

論文

Micromechanical 시험법과 음향방출을 이용한 플라즈마 처리된 PBO와 Kevlar 섬유강화 Epoxy 복합재료의 비파괴적 파단특성 및 계면물성 평가

박종만^{*+}, 김대식^{*}, 김성룡^{**}

Nondestructive Microfailure and Interfacial Evaluation of Plasma-Treated PBO and Kevlar Fibers/Epoxy Composites using Micromechanical Test and Acoustic Emission

Joung-Man Park^{*+}, Dae-Sik Kim^{*}, Sung-Ryong Kim^{**}

ABSTRACT

Comparison of interfacial properties and microfailure mechanisms of oxygen-plasma treated poly(*p*-phenylene-2,6-benzobisoxazole(PBO, Zylon) and poly(*p*-phenylene terephthalamide)(PPTA, Kevlar) fibers/ epoxy composites were investigated using micromechanical technique and nondestructive acoustic emission(AE). Interfacial shear strength(IFSS) and work of adhesion, Wa of PBO or Kevlar fibers/epoxy composites increased by oxygen-plasma treatment. Plasma-treated Kevlar fiber showed the maximum critical surface tension and polar term, whereas the untreated PBO fiber showed the minimum value. Microfibril fracture pattern of plasma-treated Kevlar fiber appeared obviously. Based on the propagation of microfibril failure toward core region, the number of AE events for plasma-treated PBO and Kevlar fibers increased significantly. The results of nondestructive AE were consistent well with microfailure modes by optical observation in microdroplet and two-fiber composites tests.

초 록

Micromechanical 시험법과 음향방출을 이용하여 산소 플라즈마 처리된 PBO와 Kevlar 섬유강화 에폭시 복합재료의 계면물성과 미세파괴메카니즘을 고찰하여 상호 비교하였다. 산소 플라즈마 처리된 PBO와 Kevlar 섬유강화 에폭시 복합재료의 계면전단강도와 접착일은 극성 작용기의 도입으로 향상 시킬 수 있었다. 임계표면장력과 총 표면자유에너지 중 극성 표면자유에너지는 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유에서 가장 커으며, 미처리된 PBO의 섬유의 경우에서 가장 작았다. Microfibril 파단 형상은 산소 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유의 경우에서는 명확하게 관찰 되었으며, 미처리와 비교하여 microfibril 파단이 대각선 방향으로 연속적해서 일어나 가장 많은 섬유 파단 신호가 감지되었다. 비파괴 음향방출법을 이용하여 얻은 섬유파단 감지 결과는 microdroplet과 두 섬유강화 복합재료 시험법에서 광학현미경을 이용하여 관찰한 미세파단 형상과 상호 일치하였다.

Key Words: 계면전단강도(Interfacial shear strength (IFSS)), 미세파괴메카니즘(Microfailure mechanisms), 산소 플라즈마 처리(Oxygen-plasma treatment), 표면젖음성(Surface wettability), 비파괴평가(Nondestructive evaluation)

1. 서 론

Poly(*p*-phenylene-2,6-benzobis-oxazole)(PBO, Zylon) 섬유는 비강도와 열적 특성이 우수하기 때문에 높은 비강도와 충격특성을 요구하는 복합재료 분야에 많이 응용되고 있다[1].

*+ 경상대학교 응용화학공학부 고분자공학전공, 항공기부품기술연구센터, 교신저자(E-mail:jmpark@nongae.gsnu.ac.kr)

* 경상대학교 응용화학공학부 고분자공학전공 대학원, 항공기부품기술연구센터

** 충주대학교 고분자공학과

PBO와 Kevlar 섬유는 높은 결정성과 고도로 배향되어 있는 특성 때문에 화학적으로 반응성이 약하다[2]. 특히 PBO 섬유의 경우 극성 작용기가 거의 없기 때문에 기지재료와의 접착력이 매우 약한 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 강화재로서 PBO와 Kevlar 섬유를 복합재료에 적용하기 위해서는 계면접착력을 향상시키기 위한 표면 개질이 필요하다. Yalvac 등은[4] PBO 섬유를 산으로 표면 처리하여 기지재료와의 계면접착력을 섬유강도 변화를 최소화 하면서 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

