

일반논문(Articles)

전기적-미세역학 시험법과 음향 방출을 이용한 탄소 나노튜브와 나노섬유 강화 에폭시 복합재료의 비파괴 손상 감지능

김대식 · 박종만[†] · 김태욱*

경상대학교 응용화학공학부/고분자공학전공, 공학연구원, *한국기계연구원 복합재료그룹
(2004년 3월 10일 접수, 2004년 5월 6일 채택)

Nondestructive Damage Sensitivity of Carbon Nanotube and Nanofiber/Epoxy Composites using Electro-Micromechanical Technique and Acoustic Emission

Dae-Sik Kim, Joung-Man Park[†], Tae-Wook Kim*

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*Composite Materials Group, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

[†]e-mail : jmpark@nongae.gsnu.ac.kr

(Received March 10, 2004; accepted May 6, 2004)

초록 : 전기적-미세역학 시험법을 이용하여 탄소 나노튜브와 탄소 나노섬유로 강화된 에폭시 복합재료의 비파괴 손상 감지능에 대해 고찰하였다. 카본블랙은 탄소 나노튜브 및 탄소 나노섬유와 비교하기 위해 사용하였다. 두 기지 복합재료 시험에서 탄소 섬유의 파단은 전기저항 변화 측정과 함께 음향방출을 이용하여 동시에 감지하였고 탄소나노복합재료 내부에 함침된 탄소 섬유에 대한 응력 감지는 반복 하중 하에서 전기적-pullout 시험법을 이용하여 수행하였다. 같은 부피 함량에서 섬유파단, 기지재료 변형 및 응력에 대한 감지능은 탄소 나노튜브/에폭시 복합재료에서 가장 높았으며, 카본블랙의 경우가 가장 낮았다. 전기적물성 및 손상 감지능은 탄소나노복합재료의 형상학적인 관찰 결과와 상호 비교하였다. 본 연구에서 탄소 나노재료의 균일한 분산은 손상 감지능을 높이기 위한 가장 중요한 요인으로 고려되며, 탄소 나노복합재료에 대한 손상감지는 전기저항 측정과 음향 방출을 이용하여 비파괴적으로 평가할 수 있었다.

ABSTRACT : Nondestructive damage sensitivity of carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF)/epoxy composites with their adding contents was investigated using electro-micromechanical technique. Carbon black (CB) was used only for the comparison with CNT and CNF. The fracture of carbon fiber was detected by acoustic emission (AE), which was correlated to the change in electrical resistance, ΔR under double-matrix composites (DMC) test. Stress sensing on carbon nanocomposites was performed by electro-pullout test under uniform cyclic loading. At the same volume fraction, the damage sensitivity for fiber fracture, matrix deformation and stress sensing were highest for CNT/epoxy composite, whereas for CB/epoxy composite they were the lowest among three carbon nanomaterials (CNMs). Damage sensitivity was correlated with morphological observation of carbon nanocomposites. Homogeneous dispersion among CNMs could be keying parameters for better damage monitoring. In this study, damage sensing of carbon nanocomposites could be evaluated well nondestructively by the electrical resistance measurement with AE.

Keywords : Nanocomposites, smart materials, electrical properties, non-destructive testing, acoustic emission.

1. 서론

탄소 나노튜브 (CNT)나 탄소 나노섬유 (CNF)와 같은

탄소 나노재료 (CNM) 강화 고분자 복합재료는 우수한 기계적, 전기적 물성 때문에 최근에 이에 대한 관심이 급격하게 증가하고 있는 추세이다.¹⁻³ 탄소 나노복합재료는

상대적으로 적은 탄소 나노재료 함량에서도 우수한 강성도와 강도 및 전기전도성을 가지는 장점이 있다.^{4,5} 우수한 기계적물성과 전기 전도성을 가지는 탄소 나노복합재료는 우주항공용 소재뿐만 아니라 전자파 차폐용 소재로도 응용 가능하다.⁶

