

## 論文

## 전기적 미세역학적 시험법을 이용한 Ni nanowire 강화 고분자 복합재료의 자체 감지능 및 계면 물성평가

김성주\*, 박종만\*, 윤동진\*\*, George Hansen\*\*\*, K. Lawrence DeVries\*\*\*\*

### Self-Sensing and Interfacial Evaluation of Ni Nanowire/Polymer Composites Using Electro-Micromechanical Technique

Sung-Ju Kim\*, Jong-Man Park\*\*, Dong-Jin Yoon\*\*, George Hansen\*\*\*, K. Lawrence DeVries\*\*\*\*

#### ABSTRACT

Self-sensing and interfacial evaluation of Ni nanowire/polymer composites were investigated using electro-micromechanical technique, which can be used for a feasible sensing measurement on tensile and compressive loading/consequent unloading, temperature, and humidity. Mechanical properties of Ni nanowire with different aspect ratio and adding contents in either epoxy or silicone composites were measured indirectly using electro-pullout test under uniform and non-uniform cyclic loadings. Comparing apparent modulus with the conventional mechanical tensile modulus of Ni nanowire/epoxy composites, the trends were consistent with each other. Ni nanowire/epoxy composites showed the sensing response on humidity and temperature. Self-sensing on applied tensile and compressive loading/unloading was also responded for Ni nanowire/silicone composites via electrical contact resistivity showing the opposite trend between tension and compression. It can be due to the different electrically-interconnecting mechanisms of dispersed Ni nanowires embedded in silicone matrix.

#### 초 록

니켈 나노와이어 고분자 복합재료의 자체 감지 및 계면 물성평가를 전기적 미세역학적 시험법을 이용하여 조사해 보았다. 본 연구에 사용된 미세 역학적 시험법은 인장과 압축 하중이 연속적으로 작용/완화 되었을 때, 온도, 습도에 대한 가치적인 감지가 가능한 시험법이다. 니켈 나노와이어 강화 에폭시 복합재료에서 니켈 나노와이어의 형상비에 따른 기계적 물성은 동일한 반복하중과 가변하중이 작용 하였을 때 전기적 Pull-out 시험법을 통하여 간접적으로 측정하였다. 니켈 나노와이어 강화 에폭시 복합재료의 인장시험을 통해서 얻은 강성도와 결보기 강성도를 비교해 보면 그 경향은 상호 일치함을 알 수 있었다. 니켈 나노와이어 강화 에폭시 복합재료를 이용하여 온도와 습도에 의한 영향으로 발생하는 반응을 감지할 수 있었다. 인장과 압축하중이 작용/완화 되었을 때 자체감지능은 니켈 나노와이어 강화 실리콘 복합재료에서 전기적 접촉 저항도 측정을 통해 관찰하였으며, 서로 반대의 경향으로 나타나는 것을 확인 하였다. 이것은 실리콘 기저재에 분산되어 있는 니켈 나노와이어간의 점접 연결 메커니즘이 다르기 때문에 발생하는 것으로 판단된다.

**Key Words** : 니켈 나노와이어(Ni nanowire), 자체감지능(self-sensing), 전기적-미세역학적시험법(electro-micromechanical technique), 전기저항도(electrical resistivity)

\*+ 경상대학교 나노·신소재 공학부 고분자 공학 전공, 교신저자(E-mail:jmpark@gnu.ac.kr)

\*\* 한국표준과학연구원 스마트계측그룹

\*\*\* Metal Matrix Inc., U.S.A.

\*\*\*\* Department of Mechanical Engineering, University of Utah, U.S.A.

