

세라믹/FRP 이종 복합재료의 접착특성에 관한 연구

장 정 식[†] · 박 노 춘 · 윤 영 주^{*} · 박 종 규^{*}

서울대학교 공업화학과, *국방 과학 연구소

(1994년 7월 2일 접수)

A Study of Adhesion Properties of Ceramic/FRP Hybrid Composites

Jyong Sik Jang[†] · Roh Chun Park · Young Joo Yoon^{*} · Jong Kyu Park^{*}

Department of Chemical Technology College of Engineering, Seoul National University

^{*} Agency for Defense Development

(Received July 2, 1994)

요 약 : 고강도, 고경도의 세라믹과 Spectra-Kevlar/Vinylester 복합재료의 접합을 위해 에폭시 접착제를 사용하였으며, FT-IR, FT-NMR 을 통하여 접착제의 성분을 분석하였다. 표면 조도, 접착층의 두께, 플라즈마 처리 시간, 그리고 경화 온도에 따른 Ceramic/FRP 이종 복합재료의 계면 강도를 고찰하였으며, 접착특성에 영향을 주는 요인들에 대한 계면 강도의 최적 조건을 결정하였다. Ceramic/Adhesive 층의 충격 흡수에너지는 계면간의 결합력보다는 접착제층의 두께에 더 큰 영향을 받으며, 최대 충격 흡수에너지는 접착제층과 계면 강도가 주된 요인임을 알 수 있었다.

Abstract : Epoxy adhesive was used to fabricate high strength, high hardness ceramic and Spectra-Kevlar/Vinylester hybrid composite, and the adhesive components were analyzed using FT-IR, FT-NMR. Interfacial adhesion strength of Ceramic/FRP hybrid composite was investigated as functions of surface roughness, adhesive thickness, plasma treatment time, and curing temperature of the adhesive, and optimal conditions for interfacial adhesion strength of Ceramic/FRP hybrid composite were determined using above various factors. Impact absorption energy of ceramic/adhesive layer was governed mainly by adhesive thickness rather than interfacial adhesion strength. In the case of maximum impact absorption energy, the adhesive thickness and interfacial adhesion strength of Ceramic/FRP hybrid composite were major factors.

Keywords : epoxy adhesive, hybrid composite, interfacial adhesion.

서 론

고분자 복합재료는 경량화 재료로서, 금속보다 가볍고 동일 무게에 대해 기계적 성질이 우수하며, 여러 형태의 재료를 조합하여 물성 향상을 기할수 있는 장점이 있어 우주 항공 분야 및 첨단 군수장비 등 그 응용 분야가 광범위하다. 특히 경량화로

인하여 민첩성과 연료의 효율성이 증가하며, 충돌시 더 적은 에너지와 load를 받음으로 인하여 다른 재료에 비하여 보다 많은 에너지를 흡수한다. 이러한 복합재료의 우수한 내충격성은 여러 분야에서 고충격 용도로 적용이 가능하지만, 경제적인 측면에서 상당한 제약을 받게 된다. 그러므로, 복합재료의 우수한 내충격 성능과 세라믹의 경제성을 조

합한 이중 복합재료가 널리 사용되고 있으며, 접착제를 사용하여 복합재료와 세라믹의 결합을 유도한다.¹

이중 복합재료 중 고충격 용도로 이용되고 있는 Kevlar/Polyvinyl butyral modified phenol composite, S-2 Glass/Polyester, Ceramic/Alumina 및 Spectra/Vinylester composite의 경우 지지물과의 사이에 접착 정도에 따라 충격 강도가 크게 좌우되므로, 접착 강도와 내충격성에 대한 체계적 연구가 요구된다. 또한 이들 이중 복합재료의 접착제에 관한 연구도 내충격 강도를 향상시키는데 중요한 분야이며, 충격시 이중 복합재의 접착제는 충격하중에 잘 견디게 하고 층간 분리에 보다 많은 에너지를 흡수할 수 있게 하여 손상 영역을 최소화 시킴으로써, 충격 후 잔여 강도를 향상시키는 기능을 한다. 일반적으로 내충격성은 접착층의 두께에 의존하며, 접착층의 두께가 증가할수록 더 많은 변형을 일으켜 에너지 흡수는 증가한다.²

매우 가벼우며 높은 강도와 경도를 가지는 세라믹 재료의 경우 미국 등 선진국에서 많은 연구가 있어 왔고, 실제 많은 성과를 거두어 전차, 헬리콥터 등에 광범위하게 응용되고 있다. 세라믹의 고강도, 고경도, 고압축 특성으로 인해 세라믹이 파쇄되면서 충격에너지가 흡수되고, 또한 관통된 projectile의 끝면이 무디어지는 효과를 기대할 수 있다.

하이브리드 복합재료는 한 가지의 보강재료를 사용한 경우의 단점을 보완하여 줄 수 있으며, 비용 감소, 최적화된 성능 등의 효과를 기대할 수 있어 자동차, 우주 항공 분야에 널리 이용되고 있다.³ 특히 Spectra-Kevlar 하이브리드 복합재료의 경우, 스펙트라의 우수한 내충격성과 케블라의 우수한 인장, 압축, 굽힘 성질을 동시에 가지게 되며, 보강 섬유의 구성비와 적층 순서에 따라서 이러한 성질은 달라지게 된다. 보강 섬유의 구성비에 따르는 하이브리드 복합재료의 물성 변화는 제조된 이중 복합재료의 계면 강도와 내충격성에 영향을 주리라 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 FRP 소재로는 Spectra와 Kevlar의 부피비가 25:75인 intra-ply 형태의 Spectra-Kevlar/Vinylester 하이브리드 복합재료를 사용하였으며, 알루미늄을 소재로 한 세라믹 복합재료와의 접합을 위해 에폭시 접착제를 사용하여 세라믹스/FRP 이중 복합재의 고속 충격 응용을 위한 정적 및 동적 물성을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 세라믹스 복합재료와 FRP 복합재료의 표면 조도, 접착층 두께, 플라즈마 처리 시간, 그리고 접착제의 경화 온도의 변화에 따른 계면 접착 특성과 내충격성을 고찰하였다.