탄소 나노재료 강화 고분자복합재료의 전기적 기계적 물성은 탄소 나노재료의 고유물성, 분산도, 배향 방향, 계면접착력, 형상비 그리고 함량과 같은 많은 인자들에 의해 영향을 받는다.⁷ 특히 분산도는 전기적 물성에 영향을 미치는 가장 중요한 요소로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰ 탄소 나노 고분자 복합재료가 전도성을 가지기 위해서는 강화재로 사용된 탄소 나노재료가 3차원 네트워크 구조를 가져야 하며, 최소 첨가량에 의해 형성된 이러한 구조를 'percolation 구조'라고 한다.^{6,11-13} CNT 및 CNF는 카본블랙 (CB) 이나 금속과 같은 분말 형태의 강화재와 비교하여 보다 더 적은 함량에서 percolation 구조를 형성하며, 실제 실험적으로 관찰된 percolation 구조는 강화재의 형상비에 가장 크게 의존 한다.

전기적-미세역학 시험법은 전도성을 가지는 강화 섬유 자체가 센서의 역할을 하기 때문에 경제적인 새로운 비파괴평가 방법으로서 강화섬유의 하중/변형 감지 및 복합재료의 계면물성 평가 연구에 적용할 수 있다.^{14,15} 전기적-미세역학 시험법은 전기저항을 통해 첫 번째 섬유 파단에 대한 감지는 가능하나 연속적인 파단에 대해서는 감지가 어렵다는 단점이 있다. 만일 기지재료 자체가 전도성을 가진다면 연속적인 섬유파단에 대한 감지가 가능하다.

본 연구에서는 CNT 및 CNF 강화 에폭시 복합재료의 전기적 물성을 이용한 전기적-미세역학 시험법과 음향 방출을 이용하여 탄소 섬유의 파단을 비파괴적으로 감지하였다. 또한 섬유 파단에 대한 손상 감지능을 각각의 탄소 나노재료의 종류와 첨가량에 따라 상호 비교하였다.

2. 실험

재료. 다중벽 탄소 나노튜브 (CNT, Iljin Nanotech Co., Korea)와 스트레이트 형상의 탄소 나노섬유 (CNF, SDK Co., Japan)를 강화재로 사용하였으며 평균 직경은 각각 20 nm 와 150 nm 였다. 평균 직경이 25 nm인 전도성 카본 블랙 (CB, Korea Carbon Black Co., Korea)은 CNT 및 CNF와 비교 목적으로 사용하였다. 부피함량 계산을 위한 각 재료의 밀도는 CNF의 경우 제조사의 기술자료에 근거하였고, CNT 및 CB의 경우 용매를 이용하여 직접 측정하였다. 평균 직경이 8 μm 인 탄소 섬유 (Taekwang Co., TZ-307, Korea)를 파단 감지 대상 강화재로 사용하였고, 기지재료로는 bisphenol-A 타입의 에폭시수지 (YD-128, Kukdo Che-

mical Co., Korea)를 사용하였다. 에폭시수지의 물성은 경화제인 Jeffamine (polyoxypropylene diamine, Huntsman Petrochem. Co.) D400과 D2000의 비율을 변화 시키면서 조절하였다.

실험방법. 탄소 나노재료는 sonication (Crest Ultrasonic Co.)을 이용하여 2시간 동안 에폭시 수지에 균일하게 분산시켰고 분산매로는 에탄올을 사용하였다. 탄소 나노복합재료의 부피저항도는 구리선과 silver paste를 이용하여 일정한 간격으로 전기접점을 형성 시킨 후 four-point probe 법을 통한 digital multimeter (HP344 01A)를 이용하여 측정하였다.¹⁶ 부피저항도는 다음의 식을 이용하여 계산할 수 있으며,

$$\rho_v = \left(\frac{A_v}{L_{ec}} \right) \times R_v \quad (1)$$

여기서 A_v 는 단면적이고 L_{ec} 두 접점 간의 거리이며, R_v 는 측정된 부피저항 값이다.

