

CFRP/알루미늄 복합재에서 이온도움반응법을 적용한 CFRP의 표면처리가 T-peel 강도에 미치는 영향에 대한 연구

이경엽[†] · 양준호^{*} · 윤창선^{**} · 최낙삼^{***}
(2001년 9월 24일 접수, 2002년 1월 8일 심사완료)

A Study on the CFRP Treatment by Ion Assisted Reaction Method to Improve T-peel Strength of CFRP/Aluminum Composites

Rhee Kyong Yop, Yang Jun Ho, Yoon Chang Sun and Choi Nak Sam

Key Words: CFRP/Aluminum Composites(CFRP/알루미늄 복합재), Surface Treatment(표면처리), Ion Assisted Reaction Method(이온도움반응법), Contact Angle(접촉각), Surface Energy(표면에너지), T-peel Strength(T-peel 강도)

Abstract

It is well-known that the bond strength between CFRP(Carbon Fiber Reinforced Plastic) and aluminum is significantly affected by the surface treatment of the CFRP and the aluminum. This study investigates the surface treatment of CFRP to improve the T-peel strength of CFRP/aluminum composites. The surface of CFRP([0°]₁₄) was treated by the ion assisted reaction method under oxygen environment. T-peel strength tests were performed based on the procedure of ASTM D1876-95. The T-peel strength of surface-treated CFRP/aluminum composites was compared with that of untreated CFRP/aluminum composites. The results showed that the T-peel strength of surface-treated CFRP/aluminum composites was about 5.5 times higher than that of untreated CFRP/aluminum composites. SEM examination showed that the improvement of T-peel strength was attributed to the uniform spread and fracture of epoxy adhesive.

1. 서론

다양한 복합재료의 개발과 더불어 항공산업에서는 균열이 발생된 항공기의 기체 보수 및 수명 연장을 위해, 복합재 패치를 접착제를 이용 균열 부위에 접합하는 보수기술을 개발해 적용하고 있다.⁽¹⁻³⁾ 복합재 패치를 접착하는 보수방법은 리벳

이용을 이용한 방법과는 달리 전 접촉면에서 중이 재분포되므로 응력집중을 피할 수 있으며 고강도, 고강성의 성질을 최대한 이용할 수 있으므로 알루미늄 패치보다 더 얇은 패치의 부착이 가능하여 패치 접착에 의한 항력감소에 이롭다. 또한 알루미늄 패치의 리벳이음보다 굴곡면이나 자유곡면 등 임의의 형상대로 부착이 가능하며 접착에 의한 완전 밀봉으로 부식의 피해도 최소화 할 수 있으며 보수 시간과 비용에 있어서도 훨씬 경제적이다. 그러나 복합재 패치를 적용한 보수 기술의 문제점 중의 하나는 복합재 패치와 기체 사이의 접착력 약화로 인한 절착분리가 일차적인 원인이 되어 항공기의 내구성을 떨어뜨리는 것이다. 패치와 기체간의 접착력은 이종재료간의 접착으로 패치와 기체의 표면상태, 접착제의 종류, 성형방법 등에 영향을 받는다. 특히 패

[†] 책임저자, 회원, 경희대학교 기계산업시스템공학부
E-mail : rheeky@khu.ac.kr
TEL : (031)201-2565 FAX : (031)202-6693
^{*} (주)썬테크
^{**} 철도차량기술검정단
^{***} 회원, 한양대학교 기계산업공학부

치와 기체간의 전단강도는 패치와 기체의 표면처리 상태에 의해 상당한 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁾

현재 패치와 기체간의 접착력 및 내구성을 증가시키기 위해 적용하고 있는 표면처리는 기체의 경우 증기 탈지(Vapor Degrease), 황산-중크롬산 나트륨 에칭처리(Sulfuric/Sodium Dichromate Acid Etching),⁽⁵⁾ 크롬산 양극산화 피막처리(Chromic Acid Anodizing),⁽⁶⁾ 인산 양극산화 피막처리(Phosphoric Acid Anodizing)^(7,8) 방법 등이 적용되고 있다. 패치에 대한 표면처리는 단순히 MEK(Methyl Ethyl Ketone)을 이용해 표면을 세척한 후 섬유가 손상되지 않을 정도로 블래스팅하는 방법이 적용되고 있다.⁽⁴⁾ 위와 같은 표면처리 방법은 상당히 효과적인 것으로 받아들여져 적용되고 있으나 새로운 표면처리에 대한 연구가 요구되고 있다.

