

평직 탄소섬유의 플라즈마 처리 및 이에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 마모 특성

Effect of Plasma Modification of Woven type Carbon Fibers on the Wear Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Composites

이재석¹, 이경엽^{1,✉}

Jae-Seok Lee¹ and Kyong-Yop Rhee^{2,✉}

1 경희대학교 기계공학과 (Department of Mechanical Engineering, Kyunghee Univ.)

✉ Corresponding author: rheeky@khu.ac.kr, Tel: 031-201-3660

Manuscript received: 2010.2.26 / Revised: 2010.6.8, 10.5 / Accepted: 2010.10.21

For a present study, woven type carbon fibers were surface-modified by oxygen plasma to improve adhesive strength between carbon fibers and epoxy. The change of hydrophilic properties by the plasma modification was investigated through the contact angle measurement and the calculation of surface energy of carbon fiber due to the oxygen plasma modification. FE-SEM and XPS analyses were performed to study the chemical and physical changes on the surface of carbon fibers due to the oxygen plasma modification. Pin-on-disk wear tests were conducted under dry condition using unmodified and plasma-modified carbon/epoxy composites to investigate the effect of plasma modification on the wear behavior of woven type carbon/epoxy composites. The results showed that the friction coefficient and the wear rate of plasma-modified carbon/epoxy composites were lower than those of unmodified carbon/epoxy composites, respectively. XPS analysis showed that new functional group of a carbonyl type was created on the carbon fibers by the O₂ plasma treatment, which enhanced adhesive strength between carbon fibers and epoxy, leading to improve wear properties.

Key Words: Woven Carbon/Epoxy Composites (평직 유형의 탄소/에폭시 복합재), Plasma Treatment (플라즈마 처리), Contact Angle (접촉각), Wear (마모)

1. 서론

섬유강화 복합재료는 1950년대 개발된 이후 응용범위가 점차적으로 확대되어 자동차, 항공, 우주, 조선 및 군사장비 분야 등에서 널리 사용되고 있다.^{1,2} 이러한 섬유강화 복합재료의 기계적 물성은 섬유나 기지재 각각의 고유물성에 좌우되기도 하지만 강화재와 기지재 간의 결합력에 의해서도 상당한 영향을 받는다.³ 따라서 강화섬유와 기지재 간의 계면 결합력을 향상시키기 위해 기지재의 개

질과 더불어 강화섬유에 대한 표면처리가 이루어지고 있다.³ 탄소섬유는 비강성 및 비강도가 우수해 첨단 강화섬유로 적용이 증가되고 있으나 탄소섬유의 안정적인 비극성 화학구조와 불활성 표면으로 인해 기지재와의 결합력이 낮은 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 기상산화, 액상산화, 양극산화, 플라즈마 등과 같은 표면처리 방법이 적용되고 있다. 이러한 표면처리에 의해 주로 카르복시기 (-COOH), 카보닐 (-C=O), 하이드록실 (-OH)기와 같은 관능기들이 생성되며, 특히 이들 관능기

중에서 강산의 카르복시기는 탄소섬유 표면에 있는 다른 관능기들보다 염기성 에폭시 수지와 강한 상호 작용을 하는 것으로 알려져 있다.^{4,6} 본 연구에서는 평직 유형의 탄소섬유/에폭시 복합재에 있어 탄소섬유와 에폭시간의 계면 결합력을 향상시키기 위한 방법으로, 평직 탄소섬유를 저전공 플라즈마 장비로 표면처리 하였으며 표면처리에 따른 계면 결합력 향상이 탄소섬유/에폭시 평직 복합재의 마모특성에 미치는 영향에 대해 규명하였다. 본 연구에서 표면처리가 마모특성에 미치는 영향에 대해 다룬 이유는 인장 및 굽힘특성 연구에 비해 소수의 논문만 발표되었기 때문이다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 연구에서는 (주)한국카본의 평직 탄소섬유 (CF3327NON)를 사용하였고, matrix 수지로 열경화성 수지인 비스페놀 A 형 에폭시 수지(Diglycidyl Ether of Bisphenol A-DGEBA, YD-115, (주)국도화학)와 디아닐렌(Dianiline, D-230, (주)국도화학)을 경화제로 하여 6:4의 혼합비로 6h 동안 경화시켰다. 평직 탄소 섬유의 상세 사항은 Table 1에 나타내었다.

