

## 세라믹 제조시 미세구조 변화의 해석: II. 단분산 입자계의 진동성형

김호연, 김 현

명지대학교 화학공학과, 용인, 449-728

### Analysis of microstructural evolutions during advanced ceramics processing: II. Vibratory deposition of monodisperse particulate system

Ho-Yeon Kim and Hern Kim

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

**요 약** 단분산 입자계의 진동성형시 공정조건에 따라 형성되는 침적체의 미세구조와 물성을 분석할 수 있는 전산실험 모델이 개발되었다. 여기서 중요한 진동성형 변수들인 진폭(amplitude), 침적시간(frequency), 진동횟수(cycle)가 형성되는 침적체의 회절구조 및 충전밀도에 미치는 영향이 조사되었다. 형성되는 침적체의 비결정상으로부터 결정상으로의 상변이 조건이 결정되었다. 모델의 결과는 실제 실험결과를 만족시키는 진동횟수와 충전밀도의 경험식과도 부합하였다. 현 모델은 진동성형시 침적체의 조밀화 현상과 결정화 현상을 조사하는 데 매우 효과적이다.

**Abstract** A computer experimental model for analyzing the microstructures and properties of vibratory deposited powder compacts was developed. The effects of some significant variables such as amplitude, frequency, cycle, etc. on the change of diffraction patterns and packing densities of the deposited powder compacts were examined. In addition, the condition of phase transition from non-crystalline phase to crystalline one was determined. Data obtained from the present method quite well fitted the empirical correlations for real experimental data. In conclusion, the present model is so useful to investigate the densification and ordering of vibratory compaction.

#### 1. 서 론

입자침적 현상은 충전층의 구조와 흐름분산효과, 그리고 열 및 물질전달 등의 전달현상이 포함된 다양한 공학분야에서 나타나고 있으며[1, 2] 최근에는 후막, 박막과 같은 전자재료분야 및 코팅, 물질의 성형, 침적현상 등의 신소재 개발 분야에서 그 중요성이 증대되고 있다 [3, 4]. 여기서 입자들 (분말체, 콜로이드 입자, 분자 등)에 의하여 형성되는 물질(침적체)의 물성 및 미세구조는 최종제품의 기능성(전기, 전자, 화학, 물리적 기능 등)을 좌우하며 이러한 물질의 물성 및 미세구조는 제조공정의 효과적인 방법 및 제어에 따라 결정된다. 따라서, 공정조건인 입자 침적 및 성형시 물성과 미세구조에 미치는 영향을 효과적으로 밝히는 방법론의 개발은 매우 중요하다[5].

진동성형을 비롯한 입자침적에 대한 일반적인 연구방법으로서, 고가의 실험장비가 요구되고 많은 시간이 요하는 실험연구[6, 7], 그리고 비균질계 현상을 설명하기

어려운 이론연구[8, 9]에 비하여 전산실험연구는 상대적으로 원리가 간단하며 실제적인 현상을 가시화할 수 있다는 큰 장점을 가진다[10-12]. 특히 최근 컴퓨터 및 컴퓨터 영상기술의 발달로 이러한 전산실험 연구가 많은 부분에서 실제 실험을 대체할 전망이다. 최근에 세라믹 제조시 콜로이드분산 입자계의 미세구조 변화 해석을 위하여 전산실험 방법론을 효과적으로 적용한 바 있다 [13].

진동성형은 입자계의 고밀도화, 혼합, 분리 등에 효과적으로 사용되고 있으며 다양한 변수들의 영향으로 인하여 특히 세라믹 등 입자침적계의 진동성형시 원하는 기능의 침적체와 재연성 있는 결과를 가지기 어렵다 [14]. 진동성형에 영향을 미치는 변수들을 Table 1에 정리하였다. 진동성형이 침적체 구조 및 물성에 미치는 영향에 대한 연구로서, 김과 편[15]은 진동성형시 형성되는 조밀화 현상과 구조변화 예측용 모델을 제안한 바 있다. Yu 등[14, 16]은 진동 횟수가 증가할수록 최대 밀도에 도달하며, 도달된 이후로는 진동 횟수에 상관없이 일

Table 1  
Classification of typical variables in vibration [13]

Class	Variables
Instrumental (external) variables	Vibration frequency and amplitude, maximum velocity or acceleration, vibration direction, loading, test apparatus, etc.
Intrinsic variables	Friction coefficient, specific gravity, particle size distribution, particle shape, surface smoothness, etc.
Environmental variables	Temperature, viscosity, relative humidity, lubricant, etc.