최근에는 CFRP(탄소섬유/에폭시) 프리프레그를 산소환경에서 Ar^+ 이온도움반응법(Ion Assisted Reaction Method)으로 표면처리하여 0° 단일방향 DCB(Double Cantilever Beam) 시편을 제작한 후 열림모드 파괴인성, G_{Ic} 를 표면처리 하지 않은 시편의 G_{Ic} 와 비교하였는 바 표면처리 할 경우 G_{Ic} 값은 24% 이상 증가하며 이는 표면처리가 층과 층간의 접착강도를 증가시키고 또한 탄소섬유와 에폭시 간의 계면력을 증가시키는데 기인하는 것으로 발표된 바 있다.⁽⁹⁾

본 논문은 CFRP/알루미늄 복합재의 T-peel 강도를 증가시키기 위해 CFRP의 표면처리에 관한 연구로, CFRP 표면을 산소환경 하에서 Ar^+ 이온도움반응법으로 표면처리하였다. 이온도움반응법으로 표면처리시 최적의 이온 에너지 양을 결정하기 위해 이온 에너지 양에 따른 접착각 및 표면에너지 값을 결정하였다. 또한 최적의 조건으로 표면처리 된 CFRP를 적용 CFRP/알루미늄복합재를 제작하였으며 이에 대한 T-peel 시험을 수행 T-peel 강도를 측정하였다. 이를 표면처리 하지 않은 CFRP/알루미늄 복합재의 T-peel 강도와 비교 CFRP 복합재의 표면처리에 따른 T-peel 강도의 향상을 정량화 하였다. 또한 주사현미경을 이용해 두 경우에 대한 파단면을 비교함으로써 표면처리에 따른 강도향상 원인을 검토하였다.

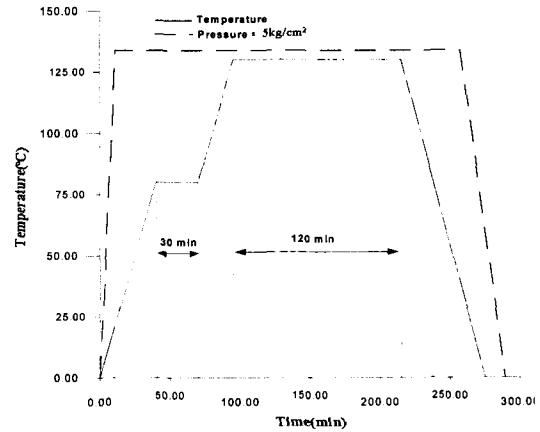


Fig. 1 Illustration of curing process

2. 실험 방법

2.1 탄소섬유/에폭시 복합재 성형

본 연구에서는 (주)SK 케미칼에서 생산하는 탄소섬유/에폭시 프리프레그(USN 150B)를 사용 복합재를 성형하였다. 복합재 성형은 프리프레그를 310×100 mm 크기로 절단한 후 이를 0° 단일방향으로 14 플라이 적층하였다. 성형은 오토클레이브(autoclave) 내에서 (주)SK 케미칼에서 제시하는 성형방법에 따라 열과 압력을 가함으로써 완성하였다. Fig. 1은 복합재 성형에 사용된 성형과정을 나타낸다. 성형이 끝난 복합재 시편의 두께는 약 2 mm이며 표면의 오염물을 제거하기 위해 아세톤에 10 분간 초음파로 표면을 세척하였다. 그 후 에탄올과 삼차 증류수를 사용하여 각각 5 분간 초음파로 표면을 세정한 후 고순도 질소(N_2) 가스를 이용하여 시험편의 표면에 잔류하는 용액을 제거하였다.

