입자의 크기효과를 고려한 나노복합재료의 열탄성 물성의 멀티스케일 해석

Multiscale Analysis of the Thermoelastic Properties of Nanocomposites Considering Particle Size Effect

최 준 명* • 유 수 영** • 양 승 화*** • 조 맹 효****
Choi, Joonmyung • Yu, Suyoung • Yang, Seunghwa • Cho, Maenghyo

요 약

분자동역학 전산모사를 통하여 에폭시에 다양한 반경의 구형 실리콘 카바이드를 삽입한 나노복합재를 모델링하고, 이들의 기계적 물성과 열적 물성 해석을 다양한 온도조건 하에서 수행하였다. 전산모사 결과 동일한 체적분율 하에서 나노복합재는 입자의 크기가 작아질수록 탄성계수와 전단계수가 상승하는 동시에 선팽창계수는 감소하는 입자의 크기효과를 보였다. 또한 온도 상승에 따른 기계적 물성의 하락이 잘 관찰되었다. 본 연구에서는 이러한 분자동역학 해석 결과를 바탕으로 다양한 온도조건 하에서의 입자의 크기효과를 고려한 멀티스케일 3상 모델을 제시하였다. 유리상 조건 범위에서 온도 변화에 따른 나노복합재 계면의 열응력텐서와 열변형률텐서의 정보를 통해 복합재 내에서 계면이 차지하는 부피비를 온도에 대한 함수로 고려하고, 이를 멀티스케일 모델에 반영함으로써 다양한 온도조건에 대한 나노복합재 열탄성 물성의 예측해를 제시하였다. 본 연구에서 제시한 모델에서 계산된 3상 복합재의 물성은 분자동역학 전산모사의 결과에서 나타나는 나노입자의 크기효과를 잘 반영하였다.

keywords : 나노입자의 크기효과, 멀티스케일 해석, 열탄성 물성, 분자동역학 전산모사

1. 서 론

복합재료 가공에 있어 입자의 크기가 나노 수준으로 작아지게 되면 일반적인 복합재료와 동일한 조성일지라도 체적 대비 표면의 비율이 급격히 증가하기 때문에 표면효과가 재료의 거시적 물성에 크게 영향을 끼치게 된다. 이에 나노복합재료는 종래의 복합재 이론에서 가정에 의해 무시되어왔던 표면효과의 고려가 필수적이다. 특히 최근 수 나노미터 크기의 재료 가공 공정이 현실화됨에 따라, 이러한 나노 크기의 구조체를 전산자원을 통해 모델링하고 명확히 해석하는 방법론의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이러한 관점에서 분자동역학 전산모사는 나노 크기의 시스템 혹은 나노 크기의 소재를 포함하는 복합재료의 기계적 거동과 열적 물성 등을 원자 수준에서 규명할 수 있어, 재료역학 및 미시역학 학계에서 크게 각광받고 있다.

본 연구에서는 이러한 연구의 일환으로, 분자동역학 전산모사를 통해 전자 패키징의 대표 소재로 활용되

* 학생회원 • 서울대학교 기계항공공학부 석사과정 nodie44@snu.ac.kr
** 학생회원 • 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 sinvi428@snu.ac.kr
*** 정회원 • 서울대학교 기계항공공학부 박사 후 연구원 fafa77@snu.ac.kr
**** 정회원 • 서울대학교 기계항공공학부 교수 mhcho@snu.ac.kr

는 에폭시 고분자화합물에 구형 실리콘 카바이드를 삽입한 나노복합재를 모델링하여 이들의 기계적, 열적 물성을 확인하는 한편, 그 정보를 표면효과를 고려한 마이크로역학 모델에 순차적으로 적용하는 멀티스케일 방법론을 제시하였다. 근래의 급속한 전산자원 발달 속도에도 불구하고 현재의 분자동역학 해석을 위해서는 상당히 소모적인 연산시간과 노력을 필요로 하기에, 연속체 기반 이론의 재해석을 통하여 전산모사 해를 역으로 추정하는 과정은 이러한 분자동역학의 한계를 극복할 수 있는 방안이 될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 분자동역학 전산모사

