

論文

다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의
미세구조 및 전자기적 특성이상의*, 박기연*, 이원준*, 김천곤⁺, 한재흥*Microstructure and Electromagnetic Characteristics of
MWNT-filled Plain-Weave Glass/Epoxy CompositesSang-Eui Lee*, Ki-Yeon Park*, Won-Jun Lee*, Chun-Gon Kim⁺, Jae-Hung Han*

ABSTRACT

MWNT(multi-walled carbon nanotube)-filled plain-weave glass/epoxy composites were fabricated and electromagnetic characteristics of the composites were investigated. The observation of the microstructures of the composites revealed that MWNTs are mostly distributed in matrix rich region and the interface between glass fiber yarns in warp and fill direction. The permittivity of the composites, measured in X-band (8.2-12.4 GHz) frequency range, increased with weight fraction of MWNTs and remained almost constant with frequency. The measured permittivity was used to investigate the reflection loss of radar absorbing structures (RAS) composed of MWNT-filled composites according to thickness and a RAS were constructed with 10 dB absorbing bandwidth 4.2 GHz and 3.3 mm in thickness.

초 록

본 논문에서는 다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료를 제작하여 전자기적 특성을 고찰하였다. 제작된 복합재료의 미세구조를 관찰하여 재료 내에 MWNT가 유리섬유 안들의 계면과 모재과잉영역에 주로 분포되어 있음을 관찰하였다. 유전율은 X-band (8.2-12.4 GHz) 주파수 영역에서 측정되었으며, MWNT의 무게비가 증가할수록 증가하며 주파수에 대해서는 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있었다. 측정된 유전율을 이용하여 두께에 따른 탄소나노튜브가 첨가된 복합재료로 이루어진 전자파 흡수 구조의 반사손실 특성을 살펴보았으며, 제작된 복합재료를 이용하여 10dB 흡수 대역이 X-band 전역이며 두께는 3.3mm인 흡수체를 구현할 수 있음을 확인하였다.

Key Words : 다중벽탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT), 다중벽탄소나노튜브/에폭시 복합재료(MWNT/epoxy composite), 유전율(permittivity), 반사손실(reflection loss), X-band frequency

1. 서 론

최신의 전투기나 선박, 자동차 등에는 비강성, 비강도가 아주 뛰어난 섬유강화 복합재료의 적용이 증가되는 추세이

다. 섬유강화 복합재료들에는 전자파 흡수에 사용될 수 있는 좋은 전자기적 특성들을 가지고 있는 재료들이 있다. 유리섬유 계열의 섬유강화 복합재료는 전자파를 잘 투과시키는 특성이 있으며, 탄소 섬유강화 복합재료는 전자파를

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

*+ 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공, 교신저자(E-mail:cgkim@kaist.ac.kr)

금속과 같이 대부분 반사시키는 특성을 가지고 있다. 그리고 섬유강화 복합재료는 제조 시 모재 (matrix)에 함침시켜 제조하는 공정을 거치기 때문에, 이 공정 중에 전자기적 특성이 우수한 필러 (filler)를 모재에 혼합하여 섬유강화 복합재료의 전자기적 물성을 조절할 수 있다. 이러한 특징을 가진 섬유강화 복합재료를 이용하여 전자파 흡수 구조 (RAS, radar absorbing structure)를 제작한다면, 복합재료의 우수한 기계적 물성으로 인해 하중을 지지할 수 있는 전자파 흡수 구조의 제작이 가능하다. 또한 섬유강화 복합재료는 일정한 두께를 가지는 프리프레그 (prepreg)로 사용되므로 설계를 통해 다층구조로 적층·제작하여 성능이 우수한 전자파 흡수 구조를 제작할 수 있다.