실 험

실험재료. 강화재는 경사는 Kevlar만을, 위사는 Kevlar와 Spectra를 교대로 이용하여 만들어진 hybrid fabric을 사용하였으며, Kevlar 29와 Spectra 900의 전체적인 부피비가 75:25인 직물을 사용하였다. 매트릭스 수지는 내쇼날 합성(주)의 XSR-10 grade vinylester 수지를 사용하였으며, XSR-10 grade는 vinylester 말단에 CTBN rubber가 결합된 수지로서 내충격성이 우수한 수지이다. 개시제로서는 Kanto Chemical의 BPO를 사용하였으며, 3차원 망상구조의 형성을 위해 경화제로서 Kanto Chemical의 DAP(diallyl phthalate)를 사용하였다. 사용된 접착제는 B.F. Goodrich의 A 1423 B1 및 B2로서, B1은 aliphatic 에폭시계 수지이며, B2는 경화제인 liquid polyamine이었다.

Table 1. Physical Properties of Two-Part Epoxy Adhesives

	A-1423-B1	A-1423-B2
Base	Aliphatic type epoxy	Aliphatic amine type curing agent
color	Black	Tan
Specific gravity	1.19	1.18
Pot life(at 75°F)	4hrs.	4hrs.
Shelf life(at 75°F)	1yr.	1yr.

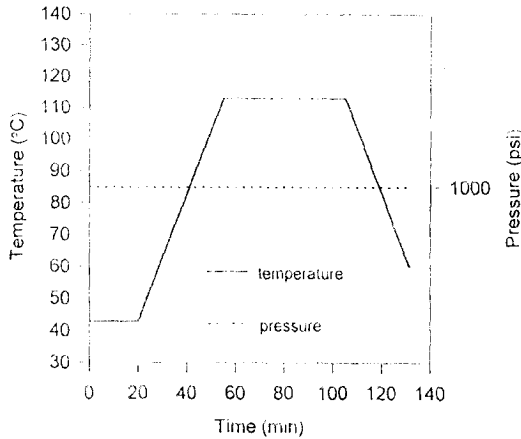


Fig. 1. The curing cycle of vinyl ester resin.

접착제 A1423 B1 및 B2의 물리적 성질은 Table 1에 나타내었다.

복합재료의 제조. Hybrid Fabric, Vinylester, DAP, 그리고 BPO를 무게비로 각각 200, 100, 20, 1.2 part가 되도록 한 다음, vinylester, DAP, 그리고 BPO를 혼합하여 그리프레그를 제조하였다. BPO는 아세톤에 녹여 매트릭스 수지에 첨가하여 수지의 점도를 조절하였다. 제조된 매트릭스 용액을 로울러를 사용하여 fabric에 도포시킨 후, 2일 정도 상온에서 건조시켰다. 제조된 prepreg를 90° 적층 순서로 내충격성의 경우 3 ply, lap shear의 경우 12 ply 적층한 다음 경화시켰다. 경화 cycle은 Fig. 1에 나타내었다.

분석 및 평가.

적외선 분광 분석: 접착제 B1을 난용매인 petroleum ether를 첨가하여 고체의 침전물을 얻었다. 이것을 70°C 25 torr로 유지되는 진공 건조기에서 남아있는 용매를 제거한 후, KBr tablet으로 샘플화하여 transmission에 의한 IR 분석을 행하였다. 경화제인 B2도 위와 같은 방법으로 IR을 측정하였다. 측정 기기는 Perkin-Elmer 1725-X로 resolution은 2cm^{-1} , scanning 횟수는 64회로 하였다.

핵 자기 공명 분석: 위에서 얻어진 고체의 침전물을 DMSO(dimethyl sulfoxide)로 녹여 NMR을

Table 2. Experimental Conditions for Ceramic/FRP Hybrid Composites

Adhesive thickness (mm)	0.3	0.8	1.3	1.8	2.3
Plasma treatment time (min)	0.50	0.75	1.00	3.00	5.00
Surface roughness (μm)	0.05	0.15	0.23	0.34	0.51
Curing temperature (°C)	25	40	55	70	

측정하였다. 사용 기기는 Bruker AC 80 FT-NMR 였으며 내부 표준 물질로 TMS를 사용하였다.

기계적 물성 평가: 접착제를 제조된 복합재료와 세라믹 복합재료에 도입하여 접착을 행하였다. 접착제 경화시 경화 온도, 표면 조도, 플라스마 처리 시간, 접착층 두께의 변화를 고려하였다. 각 변수의 종류 및 실험 조건을 Table 2에 나타내었다. B1과 B2를 무게비로 1:1로 정량한 다음, 점도를 낮추기 위해 50°C의 drying oven에 20분간 방치하였다. B1과 B2를 혼합한 후, 25°C, 25 torr로 유지되는 진공 오븐에서 약 20분간 기포를 제거한 다음 경화 반응을 행하였다. 접착제와 접착물 사이의 계면 접착력을 알아보기 위하여 standard testing method로 double lap shear joint를 사용하여 실험을 행하였다. ASTM D 3528-76에 의거하여 시험편의 크기는 복합재료와 세라믹 모두 11.43cm, 2.54cm로 하였고, 시험편의 두께는 복합재료의 경우 0.64cm, 세라믹의 경우 0.85cm였다. United Calibration Corp.의 Universal Testing Machine (UTM)을 사용하였고, crosshead speed는 1.3mm/min 이었으며, load cell 용량은 4.5ton이었다. 내충격성 측정은 Servo-controlled hydraulic ram method를 사용하였는데, 측정에 사용된 기기는 Rheometric사의 RIT-4 high rate impact tester였다. 전면재로 15cm×15cm×0.2cm의 실리콘 세라믹을 사용하였으며, 후면재로는 15cm×15cm×0.14cm의 복합재료를 사용하였다. 이 때 probe

