

표면처리된 탄화규소의 첨가가 탄소섬유 강화 복합재료의 열안정성 및 기계적 특성에 미치는 영향

박수진[†] · 오진석 · 서동학*

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100

*한양대 화학공학과

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2003년 4월 29일 접수, 2003년 6월 30일 채택)

Influence of Surface Treatment SiC on Thermal Stability and Mechanical Properties of Carbon Fibers-reinforced Composites

Soo-Jin Park[†], Jin-Seok Oh and Dong-Hack Suh*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

100 Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 29 April 2003; accepted 30 June 2003)

요 약

본 연구에서는 표면처리에 따른 탄화규소(SiC)의 표면특성변화가 탄소섬유 강화 복합재료의 열안정성과 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 표면처리된 탄화규소의 표면특성은 산·염기도, 접촉각측정 그리고 FT-IR을 통하여 알아보았으며, 열안정성은 TGA를 이용하여 조사하였다. 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적물성은 interlaminar shear strength(ILSS) 그리고 critical strain energy release rate mode II(G_{IIc})를 통하여 고찰하였다. 실험결과 산 처리된 SiC(A-SiC)와 오존처리된 SiC(O-SiC)는 미처리된 SiC(V-SiC)나 염기 처리된 SiC(B-SiC)에 비하여 산도가 증가하였고, 접촉각 측정 결과, 산성 용액과 오존 표면 처리는 극성요소의 증가에 기인하는 SiC의 표면자유에너지를 증가시켰다. ILSS와 G_{IIc} 같은 기계적 계면 성질은 A-SiC와 O-SiC로 향상되어졌는데, 이러한 결과는 좋은 젖음성이 최종 복합재료의 SiC와 에폭시 수지 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시키는 중요한 역할을 하기 때문으로 판단된다.

Abstract – In this work, the effect of chemically wet and dry treatments of SiC was investigated in mechanical interfacial properties of carbon fibers-reinforced composites. The surface properties of SiC were determined by acid/base values, contact angles, and FT-IR analyses. The thermal stabilities of the carbon fibers-reinforced composites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). Also, the mechanical interfacial properties of the composites were studied in interlaminar shear strength (ILSS) and critical strain energy release rate mode II (G_{IIc}) measurements. As a result, the acidically treated SiC (A-SiC) and ozone treated (O-SiC) had higher acid value than that of untreated SiC (V-SiC) or basically treated SiC (B-SiC). According to the contact angle measurements, it was observed that acidic solution and ozone treatments led to an increase of surface free energy of the SiC surfaces, mainly due to the increase of the specific (polar) component. The mechanical interfacial properties of the composites, including ILSS and G_{IIc} , had been improved in the specimens treated by acidic solutions and ozone gas. These results were explained that good wetting played an important role in improving the degree of adhesion at interfaces between SiC and epoxy resin matrix in a composite system.

Key words: Carbon Fibers-Reinforced Composites, Surface Treatment, Surface Properties, Thermal Stability, Mechanical Interfacial Properties

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriict.re.kr

1. 서 론

고탄성율 및 고강도 물질로서 각광받고 있는 탄소섬유는 탄소섬유 강화 플라스틱(carbon fibers-reinforced plastics), 탄소-탄소 복합재료(carbon-carbon composites) 그리고 탄소섬유 강화 시멘트(carbon fibers-reinforced cements) 등의 복합재료에서 강화재로 주로 사용되고 있다. 이 탄소섬유는 유리섬유나 다른 유기 고분자 섬유와는 달리 실온에서 부식이나 파열 등에 대한 영향이 우수한 것으로 알려져 있으며, 탄소섬유 복합재료는 강도, 강연도, 초경량, 내피로성 등의 특징을 절대적으로 요구하는 분야에 적용하는 것이 아주 이상적인 것으로 알려져 있다. 지금까지 탄소섬유가 적용되어 왔던 분야는 우주항공 산업과 핵 및 일반 기술과 관련된 high technology 분야와 베어링, 기어, 캠 그리고 자동차 동체 등과 같은 운송 분야에서 주로 사용되어 왔다. 최근에는 그 응용 범위가 군사장비, 스포츠 용품 분야 등에까지도 본격적으로 사용되고 있는 유망한 신소재이다[1-3].

이러한 CFRP의 기계적 물성은 섬유나 매트릭스 각각의 고유 물성에 좌우되지만, 그들 상호간의 계면 특성에 의해서도 크게 결정된다고 보고되고 있다[4, 5]. 일반적으로, 표면처리하지 않은 탄소섬유를 이용한 복합재료는 낮은 층간계면강도(ILSS) 또는 충격강도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 이것은 섬유나 매트릭스 사이의 약한 접착과 결합 때문인 것으로 알려져 있다[2]. 따라서 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면 결합력을 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 있으며[6, 7], 이런 특성은 탄소섬유의 젖음성을 증가시킬 수 있다.