일반적으로 복합재료를 이용한 전자파 흡수 구조는 전자파가 입사하는 면은 필러를 첨가한 유리섬유강화 복합재료를 사용하여 전자파를 흡수하며, 이것의 배면에 탄소 섬유강화 복합재료를 덧댈으로써 투과되는 전자파를 없애는 구조로 제작된다 [1,2]. 필러는 자성손실을 가진 재료와 유전손실을 가진 재료로 나뉘어지며, 자성손실을 이용한 재료로는 페라이트 (ferrite)가, 유전손실을 이용한 재료로는 카본블랙, 탄소필라멘트, 탄소 단섬유 등이 주로 사용되어 왔다 [3,4]. 페라이트는 고주파에서의 흡수 성능이 떨어지고, 무게가 많이 나가는 단점이 있어, 복합재료의 특성을 살리기 위해서는 유전손실재가 더 적합하다. 일반적으로 복합재료의 전자기적 물성은 필러의 전기전도도 및 형상에 주로 영향을 받는다. 형상면에서 세장비 (aspect ratio)가 크고, 직경이 작을수록 전자파 흡수 및 반사에 효율적이라고 알려져 있다 [3,4]. 1991년 Iijima [5]에 의해 발견된 탄소나노튜브 (CNT, carbon nanotube)는 구조상으로 크게 단일벽 탄소나노튜브 (SWNT, single-walled carbon nanotube)와 다중벽 탄소나노튜브 (MWNT, multi-walled carbon nanotube)로 나뉘어지며, 어떤 필러보다도 기계적·전자기적 물성이 우수하고, 직경은 수 nm, 세장비는 거의 1000에 이른다. 따라서 CNT를 필러로 사용할 경우, 기존의 필러보다도 작은 양을 사용하고도 뛰어난 전자기적 특성을 얻을 수 있다 [6,7].

이런 특성들로 인해 MWNT를 첨가한 섬유강화 복합재료는 적은 양으로도 우수한 전자기적 물성을 가질 것으로 기대된다. 또한 일반적으로 필러의 첨가가 복합재료의 기계적 물성의 저하로 이어져 적은 양의 필러를 사용할 수 있다는 것이 장점이 될 수 있으며 MWNT끼리의 기계적 물림 (interlocking)이 크랙 (crack)의 진전을 막는 데 효과적일 것으로 기대되어, 기계적 물성도 우수할 것으로 보인다.

이전 연구에서는 MWNT를 에폭시에 첨가하여, MWNT의 유전 손실 재료로서의 가능성을 살펴보았으며 [8], 본 연구에서는 이를 바탕으로 MWNT가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 미세구조를 관찰하여 유전율이 발현되는 기작을 분석하고, X-band 내에서의 MWNT 첨가량에

따른 유전율의 변화를 고찰하였다. 또한 본 연구의 복합재료로 제작된 전자파 흡수 구조의 흡수 성능에 대해 고찰하였다.

2. MWNT가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 제작 및 미세구조

2.1 재료 및 제작

본 연구에서 사용된 MWNT는 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD)에 의해 일진나토타에서 제조된 것으로 직경이 10~20 nm, 세장비는 1000 이상이다. Fig. 1의 MWNT의 투과전자현미경 사진을 통해 이를 확인하였으며, 다중벽도 확인하였다. 또한 Fig. 2에 보여지는 EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 통하여 탄소원소 함량이 95 wt% 이상임을 확인하였다. 미량의 Al 및 Fe는 MWNT를 제작하기 위해 사용된 금속 촉매의 잔류량이다. Fig. 2에서 wt%는 무게 백분율 (weight percent)을, at%는 원자 백분율 (atomic percent)을 나타낸다.

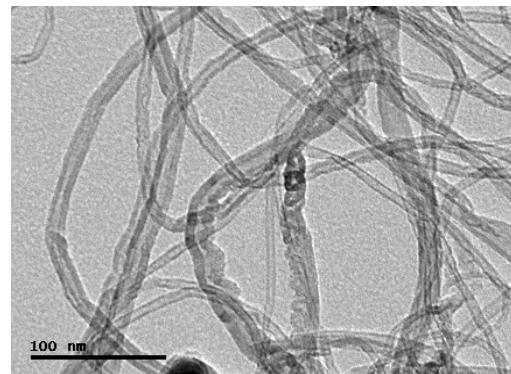


Fig. 1 Transmission electron microscopy of used MWNT.

