

입자침적시 미세구조 변화 분석용 전산모사 모델

김 현[†] · Raj Rajagopalan*

명지대학교 화학공학과

*휴스턴대학교 화학공학과

(1993년 10월 26일 접수, 1994년 7월 24일 채택)

Computer Simulation Model for the Analysis of Microstructural Changes during Particle Deposition

Hern Kim[†] and Raj Rajagopalan*

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji University

**Dept. of Chem. Eng., University of Houston*

(Received 26 October 1993; accepted 24 July 1994)

요 약

Hard-sphere입자들의 침적시 미세구조 및 부피분율과 같은 성질의 변화를 조사하기 위한 Monte Carlo 모사모델이 개발되었다. 다양한 입자계 및 공정조건의 영향을 분석하기 위한 주요 매개변수로서 Peclet수가 사용되었다. 침적물이 결정구조를 형성하는 최적조건, 동적 상거동, 초기 부피분율의 영향, 복합분산입자들의 분리 등이 검토되었다. 본 모델로 예측한 여러 결과들이 실험관찰과 정성적으로 잘 일치하는 것이 주목되었다. 본 모델은 여러 관련된 실험연구를 설계하는 간편하고도 효과적인 도구로서 사용될 수 있다.

Abstract—A Monte Carlo simulation model was developed to investigate the changes of microstructures and their properties such as packing fraction during the deposition of hard-sphere particles. As a major parameter Peclet number was used to analyze the effects of particulate systems and process conditions. The optimum conditions where the deposits form ordered structures, the dynamic phase behavior, the effects of initial volume fraction, the size fractionation of polydisperse particles, and so on were also examined. It was noted that a number of results predicted from the present model are in good qualitative agreement with experimental observations. The present model can be used as a simple and effective tool for designing a number of related experimental studies.

1. 서 론

브라운운동과 중력하에서 hard-sphere 콜로이드입자를 침적시키는 과정은 최근에 큰 관심을 끌고 있다. 그 이유는 이러한 입자계가 분자단위의 입자계와 유사한 질서-무질서의 전이를 설명하는 모델[1]이 되며 완전 결정구조를 근거로 하는 새로운 세라믹제조의 한 방법

[2, 3]으로 사용되기 때문이다.

최근의 여러 실험연구[4-7]에서 사이클로헥산에 분산된 nanometer크기의 피복된 실리카 입자들을 모델 hard-sphere로서 침적시키면 적절한 조건하에서 결정구조를 형성한다는 것이 관찰되었다. 이 결정구조의 형성은 초기 부피분율, 입자크기 등 입자성질 및 공정조건과 복잡한 관계를 지닌다. 이러한 현상에 대한 실험연구는

보통 상 및 상 경계면을 검출하기 위하여 X-ray, 중성자 및 빛 산란 분석기 등 특수한 설비외에도 부수적으로 입자 특성화를 위한 고가의 장비를 필요로 하게 된다. 더욱이 이러한 실험은 완전하고 신뢰성있는 결과를 얻는데 상당한 시일을 필요로 한다. 한편 이론적인 연구[8, 9]는 비콜로이드 입자들의 침적에 대하여 주로 행하여졌는데 침적높이에 따른 부피분율의 변화를 조사하여 상의 경계와 그 동적 특성을 예측할 수 있다. 그러나 연속체 이론에 근거해서는 그러한 상 구조 국부 및 전체의 불균일한 구조 및 성질의 변화들을 예측하는 것은 불가능하다. 이에 반하여 전산모사, 특히 Monte Carlo Method나 Molecular Dynamics Method에 근거한 모델들은 상대적으로 원리가 간편하며 실제적인 현상을 가시화할 수 있는 전산실험으로서 큰 장점을 지닌다. 그러나 현재까지 문헌에서 나타난 전산모사 모델들[10, 11]은 유리전이나 용융과 같은 상변화의 연구에만 치중하였고 세라믹필름 제조공정 등과 관련한 입자들의 침적이나 충전현상을 조사하는데는 적합하지 않다.

본 연구의 목적은 분산된 입자들이 침적하는 과정뿐만 아니라 침적물의 미세구조와 그 성질까지도 예측하고 분석할 수 있는 일반적인 모델을 개발하는데 있다.