2.2 탄소섬유/에폭시 복합재 표면처리

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

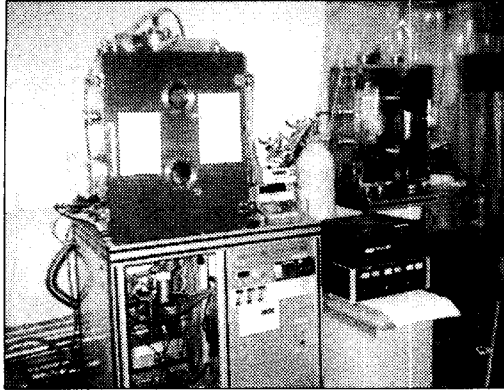


Fig. 2 Photograph of ion-assisted reaction system

제어기(Mass Flow Controller, MFC Sierra Inc., USA)를 이용하여 4 sccm의 산소를 흘러줌으로서 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. Fig. 2는 탄소섬유/에폭시 복합재 표면처리에 사용된 이온도움반응 표면처리 장치를 나타낸다.

2.3 CFRP/알루미늄 복합재 T-peel 시편제작

시편제작을 위해 두께가 2mm인 알루미늄 판(AL5052 H34-2T)을 MEK로 세척한 후 질소가스를 이용하여 표면에 잔류하는 용액을 제거하였다. 그 후 Ar^+ 이온도움반응법으로 표면처리 한 CFRP와 표면처리 하지 않은 CFRP를 알루미늄의 압연방향과 섬유방향이 일치하게 적층한 후 접착제를 이용하여 핫 프레스(hot press) 내에서 5kg/cm²의 일정 압력으로 상온에서 24시간 경화하여 접착시키는 이차경화법을 적용 제작하였다. Fig. 3은 시험에 사용된 T-peel 시편을 나타낸다. 접착제는 열경화성 에폭시 수지인 비스페놀 A 글리시딜 에테르(Diglycidyl Ether of Bisphenol A-DGEBA, YD-115, (주)국도화학)와 경화제로 디아닐렌(Dianiline, D-230, (주)국도화학)을 중량비

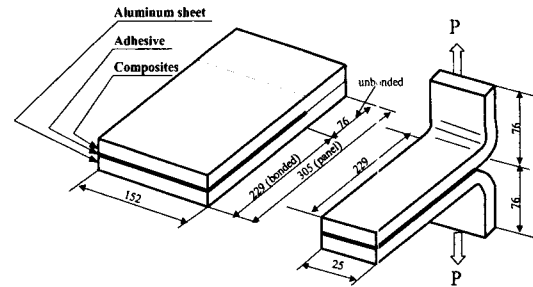


Fig. 3 Schematic diagrams of CFRP/aluminum T-peel test specimen

4:1의 수지 혼합비로 사용하였다. T-peel 시험은 ASTM D1876-95⁽¹⁰⁾에 준하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Ar^+ 이온도움반응법을 이용한 탄소섬유/에폭시 복합재의 표면처리시 최적의 Ar^+ 이온량을 결정하기 위해 접촉각 측정기(contact angle metergoniometer type)를 사용하여 이온량 변화에 따른 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 액체방울이 고체 표면과 더불어 형성하는 각으로서 액체가 고체를 적실 수 있는 정도를 나타내는 젖음성의 척도로 이용된다. 즉 낮은 접촉각은 좋은 젖음성을 나타내는 반면 높은 접촉각은 약한 젖음성을 나타낸다. 접촉각 측정을 위하여 사용한 물은 증류수로서 표면처리 된시험편 위에 0.04 ml의 양으로 세 곳에 떨어뜨린 후 평균값을 측정하였다. Fig. 4는 산소환경 하에서 Ar^+ 이온조사법으로 표면처리 한 탄소섬유/에폭시 복합재 판의 이온량 변화에 따른 접촉각의 변화를 보여준다. 접촉각 측정은 그림에 나타나 있듯이 표면처리를 하지 않은 경우의 접촉각은 약 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. 이온도움반응법을 적용하였을 때 접촉각의 감소는 두 가지 중요한 요소에 기인하는데 하나는 표면처리에 따른 시험편의 표면세척 효과이고 다른 하나는 친수성의 극성 그룹 형성

