

콜로이드성 알루미늄 분말 입자의 응집현상의 컴퓨터 시뮬레이션

김종철, 오근호*

한양대학교 세라믹소재 연구소, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

(1999년 1월 19일 접수)

Computer simulation of agglomeration in colloidal alumina powder suspension

Jong Cheol Kim and Keun Ho Auh*

Hanyang University, Ceramic Materials Research Institute, Seoul 133-791, Korea

Hanyang University, CPRG, Seoul 133-391, Korea

(Received January 19, 1999)

요 약 콜로이드성 알루미늄 분말 입자들의 현탁액에서 입자들의 응집현상을 시뮬레이션 하였다. 현탁액 속의 알루미늄 분말 입자들은 입자간 포텐셜 에너지를 가지고 있으며 시간이 경과함에 따라 현탁액의 전체적인 에너지를 감소시키는 방향으로 시스템을 변화시킨다. 현탁액 속의 분말 입자들의 응집 현상을 입자간 포텐셜 곡선의 유형에 따라 관찰하였다. 단거리에서 강한 친화 포텐셜 에너지를 가지는 입자들은 무정형 망목 응집구조를 유도하며 응집체의 크기가 작아지고 단거리에서 강한 척력 포텐셜 에너지와 장거리에서 상대적으로 강한 친화 포텐셜 에너지를 가지는 분말 입자들이 밀집층진 응집구조에 접근하고 응집체의 크기가 상대적으로 커지게 된다. 입자간 에너지 분포에 강한 반발에너지 장벽이 존재하는 경우에 입자들이 응집함에 따라 이러한 에너지 장벽이 사라지게 되며 이러한 현상은 입자의 응집 패턴의 변화를 의미한다.

Abstracts Agglomeration of colloidal alumina particles in a suspension is simulated. Particles in a suspension have potential energies between them and move to decrease the summation of all the potential energies between particles. The effects of the various types of potential curves on particle agglomeration were checked. Strong short range attractive energy without repulsive energy barrier makes small strong clusters with disordered network structure but weak short-range force with big repulsive energy barrier makes big agglomerates with a close packing structure. As particles are agglomerated the potential energy with strong repulsive energy barrier between agglomerates gradually decreases the importance of the repulsive energy barrier and induces a different type of agglomeration behavior.

1. 서 론

현탁액 속에 콜로이드성 알루미늄 입자의 입자간 포텐셜 에너지는 입자내부의 전체 원자간 에너지와 입자와 입자사이의 액상과의 상호작용 에너지의 합이다. 현탁액 내의 전입자의 에너지를 구하는 방법으로서 전체 입자 쌍의 입자간 포텐셜 에너지를 구하여 전부 합하는 방법이 주로 사용된다[1]. Hamaker는 입자를 구성하는 원자 또는 분자 쌍간 에너지를 구하여 이러한 입자간 Van der Waals 에너지 방정식을 구하였다[2, 3]. 동일

한 크기(반경 a)의 두 입자 사이에 Van der Waals 에너지는 매우 작은 H/a (입자표면 사이의 거리 H)에서 다음과 같이 표시되어질 수 있다.

$$V_{\text{attractive}} = -\frac{Aa}{12H} \quad (1)$$

여기서 Hamaker 상수 A 는 입자와 매개 액상의 특성에 의존하며 입자표면 근처에서는 4.9 kT이다.

이 방정식은 입자들이 접촉하는 경우 무한대로 감소하며 물리적 의미로서는 입자들이 하드(hard) 클러스

터(cluster)를 형성함을 의미한다. 이 때의 입자간 포텐셜 에너지는 Van der Waals 에너지보다는 입자 표면에서의 다른 물리 또는 화학적인 반응에너지에 의해 결정된다. 같은 종류의 입자사이에는 정전기적인 반발 에너지가 존재하며 반발에너지가 친화적인 Van der Waals 에너지를 능가하면 분말 입자들을 서로 밀어낸다. 이러한 반발에너지는 현탁액 속의 입자들 표면에 존재하는 이중층이 서로 겹침으로 인해 생겨나며 이중층 구조의 특성으로 인해 지수 함수적으로 감소한다. 반발 에너지는 이중층의 두께에 따라 일정한 관계가 있으며 이러한 이중층의 두께(1/κ)는 다음과 같이 계산되어진다[2, 3].

$$1/\kappa = \epsilon \epsilon^0 RT (F^2 \sum (c_i z_i^2)^{1/2})^{-1} \quad (2)$$

여기서 ε는 액상의 상대 유전상수, ε⁰는 진공의 상대 유전상수, R은 기체상수, T는 절대온도, F는 Faraday 상수, c_i와 z_i는 이온 i의 농도와 전하를 나타낸다.

