



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位 論文

나노 粒子에 의한 炭素纖維 強化 複合材料의 層間界面特性에 관한 研究

A Study on the Interfacial Properties of Nano
Particles-contained Carbon Fiber Reinforced
Composite Materials



韓國海洋大學校 大學院

材 料 工 學 科

李 晋 宇

本 論文을 李晋宇의 工學博士 學位論文으로 認准함.



2015년 12월 23일

韓國海洋大學校 大學院

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	ix

1. 서 론

1.1 연구 배경	1
1.2 연구 목적	3
1.3 각 장의 요약	3

2. 나노 복합재료

2.1 탄소섬유	5
2.1.1 탄소섬유의 종류	5
2.1.2 탄소섬유의 특성	7
2.2 나노 입자	8
2.2.1 탄소나노튜브	9
2.2.2 할로이사이트나노튜브	14
2.3 나노 고분자 복합재료	15
2.4 나노 탄소 고분자 복합재료	16
2.4.1 나노 탄소 충전 복합재료	17
2.4.2 나노 탄소섬유 복합재료	21
2.5 탄소나노튜브 복합재료	22
2.5.1 탄소나노튜브의 분산	22
2.5.2 탄소나노튜브와 고분자와의 복합화	23

3. 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 기계적 특성	
3.1 서론	24
3.2 실험준비 및 평가 방법	27
3.2.1 실험재료	27
3.2.2 나노입자 분산	30
3.2.3 시험편 제작	31
3.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료의 인장강도	37
3.3.1 탄소나노튜브	37
3.3.2 할로이사이트나노튜브	40
3.3.3 기타입자	43
3.4 나노입자 첨가에 의한 복합재료의 층간전단강도	46
3.4.1 탄소나노튜브	46
3.4.2 할로이사이트나노튜브	53
3.4.3 기타입자	57
3.5 결론	61
4. 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 열적 특성	
4.1 서론	63
4.2 실험방법	65
4.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료의 계면의 열적 특성	69
4.3.1 탄소나노튜브	69
4.3.2 할로이사이트나노튜브	81
4.3.3 기타입자	88
4.4 결론	92
5. 층간 파괴인성	
5.1 서론	94

5.2 시험편 제작 및 시험방법	96
5.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 층간 파괴인성	99
5.3.1 탄소나노튜브	100
5.3.2 할로이사이트나노튜브	104
5.3.3 기타입자	111
5.4 결론	112
 6. 총 결론	 113
 참고 문헌	 116



List of Tables

Table 3.1 Physical properties of the carbon fiber used for experiments ...	27
Table 3.2 Physical properties of epoxy resin	28
Table 3.3 Properties of carbon nanotube	28
Table 3.4 Properties of milled carbon	29



List of Figures

Fig. 2.1	The shape of carbon nanotube	10
Fig. 2.2	Various combination type of carbon nanotube	11
Fig. 2.3	Structural of nano composites	16
Fig. 2.4	Increase in modulus against mass fraction for a wide variety of CNT polymer composites	18
Fig. 2.5	Increase in modulus against mass fraction for graphenebased polymer composites	19
Fig. 2.6	Increase in electrical conductivity against mass fraction for graphene-based polymer composites	19
Fig. 3.1	Cavity effect of ultrasonics wave in liquids	31
Fig. 3.2	Fabrication process of carbon fiber reinforced comopsite contained nano particle	35
Fig. 3.3	Curing conditions for specimen preparation	35
Fig. 3.4	Schematic of tensile strength specimen(Open-hole Tensile)	35
Fig. 3.5	Schematic of standard requirement for interlaminar strength test specimen	36
Fig. 3.6	Tensile strength of CFRP with different CNT contents	38
Fig. 3.7	SEM images of fracture-section of composite specimens	39
Fig. 3.8	Tensile strength of CFRP with different HNT contents	41
Fig. 3.9	SEM images of fracture-section of carbon fiber reinforced composite contained HNTs	42
Fig. 3.10	Tensile strength of CFRP with different milled carbon contents	44
Fig. 3.11	SEM images of fracture-section of carbon fiber reinforced composite contained milled carbons	45
Fig. 3.12	Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT	

contents	47
Fig. 3.13 Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT particle size	49
Fig. 3.14 Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT length	50
Fig. 3.15 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with CNTs	52
Fig. 3.16 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different CNT length	51
Fig. 3.17 Interlaminar shear strength of CFRP with different HNT contents	54
Fig. 3.18 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with HNTs	55
Fig. 3.19 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different HNT contents	56
Fig. 3.20 Interlaminar shear strength of CFRP with different milled carbon contents	58
Fig. 3.21 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with milled carbons	59
Fig. 3.22 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different milled carbon contents ..	60
Fig. 4.1 Sample configuration showing geometry and placement from (A) above and (B) front	66
Fig. 4.2 Schematic diagram of measuring heater specimens	67
Fig. 4.3 The measurement of temperature on specimens	68
Fig. 4.4 Thermal variations by changing staking plies using CNT prepreg.	71
Fig. 4.5 Effect of thermal variation by adding CNT	73
Fig. 4.6 The effect of temperature depend on CNT particle size	75

Fig. 4.7	The effect of temperature depend on CNT length	75
Fig. 4.8	Sheet resistance of specimens depend on CNT particle size and amount of prepreg sheet	77
Fig. 4.9	Kapitza resistance of specimens depend on CNT particle size and amount of prepreg sheet	79
Fig. 4.10	Sheet and kapitza resistance of specimens depend on CNT length	80
Fig. 4.11	Thermal variation by adding HNT	82
Fig. 4.12	Measuring temperature by contents of HNT	82
Fig. 4.13	Effect of thermal variation in prepreg by adding HNT	85
Fig. 4.14	Compare to heat transfer velocity depend on stacking piles by adding HNT	85
Fig. 4.15	Effect of kapitza resistance and maxtemperature depend on halloycite loading	87
Fig. 4.16	Effect of temperature by CFRP laminate parameters added with various amount of milled carbon	91
Fig. 4.17	The graph of thermal variation depend various milled carbon contents	91
Fig. 5.1	Mixed-mode summary graph	95
Fig. 5.2	Specimen geometry (mode I)	96
Fig. 5.3	Specimen geometry (mode II)	97
Fig. 5.4	Apparatus of mode I test	97
Fig. 5.5	Picture of mode II test	98
Fig. 5.6	Average and measure G I C of mode I fracture toughness of CNT specimens	101
Fig. 5.7	Average G I C of mode I fracture toughness depend CNT particle size	102
Fig. 5.8	Scanning electron micrographs of EP/CF/CNT composites ..	103
Fig. 5.9	Average G _{II} C of mode II fracture toughness of HNT	

specimens	105
Fig. 5.10 Tensile strength of the epoxy resin with various HNT loading	105
Fig. 5.11 Positive resultant forces and moment	107
Fig. 5.12 Tensile strength, G_{IIc} of fracture toughness of CFRP depend HNT loading	109
Fig. 5.13 Scanning electron micrographs of EP/CF/HNT composites	110
Fig. 5.14 Average and measure G_{IIc} of mode II fracture toughness of Milled carbon specimens	111



A Study on the Interfacial Properties of Nano Particulates-contained Carbon Fiber Reinforced Composite Materials

Lee, Jin Woo

Department of Material Engineering

Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Up to an extensive industry including from aerospace to marine areas and daily supplies, the material which has a new characteristic is required and a ceaseless study has been progressed for its development. A representative material, carbon fiber reinforced composite material, has not only high strength of carbon fiber, high elastic modulus, high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion, and excellent mechanical properties in high temperature but also various excellent properties like corrosion resistance and chemical resistance, so it is used as the representative material for a

reinforced plastic of composite material. With a fast development of carbon fiber property which receives most weights, the property of carbon fiber direction represented by a tensile strength is already reached to a quite competent level, but there still require improvements on plane shearing strength, interlayer shearing strength, and fracture strength affected from a base. Lately, an experiment introducing nano particles is highly interested to modify the carbon fiber surface for reinforcing a mechanical property of carbon fiber composite material. Nano particles on the carbon fiber surface exhibit a very effective possibility to solve an interlayer separation feature of carbon fiber composite material. Carbon nanotube could be typically known as the particle to improve interlayer mechanical property. It has excellent mechanic and electric characteristics so it is mainly used for addition nano particles of carbon fiber reinforced composite material. However, most of studies for various nano particles added composite material including current carbon nanotube are focused on improving one or two mechanical properties by adding nano particles. In addition, the expensive materials which are hard to apply in the field are dominant, so an increase of mechanical property is empirically obtained by adding nano particles which were not verified in the industrial field. Therefore, this study has investigated for primary factors that influence mechanical property, thermal property, and interlayer fracture toughness by individually comparing and analyzing carbon nanotube and other nano particles which are normally used in existing studies.

제 1장 서론

1.1 연구배경

항공 우주분야, 자동차 분야 및 해양 분야를 포함한 광범위한 산업분야 그리고 일상용품에 이르기까지 산업의 발전과 삶의 질의 향상으로 인해 새로운 특성을 지닌 재료가 끊임없이 요구되고 있으며, 이러한 재료의 개발을 위해 끊임없는 연구가 진행되고 있다. 새로운 재료 즉 신소재란 특정한 목적을 위해서 기존의 제품을 개질한 것 또는 개발된 것으로 기능이나 응용분야가 다른 새로운 재료를 말한다. 그 중 대표적인 재료인 탄소섬유강화 복합재료는 탄소섬유가 갖는 장점인 고강도, 고탄성률, 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 및 고온에서의 기계적 특성이 뛰어난 뿐만 아니라 내부식성, 내약품성 등 여러 우수한 물성을 갖고 있어 복합재료 강화재의 대표적인 재료로서 사용된다. 그러나 탄소섬유강화 고분자 복합재료는 하중의 대부분을 받는 탄소섬유 물성의 비약적인 발전으로 인장 강도로 대표되는 탄소섬유방향의 물성은 이미 상당히 만족할 만한 수준에 올라왔으나, 탄소섬유 강화 고분자복합재료의 약점인 기지재의 영향을 받는 평면전단강도, 층간전단강도 및 파괴인성 등은 아직 개선의 여지가 있다. 주로 평면의 탄소섬유 층을 적층하는 방식으로 제작하는 탄소섬유 복합재의 내재적인 특성상 탄소섬유 층 평면 방향으로의 높은 기계적 강도에 비하여, 탄소섬유 층간의 박리는 아직 개선되어야 할 특성이다(김한상, 2011). 층간계면의 기계적 특성을 향상시키기 위해서 다양한 연구들이 진행되어 왔고, 성공적인 성과의 한 예로 Z-pin을 층간의 결합물질로 사용하여 두께방향의 기계적 물성을 향상시켰는데,

구체적인 방법으로는 Weaving, Knitting, Braiding, Stitching 등이 대표적인 방법의 예이다. 그러나 이러한 공정들은 특별한 제조공법과 기술적인 노하우가 필요한 부분으로 생산성 및 자유로운 설계변경 등이 어려워 산업적으로 적용하기 힘든 단점 등이 있다. 특히, 재료의 설계 시 재료를 각각 조합하기 어려우며, 기계적 물성에 대한 예측이 불가능하여 실제 설계에 적용하기 어렵다(Ye et al., 2011).

한편, 크기가 1~100 nm의 이종 물질을 매트릭스에 분산시켜 복합화한 제품을 나노복합재료라고 하며, 이는 단일 소재로는 충족시키기 어려운 점을 극복하기 위한 또 다른 하나의 재료물성 향상 방법으로 사용되고 있다. 고분자 나노복합재료는 나노크기의 무기 충전제와 유기매트릭스인 고분자로 이루어져 있으며 이때 사용되는 무기 충전제의 대표적인 예로는 층상 실리케이트(Layered silicate), 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 티타니아(TiO_2)와 같은 무기물질 또는 금속의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있다(문창권&김부안, 2015). 고분자 나노복합재료는 유변학적 및 기계적 성질을 포함한 다양한 특성을 개선시켜주는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 속성은 나노입자 분산 액의 바람직한 특성을 얻기 위한 가장 중요한 요소 중 하나인 분산특성과 연관된다. 나노입자가 잘 분산되어 더 큰 응집체를 형성하지 않는 경우 나노크기에 의한 강화 현상이 발생할 수 없다(Vilatelá et al., 2012; Kaseem et al., 2012; Samyn et al., 2008; Han et al., 2011; Tuteja et al., 2007; Moniruzzaman, 2009; Tanaka et al., 2004). 최근 탄소섬유 복합재료의 기계적 물성 강화를 위해서 탄소섬유 표면을 개질시키는 방법으로 나노크기의 입자들을 도입하는 실험 방법이 많은 관심을 받고 있는데, 탄소섬유 표면의 나노입자들은 층간계면의 접합특성을 향상시켜 탄소섬유복합재료의 층간 박리 특성을 해결하는데 매우 효과적인 가능성을 지니고 있다.

1.2 연구 목적

충간의 기계적 특성을 향상시키기 위한 입자는 대표적으로 탄소나노튜브를 들 수 있다. 탄소나노튜브는 기계적, 전기적으로 특성이 우수하여 탄소섬유강화 복합재료의 첨가 나노입자로 많이 사용되어지고 있다. 하지만 현재 이루어지고 있는 탄소나노튜브를 포함한 다양한 나노 입자 첨가 복합재료의 연구 대부분이 나노입자를 첨가하여 한, 두가지의 기계적 특성을 향상시키는 것에 집중되어 있으며, 또한 현장에서는 적용하기 힘든 고가의 재료가 대부분이고 실제 산업현장에서는 검증되지 않은 첨가 입자 등을 첨가하여 경험적으로 기계적 특성의 증가를 얻고 있다. 따라서, 본 연구에서는 기존의 연구에서 많이 사용되어진 탄소나노튜브와 다른 나노입자 첨가 재료들을 각각 비교 분석하여 기계적, 열적 특성에 영향을 미치는 요인에 관하여 연구하였다.

1.3 각장의 요약

제 2장에서는 나노입자와 탄소섬유 강화에 관한 이론적 배경을 나타내었고 이를 바탕으로 한 본 연구에서 사용되는 입자들의 특징에 대해 열거하였다.

제 3장에서는 다양한 첨가 입자에 의한 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 특성인 인장강도, 층간전단강도 특성에 대해서 관찰하였다.

제 4장에서는 탄소섬유강화 복합재료의 계면에서 나노입자의 첨가에 의한 열적 특성을 살펴보고, 발열특성에 의한 복합재료의 열화에 대해서도 살펴보았다.

제 5장에서는 탄소섬유강화 복합재료에서의 나노입자의 첨가에 의한

충간파괴인성을 구하였고, 입자의 종류와 첨가량에 의한 파괴인성의 차이를 살펴보았다.

제 6장에서는 각장에서 도출하였던 결론을 도합하여 전체적인 결론을 종합 정리하였다.



제 2장 나노 복합재료

2.1 탄소섬유

탄소섬유란 유기섬유를 비활성 기체 속에서 가열, 탄화하여 만든 섬유로 일반적으로 폴리아크릴로니트릴 수지, 석탄·석유 피치 등을 섬유화한 후, 특수한 열처리 공정을 거쳐 제조된 “탄소 함유율 90% 이상인 섬유상 소재”를 뜻한다. 탄소섬유의 제조법은 유기섬유를 열분해하여 만드는 것부터 탄소재료의 방전에 의해 생성시키는 탄소 나노섬유까지 포함한다. 그러나 실용적으로는 유기물질의 열분해에 의하여 만들어지는 것을 말하며 탄소만으로 구성된 직경 5-15 μm 의 섬유상인 것을 탄소섬유라고 한다(Schwartz, 1992; Smith, 1987).

2.1.1 탄소섬유의 종류

개발 초기에는 레이온, PAN, 피치 (pitch), PVC 피치, 페놀 등이 탄소섬유의 제조를 위한 원료로 이용되었으나, 현재 레이온계, 페놀 등은 원료로서 그 이용이 쇠퇴하였고, 지금은 크게 PAN계와 피치계 두 종류가 주종을 이루고 있다. 피치계는 1974년 Union Carbide사에서 PAN계와 비슷한 강도와 탄성이 우수한 탄소섬유를 구조재료용으로 기업화하는데 성공한 이 후부터 자동차 및 항공기 동체, 브레이크 디스크 등에 실용화하는데 그 수요가 해마다 두 배 정도로 고성장하고 있다.

탄소섬유의 그 성능상 분류는 크게 두 가지로 나누어지는데 먼저 고성

능 탄소섬유의 경우, 인장강도 및 인장탄성률과 같은 재료의 역학적 특성을 중시한 선진 복합재료 강화용 섬유이며, 특히 인장탄성률이 300 GPa 이상의 섬유를 흔히 type I의 고탄성률 탄소섬유라 하고, 인장강도가 4.0 GPa이상의 섬유를 type II의 고강도 탄소섬유로도 불리며, 그 차이는 제조 시 열처리온도에 따라 달라진다. 즉, type I은 보통 2000℃ 이상에서 행하는 흑연화를 일컫으며, 이에 따라 탄소섬유의 구조가 더욱 치밀하게 되며 배향도 및 결정화도가 크게 증진된 것으로 일명 흑연섬유라고도 하며, 향후 자동차 및 항공기에 그 적용이 매우 유망한 것으로 알려져 있다. Type II는 약 1500℃ 정도에서 열처리 처리된 것이며, 이에 따라 고강도성을 나타낸다. 현재 국내에서는 고강도성 탄소섬유만이 개발되어 있다. 그 외 일본에서 개발된 것으로 1000℃ 이하에서 제조된 섬유로 등방성(isotropic)편지계 탄소섬유가 있으며, 섬유자체가 저탄성률 및 저강도성을 동반하지만, 산화처리만 한 섬유로 10% 이상의 산소성분을 포함하고 열적으로 안정되어 일명 내염섬유라 부르며, 내염·내식섬유로서 석면(asbestos)의 대체 재료로서 유망하다. 한편 등방성 탄소섬유는 활성화시킴에 따라서 섬유상 활성탄소 또는 활성탄소섬유(activated carbon fibers)로서의 전환이 가능하며, 그 개발이 전 세계적으로 1990년대 이후 매우 활발히 진행되고 있다.

2.1.2 탄소섬유의 특성

2.1.2.1 역학 특성

섬유강화 복합재료의 섬유로는, 유리 섬유, 유기계 고기능 섬유, 탄소 섬유 등이 있는데, 각각의 성능은 섬유의 강도와 탄성율로 평가되지만, 항공기와 같이 가벼움이 중요시되는 경우는 비강도, 비탄성율이 중요한 인자이다. 탄소섬유는 탄소 원료, 흑연화 처리 조건 등의 섬유의 물성에 크게 영향을 주는 제조 조건이 다양하여 성능의 범위가 넓은 특징을 지니고 있다.

탄소섬유는 대표적으로 경량성과 높은 탄성률의 특성을 가지고 있다. 최근 수년간에 걸쳐서 역학적 특성의 향상으로 인장 강도는 대략 5.6 kPa, 인장 탄성률은 490 Pa를 지닌 탄소섬유가 개발 및 시판되고 있다. PAN계의 높은 인장강도는 리본상의 미세구조에 기인한 것이며, 피치계 탄소섬유의 경우 도메인이 섬유 축 방향으로 배열하여 매우 높은 열적 특성과 전기적 특성을 보인다. 기본적으로 강도는 구조에 매우 민감하여, 미세구조의 변화, 결함의 형태 및 양에 의해 크게 영향을 받는다.

2.1.2.2 전기적 특성

탄소섬유는 일반적으로 소성 온도가 1000℃ 이상일 때 전기 전도성이 양호해진다. 일반적인 탄소섬유의 체적 저항율은 $15\sim30\times10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$, 흑연섬유는 $5\sim8\times10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 이다. 체적 저항율은 저변 온도에 의존하기 때문에 온도가 높아지면 작아진다. 탄소섬유가 전도성기 때문에 플라스틱이나 고무에 첨가하여 전도성을 갖게 하여 정전기 제거나 전기를 통하는 발열체에도 이용된다. 김봉용 (김봉용, 2009)의 연구에 의하면 탄소섬유를 이용하여 전도성을 가지는 종이의 제조가 가능한 것으로 보고하였다. 또한, 라디오파나 마이크로파 등을 반사하기 때문에 전자파 차단효과가 있다 (한웅, 2014).

2.2 나노입자

세계 각국의 정부는 21세기를 주도할 핵심기술을 나노기술로 판단하고, 나노기술 선점을 위해 정부차원에서 경쟁적으로 관련 기술개발 전략을 수립하고 대규모 투자를 집행하고 있다. 나노(Nano)란 길이의 단위를 나타내는 단위로, 1 나노미터(nm)는 10억분의 1미터이다. 이는 사람 머리카락의 약 8만분의 1정도의 크기이고 원소 중에서 가장 작은 수소원자를 10개 정도 나란히 배열한 정도의 길이이다. 이처럼 물질을 나노 크기로 작게 하면 활성도와 반응성이 비약적으로 높아져 전자기적, 광학적, 기계적 성질 등이 기존 마이크로(μm) 이상 수준에서와는 전혀 다르게 나타나기 때문에 그 용도가 확대된다.

나노기술은 원자나 분자들을 단순 합성 및 결합하여 기존의 물질 범위에서 벗어나 나노 크기 즉 수 nm에서 100 nm 범위 내에서 나타나는 새로운 물리적, 화학적 현상 및 특성을 개발, 분석, 조작, 제어하는 과학 기술이다. 나노기술의 응용분야 중 나노복합재료는 단일 소재 또는 단순히종소재 복합화로는 이룰 수 없는 높은 치수안정성, 전도성 및 기계적 특성을 지닌 첨단 신소재로 그 중요성이 점차 확대되고 있다. 나노복합재료는 기지(고분자, 금속, 세라믹 등)에 나노크기(10 nm~100 nm)의 이종소재(충진재로 이용)를 분산하여 물리적, 화학적으로 복합화한 것으로 기지의 특성을 향상시키거나 새로운 특성을 첨가할 수 있다. 특히 '하이브리드 나노복합재료'의 경우 '분자 차원의 복합화(0.1 nm~수 nm)'가 이루어진 것으로 기존 '혼합규칙'을 상회하는 물성 향상 효과가 발휘된다. 현재는 층상 실리케이트, 실리콘나노입자, 은나노입자 등을 바탕으로 한 나노복합재료가 식품포장재, 난연 소재, 스포츠용품, 생활용품 등 다양한 산업분야의 프리미엄급 제품에 일부 사용되고 있다(유재상 등, 2014).

2.2.1 탄소나노튜브(CNT)

탄소나노튜브(Carbon Nanotube; CNT)는 1991년에 발견된 이후 뛰어난 물성 및 나노미터 스케일의 형태적 특징 때문에 차세대 나노 테크놀로지를 선도하는 재료 중의 하나로서 차세대 핵심 신소재로 큰 기대를 받고 있다(유재상 등, 2014). 탄소로 이루어진 탄소 동소체의 일종으로, 하나의 탄소가 다른 탄소원자와 육각형 벌집모양으로 결합되어 있는 흑연 면을 원통형으로 감은 튜브 형태를 이루고 있는 물질이다. CNT는 30 GPa 의 파괴강도와 1 TPa의 탄성계수 및 전기전도도 등 우수한 기계적·물리적 특성을 갖고 있으며 특히 화학적으로도 매우 안정한 재료이다. 이러한 특성을 이용하여 단일벽 CNT의 경우는 전자 방출원 및 single electron transistor의 응용에, 다중벽 CNT의 경우는 전극용 소재, 수소저장 등의 용도로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다(한양대학교, 2006). CNT는 우수한 전기적, 열적, 화학적, 기계적, 구조적 특성을 모두 보유하고 있는 다 기능적 신소재로 다양한 분야에서 응용 가능해 세계 각국에서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 CNT의 다양한 응용분야 중 복합재료가 가장 먼저 상용화 될 것으로 기대 된다(굿모닝신한증권, 2009).

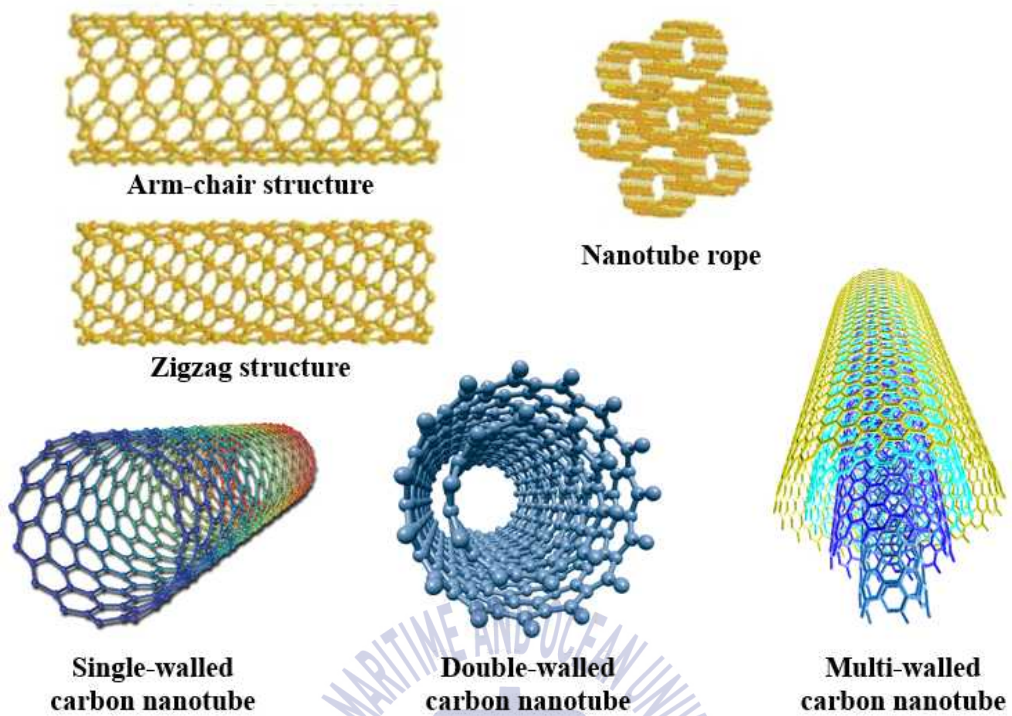


Fig. 2.1 The shape of carbon nanotube

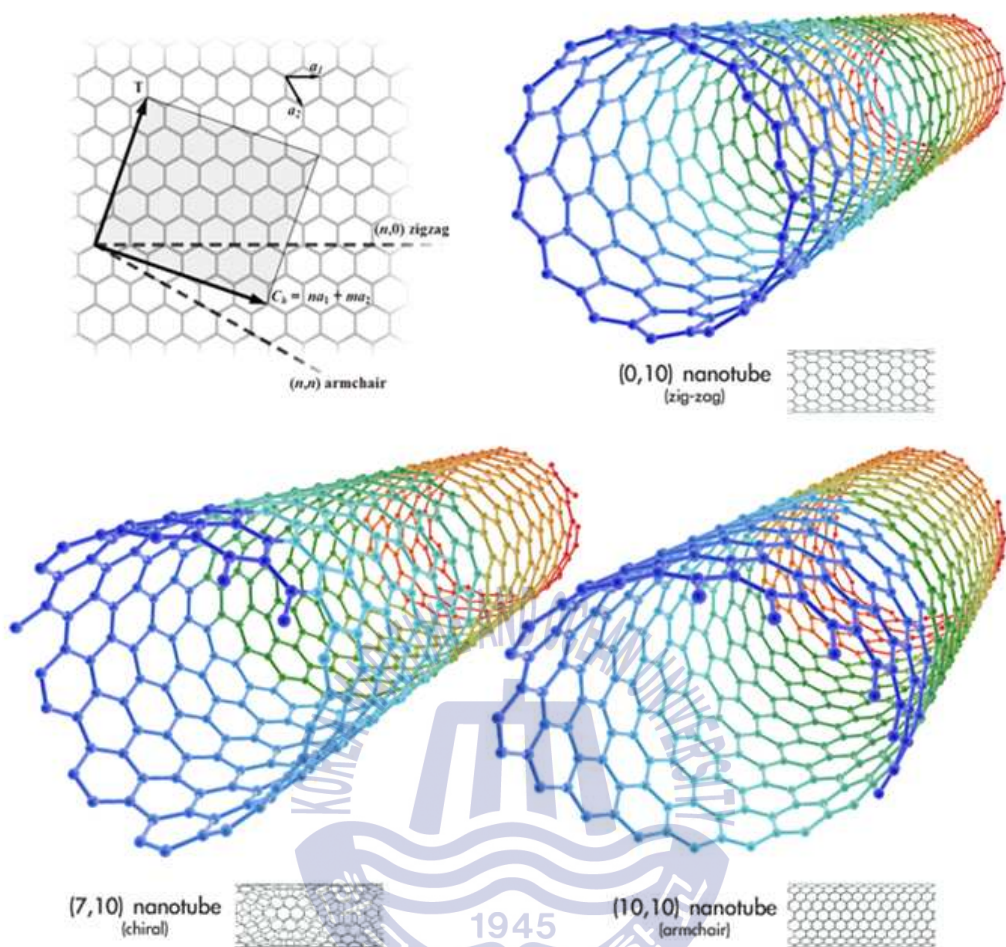


Fig. 2.2 Various combination type of carbon nanotube

탄소나노튜브는 나노크기의 흑연면이 실린더 구조로 둥글게 말린 형태를 가지고 있으며, Fig. 2.1과 2.2에서와 같이 크기나 형태에 따라 독특한 물리적 성질을 가지는 거대분자(macromolecule)다. 이들 구조에 따른 물리적 특성 평가에 대한 연구가 최근 많이 진행되고 있으나, 아직까지 해결해야 될 내용이 많이 남아 있는 실정이다. 그 이유는 탄소나노튜브가 직경, 길이에 따라 다양한 물리적 성질을 가지고 있기 때문이다. 현재까지 알려진 탄소나노튜브의 전기적, 열적, 기계적 성질들은 다음과 같다.

(1) 전기적 성질

Frank 등(1998)은 SPM(Scanning probing microscopy)을 이용하여 탄소나노섬유를 수은 액체상에 담지하여 전도성을 측정하였다. 그 결과 탄소나노튜브가 양자거동을 보이면서 획기적인 전도성(ballistic conductance)을 가진다고 보고하였다. MWNT(multi-walled carbon nanotube)의 전도성은 각 나노튜브가 수은 액체상에 첨가될 때마다 1 Go만큼 증가하였다. 이때 Go의 값은 $1/12.9 \text{ k}\Omega^{-1}$ 이다. Sanvito 등(1999)은 scattering 기법을 이용하여 MWNT의 전도성을 측정하였으며 Frank 등의 결과를 재확인하였다. 또한 이들은 MWNT 내의 양자전도성 채널이 interwall 반응에 의해 감소됨을 관찰하였고, 이 반응에 의해 각 탄소나노튜브의 전자흐름이 재배치됨을 관찰하였다.

(2) 열적 성질

탄소나노튜브의 열전도도는 온도와 포논(phonon)의 평균자유경로에 의존한다. 탄소나노튜브의 열전도도가 온도에 일차적인 관계식을 가지며, 7-25 K의 온도범위에서는 직선관계, 25-40 K의 범위에서는 직선의 기울기가 증가하고, 상온 이상에서는 온도가 증가함에 따라 증가함을 보인다. 또한, 상온에서 single-walled nanotube의 rope에 대한 열전도도가 1,800-6,000 W/mK의 범위에 존재하며, (10,10) 나노튜브의 열전도도는 적용전류(applied current)가 증가함에 따라 2,980 W/mK에 접근함을 수치적으로 계산하였다. 탄소나노튜브의 열전도도와 온도의 상관관계를 연구한 결과 상온에서의 열전도도가 6,600 W/mK인 아주 높은 값을 가지며 이 값이 phonon의 평균자유경로가 아주 큰 것에 기인하는 것을 이론적으로 입증하였다. 그러나 다른 연구결과에서는 열전도도의 온도에 대한 상관관계가 선형적이기보다는 다른 특성을 갖는다고 주장하였는데, 즉 100 K의 온도까지는 37,000 W/mK인 최대치까지 증가하다가 400 K에서부터는 3,000 W/mK로 급격히 감소한다고 보고하고 있다.

(3) 기계적 성질

SWNT(single-walled carbon nanotube)의 탄성(elastic behavior)은 최근 나노튜브 분야에서 활발하게 연구가 진행되고 있는 분야이다. 전반적으로 SWNT는 강철보다 10-100배 전고(stiff)하고 물리적인 충격에 강하다. 나노튜브의 tip에 힘을 가하면 손상 없이 구부러지며, 힘을 제거하면 원래상태로 돌아간다. 그러나 이런 현상을 정량화하는 것은 아주 어려운 문제로 알려져 있다. (10,10) armchair 나노튜브의 탄성률(modulus)이 640.30 GPa이며, (17,0) zigzag 나노튜브는 648.43 GPa이고, (12,6) chiral 나노튜브는 673.93 GPa임을 제시하였다. 이 값들은 potential의 2차 미분계수로부터 계산되어 졌으며, 위에서 측정된 1.8 TPa 값과는 상당한 차이를 보여주었다. Britto등(1999)은 tight-binding 계산을 통하여 SWNT의 Young's modulus가 직경 및 chirality에 크게 의존함을 보였으며, (10,0)과 (6,6) 나노튜브에 대해 1.22 TPa, (20,0) 나노튜브에 대해 1.26 TPa이다. 위의 결과들을 보면 SWNT의 경우 탄성 계수가 직경 및 구조에 크게 의존함을 알 수 있다. 그러나 AFM을 이용하여 MWNT의 경우에 탄성률이 지름에 크게 의존하지 않고, 나노튜브 내의 결함 등의 구조적인 면에 크게 의존한다. 또한 이들은 15-20 nm의 직경을 가지는 SWNT의 bundle에 대해 100 GPa의 탄성률을 보고하였다.

탄성률에 대한 값들에 대한 논쟁은 계속되고 있으며, 이것은 나노튜브의 wall 두께에 대한 연구자들이 자의적인 해석에 의해 크게 기인하는 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 탄소분자가 완전히 고체상의 실린더 형태를 가진다면 탄성률은 앞서 논의된 값보다 작은 값을 보일 것이며, 튜브형태이면서 wall 두께가 작을수록 탄성률은 증가할 것으로 예상된다 (한국과학기술정보원, 2002).

2.2.2 할로이사이트나노튜브(HNT)

최근 탄소나노튜브를 닮은 천연의 나노튜브 물질로 할로이사이트와 이모골라이트가 관심을 끄는 것은 활용분야는 무한하지만 제조비용이 높고 생산이 까다로운 탄소나노튜브를 어느 정도 대체할 수 있을 것으로 기대되기 때문이다. 할로이사이트는 전통적으로 카올린 광물의 산업적 용도에 이용되어 왔으나, 최근에는 천연 할로이사이트 튜브의 분리, 정제 기술 개발이 성공하면서 할로이사이트만이 갖는 독특한 튜브형의 결정형을 이용하려는 연구가 활발하게 시작되고 있다. 아직은 가능성을 점검하는 정도의 태동기로 볼 수 있지만, 탄소나노튜브가 200 달러/g 정도의 비용으로 실험실에서 제조되는 반면, 천연할로이사이트는 이의 1/5000~1/25,000 정도의 금액이면 구입할 수 있을 정도로 저렴하다(이수정, 2007).