정합을 실험을 통해 발표하였으나, 진폭과 침적시간에 대하여는 논의된 바 없다. 또, Rosato 등[17, 18]은 2성분 및 3성분 입자계에서 진동성형시 진폭에 의한 분리 현상에 대하여 고찰하였으나 구조적 변화에 대하여는 조사하지 못하였다. 진동성형에 가장 큰 영향을 미치는 변수들인 진폭, 침적시간, 진동횟수들을 모두 고려하여 입자 침적체의 구조와 물성을 동시에 해석할 수 있는 간단한 전산실험 모델은 제안된 바 없다.

본 논문의 목적은 세라믹 등 입자계의 진동성형의 전산실험 모델을 개발하고 이 모델을 통하여 진동성형시 고밀도화, 균일화, 혼합, 분리 등 입자침적시 각종 현상, 물성 및 미세구조의 변화를 입자계의 물성 및 진동인자들의 효과를 통하여 조사하는데 있다. 본 논문에서는 단순분산 입자계의 진동성형시 물성과 구조 변화에 대하여 조사하였다.

## 2. 전산 실험

### 2.1. 전산실험 알고리즘

성형공정이 입자의 분산-침적-진동의 3단계로 구성되는 것으로 설정하여 다음의 3단계 알고리즘을 제안하였다.

#### 2.1.1. 알고리즘 I: 입자분산

일정한 크기로 구성된 입자계 내부에 입자크기가 알려진 입자를 무작위로 위치시킨다. 이때 시도된 위치가 이미 위치를 잡고 있는 다른 입자와 중첩되는지를 확인한다. 중첩이 발생하면 시도된 위치는 무시되고, 다시 새로운 위치를 선정하게 된다. 그러나 중첩이 발생하지 않으면 그 시도된 위치는 그 입자의 새로운 위치로 결정된다. 이상의 과정은 정해진 갯수의 입자 전체가 입자계 내에서 위치를 잡을 때까지 계속적으로 수행된다. 이와 같이 얻어진 입자계는 분산 입자계로 생각할 수 있다.

#### 2.1.2. 알고리즘 II: 입자침적

분산된 입자들이 입자계에 작용하는 역장에 의한 영향으로 운동을 하게 된다. 입자들은 역장의 영향을 받아 무작위 방향과 거리로 이동하여 새로운 위치로의 이동을 시도된다. 이때 주변 입자와 중첩되는 지를 확인한다. 중첩이 발생하면 시도된 위치는 무시되고, 다시 새로운 위치를 선정하게 된다. 그러나 중첩이 발생하지 않으면 그 시도된 위치는 아래의 전이확률(transition probability;  $P$ )이 만족될 경우 새로운 위치로 결정되고 그렇지 않으면 다시 새로운 위치를 선정하게 된다. 이상의 과정은 정해진 갯수의 입자 전체가 입자계 내에서 위치를 잡을 때까지 계속적으로 수행된다. 이때 입자 전체가 선택되어 새로운 위치를 결정하도록 시도될 때 이를 1 MCS(Monte Carlo Step)라 한다. 이상의 과정은 한정된 시간 또는 침적이 종료될 때까지 계속 진행시킬 수 있다. 전이확률은 다음과 같이 정의된다[19].

$$P = \exp[-\Delta E/k_B T] \quad (1)$$

여기서  $\Delta E$ 는 입자의 이동으로 발생하는 중력에 의한 위치에너지의 변화를 나타내며,  $k_B$ 는 볼츠만상수이며  $k_B T$ 는 무작위운동을 좌우하는 브라운력에 의한 볼츠만 에너지를 나타낸다. 이 두 에너지의 비는 다음과 같은 무차원군으로 나타낼 수 있다.

