온도변화에 따른 유리섬유/폴리우레탄 복합재료의 충격파괴거동

김병탁 · 고성위*

부경대학교 기계공학부

A study on abrasive wear characteristics of side plate of FRP ship

Byung Tak KIM and Sung Wi KOH*

School of Mechanical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

The present study was undertaken to evaluate the effect of temperature on the results of Charpy impact test for glass fiber reinforced polyurethane(GF/PUR) composites. The Charpy impact test were conducted in the temperature range from -50°C to 50°C . The impact fracture toughness of GF/PUR composites was considerably affected by temperature and it was shown that the maximum value was appeared at room temperature. It is believed that sensitivity of notch on impact fracture energy were increased with decrease in temperature of specimen. As the GF/PUR composites exposed in low temperature, impact fracture toughness of composites decreased gradually owing to the decrease of interface bonding strength caused by difference of thermal expansion coefficient between the glass fiber/polyurethane resin. And decrease of interface bonding strength of composites with decrease in specimen temperature was ascertained by SEM photographs of Charpy impact fracture surface.

Key words : Temperature effect, Impact test, Impact fracture energy, Fracture analysis, GF/PUR composites

서 론

복합재료는 금속이나 세라믹, 고분자재료만으로 얻기 어려운 새롭고 우수한 특성을 보임으로 기계, 우주항공기, 자동차, 스포츠용품, 전기전자제품, 고층건물, 선박, 일반 구조재의 재료뿐만 아니라 전력용 지중자재까지에도 사용되

어 그 응용범위가 확대되고 있다. 그러나 전력용 지중자재에의 적용에 문제가 될 수 있는 것은 공사 중이나 사용 시에 발생할 수도 있는 충격에 대한 문제가 발생할 경우 보수가 쉽지 않다는 것이다.

충격시험은 금속이나 플라스틱과 같은 재료

*Corresponding author: swkoh@pknu.ac.kr, Tel: 82-51-629-6192, FAX: 82-51-629-6188

에 대해서 시험법의 기준이 제정되어 있으며, 이에 따라 충격에 대한 많은 자료가 나와 있다. 그러나 재료의 충격에 대한 정보는 일반적으로 재료설계에 이용되는 기본적인 특성치로는 사용되지 않고, 단지 동일한 충격을 받은 상이한 재료의 파괴모드 비교와 에너지흡수율 비교에 이용되거나 또는 재료의 품질검사의 한분야로 이용되어 왔다. 그러나 변형률에 민감한 재료에 있어서 충격파손에 대한 재료설계를 할 때, 정적인 기계적 특성치는 설계에 적절한 재료의 물성치로 이용되는데 무리가 있다. 그러므로 이러한 변형률에 민감한 재료에 있어서는 충격에 대한 저항과 같은 파괴인성치가 정적인 기계적 성질과 함께 고려되어야 할 것이다.

복합재료의 충격강도에 영향을 미치는 제조인자로는 섬유함유율, 섬유방향, 섬유와 기지의 접착정도 및 섬유와 기지의 특성 등이 있으며 이에 대한 연구결과들은 다음과 같다. 유리섬유강화 폴리우레탄 복합재료의 충격시험을 통하여 충격저항은 섬유의 체적분율이 증가함에 따라 증가한다고 하였으며(Mateen and Siddiqi, 1989), 유리섬유와 PP수지를 이용하여 성형한 장섬유 복합재료를 $-32 - 22^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 행한 충격시험을 통하여 취성과 연성파괴가 일어나지 않고 섬유함유율의 증가에 따라 충격값이 증가한다(Voelker, 1991)고 하였다. $-40 - 40^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 실험하여 충격파괴에너지 G_{IC} 는 20°C 보다 낮은 온도에서 단일중합체의 첨가물은 G_{IC} 를 향상시킨다는 연구(Chen et al., 1989)가 있으며, 유리-케브라 하이브리드 복합재료의 파괴시험을 통하여 파괴인성은 유리섬유의 비율에 의존한다(Fernando et al., 1988)고 하였다. 유리섬유와 PP수지를 이용한 단섬유복합재료의 충격파면은 섬유방향에서 복합적인 파괴와 파면에 의해 형성되는 거시적인 파괴를 보인다는 보고(Sova et al., 1993)가 있으며, 염분과 온도와 같은 환경요인에 대한 GF/PP의 충격거동에 관한 연구(Tomlinson and Holland, 1994)를 하였고,

$-50 - 60^{\circ}\text{C}$ 에서 충격실험을 통하여 충격에너지의 변화와 파괴기구를 규명한 연구(Um et al., 1999)와 탄소/유리 하이브리드 재료의 파괴인성이 온도에 의존한다는 결과(Munro and Lai, 1988)와 같은 연구들이 있다. 이상과 같이 복합재료의 충격강도에 미치는 제조변수의 영향에 대하여 많은 연구가 되어왔으나, 폴리우레탄 기지의 복합재료에 대한 충격특성에 대한 연구는 그리 많지 않다.