가교결합한 에폭시 및 여기에 5.18Å~10.90Å에 이르는 반경을 갖는 실리콘 카바이드를 체적분율 5.98%에 이르도록 삽입한 나노복합재 단위 셀을 분자동역학 전산모사로 구현하고(그림 1 참고), 이들의 열적·기계적 물성을 비교 평가하였다. 각 셀들은 conjugate gradient 방법으로 안정화 한 후, 550K에서 1.6ns동안 NPT 앙상블을 수행하여 평형상태에 도달하게 하였다. 이후 열팽창계수를 도출하기 위하여 550K에서 250K까지 10K/700ps의 속도로 냉각 시뮬레이션을 수행하였고, 탄성계수 및 전단계수는 섭동법을 통해 동일한 온도구간에서 50K 간격으로 도출하였다. 표 1은 이러한 전산모사 방법론 하에서 도출된 분자동역학 해석해 중 유리상 영역에 해당하는 결과를 나타낸 것이다(최준명 등, 2010). 표 1의 결과를 통해 나노복합재에 삽입된 입자의 크기가 작아질수록 기계적 물성의 강화효과 및 선팽창계수의 감소효과가 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있고, 온도의 상승에 따른 열탄성 물성의 하락이 발생함을 알 수 있다.

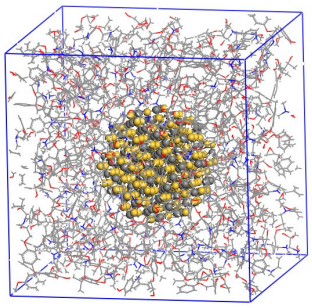


그림 1 모델링한 에폭시-실리콘 카바이드 나노복합재 단위 셀 (입자반경 9Å)

표 1 분자동역학 전산모사 해석 결과

Radius (Å)	E at 300K (GPa)	G at 300K (GPa)	E at 400K (GPa)	G at 400K (GPa)	CTE (ppm/K)
-	4.08	1.50	2.08	0.75	89.74
5.18	5.54	2.05	3.21	1.17	49.43
7.54	4.96	1.83	2.53	0.92	51.35
9.00	5.16	1.91	2.93	1.07	64.80
10.00	4.81	1.76	2.38	0.86	70.27
10.90	-	-	-	-	70.28

3. 열응력을 고려한 멀티스케일 3상 모델

전산모사 해석해로부터 도출된 입자의 크기효과를 효과적으로 반영하는 연속체 모델 개발을 위해, 입자-계면-기지로 구성되는 3상 멀티스케일 모델을 고려하였다. 나노입자의 크기효과를 입자의 반경과 체적분율의 함수로 제시한 브리징 모델을 바탕으로(Yang과 Cho, 2009), 온도 상승에 따른 각 상의 열팽창 효과를 함께 고려하였다. 복합재를 구성하는 입자와 계면, 기지의 열팽창은 복합재 단위 셀 내에서 상호작용을 하게 되는데, 이 때 각 상의 체적비 f_r에 대한 계면의 평균 열변형률 텐서 $\langle \epsilon_i^{II} \rangle$는 다음과 같이 정의된다.

$$\langle \epsilon_i^{II} \rangle = -(\mathbf{I} + \mathbf{S}\,\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{i}) \left[(\mathbf{I} + \mathbf{S}\,\boldsymbol{\Lambda})^{-1} \sum_{\mathrm{r}}^{\mathrm{N}} \mathrm{f_r}\,\mathbf{S}\{\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{r}(\mathrm{S}-\mathrm{I})+\mathrm{I}\} \right] \epsilon_\mathrm{r}^\mathrm{T} + \mathbf{S}\,(\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{i}(\mathbf{S}-\mathbf{I})+\mathbf{I})\,\epsilon_\mathrm{r}^\mathrm{T} \tag{1}$$