$$P = \exp[-Pe_p^* V^* \Delta y^*] \quad (2)$$

여기서  $Pe = (\rho - \rho_m)gVF_g R/k_B T$ ,  $\rho^* = (\rho_p - \rho_m)/(\rho_b - \rho_m)$ ,  $V^* = V/V_b$ ,  $y^* = y/R_b$ 이며 하첨자  $b$ 는 기준입자(base particle),  $p$ 는 입자(particle),  $m$ 은 매질(media)을 나타낸다. 여기서  $Pe$ 는 Peclet수를 나타내며, Peclet수에서  $\rho - \rho_m$ 은 입자와 매질간의 밀도차,  $V$ 는 입자의 부피,  $R$ 은 입자의 반지름,  $F_g$ 는 중력대비 역장( $F_g = 1$ 일 때는 중력),  $g$ 는 중력가속도이다. Peclet수는 입자의 크기와 밀도, 중력과 브라운력을 상대적으로 결정할 수 있는 factor로서 Peclet수가 아주 크면 입자계는 중력에 의하여 지배되며 중력방향으로의 궤적을 보이며, 아주 작으면 입자계는 브라운력의 지배를 받아 random 방향의 궤적을 보인다. 이 Peclet수에 의하여 입자계의 성질과 공

정조건(입도, 입자밀도, 매질밀도, 역장, 온도 등)이 좌우되며 콜로이드 입자로부터 bulk 입자들에 대하여 형성되는 분산 및 침적체의 물성 및 미세구조가 효과적으로 해석될 수 있다.

2.1.3. 알고리즘 III: 진동침적

분산 또는 침적된 입자들을 진동시키기 위한 방법으로 모든 입자를 수직방향으로 일정한 높이만큼 상승시키며 상승된 모든 입자들은 알고리즘 II의 침적과정에 의하여 침적된다. 이를 진동침적으로 정의한다. 이때 상승시킨 일정한 높이는 진폭(amplitude; A)으로 정의한다. 또한 단위 진폭상승 후 침적되는데 소요되는 시간을 침적시간(frequency; F), 그리고 이러한 진폭과 침적시간으로 구성되는 진동의 빈도를 진동횟수(cycle)로 정의한다.

2.2. 미세구조 분석: Static Structure Factor

Static structure factor는 입자계의 평형위치적 상관관계의 척도로서 입자계의 위치에 대한 정보를 이용하여 계산된다. Structure factor S(q)는 다음과 같다[20].

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

실제 입자들의 위치에 빛을 투과시켰다고 가정하고, 산란된 평면에 나타나는 입자의 위치 S(q)를 얻어서 다시 plot함으로써 그 입자계에 대한 회절 pattern을 얻을 수 있다. 이와 같은 형태의 회절 pattern은 입자의 결정성을 비교 분석하는데 아주 유용한 방법이다. 회절 pattern의 형상이 spot들이 결정형(예, 육방형)의 형태를 보이면 입자계의 구조는 금속과 같은 고체상의 전형적인 결정구조(예, 육방구조)를 지닌다. Spot들이 일정한 형태를 지니지 않고 환형의 고리모양을 나타낼 경우는 유리와 같은 비결정형 및 액체상임을 알 수 있다. 그 밖에 무정형인 경우는 기체상으로 볼 수 있다.

2.3. 물성분석: Bulk density

침적된 입자의 총면적을 입자계의 면적으로 나누어 진동성형으로 형성된 침적체의 bulk density를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 진동침적 조건

본 연구에서는 2차원의 일정한 입자크기를 갖는 단분

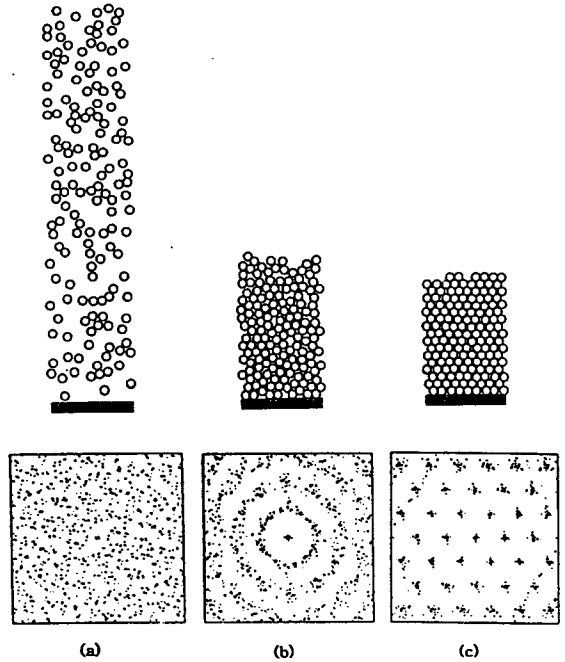


Fig. 1. The packing structures and the corresponding diffraction patterns of (a) dispersion, (b) initial deposit, and (c) vibrated deposit.

