

탄소섬유와 에폭시 기지의 계면강도 증가를 위한 황산/질산 양극산화에 관한 영향

문철환 · 정 건* · 임승순 · 나창운* · 박수진**†

한양대학교 유기나노공학과, *전북대학교 고분자·나노공학과, **인하대학교 화학과
(2012년 8월 9일 접수, 2012년 9월 7일 수정, 2012년 9월 23일 채택)

Effect of Anodic Oxidation of H₂SO₄/HNO₃ Ratio for Improving Interfacial Adhesion between Carbon Fibers and Epoxy Matrix Resins

Cheol-Whan Moon, Gun Jung*, Seung-Soon Im, Changwoon Nah*, and Soo-Jin Park**†

Department of Organic and Nano Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Polymer Nano Science & Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

**Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received August 9, 2012; Revised September 7, 2012; Accepted September 23, 2012)

초록: 본 실험에서는, 양극산화 처리된 탄소섬유의 표면변화가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 계면특성을 통하여 살펴보았다. 양극산화 처리된 탄소섬유의 표면특성은 FTIR, XPS, 그리고 SEM을 통하여 알아보았다. 복합재료의 기계적 계면특성은 층간전단강도(interlaminar shear strength; ILSS)와 임계세기인자(critical stress intensity factor; K_{IC}) 그리고 임계변형속도에너지(critical strain energy release rate; G_{IC})를 통하여 고찰하였다. 실험결과 양극산화에 의한 각각의 표면 처리된 탄소섬유는 표면특성의 변화를 가져오며, 복합재료의 ILSS, K_{IC} , 그리고 G_{IC} 같은 기계적 계면특성은 탄소섬유의 양극산화를 통하여 향상되어진다. 전해질이 20% 황산/질산(3/1)일 때 다른 전해질보다 기계적 물성의 가장 큰 향상을 보였다. 이는 양극산화로 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력의 향상때문이라 판단된다.

Abstract: In this work, the anodic oxidation of carbon fibers was carried out to enhance the mechanical interfacial properties of carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites. The surface characteristics of the carbon fibers were studied by FTIR, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM). Also, the mechanical interfacial properties of the composites were studied with interlaminar shear strength (ILSS), critical stress intensity factor (K_{IC}), and critical strain energy release rate (G_{IC}). The anodic oxidation led to a significant change in the surface characteristics of the carbon fibers. The anodic oxidation of carbon fiber improved the mechanical interfacial properties, such as ILSS, K_{IC} , and G_{IC} of the composites. The mechanical interfacial properties of the composites anodized at 20% sulfuric/nitric (3/1) were the highest values among the anodized carbon fibers. These results were attributed to the increase of the degree of adhesion at interfaces between the carbon fibers and the matrix resins in the composite systems.

Keywords: anodic oxidation, composites, surface properties, mechanical interfacial properties.

서 론

고강도 및 고탄성을 물질로서 각광받고 있는 탄소섬유는 탄소섬유강화 플라스틱(carbon fibers-reinforced plastics), 그리고 탄소섬유강화 시멘트 등의 복합재료에서 강화재로 주로 사용되고 있다. 이 탄소섬유는 유리섬유나 다른 유기 고분자 섬유와는 달리 실온에서 부식이나 파열 등에 대한 영향이 우

수한 것으로 알려져 있으며, 탄소섬유강화 복합재료는 경량, 높은 무게비, 강도 및 강성도, 열적특성, 전기적특성, 내부식성, 내충격성, 내피로성, 부품 일체화의 용이성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 지금까지 탄소섬유강화 복합재료가 적용되어 왔던 분야는 우주항공 산업과 핵 및 일반기술과 관련된 첨단기술 분야와 베어링, 기어, 캠 그리고 자동차 동체 등과 같은 운송 분야에서 주로 사용되어 왔다. 또한 탄소섬유강화 복합재료는 내약품성, 화학적 불활성 및 생체 친화성이 매우 우수하여 다양한 분야에서 응용이 가능하다.¹⁻⁷

