

論文

낙뢰손상방지를 위한 전도성 나노입자 코팅에 의한 탄소섬유 복합재료의 전기전도도 향상 연구

하민석*, 권오양**, 최흥섭***

Improved Electrical Conductivity of CFRP by Conductive Nano-Particles Coating for Lightning Strike Protection

Min-Seok Ha*, Oh-Yang Kwon**, Heung-Soap Choi***

ABSTRACT

The improvement of electrical conductivity of carbon-fiber reinforced plastics (CFRP) has been investigated by silver nano-particles coating for the purpose of lightning strike protection. Silver nano-particles in colloid were sprayed on the surface of carbon fibers, which were then impregnated by epoxy resin to form a CFRP specimen. Electrical resistance was measured by contact resistance meter which utilize the principles of the AC 4-terminal method. Electrical resistance value was then converted to electrical conductivity. The coated silver nano-particles on the carbon fibers were verified by SEM and EDS. The electrical conductivity was increased by three times of the ordinary CFRP.

초 록

본 연구는 탄소섬유강화플라스틱(CFRP) 복합재료로 제작된 항공기 등 구조물의 낙뢰에 의한 손상을 방지하기 위하여 전도성 은나노입자를 탄소섬유에 코팅한 후 에폭시 수지로 함침함으로써 CFRP의 전기전도도를 향상시키는 방법에 대한 것이다. 전기전도도 측정은 4점측정법을 통해 저항값을 측정하고 이를 전기전도도 값으로 변환하였으며, 나노입자 코팅 상태와 전기전도도의 변화를 관찰하였다. 또한 SEM과 EDS를 통해 탄소섬유 표면에 코팅된 은나노입자의 존재와 전기적 네트워크가 형성된 것을 확인하였다. 결과로써 일반 CFRP의 약 3배 이상의 전기전도도를 얻을 수 있었다.

Key Words : 탄소섬유강화플라스틱(Carbon-Fiber Reinforced Plastics), 전기전도도(Electrical Conductivity), 전도성 나노입자(Conductive Nano-Particles), 낙뢰손상방지(Lightning Strike Protection)

1. 서 론

CFRP(Carbon-Fiber Reinforced Plastics)는 뛰어난 비강성, 비강도 뿐만 아니라 우수한 내식성, 피로특성으로 인하여 수송, 건축, 항공/우주 산업으로부터 해양, 전기/전자, 소비재 산업에 이르기까지 그 사용량이 해마다 증가하고 있다[1]. 다양한 분야에서 사용량이 증가하면서 CFRP의 전기전도도 특

성을 향상시키는 연구도 함께 진행되고 있는데 이러한 CFRP를 제작하기 위해 고분자 기지에 흑연입자, 탄소섬유, 카본블랙, 탄소나노튜브 등 다양한 충전재를 첨가하여 소재가 전기적 특성을 가지도록 하는 전도성 고분자 복합재료에 대한 연구는 이미 오래 전부터 활발히 연구되고 있다. 하지만 이러한 연구는 전자파 차폐, 서미스터, 열 및 전류 센서 등에 활용하기 위한 연구이므로 전기전도도의 향상 정도가

* 인하대학교 대학원 기계공학과

**+ 인하대학교 기계공학과, 교신전자(E-mail:okwon@inha.ac.kr)

*** (주)대한항공 R&D Center

항공기동체에 적용할 수 있을 정도로 적합하지는 않은 실정이다[2-5]. 또한, 고비율로 충전된 흑연 보강 전도성 복합재료는 전기전도도가 향상되지만 충전 비율이 너무 높아지면 기계적인 강도가 떨어진다는 단점이 있다[6]. 이러한 측면에서 CFRP의 기계적 특성은 저하되지 않으면서 전기전도도는 유지할 수 있는 연구가 진행되고 있다. 국내에서도 흑연입자/탄소섬유 혼합 보강 전도성 복합재료를 제조하고 이에 대한 미세구조 관찰과 밀도 측정을 통해 제조상태를 분석하고 전기적, 기계적특성의 변화에 대한 연구가 이루어진 경우가 있다[7]. 또한 다중벽 탄소나노튜브를 첨가한 유리섬유복합재료의 전기적특성 향상에 관한 연구가 진행되었으나 탄소나노튜브의 분산이 어려워서 불균일성이 증가하는 문제점이 확인되었다[8]. 본 연구에서도 초기에는 은나노입자를 첨가한 CFRP복합재료를 제작하였으나 시편 제조과정에서 탄소섬유의 부피분율을 실용적인 수준으로 끌어올리지 못하는 한계가 있었다[9].

