

# 유효계면 모델과 균질화 기법을 이용한 나노입자 복합재의 역학적 물성 예측에 관한 연구

장성민<sup>†</sup> · 양승화<sup>\*</sup> · 유수영<sup>\*</sup> · 조맹효<sup>\*\*</sup>

A study on the prediction of the mechanical properties of nanoparticulate composites using homogenization method with effect interface concept

Seongmin Jang, Seunghwa Yang, Suyoung Yu and Maenghyo Cho

**Key Words :** Homogenization(균질화 기법), Nanocomposites(나노복합재), Effective interface (유효계면), Size effect (크기 효과)

## Abstract

In this study, homogenization method combined with the effective interface model for the characterization of properties of the nanoparticulate composites is developed. In order to characterize particle size effect of nanocomposites, effective interface model has been developed. The application range of analytical micromechanics approach is limited because a simple analytical approach is valid only for simple and uniform geometry of fiber particles. Therefore this study focuses on the analysis of mechanical properties of the effect interface through the continuum homogenization method instead of using analytical micromechanics approach. Using the homogenization method, elastic stiffness properties of the effective interface are numerically evaluated and compared with the analytically obtained micromechanics solutions. The suggested homogenization method is expected to be applied to optimization problems for nanocomposite design.

### 기호설명

$C_{compos}^{MD}$  분자동역학을 통해서 예측된 나노복합재의 유효물성치

$C_{compos}^H$  균질화 방법을 통해서 예측된 나노복합재의 유효물성치

$C_{particle}$  나노입자의 물성치

$C_{matrix}$  기저의 물성치

$C_{interface}$  유효계면의 물성치

$E_{interface}$  유효계면의 Young`s modulus

$G_{interface}$  유효계면의 shear modulus

$r_p$  나노입자의 지름

$v_p$  나노입자의 부피비

## 1. 서론

최근 들어서 나노물질의 제조 기술의 눈부신 발전으로 인해 다양한 나노 관련 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 특히 고분자재료에 기반한 나노복합재료는 다기능성(multifunctionality) 복합재료로 개발될 가치가 매우 높다.

나노입자가 고분자재료에 강화재로 포함될 경우에 나노입자와 고분자재료 사이의 상호작용으로 인하여 나노입자 주변의 고분자 사슬의 배열이 바뀌어 기존의 고분자재료와 다른 물성을 지니게 된다. 나노 단위의 물질의 경우 이와 같은 경계

† 회원, 서울대학교 기계항공공학부 대학원

E-mail : luxon@snu.ac.kr

TEL : (02)880-1695 FAX : (02)886-1693

\* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

\*\* 교수, 서울대학교 기계항공공학부

부분(등가계면)이 전체 부피에서 차지하는 비율이 크게 증가하여 전체 복합체의 유효 물성에 많은 영향을 미치게 된다. 따라서 경계부분의 물성 예측은 나노복합체의 물성을 해석하고 디자인하는데 중요한 부분이다.

나노복합체의 강화입자의 크기 변화에 의해 발생하는 등가계면과 복합체의 유효물성의 변화를 예측하는 방법으로 주로 Odegard 등[2]과 Yang and Cho[3] 등에 의해 제안된 분자동역학 전산모사에 기반한 순차적 다중스케일 해석 기법을 사용하였다. 이것은 분자동역학 전산모사로부터 나노입자의 크기변화에 따른 정량적 데이터를 추출한 후 이를 연속체 역학에 기반한 미시역학 모델에 전달하는 방법으로 방대한 계산량과 연산시간을 필요로 한다. 또한 나노입자의 부피비가 작은 희박분포 가정하에 유도되기 때문에 높은 체적분율을 가지는 나노복합재료에 적용할 경우 문제가 발생한다. 이에 반해 균질화 방법론을 사용하면 미시역학과 달리 입자의 형태나 크기에 제한이 없으며 또한 희박분포를 가정하고 있지 않아서 입자의 체적분율의 제한이 없다.