2.2 플라즈마 표면처리

플라즈마 처리효과를 극대화하기 위한 전 단계로 탄소섬유를 48 h 동안 아세톤 용액에 침지하여 표면의 사이징제를 제거 후, 중류수세척 및 60°C, 6h의 건조과정을 수행하였다. 플라즈마 처리 조건에 있어 반응성 가스로는 산소를, 챔버압력 2.0 kPa, 가스주입속도 $3.15 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 및 450 W를 적용, 이로부터 최적의 표면 처리 효과를 규명하기 위하여 5 sec~60 sec 까지 단계적으로 플라즈마에 노출시켰다.

Table 1 Specifications of woven type Carbon fibers

Item	CF332NON(Plain)
Width(mm)	1020
Yarn	WTR-3K
Thread Count(/inct)	(13X13)
Weight(gr/m ²)	209±13
Thickness(mm)	0.27

2.3 계면장력 측정

플라즈마 표면처리에 따른 탄소섬유의 친수성 정도를 규명하고자 중류수를 이용하여 처리시간에 따른 계면 장력의 변화를 측정하였다. 계면 장력의 측정은 Wilhelmy Method⁷를 적용하였으며, 탄소섬유의 단 섬유 형태로 섬유 홀더에 부착 후, Fig. 1과 같이 중류수 내에서 전진 및 후진을 통한 계면장력 F를 측정, 이로부터 접촉각이 가장 작은 처리시간을 규명하였다. 한편, 계면장력 F는 다음의 식(1)과 식(2)에 의해 결정 되어진다.

$$\cos \theta = \frac{F}{L \cdot \sigma} \quad (1)$$

$$F = \cos \theta \cdot L \cdot \sigma \quad (2)$$

위 식(1), (2)에서 θ는 섬유계면에 대한 접촉각을, F는 계면장력을, L은 젖은 섬유의 단면길이를, σ는 계면응력을 나타낸다.

2.4 평직 탄소섬유/에폭시 복합재의 제조

사이징제 제거 및 플라즈마 표면처리된 평직 탄소섬유에 대하여, 에폭시 수지를 이용, Hand lay-up 방식으로 4 ply를 적층시킨 후 autoclave 내에서 202.6 kPa의 압력하에 130°C/6h 동안 경화시켜 탄소섬유/에폭시 복합재를 제작하였다.

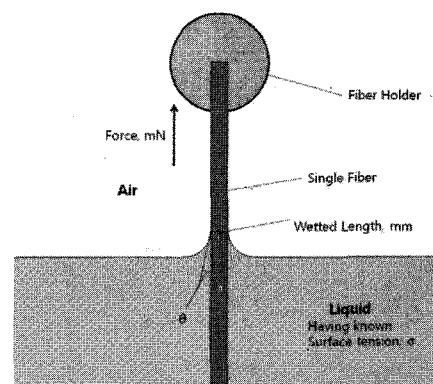


Fig. 1 Receding contact angle of single fiber

2.5 마모시험

마모 시험편은 Fig. 2와 같이 30mm×30mm×1.02mm로 가공하였으며, 마모시험 시 시험편의 이탈을 방지하기 위하여 지름 30mm의 스텐 지그를 부착하였다. 마모시험은 다목적 마모시험기

(MPD Friction & Wear tester, MPW110(Neoplus), KOREA)와 직경 12.7mm의 지르코니아 볼을 사용, ball-on disk 방법⁸으로 수행하였다. 시험조건으로 플라즈마 처리 유무에 따른 시험편에 대하여 2kgf의 하중 및 0.18m/s의 속도로 800sec 동안 144.51m를 적용하여 이로부터 마찰계수 및 마모트랙을 도출하였다. 본 연구의 마모시험 조건은 Table 2에 나타내었다.

