

탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소/탄소 복합재료의 충격 성질 변화

이준석 · 강태진*

영남대학교 공과대학 섬유학부, *서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과
(1997. 5. 15. 접수)

Effect of Surface Treatment of Carbon Fiber on the Impact Property of Carbon/Carbon Composites

Joon-Seok Lee and Tae Jin Kang*

School of Textiles, College of Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, Korea
*Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea
(Received May 15, 1997)

Abstract : The effects of surface treatment of high strength carbon fibers on the impact properties of 2D and 3D carbon fiber reinforced composites and carbon/carbon composites are studied. It is found that air oxidation of carbon fibers deteriorates the impact property of the composites because of declined fiber/matrix interfacial strength due to creation of micro-pore on the carbon fiber surface. The impact property of heat treated (HT700 and HT950) carbon composites is superior to that of any other treated composites because of increased effective surface area of carbon fibers. The 3D structure is suitable for carbon/carbon composite in toughening aspect.

1. 서 론

탄소섬유는 인장 강도 및 탄성률 등의 기계적 성질 면에서 우수하여 널리 사용되고 있으나 수지와의 계면결합력이 다른 유리섬유나 케블라섬유보다 약하여 이를 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어져 왔다. 일반적으로 탄소섬유의 계면 결합력을 향상시키기 위한 표면처리는 황산, 질산 등의 강산 속에서 하는 습식법과 공기와 같은 산화성 기체 혹은 불활성 기체 분위기에서 고온으로 처리하는 건식법이 있다. 어느 방법이든지 처리 후에는 섬유의 표면 구조가 벌크 구조와는 다른 물리 화학적으로 변한 상태의 구조로 되며 표면 처리시 생성되거나 제거된 산소함유 관능기들이 수지와의 화학결합의 정도를 변형시킴으로써 계면결합력이 변화된다. 또한 탄소섬유의 표면적이 변화되어 수지와의 물리적 결합의 정도를 변화시키는 것으로 알려져 있으나 탄소섬유의 표면처리 결과가 복합재료의 계면결합에 기여할 수 있는 유효 표면적에 관한 논문은 없으며, 단지 탄소섬유의 표면 분석에 대한 고찰만 여러 가지로 나와 있는 상태이다[1-4].

한편 탄소/탄소 복합재료는 내약품성, 열전도도, 내열충격성 등에서 우수한 특성을 가지고 있으며 고온

에서도 강도가 저하되지 않아 항공기용 brake disc, rocket nozzle, leading edge 등과 같은 고온 구조물에 응용되므로 많은 연구가 진행되어 왔다. 선진국에서 탄소/탄소 복합재료의 계면에 관한 많은 연구가 진행되었지만 연구에 대한 발표가 많이 이루어지지 않고 있다[5-8]. 탄소/탄소 복합재료의 계면 문제는 일반 섬유강화 복합재료와는 다른 특성을 갖고 있다. 탄소/탄소 복합재료의 green body에서 화학적인 계면결합이 우수한 경우 탄화공정시 탄소섬유와 기지재간의 열팽창 계수가 서로 다르기 때문에 탄소 섬유에 손상을 입힐 수 있고 기지재의 균열을 가져오며 공극률을 높일 수 있기 때문에 탄소/탄소 복합재료의 경우에는 계면결합력을 향상시키기 위해서는 물리적인 결합이 주가 되어야 한다는 보고[10]도 나와 있으나 아직까지 그 연구보고에 대한 이견도 많이 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소섬유를 공기중에서 산화처리하거나 불활성 분위기에서 고온으로 열처리를 하여 섬유 표면의 물리화학적 구조를 변화시킨 다음, 이를 가지고 2차원 및 3차원 탄소섬유강화 복합재료와 탄소/탄소 복합재료를 제조하여 충격 특성을 고찰하여 탄소섬유의 표면처리에 따른 복합재료의 충격 성능이 어떠한 양상으로 변화하는지 분석 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 실험에서는 2차원 직물 및 3차원 브레이드를 이용한 탄소/탄소 복합재료를 제조하기 위하여 아크릴계 고강도급인 Toray사의 T300® 6K 8매 주자직(380 g/m²) 및 12 K tow를 각각 사용하였으며 기지재로는 resol type의 페놀 수지를 사용하였다. 탄소섬유 및 수지의 여러 가지 물리적 성질은 Table 1과 Table 2에 열거한 바와 같다.

