

Acoustic Microscopy를 이용한 무정형 PEEK의 접합 계면 연구

조 범 래 · J. L. Kardos*

계명대학교 공과대학 재료공학과

*Materials Research Laboratory, Washington Univ.

Acoustic Microscopy Study on Self-Bonded Interface of Amorphous PEEK

Bum-Rae Cho and J.L. KardosB*

Department of Materials Engineering, Keimyung University

*Materials Research Laboratory, Washington University, St. Louis, MO, U. S. A.

초 록 세라믹 강화 복합 재료의 모재로서 사용되는 무정형 PEEK가 보여주는 self-bonding현상의 주 기구인 PEEK체인들의 확산(interdiffusion)과 뒤엉킴(entanglement)이 일어나기 위하여 PEEK의 접합 면에서 반드시 선행되어 일어나야 하는 젖음성의 정도에 미치는 접합 공정 변수의 영향을 C-mode acoustic microscopy를 이용하여 고찰하였다. 또한 self-bonding된 PEEK시편들의 전단 변형시 전단 하중의 증가에 따라 일어나는 접합 면에서의 debonding정도를 측정함으로써 접합 면에서 일어나는 파괴 거동을 관찰하였다. 각각의 접합 조건에서의 젖음성의 정도는 시간과 압력의 증가에 따라 다소 증가함을 보여 주었으나, 접합 온도와는 거의 무관함을 보여 주었다. 또한 전단 파괴 시험시 각각의 접합 조건 하에서 개발된 self-bonding강도의 80%~90% 이상의 전단 하중이 가해진 후부터 debonding이 시작되어, 이 후 하중이 증가함에 따라 급속도로 진행되어 파괴가 일어남을 알 수 있었다.

Abstract Self-bonding strength developed at the interface of amorphous PEEK is highly sensitive to the processing variables(time, temperature, and pressure) during the bonding process. C-mode acoustic microscopy(C-SAM) was applied to describe the internal features of the bond area and to investigate the failure mode during fracture of the self-bonded PEEK specimens. It was revealed that the degree of wetting depends slightly on time and pressure, but not on temperature. During fracture, debonding area begins to form and propagate only at an applied stress above a threshold value(approximately 80%~90% of the self-bonding strength). Once debonding starts, it runs very fast through out the whole bonding area.

1. 서 론

구조물의 경량화와 이에 따르는 연료 효율의 극대화를 위하여 열가소성 수지를 이용한 세라믹 강화 복합 재료의 제조 방법에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, laminating 시 모재로 사용되는 열가소성 수지의 접합에 관한 연구가 중요한 몫을 차지하여 이에 관한 다수의 연구 결과가 발표되고 있다^{1~4)}. 현재 항공기를 포함하는 여러 구조물들의 접합 방법으로 많이 사용되고 있는 리벳 접합은 내외적 응력 변화에 의하여 크랙이 발생될 때

접합을 위하여 만들어진 리벳 홀(hole)이 크랙 발생 지점으로 작용하는 단점을 안고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 구조물의 접합 시 홀을 만들지 않고 접합시키는 방법의 개발이 시급하다고 할 수 있다. 지금까지 소개된 선진 고온 열가소성 수지(advanced high temperature thermoplastic resins)들 중 세라믹 강화 복합 재료의 모재로서 각광 받고 있는 poly(ether ether ketone)[PEEK]는 그 2차 전이온도(143 ℃)와 용융점(335 ℃)사이의 온도에서 어떠한 접착제의 사용 없이 단시간의 함수로써 self-bonding 가능성이 제기되

고 있으며, 이는 self-bonding 시의 접합 공정 변수(시간, 온도, 압력)와 밀접한 관계가 있다고 보고하고 있다⁵⁻⁹. 이와 같은 PEEK의 self-bonding은 PEEK분자 체인들의 접합 계면을 통한 상호 확산 후 이들의 뒤엉킴 현상으로 설명될 수 있으며, 접합 시 접합 계면에서 PEEK분자 체인들의 확산이 일어나기 위해서는 계면에서의 젖음 현상(wetting)이 선행되어야 함은 이미 잘 알려진 사실이다¹⁰.

