

CNT 분산 방법에 따른 접착조인트의 저항 및 분산성 평가

이봉남* · 김철환* · 권진희* · 최진호*†

Evaluation of Dispersivity and Resistance of the Adhesive Joint According to Dispersion Methods of CNT

Bong-Nam Lee*, Cheol-Hwan Kim*, Jin-Hwe Kweon*, Jin-Ho Choi*†

ABSTRACT: NDT (Non Destructive Test) of the adhesive joints is very important because their strengths have greatly affected by the worker's skill and environmental condition. Recently, the electric impedance method in which 1-2 wt% CNT was dispersed in the adhesive and the electric resistance of the adhesive joint was measured was suggested for the defect detection of the adhesive joint. The uniform dispersion of CNT in the electric impedance method is very important to make a constant electric resistance of the adhesive joint and the accuracy of defect detection depends on the uniform dispersion. In this paper, the adhesive joints in which CNT was dispersed in the adhesive by the four dispersion methods were made and their electric resistance were measured. The pre-process and evaporation process of CNT using the ultrasonic method and agitation method was used and the effective dispersion method was suggested. Also, the criteria to evaluate the dispersivity was proposed.

초 록: 접착 조인트는 환경조건 및 작업자의 숙련도에 따라 접착강도가 크게 변화될 수 있으므로 이에 대한 비파괴 검사법은 매우 중요하다. 최근 접착제에 1-2 wt%의 CNT를 첨가하고 저항변화를 측정하여 접착 체결부의 내부 결함을 검출하는 전기저항법이 제시되었다. 전기저항법에서는 동일조건에서 접착조인트의 저항값이 일정하도록 하기 위하여 CNT의 균일한 분산이 매우 중요하며 이에 따라 결함 검출의 정확도가 좌우된다. 본 연구에서는 4가지 분산 방법으로 CNT를 접착제에 분산시켜 접착조인트를 제작하고 전기적 물리량을 측정하였다. 초음파를 이용한 CNT의 전처리 및 기화과정, 물리적 교반 방법등을 선정하여 효율적인 분산방법을 정립하고 분산성을 평가할 수 있는 척도를 제시하였으며 일반적인 분산 방법 대비 선정된 분산 방법을 적용했을 때 전기저항법의 결함 검출능을 비교하였다.

Key Words: 접착제(Adhesive), 분산(Dispersion), 탄소나노튜브(CNT), 임피던스(Impedance), 체결부(Joint)

1. 서 론

일반적으로 구조물에서 접합부는 가장 취약한 부분이고, 구조 건전성은 주로 접합부에 의해 결정되기 때문에 접합부 체결의 건전성은 매우 중요한 의미를 지닌다. 체결 방식 중 접착제를 이용한 접착 체결은 일반적으로 기계적 체결

에 비해 넓은 면적에 하중이 분포되고 볼트를 위한 구멍을 가공하지 않아도 되며 우수한 피로 특성을 가진다. 그러나 환경조건, 피 접착부의 표면처리 상태 및 작업자의 숙련도에 따라 접착강도가 크게 변화될 수 있으므로 이에 대한 비파괴 검사법이 매우 중요하다. 접착 체결부의 비파괴 검사법에는 초음파 탐상법, 음향방출법 등이 주로 이용되고 있

Received 30 September 2015, received in revised form 12 December 2015, accepted 28 December 2015

*School of Mechanical and Aerospace Engineering, Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National University

*†School of Mechanical and Aerospace Engineering, Research Center for Aircraft Parts Technology, Gyeongsang National University,

Corresponding author (E-mail: choi@gnu.ac.kr)

으나, 다양한 결함에 대응할 수 있는 새로운 결함탐지법에 대한 연구가 필요한 상황이다. 최근 접착 체결부에 1~2 wt%의 탄소나노튜브(이하 CNT)를 첨가하고 체결부의 저항값을 측정하여 결함을 탐지하는 전기저항법이 제시되었다. CNT는 뛰어난 기계적, 전기적 성질을 지니고 있어 지난 20년간 연구의 대상으로 많은 관심을 받고 있다. 그 중에서도 특히 전기적 특성에 대한 연구가 많이 이루어졌다. SWCNT(Single Walled Carbon Nano Tube)는 금속 또는 반도체적인 전기 전도성을 가지고 있는 반면 MWCNT(Multi Walled Carbon Nano Tube)는 금속에 가까운 전기 전도성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

Qunaies[1], Thakre[2]은 SWCNT의 질량비가 0.1~0.2 wt% 일 때 전기 전도성이 9~10배로 향상하는 것을 증명하였다. Youn[3]은 CNT가 0.5~1.5 wt%분산된 에폭시의 물리량을 측정하였다. Vega[4]는 CNT를 센서로 사용하여 열경화성 물질의 경화과정에서 내부 응력을 관찰하는 데 사용할 수 있음을 증명하였다. Kim[5]는 0.5 wt%의 CNT를 사용하여 기계적 체결부의 국부적 손상을 검출하는 In situ sensing method를 연구하였다.