플라즈마 처리, 이온 sputtering 그리고 corona discharge 와 같은 표면처리 방법들은 재료의 큰 물성 저하 없이 표면의 물리 화학적 성질을 개질하는데 효과적이다. 플라즈마 처리 방법은 표면의 cleaning이나 화학적 개질을 통해 표면 젖음성을 증가시키는데 사용되어 왔다[5]. 다른 처리 방법과 비교하여 플라즈마 처리 기술은 재료의 극히 얇은 두께의 표면만을 개질하며, 처리시간이 짧아 열에 의한 재료 손상을 최소화 할 수 있다는 장점이 있다[6]. 산소나 아르곤 가스를 이용한 플라즈마 처리는 재료 표면에 친수성 활성화 기를 도입하기 위해 가장 많이 사용되어 오고 있는 방법이다[7].

PBO와 Kevlar 섬유는 microfibril 구조를 가지고 있기 때문에 monofilament 구조를 가진 무기섬유와는 다른 과단 형상을 가진다. Ma 등은[8] 음향방출을 이용하여 Kevlar 섬유의 미세파단 형상을 광학적인 관찰 결과와 비교한 연구를 수행하였다. 하지만 표면 처리된 PBO와 Kevlar 섬유에 대해 micromechanical 시험법과 비파괴적 음향방출을 동시에 적용하여 미세파단 형상과 계면물성을 상호 비교한 연구는 그리 많지 않다. 본 연구에서는 산소 플라즈마 처리된 PBO 및 Kevlar 섬유와 에폭시 사이의 계면물성 평가와 동시에 미세파단매카니즘을 비파괴시험법과 광학적 관찰을 통해 섬유 종류와 처리 유무에 따라 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1 재료

강화섬유는 평균직경이 각각 15.8 μm 와 11.7 μm 인 PBO (Zylon AS type, Toyobo Ltd., Japan)와 Kevlar(Kevlar 49, Dupont Co.) 섬유를 사용하였다. PBO와 Kevlar 섬유의 인장강도는 약 5215 MPa와 3966 MPa였으며, 탄성률은 각각 4.5 GPa와 3.3 GPa였다. 기지재료로는 diglycidyl-ether of bisphenol-A(DGEBA) 타입의 에폭시 수지(YD-128, Kukdo Chemical Co., Korea)를 사용하였으며, 경화재로는 Jeffamine D400과 D2000(polyoxypropylene diamine, Huntsman Petrochem. Co.)을 혼합하여 사용하였다. PBO와 Kevlar 섬유의 화학구조는 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical structure of PBO and Kevlar fibers

Fiber	Chemical Structure
PBO	
Kevlar	

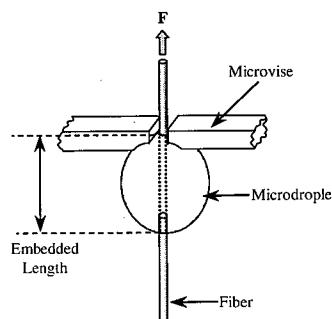


Fig. 1 Experimental scheme for microdroplet test.

2.2 실험방법

2.2.1 시편제조 및 계면전단강도 측정

계면전단강도 측정을 위해 섬유를 steel 프레임에 적당한 간격으로 고정 시킨 후 8 μm 의 탄소섬유를 이용하여 에폭시 microdroplet을 각각의 섬유에 형성 시킨 다음 80°C에서 2시간 동안 선경화 시킨 후 120°C에서 2시간 동안 후경화하였다. Microdroplet의 크기는 50 μm 에서 300 μm 로 조절하여 제조하였다. Microdroplet 시험법은 Fig. 1과 같이 시편을 특별히 제작된 마이크로바이스에 고정 시킨 후 만능시험기(UTM, Lloyd Instrument Co., LR-10K, U.K.)를 이용하여 하중을 가하는 방법이다. 계면전단강도는 다음의 식을 이용하여 계산하는데, F 는 측정된 하중이며, L 은 수지에 함침 된 섬유의 길이이다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D L} \quad (1)$$

2.2.2 플라즈마 처리 및 음향방출 시험

플라즈마는 13.56 MHz의 radio-frequency generator(Korea Vacuum Co., Korea)를 이용하여 발생시켰으며, 섬유는 100 W의 전압에서 산소 플라즈마를 이용하여 60초 동안 처리하였다. 챔버 내에 유입되는 산소 가스의 유입 속도는 초당 2.38×10^{-3} kg으로 조절하였고 압력은 0.6 torr로 설정하였으며, 균일한 표면처리를 위해 섬유가 고정된 프레임을 회전시키면서 산소 플라즈마 처리를 수행하였다.

