

# 단섬유 강화고무의 파괴인성 및 크랙진전 거동

류상렬\* · 이동주\*\*

## The Fracture Toughness and Crack Propagation behaviour of Short-fiber Reinforced Rubber

Ryu Sang-Ryeoul and Lee Dong-Joo

**Key Words:** Fracture Toughness(파괴인성치), Fiber Aspect Ratio(섬유종횡비), Fiber Content(섬유 함유량), Interphase(계면상), Tear Strength(인열강도)

### Abstract

The fracture toughness and crack propagation behaviors of short nylon66 fiber reinforced Chloroprene rubber have been investigated as functions of fiber aspect ratio, fiber content and interphase conditions. The  $J$  for crack initiation and rupture were determined for short-fiber reinforced rubber. The values of  $J_c$  for most reinforced rubbers were low compared that of matrix. But,  $J_r$  at rupture showed a higher value than that of matrix. The crack propagation behaviors were analyzed into 3 patterns with increasing fiber aspect ratio and fiber content. The tearing mechanisms of matrix and fiber reinforced rubber were observed by CCD camera focused on the tip of crack and load-displacement graph. Both cases showed a completely different behaviors.

### 1. 서 론

최근 단섬유 강화고무가 고강도의 물성을 발휘 하면서 가공의 용이함과 적은 비용 등의 이점으로 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 단섬유 강화고무의 본격적인 연구는 Derringer에 의해 주도 되었고, 그 후로 다양한 섬유를 고무에 강화한 재료의 물성에 관한 논문에서 섬유의 배향과 접착, 노화 특성, 응력완화 등에 관한 관계가 검토 되었다.<sup>(1)</sup> 단섬유 강화고무의 물성은 섬유 종횡비(길이/직경), 섬유 함유율, 섬유 배향, 섬유의 분산 상태 그리고 계면 접착력 등에 의존하며, 이들 항목은 섬유 및 고무의 종류, 결합체의 종류, 기타 첨가제 등에 영향을 받는다.<sup>(2)</sup> 앞서 진행된 연구에서, 섬유 종횡비를 함수로 한 인장 및 인열특성에 대한 연구에서, 특히 섬유 종횡비 300

부근에서 최적의 물성치를 나타내었고<sup>(3)</sup>, 단섬유의 보강으로 단섬유가 결정화 거동을 촉진함을 확인할 수 있었다.<sup>(4)</sup> 또한 중요변수 중에 하나인 계면상에 대한 연구에서, 접착제와 고무용액을 중복 도포한 경우가 우수한 물성을 보였고, 같은 중복 도포한 경우일지라도 계면상의 경도를 다르게 조정된 경우가 더 높은 물성을 나타냈다.<sup>(3,5)</sup>

단섬유의 보강으로 크랙의 개시 및 진전이 어렵게 되어, 파괴인성 및 파괴에너지, 인열강도 등이 크게 향상되는데, 본 논문에서는 섬유종횡비와 함유량, 계면상 등을 고려한 강화고무의 파괴인성 및 인열강도, 크랙진전 거동 등에 관한 연구를 하였다.

### 2. 인열특성

Rivlin과 Thomas<sup>(6)</sup>는 비선형 탄성고무의 인열특성에 대해, 단위 면적의 균열 성장에 필요한 에너지 해방률을 도입하였다. Fig. 1과 같이 시편의

\* 영남대 대학원 기계공학과

\*\* 회원, 영남대 기계공학부

파괴과정은 2개의 단계로 구분할 수 있다. 첫째  $l$ 이 증가함에 따라서 시편은 변형되지만 균열선단 부분의 균열은 시작되지 않는 단계로 외부 일은 시편의 변형에너지로서 저장되어진다. 둘째는 어떤 한계의 힘( $F$ ) 혹은 한계 클램프 사이 거리( $l_1$ )에 이르면, 균열부는 성장이 시작되고 빠르게 균열이 진전된다. 이 단계에서 저장되는 변형에너지의 일부는 새로운 파면을 만드는 에너지 즉 자유표면에너지로 소모된다.

