

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년04월24일
<i>D06M 11/83</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0572995
	(24) 등록일자	2006년04월14일

(21) 출원번호	10-2001-0080001	(65) 공개번호	10-2003-0049703
(22) 출원일자	2001년12월17일	(43) 공개일자	2003년06월25일

(73) 특허권자 한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 박수진
대전광역시유성구도룡동383-3우성아파트101-305

이재락
대전광역시유성구도룡동431-6현대아파트101-204

장유신
대전광역시유성구봉산동217-2(102)

(74) 대리인 위정호
장성구

심사관 : 박화규

(54) 전해도금법에 의한 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 방법

요약

본 발명은 탄소섬유를 이용한 고분자 복합재료(CFRP)에서 섬유와 매트릭스간의 계면 결합력을 증가시키기 위하여 탄소 섬유에 니켈 도금 처리한 고강도 탄소섬유의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따라 비산화적인 방법으로, 탄소섬유를 음극에 걸어두고 전해 니켈도금 용액을 사용하여 비교적 낮은 전류밀도로 전해 도금 처리하는 방법으로 제조된 니켈 도금된 탄소섬유는 탄소섬유 표면에 산소 관능기가 도입되어 섬유표면의 손상이 없고 수지 매트릭스와의 계면결합력이 우수하기 때문에 부가가치가 높으며 우주·항공용 구조재, 대형 토목구조물, 스포츠 레저용품 등에 초경량 첨단소재로서 사용될 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전해 니켈도금법에 의한 탄소섬유의 표면처리 장치를 나타낸 도면이고,

도 2는 본 발명의 실시예 1, 2, 3 및 4에 따른 전해 니켈도금된 탄소섬유/에폭시 복합재료의 층간전단강도를 미처리 탄소섬유/에폭시 복합재료의 경우와 비교하여 나타낸 도면이며,

도 3은 본 발명의 실시예 5, 6 및 7에 따른 전해 니켈도금된 탄소섬유/에폭시 복합재료의 층간전단강도를 미처리 탄소섬유/에폭시 복합재료의 경우와 비교하여 나타낸 도면이다.

* 도면의 주요 부분의 부호에 대한 설명

1: 탄소섬유 2: 니켈 도금조 3: 세척조

4: 음극 로울러 5: 양극 니켈판 6: 건조기

7: 권취(take-up) 모터

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소섬유를 이용한 고분자 복합재료에서 섬유와 매트릭스간의 계면 결합력을 증가시키기 위하여 일반 탄소섬유에 전해니켈 도금 표면처리한 고강도 탄소섬유 및 그에 의해 제조된 고강도 탄소섬유의 제조방법에 관한 것이다.

항공·우주산업의 발달과 더불어 급속하게 개발되기 시작한 탄소섬유 강화 복합재료는 오늘날 항공·우주산업뿐만 아니라 전기·전자 재료, 토목·건축 재료, 자동차, 선박, 군사장비, 스포츠용품 등 다양한 분야에서 사용되고 있는 첨단 소재중의 한 가지이다.

이러한 강화재(reinforcing material)로서의 탄소섬유는 최종 열처리온도에 의해 그 종류가 나누어지는데 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 계면결합력은 감소하는 경향을 보이는데 이는 열처리 온도가 증가할수록 결정구조가 완벽해져 표면에너지가 낮아지기 때문이다. 또한 열처리온도가 1000~1500℃까지 가열하여 탄화시킨 고강도 탄소섬유는 일반적으로 크로멘(chromene)이나 파이론(pyron)과 같은 염기성 관능기를 가지거나 탄소원자 자체가 루이스(Lewis) 염기성을 띠게 된다고 알려져 있다. 따라서 탄소섬유의 계면결합력은 섬유의 표면적을 늘려 더 많은 접촉점을 제공하거나 섬유와 수지사이의 물리화학적 상호작용을 증가시킴으로써 향상될 수 있다.

이와 같은 계면결합력을 향상시키기 위한 탄소섬유의 표면처리 방법들이 기존에 많이 연구되어 왔다. 탄소섬유의 표면처리는 크게 기상산화, 액상산화, 전기화학적 산화 등을 들 수 있는데, 기상산화(플라즈마 처리)는 공정이 간단하고 부산물이 거의 없으며 섬유자체 물성의 손상이 가장 적은 방법으로 최근에 널리 행해지는 표면처리 방법이지만(논문[A. Bismarck et al, *J. Colloid Interface Sci.* 210, 60 (1999)] 참조), 고비용의 단점이 있다. 한편, 액체를 이용한 산화법은 기상처리법에 비해 에칭(etching)효과가 적으며 계면결합력을 향상시키는데 효과적이며(논문[S. J. Park et al, *J. Colloid Interface Sci.* 228, 287 (2000)] 참조), 전기화학적 처리방법은 산성이나 염기성 수용액에서 섬유표면을 전기화학적으로 산화시키는 것으로 연속공정이 가능하므로 상업적으로 선호되는 공정이다 (한국화학연구원의 한국 특허 출원 제1999-17131호 참조).

