고분자 복합소재의 삼차원 구조 분석기술 : 삼차원 엑스레이 토모그래피

Three-dimensional Characterization of Polymer Composites by 3D X-ray Microscopy

박승규 · 황준연 | Seunggyu Park · Jun Yeon Hwang

Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science & Technology, Chudong-ro 92, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Korea

E-mail: Junyeon.Hwang@kist.re.kr

1. 서론

다양한 산업분야의 부품소재에서 완성품에 이르기까지 우수한 물성을 나타내는 복합재료에 대한 수요는 급속하게 증가하고 있으며, 이와 관련된 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 현재까지 고분자, 금속, 세라믹 기지내에 다양한 형태의 필러소재를 복합화하여 기존의 재료가 갖는 한계를 극복하기 위해 진행되어 왔다. 그러나 극한 물성이 요구되는 우주환경뿐 만 아니라 새로운 물성이 요구되는 산업분야에 이용하기 위해서는 기존 복합소재의 한계를 극복하고 나노수준에서의 미세구조 및 계면현상을 이해하며 그 물성을 제어하는 연구가 절대적으로 필요하게 되었다. 이렇게 개발된 복합소재는 수송기계 분야, 항공우주 및 방산 분야, 전자산업 분야 등의 핵심 부품으로 사용되어지고 있다. 새로운 첨단복합소재의 개발에 있어서 다양한 유/무기, 탄소/금속/세라믹, 생체/무기소재 등이 다양하게 혼합되어서 그 구조 및 계면을 관찰하는 분석 기술이 매우 중요해짐에 따라 서로 다른 이종물질 사이의 상호작용, 분산 특성등을 측정할 수 있는 분석 장비의 활용이 매우 필요하다고 볼 수 있다. 특히 나노구조의 필러를 고분자/금속/세라믹 소재와의 복합화하려는 시도는 나노소재의 물리/화학적 성질이 모상과 현저히 다르기 때문에 모상 기재내에 균일하게 분산이 어렵고 모상과의 계면반응을 제어하기 쉽지 않은 실정이다. 현재이종계면 현상을 이해하고 이를 제어하여 복합소재의 물리, 화학적 성질뿐만 아니라 나노구조를 갖는 첨가제의 특성을 극대화하여 극한 물성을 구현하려는 하이브리드 타입의 복합재료를 개발하려는 시도가 진행되고 있다.

그 중 하나가 나노카본 소재의 기능기화를 통하여 기지 내에 나노카본 형태의 필러가 강한 결합을 이루게 하고, 복합재 제조 공정 중 분산특성이 저하되지 않도록 안정화시키려는 연구가 수행되고 있다. 나노소재를 이용한 나노복합소재의 물성을 극대화하기 위해서는 공정기술 개발 뿐 아니라 구조 및 계면을 정확히 관찰할 수 있는

Author

박승규

2011 전북대학교 고분자나노공학과 (학사)
2012 Harvard Medical School & Bath Israel Deaconess Medical Center (인턴연구원)
2013 전북대학교 BIN융합공학과(석사)
2015 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 전문원

황준연

1997 전북대학교 재료공학과 (학사)
1999 전북대학교 재료공학과 (석사)
2007 Univ. of North Texas Materials Sci. & Eng (박사)
2007-2012 Staff Researcher at Univ. of North Texas
2012-현재 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소 책임연구원