일반적으로 탄소섬유강화 복합재료의 물성은 강화재로 사

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

용되는 섬유와 기지재료의 물성에 크게 의존하지만, 외부충격의 일차적인 확산 경로로 작용되는 섬유와 매트릭스의 접촉 계면에서의 결합력에 의해서 크게 좌우된다고 알려져 있다.⁸ 표면처리를 하지 않은 탄소섬유를 이용한 복합재료는 층간전단강도(ILSS) 또는 파괴인성이 낮은 강도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 이것은 섬유나 매트릭스 사이의 약한 접착과 결합 때문인 것으로 알려져 있다.^{9,11} 따라서 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 향상시키기 위하여 매트릭스의 개질과 더불어 탄소섬유에 대한 표면처리를 하고 있으며, 이는 탄소섬유 표면의 표면적과 산성 관능기 그룹을 증가시켜 섬유와 수지 사이의 결합력을 개선시켜 주는 것으로 알려져 있다.^{12,13} 이는 탄소섬유의 고분자 매트릭스에 대한 젖음성을 높여 최종 복합재료에서의 기계적 물성을 향상시키는데 중요한 역할을 하기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 강화제로 널리 사용되고 있는 탄소섬유의 양극산화 표면처리에 사용되는 전해질의 종류에 따른 표면특성 변화가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 계면물성에 미치는 영향에 대하여 알아보고자 하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 탄소섬유강화 복합재료의 강화제로 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 표면처리가 되지 않은 12 K 장섬유로 구성된 TZ-607을 사용하였다. 매트릭스로 사용한 에폭시 수지는 국도화학의 2관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGBEA)계 YD-128 (e.e.w. : 184~190 g/eq, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였으며, 경화제는 상기사의 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM)을 사용하였다. YD-128의 고점도를 낮추기 위해 methylethylketone(MEK)을 희석제로 사용하였다.

양극산화. 탄소섬유는 증류된 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 표면의 불순물을 제거하였다. 탄소섬유의 양극산화 표면처리는 양극과 음극으로 흑연봉과 흑연판을 사용하여 탄소섬유를 일정한 속도(1 m/min)로 50초 동안 양극산화시켰다. 전류밀도는 0.4 A/m² 로 하여 전해질을 20% 황산, 20% 질산, 20% 황산/질산(3/1), 그리고 20% 질산/황산(3/1)으로 전해질을 변화시켜 처리하였으며, 이렇게 표면처리된 탄소섬유는 증류수로 세척하여 불순물을 완전히 제거한 후 오븐에 건조시켰다.

시편제조. 에폭시 수지와 경화제 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹이고, 20 wt%의 MEK 첨가하여 교반하였다. 이를 프리프레그 제작 장비의 수지조로 옮긴 후 탄소섬유 내에 수지가 충분히 유입될 수 있도록 수지조를 통과하는 시간을 조절하여 프리프레그를 제작하였다. 수지를 섬유에 함침시킨 후, 상온에서 24시간 이상 방치하여 휘발성 희석제인 MEK를 증발시키고, 수지가 부분경화(B-stage)된 상

태에서 24장을 균일하게 적층하여 열압착기를 이용하여 진공백 성형 방법으로¹⁴ 150 °C에서 10 MPa의 압력으로 150분 동안 경화시킨 후 탄소섬유강화 에폭시수지 복합재료를 제조하였다.

표면특성. 탄소섬유의 양극산화에 따른 표면변화를 관찰하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, ESCALAB MK-II, VG Scientific, USA)를 사용하였으며, 표면 관능기 그룹은 FTIR(NICOLET iS10, Thermo Scientific, USA)을 이용하여 분석하였다. FTIR은 1000-4000 cm⁻¹ 파장의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다. 표면처리에 따른 섬유의 표면변화를 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, S-4800, Hitachi, Japan)을 사용하였다.