2. 모델화

2-1. 미세구조의 생성 알고리즘

본 연구에서 대상으로 하는 입자들은 인력이나 반발력이 없는 완전한 hard-sphere이므로 중력과 브라운력 간의 경쟁하에서 움직이게 된다. 이를 모사하기 위해서 표준 Monte Carlo 방법[12]에 근거하여 다음의 Monte Carlo 모사모델을 개발하였다.

입자들은 한번에 하나씩 $[-\delta, \delta]$ 의 범위 내에서 random하게 각각 선택된 미소변위 $\{\Delta x, \Delta y\}$ 만큼 이동한다. 이 때 입자가 이동을 시도하는 새로운 위치는

$$\begin{aligned} x_{i,trial} &= x_i + \Delta x \\ y_{i,trial} &= y_i + \Delta y \end{aligned} \quad (1)$$

이다. 여기서 δ 는 임의로 선택할 수 있으나 본 연구에서는 입자의 반지름으로 선택하였다. 이 때 만일 새로운 위치에서 입자가 서로 중첩되면 그 위치는 기각되고 그렇지 않으면 시도된 위치는 입자의 위치에너지 변화로부터 계산된 전이확률(P)에 따라 채택 또는 기각된다.

$$P = \exp[-\Delta E/k_B T] = \exp[-Pep^*V^*\Delta y^*] \quad (2)$$

여기서 무차원 항목들 $Pe = \Delta p V_b F_g R_b / k_B T$, $p^* = \Delta p / \Delta p_b$, $\Delta p = p_b - p_m$, $\Delta p_b = p_b - p_m$, $V^* = V/V_b$, $y^* = y/R_b$ 이고, V 는 입자의 부피, g 는 중력, F_g 는 중력대비 역장

(중력의 경우, $=1$), T 는 절대온도, k_B 는 볼츠만상수를 나타낸다. 이상의 과정은 모든 입자에 대하여 반복되며 이를 하나의 단위로서 Monte Carlo Step(MCS)이라 한다.

주요 매개변수인 Peclet수는 입자에 작용하는 힘들 즉 중력과 브라운력의 상대적인 중요성과 입자의 궤적을 결정하는 척도이다. Peclet수가 아주 크면 입자궤는 중력에 의하여 지배되며 입자는 중력방향을 따라 선형으로 침적한다. 한편 Peclet수가 아주 작으면 입자는 브라운력의 지배를 받고 입자는 random방향 궤적을 보인다. Peclet수는 입자와 매질간의 밀도차이, 입자의 크기, 작용하는 역장, 온도의 함수이다. 한 예로 실제 입도와 Peclet수와의 정량적인 관계를 알아 보면, $T=298^\circ\text{K}$, $\rho_p=2,000 \text{ Kg/m}^3$, $\rho_m=1,000 \text{ Kg/m}^3$ ($g=9.8 \text{ m/sec}^2$, $k_B=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^\circ\text{K}$)일 때 Peclet수 1과 10^{16} 은 각각 입자 반경 $0.5 \mu\text{m}$ 와 1 cm 에 해당한다.

본 연구에서는 입자직경 10배의 길이를 지나는 기간 위에 150개 입자의 침적현상을 모사하였다. 수평방향으로 periodic 경계조건을 사용하였다. 모든 결과는 각기 다른 10개의 미세구조에 대한 분석결과의 평균치로서 구하였다. $z=0$ 로부터 최상 입자의 상단(침적된 정도를 관찰할 수 있는 표면)까지의 영역을 침적물 전체 구역 'bulk'라 하고 평균높이로부터 상하 30% 내 구역을 'core'라 하여 침적상태를 비교하였다.

2-2. 미세구조 해석 방법

모사에 의하여 얻어진 미세구조의 분석을 위하여 회절 pattern 및 반경방향분포함수(radial distribution function; RDF)를 사용한다. 회절pattern은 다음의 static structure factor $S(q)$ 를 사용하여 얻는다.

$$S(q) = (1/M) \langle |\sum \exp(iq \cdot r_j)|^2 \rangle; j=1, \dots, M \quad (3)$$

여기서 r_j 는 입자 j 의 위치벡터이며 괄호 $\langle \dots \rangle$ 는 사용된 모든 configuration들에 대한 통계적 평균을 의미한다.

반경방향분포함수 $g(r)$ 은 입자 중심간의 임의 거리 r 에서 두 입자를 발견할 확률의 척도이다.

$$g(r) = \rho(r) / \rho_{avg} \quad (4)$$

여기서 국부입자밀도 $\rho(r) = \Delta n(r) / 2\pi r \Delta r$ 이며, $\Delta n(r)$ 은 $[r, r+\Delta r]$ 내 입자의 갯수이다.

