

도전성 플라스틱의 전도 퍼콜레이션

김인찬*

(1998년 8월 27일 접수)

The Conductivity Percolation of Conducting Plastic Materials

In Chan Kim

Key Words : Conducting Plastic(도전성 플라스틱), Filling Material(충진재), Aspect Ratio(세장비) Percolation Threshold(퍼콜레이션 임계치), Cluster(클러스터), Connectivity(연결도)

Abstracts

A composite plastic, where long metallic fibers are used as filling materials, is transformed from nonconducting to conducting medium as the volume fraction of filling metallic fibers is increased from zero : such drastic change in property is called the percolation. It is desired both for practical and theoretical purposes to understand the physics underlying the percolation and to estimate the percolation threshold that is defined by the minimum volume fraction of the metallic fibers for which the percolation occurs. In this study, percolation thresholds are calculated by Monte Carlo computer simulation. Both lattice and continuum spaces are considered and detailed microstructures of metallic fibers are modelled as rigid and flexible bodies for both model spaces. Simulations are carried out for wide range of aspect ratios and discussions are given.

기호설명

- d : 구의 직경
- l : 세장비
- L : 시편 공간의 길이
- n_c : 퍼콜레이션 임계치 (충진재의 수)
- x, y, z : 공간 좌표계
- ϕ_c : 퍼콜레이션 임계치 (체적 분율)
- η_c : 퍼콜레이션 임계치 (환원 수밀도)

1. 서론

전자기기의 작동시 필연적으로 발생하는 전자파의 피해는 오래 전부터 인식되고 있었으나 근래에 더욱 가속되고 있는 전자공업의 발달과 급증하는 전자제품의 사용, 그리고 반도체로 대표되는 전자소자의 고집적화 및 초소형화에 따라 전자파의 차

폐는 더욱 절실한 과제로 대두되고 있다. 전자파를 차폐하는 효과적인 방법의 하나는 전자파 발생원인 전자기기에서 가장 큰 표면적을 차지하는 외장 케이스에 도전성(conductivity)을 갖게 하여 기기 내에서 발생한 전자파가 기기의 외부로 방출되기 전에 케이스 자체에서 소산되도록 하는 것이다. 그러나 대부분의 전자제품에서 가공의 용이성과 경제성 때문에 케이스의 소재로 주로 사용되고 있는 플라스틱 수지는 기본적으로 부도체이므로 전자파를 소산시켜 줄 수 없다. 현재까지는 플라스틱 소재를 대체할 만한 경제성 있는 도전성 소재가 마땅치 않으므로 전자파 차폐를 위해서는 플라스틱 케이스에 도전성을 갖게 하는 것이 유력한 방안이라 할 수 있다. 플라스틱 케이스에 도전성을 갖게 하는 방안으로서는 성형된 케이스의 내벽에 아연을 용사하는 방법, 도전성 도료를 코팅하는 방법, 그리고 케이스 성형시 도전성 플라스틱 수지를 이용하는 방법 등이 있으며⁽¹⁾ 최근에는 후자의 두 방법이 주로 사용되고 있다. 부도체인 플라스틱 수지에 도전성을 가지는 금속을 충전재로 혼합시켜 용도에 따라 성형시켜 제작하는 도전성 플라스틱의

* 회원, 군산대학교 기계공학부

충진재로는 금속분말, 금속 플레이크, 금속섬유, 금속 피복 유리섬유 등이 이용되어 왔다.⁽²⁾ 혼합소재의 도전성 여부는 전적으로 소재 내 충진재의 연결도(connectivity)에 따라 좌우되므로 연결도가 가장 좋은 섬유 형태의 금속 충진재를 사용하는 것이 최근의 경향이다. 따라서 저렴하게 금속섬유를 제조하는 방안이 강구되고 있으며 최근 개발된 금속섬유 제조법인 분말 압출법은 그 성과의 하나이다.⁽³⁾ 이 방법을 이용하여 황동섬유를 제조할 때 직경 5-50 μm , 길이 수 mm - 수 cm 정도의 세장비(aspect ratio)가 100 이상 되는 금속 섬유를 얻을 수 있다.⁽⁴⁾

일반적으로 충진재로 사용되는 금속 섬유의 세장비가 클수록 도전성을 갖기 위한 금속섬유의 분율이 낮으며 따라서 경제성 있는 도전성 플라스틱을 얻을 수 있다. 또, 충진재로 사용되는 금속 소재는 플라스틱 수지에 비해 고가이므로 도전성을 갖는 범위 내에서 최소량의 충진재를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 제조방법에 따라 플라스틱 수지 내에 방향성이 없이 무작위적으로 혼합되는 금속 섬유들은 혼합 수지의 미시적 형상을 복잡한 것으로 만들게 되고 따라서 혼합 소재가 도전성을 갖도록 하는 충진재의 적정량을 예측하는 것은 복잡한 3차원 미시 구조에서의 형상 기하학적 문제로 귀결되게 된다. 혼합 소재 내 금속 섬유의 체적 분율을 영에서 시작하여 점차 증가시켜 갈 때 일정 분율 이상이 되면 금속 섬유끼리의 연결이 완전해져서 혼합 수지에 도전성이 생기게 된다. 이렇게 부도체가 도체로 바뀌는 것을 퍼콜레이션(percolation) 또는 전도 퍼콜레이션(conductivity percolation)이라 하며 퍼콜레이션이 시작되는 시점 또는 이 시점에서 혼합수지의 상태를 퍼콜레이션 임계치(percolation threshold)라 한다. 퍼콜레이션 임계치의 상태량 중 가장 중요한 것은 금속 충진재의 체적 분율이므로, 흔히 퍼콜레이션 임계치는 퍼콜레이션 임계치 중 금속 충진재의 체적 분율을 의미하는 용어로 사용되기도 한다. 본 연구에서는 이 용어를 구분하지 않고 사용하기로 한다. 충진재의 형상에 따라 달라지는 퍼콜레이션 임계치를 결정하는 것은 오래 전부터 응용 물리학 및 계산 물리학 분야의 주요 연구 과제의 하나였으며 따라서 몇 가지 대표적인 미시 구조를 가지는 혼합 소재에서의 퍼콜레이션 임계치가 알려져 있다. 예를 들어, 충진재가 동일한 크기의 구형(spherical shape)일

