

첨단 고분자 소재의 기계적 특성 분석: 나노인덴테이션 기술

A Review of Recent Research on Nanoindentation of Functional Polymers

김진철 · 박영일 · 이상호 · 노승만 | Jin Chul Kim · Young Il Park · Sang-Ho Lee · Seung Man Noh
Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT)
45, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44412, Korea
E-mail: jckim81@kRICT.re.kr

1. 서론

나노인덴테이션(nanoindentation) 기술은 다양한 크기와 기하학적 모양을 가진 인덴터(indenter)를 소재 표면에 $\mu\text{N}\sim\text{mN}$ 수준의 작은 부하로 인가하여 탄성계수(elastic modulus, E_{IT}), 경도(hardness, H_{IT}), 크립(creep)과 같은 기계적 특성을 측정하는 분석 방법으로 1970년대 후반 미국 Oak Ridge 국립연구소 W. C. Oliver 박사에 의해 최초로 제안되었다. 나노인덴테이션 기술은 인장 시험(tensile test)이나 동적 기계 분석(dynamic mechanical analysis, DMA)과 같은 종래의 분석법에서는 측정할 수 없었던 나노 복합 소재의 국부적 특성이나 박막(thin film)과 같은 두께가 얇은 코팅 소재의 표면 특성을 분석할 수 있는 유용한 분석 기술로 그 동안 학계와 산업계의 큰 관심을 받아왔다.¹⁻⁴

최근, 수송기기, 전자·전기 제품, 의료기기 등의 첨단 산업 분야에 응용될 수 있는 박막소재, 나노복합소재, 바이오소재에 대한 개발 필요성이 급증함에 따라 이러한 소재의 기계적 특성을 정량 분석할 수 있는 나노인덴테이션 기술에 대한 관심이 다시 한번 높아지고 있다.⁵⁻¹⁷

본 총설에서는 나노인덴테이션 기술의 기본적인 측정 원리를 소개하고 고분자 기반 나노복합소재, 기능성 코팅소재, 조직공학소재의 기계적 특성을 분석하는데 나노인덴테이션 기술이 어떻게 이용되고 있는지 살펴보고자 한다.

Author



김진철

2005 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2007 POSTECH 신소재공학과 (석사)
2012 POSTECH 화학과 (박사)
2013 Minnesota 대학교 (Post-Doc.)
2013-현재 한국화학연구원 선임연구원



박영일

2006 가톨릭대학교 화학과 (학사)
2008 가톨릭대학교 화학과 (석사)
2011 가톨릭대학교 화학과 (박사)
2013 Los Alamos 연구소 (Post-Doc.)
2013-현재 한국화학연구원 선임연구원



이상호

2008 숭실대학교 섬유공학과 (학사)
2010 고려대학교 화학과 (석사)
2014 교토대학교 고분자공학 (박사)
2017 U.C. Santa Barbara (Post-Doc.)
2017-현재 한국화학연구원 선임연구원



노승만

1995 고려대학교 재료공학과 (학사)
1997 고려대학교 화학과 (석사)
2012 고려대학교 화공생명공학과 (박사)
2006 KCC 중앙연구소 선임연구원
2014 PPG Industries 선행연구팀장
2013-현재 한국화학연구원 책임연구원

2. 본론

2.1 나노인덴테이션 기기 구성 및 측정 원리

나노인덴테이션은 일정한 기하학적 형상을 가지는 인덴터(indenter)를 소재 표면에 $\mu\text{N}\sim\text{mN}$ 수준의 작은 부하로 인가하고 제거하는 과정에서 얻어지는 압입하중-변위 곡선(load-displacement curve)을 해석하여 경도, 탄성 계수뿐만 아니라 인장물성, 잔류응력 등 여러 가지 기계적 특성을 측정하는 분석 기술이다. 그림 1은 나노인덴테이션의 기기 구성을 나타낸다.^{1,4,18,19}

인덴터팁(indenter tip)은 다양한 기하학적 모양을 가지는데 대표적인 종류는 원뿔(conical), berkovich 삼각뿔(pyramid), Vickers 삼각뿔, cylindrical flat punch가 있다(그림 2).