튜브형 할로이사이트 원광에서 균일한 길이, 직경의 튜브를 분리, 정제, 분류하는 기술을 개발하여 특허를 출원한 내츄럴 나노사에서 생산되는 할로이사이트나노튜브는 튜브형의 할로이사이트, 판상의 점토광물 및 불순물 등이 포함되어 있는 원광을 조 크러셔(Jaw crusher)나 회전분쇄기(Gyratory crusher)로 1차 분쇄한다. 2차 및 3차 분쇄의 목적은 할로이사이트튜브와 다른 광물 및 불순물 등을 분리하는 것으로, 콘 크러셔(Con crusher)등을 사용하여 왕모래 정도의 크기 이하로 분쇄하게 된다. 이것을 물과 섞어 슬러리로 만든 다음 하이드로사이클론(Hydrocyclone)에 통과시키면 비중 차이에 의해 할로이사이트튜브만을 분리하게 된다. 하이드로 사이클론은 직경이 서로 다른 할로이사이트튜브를 분리하는 데도 이용된다. 슬러리는 고 에너지의 초음파를 가해 잘 분산되도록 한다. 다음의 최종 분쇄-제분단계에서는 서로 뭉쳐 덩어리진 상태인 할로이사이트튜브 또는 판상의 광물입자를 날개의 입자로 풀어주게 된다. 이때 분쇄 과정에서는 통상적으로 볼밀(Ball mill), 로드밀(Rod mill)등을 사용

한다. 그런 다음 직교류형 여과(Cross flow 또는 Tangential filtration)장치에서 미세 할로이사이트튜브 또는 판상 점토입자는 소성시킨 금속이나 다공질 세라믹 재질의 여과재를 통과하게 된다. 또는 이 입자들을 철이나 니켈, 또는 니켈-보론 등의 자성물질로 코팅한 후 자성을 띠는 다공성 튜브형 여과재 등으로 구성된 전자기 직교류형 여과장치에 통과시킨다. 원심분리 등의 탈수과정과 건조과정 등이 최종 분리, 정제 과정에 포함된다. 튜브형 할로이사이트만을 분리하기 위해 금속 기관 등 전도성 패드 위에 미세채널들이 있는 장치에서 슬러리 속의 할로이사이트튜브는 전기영동법에 의해 미세채널 속으로 침전되게 된다 (이수정, 2007).

2.3 나노고분자 복합재료

나노크기 제2상 입자를 나노 또는 마이크론 크기의 세라믹 기지상에 분산한 나노복합재료는 (Fig. 2.3 참고) 세라믹재료의 취약성을 극복하여 고강도, 고인성을 갖는 재료를 제조할 수 있다는 점에서 많은 연구의 대상이 되고 있다. 예를 들어, SiC (~ 100 nm) 입자분산 Al_2O_3 나노복합재료의 경우 파괴강도는 2배, 인성은 1.5배 정도의 향상된 기계적 특성을 나타낸다. 최근에는, 나노크기 금속입자를 분산하여 세라믹 재료의 특성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있으며, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Co}$ 등의 세라믹/금속 나노복합재료의 경우 1 GPa 이상의 높은 파괴강도 및 향상된 인성 등을 나타낸다고 보고되었다. 일반적으로 세라믹/금속 나노복합재료는 금속산화물/질화물과 세라믹 분말과의 균일혼합 후 수소환원에 의해 나노금속입자를 형성시키는 화학적 합성법과 열간가압소결법을 이용한 치밀화를 통하여 제조하는 것이 최적의 방법으로 알려져 있다. 이러한 화학적 합성법은 나노크기 금속입자의 균일분산을 가능하게 하며, 가압소결은 상대적으로 저온, 단시간에서 치밀화를 가능하게 하여 미세조직 제어에 유리한 방법이다 (한양대학교, 2006).

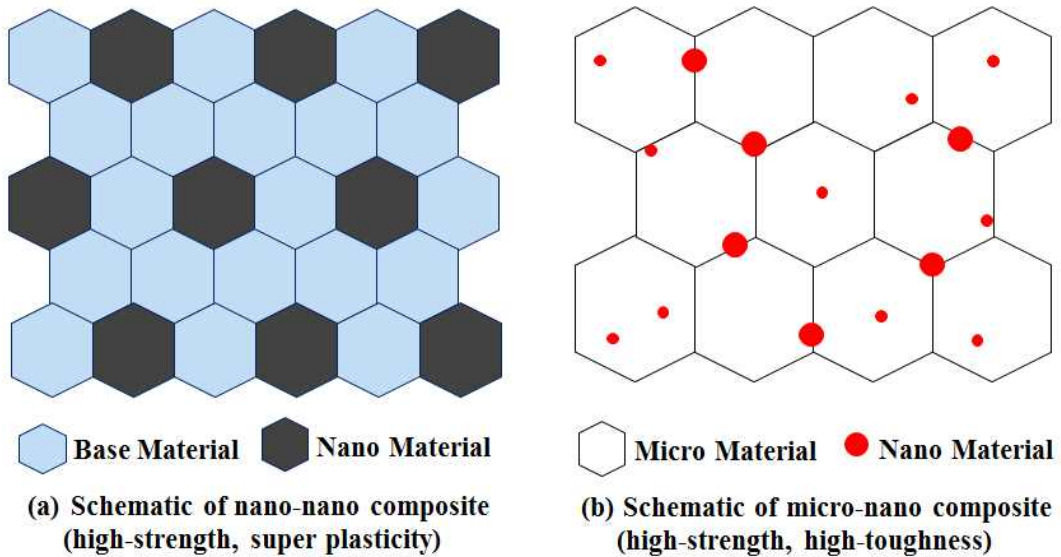


Fig. 2.3 Structural of nano composites.

2.4 나노탄소 고분자 복합재료

나노탄소 고분자 복합재료는 고분자와 나노탄소가 복합화 되는 형식에 따라 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째는 복합재료의 전통적인 형태인, 나노탄소 그 자체가 충전재로 고분자 연속상에 분산되어 있는 것이고, 둘째는 나노탄소가 기존의 섬유강화 복합재료(FRP)의 강화 섬유 사이 혹은 강화섬유 표면에 분산 배치되어 있으며, 셋째는 나노탄소를 거시적인 섬유형태로 전환하여 전통적인 방법으로 고분자와 복합화한 것이다. 편의상 여기서는 이들을 각각 나노탄소 충전 복합재료, 나노탄소 충전 FRP 복합재료, 나노탄소섬유 복합재료로 구분한다.

2.4.1 나노7 탄소 충전 복합재료

CNT가 알려진 이후 처음으로 시도되었던 것은 고전적인 방식으로 CNT 그 자체를 고분자 매트릭스에 분산하여 물성을 극대화하고자 하는 CNT 충전 고분자 복합재료였다. 이러한 연구는 당시 클레이(clay)나 나노 크기의 무기입자를 이용하는 나노복합재료의 발전에 힘입어 필연적인 것으로 관련 과학기술자들의 많은 관심을 받았다. 그래핀은 개발 시기가 달라 CNT에 비해 고분자 복합재료의 충전재로 늦게 응용되기 시작하였으나 그 특성이 CNT 못지않아 최근에는 그 연구의 폭을 넓혀가고 있다. 나노탄소 고분자 복합재료를 제조하는 방법으로는 용액법(열경화성 수지와 열가소성 수지), 벌크혼합(열가소성 수지), 용융혼합(열경화성 수지와 열가소성 수지), 인시츄 중합(열경화성 수지와 열가소성 수지) 등이 있다. CNT 충전 복합재료의 고분자 매트릭스에는 에폭시 수지, 나일론-6(PA-6), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌(PE), 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 폴리이미드(PI), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리프로필렌(PP), 폴리스타이렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리비닐알콜(PVA) 등 다양한 종류의 열경화성 수지와 열가소성 수지가 있다(Lin et al., 2003; Jin & Park, 2011).

그래핀은 CNT에 비하여 후발 주자이지만 기계적, 전기적 성질이 비슷하고 보다 저렴하기 때문에 CNT의 대체 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 그래핀 충전 복합재료의 고분자 매트릭스는 CNT 충전 복합재료에서 사용한 대부분의 고분자가 포함되어 있다. 나노탄소 부분에서 이미 이야기하였듯이 그래핀 충전 복합재료에서 사용되는 그래핀은 기술과 경제적인 관점을 감안하여 GO(graphene oxide) 혹은 rGO(reduced GO)가 대부분이다. rGO는 유기용매와 무기용매에 제한적으로 용해되지만 GO는 물에 잘 용해되기 때문에 수용성 고분자인 PVA와는 혼화성이 우수하다(Xu et al., 2009; Liang et al., 2009).

나노크기의 충전재를 복합재료의 강화재로 이용하는 나노복합재료에서 강화효과는 분산성 및 계면특성과 관련된 힘의 효율적인 전달에 의해 결정되고, 충전재의 함량이 증가함에 따라 분산에 한계가 있어 강화 효과가 떨어진다는 것은 널리 인식되고 있는 사실이다. 그러나 개개의 단위 실험들에서 제공되는 자료를 통해 충전재 함량에 따른 특성의 상승 효과 경향을 알기는 쉽지 않다. 나노탄소 충전 복합재료의 나노탄소 함량에 따른 강화 효과나 전기전도도 상승 효과를 평가하는 방법으로는 단위함량의 증가에 따른 특성의 증가율(dP/dmF)을 함량에 따라 도표화하는 것이다(Vilatela & Eder, 2012; Stankovich et al., 2006).

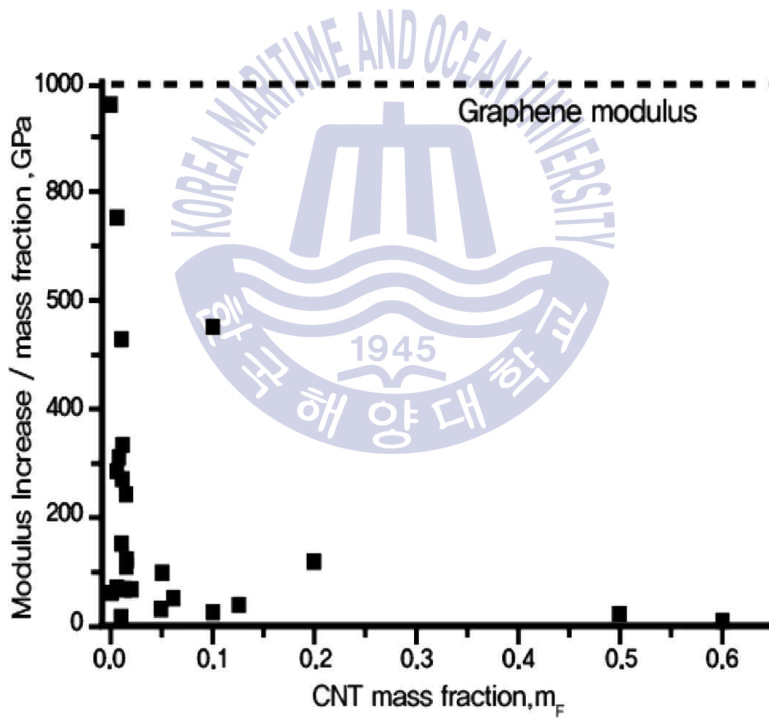


Fig. 2.4 Increase in modulus against mass fraction for a wide variety of CNT polymer composites(Vilatela & Eder, 2012).

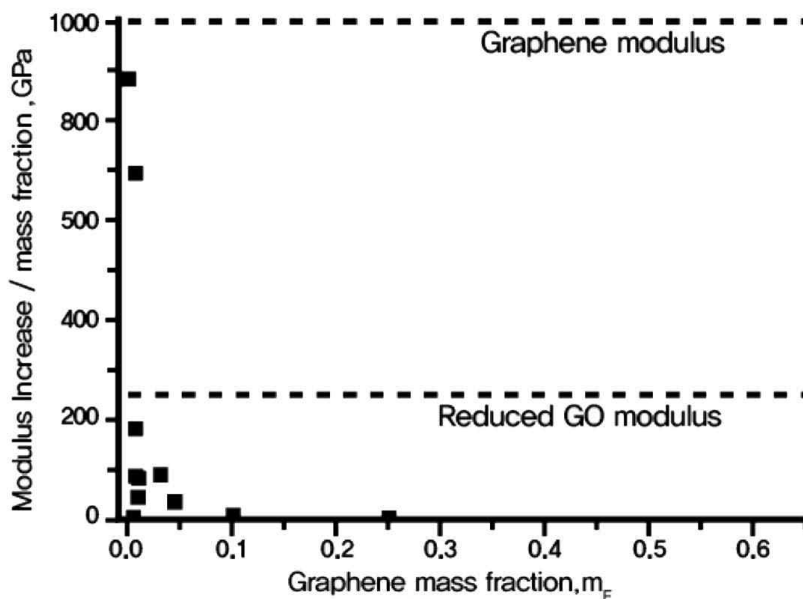


Fig. 2.5 Increase in modulus against mass fraction for graphenebased polymer composites(Vilatela & Eder, 2012).

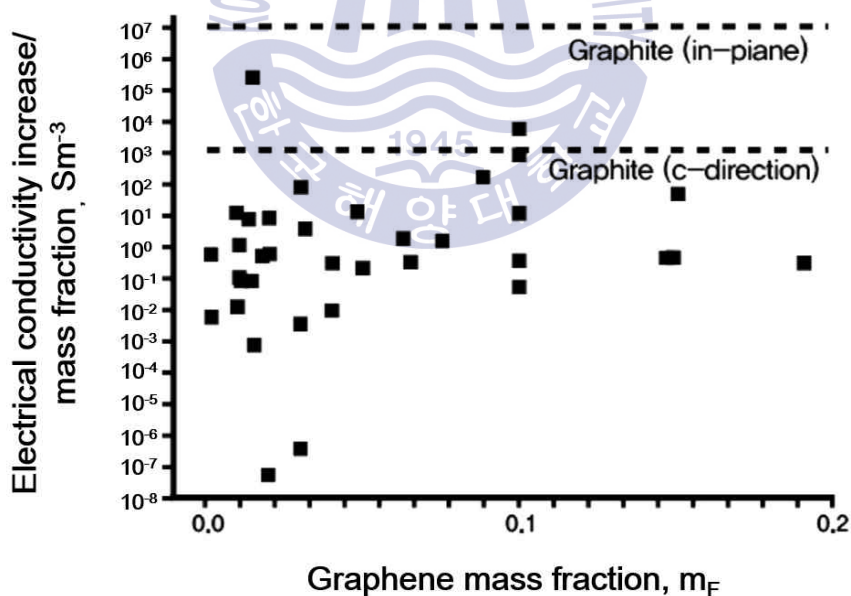


Fig. 2.6 Increase in electrical conductivity against mass fraction for graphene-based polymer composites(Vilatela & Eder, 2012).

Fig. 2.4와 Fig. 2.5에서 보듯이 나노탄소의 함량이 증가함에 따라 분산성의 문제 때문에 강화 효과가 뚜렷하게 떨어진다. 최고 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달하는 나노탄소의 큰 표면적과 고분자와의 원천적인 비상용성 때문에 나노탄소의 함량이 증가함에 따라 고분자가 나노탄소 표면을 모두 함침시키기가 매우 어렵다. 따라서 상당한 분량의 나노탄소가 제대로 분산되지 않고 뭉쳐 있는 덩어리로 남게 되어 강화 효과가 급격하게 저하된다. 함량의 한계를 결정하는 또 다른 하나의 요인은 혼합공정의 효율성을 떨어뜨리는 점도의 상승이다. Fig. 2.6은 그래핀 고분자 복합재료의 경우 그래핀 함량에 따른 전기전도도 증가율 변화를 보여주고 있다(Vilatela & Eder, 2012). 그래프에서 알 수 있듯이 탄성률의 경우와는 확연히 다르며 함량이 증가함에 따라 증가율은 급격하게 감소하지 않는다. 그러나 높은 함량에서는 기대치 이하이다. 이러한 결과는 다음과 같은 원천적인 두 가지 차이에 기인한다. 하나는 특성을 결정하는 메커니즘이 다르다는 것이다. 함량이 낮더라도 매트릭스의 기계적인 특성에는 현저한 영향을 미치지 않지만 전기전도도의 경우는 그렇지 못하다. 기계적인 특성은 혼합법칙에 의하여 결정되기 때문에 매트릭스에 비해 월등하게 우수한 나노탄소가 낮은 함량에서도 복합재료의 특성을 지배한다. 그러나 전기전도도의 경우는 전기전도도가 나노탄소의 그물망 구축에 의해 영향을 미침으로 낮은 함량에서는 괄목할 만한 증가를 기대하기 어렵다. 두 번째 차이는 분산의 형태이다. 기계적인 특성의 경우는 충전재와 매트릭스 사이의 응력전달을 최대화하는 균일한 분산이 필수적이지만 전기전도도의 경우는 어느 정도 분산이 덜 되더라도 충전재 사이의 접촉만 유지되면 된다. 덧붙여 충전재로 이용되는 그래핀은 순수한 것이 아니고 화학적으로 개질한 rGO가 대부분이기 때문에 순수한 것에 비하여 구조적인 결함이 많아 전기전도도가 낮은 것도 하나의 이유가 될 수 있다.

분산성과 가공의 제한조건에 의한 함량의 한계로 인해 나노탄소 충전 복합재료는 특히 기계적인 특성 면에서 기존의 고성능 복합재료, 예를

들면 탄소섬유 복합 재료와 경쟁하기 어렵다. 그러나 전기 및 열전도성, 난연성의 측면에서는 기존의 고분자 복합재료의 틈새시장에서 유리한 위치를 점할 수도 있을 것이다. 이를 위해서는 무엇보다도 먼저 필요한 것은 매우 저렴한 기존의 충전재와 가격경쟁에서 불리하지 않은 생산단가이다.

2.4.2 나노 탄소섬유 복합재료

나노 탄소 복합재료가 가지고 있는 분산성과 가공성의 문제를 해결하기 위한 방안 중의 하나가 나노크기를 마이크론 크기로 전환하는 것이다. 나노크기의 나노 탄소를 마이크론 크기의 섬유로 만들면 나노크기에서 발생하는 많은 문제들이 스스로 해결된다. 이에 더하여 섬유방향으로 나노 탄소를 배향하는 것이 가능해져 나노 탄소의 특성을 극대화 할 수 있고, 나아가서는 복합재료 가공 시 섬유의 방향성을 자유자재로 조절할 수 있기 때문에 복합재료의 다양한 구조설계가 가능해진다. 이러한 발상은 CNT 섬유의 기술개발 진행과 맞물려 자연 발생적으로 탄생한 것이다. CNT 섬유는 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다: (1) 잘 배열된 CNT의 어레이(Array)로 부터 연신하는 방법, (2) 액정 CNT 분산물 방사 (3) 고분자와 CNT 혼합물의 용고방사, (4) CNT 성장 중 기체상으로부터 직접 방사하는 방법이 알려져 있다. 나노탄소 섬유는 탄소섬유에 필적하는 기계적인 특성을 가지고 있으며 전기전도도는 탄소섬유보다 훨씬 우수하다. 그러나 제조방법에 따라 특성의 차이가 많다는 것에 유의할 필요가 있다.

용고방사의 경우를 제외하면 나노 탄소섬유는 기존의 고성능 고품 섬유들과는 달리 다공성으로 고품 섬유들에 비해 표면적이 1000배 이상 크다. 이와 같이 독특한 구조 때문에 모세관 효과에 의하여 고분자 매트릭

스가 쉽게 섬유표면을 적실 수 있는 장점을 가지고 있어 기존의 전형적인 복합재료 가공방법에 쉽게 적용할 수 있다(최철립, 2013).

2.5 탄소나노튜브 복합재료

최근 들어 탄소나노튜브의 완벽한 구조로부터 이들이 가지는 우수한 기계적 성질을 이용한 초고강도 구조용 복합재료의 강화제로의 활용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 탄소나노튜브가 복합소재에서 물성을 충분히 발휘하기 위해서 우선 확보되어야 하는 기술은 탄소나노튜브 복합소재 개발에서 중요한 기술로 인식되고 있는 고분자 매트릭스에서 탄소나노튜브의 분산 기술이다. 탄소나노튜브는 미세분말 상태로 그 자체로는 여러 응용분야에 사용되기는 어렵고 탄소나노튜브의 우수한 특성들을 효과적으로 발현시키기 위해서는 반드시 기지재료나 다른 소재와 복합화되어 사용되어야 하기 때문에 탄소나노튜브의 분산기술이 중요하다. 탄소나노튜브를 고분자와 복합화 하기 위한 방법으로는 현재까지 보고 되고 있는 가공방법으로 동시중합(in-situ polymerization), 용액 복합화(solution mixing)과 용융 복합화(melt mixing)가 소개되고 있다(윤창훈 & 이현상, 2007).

2.5.1 탄소나노튜브의 분산

탄소나노튜브의 우수한 기계적 특성을 고분자 복합소재에서 구현하기 위해서는 많은 기술적 난관을 극복해야 한다. 그 중에서도 얽혀있는 상태로 존재하는 탄소나노튜브 로프(rope) 내지는 다발(bundle)을 고분자와의 복합화에 적당한 크기로 잘라내고 가능한 한 개별 탄소나노튜브 수준

으로 분리하여 고분자 매트릭스 내에 안정된 나노분산 상태를 구현해주는 기술 개발이 필수적이다. 탄소나노튜브와 결합하게 되는 고분자 매트릭스 내에서 상분리, 응집, 낮은 분산성 및 접착성을 극복하는 것이 나노복합소재에서 가장 중요한 요건이다. 이러한 문제점들을 극복하기 위하여 탄소나노튜브 표면을 물리적 화학적으로 처리하는 방법들이 동원되고 있다.

2.5.2 탄소나노튜브와 고분자와의 복합화

탄소나노튜브는 미세분말 상태로 그 자체로는 여러 응용분야에 사용되기는 어려워 우수한 특성들을 효과적으로 발현시키기 위해서는 반드시 기지재료나 다른 소재와 복합화되어 사용되어야 한다. 탄소나노튜브는 대부분의 용매에서 그 자체로는 분산이 용이하지 않으나 초음파처리에 의해 탄소나노튜브 분산용액을 얻을 수 있다. 기존의 연구자들은 탄소나노튜브가 분산된 용매에 고분자를 용해시킨 후 이로부터 얻은 섬유와 필름의 기계적 물성이 향상되는 결과를 얻었음을 보고하였다. 그러나 용액 복합화는 아직 고분자 용액 내에서 탄소나노튜브의 분산 안정성이 확보되지 않아 용매 추출 시 상분리가 발생하여 탄소나노튜브가 균일하게 분산된 복합소재를 얻기가 어렵다. 또한 탄소나노튜브의 분산 시 사용되는 계면활성제가 복합소재 제조 후 복합체의 물성에 영향을 미칠 수 있는 문제점이 있다. 용융 복합화는 용액 복합화에 비해 경제적인 측면에서 유리하다. 비록 용액복합화법에 비하여 분산의 정도는 떨어지지만, 폴리 카보네이트(PC)와 폴리에틸렌(PE)이 wrapping된 탄소나노튜브를 복합화한 경우에 전기적 성질에서의 임계함량이 우수하게 나타나고 열 안정성도 향상되는 결과가 보임이 보고되고 있다(한양대학교, 2006).

제 3장 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 기계적 특성

3.1 서론

고탄성률 및 고강도 물질로서 각광 받고 있는 탄소섬유는 탄소섬유 강화 플라스틱, 탄소-탄소 복합재료 그리고 탄소섬유 강화 시멘트 등의 복합재료에서 강화재로 주로 사용되고 있다. 탄소섬유는 유리섬유나 다른 유기 고분자 섬유와는 달리 실온에서 부식이나 파열 등에 대한 영향이 우수한 것으로 알려져 있으며, 탄소섬유 복합재료는 강도, 초경량, 내피로성 등의 특징을 절대적으로 요구하는 분야에 적용하는 것이 아주 이상적인 것으로 알려져 있다. 지금까지 탄소섬유가 적용되어 왔던 분야는 우주항공 산업과 핵 및 일반기술과 관련된 High technology 분야와 베어링, 기어, 캠 그리고 자동차 동체 등과 같은 운송 분야 에서 주로 사용되어 왔다. 최근에는 그 응용범위가 군사장비, 스포츠 용품 분야 등에 이르기까지 본격적으로 사용되고 있고 가격적으로 이득을 가지는 유리섬유를 대부분 사용해왔던 해양산업분야에서도 고성능의 탄소섬유를 적용하기 위해 많은 시도가 되고 있는 유망한 신소재이다(박수진 등, 2003).

탄소섬유강화 고분자 복합재료는 하중의 대부분을 받는 탄소섬유 물성의 비약적인 발전으로 인장 강도로 대표되는 탄소섬유방향의 물성은 이미 상당히 만족할 만한 수준에 올라왔으나, 기지재의 영향을 받는 평면전단강도, 층간전단강도 및 파괴인성 등은 아직 개선의 여지가 있다. 주로 평면의 탄소섬유 층을 적층하는 방식으로 제작하는 탄소섬유 복합재

의 내재 되어있는 특성상 탄소섬유 층 평면 방향으로의 높은 기계적 강도에 비하여, 탄소섬유층간의 박리는 아직 개선되어야 할 특성이다(김한상, 2011).

복합재료에서 계면은 복합재료의 심장부분에 속한다. 강화섬유와 매트릭스 수지 자체의 물리·화학적 성질이나 역학적 성질에는 큰 차이가 있으므로, 복합화할 때 이종재료 간의 계면의 성질이 복합재료의 기계적 성질에 지대한 영향을 미친다. 복합재료의 물성은 흔히 강화재와 매트릭스 수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명된다. 그러나 실제 응용에서는 이 혼합법칙을 따르지 않는 경우가 발생하는데, 이는 복합재료에 적용되는 외부 에너지가 매트릭스로부터 강화재로 전이될 때 강화재 및 매트릭스 각각의 고유 물성에 의한 특성보다는 그들 사이의 계면에 의하여 최종 물성이 예측한 설계와 다르게 되기 때문이다. 섬유로 대표되는 강화재 또는 수지로 대변되는 매트릭스 각각은 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 섬유와 수지의 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것이기 때문이다(박수진 등, 2000 ; 최영민, 2013). 계면강도가 낮으면 복합화 된 재료에서의 강도는 섬유와 수지사이의 낮은 계면강도에 의해 지배되어지기 때문에, 비록 고강도와 고탄성의 탄소섬유를 매트릭스 수지와 복합화 하여도 탄소섬유의 성능을 충분히 복합재료에 반영하기 어렵다. 일반적으로, 매끈한 표면을 가지는 탄소섬유 표면에 아무것도 처리하지 않은 복합재료는 층간 전단 강도(interlaminar shear strength, ILSS) 또는 파괴 인성(critical stress intensity factor, K_{IC}) 이 낮은 강도를 나타나는 것으로 알려져 있다. 이것은 강화재로 사용되는 탄소섬유가 매트릭스와의 젖음성이 낮으며 표면자체가 매끄럽고 계면 결합력이 약하기 때문인 것으로 알려져 있다(오도향, 2012). 따라서 탄소섬유 강화 복합재료의 계면 결합력을 향상시키기 위해서 기상산화, 액상산화, 양극산화, 그리고 플라즈마 등의 표면 처리 방법으로 탄소섬유 표

면의 불순물 등을 제거하고 매트릭스와 결합력을 향상시키는 관능기(carboxyl, carbonyl, 및 hydroxyl)를 증가시켜 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면 결합력을 향상시키는 방법과(홍명선 등, 2012), 탄소섬유와 매트릭스 사이에 SiC, TiO₂ 등의 다른 미량의 물질을 첨가하여 계면 결합력을 향상시키는 방법이 있다.

또한 복합재료의 계면강도가 낮으면 복합화 된 재료에서의 강도는 낮은 계면강도에 의해 지배되어지기 때문에, 비록 고강도와 고탄성의 강화섬유를 매트릭스 수지와 복합화 하여도 강화섬유의 성능을 충분히 복합재료에 반영하기 어렵다. 그리고 계면강도가 너무 높아도 crack의 전파에 대한 저항력이 낮아지므로 파괴인성이 저하될 우려가 있다. 이와 같이 복합재료에서 계면강도는 최종 재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 중요한 요인이며, 강화섬유와 매트릭스 수지의 종류, 섬유의 표면상태(표면 처리제의 종류 및 표면처리의 유무) 및 섬유와 매트릭스 수지와의 결합 조건 등에 의해 계면 강도의 크기는 영향을 받는다. 그러므로 재료의 용도에 의해 계면강도를 적절히 제어할 필요가 있다. 따라서 본장에서는 복합재료의 계면강도의 변화를 줄 것으로 판단되는 나노입자를 첨가하여 함유율 첨가 나노입자 등 다양한 변수에 의한 계면강도의 특성에 대해 연구하고자 한다.

3.2 실험준비 및 평가 방법

3.2.1 실험 재료

탄소섬유(Carbon fiber)는 PAN(polyacrylonitrile) 또는 석유정제 부산물인 Picth를 약 1,000~2,500 °C의 고온에서 탄화시킨 고순도 탄소결정의 섬유를 지칭하며, 섬유를 구성하는 탄소 원자의 결정구조 때문에 매우 강한 강도를 가지게 된다. 본 연구에서 사용된 탄소섬유는 국내의 SK 케미컬에서 판매하고 있는 섬유(SK-N300)를 사용하였고, 기본 물성은 다음 표 3.1과 같다. 기지재료는 산업에서 보편적으로 널리 사용되고 있는 수지 중 가장 물성이 뛰어난 에폭시 수지를 사용하였고, 나노입자와 분산을 위해서 점도가 낮은 국도화학의 KFR-120 에폭시 수지를 사용하였다. 강화제는 KFH-160을 사용하였으며 첨가 비율은 100:30의 비율로 사용하였다. 에폭시와 경화제의 기본적인 물성은 Table 3.2에 나타내었다. 또한 실험에 사용된 나노입자는 뛰어난 기계적 특성과 전기적 물성을 가지는 탄소나노튜브와 할로이사이트나노튜브 그리고 탄소섬유와 유리섬유를 밀링시켜 만든 입자인 밀드 카본을 사용하였고, 각각의 특성은 Table 3.3, 3.4, 3.5에 각각 나타내었다.

Table 3.1 Physical properties of the carbon fiber used for experiments

Properties	Units	Value
Tensile strength	MPa	4,694
Density	g/m^2	300
Elastic modulus	GPa	26.2
Diameter	μm	11~15

Table 3.2 Physical properties of epoxy resin

Properties	Units	Value	
		KFR-120	KFH-160
Equivalent weight	g/eq, EEW (DIN EN ISO 3001)	170 ~ 180	.
Density	g/ml (DIN EN ISO 1675)	1.0 ~ 1.2	0.8 ~ 1.0
Viscosity	cps (DIN EN ISO 2555)	1,000 ~ 1,500	5 ~ 50
Total amine value	mgKOH/g	.	400 ~ 600

Table 3.3 Properties of carbon nanotube

Type	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Particle size (nm)	20~30	20~30	40~60	40~60	80~100	80~100
Length (μm)	1~2	5~15	1~2	5~15	1~2	5~15
Content (%)	≥ 99					
PH	7~8					
H ₂ O (%)	0.5					
Mo (%)	<0.1					
Ni (%)	<0.1					
Cu (ppm)	<1					
Fe (ppm)	<1					
Mg (ppm)	<1					

Table 3.4 Properties of milled carbon

Properties	Units	Value
Filament diameter	μm	7
Bulk density	g/ml	0.22 ~ 0.28
Tensile strength	MPa	3,150
Young modulus	GPa	210
Elongation at break	%	1.1 ~ 1.4
Carbon content	%	> 90
Sizing content	% by weight	0.5 ~ 1
Mean fiber length	μm	100 $\pm$ 20

3.2.2 나노입자 분산

에폭시 수지와 나노 입자의 응집 방지를 위해서 초음파 분산장치를 이용하여 분산하였다. 초음파 분산장치를 사용한 이유는 초음파의 특징인 캐비테이션 현상을 복합재료에 접목시키기 위함이다. Fig. 3.1과 같이 공동 효과(cavitation effect)는 높은 출력의 초음파에 의해서 발생한다. 초음파가 용액 속으로 방출되면 용액 내부에 파동이 생겨 나아간다. 이때 나아가는 방향은 양의 압력이 발생하고 바로 뒤편에는 순간적으로 음의 압력이 발생한다. 이 압력의 차이는 파동의 형태를 띄며 점점 커져 미세한 공기방울 형태의 수백만개의 미세공간(microcavity)이 만들어진다. 공기방울은 움푹 파이거나 구멍 같은 곳에서 발생하기 쉬우며 이러한 공기방울은 결국 초음파 파동의 압력변화에 의해 격렬하게 안쪽으로 붕괴하고 이때 물의 강한 흐름 및 소용돌이 등이 발생하여 강한 충격파가 생긴다. 미세공간의 붕괴는 μs 단위로 일어나며 이에 의한 충격이 매우 작은 영역에서 수백만개가 일어나고 그 에너지는 100,000 atm의 압력 또는 5000 K의 온도 이상이다(오도향, 2012). 이때 발생한 힘은 선박의 프로펠러를 부식시키거나 소음을 발생시키게 되는데 이러한 캐비테이션 현상을 복합재료에 접목시켜 고분자 수지가 탄소섬유 내부에 침투하는 것을 용이하게 하였다.

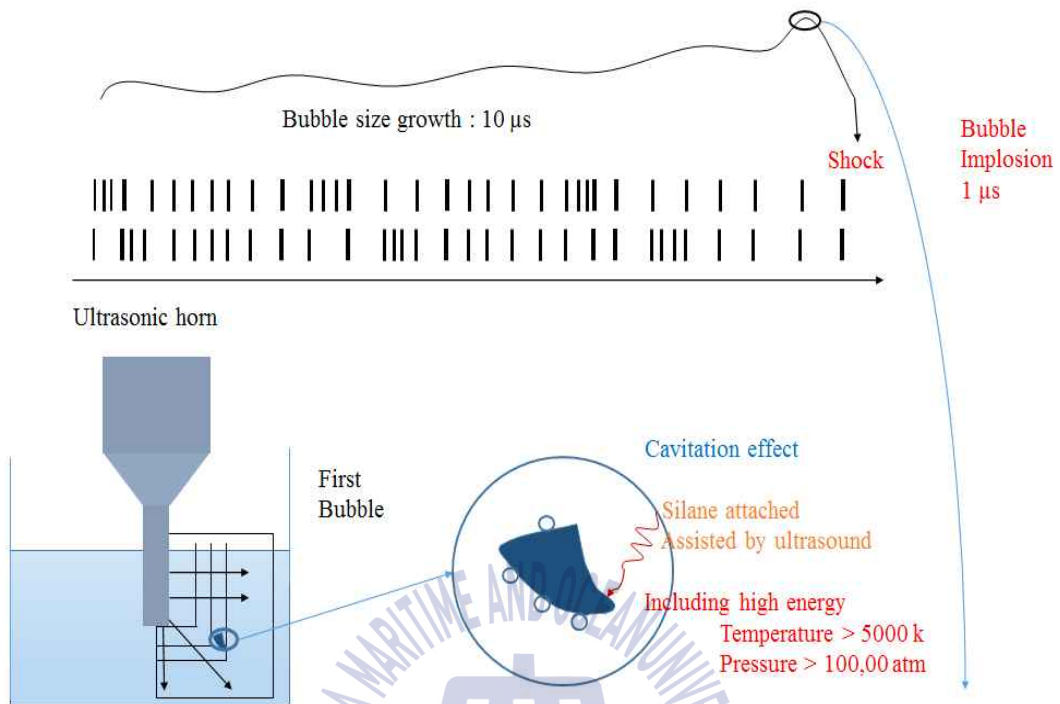


Fig. 3.1 Cavity effect of ultrasonics wave in liquids

3.2.3 시험편 제작

기계적 특성을 평가하기 위해서 Fig. 3.2와 같이 시험편을 제작하였다. 시험편의 제작 방법은 기계적 특성이 높고 물성의 신뢰도가 높은 프리프레그를 오토클레이브(autoclave) 장치를 이용하여 제작하는 Vacuum bag 공법을 이용하여 제작하였다. 프리프레그는 섬유에 수지를 미리 함침하여 경화반응을 다 마치지 못한 B-stage의 형태로 제작하는 것으로, 본 연구에서 사용한 나노입자의 프리프레그는 시중에서 판매하지 않고, 판매

를 하더라도 가격이 고가이기 때문에 직접 제작하여 사용하였다. 나노입자 프리프레그의 제작 공정은 초음파를 이용한 균질화기를 사용하여 경화제를 첨가하지 않은 에폭시 주제를 나노입자와 분산하였다. 나노입자의 분산은 에폭시 수지의 무게대비 중량으로 분산하였다. 이렇게 분산된 프리프레그를 복합재료로 제작하기 위하여 몰드표면을 아세톤으로 세척한 후, 탈형을 위해 이형제를 도포하고, 미리 제작된 나노입자 프리프레그를 적층한 후 금속판을 적층하였다. 금속판은 균일한 성형과 이형을 위해 사용하였는데, 금속판의 앞뒷면을 이형제로 수차례 도포한 후 이형이 쉽게 되도록 하였다. 금속판을 사용하지 않고 이형필름과 진공백으로 성형할 경우 복합재료 성형물의 표면에 주름이 발생하여 기계적 특성을 평가 할 시 강도 하락에 영향을 미치기 때문에 금속판을 이용하여 적층하였다. 금속판의 적층 후에는 성형물에 진공압력을 하게 도와주는 브리더를 적층하였고, 브리더는 금속판과 진공백이 접촉하여 손상되는 것도 방지해주는 역할을 한다. 그 이후 실란트 테이프를 도포하고 진공백으로 최종 포장한 이후에 Fig. 3.3과 같은 성형조건으로 오토클레이브 내에서 성형하였다.

