

論文

카본 블랙을 함유한 복합재 적층판의 유전율

김진봉^{*,}, 김태욱^{*}

Permittivities of the E-Glass Fabric/Epoxy Composite Laminates Containing Carbon Black Dispersion

Jin-Bong Kim^{*,}, Tea-Wook Kim^{*}

ABSTRACT

This paper presents a study on the permittivities of the E-glass fabric/epoxy composite laminates containing carbon black dispersions at microwave frequency. Measurements were performed at the frequency band of 5 GHz~18 GHz. The results showed that the complex permittivities of the composites depend strongly on the natures and concentrations of the carbon black dispersion. A new scheme is proposed to obtain a mixing law for the estimation of the complex permittivities of the composite laminates as a function of concentration of carbon black. Simultaneously, the complex permittivity of carbon black itself was also calculated by the scheme. The experimental values of the complex permittivities of the composites were compared to those calculated.

초 록

본 논문에서는 카본 블랙의 함유율에 따른 유리섬유/에폭시 직조 복합재료 적층판의 유전율에 대한 실험 및 예측방법에 대한 연구를 수행하였다. 유전율 측정은 5 GHz~18 GHz의 주파수 영역에서 수행하였으며, 복합재료의 유전율은 카본 블랙의 함유율과 주파수의 함수로 얻을 수 있었다. 카본 블랙의 함유율에 따른 복합재료의 유전율을 모사하는 혼합법칙을 얻기 위한 새로운 방법이 제시되었으며, 이 방법에서는 실험적으로 얻기 어려운 카본 블랙 자체의 유전율도 얻을 수 있다. 혼합법칙으로 계산된 복합재료 유전율 결과는 실험적으로 얻은 유전율을 비교적 잘 모사하는 결과를 얻을 수 있었다.

Key Words: 카본 블랙(Carbon black), 복합재료(Composite), 마이크로파(Microwave), 유전율(Permittivity), 혼합법칙(Rule of mixture)

1. 서 론

비균질 혼합물의 복소유전율에 대한 연구는 최근의 약 100여년에 걸쳐서 여러 연구자에 의하여 다양한 이론들과 경험적인 방정식이 제시되었다. 이러한 법칙들은 주로 경험적인 연구결과로부터 유도되었다[1]. 절연성 기지에 도전

성 분말들이 무작위적으로 분포하고 있는 복합재료에 대한 저주파에서의 전자기적 특성은 퍼콜레이션 이론(Percolation theory)으로 기술될 수 있다. 그러나, 광학구간이나 적외선 구간과 같은 고주파 영역에서의 이러한 복합재료의 특성은 유효 매체 이론(Effective medium theory)을 바탕으로 한 혼합 법칙들로의 표현이 가능하다. 도전성 분말의 함유율이

*+ 한국기계연구원 복합재료그룹, 교신저자(E-mail:kjb1697@kmail.kimm.re.kr)

* 한국기계연구원 복합재료그룹

낮은 경우에는 대부분의 혼합 법칙들이 실험치와 거의 일치함을 보이나 함유율이 수 퍼센트 이상이 되면 대부분의 혼합법칙들이 실험치를 잘 반영하는 못하는 것으로 알려져 있다[1].

카본 블랙은 최근에 있어 고무나 고분자를 기지로 하는 재료의 전자기적 응용분야에 많이 쓰이고 있는 재료이다. 카본 블랙은 그 제작 방법과 구조에 따라서 다양한 종류가 존재하는데, 전도성을 위하여 제작된 카본 블랙은 크게 침상(針狀)의 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 다공(多孔)성 전도성 블랙으로 나눌 수 있다. 아세틸렌 블랙은 침상의 형태로 전도성을 유발하지만 다공성 전도성 블랙은 중공(中空)의 셸(Shell) 형태로서 표면적을 증가 시켜 전도성을 유발한다. 그 중 아세틸렌 블랙에 비하여 다공성 전도성 블랙이 적은 배합량으로도 더 효과적으로 전도성을 유발하는 것으로 알려져 있다. 혼합법칙을 이용하여 복합재료의 복소유전율을 모사하기 위해서는 구성재료의 복소유전율에 대한 자료가 필요하다. 그러나 미세한 분말 형태인 카본 블랙 자체의 복소유전율은 실험으로 구하기가 매우 어렵다. 따라서 일반적으로는 그 값이 주어지지 않는다.

