

## Ar<sup>+</sup> 이온 빔 조사가 탄소섬유와 열경화성 수지 간 계면결합력에 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 서민강 · 김학용\* · 이경엽\*\*

한국화학연구원 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과,

\*\*경희대학교 기계·산업시스템공학부

(2001년 11월 30일 접수, 2002년 10월 2일 채택)

## Effects of Ar<sup>+</sup> Ion Beam Irradiation on the Adhesion Forces between Carbon Fibers and Thermosetting Resins

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Min-Kang Seo, Hak-Yong Kim\*, and Kyong-Yop Rhee\*\*

\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

\*Dept. of Textile Engineering, Chonbuk Nat'l University, Jeonju 664-14, Korea

\*\*School of Mechanical & Industrial System Engineering, Kyunghee University,  
Suwon 449-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : psjin@kriect.re.kr

(Received November 30, 2001; accepted October 2, 2002)

**요약** : 본 연구에서는 최종 복합재료의 기계적 계면특성을 향상시키기 위하여 산소 분위기 하에서 반응성 기체를 사용하는 이온 보조 반응법에 의해 탄소섬유 표면에 Ar<sup>+</sup> 이온 빔을 조사하였다. 그리고, 단일 섬유 pull-out 시험을 실시하여 가해진 이온 에너지 세기에 대한 수지 내의 섬유의 뽑힘 정도를 측정 후 Greszczuk의 기하학적 모델에 기초하여 섬유/매트릭스 간의 계면특성을 알아보고자 하였다. 그 결과, 탄소섬유를 이온 빔으로 처리함에 따라 섬유와 매트릭스 간의 부착력 증가의 원인이 되는 섬유축 방향으로의 표면 etching 및 반응성 그룹이 형성되어 계면 전단강도가 향상되었으며 0.8 keV 이온 빔 세기에서 최대값을 나타내었다.

**ABSTRACT** : In this work, an Ar<sup>+</sup> ion beam was irradiated on carbon fiber surfaces to improve the interfacial shear strength (IFSS) of the resulting composites using an ion assisted reaction (IAR) method. A single fiber pull-out test was executed to investigate the basic characteristics of the single carbon fiber/matrix interface. Based on Greszczuk's geometrical model, the debonding force for pull-out of the fiber from the resins was discussed with the applied ion beam energy. As a result, it was known that an ion beam treatment produced the functional groups on fiber surface and etching lines along the fiber axis direction, resulting in increasing the adhesion forces between fibers and matrix, which caused the improvement of the IFSS in a composite system. And, it was also found that the maximum IFSS was shown at 0.8 keV ion beam energy in this system.

**Keywords** : interfacial shear strength (IFSS), ion assisted reaction (IAR), single fiber pull-out test, Greszczuk's geometrical model, ion beam energy.

## 서 론

탄소섬유는 내열성 및 내충격성이 뛰어나며 화학약품에 강하고 해충에 대한 저항성이 크며, 금속(알루미늄)보다 가벼우면서도 탄성과 비강도가 우수하다. 이러한 특성으로 인해 섬유와 매트릭스간의 좋은 결합력이 유지된다면 스포츠용품(낚시대, 골프채, 테니스 라켓), 항공우주산업(내열재, 항공기 동체), 자동차, 토목건축(경량재, 내장재), 전기전자, 통신(안테나), 환경산업(공기정화기, 정수기) 등 각 분야의 고성능 산업용 소재 및 선진 복합재료에 널리 사용되고 있는 소재이다.<sup>1-3</sup>

탄소섬유강화 복합재료의 내구성과 기계적 특성은 매트릭스와 강화재의 특성뿐만 아니라 복합재료에 가해진 응력은 매트릭스에서 섬유로 전달되어지기 때문에 매트릭스와 강화재 사이의 결합력, 즉, 계면결합력에 의해서도 상당한 영향을 받는다고 알려져 있다.<sup>4,5</sup> 다시 말하면, 강화재 또는 매트릭스는 주로 내부의 강한 일차적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 이들 계면에서는 약한 물리적 또는 이차적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합 정도에 의존하고 있다. 이와 같이 계면은 복합재료에서 중요한 역할을 하며 계면 개질화를 통해 복합재료의 기계적 물성은 크게 향상될 수 있으므로 제조 과정 중 표면처리에 의하여 비극성을 나타내는 탄소 섬유에 극성기를 도입하여 탄소섬유강화 복합재료의 계면결합력을 증가시키는 것은 중요한 연구 과제로 인식되어 있다.<sup>6,7</sup>

탄소섬유의 표면처리는 크게 표면을 산화시키는 방법과 표면을 산화시키지 않는 방법으로 나눌 수 있다. 공기나 산소를 이용한 기상산화법은<sup>8</sup> 공정이 간단하지만 처리온도가 높은 경우 심한 분해와 무게감소를 유발하며, 플라즈마 처리는<sup>9</sup> 부산물이 거의 없으며 섬유자체 물성의 손상이 가장 적은 방법으로 널리 행해지고 있다. 액상산화는<sup>10</sup> 기상산화에 비해 에칭효과가 적으며 계면결합력을 향상시키는데 매우 효과적인데, 그중 질산을 이용한 처리방법이 가장 대표적이다. 전기화학적 산화방법은<sup>11</sup> 섬유표면의 산화가 일정하게 일어날 뿐만 아니라 표면처리의 연속공정이 가능하여 상업적으로 많이 선호되고 있는 공정이며, 전기분해에 의한 섬유표면의 산화가 일정하게 일어날 뿐

만 아니라 섬유표면에 많은 산화물을 도입할 수 있어 다른 방법보다 유리한 것으로 알려져 있다.

