

17CTAP-C12
9768-01

보안 과제(), 일반 과제(●) / 공개(●), 비공개()
국토교통기술촉진연구사업 제 2차 연도 최종보고서

R&D / 17CTAP-C129768-01

폐목분 및
나노
신소재를
활용한
합성침목
대체 가능
대체 재료
원천기술
개발 및
유한요소
법을 통한
침목 최적
설계
최종
보고서
2019

국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

국
토
교
통
부

폐목분 및 나노 신소재를 활용한 합성침목대체 가능 침목재료 원천기술개발 및 유한요소법을 통한 침목최적 설계 최종보고서

2019. 02 . 11

주관연구기관 / 동국대학교 산학협력단

국 토 교 통 부

국토교통과학기술진흥원

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

‘폐목분 및 나노 신소재를 활용한 합성침목대체 가능 침목재료 원천기술개발 및 유한요소법을 통한 침목최적 설계’(연구개발 기간 : 2017.04.01 ~ 2018.12.31) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2019. 02. 11.

주관연구기관명 : 동국대학교 산학협력단 이용규 (인)

주관연구기관책임자: 임중연

ISBN 979-11-960855-3-7(PDF)

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	17CTAP-C129 768-01	해당 단계 연구 기간	2017.04.01 - 2018.12.31	단계구분	1/1
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명	창의도전연구			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	폐목문 및 나노 신소재를 활용한 합성침목대체 가능 침목재료 원천 기술개발 및 유한요소법을 통한 침목최적 설계			
연구책임자	임종연	해당단계 참여연구원 수	총: 11명 내부: 11명 외부: 명	해당단계 연구비	정부:370,000천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계:370,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 11명 내부: 11명 외부: 명	총 연구비	정부:370,000천원 민간: 천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계:370,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	동국대학교 산학협력단			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	
-------------------------	--

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고 서 원문	연구시 설·장 비	기술요 약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호		10-2018-0 170464									
		10-2017-0 175454									

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호
일신바이 오베스	동결건조기	LP-50	1	2018-04-11	11,600	070-4354-3 947	동국대학교	NFEC-2019- 02-254080

요약	보고서 면수
• 본 연구는 친환경 소재인 나노셀룰로오스를 바탕으로 친환경 나노복합재료개발을 진행하였으며 기계적 강도가 증가하였음 • 나노셀룰로오스는 친수성이므로 고분자 matrix와의 결합력이 약하여 표면개질을 통해 이종재료간의 결합력을 증대시킬 수 있는 공정 개발 • 통상적으로 분석하기 까다로운 나노 복합재료를 RVE 모델을 바탕으로 미시구조분석을 진행하여 나노 복합재료의 효과적인 분석방법론을 정립함. • 개발한 나노셀룰로오스 복합재료를 바탕으로 각종 분석시험을 바탕으로 신소재의 화학적 특성 및 물리적 물성을 분석함 • 시멘트와 나노셀룰로오스로 구성된 나노복합재료의 굽힘강도는 기존 시멘트보다 증가하였으며 동시에 밀도가 감소되어 비강도가 증가되었음. • 유한요소법을 이용한 위상최적화를 통해 철도 운행 시 복합적인 하중에 대한 최적의 형상을 제안하며, 실제 철도 운행 시 발생하는 가진 주파수를 활용하여 검증하였음.	110

요약문

연구의 목적 및 내용	친환경 물질이며 비강도가 높은 천연재료인 나노셀룰로오스를 이용하여 나노복합재료에 관한 기초 연구를 수행하며, 침목 및 침목기타장치에 관한 적용가능성 검토를 수행한다. 친환경 나노 복합재료의 효과적인 성능 향상을 위해 나노셀룰로오스의 표면개질 및 제작 공정에 대한 연구를 수행하며 이종재료간의 결합력 향상을 위한 연구를 진행한다. 각종 분석시험을 통해 나노 복합재료의 구성요소물질 및 나노복합재료의 화학적 성질 분석과 미시구조 모델인 RVE 모델을 도출하며 유한요소분석을 이용하여 개발한 나노복합재료의 성능을 판단한다. 제한된 체적에서 위상최적화를 이용하여 침목의 변형에너지 최소화하는 형상을 제안하며 이를 통해 응력을 효율적으로 분산시킬 수 있는 침목모델을 제안하고 진동해석을 통해 적용가능성을 검토한다.				
연구개발성과	본 연구는 최근 친환경 소재로 각광을 받고 있는 Crystalline Nanocellulose(CNC) 및 Nanocellulose fibrils(CNF)를 이용하여 PLA, PA6, 시멘트에 각각 결합하여 나노복합재료를 개발하였다. 생분해 가능한 PLA와 강화제인 CNC를 결합하는 과정에서 CNC의 표면개질공정을 수행하여 친수성을 갖는 CNC를 소수성으로 개질을 하였다. 이를 통해 이종재료간의 결합력을 증대시켰으며 FITR, DSC 및 XRD 분석을 통해 신소재의 각종 화학적 특성을 분석하였다. 엔지니어링 플라스틱인 PA6와 CNC를 통해 고분자 나노복합재료를 개발하는 연구에서 시험을 통해 기계적 강도가 증가하는 것을 확인하였으며, 개발한 나노복합재료를 바탕으로 Micro-CT 및 AFM분석을 이용하여 미시구조의 형상 및 물성을 연구하였다. 이를 통해 대표체적요소(RVE) 모델을 생성하고 최적화 알고리즘 및 RVE 모델을 활용한 유한요소해석을 진행하여 나노복합재료의 측정하기 어려운 나노단위의 입자의 확률론적 물성 파라미터를 도출하였다. 콘크리트의 주재료인 시멘트와 CNF와의 결합을 바탕으로 시멘트 나노복합재료를 개발하는 연구에서 기계적 강도가 증가하는 것을 확인하였고 동시에 무게가 감소되어 비강도가 증가하는 결과를 보여준다. 침목형상에 관한 연구는 위상최적화를 바탕으로 응력분산에 효율적인 최적의 침목형상을 제안하였으며, 이때 최적의 침목 형상을 바탕으로 실제 철도의 가진주파수를 이용하여 모달해석을 수행하였으며, 진동저감을 위한 고유진동수에 회피 및 검증과정을 수행하였다.				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	본 연구는 친환경 소재인 CNC와 CNF를 이용하여 나노복합재료를 개발하였으며, 이종재료간의 결합을 증대시킬 수 있는 화학적인 표면개질을 수행하였다. 화학적 특성이 다른 이종재료간의 결합을 위해 진행하였던 표면개질경험을 바탕으로 기존 타 연구에서 시도하지 못한 다른 matrix와의 결합을 시도할 수 있으며 각종 시험분석을 통해 개발한 나노복합재료의 특성을 분석하여 효율적인 재료설계가 가능하다. 또한 본 연구에서 개발한 나노복합재료의 미시구조를 분석하는 새로운 방법을 시도하였으며 이러한 방법을 통해서 분석하기 까다로운 나노복합재료의 미시구조를 분석하며 축적해 놓은 데이터 및 노하우를 바탕으로 CNC 및 CNF를 바탕으로 한 나노복합재료의 물성 예측이 가능하다. 마지막으로 위상최적화방법을 활용하여 최상의 효율성을 갖으며, 진동 및 소음에도 강한 침목형상을 제안 및 검증함으로써 추후 재료의 특성에 따른 침목형상의 제안 및 제시가 가능하다.				
국문핵심어 (5개 이내)	나노셀룰로오스	유한요소법	친환경소재	미시구조	대표체적요소
영문핵심어 (5개 이내)	Nanocellulose	Finite element method	Eco-materials	Microstructure	Representative volume element

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

<목차>

1. 연구개발과제의 개요	1
가. 연구 개발의 목적 및 필요성	1
2. 연구수행내용 및 성과	3
가. 나노-재활용 복합소재 제작 및 공정연구	5
(1) 나노 셀룰로오스 복합재료 구성 요소	5
(가) 나노크리스탈 셀룰로오스(Nanocrystal Cellulose, CNC)	5
(나) 폴라아미드(Polyamide, PA)	7
(다) 셀룰로오스 나노복합재료 제조 공정	8
(다) 결과	13
나. 침목 구조해석 및 주요 설계 인자 도출	14
(1) 형상 디자인	14
(가) 기존 침목 모델링	14
(나) 위상최적화 이론	15
(다) 침목 위상최적화	16
(2) 해석 평가	18
(가) 전처리과정	18
(나) Case-1 result plot	20
(다) Case-2 result plot	21
(라) Case-3 result plot	21
(마) All case loaded result plot	22
(사) 결과 분석	22
다. 나노-재활용 복합소재 침목적용을 위한 강도 증가 연구	23
(1) 나노 셀룰로오스 미시구조역학적 분석 및 최적화기법을 통한 확률론적 물성 파라미터 도출	23
(가)복합재료 미시적 분석 이론	23
(나) RVE(Representative Volume Element)	26
(다) 나노 셀룰로오스 복합재료 미시구조 분석 방법	28
(라) RVE 모델의 입력 파라미터 민감도 분석	29
(마) RVE 모델생성을 위한 입력 파라미터 도출	38
(바) RVE 모델의 스케일 변환	45
(사) RVE 모델의 최적화 알고리즘 적용	48
(아) 결론	58
(2) Cellulose nanofibrils(CNF)과 Cement 및 콘크리트 연구	59
(가) 나노소재의 활용	59
(나) 실리콘 몰드제작	59
(다) Cellulose nanofibrils와 시멘트 복합재 제작	60
(라) 결과정리	62
라. 나노-재활용 복합소재 친환경성 종합평가	64
(1) 시료 준비	64

(가) PLA pellet	64
(나) Cellulose nanocrystal	65
(다) Cellulose nanocrystal APS처리	66
(라) 시료 제작	70
(2) 실험 결과	70
(가) 접촉각 측정(contact angle)	70
(나) DSC (Differential scanning calorimetry) 측정	72
(다) XRD (X-ray Diffractometer) 측정	74
(라) 결론	77
마. 내부 보강재 구조설계 및 해석	78
(1) 시뮬레이션 절차	78
(가) RVE model generation in Digimat-FE	78
(나) RVE size validation	80
(다) RVE volume validation	81
(라) Meshing in Hypermesh	82
(마) Finite element analysis in ABAQUS	83
(2) RVE model의 탄성계수 예측 결과 및 분석	84
(가) Thickness of interphase	85
(나) Fiber간 penetration 허용	87
(다) Cluster	88
(라) Void 포함 RVE	88
(마) Graded elastic modulus in interphase	89
(3) 결과 요약	90
바. 침목 진동 저감 설계 및 해석	91
(1) Modal Analysis	91
(가) Lanczos 알고리즘을 통한 진동해석	91
(나) 결과 분석	95
사. 연구결과	96
(1) 기술적 성과	96
(가) CNF와 시멘트 복합재료	96
(나) CNC와 고분자 복합재료	96
(2) 경제적 성과	98
(가) CNF와 시멘트 복합재료	98
(나) 나노셀룰로오스 고분자 복합재료	99
(다) 침목재료의 경제성	100
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	101
4. 연구개발성과의 활용 계획 등	104
가. 추가연구의 필요성	104
(1) 셀룰로오스를 활용한 고분자 나노복합재료 개발 및 미시구조 분석	104
(2) 셀룰로오스를 활용한 천연나노 섬유보강 콘크리트	104
(3) Fiber reinforced composite의 물성 예측에 관한 추가연구	105

나. 타 연구 응용 105

다. 기업화 추진 방안 106

1. 연구개발과제의 개요

가. 연구 개발의 목적 및 필요성

주요 수송수단 중 철도는 자동차를 이용한 수송 대비 2배~14배의 에너지 효율성이 높고, 이산화탄소의 배출은 여객수송에서 승용차의 1/4.4이며 화물의 경우 1/13.3으로 나타났다. 이처럼 철도는 효율적인 수송을 가능하게 하며 에너지 소비량과 온실가스 배출량을 저감할 수 있는 녹색 교통으로 각광받는 육상교통수단이다. 이에 세계 각국에서는 철도의 수송력을 높이기 위해 고속철도를 개발하고, 이와 관련된 궤도시스템을 개발하는 등의 다양한 연구 및 산업상의 노력을 수행하고 있다. 특히 이러한 철도의 하중을 지지하여 노반에 전달하는 역할을 하는 철도 기본시설인 궤도는 레일, 침목, 도상 세 가지로 구성되며 그 중 침목은 궤도가 횡방향으로 좌굴하지 않도록 횡방향 저항력을 부담하는 중요한 역할을 수행한다. 기술개발 및 산업화의 가속화에 따른 열차속도의 증가, 수송량의 증가 등에 따라 궤도재료 중 하중과 밀접하게 관련된 침목은 궤도이탈 등의 치명적인 사고를 방지하는 중요한 요소물로서 지속적인 연구의 필요성이 증가하게 되었다. 침목은 부설방법, 사용목적, 재료에 따라 그 종류를 분류하고 있으며 일반적인 침목의 분류는 목침목, 콘크리트 침목, 특수침목으로 분류된다.

기존에 일반적으로 쓰였던 목침목은 방진성과 방음성이 좋다는 장점을 가지고 있으나 임산자원의 고갈문제와 환경문제가 가장 큰 문제로 대두되었고 현재 가장 널리 쓰이는 콘크리트계 침목은 건조수축에 의한 균열이 가장 큰 단점이며 무겁고 취급이 용이하지 않아 도상작업 시 파손의 위험이 있고 전기절연성이 목침목에 비해 떨어지는 단점이 있다. 이에 최근에는 국내외로 신재를 이용한 합성침목의 개발이 이루어지고 있으며 대표적으로는 미국의 Primix사의 페타이어 페플라스틱 활용 철도침목과 일본의 Seikisui사의 강화 폼 우레탄 철도 침목이 있다. 미국의 페타이어 페플라스틱 활용 철도 침목의 경우에는 제조 공정이 복잡하여 가격경쟁력이 떨어진다는 단점이 있으며 타 침목대비 강성이 낮아 강도를 요하지 않는 범위에 부분적으로 사용되었다. 일본의 강화 폼 우레탄 철도 침목의 경우 온도변화와 대기 중의 습도에 영향을 받지 않으면서 목침목의 성능을 유지할 수 있어 각광받으며 오스트리아 빈의 Zollamt Bridge 궤도에 사용되며 유럽 철도에 이용되었지만, 주요 재료에 유리섬유가 사용되어 재활용이 불가능하다는 단점이 존재하였다.

국내에서는 한국화이바에서 일본과 유사한 유리섬유와 폴리우레탄을 혼합한 철도 침목을 개발하였으나 경제성 및 해외 제품에 의한 시장 경쟁력 미비로 지속적인 생산을 하지 않았으며, 페플라스틱 등을 활용한 침목은 개발이 되고 있지 않은 것으로 파악되었다. 그러나 새로 건설되는 철도에는 1km에 약 1500~2200개의 침목이 필요하며 이외에도 교체가 필요한 침목들을 고려하면 상당한 수의 침목이 필요하고 지속적인 연구개발을 통해 시장 점유가 가능한 경쟁력 있는 신기술을 확보해야 한다.

또한, 최근 철도 시스템이 고속철도화 됨에 따라 기존의 직육면체의 형상에서 벗어난 새로운 궤도시스템을 필요로 하고 있다. 열차의 주행 시 궤도의 안정성, 내구성 및 부설에 따른 용이성, 친환경적이며 경제적이고 곡선반경이 작은 특수한 지역조건을 충족하며 향후 유지관리 등의 측면에서 효과적이고 경쟁력 있는 궤도시스템이 필요하다. 이에 국내에서는

Y형 강재침목의 적용에 관한 연구를 진행하였고 국외에서는 하중부담이 적은 부분의 형태를 변형함으로써 재료를 효율적으로 사용하고 침목의 무게를 줄이는 등의 연구를 진행하였다. 따라서 기존의 직육면체의 형상이 아닌 유한요소해석을 통한 침목 구조의 최적화는 궤도시스템 개선에 필수적 요소로 여겨진다.

따라서 본 기초연구에서는 나노 신소재와 재활용 소재를 활용하여 기존 침목의 문제점을 해결할 수 있는 고기능성 그린 철도 침목용 복합소재를 개발하고자 한다. 그린 철도 침목용 복합소재는 결과물뿐만 아니라 복합소재 제조과정에서도 친환경적 요소를 고려하며 본 과제에서 소재 개발과 함께 수행될 침목 형상의 최적구조설계는 소재개발 완료 시 산업에 빠르게 이용될 수 있는 교두보 역할을 할 수 있을 것이다.

2. 연구수행내용 및 성과

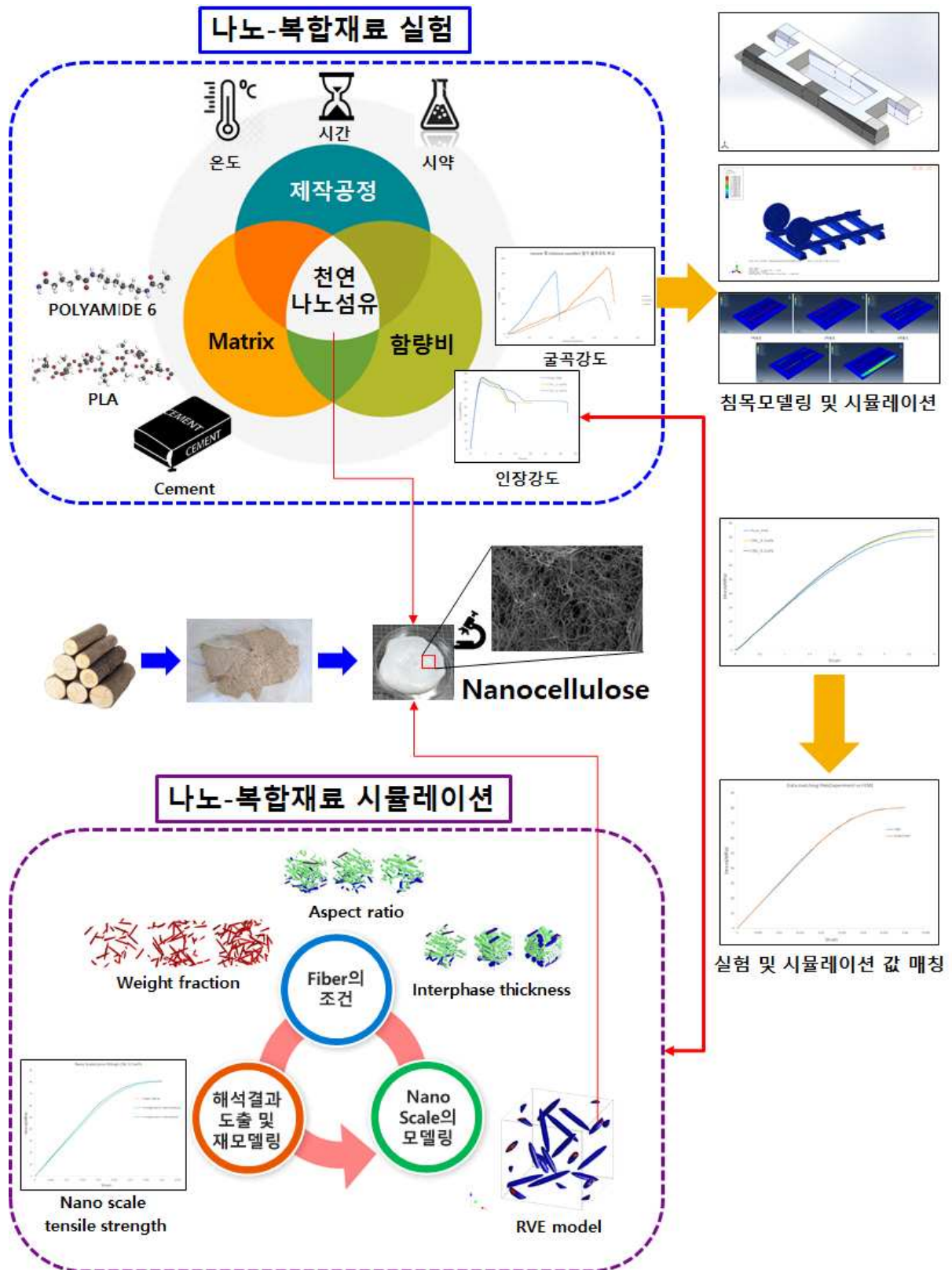


그림 1 연구추진체계



그림 2 연구추진전략 및 방법

가. 나노-재활용 복합소재 제작 및 공정연구

(1) 나노 셀룰로오스 복합재료 구성 요소

(가) 나노크리스탈 셀룰로오스(Nanocrystal Cellulose, CNC)

적절한 처리를 거친 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC)는 Kevlar 또는 Carbon 섬유보다 높은 강도를 가지고 있으므로 CNC를 복합재료의 강화재로 첨가를 하여 복합재료를 생산하게 된다면 고강도, 저중량의 복합재료 제품이 되며, 높은 투명성, 재생가능성, 생체적 안정성, 높은 열 안전성 등의 장점을 가지고 있어 친환경적인 재조기술과 고기능성의 신소재로서 각광을 받고 있다. 또한 CNC의 생산비용은 Kevlar 및 Carbon 섬유에 비해서 10% 미만이다. 이러한 장점으로 인하여 경량화 및 강도가 요구되는 자동차, 항공우주, 전자 및 의료산업에 있어서 관심을 끌고 있으며 2010년대부터 일본, 미국을 포함한 여러 나라에서 활발한 연구가 진행되고 있고, 국내에서는 화장품, 플렉서블 전극 등 여러 가지 응용산업에 연구 중이다.

표 가-1 복합재료의 보강제 물성 비교

Material	ρ (g cm ⁻³)	σ_f (GPa)	E_A (GPa)	E_T (GPa)
Kevlar-49 fiber	1.4	3.5	124-130	2.5
Carbon fiber	1.8	1.5-5.5	150-500	—
Steel Wire	7.8	4.1	210	—
Clay Nanoplatelets	—	—	170	—
Carbon Nanotubes	—	11-63	270-950	0.8-30
Boron nanowhiskers	—	2-8	250-360	—
Crystalline Cellulose	1.6	7.5-7.7	110-220	10-50

ρ = density, σ_f = tensile strength, E_A = elastic modulus in axial direction, E_T = elastic modulus in transverse direction.

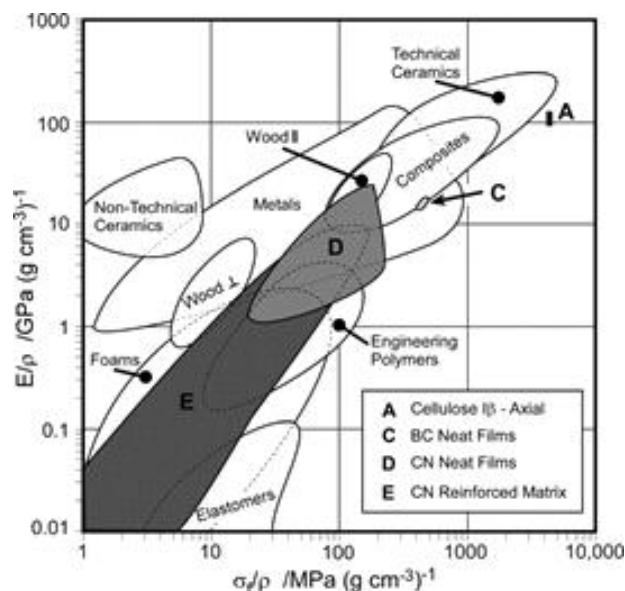


그림 가-1 셀룰로오스 기반 복합재료의 비강도
물성비교[1]

셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 생물학적 중합체이며 식물 및 박테리아 세포의 세포벽에서 발견이 된다. 셀룰로오스를 생산하는 공정은 다양하며 모든 공정에서는

리그닌(lignin)을 분해하여 물과 섬유가 남아있는 에멀전(emulsion)상태로 생산하며, 마이크로단위를 가지게 된다. 이러한 마이크로단위를 가지는 셀룰로오스에 추가적인 처리(기계적, 화학적)를 이용하여 나노단위의 셀룰로오스를 추출하게 되며 셀룰로오스는 결정영역(crystals)과 비결정영역(amorphous)으로 구성되어 있고 Figure 4에서와 같이 비결정체를 강산을 통해 제거하며 비결정체가 제거된 셀룰로오스는 Cellulose Nano Crystal(CNC)가 되며 목재의 30%정도를 차지하고 있다.

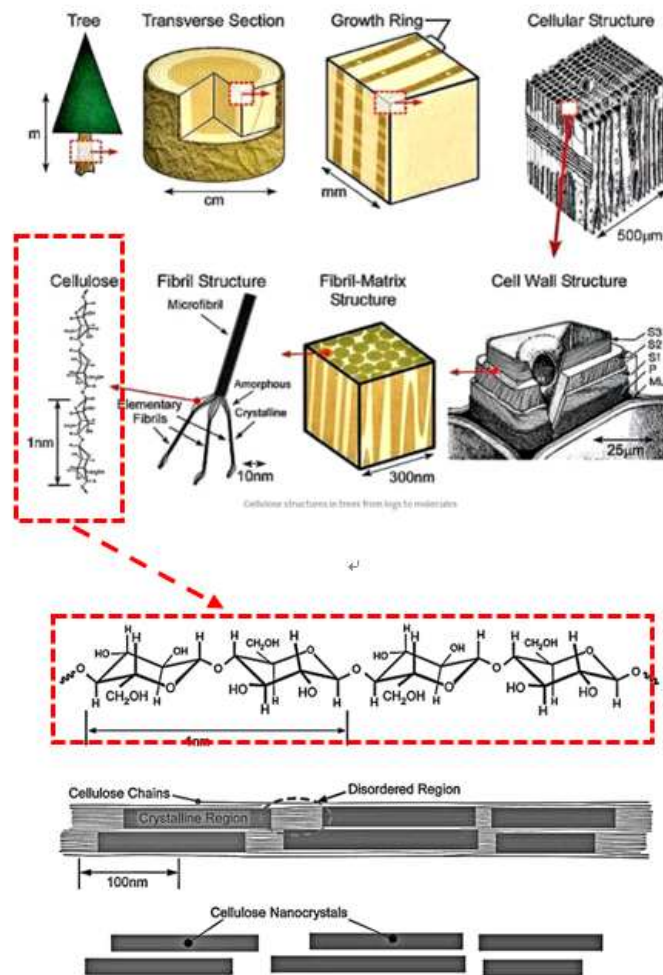


그림 가-2 스케일에 따른 셀룰로오스 존재 상태 및
셀룰로오스 CNC 존재 영역

CNC는 화학적 처리방법을 통해 2~20nm의 직경, 길이 100~160nm 를 가지는 나노 결정이다. CNC는 고분자와의 복합재료로 사용될 경우 매우 낮은 부피분율에도 불구하고 기계적 강도의 개선이 가능하여 구조물의 경량화가 가능하다. 또한 높은 중형비와 친수성으로 우수한 분산도를 가지고 있고 고분자 Matrix에 잘 스며드는 성질을 가지고 있어서 생체 모방형 폼, 강화종이, 플렉서블 패널, 방수제 등으로 응용 가능하다.

본 연구에서 사용하는 CNC는 Blue Goose Biorefineries Inc.에서 상용화하여 판매중인 “BGB Ultra™ Cellulose Nanocrystals Suspension” 으로 사용하였다. 균일한 결정크기를 가지고 있으며, 제조사에서 제공하는 Technical Grade는 Table 2와 같다.

표 가-2 CNC의 결정 크기 분석

Parameter	Value	Units	Test method
Crystal length	100-150	nm	TEM
Crystal diameter	9-14	nm	TEM

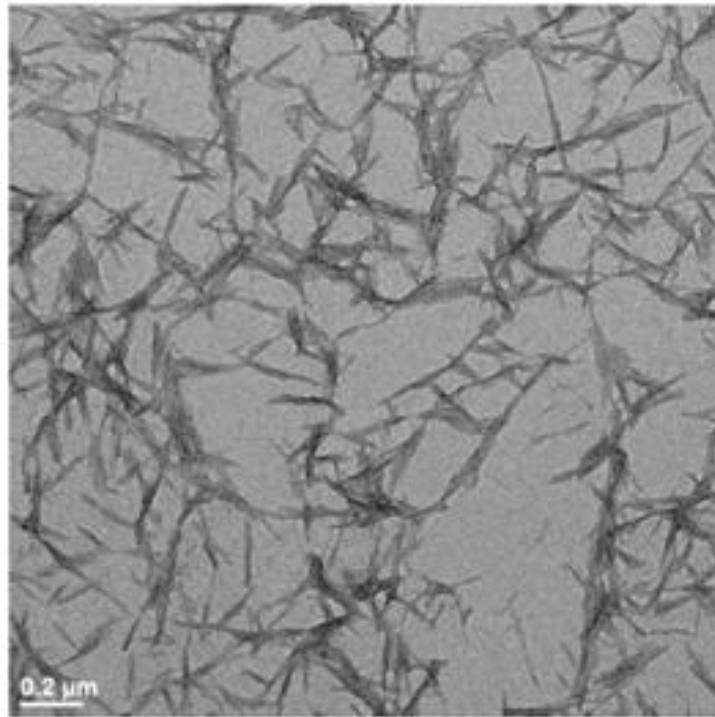


그림 가-3 BGB UltraTM Cellulose Nanocrystals Suspension
Technical Grade and TEM picture

(나) 폴라아미드(Polyamide, PA)

복합재료의 Matrix의 역할은 3가지로 나누어 볼 수 있다. 첫 번째, 섬유사이 응력을 전달한다. 두 번째, 여러 가지 환경(Adverse Environment)으로부터 섬유를 보호하고, 세 번째, 기계적인 마모로부터 섬유를 보호하는 역할을 한다. Matrix는 복합재료 내부 구조에서 인장력(Tensile Load)을 전달하는 역할이 크지 않지만, 평면 내에 존재하는 전단력(Shear Load) 및 층간전단력(Interlaminar Shear Load)에서는 매우 큰 역할을 수행한다. 층간전단강도(Interlaminar Shear Strength)는 굽힘력(Bending Force)를 받는 구조에 있어서 중요한 설계인자이고, 전단강도(Shear Strength)는 비틀림 하중(Torsional Load)을 받는 구조에 있어서 중요한 설계인자이다. Matrix는 압축응력을 받을 경우 복합재료의 내부에 포함되어있는 섬유의 좌굴이 일어나는 것을 일정 억제하여 복합재료의 압축강도의 향상에 기여한다.

Polymer는 금속이나 세라믹에서 관찰되지 않는 유연성, 가공성 및 경량성등이 뛰어난 재료이므로 응용분야가 매우 넓고 항공, 우주 및 생체관련 과학기술 분야의 개발에 있어서 반드시 필요한 재료이다. Polymer의 성능은 구성성분인 고분자의 종류에 따라 일률적으로 결정된 것이 아니고, 구성고분자의 집합상태에도 큰 영향을 받고 있다.

간단한 예로 Polymer는 분자가 배향된 섬유라고 생각할 수 있다. 섬유의 형태에 있어서 고분자사슬은 배향이 되어 있으며, 고분자사슬이 갖는 특성인 강도 및 탄성의 성질이 나타나고, 세라믹 및 금속에 없는 성능을 가지게 된다.

(다) 셀룰로오스 나노복합재료 제조 공정

본 연구에서 사용되는 바이오 복합재료의 Matrix는 플라스틱 중에서 가장 많은 용도로 쓰이는 기계적 강도가 우수한 엔지니어링 고분자인 PA6(polyamide, 폴리아미드)를 사용하였다. 폴리아미드는 나일론의 명칭으로 알려져 있는 결정성의 열가소성 엔지니어링 플라스틱의 일종으로 PA라고 생략하여 표기한다. 분자구조에 따라서 폴리아미드의 종류가 PA6, PA66, PA610, PA11, PA12 등 몇 가지로 나뉘어진다. PA6의 분자식은 아래와 같이 반복단위를 갖는다.

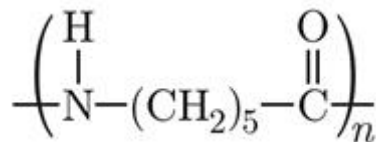


그림 가-4 폴리아미드 분자식

폴리아미드는 인성, 내화학약품성, 전기특성 등이 우수하지만 결정성과 흡수율이 다른 플라스틱에 비해 크다. 이 때문에 성형이 어려운 것과 함께 성형의 치수안정성이 부족하여 엔지니어링 플라스틱으로서 평가되기까지 많은 연구가 필요하다. 그러나 성형법 개발과 무기질계의 강화재 사용 및 고용재화 기술의 진보에 따라 엔지니어링 플라스틱으로서 지위는 부동적으로 되었다.

폴리아미드는 뛰어난 기계적 특성은 분자내에 함유되어있는 강력한 아미드결합에 의해 나타난다. 폴리아미드는 내충격성, 내마모성, 내유, 내용제성, 내열성이 우수하고 마찰계수가 작고 자기윤활성 및 자기소화성을 가진다. 일반적으로 구매가능한 폴리아미드의 성형은 일반적으로 사출성형 또는 압출성형으로 이루어진다. 흡수성이 크기 때문에 성형전에 반드시 건조시켜야 한다. 성형 전, 원료 펠렛이 수분을 함유하고 있으면 성형품에 기포가 발생하고 성형품의 물성저하 및 외관상 불량을 일으킨다. 열풍건조의 경우 80° C에서 최고 4시간정도가 적당하다.

① 나노셀룰로오스 복합재료 전용 PA6의 공정 개발

일반적으로 고분자 matrix에 나노단위의 강화재를 첨가하여 나노 복합재료를 제조하여 기계적 물성을 평가하면 나노단위의 강화재의 첨가량에 따라 취성의 거동을 보이게 되며 이러한 현상으로 인하여 상황에 따라 개발한 나노복합재료의 산업적용이 불가능할 수 있는 확률이 발생할 수 있다. 따라서 나노복합재료의 개발 초기단계에서 matrix로 사용될 고분자의 평균분자량 및 결정화도 등의 기계적 물성과 관련이 높은 파라미터의 조절이 필요하다.

본 연구에서 사용하게 되는 PA6는 monomer인 ε-Caprolactam과 Ethylmagnesium

bromide solution 3.0M(EtMgBr), N-Acetylcaprolactam 99%(NACL)을 개시제 및 활성화제로 사용하여 in-situ anionic ring-opening polymerization(ROP, 개환중합)을 통해 벌크중합체를 생산하는 방법을 사용하였다. ϵ -Caprolactam를 비커에 넣고 80° C 오븐에 넣어 용융시킨 뒤에 반응조에 옮겨 중합반응 적용온도로 가열하며, 질소대기상태에서 개시제와 활성화제를 투입한다. 중합반응이 완료된 PA6는 상온에 24시간동안 보관하고 이때 생성된 PA6 벌크중합체를 분쇄하는 과정을 수행하여 최종적으로 약 0.2~0.5mm의 입자를 갖는 분쇄입자를 추출한다. 벌크중합 직후 중합체의 분자량은 기계적 강도를 악영향을 미치는 단량체 및 올리고머를 포함한 다소 불균질한 사슬고리를 포함하고 있으므로 속슬렛 장치를 통하여 불균질한 사슬고리인 단량체 및 올리고머를 정제하는 공정을 실시하였다. 알콜을 이용하여 24시간동안 정제하는 과정을 수행하였으며 그 후 진공오븐에서 80° C로 건조시켜서 진공포장으로 추후 공정전까지 보관하였다.



그림 가-5 벌크중합된 Pure PA6
중합체



그림 가-6 분쇄과정을 거친
최종적인 Pure PA6 입자

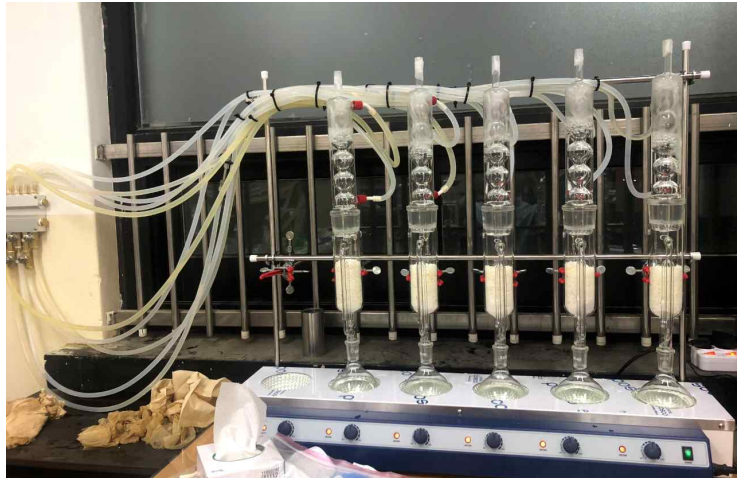


그림 가-7 벌크중합체 정제공정을 위한 속슬렛 장치

속슬렛 장치를 수행한 분쇄된 입자는 트윈압출기를 이용하여 펠렛공정을 수행하였으며 사출기를 이용하여 각종 ASTM 규격의 시편을 제조한다.



그림 가-8 트윈압출기(Bautak BA-19)



그림 가-9 트윈압출기 zone 별 온도 세팅 및 작동 세팅 파라미터



그림 가-10 사출기(우진셀렉스 NE-55)

중합반응 과정 중, PA6의 평균분자량 및 결정화도에 영향을 미치는 파라미터는 ϵ -Caprolactam의 건조상태, 중합반응 과정 중 산소와의 접촉, 중합반응 온도, 개시제 및 활성제의 비율이다. 나노셀룰로오스 강화제의 첨가로 인한 나노복합재료의 취성화를 줄이는 방법으로 높은 평균분자량을 생성하여 PA6의 연성을 높일 수 있는 나노복합재료 전용 PA6를 개발하는 공정을 정립하였다.

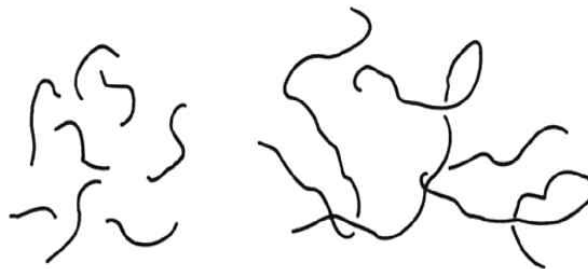


그림 가-11 낮은 분자량으로 인한 취성 고분자 고리(좌),
높은 분자량으로 인한 연성 고분자 고리(우)

연성의 특성을 갖는 높은 분자량의 PA6를 제조하기 위해서 가장 영향이 큰 변수 파라미터는 개시제와 활성제의 caprolactam 대비 몰 비율이며 두 파라미터의 몰 비율 조절을 통해 제조된 Pure PA6에 대한 기계적 강도에 대한 평가를 하였다. EtMgBr과 NACL의 몰 비율을 각각 2~4mole%, 0.3~1mole%로 변화를 하여 인장강도시험을 진행하였다.

EtMgBr의 몰 비율에 따른 기계적 거동의 변화는 크게 발견되지 않았으며 참고문헌에 따르면 monomer의 conversion 비율의 하락현상이 발생된다고 한다. 본 연구에서는 속슬렛과정을 이용하여 단량체 및 올리고머를 씻어내어 제조한 고분자를 정제하는 공정을 진행하였으므로 최종적인 기계적 거동에는 미미한 영향을 미쳤을 것으로 예상된다. 하지만 NACL의 몰 비율 조절에 따른 기계적 거동의 변화는 큰 것으로 확인되었다. 본 연구에서 중합반응 과정중에 NACL의 역할은 분자량의 크기를 결정하는 중요한 요소로 파악되었으며 분자량이 클수록 높은 인성을 가지는 고분자를 제조할 수

있다. 따라서 제조 공정 중 중요한 파라미터 변화에 따른 기계적 거동분석을 실시하였고, 일반적인 PA6와의 가장 유사한 탄성계수 및 인장강도를 나타내는 특징과 연성거동을 보이는 조합의 물 비율로 선정을 하였다.

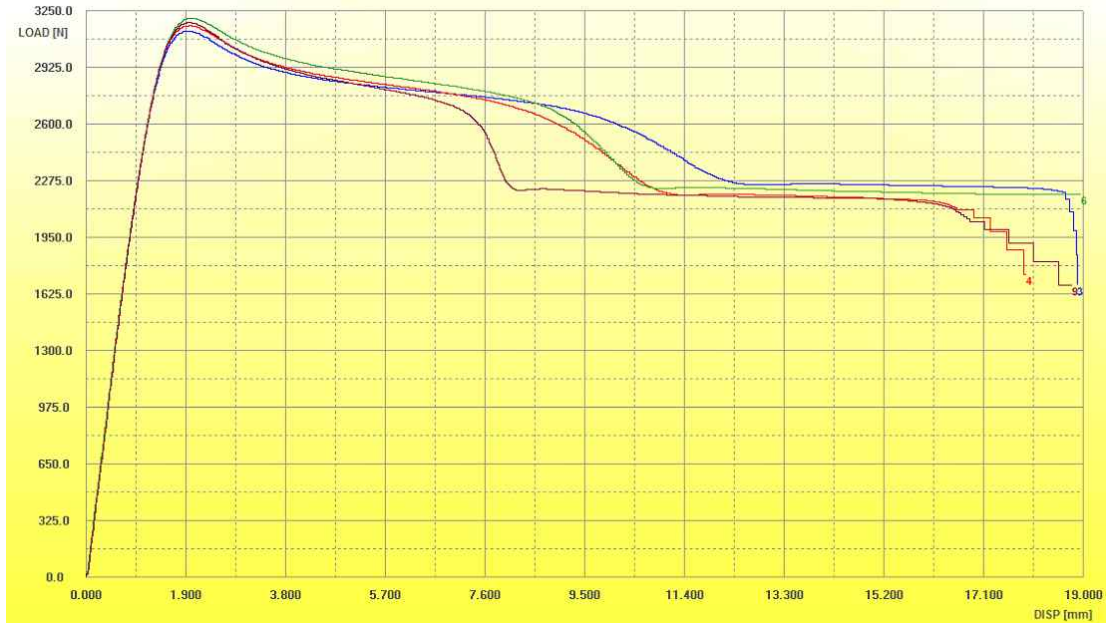


그림 가-12 나노셀룰로오스 복합재료 전용 PA6 인장시험 결과

② 나노복합재료 제작 공정

나노 셀룰로오스를 이용한 복합재료 생산 시, 용융된 ϵ -Caprolactam에 CNC를 넣은 후에 초음파를 이용하여 분산시킨 뒤에 반응조에 넣은 후 활성화제를 투입하고 중합반응 온도에 도달하게 되면 개시제를 투입한다. 중합반응 후의 재료는 분쇄하여 속슬렛을 통해 알코올로 24시간동안 씻어 내어 반응하지 않은 단량체를 정제하는 과정을 거쳤다.

본 연구에서 사용하게 될 나노 복합재료의 생산방법은 단량체인 ϵ -Caprolactam을 앞서 설명하였던 개환중합을 통해 생산을 하였다. 용융된 단량체에 CNC를 첨가하여 개환중합을 하는 과정 중에 CNC 첨가 후 초음파를 이용하여 40,000J의 에너지를 가하여 분산성을 높인 물질을 바탕으로 중합반응을 진행한 재료와 초음파 공정을 수행하지 않은 재료를 제작하였다. 또한, CNC의 첨가비율은 폴라아미드 대비 0.1wt%, 0.2wt%를 첨가하여 시편을 제작하였다. 중합반응 후 결과물은 분쇄과정을 거친 후에 메탄올을 이용하여 속슬렛을 통해 반응하지 않은 단량체 및 올리고머를 24시간동안 정제하였다.

속슬렛 장치를 통한 결과물을 80° C 진공오븐에서 12시간동안 건조를 진행한 후 압출기(BA-11, Bautek)를 통해 복합재료 압출 후 펠렛으로 만들어 건조 후 사출기를 통해 인장시편을 생산하였다. 압출공정상에서 CNC의 열분해를 최소화하기 위해 낮은 온도를 이용하였다. 인장시편은 ASTM D638의 규격으로 제작이 되었으며 사출 후 시편은 데시케이터에 12시간동안 보관 후 인장시험을 진행하였다. 복합재료의 생산과정에서 CNC의 첨가비율은 폴라아미드 대비 0.1wt%, 0.2wt%를 첨가하여 시편을 제작하였다.

표 가-3 시료 처리 공정

시료명	CNC 첨가량(wt%)	초음파 유무(40,000J)
Pure PA6	0	X
CNC_0.1wt%	0.1	X
CNC_0.2wt%	0.2	X
Soni_CNC_0.1wt%	0.1	O
Soni_CNC_0.2wt%	0.2	O

(다) 결과

본 연구에서 개발한 나노셀룰로오스 복합재료의 기계적 강도평가는 인장시험을 바탕으로 분석하였다. 인장시험은 시험시편에 인장하중을 적용시켜 절단될 때 하중에 대한 변형을 측정하여 기계적 성질을 파악할 수 있는 시험법이며 항복점, 탄성률, 인장강도 등을 측정 할 수 있다. 시험시편은 ASTM D638의 규격으로 진행하였다.

인장시험 결과를 분석하면 나노복합재료 제조 시 CNC의 첨가량이 증가할수록 강도가 증가되는 것을 알 수 있으며, 초음파를 이용하여 CNC의 분산성을 증가시킨 나노복합재료에서 강도가 증가하는 것을 알 수 있다. CNC 첨가량으로 인한 나노복합재료의 강도증가에 대한 효과보다 초음파적용 유무에 따른 강도증가의 효과가 더욱 효율적인 강도증가 요소로 분석 및 판단된다.

나노복합재료에서 CNC 첨가량 증가로 인한 강도 상승효과보다 초음파 공정을 이용하여 CNC의 분산성을 증가시킨 나노복합재료가 더욱 효과적인 강도증가를 야기할 수 있는 요소로 판단이 되었다. 이러한 근거를 바탕으로 나노복합재료에서 나노단위를 갖는 강화제의 분산에 의한 강도증가효과가 더욱 효율적인 방법으로 분석되었다.