따라서 본 연구에서는 C-mode acoustic microscopy를 이용하여 PEEK의 self-bonding 공정 시 공정 변수에 따라 접합 계면에서 일어나는 젖음성의 정도 변화를 측정하고, 또한 self-bonding 후 전단 파괴 시험을 통하여 전단 하중 증가에 따르는 접합 계면에서의 debonding rate를 측정하여 전단 파괴의 진행 과정을 관찰함으로써 PEEK의 self-bonding 메커니즘을 이해하고자 하였다.

2. 실험

실험에 사용된 무정형 PEEK는 영국 ICI사에서 공급되는 두께 20 mils의 Stabar K20였다. 각기 다른 접합 조건에서의 self-bonding 강도를 측정하기 위하여 무정형 PEEK를 single lap-shear joint 시편으로 제작하고¹¹, 이를 원하는 접합 온도까지 이미 예열된 몰드에 장입하여 일정 압력 하에서 원하는 접합 시간이 경과 후 몰드 속에서 상온까지 천천히 냉각시켰다. 접합 온도 구간은 무정형 PEEK의 2차 전이온도($T_g=143\text{ }^\circ\text{C}$) 이후부터 cold crystallization이 일어나기 전까지의 영역(Region I), 결정화가 활발히 진행되는 cold crystallization 영역(Region II), 그리고 cold crystallization 이후부터 용융점($T_m=335\text{ }^\circ\text{C}$)까지의 영역(Region III)의 3 영역으로 구분하고 각 영역에서 적절한 접합 온도를 선택하였다. 선택된 각각의 접합 온도에서 20분에서 10시간까지 접합 시간을 변화시켰으며, 접합 공정 동안의 압력은 17 psi로 일정하게 유지시켰다. 접합된 시편들의 self-bonding 강도는 상온에서 Instron을 사용하여 전단 파괴 시험(shear fracture test)을 행하여 구하여진 전단 응력(shear stress)으로 표시하였다.

여러 가지 접합 조건 하에서 PEEK 시편들의 self-bonding 강도를 구한 후, 접합 조건 변

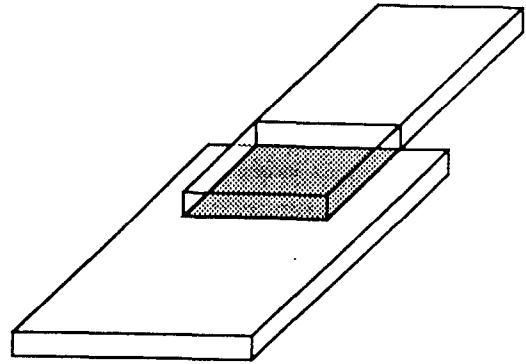


Fig. 1. Specific area of the specimen observed by C-SAM.

화에 따르는 접합 계면에서의 젖음성의 정도를 측정하기 위하여 $150\text{ }^\circ\text{C}$, $175\text{ }^\circ\text{C}$, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 시간, 3.5 시간, 그리고 10 시간 시편들을 접합시켰고, 3.5 시간 하에서는 17 psi, 25 psi, 30 psi의 3가지 다른 접합 압력을 적용시켰다. 이후 self-bonding된 시편의 접합 면(Fig. 1)을 acoustic microscopy를 사용하여 관찰하였다^{12,13}. 실험에 사용된 acoustic microscopy는 Sonoscan C-SAM 3100 system이었으며, pulse-echo type의 very high speed(VHS) scanner(SDX720)가 장착된 50 MHz transducer를 이용하였다. Acoustic microscopy로부터 얻어진 접합 면에서의 acoustic image는 Sonoscan Digital Image Analyzer(DIA) system을 사용하여 분석하였고, 젖음성의 정도는 전체 접합 면적에 대하여 실제 젖음성이 일어난 면적의 백분율로 나타내었다. 접합 면에서의 파괴 거동은 acoustic microscopy를 사용하여, 전단 파괴 시험 시 전단 응력을 단계적으로 가하면서, 각 단계별 응력에서 일어나는 접합 면에서의 debonding 정도를 측정하여 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Self-Bonding 강도

접합 조건 변화에 따르는 self-bonding 강도 변화는 전보에서와 같이¹⁴, 접합 온도가 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $270\text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 10시간의 접합 시간의 경우에 측정된 self-bonding 강도는 77.6 psi에서 1702.3 psi로 증가하였으며, 각각의 접합 온도에서의 self-bonding 강도는 증가