오토클레이브를 통해 성형된 시험편은 기계적 특성평가를 하기 위해서 ASTM D 5766의 Standard test method for open-hole tensile strength of polymer matrix composite laminates를 이용하여 측정하였다. 천공노치가 있는 시험편을 선택한 이유는 곡면을 가지는 Dog-bone 시험편의 경우 워터젯 가공으로만 가공이 가능하며 제작비가 고가이다. 다른 방법으로 가공시 기계적 특성의 신뢰성을 확보하기 어렵기 때문에 본 연구에서는 Fig. 3.4의 형상과 같은 천공노치를 가지는 시험편의 측정법을 통해 인장강도를 구하였다. 또한, 층간전단강도는 ASTM D 2344의 Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates를 이용하여 측정하였고, Fig. 3.4에는 측정방법의 개략적인 모식도를 표기하였다.



(1) Dispersion nano particle



(2) Making wet-prepreg



(3) Cleaning mold



(4) Masking working line

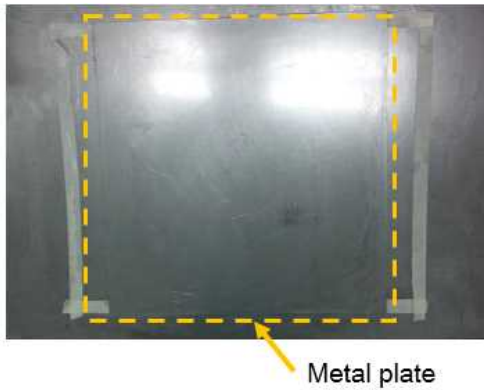


(5) Painting release agent



(6) Laminating wet-prepreg

-continued-



(7) Stacking metal plate for release



(8) Apply of the breather



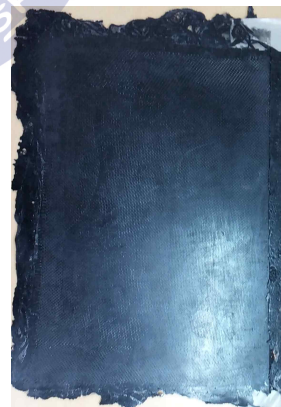
(9) Apply of the vacuum bag



(10) Curing at autoclave



(10) Curing on autoclave



(11) View of laminated by autoclave process

Fig. 3.2 Fabrication process of carbon fiber reinforced comopsite contained nano particle

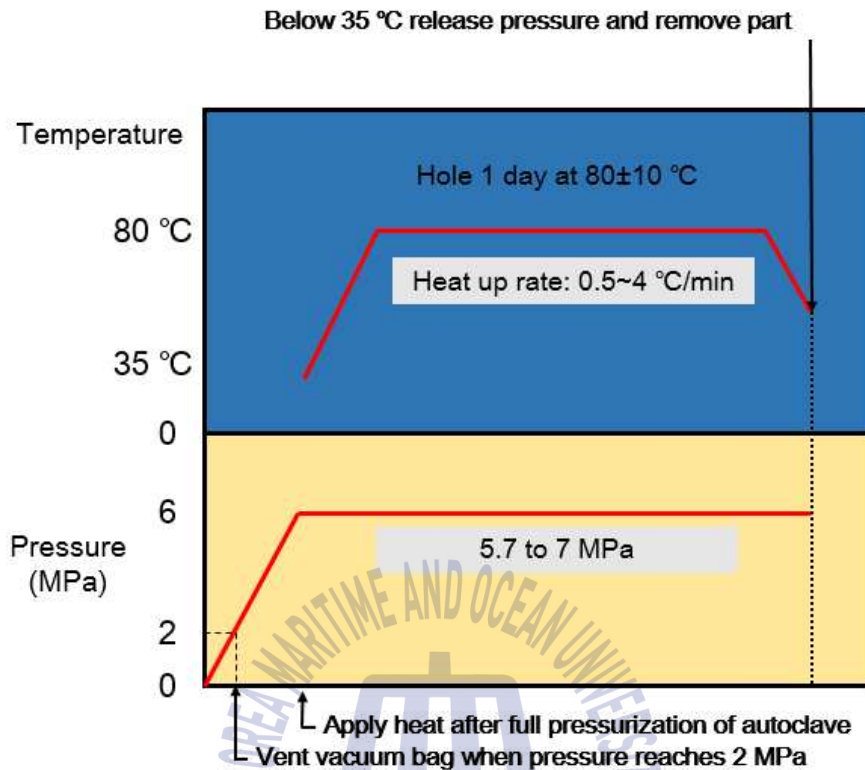


Fig. 3.3 Curing conditions for specimen preparation

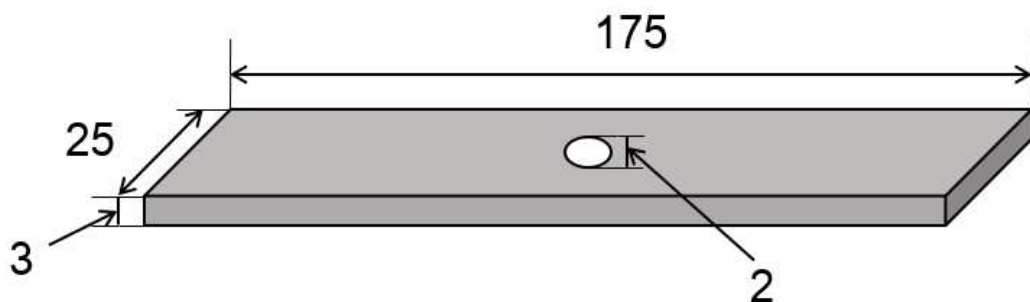
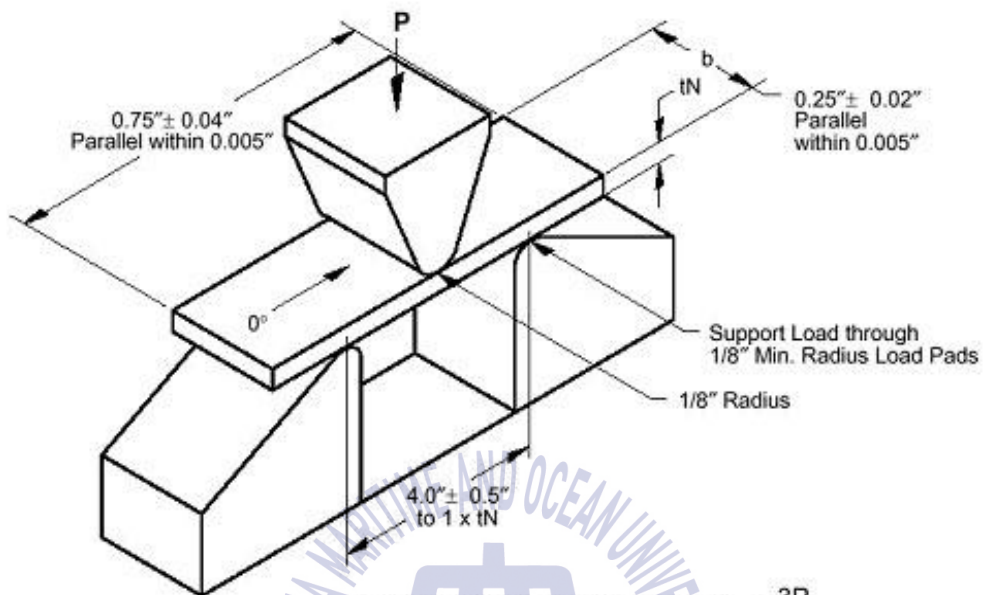


Fig. 3.4 Schematic of tensile strength specimen(Open-hole Tensile)



$$\text{Short Beam Shear Strength} = S_S = \frac{3P}{4bt}$$

Where: S_S = Interlaminar shear strength (psi)

P = The shear failure load in pounds to the nearest pound

b = The specimen width in inches to the nearest 0.001 inch

t = Specimen thickness in inches to the nearest 0.001 inch

Fig. 3.5 Schematic of standard requirement for interlaminar strength test specimen

3.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료의 인장강도

3.3.1 탄소나노튜브(CNT)

탄소나노튜브가 탄소섬유 강화 복합재료의 강도에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위해서 탄소나노튜브를 첨가한 복합재료의 인장강도 특성을 비교해 보았다. Fig. 3.6은 탄소나노튜브 함유량에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도를 나타낸 그래프이다. 탄소나노튜브가 첨가되지 않은 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도는 약 386 MPa 정도였다. 탄소섬유의 함유량이 0.5%의 경우 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 시험편과 차이가 크지 않은 381 MPa 정도로 거의 차이가 발생하지 않았다.

복합재료의 특성상 무시할 수 있는 작은 차이로 강화효과가 없다고 볼 수 있다. 기존의 연구에 의하면 에폭시 수지에 탄소나노튜브를 첨가한 경우 일정한 함유량까지 인장강도가 증가하다 감소하는 경향을 보인다고 발표하였다(조일민, 2013). 이 논문의 결과에 의하면 탄소나노튜브의 함유량이 2%까지는 에폭시에 탄소나노튜브의 강화 효과가 있지만 그 이후에는 강도값이 낮아지는 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 함유율이 2%인 경우 현저하게 강도가 낮아지는 것을 볼 수 있었다. Fig. 3.7은 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 탄소섬유강화 복합재료 시험편과 탄소나노튜브를 2%첨가한 탄소섬유강화 복합재료 시험편의 인장강도 시험 후 파단면을 영상현미경을 이용하여 500배의 배율로 촬영한 사진이다. 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 시험편과 첨가한 시험편에서의 탄소섬유 표면의 에폭시 수지가 함침되어 있는 파단면의 섬유 함침 정도가 두가지 시험편에서 동일한 양상을 보였고, 2%의 탄소나노튜브를 첨가한 시험편에서 섬유의 뽑힘(Full-out) 현상이 많이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 2%의 탄소섬유를 첨가할 경우 섬유강화 복합재료의 인장강도가 상대적으로 낮을 때 발생하는 현상인 뽑힘 현상으로 2%를 첨가한 시험편의 인

장강도가 첨가하지 않은 시험편보다 낮은 현상의 원으로 사료된다. 또한, 2% 이내의 경우에 첨가량이 미비하게 낮았고 탄소나노튜브의 성질인 응집성에 의한 기계적 강도의 저하도 낮은 것으로 사료 된다.

기존의 연구자들의 결론인 탄소섬유나노튜브 강화 에폭시의 기계적 향상으로 인한 강도향상이 탄소나노튜브를 첨가한 탄소강화복합재료에서는 영향이 미비한 것으로 판단된다. 이는 복합재료의 강성, 강도를 지배하는 탄소섬유의 영향에 비해 기지재의 영향이 작은 것으로 사료된다. 하지만, 인장강도 결과 값으로 단순히 탄소나노튜브의 첨가영향이 작다고 판단하는 것은 무리가 있으며 3.4장에서의 층간전단강도와 5장의 파괴에너지의 특성과 연계하여 평가하여야 할 것이다.

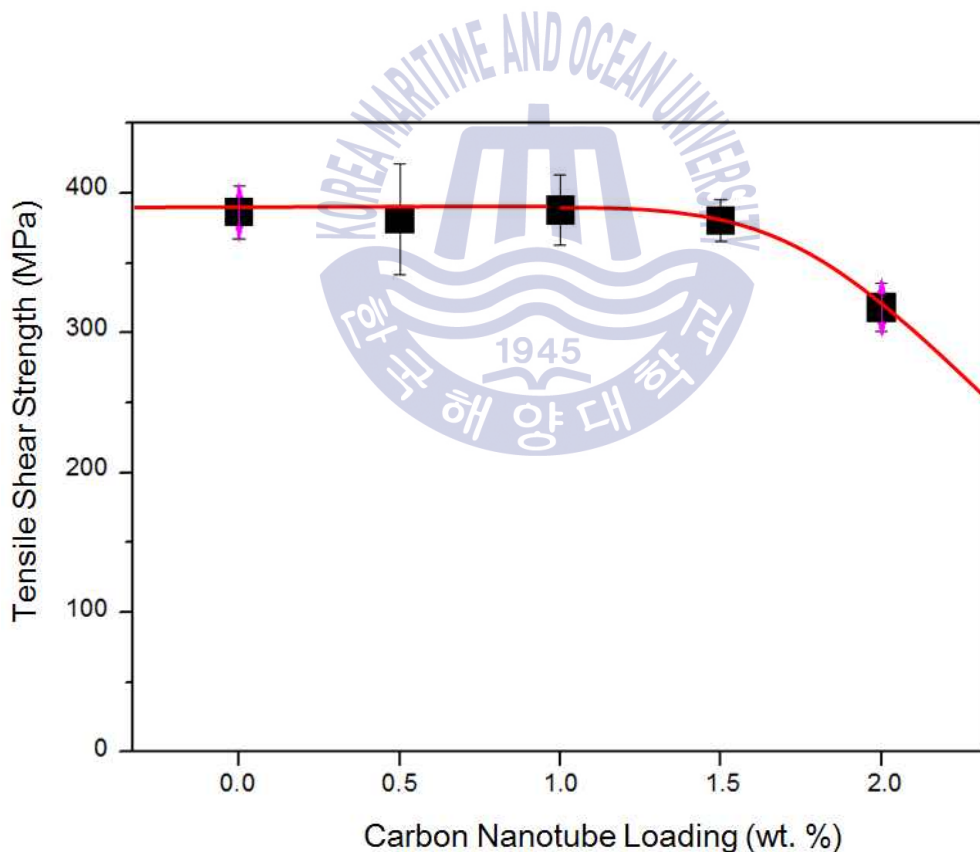
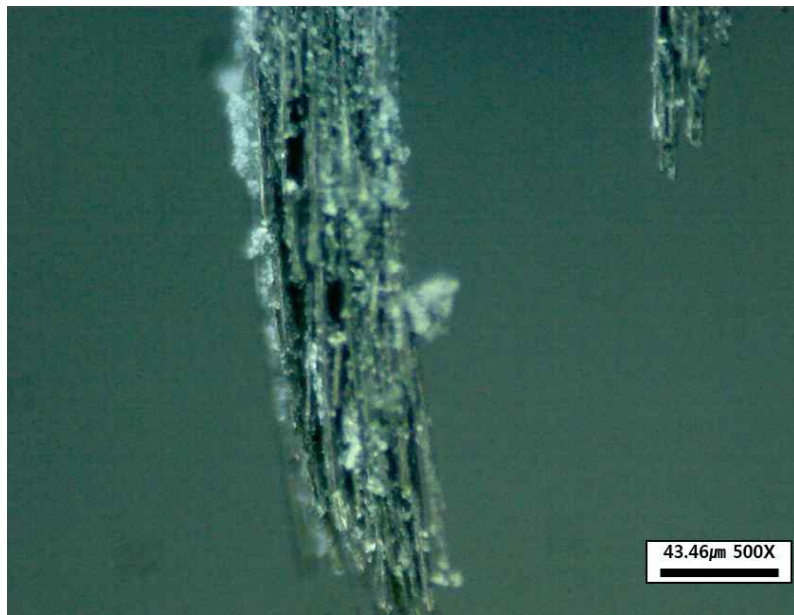
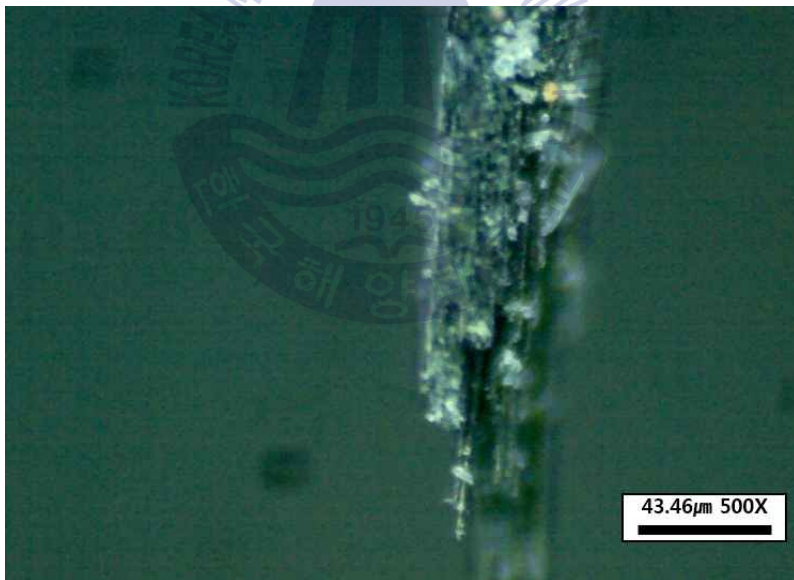


Fig. 3.6 Tensile strength of CFRP with different CNT contents



(a) Carbon



(b) Carbon-CNT

Fig. 3.7 SEM images of fracture-section of composite specimens

3.3.2 할로이사이트나노튜브(HNT)

할로이사이트나노튜브가 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 인장시험을 통해 평가해보았다. 할로이사이트나노튜브의 함유량을 0, 0.5, 1, 3, 5, 8, 10 wt.%로 변화시켜 7개씩 7세트하여 각 세트당 최대, 최소값을 제외한 5개의 시험편의 평균을 구해, 각각의 평균값 7개를 구하고, 이 값에서 최대, 최소를 제외한 평균값을 구하여 Fig. 3.8에 나타내었다. 할로이사이트 나노튜브의 함유량이 1 wt.%까지는 첨가량에 따라 시험편의 인장강도가 증가하였는데, 1 wt.%이후에서는 인장강도가 감소하는 경향을 보였다. 특히 할로이사이트나노튜브의 함유량이 5 wt.% 이상의 구간에서는 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않은 시험편보다 작은 인장강도 값을 보였는데, 이는 할로이사이트 나노튜브의 함유량이 일정수준 이상 증가할 경우 할로이사이트나노튜브의 응집력이 증가하여 응집된 할로이사이트나노튜브에 응력이 집중되고 이에 따라 인장강도가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.9는 할로이사이트나노튜브의 함유량에 따라 할로이사이트를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도에 미치는 영향을 살펴보고자 가장 높은 인장강도 값을 나타낸 1 wt.%의 할로이사이트나노튜브를 첨가한 시험편과 가장 낮은 인장강도 값을 나타낸 5 wt.%를 첨가한 시험편의 인장시험 후 파단면을 영상현미경으로 촬영한 사진이다. 5 wt.%를 첨가한 시험편의 경우 1 wt.%를 첨가한 시험편보다 뿔뿔히 현상이 현저하게 관찰 되었으며, 이는 할로이사이트 나노튜브를 5 wt.%정도 첨가할 경우 할로이사이트나노튜브간의 응집으로 인하여 강도가 저하되는 것으로 사료되며, 할로이사이트나노튜브간의 응집은 분산 후에 일정시간 이상 아무 처리를 하지 않고 놓아둘 경우 육안으로도 확인 할 수 있을 정도의 응집을 확인 할 수 있을 정도로 응집이 잘되는 것을 알 수 있다. 할로이사이트나노튜브의 첨가량에 따른 인장강도 감소의 특성은 5장의 파괴인

성과 연계하여 5장에서 더 자세히 언급하고자 한다.

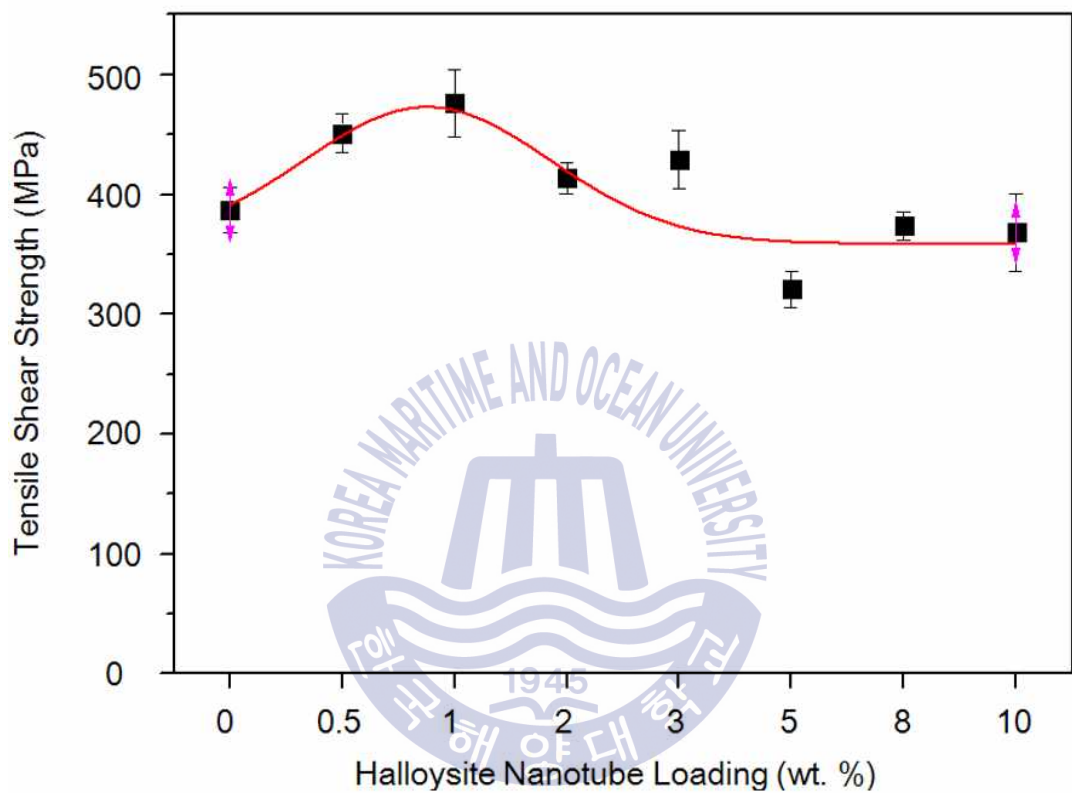
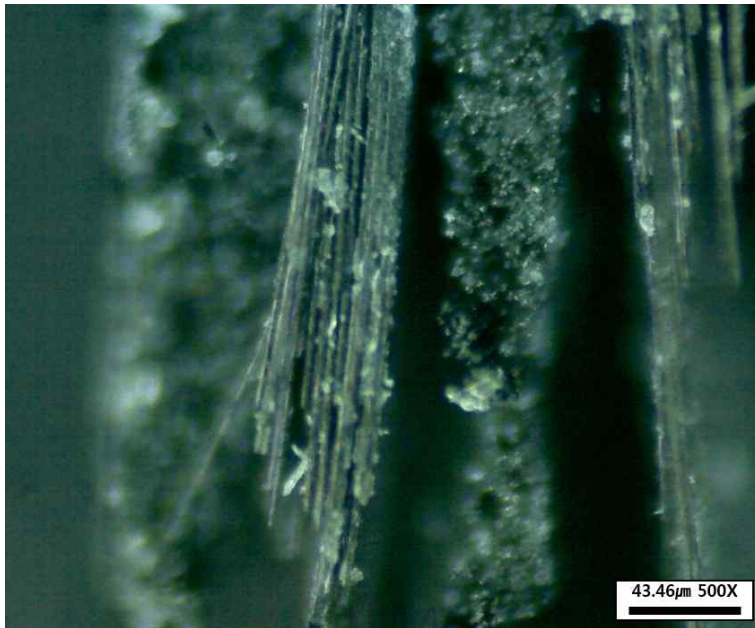
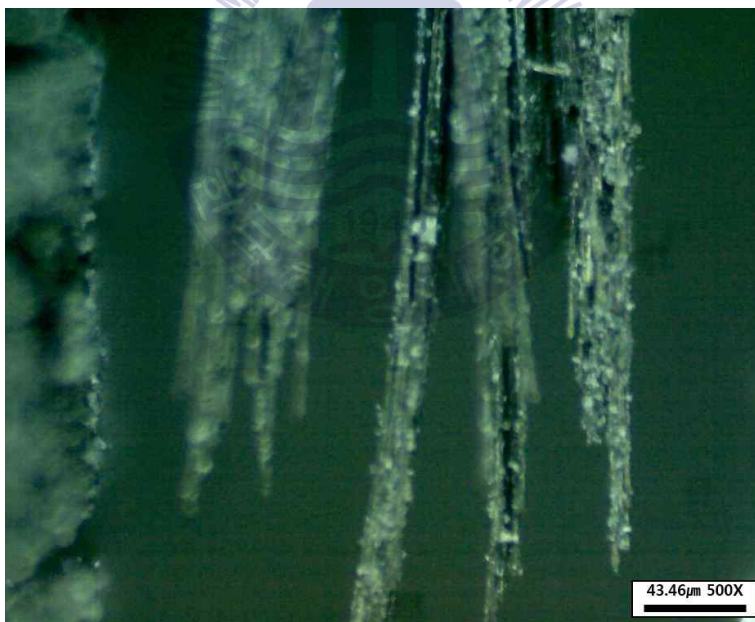


Fig. 3.8 Tensile strength of CFRP with different HNT contents



(a) HNT = 1%



(b) HNT = 5%

Fig. 3.9 SEM images of fracture-section of carbon fiber reinforced composite contained HNTs

3.3.3 기타 입자

탄소나노튜브의 첨가에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도 특성에는 영향이 없었고, 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따른 인장강도 특성에는 3 wt.%까지는 인장강도가 첨가하지 않은 복합재료보다 증가했고 그 이후에는 감소하는 것으로 평가되었다. 대표적인 나노입자인 두 재료를 제외한 다른 재료에서의 영향을 살펴보기 위하여 탄소섬유를 밀링시켜 제조한 밀드카본을 첨가하여 탄소섬유강화 복합재료의 특성에 대해서 평가하였다. 밀드카본의 경우 탄소섬유강화 복합재료의 강화재인 탄소섬유를 밀링하여 만든 재료이기 때문에 기계적 특성의 강화에 도움이 된다고 판단하여 본 장에서 사용하였다. Fig. 3.10은 밀드카본의 함유량에 따른 복합재료의 인장강도 특성이다. 밀드카본은 크기가 약 100 μm 의 입자이다. 지난 수십년간 나노입자를 필러로 첨가한 에폭시 복합재료의 연구는 많은 연구자들이 연구해왔다. 명확한 결론이 나오지는 않았지만 대부분의 연구들이 작은양의 나노입자를 첨가할 경우 탄성, 강성, 강도와 화학적 저항등의 특성에서 첨가 전 재료보다 우수한 결과를 얻는다고 보고하였다. 대부분의 연구의 결과에 의하면 5 wt.% 이하의 첨가량에서만 향상이 된다고 보고하였고, 각각의 연구결과에 따라 첨가 입자에 따른 첨가량의 기준은 조금씩 다르다(Lebaron et al., 1999; Fukushima et al., 1987; Kojima et al., 1993; Lee et al., 1999; Gilman et al., 1999; Alexandre et al., 2000; Vaia et al., 1993). 밀드카본을 첨가한 탄소섬유강화 복합재료의 인장특성은 8 wt.%까지 함유율의 증가에 따라 인장강도 특성은 점차 증가하였다. 10 wt.%이상의 함유율에서는 점차 감소하였다. 밀드카본을 첨가한 탄소섬유 강화 복합재료의 인장강도 특성을 면밀히 살펴보기 위해 영상현미경을 통해 파단면을 관찰하였다. Fig. 3.11은 밀드카본을 첨가한 탄소섬유 강화 복합재료의 인장시험 후의 파단면 사진이다. 가장 높은 인장강도 값을 보인 8 wt.%의 밀드카본이 첨가된 시

시험편은 섬유 표면에서 에폭시 수지가 많이 묻어 있는 것을 볼 수 있고 상대적으로 뽑힘현상도 적게 일어나는 것을 볼 수 있었다. 또한 탄소섬유만을 강화재료 사용한 시험편의 섬유 표면보다 많은 양의 에폭시 수지가 묻어있는 것을 확인 할 수 있는데 이는 밀드카본이 에폭시 사이 사이에 집적되어 섬유와 에폭시 수지간의 결합력이 높아져 많이 응집되어있는 것으로 사료된다. 또한 일정이상의 밀드카본 함유량에서는 강도가 오히려 감소하는 현상을 보이는데, 이는 밀드카본의 함유량이 높아질 경우 입자의 함유량이 높아 국부적으로 응력이 집중되어 강도가 하락된 것으로 사료된다.

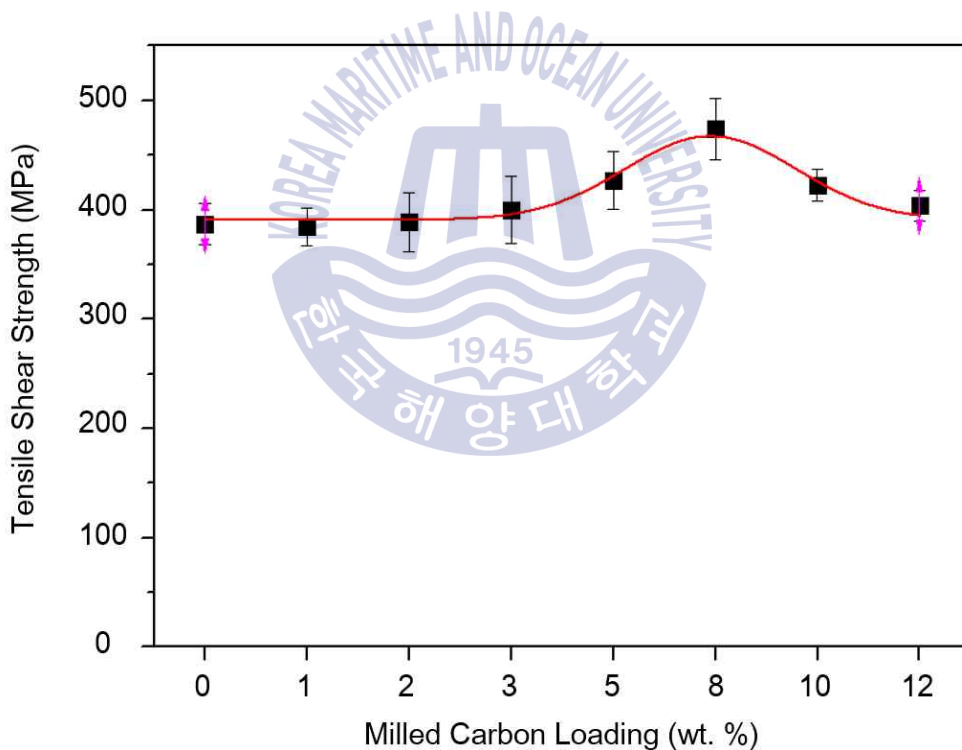
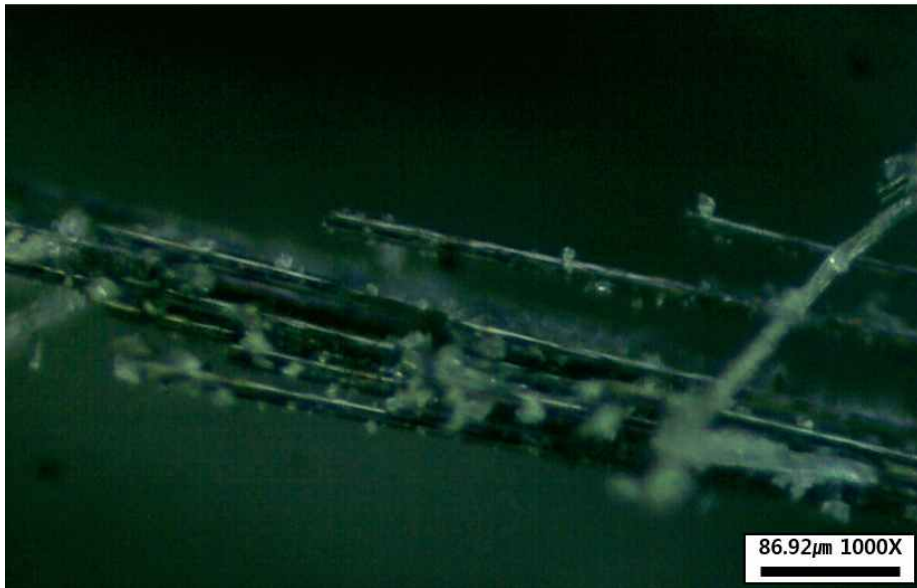
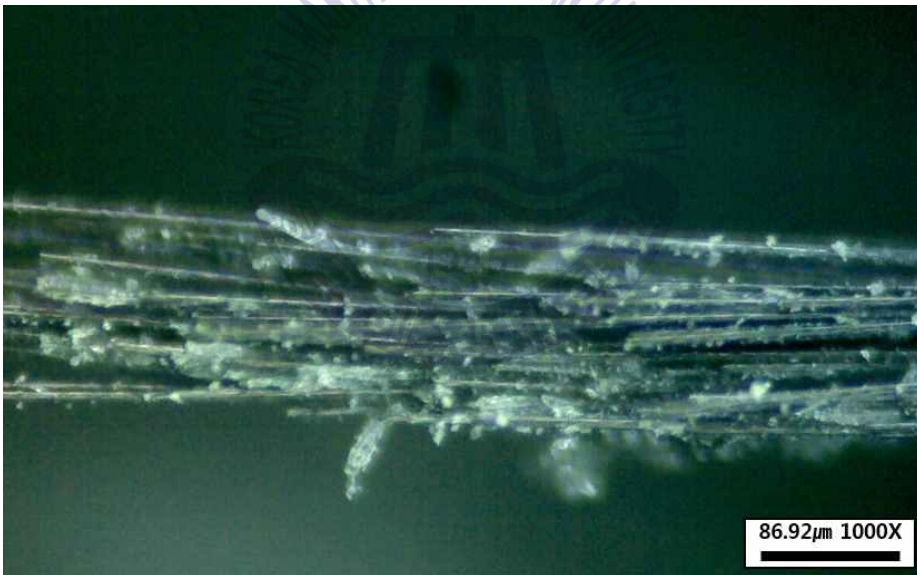


Fig. 3.10 Tensile strength of CFRP with different milled carbon contents



(a) Milled carbon = 1%



(b) Milled carbon = 8%

Fig. 3.11 SEM images of fracture-section of carbon fiber reinforced composite contained milled carbons

3.4 나노입자 첨가에 의한 복합재료의 층간전단강도

3.4.1 탄소나노튜브(CNT)

탄소섬유강화 복합재료의 계면에 첨가한 탄소나노튜브가 층간전단강도에 어떠한 영향을 미치는지 평가하기 위해 탄소나노튜브 첨가량에 따른 층간전단강도를 측정해 보았다. 실험은 총 7개의 시편을 7세트 진행하였고, 각각의 세트 당 최대 최소값을 제외한 평균을 내어 7세트의 값을 구하였고, 다시 7세트를 최대, 최소값을 제외한 5세트의 평균을 내어 더 정확한 값을 구하였다. 층간 계면 강도 값은 식 (3.1)로부터 구하였다.

$$LSS = 0.75 \times \frac{P}{b \times h} \quad (3.1)$$

여기에서, P_m 은 최대 작용하중, b 는 시편의 폭, 그리고 h 는 시편의 두께를 나타낸다. 시편의 폭과 두께는 각각의 시편의 중간과 양단의 끝부분을 최소 세 번 이상 측정하고 평균값을 취하여 층간 전단강도를 구하여 나타내었다.

