

Graphite/Epoxy 적층복합재의 층간파괴 향상을 위한 프리프레그의 전처리 연구

김민호*, 이경엽#, 백영남**, 김현주***, 정동호***

A Study on the Prepreg Treatment to Improve Interlaminar Fracture Behavior of Graphite/Epoxy Composites

Min Ho Kim*, Kyong Yop Rhee#, Young Nam Paik**, Hyeon Ju Kim*** and Dong Ho Jung***

ABSTRACT

In this study, the graphite/epoxy prepregs were surface-treated using oxygen plasma, and optimal treatment time was determined measuring the contact angle on the prepreg surface. Interlaminar fracture behavior of surface-treated graphite/epoxy composites was compared with that of regular (untreated) graphite/epoxy composites. The results showed that the contact angle was a minimum when treated for 30 minutes. The interlaminar fracture toughness of surface-treated specimen was improved about 15% compared with that of regular specimen.

Key Words : Contact Angle (접촉각), Energy Release Rate (에너지방출율), Fracture Toughness (파괴인성), Graphite/Epoxy Composites (탄소섬유/에폭시 복합재), Interlaminar Fracture (층간파괴)

기호설명

- a = delamination length
- W = width of specimen
- C = compliance values of specimen
- N, F = compensation factor
- n = gradient of Log(C/N) and Log(a)
- P_{cr} = critical load value
- G_{Ic} = energy release rate under mode I load

1. 서론

최근 항공, 자동차, 선박 및 자동차 등 여러 분야에서 섬유강화 고분자 복합재 (fiber-reinforced polymer composite)의 사용이 증가하고 있으며, 이에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 섬유강화 고분자 복합재의 성형에는 여러 가지 방법이 사용되고 있으나, 프리프레그를 이용한 섬유강화복합재의 성형은 특히 자주 사용되는 방법 중의 하나이다.

접수일: 2006년 2월 8일; 게재승인일: 2006년 7월 11일
 * 경희대학교 일반대학원
 # 교신저자: 경희대학교 테크노공학대학 기계산업시스템공학부
 E-mail rheeeky@khu.ac.kr Tel. (031) 201-2565
 ** 경희대학교 테크노공학대학 기계산업시스템공학부
 *** 강원도 고성군 죽왕면 해양심층수연구센터

일반적으로 프리프레그는 여러 장을 목적에 맞춰 적층시킨 후 일정 시간, 일정 압력 하에서 열을 가해 최종 성형시키는 과정을 거치게 된다. 그러나 고분자 구조를 가지고 있는 기지수지(matrix)와 강화섬유 간에는 서로간의 물리, 화학적 친화성이 크게 부족한 상태이며, 이러한 연유로 인해 외부 하중에 대해 적층 경계면 상에서 파괴가 비교적 쉽게 일어난다는 단점을 안고 있다. 섬유강화 복합재의 적층면상에서의 층간 분리 현상은 최종 성형품의 성능을 좌우할 수 있는 중요한 요소로서 매우 주의를 요구하는 부분이라 할 수 있다.

층간에서 발생하는 계면 분리 현상을 극복하기 위해 다양한 연구가 진행되었으며, 크게 다음과 같이 구분이 가능하다. 첫째 파괴에 대한 저항성을 높이기 위해 섬유상의 배열각을 조정하여 성형하는 방법,^{1,2} 둘째 산(acid)에 의한 표층의 미세한 부식 혹은 불활성가스의 PVD 등을 이용하여 미세한 요철을 부파하는 방법,^{3,5} 셋째 실란 커플링제 등을 사용하여 기지수지와 강화섬유간의 가교를 촉진시키는 방법,^{6,7} 그리고 넷째 이온빔이나 플라즈마 등의 에너지를 사용하여 표층의 화학적 조성 일부를 변환시켜 수지와의 친화력을 높이는 방법 등이 있다.^{8,9}