비산화 처리방법에는 휘스커화와 표면코팅이 있다. 휘스커화는<sup>12</sup> SiC, TiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 같은 물질의 단결정을 섬유축에 수직방향으로 성장시키는 것으로써 휘스커의 성장은 섬유표면의 결점 부위에서 시작된다. 이 방법은 계면결합력은 우수하지만 공정단가가 비싸고 공정의 정밀한 조절이 어렵기 때문에 상업적으로 널리 사용하는 것이 곤란하다. 표면코팅은<sup>13</sup> polyimide, organosilanes 또는 여러 가지 공중합체로 섬유를 코팅하는 것인데 코팅 고분자와 탄소섬유 간의 결합을 위해 보통 섬유를 미리 산화시킨 후 코팅한다.

그러나, 위에서 열거한 방법들은 계면접착력은 향상시키나 매트릭스 원래의 성질을 저하시키거나 환경문제를 유발하는 경우가 발생하며, 플라즈마 처리는 설비비가 고가이며 높은 에너지를 사용하므로 장치의 유지비용이 비싸 쉽게 사용하기 어려운 단점이 있다. 그러나, 저에너지 이온 빔을 이용하는 표면개질 방법의 경우 상온에서 처리하므로 위에서 언급한 문제점을 야기하지 않으면서 섬유 표면을 친수성 또는 극성으로 개질시켜 섬유와 매트릭스 간의 접착력을 향상시킬 수 있으므로 여러 연구자들의 많은 관심을 받아 오고 있다.<sup>14-16</sup>

따라서, 본 연구에서는 저에너지 이온 빔 처리가 섬유/매트릭스의 계면특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응가스를 사용하는 이온 보조 반응법(ion assisted reaction method, IAR)을 이용하여 탄소섬유 표면을 처리한 후 이에 따른 표면특성 변화를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용한 섬유 표면의 형상 변화와 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용한 표면의 화학적 조성 변화로 확인하였으며, 탄소섬유에 관능기의 도입 및 가해진 이온 빔 세기가 섬유/매트릭스 간의 접착력, 즉 계면결합력에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 Greszczuk의 기하학적 모델에<sup>17</sup> 기초하여 단일 섬유 pull-out 시험을 실시하였다.

## 실 험

재 료. 본 연구에서 강화재로 사용한 탄소섬유는

태광산업(주)에서 생산한 12 K 장섬유로 구성된 고강도 PAN계 탄소섬유 (TZ-307)로서 표면처리 및 사이징 처리를 하지 않은 것을 사용하였으며, 이것의 특성을 Table 1에 정리하였다. 매트릭스로 사용된 에폭시 수지는 현재 상용중인 국도화학(주)의 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-128 (밀도:  $1.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 점도: 11500~13500 cps, E.E.W.=187  $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$ )을 사용하였다. 경화제는 상기사의 제품인 diaminodiphenyl-methane (DDM)을 사용하였으며, YD-128의 높은 점도를 낮추기 위해 희석제로 methylethylketone (MEK)을 함께 사용하였다.

시편 처리. PAN계 탄소섬유를 이온 보조 반응법을 이용하여 처리하였다. 이온 보조 반응법은 기존의 이온 빔을 이용한 탄소섬유의 표면 개질 방법과는 달리  $\text{Ar}^+$  이온 조사시 시료 표면에 반응성 가스를 흘려줌으로써 반응성 가스와 시료 표면에 반응이 일어나게 하여 새로운 기능성 그룹을 형성하는 방법이다.<sup>16</sup> 처리시 시료 표면에 흘려주는 반응가스인 산소의 양 (blown gas rate)은 mass flow controller를 이용하여 6 sccm으로 고정하였으며, 입사되는 이온은 hollow cathode type ion gun을 이용하여 발생시켰으며, 이 때 이온의 에너지 세기는 0~1.4 keV로 조절하였다. 시료 표면에 도달하는 이온 빔의 전류의 양은 Faraday cup을 이용하여 측정하였으며, 도달한 전체 이온의 양은  $1 \times 10^{16}$  ( $\text{Ar}^+$  ion dose, ID (ions/cm<sup>2</sup>))

으로 하였다.

Pull-out 시편 제작. 이온 에너지 세기를 달리하여 처리한 탄소섬유의 단섬유 pull-out 시험을 위하여 Barbier 등이 제안한 방법을<sup>18</sup> 사용하였다. 먼저 지름이 3 cm, 높이가 2 cm인 원형의 알루미늄 용기에 경화제와 희석제를 첨가한 에폭시를 채운 후 대류오븐을 이용하여 이를 60 °C에서 30분 동안 처리하여 초기 반경화 (first stage) 상태로 만든다. 여기에 한 가닥의 탄소섬유를 중앙에 위치하는 지름 0.5 mm의 구멍에 곧게 심은 후 120 °C에서 2시간 동안 완전경화 (second stage)시켜 pull-out 시험용 시편을 제작하였다. 또한 위의 동일한 방법으로 에폭시 수지에 심어지는 탄소섬유의 깊이, 즉 섬유몰입길이 (fiber embedded length,  $L_e$ )를 다르게 한 20개의 시편을 처리한 에너지 세기별로 각각 구분하여 제작하였다.

표면 특성 분석. 복합재료에서 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력은 섬유표면의 관능기에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서 시행한  $\text{Ar}^+$  이온 빔을 이용한 표면처리 즉, 이온 보조 반응법에 의해 형성된 표면의 관능기 및 화학적 조성 변화를 XPS (ESCA LAB MK-II; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 x-ray source는  $\text{MgK}\alpha$ 를 사용하였으며, chamber 내의 압력은  $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$  torr로 조절하였다. 또한, 표면처리에 의한 섬유표면의 형태학적 변화를 관찰하기 위하여 주사전자 현미경 (SEM; JEOL. Co., JSM 840A)을 사용하여 관찰하였다.

