

유리섬유 강화 후판 복합재료의 경화공정 해석

오제훈* · 이대길**

Cure simulation for a thick glass/epoxy laminate

Je Hoon Oh and Dai Gil Lee

Key Words : thick laminates, temperature overshoot, exothermic reaction, consolidation

Abstract

During the curing process of thick glass/epoxy laminates, a substantial amount of temperature lag and overshoot at the center of the laminates is usually experienced due to the large thickness and low thermal conductivity of the glass/epoxy composites. Also, it requires a longer time for full and uniform consolidation. In this work, temperature, degree of cure and consolidation of a 20mm thick unidirectional glass/epoxy laminate were investigated using an experiment and a 3-dimentional numerical analysis considering the exothermic reaction. From the experimental and numerical results, it was found that the experimentally obtained temperature profile agreed well with the numerical one and the cure cycle recommended by the prepreg manufacturer should be modified to prevent a temperature overshoot and to obtain full consolidation.

1. 서론

섬유강화 복합재료는 기존의 금속재료에 비하여 비강성(강성/밀도)과 비강도(강도/밀도) 특성이 우수하기 때문에 첨단 항공산업 뿐만 아니라 선박 및 자동차 산업에 이르기까지 널리 사용되어 왔다 [1]. 최근에는 군사용 또는 항공기의 일차 구조물로서 복합재료를 적용하기 위하여 열가소성 수지를 기지(Matrix)로 하는 섬유강화 후판 복합재료에 대한 관심이 모아지고 있는 실정이다.

일반적으로 고품질 복합재료를 제조하기 위하여 프리프레그 제조회사에서 제공하는 경화사이클을 적용한 오토클레이브 진공백 성형 공정이 많이 사용된다. 그러나, 제조사에서 제공하는 기존 경화사이클은 두께가 얇은 박판 복합재료를 제조하는 경우에는 적절하지만, 후판 복합재료를 기존 경화사이클로 제조하면 복합재료 자체의 낮은 열전도와 내부에서 발생하는 발열반응으로 인하여 복합재료 내부에 온도과승현상이 발생하게 된다. 특히 유리섬유 강화 복합재료의 경우 탄소섬유 강화

복합재료에 비하여 열전도도가 낮기 때문에 온도과승 및 불균일한 경화가 발생할 가능성이 더 커지게 된다. 이러한 온도과승은 기지의 물성저하, 불균일한 경화, 불균일한 압밀 및 과다한 잔류 열응력의 원인이 될 수 있기 때문에, 고품질의 후판 복합재료를 제조하기 위하여 제조시 발생하는 열전달 현상과 레진의 유동을 고려할 필요가 있다.

지금까지 많은 연구자들이 실험과 수치모사를 통하여 후판 복합재료 제조에 관한 연구를 수행하여 왔다 [2-7]. 지금까지의 대부분의 연구는 1 차원 FDM (Finite difference method) 또는 2 차원 FEM (Finite element method) 해석을 통하여 적층판 모델링 한 후, 금형과 진공백 어셈블리 사이의 열저항을 고려하기 위하여 유효 열전달계수 (Effective heat transfer coefficient)를 사용하여 해석을 수행하거나 실험적으로 측정한 적층판 표면 온도를 경계조건으로 사용하여 해석을 수행하였다. 하지만, 유효 열전달계수는 금형 두께, 코울 플레이트의 두께, 테프론 필름 적층수 및 블리더의 양 등과 같은 진공백 어셈블리의 형상과 크기가 변하면 그 값이 달라지기 때문에 유효 열전달 계수를 사용하여 해석을 수행하는 것은 효과적이지 않으며 정확하게 진공백 어셈블리 효과를 모델링 할 수 없다.

* 한국과학기술원 기계공학과

** 정희원, 한국과학기술원 기계공학과

또한, 적층판 표면 온도를 측정하여 경계조건으로 사용하는 경우는 진공백 어셈블리의 형상과 크기가 변하면 적층판 표면온도가 달라지기 때문에 진공백 어셈블리의 형상이 변할 때마다 실험에 의존하여 표면온도를 측정해야 한다는 단점이 있다.

