'10 춘계학술대회 우수 논문

나노입자 코팅 탄소섬유 강화 복합재료의 전기전도도 향상

서성욱*, 하민석**, 권오양***+, 최흥섭****

Improvement of Electrical Conductivity of Carbon-Fiber Reinforced Plastics by Nano-particles Coating

Seong Wook Seo*, Min Seok Ha**, Oh Yang Kwon***+, Heung Soap Choi****

ABSTRACT

The electrical conductivity of carbon-fiber reinforced plastics (CFRP's) has been improved by indium-tin oxide (ITO) nano-particle coating on carbon fibers for the purpose of lightning strike protection of composite fuselage skins. ITO nano-particles were coated on the surface of carbon fibers by spraying the colloidal suspension with 10~40% ITO content. The electrical conductivity of the CFRP has been increased more than three times after ITO coating, comparable to or higher than that of B-787 composite fuselage skins with metal wire-meshes on the outer surface, without sacrificing the tensile property due to the existence of nano-particles at fiber-matrix interface. The damage area by the simulated lightning strike was also verified for different materials and conditions by using ultrasonic C-scan image. As the electrical conductivity of 40% nano-ITO coated sample surpass that of the B-787 sample, the damage area by lightning strike also appeared comparable to that of the materials currently employed for composite fuselage construction.

초 록

복합재 항공기 동체의 낙뢰손상방지를 목적으로 탄소섬유에 인듐-주석 산화물(ITO) 나노입자를 코팅함으로써 탄소섬유강화플라스틱(CFRP) 복합재료의 전기전도도를 향상하였다. 탄소섬유에 코팅된 ITO 나노입자는 10~40%의 농도로 콜로이드 상태에서 분사되었다. CFRP의 전기전도도는 코팅 후 3배 이상 증가하였으며 현재 B-787 복합재 항공기 동체에 사용 중인 기술인 금속메쉬를 CFRP 외층에 매몰한 경우보다도 높은 전기전도도를 얻을 수 있었으며, 나노입자 코팅으로 섬유-기지 계면에 미치는 악영향은 발견되지 않았다. 모의 낙뢰에 의한 손상영역은 각각 다른 처리를 한 재료와 조건에 따라 초음파 C-scan 이미지로 확인하였다. ITO 40% 코팅 시편의 경우 전기전도도는 B-787 샘플의 경우보다 높았지만 낙뢰에 의한 손상영역의 크기는 거의 비슷한 수준이었다.

Key Words : 탄소섬유강화 복합재료(Carbon-Fiber Reinforced Plastics), 전기전도도(Electrical Conductivity), 나노입자(Nano-particles), 낙뢰손상방지(Lightning Strike Protection), 금속메쉬(Metal Wire-mesh)

1. 서 론

탄소섬유강화 복합재료(CFRP)는 높은 비강도, 비탄성계수를 가짐으로써 항공우주 비행체를 비롯하여 자동차, 선박, 스포츠용품 등 다양한 분야에 사용되고 있다[1]. 최근 연료효율 향상을 목적으로 항공기 동체 구조물의 경량화가 추구되면서

* 인하대학교 대학원 기계공학과
** 인하대학교 대학원 기계공학과; 현재 (주)삼성전자 OMS 연구소
***+ 인하대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:okwon@inha.ac.kr)
**** (주)대한항공 R&D Center

