Polymer(Korea) Vol. 20, No. 2, pp 241-250(1996)

제진 및 방음용 금속/수지 복합재료의 화학적/기계적 계면물성에 관한 연구

박 종 만† · 이 상 매* · 한 상 보**

경상대학교 고분자공학과, *연암공업전문대학 기계설계학과, **경남대학교 기계설계학과

(1995년 10월 10일 접수)

Chemical and Mechanical Aspects on the Interfacial Properties of Steel/Polymer Laminates for Improving Both Vibration and Sound Damping

Joung-Man Park †, Sang-Mae Lee*, and Sang-Bo Han**

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

**Dept. of Mechanical Design, Yonam Junior College of Engineering, Chinju 660-300, Korea*

***Dept. of Mechanical Design, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea*

(Received October 10, 1995)

요 약: 제진능력이 있다고 예상되는 세가지 형태, 즉, 인성이 증가된 에폭시 수지, 도포형인 acryl copolymer emulsion, 그리고 판형인 이소탁틱 폴리프로필렌 등을 사용하여 steel과 고분자수지 laminate의 lap shear시험과 그들의 계면의 파괴 상태를 비교하고 제진능력의 상대적인 효과를 비교 조사하였다. 세 수지들 중에서 에폭시 수지를 사용한 경우가 lap shear strength 값이 가장 큰 것으로 나타났다. 이는 에폭시 수지 자체의 뛰어난 접착성과 적절한 인성의 조절에 기인되어 바람직한 제진강판의 물성을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 아미노-실란 결합제로 처리하고 에폭시 수지를 사용한 제진강판의 경우에서 lap shear strength의 값이 dry와 wet의 경우 미처리보다 모두 크게 나타난다. 금속 현미경으로 관찰한 steel과 에폭시 수지의 계면은 비교적 거칠게 나타났으며, 이것은 계면간의 결합력을 향상시켜 주는 것으로 생각된다. Lap shear test 후의 계면의 파괴 현상을 보면, 도포형과 얇은 판형인 경우의 adhesive 파괴에 비해, 인성이 증가된 에폭시를 사용한 경우에서는 cohesive 파괴가 일어났다. 이는 steel과 에폭시 수지간의 결합력이 더 우수하다는 것을 나타낸다. 감쇠계수의 측정결과, acryl copolymer emulsion을 사용한 시편이 현재 상용화되고 있는 일본제품보다 뛰어난 제진 및 방음 성능을 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 에폭시/철 분말 제품은 이 종재료들 간의 접착력 문제만 해결이 되면 넓은 주파수 영역에 걸쳐서, 우수한 제진 및 방음 성능을 발휘할 것이라는 사실을 알 수 있었다.

ABSTRACT: For steel/polymer laminates using three different types of polymer, i.e., modified epoxy, acryl copolymer emulsion, and isotactic polypropylene (IPP), their lap shear strength and interfacial failure conditions as well as their relative damping effects were compared. Among them, the toughened epoxy showed the highest lap shear strength value. This is due to the excellent adhesive ability of epoxy resin itself and the appropriate control of toughness. This also provides desirable damping properties of the steel plates. In epoxy based steel laminates treated with amino silane coupling agent, lap shear strengths appeared higher than the untreated one under both dry and wet conditions. Since the interphase between steel surfaces and epoxy resin is relatively rough, this can contribute to improve the interfacial bonding by mechanical interlocking. Acryl copolymer emulsion and IPP showed adhesive failure, whereas toughened epoxy showed cohesive failure. This means that the bonding between steel and epoxy is better than that between steel and others. With respect to damping factors, the acryl copolymer emulsion showed better damping capability than the commercially available Japanese steel plates. In addition, the laminate with iron powder

showed capability for improving vibration and sound damping in a wide frequency range.

Keywords: damping effect, steel/polymer laminate, silane coupling agent, lap shear strength, interfacial failure.

서 론

최근, 항공산업 자동차, 가전제품 및 건축자재 등에 이르기까지 진동과 소음을 줄이거나 제거하기 위하여 금속/수지 복합재료인 제진강판의 사용이 효과적이라고 알려져 있다.[1,2] 진동과 소음 감소의 효과가 있는 복합재료를 연구하기 위해서는 점탄성이라고 불리우는 고분자에 해당되는 물성 거동을 먼저 이해해야 하며,[3] 기계적 에너지의 감쇠는 점탄성 재질이 갖고 있는 여러 특성들 중의 하나이다.

제진강판의 구체적인 용도로서는,[4,5] 자동차의 소음규제에 대비하기 위하여 적용하기도 하며, 중간층 재료인 수지에 금속분말을 혼입하여 용접이 가능한 제진강판을 개발하여 전도성을 부여한 스테인레스 제진강판을 체육관에 사용한 결과로 소음저감의 효과를 얻기도 한다. 또한, 세탁기, 냉장고 등의 가전분야에도 가공성, spot 용접성, 도장 내열성 등을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있다. 제진강판의 제진성능은 온도 의존성에 있으므로,[6] 제진강판을 여러가지 용도에 적용할 때는 사용환경 온도의 조건을 충분이 고려하여 선택해야 한다.

강판사이에 고분자 물질을 적층시킨 복합강판은 목적에 따라 두가지로 나뉘어진다. 첫째, 강판사이에 같은 두께의 고탄성 수지를 적층시킴으로써 재료의 경량화를 목적으로 한 경량 적층강판(light-weight laminated steel plate)과 둘째, 상대적으로 매우 두께가 얇은 고분자 점탄성 수지를 강판사이에 적층시켜 점탄성 수지의 전단변형에 의한 제진을 목적으로 한 것이 복합 제진강판(vibration damping laminate steel plate)이다.