본 연구에서는 기지수지-강화섬유 계면 상에서의 친화성 증대를 통해 층간 접착력을 증대시킬 목적으로 Graphite/Epoxy 프리프레그를 저온 플라즈마에 노출시키고 반응 가스로 산소를 사용하여 표층의 친수성을 향상시켰다. 표층의 친수성 변화는 접촉각(contact angle) 측정을 통해 검증하였으며, 향상된 친수성을 나타낸 프리프레그를 적층 성형하여 DCB(double cantilever beam) 시편을 제작하고 파괴 인성의 변화를 분석함으로써 저온 산소 플라즈마 처리가 적층된 섬유강화복합재의 층간분리 인성에 어떠한 영향을 미치는가를 검토하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 graphite/epoxy prepreg는 (주)SK Chemical의 USN 150B를 사용하였으며 그 주요 물성은 Table 1과 같다.

Table 1 Properties of graphite/epoxy prepreg

Type	Thickness (mm)	Total weight (g/m ²)	Fiber weight (g/m ²)	Resin content (%V)
USN 150B	0.146	224	150	33
Tensile strength		450 kgf/mm ²		
Elastic modulus		2.4E4 kgf/mm ²		
Fiber density		1.77 g/cm ³		
Resin density		1.2 g/cm ³		

2.1 플라즈마 처리 및 접촉각 측정

본 연구에서는 RF 방식의 저온 플라즈마 마그네트론 장비를 사용하여 프리프레그를 표면처리 하였다. 플라즈마 유도에는 산소 가스가 사용되었으며 넓은 표면을 가진 프리프레그를 균등하게 표면 처리하기 위하여 속이 빈 원통형을 만들어 플라즈마 발생원이 수직으로 향할 수 있게끔 회전하며 노출 과정을 진행하였다. 표면 처리는 우선 최적의 친수성 경향을 보일 수 있는 노출 시간을 찾기 위해 네 단계 (20분, 30분, 40분, 50분) 범위에서 노출시켰고, 각 노출시간에 따른 친수성 변화를 측정하였다. 표면 처리된 프리프레그의 친수화 경향 분석은 접촉각 측정을 통해 이루어졌다. 접촉각 측정법은 시료 표면에 액적을 떨어뜨려 그 퍼짐 정도에 따라 표면의 친수 경향을 파악하는 방법이다. 시료 표면과 액적의 외곽선이 이루는 내각을 접촉각이라고 하며, 시료 표면의 친수성이 클수록 액적은 넓게 퍼지고 접촉각은 작아진다.

시험 방법은 증류수를 사용한 1 액법으로 각기 다른 부위에서 3회 이상 측정하였으며, 결과 분석 후 최적의 친수화 경향을 보이는 시간 조건을 채택하였다. 채택된 시간 조건으로 표면 처리된 프리프레그를 사용하여 층간파괴인성에 사용될 시편을 적층 성형하였다. Table 2는 표면처리에 사용된 플라즈마 조건을 표시한 것이다.

Table 2 Specification of plasma source

Source type	RF magnetron
Generator frequency	13.56 Mhz
Chamber size	6 inch(Dia.)
Carrier gas	Oxygen, 4 sccm
Exposing time	30 min
Power density	up to 150 W/cm ²
Discharge voltage	200 ~ 600 V
Vacuum pressure	10 ⁻⁷ Torr

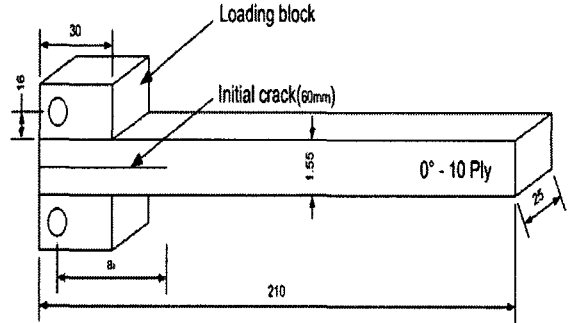


Fig. 1 The Dimension of DCB specimen

2.2 시험편 성형 및 제작

플라즈마 표면처리 시간에 따른 친수성 변화 결과를 바탕으로 시험편 제작에 사용될 표면처리 시간 조건을 결정하였으며, 이를 반영하여 표면처리된 프리프레그를 적층하여 시험편 제작에 사용하였다. 플라즈마 작용에 의한 표면 변화를 최대한 보존하기 위하여 표면처리를 마친 후 즉시 공기와 차단시키고 저온상태로 운반하여 적층하였다.