한편, 충전제에 대한 표면처리나 매트릭스 개질을 통한 물성향상에 대한 연구가 진행되고 있으며[5, 8], 복합재료의 물리화학 특성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 표면코팅(무기 질 또는 유기질 코팅) 및 커플링 처리 등과 같은 방법이 사용되고 있다[9].

본 연구에서는 매트릭스에 비강도, 내산화성, 내부식성, 열충격 저항성, 내마모성, 높은 열전도도 등의 우수한 열적·기계적 특성을 지닌 탄화규소(SiC)를 표면처리하여 SiC의 표면특성 변화가 탄소섬유 강화 복합재료의 내열특성과 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 시료

본 실험에서 탄소섬유 강화 복합재료의 강화재로 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 polyacrylonitrile(PAN)계 고강도 탄소섬유(TZ-607, 12 K)로 표면처리 및 사이징 처리되지 않은 장섬유이며, 매트릭스로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)계 이관능성 에폭시 수지인 YD-128(E.E.W=185-190 g/eq-1, 점도=12,000 cps, 밀도=1.16 g/cm³)이다. 경화제로는 상기사의 제품인 diamino diphenyl methane(DDM)을 사용하였고, 수지 YD-128의 높은 점도를 낮추기 위하여 methyl ethyl ketone(MEK)에 희석하여 사용하였다. 내열성을 향상시키기 위해 사용된 충전제 탄화규소(SiC)는 freezer mill(Spexcertiprep Co., Spex 6,700)을 이용하여 탄소섬유의 직경 7 µm 보다 작게 분쇄하여 사용하였으며, 사용된 에폭시 수지 및 경화제의 구조식을 Fig. 1에 각각 나타내었다.

2-2. 표면처리 및 시편제조

본 실험에서는 SiC의 표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 증류수를 이용하여 세척하고, 원심분리기로 증류수와 SiC를 분리하였다. 이를 3회 반복하고 건조오븐에 넣어 완전히 건조시켰다. 이후 SiC를 30 wt.% HNO₃(이후 A-SiC)와 30 wt.% KOH(이후 B-SiC)에 넣어 SK-760B

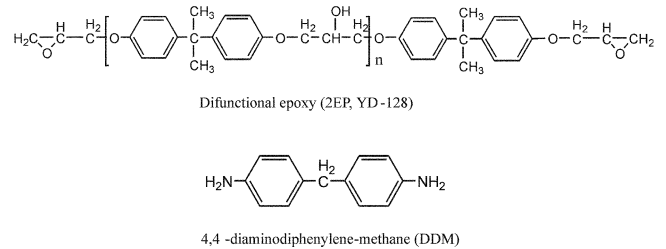


Fig. 1. Chemical structures of 2EP and DDM.

진탕기를 이용하여 24시간 동안 화학적 표면처리를 한 후, 증류수를 이용하여 3회 이상 세척 및 완전히 건조시켰고, 표면처리 건식방법의 하나인 오존에 의한 표면처리(이후 O-SiC)는 무성방전법에 의하여 오존을 발생시키는 오존니아의 LAB 2B를 이용하여 오존의 농도는 8 mg/l로 120분간 처리하였다.

일방향 탄소섬유 강화 복합재료는 우선 에폭시 수지와 경화제 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹이고, 20 wt.%의 MEK와 4 wt.%의 표면처리된 SiC를 첨가하여 교반하였다. 이를 상온까지 냉각시킨 후, drum winding을 사용하여 탄소섬유에 함침시켜 프리프레그(prepreg)를 제조하였으며, 이를 절단하여 상온에서 48시간 이상 방치한 후 휘발성 희석제인 MEK를 증발시키고, 수지가 부분경화(B-stage)된 상태에서 절단하여 22 plies로 균일하게 적층하고, vacuum bag molding 방법을[10] 이용하여 150 °C에서 7.4 MPa의 압력으로 150분 동안 경화시켜 복합재료를 제조하였다. 이때 제조한 복합재료의 섬유 체적비는 약 50±2%였다.