첨단 분석기술개발이 필수적이다. 복합소재의 3차원 구조를 분석하기 위해서는 일반적으로 비파괴 분석장비가 사용되어 왔다. 이중에서 최근 X-ray를 이용하여 분석기술은 분해능 및 투과도가 좋아서 기술의 급격한 진전을 보여주었다. 기존의 방사광을 이용한 분석기술보다 다양하게 응용 가능할 것으로 기대된다. 또한 나노수준의 분석기술을 요구하는 반도체, 촉매, 에너지, 환경 분야에 있어서도 매크로에서 수십 나노 영역 대까지의 물성의 극대화를 위해서는 데이터의 손실이 없는 비파괴 분석의 필요성이 증가되고 있으며, 원소의 성분 및 결합구조와 더불어 그 구조의 3차원 형태를 정확히 이해하는 연구가 대두되고 있으며, 이러한 문제를 분석하기 위하여서는 고분해능의 비파괴 구조분석 장비가 필수적이다고 할 수 있다. 3D X-ray tomography microscope system의 경우, 전자현미경과의 연계 연구를 통해 다양한 영역대의 데이터를 시각화함으로써 데이터의 신뢰도와 기존에 파악하지 못했던 영역의 연구가 가능할 것으로 기대된다. 본 총설에서는 다양한 이종계면 구조를 갖는 복합소재 내의 필러의 구조 및 계면반응 현상을 고분해능 X-ray 현미경으로 관찰하여 다양한 형태의 기공 및 필러와 복합된 모상 기지와의 결합구조를 관찰하고 복합소재의 물성과 상관관계를 파악하는데 그 목적이 있다. 이러한 첨단 분석기법을 통하여 복합소재의 3차원 내부구조 및 분산특성, 이종 계면반응 특성을 관찰하고 이를 바탕으로 다양한 사용환경에서도 안정된 구조와 물성을 나타나는 이상적인 복합소재 개발이 가능할 것으로 기대된다.

2. 본론

2.1 3차원 엑스레이현미경의 구성 및 측정원리

3차원 엑스레이 현미경 (3D X-ray microscope, XRM)은 고분자 복합소재 내의 보강재, 기공, 결함 등을 비파괴검사를 통해 관찰할 수 있는 3차원 분석기술이다.[1-3] 고분자 복합소재의 구성원소, 밀도 차이에 의해 다르게 나타나는 X-ray의 투과 및 흡수율을 이용해 3차원 이미지를 구현하게 되며, 기기의 분해능에 따라 micro system(Versa 520, Carl Zeiss)와 nano system(Ultra 810, Carl Zeiss) 시스템으로 구분된다. Versa 520 시스템은 X-ray source, scintillator, detector로 구성되어있다. X-ray source는 텅스텐 필라멘트를 가열시켜 30 kV에서 160 kV까지 넓은 범위로 전압을 가속할 수 있다. Scintillator는 X-선 에너지를 흡수하여 가시광선 영역의 에너지로 재발산하게 되며, 변환된 에너지를 Detector에서 전기적 신호로 바꾸어 이미지를 나타나게 된다. 고분자 복합소재 분석 시, 시편의 크기는 크게 제한적이지 않으며, 결과적으로 얻고자 하는 projection 이미지 수에 따라 시편의 X-ray 분석 회전각도가 달라지며, 360°(-180°에서 +180°)로 회전하는 동안의 이미지를 얻게 된다(그림 1a, 자료제공: Carl Zeiss). Ultra 810 시스템에서의 3차원 X-ray 측정원리는 Versa 520 시스템과 유사하지만, 고분해능의 이미지를 얻기 위해 기기 구성에서 차이가 있으며, 대표적인 부품은 zone plate와 phase ring이다(그림 1b, 자료제공: Carl Zeiss).

Zone plate는 회절격자 구조로, 투명한 고리와 불투명한 고리가 교대로 나타나는 여러 개의 고리로 구성되어 있다. 여러 개의 고리 사이에서 나타나는 X-ray 회절 및 보강간섭을 통해 원하는 위치에 초점을 맞을 수 있도록 도와주는 역할을 한다[4]. Zone plate의 구조 및 격자의 크기, 간격에 따라 초점거리(Focal length)가 달라져 분해능에 차이가 발생한다(그림 2).[5]

Phase ring은 분석하고자 하는 복합소재의 내부구조의 상태에 맞게 사용하면 된다. 복합소재를 구성하고 있는 물질의 밀도가 낮아 X-ray 흡수율이 상대적으로 매우 떨어지거나, 구성하고 있는 성분들이 비슷한 밀도를 가지고 있어 구조를 구분하기 어려울 때 사용한다.[6-7] 특히, 고분자 복합소재 내에서 기공구조를 관찰하거나, 이종물질 사이의 계면을 관찰할 때 phase mode을 사용하면 분석에 용이하다[8].