Table 1. Self-bonding strength at various bonding conditions (psi). (under a constant pressure of 17 psi)

Region	Temp. (°C)	Time				
		20min	1 hr	3.5 hrs	7 hrs	10 hrs
I	150	51.2	61.8	70.8	77.5	77.6
	160	50.1	62.1	71.2	76.9	78.0
II	175	60.3	78.5	89.4	91.8	102.5
III	200	98.3	127.4	165.0	203.8	225.8
	250	344.0	440.5	598.7	721.0	790.0
	270	730.5 ^a	960.3 ^a	1298.5 ^a	1550.6 ^a	1702.3 ^a
	300	2988.5 ^b	3280.2 ^b	3344.0 ^b	3392.8 ^b	3384.3 ^b

^a the bonding area of the specimen was half of the original.

^b the bonding area of the specimen was half of the original and it factured at the edge of the overlap.

Table 2. Effect of temperature on the degree of wetting at different times (%). (under a constant pressure of 17 psi)

Region	Temp. (°C)	Time(hour)		
		1	3.5	10
I	150	97.26	97.95	99.48
	160	98.43	98.45	98.75
II	175	97.70	98.14	98.26
III	200	98.67	98.65	98.80
	250	97.01	97.96	98.47
	300	97.79	97.64	98.81

정도에는 차이가 있지만 접합 시간이 길어짐에 따라 증가함을 알 수 있다(Table 1). 그러나 300 °C에서 접합된 시편들의 경우 접합 시간에 관계없이 3000 psi이상의 매우 높은 self-bonding강도를 보여 주었으나, 이들 시편 모두 Instron을 이용한 전단 파괴시험 시, 전단 변형에 의한 파괴가 일어나기 전에 시편들의 overlap된 부분의 끝에서 인장 파괴가 일어나 이 온도에서 접합된 PEEK시편의 실제 self-bonding강도 값은 측정이 불가능하였다. 그러나 300°C에서의 실제 self-bonding 강도는 3000 psi 보다 훨씬 높은, 모재의 강도 값과 거의 일치하는 값을 가진다고 판단되었다.

Acoustic Image관찰

젖음성과 접합 조건과의 관계

Wool이 제시한 고분자의 crack healing이론에 의하면 접합 공정 시 계면에서 젖음이 이루어진 부분에서만 활성화된 고분자 체인들이 계면을 통하여 상호 확산되어 뒤엉킴 현상을

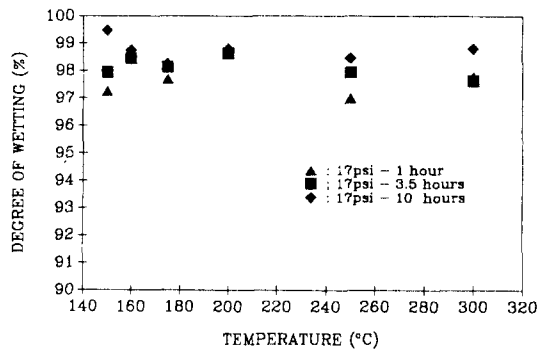
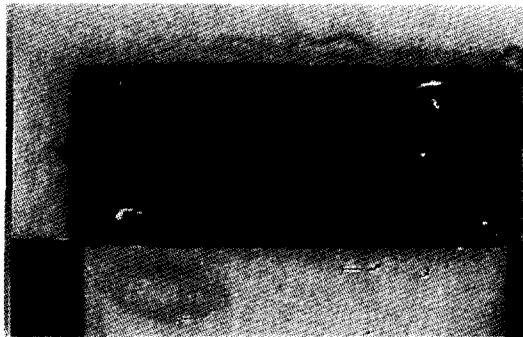


Fig. 2. Effect of temperature on degree of wetting for different times.