그림 3는 Berkovich 삼각뿔을 사용하여 나노인덴테이션 실험을 진행하였을 때 탄성(elastic), 소성(plastic) 및 점탄성(viscoelastic) 소재가 보이는 전형적인 압입하중-변위 곡선을 나타낸다.

고분자 소재는 점탄성체이므로 인덴터가 소재에 압입되

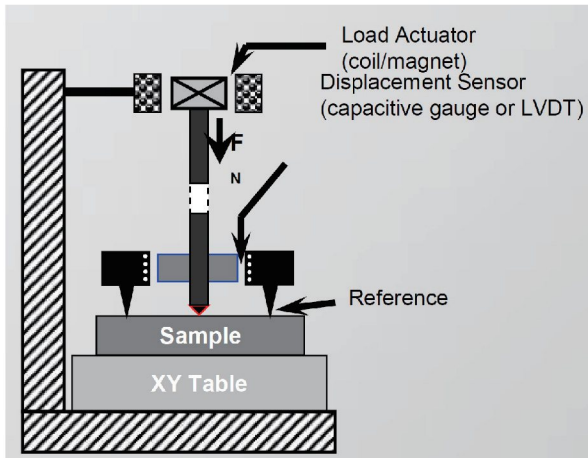


그림 1. 나노인덴테이션 기기의 구성(자료제공: Anton Paar).

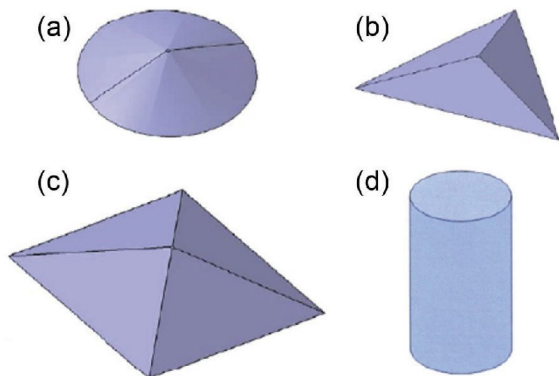


그림 2. 인덴터팁의 모양: (a) 원뿔, (b) Berkovich 삼각뿔, (c) Vickers 삼각뿔, (d) cylindrical flat punch.⁵⁾

었다가 제거될 때 그림 4와 같은 형태로 변형되고 이때 압입하중-변위 곡선으로 측정되는 중요 인자는 그림 5와 같다.

시편의 인덴테이션 모듈러스(modulus, E_{IT}) 및 경도(indentation hardness, H_{IT})는 강성(stiffness, S), 접촉투영면적(projected contact area, A_p), 하중(load, P), 변형량(h) 등으로부터 다음과 같은 수식으로 산출된다.

S 는 압입하중-변위 곡선에서 최대 압입하중을 제거(unloading)할 때의 기울기 값으로부터 산출된다.

$$S = \frac{dP}{dh} \quad \text{식 (1)}$$

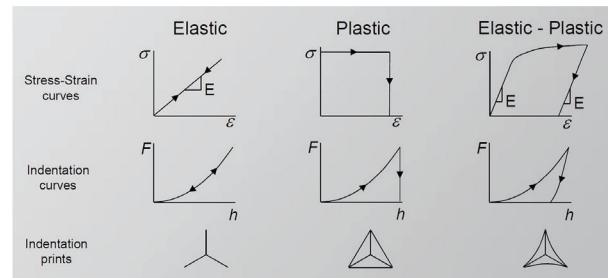


그림 3. 소재 종류에 따른 압입하중-변위 곡선: (a) 탄성체, (b) 소성체, (c) 점탄성체(자료제공: Anton Paar).

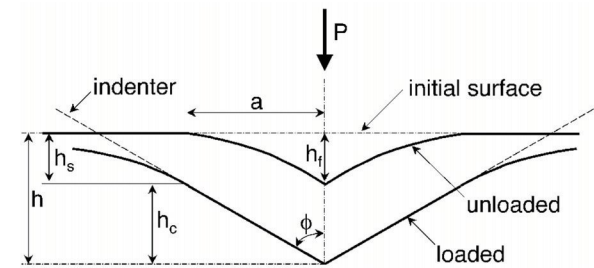


그림 4. 나노인덴테이션 시험 시 소재 변형 양상 단면도.