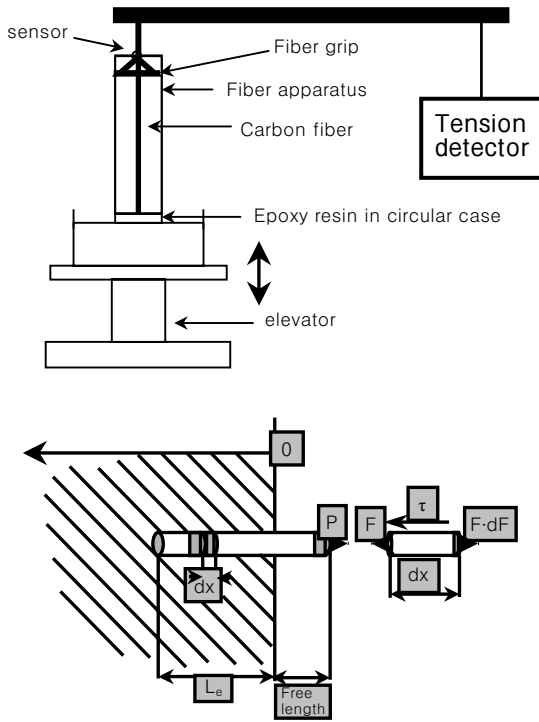
계면 전단강도. 이온 빔 처리를 한 탄소섬유의 계면 전단강도를 알아보기 위하여 Figure 1에 도식한 것처럼 tensionmeter를 이용하여 단섬유 pull-out 시험 방법으로 행하였다. 먼저 탄소섬유가 매트릭스로부터 pull-out 될 때 갑작스러운 뽀힘에 의해 발생하는 섬유의 절단을 방지하여 pull-out에 소요되는 정확한 하중 값을 측정하기 위하여 글리세린을 사용하여 탄소섬유를 칠한 후 pull-out 시험을 실시하였다. 이 때 load cell의 속도 및 크기는 각각 0.5 mm/min 와 100 N으로 하였으며, 시험 전체에 걸쳐 기록된 하중-변형 곡선을 이용하여 섬유의 pull-out시에 필요로 하는 힘, 즉 인장하중 (debonding force,  $F_d$ )을 측정하였다. 섬유가 완전히 매트릭스로부터 pull-out 된 후 뽀혀진 섬유의 지름 ( $r_f$ ) 및  $L_e$ 를 SEM을 이용하

**Table 1. Characteristics of the Carbon Fibers Used**

fiber type	TZ-307	unit
filaments <sup>a</sup>	12000	[EA]
filament diameter	6.85	[ $\mu\text{m}$ ]
tensile strength	3528	[MPa]
tensile modulus	245	[GPa]
ultimate elongation	1.5	[%]
density	1.80	[ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]
weight	$0.80 \pm 0.01$	[ $\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
specific heat	0.71	[ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ]
thermal conductivity	62.76	[ $\text{kJ} \cdot \text{mh}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ]
CPE <sup>b</sup>	$-0.1 \times 10^{-6}$	[ $\text{C}^{-1}$ ]
twist	none	-
sizing content	0.0	[%]

<sup>a</sup> $d_{\text{fiber}}$  : denier of the carbon fiber,  $d_{\text{fiber}} = 0.597^{\text{D}}$ .

<sup>b</sup>CPE : Coefficient of parallel expansion.



**Figure 1.** Schematic diagrams of pull-out test device and geometry of Greszczuk's model.

여 측정하였다.  $L_e$ 는 섬유의 심어진 끝부분과 매트릭스와의 접합부분을 기준으로 하여 측정하였다. 이 때 매트릭스 내에서 섬유의 결합에 의해 끊어진 섬유는  $L_e$  측정시 그 값이 작으므로 무시하였다. 이러한 방법으로 처리 조건이 다른 탄소섬유를 시험하여 얻은 각각의  $F_d$ ,  $L_e$ , 그리고  $r_f$  값을 이용하여 계면 전단강도를 계산하였다.

### 결과 및 고찰

**표면 특성.** 복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로 전달해주는 역할을 하며 강화재 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜주므로 복합재료의 물성은 섬유와 매트릭스 간의 계면결합력에 크게 의존한다. 따라서 복합재료에서 중요한 역할을 하는 계면결합력을 향상시키기 위하여 섬유 및 매트릭스의 개질화를 통하여 복합재료의 기계적 물성을 크게 향상시키고 있다.<sup>19,20</sup>

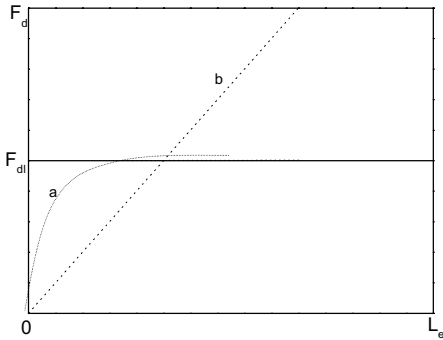
특히, 탄소섬유 표면의 관능기는 복합재료 제조시 섬유와 매트릭스 수지와의 물리적 결합에 의하여 기계적 특성을 향상시키는 중요한 요인 중의 하나이며, 이러한 표면 관능기의 종류 및 화학적 조성을 평가하기 위하여 FT-IR 또는 XPS가 많이 이용되어져 왔다.<sup>21-23</sup>

