

# 섬유강화 적층복합재의 열림모드 파괴특성 향상을 위해 Ar<sup>+</sup> 이온도움반응법을 적용한 프리프레그의 표면처리 연구

이 경 엽\* · 지창현\*\* · 양 준 호\*\*\*  
(2000년 3월 16일 접수)

## A Study on the Surface Treatment of Prepreg with Ar<sup>+</sup> Ion to Increase Mode I Fracture Characteristics of Fiber-Reinforced Composites

Rhee Kyong Yop, Chi Chang Heon and Yang Jun Ho

**Key Word:** Graphite/Epoxy Composites(탄소섬유/에폭시 복합재), DCB Specimen(DCB 시편), Resistant Curve (R-곡선), Delamination(층간분리), Fracture Toughness(파괴인성), Compliance Calibration Method(컴플라이언스 보정방법)

### Abstract

In this work, the effect of surface treatment of prepreg on the mode I fracture behavior was studied. Unidirectional (0-deg) double cantilever beam (DCB) specimens were used for fracture tests. Two groups of DCB specimens were made: the first group was made of prepregs surface-treated by Ar<sup>+</sup> ion beam under oxygen environment and the second group was made of regular prepregs. For both groups, fracture resistance curve (R-curve) was determined and compared to each other. Results showed that resistance behavior of the first group is better than that of the second group. That is, mode I fracture toughness, G<sub>Ic</sub> of the first group is 24% larger than that of the second group. SEM examination shows that the improvement of G<sub>Ic</sub> is due to the increase of interfacial strength between plies.

### 1. 서 론

복합재료는 두 가지 이상의 재료가 조합돼 각각의 단일재료로는 기대할 수 없는 우수한 특성을 갖도록 설계된 재료로서 섬유강화 고분자기지 적층 복합재의 항공기, 자동차, 우주선 등에 대한 적용은 급속도로 증가하고 있다. 그러나 적층복합재 구조물에 있어 최대 약점 중 하나는 적층된 면이 서로 떨어지는 층간분리가 발생 할 수 있다는 것이다. 따라서 최근까지 층간분리에 따른 파괴현상에 대한 연구가 상당히 이루어졌다.<sup>(1~4)</sup> 또한 층간분리를 억제하기 위한 연구가 진행되었는바 층간분리 발생 및

진전은 파괴인성에 영향을 받음으로 파괴인성을 증가시키기 위한 다양한 연구가 이루어졌다. 다음은 위와 관련한 기존의 연구 결과이다.

첫째, 파괴인성을 증가시키기 위해 좀더 인성이 큰 기지재를 적용하는 연구가 이루어졌다. Chai<sup>(5)</sup>는 DCB(Double Cantilever Beam) 시편을 적용 강화섬유는 탄소섬유(T300)이며 기지재가 취성인 에폭시(5208) 경우와 연성인 에폭시(BP907) 경우의 복합재에 대한 열림모드 파괴인성, G<sub>Ic</sub>를 비교하였는 바 연성 에폭시 경우의 G<sub>Ic</sub> 값이 취성 에폭시 경우의 G<sub>Ic</sub> 값에 비해 30% 이상 크다는 것을 발표한 바 있다. 또한 Mall 등<sup>(6)</sup>은 취성인 기지재, 중간 정도의 연성을 갖는 기지재, 연성이 큰 기지재 경우에 있어 G<sub>Ic</sub> 및 전단모드 파괴인성, G<sub>IIc</sub>를 결정 서로 비교하였으며 결과로서 연성이 큰 기지재를 사용하면 취성 기지재인 경우에 비해 G<sub>Ic</sub> 및 G<sub>IIc</sub>가 각각 30%와 40% 향상된다는 것을 발표하였다.

