



## 저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

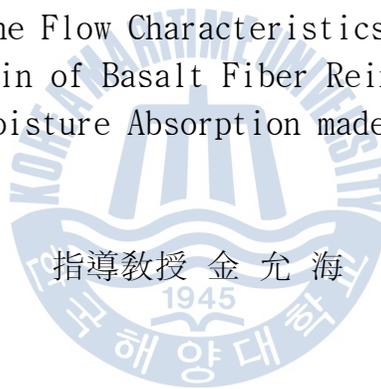
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

工學碩士 學位論文

VARTM 공정으로 제작된 현무암 섬유  
강화 복합재료의 수지 유동특성 및  
흡습에 따른 강도저하에 관한 연구

A Study on the Flow Characteristics and Strength  
Reduction of Resin of Basalt Fiber Reinforced Composite  
Due to Moisture Absorption made by VARTM



2012年 12月

韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科  
李 晋 宇

本 論 文 을 李 晋 宇 의 工 學 碩 士  
學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長      文 慶 萬      印

委 員      金 俊 榮      印

委 員      金 允 海      印



2013年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

# 목 차

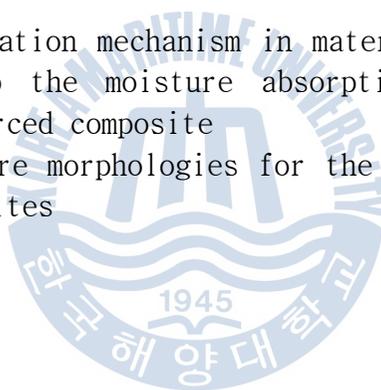
Abstracts	-----	1
제 1 장	서론 -----	3
1.1	연구배경 -----	3
제 2 장	이론적 배경 -----	5
2.1	현무암섬유 -----	5
2.1.1	현무암섬유의 특징 -----	9
2.1.2	현무암섬유의 적용분야 -----	9
2.2	수지의 유동특성에 관한 이론 -----	12
2.2.1	Macrovoid model -----	12
2.2.2	Formation of microvoid -----	15
2.2.3	Transport of microvoid -----	16
2.3	흡습에 관한 이론적 배경 -----	18
2.3.1	복합재료의 흡습에 의한 열화 -----	18
2.3.2	Fickian Diffusion -----	19
2.3.3	온도와 습도의 영향 -----	22
2.3.4	라미네이트에서의 수분 분포 거동 -----	24
2.3.5	흡습 시험 조건 -----	26
제 3 장	재료 및 실험방법 -----	28
3.1	실험재료의 준비 -----	28
3.2	VaRTM -----	30

3.3	유동흐름 특성 평가 -----	32
3.4	수분흡수에 따른 복합재료의 기계적 특성평가	35
3.4.1	Mechanical Test -----	35
3.4.2	파단면 분석 -----	37
<b>제 4 장</b>	<b>실험 결과 및 고찰 -----</b>	<b>38</b>
4.1	VARTM의 유동흐름 특성 -----	38
4.2	유동흐름에 의한 기계적 특성-----	42
4.3	파단면 분석을 통한 유동흐름 특성 분석----	44
4.4	수분의 흡습거동 -----	46
4.5	수분에 의한 복합재료의 기계적 특성 -----	47
4.6	흡습과 건조에 의한 수지의 강도저하 및 회복	49
4.7	파단면 분석을 통한 강도 저하 분석 -----	51
<b>제 5 장</b>	<b>결론 -----</b>	<b>54</b>
<b>참고 문헌</b>	<b>-----</b>	<b>56</b>

## List of Figures

Fig. 2.1 Images of the basalt and basalt fibers	7
Fig. 2.2 Manufacturing process of the basalt fibers	8
Fig. 2.3 The application of basalt fibers	11
Fig. 2.4 Load sharing of the ambient pressure	13
Fig. 2.5 Fickian diffusion curve	19
Fig. 2.6 Moisture absorption in continuous aligned T300/924 and E-glass/913	23
Fig. 2.7 Graphical representation of one-dimensional diffusion	25
Fig. 2.8 Moisture distribution in a 1mm thick E-glass/F922 laminate specimens at 70°C, 85%RH. Environments	25
Fig. 2.9 Moisture absorption of 1.5 mm diameter glass/polymer rods in deionized water length dependence	27
Fig. 3.1 Image of VaRTM process	30
Fig. 3.2 VaRTM procedures	31
Fig. 3.3 Schematic diagram of study set-up depending upon resin injection direction and pressure discharge direction	34
Fig. 3.4 Images of method for Tensile test	36
Fig. 3.5 Images of method for short-beam test	37
Fig. 4.1 Relationship between time and impregnation area depending upon resin injection direction and pressure discharge direction	39
Fig. 4.2 Relationship between time and impregnation velocity depending upon resin injection direction and pressure discharge direction	40

Fig. 4.3 Relationship between time and hygroscopicity depending upon resin injection direction and pressure discharge direction	41
Fig. 4.4 Region of specimen at resin injection on the edge of fiber	42
Fig. 4.5 Tensile strength of various region at resin injection on the edge of fiber	43
Fig. 4.6 SEM images on various Region of specimen at resin injection on the edge of fiber	45
Fig. 4.7 Immersion moisture-absorption behavior depending on time	46
Fig. 4.8 Effect of the moisture-absorption on the mechanical property changes	48
Fig. 4.9 The mechanical properties recovery by the drying	50
Fig. 4.10 Degradation mechanism in material property due to the moisture absorption of fiber reinforced composite	50
Fig. 4.11 Fracture morphologies for the basalt fiber composites	53



## List of Table

Table 3.1	Chemical contents of the basalt fiber used for experiments	28
Table 3.2	Physical properties of the basalt fiber used for experiments	28
Table 3.2	Physical properties of the basalt fiber used for experiments	29



A Study on the Flow Characteristics and Strength  
Reduction of Resin of Basalt Fiber Reinforced  
Composite Due to Moisture Absorption

made by VARTM Process

Jin-Woo Lee

Department of Materials Engineering  
*Graduate School of  
Korea Maritime University*



Abstract

Reducing the cost of composite material production is significant for expanding its usage and application in many ways, such as in the fields of aerospace, aviation, ocean industry and so on. To do this, it is important to minimize the production process of the material and to decrease the amount of scraps or any unnecessary particles. The Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) process, which is known for having many advantages, has become recognized as one of the most low-cost manufacturing model. VARTM process can be divided into three main steps: performing, resin filling and hardening steps. The most important step among all these

three steps is the Resin Filling stage, a process when Resin is impregnated into the mat. Mostly, Resin Filling stage is greatly affected by the level of permeability, a characteristic of stiffener due to pneumatic resistant nature in the process. Other factors such as viscosity, technological vacuuming, or even stiffening process itself could also influence the production as well. During Resin Filling stage, Resin tends to spread out in the center first because of capillary phenomenon. In this research, the researchers examined the mechanical property and the pneumatic nature of Resin by dividing the pneumatic movement of the Resin into sections. Based on this result, the researchers found the correlations between the capillary phenomenon and Resin impregnation, and analyzed the movement mechanism in Resin filling stage.

The wide range of applications for composite materials ensures an almost inevitable contact with liquids and vapors, either organic or aqueous, which can affect both the immediate and the long-term performance of the material. The mechanisms of water absorption, the plasticizing effect of absorbed moisture and the lowering of the glass-rubber transition temperature are well known processes which have been widely studied in polymeric materials. To a lesser extent, water absorption has also been studied in composite materials and it has been shown that, in general, the mechanisms of moisture penetration are much more complex than in the case of the unreinforced matrix. Water absorption has been shown to lead to a general reduction in the mechanical properties of composites and this has been attributed, in part, to degradation of the fiber-matrix interfacial bond.

# 제1장 서론

## 1.1 연구배경

섬유강화 복합재료는 기존의 금속재료에 비해 경량, 고강도, 고강성, 내식성 등의 특성이 우수하여, 최근 경량·고강도의 구조물을 요구하는 우주 및 항공분야, 건축 및 토목 분야, 육상 교통 분야, 선박 및 해양 분야로 영역이 확대 되고 있는 추세이다. 이러한 이점과 관심으로 인해 고성능 복합재 생산을 위한 성형연구가 활발히 진행 중에 있으며 대표적인 성형법에는 Hand lay-up, Tape Lay-up, Liquid Composite Molding, Autoclave 성형법, Pultrusion성형법, Filament winding 성형법, Sheet Molding Compound 등이 있다[1,2].

이 중 RTM 공정은 부피가 크고 형상이 복잡한 복합재료 제품의 성형에 적합한 공정이다. 최근에는 금형 제작비용을 절감하고 성형성을 향상시키기 위해 금형의 일부를 진공막으로 대체하여 보다 손쉽게 대형 제품을 생산할 수 있도록 개선한 그림 1과 같은 VARTM 공정이 주목 받고 있다. VARTM공정은 진공압력을 이용하여 수지를 보강섬유 속으로 함침 시키는 공정으로서, 기존의 가압에 의한 수지주입과 비교하여 금형에 가해지는 힘의 크기가 작고 복잡한 형상을 손쉽게 성형할 수 있는 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 VARTM 공정에서는 수지를 함침 시키기 위해 필요한 주입구와 유동선단 사이의 유효압력 차가 최대 1기압으로 제한되므로 신속한 유동을 얻기 어려우며, 이에 따라 대형의 제품을 성형하기 위해서는 매우 긴 금형 충전시간이 소요된다[3,4].

일반적인 폴리머 계열의 복합재료는 생산에 있어서의 경비를 혁신적으로 줄이는 것이 그 응용의 확대를 위해서 절실히 필요하다. 이를 위해서는 무엇보다도 생산 과정에서 공정을

최적화하거나 Scrap과 같은 작업상에서 발생할 수 있는 조각들을 줄이는 것이 중요하다[5].

또한, 섬유강화 복합재료에서 기계적 성질의 열화는 장기간의 부하뿐만 아니라 특수한 환경조건으로부터도 생길 수 있다. 일반적으로 복합재료 구조물이 환경에 의해 열화 되는 주된 이유는 주변의 온도와 습도, 자외선 등의 여러 조건의 변화이다. 즉, 흡수된 수분은 수지를 가소화시키는 동시에 체적팽창을 야기해 균열을 발생시킬 뿐만 아니라 내부응력상태를 변화시킨다. 또한 swelling된 수분은 수지와 섬유의 계면에서 복합재료의 화학적 결합을 분리시켜 접합강도를 저하시키기도 한다. 이 손상으로 섬유와 수지간의 계면이 열화 되어 복합재료의 기계적 성질이 저하된다.

본 논문에서는 다양한 충전 방법을 통해, VARTM 공정 중 수지가 매트 내 함침 되는 과정인 Resin Filling 단계에서의 보강재의 유동저항 특성인 투과성 계수와 수지의 충전 특성을 파악하고, 모세관 현상과 압력 확산 현상 등의 연관성을 조사하여 생산에 있어서의 경비를 혁신적으로 줄이는데 가장 효율적인 충전 방법을 찾고, 흡습 메커니즘을 분석하여, 기계적 특성의 저하 등을 예측해, VARTM 과정에서의 특성향상 방법을 찾고자 한다.

## 제2장 이론적 배경

### 2.1 현무암섬유

현무암 섬유(Basalt fiber)는 전 세계에 분포돼 있는 불활성 암석인 현무암(Basalt)을 그 원료로 하는 인류를 위한 차세대 광물섬유(Mineral fiber)로써 무기섬유의 일종으로 학명인 현무암석을 원료로 하여 만드는 섬유이다.[6-7]

현무암은 화산작용에 의하여 지구내부에 있는 암장(Magma)이 지표로 유출되어 급격히 냉각, 응고 되어서 형성된 화성암이다. 짙은 녹색이나 검은색으로 비중이 높은 유리질 암석을 의미하며, 매장량이 풍부하여 천연광물질로서 안전한데다 열적 성질, 강도 및 내구성이 좋기로 오래 전부터 잘 알려져 온 암석으로 1500-1500℃ 사이에 온도로 용융시켜 일정한 점도의 현무암 용융액체에서 붓싱이라는 노즐을 통해 초미세극사 6 마이크롬에서부터 20 마이크롬까지의 굵기로 인발하여 만든 섬유를 말한다.[8]

현무암에서 실을 뽑아내는 기술은 구소련에서 군사, 항공 및 우주분야에 활용되었던 기술로 구소련의 멸망 후 서방에 알려지면서 각국에서는 각기 관심분야로 활발히 연구하고 있다. 오늘날 산업용으로 요구되는 섬유는 다양하고 복잡하여 그 직물 가공기술은 놀라울 정도로 발전하였다. 이러한 직물은 필요에 따른 강도, 가벼움, 고기능성, 가격 등을 충족시키는 직물이다.

북부 유럽의 독일, 벨기에, 영국, 네덜란드, 프랑스에서 직물 가공기술이 획기적으로 발전되고 있으며, 최근 점차 가공 직물의 기능성뿐만 아니라 미적 요구가 부각 되고 있으며, 자동차·항공우주분야에서는 최첨단 고 기능성 직물을 요구하고 있다. 또한 환경 문제의 대두로 환경 친화적인 직물 산업이 창출되고 있다.

현재 현무암 섬유는 개발 초기 단계여서 첨단제품에 적용은 못하고 있지만 머잖아 우주항공산업 등에 적용할 수 있을 것

으로 예상되며, 군수산업뿐만 아니라 기능성 의류, 주방기기 등 적용범위가 광범위해 국내산업에 적잖은 반향을 일으킬 것으로 예상된다.

특히 현무암 섬유는 자연 친화적인 데다 원적외선이 방출돼 의료기기와 침구류, 주방기기 등 생활용품 전반에 걸쳐 활용할 수 있으며, 900 ℃에서도 원형을 유지할 수 있어 방염복과 방화문 등 화재 관련 제품으로 각광 받을 것으로 볼 수 있는 신소재 제품이다. 그림 2.1은 현무암과 현무암 섬유의 형상을, 2.2는 현무암섬유의 생산 모식도를 나타내고 있다.[9-12]





(a) Basalt rock



(b) Product of basalt fiber

Fig. 2.1 Images of the basalt and basalt fibers [13]



Fig. 2.2 Manufacturing process of the basalt fibers [13]

### 2.1.1 현무암섬유의 특징

현무암섬유는 용암이 지표로 분출하여 굳은 후 오랜시간이 지나는 동안 풍화를 통해 안정화가 이루어진 암석만을 사용하기 때문에 환경 친화적인 최첨단 섬유소재이다. 현무암섬유의 특징은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- 우수한 내화학성 (내알칼리성, 내산성)
- 고내열성, 내수성, 흡음성
- 향균성 및 탈취효과
- 높은 원적외선 방사율

### 2.1.2 현무암섬유의 적용 분야

현무암 섬유는 최근 산업구조의 고도화와 더불어 우주항공, 자동차, 에너지, 환경, 스포츠 등의 다양한 분야에서 사용되는 산업용 섬유로써 뿐만 아니라 건강 쾌적성 소재, 자기치유 기능이 가능한 Healthcare 의류로서의 중요한 역할을 할 수 있는 섬유이다. 또한 제품 자체가 현무암 100%로, 돌이 주원료이므로 화재를 방지하기 위한 불연재로서의 가능성도 매우 높은 제품이다. 현무암 섬유는 그 용도에 따라서 실의 형태와 화학적 성능 및 물리적 성능, 실이 갖는 특징을 주로 하는 섬유로 구분되어 생산 될 수 있다.

