

니켈 박막 첨가에 따른 탄소섬유 에폭시 복합재료의 층간 계면 특성

이민경[†]

Interlaminar Shear Strength of Carbon Fiber Epoxy Composite with Nickel Film

Min-Kyung Lee[†]

ABSTRACT: This paper reports the effects of nickel film interleaves on the interlaminar shear strength(ILSS) of carbon fiber reinforced epoxy composites(CFRPs). A nickel thin film was deposited onto the prepreg by radio frequency(RF) sputtering at room temperature. The ILSS of the nickel film interleaved hybrid composites was increased compared to that of the composites without interleaves. To understand the mechanism of enhancement of the ILSS, the fracture surface of the tested specimens was examined by scanning electron microscopy(SEM). The metal interleaves were acted as a reinforcement for the matrix rich interface and the shear property of their composites improved by enhancing the resistance to matrix cracking.

초 록: 탄소섬유 에폭시 복합재료에 다양한 두께의 니켈 박막을 첨가한 복합재료를 제작하여 층간 계면 특성을 평가하고자 한다. 상온에서 스퍼터를 이용하여 니켈 박막을 프리프레그 위에 증착하고 이를 중간층으로 하여 복합재료를 제작하였다. 니켈 박막이 첨가된 탄소섬유 에폭시 복합재료는 니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료에 비해 층간 전단 특성이 향상되었음을 확인하였다. 층간 파괴거동 분석을 위해 주사전자현미경으로 파단면을 관찰하였으며 니켈 박막이 복합재료 내에 층간 결합력을 높여 계면 특성을 향상시키며 전단시험 시 전단에너지 흡수하는 역할을 한다는 것을 확인하였다.

Key Words: 탄소섬유 에폭시 복합재료(Carbon fiber reinforced epoxy composites), 니켈 박막(Nickel film), 스퍼터(Sputter), 층간 계면 강도(Interlaminar shear strength)

1. 서 론

탄소섬유 에폭시 복합재료(Carbon fiber reinforced epoxy composites, CFRPs)는 고강도 및 고강성, 내부식성, 내충격성 등으로 인해 항공기구조용, 자동차 부품, 군수용품 등의 산업에 다양하게 사용되고 있다[1,2]. 탄소섬유 에폭시 복합재료를 이러한 용도로 사용할 때에는 일방향 내지는 직조형 탄소섬유 에폭시 프리프레그(Prepreg)를 여러 장 적층하여 성형하여 제조한다.

그러나 탄소섬유 에폭시 프리프레그를 적층하여 복합재료를 제조하게 되면 프리프레그 층간의 약한 계면 결합력에 의한 층간 분리 현상으로 인하여 복합재료의 기계적 물성이 저하된다. 따라서 탄소섬유 에폭시 프리프레그 층간 분리 현상을 개선하기 위하여 중간층(Interleaf) 삽입[3,4], 에폭시 수지 강인화[5], 탄소섬유 표면처리[6], 3D 섬유강화 구조 설계[7] 등을 통해 층간 계면 강도를 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다.

가장 간단하고 일반적인 방법은 중간층 삽입으로, 프리

프리레그 적층 시 탄소나노튜브 버키페이퍼(Carbon nanotube buckypaper)[3], 탄소나노섬유 버키페이퍼(Carbon nanofiber buckypaper)[4] 등을 첨가하는 방법이 연구되고 있다. L. Song 연구팀[3]은 화학기상 성장법을 이용하여 제작된 탄소나노튜브 버키페이퍼를 폴리에테르 에테르 케톤(Polyether ether ketone, PEEK) 박막 사이에 첨가하였으며, 이를 통해 탄성률, 강도, 전기전도도 및 열전도도가 향상됨을 보고하였다. J. K. Kim 연구팀[4]은 진공백 성형으로 제작된 탄소나노섬유 버키페이퍼를 탄소섬유 복합재료에 첨가하였고, 층간 전단 특성과 층간 파괴인성 향상 등의 우수한 기계적 물성을 얻었다. 이와 같은 버키페이퍼층 삽입 기술은 많은 양의 탄소나노튜브 및 탄소섬유를 포함할 수 있어 복합재료의 기계적 물성 향상을 가져올 뿐만 아니라 나노입자의 분산으로 인한 문제점을 해결 할 수 있다.

