

니켈도금된 탄소섬유 강화 에폭시 수지 복합재료의 충격 특성

박수진[†] · 김병주 · 이종문^{*}

한국화학연구원 화학소재연구부, ^{*}전북대학교 고분자공학과
(2002년 9월 23일 접수, 2002년 11월 12일 채택)

Impact Behaviors of Ni-plated Carbon Fibers- reinforced Epoxy Matrix Composites

Soo-Jin Park[†], Byung-Joo Kim, and John M. Rhee^{*}

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

^{*}Department of Polymer Science and Technology, Chonbuk National University,
Jeonju, Chonbuk 561-756, Korea

[†]e-mail : psjin@kRICT.re.kr

(Received September 23, 2002; accepted November 12, 2002)

초록 : 본 연구에서는 탄소섬유 강화 에폭시 수지 복합재료의 충격 특성 향상을 위해 탄소섬유표면에 전해 및 무전해 니켈도금처리를 하였으며, 이때 각각의 니켈도금법에 따른 충격 특성을 비교 고찰하였다. 도금된 탄소섬유의 표면 특성은 XRD, SEM, 그리고 접촉각 측정을 통해 관찰하였고, 탄소섬유 강화 복합재료의 충격 특성은 Izod형의 충격시험기를 이용하여 분석하였다. 실험결과, 무전해 니켈도금층에는 전해도금층과는 달리 Ni-P 합금이 포함된 것이 XRD를 통하여 확인되었으며, 전해 니켈도금된 탄소섬유가 무전해 니켈도금된 것보다 표면자유에너지가 큰 것이 접촉각 측정을 통해 관찰되었다. 한편, 무전해 니켈도금된 탄소섬유 강화 에폭시 수지 복합재료는 충격강도가 크게 증가하였으나, 전해 니켈도금된 복합재료의 경우는 충격강도가 증가하지 않았다. 이러한 결과는 각각의 도금법에 따른 젖음성의 차이가 탄소섬유 강화 복합재료의 연성을 변화시켜 충격강도 증가에 주요하게 작용되었기 때문으로 사료된다.

ABSTRACT : In this work, two types of Ni-plating, namely electrolytical and electroless Ni-platings on carbon fiber surfaces, were carried out to enhance the impact resistance of composites. And the comparison between electrolytical and electroless methods on their impact properties of composite system was studied. The surface properties of carbon fibers were characterized using XRD, SEM, and contact angle measurements. The impact behaviors were investigated using an Izod type impact tester. As experimental results, it was observed that electrolessly plated Ni layers had Ni-P alloys on carbon fiber surfaces as revealed by XRD, and electrolytically Ni-plated carbon fibers showed higher surface free energies than those of the electrolessly Ni-plated carbon fibers. In particular, the impact strengths of electrolessly Ni-plated carbon fibers-reinforced plastics were strongly increased. These results were probably due to the difference of wettabilities according to the different types of Ni-plating methods.

Keywords : electroless and electrolytic Ni-plating, carbon fibers-reinforced plastics, impact strength.

1. 서론

고강도나 고탄성과 같은 역학적 특성과 성형의 편리성 때문에 섬유 강화 복합재료(FRP)의 연구는 구미에서 뿐만 아니라, 국내에서도 이미 상당한 수준의 관심

과 연구개발이 진행되고 있다.^{1,2} 이중 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)은 강도, 강연도, 초경량, 내약품성, 그리고 내피로성 등의 특징을 주로 요구하는 분야의 적용에 이상적인 것으로 알려져 있다.^{3,4} CFRP의 이러한 특징은 우주항공 산업, 핵과 일반 기술과 관련된 첨단 분

야와 베어링, 기어, 캠, 그리고 자동차 동체 등과 같은 운송 분야에서 주로 사용되어 왔으며, 최근에는 군사 장비에 응용되는 등 주목을 받고 있는 소재이다.^{5,6}

이러한 CFRP의 최종 기계적 물성은 섬유나 매트릭스 각각의 고유 물성에 좌우되지만, 그들 상호 간의 계면 특성에 의해서도 크게 영향을 받는다고 알려져 있다.^{7,9} 따라서 탄소섬유와 매트릭스 계면 간의 젖음성에 대한 제어는 매우 중요하며, 이를 위해 많게는 매트릭스를 개질하거나, 탄소섬유의 표면처리가 행해지고 있다.¹⁰ 탄소섬유의 표면처리 방법으로는 기상산화, 액상산화, 양극산화, 그리고 플라즈마 처리 등이 대표적이며, 이러한 표면처리의 주된 목적은 표면에 불순물 등을 제거하고, 매트릭스와 결합력을 향상시키는 관능기(carboxyl, carbonyl, hydroxyl)를 증가시키는데 있다.¹¹⁻¹³

탄소섬유의 표면처리 이외에도 최근 금속 피막을 탄소섬유 표면에 형성시키는 도금 방법이 연구되어지고 있다.^{14,15} 도금처리에는 전해 도금, 무전해 도금, 그리고 치환 도금 등이 대표적이며, 이러한 금속 도금처리법은 탄소섬유와 고분자 매트릭스 간의 젖음성을 증가시키며, 최종적으로 다양한 기계적 물성을 증가시키는데 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.¹⁶ 최근 금속 도금된 CFRP가 기계적 물성 중 특히 충격 특성 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있지만, 탄소섬유 표면에 처리되는 금속 도금법에 따른 충격 특성에 대한 연구는 아직 체계적이지 못한 실정이다.^{17,18}

따라서, 본 연구에서는 탄소섬유에 전해 및 무전해 니켈도금을 실시하여 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 일축방향 CFRP를 제조하여, 도금법에 따른 탄소섬유의 표면 특성을 조사하였다. 또한 각각의 CFRP에 대한 표면 특성과 충격 특성 사이의 상호관계도 고찰하였다.