Table 2에 선진 복합재료에 사용되는 탄소섬유를 매트릭스와의 계면결합력을 향상시키기 위한 목적으로 Ar<sup>+</sup> 이온 빔을 이용한 표면처리 즉, 이온 보조 반응법에 의해 처리한 후 이에 따른 표면 관능기의 변화를 XPS를 이용하여 분석한 성분 조성 결과를 나타내었다. 탄소섬유 표면은 이온 빔 세기에 관계없이 이를 처리한 경우가 처리하지 않은 것에 비하여 카르보닐 그룹 (C=O)이 증가하였으며, 0.8 keV 이온 빔 세기에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 이온 보조 반응법에서 Ar<sup>+</sup> 이온에 의해서 발생한 불완전한 시료 표면이 주위에 붙어 넣어주는 산소와 결합하여 C=O 결합을 형성하였기 때문이라 사료된다.<sup>24</sup> 즉, 이온 보조 반응시 표면 근처에 흘러주는 산소 가스가 탄소섬유 표면에 반응성 그룹을 형성해주는 역할을 한다고 사료되며, 이러한 카르보닐 그룹의 증가는 섬유와 매트릭스 간의 계면결합력을 향상시켜 복합재료의 기계적 계면강도를 증가시키는 역할을 한다고 알려져 있다.<sup>7,15</sup> 특히, 532~535 eV에서 관찰되는 산소 관능기 증가에 따른 탄소섬유 표면의 산성 그룹 (hydroxyl, carboxyl group)의 증가는 섬유와 매트릭스 간의 계면에서 2차 결합 또는 van der Waals 결합력에 의한 계면결합력의 증가뿐만 아니라 탄소섬유의 극성요소 증가에 따른 표면 자유에너지를 향상시켜 복합재료의 기계적 계면특성을 향상시키는 중요한 요

**Table 2.** XPS Surface Element Analysis Data after Ar<sup>+</sup> Ion Beam Treatment on Carbon Fibers

ion beam energy [keV]	C <sub>1s</sub>		N <sub>1s</sub>		O <sub>1s</sub>		O <sub>1s</sub> /C <sub>1s</sub>
	BE <sup>1</sup> [eV]	AT [%]	BE [eV]	AT [%]	BE [eV]	AT [%]	
0	284.6	74.6	400.8	1.6	532.7	19.6	0.262
0.6	284.7	73.6	398.2	1.4	530.7	20.2	0.274
0.8	284.7	74.3	400.7	1.4	532.5	24.3	0.327
1.0	284.6	71.6	402.9	1.8	535.3	21.7	0.302
1.2	284.6	72.7	399.9	1.6	532.1	21.4	0.294
1.4	284.6	72.6	399.9	1.7	532.4	21.1	0.290

<sup>1</sup>BE: Binding energy.

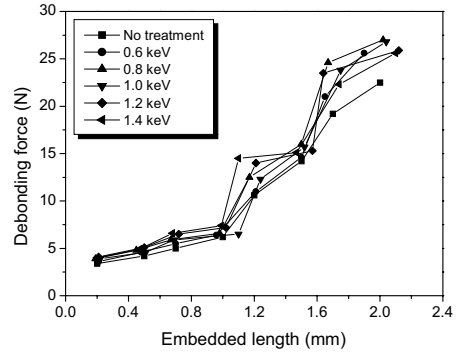


**Figure 2.** Debonding force ( $F_d$ ) versus embedded length ( $L_e$ ). (a) elastic case and (b) elastoplastic case.

소로 작용할 것이라 사료된다.<sup>4,25</sup>

인장하중( $F_d$ )와 섬유물침길이( $L_e$ )의 관계. Figure 2는 여러 종류의 섬유/매트릭스 시스템에 관한 pull-out 시험시 섬유의  $L_e$ 의 영향에 대하여 ONERA에서 행한  $F_d$ 와  $L_e$ 와의 관계를 나타낸 것이다.<sup>26</sup> Figure 2 (a) 곡선의 경우 여러 시스템에서 섬유를 pull-out하는데 요구되는 최대 힘은  $L_e$ 가 증가함에 따라 증가하여 어느 이상이 되면 그 곡선의 기울기는  $L_e$  값에 대한 곡선상의 특정값, 즉 접근선 값( $F_{dl}$ )부터는 거의 일정하며, 이는 매트릭스가 탄성인 경우이다. 그러나, 이와 다른 시스템의 경우  $F_d$ 와  $L_e$ 와의 관계는 직선적인 관계를 나타내며 (Figure 2 (b) 곡선) 이는 매트릭스가 탄성-소성인 경우이다. 이러한 정의에 대하여 Gray는<sup>27</sup> 실험을 통하여 확인하였으며, Piggott와 Anderson는<sup>28</sup>  $F_d$ 와  $L_e$ 는 서로 비례하지 않으며 매트릭스가 점성이 높은 경우에만 pull-out시 서로 비례 관계를 나타낸다고 정의하였다.

이처럼 섬유/매트릭스 시스템의 기본적 특성에 따라  $L_e$ 에 대한 pull-out시 요구되는 힘이 변화한다고 보고되므로, 본 시스템에서도 이를 확인하기 위하여 이온 빔 세기에 따른  $F_d$ 와  $L_e$ 와의 관계를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그 결과  $L_e$ 가 커지면 이온 빔 세기와는 관계없이 모든 시편에서  $F_d$  값이 증가하였으며, 이온 빔 처리를 한 시편의 경우가 처리를 하지 않은 것보다 큰 값을 나타내었다. 특히 0.8 keV 경우가 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 탄소섬유를 이온 빔 처리함에 따라 보다 안정한 산성 관능기의 발달로 계면 간의



**Figure 3.** Debonding force ( $F_d$ ) of the single filament carbon fiber as a function of ion beam intensity in an epoxy cure system.