기존 섬유의 원적외선 방사처리는 방사세라믹스를 코팅하거나 프린팅 하는 등의 공정을 거쳐야 하지만 국내에서 생산하는 돌실은 섬유자체가 원적외선을 다량 방사하는 특성을 가지고 있어 최근 전세계적으로 열풍을 일으키고 있는 “웰빙 라이프” 에도 부합되고 있다.

국내에서는 중소기업인 “S” 사가 유일하게 현무암 섬유를 생산하고 있고, 또한 여러 분야에 관심을 가지고 연구하고 있으며, 특히 자동차와 건축분야에 관심을 가지고 연구하고 있으며, 건강에 좋은 고 기능성 환경 친화적인 제품과 100% 돌의 장점을 살려 불연 및 난연 제품을 생산하고 있다.

현무암 섬유는 현재 유리섬유에 비하여 가격이 비싸기 때문에 가격을 인하하여 대체섬유와의 경쟁적 우위를 확보해야 한다. 안정적인 생산량의 확보와 코스트 절감 그리고 수요에 부응하는 고 기능성을 부여한 제품의 개발은 현무암 섬유가 극복해야 할 과제라고 볼 수 있다. 또한 현재 현무암 섬유의 경우 생산량적인 면에서나 가격측면에서 유리섬유에 비하여 경쟁력을 확보하기 어려우나 기능적인 면에서는 우월성을 찾을 수 있기에 차후 많은 개발 노력에 의해 현무암 산업을 활성화시킬 수 있다고 본다[14]. 그림2.3은 현무암섬유의 적용 분야를 나타낸 그림이다.





Fig. 2.3 The application of basalt fibers

## 2.2 수지의 유동특성에 관한 이론

### 2.2.1 Macrovoid model

VARTM공정은 진공 하에서 수지를 섬유층 속으로 주입하여 이루어진다. 성형 공정에서의 제품은 고체 벽면에 의해 형상이 고정되며 대기압에 노출된 유연한 진공막에 의해 균일하게 압착된다. 수지와 변형 가능한 보강 섬유의 질량 및 운동량 보존 법칙은 다음과 같다.

$$v_i^r = -\frac{K_{ij}}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (2.1)$$

$$-\frac{1}{V_f} \frac{\partial V_f}{\partial t} - \frac{1}{V_f} \frac{\partial V_f}{\partial x_i} v_i^r = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{K_{ij}}{\mu_r} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) \quad (2.2)$$

$v_i^r$ 는 보강 섬유에 대한 수지의 상대 속도이고,  $V_f$ 는 섬유 층 전률,  $v_i^r$ 는 보강섬유의 속도,  $p$ 는 수지의 압력,  $\mu_r$ 은 수지점도,  $K$ 는 이방성의 보강 섬유층 또는 투과 촉진층의 투과성 계수이다. 첨자  $i, j$ 는 방향을 표시한다. 평면 방면으로는 수지 속도가 느려서 보강 섬유의 변형이 무시되므로 평면 방향의 보강 섬유 속도는 무시할 수 있다.

$$v_x^f = v_y^f = v_z^f = 0 \quad (2.3)$$

위의 가정을 적용하면 식 (2.2)가 다음과 같이 단순화된다.

$$-\frac{1}{V_f} \frac{\partial V_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{K_{ij}}{\mu_r} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) \quad (2.4)$$

진공막이 유연하므로 수지의 압력과 보강 섬유 변형 응력의 합이 대기압과 평형을 이룬다. 즉, 보강 섬유의 압착력이 대기압과 평형을 이룬다.

$$P + \sigma = P_{amb} \quad (2.5)$$

$\sigma$ 는 보강 섬유의 압착력을,  $P_{amb}$ 는 대기압을 의미한다.

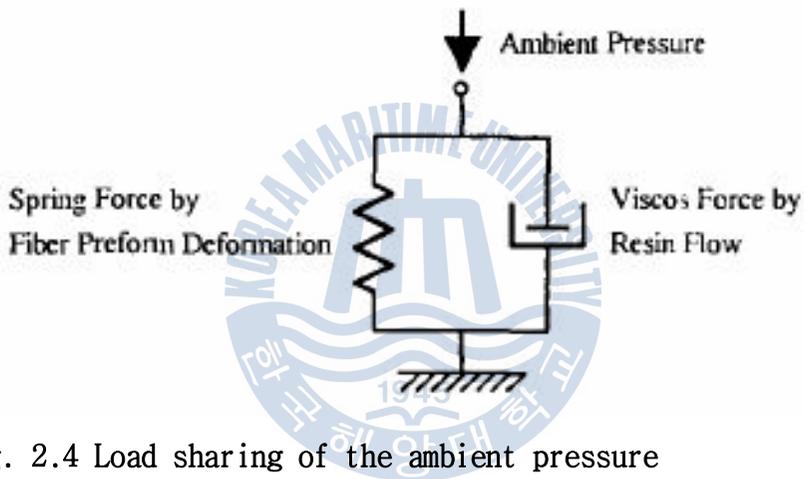


Fig. 2.4 Load sharing of the ambient pressure

두께 방향의 수지 압력차로 인하여 보강 섬유 부피 분율이 일정하지 않다. 임의의 섬유 부피 분율에 대한 투과율을 구하기 위해 Carman-Kozeny 방정식이 사용되었다.

$$K_{ij} = \frac{d_f^2 (1 - V_f)^3}{16k_{ij} V_f^2} \quad (2.6)$$

$d_f$ 는 섬유 가닥의 지름,  $k_{ij}$ 는 투과율의 방향 변화를 나타내는

model 상수이다. 섬유 압착력과 섬유 부피 분율 사이의 관계는 다음과 같다.  $V_{f,0}$ 는 압착력이 0일때의 섬유 부피 분율을 의미하고,  $A$ 와  $\lambda$ 는 model 상수이다.

$$\sigma = A \left[ \exp \left( \lambda \frac{V_f}{V_{f,0}} \right) - \exp(\lambda) \right] \quad (2.7)$$

경계 조건은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{주입구} : p &= p_{amp} \\ \text{벽면} : \frac{\partial p}{\partial n} &= 0 \\ \text{유동 전진면} : p &= p_{vac} \end{aligned} \quad (2.8)$$

식 (2.1)~(2.8)을 풀면 수지 전진면의 위치와 압력이 시간에 대한 함수로 구해진다. 본 연구에서 상세하게 다루지는 않았지만 수지가 충전되는 동안의 열전달과 경화반응에 관련된 열적 화학적 문제가 상세히 고찰된 바 있다.

### 2.2.1 Formation of microvoid

섬유 다발(tow)의 미세 구조로 이루어진 보강 섬유 preform 을 수지가 통과할 때, 섬유 다발의 내부와 외부에서의 유동 선단의 속도 차이로 인하여 미세 가공이 형성된다. 섬유의 미세 조직에 따라 섬유 내부와 외부의 유동속도는 크게 달라진다. 섬유 미세조직의 복잡한 형태는 적절한 형상계수를 사용하여 표현할 수 있다[15]. 보강섬유 내부를 흐르는 수지의 유속은 섬유 다발의 내부와 외부에서 서로 다르게 나타나며, 그 속도는 다음 식에 의해 표현될 수 있다

$$u_c = -F_{K,C}(\emptyset) \frac{d_c^2 dP}{\mu dn} \quad (2.9)$$

$$u_t = \frac{dl}{dt} = -F_{K,T}(\emptyset) \frac{d_T^2}{\mu} \left( \frac{dP}{dn} - \frac{P_{c,T}}{l} \right) \quad (2.10)$$

여기서  $u_c$ 는 섬유 다발 외부의 관로에서의 수지의 유동속도,  $u_t$ 는 섬유 다발 내부의 수지의 유동 속도를 의미한다.  $d_T$ 는 섬유 다발과 다발 사이의 평균 거리이며,  $d_c$ 는 섬유 가닥과 가닥 사이의 평균 거리이다.  $F_{K,C}$ 는 섬유 다발 외부의 관로에 대한 형상계수,  $F_{K,T}$ 는 섬유 다발 내부의 형상계수를 의미한다. 이 두 속도를 사용하여 수지의 유동선단이 섬유 다발의 내부와 외부에서 섬유 다발의 단면 길이에 해당하는 동일한 거리를 이동하는데 소요되는 시간을 예측할 수 있다. 선단이 섬유 다발 내부(tow)와 외부(channel)를 통과하는 데 걸리는 시간과 비율은 다음과 같다[15].

$$\frac{\Delta t_{T,T}}{\Delta t_{T,C}} = \frac{F_{K,C} d_c^2}{F_{K,T} d_T^2} \left\{ 1 - \frac{K}{Ca^*} \frac{F_{c,T}}{d_T l_T} \log \left( 1 + \frac{Ca^* d_T l_T}{K F_{c,T}} \right) \right\} \quad (2.11)$$

여기서  $l_T$ 는 섬유 다발의 평균 단면 거리이다.  $\Delta t_{l_T, T}$ 와  $\Delta t_{l_T, C}$ 는 각각 tow와 channel에서 유동 선단이 섬유 다발의 평균 단면 거리,  $l_T$ 를 통과하는 데 걸리는 시간을 뜻한다. 이 시간비는 점성력 (viscous force)과 모세압력 (capillary force)의 비로 정의되는 무차원수, capillary number에 의해 결정된다 [16].

$$Ca^* = \frac{\mu v}{\gamma \cos \theta} \quad (2.12)$$

여기서  $\gamma$ 는 수지의 표면장력(surface tension),  $\theta$ 는 접촉각(contact angle)이고,  $v$ 는 수지의 거시적 속도(macroscopic resin velocity)이다.

### 2.2.3 Transport of microvoids

섬유 다발 사이의 channel에 존재하는 미세기공은 주변의 수지의 유동을 따라 이동할 수 있다. 수지 안에 분포된 미세기공을 연속체(continuum)로 가정하고 수지/void 혼합물에 대한 공기의 질량 분율(mass fraction)을 정의하면, 수지의 유동에 따라 함께 이동하는 channel 미세기공의 공기의 질량분율에 관한 유동 방정식을 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi \vec{u}_v) = S \quad (2.13)$$

식 2.13에서  $\varphi$ 는 수지와 미세 기공의 혼합물에 대한 공기의 질량분율이며,  $\vec{u}_v$ 는 미세기공의 속도이다. 미세기공의 이동 속도는 수지의 속도에 의해 달라지므로, 미세기공의 속도는

인접한 수지의 거시적 속도의 함수로 나타내어진다. Channel의 기공은 주변의 수지의 속도가 특정한 임계속도 보다 클 때 수지 유동에선 수지보다 빠르게 움직이고, 주변 수지의 속도가 임계속도보다 작을 때는 수지보다 느리게 움직이는 것으로 관찰되었다.

$$\vec{u}_v = F_u(u_r) \cdot \vec{u}_r \quad (2.14)$$

$F_u$ 는 수지 속도에 대한 미세기공 속도의 비율을 나타내는 계수이며, 이는 수지의 속도에 따라 달라지는 함수 형태로 가정된다.

본 연구에서는 여러 유속에 대하여 실험적으로 측정된 수지와 미세기공의 속도비율을 잘 표현할 수 있는 함수 형태 가운데 가장 간단한 것으로 다음과 같은 지수함수 형태의 속도계수를 제안하였다.

$$F_U = \begin{cases} A \left( 1 - \frac{1}{2} e^{-k(u_{r,crit} - u_r)} \right) & u_r \geq u_{r,crit} \\ \frac{A}{2} e^{k(u_{r,crit} - u_r)} & u_r < u_{r,crit} \end{cases} \quad (2.15)$$

## 2.3 흡습에 관한 이론적 배경

고분자 재료에서의 수분흡습거동을 관찰하는 기법 및 이론적 배경에 대해 설명하고, 확산에 의한 섬유강화복합재료에의 수분흡수의 원리를 이해하고자 하였다. 이에 따라 수분흡수에 영향을 미치는 다양한 인자를 도출하고 본 연구에 기본이 되는 흡습 시험 조건을 정리 하였다.

### 2.3.1 복합재료의 흡습에 의한 열화

섬유강화 복합재료에서 수지의 환경에 대한 열화기구는 광산화(photo-oxidation), 열산화(thermal oxidation), 열균열(thermal cracking), 고에너지 방사손상(high radiation damage), 가수분해열화(hydrolytic degradation), 응력균열(stress cracking), 전기기계부식(electro mechanical corrosion)등이 있다. 섬유강화 복합재료가 온도, 수분, 자외선, 염분 등의 환경인자에 장시간 노출되면 강성과 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열 분석 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변하게 된다. 이때 온도는 수지의 열분해를 촉진시키거나 강화섬유와 수지의 열팽창 차이로 인한 잔류응력을 유발 시키고 자외선은 광분해로 인한 수지의 사슬절단을 유발시켜 분자량을 감소시키며 수분과 염분은 강화섬유와 수지 사이의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할을 한다. 섬유강화 복합재료가 수분/ 습기 환경에 노출될 경우, 그 재료가 노출되는 시간 및 반복 횟수에 따라서 그 정도의 차이는 있지만 그 재료에 심각한 변형을 일으킬 수 있다. 이 변형의 원인은 복합재료의 고분자 수지 사이에 침투한 물 분자가 그 수지의 유리전이온도를 낮추고, 또한 섬유와 수지의 계면 사이에 침투한 물 분자가 계면의 결합력을 저하시키는 메커니즘으로 설명 할 수 있다. 그 결과 재료의 강성, 강도와 같은 기계적 성질뿐 만 아니라 열적특성 역시 저하되므로 재료의 물성저하는 심각한 수준에 이를 수 있다. 또한, 재료의 물성 저하의 정도는 그 재료의 노출된 시간 혹은 재료 내부의 흡습

된 수분의 양과도 직접적인 관련이 있다. 여기서 말하는 복합 재료에 흡수되는 수분의 범위와 양은 온도, 비습, 수분 평형도, 노출된 부분의 넓이, 섬유 함유량(수지함유량), 확산계수 등에 의존한다. 이는 섬유강화복합재료에 흡수되는 수분의 정도는 그 재료에 사용된 재료(수지와 섬유의 종류) 및 제조 조건(성형온도 및 압력 등), 그리고 수분환경에 따라 모두 다를 수 있다는 것을 나타낸다.