균질화법은 Lions 등에 의해 미시 구조의 크기가 전체 구조보다 작아짐에 따라 균질화법에 의한 해가 수렴한다는 것을 보여줬다[4]. Guede 는 균질화를 통해서 복잡한 형상의 미시구조를 갖은 탄성재료의 유효물성을 예측하였다[5]. 또한 Bensoe 와 Kikuchi 는 평면에서 주기적인 정사각형 구멍이 있는 미세 구조에서 구멍의 크기와 균질화 상수의 관계를 함수로 구현하였다[6].

본 연구에서는 균질화를 이용해서 나노복합체의 유효 물성을 예측하고 이를 분자동역학 결과와 비교 고찰 한다. 또한 분자동역학을 통해서 예측된 유효물성과 같은 값의 유효물성을 도출하는 유도 계면의 물성치를 균질화법을 이용하여 효율적으로 예측하는 수치적 기법을 제시한다.

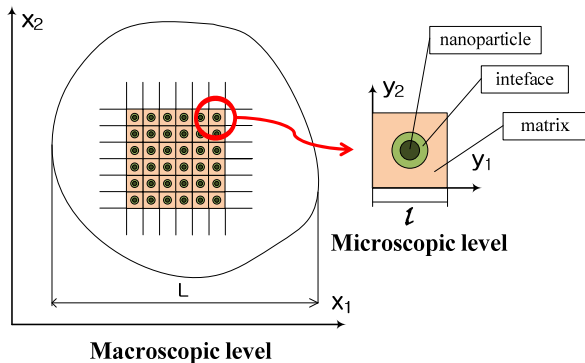


Fig.1 A elastic body with repeated micro structure

## 2. 균질화 정식화

균질화 기법은 비균질한 탄성체를 그 역학적 거동이 같은 균질화한 탄성체로 바꾸는데 사용되는 기법이다. Fig. 1 과 같이 반복적인 미세구조를 가진 복합 구조체의 기본단위구조에 대하여 가상변위를 이용한 유한요소법에 이중좌표계법을 도입한 방법이다. 이런 구조의 물질의 역학적 거동은 반복적인 미세구조의 변화에 따른 국부적인 거동과 전체 스케일에 따라 변하는 전체 거동으로 나누어 생각할 수 있다. 이를 특히 섭동법을 사용해서 하나의 좌표계  $X$  를 거시좌표  $x$  와 미시좌표  $y$  로 나누어 표시하면 식 (1)과 같다.

$$X = X(x, y) \quad x = X \quad y = X / \varepsilon \tag{1}$$

여기서  $\varepsilon$  은 거시좌표계와 미시 좌표계의 크기비를 나타내는 무차원 매개변수이다.

$$\varepsilon = l / L \tag{2}$$

특이 섭동법을 통해 변위  $u$  는 식 (3)과 같이 전개된다.

$$u(X) = u^0(x, y) + \varepsilon u^1(x, y) + \varepsilon^2 u^2(x, y) + \dots \tag{3}$$

실제변위  $u$  와 가상변위  $v$  로 표시한 가상일식은 식 (4)과 같다.

$$\int_{V^c} \nabla_x u : C : \nabla_x v dV_x = \int_{V^c} b \cdot v dV_x + \int_{S_0^c} \bar{t} \cdot v dS_x \tag{4}$$

가상일 식 (4)에 식 (3)을 대입 해서 매개변수  $\varepsilon$  차수 별로 정리하면 식 (5)와 같다.

$$O(1/\varepsilon^2) \frac{1}{\varepsilon^2} + O(1/\varepsilon) \frac{1}{\varepsilon} + O(1) + \dots = 0 \tag{5}$$

이 때, 임의의  $\varepsilon$  를 만족하기 위해서는 식 (6), (7), (8)처럼 각 항들이 0 이 되어야 한다.

