

에너지 구조재 적용을 위한 알루미늄/섬유강화 복합재의 표면처리

이경엽 · 강용태 · 양준호

경희대학교 기계·산업시스템공학부

Surface Treatment of Aluminum/Fiber-Reinforced Composites As Energy-Saving Light Structures

K. Y. Rhee, Y. T. Kang, J. H. Yang

School of Mechanical and Industrial Engineering, Kyunghee University,
Yongin, Kyungki-do, Korea, 449-701

Abstract

In this work, the surface treatment of aluminum/composites (graphite-epoxy composites) was investigated. The surface of composites was treated by Ar⁺ ion beam under oxygen environment. The surface of aluminum was treated by DC plasma. The optimal condition of surface treatment for the composites was determined by measuring the contact angle as a function of ion dose. The optimal treatment condition of the aluminum was determined by measuring the contact angle and T-peel strength as a function of mixture ratio of acetylene gas to nitrogen gas. The mixture ratios used were 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, and 9:1. The results showed that the contact angle of composites decreased from 81° to 8° as the ion dose increased from zero to 1×10^{17} ions/cm². The optimal condition of ion dose was 1×10^{16} ions/cm². The results also showed that the contact angle of aluminum was a minimum for the mixture ratio of 5:5. Similarly, the T-peel strength was a maximum for the mixture ratio of 5:5, which indicates that the optimal condition of mixture ratio of acetylene gas to nitrogen gas is 5:5.

1. 서 론

최근 들어 자동차, 전력, 건설 등 각 산업에서 에너지 효율과 성능을 향상시키기 위해 구조물의 경량화가 요구되면서 강판, 알루미늄 합금, 섬유강화 복합재를 접착제를 이용해 상호 접합하여 일체 구조물로 사용하는 경우가 증가하고 있다. 에너지 감을 위해 구조물 경량화가 특히 요구되고 있는 항

공산업에서는 노후한 항공기의 수명연장을 위해 균열이 발생한 기체 부위에 리벳이음을 이용 금속재를 접합하는 대신 복합재 패치(patch)를 접착하여 균열부위를 보수하는 경우가 증가하고 있다¹⁻⁴⁾.

복합재 패치를 적용하는 보수기술로서는 3 플라이에서 30 플라이까지 단일방향으로 적층된 보론 섬유/에폭시 또는 탄소섬유/에폭시 복합재 패치를 고온성형법을 적용 손상부위에 접착하는 방법이

사용된다. 위와 같은 금속재의 보수기술로서 접착제를 이용한 복합재 패치의 적용은 무게를 감량시키고, 부식에 의한 균열진전을 억제하며 또한 구조물의 강성을 증가시키는 등의 부분에서 두드러진 효과가 입증되어 왔다. 그러나 금속재/복합재 일체 구조물의 단점은 금속재와 복합재 계면에서의 접착력 약화로 인한 균열발생 및 내구성 감소에 있다.

현재 두 계면간의 접착력을 향상시키기 위해 적용하고 있는 표면처리는 크게 표면세정과 silane 처리로 이루어지고 있다. 즉 세제로 표면을 세척하거나 에칭 세정함으로써 표면 오염물을 제거하며 또한 grit blasting으로 표면을 활성화시킨다. 그 후 표면을 silane 처리하며 또한 촉매재 (primer)를 접착제 이전에 바른다⁵⁾. 그러나 이와 같은 방법의 효율성은 크게 입증되지 못한 상태이다.

본 논문은 금속재/복합재 일체 구조물의 접착강도를 향상시키기 위한 금속재와 복합재의 표면처리에 대한 연구 결과로서 금속재는 알루미늄을, 복합재는 탄소섬유/에폭시 복합재를 적용하였다. 복합재는 산소환경 하에서 Ar^+ 이온을 조사하는 이온도움반응법 (Ion Assisted Reaction)으로 표면처리 하였으며 금속재는 고분자 합성을 통해 표면에 에너지를 증가시켜 접착력을 증가할 수 있는 플라즈마법으로 표면처리 하였다. 두 경우 표면처리법에 있어 최적의 표면처리 조건을 결정하기 위해 접촉각 및 T-Peel 강도 측정, 또한 페인트를 이용한 Peel 시험 등을 수행하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 이온도움반응법에 의한 탄소섬유/에폭시 복합재 표면처리

본 연구에서는 (주)SK 케미칼에서 생산하는 탄소섬유/에폭시 프리프레그 (USN 150B)를 사용 복합재를 표면처리 하였다. 복합재 성형은 100×100 mm 크기로 프리프레그를 절단 0° 단일방향 14

플라이로 적층한 후 오토클레이브 내에서 열과 압력을 가함으로써 성형하였다. 성형이 끝난 복합재 시험편의 두께는 약 2mm이다. Fig. 1은 복합재 시편 제작을 위해 가해진 성형온도, 성형압력 및 성형 시간을 나타낸다.

