

자유체적이론을 고려한 플라스틱의 급냉시 잔류응력의 분포

윤경환* · 김종선**

The Distribution of Residual Stresses in Quenched Plastic Parts including Free Volume Theory

K.H. Yoon and J.S. Kim

Abstract

The residual stresses in molded plastic parts can be divided into the flow induced residual stresses produced in flowing stages and the thermally induced residual stresses produced in cooling stage. Reducing residual stresses in the final parts is one of the goals in recent study. The present study focused on comparing the predicted values for thermal residual stresses in freely and constrained quenched plastic plates with and without free volume theory. As a result, the final residual stresses showed the opposite pattern in thickness direction. Furthermore, by applying free volume theory the predicted residual stress at the center showed about 50% of the values without free volume theory for constrained quenched case.

Key Words : Residual Stresses, Birefringence, Volume Relaxation, Free Volume Theory, Quenching

1. 서 론

플라스틱 성형품은 최근에 그 사용이 크게 증가되고 있는 추세로 제품의 경량화, 생산 자동화의 이점을 가지고 있어 여러 제품들에서 이전에 사용되어지던 금속이나 유리등의 고가의 재질들이 플라스틱으로 대체 되어지고 있다. 이렇듯 플라스틱성형품 사용의 증가와 더불어 공

학적 측면에서 플라스틱 제품의 성형과정에 대한 깊은 이해가 점점 더 요구되어지고 있는 실정이다.

성형 조건에 따라서 최종 제품에 각각 다른 양의 배향성과 잔류 응력, 수축 등을 일으키고 최종 성형품의 광학적, 기계적 성질들을 결정짓는 요인이 되는 것이다. 특히, 이러한 잔류응력을 줄여야 양질의 제품을 만들 수 있으므로 주어진 성형 조건 하에서 최종 성형품에 남는

* 단국대학교 기계공학과

** 단국대학교 기계공학과 대학원

잔류응력의 구조를 예측하려는 연구들이 진행 중이다.

플라스틱 성형 과정에서 발생하는 잔류응력은 크게 용융 수지가 흘러 들어갈 동안 생성되는 유동에 의한 잔류 응력(flow induced residual stresses)과 냉각 과정 동안 생성되는 열에 의한 잔류 응력(thermally induced residual stresses)으로 나눌 수 있다. 유리전이온도(glass transition temperature) 부근에서는 점탄성적 성질을 나타내기 때문에 좀 더 정확한 응력의 변화를 알기 위해서는 기존의 평형상태에 의한 비체적의 변화를 가정한 모델보다는 자유체적이론(free volume theory)을 계산과정에 적용해야 한다.

본 논문에서는 잔류 응력, 그 중에서도 열에 의한 잔류 응력의 형성과정을 밝히는데 초점을 맞추어 연구하였으며 다음의 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 대기압 하에서 시행되는 자유냉각(free quenching)과 냉각 시 계속 일정한 압력을 받는 상태에서 시행되는 구속냉각(constrained quenching)을 수치적으로 모사하여 계산되어진 열에 의한 잔류 응력을 계산하여 체적이완현상을 고려한 경우와 고려치 않은 경우의 결과를 비교하였다.

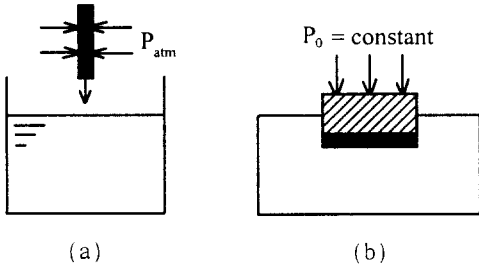


Fig. 1 Schematics of (a) free and (b) constrained quenching.

2. 열에 의한 잔류응력의 예측

지금까지 열에 의한 잔류응력에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔으므로 간단히 소개하면 Aggarwala와 Saibel⁽¹⁾은 잔류응력을 구하기 위해서 점탄성 구성방정식을 이용하여 free quenching시 잔류응력의 형성구조를 정성적으로 설명할 수 있었으며 Moland와 Lee⁽²⁾는 thermo-rheologically simple material에 대한 구성방정식을 제안하여 잔류응력을 구하였다.

