

Al판재의 Adhesive Bonding에 미치는 전처리 영향

한성호, 김 만, 장도연, 노병호

한국기계연구원 표면공학실

Effects of Pretreatment on the Adhesive Bonding of Aluminium Plate

Seong Ho Han, Man Kim, Do Yeon Chang and Byung Ho Rho

Surface Engineering Lab., KIMM, Chang Won 641-010

Abstract

Transmission electron microscope(TEM)/ultramicrotomy were used to characterize the detailed surface morphology of 2024-T3 Al alloy surfaces prepared by various pretreatment process. It was found that, for good and superior initial adhesive strength and durability, chemically pretreated substrates appeared essential. The film morphology developed after CSA etching treatment, as revealed by TEM, suggested the present of irregular cell pattern with finely separated whisker-like protrusion with was responsible for increase of bond strength.

1. 서 론

알루미늄 합금재료의 항공재료로서의 adhesive bonding 기술은 좀더 튼튼하고 내구성이 있는 기술개발을 위해 오랫동안 연구가 진행되어졌다(1). 알루미늄 합금 재료의 접합을 위한 adhesive bonding 기술의 성과는 극심한 환경변화와 사용에 있어서의 안정성 등의 응용분야에서 요구되는 물성을 만족시켜야만 되었다. 특히 환경적 요인들, 예를 들면, 고온, 저온, 박달물, 부식성 가스 또는 액체, 그리고 높은 습도 분위기에서의 접착력의 유지가 연구의 주요 대상이 되고 있는 것이다. 온도에 대한 요소를 고려하지 않는다면 습도가 높은 분위기가 adhesive bonding에 중요한 환경적 요소가 되고 있다(2). 이 논문은 높은 습도에서의 접착 부위의 내구성 문제를 중점적으로 연구하였다. 습도는 3가지의 부위에 있어 연구의 초점이 되어지고 있는데, 접착제, 접착제면, 피접착제 부분이다(3). 물은 접착제 자체에 확산되어 들어가서 접착제를 부풀게 하거나, 변형을 시킬수 있으며, 접착제의 glass transition temperature, Tg, 까지도 변화시키게 된다(4). 접착제면에서는 물분자가 접착제와 피접착제의 계면에 형성되어 있는 결합력을 변화시킬수도 있다. 그리고, 피접착제의 표면을 부식시키거나, 형성된 피막의 구조를 변화시키기도 한다(5). 중요한 고려사항은 adhesive bonding의 성공여부는 소재의 전처리와 아주 밀접한 관계가 있다는 것이며, 그러므로

본 연구는 알루미늄 합금의 여러가지 표면처리가 adhesive bonding에 미치는 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

시판되는 2024-T3 알루미늄 합금과 6063-T6 알루미늄 합금 판재를 본 연구에 사용하였다. 시편들은 lightly abraded(S 96), alumina shot blasting(ASB), chromic sulphuric acid etching(CSA), chromic acid anodizing(CAA)와 phosphoric acid anodizing(PAA)의 방법들을 이용하여 표면처리를 행하였다. 이러한 공정들은 세척, 에칭등의 여러 공통 공정들을 포함하고 있다. 본 연구에 실시한 공정들의 개략도를 Fig. 1.에 나타내었다. Modified epoxy adhesives, CIAP231 primer와 DLS 748을 표면 처리된 알루미늄의 접착제로 사용하였다. Single lap shear joints를 76.2×25.4mm의 판재를 사용하여 12.7 mm의 overlap 접착을 시킨후 Instron machine을 이용하여 tension을 주어 시험하였다. (Fig. 2). 접착결합 부위의 환경시험을 위하여 Bell peel test를 이용하여 환경시험기에서 처리된 시편을 측정하였다(Fig. 3). 투과전자현미경과 시편절단용 ultramicro-tomy를 이용하여 소재의 표면 형상과 조성을 "표면조화"와 "피막형성"의 관점에서 조사하였다.