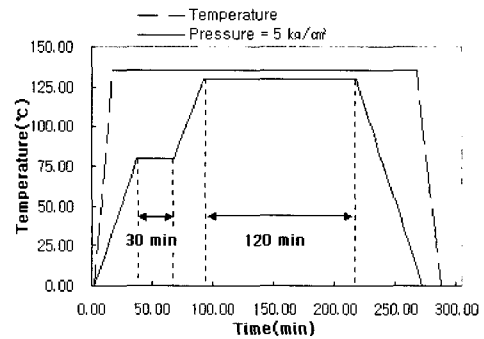


Fig. 1. Illustration of consolidation cycles

표면처리 하기 전 복합재 시험편 표면의 오염물을 세척하기 위해 아세톤에 10분간 초음파로 세척하였으며 다시 에탄올과 삼차 증류수를 사용하여 각각 5 분간 초음파로 세정한 후 고순도 N_2 gas를 이용하여 시험편의 표면에 잔류하는 용액을 제거하였다. 표면처리는 기존의 이온빔을 이용하는 고분자 개질 방법과는 달리, 이온조사시 시험편 표면에 반응성 가스를 흘려줌으로써 반응성 가스와 고분자 표면에 반응이 일어나게 하여 새로운 기능성 그룹을 형성하는 이온도움반응법을 적용 산소분위기에서 Ar^+ 이온을 이용하여 하였다. 산소분 위기는 표면처리 과정시 시험편 표면에 질량흐름 제어기 (Mass Flow Controller, MFC Sierra Inc., USA)를 이용하여 4sccm의 산소를 흘려줌으로써 조성하였다. 입사되는 Ar^+ 이온은 할로우 캐소드 타입 이온건 (hollow cathod type ion gun)을 이용하여 발생시켰으며 이때 이온의 에너지는 1KeV로 하였다. 시험편 표면에 도달하는 이온빔의 전류량은 패러데이 컵 (faraday cup)을 이용하여 측정하였으며 시험편에 도달한 전체 이온 에너지의 양은 5×10^{14} , 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} ions/cm² 까지 다양한 조건에서 처리하였다.

2. 2. Plasma에 의한 알루미늄 표면처리

본 연구에 사용된 알루미늄은 Al5052 H34-2T로 플라즈마를 이용한 고분자 합성을 통하여 표면처리를 수행하였다. 표면처리를 위해 알루미늄 판을 $100 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하였으며 판 표면의 압연유와 기타 유기물을 세척하기 위해 복합재 시편 경우와 같이 아세톤에 10분간 초음파로 세척하였다. 그 후 다시 에탄올과 삼차 증류수를 사용하여 각각 5분간 초음파로 세정한 후 고순도 N_2 gas를 이용하여 시험편의 표면에 잔류하는 용액을 제거하였다. 플라즈마 형성의 원료기체로는 아세틸렌 (C_2H_2)과 질소 (N_2)의 혼합기체를 사용하였다. 플라즈마 고분자 합성시 최적의 혼합기체 비율을 결정하기 위해 먼저 고분자 막 합성시간을 30초와 60초 두 경우로 고정하고 아세틸렌 대 질소가스 혼합 비율을 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1로 변화시켜 표면처리 하였다. 고분자 합성반응을 일으킬 때의 진공압력은 1×10^{-5} Torr, 파워는 200W, anode와 cathod 사이의 거리는 10cm로 하였으며 알루미늄 자체가 전류가 흐를 수 있게 anode에 연결시키고 전류는 100mA, 전압은 800~820 V를 합성시간 동안 유지하였다. 플라즈마 합성장치 내부로의 원료기체는 질량흐름제어기 (Mass Flow Controller, MFC Sierra Inc., USA)를 이용하여 공급하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 산소환경 하에서 Ar^+ 이온조사로 표면처리된 탄소섬유/에폭시 복합재의 이온량 변화에 따른 접촉각의 변화를 보여준다. 그림에 나타나 있듯이 표면처리를 하지 않은 경우의 접촉각은 81° 로서 시험편에 도달한 전체 이온 에너지의 양이 1×10^{17} ions/cm² 까지 증가할 때 접촉각은 최고 8° 까지 감소하는 것을 알 수 있다. 접촉각의 감소는 두 가지 중요한 요소에 기인하는데 하나는 시험편의 표면세척이고 다른 하나는 친수성의 극성그

