

GF/PP 복합재료의 충격파괴거동에 관한 연구

업윤성 · 박기호 · 고성위 · 김형진*
부경대학교, *경상대학교 해양산업연구소
(1999년 10월 10일 접수)

A Study on the Impact Fracture Behavior of Glass Fiber Polypropylene Composites

Yoon-Sung Um, Ki-Ho Park, Sung-Wi Koh and Hyung-Jin Kim*

Pukyong National University,
*The Institute of Marine Industry, Gyeongsang National University
(Received October 10, 1999)

Abstract

The critical fracture energy and failure mechanisms of GF/PP composites are investigated in the temperatures range of the ambient temperature to $-50^{\circ}C$. The critical fracture energy increase as fiber volume fraction ratio increased. The critical fracture energy shows a maximum at ambient temperature and it tends to decrease as temperature goes up. Major failure mechanisms can be classified such as fiber matrix debonding, fiber pull-out and/or delamination and matrix deformation.

서 론

최근 에너지 절약 및 신소재 개발의 일환으로 재료의 강도, 경량성, 내열화 등의 고 기능성을 구비한 재료의 개발이 활발히 추진되고 있으며, 이러한 새로운 특성을 개발하는 면에서 복합재료는 그 경량성, 내식성, 절연성 등으로 인해 크게 각광을 받고 있다.

섬유강화 복합재료는 플라스틱 재료가 갖고 있는 가공성의 장점을 충분히 발휘한 것으로 현재 널리 사용되고 있으며, 수지와 강화섬유로 구성된다. 섬유강화 복합재료의 구성요소중 수지는 열경화성 수지와 열가소성수지로 분류되며 열경화성수지를 사용한 섬유강화복합재료는 사용되는 강화섬유의 종류를 달리한 유리섬유강화플라스틱(GFRP : glass fiber reinforced plastic)과 탄소섬유강화플

라스틱(CFRP : carbon fiber reinforced plastic)이 일반적으로 많이 사용되고 있으며 건설, 선박, 자동차 그리고 우주항공분야에 이르기까지 거의 모든 산업에서 다양하게 이용되고 있다. 그러나 열경화성 복합재료가 경량이며 고강도임에는 틀림없으나 고가이며 성형시간이 길고 파손시 수리가 불리한 점이 있으므로 성형이 용이하고 저가이며, 수리 또한 유리한 잇점이 있는 열가소성수지를 이용한 복합재료에 대한 관심이 증가하고 있다.

열경화성 복합재료는 대부분 적층형인 반면 열가소성 복합재료의 성형은 주사성형(injection molding)의 방법이 주종을 이루고 있으며 이러한 주사성형방법으로 성형시 섬유함유율의 정도에 따라서 열가소성복합재료의 기계적 특성이 변화하며 또한 환경적인 요인, 즉 수분과 온도에 대해 매우 민감한 것으로 알려져 있다. 따라서 이들 요

인들의 영향으로 인한 강도저하나 파괴거동에 대한 예측기술을 확립하기 위해 먼저 유리섬유와 열가소성 수지의 일종인 폴리프로필렌수지로 성형한 열가소성복합재료의 충격실험을 통하여 이들 요인들의 영향에 대한 연구가 필요하다.

충격강도에 영향을 미치는 인자로는 섬유함유율, 섬유방향, 섬유의 형상, 섬유-기지의 접착정도 그리고 기지의 특성들이 있으며, Famsteiner 등¹⁾은 유리섬유/PP복합재료를 사용하여 섬유와 기지의 계면은 충격강도에 큰 영향을 미친다고 하였으며, Marvin 등²⁾은 유리섬유와 PP수지를 이용하여 성형한 장섬유복합재료를 저온(22°C ~ -32°C)에서 행한 충격시험을 통하여 취성과 연성파괴가 일어나지 않고 섬유함유율의 증가에 따라 충격값이 증가한다고 하였으며 Mai 등³⁾은 -40°C ~ 40°C의 온도에서 칼슘탄화 첨가물을 이용한 PP단일 중합체와 이중 중합체의 충격파괴에너지 Gc는 이중중합체에서는 첨가물의 영향이 없으며 20°C보다 낮은 온도에서 단일중합체의 첨가물은 Gc를 향상시킨다고 하였다. Denault 등⁴⁾은 유리섬유와 PP수지를 이용하여 만든 장섬유 복합재료에서 유리섬유 함유율이 35%까지는 크랙진전저항이 커지지만 35%이상에서는 크랙진전이 안정상태에 이른다고 하였으며 Sova 등⁵⁾은 유리섬유와 PP수지를 이용한 단섬유복합재료의 충격파면은 섬유방향에서 복합적인 파괴와 파편에 의해 형성되는 거시적인 파괴를 보인다고 하였으며 Novak 등⁶⁾은 살피충격시험을 통하여 섬유의 인장응력 변형특성이 충격저항을 결정짓는 중요한 요소라고 하였다.