산계 구형의 입자, periodic 경계조건, 입자의 직경(d)에 대하여 입자계의 가로방향길이는 10d, 입자의 개수는 150개, Peclet 수는  $10^{16}$ 로 설정하였으며, 각각 10번의 전산실험을 통하여 평균을 내어 결과를 얻었다. 또한 모든 전산실험에서는 초기 침적시간이 500 MCS인 동일한 입자침적체를 사용하였다. 먼저 진동침적시 물성 및 구조의 일반적인 특성 변화를 살펴보았다. 진폭은 0.1, 침적시간은 500 MCS일 때 형성되는 입자계의 구조를 Fig. 1에서 살펴보았다. 입자분산의 경우에는 무정형 기체상태의 구조를, 초기 입자침적의 경우에는 비결정형의 환형 구조를, 진동성형의 경우에는 육방결정구조를 형성하여 진동성형에 의한 뚜렷한 구조 변화가 나타난다. 10번의 전산실험에 의하여 얻어진 각 층전밀도 data들의 표준편차를 Fig. 2에 도시하였다. 여기서 진동성형시 초기 밀도 증가구역에서는 대략 0.003~0.009의 값을 가지며 불안정한 변화가 발견되나, 밀도가 일정한 값을 가지는 구역에서는 약 0.001의 일정한 값을 가지며 10번 실험값의 평균을 구한 값이 안정적인 것을 알 수 있다.

3.2. 진폭이 침적체에 미치는 영향

진동 진폭이 침적체의 구조와 물성에 미치는 영향

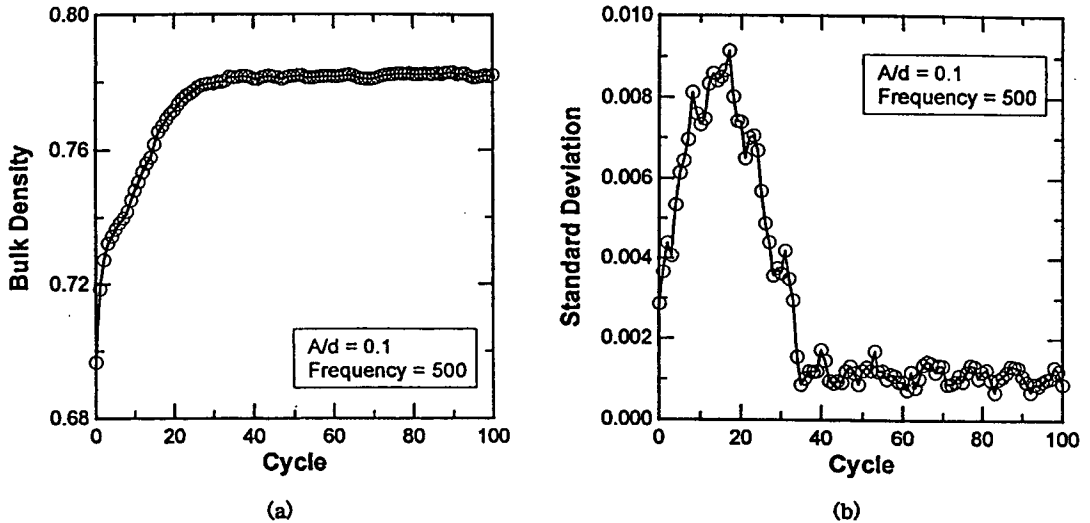


Fig. 2. The change of (a) bulk density and (b) its standard deviation in vibratory deposition at  $A/d = 0.1$  and  $F = 500$ .

조사하기 위하여 진폭( $A/d$ )을 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5로 변화시킨 경우 cycle과 frequency를 각각 500과 1,000으로 설정하여 입자계의 구조변화와 bulk density를 각각 구하였으며, 그 결과를 Figs. 3~5에 나타내었다.