룹 형성이다. 본 연구에서 적용한 이온보조반응법은 기존의 방법보다 더 안정된 친수성 그룹을 형성하는 것으로 알려져 있다^{6, 7)}. Fig. 2에서 주목해야 할 사항은 이온 에너지 양이 1×10^{16} ions/cm² 전후로 접촉각이 크게 변화하지 않는다는 것이다.

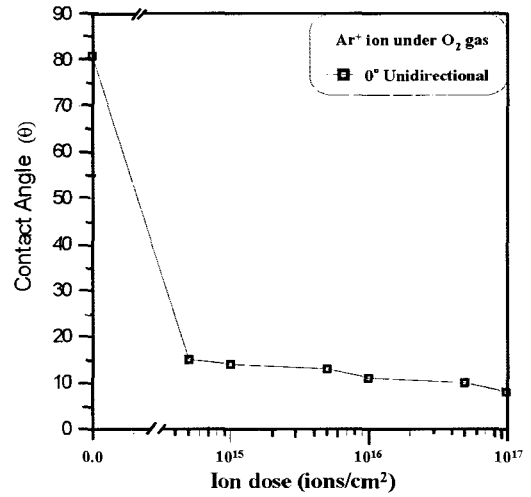


Fig. 2. Change of contact angle as a function of ion dose

표면에너지는 일반적으로 dispersion 에너지와 polar 에너지의 합으로 표시된다. 이온 에너지 양에 따른 표면에너지 변화를 결정하기 위해, 물과 포름아마이드 용액을 이용 각각 이온 에너지 양에 따른 접촉각을 측정하였고 이를 Owen⁸⁾의 식에 대입하여 dispersion 에너지와 polar 에너지를 결정하였다. Fig. 3은 이온 조사량의 함수로서 표면에너지 변화(dispersion 에너지 변화와 polar 에너지 변화)를 보여준다. 그림에 나타나 있듯이 표면처리를 하지 않은 경우의 표면에너지는 31 ergs/cm²로서 이온 조사량에 따라 최대 72.4 ergs/cm²까지 증가됨을 알 수 있다. 또한 이온 조사량이 증가하더라도 dispersion 에너지는 일정한 값을 유지하는데 반해 polar 에너지는 표면에너지와 유사한 증가 유형을 보임을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 polar 에너지가 표면에너지에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 표면에너지는

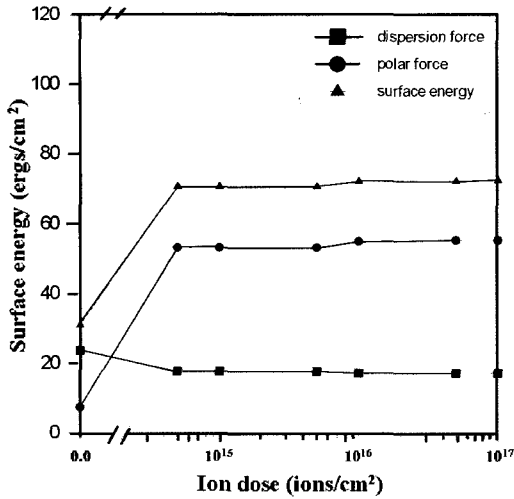


Fig. 3. Change of surface energy as a function of ion dose

접촉각 경우처럼 이온 에너지 양이 1×10^{16} ions/cm² 전후로 일정한 값을 갖음을 알 수 있다. 따라서 산소환경에서 Ar⁺ 이온도움반응법을 적용 탄소 섬유/에폭시 복합재를 표면처리 할 때 최적의 이온 조사량은 1×10^{16} ions/cm²인 것으로 판단된다.