따라서 본 연구에서는 열가소성 복합재료의 기계적 특성과 파괴거동에 관한 종합적인 연구의 일환으로 섬유함유율이 0, 10, 20 그리고 30%인 유리단섬유/PP 복합재료의 충격시험을 통하여 섬유함유율의 영향을 고찰하고 각각의 섬유함유율을 가지는 복합재료를 -50, -25, 0°C 그리고 실온의 온도범위에서 충격시험을 통하여 임계 파괴에너지의 거동을 고찰하고 상호 비교 검토하였다.

재료 및 실험방법

실험에 사용한 재료는 injection moulding의 방

법으로 성형된 섬유함유율이 0%, 10%, 20% 그리고 30%인 국산 단섬유 GF/PP복합재료(현대산업개발(주))를 사용하였으며 총 스펠이 61mm, 충격속도 3.46m/s인 살피 충격실험기(Tinius Olsen Model 892)를 이용하여 실험을 행하였다.

시험편은 Fig.1과 같이 시험편폭은 10mm, 시험편길이는 55mm가 되도록 원재료에서 다이아몬드 커터를 이용하여 절단하였고 이 표면을 밀링에 의하여 가공하였다.

노치는 시험편의 중심에 두께 1mm인 톱으로 일차 가공한 후, 노치톱을 더욱 날카롭게 하기 위해 신품의 면도날을 이용하여 총 크랙길이가 1~3mm의 범위가 되도록 이차 가공하였다. 온도의 변화에 대한 임계파괴에너지 G_{IC} 를 평가하기 위하여 실온, 0°C, -25°C 그리고 -50°C의 네가지범위에서 온도를 변화시켰다. 저온으로의 온도변화는 알콜과 액체질소를 사용하였으며 두 용매를 혼합한 용액이 채워진 비이커에 시험편을 넣고 냉각하고자 하는 임의의 온도에 도달하면 시험편의 내부도 표면과 동일한 온도가 되도록 5분이상 유지한 후 충격시험을 행하였다.

임계파괴에너지 G_{IC} 의 평가는 두 가지 계산방법으로 하였다. 하나는 식(1)과 같이충격실험에서 얻은 파괴에너지를 크랙을 제외한 단면적으로 나눈 값을 사용하는 단위면적당의 파괴에너지를 계산하는 것이고 다른 하나는 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 임계 파괴에너지 G_{IC} 로 한 Williams 등⁷⁾이 제안한 방법으로 계산 한 것이다.

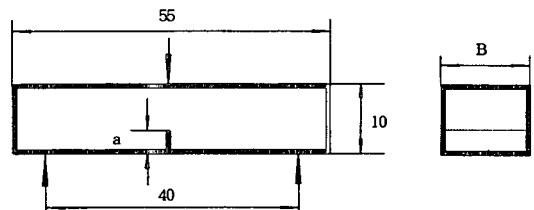


Fig. 1. Specimen geometries for Charpy impact.

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

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

여기서 U 는 총 충격에너지이고, U_k 는 운동에너지, B 는 시험편 두께, W 는 시험편 폭 그리고 ϕ 는 무차원형상계수로서 다음과 같다.

$$\phi = \frac{C}{dC/d(a/w)} \quad (3)$$

여기서 C 는 컴플라이언스(Compliance)이고 a 는 크랙길이이다.