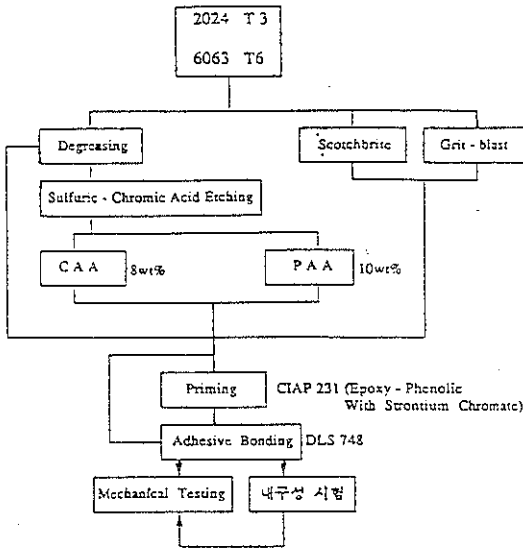


Fig 1. Flow Chart of Overall Processes on 2024-T3 and 6063-T6 Aluminium Alloy Adhesive Bonding

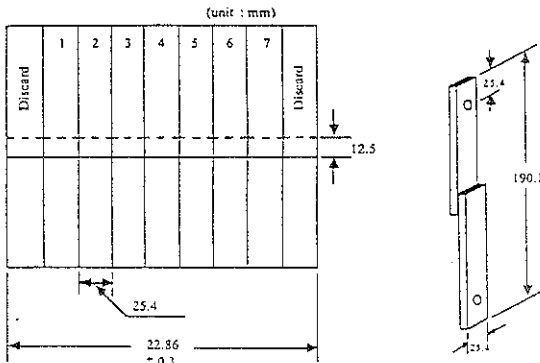


Fig 2. Schematic diagram of lap shear strength testing specimen

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 처리공정에 따른 표면구조 해석

3-1-1. 탈지 및 에칭공정

항공기 구조물과 같은 환경이 급변하는 조건에서 사용되는 경우에 adhesive bonding을 위한 전처리에 고려되어야 하는 사항은 bonding area의 전처리 공정의 철저한 조사분석을 토대로 내구성 내습성에 대한 실험이 이루어져야 한다. Adhesive bonding의 전처리로서 탈지, 기계적 anchor

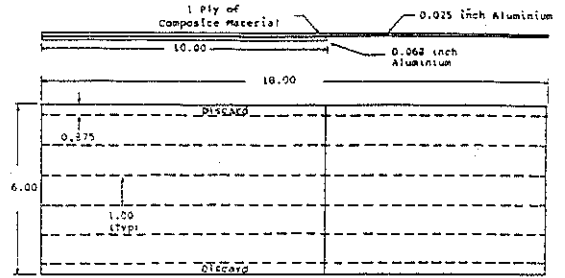


Fig 3. Test Panel used to make Metal-to-Metal Peel Test Specimens

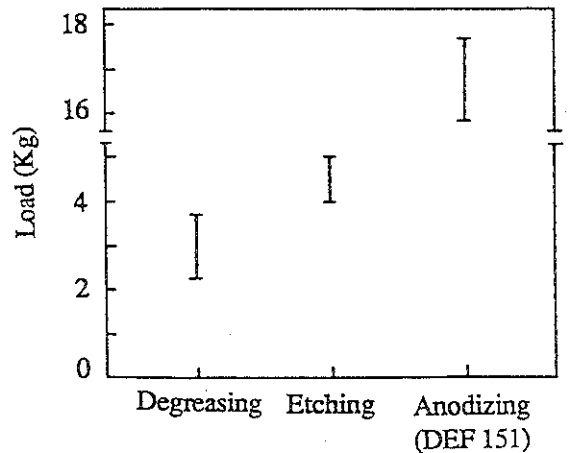


Fig 4. Bell Peel Strength for each step of Pretreatment (Curing temp, time : 170 °C, 2hr)

역할을 유도하는 grit blast 공정이 있으며 sulfuricchromic acid etching공정은 표면의 알루미늄과 반응하여 기계적 화학적 결합을 유도하게 된다.

