

## 論文

# Al 7075/CFRP 적층 복합재료 제조를 위한 전처리 조건과 경화방법 연구

이제현\* · 김영환\*

## Pre-treatment condition and Curing method for Fabrication of Al 7075/CFRP Laminates

Je-Heon Lee\* and Yeong-Hwan Kim\*

### ABSTRACT

A study has been made to establish an optimum condition in the surface treatment and curing method that is important for the fabrication of Al 7075/CFRP laminates. PAA(Phosphoric Acid Anodizing) provided a good adhesive strength and FPL(Sulfuric / Sodium Dichromate Acid Etching) had a similar adhesive strength with PAA. On the other hand, the poor adhesive strength was shown on vapor degrease and CAA(Chromic Acid Anodizing). By using the atomic force microscope(AFM), it was found that the PAA oxide surface obviously had a greater degree of microroughness as compared to vapor degrease, CAA and FPL treated surfaces. These results support the concept of a mechanical interlocking of the adhesive within the oxide pores as the predominant adhesion mechanism. In curing methods, the adhesive strength of co-curing method was higher than that of secondary curing method. With respect to stability of specimen shape, the secondary curing method was better than co-curing method. DMA(Dynamic Mechanical Analysis) test revealed  $T_g$  in curing times over 60 min is nearly same, so it is estimated they will have similar degree of curing and joint durability in using FM300M adhesive film.

### 초 록

차세대 항공기소재로 관심을 가지고 있는 Al 7075/CFRP 적층 복합재인 CARALL(CARbon ALuminum Laminates)하이브리드 복합소재 제조를 위한 중요조건중의 하나인 Al 표면처리조건과 경화방법에 대해 조사하였다. 항공기용 Al 전처리 중 대표적인 것으로 증기탈지, 크롬산 양극산화 피막처리, 황산-중크롬산 나트륨 에칭처리 및 인산 양극산화 피막처리공정이 있다. 본 실험에서는 상기 전처리 공정을 모두 항공 규격에 준해서 실시하여 Lap shear 및 Bell peel strength를 비교함으로써 효과적인 접착강도를 나타내는 표면처리 공정을 찾아내고, 시편의 자연표면상태를 그대로 관찰할 수 있는 AFM(Atomic Force Microscope) 장비를 이용하여 각 전처리 시편의 표면형상을 측정함으로써 표면형상과 접착강도와의 상관관계를 고찰 하였다. 그리고 Al 표면처리와 별도로 Al과 접착제 및 탄소섬유 프리프레그를 동시에 경화시키는 방법과 탄소섬유 프리프레그를 미리 경화시킨후 다시 Al과 탄소섬유 라미네이트를 접착필름을 이용하여 재 접착시키는 이차 경화법을 적용하여 상호 접착강도 및 물성을 비

\*부산대학교 금속공학과

교하였다. 또한 이차경화법에서의 오토클레이브 압력 변화와 DMA(Dynamic Mechanical Analysis) 장비를 이용한 접착필름의 유리전이온도( $T_g$ ) 측정을 통해 효과적인 공정압력 및 접착내구성 유지에 필요한 최소 경화시간을 파악하였다. 상기 결과로부터 정밀 치수관리가 필요하며 고접착강도, 내구성 항공기 부품을 제작하기 위한 알루미늄 표면처리 공정과 복합재 경화공정 조건을 제시하고자 하였다.

## 1. 서 론

최근 구미선진국에서는 기존 금속소재가 가지지 못하는 뛰어난 비강도 및 내피로 특성등으로 인해 Al 7075/CFRP 적층 복합재[1]가 차세대 항공기용 소재로 많은 관심을 받고 있다. 이러한 형태의 복합재 제조에서는 외부 피복재인 Al과 CFRP간의 접착강도와 접착 내구성 구비가 중요하며 여기에 가장 큰 영향을 주는 요소는 Al과 수지의 기계적 결합(mechanical interlocking)을 강화시킬 수 있는 Al 표면처리 공정과 에폭시 수지계 접착제 경화공정의 효과적인 선택이라 할 수 있다. 미국 Alcoa사에서 이미 상용화하고 있는 Al과 아라미드섬유 적층소재인 ARALL(ARamid ALuminum Laminate)소재[2~5]의 경우 크롬산 양극산화 피막처리(CAA) 또는 인산염 양극 산화피막처리(PAA) 실시후 Al과 아라미드 섬유의 동시경화법을, C. T. Lin등이 개발한 Al과 CFRP(탄소섬유) 적층소재인 CARALL(CARbon ALuminum Laminates, Fig. 1참조)소재[6~9]의 경우 인산염 피막처리 후 Al과 유리섬유 및 탄소섬유를 적층하여 동시경화법을 적용하였다고하나 구체적인 방법에 대해서는 특허등의 이유로 전혀 언급이 없는 실정이다. 여기서 인산염 피막처리는 전기적인 방법에 의하지 않고 인산계 용액과 알루미늄과의 화학반응을 이용해 피막처리 하는 방법으로 비교적 낮은 비용으로 내식성이 좋은 피막을 얻을 수 있으나 내마모성이 취약해 항공기용 소재의 전처리로는 부적합하다. 따라서 본 연구에서는 항공기용 구조재 및 외부 스킨소재용으로 많이 사용하고 있는

Al 7075-T6 Alclad 소재를 사용하여 Al 7075/CFRP 적층 복합재료(CARALL)를 제작하기 위해 인산염 피막처리를 제외한 항공기소재 제작용 Al 표면처리의 대표적인 공정인 증기탈지(vapor degrease), 크롬산 양극산화 피막처리(Chromic Acid Anodizing, CAA)[10], 황산-중크롬산 나트륨 에칭처리(Sulfuric/Sodium Dichromate Acid Etching, FPL)[11], 인산 양극산화 피막처리(Phosphoric Acid Anodizing, PAA) [12~13]를 실시하여 상호 접착강도를 비교함으로써 보다 구체적으로 Al의 효과적인 전처리 조건을 구하고자 하였다. 또한 기존 소재가 확일적으로 동시 경화법을 적용한 것에 반해 본 연구에서는 Al과 탄소섬유 프리프레그의 동시경화법 및 탄소섬유 프리프레그를 미리 경화시킨후 다시 Al과 탄소섬유 라미네이트를 접착필름을 이용하여 재 접착시키는 이차 경화법을 추가로 적용하여 상호 접착강도 및 물성을 비교함으로써 보다 나은 CARALL소재 제조를 위한 경화방법을 찾고자 하였다. 그리고 상기과정을 통한 효과적인 Al전처리조건 및 경화방법 설정과 함께 CARALL 하이브리드 복합재료가 갖추어야 할 기본적인 물성인 접착내구성 측정을 위해 DMA시험을 실시하였다. 접착내구성은 장시간 주위 환경에 노출시킨 뒤 접착시험을 해야 하나 본 연구에서는 에폭시계 고분자 접착소재의 내구도와 관계있는 유리전이온도  $T_g$ [14~15] 측정으로 대신하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시험재료

알루미늄과 탄소섬유판의 샌드위치 구조체인 CARALL (CARbon ALuminum Laminates) 하이브리드 복합재료 제조를 위해 우선적으로 Al의 효과적인 전처리조건을 파악해야 한다. 이를 위해 항공기 스킨 및 기체 구조재로 많이 사용되고 있는 클래드 소재인 미국 KAISER사의 Al7075-T6 Alclad 판재(QQ-A-250/13)를 사용하였다. 여기서 클래드 소재는 표면을