정전기적 반발에너지는 입자표면의 전위(ψ)와 반발 에너지가 작은 경우에 다음의 방정식에 의해 계산되어질 수 있다[2, 3].

$$V_{\text{repulsive}} = 2\psi\epsilon\epsilon^0 a \psi \exp(-\kappa H) \quad (3)$$

입자간 포텐셜 에너지는 이중층 이론으로 설명이 가능하며 이러한 이중층 이론은 입자간 에너지가 위에서 언급한 친화적 Van der Waals 에너지와 정전기적 반발 에너지의 합이라는 가정에서 출발한다. 이 두 가지 에너지의 합은 거리의 함수로서 각종 변수의 기여도에 따라 다양하고 복잡한 결과를 나타낸다. 일반적으로 이중층보다 훨씬 작거나 혹은 훨씬 큰 거리에서는 Van der Waals 에너지가 압도적으로 우세하며 이중층 부근에서 반발에너지가 Van der Waals 에너지를 능가할 정도로 증가되어질 수 있다. 이러한 반발에너지는 포텐셜에너지 곡선에서 에너지 장벽으로 표시되어지며 에너지 장벽의 높낮이가 장거리 친화력이나 Brownian 입자운동에 의해 입자들이 응집할 때 직접적인 입자간 접촉을 막을 수 있는 가능성을 나타낸다. 입자의 이중층 또는 반발력을 조정할 수 있는 가장 쉬운 방법은 현탁액 내부에 있는 이온의 농도를 변화시키거나 입자표면을 유기용매로 코팅을 하여 조정할 수 있다[3-5].

입자간에 정전기적 반발에너지나 친화적인 Van der Waals 에너지가 매우 낮은 경우에 Brownian 입자운동 에너지의 기여가 커지게 되며 입자가 v의 속도로 운동할 때 Brownian힘(F)은 다음 식에 의해 계산되어진다 [6-8].

$$F = (kTD^{-1})v \quad (4)$$

여기서 D는 입자간 상대적 운동의 확산 계수이다.

Brownian 입자운동은 회전운동과 이동운동으로 나뉘어질 수 있는데 Shih[9] 등은 입자들의 회전운동은 이동운동에 비해 그다지 중요하지 않은 것으로 보고하였다. Reed는 콜로이드 입자의 Brownian 에너지의 운동에너지는 10 kT 정도라고 보고하였다[10-11].

본 연구에서는 이러한 콜로이드성 입자들의 포텐셜에너지 개념을 이용하여 알루미늄 현탁액에서 입자들의 응집현상을 시뮬레이션을 수행함으로써 현탁액 속의 알루미늄 입자들의 응집 현상을 예측함으로써 실험실적으로 관찰하기 힘든 콜로이드성 알루미늄 입자간 응집현상을 설명하고자 하였다.

2. 모델링

C.H. Schilling과 I.A. Aksay[12]의 알루미늄 현탁액의 응집 실험조건을 사용하여 시뮬레이션 조건을 결정하였다. 이 연구에서 사용되어진 입자 크기는 평균 반경 0.2 μm을 입자 부피농도는 3.9 %이다. 한 입자의 입자간 포텐셜 에너지는 그 입자와 다른 전체 입자들간에 일대일 계산을 한 후에 전 값을 더함으로써 구해질 수 있다. 입자간 포텐셜 에너지는 친화적인 Van der Waals 에너지, 정전기적 반발 에너지, Brownian 운동에 의한 에너지로 구성된다고 가정하였다. Van der Waals 에너지와 정전기적 반발에너지는 작은 입자표면간 거리(H)와 낮은 표면장력(ψ)에서 사용되는 방정식이 사용되었다.