CFRP는 높은 비강도는 물론 내식성, 우수한 피로특성에 따라 기존의 재료인 알루미늄을 대체하고 있다[2]. 항공기 동체 구조물에 복합재가 사용되면서 대두된 다른 하나의 문제는 낙뢰(lightning strike)에 의한 손상 가능성이다. 항공기는 운항 중에 통상 연 1~2회 정도 낙뢰를 맞게 된다. 낙뢰는 고전압 대전류를 발생하므로 항공기 동체는 전기적 충격과 국부적인 발열에 의한 낙뢰의 직접적인 영향과 강한 전자기장 때문에 항공전자 장비의 손상 등 간접적인 영향을 동시에 받기 때문에 낙뢰로부터 보호가 필요하다[3]. 섬유강화 복합재료의 전기전도도 향상에 관한 지금까지의 연구는 주로 고분자 기지에 흑연입자, 카본블랙, 탄소나노튜브(CNT)등 다양한 입자를 첨가하여 섬유강화 복합재료의 전기전도도를 향상시키고자 한 것이었다. 그러나 이러한 재료들은 스텔스, 전자파차폐, 열 및 전류 센서 등에 활용하기 위한 연구의 결과물로서 위에서 언급한 낙뢰손상 방지용으로는 적합하지 않다. 또한 연구결과도 흑연입자, 카본블랙의 경우 첨가량이 증가함에 따라 섬유와 기지의 계면특성에 악영향을 미쳐 기계적 강도가 저하되었고, CNT는 첨가량과 분산에 한계가 있어 전기전도도 향상에 충분하지 못하였다[4-5]. 현재 보잉(Boeing Co, USA) 등에서 복합재 항공기 동체 제작에 사용하는 낙뢰손상방지 방법은 섬유강화플라스틱 복합재료의 외층에 금속 와이어메쉬를 적층하여 낙뢰 손상을 보호하지만, 이는 금속층의 첨가로 인한 무게증가 및 갈바닉부식(galvanic corrosion)의 부작용도 있다[6]. 본 연구의 선행연구로 은나노입자를 사용하여 CFRP의 전기전도도를 향상시키는 연구를 수행한 바 있다. 은나노 입자를 코팅하더라도 복합재료의 강도가 저하되지 않았으나 기준이 되는 B-787 샘플에 버금가는 전기전도도를 얻지는 못하였다[7]. 이번 연구에서는 ITO 나노입자로 코팅된 탄소섬유로 CFRP의 제작하고, B-787 샘플보다 높은 전기전도도를 가지면서도 기계적 특성이 유지되고 무게절감 측면에서 유리하며 전자파차폐 효과까지 거둘 수 있음을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 시편의 제작과 방법

나노입자로 코팅한 탄소섬유로 CFRP를 제작해야 하나 실험실 수준에서 프리프레그를 만들 수 없으므로 상용 프리프레그(USN125C, SK Chemical)의 수지를 Methyl-Ether-Ketone (MEK)로 제거하고 나노입자를 코팅한 다음 같은 회사의 resin film으로 재함침하는 방법을 고안하였다[7]. ITO(In_2O_3 · SnO_2) 나노입자는 콜로이드 상태에서 20, 30, 40% 농도로 스프레이 코팅하였다. 300×300mm 크기로 절단한 프리프레그를 스테인리스강철 프레임에 체결하여 MEK가 채워진 수조에서 약 40초간 resin을 용해하였고, MEK를 충분히 증발시킨 후 스프레이 건을 사용하여 노출된 섬유에 시간을 측정하면서 ITO 나노입자를 분사하였다. ITO colloid의 분사량은 분당 15ml로 고정하였고 안전상의 이유로 글로브박스(glove box) 안에서 분사하였다. 코팅이 완료된 후 용매를 증발시켜 섬유에 ITO 나노입자는 남기면서도 불순물은 될 수 있으면 섞이지 않게 하였다. 코팅된 섬유를 다시 프리프레그 상태로 만들기 위하여 섬유층 위아래에 resin film을 놓고 핫프레스에서 복합재료 성형 사이클 B-stage 상태와 유사한 90℃, 7MPa 조건으로 10초간 가압성형 함으로써 상용 프리프레그와 유사하게 섬유분율이 70%에 이르도록 제작하였다. 전기전도도 시편은 4-ply 직교적층으로 제작하고 오토클레이브에서 경화하여 완성하였다. 또한 인장시험용 시편은 ASTM D5083에 따라 4-ply 직교적층으로 제작하여 실험하였다[7].

