

분자동역학 전산모사를 이용한 나노입자 복합재의 탄소성 거동과 항복 예측에 관한 연구

A Study on the Elastoplastic Behavior and Yield Surface of Polymer Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulations

양 승 화* · 유 수 영** · 조 맹 효***

Yang, Seunghwa · Yu, Suyoung · Cho, Maenghyo

요 약

본 연구에서는 나노복합재의 탄소성 거동과 항복응력을 예측하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 나일론 기지와 실리카 나노입자가 포함된 단위 셀 구조로부터 나노입자의 체적분율 변화에 따른 응력-변형률 선도를 등변형률을 적용한 등온등압 앙상블 전산모사로부터 도출하였다. 4%의 변형률 범위에서 나노복합재의 탄성계수를 도출하였고, 이를 이용하여 2% 오프셋 방법으로 항복응력을 예측하였다. 나노입자의 유무에 따른 항복평면의 변화와 고분자 재료에서 나타나는 정수압 효과가 항복평면에 미치는 영향을 확인하기 위해 일축 인장/압축 그리고 이축 인장/압축을 수행하였고, 각각의 경우에 나타나는 나노복합재 내부의 자유체적 변화에 대한 분석을 통해 나노입자의 강화효과를 고찰하였다. 또한 고분자 기지로 인해 발생하는 정수압 효과를 반영한 von-Mises 항복평면을 도출하고, 입자의 체적분율 변화에 따른 항복응력의 예측이 가능하도록 정수압효과에 대한 파라미터를 체적분율의 함수로 근사하였다.

Keywords: 나노복합재, 분자동역학, 탄소성 거동, 항복평면, 정수압 효과

1. 서 론

나노복합재는 수 나노미터 수준의 미세한 입자를 고분자 기지 또는 금속 기지내에 첨가하여 다양한 물성이 향상되도록 한 재료로써, 최근 항공우주분야를 비롯한 구조용 재료 분야에서 기존의 복합재료를 대체할 경량화 신소재로 각광을 받고 있다. 나노스케일의 크기를 가진 강화입자를 고분자 기지 내에 강화재로 첨가할 경우 나노입자가 가진 높은 표면적 대 체적분율로 인해 기존의 강화입자보다 적은 양으로도 강성, 열팽창 특성, 전기전도성, 항복응력과 같은 다양한 물성을 향상시킬 수 있음이 실험적으로 규명되고 있으며(Cho 등, 2006), 특히 나노입자의 크기가 감소할수록 강화효과가 더 향상된다고 보고되어 있다(Yang 등, 2008, Yu 등, 2009). 따라서 이러한 나노복합재의 크기효과에 대한 실험적/해석적 규명은 최적의 조성을 가진 나노복합재를 설계하는데 있어 핵심이라 할 수 있다.

* 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 Email: fafa77@snu.ac.kr

** 학생회원 · 서울대학교 기계항공공학부 박사과정 Email: sinvi428@snu.ac.kr

*** 정회원 · 서울대학교 기계항공공학부 교수 Email: mhcho@snu.ac.kr

고분자 나노복합재의 경우 고분자기지가 가지는 비정질 구조로 인해 인장과 압축 시 고분자 내 자유체적의 변화가 서로 다르게 나타나게 되어 비대칭적인 항복응력을 가지게 되며, 일반적으로 압축과정에서의 항복응력이 인장에서의 항복응력보다 높게 나타나게 된다. 특히 나노입자를 강화재로 첨가할 경우 나노입자 주위에 형성되는 고분자재료의 흡착영역과 입자와 기지 사이의 미세한 계면의 상대적인 체적분율이 커지기 때문에 나노복합재의 소성거동은 일반적인 복합재와는 다른 거동을 보이게 된다.

본 연구에서는 고분자 나노복합재의 탄소성 거동과 항복응력을 예측하기 위해 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 순수한 나일론 6 기지와 실리카 나노입자의 체적분율이 서로 다른 단위셀 구조에 대해 일축인장/압축, 이축 인장/압축 전산모사를 수행하여 나노복합재의 탄성계수, 항복응력, 그리고 정수압 효과가 반영된 von Mises 항복평면을 구성하였다.

2. 분자동역학 전산모사

본 연구에서는 구형의 실리카 나노입자와 나일론 6(Polyamide 6)를 각각 강화재와 기지재로 고려하였으며, 나노입자의 체적분율이 다른 3개의 단위셀 구조와 순수한 나일론 6로만 구성된 단위셀을 구성하였다. 나노입자 반지름은 7.2Å이며, 나일론 6 사슬은 40개의 단량체로 구성되어 있다. 나일론 6와 나노복합재 분자모델은 그림 1에 주어져 있다.

