Journal of Radiation Industry 4 (3) : 259~263 (2010)

전자선 조사에 따른 탄소섬유 물성 변화

전준표 · 신혜경 · 김현빈 · 강필현*

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

Effect of Electron Beam Irradiation on the Properties of Carbon Fiber

Joon Pyo Jeun, Hye-Kyoung Shin, Hyun Bin Kim and Phil Hyun Kang*

Radiation Research Division for Industry & Environment,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup 580-185, Korea

Abstract - Carbon fibers are used as a reinforcement material in an epoxy matrix in advanced composites due to their high mechanical strength, rigidity and low specific density. An important aspect of the mechanical properties of composites is associated to the adhesion between the surface of the carbon fiber and the epoxy matrix. This paper aimed to evaluate the effects of electron beam irradiation on the physicochemical properties of carbon fibers to obtain better adhesion properties in resultant composite. Chemical structure and surface elements of carbon fiber were determined by FT-IR, elemental analysis and X-ray photoelectron spectroscopy, which indicated that the oxygen content increased significantly with increasing the radiation dose. Thermal stability of the carbon fibers was studied via the thermalgravimetric analysis. Surface morphology of carbon fiber was analyzed by scanning electron microscope. It was found that the degree of surface roughness was increased by electron beam irradiation.

Key words : Electron beam, Irradiation, Carbon fiber

서 론

탄소섬유란 탄소원소의 질량 함유율이 90% 이상인 고순도 탄소만으로 구성된 섬유상의 탄소재료로, 이와 같은 탄소섬유는 철에 비해 무게는 1/5 수준으로 가볍지만 강도는 10배 강할 뿐 아니라 내열성, 내화학성, 전도성 및 치수안정성이 우수하여 고강도/고탄성 첨단소재로서 항공우주, 원자력 산업, 군수, 풍력발전기, 선박, 의료기기, 반도체 등의 핵심소재로 주목을 받고 있다(Nolan 2008; 양 등 2009). 더불어 탄소섬유는 비철금속이 갖는 우수한 고강도/경량 특성과 세라믹이 갖는 뛰어난 내열성과 높은 내화학성, 그리고 플라스틱이 갖는 경량 특성을 모두 가지고 있고 다른 소재와 복합화가 용이하여 전 산업에 다양하게 사용되고 있다(Hughes 1991; 채 등 2010). 또한 탄소섬유는 2004년 미국 보잉사와 일본 토레이사가 B787기 제작에 약 50%를 탄소섬유로 대체한다는 계약을 체결한 후 매년 15～20%의 높은 성장속도를 보이며 각광을 받고 있으며, 최근 환경과 에너지 문제가 이슈화되면서 경량화를 통한 에너지 절감과 IT 제품의 에

* Corresponding authors: Phil Hyun Kang, Tel. +82-63-570-3061, Fax. +82-63-570-3068, E-mail. phkang@kaeri.re.kr

너지 효율을 높이기 위한 방안으로 탄소섬유의 활용이 부각되면서 2009년 현대경제연구원에서는 한국을 이끌 9대 부품소재산업으로 지정되기도 하였다.

최근 들어 섬유, 필름, 분말 등의 고분자 물질의 표면 특성을 향상시키기 위한 방법으로 방사선 처리 기술이 광범위하게 연구되고 있다(Giovedi *et al*. 2005; Li *et al*. 2005; Al-Saleh *et al*. 2009). 방사선을 통한 가공은 특별한 촉매의 사용 없이 어느 조건의 온도나 압력, 상태(phase)에서도 화학반응을 유도할 수 있어 환경을 보호할 수 있는 안정한 방법으로 인식되고 있으며, 가교 및 경화 시간을 단축할 수 있고 에너지 효율이 높아 에너지를 절감할 수 있는 공정으로 알려져 있다. 또한 시료의 모양에 상관없이 크고 두꺼운 직물에 대한 처리가 용이하여 그 활용성이 커지고 있다.

본 연구에서는 산업적으로 많이 활용되는 방사선인 전자선을 이용하여 탄소섬유 물성에 미치는 전자선 조사 영향을 평가하였다. 전자선 조사에 따른 탄소섬유의 화학적 변화를 연구하기 위하여 FT-IR 및 원소분석, XPS 분석을 실시하였으며 열적 특성변화 평가를 위하여 TGA 분석을 실시하였고, 섬유 표면의 형태변화를 연구하기 위하여 SEM 분석을 실시하였다.