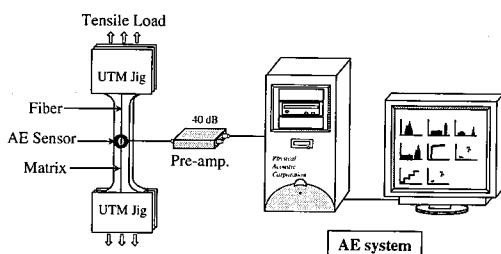


Fig. 2 Experimental scheme for AE system.

Fig. 2는 AE 시험에 대한 그림으로 단섬유가 강화된 dog-bone 형태의 시편 두께와 너비는 각각 1 mm와 3 mm, 그리고 gauge length는 25 mm이고 센스는 시편 중앙에 부착하였다. 섬유과단에 대한 음향방출 신호는 광대역 센서(Wide band, WD model by Physical Acoustics Co.)를 사용하여 감지하였고, threshold 값은 섬유 및 기지재료의 파단 신호는 감지되면서 주위의 노이즈는 감지되지 않는 범위인 35 dB로 설정하였으며 preamplifier는 40 dB로 조절하였다. 음향방출 분석장치(MISTRAS 2001 System)와 컴퓨터에 내장된 프로그램을 이용하여 섬유 및 기지재료의 파단신호를 분석하여 분리하였다.

2.2.3 표면젖음성 측정

섬유 및 기지재료의 동적 접촉각은 Wilhelmy plate 기술을(Sigma 70, KSV Co., Finland) 이용하였으며, 용매는 탈이온화된 종류수, formamide 그리고 dimethylformamide를 사용하였고 $\cos\theta$ 는 다음의 식을 이용하여 측정하였다.

$$\cos\theta = \frac{Mg}{\pi D \gamma_{LV}} \quad (2)$$

여기서 M 과 g 는 측정된 하중과 중력가속도이며, D 와 γ_{LV} 는 시편의 perimeter와 사용 액체의 표면장력이다. 임계표면장력은 $\cos\theta=1$ 일 때 γ_{LV} 와 $\cos\theta$ 의 관계를 나타내는 Zisman plot[9]를 이용하여 측정하였다.

$$\frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_s^d}} \right) + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_s^d} \quad (4)$$

Polar와 dispersive 표면자유에너지의 식 (3)에서 $\sqrt{\gamma_l^p}/\sqrt{\gamma_s^d}$ 와 $W_a/2\sqrt{\gamma_s^d}$ 의 관계를 도시한 그래프에서 기울기와 y절편으로부터 각각 계산하였고 섬유와 기지재료 사이의 접착일, W_a 는 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

Table 2 Mechanical properties of PBO and Kevlar fibers

Fiber	Gauge Length (mm)	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation (%)
PBO	5	5531 (676) ¹⁾	91.0 (20.2)	7.7 (2.2)
	20	5215 (746)	174.9 (26.7)	4.5 (1.3)
	100	3908 (466)	214.2 (70.0)	2.3 (0.4)
Kevlar	5	4269 (718)	88.8 (23.3)	6.6 (1.4)
	20	3966 (625)	131.9 (20.0)	3.3 (0.6)
	100	3134 (728)	151.9 (14.5)	2.1 (0.5)

1) Standard deviation (SD)

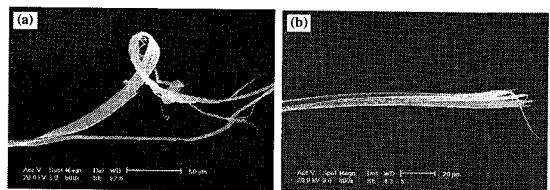


Fig. 3 SEM photographs of fracture surface for (a) PBO and (b) Kevlar fibers.

