

방진부품용 천연고무의 카본블랙에 의한 임계J값과 파단 모폴로지 변화에 관한 연구

An Study on the Change of the critical J-value and the Fracture Morphology of the Vibration - Proof Natural Rubber due to Carbon Black

김재훈* , 정현용** , 구병춘***

Kim, Jae-Hoon Jeong, Hyun-Yong Goo, Byeong-Choon

Abstract

The effects of carbon black on the critical J-value and the surface fracture morphology of the carbon-black filled natural rubbers were investigated. Different kinds of carbon blacks resulted in different critical J-values, surface, and roughness. It was noticed that the critical J-value was almost the same regardless of the length of a pre-crack. In addition, different kinds of carbon blacks resulted in different fracture morphologies, and micro-scale and macro-scale roughnesses. The critical J-value could be linearly expressed by the micro-scale roughness and the macro-scale roughness and it seemed related to the size distribution of carbon black particles. And we also found that the macro-scale rms roughness was more sensitive than the micro-scale rms roughness to the critical J-value by the result of correlation coefficient, r^2 .

1. 서론

최근 들어서 철도차량과 자동차의 개발에 있어 승차감 향상 및 소음이 중요한 문제로 대두되고 있다. 그리고 이러한 추세에 따라 방진(vibration-proof)을 목적으로 고무부품의 사용이 날로 증가되고 있다. 하지만 고무는 재료 특성상 그 자체로는 부품으로서 요구되는 강도와 탄성 등 기계적 요구조건을 충족시킬 수 없다. 따라서 여러 가지 첨가제를 충전함으로써 그 성능을 향상시키고 있으며, 카본블랙(carbon black)은 고무부품의 강도를 높이기 위하여 사용되는 대표적인 강화제이다. 그러나 카본블랙은 고무에 비해 영률(Young's modulus)이 크기 때문에 쉽게 변형되지 않으며, 이로 인하여 카본블랙 주위에 있는 고무의 변형량이 커지게 된다. 이에 따라 고무제품에 큰 하중 혹은 반복하중이 가해지면 카본블랙은 고무에서 분리되어 미세균열을 형성시키며, 이러한 미세 균열 성장은 재료의 파단을 야기시킨다.¹⁾ 따라서 고무부품을 보강하기 위해 카본블랙을 충전할 때에는 이러한 카본블랙과 고무 모재(matrix)의 분리 특성을 고려하여야 한다. 이와 같은 목적에서 다양

* 한국철도기술연구원, NRL팀, 연구원, 공학석사, 031-461-08531(교229), lapin95@krii.re.kr

** 서강대학교, 기계공학과, 부교수, 공학박사, 02-705-8640, jeonghy@sogang.ac.kr

*** 한국철도기술연구원, NRL팀장, 선임연구원, 공학박사, 031-461-8531(교324), bcgoo@krii.re.kr

표 1. 카본블랙의 종류별 특성

	N330	N650	N990
CB particle dia.(nm)	30	61	285
CB phr	46	54	90
Curing Temp. (°C)	173	173	173
Curing Time (sec)	420	420	420
Hardness	62	62	62
Specific Gravity	1.1245	1.1485	1.2270
specific Volume(%)	16.8	18.4	28.0
Total phr	171.26	183.00	219.26

표 2. 임계J값 측정결과 [N/mm]

	Pre-crack (mm)	N330	N650	N990
1 set	1.0	1.41680	0.38901	1.19705
	1.5	1.43125	0.36965	1.15925
	2.0	1.42570	0.37848	1.16175
	2.5	1.40130	0.39805	1.17235
	3.0	1.41020	0.40244	1.19315
	AVE.	1.41705	0.38752	1.17671
2 set	1.0	1.43247	0.37984	1.18641
	1.5	1.40586	0.38549	1.17546
	2.0	1.41357	0.38451	1.13684
	2.5	1.42647	0.37985	1.16789
	3.0	1.41957	0.39015	1.19807
	AVE.	1.41959	0.38397	1.17293
3 set	1.0	1.41854	0.39126	1.16124
	1.5	1.40251	0.38991	1.13573
	2.0	1.43546	0.32541	1.20254
	2.5	1.40507	0.35790	1.08654
	3.0	1.39875	0.36281	1.17315
	AVE.	1.41207	0.36532	1.15184

한 방법을 통한 많은 연구가 진행되어 왔다.

