

論文

온도변화에 따른 실리카 입자 강화 복합재료의 기계적 성질 및 파괴거동

고 성 위*

Effect of Temperature on Mechanical Properties and Fracture Behavior in Silica-filled Particulate Composites

Sung-Wi Koh *

ABSTRACT

The mechanical properties and fracture behavior of silica-filled particulate composites have been investigated in the temperature range -50°C to 80°C . Mechanical properties including flexural strength, flexural modulus, and critical stress intensity factor depend strongly on the particle diameter and testing temperature. The critical stress intensity factor increase with increasing particle size whereas the flexural strength decrease with increasing particle size. The critical stress intensity factor shows a peak at ambient temperature. The debonded length measured on the fracture surface by using a series of SEM photographs is the same order of magnitude as the damage zone size predicted based on the Dugdale model.

초 록

실리카 입자강화 복합재료의 기계적 성질과 파괴거동을 온도범위 -50°C 에서 80°C 사이에서 고찰하였다. 굴곡강도, 굴곡탄성계수, 파괴인성치와 같은 기계적 성질은 입자 지름과 온도에 매우 의존함을 알았다. 파괴인성치는 입자지름이 증가함에 따라 증가하지만 굴곡강도는 이와 반대로 감소하였다. 파괴인성치는 실온에서 최대값을 나타내고 그 이상 온도가 높거나 낮으면 그 값은 감소하였다. 파단면의 연속 SEM 사진으로 측정된 디본딩 길이는 Dugdale model에 예측한 손상역의 크기와 같은 경향을 보였다.

1. 서 론

실리카 입자강화 복합재료의 강도, 강성, 파괴 및 피로 저항 그리고 파괴인성치 등의 기계적 성질은 매우 중요한 인자이다.

실리카 입자강화 에폭시 레진을 포함한 입자강화 복합재료에 대한 기계적 성질 및 파괴거동에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 이러한 연구결과를 개

략적으로 살펴보면 다음과 같다. Moloney 등[1]은 실리카 입자의 크기는 파괴인성에 별다른 영향을 주지 않는다고 하였으나, Pearson과 Yee[2]는 큰 입자가 작은 입자보다는 강인화효과를 잘 나타내며 파괴인성치는 입자지름에 강하게 의존한다고 하였다. Cantwell 등[3]과 Young 등[4]은 탄성계수와 파손 강도는 온도증가에 따라 감소한다고 발표하였다. Nakamura 등[5,6]은 본 연구에서 사용한 동일 재료에서 실온에서의 굴곡탄성계수는 입자지름에 거의

+ 1993년 3월 5일 접수

* 정회원, 부산수산대학교 기관공학과

무관하나, 굴곡강도와 인장강도 그리고 파괴인성치는 입자지름에 따라 증가한다고 하였다. Ninomi 등 [10]과 Pearson과 Yee[11]는 실리카 입자 강화 복합재료에서의 크랙전파과정은 안정 크랙전파와 불안정 크랙전파의 두 과정으로 나누어 진다고 발표하였다. Koh 등[12, 13]은 실리카 입자강화 복합재료에서 온도변화에 따른 파괴기구를 연구하여 충격 파괴인성치는 실온에서 가장 높은 값을 나타낸다고 발표하였다. 또한 총설(review) 논문이 기계적 성질[14]과 파괴인성치[15, 16]에 대하여 발표되었다. Landon 등[17]은 인장강도는 입자지름 d에 반비례한다고 하였고, Hojo 등[18]은 입자지름의 제곱근 \sqrt{d} 에 비례 한다고 하였다.

이상과 같은 연구결과들은 종합하여보면 입자강화 복합재료에 대하여 입자지름 및 온도변화에 따른 기계적 성질과 파괴거동에 대하여 종합적으로 연구할 필요성을 느끼게 된다.

따라서 본 연구에는 실리카 입자강화 복합재료에 대한 일련의 연구[12, 13]로서 입자지름이 6 μ m-42 μ m인 구형 실리카 입자를 사용한 입자강화 복합재료에서 -50 $^{\circ}$ C에서 80 $^{\circ}$ C의 온도범위에서 온도변화에 따른 굴곡시험과 정적 4점 굽힘 시험을 통하여 굴곡강도, 굴곡탄성계수 그리고 파괴인성치의 거동을 고찰하고, 파괴인성 시험편의 파단면을 SEM 사진 촬영하여 파괴거동에 대하여 연구하였다.