본 연구에서는 20mm 두께의 유리섬유/에폭시 복합재료를 오토클레이브 진공백 성형을 통하여 제작하는 경우에 대하여 실험과 해석을 통하여 복합재료 내부의 온도 및 경화도 분포와 압밀 효과를 파악하였다. 이를 위하여 3 차원 비정상 열전달 유한요소해석을 수행하였고, 열전달 해석으로부터 구한 온도분포를 이용하여 시간에 따른 점도의 변화를 파악하였다. 또한, 3 차원 압밀해석을 통하여 20mm의 두께를 가지는 유리섬유 강화 복합재료에 대하여 압밀에 필요한 시간을 계산하였다.

2. 공정 모델링

2.1 열전달 해석

레진 유동에 의한 대류 열전달 효과는 무시할 수 있으며 경화공정 중에는 섬유와 레진은 항상 같은 온도를 가진다고 가정하면 열전달 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q} \quad (1)$$

$$\dot{q} = \rho H_v \frac{d\alpha}{dt} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_v} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_r = \frac{H_r}{H_v} \frac{d\beta}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \beta^m) (1 - \beta)^n \quad (4)$$

$$k_i = A_i \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (i=1,2) \quad (5)$$

$$m = C_1 \exp(-C_2 T) \quad (6)$$

$$m+n=1.86 \quad (7)$$

$$H_r = D_0 + D_1 T \quad (8)$$

T : 복합재료 내부온도 $\frac{d\alpha}{dt}$: 경화율

\dot{q} : 단위 부피당 내부 열발생량

ρ , c_p , k_i ($i=x,y,z$): 복합재료의 밀도, 비열 및 각 방향의 열전도도

H_v : 동적 주사시 발생하는 총 발열량

$(dQ/dt)_r$: 등온 주사시 발생하는 열발생율

H_r : 등온 주사시 발생하는 총 발열량

$\frac{d\beta}{dt}$: 등온 경화율 k_1 , k_2 , m , n : 상수

A_1 , A_2 : 상수 E_1 , E_2 : 활성에너지

R : 일반기체상수 (Universal gas constant)

C_1 , C_2 : 상수 D_0 , D_1 : 상수

Table 1에 경화 구성식 파라미터를 나타내었다.

Table 1. Cure kinetic parameters (UGN 150)

Pre-exponential factor	$A_1 (\text{min}^{-1})$	2.154×10^8
Pre-exponential factor	$A_2 (\text{min}^{-1})$	2.366×10^8
Activation energy	$E_1 (\text{J/mol})$	8.180×10^4
Activation energy	$E_2 (\text{J/mol})$	6.682×10^4
Constant for m	C_1	1.876×10^1
Constant for m	C_2	6.902×10^{-3}
Constant for H_T	$D_0 (\text{J/g})$	-3.767×10^2
Constant for H_T	$D_1 (\text{J/g.K})$	1.228×10^0
Heat of Reaction	$H_U (\text{J/g})$	120.0

복합재료의 밀도, 비열 및 종방향 열전도도는 섬유와 레진의 물성과 간단한 혼합물 법칙 (Rule of mixture)을 이용하여 구하였고, 횡방향 열전도도는 다음과 같은 Springer-Tsai 모델을 사용하였다.

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

k_y , k_z : 복합재료의 횡 및 두께방향 열전도도

k_m , k_f : 레진과 섬유의 열전도도

v_f : 복합재료의 섬유부피분율

2.2 압밀 해석

압밀 과정중 레진 유동에 관한 지배 방정식은 다음과 같다 [9-10]

$$p_a = p_r + \sigma \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v_0}{v_f} \frac{S_{xx}}{\mu} \frac{\partial p_r}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v_0}{v_f} \frac{S_{yy}}{\mu} \frac{\partial p_r}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_f}{v_0} \frac{S_{zz}}{\mu} \frac{\partial p_r}{\partial z} \right) + \frac{\partial v_f}{\partial t} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1+e}{1+e_0} \frac{S_{xx}}{\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1+e}{1+e_0} \frac{S_{yy}}{\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial y} \right) \quad (12)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1+e}{1+e} \frac{S_{zz}}{\mu} \frac{\partial \sigma}{\partial e} \frac{\partial e}{\partial z} \right) = \frac{1}{1+e_0} \frac{\partial e}{\partial t}$$