Fig. 3.12는 탄소섬유의 함유율에 따른 층간전단강도를 비교한 그래프이다. 함유율은 경화제를 첨가하지 않은 에폭시의 무게 대비 첨가한 함유율이다. 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 탄소섬유강화 복합재료의 층간전단강도는 평균 24.85 MPa 정도로 탄소나노튜브를 첨가하여 가장 높은 층간전단강도 값을 가지는 2 wt.% 시험편의 층간전단강도 값인 40.23 MPa과 가장 낮은 층간전단강도 값인 0.5 wt.% 시험편의 36.94 MPa 보다 상당히 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 탄소나노튜브의 첨가 시에 층간 계면 강도에 나노입자가 영향을 미치는 것으로 알 수 있었다. 일반적

으로 탄소 나노튜브 입자가 가지는 우수한 기계적 물성과 입자 첨가로 인한 층간의 결합력 향상으로 기인된다. 또한, 탄소나노튜브의 함유율의 증가에 따라 강도가 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 탄소나노튜브를 첨가한 경우 첨가하지 않은 탄소섬유 강화 복합재료에 비하여 시험편의 층간전단강도 값의 표준편차가 작은 것으로 알 수 있었다. 복합재료의 단점중의 하나인 기계적 물성 값의 편차가 큰 점은 미소입자를 첨가함으로써 편차를 감소시켜 구조물의 설계 시에 신뢰성 향상에 도움을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

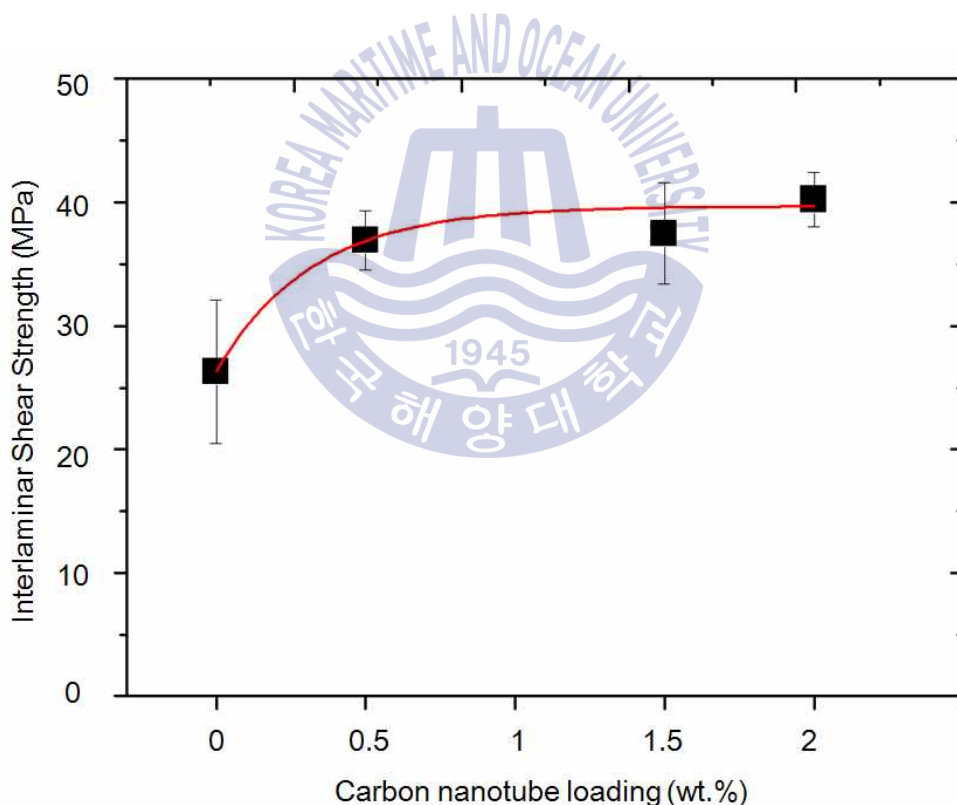


Fig. 3.12 Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT contents

Fig. 3.13은 탄소나노튜브의 입자 크기에 따른 층간전단강도의 변화에 대해서 나타낸 그래프이다. 입자 크기의 증가에 따라 층간계면 강도가 증가한 것을 알 수 있는데, 이는 같은 함유율의 탄소나노튜브가 연속적으로 길게 물성을 줄 수 있는 크기가 큰 입자의 경우 가장 높은 층간전단강도 값을 가지며 입자 크기에 따라 층간의 강도에 높은 기여를 한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 3.14는 탄소나노튜브의 길이에 따른 층간전단 강도의 변화를 나타낸 그래프이다. 입자 크기에 따라 가장 높은 층간전단강도 값을 가진 80-100 nm의 탄소나노튜브를 이용하여 탄소나노튜브 길이에 따른 값을 비교하였는데, 탄소나노튜브의 길이가 1-2 μm 에서 5-15 μm 크기로 증가하면 층간전단강도 값이 증가함을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 입자 크기와 전체 길이가 증가함에 따라 나노입자를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료의 층간 계면의 전단강도 값은 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3.15는 탄소나노튜브의 전체 길이가 각각 1-2 μm , 5-15 μm 인 탄소섬유강화 복합재료 시험편의 층간전단강도 시험을 한 후 시험편의 파단면을 SEM으로 시험편의 옆 측면을 촬영한 단면 사진이다. 각각의 시험편에서 층간전단 파괴가 일어났고, 본 논문에서는 평직 탄소섬유를 사용하였기 때문에, 섬유적층에 따른 섬유 교차점에서의 파괴현상도 관찰할 수 있었다. 탄소나노튜브의 전체 길이가 긴 시험편에서의 층간 파괴 형상을 보면 탄소나노튜브의 길이가 1-2 μm 인 경우의 시험편보다 층간의 파괴가 명확하게 구분되지 않은 파면의 형상을 볼 수 있는데, 탄소나노튜브의 전체 길이가 긴 시험편의 첨가가 상대적으로 짧은 시험편보다 층간계면의 접착에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었고, 이는 층간전단강도 값의 상승으로 나타났다. 좀 더 명확한 파단면을 통한 강도에 대한 평가를 위해, Fig. 3.16에 층간전단 파괴가 된 파단면의 SEM 이미지를 나타내었다. 탄소나노튜브의 길이가 긴 파면 형상이 짧은 시험편의 파면 형상보다 탄소섬유의 굴곡이 작은 것을 관찰할 수 있는데, 이는 탄소섬

유나노튜브의 길이가 짧은 탄소섬유강화 복합재료 시험편에서 뽑힘 현상이 더 활발하게 일어났다고 생각할 수 있으며, 상대적으로 탄소섬유의 길이가 긴 파면의 섬유 표면에는 에폭시 수지가 작게 묻어있음을 알 수 있다. 또한 탄소나노튜브의 길이가 긴 시험편에서의 SEM 촬영 사진을 보면 뽑힘 현상이 적게 일어난 것을 육안으로도 확인할 수 있으며, 섬유 표면의 수지의 묻힘 정도도 높은 것을 확인 할 수 있었다. 탄소나노튜브의 길이가 짧을수록 뽑힘 현상이 현저하게 일어났으며, 이로 인해 탄소나노튜브의 길이가 짧은 시험편의 강도가 저하 된 것으로 사료된다.

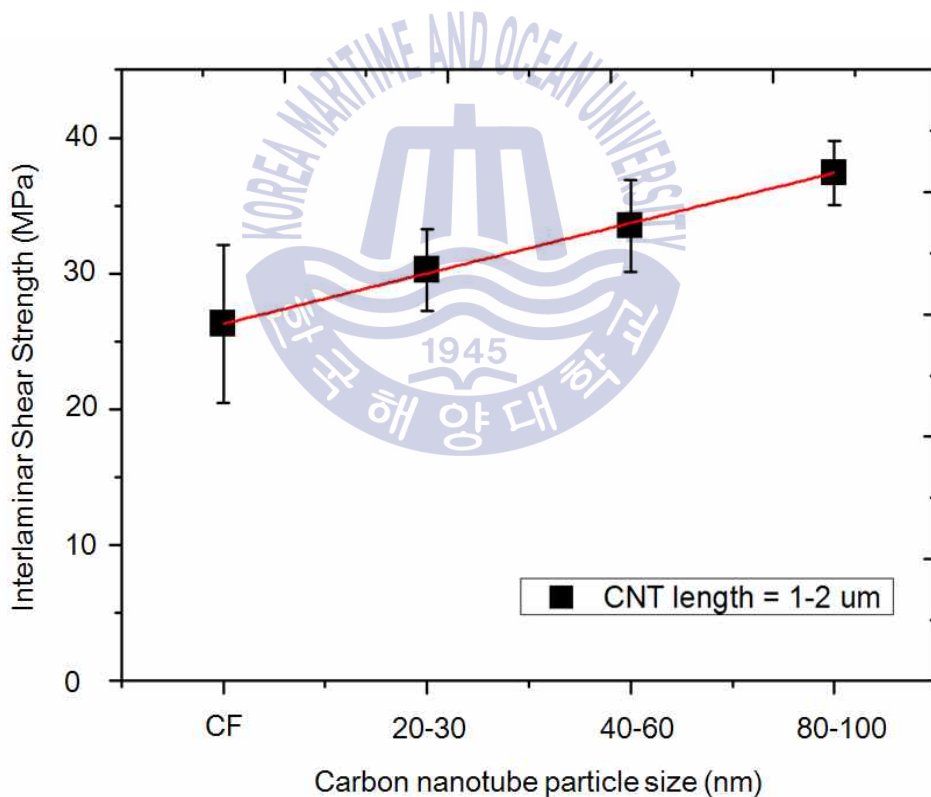


Fig. 3.13 Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT particle size

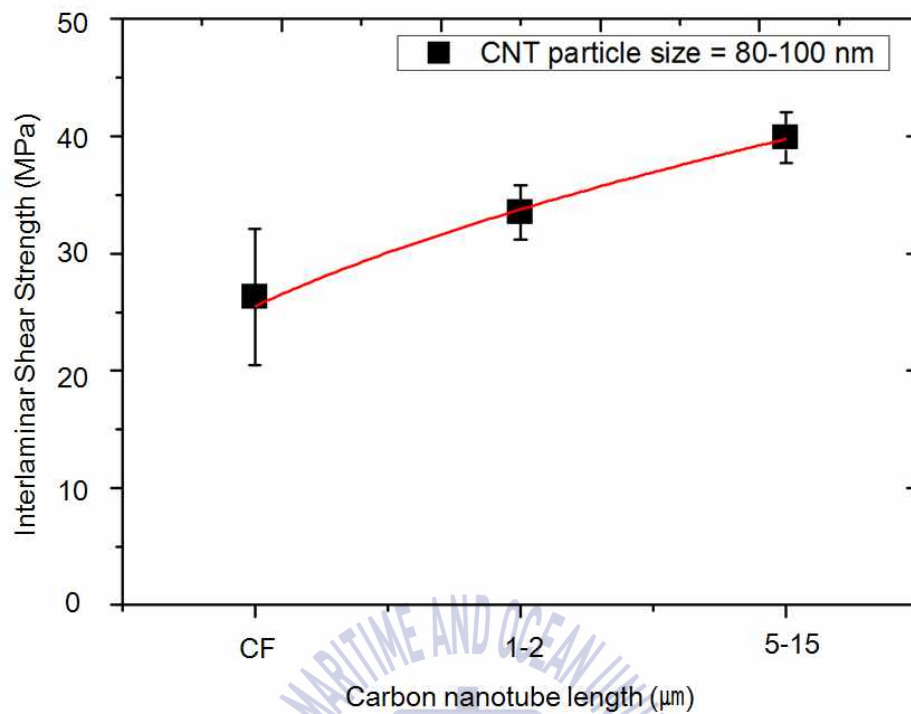
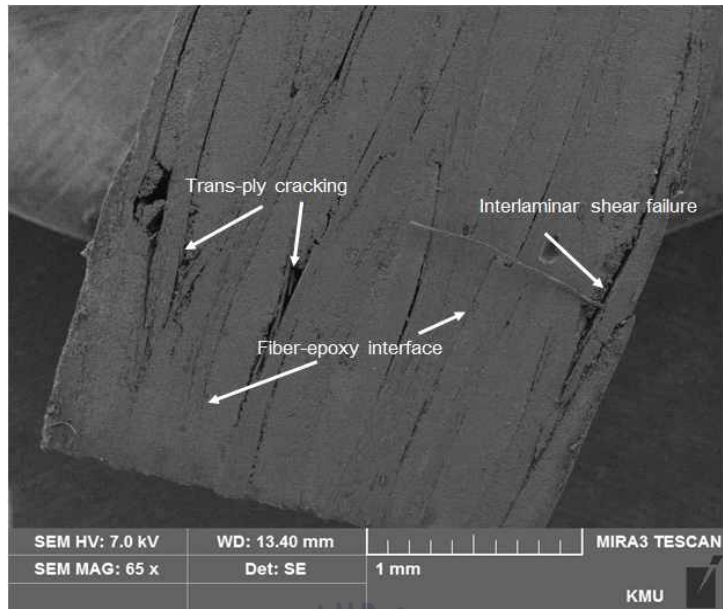
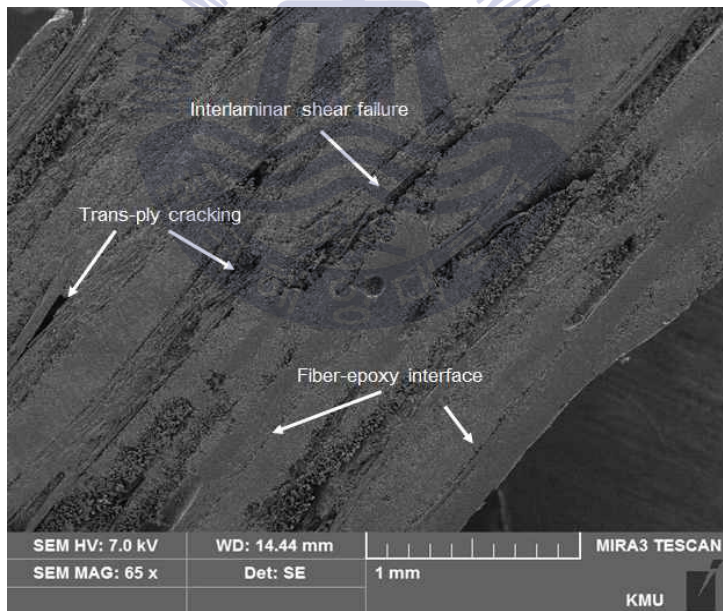


Fig. 3.14 Interlaminar shear strength of CFRP with different CNT length

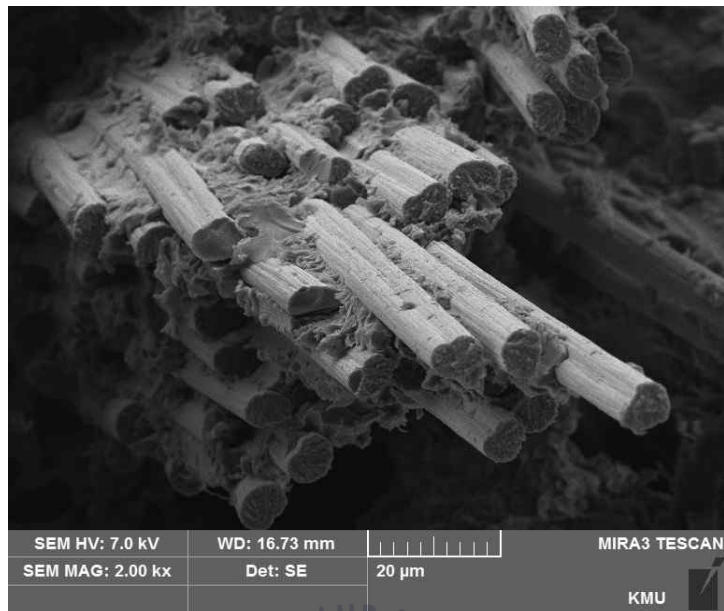


(a) CNT length = 1-2 μm

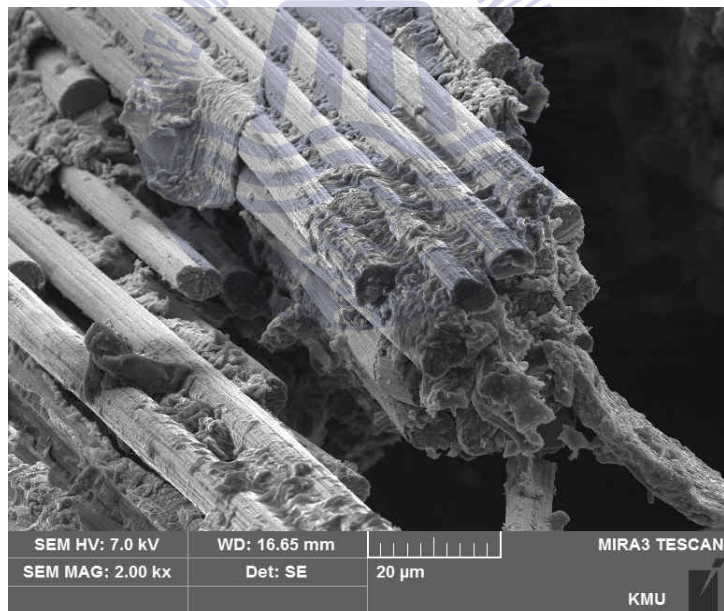


(b) CNT length = 5-15 μm

Fig. 3.15 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with CNTs



(a) CNT length = 1-5 μm



(b) CNT length = 5-15 μm

Fig. 3.16 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different CNT length

3.4.2 할로이사이트나노튜브(HNT)

할로이사이트나노튜브가 첨가된 탄소섬유강화 에폭시 복합재료의 계면 특성평가를 위하여 Short beam shear(SBS) 시험을 실시하였다. 시험편의 개수와 측정방법은 3.4.1절에서와 같은 방법으로 측정하였다. Fig. 3.17은 할로이사이트나노튜브의 첨가량에 따른 층간전단강도를 나타낸 그래프이다. 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않은 탄소섬유 강화 에폭시 복합재료의 층간전단강도는 26.29 MPa 정도로 할로이사이트나노튜브를 첨가하여 가장 작은 강화효과를 보인 10 wt.% 시험보다도 작은 값을 나타내었다. 이는 할로이사이트나노튜브를 첨가하면 층간전단강도가 향상된다는 것으로 판단할 수 있다. 또한 첨가량이 3 wt.%까지는 첨가량이 증가함에 따라 층간전단강도가 증가하였고, 3 wt.%를 기점으로 함유량이 증가함에 따라 층간전단강도가 감소하였다. 이는 일정한 함유량 이상으로 할로이사이트나노튜브를 첨가하면 첨가효과가 작은 것으로 판단할 수 있는데, 에폭시 수지 대비 높은 함유량의 할로이사이트나노튜브를 첨가하는 경우 분산시에도 육안으로 할로이사이트나노튜브가 균일하게 분산되지 않고 뭉치는 현상을 볼 수 있었으며 이러한 응집으로 인한 응력집중으로 강도가 하락된 것으로 사료된다.

Fig. 3.18은 할로이사이트나노튜브를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료를 층간전단 시험을 한 후 파단이 일어나있는 시험편의 부분을 잘라내어 SEM으로 전단 측면을 촬영한 사진이다. 할로이사이트나노튜브의 함유량이 10 wt.%인 경우 최대 전단강도 값을 나타낸 3 wt.%의 할로이사이트나노튜브를 함유한 시험편에 비해서 층간 전단 파단면의 파면이 크게 형성되었으며, 파면의 표면도 매끈하게 파괴된 모습을 볼 수 있다. 파단면의 파면형상에 따른 평가를 위하여 파단면의 사진을 촬영하여 Fig. 3.19에 나타내었다. 할로이사이트나노튜브의 함유량이 3 wt.%인 경우 파단면의 전체에서 뿔힘 현상이 상대적으로 작게 일어났으며, 에폭시 수지도

탄소섬유의 표면에 잘 묻어 있는 것을 볼 수 있다. 또한, 할로이사이트나 노튜브의 함유량이 10 wt.%인 경우 시험편의 SEM 촬영사진에서의 하얀 부분과 같은 뿔힘 현상이 섬유의 모든 면에서 나타났으며, 특히 섬유와 수지의 계면사이에서 층간분리가 국부적으로 나타났다. 국부적으로 나타난 이유는 할로이사이트나노튜브의 응집에 의한 응력집중으로 층간분리가 일어나는 것으로 사료된다.

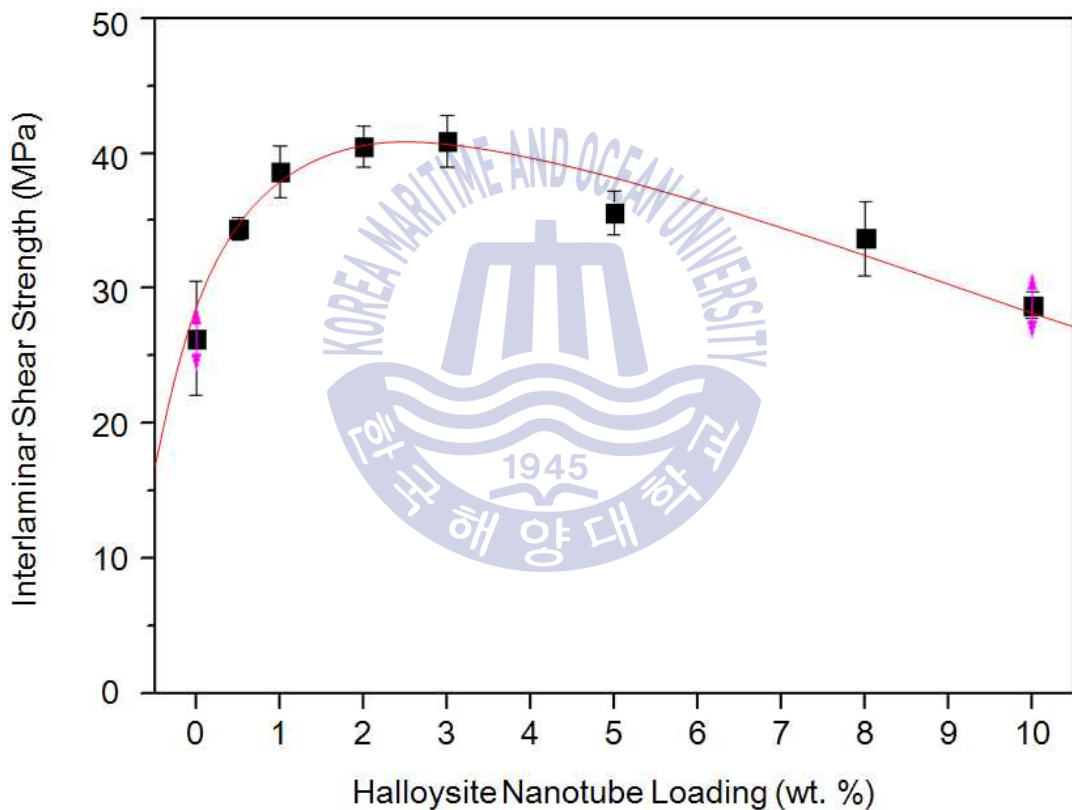
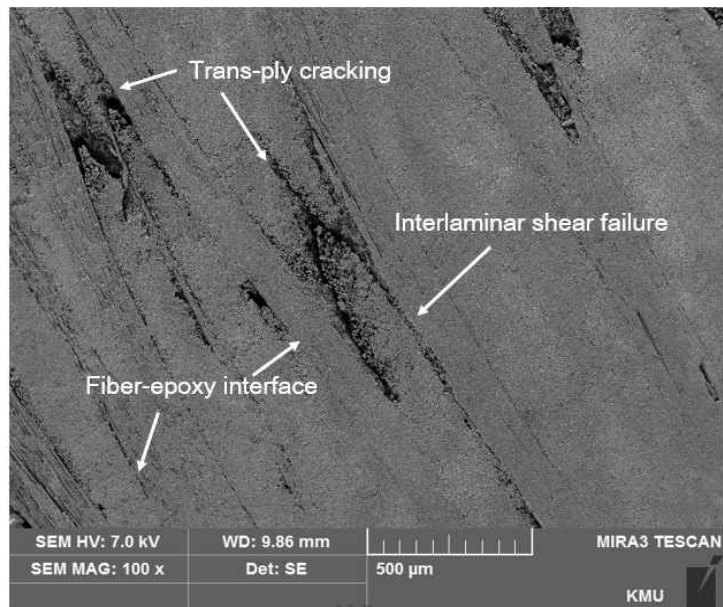
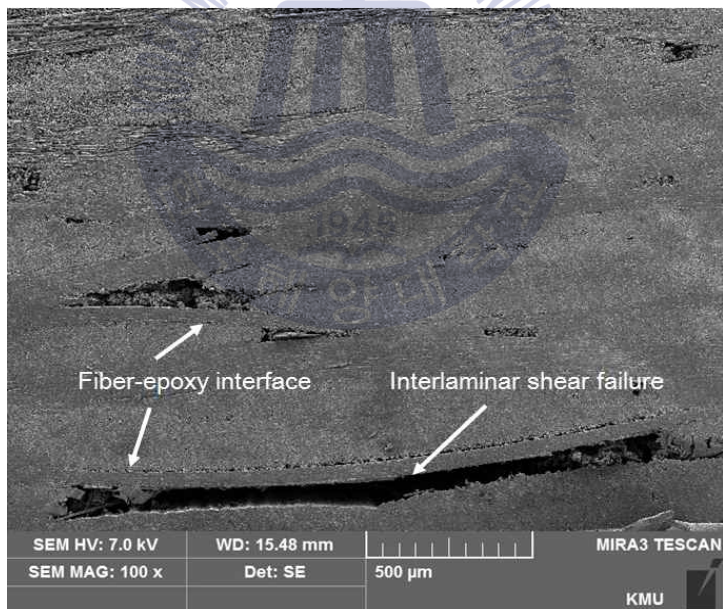


Fig 3.17 Interlaminar shear strength of CFRP with different HNT contents

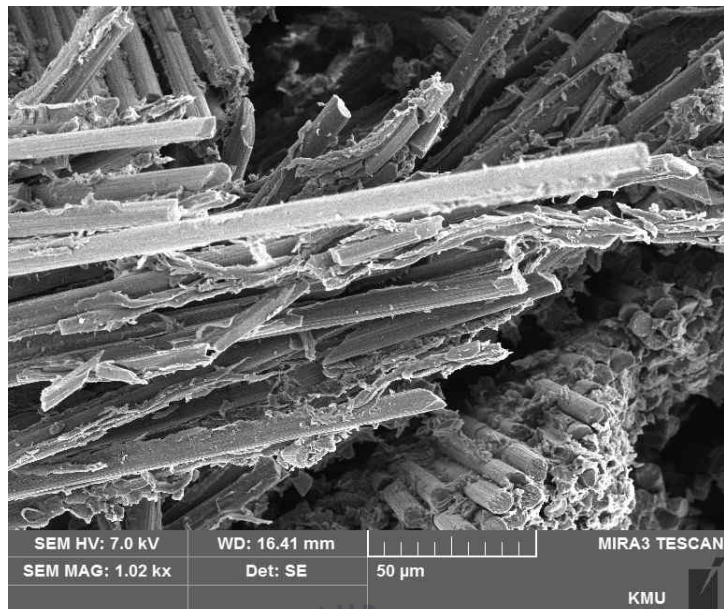


(a) HNT = 3%

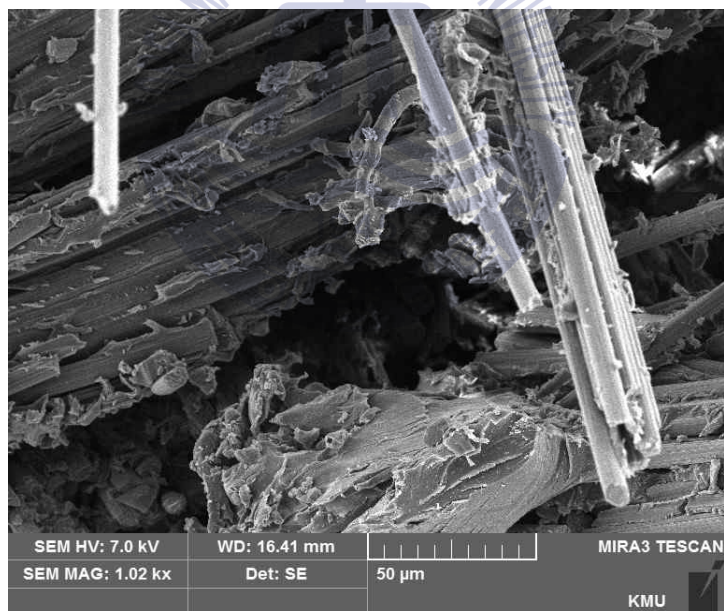


(b) HNT = 10%

Fig 3.18 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with HNTs



(a) HNT = 3%



(b) HNT = 10%

Fig 3.19 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different HNT contents

3.4.3 기타입자

계면 강도 증가에 영향을 주었던 탄소나노튜브와 할로이사이트에 비해서 상대적으로 가격이 저렴한 밀드카본을 나노입자로 하여 탄소섬유강화 복합재료에 첨가하여 SBS 시험을 실시하였다. Fig. 3.20은 밀트카본의 함유량에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 층간전단강도 특성을 나타낸 그래프이다. 밀드카본은 탄소섬유 장섬유를 밀링하여 100 μm 크기로 만든 것으로 밀드 카본을 첨가한 시험편에서 전반적으로 강도가 증가하였으며, 함유량이 증가할수록 강도가 증가하였고, 3 wt.% 부터는 강도의 증가 폭이 작았다. 밀드 카본은 탄소섬유에서 출발한 원료이기 때문에 섬유 함유량을 증가시켜주었고 또한 계면에서의 결합력을 증가시켜 층간전단 강도의 증가를 시킨 것으로 사료된다.

밀드카본의 함유율에 따른 강화효과가 탄소섬유강화 복합재료의 층간전단강도에 미치는 영향을 평가하기 위해서 SEM 장비를 이용하여 층간전단 시험을 마친 시험편의 파단면을 잘라내어 사진을 촬영하였다. Fig. 3.21은 밀드카본을 첨가한 탄소섬유강화 복합재료에서 가장 큰 강도값을 보인 함유율 10 wt.%의 시험편과 가장 작은 강도 값인 2 wt.%의 시험편의 층간전단 강도 시험후의 파단면을 측면에서 촬영한 SEM사진이다. 밀드카본의 함유량이 작은 탄소섬유강화 복합재료시험편의 경우 평직섬유의 층간에서 파괴가 크게 일어났고, 층간계면에서의 파괴도 육안으로 관찰할 수 있을 정도로 크게 일어났다. 하지만, 탄소섬유의 함유량이 10 wt.%인 탄소섬유강화 복합재료 시험편의 경우 탄소섬유와 에폭시수지의 계면에서도 결합을 유지하고 있는 모습이 보이며 평직섬유의 섬유방향이 다른 계면에서의 파괴도 국소적으로 일어났으나, 상대적으로 강도값이 약한 시험편보다는 적게 일어났다. 또한, 층간계면의 파괴의 형상에서도 파면의 형상이 거친 것을 알 수 있는데, 이는 탄소섬유에서 출발한 밀드카본의 함유율이 증가할수록 섬유의 충진률이 높아지며, 섬유와 수지사

이의 결합력에도 도움을 주는 것으로 사료된다. Fig. 3.22는 층간파괴가 일어난 파단면의 사진이다. 2 wt.%의 밀드카본 함유율을 가지는 시험편의 경우 뿔힘 현상이 많이 발생하였고, 함유율이 10 wt.%인 경우 파면에서도 밀드카본이 분포 되어있는 모습을 볼수 있으며, 파면도 취성파괴의 형상처럼 보이며, 이는 탄소섬유가 견딜 수 있는 최대강도와 비슷하게 견디게 해주어 파단이 한번에 일어난 것으로 사료된다. 이러한 결과를 토대로 상대적으로 할로이사이트나노튜브, 탄소나노튜브에 비해서 저렴한 가격을 가지고 있어 다양한 분야에 적용이 가능할 것으로 판단된다. 또한 탄소섬유를 사용한 복합재료 제작시에 남은 탄소섬유를 이용하여 밀드카본을 제작할 수 있으므로 전체적으로 우수한 기계적 특성을 갖추며 경제적으로 우수한 복합재료의 제작이 가능할 것으로 판단된다.

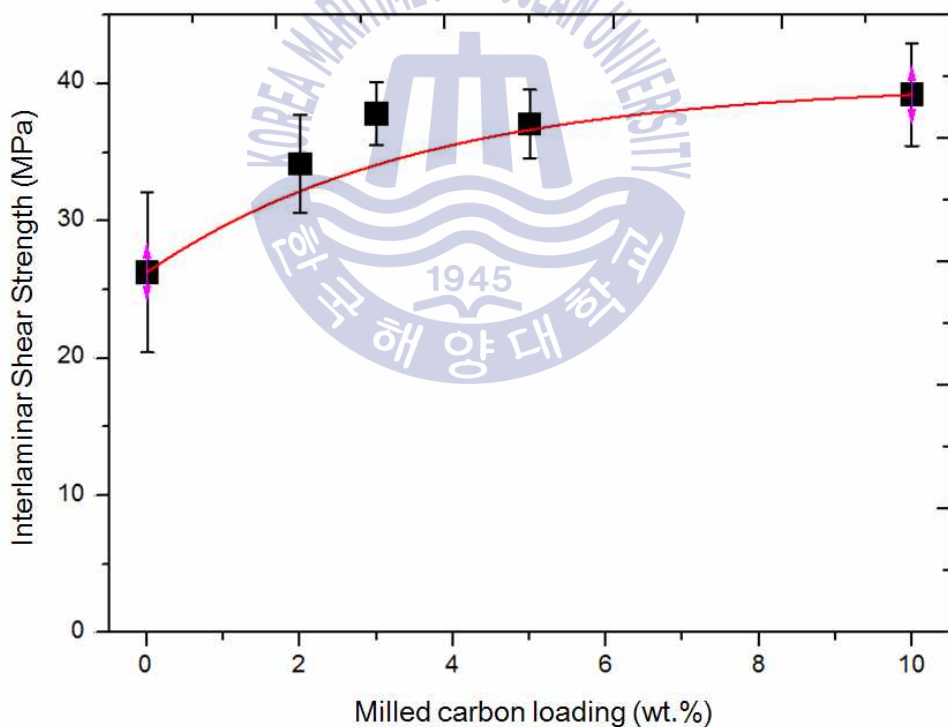
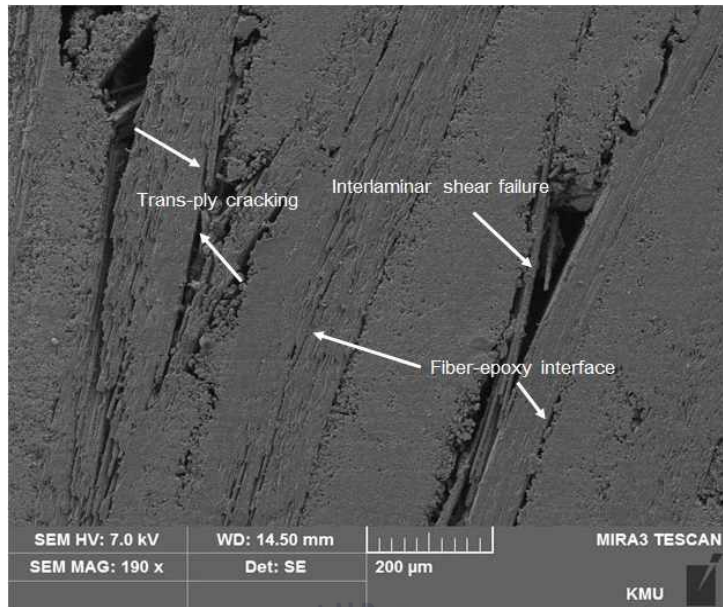
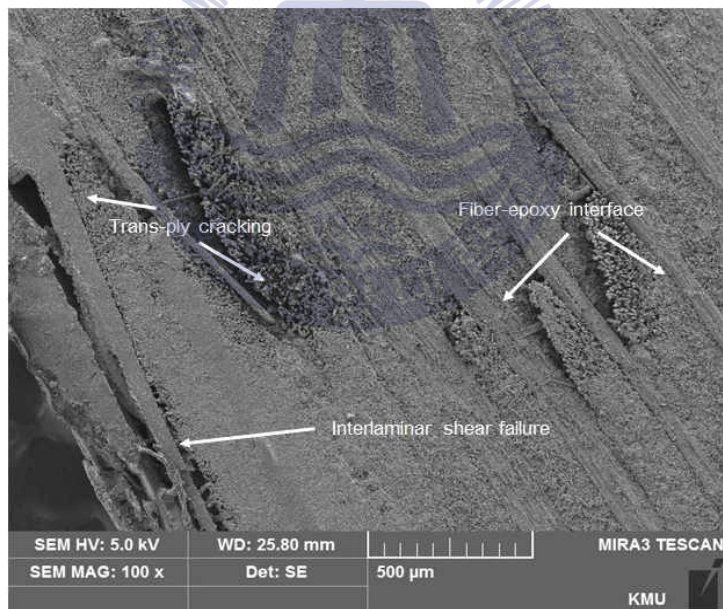


Fig 3.20 Interlaminar shear strength of CFRP with different milled carbon contents

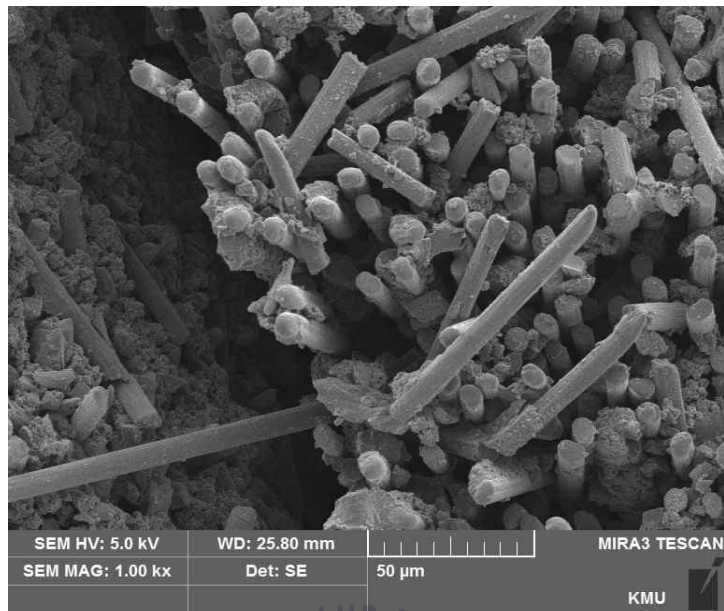


(a) MC = 2%

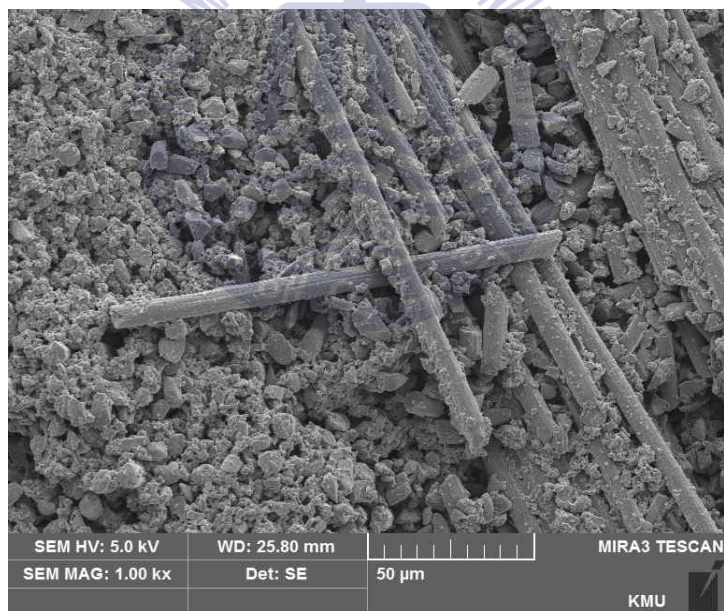


(b) MC = 10%

Fig 3.21 The entire view of the damage zone in a damaged SBS sample with milled carbons



(a) MC = 2%



(b) MC = 10%

Fig 3.22 SEM images of interlaminar fracture-section of carbon fiber reinforced composite with different milled carbon contents

3.5 결론

나노입자가 탄소섬유강화 복합재료의 계면강도에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 인장강도, 층간전단강도 평가시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄소나노튜브의 첨가에 따른 인장강도의 영향은 미비하였다. 첨가에 의한 강도 증가 효과보다 첨가량의 증가에 따른 강도 하락의 특성을 보였다.