### 1. 서론

최근 서로 연결된 구형의 3차원 격자들로 이루어진 금속의 니켈 나노와이어(Ni nanowire)는 광범위하게 고분자 수지나 섬유 강화된 복합재료에 전도성 충전제로 이용되어져 오고 있다. 니켈 나노와이어는 마이크로미터이하의 직경과 수십 마이크로에서 수십 밀리미터까지의 길이를 가진 순수 금속필라멘트로 이루어져 있다[1-3]. 열경화성 수지와 열가소성 수지에 니켈 나노와이어를 충전하는 것은 다기능적인 응용이 가능하여 널리 보급될 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 니켈 나노와이어는 에폭시, 우레탄, 실리콘 고무 등의 기지재 속에 성공적으로 혼합되어 전도성을 부여 할 수 있다. 또한 자성을 가진 금속인 니켈 나노와이어를 자기장내에서 쉽게 일방향으로 배향 시킬 수 있으며, 이러한 특징은 니켈 나노와이어가 가진 독특한 성질로 평가될 수 있다. 게다가 니켈 나노와이어 강화 고분자 복합재료의 경우 전자기 차폐로의 응용성을 비롯하여 우수한 전기적 전도성을 가지고 있다. 니켈 나노와이어 강화 고분자 복합재료는 강화물질인 니켈 나노와이어가 적은 함량이 충전 되어도 높은 강성도, 강도, 우수한 전기적 전도성을 나타낸다[1]. 그러나 니켈 나노와이어 강화 고분자 복합재료의 전기적 기계적 물성은 니켈 나노와이어의 고유 물성, 분산도, 배향성, 계면 접착력, 형상비, 섬유 형태, 충전함량 등과 같은 여러 요인에 의존된다. 특히 분산도는 나노 복합재료에서 전기적 물성을 결정하는 가장 중요한 요인으로 알려져 있으며, 이를 조절 하는 과정에 큰 어려움이 있다[4]. 실험적으로 관찰된 Percolation threshold 함량은 강화물질의 형상비에 강력하게 의존되는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 니켈 나노와이어는 그들이 가지고 있는 특이한 결정구조로 인해 그 구조가 부서지기 쉽지만 그 자체의 높은 전기적 전도성과 큰 형상비를 가지고 있다. 이러한 니켈 나노와이어는 기계적 물성을 향상시키기 위해 사용 되었고, 복합재료에서 효과적인 응력 전달과 에너지 흡수 메카니즘으로 인해 파괴에너지는 증가되었다[1,5,6]. 전기적 미세역학적 시험법은 손상감지, 계면 물성의 특징에 대한 경제적인 비파괴 평가 방법으로 널리 연구되어져 오고 있다. 탄소 섬유는 전도성 나노 복합재료에서 또 다른 강화 섬유로서 뿐만 아니라 고유 센서로서의 역할도 수행 한다 [7]. 비 전도성 에폭시 수지 복합재료에서 센서 역할을 수행하는 탄소 섬유에 파단이 발생되면 그 이후에는 감지 할 수가 없다. 반면 탄소나노섬유가 분산되어 있는 전기적 전도성 복합재료의 경우에는 섬유 파단뿐만 아니라 기지물질의 변형 까지도 측정되는 전기저항 변화를 통해서 감지 할 수 있다 [8,9]. 습도와 온도변화와 같은 주변의 환경적인 영향에 대한 반응 감지능은 다기능성 센서로서 실제 응용에 대해 매우 중요하다. 구리-티타늄과 같은 전도성 세라믹, 전도성 폴리이미드 섬유 또는 폴리피롤 등은 온도와 습도변화에서 오는 전기 저항 변화 측정을 통해서 센서로서의 응용에 대해 활발히 연구되고 있다[10-12]. 본 연구에서는 전기적 미세역학적 시험법

을 이용하여 반복, 가변, 인장, 그리고 압축하중이 작용 하였을 때 발생하는 전기저항변화 측정을 통하여 니켈 나노와이어/고분자 복합재료의 기계적 물성과 계면 물성을 응력/완화, 온도, 습도에 대한 감지능을 통해서 평가해 보았다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험재료

미국 Metal Matrix사의 니켈 나노와이어는 반응 감지와 강화 물질로 본 연구에 이용되었다. 니켈 나노와이어는 100-300nm, 300-800nm, 1-3 $\mu$  m와 같이 세 가지 범위의 직경을 가지며, 평균직경이 8 $\mu$  m인 태광산업의 탄소 섬유도 또 다른 강화물질로 사용하였다. Bisphenol A 타입의 국도화학의 YD-128 에폭시 수지와 SinEtsu 화학의 KE1300실리콘 수지를 기본적인 기지물질로 사용하였다. 에폭시 수지의 연성은 Huntsman Petrochemical사의 아민 계열 경화제인 제 파민 D400과 D2000을 적정 비율로 혼합하여 조절 하였다.

#### 2.2 실험방법

##### 2.2.1 니켈 나노와이어/고분자 복합재료의 제조

세 가지의 다른 직경을 가지는 니켈 나노와이어를 에폭시와 실리콘 수지 속에 분산 시킨 다음 전도성 복합재료를 형성 하였다. 분산은 니켈 나노와이어의 결정이 부서지기 쉬운 구조이고 이로 인해 발생하는 기계적 손상을 막기 위해 손으로 부드럽게 저어 가면서 혼합하였다. 이러한 혼합 과정을 거친 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료는 80 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 선경화 시키고 그 다음 120 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 후경화 시켰다. 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료에 자석을 근접하게 위치 시켜 자기장을 형성 시킨 다음 일방향의 배향성을 도입하였다. 그리고 실리콘 수지 속에 성공적으로 분산 시킨 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료는 60 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 경화 시킨 다음 제작하였다. 인장 하중이 작용 하였을때 감지능 평가를 위한 시편은 각각 가로, 세로, 두께는 8mm, 20mm, 2mm 이고, 압축하중이 작용되었을 때의 감지능 평가를 위한 시편의 크기는 가로, 세로, 두께 각각 10mm, 10mm, 2mm 였다.

##### 2.2.2 전기저항 측정

니켈 나노와이어/고분자 복합재료의 전기적 저항도는 4 probe point 방법으로 측정하였다. 전기적 접점은 구리선과 silver paste를 이용하여 일정 간격으로 나노 복합재료에 형성 시켰다. 전기적 저항도는 니켈 나노와이어/고분자 복합재료의 단면적,  $A_c$ , 측정된 부피저항, 두 점점간 거리,  $L_{cc}$ 를 이용하여 계산 할 수 있다. 그리고 이 결과는 통계적으로 의미 있는 표준편차도 포함하고 있다. 전기적 저항도,  $\rho_v$ 와 전기적 부피저항,  $R_v$ 과의 관계는 아래의 식을 통해 나타낼 수 있다.

