

2상 복합재료에 있어서 percolation 구조의 2차원 컴퓨터 시뮬레이션

신순기[†] · 이유실 · 이준희
동아대학교 재료금속 · 화학공학부

Two-dimensional Computer Simulation of Percolation Structure in Two-Phase Composites

Soon-Gi Shin[†], You-Sil Lee and Jun-Hee Lee
Division of Metallurgical and Materials, and Chemical Engineering,
Dong-A University, 840 Hadan 2-dong, Saha-gu, Busan 604-714

(2001년 7월 26일 받음, 2001년 10월 19일 최종수정본 받음)

Abstract Two-dimensional computer simulations were conducted on percolation structure in which second phases of various aspect ratios were arranged in a lattice (matrix). The second phases were randomly arranged in an array with two different computational programs; one prohibiting an overlap among second phases and the other allowing the overlap. From the simulation prohibiting the overlap, it was predicted that a complete path was formed at less amounts of the second phase with higher aspect ratios. In the simulation allowing the overlap, a complete path throughout the array was formed by arranging the second phase of an aspect ratio of 1, 5, 20, 100 with less than 59%, 43%, 19%, 4% in the array, respectively.

Key words: computer simulation, composites, percolation structure, second phase, aspect ratio

1. 서 론

복합재료는 기계적, 열적, 전기적 성질 등의 각종 특성 개선의 목적 외에 단일 재료로는 얻을 수 없는 새로운 기능을 부여하기 위하여 많은 연구¹⁾가 이루어지고 있다. 그러한 특성의 개선이나 새로운 기능의 발현에 미세 조직의 상태가 중요한 역할을 하고 있다. 예를 들면 재료를 구성하고 있는 한 성분이 재료 내부에서 연속상을 형성하고 있는지 또는 분산되어 있는지에 따라서 얻어지는 기계적²⁾, 열적³⁾, 전기적 특성^{4,5)} 등이 크게 달라진다.

컴퓨터를 이용하여 복합재료의 미세 조직과 특성, 기능 등을 관련지어 평가·설계하는 방법은 새로운 기능의 발현을 목표로 하는 재료의 연구 개발에 중요한 지원 기술⁶⁾로 기대되고 있다. 특히 복합재료 내에 부분적으로 도입된 제2상이 연속상을 이루는 한 형태로서 전기적 특성을 결정짓는 percolation 구조⁷⁾(입자 모양의 제2상이 연속적으로 접촉하여 전기를 흐르게 하는 구조)의 상태와 제2상에 의한 percolation 구조 형성의 시작을 알려주는 임계 체적은 제2상의 형상과 크기에 크게 의존한다.⁸⁾ 하지만 실제 재료로 제조하여 이를 구하려고 한다면 재료 조성의 최적화, 미세 구조의 제어(설계) 등에 관련된 많은 실험과 제조된 복합재료에 대한 특성 평가가 필수적이다. 이러한 관점에서 컴

퓨터 시뮬레이션은 실제적인 재료의 제작없이, 여러 가지 인자의 조합에 의하여 가상적 실험이 가능하므로 복합재료의 미세구조 설계뿐만 아니라 임계 체적을 효율적으로 최적화할 수 있는 유망한 방법^{9,10)}이라 사료된다.

절연성 재료를 제1상(기지)으로, 도전성 재료를 제2상으로 이용한 복합재료는 제2상을 일정량 이상 첨가하면 percolation 구조에 의해 도전 경로를 형성하여 도전성을 가지며, 그 재료의 조성 및 미세 조직에 의해 전기저항이 크게 변화할 것이다.^{11~13)} 최근에는 종횡비(aspect ratio)가 다른 침상의 휘스커를 첨가한 세라믹 복합재료의 percolation 구조와 전기적 특성을 평가한 연구도 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 따라서 제2상의 크기, 형상을 변화시킨 복합재료 내에 형성되는 percolation 구조에 대한 컴퓨터 시뮬레이션에 의한 검토는 본 재료의 각종 특성 개선과 새로운 기능 탐색을 위한 유익한 연구 분야가 될 것이다.

본 연구에서는 2차원 컴퓨터 시뮬레이션 시 기지로 상정한 계산 영역에 종횡비가 다른 제2상을 임의로 배치하는 방법으로, 종횡비의 변화에 따른 복합재료 내의 percolation 구조 형성의 시작을 알려주는 임계 체적을 구함과 동시에 이를 CPGFRP(carbon powder glass fiber reinforced plastics) 복합재료의 실험결과¹⁵⁾와 비교하였다.