$$O(1/\varepsilon^2) = 0 \tag{6}$$

$$O(1/\varepsilon) = 0 \tag{7}$$

$$O(1) = 0 \tag{8}$$

식 (6)이 임의의  $v$  에 성립한다는 조건에 의해서 변위장  $u^0$  이 식 (9)과 같이  $y$  에 무관한 형태로 주어진다.

$$u^0(x, y) = u^0(x) \tag{9}$$

미시구조에 내부 외력이 없다고 가정하면  $u^1$  을 식 (10)과 같은 형태로 놓을 수 있다.

$$u^1(x, y) = -\chi(x, y) : \nabla_x u^0(x) \tag{10}$$

식 (9), (10)을 식 (7)에 대입하고 임의의 가상변위에서 성립한다는 조건을 통해서 미분 방정식을 얻을 수 있다. 이를 약형으로 나타내면 식(11) 과 같다.

$$\int_{V_y^c} \nabla_y v(y) : C : \nabla_y \chi dV_y = \int_{V_y^c} \nabla_y v(y) : C dV_y \tag{11}$$

$\chi$  는 셀의 내부구조의 변화를 나타낸다.

그리고 식 (8)에  $v$ 를  $v=v(x)$ 로 놓으면 거시적인 관점에서의 평형 방정식을 얻는다. 이 식에 식 (10)을 대입해서  $u^1$ 을  $u^0$ 으로 표현하고 이를 정리하면 식 (12)와 같이 나타난다.

$$\int_V \nabla_x u^0(x) : D^H(x) : \nabla_y v(x) dV_x = \int_{S^0} \bar{t} \cdot v(x) dS_x \quad (12)$$

여기서  $D^H$ 는 식(12)에서 나타나는 균질화된 유효 물성을 나타낸다.

$$D_H = \frac{1}{\text{vol}(V_y^c)} \int_{V_y^c} (C - C : \nabla_y \chi) dV_y \quad (13)$$

즉 식(11)를 통해서  $\chi$ 를 구하고 이를 식(13)에 대입하면 균질화된 유효물성을 구할 수 있다. 이를 유한요소해석을 하기 위해서 10 절점 사면체요소를 이용한다. 가상 변위  $v$ 는 각 축 방향의 변위  $u, v, w$ 로 나눌 수 있고 이는 식(14)와 같이 형상함수를 이용해서 표현한다.

$$u = \sum_{i=1}^{10} N_i u_i \quad v = \sum_{i=1}^{10} N_i v_i \quad w = \sum_{i=1}^{10} N_i w_i \quad (14)$$

10 절점 사면체요소의 형상함수는 식 (15)와 같다.

$$\begin{aligned} N_1 &= \xi_1(2\xi_1 - 1) \quad \text{for } i=1,2,3,4 \\ N_5 &= 4\xi_1\xi_2 \quad N_6 = 4\xi_2\xi_3 \quad N_7 = 4\xi_3\xi_1 \\ N_8 &= 4\xi_1\xi_4 \quad N_9 = 4\xi_2\xi_4 \quad N_{10} = 4\xi_3\xi_4 \end{aligned} \quad (15)$$

변위 벡터는 식 (16)와 같이 표현되고

$$\{v\} = [u_1 \quad v_1 \quad w_1 \quad \dots \quad u_{10} \quad v_{10} \quad w_{10}]^T \quad (16)$$

$\nabla v$ 는 식 (18)과 같은  $[B]$ 을 통해서 식 (17)와 같이 표현된다.

$$\nabla v = [B]\{v\} \quad (17)$$

$$[B] = [\partial][N] = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_1}{\partial x} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_1}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial N_1}{\partial z} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial N_i}{\partial y} & \frac{\partial N_i}{\partial x} & 0 \\ 0 & \frac{\partial N_i}{\partial z} & \frac{\partial N_i}{\partial y} \\ \frac{\partial N_i}{\partial z} & 0 & \frac{\partial N_i}{\partial x} \end{bmatrix} \quad (18)$$