2. 재료 및 실험방법

2-1. 재 료

본 실험에 사용한 재료는 일본의 Nitto Kenko사에서 만들었으며, 재료의 제작 방법은 이미 다른 학술지[8, 9]에 보고되었으므로, 이에 대하여 간략히 기술하면 다음과 같다. 레진으로 사용한 에폭시는 비스페놀(bisphenol) A형(Epikote 828 Shell Chemical사, 평균분자량 380)이다. 경화제로서 1,2 cyclohexane-dicarboxylic anhydride를 사용하였고, 에폭시레진의 경화가속제로서 tri-n-butylane을 사용하였다.

구형 실리카 입자는 4염화실리콘을 가수분해시켜 실리카 덩어리를 만든 후 이를 수소와 산소염에서

용해시키고 이를 2, 6, 13, 17, 24, 42 μ m로 분류하여 입자복합재료를 만들었으며, 이중 6, 13, 24, 42 μ m인 4종류를 사용하였다. 체적 분율은 64wt%로 하였다.

실리카 입자(204 혹은 296 phr : parts per resin weight)를 에폭시 레진(100phr)과 경화제(66phr)를 혼합하여 실온인 진공상태에서 1시간 혼돈후 혼합하였다. 경화가속제(0.5phr)를 혼합물에 첨가하여 10분동안 혼합하였다. 이 혼합물을 120 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 몰드(mold : 4 \times 10, 높이 100mm)에서 경화시킨 후 140 $^{\circ}$ C에서 21시간 경화시켜 만들었다.

2-2. 광학현미경 관찰

굴곡강도(σ_f) 및 굴곡 탄성계수(E_f)는 시험편폭 10mm, 시험편 길이 80mm인 Fig. 1(a)와 같은 시험편을 가공하여 Instron시험기(용량 10KN)에서 크로스헤드 속도 5mm/min에 의하여 구하였다. 스펀 길이 64mm, 시험편 폭 10mm인 시험편에서 4점굽힘실험을 행하여, 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였고 (ASTM D790M), 3개 이상의 시험편을 사용하여 얻은 결과를 평균하여 사용하였다.

$$\sigma_f = \frac{3P_f L}{4BW^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$E_f = \frac{0.17L^3 m}{BW^3} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 P_f 는 파단하중이며, L은 지지 스펀의 길이, B는 시험편 두께, W는 시험편 폭, m은 하중-변위곡선에서의 기울기이다.

Fig. 2는 입자지름이 42 μ m인 구형 실리카 입자강화 복합재료의 4점굽힘실험을 통하여 얻은 하중-변위곡선의 일 예를 나타낸 것으로서, 하중-변위곡선은 선형거동을 한다는 것을 알 수 있다.

정적파괴인성 시험편은 Fig. 1(b)와 같이 굴곡시험편과 동일한 형상에서 크랙 진전할 폭이 크도록 시험편 폭을 15mm로 크게 가공하였으며, Instron 시험기를 사용하였다. 노치는 시험편 중심에서 두께 0.8mm인 원형 톱으로 가공한 후, 신품의 면도날을 이용하여 노치팁이 더욱 날카롭게 가공하였다. 크로스헤드 속도는 5mm/min, 크랙형상비 a/W는 0.45에서

0.55가 되도록 크랙길이를 정하였다. 파괴인 성치 K_{IC} 는 식(3)[19]을 사용하여 계산하고 3개 이상의 시험편을 사용하여 얻은 값을 평균하여 사용하였다.

$$K_{IC} = \frac{3PL}{4BW^2} \sqrt{\pi a} Y(a/W) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 Y 는 a/W 의 함수로서 다음 식을 사용하였다[19].

$$Y(a/W) = 1.122 - 1.121(a/W) + 3.74(a/W)^2 + 3.873(a/W)^3 - 19.05(a/W)^4 + 22.55(a/W)^5 \dots\dots\dots (4)$$

온도조절은 공기 순환식 Instron 챔버(chamber)를 사용하였고, 시험편을 설치하여 요구되는 온도에 도달한후 5분 이상이 경과하면 시험을 시작하였다. 실

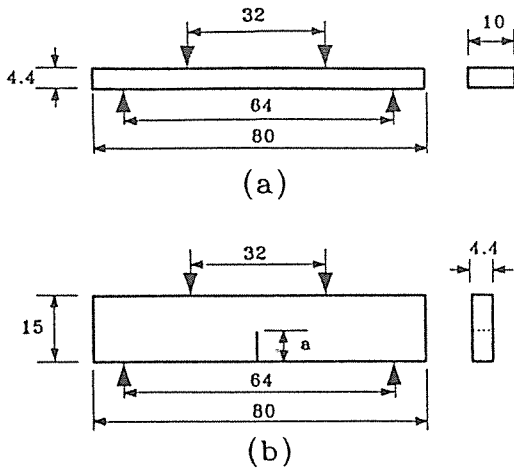


Fig. 1. Specimen geometries.