그러므로 본 연구에 있어서는 금속의 저압지중자재의 대체재료로 사용되어지는 GF/PUR 복합재료에 대한 종합적인 연구의 일환으로 $-50 - 50^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 충격시험과 파단면 관찰을 통하여 충격파괴에너지 및 충격파괴인성치의 거동을 고찰하였다.

재료 및 방법

실험에 사용된 재료는 전력용 지중자재로 사용되는 재료로서 섬유는 휘스커형 유리섬유가 사용되었고 기지재료는 폴리우레탄을 사용하여 성형하였다. 유리섬유의 체적함유량은 30.2%이고 충격속도 3.46m/s인 샤르피 충격시험기(Tinus Olsen Model 892)를 이용하여 실험을 행하였다.

Fig. 1은 충격시험편을 나타낸 것으로서 시험편 폭 10mm, 시험편 길이가 55mm 그리고 스패 길이 40mm이다. 성형된 복합재료의 판을 섬유의 배열이 전체적으로 고루 분포되어 있는 중앙부분을 다이아몬드 커터를 이용하여 절단하였고 이 표면을 밀링에 의하여 가공하였다. 노치는 시험편의 중심에 두께 1mm인 톱으로 일차 가공한 후, 노치팁이 더욱 날카롭게 하기 위해 신폴

Fig. 1. Specimen geometries for Charpy impact(mm).

의 면도날을 이용하여 총 크랙길이가 1 - 2.9mm 의 범위가 되도록 이차 가공하였다.

온도의 변화에 대한 충격파괴에너지 G_{IC} 를 평가하기 위하여 50°C, 실온(25°C), -15°C 그리고 -50°C의 4 가지 온도에서 실험하였다. 저온으로의 온도변화는 챔버내에 액체질소의 양을 조절하여 임의의 온도에 도달하면 시험편의 내부도 표면과 동일한 온도가 되도록 5분 이상 유지한 후 충격시험을 행하였다. 고온의 온도는 챔버내의 히터를 이용하여 고온이 되면 5분 이상 유지한 후 충격시험을 행하였다.

충격파괴에너지 G_{IC} 의 평가는 다음과 같이 두 가지 방법으로 할 수 있다. 하나는 충격시험에서 얻은 파괴에너지를 크랙을 제외한 단면적으로 나눈 값으로 다음 식 (1)과 같다.

$$G_{IC} = \frac{U}{B(W-a)} \quad (1)$$

여기서 U 는 총 충격파괴에너지이고, B 는 시험편의 두께, W 는 시험편의 폭, a 는 크랙길이이다.

다른 하나는 다음 식 (2)와 같이 충격시험에서 얻은 파괴에너지 U 와 시험편 두께와 시험편 폭 그리고 무차원 계수의 곱 $BW\phi$ 를 이용하여 최소자승법에 의하여 기울기를 구하여 이 기울기를 충격파괴에너지 G_{IC} 로 하는 것이다(Plati and Williams 1975, Mashall et al., 1973).

$$U = U_k + G_{IC}BW\phi \quad (2)$$

여기서 U 는 총 충격에너지이고, U_k 는 운동에너지, 그리고 ϕ 는 무차원형상계수로서 다음과 같다.

무차원계수 ϕ 를 다른 방법으로 나타내면 다음과 같다.

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{W} + \frac{1}{18\pi} \cdot \frac{S}{W} \cdot \frac{1}{a/W} \quad (3)$$

여기서 S 는 스펠길이이다.

크랙 길이를 1 - 2.9mm까지 최소 9개 이상의 시험편에 대한 충격시험을 행한 후 파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 를 도시화하여 최소자승법으로 그 기울

기를 구하면 이것이 충격파괴에너지 G_{IC} 가 된다.

충격시험하여 파괴된 시험편의 충격기구의 고찰을 위한 표면관찰은 주사현미경(SEM)으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 시험편의 온도 변화에 따른 충격파괴 에너지를 시험편의 폭에서 크랙을 뺀 리가멘트 (ligament: $W-a$) 즉 비크랙 리가멘트에 대하여 나타낸 것으로 $\square$ 는 50°C, $\circ$ 는 실온(25°C), $\triangle$ 는 -15°C 그리고 ∇ 는 -50°C인 경우를 나타내고 있다. 모든 온도조건에서 비크랙 리가멘트 (uncracked ligament)의 길이가 증가함에 따라 충

Fig. 2. Variation of impact fracture energy with respect to ligament at various temperature.