Kang[6]은 CNT가 함유된 접착 체결부에서 등가 저항의 변화를 측정하여 체결부의 균열의 발생 및 전파를 검출하였다.

Kim[7]은 전기적 물리량을 측정함으로써 단일접침 접착 체결부의 계면결함을 탐지하는 전기저항법을 제시하였고 전기적 물리량 중 저항성분을 측정하는 것이 가장 효과적으로 결함을 탐지하는 방법임을 확인하였다. 전기저항법에서는 동일조건에서 접착조인트의 저항 값이 균일하여야 결함 탐지 오류를 최소화할 수 있다. 이를 위해서는 CNT의 균일한 분산이 매우 중요하다.

본 논문에서는 서로 다른 4가지 방법으로 MWCNT(이하 CNT)를 분산시킨 접착제를 이용하여 알루미늄-알루미늄 단일접침 접착 체결 시편을 제작하고 접착제의 전기적 특성변화를 측정하였다. 각 공정으로 제작된 접착 체결 시편의 전기적 물리량 변화와 SEM(Scanning Electron Microscope) 영상으로부터 효율적인 분산방법을 정립하고 분산성을 평가할 수 있는 척도를 제시하였으며, 전기저항법에 적용하였을 때 분산방법에 따른 결함 검출능을 상호 비교하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

실험에 사용된 시편은 알루미늄-알루미늄 단일접침 접착 체결 형태이고, 접착제에 일정 비율의 CNT를 분산시켜 시편을 제작하였다. 사용된 소재는 Table 1에 명시하였으며 사용된 CNT의 상세 정보는 Table 2에 명시하였다. 접착 체결부의 크기는 30 mm×30 mm으로 제작되었으며 접착 표면 처리는 사포(#120)를 이용하였다.

두께 조절용 접착 치구를 이용하여 시편의 접착 두께를

Table 1. Materials of the adhesive joint

Item	Model	Manufacturer
Resin	YD-128	Kukdo Chemical Co.
Hardner	G-640	Kukdo Chemical Co.
Aluminum	AL5052	-
CNT	NANOSOL-R	CNTSOLUTION Co.

Table 2. CNT specification

Sort	MWCNT
Specific surface area	500~1500 m ² /g
Diameter	5~15 nm
Apparent specific gravity	0.02~0.04 g/cm
Axial ratio	>500
Purity	95%

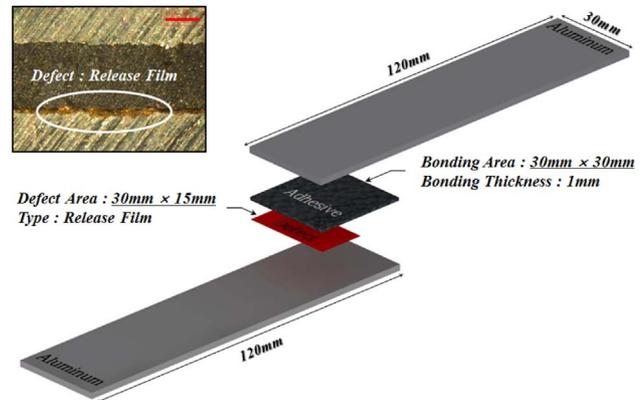


Fig. 1. Schematic diagram of the adhesive joint

1 mm로 조절하였고, 완성된 시편의 모식도는 Fig. 1과 같다. 그림에서 결함은 접착계면에 이형필름을 삽입하는 형태로 되어 있으며, 3.3절의 결함 검출능 평가 시편에 적용하였다.

2.2 분산 방법

본 논문에서는 CNT를 접착제에 분산시키는 방법에 따른 접착제의 전기적 특성변화를 고찰하기 위하여 4가지 공정으로 시편을 제작하였다. 선정된 공정들은 추후 전기저항법을 이용한 결함 검출에 사용할 수 있도록 비교적 보편적인 분산 과정들로 이루어져있다. 각각의 CNT 분산 방법은 Fig. 2와 같다.

공정 1은 3-Roll-Mill을 이용하여 기계적인 방법만으로 1 wt%의 CNT를 접착제에 분산시켰다.

공정 2는 1 wt%의 CNT와 3 DMF(Dimethylformamide)를 주제와 경화제에 각각 첨가하고 3-Roll-Mill을 이용하여 각각 3회 분산과정을 거친 후 150°C의 오븐에서 DMF를 99%

