Composites Research

Vol. 31, No. 4, 151-155 (2018)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2018.31.4.151
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

CNT를 첨가한 접착조인트의 결함탐지능 및 강도 평가에 관한 연구

김태형* · 김철환* · 최진호**†

A Study on the Strength Evaluation and Defect Detection Capability of Adhesive Joint with CNTs

Tae-Hyeong Kim*, Cheol-Hwan Kim*, Jin-Ho Choi**†

ABSTRACT: Mechanical joint and adhesive joint are two typical joining methods for structures. The adhesive joints distribute the load over a larger area than mechanical joints and have excellent fatigue properties. However, the strength of adhesive joint greatly depends on the environmental conditions and the skill of the operator. Therefore, there is a need for techniques to evaluate the quality of the adhesive joints. The electric resistance method is a very promising technique for detecting defects by measuring the electrical resistance of an adhesive joint in which CNTs are dispersed in an adhesive. In this study, Aluminium-Aluminium adhesive single lap joint specimens were fabricated by using the adhesive dispersing CNTs using a sonicator and a 3-roll mill, and the static strengths and defect detection capabilities of the joints using the electrical resistance method were evaluated according to the CNTs content.

초 록: 기계적 조인트와 접착 조인트는 구조물의 일반적인 접합 방법이다. 접착 조인트는 기계적 체결법에 비해 넓은 면적에 하중이 분포되고 우수한 피로 특성을 가진다. 이러한 특성에도 불구하고, 접착 조인트는 환경조건이나 작업자의 숙련도에 대한 접착 건전성이 크게 달라진다. 따라서 접착 조인트의 건전성을 평가 할 수 있는 기술이 필요하다. CNT를 접착제에 분산시켜 접착조인트의 전기적 특성을 측정하는 전기저항법은 결함을 검출하는 매우 유망한 기술이다. 본 논문에서는 초음파 분쇄기와 3-roll-mill을 이용하여 접착제에 CNT를 균일하게 분산시켰으며, 알루미늄-알루미늄 단일 접착 조인트를 제작하여 탄소나노튜브(CNT) 함량에 따른 정적 강도의 변화를 평가하고, 전기저항법을 이용하여 결함탐지능을 평가하였다.

Key Words: 탄소나노튜브(CNT), 전기저항법(Electric resistance method), 결함 탐지능(Defect detectability), 접착조인트(Adhesive joint)

1. 서 론

일반적으로 접착구조물에 적용할 수 있는 비파괴 탐지기법에는 AE법, 레이저충격, 초음파 탐상법, 음향방출법 등이 있다[1-3]. 그 중 대중적으로 많이 사용하는 접착구조물의 결함 검출 방법인 초음파 탐상법은 에코신호의 에너지양, 진행시간, 감쇠되는 양의 차이를 표준시편과 비교하여 접착 구조물의 기공 및 접착불량 등의 결함을 검출할 수 있는 방법이나 특정 결함에만 사용할 수 있는 한계를 가지고 있다[4]. 이러한 이유로 최근 접착제에 CNT(Carbon Nano Tube)를 분산시켜 전기적 특성을 평가하는 새로운 결함 탐지기법들이 많이 연구되고 있다. Kim[5]과 Thostenson[6]은

Received 8 June 2018, received in revised form 18 July 2018, accepted 4 August 2018

*ReCAPT, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Gyeongsang National University
**†ReCAPT, School of Mechanical and Aerospace Engineering, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: choi@gnu.ac.kr)

0.5 wt%의 CNT를 접착제에 분산시켜 기계적 체결부의 손상을 검출하는 방법을 연구하였다. Kim[7]은 CNT가 함유된 접착 조인트의 전기적 물리량을 측정하여 결함탐지가 가능함을 보였다. Lee[8]는 CNT의 분산 방법에 따른 접착 조인트의 결함 검출능을 평가하였으며, 접착제에 CNT가 균일하게 분산되어야 결함검출이 가능함을 보였다. Ma[9]는 CNT를 기계적, 화학적 방법으로 균일하게 분산하는 방법을 정리하였으며, Zielecki[10]는 접착제에 분산되는 CNT 함량이 증가 할수록 접착제의 강도가 증가됨을 확인하였다. 또한, Henrique[11]는 접착제에 분산되는 CNT 함량을 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 증가시켰을 때 접착강도가 향상된다는 결과를 발표하였다. Kim[12]은 CNT의 표면처리에 여부에 따른 접착 조인트의 강도특성 변화 및 결함검출능력을 평가하였다. 전기저항법으로 결함검출능을 평가하였으며, CNT를 함유한 접착 조인트의 강도가 저하됨을 관찰하였다. 이상의 연구결과에서, CNT가 첨가된 접착 조인트의 강도는 참고논문[10,11]과 [12]가 서로 상이한 결과를 나타내었으며, 이에 대한 추가적인 연구를 통해 파손강도 및 파손모드와의 상관관계 등을 규명하여야 할 것으로 판단된다.

