

論文

탄소섬유의 양극산화가 탄소섬유 강화 복합재료의
기계적 계면 특성에 미치는 영향박수진^{*,+}, 오진석^{*}, 이재락^{*}Effect of Anodized Carbon Fiber Surfaces on Mechanical Interfacial Properties of Carbon
Fibers-reinforced CompositesSoo-Jin Park^{*,+}, Jin-Suk Oh^{*}, and Jae-Rock Lee^{*}

ABSTRACT

In this work, the effect of anodic oxidation on surface characteristics of high strength PAN-based carbon fibers was investigated in mechanical interfacial properties of composites. The surface properties of the carbon fibers were determined by acid-base values, scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and contact angles. And their mechanical interfacial properties of the composites were studied in interlaminar shear strength (ILSS) and critical stress intensity factor (K_{IC}). As a result, the acidity or the O_{1s}/C_{1s} ratio of carbon fiber surfaces was increased, due to the development of the oxygen functional groups. Consequently, the anodic oxidation led to an increase in surface free energy of the carbon fibers, mainly due to the increase of its specific (or polar) component. The mechanical interfacial properties of the composites, including ILSS and K_{IC} , had been improved in the anodic oxidation on fibers. These results were explained that good wetting played an important role in improving the degree of adhesion at interfaces between fibers and epoxy resin matrix.

초 록

본 연구에서는 양극산화 처리에 따른 고강도 PAN계 탄소섬유의 표면 특성 변화가 기계적 계면 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 탄소섬유의 표면성질은 산·염기도, SEM, XPS, 그리고 접촉각 측정을 통하여 알아보았으며, 복합재료의 기계적 계면 특성은 ILSS와 K_{IC} 를 통하여 고찰하였다. 탄소섬유 표면의 산도와 O_{1s}/C_{1s} 가 증가하였는데, 이는 산소관능기의 발달에 기인하고, 양극산화된 탄소섬유의 표면자유에너지의 증가는 극성요소의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. ILSS와 K_{IC} 같은 기계적 계면 성질은 양극산화로 향상되어졌는데, 이러한 결과는 좋은 젖음성이 최종 복합재료의 섬유와 에폭시 수지 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시키는 중요한 역할을 하기 때문으로 사료된다.

1. 서 론

탄소섬유 강화 복합재료는 강화재인 탄소섬유의 우수한 특성인 내열성, 고온에서의 강도 유지, 내열충격성, 내약품성 및 화학적 불활성 등의 특성을 가지고 있을 뿐만 아니

라 전기전도성, 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 및 비강도와 비강성 측면에서 매우 우수한 특성을 나타내는 첨단 복합재료이다[1,2].

이러한 탄소섬유 강화 복합재료는 1960년대 말부터 주로 미국에서 우주·항공분야의 내열구조재료로 연구 개발

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

이 시작되어 항공기용 브레이크 디스크 이외에도 현재 로켓의 노즐이나 미사일의 노즐콘, 대기권 재진입 우주왕복선의 열차단 구조물 등 우주 항공기의 소재로써 실용화되어 각광을 받고 있을 뿐만 아니라, 타 분야의 용도로는 생체 적합성 및 내화학성이 뛰어나 인공심장 판막이나 인공 뼈 등과 같은 생체재료와 터빈 엔진의 고온부위, 고온용 몰드 및 원자로 재료로 적용분야가 확대되고 있다[3,4].

이러한 고분자 복합재료의 최종 기계적 물성은 일반적으로 강화재와 매트릭스(matrix)수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명되지만, 실제 적용에 있어서는 이러한 혼합법칙만으로는 충분하다고 볼 수 없다. 그 이유는 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등이 매트릭스에서 강화재로 전이될 때 강화재 및 매트릭스 각각의 고유물성보다는 그들 사이의 계면특성에 의하여 최종 물성이 크게 좌우되기 때문이다. 다시 말해 강화재 또는 매트릭스 각각은 주로 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여, 계면은 상대적으로 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘(에너지)은 그 물리적 결합의 정도에 크게 영향을 받기 때문이다[5-9].

복합재료의 계면을 개질하는 방법은 크게 강화 섬유 표면을 개질하는 방법과[3,7,8] 매트릭스 수지를 개질하는 방법으로[10] 나눌 수 있는데, 실제 대부분의 열경화성 섬유 강화 복합재료에서 계면개질은 강화섬유 표면의 개질을 많이 실행하고 있다.