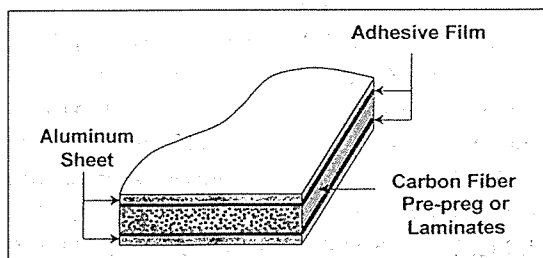


Fig. 1. Schematic illustration of CARALL laminates

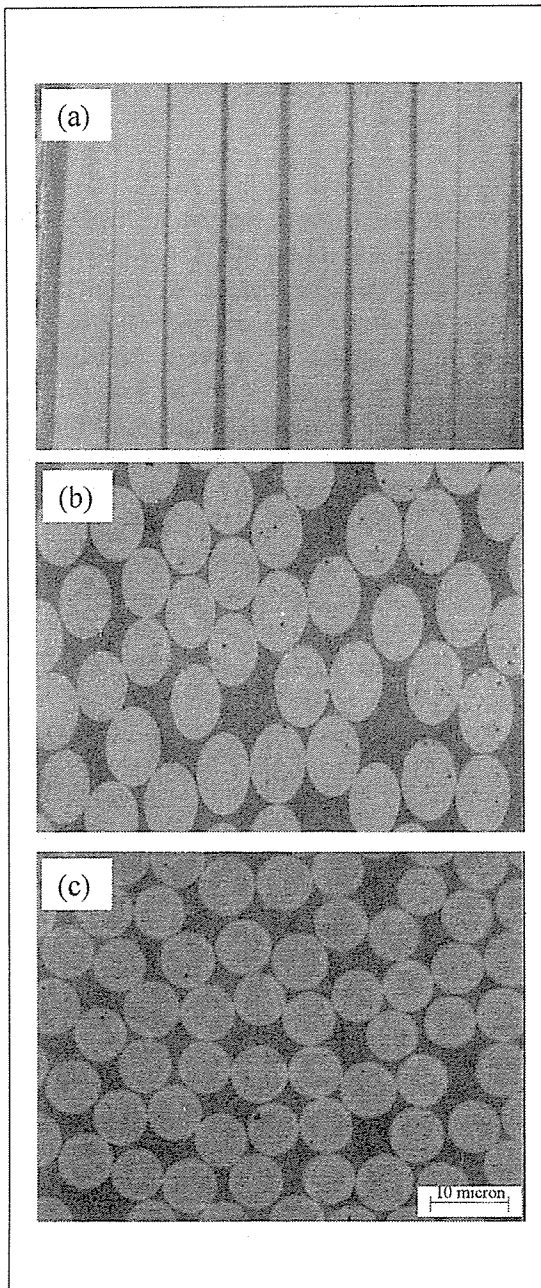


Fig. 2. Macroscopic photographs of carbon/epoxy composites with various fiber orientation (a) 0° (b) 45° (c) 90°

기계가공 하지 않고 간단한 성형만으로 항공기용 부품을 만들 때 표면을 부식환경으로부터 보호하기 위해 내식성이 뛰어난 순수 알루미늄 계통의 박판을 미리

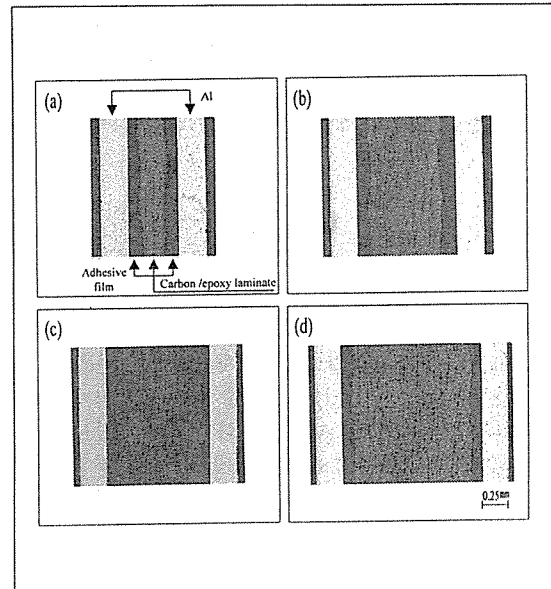


Fig. 3. Macroscopic appearances of CARALL specimen with various carbon/epoxy laminates thickness

- (a) 2ply carbon/epoxy laminate
- (b) 4ply carbon/epoxy laminate
- (c) 6ply carbon/epoxy laminate
- (a) 8ply carbon/epoxy laminate

피복한 소재를 말한다. 알루미늄 판재의 두께선택시 고려사항으로 CARALL 소재 제작을 위해 사용되는 알루미늄판재는 고강도 탄소섬유의 결합소재인 에폭시 수지의 약한 충격강도 및 흡습성을 방지하기 위한 피복재이므로 최소한의 두께만 유지하면 된다. 그리고 필요이상으로 두께가 두꺼워짐에 따라 발생하는 전체적인 강도하락을 막기 위해 두께 0.25mm 박판을 사용하였다. 그리고 알루미늄과 탄소섬유판재의 직접적인 접촉으로 야기될 수 있는 알루미늄 판재의 전기화학적 부식현상을 막기 위해 절연효과를 나타내고 탄소 프리 프렉(pre-preg)에 사용된 에폭시 수지와 동일계통의 접착제인 얇은 시트(sheet)상의 형태로 된 미국 CYTEC사의 FM300M nonwoven carrier 접착필름을 사용하였다. CARALL제작에 사용된 탄소섬유판재는 일방향 탄소/에폭시 프리프렉으로 미국 HEXEL 사 F584-4를 사용했다. 이것은 약 0.13mm두께의 일방향 탄소섬유를 에폭시 수지기지 (epoxy resin matrix)에 함침시키고 반건조시켜 얇은 시트상으로 만든 것이다. Fig. 2는 탄소/에폭시 라미네이트의 섬유방향에 따른 단면모습을, Fig. 3은 접착필름을 이용하여 제조한

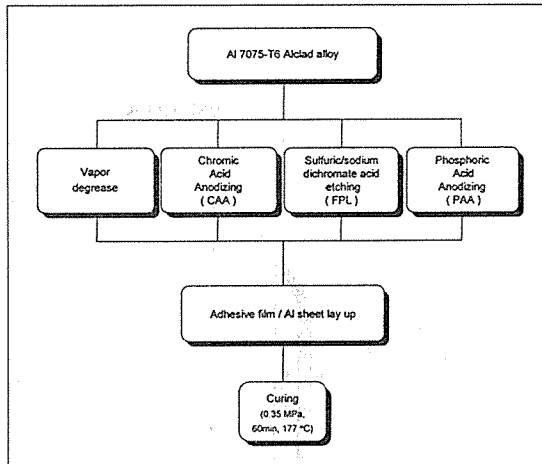


Fig. 4. Flow chart of overall process for comparison of surface treatment condition on Al 7075-T6 alclad sheet

Al과 탄소/에폭시 하이브리드 복합소재의 단면(2겹, 4겹, 6겹, 8겹)을 나타낸다. 여기서 접착필름을 사용함으로써 알루미늄 판재와 탄소/에폭시 라미네이트가 직접적으로 접촉되지 않고 일정한 간격을 유지하는 것을 알 수 있다. 나중에 언급되는 경화방법 비교용 시편제작에서는 예비실험을 통해 최소의 강도상승효과를 나타내기 시작하는 2겹의 탄소/에폭시 프리프렉 또는 라미네이트를 기본적으로 사용하였다.