카본블랙과 고무가 분리되는 근본 이유를 규명하기 위해 Greensmith는 카본블랙으로 인한 강화 구조 형성을 연구했다.²⁾ 그는 또한 인장시험을 통해 카본블랙의 강화효과는 제한된 온도와 속도 범위에서만 일어난다는 것을 알아내었다. Hess와 Ford는 TEM을 이용하여 고무 모재에 있는 카본블랙의 모양과 크기에 따라 카본블랙의 분산 상태가 달라지는 것을 확인하였다.³⁾

하지만 상술한 연구들에서 카본블랙이 고무 모재에 미치는 영향은 항상 단편적으로 고려되었다. 따라서 최근에 들어서 Mathew⁴⁾와 Gent⁵⁾ 같이 미세구조와 파단 및 인열(tearing) 사이의 관계를 종합적으로 고려하는 연구가 활발히 진행 되고 있다.

본 연구에서도 서로 다른 세 종류(N330, N650, N990)의 카본블랙으로 충전된 방진용 천연고무 컴파운드를 이용하여 카본블랙이 재료의 물성치인 임계J값(critical J-value), 파단 모폴로지(fracture morphology) 등에 미치는 영향을 분석하였다. 이와 더불어 두 결과를 바탕으로 임계J값과 파단 모폴로지 사이의 관계를 고찰하였다.

2. 재료 및 시험방법

2.1 고무 및 카본블랙

본 연구에서 사용한 천연고무 컴파운드의 특성을 충전한 카본블랙의 종류에 따라 구분하여 표1에 나타내었다. ASTM규격 D1765-95a의 카본블랙 구분법에 의거하여 충전한 카본블랙을 입자의 크기에 따라서 대중소로 나누어, 각각의 크기를 대표할 수 있는 종류로 선택하였다. 또한 충전한 카본블랙의 양은 부쉬(Bush)용 방진고무의 요구성능인 경도62의 기계적 물성에 맞추어 결정하였다.

2.2 임계J값 측정

임계J값은 KS3호형 인장시편을 사용하여 Landes 와 Begley의 방법⁶⁾에 따라 측정하였다. 각각의 카본블랙의 종류에 대하여 5개의 시편을 한 조로 묶어 시편 중앙에 1mm에서 3mm까지 0.5mm 간격으로 선균열(pre-crack)을 만들어 인장시험을 실시하였다. 이 인장시험의 변형속도는 ASTM 표준속도인⁸⁾ 500mm/min으로 만능시험기(universal test machine)를 이용하여 시험하였다. 이를 통해 하중[N]-변위[mm] 곡선을 얻었다. 그 후 Mathematica 4.0 수치해석 프로그램을 이용한 적분을 통해 에너지[Nmm]를 구하여 에너지-선균열 곡선으로 변환하였다. 이렇게 구한 에너지-선균열 곡선에서 미분값을 계산하여 함수로 만들었으며, 이 함수를 J-Integral로 정의하였다. 또한 균열의 변화 과정을 디지털 카메라(SONY DCR-TRV15)와 영상편집기(Matrox RT2000)를 이용하여 30 frame/sec으로 분할하였다. 이를 통해 균열의 대칭성이 파괴되는 시점을 균열의 성장 시점으로 정의하고⁹⁾ 에너지-선균열(pre-crack) 곡선에서 그 때의 미분값을 구해 J-Integral에 대입함으로써 임계J값을 구하였다.

3.3 파단 모폴로지 및 카본블랙 분산도 조사

K. Takeychi가 제안한 모래시계 형상의 시편을 사용하였다.⁷⁾ 이 시편은 단면을 타원형으로 제조하여 단축에 솔기(seam)가 존재하고, 장축의 변형량이 단축의 변형량보다 많아지도록 하였다. 따라서 대부분의 균열은 장축에서 발생하여, 균열의 시작점을 찾기에 용이하다. 실험은 동적시험기인 MTS 810 장비를 이용하여 23℃의 상온에서 수행하였다. 이때 시편의 표면 온도를 상온으로 유지하기 위해 상온의 압축공기를 이용하여 강제 공랭 시켰다. 주기는 1Hz, 정현파로 16mm, 19mm, 22mm 변위를 가하여 실험하였으며, 실험 전에 시편이 인장 또는 압축 상태가 되지 않도록 힘이 영인 상태(zero tension)에서 시험을 시작하였다. 피로 파단의 시점은 10,000 사이클에서의 하중과 비교하여 하중이 1/2로 감소하였을 때까지 작용한 사이클 수로 정하였다.

