응력과 온도에 따른 ABS의 크리프특성에 관한 연구

A Study of Creep Characteristics of ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) for Different **Stress Levels and Temperatures**

강석춘 ^{1,⊠} Suk Choon Kang^{1,⊠}

1 수원대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Suwon Univ.) Corresponding author: sckang@suwon.ac.kr, Tel: 031-220-2260

Manuscript received: 2012.5.29 / Accepted: 2012.8.6

Creep characteristic is an important failure mechanism when evaluating engineering materials that are soft material as polymers or used as mechanical elements at high temperatures. One of the popular thermo-plastic polymers, Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) which is used broadly for machine elements material, as it has excellent mechanical properties such as impact resistance, toughness and stiffness compared to other polymers, was studied for creep characteristic at different levels of stress and temperatures. From the experimental results, the creep limit of ABS at room temperature is 80 % of tensile strength which is higher than PE and lower than PC or PMMA. Also the creep limits decreased to linearly as the temperatures increased, up to 80 $\mathcal C$ which is the softening temperature of Butadiene (82 $\mathcal C$). Also the secondary stage of creep among the three creep stages for different levels of stress and temperature was non-existent which occurred for many metals by strain hardening effect.

Key Words: Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS), Creep (크리프), Creep Limit (크리프 한도), Tensile Strength (인장강 도), Secondary (Steady) Stage Creep (2 기 또는 정상단계크리프), Rupture (파단), Copolymer (공중합체)

1. 서론

높은 온도나 연한 재료에 일정한 응력을 가하 고 오래 동안 지속시켜 주면 시간이 경과함에 따 라 변형량 즉 변형률(strain)이 점차 증가하게 된다. 이러한 경우의 응력과 온도에 따른 재료의 시간의 존성 변형에 대한 정의는 Philips 가 느린 변형으로 정의한 바 있다.¹ 그 후에 Andrade² 는 점성유동으 로도 정의하였으나 지금은 크리프(creep)라고 통일 하여 사용되며 폴리머나 고온에서 사용되는 금속 의 기계적 성질 중에서 매우 중요시되고 있다. 즉 일반적으로 상온보다 높은 온도에서 손상없이 사 용 가능한 최대응력의 크기 즉 크리프 한도(creep

limit)를 기준강도로 하여 안전율을 결정하여야 하 고 이는 수식이나 이론적으로 얻을 수 없으며 각 종 재료에 대한 크리프시험을 통하여 결정한다. 이 시험에서는 재료에 일정한 온도에서 동일한 응 력을 주면서 지속시간에 따른 변형(늘어남)량을 측 정하지만 응력을 계산하기 위하여 변형 중에 순간 면적의 크기를 측정하는 것은 쉽지 않다. 따라서 변형이 크지 않고 일반적인 공학적 정보를 얻기 위한 대부분의 시험은 일정한 하중에서 행하여진 다.3 이때 공칭(엔지니어링)변형률(늘어난 길이/본 래의 길이) △L/L 를 ε 라 하고, 동일한 응력에서 지속시간을 t 라 할 때 dɛ/dt 를 최소 또는 정상 크 리프속도라고 한다. 크리프률은 재료와 온도 및 응력에 지배 받으며, 금속의 경우에는 0.3~0.6 T_m (융점)이상에서 크리프특성에 밀접한 관계를 보여 준다고 알려져 왔다.⁴ 금속은 비교적 낮은 온도에 서는 응력에 의한 변형이 일어날 경우 결함의 이 동이나 축적 등에 의한 가공경화가 발생하지만, 고온에서는 가공경화와 함께 회복연화가 진행되므 로 이들의 상대적인 크기에 의해 전형적인 크리프 특성이 나타난다. 즉 실온에서의 강도가 크다 하 더라도 고온에서는 연화현상이 두드러지면 동일한 응력에서 시간에 따라 변형이 가속적으로 이루어 지게 된다.