Fig. 3에서 초기 침적구조는 같은 침적체를 진폭을 변화시키면서 동일 조건하에서 실험한 결과로, 진폭이 작을수록 균일한 육방형의 결정구조가 형성되며, 진폭이 클수록 비결정성이 커지는 것을 뚜렷하게 구별할 수 있다. 특히 여기서 이 결정상과 비결정상의 상변이를 구분하는 임계진폭을 결정할 수 있었으며 현 조건에서는  $A/d = 1.0$  부근임을 뚜렷하게 확인할 수 있다. Fig. 4은 침적시간이 1,000 MCS일 때의 진폭변화에 의한 밀도의 변화를 나타낸 것이다. 진동성형 초기에 급격한 밀도의

증가를 보이며, 시간이 지날수록 일정한 밀도에 도달한다. 진폭이 0.5(입자 반지름 크기)일 때 가장 큰 변화를 보이며 밀도의 안정성이 가장 불안정함을 알 수 있었다. Fig. 5에서 진폭 변화에 따른 수렴밀도값 및 그 때의 수렴 cycle의 변화를 조사하였다. 진폭이 작을수록 높은 수렴밀도를 가지며, 모든 경우에서 밀도는 특정값에 수렴하게 된다. 특정값에 수렴하는 cycle은 진폭이 클수록 빨리 수렴하는 값을 가진다. 이는 진동성형시 작은 진폭을 이용하여 보다 조밀한 구조와 결정형의 균일한 구조를 가질 수 있음을 보여준다. Fig. 5에서 수렴밀도와 수렴 cycle의 급격한 변화를 보이는 진폭은  $A/d = 1.0$ 으로 결정화의 시작을 나타내는 임계진폭과 일치하며 Fig. 3에서 확인한 바와 같다.

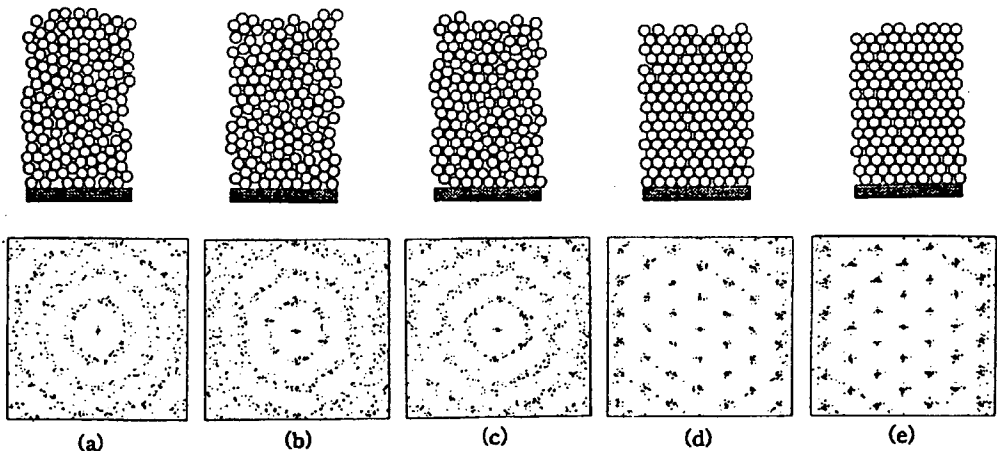


Fig. 3. The packing structures and diffraction patterns obtained for different amplitudes. (a)  $A/d = 0.1$ , (b)  $A/d = 0.25$ , (c)  $A/d = 0.5$ , (d)  $A/d = 1.0$ , and (e)  $A/d = 2.5$  at  $F = 1,000$ .

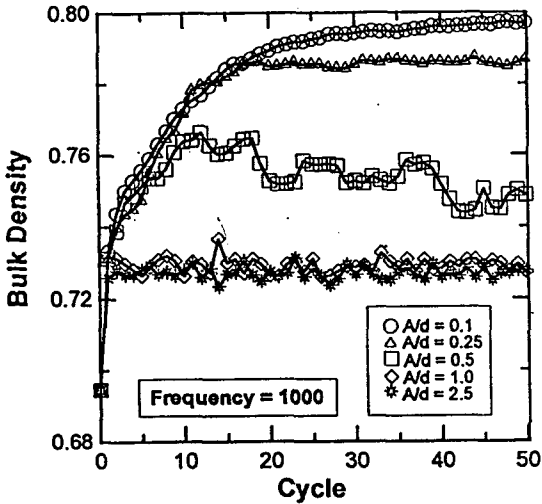


Fig. 4. The bulk density as a function of the vibration cycle for different amplitude at  $F = 1,000$ .

