

2009년도
춘계학술발표대회 논문집

일 시 : 2009년 5월 1일(금)
장 소 : KAIST 기계공학동(N7)

주최 : 사단법인 한국복합재료학회

후원 : 한국과학기술단체총연합회
한국학술진흥재단

KAIST 복합시스템 설계연구소(KIDCS)

제 5 발표장 (2F, 2110호)

09:00~10:40	복합재료 물성평가 (I) (Composites Properties Evaluation (I))	좌장 : 박종규
09:00~09:20	고온 인산형 연료전지 분리판의 수지 함침이 공기 투과도에 미치는 영향 평가 275 이재훈*, 김영섭(서울대), 이정석(SAIT), 최경환, 안성훈(서울대)	
09:20~09:40	자성입자를 포함한 필름형 전자파 흡수체의 근접장 특성평가 281 최현성*, 이진우, 김진봉, 이상관(KIMS), 김기현(영남대)	
09:40~10:00	미소 토우구조의 변화가 평직 직물 복합재료의 압축특성에 미치는 영향 285 유성환*, 박석원, 장승환(중앙대)	
10:00~10:20	자연섬유/PP 복합재료에 NaOH 처리가 미치는 영향 289 Minh Hai-Nguyen*, 김승현, 김병선 (KIMS), 이환우(경남대)	
10:20~10:40	무전해 도금을 적용한 금속 코팅된 탄소나노섬유를 포함한 전자기파 흡수 재료 293 박기연*, 한재홍(KAIST), 이진우, 이상관(KIMS)	
10:40~11:00	Coffee Break	
11:00~11:30	특 별 강 연(1F, 1501호)	좌장 : 황운봉
11:30~12:00	개 회 식	사회 : 전성식
13:20~15:00	복합재료 물성평가 (II) (Composites Properties Evaluation (II))	좌장 : 윤성호
13:20~13:40	플라즈마 및 NaOH 처리가 Rice Husk/PP에 미치는 영향 297 김미미*, M.H. Nguyen, 김병선(KIMS), 임중연(동국대)	
13:40~14:00	소형 항공기 복합재 구조 시편의 충격 특성 연구 301 공창덕*, 박현범, 김상훈(조선대), 신상준, 김상국(항공우주산업㈜)	
14:00~14:20	해도형 PET 초극세사의 알칼리 감량 거동 모델 306 이원오*, 정재훈, 정보화, 이진우, 이상복, 엄문광(KIMS)	
14:20~14:40	초고용량 커패시터용 탄소나노튜브가 강화된 다공성 탄소전극의 제조공정 및 특성평가 .. 310 정용진*, 김윤경, 홍순형(KAIST)	
14:40~15:00	가속노화 시험을 이용한 탄소섬유/에폭시 링 복합재의 환경인자 영향 고찰 314 오진오*, 윤성호(금오공대), 황태경(ADD)	
15:00~15:20	Coffee Break	
15:20~16:40	복합재료 물성평가 (III) (Composites Properties Evaluation (III))	좌장 : 이행기
15:20~15:40	B-stage 레진 필름 복합재료의 CNT 첨가량에 따른 전기적 특성 평가 318 장정훈*, 이진우, 이원오, 이학구, 엄문광, 김병선, 변준형(KIMS)	
15:40~16:00	전기영동법을 이용한 Cu 및 CNT 보강 탄소섬유 복합재료의 전기적 및 기계적 특성 322 최오영*, 이상복, 이진우, 이원오, 이학구, 변준형, 엄문광(KIMS)	
16:00~16:20	환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 화학적/열분석 특성 326 황영은*, 이길형, 윤성호(금오공대)	
16:20~16:40	복합재 샌드위치 패널의 부싱형 핀 조인트 강도 특성 330 김광수*, 안재모, 장영순, 이영문(항공우주연구원)	
16:40~17:00	연료전지 분리판용 하이브리드 카본/에폭시 복합체의 제조 및 특성 연구 335 김종완*, 김남훈, 선경복, 이중희(전북대)	
17:00~18:00	간담회 및 논문상 시상	