Fig 4는 전처리로서 탈지, etching, anodizing 공정이 Bell pell strength에 의해 adhesive에 얼마나 큰 영향을 주는가를 나타내었다. 한편 시편을 탈지후의 scotchbrite로 가볍게 문지른 시편과 알루미늄 grit blast를 한 시편의 표면조직사진을 조사하여 그 차이점을 비교분석한 결과 알루미늄 grit blast를 한 표면 사진은 10 μ m 정도의 깊이까지 골이 파지는 아주 심한 roughness를 가지는 반면 표면으로부터 골까지는 일정한 경사를 가지면서 위쪽의 넓은 조직을 가지므로 anchor 역할을 하는데 필요한 병 주둥이 모양은 아니라는 것이 나타났다. 아주 약한 표면의 scratch pattern을 만드는 scotchbrite 방법을 써서 표면을 거칠게 하게하는 공법을 쓴 결과 표면의 거칠기는 약1~4 μ m정도로서 grit blast보다 골

Table 1. Bell Peel Strength of 2024-T3 Aluminium Alloys With Primed and Unprimed Panels

Conditions	Unprimed (N/25.4mm)			Primed (N/25.4mm)		
	As Bonded	Humidity Test (30days)	Reduction Test (%)	As Bonded	Humidity Test (30days)	Reduction Test (%)
Alumina Grit Blasting	65	10	85%	30	19.1	37%
Scotch Brite (s96)	150	22	85%	146	97.3	34%
Sulfuric-Chromate Etching (CSA)	227	105	54%	270	180	33%

이 섬세하고 골의 경사가 큰 조직을 가지는 것을 알 수 있었다. SCA etching은 구름모양 또는 육각 cell을 가지는 whisker 모양의 구조를 가져야 되는 것으로 생각되며, 이러한 미세조직은 투과전자현미경을 통하여서만 관찰되어 질 수 있다. 접착제와 금속의 bond strength는 유기물과 무기물의 결합으로 이루어지며 일반적으로 수소 결합이 주원인으로 설명되어지고 있다. 그러나 수소결합 그 자체는 결합력이 약하며 일정한 stress를 장기적으로 가할때 쉽게 파손될 수 있다고 추측된다. 이러한 단점을 보강하기 위하여 기계적인 표면가공 즉 grit blast 혹은 scotchbrite등의 방법을 써서 표면거칠기를 증가시켜 기계적인 결합을 유도하게 되는 것이다. 일반적으로 단순히 표면의 roughness만 고려한다면 alumina grit blast가 단연 제일크며 다음이 scotch brite이며 그 다음이 CSA etching이 될 것이다. 그러나, Table 1에 나타난 바와 같이 그 결과는 primer를 했거나 primer를 하지 않았거나 그 결과는 상이하게 나타났다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 alumina grit blast나 scotch brite와 같은 기계적 결합이 주인 경우 습도 96%의 50℃로 30일동안 bonding후 방치한 시편이 Bell peel strength 감소율 85%를 primer를 하지 않은 경우에 나타났다. 이와 반대로 CSA etching을 한 경우 Bell peel strength의 값은 거의 2~3배 정도 기계적 결합방법보다 높고 강도의 감소율도 54% 정도로 낮은 값을 나타내었다. 또한 primer를 한 경우에는 기계적 결합방법이 초기값은 primer를 하지않은 경우 보다 낮았으며 humidity test후의 강도 감소는 적은것으로 나타

났다. 이와 같은 결과는 CSA etching을 한 경우 표면거칠기의 증가에 의한 기계적 결합능력 상승도 원인이 되지만 그보다도 오히려 접착제와의 화학결합을 할 수 있는 얇은 층이 알루미늄 표면에 생성되었으리라 추정된다. 또한 primer를 도포한 경우와 그렇지 않은 경우 Bell peel strength의 차이에 대해서도 이유가 있을 것이다. 이것에 대해 다음 장에서 설명하겠다.