탄소나노튜브나 탄소섬유 버키페이퍼 외에도 금속 나노선[8]이나 금속 입자[9]를 이용하여 탄소섬유 복합재료의 기계적 물성을 향상시킨 연구도 보고되었다. L. Liu 연구팀[8]은 나일론 베일(Nylon veil)을 은 나노선이 분산된 용매에 침지 후 건조시켜 탄소섬유 복합재료에 삽입하여 층간 파괴인성 향상 뿐 아니라 우수한 전기전도도까지 부여할 수 있음을 보고하였다.

앞에서 언급한 기존의 첨가제 외에도 금속 입자를 이용하는 방법도 보고되었다. J. C. Seferis 연구팀[9]은 에폭시 수지에 철 입자를 첨가하여 핫멜트(Hot-melt)방법으로 프리프레그를 제조한 후 복합재료를 제작하였으며, 이는 섬유와 매트릭스의 기계적 계면 결합력을 높여 층간 전단강도의 향상을 가져온다고 보고하였다. 그러나 금속 입자의 첨가량이 일정량 이상이 되면 금속 입자와 에폭시 수지 혼합물의 점도 증가로 인하여 공정성이 떨어지고, 프리프레그의 두께가 증가하며, 금속 입자 간 응집에 의한 기공의 발생으로 기계적 물성이 저하되는 단점이 있었다.

따라서, 본 연구에서는 이러한 금속 입자 첨가의 단점을 개선하고자, 금속 박막을 이용한 소량의 첨가가 프리프레그 적층형 복합재료의 층간 접착력에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 다양한 두께의 니켈 박막이 증착된 프리프레그를 중간층으로 삽입하여 복합재료를 제작하고 그 기계적 특성을 파악하기 위하여 층간 전단강도(Interlaminar shear strength, ILSS) 평가를 실시하였으며 미세조직관찰을 통하여 기계적 계면특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 장비

본 연구에서는 일반탄성 일방향 프리프레그(CU150NS, Hankuk Carbon)가 시편제작에 사용되었으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다. 니켈 박막은 스퍼터(UHV magnetron sputtering) 시스템을 이용하여 증착하였으며 오토클레이브

Table 1. Composition of CU150NS unidirectional prepreg(General Modulus)

Properties of carbon fiber	Resin content (%)	Total wt. (g/m ²)	Thickness (mm)
T700, 24K	33±2	227	0.148

(Autoclave) (US 200*500 Model, Taricco Co.)로 성형하여 복합재료 시편을 제작을 하였다. 시편의 기계적 물성은 만능재료시험기(5882, Instron)를 사용하여 측정하였으며 복합재료의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscopy) (XL-30, Philips)을 이용하여 금속 박막 두께에 따른 파단거동을 확인하였다.

2.2 복합재료 제조

먼저 Fig. 1과 같이 스퍼터 챔버에 프리프레그 시트를 부착하고 4×10^{-6} Torr의 높은 진공도에서 순도 99.9%의 니켈 스퍼터 타겟을 이용하여 금속 박막을 제작하였다.