본 연구에서는 에폭시 기지에 다공성 전도성 블랙이 함유된 유리섬유/에폭시 직조 복합재료 적층판에 대한 극초단파(SHF: 3GHz~30GHz) 주파수 내에서의 복소유전율을 시험을 통하여 구하였고, 카본 블랙의 함유율에 따른 복합재료의 복소유전율의 크기를 모사하는 기법을 유도하였다. 아울러 카본 블랙 자체의 복소유전율을 유추할 수 있는 방법을 제시하였다.

2. 시편제작 및 유전율 측정

2.1 시편제작

본 연구에서는 전도성을 위해 특별하게 제작된 카본 블랙의 일종인 DEGUSSA의 XE2 grade를 재료로 사용하였다. 사용된 카본 블랙은 그 크기가 250Å 정도이며 실제로는 포도송이처럼 뭉쳐서 약 2,000~3,000Å의 크기의 다공성 응집물(Porous aggregation)로 존재한다. Table 1은 시험에 사용된 카본 블랙의 특성이고 Fig. 1은 카본 블랙의 SEM 사진이다.

실험에 사용된 복합재료 시편은 카본 블랙이 함유된 유리섬유/에폭시 직조 프리프레그를 적층하여 제작되었다. 프리프레그는 (주)한국화이버에서 생산되는 #110 절연용 직물을 사용하여 제작된 것이다. 프리프레그에 함유된 카본 블랙의 양은 에폭시에 대한 카본 블랙의 무게의 비율을 조절하여 결정하였다. Table 2는 에폭시 무게에 대한 카본 블랙 무게비율을 0.0 wt%부터 8.0 wt%까지 6가지 혼합비로 제작한 각 프리프레그의 이름을 나타낸다.

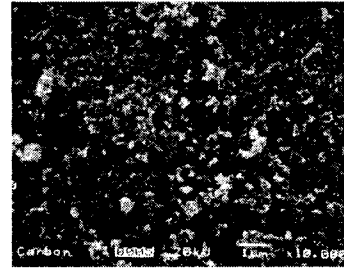


Fig. 1 Scanning electron microscope photo of the carbon black.

Property	Value
Density	1.87 g/cm ³
DBP Absorption	420 ml/100g
Size of particle	250 Å
Shape of particle	Porous aggregation
Dielectric constant	2.5~3.0

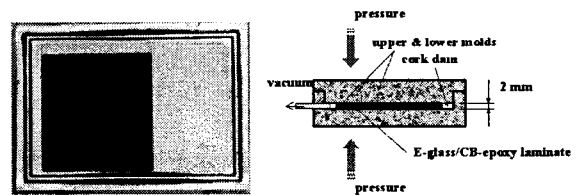


Fig. 2 Mold set-up to manufacture the composite laminates.

Table 2 Carbon black concentration and material name

Material Name	Weight Percent of Carbon Black in Epoxy
CB00	0.0%
CB02	2.0%
CB04	4.0%
CB06	6.0%
CB07	7.0%
CB08	8.0%

복합재료 적층판은 단힌 금형에서 Fig. 2와 같은 방법으로 성형하였다. 시편은 2 mm 두께의 공간을 가진 단힌 금형에 프리프레그 18장을 적층하고 금형을 프레스로 고정하고 120°C에서 2시간을 경화하여 제작하였다.

적층판 제작에 사용된 재료에 대한 Table 3에 있는 특성들과, 적층판의 두께를 이용하여 식 (1), 식 (2), 식 (3)을 통하여 각 시편의 유리섬유, 에폭시, 카본 블랙의 체적율을 계산하고 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 3 Properties of the component materials

Property	value	Unit
유리섬유 직물의 면 중량(<i>FWA</i>)	107	g/m ²
유리섬유의 밀도(ρ_g)	2.49	g/cm ³
에폭시의 밀도(ρ_e)	1.2	g/cm ³
카본 블랙의 밀도(ρ_f)	1.87	g/cm ³

$$v_g = \frac{FAW \times n / \rho_g}{t} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$v_e = v_c + v_f = 1 - v_g \quad (2)$$

$$v_f = \frac{w_f / \rho_f}{(1 - w_f) / \rho_e + w_f / \rho_f} \cdot v_e \quad (3)$$