시험제작은 오토클레이브를 사용하여 단일방향 ([0°]₁₀)으로 적층하였으며, 프리프레그 제조사에서 권장한 경화 사이클에 따라 성형과정을 진행하였다. 성형 과정 중에 챔버 내부 공기로 인한 화학반응을 피하기 위하여 먼저 오토클레이브 내부를 진공펌프를 사용하여 10⁻¹ Torr 정도의 저진공 상태를 만든 후, 질소 가스로 가압하여 약 0.5~0.55 MPa의 압력을 유지하였다. DCB 시험편의 초기 크랙 생성을 위하여 5번 ply와 6번 ply 사이에 미리 0.12mm 두께의 테플론 필름을 끼워 넣어 크랙을 생성하였다. Fig. 1은 DCB 시험편의 형상 및 치수를 나타낸 그림이다. 이후 하중에 따른 초기 크랙의 진전 과정을 보다 쉽게 관찰하기 위하여, 시험 전에 백색의 수정액을 DCB 시험편의 측면에 얇게 도포하였으며 여기에 2mm 간격의 눈금을 그어 크랙의 진전 길이를 파악하기 쉽게 하였다. 파괴시험은 최대하중 2 kN인 만능시험기를 사용하여 10 mm/min의 변위속도로 수행하였다. 하중이 부과되어 크랙 진전이 발생하면 즉시 제하(unloading)하여 크랙 진전량 및 임계 하중을 측정 기록하는 과정을 반복 시행하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 접촉각 변화

Fig. 2는 플라즈마로 표면처리한 프리프레그 표면의 접촉각 변화를 노출 시간에 따라 정리한 것이다. Fig. 2에 나타나 있듯이 표면처리 유무에 따라 접촉각은 상당한 영향을 받음을 알 수 있다. 플라즈마 처리를 하지 않은 프리프레그의 접촉각은 약 62° ~ 68°를 나타내었으며, 표면처리에 따라 접촉각이 약 48°까지 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 산소 플라즈마 표면처리를 통해 프리프레그 표면의 친수성 변화가 발생했음을 의미한다.

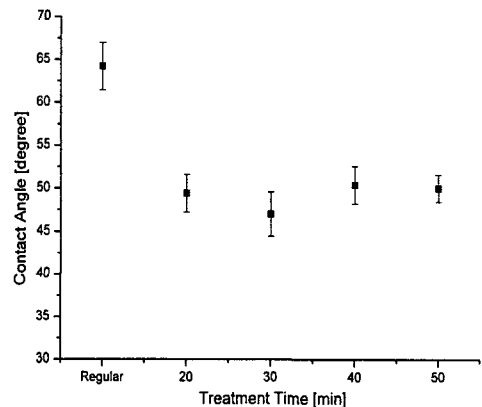


Fig. 2 Effect of plasma treatment time on the contact angle

플라즈마로 고분자 표면을 표면처리 할 경우 크게 두 가지 변화가 표면에서 발생하며, 이로 인해 접촉각이 감소한다고 알려져 있다. 첫째는 플라즈

마 표면처리에 따른 표면세척 및 표면거칠기 증가 효과이다. 고분자물질의 표면을 플라즈마로 표면처리 할 경우 표면 식각이 발생하며 이에 따라 표면 거칠기가 증가하게 된다. 둘째는 표면에서의 친수성 변화이다. 플라즈마 표면처리 장점 중 하나는 반응성 가스에 따라 표면을 친수성 또는 소수성으로 개질할 수 있다는 것이다. 일반적으로 표면이 친수성으로 개질됨에 따라 접촉각은 감소하게 된다. 한편 Fig. 2에서 주목할 점은 접촉각이 표면처리 시간에 대해 비례적으로 감소하지 않으며, 약 30분간 처리했을 때 최소의 값을 갖는다는 것이다. 따라서 프리프레그를 30분간 플라즈마 표면처리하여 친수성을 높인 후 시편을 제작하였다.