최근에는 널리 활용되는 제트기관, 로켓, 증기 터빈 및 가스터빈 등의 기계요소에서는 450℃이상 의 온도에서 사용되는 기계요소로 강(steel)을 비롯 한 특수 금속재료의 크리프연구는 매우 활발히 진 행되어 왔다.^{5,6}

금속보다 비중, 내부식성, 제작성과 가격 등에 서 장점이 많기 때문에 기계요소의 소재로 널리 사용되는 열가소성 폴리머 재료는 열을 받으면 연 해지고 변형이 쉽게 일어난다. 이들은 금속결합으 로 이루어진 금속과 달리 사슬을 구성하는 1 차결 합 즉 공유결합과 사슬을 결합시키는 2 차결합으 로 이루어지고 열에 약하고 강도가 작은 2 차결합 으로 인하여 낮은 온도에서도 slip 변형이 쉽게 발 생한다. 따라서 상온에서 뿐만 아니라 비교적 온 도가 높지 않은 경우에 사용되는 기계요소의 소재 로써 열가소성 플라스틱은 크리프 손상에 대해 많 은 주의가 필요하다. 따라서 다양한 플라스틱들은 그들의 크리프특성을 이해하고 크리프한도를 설정 하여 설계의 기준강도로 활용하여야 하지만 아직 도 중요한 폴리머들조차 크리프특성에 관한 연구 가 잘 되어있지 않고 또 연구도 활발하지 않은 실 정이다.7,8

이미 널리 사용되는 PE, PC 그리고 PMMA 의 크리프특성에 관하여 연구하고 그 결과를 논문으 로 발표한 바 있다.^{9.11} 같은 맥락의 계속 연구로써 이번에는 유리성 공중합체(copolymer)로 아크로니 트릴과 스티렌의 사슬이 고무성 영역을 이루는 폴리부타디엔으로 이루어지고 주 사슬(chain)에 접목(graft)된 그래프트 공중합체로써 2 상구조이며 비교적 우수한 충격, 인장강도와 강성을 갖는 ABS 의 크리프 특성에 관하여 연구하였다. 이 재료 는 자동차부품, 냉동기의 문과 라이너같은 전기기 구 부품, 컴퓨터 덮개, 전기도관 및 무선주파차폐 용 등으로 널리 쓰이고 있다. 또 내충격용, 내열용, 투명용 및 도금용으로 구분되며 제조되고 있으며 본 시험에서는 가장 많이 활용되고 중간 충격등 급 내열용재료를 선정하여 다양한 응력과 온도범 위에서 크리프시험을 수행하고 크리프한도의 설 정과 크리프변형에 관하여 현상학적으로 고찰하 였다.^{12,13}

2. 크리프이론

2.1 크리프현상

크리프시험에서 고려되는 변수로는 온도와 응 력이다. 즉 시험에서 일정한 응력과 온도의 유지 와 함께 시간에 따라 변화되는 시편길이에 대한 정확한 변형량을 측정하는 것이 중요하다.

크리프곡선은 재료의 특성에 따라 다르지만 대 부분의 금속들의 경우에는 Fig. 1 과 같이 3 단계로 구분하여 나누어 해석하고 있다.¹⁴ 그러나 단계적 인 구분은 재료의 종류와 시험조건에 따라 다르게 나타난다. 일반적으로 시편의 온도를 일정하게 유 지해 주고 응력크기를 다르게 하여 시편이 시험 장치의 한계점까지 변형되도록 하면서 시간에 따 른 길이의 변형량을 측정한다.



Fig. 1 Strain-time curve for creep stages

이때 하중이 동일한 상태에서는 변형에 의한 길이의 증가에 따른 시편의 단면적이 감소함에 따 라 작용되는 응력은 점차 증가하게 된다. 따라서 일정한 하중을 가해 주는 시험방법에 의한 크리프 시험은 시간에 대한 크리프변형률 곡선이 단면적 의 감소로 실제 응력보다 점차 증가하는 응력에 대한 크리프곡선이 나타나게 된다.

시험 중에 길이의 증가에 따른 면적의 감소만 큼 하중을 감소하여 응력을 일정하게 유지하는 것 은 쉽지 않기 때문에 하중을 지렛대(lever)로 가해 주어 기울기의 증가로 하중효과를 감소시켜 보완 해주는 방법에 의해 일정응력을 주는 것으로 가정 하여 시험한다.