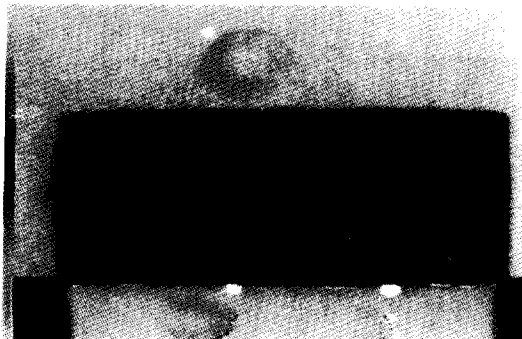
일으킴으로써 healing이 이루어진다고 보고하고 있다⁽⁶⁾. 그러므로 각각의 접합 조건 하에서 개발되는 self-bonding강도는 접합 면에서의 젖음성의 정도(degree of wetting)와 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다. Table 2는 각각의 접합 조건 하에서 얻어진 접합 면에서의 acoustic image를 분석하여 얻어진 젖음성 정도의 측정 결과를 보여주고 있으며, 이를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 접합 온도 하에서 97% 이상의 높은 젖음성을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이는 시편으로 사용된 PEEK가 매우 편평하고 smooth한 표면 특성을 가지고 있으므로 접합 공정 시 대부분의 접합 면에서 good mechanical contact를 이루므로써 짧은 시간 내에 이 면에서는 쉽게 젖음성이 이루어지며, 반면에 poor mechanical contact를 이루는 일부분에서의 젖음성은 접합 시간이 경과함에 따라 서



(a) 17 psi



(b) 25 psi



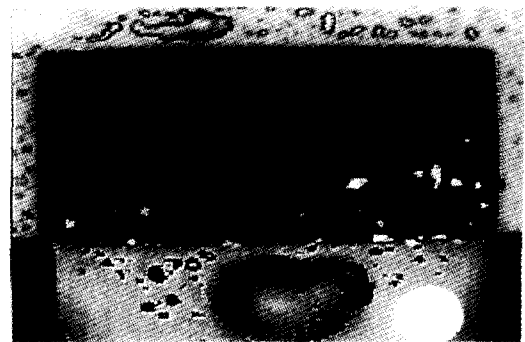
(c) 30 psi

Fig. 3. Acoustic images of the bonding area bonded under different pressures. (at 150°C-3.5 hours)

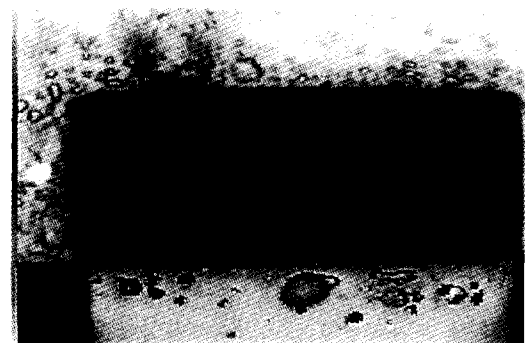
서히 이루어진다고 판단되었다. 또한 Fig. 2로부터 접합 온도 변화에 따르는 젖음성의 변화는 1시간보다 짧은 시간 내에 거의 모든 접합 면에서 젖음성이 이루어져 완전한 해석은 불가능하였다. 모든 접합 온도에서 97%~100% 사이의 random한 접합 정도를 보이는 사실로 미루어 보아 1시간에서 10시간 사이의 접합 시간에서는 젖음성과 접합 온도와는 직접적인 관계가 없는 것으로 사려되었다. 이는



(a) 17 psi



(b) 25 psi



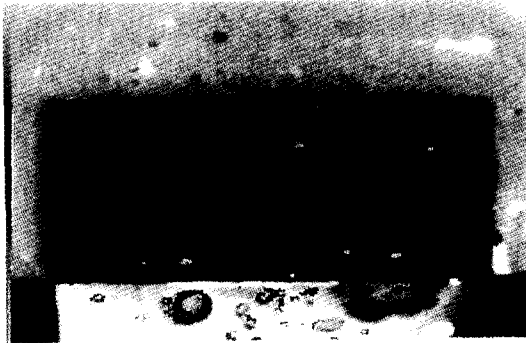
(c) 30 psi

Fig. 4. Acoustic images of the bonding area bonded under different pressures. (at 175°C-3.5 hours)

접합 온도가 높아짐에 따라 self-bonding강도가 크게 증가하는 이전의 실험 결과와는 잘 일치하지 않음을 보여 주고 있다. 이와 같은 실험 결과의 불일치성은 젖음성이 이루어진 계면에서의 PEEK분자 체인들의 확산 속도(diffusion rate)가 접합 온도가 증가함에 따라 크게 증가한다는 사실을 뒷받침해 주고 있다. 그러므로 모든 접합 온도에서 거의 동일한



(a) 17 psi



(b) 25 psi



(c) 30 psi

Fig. 5. Acoustic images of the bonding area bonded under different pressures. (at 250°C-3.5 hours)