총 68층의 프리프레그를 적층하여 복합재료 시편을 제작하는데, 먼저 33층의 프리프레그를 적층하고, 적층된 프리프레그 위에 니켈 박막이 증착된 프리프레그와 나머지

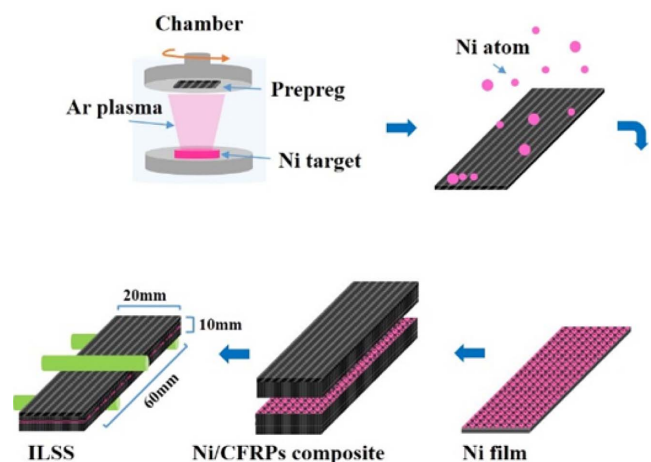


Fig. 1. Schematic representations of specimen fabrication method

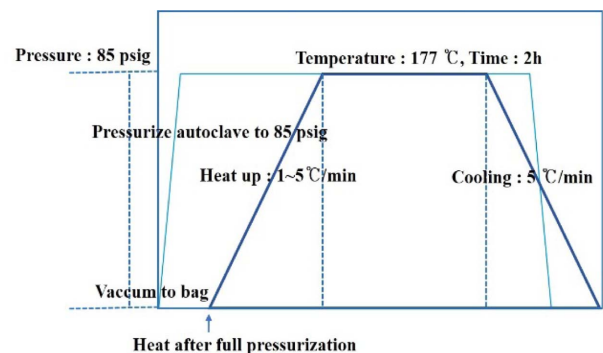


Fig. 2. Cure cycle

34층의 프리프레그를 적층하였다. 니켈 박막이 첨가된 탄소섬유 에폭시 프리프레그는 오토클레이브에서 Fig. 2의 조건으로 177°C에서 2시간 동안 진공백 성형하였다. 제작된 복합재료는 ASTM 2344 규격에 따라 20 × 60 × 10 mm로 가공하였다.

2.3 복합재료 특성 평가

니켈 박막이 첨가된 탄소섬유 에폭시 복합재료의 층간 전단강도를 만능재료시험기를 이용하여 ASTM 규격에 따라 시험을 실시하였으며, 지지대 간 거리와 시편 두께와의 비(Span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 1 mm/min의 속도로 진행하였다. 두께별로 각 시편을 최소 10번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 각각의 강도 시험결과로 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1 니켈 박막/탄소섬유 에폭시 복합재료의 계면특성

니켈 박막이 첨가된 탄소섬유 에폭시 복합재료의 계면 특성 평가를 위하여 Short beam shear(SBS) 시험을 실시하

Table 2. Maximum load values of CFRPs with and without Ni interleaves

Specimen #	Ave. max. load (N)
None	7,845
20 nm	12,643
50 nm	12,968
100 nm	12,249
200 nm	12,593
500 nm	14,743
750 nm	13,898
1 μm	11,627

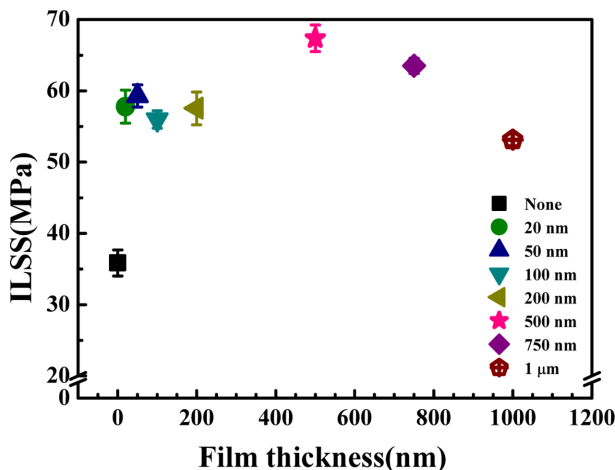


Fig. 3. Interlaminar shear strength of the composites with and without Ni interleaves

였으며 시험 후 최대하중의 평균 값을 Table 2에 나타내었다.