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

전기적 접촉 저항도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\rho_c = A_c \times R_c \quad (\Omega \cdot cm^2) \quad (2)$$

여기서  $A_c$ 와  $R_c$ 는 각각 전기적 접촉 면적과 전기적 접촉 저항이다.

### 2.2.3 반복하중, 습도, 온도에 대한 감지능

Fig. 1에서 (a)는 동일한 반복하중 실험을 통해 겉보기 강성도(apparent modulus)를 측정하는 시편의 모습을 나타낸다. Fig. 1 (b)는 전기적 pullout 시험법을 이용한 전기적 접촉 저항도 측정 시편의 모습을 나타낸 것이다.

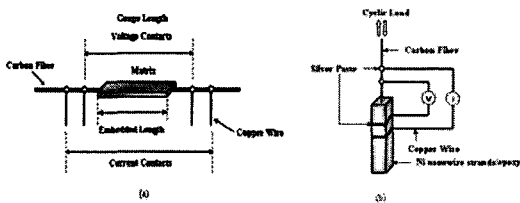


Fig. 1 Experimental specimen of (a) apparent modulus using cyclic test and (b) electrical contact resistivity using electro-pullout test.

Fig. 2는 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료의 인장과 압축 하중이 작용/완화 되었을 때에 변화되는 전기적 접촉 저항도 측정을 위한 실험장치도를 도시화 한 것이다.

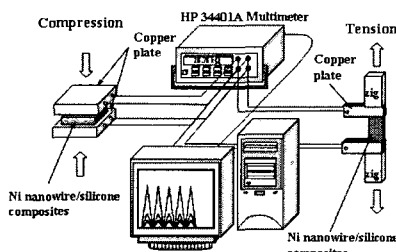


Fig. 2 Scheme of experimental equipment for tensile and compressive load sensing.

반복적인 하중 시험은 HP34401 멀티미터가 부착된 Hounsfield 사의 UTM을 이용하여 진행하였고, 실험은 분당 0.5mm로 진행하였으며, 100N의 로드셀을 사용하였다. 그리고 시편을 UTM 지그에 고정 시킨 다음 나노 복합재료에 삽입되어 있는 구리선을 멀티미터에 연결시켜 저항의 변화를 측정하였다. 5번의 반복하중이 작용됨에 따라 니켈 나노와이어/고

분자 복합재료의 전기적 부피저항도는 응력과 변형을 (strain/stress) 변화와 함께 연속적으로 측정하였다. 습도의 영향에 대한 감지능 평가 시험은 특별히 고안된 챔버를 이용하였고, 온도 조절 장치를 이용하여 30도로 고정 시킨 다음 실험을 수행 하였다. 온도의 영향에 대한 감지능 평가 시험은 멀티미터와 연결된 가열 챔버에서 진행하였으며, 온도를 85도 까지 증가시켰다가 감소시키는 과정 동안 변화되는 전기적 접촉 저항도의 변화를 측정함으로써 진행하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 자기장 영향

일반적으로 금속의 니켈 나노와이어는 높은 밀도라는 단점에도 불구하고 우수한 전기적 전도성, 자성, 그리고 기계적 물성을 가지고 있다. 특히, 결정형의 니켈 나노와이어는 일반적으로 탄소나노섬유나 탄소나노튜브에 비해 상대적으로 낮은 자기장 아래에서도 쉽게 일방향의 배향이 일어나는 독특한 성질을 가지고 있다. 뿐만 아니라 가지형태의 구조 패턴, 높은 강성도, 형상비, 그리고 높은 전도성 때문에 낮은 Percolation 함량도 가지고 있다. Fig. 3은 에폭시 속에 존재하는 니켈 나노와이어의 랜덤한 상태와 자기장이 형성 되었을 때 배향이 일어난 모습을 반사 현미경을 이용하여 촬영한 것이다. 자석을 통해 형성시킨 상대적으로 약한 자기장아래에서 니켈 나노와이어는 빠르게 배향 되는 것을 관찰 할 수 있었다.

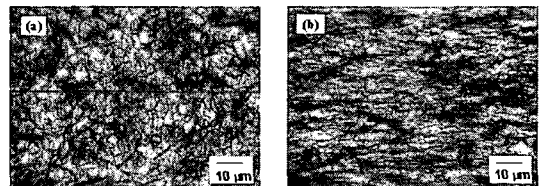


Fig. 3 Photos of random and aligned Ni nanowire/epoxy composites with 0.5 vol% : (a) random state; and (b) aligned state under magnetic field.

일반적으로 전기적 저항도는 이웃하는 니켈 나노와이어 간의 내부적 접촉상태에 의해 변화할 수 있다. 일방향으로 배향이 너무 잘 된 경우에는 니켈 나노와이어 간에 형성되는 전기적 접촉점이 감소하여 오히려 전기 저항도는 증가하기도 한다. Fig. 4는 랜덤한 상태와 배향된 상태의 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료에 동일한 인장하중이 작용/완화 되었을 때의 결과를 나타낸 것이다.

