의 규격은 ASTM 2290에 근거하였고, 시편의 크기는 내부직경 146mm., 두께는 1.0~2.0mm, 폭은 6.35mm이다.

맨드릴을 충분히 이형처리하여 필라멘트 와인딩 기계에 장착하여 시편의 두께가 약1.5mm정도 되도록 와인딩을 하였다. 섬유는 300g으로 하였다. 와인딩을 끝낸 후 경화오븐에 넣고 정해진 Cure Cycle로 경화시킨 다음 탈형시켜 시험편을 만들었다. 놀링(NOL Ring)의 인장강도, 인장강성도를 측정하기 위하여 Fig. 5와 같이 스플릿 디스크(Split Disk) 형 인장시험치구에 제작한 놀링을 부착하여 인장 시험기에 장착한 다음, 크로스헤드 속도를 0.2mm/min로 인장 시험을 하였다. 이때, 스트레인 게이지를 놀링시편 양단 중앙에 부착하여 하중과 Strain관계를 살펴 보았다. 사용된 시험장비로서는 인장시험기(Amsler Universal Testing Machine), X-Y Recorder(Hewlett Packcaro 7046 A), Strain Amp(Kyowa Dynamic Strain Amp. DPM 110A), Strain Gauge (Kyowa Strain Gage KFC -S -C1) 등 이다. Fig. 6은 시편의 재료인 S-2 Glass/Epoxy의 하중-변위 곡선인 데, 파괴강도의 약 70%정도에서 선형도가 벗어남을 알 수 있었다. 놀링시편의 필라멘트 와인딩 시작 지점과 끝 지점에서 섬유가 끊어져 있는 상태이므로 이 부분이 매우 취약하며, 마지막의 매듭이 파괴강도의 저하원인이 되었다. 인장강도 및 강성도의 측정 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5 Results of NOL Ring Test

Specimen	Properties	Tensile Strength(MPa)	Tensile Modulus(GPa)
	NOL Ring Specimen		1.540