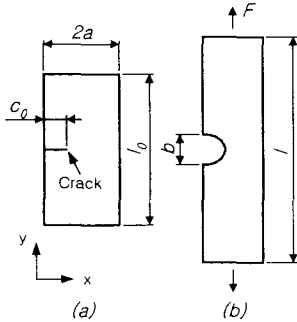


Fig. 1 Uniaxial tension strip specimen.

이런 두 단계의 파괴과정에 대하여 내부 마찰에 의한 손실각 등 점탄성적 손실에 관한 고찰을 무시하고 시편을 탄성체라고 가정하면, 우선 시편의 변형에너지, 즉 탄성에너지  $W$ 는 시편길이  $l$ 과 균열길이  $c$ 의 관계로 되고 그 미분량은 다음의 식으로 표현된다.

$$dW = \left( \frac{\partial W}{\partial l} \right)_c dl + \left( \frac{\partial W}{\partial c} \right)_l dc \quad (1)$$

1단계에서는

$$dW = \left( \frac{\partial W}{\partial l} \right)_{c=c_0} dl = Fdl \quad (2)$$

이 되고, 2단계에서는

$$dW = \left( \frac{\partial W}{\partial c} \right)_{l=l_1} dc < 0 \quad (3)$$

이 된다. 고무 등의 경우 균열부의 전파는 매우 빠르고, 결국 균열부가 성장해서 새로운 파면을 형성하는 에너지는  $(\partial W / \partial c)_{l_1}$ 로 보인다. 시편의 두께를  $B$ 라 하면, 임계 인열에너지는 다음과 같이 정의된다.

$$T_c = \left( \frac{\partial W}{\partial c} \right) / B \quad (4)$$

$T_c$ 는 재질에 따른 고유한 값을 갖는, 엄밀히 말하면 자유 표면에너지에 파면 확대시의 내부 손실에너지가 더해져 얻어지는 값이다. 역으로  $T_c$ 가 결정되면,

$$T_c \leq \frac{\left( \frac{\partial W}{\partial c} \right)}{B} \quad (5)$$

의 조건을 만족하는  $l_1$ 에 있어서 균열은 확대된다.

Rivlin과 Thomas의 고전적 인열에너지 접근법은 고무 재료의 파괴를 연구하는데 요구되는 기본 이론으로 주목을 받았다. 그렇지만 비탄성 재료에 대해서 정확성이 떨어졌으며 이력현상을 고려해야만 했다. Elastomer의 파괴 특성을 위한 새로운 접근법으로 Rice<sup>(7)</sup>에 의해  $J$ 적분법이 도입되었다.

$$J = \int_{\Gamma} \left( Wdy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (6)$$

따라서  $J$ 적분은 복잡한 균열선단 영역을 피한 경로를 선택함으로써 구할 수 있다. Begley와 Landes<sup>(8)</sup>는 대규모 비선형 탄성 거동을 하는 금속의 파손 기준으로 크랙 개시 점에서의  $J_{\text{개}}$ ,  $J_c$ 를 제안하였다.

$$J = -\frac{1}{B} \frac{dU}{da} \quad (7)$$

여기서,  $U$ 는 Potential에너지,  $a$ 는 Crack길이,  $B$ 는 시편두께를 의미한다. 위 정의를 이용하여 Lee<sup>(9)</sup>와 Joe<sup>(10)</sup>는 Elastomer의 고유한  $J$ 값을 구하는 방법을 연구하였다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험재료

실험에 사용된 지지고무는 CR(S40-V)이고 여기에 카본블랙과 가공조제, 노방제, 가류제, 가류촉진제 등을 배합하였다. 보강재료는 롱프랑사의 Nylon66 단섬유를 사용하였고, 인장강도, 탄성률, 변형률 그리고 직경은 600MPa, 2.0GPa, 0.3, 15 $\mu$ m이

었다. 기지고무의 물성치와 보강한 단섬유 중형비와 함유량은 Table 1과 같다.