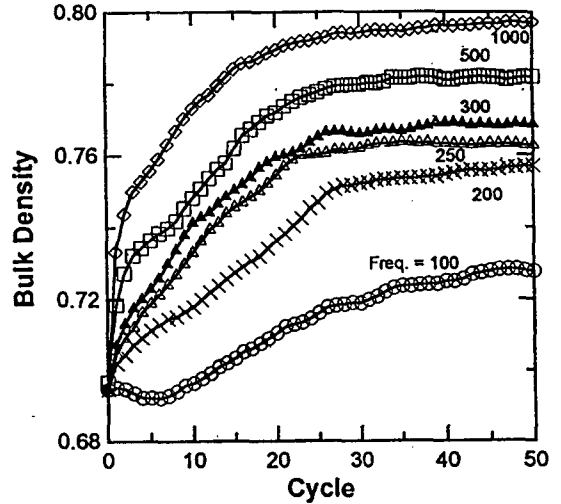


Fig. 6. Variation of bulk density as a function of vibration cycle for different frequencies.

이상의 결과로부터 원하는 밀도 및 구조를 얻기 위하여 필요한 진동성형의 횟수와 진폭, 침적시간에 따라 결정되며 결정상을 얻기 위한 입계진폭을 결정할 수 있다.

### 3.3. 침적시간이 침적체에 미치는 영향

한 cycle로부터 다음 cycle까지의 간격을 나타내는 Frequency에 따른 침적체 물성 및 미세구조 변화를 조사하였다. Cycle이 증가함에 따른 밀도변화를 서로 다른 침적시간에 대하여 Fig. 6에 나타내었다. 침적시간을 길게 가지는 입자들의 침적은 적은 진동횟수로도 빠른 밀

도의 증가를 보이며 높은 수렴밀도를 가지게 됨을 알 수 있다. Fig. 7은 서로 다른 침적시간을 가질 때 얻을 수 있는 입자계의 최대 충전밀도를 나타낸 것이다. 충분한 침적시간을 가지는 침적일수록 높은 충전밀도를 얻을 수 있음을 알 수 있다. Figs. 6과 7에서 침적시간이 각각 1,000과 500인 진동침적을 비교하여 보면 침적시간이 1,000 MCS인 침적은 500 MCS의 침적보다 상대적으로 높은 밀도를 가지나 수렴밀도를 가지는 데 더 많은 시간이 소요된다. 침적시간이 1,000 MCS이고 10 Cycle 진행된 시간은 침적시간이 500 MCS이고 20 cycle이 진행된 것과 동일시간이다. 그러나 침적시간이 달라도 동일한

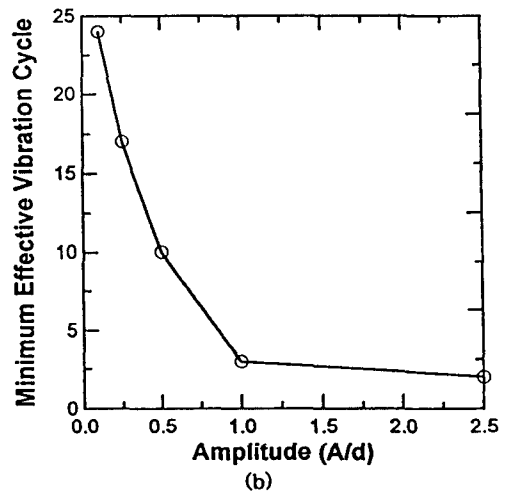
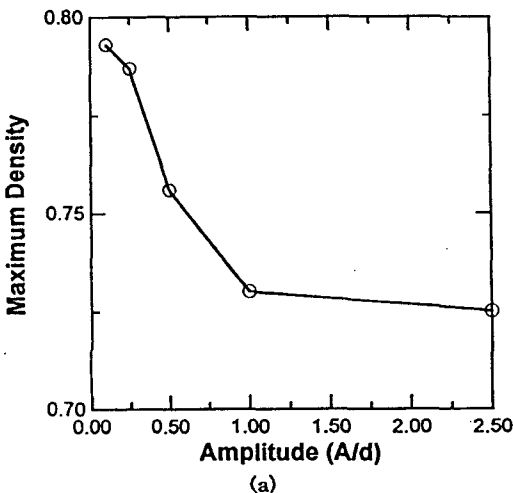


Fig. 5. Effect of amplitude (a) on maximum density and (b) minimum effective vibration cycle at  $F = 1,000$ .