3-1-2. CSA Etching 표면특성

앞절에서 CSA etching된 표면은 기계적 표면 roughening과는 다른 표면특성이 있을 것으로 추정하였다. CSA etching 표면조직에 대해서는 서론에서도 언급한 바와 같이 두가지 model이 지금까지도 중요한 접합이론으로 야기되고 있다. Biljmer⁽⁶⁾는 CSA etching액 속에 있는 chromate가 알루미늄과 반응하여 표면에 double-ridged pore를 만들어서 표면의 접착력을 향상시킨다는 model을 제시하였다. 그러나 전자현미경의 발전과 함께 이러한 형상의 표면조직은 사실이 아니라는 것이 이론이다. 이외에 Venables⁽⁷⁾는 CSA etching을 하는 경우 chromate가 알루미늄 소지와 반응하여 50Å의 두께로 400Å의 길이를 가지는 높은 분포밀도의 whisker가 생긴다고 제안하였다. 그 whisker의 형상은 육각형 cell의 band가 만나는 교차점에서 우선적으로 발생하며 cell pattern에 대해서는 이미 여러사람에 의해 실제적으로 존재한다는 것은 확인되었다. 그러나, whisker가 파면 그러한 550~850 nm의 cell pattern위에 존재하느냐 하지 않느냐는 아직도 의문으로 남아있는 상태이다. 이러한

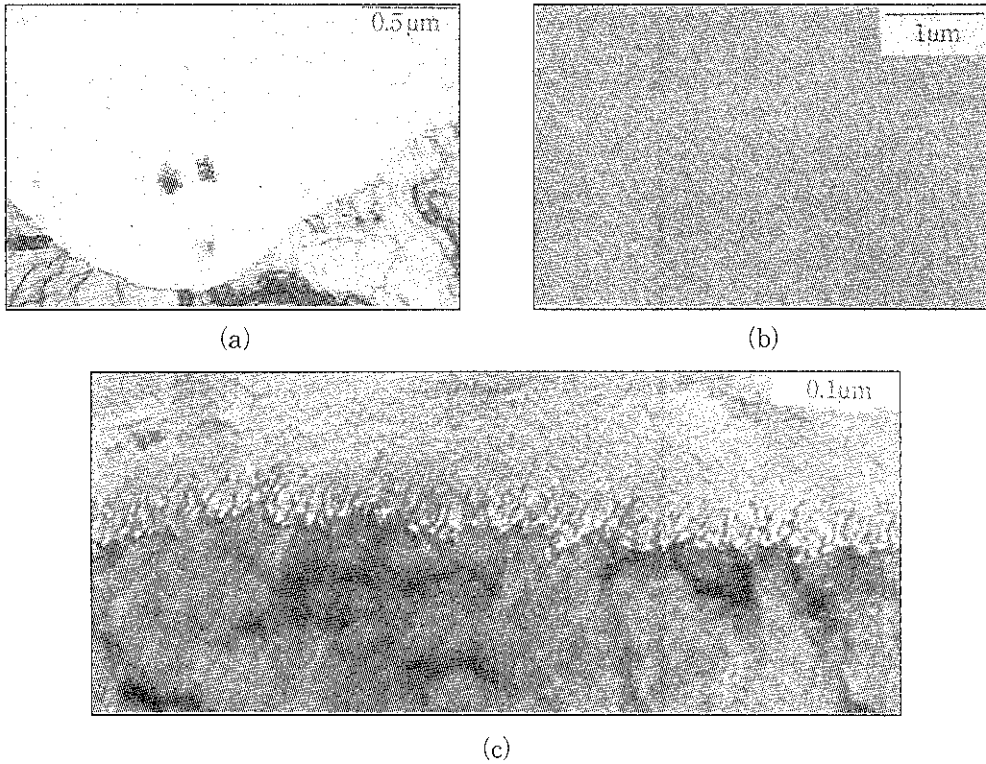


Fig 5. Transmission electron micrographs of CSA etched specimen
 a) ultramicrotomed section(cross section) b) stripped film
 c) detailed surface morphology of ultramicrotomed section(cross section)