여기서  $\chi$ 는 모든 방향으로 주기성을 만족시키기 위해서 식 (19) 같이 대칭성을 가진다.

$$\chi_{ijk} = \chi_{ikj} \quad (19)$$

이를 통해서  $\chi$ 는 식 (20)과 같이 표현된다.

$$\chi_{ijk} = [\chi_{i11} \quad \chi_{i22} \quad \chi_{i33} \quad \chi_{i12} \quad \chi_{i23} \quad \chi_{i31}] \quad (20)$$

식 (19)와 (20)를 식 (11)에 대입하면 식 (21)와 같이 되고 이를 정리하면 가상변위가 사라진 식 (22)와 같이 표현된다.

$$\int_{V_y^c} ([B]\{v\})^T [C][B][\chi] dV_y = \int_{V_y^c} ([B]\{v\})^T [C] dV_y \quad (21)$$

$$\int_{V_y^c} [B]^T [C][B] dV_y [\chi] = \int_{V_y^c} [B]^T [C] dV_y \quad (22)$$

행렬  $[K], [Q]$ 를 각각 식 (24)와 (25)로 정의하면 식 (22)은 식 (23)과 같이 행렬식으로 표현된다.

$$[K][\chi] = [Q] \quad (23)$$

$$[K] = \int_{V_y^c} [B]^T [C][B] dV \quad (24)$$

$$[Q] = \int_{V_y^c} [B]^T [C] dV \quad (25)$$

$\chi$ 는 식 (23)을 통해서 구해진다. 식 (13) 또한 식 (26)과 같이 행렬형태로 표현할 수 있고 각 요소 별로 식 (26)의 적분 안의 행렬 연산을 수행하고 이에 요소 부피를 반영해서 모든 요소에 평균을 내면 균질화된 유효 물성치를 구할 수 있다.

$$D_H = \frac{1}{\text{vol}(V_y^c)} \int_{V_y^c} [C] - [C][B][\chi] dV_y \quad (26)$$

해석대상의 미세구조가 대칭성을 가질 경우 균질화 모델은 등방성을 가지므로, 균질화된 Young's modulus와 shear modulus를 식 (27)과 같이 구할 수 있다.

$$E_H = 1 / D_H^{-1}(1,1) \quad (27)$$

$$G_H = 1 / D_H^{-1}(4,4)$$

자세한 과정은 참고문헌[5,6,7]에서 찾아 볼 수 있다.

### 3. 나노복합재 물성 해석

#### 3.1 대상 모델

본 연구에서는 강화재를 포함한 나노복합재에 균질화 방법을 적용하였다. 복합재의 기지는 비정질의 폴리이미드(polyimide)를 적용하였으며, 강화재료는 구형의 실리카(silica, SiO<sub>2</sub>) 나노입자를 사용하였다. 동일한 부피 비에서 강화재의 크기에 따른 유효계면의 물성 변화를 예측하기 위하여 서로 다른 직경의 강화재를 포함하는 5개의 단위 셀을 Table. 1와 같이 구성하였다.

Table. 1 Unit-cell compositions

Case	Particle radius(Å)	Interface's Thickness(Å)	Cell length(Å)	Vol. fraction
NPC3	5.60	7	29.07	0.03
NPC4	6.16	7	31.99	0.03
NPC6	7.05	7	36.62	0.03
NPC10	8.36	7	43.42	0.03
NPC12	8.89	7	46.14	0.03

### 3.2 나노복합재의 유효 물성

먼저 제안된 기법의 검증을 위해서 미시역학을 통해 구한 유효계면의 물성을 가지고 균질화를 이용해서 나노복합체의 유효 물성을 구하고 이를 다른 방법과 비교하였다.

유한요소모델은 Fig. 2 (a)와 같이 기저에 나노입자가 있고 이를 유효 계면이 둘러 싸고 있는 형태를 가지고 있다. 내부구조는 Fig. 2 (b)에서 확인 할 수 있다. Fig. 2 (c)는 분자동역학 이다.