[†] E-mail: e841780@mail.donga.ac.kr

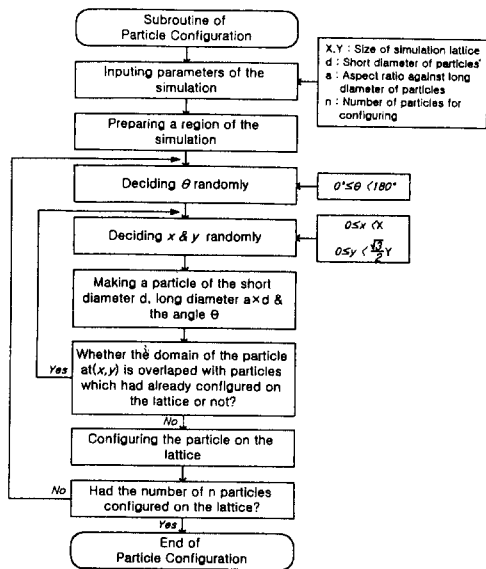


Fig. 1. Program flowchart to configuring the second phase on the lattice.

2. 실험 방법

Fortran으로 프로그래밍하여 Sun사의 워크스테이션 (PHICS 2.0)을 이용하여 시뮬레이션 하였다. 주기 경계조

건을 가진 1000×1000의 2차원 삼각격자 모델을 이용하여 지지(제1상) 중에 종횡비를 변화시킨 제2상을 임의로 배치하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 이용한 프로그램의 순서도를 나타내었다. 먼저 시뮬레이션할 이차원 격자의 크기를 지정해 주는 X, Y를 입력하고 배치시킬 제2상의 단경(d), 장경을 정하기 위한 종횡비(a), 임의로 정한 배치시킬 개수를 입력한다. 입력한 X와 Y값으로 hexagonal격자의 크기만큼 배치될 영역을 정한 다음, 제2상의 기울기를 나타내는 각 θ 및 격자내에 배치시킬 위치, x와 y를 지정해 준다. 이때 random number generator에 의한 난수 발생은 혼합합동법(mixed congruential method)을 채용하였다. 또 지지의 형상은 고려하지 않고, 제2상을 임의로 배치하였다. 도입한 제2상의 종횡비는 1, 5, 20, 100의 4조건을 선정하였으며, 그것의 배치에는 두 가지 방법을 이용하였다. 첫 번째는 배치한 제2상간의 겹침을 금지하는 방법이며, 다른 하나는 그 반대이다. 전자는 어떤 제2상을 배치하였을 때 미리 위치하고 있는 다른 제2상과 겹쳤을 경우 그 배치를 취소한 후 재배치하는 수법이다. 이것은 제2상의 수가 적은 계산의 초기에는 겹침이 거의 일어나지 않지만 계산이 진행되어 제2상이 많아지면 취소의 횟수가 많아져서 최종적으로는 어떤 배치량에서 포화상태가 된다. 한편, 후자는 Fig. 2에 단계적으로 나타낸 것처럼 겹침을 허용한 상태에서 제2상의 배치량을 변화시켜 계산한 후 계산 영역의 한 방향으로의 연결된 길이를 평가하는 방법이다. step 1에서 제2상을 소정량 배치한 후, step 2에서는 특정 제2상을 선택하며, step 3에서 선택한 제2상과 접촉하고 있는 다른