무차원계수 ϕ 를 다른 방법으로 나타내면 다음과 같다.

$$\phi = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{W} + \frac{1}{18\pi} \cdot \frac{S}{W} \cdot \frac{1}{a/W} \quad (4)$$

파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 를 도시화하여 최소자승법으로 그 기울기를 구하면 이것이 임계파괴에너지 G_{IC} 가 된다.

결과 및 고찰

Fig.2는 실온에서 섬유함유율의 변화에 따른 임계파괴에너지 G_{IC} 를 면적당 파괴에너지 계산법으로 나타낸 것으로 \square 는 섬유함유율이 0%인 순수 PP수지, \circ 는 섬유함유율이 10%, \triangle 는 섬유함유율이 20% 그리고 ∇ 는 섬유함유율이 30%인 경우

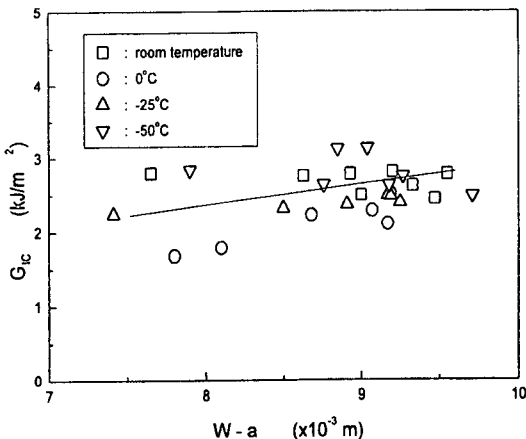


Fig. 2. G_{IC} vs uncracked ligament, $W-a$ of various glass fiber volume fraction.

를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 섬유함유율이 0%인 순수 PP수지의 경우가 임계에너지 G_{IC} 값이 가장 낮게 나타나고 섬유함유율이 높아질수록 임계에너지 G_{IC} 값이 높게 나타나고 있다. 이것은 수지에 대한 강화섬유의 비가 높아질수록 임계파괴에너지 G_{IC} 값은 증가한다는 것을 보여주고 있다.

Fig.3은 섬유함유율이 10%인 복합재의 온도의 변화에 따른 임계파괴에너지 G_{IC} 를 면적당 파괴에너지로서 나타낸 것으로 \square 는 실온, \circ 는 $0^\circ C$, \triangle 는 $-25^\circ C$ 그리고 ∇ 는 $-50^\circ C$ 인 경우를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 각각의 온도변화에 따른 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값은 크랙길이가 증가함에 따라 다소간의 차이는 보이나 평균적으로는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그리고 각각의 온도변화에 대한 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값은 실온일 때가 가장 높게 나타나고 0, -25 그리고 $-50^\circ C$ 의 순으로 낮게 나타났으며 이러한 경향은 섬유함유율이 0, 20 그리고 30%인 복합재의 경우에도 동일한 경향을 보였으며 이것은 온도가 저온으로 변할 때 나타나는 재료의 취성특성이라 생각된다. 그리고 섬유함유율이 0%인 순수PP의 경우 $BW\phi$ 가 증가함에 따라 파괴에너지 U 의 값들도 증가함을 알 수 있으며 섬유함유율이 10~30%인 경우에도 동일한 경향을 보이고 있다.

Fig.4는 실온에서 섬유함유율의 변화에 대한

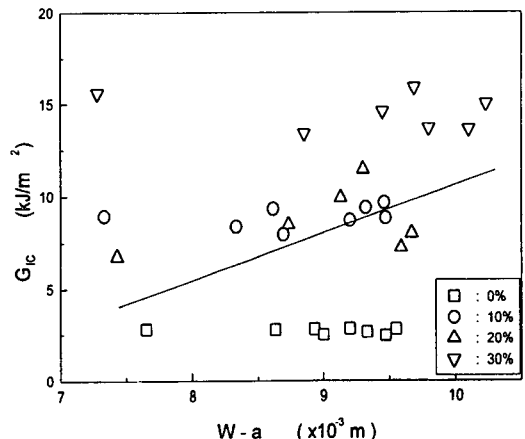


Fig. 3. G_{IC} vs uncracked ligament, $W-a$ of 10% fiber volume fraction at various temperature.