본 연구에 대한 필요성 측면에서 볼 때 항공기는 운항 중 연간 평균 1~2회 정도 낙뢰(lightning strike)를 접하게 된다. 낙뢰를 접하면 항공기 동체는 전기적 충격, 국부적인 발열에 의한 영향 등 직접적인 피해와 전자기장(electromagnetic fields) 등에 의한 간접적인 피해를 입게 된다. 항공기의 주구조물에 복합재료 사용이 늘어나면서 안전 측면에서 낙뢰에 의한 피해가 중요한 문제로 대두되었고, 낙뢰에 의한 손상을 방지하기 위해 동체의 설계, 동체재료의 선택 등에 관한 연구가 진행되기 시작하였다. 특히 최신형 민간항공기(B-787, A380, A350 등)에서 각종 섬유강화 복합재료의 사용비율이 증가하면서 낙뢰손상방지에 대한 연구는 더욱 활발하게 이루어지고 있다. 현재는 복합재료 외층에 금속 와이어메쉬를 삽입하여 전기전도도를 확보함으로써 낙뢰손상을 방지하는 방법을 사용하지만 이는 금속층을 추가함으로써 무게를 증가시키고, 장기적으로는 갈바닉부식(galvanic corrosion)에 대한 우려도 있다[10]. 본 연구에서는 탄소섬유에 직접 전도성 나노입자를 코팅하기 위하여, 프리프레그 제조를 실험실적으로 재현할 수 있도록 상용 프리프레그에 함침된 수지를 제거한 후 탄소섬유에 은나노입자를 코팅하고 수지를 재함침하는 방법을 고안함으로써 충분한 섬유분율에 전도성 나노입자가 코팅된 CFRP 시편을 제작하고, 전기전도도의 향상과 동시에 인장강도의 유지 등을 확인하고자 하였다. 탄소섬유에 코팅된 은나노입자의 분포상태는 SEM 관찰과 EDS를 통하여 검증하였으며, CFRP의 전기전도도를 향상시키되 중량증가(weight penalty)가 지나치지 않도록 함으로써 낙뢰손상방지에 활용할 수 있는 방법을 구현하고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 제작

연구에 사용된 CFRP 프리프레그는 (주)SK케미컬의 UIN125C이며 수지(resin)의 재함침에도 같은 회사의 수지 필름을 사용하였다. 프리프레그의 탄소섬유 사이에 함침된 수지를 용출해 내기 위하여 MEK(Methyl Ethyl Ketone)를 사용하였으며, 전도성 은나노입자로는 (주)미지테크의 AGS-WP005(Ag 5% 콜로이드), AGS-WP010(Ag 10% 콜로이드), AGP-200(Ag 24.5% powder)를 사용하였다.

먼저 30cm*30cm 크기로 CFRP 프리프레그를 재단한 후 Fig. 1과 같은 알루미늄 프레임에 고정된 후 체결하여 MEK가 가장자리에 스며드는 것을 방지하고 MEK로 채워진 수조에서 약 40초간 수지를 용해시켰다.

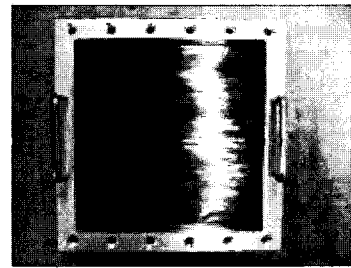


Fig. 1 Metal jig frame to dissolve resin from prepreg.

수지를 용출해 낸 후 은나노입자를 분산시킨 콜로이드 용액을 분무기에 주입한 다음 시간을 측정하면서 압축공기를 이용하여 섬유표면에 분사하였으며, 분사량은 분당 15ml로 노즐을 조정하였다. 나노입자를 코팅한 후 다시 프리프레그 상태로 제조하기 위해 코팅된 섬유층 상·하부에 수지필름을 배치시키고 핫프레스를 이용하여 90℃, 7MPa 조건에서 10초간 성형함으로써 섬유분율이 70%에 이르도록 상용 프리프레그와 유사한 상태로 제작하였다[11]. 또한 은나노입자 코팅에 의한 강도변화를 관찰하기 위해 Fig. 2와 같은 인장시험용 시편을 제작하여 시험하였다.