해석한 결과는 Fig. 3 와 같다. Fig. 3 에서 'Nastran' 경우는 CATIA<sup>®</sup>으로 모델링 한 형상 정보를 MSC NASTRAN 을 이용하여 MPC(multi-point constraint)을 부여해서 주기경계조건(periodic boundary condition)을 적용 하였다[8]. 여기에 압력 하중을 주어서 이로 인해서 발생한 변위를 구하고, 이렇게 구한 하중과 변위를 통해서 나노복합체의 유효물성을 구한 것이다. 'Homogenization method'는 앞에 'Nastran'경우에서 사용한 유한 요소모델의 절점, 요소 정보를 받아서 균질화 방법을 통해

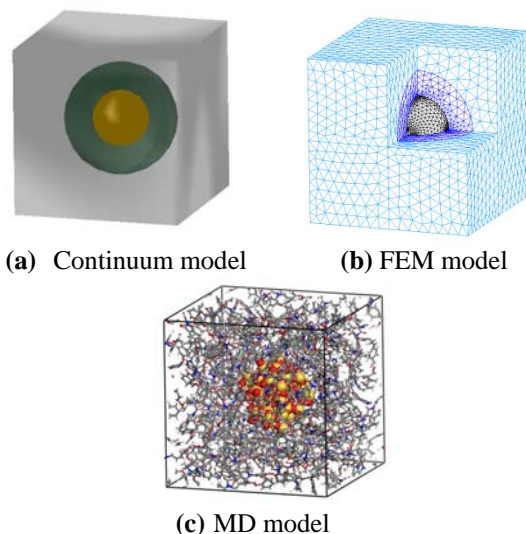


Fig.2 Unit cell structures of nanocomposite model

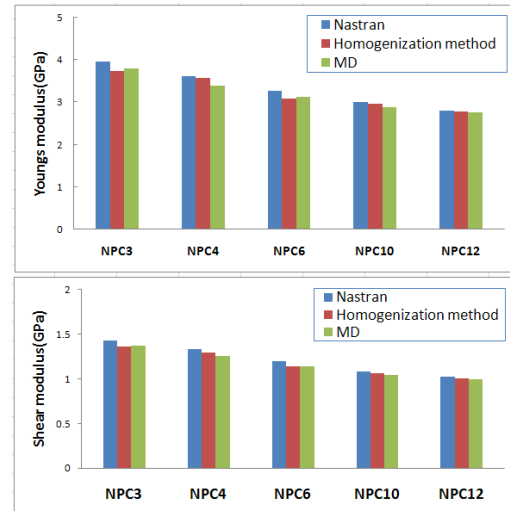


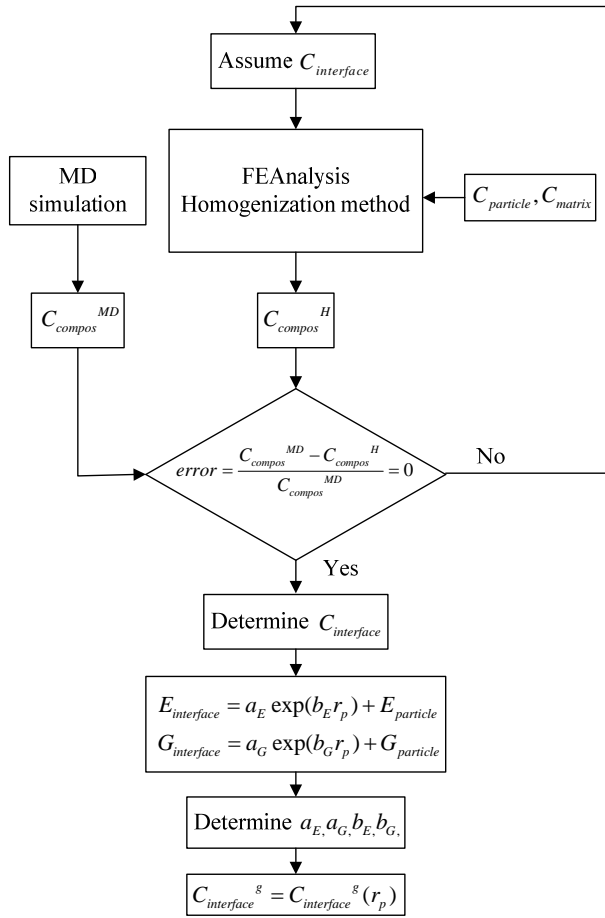
Fig.3 Elastic modulus of the nanocomposite obtained from Nastran, homogenization method and MD