입자가 입도분포를 가지는 경우에는 침적 중 입도별로 분리(fractionation 또는 segregation)가 발생할 수 있다. 이를 정량적으로 비교하기 위하여 분리인자 f 를 다음과 같이 정의한다.

$$f = [\sum (R_i - R_b) y_i] / [y_{avg} \sum (R_i - R_b)] - 1; i=1, \dots, N \quad (5)$$

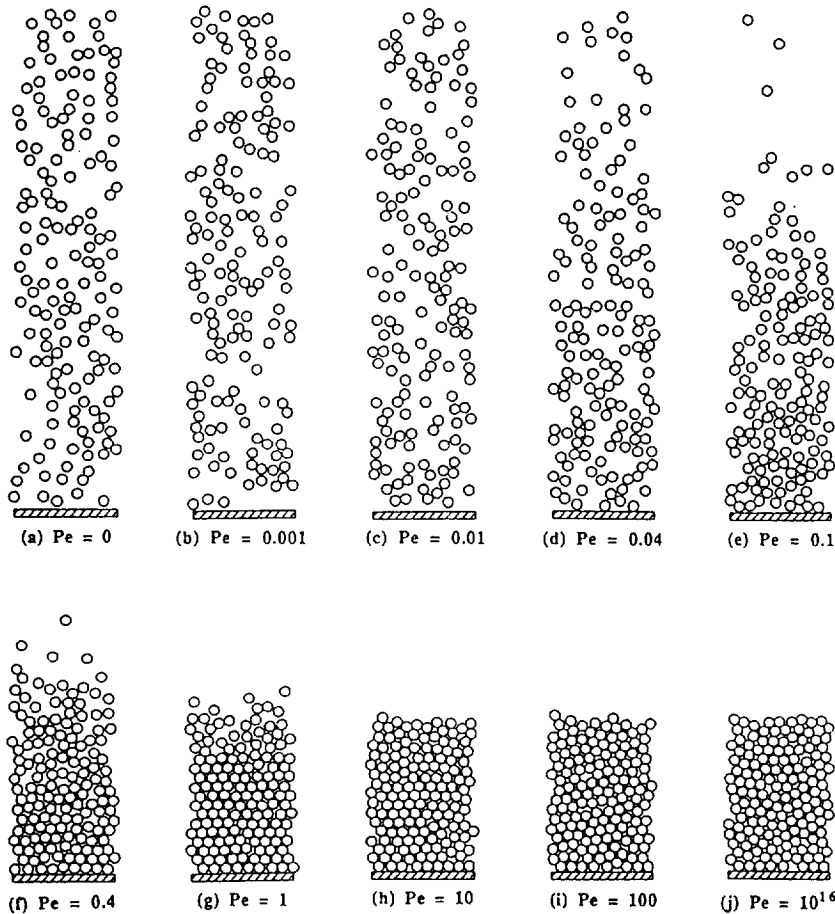


Fig. 1. Structure of the settling suspension generated for different Peclet numbers.

$f=0$ 인 경우는 분리가 없거나 단일입도인 경우에 해당한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Peclet수와 형성된 침적물 미세구조 형성과의 관계

입자계의 다양한 성질과 공정조건(입도, 입자밀도, 매질밀도, 역장, 온도)은 0에서 무한대까지 변화시킬 수 있는 Peclet수를 사용하여 조사할 수 있다. 본 연구에서는 Peclet수가 침적물의 미세구조와 성질의 형성, 안정성, 변화에 미치는 영향을 조사한다.

Fig. 1에서 입자계의 성질과 미세구조가 통계적으로 변화가 없는 준평형상태(10,000 MCS)에 있을 때 Peclet수에 따라 계 내 입자분포의 미세구조가 각기 다른 것을 볼 수 있다. Peclet수가 0일 때 입자는 자유로이 임의

방향으로 움직이며 침적하지 않는다. Peclet수가 증가함에 따라 미세구조는 작은 Peclet수에서는 여전히 변화가 없다가 0.1보다 커지게 될 때 입자들이 계의 하반부에서 침적되는 것을 관찰할 수 있다. Peclet수가 1 근처일 때 고밀도의 침적물이 형성되나 상부표면에서는 입자들의 불안정한 움직임이 여전히 존재한다. 고밀도 침적물의 완전한 형성은 Peclet수가 1보다 큰 경우이다.

