

전기적-미세역학시험법과 음향방출을 이용한 단일 탄소섬유/ 탄소나노튜브-에폭시 나노복합재료의 자체-감지능

Self-Sensing of Single Carbon Fiber/Carbon Nanotube-Epoxy Composites Using Electro-Micromechanical Techniques and Acoustic Emission

박종만*[†], 장정훈*, 왕작가*, 권동준*, 박종규**, 이우일***

Joung-Man Park*[†], Jung-Hoon Jang*, Zuo-Jia Wang*, Dong-Jun Kwon*,

Jong-Kyu Park** and Woo-Il Lee***

초 록 탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 미세손상에 대한 자체-감지도와 분산도와 관련되는 특성 연구가 접촉각, 전기-미세역학 시험법 및 음향방출을 통하여 수행하였다. 시편들은 미처리와 산처리된 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시 복합재료와 순수 에폭시로 제조되었다. 상대적인 분산도는 부피 전기저항도와 그 표준편차로 평가하였다. 응력전달을 나타내는 결보기 탄성율은 미처리 탄소나노튜브 복합재료보다 산처리된 경우가 크게 나타났다. 단일 탄소섬유/탄소나노튜브-에폭시 복합재료는 부가한 반복 하중에 대해서 접촉저항도의 변화로 잘 감지되었다. 섬유 풀-아웃 시험에서 단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-에폭시간의 계면접착강도는 순수 에폭시의 경우보다 작았다. 음향방출과 함께 전기저항측정을 통한 미세파손 감지는, 전도성있는 탄소나노튜브-에폭시 복합재료에서는 단일 탄소섬유 파손에 대한 단계적인 전기저항도의 증대를 보여 주었으나, 순수 에폭시의 경우는 첫번째 탄소섬유의 파단의 경우 바로 저항이 무한대로 증대함을 보여주었다. 첨가한 탄소나노튜브의 미세계면 손상으로 인하여, 음향방출 발생이 나노복합재료가 순수 에폭시에 비하여 훨씬 증대하였다.

주요용어: 자체-감지능, 탄소나노튜브, 분산도, 계면전단강도, 전기적-미세역학시험법, 음향방출

Abstract Self-sensing on micro-failure, dispersion degree and relating properties, of carbon nanotube(CNT)/epoxy composites, were investigated using wettability, electro-micromechanical technique with acoustic emission(AE). Specimens were prepared from neat epoxy as well as composites with untreated and acid-treated CNT. Degree of dispersion was evaluated comparatively by measuring volumetric electrical resistivity and its standard deviation. Apparent modulus containing the stress transfer was higher for acid-treated CNT composite than for the untreated case. Applied cyclic loading responded well for a single carbon fiber/CNT-epoxy composite by the change in contact resistivity. The interfacial shear strength between a single carbon fiber and CNT-epoxy, determined in a fiber pullout test, was lower than that between a single carbon fiber and neat epoxy. Regarding on micro-damage sensing using electrical resistivity measurement with AE, the stepwise increment in electrical resistivity was observed for a single carbon fiber/CNT-epoxy composite. On the other hand, electrical resistivity increased infinitely right after the first carbon fiber breaks for a single carbon fiber/neat epoxy composite. The occurrence of AE events of added CNT composites was much higher than the neat epoxy case, due to microfailure at the interfaces by added CNTs.

Keywords: Self-Sensing, Carbon Nanotube, Dispersion Degree, Interfacial Shear Strength, Electro-Micromechanical Technique, Acoustic Emission

1. 서론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 고유한 특성중의 하나는 복합재료의 강화제로 사용할 수 있다는 것이다. 탄소나노튜브를 사용한 복합재료가 요즘 항공, 수송 및 또 다른 응용분야에서 여러 기지재료를 사용하여 광범위하게 연구가 진행되고 있다[1-3]. 그 중에서 최근에 큰 관심을 받는 이유는 현저한 기계적 물성 증대와 더불어 다기능성 특징에 기인한다. 나노-크기의 미세구조와 매우 큰 비표면적과 관련한 기지와 강한 상호작용을 보여준다[4].

탄소나노튜브는 전형적으로 분산을 증대하고, 계면접착력을 증가하여 제조공정성과 물성을 향상시키기 위한 반응성기를 만들기 위하여 다양한 화학적 처리를 해 왔다. 예로, 탄소나노튜브의 화학적 변형은 분산을 여러 용매에서 현격하게 증가시킨다고 입증되고 있다[5-7]. 카본나노재료는 큰 비표면적을 가지며, 응집력으로 인해 쉽게 덩어리가 된다. 표면의 반응성화는 여러 매체에서 분산을 향상시켜서, 새로운 유일한 특성의 기능성 재료를 산출하는 효과적인 방법이다[8,9]. 카본나노소재를 기능성화하기 위해서는 질산이나 황산등으로 표면처리하여 카본나노소재인 그래핀에 카르복실기나 카르보닐기를 생성시켰다[10-13]. 표면들의 반응성기들은 FT-IR이나 라만(Raman) 분광기를 이용하여 분석하지만, 산화된 카본나노재료의 정량적인 값은 대체로 구하기가 어렵다.

섬유와 수지간의 젖음성 연구는, 열역학적 접착력을 구하기 위해 중요한 실험이며, 사용되는 기지소재와 섬유의 표면에너지를 각각 측정하여, 기계적인 계면 결합력을 측정된 결과와 비교하는 연구가 수행되었다[14,15]. 최근, 강도와 인성을 증가시키기 위해, 추가적인 첨가제로 탄소나노튜브를 탄소섬유고분자복합재료에 첨가하는 하이브리드 나노복합소재로, 실제적인 응용에 사용되기도 한다. 거시적인 고분자복합재료는 사용 중에, 섬유 및 기지 파손이 발생하게 되며, 여기서 탄소나노튜브는 계면에서 균열을 연결하는 역할을 할 것이다. 탄소나노튜브의 첨가는 거시적인 복합재료에서도 계면전단강도와 인성을 증가시킬 것이다[16].