재료 및 방법

본 실험에서 사용한 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유직물(CF3327NON)로 한국카본에서 공급받아 사용하였으며, 특별한 처리과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 실험에 사용한 탄소섬유의 특성을 Table 1에 나타내었다.

전자선 조사에 따른 탄소섬유의 물성 변화를 관찰하고자 탄소섬유직물을 $100 \times 100\ mm^2$ 크기로 재단 후 전자선 가속기(1 MeV, 7.46 mA)를 이용하여 공기 중에서 선량율 10 kGy $scan^{-1}$으로 흡수선량 50～500 kGy를 조사하였다.

조사된 시료는 FT-IR (Bruker사, TENSOR 37)을 이용하여 구조분석하였으며, 원소분석(Eager 200 CHNS analyzer)을 통해 시료 내 산소함량을 확인하였고, XPS (Thermo Electron사, MultiLab 2000) 분석을 통하여 시료 표면의 화학적 조성을 분석하였다.

Table 1. Characteristics of carbon fabric

Properties	CF3327NON
Width (mm)	1020
Type	High tensile strength (> 3,500 MPa)
Plain type	Monofilament (3K)
Thread count ($inch^{-1}$)	13*13
Weight (g m^{-2})	209±13
Thickness (mm)	0.27

시료의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석기(TGA, TA사, SDT Q600)를 사용하였으며, 질소분위기에서 승온 속도를 분당 20°C로 하여 상온에서 1,200°C 온도 범위에서 측정하였다. 전자선 조사에 따른 탄소섬유의 표면 형태변화를 연구하고자 SEM (JEOL사, JSM-6390) 분석을 실시하였다.

결과 및 논의

전자선 조사 전후 시료의 화학구조 변화를 연구하고자 FT-IR 스펙트럼을 비교하였다(Fig. 1). 전자선 조사량

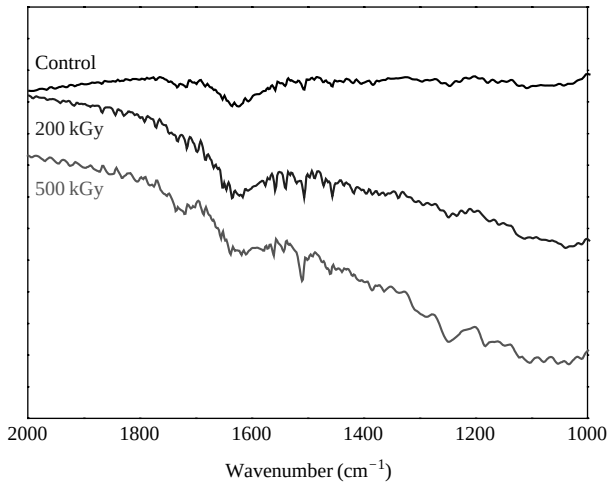

Fig. 1. FT-IR spectra of the pristine and electron beam-irradiated carbon fibers.

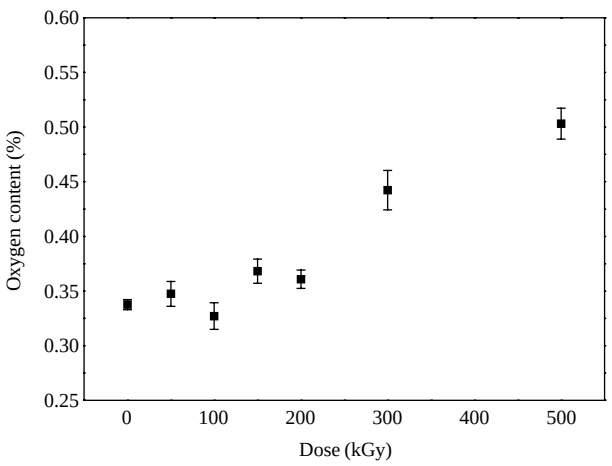

Fig. 2. Organic oxygen contents in the carbon fibers as a function of irradiation dose.