임계파괴에너지 G_{IC} 를 파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 와의 기울기를 이용하여 구한 결과로서 \square 는 섬유함유율이 0%, \circ 는 섬유함유율이 10%, \triangle 는 섬유함유율이 20% 그리고 ∇ 는 섬유함유율이 30%인 경우를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 임계파괴에너지 G_{IC} 는 섬유함유율이 30%일때가 가장 높게 나타나고 유리섬유로 강화하지 않은 순수PP수지의 값이 가장 낮게 나타났으며 이것은 온도변화의 조건이 0, -25 그리고 -50°C인 경우에도 동일한 경향을 보였다. 그리고 파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 와의 기울기를 이용하여 구한 이들 결과는 단위면적당 파괴에너지로서 임계 파괴에너지 G_{IC}

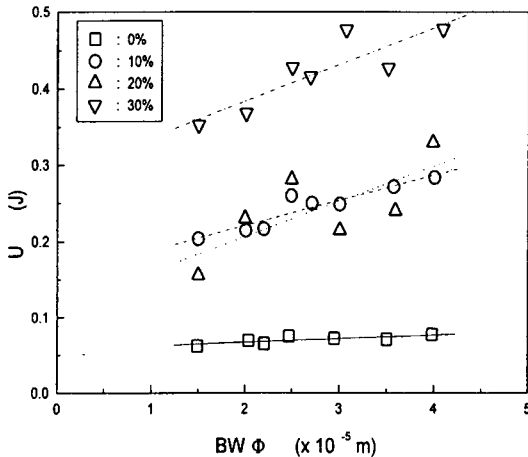


Fig. 4. U vs a function of $BW\phi$ for various fiber volume fraction at room temperature.

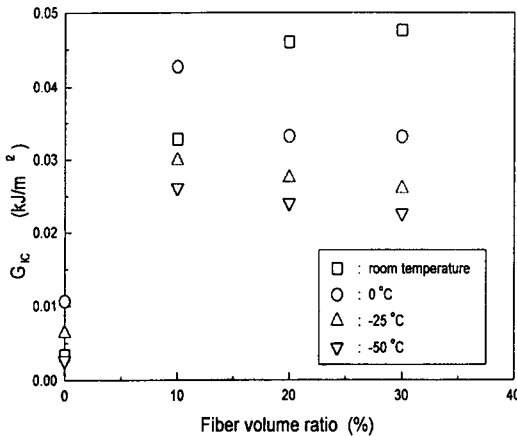


Fig. 5. G_{IC} vs fiber volume fraction at various temperature.

를 나타낸 Fig.2의 결과와 동일한 경향을 보이고 있다.

Fig.5은 온도의 변화와 섬유함유율의 변화에 대한 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값을 나타낸 것으로 G_{IC} 의 값은 Fig.4와 동일한 방법으로 산출하였고 \square 는 실온, \circ 는 0°C, \triangle 는 -25°C 그리고 ∇ 는 -50°C를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 순수PP수지로 성형된 재료와 유리섬유로 강화된 GF/PP복합재료의 강도를 비교하여 보면 순수PP수지로 성형된 재료보다 유리섬유로 강화된 GF/PP복합재료의 강도가 높은 것을 알 수 있으며 온도의 변화에 따른 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값은 실온에서는 섬유함유율이 증가할수록 그 값이 점차 증가함을 알 수 있으며 -50°C, -25°C 그리고 0°C인 경우에는 섬유함유율이 10%까지는 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값이 증가하다가 섬유함유율이 20%와 30%에서는 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 따라서 복합재료를 성형할 때, 복합재료의 강도에 큰 영향을 미치는 섬유함유율의 조건은 본 연구에서는 모든 온도조건하에서 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값을 비교하여 검토한 결과 섬유함유율이 30%일때가 가장 최적의 조건이라고 생각된다. 그리고 섬유함유율이 0%인 순수PP수지의 온도 변화에 대한 임계파괴에너지 G_{IC} 의 값은 실온인 경우가 가장 높게 나타났으며 온도조건이 저온으로 변환에 따라 그 값이 낮게 나타났으며 섬유함유율이 10~30%인 복합재료의 경우에도 동일한 경향을 보였으며 이는 재료의 저온에 대한 취성특성이라 생각된다.