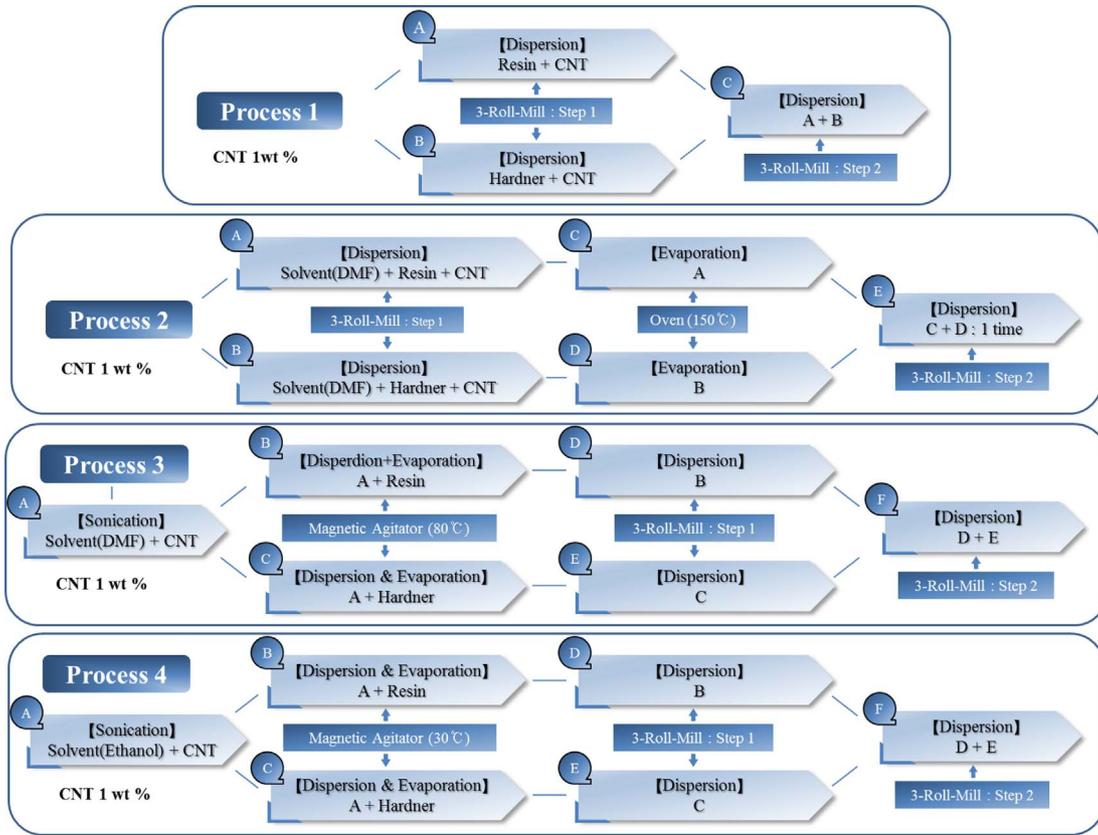


Fig. 2. Schematic diagram of CNT dispersion method

이상 기화시키고 주제와 경화제를 혼합하여 3-Roll-Mill로 1회 분산시켜 시편을 제작하였다.

공정 3은 먼저 CNT를 DMF에 첨가한 혼합액에 초음파 발생기를 이용하여 전처리 과정을 거친다. 분산된 CNT-DMF 혼합액을 1 wt%의 비율에 맞춰 각각 주제와 경화제에 혼합한다. 이후 자력교반기를 이용하여 80°C에서 DMF를 99% 이상 기화시킨다. 기화가 완료된 주제와 경화제는 3-Roll-Mill을 이용하여 각각 3회 분산시키고 서로 혼합하여 다시 3-Roll-Mill로 1회의 분산과정을 거친 후 시편을 제작하였다.

공정 4는 공정 3과 유사하나, DMF를 상온기화가 가능한 Ethanol로 대체하고 자력교반기의 기화온도를 30°C로 유지하여 시편을 제작하였다.

Fig. 2의 3-Roll-Mill : Step 1, Step 2는 3-Roll Mill의 운전 조건을 표시한 것으로 롤의 간격과 사용 횟수는 Table 3에 표기되어 있다.

2.3 SEM 촬영

각 공정의 CNT 분산 정도를 가시적으로 확인하기 위해 SEM을 이용하여 CNT가 분산된 접착제의 단면을 촬영하였으며, 접착제의 단면 사진과 접착조인트의 전기적 특성을 측정하여 결과를 상호 비교하였다.

Table 3. Operating conditions of the 3-roll-mill

Step	Method	
Step 1	1 st Gap : 45 μm 2 nd Gap : 30 μm	1 time
	1 st Gap : 30 μm 2 nd Gap : 15 μm	1 time
	1 st Gap : 15 μm 2 nd Gap : 10 μm	1 time
Step 2	1 st Gap : 15 μm 2 nd Gap : 10 μm	1 time

Schematic Diagram of 3-Roll-Mill Machine

Model : 80E (EXAKT Co.)

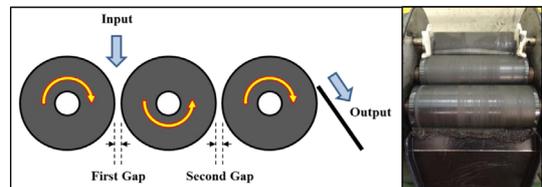


Fig. 3. 3-Roll mill process

2.4 전기적 물리량 측정

전기적 물리량 측정에 사용된 LCR미터는 AGILENT사의



Fig. 4. Measurement of electric impedance by LCR meter

Table 4. Measuring frequency and item

Item	Measuring Frequency	
	100 Hz	1 kHz
Mode	Series Mode	
Measuring Item	Impedance (Z) Reactance (L) Capacitance(C) Resistance(R)	

U1733C이다. 제작된 시편을 Fig. 4와 같이 양쪽 알루미늄 부분에 각각 LCR미터의 측정기를 연결하고 시편의 전기적 물리량을 측정하였다. 측정 조건 및 측정 항목은 Table 4와 같다. 측정 주파수는 시중에 판매되는 일반적인 LCR미터의 측정범위 내 주파수(100 Hz, 1 kHz)로 선정하여 본 논문 결과의 범용성을 늘리고자 하였다.