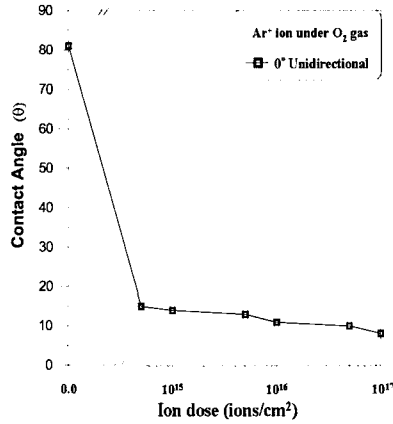


Fig. 4 Change of contact angle as a function of ion dose

이다.⁽¹¹⁾ Fig. 4에서 주목해야 할 사항은 이온 에너지 양이 1×10^{16} ions/cm² 전후로 접촉각이 크게 변화하지 않는다는 것이다.

최적의 Ar⁺ 이온량을 결정하기 위해 이온량 변화에 따른 표면 에너지를 Owens⁽¹²⁾의 식으로부터 결정하였다. Owens의 식을 이용해 표면에너지를 결정하기 위해서는 두 액체에 대한 접촉각 측정이 필요하다. 본 연구에서는 증류수와 포름아마이드(foramide) 용액(Junsei Chemical Co. Ltd)을 사용하여 두 액체에 대한 접촉각을 측정하였다. 증류수와 포름아마이드로 측정된 접촉각 결과로부터 Owens의 식을 이용해 dispersion force, γ_s^d 와 polar force, γ_s^p 를 각각 계산하였으며, 이 값들의 합인 표면 에너지를 구하였다. 표면에너지를 구하기 위한 Owens의 식은 다음과 같다.

$$(1 + \cos \theta) \gamma_{lv} = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (1)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

윗 식에서 θ 는 접촉각을 나타내며 γ_{lv} , γ_l^d , γ_l^p 는 측정하는 액체(증류수, 포름아마이드)의 표면 에너지, dispersion force, polar force를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 증류수의 γ_{lv} , γ_l^d , γ_l^p 는 72.2 ergs/cm², 21.8 ergs/cm², 51.0 ergs/cm²이며 포름아마이드의 γ_{lv} , γ_l^d , γ_l^p 는 58.3 ergs/cm², 39.5 ergs/cm², 18.7 ergs/cm²이다.⁽¹³⁾

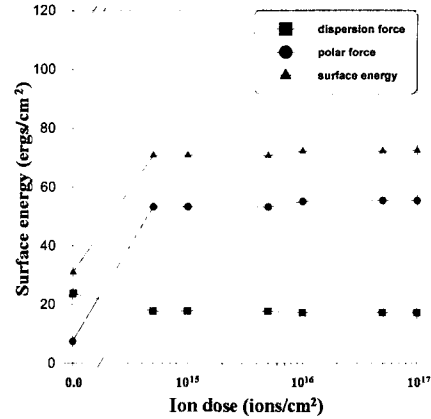


Fig. 5 Change of contact angle as a function of ion dose

Fig. 5는 식 (1)과 (2)로부터 결정한 이온량 변화에 따른 표면에너지의 변화를 보여준다. 표면에너지 값은 그림에 나타나 있듯이 이온조사 표면처리 안한 경우 31 ergs/cm²에서 이온 조사량에 따라 최대 72.4 ergs/cm²까지 증가됨을 알 수 있다. 또한 이온 조사량이 증가하더라도 dispersion force는 일정한 값을 유지하고 polar force는 표면에너지와 유사한 증가 유형을 보임을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 polar force가 표면에너지에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 따라서 이온양 변화에 따른 접촉각과 표면에너지 변화를 고려할 때 산소환경에서 Ar⁺ 이온도움반응법을 적용 탄소섬유/에폭시 복합재를 표면처리시 최적의 이온 조사량은 1×10^{15} ions/cm²과 1×10^{16} ions/cm² 사이인 것으로 판단된다.