그림 3은 탄소섬유 강화 복합소재를 absorption와 phase

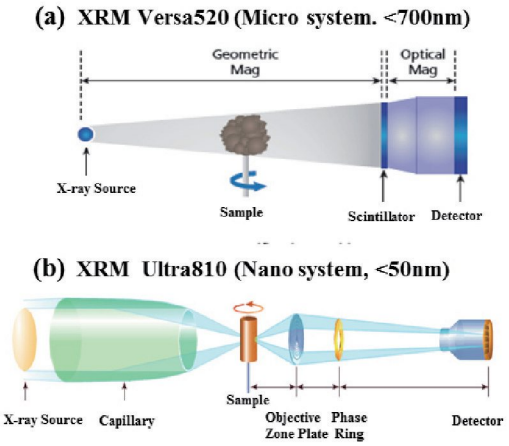

그림 1. 3차원 엑스레이현미경 기기의 시스템(Versa 520, Ultra 810) 구성 (자료제공: Carl Zeiss).

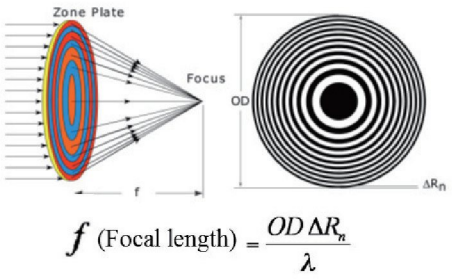

그림 2. Zone Plate 이미지.[5]

mode로 분석했을 때의 비교 그림이다. Phase contrast 차이를 통한 edge enhancement[9]효과로 탄소섬유와 나일론 고분자를 명확하게 구분할 수 있다.

Absorption mode는 3D X-ray 이미지 분석에서 가장 일반적인 방법으로, 구성 성분의 밀도, 두께 그리고 주기율표상의 원자번호가 높은 원소 일수록 X-ray 흡수율이 높게 나타나는 원리를 이용해 이미지를 분석할 수 있다.[10-12]

2.2 고분자 복합소재 시편 준비법

3차원 엑스레이 현미경 시스템 중, Versa 520(micro system)에서 고분자 복합재료 분석을 위한 시편 준비법은 간단하다. 고분자 재료의 특성상 다른 재료(세라믹, 금속 등)에 비하여 X-ray의 투과율이 높을 뿐만 아니라 시편의 투과율에 따라 가속전압(30 kV~160 kV)과 X-ray 투과율을 조절할 수 있는 필터를 적용한 분석작업이 가능하다. 또한 X-ray source 및 detector의 자유로운 이동과 렌즈 배율에 따라 분석하고자 하는 영역(field of view)의 범위를 지정할 수 있기 때문에 원형 그대로의 시편을 분석할 수 있는 장점이 있다. 그림 4는 Versa 520 시스템 내부구조 및 시편 종류에 따른 로딩 이미지이다(자료제공: Carl Zeiss).

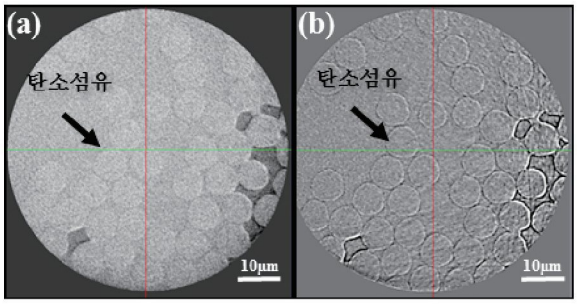

그림 3. 탄소섬유 강화 복합재료 3D X-ray 이미지 분석, (a) Absorption mode, (b) Phase mode.