\* 회원, 경희대학교 기계산업시스템공학부  
E-mail : rheekey@khu.ac.kr  
TEL : (031)201-2565 FAX : (031)202-8106  
\*\* 회원, 원광대학교 기계공학부  
\*\*\* 원광대학교 대학원 기계공학부

둘째, 프리프레그 제조시 미세분말을 기지재에 첨가하여 파괴인성을 증가시키는 연구가 이루어졌다.<sup>(7,8)</sup> Srivastava 등<sup>(7)</sup>은 탄소섬유/에폭시 적층복합재의  $G_{Ic}$  및  $G_{IIc}$ 를 향상시키기 위해 탄화규소(SiC), 흑연, 폴리에틸렌 등의 미세분말을 에폭시에 첨가, 첨가량에 따른  $G_{Ic}$  및  $G_{IIc}$ 의 변화를 측정하였다. 그들은 결과로서 세 경우 모두  $G_{Ic}$  및  $G_{IIc}$ 는 첨가량에 영향을 받으며 또한 첨가량이 에폭시 무게 대비 3%일 때  $G_{Ic}$  및  $G_{IIc}$ 가 최대가 된다는 것을 발표한 바 있다.

셋째, 섬유와 기지재간의 계면 접착력을 향상시켜 파괴인성을 증가시키기 위한 연구 또한 이루어졌다.<sup>(9,10)</sup> Itoi 등<sup>(9)</sup>은 열가소성 탄소섬유 적층복합재에서 탄소섬유를 질산용액과 페록사이드(peroxide) 수소용액으로 표면처리한 경우와 표면처리 하지 않은 경우에 대해  $G_{Ic}$  및  $G_{IIc}$ 를 측정 비교하였다. 결과로서 탄소섬유를 표면처리한 경우가 표면처리 않은 경우에 비해  $G_{Ic}$ 는 1.5배,  $G_{IIc}$ 는 2.7배 이상 증가한다는 것이 발표되었다. 그러나 섬유강화 적층복합재에서 층과 층간의 접착력을 증가시키기 위한 프리프레그의 표면처리 연구는 발표된 바 없다.

본 논문에서는 산소환경 하에서  $Ar^+$  이온을 조사하는 이온도움반응법(ion assisted reaction)으로 표면처리된 프리프레그 적용이 파괴인성에 미치는 영향을 연구하였다. 이온도움반응법은 기존의 이온빔을 이용한 고분자 개질 방법과는 달리 이온 조사시 시편 표면에 반응성 가스를 흘려줌으로써 반응성 가스와 고분자 표면에 반응이 일어나게 하여 새로운 기능성 그룹을 형성하는 방법으로 기존의 이온빔을 이용한 경우 보다 친수성과 표면에너지가 증가되고 고분자와 금속의 접착강도가 더욱 향상됨이 보고된 바 있다.<sup>(11)</sup> 본 연구는 이를 복합재에 응용하여 층간분리 인성을 증가시키는데 적용 하였다. 즉 탄소섬유/에폭시 프리프레그를 산소환경 하에서  $Ar^+$  이온빔으로 조사하였으며 이를 적용 단일방향 DCB(Double Cantilever Beam) 시편을 제작하여 파괴시험을 수행  $G_{Ic}$ 를 측정하였다. 또한 이온도움반응법으로 표면처리된 프리프레그 적용이 얼마나 파괴인성 향상을 야기하는가를 정량화 하기 위해 표면처리 하지 않은 프리프레그를 적용한 경우의  $G_{Ic}$ 를 측정 이를 표면처리한 경우와 비교하였다. 또한 표면처리에 따른 파괴인성 향상 메커니즘을 해석

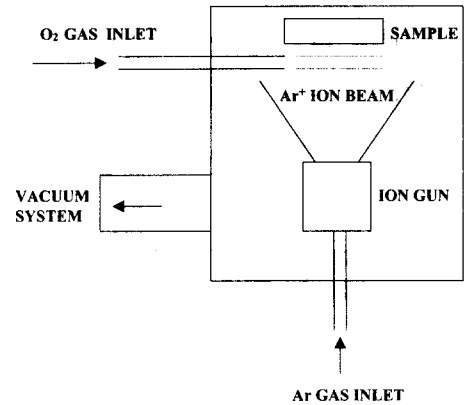


Fig. 1 Schematic diagram for an ion irradiation

하기 위해 주사현미경을 이용 위 두 경우에 대한 파단면 검사를 시행 비교하였다.