균질화된 나노 복합체 유효물성치를 구한 것이다. 마지막으로 'MD'는 분자동역학 전산모사를 통해 구한 값이다. Fig. 3 와 같이 전반적으로 세가지 방법 각각에 대하여 5%이하의 근소한 차이를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 균질화 기법이 나노복합체의 유효물성치를 효과적으로 예측하는 것을 의미한다.

### 3.3 유효 계면 물성 해석

앞에서는 균질화 기법 검증을 위해 미시역학에서 구한 유효계면 물성치를 이용해서 나노복합체의 유효 물성치를 구하였지만 서론에서 언급했듯이 미시역학적 접근으로 유효계면을 구하는 데에는 여러 단점이 있다. 따라서 미시역학을 대신하여 균질화 방법을 이용해서 유효계면의 물성치를 예측하였다. Fig. 4 와 같이 균질화법으로 구한 나노복합체의 유효물성과 분자동역학으로 구한 값의 차이를 식 (28) 과 같이 오차함수로 나타내고 이를 0 으로 만족하는  $E_{int}$ ,  $G_{int}$  을 수치적으로 구한다. 이렇게 수치적으로 구한  $E_{int}$ ,  $G_{int}$  를 로그형태로 변환한 후 최소자승법(least squares method, LSM) fitting 을 이용하여 유효계면의 물성을 나노입자의 크기에 대한 연속적인 함수로 구하였다. 이를 통해서 다양한 입자 크기와 부피비를 가진 나노복합체의 유효 물성치를 균질화기법을 이용해서 구할 수 있다.

$$error = \frac{C_{comp}^{MD} - C_{comp}^H(E_{int}, G_{int})}{C_{comp}^{MD}} \quad (28)$$



**Fig.4 Schematic configuration of determination of interface stiffness matrix**

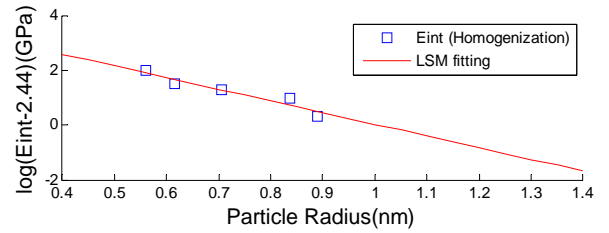
3.4 유효 계면 물성 예측 및 비교

위와 같은 방법으로 수치적 해를 구한 데에는 MATLAB의 “fsolve”함수를 이용하였다. Fig. 5에서와 같이 다섯 경우에서 구한 유효 계면의 물성을 로그형태로 변환한 후 최소자승법을 이용하여 유효계면의 물성을 나노입자의 크기에 대한 연속적인 함수로 식 (29)과 같이 구하였다.