2-3. 탄화규소의 표면특성

표면처리된 SiC 표면에 형성되어 있는 표면특성은 표면의 산·염기도를 Boehm법으로[11] 측정하였고, FT-IR(Digilab FTS-165 spectrometer)를 이용하여 분석하였다. FT-IR은 KRS-5 reflection element가 부착된 것으로 wave number 400-4,000 cm⁻¹의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

표면처리한 SiC의 표면자유에너지를 Rame-Hart goniometer를 이용하여 sessile drop method로[12] 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 측정시 임계 표면장력을 측정하기 위해 젖음액(wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 측정하였으며, 접촉각 측정에 사용된 젖음액으로는 증류수, diiodomethane 그리고 ethylene glycol을 사용하여 각 시편에 대해서는 10회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2-4. 열적 및 기계적 계면특성

복합재료의 열안정성을 알아보기 위해 열중량 분석기(du Pont, TGA-2950)를 이용하여 질소분위기하에서 30 °C부터 850 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하면서 분석하였다. 이때 초기 열분해 온도(initial decomposition temperature, IDT)와 열분해 활성화 에너지(decomposition activation energy, Et) 값의 변화를 조사하여 열안정성을 알아보았다.

복합재료의 기계적 계면특성은 층간전단강도(interlaminar shear stress; ILSS)를 통하여 알아보았다. ILSS는 ASTM A2344에 준하여 만능시험기(universal testing machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 span-to-depth의 비가 16:1, cross-head speed는 2 mm/min로 하여 실시하였다.

충간파괴인성을 ASTM D5528에 준하여 Mode II end-notch flexure (ENF) 방법을 이용하여 상온에서 cross-head speed는 2 mm·min⁻¹로 실시하였다. 실험방법의 대략적인 모습을 Fig. 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄화규소의 표면특성

본 연구에서는 Boehm의[11] 선택 중화법을 통해 산성 또는 염기성

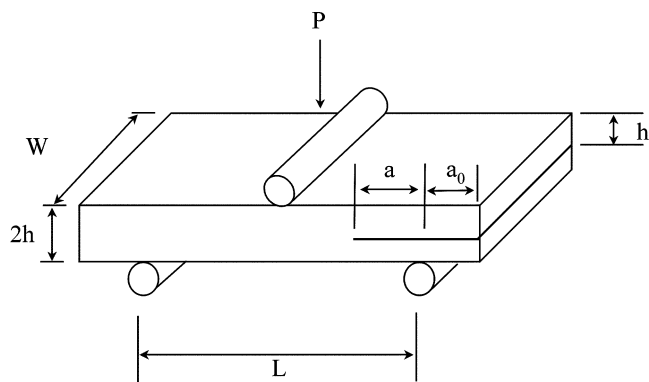


Fig. 2. Mode II end-notch flexure (ENF) test specimen geometry.

Table 1. pH and Acid-base Values of V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC

	pH	Acid value [meq·g ⁻¹]	Base value [meq·g ⁻¹]
V-SiC	8.01	15.3	20.2
B-SiC	8.05	14.2	22.1
A-SiC	5.04	62.1	19.2
O-SiC	5.58	60.4	19.8

용액의 선택적인 중화성질을 이용하여 표면 화합물을 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 산성 용액과 과 염기성 용액 그리고 오존으로 각각 표면처리된 탄화규소 표면관능기의 산·염기도를 구하여 그 변화를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 표면처리하지 않은 V-SiC의 pH는 8.01, 산 및 염기도는 각각 15.3과 20.2이었다. A-SiC와 O-SiC의 경우 pH 5.04, 염기도는 19.2 그리고 pH 5.58, 염기도는 19.8로 감소하였으며, 표면 산도는 62.1과 60.4로 증가하였는데, A-SiC와 O-SiC는 표면처리시 SiC 표면과 산성용액과 오존가스가 반응하면서 산성 관능기가 형성되기 때문으로 판단된다. 반면에 B-SiC의 경우에는 pH가 거의 일정한 반면 표면 염기도는 약간 증가하였으나 표면 산도는 감소하였다. 이는 염기성용액으로 표면처리를 할 경우 염기성 물질인 SiC 표면에 염기성 관능기는 발달하지만, 그 영향이 작아 pH에는 거의 영향을 주지 못하기 때문이라 판단된다. 따라서 A-SiC와 O-SiC에는 산성 관능기가 발달을 하고, B-SiC의 경우에는 염기성 관능기가 다소 발달되었음을 확인할 수 있었다[4, 13].