## 2. $Ar^+$ 에 의한 프리프레그의 표면처리

본 연구에 사용된 탄소섬유/에폭시 프리프레그는 (주)한국화이버에서 생산하는 CU250NS로 파괴실험을 수행하기 전에 최적의 표면처리 조건을 얻기 위해 100mm×20mm 크기로 프리프레그를 절단하였고 시편은 이온도움반응법을 이용하여 처리하였으며 처리과정시 시편 표면에 mass flow controller를 이용하여 4sccm의 산소를 흘려주었다. 입사되는 이온은 할로우 캐소드타입 이온건(hollow cathode tyte ion gun)을 이용하여 발생시켰으며 이때 이온의 에너지는 1keV로 하였다. 시편 표면에 도달하는 이온빔의 전류 양은 패러데이 컵(Faraday cup)을 이용하여 측정하였으며 도달한 전체 이온의 양은  $5 \times 10^{14}$ 에서  $1 \times 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> 까지 다양한 조건에서 처리하였다. Fig. 1은 이온도움반응법의 개략도이다.

## 3. 시편제작 및 실험

본 연구에서는 DCB 시편을 적용  $G_{Ic}$ 를 측정하였다. 두 종류의 0° 단일방향 12 플라이로 적층된 DCB 시편을 제작하였다. 첫째는, 표면처리된 프리프레그를 적용한 경우이고 둘째는, 표면처리

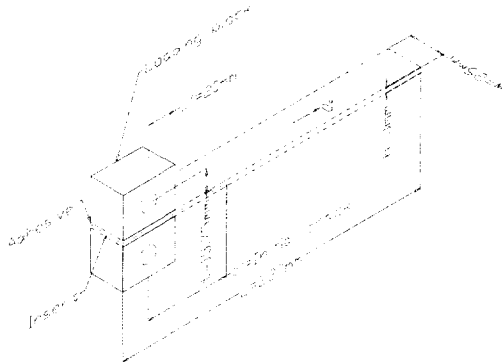


Fig. 2 Configuration of DCB specimen

되지 않은 표준의 프리프레그를 적용한 경우로 편의상 첫 번째 경우를 “그룹1(surface treated)”로 두 번째 경우를 “그룹2(regular)”로 나타내었다. 시편제작은 성형조건에 따른 제작변수를 없애기 위해 두 경우 모두 12개의 프리프레그를 금형 내에 같은 방향으로 적층한 후 따로 성형하지 않고 동시에 오토클레이브 내에서 열 및 압력을 가함으로서 성형하였다.

초기 층간분리는 6번째 플라이와 7번째 플라이 층간에 길이 70mm인 캡톤(kapton) 막을 삽입함으로서 만들었다. 성형이 끝난 적층판은 다이아몬드 커터를 이용하여 폭이 25mm, 길이가 230mm인 DCB 시편으로 가공하였다. 시편의 한쪽 면은 층간분리 진전에 따른 길이의 측정을 위해 수정액을 바른 후 얇은 펜을 이용해 4mm 간격으로 선을 그었다. 파괴실험은 용량이 500N인 Shimadzu 시험기를 사용 변위조정을 통한 일정변형률(3.5mm/min) 하에 시행하였다. 하중이 가해지는 점의 변형은 Shimadzu에 부착된 LVDT를 이용 10<sup>-3</sup>mm 까지 측정하였다. 본 연구에 이용된 DCB 시편의 형상은 Fig. 2에 나타나 있다.

#### 4. 검토

균열저항곡선(R-곡선)을 결정하기 위해서는 층간분리 증가에 따른 컴플라이언스, C 및 임계하중, P<sub>cr</sub> 변화에 대한 측정이 필요하다. 이는 각 층간분리에 대한 하중(P)-변위(δ) 곡선으로부터 측정될 수 있다. 탄소섬유/에폭시 DCB 시편은 층간

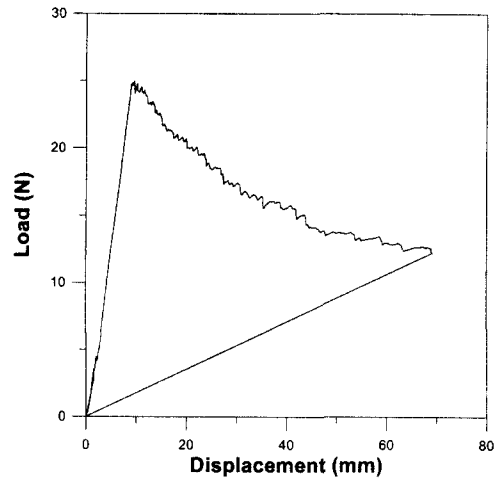


Fig. 3 P-δ diagram for the "group 1"(DCB specimen made of surface-treated prepregs)