고온에서 하중은 챔버내에 설정온도 도달 후 일정한 시간을 유지하여 시편의 온도를 시험온도 와 평형상태로 되도록 한 다음에 시험하중을 가해 주고 시간의 경과에 따른 크리프 변형량을 측정하 며 변형률을 구한다.

2.2 크리프 한도 (Creep Limit)

크리프한도의 결정은 임의 온도와 응력에서 일정한 시간 동안 크리프변형이 어느 범위 이내 로 유지되는 최대응력을 크리프한도라고 정의하 며, 기계 등의 공업용재료를 설계 및 제작하는데 매우 기준강도로 활용되는 중요한 기계적 성질 중에 하나이며 일반적으로 여러 가지의 방법으로 결정한다.^{12,13}

그 중에 Tapsell¹⁵ 의 방법에 의한 것으로 전체 크리프과정 중의 변곡점, 혹은 제 2 단계 크리프변 형이 없는 것은 제 1 단계 크리프변형 후의 변형속 도, 즉 최소 변형속도를 측정하여 그것과 내구수 명과의 대수곡선이 직선이 되고, 또한 변형률이 일정한 값 이하이면 극히 긴 수명을 갖는다는 사 실로부터 40 일 후에 변형속도가 10⁵ %/day 일 때 의 응력을 크리프 한도로 하고 주로 금속의 경우 에 활용한다. 이와 같은 방법은 원자력발전소의 터빈 등에서 장기간 사용되는 금속의 크리프특성 을 활용하는데 기준으로 삼고 있다.

그러나 폴리머와 같은 연한재료의 크리프 특성 에 관한 경향을 알아보기 위한 시험은 비교적 금 속보다 짧은 시간에 대한 변형저항능력을 판단하 는 방법으로 1 시간 정도의 시험 중에 크리프특성 이 1 또는 1 또는 1~2 단계만 발생하고 3 단계가 나 타나지 않는 저항응력의 크기를 비교하고 최대응 력을 크리프 한도 ¹⁶로 하며 본시험에서 이 방법을 적용하였다.

3. 크리프시험기 및 시편준비

3.1 시험기와 시험방법

시험은 Fig. 2 에 나타낸 열가소성 폴리머수지 (플라스틱) 전용 크리프시험기 KPM-300-AR 을 사용 하였다.

이 시험기에서 크리프시편은 일정한 온도에서 장시간 동일한 인장하중을 가하면서 시편의 길이 변화를 측정하며 시험개시로부터 시편이 규정된 조건(파단 또는 규정된 변형한계량)에 도달할 때까 지의 시간, 변형 및 온도를 자동기록 장치로부터 얻고 동일 조건에서 최소 3 회 이상의 시험한 결과 를 바탕으로 시험자료를 분석하였다.

또 하중은 시험기 상부에 있는 지렛대(lever) 에 의해 가해지며 시험의 한계변형을 최대변형 10.5 mm 으로 한 경우 하중의 크기는 원래보다 약 2%정도가 감소하여 변형에 따른 길이증가에 의한 단면적 감소에 따른 응력의 증가를 보완하 도록 설계 및 제작되었다 (단 네킹이 안 일어난 경우).





(b) Control box

(a) Isothermal chamber

Fig. 2 Creep test rig for polymers

3.2 크리프시편 준비

크리프시험에 사용되는 시편의 모양 및 명칭은 KSM3006 2 호형 시편으로 이 형상은 주로 응력을 받으면 변형이 쉽게 발생하는 열가소성 폴리머의 성질에서 크리프변형 및 크리프파괴 측정에 주로 사용되며 판상제품을 정밀 기계가공하여 제작하였



Fig. 3 Dimension of creep specimen (unit : mm)

다. 크리프시험에 사용되는 시편의 모양 및 명칭 은 KSM3006 2 호형 시편으로 이 형상은 주로 응력 을 받으면 변형이 쉽게 발생하는 열가소성 폴리머 의 성질에서 크리프변형 및 크리프파괴 측정에 주 로 사용되며 판상제품을 정밀기계가공하여 제작하 였다. 시편의 치수와 형상은 Fig. 3 과 같다.