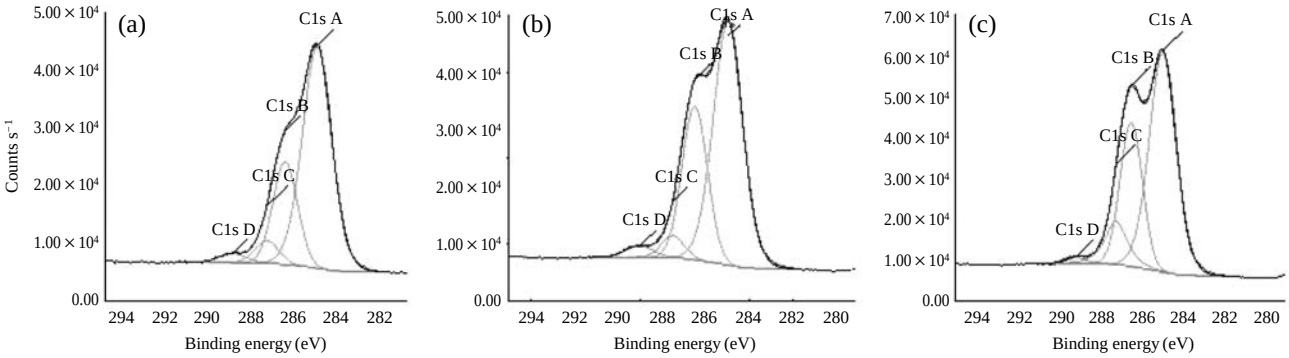

Fig. 3. Deconvolution of the C1s peak by XPS analysis of carbon fiber before and after irradiation: (a) untreated, (b) 200 kGy irradiated and (c) 500 kGy iraradiated carbon fibers.

Table 2. Binding energies of C1s XPS signals

Peak No.	Carbon atom type	Binding energy (eV)
C1s A	Graphitic	284.6
C1s B	Alcoholic	286.1
C1s C	Keto-groups	287.6
C1s D	Carboxylic	289.1

이 증가함에 따라 1,720, 1,510, 1,200 cm^{-1} 부근에서 피크의 증가가 두드러지게 나타났다. 1,720 cm^{-1}에서는 carbonyl group의 특성 피크, 1,510 cm^{-1}에서는 quinone 구조의 특성 피크가 나타났으며, 1,200 cm^{-1}에서는 C-O stretching과 O-H bending에 의한 피크가 특징적으로 나타났다 (Sellitti *et al*. 1990). 이와 같은 피크들의 변화는 탄소섬유가 전자선 조사에 따른 산화에 의한 결과로 고찰되며, 이와 같은 결과는 탄소섬유의 원소분석을 통한 섬유 내 산소함량을 조사량에 따라 측정한 결과를 통해 확인할 수 있다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯, 조사 전 탄소섬유 내 산소함량이 0.33%였던 것이 조사량이 증가함에 따라 서서히 증가하여 500 kGy 조건에서는 산소함량이 0.50%를 나타내었다.

전자선 조사에 따른 화학구조 변화의 경우, 산소와의 접촉 용이성에 따라 섬유 내에서의 화학구조 변화에 비해 섬유 표면에서의 화학구조 변화가 더 크게 나타날 수 있다. 이에 XPS 분석을 통하여 탄소섬유 표면의 화학적 변화를 연구하였으며 대표적인 C1s 피크에 대한 XPS 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. XPS 분석을 통해 얻은 피크는 curve fitting을 통해 탄소원자의 형태 및 그 함량을 확인할 수 있으며 binding energy에 따른 탄소형태를 Table 2에 정리하였다 (Nakayama *et al*. 1990; Desimoni *et al*. 1992). 조사량이 증가함에 따라 graphitic 탄소 함량 (C1s A)이 감소하며 alcoholic 탄소 (C1s B), keto-group 및 carboxylic 탄소 (C1s C, C1s D) 함량이 상대적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 keto-group을 나타내는 C1s C 피크의 면적을 전자선 조사량에 따라 plot해 보면 Fig. 4에서와 같이 조사량이 증가함에 따라

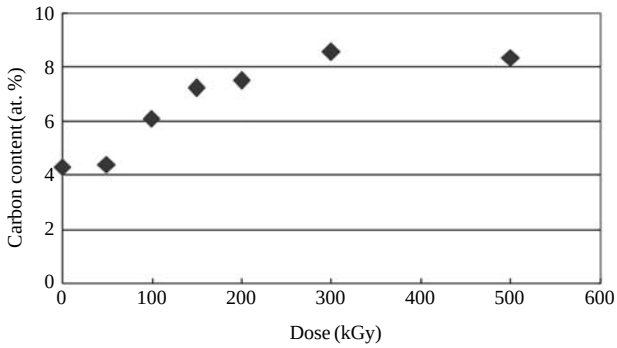

Fig. 4. The change of C1s C peak area as a function of radiation dose.