무전해 도금을 적용한 금속 코팅된 탄소나노섬유를 포함한 전자기와 흡수 재료

박기연* · 한재흥*+ · 이진우** · 이상관**

Radar absorbing materials containing Ni-Fe coated carbon nanofibers by electroless plating

Ki-Yeon Park, Jae-Hung Han, Jin-Woo Yi, Sang-Kwan Lee

ABSTRACT

Carbon nanofibers (CNFs) were used to increase the complex permittivity as dielectric lossy materials. The optimally designed CNFs/epoxy composites using Cole-Cole plot had 10 dB absorbing bandwidth of 2.8 GHz (8.8~11.6) in the X-band with the thickness of 2.30 mm. For the enhancement of the ferromagnetic properties of CNFs, Ni-Fe coated CNFs have been prepared by electroless plating. Observations by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) showed uniform coating of Ni-Fe over CNFs and the Fe plating layers over 90 wt%. The typical thickness of Ni-Fe deposited layers was about 200~300 nm. Using the prepared hybrid nano fillers, the Ni-Fe coated CNFs/epoxy composites fabricated through the optimal parametric studies had 10 dB absorbing bandwidth of 3.7 GHz (8.3~12.0) in the X-band with the thickness of 2.40 mm.

Key Words : Radar Absorbing Materials (RAMs), Carbon nanofibers (CNFs), Electroless plating, Complex permittivity and permeability, Reflection loss.

1. 서론

전자파 흡수체에 대한 많은 연구가 진행되고 있는 분야의 예로 스텔스 기술을 들 수 있다. 이것은 적의 레이더가 발생시키는 전자파를 흡수 또는 산란시켜 포착되지 않도록 하는 레이더 포착면적 (RCS, radar cross section)을 감소시키는 핵심 기술이다. 스텔스 기술은 형상 (shaping)을 제어하는 방법, 능동/수동 소자 (active/passive element)를 이용한 기술과 손실재료를 첨가한 전자파흡수재료

(RAMs, radar absorbing materials)에 의한 연구가 있다 [1].

탄소나노소재 등의 유전성 손실재료를 함유한 유전성 흡수체의 경우에는 비교적 두꺼운 정합 두께를 갖고, 협대역의 흡수 성능을 나타낸다. 또한 금속 및 페라이트 계열의 자성 손실재료를 함유한 자성 흡수체의 경우에는 다량 (약 70wt% 이상)의 첨가로 인해 매우 무거운 경향을 나타내며, GHz 대역의 고주파수에서는 Snoek's limit 에 의해서 자성 손실이 급격히 저하되는 것으로 알려졌다. 최근 들어, 이러한 흡수체들의 단점을 보완하기 위한 유전성 및 자성 손실체가 함께 적용된 흡수체에 대한 연구들이 진행되고 있다. Che [2]는 탄소나노튜브 (CNT) 내부에 Fe 를 화학적인 공정에 의해 삽입된 복합 분말을 제조하여 광대역 흡수체를 개발하였다. Pan [3]은 Sr 페라이트에 Co-Ni-P 를 무전

* KAIST 항공우주공학과

*+ KAIST 항공우주공학과,
교신저자(jaechunghan@kaist.ac.kr)

** 한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료그룹

해 도금을 사용하여 Co-Ni-P coated Sr ferrite powder 를 제조하여 광대역의 흡수능을 나타내는 복합 분말을 제조하였다. Wang [4]은 탄소나노튜브(CNT)에 무전해 도금을 적용하여 Ni-P coated CNTs 분말을 제조하는데 성공하였다.