Table 1은 임계파괴에너지 G_{IC} 를 단위면적당 파괴에너지로서 나타낸 것으로 실온의 경우 섬유함유율이 높아질수록 그 값이 높게 나타나고 있다. 그리고 섬유함유율이 10%인 경우를 보면 실온에

Table 1 Critical potential energy release rate G_{IC} by U/B(W-a)

Materials (Vol. %)	unit : kJ/m^2 .			
	실온	0°C	-25°C	-50°C
0%	6.132	4.074	3.906	3.57
10%	6.132	4.074	3.906	3.57
20%	6.86	4.676	4.459	4.284
30%	7.798	6.895	6.09	5.733

Table 2 Critical potential energy release rate G_{IC} by Williams et al. method

Materials (Vol. %)	unit : kJ/m^2 .			
	실온	0° C	-25° C	-50° C
0%	1.02	0.9	0.8	0.43
10%	3.45	2.75	2.67	1.91
20%	4.33	2.98	2.76	2.35
30%	5.24	4.87	3.09	2.79

서의 값은 $6.132kJ/m^2$ 로서 $-50^{\circ}C$ 의 $3.57kJ/m^2$ 보다 높게 나타났다. 이러한 경향은 다른 섬유함유율을 가지는 GF/PP재료에서도 동일한 경향을 보이고 있다.

Table 2는 파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 와의 기울기를 이용하여 구한 임계파괴에너지 G_{IC} 를 나타낸 것으로 경향은 Table 1과 동일한 경향을 보이고 있다.

Table 1과 Table 2의 실온에서 섬유함유율이 10%인 경우의 결과를 비교하여 보면 단위면적당 파괴에너지로 구한 결과는 6.132로서 파괴에너지 U 와 $BW\phi$ 와의 기울기를 이용하여 구한 3.45보다 다소 높게 나타나고 있으며 이러한 경향은 모든 조건에서 동일한 경향을 보이고 있다.

파면해석

Fig.6~8은 실온에서의 각 재료의 파단면을 나타낸 것으로 Fig.6은 섬유함유율이 10%, Fig.7은 섬유함유율이 20% 그리고 Fig.8은 섬유함유율이 30%인 재료의 파단면을 나타내고 있다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 섬유함유율이 높아질수록 디본딩(debonding)과 풀아웃(pull-out) 그리고 매트릭스 변형이 발생함을 알 수 있으며, 따라서 복합재료의 파괴는 이들 모두가 혼합되어 나타나는 복합적인 파괴양상이라고 생각된다.

Fig.9~12는 섬유함유율이 10%인 재료의 온도 변화에 대한 파괴양상을 보여주는 것으로 Fig.9는 실온, Fig.10은 $0^{\circ}C$, Fig.11은 $-25^{\circ}C$ 그리고 Fig.12는 $-50^{\circ}C$ 에서의 파단면을 나타내고 있다. 사진에서 알 수 있듯이 각각의 온도변화에 대하여 풀아웃과 디본딩이 동시에 나타나고 있으나 실온의 경우가 풀아웃과 디본딩이 많이 일어나고 온도가 낮아질수록 수지의 파단면이 매끈하게 파단되

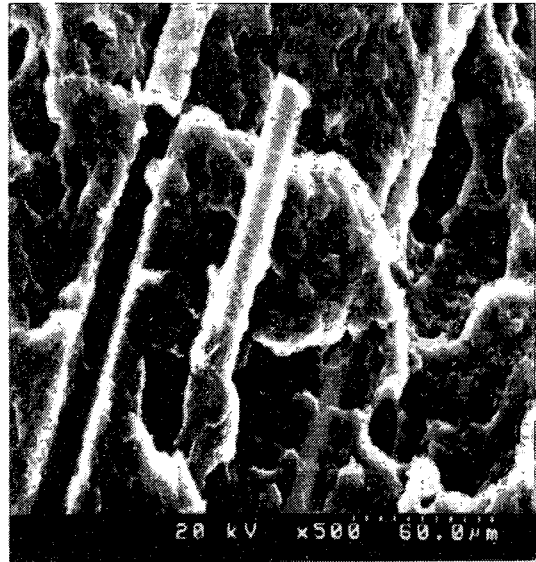


Fig. 6. SEM photograph of impact fracture surface for 10% fiber fraction GF/PP tested at room temperature.