기계적 계면특성 및 파괴인성 측정. 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 계면특성은 삼점 굽힘시험으로부터 얻을 수 있는 층간전단강도(ILSS)와 임계세기인자(K_{IC}) 그리고 임계변형속도에너지(G_{IC})를 통하여 알아보았다. ILSS는 ASTM D2344에 준하여 만능시험기(universal test machine, LR5K plus, Lloyd, UK)를 사용하여 폭-두께(span-to-depth)의 비가 4:1, 크로스 헤드(cross-head) 속도는 2 mm/min로 하여 실시하였다.

복합재료의 K_{IC} 와 G_{IC} 는 3점 굽힘 시험을 이용하여 single edge notched bending(SENB) 시편을 제조하여 3점 굽힘 시험 방식을 이용¹⁵ ASTM E399에 준하여, 폭-두께 비는 4:1, 크로스 헤드 속도는 1 mm/min로 하여 실시하였다. 각 실험은 시편당 5개씩 실험하여 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

탄소섬유의 표면특성. 양극산화 처리한 탄소섬유의 관능기 종류를 알아보기 위하여 FTIR 분광을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 3450 cm⁻¹에서 하이드록시기 그룹(O-H) 특성 피크가 나타났다.¹⁶ 그리고 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 양극산화 처리된 탄소섬유가 전체적으로 피크 강도가 증가하였다. 결론적으로 화학적 표면처리로 인해 탄소섬유 표면에도 산소함유 관능기 그룹의 증가, 특히 O-H기의 도입이 가능함을 확인하였다.

화학적 표면처리가 탄소섬유 표면의 화학조성에 주는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 XPS 분석을 실행하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 탄소섬유 표면에 282 eV 부근에서 C_{1s}, 532 eV에서는 O_{1s}, 400 eV에서 N_{1s} 피크가 나타났으며, 표면처리에 따른 탄소섬유 표면의 화학적 조성변화를 Table 1에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 양극산화 표면처리 후 탄소섬유의 표면에 산소함량이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 20% 황산/질산(3/1)으로 표면처리한 경우가 가장 많은 산소의 함량

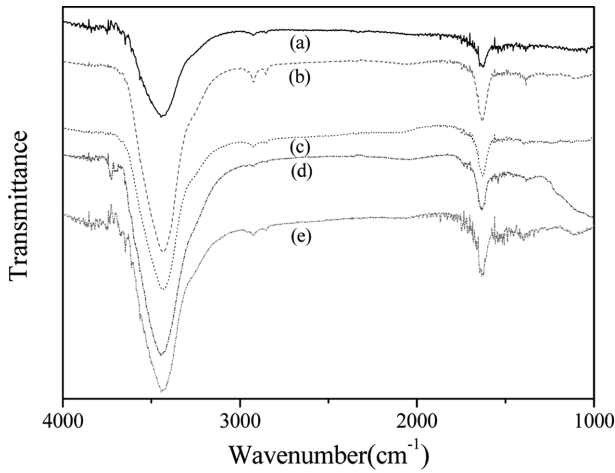


Figure 1. FTIR spectra of anodized carbon fibers as a function of electrolyte concentrations: (a) as-received; (b) 20% HNO₃; (c) 20% H₂SO₄; (d) 20% HNO₃:H₂SO₄ (3:1); (e) 20% H₂SO₄:HNO₃ (3:1).

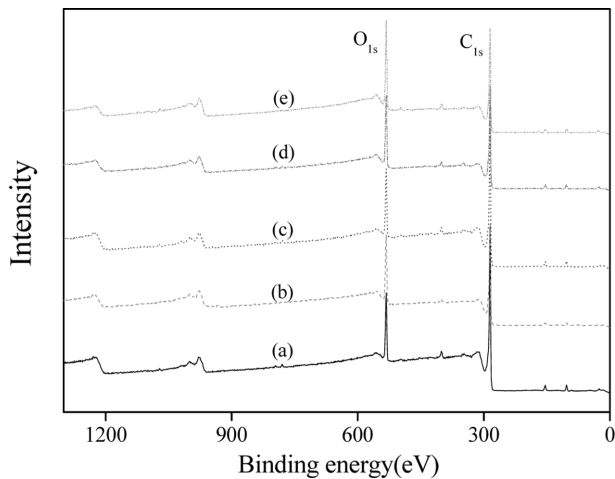


Figure 2. XPS spectra of anodized carbon fibers as a function of electrolyte concentrations: (a) as-received; (b) 20% HNO₃; (c) 20% H₂SO₄; (d) 20% HNO₃:H₂SO₄ (3:1); (e) 20% H₂SO₄:HNO₃ (3:1).