$$V_{\text{attractive}} = -\frac{Aa}{12H} \quad (5)$$

$$V_{\text{repulsive}} = 2\pi\epsilon\epsilon^0 a \psi \exp(-\kappa H) \quad (6)$$

입자간 에너지 방정식은 다음과 같은 매개변수들이 사용되었다.

$$A = 2.0 \times 10^{-20} \text{ J} = 4.9 \text{ kT (실온 } 21^\circ\text{C)}$$

$$\epsilon^0 = (36\pi)^{-1} \times 10^{-9} = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

$$\epsilon = 80.1 \epsilon^0 \text{ (water)}$$

$$a = 0.2 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\psi = 10 \text{ mV}$$

$$R = 8.314 \text{ J/mole K}$$

$$F = 96500 \text{ coul/equiv.}$$

$$c_i = 0.3 \text{ mol m}^{-3}$$

$$z_i = 1 \text{ equiv./mole (monovalent ion)}$$

위의 상수 및 시뮬레이션 조건을 사용하여 본 고에서 사용되어진 방정식들은 다음과 같다:

$$V_{\text{van der Waals}} = 2.0 \times 10^{-20} \text{ J} \times 0.2 \mu\text{m} / 12\text{H} \\ = 3.33 \times 10^{-22} \text{ J} / \text{H} (\text{in } \mu\text{m}) \quad (7)$$

$$V_{\text{repulsive}} = 2\pi \times 80.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m} \\ \times 0.2 \mu\text{m} \times 10 \text{ mV}^2 \times \exp(-H / 2.49 \times 10^{-8} \text{ m}) \\ = 0.89 \times 10^{-19} \text{ J} \times \exp(-H (\text{in } \mu\text{m}) / 2.49 \times 10^{-2} \mu\text{m}) \quad (8)$$

여기서 $1/\kappa = (80.1 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m} \times 8.314 \text{ J/mole}^0 \text{ K} \\ \times 294^0 \text{ K} / 96500 \text{ coul/equiv.}^2 \times 0.3 \text{ mol m}^{-3} \\ \times 1 \text{ equiv./mole}^2)^{1/2} = (6.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2)^{1/2} \quad (9)$

$$V_{\text{Brownian}} = 1.2 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/}^0 \text{ K} \\ \times 294^0 \text{ K} = 4.87 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (10)$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{van der Waals}} + V_{\text{repulsive}} + V_{\text{Brownian}} \\ = 3.33 \times 10^{-22} / \text{H} + 0.89 \times 10^{-19} \\ \times \exp(-H / 2.49 \times 10^{-4}) + 4.87 \times 10^{-19} \text{ J}(\mu\text{m}) \quad (11)$$

현탁액 중의 콜로이드 입자들은 각 단계에서 3차원 공간에서 전체 에너지를 계산하여 감소시키는 방향으로 움직이는 유한 차이 방법(extrinsic finite difference method)이 사용되었다. 모든 입자들은 전체 에너지 감소와 비례하여 이동거리를 결정하며 이동거리의 크기는

합리적인 계산시간과 이동거동의 자연성을 고려하여 결정하였으며 이러한 비례상수는 시행착오 과정을 통해서 결정하였다. 이 비례상수가 너무 작으면 입자의 이동거동은 자연스러우나 시뮬레이션 시간이 너무 길어지고 이 상수가 너무 크면 시뮬레이션 시간은 줄어드나 입자 거동이 부자연스러워진다. 입자의 이동거동은 컴퓨터 모니터에서 직접관찰을 통해 부자연스러운 진동거동이 없고 시뮬레이션 시간은 본고의 시험조건에서는 수 시간 안에 완료되는 비례상수를 선택하

$$, y, z)_{\text{new}} = (x, y, z)_{\text{old}} + c \times \Delta V_{\text{total}} \quad (6)$$

여기서 c는 비례상수이다.

구형 입자들의 농도(3.9%) [12]를 기초로 하여 현탁액의 부피와 그 속에 있는 입자들의 밀도와 숫자를 결정하였다. 그 결과로서 145개의 입자(반경 0.2 μm)들의 일정한 크기의 상자(5×5×5 μm)의 현탁액 속에 무질서하게 생성되었다. 입자들의 에너지 상태와 입자들의 움직임은 컴퓨터 화면에 보이도록 디자인되었고 입자들이 주위 입자와 접촉을 했을 경우 원형을 각각 다른 색으로 채움으로서 입자들의 응집현황을 즉시 알아볼 수 있도록 하였다. Fig. 1 이러한 전체 응집과정의 알고리즘이다.