2.2. 섬유 표면처리

섬유의 표면처리는 산화성 또는 불활성 기체분위기에서 온도 및 시간을 달리하여 건식법으로 처리하였다. T300 섬유를 우선 불활성 분위기하에서 300 °C, 4시간 동안 처리하여 호제를 제거하였다(시료코드 D). 이를 다시 공기분위기하에서 500 °C, 1시간 동안 열처리를 하여 표면산화가 일어나면서 표면적을 넓히고 표면에 반응성기가 도입되도록 하였다(시료코드 OX500). 또한 D와 OX500 시료들을 불활성 분위기하에서 700 °C(시료코드 HT700 및 OX500-HT700) 및 950 °C(시료코드 HT950 및 OX500-HT950)에서 8시간 동안 열처리를 하였다. 표면처리 과정에서의 중량 감소율은 섬유자체의 물성저하를 방지하기 위하여 5% 이내로 조절하였다. 그 처리방법 및 처리한 탄소섬유의 시료코드는 Figure 1과 같다.

Table 1. Physical properties of Torayca T300® carbon fiber

Fiber physical property	PAN-based carbon fiber T300®
Filament count	12,000
Tensile strength (GPa)	3.53
Tensile modulus (GPa)	230
Tensile strain at failure (%)	1.5
Linear density (tex)	800
Bulk density (g/cm ²)	1.76

Table 2. Specification of phenolic resin

Resin physical property	Resol type phenolic resin
Phase	Light-browned liquid phase
Weight average molecular weight (Mw)	440.19
Intrinsic viscosity (η)	0.44×10^{-3}
Carbon content (%)	41~45
Solid content (%)	68~72

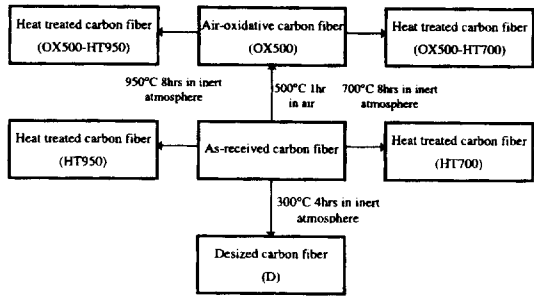


Figure 1. Surface treatment of high strength carbon fibers.

2.3. 3차원 브레이드 프리폼 제작

3차원 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료를 제작하기 위하여 자체제작한 브레이딩기계로 3차원 브레이드 프리폼을 제작하였다. 이때 프리폼의 크기는 3×11(tow×tow)로 하였으며 브레이딩 패턴은 1×1으로 하여 제작하였다. 이때 브레이드의 섬유 겹보기 배향각은 30도로 균일하게 맞추어 배향각의 차이에 의한 물성변화가 없도록 하였다.

2.4. 탄소/탄소 복합재료 제조

탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 충격성질의 변화를 예측하기 위하여 2차원 및 3차원 탄소 섬유강화 복합재료를 Figure 2와 같은 경화조건으로 성형하였으며 이때 시편의 갯수는 각 10개를 제작하여 5개는 불활성 분위기에서 18 °C/h의 승온속도로 1000 °C까지 올린 후 dwell time은 1시간으로 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다. 원래 탄소/탄소 복합재료는 4~5차례의 탄화

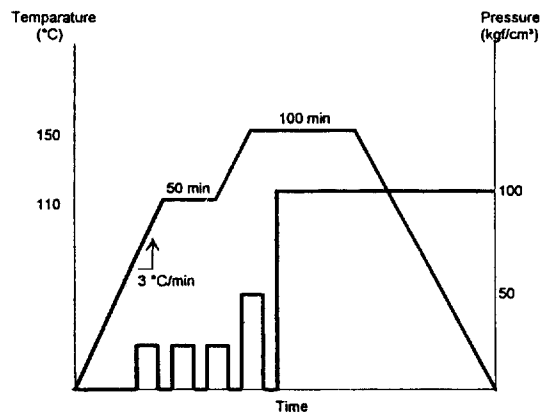


Figure 2. Cure cycle of carbon fiber reinforced composites.