종래에는, 주로 산, 염기성 전해용액을 이용한 전기화학적 산화방법이나 기상산화 방법을 사용하여 탄소섬유를 표면 처리하였다. 이 경우에는 탄소섬유 표면자체를 손상시키게 되며, 그로 인한 매트릭스 수지와 계면결합력이 감소하는 문제점이 발생하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 산화 표면 처리법을 사용하지 않고, 비산화적방법인 전해 니켈 도금 처리를 함으로써 산소 관능기뿐 아니라 금속 니켈을 섬유 표면에 도입시켜 매트릭스 수지와 계면결합력이 우수한 고성능 탄소섬유를 제공하고자 하는 것으로, 니켈도금용액을 사용하여 비교적 낮은 전류밀도를 인가하여 전해니켈도금 처리함으로써 그러한 목적을 달성할 수 있음을 알고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 니켈 도금용 전해질 용액 중에서 니켈 양극과 음극봉 사이에 탄소섬유를 놓고, 상기 니켈 양극과 음극봉 간에 전류를 인가함으로써 탄소섬유를 니켈로 도금하는 것을 포함하는, 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 니켈 도금된 탄소섬유를 제공한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 방법의 특징은 탄소 섬유를 비산화방법에 의해 표면처리하여 니켈도금 하는 것으로서, 이는 탄소섬유 표면을 거의 에칭시키지 않으면서 매트릭스 수지와의 계면결합력을 향상시키는데 효과적일 뿐만 아니라 양극 산화처럼 연속공정이 가능하여 상업적으로도 유용할 수 있는 공정이다.

본 발명의 방법은 니켈 전해도금욕 중에 탄소 섬유를 놓고 전압을 인가함으로써 탄소섬유를 전해도금하여 탄소섬유 표면에 니켈을 도입하여 수지 매트릭스와의 결합력을 향상시켜 복합재료의 물성을 향상시킬 수 있는 개선된 고성능 탄소섬유 제법이다.

본 발명의 방법은 외부 전원, 니켈 도금욕, 그리고 니켈 판을 사용하여 도 1에서 도시한 공정에서와 같이 수행된다.

본 발명에 따른 니켈도금욕에 있어서, 사용될 수 있는 전해 니켈도금용액은 바람직하게는 황산니켈(NiSO_4), 염화니켈(NiCl_2) 및 붕산(H_3BO_3)을 주성분으로 포함한다.

상기 도금액에서 황산니켈의 역할은 욕 중에 니켈 이온을 공급하는 것이다. 니켈 이온의 공급원으로는 염화니켈을 사용해도 좋으나 염화물은 니켈 도금의 내부 응력을 높이기 때문에 황산니켈을 니켈 이온의 주 공급원으로 하는 것이 바람직하다. 황산니켈의 농도는 30 내지 210 g/l인 것이 바람직하다. 도금욕 중의 니켈 이온 농도가 높을수록 대전류 밀도의 사용이 가능해지고 낮으면 그 반대가 된다. 그러나 너무 고농도로 하면 욕의 점도가 높아지고 피트를 발생시키기 쉽게 된다.

본 발명에 사용되는 전해 니켈도금 용액에 염화니켈을 가하는 목적은 욕 중의 염소이온을 공급하기 위한 것이며 동시에 니켈 이온도 공급이 된다. 염화니켈의 농도는 30 내지 100 g/l인 것이 바람직하다. 염소 이온은 니켈의 양극 용해에 불가결한 성분이며, 너무 낮은 농도는 양극의 니켈이 부동태화되어 불용화되는 것을 방지하지 못하며, 너무 높은 농도는 도금막의 내부응력을 높여서 바람직하지 못하다.