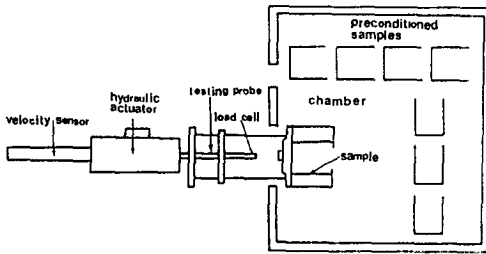


Fig. 2. The scheme of high rate impact tester.

diameter는 1.59cm 였으며, impact speed는 7.0m/sec, 사용된 load cell의 용량은 5000lb였다. Fig. 2는 high rate impact tester의 개략적인 그림이다.

결과 및 고찰

접착제 분석. 에폭시 접착제는 경화 촉매, 가소제, 충전제, 경화제, 그리고 에폭시 관능기를 가지는 화학물질 등 여러가지 성질을 가진 물질로 배합된 조성물이다. 배합 성분이나 조성은 접착 구조물의 성능 요구 조건에 따라 조절되기 때문에, 사용되는 목적에 따라 다양한 형태의 조성을 나타낸다. 본 실험에 사용된 접착제는 내충격성을 향상 시킬 목적으로 사용한 에폭시 접착제이다.

Fig.3은 A-1423-B1의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다. 2900cm^{-1} 의 약한 피크는 에폭시 고리의 C-H 신축 진동에 의한 피크이며, $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 영역의 4개의 피크는 에폭시의 O-H 피크와 알칸의 C-H 신축 진동에 의한 것이다. O-H 신축 진동의 경우, 수소 결합이 없거나 약할 경우 상당히 예리한 피크를 나타낼 수 있으므로 경화 전 B1의 경우 hydroxyl group의 농도와 그에 따르는 수소 결합은 상당히 적을 것으로 사료된다. 또한 1113cm^{-1} 의 강한 피크는 aliphatic alcohol의 O-H 굽힘 진동에 의한 것이며, 1250cm^{-1} 의 강한 피크는 에폭시 고리의 대칭 신축 진동에 의한 것이다. $1450\text{cm}^{-1}\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 영역에서 독특한 강한 피크를 나타내는 aromatic ring의 C-C stretching

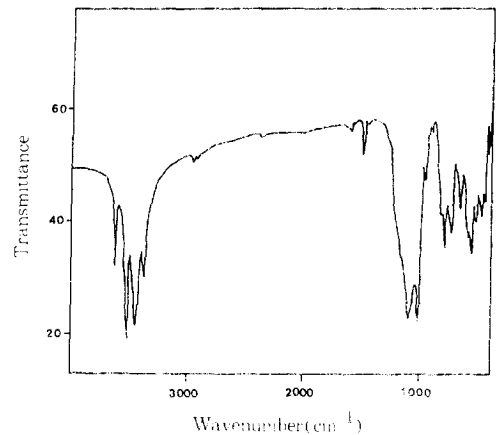


Fig. 3. IR spectrum of adhesive B1.

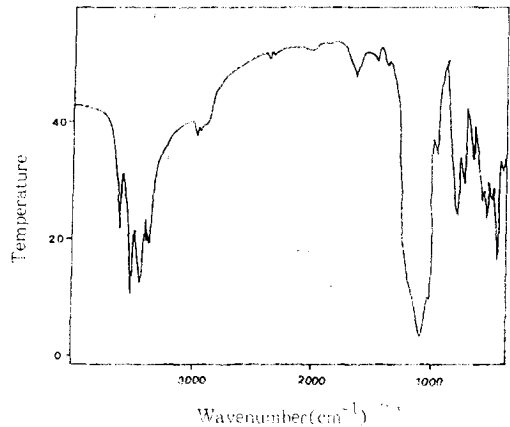


Fig. 4. IR spectrum of adhesive B2.

band가 나타나지 않으며, 또한 impact 용도로 사용되는 접착제인 점으로 보아 B1은 충격 흡수가 좋은 flexible aliphatic epoxy로 여겨진다.

Fig. 4는 A-1423-B2의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다. $3300\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 영역은 아민의 N-H stretching vibration이 나타나는 고유의 영역이며, 피크의 형태로 보아 primary와 secondary amine이 기인한 것이다. 1635cm^{-1} 의 피크는 N-H bending vibration에 의한 것이며, 1099cm^{-1} 에 aliphatic C-N 신축 진동이 나타난다. 이보다 더 높은 영역인 1300cm^{-1} 에서 나타나는 aromatic C-N 신축 진동 피크가 없는 것으로 보아 B2 역시

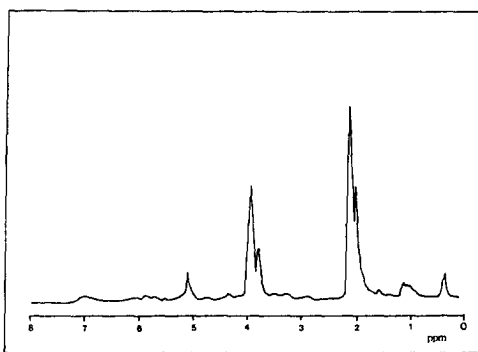


Fig. 5. NMR spectrum of adhesive B1.