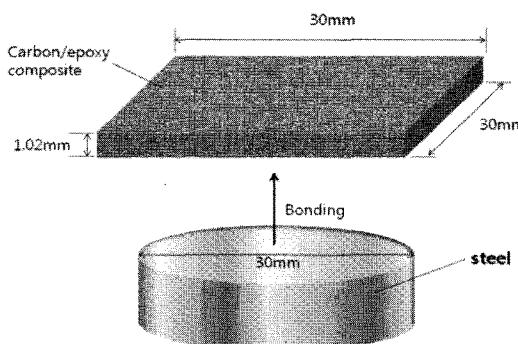


Fig. 2 Schematic diagram of wear specimen

Table 2 Condition of Wear test

Load(kgf)	2
Sliding Speed(m/s)	0.18
Stage Temp(°C)	23.5
Counter Limit (cycle)	2000
Track Radius (mm)	11.5

2.6 표면 단차 측정(Surface Profiler)

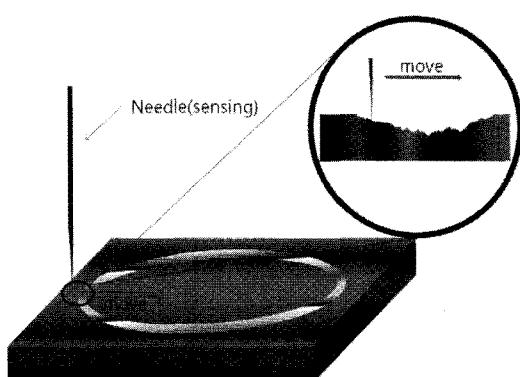


Fig. 3 Schematic diagram of surface profiler

시험편에 발생한 마모트랙에 대하여 표면 단차 측정기(Surface Profiler, Dektak 150(Veeco), USA)를

이용, 마모트랙의 표면에 대한 면적과 부피를 도출하였다. 표면 측정은 Fig. 3의 그림과 같이 0.002m 길이의 임의에 세 지점을 탐침의 속도 66μm로 스캔하는 방법으로 측정하였다. 측정데이터는 식(3)과 식(4)로부터 도출된 마모트랙의 면적 및 부피로 전체 마모량을 구하였다.

$$A = \int f(x) dy \quad (3)$$

$$V = \int 2\pi r dA \quad (4)$$

A: 마모트랙의 면적

V: 마모트랙의 부피

2.7 X 선 광전자 분광분석(X-ray photo-electron spectroscopy, XPS)

플라즈마 표면처리에 따른 표층에서의 화학적 변화를 규명하기 위한 방법으로 X-선 광전자 분광분석기(XPS, K-Alpha (Thermo Electron), UK)분석을 수행하였다. 전체 결합 에너지 대역에 대한 저분해능 분석과 더불어 주요 C1s, O1s 피크에 대한 고분해능 스캔을 병행하여 화학 기능기의 변화를 분석하였다.

2.8 주사 전자 현미경 분석(Scanning electron microcopy, SEM)

마모면의 에폭시 수지와 탄소 섬유의 결합상태 및 파괴상태의 관찰을 위하여 주사전자 현미경(SEM, Stereoscan 440 (Leica Cambridge), UK)을 이용하여 전체적인 마모면 및 고배율을 통한 국소부위를 세부 측정하였다.