표면처리된 탄화규소의 표면특성을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 모든 탄화규소는 3,500 cm⁻¹에서 -OH기의 전형적인 피크와 1,050 cm⁻¹, 800 cm⁻¹에서 각각 -OH와 -O-의 특성피크를 확인할 수 있었다. 또한 3,500 cm⁻¹의 -OH기의 전형적인 피크를 살펴보면 우선 산성용액과 오존으로 표면처리한 것이 염기성 용액으로 표면처리한 것보다 더 발달하는 것을 관찰할 수 있었으며, 1,600 cm⁻¹에서 1,800 cm⁻¹의 피크를 살펴보면 산성용액과 오존으로 표면처리하면 새로운 것이 형성하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 탄화규소의 표면을 산성과 오존으로 처리한 결과 생성되는 산성관능기에 의한 결과로 관찰된다[4, 13]. 탄화규소의 표면처리는 산성용액으로 처리하였을 때 -OH, 와 -O- group이 다른 염기성 용액이나 오존으로 표면처리하는 것에 비해 커지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 탄화규소의 산

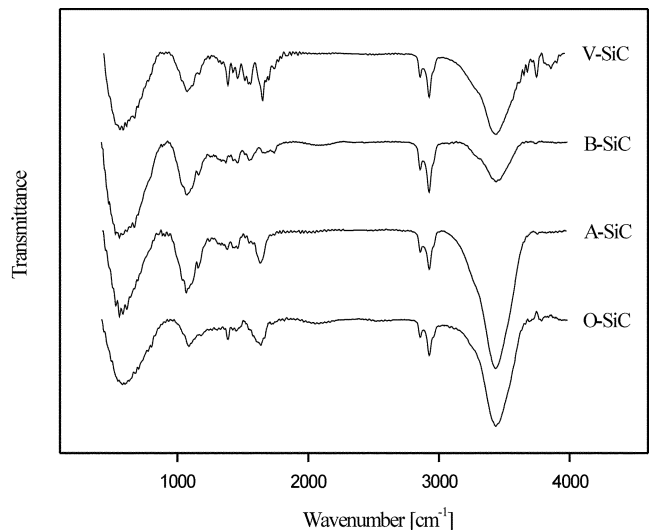


Fig. 3. IR spectra of V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

성용액으로의 표면처리는 탄화규소 표면의 산소함량과 산성관능기를 증가시키는 것으로 판단된다.

3-2. 표면자유에너지

고체의 표면 자유에너지 γ_s 는 표면장력을 알고 있는 용액과 고체간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 여러 연구자들은 표면 자유에너지를 흡착, 젖음성, 접착성, 표면 현상 등의 물리적 성질뿐 아니라 복합재료의 기계적 특성까지 영향을 주는 중요한 인자로 보고하였다[3]. 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 측정하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt[15]는 Fowkes의[14] 개념을 도입하여 아래의 식 (1)을 얻었다.

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^S)^{1/2}} = (\gamma_s^{SP})^{1/2} \times \left(\frac{\gamma_L^S}{\gamma_L} \right)^{1/2} + (\gamma_s^L)^{1/2} \quad (1)$$

여기에서, γ_L 는 표면 자유에너지, γ_L^L 는 London인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ_L^{SP} 는 물리적 상호 작용(Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 수소결합 그리고 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타내고, L과 S는 각각 액체와 고체로 θ 는 접촉각을 나타낸다. 식 (1)에서 얻은 기울기와 절편으로부터 고체표면의 γ_L^{SP} 와 γ_s^L 를 구할 수 있으며, 이 둘의 값을 더한 값이 γ_s 이다.

표면처리한 탄화규소의 표면자유에너지 고찰을 위하여 Table 2에 나타낸 젖음액을(distilled water, diiodomethane 그리고 ethylene glycol) 이용하여 sessile drop방법으로[12] 접촉각을 측정한 결과, A-SiC와 O-SiC는 극성이 큰 distilled water, ethylene 되면서 산소관능기가 형성되었다는 것과 표면이 극성으로 변한다는 것을 확인할 수 있었다. 접촉각 측정으로부터 계산된 탄화규소 표면자유에너지를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 탄화규소의 극성요소 (γ_s^{SP})는 A-SiC와 O-SiC가 증가하는 반면, B-SiC는 거의 변화가 없는 것을 알 수 있었고, 표면자유에너지의 비극성요소 (γ_s^L)는 거의 변화가 없었다. 따라서 A-SiC와

Table 2. Surface free energy characteristic of the testing liquids, measured at 20 °C

	[unit: mJ/m ²]		
	γ_L^L	γ_L^{SP}	γ_L
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.4	0.38	50.8
Ethylene glycol	31.0	16.7	47.7

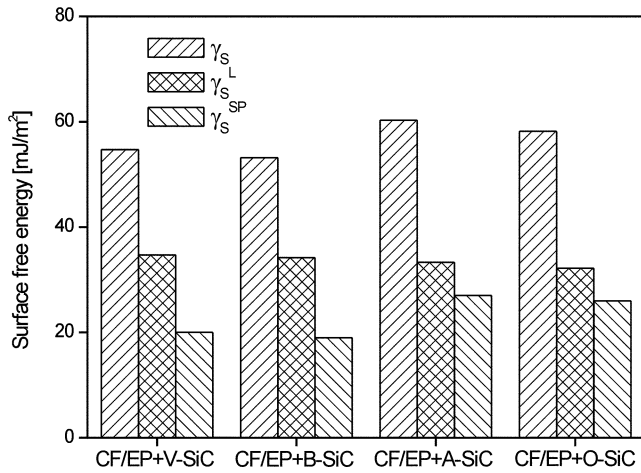


Fig. 4. Variation of the surface free energy of V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