5번의 반복하중이 작용/완화 되었을 때 전기 저항도의 변화 감지가 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 응답 시간과 도달되는 최대 응력(maximum stress)은 두 경우 서로 비슷하였다. Fig. 5는 Fig. 4에서 얻은 결과를 이용하여 니켈 나노

와이어/에폭시 복합재료의 겉보기 강성도를 비교한 것이다.

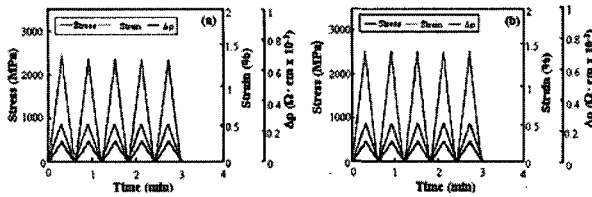


Fig. 4 Uniform cyclic loading test of 0.5 vol % Ni nanowire/epoxy composites with (a) random state; and (b) aligned state under magnetic field.

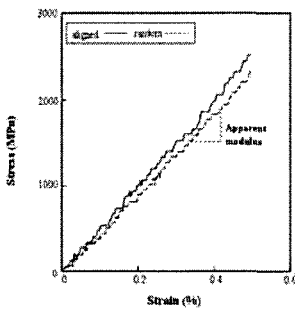


Fig. 5 Strain-stress curve of Ni nanowire/epoxy composites with random and aligned states under magnetic field.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 응력-변형을 곡선에 겉보기 강성도는 랜덤한 경우와 배향된 경우에 약간의 차이가 발생했고, 일방향으로 배향된 경우가 그 값이 더 크게 나타났다. 곡선의 기울기를 통해서 알 수 있는 겉보기 강성도는 하중이 작용/완화 되었을 때에 탄소 섬유가 함침된 고분자 기지재의 강성도로 정의 할 수 있다. 이 값은 섬유가 함침된 기지재의 강성도 뿐만 아니라 섬유와 기지재 간의 계면 접착력에 대한 중요한 정보까지 제공해 준다[11]. 응력 전달 효과에서는 배향성이 증대되었기 때문에 낮은 함량이 충전되었더라도 더 향상된 겉보기 강성도를 가져온 것으로 사료된다.

### 3.2 다른 함량과 형상비를 가진 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 전기적 접촉 저항도

Fig. 6은 전기적 pullout 시험법을 이용하여 충전 함량이 다른 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 전기적 접촉 저항도를 측정된 결과이다. 전기적 접촉 저항도는 충전되는 니켈 나노와이어간에 형성되는 전기적 접점이나 형상비와 같은 그들의 모양에 대한 Percolation 농도에 의존한다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 충전되는 니켈 나노와이어의 함량이 증가 할수록 전기 저항도는 감소하는 것을 알 수 있다. 전도성 복합재료의 전류는 전기적으로 전도성인 기지재를 통해서 시편의 표면에서 계면까지 흐르게 된다. 이러한 결과는 충전되는 니켈 나노와이어의 함량이 증가 할수록 형성되는 전기적 접점이 증가되므로 전기적 접촉 저항도는 감소하게 되는

것이다. 그리고 반응 감지도는 충전되는 양이 증가 할수록 신호의 노이즈가 감소되는 것을 통해 향상되는 것을 알 수 있다.

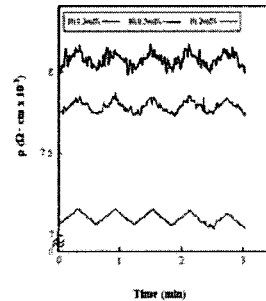


Fig. 6 The change in electrical contact resistivity of Ni nanowire/epoxy composites with different Ni nanowire contents.

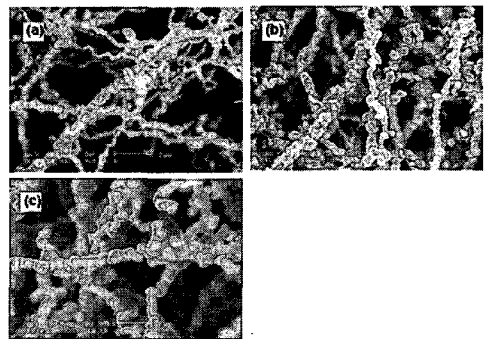


Fig. 7 SEM photos of Ni nanowires with three different Ni nanowire diameters: (a) 100-300 nm; (b) 300-800 nm; and (c) 1-3 μm.