Peclet수에 따른 침적물 미세구조의 정량적인 비교는 반경방향분포함수를 사용하여 Fig. 2에서 보였다. Peclet수가 작을 때 반경방향분포함수는 매우 작은 위치상관성(positional correlation)을 지닌다. Peclet수가 증가할수록 상관성의 범위는 점점 증가한다. Peclet수가 0.4 근처일 때 $r=1$ (입자직경 거리)에서 뚜렷한 peak가 나타난다. Peclet수가 1이 되면서부터 육방결정구조에 해당하는 위치에서 peak들이 형성된다(Fig. 2d, e). 그러나 Peclet수가 아주 커지면(100이상) 그러한 long-

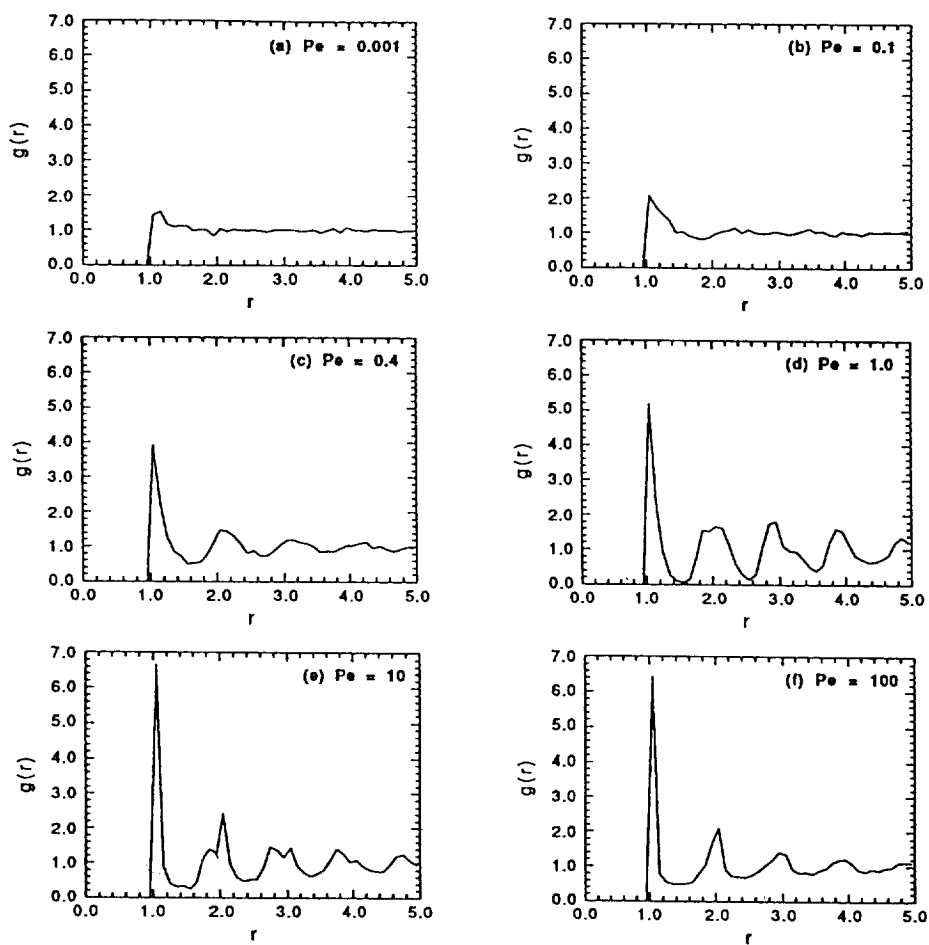


Fig. 2. Radial distribution functions corresponding to the structures.