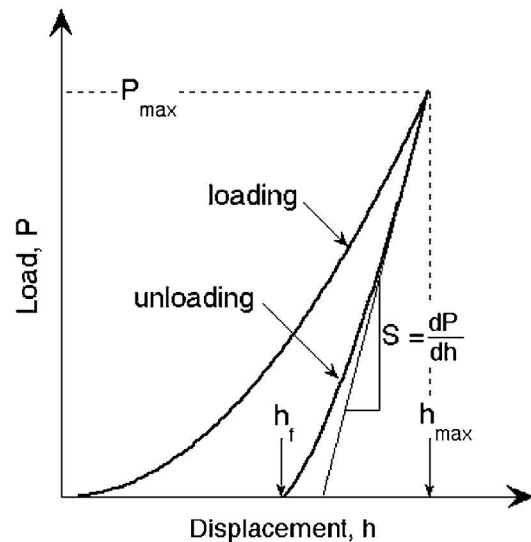


그림 5. 나노인덴테이션 시험에 의해 얻어지는 압입하중-변위 곡선.

A_p 는 압입 깊이에 접촉 깊이(contact depth, h_c)의 함수로부터 산출된다.

$$A_p = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + \dots \quad \text{식 (2)}$$

여기서 h_c 는 총변형량(h)와 탄성변형량(h_s)의 차이로 식 (3)과 같이 표현된다.

$$h_c = h - h_s = h - \varepsilon \frac{p}{S} \quad \text{식 (3)}$$

ε 는 인덴터 선단 형상상수로 평면 인덴터의 경우 1, 포물선 모양 또는 삼각뿔 모양은 0.75, 원뿔 모양의 경우 0.72의 값을 갖는다.

H_{IT} 는 최대하중(P_{max})에 대한 A_p 의 비로 식 (4)와 같이 정의된다.

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_p} \quad \text{식 (4)}$$

또한, E_{IT} 는 식 (5)와 같이 정의되는데 여기에서 ν 및 ν_i 는 각각 시편과 인덴터의 포아송비(Poisson's ratio)를 나타내며 E_{IT}^* 는 환산모듈러스로 Snedden 강성 산출식 식 (6)으로부터 계산되는 값이다.

$$\frac{1}{E_{IT}^*} = \frac{(1-\nu^2)}{E_{IT}} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad \text{식 (5)}$$

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad \text{식 (6)}$$

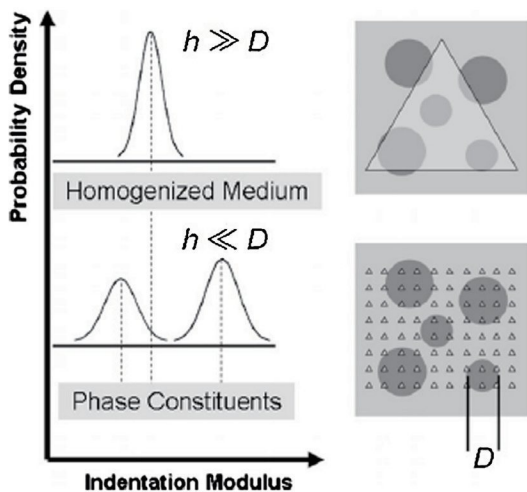


그림 6. 인덴터 압입 깊이(h)와 특성 미세 구조 치수(D)에 따른 복합재료 기계적 특성 분석 원리(triangle: indentation, circle: reinforcing phase).

2.2 나노복합재료의 기계적 특성 분석

나노인덴테이션은 고분자 복합재료의 탄성 계수, 경도 등의 기계적 특성을 측정할 수 있는 매우 좋은 실험법이다. 인덴터팁의 모양이 삼각뿔 형태일 경우, 복합재료를 구성하는 미세상(reinforcing phase)의 치수(D)에 대한 인덴터 팁의 압입 깊이(h)를 조절하여 복합 소재의 평균 기계적 특성 ($h \gg D$ 인 경우)과 미세구조 및 연속상(matrix) 각각의 기계적 특성($h \ll D$)인 경우를 모두 분석할 수 있다(그림 6).⁶