3. 결 과

3.1 SEM 영상 분석

Fig. 5는 상용품 초기 상태의 CNT를 촬영한 사진으로 CNT가닥이 서로 엉겨있는 모습(Bundling)을 관찰할 수 있다. 이러한 물리적인 결합을 효과적으로 해제하여야 CNT가 접착제 내부에 고루 분산이 될 수 있다.

Fig. 6은 공정 1로 제작된 접착제의 단면사진을 나타낸 것으로 국부적으로 뭉쳐진 CNT가 접착제 내부에 임의의 간격을 두고 불 균일하게 분포되어 있는 모습을 볼 수 있다. 공정 1은 3-roll mill만을 사용하는 방법으로, 전단력을 이용한 분산방법 만으로는 CNT가 접착제 내부로 고르게 분산될 수 없음을 확인할 수 있다.

Fig. 7은 공정 2로 제작된 접착제의 단면사진을 나타낸 것으로 Fig. 6보다 CNT의 불균일성이 더 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있다. 접착제에 DMF를 첨가하여 낮아진 점도가 3-Roll

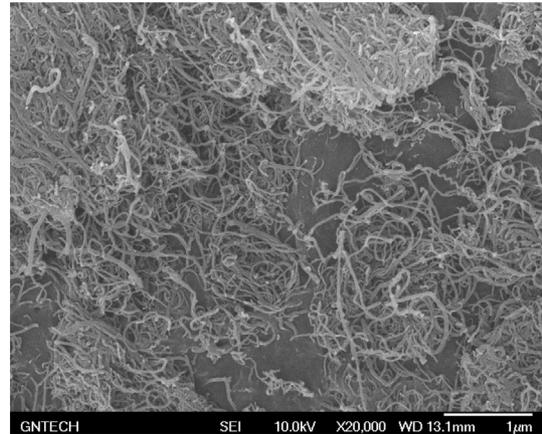
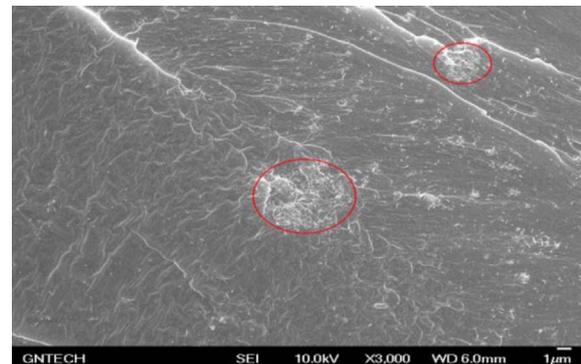
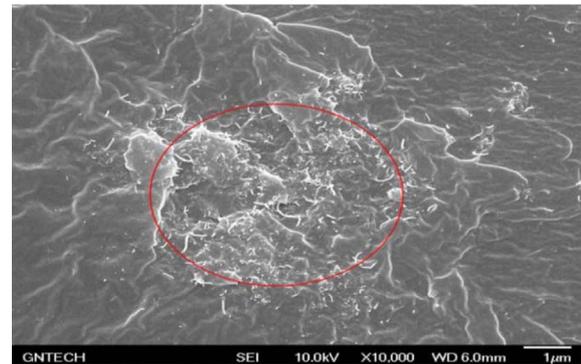


Fig. 5. Pure CNT SEM image



(a) Process 1 SEM image (Magnification ×3,000)