## 2.2 전처리 공정

Fig. 4는 Al판재와 탄소섬유의 접착전처리 조건을 구하기 위해 시행된 Al의 전처리 공정도이다. 증기탈지 공정은 알루미늄의 가공을 용이하게 하거나 표면을 부식환경으로부터 보호하기 위해 사용된 동, 식물성 방청유 및 유지성분을 제거하고 후속 공정을 처리하기 위한 전처리 공정으로 많이 사용되며 본 실험에서는 시편을 89℃의 트리클로로 에탄 (Trichloroethane) 용제 증기내에 3~5분간 유지시킨 후 용기내에서 서서히 꺼낸 후 건조시켰다. 증기탈지 공정중에는 증기가 시편에 골고루 접촉될 수 있도록 시편 상호간의 접촉을 최소화하고 응축된 용제가 배액이 잘되도록 시편을 배열하였으며, 세척한 시편은 건조 후 이물질에 오염되지 않도록 청결을 유지하였다. CAA 공정에서는 증기탈지 처리와 증기탈지 후에도 남아있을 수 있는 강한 접착성 오물제거를 위한 알칼리 세척과 수세, 표면 산화물 제거를 위한 탈산공정과 수세등 예비공정을 거쳤다. 이후에 본 공정인 아노다이징(anodizing) 공정에서

는 35℃ 6.9 OZ/GAL의 크롬산용액에서 시편에 1volt미만으로 전압을 가한 후 서서히 전압을 20 volt까지 상승시켜 35분간 유지시켜 알루미늄 표면에 양극산화 요철 피막을 형성시켰다. 다음에는 물 속에 존재하는 불순물이 제거된 상온의 탈 이온수(deionized water)를 사용하여 세척한 후 최종적으로 알루미늄 표면 오염을 방지하기 위한 봉공(sealing)처리 및 건조공정을 거쳤다. FPL 공정에서는 증기탈지 후 탈산공정과 상온에서의 수세공정을 거쳤다. 이후에 본 공정으로 66℃ 41.5 OZ/GAL 황산 및 12 OZ/GAL 중크롬산나트륨 혼합용액에서 15분간 에칭(etching)공정을 실시하여 표면에 접착용 요철을 형성시켰으며 그 뒤 상온 탈 이온수(deionized water)에서의 세척 및 건조공정을 거쳤다. PAA 공정에서는 증기탈지 후 알칼리 세척과 상온의 탈 이온수 세척 및 탈산공정과 상온 탈 이온수 세척의 예비공정을 거쳤다. 본 공정인 인산양극산화피막 처리공정에서는 25℃ 16 OZ/GAL 인산용액에서 시편에 1Volt미만으로 전압을 가한 후 서서히 전압을 15Volt까지 상승시켜 23분간 유지시킴으로써 표면에 양극산화피막을 형성시켰으며 이후에 상온 탈 이온수 세척 및 건조공정을 거쳤다. 전류공급 중단 후 탈 이온수 세척 작업시까지는 의도하지 않은 추가 아노다이징(anodizing)을 막기 위해 2분을 경과하지 않도록 하였으며 건조 후 시편의 대기 흡습에 따른 접착력 저하를 피하기 위해 4시간 이내에 접착필름 적층을 실시하였다. 이와 같은 4가지 공정은 모두 항공규격에 준해서 실시하여 알루미늄 판재와 접착제간 접착력을 상호 비교함으로써 하이브리드 복합소재인 CARALL 소재 제작을 위한 Al의 효과적인 전처리 공정을 찾고자 하였다.

## 2.3 전처리 공정 및 경화방법 비교용 시편제조

CARALL 소재의 접착력 시험을 위해서는 알루미늄 소재와 접착제 및 탄소 프리프렉 또는 탄소 라미네이트를 적층하여 경화 후 실시하여야 한다. 그러나 이러한 형태로 시편을 제작 후 Lap shear 시험을 실시할 경우 알루미늄 소재사이에 작용되는 전단응력에 의해 파단이 알루미늄 표면과 접착제 계면에서 발생되지 않고 접착제와 탄소라미네이트 계면에서 발생하여 알루미늄 표면의 전처리 효과를 규명할 수 없었다. 그리고 본 실험에 사용된 CARALL 소재에서 알루미늄 표면의 접착력은 동시경화법이든 이차경화법이든간에 궁극적으로는 알루미늄과 가장 가까이 접착되어 있는 접착

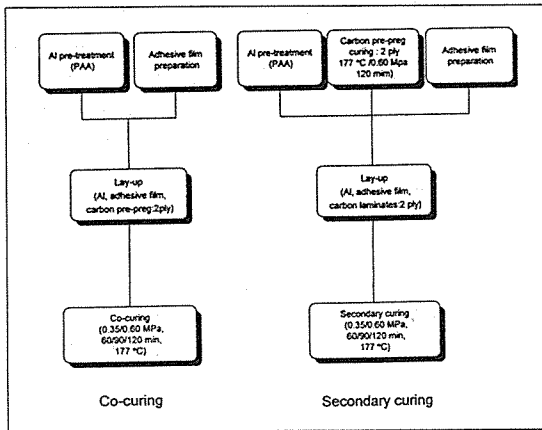


Fig. 5. Production for CARALL specimen manufacturing

필름과 알루미늄 표면간의 접착력 문제이다. 따라서 알루미늄 전처리 조건비교를 위한 실험은 간단하게 접착강도의 경향을 파악할 수 있는 Lap shear 시험 과 보다 정밀한 접착강도를 측정할 수 있는 Bell peel 시험에서 모두 알루미늄/접착필름/알루미늄 형태로 적층하여 경화 후 시험하였다. 반면에 경화방법 비교를 위한 실험에서는 탄소복합재의 경화공정이 접착강도에 미치는 이차적인 영향을 파악하기 위해 알루미늄 전처리 공정 파악용 시편과는 달리 CARALL 소재와 동일한 형태 즉, 알루미늄/접착필름/탄소복합재료/접착필름/알루미늄 형태로 Bell peel 시험용 시편을 제작하여 접착강도 측정 및 시편형상을 관찰하였다. 이때 사용된 탄소복합재료는 2겹의 탄소/에폭시 프리프랙 또는 라미네이트이며 오토클레이브(autoclave) 경화시의 압력조건은 기본적으로 많이 사용하는 0.35 MPa 및 0.6 MPa 두가지 경우를 비교 선택하도록 하였다. 경화온도 및 시간은 원제작사 제시조건인  $177 \pm 6^\circ\text{C}$ , 60분~70분을 참고하여  $177^\circ\text{C}$ 에서 60분, 90분, 120분씩 경화하여 세가지 경우를 비교하였다. Fig. 5 는 CARALL시편의 제조공정도를 나타낸다.