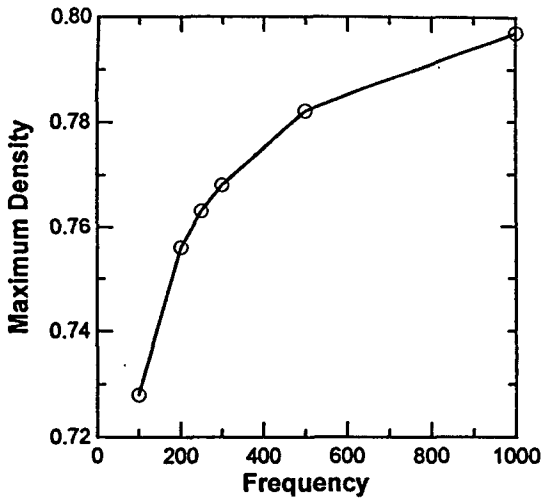


Fig. 7. Maximum density as a function of frequencies at  $A/d=0.1$ .

경향이 나타남을 볼 수 있다.

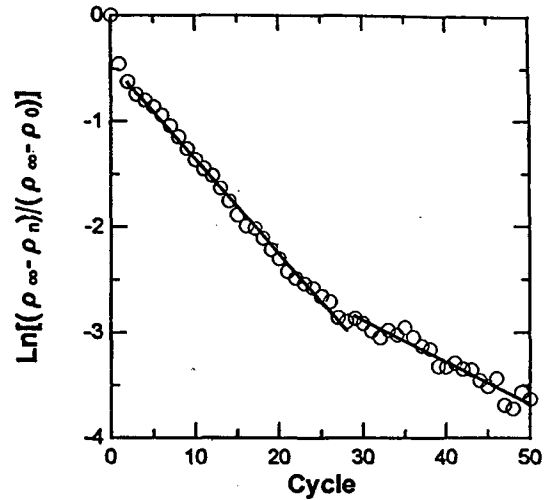
이상의 결과로부터 높은 밀도를 얻기 위해서는 진폭을 작게 하고, 충분한 침적시간을 가지게 하는 것이 보다 효율적이며, 상대적으로는 적은 수렴밀도를 빠르게 얻기 위해서는 진폭을 크게, 침적시간을 작게 해주는 것이 효율적임을 알 수 있다.

3.4. 경험식과의 비교

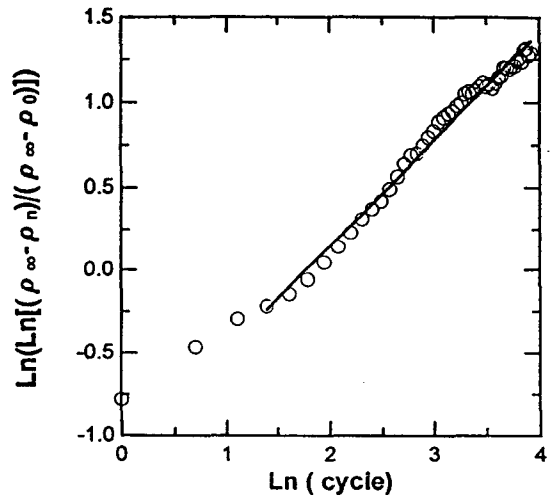
진동성형에 대한 실제 많은 실험연구 결과들은 주로 경험식으로 표현되어 왔다. 본 연구결과의 타당성을 알아보기 위하여 가장 보편적으로 적용되는 다음의 Heckel식[14]을 사용하였다.

$$\rho_{\infty} - \rho_n = (\rho_{\infty} - \rho_0) e^{-kn} \tag{4}$$

여기서  $\rho_{\infty}$ 는 침적체의 최대밀도이며,  $\rho_n$ 은 n Cycle에서의 밀도,  $\rho_0$ 는 초기 침적체의 밀도, k는 Heckel식에서의 parameter이다. 대부분의 진동성형 실험결과를 Heckel식으로 도시하여 보면 두 개의 선형 영역으로 나뉘어진다[14]. 본 전산실험의 결과도 Heckel식에 대입하여 표현하여 보면 Fig. 8(a)와 같이 급격한 밀도의 증가부분과 밀도의 증가가 거의 없는 수렴의 두 영역으로 나뉘어짐을 확인할 수 있다. 이와 같이 두 영역으로 차이가 나는 이유는 입자들이 침적시 다른 침적 메커니즘을 따르는 것으로 볼 수 있다. 즉 진동 초기에 입자들이 급격하게 위치를 차지하는 현상과 자리를 잡은 후 미세하게 입자들이 움직이면서 서로 접촉점을 연속적으로 만드는 현상으로 볼 수 있다. 또한 수정 Heckel식을 이용하면 두 영역을 하나의 직선으로 표현할 수 있는데,



(a)



(b)

Fig. 8. Fit of  $\rho_n$ -cycle data by (a) Heckel and (b) modified Heckel equations.