O-SiC는 탄화규소에 있어서 표면자유에너지 중 극성요소 (γ_s^{SP})의 증가에 따른 표면자유에너지의 증가를 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 산성용액 및 오존으로 표면처리에 따른 산소 함량이 증가하여 표면에 산성관능기가 증가하기 때문으로 판단된다.

3-3. 복합재료의 열적성질

탄소섬유 강화 복합재료의 열안정성을 고찰하기 위하여 TGA에 의한 E_t 와 IDT 값을 측정하였다. E_t 값은 고분자 물질이 열과 같은 에너지를 외부로부터 받을 때 고분자 분자간의 결합이 분해되는데 요구되어지는 에너지 값으로서, 기율기 값이 클수록 높은 E_t 값을 가지며 열분해 진행 속도가 늦고 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 알려져 있다[16].

Fig. 5는 표면처리된 SiC첨가에 따른 탄소섬유 강화 복합재료의 TGA 곡선을 나타낸 것이며, 이로부터 구한 열안정성 인자들을 Table 3에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 초기 열분해 온도(IDT)는 모두 거의 비슷한 반면 열분해 후 잔존량은 A-SiC와 O-SiC가 첨가된 복합재료가 많았는데 이는 A-SiC와 O-SiC가 염기성 에폭시 수지와 산-염기 상호작용에 의하여 결합력이 향상되었기 때문이라 판단된다.

Fig. 6은 E_t 를 구하기 위하여 Fig. 5의 열분석도로부터 식 (1)을 이용하여 구한 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs θ 의 그래프를 나타낸 것이다. Table 3에 직선

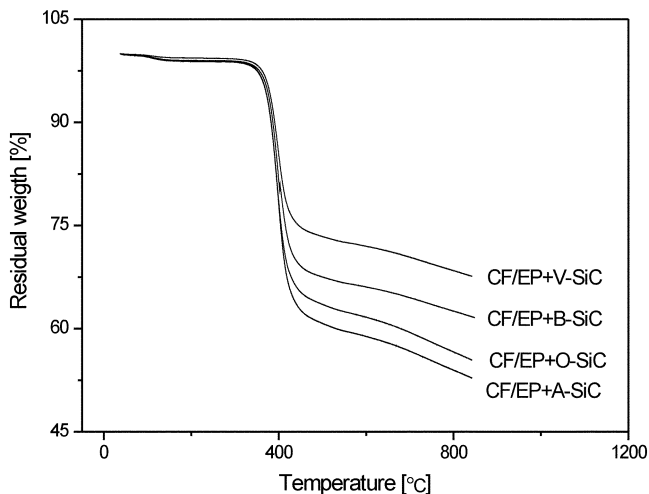


Fig. 5. TGA curves of the composites made with V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

Table 3. Initial decomposition temperature (IDT) and decomposition activation energies (E_t) of the V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC

	IDT(°C)	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	θ (T-T _s)	E_t/RT_{max}^2	E_t (kJ/mol)
V-SiC	395	-0.99786	-9.788	0.0514	190.
		-0.70598	-4.734		
		-0.2105	4.742		
		0.00596	9.822		
B-SiC	393	-1.20566	-12.866	0.0539	200
		-0.84603	-6.773		
		-0.34728	2.378		
		-0.11508	7.445		
A-SiC	399	-1.20566	-12.866	0.0559	207
		-0.71594	-4.686		
		-0.32264	2.346		
		-0.1729	5.354		
O-SiC	395	-1.20566	-12.866	0.0539	205
		-0.84603	-6.773		
		-0.34728	2.378		
		-0.11508	7.445		

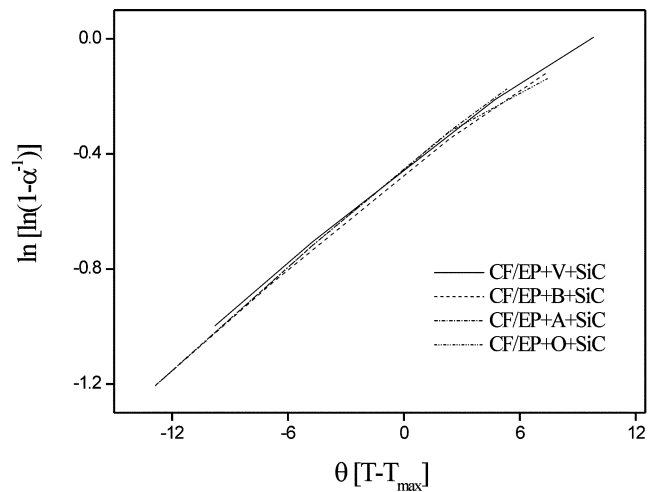


Fig. 6. Plot of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ of the composites made with V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

