

전기저항 측정법을 이용한 탄소나노튜브/폴리프로필렌 나노복합재료의 내부 손상 예측

김학수* · 권동준** · 왕작가** · 구가영** · 김대식* · 이춘수* · 박종만**†

Electrical Resistance Measurement in Characterizing the Internal Damage of Carbon Nanotube/Polypropylene Nanocomposites

Hak-Soo Kim*, Dong-Jun Kwon**, Zuo-Jia Wang**, Ga-Young Gu**, Dae-Sik Kim*,
Chun-Soo Lee*, Jung-Man Park**†

ABSTRACT: The electrical resistance measurement was investigated as a damage monitoring method. In this study, 0.5 wt% Carbon nanotube reinforced polypropylene (CNT/PP) composites were evaluated under compressive fatigue loading. The shape of specimens was 20° curved round type. Compression strength and electrical resistance were measured at different sections of specimen during compression. The microcracks of CNT/PP composites were detected based on the changing ratio of electrical resistance. Micro-damage during compressive fatigue test could be detected by electrical resistance measurements. The reason is that the contact points of CNTs in composites decreased under fatigue loading. During compressive fatigue test, larger change of electrical resistance was detected at the microcrack sections. It was proved that microcracks could be detected by electrical resistance measurement under compression test, whereas the real delamination parts were consistent with the predicted results by electrical resistance measurement.

초 록: 전기저항 측정법을 이용하여 전도성을 띄는 소재는 손상예측이 가능하다. 본 연구에서는 차량용 소재로 이용하는 폴리프로필렌(PP)을 이용할 때 재료 내부에 발생될 손상 평가법을 고안하였다. PP 내부에 전도성을 부여하기 위해 탄소나노튜브(CNT)를 0.5 wt% 삽입하여 CNT/PP 복합재료를 제조하였다. 손상 평가를 하기 위해 시편 내부에 구리선을 삽입하여 가로와 세로, 대각선 구간을 설정하여 측정하였다. 시편의 모형은 20° 휘어진 시편을 사용하였다. 동적 압축 실험에 따른 전기저항 측정을 통해 구간별로 전기저항 변화도를 분석하였다. 동적 압축 실험에 따른 구간별 전기저항 변화도의 신호는 재료 내부에 전가된 응력을 나타내는 신호이다. 전기저항 측정 구간에서 전기저항 변화도가 높은 경우는 미세 손상이 발생되었음을 의미한다. 전기저항 측정법을 이용한 동적 압축 실험에 따른 예상 손상부위와 실제 파괴 실험을 통해 본 평가 방법을 이용하여 재료 내부 미세 손상을 예측할 수 있는 방법임을 확인하였다.

Key Words: 탄소나노튜브 강화 열가소성복합재료(CNT-thermococomposite), 손상감지(damage sensing), 전기저항측정법(electrical resistance measurement), 폴리프로필렌(polypropylene), 동적압축피로실험(compression fatigue test)

접수: 2013년 5월 10일, 수정: 2013년 6월 21일, 게재승인: 2013년 6월 22일

*현대자동차 그룹 고분자재료연구팀

**경상대학교 나노신소재융합공학과 대학원

**†경상대학교 나노신소재융합공학과, 공학연구원, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

최근 들어 복합재료분야의 적용 분야 확대로 우주 항공 용 재료뿐 아니라 차량 및 다양한 분야의 적용이 대두 되었다. 나노 및 마이크로 강화재의 개발로 인해 고강도 경량 소재의 개발이 진행 중이다. 특히 CNT를 이용한 열가소성 플라스틱 연구가 진행되고 있으며, 그에 따른 차량용 도어 및 범퍼와 같은 분야에 복합재료의 적용이 시작되었다[1-3].

많은 차량용 부품에 대한 미세 손상 감지의 연구는 이전 부터 진행되었다. 이전 복합재료의 손상을 감지하는 방법으로 AE나 UT와 같은 고가의 비파괴 장비를 이용하여 평가를 진행하였다[4-6]. 그에 따른 전문 인력의 필요 및 고가 평가비용에 따른 손상 및 균열 감지 대한 평가가 대부분 우주 항공 분야에서 이루어졌다. 대부분의 대형 복합재료 부품에 대한 손상 감지 평가 분야는 대부분 항공기에 적용된 부품에 감지기를 연결하여 평가하였다. 하지만 복합재료의 이용은 차량 및 일상생활 영역으로 확대되었으며 이에 따른 쉽고 저렴한 손상 감지방법의 개발이 필요하게 되었다[7,8].