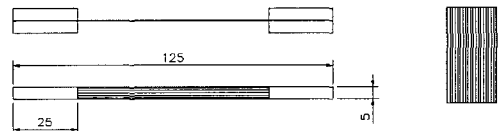


Fig. 2 Configuration of the tensile test specimen.

2.2 조건 및 측정

전도성 은나노입자가 코팅된 CFRP 시편은 SEM 관찰과 EDS 분석을 통하여 은나노입자의 코팅 상태와 전기적 네트워크의 형성을 점검하였다. 전기전도도 측정은 4단자법(4-point probe method) 방식을 이용한 Hiiki사의 저항측정기

를 사용하였고 시편의 치수(A: 시편 측면의 단면적, L: 단자 사이의 거리)와의 관계를 이용하여 다음 식(1)과 같이 전기 전도도(σ)를 계산하였다. 전기전도도 σ 의 단위는 S/m이며 S (Siemens)는 전기저항의 역수이다.

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

측정 시 온도변화에 의한 저항값의 변화를 최소화하기 위하여 25℃를 유지한 상태에서 측정하였으며, 이물질의 혼입에 의한 측정값의 오차를 감소시키기 위해 코팅 후 밀폐된 글로브박스(glove box) 내에서 3일간 건조시켜 분산용매인 알코올이 증발되도록 하였다. 코팅조건에 따른 전기전도도의 변화를 확인하기 위하여 분사시간과 은나노입자의 농도에 따른 전기전도도의 향상 정도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

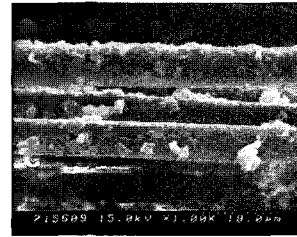
3.1 제조상태 분석

Fig. 3은 핫프레스를 이용하여 수지를 재함침한 후 섬유 분율을 확인하기 위하여 자체 제작한 프리프레그를 다이아몬드 절단기(diamond saw)를 이용하여 절단한 후 SEM(S-4300)을 통해 단면을 관찰한 것이다. 섬유와 에폭시의 밀도가 근소한 차이만을 나타내므로 SEM을 이용해 단면을 촬영한 후 25 μ m*25 μ m 크기의 구역을 설정하고 이 구역 내의 섬유가 차지하는 면적을 구하는 방법으로 비율을 확인한 결과 섬유 분율이 약 70%로 상용 CFRP 프리프레그와 유사한 상태로 제작되었음을 확인하였다.

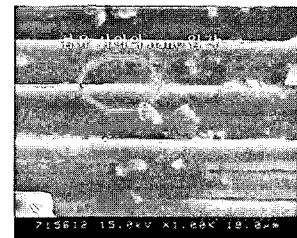


Fig. 3 Cross-sectional view of re-impregnated CFRP samples.

Fig. 4는 전도성 은나노입자 코팅 후에 재함침된 복합재료의 미세구조를 관찰한 것으로 Fig. 4 (a)는 순수한 탄소섬유에 에폭시수지를 재함침한 시편이고, Fig. 4 (b)는 10% 은나노입자 분산 콜로이드 코팅 후 에폭시수지를 재함침한 CFRP시편의 섬유표면을 SEM으로 관찰한 것이다.



(a) Uncoated CFRP



(b) CFRP coated with 10%colloid

Fig. 4 Change of the microstructures by conductive silver nano-particles colloid coating.

Fig. 4 (a)의 경우 단순히 탄소섬유에 수지를 재함침한 것으로 상용 CFRP와 다를 없으며 섬유와 섬유 사이의 공간에 경화된 에폭시수지의 분쇄된 입자들이 관찰된다. 그러나 Fig. 4 (b)의 경우 섬유와 섬유 사이의 공간에 경화된 에폭시수지와 함께 다량의 전도성나노입자가 코팅되어 섬유 사이를 채우고 있음이 관찰된다.