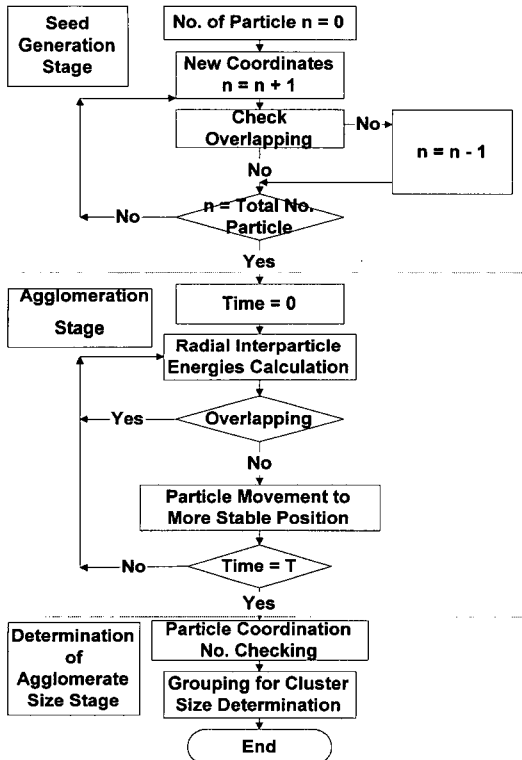


Fig. 1. Flow chart of total agglomeration algorithm.

3. 결과 및 토론

3.1. 반발 에너지와 친화 에너지의 상대적 크기 효과

기존의 정해진 시뮬레이션 조건에서 한 개의 변수만

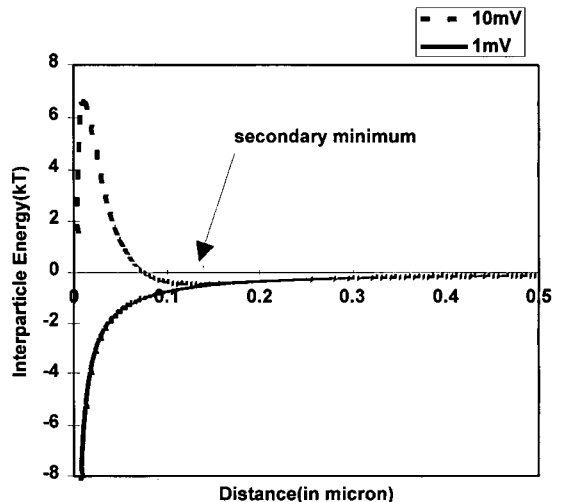


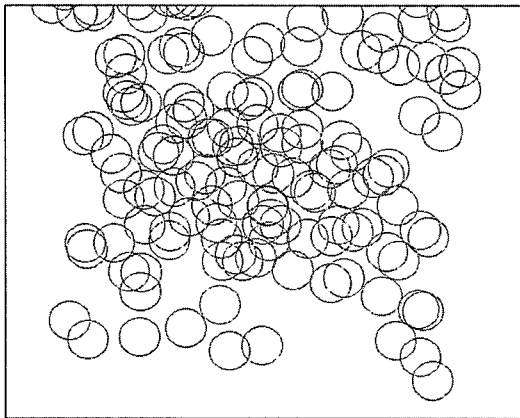
Fig. 2. Two typical potential curves having strong attractive and repulsive energies.

변화시키는 방식을 택하여 응집과정에 미치는 특정 변수의 영향을 알아보는 방식을 택하였다. 반발 에너지와 친화 에너지를 가장 쉽게 조정하는 방법으로는 입자표면의 전위를 조정하는 방법과 현탁액중의 이온농도를 조정하는 방법이 널리 사용된다. 각 변수의 값들은 다음과 같다.