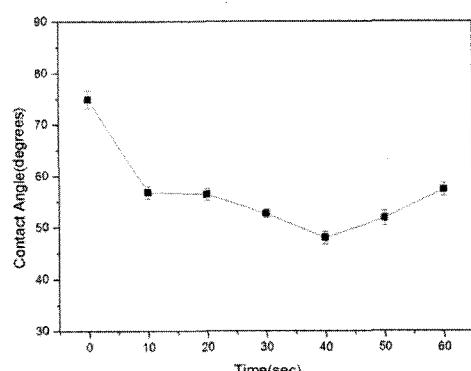


Fig. 4 Variation of contact angle as a function of treatment time

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 플라즈마 처리시간에 따른 탄소섬유의 접촉각의 차이를 비교하여 최적의 플라즈마 처리시간을 결정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타나 있듯이 40sec에서 접촉각이 가장 작게 측정되었고 이 도표를 기준으로 40sec를 최적의 표면처리시간으로 결정하여 복합재를 제작하였다. Fig. 5는 플라즈마 표면처리에 따른 마찰계수의 변화를 나타낸 그래프이다. Fig. 5에 표시되어 있듯이 플라즈마 처리 전 마찰계수는 평균 0.2~0.25를 나타내고 있으나, 플라즈마 표면처리를 한 경우, 0.15~0.2의 마찰계수 값을 나타내고 있다. 따라서 마찰계수는 플라즈마 처리 후 약 22% 감소함을 알 수 있다. Fig. 6은 표면 단차 측정기를 통한 표면의 단면 마모 깊이를 측정한 결과이다. Fig. 6의 면적으로 식(4)를 이용하여 체적을 도출, 마모량을 비교하였다. 플라즈마 처리 전/후의 복합재의 마모체적은 각각 $5.9539 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (Fig. 6(a))와

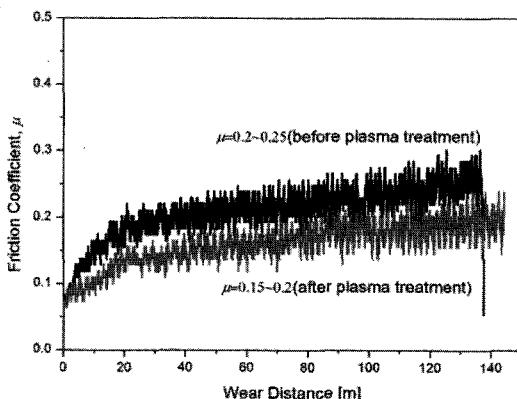
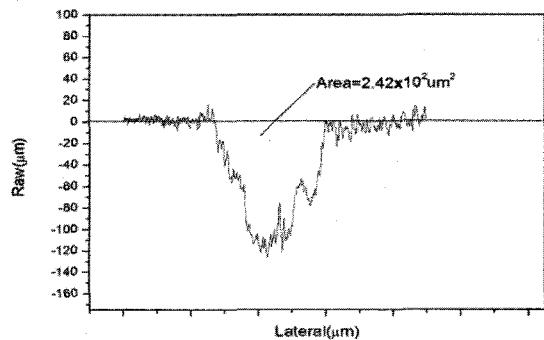
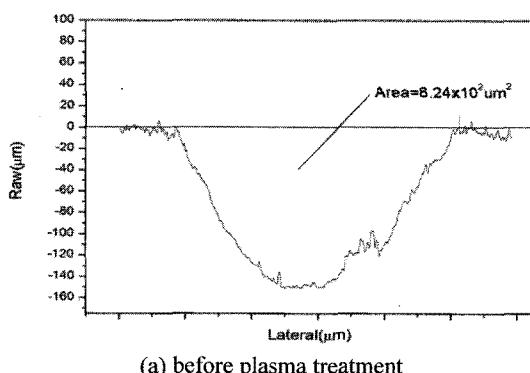


Fig. 5 Variation of friction coefficient with and without plasma treatment



(b) after plasma treatment

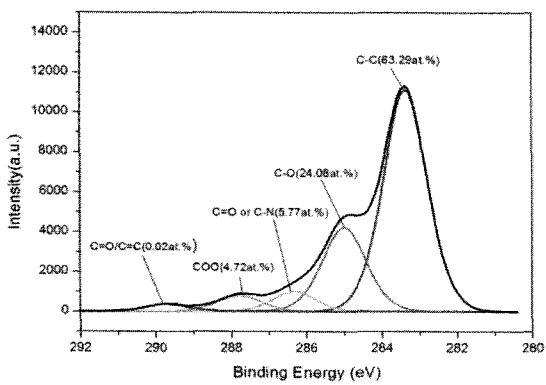
Fig. 6 Variation of wear rate with and without plasma treatment

$1.7486 \times 10^{-5} \text{m}^3$ (Fig. 6(b))로서 복합재의 마모량을 플라즈마 처리에 상당한 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, 이것은 플라즈마 처리가 복합재의 마모특성 향상에 효과적임을 의미한다.