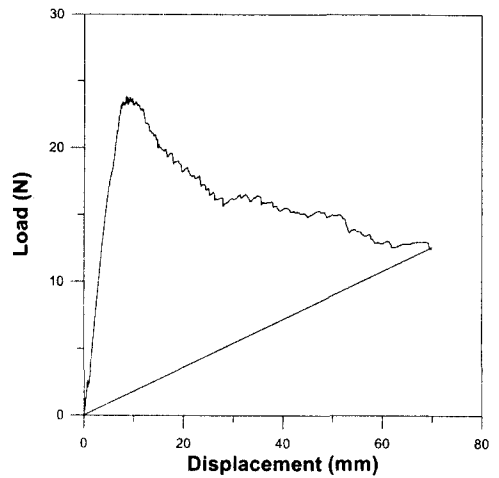


Fig. 4 P-δ diagram for the "group 2" (DCB specimen made of regular prepregs)

분리가 안정적으로 진전하는 시편으로 층간분리 진전에 따른 C와 P<sub>cr</sub> 변화는 부하와 제하를 반복하여 각 층간분리 길이에 대한 P-δ 선도를 결정이로부터 결정하였다. Fig. 3과 Fig. 4는 “그룹1(surface treated)”과 “그룹2(regular)”에 대한 층간분리 증가에 따른 전형적인 하중(P)-변위(δ) 선

도를 각각 나타내고 있다. 균열이 시작하기 전까지는 하중은 변위에 대해 선형적으로 증가하다가 어느정도 비선형을 나타낸다. 또한 균열이 진전하기 시작하면 하중은 감소하는 것을 알 수 있다.

열림모드 층간분리 저항력,  $G_{IR}$ 은 면적법, 하중법, 변위법 등 다양한 방법으로 결정될 수 있다. 본 연구에서는  $G_{IR}$ 을 컴플라이언스 보정법에 따라 다음과 같이 결정하였다.<sup>(12)</sup>

$$G_{IR} = \frac{F}{N} \frac{n P_{cr} \delta}{2Wa} \quad (1)$$

윗 식에서 " $a$ "는 층간분리 길이를, " $W$ "는 시편 너비를 나타내며 " $F$ "와 " $N$ "은 각각 대변형과 시편 선단의 알루미늄 블록에 의한 강성변화에 대한 보정인자들이다. 또한 " $n$ "은 log-log 좌표에서 컴플라이언스를 " $N$ "으로 나눈 값을 층간분리 길이의 함수로 직선으로 표시하였을 때 기울기를 나타낸다. 다음에는 층간분리 진전에 따른 임계하중과 컴플라이언스 변화에 대한 설명이 돼있다.

각 층간분리에 따른  $P_{cr}$  값은 그에 따른  $P-\delta$  선도에서 최대하중으로 결정하였다. Fig. 5는 안정된 층간분리 진전 동안 "그룹1(surface treated)"과 "그룹2(regular)"의  $P_{cr}$ 의 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 두 경우 모두 층간분리가 증가함에 따라  $P_{cr}$ 은 감소함을 알 수 있다. 또한 같은 층간분리 길이에 있어 "그룹1(surface treated)"의  $P_{cr}$  값이 "그룹2(regular)"의  $P_{cr}$  값보다 큰 것을 알 수 있다. 이것은 표면처리된 프리프레그로 적층된 경우가 표준 프리프레그로 적층된 경우보다 층간의 접착강도가 크다는 것을 나타내는 것이라 할 수 있다

컴플라이언스는  $P-\delta$  선도에서 하중이 변위에 대해 선형적으로 증가하는 구간의 기울기를 측정이에 대한 역수를 취해 결정하였으며 Fig. 6은 각 경우에 대한 log-log 좌표에서 층간분리 증가에 대한 수정된 컴플라이언스,  $C/N$ 의 변화를 보여준다.