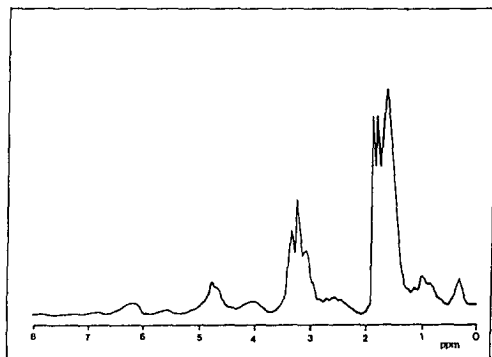


Fig. 6. NMR spectrum of adhesive B2.

aliphatic amine 경화제로 사료된다.

Fig. 5는 A-1423-B1의 proton NMR 스펙트럼이다. $\delta=5.1$ 에서 O-H 피크가 나타나고, $\delta=3.0 \sim 4.0$ 의 3개의 단일 피크는 epoxy ring의 피크이다. aromatic epoxy의 경우 생기는 $\delta=7.0 \sim 8.0$ 의 피크가 나타나지 않고 있다. 이는 IR 분석의 결과와 일치하는 것으로, B1은 aliphatic epoxy인 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 A-1423-B2의 proton NMR 스펙트럼이다. $\delta=1.0 \sim 2.0$ 에 아민의 N-H 피크가 나타나고 있으며, aromatic amine의 경우 생기는 $\delta=7.0 \sim 8.0$ 의 피크가 나타나지 않고 있다. 이것은 IR 분석의 경우와 일치하는 것으로서, B2는 aliphatic amine 경화제로 사료된다.

Lap shear test. Lap shear joint의 경우, 응력

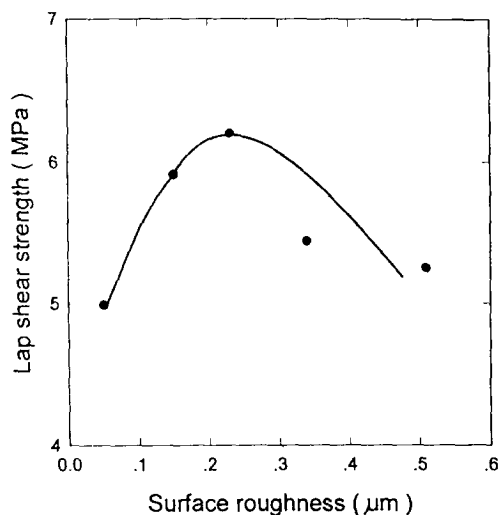


Fig. 7. The effect of surface roughness on lap shear strength at curing temperature 25°C, adhesive thickness 1.3mm.

은 접합면을 따라 균일하게 존재하지 않으며, 접침 말단에 전단 응력이 집중하게 된다. 이는 부착물의 differential strain과 bending 때문이다. Joint의 강도는 접침이 짧을 경우, 부착물이 두꺼울 경우, 그리고 접착층의 두께가 두꺼울 경우 증가하며, double lap의 경우가 single lap의 경우보다 약 2.8배 더 높으므로, 같은 규격에서는 symmetrical double lap이 유리하다.⁴⁻⁷ 또한 이중 복합재료의 lap shear test의 경우 double lap의 경우가 보다 정확한 값을 얻을 수 있는 장점이 있다.

Fig. 7은 접착층의 두께를 1.3mm, 경화 온도는 25°C로 고정하였을 때 표면의 조도에 따르는 세라믹스/FRP 이중 복합재료의 lap shear strength를 나타내었다. 복합재료 표면에 조도를 주지 않았을 경우에도 표면 조도는 0.05 μm 이었으며, 조도의 증가에 따라 FRP 복합재료/접착제, 세라믹/접착제의 계면 접착강도는 증가하였으며, 0.23 μm 의 조도에서 최대의 접착 강도를 나타내고, 조도가 계속 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 추세를 나타내었다. 표면 조도가 증가할수록 mechanical interlocking 현상에 의해 서로 상이한 탄성율을 가진

접착제와 접착물 사이의 응력 전달이 용이하게 일어나고, 결합 면적의 증가로 인해 높은 강도를 나타내는 것으로 사료된다.^{2,8} 만일 표면이 매끄러워서 높은 탄성율의 접착물과 낮은 탄성율의 접착제 사이에 급작스러운 변화가 있다면 계면 영역에서 상당한 양의 응력이 집중되지만, 접착물의 표면이 적당한 조도를 가지면 응력은 접착물과 접착제 사이에서 잘 전달될 수 있다. 또한 기계적 마모는 부착물의 이형제, 기름등의 저분자 물질을 제거하여 젖음성을 향상시키며, 하중시 premature failure가 일어나는 약한 경계층을 제거하여 접착 강도 향상에 기여한다. 부착물 위에 존재하는 micro-fibres는 섬유 끝에 높은 전단 응력을 집중시켜 초기에 파괴는 섬유 끝에서 일어나며, 점차 고분자 내부로 이동한다. 이러한 과정에 의해 고분자의 더 큰 파괴가 파괴 동안 변형을 하여 계면 접착 강도는 증가한다. 그러나, $0.23\mu\text{m}$ 이상의 조도를 가질 경우, 기계적 마모에 의해 복합재료 표면에 섬유의 fibril이 지나치게 많이 생겨나며, 이것은 섬유 자체의 물성을 저하시킬 뿐 아니라, 접착제와의 결합시 기포를 제공하여 interfacial flaw로 작용하여 강도가 점진적으로 감소하게 되는 것으로 여겨진다.