2.2 시편의 상태와 측정

ITO 나노입자의 탄소섬유 표면 코팅 상태와 전기적 네트워크의 형성 및 농도를 확인하기 위하여 EDS가 장착된 SEM(S-4300)으로 측정하였다. 전기전도도 측정용 시편은 오토클레이브로 성형된 시편을 실험용 절단기(diamond saw)로 1cm×5cm로 절단하고 양끝 프로브가 물릴 부분을 사포(#2000)로 연삭하여 제작하였다. 전기전도도 측정에는 4단자법(4-terminal method)을 이용한 Hioki사의 저항측정기(3560 Hitester)를 사용하였다. 측정된 저항값을 전기전도도로 바꾸기 위해 Simens 식 (1)을 이용하여 계산하였다. 측정 시 온도에 따른 저항값 변화의 영향을 최소화하기 위해 상온(25℃)에서 측정을 수행하였다.

$$\sigma = \frac{\Omega \times L}{A} \tag{1}$$

여기서 σ는 전기전도도이며 단위는 S/m, S (Siemens)는 저항의 역수이다. L은 단자 사이의 거리, A는 시편의 단면적, Ω은 저항(ohm)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시편 상태 분석

실험실적인 방법으로 나노입자가 코팅된 프리프레그를 제작하기 위하여 MEK를 이용하여 상용 CFRP 프리프레그로부터 resin을 용출시키고, 드러난 섬유 표면에 ITO 나노입자를 코팅한 다음 resin film을 입혀서 가압성형하는 과정을 거쳤으므로, 제작된 프리프레그가 상용 CFRP 프리프레그와 유사한 섬유분율을 갖는지 확인하고자 하였다. Fig. 1은 가압성형된 프리프레그의 단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 사진에서 전체 면적과 섬유의 면적을 비교하여 계산하면 섬유분율은 70%로 상용 CFRP 프리프레그의 섬유분율과 유사함을 확인하였다. 충분한 섬유분율은 기계적 강도의 유지는 물론 전기전도도의 향상에도 매우 중요하다.

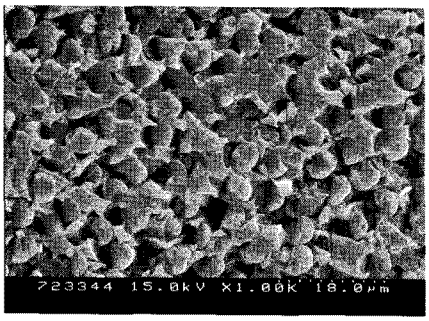
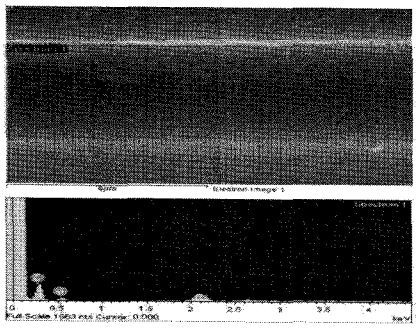


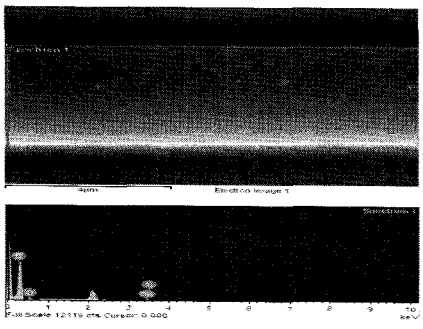
Fig. 1 Cross-sectional view of hot-pressed CFRP samples.