$$\sigma = A_s \frac{\sqrt{\frac{v_f}{v_0} - 1}}{\left(\sqrt{\frac{v_a}{v_f} - 1} \right)^4} = \frac{3\pi E}{\beta^4} \frac{\sqrt{\frac{v_f}{v_0} - 1}}{\left(\sqrt{\frac{v_a}{v_f} - 1} \right)^4} = \frac{3\pi E}{\beta^4} \frac{\sqrt{\frac{1}{v_0(1+e)} - 1}}{\left(\sqrt{\frac{v_a}{v_f}(1+e)} - 1 \right)^4} \quad (13)$$

$$S_{xx} = \frac{r_f^2}{4k_{xx}} \frac{(1-v_f)^3}{v_f^2} = \frac{r_f^2}{4k_{xx}} \frac{e^3}{1+e}$$

$$S_{yy} = S_{zz} = \frac{r_f^2}{4k'_{zz}} \frac{\left(\sqrt{\frac{v_a'}{v_f}} - 1 \right)^3}{\left(\frac{v_a'}{v_f} + 1 \right)} = \frac{r_f^2}{4k'_{zz}} \frac{\left(\sqrt{v_a'(1+e)} - 1 \right)^3}{\left(v_a'(1+e) + 1 \right)} \quad (14)$$

$$\mu = \mu_\infty \exp\left(\frac{U}{RT} + k\alpha\right) \quad (15)$$

p_a : 외부압력

p_r : 레진에 가해지는 압력

σ : 섬유망이 지지하는 평균 유효응력

v_0 : 복합재료의 초기 섬유부피분율

v_f : 복합재료의 섬유부피분율

S_i ($i = x, y, z, no summation$): 각 방향의 투과율

μ : 레진의 점도

e : 기공률 ($= 1/v_f - 1$)

E : 섬유의 곡률강성 (Flexural modulus)

β : span length/span height

v_a : 최대로 가능한 섬유부피분율

r_f : 섬유의 반지름

k_{xx} : 섬유 방향 Carman-Kozeny 상수

k'_{zz} : 수정 Carman-Kozeny 상수

v'_a : 횡방향 유동이 정지될 때의 섬유부피분율

μ_∞ : pre-exponential factor

U : 활성 에너지 (activation energy)

R : 일반기체상수

k : 상수

α : 경화도

식 (12)는 레진의 압력과 기공률이 복합재료 내부에서 시간과 공간에 따라 변하는 것을 나타낸다.

3. 실험

2 장의 열전달 해석모델의 결과와 비교하기 위하여 선경 케미컬에서 제조하는 일방향 유리섬유/에폭시 프리프레그 (UGN 150)를 180 플라이 적층하여 폭 100mm, 너비 100mm, 두께 20mm의 시편을 제조하였다. 제조사에서 추천하는 경화사이클을 사용하였고 경화 공정 중 압력은 0.6MPa로 일정하게 유지시켰다. Fig. 1(a)에 금형 어셈블리에 관한 개략적인 그림을 나타내었다.

경화 공정 중 복합재료 내부의 온도 변화를 알아보기 위하여 복합재료 밀면에서 10 플라이 위에 위치한 부분과 중심부 및 윗면에서 10 플라이 아래에 위치한 부분의 온도를 측정하였다. 복합재료

적층판의 중심단면과 가장자리단면에 각각 3 개씩 총 6 개의 K-type 열전대를 사용하였으며 Fig. 1(b)에 사용된 열전대의 위치를 나타내었다.

4. 3 차원 유한요소 모델링

4.1 열전달 모델

상용 프로그램인 ANSYS를 사용하여 열 발생 항을 고려한 비정상 열전달 해석을 수행하였다. 30초의 시간스텝 크기 ($\Delta t=30sec$)를 사용하였고, Fig. 2에 해석에 사용된 유한요소 모델을 나타내었다. 오토클레이브 내부의 공기와 진공백 사이의 열전달 계수는 $70W/m^2\cdot K$ 라고 가정하였고, 테프론 필름이 싸여진 알루미늄 금형, 담 및 코울 플레이트의 유효 열전도도는 Table 2에 나타난 각 재료의 물성과 두께로부터 열저항을 계산하여 구하였다.