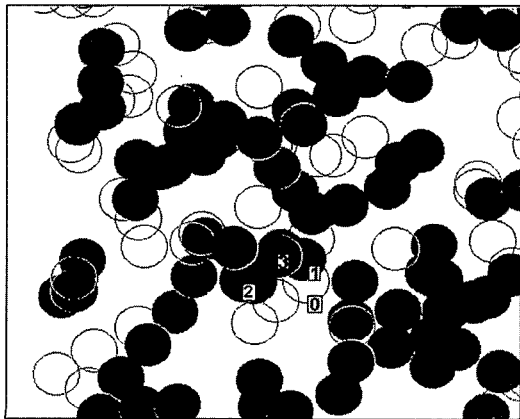
$$\psi = 10 \text{ mV 또는 } 1 \text{ mV}$$

$$c_i = 0.3 \text{ mol m}^{-3} \text{ 또는 } 3.0 \text{ mol m}^{-3}$$

Fig. 2는 표면전위가 변함에 따라 포텐셜 곡선이 어떻게 변하는가를 보여주고 있다. 10 mV에서 존재하던 입자의 응집을 방해하는 에너지 장벽이 1 mV에서 사라지며 입자들의 응집을 촉진하는 결과를 초래한다. 응집이 없던 상태에서 일정한 시간동안 Fig. 2의 에너지 곡선에 따라 응집이 일어난 후에 입자들의 응집상태는 Fig. 3과 같다. 강력한 에너지 장벽의 존재로 인하여 Fig. 3의 a)



a) under weak attractive energy with strong repulsive energy barrier



* Numbers inside the figure show the number of neighbors for each color.
b) under strong attractive energy without repulsive energy barrier

Fig. 3. Agglomeration states at both conditions for the same number of particle movements.

는 전체적으로 입자들 사이에 응집현상이 발생하는 것으로 보이거나 입자간의 접촉이 전혀 없는 것으로 나타났고 에너지 장벽이 사라진 b)의 경우는 입자간에 무질서한 응집이 발생하는 것이 관찰되었다. Fig. 3의 a)에서 보이는 응집체들이 전형적이 소프트(soft) 응집체이며 전체 입자가 장거리 친화력에 의해 서로 응집은 하나 단거리에서 존재하는 에너지 장벽의 존재로 인하여 입자간 접촉이 불가능해지고 에너지 장벽 바깥부분의 2차안정위치에서 머무르는 상태가 유지되다[1]. 반대로 Fig. 3의 b)에서는 에너지 장벽이 없어짐으로 인해 입자들간에 직접적인 접촉이 가능해져서 하드(hard) 응집체

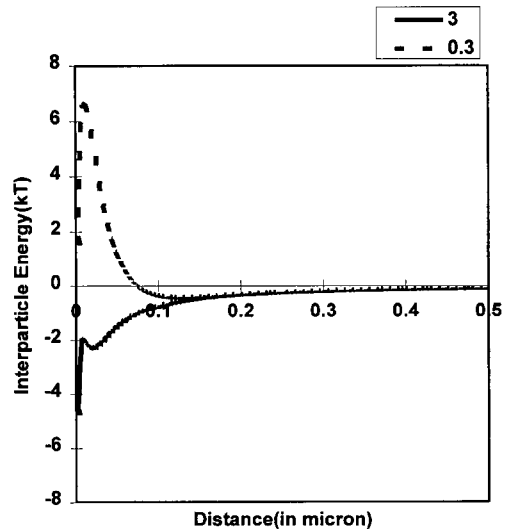


Fig. 4. Potential curves depending on the concentration of each ion type in the solution phase.

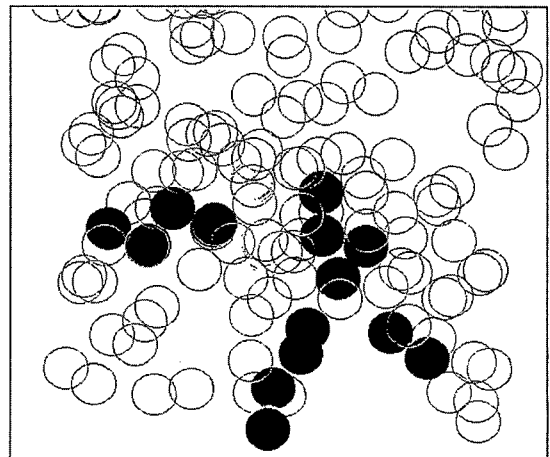


Fig. 5. Agglomerate states at higher concentration of each ion type in the solution phase.