## 2.4 Lap shear 시험 및 Bell peel 시험

Lap shear 시험은 시편제작이 용이하고 시험이 간단하여 각종 시편의 접착력 확인에 많이 사용되고 있다. 그러나 엄밀히 말하면 Lap shear 시험은 Fig. 6에서 알 수 있듯이 시편의 접착력 측정보다는 접착제의 전단강도 측정성격이 강하다. 그러나 Bell peel 시험은 그러한 문제점을 해소한 시험으로 시편의 정밀 접착력 측정에 많이 사용된다. 본 실험에서도 Bell peel [16]

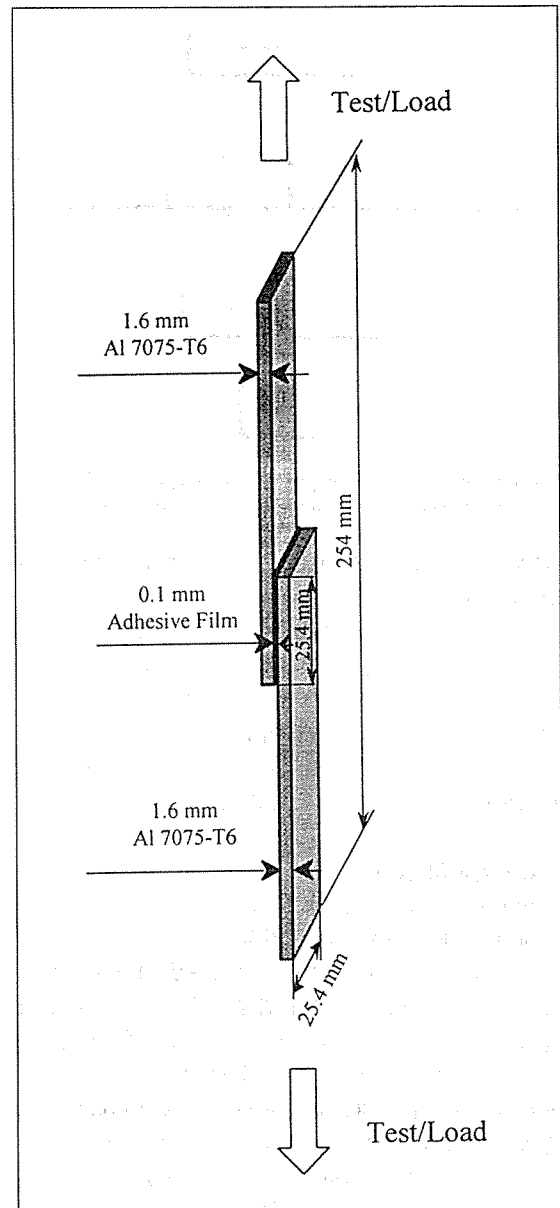


Fig. 6. Schematic diagram of lap shear strength test specimen in Al surface treatment method comparison test

시험 전 알루미늄 소재와 접착필름간 접착력의 개략적인 경향파악을 위해 미리 전처리된 4종의 알루미늄 시편을 접착필름을 이용하여 경화 후에도 접착두께가 최소한의 두께(0.1mm)가 유지되도록 Lap shear 시편을 제조하였다. 이때 전처리된 시편은 폭 25.4 mm×길이

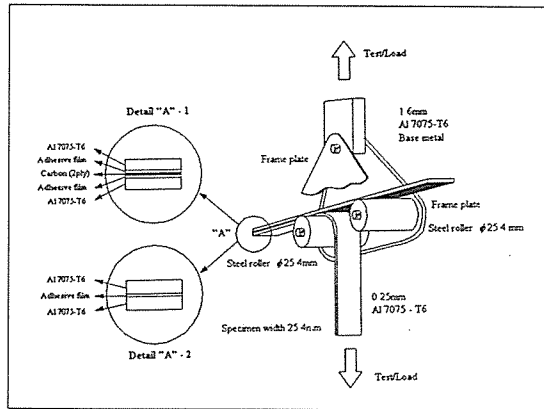


Fig. 7. Schematic diagram of Bell peel test  
(Detail "A"-1 : Curing method comparison comparison test Detail "A"-2 : Al surface treatment method comparison test)

25.4 mm 만큼 서로 겹치게 한 다음 FM300M 접착제를 적층 한 뒤 오토클레이브에서 경화시켰다. Lap shear 시험시 접착강도는 평균인장하중을 시험편의 접착면적으로 나눈 값으로 계산하였으며, Fig. 6은 Lap shear 용 시험편을 나타낸다. Bell peel 시험용 시험편은 알루미늄 전처리 조건파악을 위한 경우 Lap shear 시험과 동일한 형태로 전처리된 알루미늄과 FM300M 접착제를 적층하여 경화한 것을 사용하였다. 그러나 경화조건 파악을 위한 접착력 시험의 경우에는 알루미늄 박판사이에 탄소복합소재가 프리프랙 또는 라미네이트 형태로 존재하게 되고 이 경우 앞에서 설명한 바와 같이 Lap shear 시험 적용시에는 파단이 접착제와 탄소복합소재사이에서 일어나 알루미늄 표면과 접착제 사이의 접착력 시험이 곤란하게 되므로 대신에 Bell peel 시험을 적용하였다. Bell peel 시험은 서로 다른 두께의 시험편을 폭 25.4mm×길이 254mm크기로 분당 152mm의 속도로 당긴 후 평균하중을 시험편의 폭으로 나눈 값으로 계산하였다. Fig. 7은 Bell peel 시험 시험편을 포함한 치구의 도식도를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전처리 방법과 접착강도와와의 관계

Fig. 8은 CARALL 복합소재 제작을 위한 필수공정인 알루미늄 표면처리공정에서 표면처리 종류에 따른 접착강도차이를 알아보기 위해 표면처리된 알루미늄

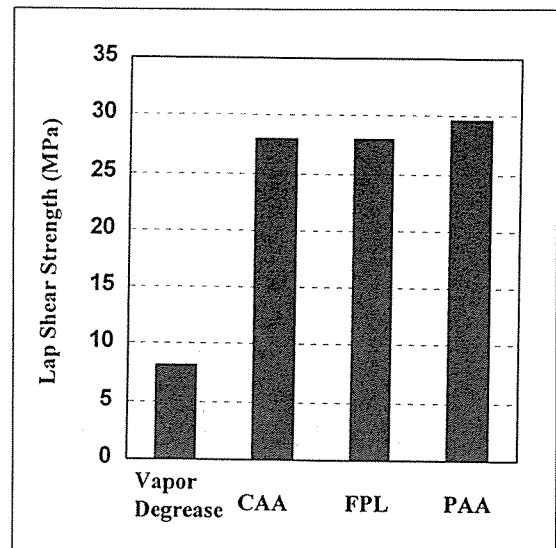


Fig. 8. Shear strength of vapor degrease, CAA, FPL, PAA

판재를 접착필름으로 서로 접착시킨 뒤 전단강도를 측정 한 결과이다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 증기탈지 처리만 하였을 때는 CAA, FPL, PAA 처리에 비해 아주 낮은 전단강도를 나타내고 있다. 즉 이 공정은 알루미늄 표면에 묻어 있는 유지 성분만 제거한 것으로 고분자구조인 에폭시계 접착제와 알루미늄 판재간의 기계적 결합(mechanical interlocking)[17]을 위한 기하학적인 요철이 거의 형성되지 않았기 때문에 판단된다. CAA 공정과 FPL 공정을 실시하였을 경우는 증기탈지 공정에 비해 급격한 접착강도 상승을 나타내었으며 두 공정 모두 거의 유사한 전단강도를 나타내었다. 이것은 CAA 또는 FPL 공정을 적용하는 경우 알루미늄 표면에 미세한 기공 또는 요철이 형성되어 접착제와 알루미늄 판재간의 기계적 결합력이 강하게 작용되기 때문으로 생각된다. 그리고 PAA 공정의 경우는 가장 우수한 전단강도를 나타내었다. 이것은 PAA 처리를 하였을 경우 알루미늄 판재의 기계적 결합력을 향상시키기 위해 가장 알맞은 표면요철조건을 갖추기 때문으로 생각된다.