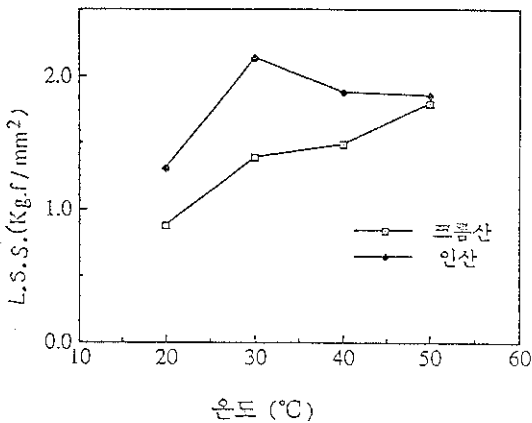


Fig 6. Lap shear strength versus anodizing Temperature for CAA and PAA

문제를 해결하기 위하여 항공규격 DTD915 방법을 써서 CSA etching을 한 후 표면의 chromate 피막을 stripping하고, 또한 처리된 시편의 단면을

ultramicrotomy 장비를 이용하여 diamond knife를 사용하여 25nm두께의 박편을 만들어 투과 전자 현미경을 통하여 그 단면을 조사하였다. Stripped된 표면조직으로 부터 육각형의 cell pattern이 아니라 4각형 또는 5각형의 cell pattern을 가지며 크기는 200~1200nm 정도의 범위를 가지는 것을 알 수 있었다. 또한 cell 내부에는 많은 작은 점들이 나타나 있는데 색상이 검은 것으로 추정해서 그 부분이 두꺼운 whisker 형상을 나타내는 것이 아닌가 생각한다. 이러한 추측을 확인하는 투과전자 현미경 사진에서 표면으로 부터 많은 양의 whisker가 성장해 있는 모습을 볼 수 있으며 whisker의 두께는 약 10~20nm이며 길이는 40~50nm인 것을 알 수 있다. 또한 whisker 사이의 폭은 20~40nm 정도로 추정된다. (Fig. 5). 이러한 형상은 Vernables 가 제안한 whisker model과는 그 크기와 형상이 다르며, cell pattern의 크기는 CSA etching 용액의 농도와 온도 그리고 처리시간에 영향을 받을 수 있다고 생각된다. 이러한 표면조직으로 부터 앞에서 제안된

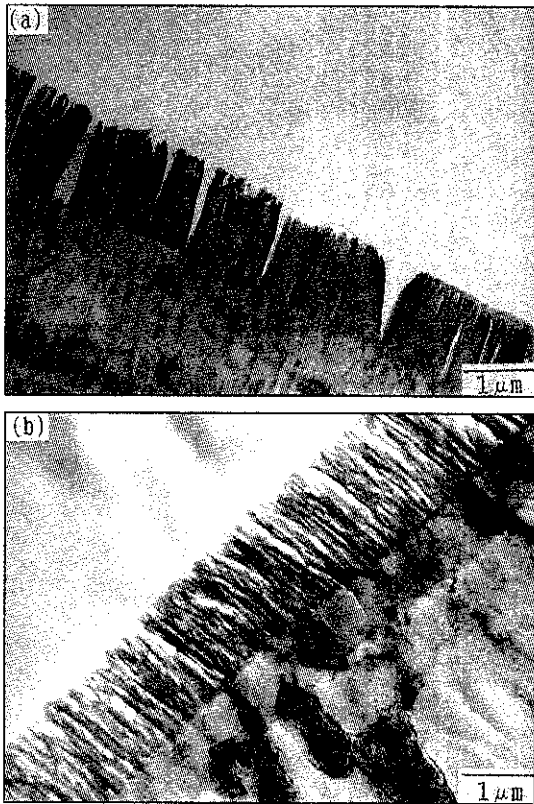


Fig 7. Typical transmission electron micrographs of ultramicrotomed sections of the film formed at 1 A/dm² for 30 min in chromic acid and phosphoric acid electrolytes
 a) chromic acid at 45 °C
 b) phosphoric acid at 25 °C

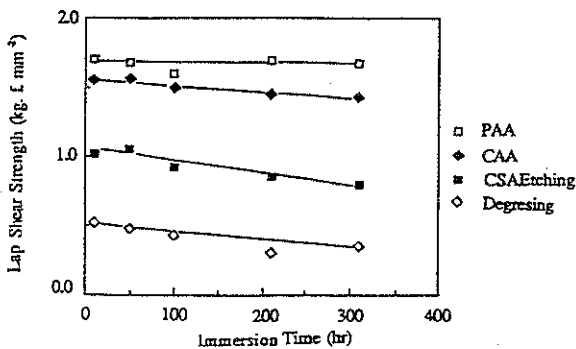


Fig 8. Lap Shear Strength versus Immersion time in hot humidity for Various Surface Pretreatment of the Unprimed Joints(6063-T6)