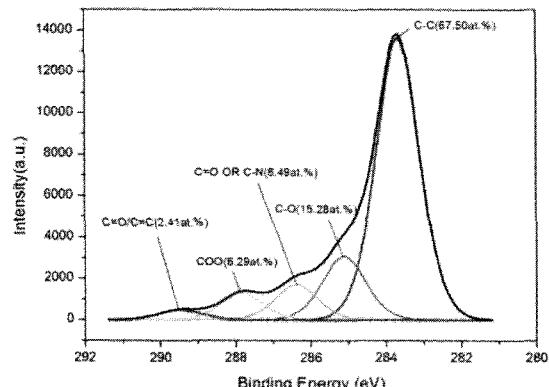
Fig. 7과 Fig. 8은 각각 플라즈마 처리 전/후의 탄소섬유 표층에서의 C1s 와 O1s에 대한 피크 변화 및 성분비를 나타낸다. Fig. 7에 나타나 있듯이 표면처리 전 63.29 at.%의 C-C 결합은 표면처리 후 67.50 at.%로 소폭 증가하였고 C-O 결합은 24.08 at.%에서 15.28 at.%로 오히려 감소함을 알 수 있다. 그러나 표면 반응성에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 카보닐기 (C=O) 와 카르복시기 (-COOH) 결합은 표면처리 후 크게 증가했음을 알 수 있다. 한편, Fig. 8에서 카보닐기는 표면처리 후에 93.9 at.%에서 91.4 at.%로 소폭 감소하였으나, 카르복시기 결합은 6.09 at.%에서 8.59 at.%로 증가함을 알 수 있다. 따라서, 산소 플라즈마에 의해 카보닐 및 카르복시기 생성이 탄소섬유와 에폭시 간의 계면 결합력 향상에 영향을 준 것으로 판단된다.

Fig. 9(a)와 (b)는 각각 플라즈마 표면처리 전/후의 시편의 마모형상에 대한 SEM 분석결과이다. 플라즈마 처리를 안 한 경우 (Fig. 9(a))는 탄소섬유가 작게 절단된 형상이 많이 관찰되었으며, 에폭시와 작은 탄소섬유조각들이 혼합되어 뭉개져 있는 것을 관찰할 수 있다. 반면 플라즈마 처리를 한 경우 (Fig. 9(b))에서는 탄소섬유의 파손이 적고 에폭시와 탄소섬유가 분리되지 않고 결합되어 있는 형상이 더욱 많이 관찰되고 있다. 즉, 플라즈마로 표면처리를 한 경우는 처리를 하지 않은 경우에 비하여 탄소섬유와 수지와의 결합력이 강하여 수지 및 탄소섬유의 마모가 적게 발생되었음을 확

인할 수 있다. 이것은 플라즈마로 평직 탄소섬유를 표면처리 할 경우 탄소섬유와 에폭시 간의 결합력이 향상되었음을 나타낸다고 할 수 있다.