차량용 재료 활용을 위해 내부 손상부분을 예측하고 실시간으로 손상 감지를 할 수 있는 기술이 필요하다. 고속 가공에 따른 제품의 문제점을 사전에 발견하고 개선하는 것이 중요하다. 따라서, 손상 감지평가의 초안 및 개선책을 내는 것이 현재 비파괴 평가법 개발에 있어 중요한 부분이다.

손상 감지 평가법 개발에 있어 두 가지 조건이 필요하다. 첫째, 재료에 대한 손상 정도를 쉽고 정확하게 평가할 수 있어야 한다는 점, 둘째, 평가방법에 드는 비용이 저렴해야 한다는 점이다. 평가방법이 용이해야 결과에 대한 해석시간을 줄일 수 있으며, 평가로 확인되는 손상 결과에 대한 위치 및 범위를 확인하여 사전의 사고를 예방하게 하기 위함이다. 평가 비용에 대해서 비용이 저렴해야 대중적인 평가방법으로 인용할 수 있기 때문이다. 그에 따른 비파괴 평가 방법 분야의 개발이 이루어지기 때문이다. 기존의 손상 감지에 대한 연구 방법으로 기존의 PZT 센서와 같은 고가의 센서를 이용하여 평가하는 방법이 있다. 하지만 재료자체의 전기전도성을 이용할 경우, 외부 하중에 의한 미세 손상으로 발생하는 재료 내부 전기저항 변화를 관찰할 수 있다 [9,10].

이런 비파괴 평가방법이 전기저항 측정법이다. 간단하면서도 재료 내부의 손상 여부를 확인할 수 있다. 전기저항측정법은 간단히 멀티미터와 재료를 연결하는 전선만을 필요로 한다. 전도성을 지니는 소재에 손상이 발생할 때 확인되는 전기저항 변화도($\Delta R/R_0$)의 결과를 이용하여 손상 여부 및 위치를 예측할 수 있다. $\Delta R/R_0$ 의 결과가 클 경우 $\Delta R/R_0$ 의 결과가 낮을 경우에 비해 미세 손상이 발생된 경우가 크다고 말할 수 있다. 이는 재료 내부의 미세 손상에 의해 $\Delta R/R_0$ 의 결과가 증가되기 때문이다. 재료 내부에 특정 구간을 나누고, 구간별 $\Delta R/R_0$ 의 결과를 비교하여 재료의 손

상여부를 확인할 수 있다[11]. 전기저항 평가법의 응용 분야로는 항공, 차량, 도량 등 다양한 전도성을 지니는 소재 이용 분야의 손상 감지 평가에 유용할 것으로 예상된다[12].

본 연구에서는 자동차 내외장재용으로 사용되는 PP에 전도성을 부여하기 위한 방법으로 탄소나노튜브(CNT)를 사용하여 CNT-PP 복합재료를 제조하였다. 전도성을 가지는 CNT-PP를 사용하여 전기저항 측정법을 이용한 내부 손상 감지 평가방법에 대한 연구를 진행하였다. 원형에 지름을 기준으로 20° 휘어진 직경 18 cm의 원형 시편을 이용하여 동적 압축 하중에 따른 손상 부위를 예측하는 연구를 하였다. 압축하중에 따른 재료 내부 손상 여부를 구간별 전기저항 변화도로 감지하여 손상 위치를 예상하였다. 전기저항 평가 방법을 이용하여 확인한 손상 발생 예상 부분과 실제 파괴실험에 따른 파괴 구간을 비교하여 본 평가방법을 검증 확인하였다.

2. 실 험

2.1 재료

CNT-PP 복합재료를 제조하기 위해 폴리프로필렌(HP-908, (주)현대EP) 팔렛을 이용하였다. PP 팔렛을 자일렌((주)대정화학) 용매 속에 넣고 초음파 3시간동안 처리하여 PP 표면을 팽윤시킨다. 탄소나노튜브(CM-95, (주)한화나노텍)가 분산된 용액을 제조하기 위해 자일렌을 용매로 3시간동안 초음파처리를 하여 제조하였다. PP/자일렌 용액과 CNT 분산 용액을 혼합하여 6시간 동안 초음파처리 과정을 거친다. 분산 처리 과정을 마친뒤, 자일렌 용매를 제거하기 위해 80°C 조건에서 건조 오븐에 하루 건조시킨다. 용매를 완전히 제거하고 CNT/PP 팔렛으로 실험을 위한 시편을 제조하였다.