Fig. 8은 표면 조도를 $0.23\mu\text{m}$, 경화 온도는 25°C 로 고정하였을 때, 접착층의 두께에 따른 세라믹스/FRP 이중 복합재료의 lap shear strength를 나타내고 있다. 접착층의 두께가 증가할수록 강도는 증가하였고, 두께가 1.3mm에서 최대값을 보였으며, 이후의 두께에서는 점진적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 접착층을 사용한 접합에서 접착층 양단에 작용하는 응력은 같으며, 최대 전단 응력은 접착층의 양단이 아니라, 끝 부분 근처에서 발생한다. 접착층의 두께가 증가하면 접착제의 변형도의 더 많은 차이를 흡수할 수 있으므로 실제 접착제에 작용하는 응력은 감소하게 되어 접착 강도는 증가한다. 그러나 접착층의 두께가 1.3mm 이상이 되면 잔류 응력의 증가로 인하여 파괴가 시작되는 flaw가 생성될 확률이 더 높아지므로 접착

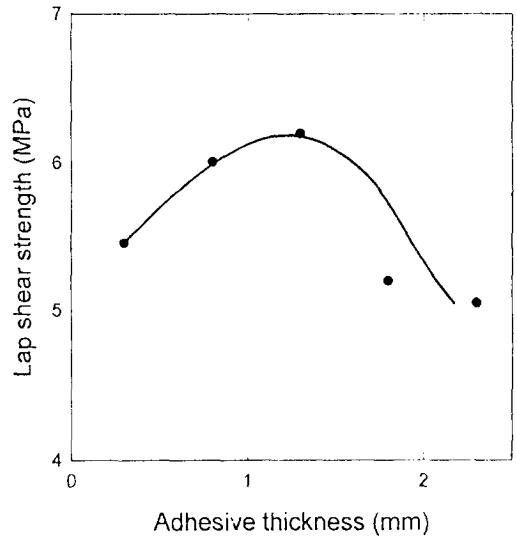


Fig. 8. The effect of adhesive thickness on lap shear strength at curing temperature 25°C , surface roughness $0.23\mu\text{m}$.

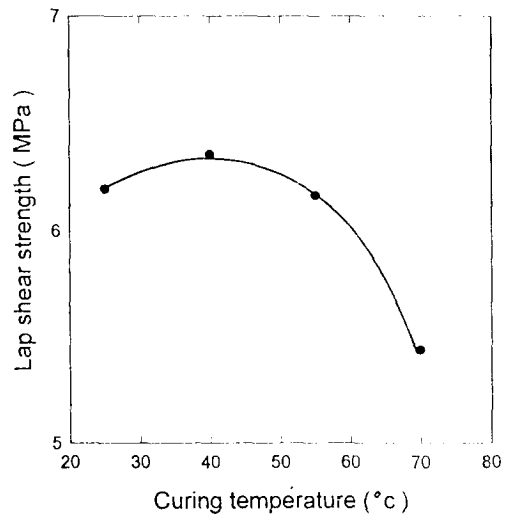


Fig. 9. The effect of curing temperature on lap shear strength at adhesive thickness 1.3mm, surface roughness $0.23\mu\text{m}$.

강도는 감소하게 된다. 실제 접착제의 두께 증가에 따라 더 많은 flaw가 생성되는 데, 이는 접착제의 수축으로 인한 변형의 증가와 crack의 생성 때문

이다. 보통 이 변형은 joint의 자발적인 파괴를 일으키기에 충분히 높으며, cracking은 변형의 분포를 통해 crack의 생성을 피함으로써 가능하다.

Fig. 9는 접착층 두께를 1.3mm, 표면 조도는 0.23 μm 로 고정하였을 경우, 경화 온도에 따른 세라믹스/FRP 이종 복합재료의 lap shear strength를 나타내고 있다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대값을 나타내며, 55 $^{\circ}\text{C}$, 70 $^{\circ}\text{C}$ 로 경화 온도가 증가할수록 점진적으로 강도는 감소하였다. 25 $^{\circ}\text{C}$ 와 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 강도 차이는 접착제의 점도와 관련이 있을 것으로 생각된다. 동일한 표면 조도에 대해 상대적으로 점도가 낮은 경우는 표면의 형태에 맞게 쉽게 확산이 가능하여 강한 계면을 형성할 수 있다. 반면에 점도가 높은 경우는 표면에 굴곡이 있더라도 확산의 어려움으로 인해 강한 계면을 형성할 수 없을 뿐 아니라, 계면에 기포를 형성하여 interfacial flaw로 작용하여 접착 강도의 감소를 야기시킨다. 55 $^{\circ}\text{C}$ 와 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우는 낮은 점도로 인해 확산이 용이하지만, 경화 후 상온과의 큰 온도 차이로 인해 냉각 과정에서 심한 수축이 발생하여 접착층 내에 잔류 응력이 증가하게 되며, 접착물과 접착제의 다른 열팽창 계수

로 인해 냉각시 상당한 응력과 열적 변형이 계면에 도입되어 강도는 감소하게 된다. 이러한 접착제 수축은 높은 온도에서 증가하며, 생성된 잔류 전단 응력은 계면에서 최대가 된다.