본 연구에서는 유전성 및 자성 손실을 함유한 복합(hybrid) 나노 소재를 제조하였고, 이를 전자파 흡수 복합재료에 적용하였다. 먼저, 유전성 손실재료로서 중형비가 크고, 복소 유전율 발현이 용이한 탄소나노섬유(CNF)가 선택되었다. 이를 포함한 복합재료에 대한 전자기적 특성, 단층형 RAM 설계 및 성능 평가를 다루었다. 또한 CNFs 에 무전해 도금을 적용하여 metal coated CNFs 를 제조하는 실험적 연구와 제조된 하이브리드 손실재의 건전성 평가를 위한 미세조직 관찰과 성분 분석을 수행하였다. 제조된 하이브리드 손실재를 포함한 복합재료를 제작하여 전자기파 흡수재료에 적용하였고, 이들의 특성을 CNF 를 포함한 유전성 RAM 의 결과와 비교하였다.

2. CNF 를 포함하는 유전성 RAM

2.1 손실재료의 선택 및 복합재료의 제작

본 연구에서는 유전성 손실재료로서 Showa Denko (Japan) 사의 vapor grown CNFs 를 사용하였다. 직경 (fiber diameter)은 100~200 nm, 평균 길이 (fiber length)는 5~15 μm 로 약 70 의 중형비를 갖는다. 단위용적질량 (bulk density)는 0.04 g/cm^3 이고, 비표면적 (specific surface area)은 13 m^2/g 나타낸다.

CNF/epoxy 복합재료의 제작 절차는 다음과 같다. 먼저, epoxy 수지, 경화제, CNFs 를 포함한 혼합물을 준비한다. 60°C 를 유지한 중탕 조건에서 준비된 혼합물을 균질기를 사용하여 2500 rpm 의 속도로 약 15 분간 분산시킨다. 그리고 진공 상태로 80°C 에서 약 15 분간 탈포 과정을 수행하였다. 그 후 120°C, 대기압 조건의 오븐에서 2 시간 동안 성형되었다. 마지막으로 제작된 복합재료는 전자기적 물성 측정을 위해 toroid 형태 (inner diameter: 3 mm, outer diameter: 7 mm, thickness: 1.0 ~ 1.5 mm)의 시편으로 가공하였다.

손실재를 포함하지 않는 epoxy 복합재료와 CNFs 가 1.0, 2.0, 3.0 wt% 가 포함된 4 종류의 복합재료가 제작되었다. 전송선로 기법 (transmission line technique)을 사용하여 복합재료의 전자기적 물성을 측정하였다. 회로 분석기 (Agilent N5230A)를 사용하여, 2~18 GHz 영역에서 복소 유전율을 측정하였다. 참고로 CNF/epoxy 복합재료는 비자성체이므로 (1, 0)의 복소 투자율을 갖는다. 또한 epoxy

복합재료의 유전율 측정 결과는 10 GHz 에서 약 (2.8, 0.1)의 값을 보여주었고, 주파수 영역에서 거의 일정한 값을 나타내었다. Fig. 1 은 CNF/epoxy 복합재료의 유전율 측정결과이다. CNF 함량에 따라 유전율의 실수항과 허수항은 증가하고 있으며, 주파수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

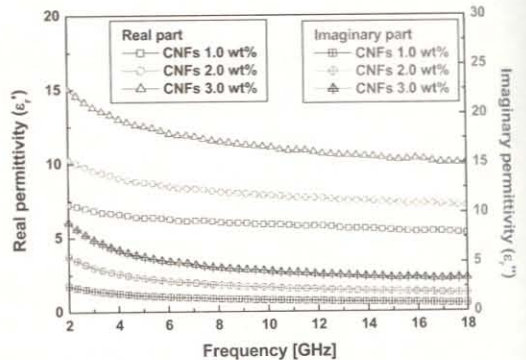


Fig. 1. Complex permittivity of CNF/epoxy composites.

2.2 단층형 RAM 의 설계 및 성능평가

일반적으로 N 층형 평면 매질에서 region i 와 region i+1 사이의 경계에서 일반 반사계수는

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

으로 표현된다. 전력량 (power) 혹은 에너지 (energy)의 관점에서의 반사손실은 $RL [dB] = 20 \times \log_{10}(|\tilde{R}_{i,i+1}|)$ 로 표현된다. 단층형 흡수체의 경우에 반사파를 최소화시키기 위해서, 10 GHz 에서의 impedance matching condition 을 적용하여 무반사 곡선(Cole-Cole plot)을 획득하였고, CNF/epoxy 복합재료의 유전율 변화량을 포함한 설계 차트를 제시하였다 (Fig. 2). 최적의 함량 및 두께는 약 3.0 wt%와 2.30 mm 로 계산되었다.