3.2 층간파괴인성 분석

DCB 시편을 적용한 섬유강화 적층복합재의 층간파괴인성의 측정은 하중법, 면적법, 일인자방법 등과 같은 다양한 방법으로 결정될 수 있다. 본 연구에서는 컴플라이언스 보정법 (modified compliance method)을 적용 표면처리 유무에 따른 DCB 시편의 층간파괴인성을 결정하였다. 컴플라이언스 보정법을 적용하였을 때 층간파괴인성은 다음과 같이 결정된다.¹⁰

$$G_{Ic} = \frac{F n P_{cr} \delta}{N 2 W a} \quad (1)$$

윗 식에서 “a”는 층간분리 길이를, “W”는 시편 폭을 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. 식 (1)에 나타나 있듯이 층간파괴인성을 결정하기 위해서는 “n” 값과 파괴하중, P_{cr} 에 대한 결정이 필요하다.

Fig. 3은 로그-로그 좌표에서 표면처리 유무에 따른 층간분리 증가에 대한 수정된 컴플라이언스, C/N의 변화를 나타낸다. 각 층간분리에 따른 컴플라이언스는 하중-변위 선도에서 하중이 변위에 대

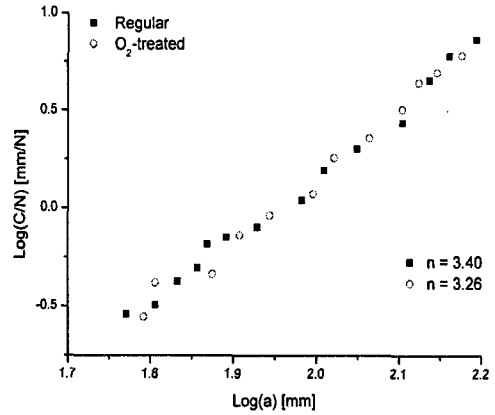


Fig. 3 C/N changes as a function of crack length in a log-log scale for regular and plasma-treated specimens

해 선형적으로 증가하는 구간의 기울기를 측정하여 이에 대한 역수를 취해 결정하였다. Fig. 3에 나타나 있듯이 표면처리와는 상관없이 두 경우 모두 $\log(C/N)$ 과 $\log(a)$ 사이에 선형적인 관계가 존재함을 알 수 있다. 또한 Fig. 3에 나타나 있듯이 표면처리 유무에 상관없이 “n” 값은 거의 유사함을 알 수 있다. 특히 동일한 층간분리 길이에 대해 표면처리한 경우가 표면처리 하지 않은 경우에 비해 작음을 알 수 있다. 이는 이온빔으로 표면처리 한 경우와도 일치하는 현상으로 플라즈마 표면처리에 의한 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

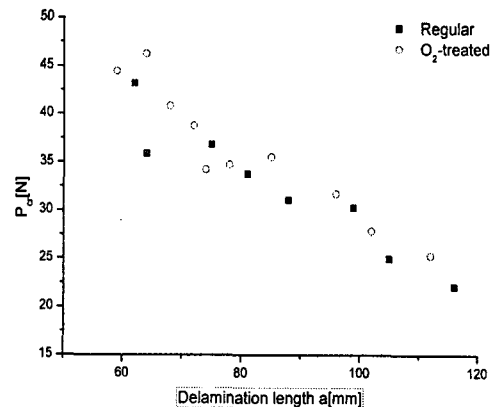


Fig. 4 Effect of plasma-treatment on the fracture load, P_{cr}

Fig. 4는 층간분리가 증가함에 따라 표면처리 유무에 따른 파괴하중, P_{cr} 값의 변화를 나타내고 있다. 특정 층간분리 길이에 대한 P_{cr} 값은 그에 따른 하중-변위 선도에서 최대하중으로 결정하였다. Fig. 4로부터 두 가지 사실을 알 수 있다. 첫째는 표면처리 유무에 상관없이 층간분리가 증가함에 따라 P_{cr} 은 감소한다. 둘째, 컴플라이언스 경우와 달리, 동일한 층간분리 길이에 있어 표면처리한 경우가 표면처리 하지 않은 경우에 비해 P_{cr} 값이 크다는 사실이다. 이는 플라즈마로 표면처리된 프리프레그를 사용한 결과 층간의 접착강도가 증가하였다는 것을 나타내는 것이라 할 수 있다