Fig. 7은 평균적으로 세 가지의 다른 직경을 가지고 있는 니켈 나노와이어를 SEM을 통해 관찰한 것이다. Fig. 7 (a)는 100-300nm의 직경을 가지는 것으로 A타입, Fig. 7 (b)는 300-800nm의 직경을 가지는 것으로 B타입, 그리고 Fig. 7 (c)는 1-3μ m의 직경을 가지는 C타입으로 명명하였다. A타입은 다른 타입에 비해 SEM사진에서 확인할 수 있듯이 더 넓은 범위의 직경을 가지는 것을 관찰 할 수 있다. 일반적으로 길이와 직경의 비로 정의되는 형상비(aspect ratio)는 복합재료의 물성을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있다. 본 연구에 사용된 세 가지 타입의 니켈 나노와이어는 각각 2000, 500, 200의 형상비를 가진다 또한 Fig. 7의 SEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 니켈 나노와이어가 가지고 있는 결정 패턴은 쉽게 파괴 될 수 있어 심한 기계적 손상을 피해야 하며 이를 위해 부드러운 혼합 과정을 요구한다. Fig. 8은 Fig. 1(a)에서 나타난 시편을 이용하여 타입 B 0.5 vol%의 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 전기적 저항도와 겉보기 강성도를 측정된 것으로 반복적인 가변 하중의 작용/완화를 통해 측정된 결과이다.

작용되는 응력과 변형율이 증가했다가 감소함에 따라 전기적

저항도의 변화 경향도 상호 일치하여 나타났다. Fig. 9는 세 가지의 다른 직경을 가진 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 겔보기 강성도를 직접적으로 비교한 결과이다. 세 가지의 직경 중에서 가장 굵은 직경을 가진 C타입의 니켈 나노와이어가 강화된 복합재료의 경우 겔보기 강성도가 가장 크게 나타났다.

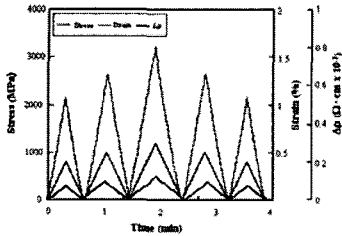


Fig. 8 Non-uniform cyclic loading test of Ni nanowire/epoxy composites with 0.5 vol% type B.

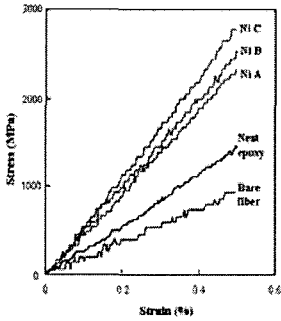


Fig. 9 Stress-strain curve of 0.5 vol% Ni nanowire/epoxy composites with three different diameter types.

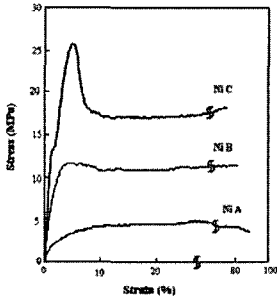


Fig. 10 Mechanical properties of 0.5 vol% Ni nanowire/epoxy composites with tensile test.

이러한 결과는 일반적으로 강화재의 크기가 작을수록 강화 효과는 크게 나타난다는 마이크로 메카닉을 따르지 않는다. 이것은 니켈 나노와이어의 결정구조가 기계적인 혼합과정으로 인해 파괴된 다음 에폭시 수지 속으로 분산 되는 과정에서 분산정도가 다소 떨어지게 되었고, 이로 인해 응력전달 효과가 낮은 직경을 가진 니켈 나노와이어와 서로 뒤바뀌어 나타난 결과라 생각된다.

Fig. 10은 세 가지 다른 직경을 가지는 0.5 vol%의 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 일반적인 인장시험을 통해서 얻은 인장-변형을 곡선을 나타낸 것이다. 가장 직경이 굵은 C타입의 니켈 나노와이어가 강화된 복합재료의 경우가 미세 역학적 시험법을 통해서 얻은 결과와 비슷하게 겔보기 강성도 뿐만 아니라 인장 강성도까지 가장 크게 나타났다. 이러한 결과는 더 가는 직경을 가진 A타입과 B타입의 경우에 혼합과정을 거치면서 그들의 결정상들이 부러져 더 작은 크기의 결정형태로 되었기 때문이다. 반면에 가장 굵은 직경을 가진 C타입의 경우에는 부러짐 없이 원래 형태의 결정상이 잘 유지 되고 있기 때문에 응력전달 효과와 강화 효과가 더 우수하게 나타나는 것으로 사료 된다.

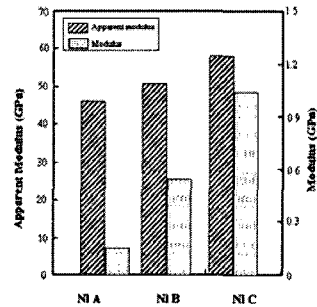


Fig. 11 The magnitude of apparent modulus and tensile modulus with three different Ni nanowire types.

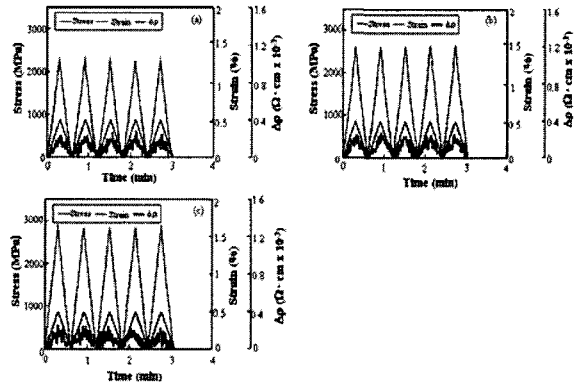


Fig. 12 Electrical contact resistivity of Ni nanowire/epoxy composites with three different diameters: (a) 100-300 nm; (b) 300-800 nm; and (c) 1-3 μm.