고분자의 기계적인 특징들은 일정 하중 하에서 그들의 거동에 따라 결정되는 반면에, 동적역학 특징들은 반복적 하중 하에서 결정된다. 그리고, 이들은 전단, 굴곡, 혹은 인장 등의 역학적 변형 형태들에 의해, 동적 탄성율이나 손실 탄성율로 표현된다. 감쇠나 내부마찰은 재료가 동적상태하에서 변형을 하는 동안에 열로 바뀌어서 잃게되는 초기 에너지의 척도를 나타낸다. 감쇠의 큰 정도는 진동을 최소화하고, 진동의 진폭을 감소하기 위하여 필요로 하다.[7,8]

고분자의 점탄성적인 거동은 주파수를 근거로 하여 또한 조사되고 있으며, 주기적인 응력-변형에 대한 dashpot와 spring을 사용한 모델들에[3,9] 의하여 설명될 수 있다. 유연한 panel에서 진동하는 힘은 굽힘 파동을 유도하며, 이 경우에 감쇠하는 면이 안정된 상태의 파동의 진폭을 감쇠하거나, 파동의 감쇠속도를 증가시킨다. 이것을 구조상의 감쇠(structural damping)라고 한다.

제진강판의 가공성은 수지의 두께가 얇을수록, 그리고 강판과 수지의 두께 차가 클수록 향상된다고 알려졌으며,[10] 제진성능을 향상시키려면 연한 수지를 사용하는 것이 나으나, 이는 가공성의 향상에 상충되는 점 때문에 가공성과 제진성을 동시에 만족시키기는 어렵다. Semiatin 등은[11] 코아층과 상하의 피복층에 대한 샌드위치판의 강소성 인장에 대한 응력 변형율 관계, 균일한 변형율, 확산 및 국소 necking의 발생조건에 대하여 고찰했다. 적층 계면에 불균일한 변형이 집중하는 계면불안정 현상에 대해서는 Doriss와[12] Stief 등에[13] 의하여 조사되어 진 바가 있다.

제진강판을 사용할 때 여전히 안고 있는 문제점은 성형성, 용접성, 내열성, 내식성 등의 만족이다. 그러나, 그러한 문제점을 해결하기 위하여 laminate형태의 제진방음용 금속/수지 복합재료의 화학적, 기계적 계면물성에 관한 체계적 연구들은[14,15] 아직 미흡한 실정이므로, 방음 제진용 steel/수지간의 화학적 계면 물성이론에 기초한 연구들을[16-20] 바탕으로 접착조건을 확립하고, 제진성을 높이기 위하여 수지계 자체의 개선, 접착강도 및 가공성 향상에 대한 연구가 필요로 하다.

본 연구의 목적은, 현재와 미래의 산업으로 각광을 받고 있는 방진, 제진용 금속/수지 복합재료의 기초

적인 연구로써, laminate 소재를 개발하고 그들의 미세적인 결합상태와 상대적인 제진능력의 비교를 연구하는 것이다. 여러 제진특성을 지닌 고분자 수지들과 steel간의 화학적 물리적 결합과 그리고 형태학적인 고찰을 통하여 방진, 제진 및 방음의 기계적인 물성과 관련을 시키며, 선별된 실란 결합제를 steel 표면에 처리하여 표면을 변화시켜 고분자 수지와의 접착력을 증가시키고, 아울러 습기, 온도 등의 환경적인 여건하에서의 금속/수지 laminate의 내구성 증가를 측정하였다. 또한, 감쇠계수 측정을 통하여 제진강판으로써의 제진능력을 기존의 일본제품과 비교를 하였다.

실 험

시약 및 재료.

Resin: 제진능력이 있다고 예견되는 세가지 형태의 수지를 선택하였다. 첫째, 인성이 증가된 에폭시 수지로 Epon 828인 에폭시를 사용하였으며, Epon 828은 bisphenol-A형의 diglycidylether가 기저물질로 되어 있다. 경화제인 Jeffamine D400와 D2000 (polyoxypropylenediamine)은 Texaco Chemical Co.로부터 구입하였다. Fragmentation 시험을 위한 시편의 유연성을 조절하기 위해서 경화제 D400과 D2000의 상대적 비를 변화하여 사용하였다. 그리고, 이들의 화학적인 구조는 다음과 같다.

$$H_2NCH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}(OCH_2CH(CH_3))_x\text{-}NH_2$$

여기서 x는 D400의 경우 평균 5.6이며, D2000의 경우는 33.1이다. 시편의 주형은 Dow Corning 3112 RTV encapsulant와 촉매를 사용하여 만든 실리콘 금형에서 행하여졌다.

에폭시와 비교하기 위해(Table 1 참조), 사용된 도포형(ethylene-vinyl acetate emulsion(HK C-501), 홍국화학)는 52%의 불휘발성 물질이 함유되었고 pH는 4-6인 수용액 상태로 되어 있다. 또 2 mm두께의 판형태인 이소탁틱 폴리프로필렌(IPP)도 사용하였다.

Table 1. Three Types of Damping Resins used in this Study

No	Type	Chemical Name	Type	etc.
1	Thermoset	Modified epoxy	도포형	
2	Thermoplastic	Acryl copolymer emulsion*	도포형	50% solid
3		Isotactic Polypropylene	sheet형	

* Trade name : HK C-501.

Table 2. Chemical Structures of Silane Coupling Agents

Item No.*	Chemical Name	Chemical Structure
A0750	aminopropyltriethoxysilane	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
G6720	(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane	$CH(O)CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_3\text{-}Si(OCH_3)_3$

* Petrarch System designation.

실란 결합제: 에폭시 수지를 위한 실란 결합제는 Petrarch Systems Co.로부터 구입되었으며, 더 이상의 별다른 정제없이 사용되었다. 두가지 형태의 실란은 아민기가 있는 aminotrimethoxysilane(A0750)와 에폭시기가 있는 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(G6720)을 사용하였다. 실란 결합제의 처리조건은 용액농도를 달리하여 수용액 상태로 상온에서 1분 동안 steel plate의 표면에 도포시켜, 이를 40 ℃의 진공오븐 내에서 충분하게 건조시켰다. 사용된 두 실란 결합제의 화학적인 구조는 Table 2에 나타내었다. 이 두 실란 결합제는 에폭시 수지를 사용하는 강판에만 처리되었다.

Steel: 두께가 0.2 mm인 연강판(SPCC)을 사용하였다.