접착력이 증가하여 pull-out시 요구되는 힘이 커졌기 때문이라 사료된다. 그리고 결과에서 알 수 있듯이 본 시스템은  $F_d$ 와  $L_e$ 와의 관계가 서로 비례 관계를 나타내므로 pull-out 메카니즘은 Piggott와 Anderson가<sup>28</sup> 정의한 법칙을 따르며, 이는 매트릭스 수지로 사용한 에폭시가 점성(점도: 11500~13500 cps)이 크기 때문이라 사료된다.

계면 전단강도. 일반적으로 취성을 가지는 강화섬유/에폭시 매트릭스 시스템의 pull-out 시험시 3가지 형태의 하중-변형률 곡선을 가진다.<sup>29</sup> 첫 번째는 매우 강한 결합을 가지는 계면의 경우로 섬유가 매트릭스에 묻혀 있지 않은 길이 (free length)에 저장되어 있는 변형 에너지가 너무 크기 때문에 계면 파괴 후 섬유의 뽑힘이 즉시 발생하여 곡선상에는 최대 하중 값만이 기록되며, 만일 free length가 짧다면 두 번째 거동이 나타난다. 이 형태는 매우 약하게 결합된 계면을 가진 경우에 관찰되는데 계면이 파괴되면 섬유가 점차적으로 매트릭스로부터 조금씩 뽑혀지며 완전히 뽑혀질 때까지 마찰에 의한 힘이 측정되어 최종적으로는 최대  $F_d$  값뿐만 아니라  $L_e$ 와 마찰력( $F_s$ )에 의한 하중 값이 곡선상에 나타난다. 이러한 파괴 거동은 유리섬유, 탄소섬유, 그리고 케블라 섬유 등에서 나타난다고 보고되었다.<sup>30</sup> 마지막으로 Penn과 Lee가<sup>31</sup> 케블라에 대하여 관찰한 경우로서 하나 이상의 하중-변형 곡선이 계단식으로 나타나는 형태로서 섬유의 완전히 뽑혀질 때 나타나는 첫 번째 피크와 동시에 섬유의 free length 부분이 pull-out시 매트

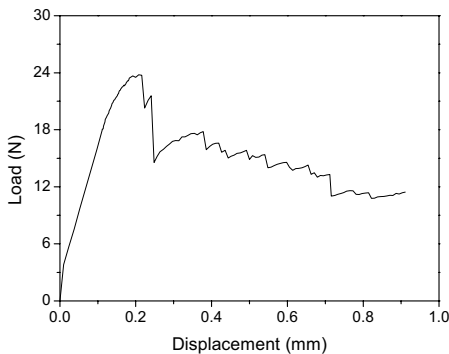
릭스로부터 잡아당겨질 때 발생하는 마찰에 의해 다음 피크가 나타나는 경우이다. 따라서, 본 시스템은 탄소섬유에 이온 빔을 조사하였으므로 Figure 4에 나타난 것처럼 앞서 말한 파괴거동 중 두 번째 형태를 가지며, 이 때 가장 큰 하중 값 ( $F_m$ )을 계면 전단강도를 계산하는데 사용하였다.

에폭시 매트릭스로부터 섬유를 pull-out하는데 필요로 하는 가장 큰 힘 ( $F_m$ )을 이용하여 다음 식 (1)에 의해서 계면 전단강도 (interfacial shear strength (IFSS),  $\tau$ )를 구하였다. 아래 식은 에폭시 수지에 대한 탄소섬유나 보론섬유의 IFSS를 구하는데 매우 적합한 식이라 알려져 있다.<sup>32</sup>

$$\tau = \frac{F_m}{2\pi \cdot \gamma_f \cdot L_c} \quad (1)$$

여기서,  $F_m$ 은 섬유 한 가닥을 매트릭스로부터 pull-out하는데 드는 최대 인장하중,  $r_f$ 는 섬유의 지름, 그리고  $L_c$ 는 매트릭스에 섬유가 심어진 길이, 즉 섬유 묻힘길이를 말한다.

Figure 5는 탄소섬유를 이온 빔 세기를 달리하여 처리한 후 이의 세기에 따른  $\tau$ 와  $L_c$ 의 관계를 식 (1)을 이용하여 나타낸 것으로서, 0.8 keV 이온빔 처리가 동일한  $L_c$ 에서는 가장 큰  $\tau$  값을 나타내었다. 그러나 모든 시편에 있어서 이온 빔 처리에 관계없이  $L_c$ 가 증가하면  $\tau$ 가 감소하다가 일정 길이 이상에서는 다시 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 Figure 2에



**Figure 4.** Typical curve of load (N) versus displacement (mm) of 0.8 keV Ar<sup>+</sup> ion irradiated carbon fiber by a pull-out test.

서 언급한 바와 같이 일정  $L_c$  이내에서는 탄소섬유/에폭시 매트릭스 시스템의  $\tau$ 는 섬유의 pull-out시 필요로 하는  $F_m$ 보다는  $L_c$ 에 더 큰 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Greszczuk's geometrical model에<sup>17</sup> 기초하여 Desarmot이<sup>33</sup> 제한한 것에 의하면 pull-out 시험을 통하여 구하는  $\tau$ 는  $L_c$ 의 길이가 0일 때 최대  $F_d$  값 ( $F_{max}$ )을 가지며, 다음 식 (2)에 의해서 최대 계면 전단강도 ( $\tau_{max}$ )를 구할 수 있다고 하였다.

$$\pi_i = \left( \frac{F_i}{2\pi \cdot r_f} \right) \times \alpha \times [\coth(\alpha \cdot L_c) \times \cosh(\alpha \cdot L_c) - \sinh(\alpha \cdot L_c)] \quad (2)$$

