

열가소성 고분자 복합재료의 성형에 있어서 섬유의 분리 및 배향



김 이 곤

국민대학교 기계설계학과 교수

● 1951년생
● 제작공정에서 복합 재료의 성형을 전공하였으며 특히 창섬유 강화고분자 복합재료의 압축성형에 관심을 가지고 있다.

1. 머리 말

航空·宇宙機器의 주요한 構造부재의 複合材料 適用化가 진행되어 감에 따라서 設計요구도 高度化되고, 종래의 에폭시 樹脂를 基地材料로 한 항공기용 複合材料는 당초 比強度, 比彈性率에 있어서 종래의 材料보다 우수하기 때문에 構造體에의 적용에 중점을 두었지만, 衝擊負荷 후의 壓縮強度가 낮은 것, 耐熱性的 향상과 인성의 強化를 양립시키는 것 등 어려운 점이 있었다. 따라서 이것을 개선한 재료로서 耐衝擊性, 破壞인성, 疲勞強度특성이 뛰어난 熱可塑性高分子 複合材料에 관심이 높고, 국내외에서 재료의 開發, 開質 및 加工技術의 발달이 진행되고 있다.

熱硬化性高分子를 사용한 복합재료는 주로 含浸成형에 의존하지만, 熱可塑性 高分子의 경우는 流動成형에 의해서 成형된다. 含浸成형은 유동성형과 비교하면 纖維길이, 纖維含有量을 크게 할 수 있으므로 일반적으로 高強度, 高強性이지만 생산성, 작업환경, 부품의 치수精密度가 떨어진다. 生産性, 치수精密度의 면에서 보면, 流動成형이 훨씬 뛰어나며, 이 유동성형 중에서 요사이 각광을 받는 것이 長纖維強化 熱可塑性 高分子複合材料(일명 stampable sheet)이다. 이 열가소성 복합재료를 壓縮成

形할 때 가장 큰 問題點은 재료의 流動에 의해서 母材인 플라스틱과 纖維의 分離 및 纖維의 配向으로 인해서 成形成이 不均質하게 되어 성형품의 強度 및 特性에 변화가 생기는 것이다. 그러므로 熱可塑性複合材料를 이용한 部品の 流動成형에 있어서는 纖維의 分離·配向을 成形成이나 재료와 관련 시켜서 명확히 하고, 制御하는 것은 뛰어난 성형품을 얻는데 있어서 매우 중요하다.

그러므로 이 글에서도 纖維와 모재의 分離에 대해서 서술하고, 다음에 유동에 의해서 야기되는 纖維의 配向 그리고 이 分離와 配向은 서로 상관관계가 있음을 이야기하고자 한다. 이 分離 및 配向을 制御하는 것은 복합재료의 設計, 工程制御 등에 필요한 것이라고 생각된다.

2. 纖維의 分離

근래 Hojo 등은 성형중의 纖維를 고체, 모재를 액체로 한 고체-액체의 혼상류 이론을 사용하여 纖維와 모재의 分離를 표현하는 分離方程式을 유도하고, 이것을 축대칭 압축의 경우에 적용해서 分離에 미치는 재료, 금형, 성형조건 등의 영향을 검토하고, 이 때 分離계수를 제안하였다.⁽¹⁾ 또 分離계수를 가정해서 간단한 1차원 평판압축 성형품의 纖維含有率 分布를 계산하였으며⁽²⁾ 1차원 압축시험을 통해서 分離

계수를 측정하고, 이 分離계수를 사용하여 금형과 재료가 동일한 온도, 즉 등온상태의 평균 압축 성형품의 纖維含有率 分布를 계산하였으며, (3) 比等溫 壓縮成形的 경우에 있어서도 計算하였다. (4)

