

論文

고온, 고습에 노출된 접착제 및 접착 조인트의 기계적 특성

권재욱* · 조덕현* · 이대길* · 이윤목** · 이재원**

Hygrothermal Characteristics of Adhesives and Adhesively Bonded Tubular Single Lap Joints

Jae-Wook Kwon*, Durk-Hyun Cho*, Dai-Gil Lee*, Yoon-Mog Lee** and Jae-Won Lee**

ABSTRACT

The mechanical properties of adhesively bonded joint may degrade when the joint is exposed to high temperature or high humidity environments because of the property degradation of adhesive. In this paper, the strength and modulus of the adhesives under hygrothermal environments were investigated with respect to absorbed moisture content and temperature. In addition, the strength of the adhesively bonded tubular lap joints was investigated with respect to absorbed moisture content. From the investigation, it was found that the strength of joints were decreased in accordance with the absorbed moisture content and the steel adherends exposed to humid environments for a long time rusted. Also chemical surface treatments of adherend for the improvement of strength retention of the joint under hygrothermal environments were investigated.

초 록

접착 조인트가 고온, 고습 조건에 노출되었을 때 접착제가 온도와 습도에 따라 그 성질이 변화하기 때문에 조인트의 기계적 물성이 많은 영향을 받는다. 본 논문에서는 조인트의 접합 강도 변화를 예측하기 위해 고온, 고습 조건하에서 접착제와 접착 조인트의 물성을 비교하였다. 이를 위해 고온, 고습 조건하에서 접착제의 수분 확산 계수, 최대 비수분농도 및 수분 팽창 계수를 구하였고, 노출 시간에 따른 접착 조인트 강도의 변화를 측정하였다. 조인트에 흡수된 수분의 양은 조인트의 강도 저하와 비례하였다.

1. 서 론

여러개의 부품으로 이루어진 구조물에서 조인트의 설계는 중요한 연구 분야가 되어 왔다. 이는 구조물의 효율이 일반적으로 구조물 자체보다는 부품간의 접합부에 의해서 결정되기 때문이다[1, 2]. 구조물을 설계

할 때 하중을 받아 취약부가 되거나 무게 증가의 원인이 되는 조인트를 사용하지 않는 것이 구조의 효율성을 높이는 좋은 설계 방법이다. 하지만, 현실적으로는 커다란 구조물의 경우 제작 공정에 따라 결정되는 가공품의 크기, 제품상태의 검사, 수리, 운반, 또는 조립 등에 따른 제한 요인들에 의해 구조물에 하중의 전달

*한국과학기술원 기계공학과

**삼성중공업 중앙연구소

을 위한 조인트가 필요하다.

이러한 조인트에는 기계적 조인트와 접착 조인트의 2가지 종류가 있다. 기계적 조인트는 볼트나 리벳 등을 이용하여 피접착체를 체결하고, 접착 조인트는 접합하고자 하는 피접착체 사이를 접착제로 접착하여 체결한다. 접착제를 이용한 접착 조인트가 가지는 장점은 기계적 접합보다 넓은 영역에 하중을 분산시켜 주고, 구조물에 리벳이나 볼트의 사용을 위한 구멍을 낼 필요가 없다. 특히 피접착체가 복합재료일 경우 섬유가 끊어짐으로써 생기는 응력 집중 현상을 줄일 수 있으므로 리벳 이음에 비해 전단 강도를 3배 이상 높일 수 있다. 또한 구조에 무게를 거의 더하지 않아서 무게 절감 효과를 가져올 수 있으며, 우수한 피로 특성을 가지고 있다. 이러한 장점들에 반해 접착 조인트는 수리 시에 분해하기가 어렵고 접합되는 물질의 기하학적 형상, 표면처리 상태에 의해 접합 강도가 영향을 받는다. 또한 사용 온도 및 습도에 의해 많은 영향을 받는 단점을 가지고 있다[2-6]. 이는 기계 요소의 접합에 사용되는 에폭시 접착제가 일반적으로 온도와 습도에 따라 그 성질이 변화하기 때문이다.

접착제에 흡수된 수분은 접착제의 부피를 팽창시키고 유리전이온도 (glass transition temperature)를 저하시킨다. 또한 높은 온도는 열팽창과 물성 저하의 원인이 되며, 접착제의 부피 팽창은 접착 조인트에 응력을 유발시킨다. 따라서 고온, 고습에 노출된 접착 조인트는 외부에서 하중이 걸리지 않은 상태에서도 높은 잔류 응력을 받을 수 있고 낮은 접합 강도를 지니게 되어 내구성이 감소하게 된다.

실제적인 구조물에 사용되는 조인트의 경우 온도와 습도의 변화가 심한 환경에 오랜 시간 동안 노출될 수 있다. 이는 조인트의 내구성을 저하시키고 예상보다 낮은 하중에서 구조물이 파괴되는 원인이 된다.

하중 전달을 목적으로 하는 접착 조인트의 고온, 고습 특성과 응력 해석에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. Hipol[7]은 비틀림 하중을 받는 강철과 복합재료로 구성된 튜브형 접착 조인트에 대한 해석을 하였다. 유한요소해석에서 접착층 끝부분의 경계층 효과와 관련된 응력 집중 현상을 적용하였다. 조인트의 형상과 재료의 기계적 성질이 최대 응력과 경계층에서 응력의 변화에 미치는 영향을 조인트 설계의 기준으로 제시하였다. Graves와 Adams[8]은 유한요소법을 이용하여, 비틀림과 고온, 고습 (hygrothermal) 조건하에서 직교 이방성 (orthotropic) 복합재료를 피접착체로 가지는

튜브형 단면 겹치기 접착 조인트에 작용하는 응력을 계산하였고, 복합재료 피접착체에 대한 플라이-플라이 물성과 적층판의 평균적 물성을 이용한 응력 해석을 통해서 피접착체에 작용하는 응력에 대한 해석을 수행하였다. Raveh등[9]은 알루미늄 판을 피접착체로 가지는 조인트의 표면 처리 방법을 바뀌가며 제작하여 상온 대기 상태에서 여러 기간 동안 경과시킨 뒤 경과 시간에 따른 조인트의 파괴 형태를 비교하였다. Adams등[10]은 복합재료와 알루미늄을 피접착체로 가지는 접착 조인트의 온도 변화에 따른 접합 강도 변화를 실험 및 해석으로 구하였다. 지금까지 고온, 고습 조건하에 있는 접착 조인트에 대한 많은 연구가 수행되었으나, 아직 조인트 접합 강도의 변화를 정확히 예측하지 못하고 있다.

