

산소 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유 표면 및 인장특성에 미치는 영향

Effect of Oxygen Plasma Treatment on the Surface and Tensile Properties of Stainless Steel Fibers

*Corresponding author

Seung Goo Lee
(lsgoo@cnu.ac.kr)

권미연, 임대영, 이승구^{1*}

한국생산기술연구원 소재부품융합연구부문
¹충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과

MiYeon Kwon, Dae Young Lim, and Seung Goo Lee^{1*}

Material and Component Convergence R&D Research Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

¹Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received_May 30, 2022

Revised_June 14, 2022

Accepted_June 23, 2022

Textile Coloration and Finishing

TCF 34-2/2022-06/102-108

© 2022 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract The physicochemical properties of stainless steel fibers which were modified by oxygen plasma treatment were analyzed through microscopy and XPS analysis. The wettability of the surface of the stainless steel fiber was observed by measuring water contact angle to find out the effect of the plasma treatment time on the surface characteristics of the stainless steel fiber. In addition, in order to understand the effect of oxygen plasma treatment on the deterioration of the stainless steel fiber properties, the physical properties due to plasma treatment was investigated by measuring the weight reduction, tensile strength, elongation, tensile modulus of the stainless steel fibers according to the treatment time. As a result, the stainless steel fiber surface was etched by the oxygen plasma and the surface became more wettable by the introduction of hydrophilic functional groups. However the physical properties of the stainless steel fiber were not significantly deteriorated even if the surface of the stainless steel fiber made hydrophilic.

Keywords plasma treatment, stainless steel fiber, surface treatment, contact angle, tensile property

1. 서 론

물리·화학적으로 우수한 물성을 가지는 금속섬유 (metal fiber)는 산업, 기계, 스포츠, 화학 등 각종 산업소재 및 부품으로 널리 사용되고 있다¹⁾.

대표적인 금속섬유로는 구리, 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄 등이 있으며 최근 웨어러블 시장의 확대에 따라 특히 전자재료

로의 응용을 위한 스테인레스 스틸섬유의 개발이 꾸준히 시도되고 있는 추세이다.

전자섬유의 시장 확대에 따라 단순히 신호전달을 하는 금속섬유가 아닌 웨어러블 디바이스의 모듈로 응용하고자 다른 고분자 수지와의 계면 접착성이 우수한 소재로의 연구개발이 활발히 진행 중에 있는 실정이다²⁻⁴⁾. 이런 금속섬유의 복합화 시도는 활발히 연구되고 있으며 금속섬유의 표면이 화학적으로 비활성이면 서 매끄러워 이종의 섬유와 혼방하거나 다른 고분자 수지와 접

Table 1. Chemical composition of stainless steel fiber

Type	Chemical composition (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
SUS304	0.08 ≥	1.00 ≥	2.00 ≥	0.04 ≥	0.03 ≥	8-10	18-20

착력이 좋지 않는 한계점이 있는 실정이다^{5,6)}. 즉 섬유제품이나 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 수지 고유의 물성뿐만 아니라 두 재료간의 계면 접착력에 의해서 크게 좌우되며 계면 접착성을 결정하는 주요 인자로 화학적 결합, 물리적 결합, 정전기적 결합 등을 들 수 있다.

계면 접착성을 향상시키는 방법으로는 스테인레스 섬유 표면에 관능기를 도입하여 화학적, 정전기적 결합을 유도하거나, 표면의 형태를 변화시켜 물리적 결합을 높이는 방법 등이 있다^{7,8)}. 스테인레스 섬유 표면에 화학적 관능기의 도입과 표면형태를 변화시키는 방법으로 산처리나 산소 플라즈마를 이용하여 표면의 미세 요철을 발생시켜 비표면적을 증가시키는 방법과 친수성 관능기를 도입시켜주는 방법이 있다^{9,10)}.