2.1 纖維의 分離方程式

高分子複合材料의 成形 中の 流動狀態 특히 纖維의 운동은 복잡하지만, 이것을 단순화해서 용융고분자를 액체, 纖維를 고체로 구성된 고액혼상류로서 취급한다. 成形중의 高分子 速度와 纖維 速度는 纖維含有率에 의존하고, 纖維含有率은 分離가 생기기 때문에 成形과성에 따라서 변하므로 複合材의 速度가 주어져도 그 결정은 곤란하므로, 高分子의 速度와 複合材의 速度는 같다고 假定한다. 여기서는 複合材의 速度를 구하고, 이것을 사용하여 分離方程式으로부터 纖維의 速度를 計算한다. 纖維를 구로 모델화한 경우, 成形 中の 纖維의 速度 v_f 는 식 (1)과 같이 주어진다. (1)

$$v_f = v_c - k_{sp} \frac{\gamma_f d_{fs}^2}{\mu_m} \quad (1)$$

여기서, v_c 및 μ_m 은 각각 複合材의 속도, 및 母材의 점도이다. γ_f 는 纖維의 비중량이며 d_{fs} ($=\sqrt[3]{1.5d_f^2 l_f}$, d_f : 纖維의 직경, l_f : 纖維의 길이)는 纖維의 구상당 직경이다. k_{sp} 는 分離계수이며 식 (2)와 같이 복합재의 속도의 항으로 표현할 수 있다. (5)

$$k_{sp} = M v_c^{n_c} \quad (2)$$

여기서, M 은 상당分離계수이며, n_c 는 복합재에 구조점도지수이다. 식 (2)를 식 (1)에 대입하고, 纖維의 x 및 y 방향의 속도 v_{fx} , v_{fy} 로 나누면 식 (3)과 같다.

$$\begin{aligned} v_{fx} &= v_{cy} - K v_{cx}^{n_c} \\ v_{fy} &= v_{cy} - K v_{cy}^{n_c} \end{aligned} \quad (3)$$

단, $K = M \gamma_f d_{fs}^2 / \mu_m$ 이며, 식 (3)의 $K v_{cx}^{n_c}$, $K v_{cy}^{n_c}$ 는 각각 纖維가 모재와 分離되는 속도를 나타낸다.

2.2 纖維含有率 分布의 計算 (5)

2차원 등온 평균압축성형에 대해서 계산한다. 실제의 纖維와 물성치를 가지고 있는 가상 纖維의 개념을 도입한다. (2) 성형중 가상 纖維의 궤적을 계산하여, 성형완료 후의 위치를 찾아서 이것으로부터 纖維含有率 分布를 계산한다. 계산절차는 다음과 같다.

(1) 성형전, 가상 纖維(물성치는 실제의 纖維의 것과 동일)를 재료내에 같은 간격으로 배치한다. (본 계산에서는 x 방향 70개, y 방향 70개, 4900개소)

(2) 유한요소법(삼각형 2차요소, 요소수 40, 절점수 30)에 의해서 압력, 복합재의 평균속도를 구한다. 초기의 점도는 가정한다.

(3) 식 (3)을 사용하여 纖維의 속도를 구한다.

(4) 각 요소의 정점 및 纖維의 속도에 Δt (0.02초)를 곱해서 좌표와 纖維의 이동 거리를 구한다.

(5) 전 단계의 좌표와 가상 纖維의 위치에 이동거리를 더해서 이것을 새로운 좌표와 가상 纖維의 위치로 한다. 유동선단의 위치를 구한다.

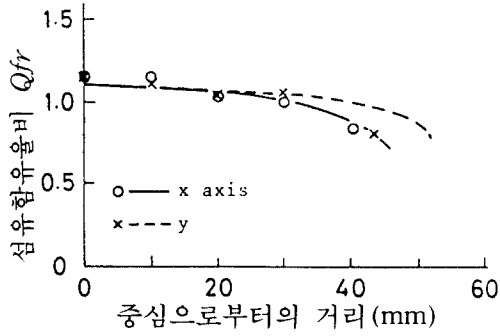
(6) 성형이 완료될 때까지 반복한다.

성형완료 후, 상당分離계수가 0일 때, 즉 纖維가 分離를 일으키지 않을 때의 각 요소의 分離수와 어떤 상수일 때의 纖維수의 비로써 纖維含有率比 分布를 구한다.