Figure 1은 double-matrix composite (DMC) 시험법을 도식한 것이다. DMC 시험법은 전도성을 가지는 내부 기지재료에 의한 전기저항 변화를 통해서 섬유 파단을 감지하는 방법으로 시편은 탄소 섬유가 함침된 탄소 나노복합재료 내부기지재료와 순수 에폭시 외부기지재료로 구성되

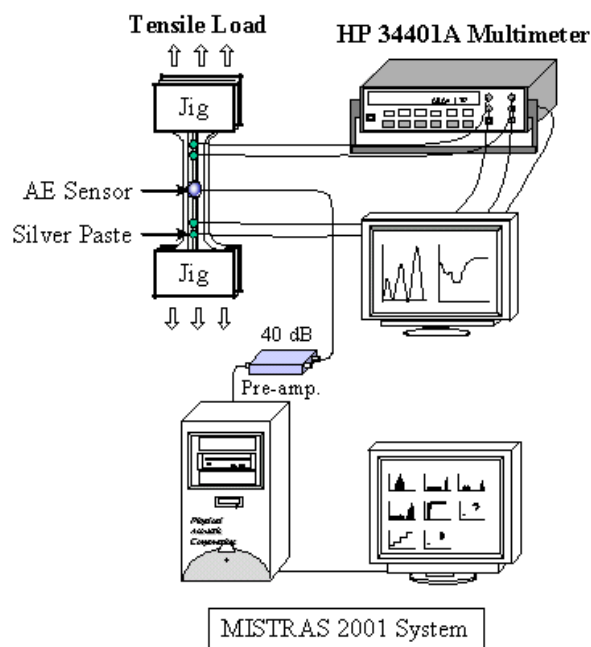


Figure 1. Experimental scheme for double-matrix composite (DMC) test.

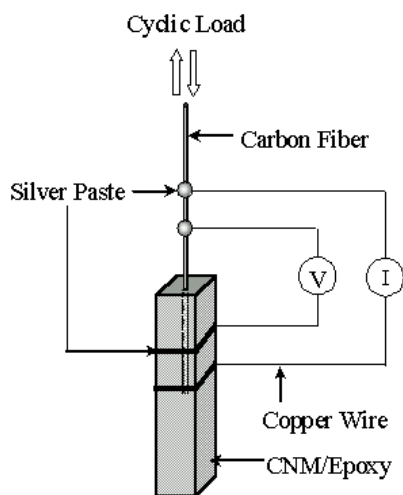


Figure 2. Schematic Figure for electro-pullout test.

어 있다. DMC 시험법에서는 섬유파단이 일어남에 따라서 전기저항이 단계적으로 증가하기 때문에 전기저항을 통한 섬유파단 감지가 가능하다. 섬유파단은 또한 음향 방출(MISTRAS 2001 System, Physical Acoustics Co.)을 이용하여 동시에 감지하였다. 음향 방출 센서는 공진형 타입의 Pico 센서를 사용하였고 threshold와 preamplifier는 각각 30 dB와 40 dB로 설정하였다.

Figure 2는 전기저항을 이용한 섬유 손상을 감지하는 electro-pullout 시험법을 도식한 것이다. Four-point probe 법에서 4개의 전기접점 중에 2개는 탄소 섬유에 나머지 2개는 탄소 나노복합재료에 형성시켜 탄소 섬유에 가해지는 응력에 의해 나타나는 전기저항 변화를 전도성 탄소 나노복합재료를 통해서 감지하여 각각의 탄소 나노재료 종류와 함량에 따라 상호 비교하였다. Electro-pullout 시험에서 전체 전기저항은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_T = R_v^{\text{fiber}} + R_C + R_v^{\text{nanocomposites}} \quad (2)$$

여기서 R_v^{fiber} 와 $R_v^{\text{nanocomposites}}$ 는 각각 탄소 섬유와 탄소 나노복합재료의 부피저항을 나타내며, R_C 는 탄소 섬유와 탄소 나노복합재료 사이의 접촉저항을 나타낸다.