Table 2 Physical and thermal properties

Properties	Units	Values
Density of resin	kg/m ³	1210
Density of fiber	kg/m ³	2540
Density of aluminum	kg/m ³	2720
Density of teflon film	kg/m ³	2200
Density of nylon bag	kg/m ³	1140
Density of bleeder	kg/m ³	260
Thermal conductivity of resin	W/m·K	0.24
Thermal conductivity of fiber	W/m·K	1.04
Thermal conductivity of aluminum	W/m·K	220
Thermal conductivity of teflon film	W/m·K	0.40
Thermal conductivity of nylon bag	W/m·K	0.24
Thermal conductivity of bleeder	W/m·K	0.07
Specific heat of resin	J/kg·K	1740
Specific heat of fiber	J/kg·K	920
Specific heat of aluminum	J/kg·K	903
Specific heat of teflon film	J/kg·K	1050
Specific heat of nylon bag	J/kg·K	1670
Specific heat of bleeder	J/kg·K	1350

4.2 압밀 모델

식 (12)는 내부 열발생이 없는 비정상 비선형 열전달 해석 지배방정식과 같은 형태를 가지게 되므로, 상용 프로그램인 ANSYS를 사용하여 식 (12)의 3 차원 압밀 모델을 해석하였다. 섬유의 곡률강성과 지름을 제외한 나머지 값은 문헌 [9]에 있는 일방향 탄소섬유 압밀 파라미터를 사용하였고, 레진의 점도모델은 Kim 등 [11]이 실험한 점도 데이터를 식 (15)와 비교하여 얻었다. Table 3에 사용한 압밀 파라미터와 점도모델을 나타내었다.

Table 3 Consolidation parameters (UGN 150)

Fiber deformation	β	225
	v_0	0.5
	v_a	0.829
	r_f (m)	5×10^{-6}
Fiber permeability	k_{xx}	0.7
	k'_{zz}	0.2
	v'_a	0.8
Viscosity model	μ_∞ (Pa·s)	1.448×10^{-16}
	U (J/mol)	1.103×10^5
	k	13.2

초기에 외부 압력은 모두 레진 압력이 지지한다고 가정하였으며, 경계조건으로 블리더와 접촉하지 않는 아래면을 제외한 나머지 면에서는 레진 압력을 0으로 하였고 아래면에서는 수직 방향으로 레진 유동이 없다고 가정하였다. 10 초의 시간 스텝 크기 ($\Delta t=10\text{sec}$)를 사용하였고, 해석에 사용된 3 차원 유한요소 모델을 Fig. 3에 나타내었다.

5. 결과 및 토의

Fig. 4에 실험결과와 해석결과를 비교하여 나타내었다. 실험결과와 해석결과는 잘 일치하였으며, 복합재료 평판의 중심부에서 발열반응으로 인한 온도과승현상이 발생하는 것을 알 수 있었다. 복합재료 평판 중심부에서 최대 온도는 168.5°C 이었고, 최대온도가 레진의 경화후 유리전이온도 (T_g)인 140°C 보다 높기 때문에, 제조사에서 추천하는 경화사이클을 사용하여 후판 복합재료를 경화시키면 물성저하 (Degradation)가 발생할 수 있음을 알 수 있었다. 복합재료 평판 중심부에서 최대온도가 발생하는 시간에서의 온도 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 평판 중심부의 온도가 가장 높고 가장자리로 갈수록 온도가 감소하였으며, 중심부와 가장자리부의 온도차이는 35.2°C 이었다.

Fig. 6은 경화가 종료 되었을 때 복합재료 내부의 경화도 분포를 나타낸다. 중심부에서는 완전한 경화가 이루어진 반면, 가장자리는 경화가 완전히 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 중심부와 가장자리부에서 대략 10%정도의 경화도 차이가 발생하였고 이러한 경화도의 불균일성은 복합재료 내부에 잔류 열응력을 발생시킬 수 있다.