(Table 1) 실험결과와 해석에 있어 설명이 다소간 쉽게 이해되어 질 수 있을 것이다. 즉 CSA etching된 시편표면은 알루미늄과 CSA etching

액속의 chromate가 반응하여 미세하면서 population density가 높은 whisker가 성장하여 이것이 접착제와의 기계적 및 화학적 결합을 촉진시키는 것으로 추정되며, humidity test후에 강도 변화가 낮은 이유도 chromate 피막인 whisker의 습도에 대한 안정성이 중요한 원인으로 생각된다. Primer를 도포한 경우와 도포하지 않은 경우에 있어서의 humidity test후의 낮은 강도 감소이유는 primer 자체의 surface energy가 낮아서 젖힘성이 좋아 표면의 거친부분 속깊이 침투 결합하며 수분에 대한 저항성이 큰 것이 이유라 하겠다.

3-2. 처리조건과 접착강도의 관계

3-2-1. Anodizing의 조건

피막의 단면 morphology가 bond strength에 어떠한 영향을 주는가를 실험하기 위하여 CSA etching을 한 후 CAA(Chromic Acid Anodizing) 방법과 PAA(Phosphoric Acid Anodizing) 방법을 이용하여 anodizing온도를 20°C에서 50°C까지 변화시켜 시편을 제작하였다. CAA는 DEF 151 규격을 기준으로 하였고 BAC555를 기준으로 PAA를 하였다. 단 양극산화 피막처리 온도만 변화시킨 결과 PAA의 경우 lap shear strength가 30°C일때 최대값을 나타내었으며 그 이상의 온도에서 일정치를 나타내었으며 DEF151 규격보다 높은 값을 나타내었다. 또한 CAA의 경우 온도의 상승에 따라 lap shear strength의 값은 점차적으로 증가하는 추세를 나타내었다. 또한 PAA에 의한 접착강도가 CAA에 의한것보다 전반적으로 높은 값을 나타내었다. (Fig 6).

이러한 결과는 Fig 7에서 보여준 단면조직사진과 연관시켜 볼때 피막조직과 깊은 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 즉 PAA에 의한 피막의 단면은 피막/전해액 계면의 pore가 넓고 피막/금속 계면으로 내려갈수록 좁아지는 형상이므로 CAA와 같은 반대되는 조직보다는 접착강도가 높아질 수 있다는 것이다. 또한 온도가 상승할수록 인산수용액 또는 크롬산 수용액의 피막에 대한 화학적 용해작용이 증가하므로 피막중 전해액에 노출된 바깥부분이 침상화 될 수 있는 가능성이 크므로 접착강도는 증가한다고 생각된다. 그러나 인산수용액에서의 형성된 피막은 이미 25°C에서 어느정도 침상화 되어가고 있으므로 30°C 정도가 강도를 유지할 수 있는 침상양극산화 피막이 되며 그 이상의 온도에서는 피막의 강도가 약해지는 즉 피막 용해작용이 강해서 피막의 침상화가 많이되어 접착강도가 다소 떨어지는 것으로 추정된다.

크롬산 수용액에서의 양극산화피막은 액온도 40°C에서도 침상화는 되지않은 상태이므로 50°C에서는

40℃에서 보다 더 침상에 가까운 조적이 되므로 강도가 증가 하는 것으로 설명할 수 있겠다. 이와 같은 결과를 토대로 내구성을 실험한 결과를 다음장에서 설명하겠다.