3. 결과 및 토론

전기적 물성. 탄소 나노복합재료의 전기적 물성은 기지재료 내부에 분산되어 있는 탄소 나노재료 사이의 접점 형성 정도에 따라 결정된다. Figure 3은 탄소 나노재료

/에폭시 복합재료의 부피비에 따른 전기저항도를 나타낸 것이다. 0.5 vol% CNT/에폭시 복합재료의 경우 전기저항도를 측정할 수 있는 전도체였지만 같은 부피비에서 CNF 및 CB는 부도체였다. 이러한 결과는 형상비가 가장 큰 CNT의 경우 보다 낮은 함량에서 CNF 및 CB와 비교하여 더 쉽게 percolation 구조를 형성할 수 있기 때문이다. 0.5 vol%에서 CNT 복합재료의 전기 저항도는 CNF보다 훨씬 더 낮았지만 2.0 vol%에서는 다소 낮았다. 이는 전기 저항도는 낮은 함량의 경우 분산도나 형상비에 더 크게 영향을 받지만 높은 함량에서는 첨가량에 더 큰 영향을 받기 때문으로 고려된다. CNT 함량이 증가함에 따라서 전기 저항도는 급격히 감소하였으며, 같은 함량에서 형상비가 가장 큰 CNT 복합재료의 경우가 3 종류의 탄소 나노재료 중에서 가장 낮았다. Figure 4는 percolation 구조에 대한 도식적인 모델을 나타낸 것으로 예측 수

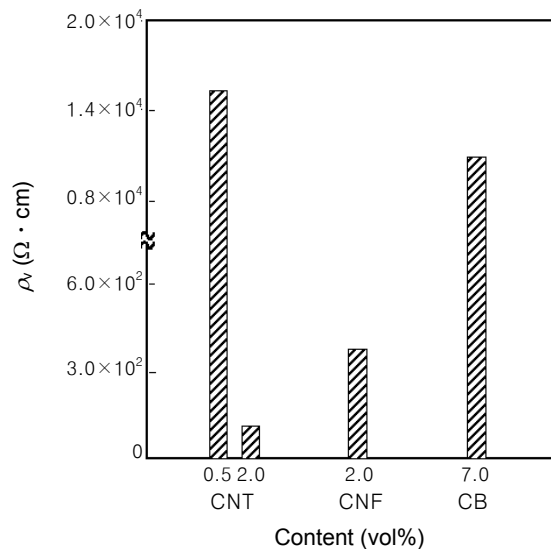


Figure 3. Electrical volume resistivity of carbon nanomaterials/epoxy composites.

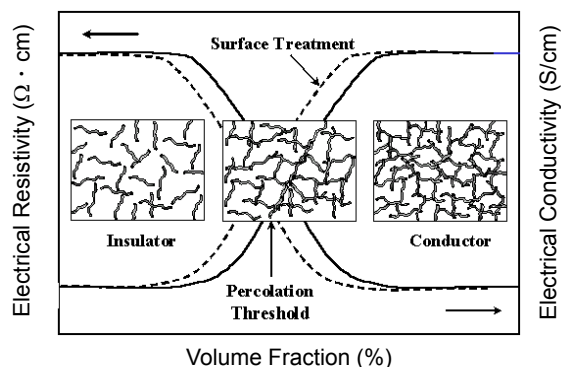


Figure 4. Schematic model for percolation structure.

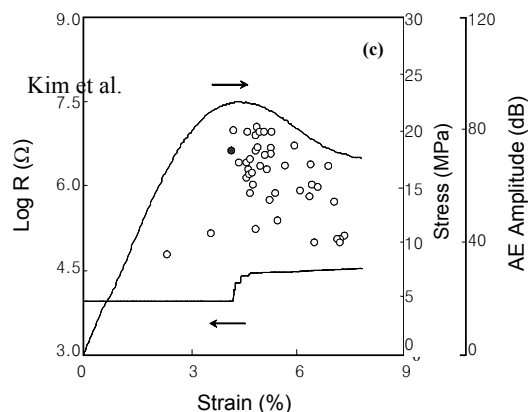


Figure 5. Damage sensitivity of fiber fracture for (a) 0.1 vol% CNT, (b) 0.5 vol% CNT, and (c) 2.0 vol% CNT composites under DMC test.