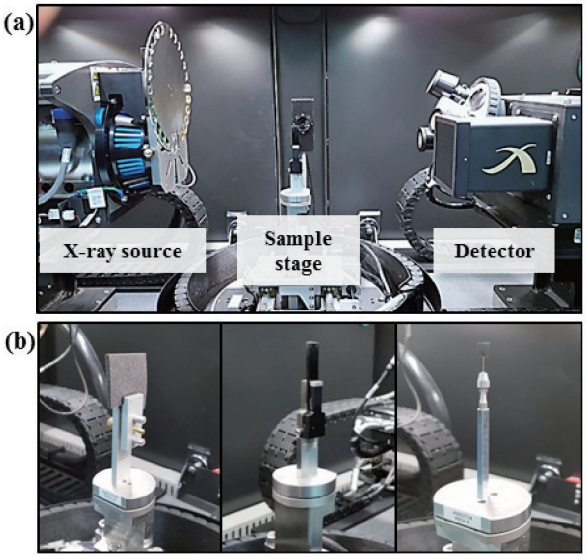

그림 4. (a) XRM Versa520 시스템 내부 모습, (b) 시편 종류별 로딩 이미지 (자료제공: Carl Zeiss).

Ultra 810(Nano system)에서는 분석하고자 하는 분해능(resolution)에 따라 시편준비가 달라진다. ultra 810 시스템 안에서 large field of view(resolution: 150 nm, field of view: 65 μm)모드와 high resolution(resolution: 50 nm, field of view: 16 μm) 모드로 구분되며, 두 가지 모드에 따라 시편 크기를 다르게 준비해야 한다. 또한 가속전압(35 kV), X-ray source 및 detector의 위치가 고정되어 있어 시편 준비가 분석결과에 미치는 영향이 매우 크다.

LFOV(large field of view) 모드에서는 복합소재 분석을 위해 시편의 두께는 100 μm 이내를 권장하며, X-ray 투과율에 따라 필요한 시편의 두께가 달라질 수 있다. 일정한 두께(50~100 μm)로 시편가공이 손쉽고, 수직 방향으로 새울 수 있는 필름 형태의 고분자 복합소재는 면도칼(razor)을 이용한 시편제작이 가능하다. 면도칼을 이용하여 시편 끝을 삼각형모양으로 만들고, 가장 끝부분을 범위로 설정하여 분석을 진행하면 된다(그림 5). 하지만, 면도칼(razor)을 이용한 시편준비가 쉽지 않고, 분석 진행 중 X-ray 빔에 의한 시편의 motion drift가 심할 경우에는 초점이온빔 주사전자현미경 기기를 이용하여 시편을 준비 한다. 이온빔을 이용해 60 μm 이내의 직육면체 형태로 시편을 가공한 후 알루미늄 핀에 고정시켜 분석을 진행하고, 특히 high resolution 모드에서 분석시편을 준비하기 위한 가장 좋은 방법이다(그림 6).

High resolution 모드에서 분석 시편의 두께가 분석할 수 있는 범위(field of view, 16 um)보다 클 경우에는 fiducial marker가 필요하다. Fiducial marker로는 금(Au) 마이크로 입자가 사용되며, 광학현미경을 이용해 분석시편의 표면에 입자 하나를 붙이면 된다. Fiducial marker는 엑스레이 이미

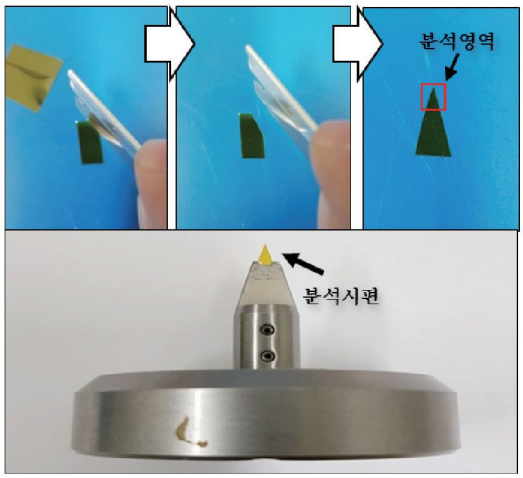

그림 5. Ultra810 시험분석을 분석을 위한 면도칼(고분자 복합재료 필름 시편 준비.

지 촬영 후 시편 motion drift 정렬의 기준점이 된다(그림 7).

2.3 고분자 복합소재의 3D X-ray 구조분석

Versa 520 및 Ultra 810 시스템에서의 3D X-ray 분석은 다음과 같은 기본절차를 통해 진행된다.