Fig. 4는 표면처리 하지 않은 표준의 알루미늄을 포함하여 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 경우에 있어 플라즈마 고분자 막 합성시간 30초와 60초에 대한 접촉각의 변화를 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 합성시간이 60초인 경우 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 3:7 까지는 표면처리에 따라 접촉각이 감소한다. 그러나 혼합 비율이 3:7 이상이 되면 표면처리에 따라 접촉각도 증가해 혼합 비율이 7:3인 경우에는 표면처리 하지 않은 경우가 표면처리 한 경우보다 오히려 접촉각이 작음을 알 수 있다. 합성시간이 30초인 경우 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율에 따라 접촉각은 지그재그 형태의 변화를 나타내지만 혼합 비율이 5:5 에서 접촉각이 가장 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 복합재 경우와 같이 접촉각의 감소는 표면세척에 의한 압연유 등과 같은 유기물질의 제거와 친수성 그룹의 형성에 기인

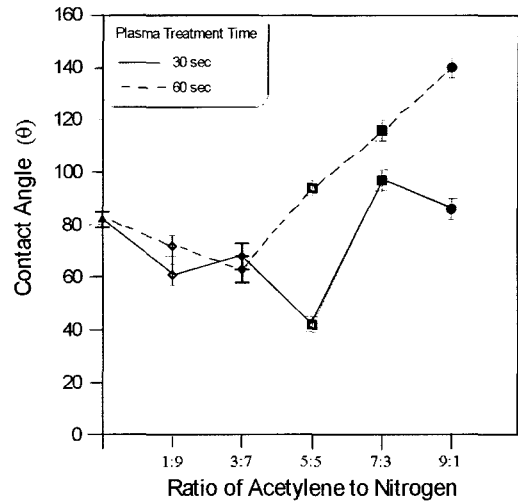


Fig. 4. Variation of contact angle as a function of mixture ratio of acetylene gas to nitrogen gas

한다.

본 연구에서는 알루미늄 판 자체 표면이 상당히 거칠기 때문에 접촉각 만으로는 표면처리 최적 조건을 결정하는데 다소 무리가 있어 스카치 테이프 (scotch tape)를 이용하여 T-peel 시험을 수행하였고 이로부터 T-peel 강도를 비교하였다. 또한 페인트를 이용한 scotch tape peel 시험을 통해 peel 강도를 비교하였다. T-peel 시험은 ASTM D1876-95에 준하여 시행하였다⁹⁾. Fig. 5는 시험에 사용된 시험편을 보여준다. T-peel 실험은 만능 재료 시험기 (SHIMADZU AGS-100G, 용량: 100N)를 사용하여 변위 조정을 통한 일정변형률 (10mm/min) 하에서 실행하였고 하중 및 변위 데이터는 만능시험기에 부착된 LVDT를 통해 측정하였다. 실험 결과의 유사성을 판단하기 위해 각 경우에 대하여 최소한 4개 이상의 실험을 같은 조건하에서 반복 수행하였다

Fig. 6은 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1일 때 플라즈마 고분자 막 합성시간이 30초와 60초로 표면처리 한 알루미늄 판에 대해 스카치 테이프를 이용 T-peel 시험을 수

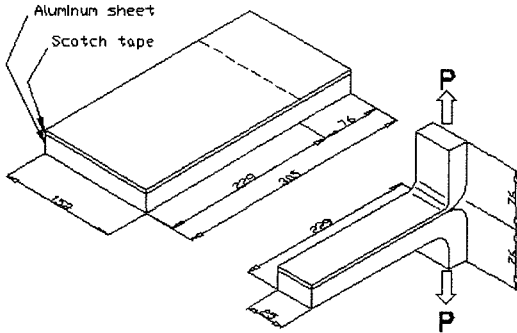


Fig. 5. Configuration of scotch tape T-peel test specimen

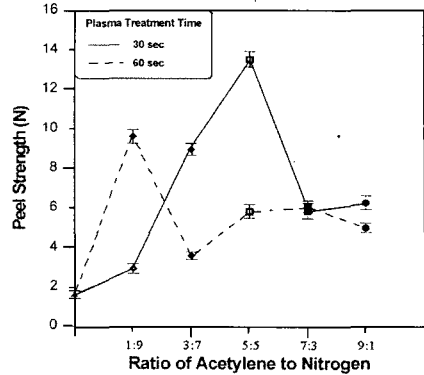


Fig. 6. Variation of Peel strength as a function of mixture ratio of acetylene gas to nitrogen gas


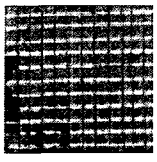

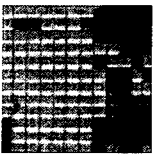



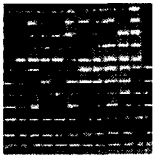



| | | | | | |
|---|---|---|---|--|---|
|  bare specimen |  |  |  |  |  |
| | 9:1 60sec | 7:3 60sec | 5:5 60sec | 3:7 60sec | 1:9 60sec |
| |  |  |  |  |  |
| | 9:1 30sec | 7:3 30sec | 5:5 30sec | 3:7 30sec | 1:9 30sec |

Fig. 7. Results of peel test by scotch tape.