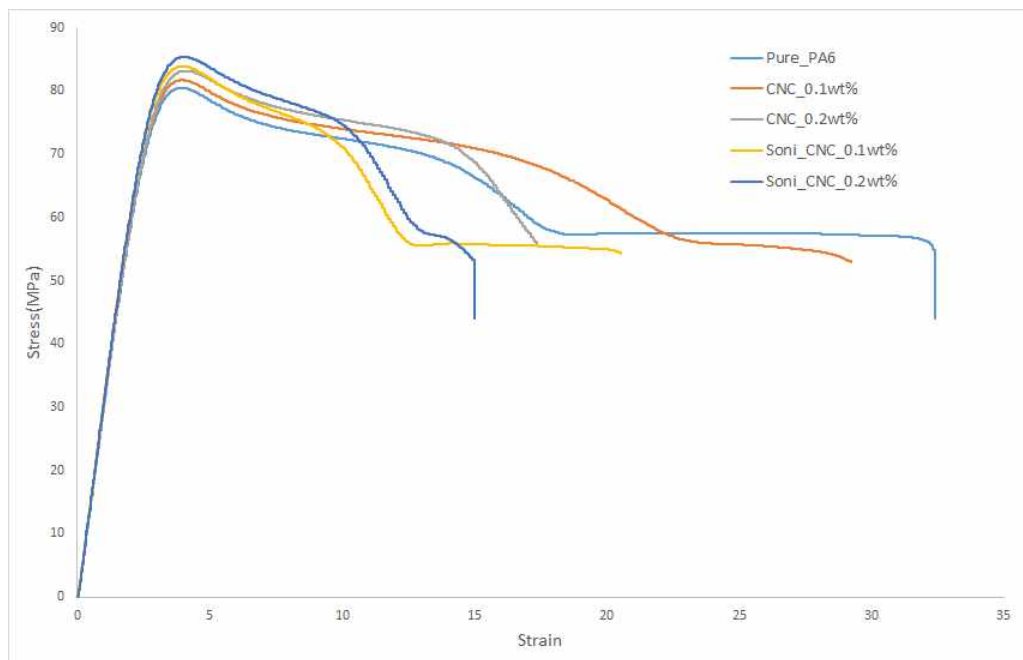


그림 가-13 개발한 나노셀룰로오스 복합재료의 인장강도 분석

나. 침목 구조해석 및 주요 설계 인자 도출

(1) 형상 디자인

(가) 기존 침목 모델링

국내에서 적용되고 있는 PSC 침목 2종 중, 일반철도에 사용되는 침목을 Solid works 2017을 이용하여 모델링했다.

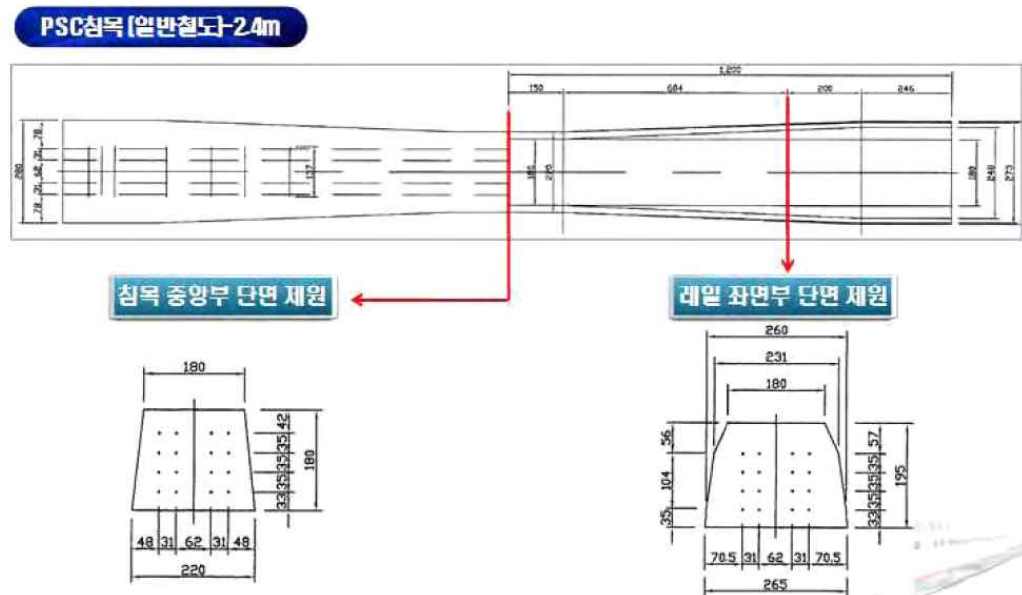


그림 나-1 PSC 일반철도용 침목 설계도

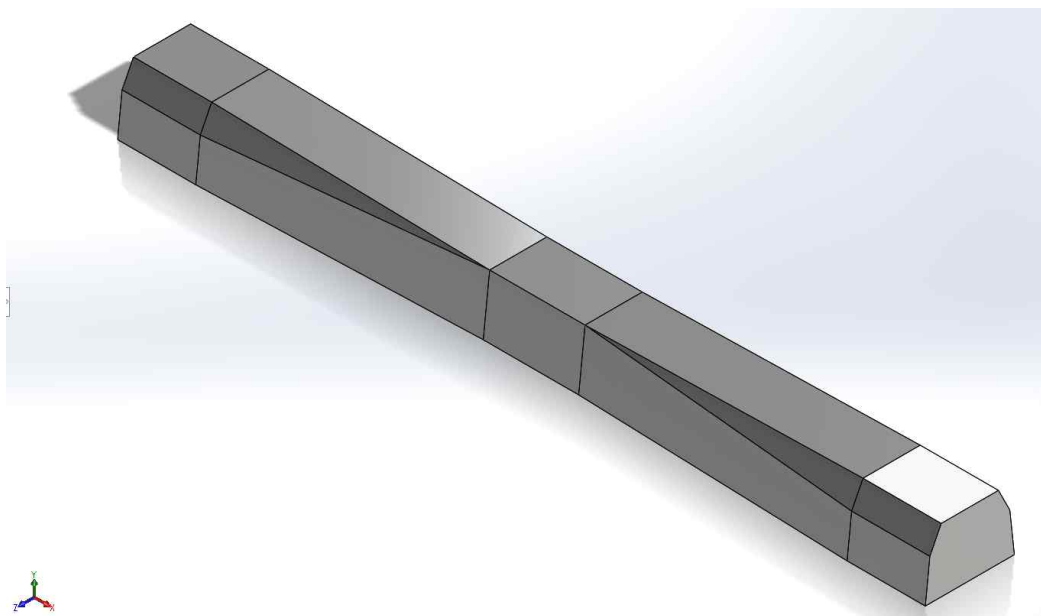


그림 나-2 기존 침목 모델링

침목은 열차로부터 가해지는 하중, 충격, 진동 등에 의해 결함이 생긴다. 이러한 취약점을 보완하기 위해서 침목의 재료나 형상에 변화를 주어 안정성을 높일 수 있다. 본 단락에서는 침목의 형상을 위상최적화 기법을 통해 디자인하고, 하중에 의한 내부 응력 변화를 분석했다.

(나) 위상최적화 이론

위상최적화는 최적설계 내에서 분류되는 최적화 기법의 한 종류이다. 최적설계에 앞서, 구조설계란 일반적으로 내부 안정성과 설계조건을 충족시키기 위한 설계를 의미한다. 하지만 설계조건을 충족시키기 위한 변수들의 수동적인 통제는 시간 및 노동 집약적인 작업이다. 최적설계는 구조설계가 갖는 경제성과 안전성 모두를 만족시키는 범위 내에서의 최적 변수를 찾을 수 있는 도구다. 최적설계는 최적화 이론을 적용한 개념이고, 최적화 이론은 다음 정식화 과정을 갖추어야 한다. 정식화 과정은 설계변수, 제약조건, 목적함수를 요소로 가진다. 이 구성요소를 이용해 다음과 같이 최적화 문제를 정의한다.

Minimize: $f(x)$

subject to: $h_i(x) = 0 \quad (i = 1, \dots, M)$

f : 목적함수(Objective Function)

h_i : 제약조건(Constraints)

x : 설계변수(Design Variable),

N, M : 설계변수와 제약조건 개수

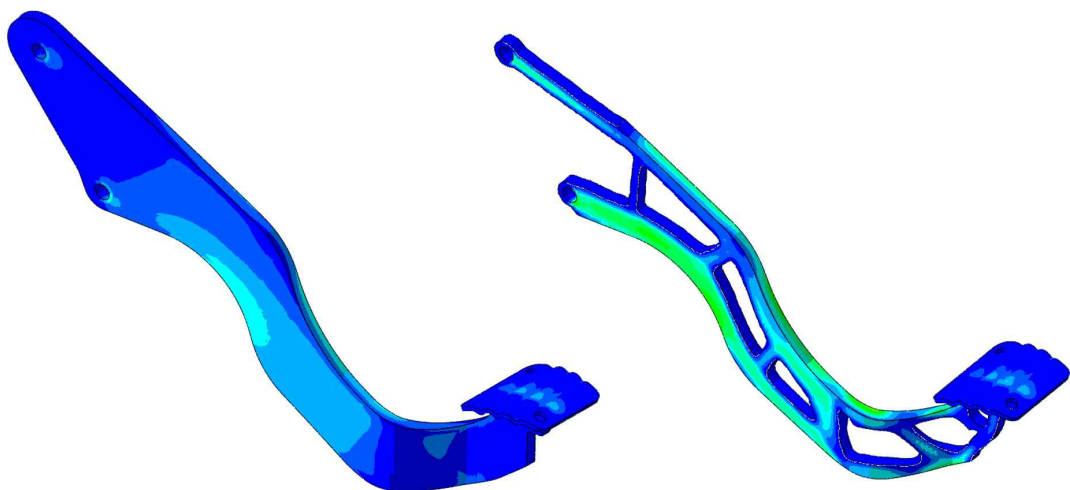


그림 나-3 Example of topology optimization using TOSCA

(다) 침목 위상최적화

본 실험에선 침목의 strain energy를 목적함수로 minimize 하고, volume을 제약조건으로 설정함으로써, 구조물의 기하형상의 최적화 작업을 진행했다. Software는 TOSCA (SIMULIA)를 사용했다. 최초 모델은 침목 두 개와 그사이 빈 공간을 연속적으로 이은 형상이다.

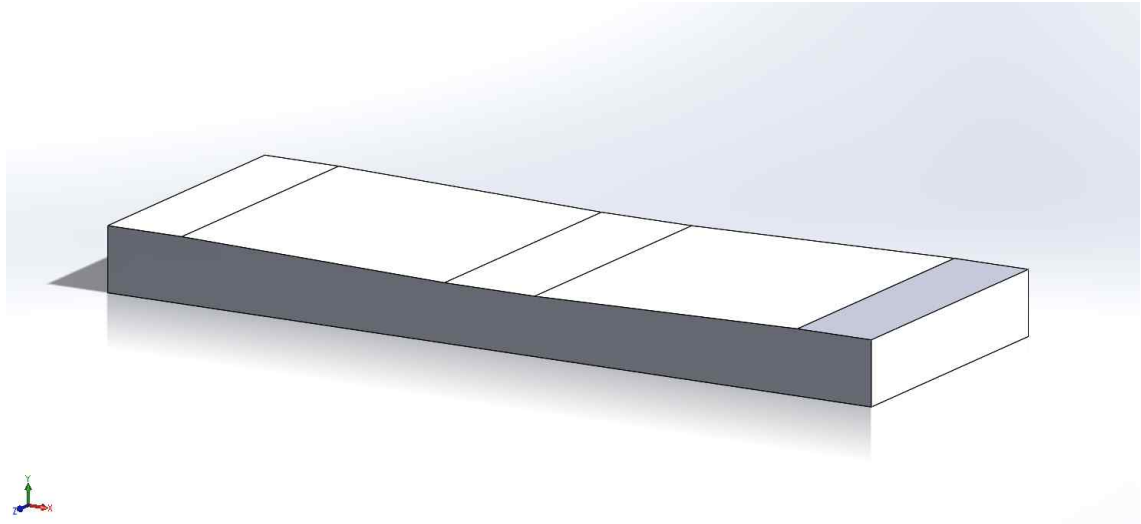


그림 나-4 Initial design

경계 조건으로는, 레일위치에 해당하는 상부 surface에 수직하중과, 최초 침목 형상에 해당하는 하부 surface에만 3방향 변위를 구속하였다. Volume은 각각 본 모델의 25, 50, 75% 미만일 때로 제한하였을 때의 결과는 다음과 같았다.

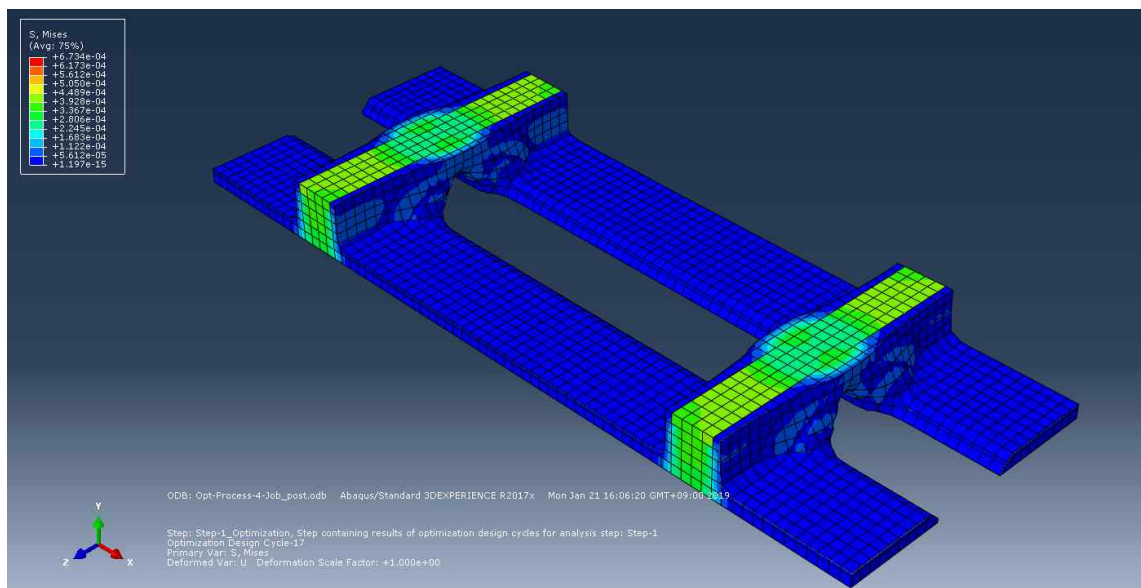


그림 나-5 Optimization result of volume 25%

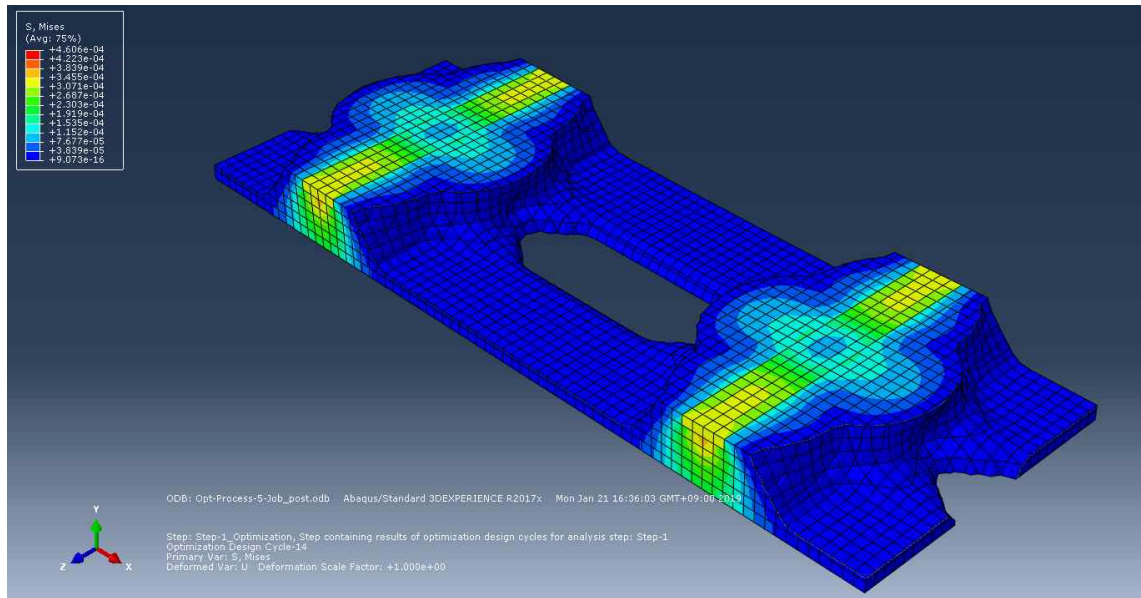


그림 나-6 Optimization result of volume 50%

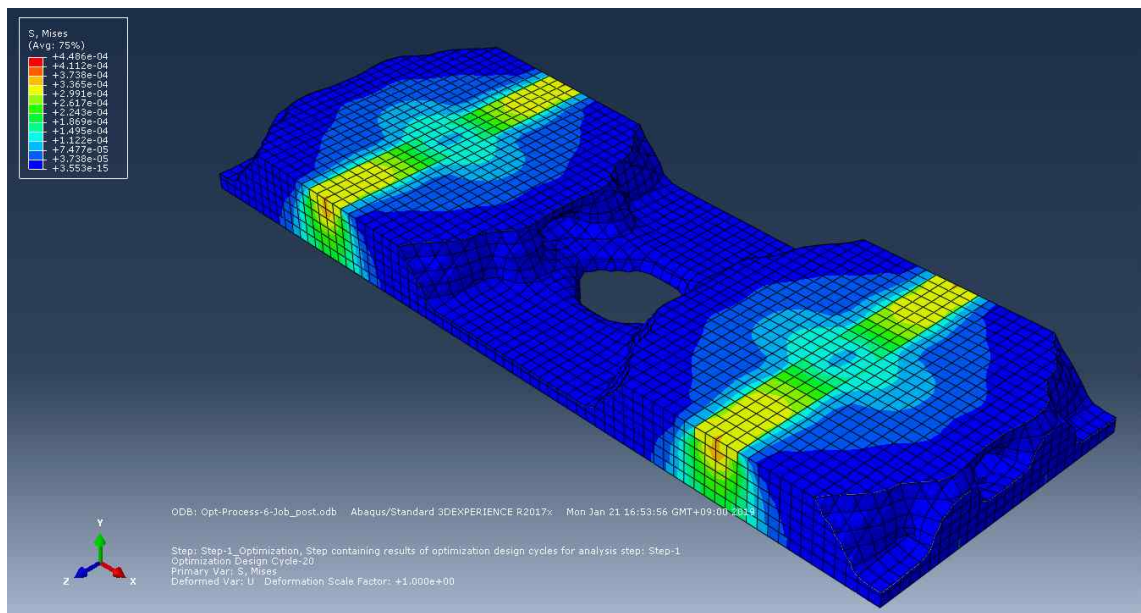


그림 나-7 Optimization result of volume 75%

레일 접촉면을 중심으로 두꺼운 volume이 유지된다는 공통적인 특징이 나타난다. 침목 두 개 규모에서 레일이 지나가는 빈공간에 침목재료가 부설되는 경우, 더욱 안정적인 구조를 이룬다고 판단했다. 이러한 침목의 응력결과 양상과 침목재료의 경제성을 고려하여 다음과같은 침목 형상을 고려해 볼 수 있다.

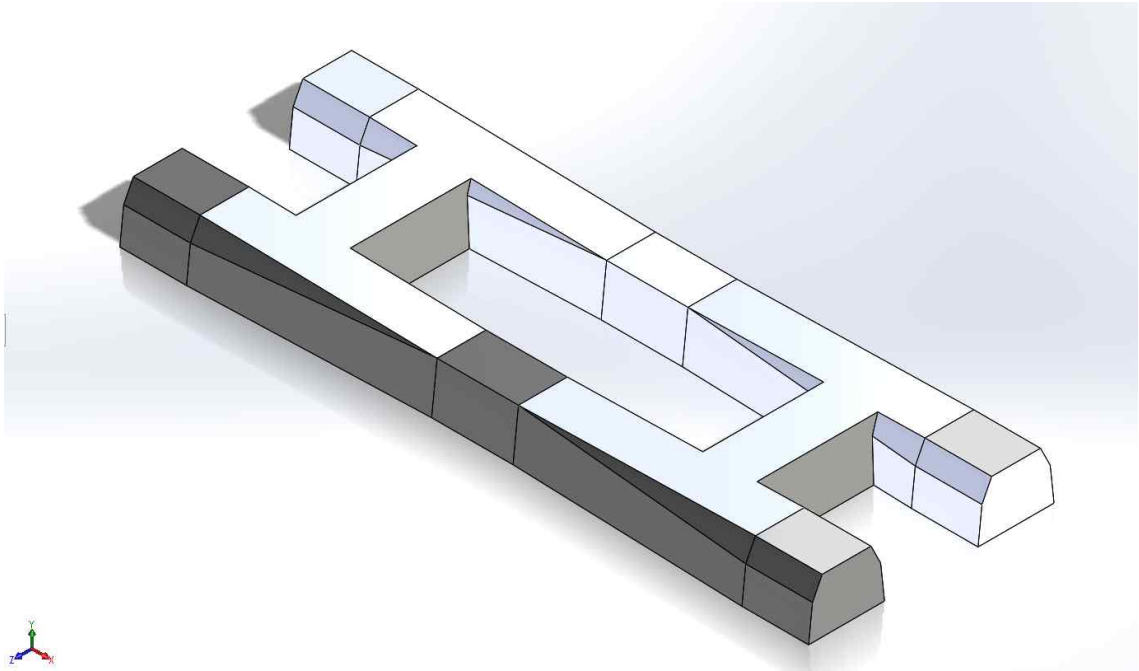


그림 나-8 New design model of sleeper

(2) 해석 평가

(가) 전처리과정

기존의 침목과 새로 제시한 형상의 침목의 내부 응력을 비교해보기 위해, 각 침목 모델을 레일방향으로 다수 배치하였다. 레일은 steel, 도상은 ballast, 침목은 concrete의 물성치를 사용했다[Steel (E:210Gpa, ν :0.3), Ballast (E:180Mpa, ν :0.25), Concrete (36.406Gpa, ν :0.2)]

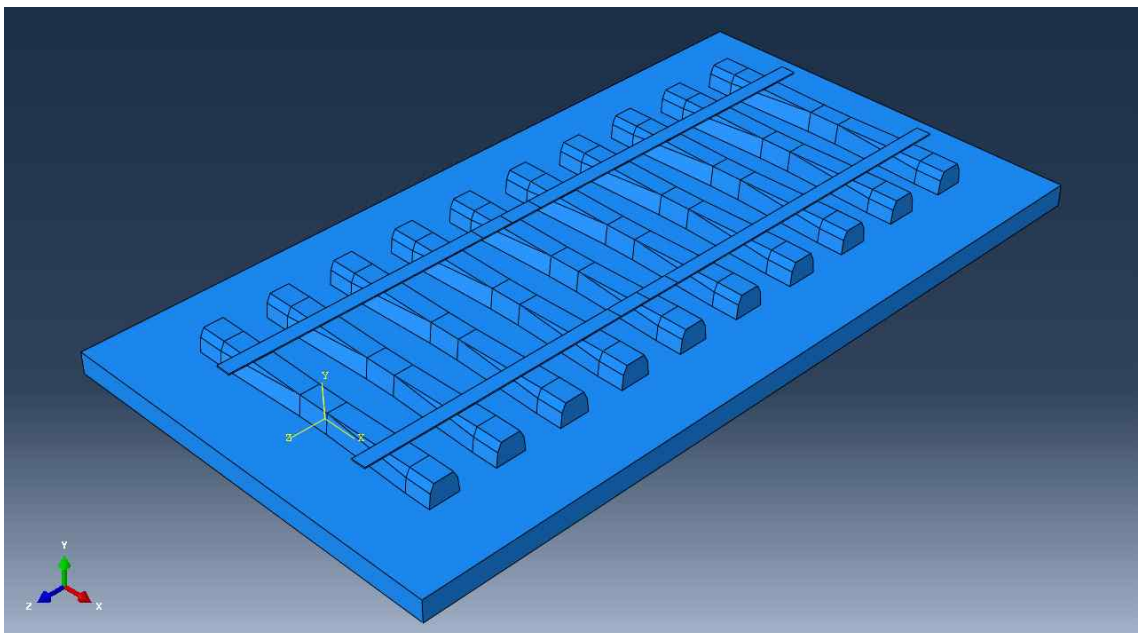


그림 나-9 Assembly model of conservative sleeper

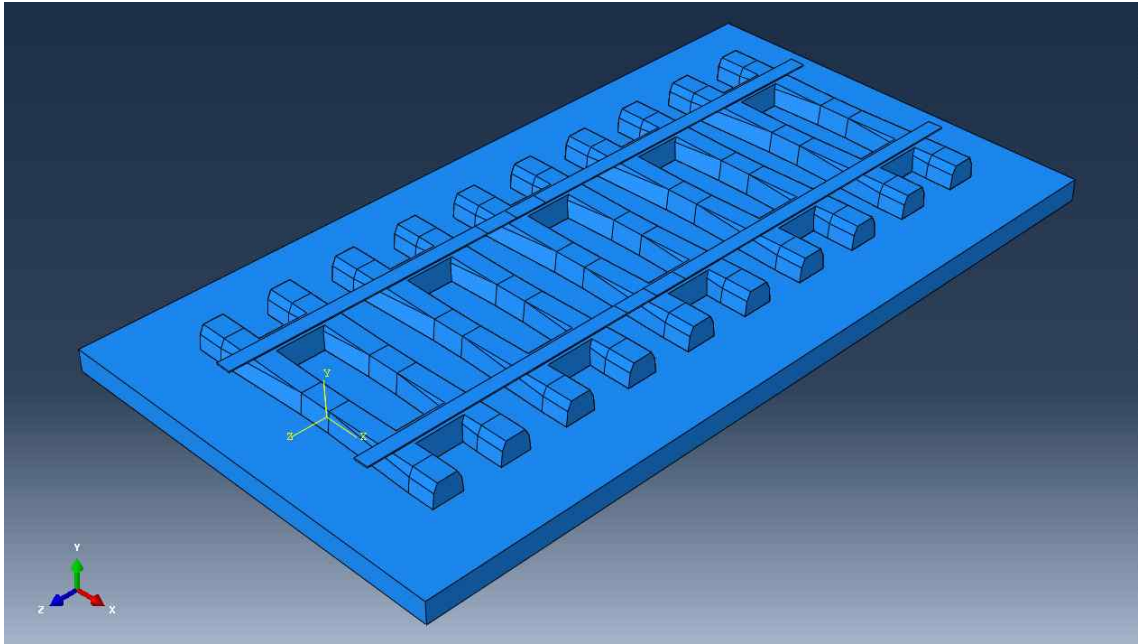


그림 나-10 Assembly model of new sleeper

경계조건은 도상 하부 및 옆 surface 3방향 변위를 제한했고 하중은 3가지 case로 나누어 수직하중을 인가했는데, case-1은 침목과 침목사이 중앙, case-2는 기존침목기준 침목중앙, case-3는 새 침목기준 새로이 부설된 공간중앙이다. 하중 크기는 100N이고 이는 모델간 단순 응력비교를 위한 수치다.

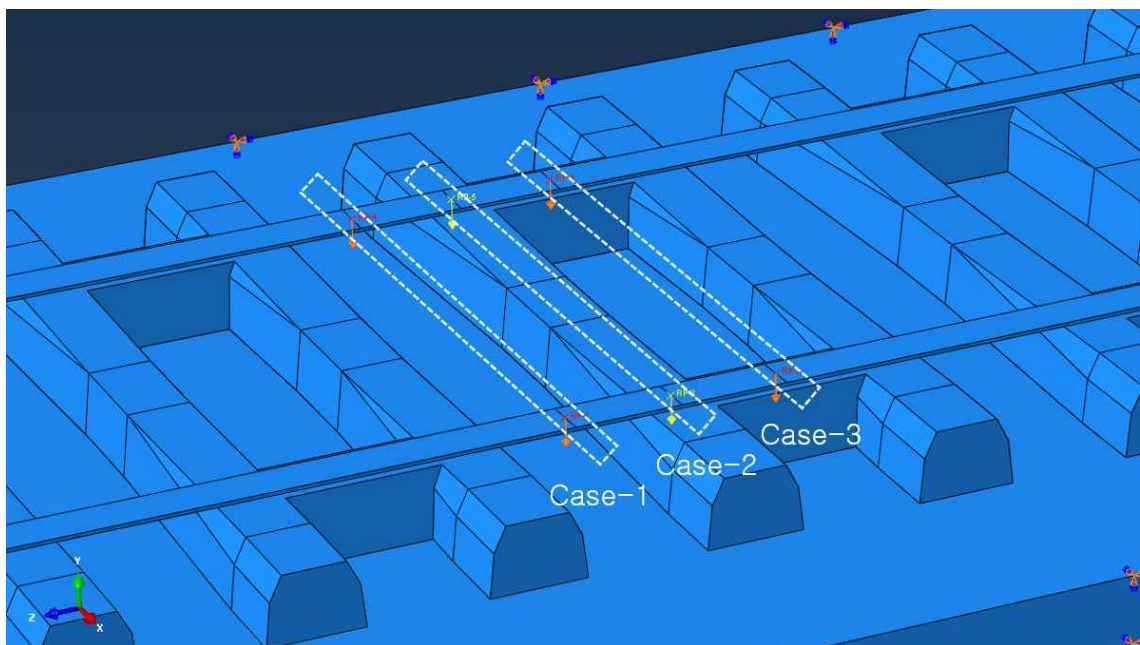


그림 나-11 Each loading case

Mesh는 해석정확도가 더욱 요구되는 침목 part에 집중하기 위해, 각 part별로 다르게 지정했다. 침목은 C3D4 type에 25 mesh size, 레일은 C3D8R type에 50 mesh size, 도상은 C3D8R type에 100 mesh size다.

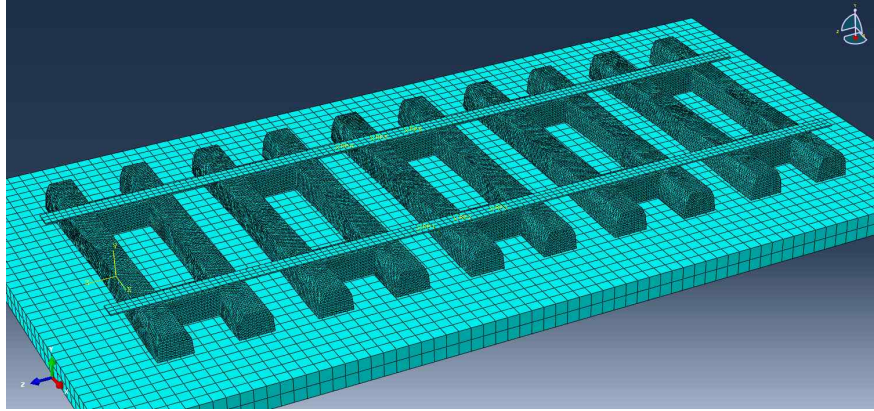


그림 나-12 Meshed assembly model

(나) Case-1 result plot

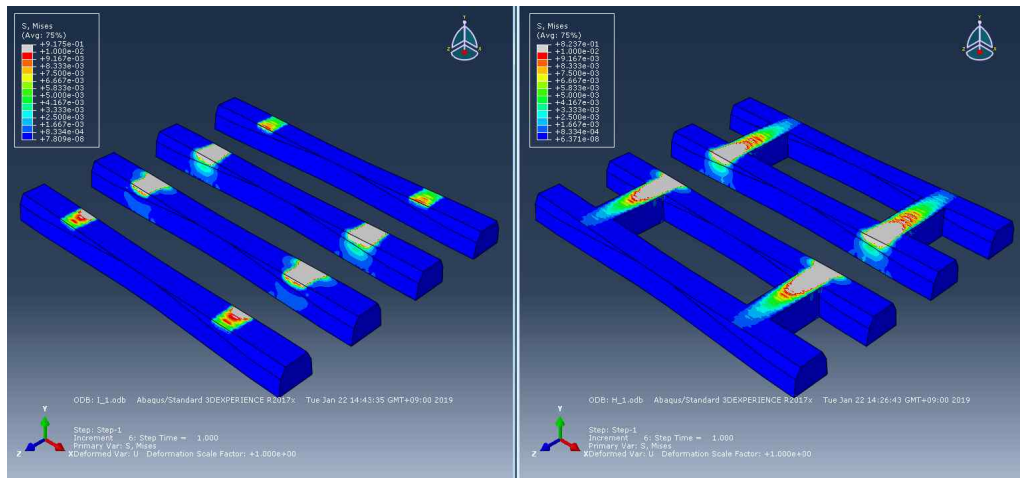


그림 나-13 Von mises stress result plot of 4 sleepers in case-1

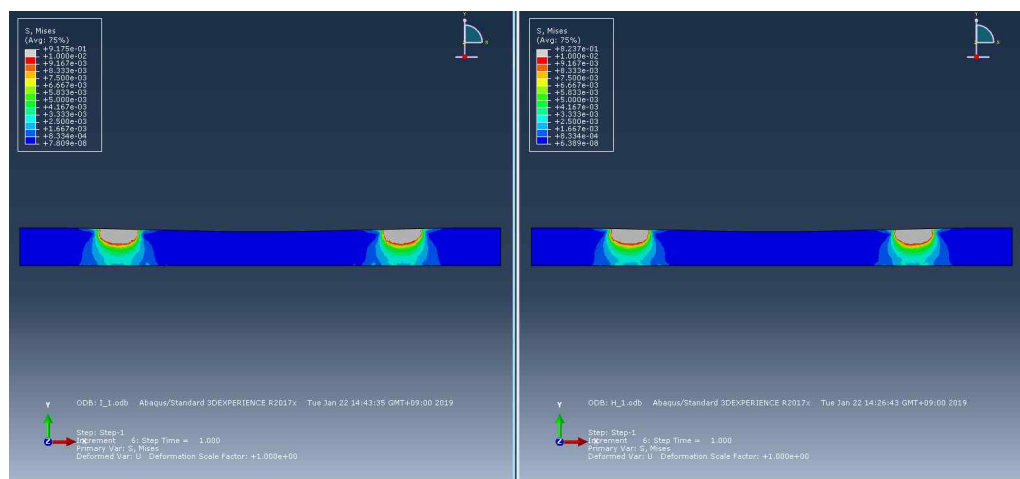


그림 나-14 Von mises stress result plot of cross section in case-1

Case-1에서 기존침목의 최대 von mises stress는 $9.175e-1$ Mpa, 새 침목은 $8.237e-1$ Mpa이다.

(다) Case-2 result plot

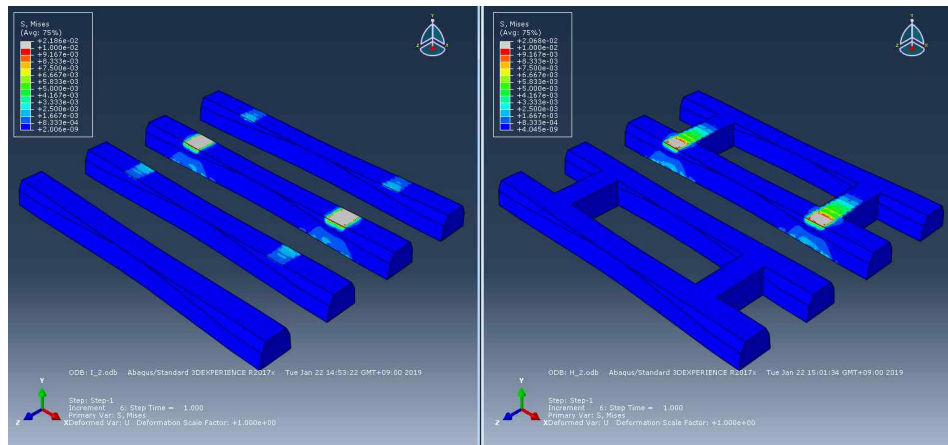


그림 나-15 Von mises stress result plot of 4 sleepers in case-2

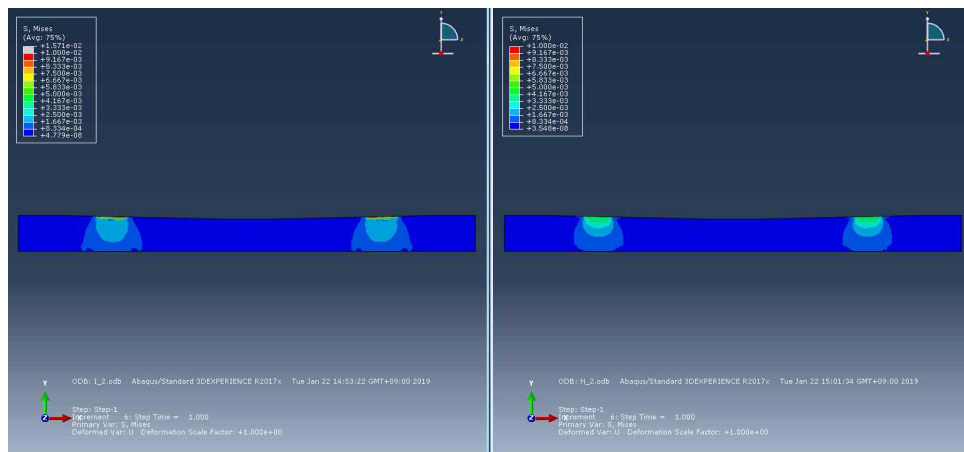


그림 나-16 Von mises stress result plot of cross section in case-2

Case-2에서 기존침목의 stress는 1.571e-2 Mpa, 새 침목은 1e-2 Mpa이다.

(라) Case-3 result plot

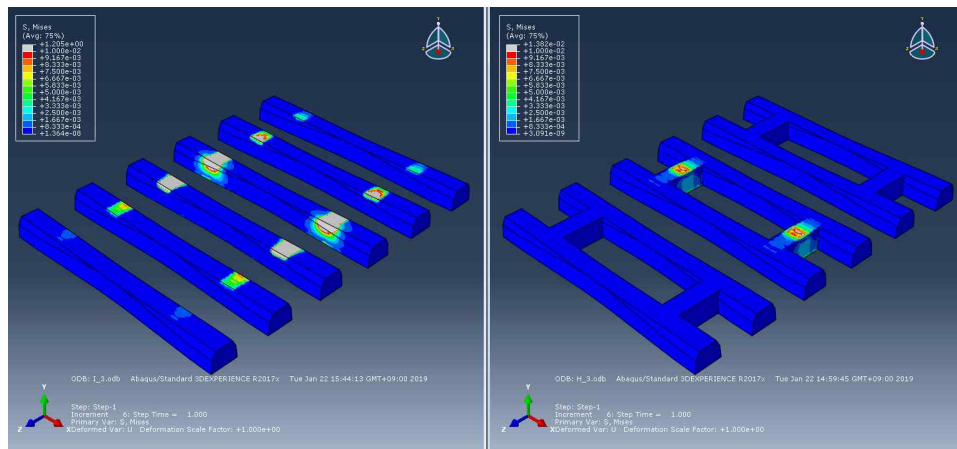


그림 나-17 Von mises stress result plot of 6 sleepers in case-3

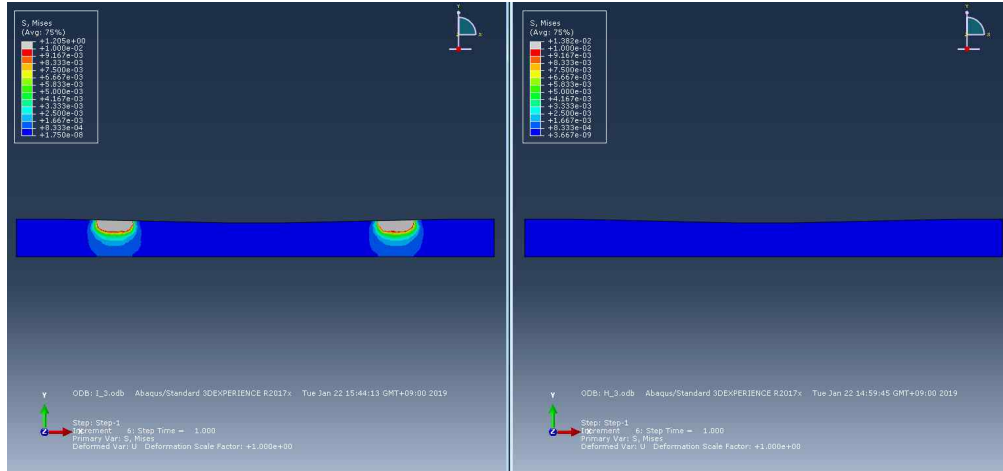


그림 나-18 Von mises stress result plot of cross section in case-3

Case-3에서 기존침목의 stress는 1.205 Mpa, 새 침목은 1.382e-2 Mpa이다.

(마) All case loaded result plot

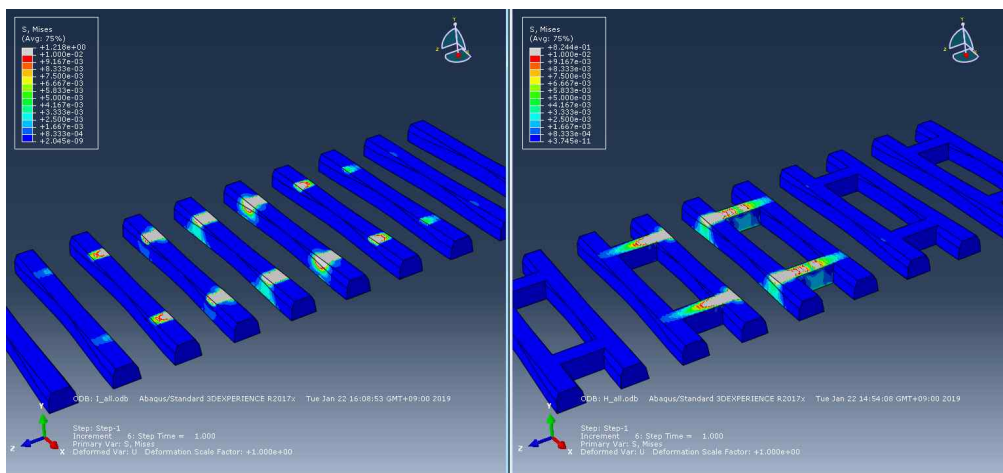


그림 나-19 Von mises stress result plot of all sleepers in all cases

모든 case의 하중을 동시에 가한 기존침목 모델의 최대 stress는 1.218 Mpa, 새 침목 모델은 8.244e-1 Mpa이다.

(사) 결과 분석

각 case에서 새 침목에 대한 기존침목의 최대응력 비를 살펴보면, case-1은 1.11배, case-2는 1.57배, case-3는 87192배로 나타났다. Case-1은 새 침목에 추가된 형상의 영향을 거의 받지않았지만, case-3에선 막대한 차이로 새 침목에서 안정성을 나타냈다. Case-2의 plot을 살펴보면, 응력이 가해지는 직접적인 위치 이외에 부설된 형상에서 응력이 일부 분산됨으로 새 디자인이 유의미한 결과를 도출했음을 알 수 있다. 이와같은 효과는 모든 case의 하중을 동시에 인가한 plot에서 더욱 뚜렷하게 나타난다. 따라서, 위성최적화를 이용한 새 침목 형상디자인은 기존침목보다 레일로부터 전달받는 압력을 더 효율적으로 분배할 수 있다고 분석할 수 있다.

다. 나노-재활용 복합소재 침묵적용을 위한 강도 증가 연구

(1) 나노 셀룰로오스 미시구조역학적 분석 및 최적화기법을 통한 확률론적 물성 파라미터 도출

(가)복합재료 미시적 분석 이론

일반적으로 기계구조설계에 사용되고 있는 연속체역학은 거시적인 관점에서 균일하게 반응 및 거동을 하는 연속체이다. 이와 같은 가정은 외부의 응력 및 변위에 따라 어떠한 반응을 보이는지 알 수 있는 가장 편리한 방법이다. 재료에 대한 거동을 파악할 경우 일반적으로 실험을 통해 재료의 거시적 관점에서 분석을 하게 된다. 하지만 실제 재료는 미시적 관점에서 보았을 경우, 불균일한 구조를 가지고 있으며, 다양한 구성물질로 이루어져 있고 이러한 구성물질은 반응을 나타나게 된다. 이와 같이 어떠한 재료를 실험을 통해 거시적 반응을 잘 파악되고 있는 경우, 연속체역학에 대한 이론을 미시구조의 구성성분에 응용하게 된다면 분석하고자 하는 재료의 미시구조적 반응을 분석하고 이해함에 유용할 것이다.

어떠한 재료에 대한 미시구조적 관찰은 재료의 국소부위에 대한 역학적 반응을 다루는 학문이다. 미시역학적 분석은 분석하고자 하는 국소부위에 포함된 matrix, 강화재 혹은 interphase등의 크기에 따라 미시구조의 크기가 달라진다. 복합재료의 거동을 미시역학적으로 분석한 연구는 국소부위만의 거동의 판단을 통해 복합재료의 거시적 거동을 예측하기 위해 현재까지 많은 연구가 수행되어 왔다.

① Eshelby 분석 모델

Eshelby 모델은 어떠한 재료의 지점내부에 eigenstrain(ϵ^*)을 가지는 타원형의 강화재가 포함되어 있다고 가정을 하고 탄성응력을 계산하는 모델이다. 이 모델은 계산상의 이점을 가지고 있기 때문에 고체 내부에 위치한 강화재 주위의 응력과 변형을 간편하게 예측할 수 있는 장점을 가지고 있다. Eshelby 모델은 의 강성을 가지는 matrix내부에 강화재가 존재한다고 가정하며, 초기 분석하고자 하는 재료의 내부에는 응력이 존재하지 않는다. 재료의 내부의 inclusion이 열팽창, 상변태 및 소성변형 등으로 인해 만큼 변형할 경우, 그 강화재는 일정하게 변형을 하게 되지만 변형된 입자가 matrix내부에 존재하게 된다면 변형에 의하여 입자의 형상에 변형이 생기게 된다.

3차원 무한한 고체 내부에 강화재가 있다고 가정한 후, 고체 내부에 방향으로 를 가할 때, Eshelby 모델의 무한한 고체내의 응력()은 외부조건(σ)을 고려하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\overline{\sigma_0} + \overline{\sigma} = \overline{C_f} \cdot (\overline{\epsilon_0} + \overline{\epsilon}) \quad (1)$$

$$= \overline{C_m} \cdot (\overline{\epsilon_0} + \overline{\epsilon} - \overline{\epsilon^*}) \quad (2)$$

여기서 아래 첨자 m 및 f 는 matrix와 강화재를 나타낸다. 그리고 $\overline{C}$ 는 강성텐서, $\overline{\epsilon_0}$ 는 강화재가 없을 경우 외부에서 가해진 하중($\overline{\sigma_0}$)에 의해 발생하는 matrix의 균일한

변형장으로 $\bar{\sigma}_0 = \bar{C}_m \cdot \bar{\varepsilon}_0$ 의 관계를 갖는다. $\bar{\varepsilon}$ 는 강화재 내부의 변형률을 나타내고, 는 Eshelby 모델에 의해 발생하는 eigenstrain으로 계산이 된다. Eshelby tensor $\bar{S}$ 는 강화재의 형상과 matrix의 포아송 비(ν)에 의해 결정이 되고, $\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}^*$ 그리고 Eshelby tensor 사이에는 다음과 같은 관계가 존재한다. 여기서 matrix, 강화재의 강성텐서 $\bar{C}$, Eshelby tensor $\bar{S}$, 외부에서 주어진 하중 은 모두 주어진 값이다.