플라즈마 표면처리 기술은 기존방법으로 처리가 곤란하거나 새로운 소재의 표면개질 공정에 이용되는 플라즈마 처리공정과 플라즈마 중합으로 구분된다. 플라즈마 처리공정은 처리하고자 하는 소재의 표면에 세정이나 환원반응 등의 효과를 줄 수 있고, 플라즈마 중합은 플라즈마에서 발생된 에너지로 처리하고자 하는 소재나 고분자에 라디칼을 형성시켜 중합반응을 시키거나 그라프트 (grafting) 반응을 촉진시켜주는 효과를 준다¹¹⁻¹³⁾. 이런 플라즈마 표면개질은 가공공정 중에서 후가공이나 최종 성형단계에 응용되는 가공으로 기존의 공정에 영향을 주지 않으면서도 처리가 가능하기 때문에 제품의 부가 가치를 높일 수 있는 가공법 중에 하나로 섬유분야에서 사용되는 표면처리 공정이다^{14,15)}.

따라서 본 연구에서는 플라즈마 처리를 통해 플라즈마 처리 시간에 따른 금속섬유의 표면개질에 따른 특성변화를 고찰하고자 하였다. 산소 플라즈마 처리를 통해 스테인레스 스틸 섬유의 표면에 화학적으로 산소함유 기능성 관능기가 도입되고 물리적인 에칭효과가 플라즈마 처리시간에 따라 스테인레스 스틸 섬유의 표면변화를 미치는 영향을 알아보기 위해 물에 대한 접촉각을 측정하여 표면개질에 따른 특성을 고찰하였다. 또한 플라즈마 처리 전·후의 스테인레스 스틸 섬유 표면의 변화를 디지털현미경과 엑스선 광전자분광법 (XPS)을 사용하여 분석하였으며 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 표면개질이 스테인레스 스틸 섬유의 물성에 미치는 영향도 함께 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 표면처리

본 연구에 사용된 스테인레스 스틸 섬유는 Nippon Seisen (Japan)사의 SUS304로 30 μm의 직경을 갖는 원형 단면의 필라멘트로 그 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다.

플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 처리시간을 1, 5, 10, 20 min으로 변화시켜 실험을 진행하였다. 스테인레스 스틸 섬유의 플라즈마 처리를 위한 플라즈마 장비는 수평 전극 (parallel electrode) 타입으로 13.56 MHz의 radio frequency (FR) generator를 사용하였다(Figure 1).

플라즈마 처리를 위한 캐리어 가스 (carrier gas)로는 99.9%의 고순도 산소를 10 sccm의 유량으로 흘려주면서 반응기 내 진공도가 10⁻² torr가 되도록 유지한 상태에서 20 W의 플라즈마 전력으로 처리하였다.

2.2 스테인레스 스틸 섬유의 표면특성 분석

스테인레스 스틸 섬유의 표면개질을 위한 플라즈마 처리효과를 알아보기 위해 플라즈마 처리 전·후의 표면 모폴로지, 화학성분 및 접촉각의 변화를 분석하였다. 산소 플라즈마 처리에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 표면 모폴로지 변화는 디지털현미경 (video microscope system equipment)을 이용하여 관찰하였다. 플라즈마 처리 전·후의 스테인레스 스틸 섬유 표면의 화학적 조성변화를 관찰하기 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 분석하였으며, 특히 산소 (O1s spectra)와 탄소 (C1s spectra)에 대한 변화를 비교하였다. 또한 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유 표면의 개질효과를 관찰하기 위해 접촉각 측정기 (contact angle analyzer)를 이용하여 물(H₂O)에 대한 접촉각의 변화를 알아보았다.