플라즈마를 이용한 표면처리가 적층시료의 층간분리인성에 미치는 영향을 이해하기 위해 표면처리 유무에 따라 층간분리인성을 식 (1)을 적용해 결정하고 그 값을 서로 비교하였다. Fig. 5는 두 경우에 대한 층간분리 길이에 따른 층간분리인성의 변화를 나타낸다. Fig. 5에서 두 가지 사실을 알 수 있다 첫째, 두 경우 모두 층간분리 진전 초기에는 층간분리인성이 증가한다. 층간분리인성의 초기 증가는 층간분리 선단의 후방에 섬유연결 발생에 기인하는 것으로 판단된다. 둘째, 층간분리가 어느 정도 진전되면 두 경우 모두 층간분리인성은 안정화된 값을 나타낸다. 이는 섬유연결 효과가 층간분리인성에 더 이상 영향을 주지 않기 때문이다.

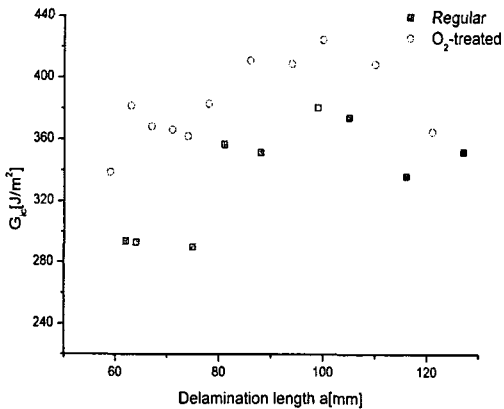
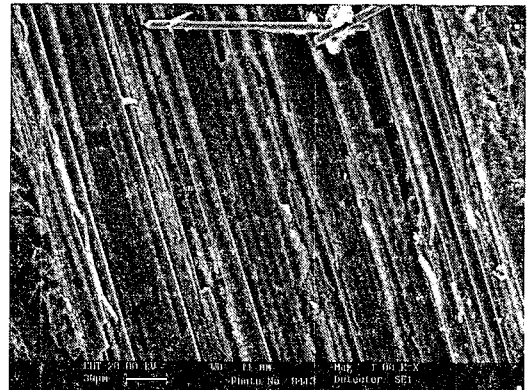


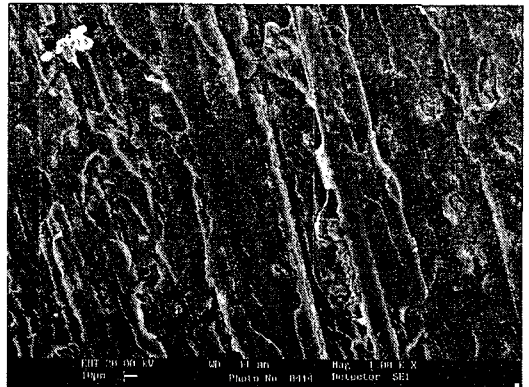
Fig. 5 Comparison of interlaminar fracture toughness between regular and plasma-treated specimens

표면처리한 시편의 경우 안정화된 층간분리인성이 0.40 kJ/m^2 로, 표면처리하지 않은 경우의 0.34 kJ/m^2 보다 약 15% 컸다. 이는 층간의 접착강도가 증가하여 층간분리인성이 향상되었음을 의미한다.