The First Fiber Fracture

지 내부에 첨가된 탄소 나노재료가 전기접점을 형성하면서 전기적 전도체가 되는 최소의 첨가 분율을 percolation threshold라 한다. 본 연구에서 사용된 3 가지의 탄소 나노재료 중에서 percolation threshold는 CNT의 경우가 가장 낮고 CB의 경우가 가장 높은 것을 확인할 수 있었다.

비파괴 손상 감지능. DMC 및 electro-pullout 시험 하에서 전기저항 측정과 음향 방출을 이용하여 탄소 나노복합재료의 변형과 내부에 함침된 탄소 섬유 파단에 대한 비파괴 손상 감지능을 탄소 나노재료의 종류와 첨가된 부피비에 따라 상호 비교하였다. Figure 5는 DMC 시험에서 CNT 복합재료에 대한 손상 감지능을 부피비에 따라 나타난 것으로 (a)는 0.1 vol% CNT 그리고 (b)는 0.5 vol% CNT에 대한 결과이다. 0.1 vol% CNT의 경우 전기적으로 부도체이기 때문에 첫 번째 섬유파단이 일어났을 때 전기저항이 무한대로 증가하였다. 그러나 0.5 vol% 이상에서는 전기저항과 음향 방출에 의해 섬유파단을 동시에 감지하였다. 0.5 vol% 이상에서 전기저항은 섬유파단이 일어났다 하더라도 CNT에 의해 전기접점이 유지되고 있기 때문에 계속적인 섬유파단에 따라서 단계적으로 증가하였고 이후에는 CNT 복합재료의 자체 변형에 의해서 전기저항은 점차적으로 증가하였다. CNT 함량이 증가함에 따라 첫 번째 섬유파단에서 전기저항 변화 값은 점차적으로 감소하여 전기저항도 가장 낮은 2.0 vol%에서 가장 낮았고 이후 CNT 복합재료의 변형도 보다 낮은 전기저항 값에서 감지하였다. 이는 CNT 복합재료의 전기저항은 CNT함량이 증가함에 따라 전기접점이 증가에 의해서 감소되기 때문에 나타난 결과로 고려된다.

Figure 6은 DMC 시험에서 탄소 나노 복합재료의 손상 감지능을 나타낸 것으로 (a)는 2.0 vol% CNF 그리고 (b)는 7.0 vol% CB에 대한 결과이다. CNF의 경우 CNT와는 달리 2.0 vol%에서 그리고 CB의 경우 가장 높은 7.0 vol%

에서만 전기저항을 통해서 탄소 섬유 및 나노복합재료의 손상을 감지할 수 있었다. 따라서 DMC 시험에서 같은 부피비에서는 CNT 복합재료가 손상에 대한 감지능이 가장 우수하다는 것을 확인 할 수 있었고 이는 CNT가 가장 큰 형상비를 가지기 때문에 나타난 결과로 고려된다. DMC 시험에서 섬유파단에 대한 감지는 음향 방출의 경우 전 strain 범위에서 감지할 수 있었지만 전기저항의 경우 특정 strain 내에서만 감지할 수 있었다. 하지만 음향 방출에서는 감지되지 않는 탄소 나노복합재료 자체의 변형을 전기저항을 통해서 감지할 수 있었다. 결과적으로 음향 방출과 전기적-미세역학 시험법을 상호 보완적인 측면에서 전도성 복합재료에 동시에 적용한다면 섬유파단 뿐만 아니라 복합재료의 변형도 비파괴적으로 감지할 수 있을 것으로 기대된다.¹⁷

Figure 7은 electro-pullout 시험에서 반복하중에 의한 탄소 섬유의 전기저항 변화를 0.5 vol% CNT 복합재료를 통해 감지한 결과이다. 0.1 vol% CNT의 경우 전기적으로 부도체이기 때문에 전기저항 변화를 감지할 수 없는 반면에 0.5 vol% 이상에서는 전기저항을 통해 탄소 섬유의 반복하중을 감지할 수 있었다.