97% 이상의 높은 젖음성 값을 보여주지만, 온도가 높아질수록 접합 계면에서의 PEEK분자 체인들의 확산 정도가 낮은 온도에서보다 훨씬 커, 결과적으로 온도가 증가할수록 더욱 큰 self-bonding값을 갖는다고 판단되었다. 따라서 PEEK의 self-bonding시 계면에서의 젖

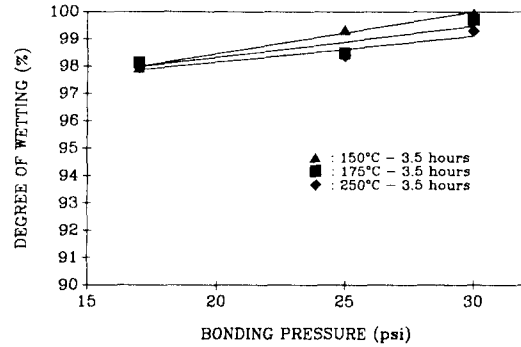


Fig. 6. Effect of pressure on degree of wetting at different bonding temperatures.

Table 3. Effect of pressure on the degree of wetting at different temperatures (%). (under a constant time of 3.5 hours)

Region	Temp. (°C)	Pressure(psi)		
		17	25	30
I	150	97.95	99.36	99.95
II	175	98.14	98.49	99.73
III	250	97.96	98.38	99.25

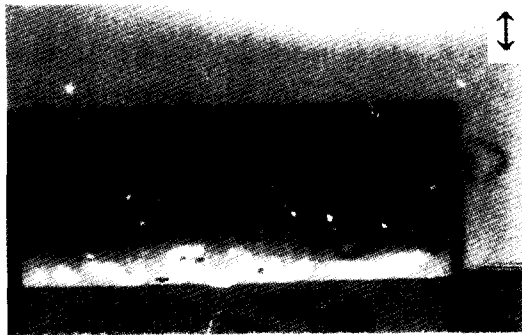
음성은 반드시 이루어져야 하지만, self-bonding의 충분조건은 아니라고 사려되었다.

Fig. 3에서 Fig. 5까지의 현미경 사진은 150°C, 175°C, 250°C에서 3.5시간의 접합 공정시 각기 다른 17 psi, 25 psi, 30 psi압력 하에서 self-bonding된 PEEK시편의 접합 면에서의 acoustic image를 보여주고 있다. 그림의 중앙 부분에 검게 나타나는 직사각형 부분은 전체 접합 면을 나타내고 있으며, 직사각형 부분 내에서 희게 나타나는 부분들은 접합이 잘 이루어지지 않은, 즉 접합 시 젖음이 잘 이루어지지 않은 부분이다. 이들 현미경 사진에서 보는 바와 같이 모든 접합 조건에서, 젖음이 잘 이루어지지 않은 부분들의 대부분은 접합 면의 가장자리에 분포하고 있음을 알 수 있다.

Table 3은 각각의 접합 온도에서 압력 변화에 따르는 젖음성의 정도 변화를 보여주고 있으며, 이를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6으로부터 각각의 접합 온도에서 압력이 증가함에 따라 젖음성이 약간씩 증가함을 알 수 있으며 이는 높은 압력이 접합 공정의 초기 단계에서 낮은 압력에서보다 더 나은 mechanical con-



(a) 0 % at 54 psi



(b) 21.7 % at 61 psi



(c) 33 % at 69 psi

Fig. 7. Sequential change in the acoustic image of the bonding area with increasing applied stress. (at 150°C-3.5 hours)

tact를 이룰 수 있도록 작용하였기 때문이라 해석되었다.