3.3 실온에서 ABS의 인장시험

시험에 사용된 ABS 의 실온에서 인장시험한 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 일반적으로 열가소성 재료의 경우에 최대응력 즉 극한강도를 소성변형 이 지속되지만 ABS 의 경우 소성변형이 조금 발생 된 후 파단됨을 보여 준다.

그 원인으로는 ABS 가 접목형 공중합체로써 상온에서는 일반적인 선형 폴리머처럼 늘어남이 계속 되지 않는 것으로 판단된다. 파단시 최대 변 형률은 6~10%정도이고 인장강도는 41 MPa 정도가 되어 참고 문헌과 유사하였다.¹⁴



Fig. 4 Stress(nominal)-strain(%) curve of ABS

3.4 ABS 의 기계적 및 열적성질

일반적으로 문헌에 인용되고 있는 ABS 의 기 계적 성질 및 열적 성질은 다음 Table 1과 같다.¹⁷

| Table 1 Mechanical and thermal properties | ofABS |
|---|-------|
|---|-------|

| Young's modulus (E) | 2.16 GPa |
|-----------------------------------|----------|
| Tensile strength (S_u) | 41.2 MPa |
| Density | 1.24 |
| Izod impact strength | 98 J/m |
| Glass transition temperature (Tg) | 94°C |

4. 시험결과와 고찰

크리프시험은 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃와 120℃에서 여러 응력에 대하여 크리프시험을 하고 고찰하였다.

20℃에서 시험한 ABS 의 크리프곡선은 Fig. 5 와 같고 여기에서 ABS 의 크리프변형은 시험 중에 서 인장강도의 83%에 해당하는 가장 낮은 응력인 34.2 MPa 에서 변형률이 초기 변형 후에 일정한 비 율로 조금씩 증가하며 60 분간의 시험시간 중에 약 0.01 만 발생하였고 응력이 35.8 MPa 보다 큰 응력에서 시험한 시편은 변형률이 증가하다가 모두 파단되었다. 따라서 ABS 는 실온에서 2 차결합력과 사슬의 강도가 거의 같으므로 소성변형이 잘 발생 하지 않고 크리프한도 (34.2 MPa)보다 큰 응력에서 는 약간 늘어나다가 파단됨을 보여준다. 즉 2 차결 합력이 사슬강도와 큰 차이가 없음을 의미한다.





Fig. 6 은 20℃에서 시험응력에서 크리프속도 (dɛ/dt)를 보여준다. 이 그림에서 응력이 작은 경우

를 제외하고 가파른 U 자형을 이루다가 파단함을 알 수 있다. 이것은 2 차결합력이 실온에서 발생 하지 않으므로 1 차결합사슬과 2 차결합력의 인장 강도가 큰 차이가 없기 때문이며 이는 실온에서 다른 플라스틱에 비하여 소성변형의 저항과 충격 저항이 동시에 큰 원인으로 판단된다.

Fig. 7 은 40℃에서는 시험한 결과로써 4 개의 서로 다른 응력에 대한 크리프 변형률을 나타낸 것이다.



이 시험에서도 가장 낮은 응력인 28.3 MPa 에서 변형률의 변화(증가)가 거의 발생하지 않았다. 그 러나 29.2 MPa 에서는 약간의 변형이 시간에 따라 발생되어 0.12 정도의 변형률을 나타내지만 그 이 상의 응력에 대한 시험에서는 변형이 일어나다가 파단됨을 보여준다.

따라서 40℃에서도 2 차결합력은 크게 감소하 지 않음을 보여 주며 네킹과 같은 지속적인 늘어 남은 일어나지 않고 인장강도 대비 약 70% 정도 의 저항능력이 있음을 알 수 있다. 또 29.6 MPa 와 30 MPa 의 응력에서는 금속의 크리프선도서 나타 나는 전형적인 1, 2 와 3 단계를 갖는 크리프곡선 형태도 보여 주고 있다. 따라서 2 차결합력의 감소 가 없으면 사슬의 연속적 미끄럼변형 발생하지 않 음을 의미한다.