탄소섬유의 표면처리는 기상산화, 액상산화, whiskerization, pyrolytic coating, polymer grafting 등 다양한 방법들이 많이 연구되어져 왔다[5,11-13]. 특히 산화방법은 섬유 표면의 결점을 제거하거나, 확대된 홈에 의한 표면의 거칠 정도를 증가시키고 물리적인 맞물림 및 접촉점을 증가시키고, 섬유 표면에 관능기인 hydroxyl, carbonyl, carboxyl 등의 관능기들을 형성시킴으로써 매트릭스 수지의 젖음성 또는 물리적 결합인 van der Waals 힘과 수소결합을 유도하여 매트릭스와의 계면 결합력을 향상시킨다고 알려져 있다[5,6].

따라서 본 연구에서는 강화재로 널리 사용되고 있는 탄소섬유를 전기화학적으로 표면처리하고, 내열성 강화를 위해 사용하는 탄화규소를 화학적 표면처리한 후 제조한 섬유 강화 복합재료의 기계적 특성 및 그 계면현상에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

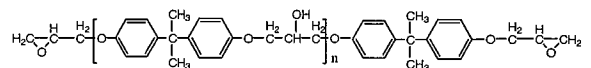
본 연구에서 강화재로 사용된 탄소섬유는 국내 (주)태광 산업에서 생산된 12K 연속섬유로 구성된 PAN계 탄소섬유

TZ-307로 (tensile strength: 3.53 GPa, tensile modulus: 245 GPa, CPE: -0.1×10^{-6}) 표면처리와 sizing처리를 하지 않은 것을 주문하여 사용하였고, 매트릭스로 사용된 에폭시 수지는 국도화학(주)의 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (E.E.W=185~190g/eq, 점도=12000cps, $d=1.16\text{g/cm}^3$)을 사용하였으며, 경화제는 상기사의 diamino diphenyl methane (DDM)을 사용하였고, 그 화학식 및 구조식을 Fig. 1에 나타내었다. 수지의 고점도를 낮추기 위해 희석제로 methylethyl ketone (MEK)를 사용하였다. 내열성을 향상시키기 위해 본 시스템에서 사용된 탄화규소 (SiC)는 탄소섬유 직경 6-8 μm 보다 작게 freezer/mill (Spexcertiprep Co., Spex 6700)을 이용하여 분쇄하여 사용하였다.

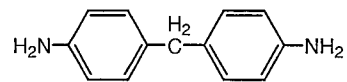
2.2 양극산화 및 표면특성

본 연구에서 양극산화는 전해조, 세척조, 건조기로 구성된 양극 산화장치를 이용하였다. 양극과 음극으로 흑연봉과 흑연판을 사용하여 탄소섬유를 일정한 속도 ($1\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$)로 10초 동안 양극 산화시켰으며, 10 wt%의 H_3PO_4 수용액을 전해질로 사용하였고, 전류밀도는 0, 2, 4, 8, 16 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 로 변화시켜 처리하였으며, 이렇게 표면처리된 탄소섬유는 Soxhlet장치를 이용하여 아세톤으로 2시간동안 세척하여 불순물을 완전히 제거한 후 오븐에서 건조시켰다.

표면처리에 의한 섬유의 표면 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (scanning electron microscope; JEOL. Co., JSM 840A)을 사용하였으며, 형성된 표면의 관능기 및 조성 변화를 XPS (ESCA LAB MK-II; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X-ray source는 $\text{MgK}\alpha$ 를 사용하였으며, chamber내의 압력은 $10^{-8}\sim 10^{-9}$ torr로 조절하였다.



Difunctional epoxy (2EP, YD-128)



4,4'-diaminodiphenylene-methane (DDM)

Fig. 1 Chemical structures of 2EP and DDM.

2.3 표면자유에너지

탄소섬유의 접촉각은 K-12 processor tensiometer (Kruss Co.)를 사용하여 wicking 방법으로 측정하였으며, 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 도시하였다. 섬유의 접촉각을 측정하

기 위해 한쪽 끝이 다공성 필터로 막힌 내경 1.2 cm, 높이 4.5 cm인 원기둥 모양의 알루미늄 충전관을 사용하여 약 2 g의 섬유를 충전하였다. 섬유의 채움 정도를 일정하게 하기 위하여 충전관내로 섬유를 조금씩 첨가하면서 유리막대를 사용하여 충전시켰다. 그리고 섬유로 채워진 충전관을 액체와 접촉시켜 시간에 따라 다공성 필터를 통해 충전층내로 젖어 올라가는 액체의 적심 질량을 측정하였다. 모든 실험은 25℃에서 수행하였고, 오차를 최소화하기 위해 각각 10번 이상 측정하여 평균치를 취하였다.