아울러 탄소섬유 표면에 코팅된 은나노입자의 존재에 대해서는 EDS 분석을 통해 확인하였다. Fig. 5는 EDS 분석 결과 은나노입자 분산 콜로이드 코팅에 따른 섬유표면의 은 성분을 확인할 수 있다. Fig. 5 (a)의 경우 코팅하지 않은 시편이므로 탄소섬유와 에폭시수지의 원소 성분인 탄소(C), 산소(O)만이 EDS를 통해 검출된다. 그러나 Fig. 5 (b)의 경우 10% 은나노입자 분산 콜로이드로 코팅하였으므로 탄소, 산소 성분 외에 은(Ag) 성분이 EDS 분석을 통해 검출되었다. 이러한 SEM 관찰과 EDS 분석으로 은나노입자가 섬유 표면에 균일하게 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 전기전도도

전기전도도는 전도성 은나노입자의 농도와 밀접한 연관을 가진다. 전기전도는 금속입자, 금속과 탄소섬유, 탄소섬유 사이의 전도 네트워크를 통해서 이루어지고 전기전도도는 금속입자의 크기, 종횡비, 물리화학적 성질뿐만 아니라 금속입자의 함량, 분산 상태에 의존한다고 알려져 있다[12,13]. 또한 비저항과 금속입자 함량의 관계는 퍼콜레이션 이론에 의해 설명될 수 있다. 초기에 나노입자를 첨가함에 따라 복합재료의 전기저항은 거의 변함이 없다가 어느 일정 함량에서 저항이 급격히

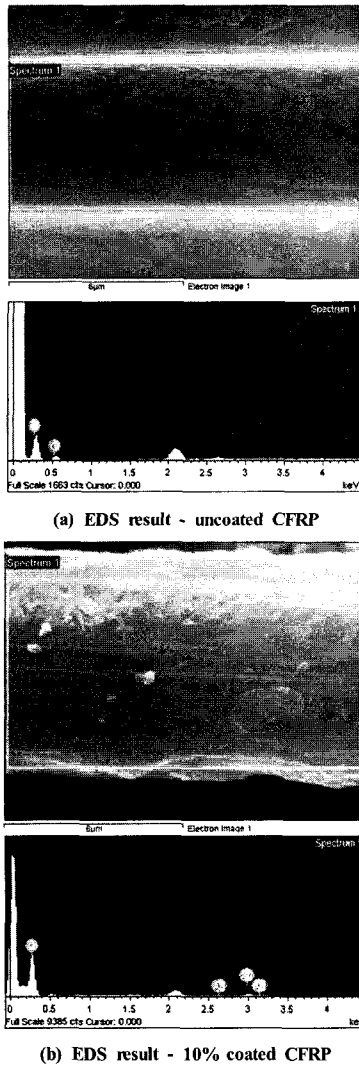


Fig. 5 Result of EDS analysis for the CFRP coated with conductive silver nano-particles.

낮아진다. 이때의 나노입자 함량을 임계함량이라 하고 임계함량 이상에서는 계속 나노입자를 첨가해도 저항의 변화는 그리 크지 않다[14,15]. 본 연구에서는 분사하는 콜로이드 용액 중의 은나노입자 농도와 분사시간에 따른 전기전도도의 변화를 관찰하였고, 이를 통해 얻은 전기전도도와 현재 B-787 동체에 사용 중인 CFRP의 전기전도도를 비교하였다.

먼저 은나노입자 분산 콜로이드의 분사시간에 따른 전기전도도의 변화를 보면 Fig. 6에서 보는 바와 같이 분사시간이 3초에서 5초로 증가하면 5% 은나노 콜로이드를 분사한 경우에는 전기전도도가 약 7.5% 상승하며 10% 은나노 콜로이드를 분사한 경우에는 약 11% 상승하는 것을 관찰할 수

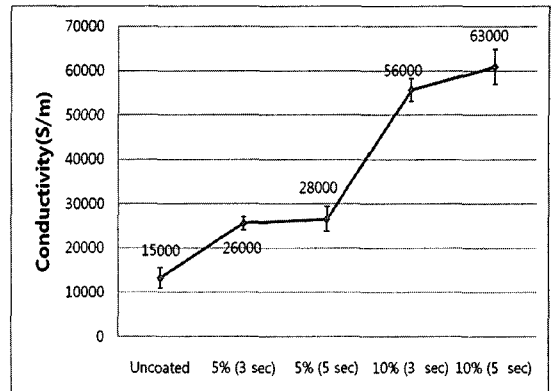


Fig. 6 Electrical conductivity with the concentration and the spray time of conductive nano-particles coating.

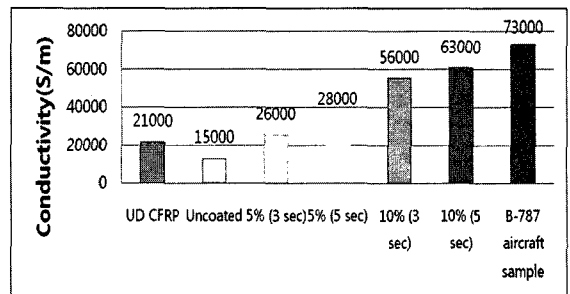


Fig. 7 Comparison of electrical conductivity of the CFRP's by conductive nano-particles coating with the B-787 fuselage sample.