- t : 복합재료 적층판의 두께[mm]
- n : 적층판을 이루는 플라이 수
- w_f : 에폭시 내에서의 카본 블랙의 무게 비
- v_g : 복합재료에서 유리섬유의 체적율
- v_e : 카본 블랙을 포함한 에폭시의 체적율.
- v_c : 복합재료에서 에폭시의 체적율
- v_f : 복합재료에서 카본 블랙의 체적율

Table 4 Volume fractions of components of composite laminates [%]

Material Name	Thickness [mm]	v_g	v_e	v_f
CB00	2.02	38.29	61.71	0.00
CB02	2.02	38.29	60.91	0.80
CB04	2.03	38.20	60.19	1.61
CB06	2.02	38.29	59.28	2.43
CB07	2.02	38.39	58.77	2.84
CB08	2.01	38.58	58.18	3.25

2.2 복소유전율 측정

복소유전율은 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 표현된다. ϵ' 는 비유전상수이고 ϵ'' 는 손실항으로서 주로 재료의 도전 특성에 의하여 발생된다.

극초단파(SHF) 대역에서의 복소유전율 측정을 위하여 벡터 망분석기(VNA ; Vector Network Analyzer)인 HP8722D와 7 mm 동축선을 사용하였다. 복소유전율 측정에 사용된 시편은 평판형태의 복합재료 적층판을 동축선에 맞게 기계 가공하여 제작하였다. 실험결과는 Transmission /Reflection 방법으로 5 GHz에서 18 GHz까지 연속적으로 측정된 산란계수(Scattering parameter)들로부터 Nicolson-Ross-Weir 방법을 사용하여 복소유전율을 계산하여 얻었다[2].

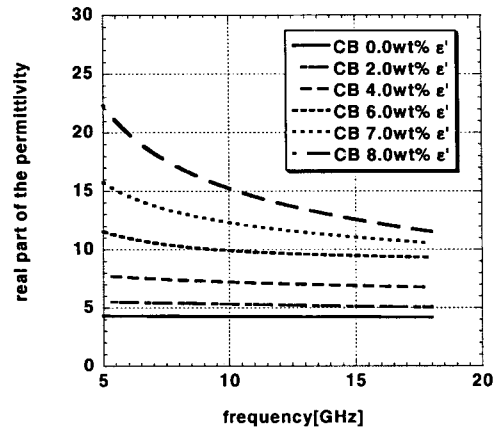


Fig. 3 Real parts of the permittivities of E-glass fabric/epoxy-carbon black composite laminates.

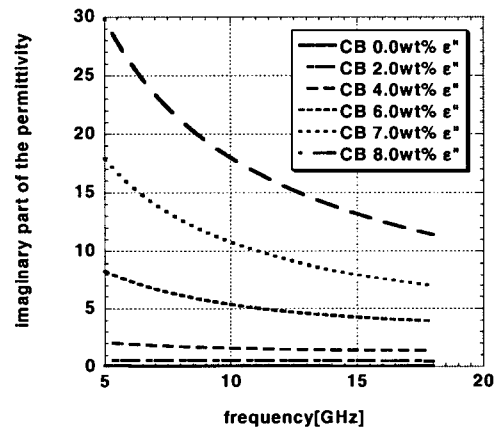


Fig. 4 Imaginary parts of the permittivities of E-glass fabric/epoxy-carbon black composite laminates.

Fig. 3과 Fig. 4는 카본 블랙의 함유율이 다른 복합재료를 실험하여 얻은 복합재료의 복소유전율의 실수항 및 허수항이다. 실수항과 허수항 모두 카본 블랙의 함유율에 따라서 값이 커지는 것을 볼 수 있지만, 허수항의 경우 그 증가율이 카본 블랙의 함유량에 따라서 더욱 더 급격하게 커지는 것을 볼 수 있다.

3. 유전율 계산

3.1 혼합법칙(Mixture Law)

아주 작은 도전성 분말이 함유된 비균질 매질에서의 복소유전율 $\epsilon_c^* = \epsilon_c' - j\epsilon_c''$ 은 도전성 분말의 복소유전율 $\epsilon_f^* = \epsilon_f' - j\epsilon_f''$, 분말의 부피분율 Φ , 매질의 복소유전율

$\epsilon_m^* = \epsilon'_m - j\epsilon''_m$ 에 의하여 결정된다.