실험방법.

Laminate 시편의 제조: Lap shear strength를 측정하기 위해서 ASTM D(1002-72)에서 정해진 규격에 의해서 시편을 제작하였고(Fig. 1(a)), 제진능을 측정할 수 있는 시편을 제조하기 위하여는, 30 mm×150 mm의 크기를 가지는 두개의 판을 가지고 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 제작하였다. 두 판사이에 수지를 도포하거나 수지 판를 삽입시켜 그 바깥쪽에 이형제용 판을 덮은 후 hot press하거나 또는, 오븐에서 일정한 간격으로 clamping하여 가열하였다. 도포형 수지(C-501)는 hot press에서 3000

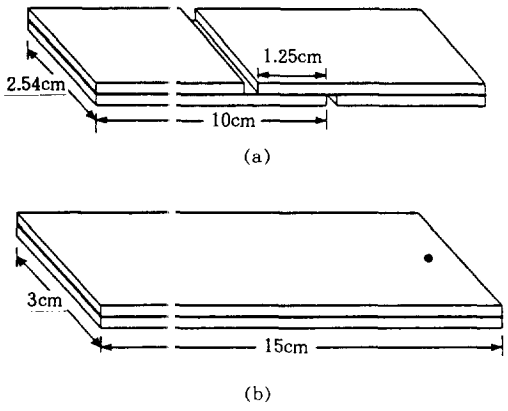

Fig. 1. (a) Dimension of specimen for lap shear strength test and (b) dimension of laminate specimen for damping test.

psi, 50 ℃에서 2시간동안 경화를 실시하였고, IPP의 경우는 hot press에서 4000 psi, 185 ℃에서 2시간동안 가열하여 제조하였다. 에폭시 수지의 경우에는 오븐에서 80 ℃로 3시간동안 경화시킨 후 다시 130 ℃로 2시간동안 후경화시켰다. 수지층의 평균 두께는 세가지 수지들에 대해서 모두 대략 600 μm 이였다. 전도성을 증가시키기 위해 10 wt%의 평균 직경 250 μm의 철 분말(Kobe)을 에폭시 수지에만 첨가하였다.

Steel의 표면처리 및 금속 현미경 관찰: Steel 표면의 이물질을 비눗물로 세척하여 완전히 제거한 후에, 여러 grade의 sandpaper로 연마한 다음, 상온에서 2시간동안 sodium chromic산의 수용액(황산 : 27.3 wt%, Na_2CrO_4 : 7.5 wt%, 그리고 물 : 56.2 wt%)에 에칭시킨 후, 물과 trichloroethylene으로 번갈아 세척하여 거침 정도를 증가시켰다. Steel 표면의 미세조직은 기계적 연마와 크롬산 부식액을 사용하여 부식시킨 후 광학 현미경으로 관찰하였다. Laminate 시편의 단면적 관찰을 위해서 먼저, 시편연마기(Leco VP-150)에서 다이아몬드 연마제를 사용하여 연마한 후에 에탄올로 세척을 하였다. 그 후에, 표면을 에칭시키기 위하여, 에탄올과 질산의 혼합물에 2-3초 담근 후에 흐르는 수로 여러번 세척한 후 dryer로 건조하여 금속현미경으로 수지와 steel의 계면을 관찰하였다.

실란 처리: 에폭시 수지용으로 사용될 에칭된 steel의 표면처리는, 두 종류의 0.5 wt% 실란 결합제들을 pH 7 정도의 수용액에 1분간 침적 도포시켜 상온에서 1일 동안 건조시켰다.

Infrared Spectroscopy: IR spectra는 Bruker OPUS FT-IR spectrometer를 사용하여 측정하였다. 고순도의 KBr 분말(J. T. Baker Chemical Co.)로 만들어진 KBr 펠렛에 응축된 실란을 얇게 도포하였다. 이런 펠렛 형태의 spectra는 투과법을 사용하여 기록되었다. 액체 실란은 internal reflection attachment (IRA)를 사용하여 분석되었으며, scans의 수는 background와 샘플에 대해 각각 20으로 선택되었다.

Lap Shear Strength 측정: ASTM D(1002-72)에 의하여, 제작된 시편들을 상온의 온도와 습도에서 2일동안 평형화시킨 후에 측정하였다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 가공한 제진강판 시험편은 만능시험 측정기(Lloyd Instruments Ltd.)에서 인장시험하여 시편에 걸리는 최대하중을 측정하였다. 시편의 overlapping 길이는 12.5 mm(0.5in)이며, 상대적인 면적의 비에 대한 값을 알기 위하여 25.4 mm(1 in)와 38.1 mm(1.5 in)의 시편도 함께 시험하였다. 그리고, 이때 사용된 만능시험 측정기의 cross-head speed는 1.3 mm/min으로 하였다. 내구성에 견디는 결합력의 상태의 변화를 조사하기 위해 시편들을 80 ℃의 증류수 물에서 2시간동안 담근 후에 건조시와 동일한 조건으로 측정을 실시하였다.

제진능 측정: 사용된 laminate 시편들의 제진 및 방음성능을 기계적 감쇠 크기의 측정을 통하여 비교해 보았다. 즉, 대상 구조물에 동일한 치수의 부재가 사용되었을 경우 감쇠계수가 큰 재료가 보다 큰 제진 및 방음 능력을 발휘할 수 있다는 일반론에 의거해, 각 시편의 등가점성 감쇠값을 구하고 그 수치들을 비교함으로써 상대적인 제진, 방음능력의 척도로 삼았다.