직경이 다른 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 겔보기 강성도와 인장 강성도를 Fig. 11에 서로 비교하여 나타내었다. 그림에서 보면 알 수 있듯이 인장시험을 통해 얻은 강성도는 단순히 기지재의 물성만 나타낸다. 반면에 겔보기 강성도는 탄소섬유가 함침 된 기지재의 물성뿐만 아니라 이들의 계면 접착력까지 포함하고 있는 것으로 이 두 결과의 경향이 본 연

구에서 상호 일치하여 나타났고 이로 인해 신뢰 할 만한 것으로 사료된다. Fig. 12는 세 가지 다른 크기의 직경을 가지는 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 전기적 접촉 저항도를 나타낸 것이다. 직경이 가장 굵은 C 타입의 니켈 나노와이어가 강화된 에폭시 복합재료의 경우 최고 응력이 A타입이나 B타입에 비해 더 크게 감지되는 것을 알 수 있고, 전기적 접촉 저항도의 변화를 통해서 응력 변화에 대한 감지능도 확인할 수 있으며 이 감지능의 감도는 감지되면서 발생하는 노이즈 수준을 통해서 판단 할 수 있다. 그 감지능의 감도는 세 가지 타입에서 크게 차이를 보이지 않았다.

Fig. 13은 20 vol% 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 파 단면을 SEM을 통해서 촬영한 것이다. SEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 에폭시 기지재 속으로 니켈 나노와이어의 분산이 균일하게 잘 이루어 진 것을 확인 할 수 있다.

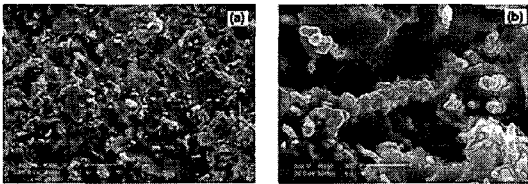


Fig. 13 Fracture surface SEM photos of Ni nanowire/epoxy composites with 20 vol% (a) well-dispersion, (b) pullout pattern of Ni nanowire crystalline.

그리고 니켈 나노와이어 자체의 거친 표면으로 인해 형성 되는 기계적 맞물림과 같은 현상의 발생에도 불구하고 니켈 나노와이어 결정상이 그대로 pull-out되는 모습도 볼 수 있다.

### 3.3 온도와 습도에 대한 감지능

Fig. 14는 20 vol% 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 온도 변화에 따른 전기저항의 변화를 나타낸 것이다.

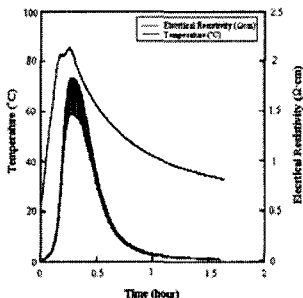


Fig. 14 The change in the electrical resistivity of 20 vol% Ni nanowire/epoxy composites with increasing temperature.

온도가 증가함에 따라 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료의 전기저항은 증가했고, 온도가 다시 감소하면 전기저항 역시 감소했다. 그리고 온도 변화에 따라 측정되는 전기저

항의 오차범위도 온도가 증가함에 따라 증가했다가 온도가 감소하게 되면 다시 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 15는 온도변화에 따른 금속 니켈 나노와이어 격자 구조와 관련한 전기저항의 변화를 모델로 도식화 한 것이다. 온도가 증가함에 따라 활성화된 격자의 움직임은 증가하게 되고 이로 인해 니켈 나노와이어 격자의 입체 규칙성은 감소하게 된다.

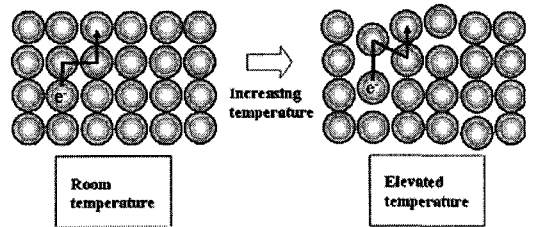


Fig. 15 Schematic model of temperature sensing of Ni nanowire molecular structure.

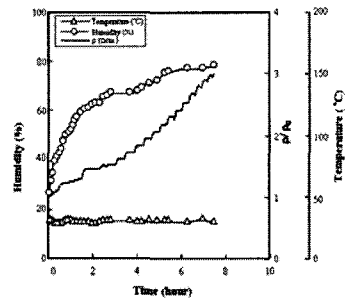


Fig. 16 The change in the electrical resistivity with increasing humidity at constant temperature.