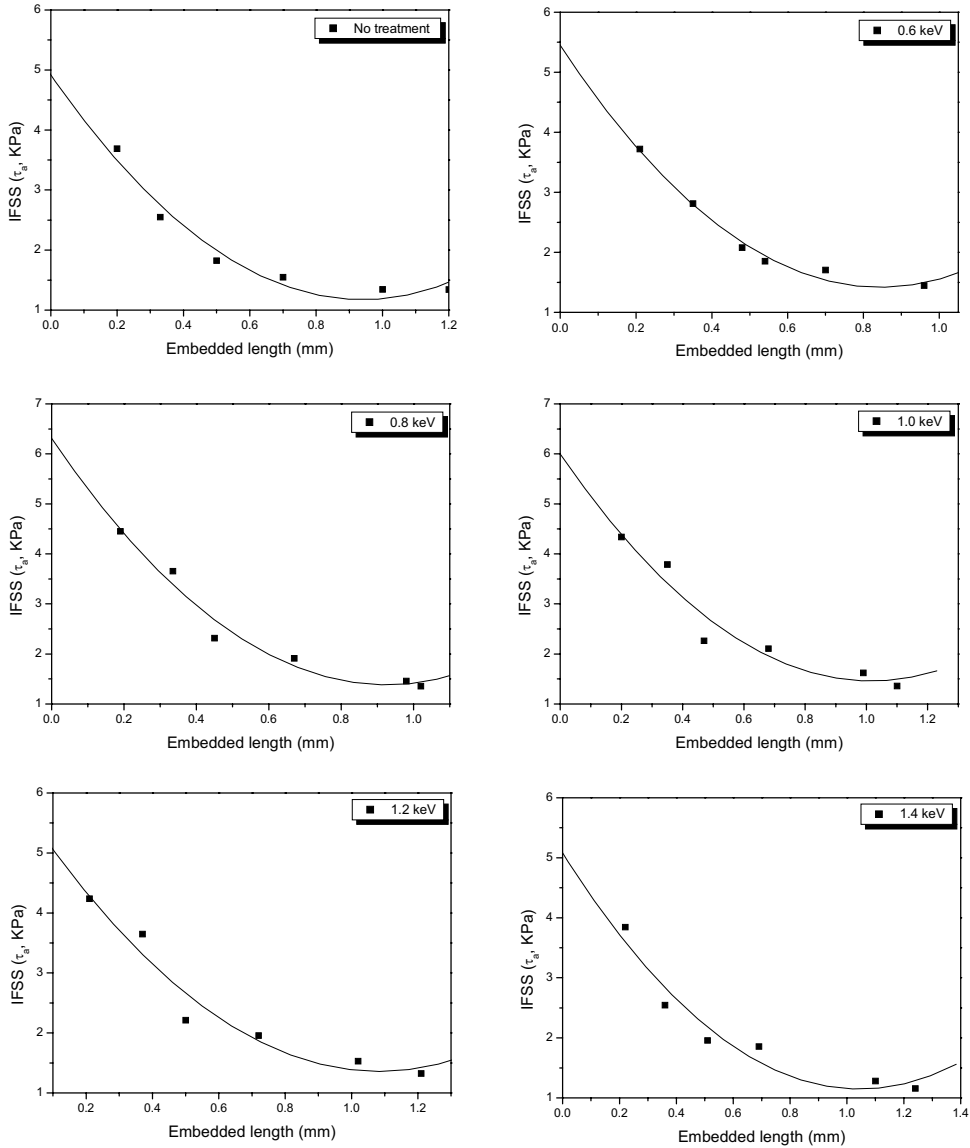
$$\text{단, } \alpha = \left( \frac{2G_m}{b_i \cdot \gamma_f \cdot E_f} \right)^{1/2} \text{ in } b_i = \gamma_f \times \ln \left( \frac{R}{2\gamma_f} \right)$$

여기서,  $b_i$ 는 Greszczuk이 정의한 효과적인 계면의 두께를,  $R$ 은 Cox가<sup>34</sup> 정의한 것으로 전단력을 가지는 매트릭스의 반경을 나타낸다. 매개변수  $E_f$ ,  $G_m$ ,  $r_f$ 는 섬유의 Young 계수, Greszczuk 실험에서의 매트릭스의 전단계수, 그리고 섬유의 반경을 각각 나타낸다. 따라서,  $\alpha$ 는 실험에서 사용한 섬유와 매트릭스의 특성에 의존하는 상수이며, 현재의 실험조건에서 구한 이들 값을 Table 3에 나타내었다.

Figure 6은 이온빔 처리한 탄소섬유의 최대 계면 전단강도 ( $\tau_{max}$ )를 식 (2)를 이용하여 계산한 결과를 나타낸 것으로서 이온빔을 처리함에 따라 그 값이 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 큰 값을 가지며, 특히 이온빔 세기 0.8 keV 경우가 가장 큰  $\tau_{max}$  값을 나타내었다. 이는 표면분석 결과로부터 확인할 수 있듯이 이온빔에 의해 탄소섬유 표면에 형성되는 반응

**Table 3. Average Parameters Used in This Experimental Condition**

items	values
$G_m$ [GPa]	1.30
$E_f$ [GPa]	10.35
$r_f$ [mm]	3.50
$R$ [mm]	22.098
$b_i$ [mm]	0.028
$\alpha$ [mm <sup>-1</sup> ]	50.449



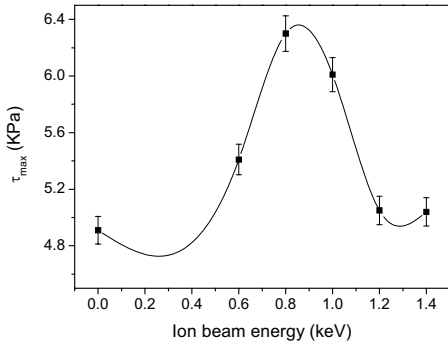
**Figure 5.** Dependence of IFSS on embedded length ( $L_e$ ) of the single filament carbon fiber in an epoxy cure system.