시편을 모두 30×150 mm의 동일한 규격(Fig. 1(b))으로 제작한 후, Fig. 2에서와 같은 실험장치를 통하여 동일한 크기의 하중을 작용하였을 때의 각 시편의 응답을 계측한 후 주파수 응답함수를 측정하고 이로부터 감쇠계수들을 추출 비교하였는데, 시편에 가해지는 가진력은 충격해머(PCB GK291 B01)를 사용하였고, 진동 응답은 가속계(PCB Acclerometer

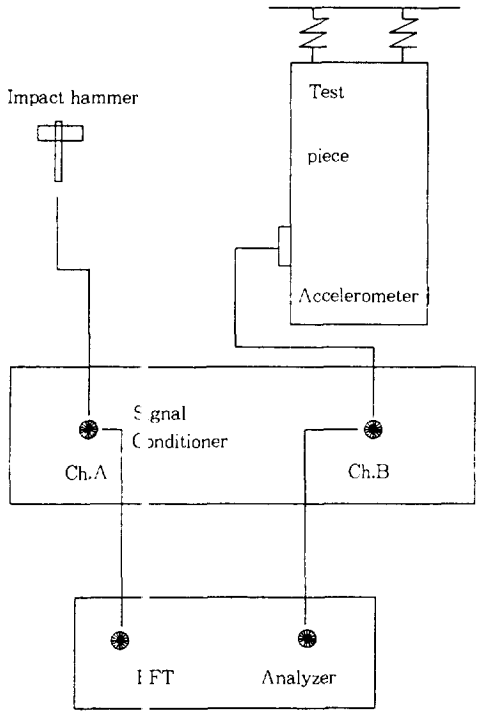

Fig. 2. Schematic system drawing of experimental appratus for the damping measurement.

302 A07)를 이용하여 계측하였으며 힘 측정기와 가속계의 전압강도는 각각 2.24 mV/N, 10 mV/g였다.

힘측정기와 가속계에 의해 측정된 가진력과 진동응답은 PCB제품의 신호안정기(Power unit 480D06)를 통하여 신호분석기(Onosoki FFT CF 350)에 각각 Ch.A(입력)와 Ch.B(출력)신호로 제공되었다. 신호분석기는 401 주파수선의 해상도를 가진 신호분석기로써 주어진 입력(Ch.A)과 출력(Ch.B) 신호의 자기스펙트럼 밀도함수(auto spectrol density function) 및 상호 스펙트럼 밀도함수(cross spectrol density function), 이들 두 신호의 비율인 주파수 응답함수(frequency response function) 등을 자체 내장된 Fast Fourier Transfer(FFT) 프로그램에 의해 계산해 내었다.

주파수 응답함수의 계측 상한 주파수는 시편의 2차 진동 모드가 포함되는 1 KHz까지로 하였으며, 이는 시간영역에서 총 길이 1초에 해당하는 계측량이다. Ch.A의 충격력은 사각형 창문함수(rectangular window function)을 사용하였으며, 가속도에 해당하는 Ch.B의 진동응답은 지수형 창문함수(exponential window function)를 사용하였고, 분석된 주파수 응답함수는 독립된 8회 반복 실험치의 선형평균을 취한 신호를 바탕으로 하여 계산하였다.

결과 및 고찰

제진능력이 있다고 생각되는 세가지 형태의 수지들 즉, 인성이 증가된 에폭시 수지, 도포형 acryl copolymer emulsion, 그리고 관형 IPP를 사용하여 steel과 고분자 수지간의 laminate를 만들었다. Steel을 표면처리하여 거침을 증가시킨 후, 이들의 기계적인 성능시험을 통하여 세 종류의 고분자 수지들의 화학적 물리적인 계면접착력과 제진능에 관하여 연구하였다. 인성이 증가된 에폭시 수지에는 실란 커플링제들을 사용하여 결합력의 증가를 도모하였다. 또한, 이들의 진동, 제진의 효과를 상대적으로 비교하였다.

Fig. 3은 에칭전과 후의 steel 표면을 금속 현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 비교적으로 smooth한 표면을 보여 주었으나, (b)에서는 상대적으로 훨씬 더 거친 표면을 볼 수 있었다. 이 거친 표면은 수지와의 접촉에 기계적 결합을 형성하는 효과를 줄 수 있을 것이다.

적절한 고분자 수지의 선별과 steel 표면개질 및 steel 표면과의 화학적, 물리적, 접착성 향상의 연구와 lap shear strength test를 통하여 금속과 수지간의 결합력을 측정하였다. 그 결과로는, Table 3에서 보듯이 변성된 에폭시 수지, 도포형 acryl copolymer emulsion, 그리고 관형 IPP를 사용한 금속/고분자 laminates의 lap shear strength의 값들 중에서 변성된 에폭시 수지를 사용한 경우가 가장 큰 것으로 나타났다. 인성이 증가된 에폭시 수지는 thermoset의 취성이 있는 일반적인 물성에, 적절한 길이의 thermoplastic hydrocarbon을 함유한 경화제를 적당량 함유시켜 유연성을 적절하게 유지하게 하여 인성을 부여함으로써, T_g가 낮아지고 x-linking 밀도가 떨어지므로 변형시 laminate가 쉽게 취성해 지는 것을 방지할 수 있다. 또한, steel 표면에 도입된 hydroxy기와 에폭시 수지의 epoxide기 간의 화학반응으로 인한 수지 자체의 뛰어난 접착성에 기인하여,

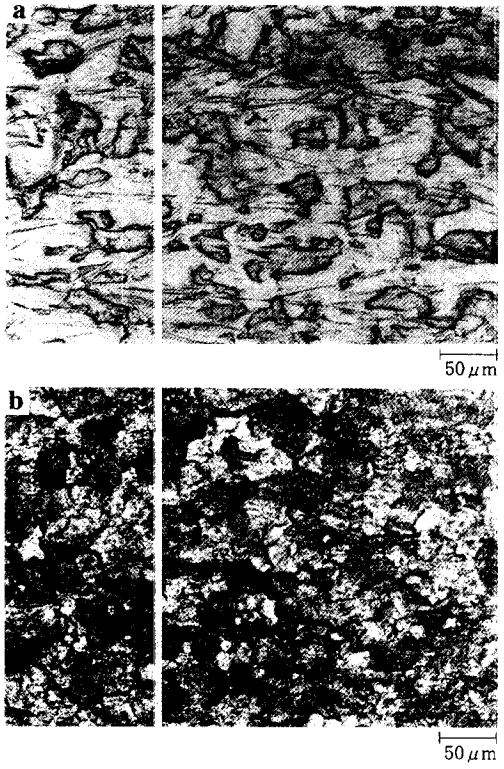

Fig. 3. (a) Unetched steel surface (× 200) and (b) etched steel surface (× 200).

