<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 46, No. 5, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.5.223>

탄소나노튜브로 표면처리 된 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 기계적 특성 연구

홍은미^{a,b}, 이규환^a, 김양도^b, 임동찬^{a*}^a한국기계연구원 부설 재료연구소, ^b부산대학교 재료공학과

A Study of Mechanical Interfacial Properties of Carbon Nanotube on Carbon Fiber/Epoxy Resin Composites

Eunmi Hong^{a,b}, Kyuhwan Lee^a, Yangdo Kim^b, Dongchan Lim^{a*}^aSurface Technology Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 642-831, Korea^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received October 7, 2013 ; revised October 21, 2013 ; accepted October 23, 2013)

Abstract

In this work, the grow of carbon nanotube (CNT) on carbon fiber was introduced on PAN-based carbon fibers for the enhancement of mechanical interfacial strength of carbon fibers-reinforced composites. The surface properties of carbon fibers were determined by scanning electron microscopy (SEM) and mechanical interfacial properties of the composites were studied by interlaminar shear strength (ILSS). From the results, it was found that the mechanical interfacial properties of CNT-carbon fibers-reinforced composites (CNT-CFRPs) enhanced with decreasing the CNT content. The excessive CNT content can lead the failure due to the interfacial separation between fibers and matrices in this system. In conclusion, the optimum CNT content on carbon fiber surfaces can be a key factor to determine the mechanical interfacial properties of the CNT-CFRPs.

Keywords : Carbon, Carbon nanotube, Carbon composite, Interlaminar shear strength

1. 서 론

탄소섬유는 높은 인장강도 및 전단강도, 고탄성, 높은 열적 특성을 지닌 고기능성 충전재로서 군사용품 및 선박, 항공분야에 널리 사용되고 있는 첨단소재이다. 탄소섬유를 이용하여 제조되는 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fibers-reinforced plastics, CFRPs)는 강도, 초경량, 내피로성 등을 가진 소재로서 건축이나 토목과 같은 높은 강도를 필요로 하는 분야나 운송장비의 동체와 같이 고강도와 경량성을 필요로 하는 분야 등에서도 각광받고 있는 유망한 신소재이다^{1,2)}.

일반적으로 섬유강화 복합재의 물성은 강화재로 사용되는 섬유와 기지재료로 사용되는 에폭시 수지의 물성에 크게 의존하지만, 섬유와 매트릭스의 접촉 계면의 결합력에 의해서도 크게 좌우된다고 알려져 있다. CFRPs에서 계면은 외부충격에 의한 응력이나 변형을 매트릭스에서 섬유로 전달하는 일차적인 확산경로이기 때문에 계면에서의 결합 정도에 따라 CFRPs의 기계적 물성이 크게 좌우된다³⁾. 일반적으로, 탄소섬유 표면에 아무것도 처리하지 않은 복합재료의 Interlaminar shear strength(ILSS) 등의 강도 값이 낮게 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이것은 섬유나 매트릭스 사이의 약한 접촉과 결합 때문인 것으로 알려져 있다^{4,7)}.

CFRPs는 하중의 대부분을 받는 탄소섬유의 물성

*Corresponding author. E-mail : dclim@kims.re.kr

의 발전으로 탄소섬유 방향의 물성은 이미 상당히 만족할 만한 수준이나, 기지재의 영향을 받는 기계적 특성인 평면전단강도 및 층간전단강도, 파괴인성 등은 아직 개선의 여지가 있다⁸⁾. 평면의 탄소섬유를 적층하는 방식으로 제작하는 CFRPs의 특성상 탄소섬유의 평면 방향으로의 높은 기계적 강도에 비하여, 탄소섬유층간의 박리는 아직 개선되어야 할 특성이다. 탄소섬유층간의 박리를 일으킬 수 있는 층간전단응력의 최대 값인 층간전단강도를 구하는 시험은 다른 기계적 시험에 비하여 간단하면서도 효과적으로 CFRPs의 기계적 물성을 시험하는 방법이다.

최근 CFRPs의 기계적 물성 강화를 위해서 CFRPs 제작에 이용되는 탄소섬유 표면을 개질시키는 방법으로 나노크기의 탄소와이어(carbon wire)나 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)와 같은 입자들을 도입하는 실험 방법이 많은 관심을 받고 있으며 연구되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 탄소섬유 표면에 CNT를 접목시키는 방법은 CFRPs의 층간 박리 특성을 해결하는데 매우 효과적인 가능성을 보여준다. 표면에 합성된 CNT는 CFRPs 파단 시 계면에서 탄소섬유와 에폭시 수지간의 박리 현상을 억제하여 CFRPs의 전체에 하중이 고르게 전달 되도록 하여 강도 값 향상에 중요한 요인으로 작용한다¹²⁾.