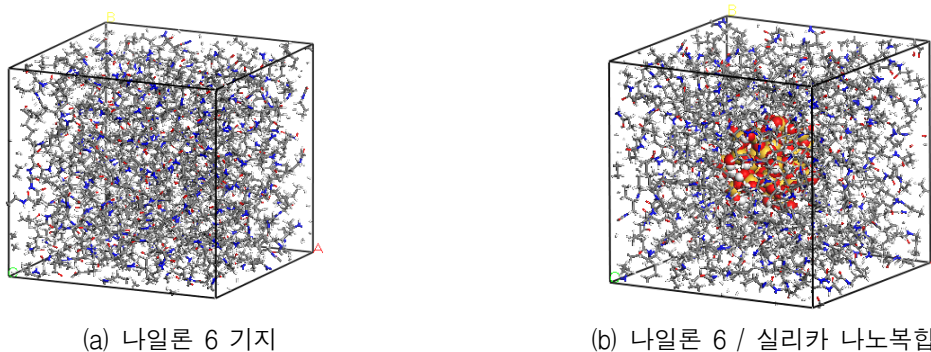
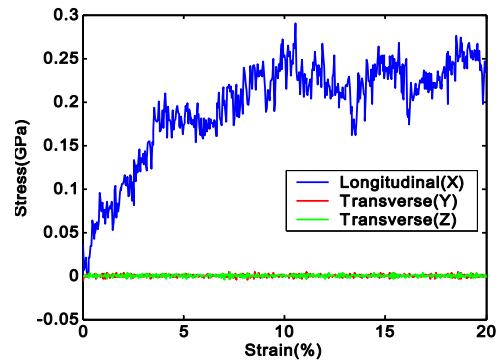
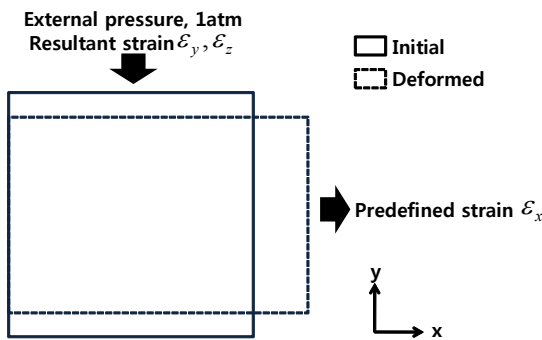


그림 1 분자동역학 전산모사셀 구성

전산모사셀의 구성과 에너지 안정화 그리고 셀의 평형상태를 유지하기 위한 앙상블 전산모사는 분자동역학 상용프로그램인 Accelrys 사의 Material Studio 4.2를 사용하여 수행하였으며, 원자간 상호작용을 묘사하기 위해 PCFF포스필드를 사용하였다. 분자동역학 전산모사 셀은 모든 방향으로 주기성을 가지도록 주기경계조건을 부여하였고, 초기구조를 형성한 이후 conjugate gradient방법을 이용하여 포텐셜 에너지를 최소화 하였다. 이후 300K과 대기압(1atm) 조건하에서 평형상태에 이르도록 하기 위해 입자의 개수, 압력, 온도가 일정하게 유지되는 NPT앙상블 전산모사를 2.5 나노 초(ns)동안 수행하였다.

나노복합재와 나일론 6 기지의 응력-변형률 곡선은 그림 2와 같이 단위셀에 등변형률을 부여하면서 NPT 앙상블을 수행하여 계산된 단위 셀의 응력으로부터 도출하였다. 이 때 포아송 효과를 반영하기 위해 인장이 가해지는 방향과 수직인 방향으로 압력이 대기압으로 유지되도록 하였다. 나노복합재의 응력-변형률 관계를 도출하기 위한 전산모사는 LAMMPS 프로그램을 사용하였다. 나노복합재의 변형도율은 0.001/ps로 고정하였고 최종적으로 60%의 변형률을 가질 때까지 전산모사를 수행하였다. 변형률을 부여하는 단계에서는 고