본 논문에서는 초음파 분쇄기와 3-roll-mill을 이용하여 접착제에 CNT를 균일하게 분산시켜 알루미늄-알루미늄 단일 접착 조인트를 제작하여 정적강도 변화와 결함탐지능력을 평가하였다. 화학적으로 표면처리 되지 않은 순수 CNT를 사용하였으며, CNT의 함량을 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%로 변화시켜 가며 전기저항법으로 결함탐지능을 비교, 평가하였다.

2. 시편제작

본 논문에 사용된 접착 시편의 형상은 Fig. 1과 같이ASTM D3165, ASTM D5656 규격으로 제작하였다. 접착 조인트의 면적은 25 mm × 30 mm이며 접착부의 모재 두께는 7 mm이고, 가이드 블록을 사용하여 접착두께를 0.5 mm로 일정하게 유지하였다. 또한 표면결함 시편은 접착 면적의 1/2 크기로 이형필름을 삽입하여 제작하였다.

접착강도 향상 및 균일한 접착 품질을 얻기 위해 알루미늄 모재는 ASTM D2651 규격의 P-2 Etch법으로 표면처리를 수행하였다. 접착표면은 MEK(Methyl ethyl alcohol)를 이용하여 유분이나 이물질을 제거한 다음, 120 mesh의 사포로 표면을 연마하였다. 연마된 시편은 증류수, 황산 및 황산철 등을 이용하여 알루미늄의 표면처리를 수행하였다. 증류수를 이용하여 황산을 27% 비율로 희석 후, 황산철 분말을 135 g/L만큼 추가하여 교반기를 사용하여 65°C로 가열하였다. 온도가 60~65°C로 가열되면 알루미늄 시편을 용액에 넣어 12~15분 동안 화학 반응 시켰다. 알루미늄 시편을 12분간 부식시킨 후 초음파 수조에서 증류수로 세척을 진행 하였고, 오븐 또는 열풍기로 접착표면의 물기를 완전히 건조시켰다.

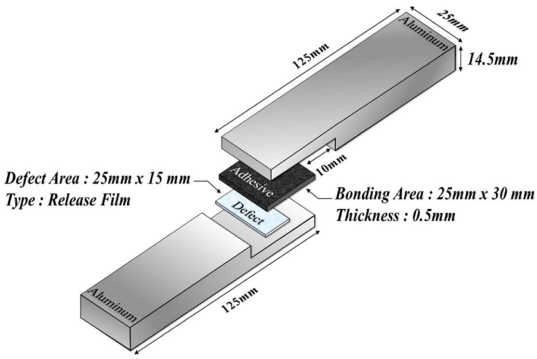

Fig. 1. Shape of the adhesive joint

Table 1. Material properties of epoxy adhesive and CNT

Item	Specification	
Resin (YD-128) & Hardener (G-640)	Viscosity	: 8,000~12,000 cps
	Mixing ratio	: YD-128/G-640=100/59
	Curing condition	: 80°C for 2h
CNT (NANOSOL-R)	Purity	: 95%
	Diameter	: 5~15 nm
	Apparent specific gravity	: 0.02~0.04 g/cm^3
	Axial ration	: >500 (Length/diameter)

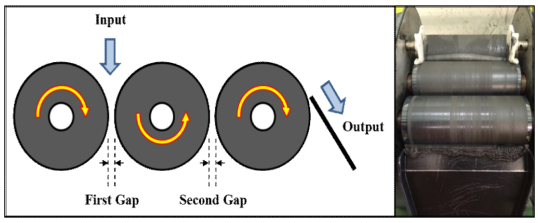

Fig. 2. 3-roll-mill

에폭시 접착제는 ㈜국도화학의 액상 수지인 YD-128을 사용하였으며, 경화제는 고순도의 이미다졸린(imidazoline)을 함유하여 접착성이 우수한 G-640을 사용하였다. CNT는 CNTSOLUTION사의 순도 95% 이상의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용하였다. 접착제 및 CNT의 자세한 사양은 Table 1과 같다. 에폭시 접착제에 전도성을 부여하기 위하여 접착제에 CNT를 중량 대비 0.3%, 0.5%, 1%로 각각 분산시켰으며, 초음파 파쇄기와 EXAKT사의 80E 3-roll-mill (Fig. 2)을 사용하였다. 에폭시 접착제에 CNT를 균일하게 분산시키기 위하여 크게 2단계 공정으로 나누어 진행하였다. 1단계에서는 초음파 분쇄기와 3-roll-mill을 이용하여 YD-128에 CNT를 분산시켰다.