그리고 격자간의 말단간 거리는 Fig. 15에서 볼 수 있듯이 더 넓어지게 되며 결과적으로 평균자유행로는 감소하게 되어 전자의 이동도는 감소하게 된다. 그래서 Fig. 14에서 보는 바와 같이 전기저항은 온도가 증가함에 따라 증가하게 되는 것이다. Fig. 16은 20 vol% 니켈 나노와이어/에폭시 복합재료가 온도가 일정 할 때 습도 변화에 따른 전기저항의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 일정 할 때 습도가 증가함에 따라 전기저항은 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 습도가 증가함에 따라 니켈 나노와이어 표면에 내부와의 일종의 차단막이 형성되어 전자의 이동을 방해한다. 전자의 이동도가 떨어지게 되어 전기 저항이 증가하는 것이다. 또한 수분의 이온이 에폭시 수지내로 침투되는 것이 지연되므로, 전기저항의 level-off 반응현상에 기여하는 것으로 사료된다.

### 3.4 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료의 응력/완화 감지능

니켈 나노와이어가 실리콘 기지재속에 혼합 되는 과정을 통해 전도성 고무의 형성이 가능하며 이는 압축하중 센서로서

의 응용이 가능하다.

Fig. 17은 20 vol% 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료의 파단면을 SEM을 통해서 촬영한 것이다. 니켈 나노와이어는 함량이 높음에도 불구하고 실리콘 기지재 속으로 굉장히 균일하게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료는 응력에 대한 반응 변화의 감지가 가능하며 Fig. 18에서 (a)인장하중이 작용/완화 되었을 때, 그리고 (b)는 압축하중이 작용/완화 되었을 때의 반응 감지 결과를 나타낸다.

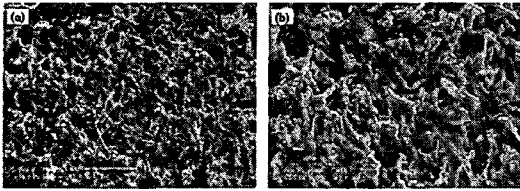


Fig. 17 SEM photos of fracture surface for 20 vol% Ni nanowire/silicone composites: (a) low; and (b) high magnification.

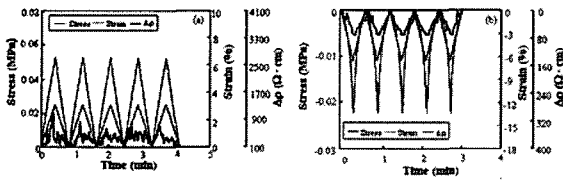


Fig. 18 Electrical contact resistivity of 20 vol% Ni nanowire/silicone composites under (a) tensile loading/unloading, (b) compression loading/unloading.

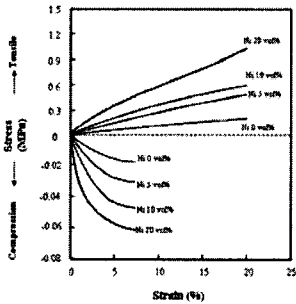


Fig. 19 Comparison of bulk modulus of Ni nanowire/silicone composites with increasing Ni nanowire contents.

인장하중이 작용 되었을 때 전기저항 변화에 대한 반응 감지는 약간의 노이즈가 발생되기는 하였지만 크게 무리 없이 측정되었다. 인장 하중이 작용 되었을 때에는 응력과 변형율이 증가 할수록 전기저항도 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 압축 하중이 작용하게 되면 그들의 변형율과 응력이 증가 할수록 전기적 저항은 감소하였다. 이것은 인장하중이 작용하였을 때와 반대이며, 압축하중이 작용되었을 때는 인장하중이 작용했을 때와 달리 감지되는 노이즈도 없었다. Fig. 19는 충전되는 함량 변화에 따른 니켈 나노와이어 강화 실리콘 복합재료의 벌

크 강성도(bulk modulus)를 비교하여 나타낸 것이다. 충전되는 니켈 나노와이어의 함량이 증가할수록 인장과 압축하중이 작용 되었을 경우 벌크 강성도는 모두 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 20은 인장과 압축이 작용되었을 때의 니켈 나노와이어 /실리콘 복합재료의 전기저항 변화에 대한 모델을 도시화 한 것이다. 압축 하중이 니켈 나노와이어/실리콘 복합재료에 작용 되면 실리콘 기지재속에 분산되어 있는 니켈 나노와이어들 간의 접촉할 수 있는 확률이 증가하게 되고, 이로 인해 전도성은 증가하며, 전기적 저항은 감소하게 된다. 반면에 인장하중이 작용하게 되면 어느 정도의 배향이 일어나게 되어 접촉점은 감소하게 된다. 이로 인해 전기적 저항은 증가하게 되어 전도성은 상대적으로 감소하게 되는 것이다.

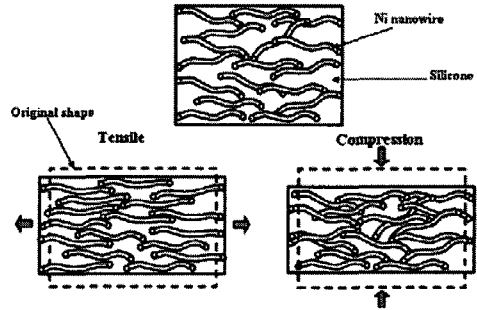


Fig. 20 Schematic model of Ni nanowire/silicone composites under tension and compression.