본 연구의 목적은 환경 조건에 따른 접착 조인트의 접합 강도 변화를 예측하는 것이다. 고온, 고습 조건은 접착제의 물성을 저하시키기 때문에 접착 조인트가 고온, 고습 조건에 노출되지 않는 것이 바람직하나 실제로 조인트는 이러한 조건에서 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 원판 형태의 시편을 사용하여 고온, 고습 조건하에서 접착제의 수분 확산 계수와 최대 비수분농도를 구하였고, 비수분농도에 따른 수분 팽창 계수 (moisture swelling coefficient)를 구하였다. 또한 고온 고습 조건에 노출시킨 튜브형 단면 겹치기 접착 조인트 시편의 접합 강도 변화를 관찰하기 위해 인장 및 비틀림 시험을 수행하였다. 접착 조인트 시편을 고온, 고습 조건에 일정 시간 노출시켰을 때, 위에서 구한 수분 확산 계수와 최대 비수분농도를 이용하여 시편의 접착제 각 부분 비수분농도를 구하였다. 그리고 고온, 고습 조건에 노출된 시간에 따른 에폭시 접착제의 인장 강성과 인장 강도 변화를 실험하여 조인트 접합 강도와 비교하였다. 또한 여러 가지 다른 화학적 표면 처리 방법을 사용한 접착 조인트 시편을 제작하여 고온, 고습 조건에 대한 영향을 비교하였다.

2. 접착제 흡습열 특성 측정

2.1 수분 흡수를 실험 장치 및 방법

접착 조인트의 고온, 고습 특성을 정확하게 파악하려면 먼저 접착제에 흡수되는 수분의 양을 정확하게 알아야 한다. 접착 조인트에 쓰이는 접착제는 HYSOL EA 9460과 고무 성분이 첨가되어 인성이 강화된

IPCO 9923, 두 가지 종류의 에폭시 시편을 제작하여 시간에 따른 비수분농도를 측정하였다. 두가지 접착제 모두 수지와 경화제의 비율을 1:1로 섞어 사용한다. 측정을 위하여 ASTM D 570-81에 의한 원판 ($\phi 50.8$, $t=3.0\text{mm}$) 형태의 에폭시 수분 흡수를 측정 시편을 제작하였다[11]. 측정 시편은 접착 조인트 시편과 같이 80℃의 온도와 0.6 MPa의 압력 조건으로 3시간 동안 오토클레이브에서 경화시켰다.

실험 환경에 노출된 시편은 시간이 지남에 따라 수분을 흡수하게 되고, 질량이 변화한다. 여기서 질량의 변화는 시편에 흡수된 수분의 질량이라고 생각한다. 시편 주위의 온도와 습도가 일정하면, 한 방향 (x)에 대한 접착제 내의 수분 확산은 시간에 대한 함수가 되고 (1)식과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 t는 시간, C는 비수분농도 (specific moisture concentration), D_x 는 수분 확산 계수 (diffusivity)이다. C의 물리적 의미는 다음과 같다.

$$C = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\text{에폭시 미소체적 내 수분의 질량}}{\text{에폭시 미소체적 내 수분을 제외한 질량}} \dots\dots(2)$$

(1) 식의 경계조건은 다음과 같이 표시된다.

$$\begin{aligned} t \leq 0 \text{ 이고 } 0 < x < h \text{ 일 때, } C &= C_0 \\ t \geq 0 \text{ 이고 } x=0, h \text{ 일 때, } C &= C_\infty \end{aligned} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 h는 수분이 침투하는 방향의 시편 길이, C_0 는 에폭시의 초기 비수분농도 (initial specific moisture concentration), C_∞ 는 최대 비수분농도 (maximum specific moisture concentration)이다. 시편의 초기 질량에 대한 시편이 흡수한 수분의 질량은 C의 시편 내 평균값 \bar{C} 가 된다. 따라서 수분 흡수를 실험을 통해서 시편의 평균 비수분농도 \bar{C} 를 직접 구한다. (1) 식의 해를 \bar{C} 에 관해 쓰면 (4)식과 같이 표현된다[6].

$$\frac{\bar{C}-C_0}{C_\infty-C_0} = 1 - \frac{8}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left[-\frac{(2j+1)^2 \pi^2 D_x t}{h^2}\right] \dots\dots(4)$$

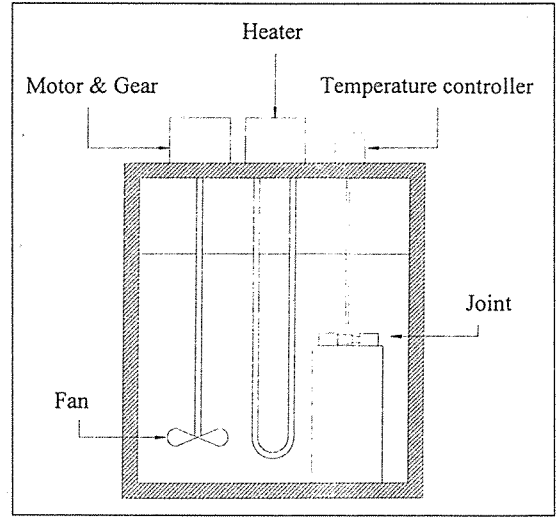


Fig. 1 Water chamber for moisture absorption of the adhesively bonded joints

2가지 이상의 시간 t에 따른 시편의 비수분농도 \bar{C} 를 알면 식 (4)로 부터 접착제의 수분 확산 계수 D_x 와 시편의 최대 비수분농도 C_∞ 를 구할 수 있다 [6]. 본 연구에서는 시편의 비수분농도를 측정하기 전에 시편을 완전히 건조시켜 C_0 를 0으로 만들었다.

시편의 비수분농도를 측정할 때, 시편 주위의 온도와 습도를 일정하게 유지시켜 주고 시간에 따른 시편의 질량 변화를 측정하였다. 수분 흡수를 측정 시편의 질량은 6~8g정도였고, 질량 측정에 사용한 저울의 측정 오차는 0.1mg였다. 상온의 대기 상태에서 시편의 비수분농도를 측정하려면 많은 시간이 필요하기 때문에 고온의 물 속에 시편을 넣어 비수분농도를 측정하는 가속 시험 (accelerated test)을 수행하였다[11]. Fig. 1은 시편을 물 속에 넣어두기 위해 만든 수조의 개략도이다. 히터와 온도 조절장치를 사용하여 수온을 원하는 온도로 유지할 수 있게 하였다. 또, 모터로 팬을 회전시켜 수조의 물을 대류시키고 수온을 균일하게 하였다. 시편을 상온 (25℃) 및 가속 시험을 위한 고온 (50, 80℃)의 물 속에 각각 넣어두고, 질량 변화를 측정하였다.