니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료는 7,845 N의 작용하중이 가해졌을 때 파단되었고, 니켈 박막이 첨가된 탄소섬유 에폭시 복합재료의 경우 500 nm를 첨가한 복합재료일 때 하중 값이 14,743 N으로 가장 높은 하중 값을 나타내었다.

위의 결과로부터, 니켈 박막 두께에 따른 탄소섬유 에폭시 복합재료의 층간 계면 강도 거동을 확인할 수 있으며, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 층간 계면 강도 값은 식 (1)로부터 구하였다.

$$ILSS = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (1)$$

여기에서, P_m 은 최대작용하중, b 는 시편의 폭, 그리고 h 는 시편의 두께를 나타낸다. 시편의 폭(b)과 두께(h)는 시편의 중간과 양단의 끝부분을 최소 세 번 측정하고 평균값을 취하여 층간 전단강도를 구하여 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 니켈 박막 500 nm를 첨가한 경우까지 기계적 강도가 증가하다가 1 μm를 첨가한 경우에는 20~200 nm를 첨가한 조건보다 미약하게 감소하였다.

먼저 20~200 nm의 니켈 박막이 첨가된 조건(평균 층간 계면 강도 값 : 57.64 MPa)일 때, 니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료와 비교하여 약 60%의 향상을 나타내었다. 또한 그 박막 두께에 따른 층간 계면 강도는 미약한 증감을 보여 변화의 폭이 적음을 확인하였다. 500 nm의 니켈 박막이 첨가된 경우, 67.38 MPa으로 가장 높은 층간 계면 강도 값을 확인할 수 있었으며 니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료와 비교하여 약 63%가 향상됨을 확인하였다. 이는 프리프레그에 증착된 니켈 박막 층으로 하중 응력이 분산되어 층간 전단강도를 향상시켰을 뿐만 아니라 프리프레그 적층 구조 내 금속의 특성이 최대로 발휘되면서 크랙 진행을 방해하는 역할을 하게 되어 기계적 특성이 증가되는 것으로 관찰된다. 하지만 니켈 박막 750 nm를 첨가한 조건에서 점차 감소되어 1 μm를 첨가한 탄소섬유 에폭시 복합재료의 경우, 오히려 20~200 nm의 경우보다 감소하였다. 이는 과도한 니켈 층 첨가로 인한 금속 자체 간 높은 결합력으로 금속-프리프레그 간 계면이 박리되는 현상으로 인해 물성이 저하될 수 있을 것으로 유추되며 미세구조 분석을 통하여 파단 표면 특성을 확인하였다.

3.2 니켈 박막 두께에 따른 탄소섬유 에폭시 복합재료의 파단 표면 특성

탄소섬유 에폭시 복합재료의 파단면은 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 증착된 박막두께에 따른 파단 특성을 분석하였다. Fig. 4(a)는 니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료로 부드럽고 매끄러운 파단면을 나타내며, 층간의 결합력이 니켈을 첨가한 탄소섬유 에폭시 복합재료에 비