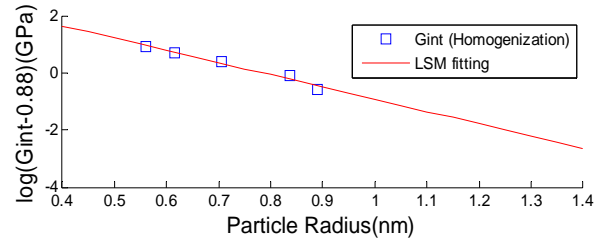
$$E_{int} = 72.56e^{-0.4258r_p} + 2.44 \tag{29}$$

$$G_{int} = 28.85e^{-0.4291r_p} + 0.88$$

이를 미시역학으로 통해서 구한 값과 비교해보면 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서 ‘homogenization method E’와 ‘homogenization method G’는 각각 균질화법을 이용해서 구한 유효계면의 young’s modulus와 shear modulus이다. ‘microM E’와 ‘microM G’는 각각 미시역학을 통해 구한 유효계면의 young’s modulus와 shear modulus이다. 일단 기본적인 경향성은 두 경우가 모두 보이고 있다. 단 Fig. 3에서 보듯이 유한 요소 모델을 통해서 해석한 결과는



(a) Young’s modulus

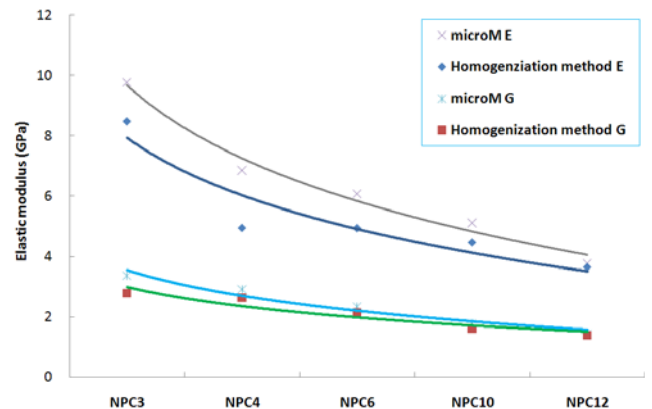


(b) Shear modulus

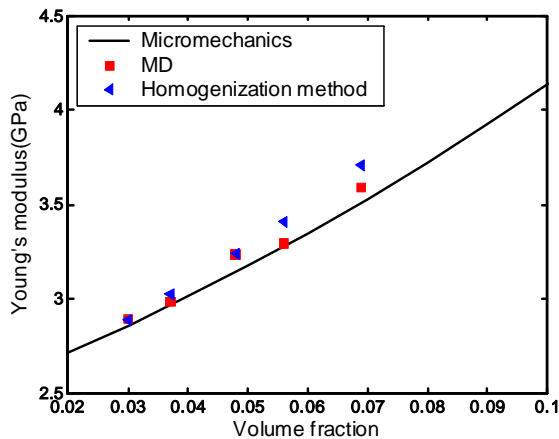
**Fig.5 The least squares approximations of the mechanical property of the effective interface in a logarithmic scale.**

분자동역학의 결과와 비슷하나 전반적으로 분자동역학으로 구한 값보다 조금은 크게 나온 경향이 있다. 이로 인해 균질화를 통해서 구한 유효계면의 물성은 미시역학으로 구한 값보다 전반적으로 낮게 예측되었다.

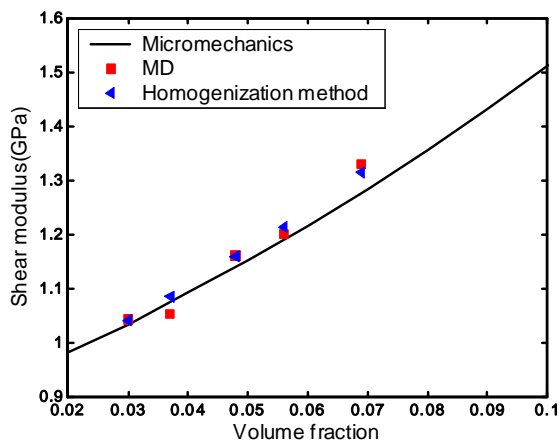
입자의 지름에 따른 유효계면의 물성치를 구하는 함수식인 식 (29)을 이용해서 부피비가 다른 경우의 나노복합재의 유효 물성치를 균질화를 통해서 Fig. 7과 같이 구해내었다. Fig. 7에서 ‘Micromechanics’은 미시역학 통해서 구한 값이다. 미시역학의 값은 부피비가 커짐에 따라 분자동역학의 값보다 다소 작게 나오는 경향을 보였다. 이에 반해 균질화를 통해서 구한 값은 부피비가 커짐에 따라 young’s modulus는 분자동역학의 값보다 다소 커지는 경향을 보였으나 shear modulus는 부피비가 커져도 분자동역학과 근사한 값을 가졌다.