2. 실험

재료. 본 연구에서 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)의 표면처리 및 사이징 처리가 되지 않은 12 K 장섬유로 구성된 PAN계 탄소섬유인 TZ-307이다. 매트릭스로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 2관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-128 (e.e.w. : 184~190 g·eq⁻¹, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였으며, 또한, 경화제는 상기 사의 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM)을 사용하였다. YD-128의 고점도를 낮추기 위해 methylethylketone (MEK)을 희석제로 사용하였다. 본 연구에 사용된 매트릭스 및 경화제의 화학적 구조는 Figure 1에 나타내었다.

니켈도금. 탄소섬유는 10 wt% HNO₃으로 30분 동안

전처리하였으며, 증류된 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 표면의 불순물을 제거하였다. 탄소섬유의 전해 니켈도금은 일정한 속도(0.72 m·min⁻¹)로 이루어 졌으며 Table 1에 나타난 전해 도금액을¹⁹ 이용하였다. 전류밀도는 0, 5, 10, 30, 그리고 60 A·m²로 처리하였다. 무전해 니켈도금은 1차 도금 단계로 Sn/Pd 촉매를 사용하여 탄소섬유 표면에 활성점을 만들었으며, 그 후 Table 1에 나타난 무전해 도금액에서 도금 시간을 0, 5, 10, 15, 그리고 20분으로 각각 도금을 실시하여 무전해 도금된 섬유를 준비하였다. 전해 및 무전해 니켈도금 처리된 탄소섬유를 건조기에서 완전히 건조시켜 사용하였으며, 탄소섬유에 도금된 니켈의 양은 atomic absorption spectrophotometry (AAS)를 사용하여 분석하였다.

시편제조. 일축방향 CFRP는 매트릭스와 경화제의 당량비를 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹이고, MEK를 에폭시 수지와 무게비 5:1로 첨가하여 희석시켰다. 이를 다시 상온으로 냉각시킨 후, 니켈도금 처리한 탄소섬유와 함께 filament winding을 통하여 탄소섬유의 일방향 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 제작한 프리프레그는 22 plies로 균일하게 적층하여 vacuum bag molding 방법을²⁰ 이용하여 Figure 2에 나타난 경화 프로그램으로 150 °C에서 7.4 MPa의 압력으로 150분 동안 경화시켜 CFRP를 제조하였다. 이때 제조한 CFRP의 섬유 체적

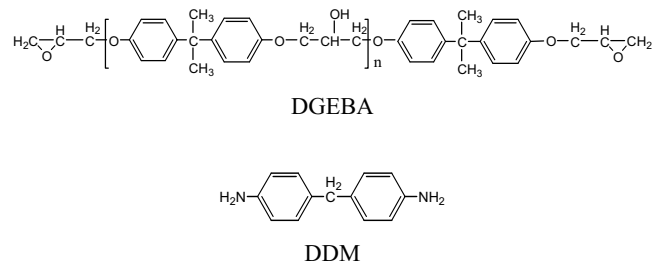


Figure 1. Chemical structures of DGEBA and DDM.

Table 1. Composition and Operating Conditions of Ni-plating Baths

composition	electrolytical Ni-plating		electroless Ni-plating	
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	280 g/L	NiCl ₂ ·6H ₂ O	280 g/L
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40 g/L	NiSO ₄ ·6H ₂ O	40 g/L	
H ₃ BO ₃	30 g/L	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·1.5H ₂ O	15 g/L	
		NaH ₂ PO ₂	100 g/L	
		NH ₄ Cl	100 g/L	
		PbNO ₃	30 g/L	
conditions	pH	4.5-5.0	pH	7.25
	temperature(°C)	40-50	temperature(°C)	90±1
	current density(A·m ²)	0-60	plating time (min)	5-20

비는 약 50% ($\pm 2\%$)이었다.

표면 특성. 탄소섬유의 니켈도금에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 wide angle x-ray diffraction (XRD)를 사용하였고 source로 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용하여 Rigaku Model D/MAX-III B 분석장비를 이용하여 측정하였다. 탄소섬유 표면의 도금층에 따른 탄소섬유의 젖음성의 변화는 K-100 processor Tensiometer (Krüss GmbH. Co.)를 이용하여 측정하였으며, 기기의 대략적인 구조는 Figure 3에 나타내었다.

충격 특성 시험. 제조한 CFRP의 충격 특성은 ASTM D256을 따라 Izod 충격 시험기 (Tinus-Olsen Co.)를 이용하여 분석하였다. 시편의 크기는 두께 5 mm, 폭 10 mm, 길이 70 mm로 고정하였고, 각 샘플당 5개씩 실험하여 평균값을 취하였으며, 충격시험 후, 충격단면을 SEM으로 분석하여 충격 시에 발생하는 크랙의 전파 양상을 관찰하였다.

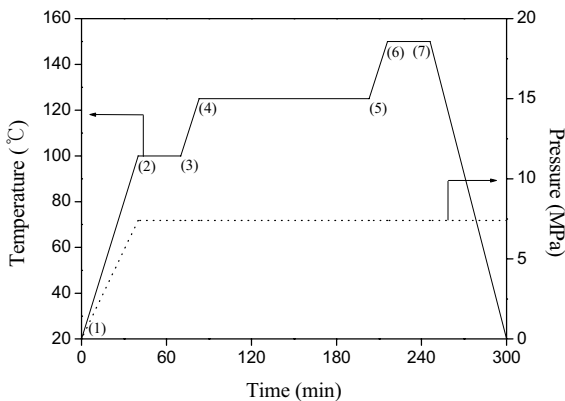


Figure 2. Curing condition of laminated prepregs in a hot press.