공정 및 흑연화공정을 반복적으로 거쳐야 원하는 물성을 얻을 수 있지만 탄소 표면처리에 따른 탄소/탄소 복합재료의 물성변화에 대한 다른 요소를 배제하여 표면처리 효과에 대한 것만을 관찰하기 위하여 1차 탄화에서 공정을 마쳤다.

2.5. 충격성질 측정

탄소섬유의 표면처리에 따른 2차원 직물로 된 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 충격성질 변화를 예측하기 위하여 Rheometric사에서 만든 RIT-4 고속 충격 시험기를 이용하여 servo-controlled hydraulic ram 방법으로 측정하였다. 충격시험에 사용된 2차원 복합재료 시편의 크기는 가로×세로×두께가 10 cm×10 cm×0.82 cm였고 충격자의 지름은 1.59 cm로 하였다. 또한 충격속도는 표면처리에 따른 관통의 정도를 알아보기 위하여 적정화시켰는데 2차원 탄소섬유강화 복합재료의 경우 2.0 m/sec로 하였고 2차원 탄소/탄소 복합재료의 경우 1차 탄화공정만을 거친 것이 물성이 나쁘고 재료의 취성이 너무 높기 때문에 예비실험을 거쳐 충격속도를 0.3 m/sec로 하여 실험하였다. 3차원 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 경우 시편의 크기를 2차원 시편과 같이 제조하기 힘들므로 15.4 mm×3.2 mm×60 mm로 하여 charpy test 방법으로 하였다. 이 때 3차원 시편의 충격성질은 Radmana사에서 제작한 ITR-2000 충격시험기를 이용하여 측정하였는데 이 때 충격자의 지름이 0.64 cm인 것을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면처리한 탄소섬유의 표면분석

공기산화시키거나 열처리하여 변화된 탄소섬유의 표면 구조, 표면 기공도, 표면적, ESCA, 표면 젖음성 등에 대한 물리, 화학적 결과에 대한 분석 데이터는 이미 발표되었으며[9] 그 결과에 대한 요약을 Table 3과 Figure 3에 나타내었다. Table 3에 보는 바와 같

이 탄소섬유의 공기산화시 산소의 반응에 의하여 섬유의 표면적과 관능기가 증가되었고 열처리에 의해서는 표면적이 증가되었으며 섬유표면에 있는 불안정한 구조의 휘발에 의하여 관능기가 감소되었다. 이는 이미 앞선 다른 연구와 일치하는 현상이다[2]. 하지만 공기산화에 의한 표면처리에는 표면적 증가의 많은 부분이 micro-pit에 의해서 이루어졌고 불활성 분위기의 고온 열처리에 의해서는 미세기공의 닫힘 또는 합쳐짐과 striation의 깊이가 깊어짐에 의하여 표면적이 증가되었음을 Table 3으로부터 알 수 있고 탄소섬유의 표면처리된 표면모습의 변화를 Figure 3의 AFM 결과로 확인할 수 있었다. 산화처리후 고온에서의 열처리에 의한 탄소섬유(OX500-HT700, OX500-HT950)는 공기산화에 의해 생성된 미세기공이 불활성 분위기의 고온 열처리에서도 제거되지 않았으며 단지 표면의 관능기만이 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 탄소섬유강화 복합재료의 충격성질