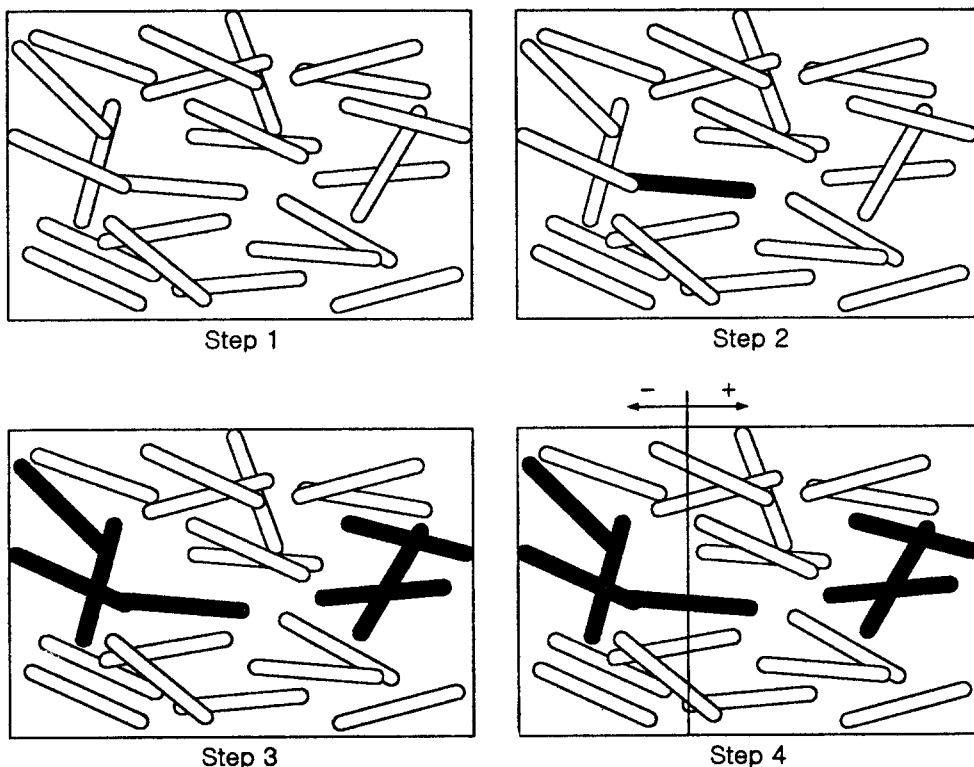


Fig. 2. Evolution method of percolation structure for the simulation allowing the overlap among second phases.

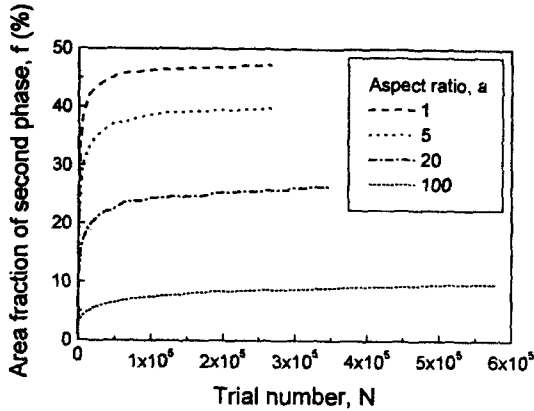


Fig. 3. Area fraction of the second phase as a function of trial number for arranging the second phase with aspect ratio 1, 5, 20, 100 in the simulation prohibiting the overlap among second phases.

제2상을 분리해 낸다. step 4에서는 선택된 제2상의 중심에서 +방향과 -방향으로 이어진 제2상의 길이를 구한 뒤 이를 합한다. 배치한 모든 제2상에 대하여 이러한 계산을 행한 후 x방향으로 연결된 길이와 연결을 이루고 있는 제2상의 수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제2상간의 겹침 (overlap) 을 금지할 경우

Fig. 3은 종횡비가 각각 1, 5, 20, 100인 제2상을 겹침

을 금지하는 조건 하에서 시뮬레이션시의 배치시행 횟수와 그때 배치된 제2상 양과의 관계를 나타낸 것이다. 종횡비에 상관없이 제2상의 면적분율 (f)은 시행 초기단계에서 빠르게 증가한 뒤 어떤 횟수에서 포화됨을 알 수 있다. 이것은 격자내에서 제2상간의 겹침을 금지하므로 배치시행 횟수가 많아짐에 따라 앞서 배치된 다른 제2상과 겹치게 되어 재배치의 횟수가 증가되기 때문이라 사료된다. 또 종횡비의 값이 클수록 f 의 초기상태 증가폭이 작게 나타남과 동시에 포화시의 f 도 감소하여, 종횡비가 100일 경우에는 9.8%의 낮은 포화값을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 4에는 Fig. 3에서 배치된 제2상이 포화되어 최대 면적분율을 나타낼 때의 시뮬레이션 결과(제2상의 분포 상태)를 나타내었다. 종횡비가 커짐에 따라서 계산영역에서의 공백부분이 증가하며, 또 배치 가능한 제2상의 수가 감소하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 또 종횡비가 1(a)와 5(b)일 때에 비해서 20(c)와 100(d)일 때에는 제2상의 배치모양이 부자연스러워 보인다. Fig. 5에는 그때의 제2상의 종횡비에 따른 포화시의 최대 배치량(f_m)의 변화를 나타내었다. 제2상의 종횡비가 증가함에 따라 배치 가능량은 대수적으로 감소함을 알 수 있다. 여기서 f_m 와 a 와의 관계를 최소자승법에 의해 식을 산출한 결과, $f_m = 9 + 38 \exp(-a/26)$ 의 관계식을 얻을 수 있었다.