전기-미세역학 시험법은 최근 수년동안에 복합재료의 계면특성과 미세파괴를 감지하는 효율적인 비파괴시험법(NDT)으로 연구되고 있다. 전기저항을 감지할 수 있는 단일 탄소섬유가 감지센서로써 역

할과 동시에 응력전달을 위한 강화제로도 작용하게 된다. 음향방출시험법은 복합재료의 미세파괴 손상과 섬유와 수지간의 계면전단강도를 정량적으로 규명하기 위해, 지난 수년간 단일유복합재료를 이용하여 섬유파단과 기지 및 계면 손상에서 발생하는 탄성파를 압전센서로 감지하여 미세파괴시험법과 함께 간접적으로 측정하는 방법으로 연구되어 왔다[17,18]. 이 방법을 전도성이 없는 에폭시기지 복합재료에 전도성을 부여한 탄소나노튜브를 첨가한 복합재료에 응용하여 탄소섬유 및 기지 크랙등의 미세 손상을 감지하고자 한다.

본 연구에서는 산처리된 단일 탄소섬유가 함침된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료를 사용하여 자체-감지능과 계면특성 평가를 결보기 강성도, 미세역학 시험, 전기저항 측정, 및 젖음성 시험등을 통하여 수행하였다. 탄소나노튜브의 산처리 조건에 따라서 분산도 및 기계적 물성변화, 그리고 미세손상거동을 음향방출과 연관하여 연구하였다.

2. 시험

2.1. 시험재료

직경이 10-20 nm, 형상비가 400-1000이며 밀도가 1.55 g/cm³인 일직의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용하였다. 일본 토레이사의 직경이 약 8 m인 탄소섬유가 단일 섬유 센서로 사용되었다. 국도화학의 에폭시(YD-114)와 경화제로 산 무수물을 포함하는 KBH-1089를 사용하였다. 바깥층의 에폭시는 연성 경화제로 제파민(허츠만사, 미국)인 D-400과 D-2000을 혼합하거나, 내부 에폭시의 경성경화제로 국도의 KH-100과 함께, 국도화학의 TD-127 에폭시를 사용하였다. 탄소나노튜브의 분산 용매로는 증류수, 황산, 질산, 크롬산을 표면 세정과 산처리에 사용했으며, 접촉각 측정의 용매로 물, 포름아마이드, 디이온화메탄, 그리고 에틸렌 글리콜을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 탄소나노튜브 산처리와 에폭시의 분산공정

탄소나노튜브는 황산, 질산, 그리고 중크롬산의 3 가지 산으로 처리하였다. 30wt%의 수용액의 탄소

나노튜브를 50℃ 오븐에서 10분간 처리하였다. 산 처리된 탄소나노튜브는 증류수에 철저히 세척되어 60℃ 진공오븐에서 3일 동안 건조시켰다. 에폭시 수지는, 탄소나노튜브 용액으로 부어서 18시간 동안 밀폐된 비이커에서 소니케이션(sonication)을 실시하였다. 이 용액은 용매의 증발을 용이하게 하기 위하여 열린 비이커에서 추가적으로 2시간 동안 소니케이션을 시켰다. 분산제인 용매는 3일 동안 35℃에서 추가로 증발시켰으며, 잔류하는 용매는 다시 진공오븐에서 3일 동안 50℃에서 제거시켰다. 탄소나노튜브-에폭시의 최종 단계는 경화제를 넣은 용액을 몰드에 부어서 경화시켰다.

2.2.2. 전기저항도 측정

Fig. 1은 4점법을 이용한 부피저항도를 측정하는 시편의 개략도이다. 여기서, 부피전기저항은 단위부피당의 전기저항이며, 이에 반해 접촉저항은 단위면적당 전기저항을 나타낸다. 전기접촉점은 일정한 간격으로 구리선을 삽입하였다. 부피전기저항도, ρ_v 는 측정된 부피전기저항, R_v , 시편의 단면적, A_v 그리고 시편의 전기접촉 길이, L_{ec} 로부터 다음으로 나타낸다.

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

2.2.3. 결보기 탄성계수와 접촉전기저항도 측정

반복하중하의 단일 탄소섬유/탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 단일 탄소섬유 센서는 전기적-풀아웃 시험법을 이용하였다. Fig. 2(a)는 결보기 탄성계수, 2(b) 접촉전기저항도를 측정하는 시편을 도식적으로 보여 주고 있다. 여기서, Fig. 2(a)에서 보여주는 결보기 탄성율은 기지가 함침되거나 혹은 기지가 없는 순수 섬유에 파괴되지 않을 정도로 가해지는 반복 하중으로부터 계산되는 탄소섬유의 탄성계수로 정의한다[19]. 명확하게, 결보기 탄성율은 섬유와 기지간의 계면전단강도나 응력전달에 대한 편리한 간접적인 측정방법이 될 수 있을 것이다. 결보기 탄성율이나 접촉저항 모두 멀티미터기(HP34401A, 미국)가 부착된 미니-만능측정기(H1KS, Hounsfield Equipment사, 영국)를 사용하여 일정 반복하중을 부가하였다. 100N 로드셀이

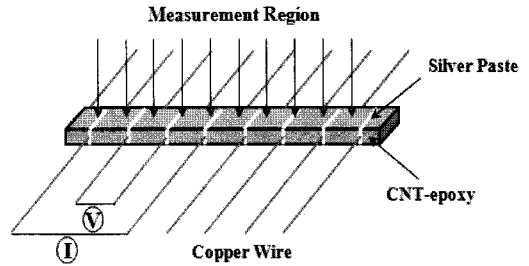


Fig. 1 Layout of the experimental specimen for measuring volumetric electrical resistivity using a four-point method

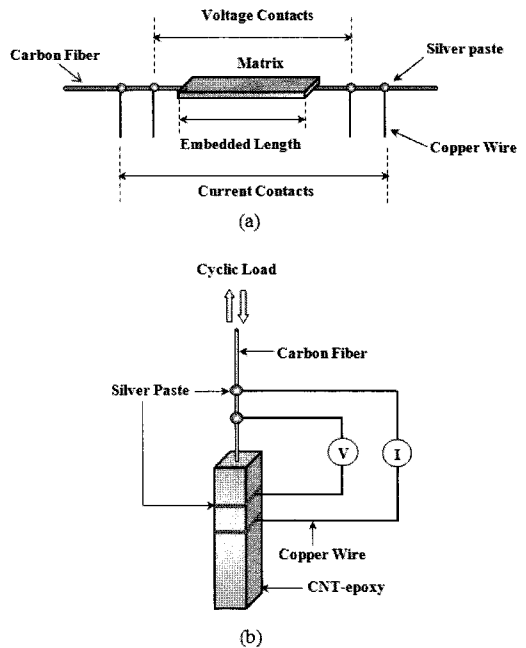


Fig. 2 Experimental specimens for measurement of apparent modulus and contact resistivity during uniform cyclic loading tests: (a) apparent modulus; and (b) contact resistivity

사용되었으며, 0.5 mm/분당의 속도로 반복적인 삼각 파형으로 주어지는 하중으로 측정하였다. 시편은 미니-만능시험기 그립(grip)으로 고정되며, 멀티미터기는 Fig. 2(a)에서 보듯이 가는 구리선으로 카본섬유에 전기적으로 연결하였다. 전기적-풀아웃 시험을 하는 동안에, 전기저항의 변화, ΔR 를 반복적으로 인장 및 압축하면서 측정된다. 전압을 측정하는 구역간의 탄소섬유 간격과 그 계면에 대한 도식이 Fig. 2(b)에 표시되었다.