식 (2)로부터

$$\bar{\varepsilon} = \bar{S} \cdot \bar{\varepsilon}^* \quad (3)$$

$$\frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_0} = \bar{C}_m^{-1} \cdot \sigma_0 \quad (4)$$

식 (1)~(4)로부터

$$\bar{\varepsilon}^* = [(\bar{C}_f - \bar{C}_m) \cdot \bar{S} + \bar{C}_m]^{-1} \cdot (\bar{C}_m - \bar{C}_f) \cdot \bar{C}_m^{-1} \cdot \sigma_0 \quad (5)$$

복합재료에 x_3 방향으로 하중이 작용하므로

$$\bar{\sigma}_0 = \sigma_0 [001000] = \sigma_0 \bar{P} \quad (6)$$

로 나타낼 수 있다.

식 (6)을 이용하여 eigenstrain $\bar{\varepsilon}^*$ 을 다시 쓰면

$$\bar{\varepsilon}^* = [(\bar{C}_f - \bar{C}_m) \cdot \bar{S} + \bar{C}_m]^{-1} \cdot (\bar{C}_m - \bar{C}_f) \cdot \bar{C}_m^{-1} \cdot \bar{P} \quad (7)$$

이 된다.

Eshelby 모델에서의 복합재료의 변형에너지(strain energy)를 다음과 같이 표현한다.

$$U = \frac{1}{2} \int_V (\bar{\sigma} + \bar{\sigma}_0) \cdot (\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_0) dV \quad (8)$$

변형에너지를 이용하여 변형에너지 밀도를 계산하면

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2} \bar{\sigma}_0 \cdot \bar{\varepsilon}_0 + \frac{f}{2} \bar{\sigma}_0 \cdot \bar{\varepsilon}^* \\ &= \frac{1}{2} \bar{\sigma}_0 \cdot (\bar{C}_m)^{-1} \cdot \bar{\sigma}_0 + \frac{f}{2} \bar{\sigma} \cdot \bar{\varepsilon}^* \end{aligned} \quad (9)$$

이다. 식 (9)에서 는 강화재의 체적비를 의미한다.

복합재료의 변형에너지 밀도(strain energy density)를 구해보면

$$u_e = \bar{\sigma}_0 \cdot (\bar{C}_e)^{-1} \cdot \bar{\sigma}_0 \quad (10)$$

식 (9)와 식 (10)을 비교하면 복합재료의 강성 텐서값 를 구할 수 있다.

Eshelby 모델은 위와 같은 가정을 통하여 서로 다른 강성의 물질이 결합된 재료의 평균 응력을 계산할 수 있다. Eshelby 모델을 통해 서로 다른 강성을 가진 복합재료의 평균응력을 쉽게 구할 수 있지만 그에 따른 한계점도 가지고 있다.

Eshelby 모델의 가정은 큰 matrix내부에 하나의 강화재가 존재한다는 가정을 내포한 모델이므로, matrix내부에 존재하는 강화재의, interphase 및 기공과 같이 제 2상의 요소가 실질적으로 증가를 하게 된다면 적용하기가 어렵다. 또한 실제 복합재료의 내부의 matrix와 강화재는 균일하게 분포되어있지 않으므로 적용의 조건이 매우 까다롭다.

② Mori-Tanaka 분석 모델

Eshelby 모델의 이론을 이용한 Mori-Tanaka 모델은 강화재간의 상호작용으로 인하여 발생하게 되는 matrix내의 강화재에 의한 평균교란 변형 $\hat{\epsilon}$ 을 고려해야 한다.

$$\bar{\sigma}_0 + \bar{\sigma} = \bar{C}_f \cdot (\bar{\epsilon}_0 + \bar{\epsilon} + \hat{\epsilon}) \quad (11)$$

$$= \bar{C}_m \cdot (\bar{\epsilon}_0 + \bar{\epsilon} + \hat{\epsilon} - \bar{\epsilon}^*) \quad (12)$$

외부에서 작용하는 하중의 조건은 이므로, 교란응력을 복합재료 전 영역으로 체적에 대한 적분을 계산하면 0이 되어야 한다.

즉, $\int \bar{\sigma} dV = 0$ 으로부터

$$\hat{\epsilon} + f(\bar{\epsilon} - \bar{\epsilon}^*) = 0 \quad (13)$$

식 (11), 식 (12) 그리고 식 (13)으로부터

$$\bar{\epsilon}^* = [(1-f) \cdot (\bar{C}_f - \bar{C}_m) \cdot (\bar{S} - I) + \bar{C}_f^{-1}]^{-1} \cdot (\bar{C}_m - \bar{C}_f) \cdot \bar{\epsilon}_0 \quad (14)$$

가 된다.

식 (6)을 이용하여 eigenstrain $\bar{\epsilon}^*$ 는

$$\bar{\epsilon}^* = \sigma_0 [(1-f) \cdot (\bar{C}_f - \bar{C}_m) \cdot (\bar{S} - I) + \bar{C}_f^{-1}]^{-1} \cdot (\bar{C}_m - \bar{C}_f) \cdot \bar{C}_m^{-1} \cdot \bar{P} \quad (15)$$

이 된다. 앞에서 풀어놓은 변형에너지 밀도 식(9)와 식 (10)을 이용하여 복합재료의 강성텐서 $\bar{C}_c$ 를 구할 수 있다.

MT모델은 2상을 가지는 복합재료의 거동을 효과적으로 예측할 수 있으며, 이론상으로는 강화재의 부피분율을 25%이하로 국한되지만 실제로는 이 수치를 뛰어넘는 부피분율을 가진 복합재료에서도 성공적인 예측을 제공한다. Eshelby 모델과 비교하여 실제 재료의 거동을 좀 더 정확하게 예측할 수 있는 장점을 가지나 Eshelby 모델과 마찬가지로 무한한 크기를 가지는 matrix 내에 존재하는 하나의 강화재를 바탕으로 접근한 모델이므로 강화재 및 제 2상의 요소의 부피 체적이 증가될수록 적용하기가 어려워진다.

③ 수치해석적 모델(Numerical model)

앞에서 설명한 Eshelby, 및 Mori-Tanaka 모델과 같은 분석적 해석법은 복합재료의 미시구조의 선형적인 거동을 구성성분의 물성을 바탕으로 다소 쉽게 유추가 가능하다. 그러나 분석적 모델은 다소 특정한 미시구조에만 적용이 되는 한계점을 가지고 있고, 복합재료의 비선형적 거동에 대해 적용하기 다소 어려운 부분이다. 이와 반대로 미시구조의 수치해석적 접근 모델은 복합재료를 구성하고 있는 재료에 대한 형상 및 크기에 영향이 없으며 재료의 비선형적인 거동을 반영할 수 있는 특징을 가지고 있어 다양한 복합재료의 미시구조 해석이 가능하다. 미시구조의 수치해석적 접근법은 분석적 모델과 다르게 정형화된 방정식이 존재하지 않으며 미시구조의 형태 및 연구의 목적에 따라 다양한 방법을 적용한 모델을 이용하여 연구 중이다. 그 중 가장 많이 언급되며 활용성이 넓은 미시구조의 수치해석적 접근법으로는 Representative Volume Element(RVE) 접근법과 Unit Cell 접근법이 있다. RVE와 Unit Cell 접근법은 미시구조에 대한 역학적 분석을 평균변형장 및 평균응력장의 개념을 가지고 있기 때문에 기본개념은 서로 유사하게 보일 수 있다[20], [21].

(나) RVE(Representative Volume Element)

① RVE 모델 정의

RVE 모델은 복합재료 내부의 미시구조가 반복된다는 Unit Cell 접근법과 차이가 있다. RVE 개념이 제안된 초기에는 컴퓨터의 처리능력에 한계로 인해 단순한 모델을 사용하여 복합재료의 거동을 파악하였고, Unit Cell과의 이론적 차이가 존재하였지만 복합재료를 이루는 가장 기본적인 구조를 단순화하여 분석하였기 때문에 유사한 접근법을 사용하였다. 2000년대에 와서 컴퓨터의 성능발전에 따라 복합재료의 불균질한 미시구조의 효과를 미시역학적으로 분석을 하기 시작하였고, 이로 인해 RVE 모델 접근법은 Unit Cell 접근법과 상당한 차이를 보였다. RVE 접근법은 불균질한 미시구조를 유한한 체적을 통해 분석하기 때문에 해석된 결과는 통계적인 오차를 가지게 된다.

어떠한 불균질한 복합재료의 거동을 미시적 관점에서 분석할 때, 분석할 복합재료의 국부적인 부분이 충분히 크고 불균질한 복합재료의 거시적인 거동을 나타낼 수 있다면 이 국부적인 부분만 이용하여 전체 복합재료의 거동을 대표 할 수 있다. 이러한 가정을 통해 불균질한 복합재료의 거동을 대표할 수 있는 체적을 통하여 전체 재료의 거동을 파악하는 방법이 RVE 접근법이라고 할 수 있다. RVE 모델 접근법은 Unit Cell 접근법의 기본 개념을 포함하고 있다. 두 접근법의 가장 큰 차이점은 어떠한 재료의 미시구조가 규칙적이고 반복적이지 않아도 단순화 과정을 거치지 않고 재료의 대표체적요소를 통해 거시적 거동을 큰 오차 없이 예측할 수 있다는 장점을 가지게 된다.

-Unit Cell

미시구조의 기하학적 모양이 반복을 이루는 Woven composite, Unidirectional fiber composite 등의 복합재료의 반복적 특성을 가지게 되는 구조를 Unit Cell이라 한다. 이런 구조는 복합재료의 전체 물성을 대표한다고 가정 할 수 있으므로 수치해석상

computational cost의 장점을 가지고 있다. Unit Cell의 거동을 낮은 비용으로 해석함으로써 그 결과를 전체 구조에 적용한다는 것이 Unit Cell의 접근법이다.

그러나, Short Fiber Reinforced Plastic, MMC, CMC 등의 불연속적 강화 복합재료의 실제 미시구조는 매우 불연속적이므로, Unit Cell 접근법을 활용하기 위해서는 복합재료의 미시구조를 단순화해야 한다.

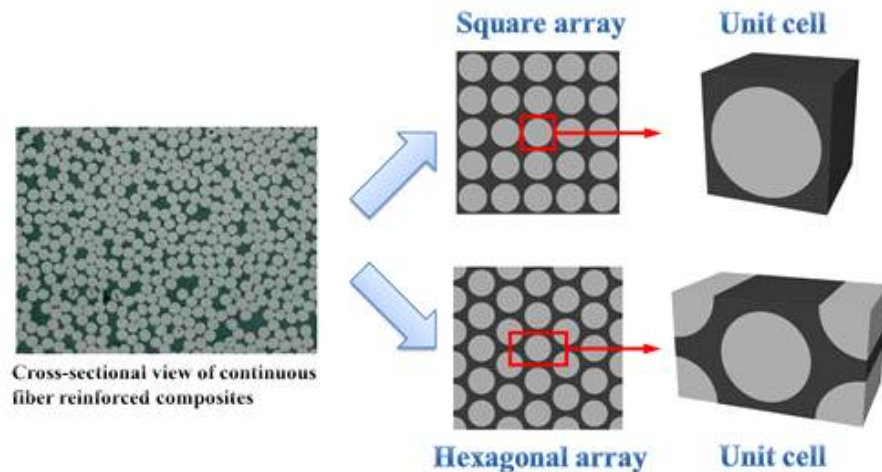


그림 다-1 불균일 미시구조의 Unit cell 변환

Unit Cell 접근방법은 규칙적이고 반복적인 미시구조를 가진 복합재료를 가정하기 때문에 Matrix 내부에 불연속적으로 강화재가 분포되어있는 경우는 고려하기 어려운 한계점을 가지고 있다. 복합재료의 탄성영역 등의 선형적 거동은 Unit Cell 접근법을 이용하여도 실제 복합재료의 미시적인 거동의 결과와 큰 차이를 주지 않지만, 소성영역 등의 비선형 거동은 Matrix 내부의 강화재의 분포도에 따라 큰 차이를 가진다.

② Periodic Boundary Condition(PBC)

실제 인장시험을 통해 얻은 거시적 거동은 임의의 국부지점에서의 RVE 모델의 미시적인 거동에 의해 발생되게 된다. RVE 모델의 크기가 충분한 체적을 가지고 있다면 RVE 모델의 거동이 실제 인장시험에서 나타나는 거시적 거동과 같게 될 것이다. 하지만 RVE 모델의 각 경계에 대한 거동을 자유롭게 지정을 하게 된다면 미시구조내부는 불균일한 상태이므로 외부 하중으로부터 매우 복잡한 형태로 변형이 발생이 될 것이다. 따라서 거시적 차원에서 적용한 경계조건을 적용하는 것에 무리가 있고, 미시구조 분석에서는 그에 상응하는 경계조건을 명확하게 정의해야 한다. RVE 모델에서 대표적으로 사용되는 경계조건은 Linear displacement boundary condition(선형변위 경계조건), Constant traction boundary condition(응력 경계조건), periodic boundary condition(주기 경계조건)이 있다. RVE 모델의 크기가 커질수록 3가지 경계조건으로 분석한 결과는 유효 수치에 가깝게 수렴하지만 periodic boundary condition을 적용한 RVE 모델에서 가장 높은 수렴성을 보이고 있다. 이와 같은 효율성으로 인해 많은 연구에서 periodic boundary condition을 사용하고 있다.

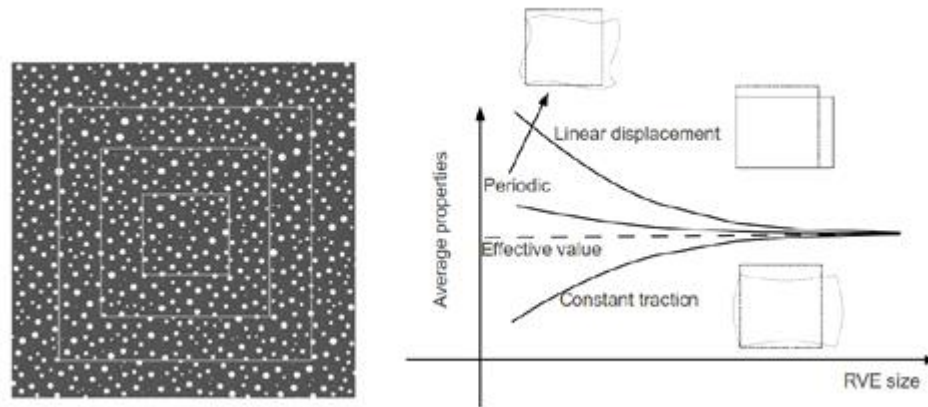


그림 다-2 RVE 모델의 적용 boundary condition 및 RVE 사이즈에 따른 결과 비교

RVE 모델에서 periodic boundary condition을 적용하기 위해서는 전형적으로 RVE 모델의 마주보는 면에 대해 mesh node의 자유도를 같게 구성을 한다. 즉, 주기적인 mesh를 의미하며 RVE 모델의 마주하게 되는 경계에서 같은 mesh의 형태의 분포를 가져야만 한다.

(다) 나노 셀룰로오스 복합재료 미시구조 분석 방법

① Micro-CT(Micro-Computer Tomography)

x선 사진기술은 단면촬영을 통해 입체영상 구성이 가능한 CT로 진화하면서 분석하고자 하는 물질을 파괴하지 않는 비파괴 검사이며, x선의 투과도에 따라 감광정도가 달라지며 이러한 원리를 통해 복합재료의 내부를 관찰할 수 있는 분석법이다. 본 연구에서 사용된 micro-CT는 Bruker사의 SkyScan1272를 50kV, pixel당 1.1um로 촬영을 하였다. 제작한 복합재료를 micro-CT를 통해 단층으로 촬영 후, 3D형상으로 재구성하였다. 3D형상은 각각 1,600장의 단층사진으로 구성을 하였고 재구성한 3D형상을 바탕으로 복합재료의 내부의 matrix를 제외한 균집된 CNC 각 입자의 부피, 배향, 표면적, 구형율, ESDv(Volume-equivalent sphere diameter) 등의 분석이 가능하다. 이러한 데이터들은 RVE 모델을 이루는 데이터로 활용되고, 공정에 따른 분산에 대한 평가를 하기 위한 지표로 사용된다.

Micro-CT를 활용하여 복합재료를 촬영 시, pixel size 및 threshold 값에 따라 결과에 대한 편차가 존재하게 된다. 이러한 분석상 조건에 따라 생성되는 편차로 인해 확률론적으로 접근이 필요하다.

② AFM(Atomic force microscopy)

AFM은 탐침(probe)을 통해 어떠한 재료를 스캔한다는 의미의 SPM(Scanning Probe Microscope)의 일종이다. probe와 시료의 사이의 상호작용에 의해 달라지는 반데르발스 힘에 의해 probe에 영향을 미치게 되며 이러한 움직임을 측정하는 장치이다. 이때 probe를 시료 표면의 원자구조와 형태를 측정하며 전자의 이동과는 무관하여 시료의 표면에 추가적인 전처리가 필요하지 않다.

광학현미경과 전자현미경의 뒤를 잇는 제3세대 현미경으로 불리며 나노기술발전에 필요한 계측장비이다. 진공에서 측정 가능한 전자현미경과 달리 일반 대기 중에서도 측정이 가능하며 원자지름까지 측정이 가능하며 캔틸레버(cantilever)로 불리는 막대를 탐침으로 사용한다.

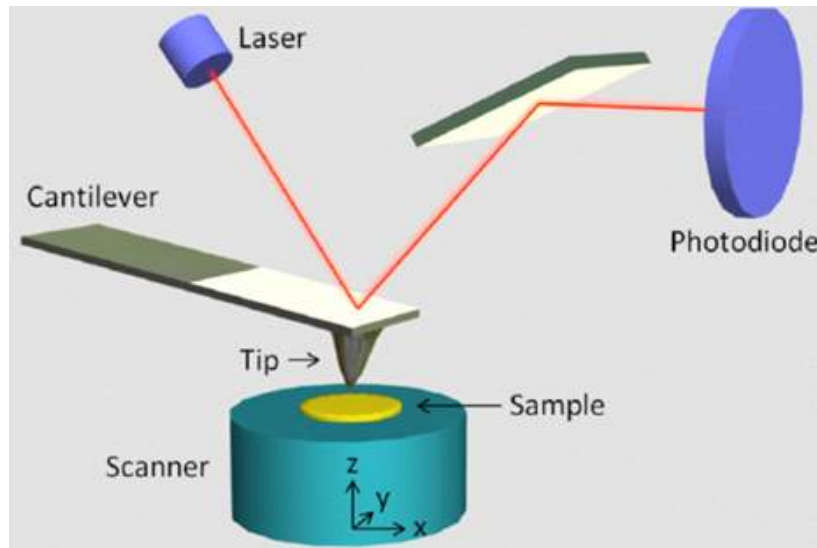


그림 다-3 AFM 작동 원리 및 계략도

반데르발스 힘(var der Waals force)은 물리화학에서 분자 또는 한 분자내의 부분간의 인력 및 척력을 말한다. 이런 반데르발스 힘은 캔틸레버와 시료 표면의 거리에 따라 척력과 인력이 작용하게 되며 거리가 멀수록 인력이 작용하고 거리가 가까워지면 척력이 발생하게 된다. 또한 어떠한 힘이 작용하느냐에 따라 사용하게 되는 mode가 달라지게 되며 캔틸레버의 종류에 따라 contact mode, non-contact mode, tapping mode가 존재한다.

(라) RVE 모델의 입력 파라미터 민감도 분석

RVE 모델을 생성하기 위해서는 여러 가지 입력 파라미터가 필요하다. RVE 모델은 비반복적인 구조를 가지고 있으므로 RVE 모델의 체적에 따라 다른 거동의 결과를 도출할 가능성이 있다. 따라서 RVE 모델을 활용하여 실제 복합재료의 거동을 평가하기 전에 RVE 모델의 체적에 따른 결과를 비교 및 분석해야 한다. 본 연구에서 제조하는 고분자 나노 셀룰로오스 복합재료의 RVE 모델 구성 인자에 대한 입력 파라미터는 몇 가지 분석을 통하여 추출할 수 있고 또한, 참고문헌을 통해 유추 가능하다. 하지만 RVE 모델을 이루는 구성인자는 나노단위를 가지고 있으므로 사용하게 될 나노 셀룰로오스의 물성 및 특징에 대한 실제 실험을 수행한다 하더라도 정확한 파라미터가 아닌 범위를 가진 파라미터가 도출되게 된다. 이와 같이 나노 셀룰로오스는 범위를 가지는 파라미터이며, 이를 바탕으로 RVE 모델을 생성 후 유한요소해석을 진행하게 된다면 범위에 따라서 결과의 편차가 클 것으로 예상된다. RVE 모델을 바탕으로 유한요소해석을 진행 전, 제조한 나노 복합재료의 구성요소 중 범위를 가지게 되는 파라미터에 대한 민감도 분석이 필요하다.

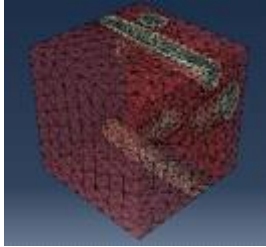
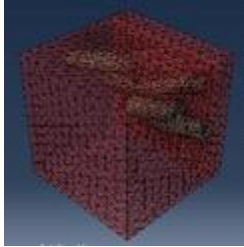
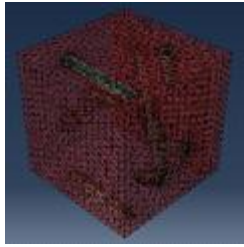
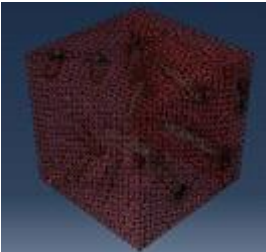
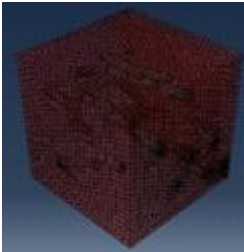
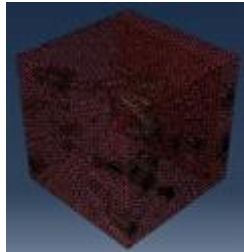
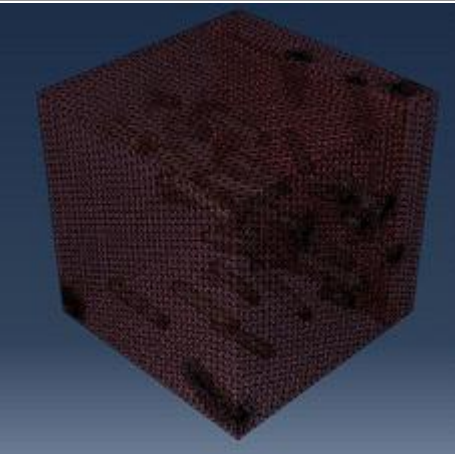
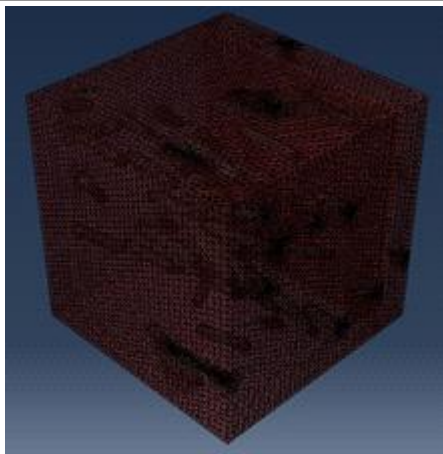
① RVE 크기 통계 분석

복합재료는 일반적으로 미세구조를 구성하고 있는 결정, 기공, 구성요소의 형상 및 분포 등 랜덤한 구성을 가진다. 나노 복합재료의 거동을 분석하기 위해서는 위와 같은 구성요소들의 랜덤한 성향을 고려하는 것이 중요하며 RVE 모델은 이러한 랜덤한 성향을 반영하기에 좋은 모델이다.

본 연구에서 사용된 나노 복합재료의 RVE 모델의 경우 비반복적인 구조를 가지고 있으므로 미세구조가 복잡한 복합재료를 분석할 수 있는 장점을 가지나, 충분한 크기의 RVE 모델을 고려하지 않을 경우 실제 재료의 거동과 동떨어진 결과를 가져올 수 있다. 따라서 재료의 미세역학 분석을 위해서는 RVE 모델로 해석하기 앞서 충분한 크기의 RVE 모델이 고려되었는지 확인하는 과정이 필요하다. RVE 모델의 체적이 증가될수록 그 안에 존재하는 미세구조의 형태가 더욱 복잡해지며 미세구조의 랜덤성을 고려할 경우 RVE 모델의 체적을 적절하게 선택하는 것이 중요하다. RVE 모델의 체적이 증가될수록 모델 내부의 고려해야 할 요소들이 증가함으로써 실제 나노 복합재료의 내부에서 발생하는 현상을 더욱 정확하게 나타낼 수 있지만 동시에 수치해석을 수행하기 위한 비용이 증가하게 된다. 따라서 RVE 모델을 바탕으로 복합재료의 거동을 분석할 시에 해석결과에 대한 신뢰성 및 정확성을 충족시킬 정도로 모델의 체적이 커야 하며, 동시에 유한요소해석을 진행할 시에 효율적인 시간비용을 고려하여 작은 RVE 모델체적을 선택하여야 한다.

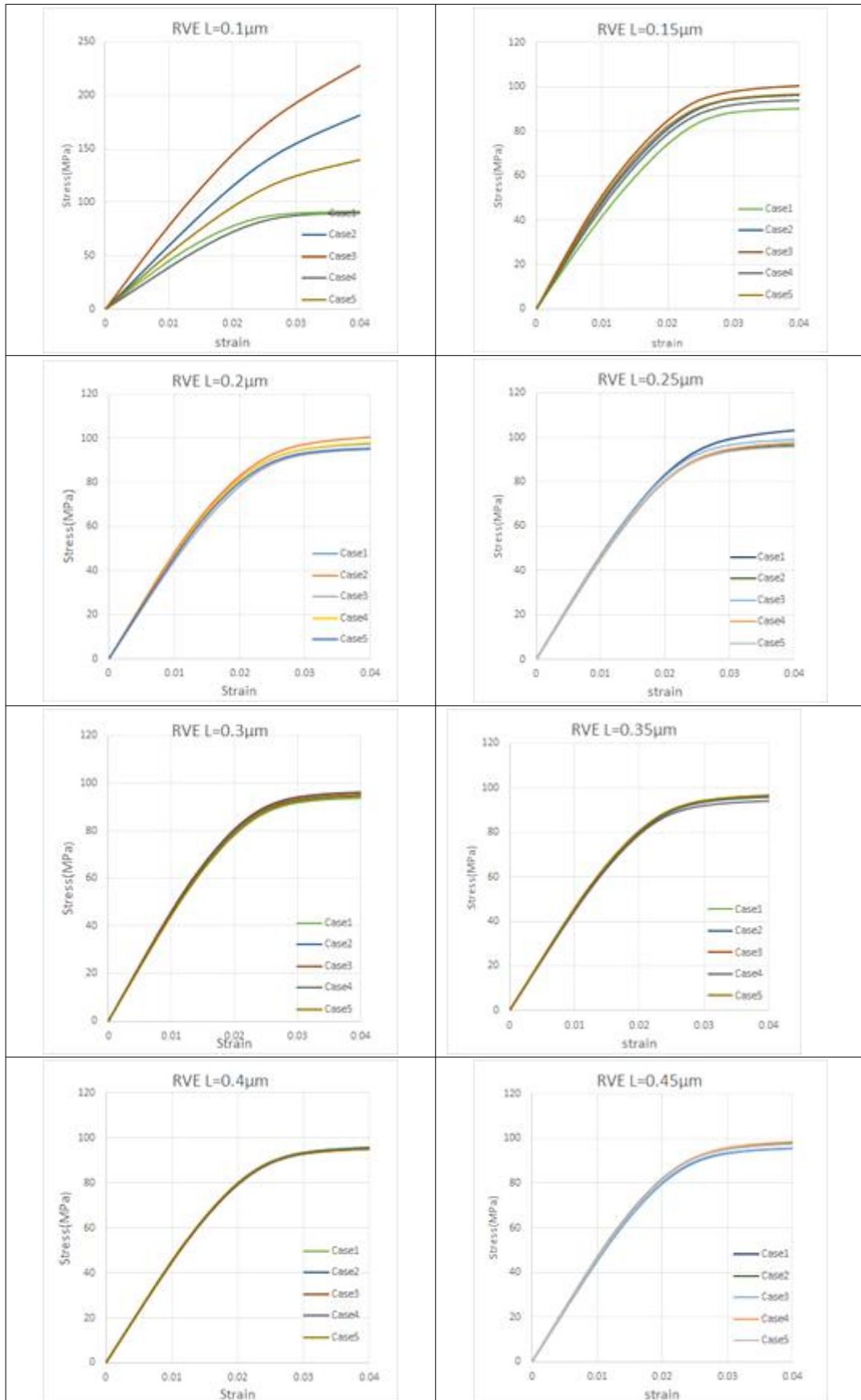
본 연구에서는 RVE 모델에서 체적을 크기별 5회 생성한 뒤에 생성된 모델을 통해 탄소성의 거동을 파악하였다. 사출 성형관의 충전방향에서 수직한 면에 대한 강화재의 배향을 관찰하면 사출품의 판면에 가장 가까운 영역의 강화재는 거의 충전방향과 같은 방향으로 배향하고 있고, 사출품의 판면에서 멀어질수록 강화재의 배향이 랜덤한 방향으로 배향이 되는 경향이 있다. 이로 인해 성형된 나노 복합재료는 이방성 및 비균질한 기계적 성능을 보이게 된다. 물성 실험도 이와 같이 강화재의 배향을 충분히 숙지한 후 수행되어야 한다. RVE 모델에서 배향을 갖는 강화재가 적용되는 체적을 제품의 외면부(skin part) 중심부(core part) 2가지로 나누어 각각의 orientation tensor를 computational cost를 판단하였다. RVE 모델의 재생성에 따라 RVE 모델 내의 강화재의 배치가 주어진 조건에서 상이하게 매번 생성되며, RVE모델의 체적이 증가될수록, 재생성에 따른 RVE 모델의 탄소성의 거동이 유사하게 나타날 것으로 예상이 되므로 이를 바탕으로 통계적 신뢰를 분석하였다. 또한 연속적인 계산에 있어서 편리성, data의 효율적인 분류 및 관리를 위해 isight를 이용하였다.

표 다-1 체적에 따른 RVE 모델

0.1*0.1*0.1 μm		0.15*0.15*0.15 μm		0.2*0.2*0.2 μm	
					
0.25*0.25*0.25 μm		0.3*0.3*0.3 μm		0.35*0.35*0.35 μm	
					
0.4*0.4*0.4 μm			0.45*0.45*0.45 μm		
					

RVE 모델의 생성조건은 CNC의 파라미터인 형상, 지름, 종횡비, 중량비, orientation, interphase의 두께 및 구성물질에 대한 기계적 물성을 일정하게 유지하며 RVE 모델의 체적만 0.1 μm 에서 0.45 μm 까지 0.05 μm 씩 체적을 증가시킴에 따라 RVE 모델의 유한요소해석에 대한 결과를 바탕으로 각 increment마다 응력의 값의 표준편차의 평균 값을 분석하여 최종적으로 신뢰성을 가질 수 있는 RVE 모델의 체적을 평가하였다.

표 다-2 RVE 체적에 따른 기계적 거동 비교 및 분석



RVE 모델 생성 시, 같은 조건으로 5개의 모델을 생성하게 하며, 이때 RVE 모델 생성 알고리즘 특성상 특정 입력 파라미터를 만족하지만 5개의 RVE 모델의 형상은 모두 다르다. 5개의 RVE 모델에 대한 결과로 표 4와 같이 응력변위선도도 항상 다른 값을 도출하게 된다. RVE 모델의 길이에 따른 응력변위선도를 정리해놓은 표를 보면 $L=0.1\mu\text{m}$ 의 RVE 모델의 해석결과의 편차가 매우 큰 것으로 관찰이 된다. 하지만 RVE 모델의 체적이 증가될수록 응력변위선도의 그래프의 편차가 줄어드는 것을 그래프의 편차를 통해 알 수 있다.

RVE 모델 생성 시, 같은 조건으로 5개의 모델을 생성하게 하며, 이때 RVE 모델 생성 알고리즘 특성상 특정 입력 파라미터를 만족하지만 5개의 RVE 모델의 형상은 모두 다르다. 5개의 RVE 모델에 대한 결과로 표 4와 같이 응력변위선도도 항상 다른 값을 도출하게 된다. RVE 모델의 길이에 따른 응력변위선도를 정리해놓은 표를 보면 $L=0.1\mu\text{m}$ 의 RVE 모델의 해석결과의 편차가 매우 큰 것으로 관찰이 된다. 하지만 RVE 모델의 체적이 증가될수록 응력변위선도의 그래프의 편차가 줄어드는 것을 그래프의 편차를 통해 알 수 있다.

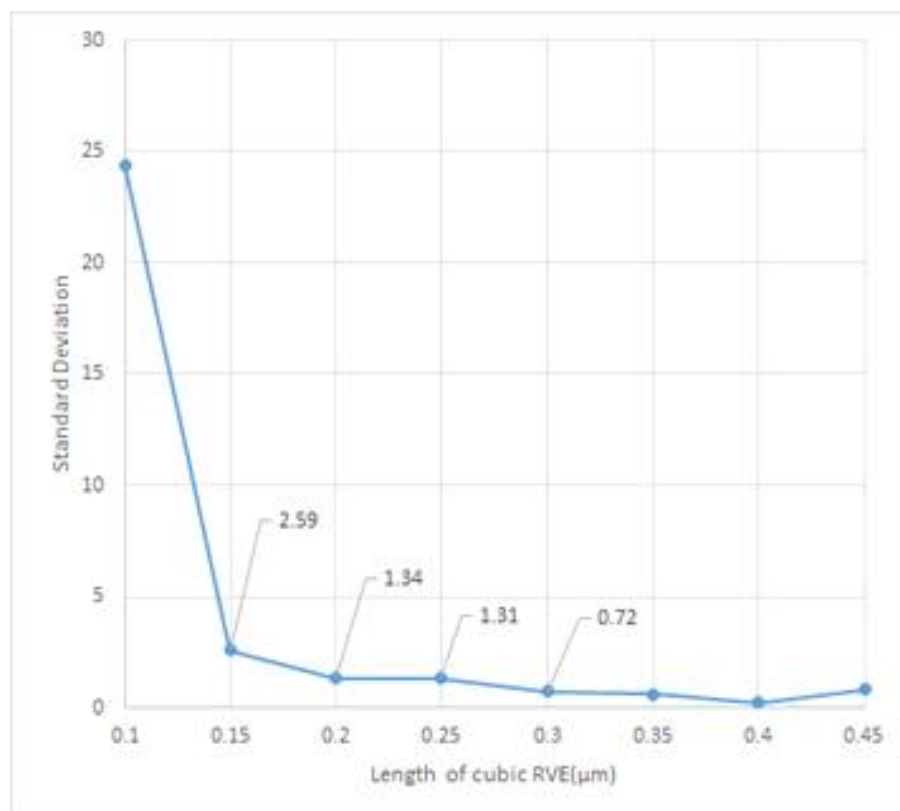


그림 다-4 RVE 모델의 체적크기 증가에 따른 응력변위선도의 표준편차 분석

그림 9에서 RVE 모델의 L 의 길이가 증가될수록 해석 결과를 통한 응력변위선도의 표준편차의 평균값은 일정한 값으로 점점 수렴해가는 것을 알 수 있으며, 이는 RVE 모델의 체적이 충분히 클 경우 적절한 신뢰성을 갖는다는 의미를 갖는다. RVE 모델의 크기 $L=0.2\mu\text{m}$ 이상부터 약 2% 미만의 매우 작은 편차를 보여준다.

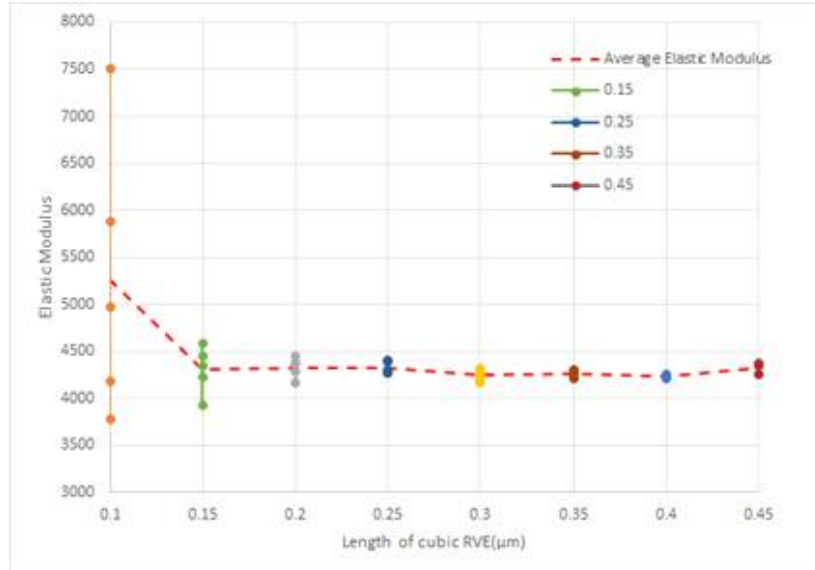


그림 다-5 RVE 모델의 체적에 따른 탄성계수 분석

또한, 그림 10을 통해 RVE 모델의 평균 탄성계수를 분석하였을 때 $L=0.1\mu\text{m}$ 일 경우 약 3730MPa으로 높게 분석되지만, 이후 $L=0.3\mu\text{m}\sim 0.45\mu\text{m}$ 의 탄성계수의 값을 비교해보았을 때 1%의 미만의 매우 작은 오차를 보였다. RVE 모델의 체적이 충분히 크지 않으면 유한요소해석시에 상당한 오차를 내포할 수 있다는 것을 의미한다.

② CNC의 형상 및 기계적 물성 파라미터

가장 먼저 CNC의 기계적 물성 및 형상에 관한 파라미터를 알아보자. 본 연구에서 사용하게 되는 CNC는 BGB사에서 구매한 BGB Ultra Cellulose nanocrystals suspension이며 technical grade를 제공하고 있지만, 범위를 갖는 파라미터를 제공하고 있다. 표 3은 나노 셀룰로오스의 기계적 물성에 대한 선행연구를 조사하면 AFM 및 XRD 등을 이용하여 CNC 및 CNF에 대한 기계적 물성에 대한 범위를 가진 파라미터를 알아낼 수 있었다.

표 다-3 CNC의 기계적 물성 범위

Parameter	cm^{-3}	$\sigma_f(\text{GPa})$	$E_A(\text{GPa})$	$E_T(\text{GPa})$
CNC	1.6	7.5-7.7	110-220	10-50

표 3와 같이 밀도를 제외한 나머지 파라미터의 값은 범위를 가지고 있으며 특히 탄성계수 값은 큰 범위를 가지는 파라미터이다. RVE 모델에 적용할 CNC의 탄성계수의 범위를 위의 표에서 나타난 범위를 적용하여 유한요소해석을 통해 RVE 모델을 분석하여 보았다.

TEM 또는 SEM을 통해 CNC의 길이 및 두께 측정할 경우 CNC의 길이는 100-150nm, 두께는 9-14nm를 가지게 된다. 이러한 범위를 통해서 RVE 모델에 적용해야 할 종횡비를 적용해야 하므로 적용할 수 있는 최대 상, 하한 범위의 종횡비는 7.2 - 16.7의 범위를 가지게 되며, 아래 표 4값과 같이 11개의 CNC 지름, 길이 및 종횡비를 통하여 그림 11과 같이 RVE 모델에 적용하여 유한요소해석을 통해 분석하여 보았다.

표 다-4 CNC의 RVE 모델 CNC 형상 입력 파라미터 적용 변수 파라미터

Run	Length	Diameter	Aspect Ratio
1	0.15	0.009	16.667
2	0.145	0.0095	15.263
3	0.14	0.01	14.000
4	0.135	0.0105	12.857
5	0.13	0.011	11.818
6	0.125	0.0115	10.870
7	0.12	0.012	10.000
8	0.115	0.0125	9.200
9	0.11	0.013	8.462
10	0.105	0.0135	7.778
11	0.1	0.014	7.143

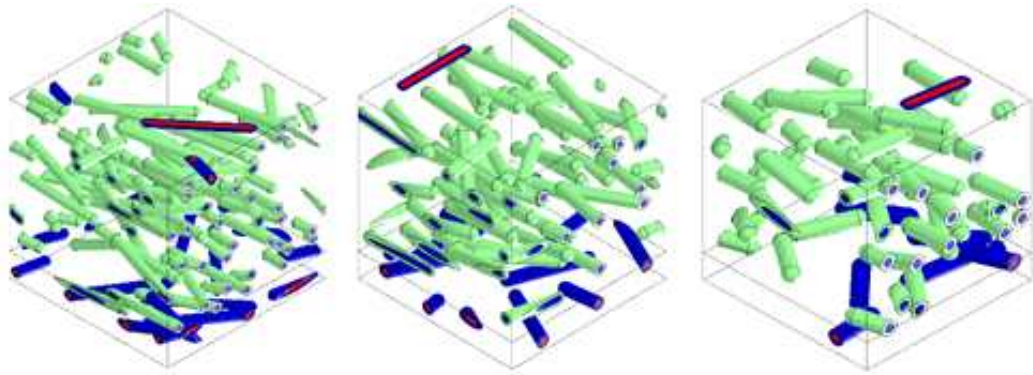


그림 다-6 종횡비 변화에 따른 RVE 모델 (Aspect Ratio=16.667, 11.818, 7.173)

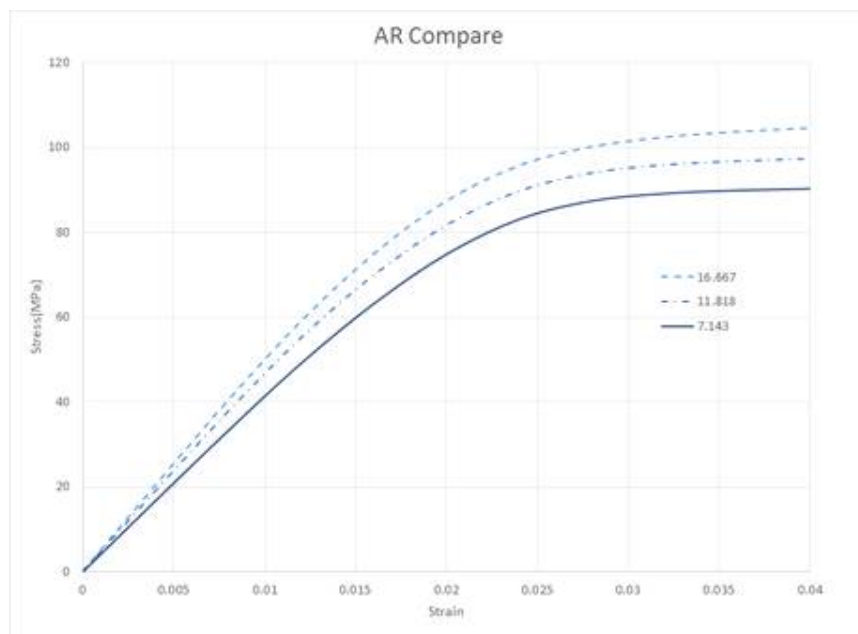


그림 다-7 종횡비에 따른 RVE 모델 유한요소해석 결과 비교

표 4에서 설정한 파라미터를 바탕으로 응력변위선도를 비교, 분석한 결과 종횡비가 증가할수록 그림 12와 같이 탄성계수 및 인장강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 복합재료에 강화재의 종횡비가 증가할수록 더 높은 탄성계수 및 탄성강도를 갖는 복합재료를 설계할 수 있다.

또한, RVE 모델 내에서 존재하는 CNC의 탄성계수의 값에 대한 상, 하한 값을 이용하여 응력변위선도의 값을 분석하였다. CNC의 탄성계수를 110GPa~220GPa까지 22GPa씩 증가시키면서 모델을 분석하였다.

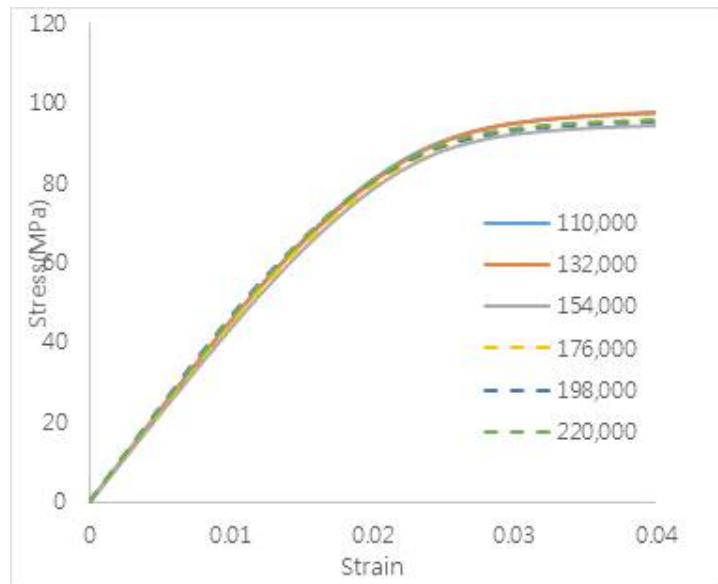


그림 다-8 CNC 탄성계수에 따른 RVE 모델의 기계적 탄소성 거동

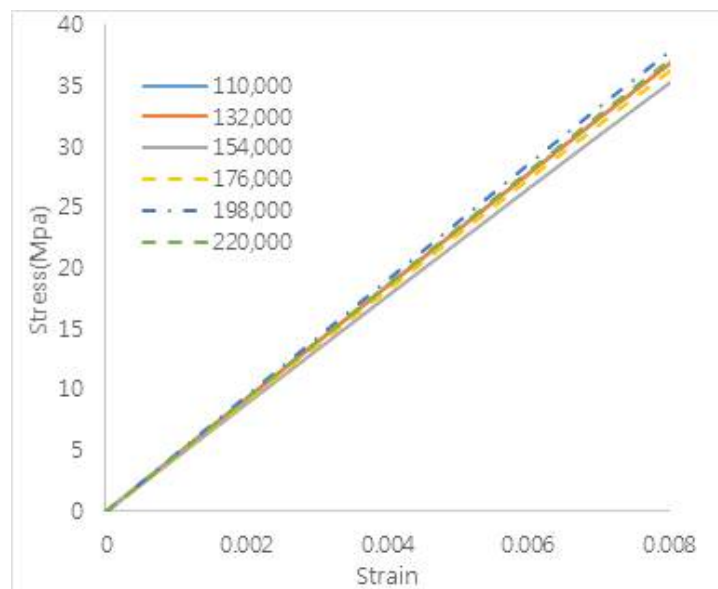


그림 다-9 CNC 탄성계수에 따른 RVE 모델의 기계적 거동의 선형구간

③ Interphase 입력 파라미터

복합재료를 제조하게 되면 화학적인 반응에 의해 matrix와 강화재 사이에 interphase라 불리는 새로운 구역이 생성된다. interphase 특성은 복합재료에서 특히 기계적 성능을 증가시키기 위한 요소 중에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 요소이며 복합재료 내부에 생성되는 interphase의 기계적 특징은 matrix와 강화재 및 강화재의 계면의 화학적 처리에 따라 영향을 받으며 interphase의 물성 및 특징은 항상 복합재료의 구성요소로서 충분히 고려해야 할 요소이다.

interphase의 두께는 5nm~25nm까지 5nm씩 증가하는 조건으로 RVE 모델을 각각 3회씩 생성하였고, matrix와 CNC간의 interphase의 탄성계수의 변화선도를 AFM 결과를 바탕으로 분석하였을 때, matrix에서 CNC방향으로 AFM tip이 이동할수록 interphase의 탄성계수는 선형적으로 증가하는 것을 바탕으로 RVE 모델에서 interphase의 물성을 단순화하여 matrix와 CNC의 중간값을 갖는 탄성계수를 적용하였다.