온보다 낮은 저온의 경우에는 위의 챔버에 액체질소를 투입하여 온도를 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 굴곡강도 및 굴곡 탄성계수

Fig.3은 실리카 입자강화 복합재료 및 에폭시 레진에 대하여 4점 굽힘 시험을 통하여 얻은 굴곡강도(σ_f)를 온도에 따라 나타낸 것이다. 입자지름이 동일한 경우 온도가 $-50^{\circ}C$ 및 실온에서 굴곡강도는 거의 동일한 값을 나타내고, 고온인 $80^{\circ}C$ 인 경우에

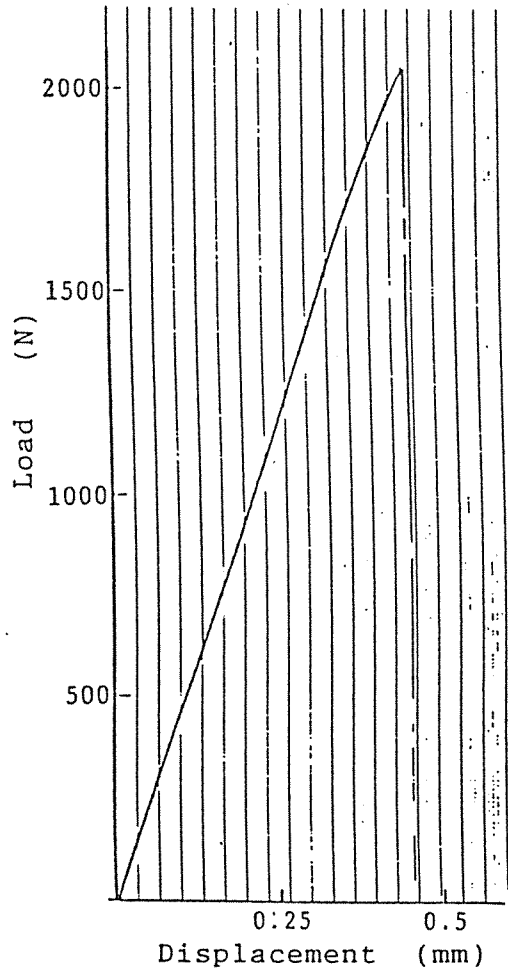


Fig.2. Load-displacement curve for spherical particle composites of average diameter $42\mu m$ tested at $23^{\circ}C$.

그 값이 낮게 됨을 알 수 있다. 에폭시 레진의 경우에도 온도변화에 따른 굴곡강도의 경향은 그 값이 낮은 것을 제외하고는 입자강화 복합재료와 유사한 경향을 나타내고 있다.

Fig.4는 실리카 입자강화 복합재료 및 에폭시 레진에 대하여 4점 굽힘 시험을 통하여 얻은 굴곡강도(σ_f)를 입자지름에 따라 나타낸 것이다. 입자강화 복합재료의 굴곡강도가 에폭시 레진의 그것보다 높게 나타나고 있으며, 입자지름이 증가함에 따라 굴곡강도는 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 입자지름의

증가에 따라 굴곡강도가 감소하는 경향을 각 온도에 따라 입자지름 d [17]나 입자지름의 제곱근 \sqrt{d} [18]에 반비례한다고 일률적으로 나타낼 수가 없었으며, 이에 대한 상세한 연구검토가 요망된다. 그러나 Nakamura

타낸 것이다. 그 경향은 저온인 -50°C 에서 굴곡 탄성계수가 가장 높게 나타나고 그 이상 온도가 증가해감에 따라 굴곡 탄성계수는 감소함을 알 수 있다. 또한 동일 온도에서 입자지름이 증가함에 따라 그 값은 일반적으로 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 굴곡탄성계수가 입자지름에 따라 변하는 경향은 Nakamura 등[9]이 실온에서 굴곡탄성계수가 입자지름에 관계없이 거의 일정하다는 결과와는 상이한 결과이다. 탄성계수와 온도변화에 대한 연구결과가 회박하여 직접비교가 곤란하며, 이에 대한 상세한

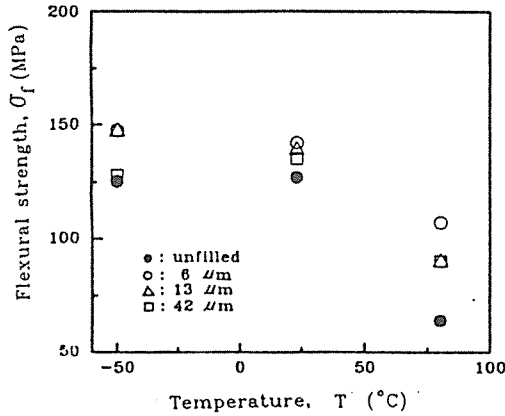


Fig. 3. Variation of flexural strength σ_f as a function of temperature T for spherical particle composites.