이와 같은 원리를 이용하여 고분자 복합소재의 국부적 위치에 따른 H_{IT} 와 E_{IT} 를 2차원 또는 3차원으로 맵핑(mapping)하는 방법을 그리드 인덴테이션(grid indentation) 기술이라고 한다. Qian 그룹에서는 그리드 인덴테이션 기술을 이용하여 CNT-grafted silica fiber로 보강된 epoxy 나노 복합재료의 기계적 특성을 분석하였다(그림 7).⁷ 그림 7b는 silica fiber, epoxy 수지 및 CNT-epoxy 나노 복합체 각각에 대한 압입 하중-변위 곡선을, 그림 7c와 7d는 그림 7a의 화살표와 같은 방향으로 같은 방향으로 그리드 인덴테이션 시험을 시행하였을 때 CNT fiber와의 거리에 따른 소재의 H_{IT} 와 E_{IT} 값을

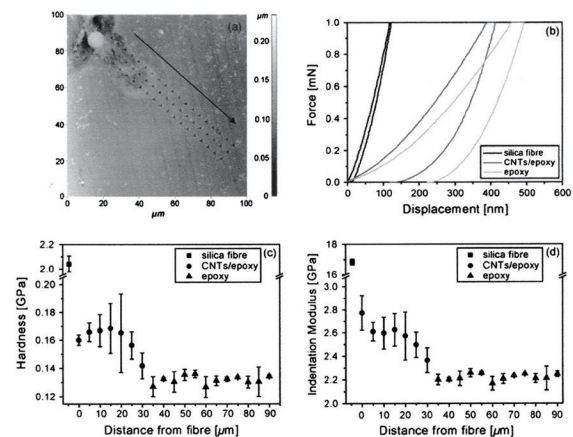


그림 7. (a) CNT-grafted silica fiber/epoxy 나노 복합 재료에 대한 3 X 20 그리드 인덴테이션 이미지(topographical image), (b) CNT-grafted silica fiber, epoxy matrix 및 나노 복합재료에 대한 압입하중-변위 곡선, CNT-grafted silica fiber로부터의 거리에 따른 (c) H_{IT} 및 (d) E_{IT} 수치 변화.

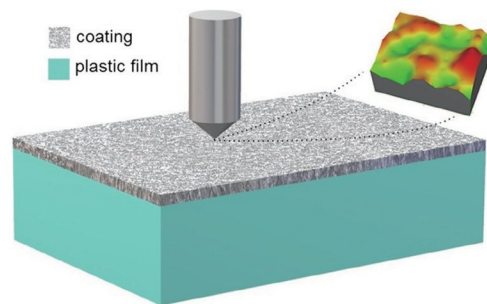


그림 8. Cellulose nanocrystal(CNC) 또는 colloidal silica(CS)를 함유하는 pullan 나노 복합소재 박막의 기계적 특성 분석.

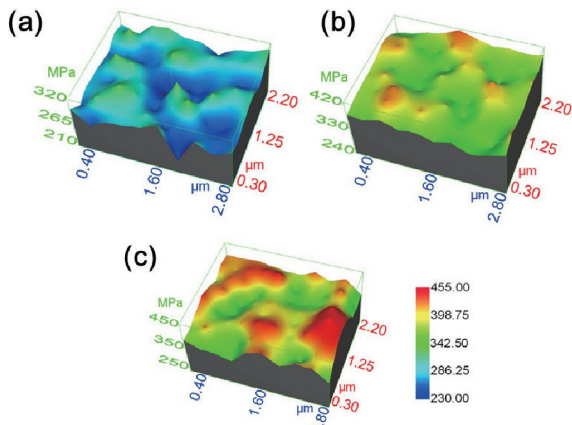


그림 9. 박막 표면 위치에 따른 HIT 값의 3D 이미징: (a) pullan, (b) CS (particle size: 5 nm)/Pullan 나노 복합소재, (c) CS (particle size: 4 nm)/Pullan 나노 복합소재.

각각 나타낸다.