본 연구에서는, 탄소섬유 표면에 CNT를 합성하여 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 CFRPs를 제조하여, CNT의 합성 양에 따른 탄소섬유 표면의 특성을 관찰하였고, CFRPs의 기계적 계면 특성에 미치는 영향에 알아보기 위해 ILSS를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 강화재로 사용된 탄소섬유는 일본 Toray 사의 T300 직조탄소섬유를 사용하였다. 기지재료로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-128(e.e.w. : 184~190 g/eq, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였으며 경화제는 국도화학(주)의 KBH-1089를 사용하였다.

먼저 CNT의 촉매가 되는 니켈을 무전해도금법을 이용하여 실시하였다. 무전해 니켈도금 전에 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 12시간 이상 세척하여 건조시킨 탄소섬유를 SnCl_2 용액에서 활성화시킨 후 세척하고 다시 PdCl_2 를 이용하여 활성화시켰다. 이 과정에서 탄소섬유 표면에 Sn/Pd 핵이 형성되며, 탄소섬유표면에 형성된 Sn/Pd 핵은 금속 니켈이 도금되는 것을 촉진시킨다. 그 후에 탄

Table 1. Composition and condition of the nickel plating bath

Composition	$\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	25 g/l
	$\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g/l
	Sodium citrate	50 g/l
	NH_4Cl	PH adjustment
Condition	PH	11
	Temperature	60°C
	Plating time	1~5 min

소섬유 표면에 무전해니켈도금 시간을 변화시켜 처리하였다. 이렇게 무전해니켈도금 처리된 탄소섬유는 건조기에서 완전히 건조시킨 후, CNT 합성에 사용하였다. 본 연구에서 사용한 도금액은 표 1에 나타내었다.

무전해니켈도금된 탄소섬유 표면에 열화학기상증착법(thermal chemical vapor deposition)을 사용하여 CNT를 합성하였다. 먼저 탄소섬유 상에 촉매금속으로서 니켈을 무전해도금법을 이용하여 증착한 후 상온에서 550°C까지 약 20분간 반응로 내부에 수송가스인 질소(N_2)와 수소(H_2)를 공급하고 550°C 분위기에서 수송가스와 함께 아세틸렌(C_2H_2)의 탄화가스를 반응로 내부로 공급하여 CNT를 성장시킨 후 공냉하였다. CNT가 합성된 탄소섬유 표면을 관찰하기 위해 전계방사형주사전자현미경-분광분석기(Field Emission-Scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL)로 측정하였다.

CNT가 합성된 탄소섬유와 에폭시 수지간의 젖음성(wettability)을 확인하기 위해서 접촉각(contact angle) 측정을 실시하였다. 표면처리를 하지 않은 탄소섬유와 표면에 CNT가 합성된 탄소섬유에 에폭시 수지를 이용하였으며 Contact Angle Analyzer - Phoenix 300 이용하여 측정하였다.

CFRPs는 다음의 공정을 통해 제작하였다. 에폭시 수지와 경화제의 질량비를 2 : 1로 혼합하였다. 표면에 CNT가 합성된 탄소섬유를 습식 현장 적층법(wet lay-up)과 진공 수지 충전 공정법(vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)을 통하여 탄소섬유에 에폭시 수지를 함침시켜 프리프레그(prepreg)를 제작하였다. 이렇게 제조한 prepreg는 vacuum bag molding 방법을 이용하여 150°C에서 8.0 MPa의 압력으로 3시간 동안 경화시켜 CFRPs를 제작하였다.