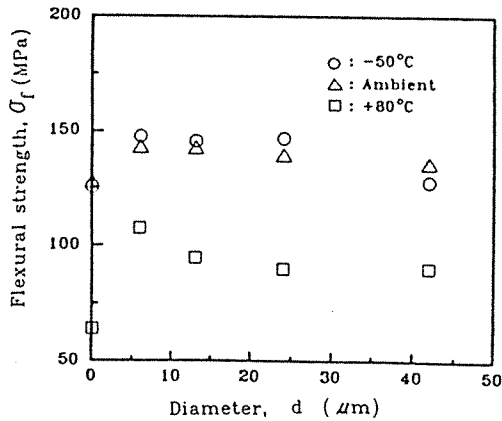


Fig. 4. Variation of flexural strength σ_f as a function of average particle diameter d .

등[9]이 실리카강화 입자강화 복합재료에서 DT (double torsion) 또는 3점 굽힘 시험편을 실온에서 시험한 결과와는 유사한 결과이다.

Fig. 5와 6은 실리카 입자강화 복합재료 및 에폭시 레진에 대하여 4점 굽힘 시험을 통하여 얻은 굴곡 탄성계수(E_f)를 온도변화 및 입자 지름에 대하여 나

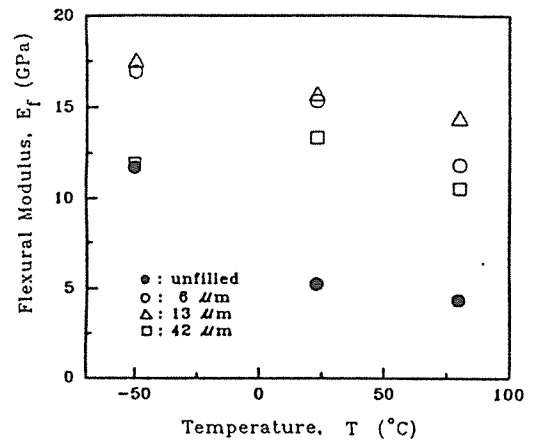


Fig. 5. Variation of flexural modulus E_f as a function of temperature T .

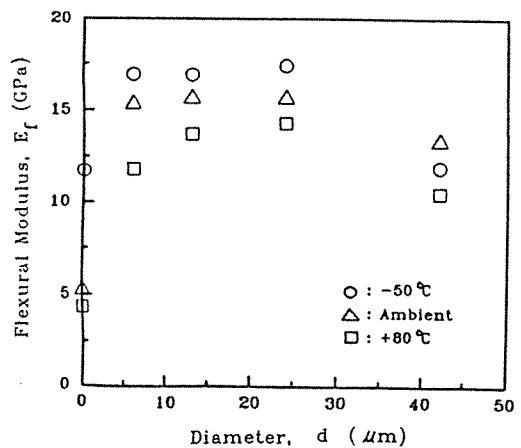


Fig. 6. Variation of flexural modulus E_f as a function of average particle diameter d .

연구가 요망된다.

3-2. 파괴인성치

Fig. 7과 8은 실리카 입자강화 복합재료 및 에폭시 레진에 대하여 단일 썬지노치(single edge notched) 4점굽힘에 의하여 얻은 파괴인성치 K_{IC} 의 값을 온도변화 및 입자지름에 대하여 나타낸 것이다. 우선 에폭시 레진의 경우에 파괴인성치 K_{IC} 의 값은 온도 변화에 따라 차이가 별로 없음을 알 수 있다. 그러나 입자강화 복합재료에 대하여서는 온도가 변화함에 따라 K_{IC} 의 값은 실온에서 최대값을 나타내고 그 외 저온이나 고온에서는 그 값이 감소함을 알 수 있다. 특히 고온에서의 K_{IC} 값이 더욱 낮게 나타나는 것이 특이한 점이다. 이와 같은 결과는 충격시험에 의하여 얻은 충격파괴인성치 G_{IC} 와 동일한 경향을 보이고 있다[12, 13]. 동일한 온도에서 입자지름이 증가함에 따라 정적 파괴인성치 K_{IC} 의 값은 증가함을 알 수 있다.