있다. 또한 분사시간이 5초로 일정할 때 분산 나노입자 농도의 변화를 주게 되면 농도가 5%에서 10%로 증가할 경우 전기전도도가 약 2배로 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 분사시간과 분산 나노입자 농도의 변화가 전기전도도 향상에 미치는 주요 원인이라는 것을 알 수 있다. 결과적으로 10% 은나노 콜로이드를 5초 분사하여 코팅한 시편의 경우 코팅하지 않은 시편 대비 약 4배 이상의 전기전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7에는 전도성 은나노입자로 코팅한 CFRP와 현재 B-787 항공기에 사용되고 있는 와이어매쉬 매물 CFRP의 전기전도도를 비교하였다. 10% 은나노 콜로이드를 5초 분사하여 코팅한 시편의 경우 B-787 적용 시편 대비 약 86%의 전기전도도를 가짐으로써 알루미늄 와이어매쉬를 사용하지 않고 전도성 나노입자 코팅만으로도 충분한 수준의 전기전도도를 얻을 수 있는 가능성을 확인하였다.

한편 상용 프리프레그(UINI25C)로 제작한 UD-CFRP시편(21000S/m)과 본 연구에서 고안한 방법으로 제작한 코팅하지 않은 CFRP 시편(15000S/m)의 전기전도도에 다소간의 차이는 물론이다. 상용 프리프레그의 경우 본 연구에서 재합침한 프리

프레그에 비해 섬유배열이 더욱 고르고 일정하므로 더 높은 섬유분율을 기대할 수 있으며, 이러한 차이가 약 6000S/m의 전기전도도 차이를 가져오는 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 항공기 동체 구조물을 전도성 나노입자를 코팅한 CFRP로 제작할 경우 기존에 사용 중인 알루미늄 와이어메쉬 매물 CFRP보다 중량증가 회피 측면에서 이점을 가질 수 있다. 최신형 항공기의 경우 전통적인 알루미늄 구조에 비하여 복합재료 구조로 제작함으로써 동체 무게의 감소로 인한 연료절감 효과를 매우 중요한 마케팅 전략의 하나로 삼을 만큼 민간항공기에 있어서 중량을 감소시키는 것은 상업적으로도 중요하다. 은나노입자 분산 콜로이드로 코팅하는 경우에 비해 알루미늄 와이어메쉬를 사용하는 경우 약 2.5배의 중량증가를 나타내므로, 역으로 전도성 나노입자 코팅 방식을 이용하면 복합재료 항공기의 연료절감효과를 충분히 살리면서도 낙뢰손상방지 대책을 마련할 수 있을 것으로 기대된다.

3.3 인장강도

은나노입자의 코팅에 따른 인장강도의 변화를 관찰하기 위하여 Fig. 2와 같은 시편을 나노입자 분산 농도별로 코팅한 CFRP 시편을 제작하였고, 미소인장시험기(TIRA27025)를 이용하여 인장시험한 결과는 Fig. 8과 같다.

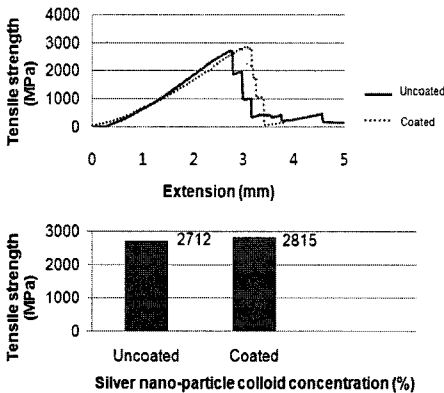


Fig. 8 Tensile strength of the CFRP's by conductive nano-particles coating.