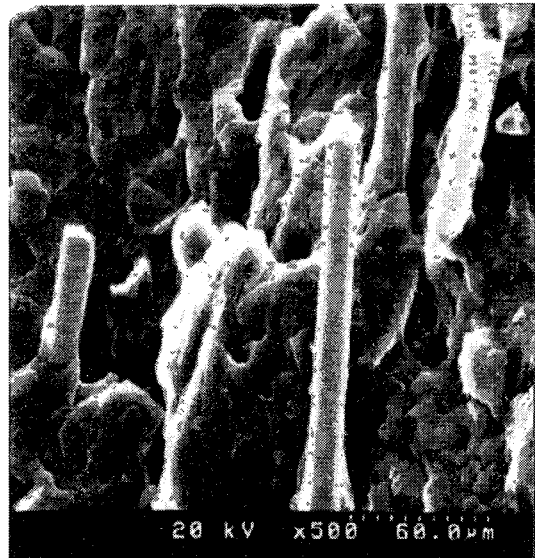


Fig. 7. SEM photograph of impact fracture surface for 20% fiber fraction GF/PP tested at room temperature.

며 섬유에 남아 있는 수지의 양도 작고 표면 또한 매끈하여 매트릭스의 변형이 적게 됨을 알 수 있다. 이러한 경향은 섬유함유율이 20%와 30%인 재료에서도 유사하게 나타나고 있다.



Fig. 8. SEM photograph of impact fracture surface for various fiber fraction GF/PP tested at room temperature.

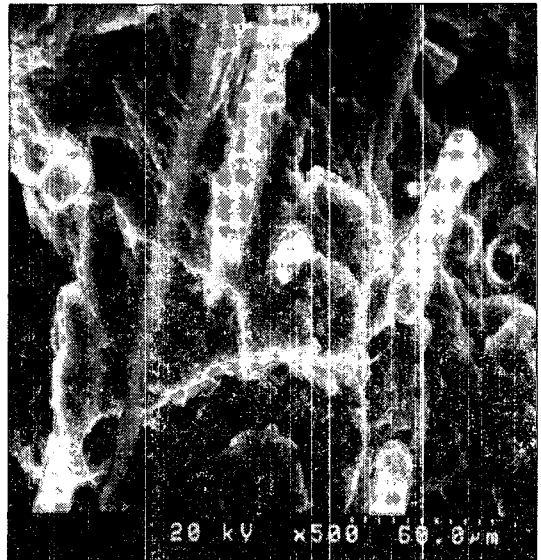


Fig. 10. SEM photograph of impact fracture surface for 10% fiber volume ratio GF/PP tested at 0°C

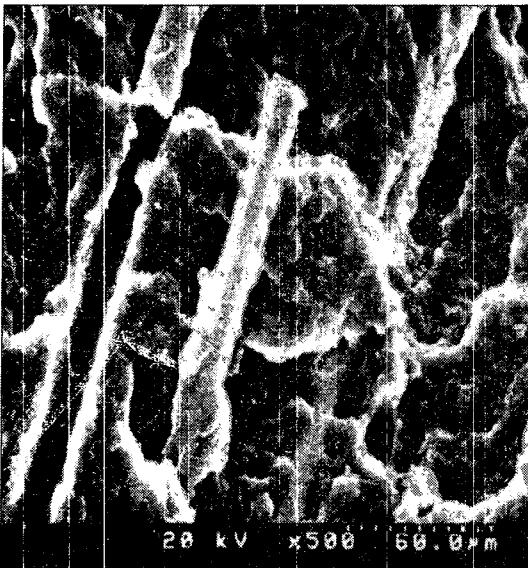


Fig. 9. SEM photograph of impact fracture surface for 10% fiber volume ratio GF/PP tested at room temperature.