파단된 시편의 파단면은 큰 높낮이 차이를 보인다. 이 때문에 초점심도가 낮은 입체(stereo) 광학현미경으로는 관찰할 수 없다. 따라서 깊은 초점 심도의 반도체 검사용 Microscope (LG DSP color camera)를 이용하여 x100 ~ x1000 배율로 확대하여 카본블랙 종류에 따른 파단면 양상을 조사하였다. 이렇게 조사한 파단 모폴로지를 수치적으로 나타내기 위해 접촉식 표면거칠기 측정기(Stylus type roughness tester)를 이용하여 최소자승법(rms)으로 파단면의 표면거칠기를 표시하였다. 이때 거시적인 표면거칠기는 피로시험 시편의 장축(14mm) 방향으로 측정된 것으로 정의하였으며, 장축 방향으로 1mm 간격씩 측정된 표면거칠기를 미시적인 표면거칠기로 정의하였다. 이 경우 미시적인 표면거칠기는 파단면 전체의 길이에 비해 매우 짧기 때문에 미시적인 파단 모폴로지의 특성을 정확히 반영하기 위하여 3mm 마다 한번씩 총 4번을 측정하여 평균을 계산하였다.

또한 카본블랙의 분산도를 확인하기 위해 액체질소 분위기 하에서 유리칼을 사용하여 피로수명을 측정된 고무시편의 박편을 떼었다. 이 박편을 광학현미경상에서 접안렌즈 10배로 조절하여 관찰하였다. 이때 관찰하는 부위는 1mm x 1mm 안에 가로 세로 100개씩 눈금을 주어 면적이 100 μm^2 인 10,000개의 격자를 만들었다. 시편 위치를 조절하여 시편을 대표할 수 있는 부분을 3곳 선정하여 카본블랙 분산도를 측정하고 50 μm^2 이상인 덩어리(agglomerate)의 직경과 개수를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 카본블랙 종류에 따른 임계J값 변화

천연고무를 포함한 고분자 재료는 내부 혹은 표면에 존재하는 균열에 의해 재료의 강도보다도 낮은 응력에서 파단이 시작될 수 있다. 이런 파단의 원인은 주로 균열의 성장에 의한 것으로, 카본블랙은 이러한 균열의 성장과 밀접한 관련이 있다. 따라서 카본블랙의 종류에 의한 천연고무의 균열 성장의 특징을 확인하기 위해 임계J값을 이용하였다. 식 (1)과 같이 Rice에 의해 제안된 매개 변수인 J- Integral¹⁰⁾은 비선형 재료의 균열 선단에서의 거동을 특징짓는다.

$$J = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_\Delta \quad (1)$$

여기서 U는 변형 에너지, a는 선균열(pre-crack) 길이, B는 시편 두께, Δ 는 변위를 의미한다. 특히 임계J값은 인열(tearing) 에너지와 마찬가지로 균열이 성장하기 시작할 때, 균열의 단위 면적을 증가시키기 위해 필요한 파단 에너지를 나타낸다.¹¹⁾ 즉, 임계J값이 크다는 것은 균열을 시작시키는데 많은 에너지가 필요로 한다는 것을 의미하므로, 일정한 변형 속도로 실험할 경우 균열이 시작될 때까지 경과하는 시간이 길어지게 된다. 이러한 사실에 비추어 표2의 N330 카본블랙이 충전된 천연고무와 같이 임계 J값이 크게 측정된 천연고무는 카본블랙에 의해 재료의 파단이 상대적으로 쉽게 일어나지 않았음을 의미한다. 반면에 N650 카본블랙이 충전된 천연고무와 같이 임계J값이 작게 측정된 천연고무는 파단이 쉽게 발생되어, 재료의 인성이 감소되었음을 의미한다. 따라서 표2의 결과와 같이 천연고무의 임계J값은 충전된 카본블랙 종류에 따라 달라지며, 임계J값을 측정하게 되면 균열 선단에서의 재료 파단의 특성을 확인할 수 있다. 또한 이러한 결과로부터 N330 카본블랙이 충전된 경우의 피로수명이 N650 카본블랙이 충전된 경우의 피로수명보다 길게 나타났다고 볼 수 있다.