표 5은 interphase 두께 증가에 따른 모델을 보여주며 그림 15는 interphase 두께에 따른 RVE 모델의 기계적 거동을 보여준다. Interphase의 두께 파라미터의 수치가 증가할수록 기계적 거동이 급격하게 증가하는 것을 확인 할 수 있다.

표 다-5 Interphase 두께 증가에 따른 RVE 모델

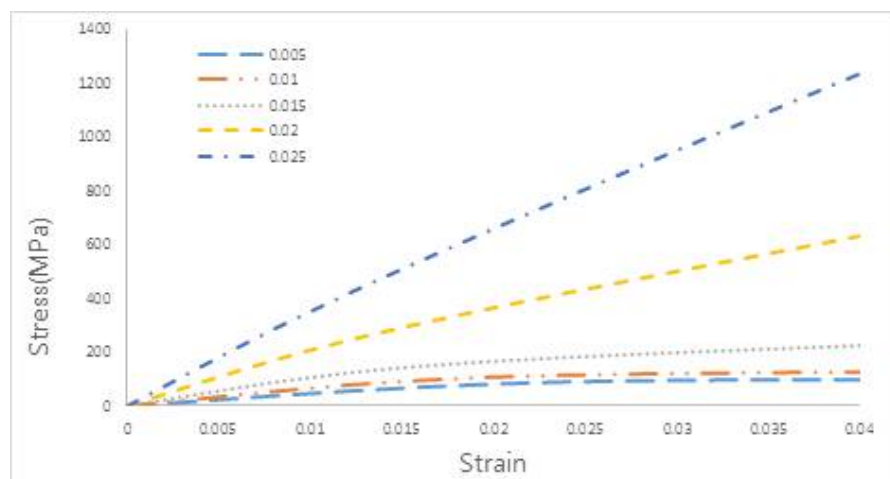
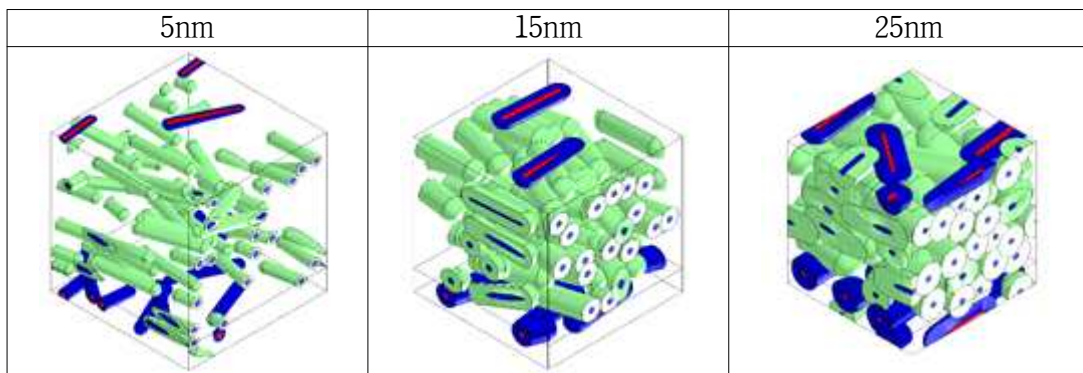


그림 다-10 Interphase 두께에 따른 RVE 모델의 유한요소해석 기계적 거동 결과

(마) RVE 모델생성을 위한 입력 파라미터 도출

제작한 나노 복합재료를 바탕으로 인장시험, Micro-CT, AFM 분석 시험을 진행하였고, 이와 같은 분석을 바탕으로 나노 복합재료를 대표할 수 있는 RVE 모델생성을 위한 입력 파라미터 생성할 수 있다. 분석을 통해 추출한 입력 파라미터는 실제 나노 복합재료를 RVE 모델을 실제 복합재료의 미시구조 근사치에 가깝게 수치적으로 묘사할 수 있다.

RVE 모델을 생성하기 위해 실시한 몇 가지의 분석 결과는 나노 복합재료의 미시구조를 확률적으로 구성할 수 있는 파라미터를 추출할 수 있으며, 이 파라미터를 통해 RVE 모델을 생성하고 나노 복합재료의 거동을 파악할 수 있다. 또한 RVE 모델을 이용한 재료의 거동을 평가할 때, Periodic Boundary Condition 조건으로 탄성구간을 지나 재료의 소성구간의 최대인장강도까지 분석이 가능하다. 따라서 그림 16과 같이 인장시험의 결과를 최대인장강도까지만 나타내었으며, RVE 모델의 기계적 거동을 서로 비교, 분석하는 커브로 활용을 하였다.

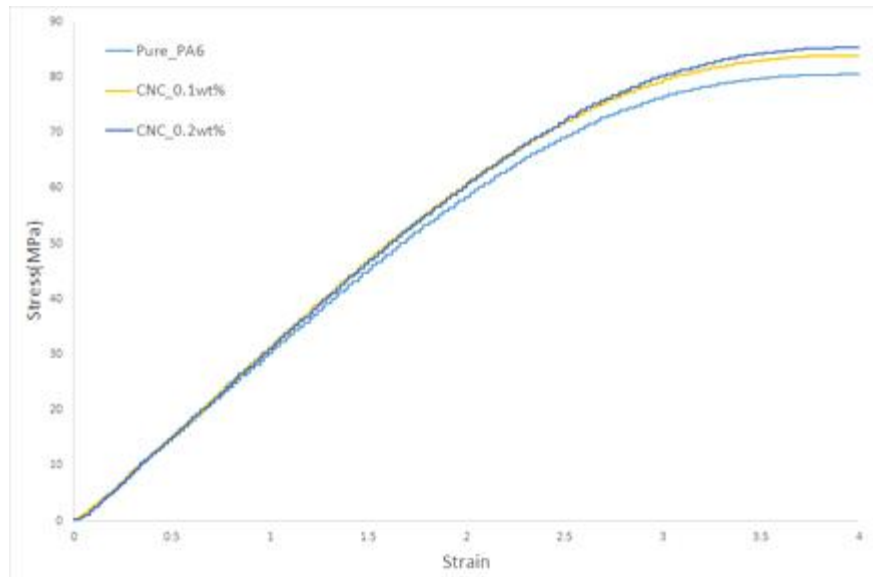


그림 다-11 RVE 모델의 유한요소해석 결과와 비교를 위한 인장시험결의 최대인장강도까지 추출 데이터

① Micro-CT를 활용한 RVE 모델의 입력 파라미터 도출

복합재료의 기계적 거동을 분석하기 위해서는 복합재료에 첨가되어있는 inclusion의 사이즈, morphological characteristic 및 inclusion의 분산정도가 중요한 파라미터이다. 만약 복합재료의 보강재로 사용한 입자들이 서로 뭉쳐있다고 할 경우, 뭉쳐있는 입자의 미시적 기계적 거동은 서로 뭉쳐있지 않은 미시적 거동과 다를 수 있으며, 이와 같이 서로 뭉쳐있는 입자들을 “cluster” 라고 언급할 수 있다.

사출기를 통해 제조한 시편을 적당한 크기(cube length ≍ 1mm)로 잘라 SkyScan-1272(Bruker, Kontich, Belgium)를 이용하여 50kV voltage 및 1.11 μ m pixel size로 제조한 2개의 시료를 측정하였다. 각 시료당 1400장의 단면사진을 촬영하였으며, 이

사진을 바탕으로 제조사에서 제공하는 software를 이용하여 attenuation coefficient에 비례하는 3D volume image로 reconstruction하였다. Reconstructed images는 clustered 입자내부에서 개별 입자를 구별할 수는 없지만 clustered 입자끼리의 구분은 충분히 가능하다. Clustered 입자에서 개별 입자들은 서로 붙어있는 형태로 존재를 하게 되며, vary X-ray attenuation coefficient를 가지므로 큰 영역으로 이미지에 표시가 된다. Clustered 입자내부에서 개별 입자간의 거리를 통해 입자들을 분류하는 방법을 통해 복합재료에 강화재의 부피분율을 알아내는 방법은 비효율적이다.

3D 모델로 reconstruction 후 분석하고자 하는 영역을 식별 및 선택한다. Segmentation은 reconstruction 중 발생하게 되는 노이즈로 인해 복잡한 형상을 이루게 된다. 노이즈 현상을 없애기 위해 reconstructed image의 threshold를 조절하여 필터링을 진행한다. 이러한 방법을 통해서 정제된 reconstructed 3d 모델을 구할 수 있었다.

Pixel size가 1.1um의 Micro-CT분석을 통해서 제조한 나노 복합재료 내부의 CNC의 부피분율을 구할 수 있으며, 내부의 CNC 군집정도와 측정된 각각의 입자의 orientation tensor를 알 수 있다. 수행된 연구에서는 Micro-CT로 촬영이 된 CNC는 군집된 CNC(Clustered CNC)로 가정을 하였다. 나노 복합재료 제조 시, 중합반응과정에서 첨가한 CNC의 중량에 따른 CNC의 부피분율은 이상적인 부피분율(Ideal CNC volume fraction)이며 Micro-CT에서 측정된 부피분율보다 큰 값을 가진다. 이상적인 부피분율과 CT촬영 후 분석한 부피분율의 차이는 CT에서 촬영되지 않은 CNC의 부피이며, CT에 촬영되지 않은 입자들은 matrix내부에 분산되어있다고 가정하였으며, 이러한 가정을 통하여 생성한 파라미터는 분산된 CNC(Dispersion CNC)로 하였다.

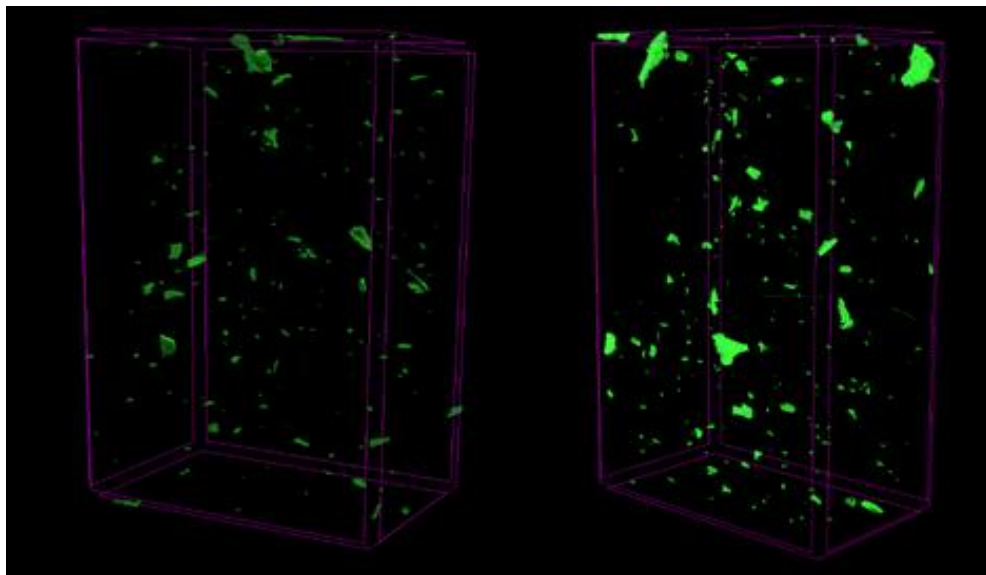


그림 다-12 Micro-CT 단면촬영 후 3D 재구성 모델(좌: CNC 0.1wt%, 우: CNC 0.2wt%)

표 다-6 시료별 Micro-CT 측정 결과 파라미터

Parameter	CNC 0.1wt%	CNC 0.2wt%
Pixel size(um)	1.10005918	1.10005918
Lower grey threshold	62	47
Upper grey threshold	255	255
Clustered CNC volume	0.03968359	0.08088988
Ideal CNC volume	0.071298	0.142692
Dispersion CNC volume	0.0316144	0.0624621
Total orientation(theta)	4.98623715	16.80783061
Total orientation(phi)	357.6723706	346.1458641
Orientation tensor a11	0.998350534	0.942663254
Orientation tensor a22	1.24608E-05	0.004794214
Orientation tensor a33	0.001637006	0.052542533

Micro-CT를 통한 나노 복합재료의 분석결과, 시료별 Clustered CNC volume에 대한 값은 중합반응 시 첨가한 CNC의 비율만큼 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 사출시편을 바탕으로 분석하였으므로 재료 내부에 존재하는 CNC의 배향에 대한 값인 orientation tensor는 사출공정으로 인한 배향이 두드러지게 나타남을 알 수 있다.

CNC 0.1wt%, CNC 0.2wt% 시료의 측정된 particle의 개수는 각각 201, 287개이며, 각 시료의 Volume-equivalent sphere diameter(ESDv)를 분석하였다. ESDv는 한 개의 particle의 체적에 대한 값을 어떠한 지름을 갖는 구로 가정할 때, 그 구를 이루는 지름의 값을 의미한다.

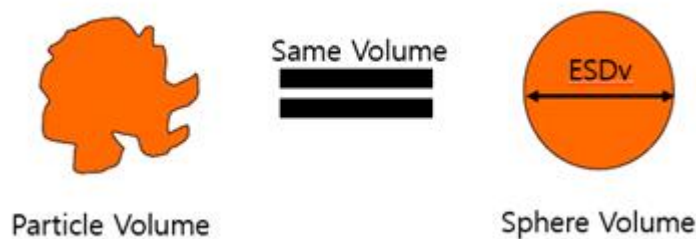


그림 다-13 ESDv 변환 계략도

각 particle의 ESDv값을 평가하여 그림 19와 같이 분산도를 평가하고 이 결과를 바탕으로 RVE 모델에 적용한 Clustered CNC의 distribution 파라미터에 적용이 되며(그림 20) RVE 모델의 체적에 따라 적용한 distribution의 histogram을 추종하는 모델을 생성하는지 확인이 필요하다.

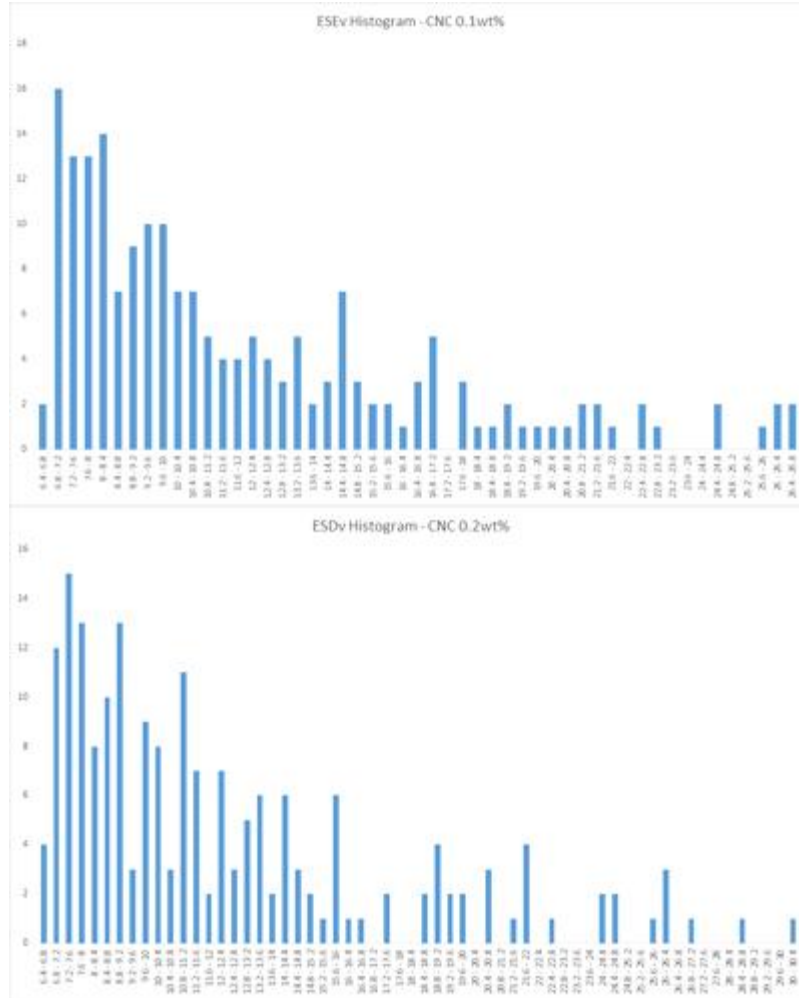


그림 다-14 시료별 ESDv 크기 분산도(상: CNC 0.1wt%, 하: CNC 0.2wt%)

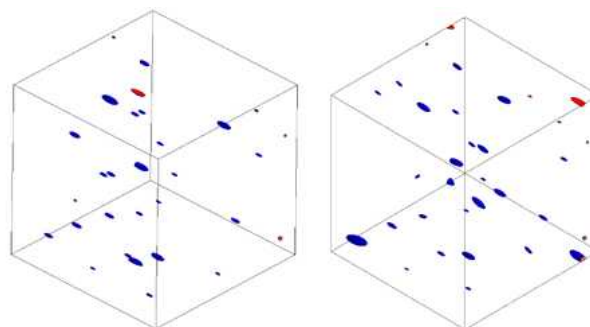


그림 다-15 ESDv 분산도 RVE 모델 적용(좌: CNC 0.1wt%, 우: CNC 0.2wt%)

Micro-CT에서 촬영한 단면사진을 통해 3D모델로 재구성하였으며, 계산을 통해 RVE 모델을 구성하는 입력 상수 파라미터를 추출하고 적용하였다. 이 파라미터들은 Micro-CT로 나노 복합재료의 단면을 촬영하고 image processing을 통해 분석하는

기법으로 추출하였으며, 확률에 기반한 파라미터를 도출하는 분석법이다. 이러한 이유로 도출된 파라미터는 확률론적 의미를 갖는 파라미터이며 이때, 도출된 파라미터는 상, 하한의 범위를 포함할 수 있다. 범위를 갖는 확률론적 물성 파라미터의 범위를 좁혀나감으로써 더욱 신뢰성을 갖는 파라미터가 되며 이러한 신뢰성 획득을 위한 방법으로 최적화 알고리즘을 이용하여 RVE 모델을 구성하는 입력 파라미터의 상수값을 도출하였다.

Fiber orientation을 측정하는 몇 가지 방법이 존재하며 가장 간단한 방법은 reference axes에서 fiber와의 scalar angel을 측정하는 것이다. 하지만 단일 orientation angel을 통해 표현하는 것은 3D로 구성되어있는 fiber orientation을 표현하기 어려움이 존재하므로 Bay and Tucker III가 제안한 stereological 방법을 사용하였다. 이 기법은 unit vector $\mathbf{p}$ 를 통해 각도(θ, ϕ)를 사용하여 표현하며, fiber orientation을 probability distribution function을 통해 표현할 수 있다.

단위벡터 $\mathbf{p}$ 는 다음과 같이 표현된다:

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3) = (\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$$

특정 영역 내에서 여러 번의 측정을 통한 fiber orientation distribution은 ψ 로 표기되며 ψ 는 다음과같이표현된다.

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \psi(\theta, \phi) \sin\theta d\phi = \int \psi(\mathbf{p}) = 1$$

Orientation tensor는 다음과 같이 정의된다.

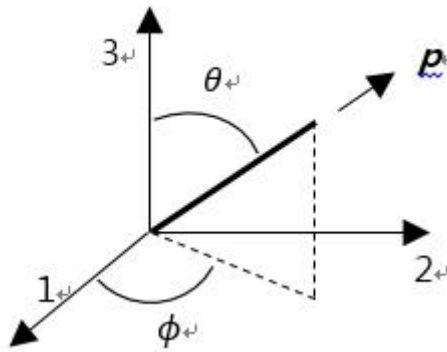
$$a_{ij} = \int \psi(\mathbf{p}) p_i p_j d\mathbf{p}$$

단일 fiber이거나 동일한 방향을 갖는 fiber라고 가정을 하였을 때, fiber orientation distribution, $\psi(\mathbf{p}) = 1$ 이되며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$a_{ij} = p_i p_j = \begin{bmatrix} p_1 p_1 & p_1 p_2 & p_1 p_3 \\ \begin{bmatrix} \square & \square & \square \end{bmatrix} & p_2 p_2 & p_2 p_3 \\ \begin{bmatrix} \square & \square & \square \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \square & \square & \square \end{bmatrix} & p_3 p_3 \end{bmatrix}$$

matrix는 symmetric이며, definition에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$a_{11} + a_{22} + a_{33} = 1$$



② AFM를 활용한 RVE 모델의 입력 파라미터 도출

파크시스템즈 Park NX 20 장비를 활용하여 나노 복합재료의 미세구조를 분석하였다. 나노 복합재료의 구성재료 계면간의 물성변화를 측정하여 interphase 두께 및 측정 물성의 변화 경향을 파악하였다. 분석하고자 하는 위치선정은 CNC의 군집정도가 30nm 이하인 곳으로 지정을 하였고 그림 22와 같이 그에 따른 interphase의 두께를 분석하였다.

interphase의 두께를 측정하고자 하는 위치는 CNC 보다 상대적으로 낮은 탄성계수의 값이 일정하게 존재하는 matrix를 지나, 점진적으로 15-20nm의 두께를 갖고, 탄성계수가 증가하는 구간으로 설정을 하였다. 그 후 CNC의 지름으로 판단되는 10-20nm동안 일정한 탄성계수를 유지하는 지점으로 설정을 하였다.

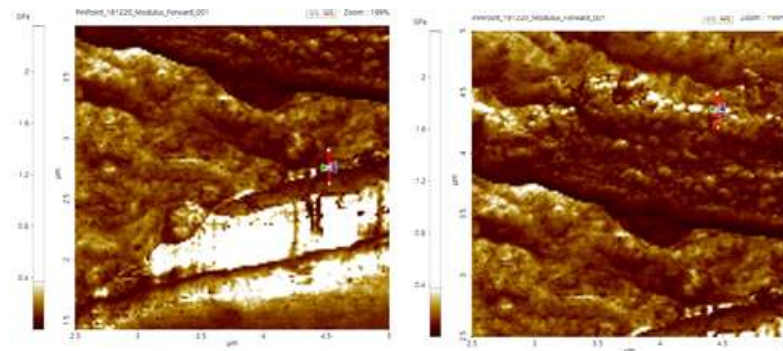


그림 다-24 AFM 측정 이미지 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

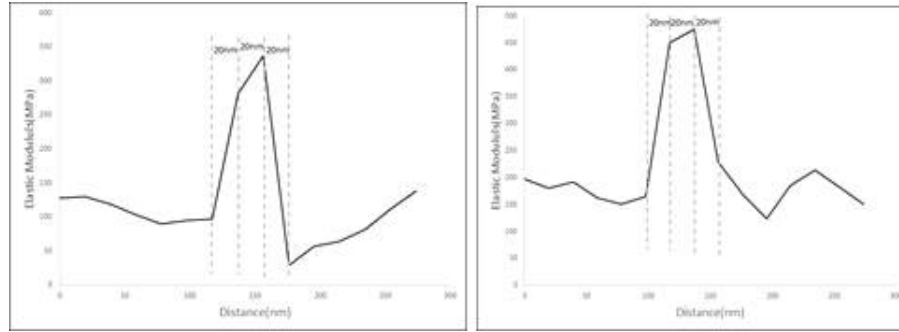


그림 다-25 경사도분석을 통한 Interphase 두께 분석

AFM 측정으로 인해 interphase 두께의 파라미터를 20nm로 설정을 하였다. 또한 interphase의 탄성계수는 AFM 측정결과 그래프상에서 PA6와 CNC간 선형적으로 증가되는 것을 알 수 있으며, 유한요소해석상 RVE 모델에서 interphase의 탄성계수는 CNC 와 PA6의 중간값으로 지정을 하였고 포아송비는 0.33으로 가정하였다.

③ Pure PA6 입력 파라미터 도출

나노 복합재료에 대한 RVE 모델을 생성하기 앞서 우선적으로 추출할 파라미터는 Pure PA6에 대한 기계적 물성 파라미터이다. Pure PA6의 기계적 물성의 입력 파라미터는 Digimat 소프트웨어에서 isotropic 및 exponential linear hardening mode를 적용한다. 선형구간을 나타낼 수 있는 변수는 Youngs modulus, Yield stress 및 Poisson ratio이고 비선형 구간은 Isotropic hardening parameter을 적용하여 Hardening modulus, Hardening exponent, Hardening modulus2이다. 유한요소해석 시 6개의 변수를 통해 RVE 모델의 True strain stress를 표현할 수 있으며, Pure PA6의 인장시험의 결과는 engineering strain stress이며 이것을 통상적으로 사용하는 True strain stress으로 변환하는 수식을 이용하였고, 변환수식으로 계산한 결과를 바탕으로 6개의 변수를 상, 하한을 갖는 변수로 추출하여 PA6로만 이루어진 RVE 모델에 적용하였다.

상, 하한을 갖는 변수 6개 파라미터의 대한 검증은 Pure PA6의 인장시험의 결과와 RVE 모델의 유한요소해석 결과를 비교분석하고 최적화 알고리즘을 이용한 반복계산으로 두 결과의 오차를 줄였다. 최적화 알고리즘은 Hooke-Jeeves를 사용하고 Max Evaluations=80, Relative Step Size=0.08을 설정하였다. 이 과정을 수행하여 Pure PA6의 실제 인장시험과 유한요소해석의 기계적 거동 비교는 그림 23과 같이 계산되며 절대오차의 합은 39% 감소를 하였고, 이때, 가장 작은 오차를 갖게 되는 6개의 입력 파라미터(표 7)를 추후 RVE 모델의 matrix의 입력 파라미터로 사용하였다.

표 다-7 Pure PA6 입력 파라미터

Parameter	Input parameter
Elastic modulus	3076.23MPa
Poisson ratio	0.39
Yield stress	6.26
Harding modulus	19.5326
Harding exponent	434.1
Harding modulus2	105.58

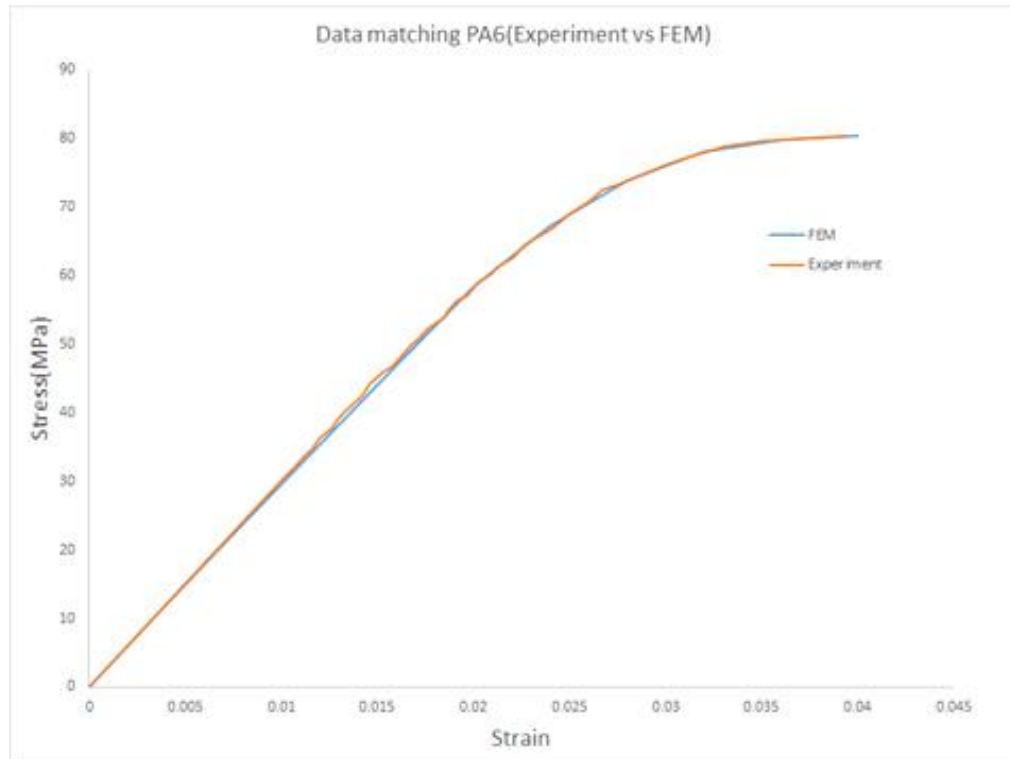


그림 다-26 Pure PA6와 RVE 모델을 통한 유한요소해석 커브 비교 결과

(바) RVE 모델의 스케일 변환

나노 복합재료의 미시구조의 스케일을 분석하면 나노 보강제가 첨가되어 나노단위를 가지는 스케일부터 나노 보강제가 서로 군집하여 마이크로단위를 갖는 스케일까지 넓은 범위를 포함하는 미시구조가 존재한다.

하나의 RVE 모델을 이용하여 나노 복합재료의 나노단위와 마이크로단위의 스케일을 표현할 수 있지만 이러한 접근방법은 computational cost적으로 매우 비효율적이다. 또한, 나노 복합재료 설계자의 입장으로써 스케일 분리를 통해 스케일에 따른 거동 및 개선점을 파악할 수 있으며, 나노 복합재료의 재료설계 및 해석방법으로 스케일마다 유연한 설계가 가능한 효율적인 방법이다. 이러한 이유로 나노 복합재료 RVE 모델에 적용 가능한 확률론적 물성 파라미터들을 도출하기 위해서 그림 24, 그림 25 와 같이 2단계 스케일 변환을 이용하였다.

앞장에서 설명한 바와 같이 Micro-CT의 특성상 500나노미터까지 측정이 가능하나 단면사진들을 재구성하여 3D로 형상화 하였을 경우 노이즈가 많아 발생되어 분석결과의 신뢰성이 떨어졌다. 따라서 1.1um의 pixel size를 통해 나노 복합재료를 분석하였으며, 1.1um보다 작은 입자들은 측정이 되지 않는 한계점을 가지고 있다. 나노 복합재료의 강화제로 사용되는 CNC는 나노단위를 가지고 있지만 여러 제조공정상 matrix내부에서 서로 응집 및 군집하는 성질을 가지고 있다. 이러한 이유로 인해 이때 측정된 입자는 CNC가 서로 군집된 Clustered CNC로 가정하였다. 따라서 Micro-CT에서 분석되지 않은 CNC는 Dispersion CNC 이라 하고, 이 값은 중합반응 과정에서 첨가하였던 CNC의 중량을 바탕으로 이론적으로 추출할 수 있는 부피분율값(Ideal CNC volume fraction)에서

Clustered CNC volume fraction을 변 값으로 가정하였다.

실험 및 분석으로 알아낸 파라미터와 이론적으로 존재하는 파라미터를 조합하고 가공하여 나노스케일과 마이크로스케일의 RVE 모델을 각각 만들 수 있으며, 두 가지 스케일의 RVE 모델을 통해 나노 복합재료의 미시구조를 단계적으로 분석 가능하다.

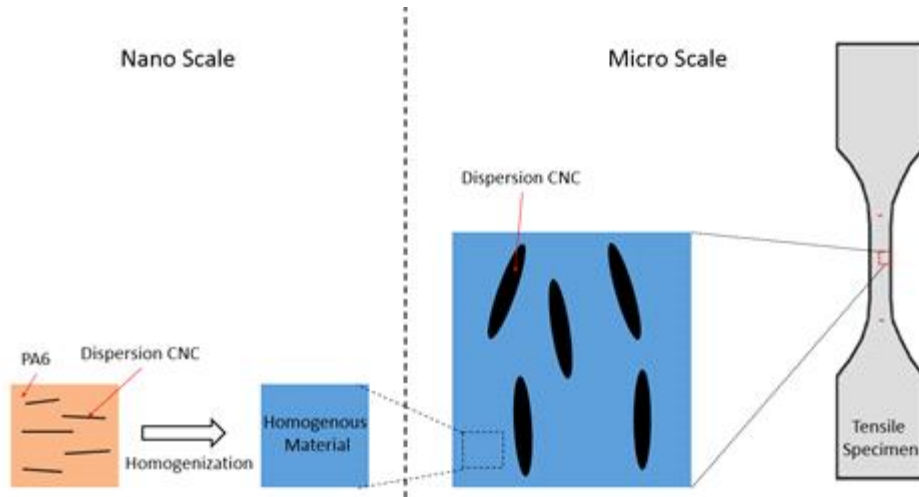


그림 다-27 멀티 스케일 변환 과정 계략도

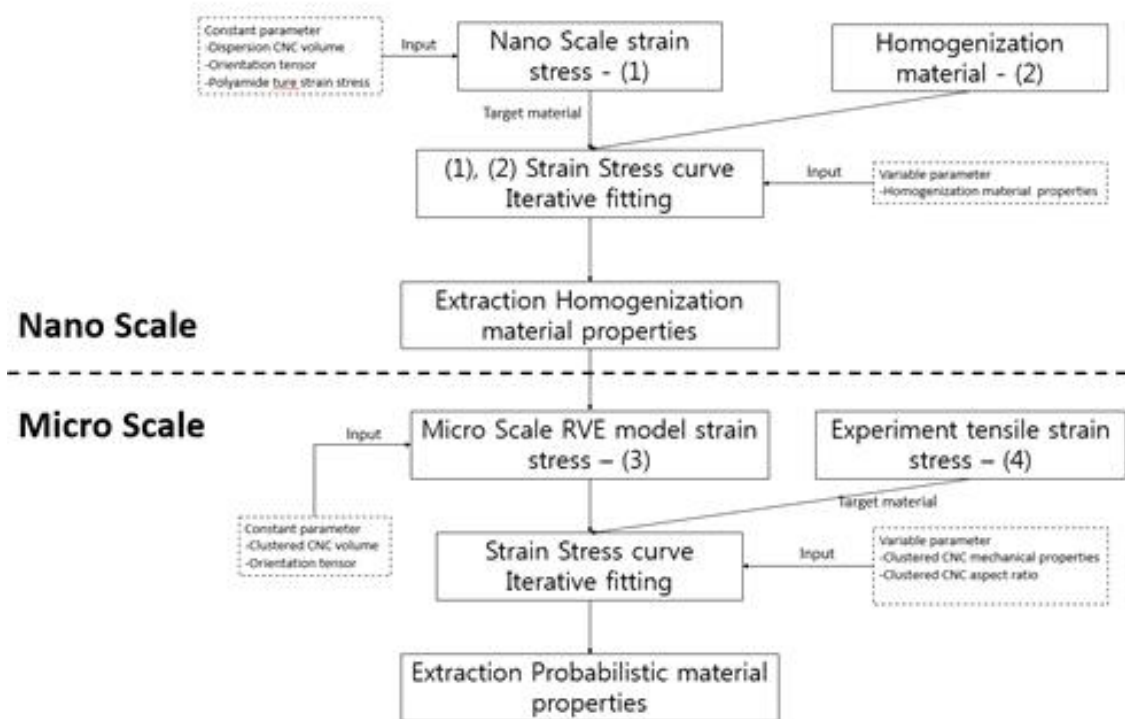


그림 다-28 스케일 변환과정 알고리즘

① RVE 모델의 나노 스케일 분석

첫 번째 스케일은 나노스케일 RVE 모델이다. RVE 모델을 나노단위로 생성을 하며 RVE 모델 생성 시 Dispersion CNC의 부피분율, CNC의 orientation tensor, Pure PA6의 True strain stress 및 interphase 두께 및 탄성계수를 적용한다(그림 25).

최적화 알고리즘을 통해 가장 작은 오차를 갖는 Pure PA6의 입력 파라미터를 RVE 모델의 matrix 물성으로 활용을 하고 통상적으로 알려진 CNC의 형상 및 물성에 대한 입력 파라미터를 적용하였다. 또한 RVE 모델의 CNC의 부피분율은 일전에 분석을 통해 추출한 시료별 Dispersion CNC의 부피분율을 적용하였다. 이때 만들어진 RVE 모델의 유한요소해석 결과로 응력변위선도를 도출하며, Homogenization material(균질화 물질)의 Target data로 활용이 되며, 이때 한가지 물질로 이루어진 균질화 물질은 마이크로스케일 RVE 모델의 matrix로 사용이 된다. 균질화 물질의 기계적 물성 입력 파라미터는 Pure PA6의 입력 파라미터를 추출하는 방법과 같이 최적화 알고리즘으로 커브 피팅을 하여 최소의 오차를 갖는 6개의 입력 파라미터를 추출하게 된다.

균질화 물질에서 RVE 모델의 기계적 거동을 나타내는 물성에 대한 입력 변수는 총 6가지이며 선형 및 비선형 구간에 따라 분류된다. 선형구간을 나타낼 수 있는 변수는 Young's modulus, Yield stress 및 Poisson ratio이고 비선형 구간은 Isotropic hardening parameter을 기반으로 Hardening modulus, Hardening exponent, Hardening modulus2이다. 최적화 알고리즘은 Hooke-Jeeves를 사용하고 Max Evaluations=60, Relative Step Size=0.08을 설정하였다.

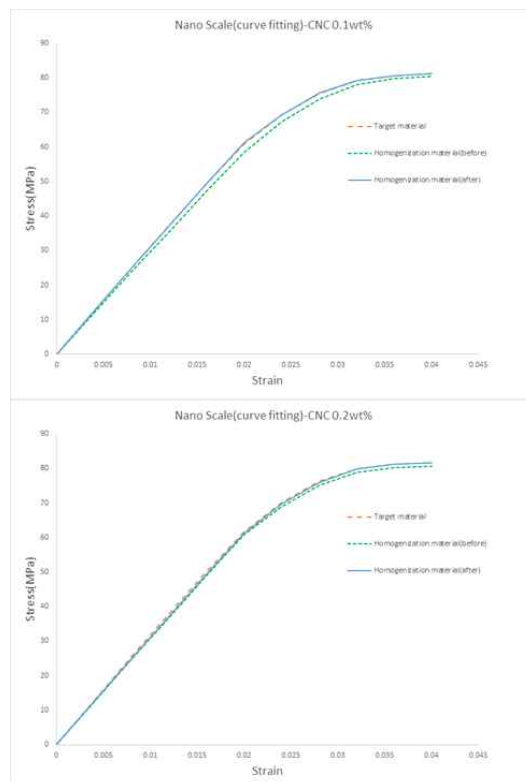


그림 다-29 균질화 물질의 최적화 알고리즘적용 전후 결과 비교

최적화 알고리즘을 통해 시료별 validation을 진행하기 전 후의 커브값에 대한 절대 오차의 합은 CNC 0.1wt%에서 4.0866에서 1.8500으로 약 54%감소하였고 CNC 0.2wt%는 9.4684에서 4.7121으로 약 50% 감소하였다. 최대 인장강도의 오차는 시료 각각 88%, 98% 감소하였다. 이러한 결과를 나타낼 수 있는 입력 파라미터는 표 8에서 볼 수 있으며, 최적화 알고리즘을 거쳐 추출한 변수들은 높은 신뢰성을 갖게 되며, 나노 복합재료의 확률론적 입력 파라미터를 높은 신뢰성을 바탕으로 추출하기 위한 기본 과정이다.

표 다-8 균질화기법 및 최적화 알고리즘 적용 후 나노 스케일 RVE 모델 입력 파라미터

Parameter	CNC 0.1wt%	CNC 0.2wt%
Youngs modulus(MPa)	3224	3234.5
Yield stress(MPa)	62.4	63.04
Hardening modulus	20.1626	20.1626
Hardening exponent	435	434.4
Hardening modulus2	110.5	109.54

② RVE 모델의 마이크로 스케일

마이크로 스케일 RVE 모델 생성 시 전장에서 수행한 나노 스케일의 RVE 모델 균질화 프로세스 적용 후 추출한 균질화 물성에 대한 6개의 입력 파라미터 값(표 8)은 마이크로 스케일의 RVE matrix로 간주하여 적용하고 Clustered CNC의 부피분율, orientation tensor 및 interphase thickness, elastic modulus 값을 적용한다. 이때 RVE 모델의 모서리의 길이는 $200\mu\text{m}$ 으로 하였고, interphase의 두께는 20nm로 적용하였다.

표 다-9 마이크로 스케일 RVE 모델의 입력 파라미터

Parameter		CNC 0.1wt%	CNC 0.2wt%
Clustered CNC volume		0.03968359	0.08088988
Orientation tensor a11		0.998350534	0.942663254
Orientation tensor a22		1.24608E-05	0.004794214
Orientation tensor a33		0.001637006	0.052542533
Matrix	Youngs modulus(MPa)	3224	3234.5
	Yield stress(MPa)	62.4	63.04
	Hardening modulus	20.1626	20.1626
	Hardening exponent	435	434.4
	Hardening modulus2	110.5	109.54

마이크로 스케일 RVE 모델에서도 마찬가지로 강제변위를 이용하여 RVE 모델의 반력을 계산하여 응력변위선도를 추출하며, 이때 추출한 선도와 실제 수행한 인장실험을 통해 얻은 응력변위선도를 서로 비교한다.

(사) RVE 모델의 최적화 알고리즘 적용

앞에서 여러 가지 분석을 통한 결과를 바탕으로 나노 복합재료 RVE 모델을 구성할 수 있는 입력 파라미터를 만들었다. 이러한 파라미터를 바탕으로 RVE 모델을 구성하였으며

실험을 통한 기계적 거동과 유한요소법을 활용한 RVE 모델의 기계적 거동을 비교하면 오차가 발생하게 되는데 이러한 오차의 원인으로서는 몇 가지를 꼽을 수 있다. 어떠한 범위를 가지는 입력 파라미터의 조정을 통해 오차가 감소할 수 있으며, 또한 조정된 입력 파라미터의 범위가 타당한 범위내에서 조절이 되었다면, 최적화 알고리즘에서 변수값으로 적용하여 나노 복합재료의 RVE모형을 구성하는 확률론적 입력 파라미터를 추출할 수 있다.

① 최적화 알고리즘 적용 변수 파라미터 설정 및 범위 분석

스케일 변환과정을 통해 얻어지는 재료의 기계적 거동은 실제 실험값과 오차를 갖게 된다. 이러한 오차의 원인으로서는 나노단위 CNC의 상, 하한을 갖는 물성 조건에 따른 오차, 공정상 물성 및 CNC의 형상 변화 등이 있으며 또한 PA6에 나노입자가 첨가됨으로써 결정화의 변화가 생겨 결정화 형태가 변하게 된다. 수행한 인장시험의 재료 거동에 대한 커브와 최적화 알고리즘을 통한 RVE 모델을 유한요소 해석결과의 커브를 비교하여, 2개의 커브 피팅이 서로 일치할 수 있는 입력 파라미터를 추출하는 과정을 통해 본 연구에서 제조한 나노 복합재료 구성 물질의 확률론적 물성 파라미터를 구할 수 있다.

첫 번째로 RVE 모델을 이루는 Clustered CNC의 종횡비이다. Micro-CT에서 분석한 ESDv 값은 측정된 particle의 체적을 구형으로 판단한 파라미터이다. 3.2장에서 수행한 RVE 모델 구성 파라미터의 민감도 분석에서 종횡비값이 증가함에 따라 RVE 모델에 외부 강제변위를 통한 반력도 증가함을 알 수 있었다. 따라서 Micro-CT에서 분석한 particle에 대한 값을 ESDv값으로 변환 후 바로 적용을 하게 되면 오차가 발생할 수 있다.

Micro-CT의 결과를 바탕으로 3D로 재구성하여 나노 복합재료 내부 CNC의 형태 및 경계면의 위치 등을 파악 할 수 있으며 이때, CNC라고 판단되는 입자의 X, Y, Z축의 boundary Box를 추출할 수 있다. 이런 과정을 통해 나노 복합재료 내부에 CNC 입자의 대략적인 종횡비를 측정할 수 있으며 시료 2개에서 각각 201, 265개의 입자를 분석하였다. 종횡비를 측정하는 과정은 각각의 입자를 직접 수기로 측정을 해야 하며 측정법에 따라 수치가 변할 수 있다. 측정법에 따른 수치 변화가 있으므로 RVE 모델을 생성할 때, 상수 파라미터로 적용이 된다면 확률적으로 오차가 발생할 수 있으며, 이때 측정된 종횡비는 5.2 3의 값을 갖는다. 따라서 Clustered CNC의 종횡비를 변수로 지정을 해서 RVE 모델을 생성해야 한다. 따라서 RVE 모델의 생성과정에서 ESDv Histogram 파라미터를 적용하되 종횡비를 고려한 파라미터를 적용하여 RVE 모델을 구성한다.

두 번째는 CNC의 탄성계수이다. CNC는 나노단위를 갖는 결정체이며 여러 가지 방법으로 탄성계수를 측정할 수 있다. 이때 측정되는 값은 110GPa-220GPa로 측정되는 범위를 갖는 값을 가지게 된다. 범위를 갖는 파라미터를 통해 RVE 모델을 만들어 기계적 거동을 평가하게 된다면 입력한 파라미터의 상, 하한의 값에 따라 거동의 범위가 발생하게 된다. CNC의 탄성계수는 이러한 이유로 인해 최적화 알고리즘에서 변수 파라미터로 지정을 하였다.