Fig. 8 은 60℃에 대한 크리프 곡선이다. 이 시 험에서는 변형률의 현저한 증가를 수반하지만 아 직도 상대적으로 응력이 크면 변형과정에서 파단 이 발생하고 최대 변형이 0.1 전 후에서 시험이 종 료되었다. 응력이 가장 큰 25.8 MPa 의 시험에서는 거의 변형발생 없이 파단되었다. 이것은 아직도 2 차결합력이 이 온도에서도 감소 즉 연화가 발생하 지 않음을 의미한다. 스티렌-부타디엔 고무의 추천 작업온도는 대략 -50~82℃로 기술되어 있다.¹⁴

따라서 80℃의 크리프 시험결과는 이와 연관여 부를 판단할 수 있을 것으로 사료된다.



0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 Time, min

Fig. 9 Constant-stress creep curves at 80°C

Fig. 9 의 80℃ 크리프 시험결과에서 최대 시험응 력에서의 최고 변형율도 앞서 시험에서의 0.1~0.2 에서 0.4 로 증가하였으며 금속에서의 크리프 변 형 1~3 단계의 형태를 보여 주지 않음을 알 수 있다. 즉 2 차 결합력의 감소와 함께 사슬에 접목 (graft) 역할을 하는 것으로 판단된다. 일반적으로 ABS 의 연속사용온도는 80℃가 한계로 알려져 있다.

Fig. 10 은 일반적으로 ABS 의 사용온도 한계를 초과한 100℃에서 시험한 크리프 곡선을 보여준다. 시험응력을 80℃보다 12 MPa 정도 적게 가하였고 모든 시험응력에서 선형적이 증가현상을 보여주며 응력 저항능력이 급격히 감소하였음을 알 수 있다. 즉 전형적인 금속의 크리프 곡선 중에서 1 단계만 을 갖는 것으로 나타나며 엉켜져 있는 실이 풀리듯 이 1차결합에 의한 사슬이 늘어나지만 약간의 저항 능력은 접목(graft)에 의한 원인으로 보이고 2차결



Fig. 10 Constant-stress creep curves at 100°C

합력도 비교적 크지 않은 것으로 사료된다. 재료의 열적 성질의 한계에 가까운 온도 수준인 120℃에서 시험한 결과를 Fig. 11 에 나타내었다. 이 곡선에서는 응력의 크기에 영향을 적게 받고 비교적 작은 응 력의 차이 일지라도 변형률에 구분이 되지 않음을 알 수 있으며 2 차결합력이 완전히 상실됨을 의미 한다.







Fig. 12 Creep limit of ABS for temperatures within 0.2% strain for 60 min

Fig. 12 는 ABS 의 경우에 온도변화에 따른 60 분의 시간과 변형률 0.2 를 기준으로 설정한 크리 프 한도(creep limit)를 나타낸 것이다.

온도가 80℃ 이하에서는 공유결합한 사슬의 인 장 저항강도와 고분자 사슬간의 2 차(반델발스)결 합력의 크기에 차이가 없어 크리프변형이 적게 발 생하거나 응력이 크면 파단되지만 80℃ 이상에서 는 2 차결합력의 급격한 감소로 금속 크리프곡선 의 1 단계만으로 항복이 발생함을 보여준다. 따라 서 ABS 를 기계요소 등의 응력을 받는 부품의 재 료로 사용하려면 상온에서는 소성변형이 작은 취 성 성질을 고려해야 하고, 상온보다 높은 온도에 서는 특히 80℃ 이상에서는 2 차결합력과 사슬의 응력에 대한 저항능력의 급격한 감소에 따른 하중 부담능력을 잃게 되므로 이 온도 이상에서는 가능 한 응력을 받지 않는 요소로만 사용되어야 함을 알 수 있다.

5. 결론

공업용 열가소성폴리머 중에서 공중합체로 이 루어지고 비교적 우수한 기계적 성질을 갖고 있어 최근에 자동차관련 소재로 널리 사용되는 ABS 에 대한 응력 및 온도변화에 따른 크리프시험을 수행 하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

 ABS 는 상온에서는 1 차결합으로 구성된 사 슬(chain)의 공유결합력과 사슬간의 2 차 결합력의 크기가 비슷하므로 낮은 응력에서는 변형이 적고 응력이 크면 시간에 따른 변형이 적게 발생하며 항복현상 없이 파단됨을 알 수 있었다.