2.2 IPCO 9923 수분 흡수를 측정

Fig. 2은 IPCO 9923 시편의 초기 질량에 대한 질량 변화를 물 속에 넣어둔 시간에 대해 나타낸 그래프이다. 수온이 높을수록 시편의 비수분농도가 더 빨리 증가하는 것을 알 수 있다. Table 1은 Fig.2로 부터 구한

Table 1. Diffusivity and maximum specific moisture concentration of IPCO 9923 versus water temperature

	25℃	50℃	80℃
Diffusivity [mm^2/sec]	2.01×10^{-7}	1.13×10^{-6}	8.40×10^{-6}
Maximum specific moisture concentration [%]	10.3	9.9	9.6

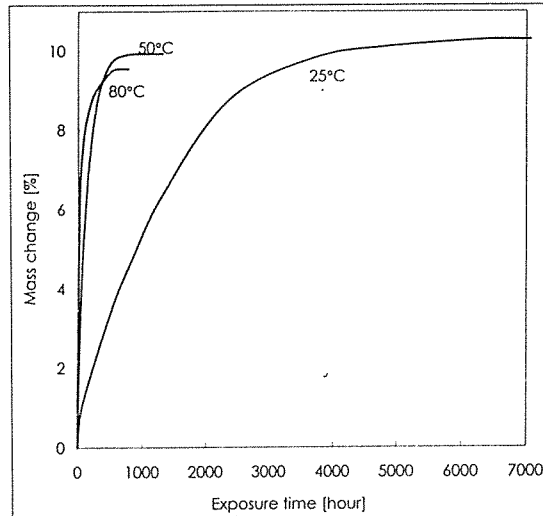


Fig. 2 Mass change versus exposure time in the water chamber (IPCO 9923)

수분 확산 계수 D_x 와 시편의 최대 비수분농도 C_∞ 를 나타낸다.

수분 확산 계수 D_x 는 온도에 관해 심하게 변화하는 값으로 일반적으로 (5)식과 같이 표시될 수 있다 [6].

$$D_x = D_0 \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right] \dots\dots\dots (5)$$

여기서 E_d 는 활성화 에너지 (activation energy), T 는 절대 온도이고, R 은 기체상수로 $1.987 \text{ cal}/(\text{mole (K)})$ 의 값을 갖는다. D_0 와 E_d 는 재료에 따라 결정되는 상수이다. 2가지 이상의 온도에 따른 D_x 를 구하면 (5)식을 곡선 보간하여 D_0 와 E_d 를 결정할 수 있다. 결정된 D_0 와 E_d 를 Table 2에 나타내었다. 결정된 값을 바탕으로 임의 온도의 D_x 를 구할 수 있다. Fig. 3는 각 온도에서 실험으로 구해진 D_x 와 곡선 보간된 값을 나타낸다.

Fig. 3의 결과에서 D_x 는 (5)식을 만족하며, 수온이

Table 2. Values of D_0 and E_d/R of IPCO 9923 immersed in water

D_0 [mm^2/sec]	4950
E_d/R [K]	7147

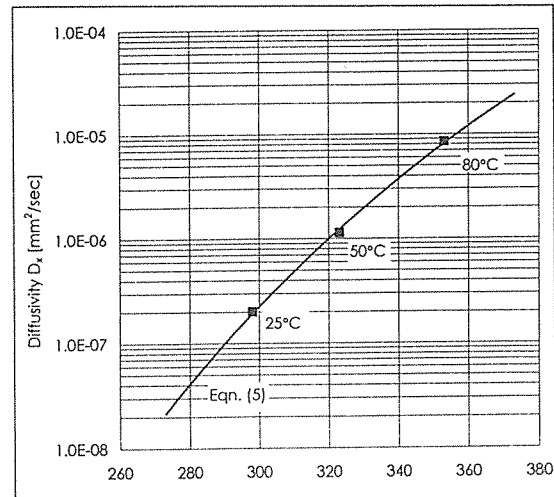


Fig. 3 Diffusivity of IPCO 9923 versus water temperature

상승하면 크게 올라가는 값으로 온도에 상당히 민감하게 변화하였다. 그러나 C_∞ 는 수온이 50℃에서 80℃로 상승하면 9.9%에서 9.6%로 감소하므로, 온도와는 크게 관계없는 값이라는 것을 알 수 있다.

2.3 HYSOL EA 9460 수분 흡수를 측정

Fig. 4은 HYSOL EA 9460 시편의 초기 질량에 대한 질량 변화를 물 속에 넣어둔 시간에 대해 나타낸 그래프이다. 시편의 질량이 0.4%까지 증가한 뒤 -3.0%까지 감소하는 것으로 나타났다. 시편의 질량은 온도가 높을수록 더 빨리 증가한 후 더 빨리 감소하였다.

시편의 질량이 증가하는 원인은 시편이 수분을 흡수하기 때문이고 질량이 감소하는 원인은 시편의 일부 물질이 물에 용해되기 때문이다. 수분의 흡수는 빠른 속도로 진행되나 많은 양의 수분을 흡수하지 못하며, 반면 일부 물질이 느린 속도로 오랫동안 용해된다. 수분의 흡수와 일부 물질의 용해될 때, 각각의 속도와 양의 차이로 인해 시편의 질량이 증가하다가 다시 감소한다.

HYSOL EA 9460시편의 질량 감소 원인은 에폭시 중에서 경화제 내의 일부 물질이 물에 용해되는 것으로 추정되었다. 일반적으로 HYSOL EA 9460은 에폭

시 수지 (resin)와 경화제 (hardener)를 1:1비율로 섞어 사용한다. 경화제 내의 일부 물질이 물에 용해되는 것을 확인하기 위하여 에폭시 수지와 경화제의 비율을 9:11에서 15:5까지 변화시켜 가며 80℃ 물 속에 넣어 둔 시편의 질량 변화를 측정하였다. 측정된 결과 Fig. 5와 같이 경화제의 비율이 낮아질수록 질량 증가폭이 늘어났고, 감소 추세는 둔화되었다.

물속에 용해된 성분을 조사하기 위하여 IR 분석과 NMR 시험을 수행하였다. IR 분석 결과 NH_2 , CH_2 와 벤젠 고리가 발견되었다. 보다 정확한 조사를 위한 NMR 분석 결과, 벤젠 고리 한쪽에 CH_2NH_2 가 연결되어 있는 것으로 추정되었다. 이는 아민 계열의 에폭시 경화제들과 유사한 분자 구조이다. IR 분석과 NMR 분석 결과, 에폭시 수지의 결합을 이루는 산소 원자가 포함된 성분은 발견되지 않았다. 이로써 용해 성분이 에폭시 수지가 아닌 경화제의 일부인 것으로 추정한 전절의 내용을 증명하였다. 에폭시를 경화 반응시킬 때 미처 반응에 참가하지 못한 일부 경화제가 고온, 고습 환경에서 물 속에 용해되는 것으로 추정되었다.

이처럼 재료의 일부 물질이 물에 용해될 경우 순수한 비수분농도를 측정하기 어렵다. 따라서 시편의 순수한 비수분농도를 측정하기 위해서 일정 시간 수분을 흡수시킨 시편을 건조기에 넣고 시편 내의 수분을 완전히 제거한 뒤 질량을 측정하였다 [11]. 본 실험에서는 시편을 수조에 넣기 전에 질량 (m_0)을 측정하고 시

편의 질량 변화가 없을 때까지 수분을 흡수시킨 뒤 질량 (m_1)을 측정하였다. 다음에 시편을 80℃, 습도 0% 조건에서 질량 변화가 없을 때까지 완전히 건조시키고 난 뒤 질량 (m_2)을 측정하였다. 시편의 3가지 질량을 비교하면 시편이 흡수한 수분의 질량을 구할 수 있다. 이러한 과정을 거쳐서 80℃ 의 물 속에 있던 시편이 흡수한 수분의 질량이 시편 초기 질량의 2.7%로 나타났다. 즉 HYSOL EA 9460의 최대 비수분농도는 2.7%이다.