2단계는 CNT가 분산된 YD-128에 경화제인 G-640을 비율에 맞게 배합한 후, 3-roll-mill을 이용하여 재 분산하였으며, 3-roll-mill의 Gap 간격과 분산횟수는 Table 2와 같다.

Table 2. Operation conditions of the 3-roll-mill

No.	Item 1	Item 2	1st Gap	2nd Gap
Step 1	YD-128	CNT (wt%)	Sonicated	
			45 μm	30 μm
			30 μm	15 μm
			15 μm	10 μm
Step 2	YD-128 (Step 1)	G-640	45 μm	30 μm
			30 μm	15 μm
			15 μm	10 μm
			10 μm	5 μm

Table 2에서 보는 바와 같이 균일 분산을 위하여 1단계에서는 3번, 2단계에서는 4번의 3-roll-mill 작업을 수행하였다.

3. 기계적 강도특성

알루미늄 - 알루미늄 단일 접착 조인트의 CNT의 함량에 따른 강도 변화를 고찰하기 위하여, CNT가 첨가되지 않은 순수 접착 조인트 시편과 CNT의 함량을 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%로 변화시킨 접착 조인트의 정적강도를 평가하였다. 접착시편은 각 5개씩 총 20개의 시편을 제작한 후, 각 경우에 대해 시험하여 평균 파손강도를 구하였다. 접착 조인트의 접착강도 특성을 평가하기 위해 시험에 사용한 장비는 Instron사의 5582 만능시험기이며, 분당 1.27 mm의 시험속도로 인장시험을 수행하였다. Fig. 3은 제작된 접착조인트의 인장시험 모습을 나타낸 사진이다. Fig. 4는 접착 조인트의 평균 정적강도를 나타낸 그래프로서, 에폭시 접착제에 분산되는 CNT 함량이 증가할수록 접착강도가 증가하였으며, 1 wt% CNT 접착 조인트의 접착강도는 순수 접착 조인트(w/t CNT)보다 약 11.7%가 향상됨을 볼 수 있다.

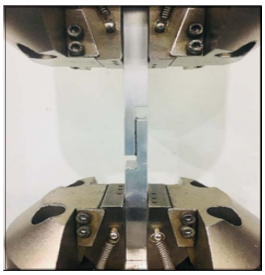

Fig. 3. Tensile test of the adhesive joint

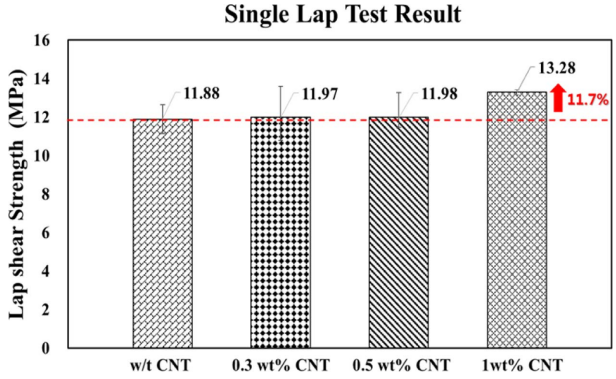

Fig. 4. Lap shear strengths of adhesive joints according to CNTs content

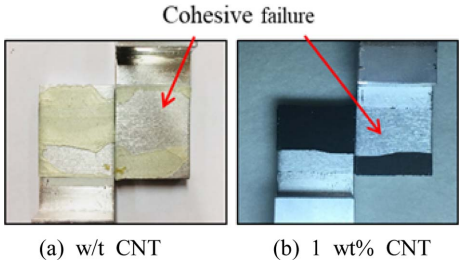

Fig. 5. Failure mode of the adhesive joints

CNT 함량 증가에 따른 접착강도 증가의 원인을 규명하기 위하여 접착 조인트의 파손 모드를 관찰하였다. Fig. 5는 인장 시험 후 접착 조인트의 접착표면을 촬영한 사진으로, CNT 사용여부와 관계없이 모든 접착 조인트에서 Cohesive 파손이 발생하였으며, 접착모재의 양면에 접착제가 남아 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 Cohesive 파손 모드에서는 접착제 자체의 강도가 접착 조인트의 파손강도를 결정한다. 여러 논문들의 연구결과에 의하면 접착제에 CNT 함량을 증가시킬수록 접착제 자체의 강도가 증가하므로, 본 논문의 접착 조인트 강도향상은 CNT 보강으로 인한 접착제 자체의 강도향상 효과가 주 원인이라고 판단된다.