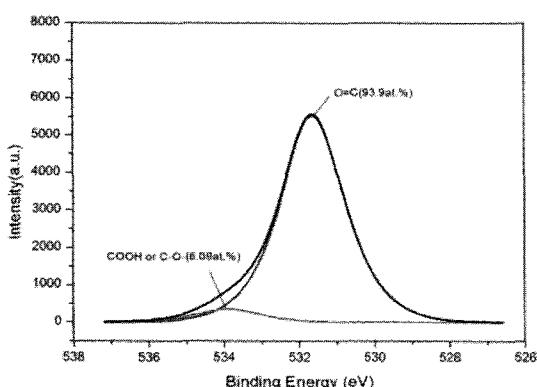


(a) before plasma treatment

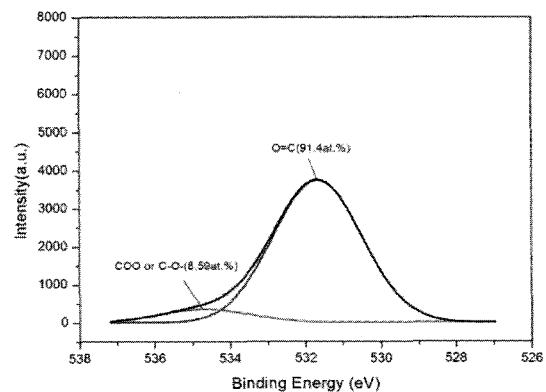


(b) after plasma treatment

Fig. 7 XPS results of c1s peak with and without plasma treatment

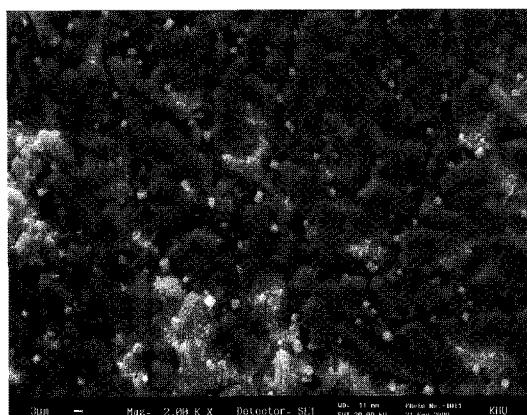


(a) before plasma treatment

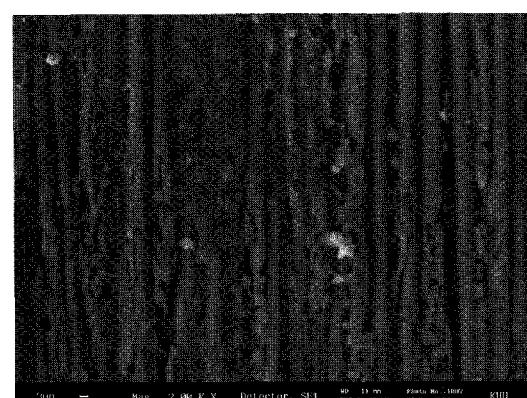


(b) after plasma treatment

Fig. 8 XPS results of O1s peak with and without plasma treatment



(a) before plasma treatment



(b) after plasma treatment

Fig. 9 SEM photographs of worn surfaces of carbon/epoxy woven composites with and without plasma treatment

4. 결론

본 연구에서는 표면처리 유·무에 따른 평직 탄소섬유/에폭시 복합재의 마모특성을 검토하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 탄소섬유/에폭시 복합재의 마찰계수는 동일한 마찰속도(0.18 m/s)에서 플라즈마 처리 한 경우가 처리하지 않은 경우에 비하여 0.225에서 0.175로 약 22% 감소하였다.

2) 탄소섬유/에폭시 복합재의 마모량은 플라즈마 처리를 한 경우가 처리하지 않은 경우에 비해 약 70% 감소함을 알 수 있다.

3) 플라즈마 표면처리가 평직 탄소섬유 및 에폭시 수지 간의 계면 결합력 향상에 효과적이며, 이는 플라즈마 처리에 의해 탄소섬유 표면에 카보닐기 및 카르복시기 생성에 기인되는 것으로 사료된다.

후기

이 논문은 2008년도 경희대학교 지원에 의한 결과임.

참고문헌

- Chou, T.-W., "Microstructural Design of Fiber Composites," Cambridge University Press, pp. 1-28, 368-378, 1992.
- Bhattacharya, S. K., "Metal-filled Polymers," Marcel Dekker Inc., pp. 1-26, 60-74, 335-347, 1986.
- Park, S. J., Cho, M. S. and Lee, J. R., "Influence of Oxidation Inhibitor on Carbon-Carbon Composites: 1. Degree of Graphitization and Mechanical Behavior," Polymer(Korea), Vol. 22, No. 6, pp. 972-978, 1998.
- Henry, S. D., "Materials for friction and wear applications," ASM International, p. 820, 1992.
- Krekel, G., Hufinger, K. J., Hoffmann, W. P. and Silver, D. S., "The relevance of the surface structure and surface chemistry of carbon fibres in their adhesion to high-temperature thermoplastics," Journal of Materials Science, Vol. 29, No. 11, pp. 2968-2980, 1994.
- Park, S. J., Kim, M. H., Lee, J. R. and Cho, M. S., "Effect of Fibers-polymer Interactions on Fracture Toughness Behaviors of Carbon Fibers-reinforced Epoxy Matrix Composites," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 228, No. 2, pp. 287-291, 2000.
- Yum, K. S. and Yu, M. F., "Measurement of Wetting Properties of Individual Boron Nitride Nanotubes with the Wilhelmy Method Using a Nanotube-Based Force Sensor," Nano Letters, Vol. 6, No. 2, pp. 329-333, 2006.
- ASTM, "Annual book of ASTM Standards," ASTM G99, pp. 392-394, 1977.