2.4 수분 팽창 계수 측정 시험

에폭시 접착제에 수분이 흡수되었을 때 에폭시의 부피가 팽창하게 된다. 이는 접착 조인트에 압축 응력을 유발시켜 접합 강도를 저하시키기 때문에 고온, 고습 조건에 노출된 접착 조인트의 접합 강도를 정확히 예측하기 위해서는 접착제에 흡수된 비수분농도 C에 따른 에폭시의 팽창 변형률 ϵ_w 즉 수분 팽창 계수를 구해야 한다. 수분 팽창 계수 β 는 (6)식과 같이 정의된다.

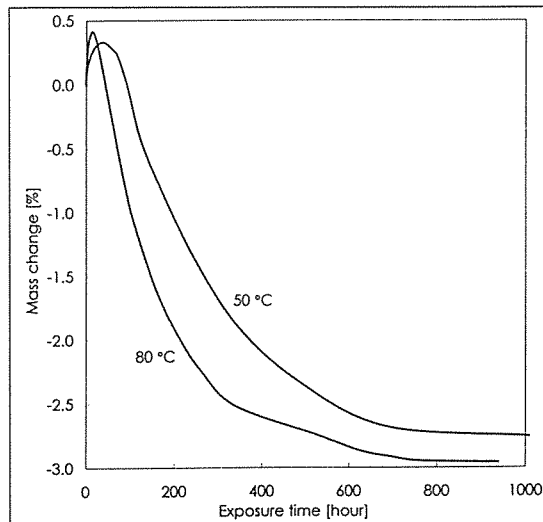


Fig. 4 Mass change versus exposure time in the water chamber (HYSOL EA 9460)

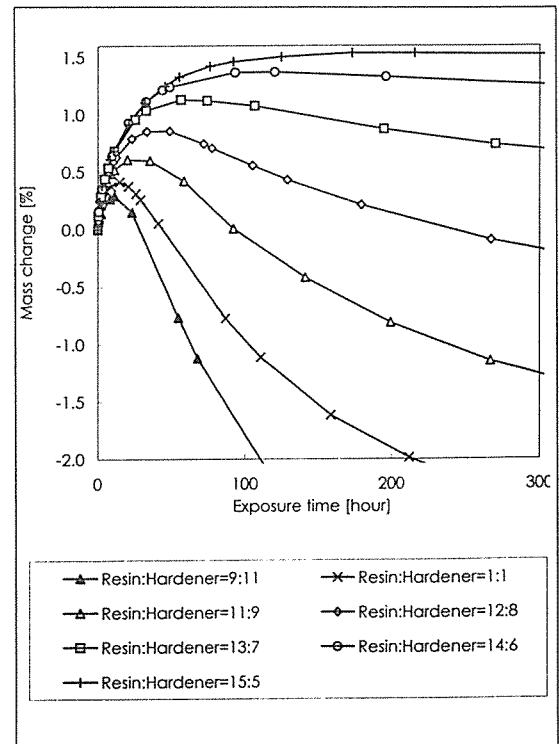


Fig. 5 Mass change in water chamber at 80 °C versus exposure time and ratio of resin to hardener (HYSOL EA 9460)

$$\beta = \frac{\text{수분 흡수에 따른 에폭시 팽창 변형율}(\varepsilon_w)}{\text{에폭시의 비수분농도}(C)} \dots\dots\dots(6)$$

수분 팽창 계수 측정은 수분 흡수를 측정과 병행하였다. 원판 형태의 수분 흡수를 측정 시편을 사용하여 시간에 따른 수분 흡수량 변화를 측정하기 전에 Fig. 6의 (a)와 같이 저울에 작은 수조를 놓고 질량 m_1 을 측정 한 뒤 Fig. 6의 (b)와 같이 시편을 실로 매달아 물 속에 잠기도록 넣은 후 질량 m_2 을 측정한다.

여기서 $m_2 - m_1$ 은 시편의 부피에 해당하는 물의 질량이 되며, 이 값을 물의 밀도 ρ_w 로 나누면 시편의 부피를 얻을 수 있다. 수분 흡수를 측정 도중 수분 팽창 계수 측정 시험을 수행하여 시편의 비수분농도에 따른 시편의 부피 변화를 측정하였다. 에폭시와 같은 등방성 물질의 경우 시편의 부피 변화는 (7)식과 같이 표현된다.

$$\frac{V}{V_i} = 1 + 3\varepsilon_w + 3\varepsilon_w^i + \varepsilon_w^i \dots\dots\dots(7)$$

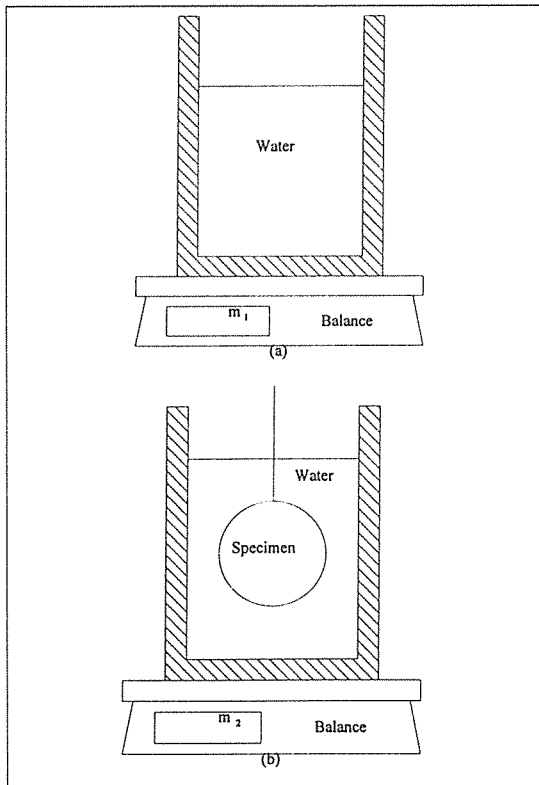


Fig. 6 Apparatus for measuring volume of specimen

여기서 V_i 는 물 속에 넣기 전 시편의 초기 부피이고, V 는 수분을 흡수한 시편의 부피이다. V 와 V_i 를 측정하면 (7)식을 이용하여 에폭시 수분 흡수에 의한 팽창 변형율을 구할 수 있다. (6)식에 ε_w 과 C 의 값을 대입하여 수분 팽창 계수 β 를 구한다. β 가 구해지면 (8)식과 같이 고온, 고습 조건에 의한 접착제의 변형율을 구할 수 있다.

$$\varepsilon = \frac{1}{E} \cdot \sigma + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot C \dots\dots\dots(8)$$

Fig. 7은 비수분농도 C 에 대한 수분 팽창 계수 β 의 변화를 나타낸 그림이다. 비수분농도가 0.35%일 때 수분 팽창 계수는 0.310이고 비수분농도가 8.00%일 때 수분 팽창 계수는 0.325이므로 수분 팽창 계수 β 는 비수분농도 C 가 증가함에 따라 수분 팽창 계수 β 가 약간 증가하였으나, 거의 일정하다고 판단된다.