**Table 1** The mechanical properties of rubber matrix and characteristic factor.

	X	Y	Z
Tensile Strength	21.56 MPa	19.65	13.2
Tensile Modulus	7.57 MPa	3.66	2.11
Elongation Hs(JIS A)	338 %	454	430
	62	55	48
Fiber AR Content(phr)	70~550	265	70~400
Interphase	5, 15, 30	10, 20, 30	15, 30
		Ref. (5)	

### 3.2 실험방법

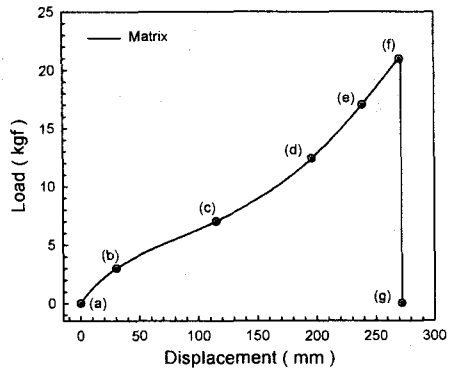
파괴인성실험에 사용된 시험기는 Shimadzu사의 Autograph(Model AG-5000E)이며, 시편 형상은 편축 중앙부에 크랙이 있는 시편(X, Y:100 × 20 w × 2 t, Z:120 × 30 w × 3 t)을 사용하였다. 크랙 길이(a)는 X와 Z의 경우가 각 10mm, 5mm이었고, Y는 4, 7, 10mm이었다. 시험편의 한쪽면 중앙에 크기별로 표시하고, 보조 치구를 이용 절단하였으며, 절단 후 치수를 측정하여 각 크랙 크기의 ± 0.1 범위 이내 것만 사용하였다. 실온에서 시험속도는 10mm/min로 하였고, 크랙 개시 점은 크랙 선단 지역을 30배 확대경을 사용 쉽게 확인할 수 있었으며, 그 위치는 하중-변위 곡선 상에서 구분이 안되기 때문에 크랙이 개시될 때의 하중값을 기록하였다. 또한 시편은 완전히 파단 될 때까지 신장시켰다. 모든 실험의 시료는 시험편 4개 이상을 사용하였으며, 얻어진 결과는 이들을 산술 평균 하였다.

## 4. 실험결과 및 고찰

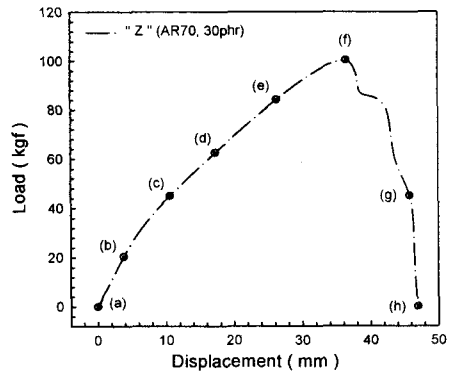
### 4.1 하중-변위 거동과

고무 혼합물에 있어서 마모성과 더불어 인열성질의 본질은 아직 규명되어 있지는 않지만, Busse<sup>(11)</sup>의 정의에 의하면 인열이란 "Crack 선단에 집중되는 것과 같은 작은 힘을 적용하여 새로운 면을 형성시켜 가는 변형"이라 정의한다. Fig.

2는 "Z" 기지고무의 하중과 변위 곡선을, Fig. 4(왼쪽)는 시편의 변형 및 인열 형태를 보여주고 있다. 기지고무의 하중-변위 거동은 인장-신장률 거동과 유사한 형태인 S자 형태를 보인다. 인장 하중에 의해 시편이 변형되고 곡선의 (d)점에서 크랙의 개시가 일어나며, 크랙의 성장이 계속되어 (f)점에서 최고 하중 값을 나타내며 파단에 이르게 된다. 단섬유가 보강된 경우는 전혀 다른 거동을 보인다. Fig. 3과 같이 기지고무에 비해 하중이 크게 증가하며, Fig. 4(오른쪽)의 (d)점에서 크랙개시가 일어나고, (f)점을 지나서 바로 파단에 이르는 것이 아니고 단섬유에 의해 (g)점과 같은 단계가 추가로 일어나고 파단에 이르게 된다. 이러한 거동은 섬유중형비가 클수록, 함유량이 높을수록 뚜렷한 경향을 나타낸다.