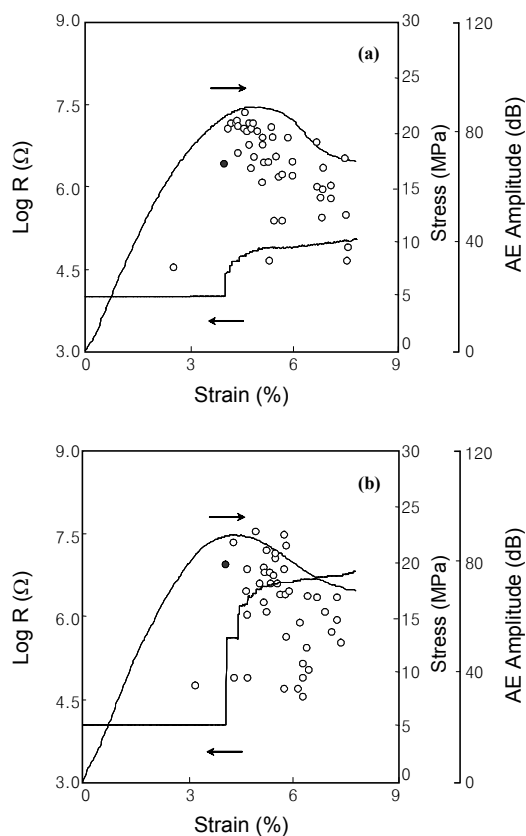


Figure 6. Damage sensitivity of fiber fracture for (a) 2.0 vol% CNF and (b) 7.0 vol% CB composites under DMC test.

Figure 8은 electro-pullout 시험에서 전기저항 변화를 탄소 나노재료의 종류와 함량에 따라 비교한 것이다. 탄소 나노재료의 함량이 높을수록 탄소 섬유의 하중과 신율을 보다 더 낮은 전기저항 값에서 감지할 수 있었다. 이러한 결과는 탄소 나노 복합재료가 전기적으로 전도체이기 때문에 가능하다는 것을 알 수 있으며, 같은 함량에서 전기저항을 통한 감지능은 DMC 시험에서와 마찬가지로 CNT 첨가의 경우가 가장 우수하였고 CNF나 CB와 비교하여 더 낮은 함량에서도 감지가 가능하였다. DMC 및 electro-pullout 시험에서 전기저항도는 탄소 섬유의 파단 및 반복 하중 그리고 나노 복합재료의 변형과 같은 손상에 대한 감지능에 직접적으로 영향을 미치는 것은 아니며, 전기전도성을 가질 경우 상호 비슷한 감지능을 가진다는 것도 확인할 수 있었다.

형상학적 관찰 결과. Figure 9(a)는 2 vol% CNT, (b)는 2.0 vol% CNF 그리고 (c)는 7.0 vol% CB 복합재료의 파단면을 전자현미경을 이용하여 촬영한 사진이다. 먼저 2.0 vol% CNT 복합재료의 파단면 사진에서 CNT는 큰 형상비와 유연성 때문에 상호 접촉에 의한 CNT 간의 접점이 상당히 많이 형성되어 있음을 확인할 수 있었고 2.0 vol% CNF의 경우 CNF가 스트레이트 타입이고 형상비가 작기 때문에 같은 함량에서 CNT 보다는 전기접점이 많이 형성되어 있지 않은 것을 확인할 수 있었다. 반면 CB의 경우 7 vol%의 높은 함량에도 불구하고 입자형태이기 때문에 전기적 물성 향상에 상당한 제약을 가진다는 것을 전자현미경 사진을 통해 알 수 있었다. 이러한 형상학적인 관찰 결과는 전기적 물성을 이용한 탄소나노복합재료의 비파괴 손상 감지능에 대한 경향과 상호 잘 일치하였다. 3가지 탄소 나노 복합재료의 파단면 사진에서 탄소 나노재료가 에폭시에 완전하게 균일한 상태로 분산되지는 못하였고 부분적으로 pull-out되는 현상이 나타났다. 탄