이러한 비 균질매질의 복소유전율을 표현하는 혼합법칙의 대표적인 식은 *Lichtenecker*와 *Rother*에 의해 아래와 같이 제시되었다.[3]

$$(\epsilon_c^*)^k = \Phi(\epsilon_f^*)^k + (1-\Phi)(\epsilon_m^*)^k \quad (4)$$

이 식에서 k 는 상수 값인데 절연성 매질내부에서의 도전성 분말을 통한 전자파의 전달 기구(Mechanism)에 의해 결정되는 값이다. 이 값이 1일 경우는 도전성 분말이 전자파의 흐름방향의 종방향으로 연속적으로 연결 되어있는 상태를 나타내고, -1일 경우는 분말이 전자파의 흐름방향에 횡방향으로 연결되어 있다는 뜻이다. 낮은 함유율의 도전성 분말이 일정한 질서가 없이 무작위적으로 분포하여 있을 때에는 $k=1/3$ 의 값을 갖는다고 알려져 있다.[4] 전도성 분말이 함유된 복합재료의 경우 분말의 함유율이 낮은 때와 높은 때에 매질내부에서의 전자기파 전달 기구가 달라지게 된다. 1992년 *Stolzle* 등은 *Lichtenecker-Rother*식에서의 k 값을 식(5)와 같은 Φ 의 1차 함수로 표현함으로써 분말의 함유율 증가에 의한 전자파 전달 기구의 변화를 혼합법칙에 반영할 수 있도록 하였다[1]. 이러한 $k(\Phi)$ 를 구성하는 상수들은 도전성 분말의 종류와 매질의 종류에 따라서 정해지는 일종의 물질상수이다.

$$k(\Phi) = (1.65 \pm 0.05)\Phi + (0.265 \pm 0.005) \quad (5)$$

이러한 식들을 이용하여 카본 블랙의 함유율에 따른 유리섬유/에폭시 직조-카본 블랙 프리프레그의 복소유전율을 예측하기 위해서는 원 소재인 카본 블랙과 유리섬유/에폭시 직조 프리프레그의 복소유전율이 필요하다. 프리프레그의 유전율은 실험을 통해 쉽게 구할 수 있지만 나노 크기의 분말 형태인 카본 블랙의 유전율은 잘 알려져 있지 않다. 여러 연구자들에 의하여 카본 블랙의 유전율 측정이 시도되었는데, 분말의 압축율에 따라 다른 값을 얻었다. 더욱이, 카본 블랙은 자체의 높은 도전성으로 인하여, 산란계수 중 S_{12} 의 값이 측정오차에 비하여 너무 적고, 사용되는 시편의 두께가 약 1 mm 미만이어야 하므로 실험을 통하여 신뢰할 만한 결과를 얻기가 매우 힘든 것으로 알려져 있다 [1].

본 연구에서는 카본 블랙의 실험결과가 없이 유리섬유/에폭시 직조 복합재료 적층판의 복소유전율과 유리섬유/에폭시-카본 블랙 직조 복합재료 적층판의 복소유전율로부터 카본 블랙 자체의 복소유전율을 역으로 산출하고 이 값을 이용하여 카본 블랙의 함유율에 따른 유리섬유/에폭시-카본 블랙 직조 복합재료 적층판의 복소유전율을 예측할 수

있도록 하였다.

2.2 유리섬유/에폭시-카본 블랙 직조 복합재료 적층판의 복소유전율

본 연구에서의 실험으로 구한 복합재료의 복소유전율은 카본 블랙의 함유율이 증가하는 어느 시점에서 그 증가율이 급격하게 커지므로, 식 (5)와 유사하게 α 의 값을 식 (6)와 같이 α, β 의 미지수를 가지는 Φ 의 1차 함수로 정의하였다. 식 (4)가 실험결과를 적절하게 모사할 수 있도록 하는 α, β 의 값을 찾을 수 있는데, 그 방법은 아래와 같다.

먼저, 초기 α, β 값으로 정의된 식 (6)의 k 로부터 식 (7)을 이용하여 카본 블랙의 복소유전율 $\epsilon_{f_{Calc}}^*$ 값을 계산하였다. 이를 사용하여 다시 식 (8)로부터 $\epsilon_{c_{Calc}, \Phi_i}^*$ 의 값을 계산한 후, 실험으로 얻은 복합재료의 복소유전율과 계산값의 차이의 절대값을 식 (9)와 같이 $g(\alpha, \beta)$ 로 정의하고, 계산된 $\epsilon_{f_{Calc}}^*$ 의 실수항이 카본 블랙의 Dielectric constant인 2.5~3.0을 가질 때에 그 오차함수가 최소가 되도록 하는 α, β 를 계산하도록 하였다.