Fig. 3. Variation of impact fracture energy with respect to $BW\phi$ at various temperatures.

격 파괴에너지는 증가하고 있으며, 실온의 경우에는 비크랙 리가멘트의 증가에 따라 비선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 비크랙 리가멘트가 작은 경우에는 전체적으로 거의 비슷한 값을 나타내고 있으나 비크랙 리가멘트가 큰 경우, 즉 크랙이 작은 경우에는 실온의 경우가 가장 높고, 가장 저온인 -50°C 에서 가장 낮게 나타나 노치에 대한 충격파괴에너지의 민감도가 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 시험편의 온도변화에 따른 충격파괴에너지 U 를 시험편의 형상 $BW\phi$ 에 대하여 나타낸 것이다. 직선들은 각 온도조건에서의 실험결과를 최소자승법에 의하여 선형화한 것을 나타내고 있다. 모든 온도 조건에서 시험편의 형상 $BW\phi$ 가 증가함에 따라 충격파괴에너지는 점차 증가하고 있으며, 저온의 경우에는 $BW\phi$ 가 증가함에 따라 충격파괴에너지의 증가하는 기울기가 완만하나, 고온으로 갈수록 그 기울기는 점차 급격해짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 GF/PUR 복합재료의 온도변화에 따른 충격파괴에너지를 면적당 파괴에너지로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 각각의 온도변화에 따른 충격 파괴인성치 G_{IC} 의 값은 비크랙 리가멘트의 길이가 증가함에 따라 다소 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 재료의 물성치로서의 의미를 가지려면 비크랙 리가멘

트에 따라 거의 일정한 값을 가져야 하는데 그 값이 변화를 보이는 것은 재료의 물성치로 하기에 무리가 있다는 것을 알 수 있다. 또한 그 값들의 평균값은 온도가 -50°C , -15°C , 실온(25°C), 50°C 로 변화함에 따라 0.119 , 0.113 , 0.107 , $0.112 \times 10^{-2} \text{J/mm}^2$ 으로 온도변화에 따른 차이를 파악하기 곤란하다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 파괴인성치라는 것은 온도변화에 따라 변화되는 것이라 할 수 있는데 이처럼 온도변화에 대하여 그 차이가 적고 또한 어떠한 경향이 없이 변동이 심하다는 것은 이러한 파괴인성치의 평가에 문제가 있다는 것을 의미한다. 따라서 단위면적당의 파괴에너지에 의한 파괴인성치 평가는 적용하는데 주의를 하여야 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 시험편의 온도 변화에 따른 충격파괴인성치를 G_{IC} 를 나타낸 것이다. 충격파괴인성치 G_{IC} 는 온도가 -50°C , -15°C , 실온(25°C), 50°C 로 변화함에 따라 0.117 , 0.152 , 0.351 , $0.268 \times 10^{-2} \text{J/mm}^2$ 으로 실온에서 가장 높게 나타나고 있으며, 실온보다 높은 온도에서나 혹은 낮은 온도에서 그 값은 낮아짐을 알 수 있다.

일반적으로 불포화 폴리에스터나 에폭시 같은 열경화수지는 열팽창계수가 유리섬유나 탄소섬유에 비하여 대략 10배 이상의 열팽창계수가 크게 나타나 $50 - 80 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 가지고 있다.

Fig. 4. G_{IC} vs. $W-a$ at various temperatures.

Fig. 5. Variation of G_{IC} with respect to various temperatures.

서로 다른 열팽창계수를 갖고 있는 복합재료가 열을 받을 경우 강화상 섬유는 반경방향의 압축응력과 길이방향의 인장응력을 받는 상태가 되고, 냉각될 때에는 계면접착강도는 저하하고 수지는 취성화하게 된다. 이러한 열팽창 수축에 의한 복합재료의 잔류응력 σ_r 은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_r \propto \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot E_m \quad (4)$$

여기서 $\Delta\alpha$ 는 수지와 강화섬유의 열팽창계수 차이, ΔT 는 수지와 강화섬유의 온도 차이 및 E_m 은 수지의 탄성계수이다. 그러므로 온도 저하에 따라 잔류응력이 증가하고 기지는 취성화되므로 충격에 의한 파괴인성치는 감소하게 되고 고온에서는 온도의 상승으로 인하여 열화되어 위와 같은 결과가 되는 것이라 생각할 수 있다.