성 관능기인 수소결합에 의한 하이드록시기 및 카르보닐기 등 산성 관능기의 형성이 탄소섬유의 표면 자유에너지뿐만 아니라 매트릭스와 상호 친화성의 부여 및 서로 간의 결합력을 강하게 하여 섬유와 매트릭스 간의 계면에서 2차 결합 또는 van der Waals' force를 향상시키기 때문이라 사료된다. 그러나, 이온 빔 세기가 보다 커지면 탄소섬유 표면에 과도한 micro-

etching spots이 형성되어 섬유와 매트릭스 사이에 물리적 힘이 작용할 수 있는 거리를 벗어나 결과적으로 계면결합력의 저하를 가져오게 된다고 사료된다.

이러한 결과에 대하여 좀 더 자세히 살펴보면 일반적으로 탄소섬유와 같은 무기 강화재 표면을 매트릭스 수지로 완벽하게 함침하기 위해서는 수지의 표면장력이 강화재의 임계표면장력 ( $\gamma_c$ )보다 낮아야 한

Ar<sup>+</sup> 이온 빔 조사가 탄소섬유와 열경화성 수지 간 계면결합력에 미치는 영향

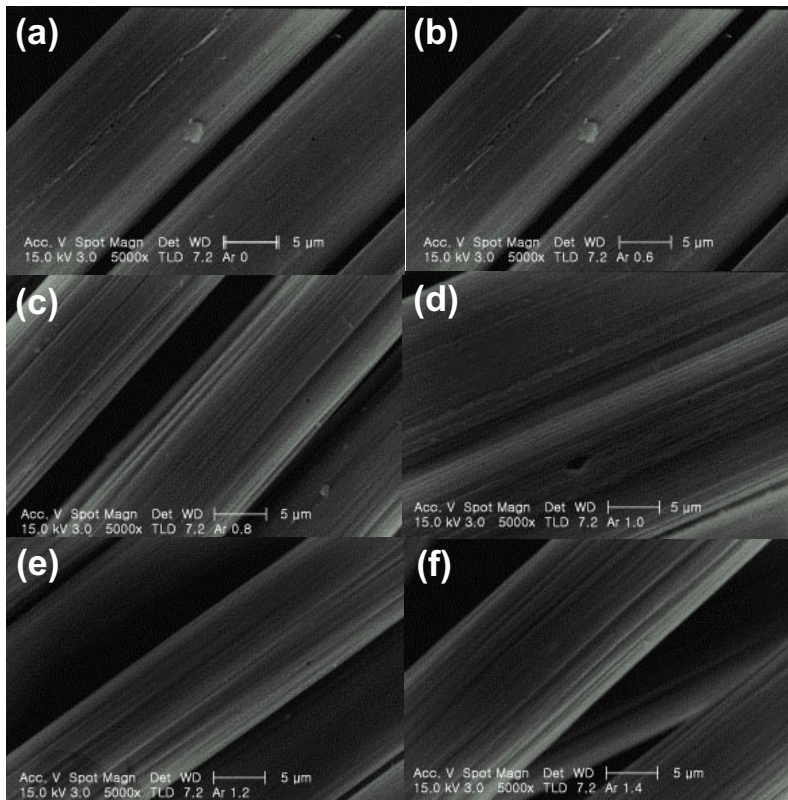


**Figure 6.** Maximum IFSS for the single filament carbon fiber as a function of ion beam intensity in an epoxy cure system.

다. 대부분의 무기 강화재는 매우 높은  $\gamma_c$ 를 가지나 실제적으로는 대기 중의 수분으로 덮여 있어서 비극

성 수지가 잘 함침되기 어렵다. 이 경우 실란 커플링제나 다른 표면처리 방법에 의해 표면의 극성 정도를 조절함으로써 보다 완벽한 두 상 간의 접촉을 유도할 수 있으며, 두 상 간의 완벽한 접촉만 일어난다면 비극성 물질의 경우에도 상호 분산력만으로 완벽한 접촉이 유도될 수 있다고 보고되었다.<sup>35,36</sup>

즉, 계면에서 화학결합이 유도될 수 없는 경우에는 표면처리에 의한 두 상 간의 향상된 접촉과 그 결과로 유도되는 상호 작용력이 계면결합 향상의 주요 원인으로 작용하므로 본 연구에서와 같이 탄소섬유를 Ar<sup>+</sup> 이온빔 조사시 시료 표면 주위에 반응성 가스를 사용하는 이온 보조 반응법에 의해 처리할 경우 표면에 산소 관능기 도입과 함께 표면적이 증가하여 두 상 간의 향상된 접촉, 즉 탄소섬유/매트릭스 수지의 계면결합력이 향상되어 최대 계면 전단강도가 증가하



**Figure 7.** SEM micrographs of the carbon fibers with and without Ar<sup>+</sup> ion beam treatments by ion assisted reaction. (a) no treatment, (b) 0.6 keV, (c) 0.8 keV, (d) 1.0 keV, (e) 1.2 keV, and (f) 1.4 keV.



였다고 사료된다.<sup>37</sup>

앞서의 최대 계면 전단강도 결과를 형태학적으로 고찰하기 위하여 탄소섬유의 이온 빔 처리 후 표면의 상태 변화를 SEM을 통하여 알아보았으며, 이를 Figure 7에 나타내었다. 탄소섬유의 표면 처리시 표면에 관능기들이 도입됨과 동시에 요철 및 침식 (pitting)이 생기는 경우가 자주 발생하는데, 이는 복합재료의 계면 결합력 향상의 매우 중요한 인자로 작용한다.<sup>38</sup> 따라서, pull-out 시험을 위해 사용한 예폭시 수지가 요철 또는 침식된 부분으로 유입된 후 경화되면 두 상이 기계적으로 물리는 현상이 발생한다. 즉 기계적 맞물림 (mechanical interlocking)에<sup>39</sup> 의해 표면처리를 한 탄소섬유의 경우가 큰 계면 결합력을 나타내는데 이와 같은 이유로 이온 빔 처리한 경우가 처리를 하지 않은 경우보다 표면의 요철 및 침식의 형성에 의한 기계적 맞물림에 의해 보다 큰 전단강도를 나타내었다고 사료된다.