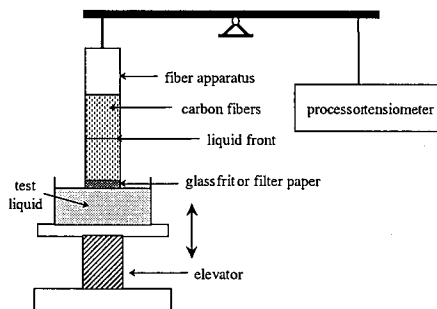


Fig. 2 Schematic diagram of the principles of the wicking method.

2.4 시편제조

에폭시 수지와 경화제인 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 70℃에서 녹인 후 MEK를 20 wt% 첨가하여 희석시키고, 그 후 질산처리 탄화규소를 4 wt% 넣은 후 분산시켰다. 이를 prepreg 제작장비의 수지조로 옮긴 후 탄소섬유 내에 수지가 충분히 유입될 수 있도록 수지조를 통과하는 시간을 조절하여 prepreg를 제작하였다. 이를 절단하여 상온에서 48 시간 이상 방치한 후 휘발성 희석제인 MEK를 증발시켰으며, 수지가 부분경화(B-stage)된 상태인 프리프레그 상태에서 절단하여 일방향이 되게 적층하고 열압착기(hot press)를 이용하여 압력은 7.35 MPa, 온도는 180℃로 하여 2 시간 30분동안 경화물을 제조하였고, 탈형하여 성형된 경화물을 diamond saw로 잘라 기계적 계면 강도를 측정하기 위한 시편을 준비하였다.

2.5 기계적 계면 특성

복합재료의 계면 특성을 알아 보기위해 복합재료 내부의 계면력 측정방법으로 알려져 있는 short-beam shear test에 의한 층간 전단강도(interlaminar shear strength; ILSS)를 측정하였다. ILSS 측정은 ASTM A2344에 준하여 만능시험기(universal testing machine, Lloyd LR5K)를 사용하였으며, span-to-depth의 비는 4:1로 하였고 cross-head speed는 2 mm

mm·min⁻¹로 실시하였다.

한편, 평면 파괴인성을 의미하는 K_{IC}(K_{IC} in mode I fracture)는 파괴방지에 있어 중요한 재료특성이기 때문에 본 연구에서 탄소섬유의 양극산화에 의한 최종적 탄화규소 첨가 탄소섬유강화 복합재료의 파괴인성의 변화를 3점굽힘 시험을 이용한 single edge notched(SEN) bending 실험으로 ASTM E399에 준하여 span-to-depth의 비는 4:1로 하고, cross-head speed는 1 mm·min⁻¹로 만능시험기(Lloyd LR5K)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면특성

3.1.1 산 및 염기도

본 연구에서는 Boehm[14]의 선택 중화법을 통해 산성 또는 염기성 용액의 선택적인 중화성질을 이용하여 표면 화학물질을 정량하였다. 즉 표면산도 측정시 강도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 선택중화 성질을 이용하여 산소화합물의 정량분석이 가능하다. Sodium bicarbonate(NaHCO₃)는 강산성 carboxylic기를 중화하며, sodium carbonate(Na₂CO₃)는 carboxylic기와 약산성 carboxylic기인 lactonic기를, sodium hydroxide(NaOH)는 carboxylic기, lactonic기 그리고 phenolic기를 중화시키므로 서로 상대적인 값을 제하면 각각의 산도를 구할 수 있다. 표면 염기도는 HCl 용액에 의해 중화된 값을 이용하여 양극산화된 탄소섬유 표면관능기의 산·염기도를 구할 수 있다.

Table 1 Acid-base values of anodized carbon fibers

| Current density [mA] | Acid values [meq.g ⁻¹] | Base values [meq.g ⁻¹] |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| as-received | 15.1±0.1 | 20.2±0.2 |
| 2 | 35.1±0.3 | 20.1±0.2 |
| 4 | 64.2±0.2 | 20.1±0.1 |
| 8 | 34.3±0.2 | 20.1±0.1 |
| 16 | 36.5±0.1 | 20.1±0.2 |

Table 1은 표면처리에 따른 탄소섬유표면의 산염기도의 변화를 나타낸 것이다. Table 1에서 보는 바와 같이 양극산화 처리된 탄소섬유의 경우 산화처리하지 않은 섬유보다 산도가 높게 나타났으며, 전류밀도가 4 A·m⁻²일때 가장 높게 나타났으며 8 A·m⁻²의 전류밀도 이상에서는 다시 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 그러나 염기도는 인가 전류밀도와 상관없이 거의 변화가 없었다. 따라서 양극산화된 섬유의 경우 섬유 표면의 관능기는 산도의 증가를 동반하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 산성 전해질에서 행한 전기 화학적 표면처리된 탄소섬유의 표면에는 염기성 보다

산성 관능기가 지배적으로 형성되기 때문인 것으로 사료된다[14].