2.2 손상 감지 평가 방법을 위한 구리선이 삽입된 CNT/PP 제조

Fig. 1과 같이 CNT/PP 시편을 제조하기 위해 실리콘 몰드를 이용해서 원형의 지름을 기준으로 20° 휘어진 시편을 제조하였다. 그 형상은 Fig. 2와 같다. 원형 시편에 20°의 굴곡 준 이유는 차량용 부품의 범퍼를 모사하기 위함이다. 시편의 두께는 3 mm로 제조하였다.

시편 내부의 전기저항을 측정하기 위해 CNT-PP 내부에

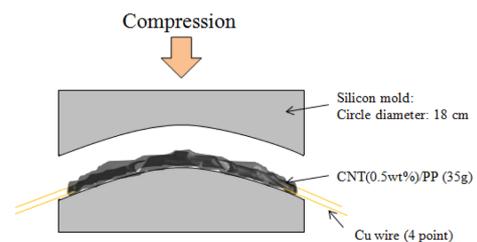


Fig. 1. Manufacture of CNT/PP specimen for damage sensing test.

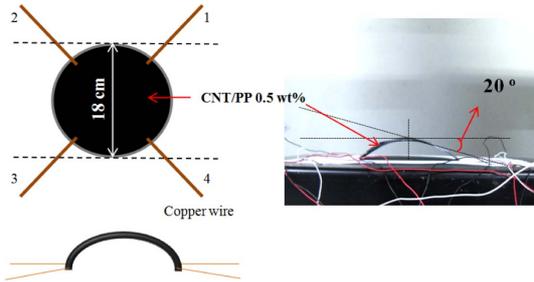


Fig. 2. Model and photo of compressive test system.

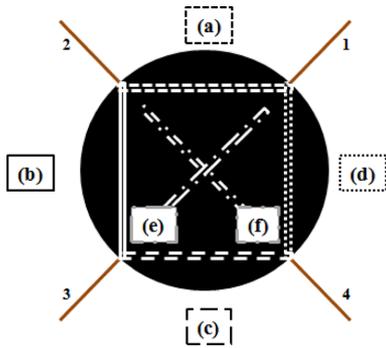


Fig. 3. Division of CNT/PP nanocomposites in electrical resistance measurement.

구리선을 삽입해야 한다. 시편의 표면에 구리선을 삽입하는 방법보다 시편 내부에 구리선을 삽입하여야 부피저항을 측정하여 더 정확한 평가가 된다. 따라서 CNT-PP 팔레트를 이용한 사출 성형이 아닌 오토클레이브를 이용한 펠팅 성형을 시도하였다. Fig. 1과 같이 CNT/PP 팔레트를 실리콘 몰드에 넣고 원형 시편의 중심을 기준으로 90° 간격으로 구리선을 4개 삽입하였다. 오토클레이브에서 180°C 조건으로 40분간 고온 고압 경화를 시켰다. 시편에 부착된 구리선을 멀티미터에 연결하여 구간별로 전기 신호를 관찰 할 수 있도록 했다. Fig. 3과 같이 구리선을 기준으로 구간을 나누어 전기저항 신호를 확보하였다. 각각의 구리선에 1, 2, 3, 4의 기준을 정하였다. 1, 2, 3, 4 기준에 의해 측정 구간은 총 6 구간으로 분석된다. 전기저항을 측정하는 구간에 대해 가로, 세로 대각선으로 a, b, c, d, e, f 구간명을 설정하였다. 구간에 대한 설정이 중요한 이유는 재료 내부 손상 위치를 규명하기 위함이다. 전기저항 변화도의 결과가 크게 확인되는 구간에서 미세 손상이 발생되었음을 의미하기 때문이다[13].