### 2.3.2 Fickian Diffusion

고분자의 수분흡수는 Fickian의 확산법칙을 따른다. 본 연구에 사용된 수분흡수율은 식(2.16)에 의해 구하였다.

$$M = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2.16)$$

여기서  $M$  = 수분흡수율(%),  
 $W_d$  = 수분 흡수 전의 시편무게,  
 $W_m$  = 수분 흡수 후의 시편무게

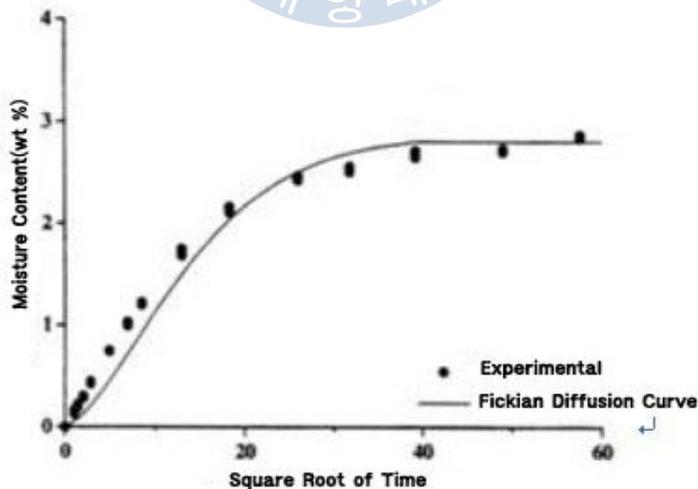


Fig. 2.5 Fickian diffusion curve

유리전이온도( $T_g$ ) 이하의 온도에서 대부분 고분자 재료의 수분에 의한 거동은 Fickian의 법칙을 따른다. 확산계수는 그림 2.5와 같은 시간의 제곱근과 수분흡수율의 curve를 통해 구해진다. 확산계수  $D$ 는 Fickian diffusion curve의 처음 선형적인 구간에서 식 2.17를 통하여 구해진다.

여기서, 현재까지의 실험적 접근이 아닌 Fickian의 확산이론에 근거하여 확산계수를 구하는 과정을 설명하고자 한다. 먼저, 수분의 흡수 정도는 시험편의 초기무게와 나중 무게의 변화를 통해 판단할 수 있으며, 이를 식으로 표현하면 식 2.16과 같이 표현할 수 있다. 확산계수를 도출하기 위해서는 식 2.17과 같은 Fickian의 제2법칙이 사용된다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.17)$$

여기서, 시험편을 무한히 긴 평판이라고 가정하고, 수직방향 ( $z$ 방향)으로만 수분이 침투한다고 가정하면, 식 2.18와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 M}{\partial z^2} \quad (2.18)$$

( $t \leq 0$  and  $0 < z < h$ ,  $M = M_i$   
 $t > 0$ ,  $z = 0$  and  $z = h$ ,  $M = M_\infty$ )

2.18의 식에 경계조건을 대입하여 풀면, 식 2.19와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{M - M_i}{M_\infty - M_i} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2j+1} \sin \frac{(2j+1)\pi z}{h} \exp \left[ -\frac{\pi^2 D t}{h^2} (2j+1)^2 \right] \right\} \quad (2.19)$$

여기서,  $M$ 은 임의의 시간의 수분흡수율,  $M_\infty$ 는 포화상태의 수분흡수율,  $M_i$ 는 최초 수분흡수율

또한, 식 2.18을 적분하여 식 2.20과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \int_0^h M(z, t) dz \quad (2.20)$$

식 2.19, 2.20을 풀면 아래의 식 2.21을 도출할 수 있다.

$$G = \frac{M - M_i}{M_\infty - M_i} = 1 - \exp\left\{-7.3\left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75}\right\} \quad (2.21)$$

또한, 식 2.19를 풀어서 식 2.22와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{M - M_i}{M_\infty - M_i} = \sqrt[2]{\left(\frac{Dt}{h^2 \pi}\right)} \quad (2.22)$$

마지막으로 식 2.21, 2.22를 연립하여 풀어서 식 2.23에서 보여지는 확산계수를 도출할 수 있다.

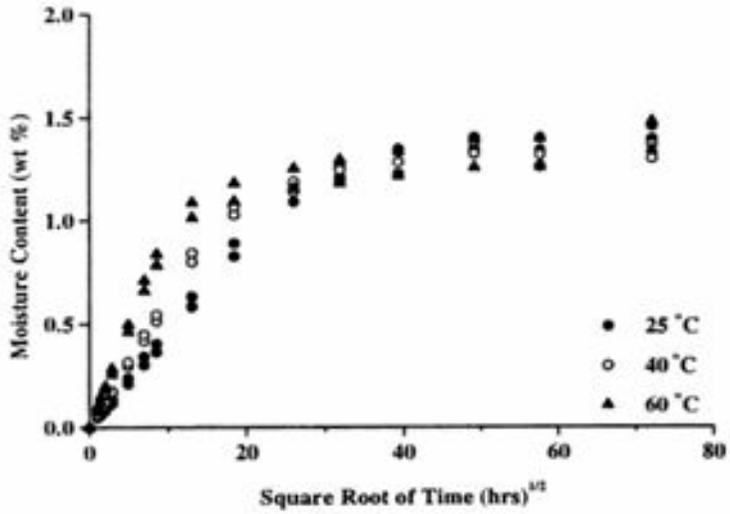
$$D = \frac{\pi}{16} \left\{ \frac{h(M_2 - M_1)}{M_\infty(\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1})} \right\}^2 \quad (2.23)$$

여기서,  $M_\infty$ 는 포화상태의 수분흡수율,  $M_i$ 은  $t_1$ 에서의 수분흡수율,  $M_2$ 는  $t_2$ 에서의 수분흡수율,  $h$ 는 시험편의 두께이다.

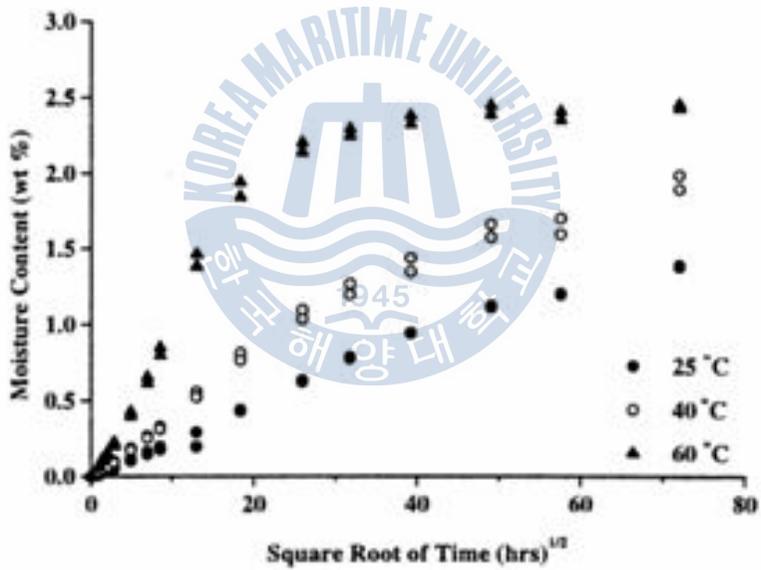
### 2.3.3 온도와 습도 영향

수 환경에 섬유강화복합재료 라미네이트 재료가 노출되었을 경우, 그 재료의 수분증가율은 오직 노출된 환경의 온도와 습도에 의존한다. 또한, 포화수분흡수율인  $M_{\infty}$ 는 온도에는 무관하며 그 환경의 수분 정도와 습도에 의존한다. 이를 설명하기 위한 연구는 현재까지 많이 수행되었으며, W.R, Broughton and M.J, Lodeiro에 의해 연구되었던 “Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fibre-Reinforced Polymer Composites”에서의 연구결과를 보여줌으로써 라미네이트 복합재료에서가 노출된 환경의 온도, 습도, 라미네이트의 두께 및 적층방법 등의 영향에 대해서 고찰하고자 한다.

그림2.6에서는 온도에 따른 두 가지 재료의 수분흡수거동에 대해 보여주고 있다. 대부분의 폴리머 재료의 수분흡수 거동은 좌측의 그래프와 같이 Fickian Diffusion Curve를 잘 따르는 경향을 볼 수 있다. 또한, 수 환경의 온도에 따라서  $M_{\infty}$ 의 변화는 거의 미비한 것으로 나타나고 있다. 하지만 우측의 그래프와 같은 Ciba 913 Epoxy 수지 종류에서는 수 환경의 온도에 따라  $M_{\infty}$ 의 값이 다르며, Fick의 법칙이 지켜지지 않는 것을 알 수 있다. 이를 통해서 대부분의 수지에서의 수분흡수거동은 Fick의 법칙을 잘 따르며, 특정 종류의 수지에 대해서는 이 법칙이 지켜지지 않음을 알 수 있다. 따라서 섬유강화복합재료의 수지 종류에 따른 수분흡수거동을 관찰하고, 그 거동을 밝히는 것이 요구된다는 것을 알 수 있다.



(a) T300/ 924



(b) E-glass/913

Fig.2.6 Moisture absorption in continuous aligned T300/924 and E-glass/913

### 2.3.4 라미네이트에서의 수분분포거동

동일 연구에서는 1mm두께의 E-glass/ F922라미네이트 재료에 대해  $y, z$ 방향으로 무한이 긴 사각 라미네이트라고 하고  $z$ 방향으로만 수분이 흡수되는 것으로 가정하여 1년에 걸쳐 수분흡수거동을 관찰하였다. 이와 같은 1차원의 라미네이트 확산 시스템을 그림2.7에 보여주고 있다.

이와 같은 라미네이트 재료에서의 두께에 따른 수분흡수분포를 그림2.8에 나타내었다. 이 결과는 그림2.8에서는 라미네이트 시험편을 침지한 후, 초기에는 표면부와 내부의 수분흡수율이 확연히 차이가 나지만 1개월 이상 시간이 경과되면 라미네이트 시험편의 표면부와 내부의 수분흡수율이 거의 동일한 것을 나타내고 있다.



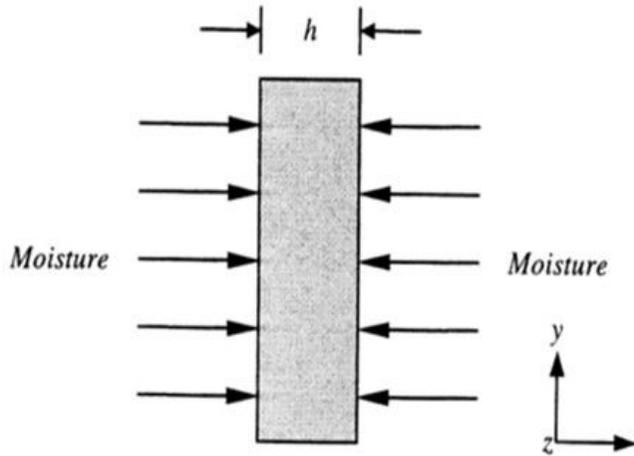


Fig. 2.7 Graphical representation of one-dimensional diffusion

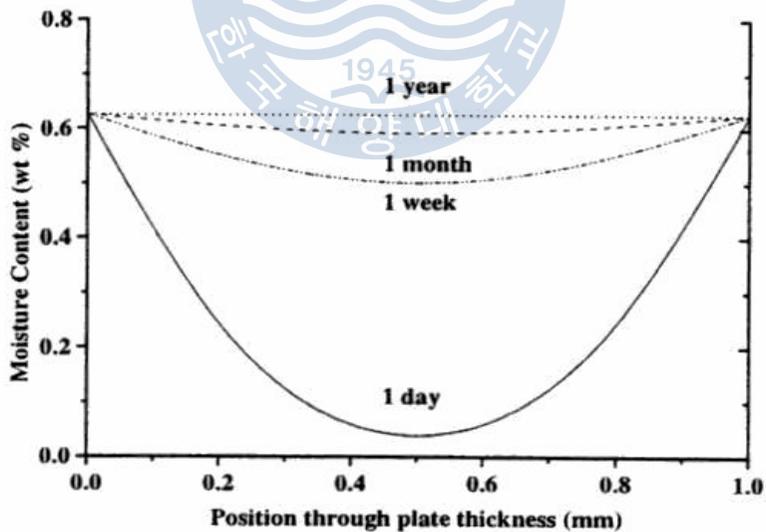


Fig. 2.8 Moisture distribution in 1mm thick E-glass/F922 laminate specimens at 70°C, 85%RH. Environments

### 2.3.5 흡습 시험 조건

본 연구에 앞서 섬유강화복합재료의 흡습거동을 관찰하기 위한 많은 노력이 있어왔다. 특히, W.R, Broughton and M.J, Lodeiro 는 "Techniques for Monitoring Water Absorption in the Fibre-Reinforced Polymer Composites" 에서 다양한 조건하에 에서 섬유강화복합재료에의 수분흡수 거동을 분석하였다. 여기서 그는 재료의 두께 및 길이와 섬유방향에 따른 수분흡수거동은 연관성이 없으며 독립적이라고 기술하였다. 그림 2.9 에서는 길이별 수분흡수거동을 보여주고 있다.

길이가 다른 각 시험편에 대해 시간에 따른 수분 흡수율을 나타내고 있는데, 각 기간별 수분흡수율은 시험편의 길이 및 두께에 의존하지 않고 무질서한 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 각 재료의 확산계수와 일정시점에서의 흡수율을 구하기 위해 표준시험편(traveller specimen)을 사용하였다. 그러나 표준시험편의 흡수율은 시점의 판단 근거로만 사용되었으며, 시험전 해당 시편에 대하여 개별 흡수율을 측정함으로써 표준시험편과의 흡수율을 비교, 확인 하였다. 연구에 사용된 시험 값은 해당 시편 흡수율의 평균값을 사용하였다.