3.2 카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지 변화

카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지의 변화를 조사하였다. 일반적으로 파단면의 파단 모폴로지는 인장 등의 재료학적 방법으로 실험한 재료의 파단면의 변형 양상을 알려 준다. 이 뿐만 아니라 균열이 존재하는 시편의 인열(tear) 현상과 같이 역학적 방법을 통해 얻은 재료의 파단 특성도 시각적으로 보여준다.¹⁾ 그림1은 세 종류의 카본블랙을 충전한 천연고무 컴파운드의 거시적(저배율)인 파단 모폴로지를 나타낸다. N330 카본블랙과 N990 카본블랙을 충전한 천연고무 컴파운드의 거시적인 파단 모폴로지는 매우 작은 높이 차이를 보여준다. 그러나 N650 카본블랙을 충전한 천연고무의 파단 모폴로지는 매우 큰 높이 차이를 보여준다. 이러한 사실은 표3에 나타난 파단면의 거시적인 표면거칠기(root-mean-square surface roughness, rms)를 통해 수치적으로 확인되며, 그 평균값은 카본블랙 종류에 따라 식 (2)와 같은 순서로 나타난다.

$$\text{macro-scale rms} : N650 > N990 > N330 \quad (2)$$

하지만 파단면을 1mm 이하의 길이로 조사한 미시적(고배율)인 파단 모폴로지는 거시적인 파단

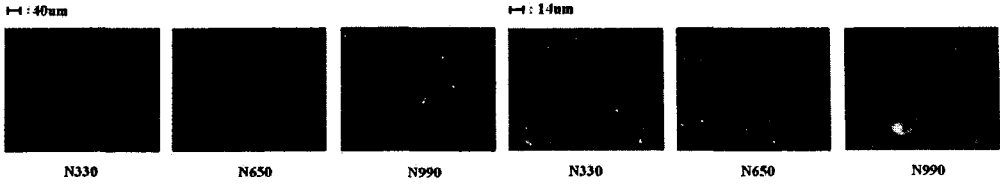


그림 1. 거시적인 파단 모폴로지

그림 2. 미시적인 파단 모폴로지

표 3. 거시적인 표면거칠기 [mm]

AVE.	N330	N650	N990
22 mm	0.3226	0.7956	0.4946
19 mm	0.3133	0.7738	0.4173
16 mm	0.2981	0.7429	0.3640

표 4. 미시적인 표면거칠기 [mm]

AVE.	N330	N650	N990
22 mm	0.09390	0.02384	0.04046
19 mm	0.09458	0.02883	0.04512
16 mm	0.09597	0.02997	0.04991

모폴로지와 다르다라는 사실을 주목해야 한다. 그림2에서 보듯이 1mm간격으로 측정 한 미시적인 파단 모폴로지는 N330 카본블랙과 N990 카본블랙을 충전한 천연고무의 경우에 거칠게 나타나며, N650 카본블랙을 충전한 천연고무의 경우에는 매끄럽게 나타난다. 따라서 표4에서 보듯이 미시적인 표면거칠기 값은 거시적인 표면거칠기 값과 정반대의 크기 순서를 갖는다.

이러한 파단 모폴로지의 차이를 밝히기 위해 카본블랙의 분산도를 측정하였다. 그 결과 각 컴파운드의 카본블랙 덩어리(agglomerate)의 분산은 표5과 같이 모두 정상으로 확인되었다. 하지만, 그림3에서 보듯이 천연고무에 존재하는 $50\mu\text{m}^2$ 이상의 면적을 갖는 카본블랙 덩어리의 직경과 개수는 카본블랙의 종류에 따라 다르게 나타났다. 작은 임계값을 보이는 N650 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드의 경우에는 다른 종류에서 볼 수 없는 큰 직경의 카본블랙 덩어리가 검출되었으며, 동일 직경의 카본블랙 덩어리를 비교한 경우에도 많은 수가 검출되었다. 이렇게 크거나 혹은 일정한 크기 이상으로 뭉쳐진 카본블랙 덩어리는 천연고무 컴파운드 속에서 이물질(fiber, filler 등)과 유사한 작용을 하여, 본래 목적인 보강 기능을 저하시킨다.⁵⁾ 그 결과 균열 선단에서 균열이 성장할 때, N650 카본블랙은 적은 에너지로도 쉽게 모재(matrix)에서 분리되어 균열성장이 빨라지게 되며, 거시적으로 큰 표면 거칠기를 가지게 된다. 또한 균열이 진행되는 과정에서도 카본블랙과 모재는 쉽게 분리되므로 균열의 진행 경로는 방해받지 않아 노티 인열(knotty tearing)¹¹⁾⁾이 감소된다. 따라서 균열의 진행에 소비되는 에너지는 줄어들며 미시적인 표면거칠기는 작아진다. 하지만 N330 카본블랙과 N990 카본블랙의 경우에는 응력 증가 요소로 작용하여 균열의 진행방향을 분산시킨다. 이에 따라 노티 인열이 활발히 발생하게 되어 미시적으로 거친 파단면을 생성시키며, 파단면 전체에 에너지를 골고루 분산시켜 거시적으로 작은 높이 차이의 파단면을 생성시킨다.