전체적인 전기저항, R_T 는 섬유, R_v^{fiber} , 복합재료,

$R_v^{composite}$ 그리고 섬유와 샘플 기지간의 접촉저항, R_c 의 부피저항과 관련이 있다.

$$R_T = R_v^{fiber} + R_c + R_v^{composite} \quad (2)$$

그러나, 전체 전기저항, R_T 는 탄소섬유-나노복합재료의 계면, R_c 에서의 접촉저항에 의해 크게 결정된다. 4절법에 의한 측정을 위해서는, 두 전극은 카본섬유위에 위치하며, 다른 두 접촉은 탄소섬유에 폭시 복합재료 주변에 형성되었다.

2.2.4. 미세마이크로드롭 시편제작과 계면전단강도 측정

탄소섬유와 탄소나노튜브-에폭시 표면간의 계면전단강도는 마이크로 드롭 시편으로 측정된다. 우선, 카본섬유를 스틸 프레임에 규칙적인 간격으로 고정시킨다. 탄소나노튜브-에폭시의 마이크로 드롭은 핀을 사용하여 탄소섬유 표면에 형성시켜서 120°C에서 약 2시간동안 오븐에서 경화시켰다. 이 시편을 시험하기 위해서, 섬유의 한쪽 끝을 에폭시 접착제로 종이 형틀에 고착시켰다. 이 종이 형틀은 미니-만능시험기의 로드셀에 클립 형태로 고정시켰다.

마이크로 드롭 시험은 특수하게 제작된 마이크로 바이스를 사용하여 풀 아웃 시험이 행해졌다. 마이크로 드롭 바로 위에 부분의 탄소섬유를 양쪽의 얇은 바이스가 거의 접촉할 정도로 밀착하게 위치를 시켰다. 계면전단 강도, τ 는 측정된 풀아웃 힘, F 로부터 다음과 같은 식으로 계산되었다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \quad (3)$$

여기서 D_f 와 L 는 탄소섬유 직경과 섬유가 기지에 합친된 탄소섬유의 길이이다.

2.2.5. 젖음성과 표면에너지 측정

동적접촉각은 섬유와 기지의 젖음성과 표면에너지를 평가하기 위하여, 전통적인 정적 접촉각과 함께, Wilhelmy 플레이트 법(쓰그마 70, KSV사, 핀란드)으로 측정하였다. 네가지의 사용된 용매로는 이차중류수, 포름알데하이드, 에틸렌 글리콜, 그리고 디아옥시메탄이 사용되었다. 도너와 액셉트 조성들, 그리고 극성 및 분산 자유에너지들이 동적접촉각으

로부터 구해지며, 기본식은 다음과 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV}\cos\theta - F_b \quad (4)$$

여기서, F 는 전체힘, m 은 시편의 무게, g 는 중력가속도, F_b 는 부력, P 는 섬유둘레, γ_{LV} 는 액체의 표면장력, $F-mg$ 는 측정된 힘과 동일하다. 담겨지는 계면에서 부력이 없으므로, 식(4)는 다음과 같이 재정의된다.

$$\cos\theta = \frac{Mg}{\pi D_f \gamma_{LV}} \quad (5)$$

여기서 Mg 는 실험적으로 측정되는 힘이다.

전체 표면에너지 γ^T 는 Lifshitz-van der Waals 조성, γ^{LW} 와 산-염기 조성, γ^{AB} 의 합이며, 고체와 액체에 대하여 다음으로 표시된다.

$$\gamma_S^T = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB}, \quad \gamma_L^T = \gamma_L^{LW} + \gamma_L^{AB} \quad (6)$$

산-염기 조성 (혹은 수소 결합)은 전자 억셉트, 와 전자 도너, 조성들로 이루어지며, 고체와 액체에 대하여 다음으로 표시된다.

$$\gamma_S^{AB} = 2(\gamma_S^+ \gamma_S^-)^{\frac{1}{2}}, \quad \gamma_L^{AB} = 2(\gamma_L^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

변형된 Young-Dupre식으로, 위의 조성들은 접촉일을 구하기 위해 다음과 같이 사용된다.

$$W_a = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2\left[(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (8)$$

고체에 대한 값은 극성 액체에 대한 접촉각으로부터 구해지며, 고체위에 디아옥시메탄 같은 도너나 액셉트가 없는 비극성인 경우에는 (8)식이 다음과 같이 줄여진다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

이식은 용매가 고체와의 산-염기 상호작용이 무시할 만 하다고 가정한다. 또한, γ_L , γ_L^{LW} 및 γ_L^+ 와 γ_L^- 가 시험 액체에 대하여 알려져 있고, $\cos\theta$ 는 식 (5)를 사용하여 구해진다. 알려진 γ_S^{LW} 의 값과 고체

위의 다른 용매로부터 얻어진 접촉각들을 이용한, 두개의 식(8)이 두용매 실험 세트로부터 γ_S^+ 와 γ_S^- 를 구하기 위해 동시에 풀려진다.