2.3 스테인레스 스틸 섬유의 인장특성 평가

스테인레스 스틸 섬유의 표면개질을 위한 산소 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 중량 및 인장강신도의 변화를 확인하였다. 플라즈마 처리

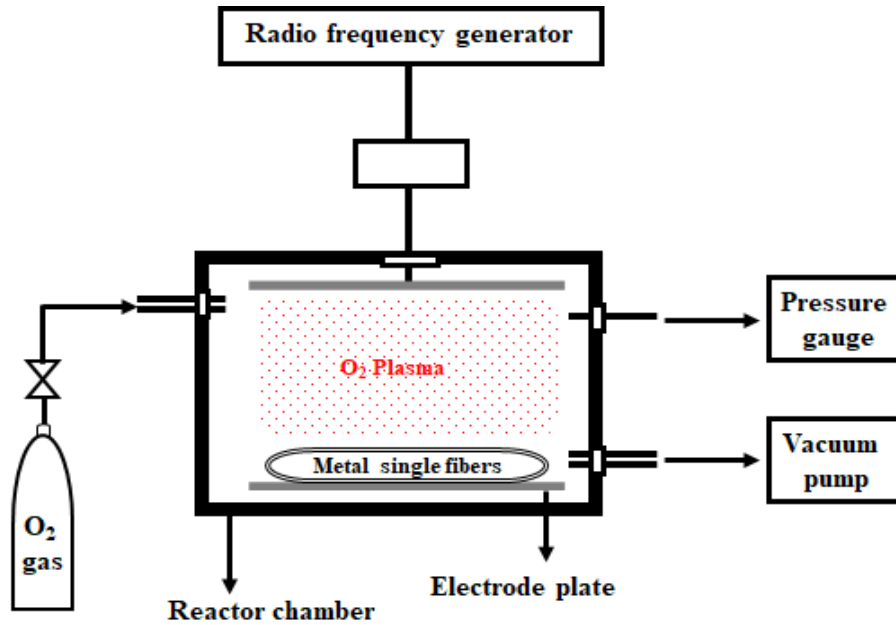


Figure 1. Schematic diagram of radio frequency plasma system.

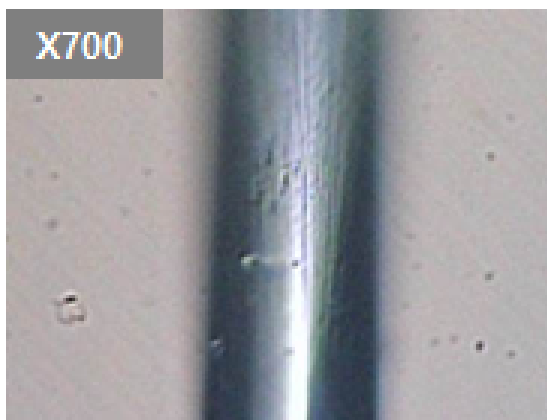
전·후의 스테인레스 스틸 섬유 중량측정은 100 °C 오븐에서 120 min 건조 후 소수점 4째 자리까지 측정할 수 있는 정밀전자저울을 사용하여 섬유의 무게를 측정하여 중량 감소율로 나타내었다. 또한 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 강도변화를 관찰하기 위해 인장시험기 (universal testing machine)를 이용하여 플라즈마 처리 전·후의 스테인레스 스틸 섬유의 인장 변위 (mm)에 대한 하중 (N)을 측정하였다. 각 조건별 시료를 10개 준비하여 섬유의 길이방향에 대해 정속상승 시키면서 인장에 대한 물성을 측정하였다. 이때 시험편의 그림 간격은 20 mm이고, 시험속도는 5 mm/min으로 실험을 진행

하여 인장강도 및 신율, 모듈러스를 계산하였다.

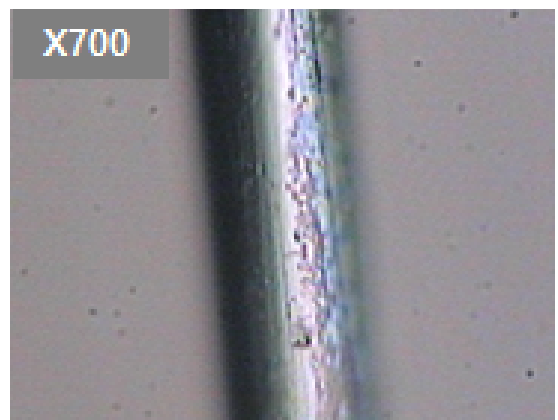
3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 표면에 미치는 영향

스테인레스 스틸 섬유의 표면을 친수화하기 위해 산소 플라



(a)



(b)

Figure 2. Surface morphology of (a) untreated stainless steel fiber and (b) plasma treated stainless steel fiber (10 min).