3.2 전기전도도 평가

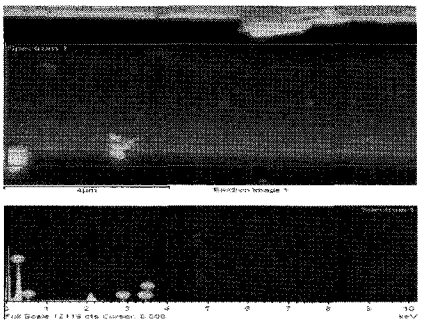
ITO 나노입자를 탄소섬유에 코팅한 CFRP 시편을 SEM과 EDS로 분석하였다. Fig. 2는 EDS 결과인데 ITO의 농도가 증가하면서 인듐과 주석의 농도가 증가함을 볼 수 있다. ITO 코팅이 20%, 30%, 40%로 증가함에 따라 (인듐+주석)의 원자분율(at%)은 각각 0.70at%, 1.33at%, 2.97at%로 증가하였다. 탄소섬유 표면에 ITO 코팅이 농도별로 잘 수행되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 전기전도도 측정 결과로 종류별 시편을 6개씩 만들고 시편 당 10회 저항 측정을 실시하고 6개 시편의 평균값을 적용하여 작성하였다. 시편의 ITO 코팅 농도 당 3초와 5초의 분사시간 차이를 두었는데 그에 따라 전기전도도는 약 4~15%의 차이가 있었다.



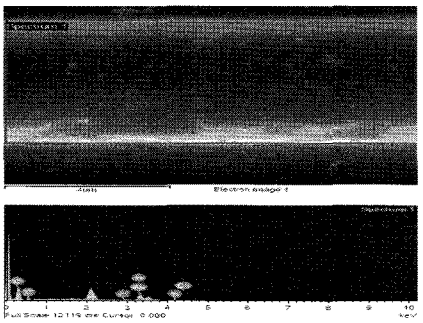
a) EDS result - uncoated CFRP



b) EDS result - ITO 20% coated CFRP



c) EDS result - ITO 30% coated CFRP



d) EDS result - ITO 40% coated CFRP

Fig. 2 Results of EDS for CFRP with conductive ITO nano-particles colloid coating.

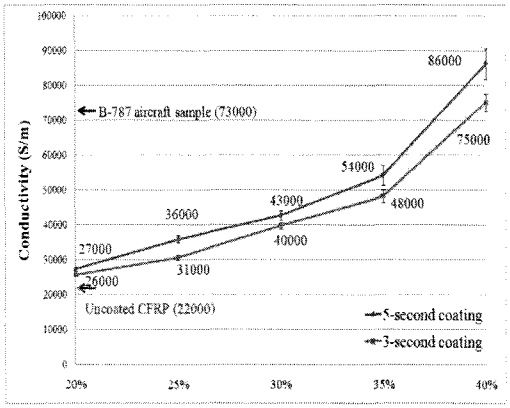


Fig. 3 Comparison of electrical conductivity of the CFRP by conductive ITO nano-particles coating with B-787 aircraft sample.

나노입자의 함유량과 복합재료 전기전도도의 관계는 퍼콜레이션 이론으로 설명될 수 있다[8]. 나노입자의 함량이 증가함에 따라 저항은 미미하게 낮아지는 경향을 보이다가 임계함량 전에서 저항은 급격히 떨어지게 된다. 이후 임계함량 이상에서는 더는 저항이 떨어지지 않게 된다. ITO 20%부터 35%까지 시편의 전기전도도는 거의 일정하게 증가하다가 40%부터는 그 증가율이 훨씬 커졌다. 무엇보다도 ITO 40%

코팅한 시편의 경우 전기전도도는 실험적인 오차를 고려하더라도 B-787 샘플의 전기전도도를 초과하였다.

이로써 ITO 나노입자 40% 코팅 탄소섬유 강화 복합재료에서는 3~5초 분사시간으로 현재 기준이 되는 복합재 항공기 동체 구조물에 사용 중인 재료를 넘는 충분한 전기전도도를 얻을 수 있음을 확인하였다. 선행연구에서 사용된 은나노 10% 코팅의 경우와 비교해 보더라도 ITO 코팅 CFRP에서 약 37%의 향상이 있음을 알 수 있다[7].