고체의 표면에너지에 대해서 통상적으로 사용된 방법은 강화제 섬유 표면과 수지 기지간의 접촉일 W_a 에 영향을 주는 분산과 극성조성으로 표기하는 것이다. 고체 표면의 극성과 분산조성을 구하기 위해, Owens-Wendt 식[20]는 다음으로 표시된다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

여기서, γ_L , γ_L^d 와 γ_L^p 는 시험하는 액체에 대해서 알려져 있고, γ_S^d 와 γ_S^p 는 접촉각으로부터 계산될 수 있다. 이런 방법으로 분산과 산-염기 조성들이 강화제와 기지에 대하여 구해진다. 함침하는 섬유(F)와 탄소나노튜브-에폭시(M)의 계면에서의 접촉일 W_a 을 다음과 같은 식을 이용하여 계산한다.

$$W_a = 2 \left[(\gamma_F^L W_M^L)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_F^- \gamma_M^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_F^+ \gamma_M^-)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (11)$$

2.2.6. 이중기지 복합재료 시편을 사용한 음향방출 측정

Fig. 3는 전기저항측정과 음향방출(acoustic mission(AE), 미국 Mistras2001, Physical Acoustic 사)시험을 위한, 미세손상 감지용 이중기지 시편(dual matrix composite(DMC))을 보여준다. DMC 시편은, 단일 탄소섬유가 취성이 있는 탄소나노튜브-에폭시 기지에 우선 함침되고, 다시 연성이 있는 에폭시 지지층으로 이루어졌다. DMC 시험은 탄소섬유와 좀 더 취성이 있는 기지간의 계면전단 강도에 대한 정보를 제공할 것이다. 시험중에 탄소 섬유의 파단과 안쪽 전도성 기지에 함침된 탄소섬유의 미끄러짐을 감지할 수 있을 것이다.

DMC 시편을 제조하기 위하여, 카본섬유가 실리콘 몰드에 고정되어 있으며, 탄소나노튜브-에폭시 혼합체를 몰드에 부어서 80℃에서 2시간 동안 경화하였다. 시편 제조의 최종단계는 이 취성이 있는 단일 섬유가 함침된 탄소나노튜브-에폭시 시편을 도그본(dogbone)형태의 몰드에 좀 연성의 에폭시를

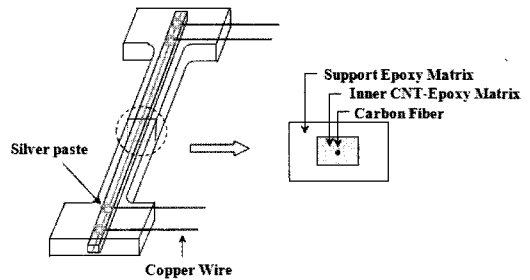


Fig. 3 Dual matrix composite (DMC) specimen for damage-sensing by electrical resistance

채워서 80℃ 에서 2시간 경화 후 120℃ 에서 2시간 후경화하였다.

DMC 시편은 AE 변수들과 전기저항을 구하기 위해 미나-만능시험기(피코산업, 한국)으로 100 kg의 로드셀을 사용하여 0.5 mm/분으로 측정하였다. 섬유파단과 관련된 전기저항의 변화가 측정되어 음향방출 결과와 상호 관련성을 조사하였다. 미세역학시험법과 동시에 음향방출 시험은 복합재료내에 존재하는 미세파손 메커니즘에 대한 기본적인 고찰 및 정보를 얻을 수 있었다[21,22]. 시험 시편은 만능시험기의 그림으로 고정되었으며, 음향방출용 압전 센서를 시편의 중앙에 진공 그리스로 고착시켰다. 압전 센서는 프리앰프를 통하여 40dB로 증폭한 후에 100-1000 kHz 밴드-패스 필터를 40 dB의 쓰레숄드(threshold)로 통과시켰다. 미세손상으로부터 발생하는 탄성파가 압전센서에 의해 전압 신호로 변환되고 증폭되어서 음향방출 변수들로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 분산 용매에 따른 탄소나노튜브의 분산비교

Fig. 4은 두 용매에 대한 탄소나노튜브에 대한 부피전기저항도를 보여 준다. 탄소나노튜브-에폭시의 분산도는 분산용매의 형태와 산처리 형태에 영향을 받는다. 보다 나은 분산은 낮은 전기저항도를 초래하며, 이것은 탄소나노튜브의 더 나은 기지내의 분산을 통해 향상된 전기적 접촉에 기인할 것이다. 결과적으로, 탄소나노튜브-에폭시의 분산도가 아세톤이 물에서 보다 좋게 나타났다. 산처리된 경우의 부피저항도는 대체로 미처리의 경우 보다 다

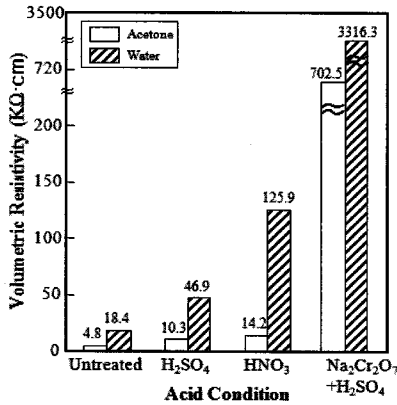


Fig. 4 Volumetric resistivity of CNT/epoxy composites for different CNT treatments with acetone and water dispersion solvents

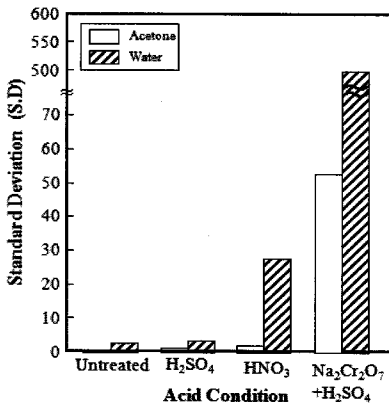


Fig. 5 Comparison of the SD of the volumetric resistivity for untreated and the three acids-treated epoxy nanocomposites

소 높았다. 이는 산처리된 탄소나노튜브가 계면접착력은 향상되었지만 표면의 유기 반응성기로 인하여 전도성이 떨어지기 때문이다. 크롬산-황산처리된 경우는 상대적으로 분산이 좋지 않은 관계로 매우 큰 부피저항도를 보여주었다.

Fig. 5는 탄소나노튜브 여러가지 산처리에 대한 부피저항도에 대한 표준편차(SD)를 나타낸다. 표준편차는 상대적인 분산도와 밀접하게 관련되어 있으며, 또한 탄소나노튜브간의 전기접촉 정도의 확률과도 관련이 있다. 예견치 않게, 산처리한 탄소나노튜브에 대한 표준편차가 미처리한 경우보다 다소 컸다. 산처리가 전기전도성에는 크게 영향을 미치지 않지만, 증대된 계면접착력은 일반적으로 기계적 특성을 증대시킨다.