1) 3D X-ray 이미지 촬영
   a) 분석시편준비
   b) X-ray 투과율에 따른 가속전압 선택
   c) X-ray 노출시간 및 기타옵션 선택
      (총 이미지 수, 시편회전각도, 필터 등)선택
2) X-ray 원본이미지 reconstruction
   a) 시편 motion drift 보정
   b) X-ray 빔에 의한 Artifact 제거
      (ring artifact,[13] beam hardening effect[14])
3) Reconstruction파일을 이용한 결과분석
   a) 이미지 분석 소프트웨어를 이용한 3D 분석
      (size distribution, volume fraction 등)

앞서 2.2절의 시편 준비법에서 언급했듯이 Versa 520 시스템에서의 고분자 복합재료의 분석은 시편의 크기가 크게 영향을 받지 않으며, 고분자 소재의 X-ray의 투과율은 평균적으로 70% 이상을 나타낸다. 일반적으로 고분자 복합소재의 효과적인 분석을 위해 50 kV이하의 가속전압을 이용하는 것이 좋으며, 너무 높은 가속전압을 사용할 경우에 고분자와 보강재의 X-ray 흡수율의 차이가 커지고, beam hardening effect 등과 같은 artifact에 의해 좋은 결과를 얻을 수 없다.

그림 8은 Versa 520 시스템에서 분석한 폴리우레탄/셀룰로오스 복합재의 분석이미지이다. 폼(Foam)구조를 가지고 있는 복합소재 내부의 기공구조를 주사전자현미경을 통해 먼저 관찰하고, 전체적인 구조를 3D X-ray 현미경을 통해 분석하였다. 셀룰로오스 함량에 따라 폴리우레탄 표면의 밀도가 증가하여 기공의 사이즈가 줄어들고 구조 전체의 비표면적이 감소된 것을 3D X-ray 현미경을 통해 확인하였다.[15]

3D X-ray 현미경의 가장 큰 장점은 복합소재 내에 분산된 보강재의 이미지를 손쉽게 관찰할 수 있다. 그림 9는 에폭시/구리금속입자 복합소재를 Versa 520 시스템에서 분석한 결과로, 에폭시 고분자 안에 분산된 구리금속입자의 3D 구조와 사이즈 분포도를 확인할 수 있다.

Ultra 810 시스템에서는 50 nm의 분해능으로 복합소재 내에서의 고분자와 보강재의 계면현상을 관찰할 수 있다. Versa 520 시스템에서 분석한 에폭시/구리금속입자 복합소재의 동일한 시편을 초전이온빔 주사전자현미경을 이용하여 시편을 제작하고 Ultra 810 시스템에서 분석하였다(그림 10b).

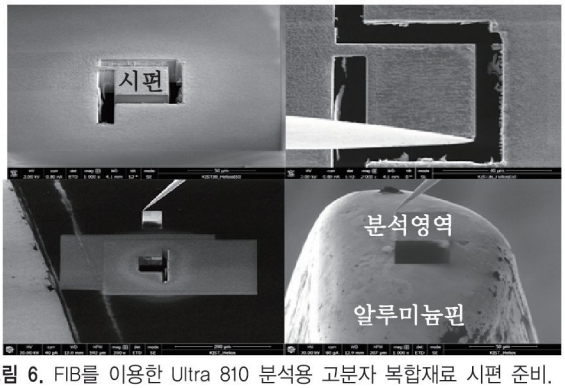

그림 6. FIB를 이용한 Ultra 810 분석용 고분자 복합재료 시편 준비.

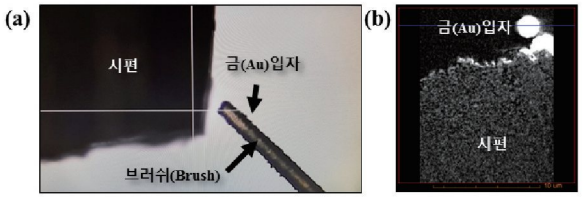

그림 7. High resolution(50 nm)분석을 위한 fiducial marker, (a) Pre-alignment 현미경을 이용한 금(Au)입자 부착방법, (b) fiducial marker를 이용한 분석 이미지.