최근 광학 디바이스, 디스플레이 및 패키징과 같은 다양한 산업 분야에 응용될 수 있는 생체 고분자 나노 복합체 박막에 대한 관심이 높아짐에 따라 이에 대한 기계적 특성을 분석할 수 있는 방법 또한 중요해지고 있다. Farris 그룹에서는 polyethylene terephthalate(PET) 위에 놓인 pullulan 나노 복합체 박막 표면의 기계적 특성을 나노인덴테이션 시험으로 측정하였다(그림 8,9).⁸

2.3 자기치유 코팅 소재의 기계적 특성 분석

고분자 기반 자기치유 코팅 기술에 적용되는 주요 메커니즘은 크게 외인성 자기치유 시스템(extrinsic self-healing system)과 내인성 자기치유 시스템(intrinsic self-healing system)으로 분류된다. 외인성 자기치유 시스템은 액상의 자기치유 물질을 함유하는 마이크로 캡슐을 코팅 층에 분산시킨 형태로 물리적 충격으로 인해 코팅 층이 손상을 입었을 경우 마이크로 캡슐이 파괴되면서 자기치유 물질이 방출된 후 경화됨으로써 손상을 치유하는 방식이다.²⁰ 한편, 내인성 자기치유 코팅 시스템은 코팅 소재에 i) 수소결합(hydrogen bonding), 전하-이동 복합체(charge transfer complex) 등의 물리적 상호 작용, ii) 가역적 촉매 반응(catalytic reaction), iii) 디엘스 알더-역디엘스 알더 반응(Diels Alder (DA)/retro-Diels Alder (r-DA) reaction), 힌더드 우레아 결합(hindered urea bond), 알콕시 아민(alkoxy amine), 보로닉 에스터(boronic ester), 디-설파이드 결합(di-sulfide bond) 등 다양한 동적공유결합(dynamic covalent bond)을 도입하여 자기치유 소재를 제조하는 기술이다(그림 11).²⁰⁻²⁵

외인성 자기치유 소재에서 자기치유 현상은 마이크로캡슐의 붕괴에 의해 일어나기 때문에 마이크로캡슐의 기계적 특성을 정량적으로 분석하는 것은 자기치유 코팅 소재의 성

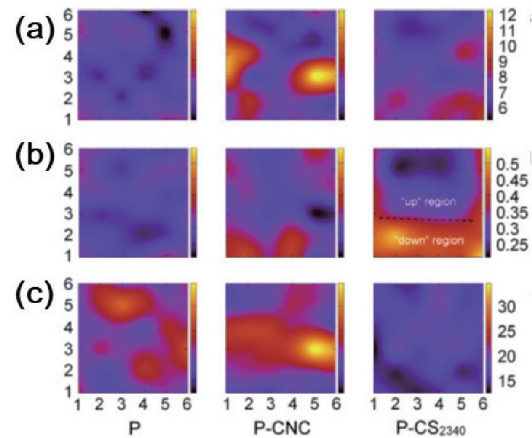


그림 10. Pullan(P), CS (particle size: 15 nm)/Pullan 나노 복합소재, CNC/Pullan 나노 복합소재(P-CNC) 표면의 기계적 특성에 대한 2차원 이미징(6 × 6 μm²): (a) EIT, (b) HIT, (c) creep.

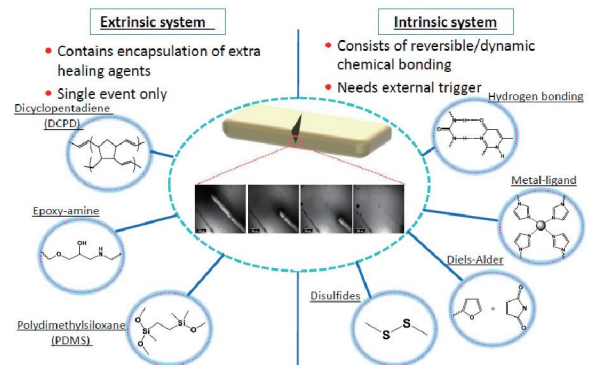


그림 11. 대표적인 내인성 및 외인성 자기치유 코팅 시스템.

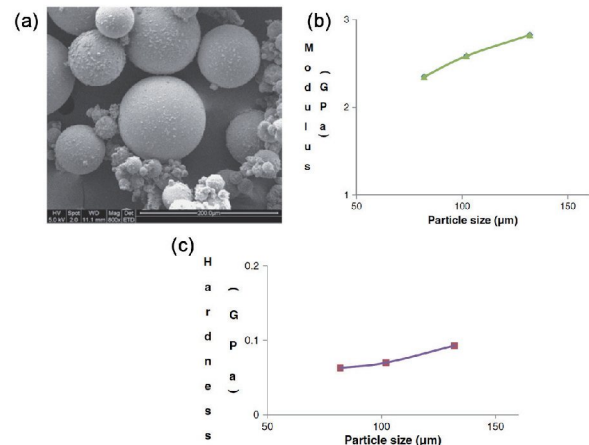


그림 12. 마이크로캡슐 기계적 특성 분석: 마이크로캡슐의 (a) SEM 이미지, 크기에 따른 (b) EIT 및 (c) HIT 수치 변화.