을 나타내었다. 이러한 결과는 산-염기 특성 및 FTIR 결과에서 확인한 바와 같이 탄소섬유 표면이 산성용액에 의해 산성 관능기 그룹, 즉 하이드록시기, 카보닐기, 그리고 카르복실기 그룹이 형성되어 탄소섬유 표면이 산성화된 결과 때문이라 판단된다.

탄소섬유의 표면특성. Figure 3은 양극산화 전후의 탄소섬유의 표면형태를 나타낸 것이다. 처리하지 않은 탄소섬유는 제조과정에서 생긴 가는 흠이 축 방향으로 나타나 있는 것을 볼 수 있으며, 표면처리된 섬유표면에서는 이와 같은 가는 흠이 부식되어 표면이 매끈하게 되는 과정을 확인할 수 있다.

기계적 계면특성. 탄소섬유강화 복합재료의 이러한 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위하여 복합재료의 양단을 단 순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에서 최대

Table 1. Chemical Compositions of the Anodized Carbon Fibers

Specimens	XPS			
	C _{1s} (at%)	O _{1s} (at%)	N _{1s} (at%)	O _{1s} /C _{1s}
as-received	80.81	13.43	2.97	0.166
HNO ₃	74.55	21.05	1.52	0.282
H ₂ SO ₄	72.05	21.23	1.65	0.295
HNO ₃ :H ₂ SO ₄ (3:1)	71.91	21.15	3.1	0.294
H ₂ SO ₄ :HNO ₃ (3:1)	67.54	24.54	4.21	0.363

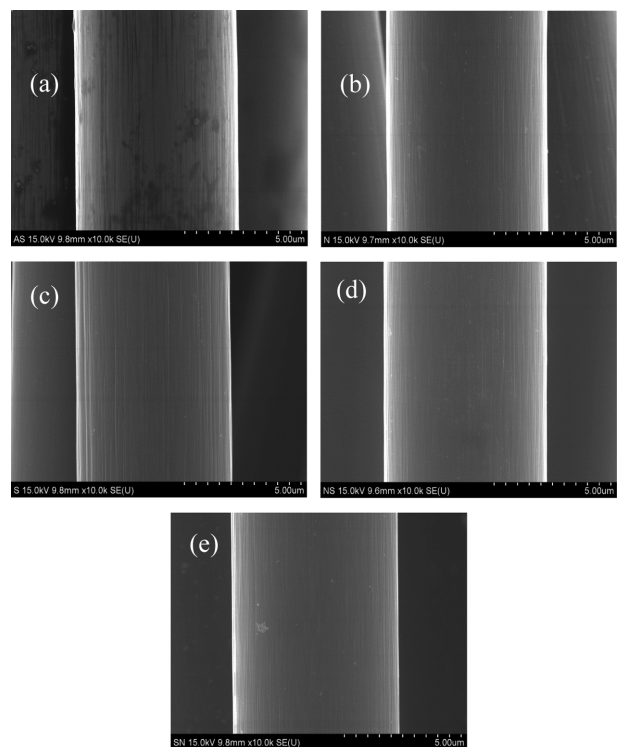


Figure 3. SEM images of anodized carbon fibers as a function of electrolyte concentrations: (a) as-received; (b) 20% HNO₃; (c) 20% H₂SO₄; (d) 20% HNO₃:H₂SO₄ (3:1); (e) 20% H₂SO₄:HNO₃ (3:1).