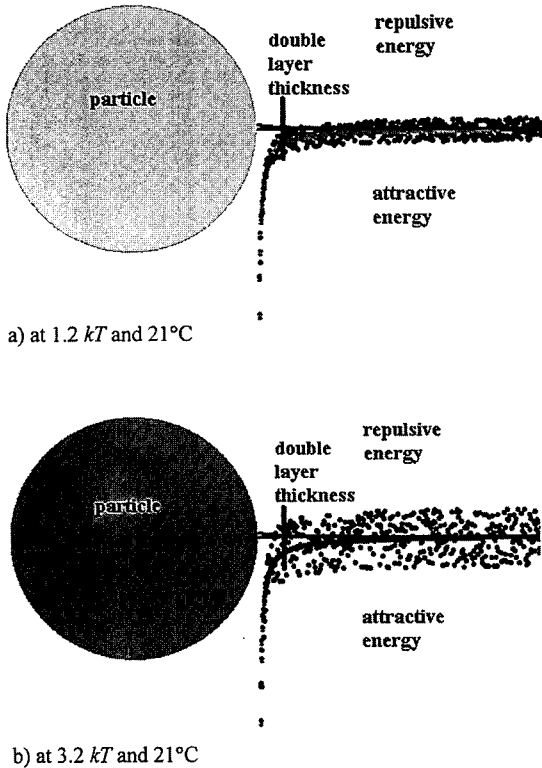
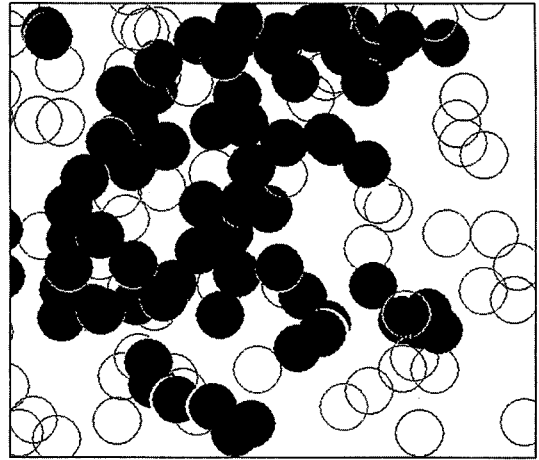


Fig. 6. Effects of the relative magnitude of the Brownian energy.

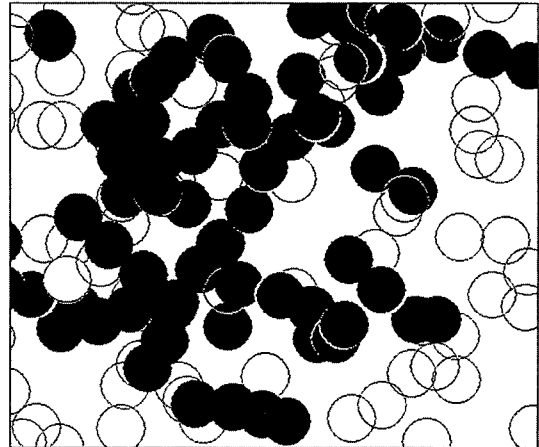
가 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3에서 보듯이 하드와 소프트 응집체의 응집경향에 다소 차이가 있다. 특히 하드에서의 무질서한 응집에 비해 상대적으로 소프트 응집체의 경우 입자들의 구조가 밀집구조를 접근하고 있다. 입자들이 밀집구조로 접근하고 있다는 것은 콜로이드성 알루미늄 입자의 결정화와 연관지어 설명되어 질 수 있다. 현탁액에서 이온의 농도가 바뀔 때도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 다소 정도의 차이는 있지만 비슷한 양상을 보이고 있다. 이러한 이유는 이온의 농도가 증가함에 따라 이중층의 두께가 감소하며 이에 따라 반발 에너지 장벽이 낮아져서 입자간의 직접접촉이 가능해지기 때문이며 Fig. 5에서 이 때의 응집상태를 보여주고 있다.