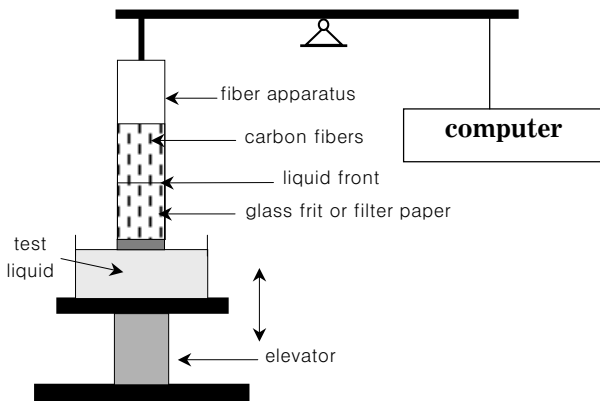


Figure 3. Schematic diagram of the principles of the wicking method.

3. 결과 및 토론

니켈도금. Figure 4는 AAS를 이용하여 탄소섬유의 표면에 전해 및 무전해 도금된 니켈의 양을 분석한 것이다. 전해 도금인 (a)의 경우 전류밀도가 높아질수록 도금량이 점점 증가하는 현상을 보였으며, $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 이상의 전류밀도에서는 도금량의 증가가 크게 나타나지 않았다. 이는 Abraham 등이²¹ 지적한대로 탄소섬유 표면에서 이루어지는 전해 도금이 탄소섬유 표면의 상어나 미세한 틈에서 각각 시작하여 서로 연결되기 때문이며, 에너지적인 측면에서 볼 때 $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 이상에서는 전류밀도의 증가가 도금 효과의 촉진에 영향을 크게 미치지 않기 때문이라 사료된다.

무전해 니켈도금 반응은 일반적으로 두가지의 반응, 즉 산화-환원 반응이 동시에 일어나는 것으로 알려져 있다.²² 첫번째 반응은 Ni^{2+} , H^+ 및 H_2PO_2^- 의 환원반응과 수소의 생성반응으로, 이에 대한 반응식은 다음의 식

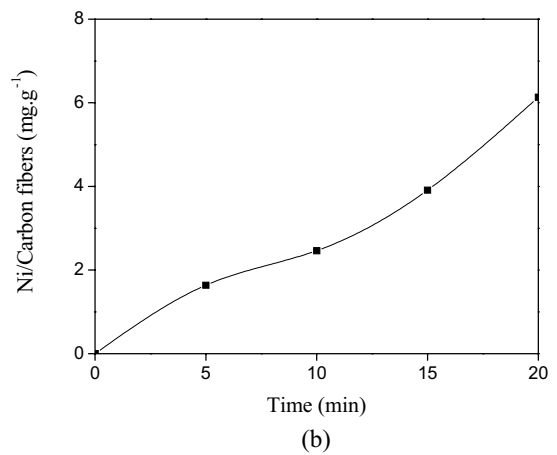
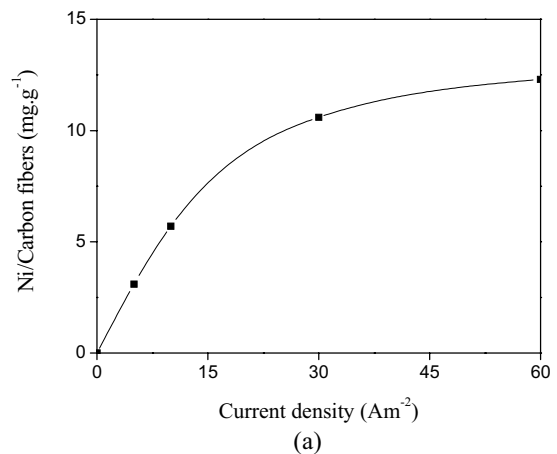
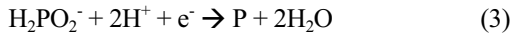
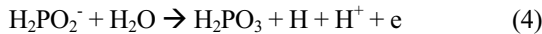


Figure 4. Ni quantification of the Ni-plated carbon fibers measured by AAS. (a) electrolytical and (b) electroless.

(1), (2) 및 (3)으로 나타낼 수 있다.



또한 두번째 반응은 H_2PO_2^- 의 산화반응이며, 그 반응식은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.



이러한 반응식으로 도금되는 무전해 니켈도금은 Figure 4의 (b)에서 볼 수 있듯이 도금 시간이 증가됨에 따라 니켈의 도금량이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 무전해 니켈도금이 전해 니켈도금과는 달리 환원 또는 산화반응으로 생성된 니켈과 부생성물인 인(P) 입자가 탄소섬유 표면에 증착되어 도금되는 방식이기에 니켈도금량이 환원 또는 산화반응이 진행되는 시간에 전적으로 의존되기 때문으로 사료된다.