$$k = f(\alpha, \beta) = \alpha \cdot \Phi + \beta \quad (6)$$

$$\epsilon_{f_{Calc}}^* = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(\epsilon_{c_{Exp}, \Phi_i}^*)^k - (1-\Phi_i)(\epsilon_{m_{Exp}}^*)^k}{\Phi_i} \right\}^{1/k} \quad (7)$$

m : 실험에 사용된 복합재료 종류의 개수 (5개)

Φ_i : 실험에 사용된 i 번째 복합재료의 카본 블랙 함유율

$\epsilon_{c_{Exp}, \Phi_i}^*$: 실험으로 얻은 i 번째 복합재료의 복소유전율

$\epsilon_{m_{Exp}}^*$: 실험으로 얻은 매질의 복소유전율(CB00)

$$(\epsilon_{c_{Calc}, \Phi_i}^*)^k = \Phi_i(\epsilon_{f_{Calc}}^*)^k + (1-\Phi_i)(\epsilon_{m_{Exp}}^*)^k \quad (8)$$

$$g(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^m |\epsilon_{c_{Calc}, \Phi_i}^* - \epsilon_{c_{Exp}, \Phi_i}^*| \quad (9)$$

Fig. 5는 위의 방법으로 얻은 α, β 를 주파수 별로 나타낸다. α, β 는 주파수에 따라서 각각 선형적으로 증가하거나 감소하는 값을 보인다. 따라서, α, β 를 아래 식 (10), 식 (11)과 같은 주파수의 함수로 정할 수 있다.

$$\alpha = 6.970 - 4.474 \times 10^{-2} \times f \quad (10)$$

$$\beta = 0.145 + 1.200 \times 10^{-3} \times f \quad (11)$$

f : 주파수 [GHz]

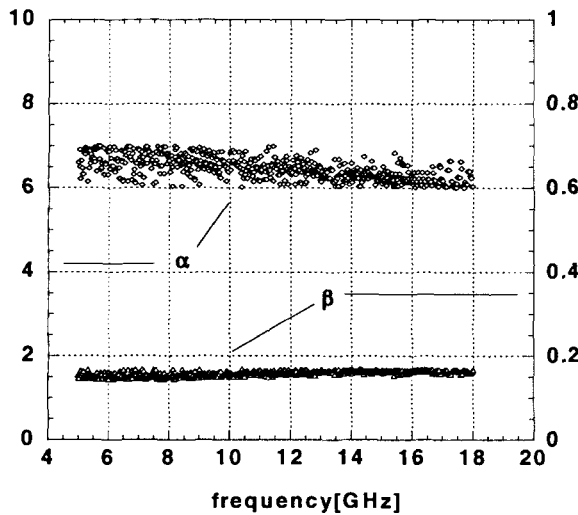


Fig. 5 Frequency spectrum of α , β values.

금속과 같은 도전성 물질의 복소유전율의 허수항은 그 재료의 도전성으로부터 아래 식 (12)와 같이 유도할 수 있다.

$$\epsilon_f'' = \sigma_f / 2\pi f \epsilon_0 \quad (12)$$

- σ_f : 카본 블랙의 도전율 [S/m]
- ϵ_0 : 진공상태에서의 절대 유전율
- f : 주파수

각 주파수에서의 카본 블랙의 복소유전율의 허수항으로부터 식 (12)을 이용하여 카본 블랙의 도전율을 계산한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5 Averages and standard deviations of dielectric constant and conductivity of the carbon black

	ϵ_f''	σ_f
Average	2.76	24,891
standard deviation	0.15	936
stdev/average (%)	5.43	3.76

Fig. 6은 카본 블랙의 복소유전율을 나타낸다. Table 5의 결과를 이용하여 식 (12)로 계산된 복소유전율의 허수항은 식 (7)로부터 얻은 계산결과와 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

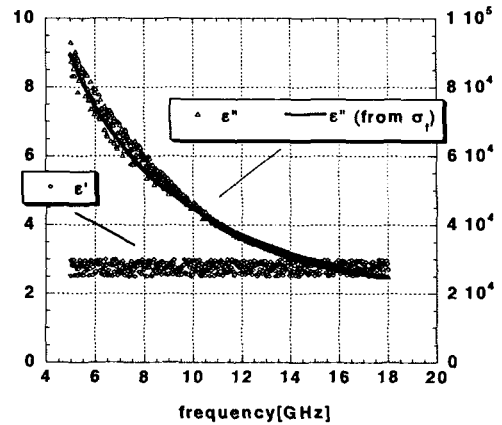


Fig. 6 Permittivity of the carbon black.