능을 최적화하기 위해 매우 중요하다. Lee 그룹에서는 자기치유 epoxy 수지 내 마이크로캡슐의 E_{IT} 및 H_{IT} 를 나노인덴테이션 시험을 통해 정량 분석하였다(그림 12).⁹

나노인덴테이션은 외인성 자기치유 코팅 시스템뿐만 아

나라 동적공유결합을 기반으로 하는 내인성 자기치유 박막 시스템에서 자기치유 전후의 고분자 소재의 기계적 특성 변화를 정량 분석하는 용도로도 사용될 수 있다. 최근 본 연구 그룹에서는 DA/rDA 반응 기반 자기치유 코팅 소재의 열가역 가교 결합의 재결합 효율을 나노인덴테이션 실험으로 정량 분석하는 연구를 진행하였다(그림 13).¹⁰ 그림 13b에 나타난 바와 같이 네트워크 붕괴(network rupture)-재결합(recombination) 과정 후의 고분자 박막의 H_{IT} (223 MPa) 및 E_{IT} (4.47 MPa) 수치가 원래 소재의 H_{IT} (208 MPa) 및 E_{IT} (4.41 MPa) 수치와 거의 일치하는 것으로부터 자기치유 코팅 소재의 열가역 가교 결합의 재결합 효율이 매우 높음을 알 수 있다. 이 결과는 반복적인 고분자 네트워크 파괴-형성 과정에서 고분자 네트워크 구조의 붕괴(rDA 반응) 시 발생하는 발열량(ΔH_{exo})을 기준으로 네트워크 구조의 재결합비(recombination ratio)를 계산한 DSC(differential scanning calorimeter) 분석 결과와 동일한 경향을 보였다.

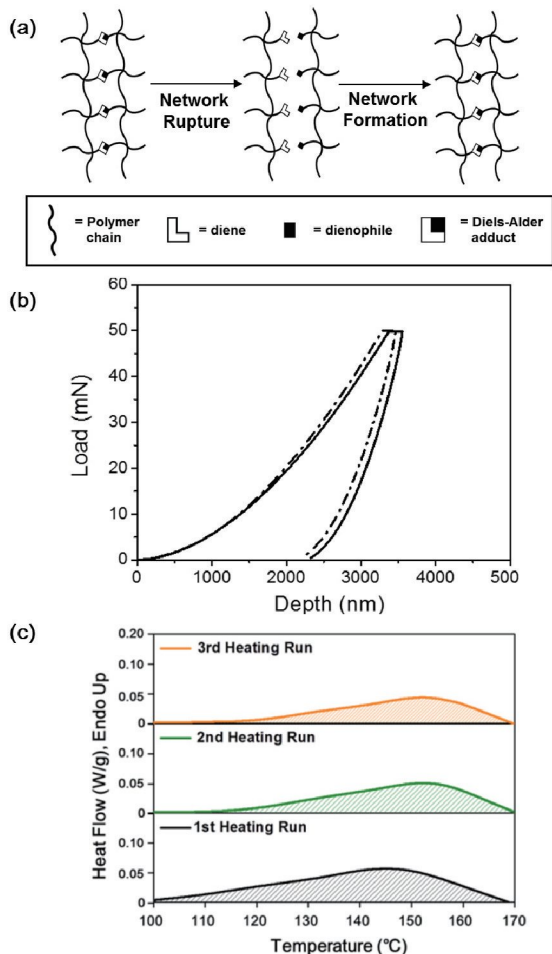


그림 13. (a) DA/rDA 기반 자기치유 코팅 소재의 열가역 가교 결합, (b) DA/rDA 기반 자기치유 코팅 소재의 자기치유 과정 전후의 압입하중-변위 곡선(Dot line은 자기치유 과정 전, solid line은 자기치유 후의 기계적 특성을 나타냄), (c) 반복적인 고분자 네트워크 파괴-형성 과정에서 고분자 네트워크 구조의 붕괴(rDA 반응) 시 발생하는 발열량(ΔH_{exo})을 측정하는 DSC 데이터.