3.1.2 섬유표면의 형태학적 관찰

Fig. 3은 양극산화 전후의 탄소섬유의 표면 형태를 나타낸 것이다. 처리하지 않은 탄소섬유는 제조과정에서 생긴 가는 흠이 축방향으로 나타나 있는 것을 볼 수 있으며, 표면처리된 섬유표면에서는 이와 같은 가는 흠이 부식되어 표면이 매끈하게 되는 과정을 확인할 수 있었다. 이와 같은 가는 흠은 양극산화 표면처리시 전류밀도에 따라 선택적으로 부식되는 위치로 작용하는 것으로 사료된다[15]. 이러한 가는 흠에서 산화처리시 낮은 전류밀도와 짧은 처리 시간에서도 염기성 탄소섬유와 산성 전해질 용액사이에 강한 분해 작용이 일어나는 것을 확인하였으며, 높은 전류밀도 하에서 처리할 때 다시 확대된 흠이 형성되어 섬유와 매트릭스사이에 물리적 평형거리를 벗어나 결과적으로 복합재료의 기계적 특성이 저하시키는 것으로 사료된다[7].

Table 2 Chemical compositions of the anodized carbon fiber surfaces from XPS analysis

| Current density [A·m ⁻²] | C _{1s} | N _{1s} | O _{1s} | O _{1s} /C _{1s} |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| | AT[%] | AT[%] | AT[%] | |
| 0 | 74.3 | 1.4 | 24.3 | 0.327 |
| 2 | 73.5 | 1.4 | 25.1 | 0.342 |
| 4 | 68.8 | 0.7 | 30.6 | 0.445 |
| 8 | 72.1 | 1.4 | 26.5 | 0.368 |
| 16 | 69.7 | 1.5 | 28.9 | 0.414 |

3.1.3 탄소섬유 의 표면 관능기 분석

3.1.3.1 FT-IR을 이용한 표면 관능기 분석

본 연구에서도 산화 처리한 탄소섬유의 관능기의 종류를 알아보기 위하여 FT-IR spectrum을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 볼 수 있듯이 3450, 1635, 1200-1050 cm⁻¹에서 각각 hydroxyl group (O-H), carboxyl/ester groups (C=O), hydroxyl/ether groups (C-O)의 특성 peak가 나타났다. 그리고 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 산화 처리된 탄소섬유가 전체적으로 peak intensity가 증가하였으며, 전류밀도가 2-8 A·m⁻²에서 처리했을 때 이들

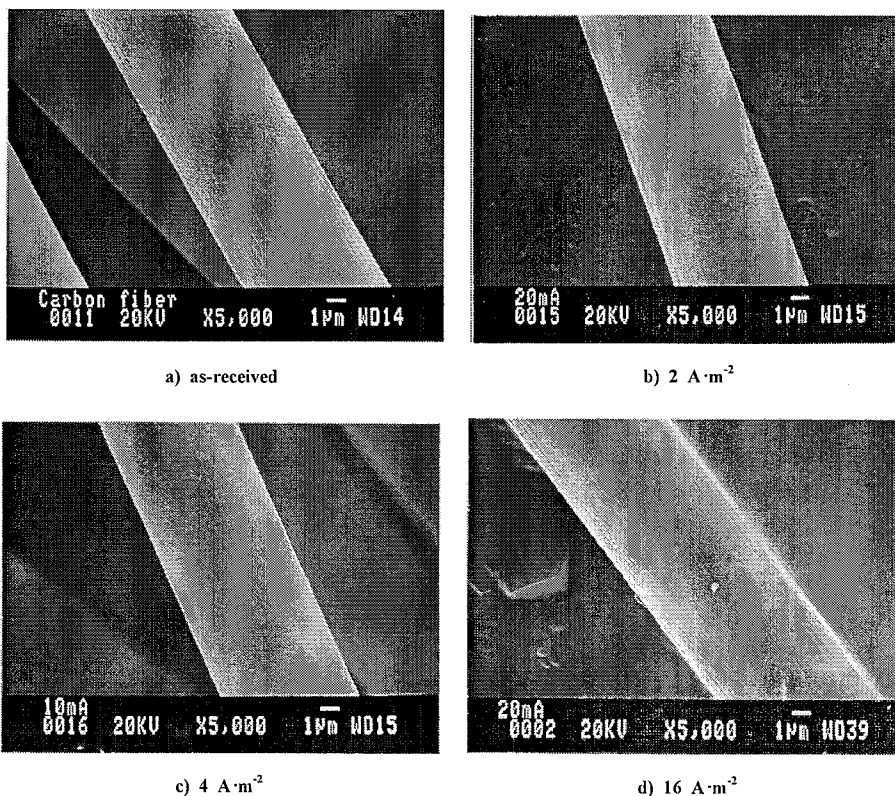


Fig. 3 Photographs of SEM of carbon fibers made with and without anodic surface treatments.