이와 같은 겹침을 금하는 조건하에서의 배치 계산은 계산 영역에서 percolation구조가 형성되지 않는 제2상의 최대

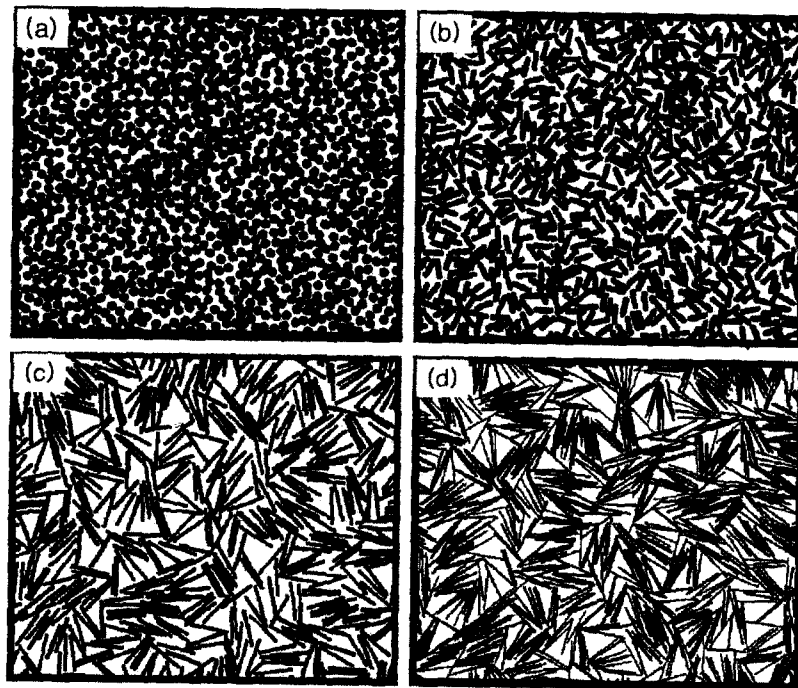


Fig. 4. Computer graphics of the simulation prohibiting the overlap among second phases with aspect ratios 1, 5, 20, 100. Area fraction of the second phase is (a) a.r. = 1, $f = 45.2\%$ (b) a.r. = 5, $f = 40.0\%$ (c) a.r. = 20, $f = 26.5\%$ (d) a.r. = 100, $f = 9.8\%$.

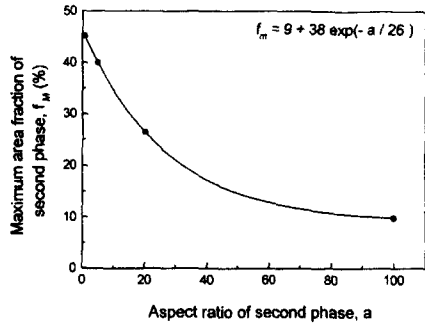


Fig. 5. Relation aspect ratio of second phase to maximum area fraction of second phase for the simulation prohibiting the overlap among second phases.

배치량을 산출해 준다. 다시 말하여 이것은 최대 배치량보다 조금이라도 배치량이 증가하면, 제2상이 부분적으로 겹쳐지면서 percolation구조가 형성되기 시작한다는 것을 의미한다. 따라서 제2상의 종횡비를 크게 하면 보다 적은 배치량으로 percolation구조의 형성이 가능하다는 것을 정성적으로 구한 것으로 해석되어진다.

3.2 제2상간의 겹침을 허용할 경우

Fig. 6은 제2상간의 겹침을 허용하는 경우의 결과를 나타낸 것이다. 여기서 초기 배치량은 Fig. 4에서 구한, 즉

각각의 종횡비에서 제2상의 겹침을 허용하지 않는 조건하의 최대 배치량을 이용하였다. 그림중의 (c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 Fig. 4의 (c)와 (d)와는 달리 종횡비가 크더라도 비교적 자연스럽게 배치되며 면적 분율도 겹침을 금하는 경우보다 적게 나타남을 알 수 있다. 이것은 제2상이 기지 내에서 제한 조건 없이 분포되기 때문으로 사료된다. 여기서 정열의 한쪽면에서 다른쪽 면까지 제2상이 연속적으로 연결되어 있는 것을 완전 경로(completion path)⁷⁾라고 정의하면, Fig. 6의 (a)와 (b) 즉, 종횡비가 1과 5의 경우에는 곳곳에 제2상이 편재하여 부분적으로는 연속상을 형성하지만 계산 영역 전체에 걸쳐서는 완전 경로가 형성되지 않은 반면, (c)와 (d) 즉, 종횡비가 20과 100을 가진 제2상을 배치시켰을 때는 다수의 완전 경로가 형성됨을 관찰할 수 있다.