미세구조. 니켈도금된 탄소섬유 표면의 미세구조를 XRD를 통해 관찰하였으며, 이를 Figure 5에 나타내었다. 전해 니켈도금의 XRD 스펙트럼인 (a)는 전류밀도가 증가함에 따라 $2\theta = 44^\circ$ 와 52° 에서 무결정성의 Ni (111)과 Ni (200)의 피크의 세기가 조금씩 증가되는 경향이 관찰되었다. 일반적으로 XRD 피크 세기의 증가는 그 성분의 양적 증가를 의미하며 이는 앞서 분석한 AAS 분석결과와 일치하는 결과이다. 한편, (b)의 스펙트럼은 무전해 니켈도금한 탄소섬유의 XRD 값으로, 관찰결과 $2\theta = 24^\circ$ 의 탄소 피크가 도금시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 도금시간이 증가함에 따라 도금량이 증가하여 탄소섬유 표면을 니켈입자가 덮었기 때문으로 사료된다. 또한, 전해 니켈도금과 동일하게 $2\theta = 44^\circ$ 와 52° 에서 Ni (111)과 Ni (200)의 니켈 피크가 나타남을 관찰할 수 있었다. 반면, $2\theta = 32^\circ$ 에서 Ni-P 피크가 도금시간이 증가함에 따라 피크의 세기가 비례적으로 증가하는 경향을 관찰할 수 있었으며, 이는 무전해 니켈도금 시 니켈과 동시에 부생성물인 입자가 환원되기 때문이다.²³

XRD 결과값으로부터 식 (5)의 Scherrer식을 이용하여 불완전이 없는 균일한 결정자 크기 (L_c)를 구하였다.

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

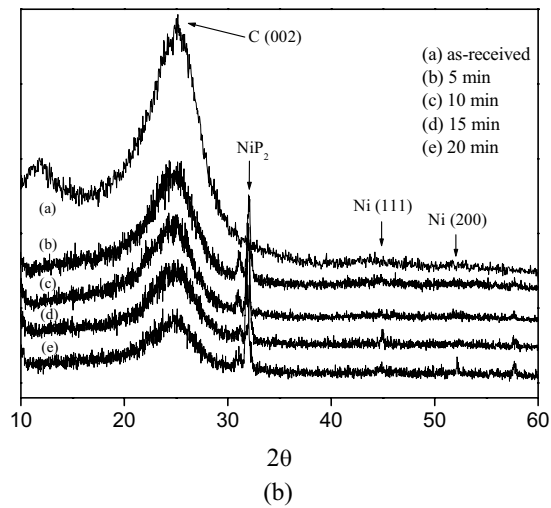
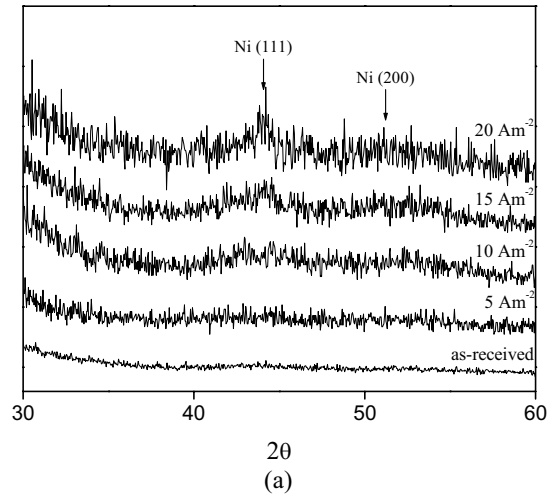


Figure 5. X-ray diffraction patterns of Ni-plated carbon fibers. (a) electrolytical and (b) electroless.

여기에서, L_c 는 결정자 크기 (nm), K 는 Scherrer 상수 (=0.9), λ 는 X-선 파장 ($\text{CuK}\alpha=0.154 \text{ nm}$), θ 는 Bragg angle 을 의미하며 β 는 (002) 회절선에서 폭을 나타낸다.

분석결과 전해 도금된 니켈의 입자 크기는 약 25 nm 였고, 반면 무전해 도금된 니켈의 입자 크기는 평균 150 nm였다. 또한 무전해 니켈도금 시 발생하는 Ni-P 합금의 크기는 약 450 nm로 관찰되었다. 탄소섬유 표면에 도금된 니켈의 입자 크기의 차이는 표면자유에너지 및 매트릭스와의 젖음성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며,¹⁶ 같은 맥락에서 전해 니켈도금된 탄소섬유의 경우가 무전해 니켈도금의 경우보다 높은 표면자유에너지 값을 나타낼 것으로 사료된다.

젖음성. 고체상에서 표면 및 계면 특성은 서로 다른

조성 사이에서 발생하는 분자 간의 인력성으로, 이를 표면자유에너지 또는 과잉자유에너지라 정의한다.⁷ 이러한 계면에서의 결합은 분자간력과 표면자유에너지의 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음, 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다. 접촉각은 주로 젖음성을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성을 이용하여 재료의 표면자유에너지 및 산·염기도 또는 친수성, 소수성 등의 특성을 측정할 수 있다.²⁴ Wicking 방법은 섬유 접착각을 측정하는 방법으로, 구체적인 방법은 고체의 충전층 내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 섬유와 액체의 접착각을 측정하는 방법이다. 이에 대한 가정은 섬유의 크기는 일정하고, 액체가 충전관 내 섬유를 통과할 때 야기되는 응집이나 분산에 의해 변하지 않는다. 그리고 섬유의 채움 정도는 일정하며 충전관을 통과하는 액체의 흐름은 laminar flow이며, 중력에 의한 영향은 무시한다. 이때 아래의 Washburn 식이 적용된다.²⁴

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (6)$$

여기에서 m 은 상승한 액체의 무게, ρ 는 액체의 밀도, 그리고 c 는 packing factor이다.