2) ABS 의 크리프 현상은 모든 온도와 응력에 서 금속에서 나타나는 1~3 단계의 크리프변형 중 에 2 단계현상이 일어나지 않고 변형이 계속 진행 하던지 파단되는 경향이 있어 변형 중에 저항능 력의 증가가 발생하지 않는 성질을 갖고 있음을 보여준다.

3) ABS 는 공중합을 구성하는 부타디엔의 사용 한계온도인 80℃ 이상에서 응력에 대한 저항능력 이 급격히 감소하므로 낮은 크리프 한도를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 이 온도 이상에서는 응 력을 받는 부재로 사용되기에는 부적합함을 나타 낸다.

4) 100℃ 이상에서는 1 차와 2 차결합력 모두 하중 부담능력이 무시할 정도로 감소하고 연속적 인 변형이 증가하며 120℃에서는 응력에 무관하 게 짧은 시간 내에 측정의 한계까지 늘어남을 보 여준다.

참고문헌

- Philips, P., "The Slow Stretch in Indiarubber, Glass, and Metal Wires when Subjected to a Constant Pull," Philos. Mag., Vol. 9, pp. 513-531, 1905.
- Andrade, E. N., "The Viscous Flow in Metals and Alloyed Phenomena," Proc. R. Soc., Vol. A84, pp. 1-13, 1910.
- ASTM No. E139, "Standard Practice for Conducting Creep, Creep-Rupture, and Stress-Rupture Tests of Metallic Materials," 1984.
- Cook, R. H. and Skelton, R. P., "The Influence of Environment on High Temperature Mechanical Properties of Metals and Alloys," Int. Met. Rev., Vol. 19, p. 199, 1974.
- Woodfold, D. A., "Design for High Temperature Application," ASM Handbook: Materials Selection and Design, Vol. 20, pp. 573-588, 1977.
- Chambers, W. L., Ostergren, W. J., and Wood, J. H., "Creep Failure Criteria for High Temperature Alloys," J. Eng. Metal. Technol., Vol. 101, No. 4, pp. 374-379, 1979.
- Hauck, J. E., "Long-Term Performance of Plastics," Materials in Design Engineering, pp. 113-128, 1965.
- Reif, S. K., Amberge, K. J., and Woodford, D. A., "Creep Design Analysis for a Thermoplastic from Stress Relaxation Measurement," Mater. Design, Vol. 16, No. 1, pp. 15-21, 1995.
- Kang, S. C. and Lee, Y. W., "Creep Characteristic of the Polyethylene(PE) at Various Stresses and Temperatures," J. of the KSPE, Vol. 26, No. 7, pp. 99-104, 2009.
- Kang, S. C. and Lee, Y. W., "Creep Characteristic of the Polycarbonate(PC) at Various Stresses and Temperatures," J. of the KSPE, Vol. 27, No. 9, pp. 78-85, 2010.
- Kang, S. C., "Creep Characteristic of the Polymethyl Methacrylate(PMMA) at Stresses and Temperatures," J. of the KSPE, Vol. 28, No. 12, pp. 1403-1410, 2011.
- Shackelford, J. F., "Introduction to Materials Science for Engineers, 3rd ed.," Macmillan Inc., pp. 478-484, 1992.
- Park, J. C., Chung, J. C., Song, G. B., and Namgung, J. K., "Machine Design," Chyungmoongak, pp. 101-103, 2001.

- Smith, W. F., "Principles of Materials Science for Engineering," McGraw-Hill, pp. 266-270, 335-336, 2000.
- Tapsell, H. J., "Fatigue Tests at Elevated Temperature," Symp. High-Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines, Iron and Steel Institute, No. 43, p. 169, 1952.
- Callister, W. D., "Materials Science and Engineering an Introduction," John Wiley & Sons, pp. 515, 532-537, 2000.
- Back, Y. N., Shin, Y. Y., Jung, N. Y., Jung, S. B., and Jung, J. P., "Advanced materials," Samsung Books, p. 426, 2003.