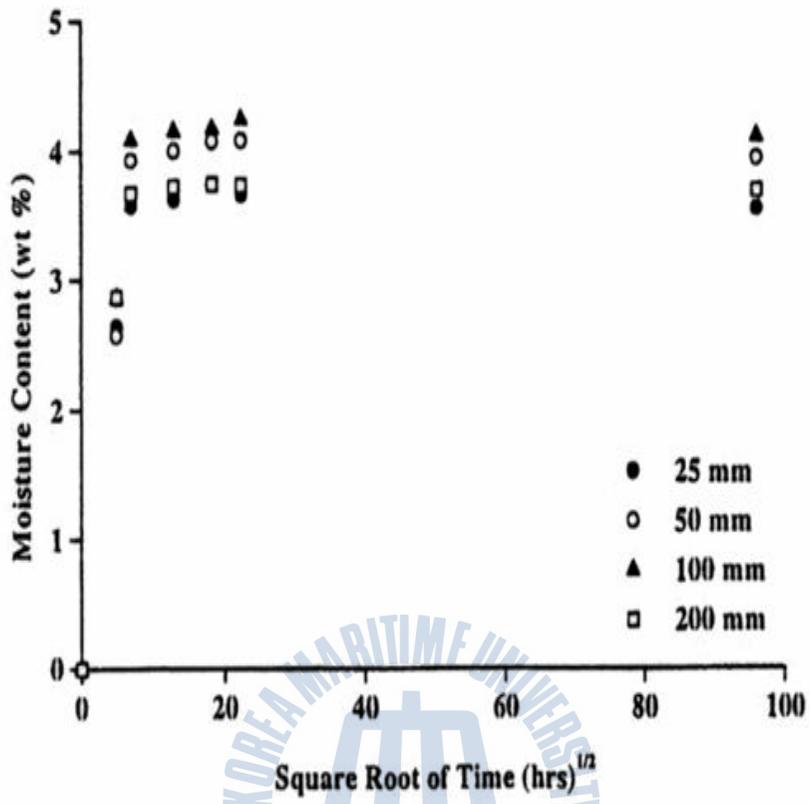


Fig.2.9 Moisture absorption of 1.5 nm diameter glass/polymer rods in deionized water length dependence

## 제3장 재료 및 실험방법

### 3.1 실험재료의 준비

본 연구에서는 사용한 강화재인 현무암 섬유는 천연의 현무암 암석을 1,400~1,500℃ 고온으로 용융시켜 방사하여 제작한다. 섬유의 화학적 조성은 현무암 생산국가나 지역에 따라 표 3.3 와 같이 조금씩 차이가 있으며, 실험에 사용된 섬유의 화학적 조성은 표 3.1에, 섬유의 물성은 표 3.2에 나타내었으며 섬유 직물의 직조 방법 및 형태를 그림 3.1에 나타 내었다.

Table 3.1 Chemical contents of the basalt fiber used for experiments

Compositions	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O +K <sub>2</sub> O	others
Contents (weight%)	56	17.4	11.8	3.2	9.9	1.7	-

Table 3.2 Physical properties of the basalt fiber used for experiments

Tensile strength (MPa)	Modulus of elasticity (GPa)	Density (g/m <sup>3</sup> )	Diameter (μm)	Workable temperature (℃)
3000~3500	85~95	380	8~15	-260~900

Table.3.3 The Chemical contents of Basalt from the European North of Russia.

Area Deposit		Myandu- kha	Kondopoga	Berestove- t skoe	Marneul' skoe
Mass content, %	SiO <sub>2</sub>	50.42	53.54	49.03	50.61
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.82	14.12	12.58	16.75
	CaO	8.84	6.60	9.53	9.07
	MgO	10.58	6.70	5.47	4.65
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.82	2.80	3.88	6.66
	FeO	9.43	7.64	10.15	3.60
	K <sub>2</sub> O	0.52	1.04	0.66	1.00
	Na <sub>2</sub> O	2.00	3.80	2.34	3.88
	TiO <sub>2</sub>	1.04	1.52	2.85	1.81
	MnO	0.18	0.20	0.32	0.18
	SO <sub>x</sub>	0.03	0.02	Traces	The same
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.21	0.25	0.30	0.40
	CO <sub>2</sub>	0.31	0.22	0.21	0.24
	H <sub>2</sub> O	0.08	0.08	0.75	0.31
Modulus	Acidi- ty	3.20	5.09	4.11	4.91
	Visco- sity	1.72	2.34	1.97	2.42

### 3.2 VaRTM (Vacuum assisted Resin Transfer Molding)

VaRTM은 RTM과 비교해서 더욱 대형이며 생산 대수가 적은 성형물에 적합한 공법이다. 그리고 고품질과 높은 섬유 함유율을 가지며, 형상이 복잡한 복합재료 구조물의 제작이 가능한 Closed Mold 기술이다. 그림 3.1에 VaRTM 공정의 모식도를 나타내었다.

VaRTM은 양쪽 면이 모두 금형으로 되어 있는 RTM과 달리 한쪽 면의 금형과 진공백으로 금형을 이루고 대기압과 금형 내부의 압력차를 이용하여 금형 내부에 적층된 Preform에 수지를 신속하게 함침시켜 복합재료 구조물을 성형하는 방법이다. VaRTM 공정은 진공의 힘을 이용하여 수지가 주입되면서 금형 내부의 기포를 배출시키며 대기압으로 진공백 면을 통하여 수직의 압력이 가해져 제품 내부의 기공을 줄여주고 섬유 함유율을 높여준다.

VaRTM 공법은 RTM 및 오토클레이브(Autoclave) 공법에 비해 성형비용이 적게 들며, 핸드레이업(Hand Lay-up) 공정보다 더 좋은 품질의 제품을 생산할 수 있다.

그림 3.2는 VaRTM 성형 작업 모습을 나타낸 것이다.

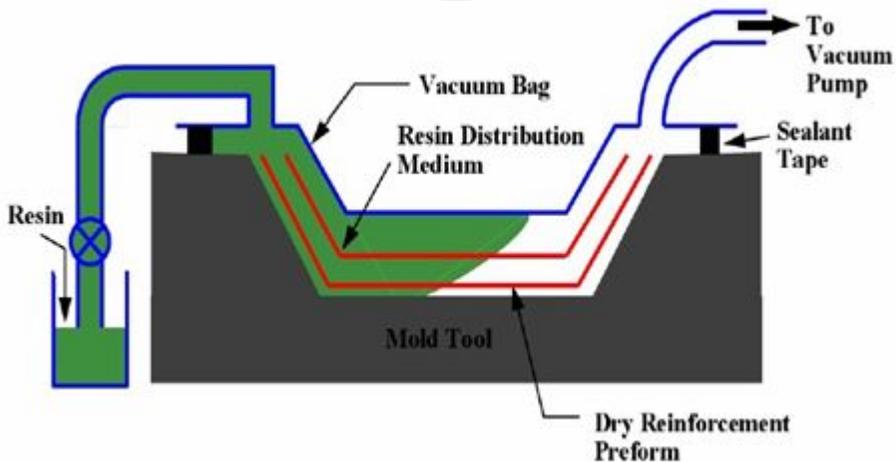
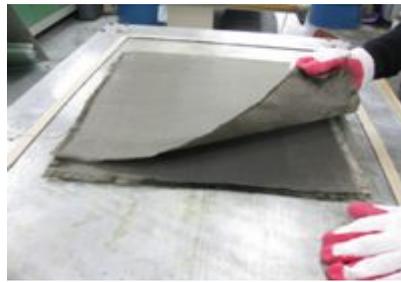


Fig. 3.1 Image of VaRTM process



(a) Release Coating



(b) Fiber Lay-up



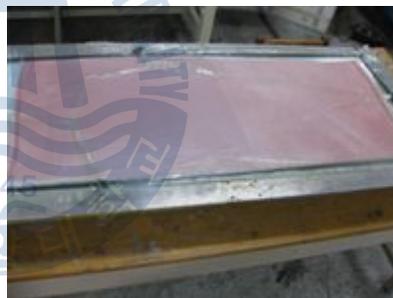
(c) Injection Line Setup



(d) Peel Ply



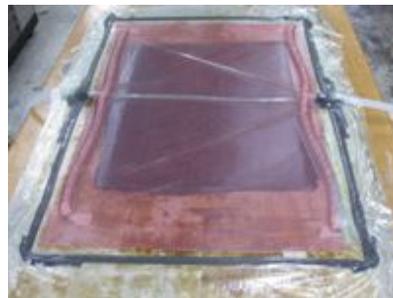
(e) Distribution Media



(f) Vacuum Bagging



(g) Resin Infusion



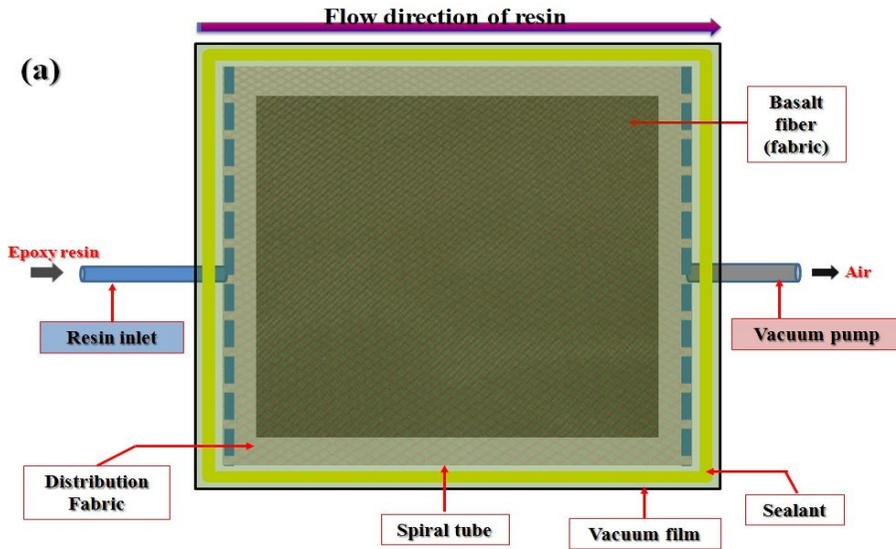
(h) Cure

Fig. 3.2 VaRTM procedures

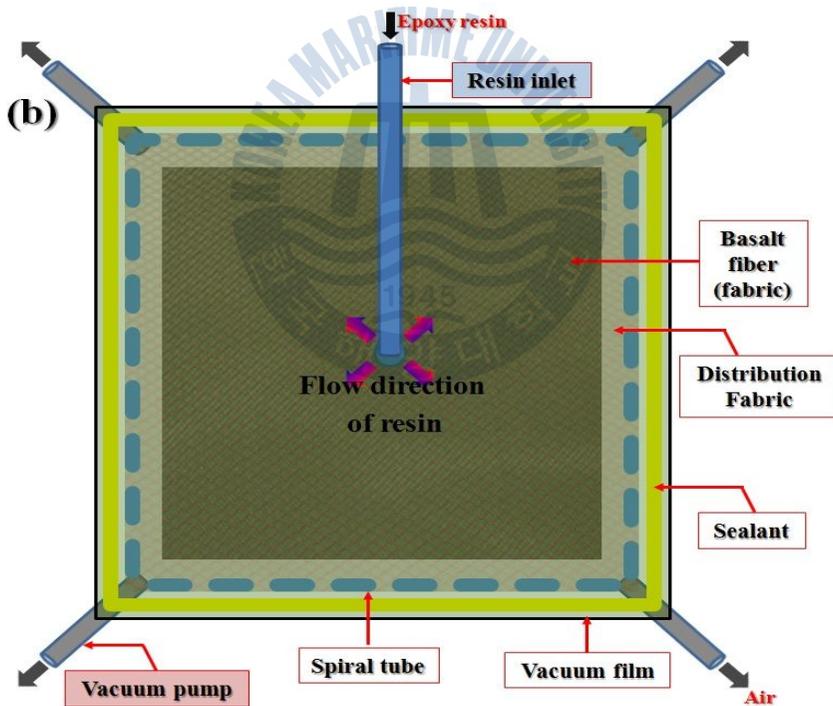
### 3.3 유동흐름 특성 평가

유동흐름 특성 평가는 VARTM공법을 이용하여 시행하였고, 기본적으로 현무암 섬유를 10장을 적층하였고, 다양한 방향으로 수지를 주입하여 유동흐름을 평가하였다. 수지의 주입방향은 그림 3.3-(a) 와 같이 일방향으로 수지를 주입한 것과, 그림 3.3-(b) 와 같이 가운데에서 수지를 주입하고 가장자리 방향으로 공기를 빼내어 하는 방법과, 그림 3.3-(c) 와 같이 가운데에서 공기를 빼내고 가장자리 방향에서 수지를 주입하는 방법을 선택하였다. 또한 압력 차이에 의한 확산 정도를 조사하기 위하여, 그림 3.3의 방법으로 적층장수를 달리 하여 평가 하였다.