이러한 사실을 통해 파단 모폴로지의 변화는 카본블랙 종류에 따른 카본블랙 덩어리(agglomerate)의 직경과 개수 같은 카본블랙의 분산 특성이 원인임을 확인 할 수 있었다.

표 5. 카본블랙 분산도 측정 결과

	N330	N650	N990
1	99.90%	98.10%	98.40%
2	99.70%	96.90%	97.80%
3	99.70%	97.20%	97.70%
AVE	99.77%	97.40%	97.40%

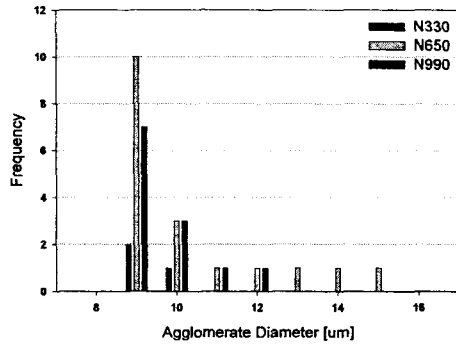


그림 3. 카본블랙 덩어리 직경과 개수

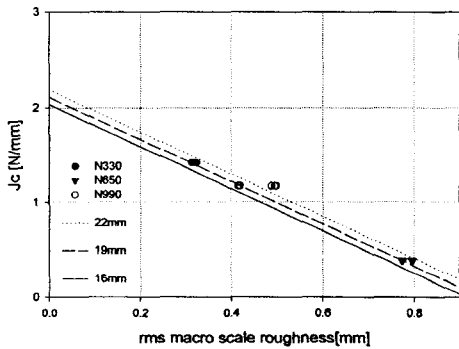


그림 4. 임계J값과 거시적인 rms 표면거칠기

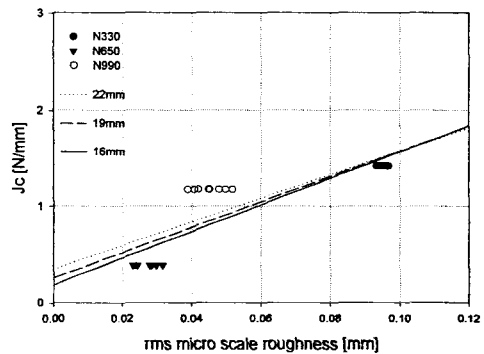


그림 5. 임계J값과 미시적인 rms 표면거칠기

3.3 카본블랙 종류에 따른 천연고무의 임계J값과 파단 모폴로지의 관계

위의 결과를 통해 카본블랙 종류에 따라 천연고무 컴파운드의 임계J값과 파단 모폴로지가 달라짐이 밝혀졌다. 특히 파단 모폴로지는 반드시 거시적인 경우와 미시적인 경우로 구분해야 됨을 확인하였다. 이러한 사실을 바탕으로 재료 파단의 고유한 물성치인 임계J값은 파단 모폴로지와 어떤 관계가 있는지를 검토하였다. 이때 천연고무 컴파운드의 임계J값은 동일한 카본블랙이 충전된 경우 동일한 임계J값을 이용하였다.