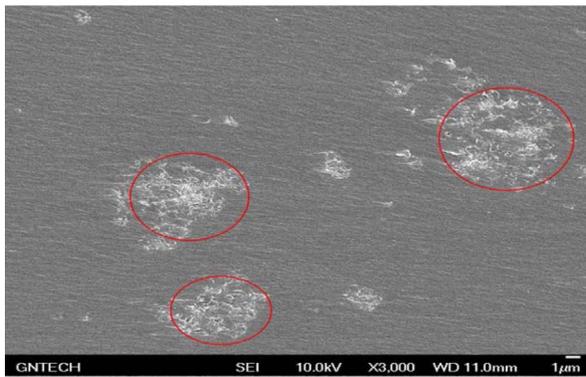
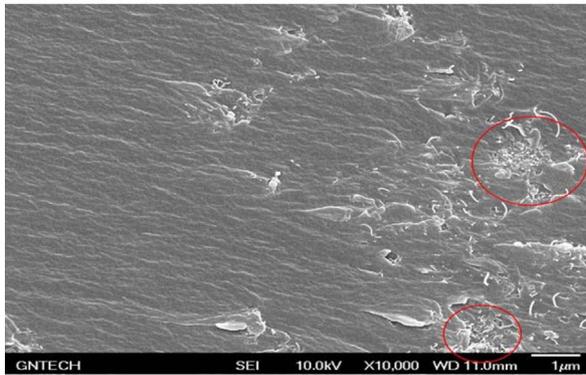
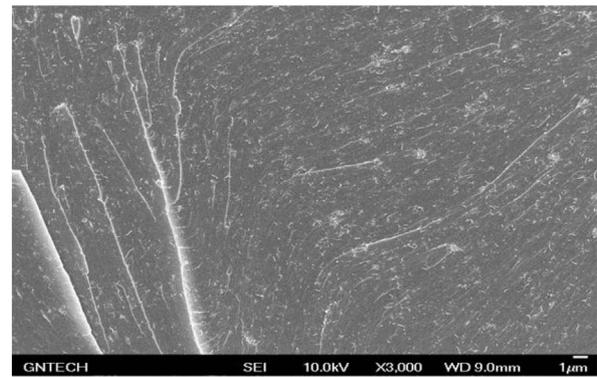
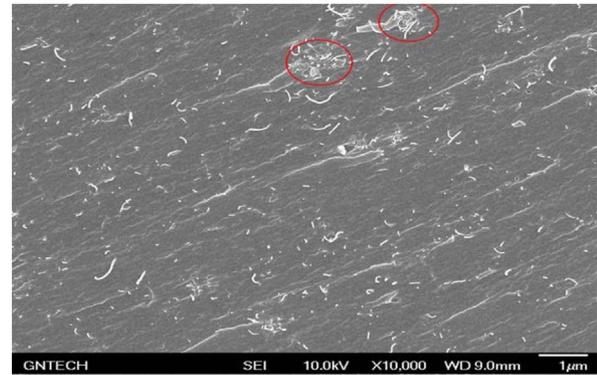
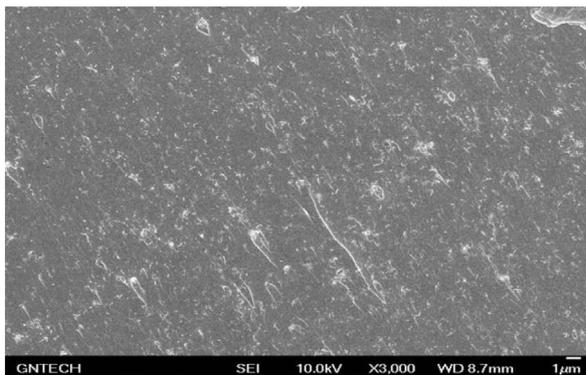
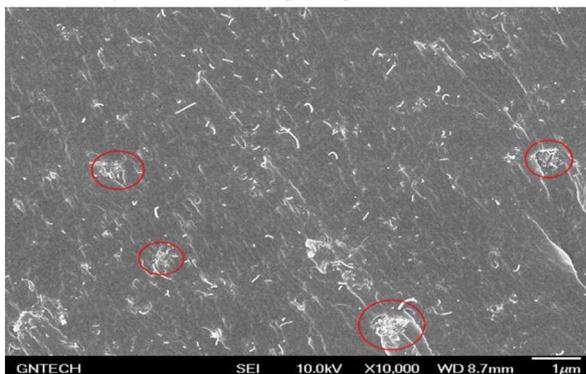


(b) Process 1 SEM image (Magnification ×10,000)

Fig. 6. Process 1 SEM image

mill의 틈에서 접착제로 전달되는 전단력의 감소를 야기하였고 이로 인하여 충분한 분산이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. DMF를 기화시키기 위해 과도한 온도조건(150°C)을 부가한 것 또한 요인으로 보인다.

Fig. 8은 공정 3으로 제작된 접착제의 단면사진을 나타낸 것으로 일부분을 제외하고는 CNT가 접착제 내부에 고루 분포되어 있는 모습을 관찰할 수 있다. 공정 3은 CNT에 초음파를 이용하여 물리적 결합을 해제하는 공정이 포함되어 있으며 이 과정에 의해 뭉쳐있던 CNT가 접착제 내부로

(a) Process 2 SEM image (Magnification $\times 3,000$)(b) Process 2 SEM image (Magnification $\times 10,000$)**Fig. 7.** Process 2 SEM image(a) Process 4 SEM image (Magnification $\times 3,000$)(b) Process 4 SEM image (Magnification $\times 10,000$)**Fig. 9.** Process 4 SEM image(a) Process 3 SEM image (Magnification $\times 3,000$)(b) Process 3 SEM image (Magnification $\times 10,000$)**Fig. 8.** Process 3 SEM image

잘 분산되었다고 판단된다. Fig. 8(b)는 더 높은 배율로 확대한 사진으로써 CNT가 소량으로 뭉쳐있는 모습이 몇 군데 발견되었으나 전체적으로 분산이 잘 되었다고 판단된다.

Fig. 9는 공정 4로 제작된 접착제의 단면사진을 나타낸 것으로 Fig. 8의 공정 3과 동등 혹은 그 이상으로 분산이 잘 되었음을 볼 수 있다. Fig. 9(b)에서 CNT가 국부적으로 뭉쳐있는 빈도는 Fig. 8(b) 보다 적으며, 4가지 공정 중 가장 분산이 잘 되었다고 판단된다.