Fig. 8(b)에서 나타난 바와 같이 본 연구의 결과도 이에 잘 부합하였다. 수정 Heckel equation은 다음과 같다.

$$\rho_{\infty} - \rho_n = (\rho_{\infty} - \rho_0) e^{-ks^n} \tag{5}$$

여기서 s는 수정 Heckel식의 매개변수이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 본 전산실험의 결과는 실제 실험용 경험식을 잘 만족시킴을 알 수 있었다. 따라서 본 전산실험 모델은 많은 시간이 소요되는 실험연구의 결과에 비하여 상대적으로 유용한 결과들(예를 들어 경험식의 매개변수의 물리적 의미 등)을 얻어낼 수 있는 간단한 방법임을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

단순분산 입자계의 진동성형시 전형적으로 발생하는 현상인 조밀화(densification), 결정화(ordering) 등의 복잡하고 다양한 현상은 물론 미세구조 및 물성의 변화는 간단한 전산실험모델을 사용하여 분석되었다. 진동성형의 주요 변수로서 진폭, 침적시간, 진동횟수가 고려되었다. 고밀도의 침적체를 얻기 위한 진동성형시에는 작은 진폭과 긴 침적시간이 필요하며, 결정형의 균일한 구조를 효과적으로 얻을 수 있었다. 고밀도 이외의 수렴 밀도를 빠른 시간에 얻기 위해서는 큰 진폭과 짧은 침적 시간을 가지는 것이 유리하다. 또한 입자의 진동성형시 결정구조의 형성과 조밀화의 임계조건이 결정되었다. 본 연구의 결과는 문헌에서 나타난 실제 진동성형시 사용되는 충전밀도와 진동 cycle의 경험식과도 잘 부합하여 실제 진동성형의 모델로서 사용될 수 있다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] D.P. Haughey and G.S.G. Beveridge, Can. J. Chem. Eng. 235 (1969) 130.
- [ 2 ] S.K. Chan and K.M. Ng, Chem. Eng. Commun. 48 (1986) 215.
- [ 3 ] K. Kandall, Powder Technol. 58 (1989) 151.
- [ 4 ] F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 3.
- [ 5 ] I.A. Aksay, Adv. Ceram. 9 (1984) 94.
- [ 6 ] R.J. Pugh and L. Bergstrom (eds.), Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing (Dekker, New York, 1994).
- [ 7 ] K.E. Davis, R.B. Russel and W.J. Glantschnig, Science 245 (1989) 507.
- [ 8 ] S.D. Lubetkin, D.J. Wedlock and C.F. Edser, Colloids and Surfaces 44 (1990) 139.
- [ 9 ] G.J. Kynch, Trans. Farad. Soc. 48 (1952) 166.
- [ 10 ] G.C. Barker and M.J. Grimson, Colloids and Surfaces 43 (1990) 55.
- [ 11 ] H. Kim and R. Rajagopalan, KJChE 11 (1994) 239.
- [ 12 ] H. Kim and R. Rajagopalan, HWAHAK KONGHAK 32 (1994) 659.
- [ 13 ] H. Kim, J. of Korean Assoc. of Crystal Growth 7 (1997) 599.
- [ 14 ] A.B. Yu and J.S. Hall, Powder Technol. 78 (1994) 247.
- [ 15 ] H. Kim and M.S. Pyun, KJChE. 12 (1995) 488.
- [ 16 ] A.B. Yu, R. Zou and N. Standish, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2765.
- [ 17 ] A. Rosato, K.J. Strandburg, F. Prinz and R.H. Swendsen, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1038.
- [ 18 ] A. Rosato, Y. Lan and D.T. Wang, Powder Technol. 66 (1991) 149.
- [ 19 ] K. Binder (ed.), Monte Carlo Methods in Statistical Physics, 2nd ed. (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [ 20 ] J.P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1986).