Fig. 10은 접착층 두께를 1.3mm, 경화 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였을 때, 플라즈마 처리 시간에 따른 세라믹스/FRP 이종 복합재료의 lap shear strength를 나타내었다. 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 계면 접착력이 증가하였으며, 1분의 처리 시간에서 최대의 강도를 나타내었으며, 처리 시간이 계속적으로 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 추세를 나타내었다. 복합재료 표면의 vinyl ester 수지에 산소 플라즈마 처리를 할 경우 극성 관능기인 hydroxyl, carboxyl, carbonyl 등이 생겨날 것으로 여겨진다.^{9,10,11} 플라즈마 처리 시간에 따라 새롭게 형성된 hydroxyl기와 carboxyl기가 접착제의 epoxy ring 또는 -OH기와 공유 결합을 형성하여 미처리 시보다 높은 계면 접착력을 나타내는 것으로 생각된다. 플라즈마 처리 시간이 1분을 지날 경우, 플라즈마 처리로 인한 관능기의 도입 효과보다는 복합재료 표면의 손상으로 인한 물성 감소가 더 큰 요인으로 작용하여 강도의 감소가 나타나는 것으로 생각된다. Fig. 7에서 표면 조도가 0.05 μm 일 경우 lap shear strength가 5.0MPa이었으며, Fig. 10에서 30초 플라즈마 처리시 강도는 5.8MPa로 증가하였다. 복합재료 표면에 조도를 주지 않고 플라즈마 처리를 할 경우, 처리 시간에 따라 약한 경계층이 제거되며, 또한 micro pitting의 생성으로 인한 표면 조도의 증가에 의해 강도가 증가된 것으로 여겨진다.

Fig. 11은 접착층의 두께를 1.3mm, 표면 조도를 0.23 μm , 그리고 경화 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였을 경우, 플라즈마 처리 시간에 따른 세라믹스/FRP 이종 복합재료의 lap shear strength를 나타내었다. 플라즈마 처리 시간에 따라 강도는 증가하였으며, 1분에서 최대를 나타내고 처리 시간이 길어짐에 따라 점진적으로 감소하는 추세를 보였다. 미처리시 강도는 6.20MPa이었으며, 미처리의 경우와

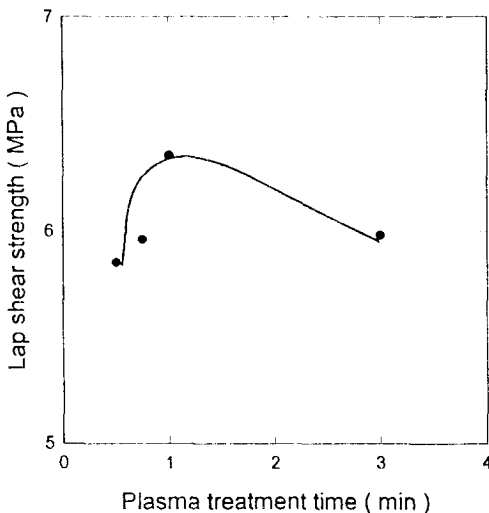


Fig. 10. The effect of plasma treatment time on lap shear strength at curing temperature 25 $^{\circ}\text{C}$, adhesive thickness 1.3mm.

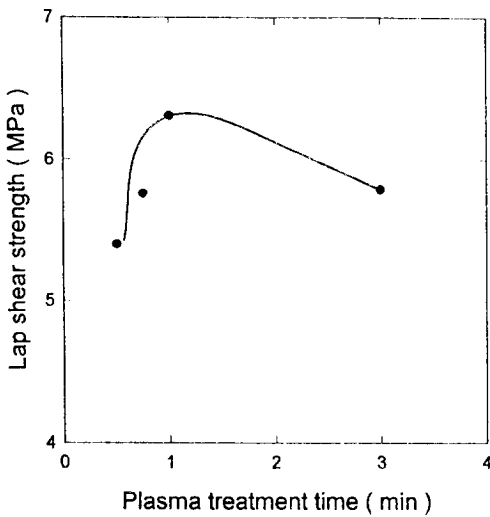


Fig. 11. The effect of plasma treatment time on lap shear strength at curing temperature 25°C, adhesive thickness 1.3mm, and surface roughness 0.23 μ m.

비교하면 처리 시간이 짧은 경우에는 미처리시보다 낮은 강도를 나타내었다. 이는 플라즈마 처리에 따라 이미 형성된 표면의 조도가 감소하여 강도의 감소를 나타내는 것으로 사료된다. 1분의 처리 시간에서는 표면 조도 효과보다는 관능기의 유도가 우세하여 최대값을 보여주며, 그 이후의 처리 시간에서는 복합재료의 물성 감소가 더 큰 요인으로 작용하여 점진적으로 강도가 감소하는 것으로 여겨진다. 일반적 플라즈마 에칭 방법으로 복합재료의 표면을 개질화할 경우 일정시간까지는 표면에 관능기가 효과적으로 도입되면서 micro pitting이 생겨나지만, 처리시간이 증가할수록 표면은 다시 smoothing 현상으로 인해 mechanical interlocking에 의한 역할을 잃게 되는 경우가 많이 있다. 특히 FRP 복합재료의 표면에 조도를 준 경우에는 이와 같은 영향이 더 크게 나타나게 된다.