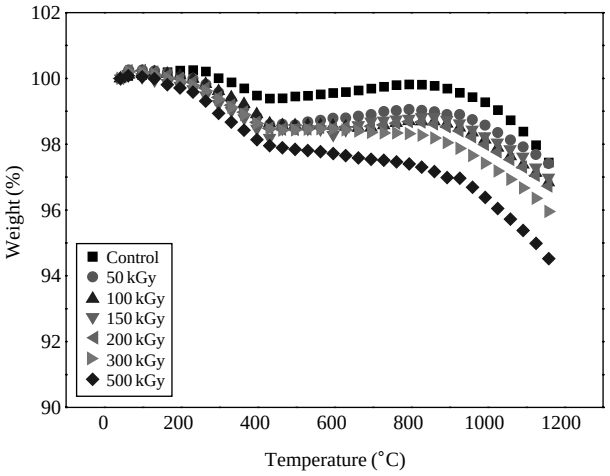

Fig. 5. TGA curves of pristine and electron beam irradiated carbon fibers.

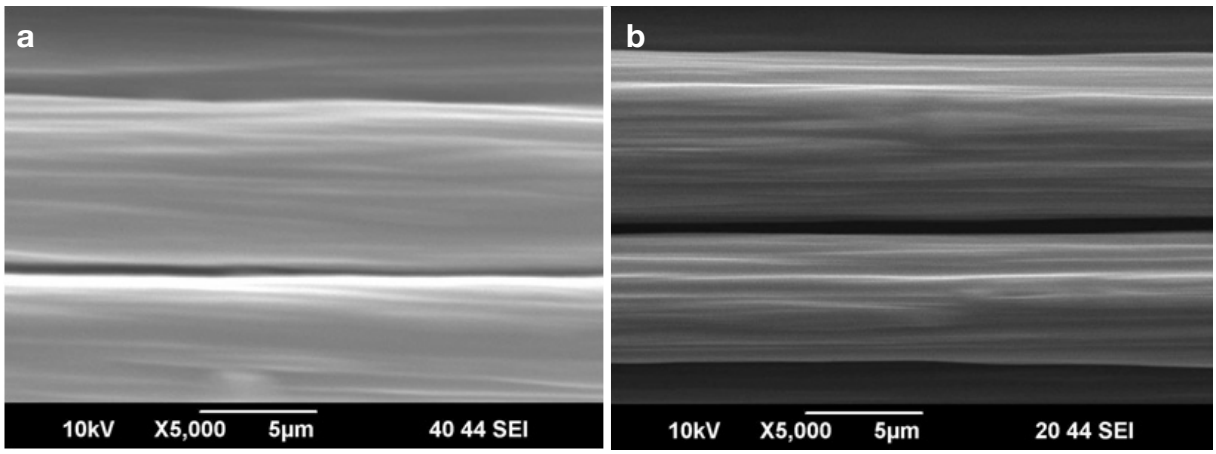

Fig. 6. SEM micrographs of carbon fibers for (a) non-irradiated and (b) 500 kGy electron beam-irradiated samples.

피크의 면적이 조사 전 4.2 at%였던 것이 500 kGy 조사 후 8.3 at%로 두 배 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 앞서 확인한 FT-IR 및 원소분석의 결과와 잘 일치하며, 특히 전자선 조사에 따른 산화반응이 표면에서 더 활발히 진행되었음을 확인할 수 있었으며, 산화반응의 결과로 keto-group (carbonyl group) 및 alcohol 등 극성 관능기들이 많은 양 생성되었음을 확인할 수 있었다.