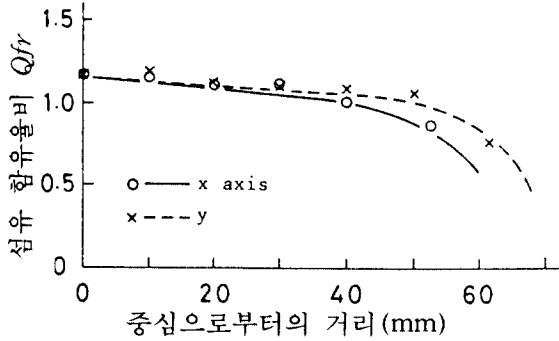
2.3 纖維含有率 分布의 計算 例 (3)

실험에 使用된 재료는 母相이 폴리프로필렌, 強化材가 유리장섬유매트이다. 纖維含有率은 40wt%, 두께는 3.8mm이다. 이것을 75mm × 60mm의 직사각형판으로 절단해서 試驗片으로 한다. 그 경우의 평균섬유길이 l_f 는 38.4mm 이고, 纖維를 집속한 스트랜드의 직경 d_f 는 0.14mm, 그래서 球相當 直徑 d_{fs} 는 1.04mm 이다. 纖維密度는 2.55g/cm³이다.

纖維含有率 分布를 구하기 위해서, 시험편을 x 축, y 축을 따라서 10mm × 10mm를 採取하였



(a) 압축비 $R_{cr}=0.447$



(b) 압축비 $R_{cr}=0.658$

그림 1 섬유함유율비 Q_{fr} 의 계산치와 실험치와의 비교

고, 전기로에서 620°C 를 폴리프로필렌을 연소하여, 燃焼전후의 무게를 천평으로 測定하여 섬유함유율 分布를 구하였다.

그림 1(a), (b)는 壓縮成形 후의 理論 및 實驗結果의 比較이다. 성형온도는 190°C , 압축속도는 5.0mm/sec 이다. 壓縮比 $R_{cr}(=1-h/h_0)$, h_0 및 h : 성형 前後의 두께)는 각각 0.447 , 0.658 이다. 初期 성형품의 크기는 $75\text{mm}\times 60\text{mm}$ 이며, 두께는 3.8mm 이다.

Q_{fr} 는 成形前後의 섬유함유율 비를 나타낸 것이다. 점선과 실선은 이론 結果이며 타점은 실험 結果이다. 성형품이 끝으로 갈수록 섬유함유율비가 減少하며, 중앙부는 섬유함유율이 成形前보다 많음을 알 수 있다.

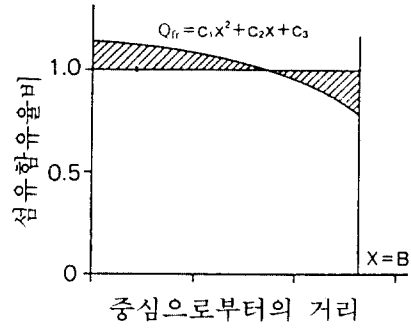
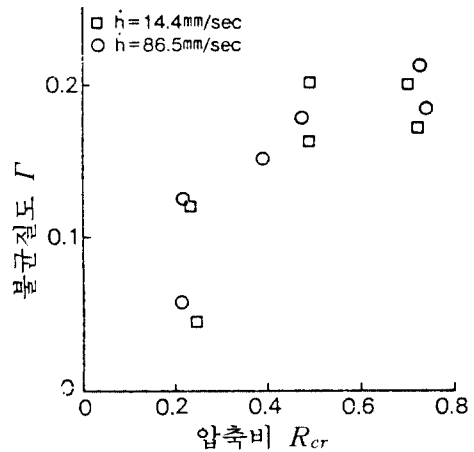
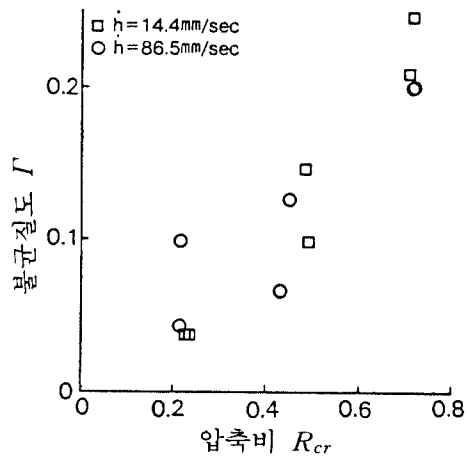