전단 변형 시 Acoustic Image변화

Fig. 7에서 Fig. 11까지는 각각의 접합 온도에서 3.5시간, 17 psi의 압력 하에서 PEEK 시편을 접합시킨 후, 전단 파괴 시험을 행하여 전단 하중의 증가에 따르는 접합 면에서의

debonding 거동을 연속적으로 관찰한 acoustic image변화를 보여주고 있으며, 그림에서의 화살표 표시는 전단 시험 시 가해진 하중의 방향을 표시하고 있다. Fig. 7은 150°C에서 접합된 접합 면에서의 acoustic image변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 54 psi까지의 전단 응력이 가해지는 동안 acoustic image에는 아무런 변화가 없음을 알 수 있으나(Fig. 7.a), 전단 응력이 61 psi, 69 psi로 증가함에 따라 debonding이 일어난 면적이 각각 21.7% (Fig. 7.b), 33%(Fig. 7.c)로 급격히 증가하여 71 psi에서 완전한 debonding이 일어났다. 175°C에서 접합된 시편의 경우(Fig. 8) 전단 응력을 62 psi까지 증가시켜도 acoustic image 상에 어떠한 크랙의 형성이나 전파의 증거를 찾아 볼 수 없으나(Fig. 8.a), 전단 응력이 75 psi로 증가함에 따라 9.7%의 debonded area가 관찰되며(Fig. 8.b), 87 psi에서 완전한 debonding이 일어났다. Fig. 9는 200°C에서 접합된 시편의 전단 응력 증가에 따르는 acoustic image의 변화를 보여주고 있으며, 117 psi의 전단 응력이 가해질 때까지는 접합 면에서의 acoustic image에 있어 아무런 debonding의 증거가 관찰되지 않으나(Fig. 9.a), 156 psi로 응력이 증가되면서 16.5%의 debonding이 일어났음을 알 수 있으며(Fig. 9.b), 171 psi에서 완전한 debonding이 일어났다. 250°C 시편의 경우(Fig. 10) 504 psi에서 debonded area가 8.2%로 나타나고 있으며 (Fig. 10.b), 그 후 571 psi에서 완전한 debonding이 일어났다. 300°C에서 접합된 시편의 경우(Fig. 11), 전단 응력을 1083 psi까지 증가시킬 때까지도 어떠한 debonding의 흔적을 관찰할 수 없었으며, 전단 시험 전의 원형 그대로의 acoustic image를 보여주고 있음을 알 수 있다.

앞 절의 Table 1에서 보는 바와 같이 Region III의 온도 영역에서 접합된 시편들의 self-bonding강도 값이 Region I과 Region II에서 접합된 경우보다 훨씬 높은 값을 보여주고 있으나, 전단 파괴에 따르는 접합 면에서의 debonding거동은 대부분 온도 영역에 상관없이 모든 영역에서 접합 면의 가장자리 부분으로부터 debonding이 시작되며, 일단 debonding이 일어난 후에는 빠른 속도로 전체 접

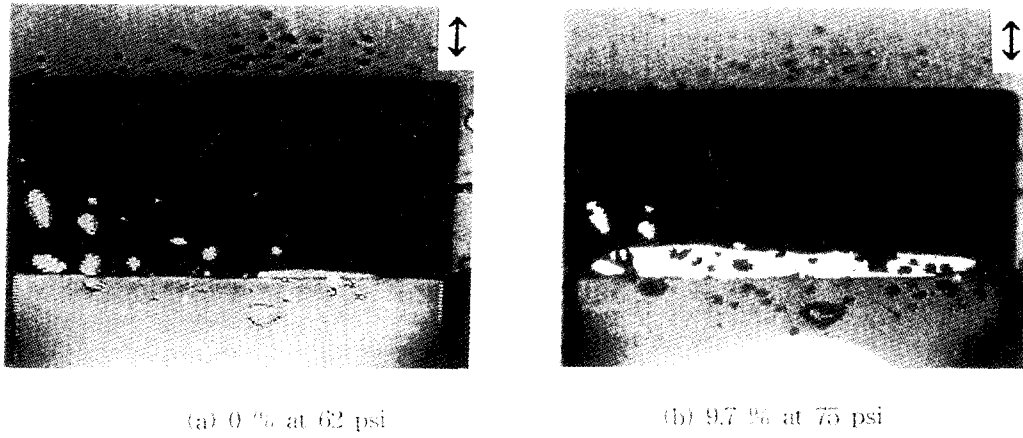


Fig. 8. Sequential change in the acoustic image of the bonding area with increasing applied stress. (at 175°C-3.5 hours)