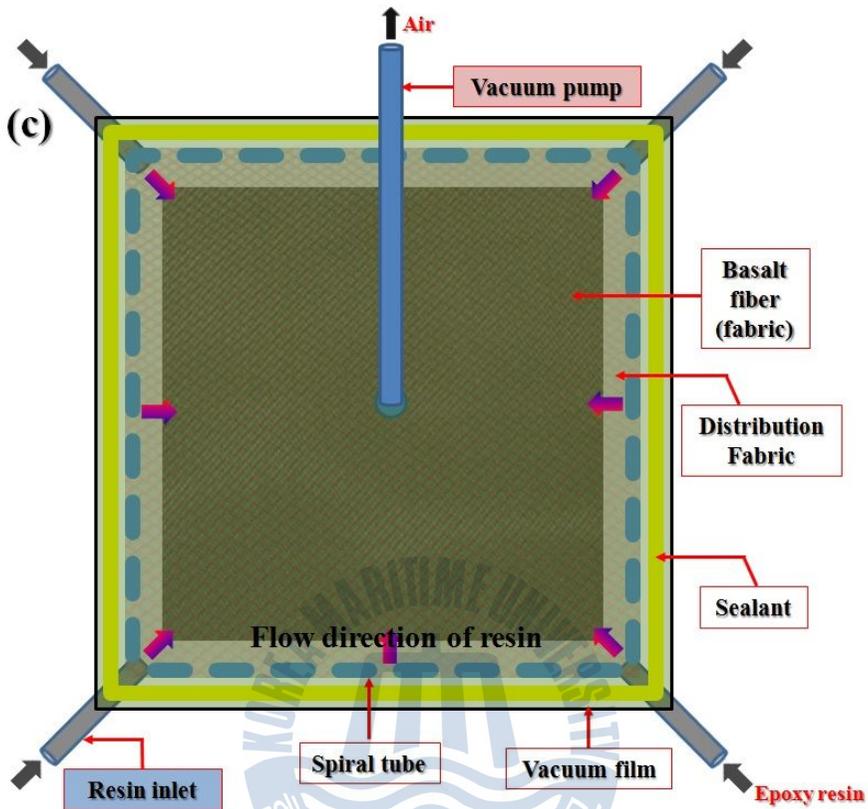
(a) Unidirectional resin injection



(b) Resin injection towards the center of fiber

Fig 3.3 Mimetic diagram of study set-up depending upon resin injection direction and pressure discharge direction

-Continued-



(c) Resin injection on the edge of fiber

Fig 3.3 Schematic diagram of study set-up depending upon resin injection direction and pressure discharge direction

### 3.4 수분흡수에 따른 복합재료의 기계적 특성 평가

시편은 현무암 섬유를 VaRTM 공법을 이용하여 제작하였다. 연구의 신뢰도를 높이기 위해 각 시험별로 7 개씩의 시편으로 시험을 진행하였고 측정된 결과값의 최고와 최저치를 제외한 나머지 5 개 시편에 대한 결과값의 평균치를 취하였다. 제작된 모든 인장시편 및 굽힘시편은 흡습기 속의 증류수에 충분히 침지시키고 80℃로 100 일 이상 유지하면서 각각의 수분 흡수율에 따라 인장 및 Short beam Test 를 하였다. 또한 80℃의 건조기에 넣어 1 일간 건조 시킨 후 인장 및 Short beam Test 를 하였다. 인장강도는 ASTM D638 을 기준으로 시험하였고 cross head speed 는 5.00mm/min 였다. Short beam Test 는 ASTM D2344 를 기준으로 시험하였고 cross head speed 는 1.00mm/min 였다. 수분 흡수율은 종류별 각 10 개씩의 모니터링 시편을 이용하여 매일 측정하였고, 이 시편을 표준시편으로 흡습률 시점의 판단근거로 사용하여 시험을 진행하였다. 시험에 적용된 수분 흡수율의 계산은 다음의 식 3.1 으로 산출하였다.

$$W(\%) = \frac{W_i - W_d}{W_d} \times 100 \quad (3.1)$$

여기서, W 는 수분 흡수율,  $W_i$  는 수분 흡수 후의 시편 무게이며,  $W_d$  는 수분 흡수전의 시편 무게로 초기 시편 측정값이다.

#### 3.4.1 Mechanical Test

현무암섬유강화 복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여 인장, 3점 굽힘시험을 하였다 VaRTM 공법에 의해 제작된 시편을 이용하였고 측정된 결과값의 최고와 최저치를 제외한 나머지 결과값의 평균치를 취하였다. 시험에 사용된 장비는 Kyung-Do 사의 Universal Test Machine (모델명:KDMT-156)을 사용하였고, Cross head speed는 관련 규격에 따라 인장시험은 5mm/min으로 설정하였다. 그림3.4는 인장시험의 모습을 나

타낸 것이다.



Fig. 3.4 Images of method for Tensile test

3점 굽힘시험의 경우에는 ASTM D 2344의 규격에 따라 시험편을 제작한 후 그림 3.5와 같이 시험을 행하였으며 Short beam strength는 아래의 식3.2으로 구하였다.

$$F^{sbs} = 0.75 \times \frac{P_m}{(b \times s)} \quad (3.2)$$

여기서,  $F^{sbs}$  : Short-beam strength [Mpa]

$P_m$  : Max load observed during the test [N]

$b$  : Measured specimen width [mm]

$h$  : Measured specimen thickness [mm]



Fig. 3.5 Images of method for short-beam test

#### 3.4.2 파단면 분석

기계적 특성 시험을 실시한 후 섬유와 수지의 계면 결합성을 확인하기 위하여 파단면 주위를 절단한 후 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰 하였다.

## 제4장 실험 결과 및 고찰

### 4.1 유동흐름 특성

VARTM 공정 중 수지가 매트 내 함침 되는 과정인 Resin Filling 단계에서의 보강재의 유동 저항 특성인 투과성 계수와 수지의 충전 특성을 파악하기 위해 그림 3.3과 같이 많은 횟수를 시험하여, 나온 평균값 내어 결과를 분석 하였다.

그림 4.1은 수지의 주입방향과 압력의 배출방향이 각각 다른 3가지의 시험을 시간에 따라 변화한 섬유의 함침 넓이를 나타내었다. 가운데 방향에서 압력을 배출하고 가장자리 부분에서 수지를 다 방향으로 주입한 경우 수지의 함침 넓이의 변화가 다른 두가지의 실험 방법에 비해 급격한 변화를 보인 것을 알 수 있다. 수지를 가장자리에서 전방향으로 주입한 실험, 일방향으로 수지를 주입한 실험, 가운데 방향에서 수지를 주입하고, 가장자리에서 압력을 배출한 순서로 변화의 폭이 작아지는 것을 알 수 있었다.

처음 섬유에 수지를 주입할 경우의 속도를 비교하기 위해, 처음 확산이 시작되고 5초후 직선 거리를 다방향으로 분석해 평균을 낸 결과, 그림 3.3(b)의 경우 다른 방법에 비해 약 30 %정도 늦은 확산속도를 보였고, 3.3(a)와 3.3(c)는 거의 비슷한 확산하는 것을 알 수 있었다. 이는 섬유가 없이 진공 처리 된 부분이 압력이 높은 상태로, 섬유가 있는 곳에 섬유 층 사이의 빈 공간으로 인해 압력이 낮아, 압력차이 확산법칙에 의해 확산이 빠르게 이루어져, 이러한 현상을 보이는 것으로 사료된다. 그림3.3(b)의 경우에는 거의 비슷한 압력으로 인해 확산속도가 더딘 것으로 사료된다.

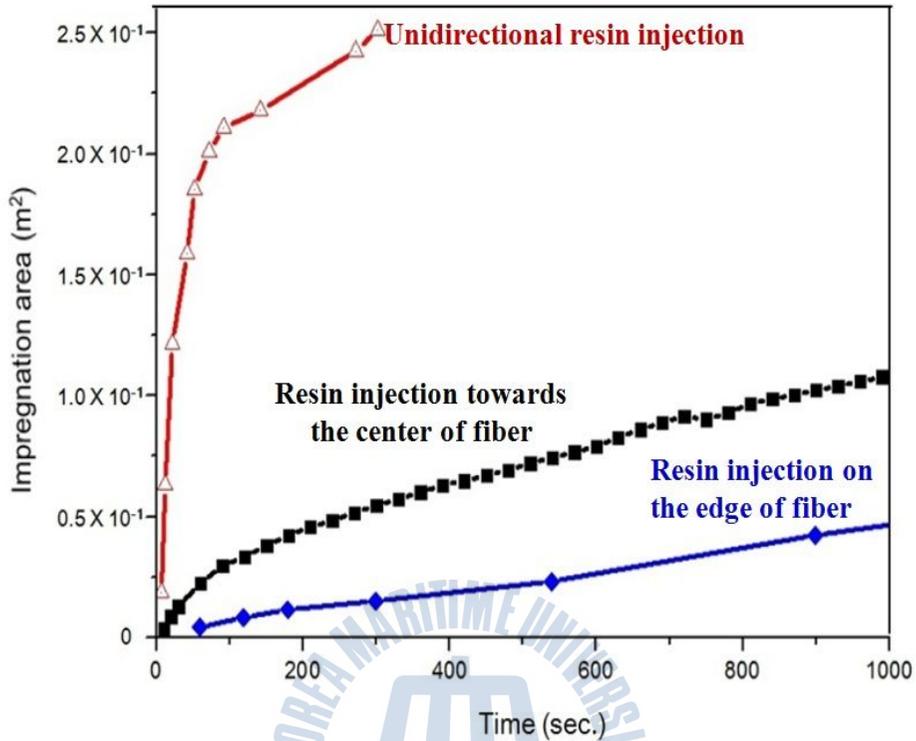


Fig.4.1 Relationship between time and impregnation area depending upon resin injection direction and pressure discharge direction

그림 4.2의 속도와 시간과의 관계 그래프에서는, 수지를 다방향으로 주입한 실험, 일방향으로 주입한 실험, 중앙에서 주입하는 실험 순으로 빠른 속력을 보였으며, 이는 수지의 확산되는 방향에 따라 속력이 달라지는 것을 나타낸다. 수지를 다방향으로 주입할 경우 가장 빠른 속력을 보였다. 또한 다방향으로 수지를 주입시 배기 부분을 시편위의 방향으로 하여, 섬유에 수지가 전부 함침 된 이후 공기가 빠져나가 산소로 인한 Void의 생성과, 수지의 미함침 부분이 감소 하는 장점을 가진다.

모든 시편에서의 함침 속도는 수지가 섬유에 함침 되는 시점에서 가장 빨랐으며, 이는 섬유가 없는 부분의 압력이 섬유가 있는 부분에 비해 커, 압력에 의한 확산이 컸기 때문에 초반에 수지의 이동 속도가 큰 것으로 사료된다.

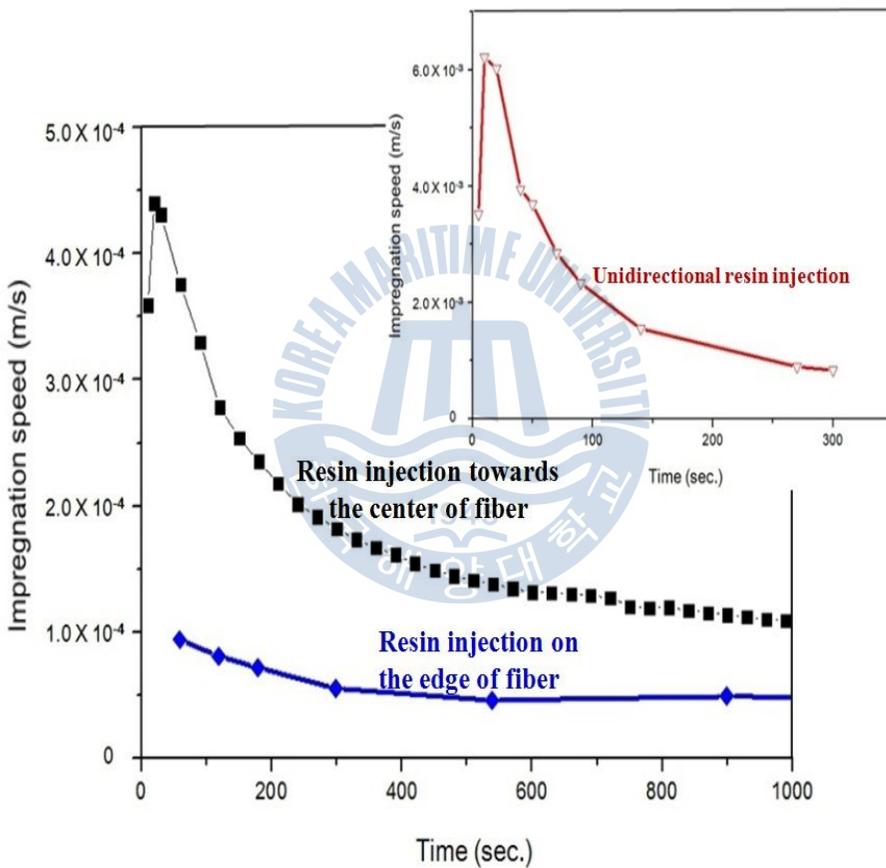


Fig. 4.2 Relationship between time and impregnation velocity depending upon resin injection direction and pressure discharge direction

그림 4.3은 시간과 흡습성과의 관계 그래프로, 역시 같은 현상을 보이는 것을 알 수 있었다. 다양한 방법의 실험을 수행한 결과, 진공백과 몰드가 있는 수지의 확산속도가 중간에 들어 있는 수지보다 확산이 빠른 것을 알 수 있었다. 이는 수지와 표면사이의 모세관 현상에 의해, 확산되는 정도가 틀린 것으로 사료된다.

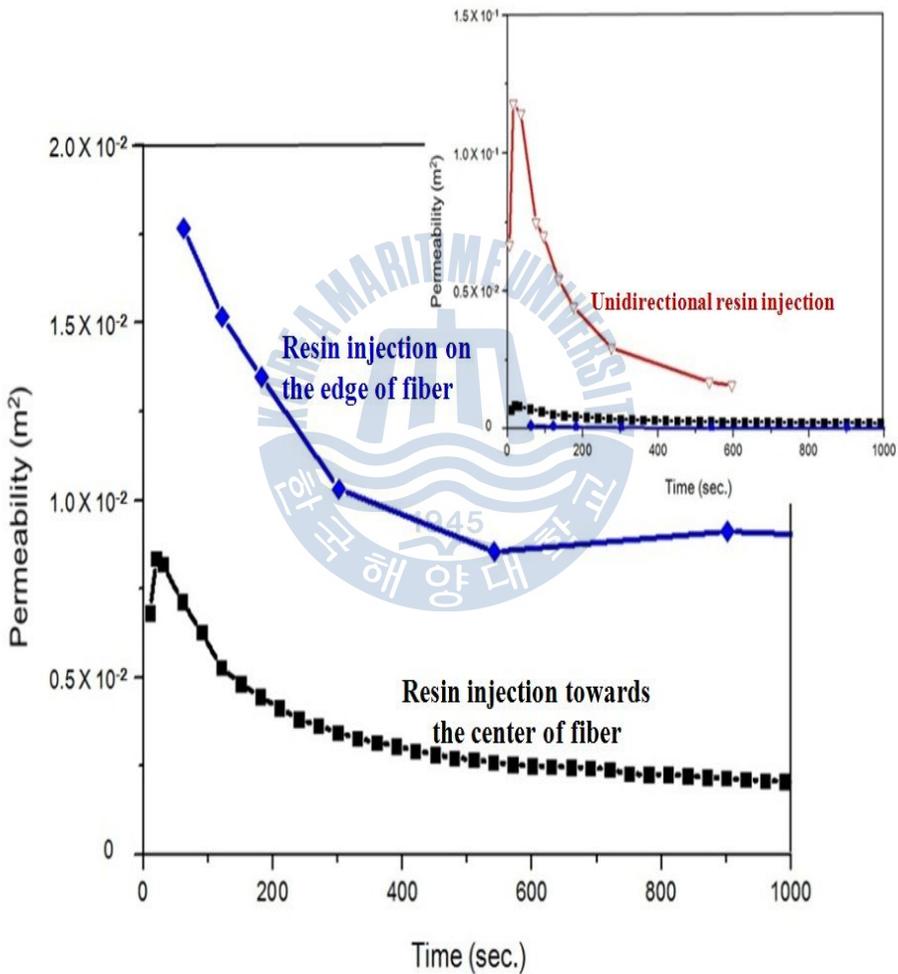


Fig. 4.3 Relationship between time and hygroscopicity depending upon resin injection direction and pressure discharge direction

## 4.2 유동흐름에 의한 기계적 특성

유동 흐름과 기계적 특성의 관계성을 평가하기 위해, 가장 빠른 유동의 흐름을 보여 준 그림 3.3의 (c) Resin injection on the edge of fiber 의 방법을 이용해 제작 된 시편을 수지의 주입방향과 공기의 배출 방향을 기준으로 그림 4.4과 같이 A,B,C 3가지 방향을 구역으로 나누어, 시편을 제작하여, 인장 시험을 시행하였다.