4. 결함 검출 성능 평가

알루미늄 - 알루미늄 단일 접착 조인트의 표면결함을 검출하기 위해 전기저항법을 적용하였으며, 접착표면에 접착면적의 1/2 크기로 이형필름을 부착하여 인위적 결함을 형성하고 전기저항의 변화를 측정하였다. 교류저항값을 측정하기 위하여 AGILENT사의 U1733C LCR 미터를 사용하였으며, 직류저항측정을 위하여 ADVANTEST사의 R8340 고저항계를 사용하였다. Fig. 6은 접착조인트의 저항을 측정하는 모습으로, 접착조인트의 알루미늄 부위에서 저항을 측정하였다. 교류저항은 측정 주파수(100 Hz, 1 kHz, 10 kHz,

Fig. 6. Measurement of electric resistance by LCR meter

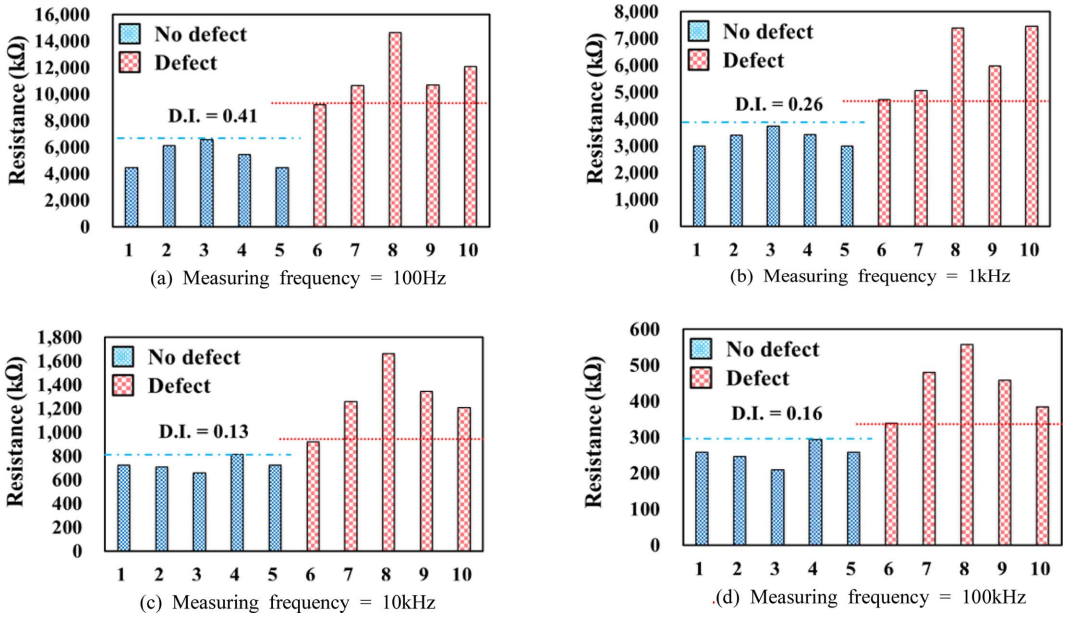

Fig. 7. AC resistances of adhesive joints with 1wt% CNTs

100 kHz)를 변경하면서 병렬 모드(Parallel mode)로 시편의 저항 성분(R)을 측정하였다[12].