Impact test. 충격에 대한 대응은 세가지 단계로 이루어져 있으며, 이는 충격으로 인해 형성된 표면 압력, 표면 압력에 의한 내부 응력, 그리고 파괴 방식이다. 내충격성은 섬유와 매트릭스의 성질, 섬유 배향, 적층 순서, target thickness에 의

Table 3. The Effect of Surface Roughness for Ceramic/Adhesive Absorption Energy at Curing Temperature 25°C, Adhesive Thickness 1.3mm

Surface Roughness(μ m)	Absorption Energy(J)
0.05	2.08($\pm$ 0.09)
0.15	1.69($\pm$ 0.06)
0.23	1.83($\pm$ 0.08)
0.34	2.48($\pm$ 0.13)
0.51	1.94($\pm$ 0.07)

해 영향을 받는다. 충격 손상 영역을 최소화하기 위해 고강도, 저탄성율의 매트릭스가 사용되어야 하며, 섬유의 배향은 bidirectional layup 일때가 가장 좋은 충격성을 나타낸다.¹²

Table 3은 25°C, 1.3mm의 접착제 두께로 제조된 Ceramic/FRP 이중 복합재료의 Ceramic/Adhesive 층의 표면조도에 따른 충격 에너지 변화를 나타내고 있다. 이중 복합재료의 표면 조도에 따른 접착강도는 lap shear strength로 고찰해 볼 때 0.23 μ m의 표면 조도가 있을 때 가장 높은 값을 나타내었으며 그 이상에서는 감소하였다. 그러나 Ceramic/Adhesive 층의 충격에너지 측면에서는 표면조도가 0.34 μ m에서 최대값을 나타내고 있으며, 접착강도가 가장 좋은 0.23 μ m의 표면 조도에서는 최대값의 73.7% 정도로 낮은 충격에너지를 제시하고 있다. 이는 계면 결합력의 영향 때문이며, 계면 결합력이 좋은 0.23 μ m의 경우 충격시 가해지는 에너지를 쉽게 접착제층으로 전달하여 충격 흡수에너지는 상당히 적게 된다. 그러나, 계면 결합력이 좋지 않은 0.34 μ m의 경우 계면에 가해지는 전단 응력으로 인해 계면이 쉽게 분리되어 많은 충격에너지가 흡수된다.

Table 4는 25°C, 표면 조도 0.23 μ m인 Ceramic/FRP 이중 복합재료의 접착제 두께에 따른 Ceramic/Adhesive층의 충격 흡수에너지의 변화를 나타내고 있다. Ceramic/FRP 이중 복합재료의 접착제층 두께에 따른 접착강도는 1.3mm에서 최대값을 나타내고 증가할수록 감소하는 추세를 보여주는 반면, Ceramic/Adhesive층의 충격에너지 흡

Table 4. The Effect of Adhesive Thickness for Ceramic/Adhesive Absorption Energy at Curing Temperature 25°C, Surface Roughness 0.23 μ m

Adhesive Thickness(mm)	Absorption Energy(J)
0.3	1.57(± 0.06)
0.8	1.53(± 0.07)
1.3	1.83(± 0.07)
1.8	2.10(± 0.08)
2.3	2.67(± 0.10)

수의 경우 접착층의 두께가 2.3mm 까지 증가할수록 지속적으로 증가하고 있다. 이는 접착층의 두께에 따르는 효과와 계면 강도의 효과를 동시에 고려하여야 한다. 먼저, 접착층의 두께는 파괴가 시작되는 지점에 영향을 미치며, 얇은 두께의 경우 손상 영역은 충격을 받은 반대 표면에서 시작되며 이는 plate bending stress의 영향 때문이다. 두께가 증가할수록 plate bending stress는 작아지고, 손상 영역은 local contact stress 때문에 표면 근처에서 일어난다. 이 두가지 효과때문에 두께의 증가에 따라 충격 강도는 증가하다가 다시 감소하는 현상을 보인다. 또한 계면 강도의 영향은 앞서 기술한 바와 같이 계면 결합력이 좋지 않을 경우 계면의 debonding으로 인하여 보다 많은 에너지가 흡수된다. 그러므로 본 실험에서는 이 두가지 효과로 인해 접착층의 두께에 따라 충격 흡수에너지는 지속적으로 증가하며, 이는 impacter가 세라믹 표면에서 부터 접착제층으로 통과시 충격에너지의 많은 부분을 접착층에 의해 분산시키게 되는 데 이때 충격 흡수는 접착강도보다는 접착층의 두께에 의존한다고 볼 수 있다. 이러한 두께 의존성으로 인해 계면 결합력이 가장 좋지 않은 1.3mm에서의 충격 흡수에너지는 0.3mm, 0.8mm 일 때보다 더 크게 된다. Ceramic/Adhesive층의 충격 흡수에너지는 접착제층의 역할을 주된 변수로 본 실험결과로서 최대 흡수 에너지는 접착층의 두께와 접착강도에 따라 최적조건에 의해 결정됨을 알 수 있다. 이상의 결과에서 볼 때, 이중 복합재료의 소재특성이 접착제층의 충격흡수 현상을 좌우하는 중요한 변인이

Table 5. The Effect of Curing Temperature for Ceramic/Adhesive Absorption Energy at Adhesive Thickness 1.3mm, Surface Roughness 0.23 μ m

Curing Temperature(°C)	Absorption Energy(J)
25	1.83(± 0.08)
40	1.02(± 0.05)
55	0.97(± 0.04)
70	0.61(± 0.03)

되며 취성 소재의 경우 접착제층의 두께가 중요 변수로 작용하게 된다.

Table 5는 두께 1.3mm, 표면 조도 0.23 μ m 인 Ceramic/FRP 이중복합재료의 경화 온도에 따르는 Ceramic/Adhesive층의 충격 흡수에너지 변화를 나타내고 있다. 경화 온도에 따른 접착 강도는 40°C에서 최대가 되는 반면, 충격에너지 흡수의 경우는 접착 강도가 좋지 않은 25°C에서 최대값을 보인다. 접착층의 두께는 일정하므로 계면간의 접착 강도가 중요 변수이며, 계면 결합력이 좋을 경우 충격시 가해지는 에너지를 쉽게 접착제층으로 전달하여 계면 부분에서 흡수되는 에너지는 상당히 적게 된다. 그러나, 접착 강도가 작을 경우는 계면에 작용하는 전단 응력으로 인해 에너지 분산(splitting)이 일어나 충격 에너지가 흡수되며, 이러한 분산은 크랙에 집중되는 응력을 감소시키며, 결국 크랙을 무디게 하는 작용을 한다. 즉, 계면 결합력이 작은 경우 분산 현상으로 인한 계면간의 debonding시에 보다 많은 에너지가 흡수된다.