Fig. 7은 완전 경로가 관찰되지 않았던 Fig. 6의 (b)에 대하여 제2상의 양을 단계적으로 증가시킨 경우의 결과이다. 39.1% (b)까지는 동일한 결과를 나타내지만, 43.6% (c) 이후에서는 완전경로가 형성됨을 관찰할 수 있다. 이것은 종횡비가 5인 경우 제2상의 배치량을 43.6% 이상으로 증가시켜야만 분산되어 있던 제2상들의 일부가 서로 연결되어 다수의 percolation구조를 형성하여, 최종적으로는 격자 크기인 1000이 되어 계산 영역 전체를 연결한다는 것을 의미한다. Fig. 8에는 Fig. 7에서 각 percolation구조의

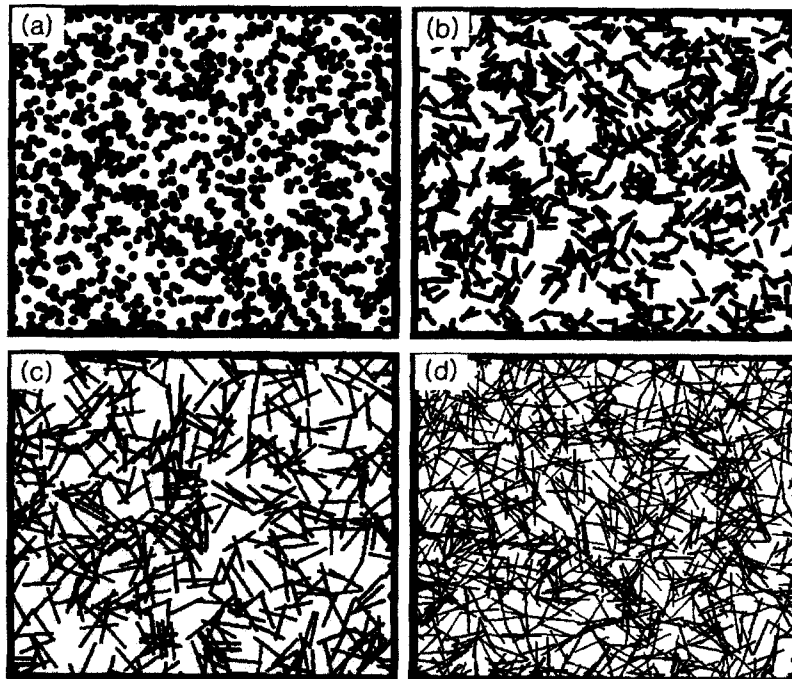


Fig. 6. Computer graphics of the simulation allowing the overlap among second phases with aspect ratios 1, 5, 20, 100. Area fraction of the second phase is (a) a.r. = 1, $f = 36.6\%$ (b) a.r. = 5, $f = 32.9\%$ (c) a.r. = 20, $f = 23.4\%$ (d) a.r. = 100, $f = 9.3\%$.

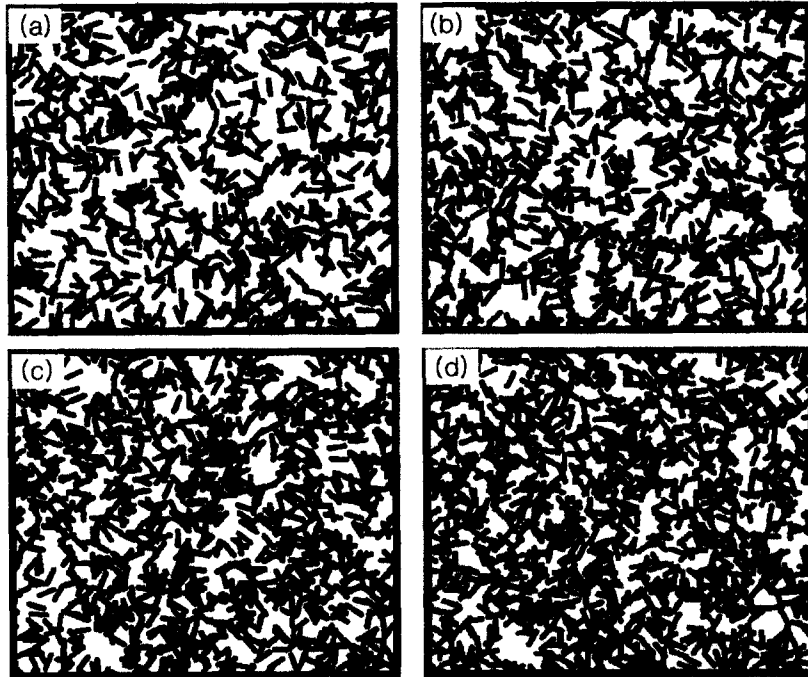


Fig. 7. Computer graphics of the simulation allowing an overlap among second phases with aspect ratio 5. Area fraction of the second phase is (a) 35.9%, (b) 39.1%, (c) 43.6%, (d) 48.1%.