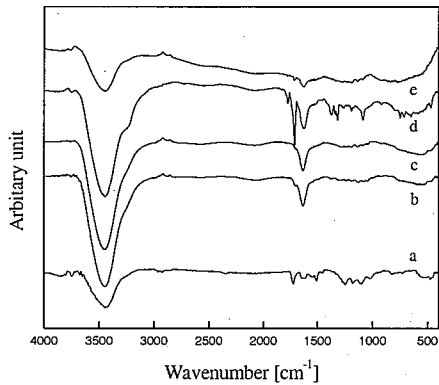


Fig. 4 FT-IR spectra of the anodized carbon fibers studied. (a: as-received, b: 2, c: 4, and d: 8, e: 16 A.m⁻²)

Table 3 London dispersive (γ_L^L) and specific (γ_L^{SP}) components of surface free energy (γ_L) in wetting liquids (Subscript: L), measured at 20°C

| Wetting liquids | $\gamma_L^L/\text{mJ.m}^{-2}$ | $\gamma_L^{SP}/\text{mJ.m}^{-2}$ | $\gamma_L/\text{mJ.m}^{-2}$ |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Water | 21.8 | 51.0 | 72.8 |
| diiodomethane | 50.42 | 0.38 | 50.8 |
| Ethylene glycol | 31.0 | 16.7 | 47.7 |

특성 peak가 크게 증가한 반면, 높은 전류밀도 16 A.m⁻²에서는 carbo- xyl group을 포함하는 관능기의 peak가 다시 감소하였다. 이것은 산성 전해용액과 반응하여 carboxyl group의 irreversible ionization mechanism에 의한 것이라 생각할 수 있으며, 낮은 전류밀도의 처리에서도 염기성 탄소섬유와 산성 전해용액 사이에 강한 작용이 존재한다는 것을 의미한다.

3.1.3.2 XPS를 이용한 표면 관능기 분석

탄소섬유 표면의 C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} 특성 peak가 binding energy 284, 532, 400 eV에서 각각 나타났으며, 전류밀도 변화에 따른 탄소섬유 표면의 화학적 조성변화를 Table 2에 정리하였다. 전류밀도가 4 A.m⁻²까지 증가할 때 탄소섬유 표면의 산소함량은 계속해서 증가하였지만, 질소는 큰 변화가 없었다. 이것은 탄소섬유 표면이 산성 전해용액에서 빠르게 산화반응이 일어나기 때문인 것으로 생각되며, 표면에 산성 관능기 즉, hydroxyl, carboxyl group이 형성되고 섬유표면이 산화되는데 결과로 사료된다. 이것은 앞에서 살펴본 Table 1의 산도 값이 최대값을 나타낸 점과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

3.1.4 양극산화된 탄소섬유의 비표면적

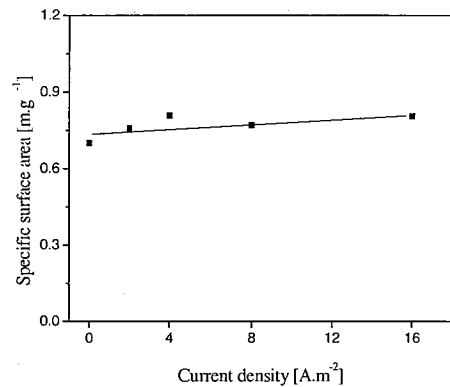


Fig. 5 Changes of specific surface area vs. current density from anodic oxidation of carbon fibers.

Fig. 5는 전류의 증가에 따른 탄소섬유의 비표면적의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 탄소섬유의 비표면적의 변화는 전류밀도에 따라서 크게 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 Donnet[2] 등이 보고한 바와 같이 PAN계 탄소섬유를 전기 화학적으로 표면처리시 표면처리 시간이 짧고 산화조건이 mild하기 때문에 비표면적의 값이 작고 그 변화가 적은 것으로 판단되며, 전기분해 산화의 경우 섬유 표면의 pore size가 너무 작기 때문에 질소 가스가 충분히 흡착되지 않아 비표면적의 변화가 작았던 것으로 사료된다. 따라서 탄소섬유의 양극산화 표면처리는 비표면적 증가 보다는 표면 관능기 형성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다[2,16].