2.3 압축 하중에 따른 동적 하중 실험 및 실제 파괴 실험

Fig. 4와 같이 실험을 진행하는데 있어 동적 압축 하중에 따른 시편 내부의 전기저항 흐름 변화를 도식한 모델이다. 전기저항 평가법의 기본 원리는 키르히호프 법칙에서 시작된다. 전도성을 가지는 도체의 구성을 전자 회로적으로 비교해서 확인할 수 있다. Fig. 4의 결과와 같이 초기상태는 PP와 CNT의 연결이 이루어진 회로 상태이다. 하지만 외부

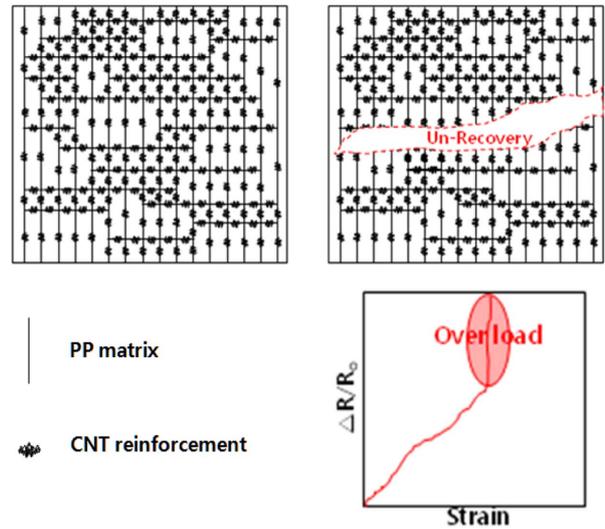


Fig. 4. The characteristics of micro-damage on CNT/PP nanocomposites.

응력이나 충격에 의해 미세 손상이 발생할 경우 기존의 회로적 연결에서 CNT의 접촉부위의 파괴가 발생된다. 이로 인해 전기저항 변화도의 결과는 급격하게 증가되거나 전기가 통하지 않는 회로로 변하게 된다. 이러한 모델을 기초로 압축하중에 의한 전기저항 변화도를 분석하는 동적 압축 실험을 진행하였다. UTM(Lloyd Co., 영국) 장비를 이용하여 실험을 진행하였으며, 동적 압축 하중 실험의 횟수는 30회로 설정하였다. 실험 속도는 1 mm/분으로 진행하였다. 하중에 의해 시편의 변형이 발생되며 그에 따라 전기저항 변화도 신호를 멀티미터(34970a, Agilent Co., 미국)로 측정하였다. 측정 데이터는 0.1초 간격으로 전기저항 신호를 확보하였다. 동적 피로 실험에 따른 6구간의 전기저항 변화도 결과를 정리하였다. 전기저항 변화도를 계산하는 식은 다음과 같다[14].

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{(R - R_0)}{R_0} \quad (1)$$

R_0 는 초기 전기저항 측정 결과 값을 의미하며, R 은 실험 0.1 초 마다 전기저항 측정 결과 값을 의미한다.

파괴 실험은 동적 압축 하중 실험을 마친 시편을 이용하여 실제 파괴를 진행하였으며, 0.5 mm/분의 속도로 실험을 진행하며 균열이 진행된 초기 구간을 확인하였다. 궁극적으로 실제 파괴가 발생한 구간과 전기저항 측정법으로 미세 손상이 예상되는 구간을 비교하였다. 비교 결과를 이용하여 본 손상 예측 평가 방법에 대한 정확도를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 동적 압축 하중 실험 결과

Fig. 5는 동적 하중 실험에 의한 응력 결과이다. 동적 피

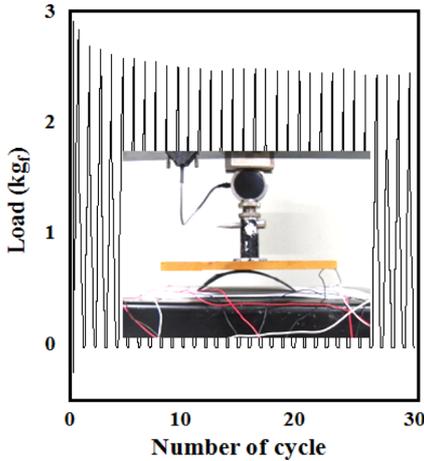


Fig. 5. Compressive fatigue test of CNT/PP nanocomposites.