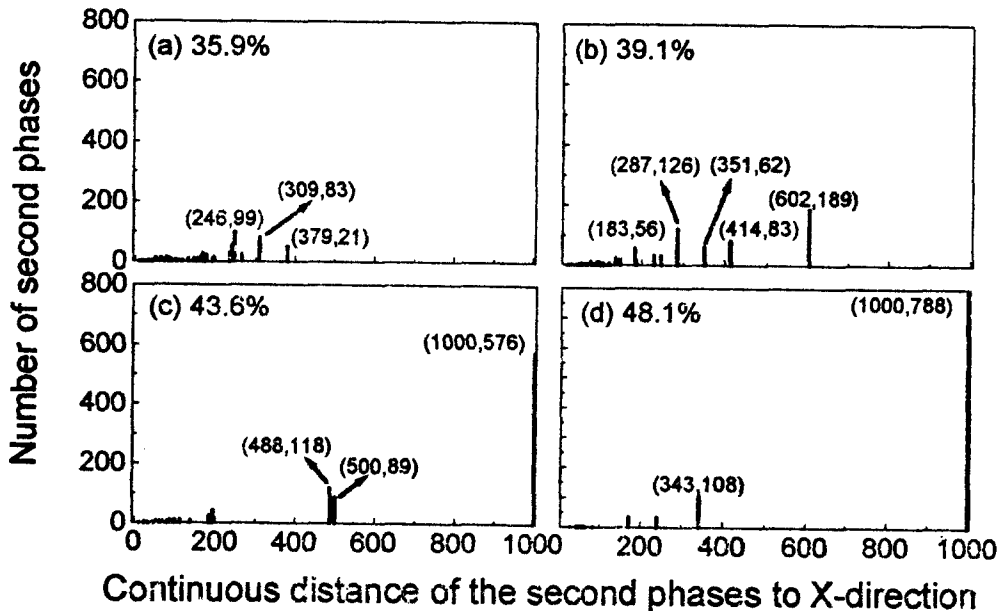


Fig. 8. Distribution of continuous distance of the second phase to X-direction. The distribution is derived from the simulation shown in Fig. 7, using the second phase with aspect ratio of 5.

x방향 길이의 분포와 그것을 형성하고 있는 제2상 개수와 의 관계를 나타내었다. 그림 중의 숫자는 어느 정도 명확한 피크를 나타낸 길이와 그 때의 제2상의 개수를 표시한다. 제2상을 35.9% (a) 배치하였을 때의 x방향의 가장 긴 percolation구조의 길이는 379인 것에 비하여, 배치량을 39.1

%로 증가시키면 602까지 증가한다. 배치량을 43.5%, 48.1%로 증가시켰을 경우에는 양쪽 모두 x방향의 길이가 1000인 것이 다수 나타난다. 이것은 계산 영역 전체에 percolation구조, 즉 완전경로를 형성함을 의미한다. Fig. 8의 (c) 와 (d) 에서 계산 영역 전체에 걸친 완전경로의 형성에

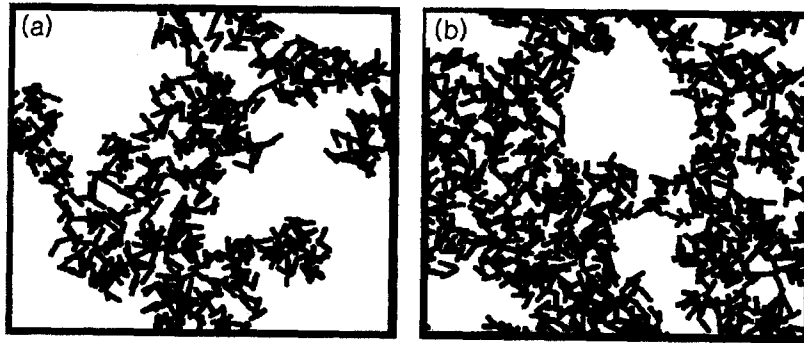


Fig. 9. Computer graphics of the selected second phase forming a completion path in the simulation allowing an overlap among second phases with aspect ratios 5. Area fraction of the second phase is (a) 43.6%, (b) 48.1%.