열확산의 차이(differential thermal expansion)는 복합재료에서 잔류응력분포를 결정하는 중요한 인자로서 기계적 성질에 큰 영향을 준다. 열확산차이계수(differential thermal expansion coefficient) $\Delta\alpha$ 는 매트릭스의 열확산계수(α_m)와 입자의 열확산계수(σ_p)와의 차, 즉 $\Delta\alpha = \alpha_m - \alpha_p$ 로서, 그 값은 양이 된다. 따라서 경화온도에서 냉각시킬 때 반경방향의 압축응력이 발생한다. 반경 방향의 압축응력(σ_r)과 원주방향의 인장응력(σ_t)을 대략 다음과 같이 나타낼 수 있다[20].

$$-\sigma_r = 2\sigma_t \approx \Delta\alpha\Delta T E_m \dots\dots\dots (5)$$

여기서 ΔT 는 온도의 차, E_m 은 매트릭스의 탄성계수이다.

냉각온도차가 약 100°C일때 $\Delta\alpha \approx 50 \sim 60 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 이 이므로[21], 실온에서 $-\sigma_r = 2\sigma_t \approx 50\text{MPa}$ 이 된다. 0°C 이하의 온도에서 잔류응력은 더욱 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 잔류응력은 온도가 증가함에 따라 파괴인성치에 역효과를 나타내어 그 값이 감소한다고 생각할 수 있다.

Fig. 9는 입자지름이 42 μm 인 입자강화 복합재료에서 단일 썬지노치 파괴시험의 파단면에 대한 SEM

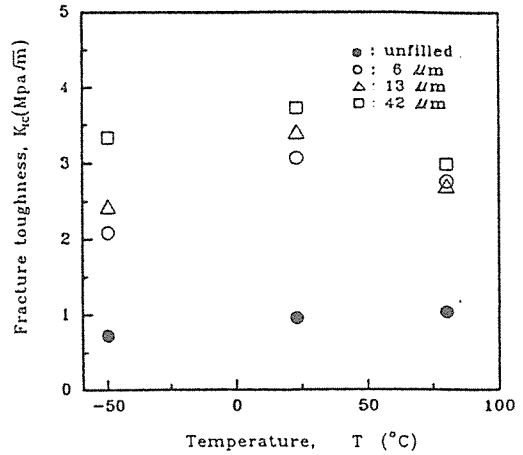


Fig. 7. Variation of fracture toughness K_{IC} as a function of temperature T.

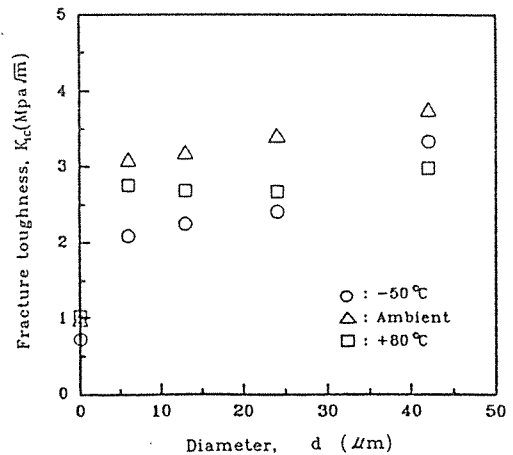
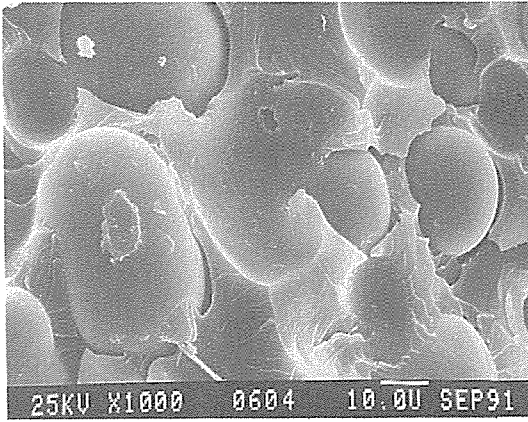


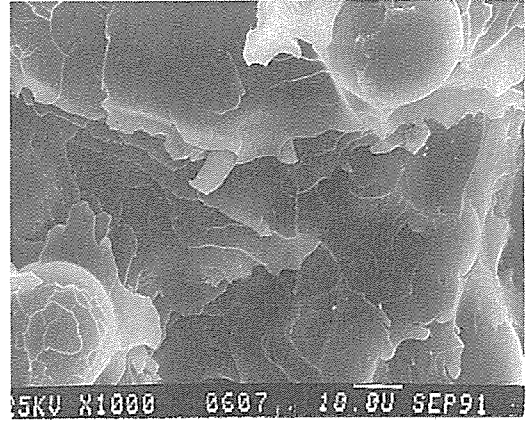
Fig. 8. Variation of fracture toughness K_{IC} as a function of average particle diameter d.