때 퍼콜레이션 임계치는 체적분율로 약 29 % 정도 되는 것으로 밝혀졌고 두가지 다른 크기의 구형 충진재가 혼합될 때는 상대적 분율에 따라 달라지지만 그 값이 커져 약 31 % 에 이르게 되는 것으로 알려져 있다.⁽⁵⁾ 그러나, 도전성 플라스틱에 사용되는 것과 같이 세장비가 매우 큰 충진재를 사용한 혼합 소재의 경우에는 미시적 구조가 크게 달라지는 만큼 퍼콜레이션 임계치가 구형의 충진재를 사용할 때에 비해 크게 달라지고 같은 금속 섬유라 할지라도 금속 섬유의 세장비 뿐 아니라 구체적인 형상, 예를 들어 금속 섬유의 구부러진 정도 등에 따라서도 퍼콜레이션 임계치는 달라질 것으로 예상된다.

본 연구에서는 금속 섬유의 세장비에 따라 달라지는 퍼콜레이션 임계치를 몬테 카를로 시뮬레이션에 의해 계산하여 이외 데이터 베이스화할 시도한다. 실측실험에 의해 퍼콜레이션 임계치를 결정하기 위해서는 먼저 혼합 소재를 제조하고 도전성 여부를 측정해야 하지만, 일정한 세장비에 대해 다양한 범위의 체적 분율을 가지는 혼합 소재를 제조하기 위해서는 많은 노력과 경비가 소요될 것이다. 더욱이 데이터 베이스 화를 위해서는 여러 가지 세장비와 값에 대해 이 과정을 반복해야 하므로 실측에 의한 퍼콜레이션 임계치의 데이터 베이스화는 쉽지 않은 일일 것이다. 몬테 카를로 시뮬레이션에 의한 수치해석 결과는 실측이 어려운 범위에서의 혼합 소재의 도전성 여부를 알려주고 또 실측을 위해 소재 시편을 제조할 때 퍼콜레이션 임계치의 개략적인 범위를 제공하여 실측의 기초적인 출발점을 제공한다는 점에서 실측에 수반되는 비용을 절감하는 데 도움이 될 것이다.

2. 혼합소재의 기하학적 모델

금속 섬유 또는 금속 충진재를 포함하는 플라스틱 혼합 소재의 도전성 여부는 부도체인 플라스틱 수지 내에서 도전성을 가지는 금속 섬유의 연결도(connectivity)에 의해 좌우된다. 금속 섬유의 연결도는 금속 섬유의 체적 분율 뿐 아니라 금속 섬유의 세장비, 형상, 구부러진 정도 등과 같은 혼합 소재의 구체적인 미시 구조에 크게 의존하게 된다. 복잡하고 변화가 많은 혼합 소재의 미시 구조를 컴퓨터 상에 구현시키기 위해서는 단순화된 모델을 채택하게 된다. 본 연구에서는 금속 섬유의 구부러

진 정도에 따라 두 가지 다른 모델을 채택한다. 금속 섬유가 막대 모양의 강체(rigid body)이고 따라서 구부러짐이 전혀 없는 모델과 이와는 정반대로 금속 섬유가 연체(flexible body)여서 강체성(rigidity)이 전혀 없는 모델이 그것으로 첫 번째, 구부러짐이 없는 강체형의 금속 섬유를 가지는 혼합 소재 모델을 강체 모델(rigid body model)이라 하고 두 번째의 강체성이 전혀 없는 금속 섬유를 가지는 혼합 소재 모델을 연체 모델(flexible body model)이라 하기로 한다. 실제 제조된 황동 섬유를 포함한 플라스틱 수지의 단면을 살펴보면 강체 모델과 연체 모델의 중간 정도의 강체성을 가지는 것을 확인할 수 있다.⁽¹⁾

세장비가 큰 금속 충전재를 가지는 혼합 소재의 구조를 컴퓨터 상에 구현하는 것은 특별한 고려를 필요로 한다. 본 연구에서는 몬테 카를로 시뮬레이션에서 흔히 채택하는 공간 모델인 격자 공간(lattice space)과 함께 연속체 공간(continuum space)을 모두 고려하였다. 격자 공간에서는 혼합 소재의 구조를 단순 입방 격자(simple cubic lattice) 구조로 모델링하는 것으로 각 격자점(lattice site) 들은 하나의 단위 입방체를 나타내고 이것은 부도체인 플라스틱 수지나 도체인 금속 충전재 중의 하나에 의해 점유된다. 금속 충전재는 입방체를 세장비에