(2) 할로이사이트나노튜브의 첨가량이 3 wt.%까지는 탄소섬유강화 복합재료의 인장강도가 증가하였으나, 그 보다 높은 함유율에서는 강도가 감소하였다. 이는 첨가량이 일정 함유율 이상의 경우 할로이사이트나노튜브의 응집력으로 인한 응력 집중으로 하락된 것으로 사료된다.

(2) 나노입자의 첨가에 따라 층간전단강도 값이 증가하였다. 하지만 함유율에 따라 강화되는 크기가 달랐는데, 이는 일정 수준 이상의 나노입자가 첨가되었을 경우에는 나노입자 사이의 응집력이 증가하고, 이는 응력 집중부가 되어 강도를 하락시키는 것으로 사료된다.

(3) 탄소나노튜브의 입자 크기와 전체 길이가 증가 할수록 층간전단강도 값은 증가하게 되고 이는 같은 무게에서 상대적인 연속성이 큰 탄소나노튜브의 기계적 증가에 기여하는 물성 값이 큰 것으로 사료된다.

(4) 할로이사이트나노튜브를 첨가할 경우 3 wt.%의 나노입자를 첨가할때까지는 꾸준히 증가하나 그 이후 함유율 증가에 따라 층간 전단강도값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 할로이사이트 나노튜브의 고유한 성

질에 의해 함유량의 증가에 따라 응집되는 현상으로 인한 국부 응력집중에 의한 강도값 하락으로 사료된다.

(5) 탄소섬유를 밀링한 밀드카본의 경우 함유율이 증가할수록 층간계면 강도값이 증가하는 것을 알 수 있었고, 기계적 강도값을 고려하는 경우 고가의 할로이사이트 나노튜브 혹은 탄소나노튜브의 역할을 대체하여 사용할 수 있을 것으로 사료된다.



제 4장 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 열적 특성

4.1 서론

재료 내에서의 열전도 현상은 매질을 통한 포논(phonon)의 이동에 의해 발생하는데 규칙적인 원자구조를 형성하고 있는 재료는 규칙적인 결합구조를 통한 포논의 빠른 이동 현상으로 높은 열전도 특성을 보인다. 또한 재료의 규칙적인 원자구조로 인하여 열전도 특성이 일정한 값으로 유지된다. 그러나 고분자 재료와 같이 비규칙적인 원자구조를 가지는 재료는 복잡한 구조적 특성으로 인하여 낮은 열전도 특성을 가지며, 동일한 원자구성을 가진 재료일지라도 구조적 특성에 따라 열전도 특성이 달라진다. 고분자 재료는 단량체(monomer)의 원자구조가 반복되며 구성된 고분자사슬이 여러 개 얹혀서 형성된다. 일반적으로 공유결합을 통한 포논의 이동이 빠르게 진행되기 때문에 공유결합으로 형성된 단일 고분자사슬의 열전도는 빠르게 발생한다. 그러나 반데르발스 결합 등의 비공유결합만이 존재하는 사슬과 사슬 사이의 열전도는 사슬과 사슬 사이에서 발생하는 포논의 반사, 산란 현상에 의하여 느리게 진행된다. 따라서 동일한 단량체로 구성된 고분자재료일지라도 고분자사슬의 길이, 구조 그리고 고분자사슬이 배열 구조, 밀도 등의 다양한 형성 조건에 따라 서로 다른 열전도 특성을 보인다(유수영, 2013).

지난 20년간 많은 학자들은 고분자 기지 내에서 나노입자를 전기적인 전도체로 활용하여 전기 및 열의 양도체로 고분자를 개질하는 연구를 진행해왔다. 전도성의 나노입자는 절연체인 고분자 기지재의 전기전도체로

개질할 것으로 기대되고 있으며 매우 낮은 충전 함량으로도 열적 특성을 향상시킬 것으로 기대되고 있다.

마이크로미터 크기 이상의 재료로 구성된 복합재료는 계면이 전체 체적에 비하여 매우 낮은 값을 갖기 때문에 계면의 열저항 특성이 열전도 특성을 결정하는 주요한 변수가 아니다. 그러나 나노입자를 포함하는 나노복합재료는 나노입자의 높은 표면적 비율로 인하여 나노복합재료의 전체 체적 대비 높은 계면 비율을 갖는다. 따라서 계면의 열저항 현상이 나노 복합재의 유효 열전도 특성을 결정하는 지배적인 변수로 작용한다. 나노강화재에 의한 열전도 특성 변화를 규명하기 위해서는 나노강화재에 의한 열전도 강화 효과뿐만 아니라 나노강화재의 크기에 따른 계면 열저항 효과의 변화도 함께 고려해야 한다.

한편 탄소나노튜브가 흑연 면이 실린더 형태로 말린 구조라는 것이 알려지면서 전기적 특성에 대한 이론적인 연구가 이루어졌다(Mintmire J. W. et al., 1992; Hamada N. et al., 1992). SWNT(Single wall nanotube)는 chiral 벡터 (n, m) 에서 $n - m = 0$ 일 때 금속성, $n = 3i$ (i 는 정수)일 때 작은 밴드 갭의 반도체성, $n - m \neq 3i$ 일 때 큰 밴드 갭의 반도체 성질을 나타낸다는 Saito 등(Saito, M. et al., 1992)의 보고와 $n - m = 3i$ 일 때 항상 금속성질을 나타낸다(Appenzeller, J. et. al, 2003)는 두 가지 견해가 있다. Gojny 등(Gojny, F. H. et al., 2006)은 탄소나노튜브를 에폭시에 분산하여 전기적 열적 능력을 평가하였다. MWNT(Multi wall nanotube)의 전자 구조는 기본적으로 SWNT의 결과를 토대로 벽과 벽 사이의 상호 작용을 고려하여 예측할 수 있다. 흑연에서 평면에 수직인 방향으로의 전기 전도도가 매우 낮기 때문에, MWNT의 벽과 벽 사이의 전기 전도도 또한 매우 작다고 생각할 수 있다. 따라서, MWNT의 전기적 성질은 주로 최외각 벽의 특성에 의해 결정된다. 나노튜브의 반경이 증가하면 흑연과 비슷한 반금속성을 보이며 반경이 작을수록 금속성을 것으로 예측되고 있다(Part C. J. et al., 1999).

따라서 본 장에서는 전기 전도체인 탄소나노튜브 나노입자를 탄소섬유 강화 복합재료에 첨가하여 열적 특성을 평가하였고, 전도체인 나노입자가 영향을 미치는지 평가하기 위하여 비전도체인 할로이사이트나노튜브 입자를 첨가하여 비교 분석하였다. 또한 기타 상대적으로 가격이 저렴한 미소입자를 첨가하여 상대적으로 고가인 탄소나노튜브와 할로이사이트나노튜브의 대체재로 사용이 가능한지 평가해 보았다.

4.2 실험방법

시험편은 Fig. 4.1과 같이 150 mm의 프리프레그를 적층한 시험편에 50 mm의 구리전극을 삽입하여 만들었다. 구리전극은 시험편의 열적 특성을 평가하기 위한 전기 인가 장치로 삽입하였다.

제작된 발열체 시험편의 열적 특성을 평가하기 위하여 예비 시험편의 구리전극에 DC Power supply(RDP-305, SMART)의 양극을 연결하여 Power supply의 전류를 5 A로 고정하여 실험을 진행하였다. 줄의 법칙에 따르면 저항에 흐르는 전류에 의해서 매 초 발생하는 열량은 전류의 제곱과 저항의 곱에 비례한다. 이 때, 발생한 열을 줄열 또는 저항 열이라고 한다. 줄의 법칙을 수학적으로 표현하면 열량 H , 전류 I , 저항 R , 시간 t 로 식 4.1과 같이 나타낼 수 있다.

$$I^2 R t = H \quad (4.1)$$

또한, 열적 특성을 평가하기 위하여 Fig. 4.2의 시험 장치를 사용하였다. 평가의 정확성을 높이기 위해 다수의 접촉식 온도계 이용하여 확인하였다. 특히, 김명수 등의 연구결과에 의하면 구리전극이 삽입된 탄소섬

유 복합재료에서는 구리전극의 가장자리에서 저항에 의한 발열이 다른 부분보다 높게 나타나는데, 이는 구리전극과 복합재료의 경계에서 접촉 저항의 증가로 저항에 의한 발열이 다른 부분보다 높게 발생하기 때문이다(Kim et al, 2013). 따라서 이러한 발열에 의해 구리전극의 경계부에서 온도가 급격히 올라가는 현상이 발생하였으며, 본 연구에서는 시험편의 전극에 Power Supply의 양극을 연결한 후 양극의 끝단으로부터 50 mm 떨어진 지점에 비접촉식 온도계의 포인터를 고정하여 측정하였다. 구리의 계면에서 저항 열이 발생하므로 정확한 측정을 위해 가장 온도의 변화가 심한 구간을 기준으로 일정 간격을 띄워 실험을 진행하였다. 측정은 포화상태가 올때까지 진행하였으며 온도 변화를 측정·분석하였다.

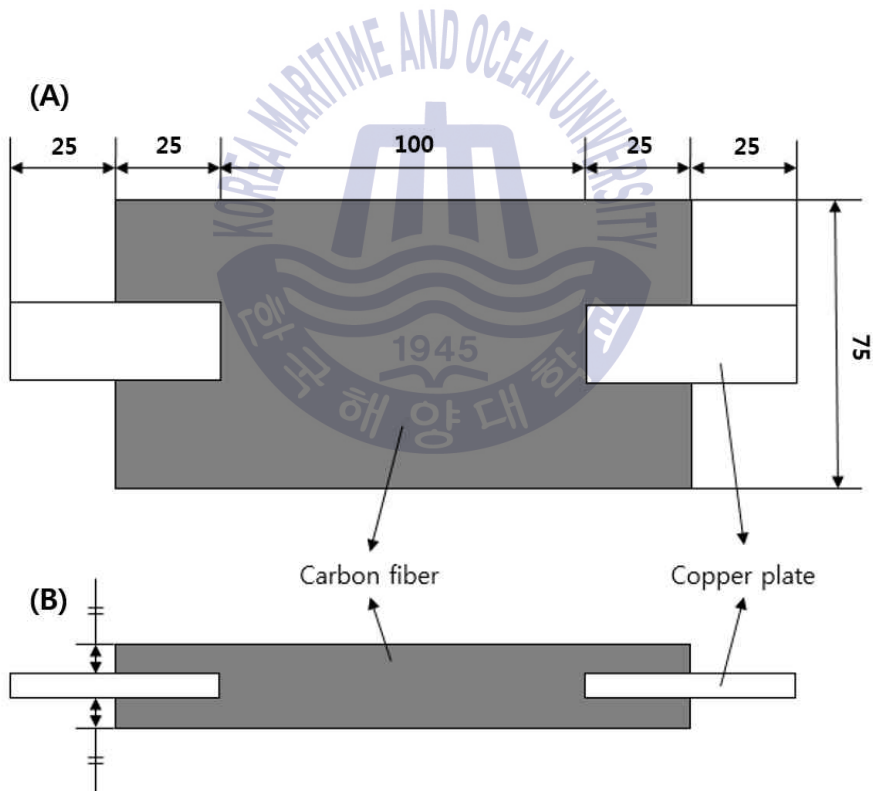


Fig. 4.1 Sample configuration showing geometry and placement from

(A) above and (B) front

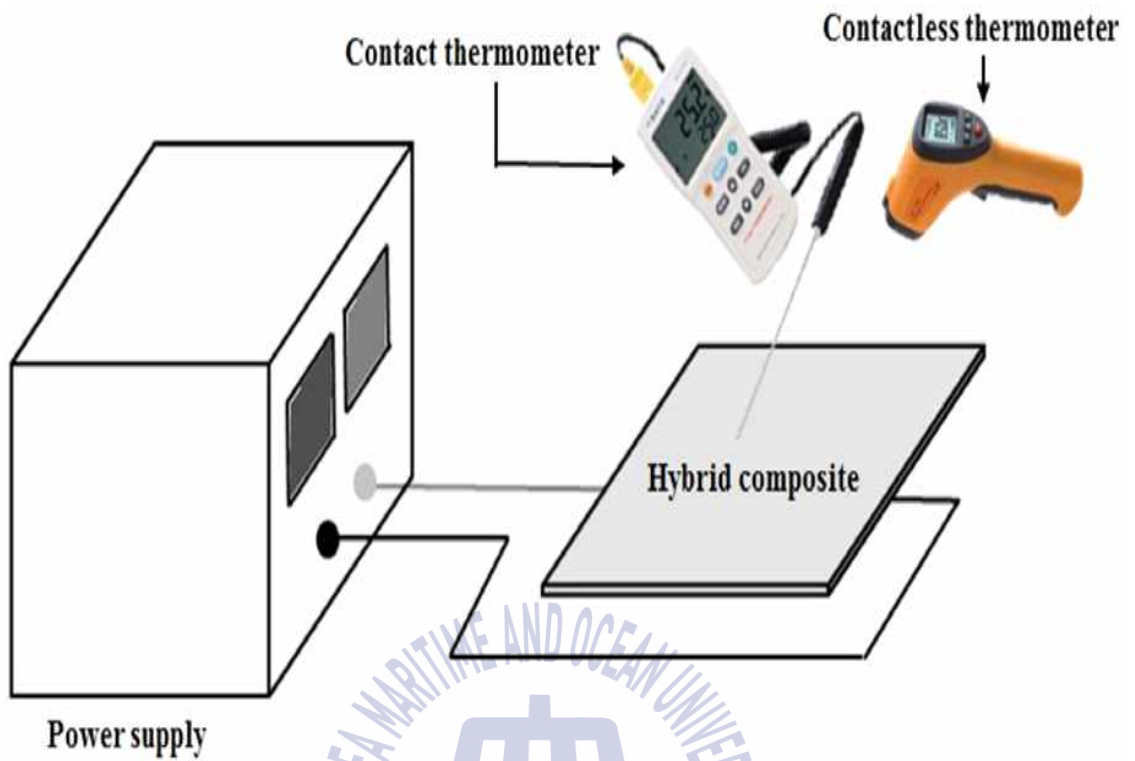


Fig. 4.2 Schematic diagram of measuring heater specimens



Fig. 4.3 The measurement of temperature on specimens

4.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 열적 특성

이종재료로 구성된 나노복합재는 강화재로 사용되는 나노입자와 기지재료 사이에 계면이 존재한다. 특히 표면처리를 수행하지 않은 강화재는 기지재료와 공유결합을 형성하지 못하기 때문에 강화재와 기지재료의 계면에 비공유결합만이 존재한다. 공유결합이 존재하지 않은 이종 재료간의 계면에서 열전도가 진행되는 경우 계면에서 발생하는 포논의 산란 및 반사 현상이 발생한다. 이를 계면열저항(interfacial thermal resistance) 현상 또는 Kapitza 현상이라고 정의한다(Ming, et al., 2009). 특히, 계면에서의 포논의 산란, 반사 현상은 두 재료 사이의 열전도 특성에 큰 차이를 가질 때 극대화된다. 나노복합재의 이종재료 사이의 계면 열 저항으로 인하여 계면에서 비연속적인 온도구배가 발생하고, 이는 전체 재료의 유효물성을 저하한다. 마이크로미터 크기 이상의 재료로 구성된 복합재는 계면이 전체 체적에 비하여 매우 낮은 값을 갖기 때문에 계면 열 저항 특성이 열전도 특성을 결정하는 주요한 변수가 아니다. 그러나 나노강화재를 포함하는 나노복합재는 나노강화재의 높은 표면적 비율로 인하여 나노복합재의 전체 체적 대비 높은 계면 비율을 갖는다. 따라서 계면의 열저항 현상이 나노복합재의 유효 열전도 특성을 결정하는 지배적인 변수로 작용한다.

4.3.1 탄소나노튜브

탄소나노튜브 첨가에 의한 계면의 열 저항 현상을 알아보기 위하여 기지재인 에폭시 수지 무게대비 1%의 입자 크기 20~30 nm, 탄소나노튜브의 길이가 1~2 μm 인 다중벽 탄소나노튜브를 분산한 발열체 시편을 이용하여 5 A의 전류를 흘려주어 온도를 측정한 결과를 Fig. 4.4에 나타내었

다. 적층수가 증가할수록 최대 온도는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 일반적인 탄소섬유를 적층한 그래프가 갖는 특성으로 전류가 흐르지 않는 에폭시 고분자의 특성으로 인해 구리전극과 가까운 탄소섬유에서는 전류의 흐름이 원활하여 열전달이 잘 이루어지나, 에폭시 고분자 층을 통과하여 다음 탄소섬유로 전류가 잘 전달하지 못하여 가장 외부에서 측정을 하는 본 시험의 특성상 적층 수가 증가 할수록 온도의 증가 폭도 감소한 것으로 판단된다. Fig. 4.5는 탄소나노튜브의 첨가에 따른 열전달 특성을 구하기 위하여 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 발열체 시편과 첨가한 발열체 시편을 비교한 그래프이다. Fig. 4.5-(a)는 탄소섬유 프리프레그의 적층수가 2장일 때의 그래프인데 탄소나노튜브를 적층한 발열체 시험편이 탄소나노튜브를 적층하지 않은 시험편에 비해 약 11.6 °C 정도 최대 포화 온도가 낮은 것을 알 수 있는데 이는 탄소나노튜브를 에폭시에 분산시킨 발열체 시험편의 고분자 계면이 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 시험편과 달리 전류를 전달하는 전도체 역할을 하였고, 이로 인해 저항이 감소한 것으로 사료된다. 이는 탄소나노튜브 입자를 포함하는 탄소나노튜브 복합재료의 에폭시 기지내 내의 높은 표면적 비율로 인하여 전도체 역할을 하는 것으로 사료되며, 탄소나노튜브 입자의 입자 크기 및 길이에 따른 발열 특성과 첨가 함유율에 따른 발열 특성은 뒷면에 더 자세히 기술하고자 한다.

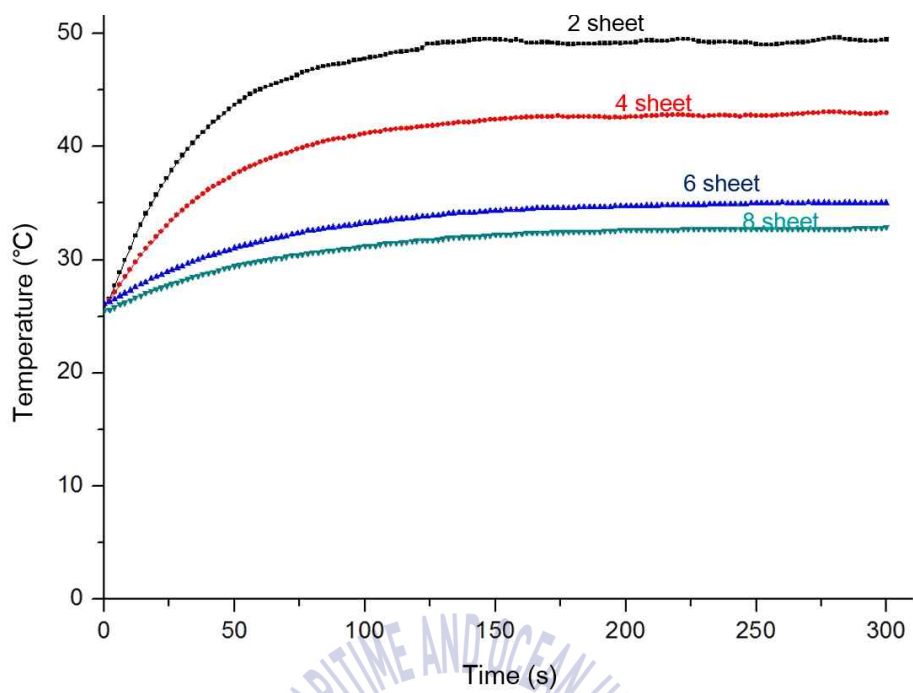
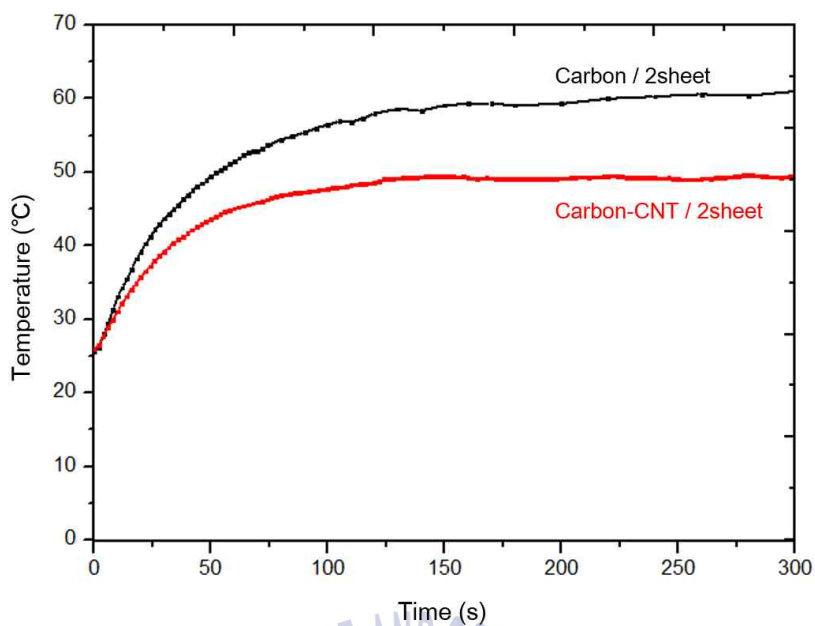
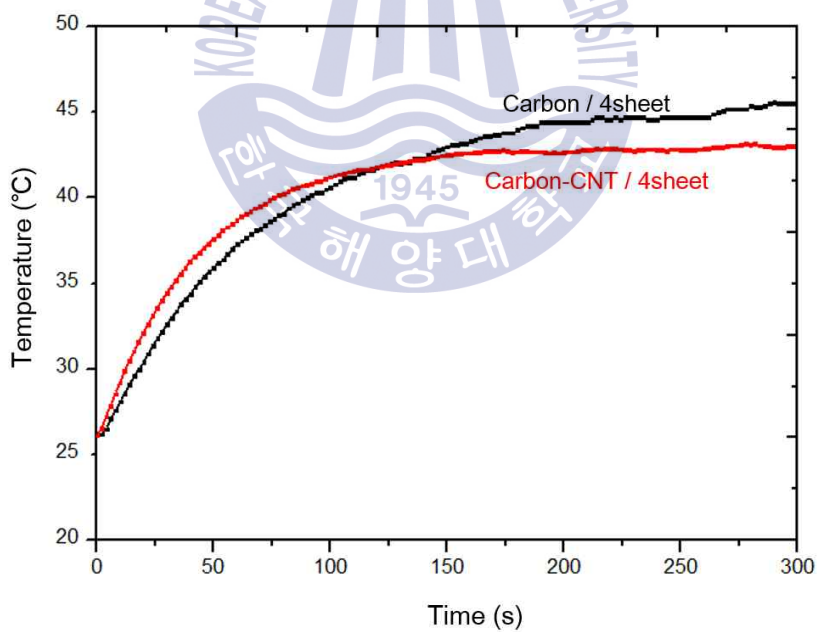


Fig. 4.4 Thermal variations by changing staking plies using CNT prepreg

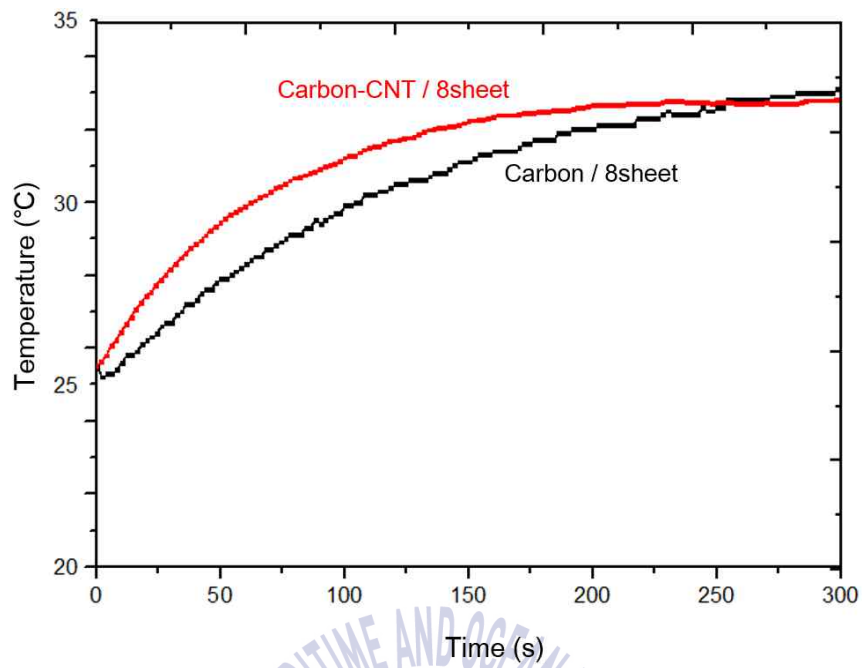


(a) 2 sheet



(b) 4 sheet

-Continued-



(c) 8 sheet

Fig. 4.5 Effect of thermal variation by adding CNT

탄소나노튜브의 형태에 따른 열전도 현상을 알아보기 위하여 입자 크기가 동일하고 전체 길이가 다른 각각의 시편, 입자의 크기가 다르고 전체 길이가 같은 시험편을 이용하여 열전도 특성을 비교하였다. 다중벽 탄소나노튜브의 경우 최외각 벽의 크기가 작을수록 금속성의 성질의 띄고, 작을수록 반금속성의 흑연과 같은 성질을 가지게 된다. Fig. 4.6은 다중벽 탄소나노튜브의 입자 크기에 따른 열 변화이다. 탄소섬유를 2장 적층한 발열체 시험편과 8장 적층한 시험편 모두에서 입자의 크기가 작은 시험편의 최대온도와 온도 상승폭이 작았다. 이는 최외각 벽의 크기가 작을수록 금속성을 가지는 특성과 같은 경향을 보이는 결과로 벽의 크기가 작을수록 전도성의 탄소섬유 재직물과 탄소섬유 재직물 사이의 고분자 에폭시 층의 저항 열을 감소시켜주는 역할을 해주는 것으로 사료되며, 또한 다중벽 탄소나노튜브의 경우 다중벽의 수직방향으로 전도성을 띄게 되어 반대인 수직방향으로 적층하였을 경우 전도성을 잃게 되고, 상대적으로 입자의 크기가 큰 시험편의 수직방향으로 적층된 탄소나노튜브로 인해 저항이 커져 전체적인 온도상승의 원인이 되었을 것으로 사료된다.

Fig. 4.7은 탄소섬유나노튜브의 전체길이에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 열전도 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브의 길이가 긴 시험편의 적층수가 다른 모든 시험편에서 최대온도와 온도가 상승하는 폭이 컸으며 이는 길이가 긴 탄소섬유나노튜브가 전기가 전도되는 방향과 반대되는 방향으로 적층되었을 경우 저항이 많이 발생하였고 상대적으로 길이가 긴 시험편의 경우 낮은 전기전도로 높은 최대온도가 얻어진 것으로 사료된다.

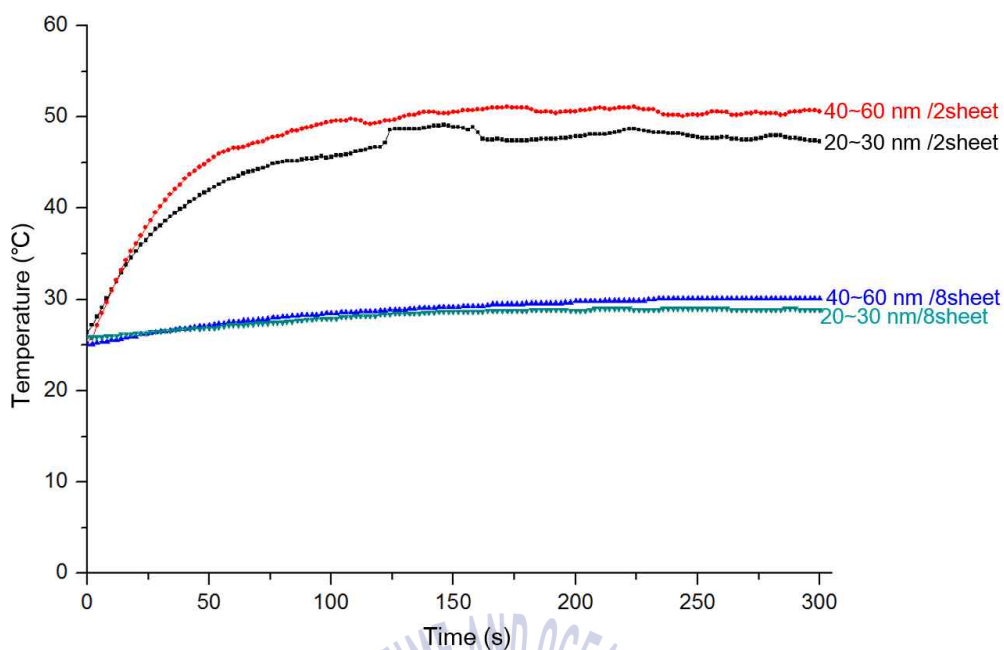


Fig. 4.6 The effect of temperature depend on CNT particle size

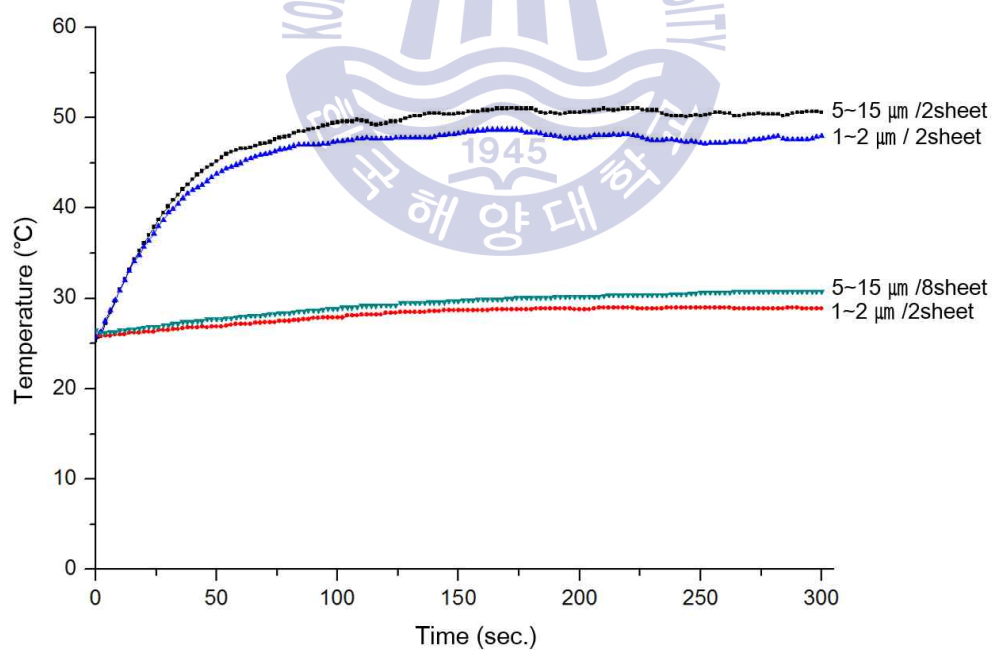


Fig. 4.7 The effect of temperature depend on CNT length

탄소나노튜브가 탄소섬유강화 복합재료 발열체 계면의 열 저항에 미치는 영향을 평가하기 위해서는 계면에서의 포논 산란과 반사특성 때문에 존재하는 불연속 구간의 온도 불연속 조건에 대한 특성도 조사하여야 한다. 계면에서의 온도 불연속을 고려하기 위해 Kapitza 계면저항을 이용하여 전체저항 대비 계면에서의 저항 특성을 고려하여야 한다. Fig. 4.8은 탄소나노튜브의 조건에 따른 발열체의 면저항 특성이다. 전극으로 삽입한 구리전극을 동일한 조건으로 적층하였기 때문에 모든 시편에서의 구리전극에서의 저항이 같다고 가정하여 전극의 저항은 무시한 전체 발열체 시험편의 저항을 측정하였다. 발열체 시편의 면저항은 탄소섬유의 적층수의 증가에 따라 감소하였다. 이는 탄소섬유와 탄소섬유가 직접 접촉된 부분에서 전기의 전도가 되고 전도체의 크기의 증가에 따라 면저항이 감소된 것으로 사료된다. 또한 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 시편에서는 적층수가 일정 수 이상 되었을 경우 증가에 따라 면저항이 포화상태가 되어 거의 변화가 없었다. 이는 탄소섬유사이의 고분자 수지인 에폭시 수지가 전기전도를 방해하였고, 각각의 탄소섬유를 통해 전기전도가 감소하여 구리전극으로 부터의 전도성이 저하되는 것으로 사료된다. 한편, 탄소나노튜브를 첨가한 발열체 모든 시편에서 탄소섬유의 적층수가 증가할수록 전체 면저항이 지속적으로 감소되는 현상이 있는데 이는 비전도성 물질인 에폭시 수지에 함유된 탄소나노튜브가 전기적 특성을 강화하여 에폭시 수지가 전기를 전도 할 수 있는 물질로 변화시켜 저항이 지속적으로 감소된 것으로 사료된다.