전단응력에 의해 전단파괴시킴으로써 구할 수 있는 ILSS는 다음의 식 (1)에 의하여 계산하였다.

$$ILSS = \frac{3P}{4bd} \quad (1)$$

여기서, *b*는 시편의 넓이, *d*는 시편의 두께 그리고 *P*는 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 의미한다.¹⁷

양극산화 후 탄소섬유와 에폭시 수지를 사용한 복합재료의 ILSS 값에 변화를 전해질에 따라 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 전해질의 변화에 따른 복합재료 시편의 ILSS 변화는 표면처리했을 때 값이 전반적으로 크

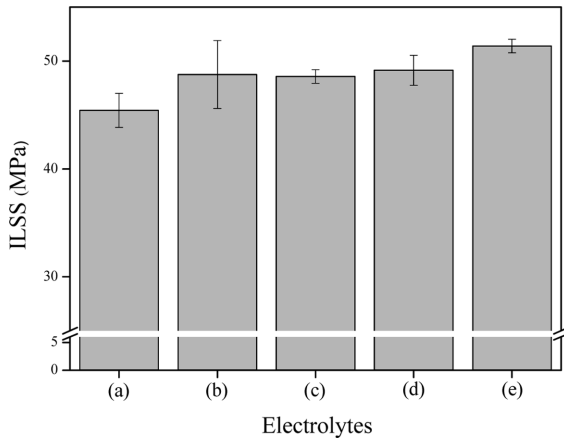


Figure 4. ILSS of the composites as a function of electrolyte concentrations: (a) as-received; (b) 20% HNO₃; (c) 20% H₂SO₄; (d) 20% HNO₃:H₂SO₄ (3:1); (e) 20% H₂SO₄:HNO₃ (3:1).

며 20% 질산/황산(3/1) 전해질일 때 가장 큰 값을 보였다. 이는 20% 질산/황산(3/1) 전해질일 때 양극산화된 탄소섬유의 관능기의 양이 다른 전해질에 비해 많아서 계면결합시 관능기에 의한 결합력이 강해지기 때문이다.

또한 파괴 이론을 기본으로 하는 파괴인성 인자(fracture toughness parameters)로 정의된 K_{IC} 는 크랙 끝에서 응력장의 크기를 정의하는 하나의 척도 계수로 사용된다. K_{IC} 는 균열을 얼마나 쉽게 전파시킬 수 있는가의 정도를 나타내는 재료 상수로써 계면의 물리적 결합 정도에 의존하기 때문에 최종 물성을 좌우하는 중요한 인자로 작용한다.

파괴 현상에 대한 이해는 Griffith에¹⁸ 의해 최초로 제시되었으며, 외부 하중의 이동에 의해 가해지는 에너지와 재료에서의 크랙 발생으로 인한 표면에너지 증가 사이에 균형으로 설명되어진다.

제조한 복합재료의 K_{IC} 는 응력과 크랙 길이의 함수로 표시된 식 (2)를 이용하여 측정하였다.¹⁹

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (2)$$

여기서, b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께, 그리고 L 은 span 간의 거리, 그리고 Y 는 ASTM E399에 의거한 geometric factor이며 다음 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

여기서, a 는 크랙 길이를 나타낸다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1-a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (3)$$

G_{IC} 는 K_{IC} 와 같은 조건에서 다음 식 (4)로 계산될 수 있다.²⁰

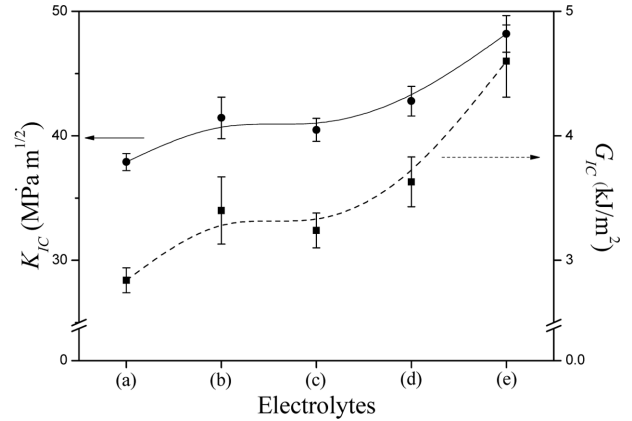


Figure 5. K_{IC} and G_{IC} of the composites as a function of electrolyte concentrations: (a) as-received; (b) 20% HNO₃; (c) 20% H₂SO₄; (d) 20% HNO₃:H₂SO₄ (3:1); (e) 20% H₂SO₄:HNO₃ (3:1).