해당하는 개수만큼 이어 붙인 형상으로 모델링되며 각 입방체의 중심은 격자점에 위치한다. 금속 충전재가 위치한 격자점에 인접한 상하 좌우의 격자점 들 중에 다른 금속 충전재의 입방체가 위치하거나 두 개의 금속 충전재가 같은 격자점, 즉 같은 입방체를 공유하면 두 금속 충전재끼리는 서로 연결된 것으로 취급한다. 이렇게 연결된 금속 충전재들을 클러스터(cluster)라 하며 한 클러스터 내에는 한 개 이상의 금속 충전재들이 포함된다. 혼합 소재 시편 내에 형성되는 금속 클러스터 들 중에서 한쪽 끝에서 반대 편 끝까지 걸쳐 있는(system spanning) 큰 클러스터가 있을 때 이 혼합 소재는 도전성을 갖는다. 혼합 소재가 도전성을 갖게 하는 최소의 체적 비율인 퍼콜레이션 임계치(percolation threshold)는 금속 충전재의 형상, 즉 금속 충전재의 세장비와 구부러진 정도 등에 따라 달라지게 된다. Fig. 1은 몬테 카를로 방법으로 2차원 격자 공간에 구현한 혼합 소재의 전형적인 형상으로 (a)는 강체 모델, (b)는 연체 모델의 예이다.

연속체 공간에서의 혼합 소재의 구조를 모델링하기 위해 본 연구에서는 새로운 모델을 고안하였다. 이것은 Fig. 2에 몬테 카를로 방법으로 구현한 (a) 강체 모델과 (b) 연체 모델의 대표적인 형상을 예시하였듯이 긴 막대를 여러 개의 본질로 나누어

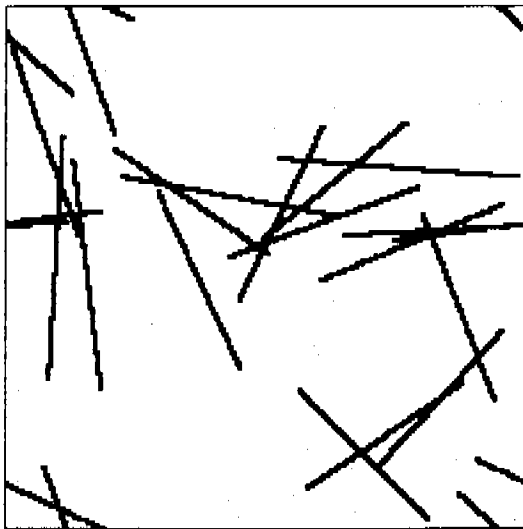


Fig. 1(a) A computer generated example of the two-dimensional lattice space where metallic fibers are randomly dispersed. Fibers are modelled as rigid bodies.

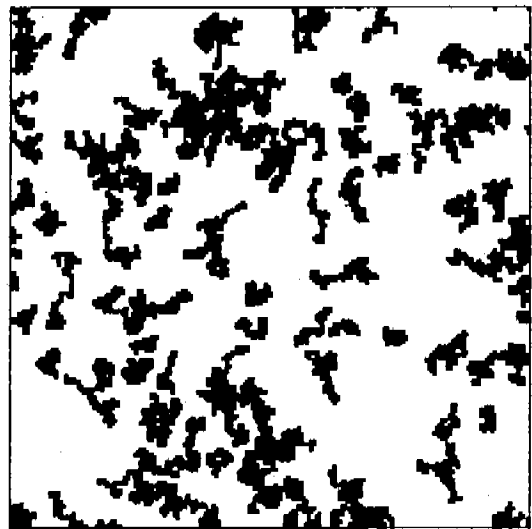


Fig. 1(b) A computer generated example of the two-dimensional lattice space where metallic fibers are randomly dispersed. Fibers are modelled as flexible bodies.

서 각 분절을 하나의 구(sphere)로 근사하는 것이다. 이렇게 하는 것은 공간상의 임의의 위치에 놓인 긴 막대끼리의 연결여부를 측정하기 용이하게 하기 위함이다. 금속 충전재는 격자 공간에서 격자 점에만 위치하는 것과는 달리 연속체 공간 내 임의의 위치에 놓인다. 하나의 금속 충전재 내에서 구끼리는 마치 매듭이 풀린 염주 모양으로 연결되어 있으며 서로 다른 금속 충전재끼리는 중첩이 가능하다. 하나의 금속 충전재 내의 구와 다른 금속 충전재 내의 구가 서로 한 개 이상 중첩되었을 때 두 금속 충전재끼리는 서로 연결된 것으로 취급된다. 이렇게 하여 연결된 금속 충전재들을 클러스터라 하고 이 클러스터 중 한 개 이상이 혼합 소재 시편을 관통하게 될 때 (system spanning) 혼합 소재는 도전성을 가지게 된다. 이 모델에서도 역시 도전성을 갖기 시작하는 금속 충전재의 체적 분율을 퍼콜레이션 임계치로 정의하며 이것은 금속 충전재의 세장비 뿐 아니라 금속 충전재의 구체적인 미시적 형상에 따라 달라지게 된다.