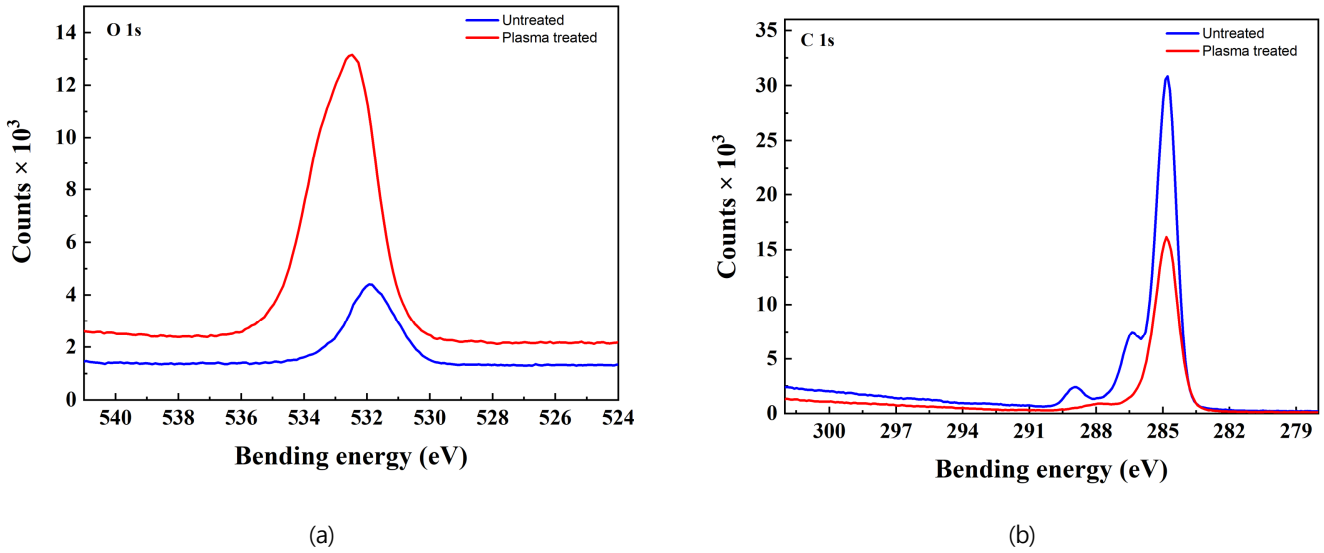


Figure 3. XPS spectra on stainless steel fiber of high resolution peak of (a) O1s and (b) C1s spectra.

즈마를 사용하여 스테인레스 스틸 섬유의 표면을 개질한 후 표면의 모폴로지를 관찰하기 위해 디지털현미경을 이용하여 700 배로 관찰한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)는 플라즈마 처리 전 상태의 스테인레스 스틸 섬유 표면상태로 제조과정에서 생성된 미세한 표면주름이 섬유 길이 방향으로 있으며 비교적 표면이 매끄러운 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 플라즈마 처리된 스테인레스 스틸 섬유의 경우에는 Figure 2(b)에서 보는 것과 같이, 산소 플라즈마 처리로 인해 특히 주름이 있는 표면 주위에 에칭이 집중적으로 생성되어 미처리 시료의 표면에 비해 상대적으로 미세요철이 있는 것으로 관찰되었다.

플라즈마 처리에 의한 스테인레스 스틸 섬유의 표면조성 변화를 분석하기 위해 Al K α 을 광원으로 하는 XPS 장비를 사용하여 225 W 조건에서 O1s spectra와 C1s spectra를 고분해능 (high resolution)으로 측정하였다(Figure 3).