그림 2 섬유함유율비의 예



(a) 섬유함유율 25wt%



(b) 섬유함유율 40wt%

그림 3 불균질도 Γ 에 대한 압축비 R_{cr} 의 영향

2.4 不均質度(Γ)⁽²⁾

그림 2는 壓縮成形 後의 成形品의 섬유함유율분포를 나타낸 例이다. 분포曲線 Q_{rr} 을 포물선이라 假定하여 係數 C_1, C_2, C_3 를 最小자승법에 의해서 구하고 斜線의 面積을 계산하여 不均질도(Γ)를 식 (4)와 같이 定義한다.

$$\Gamma = \text{사선의 면적} / B \quad (4)$$

여기서, Γ 는 0에 가까워지면 成形品은 均質에 가까게 된다.

그림 3은 섬유함유율 25wt%, 40wt%의 경우, 1차원 壓縮成形의 경우, 압축비에 대한 不均질도의 變化이다. 成形溫度는 200°C이며, 압축速度는 14.4, 86,5mm/sec이다. 압축비가 증가하면 不均질도도 증가하며, 압축속도의 影響은 거의 없음을 알 수 있다.

3. 纖維의 配向

成形品의 軟X線 寫眞濃度を 利用하여 物體의 輪廓線(edge)을 求하는 方法은 스테레오로지(stereology)에 屬하는 交點計數法과 差分法 및 템플리트를 使用하여 그 最大値로부터 物體의 輪廓를 抽出하는 空間微分法이 있다. 纖維 개개를 識別할 수 있는 경우에는 交點計數法이 有用하나, 스템퍼블시트와 같이 纖維 개개를 識別할 수 없는 경우에는 差分 오퍼레이터를 使用하여야 한다. 그러나 지금까지는 短纖維의 配向의 관한 研究는 많이 있으나,⁽⁶⁾ 長纖維의 配向과 成形條件과를 關聯시켜 配向에 影響을 주는 因子에 대한 研究는 거의 없으며, 矢口等⁽⁷⁾은 軟X線寫眞의 濃度差를 利用한 物體의 輪廓線을 抽出하는데 있어서 Prewitt 오퍼레이터를 利用하여 纖維의 配向을 측정하였다.

3.1 纖維配向角分布의 測定(空間微分法)

纖維配向角分布 $q(\theta)$, 配向함수 J 라 할 때, Stein⁽⁸⁾등은 高分子材料의 配向狀態를 評價하는 方法으로서 2차원 配向角分布에 대한 配向函數 J 를 식 (5)와 같이 정의하였다.

$$J = 2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2 \theta \cdot q(\theta) d\theta - 1 \quad (5)$$

여기서,

$$q(\theta) = \pi^{-1} \{ (1-J)/(1+J) \cos^2 \theta + ((1+J)/(1-J)) \sin^2 \theta \}^{-1} \quad (6)$$

이며, 配向이 等方性인 경우 $J=0$, x 軸方向으로 완전히 配列되어 있는 경우는 $J=1$, y 軸方向으로 완전히 配列되어 있는 경우는 $J=-1$ 이며, 여기서는 J 는 2차원纖維集合體의 配列의 程度를 나타내는 因子이다.