사진이다. (a)와 (b)는 80°C, (c)와 (d)는 실온, (e)와 (f)는 -50°C의 경우에 대한 SEM 사진이다. 또한, (a), (c), (e)는 노치팁에 매우 근접한 부근에서의 실리카 입자가 디본딩(debonding)된 것을 나타내는 사진이며, (b), (d), (f)는 노치팁에서 미세하게 떨어진 부근에서 실리카 입자가 디본딩되지 않는 부분을 나타내는 사진이다.

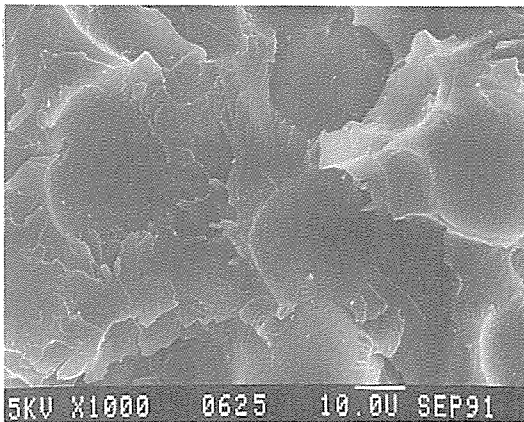
디본딩 영역을 온도변화 및 입자지름의 변화에 대하여 고찰하기 위하여 노치팁 부근의 파단면을 SEM



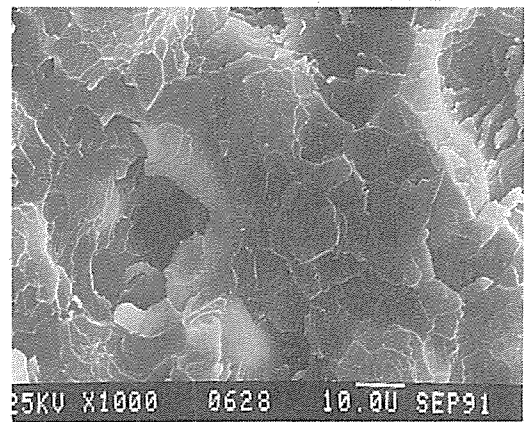
(a)



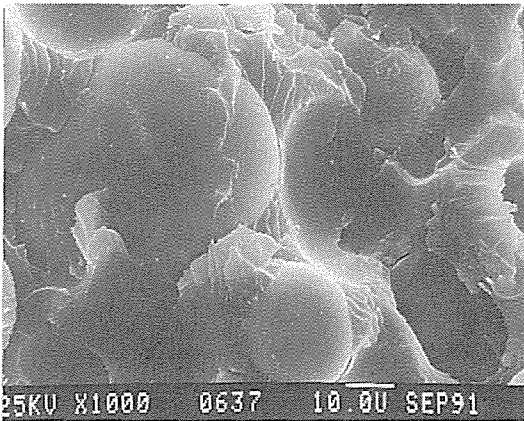
(b)



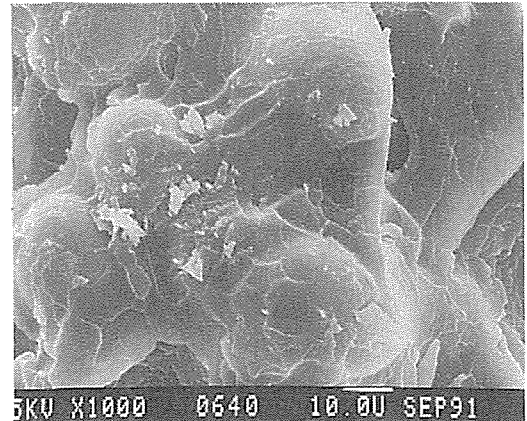
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig.9. SEM photographs of flexural fracture surfaces for spherical particle composites of average diameter 42 μ m tested at (a) and(b) -50°C ; (c) and (d) ; and(e) and (f) 80°C .