3.2. Brownian 운동에너지의 효과

앞에서 언급한 기존의 조건(1.2 kT)에서 고 Brownian 운동에너지 상태로 (3.2 kT) 변화에 따른 입자간 포텐셜 에너지 변화와 입자 응집구조에 미치는 영향을 점검하였다. Fig. 6은 이 두 조건에서 입자간 반발 에너지 장벽이 있는 경우의 포텐셜 곡선을 보여준다. Brownian 운동에



a) at 1.2 kT and 21°C



b) at 3.2 kT and 21°C

Fig. 7. Agglomeration of particles at 1.2 kT and 3.2 kT .

너지의 기여로 포텐셜 곡선은 고 Brownian 운동에너지 상태(3.2 kT)에서 상당한 산포를 보여주고 있다. Fig. 7은 두 조건에서의 응집상태로서 응집성에는 별 다른 양상을 보이지 않는다. 이러한 결과로서 Brownian 운동은 실온에서는 일반적인 응집조건에서 그다지 중요하지 않은 것으로 나타났으며 이러한 이유로서는 고 Brownian 운동 에너지 상태에서 입자들이 현탁액 속에 고르게 흩어지는 현상과 입자들의 운동거리가 증가하여 입자간 응집 기회를 증가시키는 현상이 동시에 발생하기 때문이다.

3.3. 입자들의 응집이 입자간 에너지에 미치는 효과

입자의 응집이 입자간 포텐셜 곡선에 미치는 영향을 포텐셜 곡선의 유형에 따라 검토하였다. 첫 번째 경우는 강한 에너지 장벽이 존재하는 경우로서 응집체

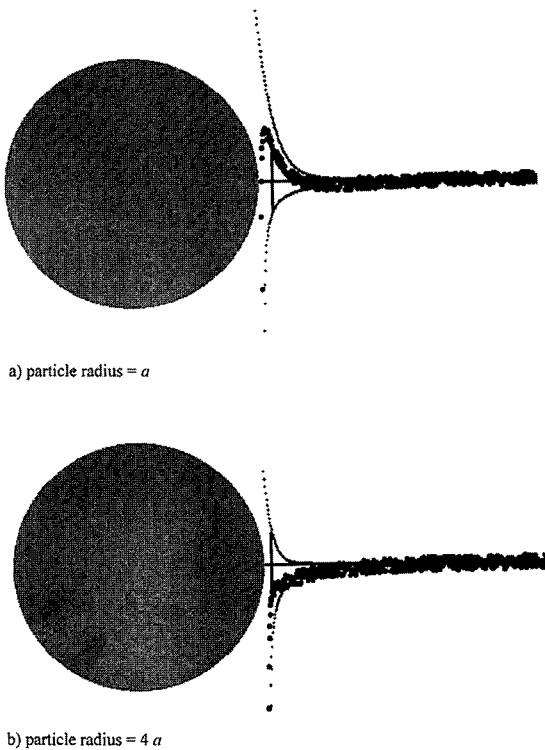


Fig. 8. Effect of the agglomeration on the magnitude of the potential energy in the presence of a strong repulsive energy barrier.

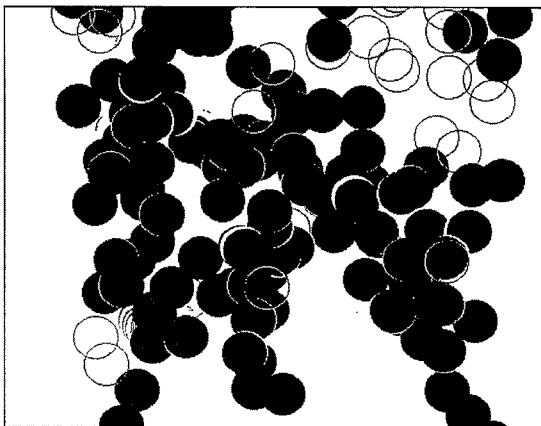


Fig. 9. Effects of the sizes of the agglomerates on the agglomeration process in the presence of the strong repulsive energy barrier.