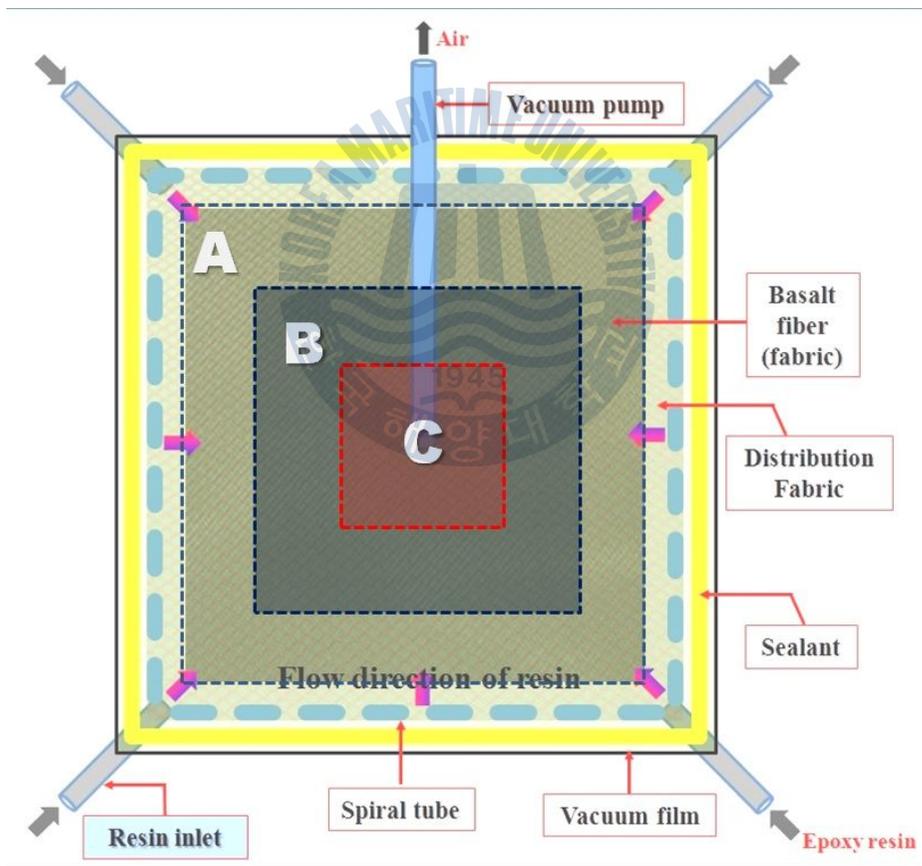


Fig. 4.4 Region of specimen at resin injection on the edge of fiber

그림 4.5를 보면, 인장 시험의 결과 B구역에서의 인장강도가 A,C 지역의 인장강도보다도 평균 강도가 높은 것을 알 수 있다. 이는 유동의 흐름이 가장 빠른 부분인 A에서는 수지의 함침이 빠른 흐름으로 인해, Void의 생성시 빠른 유동흐름으로 인해, 상대적으로 높은 압력이 생기고, 이에 따라 다른 시편보다 큰 Void가 형성되어 강도 저하에 큰 원인이 되는 것으로 사료된다. 한편 C 지역의 경우 공기를 배출 하는 부분을 포함하고 있으며, 근접해, Void가 가장 많이 생길 수 있는 조건을 갖추었으며, 또한 공기가 배기 되는 부분에 함침이 잘되지 않아, 함침의 차이에 의한 강도가 하락되는 것으로 사료된다.

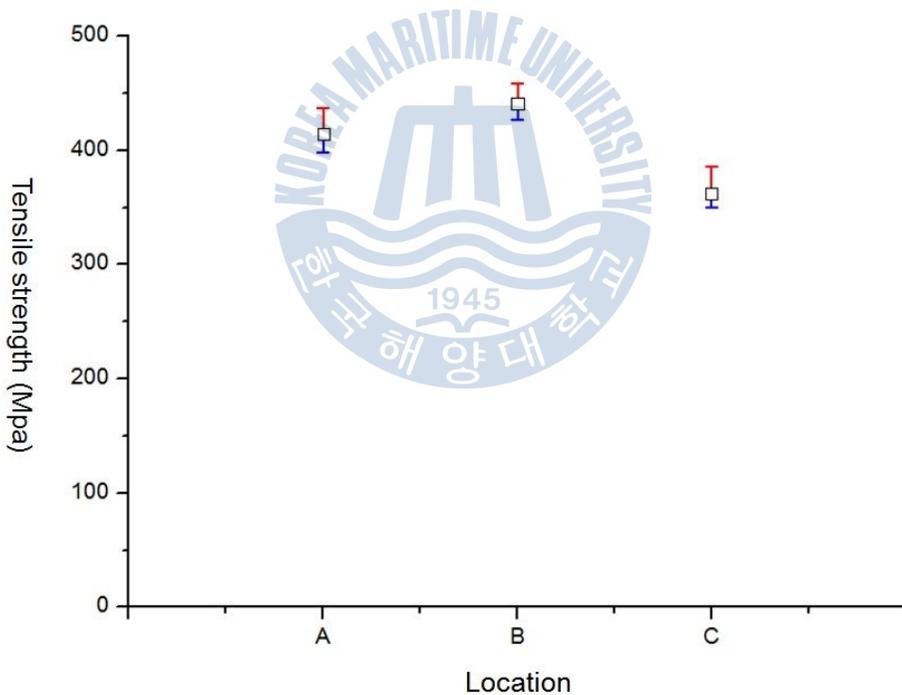
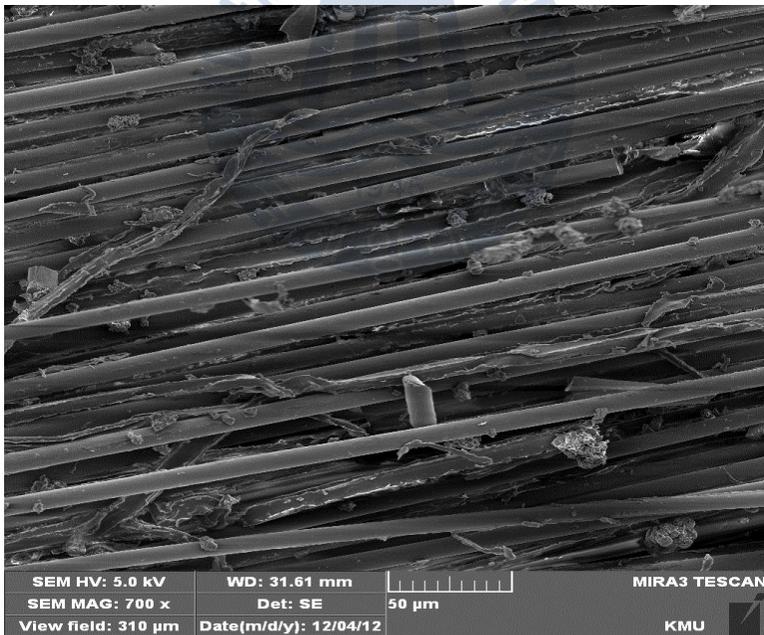


Fig. 4.5 Tensile strength of various regions at resin injection on the edge of fiber

#### 4.5 파단면 분석을 통한 강도 저하 분석

유동흐름에 따른 기계적 특성의 자세한 분석을 하기 위해, 파단면의 분석을 통해, 가장 유동흐름이 빠른 실험의 영역에 따른 수지와와의 결합의 차이에 대해 분석하였다.

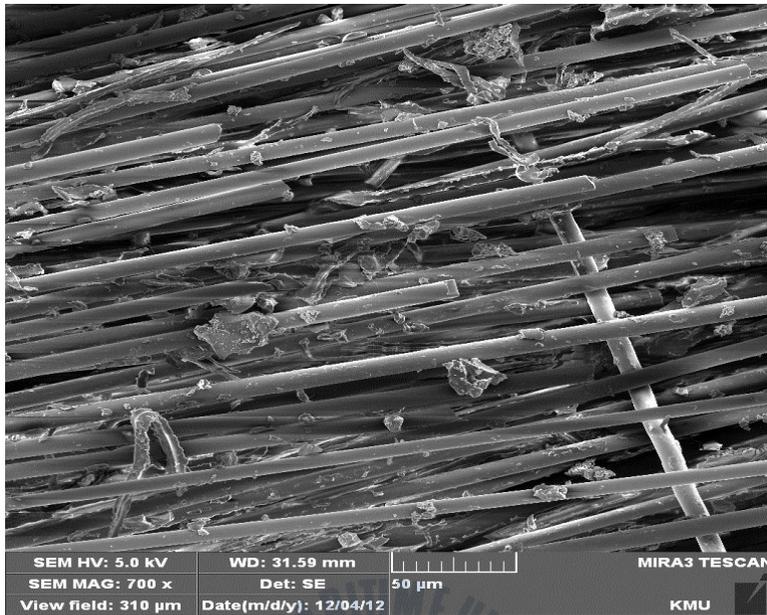
그림 4.6의 (a),(b),(c)는 각각 그림 4.4의 A,B,C 구역의 시편의 파단면을 주사현미경을 통해 촬영한 사진이다. 사진에서 보면 강도가 가장 강한 B구역의 그림 4.6-(b)가 다른 시편에 비해 수지와 섬유사이의 결합이 우수한 것을 알 수 있으며, 강도의 크기가 가장 작은 그림 4.6-(a)가 가장 Pull-out이 된 부분이 많아 강도가 가장 낮은 것으로 사료된다.



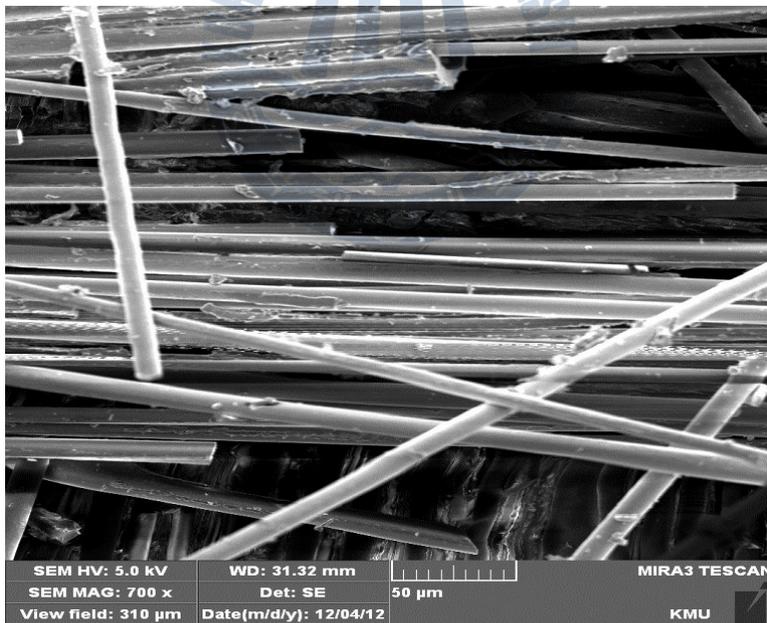
(a) Region A

Fig. 4.6 SEM images on various Region of specimen at resin injection on the edge of fiber

-Continued-



(b) Region B



(b) Region B

Fig. 4.6 SEM images on various Region of specimen at resin injection on the edge of fiber

#### 4.4 수분의 흡습거동

수분의 흡습거동은 80°C의 수 환경에 침지 시킨 후, 그 수분 거동을 주기적으로 관찰하였다. 과거 연구결과에서 침지 후 20일 까지는 급격한 수분 변화를 보여, 본 연구에서는 침지를 한 후 3일 까지는 6시간 간격에 걸쳐 측정하였고, 30일 동안은 매일 1회 이상 측정하여 흡습 거동을 모니터링 하였다. 현무암 섬유강화 복합재료 시편에서 20일 까지는 예상과 같이 급격한 수분 흡수율의 증가가 나타났고 그 이후에는 수분 흡수율이 완만한 증가를 보였다. 이것은 Fick 확산 법칙에 의거하는 실험결과로 침지 시간이 100일 이상이 되면서 각 시편의 수분 흡수율은 증가와 감소를 반복하면서 나타났는데 이것은 흡습률이 포화된 것으로 사료된다. 복합재료에서의 흡습은 기지재료의 수분 확산에 의해 진행되는데 Gel-coating처리로 인하여 수분이 침투되는 것을 막아 팽윤(swelling)현상과 수지의 3차원적 망상구조의 파괴로 인한 수지계면의 분리 및 파괴를 방지하는 역할을 한 것으로 보인다. 4종류의 시편들에 대한 침지 시간 별 흡습률 거동은 그림 4.4에 나타내었다.