마지막으로 PA6의 true strain stress를 구성하는 물성 중 hardening modulus값이다. 이 파라미터는 인장강도 평가 시, 비선형 구간에서 재료의 최대인장강도와 관련이 크다. PA6는 semi-crystalline polymer이며, 결정상태와 무정형 상태를 같이 공유하게 되며 결정상태의 증가 또는 감소 및 결정형태의 변화에 따라서 물성 변화를 야기하는 특징을 가지고 있다. 어떠한 나노단위의 물질이 고분자와 혼합되는 과정에서 첨가된 나노물질은 고분자 내에서 nucleating agent(결정핵제)의 역할을 하게 된다. 이로 인해 폴리머내의 결정화도, 결정속도, 구정의 크기에 영향을 미치게 되며 물성변화도 야기하게 되는 것이다.

본 연구에서는 사용하고 있는 CNC도 matrix로 사용되는 PA6의 결정화에 영향을 끼치며 이러한 영향의 정도를 RVE 모델을 통해서 추측할 수 있으며 결정화도의 변화에 따른 입력 파라미터의 값을 수정해야 한다.

내부결정화에 관련된 입력 파라미터는 상수값으로 고정하고, 2개의 Clustered CNC 중형비와 Clustered CNC 탄성계수를 변수로 지정하였고, CNC 0.1wt%, CNC 0.2wt% 2개의 시료에 두 가지 변수마다 같은 값을 갖는 변수 파라미터를 적용하였다.

2개의 시료에 동시에 만족할 수 있는 파라미터를 도출하기 위해서 인장시험과 RVE 모델의 결과값을 최적화 알고리즘을 통해 분석하여 표 10와 같이 최적화 알고리즘에서 2개의 변수 파라미터를 다음과 같은 범위로 설정하였다. 최적화 알고리즘은 Hooke-Jeeves를 사용하고 Max Evaluations=80, Relative Step Size=0.08을 설정하였다.

표 다-10 최적화 알고리즘 적용 변수 파라미터 상, 하한 범위

Parameter	Lower Bound	Upper Bound
Clustered CNC Aspect ratio	3	6
Clustered CNC Elastic modulus(MPa)	165000	180000

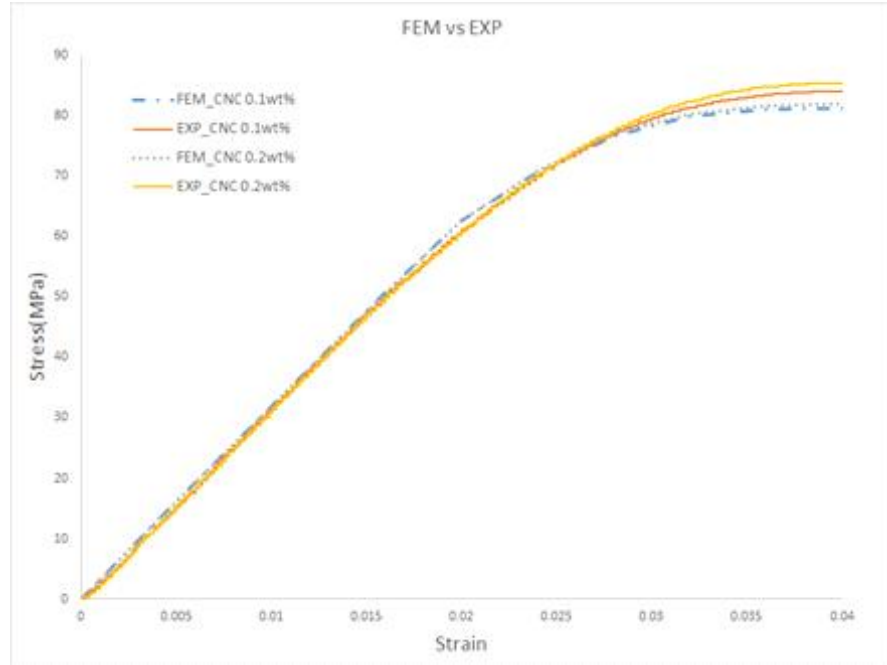


그림 다-30 중형비 및 탄성계수 변수지정으로 인한 validation 결과

나노 복합재료의 인장시험을 통한 기계적 거동과 Clustered CNC의 중형비와 CNC의 탄성계수를 변수로 지정을 하며, RVE 모델로 최적화 알고리즘을 통해 유한요소해석결과의 거동을 비교를 하였을 때, 그림 22와 같이 선형구간에서는 일치하는 모습을 보이나 비선형구간에서부터 최대 인장강도부근까지 일치하지 못하는 경향을 보인다. 이러한 이유는 CNC가 PA6의 결정화에 영향을 미치며, 나노 복합재료의 내부 결정화의 구조를 바꾸는 역할을 하기 때문으로 판단이 된다.

Pure PA6 semi-crystalline polymer이며 α -form 결정질과 γ -form 결정질이 동시에 존재하게 된다(그림 28). 또한 Pure PA6를 용융시킨 후 냉각하는 속도에 따라서도 내부 결정질의 변화가 발생이 된다.

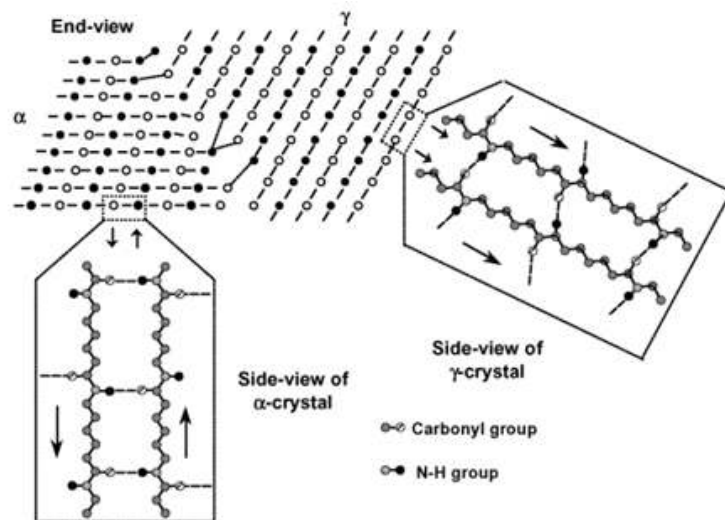


그림 다-31 PA6 결정화 미세구조(α -결정화 및 γ -결정화)

일반적으로 용융된 PA6를 급속으로 냉각을 시키는 과정에서 γ -form 결정질이 많이 발생하는 것으로 알려져 있으며, 어닐링을 하는 과정에서는 γ -form 결정질에서 α -form 결정질로 변환이 생긴다. 이로 인해 PA6의 급속냉각 및 낮은 온도에서의 결정화는 γ -form 결정질을 증가시키고 낮은 냉각속도 및 높은 온도에서는 α -form 결정질을 생산하는 특징도 가지고 있다. 또한 사출기를 이용한 시편생산일 경우 사출몰드의 온도 및 냉각시간에 따라서 결정질이 바뀌기도 하고 시편의 두께에 따라서 시편의 skin과 core의 냉각속도의 차이로 인해 결정질이 차이가 나기도 한다.

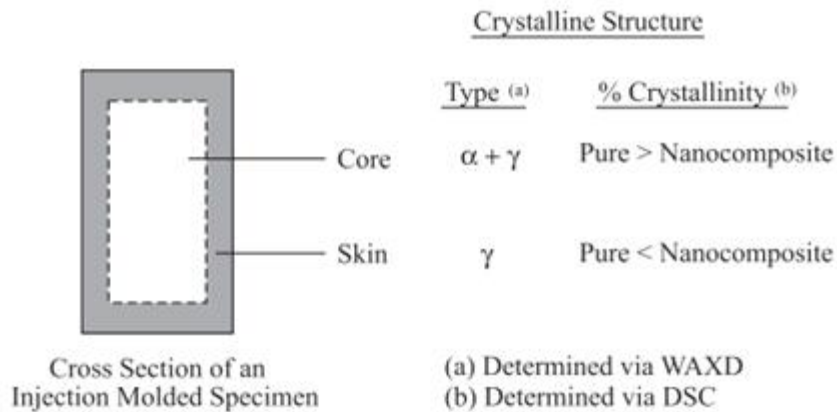


그림 다-32 사출시편 단면의 결정 구조

이와 같이 PA6는 여러 가지 요인으로 인하여 내부 결정질의 변화가 발생이 되며 나노 복합재료에서는 나노입자의 투입 여부에 따라 결정질이 바뀌기 때문에 RVE 모델을 통한 유한요소 해석 시, 위와 같은 조건이 고려되어야 한다. 따라서 결정질의 변화에 따른 물성변화의 변수를 RVE 모델의 최적화 알고리즘에서 추가적으로 변수로 지정을 하여 최적화를 진행하였다. 추가적인 변수는 마이크로 스케일에서 matrix 인 재료의 hardening modulus으로 설정을 하였고 변수로 지정하기 전의 상수값은 21.1626이었으나 변수로 지정 후, 21-25의 범위를 갖게 설정을 하였다. 3가지의 변수는 CNC 0.1wt%, CNC 0.2wt%의 각각의 인장시험 결과와 RVE 모델을 활용한 유한요소해석 결과를 비교하여 동시에 만족해야하는 변수로 지정을 하였다.

표 다-11 추가 변수 파라미터 상, 하한 범위

Parameter	Lower Bound	Upper Bound
Hardening Modulus	21	25

② 확률론적 물성 파라미터 도출 및 결과 분석

최적화 알고리즘을 통한 커브 피팅 결과 최대 인장강도 부근에서 오차는 각각의 1.87288에서 0.0366으로 약 98%, 1.910035에서 0.065785으로 약 96% 감소를 하였고, 커브의 면적비교를 통한 오차분석은 각각 13.743239에서 7.92866으로 약 42%, 12.45871에서 7.54816으로 약 39% 감소하였다.

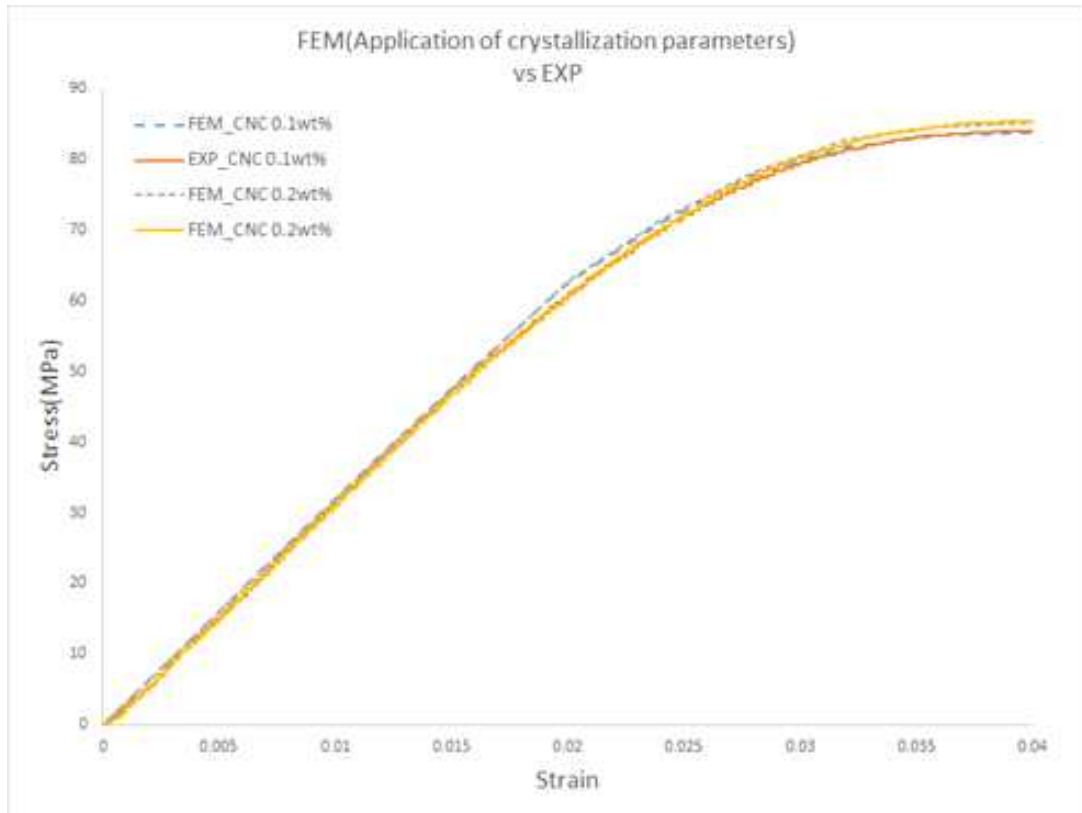


그림 다-33 최적화 알고리즘에서 결정질 관련 변수 추가를 통한 실험값과 해석값 validation

3개의 변수 파라미터는 최적화 알고리즘에서 초기 설정해놓은 범위 내에서 입력 파라미터를 조절하며, 이를 바탕으로 RVE 모델을 생성하고 결과값을 도출해 실험값과 비교분석하여 오차를 평가한다. 표 12의 입력 파라미터의 값은 오차가 가장 작게 발생하는 결과가 도출될 때의 파라미터이며, 이 값을 최적의 파라미터라고 할 수 있다. 즉, 본 연구에서 추출하고자 하는 RVE모델에 적용 가능한 나노 복합재료의 확률론적 물성 파라미터이다.

표 다-12 최적화 알고리즘 적용 후 RVE 모델의 확률론적 물성 파라미터

Parameter		CNC 0.1wt%	CNC 0.2wt%
Clustered CNC	Aspect ratio	6.0	
Clustered CNC	Elastic Modulus	167916.6667	
Micro-Scale Matrix	Hardening modulus	22.83	23.67

Clustered CNC의 종횡비 파라미터는 Micro-CT에서 촬영한 단면사진을 3D형상으로 재구성한 결과를 바탕으로 입자를 수기로 측정하였으며, 입자들의 평균 종횡비 파라미터는 5.2 3으로 측정이 되었다. 하지만, 최적화 알고리즘에서 추출된 최적값은 6.0이다. 이 값의 의미는 Micro-CT에서 측정된 단면사진을 분석하여 보면 알 수 있다. RVE 모델을 구성하는 CNC의 단면을 분석하여 보면 RVE 모델 생성 알고리즘 특성상 내부가 빈 CNC는 생성되지 않는다. 하지만 Micro-CT 상에서 촬영된 나노

복합재료내부의 군집된 CNC 단면을 분석하여 보면 단면에 빈 공간이 존재하는 것을 알 수 있다(그림 31). 나노 복합재료 제조과정 중 CNC가 서로 군집하지만 내부가 비어있는 군집 CNC가 존재하지만, RVE 모델에서 표현하는 군집된 CNC는 내부가 모두 꽉 차여져있다.

불확실한 파라미터인 Clustered CNC의 종횡비를 변수로 설정함으로써 최적화 알고리즘을 적용하였을 때 Clustered CNC의 종횡비 파라미터는 확률론적으로 실제 Clustered CNC의 종횡비에 근사 할 수 있다.



그림 다-34 내부가 꽉 차지 않은 군집 CNC로 인한 종횡비 측정 오차 발생(Micro-CT 분석)

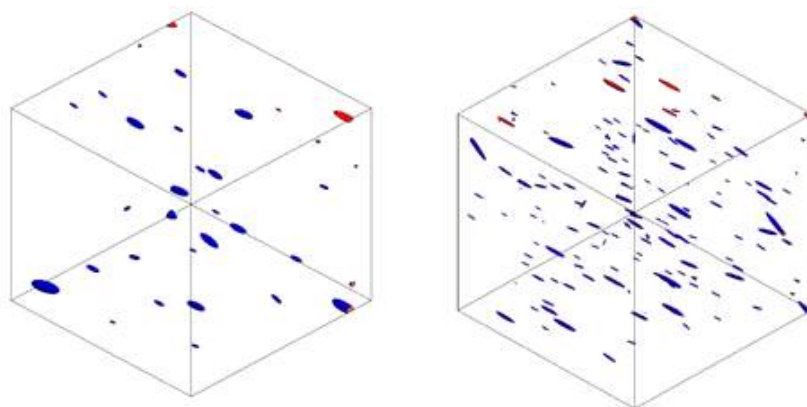


그림 다-35 최적화 알고리즘 적용 전후의 종횡비에 따른 RVE 모델 비교(좌: Micro-CT를 통한 수기 종횡비 측정 및 적용 RVE, 우: 최적화 알고리즘을 통해 도출된 종횡비 적용 RVE)

CNC의 탄성계수는 110GPa-220GPa범위를 가지며 이 범위에서 평균값인 165GPa으로 초기 RVE 모델의 구성 파라미터로 적용을 하였다. 하지만 CNC 간의 결합력 및 공정상 응집현상으로 인한 물성이 바뀔 수 있는 파라미터이므로 변수로 지정을 하였다. 최적화 알고리즘을 적용 후 도출해낸 입력 파라미터는 164916.6667MPa이다.

또한, 나노입자의 첨가로 인한 결정화 형태의 변화로 인해 Hardening modulus에 대한 입력 파라미터의 최적값은 22.83, 23.67로 도출되었다.

최적화 알고리즘을 이용하여 도출한 물성 파라미터를 적용한 RVE 모델 및 유한요소해석에 대한 결과를 분석하였다. 최적화 알고리즘에 사용한 workflow마다 오차가 발생할 수 있으므로 RVE 모델의 지오메트리 및 mesh생성에 따라 입력 파라미터와의 오차에 대한 검토과정이 필요하다.

RVE 모델에서 Clustered CNC의 입자는 127개가 생성이 되었으며, 생성된 Clustered CNC의 총 체적은 0.000799534이다. 초기 RVE 모델을 생성하기 위해 입력한 Clustered CNC volume fraction은 0.00080889이며, RVE 모델의 생성 전 후 체적분율에 대한 입력 파라미터와 결과 파라미터의 오차는 약 1%이다. 또한, RVE 모델의 Orientation tensor에 대한 오차율도 약 2%존재한다.

RVE 모델에서 생성되는 Clustered CNC의 크기에 대한 분산을 평가하였다. 그림 33과 같이 RVE 모델을 생성하기 위한 입력 파라미터의 Clustered CNC 분산도와 RVE 모델의 구성하고 있는 Clustered CNC의 분산도를 비교하여보면 RVE 모델의 강화재의 분산도는 입력 파라미터의 분산도를 추종하는 결과를 알 수 있다.

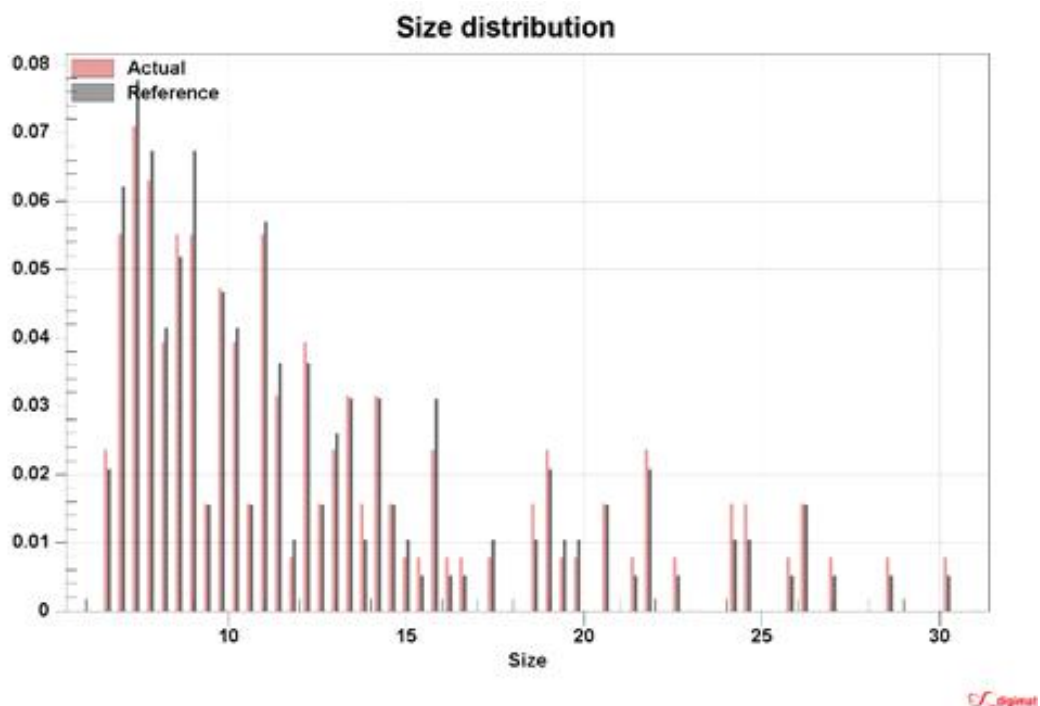


그림 다-36 Micro-CT로 분석한 군집 CNC의 크기 분산도와 RVE 모델의 군집CNC의 크기 분산도 비교

이러한 과정으로 RVE 모델의 지오메트리를 구성하고 유한요소해석을 진행하기 위해 mesh를 생성해야 한다. RVE 모델은 정육면체로 이루어져 있으며 한변의 크기는 200um로 생성이 된다. Mesh의 조건은 voxel mesh를 이용하여 모델링의 mesh를 구성하였고 정육면체의 작은 mesh를 이용하여 한번에 80개의 mesh를 적용하였다. 따라서 전체 element의 수는 521,000개이다. 또한 RVE 모델의 지오메트리와 mesh 변환에 따른 구성물질의 부피분율에 대한 오차를 조사하였다. 지오메트리의 Clustered CNC volume fraction은 0.00079953이며 mesh 생성으로 인한 Clustered volume fraction은 0.000800781이며 오차는 약 0.1%로 매우 작은 수치이다.

최적화 알고리즘을 이용하여 추출한 최적의 변수를 입력 변수로 적용하여 생성한 RVE 모델의 Clustered CNC의 주변에 따른 matrix의 von mises stress 분포를 알아보기로 한다. Plan A는 CNC의 길이방향으로 수평하게 RVE 모델을 분할하였다. 이와 반대로, Plan B는 CNC를 길이방향에 수직하게 분할한 그림이다. RVE 모델에서 강제변위의 방향은 X축 방향이며 강제변위에 의한 RVE 모델의 내부 응력분포에 대해서 분석하였다. RVE 모델에 적용한 강제변위에 있어서 Clustered CNC도 길이방향으로 강제변위에 대한 인장강도가 존재하게 된다.

RVE 모델에서 von mises stress 분포는 소성 변형을 판단하기 용이하다. 그림 36에서 Plan A에서 인장강도에 의해 PA6의 von mises stress를 분석해보면 CNC 양 끝단 부분을 포함하는 부분의 PA6에 가장 큰 응력을 받는 것으로 보이며 이러한 이유는 CNC의 탄성률과 PA6의 탄성률의 차이로 인해 하중에 의해 발생하는 재료 고유의 변형률의 차이가 나게 된다. Plan A에서 가장 응력이 큰 지점은 실질적으로 CNC와 PA6간의 계면 분리를 촉진하는 debonding이 일어날 확률이 큰 지점이며 파단의 시점이 될 수 있다. 또한 그림 37의 Plan B에서 CNC 주변은 낮은 응력 영역을 갖으며 이와 같은 이유도 탄성률의 차이로 인한 결과이다. 그림 38과 같이 RVE 내부에서 서로 뭉쳐있는 CNC가 존재하는 영역에서는 뭉쳐있지 않은 영역보다 응력이 높다. 이러한 이유는 서로 군집해있는 부분의 matrix에서 소성에 대한 응력의 분포가 제한이 되며 국소 소성에 상당한 영향을 미친다.

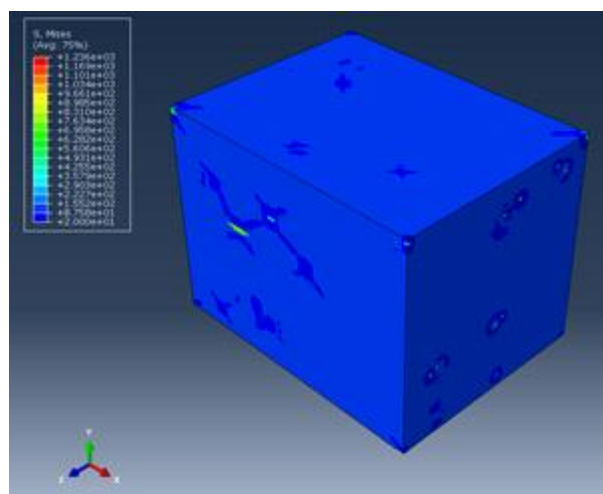


그림 다-37 RVE 모델의 강제변위 적용 후 변형된 형태

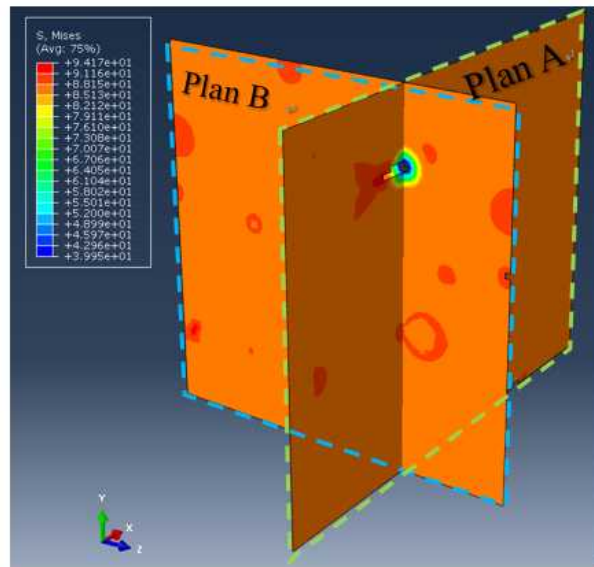


그림 다-38 강제변위 후 RVE 모델의 응력분포의 단면 사진

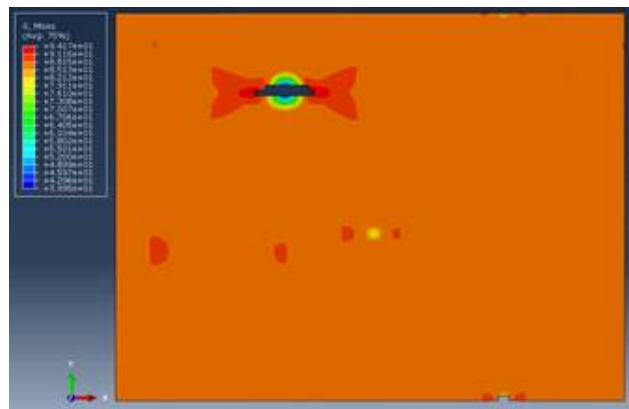


그림 다-39 Plane A 단면

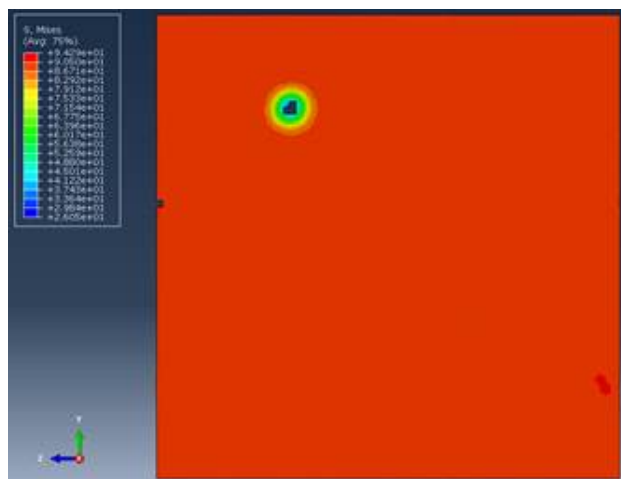


그림 다-40 Plane B 단면

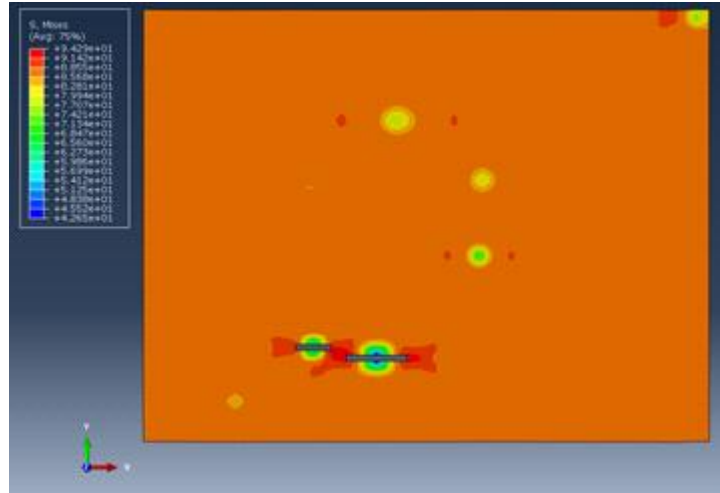


그림 다-41 서로 균집한 CNC가 존재하는 단면 사진

(아) 결론

본 연구에서는 친환경 소재인 나노 셀룰로오스 크리스탈과 엔지니어링 플라스틱인 PA6를 이용하여 나노 복합재료를 제조하였다. 나노 복합재료의 RVE 모델을 구성하는 파라미터에 따른 기계적 거동의 민감도를 분석하였으며, Micro-CT 및 AFM을 통하여 추출한 파라미터를 바탕으로 나노 복합재료의 RVE 모델을 생성하였다. 나노단위의 CNC는 측정방법 또는 측정자에 따라 범위를 갖는 파라미터이며 이때 추출한 파라미터를 RVE 모델의 입력 파라미터로 사용을 하게 될 경우, 입력 파라미터의 범위의 따라 RVE 모델의 유한요소해석의 결과의 편차가 존재할 것이다.

Micro-CT는 비파괴 검사법으로 재료를 파괴하지 않고 측정하고자 하는 재료의 내부 구조를 파악할 수 있으나, 나노 단위를 갖는 물질의 촬영 수월하게 측정되지 않을뿐더러 측정하더라도 단면사진에 노이즈가 많이 발생되어 유의미한 결과가 추출되지 않는다. 따라서 Micro-CT에 측정된 입자는 제조한 복합재료 내부의 마이크로 단위를 측정하는 용도로 사용을 하며 이때, 측정된 입자는 CNC가 서로 균집 및 응집한 입자이다. 이때 측정된 입자들을 바탕으로 3D 형상으로 재구성을 하여 각 입자의 체적, orientation tensor 및 ESDv값을 추출한다.

AFM 분석은 CNC와 PA6간의 존재하는 제 3의 물질인 interphase의 두께 및 물성을 측정하였다. Micro-CT 및 AFM 분석을 통해 추출한 결과를 RVE 모델의 입력 파라미터로 사용을 하였다.

제조한 나노 복합재료의 기계적 거동시험결과와 RVE 모델을 통한 유한요소해석의 탄소성 결과를 비교 분석하는 과정에서 실제 실험으로 도출한 응력변위선도와 시뮬레이션의 응력변위선도는 서로 매칭이 되지 않는다. 이러한 이유로 최적화 알고리즘을 활용하여 RVE 모델을 구성하는 파라미터 중에서 상, 하한의 범위를 포함할 수 있는 파라미터를 변수로 지정을 하고 이때 변수는 균집된 CNC의 종횡비, 균집된 CNC의 탄성계수 및 Matrix의 Hardening modulus이다. 실험결과의 커브와 시뮬레이션의 결과 커브의 오차 비교를 하며 가장 작은 오차가 도출될 때의 파라미터는 제조한 나노

복합재료를 표현할 수 있는 RVE 모델의 확률론적 물성 파라미터로 활용이 가능하다.

최적화 알고리즘을 활용하여 추출한 확률론적 물성 파라미터는 실제 공정상으로 인해 발생하는 나노 복합재료 내부 미세구조의 변화를 표현할 수 있으며 실제에 가까운 RVE 모델을 구성할 수 있다.

▶ 위의 연구결과를 바탕으로 현재 ‘COMPOSITES PART B-ENGINEERING’(IF 4.920 / JCR Q1)저널에 ‘A study of the Microstructure of Nano-Cellulose Composite Using Finite Element Method and Optimization Technique to derive the Probabilistic Parameter’ 제목으로 논문이 투고되었다.

▶ 위의 연구결과를 바탕으로 현재 ‘Polymer composites’(IF 1.943 / JCR Q2)저널에 ‘Nanocellulose-based nanocomposite RVE model using micro-CT analysis’ 제목으로 논문이 투고되었다.

(2) Cellulose nanofibrils(CNF)과 Cement 및 콘크리트 연구

(가) 나노소재의 활용

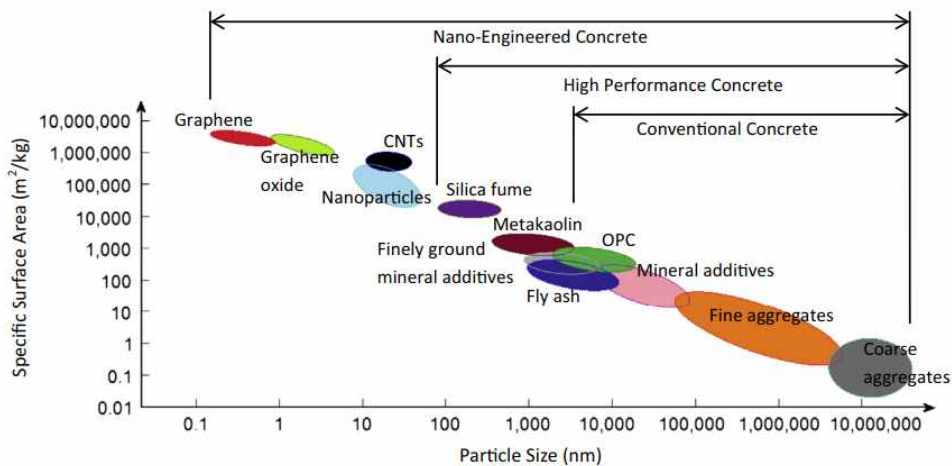


그림 다-42 . Comparison of nanofillers with supplementary cementitious materials and aggregates in concrete. Adapted from Sobolev and Ferrada Gutierrez

경량화 복합소재를 위해서 CNF는 천연섬유로서 저밀도로 우수한 기계적 특성을 가지고 있다. 천연섬유는 화학적 조성, 섬유의 내부구조, 미세섬유의 나선형각도등의 인자에 의해 영향을 받게 된다. 기존의 산업에서 많이 사용되고 있는 합성섬유인 탄소섬유 및 유리섬유와 다르게 CNF의 경우 시멘트와 교반하였을 때 섬유의 방향을 결정할 수 없다.

(나) 실리콘 몰드제작

KE-1402 실리콘을 사용하여 3D 프린팅 된 틀을 통해 실리콘 몰드를 제작 하였다. 실리콘 몰드는 휨강도 시험을 위해서 KS L ISO 679 규격의 길이 160mm, 폭 40mm, 깊이 40mm로 시편을 제작하였다.

실리콘 4Kg과 경화제 400g을 섞어서 10:1비율로 20분간 교반해주고 3D프린터로 만든 틀을 넣고 경화제와 섞인 실리콘을 넣어준다. 48시간동안 상온에서 실리콘이 경화되기를 기다린 뒤 틀을 제거해 준다.



그림 다-43시멘트의 40 * 40 * 160mm의 사이즈의 실리콘 몰드

(다) Cellulose nanofibrils와 시멘트 복합재 제작

Cement 몰탈에 CNF 혼입시 시멘트의 밀도가 크기 때문에 시멘트를 아래에 두고 섬유를 위로 넣게 되면 혼합이 잘 안되고 CNF+Cement부분과 Cement부분이 서로 뭉침현상이 발생하게된다. 따라서 CNF를 아래에 두고 Cement를 넣고 물을 넣는 방식으로 시멘트를 교반 시킨다.

시편 1개 기준으로 시멘트를 500g을 기준으로 물의 양을 0.2비율로 해서 100ml를 넣어준다. 20분간 섞어준 뒤 실리콘몰드에 시멘트를 담고 24시간 동안 상온에 둔다. 시편 분류별로 각각 시편을 5개를 만든다.

위와 같은 방법으로 cellulose nanofibrils을 emulsion 상태로 0.5wt%와 1wt%를 증류수에 먼저 분산시켜주고 CNF가 분산된 용매를 시멘트 가루에 넣어 같이 교반해 준다.



그림 다-44 cellulose nanofibrils의 3.1wt% emulsion 상태



그림 다-45 24시간 뒤 몰드에서 탈형한 시멘트 시편

상온에서 24시간 뒤 몰드형태로 굳어지면 꺼내어 오븐에서 촉진양생 중 하나인 증기양생을 한다. 상온에서 80℃까지 온도를 완만하게 올려주고 최고 온도인 80℃가 되면 3일 동안 양생을 한다. 보통 촉진양생인 증기양생은 3일간의 양생으로 28일 표준양생에 비해 약 10%정도 차이가 나는 유사한 강도를 보여준다. 양생기간에 따른 강도차이가 유무를 확인하기 위해 증기양생 7일 뒤 측정한 강도는 3일 뒤 측정한 강도와 $\pm 1\sim 2\%$ 정도의 차이를 보이는 것으로 확인되었다.



그림 다-46 오븐에서 3일간 양생된 시편

(라) 결과정리

이렇게 양생이 완료된 시멘트 시편의 무게를 각각 측정하였을 때 아래의 표와 같이 측정되었다.

	Cement	0.5wt% CNF+Cement	1wt% CNF+Cement
무게(g)	$454.22 \pm 1.5g$	$314.04 \pm 0.5g$	$311.86 \pm 0.4g$

만능재료 시험기에서 3점 굽힘 시험으로 시험을 진행한다.



그림 다-47 3점굽힘 시험 시편



그림 다-48 굽힘시험으로 파단된 시편

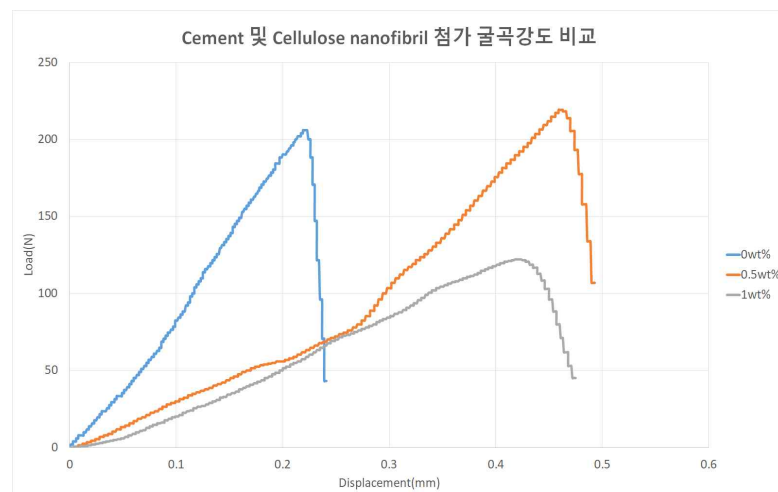


그림 다-49 시멘트에 CNF첨가를 통한 변위-하중변화

0.5wt% CNF를 첨가하였을 때는 증가한 강도를 보여주지만 1wt%의 CNF를 첨가하고 난 뒤에는 강도가 오히려 많이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

0.5wt%에서 강도가 기존과 대비해서 5.95% 증가했지만 무게가 140.18g으로 30.86%가 감소하였다. 그렇기 때문에 가벼운 무게로 인해 비강도(Specific strength)가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 무게는 가벼우면서 기존의 시멘트 무게를 유의미 하게 줄일 수 있다.

일본의 FFU(Fiber reinforced foamed urethane) 침목은 기존 콘크리트 대비 1/5수준으로 무게를 감소시켜 침목의 부설 용이성이 좋고 특히 분기거나 교량의 침목은 무게가 가벼울 경우 궤도의 추가적인 보강이 없이 부설이 가능하다. 따라서 시멘트 복합재의 무게가 감소하게 되면 침목의 부설 시 교량 및 분기기에서 초기 비용을 감소시킬 수 있다. 일본의 FFU 침목의 경우 유리섬유와 우레탄을 사용하였는데 유리섬유의 경우 생분해성이 거의 없기 때문에 사용 후 폐기 및 폐기물로 남게 되지만, 나노셀룰로오스의 경우 폐목재를 사용하여 제작이 가능하고 환경 친화적 천연섬유로 제작 및 사용 시 폐기물이 나오지 않는다.

▶ 위의 연구결과를 바탕으로 현재 ‘Construction and Building Materials’ (IF 3.485 / JCR Q1)저널에 ‘The changes of physical properties and microstructure of cement by addition of cellulose nanofibrils’ 제목으로 논문이 투고되었다.

라. 나노-재활용 복합소재 친환경성 종합평가

기존에 사용되는 합성 플라스틱은 성형성이 좋고 경제적인 장점을 가지고 있어 넓은 분야에서 많이 사용되어왔지만 분해성이 좋지 않아 각종 폐기물이 누적되어 토양 오염문제가 심각하고 그에 따른 매립 면적도 감소되고 있다. 또한 소각이나 매립이 되면서 발생하는 각종 환경호르몬과 맹독성 다이옥신 등도 대기오염 발생의 원인으로 작용되고 있다.

반면에 PLA는 Lactic acid라는 식물로부터 얻어지는 설탕, 전분 등을 친환경적인 발효법과 탈수 축합반응을 통해 합성이 가능하다. 또한 PLA는 100% 생분해 가능한 플라스틱으로 생분해 과정에서 물에 의해 가수분해가 진행됨에 따라 분자량이 감소되고 단량체로 재생되거나 이산화탄소와 물로 분해된다. 분해가 진행되면서 생성되는 부산물은 환경오염 물질을 방출하지 않아 독성이 없고 재활용이 가능하며 인체에도 무해하기 때문에 매우 친환경적인 플라스틱이라고 할 수 있다. 또한 물성도 합성고분자인 PET와 유사하여 다양한 산업으로의 적용가능성이 존재한다. 본 연구에서는 친환경적인 생분해성 플라스틱 소재인 PLA에 친환경 나노 소재 CNC를 filler로 적용하여 친환경 복합재 개발 원천기술을 확립하고자 하였다.

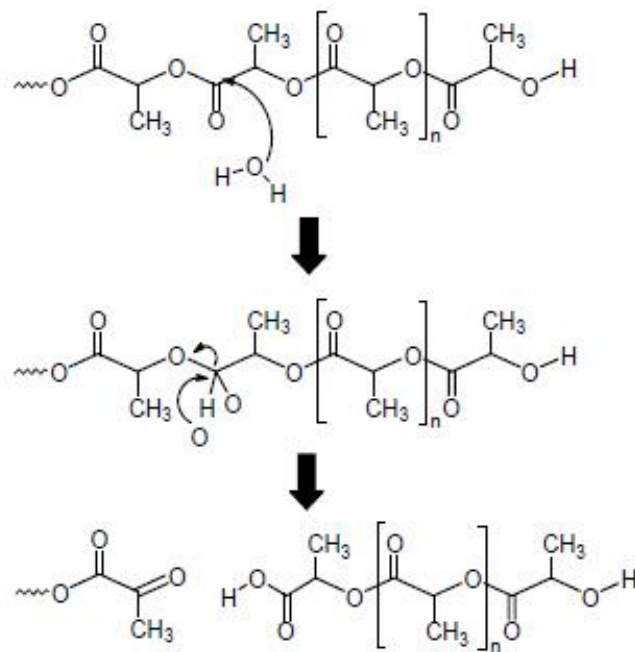


그림 라-1 PLA의 가수분해 과정

(1) 시료 준비

(가) PLA pellet

PLA는 3mm 사이즈의 granule형태를 구매하여 사용하였다. PLA의 경우 분자중량 80000~120000, Melting point 140-155℃, Glass Transition temperature 58-61℃, 인장강도 250Mpa정도의 물성을 가지고 있으며 분자식은 다음과 같다.

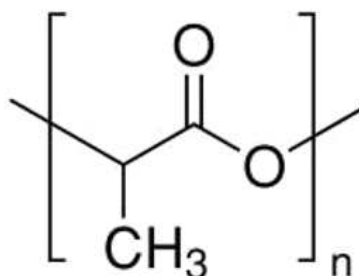


그림 라-2 구매한 PLA granule 사진(왼쪽)과 PLA 분자식(오른쪽)

(나) Cellulose nanocrystal

Cellulose nanocrystal(CNC)는 11.5-12.5wt%의 aqueous gel형태, 평균길이 5-20nm, 지름 5-20nm을 가진 시료를 The university of MAINE에서 구매하였다.

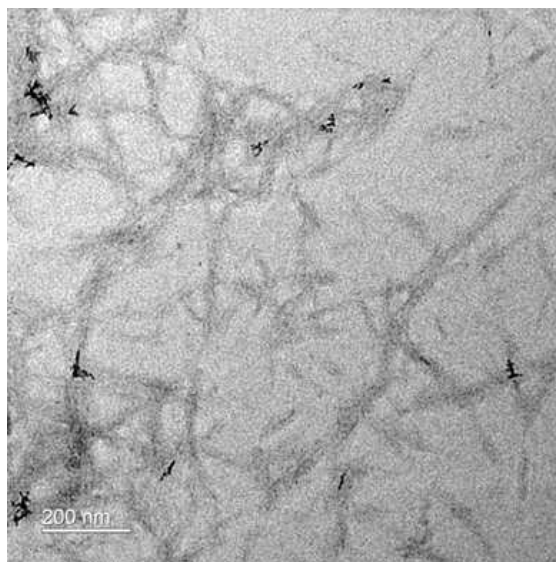


그림 라-3 aqueous gel형태 CNC의 TEM 사진

온전한 CNC추출을 위해 aqueous gel형태의 CNC를 petri dish에 옮겨 담아 일반 냉장고에 1차 냉각 후 완전히 냉각이 된 후에 동결건조기를 이용하여 -80에서 72시간 진공 건조시켜 파우더형태로 만들어 사용하였다.



그림 라-4 동결건조를 통해 추출된 powder형태의 CNC

(다) Cellulose nanocrystal APS처리

표면에 하이드록실 그룹(-OH)가 많아 친수성의 성질을 가진 Cellulose nanocrystal은 소수성인 Polymer와 결합 시 잘 분산이 되지 않고 뭉치는 현상이 빈번히 발생하기 때문에 표면개질을 통해 polymer와의 결합을 높여주는 작업이 필수적이다.