2.5 흡습열에 의한 접착제의 강성 및 강도 변화

에폭시 접착제가 흡습열에 노출되었을 경우 접착제의 강성 및 강도가 저하된다. 이는 접착 조인트의 접합 강도를 저하시키기 때문에 흡습열에 노출된 접착 조인트의 접합 강도 변화를 예측하기 위해서는 접착제에 흡수된 비수분농도 C 에 따른 접착제의 강성 및 강도 변화를 측정하여야 한다.

흡습열에 의한 접착제의 강성 및 강도 변화를 측정

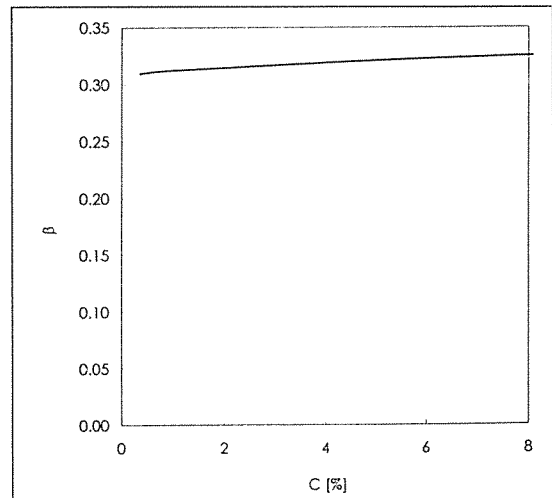


Fig. 7 Moisture swelling coefficient (b) versus specific moisture concentration (C) (IPCO 9923)

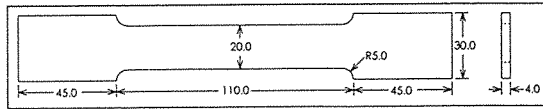


Fig. 8 Configuration of the tensile test specimen

하기 위하여 Fig. 8과 같은 에폭시 인장 시편을 사용하였다. 상온(25℃)에서 인장 시험을 수행하고, C/C_{∞} 가 변하도록 고온(80℃)의 물 속에 넣어둔 시편을 인장 시험하여 결과를 비교한다.

Fig. 9는 흡습열에 노출된 IPCO 9923 에폭시의 인장 강성 및 강도의 변화를 평균 비수분농도 C 에 대하여 나타낸 그림이다. 에폭시의 인장 강성 및 강도는 비수분농도에 대해 지수적으로 감소하였다. C/C_{∞} 가 10%인 시편은 흡습열 조건에 노출되지 않은 시편에 비해 강성이 40%, 강도가 50% 저하되었고, C/C_{∞} 가 30%인 시편은 노출되지 않은 시편에 비해 강성과 강도가 각각 75% 저하되었다.

3. 조인트 강도 실험

접착 조인트가 고온, 고습 상태에 노출될 경우 조인트의 접합 강도가 변화하게 된다. 본 장에서는 고온, 고습 상태가 조인트 접합 강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 접착제에 의해 접착된 강철-강철 피접착체를 갖는 튜브형 단면 접착기 조인트 시편의 접착 강도를 측정하였다. 시험 방법으로 조인트 인장 시험과 비

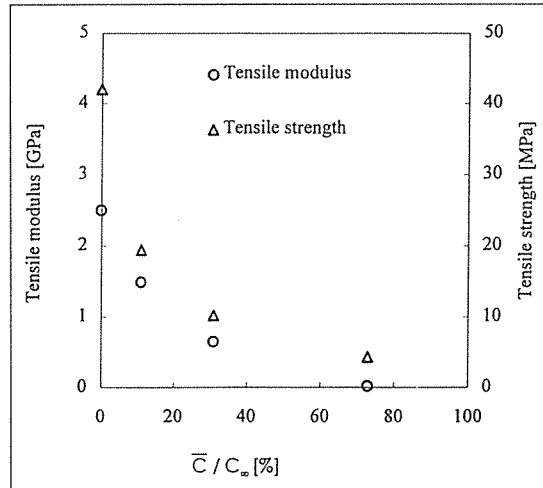


Fig. 9 Tensile modulus and tensile strength of the epoxy versus C/C_{∞} in the water chamber at 80℃ (IPCO 9923)

Table 3. Material data of the epoxy adhesive and the steel adherend

	Adhesive		Adherend Steel
	IPCO 9923	HYSOL EA 9460	
Tensile modulus [GPa]	2.50	2.80	210
Poisson's ratio	0.45	0.40	0.30
Tensile strength [MPa]	42.0	26.5	350
Shear strength [MPa]	29.5	32.0	200
Cure temperature [℃]	80.0	80.0	—
Cure time [hour]	3	3	—

틀림 시험 2가지를 수행하였다.

또한 표면 처리 방법에 따른 접착 강도의 변화와 고온, 고습 조건에 우수한 표면 처리 방법을 찾기 위한 시험을 수행하였다.

3.1 조인트 시편의 형상 및 제작 방법

접착 조인트의 구성을 위하여 사용한 접착제로는 에폭시계열의 IPCO 9923과 HYSOL EA 9460을 사용하였다. Table 3은 접착제와 피접착체의 기계적 물성을 나타낸다. 실험에 사용된 튜브형 단면 접착기 조인트의 형상은 Fig. 10과 같다.

강철로 된 원형 튜브 형태의 바깥쪽 피접착체와 실린더 형태의 안쪽 피접착체를 접착제를 사용하여 단면 접착기 형태로 접착하였다. 바깥쪽 피접착체의 내경은 17.0mm로 고정하고 안쪽 피접착체의 외경을 조절함으로써 조인트의 접착 두께를 조절하였다. 안쪽과 바깥쪽 피접착체는 정밀하게 가공되어 접착제의 성형시 정밀한 V-블록에 피접착체의 장착면을 올려 놓음으로써 두 피접착체의 중심이 일치하도록 유지시킬 수 있었다.