그림에서 나타나 있듯이 두 경우 모두  $\log "C/N"$ 과  $\log "a"$  사이에 선형적인 관계가 존재함을 알 수 있다. 그러나 "그룹1(surface treated)"의 " $n$ " 값은 "그룹2(regular)"의 " $n$ " 값과 다르다.

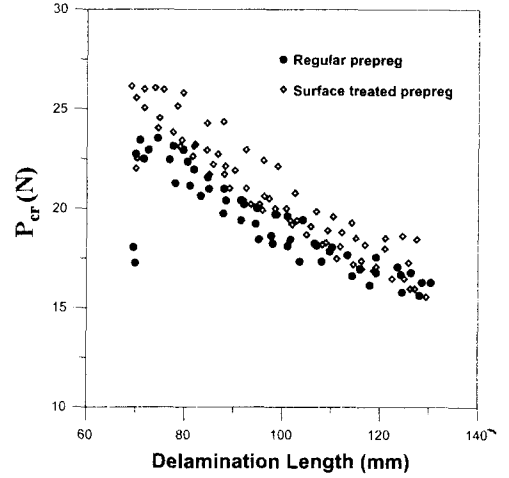


Fig. 5  $P_{cr}$  changes as a function of delamination length for "group 1(surface treated)" and "group 2(regular)"

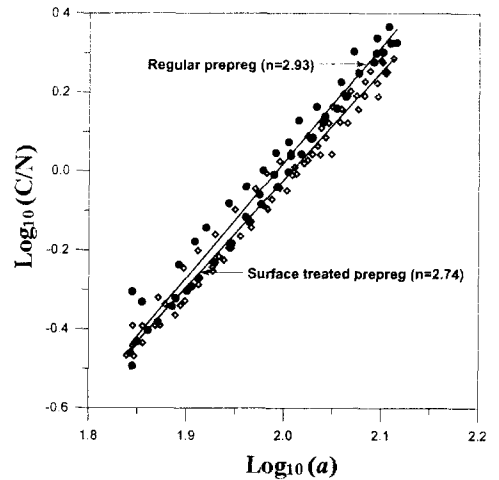


Fig. 6  $\log C/N$  changes as a function of  $\log a$  for "group 1(surface treated)" and "group 2(regular)"

또한 같은 층간분리 길이에 대해 "그룹1(surface treated)"의 컴플라이언스가 "그룹2(regular)"의 컴플라이언스보다 더 작음을 알 수 있는 바 이는 표면처리의 효과에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 5의  $P_{cr}$  값과 Fig. 6의 " $n$ " 값에 기초하여 식

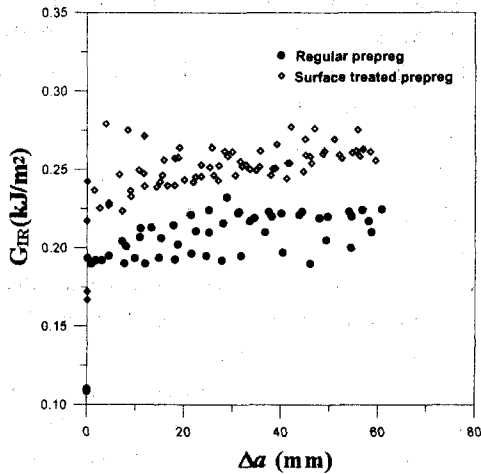


Fig. 7 Comparison of R-curves of "group 1(surface treated)" and "group 2(regular)"

(1)로부터 층간분리 증가,  $\Delta a$ 에 따른  $G_{IR}$ 을 결정하였다. Fig. 7은 "그룹1(surface treated)"과 "그룹2(regular)"에 대한 층간분리 증가분,  $\Delta a$ 에 따른  $G_{IR}$ 의 변화를 보여준다. Fig. 7에서 나타나 있듯이 "그룹1(surface treated)"에 대한  $\Delta a$ 에 따른  $G_{IR}$  변화 양상은 "그룹2(regular)"의 경우와 유사하다는 것을 알 수 있다. 즉 두 경우 모두 초기에는  $G_{IR}$ 이 증가하다 층간분리가 더욱 진전하면 일정한 값으로 안정된다.  $G_{IR}$ 의 초기 증가는 층간분리 선단의 후방에 섬유연결 발생에 기인하는 것으로 섬유연결은 층간분리를 억제하고 시편이 파괴되는 것을 어렵게 한다. 따라서 저항력은 증가된다.