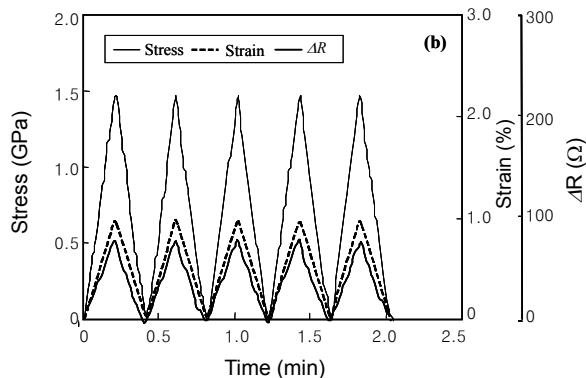


Figure 7. The change in electrical resistance of fiber tension for 0.5 vol% CNT composite under electro-pullout test.

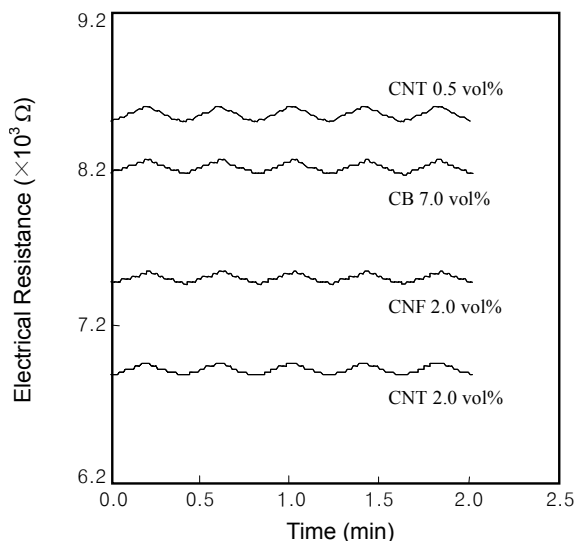


Figure 8. The change in electrical resistance of carbon nanocomposites for fiber tension under electro-pullout test.

소 나노재료는 고분자 기지재료와의 큰 표면에너지 차이 때문에 혼합 시 낮은 젖음성으로 인해 분산도가 낮다는 단점이 있다. 이러한 단점은 탄소 나노재료의 표면처리를 이용한 계면결합력 향상을 통해 손상 감지능 뿐만 아니라 기계적물성 향상에도 크게 기여할 것으로 예상된다.

4. 결론

전기저항 측정을 이용하는 전기적-미세역학 시험법과 음향 방출을 이용하여 탄소 나노튜브와 나노섬유 강화 에폭시 복합재료의 비파괴 손상 감지능을 고찰하였다. 같은 함량에서 전기저항도는 3가지 탄소 나노재료 중에서 CNT를 첨가한 경우가 가장 낮았고 또한 가장 낮은 함량에서 전기 전도성을 가졌다. 전기저항 측정을 이용한 탄소 섬유의 파단 및 반복 하중 그리고 나노복합재료의 변형과 같은 손상에 대한 감지능은 형상비가 가장 큰 CNT 복합재료의 경우가 가장 높은 반면 CB 복합재료의 경우