Figure 4는 탄소섬유의 표면처리에 따른 2차원 및 3차원 탄소섬유강화 복합재료 충격강도의 변화를 나타낸 그래프이다. 여기에서 보듯이 3차원 복합재료의 충격강도는 2차원 복합재료의 충격강도에 비하여 우수하고 표면처리를 달리한 시편에 대하여 2차원 복합재료의 충격강도보다 상대적으로 물성의 변동이 적음을 알 수 있다. 이는 3차원 프리폼이 구조상 일체형으로 있어 안정한 구조를 이룸으로써 섬유의 표면처리에 따르는 물성의 변화가 적다고 여겨진다. 또한 충격성질이 2차원 구조보다 우수한 것은 3차원 강화재의 역할로써 강화재의 구조가 3차원으로 배열됨에 따라 3차원 재료가 충격을 받아 균열이 전진할 때 균열의 선단이 강화재인 탄소섬유에 걸리게되어 균열이 정지하거나 균열을 여러 방향으로 분산시킴으로써 충격에 의한 파단 힘을 구조 전체로 잘 분산시키기 때문이다. 반면에 2차원 섬유강화 복합재료의 경우에는 충격을 받아 파단이 일어날 때 층간에는 보강재가 없어 균

Table 3. Surface characteristics of surface treated carbon fiber

Surface treatment	Weight loss (%)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (×10 ⁻³ cc/g)	Median pore diameter (Å)	Surface force (mg)	O _{1s} /C _{1s}
D	1.00	1.1	1.93	54.5	0.12	0.18
OX500	1.85	19.2	4.20	31.0	0.17	0.24
HT700	2.60	1.3	4.09	93.2	0.13	0.09
OX500-HT700	3.45	20.1	5.43	38.3	0.14	0.11
HT950	3.17	3.1	1.15	365.6	0.23	0.05
OX500-HT950	4.29	28.8	7.01	32.8	0.24	0.07