Lee, Rogers와 Woo⁽³⁾와 Narayanaswamy와 Gardon⁽⁴⁾는 자유 냉각시 평판에서의 열에 의한 잔류응력을 수치해석적으로 구하였다. 평형 방정식과 함께 풀었으며 이들의 연구는 이 분야의 고전으로 알려져 있다.

이러한 점탄성 이론들은 shift factor를 오직 온도의 함수로만 생각하였으나 shift factor는 평형상태에서 온도

에 의해서 결정되는 자유체적에 의해서 결정되며, 특히, 냉각 속도가 빠른 경우에는 같은 온도의 평형상태에서의 비체적에 도달하지 못하므로 이 때 부가되는 자유체적이 클수록 이완 과정을 가속화할 것이다. 이와 같은 이유로 Narayanaswamy^{(5),(6)}는 비평형상태의 자유체적을 포함시킨 결과 유리의 자유 냉각시 약 40%가 비평형상태에 기인한다고 발표하였다. Rusch⁽⁷⁾는 effective temperature의 개념을 도입하여 shift factor a_T 를 유리전이 온도 이하까지 적용시키는 방법을 제시하였다.

하지만, 이러한 연구들의 결과는 자유냉각의 해석들에만 적용되었고 실제 사출성형시 경계조건을 모사할 수 있는 구속 급냉에 적용된 예는 거의 찾아 볼 수 없다.

3. 해석

수지가 금형에 채워진 상태에서 냉각되는 과정을 모델링하였으며 수지의 초기온도는 전체가 동일하고 금형면의 낮은 온도에 의한 냉각이 두께 방향으로만 영향을 미친다고 가정하여 1차원의 고분자 물질의 고화 문제를 고려하였다. 열응력의 해석을 위해 thermorheologically simple인 viscoelastic model⁽³⁾을 이용하였고 온도와 압력의 함수로 변화한다고 가정하여 계산하였다. Thermo-rheological simplicity의 가정은 어떤 기준 온도에서 얻어진 물질의 행동에 대한 하나의 주곡선로부터 다른 온도에서 물질의 시간에 따라 변하는 전단계수를 유도하는 것을 가능하게 한다. 이것은 높은 온도에서는 WLF(William, Landel & Ferry) equation과 낮은 온도에서는 Arrhenius equation의 형태로 나타내는 시간과 온도의 shift function을 적용하여 수행된다⁽⁸⁾.

$$\mu_T(t) = \mu_{T_0} \left(\frac{t}{a_T(T)} \right) \quad (1)$$

여기서 μ_{T_0} 와 μ_T 는 각각 기준 온도 T_0 와 온도

T 일 때의 shear relaxation modulus 이고 $a_T(T)$ 는 shift function이다. Shift function은 외부 조건의 변화에 빠른 응답이 적용되는 높은 온도에서는 매우 높고, 천천히 반응하는 낮은 온도에서는 매우 작은 값을 가진다. 또한 다른 온도에서 응답 함수를 얻기 위한 이동은 단지 수평축(시간 또는 온도)을 따라서만 이루어진다.

위의 가정에 의해 응력의 변화는 두께 방향으로만 일어난다고 가정하였으며 용융 수지의 중심부는 이미 고화가 이루어진 물질로 둘러 쌓여 있고 시간이 흐름에 따라 중

심부로 고화가 진행되어 간다. 금형에서 수지의 냉각과 고화의 개요는 Fig. 2와 같다.

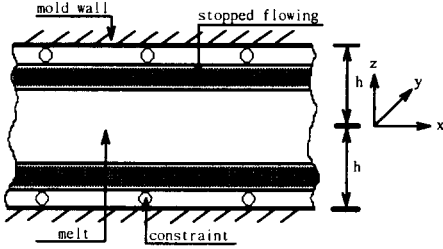


Fig. 2 Representation of polymer quenching problem.⁽¹⁰⁾

최종적으로 다음과 같은 응력의 분포식이 얻어지며

$$\begin{aligned} \sigma = & -[2R_1(\xi) + R_2(\xi)] p_0 \\ & + \int_0^\xi [R_1(\xi - \xi') - R_2(\xi - \xi')] \frac{dp}{d\xi'} d\xi' \\ & + 9K \int_0^\xi R_1(\xi - \xi') \frac{d}{d\xi'} [(\epsilon - \alpha\theta)] d\xi' \end{aligned} \quad (2)$$

여기에서 R_1 과 R_2 는 계산의 편리성을 위해 정한 auxiliary modulus이고 material time ξ 는 다음과 같이 정의한다.

$$\xi = \int_0^t \frac{dt'}{\alpha_T(T)} \quad (3)$$

최근 계산과정 시 필요한 저장량의 축소 및 빠른 계산 속도로 장점이 부각된 Prony series summation을 modulus의 모델링에 이용한다⁽¹⁰⁾.