Fig. 10.

Series of SEM photographs taken of flexural fracture surfaces for spherical particle composites of average diameter $42\mu\text{m}$ tested at (a) -50°C ; (b) 23°C ; and (c) 80°C .

사진으로 관찰하였다. 디본딩 길이는 연속사진을 이용하여 측정되는 매트릭스와 입자가 디본딩된 길이로 정의하였고, 각각의 경우에 다섯부분 이상의 길이를 측정하여 평균값을 이용하였다.

파단면은 모든 온도 범위에서 입자지름에 관계없이 안정 크랙전파 영역과 불안정 크랙전파 영역으로 이루어 지고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 타 연구결과[10,11]와 유사한 경향이다. 안정 크랙 전파 영역인 크랙 팁 부근에서 입자의 위치에 따라 일부 입자는 완전히 풀 아웃(pull out)되어 반구형의 구멍을 남기고, 일부 입자는 계면 크랙을 따라 매트릭스로부터 디본딩되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 저온에서는 현저한 전단 변형이 없이 입자와 계면 사이에 취성파괴가 되는 것을 알 수 있었다(Fig.10(c)).

Fig.11과 12는 위와 같이 측정한 디본딩 길이를 온도변화 및 입자지름의 변화에 대하여 도시한 것이다. 디본딩 길이는 파괴되기 전 리가멘트 길이의 10% 이내이다. 디본딩 길이는 동일온도에서 입자 지름이 증가함에 따라 증가하고, 또한 동일 입자 지름에서 온도가 -50°C, 실온, 80°C로 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

Nakamura 등[5,8]은 손상영역의 크기(damage zone size)는 파괴하중의 80%의 하중에서 입자 지름의 몇 배 이내라고 발표하였다. 여기서 불안정 파괴전에 나타나는 손상영역의 크기 s 는 다음과 같은

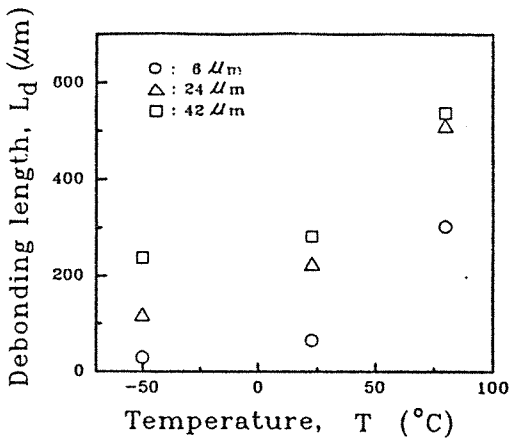


Fig. 11. Variation of debonding length L_d as a function of temperature T .

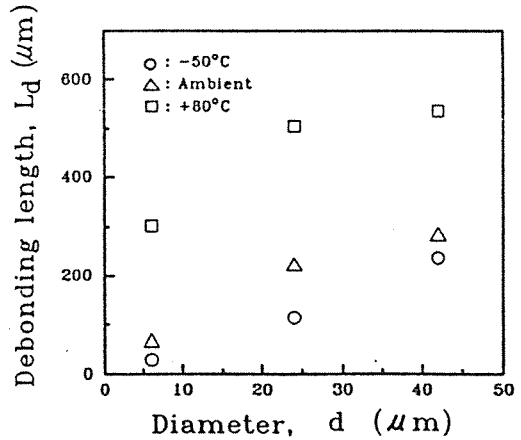


Fig. 12. Variation of debonding length L_d as a function of average particle diameter d .

Dugdale model[22]로 계산하였다.

$$s \cong \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \dots \dots \dots (6)$$

여기서 σ_y 는 재료의 항복응력이다. σ_y 를 굴곡강도라고 가정하여 파괴인성치 K_{IC} 의 값을 대입하여 손상영역의 크기를 구한 값을 Table 4에 나타내었다. 입자 지름이 큰 경우에는 어느 정도 일치하지만 입자 지름이 작은 경우에는 많은 차이가 있으며, 이것은 σ_y 를 굴곡강도라고 가정된 것과 실험오차가 혼합된 것이라 생각한다.