제작한 CFRPs의 기계적 계면특성은 삼점굴곡시험(three-point bending test)으로부터 얻을 수 있는 ILSS 측정을 통하여 ASTM D2344¹³⁾를 따라 span-to depth ration 4 : 1, cross-head speed $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

의 속도로 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM)를 이용하여 분석하였다. 시편의 크기는 두께 및 가로, 세로의 비율이 1:2:6이 되도록 다이아몬드 절삭기를 이용해 제작하였고, 각 샘플마다 5개씩 실험하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 무전해니켈도금 처리된 탄소섬유 표면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. 탄소섬유 표면에 아무런 처리를 하지 않은 시편인 그림 1(a)와 비교하였을 때 무전해 도금을 한 시편은 표면에 니켈이 도입된 것을 확인하였으며, 도금 시간이 1분으로 가장 긴 그림 1(d)의 경우 과량의 니켈이 도금되어 앞서 형성된 니켈 박막 위에 니켈도금 입자들이 뭉쳐있는 것을 관찰하였다. 탄소섬유 표면의 니켈 입자들은 CNT 합성 시 촉매역할을 하여 CNT의 밀도와 크기 조절에 큰 영향을 미치기 때문에 매우 중요한 요소로 작용하는데 용액의 침지시간을 조절함으로써 탄소섬유상 니켈 증착량 제어가 가능함을 확인하였다.

CNT 합성 시 수송 가스로 수소가 사용된 경우, 높은 농도의 수소 가스는 아세틸렌가스의 탈수소화(dehydrogenation)을 방해하는 역할을 하여 탄소나노튜브의 수율을 낮추게 된다. 대신 수소가스는 CNT보다 더 활성적인 비정질탄소와 반응하여 제거함으로써 비정질탄소가 적은 CNT를 생성할 수 있다. 질소가 수송 가스로 공급될 경우, 질소는 아세틸렌의 열분해 반응에 개입하지 않고 단지 아세틸렌가스의 농도를 희석시키는 역할을 하게 된다. 그러므로 아세틸렌가스만 공급되는 경우보다 탄소의 농도가 낮아 비정질탄소의 생성이 거의 없고, 수소

가 수송 가스로 공급되는 경우보다 탄소의 농도가 높아 양질의 CNT를 다량 생산할 수 있기 때문에 질소와 수소 수송가스 분위기에서 아세틸렌가스를 조절하여 CNT를 합성하였다.

그림 2와 그림 3은 열화학기상법으로 탄소섬유 위에 성장시킨 CNT의 FE-SEM 사진이다. CNT합성 시 열처리 공정과 반응성 가스의 조건을 동일하게 하였을 때 무전해니켈도금 시간이 증가할수록 탄소섬유 표면에 CNT의 합성양이 증가하는 것을 확인하였다. 이는 도금 시간이 증가할수록 탄소섬유 표면에 도금되는 니켈의 양이 증가하기 때문에 CNT의 촉매의 양이 증가함으로써 같은 조건에서 아세틸렌가스가 더 많이 반응하기 때문으로 판단된다.

촉매 및 기타 열처리 공정을 동일하게 한 후, 반응성 가스인 아세틸렌의 유량을 달리하여 실험하였

Fig. 2. FE-SEM micrographs of the CNT on CF according to nickel plating time. (a) Ni10s-C₂H₂10sccm, (b) Ni20s-C₂H₂10sccm and (c) Ni30s-C₂H₂10sccm.

Fig. 1. FE-SEM micrographs of the nickel coated CF. (a) Bare CF, (b) Ni10s, (c) Ni30s and (d) Ni1min.

Fig. 3. FE-SEM micrographs of the CNT on CF according to flow rate of C₂H₂. (a) Ni1min-C₂H₂5sccm, (b) Ni1min-C₂H₂10sccm and (c) Ni1min-C₂H₂20sccm.

Fig. 4. Contact angle images of epoxy on carbon fiber. (a) bare carbon fiber and (b) CNT on carbon fiber.

다. 그림 3과 같이 유량이 5 sccm인 경우 길이 약 30 nm, 두께 약 50 nm의 CNT가 형성되었다. 10 sccm을 주입한 경우 CNT의 길이와 밀도가 5 sccm인 경우보다 더 증가하였고, 유량을 20 sccm까지 증가시킨 경우 길이 약 1 μ m 두께가 일정하지는 않았지만 약 100 nm로 CNT의 길이와 두께가 증가하였으며 사진 상으로 보았을 때 표면의 밀도 역시 증가하였다. 이는 아세틸렌가스가 유입되는 양이 많아질수록 동일한 시간조건에서 탄소섬유 표면의 니켈 입자와 반응하는 가스의 양이 더 많기 때문에 CNT의 합성 양이 증가하고 길이가 길어지는 것으로 판단된다.