행한 결과를 보여준다. 그림에 나타나 있듯이 합성시간이 60초인 경우 접촉각과는 달리 T-peel 강도는 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 1:9에서 최대 (10N)가 된다. 그러나 합성시간이 30초인 경우 접촉각 경우와 동일하게 T-peel 강도는 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 5:5에서 최대 (14N)가 됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 1:9, 3:7, 5:5, 7:3, 9:1 경우 플라즈마 고분자 막 합성시간을 30초와 60초로 표면처리 한 알루미늄 판에 대해 페인트를 이용한 peel 시험 결과를 나타

낸다. Fig. 7에서 "bare" 시편은 표면처리 하지 않은 시편의 실험 결과를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 합성시간이 60초인 경우에는 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 1:9인 경우가 가장 우수한 peel 강도를 나타낸다. 그러나 합성시간이 30초인 경우에는 아세틸렌과 질소가스 혼합 비율이 5:5인 경우가 가장 좋은 접착력을 나타내는 것을 알 수 있다. 이상 세 가지 실험 결과를 검토하였을 때 알루미늄에 대한 DC 플라즈마 고분자 막 합성은 아세틸렌과 질소가스 혼합비율이 5:5인 경우가 최적의 혼합 비율로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄/복합재 (탄소섬유/에폭시 복합재)의 접착강도를 향상시키기 위해 알루미늄은 DC 플라즈마법으로, 복합재는 산소환경 하에서 Ar^+ 이온도움반응법으로 표면처리 하였다. 복합재의 경우 이온 에너지 양을 변화시켜 접촉각을 측정하였으며 알루미늄의 경우 아세틸렌/질소 가스 혼합 비율 및 합성시간(30초, 60초)에 따라 접촉각 및 T-Peel 강도를 측정하였다. 본 연구를 통해 얻어진 결론은 이온도움반응법을 적용한 표면처리시 최적의 이온 에너지 양은 1×10^{16} ions/cm² 인 것으로 판단되며 플라즈마 표면처리시 최적의 아세틸렌/질소가스 혼합 비율 및 합성시간은 각각 5:5와 30초로 판단된다.

참 고 문 헌

- Ong, C.L., and Shen, S.B., "Some results on metal and composite patch reinforcement of aluminum honeycomb panel", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 14, pp. 145-153, (1991)
- Denney, J.J. and Mall S., "Characterization of disbond effects on fatigue crack growth behavior in aluminum plate with bonded composite patch", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 57, pp.507-525, (1997)
- Chester, R.J., Walker, K.F. and Chalkley, P.D., "Adhesively Bonded Repairs to Primary Aircraft Structure", *International J. of Adhesion and Adhesives*, Vol. 19, pp. 1-8, (1999)
- Schubbe, J.J. and Mall, S., "Investigation of a cracked thick aluminum panel repaired with a bonded composite patch", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 63, pp.305-323, (1999)
- Baker, A.A., "Bonded composite repair of fatigue-cracked primary aircraft structure", *Composite Structures*, Vol. 47, pp.431-443, (1999)
- Choi, W.K. Koh, S.K. and Jung, H.J., "Surface chemical reaction between polycarbonate and kilo-electron-volt energy Ar^+ ion in oxygen environment", *Journal of Vacuum. Science & Technology A*, Vol.14, pp. 2366-2371, (1996)
- Koh, S. K. Kim, K. H. Kang, B. H. Ha, S. C. "New surface layer formation by ion assisted reaction (IAR. and optimum plasma zone (OPZ) ", *Mitigation of Heat Exchanger Fouling and Its Economic and Environmental Problems*, Banff, Canada. July 11-16, (1999)
- Owens, D.K. and Wendt, R.C., "Estimation of the surface free energy of polymer", *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 13, pp. 1741-1747, (1996)
- ASTM D1876-95, "Standard test method for peel resistance of adhesive (T-Peel Test)", *ASTM Standards*, Vol. 15.06, pp. 107-109.