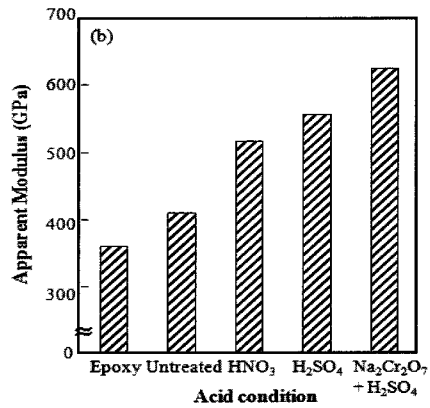
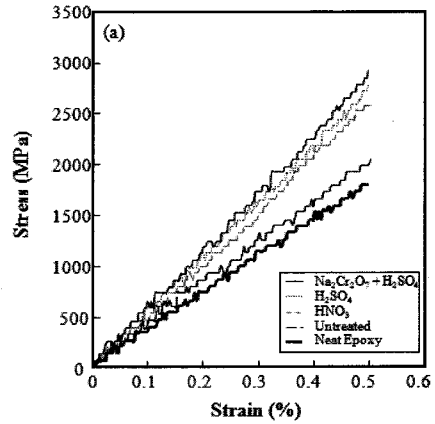


Fig. 6 Apparent stress and apparent modulus of 0.5 vol% CNT-epoxy composites for untreated and the acid treatment conditions: (a) stress-strain; and (b) apparent modulus

3.2. 단일 탄소섬유 함침된 산처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재료의 하중 자체-감지능

Fig. 6은 탄소나노튜브의 여러가지 산처리와 순수 카본 섬유에 대해서, Fig. 6(a)는 응력 대 변형의 결보기 강도와 Fig. 6(b) 단일 카본섬유/탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 시편에 대한 결보기 탄성율을 보여 준다. 이 결보기 강도와 결보기 탄성율은 일정한 크기의 반복 변형을 시험으로 측정하였다. 세가지 산처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료에 대한 결보기 강도와 결보기 강성도는 순수 에폭시나 미처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료보다 크게 나타났다. 이 증대된 결보기 탄성율은 산처리에 기인하여 증대된 접착력의 결과로써 향상된 응력전달 때문일 것으로 생각된다.

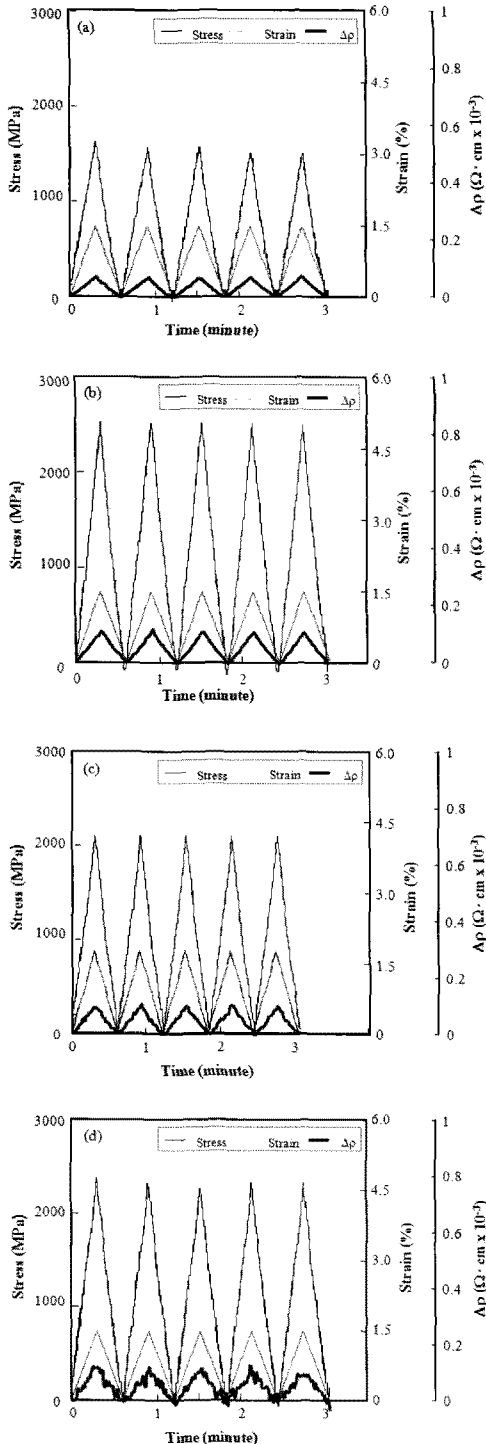


Fig. 7 Electrical contact resistivity of 0.5 vol% CNT/epoxy composites with acetone solvent under cyclic loading: (a) untreated; (b) H₂SO₄ (c) HNO₃ and (d) Na₂Cr₂O₇ + H₂SO₄

Fig. 7은 5번 반복한 일정한 진폭하중하에서, 미처리와 다르게 처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 응력과 전기저항도의 변화를 보여준다. 아세톤이 복합재료 시편에 대한 분산용매로 사용되었다. 시편에 유도된 응력은 미처리의 경우보다 산처리, 특히 황산처리의 경우에 현저하게 증대하였다. 단일 탄소섬유 자체-감지 측정은 또한 명확하게 미처리와 산처리 탄소나노튜브 시편에 대하여 달랐다. 산처리한 경우가 접촉저항에서의 변화가 미처리에 비하여 약간 높았으며, 전기저항값의 노이즈가 약간 크게 나타났다. 이것은 탄소섬유와 전도성 탄소나노튜브 복합재료간의 전기접촉에서의 차이 때문일 것이다. 이 감지능은 크롬산과 황산혼합으로 처리된 경우가 제일 좋지 않았다.