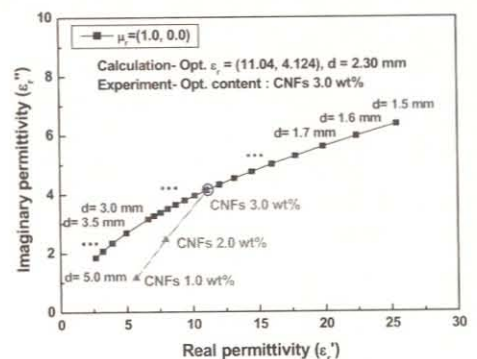


Fig. 2. Design chart using Cole-Cole plot and complex permittivity with CNF content variation.

성능평가를 위해 추가로 제작된 시편은 설계 두께로 가공 후 배면에 Al 평판을 접합하고 회로 분석기를 사용하여 반사손실 (S11 [dB])을 측정하였다. 주파수 영역에서 반사손실(예측 및 실험) 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 각각 2.6 과 2.8 GHz의 10 dB 흡수 대역폭을 보였고, 실험 결과에 따른 단위 두께당 10 dB 흡수 대역폭은 1.22 GHz/mm로 나타났다.

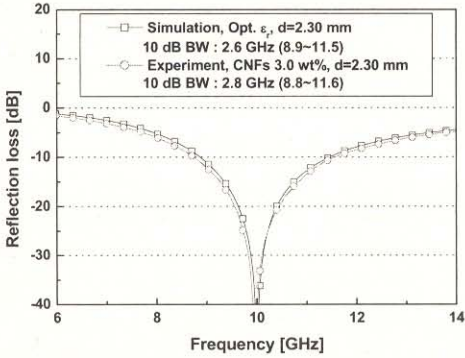


Fig. 3. Reflection losses (simulation and experiment) of optimally designed CNF/epoxy composites.

3. Ni-Fe coated CNF 를 포함하는 하이브리드 RAM

3.1 Ni-Fe coated CNF 의 제작

무전해 도금 공정의 절차와 방법은 크게 4 가지로 나뉜다. 전처리 (pre-treatment) 과정, 촉매화 (sensitization) 처리, 가속화 (acceleration) 처리, 도금 (metal deposition) 과정으로 진행된다 [4]. 각 과정을 통한 CNFs 는 증류수로 충분히 정제처리를 수행한다. 도금 용액의 구성 및 농도, 온도, 교반 속도 및 시간 등과 같은 조건들이 최적의 조합을 이룰 때 성공적인 무전해 도금이 가능하다.

코팅에 사용된 금속의 종류는 강자성의 Ni 과 Fe 성분 에 초점을 맞추고 무전해 도금을 시도하였다. Ni 성분 의 경우에는 CNFs 표면에 코팅이 원활하게 이루어졌으나, Fe 의 경우에는 다양하게 조건 변화를 통해 시도를 해보았지만 쉽게 코팅에 성공하지 못했다. Ni 성분이 다량으로 코팅된 CNFs 를 포함한 복합재료의 경우에는 GHz 대역에서의 투자율의 증가를 가져오는 영향력이 거의 미비하였다. 따라서, 본 연구에서는 다량의 Fe 성분을 CNFs 표면에 코팅하기 위해서 세 차례에 걸친 무전해 도금을 적용하여 하이브리드 나노 소재를 제조하는데 성공하였다.