Fig. 7은 1.0 wt% CNT를 함유한 접착 조인트의 교류저항을 측정한 결과로서, 결함시편의 최소 저항값이 무결함시편의 최대 저항값보다 작으면 결함을 검출할 수 있다고 볼 수 있다. 본 논문에서는 시편의 결함검출 가능여부를 판단하기 위하여 Detectability index(이하 D.I)를 사용하였으며[12], D.I 값이 0보다 크면 시편의 결함을 검출할 수 있다고 판단할 수 있다.

$$\text{D.I} = \frac{\textit{Min. resistance of defect specimen}}{\textit{Max. resistance of no defect specimen}} - 1 \qquad (2)$$

Fig. 7(a)는 LCR미터의 측정주파수가 100 Hz일 때 접착조인트의 교류저항을 측정한 그래프로서, D.I = 0.41이므로 결함 검출이 가능하다고 볼 수 있다. 또한, LCR 미터의 측정주파수가 1 kHz일 때는 D.I = 0.26, 10 kHz일 때는 D.I = 0.13, 100 kHz일 때는 D.I = 0.16이었으며, 모든 측정주파수에서 D.I 값이 0보다 크게 나타나 결함 검출이 가능하다고 판단할 수 있다.

Fig. 8은 CNT의 함량을 변화시켜가며 접착조인트의 교류저항을 측정하여 D.I 값을 계산한 그래프이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 측정주파수가 1 kHz 이상일 때는 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%의 모든 CNT 함량에서 D.I 값이 0보다 큰 값을 나타내 결함 검출이 가능함 볼 수 있다. 그러나, 측정주파수가 100 Hz일 때는 CNT의 함량이 0.3 wt%와 0.5 wt%일 때 D.I 값이 0보다 작아 결함 검출이 불가능한 것을 볼 수 있다.

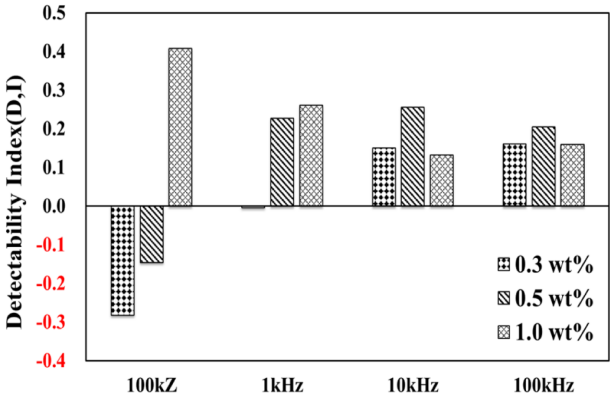

Fig. 8. Detectability index of adhesive joints measured by AC resistance

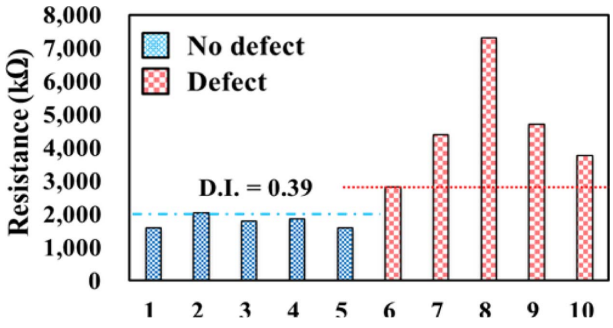

Fig. 9. DC resistances of adhesive joints with 1 wt% CNTs

Fig. 9는 접착조인트의 CNT 함량이 1.0 wt%일 때 고저항계로 측정한 접착조인트의 직류저항을 나타낸 그래프이다. 고저항계는 시편에 일정 고전압을 인가하고 전류값을 측정하여 직류저항을 평가하는데, 본 논문에서는 인가전압

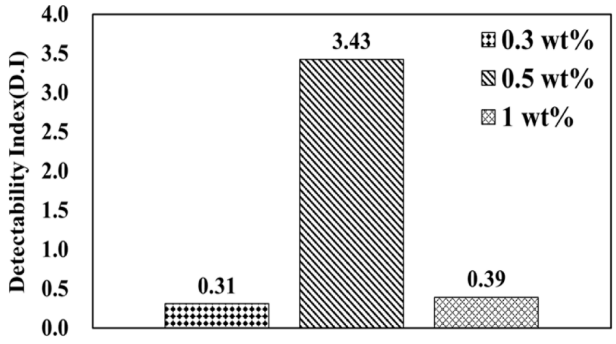

Fig. 10. Detectability index of adhesive joints measured by DC resistance

을 500 V로 고정시키고 모든 접착 조인트 시편의 저항을 측정하였다. 접착조인트의 직류저항을 측정한 결과, Fig. 9에서 보는 같이 D.I 값이 0.39로 평가되어 결함측정이 가능함을 볼 수 있다.