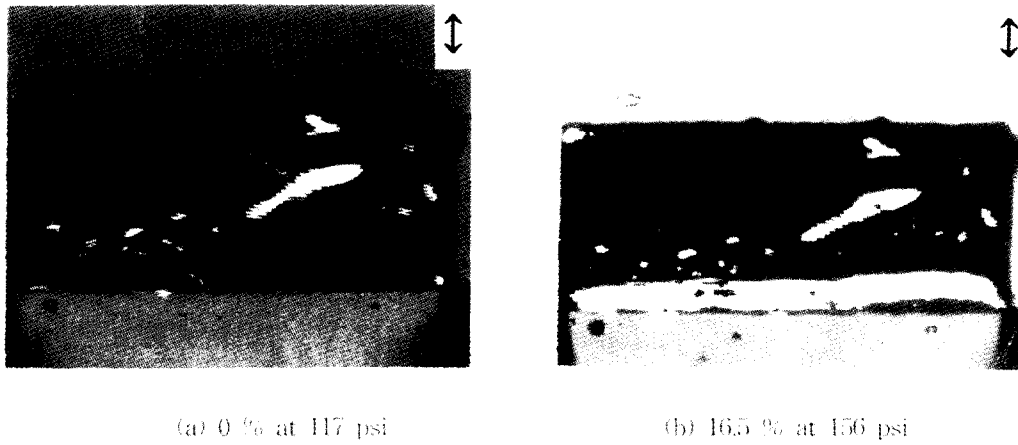


Fig. 9. Sequential change in the acoustic image of the bonding area with increasing applied stress. (at 200°C-3.5 hours)

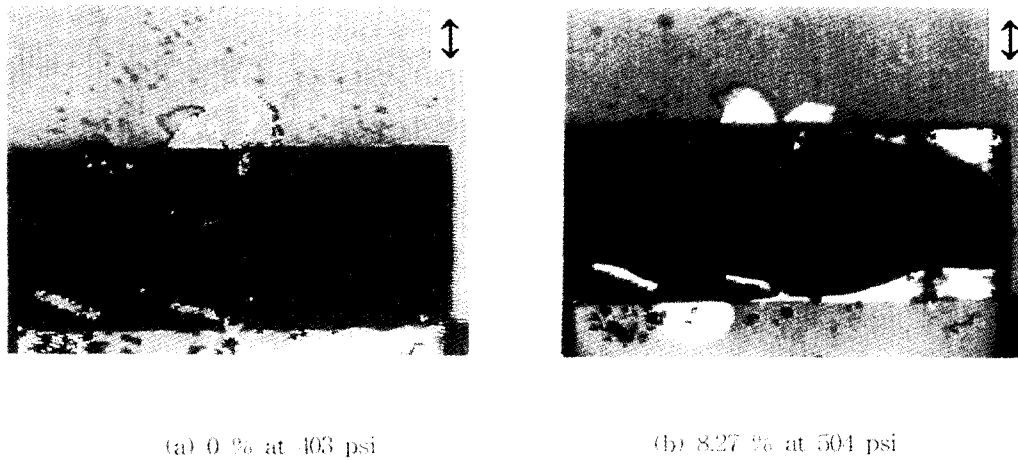


Fig. 10. Sequential change in the acoustic image of the bonding area with increasing applied stress. (at 250°C-3.5 hours)

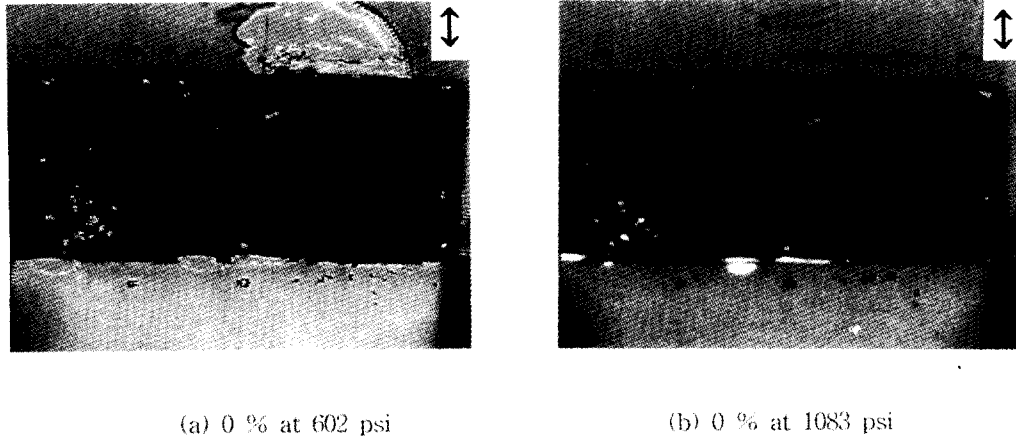


Fig. 11. Sequential change in the acoustic image of the bonding area with increasing applied stress. (at 300°C-3.5 hours)