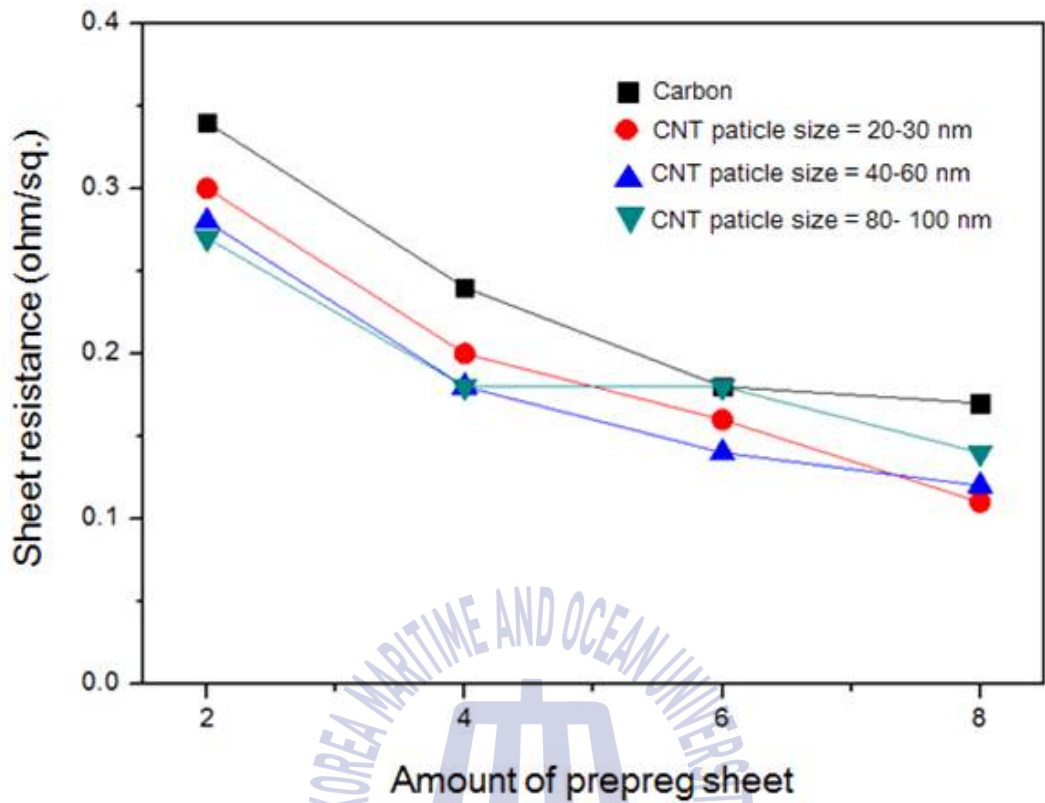


Fig. 4.8 Sheet resistance of specimens depend on CNT particle size and amount of prepreg sheet

Fig 4.9는 탄소나노튜브 입자 크기에 따른 Kapitza 저항이다. Kapitza 저항은 다음과 같은 식 (4.2)을 통해 구할 수 있다.

$$\frac{\Delta T}{J} \quad (4.2)$$

여기서 ΔT 는 상승한 온도, J 는 열 유속이다.

탄소나노튜브를 첨가한 발열체 시험편에서의 Kapitza 저항은 프리프레그의 적층수가 증가할수록 저항이 증가하였다. 본 연구에서는 탄소섬유가 함침되어있는 에폭시 고분자 수지의 전체부분을 계면으로 보았고, 따라서 탄소섬유의 적층수가 증가할수록 계면의 전체 두께도 증가하게 되고 이로 인한 열 유속의 감소로 인해 Kapitza 저항이 증가하게 된다. Fig. 4.10은 탄소나노튜브의 길이에 따른 면저항과 Kapitza 저항의 비교이다. 탄소나노튜브의 길이가 증가함에 따라 전체 저항은 감소하였다. Gojny등의 연구에 의하면 탄소나노튜브의 길이가 증가할수록 열 전도성이 우수한 것으로 밝혀졌다(Gojny et al., 2006). 시트의 두께가 적은 시편에서는 탄소나노튜브의 길이의 증가에 따라 계면의 열저항이 증가하였고 이로 인하여 높은 최대 온도가 나타났다. 그러나 시트의 두께가 두꺼운 시편에서는 반대의 경향으로 계면의 열저항이 감소하였는데, 이로 인하여 1-2 μm 에서와 5-15 μm 에서의 면저항 특성이 다르게 나타난 것으로 보인다. 이것으로 탄소나노튜브를 첨가한 탄소섬유 강화 복합재에서는 시트의 적층수가 적을수록 전제 면저항과 열전달 특성은 Kapitza 저항에 영향을 많이 미치고, 적층수가 많을수록 Kapitza 저항에 의한 효과가 작은 것으로 사료된다.

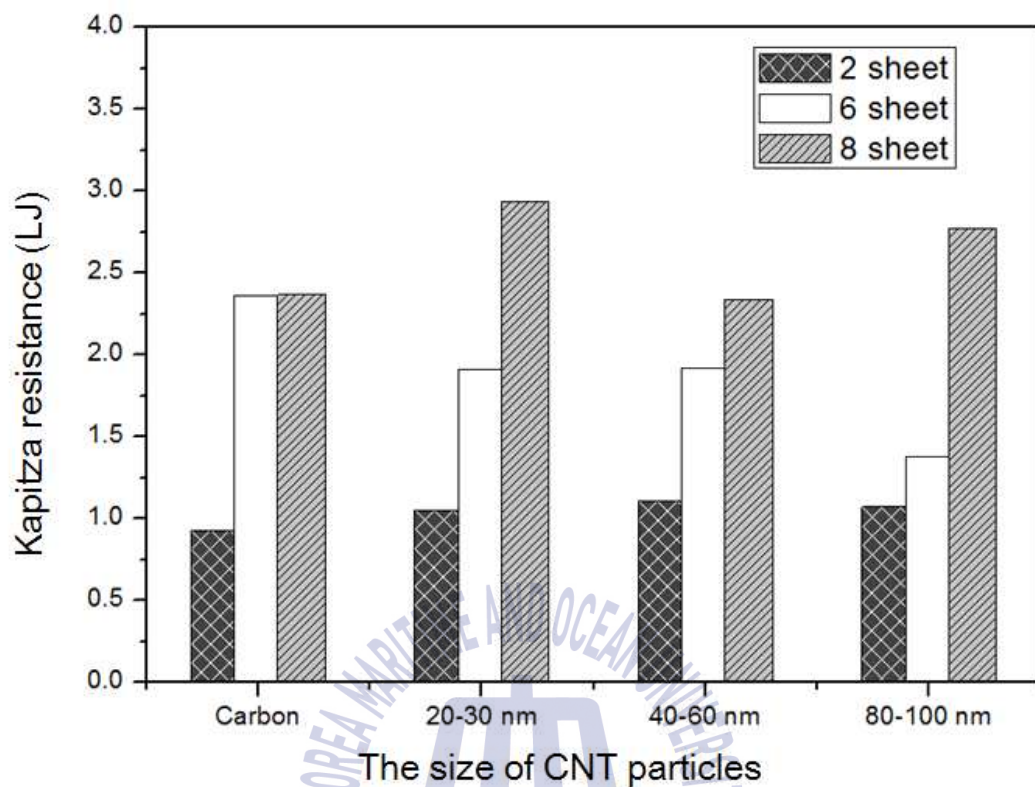


Fig. 4.9 Kapitza resistance of specimens depend on CNT particle size and amount of prepreg sheet

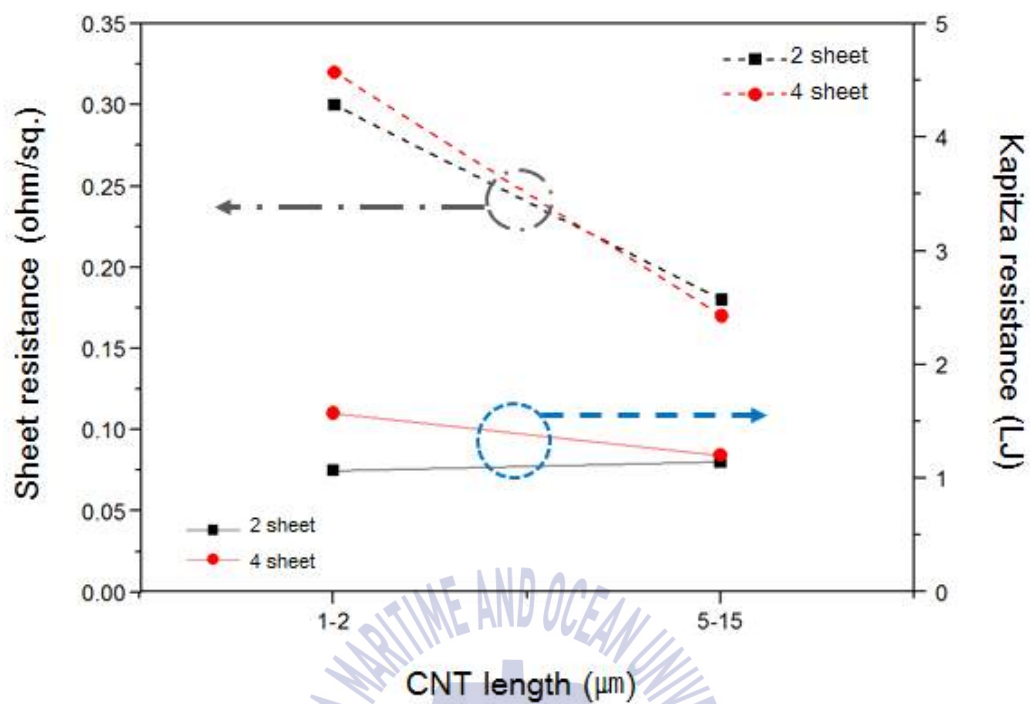


Fig. 4.10 Sheet and kapitza resistance of specimens depend on CNT length

4.3.2 할로이사이트나노튜브(HNT)

전기가 통하지 않는 비전도 물질인 할로이사이트나노튜브를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료의 계면에서 열적 특성이 변하는 지를 평가하기 위해서 할로이사이트나노튜브를 첨가한 발열체 시험편의 특성을 평가해 보았다. Fig. 4.11은 할로이사이트나노튜브를 에폭시 수지의 무게 대비 0.5~10 wt.% 첨가하여 만든 발열체 시험편을 측정한 결과이며, Fig. 4.12은 할로이사이트나노튜브 첨가 탄소섬유강화 복합재료의 시험을 시작했을 때의 온도를 0 °C로 하여 포화온도에 이르기까지 온도변화를 나타낸 그래프이다. 포화온도에 이르는 시간은 각각 발열체 시험편에서 차이가 있었으나, 300초 근처에서 대부분 포화가 이루어져 300초까지 그래프에 나타내었다. 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않는 발열체 시험편에 비해 첨가한 경우 약 5°C에서 13°C정도 최대온도의 차이가 있었고, 할로이사이트나노튜브의 첨가량에 의한 변화는 반복된 시험의 결과 영향이 미비한 것으로 나타났다. 할로이사이트나노튜브를 첨가할 경우 계면의 접촉력이 향상하여 탄소섬유와 탄소섬유간극의 접촉면 차이로 인해 저항이 감소하였으며, 첨가량의 변화와 발열저항과의 상관관계는 없는 것으로 사료된다.

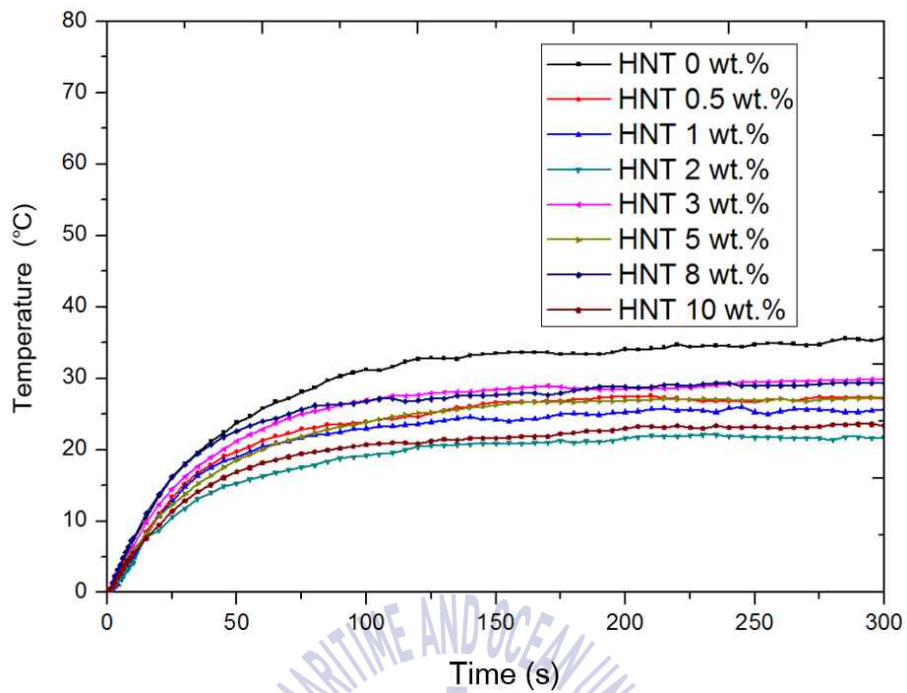


Fig. 4.11 Thermal variation by adding HNT

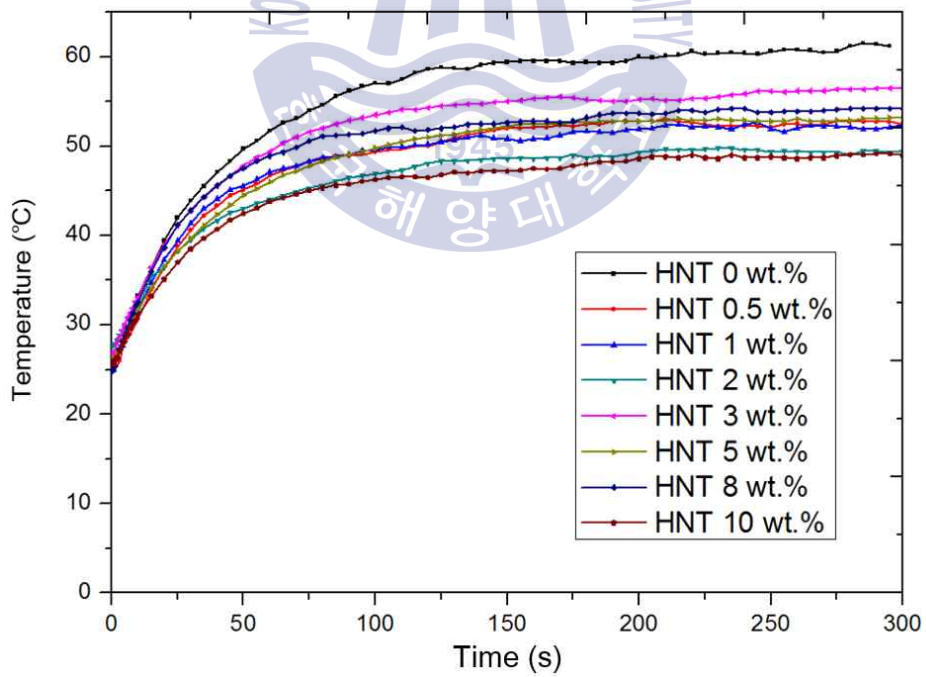


Fig. 4.12 Measuring temperature by contents of HNT

할로이사이트나노튜브의 첨가에 의한 탄소섬유강화 복합재료의 열적 특성을 비교하기 위해서 Fig. 4.13에 할로이사이트나노튜브 첨가에 따른 탄소섬유강화 복합재료와 온도변화를 비교하였다. 모든 발열체 시험편에서 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않은 시험편의 온도변화가 컸고 최대 온도량도 컸다. 이는 할로이사이트나노튜브의 고유 특성인 열 단열성에 의거하여 온도의 변화가 작은 것으로 판단되며, 탄소섬유와 에폭시계면에서 할로이사이트나노튜브의 첨가로 인한 접착성 증가로 인해 탄소섬유와 탄소섬유 사이의 결합거리가 작아져, 열저항의 감소로 나타난 것으로 사료된다. Fig. 4.14은 할로이사이트 나노튜브를 첨가한 발열체 시험편의 열적 특성을 명확히 구분하기 위해 적층 수에 따른 할로이사이트나노튜브의 열전달 속도를 나타내었다. 열전달 속도는 푸리에의 법칙에 의거하여 열이동거리는 고정하여 측정하였으며, 열전도도의 값을 이용하여 계산하였다. 할로이사이트를 첨가하지 않은 발열체 시험편의 열전달 속도가 첨가한 시험편의 속도보다 빨랐고, 적층 수가 적을수록 빨랐는데, 적층 수 증가는 앞선 연구결과에서 살펴 본 것과 같이 구리전극과 직접 접촉하지 않는 면의 열전달 특성은 매우 미비하므로 열전달이 잘 이루어지지 않은 것을 알 수 있다.

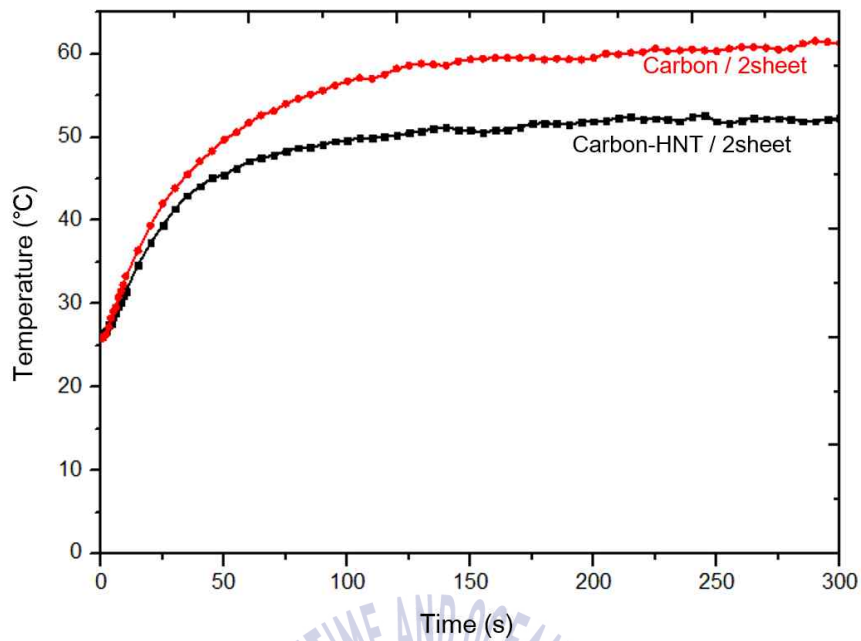
<푸리에의 법칙>

$$=-k \frac{dT}{dx} \quad (4.3)$$

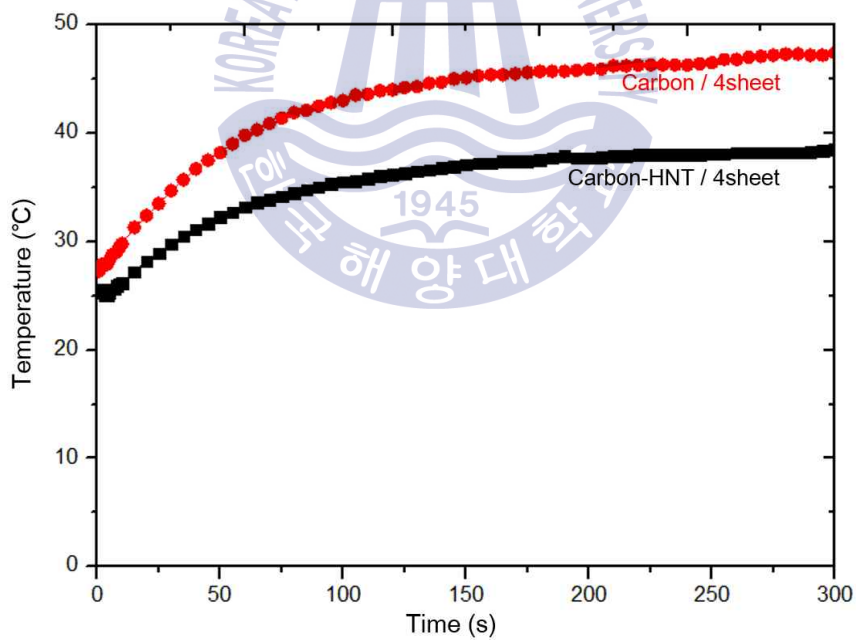
q= 열이동속도, x= 열이동거리(m)

k= 열전도도 ($J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)

A= 열 이동방향에 수직인 면의 면적(m^2)



(a) 2 sheet



(b) 4 sheet

-Continued-

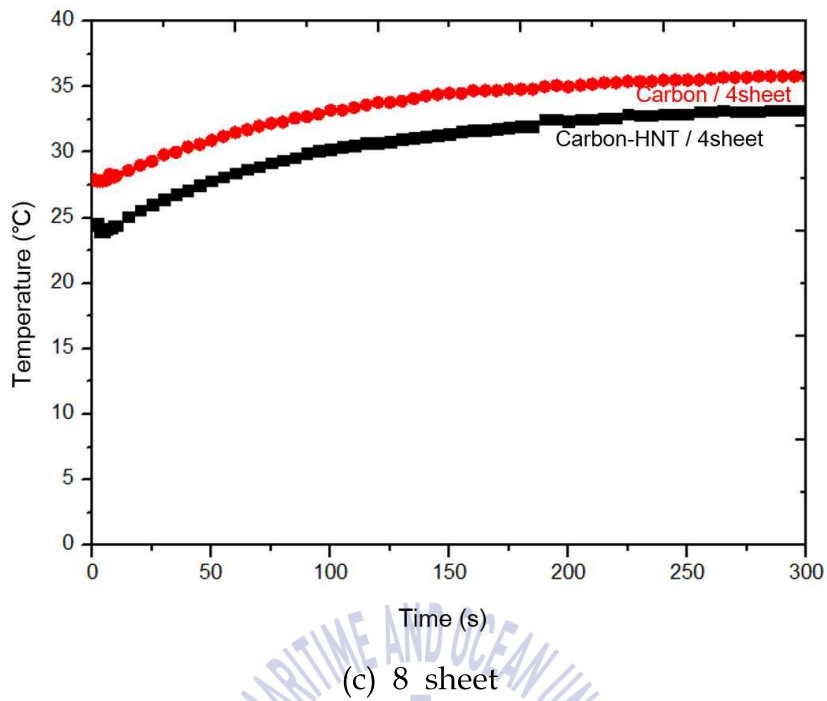


Fig 4.13 Effect of thermal variation in prepreg by adding HNT

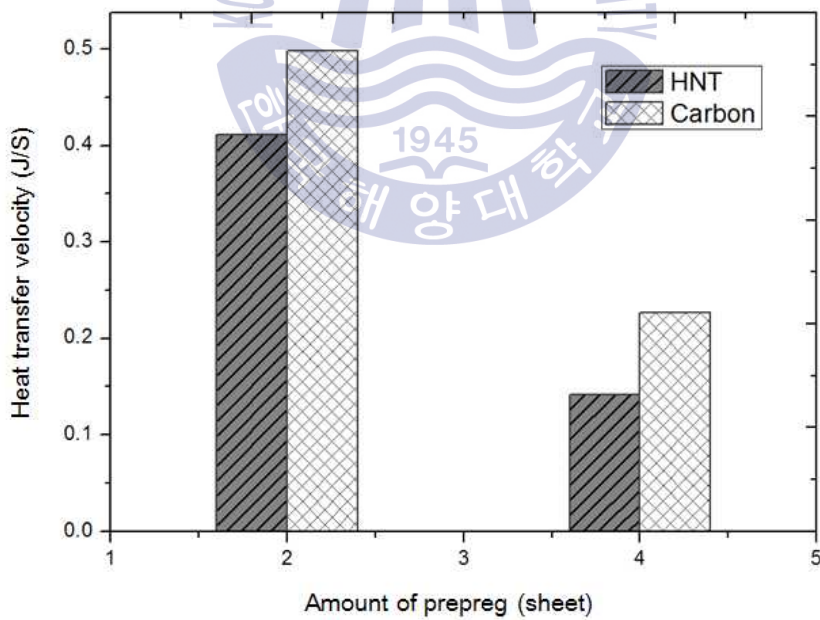


Fig. 4.14 Compare to heat transfer velocity depend on stacking piles by adding HNT

할로이사이트나노튜브의 함유율에 따른 탄소섬유강화 복합재료 발열체 계면의 발열저항 특성을 평가하기 위해 Kapitza 저항을 구하였다. Fig 4.15는 할로이사이트나노튜브의 함유율에 따른 최대 포화 온도와 Kapitza 저항의 그래프이다. 온도의 변화가 가장 큰 2장을 적층한 할로이사이트나노튜브 발열체 시험편(a)과 구리전극과 직접적으로 접촉하지 않으나 가장 근접하여 바로 열이 전달되는 4장을 적층하는 시험편의 그래프(b)를 비교하였다. 할로이사이트나노튜브의 함유율에 따라 최대 포화 온도의 약간의 변화가 있으나 함유율이 8% 이전에서는 최대온도의 차이가 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 정도로 미비하였으나 10%에서는 5°C 이상 최대온도가 다른 시험편에 비해서 낮았다. 할로이사이트나노튜브는 일정 함유율 이하에서는 첨가에 따른 발열체에 영향이 미비한 것으로 사료된다. 할로이사이트를 첨가한 탄소섬유강화 프리프레그의 적층수가 증가하여도 이러한 경향은 유사하게 나타났다.



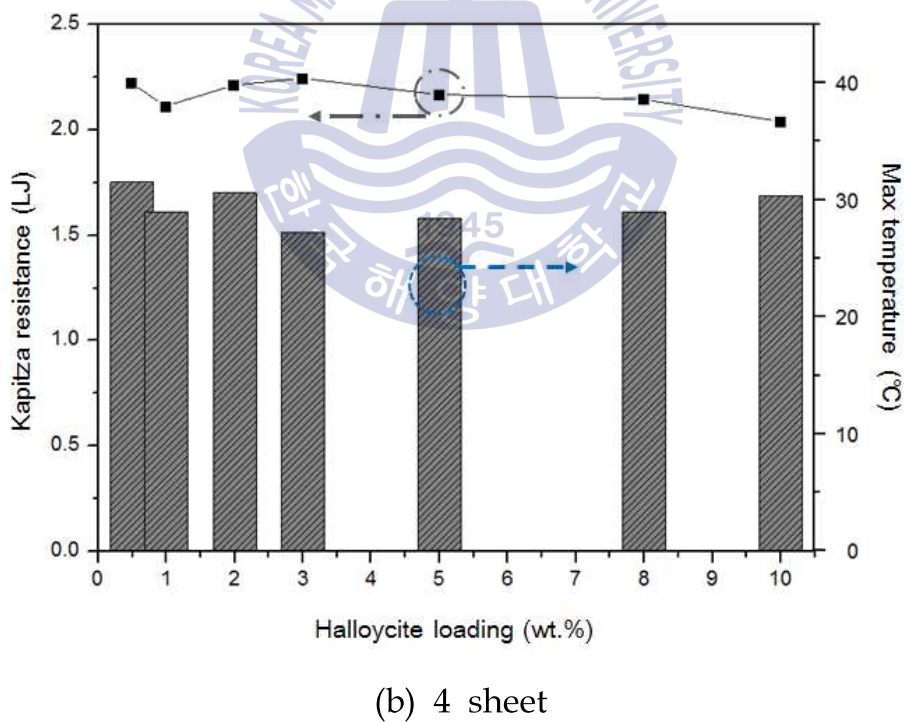
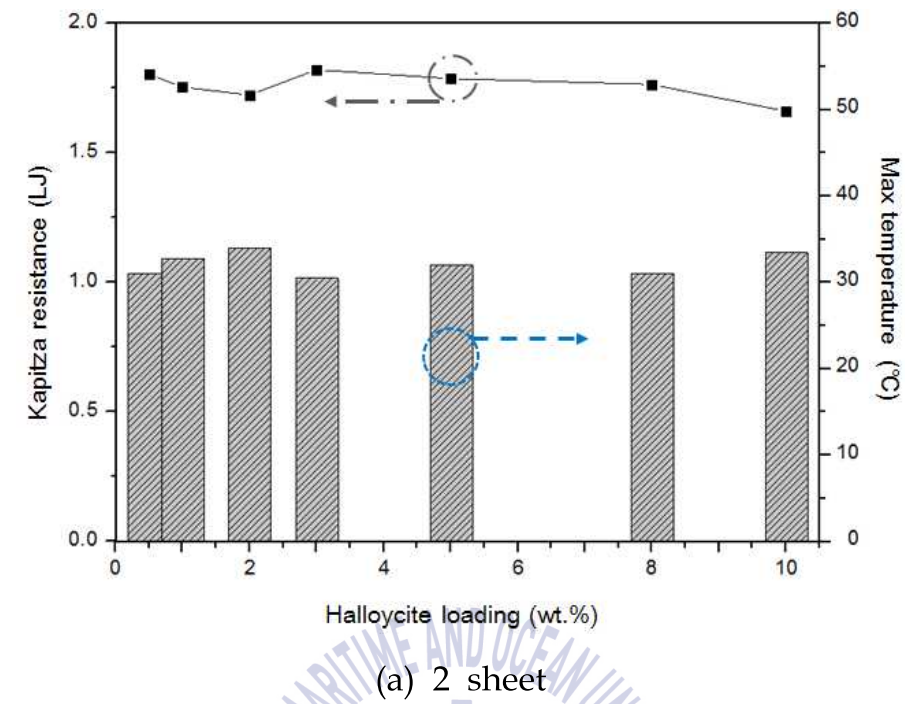
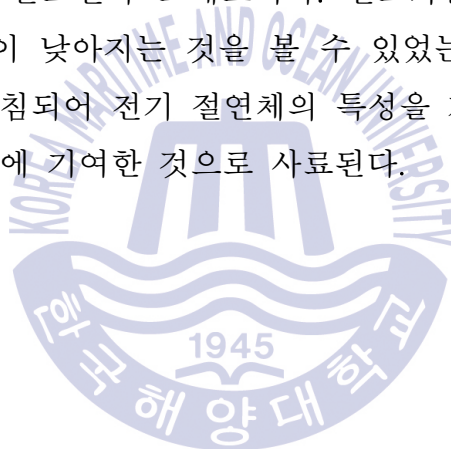
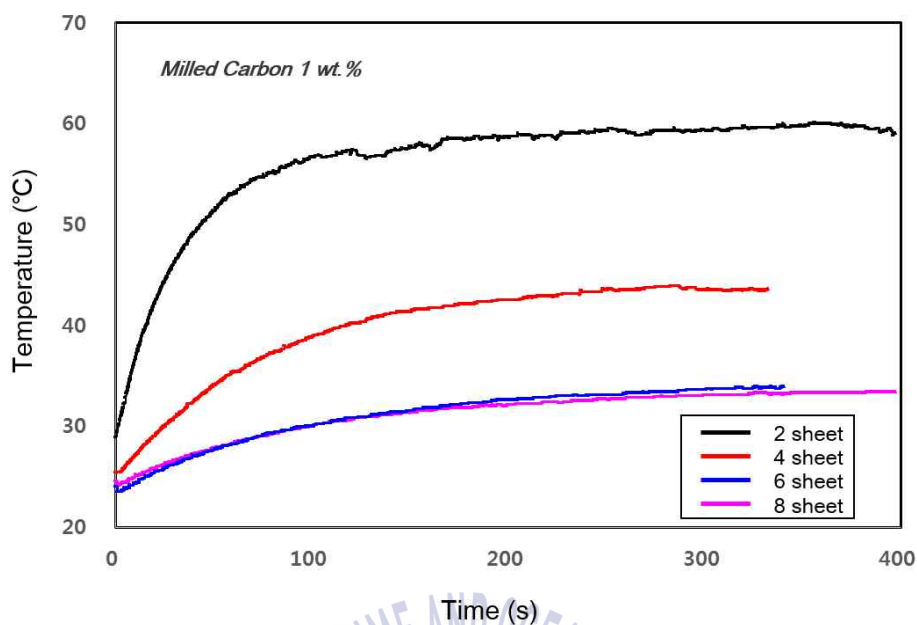


Fig. 4.15 Effect of kapitza resistance and maxtemperature depend on halloysite loading

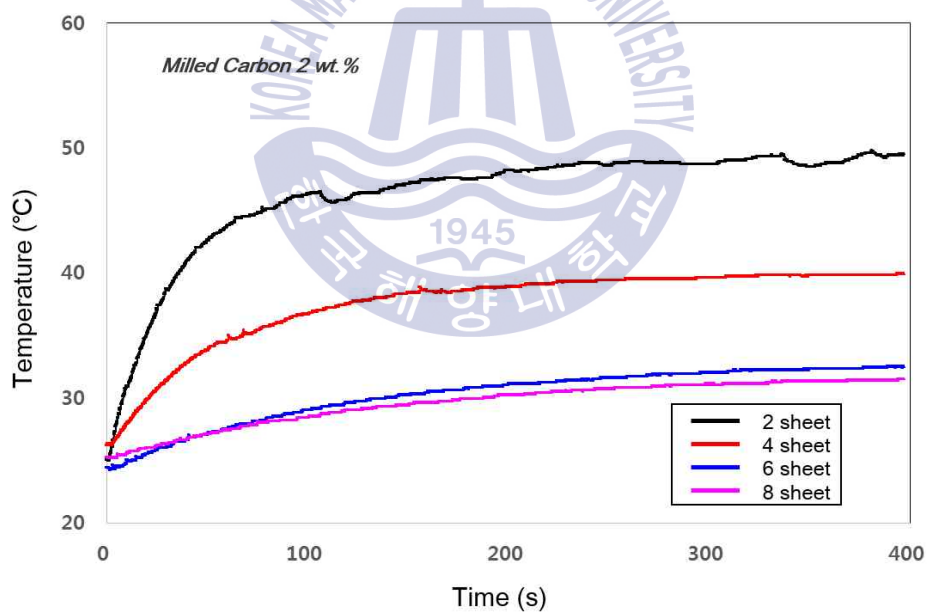
4.3.2 기타 입자

카본섬유를 분말형태로 분쇄한 미분형태의 카본섬유를 나노입자로 첨가하였다. 밀드카본은 탄소섬유를 밀링한 재료로서 탄소섬유가 가지는 고유한 전도체의 특성을 가져, 높은 가격을 가지는 탄소나노튜브를 대체할 것으로 기대된다. Fig. 4.16은 밀드 카본 프리프레그의 적층 수에 따른 온도 변화 그래프이다. 밀드카본의 함유율이 다른 모든 시편에서 위에 서술한 것과 같이 계면의 열 저항과 에폭시의 전기 절연 특성에 의하여 적층수가 작은 2장의 시편에서 가장 높은 온도의 증가를 확인 할 수 있었다. Fig. 4.17은 가장 높은 온도의 증가를 보이는 2장을 적층한 시편의 함유율에 따른 온도변화 그래프이다. 밀드카본의 함유율이 증가할수록 온도의 증가폭이 낮아지는 것을 볼 수 있었는데, 이는 밀드카본이 에폭시 수지 내에 함침되어 전기 절연체의 특성을 가지는 에폭시에도 일정한 양의 전기 전도에 기여한 것으로 사료된다.



