

카본 블랙을 함유한 유리섬유 직조 복합재 적층판의 유전율

김진봉* · 정재한* · 김태욱*

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

J.B. Kim, J.H. Chung and T.W. Kim

Key Words : Permittivity, Carbon Black, Composite

ABSTRACT

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

1. 서론

비균질 혼합물의 유전율에 대한 연구는 최근의 약 100 여년에 걸쳐서 여러 연구자에 의하여 다양한 이론들과 경험적인 방정식이 제시되었다. 이러한 법칙들은 주로 경험적인 연구결과로부터 유도되었다.^[1] 절연성 기지에 도전성 분말들이 무작위적으로 분포하고 있는 복합재료에 대한 저주파에서의 전자기적 특성은 퍼콜레이션 이론(Percolation theory)으로 기술될 수 있다. 그러나, 광학구간이나 적외선구간과 같은 고주파 영역에서의 이러한 복합재료 구조체의 특성은 유효 매체 이론(Effective medium theory) 들로써 표현이 가능하다. 도전성 분말의 함유율이 낮은 경우에는 대부분의 혼합 법칙들이 실험치와 거의 일치함을 보이거나 함유율이 수 퍼센트 이상이 되면 대부분의 혼합법칙들이 실험치를 잘 반영하는 못하는 것으로 알려져 있다.^[1] 본 연구에서는 Epoxy 기지에 Carbon black 이 함유된 E-glass/epoxy 복합재료에 대한 극초단파(SHF : 3GHz ~ 30GHz) 주파수에서의 유전율 시험결과를 보여주고, Carbon black 의 함유율에 따른 유전율의 크기를 예측할 수 있는 경험적인 혼합법칙을 유도하였다.

2. 시편제작 및 유전율 측정

2.1 시편제작

Carbon black 은 그 크기가 250Å 정도이며 실제로는 포도송이처럼 뭉쳐서 약 2,000~3,000Å의 크기의 다공성 응집물(Porous aggregation)로 존재한다. Carbon black 은 그 용도 및 제작방법에 따라서 다양한 종류로 분류될 수 있는데, 복합재료로 제작되었을 때에 전도성에 영향을 주는 Carbon black 의 특성은 주로 porosity 라고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 전도성 복합재료를 위해 특별하게

* 한국기계연구원 복합재료그룹

제작된 Carbon black 의 일종인 DEGUSSA 의 XE2 grade 의 재료를 사용하였다.

Table 2.1 Carbon black specification

Density	1.87 g/cm ²
DBP Absorption ml/100g	420
Size of particle	250 Å
Shape of particle	Porous aggregation

실험에 사용된 복합재료는 Carbon black 이 함유된 E-glass fabric/epoxy prepreg 를 적층하여 제작되었다. Prepreg 는 (주)한국화이바에서 생산되는 #110 절연용 fabric mat 를 사용하여 제작된 것이다. Prepreg 에 함유된 Carbon black 의 양은 Epoxy 에 대한 Carbon black 의 무게의 비율을 조절하여 결정하였다. Table 2.2 는 Epoxy 무게대비 Carbon black 무게비율을 0.0 wt%부터 8.0 wt%까지의 사용된 6 가지 종류에 해당되는 재료의 이름이다.

Table 2.2 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%

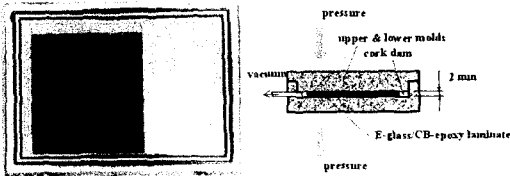


Fig. 2.2 Mold set-up for composite plate manufacture

복합재료 적층판은 닫힌 금형에서 그림 Fig. 2.2 와 같은 방법으로 성형하였는데 이것은 성형시에 Autoclave 성형과 같은 두께방향으로의 수지의 흐름이 발생하지 않도록 하기 위한 것이다. 시편은 2 mm 두께의 공간을 가진 닫힌 금형에 Prepreg 18 장을 적층하고 금형을 프레스로 고정하고 120°C 에서 2 시간을 경화하여 제작하였다. 경화 후 적층판내의 한 lamina 의 두께는 0.111 mm 이다.

Table 2.3 에서는 각 시편의 E-glass fiber, Epoxy, Carbon black 의 부피분율을 나타낸 것으로, 시편제작에 사용된 E-glass fabric mat 의 밀도, 면적질량, Epoxy 수지의 밀도, Carbon black 의 밀도, 시편의 두께를 이용하여 산출하였다.

Table 2.3 Volume fractions of components of the composite laminates

Material Name	Glass Fiber	Epoxy	Carbon Black
CB00	38.29	61.71	0.00
CB02	38.29	60.91	0.80
CB04	38.20	60.19	1.61
CB06	38.29	59.28	2.43
CB07	38.39	58.77	2.84
CB08	38.58	58.18	3.25

2.2 유전율 측정

복소유전율은 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 표현된다. ϵ' 는 비유전상수이고 ϵ'' 는 손실항으로서 재료의 도전율 등으로 구성된다.