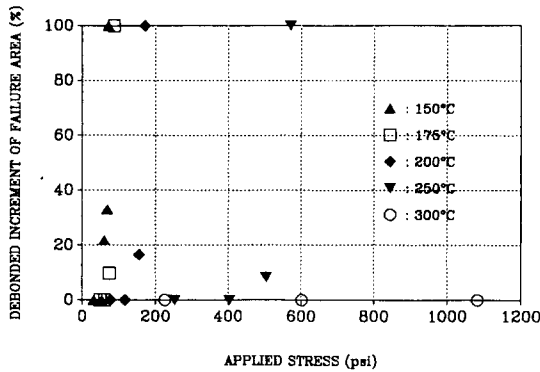


Fig. 12. Effect of applied stress on the debonded increment of the failure area for various bonding temperatures.

합 면으로 전파되는 유사한 패턴을 보여 줌을 알 수 있다. 전단 파괴시험 시 각 접합 온도에서 접합된 시편들의 전단 응력 증가에 따르는 debonded area의 증가 정도를 Fig. 12에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 접합 온도에서 debonding이 시작되는 임계 전단 응력값(threshold value)은 온도에 따라 큰 차이가 있지만, 임계 전단 응력값이 가해지기 전까지는 debonding이 시작되지 않다가, 일단 임계 전단 응력값 이상의 전단 응력이 가해지면 완전한 debonding까지는 매우 빠른 속도로 진행됨을 알 수 있다. 각 접합 온도에서의 임계 전단 응력값을 제시하기에는 불충분한 실험 데이터로 인하여 어려움이 많으나, 대략 각각의 접합 조건에서 개발되어진 self-bond-

ing강도의 80%~90% 정도의 값을 가지는 것으로 판단되었다.

4. 결 론

무정형 PEEK의 self-bonding현상에 필연적으로 수반되어야 하는 계면에서의 젖음성의 정도는 본 실험의 조건 내에서 시간과 압력이 증가함에 따라 다소 증가함을 보여주고 있으나, 접합 온도와는 거의 상관없이 모든 접합 온도에서 97% 이상의 높은 젖음성 값을 보여주었다. 그러므로 접합 온도가 증가함에 따라 self-bonding값이 크게 증가하는 전보에서의 실험 결과와 비교하여 볼 때, 같은 젖음성 값을 보여주는 접합 계면일지라 할지라도 접합 온도가 증가함에 따라 계면을 통하여 확산되는 PEEK분자 체인들의 확산 속도가 더욱 빨라져 결과적으로 self-bonding강도가 증가하는 것으로 해석되었다. 그러므로 접합 계면에서의 젖음성은 self-bonding현상이 일어나기 위하여 반드시 필요하나, self-bonding이 일어나기 위한 충분조건은 아니라고 판단되었다.

참 고 문 헌

1. R. J. Crawford and Y. Tam, J. Matls. Sci., 16, 3275(1981)
2. N. E. Rouse, Machine Design, April, 72 (1985)
3. R. J. Kinloch and C. M. Taig, J. Adhesion, 21, 291 (1987)

4. V. K. Stoke, *Polymer Eng. Sci.*, **28**, 998 (1988)
5. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
6. S. Prager and M. Tirrell, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194 (1981)
7. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Matls. Sci.*, **16**, 204 (1981)
8. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Micromolecules*, **16**, 1115 (1983)
9. H. H. Kausch, "Polymer Fracture", 2nd Ed., Springer-Verlag, (1987)
10. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Polymer Sci. : Polymer Letters Ed.*, **20**, 7 (1982)
11. D. B. Kline and R. P. Wool, *Polymer Eng. and Sci.*, **28**, 52 (1988)
12. Anne C. Roulin-Moloney, "Fractography and Failure Mechanisms of Polymer and Composites", Elsevier Applied Science, London and N. Y., (1989)
13. *Metal Handbook*, Vol. 17, 9th Ed. : Nondestructive Evaluation and Quality Control, (1989)
14. 조범래, J. L. Kardos, *한국재료학회지*, **5** (2), 191(1995)