Ar⁺ 이온도움반응법을 적용한 탄소섬유/에폭시 복합재의 표면처리가 CFRP/알루미늄 복합재의 펠(peel) 강도에 미치는 영향을 T-peel 시험을 통해 정량화 하였다. Fig. 6은 T-peel 시험시 두 경우의 시편에 대한 전형적인 하중-변위 선도를 나타낸다. 그림에 나타나 있듯이 표면처리 한 경우가 표면처리 안 한 경우보다 T-peel 강도(최대 하중 값)가 상당히 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 두 경우 시편에 대해 각각 네 번의 실험을 통해 평균을 구한 T-peel 강도를 비교한 그림으로, 표면처리 한 시편의 평균 펠 강도는 표면처리 하지 않은 시편의 평균 펠 강도보다 약 5.5배 이상 증가된 것을 알 수 있다.

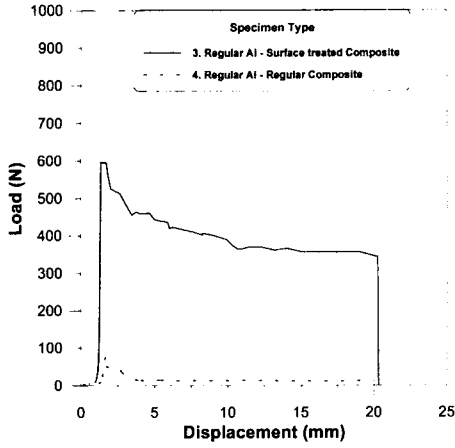


Fig. 6 Load-displacement curves of T-peel test for surface-treated CFRP/aluminum and regular CFRP/aluminum specimens

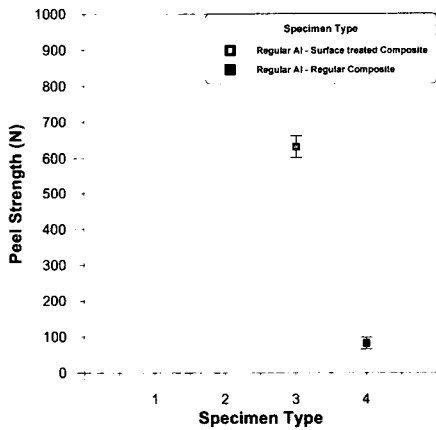


Fig. 7 Comparison of T-peel strength for surface-treated CFRP/aluminum and regular CFRP/aluminum specimens

표면처리에 따른 강도 증가 원인을 이해하기 위해 주사현미경을 이용하여 복합재 시편에 대한 파면을 검사하였다. Fig. 8은 표면처리 하지 않은 복합재 시편의 파면사진이고 Fig. 9는 표면처리 한 복합재 시편의 파면사진이다. Fig. 8에 나타나 있듯이 표면처리 하지 않은 경우에는 접착제(에폭시)의 확산이 원만하지 않아 미세기공이 표면에 존재하였음을 알 수 있다. 이는 하중 작용시 균열로 이어지면서 낮은 하중에서 파단이 일어남

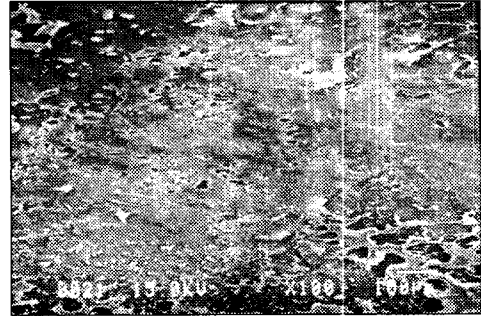


Fig. 8 Fracture surface of CFRP for the case of regular CFRP/aluminum

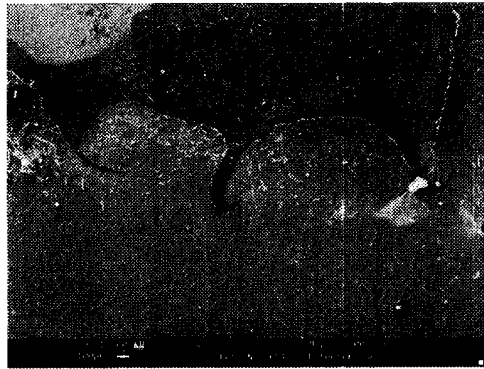


Fig. 9 Fracture surface of CFRP for the case of surface-treated CFRP/aluminum

을 야기한다. 그러나 Fig. 9에 나타나 있듯이 표면처리 한 경우에는 높은 표면에너지로 인해 접착제의 확산이 일정하게 표면에서 발생했음을 알 수 있다. 또한 파단시 접착제의 일부분이 파괴되었음을 알 수 있다. 따라서 표면처리 한 경우가 표면처리 하지 않은 경우에 비해 상당히 큰 하중에서 파괴가 발생하게 됨을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Ar⁺ 이온도움반응법으로 CFRP 표면처리시 최적의 이온 에너지 양을 결정하였다. 또한 CFRP 표면처리가 CFRP/알루미늄 복합재의 T-peel 강도에 미치는 영향을 정량화 하였다. 다음은 본 연구를 통해 얻어진 결론이다.