3.3 기계적 강도 평가

ITO 나노입자가 섬유와 기지 간 결합에 미치는 영향을 평가하기 위해 인장시편(4-ply 직교적층, ASTM D5083)을 종류당 5개씩 제작하고, 인장시험기(INOVA EMC-100)를 이용하여 실험하였다. Fig. 4는 인장시험의 결과로서 종류 당 5개의 시편 중 중간값 인장강도를 갖는 시편을 나타낸 것이다. ITO 코팅 시편은 대조용(uncoated)과 비교하여 코팅 농도에 관계없이 오차범위 내에서 거의 동일한 인장강도를 보여주었다.

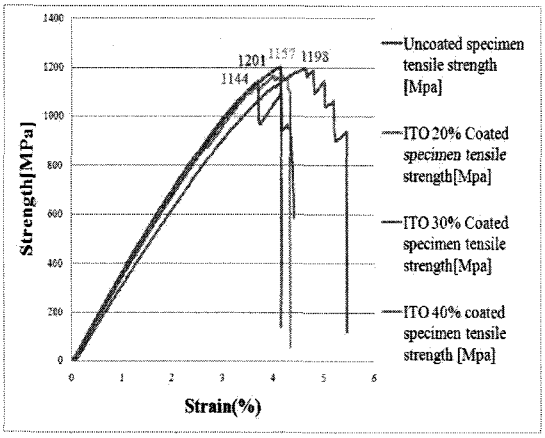


Fig. 4 Tensile strength of the CFRP by ITO nano-particles coating.

이로써 ITO 나노입자가 섬유와 기지 간 결합에 부정적인 영향을 미친다고 볼 수 없고, ITO 나노입자가 코팅된 탄소섬유강화 복합재료의 기계적 성질이 인장하중 환경에서는 저하되지 않음을 확인하였다.

3.4 전자파 차폐 효과

전기전도도가 향상되면 전자파차폐 성능 또한 좋아진다[4].

낙뢰시험에 앞서 ITO로 코팅된 CFRP의 전자파차폐 성능을 확인하기 위하여 박스형 CFRP 시험체(8-ply UD 155×230×205)를 대조용, 은나노 10% 코팅, nano-ITO 40% 코팅에 대하여 제작하고, 그 내부에 전자파 발생원을 넣은 다음, 외부에서

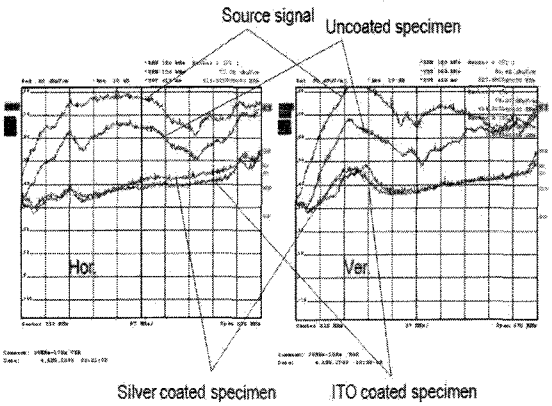


Fig. 5 Electromagnetic compatibility test.

전자파를 검출하는 방식으로 전자파차폐 실험을 수행하였다. 결과는 코팅하지 않은 대조시편보다 전자파차폐 성능이 우수함을 보여주며, 차폐율은 원 신호에 대비하여 10% 은나노입자 코팅 CFRP(22.7~54.6%)와 ITO 40% 나노입자 코팅 CFRP (25.0~57.1%)가 거의 비슷한 수준을 보여준다.