제진강판에 요구되는 바람직한 물성을 부여할 수 있을 것으로 생각된다.

그리고, Table 3은 lap shear test에서 steel과 수지간의 접촉면적이 클수록 단위 면적당의 전단 강도 값은 작음을 보여준다. 이는 파괴가 접합부 끝에서의 응력집중현상때문에 일어나므로 overlap의 길이가 응력집중현상을 무시시킬 수 있는 임의의 임계 길이 이상이면 overlap의 길이를 증가시켜도 접합강도는 비례적으로 증가하지 않게 된다. 즉, 면적이 증가함에 따른 양끝 표면에서의 전단변형이 내부에서 보다도 상대적으로 크기 때문이다.[22]

Lap shear test 후의 시편의 계면 파괴현상을 살펴보면, 인성이 증가된 에폭시를 사용한 경우에는 cohesive 파괴가 주로 일어났는데 비하여, 도포형인 C-501과 관형인 IPP의 경우는 adhesive 파괴가 일어났다. 이것은 다른 두 수지에 비해 에폭시 수지 자체의 상대적으로 높은 결합력때문으로 이 경우 수 배

Table 3. Lap Shear Strengths and Shear Moduli for Three Different Resins/Steel Laminate Specimens With Three Overlapping Lengths

Resin Type	Overlapp Length (mm)(in)	Max. Load (Kg_f)	Shear Modulus (MPa)	Shear Strength (MPa)
변성된 Epoxy	12.7(0.5)	77.5	2.07	2.53
	25.4(1.0)	109.7	1.42	1.63
	38.1(1.5)	130.8	1.45	0.97
Acryl Euml-sion	12.7(0.5)	30.5	0.93	0.91
	25.4(1.0)	51.7	1.15	0.79
	38.1(1.5)	29.1	0.72	0.31
IPP	12.7(0.5)	20.1	0.67	0.64
	25.4(1.0)	43.8	1.32	0.65
	38.1(1.5)	60.2	1.43	0.62

의 큰 lap shear strength 값을 보여주었다. 실란 결합제를 사용한 경우는 steel 표면에서의 에칭으로 인해 도입된 관능기와 결합제와의 화학적 결합등에 기인하여, 미처리된 경우보다 더 견고한 계면결합으로 adhesive 파괴가 거의 일어나지 않았고, 다수의 에폭시 수지 부분들이 steel 표면위에 붙어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만, 에폭시기를 포함한 G6720으로 처리한 표면은 아민기가 있는 A0750으로 처리한 것에 비하여 계면 failure의 부분이 상대적으로 좀더 많은 것을 볼 수 있었다. 이는 아민기로 결합되는 A0750이 에폭시기로 결합되는 G6720에 비하여 steel 표면과 에폭시 수지간의 화학적인 결합의 효과가 뛰어나는 것을 말해 주고 있다. (1)의 화학식에서 볼 수 있듯이 실란 결합제의 아마이드기와 에폭시 수지의 epoxide기간의 화학적인 반응으로 3차원적인 network를 이루어 견고한 결합을 형성하게 될 것이다. 이에 비해, G6720은 비록 아민 실란보다는 상대적으로 약하지만, 동종인 에폭시 수지와 epoxide기가 있는 실란 결합제간의 화학적 결합 뿐만 아니라 물리적 inter-diffusion의 효과를 기대할 수는 있을 것이다. Steel 표면/아미노-실란 결합제/에폭시 수지간의 화학적인 결합에 대한 도식을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5은 (a) Epon828, (b) 순수한 A0750 및 (c) G6720의 FT-IR spectra를 나타낸다. 913 cm^{-1}에서 특징기인 epoxide의 피이크를 볼 수 있으며, 순수 실란 A0750에서의 에폭시기($-OC_2H_5$)에 해당하는

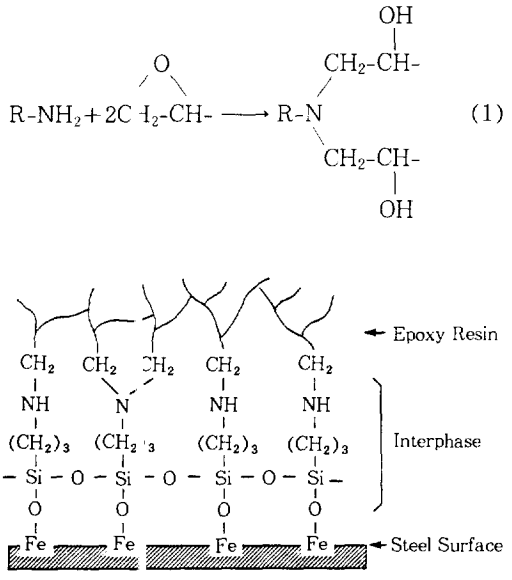

Fig. 4. Chemica reaction between epoxy resin and steel surfaces u ing amino-silane coupling agent.

1072, 1100, 그리고 1166 cm^{-1}에서의 피이크와 1660 cm^{-1}에서의 아민기의 피이크를 볼 수 있다. 그리고 930 cm^{-1}에서 SiOH기를 확인할 수 있다. 또한, 순수 한 G6720의 epoxide기를 855와 913 cm^{-1}에서 볼 수 있고, 메톡시(-OCH_3)기를 811, 1072 및 1191 cm^{-1}에서 볼 수 있다.

Epon828과 A0750 필름과의 반응은 Fig. 6(a)에서 볼 수 있으며, 또한, Fig. 6(b)에서는 Epon828과 G6720 필름과의 반응을 알 수 있다. (a)에서는 epoxide기의 개환으로 인해 약 3500 cm^{-1} 부근에서의 hydroxy기가 크게 증가한 것으로 보아 반응이 잘 진행되었음을 알 수 있다. 이에 비해 (b)에서는 상대적으로 3500 cm^{-1}에서 hydroxy기의 크기가 상대적으로 적은 것으로 보아 반응이 적게 이루어졌음을 알 수 있다. 이들의 결과는 lap shear strength 시험의 결과에서 상호 연관되게 나타났다. 즉, A0750을 표면처리제로 사용했을 경우가 G6720을 사용했을 경우보다, dry와 wet 경우에서 모두 큰 lap shear strength 값을 보여 주었다(Table 4).