Table 6은 두께 1.3mm, 경화 온도 25°C인 Ceramic/FRP 이중복합재료의 플라즈마 처리 시간에 따르는 Ceramic/Adhesive층의 충격 흡수에너지 변화를 나타내고 있다. 처리 시간에 따르는 접착 강도는 1분에서 최대가 되지만, 충격 에너지 흡수는 상대적으로 접착 강도가 좋지 않은 0.5분에서 최대값을 나타낸다. 충격 에너지 흡수에 가장 큰 기여를 하는 접착층의 두께가 일정하므로 계면간의 결합력에 의해 충격에너지의 흡수 정도가 결정된다. 충격에너지의 흡수는 계면이 끊어질 때, 그리

Table 6. The Effect of Plasma Treatment Time for Ceramic/Adhesive Absorption Energy at Curing Temperature 25°C, Adhesive Thickness 1.3mm

Plasma Treatment Time(min)	Absorption Energy(J)
0.50	1.12(± 0.05)
0.75	0.09(± 0.06)
1.00	0.93(± 0.05)
3.00	0.84(± 0.04)

Table 7. The Effect of Plasma Treatment Time for Ceramic/Adhesive Absorption Energy at Curing Temperature 25°C, Adhesive Thickness 1.3mm, and Surface Roughness 0.23 μ m

Plasma Treatment Time(min)	Absorption Energy(J)
0.50	1.20(± 0.07)
0.75	1.02(± 0.05)
1.00	1.10(± 0.04)
3.00	1.51(± 0.10)

고 계면에서의 마찰을 흡수할 때 일어난다. 계면간의 결합력이 좋지 않을 경우 분산 현상으로 인한 에너지의 흡수가 일어나며, 계면에서의 debonding과 debonding으로 인한 마찰력 흡수로 인해 충격 에너지의 흡수는 증가한다.

Table 7은 두께 1.3mm, 표면 조도 0.23 μ m, 그리고 경화 온도 25°C인 Ceramic/FRP 이종 복합재료의 플라즈마 처리 시간에 따르는 Ceramic/Adhesive층의 충격 흡수에너지 변화를 나타내고 있다. 처리 시간에 따르는 접착 강도는 1분에서 최대이지만, 충격에너지 흡수의 경우는 3분에서 최대값을 나타낸다. 마찬가지로 계면간의 접착 강도가 좋지 않을 경우, 에너지 분산이 크랙 arrestor로 작용하여 크랙의 응력 집중을 저하시키는 동시에 debonding에 의해 흡수 에너지의 증가가 일어난다.

결 론

세라믹/FRP 이종 복합재료의 접착특성을 증진시킬 목적으로 Alumina/Spectra-Kevlar 이종 복

합재료를 에폭시 접착제를 이용하여 제조하였으며, 이종 복합재료의 계면 접착력과 충격 흡수에너지에 영향을 주는 표면 조도, 접착층의 두께, 플라즈마 처리 시간, 그리고 경화 온도의 변화에 따른 lap shear test, impact test를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기 사용되는 접착제 B1은 aliphatic type의 epoxy였으며, 경화제인 B2 역시 aliphatic type의 amine이었다.

2. Lap shear test의 결과 표면 조도, 접착층의 두께, 플라즈마 처리 시간, 그리고 경화 온도가 Ceramic/FRP의 계면 접착력에 영향을 미쳤으며, 표면 조도의 경우는 0.23 μ m일때, 접착층의 두께는 1.3mm, 그리고 경화 온도는 40°C 일 때가 가장 좋은 결합 강도를 나타내었다. 플라즈마 처리의 경우는 1분에서 최대의 결합 강도를 나타내었다.

3. Impact test의 결과 Ceramic/Adhesive 층의 충격 흡수에너지는 계면간의 결합력보다는 접착제층의 두께에 더 큰 영향을 받으며, 최대 충격 흡수 에너지는 접착제층과 계면 강도에 따라 최적 조건에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Morton, "Structural Impact and Crashworthiness", Vol. 2, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 1984.
2. S. R. Hartshorn, "Structural Adhesive", Plenum Press, New York, 1986.
3. N. L. Hancox, "Fibre Composite Hybrid Materials", Applied Science Publishers Ltd., London, 1981.
4. Souheng Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
5. N. A. De Bruyne and R. Houwink, "Adhesion and Adhesives", Elsevier Publishing Company, New York, 1951.
6. R. Houwink and G. Salomon, "Adhesion and Adhesives", Vol. 2, Elsevier Publishing Company, New York, 1967.
7. D. D. Eley, "Adhesion", Elsevier Publishing Co.

- Ltd., New York, 1970.
8. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman and Hall Ltd., London, 1987.
 9. Su San B. Bentjen, David A. Nelson, Barbara J. Tarasevich, and Peter C. Rieke, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 965(1992).
 10. Chee Chan Wang and Ging Ho Hsiue, *J. Polym. Sci.*, **31**, 1307 (1993).
 11. Sellitti, J. L. Koenig, and H. Ishida, "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1988.
 12. Jonas A. Zukas, Theodore Nicholas, Hallock F. Swift, Longin B. Greszczuk, and Donald R. Curran, "Impact Dynamics", John Wiley and Sons, New York, 1982.