### 4. 결 론

니켈 나노와이어강화 고분자 복합재료의 하중, 온도, 습도에 대한 자체 감지능은 전기적 저항측정과 미세역학적 평가를 통해서 수행하였다. 니켈 나노와이어는 자기장이 형성 되었을 때 일방향으로의 배향이 잘 일어났다. 하지만 적은 니켈 나노와이어의 충전으로 인해 랜덤한 상태와 배향이 일어났을 때의 겉보기 강성도는 크게 차이를 보이지 않았다. 충전되는 니켈 나노와이어의 함량이 증가할수록 기계적 물성과 반응의 감지능의 감도는 측정되는 노이즈의 감소를 통해 향상됨을 알 수 있었다. 다른 형상비를 가진 니켈 나노와이어 강화 에폭시 복합재료의 물성을 비교해 보면 직경이 더 굵은 니켈 나노와이어가 강화된 복합재료가 직경이 가는 니켈 나노와이어가 강화된 복합재료 보다 최고응력이 더 크게 측정되었다. 그리고 인장시험을 통해서 얻은 강성도도 최고 응력과 겉보기 강성도의 경향과 상호 일치함을 확인하였다. 니켈 나노와이어 강화 고분자 복합재료의 경우 온도, 습도 변화에 따라 발생하는 반응의 감지가 잘 이루어 졌다. 온도 감지능의 경우에는 온도 변화에 비례하여 감지되었으며, 감지되는 측정오차도 온도의 증가, 감소와 비례하여 그 크기가 증가하였다 감소하는 등, 온도 변화와 일치하였다. 니켈 나노와이어 강화 실리콘 복합재료에서 전기적 접촉 저항 측정을 통해 실시한 하중에 대한 반응의 감지

능은 인장과 압축하중의 작용, 완화되었을 때 감지되는 전기저항 변화를 통해 조사하였다. 니켈 나노와이어 강화 고분자 복합재료의 자체 감지능 평가는 그들의 전도성 물성에 기초하여 실제로 다기능적인 응용에 적합한 것이라 할 수 있다.

### 후 기

본 연구는 2006 한국표준과학연구원의 연학 프로젝트 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드리며, 이 연구에 참여한 연구자 일부는 『2단계 BK21 사업』의 지원비를 받았습니다.

### 참고문헌

- 1) Hansen G., "High aspect ratio sub-micron and nano-scale metal filaments," *SAMPE Journal*, Vol. 42, No. 2, 2005, pp. 24-33.
- 2) Lin SW, Chang SC, Liu RS, Hu SF, Jan NT., "Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires," *J Magnetism Magnetic Mater*, Vol. 282, 2004, pp. 28-31.
- 3) Zhang HY, Gu X, Zhang XH, Ye X, Gong XG., "Structures and properties of Ni nanowires," *Physics Lett A*, Vol. 331, No. 5, 2004, pp. 332-336.
- 4) Lourie O, Wagner HD., "Evidence of stress transfer and formation of fracture clusters in carbon nanotube-based composites," *Compos Sci Technol*, Vol. 59, 1999, pp. 975-987.
- 5) Jin CG, Liu WF, Jia C, Xiang XQ, Cai WL, Yao LZ, Li XG., "High-filling, large-area Ni nanowire arrays and the magnetic properties," *J Crystal Growth*, Vol. 258, 2003, pp. 337-41.
- 6) Gao XP, Zhang Y, Chen X, Pan GL, Yan J, Wu F, Yuan HT, Song DY. "Carbon nanotubes filled with metallic nanowires," *Carbon*, Vol. 42, 2004, pp. 47-52
- 7) Park JM, Kim DS, Lee JR, Kim TW., "Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electro-micromechanical technique," *Mater Sci Eng C*, Vol. 23, 2003, pp. 971-975.
- 8) Wang S, Lee SI, Chung DDL, Park JM., "Load transfer from fiber to polymer matrix studied by measuring the apparent elastic modulus of carbon fiber embedded in epoxy," *Compos Interf*, Vol. 8, No. 6, 2001, pp. 435-441.
- 9) Park JM, Lee SI, Choi JH., "Strain-stress sensing and nondestructive evaluation of single carbon fiber reinforced epoxy composites by electrical resistivity measurement," *Compos Sci Technol*, Vol. 65, No. 2, 2005, pp. 571-580.
- 10) Daoud WA, Xin JH, Szeto YS., "Polyethylenedioxythiophene coating for humidity, temperature and strain sensing polyamide fibers," *Sensors Act B*, Vol. 109, 2005, pp. 329-33
- 11) Kim DU, Gong MS., "Thick films of copper-titanate resistive humidity sensor," *Sensors Act B*, Vol. 110, 2005, pp. 321-326.
- 12) Cho JH, Yu JB, Kim JS, Sohn SO, Lee DD, Huh JS., "Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition," *Sensors Act B*, Vol. 108, 2005, pp. 389-392.