여기서 $\mathbf{S}$는 Eshelby tensor, $\boldsymbol{\Lambda}$는 복합재의 고유변형률 집중 텐서, $\mathbf{I}$는 단위행렬이다. 여기서 계면의 체적분율을 결정하기 위한 두께의 지정은 분자동역학 모델의 밀도분포를 기준으로 250K에서 6.3Å으로 계산하였다. 이후 온도변화량 θ에 따라 계면 두께 t_i는 계면이 차지하는 부피 V_θ, 입자의 반경 $r_{p\theta}$와 다음과 같은 관계식을 갖는다.

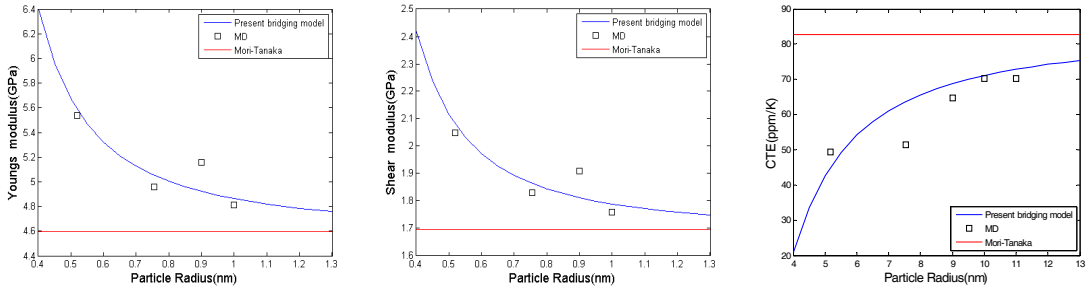
$$t_i^\theta = \left(\frac{3}{4\pi} \left(V_\theta + r_{p\theta}^3 \right) \right)^{1/3} - r_p \tag{2}$$

분자동역학 전산모사 결과를 멀티스케일 모델에 전달하는 과정에서 복합재의 물성은 입자의 크기에 따른 계면의 체적분율 및 계면 물성에 의하여 결정된다. 또한 입자의 크기가 일정 수준 이상으로 증가하게 될 경우 Mori-Tanaka 예측해에 수렴하는 것으로 가정하였다. 각 입자 크기에 대한 계면의 강성행렬 $\mathbf{C_{int}}$는 식 (3), (4)와 같이 복합재료의 강성행렬 $\mathbf{C}$와 무한 영역의 강성행렬 $\mathbf{C}_\infty$로부터 도출할 수 있다.

$$\mathbf{C_i} = \mathbf{C_{inf}} \left[\mathbf{I} - (\mathrm{f_i}\,\mathbf{B}^{-1}(\mathbf{C}_\infty^{-1}\mathbf{C}\,\mathbf{S} - \mathbf{S} + \mathbf{I}) + \mathbf{S})^{-1} \right] \tag{3}$$

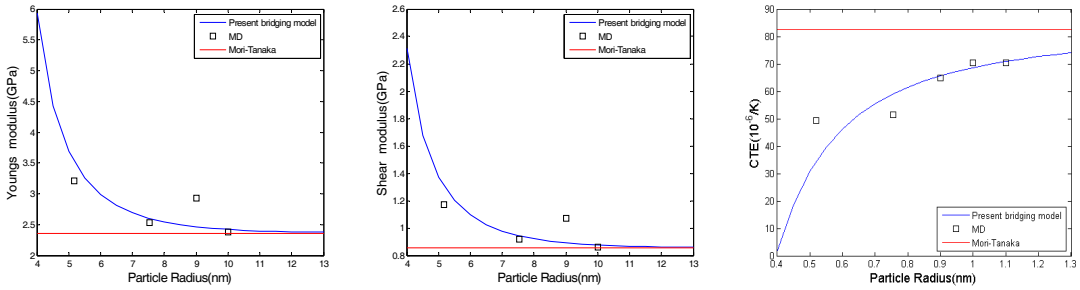
$$\mathbf{B} = \mathbf{I} + (\mathbf{S}-\mathbf{I})(\mathrm{f_p}\,\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{p} + \mathrm{f_m}\,\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{m}) - \mathbf{C}_\mathbf{inf}^{-1}\,\mathbf{C}\,(\mathbf{I} + \mathbf{S}\,(\mathrm{f_p}\,\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{p} + \mathrm{f_m}\,\boldsymbol{\Lambda}_\mathbf{m})) \tag{4}$$