Fig. 7에서 중요한 특징은 안정된  $G_{IR}$  값인 파괴인성,  $G_{Ic}$ 에 관한 것이다. "그룹1(surface treated)"의  $G_{Ic}$  값은  $0.26\text{kJ/m}^2$ 으로서 "그룹2(regular)"의  $G_{Ic}$  값  $0.21\text{kJ/m}^2$  보다 24%크다. 이것은 "그룹1(surface treated)"의 "n"값이 비록 "그룹2(regular)"의 값보다 작다 할지라도 "그룹1(surface treated)"의  $P_c$  값이 같은 층간분리 길이에서 "그룹2(regular)"의 값보다 크데 기인한다. 즉 Ar<sup>+</sup> 이온도움반응법에 의해 표면처리된 프리프레그를 사용한 결과로 층과 층간의 계면 집착강도가 증가하며 이에 기인해  $G_{Ic}$ 가 향상됨을 가리킨다.

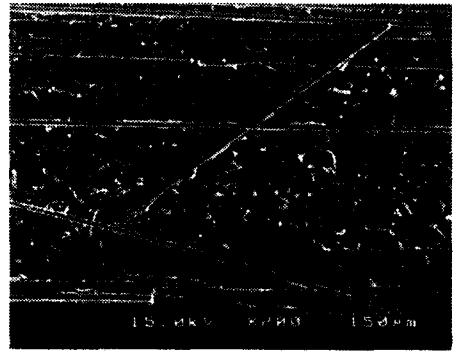


Fig. 8 Fracture morphology of "group 1(surface treated)" taken from SEM

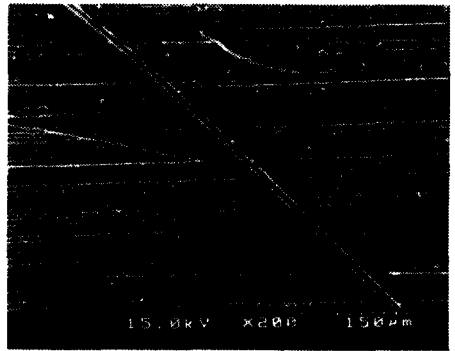


Fig. 9 Fracture morphology of "group 2(regular)" taken from SEM

Ar<sup>+</sup> 이온도움반응법을 적용한 프리프레그의 표면처리에 따른 파괴인성 증가 현상을 해석하기 위해 주사현미경인 SEM(scanning electron microscope)을 사용 파단면 검사를 실시하였다.

Fig. 8은 "그룹1(surface treated)"의 파단면을 200배 확대한 SEM 사진이고, Fig. 9는 "그룹2(regular)"의 파단면을 동일한 배율로 확대한 SEM 사진이다.

두 사진에서 모든 섬유가 0°의 일직선으로 배열되어 있지 않고 일부 섬유는 대각선으로 또한 일부 섬유는 파단되어 위, 아래 층으로 나누어져 붙은 것을 알 수 있다. 이것은 섬유연결에 기인한 것으로 고려된다. 두 사진에서 주목할만한 것은 "그룹1(surface treated)"의 사진에서는 에폭시

수지가 섬유에 많이 엉겨 있고 또한 수지가 많이 깨져있는 반면에 “그룹2(regular)”의 사진에서는 섬유 표면이 좀더 매끄러운 것을 볼 수 있다. 이는  $Ar^+$  이온 조사에 의해 화학적 반응이 높은 불안정한 반응성기와 주입된 반응성 산소 가스가 결합하여 표면에 C-O, C=O, C=O-O와 같은 친수성 기능그룹이 형성된 것에 기인하는 것으로 사료된다.<sup>(13)</sup> 즉 친수성 기능그룹 형성이 섬유와 기지재 사이의 계면확산을 발생시킨다. 따라서 섬유와 에폭시 수지간에 계면력이 향상되고 층과 층간의 접착력이 증가된다. 이와 같은 이유로 인해 프리프레그 표면처리 한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해  $G_{Ic}$  값이 증가된 것으로 사료된다.