또한, 붕산은 니켈 도금용액에 있어서 pH 완충제로서 중요한 역할을 한다. 음극의 반응은 주로 니켈 도금 반응이나 음극 전류 효율은 100%가 아니고 많거나 적거나 수소의 동시 발생이 일어나는데, 그 결과 특히 고전류 밀도 부분에서는 수소 이온의 소모가 심하고 음극에 접근된 음극막 내의 pH가 어떤 한계치를 넘으면 수산화니켈의 침전이 생기게 된다. 이것이 니켈과 공석됨으로써 도금은 소손의 현상을 나타내고 이미 정상적인 석출물은 얻을 수 없다. 이 현상은 전류 밀도가 어떤 한계치를 넘으면 일어나고 그로부터는 전류 효율이 급속히 감소된다. 그러나, 전형적 약산인 붕산을 가한 욕에서는 음극막 내의 pH가 상승되어도 붕산에서 H^+ 을 공급하기 때문에 pH의 상승을 막고 한계 전류 밀도를 높일 수 있다. 이와 같이 음극막 내의 pH 상승이 억제되는 것과 동시에 붕산의 존재에 의해 욕 전체의 pH 변동이 완충된다. 따라서, 붕산의 농도는 30 내지 40 g/l인 것이 바람직하다. 너무 낮은 농도에서는 pH 완충역할을 하지 못하게 되며 40 g/l이상의 농도에서는 용해되지 않아 침전물로 존재하기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에 있어서, 상기 도금용액을 이용한 도금욕에서의 도금 전류밀도는 5 내지 80 A/m^2 가 바람직하다. 5 A/m^2 미만에서는 음극에서 방출되는 전자 및 양극에서 산화되어 나오는 니켈이온의 농도가 낮은 관계로 탄소섬유 표면에 생성되는 금속 니켈 양이 적기 때문에 바람직하지 못하며, 80 A/m^2 를 초과하면 다량으로 해리되어 나온 니켈이온이 탄소섬유 표면에 피트를 발생시킴으로 인한 매트릭스 수지와의 계면결합력이 감소하는 현상을 유발하기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명에 따른 전해도금시 전류는 10 내지 60 초 동안 인가하는 것이 바람직하다. 10초 미만에서는 음극에서 방출되는 전자 및 양극에서 산화되어 나오는 니켈이온의 농도가 낮은 관계로 탄소섬유 표면에 생성되는 니켈의 양이 적기 때문에 바람직하지 못하며, 60초를 초과하면 다량으로 해리되어 나온 니켈이온이 탄소 섬유 표면에 피트(pit)를 발생시키고, 이로 인해 매트릭스 수지와의 계면결합력이 감소하는 현상을 유발하기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명에 따라 니켈 도금된 탄소섬유는 섬유상의 니켈의 양이 약 3 내지 약 50 mg/g 범위인 것이 적절하다.

본 발명의 하기 실시예는 본 발명을 보다 명확히 이해하기 위한 것으로 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

1) 탄소섬유의 표면처리

한국 태광산업(주)의 고강도 PAN계 탄소섬유 TZ-307 제품을 수지에 대한 강화재로 사용하고, 니켈도금용액으로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, H_3BO_3 30 g/l 도금용액을 사용하여, 도 1에 도시한 공정예 따라 상기 탄소섬유 제품을 60초동안 5 A/m²의 전류밀도로 전해 니켈도금 표면처리하여, 니켈 도금된 탄소섬유를 수득하였다.

2) 복합재료에 대한 시험

상기 1)에서와 같이 표면 처리된 탄소섬유를 속슬레 장치를 이용하여 아세톤(acetone)으로 2시간동안 세척한 후 건조시켰다. 이어서 수지 매트릭스로서의 한국 국도화학(주)의 비스페놀 A의 디글리시딜에테르(DGEBA, YD-128)계 에폭시 수지와 경화제로서의 동일 회사의 제품인 디아미노디페닐메탄(DDM)의 혼합물에, 상기 탄소섬유를 혼합하였다. 이때 에폭시 수지는 일방향 프리프레그(prepreg) 제조시 작업의 편리함과 수지가 탄소섬유 속으로 함침되는 것이 원활하도록 에틸메틸케톤(MEK)으로 희석하여 사용하였다. 일방향 프리프레그를 적층하고, 적층된 프리프레그를 열압착기를 이용하여 진공 분위기 하에서 압력과 열에 의해서 상기 수지 혼련물을 성형하였다. 이때 경화조건은 7.35 MPa의 압력을 가함과 동시에 150℃에서 2시간 30분 동안 경화시켰으며, 최종 경화물의 섬유 부피%는 50%(±2%)으로 조절하였다.

상기와 같이 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 2에 나타내었다.

[실시예 2]

실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l을 포함하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 60초동안 10 A/m²의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리 하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 2에 나타내었다.

[실시예 3]

실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l을 함유하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 40초동안 20 A/m²의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 2에 나타내었다.

[실시예 4]

실시예 1에서와 동일한 공정을 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 350 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l을 포함하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 40초동안 40 A/m²의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 2에 나타내었다.

[실시예 5]

실시예 1에서와 동일하게 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l를 함유하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 20초동안 60 A/m^2 의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 3에 나타내었다.

[실시예 6]

실시예 1에서와 동일하게 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 250 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l을 포함하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 20초동안 80 A/m^2 의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 3에 나타내었다.