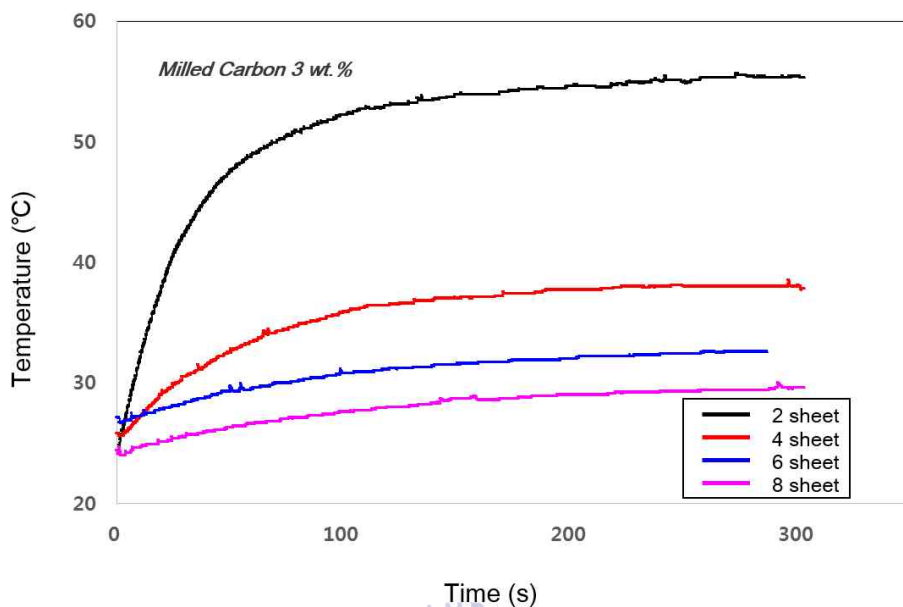


(a) Milled carbon = 1 wt. %

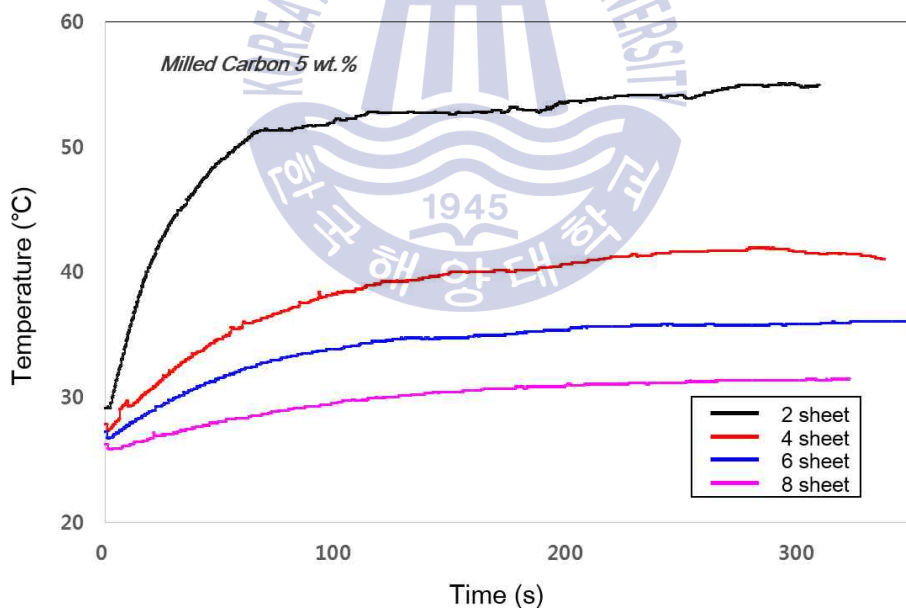


(b) Milled carbon = 2 wt. %

-Continued-

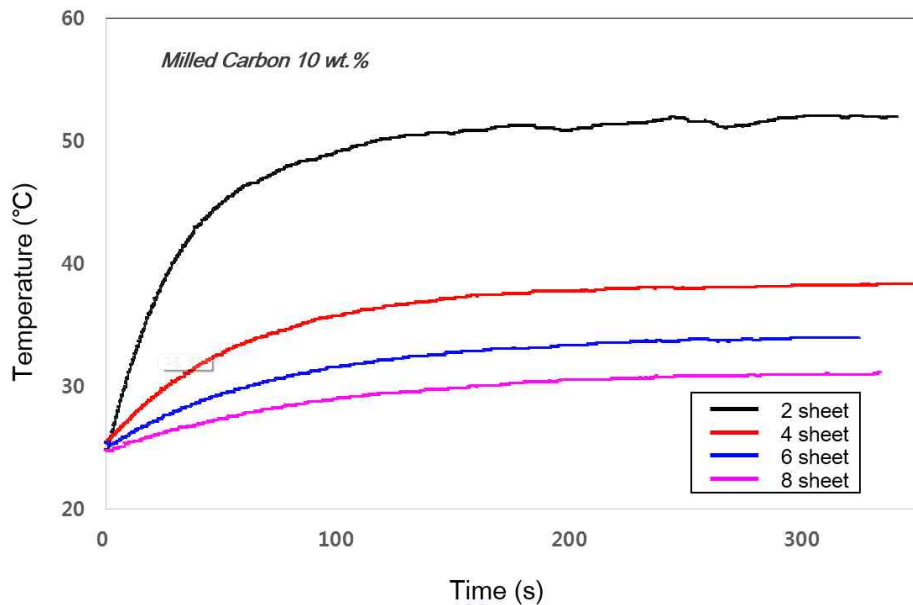


(c) Milled carbon = 3 wt. %



(d) Milled carbon = 5 wt. %

-Continued-



(e) Milled carbon = 10 wt. %

Fig. 4.16 Effect of temperature by CFRP laminate parameters added with various amount of milled carbon

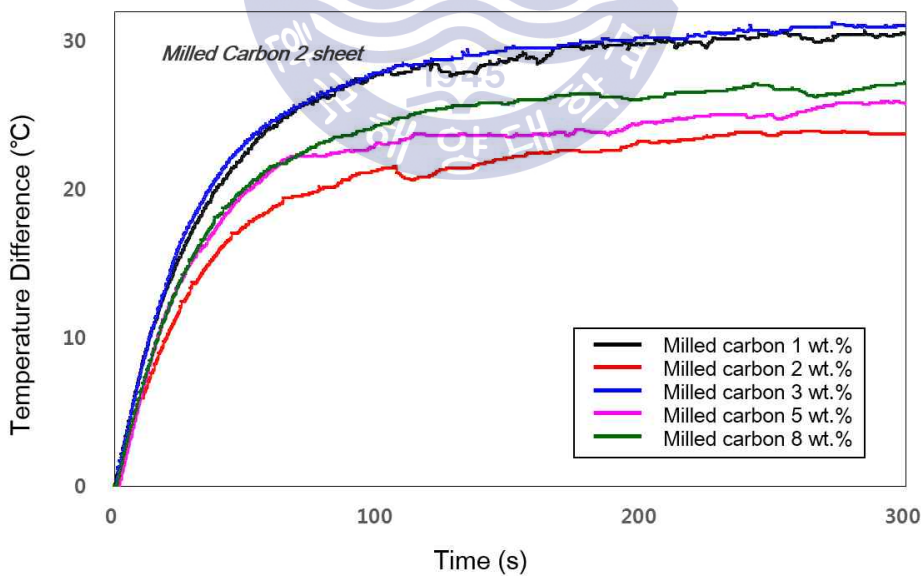


Fig. 4.17 The graph of thermal variation depend various milled carbon contents

4.4 결론

나노입자의 첨가에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 계면의 열적특성 변화에 대해 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 나노입자의 첨가에 따라 복합재료 계면의 열 저항은 감소된다. 이는 복합재료 계면의 결합력 향상으로 인하여, 탄소섬유와 에폭시의 결합력이 향상되고 이는 계면의 결합 두께 감소로 이루어진다. 계면 면적 감소에 따른 저항 감소로 최대 증가 온도가 감소되는 것으로 사료된다.

(2) 탄소나노튜브를 첨가한 복합재료 발열체의 계면 저항이 감소하였다. 이는 고분자 수지인 에폭시 내에서의 높은 체적을 갖는 탄소나노튜브의 함유율로 인한 전기 전도증가로 전체 저항이 감소하고 이로 인해 최대온도가 감소 한 것으로 사료된다.

(3) 탄소나노튜브의 입자 크기와 전체 길이가 증가할수록 저항이 증가한 것을 볼 수 있었다. 이는 무질서하게 배열된 탄소나노튜브가 전류가 흐르는 면과 반대로 배열되었을 경우 입자 크기가 크고 길이가 긴 시험편의 저항이 상대적으로 크게 증가하여 얻어진 결과이다.

(4) 할로아사이트나노튜브의 첨가량에 따른 탄소섬유강화 복합재료 발열체의 영향은 미비하였으며, 할로이사이트나노튜브를 첨가할 경우 계면의 접착력이 향상하여 탄소섬유와 탄소섬유 간극의 접촉면 차이로 인해 저항이 감소한 것으로 사료된다.

(5) 할로이사이트나노튜브를 첨가한 시험편의 경우 탄소섬유강화 복합재료 발열체 시험편보다 적층장수가 증가할수록 열이 감소되는 폭이 컸는데 이는 할로이사이트나노튜브의 고유 특성인 단열 특성에 의한 것으로 사료된다.

(6) 밀드카본을 첨가하였을 경우 탄소섬유강화복합재료 발열체의 시험편과 열전도 특성의 차이가 크게 발견되지 않았고 이는 잘게 잘린 단섬유 탄소섬유의 경우 열적 전도가 일어나지 않아 나노 입자를 첨가할 경우 크게 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.



제 5 장 층간 파괴인성

5.1 서론

적층형 복합재료의 파괴거동은 크게 세 가지 형태로 구분할 수 있다. 첫째는 횡 방향 파괴(translaminar fracture)로서 크랙이 섬유를 절단하는 방향으로 진행된 것을 말한다. 횡 방향 파괴는 단독적으로 발생하지 못하고 다음의 두 가지 파손형태와 함께 국부적으로 관측된다. 둘째는 층 내파괴(intralaminar)로 크랙이 섬유방향을 따라 진행된 것을 말한다. 이 파괴 양상은 제1층 파손(first ply failure)이나 제일 약한 층이 먼저 파손될 때 흔히 나타난다. 셋째는 층간파괴(interlaminar)로 층과 층 사이가 분리되는 층간분리(delamination)가 이것에 해당된다. 고등 복합재료의 섬유는 기지재에 비하여 강도가 월등히 크므로, 거시적 관점의 파손은 일반적으로 층내파괴와 층간파괴가 복합적으로 충분히 성장한 후 최종 파단에 도달하면서 횡 방향 파괴가 일어난다(곽대원, 2004).

적층재 복합재료에서 가장 일반적인 수명 한계 손상 모드(mode)는 층간분리이다. 층간분리는 층과 층 사이의 기지층에서 성장한다. 일반 구조물에서 층간분리는 제조 중이나 실제 구조물의 사용 시 정적 혹은 피로 부하에 의하여 일어나고, 이 곳에 응력집중이 발생한다. 이러한 현상은 재료의 강성, 강도 저하의 원인이 되고 구조물의 급격한 파손을 야기한다. 따라서 섬유강화 복합재료의 층간분리저항의 신뢰성 있는 값을 얻는 것은 복합재료의 구조물 설계 시 가장 중요한 부분이며, 층간결합의 파괴현상을 규명하기 위한 모드 I 과 모드 II 임계에너지 방출률에 대한

연구가 활발히 진행되고 있다(Davies, 1991).

또한, 많은 고급 적층 복합재료 구조의 약점 중 하나는 박리에 대한 기계적 특성의 저하이다. 복합재료의 층간 파괴 저항의 지식은 제품 개발 및 재료의 선택에 매우 유용하다. 층간 분리는 모드 혼합물의 광범위한 하중에 의해 실시하고 연장될 수 있기 때문에, 복합인성의 다양한 모드는 혼합물에서 측정하는 것이 중요하다. 파괴인성 모드 혼합물의 함수로 Fig. 5.1은 복합재료 구조물의 파괴 예측과 파괴 저항을 분석하는데 유용한 변수이다.

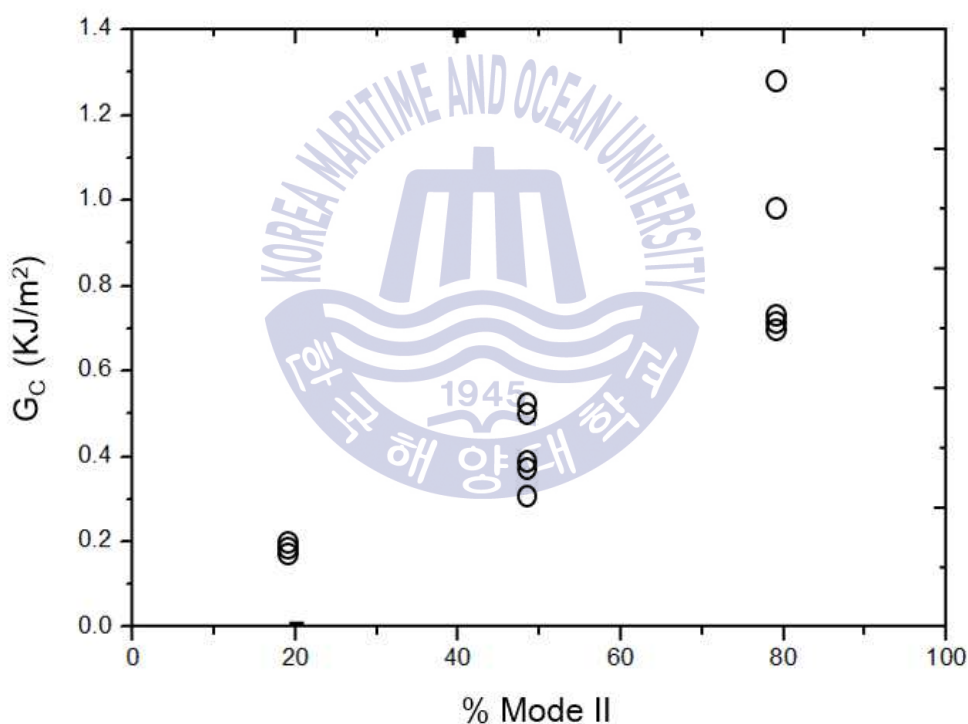


Fig. 5.1 Mixed-mode summary graph

본 장에서는 나노입자를 첨가시킨 탄소섬유강화 복합재료 계면의 파괴 현상을 규명하기 위해서 모드 I 과 모드II의 임계에너지에 대해서 고찰해보았다.

5.2 시험편 제작 및 시험방법

시험편은 본 논문의 3.2절에서 제작한 방법과 동일한 방법으로 제작하였으며, DCB시험편은 나노입자를 첨가한 프리프레그를 적층할 때 6장을 적층한 후 가운데 부분에 테프론 시트를 첨가하여 이형이 가능하여 최초의 크랙을 만들어 주었다. DCB시험편의 시험방법은 (ASTM D 6671) Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites에 의거하여 진행하였고 측정 시험의 모식도는 Fig. 5.2와 같다.

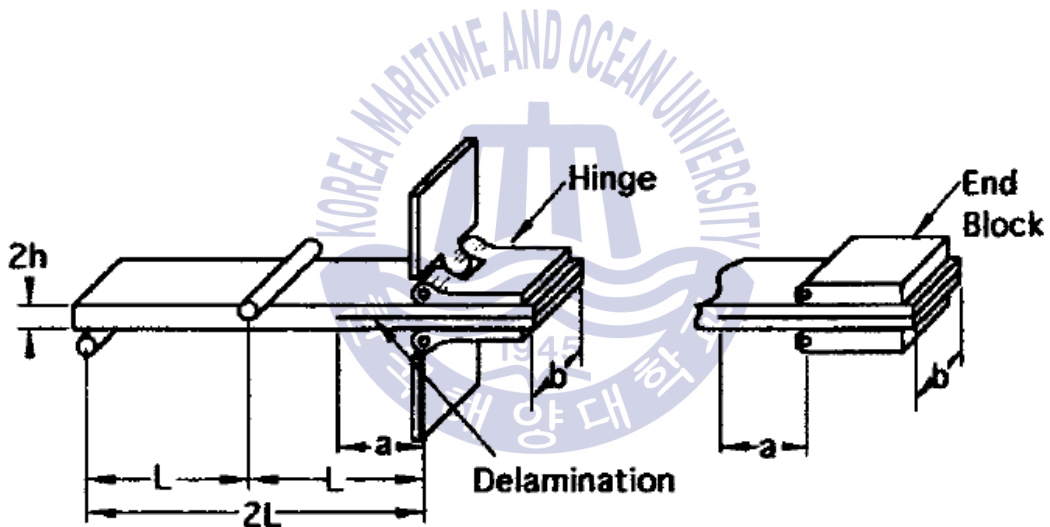


Fig. 5.2 Specimen geometry (mode I)

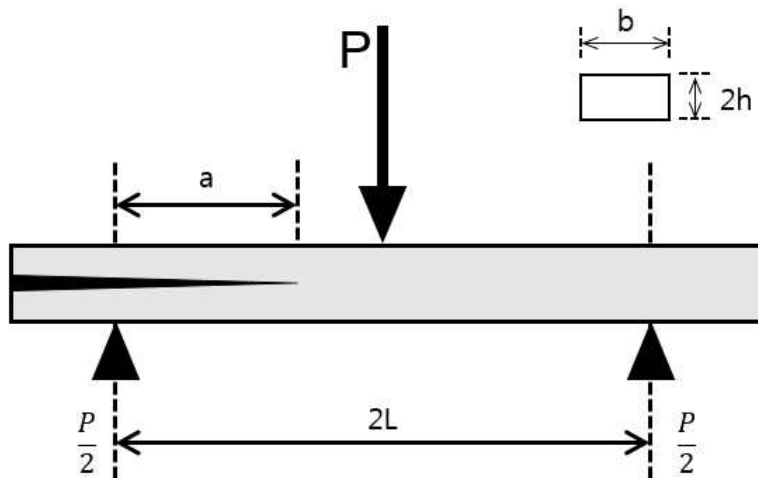


Fig. 5.3 Specimen geometry (mode II)

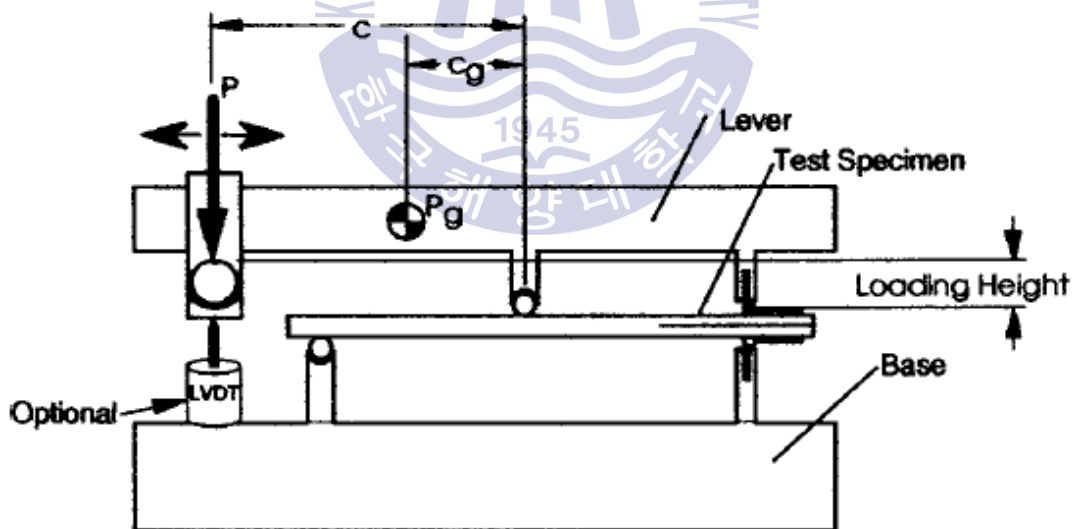


Fig. 5.4 Apparatus of mode I test

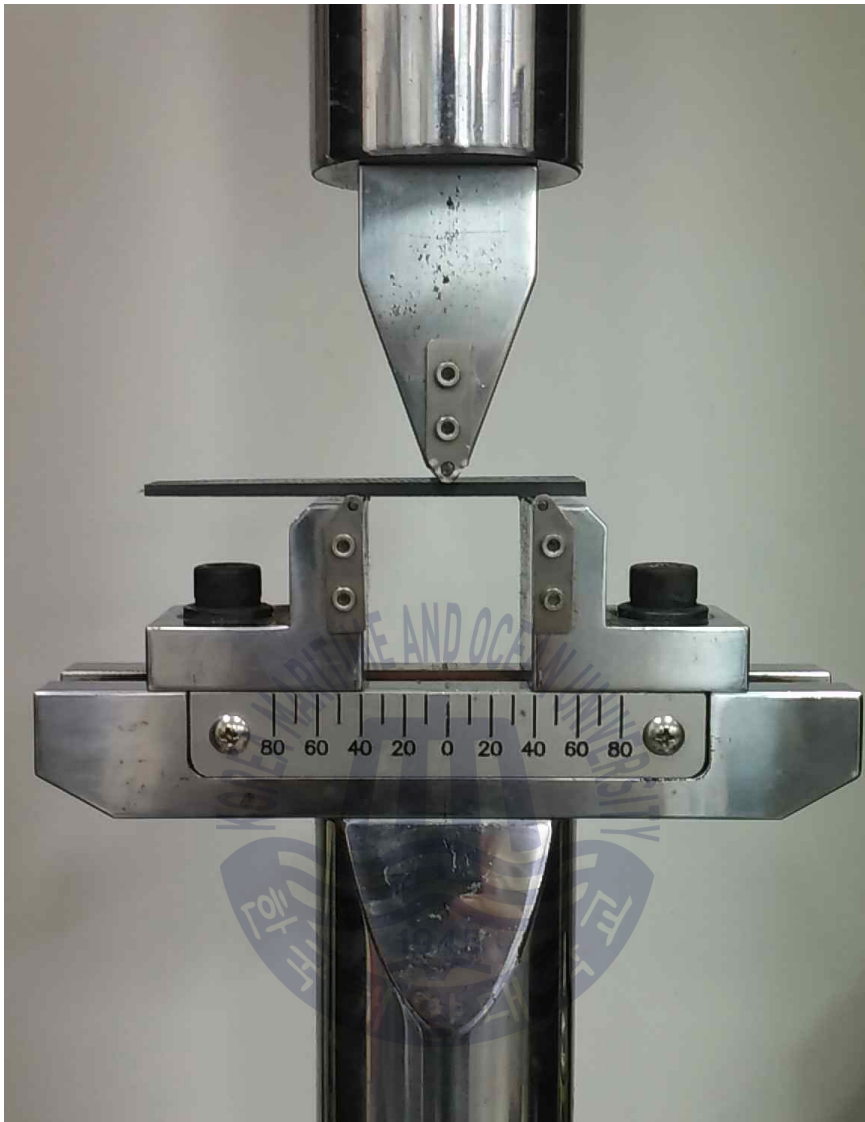


Fig. 5.5 Picture of mode II test

5.3 나노입자 첨가에 의한 복합재료 계면의 중간 파괴인성

보 이론에 의한 모드 II 임계에너지방출률 G_{IIc} 는 다음과 같다 (Hashemi et al., 1989).

$$G_{IIc} = \frac{9a^2 P \delta}{2B(2L + 3a^3)} \quad (5.1)$$

여기서, L 은 시험편 스패н(span) 길이의 1/2이다.

컴플라이언스법(Compliance method)은 중간파괴인성치를 구하는 실험적인 방법으로써 여러 가지 크랙길이에 대응하는 컴플라이언스를 구하고 이들의 관계를 구하기 위하여 다항식으로 나타내는 방법이다. 실험결과로 나타난 C 와 a 는 다항식을 이용하여 고전적인 보 이론에서 3차항으로 한다. 실험에서 크랙길이를 측정하고 그에 상응하는 컴플라이언스를 구하여 관계식을 정리하면 다음과 같다.

$$C = C_0 + ma^3 \quad (5.2)$$

여기서 C 는 정수이고 m 은 C 와 a^3 의 기울기이다. 따라서 임계에너지방출률 G_{IIc} 는 다음과 같다.

$$G_{IIc} = \frac{3P^2 ma^2}{2B} \quad (5.3)$$

또 다른 방법은 크랙이 없는 보에 대한 컴플라이언스 C 를 표준화 하는

방법이 있다 (Willams J. G., 1990).

$$C = 1 + m(a/L)^3 \quad (5.4)$$

여기서, m 은 C/C_0 와 $(a/L)^3$ 의 기울기이고 C_0 는 초기 컴플라이언스 값이다. 이 값은 최소자승법으로도 얻을 수 있다.

식 (5.4)를 크랙길이 a_0 에 대하여 미분하여 정리하면 모드 II 에너지 해방을 G_{IIc} 는 다음과 같다.

$$G_{II} = \frac{3mP^2a^2C_0}{2BL^3} \quad (5.5)$$

5.3.1 탄소나노튜브

탄소나노튜브의 첨가가 탄소섬유강화 복합재료의 층간계면에 미치는 파괴인성의 영향을 평가하기 위하여, Mode I, Mode II로 진행되는 파괴에 대한 파괴인성을 구하였다. Fig. 5.6는 탄소나노튜브의 첨가 함유율에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 파괴인성을 나타낸 그래프이다. 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 탄소섬유강화 복합재료의 경우 약 495 J/m^2 의 층간파괴인성을 가졌다. 탄소나노튜브의 함유량이 증가함에 따라 약 1.5 wt.%의 탄소나노튜브를 첨가한 시험편에서는 층간파괴인성의 변화가 작았으며, 2 wt.%의 탄소나노튜브를 첨가한 시험편에서는 파괴인성의 크기가 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 3.3.1장에서의 탄소나노튜브를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료에서 본 첨가량에 따라 강도가 저하하는 것

과 똑같은 양상을 보였다. 이를 근거로 탄소나노튜브의 함유량이 증가함에 따라 층간계면에서 층간분리현상이 현저히 일어나며, 탄소나노튜브의 첨가에 의한 Mode I 파괴양상의 방향으로는 보강효과가 미비한 것을 알 수 있다. 탄소나노튜브의 입자크기와 길이에 따른 파괴인성의 특징을 살펴보기 위해 Mode II의 층간파괴인성 값을 구해보았다. 앞서 탄소나노튜브의 첨가에 따른 Mode I의 층간파괴인성에서 강도하락에 영향을 미치지 않은 1 wt.%의 시험편을 입자크기와 길이에 따라 파괴인성의 크기를 측정해 보았다. Fig. 5.7은 탄소나노튜브의 입자 크기에 따른 Mode II의 파괴인성 그래프이다. 입자의 크기가 증가할수록 탄소나노튜브를 첨가한 복합재료의 층간파괴인성은 증가하였는데, 전단 방향으로 하중을 가한 시험편 내에서 탄소나노튜브의 입자 크기가 증가할수록 전단 하중에 저항하는 힘의 크기가 커졌으며 이로 인해 층간파괴인성이 증가한 것으로 사료된다.

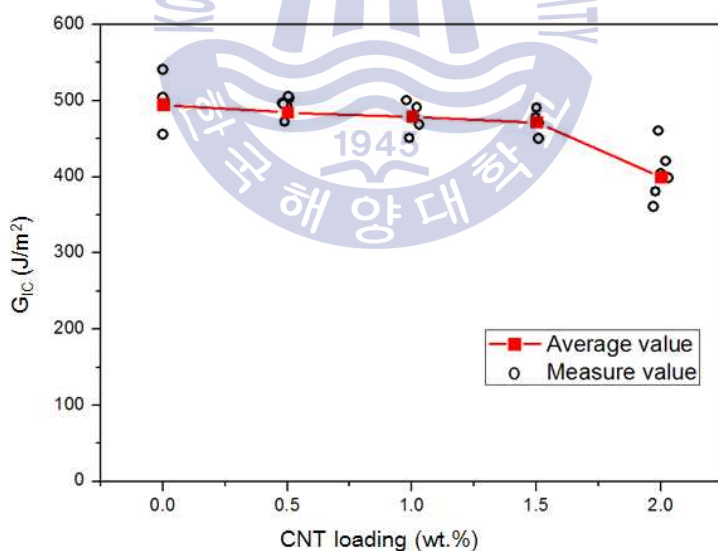


Fig. 5.6 Average and measure G_{IC} of mode I fracture toughness of CNT specimens

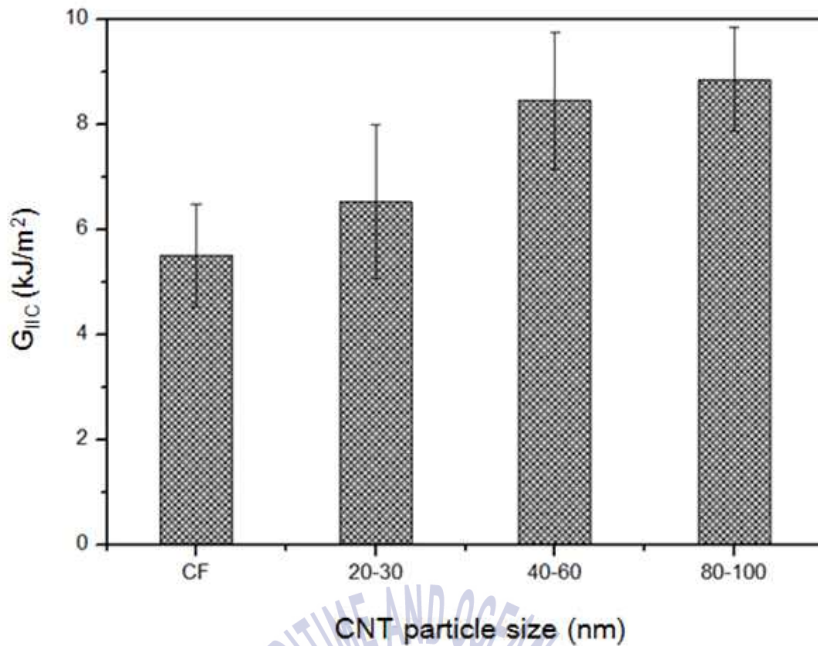
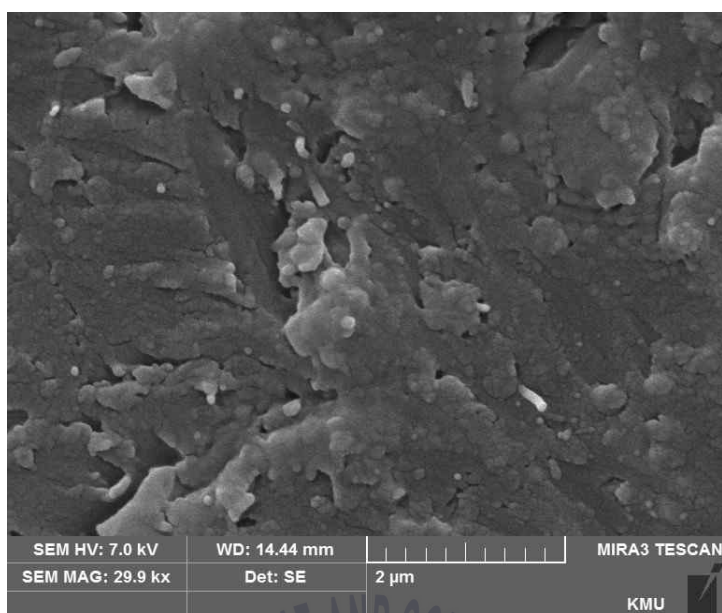
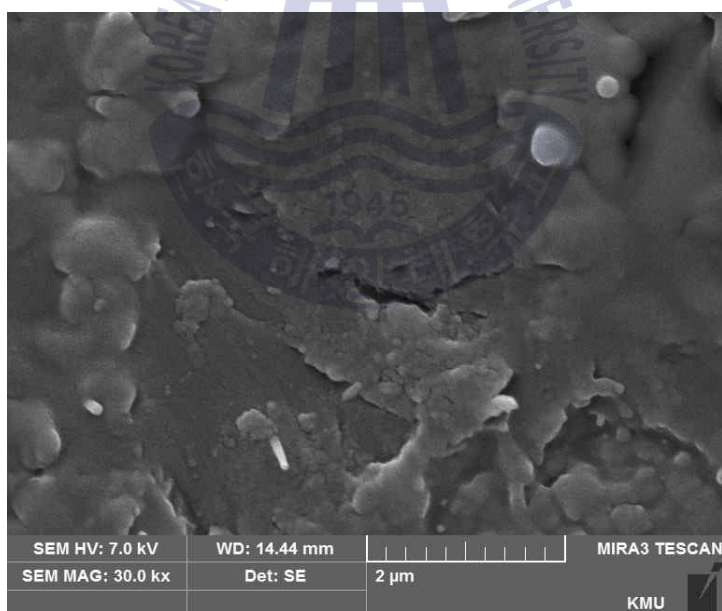


Fig. 5.7 Average G_{IIc} of mode II fracture toughness depend CNT particle size

Fig. 5.8은 탄소나노튜브의 함유율에 따라 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 전자현미경의 배율을 3만 배로 측정한 사진을 비교해보면 탄소나노튜브의 함유량이 0.5 wt.%인 시험편의 경우 성장이 비교적 고르게 분포해있으며, 2 wt.%의 시험편에서는 탄소나노튜브의 성장이 국부적으로 일어난 것을 관찰 할 수 있다. 2 wt.%의 함유량에서 단위면적당 탄소나노튜브가 성장이 많이 일어나는 것이 정상적인 반응에서 확인할 수 있는 현상이지만 탄소나노튜브의 고유한 성질인 탄소나노튜브간 응집력이 높아서 각각의 성장된 탄소나노튜브의 양이 적은 것으로 사료되며, 2 wt.%의 시험편에 탄소나노튜브가 응집된 것을 확인할 수 있다.



(a) CNT = 0.5%



(b) CNT = 2%

Fig. 5.8 Scanning electron micrographs of EP/CF/CNT composites.

5.3.2 할로이사이트나노튜브

할로이사이트나노튜브가 첨가된 탄소섬유강화 복합재료의 Mode II 층간파괴 인성을 평가하기 위해서 할로이사이트나노튜브의 함유율에 따른 Mode II 에너지 해방률 그래프를 Fig. 5.9에 나타내었다. 할로이사이트나노튜브의 함유율이 3 wt.%까지는 계면 결합에너지가 증가하였으나, 5 wt.% 이상에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 3 wt.%까지는 할로이사이트나노튜브가 계면의 결합에너지를 증가시켜 결합에너지가 증가한 것을 알 수 있으나, 5 wt.% 이상에서는 첨가한 나노튜브가 응집하여 보이드로 형성되어 오히려 계면의 결합에너지가 작아지는 것을 알 수 있다. Ye 등의 연구에서는 할로이사이트를 사용했는데 할로이사이트의 경우에는 2 wt.%까지는 층간파괴 에너지가 증가하였으나 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다 (Ye et al., 2000). 하지만 본 연구에서 사용한 할로이사이트나노튜브의 경우 3 wt.%까지 증가하는 경향을 보였다. 이는 할로이사이트나노튜브의 경우 할로이사이트보다 높은 함유율로 사용이 가능하다고 할 수 있으며, 본 연구의 결과도 타당하다는 것을 알 수 있었다.

할로이사이트나노튜브를 첨가한 탄소섬유강화 복합재료의 계면 결합에너지와 할로이사이트나노튜브의 첨가에 의한 강화효과를 평가하기 위해서 에폭시수지에 할로이사이트나노튜브만을 첨가하여 할로이사이트나노튜브에 의한 에폭시수지의 강화효과에 대하여 평가하였다. Fig. 5.10은 에폭시수지에 할로이사이트나노튜브를 첨가하여 인장강도를 측정한 결과이다. 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않은 에폭시수지의 강도는 약 22 MPa 정도였고, 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따라 약 2배에서 3배까지 강화효과가 있었다. 할로이사이트나노튜브의 첨가에 의한 에폭시수지의 강화효과가 현저히 있는 것을 확인할 수 있었고, 첨가에 의한 인장강도의 증가는 할로이사이트나노튜브의 함유율이 5 wt.%까지 증가하였고, 5 wt.% 이상에서의 시험편에서는 첨가에 따라 점차 강화효과가 감소하였다.