습한 상태에서의 환경적인 효과를 확인하기 위하여 제작된 시편을 80 ℃의 물에 30분 가량 담근 후에 lap shear strength 시험을 dry상태에서와 동일한

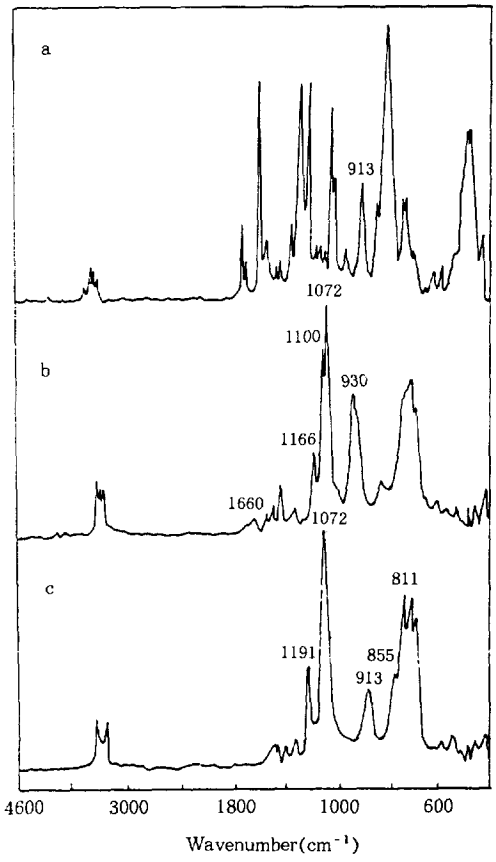

Fig. 5. FT-IR spectra of (a) neat Epon 828, (b) neat A0750, and (c) neat G6720.

조건으로 실시를 하였다. 그 결과, 에폭시 수지를 사용했을 경우에, A0750으로 처리한 경우가 미처리의 경우에 비해서 훨씬 더 큰 lap shear strength 값을 보여주었다. 그 이유는 처리하지 않는 경우는 물분자가 계면속으로 침투하여 계면을 박리시키는 반면에, 실란을 처리한 경우에는 에폭시 수지와 steel 표면간에 화학적인 결합을 하여 물분자가 쉽게 침투하지 못하기 때문으로 믿어진다.

다음은 mounting시킨 시편을 에탄올과 질산용액에 적절하게 에칭시켜 금속현미경을 통하여 steel과 수지간의 계면을 관찰하였다. Fig. 7에서 나타난 대로, 금속 현미경으로 관찰한 금속과 수지의 계면은 비교적 거칠게 나타났으며, 이것은 계면간의 결합력을 기계적으로 향상시켜 주는 작용을 할 것이다. 또한, 용접성을 증가시키기 위하여 10%의 부피비로

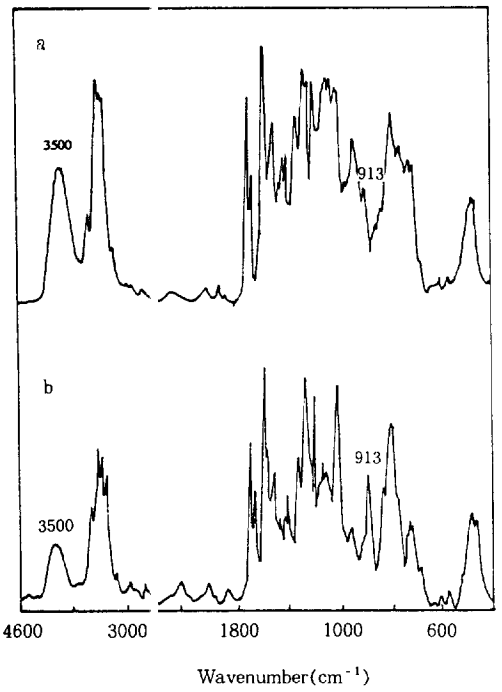

Fig. 6. FT-IR spectra of (a) the reaction production of A0750 film and Epon 828, (b) the reaction production of G6720 film and Epon 828.

Table 4. Comparison of Silane Treatment of Steel/Epoxy Laminates under Dry and Wet Conditions

Type		Max. Load (Kg_f)	Shear Modulus (MPa)	Shear Strength (MPa)
Dry	Untreated	77.5	1.15	2.32
	A0750 Treated[1]	83.2	1.24	2.43
	G6720 Treated	79.2	1.20	2.38
Imp. %[2]	A0750 Treated	7.4	7.8	4.7
	G6720 Treated	2.2	4.3	2.6
Wet	Untreated	45.5	0.77	1.42
	A0750 Treated	62.3	0.98	1.97
	G6720 Treated	54.5	0.85	1.67
Imp. %[2]	A0750 Treated	36.2	27.3	38.7
	G6720 Treated	19.8	10.4	17.6

[1] 0.5wt% treated.

[2] Improved % = (Treated-Untreated)/(Untreated) × 100.

에폭시 수지에 철 분말을 첨가한 경우, 부분적으로나마 steel plates 간의 계면에 철 분말이 있는 지역을 통하여 전기가 통할 수 있는 연속적인 경로를 제공함으로써, 용접성을 향상시켜 줄 것으로 생각된다.