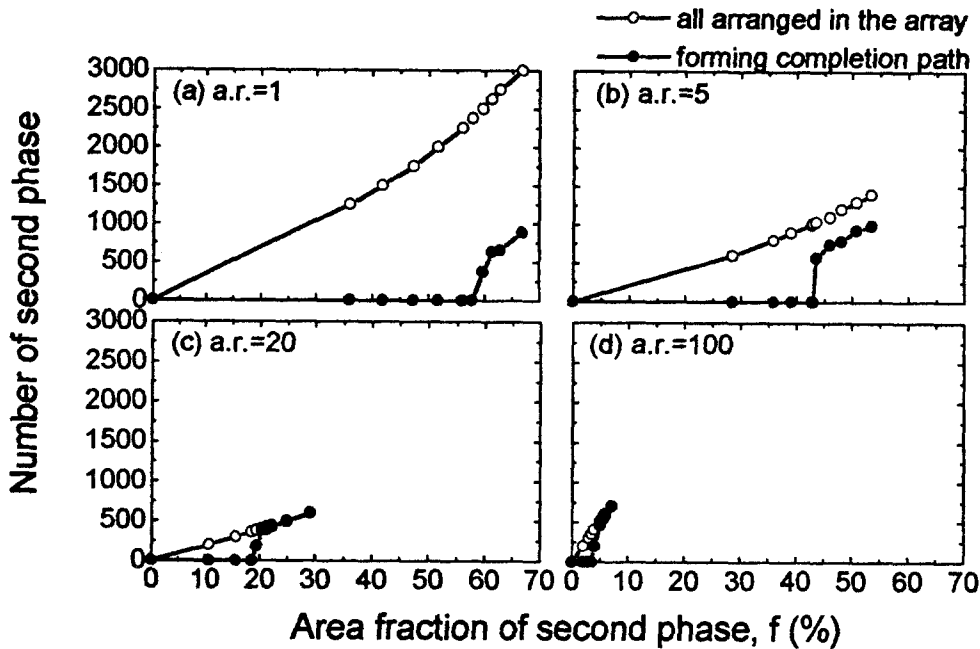


Fig. 10. Number of second phases as a function of an area fraction of the second phase arranged in the array of the second phase with aspect ratios 1, 5, 20, 100.

이용된 제2상만을 분리하여 Fig. 9에 나타내었다. 여기서 완전경로 형성에 이용된 제2상의 양은 총배치량에 대하여 (a)의 경우에는 57.6%, (b)의 경우에는 78.8%에 달하였다.

Fig. 10에는 종횡비가 각각 1, 5, 20, 100의 제2상을 계산 영역 내에 배치하였을 때 면적분율의 함수로서 제2상의 완전경로 형성 여부를 나타낸 것이다. 여기서, ○는 격자에 배열된 모든 제2상의 수를 나타낸 것이고, ●는 완전경로를 형성한 제2상의 수를 나타낸 것이다. 격자상에 배열된 제2상의 수는 면적분율이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가하며, 종횡비가 클수록 적다는 것을 잘 나타내 준다. 또 Fig. 6에서 완전경로를 형성하지 않았던 종횡비 1과 5의 경우에도 함유량을 증가시키면 완전경로를 형성함을 볼 수 있고, 입계체적 이상에서는 함유량을 조금만 증가시키더라도 완전경로를 형성하는 제2상이 급격하게 증가함을 볼 수 있다. 제2상의 입계체적은 종횡비 1일 경우에는 59%,

5인 경우에는 43%, 20인 경우에는 19%, 100인 경우에는 4%로 나타났다.

이로써 제2상간의 접촉을 허용할 경우에도 종횡비가 클수록 보다 적은 첨가량으로 완전경로를 형성시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 절연체 기지에 전도성을 띄는 제2상을 첨가시킨 복합재료의 도전경로를 결정짓는 percolation구조를 설계하는데 유용하게 응용되어질 것이다.