그림 4는 配向角 θ 와 纖維配向主軸과의 關係를 나타낸 것이다. 이 그림에서 纖維 配向函數 $J=1$ 일 때 配向主軸과 一直線의 關係를 $J=0$ 일 때는 配向主軸과 直角의 關係를 각각 나타내고 있다. 纖維配向角分布의 測定法으로서 는, 개개의 纖維를 識別할 수 있을 때에는 交點計數法이 有用하며,⁽⁹⁾ 개개의 纖維를 識別할 수 없는 경우 즉, 纖維가 서로 강하게 엉켜져 있어 纖維를 識別할 수 없는 경우에는 成形品의 軟X線 寫眞濃度情報를 利用하여 纖維配向分布를 測定하는 方法이 있다.⁽¹⁰⁾ 寫眞의 濃도로 畫像처리를 함으로서 物體의 輪廓線을 檢出

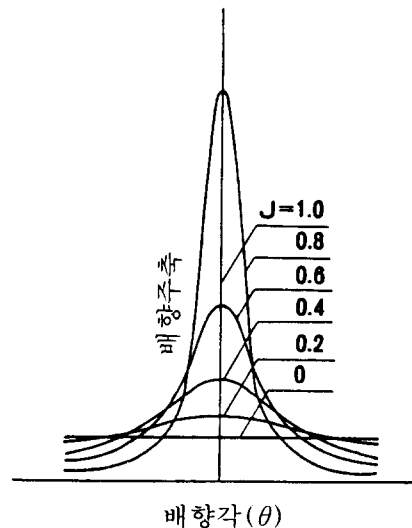


그림 4 배향각 (θ)와 배향 주축과의 관계

하는 方法으로서 1次微分, 2次微分 등의 差分法(FDM)과 템플릿(template)를 使用하여 그 最大値로부터 測하는 方法이 있다. 그 中에서 輪廓線의 方向을 求할 필요가 있을 때에는 3*3의 마스크 處理를 利用한 差分필터를 利用하는 方法이 매우 有效하다. 纖維가 서로 강하게 엉켜져 있어서 纖維를 識別할 수 없는 경우 이므로 成形品의 軟X線 寫眞濃度情報를 利用하여 纖維配向角分布를 測定하기로 한다. 水平, 垂直方向의 差分필터를 利用함으로써 中心 畫像要素(以下 畫素라고 함)의 兩方向으로 ΔH , ΔV 를 구한다. 이값을 根據로, 輪廓線의 方向 θ 는 식(7)과 같이 나타낸다.

$$\theta = \tan^{-1}(\Delta V \times \Delta H^{-1}) + \pi/2 \quad (7)$$

그리고 Prewitt 오퍼레이터는 식 (8)과 같으며,

$$\begin{aligned} \Delta H = & \{f(x+1, y-1) + f(x+1, y) \\ & + f(x+1, y+1) \\ & - \{f(x-1, y-1) + f(x-1, y) \\ & + f(x-1, y+1)\} \\ \Delta V = & \{f(x-1, y+1) + f(x, y+1) \\ & + f(x+1, y+1) \\ & - \{f(x-1, y-1) + f(x, y-1) \\ & + f(x+1, y-1)\} \end{aligned} \quad (8)$$

輪廓線의 크기 즉, 濃度差는 식 (9)와 같다.

$$\Delta G = (|\Delta H| + |\Delta V|) / 2 \quad (9)$$

이 값이 어느 Threshold 값(閾値)보다 큰 경우를 輪廓線으로 한다. 식 (7)에 의해 구해진 角度를 해당화소의 配向主軸으로 한다.

軟 X線 寫眞으로부터 얻어진 濃度情報에서, 모든 畫素에 대하여 配向角 θ 와 ΔG 를 구하였을 때 纖維配向角分布를 다음 式과 같이 定義할 수 있다.

$$H_D(K) = N\theta(k) / \sum_{i=0}^{n-1} N\theta(i), \quad (10)$$

$$k=0, 1, 2, 3, \dots, n-1$$

여기서, n 은 $0 \leq \theta \leq \pi$ 의 分割數이며, $N\theta(k)$ 는 $(2k-1)\pi/2n \leq \theta \leq (2k+1)\pi/2n$ 의 위에 있

다.

이와 같은 式으로 측정한 $H_D(K)$ 로부터 纖維의 配向分布가 구하여 진다.