Wicking 방법에 따라 니켈도금처리한 탄소섬유의 젖음성을 측정하여, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. (a)는 전해 니켈도금처리한 탄소섬유의 표면자유에너지 결과값이다. 탄소섬유의 극성 요소 (γ_s^{SP})는 전류밀도가 증가할수록 증가함을 보이다가 높은 전류밀도에서는 서서히 감소한 반면, 비극성 요소 (γ_s^L)는 미약하게 감소하였다. 이 결과로부터 전해 니켈도금은 탄소섬유의 극성 요소의 변화에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며, 약 10 A·m⁻²에서 최고 값을 나타내었다. (b)는 무전해 니켈도금처리한 탄소섬유의 결과값으로, 동일하게 탄소섬유의 극성 요소 (γ_s^{SP})가 도금시간이 증가함에 따라 비례적으로 증가하다가 10분 이후에서는 감소하였고, 비극성 요소 (γ_s^L)는 거의 변하지 않았다. 이를 통해 무전해 니켈도금 역시 전해 니켈도금과 동일하게 탄소섬유의 극성요소의 변화에 영향을 주는 것이 확인되었다. 한편, 도금법에 따른 결과를 비교해볼 때 전해 니켈도금처리가 탄소섬유의 비극성 요소의 변화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 관찰되었으며, 표면자유에너지 또한 전해 니켈도금이 무전해 니켈도금보다 크게

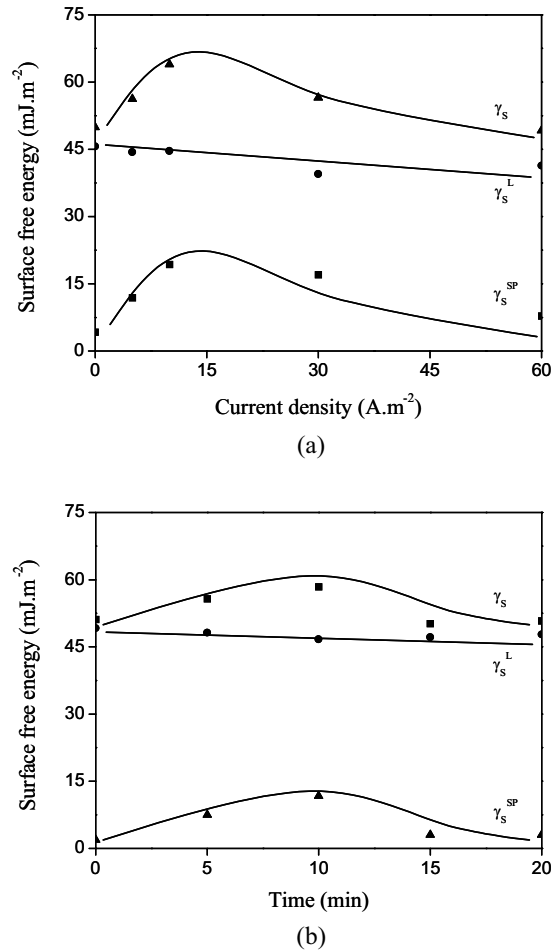
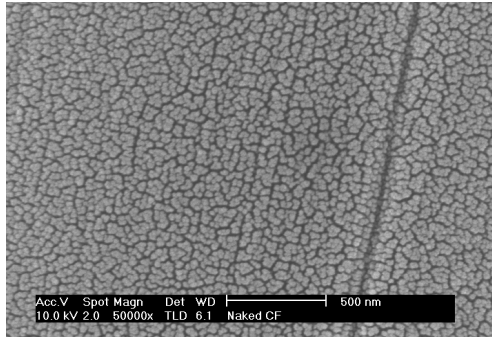


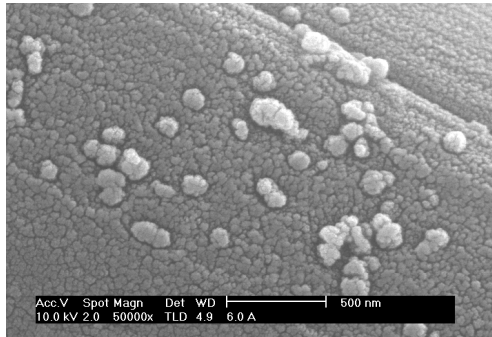
Figure 6. Variation of the surface free energy and their components of carbon fibers. (a) electrolytical and (b) electroless.

나타났다.

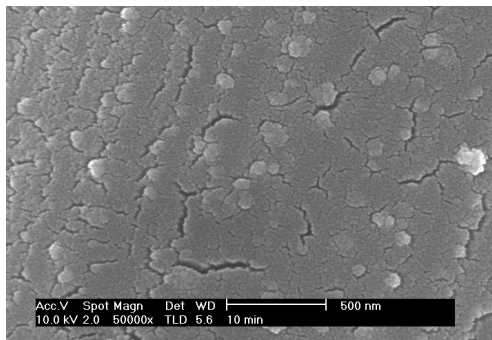
일반적으로 탄소섬유의 표면자유에너지의 차이는 비표면적이거나 표면의 스크래치, 흠 및 표면의 기공도 등으로 인하여 발생한다고 보고되고 있다.²⁷ Figure 7은 미처리 탄소섬유 및 전해, 무전해 니켈도금한 탄소섬유의 표면을 관찰한 SEM 데이터이다. 미처리 탄소섬유인 (a)의 경우 매끈한 표면에 균일한 기공을 가지고 있는 것이 관찰된다. 반면 전해 니켈도금인 (b)는 울퉁불퉁한 형태로 니켈도금층이 형성된 것을 관찰할 수 있으며, 도금된 니켈의 입자 크기가 약 25 nm 정도인 것을 확인할 수 있었다. 반면, 무전해 니켈도금인 (c)는 탄소섬유의 표면을 하나의 층으로 덮고 있으며, 드문드문 갈라진 흠이 보이는 것을 관찰할 수 있었으며, 도금된 니켈입자들이 뭉쳐져 있는 것이 관찰되었다. 이러한 도금층 표면의 차이는 위에서 언급한 표면자유에



(a)



(b)



(c)

Figure 7. SEM images of Ni-plated carbon fiber surfaces. (a) as-received, (b) electrolytical, and (c) electroless.