532 eV 부근에서 나타나는 XPS 스펙트럼은 O1s 피크로 10 min간의 플라즈마 처리 후의 피크가 처리 전에 비해 상대적으로 크게 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 그에 반해 285 eV 부근에 나타나는 C1s 피크는 산소 플라즈마 처리로 인해 피크의 세기가 상대적으로 줄어드는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 XPS 스펙트럼의 O1s/C1s의 비가 미처리의 경우 0.90인 반면에 플라즈마 처리 후 스테인레스 스틸 섬유 표면의 O1s/C1s의 비는 2.2로 플라즈마 처리로 인해 O1s/C1s의 비가 약 2.4배 증가하였다. 이는 산소 플라즈마 처리로 인해 스테인레스 스틸 섬유의 표면에 산소 함유기들이 도입되어 표면의 산소함량비가 높아진 것으로 파악하였다.

앞에서 분석한 XPS 결과로 부터 플라즈마 처리에 의해 스테인레스 스틸 섬유 표면에 화학적 조성이 변화되었을 것으로 판단되어 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 접촉각을 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

그래프에서 보는 것과 같이 미처리 상태의 스테인레스 스틸 섬유의 경우, 물에 대한 접촉각이 약 82°로 소수성의 표면특성을 보이는 것에 비해 비교적 짧은 처리시간인 1 min간의 산소 플라즈마 처리로도 물에 대한 스테인레스 스틸 섬유의 접촉각은 미처리 대비 약 5 % 낮아진 78°로 측정되었다.

이런 경향은 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 스테인레스 스틸 섬유 표면에 산소 함유기들이 증가하여 물에 대한 접촉각이 점점 낮아지는 경향을 보이다가 처리시간 10 min 이상에서는 접촉각의 감소율이 미비하게 변화하여 미처리 대비 약 10 % 낮아진 값을 보였다. 이는 산소 플라즈마 처리로 인해 스테인레스 스틸 섬유의 표면이 친수화되어 미처리 섬유에 비해 상

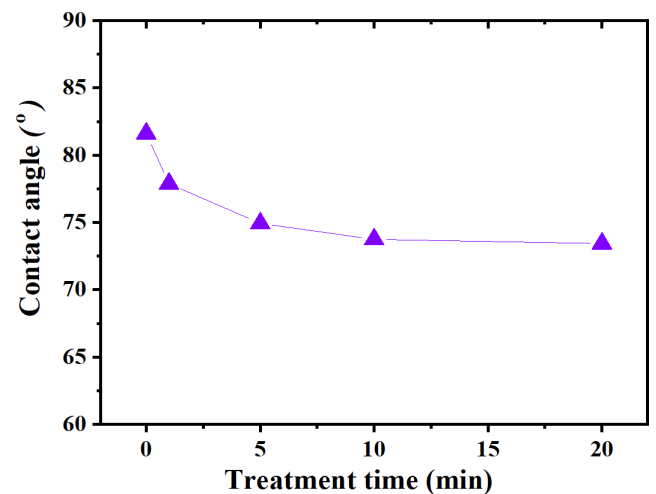


Figure 4. Effect of the plasma treatment time on the water contact angle of stainless steel fiber.

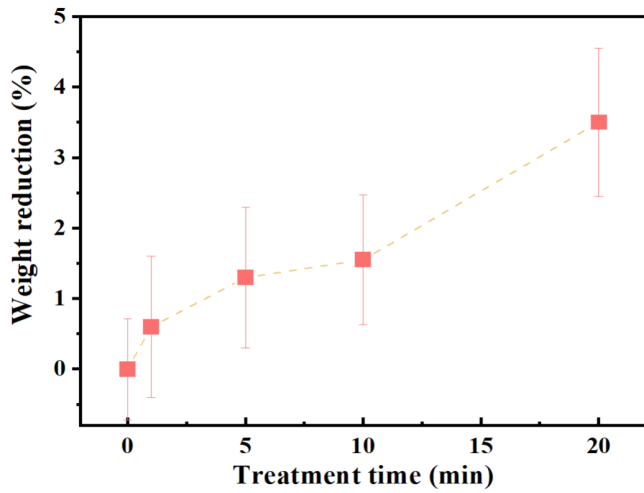


Figure 5. Effect of the plasma treatment time on the rate of weight loss of stainless steel fiber.