Fig. 9는 알루미늄 표면처리조건이 접착강도에 미치는 영향을 좀 더 자세히 파악하기 위해 실시한 Bell peel 시험 결과이다. 여기서 접착강도는 증기탈지, CAA, FPL, PAA 처리 순으로 나타났으며 각 공정별 접착강도 차이가 명확히 나타났다. 증기탈지 공정은 전단강도 시험에서도 마찬가지로 가장 낮은 값을 나타내

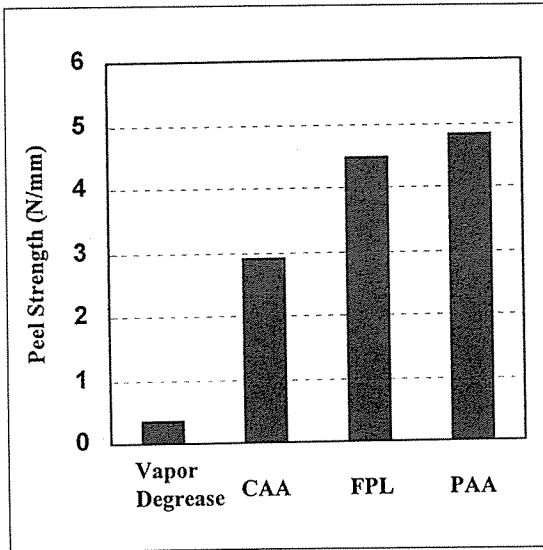


Fig. 9. Peel strength of vapor degrease, CAA, FPL, PAA

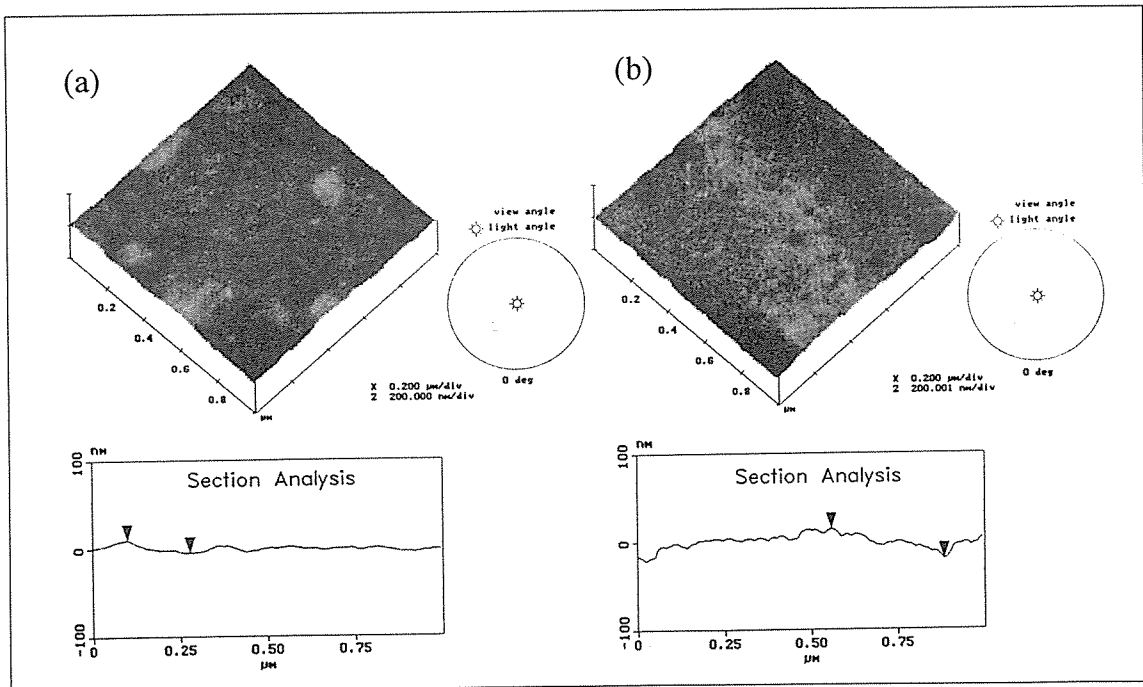
있으며 CAA 공정과 FPL 공정간 접착강도 차이가 뚜렷이 나타났다. 그리고 FPL과 PAA 공정은 서로 유사한 접착강도를 나타내어 접착용으로는 최소한 FPL 공정처리를 하여야 좋은 효과를 얻을 수 있으며 PAA 처

리시 가장 좋은 접착강도를 얻을 수 있음을 알게 되었다. 이와 같은 실험 결과로 CARALL 하이브리드 복합재료 제조를 위한 알루미늄 표면처리 방법은 PAA 공정을 선택하였다.

### 3.2 전처리 방법과 표면 형상과의 관계

Fig. 10은 자연상태의 표면형상을 관찰하기 위해 시편의 표면을 처리하지 않고 AFM장비를 이용, 관찰한 결과 및 임의의 선상에서의 표면 요철형상을 나타낸다. 그림의 표면형상 및 단면 형상에서 알 수 있듯이 Fig. 10(a)의 증기탈지 공정표면은 표면요철이 없이 거의 평평한 알루미늄 원자재 상태를 나타내어 접착제와 기계적 결합을 할 수 있는 기하학적인 요소가 거의 없고 이에 따라 접합강도도 거의 나타내지 못하고 있음을 알 수 있다.

그러나 Fig. 10(b)의 CAA공정표면은 양극 산화처리에 의해 표면 부분에 아주 미세한 기공이 형성되며 그 외의 부분에도 전반적으로 작은 요철이 형성되어 접착강도가 상승됨을 알 수 있다. Fig. 10(c)의 FPL공정은 황산용액의  $\text{SO}_4^{2-}$  이온과 크로메이트 이온에 의해 알루미늄 표면이 용해되어 작은 화산 분화구의 집합체와 같은 형상을 이루며 분화구 자체도 작은 돌기



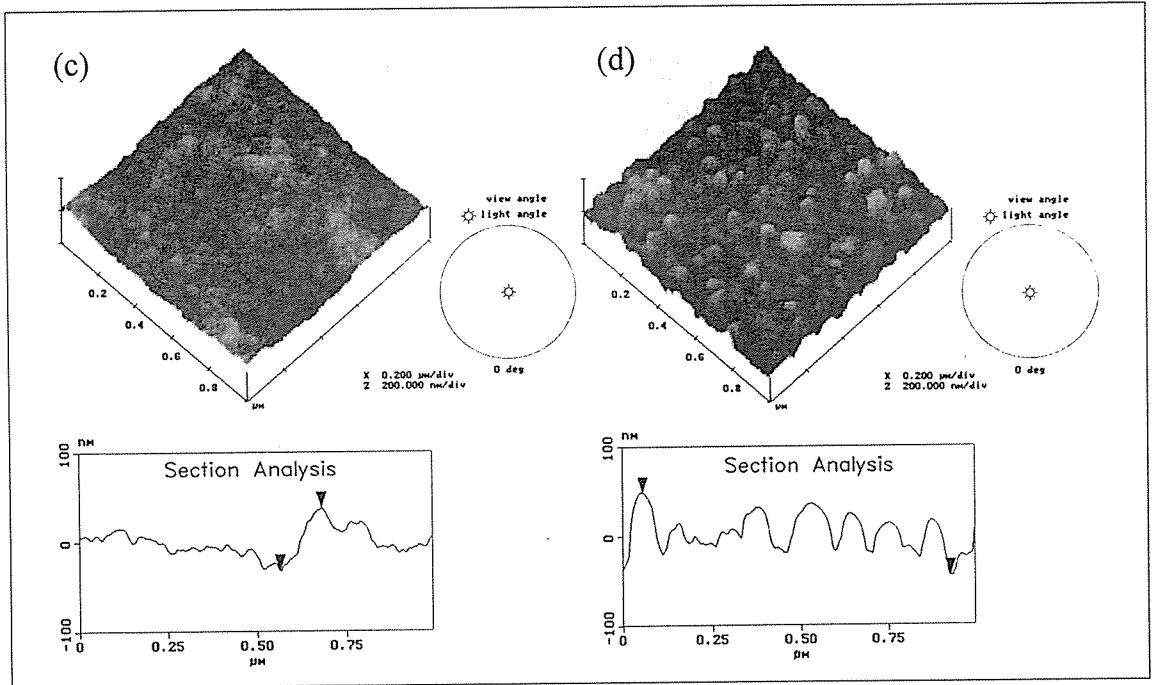


Fig. 10. AFM micrographs of aluminum after various surfaces treatment  
(a) Vapor degrease (b) CAA (c) FPL (d) PAA