그림 1과 그림 2는 주어진 식을 통하여 계산된 3상 복합재의 탄성계수, 전단계수, 열팽창계수를 분자동역학 전산모사 결과와 함께 나타낸 것이다. 이를 통하여 유리상 온도 범위에서 제시한 모델은 전산모사 해석해로부터 규명된 기계적·열적 물성의 크기효과를 잘 반영함을 확인할 수 있다.



(a) 복합재의 탄성계수 (b) 복합재의 전단계수 (c) 복합재의 열팽창계수

그림 1 300K 온도에서의 분자동역학 전산모사 및 멀티스케일 해석해 비교



(a) 복합재의 탄성계수 (b) 복합재의 전단계수 (c) 복합재의 열팽창계수

그림 2 400K 온도에서의 분자동역학 전산모사 및 멀티스케일 해석해 비교

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 분자동역학 전산모사를 통하여 다양한 온도조건에서 에폭시-실리콘 카바이드 나노복합재의 기계적·열적 물성을 도출하였으며, 분자동역학 해석결과를 멀티스케일 모델에 순차적으로 전달하여 입자와 기지 간의 계면 물성을 효과적으로 예측하였다. 해석 해를 통하여 입자의 크기가 감소할수록 기계적·열적 물성의 강화효과가 발생함을 규명하였고, 이러한 크기효과를 연속체 모델에서 반영하기 위해 분자동역학 전산모사 결과를 입자-계면-기지재료로 이루어진 3상의 마이크로역학 모델에 순차적으로 전달하는 멀티스케일 모델을 고려하였다. 본 연구에서 제안한 기법은 온도 증가에 따른 계면의 두께변화를 정확히 고려하여 이를 계면의 물성 계산에 반영하였으며, 이를 통하여 다양한 크기와 온도조건 하에서 나노복합재의 물성을 효율적으로 예측할 수 있도록 하였다. 향후 계면 두께의 크기에 따른 경향성의 정량적 파악, 상변이 과정을 고려한 계면물성의 변화과정 등의 요소를 추가적으로 고려함으로써 보다 정교하고 포괄적인 멀티스케일 모델로의 확장을 이루고자 한다.

후기

본 연구는 한국과학재단이 지원하는 국가지정연구실사업(NRL)에 의하여 수행되었습니다. (No. R0A-2009-0018920)

참고문헌

양승화, 유수영, 조맹효 (2009) 나노입자의 크기효과와 체적분율 효과를 동시 고려한 나노복합재의 멀티스케일 브리징 해석기법에 관한 연구, 한국전산구조공학회 논문집, 22(4), 343-348.

최준명, 유수영, 양승화, 조맹효 (2010) 분자동역학 전산모사를 통한 Epoxy/SiC 나노복합재의 유리전이 거동과 열탄성 물성변화에 대한 연구, **대한기계학회 추계학술대회**, *대한기계학회*, pp. 617~622.

Yang, S., and Cho, M. (2009) A scale bridging method for nanoparticulate polymer nanocomposites and their non-dilute concnetration effect , *Appl. Phys. Lett*, 94, 223104.

Yu, S., Yang, S., and M. Cho (2009) Multi-scale modeling of cross-linked epoxy nanocomposites, *Polymer*, 50, pp.945-952.