의 크기가 커짐에 따라 Fig. 8에서 보는 바와 같이 상대적인 이중층의 두께는 감소된다. 이러한 상대적인 이중층의 두께감소로 인한 에너지 장벽의 감소 또는 사라짐으로 입자들의 응집이 발생하게 된다. 입자가

응집되면서 응집 입자군의 반경이 커짐에 따라 상대적인 에너지 장벽의 변화(Fig. 8)가 발생하고 이에 따른 입자들의 응집구조가 Fig. 3 a)에서 Fig. 9로 변함을 알 수 있다. 입자들의 응집에 따른 응집구조는 어느 일정 크기 이상에서는 다시 입자의 응집이 감소하는 현상이 발생하며 이는 입자간 거리가 멀어짐에 따른 입자간 포텐셜 에너지 곡선상의 입자 응집에너지의 감소에 기인한다. 입자들간에 에너지 장벽이 없는 경우에는 입자들의 응집이나 입자들의 덩어리의 응집체나 입자들간 포텐셜 곡선에 차이가 없었고 이로 인해 응집경향에는 커다란 차이는 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

현탁액 속의 콜로이드입자의 응집은 주로 입자간 포텐셜 에너지에 의하여 조정되며 에너지 장벽의 유무에 따라 하드(hard) 또는 소프트(soft)입자인지가 결정된다. 현탁액 속의 분말 입자들의 응집 현상을 입자간 포텐셜 곡선의 유형에 따라 관찰한 결과 단거리에서 강한 친화 포텐셜 에너지를 가지는 입자들은 무정형 망목 응집구조를 유도하며 응집체의 크기가 작아지고 단거리에서 강한 척력 포텐셜 에너지와 장거리에서 상대적으로 강한 친화 포텐셜 에너지를 가지는 분말 입자들이 밀집 충전 응집구조에 접근하고 응집체의 크기가 상대적으로 커지게 된다. Brownian 운동은 실온에서는 일반적인 응집조건에서 그다지 중요하지 않은 것으로 나타났으며 이는 Brownian 운동 에너지 비율이 올라감에 따라 입자의 운동 거리가 증가되거나 입자가 랜덤하게 흩어지는 현상에 기인한다.

입자들의 응집은 그 자체가 입자간 응집현상의 변화를 초래한다. 입자들의 응집체는 응집체 간에 에너지 장벽이 존재하지 않아서 입자들의 응집현상과 응집체들의 응집은 서로 다른 현상을 보일 수도 있다. 입자들 사이에 강력한 에너지 장벽이 존재할 경우 입자들의 응집체 간에는 이러한 에너지 장벽이 존재하지 않는다.

참 고 문 헌

[1] R.G. Horn, J. Am. Ceram. Soc. 73(5) (1990) 1117.
 [2] J. TH. G. Overbeek, J. Colloid and Interface Science, 58(2) (1977) 408.
 [3] L. Bergstrom, C.H. Schilling and I.A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc. 75(12) (1992) 3305.
 [4] D.H. Napper, Polymeric Stabilization of Colloidal

- Dispersions. (Academic press, London, 1983).
- [5] R. Buscall, I.J. McGowan and C.A. Mumme-Young, Faraday Discuss. Chem. Soc. 90 (1990) 115.
 - [6] C.W. Hong and P. Greil, Discrete Element Modeling of Colloidal Powder Processing, Science, Technology, and Applications of Colloidal Suspensions, Ceram. Trans. 54 (1995) pp. 235-249.
 - [7] G.C. Ansell and E. Dickinson, Physical Review A, Vol. 35(5) (1987) 2349.
 - [8] Van de Ven, Colloidal Science, Academic Press, San Diego (1989) 325.
 - [9] W.Y. Shih, W.H. Shih and I.A. Aksay, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 195 (1990) 477.
 - [10] R. Buscall, J. Colloid and Surfaces, 43 (1990) 33.
 - [11] J.S. Reed, Ch. 10. Deflocculants and Coagulants, 132-151 in Introduction to the Principles of Ceramic Processing, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988).
 - [12] C.H. Schilling and I.A. Aksay, Gamma-Ray Attenuation Analysis of Packing Structure Evolution During Powder Consolidation, 800-808 in Ceramic Transactions, Vol. 1, Ceramic Powder Science II. Ed. by G.L. Messing, E.R. Fuller, Jr. and H. Hausner. American Ceramic Society, Westerville, OH (1988).