격자 공간이나 연속체 공간에서 금속 충전재끼리 중첩을 허용하는 이유는 명백하다. 만일 중첩이 허용되지 않으면 컴퓨터 상에 다양한 충전재 구조를 갖는 혼합 소재 형상을 구현하기 어려워진다. 특히, 연속체 공간에 구현한 혼합 소재에서 충전재

끼리의 중첩이 허용되지 않는 경우, 충전재끼리 연결되어 클러스터를 형성할 수 없게 된다. 따라서, 혼합 소재가 도전성을 갖기 위해서는, 충전재가 혼합 소재를 뽁뽁히 채울 (close packing) 정도로 혼합 소재 내 충전재의 체적 분율이 커져야 한다. 그러나, 도전성 플라스틱 소재의 실제 단면 사진에서 쉽게 확인할 수 있듯이⁽¹⁾ 충전재의 체적 분율은 일반적으로 이보다는 훨씬 작다. 즉, 중첩이 허용되지 않는 충전재 구조 모델은 비현실적이며 채택될 수 없다.

3. 몬테 카를로 시뮬레이션

컴퓨터 시뮬레이션에 의해 퍼콜레이션 임계치와 같은 혼합 소재의 물성치를 계산하는 데는 두 가지 과정이 필요하다. 첫 번째 과정은 컴퓨터 상에 가상의 혼합 소재 구조를 구현하는 일이고 두 번째 과정은 구현된 가상의 혼합 소재 구조를 점검하여 각각의 구조에서 퍼콜레이션 임계치를 측정하는 것이다. 퍼콜레이션 임계치는 충분히 많은 수의 혼합 소재 구조에 대해 모두 퍼콜레이션이 발생하는 값들 중 최소값으로 결정된다. 본 연구에서는 전술한 두 가지 기본 모델을 몬테 카를로 (Monte Carlo) 방법에 의해 컴퓨터 상에 구현시켰

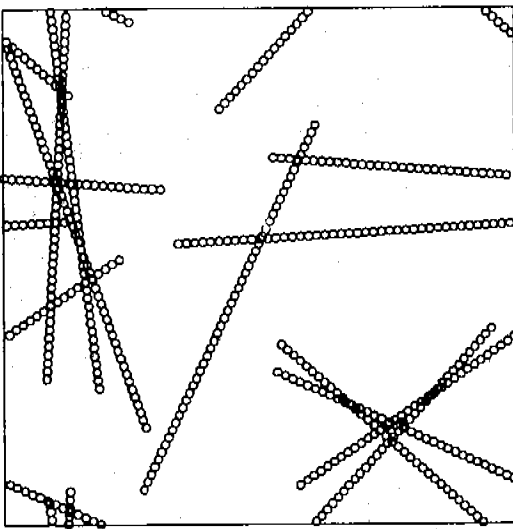


Fig. 2(a) A computer generated example of the two-dimensional continuum space where metallic fibers are randomly dispersed. Fibers are modelled as rigid bodies.

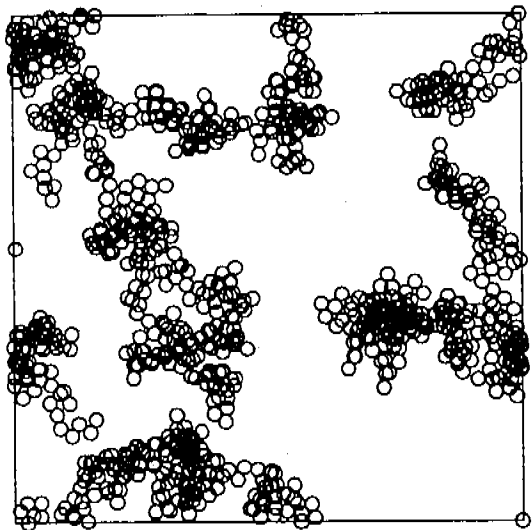


Fig. 2(b) A computer generated example of the two-dimensional continuum space where metallic fibers are randomly dispersed. Fibers are modelled as flexible bodies.

다. 몬테 카를로 방법에서는 일련의 난수(random number)를 발생시켜 각각의 금속 소체들의 위치와 방향을 결정한다.

혼합 소재의 구체적인 형상을 컴퓨터 상에 구현하기 위해서는 소위 Random sequential addition (RSA) 이라 일컫는 방법을 사용한다.⁽⁶⁾ 이것은 주어진 세장비를 가지는 금속 충전재가 차례로 플라스틱 수지 내에서 임의의 위치, 임의의 방향을 갖도록 위치시키는 방법이다. 강체 모델의 경우 RSA 방법에 의해 구현한 구조 형상은 엄밀한 의미에서 열역학적 평형 상태에 있지 않으나 금속 충전재의 체적 분율이 낮을 경우 큰 문제가 없는 것으로 알려져 있다. 또 본 연구에서 고려한 것처럼 중첩을 허용할 경우에는 RSA 방법에 의해 구현된 구조 형상이 열역학적 평형 상태에 있는 것으로 간주할 수 있다.⁽⁶⁾