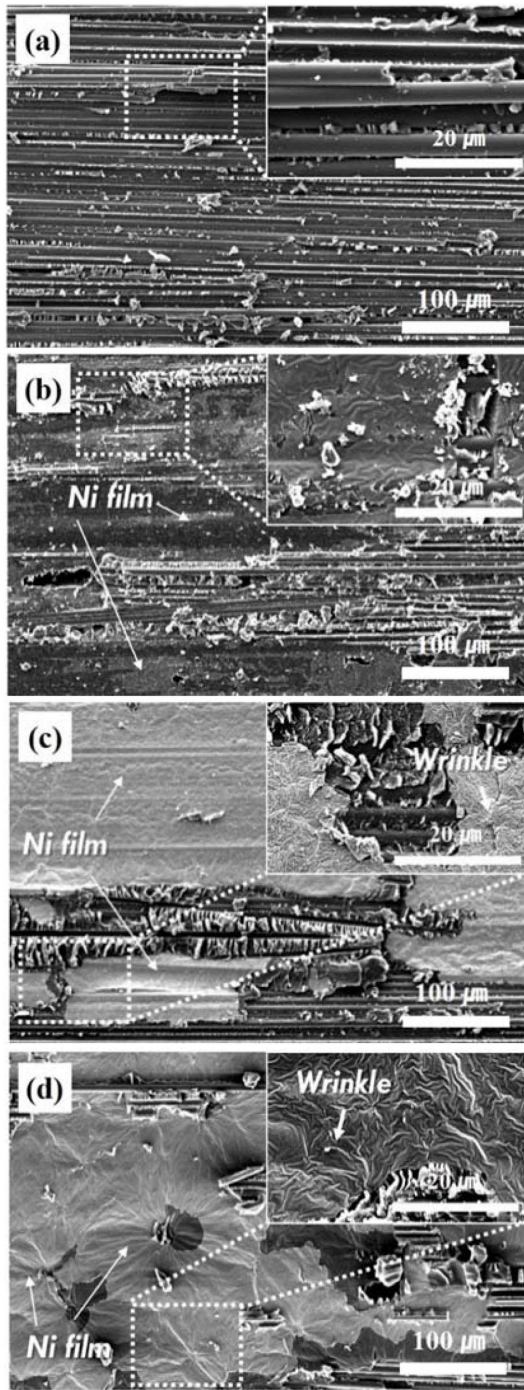


Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surface with and without interleaves (a) None (b) Ni 50 nm (c) Ni 500 nm (d) Ni 1 μ m

해 약하므로 섬유와의 파단이 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 층간의 높은 결합력은 매트릭스와 섬유 간 작용 하중 전달이 용이하여 외부 충격으로 인한 섬유의 파단이 적으나 낮은 층간의 결합은 외부 충격의 확산경로로 작용되는 약한 계면으로 인해 취성 특성이 강한 섬유의 노출이 쉬워 섬유 파단이 발생하게 된다[10].

반면, 니켈 박막 50 nm를 증착하여 제작한 탄소섬유 에폭시 복합재료 Fig. 4(b)는 파단시험으로 인해 박막이 찢어진 부분이 곳곳에 존재하며 섬유와 매트릭스의 계면분리가 비교적 적은 것을 확인하였다. Fig. 4(c)는 니켈 박막 500 nm를 증착한 시편의 파단면으로 기존 재료에 비해 표면이 거친 것을 관찰할 수 있다. 뿐만 아니라 성형 중 받는 열과 압력은 이종 재료 간의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력을 발생시켜 금속 박막의 변형을 가져오게 되며[11] 이 과정에서 금속 표면에 주름(Wrinkle) 패턴이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4(d)는 니켈 박막 1 μ m를 증착한 시편의 파단면으로 Fig. 4(c)와 마찬가지로 열화에 의한 주름 패턴을 관찰할 수 있으며 박막 두께가 두꺼워질수록 이러한 구조의 형성이 야기되어 기계적 불균형에 의한 복합재료 내 결함이 발생될 것으로 판단된다.

니켈 박막의 변형은 결과적으로 박리 좌굴 현상(Delamination buckling)을 발생시키므로 층간의 계면 결합을 약화시켜 기계적 특성이 감소될 것으로 판단된다[11,12].