2.4 생체 조직 및 생체 고분자소재 기계적 특성 분석¹¹

나노인덴테이션 기술은 생체 조직의 재생과 관련된 조직 공학 기술 분야에도 응용되고 있다. 강성이 매우 낮은 생체 시료($E_{IT} \sim 10$ MPa)의 특성을 분석하는 나노인덴테이션 기술은 일반적인 나노인덴테이션 기기보다 더 낮은 압입 하중 범위, 큰 수직 변위 범위를 감지할 수 있어야 될 뿐만 아니라 침지 시료를 시험할 수 있는 기능이나 불규칙한 모양의 샘플을 측정하기 위한 자동화된 테스트 기능과 같은 추가적인 구

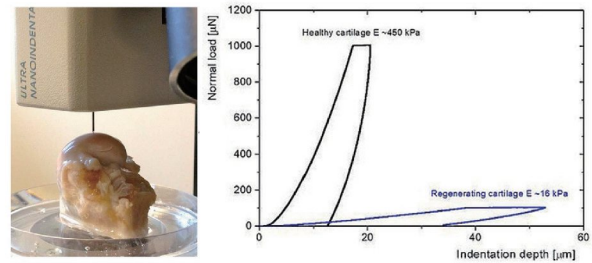


그림 14. 바이오인덴테이션 시험을 이용한 연소 대퇴골 연골 부위의 기계적 특성 분석(자료제공: Anton Paar).

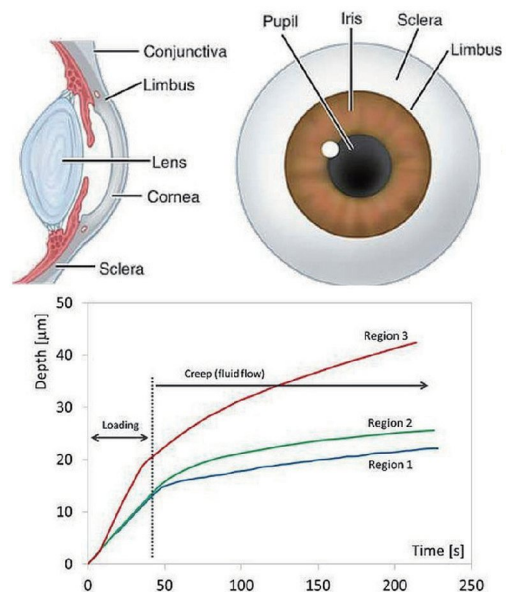


그림 15. 바이오인덴테이션 시험을 이용한 안구 각 부위의 기계적 특성 분석(자료제공: Anton Paar).

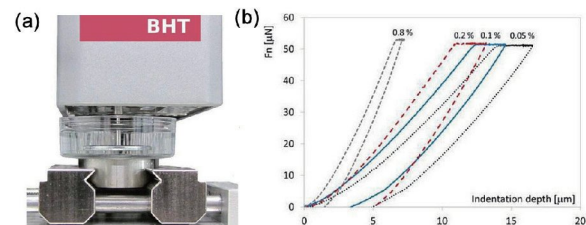


그림 16. (a) 다양한 농도의 poly(acrylic amide) 하이드로젤의 기계적 특성을 측정하기 위한 바이오인덴테이션 기기 구성, (b) 하이드로젤의 압입하중-변위 곡선[자료제공: Anton Paar].

성이 필요하기 때문에 바이오인테이션 기술로 별도 분류된다.

그림 14는 병변(lesion)으로 손상된 염소 연골에 치료용 스케폴드(scaffold)를 도입하고 재생한 염소 연골의 기계적 특성과 정상적인 염소 연골의 기계적 특성을 비교한 연구 결과를 보여준다.

각막 질환 및 손상으로 인해 실명이나 만성적인 안과 질환을 겪고 있는 환자의 치료를 위한 줄기 세포 기반 재생 기술을 연구하기 위해서는 각막, 공막 림, 공막 등의 안구 각 부분의 생체 역학적 특성을 분석하는 것이 매우 중요하다. 그림 15는 바이오인테이션 기술로 안구 각 부분의 기계적 특성을 분석한 결과를 보여준다.