3.3. 단일 탄소섬유/탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 마이크로드롭 및 접촉각 비교

Fig. 8은 순수 에폭시와 탄소나노튜브-에폭시에 대한 미세드롭의 사진이다. 미세드롭에서의 약간 상이한 접촉각은 서로 다른 젖음성을 보여준다. 첨가된 탄소나노튜브로 인한 현저하게 증가한 점도는 카본섬유에 대한 젖음성 감소로 인하여 계면전단강도를 저하시키는 결과를 초래할 것이다. 황산 처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료는 미처리의 경우보다 단일 탄소섬유에 대한 약간 증가한 계면전단

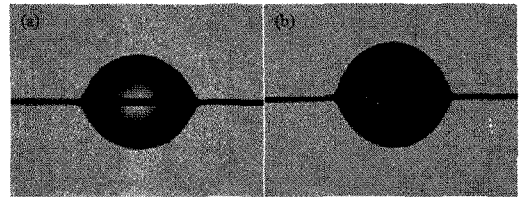


Fig. 8 Microdroplets of neat epoxy and CNT-epoxy nanocomposites

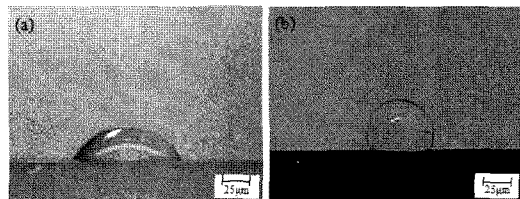


Fig. 9 Static contact angle for water on surface of: (a) neat epoxy and (b) acid treated CNT-epoxy nanocomposites with water

Table 1 The acid-base surface energy components (mJm^{-2}) of epoxy and untreated as well as three acid-treated CNT/epoxy composites using four solvents

	Condition	γ_S^{LW}	γ^-	γ^+	γ_S^T	γ^d	γ^p	$W_a^{1)}$
Epoxy	YD-114	28.2	8.1	0.0	28.7	14.7	13.6	57.6
	Untreated	24.0	1.2	0.3	24.9	21.2	2.7	54.0
CNT-epoxy	H ₂ SO ₄	24.7	0.5	0.2	25.3	24.5	1.2	54.0
	HNO ₃	31.4	0.8	0.2	32.1	29.6	1.8	60.4
	Na ₂ Cr ₂ O ₇ +H ₂ SO ₄	33.3	0.7	0.3	34.0	32.2	1.7	60.8

¹⁾Work of adhesion, W_a between a single carbon fiber and carbon nanofiber/epoxy composites

강도를 보여준다(Table 1). Table 1은 4가지 용매를 사용한 순수 에폭시와 탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 산-염기 표면에너지 조성(mJm^{-2})을 나타낸다.

Fig. 9는 정적인 순수 에폭시와 황산 처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료에 대한 접촉각을 보여준다. 이 그림은 황산 처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료는 더 큰 소수성을 보여주며, 그 반면에 순수 에폭시는 좀 더 친수성을 보여 준다. Fig. 10은 물에서의 Wilhelmy 플레이트 법에 의한 (a) 탄소섬유와 (b) 순수 에폭시 및 여러가지로 산처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료들의 동적 접촉각을

보여준다. 또한, 탄소나노튜브-에폭시 복합재료는 순수 에폭시에서 보다 좀 더 소수성을 보여주며, 이 소수성은 산처리 종류에 따라서 증가한다. 산처리된 탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 접촉각은 분산이 증가함에 따라 감소한다. 접촉각에서의 감소는 접촉각의 증가에 해당한다. 따라서, 동적 접촉각의 측정은 전적으로 정적 접촉각의 관찰과 일치한다. Fig. 10(a)의 두 선도는 기준선을 나타낸다.

Fig. 11은 순수 에폭시와 다르게 산처리된 탄소나노튜브-에폭시간의 접착일, W_a 의 비교를 보여주며, Fig. 12은 접착일과 겔보기 탄성율과 계면전단 강도와의 상호관련성을 보여준다. 접착일과 겔보기 탄성율은 탄소나노튜브의 산처리에 따라 모두 증가한다. 이 두 그림으로부터, 황산처리된 접착일, W_a 은 미처리된 경우와 거의 비슷하였고, 이 반면에 겔보기 탄성율은 미처리의 경우 보다 큰 값을 보여주었다. 이런 결과는 증가된 접착일이 나아진 응력 전달을 나타내며, 계면전단강도와 접착일 모두 비슷한 경향을 보여주었다. 그 반면에, 겔보기 탄성율과 접착일은 반대의 경향을 보여주었다.

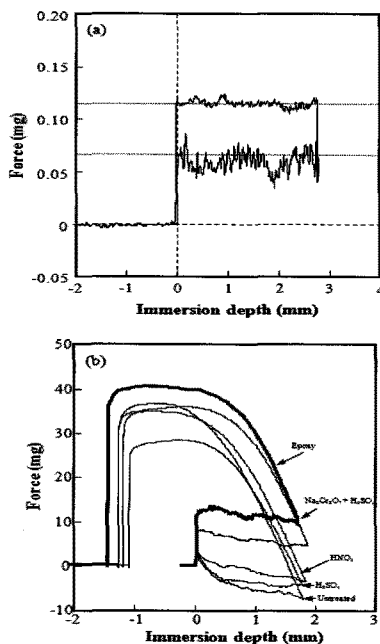


Fig. 10 Wilhelmy plate forces versus immersion depth for dynamic contact angle for: (a) carbon fiber, and (b) neat epoxy, untreated and three acid-treated CNT/epoxy composites

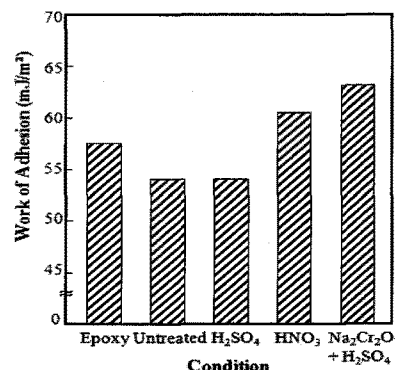


Fig. 11 Comparison of the work of adhesion for neat epoxy and for composites with different CNT acid treatments

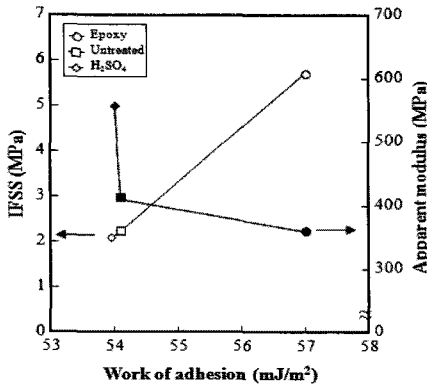


Fig. 12 Apparent Young's modulus, and IFSS versus work of adhesion for neat epoxy and two CNT composites