Ni 성분을 얇게 코팅하기 위해 1 차로 수행된

무전해 도금의 조건은 90 °C 의 온도에서 300 rpm 의 교반 속도로 약 1 분간 진행되었다. Ni 도금 용액은 NiCl₂·6H₂O (20g/l), NaPH₂O₂·6H₂O (10g/l), NH₃Cl (40g/l), 증류수로 구성된다. Fe 성분을 두껍게 입히기 위해서 2 차 및 3 차에 걸쳐 연속적으로 무전해 도금을 수행하였다. Fe 무전해 도금의 조건은 45 °C 의 온도에서 450 rpm 의 교반 속도로 약 90 분간 진행되었다. Fe 도금 용액은 FeSO₄·7H₂O (20g/l), KBH₄ (10g/l), KNaC₄H₄O₆·4H₂O (90g/l), NaOH (20g/l), 증류수로 구성된다. 제조된 Ni-Fe coated CNFs 복합분말은 건조 과정을 거친 후 아르곤 (Ar) 분위기의 400 °C 온도에서 3 시간 가량 열처리(Heat treatment) 과정을 수행하였다.

Fig. 4 와 Fig. 5 는 초기의 CNFs 와 Ni-Fe coated CNFs 대한 SEM 이미지를 나타내고 있다. 초기 상태와 비교하여, CNFs 가닥 위에 200~300 nm 의 금속층이 형성되어 있다. 코팅 층의 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) 결과는 90 wt% 이상의 Fe 성분과 소량의 Ni 및 P 성분이 검출되었다.

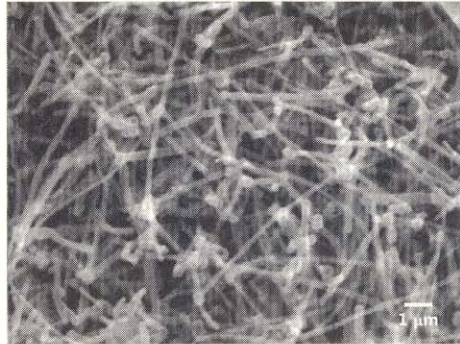


Fig. 4. SEM image of as-received CNFs.

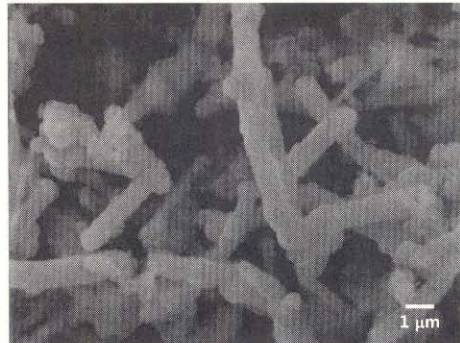


Fig. 5. SEM images of Ni-Fe coated CNFs.

3.2 복합재료의 제작, 단층형 RAM 의 설계 및 성능평가

제조된 Ni-Fe-CNFS 복합분말을 사용하여 30 wt%, 40 wt%의 함량을 갖는 복합재료를 제작하였다.

Figs. 6 과 7 은 유전율 및 투자율의 측정 결과를 나타내고 있다. 앞선 CNF/epoxy 복합재료의 유전율 결과와 비교하여 줄어든 유전율 분포를 나타낸 반면에, 투자율의 경우에는 주파수에 따라서 비선형적인 뚜렷한 증가를 보이고 있다. 이것은 CNFs 표면에 금속이 코팅되어서 나타난 결과이다.

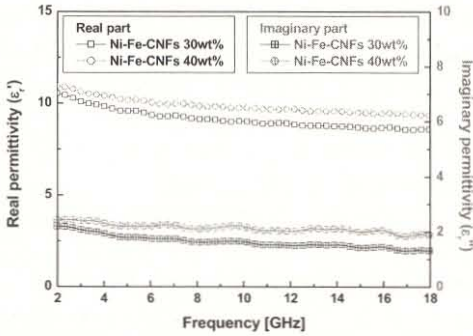


Fig. 6. Complex permittivity of Ni-Fe-CNF/epoxy composites.