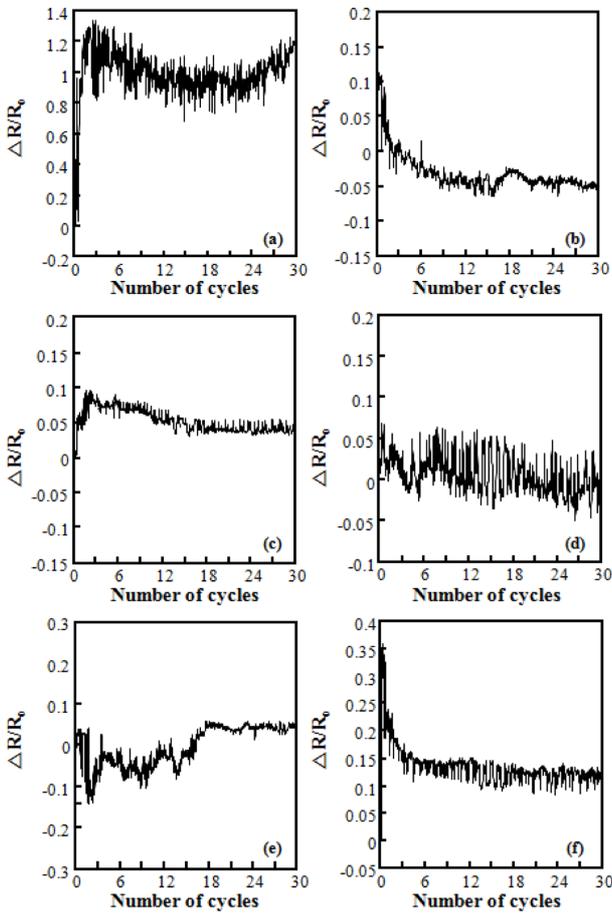


Fig. 6. Change on electrical resistance of CNT/PP nanocomposites during Compressive fatigue test.

로 실험에 따른 하중이 재료 내부에 잔류응력으로 전달되어, 초기 압축 상태에 비해 30회 했을 경우 시편의 최대 압축 하중이 저하되는 결과를 확인할 수 있었다. 단순히 로드셀을 이용하여 하중을 평가할 경우는 낮은 응력을 가지는 정도지만, 전기저항 측정법을 이용할 경우 다양하게 분석

Table 1. Change on electrical resistance of CNT/PP nanocomposites for compression fatigue test with different sections

Condition	a	b	c	d	e	f
Final data of $\Delta R/R_0$	1.20	-0.05	0.05	0.03	0.06	0.15

이 가능하다. 하중에 따른 구간별 전기저항 변화도가 다르기 때문에 재료의 변형 정도를 6 구간으로 분석해 볼 수 있다.

a, b, c, d, e, f 구간에서 전기저항을 측정된 결과를 Fig. 6과 같이 정리할 수 있다. 구간별 재료가 받는 하중 정도는 다르기 때문에 전기저항의 신호 차이가 발생되었다. 시편의 상태가 20° 휘어져 있는 상태이기 때문에 압축 하중에 의해 전기저항의 변화도 결과는 구간별 차이를 보였다. 전기저항 평가법은 하중에 의해 가장 큰 전기저항 변화를 발생시키는 구간에서의 손상 여부를 분석할 수 있는 방법이다. Fig. 5의 결과와 같이 재료가 받는 압축 하중에 의한 로드셀 결과 역시 초기에는 높은 압축 하중을 받았으나, 서서히 감소하였다. Fig. 6의 결과에 확인할 수 있듯이, 전기저항의 변화도는 동일하게 초기에 높은 전기저항 변화를 보이고 이후 전기저항 변화도가 낮아졌다. 가장 큰 변화를 보인 a 구간에서 손상이 발생된 것을 알 수 있다. 또한, 다른 구간과는 다르게 18회 압축 하중 실험 단계까지 전기저항 변화도가 낮아졌다. 이러한 경향은 다른 5 구간에서도 확인되는 경향이다. 즉 재료가 초기에 받은 압축 응력에 대해 재료가 복원하려고 하는 정도로 재료가 회복 되고 있음을 나타낸다. 하지만 a구간은 다른 구간과 다르게 19회 압축 하중 단계부터 다시 전기저항이 증가된다. 이는 재료가 복원할 수 없는 단계의 미세 손상을 받았음을 의미한다. 다른 구간에서는 재료의 복원이 용이한 상태를 가졌다. Table 1과 같이 마지막 단계에서 측정된 전기저항 변화도를 정리하였다. 가장 크게 변화가 발생된 구간은 a 구간이며, 두 번째 큰 변화를 발생시킨 구간은 f 구간이었다. 전기저항 측정법에 따른 결과를 바탕으로 미세 손상예상 구간은 a와 f라고 정의할 수 있다.