3. 결과 및 토론

3.1 기계적 물성

Table 2는 PBO와 Kevlar 섬유의 측정 길이에 따른 기계적 물성을 나타낸 것이다. 두 섬유 모두에서 인장강도는 측정 길이에 따라 감소한 반면, 세라믹 형태의 섬유와 비교해서 인장강도 감소 정도는 작았다. 이러한 결과는 세라믹 섬유의 인장강도는 표면 결합에 강하게 의존하지만, PBO와 Kevlar와 같은 유기섬유는 소성변형이 일어나 상대적으로 표면 결합에 대한 영향이 적기 때문에 고려된다. 같은 측정 길이에서 강직한 그룹을 가지고 있는 PBO 섬유의 인장강도와 탄성률은 Kevlar 섬유보다 더 커졌다. Table 1의 두 섬유에 대한 화학 구조에서 보듯이 PBO 섬유의 주사슬은 Kevlar 섬유보다 더 강직한 구조로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3의 (a)는 PBO 그리고 (b)는 Kevlar 섬유의 파단면을 전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. 두 섬유 모두 microfibril 파단 형상이 관찰 되었으며, PBO 섬유가 Kevlar 섬유 보다 더 많은 microfibril 간의 분리 현상이 관찰 되었다. 이러한 파단 형상의 차이는 microfibril 간의 화학적 결합력에 근거한 기계적 물성과 관계가 있는 것으로 고려된다[10]. PBO 섬유는 구조적인 이방성으로 인해 섬유 축방향의 문자 간 결합력보다는 섬유방향의 결합력은 강하여 microfibril 사이에서의 분리가 주로 일어나기 때문으로 해석된다. 반면, PBO 섬유와 비교해서 Kevlar 섬유는 수소결

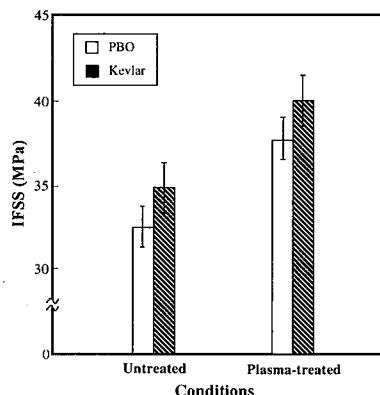


Fig. 4 IFSS of PBO and Kevlar fibers/epoxy composites.

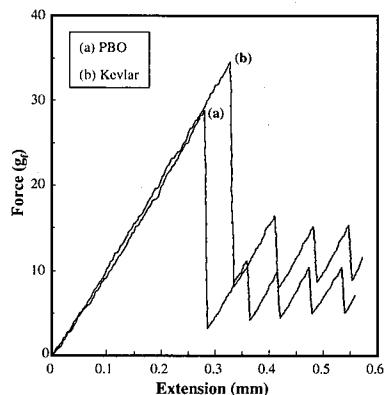


Fig. 5 Force versus extension of plasma-treated PBO or Kevlar fibers/epoxy composites under microdroplet test.

합이 가능해 강한 microfibril 사이의 결합력을 가지고 있다. 따라서 microfibril 사이의 분리 보다는 대각선 방향의 파단이 주로 일어나는 것으로 판단된다.

3.2 계면물성 및 표면에너지

Fig. 4는 PBO 또는 Kevlar 섬유강화 에폭시 복합재료의 계면전단강도를 측정한 것이다. 계면전단강도는 PBO와 Kevlar 섬유 모두에서 산소 플라즈마 처리에 의해 향상되었으며, 처리 미처리 모두에서 Kevlar 섬유강화 에폭시 복합재료의 계면전단강도는 PBO의 경우 보다 더 커졌다. 이는 Kevlar 섬유에 대한 산소 플라즈마 처리가 PBO 섬유보다 더 많은 극성 작용기가 도입되었기 때문으로 판단되며, 따라서 산소 플라즈마 처리는 Kevlar 섬유에서 보다 더 효과적인 것으로 고려된다.