결과는 코팅하지 않은 시편에 비해 은나노 코팅 시편이 오차범위 내에서 오히려 약간 높은 강도를 나타내었다. 이는 예폭 시기지와 탄소섬유 사이의 계면에 나노입자가 존재하더라도 CFRP의 강도에 큰 영향을 미치지 않음을 보여주며, 전도성 나노입자의 코팅에 의해 전기전도도는 향상되고 강도는 유지된다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소섬유에 전도성 은나노입자를 직접 코팅

한 CFRP의 제조공정을 개발하고 은나노입자의 농도, 분사시간의 변화에 따른 전기전도도 향상과 동시에 인장강도 변화를 연구하였다. 지금까지의 결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

- (1) 탄소섬유 표면에 전도성 은나노입자를 코팅하고 수지를 재함침함으로써 일반 CFRP에 비해 전기전도도가 대폭 향상되었다.
- (2) 은나노입자의 농도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가하며 나노입자의 농도가 증가하더라도 항공기 구조의 무게를 증가시킬 위험은 매우 적다는 점에서 CFRP에 알루미늄 와이어메쉬를 매물하는 기존 방식(B-787)에 비하여 유리하다.
- (3) 탄소섬유에 은나노입자를 코팅하고 수지를 재함침한 시편의 인장강도가 코팅하지 않은 시편과 비교하여 저하되지 않음을 확인하여 전도성 나노입자 코팅 방식이 CFRP의 기계적특성에 악영향을 끼치지 않는다는 점을 확인하였다.
- (4) 은나노입자가 코팅된 CFRP를 프리프레그 제조 단계에서부터 적용한다면 현재 사용중인 복합재료 항공기 동체구조의 낙뢰손상방지 대책을 대체하여 사용될 수 있는 가능성이 충분하다.

본 연구에서 고안한 방법이 새로운 방식의 복합재료 구조 항공기의 낙뢰손상방지 대책으로 채택되기 위해서는 열주기시험, 수분흡수시험, 피로시험 등의 내구성 시험이 추가로 이루어져야 하며, 그 중 일부는 현재 이미 수행 중에 있으므로 춘계학술대회 등 다른 기회에 보고할 수 있을 것으로 기대한다.

후 기

본 연구는 인하대학교 BK21 ‘차세대 수송기계 부품 산학 공동사업단’의 인하대-대한항공 산학협력 연구의 일환으로 “탄소섬유 복합재료 동체 구조물의 낙뢰방지를 위한 전기전도도 향상 연구” 과제에 의해 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

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) L. Flandin, T. Prasse, R. Schulte, W. Bauhofer, and J.Y. Cavaille, “Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials,” *Physical Review B*, Vol. 59, 1999,

- pp. 349-355.
- 3) M.Q. Zhang, G. Yu, H.M. Zeng, H.B. Zhang and Y.H. Hou, "Two-step Percolation in Polymer Blends Filled with Carbon Black," *Macromolecules*, Vol. 31, 1998, pp. 6724-6726.
 - 4) W. Zheng and S.C.Wong, "Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 225-235.
 - 5) J.B. Kim, S.K. Lee, C.G. 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) H. Yamada, K. Morimoto, K. Kusuno, S. Wada and K. Nishimoto, US Patent 6500893, 31 December 2002.
 - 7) S.I. Heo, J.C. Yun, K.S. Oh, K.S. Han, "Electrical and the Mechanical Properties of Graphite particle/Carbon fiber Hybrid Conductive Polymer Composites," *J. of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 19, No. 2, 2006, pp. 7-12.
 - 8) S.E. Lee, K.Y. Park, W.J. Lee, C.G. Kim, J.H. Han, "Microstructure and Electromagnetic Characteristics of MWNT-filled Plain-Weave Glass/Epoxy Composites," *J. of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 19, No. 1, 2006, pp. 36-42.
 - 9) M.S. Ha, O.Y. Kwon, H.S. Choi, "A Study of Electrical Conductivity Improvement of Carbon-Fiber Reinforced Plastics by Conductive Nano-Particles Coating," Proc. 2008 Fall Conference, Korean Society for Composite Materials, 2008, pp. 255-259.
 - 10) F. A. Fisher, J. A. Plumer, R. A. Perala, "Aircraft Lightning Protection Handbook," *Federal Aviation Administration*, 1989.
 - 11) T. G. Gutowski, "Advanced Composite Manufacturing," 1997, pp.85- .
 - 12) J. M. Margolis, "Conductive Polymers and Plastics," Chapman and Hall, NY, 1989.
 - 13) S. K. Bhattacharya, "Metal-Filled Polymers: Properties and Applications," Dekker, NY, 1986.
 - 14) V. I. Roldughin and V. V. Vysotskii, *Prog. Organic Coatings*, Vol. 39, 2000, pp.81- .
 - 15) B. Lundberg and B. Sundqvist, *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, 1986, pp.1074- .