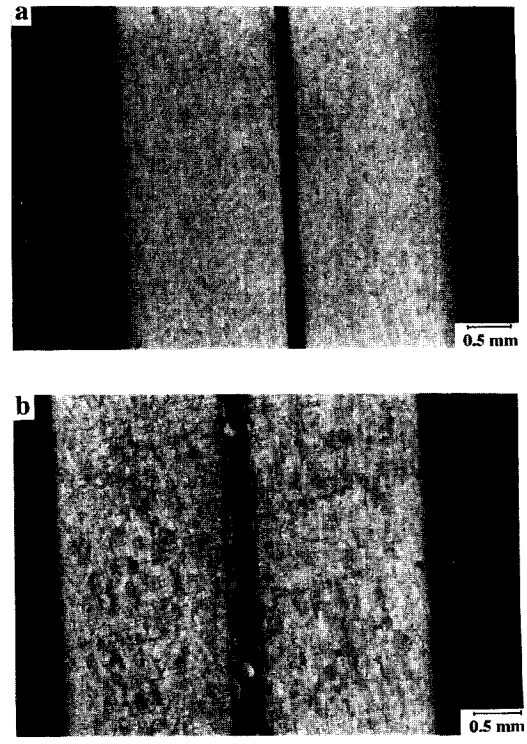

Fig. 7. Cross-section showing interlayer (a) without steel particle and (b) with steel particles.

주어진 시편이 가지고 있는 감쇠의 크기를 실험적으로 측정할 수 있는 간편한 방법 중의 하나로 대수감쇠율이 정의되고 있는데 이것은 시편을 자유진동시킨 뒤 그 진폭이 감소하는 율을 자연대수의 값으로 나타낸 것이다. 대수 감쇠율 측정을 위하여 각 시편을 자유진동을 시킨 후 진동의 진폭이 시간에 따라 변화하고 있는 모습을 나타낸 것이 Fig. 8에 주어져 있다. 시편이 가지고 있는 감쇠때문에 시간이 지나감에 따라 진폭이 감소하고 있는 모습이 잘 나타나 있으며 감쇠가 큰 재질일수록 진폭이 감소하는 속도는 더 크게 주어지게 된다. 각각의 재질이 가지고 있는 감쇠성분의 파악을 통하여 laminate들의 제진 및 방음성능을 비교하고자 할 때에는 Fig. 8에 주어진 것과 같은 자유진동의 진폭 감소 곡선 상에서 측정된 대수감쇠율의 크기를 비교하는 방법이 많이 쓰여지고 있다.[4]

그러나, 본 실험에서는 주어진 복합재료들의 제진·방음 성능을 비교할 경우 1자유도계의 모형을 사용

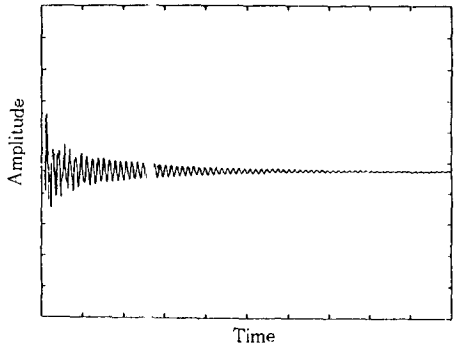

Fig. 8. Typical free-decaying damping curve of hammered-laminate specimen.

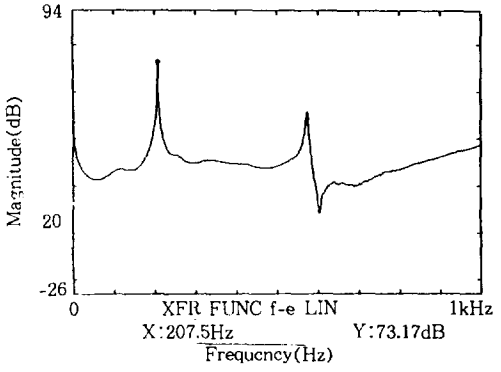

Fig. 9. FFT transfered spectrum for typical resin condition(Epoxy+Fe powder).

하여 Fig. 1(b)에 주어진 복합재료가 사용된 구조물이 고차진동형으로 가진될 경우 고주파수대에서의 제진·방음 성능을 비교하기 위하여 시편을 2차 모드까지 가진한 주파수 응답함수의 예가 Fig. 9에 주어져 있다. 그로부터 얻어진 감쇠계수의 값들을 구하였다.

감쇠의 크기를 측정하는 또 하나의 방법으로 특성계수(Q factor 또는 quality factor)를 정의할 수 있는데, 이것은 주파수 응답함수 곡선을 이용하여 시편의 고유진동수와 주어진 외부 가진력의 진동수가 일치하는 공진상태에서 진동 진폭의 크기를 비교한 뒤 공진점에서의 진폭에 대하여 반동력점(half-power point)에 해당하는 주파수대의 크기를 비교하여 감쇠 정도를 측정하는 것이다. 즉, 주파수 응답함수의 모양이 공진 주파수 부근에서 경사가 클수록 감쇠의 값이 적으며 경사가 완만할수록 감쇠가 크다는 것을 의미한다.[23]

특성계수 Q, laminate시편의 감쇠 성능을 비교하는 양인 손실계수 η, 대수 감쇠율 δ, 감쇠비 ζ사이에는 (2)식과 같은 관계가 성립한다.

$$Q=\frac{1}{\eta}=\frac{\pi}{\delta}=\frac{1}{2\zeta}=\frac{\omega_n}{\omega_2-\omega_1} \qquad (2)$$

여기서 ω_n은 가진 주파수, ω_1과 ω_2는 1/2 출력점에 해당하는 주파수의 상한과 하한 값이다. Table 5에 3가지 복합재료의 손실계수 η를 각 진동형 별로 구한 값이 주어져 있다.

일반적으로 구조재료의 감쇠를 등가의 선형 점성감쇠로 모형화할 경우 주어진 시편의 감쇠 크기는 주파수 값이 큰 고차 모드일수록 그 값이 크게 나타나게 된다. Table 5의 결과에 의하면, 2차 진동모드에 해당하는 감쇠계수 값이 1차 진동모드의 감쇠값보다 작게 나타나 있는데 이는 하나의 위치에 대한 가진력과 진동응답의 크기를 비교하는 실험의 결과로서 시편 자체의 감쇠특성을 대표한다고 볼 수는 없다. 주파수 응답함수는 측정 시편의 진동 진폭을 가진 주파수의 함수로 나타낸 것이며, 측정 대상 시편에 대하여 가진점의 위치, 진동 응답 계측의 위치에 따라 그 크기와 모양이 달라지게 된다. 따라서, 본 실험의 결과로부터는 시편들의 주파수 응답함수를 통하여 얻을 수 있는 해당 진동모드의 감쇠계수의 값을 비교의 대상으로 사용하여 시편들이 가지고 있는 감쇠의 상대적 크기를 비교하여야 할 것이다. 실험의 결과, acryl copolymer emulsion이 일본제품보다 제진 및 방음성능이 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 또한, 에폭시/철 분말제품이 고주파수 대에서는 제진 및 방음성능이 가장 뛰어날 것이라는 사실을 예측할 수 있다.