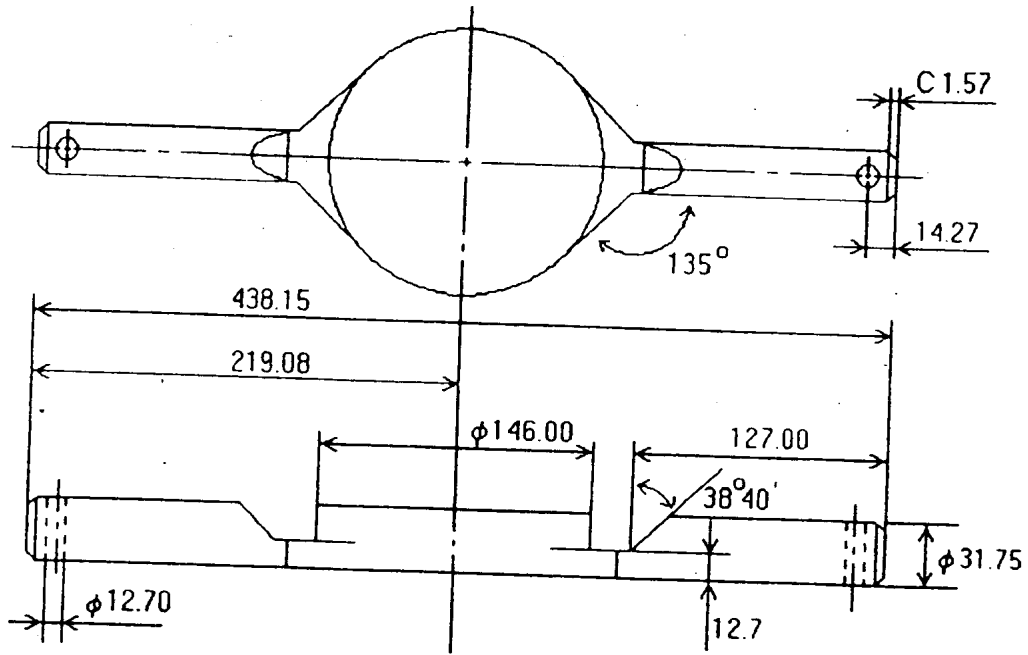


Fig. 5 NOL Ring Zig

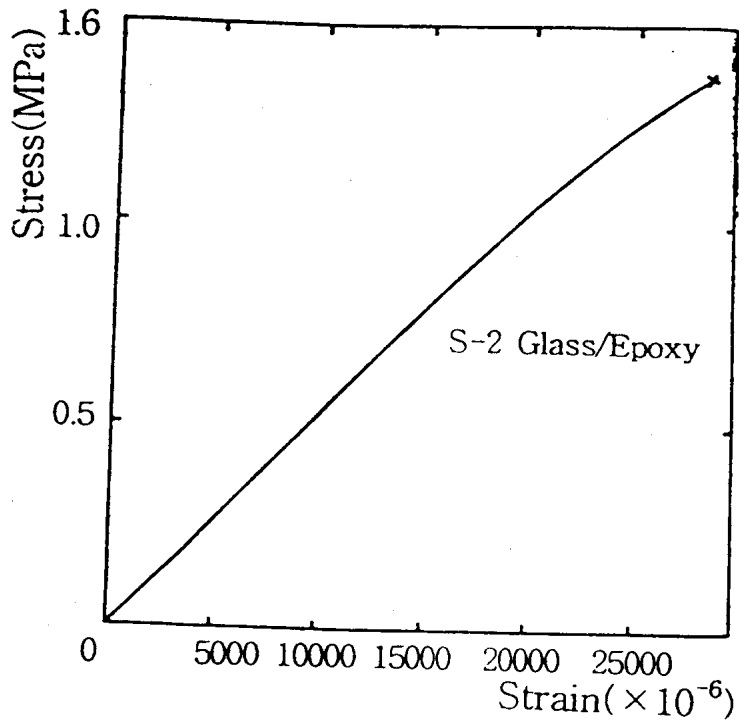


Fig. 6 Stress-Strain Curve

2. 사용시편(LLDPE)의 DSC조사

고분자 물질의 용융온도는 매우 중요한 의미를 갖는다. 이 온도는 가공한 온도이며 동시에 플라스틱 제품의 사용 상한온도이기도 하다. 결정성 고분자 분석시 매우 중요한 변수 중 하나는 결정이다. 이것은 결정이 고분자 물성에 지대한 영향을 미치기 때문이다. 또한 결정이 주도하는 재결정화 과정은 고분자가공에 있어서 사출성형의 주기, 성형물의 치수변화, 기계적, 물리적 성질 등에 큰 영향을 미치는 요인이 된다. 고분자 결정의 용융은 결정의 크기에 분포가 있을 뿐 아니라 결정의 결합에도 차이가 있기 때문에 일반 유기물과 같은 좁은 온도 범위에서는 용융되지 않고 비교적 넓은 온도 범위에서 용융된다. 폴리에틸렌은 결정성 고분자로서 열을 가하면 용융현상이 생긴다. LLDPE(Low Density Polyethylene)는 DSC에 의해 융점이나 결정화도를 조사할 수 있다. Fig. 7은 LLDPE의 융점을 보여주고 있으며 결정화도를 재는 방법을 나

타내고 있다. 용융온도는 $126 \pm 1^\circ\text{C}$ 이다(용융이 끝나는 지점). 결정화도는 $\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*}$ 로 나타낼

수 있으며, 여기서 ΔH_f^* 는 LLDPE가 100%결정화 되었을 때의 용융열로 알려져 있다. ΔH_f 는 실험한 LLDPE의 용융열이다. Table 6은 폴리에틸렌의 분류와 융점을 나타낸다. 라이너(Liner)의 경화온도를 융점이상으로 올리는 경우에는 라이너를 손상시키므로 적정온도 이하에서 경화하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

Table 6 Classifications of Polyethy lene

	Density(g/cm ³)	Melting Point
VLDPE(very low density polyethy lene)	0.910 ↓	
LDPE(low density polyethy lene)	0.910~0.925	115℃
MDPE(medium density polyethy lene)	0.926~0.940	
HDPE(high density polyethy lene)	0.941 ↑	135℃