3.4. 이중기지복합재료의 미세손상감지와 음향방출

Fig. 13은 미세-손상 감지시험중에 전기저항의 변화와 응력-변형과 함께 음향방출 결과를 보여준다. 시험은 Fig. 3에 보여준 이중기지시편(DMC)로 실행되었다. 즉, (a) 순수 에폭시, (b) 0.5 vol% 미처리된 탄소나노튜브, 그리고 (c) 0.5 vol% 황산처리된 탄소나노튜브이다. 순수 에폭시 시편인 경우는, 첫 번째 카본섬유가 파손하는 동안에, 전기저항이 갑자기 무한대로 증가했다. 미처리와 황산처리된 탄소나노튜브가 함유된 에폭시 기지의 경우에는, 매우 다른 거동을 보여 주었다. 첫번째 탄소섬유의 파손될 때, 갑자기 약간의 증가가 시편의 저항에서 발생하였다. 응력을 더 증가함에 따라서, 샘플의 저항이 연속 단계적으로 증가함을 보여 주었다. 그 후에는 몇몇 이중증가를 보여 준 후에는 무한대로 증가하였다.

이중기지시편의 전기전도성은 단일 탄소섬유와 탄소나노튜브에 의해 복합소재에 부여된 전도성을 포함한다. 이중기지시편의 전기저항도는 전기전도성의 단순한 역수일 뿐만이 아니라, 탄소섬유 파편 조각과 탄소나노튜브간의 접촉저항을 또한 포함한다. Fig. 13(b)과 13(c)에서 보여 주는, 상대적으로 작은 계단식의 저항 증대형태는 인장이 진행되는 동안에 연속적인 섬유의 파손에 기인한다. 섬유들이 파손될 때, 카본탄소튜브가 함유된 내부 기지는 섬유조각들 간의 간격을 가로 지르는 전도성 가교를 제공하게 될 것이다. 이러한 전기적 가교들의 존재 정도는 분산도에 크게 의존할 것이다.

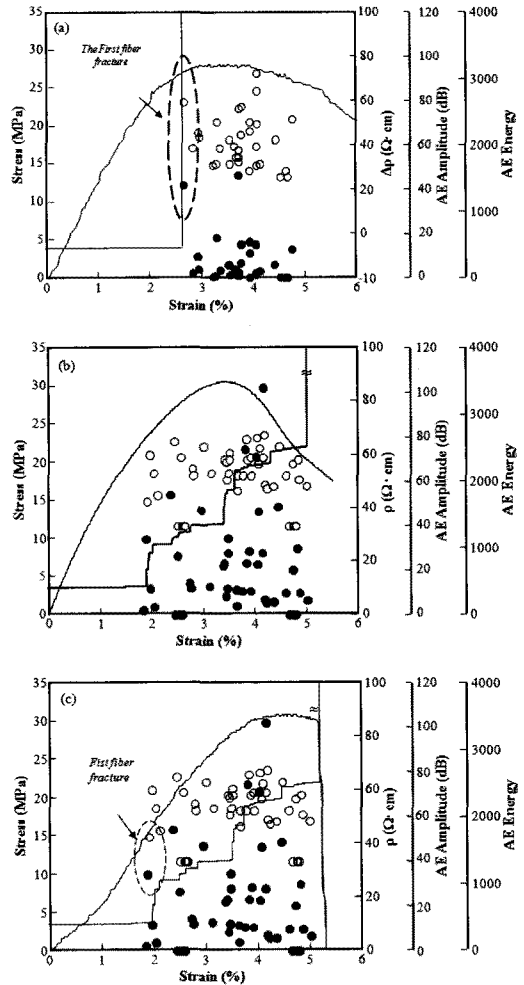


Fig. 13 Plots of various measures of micro-damage versus strain for DMC samples with a single carbon fiber sensor for CNT/epoxy composites with: (a) neat epoxy; (b) 0.5 vol% untreated CNT; and (c) 0.5 vol% H₂SO₄ CNT; open circles-AE amplitude; filled circles-AE energy

Fig. 13에서 높은 값의 열려진 또는 닫혀진 서클의 음향방출 진폭과 에너지는 미세-탄소 섬유의 파손 및 기지 손상과 관련이 있다. 이 반면에, 낮은 음향방출 진폭과 에너지 값은 에폭시 기지의 파손이나 탄소섬유와 탄소나노튜브-에폭시 기지간의 계면 디본딩과 관련이 있을 것이다. 순수 에폭시 시편은 단 한번의 탄소섬유 파손으로 시편이 전기적 감지능이 끝나 버리지만, 탄소나노튜브-에폭시 이중기지 시편은 훨씬 더 복잡한 미세 파손 메커니즘을 가진다. 즉, 단 탄소섬유 파손, 에폭시

자체의 손상, 그리고 탄소나노튜브와 에폭시간의 계면의 미세손상도 포함할 수 있을 것이다. 나노복합재료 시편에서는 다소 큰 음향방출 진폭과 에너지를 나타내었다. 또 다른 분명한 차이는 훨씬 더 많은 음향방출 발생 수를 보여준 것이다. 이는 더 복잡한 미세계면들 간의 파손에 의한 것으로 고려된다. 전략적인 관점에서 보면, 산처리, 농도, 분산도등을 변화시키면, 전기적 특성과 기계적 특성을 상호 주고 받을 수 있게 복합재료를 디자인이 가능하며, 즉, 특수한 응용 목적을 위해서 기능성 나노복합재료의 성능을 최대화가 아니고 최적화시킬 수 있을 것이다.