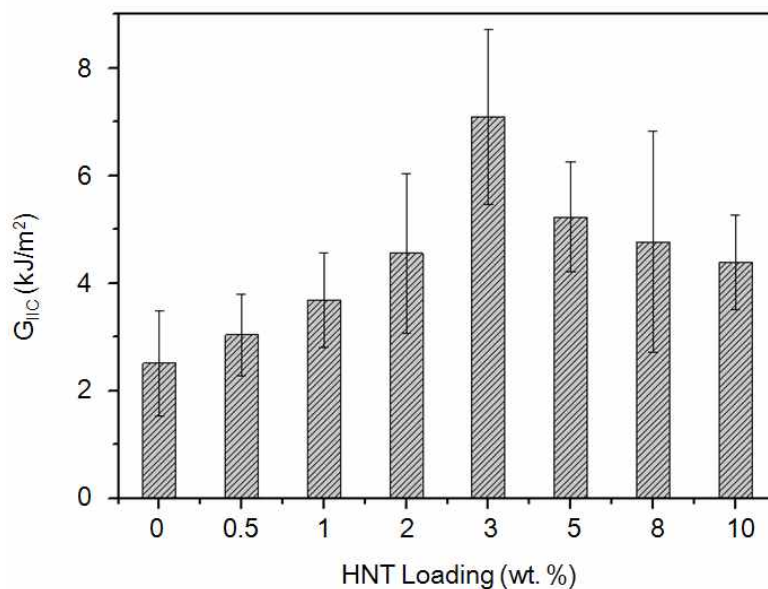


Fig. 5.9 Average G_{IIc} of mode II fracture toughness of HNT specimens.

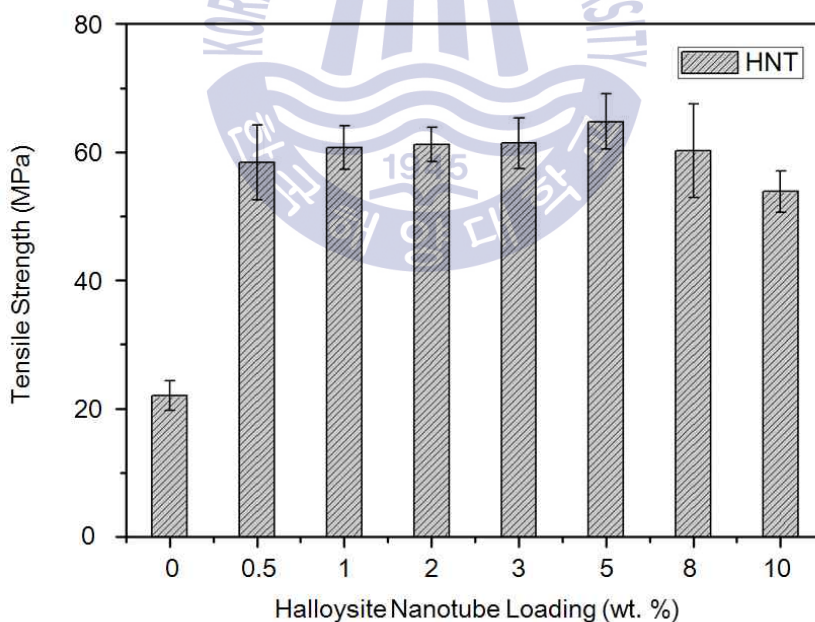


Fig. 5.10 Tensile strength of the epoxy resin with various HNT loading.

3장과 위에서 구해진 결과를 토대로 할로이사이트나노튜브의 에폭시 수지에서의 강화효과와 계면결합에너지의 향상에 의한 할로이사이트나노튜브의 첨가에 의한 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 특성의 상관관계를 규명하고자 할로이사이트나노튜브로 강화된 에폭시수지의 강도 특성값과 탄소섬유의 강도 특성값을 복합재료의 이론강도를 구하는 식으로 구하여 비교·분석하여 보았다.

하중 하에 있는 복합재료 적층판의 변위와 변형률은 단일층의 복합재료와는 달리 각층 사이의 상호작용으로 인하여 변위와 변형률이 복잡한 형태를 나타내게 되는데, 이러한 값들을 구체적으로 구할 수 있는 이론을 고전적층판 이론이라고 한다. 복합재료 적층판에서는 각 층마다 적층각이 다르므로 같은 외력에 대해서도 강성도 및 강도가 다르며, 감당하는 힘이 모두 다르다. 적층판에 가해지는 힘과 모멘트는 적층판 두께에 따라 각층마다 다른 힘과 모멘트를 적분함으로써 구할 수 있다. 적층판의 평면 응력 상태라 가정하면, 적층판에 가해지는 힘과 모멘트는 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} N_y \\ N_{xy} \end{pmatrix} = \sum_{k=1}^N \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} dz \quad (5.6)$$

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{pmatrix} = \sum_{k=1}^N \int_{Z_{k-1}}^{Z_k} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} z dz \quad (5.7)$$

여기서, N_{ij} 는 적층판 단위길이당 가해지는 힘, M_{ij} 는 Fig. 5.11과 같은 적층판 단위길이당 가해지는 모멘트이다.

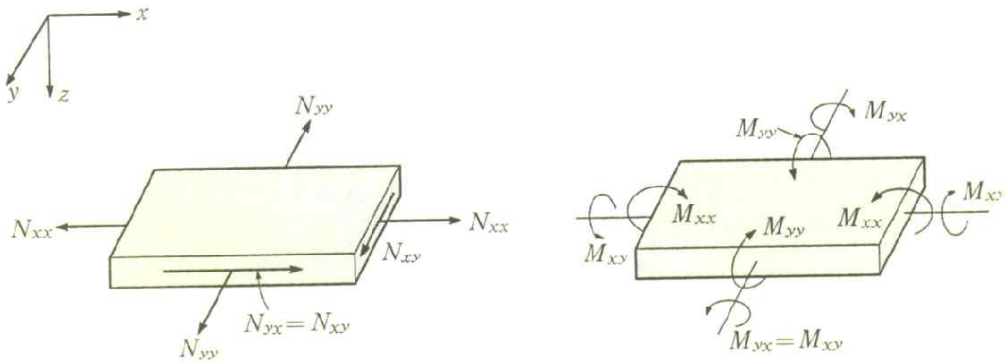


Fig. 5.11 Positive resultant forces and moment(임철문, 2002).

여기서, 복합재료의 평균응력은 다음식과 같으며 t 는 복합적층판의 전체 두께이다(임철문, 2002).

$$\bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{t} \sum_{j=1}^n \sigma_{ij} t_j \quad (5.8)$$

이론적으로 강화된 복합재료의 강도와 실제 강도의 특성값의 비교를 위하여 이론적 복합재료의 강도를 계산적으로 구하기 위해 섬유 체적율을 측정하였다. 복합재료 시험편의 섬유 함유율은 KS 규격의 KS M ISO 1172:2002 Textile-glass-reinforced plastics-prepregs, moulding compounds and laminates-Determination of the textile-glass and mineral-filler content-Calciation methods에 의거하여 시험을 진행하였고, 복합재료 시험편의 섬유 함유율은 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$f_{fiber} = 100 \times \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (5.9)$$

여기서, m_1 은 건조된 용기만의 초기 질량(g)이고, m_2 는 건조된 시험편이 담긴 용기의 질량(g), m_3 는 연소 후 잔존물과 용기의 질량(g)이다. 각각의 방법에 의해 측정된 섬유의 체적 함유율은 약 62%였고, 첨가된 할

로이사이트나노튜브의 무게는 에폭시 수지에 함께 분산되어있는 것으로 가정하여 계산을 통하여 구하였다.

Fig. 5.12은 계산을 통해 구해진 이론적인 강도와 할로이사이트나노튜브를 첨가한 탄소섬유 강화복합재료 및 중간파괴인성에너지를 비교한 그래프이다. 이론적으로 측정된 계산 값은 할로이사이트나노튜브를 첨가하지 않은 시험편에 비해서 평균 약 20 MPa정도 높은값을 나타내었다. 첨가 함유량에 의한 강화효과의 차이는 이론적인 계산값에서는 미비하였다. 이론적으로 복합재료의 강도를 계산하는 경우 기지재인 수지보다는 강화재인 섬유에 의해 지배되는 정도가 크기 때문에 이론적으로 계산된 값에는 영향이 없는 것으로 보인다. 그러나 실제 측정된 계산 값은 할로이사이트나노튜브의 첨가량이 5 wt.%인 경우 가장 높은 것으로 나타났는데, 이는 할로이사이트나노튜브의 첨가량이 증가할수록 계면에서의 결합력이 일정하게 높아지다 낮아지는 경향을 보이기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이론적으로 계산되어지지 않는 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따른 계면 접착 강화효과로 인한 것으로 사료된다.

할로이사이트나노튜브의 첨가량에 따른 탄소섬유강화 복합재료 내에서의 할로이사이트나노튜브의 응집에 대한 상관관계를 규명하기 위해 SEM을 이용하여 촬영하여 응집된 부분을 측정하여 보았다. Fig. 5.13는 가장 높은 인장강도 값을 가지는 할로이사이트나노튜브의 함유율이 5 wt.%인 경우와 함유량에 증가에 따른 인장강도 값이 감소하는 부분인 8 wt.%에서의 시험편을 촬영한 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 8%의 SEM사진에서의 응집된 할로이사이트나노튜브가 현저히 많이 존재하는 것을 알 수 있었다.

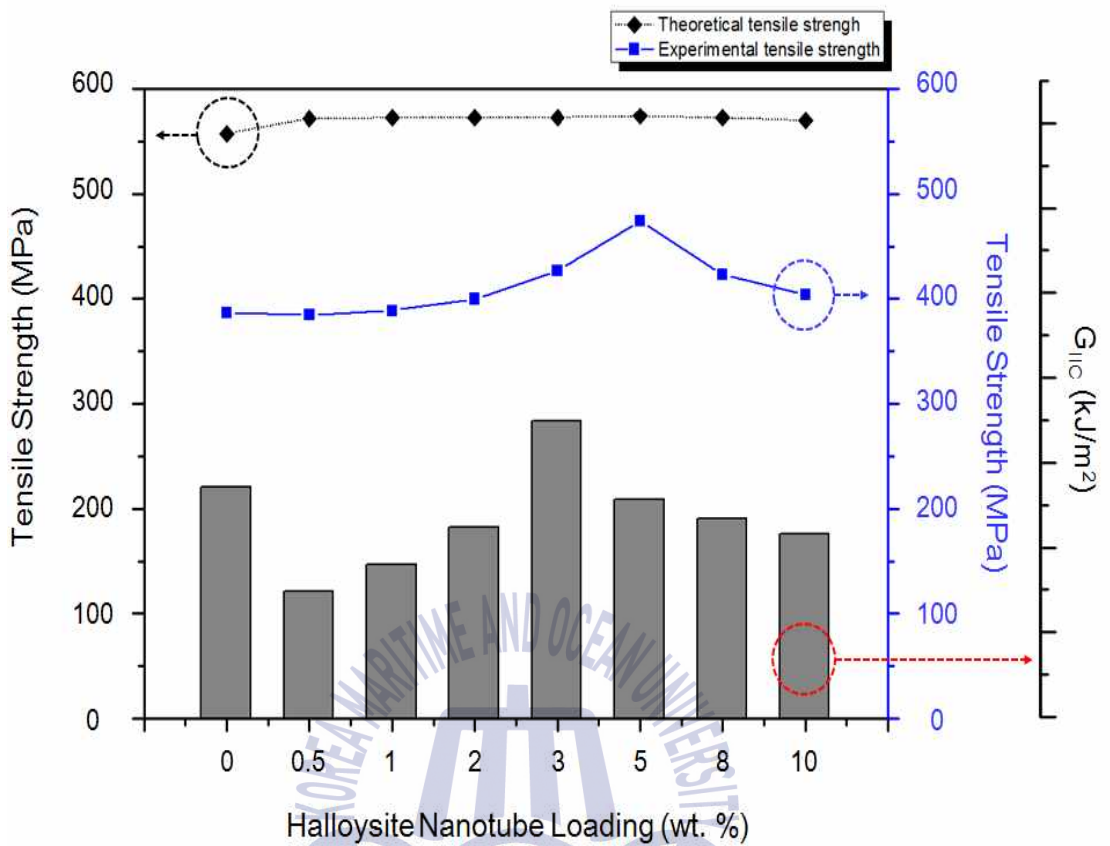
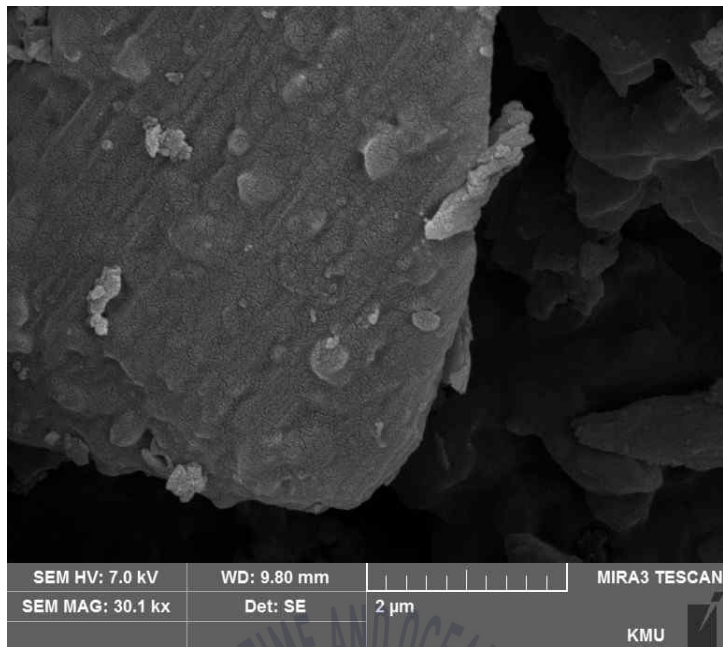
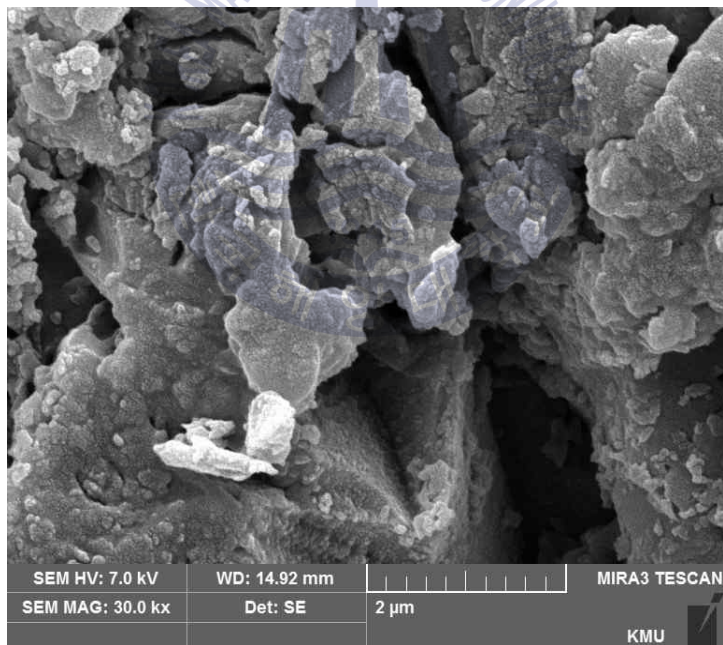


Fig. 5.12 Tensile strength, GIIC of fracture toughness of CFRP depend HNT loading.



(a) HNT = 5%



(b) HNT = 8%

Fig. 5.13 Scanning electron micrographs of EP/CF/HNT composites.

5.3.3 기타 입자

기타 입자에 따른 Mode II의 파괴인성 특성을 평가하기 위해서 3, 4장에서 대표적으로 첨가한 기타입자인 밀드카본을 첨가하여 첨가함유율에 따른 파괴인성에너지를 구하여 평가하였다. Fig. 5.14는 밀드카본의 함유율에 따른 파괴인성에너지 그래프이다. 할로이사이트나노튜브와 마찬가지로 첨가 함유율이 3 wt.%까지는 파괴인성에너지가 증가하였고, 그 이상의 함유율에서는 감소하였다. 이로 인해 탄소나노튜브처럼 응집력이 매우 강한 재료를 제외하고는 나노입자에 의한 강화효과는 3 wt.% 내외로 첨가하였을 경우 가장 높았고 그 이후에는 층간파괴인성 에너지에 보강효과가 작은 것으로 사료된다.

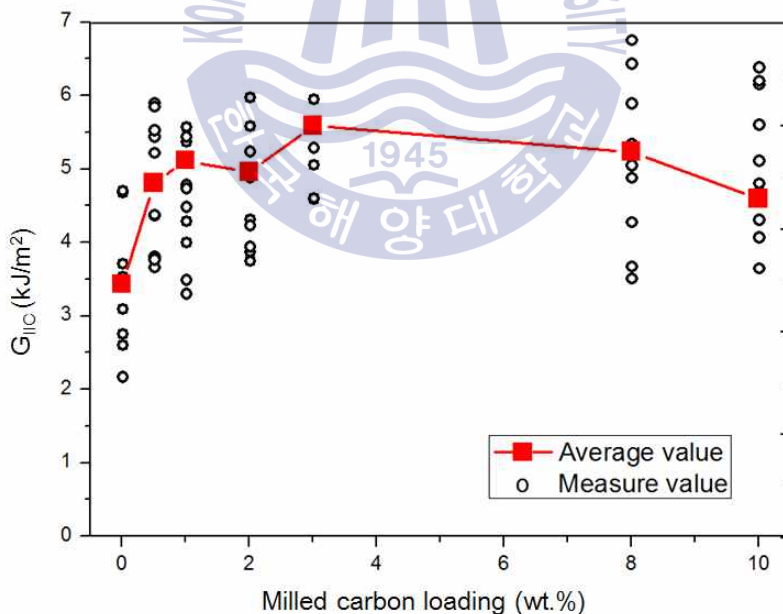


Fig. 5.14 Average and measure G_{IIc} of mode II fracture toughness of Milled carbon specimens.

5.4 결론

나노입자를 첨가한 복합재료의 층간 파괴특성을 평가하기 위해 본 장에서는 Mode I, Mode II에 따른 층간파괴에너지를 구하였고, 이에 따른 나노입자의 층간파괴 특성에 대해 평가해 다음과 같은 결론은 얻었다.

(1) 탄소나노튜브의 첨가에 따른 Mode I의 층간파괴 에너지에는 강화효과가 미비했고, 일정 함유량 이상에서는 층간파괴 에너지가 감소하는 경향을 보였다. 탄소나노튜브의 첨가에 따른 층간의 수직방향으로의 보강효과는 미비한 것으로 사료된다.

(2) 탄소나노튜브의 입자의 크기가 커지고 길이가 길어질수록 전단방향의 Mode II 층간파괴 에너지는 증가하였다. 탄소나노튜브의 첨가에 의한 층간 전단방향의 보강효과가 있는 것으로 사료된다.

(3) 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따른 G_{IIC} 의 크기는 함유율이 3 wt.%까지는 증가하였으나, 그 이후에는 감소하였다. 이는 할로이사이트나노튜브의 함유율이 증가할 경우 할로이사이트의 응집으로 인한 분산저하로 파괴에너지가 감소된 것으로 사료된다.

(4) 기타 입자의 평가에 따른 G_{IIC} 크기로 보아 탄소나노튜브처럼 응집력이 매우 강하지 않은 나노입자는 3 wt.% 내외에서 가장 높은 층간에너지를 갖는 것으로 생각되며, 나노입자의 함유량은 응집력에 의존하고 응집력이 크지 않을 경우 첨가량에 따른 강화 효과는 비슷한 것으로 사료된다.

제 6 장 총 결론

일반적으로 복합재료의 물성은 강화재와 보강재인 수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명된다. 그러나 실제 복합재료 구조물에서의 물성은 이 혼합법칙을 따르지 않는 것이 대부분인데, 이는 복합재료의 외부에너지가 보강재로부터 강화재로 전이될 때 각각의 고유 물성 보다는 그들 사이에 계면에 의하여 최종 물성이 좌우되기 때문이다. 이와 같이 복합재료에서 계면강도는 최종 재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 중요한 요인이며, 강화섬유와 매트릭스 수지의 종류, 섬유의 표면 상태(표면 처리제의 종류 및 표면처리의 유무) 및 섬유와 매트릭스 수지와의 결합조건 등에 의해 계면 강도의 크기는 영향을 받는다. 본 장에서는 복합재료의 계면에 나노입자를 첨가하여 얻은 인장강도, 층간전단강도, 파괴에너지 그리고 계면에서의 발열 반응 등의 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 기계적 특성에 관한 효과

- (1) 탄소나노튜브의 첨가에 따른 인장강도의 영향은 미비하며, 첨가량의 증가에 따라 강도는 하락한다.
- (2) 할로이사이트나노튜브를 3 wt.%까지 첨가하는 경우 인장강도가 증가한다. 첨가량이 일정 함유율 이상 커지면 할로이사이트나노튜브가 응집하여 강도가 하락한다.
- (3) 탄소나노튜브의 입자 크기와 전체 길이가 증가할수록 층간 전단강

도값은 증가하게 되고 이는 같은 무게에서 상대적인 연속성이 큰 탄소나노튜브의 기계적 증가에 기여한다.

- (4) 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따라 인장강도와 같이 층간전단강도 값이 증가한다.
- (5) 밀드카본의 함유율이 증가할수록 층간계면 강도 값이 증가하는 것을 알 수 있었고, 기계적 강도 값을 고려하는 경우 고가의 할로이사이트 나노튜브 혹은 탄소나노튜브의 역할을 대체하여 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

나. 열적 특성 변화에 미치는 영향

- (1) 나노입자의 첨가에 따라 복합재료 계면의 결합력 향상으로 인하여 복합재료 계면의 열 저항은 감소된다.
- (2) 고분자 수지인 에폭시 내에서의 높은 체적을 갖는 탄소나노튜브의 함유율로 인한 전기 전도 증가로 인해 전체 저항이 감소하고 이에 따라 탄소나노튜브를 첨가한 복합재료 발열체의 계면 저항이 감소한다.
- (3) 탄소나노튜브의 입자 크기와 전체 길이가 증가할수록 저항이 증가한다.
- (4) 할로이사이트나노튜브의 첨가량에 따른 탄소섬유강화 복합재료 발열체의 영향은 미비하였으며, 할로이사이트나노튜브를 첨가할 경우 계면의 접착력이 향상되어 탄소섬유와 탄소섬유간극의 접촉면 차이로 인해 저항이 감소한다.
- (5) 할로이사이트나노튜브를 첨가한 시험편의 경우 할로이사이트나노튜브의 고유특성인 단열 특성에 의하여 탄소섬유강화 복합재료 발열체

시험편보다 적층수가 증가할수록 열이 감소하는 폭이 크다.

- (6) 밀드카본을 첨가하였을 경우 잘게 잘린 단섬유 탄소섬유에서 열적 전도가 일어나지 않아, 탄소섬유강화복합재료 발열체의 시험편과 열 전도 특성의 차이가 크게 발견되지 않았다.

다. 층간에너지에 미치는 영향

- (1) 탄소나노튜브의 첨가에 따른 Mode I의 층간파괴 에너지에는 강화 효과가 미비하고, 일정 함유량 이상에서는 층간파괴 에너지가 감소한다.
- (2) 탄소나노튜브의 입자의 크기가 커지고 길이가 길어질수록 전단방향은 Mode II 층간파괴 에너지는 증가하였다. 탄소나노튜브의 첨가에 의한 층간 전단방향의 보강 효과가 있다.
- (3) 할로이사이트나노튜브의 첨가에 따른 G_{IIC} 의 크기는 함유율이 3 wt.%까지는 증가하고, 그 이후에는 할로이사이트의 응집으로 인해 감소한다.
- (4) 응집력이 매우 크지 않은 나노입자의 함유 첨가량에 따른 강화 효과는 비슷하게 3 wt.% 근처에서 가장 큰 층간파괴 에너지를 가진다.

참고문헌

References

곽대원, 2004. *하이브리드 복합재료의 층간파괴 인성치에 관한 연구*. 석사학위논문. 진주:경상대학교.

굿모닝신한증권, 2009. *탄소나노튜브(CNT)*, 굿모닝신한증권.

김봉용, 2009. 탄소섬유를 이용한 전도성 종이의 제조 및 특성. *펄프·종이기술*, 41(3), pp. 29~34.

문용재, 최정영, 김부안, 문창권, 2010. 에폭시수지 복합재료의 기계적·열적 성질에 대한 TiO₂ 나노입자의 영향. *한국동력기계공학회지*, 14(4), pp.68~75.

문창권, 김부안, 2015. 탄소섬유강화 에폭시수지의 기계적 성질에 미치는 나노입자크기의 영향. *한국해양공학회지*, 29(2), pp. 186-190.

박수진, 김택진, 이재락, 홍성권, 김영근, 2000. 사이징제에 따른 유리섬유/불포화 폴리에스터 복합재료의 계면 접착력과 기계적 물성. *폴리머*, 24(3), pp. 326~332.

오도향, 2012. *탄소섬유강화 하이브리드 복합재료의 계면접착강도 향상을*

위한 물리·화학적 처리. 석사학위논문. 부산:부산대학교.

유수영, 2013. 가교결합 및 수분흡수를 고려한 에폭시 나노복합재의 변형 거동과 열전도특성에 대한 연구. 박사학위논문. 서울:서울대학교.

유재상, 정한나, 김연직, 최희경, 오유나, 2014. 다중벽 탄소나노튜브 강화 에폭시 복합재료에 플라즈마 처리가 미치는 영향. 2014년도 대한기계학회 추계학술대회.

윤창훈 & 이현상, 탄소나노튜브(CNT) 복합소재, 고분자과학과 기술, 18(1), pp. 1-7.

이수정, 2007. 천연나노튜브 - 할로이사이트의 활용현황과 전망. 광물과 산업, 20(2), pp.76-84.

임철문, 2003. 필라멘트 와인딩 공법에 의해 제조된 소형 선박용 복합재료 축의 설계 및 응력 해석에 관한 연구. 석사학위논문. 부산:한국해양대학교.

조일민, 2013. 탄소나노튜브 강화 에폭시의 기계적 특성에 관한 연구. 석사학위논문. 전주:전북대학교.

최영민, 2013. 수분환경에서 탄소섬유/에폭시 복합재료의 내구성에 대한 나노입자의 영향. 석사학위논문. 부산:부경대학교.

최철림, 2013. 나노탄소 고분자 복합재료. 복합재료학회지, 26(3), pp. 147-154.

한웅, 2014. 탄소섬유 필러의 표면처리에 따른 복합재료의 기능성에 미치는 영향. 석사학위논문. 전주:전주대학교.

한국과학기술정보원, 2002. 나노 고분자 · 복합재료 기술. 경희정보인쇄(주):서울

한양대학교, 2006. 탄소나노튜브 균일분산을 통한 기능성 나노복합재료의 개발, 서울:한양대학교.

홍명선, 배경민, 최웅기, 이해성, 박수진, 안계혁, 김병주, 2012. 구리도금된 탄소섬유/에폭시 수지 복합재료의 기계적 계면 특성에 관한 연구. *공업화학학회지*, 23(3), pp.313~319.

Appenzeller, J., Joselevich, E. & Honlen, W., 2003. Nanoelectronics and Information Technology, Darmstadt: Wiley-VCH GmbH & Co..

ASTM D 6671, Standard Test Method for Mixed Mode I-Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites

Britto P. J., Santhanam K. S. V., Rubio A., Alonso J. A. & Ajayan P. M. 1999. Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes, *Advanced Materials*, 11(2), pp. 157-157.

Coleman J. N., Khan U. & Gun'ko Y. K., 2006. Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes. *Advanced Materials*, 18, pp. 689-706.

Davies, P., 1991. *Polymers and Composite Task Group Round Robin Protocol for Mode I, Mode II and Mixed Mode Testing*, European Structural Integrity Society.

Frank s., Poncharal P., Wang Z. L. & Heer W., 1998. Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science*, 12, pp. 1744-1746.

Gojny, F. H., Wixhmann, M. H. G., Fiedler, B., Kinloch, I. A., Bauhofer, W., Windil, A. H. & Schulte, K., 2006. Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites. *Polymer*, 47, pp. 2036-2045.

Hamada, N., Fujita, M., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. D., 1992. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68, pp. 1579-1581.

Han, Z. and A. Fina, 2011. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science*, 36(7), pp. 914-944.

Hashemi, S., Kinloch, A. J. & Williams, G. Corrections Needed in Double-Contilever Beam Tests for Assesing the Interlaminar Failure of Fiber-Composites, *J. Mat. Sci. Letters*, 8, pp. 125~129

Jin F. L. & Park S. J., 2011. A Review of the Preparation and Properties of Carbon Nanotubes-reinforced Polymer Composites. *Carbon Letters*, 12(2), pp. 57-69.

Kaseem, M., K. Hamad, and F. Deri, 2012. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polymer Science Series A*, 54(2), pp. 165-176.

Liang J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Guo T. & Chen Y., 2009. Molecular-level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19, pp. 2297-2302.

Lin T., Bajpai V., Ji T. & Dai L., 2003. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Australian Journal of Chemistry*, 56, pp. 635-651.

Ming, H., Pawel, K., & Patrick, K. S., 2009. Kapitza conductance of silicon-amorphous polyethylene interfaces by molecular dynamics simulations. *Physical review B*, 79, pp. 104305.

Mintmire, J. W., Dunlap, B. I. & White, C. T., 1992. Are fullerene tubules metallic. *Phys. Rev. Lett.*, 68, pp. 631-634.

Moniruzzaman, M., A. Sahin, and K.I. Winey, 2009. Improved mechanical strength and electrical conductivity of organogels containing carbon nanotubes. *Carbon*, 47(3), pp. 645-650.

Park, C. J., Kim, Y. H. & Chang, K. J., 1999. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60, pp. 10656-10659.

Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, M. S. & Dresselhaus, G. D., 1992. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.*, 60, pp. 2204-2206.

Samyn, F., et al., 2008. Fire retardancy of polymer clay nanocomposites: Is there an influence of the nanomorphology Polymer Degradation and Stability, 93(11), pp. 2019-2024.

Sanvito S., Lambert C. J., Jefferson J. H. & Bratkovsky A. M., 1999. General Green's-function formalism for transport calculations with spd Hamiltonians and giant magnetoresistance in Co- and Ni-based magnetic multilayers. *Physical Review B*, 59, pp. 11936-11948.

Schwartz, M. M., 1992. *Composite Materials Handbook*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.

Smith, W.S., 1987. *Engineered Materials Handbook*, Vol.1, ASM International, Ohio.

Tanaka, T., G.C. Montanari, and R. Mulhaupt, Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2004. 11(5): p. 763-784.

Tuteja, A., 2007. P.M. Duxbury, and M.E. Mackay, Multifunctional nanocomposites with reduced viscosity. *Macromolecules*, 40(26), pp.

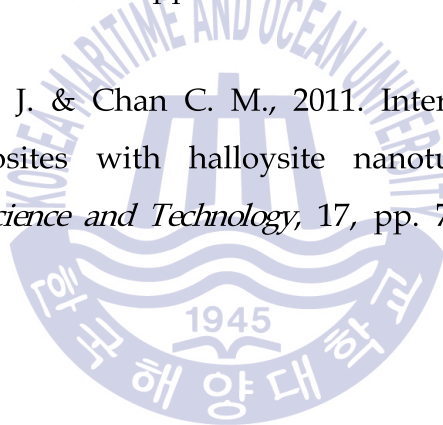
9427-9434.

Vilatela J. J. & Eder D., 2012. Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review. *ChemSusChem*, 5, pp. 456-478.

Willams, J. G., 1990. A Note on Finite Displacement Correction Factor the ENF test, *Comp. Sci. and Tec.*, 39, pp. 279~282

Xu S. S., Hong W. J., Bai H., Li C. & Shi G. Q., 2009. Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure. *Carbon*, 47, pp. 3538-3543.

Ye Y., Chen H., Wu J. & Chan C. M., 2011. Interlaminar properties of carbon fiber composites with halloysite nanotube-toughened epoxy matrix. *Composites Science and Technology*, 71, pp. 717-723.



Bibliography

강재현, 유성구, 최현국, 최길수, 2001. 에폭시 나노복합재료 제조 및 물성에 미치는 유기화제의 영향. *Polymer(Korea)*, 25(3), pp.414~420.

구가영, 2013. *INTERFACIAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES FOR MICRO-ACTUATOR*. 진주. 경상대학교.

구민예, 이교우, 2012. 에폭시 복합재료의 강화에 사용된 탄소나노튜브의 분산계선에 미친 전단혼합의 영향. *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, 13(10), pp.4385~4391.

안승국, 2012. 탄소섬유강화 하이브리드 복합재료의 계면접착당도 향상을 위한 물리·화학적처리. 부산. 부산대학교.

안석환, 하유성, 문창권, 2013. $\text{TiO}_2/\text{Epoxy}$ 나노복합재의 발열 특성에 관한 연구. *한국해양공학회지*, 27(5), pp.2287~6715.

위정재, 2013. 나노입자 크기가 고분자 나노입자 나노복합재료의 유변학적 기계적물성에 미치는 영향. 미국. 델라웨어대학교.

정재민, 이우일, 이미현, 이다솜, 이규희, 윤창기, 2014. PZT 입자를 이용한 탄소섬유강화 복합재료의 진동감쇄. 2014년도 한국생산제조시스템학회 추계학술대회.

Biercuk, M. J., Llaguno, M. C., Radosavljevic, M., Hyun, J. K. & Johnson, A. T., 2002. Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied Physics Letters*, 80, pp. 2767.

Cao, H., Sun, X., Zhang, Y. & Jia, N., 2012. Electrochemical sensing based on gold nanoparticle-decorated halloysite nanotube composites. *Analytical Biochemistry*, 430, pp. 111-115.

Chae, H. G. & Kumar, S., 2006. Polymer/carbon nanotube composites-An overview. *Indian Journal of Fibre&Textile Research*, 31,

pp. 29-40.

Pang, J. J., Ansari, M. N. M., Zaroog, O. S., Ali, M. H. & Sapuan, S. M., 2014. Taguchi design optimization of machining parameters on the CNC end milling process of halloysite nanotube with aluminium reinforced epoxy matrix (HNT/Al/Ep) hybrid composite. *Housing and Building National Research Center*, 10, pp. 138-144.

Ranganatha, S., Venkatesha, T. V. & Vathsala, K., 2012. Development of high performance electroless Ni-P-HNT composite coatings. *Applied Surface Science*, 263, pp. 149-156.

Santos, C. B., Hernandez, A. L. M., Fisher, F. T., Ruoff, R. & Castano, M., 2003. Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization. *Chem. Mater.*, 15, pp. 4470-4475.

Song, K., Zhang, Y., Meng, J., Green, E. C., Tajaddod, N., Li, H. & Minus, M. L., 2013. Structural Polymer--Based Carbon Nanotube Composite Fibers: Understanding the Processing-Structure-Performance Relationship. *Materials*, 6, pp. 2543-2577.

Srivastava, D. & Wei, C., 2003. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Appl. Mech. Rev*, 56, pp. 215-230.

Veena Choudhary, B.P. Singh & R.B. Mathur, 2013. *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*. book edited by

Satoru Suzuki , ISBN 978-953-51-1125-2.

Wang, R., DDS, MSD, Tao J., Yu, B. & Dai, L., 2014. Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Polymethyl Methacrylate Composite Resins as Denture Base Materials. *The journal of prosthetic dentistry*, 263, pp. 318-326.

Xi, L., Xiaojie, J., Rui, X., Mingyue, J., Jie, W. & Liangyin, C., 2013. Halloysite Nanotube Compositated Thermo-responsive Hydrogel System for Controlled-release. *Catalysis, Kinetics and Reaction Engineering*, 3(4), pp. 991-998.