Fig. 1에 예시한 것과 같은 격자 공간의 경우, 격자 공간은 x, y, z 방향으로 각각 L 개의 격자층으로 구성되며 금속 충전재는 배정이 되는 L^3 개의 격자점 중 임의의 위치에 놓이게 된다. 인접한 격자간 간격은 단위 길이이고 따라서 각 격자점은 단위 체적을 가지는 입방체를 나타낸다. 금속 충전재는 입방체를 연속하여 붙여 놓은 것으로 모델링된다. 즉, 세장비가 l 인 금속 충전재는 L^3 개의 입방체 중 연이어 위치한 l 개의 입방체로 구성된다. 이 때, Fig. 1(a)에 예시한 강체 모델에서는 금속 충전재가 직선적인 형태를 가지며, Fig. 1(b)에 예시한 연체 모델에서는 금속 충전재가 자유롭게 구부러 질 수 있다. 크기 L^3 인 격자 공간의 경계에서는 같은 크기, 같은 모양의 공간이 이어진 것으로 간주하는 주기적 경계 조건(periodic boundary condition)이 적용된다. 서로 다른 금속 충전재끼리는 중첩이 허용되며, 하나의 금속 충전재를 구성하는 입방체와 다른 금속 충전재를 구성하는 입방체 사이에 중첩이 발생하거나 한 개 이상의 면이 접할 때, 두 금속 충전재는 서로 연결되어 같은 클러스터에 속한 것으로 취급된다.

Fig. 2에 예시한 것과 같은 연속체 공간은 x, y, z 방향으로 각각 길이가 L 인 크기 L^3 인 공간으로 구성되며, 이 공간의 경계에서는 같은 크기, 같은 모양의 공간이 이어진 것으로 간주하는 주기적 경계조건이 적용된다. 연속체 공간 내 임의의 위치에 놓이게 되는 금속 충전재는, 세장비 l 의 값에

따라 연이어 붙여진 l 개의 구(sphere)들로 이루어진다. 이 때, Fig. 2(a)에 예시한 강체 모델에서는 l 개의 구가 직선적인 형태를 가지며, Fig. 2(b)에 예시한 연체 모델에서는 연이어 붙여진 l 개의 구가 자유롭게 구부러 질 수 있어 매듭이 풀린 염주 형태를 가진다. 특히, 연체 모델에서는 같은 금속 충전재를 구성하는 l 개의 구 사이에서도 중첩이 발생할 수 있다. 서로 다른 금속 충전재끼리는 중첩이 허용되며, 한 금속 충전재를 구성하는 구와 다른 금속 충전재를 구성하는 구 사이에 중첩이 발생할 때 두 금속 충전재는 서로 연결되어 같은 클러스터에 속한 것으로 취급된다.

퍼콜레이션 임계치를 계산하기 위해서는 먼저 적당히 선정한 체적 분율(초기값)을 가지는 혼합소재의 구조 형상을 구현한다. 구조 형상이 구현되면 구현된 구조를 가지는 혼합 소재가 도전성을 가지는지의 여부를 점검한다. 격자 공간의 경우 각 입방체, 즉 격자점 들을 점검하고, 연속체 공간의 경우, 각 구를 점검하여, 혼합 소재 내에서 가장 큰 클러스터의 길이를 측정하고 이 클러스터의 길이가 혼합 소재 시편의 크기와 같거나 이보다 클 때 퍼콜레이션이 발생하고 따라서 도전성을 가지는 것으로 취급된다. 퍼콜레이션이 발생하지 않을 경우에는 체적 분율을 미소량(약 0.001) 증가시켜 새로운 혼합소재 구조 형상을 구현한 후 퍼콜레이션 여부를 다시 점검하고 이 과정을 퍼콜레이션이 발생할 때까지 반복한다. 퍼콜레이션 임계치 ϕ_c 는 퍼콜레이션이 발생하기 시작하는 최소의 체적 분율로 정의된다. 시뮬레이션에서는 같은 체적을 가지되 다른 구조 형상을 가지는 격자 공간이 여러 차례(약 10회) 반복하여 구현하고 구현된 모든 구조 형상에서 퍼콜레이션이 발생하는 최소의 체적 분율을 퍼콜레이션 임계치 ϕ_c 로 백하였다. 본 연구에서 클러스터의 길이를 계산할 때는 이같은 계산에서 흔히 쓰이는 소위 Hoshen-Kopelman⁽⁷⁾ 기법을 변형하여 사용하였다. 이 기법은 프로그래밍에서 클러스터의 크기와 위치를 나타내는 1차원 배열을 사용하는 방법으로 비정형 혼합 소재의 클러스터와 관련한 통계적 계산을 수행하는 데 매우 효과적인 것으로 인정되고 있다.

4. 계산 결과

Table 1 Percolation thresholds of rigid bodies in the lattice space.

l	ϕ_c	η_c	L^3	# of metallic fibers	# of configurations
10	0.11043	0.117	100 ^s	11700	10
20	0.06108	0.063	100 ^s	3150	10
30	0.04018	0.041	100 ^s	1367	10
40	0.03248	0.033	100 ^s	825	10
50	0.02274	0.023	200 ^s	3680	10
60	0.01882	0.019	400 ^s	20267	1
70	0.01587	0.016	400 ^s	14629	1
80	0.01390	0.014	400 ^s	11200	1
90	0.01193	0.012	400 ^s	8533	1
100	0.01094	0.011	400 ^s	7040	1

본 연구에서 고려한 몇 가지 구조 형상 모델에서의 퍼콜레이션 임계치, 즉 도전성을 갖기 시작하는 금속 충전재의 체적 분율 ϕ_c 와 환원 수밀도 η_c 의 계산 결과를 Tables 1-4에 요약한다. 통계역학에서는 편의상 흔히 밀도(density)를 대체하는 개념으로 수밀도(number density)라 일컫는 물리량을 사용하는데, 환원 수밀도(reduced number density)는 수밀도(number density)를 무차원화한 수량이다. 즉, 밀도를 (질량/체적)이라면, 수밀도는 (충진재 또는 cluster의 수/체적)이고, 환원 수밀도는 (충진재 또는 cluster의 수 \times 충전재 또는 cluster 한 개의 체적/전체 체적)이다. Tables 1-4에서 η_c 는 퍼콜레이션 임계치에서의 환원 수밀도를 나타낸다.