(a) 등변형률 전산모사 방법론

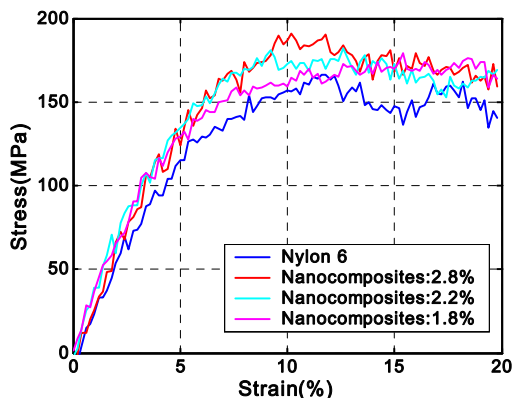
(b) 정온기 제어에 의한 응력-변형률 곡선

그림 2 탄소성 거동 해석을 위한 분자동역학 방법론 및 포아송 효과에 의한 응력-변형률 곡선

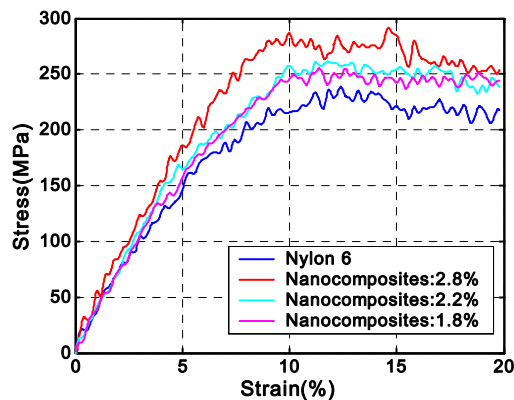
분자 재료의 실제 변형 메커니즘을 잘 반영할 수 있도록 변형률이 부여되는 매 스텝마다 단위셀의 한쪽 면에 위치한 원자들의 위치만 변형률에 따라 이동시켜, 공유결합 구조의 변화가 나노복합재의 변형에 따른 응력 변화를 유발하는 작용력이 되도록 하였다. 압축과정도 이와 동일한 방법으로 묘사하였으며, 일축 인장/압축 그리고 이축 인장/압축을 모두 수행하여 나노복합재의 항복평면을 구성할 수 있도록 하였다.

2. 전산모사 결과

분자동역학 해석으로부터 도출된 일축 인장과 압축에서의 응력-변형률 선도는 그림 3에 주어져 있다. 인장과 압축의 경우를 비교하면 압축의 경우 보다 높은 응력값을 가지게 됨을 알 수 있으며, 이는 나일론 6 와 나노복합재를 압축하는 과정에서 발생하는 자유체적의 변화와 관련이 있다. 고분자 재료의 자유체적이 감소하게 되면 고분자 사슬들의 국부적 움직임이 제한을 받게 되며, 이로 인해 보다 높은 응력상태에 이를 때 까지 얽힘이 잘 유지되어 압축과정에서의 항복응력이 더 크게 나타나게 된다. 또한 순수한 나일론 6에 비해 복합재의 경우 보다 높은 응력값을 나타내며, 나노입자의 체적분율이 증가할수록 높은 응력값을 가지는 결과를 보였다. 단위셀의 영률을 구하기 위해 4%미만의 변형률 영역에서 응력-변형률 관계를 최소자승법으로 근사하였고, 전단계수는 단위 셀의 포아송 비를 이용하여 계산하였다. 계산된 탄성계수의 값은 표 1에 주어



(a) 일축 인장 시 응력-변형률 선도



(b) 일축 압축 시 응력-변형률 선도

그림 3 분자동역학 전산모사를 통해 도출된 일축 인장/압축 시의 응력-변형률 선도

표 1 나일론 6와 나노복합재의 탄성계수와 항복 응력

체적분율(%)	Tension			Compression		
	E(GPa)	G(GPa)	σ_y (GPa)	E(GPa)	G(GPa)	σ_y (GPa)
2.8	3.10	1.13	130	3.65	1.33	220
2.2	2.95	1.07	119	3.50	1.27	169
1.8	2.80	1.02	116	3.35	1.22	124
Nylon 6	2.65	0.96	111	3.05	1.11	134

저 있다. 나일론 6 와 나노복합재의 항복응력은 2% 오프셋 방법 또는 최대응력 방법을 적용하여 예측할 수 있으며, 본 연구에서는 영률을 이용한 2% 오프셋 방법으로 계산하였고, 그 결과가 표 1에 주어져 있다. 나일론 6와 나노복합재 모두 압축을 받는 경우 탄성계수와 항복응력이 보다 높게 계산되었으며, 이로부터 정수압 효과가 고려된 von Mises 항복평면을 구성할 수 있는 두 개의 파라미터를 계산할 수 있게 된다.

4. 결론

본 연구에서는 실리카/나일론 6 나노복합재의 탄소성 거동과 항복응력 예측을 위해 분자동역학 전산모사를 수행하였다. 고분자 소재에서 나타나는 정수압 효과의 영향을 규명하기 위해 등변형률과 비등방적인 정압기 조절 방법을 통해 단순 인장과 압축에서의 응력-변형률 도출하였고, 2% 오프셋 방법으로 항복응력을 계산하였다. 실리카 나노입자가 첨가된 경우 순수한 나일론 6 기지에 비해 영률과 항복응력이 모두 증가하였고, 특히 고분자 내부의 자유체적의 변화에 의한 정수압 효과로 인해 압축을 가한 경우의 영률과 항복응력이 인장을 가한 경우보다 높게 예측되었다.

후기

본 연구는 한국과학재단이 주관하는 ‘국가지정연구실 사업(ROA-2009-000-20109-0)’의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- J. Cho, M. S. Joshi, and C. T. Sun (2006) Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles, *Comp. Sci. Tech*, 66(13), pp.1941-1952.
- S. Yang, and M. Cho (2008) Scale bridging method to characterize mechanical properties of nanoparticle/polymer nanocomposites, *Appl. Phys. Lett*, 93, 043111.
- S. Yu, S. Yang, and M. Cho (2009) Multi-scale modeling of cross-linked epoxy nanocomposites, *Polymer*, 50, pp.945-952.