너지의 차이의 원인들과 상통하는 결과 중에 하나라고 사료되며, 바로 이런 이유에서 전해 니켈도금이 무전해 니켈도금에 비해 높은 표면자유에너지 및 극성 요소 증가의 원인이 되었다고 사료된다.

이러한 탄소섬유의 표면자유에너지의 변화는 도금처리 전후의 탄소섬유 표면 조성을 통해서도 설명할 수 있다. Table 2는 도금처리 전후의 탄소섬유의 표면조성을 XPS 결과로부터 분석하여 O_{1s} , C_{1s} , N_{1s} , 그리고 O_{1s}/C_{1s} 비의 변화를 나타낸 것이다. 전해도금의 경우 전류밀도가 증가함에 따라 탄소섬유 표면의 O_{1s} 의 값은 증가하

다가 전류밀도 $30 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 이상에서 감소하는 경향을 보였으며, 반면 O_{1s}/C_{1s} 의 값은 도금처리하지 않은 탄소섬유에서 0.375로 가장 낮은 값을 나타낸 후 점차적으로 증가하여 $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 한편, 무전해 니켈도금된 탄소섬유의 경우는 O_{1s} 의 값이 계속 증가하다가 15분 이후에서부터는 감소하는 결과를 나타냈으며, O_{1s}/C_{1s} 값은 10분에서 가장 높은 값을 나타내는 경향을 보였다. 이러한 결과로부터 각각의 도금방법에 따른 O_{1s}/C_{1s} 의 경향은 이들의 표면자유에너지의 경향과 매우 유사한 값을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과들로부터 니켈도금처리에 의해 도입된 산소관능기가 도금처리된 표면의 미세 구조와 더불어 탄소섬유의 표면자유에너지를 결정하는 중요한 요소라 사료된다.¹⁶

충격 특성. Figure 8은 전해 및 무전해 니켈도금된 CFRP

Table 2. Chemical Composition of Ni-plated Carbon Fibers

electrolytical Ni-plating				
current density($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)	O_{1s} (%)	C_{1s} (%)	N_{1s} (%)	O_{1s}/C_{1s}
0	25.8	68.8	0.8	0.375
5	25.4	64.4	0.8	0.394
10	28.0	62.8	0.8	0.446
30	26.8	63.3	0.8	0.423
60	23.9	63.0	0.8	0.379
electroless Ni-plating				
plating time (min)	O_{1s} (%)	C_{1s} (%)	N_{1s} (%)	O_{1s}/C_{1s}
0	25.8	68.8	0.8	0.375
5	26.8	70.1	0.8	0.383
10	34.4	61.4	0.8	0.560
15	22.2	75.9	0.8	0.300
20	28.1	69.0	0.8	0.407

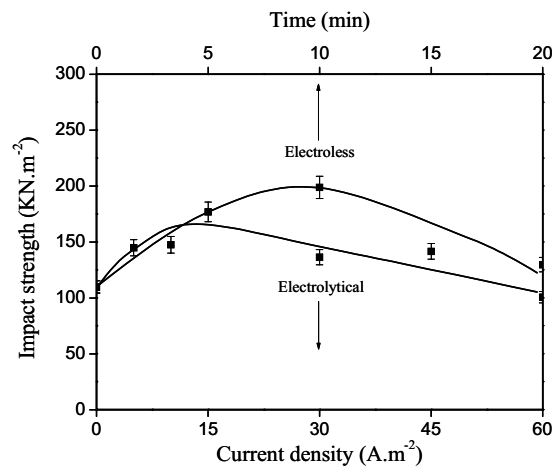


Figure 8. Variation of the impact strengths as a function of electrolytical and electroless methods.

의 충격강도 측정 결과값이다. 전해 니켈도금의 경우 10 A·m²까지는 충격강도의 값이 점차 증가하다가 그 이후부터는 감소하기 시작하여 60 A·m²에서는 도금처리하지 않은 것과 비슷한 값을 나타냈다. 이에 반해 무전해 니켈도금한 CFRP의 경우는 충격강도의 값이 도금처리하지 않은 것에 비해 전반적으로 증가하였으며 10분 정도에서 최고값을 나타내었다. 결과로부터 전해 및 무전해 니켈도금된 CFRP 모두의 경우가 적절한 니켈도금 조건에서 충격강도 값이 미처리의 경우보다 증가하는 것을 알 수 있었다. 더불어 Figure 6과 비교했을 때 각각의 충격강도의 값이 기본적으로 그 표면자유에너지의 변화 경향과 일치한다는 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 니켈도금된 탄소섬유의 표면자유에너지가 이를 이용한 강화 플라스틱의 충격강도의 변화에 중요한 요소로 작용함을 확인할 수 있었다.