표면개질은 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS)를 결합시켜 CNC표면의 친수성 -OH기를 소수성 CH₃기로 치환시켜 준다. 친수성을 소수성으로 표면개질을 해주는 방법은 먼저 증류수(Distilled water)와 에탄올(Ethanol)이 20:80의 비율로 혼합된 300ml 용매를 만들고 해당 용매에 APS를 2~10w/w(%)로 넣어준다. 그리고 CNC Powder를 해당 용매에 넣어 2시간 동안 자석교반기에서 교반해준다. 이렇게 APS용매와 교반된 CNC를 분리하기 위해서 원심분리기를 사용해 5,000g에서 20분 동안 분리해준다.

분리된 CNC는 상온에서 24시간 건조시키고 건조된 CNC는 현재 APS와 수소결합형태로 존재하여 결합을 강화시키기 위해 120℃에서 오븐으로 2시간동안 열을 가해주면 공유결합 형태로 변하게 된다.

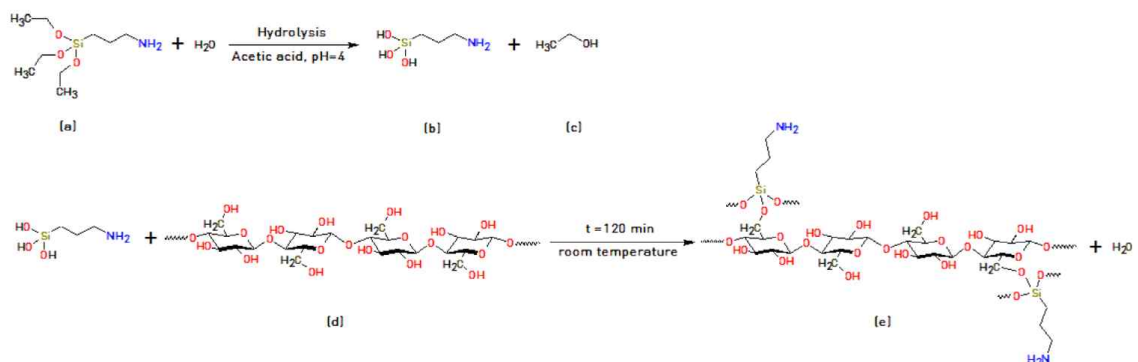


그림 라-5 APS표면처리에 따른 CNC의 화학구조식 변화모습, (a) APS; (b) Silanol; (c) Ethanol; (d) Cellulose nanocrystal(CNC); (e) Modified cellulose nanocrystal(MCNC)

마지막으로 CNC와 결합되지 못한 APS를 제거해주기 위해 Soxhlet에서 에탄올을 통해 세척을 하고 건조해주게 된다. 결과적으로 표면처리가 되면 물과 혼합하였을 때 물과 섞이지 않고 분리되는 것을 확인할 수 있다.

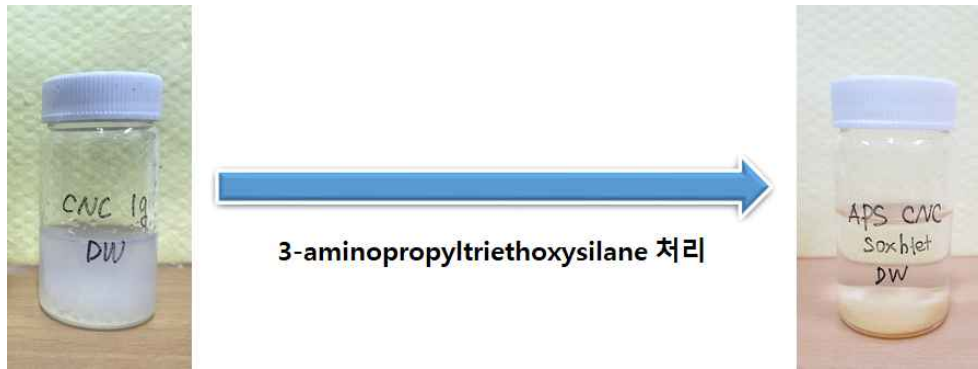


그림 라-6 APS표면처리를 통해 Distilled water에 녹던 CNC가 녹지 않고 분리되는 모습

이렇게 표면처리가 완료된 CNC는 표면처리가 제대로 되었는지 확인하기 위해 FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy)과 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)로 확인한다.

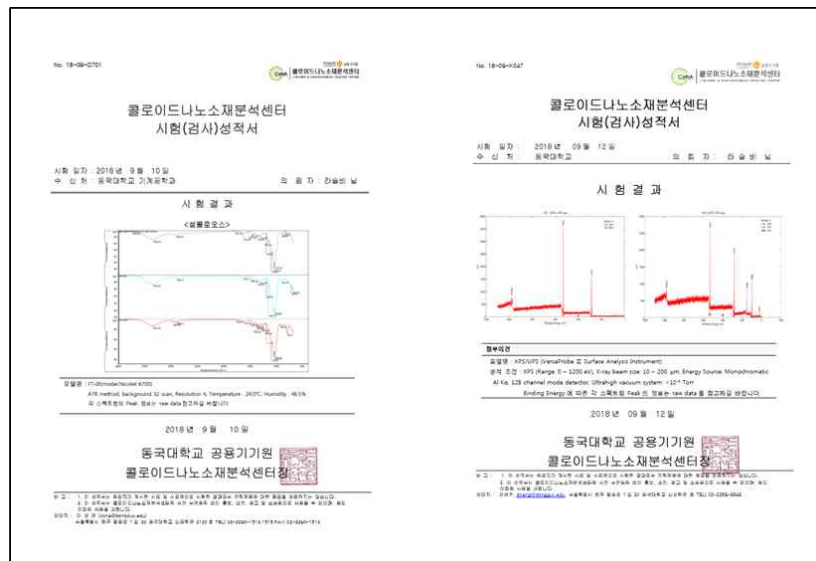


그림 라-7 FTIR 및 XPS 시험성적서

FTIR결과를 보면 APS로 표면처리 및 표면개질의 가장 큰 근거로는 아민기(NH₃)이다. 아민기의 유무를 확인하기 위해서는 1550~1580cm⁻¹에서 N-H 굽힘 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있어야 한다. FTIR에서 각각 피크들은 정규곡선과 같이 좌우가 대칭되는 형태로 나타나지만 각각의 피크들이 중첩되면서 곡선이 나오게 되기 때문에 해당 부분에서의 피크 분리를 통해 중첩된 곡선을 정규곡선 형태로 분리해서 우리가 보고자하는 파장을 더 정밀하게 볼 수 있다.

먼저 기존 FTIR그래프를 smoothing 작업을 통해 noise를 제거해주고 피크들이 중첩되어있는 sum 형태의 그래프로 다듬어준다. 그리고 피크들이 중첩되어있는 그래프를 분리시켜 1550~1580cm⁻¹에서 N-H 굽힘 피크가 정규곡선형태로 나타나는지 확인해준다. 각각 분리를 시켜 p1 파장곡선과 p2 파장곡선으로 분리되어 정규곡선으로 나타나는 것을 확인할 수 있다.

두 그래프를 비교해보면 CNC에 APS처리를 하지 않았을 때에는 p1 곡선이

1550cm-1부근에서 피크가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있지만, APS처리를 하고 난 뒤에는 p1 곡선이 1550cm-1부근에서 피크를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 FTIR비교를 통해 CNC가 표면처리를 통해 친수성에서 소수성으로 변경된 것을 알 수 있다.

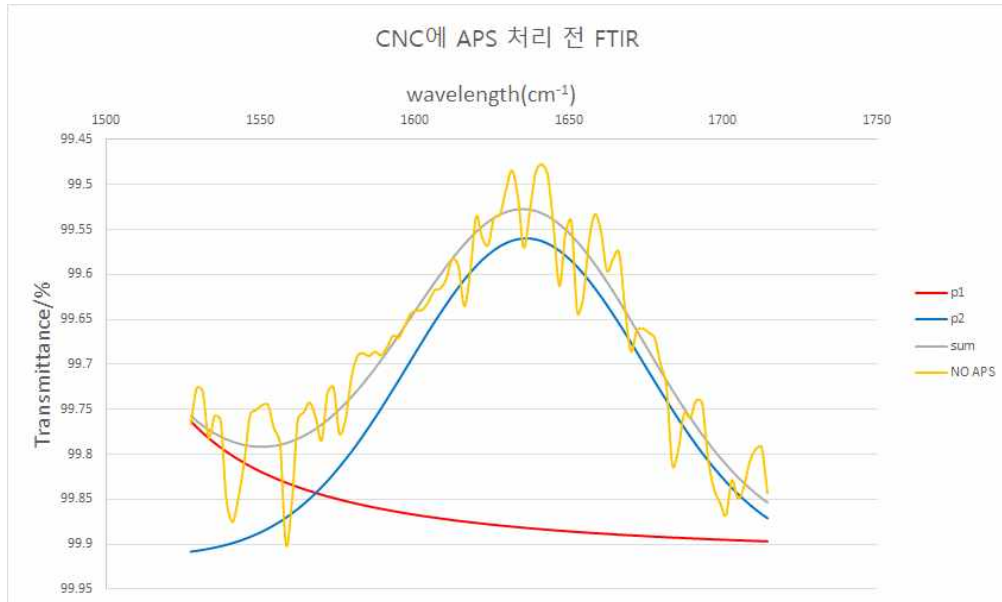


그림 라-8 CNC의 APS처리 후 FTIR의 Peak값 중첩을 분리한 모습

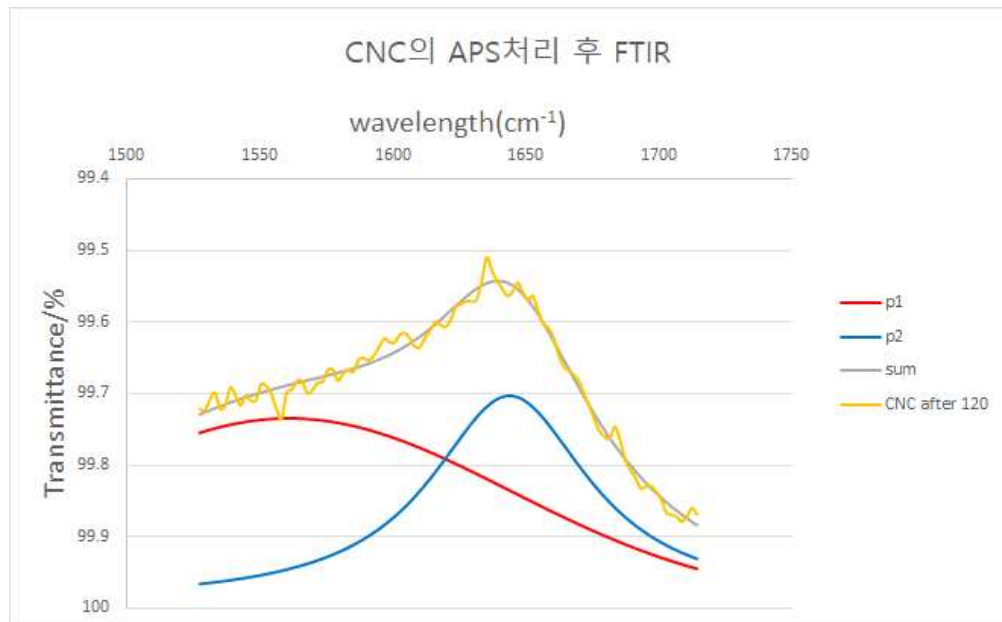


그림 라-9 CNC의 APS처리 후 FTIR의 Peak값 중첩을 분리한 모습

FTIR이외에도 XPS로도 표면처리 여부를 확인할 수 있다. APS처리 후 XPS결과에서 Silane원자인 Si기와 Nitrogen 원자인 N기가 측정되는 것을 확인할 수 있으며, APS의 처리 농도가 높을수록 Nitrogen 원자의 비율이 높아지는 것도 확인된다. N기가 있으면 Si-NH3연결기가 존재하는 것으로 CNC가 친수성에서 소수성화가 된 것을 확인할 수 있다.

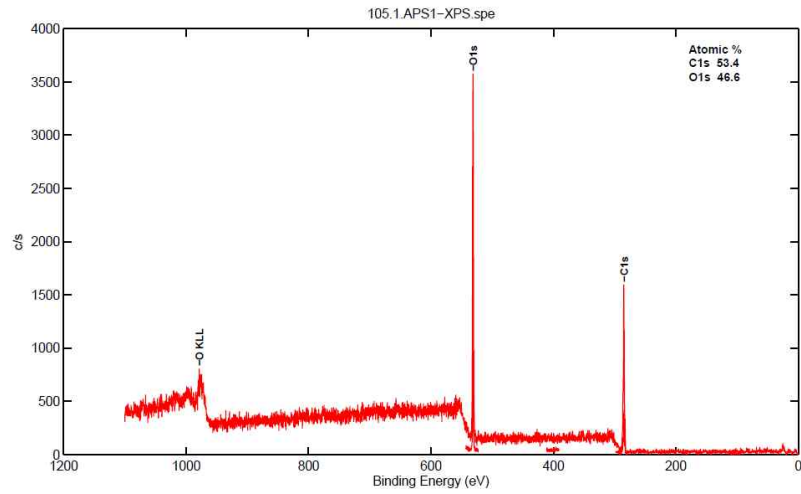


그림 라-10 APS처리를 하지 않은 CNC의 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과

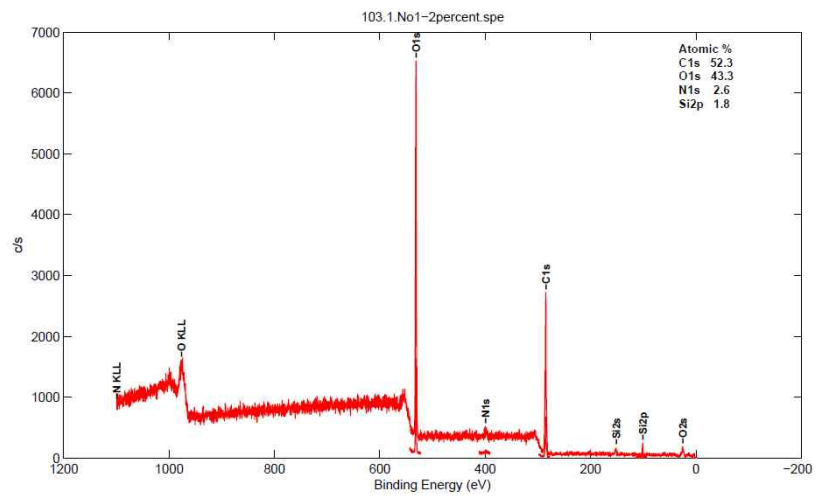


그림 라-11 2%APS처리 후 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과

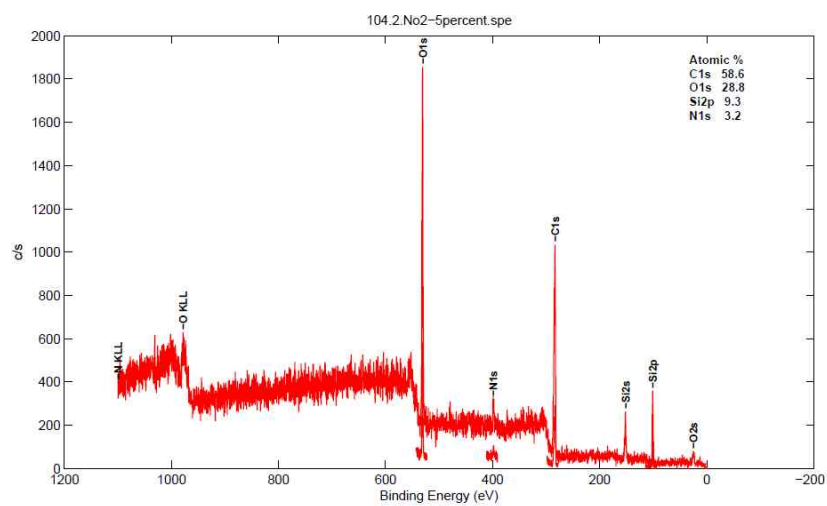


그림 라-12 5% APS 처리 후 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과

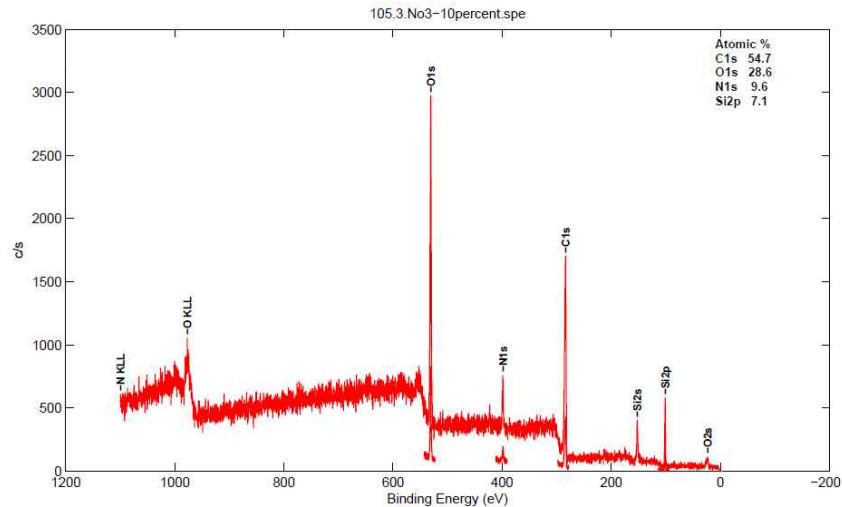


그림 라-13 10% APS 처리 후 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 결과

(라) 시료 제작

Side glass 위에 PLA와 cnc의 비율을 10:1로 핫플레이트(CORNING, Laboratory stirrer/hot plate, 230VAC, 50Hz, 698W) 위에서 필름형태로 다음과 같은 방식으로 제작하였다.

먼저 핫플레이트 위에 PLA, CNC가 떨어지는 것을 방지하기 위해 호일로 판을 한 번 감싼 뒤 슬라이드 글라스를 올려놓은 상태에서 온도를 300℃까지 올린다. 20분 뒤 슬라이드 글라스까지 heating이 완료되면 그 위에 준비해 놓은 pla graule 10g과 cnc 1g을 동시에 mixing하며 녹인 뒤 다른 슬라이드 글라스를 이용하여 편평한 film형태만 남도록 표면을 매끄럽게 만들어준다.

APS처리 유무에 따라 그룹별 두 가지 형태로 필름을 제작하였는데 첫 번째 그룹은 파우더 형태의 Freeze dried CNC를 사용하였고, 두 번째 그룹은 각 CNC를 DMSO에 용해시킨 뒤 PLA와 혼합하여 제작하였으며, 세 번째 그룹은 Solvent casting방법으로 90도로 온도를 올린 DMSO에 PLA와 CNC를 용해시켜 재료를 혼합, 추출하였다.

APS표면처리 CNC는 10% 농도로 처리한 시료를 사용하였다.

(2) 실험 결과

(가) 접촉각 측정(contact angle)

셀룰로오스가 혼합된 PLA복합재 표면의 친수성 또는 소수성 상태를 파악하고자 접촉각 실험을 진행하였다.

일반적으로 낮은 접촉각의 경우 높은 젖음성과 높은 표면에너지를 가지고 있다고 말하며 즉 이는 친수성이며, 높은 접촉각의 경우 낮은 젖음성과 낮은 표면에너지를 가지고 있고 이는 다시 말해 소수성의 표면을 가지고 있는 것이다.

접촉각 측정은 측정 방법이 쉽고 간단하기 때문에 고체표면의 친수성과 소수성 경향을

한 번에 알 수 있으며 본 실험에서 같은 환경에서 시료를 비교 측정하였기 때문에 외부 환경의 영향에 따른 오차가 최소화되었으며 상대적인 접촉각의 크기와 경향을 파악할 수 있었다.

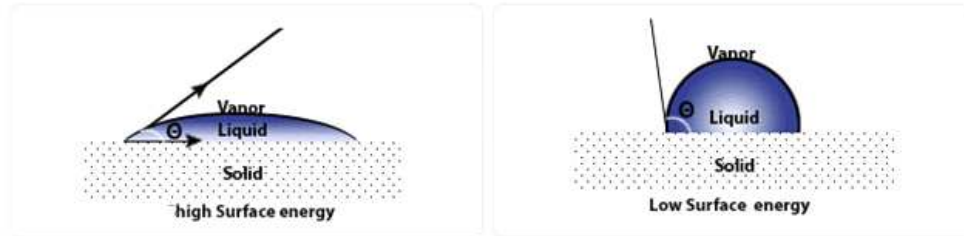


그림 라-14 접촉각 측정의 결과 친수성(왼쪽)과 소수성(오른쪽) 비교 사진

접촉각 측정은 동국대학교 공용기기원 콜로이드나노소재 분석센터에 분석 의뢰하였으며, KRUSS사 DSA100모델 Pendant Drop Tensionmeter(Lifting Speed : 0.099mm/min ~ 450mm/min, resolution of position sensor : 0.1um)을 사용하였다.

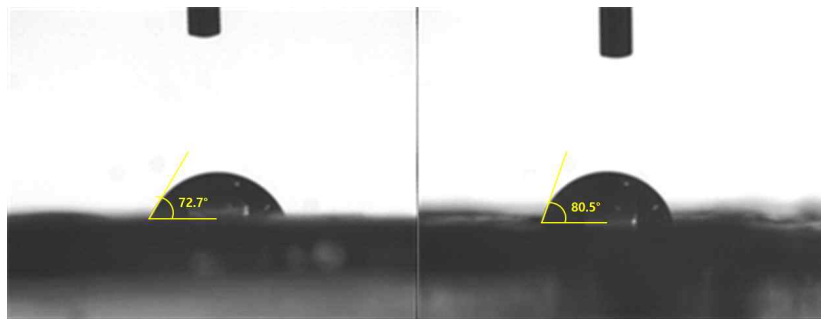


그림 라-15 첫 번째 그룹의 접촉각 사진. 동결건조한 CNC+PLA(왼쪽)과 APS 표면처리한 CNC+PLA(오른쪽) 필름

단일 CNC는 보통 contact angle 값이 14° 정도로 친수성을 띄는 표면을 가지고 있다. 첫 번째 그룹의 경우 표면처리 하지 않은 필름에서의 접촉각은 평균 72.7° 로 측정되었으며 APS표면처리를 한 CNC가 첨가된 필름에서 접촉각은 80.5° 로 표면처리를 하지 않았을 때보다 약 7° 가량 높은 값이 측정되었다. 따라서 표면처리를 한 CNC를 PLA에 첨가했을 때 상대적으로 소수성을 띤다고 판단 할 수 있다.

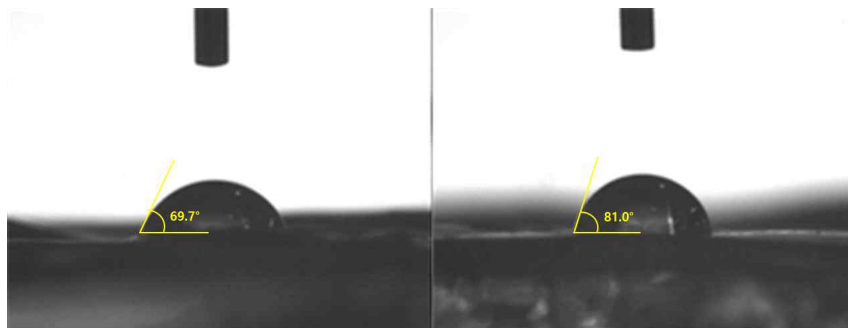


그림 라-16 두 번째 그룹의 접촉각 측정 사진. DMSO에 녹인 CNC PLA 필름(왼쪽)과 APS 표면처리한 CNC PLA(오른쪽) 필름

두 번째 그룹에서도 표면처리를 하지 않은 시료는 69.7° , APS처리를 한 시료는 81.0° 로 상대적으로 표면처리를 하지 않았을 경우에 상대적으로 친수성, 표면처리를 했을 때 소수성으로 변환되는 것을 확인 할 수 있었다. 기존의 파우더 형태의 CNC를 혼합한 첫 번째 그룹과는 다르게 표면처리 유무에 따른 결과 값의 차이가 증가한 이유는 DMSO를 이용하여 CNC를 사전에 녹여 PLA와 혼합했기 때문에 뭉치는 현상이 적어 파우더의 형태보다 비교적 분산이 잘되었기 때문이라 추측한다.

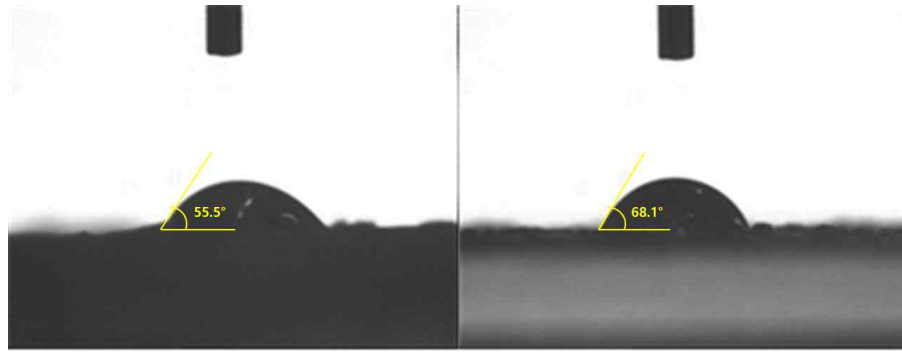


그림 라-17 세 번째 그룹의 접촉각 사진. Solvent casting 법으로 만들어진 표면처리 하지 않은 CNC PLA 필름(왼쪽)과 APS 표면처리한 CNC PLA 필름(오른쪽)

세 번째 그룹은 유일하게 Solvent casting법으로 제작 되었는데 표면처리를 하지 않은 CNC가 첨가된 필름의 경우 55.5° , APS표면처리를 한 CNC가 첨가된 필름의 경우 68.1° 로 이 경우 역시 표면처리를 함으로써 처리 하지 않은 필름에 비해 접촉각이 13.4° 증가하였으며 이를 통해 소수성으로 변환되었다고 판단할 수 있다.

(나) DSC (Differential scanning calorimetry) 측정

준비된 PLA 필름을 일정한 승온속도로 가열하여 Heat flow의 변화를 통해 유리전이온도, 결정화온도, 융점 등을 측정하기 위해 다음과 같은 DSC분석을 진행하였다.

DSC 분석은 동국대학교 콜로이드 나노소재분석센터에 측정 의뢰 하였으며 4~6mg의 시료를 이용하여 25°C 부터 200°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, holding time 20min으로 분석하였고 (glass transition temperature)와 T_m (melting temperature) 두 가지를 측정하였다.

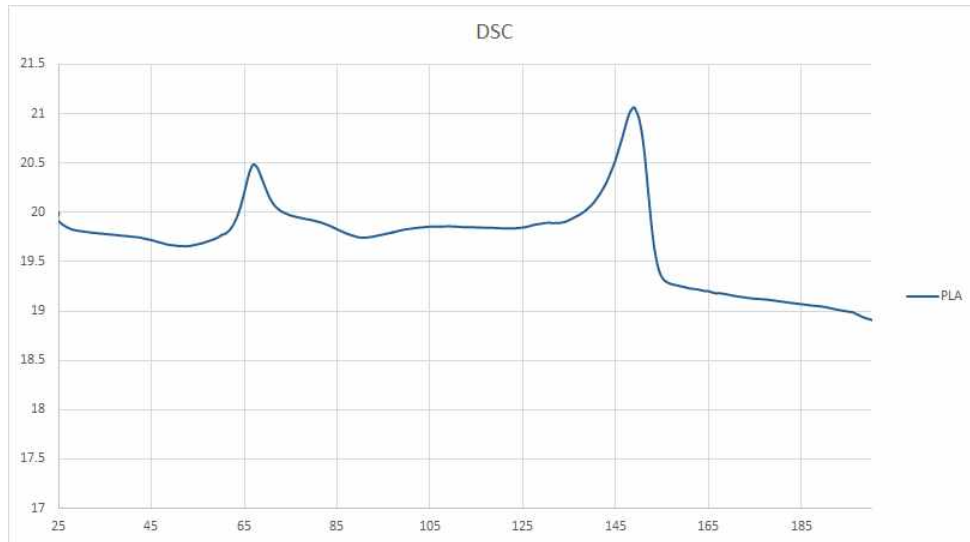


그림 라-18 단일 PLA의 DSC 측정 그래프

먼저 단일 PLA의 경우 glass transition temperature 67.06°C, melting temperature 149.06°C 임을 DSC측정을 통해 확인하였다.

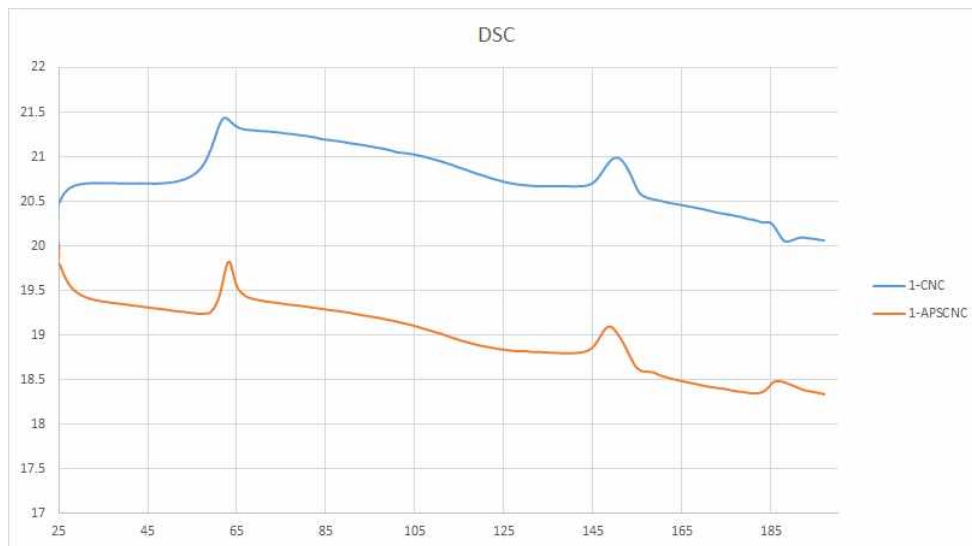


그림 라-19 첫 번째 그룹 (powder)의 DSC 측정 그래프

첫 번째 그룹의 경우 glass transition temperature는 표면처리 하지 않은 CNC PLA 필름의 경우 62.23°C, melting temperature은 149.11°C, 표면처리를 한 CNC PLA 필름의 경우 glass transition temperature 63.09°C, melting temperature 149.11°C로 glass transition temperature의 경우 단일 PLA보다 약 4°C가량 낮아졌지만 melting temperature는 거의 변화가 없다고 볼 수 있다.

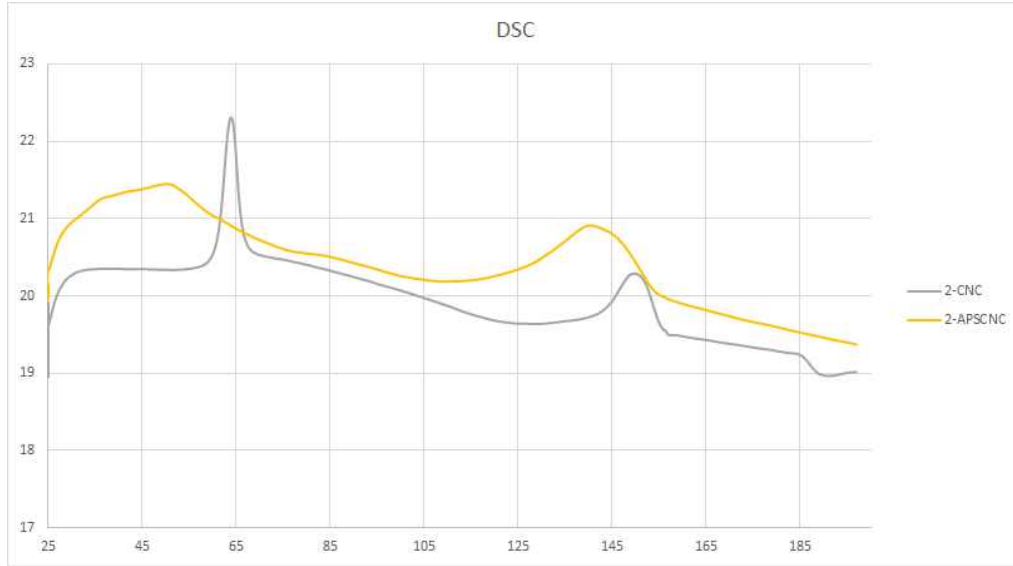


그림 라-20 두 번째 그룹(DMSO melting)의 DSC 측정 그래프

두 번째 그룹의 경우 표면처리를 하지 않은 CNC PLA 필름의 경우 glass transition temperature가 63.86°C, melting temperature가 149.90°C로 첫 번째 그룹과 비슷한 경향을 보였지만 APS처리한 필름의 경우 glass transition temperature가 명확히 측정되지 못하였고 melting temperature는 140.91°C로 단일 PLA필름에 비해 9°C가량 낮아졌지만 측정결과 값을 신뢰하기가 어렵다고 판단하였다.

(다) XRD (X-ray Diffractometer) 측정

XRD측정은 회절 X선을 이용하여 시료내부에 함유된 결정성 물질의 구조에 관한 정보를 얻을 수 있는 방법으로 결정화 구조를 확인하는 데에 사용되는 측정방법이다.

즉, X선은 결정에 부딪히게 되면 일부는 회절을 일으키는데 회절각과 강도는 물질 구조상 고유한 것이다. 따라서 XRD 측정을 통해 시료에 함유된 결정성 물질의 종류와 양에 관계되는 정보를 알 수 있다.

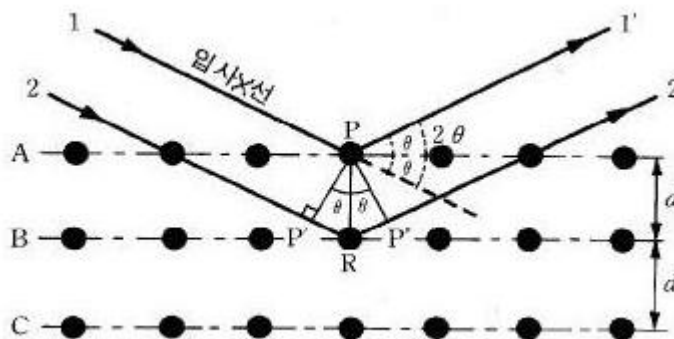


그림 라-21 X선 회절의 원리

회절현상이 발생하는 경우 입사 X선의 파장 λ 및 입사각 θ 와 격자면 간격 d 사이에는

$d \sin \theta = n\lambda$ 관계식이 성립되는데 보통 XRD측정에서는 입사 X선과 격자면이 이루는 각도 θ 보다도 측정계의 기하학적 배치를 잘 반영하는 각도인 2θ 가 사용된다.

XRD측정은 동국대학교 콜로이드 나노소재분석센터에 측정 의뢰 하였으며 Rigaku사(Japan) Ultima IV X-ray diffractometer 장비를 사용하여 $2\theta = 5^\circ$ 부터 40° 까지 step size 0.02° 로 측정되었다.

보통 단일 PLA의 경우 특별한 peak 없이 $2\theta = 10^\circ - 25^\circ$ 사이에서 아래의 경향과 비슷하게 광범위한 diffraction 패턴을 가지고 있으며 CNC의 경우 $2\theta = 22^\circ - 23^\circ$ 에서 눈에 띄는 peak을 가지고 있다.

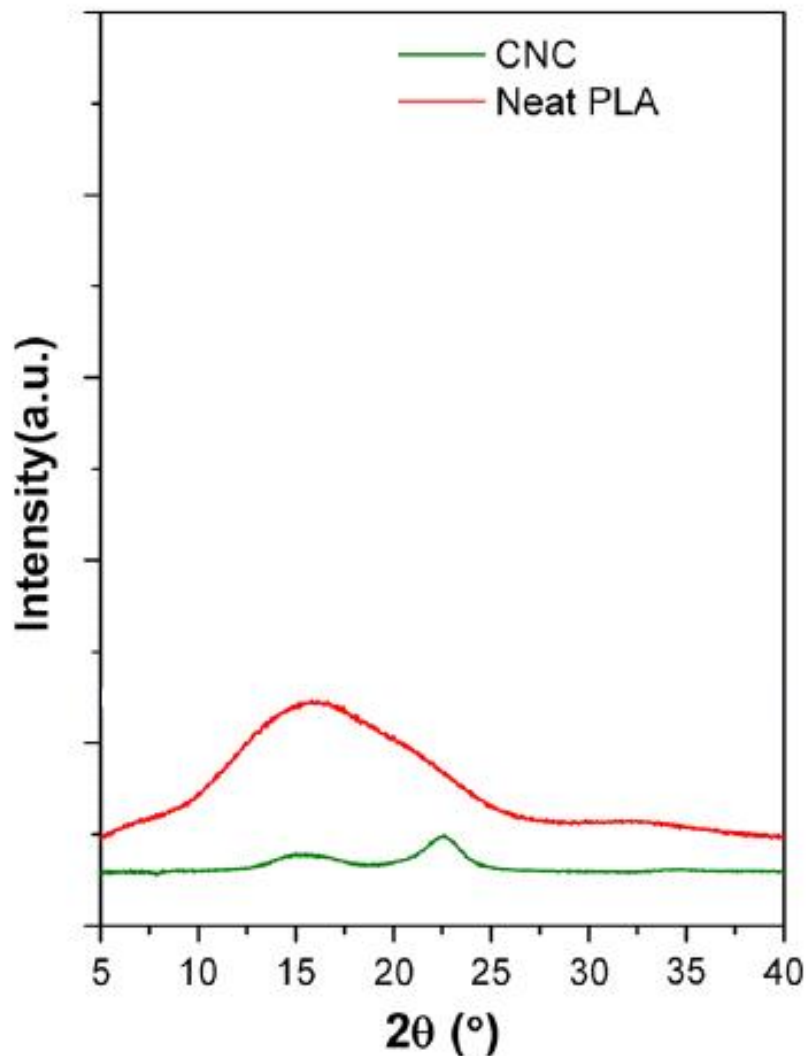


그림 라-22 Neat PLA와 CNC의 XRD pattern

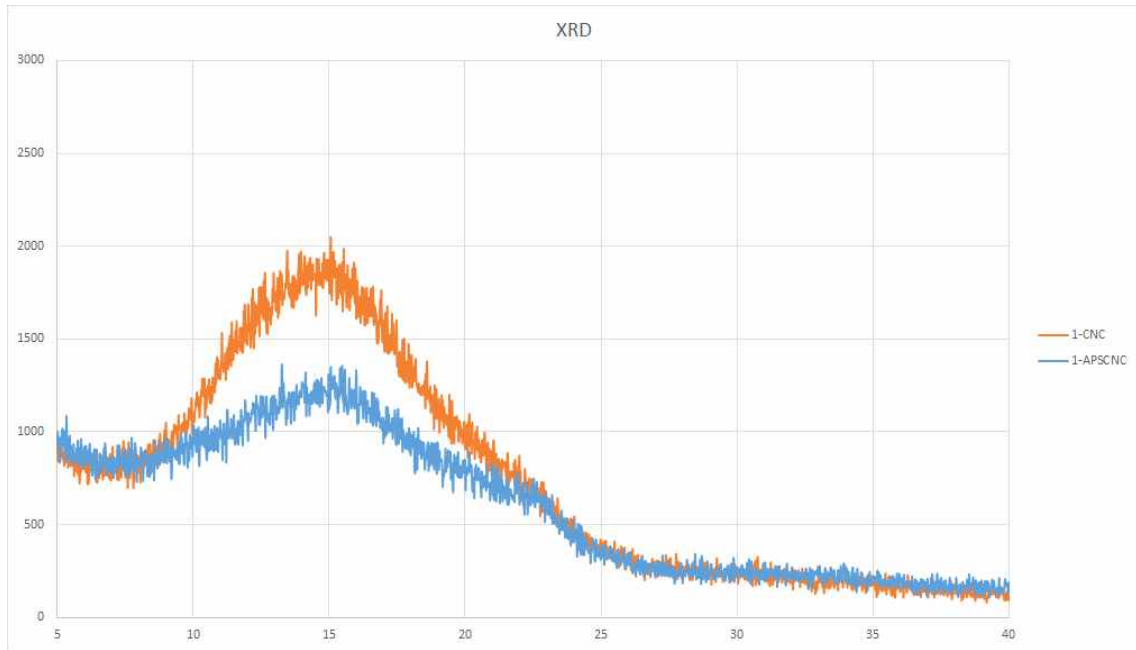


그림 라-23 첫 번째 그룹 XRD 결과 그래프

위의 그림은 첫 번째 그룹의 XRD 결과이며 표면처리하지 않은 CNC PLA 필름과 APS처리한 CNC PLA의 필름 모두 그림 10의 Neat PLA와 CNC peak을 가지고 있음을 확인 할 수 있고 표면처리를 하지 않은 CNC PLA 곡선의 경우 Neat PLA 곡선과 비슷하지만 $2\theta = 22^\circ - 23^\circ$ 에서 CNC peak을 가지고 있으며 APS 표면처리 한 CNC PLA 곡선에서 더 명확하게 확인 할 수 있다. 이는 CNC 표면처리를 함으로써 필름 내에서 CNC의 분산성이 향상되었기 때문이라고 판단 될 수 있다.

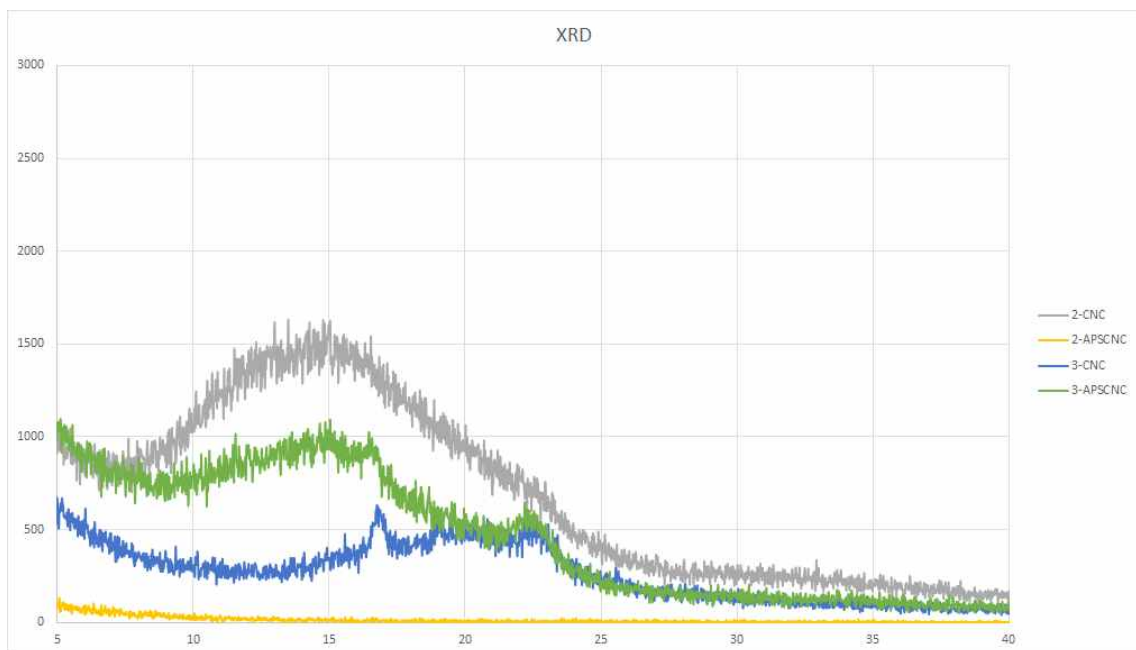


그림 라-24 두 번째 및 세 번째 그룹 XRD 결과 그래프

반면에 두 번째 그룹과 세 번째 그룹의 경우 결과그래프가 이상적으로 나오지는 않았지만, 두 번째 그룹의 APS처리한 시료 이외에는 PLA와 CNC의 diffraction 패턴이 육안으로 확인되기 때문에 두 가지의 다른 재료가 혼합이 되어있다고는 판단이 될 수 있으나 결과 값을 신뢰하기는 어렵다고 판단된다. 이는 슬라이드 글라스위에 제작한 필름이고 편평하지 않았기 때문에 측정과정에서도 어려움이 존재하였기 때문이다.

(라) 결론

Cellulose nanocrystal은 APS(3-Aminopropyltriethoxysilane) 처리 과정을 통해 표면처리가 성공적으로 이루어졌다. APS처리의 경우 FTIR결과에서 기존에 처리하지 않은 시료에서 보이지 않았던 $p1$ 곡선이 1550cm^{-1} 부근에서 피크를 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 또한 XPS 결과에서도 APS 처리를 함으로써 Silane 원자인 Si기와 Nitrogen 원자인 N기가 측정되었으며 APS 농도가 높을수록 Nitrogen함량이 많았다. 이는 즉 Si-NH₃연결기가 많아 소수성으로의 변환되었다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 contact angle 측정에서 육안으로도 확인 할 수 있었다. 표면처리를 하지 않은 CNC를 혼합한 PLA필름과 표면처리를 한 CNC를 혼합한 PLA 필름을 비교하였을 때 세 가지 그룹 모두 표면처리 한 CNC를 첨가한 PLA 필름이 각각 7.8° , 11.3° , 13.4° 만큼 높게 측정되어 APS 표면처리가 CNC를 친수성에서 소수성으로 변환하는 데에 적합하다고 판단할 수 있다.

Solvent casting 과정으로 얻어진 세 번째 그룹의 경우 접촉각이 가장 낮게 나왔는데 (표면처리하지 않은 필름 : 55.5° , APS처리한 필름 : 68.1°) 이는 다른 관점에서 분석해볼 수 있다. 접촉각이 낮다는 것은 다른 그룹 시료에 비해 상대적으로 친수성의 성질을 가지고 있는 것이다. 이러한 부분은 오히려 복합재 사용 후에 자연에 버려졌을 때 친환경적으로 작용될 것이다. 즉, DMSO에 의해 한번 용해되어 제작된 PLA 복합재는 기존 PLA에 비해 수분친화도가 높기 때문에 가수분해가 잘 이루어져 생분해 속도가 증가할 것이다.