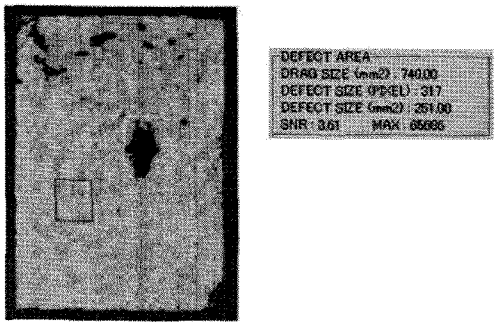
3.5 낙뢰손상영역 평가

고전압대전류인가장치(Type ICVG001)를 이용하여 40kA의 전류를 8/20μs의 waveform으로 시편에 인가하여 모의 낙뢰손상을 유도한 다음 손상영역을 평가하였다. 기준이 되는 B-787 샘플(20-ply woven fabrics, ASTM D7174)과 ITO 40% 코팅, 은나노 10% 코팅, 대조용 CFRP 낙뢰시험 시편(32-ply cross-ply, ASTM D7174)을 제작하여 사용하였으며, Fig. 6은 인가 후 시편의 낙뢰손상영역 크기를 초음파 C-scan 장치(Matrixeye EX, Toshiba)로 분석한 사진들이다.

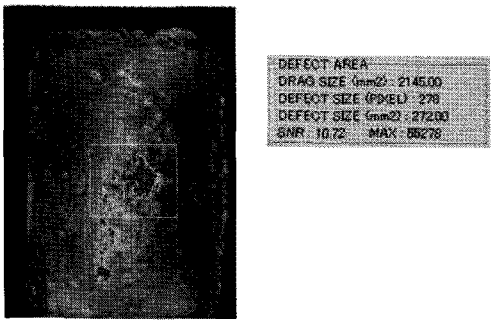
모의 낙뢰시험 결과 손상영역은 전기전도도가 증가할수록 크기가 작아지는 경향을 보이고 있다. 특히 ITO 40% 나노입자 코팅 탄소섬유강화 복합재료의 낙뢰손상영역의 크기는 B-787 샘플과 거의 비슷한 수준임을 알 수 있다.

3.6 Weight penalty 측면의 검토

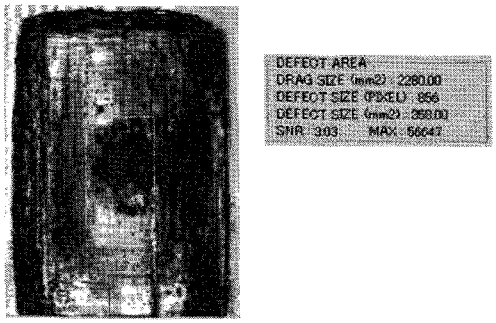
코팅 또는 금속메쉬 사용으로 인한 무게증가는 전기전도도 향상에 의한 이점을 상쇄할 수 있다. 코팅하지 않은 CFRP, ITO 40% 코팅 CFRP, B-787 샘플을 각각 동일 크기(1×5cm)로 3개씩 절단 후 1/10000g까지 측정가능한 전자저울(OHAUS AR2140)로 무게를 측정하였다. Fig. 7을 보면 ITO 40% 코팅 샘플의 무게는 0.9% 증가하였는데 비해 B-787 샘플의 경우 6.3%의 증가를 보였다. 금속 와이어메쉬를 매몰한 B-787 방식에 비해 ITO 나노입자 코팅을 사용하면 무게절감 측면에서 더 유리함을 보여준다.



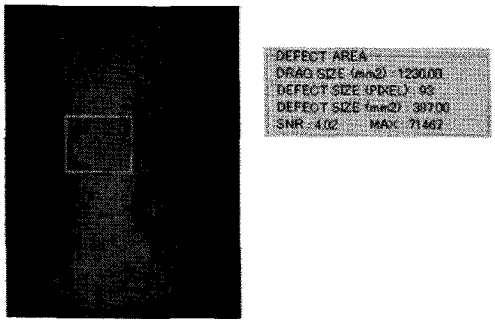
a) A defect area of B-787 sample



b) A defect area of ITO 40% coated CFRP



c) A defect area of silver 10% coated CFRP



d) A defect area of uncoated CFRP

Fig. 6 Comparison of defect area size by lightning strike for different conditions measured by ultrasonic C-scan image.