한편, 측면에서의 힘의 평형을 고려하면 다음의 평형 방정식을 자유 급냉시는 진 냉각과정을 통해 만족해야 하고 구속 급냉시는 금형에서 꺼 낸 후 만족해야 한다.

$$\int_h \sigma(x_3) dx_3 = 0 \quad (4)$$

4. 자유체적과 체적이완현상

고분자 물질의 점탄성적 성질은 온도와 시간의 함수로써 나타나며 이 온도의 효과는 shift factor에 의해 시간의 효과와 중첩되어 진다. 이것을 온도와 시간의 중첩의 원리라 하고 넓은 온도 범위의 고분자 물질에 대해서 적용할 수 있다. 이 shift factor 는 homogeneous

amorphous polymer에 대해서 다음의 WLF 방정식에 의해서 정의된다.

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (5)$$

여기서 T 는 실제 온도이며, T_0 는 임의의 기준 온도이고 대부분 유리 전이 온도 T_g 를 기준으로 잡으며 C_1, C_2 는 고분자 물질에 따라서 결정되는 상수들이다.

한편 고분자 물질에서의 free volume은 다음의 식 (6)과 같은 체적의 차로 나타낸다⁽¹¹⁾.

$$V_f = V - V_0 \quad (6)$$

여기서 V 는 겉보기 체적이고 V_0 는 고분자 물질의 분자만으로 이루어진 체적인 occupied volume이므로 free volume(또는, void volume)은 전체 체적에서 occupied volume을 뺀 비어있는 체적으로 정의된다.

고분자 물질이 Fig. 3에서처럼 온도 T_0 로부터 T_∞ 로 갑자기 냉각되어진다면 고분자 물질의 부피는 순간적으로 V_0 로부터 V_1 으로 수축할 것이다. 이것은 occupied volume이 시간이 지나면서 점차적으로 V_∞ 로 수축할 것이다. 여기서 $V - V_\infty$ 를 비평형 체적 w_f 라하고, V_0 를 온도 T_∞ 에서의 평형 체적 v_f 라 한다. 결국 전체 free volume V_f 은 다음 식과 같이 어떤 온도 T 에서 비평형 상태의 free volume w_f 와 평형 상태의 free volume v_f 의 합으로 표시할 수 있으며 Fig. 3에서 보는 바와 같이 체적이 바로 평형 상태로 도달하지 않는 비평형 상태에 있기 때문에 effective temperature, T_e 를 정의하여 사용한다.

이 때 식 (5)는 다음과 같이 T_e 를 이용하여 다시 쓸 수 있다.

$$\log(a_T) = \frac{-C_1(T_e - T_0)}{C_2 + (T_e - T_0)} \quad (7)$$

그리고 T_e 는 free volume이 평형상태의 free volume과 같은 상태일 때의 온도를 T_e 로 정의하여 사용하였다.

온도 T 에서 비평형 상태에 있을 때의 점탄성적인 이완 현상은 그에 상응하는 평형 상태의 온도 T_e 에서의 특성을 나타내기 때문에 이러한 free volume theory를 사용한다.

본 논문에서 C_1, C_2 는 Shyu⁽⁹⁾가 사용한 상수 값을 사용하였고 유리 전이 온도 이하에서의 체적이완의 운동 방정식에 관해서 Rusch⁽⁷⁾가 제안한 다음의 식을 이용하였고 유리 전이 온도 이상에서는 equilibrium free volume을 따르는 것으로 하였다.

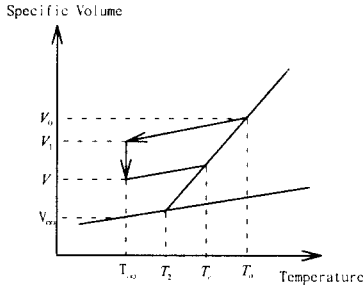


Fig. 3 Volume change of a polymeric material quenched from T_0 to T_∞

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{w_f(T)}{\alpha_T \tau_r} + a_g \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

여기서 τ_r 은 자유체적에 대한 relaxation time이다.