일반적으로 접착제의 접착 특성은 시편의 표면 상태에 민감하므로 적당한 표면 처리가 필요하다. 본 실험에서는 강철 피접착체에 대한 표면 처리 방법으로 기계적 방법과 화학적 방법의 2가지를 사용하여 조인트의 접합 강도를 비교하였다. 기계적 표면 처리 방법으로 강철 피접착체를 #80 사포로 표면 처리하였는데, 이는 동일한 시편에 대해 최적의 피로 강도를 가지는 것으로 알려져 있다[12]. 표면 처리를 하기 전 평균 표면 조도는 $0.55\mu\text{m}$ 이고, #80 사포를 사용한 표면 처리를 하였을 경우 평균 표면 조도는 $0.94\mu\text{m}$ 이다. 화학적 표면 처리 방법은 질산-인산 에칭과 인산-알코올 에칭 2가지 방법을 사용하였다. 질산-인산 에칭과 인산-알

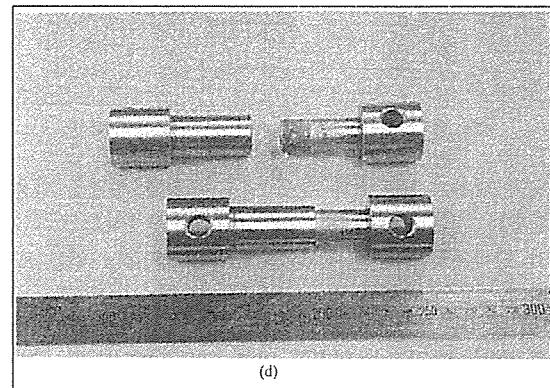
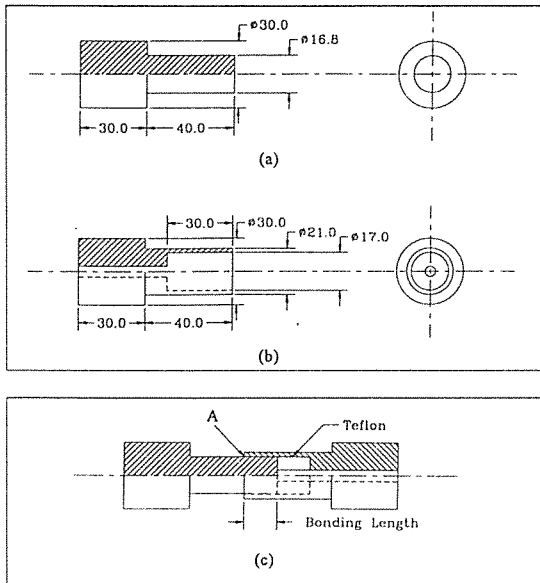


Fig. 10 Configuration of the adhesively bonded joint specimen
(a) Inner adherend (b) Outer adherend
(c) Adhesively bonded joint (d) Photograph of the joint

코울 에칭 방법은 Table 4에 제시되어 있다[13].

강철 피접착체의 에칭이 잘 되었는지 확인하기 위하여 수막 파괴 실험 (water break test)을 수행하는데 수막 파괴 실험은 시편이 깨끗한 표면을 가지는지 분석하는 일반적인 방법으로 피접착체의 표면에 물방울을 떨어뜨려 물방울이 맺히지 않고 수막을 형성하는지 확인하는 시험이다[13]. 시편에 수막이 생기는 이유는 강철의 표면 자유 에너지 (surface free energy)를 높여주어 물방울과 에칭된 강철 피접착체간의 접촉각이 0° 가 되어 수막이 형성되기 때문이다. 물방울과 피접착체간의 접촉각이 작아질수록 수막이 확산되기 쉽다. 이렇게 에칭된 피접착체는 접착제와 완전한 접착이 용이해진다. 수막 파괴 실험을 통해서 에칭된 강철 피접착체가 연속적인 수막을 가지는 것을 확인하였다.

사포로 표면 처리된 강철 피접착체는 아세톤을 이용하여 피접착체 표면에 남아 있는 불순물을 제거하였다. Fig. 10 (c)와 같이 바깥쪽 피접착체의 안쪽 직경에 맞게 가공된 테프론 봉의 높이를 조절하여 조인트의 접착 길이를 조절하였고, 본 실험에서는 접착 길이를 15 mm로 하였다. 조립된 접착 조인트 시편은 80°C 의 온도와 0.6MPa의 압력 조건으로 3시간 동안 오토클레이브에서 경화시켰다. 성형 후 접착부의 필렛 (fillet)은 칼로 제거하였다.

3.2 조인트의 수분 흡수 및 시험 방법

접착 조인트에서 접착제로의 수분 흡수는 Fig. 10 (c)의 A 부분을 통해서 축방향을 따라서 수분이 확산된다. 에폭시의 수분 흡수를 측정을 통해서 각 온도와 시간에서 조인트의 축방향 위치에 따른 접착제의 수분 확산 및 분포 상황을 계산할 수 있다. Fig. 11은 80°C 물 속에서 접착 조인트의 축방향을 따라서 IPCO 9923의 최대 비수분농도에 대한 비수분농도의 비율 (C/C_∞)을 나타내었다.

Fig. 12는 80°C 물 속에 넣어둔 접착제의 평균 비수분농도를 시간에 대하여 나타내었다. 인장 시편의 경우 접착제의 평균 비수분농도가 0, 8, 13, 20, 29%가 되

Table 4. Chemical surface treatments of steel adherend

Phosphoric acid-alcohol etching	Nitric-phosphoric acid etching
1) #80 sandpaper abrasion	1) #80 sandpaper abrasion
2) Etch 33 vol% H_3PO_4 (85%), 67 vol% ethanol, 10–12 min, 50–60 $^\circ\text{C}$	2) Etch 30 vol% H_3PO_4 (85 %), 5 vol% HNO_3 , 64.99 vol% H_2O , 0.01 vol% surfactant, 5–7 min, 20–25 $^\circ\text{C}$
3) Rinse Deionized H_2O , 3–7 min, 20–25 $^\circ\text{C}$	3) Rinse Deionized H_2O , 3–8 min, 20–25 $^\circ\text{C}$
4) Dry Forced air, 60–65 $^\circ\text{C}$	4) Dry Forced air, 60–65 $^\circ\text{C}$

는 시간 (0, 40, 100, 230, 480시간) 동안 물 속에 넣어둔 뒤 시험하였고, 비틀림 시험은 평균 비수분농도가 0, 6, 12, 18, 24%가 되는 시간 (0, 21, 79, 186, 338 시간) 동안 물 속에 넣어둔 뒤 시험하였다. 물 속에서 시험편을 꺼낸 뒤 2시간 경과 후 시험편의 온도가 완전히 상온 (25℃)으로 떨어진 다음 시험을 수행하였다.