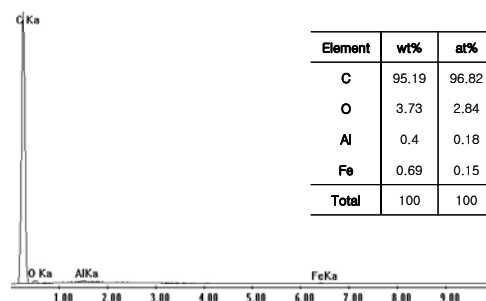


Fig. 2 Energy dispersive spectroscopy of used MWNT.

Table 1 Denotation of glass/epoxy plain-weave composites

Denotation	MWNT0.0	MWNT0.4	MWNT0.7	MWNT1.0
MWNT Content (wt%)	0.0	0.4	0.7	1.0
Denotation	MWNT1.3	MWNT1.6	MWNT3.0	MWNT5.0
MWNT content (wt%)	1.3	1.6	3.0	5.0

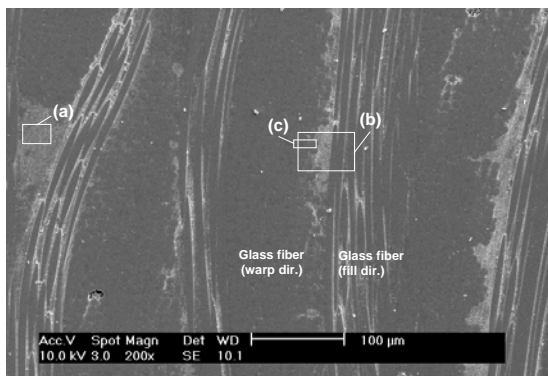
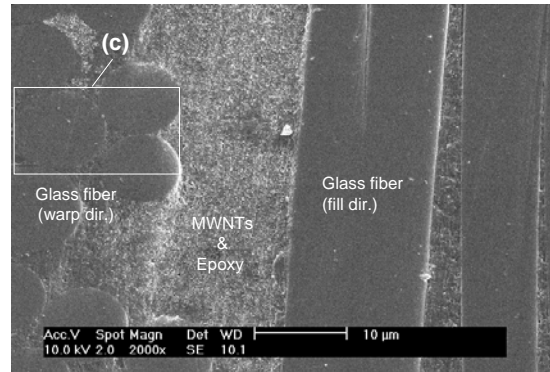
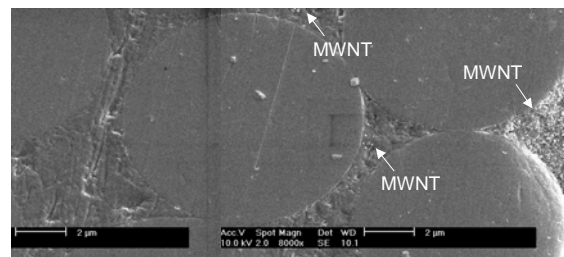


Fig. 3 SEM image of MWNT1.0



(b) the interface between yarns in warp and fill directions



(c) MWNTs between glass fibers

Fig. 4 Zoomed SEM image of MWNT1.0.

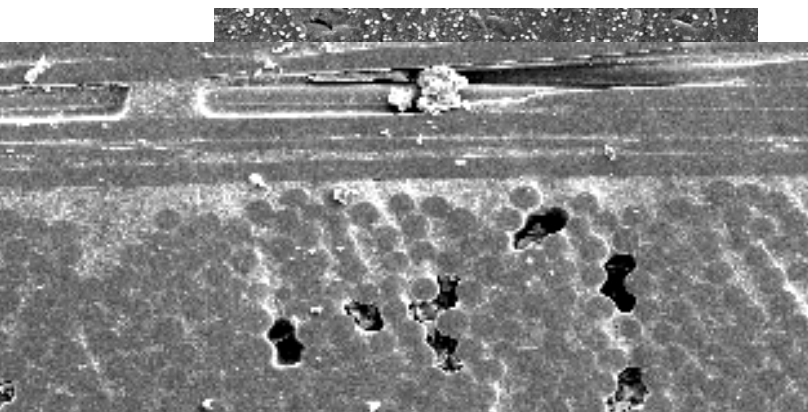


Fig. 5 SEM image of MWNT3.0.