하이드로젤은 수분을 함유한 연질의 고분자 물질로 인체 내 연조직을 대체하거나 재생하기 위한 바이오소재로 널리 이용되고 있다. 최근 스케폴드로 사용되는 하이드로젤의 탄성이 조직 재생의 향상성과 밀접한 관계가 있음이 발견되면서 생체적합성 하이드로젤의 기계적 특성을 분석할 수 있는 나노인테이션 기술에 대한 관심이 매우 높아지고 있다. 그림 16은 poly(acryl amide) 하이드로젤 농도에 따른 소재의 기계적 특성 변화를 보여준다.

3. 결론

본 총설에서는 나노인테이션 기술의 분석 원리와 첨단 고분자 소재 분석에 나노인테이션 기술이 어떻게 이용되고 있는지 살펴보았다. 나노인테이션 기술은 본 총설에서 소개한 응용 분야 이외에도 고분자 소재를 기반으로 하는 많은 다른 응용 분야에서 이용되고 있으며 각 분야에 최적화된 새로운 플랫폼이 계속 연구 개발되고 있다. 그 중에서도 생체 조직이나 하이드로젤과 같은 연질 물질의 기계적 특성을 분석할 수 있는 플랫폼의 개발은 생명공학 분야 발전에 크게 기여할 수 있는 매우 도전적인 영역으로 특히 주목할 필요가 있다.

참고문헌

- W. C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.*, **7**, 1564 (1992).
- G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen, *J. Mater. Res.*, **7**, 613 (1992).
- J. B. Pethica, R. Hutchings, and W. C. Oliver, *Philos. Mag. A*, **48**, 593 (1983).
- G. M. Pharr and W. C. Oliver, *MRS Bull.*, **17**, 28 (1992).
- R. F. Gibson, *Compos. Sci. Technol.*, **105**, 51 (2014).
- N. X. Randall, M. Vandamme, and F. -J. Ulm, *J. Mater. Res.*, **24**, 679 (2009).
- H. Qian, G. Kalinka, K. L. A. Chan, S. G. Kazarian, E. S. Greenhalgh, and A. Bismarck, *Nanoscale*, **3**, 4759 (2014).
- C. Rovera, C. A. Cozzolino, M. Ghaani, D. Morrone, R. T. Olsson, and S. Farris, *J. Colloid Interface Sci.*, **512**, 638 (2018).
- J. Lee, M. Zhang, D. Bhattacharyya, Y. C. Yuan, K. Jayaraman, and Y. W. Mai, *Mater. Lett.*, **76**, 62 (2012).
- S. Y. Kim, T. H. Lee, Y. I. Park, J. H. Nam, S. M. Noh, I. W. Cheong, and J. C. Kim, *Polymer*, **128**, 135 (2017).
- J. Nohava, <https://www.anton-paar.com>.
- <http://nanomechanicsinc.com/industry/>
- H. G. Börner, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 811 (2009).
- Y. Yang, X. Ding, and M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.*, **49-50**, 34 (2015).
- S. Kessel, A. Thomas, and H. G. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9023 (2007).
- C. Gonzato, P. Pasetto, F. Bedoui, P.-E. Mazeranc, and K. Haupt, *Polym. Chem.*, **5**, 1313 (2014).
- D. A. Lucca, K. Herrmann, and M. J. Klopstein, *CIRP Ann. Manuf. Technol.*, **59**, 803 (2010).
- 권동일, 세라미스트, **19**, 68 (2016).
- 한준희, 한국정밀공학회지, **19**, 19 (2002).
- S. H. Cho, S. R. White, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **21**, 645 (2009).
- Y. -L. Liu and T. -W. Chuo, *Polym. Chem.*, **4**, 2194 (2013).
- H. Ying, Y. Zhang, and J. Cheng, *Nat Commun.*, **5**, 3218 (2014).
- Z. P. Zhang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, C. 'e Yuan, *Polym. Chem.*, **4**, 4648 (2013).
- C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Z. P. Zhang, and Y. C. Yuan, *Chem. Mater.*, **23**, 5076 (2011).
- S. Y. An, S. M. Noh, J. H. Nam, and J. K. Oh, *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 1255 (2015).