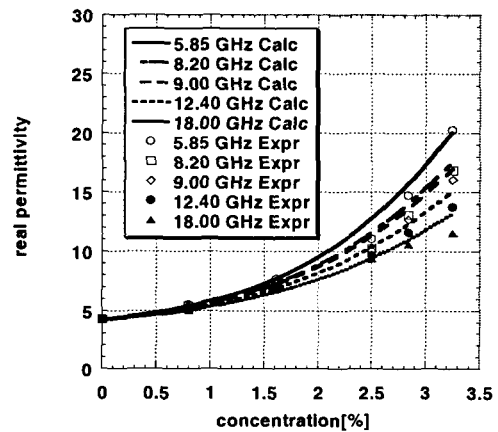


Fig. 7 Real parts of permittivities of E-glass fabric/ epoxy-carbon black composite laminates. [freq = 5.85, 8.20, 9.00, 12.40, 18.00 GHz]

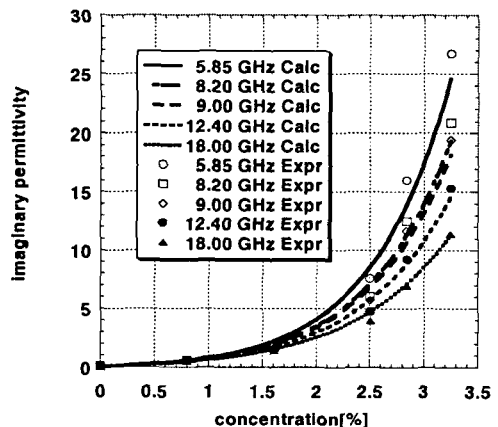


Fig. 8 Imaginary parts of permittivities of E-glass fabric/ epoxy-carbon black composite laminates. [freq = 5.85, 8.20, 9.00, 12.40, 18.00 GHz]

Fig. 7과 Fig. 8은 식 (7), 식 (8)의 α , β 와 Table 5에서 얻은 ϵ'_j , σ_j 를 이용하여 계산된 복합재료의 복소유전율 ϵ_{calc}^* 의 실수항과 허수항에 대하여 각각 그 실험결과 ϵ_{exp}^* 의 실수항과 허수항과 비교한 그림이다. 계산결과는 실험 값에 비하여 실수항에서는 약간 큰 값을 보이고 허수항에서는 약간 작은 값을 보이나, 대체적으로 실험결과를 잘 모사하고 있음을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 유리섬유/에폭시-카본 블랙 직조 프리프 레그를 이용하여 복합재료 적층판을 제작하고 그 복소유전율을 측정하였으며 혼합법칙으로 그 값을 모사하였다. 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 복합재료의 복소유전율은 카본 블랙의 함유율 및 주파수의 함수이며, 함유율에 따라서 비선형적인 증가를 보인다.
- (2) 카본 블랙의 함유율에 따른 복합재료의 복소유전율을 예측할 수 있는 혼합법칙을 유도하였는데 그 과정에서 카본 블랙의 복소유전율을 얻었다.
- (3) 카본블랙의 복소유전율 중 허수항의 주파수 분포를 잘 만족시키는 도전율 값을 얻을 수 있었다.
- (4) 카본 블랙이 복합재료의 복소유전율에 미치는 영향은 주파수에 따른 함수로 나타낼 수 있으며, 혼합법칙으로부터 계산된 복합재료 복소유전율의 결과는 실험결과와 비교적 잘 일치하였다.

참고문헌

- 1) M.E. Achour, M. El Malhi, J.L. Miane, F. Carmona, F. Lahjomri, "Microwave Properties of Carbon Black-Epoxy Resin Composites and Their Simulation by Means of Mixture Laws," *J. of Polymer Science*, Vol. 73, 1999, pp. 969-973.
- 2) James Baker-Javis et al, "Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability".
- 3) Lichtenecker, K., and Rother, K., "Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetz es aus allgemeinen Prinzipien der stationaren Stomung," *Physikalische Zeitschrift*, 1931, vol. 32, pp. 255-260.
- 4) Looyenga H., "Dielectric Constants of Heterogeneous Mixture," *Physica*, Vol. 31, 1965, pp. 401-406.