본 연구에서는 (주)한국화이버에서 제작한 K618 유리섬유/에폭시 평직 직물을 사용하였다. DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol A) 계의 에폭시 수지 내에 MWNT를 균일하게 분산시켜 섬유 직물에 도포하여 프리프레그를 제작하였다. 첨가한 MWNT의 함량은 Table 1에 나타내었다. 이 함량은 경화전 직물과 에폭시 및 MWNT의 총무게에 대한 MWNT의 무게의 비로 나타냈다. 각각의 프리프레그는 3기압의 압력에서 80 °C에서 30분, 130°C에서 2시간 동안 오

토클레이브(autoclave)에서 성형되었다. 시편 자체에는 성형 사이클 동안 진공을 유지시켜 주었다.

2.2 미세구조

제작된 복합재료의 미세구조를 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. Fig. 3 은 MWNT1.0의 SEM 사진이다. 원형의 수직 절단면은 warp 방향의 유리섬유이며, 세로방향으로 길게 배열되어 있는 것이 fill 방향의 유리섬유이다. MWNT가 주로 모재 과잉 영역(matrix rich region)이나 warp과 fill 방향의 유리 섬유 안(yarn)들의 계면에 분포하고 있음을 알 수 있었다. 이런 재료 내의 불균일성이 전자파의 다중 반사를 일으켜 더 높은 유전율을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Fig. 3에 나타내어진 각 부분을 확대한 그림이다. Fig. 4 (a)와 Fig. 4 (b)로부터 모재 과잉 영역이나 계면에 MWNT가 응집되어 있으나, 모재와 MWNT가 잘 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 4 (c)로 부터는 섬유와 섬유의 접촉이 MWNT가 안의 내부로 들어가는 것을 물리적으로 방해하여 안의 내부로 갈수록 MWNT의 양이 급속하게 줄어들 수 있었다. 그러나 Fig. 3과 Fig. 5에 나타나 있듯이 안의 섬유들이 엉성하게 뭉쳐 있는 경우는 안의 내부로도 MWNT가 침투됨을 확인하였다.

MWNT3.0 및 MWNT5.0도 제작하였으며, MWNT3.0의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. 이 시료의 경우 에폭시와 MWNT 혼합물의 높은 점성으로 인해 직물을 함침시키기가 용이하지 않았으며, 그 결과 MWNT1.0에 비해 상대적으로 많은 기공들이 관찰되었다. 따라서 하중지지 가능한 전자파 흡수체를 개발하는 데 있어서 3.0 wt% 이상의 MWNT를 첨가한 복합재료는 부적절한 것으로 판단하였다.

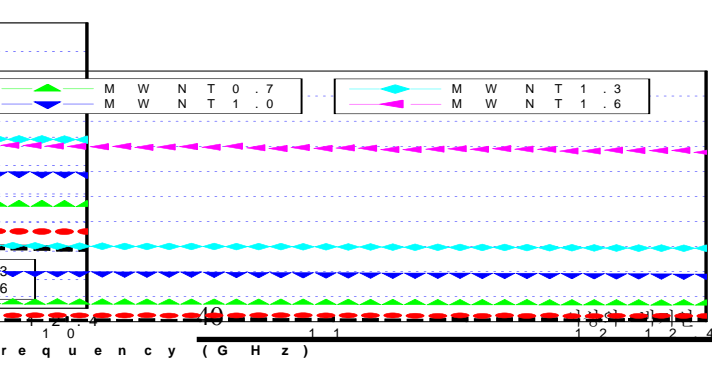
3. MWNT가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 전자기적 특성

3.1 유전율의 측정

X-band용 도파관 (waveguide)에 22.86×10.16 mm로 제작된 시료를 넣고 HP 8722ES 회로망 분석기 (network analyzer)를 이용하여 전자파의 투과계수 (transmission coefficient)를 측정 후, 측정주파수 내에서 이것의 위상의 변화를 이용하여 유전율을 계산하였다 [9]. 산란계수의 측정 시 MWNT의 함량이 증가할수록 투과되는 전자파의 양이 줄어들게 되어 시료와 도파관사이의 공극으로 투과되는 전자파의 양이 측정에 상당한 영향을 줄 수 확인하였다. 본 연구에서는 이런 측정 오차를 줄이기 위해 은 페이스트 (silver paste)을 이용하여 그 공극을 완전히 매워 주었다.