3.3 시뮬레이션 결과와 실험결과와의 비교

본 연구에서 얻은 시뮬레이션 결과와 percolation구조의 형성여부를 검토한 CPGFRP 복합재료에서의 실험결과¹⁵⁾와 비교해 보기로 한다. 기지에는 절연성 비닐에스테르, 첨가제로서는 도전성 탄소분말(graphite)을 이용하여 filament winding법으로 제조한 CPGFRP내에 percolation구조를 형성하는 탄소분말의 입계 체적은 15%이었다. 그때 이용한 탄소분말의 종횡비는 15에서 25에 분포하고 있

었으며, 따라서 평균값은 20이 된다. 먼저 종횡비가 20인 제2상을 이용한 경우의 시뮬레이션 결과를 정리하면 다음과 같다. 1) 제2상의 겹침을 금지하는 경우, 첨가량이 26.5%를 초과하면 percolation구조를 이루기 시작한다. 2) 제2상의 겹침을 허용하는 경우에는 19.0% 이상이면 계산영역 전체에 걸쳐서 percolation구조가 형성된다.

Fig. 5와 Fig. 10의 결과로부터 percolation구조는 제2상의 종횡비가 클수록 보다 적은 양에서 형성되기 때문에, 실험에서 얻어진 percolation구조의 형성에는 종횡비가 큰 탄소분말이 기여할 가능성이 크다. 실험에서는 탄소분말의 종횡비는 15에서 25사이에 분포해 있다. 따라서 실험결과의 쪽이 종횡비 20의 제2상을 이용한 시뮬레이션의 결과에 비하여 percolation구조의 임계체적이 낮은 값으로 이동할 가능성이 있다. 따라서 실험결과와 이번에 검토한 시뮬레이션 결과와는 거의 일치하고 있다고 볼수 있다. 또 실험에서는 filament winding법으로 복합재료를 제작하고 있기 때문에 복합재료중의 탄소분말은 전동축에 수직인 방향으로 배치되어 있을 것으로 생각된다. 다시 말하여 실험에서 얻어진 탄소분말의 배치는擬2차원으로 되어 있을 가능성이 있으므로, 실험결과와 2차원 시뮬레이션결과와는 잘 일치하는 한 요인이 될 수 있다고 사료된다.

4. 결 론

2차원 컴퓨터 시뮬레이션으로 종횡비가 각기 다른 제2상을 이용하였을 때 2상 복합재료의 조직 내부에 형성되는 percolation구조에 관한 계산 실험을 행하였다. 제2상간의 겹침을 금지하는 경우에는 종횡비가 1일 때는 45.2%, 5일 때는 40.0%, 20일 때는 26.5%, 100일 때는 9.8%의 percolation구조를 형성하지 않는 최대 허용량이 산출되었다. 한편, 제2상간의 겹침을 허용하는 경우에는 종횡비가 1일 경우에는 59%, 5인 경우에는 43%, 20인 경우에는 19%, 100인 경우에는 4%의 완전경로를 형성하는 데에 필요한 최소 배치량이 산출되었다. 이러한 결과들로부터 제2상의 종횡비를 증가시키면 보다 적은 첨가량으로 도전 경로를 형성시킬 수 있음을 정성적으로 확인할 수 있었다. 따라서 본

연구에서 이용한 2차원 시뮬레이션에 의한 percolation구조의 평가는 graphite분말과 같은 종횡비가 큰 재료를 이용하여 배향성이 생기는 재료에 적용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30100-003-3) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. 예를 들면 官入裕夫, 工業材料, 37(11), 19 (1989).
2. M.C. Dang and B. Baudelet, *J. Mat. Sci.*, 29, 2315 (1994).
3. V. Sergo and S. Meriani, *J. Mat. Sci. Lett.*, 10, 855 (1991).
4. G.R. Ruschau, S. Yoshikawa and R.E. Newnham, *J. Appl. Phys.*, 72[3], 953 (1992).
5. D.S. McLanchlan, M. Blazkiewicz and R.E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73[8], 2187 (1990).
6. *Ceramist*, 3(4), 5-76 (2000).
7. 小田垣孝, PARCOLATION科學, 裳華房 (1977).
8. S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, 45, 574 (1973).
9. E.A. Holm and M.J. Cima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[2], 303 (1989).
10. I. Balberg and N. Binenbaum, *Phys. Rev. B*, 28[7], 3799 (1983).
11. M. Miyayama, J. Teranishi and H. Yanagida, *J. Mat. Sci.*, 28, 6442 (1993).
12. R.P. Kusy, *J. Appl. Phys.*, 48[12], 5301 (1977).
13. C. Rajagopal and M. Satyam, *J. Appl. Phys.*, 49[11], 5536 (1978).
14. J. Zhang, H. Huang, L. Cao, F. Xia and G. Li, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75[8], 2286 (1992).
15. M. Takada, S.G. Shin, H. Matsubara, H. Yanagida, *J. Jpn. Soc. Comp. Mat.*, 25[6], 225 (1999).