Fig. 5는 microdroplet 시험에서 PBO 또는 Kevlar 섬유강화 에폭시 복합재료에 대한 하중-변형 곡선을 도시한 것이다. 적용된 하중은 기지재료를 통해 섬유에 전달되며,

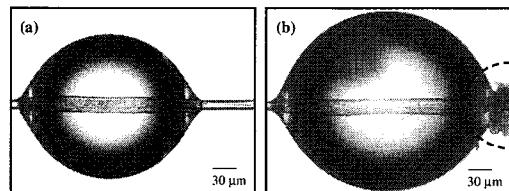


Fig. 6 Typical microfailure modes of plasma-treated (a) PBO or (b) Kevlar fibers/epoxy composites under microdroplet test.

Table 3 Surface free energy and critical surface tension of fibers and matrix

Materials	Condition	γ_s^d ¹⁾ (mJ/m ²)	γ_s^p ²⁾ (mJ/m ²)	γ_c ³⁾ (dyn/cm)
PBO	Untreated	22.4	9.9	30.0
	Plasma-treated	23.9	22.3	40.7
Kevlar	Untreated	20.5	19.3	33.1
	Plasma-treated	22.7	31.3	45.0
Epoxy		28.9	5.1	33.5

1) Dispersive surface free energy, 2) Polar surface free energy
3) Critical surface tension

최대하중 이후에는 섬유와 기지재료 사이에 pullout이 일어난다. pullout 이후에 마찰하중은 계면접착력과 섬유표면 roughness 등에 따라 다르게 나타난다. 최대하중과 마찰하중은 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유에서 가장 큰 반면, 미처리된 PBO 섬유의 경우에서 가장 작았다.

Fig. 6은 microdroplet 시험 후의 파단형상을 광학현미경을 이용하여 촬영한 것으로 (a)는 PBO 섬유 그리고 (b)는 Kevlar 섬유에 대한 사진이다. 플라즈마 처리된 PBO 섬유의 경우 약간의 microfibril 파단형상이 관찰 되었지만, Kevlar 섬유의 경우 명확하게 관찰 되었다. 이러한 microfibril 사이의 파단은 cohesive 파단에 의해 유도 되며, 계면접착력을 향상 시키는 중요한 요인으로 판단된다.

Table 3은 처리 및 미처리 섬유와 기지재료의 표면자유에너지 및 임계표면장력을 나타낸 것이다. Polar 표면자유에너지는 플라즈마 처리에 의해 극성 작용기의 도입된 두 섬유 모두에서 증가하였으며, 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유의 경우가 가장 커졌다. 임계표면장력 역시 polar 표면자유에너지 경향과 비슷하였다. 총 표면자유에너지 중에서 polar 항의 증가는 섬유와 기지재료 사이의 계면접착력을 향상 시킬 수 있다.

3.3 계면물성 및 표면에너지

Fig. 7은 두 섬유강화 복합재료 시험에서 (a)는 미처리 그리고 (b)는 플라즈마 처리된 PBO와 Kevlar 섬유의 미세파단 형상을 촬영한 사진이다. 미처리된 두 섬유 모두에서는 debonding과 전단변형 및 섬유 주위에 약간의 외부 손

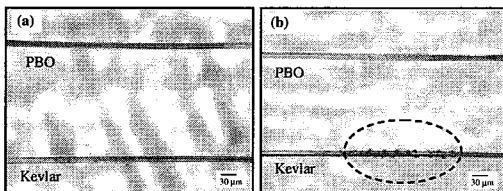


Fig. 7 Typical microfailure modes of (a) the untreated and (b) plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites.

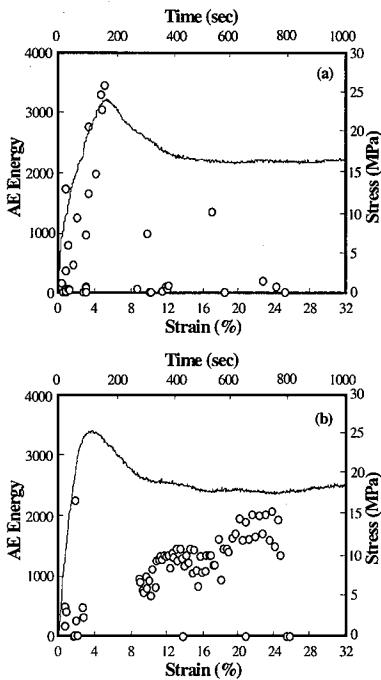


Fig. 8 AE energy of (a) the untreated and (b) plasma-treated PBO fiber/epoxy composites.