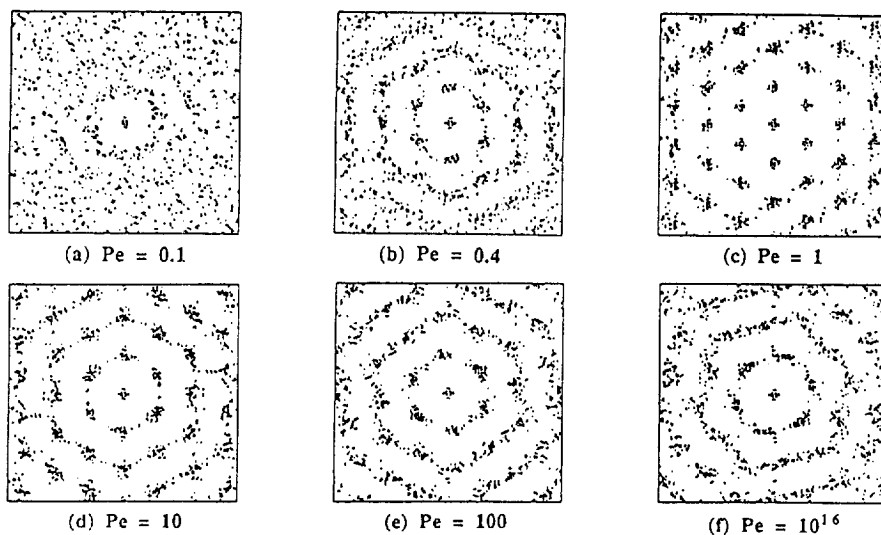


Fig. 3. Diffraction patterns corresponding to the structures.

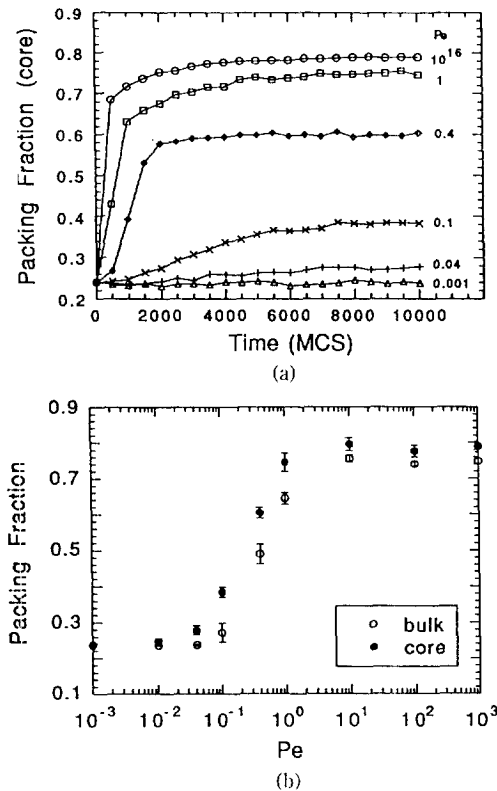


Fig. 4. Packing fraction (a) as a function of time for different Peclet numbers and (b) as a function of the Peclet number at 10,000 MCS.

range 상관성은 사라진다. 일반적인 연속체 이론에 근거한 모델들을 사용해서는 이러한 미세구조의 변화를 분석할 수 없다.

Peclet수에 따른 위치적 상관성의 변화는 Fig. 3에서 나타난 회절pattern을 사용하면 더욱 명확하게 비교할 수 있다. Peclet수가 1일 때 회절pattern은 완전 육방구조를 지니며 이는 입자들이 결정화된 것을 의미한다. 그러나 보다 높은 Peclet수에서는 그러한 육방구조의 질서가 조금씩 흐트러지는 것이 관찰된다.

이상의 모사결과는 최근 문헌에서 발표된 실험 관찰 결과[4-7]와 비교될 수 있다. 모델 hard-sphere로서 균일한 입도를 지니는 피복된 실리카 입자가 사이클로헥산에서 침적될 때 관찰된 결정구조는 입도가 200-300 nm일 때 형성되었으며 400 nm 이상에서는 형성되지 않았다. 따라서 현 모사결과는 이러한 실험관찰 결과와 잘 부합한다.