Fig. 11. SEM photograph of impact fracture surface for 10% fiber volume ratio GF/PP tested at -25°C

결 론

Injection molding의 방법으로 성형된 섬유함유율이 0%, 10%, 20% 그리고 30%인 단섬유 GF/PP

복합재료를 사용하여 -50°C에서 실온사이의 범위에서 충격시험을 통하여 임계에너지의 거동을 고찰한 결과는 다음과 같다.

참고문헌

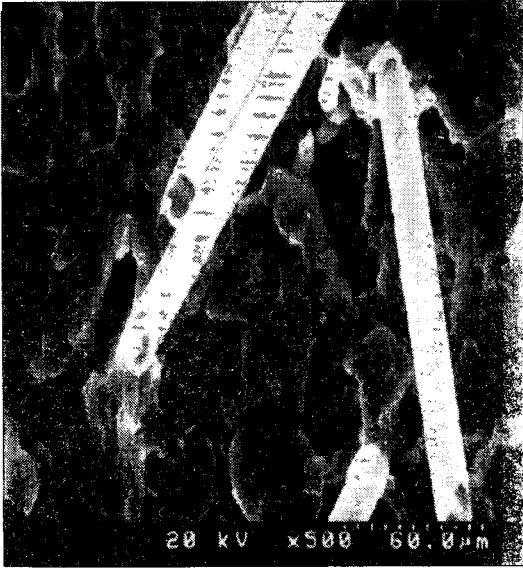


Fig. 12. SEM photograph of impact fracture surface for 10% fiber volume ratio GF/PP tested at $-50^{\circ}C$

1) 임계 파괴에너지 G_{IC} 는 유리섬유로서 강화하지 않은 순수 PP수지의 값이 가장 낮게 나타났으며 유리섬유 함유율이 증가함에 따라 높게 나타났다.

2) GF/PP복합재료의 온도변화에 따른 임계 파괴에너지 G_{IC} 는 실온의 경우가 가장 높게 나타나고 저온으로 갈수록 임계 파괴에너지 G_{IC} 의 값이 낮게 나타났다.

3) 본실험에 사용한 재료의 파괴기구는 섬유의 풀아웃, 섬유와 매트릭스 사이의 디본딩 그리고 매트릭스의 변형을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 파괴기구가 종합적으로 상호작용한다고 생각된다.

- 1) Famsteiner, F. and Theysohn, R. (1979) : "Tensile and impact strengths of unidirectional, short fiber-reinforced thermoplastics" , Composites 10, pp.111~119.
- 2) Voelker, Marvin, J. (1991) : "Low Temperature Impact Properties of Long Fiber Thermoplastic Composite Molding Materials" , Polymer Composites,12(4), pp.119~121.
- 3) Chen, Le-Shang., Mai, Y. W., and Cotterell, Brian. (1989) : "Impact Fracture Energy of Mineral-Filled Polypropylene" , Polymer Eng. and Sci. 29(8), pp.505~512.
- 4) Vu-khanh, T. and Denault, J. (1994) : "Fracture behaviour of long fiber reinforced thermoplastics" , J. of Mat. Sci. 29, pp.5232~5738.
- 5) Sova, M., Raab, M. and Slizova, M. (1993) : "Polypropylene composite materials oriented by solid-state drawing : low-temperature impact behaviour" , J. of Mat. Sci. 28, pp.6516~6523.
- 6) Novak, R.C. and Decrescente, M.A. (1972) : "Impact behavior of Unidirectional Resin Matrix Composites Tested in th Fiber Direction" , ASTM, pp.311~323.
- 7) Plati, E. and Williams, J.G. (1975) : "The determination of the fracture parameters or polymers in impact" , Polymer Eng. Sci. 15, pp.470~477
- 8) Matheswaran, M. and Kishore, Padmanabhan, K. (1995) : "Static and impact behaviour of thermoplastic modified glass fabric/epoxy composites" , J. of Mat. Sci.Letter, 14, pp.951~954.
- 9) Pritchard, G. and Yang, Qiang. (1994) : "Microscopy of impact damage in particulate-filled glass-epoxy laminates" , J. of Mat. Sci. 29, pp.5047~5053.