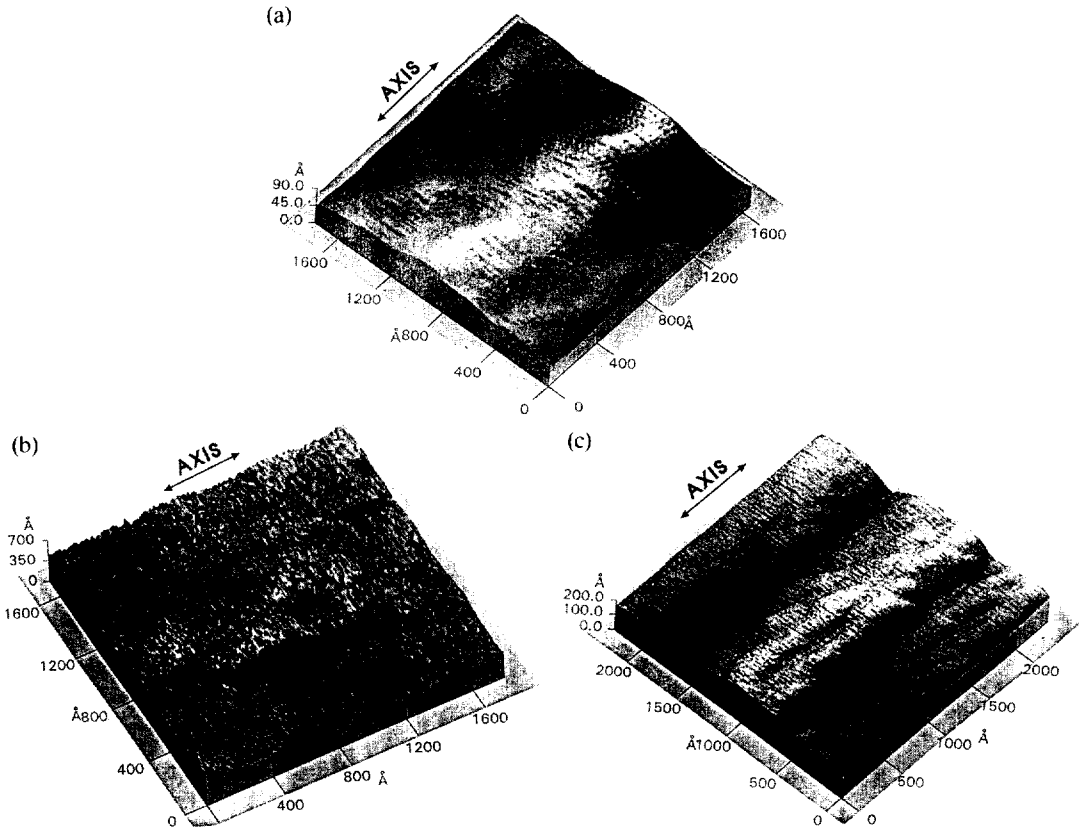


Figure 3. High magnitude AFM observation of surface treated carbon fibers; (a) D, (b) OX500, and (c) HT950.

열이 층간으로 전진하게 됨에 따라 균열이 국소적으로 이루어져 3차원 복합재료보다 훨씬 낮은 충격강도

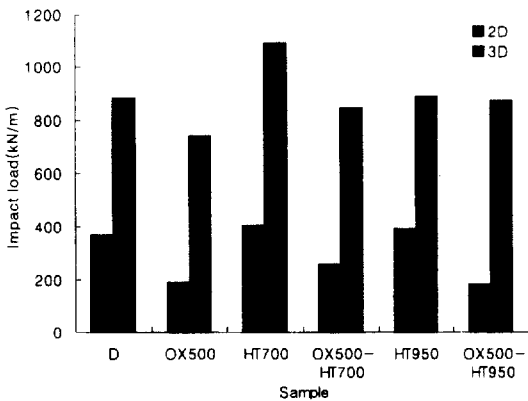


Figure 4. Effect of surface treatment of carbon fiber on the impact strength of 2D and 3D carbon fiber reinforced composites.

를 보인다. 탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 충격강도의 변화를 살펴보면 OX500 섬유유 경우 표면적이나 관능기 등의 물리, 화학적 성질면에서 D 섬유유보다 훨씬 우수한 계면결합력을 가질 것으로 예상되어지나 AFM과 표면기공분포 및 평균기공의 크기에서 보듯이 OX500 섬유유의 표면에는 공기산화에 의하여 미세기공이 D 섬유유보다 훨씬 많이 발달되어 있다. Table 3에서 OX500 섬유유의 평균기공의 크기가 31 Å이고 전체 기공의 부피가 4.20×10^{-3} cc/g인 반면에 D 섬유유는 54 Å, 1.93×10^{-3} cc/g인 것을 알 수 있다. 이것은 OX500 섬유유의 표면적이 D 섬유유보다 19배나 클지라도 표면의 많은 부분이 미세기공으로 이루어져 있음을 뜻한다. 그런데 페놀수지 전구체(precursor)의 평균분자량이 440.19임을 Table 2로 부터 알 수 있고 이를 이용하여 분자가 선형으로 이루어져 있다는 가정 하에서 분자의 크기를 이론적으로 계산해 보면 약 20 Å이다. 따라서 페놀수지 전구체는 입체 구조의 장애 효과에 의하여 미세기공안으로

로 들어갈 수 없게 됨에 따라 OX500 섬유 표면에 존재하는 미세기공은 닫혀져 있는 기공(closed pore)으로 작용을 하게 되어 기재와 섬유간의 접촉면적을 줄이게 되어 오히려 OX500 섬유와 페놀수지간의 물리적 계면결합을 약화시키게 됨으로써 D 섬유로 만든 복합재료보다 낮은 충격성질을 갖게 되는 것으로 여겨진다. 반면에 HT700 섬유의 경우에 있어서는 표면 관능기의 지표라 할 수 있는 O_{1s}/C_{1s} 가 D 섬유는 0.18인데 비하여 0.09로 떨어졌으나 표면적이 30% 증가되었을 뿐만 아니라 원래 D 섬유가 가지고 있던 미세기공이 열처리에 의하여 확대됨에 따라서 평균기공의 크기도 2배정도 증가하게 된다. 그러므로 화학적 결합의 감소에도 불구하고 실질적인 접촉면적이 증가하게 되어 물리적 결합력이 증가함에 따라 HT700 탄소섬유강화 복합재료의 충격강도의 향상을 가져왔다고 여겨진다. HT950 섬유도 D 섬유보다 표면의 화학적 반응성은 낮아졌으나 실질적인 표면적의 증가와 미세기공의 감소에 의하여 실질적인 접촉면적의 증가에 의한 계면결합 성질이 향상됨으로써 D 복합재료와 대등한 충격강도를 보이고 있다. OX500-HT700과 OX500-HT950 복합재료의 경우는 공기산화 처리시 이미 탄소섬유에 미세기공이 형성된 것이 그후의 열처리에도 불구하고 미세기공으로 계속 존재하게 됨에 따라 OX500 복합재료와 같은 이유로 충격강도의 저하를 가져왔다.