3.2 配向函數의 測定 例⁽¹¹⁾

시험편과 실험조건은 2절과 同一하다. 畫像處理에 利用한 이미지스캐너는 日本세이코엠펜 製 GT-4000V이며 解像度는 400×400 畫素, 1 畫素 $1/8\text{mm} \times 1/8\text{mm}$, 濃度階調 8비트(256)이다. 그리고 軟X線 發生裝置는 美國 베니트 CM205(醫療用)이며, 필름은 日本 후지社 製品(MI-NC醫療用 X-레이 필름, $180\text{mm} \times 240\text{mm}$)이다. 配向函數 J 를 測定하기 위하여는 成形品의 길이의 中央을 基準으로 하여 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 領域을 畫像處理하여 구하였다.

그림 5는 纖維含有率 25wt%인 경우, 纖維

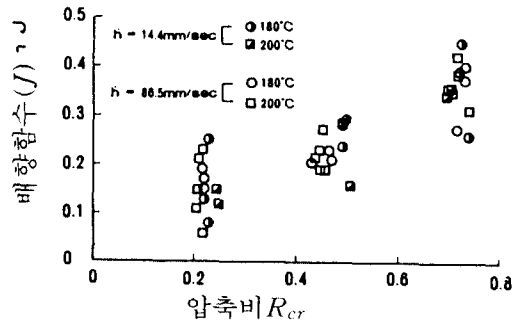


그림 5 압축비 R_C 의 배향함수에 대한 영향(섬유 함유율 25wt%)

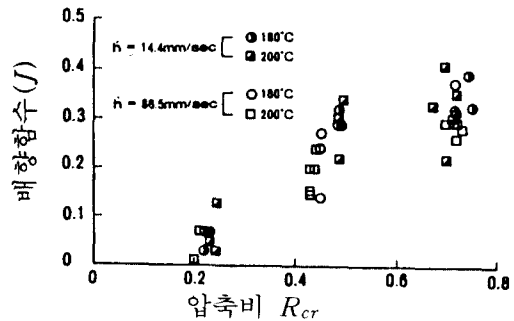


그림 6 압축비 R_C 의 배향함수에 대한 영향(섬유 함유율 40wt%)

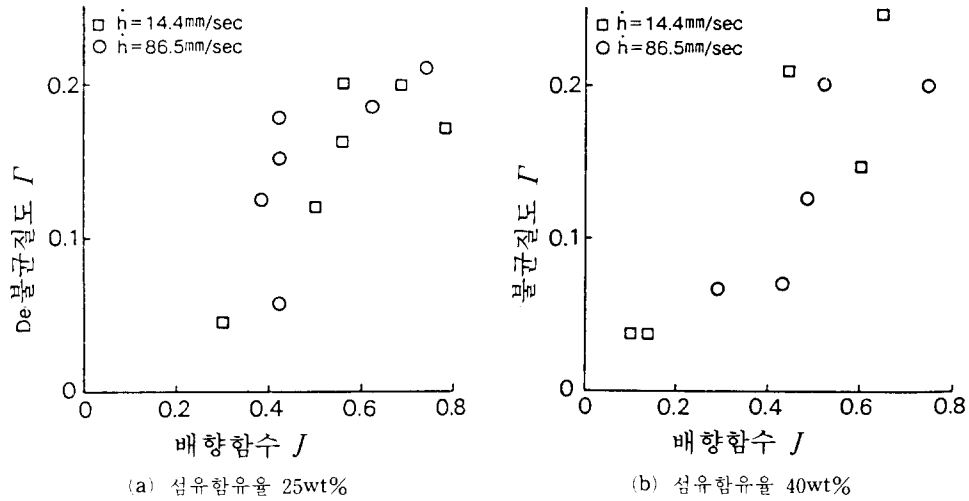


그림 7 배향함수와 불균질도와와의 관계

의 배향함수와 압축비의 관계이다. 압축 속도는 14.4mm/sec, 86.5mm/sec이며 금型的 溫度는 各各 180°C, 200°C이다.

그림 6은 纖維含有率 40wt%인 경우, 纖維의 배향함수와 압축비의 관계이다. 압축속도는 14.4mm/sec, 86.5mm/sec이며 금型的 溫度는 앞의 경우와 마찬가지로이다. 그림 5와 그림 6에서 알 수 있듯이 纖維의 배향함수는 압축비의 增加와 더불어 增加하고 있음을 알 수 있다.