3.2 복합재료의 유전율

측정된 유전율을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 각 혼합량에 대해 5개의 시편이 측정에 사용되었다. 주파수에 따라서 복합재료 각각의 유전율은 거의 일정한 값을 보였다. 그리고 Fig. 7에 나타나듯 MWNT의 무게비가 증가함에 따라 유전율의 실수항과 허수항이 지수적으로 증가하는 경향을 보임을 확인하였다. 이런 현상은 기존의 연구에서도 발견되어지며 [1,11], 이는 MWNT의 함량이 증가함에 따라 도전성 조직 (conductive network)의 형성이 급격하게 이루어지기 때문으로 사료된다. 이런 사실로부터 MWNT3.0과 MWNT5.0은 MWNT의 혼합량이 많고, 기공도 함께 존재하여 복합재료 내에서 전자파를 효율적으로 흡수할 수 있을 것으로 보이나, MWNT의 혼합에 따른 점성의 증가로 인해 직물에 도포하는 것이 어려웠고, 그 결과 물성의 재현성이 떨어져 전자파 흡수 재료로는 부적합하여 특성 평가에서 제외하였다.



이원준 · 김천곤 · 한재홍

韓國複合材料學會誌

Fig. 6 Relative permittivity of MWNT-added composites.

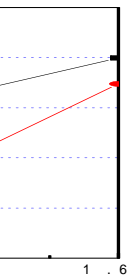


Fig. 7 Relative permittivity of MWNT-added composites at 10.3 GHz.

MWNT1.0의 유전율은 오정훈 [1]의 연구에서 Cabot사의 직경이 약 29 nm 인 카본블랙 XC-72가 6.0 wt% 첨가된 유리섬유 복합재료의 유전율과 거의 비슷한 값을 가지는 것으로 나타나, 적은 양으로도 높은 유전율을 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 MWNT가 카본 블랙보다 높은 중량비와 전기전도도 및 작은 직경에 기인한 것으로 판단된다 [3-4]. 이는 본 연구와 오정훈 [1]의 연구에서 사용한 재료 및 제조 공법 그리고 측정법은 동일하고 필러만 다른 것으로 공정한 비교를 통한 것이다.

3.3 복합재료의 전자파 흡수 특성

본 연구에서 제작된 각각의 복합재료로 전자파 흡수체를 제작할 경우의 전자파 흡수 특성을 살펴보았다.

특정 주파수에서 입사하는 TEM 파 (transverse electromagnetic wave)를 모두 흡수하는 조건은 다층 구조 전체의 유효 입력 임피던스가 자유 공간의 임피던스와 일치하는 것이다. 일반적으로 Fig. 8과 같은 다층형 전자파 흡수 구조에서 모든 경계에서의 반사와 투과가 고려되어진 영역 $i+1$ 에서 영역 i 로의 일반 반사계수 $R_{i,i+1}$ 는 식 (1)과 식 (2)와 같이 정의되어진다. $R_{i,i+1}$ 는 두 영역만이 존재할 때 영역 $i+1$ 에서 영역 i 로의 반사계수를 의미한다. 그리고 $\mu_i, \epsilon_i, k_{i,z}$ 는 각각 유전율과 투자율 및 i 영역에서 z 방향으로의 전파상수 (propagation constant)를 의미한다 [7].