의 기울기(E_t/RT_{max}^2)를 이용하여 구한 E_t 값을 나타내었다. 탄소섬유 강화 복합재료의 E_t 는 V-SiC나 B-SiC보다 A-SiC와 O-SiC를 첨가할 경우 약 10% 증가하였는데, 이는 앞에서 언급한 것처럼 에폭시 수지와 A-SiC와 O-SiC간의 산-염기 상호작용에 의한 결합력 향상에 기인한 것이라 판단된다.

3-4. 기계적 계면특성 및 층간 파괴인성

탄소섬유 강화 복합재료에서 기계적 계면 특성은 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 결합력에 큰 영향을 받는다. 우수한 기계적 특성 및 내구성을 발휘하기 위해서는 이들 구성 요소들 사이의 강한 계면결합력이 요구되어 진다. 탄소섬유 강화 복합재료의 이러한 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위하여 일방향 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 발생시켜 다음의 식 (2)에 의하여 ILSS를 계산하였다[17].

$$ILSS = \frac{3F}{4bd} \quad (2)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 F 는 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 의미한다.

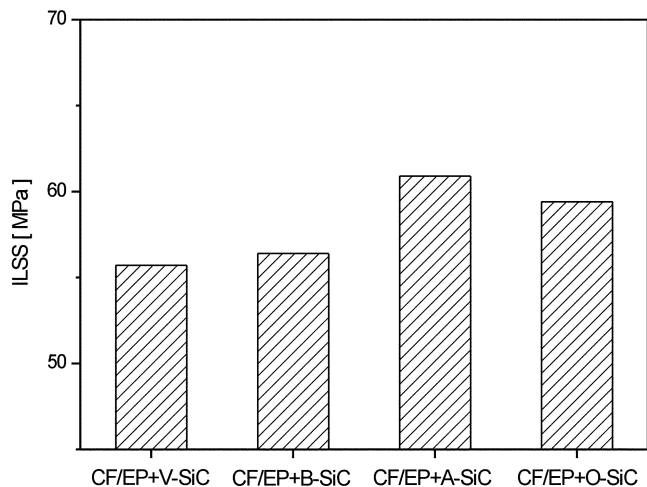


Fig. 7. ILSS of the composites made with V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

Fig. 7에 복합재료의 ILSS 결과를 나타내었으며 이미 살펴본 표면특성 결과와 마찬가지로 A-SiC와 O-SiC가 높은 값을 나타내었고, V-SiC와 B-SiC는 거의 같은 값을 보이고 있음을 확인할 수 있다. A-SiC와 O-SiC 중에서도 A-SiC가 O-SiC보다 높은 값을 보이고 있는데, 이는 앞에서 살펴본 탄화규소의 표면특성 결과에서 알 수 있듯이 A-SiC의 표면에 O-SiC 표면보다 더 많은 양의 산성관능기가 발달하여 염기성인 에폭시 수지와 결합력이 향상되었기 때문이라 판단된다.

파괴이론을 기본으로 하는 임계응력세기인자라고 정의된 parameter K_{IC} 는 크랙 끝에서 응력장의 크기를 정의하는 하나의 척도 계수로 사용된다[18]. 중간파괴인성(critical strain energy release rate mode II; G_{IIC})는 복합재료의 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항이며, 매트릭스에서 강화제인 섬유로 크랙이 전달될 때 저항하는 성질이라 할 수 있다. 파괴 현상에 대한 이해는 Griffith[19]에 의해 최초로 제시되었으며, 외부 하중의 이동에 의해 가해지는 에너지와 재료에서의 크랙 발생으로 인한 표면에너지 증가 사이에 균형으로 설명되어진다. G_{IIC} 는 다음 식 (3)에서부터 유도되는 식 (6)에서 계산될 수 있다[20].

$$G_C = \frac{P^2 \cdot dC}{2W \cdot da} \quad (3)$$

여기서 P 는 하중을 C 는 콤플라이언스(λ/P) λ 는 균열의 변위, W 는 시험편의 폭 그리고 a 는 크랙의 길이이다. 식 (3)의 C 는 다음의 식 (4)로 표현될 수 있는데 식 (4)는 Russell 등[21]에 의해 정의된 콤플라이언스에 대한 식이다.