이상의 결과를 종합해 보면 공정 4 > 공정 3 > 공정 1 > 공정 2의 순으로 분산성이 우수한 것으로 판단된다.

3.2 전기적 물리량 분석

각 공정에 따른 접착체결부의 전기적 특성을 측정하여 SEM 영상 분석 결과와 비교하였다.

Fig. 10은 측정주파수를 100 Hz와 1 kHz로 고정하였을 때 각 공정 별 Impedance(Z) 측정 결과를 나타낸 그래프이다. Impedance(Z)는 피 측정물의 전체적인 교류저항 성분을 나타내는 값으로, Impedance(Z)가 작을수록 분산특성이 우수한 것으로 판단할 수 있다. Fig. 10(a), Fig. 10(b)에서 볼 수 있듯이, 100 Hz와 1 kHz의 Impedance(Z)는 비슷한 경향을 보이며, 공정 4 < 공정 3 < 공정 1 < 공정 2 순으로 Impedance(Z) 값이 증가됨을 볼 수 있다. 따라서 공정 4의 분산성이 가장 우수하고 공정 2의 분산성이 가장 떨어진

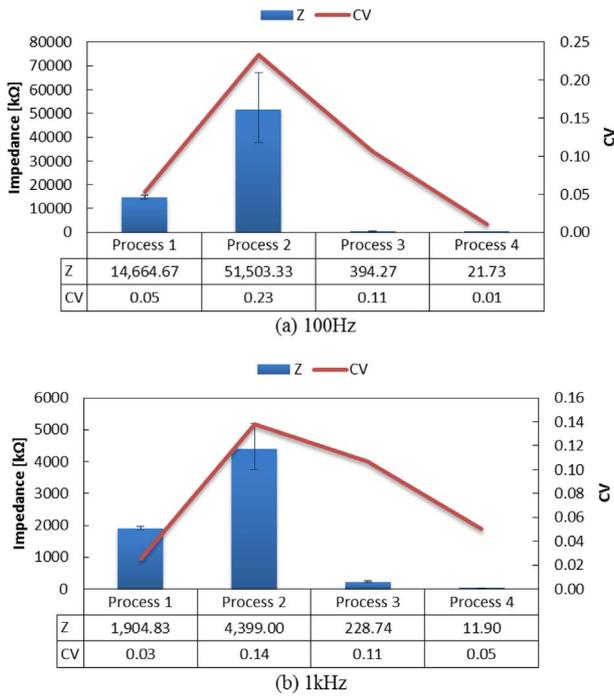


Fig. 10. Impedance(Z) of each process

다. 이는 3.1절의 SEM 영상 분석과도 일치하는 결과이다. 또한 공정 4의 CV(Coefficient of Variation, 변이계수) 값이 가장 낮은 값을 가지므로(100 Hz) 공정 4의 데이터 편차는 우수하다고 볼 수 있다.

분산 방법 및 측정 주파수에 따른 Impedance(Z) 성분 간의 상관관계를 파악하고자 Reactance(L), Capacitance(C), Resistance(R)의 측정값을 상호 비교하였다.

Fig. 11은 측정주파수를 100 Hz로 고정하였을 때 각 공정별 Reactance(L), Capacitance(C), Resistance(R) 측정 결과를 나타낸 그래프이다. Resistance(R) 측정결과는 공정 4 < 공정 3 < 공정 1 < 공정 2 순으로 증가하여 Fig. 10의 Impedance(Z) 측정결과와 유사한 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 또한 Reactance(L)는 공정 4 < 공정 3 < 공정 2 < 공정 1 순으로 증가하고, Capacitance(C)는 공정 4 > 공정 3 > 공정 2 > 공정 1 순으로 감소하여 Fig. 10의 Impedance(Z) 측정결과와 일부 상이한 경향을 나타냄을 볼 수 있다.

Fig. 12는 측정주파수를 1 kHz로 고정하였을 때 각 공정별 Reactance(L), Capacitance(C), Resistance(R) 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Reactance(L) 측정결과는 공정 4 < 공정 3 < 공정 1 < 공정 2 순으로 증가하고, Capacitance(C)는 공정 4 > 공정 3 > 공정 1 > 공정 2 순으로 감소하여 Fig. 10의 Impedance(Z) 측정결과와 유사한 경향을 나타냄을 볼 수 있다. 또한, Resistance(R)은 공정 4 < 공정 2 < 공정 3 < 공정 1 순으로 증가하여 Fig. 10의 Impedance(Z) 측정결과와 다른 경향을 나타냄을 볼 수 있다.