Figure 9는 각각의 니켈도금된 CFRP의 하중에 따른

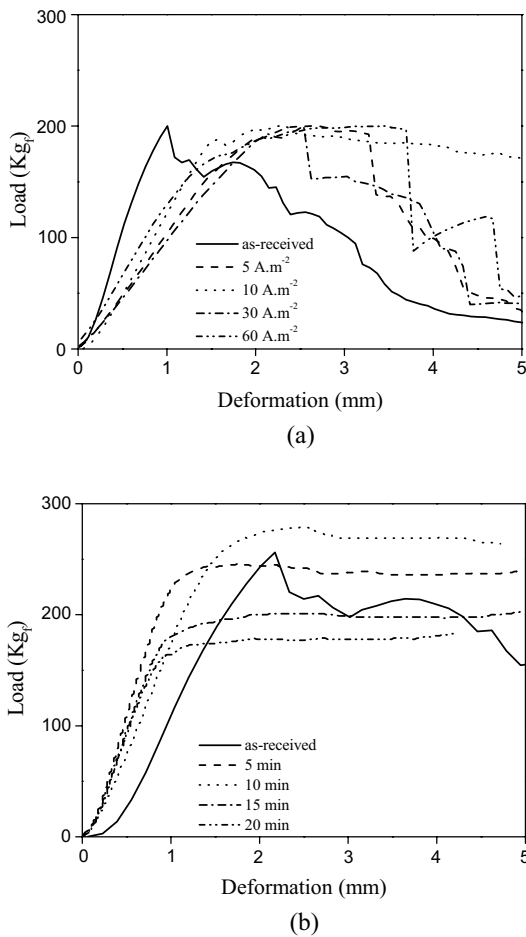


Figure 9. Load-deformation curves of the Ni-plated carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites. (a) electrolytical and (b) electroless.

굽힘 거동을 나타낸 그림이다. Park과 그의 공동 연구자들은 굴곡강도의 파괴 유형을 통하여 취성을 띠는 복합재료 연성의 정도를 유형에 따라서 설명한 바 있다.²⁴ Figure 9의 (a)는 전해 니켈도금된 CFRP의 경우로 최고 하중을 나타낸 후 급격하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반면, 무전해 니켈도금인 (b)의 경우는 미처리 시편만이 최고 하중 뒤에 급격히 감소하며 그 외의 시편에서는 그 하중을 유지한 채 서서히 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과로부터 무전해 니켈도금의 경우 전해 니켈도금에 비해 연성이 증가하였음을 확인할 수 있었다. 연성의 증가는 시편이 특정하중을 받을 때 항복점 이후 크랙이 전파되는 동안 복합재료에 흡수되는 에너지를 증가시키며, 궁극적으로 시편의 충격강도의 증가에 중요한 하나의 요인으로 작용한다. 이러한 관점에서 볼 때 Figure 8에서 무전해 니켈도금이 전해 니켈도금된 CFRP에 비해 높은 충격강도 값을 나타낸 것은 CFRP이 무전해 니켈도금처리에 의해 연성이 증가되었기 때문으로 사료된다.

Figure 10은 충격강도 시험 후 파괴된 단면의 SEM 사진이다. (a)는 미처리 시편으로 파괴된 단면이 깨끗하며 섬유 단면에 물결 무늬가 별로 보이지 않는다. 이 결과로부터 충격의 전파가 산발적이지 않고 한번에 일어

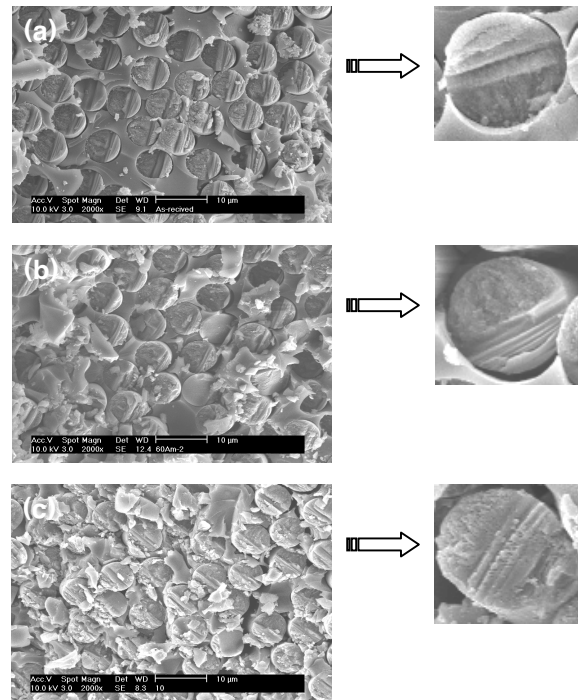


Figure 10. SEM images on the fractured surfaces of Ni-plated carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites. (a) as-received, (b) electrolytical, and (c) electroless.

났으며, 충격에 대한 저항이 크지 않았음을 알 수 있다. (b)는 전해 니켈도금처리한 CFRP의 충격단면이다. (a)에 비해 매트릭스의 조각들이 좀더 보이며, 섬유 단면의 물결무늬가 조금 발생한 것을 관찰할 수 있다. 이로 보아 미처리 시편에 비해 충격에 대한 저항이 조금 증가했다고 사료되어지며 이는 Figure 8의 충격강도 결과값에서도 확인할 수 있었다. 반면 무전해 니켈도금인 (c)의 경우는 충격단면에 보이는 매트릭스의 조각이 팔목하게 증가하였으며, 섬유 단면의 무늬의 양과 깊이가 크게 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 충격에 대하여 시편이 산발적인 저항을 보인 결과로 사료되며 Figure 8에서 충격강도 상승의 직접적인 요인 중 하나로 사료된다.