Fig. 4에서는 모사로 얻은 침적물의 구조적 성질을 Peclet수의 함수로 조사하였다. Core구역의 충전분율은

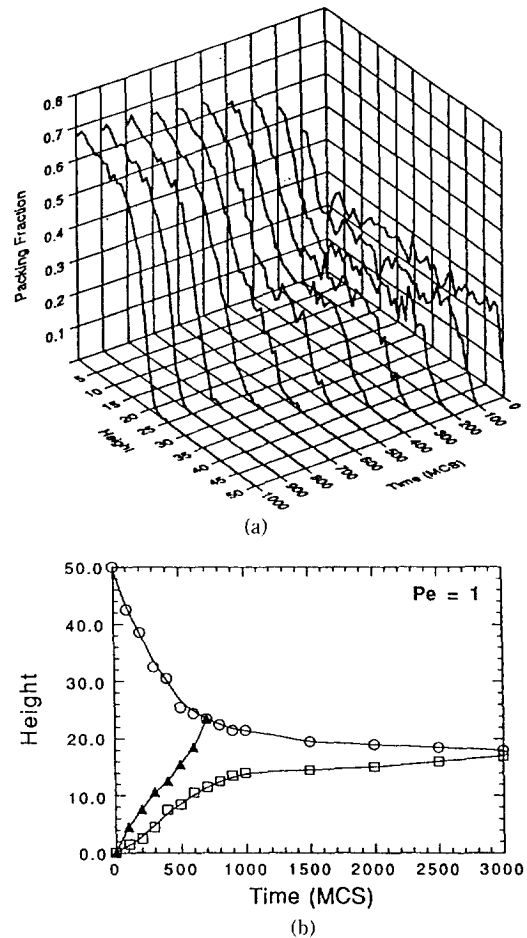


Fig. 5. (a) Packing fraction as a function of the height and time and (b) trajectory diagram of the interfaces observed in the settling suspension for $Pe = 1$.

약 6,000 MCS에서 근사치에 수렴하고, Peclet수가 증가할수록 입자들의 침적속도는 커진다(Fig. 4a). Peclet수에 따른 충전분율의 변화로부터 평형침적구조가 뚜렷한 상전이를 나타내고 있음을 알 수 있다(Fig. 4b). 따라서 침적 미세구조들은 Peclet수를 사용하여 다음과 같이 구분할 수 있다. 즉 (i) $Pe > 1$: 완전 연속상, (ii) $0.01 < Pe < 1$: 분산상과 연속상의 혼합상, (iii) $Pe < 0.01$: 완전 분산상.

3-2. 상 거동(Phase Behavior)

침적하는 현탁액 및 침적물에서 형성되는 미세구조의 변화와 개개 입자의 동적특성을 조사하기 위하여 침적 과정의 상 거동을 침적시간과 침적높이의 함수로 조사하였다. 본 연구에서는 특별히 침적물이 결정구조를 형

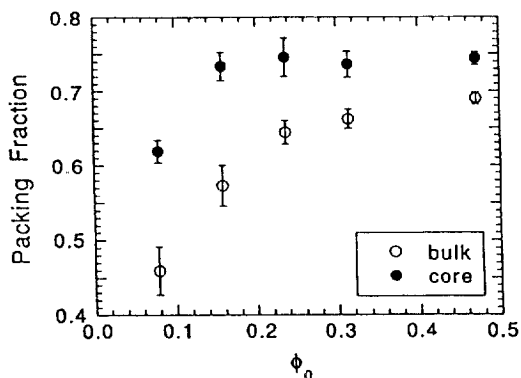


Fig. 6. Packing fraction as a function of initial volume fraction for $Pe=1$.

성하는 경우, 즉 Peclet수 1일 때의 결과만을 보인다.

Fig. 5a를 보면 초기에는 약 0.2의 매우 낮은 충전 분율을 가지며 입자의 균일한 분포를 지닌다. 입자들이 침적되면서 높은 충전분율을 가진 core구역이 급속히 형성된다. 이 core구역의 충전분율은 높이증가에 따라 조금씩 감소하는 것으로 보이며 특히 기관부근(H-0)에서는 경계효과로 인해 충전분율이 다소 낮은 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 현재 이용가능한 이론들[8,9]로는 예측할 수 없고 최근에 X-ray회절을 이용한 실험에서 높이에 따른 Bragg peak위치 변화로서 조사된 바 있다[6]. 그 실험에서는 결정구조밀에 비결정구조 영역이 존재하는 것으로 이를 관찰하였다. 본 연구에서는 높이에 따라서 4개의 상이 형성되며 이들은 시간과 높이에 따라 변화하고 있음이 관찰되었다. 이들은 (i) 입자가 없는 supernatant 상, (ii) 현탁액상, (iii) 성장하고 있는 표면상, 그리고 (iv) 고밀도의 침적상으로 분류할 수 있다. 이와 같은 상들을 분리하는 경계면을 시간과 높이에 따라 그린 궤적선도는 Fig. 5b와 같다. 그러나 이러한 상의 존재 및 궤적선도의 형태는 Peclet수에 따라서 크게 다르다(예를들어 Peclet수가 매우 크면 현탁액상을 관찰하기가 어렵다. 상세한 결과는 참고문헌 [13]에서 참고할 수 있다.).