Table 5. Comparison of Loss Factor η of Different Laminate Sheets for the First and the Second Vibration Modes

손실계수(η) \ 진동모드	1차	2차
Epoxy+Fe powder	1.46%	4.11%
HK C501[1)]	8.39%	2.48%
IPP+Fe powder	1.25%	1.71%
Japan시편[2)]	7.69%	1.80%

[1)] Acryl copolymer emulsion.
[2)] Nettetsuvibless사의 vibration-damping steel sheet.

결 론

제진능력이 있다고 예견되는 세가지 형태, 즉, 변성된 에폭시 수지, 도포형인 acryl copolymer emulsion(C501), 그리고 판형인 이소탁틱 폴리프로필렌(IPP)의 고분자들을 사용하여 steel과 고분자 수지 laminate의 lap shear시험과 그들의 계면 failure 상태를 dry와 wet 상태에서 비교하고, 상대적인 제진효과를 조사하여 얻어진 결과들은 다음과 같다.

– 세 수지들 중에서 변성된 에폭시 수지를 사용한 경우가 가장 큰 lap shear strength 값을 보여주었다. 이는 thermoset이면서도 적절한 인성의 조절에 기인한 에폭시 수지 자체의 우수한 접착성과 수지의 상대적으로 큰 기계적 강도로 인하여 바람직한 제진강판의 물성을 줄 수 있을 것으로 생각된다. 아미노 실란 결합제를 사용한 에폭시/steel laminate의 경우에서 lap shear strength의 값이 dry와 wet 경우 모두 미처리 경우보다 크게 나타났다.

– Steel과 에폭시 수지의 거친 계면은 계면간의 결합력을 향상시켜 줄 것으로 생각된다. 또한, 철 분말을 첨가한 경우, 부분적이지만 steel plates간의 계면에 전기가 통할 수 있는 연속적인 경로를 제공함으로써 용접성을 향상시켜 줄 것으로 생각된다. Lap shear test 후의 계면의 파괴 현상에서, 변성된 에폭시를 사용한 경우에는 cohesive 파괴가 많이 일어난 반면에, 도포형과 판형인 경우는 adhesive 파괴가 일어났다.

– 감쇠계수를 측정한 결과, C501이 현재 상용화되고 있는 일본제품보다 뛰어난 제진 및 방음 성능을 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 철 분말을 포함한 에폭시 시편은 이종재료들 간의 접착력 문제만 해결이 되면 넓은 주파수 영역에 걸쳐서, 우수한 제진 및 방음 성능을 발휘할 것이라는 사실을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 1994년 한국학술진흥재단의 자유공모과제의 지원을 받아 수행되었으므로, 이에 감사를 드립니다. 그리고, 경상대학교 부설 생산기술연구소의 부분적인 지원에도 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. "International Encyclopedia of Composites", ed. by Stuart M. Lee, vol. 5, 1991.
2. Noise and Vibration Control, *Total catalogue*, 한성소음진동(주), 1992.
3. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymer", 3th ed., John Wiley and Sons, NY, 1980.
4. Fre Finish Metals Inc., The Inside Story, *Technical Brochure*, 1993.
5. Pre Finish Metals Inc., Polycore sound damping brake insulators, *Technical Brochure*, 1988.
6. I. G. Ritchie and Z-L. Pan, *Metall. Trans. A*, **22A**, 607 (1991).
7. R. Kinn, J. H. McColl, and J. McKinstry, *Proceedings of Internoise*, Edinburgh, p. 475-478, 1983.
8. Jr. W. L. Hallauer and A. Franck, *Shock and Vibration Bulletin*, **49**, 19 (1979).
9. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers", Reinhold Publishing Corp., NY, 1974.
10. T. Nakako, A. Takezoe, H. Ono, and Ichikawa, *Nisshin Steel Tech. Report*, **62**, 7 (1990).
11. S. L. Semiatin and H. R. Piehler, *Metal Trans. A.*, **10A**, 85 (1979).
12. J. F. Doriss and S. Nimat-Nasser, *J. Appl. Mech.*, **47**, 304 (1980).
13. P. S. Stief, *Int. J. Solids Struct.*, **22**, 195 (1986).
14. Y. P. Lu, H. C. Neilson, and A. J. Roscoe, *J. of Composite Materials*, **27**(16), 1598 (1993).
15. H. Endoh, M. Ejjima, T. Saitoh, and J. Morita, *Nippon Steel Technical Report*, **44**, 29 (1990).
16. A. V. Kurnoskin, *Polymer Composites*, **14**(6), 481 (1993).
17. G. Xue, Y. Lu, and G. Shi, *Polymer*, **35**(12), 2488 (1994).
18. J. F. Silvain and J. J. Ehrhardt, *Thin Solid Films*, **236**, 230 (1993).
19. J. F. Silvain, J. J. Ehrhardt, and P. Lutgen, *J. of Adhesion Sci. & Technology*, **5**(7), 501 (1991).
20. J. Jang, *Korea Polymer J.*, **2**(2), 116, 121 (1994).
21. J. M. Park and R. V. Subramanian, *J. of Adhesion Sci. & Technology*, **5**(6), 459 (1991).
22. N. A. De Bruyne and R. Houwink, "Adhesion and adhesives," p. 94, 1951.
23. S. S. Rao, "Mechanical Vibration", 2nd ed., Addison-Wesley, New York, 1990.