**Fig.6 Elastic modulus of the effective interface obtained from homogenization method and microdynamics.**



(a) Young's modulus



(b) Shear modulus

**Fig.7 The least squares approximations of the mechanical property of the effective interface**

#### 4. 결론

본 연구에서는 균질화법을 이용해서 크기 효과를 가진 나노복합체의 유효물성을 효과적으로 예측하였다. 분자동역학으로 구한 나노복합체의 유효물성치를 이용해서 미시역학법이 아닌 균질화법을 통해서 수치적으로 유효계면의 물성치를 효과적으로 예측하였다. 이를 지수단위(logscale)에서 최소자승법을 이용하여 입자의 지름에 따른 유효계면의 물성치를 구하는 함수식을 구해내었다. 이를 통해서 다양한 입자 크기와 부피비를 가진 나노복합체의 유효 물성치를 균질화기법을 이용해서 구할 수 있었다. 본 연구를 통해서 제안하는 멀티스케일 균질화법은 분자동역학 전산모사에서 소요되는 과도한 연산시간을 효율적으로 단축시키고 동시에 나노복합체의 설계를 위해 필요한 최적화 문제에 활용 될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 후 기

This work was supported by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) through the National Research Lab. Program funded by the Korean government (MOST). (No. ROA-2007-000-20109-0).

#### 참고문헌

- (1) Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, S.C., and Rubio, A., 2000, "Single walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness," *Adv. Mater.*, Vol.12, pp.750-753.
- (2) Odegard, G. M., Clancy, T. C., and Gates, T. S., "Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites" *Polymer*, Vol.46, 200, pp.553-562.
- (3) Seunghwa Yang, Maenghyo Cho, 2008 "Scale bridging method to characterize mechanical properties of nanoparticle/polymer nanocomposites", *Applied Physics Letters*, 93(4), 043111, AIP,
- (4) J.L.Lions, 1981, "Some methods in mathematical analysis of systems and their control", Science Press
- (5) Jose Miranda GUEDES and Noboru KIKUCHI, 1990, "Preprocessing and postprocessing for material based on the homogenization method with adaptive finite element methods" *Computer methods in applied mechanics and engineering*, Vol.83, pp.143-198
- (6) Martin Philip Bendsoe and Noboru Kikuchi, 1988, "Generating optimal topologies in structural design using a homogenization method", *Computer methods in applied mechanics and engineering*, Vol.71, pp 197-224
- (7) 김윤영, 2000, "탄성이론과 응용", pp 104-121
- (8) X.F.Wang, X.W. Wang, G. M. Zhou and C.W. Zhou, 2006, "Multi-scale Analyses of 3D Woven Composite Based On Periodicity Boundary Conditions", *Journal of Composite Materials*, Vol.41, No.14, pp. 1773-1788
- (9) O.Kristensson, N.J and Sorensen, B.S. Andersen, 2003, "Concurrent finite element analysis of periodic boundary value problems", *Computer methods in applied mechanics and engineering*, Vol.192, pp 1877-1891
- (10) Wenbin Yu and Tian Tang, 2007, "Variational asymptotic method for unit cell homogenization of periodically heterogeneous materials", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 44, pp 3738-3755
- (11) W.Sun and J.T.Tzeng, 2002, "Homogenization modeling and effective mechanical constants for EM composite conductor with cooling channel", *Journal of composite materials*, Vol. 37, No.02, pp 147-162