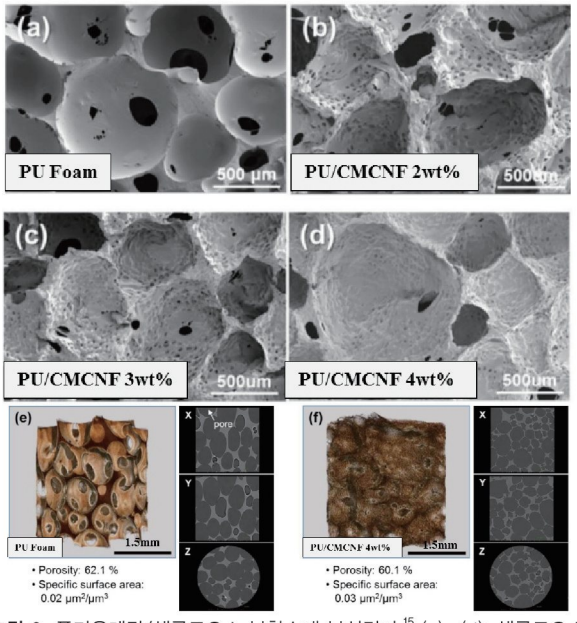

그림 8. 폴리우레탄/셀룰로오스 복합소재 분석결과,[15] (a)~(d): 셀룰로오스(CMCNF) 함량에 따른 SEM이미지, (e),(f): 셀룰로오스 함량에 따른 3D X-ray 분석이미지.

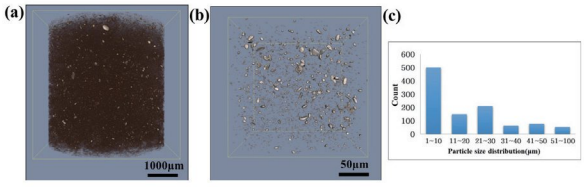

그림 9. 에폭시/구리입자 복합소재 3D X-ray(Versa520 system)분석결과, (a) 3D X-ray 분석이미지, (b) 분산된 구리입자 분석이미지, (c) 구리입자 사이즈 분포도.

서로 다른 특성을 가진 고분자와 금속의 이종물질 간의 약한 계면 접착력에 의해 발생된 기공을 두 물질 사이에서 확인하였으며, 3D X-ray 이미지 분석 결과를 증명하기 위해 주사전자현미경을 통해 다시 확인할 수 있었다(그림 10a). 이와 같이 다른 형태의 현미경을 이용하여 각 장비의 장점을 활용하여 분석기술을 극대화하려는 correlative microscopy분석기법이 복합소재 분석에 많이 적용되는 추세이다.

2.4 고분자 복합소재의 기계적 물성 분석

Versa 520 시스템에는 *in-situ* 장비(Deben stage)를 이용한 고분자 복합소재의 기계적 물성 시험 분석이 가능하다(그림 11).

고분자 복합재료에서 일어나는 파괴거동을 실시간으로 관찰하며 고분자와 강화제로 사용된 탄소섬유, 금속입자 등과 계면에서 나타나는 현상을 분석할 수 있다. 또한 최고 5 kN힘으로 최대 10 cm까지 인장시험이 가능하고, 3D 이미지 분석과 함께 응력-변형률 값을 나타낼 수 있다. 인장시편은 크기는 Deben stage 장비의 특성에 맞게 높이 3 cm, 두께 1.5 mm 이내의 dog-bone 형태로 제작되어야 한다. 그림 12는 Versa 520시스템 안에서 인장시험을 위한 시편 정보 및 설치모습을 나타낸다.

그림 13은 3D 프린팅된 세라믹섬유 강화 고분자 복합소재의 3D X-ray 이미지 분석 및 인장시험 결과이다. 결과를 보면 PLA 고분자 안에 분산된 세라믹섬유의 보강효과로 인해서 응력 및 인장율이 증가한 것을 볼 수 있다. 특히, 실시간 3D X-ray 분석을 통해 세라믹 섬유와 고분자와의 계면 접착에 의해 PLA/세라믹섬유 복합소재에서 더 큰 연신율을 가지고 파괴가 일어나는 것을 실시간으로 3D X-ray 분석을 통해 확인할 수 있으며, 고분자 복합소재의 파괴시험 시 Crack의 시작점, 성장지점, 최종파괴지점을 효과적으로 관찰 할 수 있다.