3-3. 초기 부피분율의 영향

초기 입자 부피분율이 침적물의 미세구조와 본체 성질(bulk property)에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 결정구조의 형성이 이루어지는 Peclet수가 1인 경우일 때의 결과만을 보인다. Peclet수가 1일 때 초기 부피분율이 클수록 core영역의 충전분율이 증가하고 어떤 근사값에 수렴하는 것을 볼 수 있다(Fig. 6). 또한 Fig. 7의 반경방향분포함수에서 보듯이 침적물 구조의

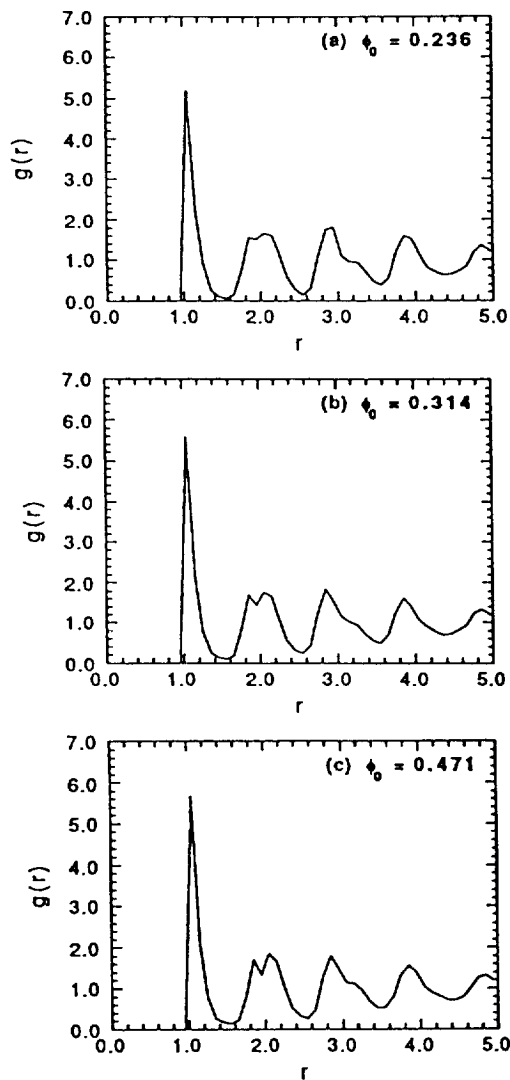


Fig. 7. The change of the radial distribution function as a function of initial volume fractions for $Pe=1$.

결정화 정도는 초기 부피분율이 커질수록 증가한다(이 결과는 회절 pattern을 통해서도 직접 관찰되었다[13]). Peak들이 더욱 뚜렷해져서 육방구조에서 발견되는 peak들과 점점 닮아간다. 이상의 결과는 콜로이드 입자들의 침적 부피분율에 대한 최근의 실험결과[5,6]에서 관찰된 바와 일치한다. 다른 범위의 Peclet수의 경우(예, $Pe=10^{16}$)에는 전혀 다른 결과가 관찰된 바 있다[13].

3-4. 복합분산(polydispersity)을 지니는 입자들의 침적

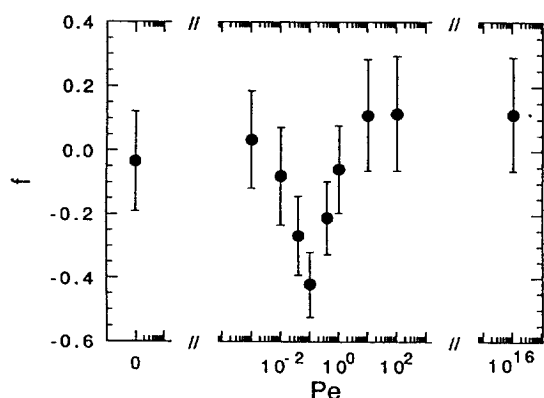


Fig. 8. The fractionation factor as a function of the Peclet number at 10,000 MCS.