상이 관찰 되었다. 플라즈마 처리된 PBO 섬유는 미처리와 큰 차이가 없었지만 Kevlar 섬유의 경우에는 표면층에서 microfibril 파단이 명확하게 관찰되었다. 이는 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유의 높은 계면전단강도 결과와 일치한다. 섬유 표면층의 microfibril 파단은 계면접착력 향상에 중요한 영향을 미치는 기계적 맞물림과 관련되는 것으로 고려된다.

Fig. 8의 (a)는 미처리 그리고 (b)는 플라즈마 처리된 PBO 섬유/에폭시 복합재료의 음향방출 에너지를 나타낸 것이다. 플라즈마 처리의 경우 미처리와 비교하여 새로운 음향방출 신호 그룹이 감지되었다. 특히 높은 음향방출 에너지를 가진 신호가 현저히 증가하였는데, 이는 계면물성 향상에 의해 기계적 물성이 큰 내부 코어로 크랙이 진행되었기 때문에 나타난 결과로 해석된다.

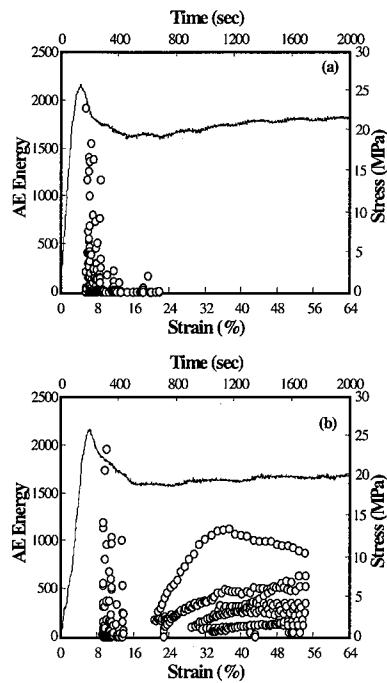


Fig. 9 AE energy of (a) the untreated and (b) plasma-treated Kevlar fiber/epoxy composites.

Fig. 9는 미처리 및 플라즈마 처리된 Kevlar 섬유에 대한 음향방출 에너지를 비교한 것이다. Kevlar 섬유의 음향방출 시험 결과는 PBO 섬유의 결과와 비슷하였지만, 음향방출 신호수는 처리 및 미처리 모두에서 PBO 섬유 보다 훨씬 더 많았다. 플라즈마 처리의 경우 음향방출 신호가 뚜렷하게 두 그룹으로 분리되어 감지되었다. 첫 번째 그룹은 표면층의 파단에 의해 감지된 것으로 판단되며, 에너지가 높은 두 번째 그룹은 코어 내부로 크랙이 진행되어 나타난 신호로 해석된다. 이러한 결과들은 플라즈마 처리에 의한 계면접착력 향상에 의해 PBO 섬유보다 더 많은 표면층의 파단이 발생한 후 크랙이 표면에서 내부로 대각선 방향으로 진행되었기 때문에 나타난 결과로 해석된다. 음향방출 신호 감지 결과는 두 섬유강화 복합재료 시험에서의 미세파단 형상과 일치되는 결과이다.

Fig. 10은 PBO 섬유에 대한 waveform 및 FFT 분석 결과로 (a)와 (b) 그리고 (c)는 섬유파단에 대한 신호이며, (d)는 기지재료 파단 신호이다. 섬유와 기지재료의 파단은 FFT 분석 결과로 구분할 수 있는데 waveform의 voltage는 다양하게 감지되지만 이에 대한 FFT 분석 결과는 거의 동일하기 때문에 섬유 파단으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 fibril 구조를 가지는 섬유의 연속적인 파단현상에 기인한 것으로 판단할 수 있으며, Kevlar 섬유의 경우에도 이와 비슷한 경향을 나타낸다.