극초단파(SHF) 대역에서의 유전율 측정을 위하여 Vector network analyzer 인 HP8722D 와 7 mm Coaxial line 을 사용하였다. 유전율 측정에 사용된 시편은 평판형태의 복합재료 적층판을 Coaxial line 에 맞게 기계 가공하여 제작하였다. 실험결과는 Transmission/Reflection method 로 4 GHz 에서 18 GHz 까지 연속적으로 측정된 산란계수(Scattering parameter)들로부터 Nicolson-Ross-Weir Method 를 사용하여 유전율을 계산하여 얻었다.^[2]

Fig. 2.3 과 Fig. 2.4 는 Carbon black 의 함유율이 다른 복합재료를 실험하여 얻은 복합재료의 복소유전율의 실수항 및 허수항이다. 실수항과 허수항 모두 Carbon black 의 함유율에 따라서 값이 커지는 것을 볼 수 있지만, 허수항의 경우 그 증가율이 Carbon black 의 함유량에 따라서 더욱 더 급격하게 커지는 것을 볼 수 있다.

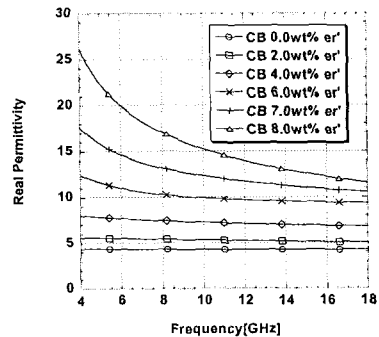


Fig. 2.3 Real parts of the permittivities of E-glass fabric/epoxy-carbon black composite laminates

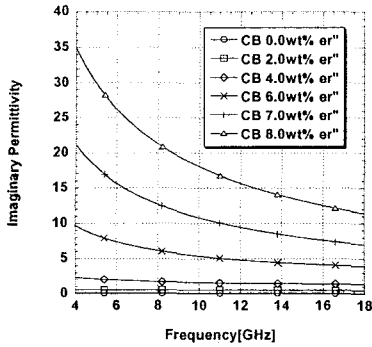


Fig. 2.4 Imaginary parts of the permittivities of E-glass fabric/epoxy-carbon black composite laminates

3. 유전율 계산

3.1 혼합법칙(Mixture Law)

아주 작은 도전성 분말이 함유된 비균질 매질에서의 유전율 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 은 도전성 분말의 유전율 $\epsilon_c^* = \epsilon_c' - j\epsilon_c''$, 분말의 부피분율 Φ , 매질의 유전율 $\epsilon_m^* = \epsilon_m' - j\epsilon_m''$ 에 의하여 결정된다.

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

$$(\epsilon^*)^k = \Phi(\epsilon_c^*)^k + (1-\Phi)(\epsilon_m^*)^k \quad (3.1)$$

이 식에서 k 는 상수 값인데 절연성 매질내부에서의 도전성 분말을 통한 전자파의 전달 기구 (Mechanism)에 의해 결정되는 값이다. 이 값이 1 일 경우는 도전성 분말이 전자파의 흐름방향으로 연속적으로 연결 되어있는 상태를 나타내고, -1 일 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] 도전성 분말이 함유된 복합재료의 경우 분말의 함유율이 낮은 때와 높은 때에 매질내부에서의 전자기파 전달 기구가 달라지게 된다. 1992 년 *Stötzle* 등은 *Lichtenecker-Rother* 식에서의 k 값을 식(3.2)과 같은 Φ 의 1 차 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 물질 상수이다.

$$k(\Phi) = (1.65 \pm 0.05)\Phi + (0.265 \pm 0.005) \quad (3.2)$$

이러한 식들을 이용하여 Carbon black 의 함유율에 따른 E-glass fabric/epoxy-carbon black prepreg 의 유전율을 예측하기 위해서는 원소재인 Carbon black 과 E-glass fabric/epoxy prepreg 의 유전율이 필요하다. Prepreg 의 유전율은 실험을 통해 쉽게 구할 수 있지만 나노 크기의 분말 형태인 Carbon black 의 유전율은 잘 알려져 있지 않다. 여러 연구자들에 의하여 Carbon black 의 유전율 측정이 시도되었는데, 분말의 압축율에 따라 다른 값을 얻었다. 더욱이, Carbon black 은 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.

본 연구에서는 Carbon black 의 실험결과가 없이 E-glass fabric/epoxy laminate 의 유전율과 E-glass fabric/epoxy-carbon black laminate 의 유전율로부터 Carbon black 자체의 유전율을 역으로 산출하고 이 값을 이용하여 Carbon black 의 함유율에 따른 E-glass fabric/epoxy-carbon black laminate 의 유전율을 예측할 수 있도록 하였다.