측정된 Reactance(L), Capacitance(C), Resistance(R)로 부

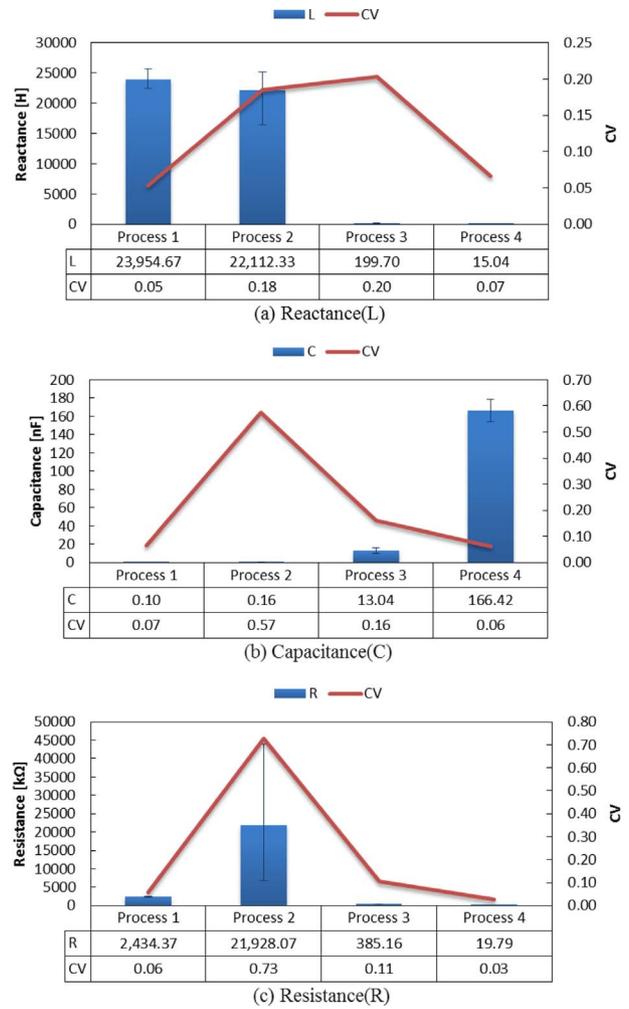


Fig. 11. L, C, R of each process (f = 100 Hz)

터 Impedance(Z)를 계산하는 식은 아래와 같다.

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (1)$$

Where $X_C = \frac{1}{2\pi fC}$ $X_L = 2\pi fL$

식 (1)에서 보는 바와 같이 Resistance(R)은 측정주파수와 관계없는 변수인 반면, Reactance(L)와 Capacitance(C)는 측정주파수가 증가할수록 Impedance(Z)에서 차지하는 비중이 증가하여 Impedance(Z)와 유사한 경향을 나타낼 수 있다. 따라서 측정주파수가 100 Hz로 비교적 낮은 Fig. 11의 결과는 Resistance(R) 성분이 Impedance(Z)와 유사한 경향을 나타내고, 측정주파수가 1 kHz로 비교적 높은 Fig. 12의 결과는 Reactance(L)과 Capacitance(C) 성분이 Impedance(Z)와 유사한 경향을 나타낸다고 볼 수 있다.

3.3 결함 검출능 비교

이상의 분석결과를 토대로 공정 1로 제작한 시편과 공정

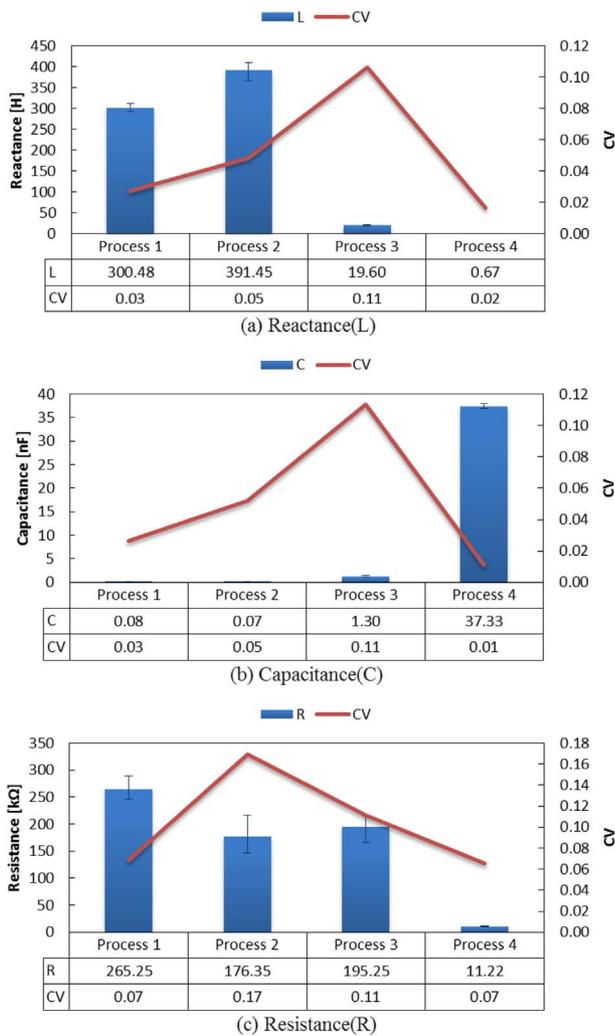


Fig. 12. L, C, R of each process (f = 1 kHz)