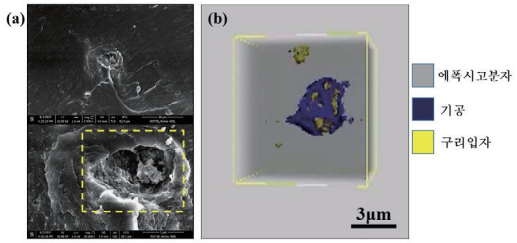

그림 10. Ultra 810 시스템을 통한 에폭시/구리입자 복합소재 3D X-ray 분석결과, (a) SEM 이미지, (b) Ultra 810 시스템 분석결과 비교분석.

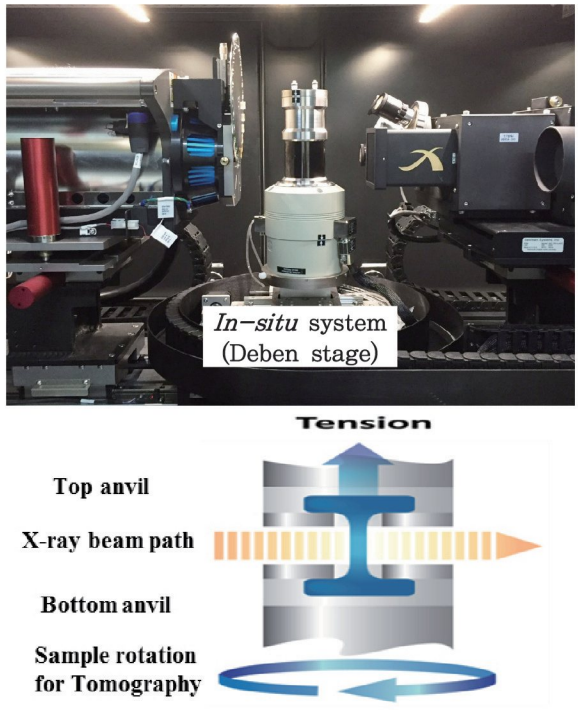

그림 11. *In-situ* system(Deben Stage)/Versa 520 system 설치 이미지(자료제공: Carl ZEISS & DEBEN).

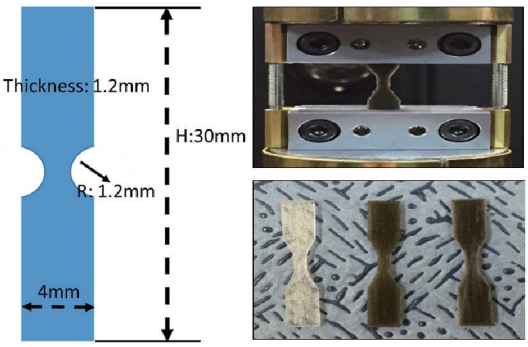

그림 12. *In-situ* system(Deben Stage)에서 실시간 3D X-ray 분석을 위한 시편준비 및 설치모습.

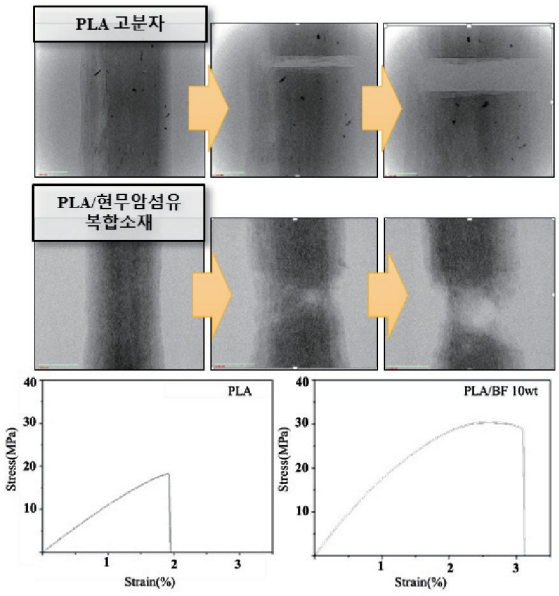

그림 13. PLA/세라믹 섬유 복합소재 실시간 3D 이미지 분석 및 응력/변형률 곡선 그래프.