5. 결과

Dow Styron 615APR⁽⁸⁾을 사용하였으며 2.0 mm의 평판의 자유 급냉과 구속 급냉의 경우에 자유체적을 계산하며 체적이완 현상을 고려하였을 때와 고려하지 않았을 때에 각각 이론적으로 계산한 결과를 비교하였다.

5.1 자유냉각

자유급냉의 경우는 시편 전체가 일정온도에 도달되어 있는 상태에서 20°C의 물속에 시편을 넣었을 경우를 모사한 것이다. 이때, 자연대류 조건에 의해 계산되어진 벽면온도는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 짧은 시간에 급격히 변하여 1초 이전에 거의 물의 온도에 도달하게 된다.

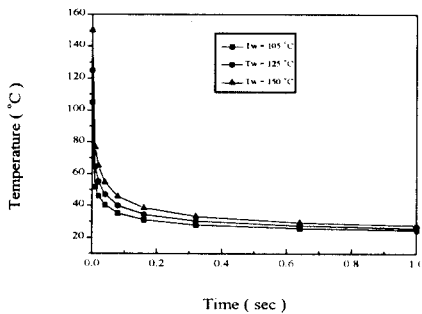


Fig. 4 Predicted the wall temperature for initial wall temperatures of $T_w=105^\circ\text{C}$, $T_w=125^\circ\text{C}$ and $T_w=150^\circ\text{C}$, respectively

Fig. 5에는 이미 자유 냉각상태에서의 결과들은 잘 알려져 있으므로 벽면의 경계조건을 일정 온도로 하였을 경우와 자연대류에 의한 조건의 경우 잔류 응력의 시간에 따른 변화를 보인다. 대류 열전달 계수를 $h=490 \text{ J/m} \cdot \text{s}^2$ 으로 놓고 계산한 결과와 급냉에 사용한 물의 온도인 조건과 거의 차이가 없음을 알 수 있다.

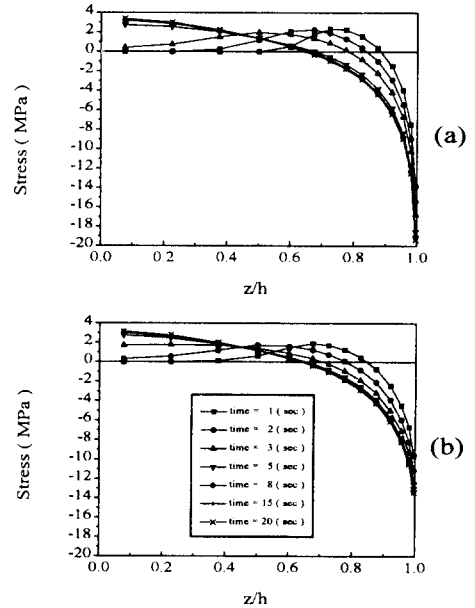


Fig. 5 The predicted stress distribution from (a) constant temperature boundary condition and (b) convective boundary condition under free quenching: $T_i=150^\circ\text{C}$

한편, Fig. 6는 초기온도를 달리 할 경우의 결과들을 보이며 초기온도 125°C와 150°C의 경우 거의 같은 형태의 구조를 가지나 105°C의 자유냉각에서 압축응력의 범위가 중심부로 이동하는 형태를 보이고 있다. 계산된 결과에 의하면 대류 열전달 계수를 $h=49 \text{ J/m} \cdot \text{s}^2$ 으로 놓고 계산한 결과 $h=490 \text{ J/m} \cdot \text{s}^2$ 와 비교할 경우 105°C의 자유냉각에서는 응력의 변화가 거의 없었으나 125°C와 150°C 경우 벽면에서의 압축응력 감소가 보인다.

이는 자유냉각 simulation에 대해서 표면에서의 열전달량을 결정짓는 경계조건의 설정이 잔류응력 값을 계산하는데 중요한 요소가 될 수 있음을 나타내고 있는 결과이며 대류 열전달 계수의 설정은 아직도 연구하여야 할 대상이라 할 수 있다.