4로 제작한 시편에 전기저항법을 적용하여 결함 검출능을 비교하였다. Fig. 13(a), (b)는 결함 시편과 비 결함 시편의 Impedance 값을 나타낸 그림으로, 공정 4로 시편을 제작한 Fig. 13(b)가 결함 시편과 비 결함 시편의 Impedance 값의 차이가 크고 시편 간 편차가 적어, 공정 1로 제작한 시편보다 우수한 결함 검출능을 가진다고 평가할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 CNT 분산 방법에 따른 접착제의 전기적 특성 변화와 SEM 영상 분석으로부터 효율적인 분산방법을 제시하였다. 실험결과, 1 wt%의 CNT를 Ethanol에 첨가하고 초음파 발생기를 이용하여 분산시킨 다음, 1 wt% 비율에 맞춰 각각 주제와 경화제에 넣은 혼합물을 자력교반기로 Ethanol을 기화시킨 후 3-Roll-Mill로 분산시킨 공정 4가 가장 우수한 분산성을 나타내었다. CNT가 분산된 접착체결부의 Impedance(Z)를 측정하여 CNT의 분산정도를 평

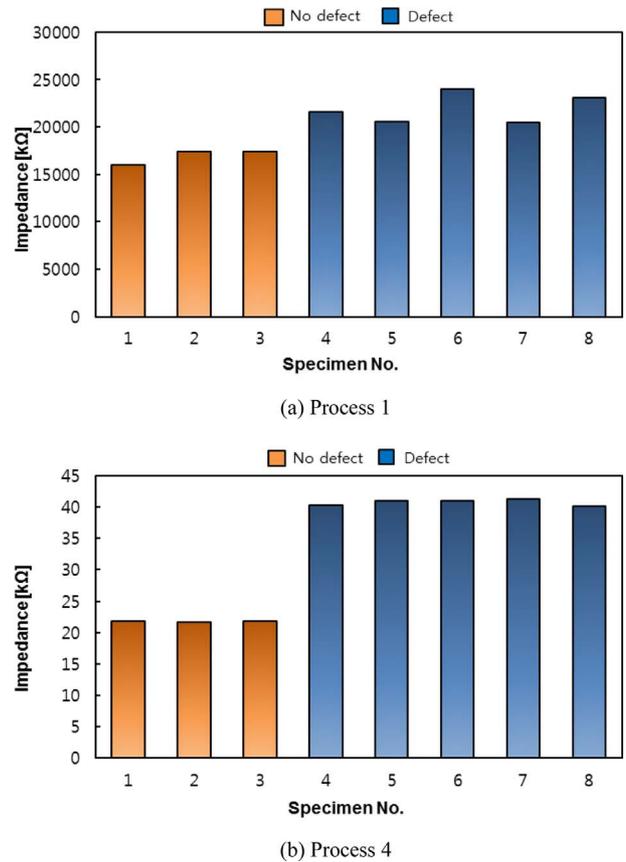


Fig. 13. Impedance method applied to process 1, process 4 (100 Hz)

가할 수 있으며, 낮은 측정주파수에서는 Resistance(R) 성분이 우수한 측정인자이고, 높은 측정주파수에서는 Reactance(L)와 Capacitance(C) 성분이 우수한 측정인자임을 확인할 수 있었다. 또한 공정 1과 공정 4의 결함 검출능을 비교해 보았을 때, 공정 4로 제작한 시편의 결함 검출 정확도가 우수함을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2015R1D1A1A01057015).

REFERENCES

1. Qunaies, Z., Park, C., Wise, K.E., Siochi, E.J., and Harrison, J.S., "Electrical Properties of Single Wall Carbon Nanotube Reinforced Polyimide Composites," *Journal of Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 1637-1646.
2. Thakre, P.R., Yordanos, B., and Dimitris, C.L., "Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotube-epoxy Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, Issue 1,

- 2010, pp.191-202.
3. Youn, J.R. and Young, S.S., "Influence of Dispersion States of Carbon Nanotubes on physical Properties of Epoxy Nanocomposites", *Journal of Carbon* Vol. 43, 2005, pp.1378-1385.
 4. Vega L., Prado L.S.A., Kovacs J.Z., Bauhofer W., Schulte K., "SWCNT as Cure-Induced Stress Sensors in Epoxy Nanocomposites", *Solid State Phenomena*, Vol. 151, 2009, pp. 48-53.
 5. Kim, K.J., Yu, W.R., Lee, J.S., Limin, G., Erik, T.T., Tsu, W.C., and Byun, J.H., "Damage Characterization of 3D Braided Composites Using Carbon Nanotube-based in situ Sensing", *Journal of Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 41, 2010, pp. 1531-1537.
 6. Kang, M.H., Choi, J.H., and Kweon, J.H., "Fatigue Life Evaluation and Crack Detection of the Adhesive Joint with Carbon Nanotubes", *Journal of Composite Structure*, Vol. 108, 2014, pp. 417-422.
 7. Kim, C.H., Choi, J.H., and Kweon, J.H., "Defect Detection of Adhesive Joint Using the Impedance Method", *Journal of Composite Structure*, Vol. 120, 2015, pp. 183-188.