배면층이 금속이나 전도성이 우수한 탄소 복합재료로 되어 있는 경우에는 $R = -1$ 을 대입하여 순차적으로 전면에서의 반사계수를 구할 수 있다.

$$R_{i,i+1} = \frac{R_{i,i+1} + R_{i+1,i} e^{2ik_{i+1,z}(d_{i+1}-d_i)}}{1 + R_{i,i+1} R_{i+1,i} e^{2ik_{i+1,z}(d_{i+1}-d_i)}} \quad (1)$$

$$R_{i,i+1} = \frac{\mu_{i+1} k_{i,z} - \mu_i k_{i+1,z}}{\mu_{i+1} k_{i,z} + \mu_i k_{i+1,z}} \quad (2)$$

3.3.1 단층형 전자파 흡수 구조체

배면에 금속 코팅이 되어 있는 경우 X-band 대역의 중심 주파수인 10.3 GHz에서 각각의 복합재료에 대한 반사 손실 특성을 두께의 변화에 따라 Fig. 9에 나타내었다.

두께의 변화에 대해 반사손실이 주기적으로 변하는 것은 배면에 금속 코팅이 되어 있는 경우 복합재료의 두께가 $\lambda/4$ 의 홀수배가 될 때마다 정합이 발생하기 때문이다. 여기서 λ 는 복합재료 내에서의 파장의 길이를 나타낸다. 각각의 복합재료에 대해 $\lambda/4$ 에 해당하는 두께를 Table 2에 나타내었다. 최대 흡수가 일어나는 두께는 재료 안으로 투과된 후 배면에서 반사되어 돌아오는 전자파가 입사하는 면에서 반사된 전자파를 얼마나 상쇄시키느냐에 따라 결정된다. 이런 이유로 인해 1.0 wt% 이상의 MWNT를 혼합한 복합재료의 경우는 $\lambda/4$ 에서 정합 (impedance matching)이 일어나나, MWNT0.4의 경우는 $\lambda/4 \times 5$, MWNT0.7의 경우는 $\lambda/4 \times 3$ 에서 최대 흡수가 일어났다.

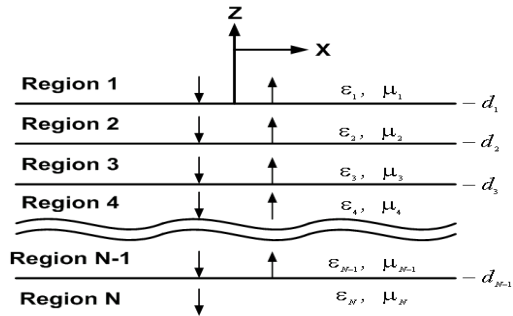
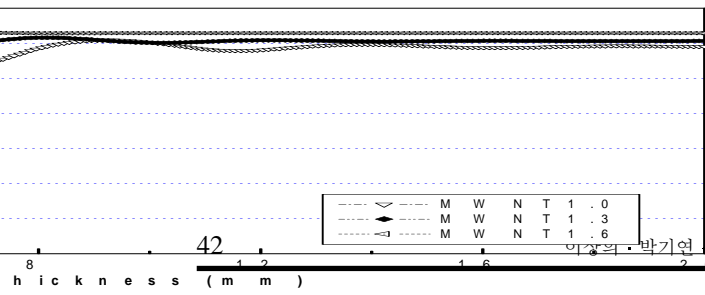


Fig. 8 Reflection and transmission in multi-layered RAS.

Fig. 9 Reflection loss of MWNT-added composites at 10.3 GHz.

Table 2 $\lambda/4$ matching thickness of composites

Denotation	MWNT0.0	MWNT0.4	MWNT0.7
$\lambda/4$ 정합두께 (mm)	3.55	3.12	2.67
Denotation	MWNT1.0	MWNT1.3	MWNT1.6
$\lambda/4$ 정합두께 (mm)	2.31	2.03	1.69



이 감소하였다. 즉, 반사되는 전자파의 양이 증가하게 된다. 이는 임피던스 매칭의 관점에서 볼 때 혼합량이 클수록 공기와의 임피던스 차이가 커지기 때문이다.