또한 세 가지 그룹의 표면처리 하지 않은 시료의 접촉각 결과를 확인해보면 첫 번째 그룹부터 순서대로 72.7° , 69.7° , 55.5° 로 powder형태 CNC > DMSO에 녹인 CNC > Solvent casting CNC 순으로 접촉각이 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 첫 번째 그룹인 powder형태의 CNC를 혼합한 경우 서로 뭉치는 현상이 발생하여 상대적으로 분산성이 떨어지는 반면에 DMSO에 CNC를 녹여 혼합한 두 번째와 세 번째 그룹의 경우 DMSO에 고르게 분산된 CNC가 PLA와 혼합되기 때문에 상대적으로 분산도가 높아진 것으로 보인다. 즉 표면에 CNC가 고르게 존재하여 상대적으로 친수성을 띄고 있으며 이는 수분 친화도가 높기 때문에 생분해가 잘 이루어져 친환경 복합재를 제조하는 데에 장점으로 적용될 것이다.

Neat PLA의 DSC 결과는 $T_g = 67.06^\circ\text{C}$, $T_m = 149.06^\circ\text{C}$ 로 이상적인 값이 나왔지만 CNC의 첨가가 DSC결과에 미친 영향은 미미했으며 이는 미리 제작된 시료의 일부분을 사용하였기 때문에 CNC의 함량이 낮거나 혹은 존재하지 않는 부분을 사용했을 가능성이 존재한다고 판단된다.

XRD결과 또한 참고하였던 문헌의 경향과 비슷하게 나왔지만 노이즈가 심하고

결과곡선이 제대로 나오지 않은 시료도 있었다. 이는 측정하려는 film 단일로 분석하지 않고 slide glass위에 시료가 부착되어 있었으며 표면이 편평하지 않아 생긴 오차 및 측정 오류로 판단된다.

하지만 이러한 문제점들은 시료를 제작함에 있어서 기존에 만드는 방식과 다르게 압출기 혹은 사출기를 이용하여 표면이 매끄러운 시료를 제작하여 측정한다면 보완될 수 있는 부분이다. 현재 표면처리로 인해 복합재 필름의 소수성으로의 변화와, PLA내에서 CNC의 분산성이 어느 정도 향상 되었다고 판단할 수 있기에 추후에 추가 연구로 친환경적인 표면처리법과, CNC 함량 변화에 따른 다양한 물성 평가를 진행할 예정이다.

▶ 위의 연구결과를 바탕으로 현재 ‘Polymer testing (IF 2.247 / JCR Q2)저널에 ‘Eco-friendly Poly(lactic acid) nanocomposite reinforced with Cellulose nanocrystals’ 제목으로 논문이 투고되었다.

마. 내부 보강재 구조설계 및 해석

Fiber/matrix로 이루어진 복합소재의 기계적 물성치 중, 탄성계수는 가장 기본적으로 파악되어야 하는 물성치다. 복합소재의 탄성계수를 파악하기 위해선, 실험적 접근법과 수치 및 분석적 접근법을 이용해야 한다. 본 단락에선, FE model을 활용하여 다양한 parameter의 변경에 따른 복합소재의 탄성계수 추이를 평가하였다.

(1) 시뮬레이션 절차

(가) RVE model generation in Digmat-FE

RVE (Representative Volume Element)는 복합소재를 대표할 수 있는 unit cell이다. Digmat-FE를 이용해 fiber/matrix 복합소재의 RVE를 생성했다.

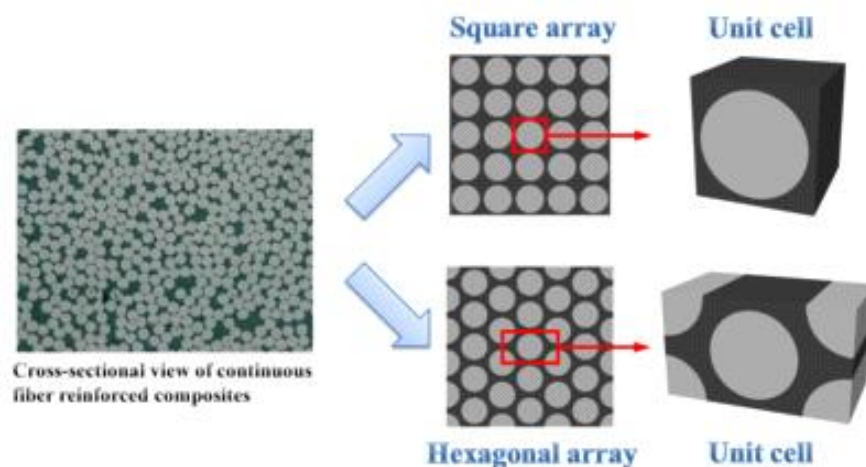


그림 마-1 RVE 예시

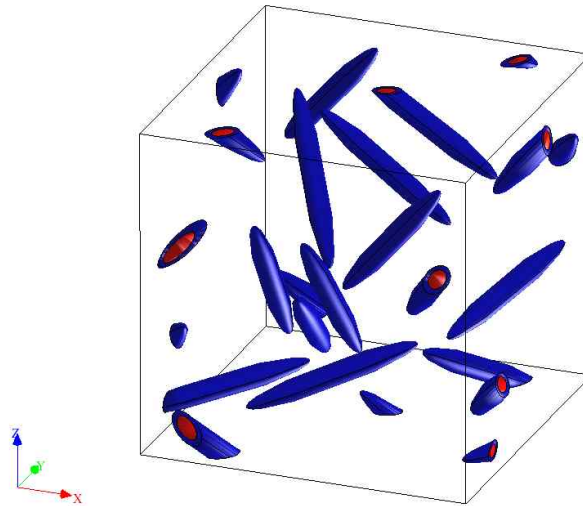


그림 마-2 기본 RVE modeling

Components는 fiber, matrix, interphase로 이루어져 있다. Fiber는 CNC를 형상화 하기위해, chopped short fiber로 모델링했다. Aspect ratio는 10이며 기존의 cylinder 형상보다 실제와 근사한 ellipsoid 형상이다.

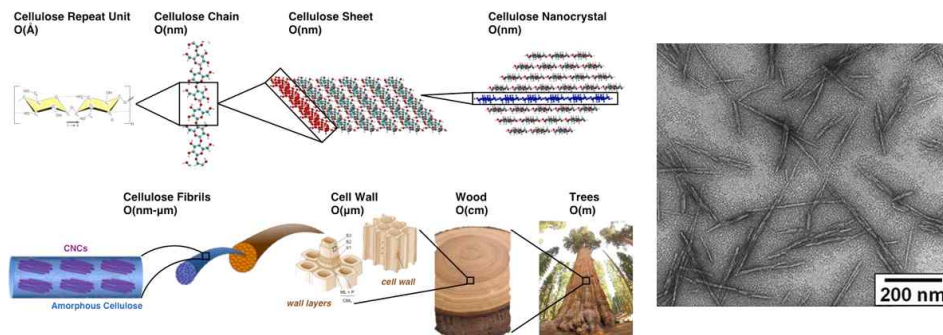


그림 마-3 CNC extraction from raw material

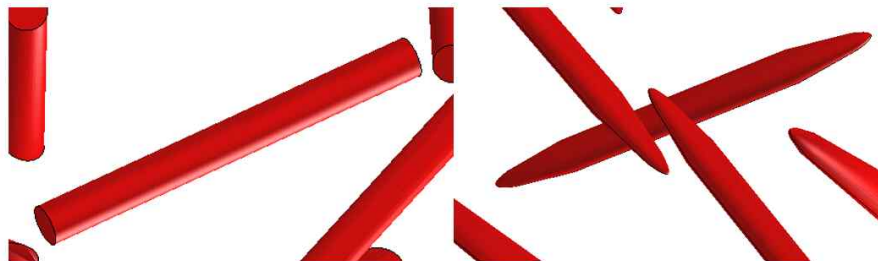


그림 마-4 Cylinder fiber (left), ellipsoid fiber (right)

Interphase는 복합소재의 탄성계수에 큰 영향을 끼치기 때문에 모델링되었다.

Interphase는 두께 fiber와 matrix의 중합반응에 의해 형성되는 구역이며, fiber의 표면에 일정한 두께를 가진 모델이다. Fiber의 형태에 의존하는만큼 interphase의 형상 또한 ellipsoid로 모델링한다.

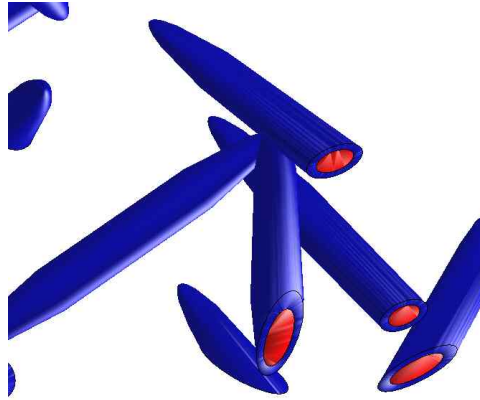


그림 마-5 Interphase modeling

RVE 내에 fiber의 중량비는 각각 1, 2, 3 wg%로 나누어 생성했다. orientation은 3D random tensor를 가진다.

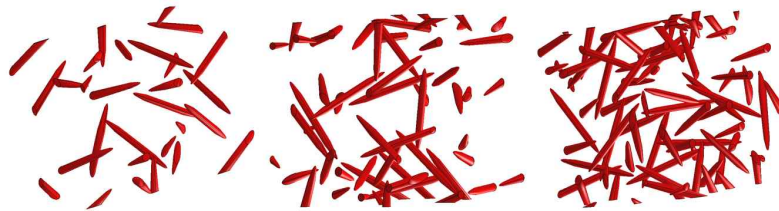


그림 마-6 Comparison of fiber weight percent : 1 wg% (left), 2 wg% (middle), 3 wg% (right)

(나) RVE size validation

RVE 한변의 size에 따라 모델의 mesh 및 fiber의 수가 결정된다. Mesh의 수는 RVE 해석 시간에 영향을 주고, fiber의 수는 조건별 RVE의 결과값의 표준편차에 영향을 주기 때문에, validation 작업이 필요하다. Size는 한변 길이 60 nm에서 200 nm로 설정했다.

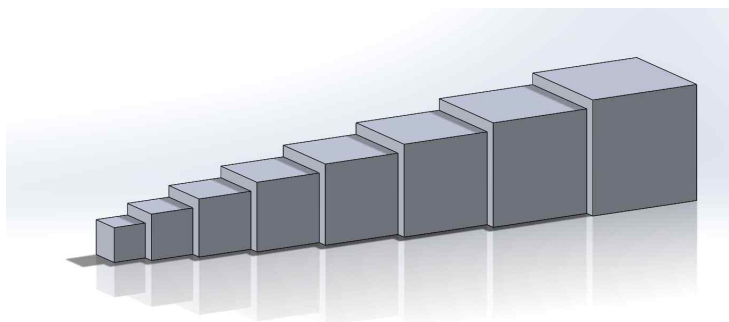


그림 마-7 RVE size from 60 nm (left) to 200 nm (right)

Validation은 size별로 4개의 RVE의 탄성계수로 평가했다. M1, M2, M3는 한 개의 RVE에서 각각 x, y, z 축 방향으로 힘을 인가했을 때의 결과값이고, M4, M5, M6는 각기 다른 RVE model의 x 축 방향으로 힘을 인가했을 때의 결과값이다. 계산의 편의성을 위해, no interphase, 1 wg% 조건으로 모델을 생성했다.

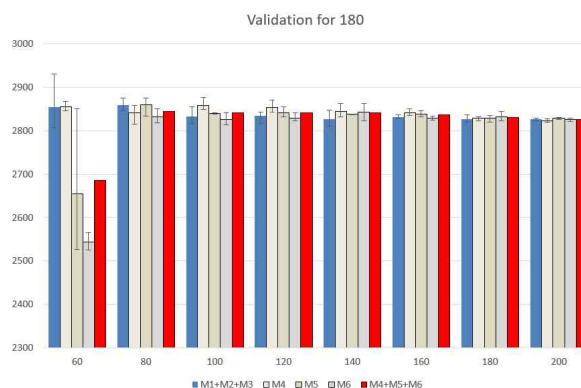


그림 마-8 RVE size validation

M1부터 M6까지 탄성계수의 평균 값은 각 항목의 오른쪽 빨간색으로 나타났다. Size가 커질수록 수렴성이 커짐을 알 수 있다. 하지만 computaional work의 부하를 고려했을 EO, 100 nm가 효율적이다. 따라서, 100 nm의 RVE를 parameter당 3개씩 생성하여 평균값을 계산하는 것을 기준으로 한다. Mesh size는 RVE size 한번 길이 100 nm를 기준으로 0.2 nm로 설정했다.

(다) RVE volume validation

결정된 RVE 한번의 size는 고정적인 fiber 개수를 도출한다. 목표하고자 하는 fiber의 중량비 1, 2, 3 wg%가 fiber의 개수를 통한 근사값으로 수렴한다. 따라서 100 nm 이상의 size별 결과의 표준 error값을 구했다. 높은 RVE size에서 작은 error값을 나타냈지만, 연산시간의 급증을 고려했을 때 100 nm의 size를 채택하여도 큰 error를 나타내지 않았다.

		Weight percent of fiber		
		0.01	0.02	0.03
Reference data		0.00708331	0.0142085	0.0213759
100	number	11	22	33
	effective	0.00720075	0.0144011	0.0216015
	error	1.65798193	1.35552662	1.05539416
120	number	19	38	57
	effective	0.00719766	0.0143951	0.0215934
	error	1.61435826	1.31329838	1.01750102
140	number	30	60	90
	effective	0.00715647	0.0143136	0.0214702
	error	1.03285046	0.73969807	0.44115102
160	number	44	89	134
	effective	0.00703195	0.0142237	0.0214155
	error	-0.72508474	0.10697822	0.18525536
180	number	63	127	190
	effective	0.00707159	0.0142551	0.0213261
	error	-0.16545937	0.32797269	-0.23297265
200	number	87	174	261
	effective	0.00711882	0.0142377	0.0213563
	error	0.5013193	0.20551079	-0.09169205

그림 마-9 RVE volume validation

(라) Meshing in Hypermesh

RVE의 mesh 작업은 periodic 조건이 필요하다. 정육면체에서 각 평행한 양면의 2D mesh 형상을 동일하게 적용한 후, 2D mesh 형상을 바탕으로 각 component의 3D mesh 작업을 진행했다. Element type은 linear tetrahedron (C3D4)로 1 nm size로 meshing 했고, RVE model 당 총 약 5000000개의 element를 생성했다. Mesh의 deviation을 설정하여, 곡면에선 최대 0.2 nm 까지 mesh size가 축소가 가능해, ellipsoid 형상을 완만하게 구현했다.

Element Types

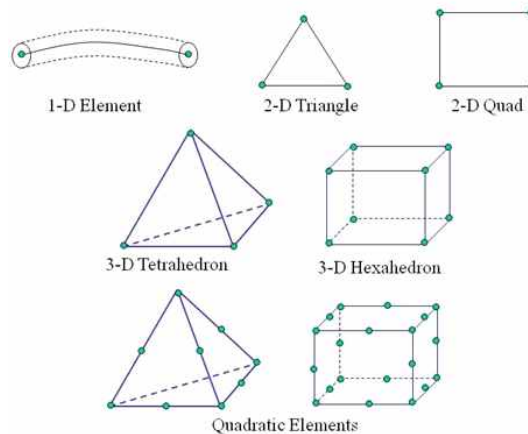


그림 마-10 Element types

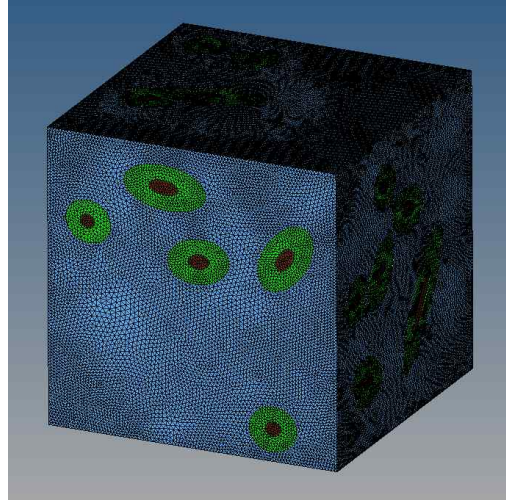


그림 마-11 Final meshed RVE

(마) Finite element analysis in ABAQUS

Mesh된 모델은 CAE 해석툴 ABAQUS로 importing 했다. 각 fiber/matrix의 물성치는 CNC/PA6를 기준으로 했고 interphase는 사잇값으로 적용했다. 복합소재의 탄성계수 측정을 위해, 측정하고자 하는 축 면의 모든 node를 RVE 사이즈의 2% 만큼 평행이동 시킴으로써, 해당 면에 부하되는 reaction force의 총 합과 Hook's law를 이용해 탄성계수를 예측한다.

	Elastic modulus (Gpa)	poisson's ratio	density (g/cm^3)
CNC	150	0.3	1.6
PA6	2.75	0.39	1.13

그림 마-12 Material properties of components

PBC (periodic boundary condition) 설정을 통해 RVE의 요구조건을 만족시킬 수 있다. 정육면체의 평행면간 상응되는 node의 boundary condition을 일치시켜, node간 동일한 거동을 나타낼수 있도록 한다. 약 80000개의 constrains이 생성됐다.

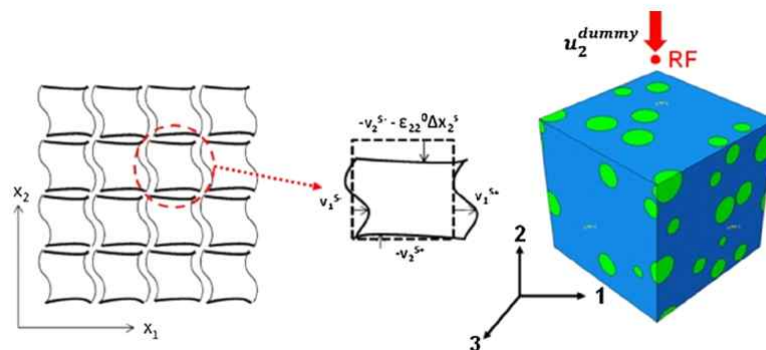


그림 마-13 Principle of PBC

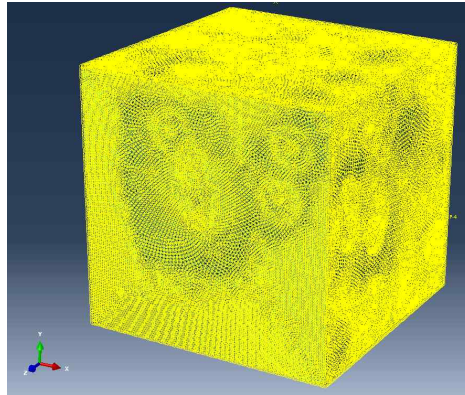


그림 마-14 PBC to RVE

(2) RVE model의 탄성계수 예측 결과 및 분석

각 parameter에서 중량비에 따른 복합소재의 탄성계수를 experimental data와 비교하여 그래프로 나타냈다.

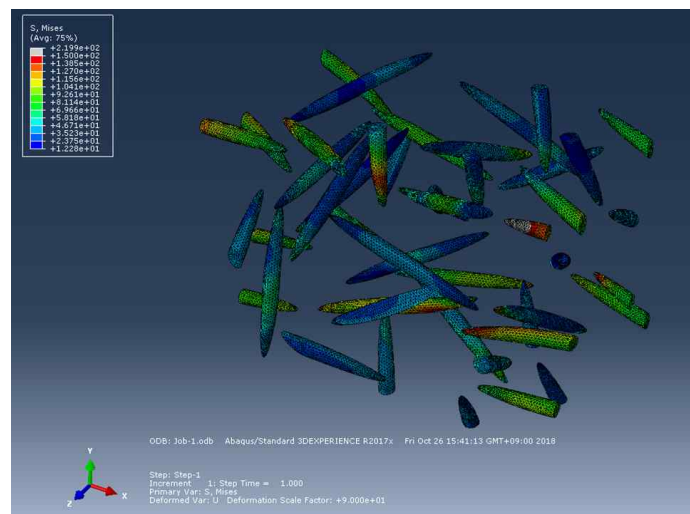


그림 마-15 Stress plot of deformed fiber

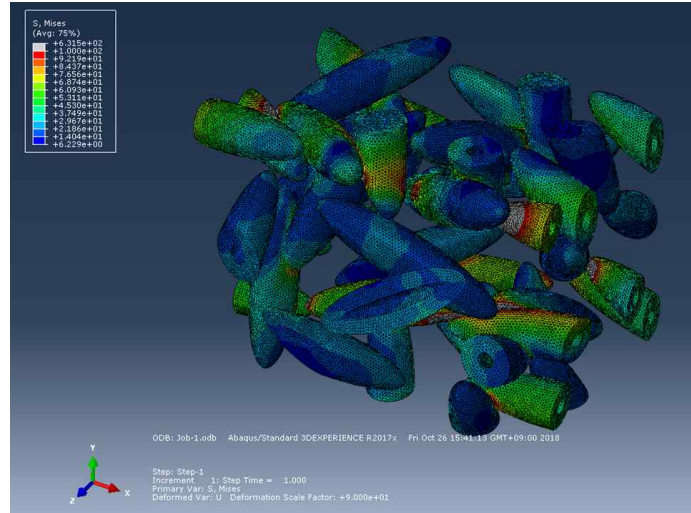


그림 마-16 Stress plot of deformed interphase

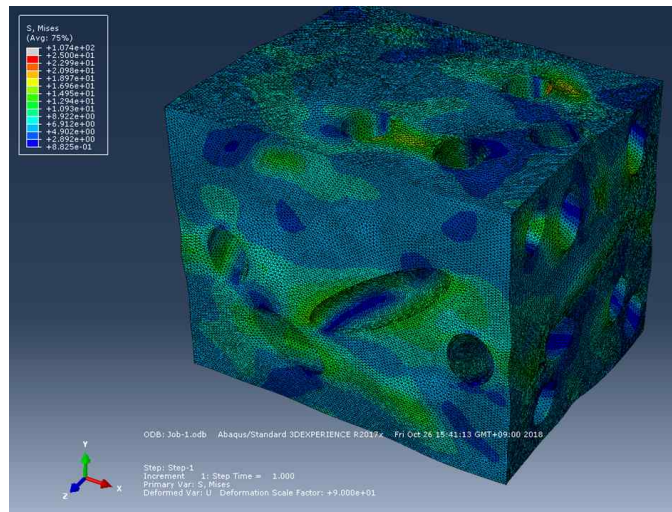


그림 마-17 Stress plot of deformed matrix

(가) Thickness of interphase

Interphase의 두께가 두꺼운 경우 중량비 상승에 따라 더 높은 탄성계수가 도출됐다. 그 원인은 중량비가 높을 때, fiber간 간격이 좁혀짐으로 좁혀진 구간에 높은 응력이 형성되고, 변위에 대한 저항성이 높아지기 때문이다.

<T : Thickness of Interphase / Diameter of Fiber>

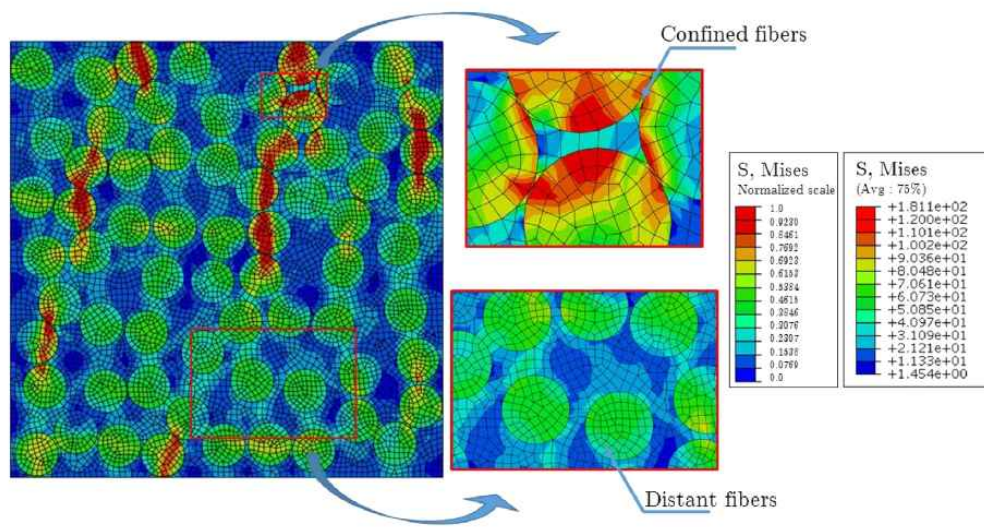


그림 마-18 High stress zone between confined fibers in reference

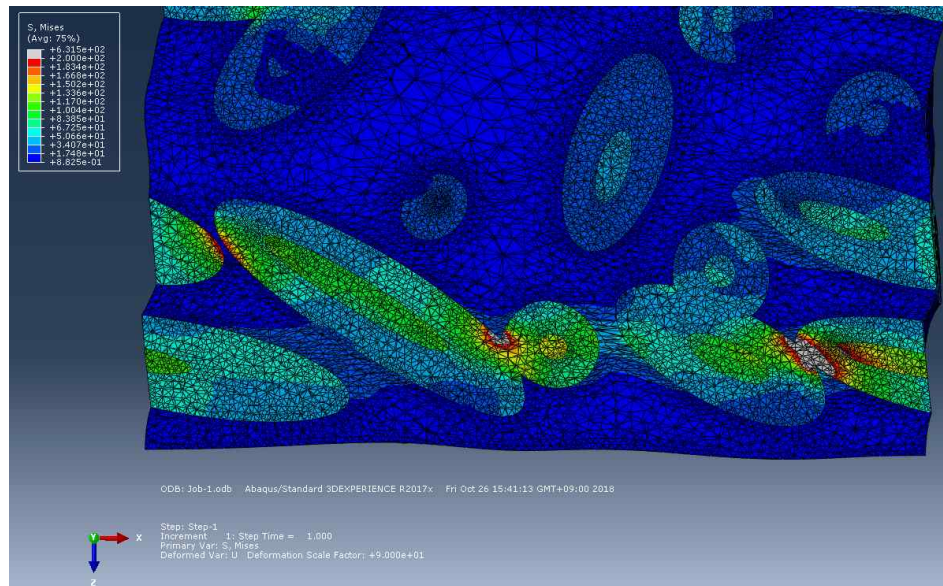


그림 마-19 High stress zone between in test data

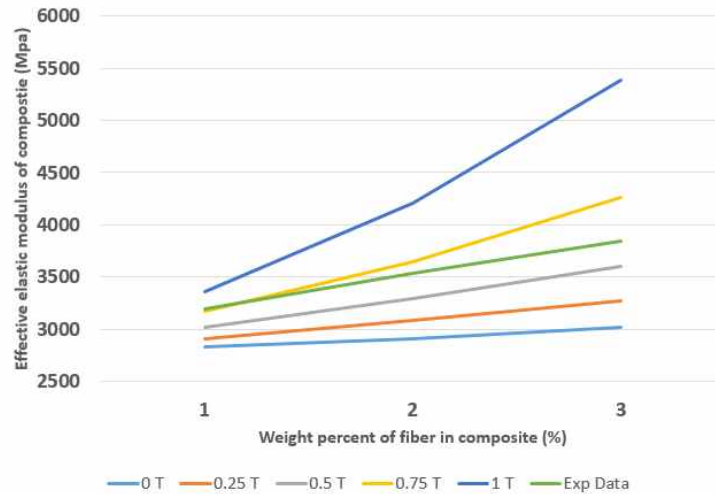


그림 마-20 Result graph by thickness of interphase

(나) Fiber간 penetration 허용

Fiber의 penetration을 허용할 경우, (1)에서 언급한 높은 응력구간의 형성 빈도수가 증가한다. Experimental result와 오차는 더욱 벌어진다.

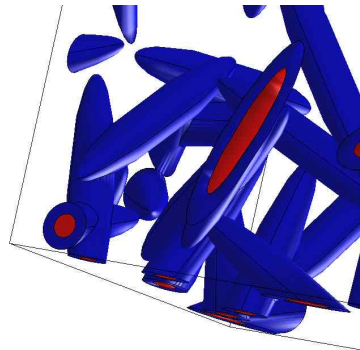


그림 마-21 Penetration allowed

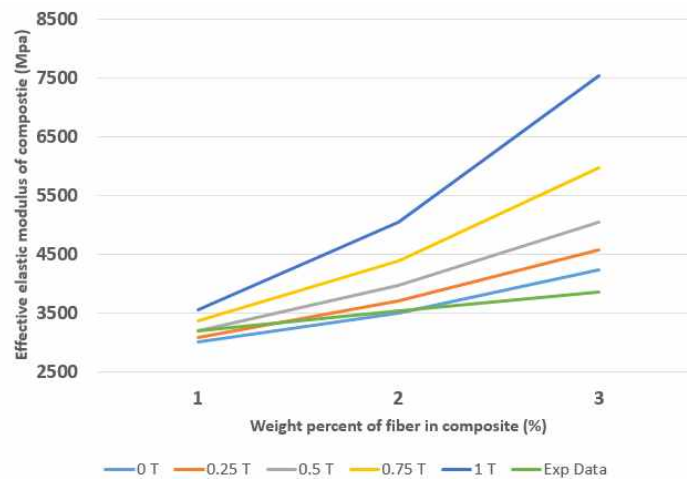


그림 마-22 Result graph of penetration allowed

(다) Cluster

Fiber의 cluster 비율(%)가 상승할수록 높은 응력구간 형성이 (2)의 결과보다 증가한다. Interphase의 두께는 최소인 0.25로 설정했다. 실제 복합소재에서 cluster는 물성의 저하를 야기한다. 시뮬레이션과 상반된 결과가 나오는 이유는, 실제 cluster는 내부에 결함적 요소를 내포하고, 시뮬레이션은 이를 반영하지 못하기 때문으로 사료된다.

<C : Volume percent of fiber clust>

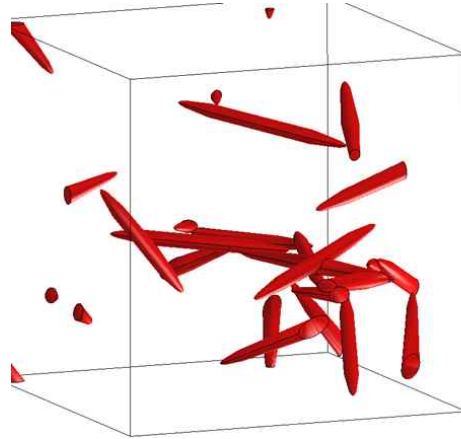


그림 마-23 Clustered fiber

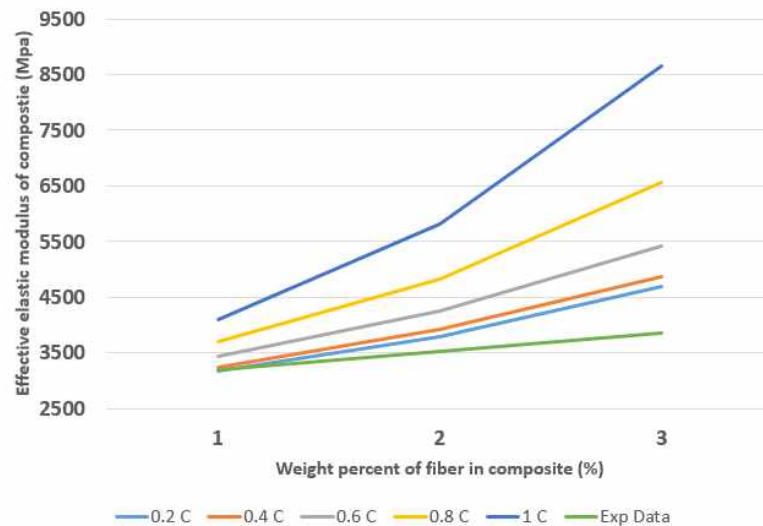


그림 마-24 Result graph of cluster

(라) Void 포함 RVE

Void는 복합소재의 압출, 사출 등의 과정에서 내부에 발생할 수 있는 defect 중 하나다. 물성의 저하를 야기하기 때문에 interphase의 두께는 0.75로 설정했다. Void의 부피비가 증가할수록 modulus가 experimental data의 증가비율 이하로 저하했다.

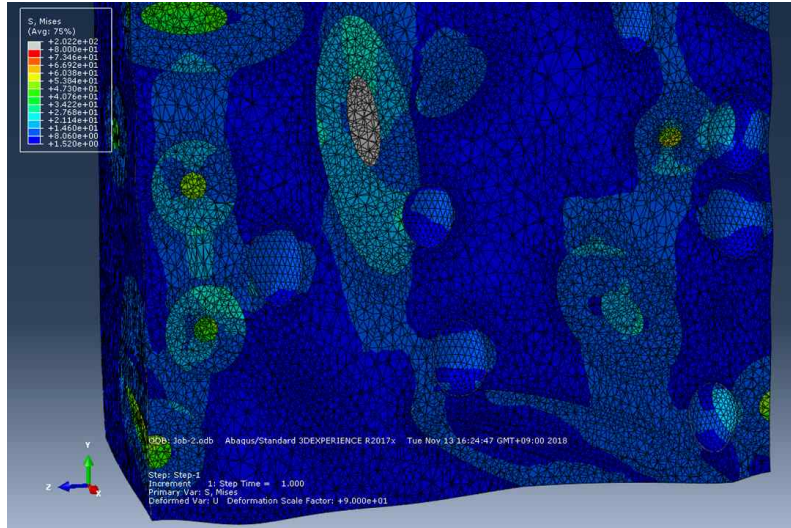


그림 마-25 Composite with void

<V : Volume percent of void>

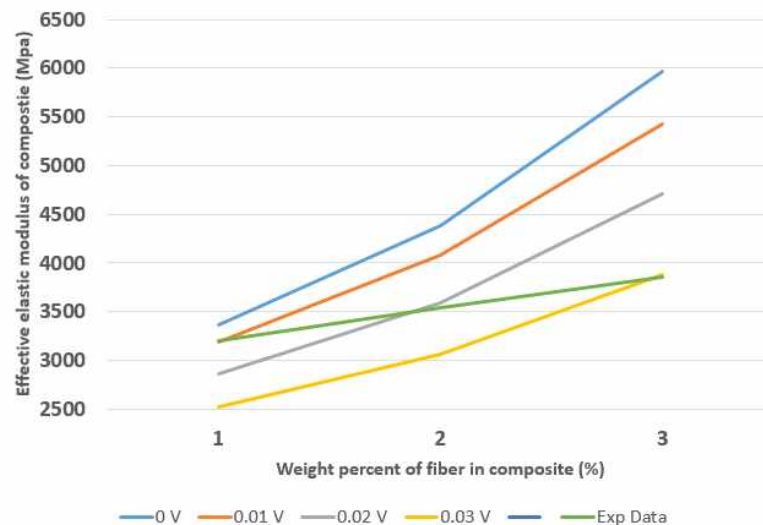


그림 마-26 Effective elastic modulus of composite

(마) Graded elastic modulus in interphase

Interphase의 탄성계수를 fiber부터 matrix까지 층으로 grading하여 적용한 방식이다. 따라서 사잇값이 아닌 다양한 값을 적용할 수 있다. Linear는 fiber부터 matrix까지 선형적인 감소율로 적용한 방식, 2nd는 fiber부터 2차 식으로 급격하게 감소하다가 완만하게 감소하는 방식, 3rd는 2nd와 같은 형상으로 3차식의 감소를 나타내는 방식이다. 2nd에서 experimental result와 가장 근사한 추이를 나타낼 수 있다. 그 원인은 fiber에서 matrix로 갈수록 modulus가 감소하고, stress concentration zone의 형성률이 적기 때문에, 높은 fiber의 중량비에서도 과도한 effective modulus가 야기되지 않기 때문으로 사료된다.

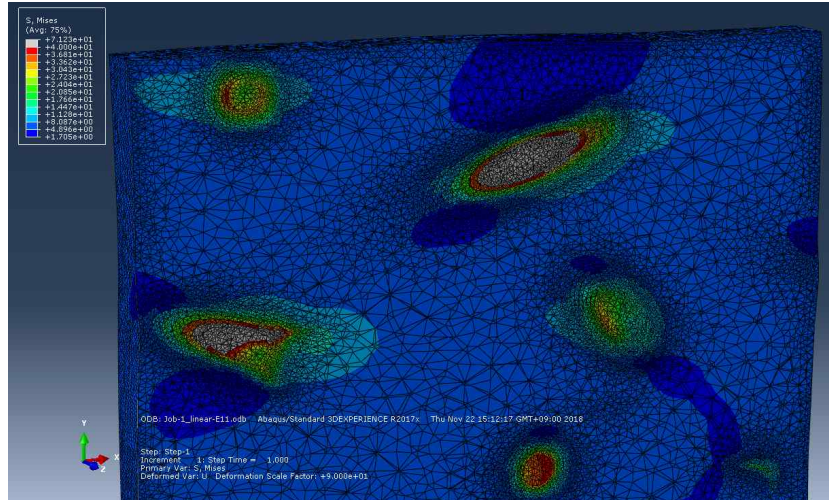


그림 마-27 Graded interphase

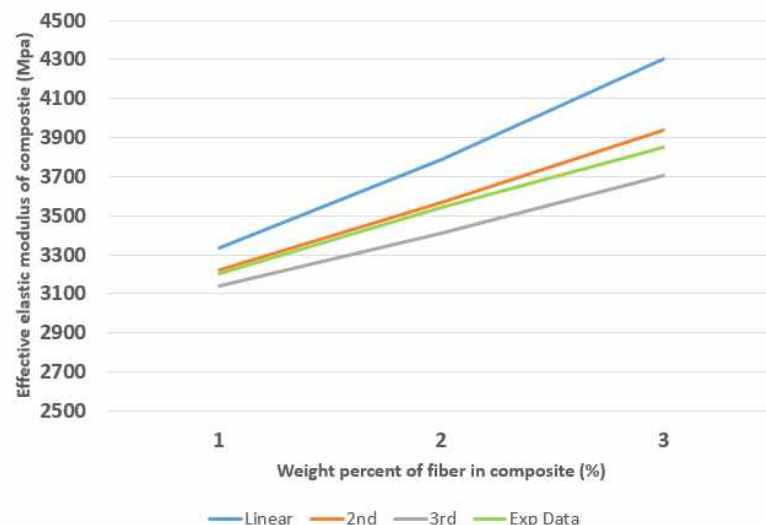


그림 마-28 Result graph of graded interphase

(3) 결과 요약

유한요소 해석 시뮬레이션결과, interphase의 물성치를 grading 한 parameter가 experimental result와 가장 유사함을 알 수 있다. 실제 복합소재의 환경을 최대한 반영하는 것이 시뮬레이션의 필요조건이지만, 현재 orientation tensor나 각종 defects 등과 같은 요소들의 실제 구성에 대한 정보가 부족한 실정이다. 따라서 현재로써 computational 한계 내에서 복합소재의 탄성계수를 근사하게 예측할 수 있는 접근법은 interphase의 물성치환경을 bulk가 아닌 grade별로 적용해 주는 것이라는 결론에 도달할 수 있다.

▶ 위의 연구결과를 바탕으로 현재 ‘Composite structures’ (JIF 4.101 / JCR Q1)저널에 ‘Prediction of elastic modulus for cellulose nanocrystal fiber reinforced polymer composite’ 제목으로 논문이 투고되었다.

바. 침목 진동 저감 설계 및 해석

(1) Modal Analysis

(가) Lanczos 알고리즘을 통한 진동해석

외부로부터 동적인 하중을 받는 물체의 진동은 물체의 강성(Stiffness)에 의한 복원력과 질량에 따른 관성력(inertia)의 상호작용에 의한 결과이다. 내부가 꽉 채워진 탄성체는 무한개의 질점(point mass)과 무한개의 스프링이 서로 연결된 동적 시스템으로 생각할 수 있다. 따라서, 이러한 탄성체 또는 연속체(continuum body)는 무한개의 자유도(degree of freedom)를 가지고 있고, 그 결과 물체의 고유한 진동형상인 모드형상도 무한개이다.

n개의 고유모드를 풀기 위해 필요한 (nxn)크기의 고유치 행렬방정식을 N개의 저차 고유 모드만을 풀기 위해 필요한 (NxN) 행렬방정식으로 축소시키는 수치 알고리즘을 Lanczos 알고리즘이라고 부른다. 이 Lanczos 알고리즘을 통해 5개의 mode에 대한 모드해석을 수행하였다.