Table 1과 Table 2는 각각 격자 공간에서 강체 모델과 연체 모델을 사용하였을 때 금속 충전재의 세장비에 따른 퍼콜레이션 임계치의 변화를 나타낸다. 격자 공간에서의 η_c 는, 공간의 크기를 L^3 , 금속 충전재의 세장비를 l , 도전성을 갖기 시작할 때 격자 공간 내 금속 충전재의 총 개수를 n_c 라 할 때,

$$\eta_c = \frac{n_c(l \cdot l^3)}{L^3} = \frac{n_c l}{L^3} \quad (1)$$

Table 2 Percolation thresholds of flexible bodies in the lattice space.

l	ϕ_c	η_c	L^3	# of metallic fibers	# of configurations
10	0.15507	0.173	100 ^s	17300	10
20	0.12427	0.137	100 ^s	6850	10
30	0.11029	0.121	100 ^s	4033	10
40	0.09893	0.108	100 ^s	2700	10
50	0.08307	0.090	200 ^s	14400	10
60	0.08034	0.087	200 ^s	11600	10
70	0.07410	0.080	200 ^s	9143	10
80	0.07220	0.078	200 ^s	7800	10
90	0.06778	0.073	200 ^s	6489	10
100	0.06775	0.073	200 ^s	5840	10

으로 정의할 수 있다. 체적 분율 ϕ_c 와 환원 수밀도 η_c 와의 관계는 혼합 소재의 구체적인 미시 구조 형상에 따라 다르다. 금속 충전재끼리 중첩이 불가능한 경우에는 ϕ_c 는 η_c 와 동일한 값을 가지게 되지만 본 연구에서 고려한 것처럼 금속 충전재끼리 중첩이 허용되는 경우에는 일반적으로 $\phi_c < \eta_c$ 가 된다. 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 혼합 소재의 물성치를 계산할 때는 η_c 를 계산하는 것이 ϕ_c 를 계산하는 것보다 편리하지만, 물리적으로는 ϕ_c 가 더 의미있는 수량이므로 ϕ_c 와 η_c 의 관계를 규명하는 것은 중요한 일이다. 본 연구에서는 격자 공간의 경우, ϕ_c 와 η_c 를 동시에 측정하였다.

Tables 1, 2에는, 시편의 크기 L^3 , 시편 내 금속 충전재의 개수, 시편 시스템 구조의 구현 회수 등, 컴퓨터 시뮬레이션에서 사용한 변수들의 값도 나타내었다. 시편의 크기가 L^3 이라 함은 시편을 나타내는 격자 공간이 L^3 개의 격자점으로 구성된 것을 의미한다. 각각의 세장비에 대해 혼합 소재는 금속 충전재의 개수를 800개 이상 가지는 구조 형상을 컴퓨터 상에 1-10 회 구현하여 모든 경우에서 도전성을 갖기 시작하는 최소의 체적 분율을

Table 3 Percolation thresholds of rigid bodies in the continuum space.

l	ϕ_c	η_c	$\frac{\pi}{6} \times \eta_c$ (lattice)	L^3	d
1	0.29	0.32	-	-	-
10	0.061	0.062	0.061	1 ³	0.0290
20	0.027	0.027	0.033	1 ³	0.0174
30	0.019	0.019	0.021	1 ³	0.0135
40	0.013	0.013	0.017	1 ³	0.0108
50	0.010	0.010	0.012	1 ³	0.0101
60	0.009	0.009	0.010	1 ³	0.00602
70	0.008	0.008	0.008	1 ³	0.00760
80	0.007	0.007	0.007	1 ³	0.00695
90	0.005	0.005	0.006	1 ³	0.00597
100	0.005	0.005	0.006	1 ³	0.00576

Table 4 Percolation thresholds of flexible bodies in the continuum space.

l	ϕ_c	η_c	$\frac{\pi}{6} \times \eta_c$ (lattice)	L^3	d
1	0.29	0.32	-	-	-
10	0.108	0.114	0.091	1 ³	0.0352
20	0.070	0.073	0.072	1 ³	0.0240
30	0.056	0.058	0.063	1 ³	0.0194
40	0.049	0.050	0.057	1 ³	0.0169
50	0.045	0.046	0.047	1 ³	0.0152
60	0.041	0.042	0.046	1 ³	0.0139
70	0.041	0.042	0.042	1 ³	0.0132
80	0.041	0.042	0.041	1 ³	0.0126
90	0.032	0.033	0.038	1 ³	0.0111
100	0.030	0.031	0.038	1 ³	0.0105

퍼콜레이션 임계치로 채택하였다. 도전성을 갖는 조건으로는 클러스터가 공간상의 모든 방향, 즉 x, y, z 방향으로 시스템을 관통(system spanning)하는 것으로 채택하였다. Fig. 3는 Tables 1, 2의 결과물 도시한 것이다.