3.3.2 이층형 전자파 흡수 구조체

흡수 구조체의 최대 두께를 3.5 mm로 제한하였을 때, 두 종류의 복합재료를 사용하여 얻을 수 있는 반사손실을 X-band 대역에서 살펴보았다. 흡수체의 배면은 금속 코팅이 되어 있거나, 탄소섬유강화 복합재료로 되어있다고 가정하였다. 각 재료의 적층 순서와 0.1 mm의 두께간격으로 모든 경우에 대해 시뮬레이션 해보았으며, 성능이 가장 우수한 흡수 구조체를 Fig. 10에 나타내었다. 전면이 1.9 mm의 MWNT0.4로 되어있고, 뒷면이 1.4 mm의 MWNT1.6으로 되어 있으며, 입사전력의 90% 흡수를 의미하는 10 dB 흡수대역은 4.2 GHz (8.2-12.4 GHz)로 X-band 전 영역을 포함하였으며, 99% 흡수를 의미하는 20 dB 흡수 대역은 1.0 GHz (9.1-10.1 GHz) 였다.

4. 결 론

본 연구에서는 MWNT가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료를 제작하여 이들의 미세 구조와 X-band 대역에서의 전자기적 특성을 살펴보았다.

미세구조의 관찰을 통해 MWNT가 주로 모재 과잉 영역이나 약 사이의 계면에 존재함을 확인하였으며, 이런 재료 내의 불균일성이 거시적으로 높은 유전율을 유도하는 것으로 보인다. MWNT가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 유전율은 주파수에 따라서는 큰 변화를 보이지 않았으나, MWNT의 함량이 증가함에 따라서 유전율이 지속적으로 증가하였다.

그리고 제작된 복합재료로 3.3 mm의 두께로 X-band 전 대역에 대해 10 dB 흡수성능을 가지는 전자파 흡수체를 제작할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 10 Reflection loss of MWNT0.4 (1.9mm) + MWNT1.6 (1.4mm).

복합재료의 유전 손실이 MWNT1.3과 MWNT1.6과 같이 큰 경우는 내부에서 손실이 너무 많이 일어나 전면에서 반사된 전자파를 완전히 상쇄시키지 못해 최대 흡수 손실율이 다른 복합재료에 비해 상대적으로 낮게 나타났다. 이로부터 단층 전자파 흡수 구조를 제작할 경우 필러의 함량을 무조건 높이는 것이 좋은 것이 아님을 알 수 있었다.

그리고 시편이 두꺼워 질수록, 전면에서 투과된 전자파는 모두 흡수되어 두께에 관계없이 반사손실이 전면에서의 반사율에 수렴하게 되며, MWNT의 혼합량이 클수록 반사손실

후 기

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구사업(스마트 무인기 기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) 오정훈, 오경섭, 김천곤, 홍창선, 이동민, “적층 복합재료를 이용한 전자기파 흡수 구조체의 설계,” 한국복합재

- 료학회지, 제15권 제2호, 2002, pp. 18 - 23.
- 2) 홍주화, 김성수, 강호중, *RCS 감소성 복합재료 연구*, 국방과학연구소 연구보고서, 1996.
 - 3) D.D.L. Chung, "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials," *Carbon*, 2001, Vol. 39, pp. 279-285.
 - 4) Shui X, et al., "Submicron Diameter Nickel Filaments and Their Polymer-Matrix Composites," *Journal of Materials Science*, 2000, Vol. 35, pp. 1773-1785.
 - 5) S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, No. 6348, 1991, pp. 56-58.
 - 6) J. Sandler, M. S. P. Shaffer, et al., "Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and Resulting Electrical Properties," *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5967-5971.
 - 7) A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/Epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 1995-1998.
 - 8) 이상의, 박기연, 김천곤, 한재홍, "다중벽 탄소나노튜브/에폭시 복합재료의 전자기적 특성에 관한 연구," *한국복합재료학회지*, 제17권 제3호, 2004, pp. 38-44.
 - 9) 이호선, *두 개의 평판이 붙어있는 유전체 코팅 원통의 RCS 측정*, 석사학위논문. 한국과학기술원, 2002.
 - 10) Weng Cho Chew, *Waves and Fields in Inhomogeneous Media*, Van Nostrand Reinhold, 1990.
 - 11) M.E. Achour, M. El Malhi, J.L. Miane, F. Carmona, and F. Lahjomri, "Microwave Properties of Carbon Black-Epoxy Resin Composites and Their Simulation by Means of Mixture Laws," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, 1999, pp. 969-973.