형태의 집합체로 이루어져 요철면적이 급상승하며 이에 따라 접착강도도 급격히 상승함을 알 수 있다. Fig. 10(d)의 PAA공정을 실시할 경우 전혀 다른 표면형상, 즉 뾰뾰이 들어선 산봉우리의 집합체 같은 형상으로 접착제와 금속간의 기계적 결합(mechanical interlocking) 요건에 가장 잘 부합하며 따라서 접착강도도 가장 높음을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과로 알루미늄 표면요철면적은 접착강도상승에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다.

### 3.3 경화방법과 접착강도와와의 관계

Fig. 11은 PAA처리한 Al판재를 사용하여 최종적으로 CARALL 시편제조를 위한 효과적인 경화방법을 선택하기 위해 Al판재와 탄소/에폭시 프리프랙사이 접착필름을 lay-up한 후 접착필름과 탄소/에폭시 프리프랙을 동시에 경화시키는 동시경화(co-curing)법과 미리 탄소/에폭시 프리프랙을 경화시켜 얇은 판상으로 제조한 후 다시 Al판재와 접착필름으로 lay-up한 후 재차 경화시키는 이차 경화(secondary curing)법을 실시하였을 때의 Bell peel 접착강도를 나타낸다.

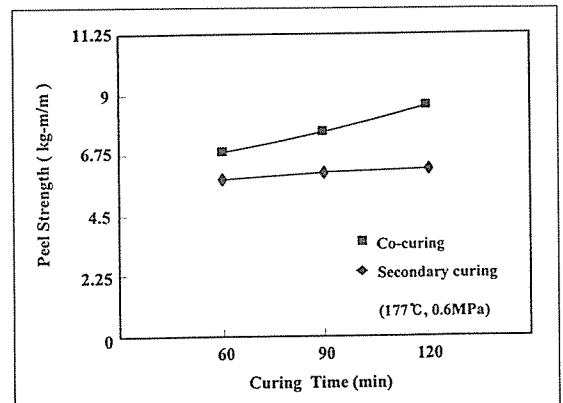


Fig. 11. Peel strength of co-curing vs secondary curing specimen

경화시킨 시간은 접착필름 제작회사 제시 최소시간인 60분을 기준으로 하여 30분씩 추가하였다. 접착강도는 동시 경화법과 이차 경화법 모두 시간이 증가함에 따라 증가하였으며 접착력 및 접착력 증가폭은 이차경화법 보다 동시경화법이 더 크게 나타났다. 그리고 모두 60분 보다 90분 이상 경화시 좋은 접착강도를 나타내



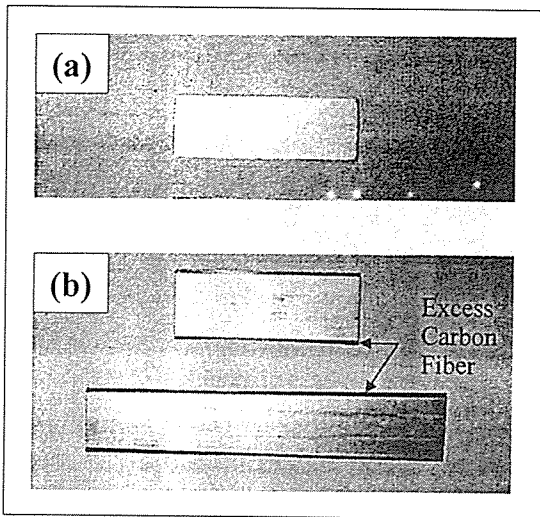


Fig. 12. Shape of co-curing and secondary curing specimen  
(a) secondary curing : short size  
(b) upper : co-curing : short size  
lower : co-curing : long size

있으며 시간이 증가함에 따라 접착강도는 증가하였다. 동시경화법의 접착력이 이차경화법 보다 더 크게 나타난 것은 외측부분인 알루미늄판재/접착제 계면이 알루미늄 요철면에 의존한 기계적인 결합을 이루지만 내측부분인 접착제/프리프랙 계면이 동시 경화과정에서 보다 결합력이 강한 화학적 결합을 이루어 접착강도 보완효과를 나타내기 때문으로 판단되며, 이에 반해 이차경화법은 외측부분의 알루미늄판재/접착제 계면과 내측부분인 접착제/판상의 탄소 에폭시 라미네이트 계면이 모두 요철면에 의존한 기계적 결합을 이루기 때문으로 판단된다. 그리고 접착력의 증가 폭 역시 동시경화법이 큰 것은 동시경화의 경우 접착제와 탄소 프리프랙내의 기지재인 에폭시가 동시에 경화되는 과정을 통해 충분히 점도가 떨어지고 오토클레이브 내부의 압력에 의해 계면전체에 골고루 침투된 반면 이차경화의 경우 탄소 프리프랙은 이미 경화된 라미네이트 형태로 이차 경화과정에서는 접착제 수지만의 점도로 알루미늄판과 탄소라미네이트판을 적서 상대적으로 낮은 접착강도 상승효과를 가져온 것으로 판단된다. 경화 시간 증가에 따른 접착강도 증가는 시간이 증가함에 따라 에폭시 접착제의 경화도가 조금씩 증가하기 때문으로 사료된다. Fig. 12는 동시경화 및 이차경화 후의 시편의 형상을 보여주고 있다. 아래쪽 및 가운데 시편은 동시경화법을 실시하였을 때의 형상을, 위쪽은 이차경화