Figure 11은 Figure 10에서 나타난 파괴양상을 설명하기 위한 그림으로 매트릭스와 탄소섬유 사이에서의 충

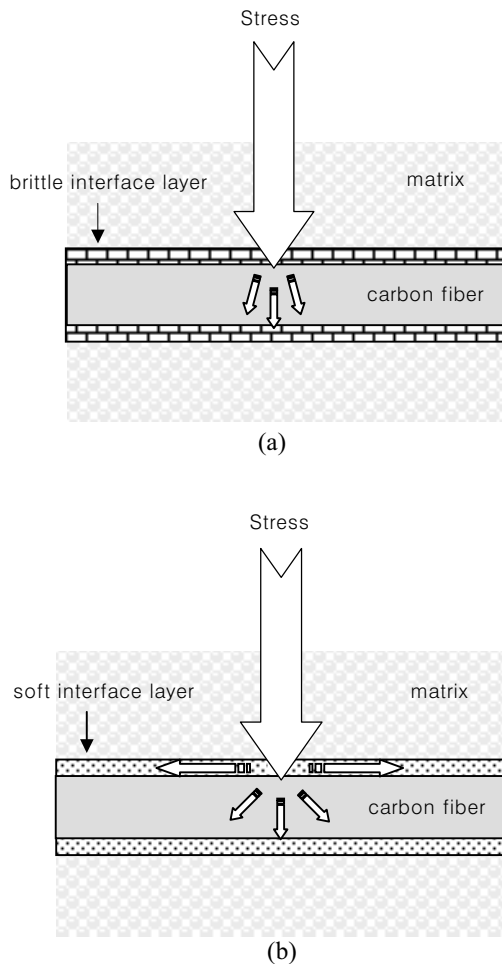


Figure 11. Crack propagation at the interfacial of Ni-plated carbon fibers-reinforced epoxy matrix composites. (a) electrolytical and (b) electroless.

격 전파양상 나타낸 것이다. 전해 니켈도금을 나타내는 (a)는 충격이 가해졌을 때 매트릭스와 탄소섬유가 만나는 계면이 무전해 니켈도금에 비해 상대적으로 딱딱한 니켈층으로 이루어졌기 때문에 충격의 전파양상은 확산되지 않고 직진에 가깝게 일어난다. 반면, 무전해 니켈도금의 경우 매트릭스와 탄소섬유가 만나는 계면이 니켈-인의 화합물로 되어있어 단순히 니켈로만 이루어진 전해 니켈도금에 비해 연성을 띠게 되고, 이에 따라 충격의 전파양상은 부드러운 표면을 따라 사방으로 확산되게 된다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 전해 및 무전해 니켈도금법에 따른 탄소섬유 강화플라스틱의 충격 특성의 변화와 그 요인을 관찰하기 위해 탄소섬유에 전해 및 무전해 니켈도금을 실시하여 각각의 경우에 대한 표면 특성을 관찰하였으며, 이러한 니켈도금처리가 CFRP의 충격 특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 실험결과 전해 및 무전해 니켈도금된 CFRP 모두 충격강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 특히 무전해 니켈도금의 경우가 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 무전해 니켈도금이 전해 니켈도금보다 작은 표면자유에너지를 가지지만 도금층에 포함된 니켈-인 화합물의 영향으로 보다 큰 연성을 가지므로 충격에 대한 전파가 잘 일어났기 때문으로 사료된다.

References

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
2. W. S. Smith, *Engineered Materials Handbook*, ASM International, Ohio, Vol 1 (1987).
3. M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New-York, 1992.
4. E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, Springer-Verlag, New York, 1992.
5. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", in *ACS Advances in Chemistry Series No. 114*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
6. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1967.
7. S. J. Park, in *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, J. P. Hsu, Editor, Marcel Dekker, New York, Chapter 9 (1999).
8. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).

9. E. Hage, Jr., S. F. Costa, and L. A. Pessan, *J. Adhesion Sci., Technol.*, **11**, 1491 (1997).
10. S. J. Park, Y. S. Jang, and K. Y. Rhee, *J. Colloid Interface Sci.*, **254**, 383 (2002).
11. J. B. Donnet and S. J. Park, *Carbon*, **29**, 955 (1991).
12. J. B. Donner, S. J. Park, and W. D. Wang, *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 395 (1993).
13. N. Dilsiz and J. P. Wightman, *Carbon*, **37**, 1105 (1999).
14. G. Lu, X. Li, and H. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, **56**, 193 (1996).
15. H. Li, H. Chen, S. Dong, J. Yang, and J. F. Deng, *Appl. Surf. Sci.*, **125**, 115 (1998).
16. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 91 (2001).
17. E. T. Lynch and J. P. Kershaw, *Metal Matrix Composites*, CRC, Cleveland, 1972.
18. M. Jahazi and F. Jalilian, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 1969 (1999).
19. P. R. Soni, T. V. Rajan, and P. Ramakrishnan, *Met. Mater. Proc.*, **8**, 187 (1996).
20. J. M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing*, Hanser, Munich, 1990.
21. S. Abraham, B. C. Pai, K. G. Satyanarayana, and V. K. Vaidyan, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2839 (1990).
22. K. P. Han and J. L. Fang, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1273 (1996).
23. H. Li, W. Wang, H. Chen, and J. F. Deng, *J. Non-Cryst. Solids*, **281**, 31 (2001).
24. S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. W. Choi, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 287 (2000).