3-2-2. 열탕 내구성 시험

지금까지 논의된 표면처리 방법은 adhesive bonding후 바로 접착강도 시험을 한 data에 대해서 언급하였다. 그러나, 실제적으로 항공기의 경우에 고습도 고온 상태에서 어느 정도의 내구성을 가지는가 하는 것이 지금까지 큰 문제로 대두되고 있다. 아무리 초기에 접착강도가 높다고 하더라도 장기간 사용중에 접착강도가 감소되는 경우 그것은 대형사고를 유발시킬수 있기 때문이다. 특히 adhesive bonding용 접착제는 대개 수분에 대해 큰 저항성이 있지만 degradation현상이 유기물에는 항상 존재하기 때문이다. 이러한 문제점 때문에 여러가지 방법으로 표면처리된 시편을 접착시킨후 100℃의 끓은 물속에 침적시킨 후 0~300 시간을 유지시키고 이후 lap shear testing을 하여 강도 변화를 측정하였다.

Fig 8에서 나타낸 바와 같이 degreasing을 한 경우는 시간이 지날수록 점차적으로 감소하는 값을 가졌지만 이외의 표면처리 시편의 다소의 약간의 변화를 수반하였지만 대체적으로 일정한 값을 유지하였다. 또한 여기서 특기 할 만한 사실은 CSA etching을 한 경우 보다 PAA와 CAA에 의한 것이 더 높은 강도를 가졌다는 것이다. 그리고 PAA에 의한 피막처리가 CAA 방법에 의한 것보다 lap shear strength가 더 큰 값을 가지는 것은 앞에서 설명된 피막의 단면 구조 때문인 것으로 사료된다. 이러한 접근방식의 또 하나의 근거는 표면조직을 macro한 표면조직사진을 양극산화피막처리 온도와 시간의 변화, 그리고 전해액의 종류에 따른 변화에 대해서 표면조직의 변화는 크게 다른 것이 없었기 때문이다. 이와같이, adhesive bonding에 대한 강도의 변화에 대한 연구는 submicron 단위의 미세조직에 의해 결정되어 질 수 있는 것이지만 macro한 조직에 의해 고강도를 얻는 이유를 찾는 것은 잘못된 접근 방식이라는 것을 알 수 있겠다. 이러한 이유때문에 ultramicrotomy를 이용한 미세피막단면조직을 관찰할 수 있는 시편을 준비하는 것이 가장 강력한 연구의 tool이라 하겠다.

4. 결 론

고강도 알루미늄 합금판재를 Adhesive Bonding

에 대한 처리 방법의 변화에 따라 접착정도의 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Adhesive Bonding에 있어 가장 좋은 결과는 탈지나 alumina grit blasting, scotch brite와 같은 기계적 표면거칠기 증가 방법보다는 CSA etching, PAA, CAA와 같은 화학적 또는 전기 화학적 방법으로 처리한 시편이었다.
2. CSA etching의 경우 irregular cell(직경 200~1200nm)을 base로하는 아주 미세한 whisker가 접착강도 상승에 중요한 역할을 하였다. whisker의 두께는 약 10~20nm 높이는 약 40~50nm였으며, whisker사이의 폭은 약 20~40nm의 크기를 가졌다.
3. Primer를 사용하지 않은 경우 lap shear strength test를 내구성 시험후에 한 결과 다음과 같은 순서로 접착 강도가 감소하였다. PAA > CAA > CSA > Degreasing
4. 현재 항공 규격으로 사용되는 BAC5555, DEF 151 보다 우수한 접착강도를 나타내는 anodizing 온도는 PAA의 경우 30℃이었고, CAA의 경우 50℃이었다.

후 기

본 연구는 과학기술처 특정 연구 개발 사업의 일환으로 수행된 연구결과와 일부로서, 이의 지원에 감사드립니다.

5. 참고문헌

1. P.J. Thompson and H.B.Heaton, Trans IMF 58 (1980) 81-90
2. R.J.Schliekelmann, "Bonded Joints and Preparation for Bonding", AGARD Lecture Series 102, AGARD, 1.1,(1979)
3. J.L.Cotter, "Development in Adhesives-1", Edited by W.C.Wake, Applied Science Publishers(1977) 1-10
4. P.K.Nelson and W.D.Sanders, National SAMPE Symposium, 27(1982)967
5. W.D.Bascom, Adhesives Age, 22(4)(1979)28
6. P.F.A.Biljmer, J. Adhesion 5(1973)319
7. J.D.Vernables, J. Met'l Sci., 19(1948)2431