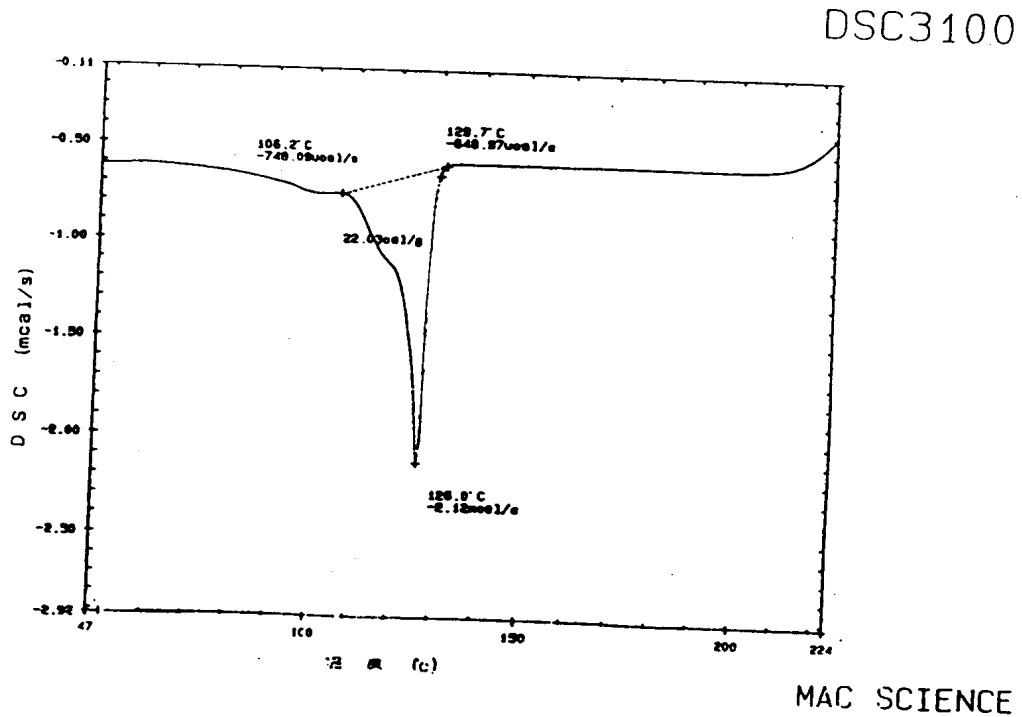


Fig. 7 Melting Point of LLDPE by DSC Systems

3. 내압시험(Burst Test)

하중전단 폴리에틸렌 라이너(PE Liner)를 사용한 복합재료 압력용기의 경우에는 내압에 의해 하중의 일부를 폴리에틸렌 라이너가 담당하기 때문에 폴리에틸렌 라이너의 내압강도가 중요한 변수로 작용한다. 내압시험의 목적으로는 누설측정가능, 파괴의 원인 분석가능, 적층순서, 각도, 설계의 보완 및 개선가능, 파괴압력의 측정가능 등을 들 수 있다. 이 실험에서는 폴리에틸렌 라이너와 엔지니어링 플라스틱인 복합재료로 어느정도의 내압에 견디는지를 알아보았다. Table 7에 내압시험을 한 후의 결과를 나타내었다.

Table 7 Results of Burst Test

Condition	PE Line	CNG Liner
Burst test	14kg/cm ²	200kg/cm ²
Failure part	nozzle part	Cylinder

4. 섬유 체적함유율(Fiber Volume Fraction) 평가

섬유의 체적비를 구하는 방법에는 두가지가 있는데, 첫번째 방법은 용제를 이용하여 기지재료를 녹여서 체적비를 구하는 방법이고, 두번째 방법은 복합재료의 밀도만 측정하여 이미 알고 있는 섬유와 기지재료의 밀도로 체적비를 계산하는 방법이다. 본 측정에서는 이미지 애널리저(Image Analyser)를 이용하였다.

이미지 애널리저로 측정한 성형품의 섬유체적함유율에 대한 측정 결과치는 Table 8-9에 나타내었다.

Table 8 Fiber Volume Fraction of CNG Vessel

Condition Specimen	Winding Method	Results
CNG	Hoop + Helical	53.79%

Table 9 Fiber Volume Fraction of Specimens

Specimen NO.	Winding Method	Results	Specimen NO.	Winding Method	Results
1	Hoop	51.77%	14	Hoop	55.48%
2	Hoop	50.38%	15	Hoop	55.16%
3	Hoop	45.63%	16	Hoop	53.59%
4	Hoop	39.41%	17	Hoop	56.09%
5	Hoop	53.32%	18	Hoop	56.88%
6	Hoop	53.78%	19	Hoop	57.93%
7	Hoop	50.27%	20	Hoop	58.78%
8	Hoop	47.72%	21	Hoop	59.91%
9	Hoop	55.10%	22	Hoop	56.42%
10	Hoop	54.68%	23	Hoop	57.94%
11	Hoop	53.58%	24	Hoop	58.23%
12	Hoop	54.27%	25	Hoop	59.48%
13	Hoop	55.83%	26	Hoop	61.27%