**Fig. 2** Load-displacement curve for the matrix(Z).



**Fig. 3** Load-displacement curve for the reinforced rubber(Z).

### 4.2 단섬유와 균열진전

일반적으로 크랙 선단 등의 응력집중 부근에 흠(flaw)이나 약한 곳이 있으면, 그 곳을 향해 찢

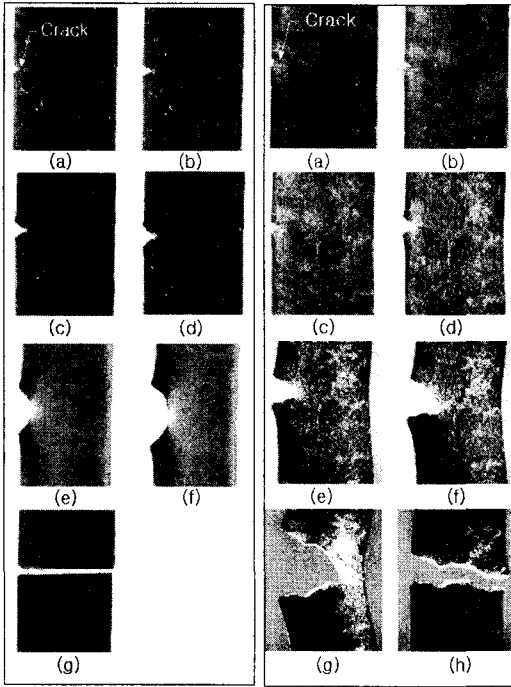


Fig. 4 Sequence of photographs showing of tearing during tensile deformation for the matrix(left side) and reinforced rubber(right side).

겨가게 되며, 또한 보강제나 충전제, 결정화 등에 의해 고무분자가 섬유화 되면 그 부근을 피해 진행되고 속도에 따라서도 불규칙 인열(knotty tear)이 된다.<sup>(12)</sup> 균열진전과 단섬유의 관계를 살펴보면 다음과 같이 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째는 Fig. 5 (A)처럼 비보강 고무의 경우로 예비 크랙의 방향과 거의 같은 방향으로 일정하게 진행되어 파손에 이르며, 둘째는 (B)의 경사형태로 섬유 종횡비 155이하에서 일어나는데, 크랙의 진전이 예비크랙의 방향에서 각도를 이루어 진행된다. 특히 섬유 종횡비나 함유량이 증가할수록 각도가 크게 나타났다. 다음은 (C)의 경우로 섬유 종횡비 400이상에 나타나는 현상인데, 크랙의 진전이 예비 크랙의 방향과 관계없이 불규칙적으로 진행된다. 이런 불규칙성은 함유량에 따라 증가하였다. 또한 섬유 종횡비 265에서는 (B)와 (C)의 중간정도 경향을 보였다. 단섬유가 강화됨에 따라 (B)의 경향을 보이는 것은 Rolling 방향으로 배향된 단섬유가 크랙의 진전을 방해하여 각도를 이루게 되며, 일정한 각도로 크랙이 진전된다는

것은 섬유의 분산 상태가 양호하다고 할 수 있다. (C)의 경향은 단섬유가 임계길이 보다 길어 혼합시의 분산문제로 꼬임, 겹침 등의 현상과 시편 성형시의 압축에 의한 섬유의 변형 등의 영향으로 크랙이 진전됨에 따라 좀더 약한 곳으로 방향이 변하여 불규칙 파손을 일으키게 된다. (D)는 "Y"의 계면상 유무에 따른 비교를 나타냈다. 고무용액을 두번 도포한 Model C의 경우가 불규칙 인열을 나타냈고, 계면처리를 하지 않은 Model D는 (B)의 경사형태로 나타났다. Fig. 6에는 배합고무 "Y"의 Pre-crack 4mm인 시편의 파단시 크랙 길이 비를 나타냈다. 기지고무(1.62mm) 대비 섬유함유량 증가에 따라 증가하였고 계면조건이 우수할수록 길게 나타남을 알 수 있다.