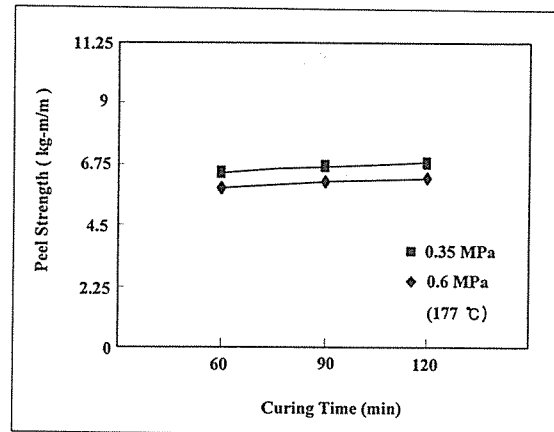


Fig. 13. Effect of curing pressure in secondary curing

법을 실시하였을 때의 시편 형상이다. 동시경화의 경우 시편의 길이가 긴 경우나 짧은 경우 모두 시편 양옆으로 탄소섬유가 밀려나와 치수가 변형된 것을 알 수 있다. 그러나 이차경화의 경우 초기에 lay-up을 실시한 형상 그대로 경화되어 경화 전 공정동안 매우 안정된 치수를 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 동시경화법 적용의 경우 유연한 형태의 탄소프리프랙이 오토클레이브내의 고압력으로 인해 경화도중 알루미늄판 내에서 측면으로 펼쳐지며 그 상태로 경화된 반면 이차경화법 적용의 경우 이미 경화된 탄소라미네이트판을 접착제를 사용하여 경화시키기 때문에 오토클레이브의 고압력이 탄소라미네이트의 치수변화에 전혀 영향을 주지 않기 때문으로 판단된다. 따라서 본 실험을 통해 접착력 측면은 동시경화법이 우수하며 치수안정성은 이차경화법이 더 우수함을 알 수 있다. Fig. 13은 동일한 이차경화법을 적용했을 때 오토클레이브 압력의 영향을 측정한 결과로 0.6 MPa 보다는 0.35 MPa를 적용했을 때 더 좋은 접착력을 나타내며 경화시간은 동시경화법 적용의 경우와 마찬가지로 압력에 관계없이 시간이 증가함에 따라 모두 접착강도도 증가함을 알 수 있다. 그러나 경화시간을 90분에서 120분으로 증가시켰을 경우 접착강도 상승효과가 미약하여 90분 경화조건이 효과적임을 알 수 있다. 일반적으로 오토클레이브 압력은 접착층 사이에 존재하는 기공을 제거하고 접착제가 접착계면에 골고루 침투되게 하여 접착력 향상에 긍정적인 영향을 미친다. 그러나 필요이상의 높은 오토클레이브 압력 적용시 경화반응 초기에 액상의 접착제 두께를 줄이게 되고 그에 따라 접착력 형성에 필

Table 1. Thickness of CARALL specimen for Bell peel test in secondary curing

( ) : thickness of adhesive film per side unit : mm

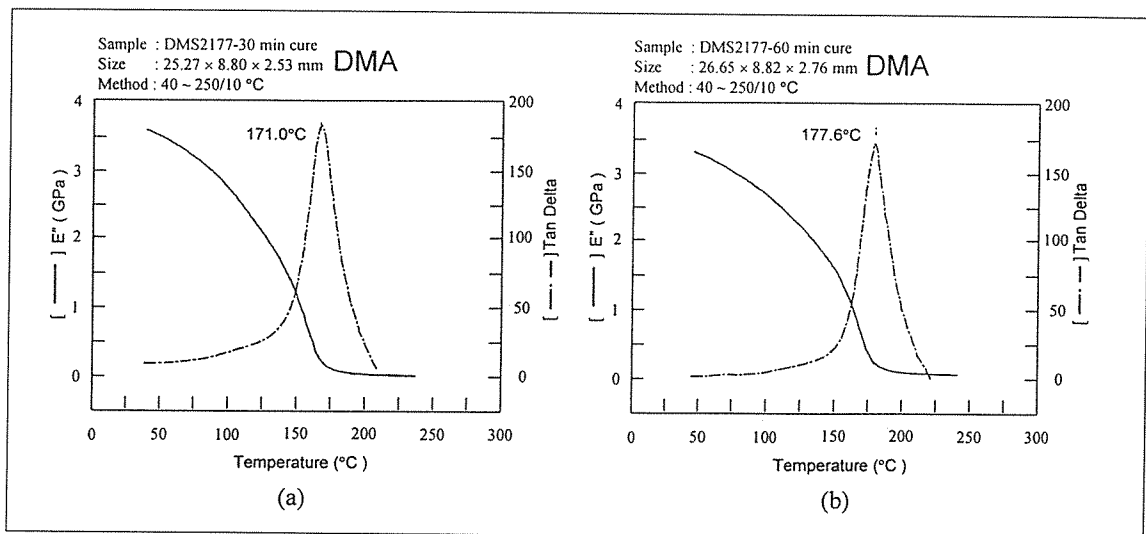
Curing time Curing Pressure	60min	90min	120min
0.35 MPa	2.464 (0.108)	2.453 (0.102)	2.447 (0.099)
0.60MPa	2.337 (0.044)	2.329 (0.040)	2.325 (0.038)

요한 최소한의 접착제 두께를 유지시키지 못해 접착력이 오히려 줄어드는 결과를 초래한 것으로 판단된다. Table 1은 이러한 현상을 분석하기 위해 이차 경화법을 실시한 시편에서 오토클레이브 압력 및 경화시간에 따른 시편의 두께를 나타내고 있다. 여기서 팔호안의 치수는 전체 시편 두께중 접착제 한쪽면의 두께를 나타내며 0.35 MPa 압력 적용시 전 시간 범위에서 약 0.1 mm의 두께범위를 나타내어 접착제 제조회사 제시 조건인 0.1 mm 두께범위를 가장 잘 만족하며 이에 따라 좋은 접착강도를 나타냄을 알 수 있다. 이상과 같은 실험으로 정밀치수관리가 필요한 항공기 부품을 제작하기 위해서는 시편의 치수변화가 거의 없는 이차경화법과 최소 접착두께가 유지되는 0.35 MPa 압력조건에서 90분이상 경화하는 것이 가장 양호한 경화조건이라 사료된다.

### 3.4 경화시간과 $T_g$ 와의 관계

Fig. 14는 CARALL복합재의 접착 내구성 측정을 위해 접착필름을 177℃, 50psi에서 30, 60, 90, 120분간 경화시킨 후 실시한 DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 측정결과이다. 실선은 Young's storage modulus,  $E'$  (저장탄성을 : 탄성적으로 저장된 에너지), 점선은 loss modulus,  $\tan\delta$ 를 나타내며  $\tan\delta$ 의 피크는  $T_g$ (유리전이온도 : glass transition temperature)와 관련이 있다. 즉 고분자 재료는 이  $T_g$ 온도 위에서 유리상이 고무상으로 변하며, 분자간 거리가 증가된다. 그리고 유연성과 인성 및 용제 침투성이 증가되고 반면에 인장강도 및 탄성계수가 감소된다. 그리고 동일소재에서 경화도가 증가할수록 고분자사슬의 운동성을 감소시키고 유리전이온도를 증가시킨다. 따라서 이  $T_g$ 측정을 통해 고분자 접착제의 경화도 및 이와 관련된 접착내구성을 간접적으로 측정할 수 있다.

접착필름을 30분간 경화시킨 Fig. 14(a)의 경우는  $T_g$ 온도가 171.0℃로 다소 낮게 나타나나 60분 경화시킨 Fig. 14(b)의 경우는 177.6℃, 90분 경화시킨 Fig. 14(c)의 경우는 176.6℃, 120분 경화시킨 Fig. 14(d)의 경우는 175.5℃로 나타나 60분 이상의 경우 거의  $T_g$ 온도변화가 없었다. 이는 원제작사 제시조건인 177±6℃, 60~70분 경화조건과 비교할 때 60분 이상의 경화시간을 적용할 경우 에폭시 접착제 고분자의 가교결합(cross-linking)이 거의 완료되어  $T_g$ 온도변화가 거의 없음을 알 수 있으며 따라서 경화도 및 접착 내구도에도 크게 영향을 못 미칠 것으로 예상된다. 그러