3.2 E-Glass Fabric/Epoxy-Carbon Black 의 유전율

본 연구에서의 실험으로 구한 복합재료의 유전율은 Carbon black 의 함유율이 증가하는 어느 시점에서 그 증가율이 급격하게 커지므로, 식(3.2)와 유사하게 k 의 값을 식(3.3)과 같이 α , β 의 미지수를 가지는 1 차 함수로 정의하였다. 식(3.2)가 실험결과를 적절하게 모사할 수 있도록 하는 α , β 의 값을 찾을 수 있는데, 그 방법은 아래와 같다.

먼저, 초기 α , β 값으로 정의된 k 로부터 식(3.4)을 이용하여 Carbon black 의 유전율 ϵ_c^* 값을 계산하였다. 이를 사용하여 다시 식(3.2)로부터 $\epsilon^* = f(\Phi)$ 의 값을 계산한 후, 식(3.5)과 같이 실험으로 얻은 복합재료의 유전율과 계산값의 허수항 차이를 $g(\alpha, \beta)$ 로 정의하고, 그 오차함수가 최소값을 가질 때의 α , β , ϵ_c^* 를 최적화 알고리즘을 사용하여 계산하도록 하였다..

$$k = f(\alpha, \beta) = \alpha \cdot \Phi + \beta \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_c^* = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left\{ \frac{(\varepsilon_i^*)^k - (1 - \Phi_i)(\varepsilon_m^*)^k}{\Phi_i} \right\} \quad (3.4)$$

$$g(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^m \left\{ \text{imag}(\varepsilon_{\text{Calc}, \Phi_i} - \varepsilon_{\text{Expr}, i}) \right\}^2 \quad (3.5)$$

최소화 알고리즘은 conjugate gradient theorem 을 적용하였다. 이 방법은 목적함수의 gradient 의 음의 방향의 conjugate 와 1 차원 검색법(line search method)의 조합으로 이루어진다.[5]

9 GHz 에서의 실험결과를 이용하여 최적의 α , β 값을 구했을 때에 k 는 아래와 같이 표현된다.

$$k = 9.12\Phi + 0.1604 \quad (3.6)$$

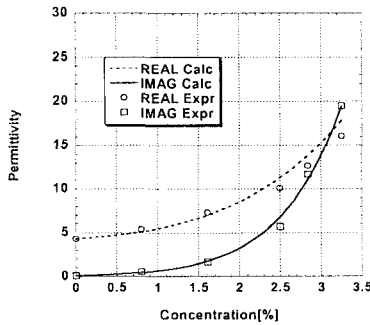


Fig. 3.1 Permittivity of E-glass fabric/epoxy composite laminate at 9GHz

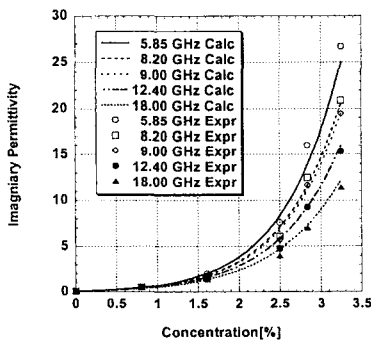


Fig. 3.2 Imaginary parts of permittivities of E-glass fabric/epoxy composite laminate [freq = 5.85, 8.20, 9.00, 12.40, 18.00 GHz]

Fig. 3.1 은 9GHz 에서 계산된 유전율과 실험결과를 비교한 그림이고, Fig. 3.2 는 다양한 주파수에서 계산된 유전율의 허수항을 실험결과와 비교한 것이다. 계산된 결과는 복소유전율의 허수항의 경우 실험치와 거의 일치하고 실수항의 경우 허수항보

다는 실험치와 다소 오차가 있지만 대체로 실험치와 잘 일치하였다. Fig. 3.3 은 계산된 Carbon black 의 유전율 ε_c^* 이다.

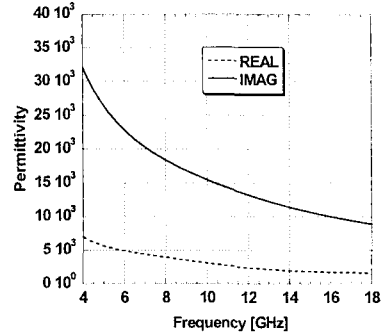


Fig. 3.3 Calculated permittivity of carbon black ε_c^*

4. 결론

E-glass fabric/epoxy-carbon black prepreg 를 이용하여 복합재료 적층판을 제작하고 그 유전율을 측정하였다. 복합재료의 유전율은 Carbon black 의 함유율 및 주파수의 함수이다. 유전율은 Carbon black 의 함유율에 따라서 비선형적인 증가를 보인다. 복합재료의 유전율로부터 Carbon black 의 유전율 ε_c^* 을 계산하고 동시에 복합재료 유전율을 표현하기 위한 혼합법칙을 유도하였으며 비교적 실험결과와 잘 일치하는 결과를 얻었다.

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, pp969-973, 1999
- (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, vol. 32, 255-260, 1931
- (4) Looyenga H., "Dielectric Constants of Heterogeneous Mixture", Physica, Vol. 31, pp401-406, 1965
- (5) David G. Luenberger, Linear and Nonlinear Programming, Addison Wesley, 1989, pp. 248~254.