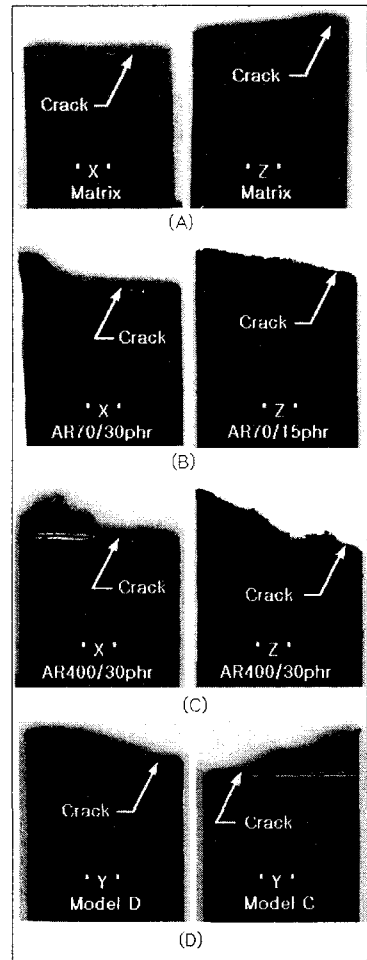


Fig. 5 The photographs of tearing pattern for matrix and reinforced rubber.

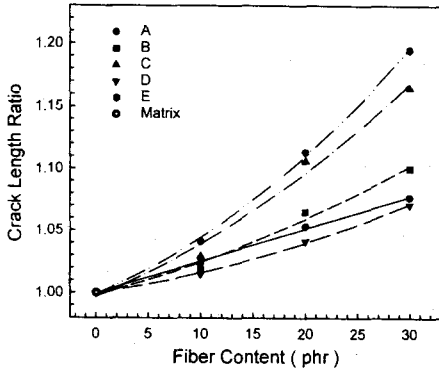


Fig. 6 Effects of interphase and fiber content on the tear strength ratio.

#### 4.4 인열강도

인열강도(tear strength)는 최대 하중값을 시편의 두께로 나누어 계산한다. 단섬유가 보강됨에 따라 크랙 선단을 무디게 함으로써 인열강도를 향상시킬 수 있는데, Fig. 7은 "Y"의 크랙 길이가 7 mm인 시편에 대한 인열강도 비를 나타냈다. E의 30phr이 기지고무(0.21kN/cm)에 비해 10.5배, D의 30phr도 4.5배만큼 높게 나타나,  $D < A < B < C < E$ 의 계면상 순으로 큰 값을 나타냈다.

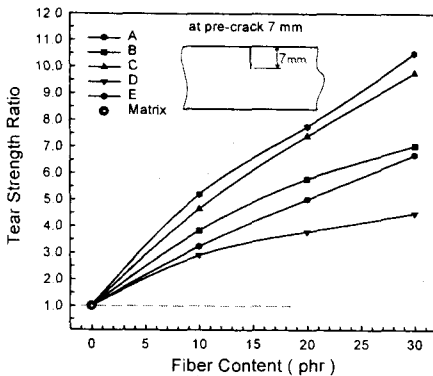


Fig. 7 Effects of interphase and fiber content on the tear strength ratio.