Table 3와 Table 4는 각각 연속체 공간에서 강제 모델과 연체 모델을 사용하였을 때의 퍼콜레이션 임계치 ϕ_c 를 금속 충전재의 길이, 즉 세장비의 변화에 따른 함수로 나타낸 것이다. 연속체 공간에서도 환원 수밀도 η_c 와 체적 분율 ϕ_c 는 일반적으로 $\phi_c \leq \eta_c$ 의 관계를 가지며 금속 충전재끼리 중첩이 전혀 허용되지 않을 때만 $\phi_c = \eta_c$ 가 된다. 본 연구에서 고려한 모델에서처럼 연속체 공간에서 금속 충전재끼리 아무 제한 없이 중첩이 자유롭게 허용되는 경우에는 η_c 와 ϕ_c 사이에

$$\phi_c = 1 - \exp(-\eta_c) \quad (2)$$

의 관계가 성립한다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 연속체 공간의 크기를 L^3 , 금속 충전재의 세장비를 l , 금속 충전재를 구성하는 구의 지름을 d , 도전성을 갖기 시작할 때 연속체 공간 내 금속 충전재의 총 개수를 n_c 라

할 때, η_c 는

$$\eta_c = \frac{n_c \left(l \cdot \frac{\pi}{6} d^3 \right)}{L^3} \quad (3)$$

으로 정의할 수 있다. Tables 3, 4에서는 500 개의 금속 충전재를 가지는 연속체 공간을 10회 반복하여 구현시켜 구현된 모든 시편 공간에서 도전성을 갖기 시작하는 최소의 체적 분율을 퍼콜레이션 임계치 ϕ_c 로 채택하였다. 도전성을 갖기 시작하는 조건으로는 클러스터가 공간상의 모든 방향, 즉 x, y, z 방향으로 시스템을 관통하는 것으로 채택하였다. Tables 3, 4에는 시편의 크기 L^3 , 시편 내 금속 충전재의 지름 등의 시뮬레이션 변수들도 나타내었다. Fig. 4는 Tables 3, 4를 요약한 것이다.

Tables 1-4와 Figs. 3, 4에서 보듯이 격자 공간이나 연속체 공간의 강제 모델과 연체 모델 모두 세장비가 커질수록 ϕ_c 가 작아지는 것을 알 수 있다. 또 격자 공간이나 연속체 공간에서 공통적으로, 강제 모델의 ϕ_c 가 연체 모델보다 작아진다. 이는 연체 모델에서 충전재가 구부러지고 뒤물림으로 충전재의 유효 길이를 작게 하는 효과에 기인한 것

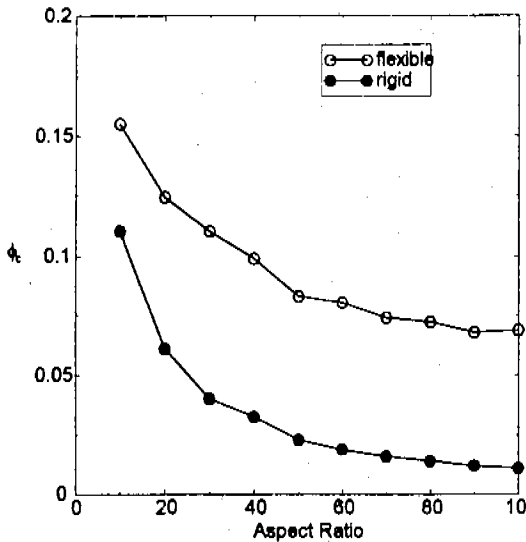


Fig. 3 Simulation data for percolation thresholds of the rigid and flexible body models in the lattice space. In the figure, filled and empty circles denote the rigid and flexible body models, respectively.

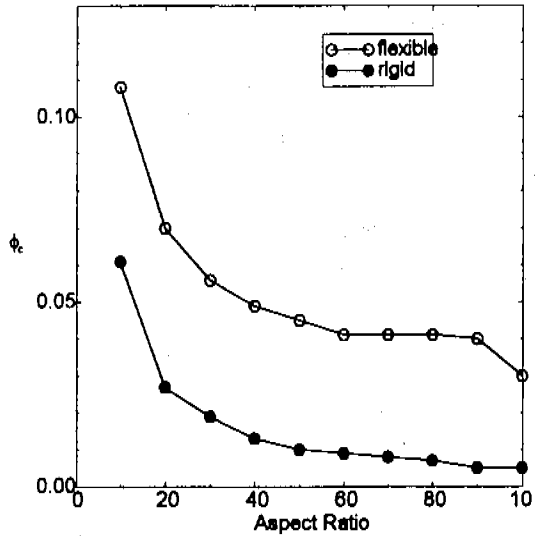


Fig. 4 Simulation data for percolation thresholds of the rigid and flexible body models in the continuum space. In the figure, filled and empty circles denote the rigid and flexible body models, respectively.