Fig. 10은 CNT의 함량을 변화시켜가며 접착조인트의 직류저항을 측정하여 D.I 값을 계산한 그래프이다. Fig. 10에서 보는바와 같이, 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%의 모든 CNT 함량에서 D.I 값이 0보다 큰 값을 나타내 결함 검출이 가능함 볼 수 있으며, 교류저항을 측정하여 평가한 결함검출능 보다 우수한 특성을 보임을 확인할 수 있다. 이는 교류저항의 경우, 교류전원을 인가하여 시편의 등가 L(reactance), C(capacitance), R(resistance) 성분에서 추출하는 방식이므로, 시편의 L과 C 효과가 교류측정에 영향을 줄 수 있고 이로 인하여 오차가 발생될 가능성이 높은 것으로 판단된다. 결함 검출능은 0.5 wt% > 1.0 wt% > 0.3 wt% 순이었으며, 교류저항을 측정하여 평가한 결과와 유사하게 0.5 wt% CNT 접착조인트의 D.I 값이 가장 높게 나타남을 볼 수 있었다.

5. 결 론

본 논문에서는 CNT가 함유된 알루미늄 – 알루미늄 단일 겹침 조인트의 강도 변화와 결함 검출능을 평가하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. CNT를 함유한 접착 조인트의 인장시험에서 Cohesive 파손이 발생하면 접착 조인트의 접착강도는 증가된다.

2. 접착 조인트의 교류저항으로 평가한 결함 검출능 시험에서 측정주파수가 100 Hz일 때는 CNT의 함량이 0.3 wt%와 0.5 wt%인 경우에 결함 검출이 불가능하였으며, 측정주파수가 1 kHz 이상일 때는 CNT의 함량이 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%인 모든 경우에 대해서 결함 검출이 가능하여 측정주파수에 따라 결함검출능이 변화됨을 관찰하였다.

3. 접착조인트의 직류저항으로 평가한 결함 검출능 시험에서 CNT의 함량이 0.3 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%인 모든 경우에 대해서 결함 검출이 가능하였으며, 교류저항에 의한 결함검출능 보다 우수한 특성을 나타내었다.

후 기

본 논문은 민·군기술협력사업(Civil-Military Technology Cooperation Program)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Bastien, E., Romain, E., Fabienne, T., Michel, B., Laurent, B., Clemens, B., and Bernd, V., "Development of a Laser Shock Adhesion Test for the Assessment of Weak Adhesive Bonded CFRP Structures," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 52, 2014, pp. 57-65.
2. Murayama, H., Kageyama, K., Naruse, H., Shimada, A., and Uzawa, K., "Application of Fiber-optic Distributed Sensors to Health Monitoring for Full-scale Composite Structures," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 14, 2003, pp. 3-3.
3. Giurgiutiu, V., "Tuned Lamb Wave Excitation and Detection with Piezoelectric Wafer Active Sensors for Structural Health Monitoring," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 16, 2005, pp. 291-305.
4. Koissin, V., Demcenko, A., and Korneev, V.A., "Isothermal Epoxy-cure Monitoring Using Nonlinear Ultrasonics," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 52, 2014, pp. 11-18.
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. Thostenson, E.T., and Chou, T.W., "Carbon Nanotube-based Health Monitoring of Mechanically Fastened Composite Joints," *Composite Science Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 2557–2561.
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.
8. Lee, B.N., Kim, C.H., and Choi, J.H., "Evaluation of Dispersivity and Resistance of the Adhesie Joint according to Dispersion Methods of CNT," *Composite Research*, Vol. 28, 2015, pp. 348-355.
9. Ma, P.C., Siddiqui, N.A., Marom, G., and Kim, J.K., "Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review," *Composite: Part A*, Vol. 41, 2010, pp. 1345-1367.
10. Zielecki, W., Kubit, A., Trzepiecinski, T., and Narkiewicz, U., "Impact of Multiwall Carbon Nanotubes on the Fatigue Strength of Adhesive Joints," *International Journal of Adhesive*, Vol. 73, 2017, pp. 16-21.
11. Henrique, N.P. Oliva, Antonio F. Avila, "Bonded Joints with Nano-Stitches : Effect of Carbon Nanotubes on Load Capacity and Failure Modes," *Latin American Journal of Solids and Structures*, Vol. 14, 2017, pp. 674-684.
12. Kim, C.H., and Choi, J.H., "Effects of Dispersion Methods and Surface Treatment of Carbon Nano-tubes on Defect Detectability and Static Strengths of Adhesive Joints," *Composites Structure*, Vol. 176, 2017, pp. 684-691.
13. Agilent U1731C, U1732C, and U1733C Handheld LCR Meter.