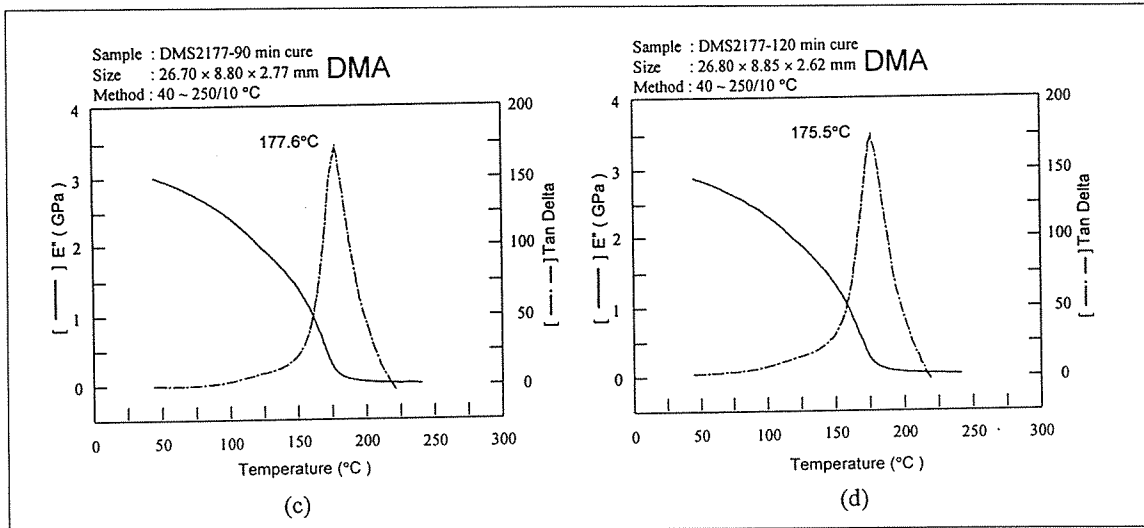


Fig. 14. Effect of curing time on Tg properties of cured adhesive film  
 (a) 177 °C, 0.35MPa, 30min (b) 177 °C, 0.35MPa, 60min  
 (c) 177 °C, 0.35MPa, 90min (d) 177 °C, 0.35MPa, 120min

나 접착내구성 뿐만 아니라 앞에서 실시한 접착강도 실험결과 및 경제성을 고려할 때 90분 경화시간을 적용하는 것이 효과적인 경화방법이라 사료된다.

#### 4. 결 론

다적층 하이브리드 복합재료인 Al 7075/CFRP CARALL재를 제조하기 위해 알루미늄 표면처리 조건, 경화방법과 접착 강도와의 관계 및 경화시간과 유리전이온도와의 관계를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al 7075-T6 alclad판의 표면처리 방법 중 인산 양극산화 피막 처리한 소재의 접착강도가 증기탈지, 크롬산 양극산화 피막처리 및 황산-중크롬산 나트륨 에칭처리한 것에 비해 가장 우수하였다. 이것은 인산 양극산화 피막처리가 다른 공정에 비해 많은 표면 요철 면적을 형성에 따라 접착제와 금속간의 기계적 결합요건을 잘 만족함에 따른 것으로 판단된다.

2) 접착강도는 동시 경화법이 이차 경화법에 비해 높게 나타났다. 그러나 동시경화법은 경화과정시 유연한 형태의 탄소프리프랙이 오토클레이브내의 고압력으로 인해 알루미늄 판재외부로 펼쳐져 치수안정성이 떨어

어진 반면 이차경화법은 접착강도가 다소 떨어지나 이미 경화된 탄소 라미네이트판을 접착제를 사용하여 재경화시키기 때문에 우수한 치수안정성을 나타내었다. 그리고 이차경화법에서는 경화시간조건 60분, 90분, 120분 시간범위에서 모두 최소한의 접착제 두께를 유지하는 0.35 MPa 압력조건이 0.6 MPa의 압력조건보다 더 좋은 접착력을 나타내며, 시간변화에 따른 접착강도 상승효과는 120분 경화시간 적용시 접착강도 상승효과가 미약하여 90분 경화조건이 효과적임을 알 수 있었다.

3) DMA장비를 통한 T<sub>g</sub> 온도 측정결과 60분 이상의 경화시간을 적용할 경우 접착제 고분자의 가교결합이 대부분 완료되어 T<sub>g</sub> 온도변화가 거의 없었다.

상기 T<sub>g</sub> 온도측정결과 및 시편형상, 접착강도 시험결과를 고려할 때 고 정밀, 고 접착강도, 내구성 항공기 부품을 제작하기 위해서는 인산 양극 산화피막 처리한 Al소재를 사용하여 이차 경화법으로 0.35 MPa 압력, 90분 경화조건을 적용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

1. 이재현, 김영환, 윤한기, "항공기 구조용 하이브리드 복합재료(ARALL, CARALL)의 제조와 특성", 대한금속·재료학회지, 제38권, 제1호, 2000, pp. 91~97.
2. R. O. Ritchie, Weikang and R. J. Bucci, "Fatigue Crack Propagation In ARALL Laminates : Measurement of the Effect of Crack-tip Shielding from rack Bridging", Eng. Fract. Mech., Vol. 32, No. 3, 1989, pp. 361~377.
3. C. T. Sun, A. Dicken, "Characterization of Impact Damage in ARALL Laminates", Composites Sci. and Technol., Vol. 49, 1993, pp. 139~144.
4. R. J. Bucci and L. N. Muller, "ARALL™ Laminates : Properties and Design Update", 33rd international SAMPE Symposium, 1988, pp. 1237~1248.
5. L. N. Muller, J. L. Prohaska and J. W. Davis, "ARALL (Aramid Aluminum Laminates) : Introduction of a New Composite Material", AIAA Aerospace Engineering Conference and Show, Los Angeles, 1985.
6. C. T. Lin and P. W. Kao, "Fatigue Delamination Growth in Carbon Fiber-Reinforced Aluminum Laminates", Vol. 27A, No. 1, 1996, pp. 9~15.
7. C. T. Lin, P. W. Kao and F. S. Yang, "Fatigue Behaviour of Carbon fiber-Reinforced Aluminium Laminates", Composites, Vol. 22, No. 2, 1991, pp. 135~141.
8. C. T. Lin and P. W. Kao, "Effect of Fiber Bridging on the Fatigue Crack Propagation in Carbon Fiber-Reinforced Aluminium Laminates", Material Science and Engineering, Vol. A190, 1995, pp. 65~73.
9. C. T. Lin and P. W. Kao, "Delamination Growth and its Effect on crack Propagation in Carbon Fiber Reinforced Aluminium Laminates under Fatigue Loading", Acta Mater. Vol. 44, No. 3, 1996, pp. 1181~1188.
10. P. F. A. Bijlmer, Chromic Acid Anodize Process Used in Europe, Adhesive Bonding of Aluminum Alloys, Marcel Dekker, New York, 1985.
11. A. V. Pocius, "Electrode Kinetics of Aluminum Alloys in the Sulfuric-chromic Acid Etch Bath-Relationship to Surface properties and Durability", 2nd Int. SAMPE Meeting, Italy, 1982.
12. J. A. Marceau, Phosphoric Acid Anodize, Adhesive Bonding of aluminum alloys, Marcel Dekker, New York, 1985.
13. J. D. Venables, "Adhesive and Durability of Metal/Polimer Bonds, Adhesive Joints, Formation, Characteristics and Testing", Plenum Press, New York, 1984.
14. 김상욱, 고분자공학, 풍남, 1998. pp. 116~127.
15. 박인경, 금성우, 이두성, 김영준, 남제도, 최홍섭, "확산속도에 따라 한계 경화도를 갖는 에폭시/탄소섬유 복합재료의 경화반응 속도 연구", 폴리머, Vol. 24, No. 1, 2000, pp. 105~112.
16. Standard Test for Floating Roller Peel(Bell Peel) Resistance of Adhesives", ASTM D 3167-93.
17. Felix Nitschke, "the Metal/Polimer Interface in Aluminum Adhesive Joints : a Microanalytical Study", J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 4, No. 1, 1990, pp. 41~45.