CNT가 합성된 탄소섬유와 에폭시 수지간의 젖음성 확인을 위해 contact angle 측정을 실시하였다. 접촉각은 고체표면의 젖음성을 나타내는 척도로서, 접촉각의 크기가 작을수록 젖음성이 우수하다. 그림 4에 표면처리를 하지 않은 탄소섬유 (a)와 표면에 CNT를 합성시킨 탄소섬유 (b)에 각각 에폭시 수지를 떨어뜨려 접촉각을 측정한 결과를 나타내었다. (a)의 접촉각은 약 55.5°이고 (b)의 접촉각은 33.1°로 탄소섬유 표면에 CNT를 합성하였을 때 에폭시 수지와와의 젖음성이 향상된 것을 확인하였다. 이는 CNT 자체가 에폭시 수지와 젖음성이 우수하고 탄소섬유의 표면에 CNT가 합성됨으로서 일반 탄소섬유와 비교하였을 때 비표면적이 증가하였기 때문으로 판단된다. CNT로 인한 에폭시 수지와와의 우수한 젖음성은 차후 탄소섬유 복합재 제작 시 강도 향상에 있어서 CNT가 탄소섬유와 에폭시 수지 사이에서 보강효과의 요인으로 작용될 수 있음을 뒷받침해 준다.

CFRPs 제작을 위해서 VARTM과 Wet lay-up 두 가지 방법을 이용하여 prepreg를 제작하였다. VARTM은 에폭시 수지를 탄소섬유 층 사이로 주입하는 방식이고 Wet lay-up은 탄소섬유의 각층마다 직접 에폭시 수지를 도포하는 방법이다. CFRPs에서 기계적 계면 특성은 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 결합력에 큰 영향을 받는다. 우수한 기계적 특성 및

Fig. 5. Schematic diagram and image of ILSS test.

Fig. 6. Interlaminar shear strength of carbon composites reinforced by the VARTM and wet lay-up.

내구성을 발현하기 위해서는 이들 구성 요소들 사이의 강한 물리적 계면결합력이 요구되어 진다. 본 연구에서는 탄소섬유 표면에 CNT를 합성하여 강화 복합재료의 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위해 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 최대 전단응력을 발생시켰으며, 다음의 식 (1)로부터 ILSS를 계산하였다.

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

여기서 P 는 하중, b 는 시편의 넓이, 그리고 d 는 시편의 두께를 나타낸다.

먼저 그림 6에 VARTM과 Wet lay-up 공정에 의해 제작된 시편들의 층간전단강도 비교 값을 나타내었다. Ni1min-C₂H₂10sccm으로 동일한 실험 조건에서 CNT를 합성한 탄소섬유를 이용하여 시편을

Fig. 7. Cross-section images of CFRPs (a) VARTM, Ni1min-C₂H₂10sccm (b) wet lay-up, Ni1min-C₂H₂10sccm (c) wet lay-up, Ni10s-C₂H₂10sccm.

제작 하였을 때 Wet lay-up 공정에 의해 제작된 시편의 층간전단강도 값이 평균 37.7 MPa로 VARTM 법으로 제작한 시편의 평균 강도 값인 17 MPa와 비교하였을 때 더 높은 값을 나타내었다. 이는 에폭시 수지를 탄소섬유 층 사이로 주입하는 VARTM 공정이 에폭시 수지의 유동에 있어 에폭시 수지의 점도의 영향을 받는 반면, Wet lay-up 공정의 경우 탄소섬유의 각층마다 직접 에폭시 수지를 도포하므로 섬유 전체에 에폭시 수지가 골고루 도포되어 점도가 시편의 품질에 큰 영향을 미치지 않기 때문이다. 그림 7은 제작한 CFRP의 측면을 광학현미경으로 측정한 그림이다. VARTM 공정으로 제작한 (a)와 wet lay-up 공정으로 제작한 (b)를 비교해 보면 동일한 조건에서 wet lay-up 공정을 이용하여 시편을 제작하였을 때 기공의 양이 더 적은 것을 알 수 있다. VARTM 공정으로 제작된 시편에서는 점도가 있는 에폭시 수지가 주입되는 과정에서 비교적 많은 기공의 존재로 인한 층간전단강도의 저하로 탄소나노튜브의 보강효과가 크게 나타나지 않는 반면,

Fig. 8. Interlaminar shear strength of carbon composites reinforced by the wet lay-up.

Wet lay-up 공정은 에폭시 수지의 점도의 영향이 VARTM 공정보다 덜하므로 에폭시 수지가 섬유에 함침이 더 잘되어 CNT의 함량에 따라 강도 값 향상을 보이는 것으로 판단된다.