3. 결론

3차원 X-ray 현미경 분석기술은 마이크로 미터에서 나노 미터의 수준까지 고분자 복합소재의 전체적인 구조 분석이 가능하다. 복합소재 내 보강재(금속, 세라믹, 탄소섬유 등)의 형태와 크기, 분산정도를 쉽게 관찰할 수 있고, *in-situ* 시스템을 활용한 인장실험을 통해 파괴거동 시 탄소섬유 강화 복합소재 및 금속/고분자 복합소재의 계면에서 나타나는 현상을 이해할 수 있는 강력한 기술이다. 따라서 향후 고분자 복합소재의 구조 분석의 이해에 있어 중요한 역할을 담당하고, 세라믹, 금속 소재의 연구에서도 새로운 분석기술 방향을 제시될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원 전북분원 기본 연구장비 도입사업을 통해 지원받아 진행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. P. Wright, X. Fu, I. Sinclair, and S. M. Spearing, *J. Comp. Mater.*, **42**, 1993 (2008).
2. M. W. Czabaj, M. L. Riccio, W. W. Whitacre, *Compos. Sci. Technol.*, **105**, 174 (2014).
3. L. E. Crica, J. Wengeroth, H. Tiainen, M. Ionita, and H. J. Haugen, *J. Biomateri. Sci.*, **27**, 805 (2016).
4. Y. S. Chu, J. M. Yi, F. De Carlo, Q. Shen, W.-K. Lee, H. J. Wu, C. L. Wang, J. Y. Wang, C. J. Liu, C. H. Wang, S. R. Wu, C. C. Chien, Y. Hwu, A. Tkachuk, W. Yun, M. Feser, K. S. Liang, C. S. Yang, J. H. Je, and G. Margaritondo, *Appl. Phy. Lett.*, **92**, 103119 (2008).
5. M. Feser, J. Gelb, H. Chang, H. Cui, F. Duewer, S. H. Lau, A Tkschuk, and W. Yun, *Measur. Sci. Tech.*, **19**, 094001 (2008).
6. A. Tkachuk, F. Duewer, H. Cui, M. Feser, S. Wang, and W. Yun, *Z. Kristallog.*, **222**, 650 (2007).
7. D. J. Bull, L. Helfen, I. Sinclair, S. M. Spearing, and T. Baumbach, *Comp. Sci. Tech.*, **75**, 55061 (2013).
8. S. C. Garcea, Y. Wang, and P. J. Withers, *Comp. Sci.Tech.*, **156**, 305 (2018).
9. M. Krenkel, M. Topperwien, C. Dullin, F. Alves, and T. alditt, *AIP Advances*, **6**, 035007 (2016).
10. F. A. Vittoria, M. Endrizzi, P. C. Diemoz, A. Zamir, U. H. Wagner, C. Rau, I. K. Robinson, and A. Olivo, *Sci. Reports*, **5**, 16318 (2015).
11. D. Wildenschild, C. M. P. Vaz, M. L. Rivers, D. Rikard, and B. S. B. Christensen, *J. Hydrol.*, **267**, 285 (2002).
12. E. N. Landis and D. T. Keane, *Mater. Charact.*, **61**, 1305 (2010).
13. J. Sijbers and A. Postnov, *Phy. Medi. & Bio.*, **49**, 247 (2004).
14. J. F. Barrett and N. Keat, *Radiographics*, **24**, 1679 (2004).
15. H. J. Hong, J. S. Lim, J. Y. Hwang, M. Kim, H. S. Jeong, and M. S. Park, *Carbonhyd. Polym.*, **195**, 136 (2018).
16. S. Y. Fu, X. Q. Feng, B. Lauke, and Y. W. Mai, *Compos. B, Eng.*, **39**, 933 (2008).