3.1.5 표면자유에너지

Washburn식을 기본으로 하는 wicking 방법은 면(face) 접촉각 측정이 어려운 섬유 및 분체와 같은 물질을 측정하는데 사용되는 방법이며 고체의 충전층 내의 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 섬유와 액체의 접촉각을 측정하는 방법이다[17]. 전류밀도에 따라 양극산화 표면처리한 탄소섬유의 표면자유에너지 관점에서의 고찰을 위하여 wicking 방법으로 Table 3에 나타낸 젖음액을 이용하여 접촉각을 측정한 결과, 극성이 큰 water, ethylene glycol의 접촉각이 감소하였다. 이로부터 탄소섬유의 표면이 산화되면서 산소관능기의 형성되었다는 것과 표면이 친수성으로 변한다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 접촉각 측정으로부터 계산된 탄소섬유 표면자유에너지를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 탄소섬유의 극성요소 (γ_s^{SP})는 전류밀도가 증가할수록 증가하는 경향을 보이다가 전류밀도 4 A.m⁻²에서 최대치를 보였으며 서서히 감소하는 경향을 보였다. 반면, 표면자유에너지의 비극성요소 (γ_s^L)는 거

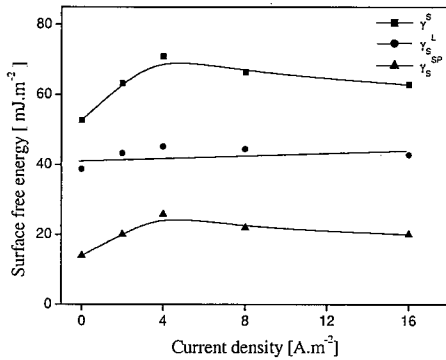


Fig. 6 Variation of the surface free energy and their components of carbon fibers as a function of current density.

의 변화가 없었다. 따라서 탄소섬유의 양극산화는 탄소섬유에 있어서 표면자유에너지 중 γ_s^{sp} 의 증가는 최종 복합재료에 적용될 때 산소관능기를 포함하고 있는 에폭시 매트릭스에 대한 젖음을 향상시킬 수 있으며, 나아가 젖음성의 향상은 이들 사이의 계면결합력을 증대시키는데 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다.

3.2 기계적 계면 특성

3.2.1 양극산화된 탄소섬유의 인장강도변화

전해질의 농도 10 wt% 산화시간 10초동안 전기분해에 의해서 탄소섬유를 산화시킬 때 전류의 증가에 따른 탄소섬유의 인장강도의 변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 나타난 바와 같이 표면처리되지 않은 섬유보다 표면처리된 섬유의 인장강도는 전류가 증가함에 따라 점점 증가하여 4mA²에서 최대값을 보인 후 점차 감소하였다. 이때 탄소섬유의 인장강도가 증가한 것은 표면처리를 함으로써 탄소섬유의 표면에 존재하고 있는 flaw등이 제거되어 표면이 매끈하게(smoothing)됨에 기인하는 것으로 추정되며, 최대 점에서부터 감소 하는 것은 표면에 관능기가 본격적으로 도입되면서 섬유표면에 micro etch-pit가 형성되어 섬유의 인장시 pit가 crack의 source로 작용하기 때문일 것으로 사료된다. 이는 Fig. 3의 전자 현미경사진으로 확인할 수 있다.

3.2.2 층간 전단강도

탄소섬유 강화 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 결합력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이며, 우수한 기계적 특성 및 내구성을 발현하기 위해서는 이들 구성 요소들 사이의 물리적 계면 결합력이 더욱 요구되어진다. 본 연구에서는 탄소섬유의 양극산화에 의한 화학적 표면처리된 탄화규소 첨가된

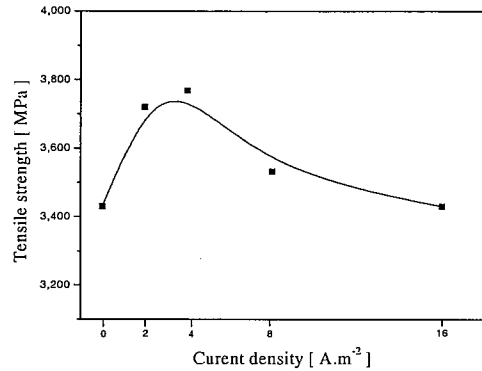


Fig. 7 Change of tensile strength from Anodized Carbon Fiber.