	Uncoated CFRP	ITO 40% coated CFRP	Increased weight(%)
		B-787 sample	
Weight	2.24g	2.26g	0.9%
		2.39g	6.3%

Fig. 7 Comparison of weight penalty.

4. 결 론

프리프레그로부터 수지를 제거한 탄소섬유 표면에 ITO 나노입자를 스프레이 코팅하고 resin film을 추가하여 핫프레스에서 압축성형함으로써 프리프레그를 제작하는 공정을 고안하였고, ITO 나노입자 코팅의 농도에 따른 전기전도도의 향상과 기계적 강도의 유지, 전자파차폐 효과, 낙뢰손상영역의 감소, 무게 절감 효과를 검토하였다. 지금까지 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 탄소섬유 표면에 ITO 나노입자를 코팅함으로써 상용 CFRP에 비해 전기전도도를 약 3배 이상 향상시킬 수 있었으며, 이는 항공기 동체 구조물의 낙뢰손상방지에 충분한 수준이다.
2) ITO 나노입자가 섬유와 기지 계면특성에 미치는 부정적인 영향은 인장하중조건에서는 발견되지 않았다.
3) 전자파차폐 효과는 주파수 대역에 따라 최저 22%부터 최고 57%까지 나타났으며, ITO 나노 40% 및 은나노 10% 코팅 시편의 경우에 효과는 비슷하였다.
4) 낙뢰손상영역에 대한 평가 결과 전기전도도가 증가할수록 손상영역은 작아졌으며 ITO 40% 코팅의 경우에 B-787 샘플과 거의 비슷한 손상영역을 보여주었다.
5) Weight penalty 측면에서 검토한 결과 ITO 나노입자 코팅 CFRP의 경우 무게증가에 미치는 영향이 미미하여 금속메쉬를 사용하는 B-787 샘플에 비하여 더 유리하다.

후 기

본 연구는 BK21 "차세대수송기계부품 산학공동사업단의 대한항공-인하대 산학협력 연구의 일환인 "탄소섬유 복합재료 동체 구조물의 낙뢰방지를 위한 전기전도도 향상 연구"에 의해 지원되었으며, 이에 감사드린다.

참고문헌

1) C. A. Mahieux, "Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of carbon-fiber reinforced thermoplastic flywheel," *Composite Structures*, Vol 52, 2001, pp. 517-521.

2) Qian. D, Bao. L, Takatera. M, Kemmochi. K, and Yamanaka. A, "Fiber-reinforced polymer composite materials with high specific strength and excellent solid particle erosion resistance," *Wear*, Vol. 268, No. 3-4, 2010, pp. 637-642.
3) Gou. J, Tang. Y, Liang. F, Zhao. Z, Firsich. D, and Fielding. J, "Carbon nanofiber paper for lightning strike protection of composite materials," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 41, No. 2, 2010, pp. 192-198.
4) Oh. J, Oh. K, Kim. C, and Hong. C, "Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 35, No. 1, 2004, pp. 49-56.
5) Jin-Bong Kim, Sang-Kwan Lee, Chun-Gon Kim, "A Study on Carbon Nano Materials as Conductive Fillers for Microwave Absorbers," *J. of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 19, No. 5, 2006, pp. 28-33.
6) F. A. Fisher, J. A. Plumer, R. A. Perala, "Aircraft Lightning Protection Handbook," *Federal Aviation Administration*, 1989.
7) Min-Seok Ha, Oh-Yang Kwon, Heung-Soap Choi, "Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Nano-Particles Coating for Lightning Strike Protection," *J. of the Korean Society for Composite Materials*, Vol 23, No. 2, 2010, pp. 31-36.
8) V. I. Roldughin and V. V. Vysotskii, Prog. Organic Coatings. Vol. 39, 2000, pp. 81-