[실시예 7]

실시예 1에서와 동일하게 수행하되, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 350 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/l, 및 H_3BO_3 30 g/l을 포함하는 전해 니켈 도금용액을 사용하여 탄소섬유를 10초동안 80 A/m^2 의 전류밀도로 전해 니켈 도금 표면처리 하였다.

이렇게 하여 얻어진 탄소섬유 표면의 화학 조성비는 표 1에, 그리고 복합재료의 기계적 특성은 도 3에 나타내었다.

[표 1]

구분	C_{1s}		O_{1s}		N_{1s}		Ni_{2p}	
	Eb (eV)	AT (%)	Eb (eV)	AT (%)	Eb (eV)	AT (%)	Eb (eV)	AT (%)
미처리 탄소섬유	284.7	68.8	532.6	25.8	400.7	0.8	857	0
실시예 1	284.7	64.4	532.5	26.4	400.7	0.8	857	3.2
실시예 2	284.7	63.1	532.5	27.1	400.6	0.8	857	3.8
실시예 3	284.7	62.8	532.4	28.0	400.6	0.8	857	3.1
실시예 4	284.6	62.0	532.6	27.9	400.3	0.8	857	4.7
실시예 5	284.8	63.3	532.6	26.8	400.7	0.8	857	3.1
실시예 6	284.8	62.5	532.6	27.6	400.7	0.8	857	3.7
실시예 7	284.7	64.3	532.4	26.8	400.6	0.8	857	3.3
* AT: 전체 면적								

표 1, 및 도 2 및 도 3에서 알 수 있듯이, 본 발명의 방법으로 제조한 니켈 도금된 탄소섬유는 일반 탄소섬유의 경우보다 섬유 표면에 높은 산소 관능기가 형성됨과 동시에 금속 니켈이 새롭게 도입되어 표면자유에너지가 향상되었으며, 이로 인하여 복합재료의 층간전단강도(ILSS)를 약 14 내지 35% 향상시켰다.

발명의 효과

본 발명에서 사용한 비산화적 전해 니켈도금 방법은 연속공정이 가능하고, 안정적인 처리가 가능함과 동시에 탄소 섬유표면에 니켈을 도입시킴으로써 탄소섬유가 높은 표면에너지를 가지게되어 수지 매트릭스에 침가지 매트릭스와 잘 접촉되어 우수한 층간전단강도를 발현할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

30 내지 210 g/l의 NiSO_4 , 30 내지 50 g/l의 NiCl_2 및 30 내지 35 g/l의 H_3BO_3 를 포함하는 니켈 도금용 전해질 용액 중에서 니켈 양극과 음극봉 사이에 탄소섬유를 놓고, 상기 니켈 양극과 음극봉 간에 전류를 인가하는 것을 포함하는, 니켈 도금된 탄소섬유의 제조 방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

5 내지 80 A/m^2 의 전류밀도로 전류를 인가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

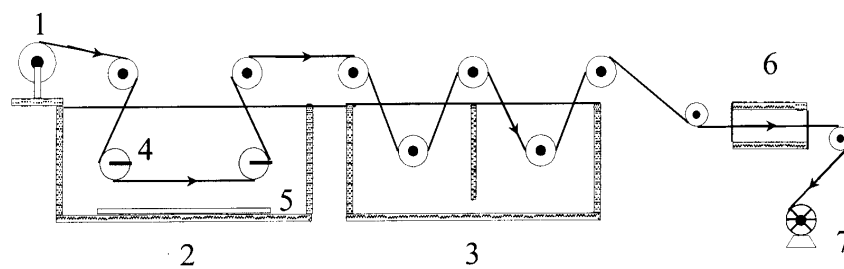
전류를 10 내지 60 초 동안 인가시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

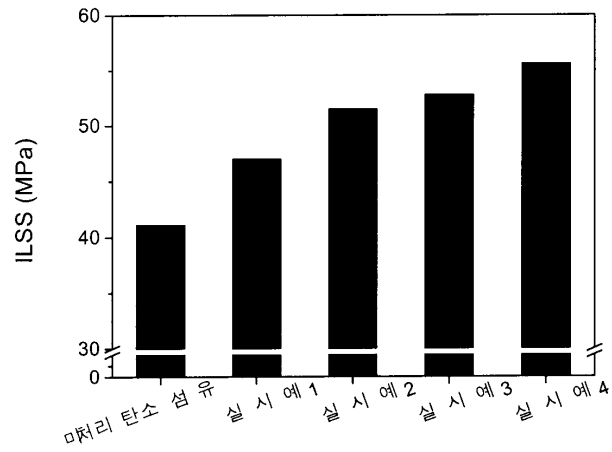
제 1 항 및 제 3 항 내지 제 4 항 중의 어느 한 항의 방법에 따라 제조된, 니켈도금된 탄소섬유.

도면

도면1



도면2



도면3