이다. 따라서 금속 충전재를 적은 양 사용하여 도전성 플라스틱을 얻기 위해서는 가능하면 금속 충전재를 플라스틱 수지에 혼합하는 과정에서 구부러지지 않고 강체성을 유지하도록 하는 방안을 강구할 필요가 있을 것이다. 또 연속체 공간을 사용했을 때의 ϕ_c 가 격자 공간에서의 ϕ_c 보다 더 작은 것으로 나타나고 있다. 이것은 금속 충전재를 구성하는 단위가 격자 공간 모델에서는 입방체인 것에 비해 연속체 공간 모델에서는 구형인 것에 기인한다. 같은 세장비를 갖는 금속 충전재라면 구의 체적이 입방체의 체적에 비해 $\pi/6 \approx 0.5236$ 배밖에 되지 않는다. 실제로 격자 공간 모델에서 얻어진 η_c 의 값에 $\pi/6$ 를 곱하면 같은 세장비에 대해 연속체 공간에서 얻어진 η_c 의 값과 비슷함을 알 수 있다. 두 가지 값을 비교하기 위해 Tables 3,4에 이 값을 포함하였다. 두 가지 서로 다른 공간 모델에서 구한 퍼콜레이션 임계치가 비슷하다는 것은 금속 충전재의 구체적인 형상에 따라 적절히 보정 해주면 연속체 공간 모델이나 격자 공간 모델이 모두 퍼콜레이션 임계치를 구하는 데 유효함을 시사해준다. 실제 도전성 플라스틱에서는 충전재의

형상이 원통형과 비슷할 것임을 고려하면 금속 충전재의 퍼콜레이션 임계치는 두 가지 모델에서 얻어진 값들 사이의 값을 취할 것으로 예측된다.

5. 결 론

도전성 플라스틱 소재의 도전성 여부를 결정하는 요인들의 영향을 살펴 보기 위해 소재 내 금속 충전재의 구조를 격자 공간과 연속체 공간에서의 연체 모델과 강체 모델의 기하학적 형상으로 모델링하여 몬테 카를로 시뮬레이션으로 금속 충전재의 퍼콜레이션 임계치를 계산하였다. 각 모델에서 금속 충전재의 세장비와 강체성 여부에 따른 퍼콜레이션 임계치의 변화를 살펴본 결과, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

첫째, 세장비가 클수록 퍼콜레이션 임계치가 작아진다. 이것은, 금속 충전재가 플라스틱 수지에 비해 상대적으로 고가인 것을 고려하면, 세장비가 큰 충전재를 사용하는 것이 소량의 충전재로 도전성을 확보할 수 있으므로 더 경제적인 것을 의미한다.

둘째, 같은 세장비를 가지는 금속 충전재를 사용

할 때는 금속 충전재가 구부러짐이나 비틀림이 적어 강체성을 유지하는 것이 퍼콜레이션 임계치를 낮추는데 도움이 된다.

셋째, 금속 충전재를 구성하는 최소단위의 기하학적 형상을 고려하면, 격자공간과 연속체 공간에서 얻은 퍼콜레이션 임계치의 값에 큰 차이가 없었다. 이것은 컴퓨터 시뮬레이션에 편리하면서 보다 현실적인 금속 충전재의 구조 형상을 모델링하면 정량적으로도 신뢰성있는 퍼콜레이션 임계치의 값을 시뮬레이션을 통해 얻을 수 있음을 시사한다.

차후의 시뮬레이션 과제로는 강체 모델과 연속체 모델의 특성을 동시에 보유하는 강체성에 관한 모델을 개발하고 이것을 이용하여 중간 정도의 강체성을 가지도록 모델링하는 것과 매듭 풀린 염주형상으로 모델링한 연속체 공간의 충전재 형상과 입방체를 연결한 형상으로 모델링한 격자 공간의 충전재 형상을 보다 현실적이면서도 시뮬레이션에 편리한 것으로 개선하는 일이 되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 96년도 한국학술진흥재단 지방대 육성과제 연구비 지원(과제번호 E0086)에 의한 결과이며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) 日本包裝 consultant 株式會社, 1984, "導電性 包裝材料와 電磁波 遮蔽材料," 東京, pp. 75~179.
- (2) 市野尺晴孝, 岡野泰行, 1984, 工業材料, Vol. 32, pp. 26~55.
- (3) 김동익, 김성균, 한국특허 등록번호 92100.
- (4) 김동익, 김성균, 최회진, 1994, 대한금속학회지, "분말 압출을 이용한 금속섬유 제조," 제 33 권, 제 7 호, pp. 928~933.
- (5) I. C. Kim & S. Torquato, 1990, "Monte Carlo Calculations of Connectedness and Mean Cluster Size for Bidispersions of Overlapping Spheres," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 93, No. 8, pp. 5998~6002.
- (6) S. B. Lee, I. C. Kim, C. A. Miller & S. Torquato, 1989, "Random-Walk Simulation of Diffusion-Controlled Processes among Static Traps," *Physical Review B*, Vol. 39, No. 16, pp. 11833~11839.
- (7) J. Hoshen & R. Kopelman, 1976, "Percolation and Cluster Distribution. I. Cluster Multiple Labeling Technique and Critical Concentration Algorithm," *Physical Review B*, Vol. 14, pp. 3438~3445.
- (8) S. Torquato, G. Stell, 1982, "Microstructure of Two-Phase Random Media. I. The n-Point Probability Functions," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 77, pp. 2071~2077
- (9) S. Torquato, G. Stell, 1983, "Microstructure of Two-Phase Random Media. II. The Mayer-Montroll and Kirkwood-Salsberg Hierarchies," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 78, pp. 3262~3272
- (10) S. B. Lee & S. Torquato, "Porosity for the Penetrable-Concentric-Shell Model of Two-Phase Disordered Media : Computer Simulation Results," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 89, pp. 3258~3263.