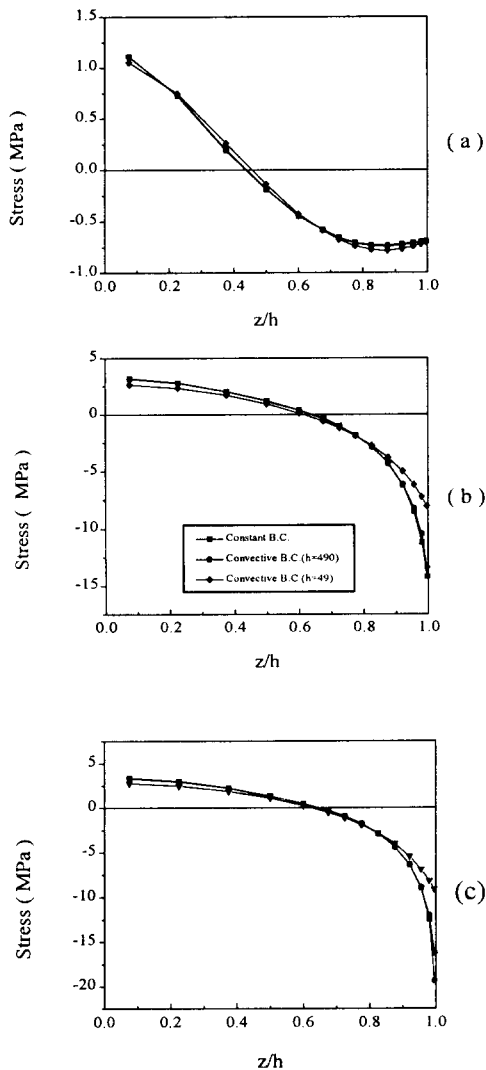


Fig. 6 The predicted residual stresses from different boundary conditions under free quenching : (a)Ti = 105°C (b) Ti = 125°C (c)Ti=150°C

5.2 구속 냉각

Fig. 7은 구속냉각 시 자유 체적 이론을 사용했을 경우의 실제온도와 같은 시간에서의 effective temperature를 나타낸 것이다. 시간이 흐름에 따라 실제 온도는 벽면 온도까지 감소하지만 effective temperature는 83°C부근에서 평형을 유지하는 것을 알 수 있다.

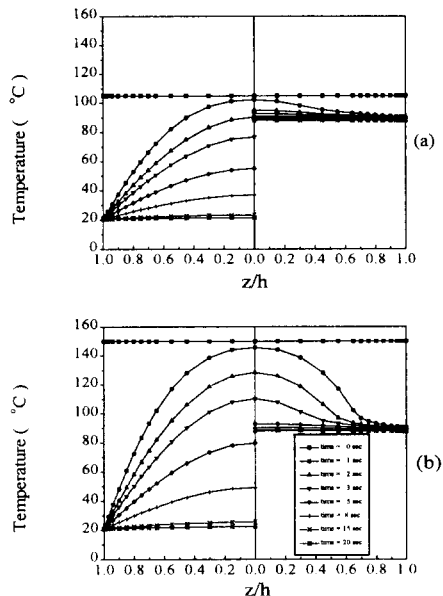


Fig. 7 Predicted evolution of the (a) actual and (b) effective temperature profiles during constrained quenching. Initial temperatures of (a) Ti=105°C, (b) Ti=150°C

Fig. 8은 수지의 초기 온도를 105°C와 150°C로 설정한 경우 벽면의 온도를 20°C로 설정한 후 10 Mpa의 압력과 1 MPa를 가한 상태에서 자유 체적 이론과 벽면의 경계 조건을 이용한 것과 이용하지 않은 경우의 최종 잔류응력의 상태 나타낸 것이다. 이러한 구속 냉각의 경우 free volume theory를 사용한 결과와 사용하지 않은 결과는 많은 차이를 보이고 있다. 중심에서의 최종 잔류응력은 음의 값을 보이며 약 50%로 감소하고 있음을 알 수 있다.

6. 결론

이상의 결과에서 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 자유 냉각시 잔류응력은 중심부에서 인장 응력, 표면부에서 압축 응력이 발생하는 경향을 나타낸다.
2. 구속 냉각의 경우 자유 냉각의 경우와는 반대로 중심부에서 압축응력이, 표면부에서 인장 응력이 발생하는 경향을 나타낸다.
3. 구속 냉각의 경우 free volume theory를 사용한 경우 중심에서의 최종 잔류응력의 예측치가 약 50%로 감소하는 경향을 보인다.