V. 결 론

1. Filament Winding에서 기공함량은 일반적인 프리프레그(Prepreg)적층판보다 훨씬 많은데, 이러한 높은 기공함량은 낮은 변형에서도 수지에 균열이 생기는 요인으로서 작용 하므로 와인딩할 때 수지내의 기포를 최대한 줄이고, 섬유기공을 없애는 것이 우선적으로 해결되어야 할 문제이었기에 성형시 장력을 부가함으로써 적정한 수지의 함침이 이루어진 복합재료의 성형이 가능하였다.
2. 섬유체적 함유량(Fiber Volume Fraction), 기공함량 및 섬유와 수지의 접착특성 등을 알아 보기위하여 일정한 장력을 주고, 속도를 변화시켜 가면서 튜브시편을 제작하여 실험을 행한 결과, 수지의 함침은 장력이 500g~1kg이하 부근에서는 섬유함유량, 기공함량이 별차이가 없으나 1.5kg이상에서는 Hoop로 감을 때 함침이 잘되지 않는다는 것을 알았다.
3. 내압시험한 결과 순수한 PE Liner는 14kg/cm²의 압력에서 Nozzle부위가 분리파괴 었고, 제작된 압력용기는 200kg/cm²의 압력에서 실린더부위에서 파괴되어 안정된 파손양식을 보였다.
4. 경화오븐에서 심압대를 회전시키면서 경화하는데 심압대의 감속기가 너무 빠른 배율로 회전 하면 수지가 성형품의 바깥부분으로 몰리는 것을 알수 있었고, 또한 적절한 감속기 비율이 요구 됨을 알수 있었다.

참고 문헌

1. S. T. Peters, W. D. Humphrey, R. F. Foral, Filament Winding Composite Structure Fabrication, 1991.
2. J. I. Kroschwitz, High Performance Polymers and Composites, John Wiley and Sons, Inc., pp.128~163, 1991.
3. "The Epoxy Resin Formulators Training Manual" The Society of the Plastics Industry, Inc.1984.
4. Engineered Materials Handbook ; Composites, ASM International, 1987.
5. P. K. Mallick and S.Newman(Eds), Composite Materials Technology, Process and Properties, Hanser Publishers, Chater 6, 1990.
6. P. K. Mallick, Fiber Reinforced Composites Materials and Design, p351~361
7. D.V.Rosato, C.S.Grove Jr.; Filament Winding, Interscience Publishers, New York, 1962.

8. Renald R.Roser; Computers Remove the Burden of Programming the Filament Winding Machine, Proceedings of 29th National SAMPE Symposium, Reno, Nevada, U.S.A., April 3-5, 1984.
9. M.clean Anderson; W-2 Filament Winding Machine Operation Manual.
10. M.clean Andrson; Equipment for the Reinforced Plastics Industry, Cataloge No. 691.
11. ASME Boiler and Pressure Vessel Code X, Fiber Glass Reinforced Plastic Pressure Vessels
12. R.F.Lark, "Recent Advances in Light Weight, Filament-Wind Composite Pressure Vessel Technology", ASME PVP-PB-021 pp.17-50.
13. R.F.Lark, "Recent Advances in Light Weight, Filament-Winding Composite Pressure Bessel Technology", National Aeronautions and Space Admistration Lewis Research Center Cleveland, Ohio.
14. D.V.Rosato, C.S.Grove, "Filament Winding; Its Development Manufacture, Applications, and Design", John Wiley & Sons Inc. pp216-248.
15. T.T.Chiao, M.a.hAMSTAD ETC., "Filament-Winding Kevlar49/Epoxy Pressure Vessel", NASA CR-134506.
16. 植村益次, 日本複合 材料學會誌, 13.2(1987), pp10-20.
17. 최신복합재료; 전의진 외 3명 교학사
18. EDITH A. TURI, Thermal Characterization of Polymeric Materials
19. Lucky Polymer Techology, "폴리에틸렌의 제조공정, 물성및 용도, 가공, 초정밀도 폴리에틸렌", No.11, Dec. 1989, p10~43
20. Peter C. Powell, Engineering with Polymer, p45~46.