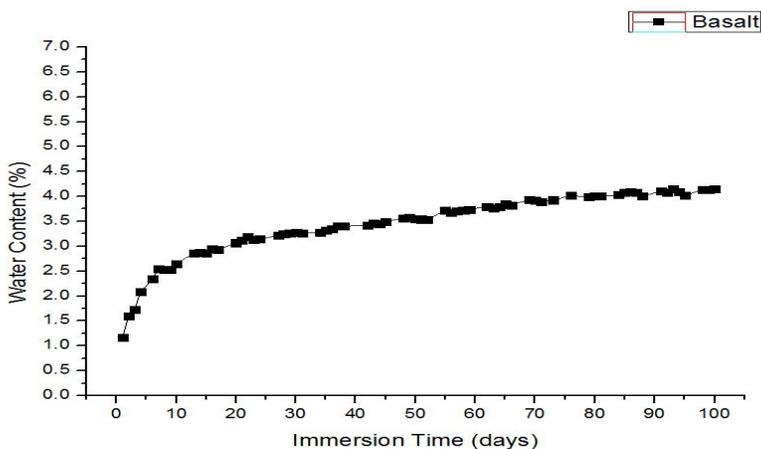


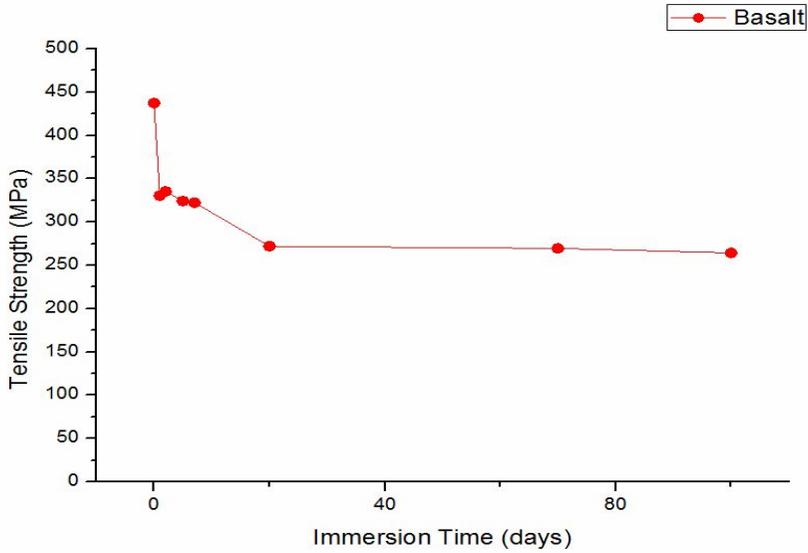
Fig. 4.7 Immersion moisture-absorption behavior depending on time

#### 4.5 수분에 의한 복합재료의 기계적 특성

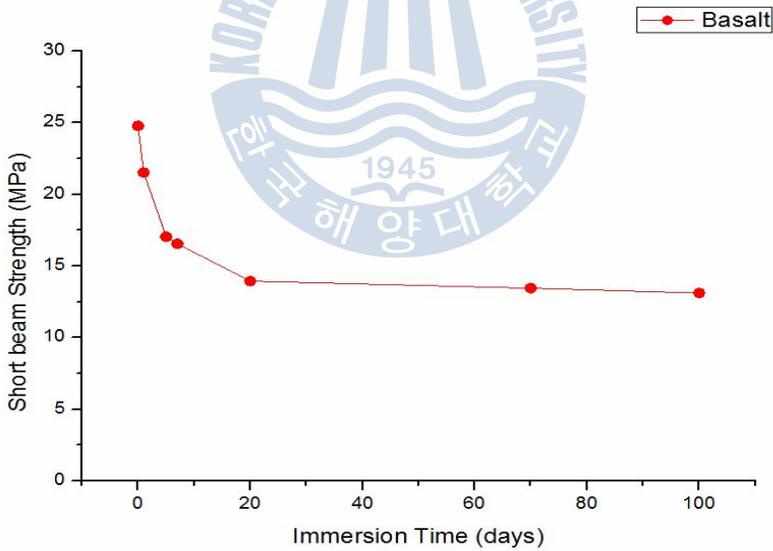
복합재료는 흡습시, 물 분자는 고분자 수지의 유리전이온도 (Tg)를 낮추며 강도를 하락시킬 수 있다. 고분자 수지는 긴 사슬로 결합하고 있는 네트워크 구조를 가지고 있으며, 고분자 사슬 간에 분자간의 인력, 즉 반데르발스힘(van der waals force)이나 극성적인 힘이 작용하고 있다. 그 반데르발스 힘은 플루오드, 산고, 질소처럼 전기 음성도가 크고 비공유 전자쌍을 가진 원자가 수소와 공유결합을 하고 있을 때, 부분양전하를 가진 수고와 다른 분자 중의 전하를 가진 원자 사이에 작용하는 인력을 말하며 물이 대표적인 예이다. 이런 가운데 물 분자는 고분자 사슬과 사슬 사이에 확산에 의해 침투되어 들어가게 된다. 이 저 분자의 영성한 형태가 고분자 사슬 사이에 약간의 3차원적인 공간을 만들고 이 공간에서 같은 환경에서 단일 결합의 자유회전에 의한 운동성을 증가 시키게 된다. 이 운동성이 고분자 수지에 유연성을 부여하게 되고, 강도가 떨어지는 원인으로 작용한다.

현무암 섬유와 에폭시 수지의 계면은 수분의 팽윤 (swelling)현상으로 수지와 섬유간의 계면을 분리시켜 강도를 저하시킨다. 또한 수지의 3차원적 망상구조의 파괴로 수지와 섬유간의 계면을 완전히 파괴시켜 회복이 불가능한 상태로 만든다. 그림 4.5에서 흡습에 의한 기계적 물성 변화를 나타내었다. 전체적으로 침지시간의 경과와 함께 인장강도와 Short beam Strength가 감소하였고, 특히 20일까지는 급격한 감소를 보였다. 이것은 수분이 섬유와 수지간의 계면으로 침투하여 계면에서의 미소균열 등의 영향으로 그 계면 영역 발생하는 계면간의 접착력 약화에 기인한 것으로 보인다.

흡습에 의한 기계적 특성을 시험해본 결과 침지 시간에 따른 수분 흡수율의 증가는 계면간 접착력을 약화시켜 결국 기계적 물성 저하에 영향을 미치는 것으로 사료된다.



(a) Effect of the moisture-absorption on the tensile strength behavior



(b) Effect of the moisture-absorption on the short beam strength behavior

Fig. 4.8 Effect of the moisture-absorption on the mechanical property changes

## 4.6 흡습과 건조에 의한 수지의 강도 저하 및 회복

침지 시간에 따른 흡습으로 인한 인장강도 및 Short beam Strength 의 감소는 건조를 통해 회복이 가능하다. 그러나 침지 시간의 경과로 인해 수분 흡수율이 증가하여 수지의 섬유간의 결합부 파괴로 인한 영구손상에 이르게 되면 더 이상 회복이 불가능해진다. 이것은 수분 흡수로 인한 물성 저하 메커니즘을 3 단계로 나눈다는 가정하에 설명 할 수 있다. 물성저하 메커니즘은 섬유강화 복합재료가 흡습되면 긴 사슬로 엮힌 네트워크 구조인 고분자 수지에 수분이 확산에 의해 침투하게 되고 이로 인해 분자간의 결합력에 영향을 미쳐 물성을 저하시킨다는 가정하에 설정되었다.

그림 4.6은 섬유강화 복합재료의 수분 흡수로 인한 물성저하 메커니즘을 단계별로 나타내었다.

1단계에서는 섬유강화 복합재료가 수분환경에 노출되면 물 분자가 수지부에 침투하여 물성을 저하시킨다는 가정으로 결합부에는 직접적인 영향을 미치지 않고 건조 시 물성을 대부분 회복한다.

2단계는 물 분자가 수지와 섬유 계면간에 침투하여 팽윤 (swelling)현상으로 계면 결합력을 약화시키는 가정으로 1단계와 마찬가지로 건조 시 물성의 회복이 가능하다.

3단계는 물 분자가 수지와 섬유 계면간에 침투하여 팽윤 (swelling)현상이 심화되면서 계면 결합력을 약화시켜 섬유간의 계면이 완전히 파괴되어 영구손상이 일어나 건조를 통해서도 회복이 불가능해진다는 가정하에 설정하였다. 그림 4.7은 건조에 의한 인장강도 및 Short beam Strength회복을 보여준다.

현무암 섬유복합재료의 경우 건조를 통하여 인장강도가 초기값의 90%까지 회복되는 구간을 1단계, 80%까지 회복되는 구간을 2단계, 65%부터 거의 회복되지 않는 구간까지를 3단계로 설정하였다. 침지 후 인장강도 저하는 건조를 통해 대부분 회복하다가 침지 시간이 경과함에 따라 회복률이 감소하고 3단계에서는 회복이 거의 불가능 한 것을 확인할 수 있다.

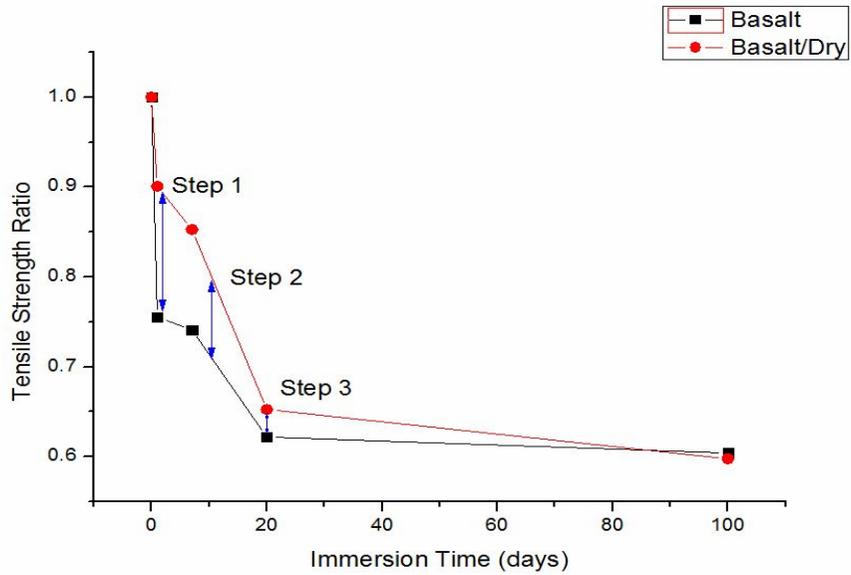


Fig. 4.9 The mechanical properties recovery by the drying

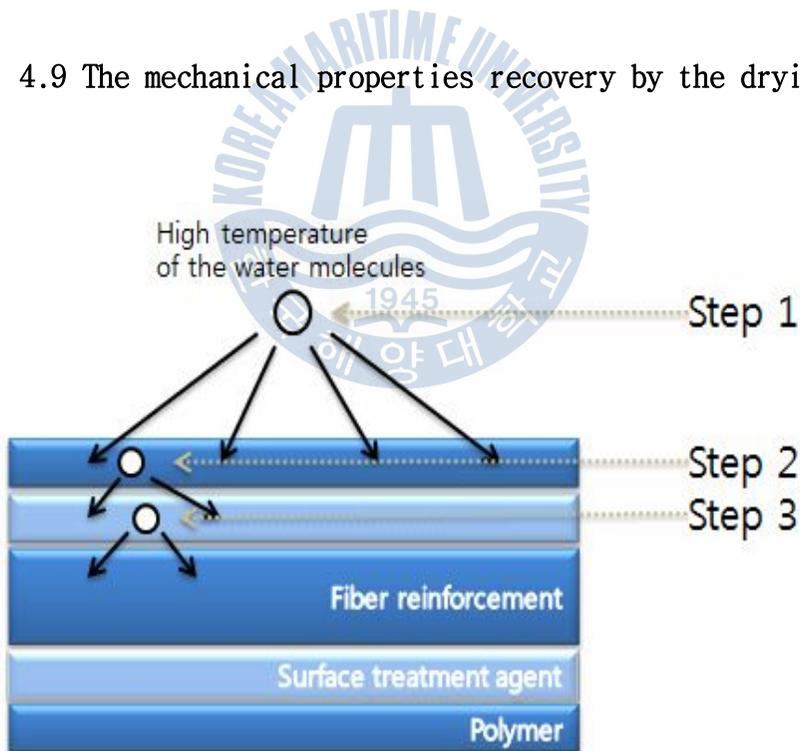
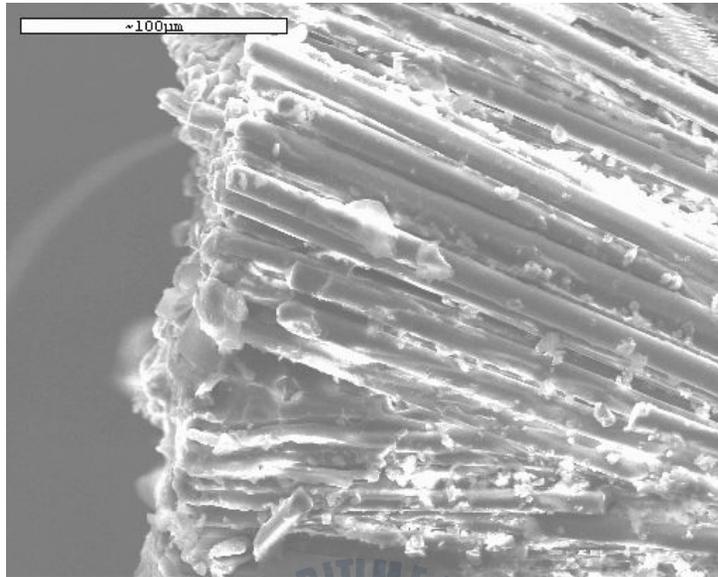


Fig. 4.10 Degradation mechanism in material property due to the moisture absorption of fiber reinforced composite

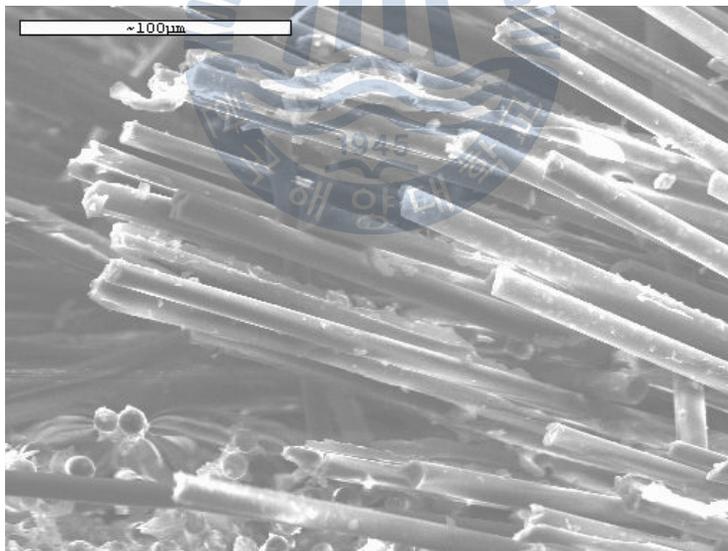
#### 4.7 파단면 분석을 통한 강도 저하 분석

수지와 섬유의 계면에서의 파괴형태를 관찰하기 위하여 인장시험을 하였고 파단면을 전자현미경으로 관찰하였다. 그림 4.8 은 각 시편에 대한 침지된 기간별 파단형상을 보여주고 있다. 일반적으로 섬유강화복합재료의 고유한 파괴양상인 취성파괴를 보이지 않고 현무암 섬유복합재료와 유리 섬유복합재료 모두 침지된 시간이 증가할수록 시편에 침투한 물 분자로 인해 수지가 제 역할을 하지 못하여 섬유의 길이가 길어지는 뽑힘현상(pull-out)이 발생하는 것을 확인할 수 있다.