표 바-1 파트별 물성

	Rail	Sleeper	Ballast
탄성계수(Pa)	2.1×10^{11}	3.5×10^{10}	1.8×10^8
포아송비	0.3	0.22	0.27
밀도(kg/m ³)	7,830	2,600	1,650

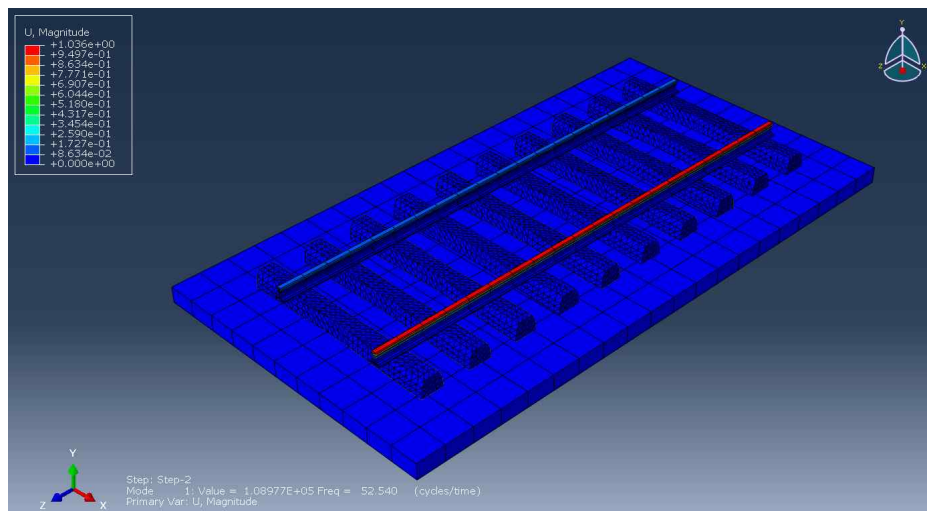


그림 바-1 일반침목 1차 고유진동수

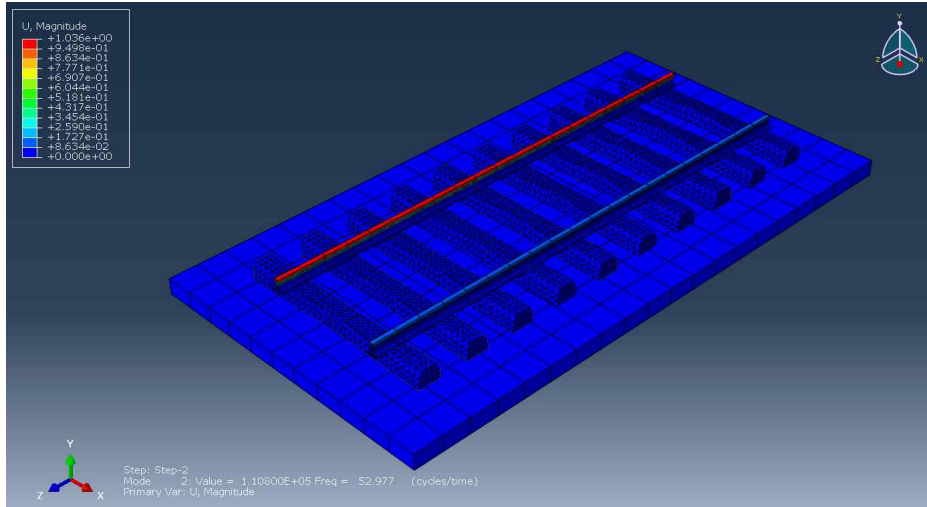


그림 바-2 일반침목 2차 고유진동수

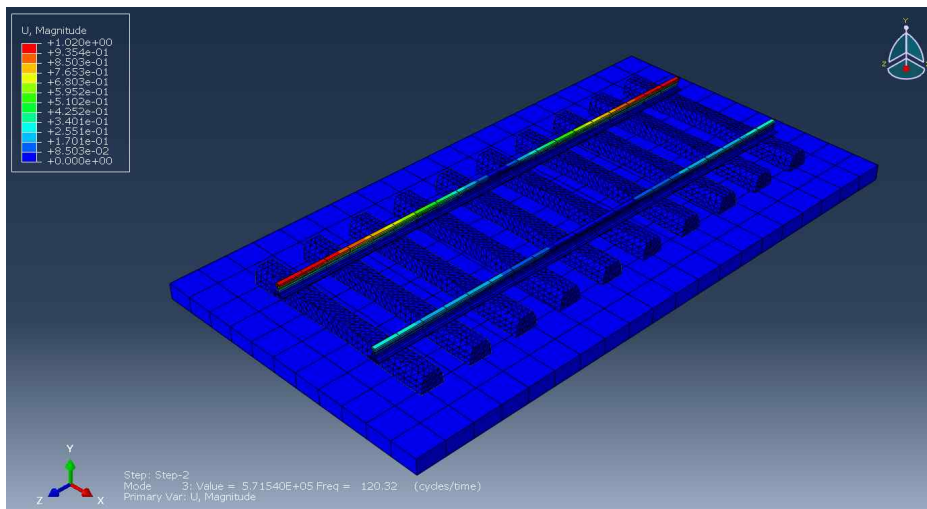


그림 바-3 일반침목 3차 고유진동수

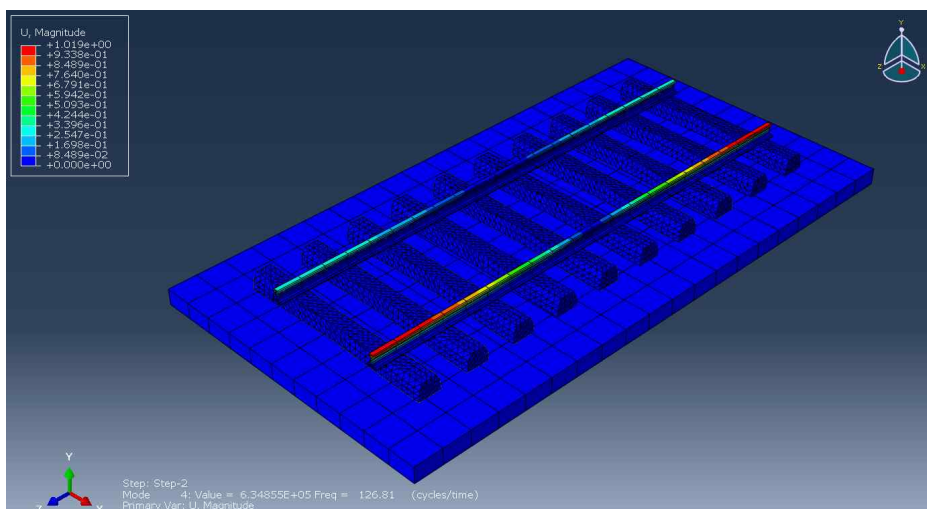


그림 바-4 일반침목 4차 고유진동수

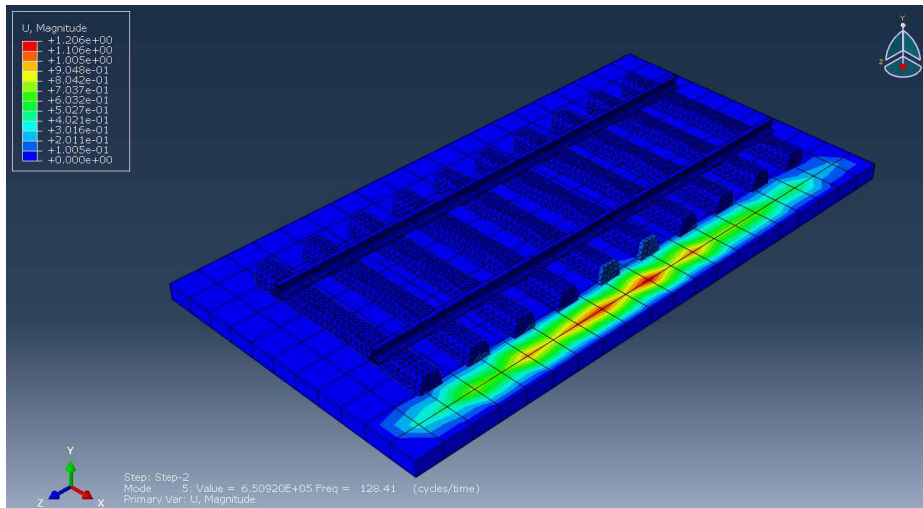


그림 바-5 일반침목 5차 고유진동수

표 2 일반침목 고유진동수

	1차모드	2차모드	3차모드	4차모드	5차모드
주파수	52.540	52.977	120.32	126.81	128.41

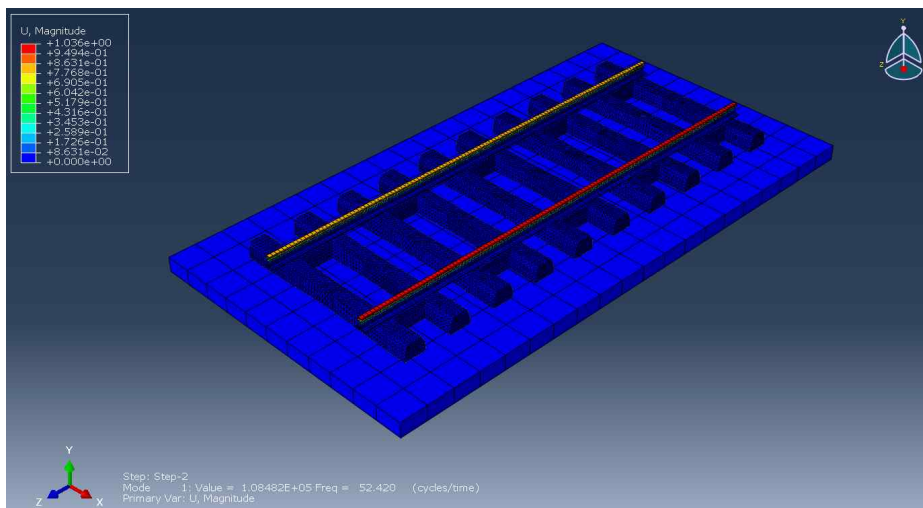


그림 바-6 최적화침목 1차 고유진동수

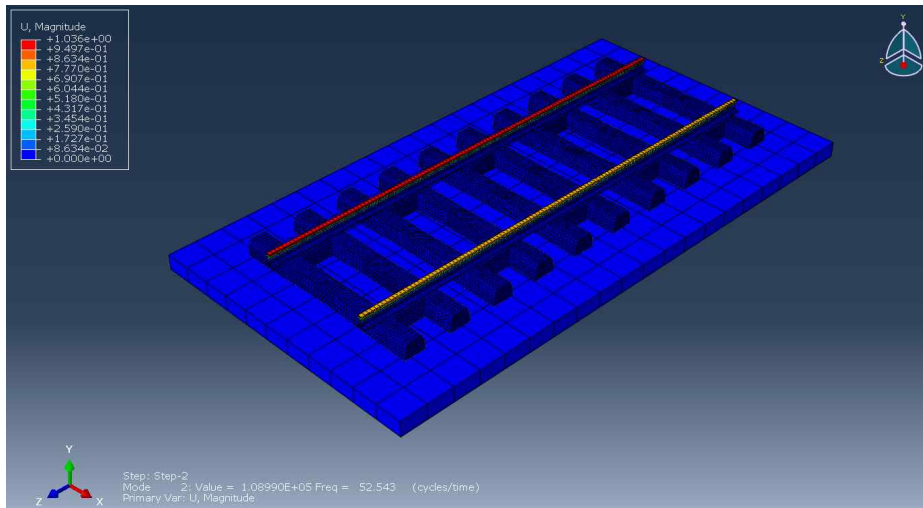


그림 바-7 최적화침목 2차 고유진동수

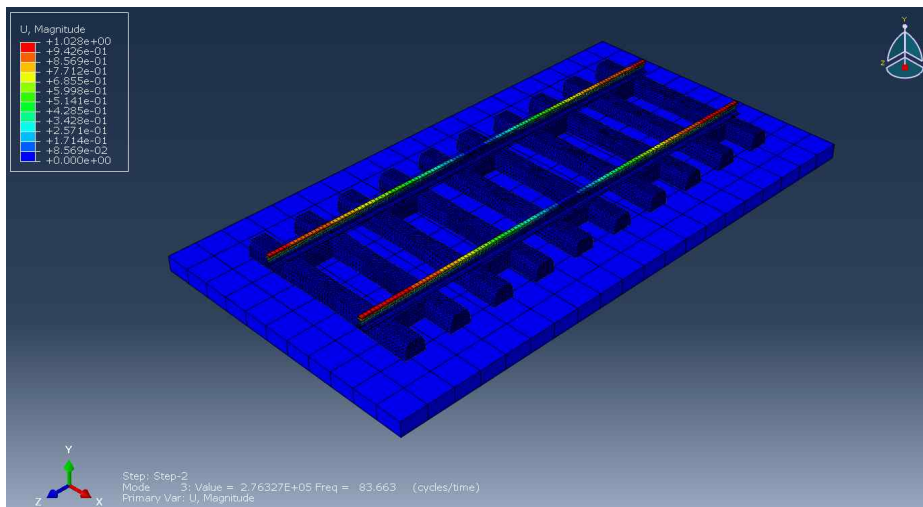


그림 바-8 최적화침목 3차 고유진동수

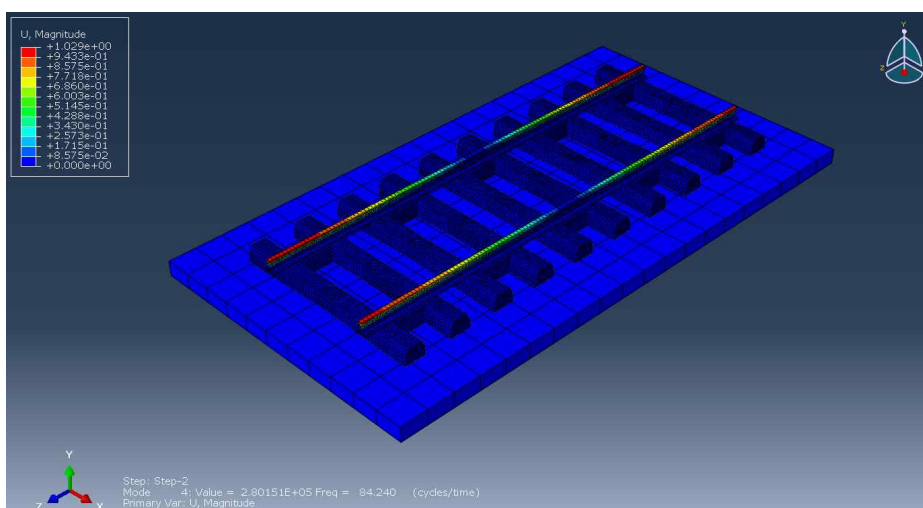


그림 바-9 최적화침목 4차 고유 진동수

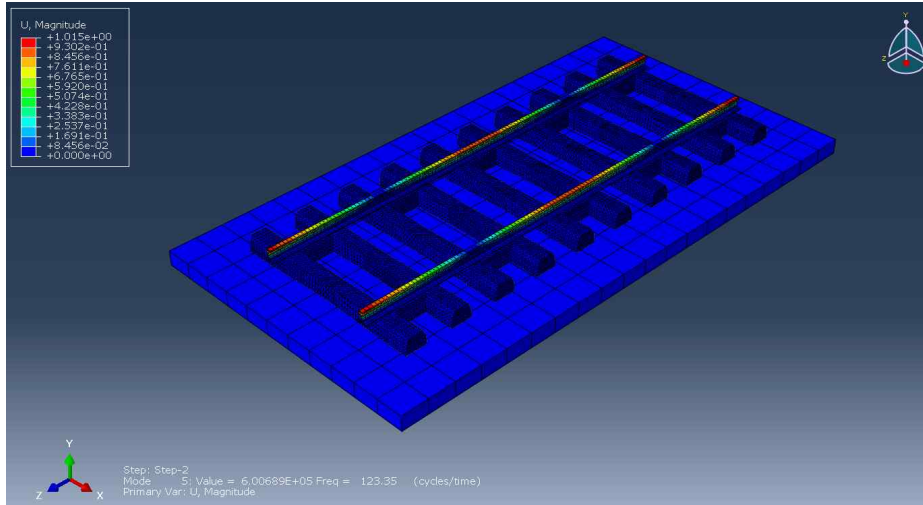


그림 바-10 최적화침목 5차 고유 진동수

표 3 최적화침목 고유진동수

	1차모드	2차모드	3차모드	4차모드	5차모드
주파수(Hz)	52.420	52.543	83.663	84.240	123.35

(나) 결과 분석

모드해석에서는 1차, 2차, 3차 고유주파수의 1 배 이상과 $\sqrt{2}$ 배 이하범위 안에 재하 가진 주파수가 중첩되게 되면 공진현상 및 큰 소음이 발생되게 된다. 특히 철도의 교량에서는 연속적인 차륜하중이 반복적으로 작용하기 때문에 동적 안정성에 대한 검토가 필요하다. 특히 가속도 응답은 고려하는 진동수 대역에 따라 그 응답의 특성 및 응답의 크기가 달라진다.

기존 측정된 가진 주파수를 참고하면 열차의 운행속도가 100km/hr일 때 진동수를 83Hz까지 고려하고 열차의 운행속도가 200km/hr일 때 진동수를 166Hz까지 고려한다. 해석 결과를 비교해보면 기존의 침목형상과 1차모드 및 2차모드에서는 매우 유사한 주파수를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나 기존 침목형상에서 3차모드 고유주파수가 85.07Hz~170.15Hz 범위이고 최적화를 통해 설계를 수정한 침목형상이 59.15Hz~118.31Hz 로 200km/hr의 고속 상황에서 기존의 침목형상은 주파수가 중첩되지만 최적화된 침목형상에서는 주파수 중첩이 발생하지 않아 진동 저감되는 것으로 분석되었다.

사. 연구결과

(1) 기술적 성과

(가) CNF와 시멘트 복합재료

콘크리트가 일반적인 건설재료로 많이 사용되면서 결점을 개선시키는 측면으로 고강도화와 인장강도 보강을 위한 섬유보강 콘크리트에 대한 연구가 진행되었다. 콘크리트 특성중의 하나인 큰 단위중량을 줄여 좀 더 특수한 용도로 활용할 수 있는 경량 콘크리트가 연구되었다.

경량콘크리트가 기본적으로 강도가 낮기 때문에 단열재나 방음벽으로 사용되다 현재는 강도가 떨어지지 않고 보통 콘크리트 강도에 접근하려면 그 단위 시멘트양이 약 2/3까지 증가해야한다.

일반적으로 경량콘크리트는 비중이 300kg/m³에서 1850kg/m³ 사이에 들어가야 하고 ASTM C 330-77에서는 1850kg/m³ 이하여야 한다고 명시되어 있다. 우리가 연구한 내용의 CNF와 시멘트 복합재의 경우 비중이 1226.71875 kg / m³로 나타나며 단위 시멘트양의 증가가 필요 없이 경량 콘크리트로 사용이 가능하다.

기존의 경량콘크리트는 제조공법의 차이로 경량골재콘크리트, 기포콘크리트, 무세골재콘크리트로 분류되어 있으나, 우리가 연구한 경량 콘크리트의 경우 기존 시멘트를 CNF와 교반하여 시멘트 자체를 경량화 하는 방법으로 기존의 공정 및 골재를 변경하지 않아도 경량화가 가능하다.

현재 본 연구와 관련되어 작성된 논문이 국외 SCI 학술지에 투고되어 있다.

(나) CNC와 고분자 복합재료

①PA6 및 CNC를 활용한 나노복합재료 개발

PA6는 나이론의 명칭으로 알려진 결정성의 열가소성 엔지니어링 플라스틱의 일종이며, 금속이나 세라믹에서 관찰되지 않은 유연성, 가공성 및 경량성 등이 뛰어난 재료이므로 응용분야가 매우 넓다.

본 연구는 나노복합재료를 개발하는 과정에서 PA6와 나노입자의 CNC 첨가로 인하여 기계적 강도가 증가하는 것을 관찰하였고 이러한 결과를 바탕으로 미시구조를 분석할 수 있는 Micro-CT 및 AFM 시험을 진행하고 개발한 나노복합재료의 미시구조를 역학적으로 분석하였다.

각종 미시구조를 파악 할 수 있는 시험을 바탕으로 나노복합재료의 RVE 모델을 구성하였으며 이때, RVE 모델을 구성하는 CNC의 물성에 대한 파라미터는 나노단위이며 측정에 대한 어려움이 존재하며 측정가능하다 할지라도 범위를 갖을 수 있다. 이러한 상하한의 범위성 파라미터로 인해 미시구조의 유한요소해석 결과에 오차를 발생 시킬 수 있는 요인이 될 수 있다. 따라서 개발한 나노복합재료를 나타낼 수 있는 RVE 모델의 구성 파라미터 중 범위를 갖을 수 있는 파라미터를 최적화

알고리즘 상에서 변수 파라미터로 활용을 하고, 개발한 나노복합재료의 실제 기계적 거동과 RVE 모델의 기계적 거동에 대한 오차의 합을 목적함수로 지정을 하며, 목적함수가 최소화 될 수 있는 상황에서 변수 파라미터를 추출한다. 이러한 목적함수가 최소화가 되는 최적화 과정을 통해 추출된 변수 파라미터는 본 연구에서 개발한 나노복합재료의 미시구조역학 확률론적 물성 파라미터이다.

현재 본 연구와 관련되어 작성된 논문이 국외 SCI 학술지에 투고되어 있다.

② PLA 및 CNC를 활용한 나노복합재료 개발

CNC는 친수성의 특성을 가지고 있으며 고분자 matrix와 높은 결합을 하기위해서 APS를 이용하여 표면개질을 수행하였다. APS를 이용하여 CNC의 표면개질을 위한 공정개발을 진행하였으며 그에 대한 검증으로 FTIR 및 XPS 분석을 진행하였다. FTIR분석결과에서 기존에 처리 전 시료와 APS를 이용하여 표면처리를 수행한 시료를 분석하므로써 소수성을 의미하는 피크점이 증가한 것으로 판단되며 XPS 결과도 마찬가지로 N기가 증가하는 것을 알 수 있다.

Solvent casting과정을 통해 나노복합재료를 제조할 경우 접착각이 가장 낮게 측정되었고 이는 가장 좋은 분산성을 갖는 나노복합재료이다. 접착각이 낮음으로써 수분친화도가 높고 이로인하여 가수분해 속도가 더욱 빨라져 생분해 속도가 더욱 증가할 것이다.

PLA와 CNC의 결합공정에서 표면처리를 수행한 CNC와 처리하지 않은 CNC와의 접착각 분석을 수행하였으며 이때, 표면처리를 수행한 CNC로 제조한 나노복합재료는 비교군보다 소수성을 띄게 되었으며 이러한 CNC의 표면처리방법은 나노복합재료의 결합력을 증가시킬 수 있는 공정이라 할 수 있다.

또한 PLA와 표면개질된 CNC를 기반으로 한 나노복합재료를 바탕으로 DSC 분석 및 XRD 분석을 진행하여 신소재 나노복합재료의 특성 및 현상을 분석하였다.

현재 본 연구와 관련되어 작성된 논문이 국외 SCI 학술지에 투고되어 있다.

③ 미시구조 모델을 이용한 나노복합재료 물성 예측

Short fiber composite의 effective elastic moduls를 finite element simulation으로 예측해 보았다. 시뮬레이션 전처리 과정에서, RVE의 size는 작은 차이에도 전체적인 computational time에 막대한 영향을 미치기 때문에, 모델 생성에 앞서 반드시 필요한 작업이다. Periodic boundary condition은 RVE의 surface에 모든 노드에 적용되어야 함으로, 경우에 따라 수 십만개 이상의 constrain equation을 요구하기 때문이다. (1) Fiber와 matrix 간 interphase의 두께, (2) fiber간 penetration 허용 유무, (3) 복합재 내에 fiber cluster의 비율, (4) 복합재 내에 void 유무, 그리고 (5) interphase의 물성 grading을 변수로 실제 experimental result와 비교했다.

Simulation 결과, (1)~(4)의 parameter는 fiber의 질량비가 상승함에 따라 실제 실험값보다 시뮬레이션 값이 과도하게 상승하여 오차가 상당했다. 이는 analytical 접근법에선 반영할 수 없는, stress concentration이 fiber의 증가에 따라 constant

fiber가 함께 발생하기 때문이라고 볼 수 있다. (5)는 interphase의 modulus를 fiber부터 matrix까지 층별 차등화하여 linear or non-linear한 형식으로 감소하게 적용했고, 본 parameter를 조절한 결과가 experimental result와 가장 유사함을 알 수 있다.

(1)~(4)의 parameter 이외에도 복합재 내에 각종 결함이나 fiber orientation tensor 등과 같은 기타 환경을 실제 복합소재와 최대한 유사하게 모델링하는 것이 필요하지만, 현재 해당 parameter에 대한 정보가 부족한 실정이다. 따라서 위 실험 결과를 통해 RVE with periodic boundary condition을 이용한 복합재의 물성예측 시, 오차율을 최대한 효율적으로 줄여줄 수 있는 접근법은 interphase의 modulus를 uniform으로 설정하는 것이 아닌, 층별 grading 하여 차등 적용하는 것이라 제안할 수 있다.

현재 본 연구와 관련되어 작성된 논문이 국외 SCI 학술지에 투고되어 있다.

(2) 경제적 성과

(가) CNF와 시멘트 복합재료

녹색건설 기술 패러다임 하에 저에너지 환경부하 저감 건설재료가 포함되는 친환경 건설재료의 수요증대로 시장 확보가 가능한 기술 개발이 필요한데 현재 CNF 및 CNC를 활용한 천연섬유강화 시멘트 기술 개발을 통한 제품화가 이루어지지 않음

세계 친환경 건축시장 규모는 2012년 약 815억 달러로, 2014년까지 약 1,100억 달러, 2016년에 1,500억 달러로 4년 동안 2배 성장하였다.

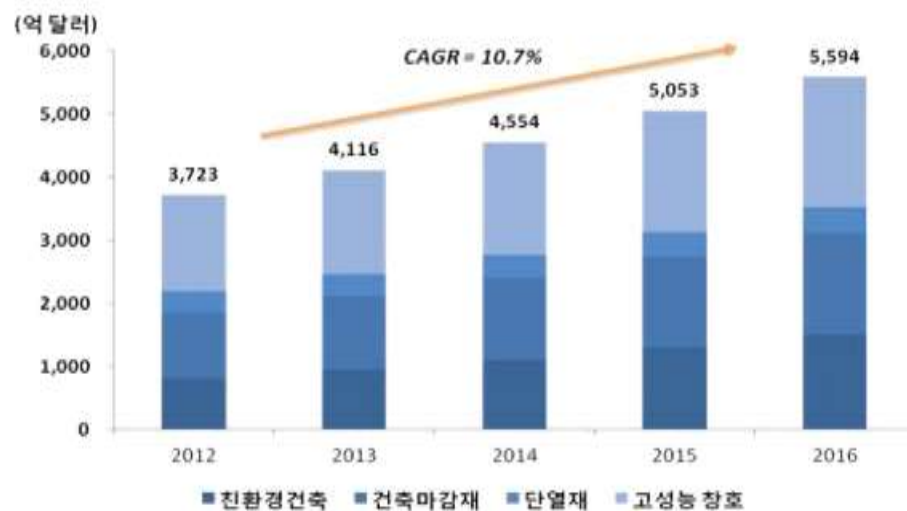


그림 1 출처: Specialist in Business Information, Navigant Research, 2013,
The Freedonia Group, INC, 2012, Door&WindowMarket Magazine, 2013,
SYP 특허법률사무소 재분석

국내 친환경 건축시장 규모는 2012년 6조 3,500억 원, 2014년 16조 3,100억 원, 2016년 38조 2,500억 원 규모로 성장하였다.

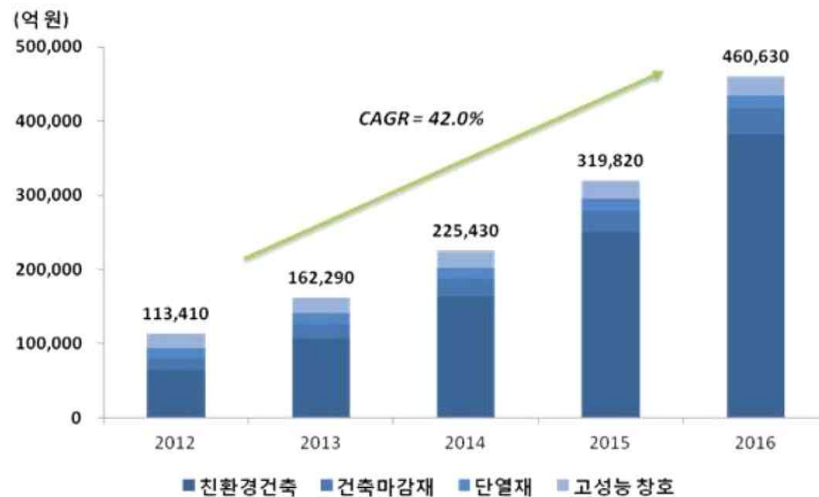


그림 2 출처: 화학경제연구원, 2008, The Freedonia Group,INC, 2012, 창호뉴스, 2013, Door&Window Market Magazine,2013, SYP 특허법률사무소 재분석

2013년 일본의 오사카시에 시공한 초고층복합빌딩을 경량 콘크리트의 적용으로 기둥의 슬림화 및 기초의 최적화 효과를 얻었다. 지상층의 슬래브에 경량 콘크리트를 적용하여 일반콘크리트를 적용하였을 경우 7,000톤 정도의 저층부 기둥의 축력을 6,000톤으로 저감시킬 수 있었고, 저층부 CFT기둥의 충전콘크리트에 150MPa콘크리트를 적용하여 내력을 크게 향상시키고 단면의 크기를 저감하여 기초 말뚝의 본 수를 줄여 경제적인 초고층복합빌딩을 시공하였다.

(나) 나노셀룰로오스 고분자 복합재료

nylon 및 PP를 기반으로 한 나노셀룰로오스 복합재료에 대한 물성을 기존 산업에서 사용 중인 Glass fiber 보강재를 통한 복합재료 물성과 비교하여보면 강화재료로써 적은양의 나노셀룰로오스 첨가량으로도 유리섬유 복합재료와 비교해서 매우 우수한 물성을 나타내고 있다. 또한 상용화를 하여도 무방한 소재로서 손색이 없다.

왜곡률	Glass fiber 20%/nylon6	Glass fiber 30%/nylon6	CNF 10%/nylon6	Cellulose 40%/PP	Cellulose 50%/PP	Tarc 20%/PP	Kenaf 40%/PP	Glassfiber 20%/PP	CNF 10%/PP
탄성률 (GPa)	4.70	5.92	5.30	4.47	4.70	2.75	4.30	5.71	4.36
강도 (MPa)	175.7	210.8	160.0	57.5	57.0	38.7	46.1	81.7	65.3
왜곡률	9.20	9.53	8.00	2.94	2.87	61.39	2.46	2.40	2.66

그림 3 유리섬유와 나노셀룰로오스 기반으로 한 복합재료 물성 비교

주로 강화재료 사용되는 유리섬유는 2022년까지 전 세계적으로 매출량이 93억 달러에 달할 것으로 예상되며, 2016 이래로 4.5%의 평균복합성장률(CAGR)을 보일 것으로 예상된다. 건설 및 인프라 개발의 성장, 자동차 생산 및 수자원 인프라와 하수도 시스템 개발의 증가는 유리섬유 시장의 주요 성장 동력이다.

글로벌 복합재료 시장은 2017년도부터 2025년까지 연평균 8.9%의 급성장을 예상하며

2016년 4732억 달러에서 2025년 말까지 1억188억 달러의 가치를 창출 할 것으로 예상된다. 또한 유리섬유 강화플라스틱 복합재료 시장은 2016년에서 2026년 사이에 연평균 6.61%정도 성장 할 것으로 예상이 되며 2016년 44.1억 달러에서 2026년 83.63억 달러로 성장할 것으로 예상된다.

U.S. fiber reinforced polymer (FRP) composites market, by type, 2014 - 2025 (USD Billion)

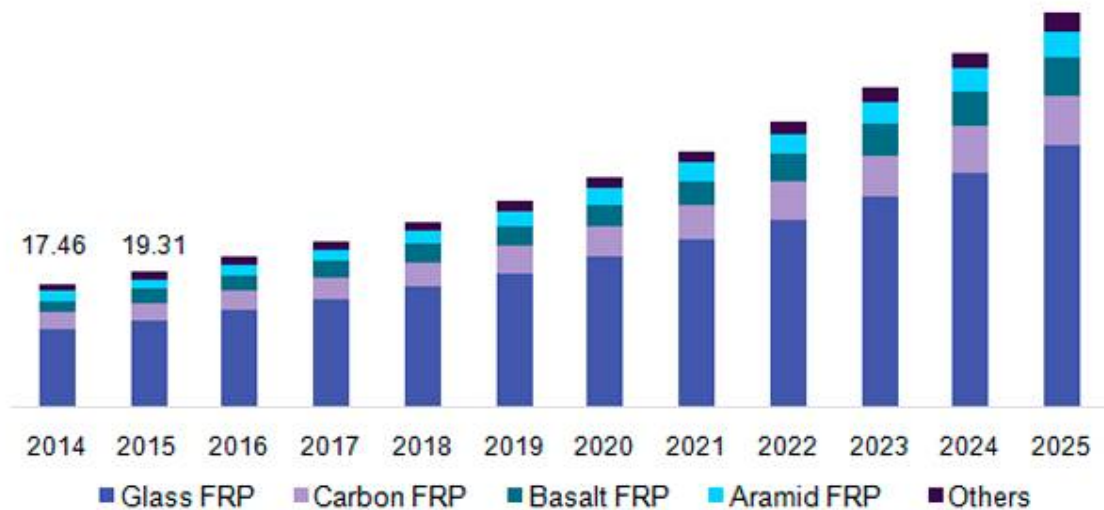


그림 4 grandviewresearch.com의 섬유강화폴리머 복합재 시장 보고서

(다) 침목재료의 경제성

“Latest Trends and Technologies for Railway Engineering Using Composite Sleepers” (2018) 논문에 따르면 기존 목침목과 대비하여 콘크리트 침목이 무게에 따른 초기 설치비용이 최대 2배까지 차이가 난다고 한다. 초기 침목 부설 시 목침목은 대형 보선장비와 많은 인력 필요가 없기 때문에 비용을 절감할 수 있다.

일본에서 사용되고 복합재 합성침목인 FFU(Fiber reinforced foamed urethane) 침목의 경우 기존의 콘크리트 대비 1/5 수준의 경량화로 부설의 용이함으로 공사비용의 저감효과를 보고 있다. 하지만 단점으로 침목자체의 단가가 기존의 콘크리트 침목에 비해 높아 전 세계적으로 대부분의 침목들이 콘크리트 침목으로 부설되고 있다.

Nanocellulose fibril를 혼합한 시멘트 복합재의 경우 일본과 같은 폴리머 기반의 합성재료가 아니고 기존의 콘크리트 기반의 재료이기 때문에 가격 상승을 최소화 하면서 시멘트 무게 대비 0.5wt%로 들어가기 때문에 40kg 시멘트를 기준으로 0.2kg이 들어가게 되어, 16kg 3wt% CNF가 50달러로 침목 자체의 가격의 상승은 있지만 30%를 경량화를 통해 초기침목 부설 시 장비와 인력을 통한 비용절감으로 기존 침목과 비슷하거나 더 나은 수준의 경제성을 가지는 것으로 본다. 또한 일본의 경우 현재 Nanocellulose에 대해 관련 시장을 30조원 규모로 전망하여 중점 연구개발 및 양산 준비를 하고 있어 가격은 더 내려갈 것으로 보고 있다.

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

3-1. 목표

[1차년도]

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		연구내용	
주관	1	고 기능성 나노-재 활용 신소재	1-1	나노-재 활용 복합소재 제작 및 공정연구	①	나노-재 활용 복합소재 제작
					②	나노-재 활용 복합소재 제작공정
					③	나노소재 함량비에 따른 복합재 성능평가
	2	궤도시스템 내의 철도 침목 최적설계 및 해석	2-1	침목 구조해석 및 주요 설계 인자 도출	①	침목 해석의 주요 설계 인자 도출

[2차년도]

구분	핵심성과 (CTE)		단위성과		연구내용	
주관	1	고 기능성 나노-재 활용 신소재	1-2	나노-재 활용 복합소재 침목적용을 위한 강도 증가 연구	①	내부보강재 재료 연구
					②	강화재료 첨가에 따른 강도증가 연구
			1-3	나노-재 활용 복합소재 친환경성 종합 평가	①	친환경성 지표 평가
	2	궤도시스템 내의 철도 침목 최적설계 및 해석	2-2	내부보강재 구조 설계 및 해석	①	내부보강재 최적설계
			2-3	침목 진동 저감 설계 및 해석	③	침목 진동 저감을 위한 설계안 도출

3-2. 목표 달성여부

- 질적 성과 달성도

연차	연구목표	연구내용	가중 치(%)	목표달성내용 (달성도%)
1차년도	나노-재활용 복합소재 제작 및 공정연구	나노-재활용 복합소재 제작	25	Crystalline nanocellulose와 PA6의 중합반응 및 결합력 향상 복합재제작 (100%)
		나노-재활용 복합소재 제작공정	25	Crystalline nanocellulose와 PA6의 복합소재 제작 공정에 따른 물성변화 및 변수 조건 확인 (100%)
		나노소재 함량비에 따른 복합재 성능평가	20	Crystalline nanocellulose와 PA6의 복합소재 함량비에 따른 인장강도 측정 (100%)
	침목 구조해석 및 주요 설계 인자 도출	침목 해석의 주요 설계 인자 도출	30	도상, 침목, 레일의 모델링 및 하중 시뮬레이션을 통한 재료의 주요 물성 및 설계 인자 확인 (100%)
	계		100	
2차년도	나노-재활용 복합소재 침목적용을 위한 강도 증가 연구	내부보강재 재료 연구	25	Crystalline nanocellulose 및 nanocellulose fibrils의 내부보강재특성 연구 및 강도 80MPa이상 확보 (100%)
		강화재료 첨가에 따른 강도증가 연구	25	CNC 및 CNF의 PA6와 시멘트 복합재의 공정 및 함량비에 따른 기존 대비 강도 증가 (100%)
	나노-재활용 복합소재 친환경성 종합 평가	친환경성 지표 평가	15	친환경 고분자재료인 PLA와 천연섬유인 CNC와의 복합재를 통한 X RD, DSC 시험을 통한 독성 확인 (100%)
	내부보강재 구조 설계 및 해석	내부보강재 최적설계	15	천연섬유인 CNC의 PA6내의 부피분율, 배향, 군집현상, Interphase두께 및 물성에 따른 내부보강효과 극대화 (100%)
	침목 진동 저감 설계 및 해석	침목 진동 저감을 위한 설계안 도출	20	설계인자를 통한 침목 기초 설계 및 위상최적화(Topology Optimization)을 통한 침목 재설계와 모드해석을 통한 공진현상 파악 (100%)
	계		100	

- 정량 성과 달성도

구분		최종성과목표	성과	달성도	비고
국외논문 게재	SCI	2	0	0%	국토교통분 야 IF평균 1.8 (‘15년 기준) 이상 SCI저널 5건 투고함
	비SCI				
	계	2	0	0%	국토교통분 야 IF평균 1.8 (‘15년 기준) 이상 SCI저널 5건 투고함
국내논문 게재	SCI				
	비SCI	3	0	0%	국외논문 SCI로 투고
	계	3	0	0%	국외논문 SCI로 투고
특허출원	국내	2	2	100%	
	국외				
	계	2	2	100%	
특허등록	국내				
	국외				
	계				
인력양성	석사		1		석사졸업 1인
	박사		1		박사졸업 1인
	계		2		

3-3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- 2차년도 정량연구실적인 SCI 2건 게재 및 국내학술지 3건 게재를 SCI 5건 게재를 목표로 2차년도 하반기에 논문작성이 완료되어 게재를 완료하지 못하고 국토교통분야 IF평균 1.8 (‘15년 기준) 이상 SCI저널 5건 투고되어 2019년 게재 완료를 하고자 함

4. 연구개발성과의 활용 계획 등

가. 추가연구의 필요성

(1) 셀룰로오스를 활용한 고분자 나노복합재료 개발 및 미시구조 분석

① PA6 및 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재료 개발 추가연구

나노셀룰로오스와 엔지니어링 플라스틱인 PA6의 결합을 통하여 개발한 나노복합재료개발 과정 중, 강화재료인 나노셀룰로오스 특성에 따른 종류 변화, 압출공정에서의 압출내부압력 증가 및 표면개질을 통하여 분산성을 향상시켜 나노복합재료의 기계적 성능을 증가시키며 이에 따른 물성변화를 관찰한다. 또한 강화재료인 나노셀룰로오스 종류 변화, 첨가량 증대 및 표면개질방법에 따른 효과 등을 관찰하며 FTIR 및 XPS를 통해 증명하고, 나노복합재료 제조공정 개선 및 추가 제조공정으로 인하여 개발한 나노복합재료의 미시구조가 변화되는 현상을 Micro-CT 및 AFM 분석시험을 통하여 관찰한다. 전체적인 분석결과를 이용하여 유한요소법에 적용 가능한 RVE 모델을 생성하고 최적화 알고리즘을 활용하여 개발한 나노복합재료의 기계적 거동과 비교분석한다. 전체 과정을 통해 개발한 나노복합재료의 미시구조를 분석하고 미시구조의 RVE 모델을 생성하고 물성측정이 까다로운 나노복합재료의 구성 물질에 대한 분석하여 나노복합재료의 미시구조 역학적 물성과라미터를 도출한다.

② PLA 및 나노셀룰로오스를 이용한 나노복합재료 개발 추가연구

추후에 압출 공정을 이용하여 PLA내에서의 powder CNC의 분산성을 높이고, liquid feeding 압출법을 이용하여 액체상태의 CNC분산성을 향상과 CNC 함량을 변화시켜 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 wt% 등 각 함량별에 따른 복합재의 물성 변화를 확인한다. 기존 연구에서는 APS표면처리를 진행하였는데, 후속 연구에서는 실제 종이 코팅에 사용되는 표면처리법인 alkyl ketene dimer등의 친환경적인 방법을 이용하여 전체적인 복합재 제조과정을 친환경적으로 개발하고 표면 개질 방법에 따른 효과를 FTIR, XPS 등의 시험분석을 통해 증명한다. 또한 복합재 내부의 결정구조 확인을 위한 XRD측정과 생분해 속도 측정을 통해 나노셀룰로오스 필러 첨가에 따른 생분해 속도도 평가하여 친환경 재료로 적합한지 판단한다. 자연에서 추출한 물질인 나노셀룰로오스를 첨가한 친환경 PLA복합재는 디스플레이산업, 식품포장산업 등 다양한 분야로의 활용 가능성이 무궁무진하기 때문에 지속적으로 추가 연구를 진행할 것이다.

(2) 셀룰로오스를 활용한 천연나노 섬유보강 콘크리트

경량화된 시멘트의 제품화를 위해서 골재 및 혼화제를 통한 단열, 방음성 향상등 부수적 효과를 얻기 위한 연구가 필요하다. 천연골재와 인공골재와 콘크리트 교반시 들어가는 혼화제의 종류와 양에 따른 기존 콘크리트와 대비하여 KS F 2405 규격에 따른 압축강도를 비교 연구한다.

본 연구에서 연구한 PA6와 함께 폴리머 시멘트 콘크리트(PCC: Polymer Cement Concrete) 개발을 연구한다. 일반 시멘트 콘크리트의 혼합 시에 PA6를 분산형 폴리머로

병행 투입하여 콘크리트를 만들며 콘크리트 경화과정에서 PA6와 반응이 진행되며, PA6에 열을 가해 경화의 속도를 조절한다. PCC는 접착성과 내구적 특성을 많이 요구하는 교량상판을 씌우는 부분과 바닥 마장재, 콘크리트 팻칭재료등으로 많이 사용되어 관련 특성에 대한 기계적 강도 연구도 진행이 필요하다.

또한 흡수 및 투수에 대한 저항성과 기체 투과에 대한 저항성의 우수성에 대한 실험 및 연구도 필요하다.

(3) Fiber reinforced composite의 물성 예측에 관한 추가연구

Short fiber 이외에도 CNT나 bacteria cellulose 등 같은 3차원 형태의 structure의 기하형상 획득방안에 대한 접근법을 모색한다. 3D 스캐닝 작업으로 취득한 해당구조의 nano/micro 수준의 모델을 바탕으로 represent unit cell을 정의하는 것을 기본 접근법으로 가정한다. Unit cell이 matrix와 결합했을 시 발생하는 구조적 변화나 interphase zone 형성을 고려하여 모델과 유기적인 보완관계를 이루도록 한다. Reinforcement와 matrix는 하나의 복합재로 융합되며 양쪽 모두의 물성을 부분적으로 포함하는 새로운 물성을 가지게 되는데, 이 물성을 하나의 effective properties로 가정하고 유한요소해석 영역을 넓힌다. Elastic 구간에 plastic 구간확장을 포함하여, impact strength, high speed stress test, 열전도, 전기전도도, 수분흡수에 대한 parameter를 실험반경내에 추가한다. 또 현재 정확하게 반영하지 못한 복합재 내부 가스발생 및 공정과정 중 발생 가능한 각종 defects의 parameter도 신뢰성 보장 가능한 파악법으로 모색한다. 추가연구를 통한 복합재의 정확한 물성분석 접근법의 확립은 각종 산업에서 경제성과 신뢰성 모두를 확보하는 효율적인 도구가될 수 있다.

나. 타 연구 응용

CNC 및 CNF를 강화재인 나노복합재료의 연구 및 개발을 통해 비강도가 높은 신소재를 개발하였으며 이러한 연구과정을 통하여 나노셀룰로오스 복합재료의 제조에 관한 기초 원천자료를 축적하였고 분석하기 까다로운 나노복합재료의 분석방법론을 정립하였다. 이러한 기초 원천 데이터 및 방법론을 활용 및 응용하여 나노스케일로 구성되는 나노센서의 제조과정에 응용 중에 있으며, 또한 증가된 비강도의 나노복합재료를 바탕으로 경량화가 필수적인 항공장비에 적용성 검토 및 응용에 관한 연구를 진행 중이다.

다. 기업화 추진 방안



붙임. 참고문헌

CARPENTER, Alexis Wells; DE LANNOY, Charles-Francois; WIESNER, Mark R. Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental science & technology*, 2015, 49.9: 5277-5287.

조진우, 조동현, 최택집, 나노 셀룰로오스 기술 및 응용산업 동향”, KEIT, 2017

WAMBUA, Paul; IVENS, Jan; VERPOEST, Ignaas. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?. *composites science and technology*, 2003, 63.9: 1259-1264.

ANDERSON, James C.; GERBING, David W. Structural equation modeling in practice: A review and recommended two-step approach. *Psychological bulletin*, 1988, 103.3: 411.

MORTAZAVI, Bohayra, et al. Modeling of two-phase random composite materials by finite element, Mori-Tanaka and strong contrast methods. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45.1: 1117-1125.

TAN, H., et al. The Mori-Tanaka method for composite materials with nonlinear interface debonding. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21.10: 1890-1918.

ODEGARD, G. M.; CLANCY, T. C.; GATES, T. S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 2005, 46.2: 553-562.

HOLLISTER, Scott J.; KIKUCHI, Noboru. A comparison of homogenization and standard mechanics analyses for periodic porous composites. *Computational Mechanics*, 1992, 10.2: 73-95.

XIA, Zihui, et al. On selection of repeated unit cell model and application of unified periodic boundary conditions in micro-mechanical analysis of composites. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, 43.2: 266-278.

PAN, Yi; IORGA, Lucian; PELEGRI, Assimina A. Numerical generation of a random chopped fiber composite RVE and its elastic properties. *Composites Science and Technology*, 2008, 68.13: 2792-2798.

STEFANOU, George; SAVVAS, Dimitrios; PAPADRAKAKIS, Manolis. Stochastic finite element analysis of composite structures based on material microstructure. *Composite Structures*, 2015, 132: 384-392.

STIER, Bertram; SIMON, Jaan-Willem; REESE, Stefanie. Finite element analysis of layered fiber composite structures accounting for the material's microstructure and delamination. *Applied Composite Materials*, 2015, 22.2: 171-187.

JOHNSTON, Joel P., et al. Modeling the molecular structure of the carbon fiber/polymer interphase for multiscale analysis of composites. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 111: 27-36.

ODEGARD, G. M.; CLANCY, T. C.; GATES, T. S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 2005, 46.2: 553–562.

TAN, H., et al. The Mori-Tanaka method for composite materials with nonlinear interface debonding. *International Journal of Plasticity*, 2005, 21.10: 1890–1918.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *polymer*, 2003, 44.17: 4993–5013.

TUCKER III, Charles L.; LIANG, Erwin. Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: review and evaluation. *Composites science and technology*, 1999, 59.5: 655–671.

TAYA, M.; ARSENAULT, R. J. A comparison between a shear lag type model and an eshelby type model in predicting the mechanical properties of a short fiber composite. *Scripta Metallurgica*, 1987, 21.3: 349–354.

JAIN, Atul, et al. Letter to the Editor: Non-symmetric stiffness tensor prediction by the Mori-Tanaka scheme-Comments on the article“ Effective anisotropic stiffness of inclusions with debonded interface for Eshelby-based models”[*Composite Structures* 131 (2015) 692–706]. *Composite Structures*, 2015, 134: 1118–1119.

NGUYEN, Vinh Phu; STROEVEN, Martijn; SLUYS, Lambertus Johannes. Multiscale continuous and discontinuous modeling of heterogeneous materials: a review on recent developments. *Journal of Multiscale Modelling*, 2011, 3.04: 229–270.

MISHNAEVSKY JR, Leon; BRØNDSTED, Povl. Micromechanical modeling of damage and fracture of unidirectional fiber reinforced composites: A review. *Computational Materials Science*, 2009, 44.4: 1351–1359.

SEGURADO, Javier; LLORCA, Javier. A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50.10: 2107–2121.

CHO, S. W.; CHASIOTIS, I. Elastic properties and representative volume element of polycrystalline silicon for MEMS. *Experimental mechanics*, 2007, 47.1: 37–49.

ATAIE-ASHTIANI, B.; VOLKER, R. E.; LOCKINGTON, D. A. Numerical and experimental study of seepage in unconfined aquifers with a periodic boundary condition. *Journal of Hydrology*, 1999, 222.1–4: 165–184.

NGUYEN, V.-D., et al. Imposing periodic boundary condition on arbitrary meshes by polynomial interpolation. *Computational Materials Science*, 2012, 55: 390–406.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *polymer*, 2003, 44.17: 4993–5013.

OU, Yuchun; YANG, Feng; YU, Zhong-Zhen. A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer*

Physics, 1998, 36.5: 789-795.

RAHIMI, Shahab Kashani; OTAIGBE, Joshua U. The role of particle surface functionality and microstructure development in isothermal and non-isothermal crystallization behavior of polyamide 6/cellulose nanocrystals nanocomposites. *Polymer*, 2016, 107: 316-331.

KANIT, T., et al. Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach. *International Journal of solids and structures*, 2003, 40.13-14: 3647-3679.

KARGER-KOCSIS, József; MAHMOOD, Haroon; PEGORETTI, Alessandro. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*, 2015, 73: 1-43.

RAHIMI, Shahab Kashani; OTAIGBE, Joshua U. The effects of the interface on microstructure and rheo-mechanical properties of polyamide 6/cellulose nanocrystal nanocomposites prepared by in-situ ring-opening polymerization and subsequent melt extrusion. *Polymer*, 2017, 127: 269-285.

JENNINGS, B. R.; PARSLow, K. Particle size measurement: the equivalent spherical diameter. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, 419.1856: 137-149.

SENCU, R. M., et al. Generation of micro-scale finite element models from synchrotron X-ray CT images for multidirectional carbon fibre reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91: 85-95.

DASTGERDI, J. Nafar, et al. Effects of particle clustering on the plastic deformation and damage initiation of particulate reinforced composite utilizing X-ray CT data and finite element modeling. *Composites Part B: Engineering*, 2018, 153: 57-69.

DI GIUSEPPE, Erika, et al. Reliability evaluation of automated analysis, 2D scanner, and micro-tomography methods for measuring fiber dimensions in polymer-lignocellulosic fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 90: 320-329.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *polymer*, 2003, 44.17: 4993-5013.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. *Polymer*, 2003, 44.14: 3945-3961.

REID, Michael S., et al. Comparing Soft Semicrystalline Polymer Nanocomposites Reinforced with Cellulose Nanocrystals and Fumed Silica. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 57.1: 220-230.

ZENG, Guanghong, et al. Nanomechanics of Amyloid Materials Studied by Atomic Force Microscopy. In: *Atomic Force Microscopy Investigations into Biology-From Cell to Protein*. InTech, 2012.

주 의

1. 이 보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

ISBN 979-11-960855-3-7(PDF)