4. 不均質도와 배향함수의 相關關係

그림 7은 배향함수 J 와 不均質度 Γ 와의 相關關係이다. 시험편의 크기는 75mm×60mm, 두께는 3.8mm이며, 일차원 압축시험을 하였다. 실험조건은 2절과 동일하다. 배향함수가 증가하면 불균질도가 上昇함을 알 수 있다. 즉 섬유의 分離가 잘되면 될수록 배향이 잘 됨을 意味한다.

5. 맺음말

高分子 複合材料를 成形할 때 發生하는 두 가지 問題點은 纖維의 分離와 配向이다. 이 分

離 및 配向은 成形條件, 纖維의 構造 등에 의해서 影響을 받고 이 分離·配向을 成形條件, 材料 등과 關聯시켜서 명확히 하는 것은 複合材料의 設計, 複合材料의 部品設計, 新複合材料의 開發에 매우 중요하다. 또 이 分離와 配向은 別개의 것이 아니라 不可分의 關係가 있으며, 分離를 表現하는 不均質度라 配向의 程度를 나타내는 配向함수의 相關關係로부터 複合材料의 設計에 指針을 줄 수 있다고 생각된다.

참 고 문 헌

- (1) Hojo, H., Kim, E.G., Tamaka, K., Nagatsuka, C., 1986, "Separation of Matrix and Fibers During Molding of Long Fiber-Reinforced Thermoplastics," Proceedings of the Third Japan-U.S. Conference on Composite Materials, Tokyo, pp. 605~612.
- (2) Hojo, H., Kim, E.G., Tamakawa, K., 1987, "The Fiber Content Distribution of Compression Molded Long Fiber-Reinforced Thermoplastic Products," International Polymer Processing, Vol. 1, Issue 2, pp. 60~65.

- (3) Hojo, H., Kim, S.H., Baek, N.J., Kim, E.G., 1989, "Prediction of Fiber Content Distribution in Compression Molded Fiber-Reinforced Thermoplastics," Proceedings of the 5th Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Kyoto, Japan, pp. 12~20
- (4) 김석호, 백남주, 김이곤, 1991, "장섬유강화 열가소성 고분자복합판의 비등온 압축성형에 있어서의 섬유함유율분포의 예측", 대한기계학회 논문집, 제 14권, 제2호, pp. 393~398.
- (5) Hojo, H., Kim, E.G., Yajuchi, H., Onodera, T., 1988, "Simulation of Compression Molding with Matrix-Fiber Separation and Fiber Orientation for Long Fiber-Reinforced Thermoplastics," International Polymer Processing, Vol. 3, Issue 1, pp. 54~61.
- (6) Lovbrich, M. L., Tucker III, C.L., 1985, "Automated Measurement of Fiber Orientation in Short Fiber Composites," ANTEC, PP. 1119~1122.
- (7) 矢口 仁, 北條英典, 鬼海英夫, 玉川規一, 越本 勝, 1988, "長纖維 集合體の纖維影響濃度情報を用いた纖維配向各分布の測定," 第39回 日本塑性加工聯合講演會 論文集, No.233.
- (8) Stein, R.S., Stidham, S.N., 1964, "A Theory of Orientation Correlations in Crystalline Polymeric Solids," J.Appl.Phys., 35, 1, pp.42~46.
- (9) Dehoff, R.T., 1968, "Quantitative Microscopy", Mc Graw-Hill, New York.
- (10) 矢口 仁, 北條英典, 鬼海英夫, 玉川規一, 越本 勝, 1988, "纖維充てん複合材料成形品の纖維配向各分布の表示とその簡易測定," 第39回 日本塑性加工聯合講演會 論文集, No. 232.
- (11) 조선형, 이동기, 김이곤, 1991, "長纖維強化 高分子複合板의 프레스成形에 있어서 畫像處理에 의한 纖維의 配向에 관한 研究", 大韓機械學會 論文集, 第15卷, 第3號, pp. 834~842. 