3.3. 탄소/탄소 복합재료의 충격성질

탄소/탄소 복합재료의 하중 또는 충격에 대한 거동은 일반 섬유강화 복합재료와는 다른 양상을 보인다. 일반 섬유강화 복합재료의 경우에 기재의 절단신도가 강화재의 절단신도보다 훨씬 큼에 따라 복합재료에 하중이나 다른 기계적인 충격 등이 가해지면 가해진 하중을 강화재가 받고 그 하중에 대한 것을 기재를 통하여 구조물에 분산시키는 역할을 하며 강화재의 파단에 따른 기재의 파단을 유발하게 되지만 탄소/탄소 복합재료에 있어서는 탄소 기재의 파단 변형률이 탄소섬유보다 작기 때문에 하중을 받게 될 때 먼저 탄소 기재의 파단이 일어나고 취성이 강한 탄소 기재가 균열되는 것을 탄소섬유가 막아 탄소/탄소 복합재료의 인성을 향상시키는 역할을 하게 된다. 그러므로 탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소/탄소 복합재료의 충격성질의 변화는 탄소섬유강화 복합재료와 경향이 비슷할지라도 그 파단 기구는 다르다고 할 수 있다. Figure 5는 탄소섬유의 표면처리에 따른 2차원 및 3차원 탄소/탄소 복합재료의 충격강도의 변화를 나타낸 그

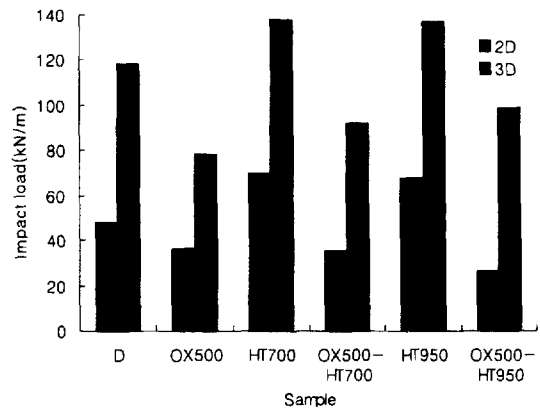


Figure 5. Effect of surface treatment of carbon fiber on the impact strength of 2D and 3D carbon/carbon composites.

래프이다. Figure 5에서 탄소섬유강화 복합재료에 비하여 2차원 탄소/탄소 복합재료의 강도가 3차원 탄소/탄소 복합재료의 충격강도보다 상대적으로 많은 저하를 가져왔는데 이는 2차원 복합재료의 층간은 기재로만 이루어져 있어 3차원 복합재료 구조보다 불안정한 구조를 이루기 때문이다. 그러므로 탄소/탄소 복합재료의 경우에는 특히 탄화공정을 거침에 따라 재료자체가 취약해짐에 따라 3차원 구조로 프리폼이 이루어져 있는 것이 우수한 물성을 나타낼 수 있다. Fitzer 등[10]의 논문에 의하면 탄소/탄소 복합재료의 경우에 탄소섬유의 산화 표면처리에 의하여 화학적인 계면결합력이 우수해지면 탄화공정시 탄소섬유와 수지간의 열 수축률이 달라 수지가 탄화되면서 탄소섬유에 결점을 유발하여 오히려 물성의 저하를 가져온다고 보고하였는데 본 연구의 결과와는 일치하지만 그 원인에 대해서는 상당한 차이점을 가지고 있다. 원인이 다른 점은 탄소섬유의 산화에 의해서 탄소섬유 표면에 많은 관능기를 갖고 있다고 할지라도, 계면이 mechanical interlocking에 기여하지 못하는 다수의 표면 미세기공이 물리적 계면결합을 약화시킴에 따라 탄화되기전인 탄소섬유강화 복합재료 때부터 낮은 물성 값을 보이고 있다. 이는 탄소섬유의 표면처리에 따른 화학적 변화, 즉 관능기의 변화만으로는 실질적인 계면 결합력을 유추할 수 없으며 물리적 변화까지 함께 고려해야만 전체적인 계면결합력의 변화를 예측할 수 있다고 사료된다.