Fig. 6을 통해서도 확인했듯이 a와 f 구간을 제외한 다른 부분에 대해서는 높은 전기저항 변화도를 관찰할 수 없었다. 이는 강한 하중에 의해 내부의 CNT 접촉 상태가 손상될 만큼의 압축 하중은 받지 않았음을 예상할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 전기저항 변화도가 0.1 보다 높을 경우 미세손상의 우려가 있음을 생각할 수 있다. 따라서 b, c, d, e 구간에서는 손상이 발생할 가능성이 낮음을 예상한다.

3.2 실제 파괴 실험에 따른 손상 부위와 전기저항 측정법을 이용한 손상 예상 구간의 비교

Fig. 7은 압축 하중에 따라 시편이 파괴되는 위치를 확인하기 위한 실험 결과이다. 실제 파괴가 발생될 때의 전기저

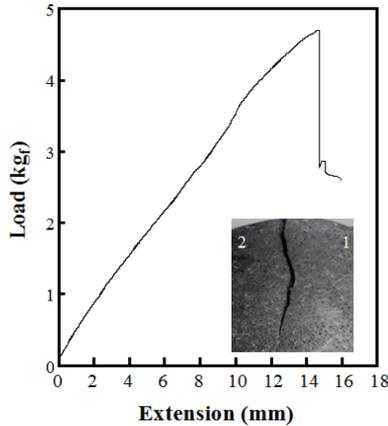


Fig. 7. Fracture pattern of CNT/PP nanocomposites in compressive test.

Table 2. Electrical resistance of CNT/PP nanocomposites in different sections during compressive fatigue test

Fracture	a	b	c	d	e	f
ER (kΩ)	Over load	758	985	863	1,124	1,568

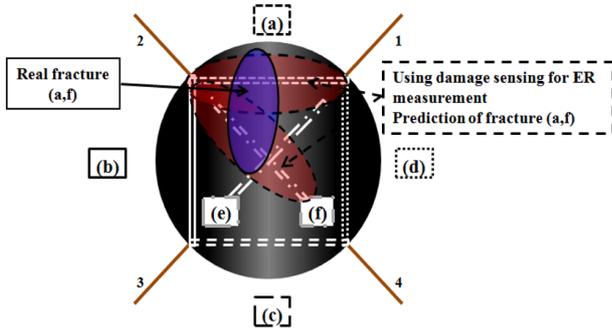


Fig. 8. Comparison of real fracture points and prediction points for CNT/PP nanocomposites.

항은 Table 2와 같다.

a 구간에서는 전기가 통하지 않는 상태가 되었으며, 대각선으로 평가한 구간에서는 전기저항이 소폭 증가된 상태였다. Fig. 8을 통해 실제 파괴 위치와 전기저항 평가에 따른 결과를 비교를 해 볼 수 있다. 전기저항 측정법으로 예측한 구간으로는 a와 f 구간이었다. 예상 파괴 형상은 a와 f 구간에서 균열 전파될 것임을 예측할 수 있었다. 실제 파괴 결과, a구간에서 발생한 파괴가 f 쪽으로 전파되는 결과를 확인하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 전기저항 측정법을 이용할 경우 재료의 미세 손상을 예상할 수 있고, 파괴의 전파 과정 및 위치를 예측할 수 있었다.