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{2E} \quad (4)$$

여기서, ν 는 탄소섬유의 푸아송비(0.3)를, E 는 탄성계수 (230 GPa)를 나타낸다.

Figure 5에 복합재료의 K_{IC} , G_{IC} 결과를 나타내었다. K_{IC} 와 G_{IC} 의 값의 변화는 ILSS의 변화와 유사함을 알 수 있으며, 파괴인성 또한 계면결합력의 정도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다. 20% 질산/황산(3/1) 전해질에서 K_{IC} 와 G_{IC} 값이 각각 48 MPa·cm^{1/2}과 4.6 kJ/m²로 가장 높은 값을 보였다. 탄소섬유의 양극산화 표면처리는 탄소섬유강화 복합재료에서 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 물리화학적으로 증가시키고,²¹ 이러한 계면결합력은 계면에서 크랙 전파를 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 복합재료의 탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소섬유 표면의 특성 변화와 기계적 계면특성에 변화를 살펴 보았다. 탄소섬유의 FTIR과 XPS를 통하여서 관찰한 결과, 양극산화를 통해서 탄소섬유의 표면에 산성 관능기가 발달하고 이와 같은 결과는 복합재료의 ILSS, K_{IC} , 그리고 G_{IC} 값이 높아지는 결과를 확인할 수 있었다. 이는 탄소섬유의 양극산화로 표면에 산성 관능기가 발달해 탄소섬유와 매트릭스의 계면결합력을 향상시켜 최종적으로 복합재료의 기계적 계면 특성이 향상되었기 때문으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부·방위사업청의 민·군 겸용기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2nd ed., Mc Grawhill, New York, 1992.
2. D. H. Middleton, *Composite Materials in Aircraft Structures*, John Wiley, New York, 1990.
3. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
4. E. Jeong, J. Kim, S. H. Cho, J. I. Kim, I. S. Han, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 191 (2011).
5. S. J. Park and M. K. Seo, *Interface Science and Composites*, Elsevier, New York, 2011.
6. M. S. Ha, O. Y. Kwon, and H. S. Choi, *J. Korean Soc. Compos. Mater.*, **23**, 31 (2010).
7. C. A. Mahieux, *Compos. Struct.*, **52**, 517 (2001).
8. R. S. Bauer, *Epoxy Resin Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
9. D. R. Bortz, C. Merino, and I. Martin-Gullon, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **42**, 1584 (2011).
10. X. Zhiwei, H. Yudong, S. Yuanjun, Z. Chunhua, and L. Li, *J. Rare Earths*, **25**, 462 (2007).
11. J. Rams, A. Urena, M. D. Escalera, and M. Sanchez, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **38**, 566 (2007).
12. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
13. E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, Springer-Verlag, New York, 1985.
14. J. B. Alms, S. G. Advani, and J. L. Glancey, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **42**, 57 (2011).
15. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. Polym. Compos.*, **5**, 327 (1997).
16. A. M. Youssef, A. I. Ahmed, and U. A. El-Bana, *Carbon Lett.*, **13**, 61 (2012).
17. D. H. Kaeble, *J. Adhes.*, **2**, 66 (1970).
18. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A221**, 163 (1920).
19. S. J. Park, D. I. Seo, and C. Nah, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 225 (2002).
20. T. G. Pressly, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polym. J.*, **42**, 3043 (2001).
21. S. J. Park, M. H. Kim, S. Choi, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 499 (2000).