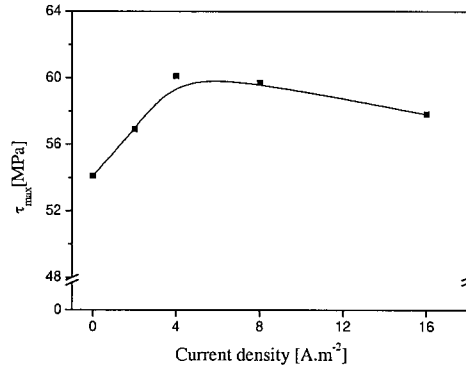


Fig. 8 ILSS of carbon fiber-reinforced composites.

탄소섬유 강화 복합재료의 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위해 일방향 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 최대 전단응력을 발생시켰으며, 다음의 식(1)로부터 ILSS(τ_{max})를 계산하였다[11,18,19].

$$\tau_{max} = \frac{3F}{4bd} \quad (1)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 L 은 span간의 거리를 나타낸다.

표면처리한 탄소섬유와 화학적 표면처리된 탄화규소 분산 에폭시 수지를 매트릭스로 사용하여 제조한 복합재료의 ILSS 값의 전류밀도의 변화에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 전류량의 변화에 따른 복합재료 시편의 ILSS 변화는 표면처리 했을 때 값이 전반적으로 크며 전류밀도가 약 4-8 A.m⁻²일때 최대치를 보였다. 이는 2 A.m⁻²일때는 높은 전류밀도로 양극산화된 탄소

섬유 보다 관능기의 양이 적어서 계면결합시 관능기에 의한 결합력의 기여도가 적기 때문일 것으로 사료되며, 반대로 높은 전류밀도에서는 섬유 표면에 과다한 에칭으로 인한 홈이 형성되어서 최종 복합재료의 ILSS가 감소하는 것으로 사료된다[7].

3.2.3 평면 파괴인성

파괴인성 (fracture toughness)은 복합재료의 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항이며, 매트릭스에서 강화재 섬유로 crack이 전달될 때 저항하는 성질이라 할 수 있다.

본 파괴 현상에 대한 이해는 Griffith[20]에 의해 최초로 제시되었으며, 외부 하중의 이동으로 가해지는 에너지와 재료에서 crack 발생으로 인한 표면에너지 증가 사이에 균형 (balance)으로 설명되어진다. 파괴 이론을 기본으로 하는 임계응력세기인자라고 정의된 parameter K_{IC} 는 crack 끝에서 응력장의 크기를 정의하는 하나의 척도 계수로 사용된다 [21].

본 연구에서 제조한 탄소섬유 강화 복합재료의 임계응력세기인자 (K_{IC})는 응력(P)과 crack 길이의 함수(Y)로 표시된 식(2)를 이용하여 계산하였다[21,22].

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

b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 L 은 span간의 거리를 나타내며 L/d 는 4로 일정하게 하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

K_{IC} 값의 변화는 기계적 계면특성인 ILSS의 변화와 유사함을 알 수 있으며, 또한 복합재료의 파괴인성은 이러한 계면결합력의 정도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 전류밀도 $4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 에서 K_{IC} 값이 $275 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^{1/2}$ 로 최고치를 나타내었으며, $16 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 일때는 $4-8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 보다 인장강도가 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 확인한 결과인 탄소섬유의 기계적 강도가 $2-4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 일때 증가를 하다가 $16 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 일때 강도가 저하 하는데 기인하다고 사료되어진다. 이는 앞에서 논의하였던 산염기도와 표면자유에너지의 결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로써, 탄소섬유의 전기화학적 표면처리는 탄소섬유 강화 복합재료에서 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시키고, 이러한 계면결합력은 계면에서 crack 전파를 억제하는 역할을 하는 것으로 사료된다[5,7,23].

4. 결 론

본 연구에서는 복합재료의 주요 강화재로 사용되고 있는 탄소섬유의 표면처리에 의한 탄소섬유의 표면특성 변화와 기계적특성에 미치는 영향에 대해서 살펴 보았다. 탄소섬유의 표면관능기에 대한 적정을 통하여 산성 전해용액을 사용한 전기화학적 표면처리는 섬유표면에 산성 관능기가 등이 지배적으로 형성되며, 또한 염기성 탄소섬유와 전해용액 사이에 강한 산화반응이 일어나는 것을 확인하였다. Wicking 방법을 이용한 접촉각 측정 결과 탄소섬유의 전기화학적 표면처리는 표면자유에너지를 증가시켰으며 특히 극성 요소 (γ_s^d)에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 이는 강화재로 사용되는 탄소섬유를 전기화학적 표면처리하여 탄소섬유의 표면특성을 개질함으로써 복합재료내의 탄소섬유와 매트릭스간의 계면결합력을 향상시켰으며 결국, 탄소섬유 강화 복합재료의 층간 전단강도 및 파괴인성이 향상된 복합재료를 제조할 수 있었다.