그림 8에 CNT의 함성 양을 조절한 탄소섬유 시편들을 이용하여 Wet lay-up 공정으로 제작된 시편들의 층간전단강도 값을 나타내었다. 무전해니켈도금 시간과 아세틸렌 공급 양을 감소시켜 탄소섬유 표면에 함성되는 CNT의 양을 조절하여 시편을 제작하였을 때 Ni1min-C₂H₂20sccm 시편의 평균 강도 값은 28.2 MPa를 나타내었고 Ni10s-C₂H₂10sccm 시편의 평균 강도 값은 59.5 MPa를 나타내었다. 결과 값으로부터 CNT의 함성 양이 많은 경우보다 적당히 적은 경우 복합재의 층간전단강도의 값이 향상되는 것을 알 수 있다. 그림 8의 (b)와 (c)를 비교해 보면 탄소섬유 표면에 CNT의 함성양이 많은 (b)의 경우 제작된 시편 내에 기공이 존재하는 반면 함성양이 적은 (c)의 경우 시편 내에 기공이 거의 없는 것을 알 수 있다. 탄소 섬유 상의 너무 많은 CNT는 수지가 탄소섬유와 함침에 있어서 방해요인으로 작용하여 층간전단강도 값이 저하되고 적정량의 CNT가 함성되었을 때 CFRPs 제작 시 CNT의 보강효과로 인해 강도 값이 향상되기 때문으로 판단된다. 그리고 가장 높은 강도 값을 보이는 Ni10s-C₂H₂10sccm 시편의 경우 표면처리를 하지 않은 탄소섬유를 이용하여 제작한 시편의 강도 값인 47.4 MPa보다 약 12 MPa가 향상된 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 CFRPs의 층간전단강도를 향상시키기 위해 탄소섬유 표면에 CNT를 함성하여 층간

전단강도 향상에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. FE-SEM 사진을 통해 표면특성을 살펴본 결과 CNT 합성의 촉매로 작용하는 무전해니켈도금과 탄소나노튜브 합성가스인 아세틸렌가스를 조절하여 탄소섬유 표면에 합성되는 탄소나노튜브의 양을 선택적으로 조절할 수 있었다. 탄소섬유 표면에 CNT의 합성양이 많을 경우 수지가 탄소섬유와 함침에 있어서 방해요인으로 작용하였지만 적정량의 CNT가 탄소섬유 표면에 합성되었을 경우 탄소섬유와 에폭시 수지간의 박리 현상을 억제하여 CFRPs 제작 시 CNT의 보강효과로 층간전단강도 값이 향상되었다.

References

1. M. A. Montes-moran, R. J. Young, *Carbon*, 40 (2002) 857.
2. F. An, C. Lu, J. Guo, S. He, H. Lu, Y. Yang, *Surf. Sci.*, 258 (2011) 1069.
3. D. C. Davis, J. W. Wikerson, J. Zhu, D. O. O. Ayewah, *Compos. Struct.*, 92 (2010) 2653.
4. D. R. Bortz, C. Merino, I. Martin-Gullon, *Comp. Part A : Appl. Sci. Manuf.*, 42 (2011) 1584.
5. X. Jincheng, Y. Hui, X. Long, L. Xiaolong, Y. Hua, *Mater. Des.*, 25 (2004) 489.
6. J. Rams, A. Urena, M. D. Escalera, M. Sanchez, *Comp. Part A: Appl.*, 38 (2007) 566.
7. E. Hage, S. F. Costa, L. A. Pessan, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 11 (1997) 1491.
8. S. B. Lee, O. Choi, W. Lee, J. W. Yi, B. S. Kim, J. H. Byun, M. K. Yoon, H. Fong, E. T. Thostenson, T. W. Chou, *Composites: Part A*, 42 (2011) 337.
9. A. Godara, L. Gorbatiikh, G. Kalinka, A. Warriar, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, A. W. Vuure, S. V. Lomov, I. Verpoest, *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 1346.
10. S. S. Wicks, R. G. Villoria, B. L. Wardle, *Compos. Sci. Technol.*, 70 (2010) 20.
11. N. Yamamoto, A. John Hart, E. J. Garcia, S. S. Wicks, H. M. Duong, A. H. Slocum, B. L. Wardle, *Carbon*, 47 (2009) 551.
12. H. Qian, E. Greenhalgh, M. Shaffer, A. Bismarck, *J. Mater. Chem.*, 20 (2010) 4751.
13. ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM D2344/D2344M-00, Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates (2006).