4. 결론

나노복합재료의 하중과 미세손상에 대한 자체-감지능에 대한 연구로, 탄소나노튜브-에폭시 복합재료에서의 전기저항도와 분산과 관계되는 특성 연구이며, 접촉각, 전기-미세역학 시험법 및 음향방출을 이용하여 수행하였다. 여러 종류의 특성 평가 시편들은 미처리 및 산처리된 탄소나노튜브(CNT)가 첨가된 복합재료와 순수 에폭시로 제조하였다. 첨가된 탄소나노튜브의 상대적인 분산도는 부피전기저항도와 그 표준편차를 비교하여 평가하였다. 즉, 표준편차가 크면 분산도가 떨어지고, 표준편차 값이 작으면 분산도가 좋음을 보여주었다. 하중에 대한 자체-감지능과 겔보기 탄성율은 함침된 단일 탄소섬유 시편의 접촉저항도의 변화로 잘 감지되었다. 섬유의 함침된 기지에 대한 응력 전달을 나타내는 겔보기 탄성율은, 미처리 탄소나노튜브의 경우에 비하여 산처리된 경우가 크게 나타났다. 섬유와 기지간의 접촉력을 측정하는 미세역학 시험법인 섬유 풀-아웃 시험에서 단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-에폭시간의 계면접착강도는 순수 에폭시의 경우보다 작게 나타났다. 미세파손 감지에 대해서, 단일 탄소섬유 센서가 함침된 전도성이 있는 탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 경우는 탄소섬유 파손에 대한 단계적인 전기저항도의 변화를 보여 주었으나, 순수 에폭시의 경우는 첫번째 탄소섬유의 파단 직후 바로 전기저항이 무한대로 증대함을 보여주었다. 전기저항도 측정과 더불어, 음향방출의 발생 수, 진폭, 그리고 에너지도 순수 카본섬유/에폭시와 비교하여 카본섬유/탄소나노튜브-에폭시 복합재료의 미세파손 메커니즘과 상호관련

성을 지을 수 있었다. 기지내의 좀 더 복잡하고 다양한 미세파손 메커니즘으로 인하여, 카본나노튜브-에폭시 복합재료에서 음향방출 발생수가 현저하게 더 많았다.

후 기

이 연구는 국방과학연구소(ADD)와 방산청의 지원으로 수행되었습니다(계약번호: UD070009AD), 2010. 저자 중 왕작가는 2단계 BK21의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] D. Qian E. C. Dickey, R. Andrews and T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letter*, Vol. 76, pp. 2868-2880 (2000)
- [2] J. Sandlera, M. S. P. Shaffera, T. Prasseb, W. Bauhoferb, K. Schulte and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, Vol. 40, pp. 5967-5971 (1991)
- [3] C. L. Xu, B. Q. Wei, R. Z. Ma, J. Liang, X. K. Ma and D. H. Wu, "Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties," *Carbon*, Vol. 37, pp. 855-868 (1999)
- [4] S. C. Chowdhury, T. Okabe, "Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method," *Composite: Part A*, Vol. 38, pp. 747-754 (2007)
- [5] D. D. L. Chung, "Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials," *Carbon*, Vol. 39, pp. 1119-1125 (2001)
- [6] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu and et al., "Dissolution of full-length single-walled

- carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry: B*, Vol. 105, pp. 2525-2528 (2001)
- [7] Z. Wei, C. Song and P. E. Pehrsson, "Water-soluble and optically pH sensitive single-walled carbon nanotubes from surface modification," *Journal of American Chemical Society*, Vol. 124, pp. 12418-12419 (2002)
- [8] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku and E. V. Barrera, "Improving the Dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization," *Nano Letter*, Vol. 3, pp. 1107-1113 (2003)
- [9] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. P. Dodelet and E. Sacher, "The surface analytical characterization of carbon fibers functionalized by H₂SO₄/HNO₃treatment," *Carbon*, Vol. 46, pp. 196-205 (2008)
- [10] M. A. Hamom, H. Hui, P. Bhowmik, S. Nitogi, B. Zhao, H. M. E. Itkis and et al., "End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes," *Chemical Physics Letter*, Vol. 347, pp. 8-12 (2001)
- [11] J. Liu, G. Rinzer, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul and et al., "Fullerene Pipes," *Science*, Vol. 280, pp. 1253-1256 (1998)
- [12] M. A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H. M. E. Itkis and R. C. Haddon, "Ester-functionalized soluble single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics: A*, Vol. 74, pp. 333-338 (2002)
- [13] H. Nishikiori, N. Tanaka, T. Tanigaki, M. Endo and T. Fujii, "In situ probing of acidic groups on acid-treated carbon nanofibers using 1-aminopyrene," *Journal of Photochemical Photobiology: A: Chemistry*, Vol. 193, pp. 161-165 (2008)
- [14] J. M. Park, D. S. Kim and S. R. Kim, "Interfacial properties and microfailure degradation mechanisms of bioabsorbable fibers/poly-L-lactide composites using micromechanical and test and nondestructive acoustic emission," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 403-419 (2003)
- [15] J. M. Park, D. S. Kim and S. R. Kim, "Nondestructive evaluation of interfacial damage properties for plasma-treated biodegradable poly(p-dioxanone) fiber/poly (L-lactide) composites by micromechanical test and surface wettability," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, pp. 847-860 (2004)
- [16] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, S. C. Giannaris and A. Rubio, "Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness," *Advanced Materials*, Vol. 12, pp. 750-753 (2000)
- [17] J. M. Park, D. S. Kim, S. J. Kim, P. G. Kim, D. J. Yoon and K. L. DeVries, "Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique," *Composites: Part B*, Vol. 38, pp. 847-861 (2007)
- [18] J. M. Park, S. I. Lee, K. L. DeVries, "Nondestructive sensing evaluation of surface modified single-carbon fiber reinforced epoxy composites by electrical resistivity measurement," *Composites: Part B*, Vol. 13, pp. 612-626 (2006)
- [19] S. Wang, S. I. Lee, D. D. L. Chung and J. M. Park, "Load transfer from fiber to polymer matrix, studied by measuring the apparent elastic modulus of carbon fiber embedded in epoxy," *Composites Interface Letter*, Vol. 8(6), pp. 435-442 (2001)
- [20] D. K. Owen and R. C. Wendth, "Estimation of the surface free energy of polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, pp. 1741-1747 (1969)
- [21] J. M. Park, J. W. Kong, J. W. Kim and D. J. Yoon, "Interfacial evaluation of electrodeposited single carbon fiber/epoxy composites by fiber fracture source location using fragmentation and acoustic emission,"

Composites Science and Technology, Vol. 64, pp. 983-999 (2004)

- [22] J. M. Park, P. G. Kim, J. H. Jang, Z. J. Wang, W. I. Lee, J. G. Park, "Self-sensing and dispersion evaluation of single carbon

fiber/carbon nanotube (CNT)-epoxy composites using electro-micromechanical technique and nondestructive acoustic emission," Composites: Part B, Vol. 39, pp. 1170-1182 (2008)