대적으로 물에 대한 젖음성이 향상되었다고 판단하였다. 결과적으로 산소 플라즈마 처리에 의한 스테인레스 스틸 섬유 표면은 물리적으로 에칭되어 표면적이 증가되고 화학적으로 산소 함유기들이 도입되어 스테인레스 스틸 섬유의 친수화가 진행되어 접촉각이 낮아지는 경향을 보인다고 판단하였다.

3.2 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 인장특성에 미치는 영향

산소 플라즈마 처리에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 물리, 화학적 표면변화가 스테인레스 스틸 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 플라즈마 처리시간에 따른 스테인

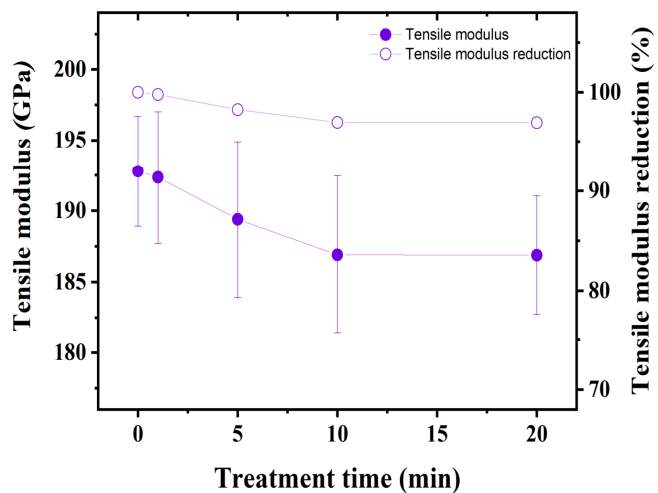


Figure 7. Effect of the plasma treatment time on the tensile modulus of stainless steel fiber.

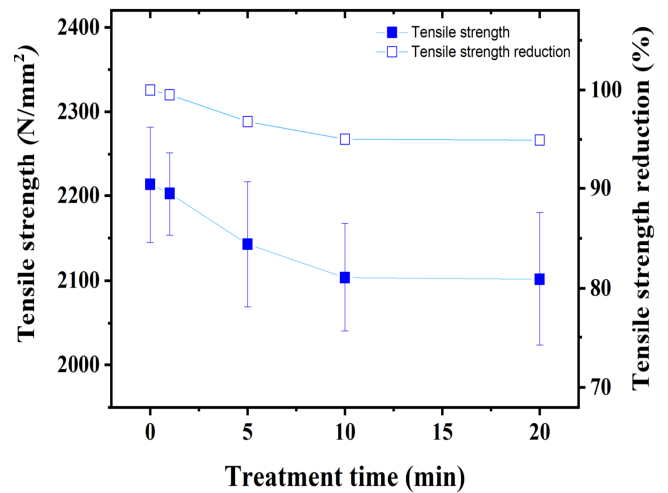


Figure 6. Effect of the plasma treatment time on the tensile strength of stainless steel fiber.

레스 스틸 섬유의 중량을 측정하고 인장강도 및 변형률을 확인하였다. 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 중량변화는 정밀저울을 사용하여 플라즈마 처리 전과 후의 중량을 측정하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

그래프에서 보는 것과 같이 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 스테인레스 스틸 섬유의 중량감소가 서서히 증가하여 최대 3.5%의 중량감소를 보였다. 즉 스테인레스 스틸 섬유에 대한 산소 플라즈마 처리효과는 섬유표면에 화학적 개질뿐만 아니라 물리적 에칭효과도 동반되어 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 중량감소율이 증가하지만 그 효과가 섬유 표면에서만 일어나기 때문에 약 4% 이내의 미비한 중량변화가 관찰되었다. 또한 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 인장강