4. 결 론

다양한 두께의 니켈 박막을 첨가하여 박막 두께에 따른 니켈 박막/탄소섬유 에폭시 복합재료의 기계적 특성 평가를 위하여 층간 전단강도 시험을 실시하였고 미세구조 관찰을 통하여 니켈 박막과 프리프레그 사이의 기계적 계면 특성을 확인하였다. 니켈 박막 두께가 500 nm일 때, 가장 높은 층간 전단강도 값을 나타내었으며 니켈 박막 미첨가 탄소섬유 에폭시 복합재료와 비교하여 약 63%의 향상을 보였다. 적절한 두께의 금속층 삽입은 탄소섬유 에폭시 복합재료의 층간 전단 특성을 향상시킴을 확인하였으며, 이는 금속의 연성으로 니켈 박막-프리프레그 간 계면 접합 에너지가 변형 에너지보다 커져 복합재료 내에 크랙 진행을 방해하게 되어 층간 전단강도 값의 향상을 가져온다고 판단된다. 결론적으로, 금속 박막 삽입 시에는 금속 입자 첨가시 발생하는 분산 문제 및 두께 조절의 어려움 없이 나노 두께의 박막 첨가를 통해 복합재료의 층간 전단강도의 향상이 가능하므로 금속 박막/탄소섬유 에폭시 복합재료의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

REFERENCES

- (International Journal) Udupa, G., Shrikantha rao, S., and Gangadharan, K.V., "Future Applications of Carbon Nanotube Reinforced Functionally Graded Composite Materials," *International Conference On Advances In Engineering*, 2012, pp. 399-404.
- (Korean Journal) Hong, M.S., Bae, K.M., Choi, W.K., Lee, H.S., Park, S.J., An, K.H., and Kim, B.J., "Technique Status of Carbon Fibers-reinforced Composites for Aircrafts," *Appl. Chem. Eng.*,

- Vol. 23, No. 3, 2012, pp. 313-319.
3. (International Journal) Song, L., Zhang, H., Zhang, Z., and Xie, S., "Processing and Performance Improvements of SWNT Paper Reinforced PEEK Nanocomposites," *Composites: Part A*, Vol. 38, No. 388-392, 2007.
 4. (International Journal) Khan, S.U. and Kim, J.K., "Improved Interlaminar Shear Properties of Multiscale Carbon Fiber Composites with Bucky Paper Interleaves Made from Carbon Nanofibers," *Carbon*, Vol. 50, No. 14, 2012, pp. 5265-5277.
 5. (International Journal) Zhou, Y., Jeelani, S., and Lacy, T., "Experimental Study on the Mechanical Behavior of Carbon/epoxy Composites with a Carbon Nanofiber-Modified Matrix," *Journal of Composite Materials*, Vol. 48, No. 29, 2014, pp. 3659-3672.
 6. (International Journal) Hong, M.S., Bae, K.M., Choi, W.K., Lee, H.S., Park, S.J., An, K.H., and Kim, B.J., "A Study on Mechanical Interfacial Properties of Copper-plated Carbon Fibers/Epoxy composites," *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 23, No. 3, 2012, pp. 313-319.
 7. (International Journal) Dransfield, K., Baillie, C., and Mai, Y.W., "Improving the Delamination Resistance of CFRP by Stitching," *Composites Science and Technology*, Vol. 50, No. 3, 305-317, 1994.
 8. (International Journal) Guo, M., Yi, X., Liu, G., and Liu, L., "Simultaneously Increasing the Electrical Conductivity and Fracture Toughness of Carbon-fiber Composites by Using Silver Nanowires-loaded Interleaves," *Composites Science and Technology*, Vol. 97, No. 27-33, 2014.
 9. (International Journal) Gilbert, Eric N., Hayes, Brian, S., and Seferis, James C., "Variable Density Composite Systems Constructed by Metal Particle Modified Prepregs," *Journal of Composite Materials*, Vol. 36, No. 17, 2002, pp. 2045-2060.
 10. (International Journal) Bortz, D.R., Merino, C., and Martin-Gullon, I., "Mechanical Characterization of Hierarchical Carbon Fiber/nanofiber Composite Laminates," *Composite:Part A*, 2011, pp. 1584-1591.
 11. (International Journal) Ostapiuk, M., Surowska, B., and Bienias, J., "Interface Analysis of Fiber Metal Laminates," *Composite Interfaces*, 2014, pp. 309-318.
 12. (Thesis) Yuri Ebata, "Bending, Wrinkling, and Folding of Thin Polymer Film/Elastomer Interfaces," *Dissertations. Paper*, 2013.