7. 참고 문헌

- (1) Aggarwala, B. D. and Saibel, E., 1961. "Tempering Stresses in an Infinite Glass Plate". *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 2(#5), p.137.
- (2) Moland, L. W. and Lee, E. H., 1960, "Stress Analysis for Linear Viscoelastic Materials with Temperature Variation", *Trans. Soc. Rheol.*, p. 233.
- (3) Lee, E. H., Rogers, T. G., and Woo, T. C., 1965, "Residual Stresses in Glass Plate Cooled Symmetrically from Both Surfaces". *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 48(#9), p. 480.
- (4) Narayanaswamy, O. S. and Gardon, R., 1969, "Calculation of Residual Stresses in Glass on Cooling Rate", *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 52(#10), p. 491.
- (5) Narayanaswamy, O. S., 1971, "A model of Structural Relaxation in Tempering Glass", *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 54(#10), p. 491.
- (6) Narayanaswamy, O. S., 1978, "Stress and Structural Relaxation in Tempering Glass", *J. of The American Ceramic Society*, Vol. 61(#3-4), p.146.
- (7) Rusch, K. C., 1968, "Time-Temperature Superposition and Relaxation Behavior in Polymeric Glasses", *J. Macromol. Sci. -PHYS.*, B2(2), p. 179.
- (8) Santhanam, N., 1992, Analysis of Residual Stresses and Post-Molding Deformation in Injection-Molded Components. Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca.
- (9) Shyu, G. D., 1993, Birefringence and Residual Stresses in Molded Articles of Amorphous Polymers. Ph. D. Thesis, The University of Akron.

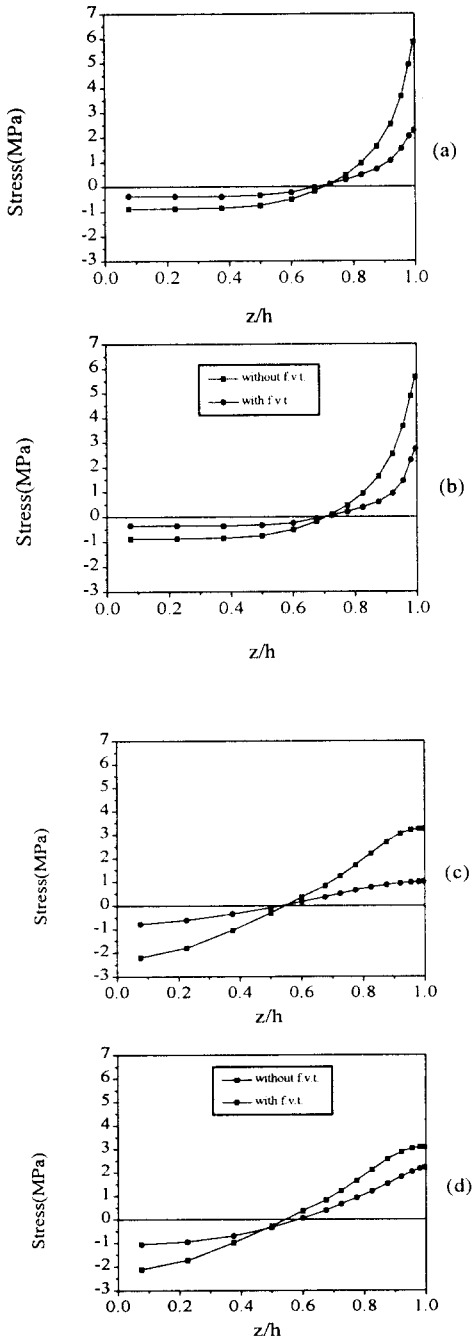


Fig. 8 Residual stress without free volume theory(f.v.t.) and with free volume theory : (a) $T_i = 150^\circ\text{C}$ (10 MPa) (b) $T_i = 150^\circ\text{C}$ (1 MPa). (c) $T_i = 105^\circ\text{C}$ (10 MPa), (d) $T_i = 105^\circ\text{C}$ (1 MPa)