일반적으로 탄소/탄소 복합재료의 충격성질에 있어서 중요시 여겨지는 것이 충격강도와 충격에너지량인데 이에 대한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 이 결과

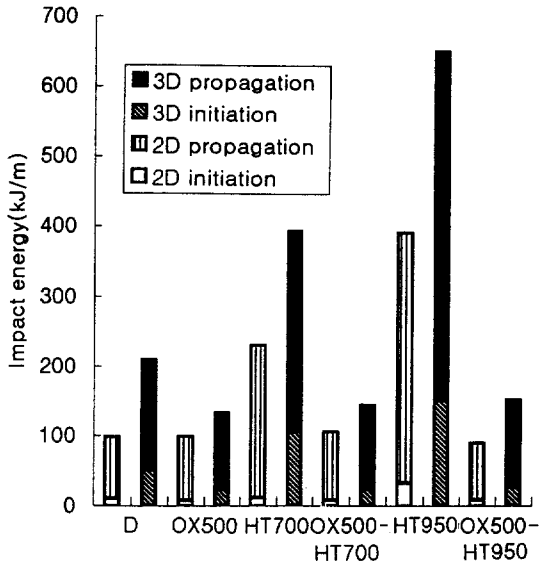


Figure 6. Effect of surface treatment of carbon fiber on the impact energy of 2D and 3D carbon/carbon composites.

에서 보면 3차원 탄소/탄소 복합재료는 2차원 탄소/탄소 복합재료에 비하여 충격에너지가 충격강도 보다 더욱 우수한 결과를 보이고 있다. 이는 3차원 브레이드 강화재의 구조가 사선으로 기울어져 있음으로 인하여 충격을 받았을 때 2차원 구조보다 훨씬 큰 파단 변형률을 보임에 따라 기재의 파단이 일어나더라도 강화재의 자체 변형률에 의하여 많은 에너지를 흡수하기 때문에 탄소/탄소 복합재료의 최대 설계요소인 인성 강화면에서 2차원보다 3차원 구조가 적합함을 볼 수 있다. 또 한가지 흥미로운 점은 충격강도면에서는 HT700 탄소/탄소 복합재료가 제일 우수한 물성을 보였지만 충격에너지면에서는 HT950 탄소/탄소 복합재료가 제일 높은 값을 보이고 있다. 이는 HT700 섬유에서는 약간의 관능기가 존재하여 green body일 때 화학결합을 가진 계면을 이루고 있음을 유추해 볼 수 있고 이러한 계면이 탄화공정시 기재의 탄소구조를 탄소섬유방향으로 배열시킴에 따라 높은 충격강도를 갖는 탄소/탄소 복합재료가 될 수 있다. 그러나 HT950 섬유의 경우 green body에서 거의 물리적 결합에 의한 계면결합을 이룸에 따라 탄화공정시 열팽창 계수의 차이에 의한 섬유와 기재간의 상호작용이 없이 탄화가 되므로 계면에서의 mechanical interlocking에 의한 효과가 극대화되어 인성이 우수하다고 사료된다. 파단현상이 대표적으로 다른 2차원 HT950과 OX500 탄소/탄소 복합재료의 파단