오토클레이브 내부의 공기와 진공백 사이의 대류 열전달 계수의 변화에 따른 복합재료 중심부의 온도변화를 살펴보기 위하여 대류 열전달 계수를 변화시키면서 3 차원 해석을 수행하였고 그 결과

를 Fig. 7에 나타내었다. 대류 열전달 계수가 감소 할수록 복합재료 중심부의 온도 과승현상은 감소하였고 최대온도가 발생하는 시간은 증가하였으며 오토클레이브 온도와의 차이는 증가하였다.

Fig. 8은 블리더 두께에 따른 중심단면의 가운데 부분과 윗부분의 최대온도 및 그 때의 시간을 나타낸다. 블리더의 두께가 증가할수록 가운데 부분의 최대 온도와 시간은 증가하였고, 윗부분의 최대 온도는 급격히 증가하였다. 따라서 후판 복합재료를 경화하는 경우, 최종 섬유부피분율로부터 블리더의 두께가 결정되면, 블리더에 의한 온도 분포의 변화를 고려해 주는 것이 바람직하다.

금형, 코울 플레이트 및 댐의 두께와 같은 금형 어셈블리의 두께변화에 따른 온도 변화를 알아보기 위하여 해석을 수행하였으며, 각 경우에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 7-Fig. 9로부터 오토클레이브 내부와 진공백사이의 대류 열전달 계수의 변화 및 블리더의 두께가 온도 분포에 가장 큰 영향을 미치며 금형 어셈블리의 두께 변화는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

압밀 모델의 타당성을 검증하기 위하여 본 연구에서 수행한 해석 결과를 Ciriscioli 등의 실험 결과 [3] 및 Young의 해석결과 [12]와 비교해 보았다. 시간에 따른 두께변화를 비교하였으며 Fig. 10에 그 결과를 나타내었다. 본 연구에서 수행한 해석결과와 Young의 해석결과는 거의 일치하였으며 Ciriscioli 등의 실험결과와도 후반부를 제외한 나머지 부분에서는 거의 일치하였다.

시간에 따른 점도 변화와 압밀 모델을 이용하여 오토클레이브 내부의 온도가 상온에서부터 상승하여 첫번째 온도 유지구간에서 일정한 값으로 계속 유지되는 경우 시간에 따른 복합재료 내부의 레진 압력변화를 예측하였다. Fig. 11은 시간에 따른 복합재료 중심단면과 가장자리단면에서의 레진 압력변화를 나타낸다. 시간이 지난 후 레진 압력이 블리더의 압력과 같아지면 대략적으로 압밀 공정이 완료되었다고 볼 수 있기 때문에 두께방향 및 평면방향의 레진 유동을 모두 고려한 3 차원 압밀 공정을 사용하면 첫번째 온도 유지구간에 필요한 시간이 대략 75 분 정도임을 알 수 있었다.

6. 결 론

본 연구에서는 실험과 해석을 통하여 후판 복합재료 내부의 온도 및 경화도 분포와 압밀 효과를 파악하였다. 해석과 실험은 잘 일치하였으며 제조사에서 추천하는 경화사이클을 사용하여 후판 복합재료를 경화시키는 경우, 온도 과승현상이 발

생하고 완전한 압밀이 이루어 지지 않음을 알 수 있었으며, 이를 해결하기 위하여 기존 경화 사이클의 수정이 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) Mallick, P. K. 1988. *Fiber Reinforce Composites*. New York: Marcel Dekker, Inc., Chapter 1.
- (2) Bogetti, T. A. and J. W. Gillespie, Jr. 1991. *Journal of Composite Materials*, 25:239-273.
- (3) Ciriscioli, P. R., Q. Wang and G. S. Springer. 1992. *Journal of Composite Materials*, 26:90-102.
- (4) Twardowski, T. E., S. E. Lin and P. H. Geil. 1993. *Journal of Composite Materials*, 27:216-250.
- (5) Yi, S. and H. H. Hilton. 1998. *Journal of Composite Materials*, 32:600-622.
- (6) Kim, J. S. and D. G. Lee. 1997. *Journal of Composite Materials*, 31:2264-2282.
- (7) Oh, J. H., J. K. Kim, D. G. Lee and K. S. Jeong. 1999. *Journal of Composite Materials*, 33:2080-2115.
- (8) Dusi, M. R., W. I. Lee, P. R. Ciriscioli and G. S. Springer. 1987. *Journal of Composite Materials*, 21:243-261.
- (9) Gotowski, T. G., Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery and S. Wineman. 1987. *Journal of Composite Materials*, 21:650-669.
- (10) Gutowski, T. G., T. Morigaki and Z. Cai. 1987. *Journal of Composite Materials*, 21:172-188.
- (11) Kim, J. S. and D. G. Lee. 1993. *Journal of Materials Processing Technology*, 37:405-416.
- (12) Young, W. B. 1996. *Polymer Composites*, 17:142-148.