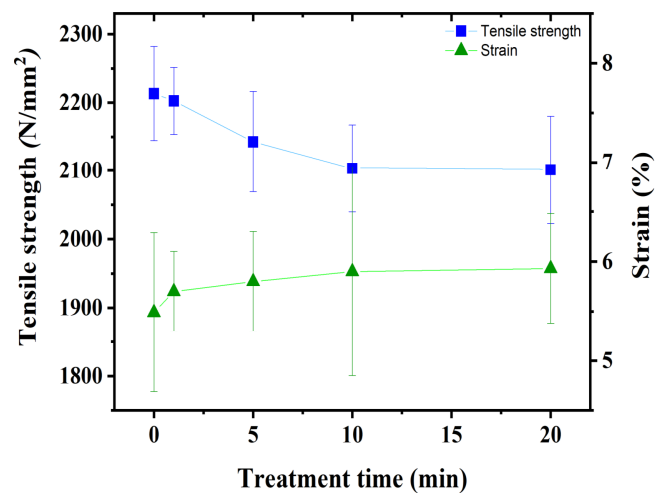


Figure 8. Effect of the plasma treatment time on the tensile strength and strain of stainless steel fiber.

도에 미치는 영향을 알아보기 위해 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 인장강도와 변형률을 측정하여 Figure 6~Figure 8에 나타내었다.

Figure 6은 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 인장강도를 측정된 값으로 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 스테인레스 스틸 섬유의 인장강도는 서서히 감소하여 처리시간 10 min일 때 미처리 대비 약 95 %의 물성을 유지하였으며 이후 처리시간이 증가하여도 인장강도는 거의 변화하지 않는 것으로 확인하였다. 이러한 경향은 Figure 7의 인장탄성률 결과와도 유사한 경향을 보였다. 즉 처리시간 10 min까지는 탄성률이 서서히 감소하여 미처리 대비 약 3 %의 감소율을 보이다가 처리시간 10 min 이후에는 더 이상의 탄성률 감소가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 표면에만 영향을 주어 스테인레스 스틸 섬유의 전체적인 물성저하에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단 할 수 있었다.

산소 플라즈마 처리시간에 따른 인장강도와 변형률의 결과를 비교한 결과, 비교적 짧은 플라즈마 처리시간인 1 min 처리 시 인장강도는 약 1 %의 감소를 보이는 것에 비해 변형률은 약 0.2 %의 신율변화를 보였으며, 처리시간이 증가함에 따라 그 증가율은 인장강도의 감소율보다 미비하게 증가되어 처리시간 20 min일 때에는 약 0.4 % 증가하는 값을 나타내었다 (Figure 8). 이는 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 표면에만 작용하여 상대적으로 코어보다 탄성률이 우수한 섬유의 표면에만 손상을 가져와 인장강도 감소율에 비해 탄성률의 감소가 덜 영향을 받는 것으로 파악하였다.

4. 결 론

본 연구는 스테인레스 스틸 섬유에 대한 플라즈마 처리를 통해 표면의 물리변화 및 화학조성의 변화에 대해 고찰하고 플라즈마 처리시간에 따른 섬유표면의 친수성 정도의 접촉각을 측정하여 섬유의 표면개질 효과를 관찰하였으며 이에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 물성변화도 함께 고찰하였다. 그 결과 산소 플라즈마 처리효과를 확인하기 위해서 XPS 분석을 통해 스테인레스 스틸 섬유의 표면에 산소 함유기들이 존재하고, 현미경 이미지를 통해 섬유표면에 물리적 에칭도 함께 발생한 것을 확인하였다. 또한 산소 플라즈마 처리시간에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 표면개질 효과를 확인하기 위해서 물에 대한 접촉각을 측정된 결과, 비교적 짧은 처리시간으로도 스테인레스 스틸 섬유의 표면개질이 이루어져 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이런 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 기본물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 처리시간에 따른 중량감소 및 인장강신도, 탄성률도 함께 관찰한 결과, 플라즈마 처리에 따른 스테인레스 스틸 섬유의 물성저하는 크지 않는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구는 스테인레스 스틸 섬유를 다른 고분자 수지와 복합응용 시 산소 플라즈마 처리를 통해 스테인레스 스틸