탄소섬유의 산화가 내열성에 미치는 영향을 평가하고자 열 중량분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탄소섬유는 1,200˚C까지 가열되는 동안 열에 대한 높은 안정성을 나타내며 90% 이상의 높은 char yield를 보였으나, 열처리 과정 중 300˚C와 1,000˚C 부근에서 상대적으로 큰 중량감소를 보였다. 300˚C 부근에서의 중량감소는 FT-IR 및 XPS 분석에서 나타났던 OH 및 CO 관능기에 흡착된 수분 및 유기물의 증발에 의한 것이며, 1,000˚C 부근에서 나타나는 중량감소는 어닐링(annealing)에 따른 무게감소로 판단된다. 이와 같은 중량감소는 조사량이 증가함에 따라 탄소섬유 표면에 유도된 hydroxyl, carbonyl, carboxyl group 등의 관능기의 증가로 인해 더욱 현저히 나타나 1,200˚C에서 조사 전 탄소섬유의 무게 감소값이 3.03%인 데 비해 조사량이 500 kGy인 탄소섬유에서는 weight loss값이 5.95%로 두 배 정도 더 큰 무게감량을 나타내었다. 결국 전자선 조사에 의한 탄소섬유의 산화로 인하여 내열성은 조사량에 비래하여 감소하는 것으로 확인되었다.

탄소섬유는 열 산화에 의해 표면의 형태변화가 일어나며 이때 온도가 높을수록 그 변화량은 큰 것으로 보고된 바 있어 (Tzeng *et al*. 2010), 전자선 조사에 따른 탄소섬유의 표면 산화에 의한 형태변화를 관찰하고자 SEM 분석을 실시하였다. Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 500 kGy 전자선 조사 후 탄소섬유의 외관은 조사 전 시료에 비해 표면의 굴곡도가 심해지는 것을 관찰할 수 있었으며 이와 같은 현상은 열 산화에 의한 결과와 유사한 특성을 보였다.

결 론

전자선 조사에 의한 탄소섬유의 화학구조 변화, 내열성, 형태학적 특성 변화를 평가하였다. 전자선 조사량이 증가함에 따라 탄소섬유 내에 carbonyl (C=O), C-O 및 O-H와 같은 관능기의 함량이 증가함을 FT-IR로 확인하였으며 이와 같은 관능기의 증가는 섬유 내부에서보다 표면에서 크게 일어나는 것을 XPS로 확인할 수 있었다. 이와 같은 극성기의 증가는 섬유 내 산소함량을 증가시키며 결과적으로 내열성에 영향을 미쳐 고온에서의 특성 저하를 나타내었다. 그러나, 전자선 조사에 따른 표면의 굴곡도 증가 및 탄소섬유 표면의 극성기 도입은 복합재료 적용 시 매트릭스와의 접착력 향상 및 그로 인한 물성 강화를 유도할 수 있어 향후 탄소섬유복합재료 제조에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 방사선기술개발사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

양갑승, 김보혜. 2009. 저가 탄소섬유 개발 동향. *News & Information for Chemical Engineers* **27**(1):56-61.

채한기, 이성호, 구본철, 박 민, 김준경. 2010. 탄소복합섬유 개발동향. 고분자과학과 기술. **21**(2):157-166.

Al-Saleh MH and Sundararaj U. 2009. A review of vapor grow carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon* **47**:2-22.

Desimoni E, Casella GI, Salvi AM, Cataldi TRI and Morone A. 1992. XPS investigation of ultra-high-vacuum storage effects on carbon fibre surfaces. *Carbon* **30**(4):527-531.

Giovedi C, Machado LDB, Augusto M, Pino ES and Radino P. 2005. Evaluation of the mechanical properties of carbon fiber after electron beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **236**:526-530.

Hughes JDH. 1991. The carbon fiber/epoxy interface-a review. *Composites Science and Technology* **41**:13-45.

Li J, Huang Y, Xu Z and Wang Z. 2005. High-energy radiation technique on the surface of carbon fiber. *Materials Chemistry and Physics* **94**:315-321.

Nakayama Y, Soeda F and Ishitani A. 1990. XPS study of the carbon fiber matrix interface. *Carbon* **28**(1):21-26.

Nolan L. 2008. Carbon fibre prostheses and running in amputees. *Foot and Ankle Surgery* **14**:125-129.

Sellitti C, Koenig JL and Ishida H. 1990. Surface characterization of graphitized carbon fibers by attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy. *Carbon* **28**(1): 221-228.

Tzeng SS, Wu TY, Chang TY, Yang CT, Chou CL and Lin CJ. 2010. Study of oxidation of carbon fibers using resistance measurement. *Journal of Materials Engineering and Performance* (in press).

Manuscript Received: August 19 2010
Revision Accepted: September 7, 2010