### 5. 요약 및 결론

본 논문에서는  $0^\circ$  단일방향 탄소섬유/에폭시 적층복합재에서 산소 환경하에서  $Ar^+$  이온도움반응법에 의한 프리프레그 표면처리가  $G_{Ic}$ 에 미치는 영향에 대해 연구하였다. DCB 시편은 표준 프리프레그와 표면처리 된 프리프레그로 제작하였으며, 각각의 경우에 대하여 R-곡선을 구하여 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 층간분리 길이가 동일한 경우 표면처리한 시편의 컴플라이언스는 표준시편의 컴플라이언스보다 작은 반면에 임계하중 값은 반대 현상을 나타낸다.

(2) 표면처리 한 시편의 경우  $G_{Ic}$  값은 표준시편의 값보다 24% 높았다. 이는 프리프레그의 표면처리가 층과 층간의 접착강도를 증가시키고 또한 탄소섬유와 에폭시 간의 계면력을 증가시키는데 기인한다.

### 참고문헌

- (1) O'Brien, T.K. and Martin, R.H., 1993 "Round Robin Testing for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Composite Materials," *J. of Composites Technology and Research*, Vol. 15, pp. 269~281.
- (2) Chou, I., Kimpara, I., Kageyama, K. and Ohsawa, I., 1995, "Mode I and Mode II Fracture Toughness Measured between Differently Oriented Plies in Graphite/Epoxy Composites," *ASTM STP* 1230, pp. 132~151.
- (3) 이택순, 최영근, 1995, "탄소섬유/에폭시 복합재료의 Mode I 층간파괴거동에 미치는 섬유배향각의 영향에 대한 연구," 대한기계학회논문집, 제19권, pp. 391~401.
- (4) 최낙삼, Kinloch, A.J., 1998, "모드 I 하중 조건하에 있는 다방향 적층 복합재료의 층간파괴거동," 대한기계학회논문집 A권 제22권 제3호, pp. 611~623.
- (5) Chai, H., 1984, "The Characterization of Mode I Delamination Failure in Nonwoven, Multidirectional Laminates," *Composites*, Vol. 15, pp. 277~290.
- (6) Mall, S., Yun, K.T. and Kochhar, N.K., 1989, "Characterization of Matrix Toughness Effect on Cyclic Delamination Growth in Graphite Fiber Composites," *ASTM STP* 1012, pp. 296~310.
- (7) Srivastava, V.K. and Harris, B., 1994, "Effect of Particles on Interlaminar Crack Growth in Cross-Plyed Carbon-Fiber/Epoxy Laminates," *J. of Material Science*, Vol. 29, pp. 548-553.
- (8) Woo, E.M. and Mao, K.L., 1996, "Evaluation of Interlaminar-Toughened Poly(Etherimide)-Modified Epoxy/Carbon Fiber Composites," *Polymer Composites*, Vol. 17, pp. 799~805.
- (9) Itoi, M and Yamada, Y., 1992, "Effect of Surface Treatment of Pitch-Based Carbon Fiber on Mechanical Properties of Polyethernitrile Composites," *Polymer Composites*, Vol. 13, pp. 15~29.
- (10) Tang, L.G. and Kardos, J.L., 1997, "A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion Between Carbon Fiber and Polymer Matrix," *Polymer Composites*, Vol. 18, pp. 100~113.
- (11) Choi, W.K. Koh, S.K. and Jung, H.J., 1996, "Surface Chemical Reaction Between Polycarbonate and Kilo-electron-Volt Energy  $Ar^+$  Ion in Oxygen Environment," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 14, pp. 2366~2371.
- (12) ASTM D5528-94a, "Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites," *ASTM Standards*, Vol. 14.02, pp. 280~288.
- (13) Choi, S.C., Park, Y.K., Choi, W.K., 1998, "Thin Film Growth and Surface Modification by keV Ion Beam," *Japan J. of Applied Physics*, Vol. 37, pp. 6984~6990.