6. 결 론

본 연구는 복합소재를 이용할 경우 소재에 대한 미세 손

상 여부를 감지하는 전기저항 측정법에 대한 연구를 진행하였다. 전기저항을 이용하는 평가방법이므로, 차량용 소재로 활용하는 PP 소재에 CNT 0.5 wt%를 이용하여 CNT-PP 복합재료를 제조하였다. 미세 손상 감지를 위해 측정 구간을 6구간으로 나누어 실험을 진행하였다. 20° 휘어진 원형 CNT-PP 시편에 대해서 30회의 동적 압축 실험 중에 확인되는 응력 평가와 전기저항 변화도 평가를 진행하여 손상 여부를 평가하였다. 동적 압축 하중 실험을 끝낸 뒤, 전기저항 변화도를 구간별로 비교해 볼 경우 0.1 보다 높은 전기저항변화도를 가질 경우 손상이 발생됨을 확인하였다. 전기저항 평가법으로 예측한 손상부위가 정확한 예측 결과인지 비교하기 위해 동적 압축 실험을 진행했던 시편을 이용하여 파괴 압축 실험을 진행했다. 실제 파괴실험을 진행하여 파괴된 부분과 전기저항 측정법으로 예상하였던 미세손상 부위가 동일하였다. 이러한 결과를 바탕으로 전기저항 측정법을 이용할 경우 재료의 손상 여부를 파악할 수 있음을 확인하였다. 또한, 전기저항 측정법의 구간 설정에 따라 재료의 손상 위치 예측을 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 현대 자동차 미래과제 지원 사업에 의해 진행되었으며 지원에 감사드립니다. 본 연구자 중 권동준은 2단계 BK21의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Lubineau G., and Rahaman A., "A Review of Strategies for Improving the Degradation Properties of Laminated Continuous-Fiber/Epoxy Composites with Carbon-Based Nano Reinforcements," *Carbon*, Vol. 50, 2012, pp. 2377-2395.
- Yongxiang, Y., Rob, B., Brijan, I., Heerden, D.J.V., Pieter, K., and Hans, D.W., "Recycling of Composite Materials," *Chemical Engineering And Processing: Process Intensification*, Vol. 51, 2012, pp. 53-68.
- Nicholas, L., "Regulatory and Technology Lead-Time: the Case of US Automobile Greenhouse Gas Emission Standards," *Transport Policy*, Vol. 21, 2012, pp. 179-190.
- Mei, H., and Cheng, L., "Stress-Dependence and Time-Dependence of the Post-Fatigue Tensile Behavior of Carbon Fiber Reinforced SiC Matrix Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 71, 2011, pp. 1404-1409.
- Tan, Y., Meng, L., and Zhang, D., "Strain Sensing Characteristic of Ultrasonic Excitation-Fiber Bragg Gratings Damage Detection Technique," *Measurement*, Vol. 46, 2013, pp. 294-304.
- Wang, Z.J., Kwon, D.J., Gu, G.Y., Lee, W.I., Park, J.K., and Park, J.M., "Plasma Treatment of Carbon Nanotubes and Interfacial Evaluation of CNT-Phenolic Composites by Acoustic Emission and Dual Matrix Techniques," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 25, No. 3, 2012, pp. 76-81.

7. Dong, L., Vijay, V., Shailesh, V., Jaycee, C., Nandika, D.S., Thomas, C.W., and Richard, O.C., "Electrical Resistivity as a Measure Of Change of State in Substrates: Design, Development and Validation of an Automated System," *Measurement*, Vol. 44, 2011, pp. 159-163.
8. Amanda, S. L., Qi, A., Tsu, W.C., and Erik, T. T., "Mechanical and Electrical Response of Carbon Nanotube-Based Fabric Composites to Hopkinson Bar Loading," *Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 15, 2011, pp. 616-621.
9. Tomo, T., Yasuhide, S., Yu, K., and Fumio, N., "Modeling and Characterization of the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-based Polymer Composites," *Polymer*, Vol. 52, 2011, pp. 3852-3856.
10. Baere, I.D., Paepegem, W.V., and Degrieck, J., "Electrical Resistance Measurement for *in Situ* Monitoring of Fatigue of Carbon Fabric Composites," *International Journal of Fatigue*, Vol. 32, 2010, pp. 197-207.
- 11) Shindo, Y., Kuronuma, Y., Takeda, T., Narita, F., and Fu, S.Y., "Electrical Resistance Change and Crack Behavior in Carbon Nanotube/Polymer composites Under Tensile Loading," *Composites Part B*, Vol. 43, 2012, pp. 39-43.
12. Wolfgang, B., and Josef, Z.K., "A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, No. 15, 2009, pp. 1486-1498.
13. Jie, W., Zhenhai, X., and Fred, C., "Damage Detection of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites Via Electrical Resistance Measurement," *Composites Part B*, Vol. 42, 2011, pp. 77-86.
14. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Gu, G.Y., and Park, J.M., "Surface Control and Durability Evaluation of CNT and ITO Coated PET Transparent Electrode With Different Dry Conditions," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 24, No. 5, 2011, pp. 17-22.