(1) Ar^+ 이온조사에 의해 표면처리시 최적의 이온양은 1×10^{15} ions/cm²과 1×10^{16} ions/cm² 사이인 것으로 판단되며 이때 접촉각은 81°에서 8°까지 현저하게 줄었으며 표면에너지는 1.3배 이상 증가하였다. 이는 이온도움반응법을 적용한 표면처리가 표면을 일차적으로 세척해 주고 친수성 기능그룹이 표면에 형성되는데 기인하는 것으로 사료된다.

(2) 표면처리 한 경우의 T-peel 강도는 표면처리 하지 않은 경우에 비해 약 5.5배 증가하였으며 이는 높은 표면에너지로 인해 에폭시 접착제가 접착계면에서 일정한 확산을 하였는데 기인하는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구과제(과제번호:2000-1-30400-004-3)에 의하여 연구되었으며 이에 사의를 표합니다.

참고문헌

- (1) Denney, J. J. and Mall, S., 1997, "Characterization of Disbond Effects on Fatigue Crack Growth Behavior in Aluminum Plate with Bonded Composite Patch," *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 57, pp. 507~525.
- (2) Chester, R. J., Walker, K. F. and Chalkley, P. D., 1999, "Adhesively Bonded Repairs to Primary Aircraft Structure," *International J. of Adhesion and Adhesives*, Vol. 19, pp. 1~8.
- (3) Baker, A. A., 1999, "Bonded Composite Repair of Fatigue-Cracked Primary Aircraft Structure," *Composite Structures*, Vol. 47, pp. 431~443.
- (4) Baker, A. A. and Jones A. A., Editors, *Bonded Repair of Aircraft Structures*, Martinus Nijhoff Publishers, 1988.
- (5) Pocius, A. V., 1982, "Electrode Kinetics of Aluminum Alloy in the Sulfuric-chromic Acid Etch Bath-Relationship to Surface properties and Durability," *2nd Int. SAMPE Meeting*, Italy.
- (6) Bijlmer, P. F. A., 1985, *Chromic Acid Anodize Process Used in Europe, Adhesive Bonding of Aluminum Alloys*, Marcel Dekker, New York.
- (7) Marceau, J. A., 1985, *Phosphoric Acid Anodize, Adhesive Bonding of Aluminum Alloys*, Marcel Dekker, New York.
- (8) Venables, J. D., 1984, *Adhesive and Durability of Metal/Polymer Bonds, Adhesive Joints, Formation, Characteristics and Testing*, Plenum Press, New York.
- (9) 이경엽, 지창현, 양준호, 2000, "섬유강화 적층복합재의 열림모드 파괴특성 향상을 위해 Ar^+ 이온도움 반응법을 적용한 프리프레그의 표면처리 연구," 대한기계학회 논문집 A권, 제24권, 11호, pp. 2771~2776.
- (10) ASTM D1876-95, "Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesive(T-Peel Test)," *ASTM Standards*, Vol. 15.06, pp. 107~109.
- (11) Choi, W. K. Koh, S. K. and Jung, H. J., 1996, "Surface Chemical Reaction between Poly-carbonate and Kilo-Electron-Volt Energy Ar^+ Ion in Oxygen Environment," *J. of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 14, pp. 2366~2371.
- (12) Owens, D. K. and Wendt, R. C., 1969, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymer," *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 13, pp. 1741~1747.
- (13) D.H. Kaelble and K.C. Vy, 1970, "A Reinterpretation of Organic Liquid-Polytetrafluoroethylene Surface Interactions," *J. of Adhesion*, Vol. 2, pp. 50~60.