Fig. 1와 같이 국부적으로 응력이 집중되어 인열의 계기가 이루어지고, 인열의 개시와 함께 거동의 변화하면서 균열이 진행된다. 이런 메커니즘을 고찰해 보면, 인열강도란 수치는 응력-변형을 곡선과 밀접한 관계를 가지며 따라서 인장강도나 변형률, 경도 등의 영향이 복합되어 순수한 인열 성질만을 구분하는 것은 곤란한 일이다. 즉,

Fig. 7에서 기지고무 대비 인열값이 크게 증가하였지만, 이러한 수치보다는 시험편의 균열진전 형태가 인열 메커니즘에서 중요성을 갖는다고 할 수 있다.

#### 4.3 파괴인성특성

고무의 파괴특성 파라메타인  $J$ 적분과 인열에너지법( $T$ )은 근본적으로 단위 면적당의 크랙진전에 필요한 임계에너지의 양으로 나타낸다. 그러나 Non-elastic 고무의  $T_c$ 는 시편 형상과 밀접한 관계가 있다.<sup>(9,13)</sup>  $J_c$ 의 경우도 시편의 형상에 종속적이지만, 실험적으로 새로운 면을 만드는 에너지와 시편의 변형에 필요한 에너지를 분리할 수 있기 때문에 시편의 형상에 독립적이라 할 수 있다.<sup>(9,14)</sup> 크랙이 개시될 때 크랙 선단 지역에 대한 임계  $J$ 값(fracture toughness,  $J_c$ )은 크랙성장 개시에 저항하는 재료의 성질로 어떠한 재료를 평가하고 비교하는데 적합하고, 파단시의  $J$ 값( $J_r$ )은 시편의 길이에 종속적이지만, 설계적인 측면에서 유용한 파라메타이다. Lee<sup>(9)</sup>는 카본블랙이 보강된 NR의 시편 길이와 폭, Pre-crack 크기를 함수로 한 임계  $J$ 값과 인열에너지에 대한 연구를 하였는데, 시편의 형상이  $a/w > 0.2$  이고  $l/w > 3.0$  인 경우  $J$ 값이 일정함을 보였다. 이번 실험의 경우 이러한 시편조건으로  $J_c$ 값(Fig. 8)과  $J_r$ 값(Fig. 9)을 섬유함유량 증가와 계면상 조건에 따라 비교하였다.  $J_c$ 값은 E와 C의 20phr 이상을 제외한 대부분의 강화고무는 기지고무( $97.5 \text{ kJ/m}^2$ )에 비해 낮은 값을 보였다. 이는 섬유가 강화됨에 따라 탄성률이 증가하기 때문에 크랙 선단 부분에 응력집중이 크게 되고 크랙의 개시가 기지고무에 비해 낮은 변위에서 발생하기 때문이다. 그러나 기지고무 및 강화고무는 크랙의 개시가 전체 하중의  $65 \pm 7\%$ , 전체 에너지의  $17 \pm 7\%$  정도 소모된다. 따라서 이런 재료의 특성을 고려해 볼 때, 크랙 개시의  $J_c$ 보다는  $J_r$ 에 더 큰 의미가 있다고 볼 수 있다. 파단될 때까지의 저장된 에너지( $U$ )를 크랙의 길이를 함수로 하여  $J$ 값을 나타냈다. 기지고무( $169.2 \text{ kJ/m}^2$ )에 비해 섬유함유량 증가에 따라 증가하였으며, E의 경우가 최대 3.38배, D가 1.6배 높은 값을 보여 계면상( $D < A < B < C < E$ )에 따른 차이를 보였다.

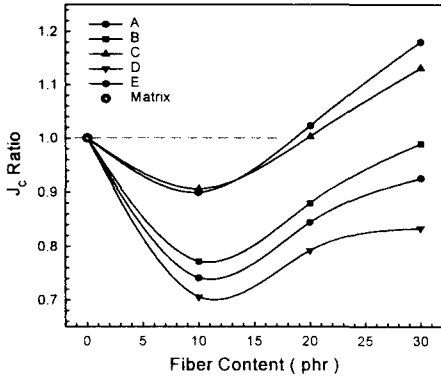


Fig. 8 Effect of interphase and fiber content on the  $J_c$  ratio.