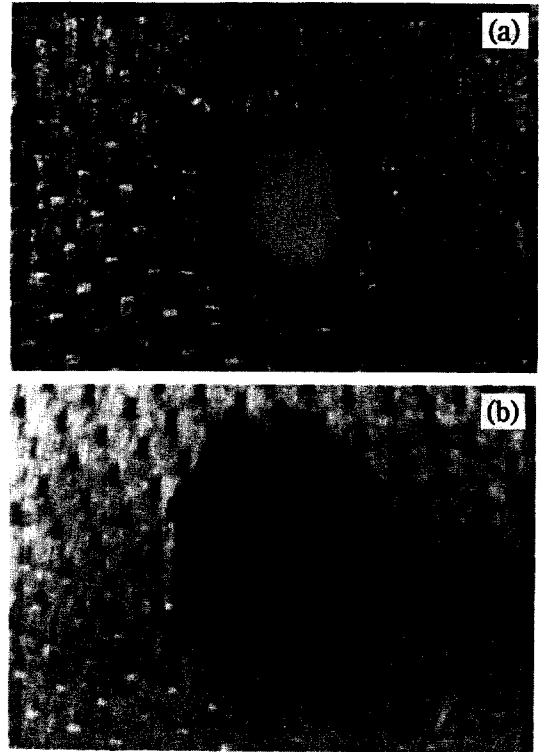


Figure 7. Photograph of impact fractured 2D carbon/carbon composites; (a) OX500 and (b) HT950.

현상을 Figure 7에서 볼 수 있다. HT950을 제외한 모든 시편이 OX500과 같이 충격에 의한 파편이 모두 떨어져 나감으로써 취성이 높은 모습을 보여 주지만 HT950 탄소/탄소 복합재료만 파편이 모두 붙어있는 인성이 높은 파단 모습을 보여주고 있다.

4. 결 론

탄소섬유를 공기중에서 산화하거나 불활성 분위기에서 열처리하여 2차원 및 3차원 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 충격성질에 미치는 영향을 조사한 본 연구를 통하여 얻어진 결론은 다음과 같이 요약될 수 있다.

첫째, 탄소섬유의 공기산화 처리시 표면에 관능기가 도입되어도 미세기공의 발달로 인하여 계면결합이 약화되었고 그에 따라 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 충격물성이 저하되었다.

둘째, 3차원 프리폼의 구조가 2차원 구조보다 안정적이어서 표면처리에 따른 물성의 변화량이 작았고 탄화후의 물성이 저하되는 비율도 훨씬 작았다.

셋째, HT700 섬유유 의 경우 표면에 원천적으로 갖고 있던 미세기공이 커지거나 닫혀 유효표면적이 넓어지고 적당한 관능기의 존재로 탄소섬유강화 복합재료 및 탄소/탄소 복합재료의 충격물성이 제일 우수한 값을 보였으며 HT950 섬유유 의 경우 계면이 순수하게 기계적 결합만으로 이루어짐에 따라 탄소/탄소 복합재료에서 제일 우수한 인성을 나타내었다.

참고문헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, 1984.
2. D. W. Mckee and V. J. Mimeault in "Chemistry and Physics of Carbon" (P. L. Walker and P. A. Thrower Ed.), p. 151, Vol. 8, Marcel Dekker, New York, 1973.
3. J. B. Donnet and G. Guilpain, *Sur. Charact. Carbon Fibres Compos.*, **22**, 59(1991).
4. J. D. H. Hughes, *Compos. Sci. Technol.*, **41**, 13 (1993).
5. E. Fitzer, K. H. Geigle, and W. Huttner, *Carbon*, **18**, 265(1980).
6. P. Ehrburger and J. Lahaye, *Carbon*, **19**, 1 (1981).
7. J. Jortner, *Carbon*, **24**, 603(1986).
8. W. Kowbel and C. H. Shan, *Carbon*, **28**, 287 (1990).
9. J. S. Lee and T. J. Kang, *Carbon*, **35**, 209(1997).
10. E. Fitzer, *Carbon*, **27**, 621(1989).