$$C = \frac{2L^3 + 3a^3}{8E_f \cdot W \cdot h^3} \quad (4)$$

여기서 L 은 지지대 거리의 반, a 는 크랙의 길이, E_f 는 flexural modulus 이고 h 는 시험편의 두께의 반이다. 위의 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 가변적인 값인 콤플라이언스 C 를 얻을 수 있다.

$$G_{IIC} = \frac{9a^2 P^2}{16EW^2 h^3} \quad (5)$$

여기서 P 는 하중을 E 는 식 (4)에서 구할 수 있고, 식 (5)와 식 (4)를 이용하여 G_{IIC} 를 계산할 수 있는 다음의 식 (6)을 얻을 수 있다.

$$G_{IIC} = \frac{9a^2 P \lambda}{2W(2L^3 + 3a^3)} \quad (6)$$

식 (6)을 이용하여 계산한 복합재료의 G_{IIC} 값을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과에서 알 수 있듯이 A-SiC와 O-SiC를 첨가하였을 때 값이

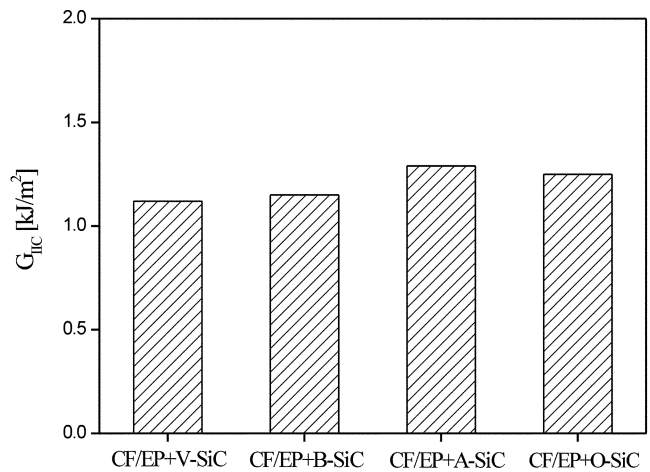


Fig. 8. G_{IIC} of the composites made with V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

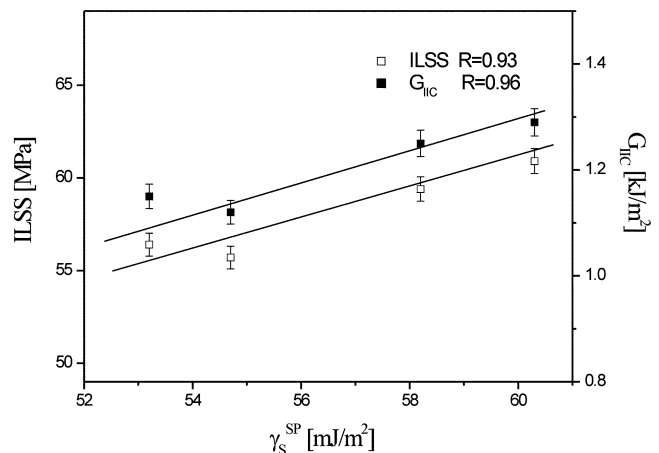


Fig. 9. Dependence of ILSS and G_{IIC} on the specific component of surface free energy of the V-SiC, B-SiC, A-SiC, and O-SiC.

증가함을 알 수 있는데 이것은 산성용액과 오존으로 표면처리에 따른 탄화규소 표면의 산성관능기의 증가에 따른 것으로 확인되며 B-SiC의 경우는 V-SiC와 거의 비슷한 값을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 앞선 FT-IR 결과에서 논의하였던 탄화규소 표면의 산성관능기의 도입 그리고 그 양에 관한 것으로 판단되며, A-SiC가 O-SiC보다 높은 값을 가지는 것은 산성용액으로 탄화규소의 표면을 처리하였을 경우 산성관능기의 양이 오존으로 처리하였을 때보다 표면에 더 많은 산성관능기의 도입에 의해서 염기성 에폭시 수지와 강한 산-염기 상호작용에 의한 탄화규소와 에폭시 수지간의 계면결합력의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 앞에서 논의했던 표면처리된 탄화규소의 표면자유에너지의 극성요소 γ_s^{SP} 와 기계적물성인 ILSS 그리고 중간파괴인성 G_{IIC} 과 각각 어떠한 상호관계를 나타내는지 알아보았다. 표면자유에너지의 극성요소인 γ_s^{SP} 와 ILSS 그리고 G_{IIC} 와의 관계가 직선적으로 나타내었는데, 이는 SiC의 표면처리에 따른 표면자유에너지의 증가가 충전재료 사용되는 SiC와 에폭시 수지간 계면결합력을 크게 하여 최종복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 인자로 작용하였음을 의미한다. 즉, 표면자유에너지와 계면결합력은 상호인과 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소섬유 강화 복합재료 제조시 내열성 강화를 위해 첨가하는 SiC를 화학적으로 표면처리하고 첨가하였으며 이에 따른 복