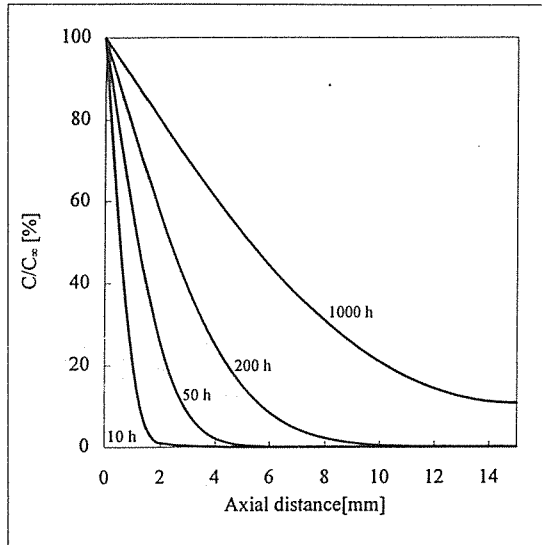


Fig. 11 C/C_{∞} versus axial distance of the adhesively bonded joint in the water chamber at 80℃ (IPCO 9923)

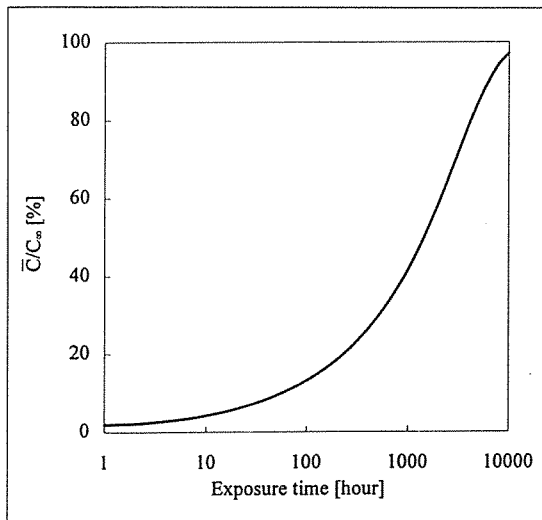


Fig. 12 C/C_{∞} of the adhesively bonded joint versus exposure time in water chamber at 80℃.

3.3 조인트 인장 시험

조인트의 접합 강도는 접착제의 접합 두께에 따라 변화한다. 본 시험에 사용된 시험편은 안쪽 피접착체의 직경을 16.8 및 16.6mm 2가지, 그리고 접착 두께를 0.1 및 0.2mm로 변화시켜가며 제작하였다. 시험편의 크기가 동일한 경우 접착 두께가 0.1mm 부근에서 가장 우수한 접합 강도를 가지는 것으로 알려져 있다 [14]. 접착제는 HYSOL EA 9460과 IPCO 9923의 2가지를 사용하였다. 표면 처리 방법은 #80 사포를 이용하여 표면 조도를 조절하는 기계적 표면 처리 방법을 적용하였다. 제작된 시험편을 80℃ 물 속에 넣어둔 시간에 따라 인장 시험을 수행하였다.

Fig. 13은 인장 시험 결과를 나타낸다. 평균 비수분농도가 증가함에 따라 시험편의 접합 강도가 저하됨을 알 수 있다. HYSOL EA 9460을 접착제로 사용한 시험편이 IPCO 9923을 사용한 시험편보다 고온, 고습 상태에서 20% 정도 높은 인장 강도를 나타내었다. 고온, 고습에 노출된 시험편은 접착제의 평균 비수분농도가 증가함에 따라 평균 전단 강도가 선형적으로 저하되었다. 평균 비수분농도가 최대 비수분농도의 29%일 때 평균 전단 강도는 HYSOL EA 9460의 경우 초기 강도의 60%, IPCO 9923의 경우 초기 강도의 40% 정도 값을 나타내었다.

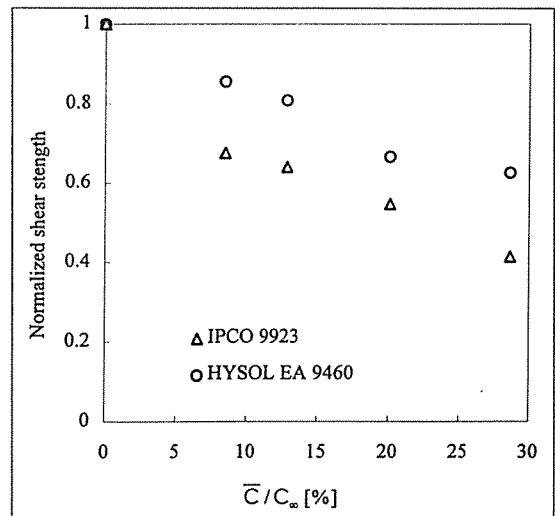


Fig. 13 Normalized shear strength of the adhesively bonded tubular single lap joint under tensile load versus C/C_{∞} of the adhesive layer in the water chamber at 80℃ when the strength of sandpaper abrasion is 1.0

Table 5. Normalized shear strength of the adhesively bonded tubular single lap joint under torsional load w.r.t. surface treatment when the strength of sandpaper abrasion is 1.0.

	Normalized shear strength
Sandpaper abrasion	1.00
Phosphoric acid-alcohol etching	1.55
Nitric-phosphoric acid etching	2.03

3.4 조인트 비틀림 시험

비틀림 시험은 인장 시험에서 다른 치수는 고정시키고 안쪽 피접착체의 직경을 16.6mm로 변화시켜 접착 두께를 0.2mm로 하였다. HYSOL EA 9460을 접착제로 사용하였다. 표면 처리 방법은 #80 사포를 이용하여 표면 조도를 조절하는 기계적 표면 처리 방법과 질산-인산 에칭, 인산-알코올 에칭의 3가지 방법을 적용하여 각각의 접합 강도를 비교하였다. Table 5는 피접착체의 표면 처리 방법에 따라 상온 (25℃)에서 물 속에 넣지 않은 조인트 시험편들을 비틀림 시험한 결과이다. 강철 피접착체를 에칭한 조인트 시험편이 사포로 표면 처리한 시험편에 비해 훨씬 더 큰 평균 전단 강도를 지니는 것을 알 수 있다.

질산-인산 에칭과 인산-알코올 에칭한 시험편은 사포 표면 처리한 시험편에 비해 각각 2, 1.5배 우수한 평균 전단 강도를 지닌다. 80℃의 물 속에 여러 시간 유지한 시험편의 경우 보다 우수한 평균 전단 강도를 지니는 질산-인산으로 에칭한 시험편과 사포 표면 처리한 시험편, 2종류에 대하여 비틀림 시험을 수행하였다. Fig. 14는 사포 표면 처리한 시험편이 비틀림 시험 후 파괴된 모습이다. 물 속에 넣어두지 않았던 시험편은 부식이 전혀 없었고, 물 속에 오래 동안 넣어두었던 시험편일수록 강철 피접착체의 부식이 많이 진행되었다. 이는 접착제를 통해 수분이 흡수되어 강철 피접착체 표면을 부식시킨 것으로 사료된다.

Fig. 13은 질산-인산으로 에칭한 시험편이 비틀림 시험 후 파괴된 모습이다. 질산-인산으로 에칭한 시험편도 사포 표면 처리한 시험편과 마찬가지로 접착제를 따라 수분이 침투하여 부식이 진행되었으나, 사포 표면 처리한 시험편보다는 부식 속도가 낮은 것이 발견되었다.