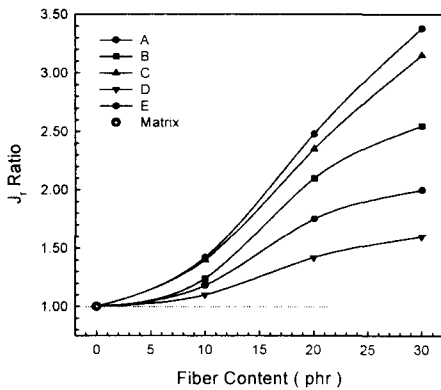


Fig. 9 Effect of interphase and fiber content on the  $J_r$  ratio.

## 5. 결론

합성 CR에 Nylon66 단섬유를 강화한 재료의 파괴인성 및 균열진전 거동에 관한 실험적 연구 결과 섬유종횡비, 섬유함유량 그리고 계면상이 중요한 인자임을 확인하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 기지고무 및 강화고무의 인열특성을 단순한 하중만을 고려하는 인열강도나 시편의 형상과 관계가 깊은  $T_c$ 보다는 시편의 형상에 독립적인  $J_c$  값으로 파괴인성치를 측정하였다. 대부분 강화고무의  $J_c$ 는 계면상이 우수한 C나 E의 20phr 이상을 제외하고 기지고무에 비해 낮게 나타났지만, 고무 및 강화고무의 특성상 파단시의  $J_r$ 값이 더

큰 의미가 있다.  $J_r$ 은 섬유함유량 증가에 따라 비례적으로 증가하였고, 동일한 섬유함유량에서 계면조건이 우수할수록 높게 나타났다.

② 섬유종횡비 및 함유량에 따라서 균열 진전 거동을 3가지로 구분 설명하였고, 동일한 조건에서 계면상에 따라 다소 다르게 나타났다.

③ 기지고무와 강화고무의 인열메커니즘을 CCD 카메라를 이용한 사진 및 Graph로 확인할 수 있었고, 두 가지가 전혀 다른 거동을 보였다.

단섬유와 같은 준마크로 복합의 경우 이방성이 현저하고, 특히 계면의 효과가 크기 때문에 섬유형상의 변경, 최적의 접착조건을 찾는 것이 중요하다고 할 수 있다.

## 참고문헌

- (1) 김병규, 박찬영, 신귀숙, 1991, 고무학회지, 26(3), pp. 246~251.
- (2) L. A. Goettler, 1988, Hand Book of Elastomers, Marcel Dekker, Inc., pp. 216~229.
- (3) D. J. Lee and S. R. Ryu, 1999, ICCM12, Paris, No. 226.
- (4) 류상렬, 이동주, 1998, 한국복합재료학회지, 11(3), pp. 45~46.
- (5) 류상렬, 이동주, 1999, 대한기계학회 '99년도추계학술대회논문집(A), pp. 173~176.
- (6) R. S. Rivlin and A. G. Thomas, 1953, J. of Polym. Sci., 10, pp. 291~318.
- (7) T. L. Anderson, 1995, Fracture Mechanic Fundamentals and Applications, pp. 126~132.
- (8) J. A. Begley and J. D. Landes, 1972, ASTM STP 514, pp. 1~20.
- (9) D. J. Lee and J. A. Donovan, 1985, Theor. Appl. Frac. Mechanics, 4, pp. 137~146.
- (10) C. R. Joe and B. H. Kim, 1990, J. of Mat. Sci., 25, pp. 1991~1996.
- (11) 高野郎者, 1988, 材料と製品の物理 試験法, p. 145.
- (12) D. De and A. G. Gent, 1996, Rubber Chem. and Tech., 69, pp. 834~835.
- (13) R. G. Stacer, L. C. Yanyo and F. N. Kelly, 1985, Rubber Chem. and Tech., 58, p. 425.
- (14) B. D. Agarwal, B. S. Patro and P. Kumar, 1984 Eng. Frac. Mech., 19, pp. 675~684.