합재료의 열안정성, 기계적 물성 그리고 층간파괴인성의 변화를 고찰하였다. 실험결과 표면처리한 SiC의 표면 산도는 산성용액으로 처리하였을 경우와 오존으로 처리하였을 때 증가한 반면 염기성용액의 경우는 염기도가 약간 증가하였으며, 표면자유에너지는 극성값의 영향을 받아 산성용액 및 오존으로 처리한 A-SiC와 O-SiC의 경우 표면자유에너지가 증가함을 확인할 수 있었다. 최종 복합재료의 열안정성 역시 A-SiC와 O-SiC가 함침된 복합재료가 열안정성이 우수하였으며, 기계적물성과 층간파괴인성 또한 A-SiC와 O-SiC가 함침된 복합재료가 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 산성용액으로 표면처리하면 표면에 산성관능기가 증가하여 염기성 에폭시 수지와와의 산-염기 상호작용으로 계면결합력을 향상시키기 때문이라 판단된다.

참고문헌

1. Schwartz, M. M., "Composite Materials Handbook", 2nd Ed. McGraw-Hill, New York(1992).
2. Fitzer, E., "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York(1985).
3. Park, S. J., "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", Ed by J. P. Hsu., chap 9, Marcel Dekker, New York(1999).
4. Donnet, J. B. and Bansal, R. C., "Carbon Fibers", 2th Ed., Marcel Dekker, New York(1990).
5. Park, S. J., Kim, M. H., Lee, J. R. and Choi, S., "Effect of Fibers-polymer Interactions on Fracture Toughness Behaviors of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Matrix Composites", *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 287-291(2000).
6. Park, S. J. and Donnet, J. B., "Anodic Surface Treatment on Carbon Fibers: Determination of Acid-base Interaction Parameter between Two Unidentical Solid Surface in a Composite System", *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29-32(1998).
7. Fitzer, E., "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York(1985).
8. Park, S. J. and Jang, Y. S., "Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-plated Carbon Fibers-reinforced Phenolic Resin Matrix Composites", *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 91-97 (2001).
9. Breiner, J. M. Mark, J. E. and Beaucage, G., "Dependence of Silica Particle Sizes on Network Chain Lengths, Silica Contents, and Catalyst Concentrations in Situ-Reinforced Polysiloxane Elastomers", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **37**, 1421-1427(1999).
10. Charrier, J. M., "Polymeric Materials and Processing", Hanser, New York(1990).
11. Boehm, H. P., "Chemical Identification of Surface Groups", *Advances in Catalysis*, **16**, 179-225(1966).
12. Adamson, A. W., "Physical Chemistry of Surfaces", 5th Ed., John Wiley, New York(1990).
13. Park, S. J. and Kim, J. S., "Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N₂ Plasma Environment", *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336-341(2001).
14. Fowkes, F. M., "Ideal Two-Dimensional Solutions. 2. A New Isotherm for Soluble", *J. Phys. Chem.*, **66**, 382-389(1962).
15. Owens, D. K. and Wendt, R. C., "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741-1747(1969).
16. Horowitz, H. H. and Metzger, G., "A New Analysis of Thermogravimetric Traces", *Anal. Chem.*, **35**, 1464-1468(1963).
17. King, T. R. Adams, D. F. and Buttry, D. A., "Anodic Oxidation of Pitch-precursor Carbon Fibres in Ammonium Sulphate Solutions: the Effect of Fibre Surface Treatment on Composite Mechanical Properties", *Composites*, **22**, 380-387(1991).
18. Munz, D. G. Shannon, J. Bubsey, L. J. and Raymond, T., "Fracture Toughness Calculation from Maximum Load in Four Point Bend Test of Chevron Notch Specimens", *International Journal of Fracture*, **16**, 137-141(1980).
19. Griffith, A. A., "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, **221**, 163-198(1920).
20. Compston, P. B., Jar, P. Y., Burchill, P. J. and Takahasi, K., "The Effect of Matrix Toughness and Loading Rate on the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Glass-Fiber/Vinyl-Ester Composites", *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 321-333(2001).
21. Russell A. J. and Street, K. N., "Factors Affecting the Interlaminar Fracture Energy of Graphite/Epoxy Laminates", Proceedings of the Fourth International Conference on composites Materials (ICCM-IV), Tokyo, Japan(1982).