복합분산의 특성을 지니는 입자들이 침적하는 경우에는 단일분산 입자에서는 볼 수 없는 여러 가지 다른 현상들이 발생할 수 있다. 가장 중요한 것 중 하나는 입도의 함수로 발생되는 침적물 중 입도별 분리현상이다. 본 연구에서는 이 분리현상을 조사하기 위하여 입도의 비가 2이고 함량의 비가 3이며 그밖의 물리적 성질은 동일한 이성분 입자계를 사용하였다. 결과로서 미세구조 및 성질을 분석하였으나[13] 여기서는 분리인자(f) 결과만을 보인다. Fig. 8에서 10,000 MCS일 때 여러 다른 Peclet수에 따른 f 값 변화를 볼 수 있다. Peclet수가 10이상일 때 f 값이 양수이므로 큰 입자들이 상대적으로 상부에 더 많이 분포함을 나타낸다. Peclet수가 작아짐에 따라 f 는 급격히 감소하여 음수가 되며 Peclet수가 0.1 부근에서 최소값을 갖는다. 여기서 입자분리가 배제되는 Peclet수의 최적범위(1-10)가 존재한다는 것을 주목할 필요가 있다. 음수값 f 는 큰 입자들이 상대적으로 하부에 더 많이 분포하고 있음을 의미한다. Peclet수가 0.1보다 작아지면서 f 값은 급격히 증가하고 Peclet수가 0부근에서는 0에 수렴한다.

4. 결 론

Hard-sphere suspension의 침적과정 및 미세구조를 분석할 수 있는 Monte Carlo방법을 이용한 전산모사 모델을 개발하였다. 입자계의 다양한 성질 및 공정조건들(입자크기 및 특성, 입자 및 매질 밀도, 역장, 온도 등)은 Peclet수로서 고려할 수 있었다. 본 모델로부터 얻은 미세구조 분석 및 침적과정의 동적 특성에 대한 결과들이 최근의 실험관찰과 잘 부합함을 확인하였다. 본 연구에서 개발한 전산 모델은 고가의 실험장치 및 분석장비, 그리고 많은 시간을 요하는 packing관련 연

구의 실제용 software로 매우 유용하다. 예를 들면, 기존의 화학공학 분야의 충전층 구조 및 관련 이동현상 연구, 세라믹 제조공정에서의 thin/thick film의 균일 미세구조 조절 연구 등 특히 비균일 구조가 문제시 되는 분야의 연구에 사용될 수 있다.

사용기호

- d : particle diameter
- f : fractionation factor
- F_g : field strength or gravitational force ratio with respect to terrestrial gravity force
- g : acceleration due to gravity
- $g(r)$: cylindrically averaged radial distribution function
- k : Boltzmann constant
- L : width of a vertical strip
- M : number of particles in the domain considered
- N : total number of particles
- P : transition probability
- Pe : Peclet number
- \mathbf{q} : position vector in diffraction space
- R : particle radius
- \mathbf{r} : position vector of a particle in real space
- $S(\mathbf{q})$: static structure factor
- t : time
- T : absolute temperature
- x : horizontal distance
- y : vertical distance

그리스 문자

- Δ : variation
- $\rho(r)$: local particle density
- τ : time scale factor
- ϕ : volume fraction

상첨자

- $*$: dimensionless variable

하첨자

- b : basis particle
- m : medium
- p : particle

참고문헌

1. Safran, S. A. and Clark, N. A.: "Physics of Complex and Supramolecular Fluids", Wiley, New York (1987).

2. Hench, L. L. and Ulrich, D. R.: "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", John Wiley & Sons, New York(1984).
3. Hench, L. L. and Ulrich, D. R.: "Science of Ceramic Chemical Processing", John Wiley & Sons, New York(1986).
4. Pusey, P. N. and van Megen, W.: *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2083(1987).
5. Emmett, S., Lubetkin, S. D. and Vincent, B.: *Colloids and Surfaces*, **43**, 139(1989).
6. Lubetkin, S. D., Wedlock, D. J. and Edser, C. F.: *Colloids and Surfaces*, **44**, 139(1990).
7. Davis, K. E., Russel, W. B. and Glantschnig, W. J.: *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **87**, 411(1991).
8. Kynch, G. J.: *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 166(1952).
9. Davis, K. E. and Russel, W. B.: *Adv. Ceramics*, **21**, 573(1987).
10. Hoover, W. G. and Ree, F. H.: *J. Chem. Phys.*, **49**, 3609(1968).
11. Woodcock, L. V.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **371**, 274 (1981).
12. Binder, K.: "Monte Carlo Methods in Statistical Physics", 2nd ed., Springer-Berlag, Berlin(1986).
13. Kim, H.: Ph.D. Dissertation, University of Houston, Houston, Texas, Houston, U.S.A.(1991).