Fig. 16은 접착제의 평균 비수분농도에 따른 비틀림 강도 시험 결과를 나타내었다. 고온, 고습 조건에 노출된 조인트도 상온의 시험처럼 질산-인산으로 에칭한 시험편이 사포 표면 처리한 시험편보다 2배 높은 접합 강도를 가진다. 에칭한 피접착체는 수막 파괴가 발생하지

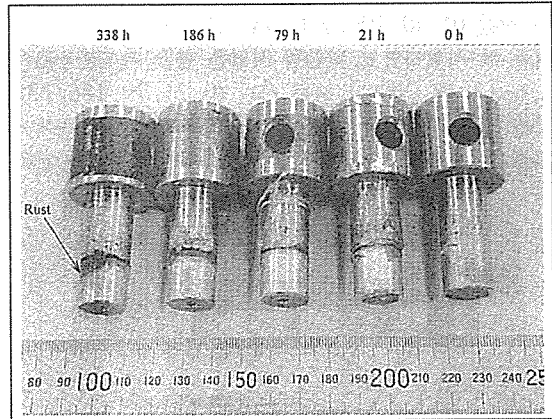


Fig. 14 Photograph of the joints after torque test (sandpaper abrasion)

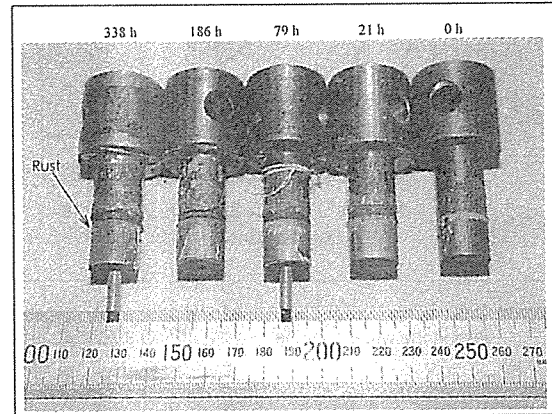


Fig. 15 Photograph of the joints after torque test (nitric-phosphoric acid etching)

않았고 피접착체와 접착제 간의 완벽한 접착이 이루어져 접합 강도가 향상되었다. 표면 처리 방법에 관계없이 물 속에 넣어둔 시간이 증가하여 접착제의 평균 비수분농도가 증가하면 평균 전단 강도가 선형적으로 감소하였다. 평균 비수분농도가 최대 비수분농도의 24% 일 때 평균 전단 강도는 초기 강도의 60% 정도의 값을 나타내었다. 이 결과는 인장 시험과 유사하였다.

4. 결 론

환경에 따른 접착 조인트의 접합 강도 변화를 예측하기 위하여 에폭시 접착제의 수분 흡수를 시험과 조

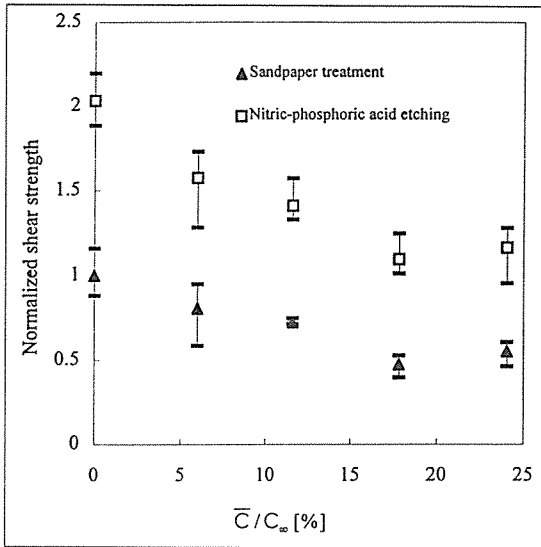


Fig. 16 Normalized shear strength of the adhesively bonded tubular single lap joint under torsional load versus \bar{C}/C_{∞} of the adhesive layer in water chamber at 80°C when the strength of sandpaper abrasion is 1.0 (HYSOL EA 9460).

인트 접합 강도 시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

접착제로 쓰이는 에폭시의 최대 비수분농도는 시험 환경 온도와 큰 관계없이 일정하였으나, 수분 확산 계수는 시험 환경 온도가 증가함에 따라 크게 상승하였다. 비틀림 시험 결과 예정된 강철 피접착체 조인트 시편은 에칭되지 않은 시편에 비해 큰 접합 강도를 가졌다. 질산-인산으로 에칭한 시편과 인산-알코올로 에칭한 시편은 사포를 사용하여 기계적으로 표면 처리한 시편보다 각각 2배 및 1.5배 접합 강도가 증가하였다. 조인트 접착층의 평균 비수분농도가 증가함에 따라 조인트 시편의 인장 및 비틀림 강도가 선형적으로 저하되었다. 또한 흡수된 수분은 강철 피접착체 표면을 부식시켰음이 발견되었다.

참 고 문 헌

1. T. J. Reinhart (Eds.), Composites, Vol. 1, ASM International, 1987, pp. 479-495.
2. J. R. Vinson and R. L. Sierakowshi, The Behavior of Structure Composed of Composite

Materials, Martinus Nijhoff Publishers, 1987, pp. 239-283.

3. A. J. Kinloch, Adhesion and Adhesives, Chapman and Hall Ltd., 1987, pp. 2-3., pp. 18-55.

4. P. K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites, Marcel Dekker, Inc., 1988, pp. 417-425.

5. J. J. Bickerman, The Science of Adhesive Joints 2nd ed., Academic Press Inc., 1968, pp. 309-316.

6. 이대길, 복합재료 역학 및 가공론, 성안당, 1993, pp. 149-171.

7. P. J. Hipol, "Analysis and Optimization of a Tubular Lap Joint Subjected to Torsion," Journal of Composite Materials, Vol. 18, 1984, pp.298-311.

8. S. R. Graves and D. F. Adams, "Analysis of a Bonded Joint in a Composite Tube Subjected to Torsion," Journal of Composite Materials, Vol. 15, 1981, pp.268-284.

9. A. Raveh, D. Marouani, R. Ydgar, J. E. Klemberg-Sapieha and A. Bettelheim, "Aging Effects of Epoxy Resin on Joining of Aluminum Plates," Journal of Adhesion, Vol. 36, 1991, pp.109-124.

10. R. D. Adams and V. Mallick, "The Effect of Temperature on the Strength of Adhesively-Bonded Composite-Aluminum Joints," Journal of Adhesion, Vol. 43, 1993, pp.17-33.

11. 1988 American Society for Testing and Materials D570-81. Standard method for water absorption of plastics.

12. D. G. Lee, K. S. Kim and Y. T. Lim, "An Experimental Study of Fatigue Strength for Adhesively Bonded Tubular Single Lap Joints," Journal of Adhesion, Vol. 35, 1991, pp. 39-53.

13. 1990 American Society for Testing and Materials D2651-90. Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding.

14. S. J. Lee and D. G. Lee, "Development of a Failure Model for the Adhesively Bonded Tubular Single Lap Joint," Journal of Adhesion, Vol. 40, 1992, pp. 1-14.