파면해석

Fig. 6은 충격시험 후 시험편의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. (a)는 50℃, (b)는 실온(25℃), (c)는 -15℃ 그리고 (d)는 -50℃의 파단면을 나타내고 있다. 온도의 변화에 대한 PUR 수지의 변형을 비교하여 보면 그림 (a)에서 파단면의 강화상에 부착된 수지가 상당량 붙어 있는 것으로 보아 유리섬유/수지간의 계면상태가 좋은 것을 알 수 있다. 그러나 온도 상승에 따라 수지의 열화현상이 심해져 충격파괴인성치는 낮아졌다고 할 수 있다. 그리고 저온의 경우인 그림 (c)와 (d)에서는 실온의 경우인 그림 (b)보다 파단면의 강화상에 부착된 수지가 더욱 적어져서 유리섬유의 표면이 매우 깨끗하게 되고 유리섬유/수지간의 계면상태가 불량하다는 것을 알 수 있으며, 연성과 인성이 감소한 취성과

Fig. 6. SEM photographs of impact fracture surfaces for the GF/PUR composites at various temperatures.

면 형태를 보이고 있다.

한편 섬유와 수지의 파단형태를 살펴보면, 실온이나 고온인 50°C에서는 섬유와 수지사이의 풀아웃(pull out)과 디본딩(debonding)이 발생하고 수지의 소성변형이 많이 일어남을 알 수 있으나 저온인 경우에는 섬유의 변형이 적게 발생하고 풀아웃과 디본딩이 주를 이루고 있다고 생각된다. 이는 유리섬유와 폴리우레탄의 수지의 열팽창계수의 차이로 인해 시험편의 온도가 낮은 경우에는 계면접착강도가 낮아지고 수지는 더욱 취성화되어 재료의 충격파괴인성치가 낮아진다고 할 수 있다.

결 론

금속의 저압지중차재의 대체재료로 사용되는 GF/PUR 복합재료에 대하여 -50 - 50°C 온도범위에서 사용온도 조건의 변화가 충격파괴강도에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 단위면적당의 충격파괴에너지로 나타낸 충격파괴인성치 G_{IC} 는 크랙이 없는 비크랙리가멘트가 증가함에 따라 크게 되고 그 길이가 9mm 인 경우에는 높은 값을 나타내고 있다. GF/PUR 복합재료의 온도변화에 따른 충격파괴인성치는 실온에서 가장 높게 나타나고 그 보다 높거나 낮은 사용온도가 될수록 낮아졌다. 저온의 사용온도에서 충격파괴인성치가 낮아지는 것은 유리섬유와 폴리우레탄 수지 사이의 열팽창계수의 차이에 의해 계면접착강도가 낮아지고 수지가 더욱 취성화되기 때문이라 생각되며, 이것을 파단면의 사진에서 유리섬유와 수지의 접착상태를 통해 확인할 수 있었다.

참고문헌

- Chen, L. - S., Y.W. Mai and B. Cotterell, 1989. Impact fracture energy of mineral-filled polypropylene. *Polymer Eng. and Sci.*, 29(8), 505 - 512.
- Fernando, G. and G.R. Dickson, T. Anderson, H. Reiter and B. Harris, 1988. Fracture of hybrid composites : part 1. *J. Mat. Sci.*, 23, 3732 - 3743.
- Mashall, G.P., J.G. Williams and C.E. Turner, 1973. Fracture toughness and absorbed energy measurements in impact test on brittle materials. *J. Mat. Sci.*, 8, 949 - 956.
- Mateen, A.Q. and S.A. Siddiqi, 1989. Impact properties of polyurethane and glass fibres reinforced composites. *J. Mat. Sci.*, 24, 4516 - 4524.
- Munro, M. and C.P.Z. Lai, 1988. The elevated temperature dependence of fracture energy mechanism of hybrid carbon-glass fiber reinforced composites. *J. Mat. Sci.*, 23, 3129 - 3168.
- Plati, E. and J.G. Williams, 1975. The determination of the fracture parameters of polymers in impact. *Polymers Eng. Sci.*, 15, pp. 470 - 477.
- Sova, M., M. Raab, and M. Slizova, 1993. Polypropylene composite materials oriented by solid-state drawing : low-temperature impact behaviour. *J. Mat. Sci.*, 28, 6516 - 6523.
- Tomlinson, W. J. and J.R. Holland, 1994. Pultrusion and properties of unidirectional glass fibre-Polypropylene matrix composites. *J. Mat. Sci. Letters*, 13, 675 - 677.
- Um, Y.S., K.H. Park, S.W. Koh, and H.J. Kim, 1999. A study on the impact fracture behavior of glass fiber polypropylene composites. *Bull. Korean Soc. Fish. Tech.*, 35(4), 421 - 427.
- Voelker, M.J., 1991. Low temperature impact properties of long fiber thermoplastic composite molding materials. *Polymer Comp.*, 12(4), 119 - 121.

2009년 6월 22일 접수

2009년 7월 30일 1차 수정

2009년 7월 30일 수리