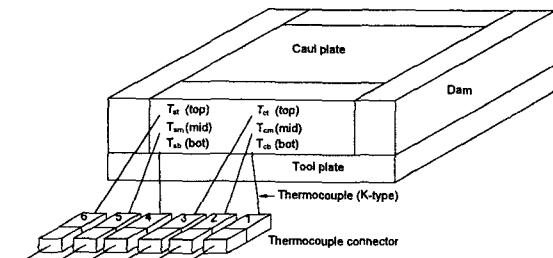


Fig. 1(a) Schematic diagram of the mold assembly.

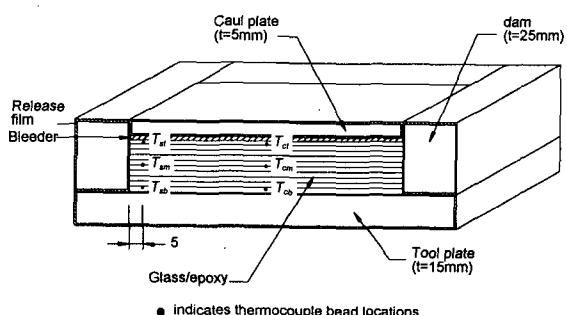


Fig. 1(b) Sectional view of the mold assembly.

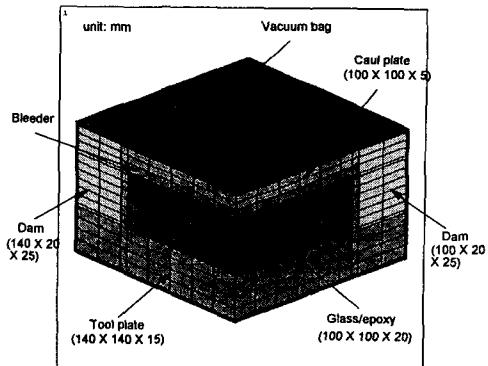


Fig. 2 Finite element model for the heat transfer analysis

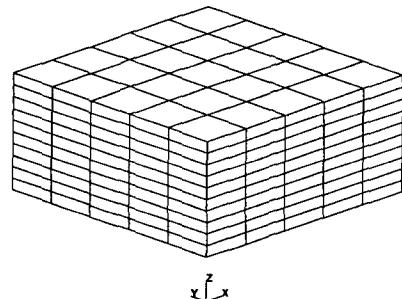


Fig. 3 Finite element model for the consolidation analysis.

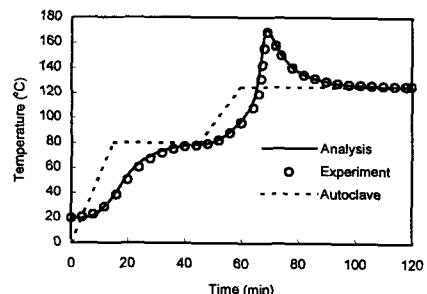


Fig. 4 Simulated and experimental temperature profiles at the center of laminate.

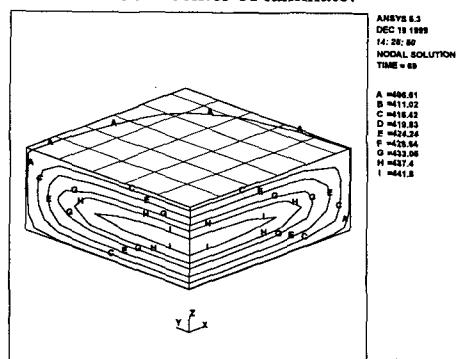


Fig. 5 Temperature contour at the time of maximum temperature.