참고문헌

- 1) M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2th ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
- 2) J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2th ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
- 3) E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, Springer-Verlag, New York, 1985.
- 4) P. K. Mallick, *Fiber-reinforced Composites*, 2th ed., Marcel Dekker, New York, 1993.
- 5) S. J. Park and J. B. Donnet, "Anodic Surface Treatment on Carbon Fibers: Determination of Acid-base Interaction Parameter between Two Unidentical Solid Surface in a Composite System," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 206, 1998, pp. 29-32.
- 6) S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications," ed. By J. P. Hsu, Chap 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 7) S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. Choi, "Effect of Fiber-polymer Interactions on Fracture Toughness Behaviors of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Matrix Composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 228, 2000, pp. 287-291.
- 8) S. J. Park and Y. S. Jang, "Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-plated Carbon Fiber-reinforced Phenolic Resin Matrix Composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 237, 2001, pp. 91-97.
- 9) R. Yosomiya, K. Morimoto, A. Nakajima, Y. Ikada, and

- T. Suzuki, *Adhesion and Bonding in Composites*, Marcel Dekker, New York, 1990.
- 10) S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, "Roles of Unsaturated Polyester in the Epoxy Matrix System," *Polymer Journal*, Vol. 31, 1999, pp. 28-31.
- 11) C. U. Pittman, Jr., G. R. He, B. Wu, and S. D. Gardner, "Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces by Nitric Acid Oxidation Followed by Reaction with Tetraethylenepentamine," *Carbon*, Vol. 35, 1997, pp. 317-331.
- 12) Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, and C. U. Pittman Jr., "Surface Characterization of Electrochemically Oxidized Carbon Fibers," *Carbon*, Vol. 37, 1999, pp. 1785-1796.
- 13) J. I. Paredes, A. M. Alonso, and J. M. D. Tascon, "Oxygen Plasma Modification of Submicron Vapor Grown Carbon Fibers as Studied by Scanning Tunneling Microscopy," *Carbon*, Vol. 40, 2002, pp. 1101-1108.
- 14) H. P. Boehm, "Chemical Identification of Surface Groups," *Advances in Catalysis*, Vol. 16, 1966, pp. 179-225.
- 15) R. Y. Qin and J. B. Donnet, "Study of Carbon Fiber Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, Part III. Carbon Fibers After Surface Treatments," *Carbon*, Vol. 32, 1994, pp. 323-328.
- 16) S. J. Park and K. D. Kim, "Influence of Anodic Surface Treatment of Activated Carbon on Adsorption and Ion Exchange Properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 218, 1999, pp. 331-334.
- 17) S. Chwastiak, "A Wicking Method for Measuring Wetting Properties of Carbon Yarns," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 42, 1973, pp. 298-309.
- 18) T. R. King, D. F. Adams, and D. A. Buttry, "Anodic Oxidation of Pitch-precursor Carbon Fibres in Ammonium Sulphate Solutions: the Effect of Fibre Surface Treatment on Composite Mechanical Properties," *Composites*, Vol. 22, 1991, pp. 380-387.
- 19) A. Fukunaga, S. Ueda, and M. Magumo, "Anodic Surface Oxidation Mechanisms of PAN-based and Pitch-based Carbon Fibers," *Journal of Materials Science*, Vol. 34, 1999, pp. 2851-2854.
- 20) A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, Vol. 221, 1920, pp. 163-198.
- 21) D. G. Munz, Shannon, L. J. John, Bubsey, and T. Raymond, "Fracture toughness Calculation from Maximum Load in Four Point Bend Test of Chevron Notch Specimens," *International Journal of Fracture*, Vol. 16, 1980, pp.137-141.
- 22) M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, "Distinct Temperature Dependence of Cholesteric Pitch in Lyotropic Cholesteric Solutions of Polypeptide," *Polymer Journal*, Vol. 31, No. 2, 1999, pp. 199-202.
- 23) J. M. M. de Kok and T. Peijs, "Deformation, Yield and Fracture of Unidirectional Composites in Transverse Loading; 2. Influence of Fibre-matrix Adhesion," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 30, 1999, pp. 917-932.