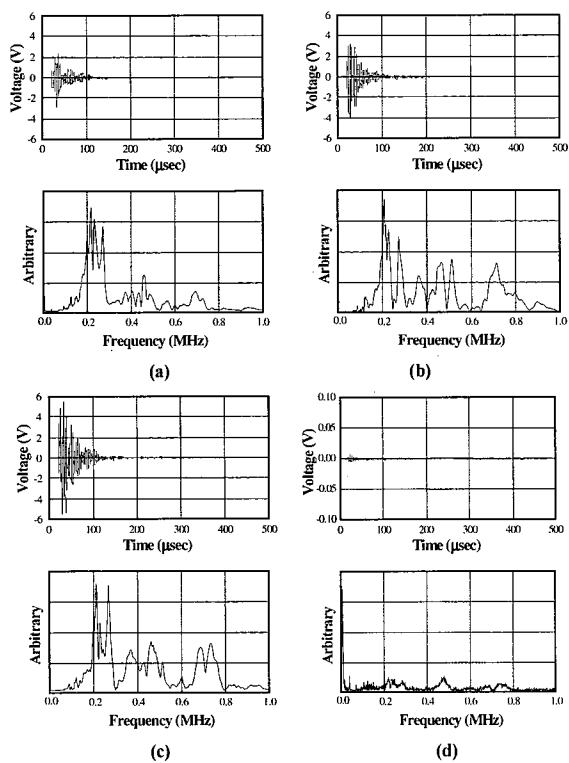


Fig. 10 AE waveform and FFT analysis for PBO fiber: (a), (b), (c) fiber breakages, and (d) epoxy matrix cracking.

4. 결 론

Micromechanical 시험법과 음향방출을 이용하여 플라즈마 처리된 PBO와 Kevlar 섬유강화 애폐시 복합재료의 계면물성과 미세파괴재료의 재정적 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

후기

본 연구는 경상대학교 항공기부품기술연구소의 재정적 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Lacks, D.J., "Simple model for the temperature-dependent compressive strength polymer fibers," *Materials Letter*, Vol. 44, May 2000, pp. 12-13.
- 2) Yue, C.Y., Sui, G.X., and Looi, H.C., "Effects of heat treatment on the mechanical properties of Kevlar-29 fiber," *Composites Science and Technology*, Vol. 60, Feb. 2000, pp. 421-427.
- 3) Lin, T.K., Wu, S.J., Lai, J.G., and Shyu, S.S., "The Effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 60, July 2000, pp. 1873-1878.
- 4) Yalvac, S., Jakubowski, J.J., So, Y.H., and Sen, A., "Improved interfacial adhesion via chemical coupling of polybenzobisoxazole fiber-polymer systems," *Polymer*, Vol. 37, Sept. 1996, pp. 4657-4659.
- 5) Weikart, C.M., Miyama, M., and Yasuda, H.K., "Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and of trimethylsilane+O₂: I. Static wetting properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 211, Mar. 1999, pp. 18-27.
- 6) Hyun, J.H., "A new approach to characterize crystallinity by observing the mobility of plasma treated polymer surfaces," *Polymer*, Vol. 42, July 2001, pp. 6473-6477.
- 7) Murakami, T., Kuroda, S.I., and Osawa, Z., "Dynamics of polymeric solid surfaces treated with oxygen plasma: Effect of aging media after plasma treatment," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 202, June 1998, pp. 37-44.
- 8) Ma, B.T., Schadler, L.S., and Laird, C., "Acoustic emission in single filament Kevlar/polymer composite under tensile deformation," *Polymer Composites*, Vol. 11, 1990, pp. 211-216.
- 9) Park, J.M., Kim, D.S., and Han, S.B., "Properties of interfacial adhesion for vibration controllability of composite materials as smart structures," *Composites Science and Technology*, Vol. 60, Aug. 2000, pp. 1953-1963.
- 10) Sohn, M.S., Hu, X.Z., Kim, J.K., and Walker, L., "Impact damage characterisation of carbon fibre/epoxy composites with multi-layer reinforcement," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 31, Dec. 2000, pp. 681-691.