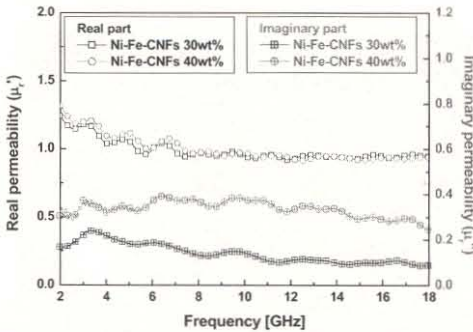


Fig. 7. Complex permeability of Ni-Fe-CNF/epoxy composites..

두 종류의 복합재료에 대한 측정된 유전율, 투자율 값과 앞선 수식을 활용하여 10 GHz 에서 정합두께를 찾았다. 30 wt%의 경우에는 약 2.57 mm 를, 40 wt%의 경우에는 약 2.37 mm 의 정합 두께를 나타내었다. 각 경우에 대한 정합 두께에서 주파수 영역의 반사 손실 특성을 30 wt% 복합재료의 경우에는 2.2 GHz (9.0 ~ 11.2)의 10 dB 흡수대역폭을 나타내었고, 40 wt% 복합재료의 경우에는 3.7 GHz (8.3 ~ 12.0)의 10 dB 흡수대역폭을 나타내었다. 상대적으로 흡수 성능이 우수한 40 wt% 복합재료에 대한 성능 평가를 수행하였다. 추가 제작 후 두께 오차를 고려하여 약 2.40 mm 가공 하였다. 전반적인 반사손실 경향 및 10 dB 흡수 대역폭은 해석결과와 거의 일치하였다. 단위 두께당 10 dB 흡수대역폭은 1.54 GHz/mm 로 유전성 RAM 과 비교하여 약 26%의 향상된 결과를 나타내었다.

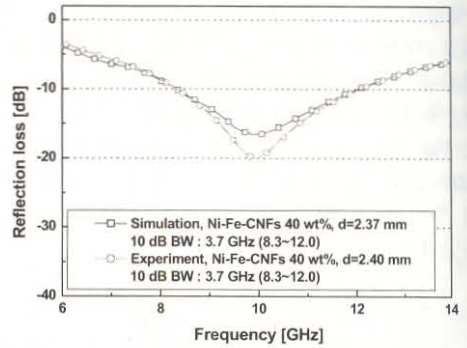


Fig. 8. Reflection loss (simulation and experiment) of optimal designed Ni-Fe-CNF/epoxy composites.

4. 결론

본 연구에서는 유전성 손실재 CNFs 와 하이브리드 손실재 Ni-Fe coated CNFs 를 함유한 전자기파 흡수 소재에 대한 실험적 연구를 수행하였다. CNFs 를 포함하는 유전성 RAM 의 경우에는 단위 두께당 10 dB 흡수 대역폭은 1.22 GHz/mm 로 나타났다. CNFs 에 자성손실을 향상시키기 위해 무전해 도금을 적용하여 Ni-Fe coated CNFs 복합 손실재가 성공적으로 제조되었음을 SEM 이미지와 EDS 분석으로 확인하였다. 이를 함유한 하이브리드 RAM 의 경우 1.54 GHz/mm 로 유전성 RAM 과 비교하여 약 26%의 향상된 결과를 나타내었다.

후기

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소 기본연구사업 “전자기 특성 제어 복합 소재 성형기술”과 산업자원부 소재원천기술개발사업 “전자기파흡수 고각형비 극미세 금속입자 복합화 기술”의 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) K.-Y. Park, S.-E. Lee, C.-G. Kim and J.-H. Han, "Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures," Compos. Sci. Technol. 66, pp. 576-584, 2006.
- (2) R. Che, L. Peng, X. Duan, Q. Chen and X. Liang, "Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes," Adv. Mater. 16, pp. 401-405, 2004.
- (3) X. Pan, G. Mu, H. Shen, M. Gu, "Preparation and microwave absorption properties of electroless Co-Ni-P coated strontium ferrite powder," Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 4119-4122, 2007.
- (4) F. Wang, S. Arai, S. M. Endo, "The preparation of multi-walled carbon nanotubes with a Ni-P coating by an electroless deposition process," Carbon, Vol. 43, pp. 1716-1721, 2005.