Table 1. Comparison of debonding length L_d as a function of temperature with Dugdale model values to experiments

| Temperature (°C) | 13 μm | | 24 μm | | 42 μm | |
|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Exp. (μm) | Pre. (μm) | Exp. (μm) | Pre. (μm) | Exp. (μm) | Pre. (μm) |
| -50 | 28 | 78 | 113 | 105 | 236 | 266 |
| 23 | 63 | 183 | 219 | 233 | 280 | 299 |
| 80 | 301 | 258 | 504 | 343 | 535 | 428 |

Note : Exp. =Experiment, Pre. =Predict

4. 결 론

에폭시 레진 및 입자지름이 6~42μm인 구형 실

리카 입자복합재료에 대하여 온도변화에 따른 굴곡 시험 및 정적 파괴인성 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 굴곡강도(σ_f)는 입자지름이 동일한 경우 온도가 -50°C 와 실온에서는 거의 일정하고, 80°C 에서는 낮은 값을 나타내었다.

2) 굴곡탄성계수(E_f)는 저온인 -50°C 에서 굴곡 탄성계수가 가장 높게 나타나고 그 이상 온도가 증가해감에 따라 굴곡 탄성계수는 감소함을 알 수 있다. 또한 동일 온도에서 입자지름이 증가함에 따라 그 값은 일반적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

3) 파괴인성치 K_{IC} 의 값은 동일 온도에서 입자지름이 증가함에 따라 증가하고, 또한 실온에서 그 값은 최대값을 나타내고 그 외의 온도에서는 감소한다. 파괴인성치에 대한 온도의 효과를 열확산계수에 의한 잔류응력으로 설명하였다.

4) SEM 연속사진으로 파단면에서 측정된 디본딩 길이는 Dugdale model에 손상영역의 크기와 비교하였고, 그 값은 고온의 경우에 가장 길고, 입자지름이 큰 경우에 가장 길게 나타났다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 해외연수(Post-Doc) 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다. 특히 본 논문을 지도해 주신 Sydney University의 Yie-Wing Mai 교수님과, 많은 도움을 주신 Jang-Kyo Kim(현재 Australian National university) 박사님께 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Moloney, A. C., Kausch, H. H. and Stieger, H.R., J. Mater. Sci. 18, 1983, pp. 208-216.
2. Pearson, R.A. and Yee, A.F., J. Mater. Sci. 26, 1991, pp. 3828-3844.
3. Cantwell, W.J., Moloney, A.C. and Kaiser, T., J. Mater. Sci. 23, 1988, pp. 1615-1631.
4. Young, R.J., Maxwell, D.L. and Kinloch, A.J., J. Mater. Sci. 21, 1986, pp. 380-388.
5. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M. and Matsumoto, T., Polymer 32, 1991, pp. 2221-2229.
6. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M. and Matsumoto, T., Polymer 32, 1991, pp. 2976-2979.
7. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M. and Matsumoto, T., J. Appl. Polymer Sci. 44, 1992, pp. 151-158.
8. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M. and Matsumoto, T., Polymer 33, 1992, pp. 3418-3425.
9. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M. and Matsumoto, T., J. Appl. Polymer Sci. 45, 1992, pp. 1281-1289.
10. Minomi, M., Uwai, K., Kobayashi, T. and Okahara, A., Engng. Fracture Mech. 38, 1991, pp. 439-449.
11. Pearson, R.A. and Yee, A.F., J. Mater. Sci. 21, 1986, pp. 2475-2488.
12. Koh, S.W., Kim, J.K., and Mai, Y.M., 19th Australian Polymer Symposium, Feb. 1992, pp. 16-17.
13. Koh, S.W., Kim, J.K., and Mai, Y.M., Fracture Toughness and Failure Mechanisms in Silica-filled Epoxy Composites: Effect of Temperature and Loading Rate, Polymer, 1993, in press.
14. Ahmed, S. and Jones, F.R., J. Mater. Sci. 25, 1990, pp. 4933-4942.
15. Moloney, A.C., Kausch, H.H., Kaiser, T. and Beer, H.R., J. Mater. Sci. 22, 1987, pp. 381-393.
16. Garg, A.C. and Mai, Y.W., Comp. Sci. Tech. 31, 1988, pp. 179-223.
17. Landon, G., Lewis, G. and Boden, G.F., J. Mater. Sci. 12, 1977, pp. 1605-1613.
18. Hojo, H., Tanura, W. and Kawanura, N., Polym. Eng. Sci. 14, 1974, p. 604.
19. Murakami, Y., Stress Intensity Factors Handbook, Pergamon Press, Oxford 1988.
20. Selsing, J., J. Amer. Ceram. Soc. 44, 1961, p. 419.
21. Ibrahim, I.A., Mohamed, F.A. and Lavernia, E.J., J. Mater. Sci., 26, 1991, p. 1137.
22. Williams, J.G., Fracture Mechanics of Polymers, Ellis Horwood/John Wiley, Chichester, 1984.