그 결과 그림4-5에서 보는 바와 같이 임계J값은 거시적인 표면 거칠기와 반비례, 미시적인 표면 거칠기와는 비례의 1차 선형관계를 갖고 있음이 확인되었다. 즉, 거시적으로 가장 큰 표면거칠기 값을 나타내고 있는 N650 카본블랙을 충전한 경우 천연고무의 임계J값은 가장 작게 측정되었으며, 가장 작은 표면거칠기 값을 나타내고 있는 N330 카본블랙을 충전한 경우 가장 큰 임계J값이 측정되었다. 하지만 미시적인 표면거칠기와 임계J값의 경우에는 거시적인 관계와는 정반대로 나타났다. 이를 통하여 재료의 균열 성장에 소모된 파단 에너지가 천연고무 컴파운드의 파단 모폴로지

표 6. 상관 계수 계산 결과, r²

	22mm	19mm	16mm
macro scale r ²	0.9805	0.9998	0.9888
micro scale r ²	0.6923	0.7035	0.7513

에 직접적으로 영향 미쳤음을 확인할 수 있다.

하지만 표면거칠기에 대한 임계J값의 민감도를 조사하기 위하여 1차 선형식에 대한 상관 계수 (correlation coefficient, r²)를 계산한 결과, 표6과 같이 모든 종류의 카본블랙이나 변위에 대하여 거시적인 표면거칠기와 임계J값에 대한 상관 계수가 미시적인 표면거칠기의 경우에 비하여 r²=1의 값에 매우 근접함을 알 수 있다. 따라서 거시적인 표면거칠기의 변화가 미시적인 표면거칠기에 비하여 임계J값의 변화에 보다 민감함을 알 수 있으며, 이 결과를 이용하면 새로운 종류의 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드의 경우에도 거시적인 표면거칠기의 측정을 통하여 보다 쉽게 시편간의 임계J값 차이를 예측할 수 있을 것이라 사려된다.

4. 결론

본 논문은 서로 다른 종류의 카본블랙이 충전된 방진용 천연고무 컴파운드를 이용하여 임계J값과 파단 모폴로지 변화에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- i) 천연고무 컴파운드의 임계J값은 충전된 카본블랙 종류에 의해 달라지며, 그 순서는 N330 > N990 > N650 와 같다.
- ii) 균열의 성장은 카본블랙의 영향을 받으며, 균열의 시작에 소모되는 에너지는 임계J값으로 표현될 수 있다. 또한 같은 종류의 카본블랙이 충전된 경우에는 임계J값은 선균열 길이에 무관하게 나타난다.
- iii) 충전된 카본블랙 종류에 따른 카본블랙 덩어리(agglomerate)의 직경과 개수 같은 카본블랙의 분산 특성에 의해 천연고무의 파단 모폴로지는 달라지며, 이러한 파단 모폴로지는 반드시 거시적인 경우와 미시적인 경우로 구분해야 된다. 또한 거시적인 표면거칠기와 미시적인 표면거칠기 모두 임계J값과 1차의 선형관계를 갖으며, 거시적인 표면거칠기 값이 임계J값에 더 민감함을 알 수 있다.

참고문헌

1. Sawyer LC, Grubb DT. Polymer microscopy, 2nd edit, Chapman & Hall, 1996.
2. Greensmith HW. Tear properties of vulcanizates containing carbon black. Journal of Polymer Science. 1956; 21: 175-187.
3. Hess FM, Ford FP. Microcopy of pigment-elastomer systems. Rubber Chemistry and

- Technology 1963: 36:1175-1228.
4. Mathew NM, Bhowmick AK, De SK. Chemical and scanning electron microscopy studies on fatigue failure of natural rubber. Rubber Chemistry and Technology 1982: 55: 51-61.
 5. Gent AN, Pulford CTR. Micromechanics of fracture in elastomers. Journal of Materials Science. 1984: 19: 3612-3619.
 6. Begley JA, Landes JD. The J-Integral as a Fracture Criterion. ASTM STP 514. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1972, pp. 1-20.
 7. Takeychi K, Nakagawa M, Yamaguchi H, Okumoto T. Fatigue test technique of rubber materials for vibration insulators and their evaluation. International Polymer Science and Technology. 1993 20 (10).
 8. ASTM D 412-92. Annual book of ASTM standard, 1996, pp. 41-53.
 9. Goldberg A, Lesuer DR. Observations made during stretching, tearing, and failure of NR and SBR loaded with various amounts of carbon black. Rubber Chemistry and Technology 1988: 62: 288-304.
 10. Rice JR. A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks. Journal of Applied Mechanics 1968: 35, 379-386.
 11. Lee DJ. Fracture, Aging and Microstructural Changes in Carbon Black Filled Natural Rubber. University of Massachusetts, 1987, pp. 108-120.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업(NRL)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.