반면, 침지된 기간이 적은 시편의 경우에는 수지와 강화재인 섬유의 강력한 결합으로 인하여 취성파괴를 보였다. 또한 침지된 시편을 고온(80℃)의 건조기에서 1 일간 건조하였을 경우에는 수지 내부에 침투되어 있던 물 분자가 완전히 제거되면서 강도의 회복과 함께 뽑힘현상(pull-out)이 줄어드는 것을 확인할 수 있었고 섬유 표면에 부착되어 있는 수지가 미량 증가한 사실도 확인하였다. 수분에 침지된 시간이 길어질수록 pull-out 되는 섬유의 길이가 길어지고 섬유 표면의 수지 양이 줄어드는 것은 수지와 섬유간의 계면 결합력 약화로 인해 발생한 것으로 판단된다. 또한 건조를 통한 수지와 섬유간 계면 결합력의 증가는 물성 회복에 기인한다고 사료된다.



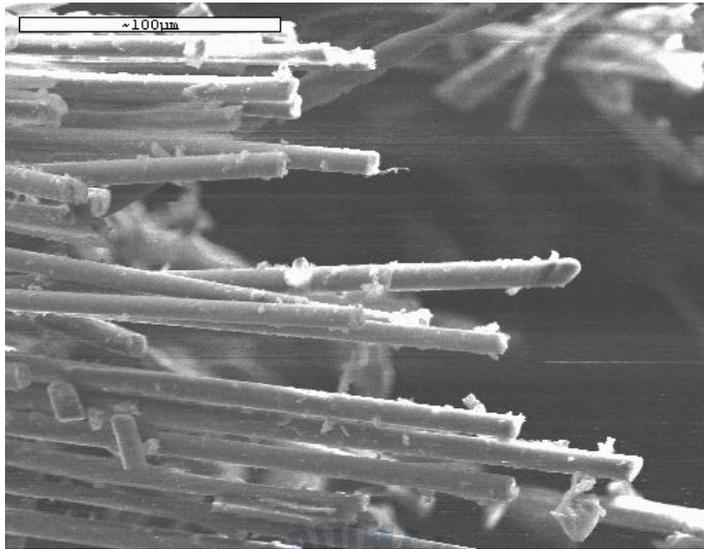
(a) Fracture surface of the non-immersed specimen



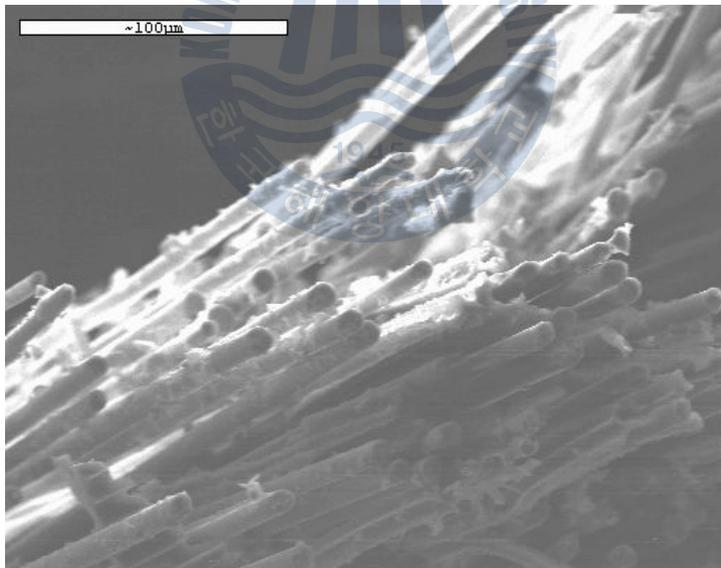
(b) Fracture surface of immersed specimen for 7 days

Fig. 4.11 Fracture morphologies for the basalt fiber composites

-Continued-



(c) Fracture surface of immersed specimen for 100 days



(h) The basalt fiber composites which is on 1st dry after humidity-absorb

Fig. 4.11 Fracture morphologies for the basalt fiber composites

## 제 5 장 결론

본 논문에서는 다양한 방법의 VaRTM 공정에서의 수지의 유동특성을 통해 보다 나은 효율성을 갖는 공법을 모색하고자, 모세관 현상과 압력차이 확산현상에 따른 다양한 특성들을 조사하고, 수지의 자연환경에서의 가장 큰 강도 저하 원인인 수분에 의한 흡습 메커니즘 분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 섬유의 정중앙 부분에서 압력을 배출하고, 다방향으로 수지를 주입할 경우 가장 빠른 함침 속도를 보였다.
2. 적층된 섬유의 진공백 부분과 몰드 부분의 확산속도가 적층된 섬유의 가장 가운데 부분의 비해 빠른 확산 속도를 보였다. 이는 표면과 수지의 모세관 현상으로 인해 차이가 있는 것으로 사료된다.
3. 진공 백만 있는 부분에서 섬유로의 확산속도가 섬유 안에서 확산속도 보다 빨랐다. 이는 압력 차이에 의한 확산현상의 특성으로 인한 것으로 사료된다.
4. 섬유의 확산속도가 가장 빠른 부분에서는 위치에 따라 섬유의 함침 정도의 차이가 있었으며, 이로 인한 강도의 차이가 발생하였고, 파단면 분석을 통해 강도의 차이와 수지의 결합상태가 의존적인 것을 알 수 있었다.
5. 현무암 섬유의 수분 흡수율은 20 일까지는 급격한 증가를 보였고 그 이후에는 완만한 증가를 보였다. 침지시간이 100 일 이상이 되면서 수분 흡수율은 증가와 감소를 반복하면서 거의 포화된 것으로 판단된다.

6. 파단면 분석 결과 침지 시간이 길어질수록 섬유강화 복합재료의 고유한 파괴양상인 취성파괴가 일어나지 않고 뽑힘현상(pull-out)이 나타났다. 수지의 확산에 의한 물 분자의 침투는 팽윤(swelling)현상과 pull-out 현상을 야기시켜 재료의 물성을 저하시키지만 수지에 침투된 물 분자는 건조를 통해서 80% 이상의 회복을 보였다. 그러나 침지 시간의 경과로 인한 수지와 섬유간의 계면결합력 약화로 결합부가 파괴되어 영구손상이 발생하면 건조를 통한 물성 회복이 불가능해짐을 확인 할 수 있었다.



## 참고문헌

- (1) M.K Um, S.Y Lee, H.Y Yoon and J.H Byum, KSME Vol. 609, pp. 66-72(2006).
- (2) Y.H Kim, S.W Yoon, D.H Yang, J.W. Lee, J.C Ha and C.W Bae, JCTN Vol. 9, pp. 1379-1385(2012).
- (3) M.K Kang, J.H Bae and W.I Lee, KSCM Vol. 17 (2004).
- (4) Y.H Park, M.K Kang and W.I Lee, KSCM Vol. 15 (2002).
- (5) Y.K Yoon, S.H Chung, W.I Lee, B.H Lee and J.H Byun, KSME Vol. 28, pp. 489-494(2004).
- (6) 윤희중, “ Cast Basalt, Eucor” , 동도바잘트산업(주), 2001.3
- (7) 윤희수, “ Cast Basalt의 하·폐수로용 적용에 관한 검토자료” , 동도바잘트
- (8) <http://www.secotech.co.kr/main.htm>
- (9) 김덕훈, “ Basalt 시편 시험성적서” , 한국화학시험연구원, 2000. 3
- (10) 신현준, “ Basalt, Steel 시편 시험성적서” , (재)포항산업과학연구원, 1999. 6
- (11) (사)한국콘크리트학회, “ Basalt 섬유를 활용한 콘크리트 구조물의 보강기술 개발” , 한국건설기술연구원, 2002. 8
- (12) 이정우, “ Cast Basalt 시편 시험성적서” , 한국원적외선협회, 2000. 6
- (13) 윤성원, 벨러스트 파이프에 적용하기 위한 현무암 섬유 복합재료의 기계적 특성에 관한 연구, 석사학위 논문
- (14) 엄숙자, 신소재 제품의 마케팅 전략에 관한 연구 : 현무암 섬유를 중심으로, 석사학위 논문
- (15) Y.H Kim, D.H Yang, C.W Bae, K.M Moon, Y.D Jo, S.W Yoon and H.B An, Advanced Materials Research Vol.97-101, pp. 1772-1775(2010).
- (16) S. Amico And C. Lekakou, Composite Science and Technology Vol. 94, pp. 1945-1959(2001).
- (17) 김윤해, 한중원, 복합재료 (한국해양대학교 조선기자재

공학부) : Page 15, 18

- (18) Michael Scholarth Koefoed, Modeling and Simulation of the VaRTM Process for Wind Turbine Blades, 2003.
- (19) Ronald F. Gidson, Principle of Composite Material Mechanics, McGraw-Hill, 1994
- (20) Shenoi, R.A. and Welicome, J.F., Composite materials in marine structure volume 1: Fundamental aspect, Cambridge University Press. Cambridge. UK, 1993
- (21) 손진호, VaRTM 성형공법에 의해 제조된 첨단 복합재료의 물리적, 기계적 특성평가 및 그 응용, 박사학위 논문: Page 7 & 12~13
- (22) 정연운, 라미네이트와 하니콤 샌드위치 구조물의 강도 특성에 미치는 Thermal Aging의 영향, 석사학위 논문: Page 6~8
- (23) Parnas, R. S., A. J. Salem, T. A. K. Sadiq, H. P. Wang, and S. G. Advani, "The interaction between micro- and macro- scopic flow in RTM preforms", *Composite Structures* vol. 27, 1994, pp. 93-107
- (24) Pears, N. R. L., F. Guild, and J. Summerscales, "An investigation into the effects of fabric architecture on the processing and properties of fibre reinforced composites produced by resin transfer moulding", *Composites Part A: Applied Science and manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing)* Vol. 29 Issue. 1-2, 1998, pp. 19-27
- (25) Bergstrom, R. , "The influence of fiber architecture for resin flow properties in vacuum injection and RTM method. Ahlstrom Glassfiber", 1999
- (26) Lundstrom, T. S. R. Stenberg, R. Bergstrom, H. Partanen, and P. A. Birkeland, In-plane permeability measurements: A nordic round-robin study", *Composites Part A: Applied Science and manufacturing (Incorporating Composites and Composites*

- Manufacturing*) Vol. 31 Issue. 1, 2000, pp. 29-43
- (27) Drapier, S., O. Elbouazzaoui, A. Vautrin, A. Pagot, and P. Henrat, "Assessment and prediction of the influence of the stitching on the transverse permeability of NC2 multiaxial reinforcement. In H. Sol and J. Degrieck (Eds.)" *Tenth European Conference on Composite Materiale (ECCM10)*, Brugge, Belgium, 2002, pp. 1-10
- (28) Pearce, N., F. Guild, and J. Summerscales, "A study of the effects of convergent flow fronts on the properties of fibre reinforced composites produced by RTM", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing (Incorporating Composites and Composites Manufacturing)* Vol. 29 Issue. 1-2, 1998, pp. 141-152
- (29) A. Lekatou, S.E. Faidi, D. Ghidaoui, S.B. Lyon and R.C. Newman. *Composites Part A* 28 (1997), pp. 223-236.
- (30) Chang-Kwon Moon, Hee-Lack Choi, Bong Lee, "Influence of Moisture Absorption on the Mechanical Properties in the Laminated Composites", *The Korean society of ocean engineers*, Vol.14, No.3, pp 90~99
- (31) Chang-Kwon Moon, Ja-Sam Goo, "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", *The Korean society of ocean engineers*, Vol. 11, No.2, pp 48~56
- (32) Cheol-Woo Park, Jong-Sung Shim, "Bonding Characteristics of Basalt Fiber Sheet as Strengthening Material for Railway Concrete Structures", *Journal of Korea Railroad*, Vol. 15, No.5, pp 641-648
- (33) Kim yun hae, Kim kook jin, Han joong won, Jo Young dae, Bae sung youl, Moon kyoung man, "A Study on Degradation and Recovery Mechanisms of Composites under the Moisture",

- (34) RITA ROY, B K SARKAR and N R BOSE: “Effects of moisture on the mechanical properties of glass fiber reinforced vinylester resin composites” Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 1, February 2001, pp 87--94. © Indian Academy of Sciences.
- (35) Soutis, C. Turkmen, D (1997). “Moisture and Temperature Effects of the Compressive Failure of CFRP Unidirectional Laminates” , J. Comp. Mater.31, pp 832-849.
- (36) Srivastava V K and Hogg P J 1998 J. Mater. Sci.33 1129
- (37) T.S. Grant, W.L. Bradley (1995). “In-situ observations in SEM of degradation of graphite/epoxy composite materials due to seawater immersion.” , J. Comp. Mater. 29, pp 852-867
- (38) Won-Keun Kim, Chang-Kwon Moon., “Effect of the Moisture Environment on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Laminates” , The Koran society of ocean engineers, Vol. 13, No 4, pp 63~74

## 감사의 글

항상 생각지도 못한 많은 기회를 만들어 주시고, 언제나 믿어주시고 지지해주시는 김윤해 지도 교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 교수님께서서는 저에게 많은 터닝포인트를 만들어 주셨습니다. 앞으로도 열심히 달리도록 하겠습니다.

연구실에 들어가기 전부터 알고 지냈던 많은 것을 도와주었고 지금 일본에서 고생하고 있는 성원이형, 항상 힘을 주셨던 양동훈 형님, 자신의 일처럼 고민해주고 저보다 앞서서 달리고 있는 세호형, 1학년때부터 거의 같이 생활을 한 오민석, 그리고 우리 05학번 동기들, 골치 아픈 서류를 도맡아 하고 있는 준무, 언제나 열심히 도와주는 민교, 수정이, 앞으로 열심히 해야 할 성화, 그리고 함께 연구실 생활하는 하선배님과 다양한 산업체와 실험실출신 선배님들, 일본생활에 적응할 수 있게 도와준 아사다상, 무라카미 교수님, 그리고 왕팡팡상 항상 감사합니다. 또한, 주말마다 주중에 쌓인 스트레스를 풀게 도와준 채상목, 강태욱, 한창욱, 김광일, 김우성, 윤영철, 박태경, 이선광, 김형준, 윤영규, 박형석, 차인한, 성승훈, 윤종대, 최영선, 채기훈 형님과 김현재 감사합니다.

특히, 언제나 지지해주고 믿어주고 응원해주는 부모님과 내동생 환섭이, 그리고 일가 친척분들께 진심으로 힘이 됐다고 전하고 싶습니다.

“인간은 누구나 자기를 만나면 기뻐해줄 사람이 필요하다. 그런 사람이 있을 때 우리는 세상이 살 만하다고 느낀다. 라는 말이 있습니다. 모든 사람들이 저를 만나면 기뻐해줄 수 있는 사람이 되도록 노력하겠습니다.

모든 분들 진심으로 감사합니다.