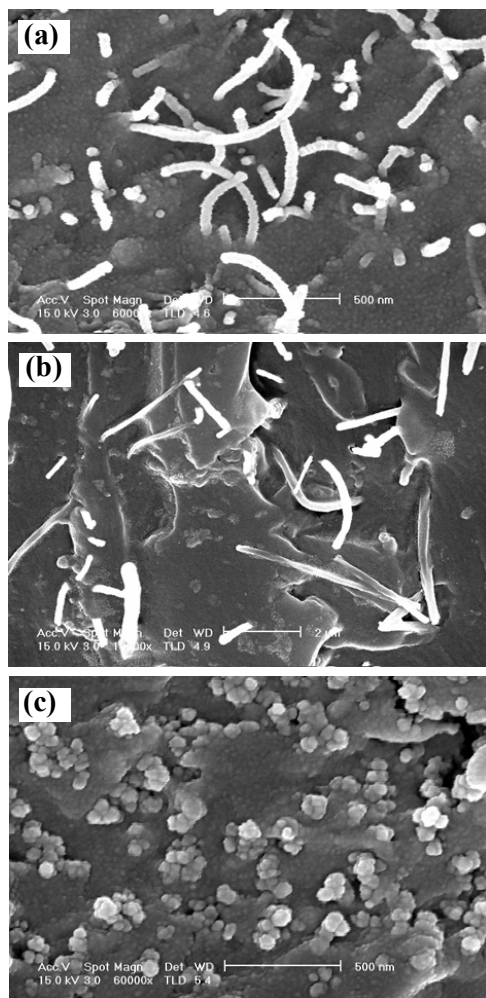


figure 9. FE-SEM photographs of fractured surface for (a) 2.0 vol% CNT, (b) 2.0 vol% CNF, and (c) 7.0 vol% CB composites.

가 가장 낮았다. 전자현미경 사진을 통한 형상학적인 관찰 결과는 전기적 물성을 이용한 탄소 나노복합재료의 비파괴 손상 감지능에 대한 경향과 일치하였다. 본 연구에서 탄소 나노복합재료의 손상 감지에 대한 유용한 정보를 새로운 비파괴평가 개념인 전기저항 측정을 통해 얻을 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 경상대학교 공학연구원 (ERI)을 통한 과학기술부 나노소재 기술개발사업단의 재정적 지원으로 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

References

1. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, *Composites Sci. Technol.*, **61**, 1889 (2002).

2. A. Fujiwara, R. Iijima, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, and Y. Achiba, *Physica B*, **323**, 227 (2002).
3. O. Lourie, and H. D. Wagner, *Composites Sci. Technol.*, **59**, 975 (1999).
4. R. B. Pipes, and P. Hubert, *Composites Sci. Technol.*, **62**, 419 (2002).
5. A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, *Composites Sci. Technol.*, **62**, 1993 (2002).
6. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Polymer*, **40**, 5967 (1999).
7. H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, and V. Brüser, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 811 (2003).
8. C. Park, Z. Ounaies, and K. A. Watson, *Chemical Physics Letters*, **364**, 303 (2002).
9. E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. J. Amaratunga, *Synthetic Metals*, **127**, 59 (2002).
10. Y. H. Li, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, D. Wu, L. Lu, and B. Wei, *Chemical Physics Letters*, **365**, 95 (2002).
11. J. F. Feller, I. Linossier, and Y. Grohens, *Materials Letters*, **57**, 64 (2002).
12. J. Vil Áková, P. Sáha, and O. Quadrat, *European Polymer Journal*, **38**, 2343 (2002).
13. G. Chen, C. Wu, W. Weng, D. Wu, and W. Yan, *Polymer*, **44**, 1781 (2003).
14. J. M. Park, S. I. Lee, K. W. Kim, and D. J. Yoon, *Journal Colloid Interface Science*, **237**, 80 (2001).
15. S. Wang, S. I. Lee, D. D. L. Chung, and J. M. Park, *Composite Interfaces*, **8**, 435 (2001).
16. X. Wang, and D. D. L. Chung, *Composite Interfaces*, **5**, 277 (1998).
17. J. M. Park, J. W. Kong, D. S. Kim, and J. R. Lee, *Polymer (Korea)*, **27**, 189 (2003).