층간 분리된 파단면을 SEM으로 관찰하여 표면처리 전후에 따른 변화를 살펴보았다. Fig. 6은 두 경우에 대한 파단면을 나타낸다. Fig. 6에 나타나 있듯이 표면처리 유무에 상관없이 섬유강화 복합재의 파괴의 특징인 섬유파괴, 수지파괴, 섬유/수지 분리 등 다양한 형태의 파괴가 발생했음을 알 수 있다. 그러나 표면처리한 경우 표면처리 하지 않은 경우에 비해 수지가 잘 확산되어 섬유에 고루 묻어 있고, 섬유/수지 계면에서 분리가 잘 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이로 인해 파괴하중이 증가하고 층간분리인성이 증가하게 된다.



(a) regular specimen



(b) plasma-treated specimen

Fig. 6 Comparison of fracture surfaces, (a) regular specimen, (b) plasma-treated specimen

4. 결 론

본 논문에서는 산소플라즈마를 통해 Graphite/Epoxy 프리프레그를 표면처리 하였으며, 이것으로 DCB 시편을 제작하여 표면처리 유무에 따른 층간 파괴인성의 변화를 비교하였다. 이에 따른 결론은 다음과 같다. 첫째, 프리프레그 표면에 산소 플라즈마 처리를 한 경우 약 30분 노출시 최적의 접착각을 나타내었다. 둘째, DCB 시편을 제작하여 층간분리 길이 진전에 따른 층간분리인성을 비교한 결과, 표면처리 여부에 따라 최대 약 15%정도 상승하였다. 셋째, 표면처리를 한 시편의 표면에서는 기지수지가 강화섬유 위에 골고루 퍼져 접착되어 있으며, 기지수지-강화섬유 접촉면상에서의 분리가 적은 것으로 분석되었다.

후 기

본 연구는 해양수산부 “해양심층수의 다목적 개발” 과제에의 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kujawski, D., “Width effects on the tensile strength and fatigue behavior of angle-ply laminates,” *International J. of Fatigue*, Vol. 20, No. 8, pp. 575-780, 1998.
2. Pereira, A. B., de Morais, A. B., Marques, A. T. and de Castro, P. T., “Mode I interlaminar fracture of carbon/epoxy multidirectional laminates,” *Composite Science and Technology*, Vol. 64, No. 13-14, pp. 2261-2270, 2004.
3. Moon, S. I. and Jang, J., “The mechanical interlocking and wetting at the interface between argon plasma treated UHMPE fiber and vinylester resin,” *J. of Mat. Sci*, Vol. 34, pp. 4219-4224, 1999.
4. Sun, X. Y., Zhou, L. P., Lin, L. W., Li, D. Y. and Li, S. L., “Effect on the adhesion of CVD diamond films to cemented carbide substrate by acid etching and decarburization method,” *J. of Synthetic Crystals*, Vol. 33, No. 6, pp. 969-973, 2004.

5. Hozumi, A., Shirahata, N., Nakanishi, Y., Asakura, S. and Fuwa, A., “Wettability control of a polymer surface through 126 nm vacuum ultraviolet light irradiation,” *J. of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 22, No. 4, pp. 1309-14, 2004.
6. Mohanty, A. K., Drzal, L. T. and Misra, M., “Novel hybrid coupling agent as an adhesion promoter in natural fiber reinforced powder polypropylene composites,” *J. of Materials Sci. Letters*, Vol. 21, No. 23, pp. 1885-1888, 2002.
7. Brinke, J. W., Debnath, S. C., Reuvekamp, L. A. E. M. and Noordermeer, J. W. M., “Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica-rubber composites,” *Composites Science and Technology*, Vol. 63, No. 8, pp. 1165-1174, 2003.
8. Dhayal, M., Parry, K. L., Short, R. D. and Bradley, J. W., “Investigating the plasma surface modification of polystyrene at low ion power densities,” *J. of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 37, pp. 14000-14004, 2004.
9. Koh, S. K., Cho, J. S., Kim, K. H., Han, S. and Beag, Y. W., “Altering a polymer surface chemical structure by an ion-assisted reaction,” *J. Adhesion Sci. Tech.* Vol. 16, No. 2, pp. 129-142, 2002.
10. ASTM D5528-94a, “Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix composites,” *ASTM Standards*, Vol. 14, No. 2, pp. 280-288, 1998.