섬유의 표면에 친수성 관능기가 도입되고 에칭효과가 발생하여 향후 스테인레스 스틸 섬유를 전자섬유로의 응용을 위한 기초 연구로 활용될 것을 기대하며 플라즈마 처리가 스테인레스 스틸 섬유의 표면개질에 미치는 영향을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “미래 스마트웨어 제조를 위한 마이크로팩토리 기반기술 개발(kitech EH-22-0003)”의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

1. L. J. Chen, M. Chen, H. D. Zhou, and J. M. Chen, Preparation of Super-hydrophobic Surface on Stainless Steel, *Applied Surface Science*, **255**(5), 3459(2008).
2. Y. H. Kim, J. G. Son, T. H. Hwang, and D. S. Kim, Electronic and Smart Textiles, *Communications of the Korean Institute of Information Scientists and Engineers*, **31**(1), 78(2013).
3. H. W. Park, R&D Trend for E-textile, *Fashion Information and Technology*, **11**, 11(2014).
4. E. S. Kim, H. C. Yang, and M. Jang, Textronics (electronic fiber) Trend and Technology Development Direction, *Korea Evaluation Institute of Industrial Technology*, **11**, 43(2014).
5. M. H. Park, J. Y. Yun, and Y. D. Hahn, Trend in Development of Metal Fiber Fabrication Process, *Journal of Korean Powder Metallurgy Institute*, **19**(6), 458(2012).
6. M. Y. Kwon, D. Y. Lim, and S. G. Lee, A Study on the Surface Characteristics of Metal Fiber and Interface, *Textile Science and Engineering*, **58**, 161(2021).
7. S. J. Park and J. S. Kim, Modifications Produced by Electrochemical Treatments on Carbon Blacks: Microstructures and Mechanical Interfacial Properties, *Carbon*, **39**, 2011(2001).
8. G. Z. Xiao, Effects of Solvents on the Surface Properties of Oxygen Plasma-treated Polyethylene and Polypropylene Films, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **11**(5), 655(2012).
9. Y. H. Kim and R. P. Wool, A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface, *Macromolecules*, **16**, 1115(1983).
10. W. Jia and X. Chen, Effect of Polymer-Filler Interactions on PTC Behaviors of LDPE/EPDM Blends Filled with Carbon Black, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 1885(1997).
11. Z. F. Li and A. N. Netravali, Surface Modification of UHSPE Fibers through Allylamine Plasma Deposition II,

- Effect on Fiber and Fiber/epoxy Interface, *Journal of Applied Polymer Science*, **44**, 333(2003).
12. M. Y. Kwon, S. S. Choi, K. J. Kim, S. G. Lee, J. K. Park, and C. W. Joo, Effect of Plasma Treatment on the Interfacial Adhesion of Glass/PTFE Composites, *Textile Science and Engineering*, **40**(5), 431(2003).
13. Y. E. Lee and C. W. Joo, Surface Modification of Polypropylene Meltblown(PPMB) Nonwovens by Plasma Treatment, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(1), 20(2006).
14. Y. Chen and P. Liu, Surface Modification of Polyethylene by Plasma Pretreatment and UV-induced Graft Polymerization for Improvement of Antithrombogenicity, *Journal of Applied Polymer Science*, **95**(5), 201(2004).
15. C. W. Joo and H. H. Choi, Effect of Plasma Treatment on the Properties of Spunbond Nonwovens, *Textile Science and Engineering*, **38**(7), 342(2001).

Authors

- 권미연** 한국생산기술연구원 연구원
임대영 한국생산기술연구원 수석연구원
이승구 충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과 교수