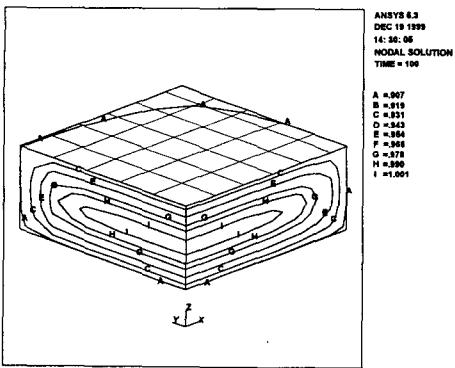


Fig. 6 Contour for the degree of cure at the end of cure.

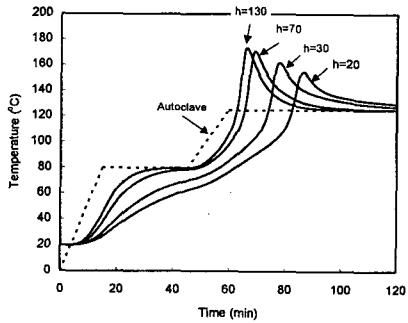


Fig. 7 Simulated temperature profiles w.r.t. the convective heat transfer coefficient.

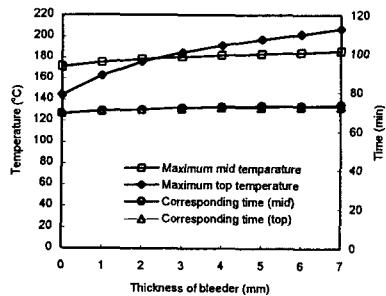


Fig. 8 Maximum temperature and corresponding time w.r.t. the bleeder thickness.

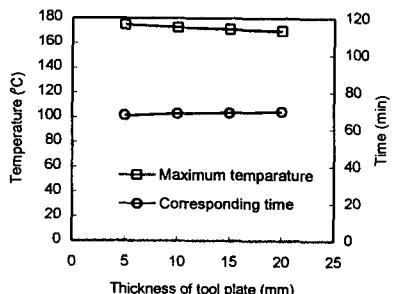


Fig. 9(a) Maximum temperature and corresponding time w.r.t. the thickness of tool plate.

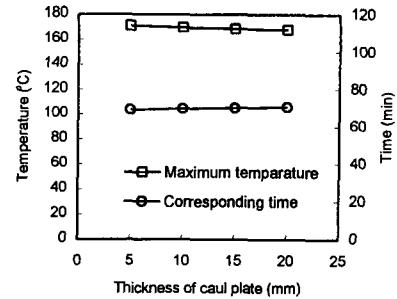
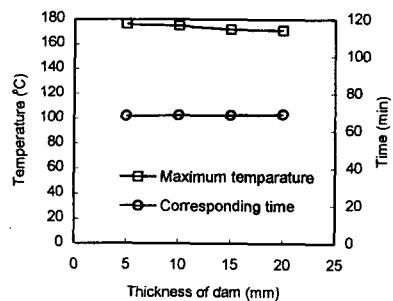


Fig. 9(b) Maximum temperature and corresponding time w.r.t. the thickness of caul plate.



(c)
Fig. 9(c) Maximum temperature and corresponding time w.r.t. the thickness of dam.

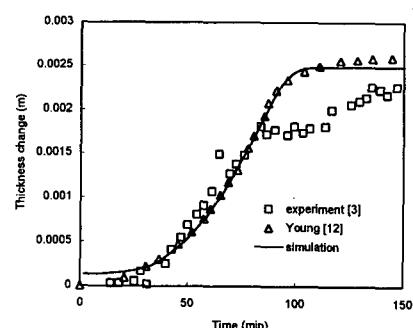


Fig. 10 Simulated thickness changes compared with the experimental ones.

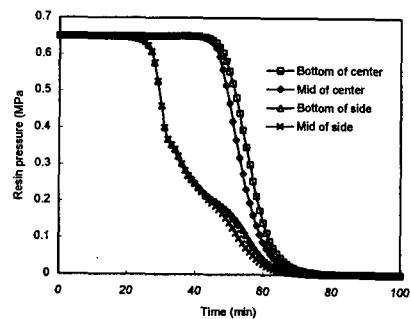


Fig. 11 Simulated resin pressure profiles.