### 결 론

본 연구에서는 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 물성 증가에 가장 큰 요인이 되는 탄소섬유/매트릭스 수지 간의 계면결합력 향상을 위하여 반응성 가스를 사용한 이온 보조 반응법에 의해 탄소섬유를 Ar<sup>+</sup> 이온 빔 처리한 후 이러한 표면처리가 두 상 간의 계면 결합력에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 단섬유 pull-out 시험을 통한 계면 전단강도 측정에 의해 알아보려고 하였다. 그 결과, Ar<sup>+</sup> 이온 빔 처리한 탄소섬유의 경우가 이를 처리하지 않은 것에 비하여 표면에 산소 관능기와 표면적의 증가에 따른 두 상 간의 접착력의 향상 및 기계적 맞물림에 의하여 최대 계면 전단강도가 증가하였다. 그리고, 최대 계면 전단강도 ( $\tau_{max}$ )는 0.8 keV 이온 에너지 세기에서 최대 값을 나타내다가 이 후 감소하였다. 이는 pull-out시 섬유/매트릭스 계면에 가해지는 하중에 대한 응력완화와 사용한 이온 빔 에너지 세기는 서로 연관성이 있기 때문이라 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. S. Wen and D. D. L. Chung, *Cem. Concr. Res.*, **29**,

445 (1999).  
 2. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2ed., Marcel Dekker, New York, 1990.  
 3. S. J. Gregg and K. S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2ed., Academic Press, London, 1982.  
 4. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.  
 5. N. Melanitis, C. Galiotis, P. L. Tetlow, and C. K. L. Davies, *J. Comp. Mater.*, **26**, 574 (1992).  
 6. K. E. Atkinson and C. Kiley, *Comp. Sci. Technol.*, **58**, 1917 (1998).  
 7. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).  
 8. W. Weisweiler, E. Fitzer, G. Nagel, and H. Jäger, *Thin Solid Films*, **148**, 93 (1987).  
 9. K. E. Atkinson, G. J. Farrow, and C. Jones, *Composites Part A*, **27**, 799 (1996).  
 10. H. Li, A. Moshonov, and J. D. Muzzy, *Polym. Compos.*, **12**, 191 (1991).  
 11. S. J. Park, B. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon*, **37**, 1223 (1999).  
 12. R. V. Crane and V. J. Krukonic, *Ceram. Bull.*, **54**, 184 (1974).  
 13. J. O. Iroh and G. A. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1761 (1996).  
 14. A. Das, G. Ghosh, S. Dhara, and A. Patnaik, *Mater. Lett.*, **38**, 82 (1999).  
 15. L. Guzman, R. Celva, A. Miotello, E. Voltolini, F. Ferrari, and M. Adami, *Surf. Coat. Technol.*, **104**, 375 (1998).  
 16. W. K. Choi, S. K. Koh, and H. J. Jung, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 2366 (1996).  
 17. L. B. Greszczuk, "Theoretical Studies of the Mechanics of the Fibre-matrix Interface in Composites: Interface in Composites", ASTM STP452, 1969.  
 18. B. Barbier, PhD thesis, Université Paris 7, 1988.  
 19. L. M. Zhou, J. K. Kim, and Y. W. Mai, *Comp. Sci. Technol.*, **48**, 227 (1993).  
 20. S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).  
 21. R. H. Bradley, X. Ling, and I. Sutherland, *Carbon*, **31**, 1115 (1993).  
 22. S. J. Park, B. J. Park, and S. K. Ryu, *Carbon*, **37**,

- 1223 (1999).
23. L. T. Drzal and M. Madhukar, *J. Mater. Sci.*, **28**, 569 (1993).
24. P. M. A. Sherwood, *Mater. Res. Proc.*, **79**, 270 (1992).
25. S. J. Park and M. S. Cho, *Carbon*, **38**, 1053 (2000).
26. G. Désarmot and J. P. Favre, *Comp. Sci. Technol.*, **42**, 151 (1991).
27. R. J. Gray, *J. Mater. Sci.*, **19**, 861 (1984).
28. M. R. Piggott and D. Andison, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **6**, 290 (1987).
29. P. S. Chua and M. R. Piggott, *Comp. Sci. Technol.*, **22**, 107 (1985).
30. G. L. Povirk and A. Needleman, *J. Eng. Mater. Technol.*, **115**, 286 (1993).
31. L. S. Penn and S. M. Lee, *Fibre Sci. Technol.*, **17**, 91 (1982).
32. P. Lawrence, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1 (1972).
33. G. Désarmot and M. Sanchez, "4èmes Journées Nat. Comp.", ed. by G. V. Pluralis, p. 449, Paris, 1984.
34. H. L. Cox, *J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952).
35. M. C. Paiva, C. A. Bernardo, and M. Nardin, *Carbon*, **38**, 1323 (2000).
36. T. Ramanathan, A. Bismarck, E. Schulz, and K. Subramanian, *Comp. Sci. Technol.*, **61**, 599 (2001).
37. S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. W. Choi, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 287 (2000).
38. M. A. Montes-Morán, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, and R. J. Young, *Composites Part A*, **32**, 361 (2001).
39. P. J. Hine, S. El Muddarris, and D. E. Packham, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **69**, 1 (1987).