

## Multi-scale simulation of drying process for porous materials using molecular dynamics (part 2: material properties)

S.M. Baik and Y.T. Keum<sup>\*,†</sup>

Department of Precision Mechanical Engineering, Graduate School, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>\*</sup>Division of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received June 15, 2005)

(Accepted July 1, 2005)

**Abstract** As the properties of porous materials during the drying process relate to the atomistic defects of heterogeneous materials such as dislocation, grain, grain boundary, pore, etc., the knowledge of nano-scale analysis is needed in order to accurately analyze the drying process for porous materials. In this study, the atomic behavior of porous materials is statically predicted by using the molecular dynamics simulation and the nano-scale material properties are computed. The elastic modulus, thermal expansion coefficient, and volumetric heat capacity numerically found from the molecular dynamics simulation are compared with those of experiment and theory and proved the accuracy.

**Key words** Porous materials, Drying process, Molecular dynamics, Gel structure, Nano-scale material property, Elastic modulus, Thermal expansion coefficient, Volumetric heat capacity

## 분자동역학을 이용한 다공성 물질 건조공정 멀티스케일 시뮬레이션(2부: 미시 물성)

백성민, 금영탁<sup>\*,†</sup>

한양대학교 일반대학원 정밀기계공학과, 서울, 133-791

<sup>\*</sup>한양대학교 기계공학부, 서울, 133-791

(2005년 6월 15일 접수)

(2005년 7월 1일 심사완료)

**요 약** 건조공정 중인 다공성 물질의 물성은 재료의 비균질성 즉 전위, 입자, 입계, 균열, 기공과 같은 미시적인 결함 인자들의 영향을 받는다. 따라서 다공성 물질의 건조공정을 전산 시뮬레이션하기 위해서는 원자 스케일 해석을 통한 미시적 물성을 알아야 한다. 본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 원자 모델을 구성하고 원자 상호간 거동을 예측하여 재료의 미시적 물성을 계산하였다. 이렇게 구한 탄성계수, 열팽창계수, 체적 열용량은 실험 및 이론에 기초한 결과들과 비교하여 검증하였다.

### 1. 서 론

다공성 물질을 건조하거나 습한 환경에 노출시키면 열과 수분이 외부로 전달된다. 열 및 수분 전달로 인한 온도 및 습도의 변화는 물질 체적을 변화시켜 습열 응력을 유발시킨다. 즉 다공성 제품의 품질은 외양뿐만 아니라 건조공정 시의 온도, 습도, 응력, 변형률 등의 공정 변수에 크게 영향을 받는다. 이러한 공정 변수들은 재료의 비균질성 즉 전위, 입자, 입계, 균열, 기공과 같은 미시적 결함들과도 연관되어 있기 때문에 다공성 물질의 건

조공정을 전산 시뮬레이션하기 위해서는 재료의 미시적 물성 해석이 요구된다.

분자동역학(molecular dynamics)은 현재 전통적인 자연과학분야 뿐만 아니라 공학 분야에서도 사용되고 있으며, 그 실용성과 타당성은 계속 검증 받고 있다. 특히 미시적인 관점에서 원자와 결정립의 거동을 예측할 수 있는 방법으로 기계공학분야에서는 크랙 파괴 거동 및 미시적 구조물의 물성과 신뢰성 평가에 주로 이용되고 있다. 주요 연구로 Krivtsov 등[1]은 다결정 재료의 다공성 모델을 구성하고 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 다양한 기계적 물성을 계산하였다. 서용석 등[2]은  $\alpha$ -quartz의 결정축에 따른 강도이방성을 NPT-ensemble의 분자동역학 시뮬레이션으로 계산하고 자연산  $\alpha$ -quartz 단결정 코어의 일축압축강도 실험과 비교하였다. Greenspan[3]은

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0436

Fax: +82-2-2298-6194

E-mail: ytkeum@hanyang.ac.kr

원자의 크기를 실제보다 크게(원자간 상호작용력의 반경을 확장)하여 이상화된 계로 모델링하고 분자동역학 계산을 수행하는 준분자동역학(quasimolecular dynamics)을 제시하였다. 이 방법을 이용하여 BCC, FCC 재료의 미시적 규모의 크랙이 거시적 규모의 크랙으로 파괴 진행되는 양상을 시뮬레이션하였다. 이와 같이 분자동역학은 재료의 미시적 비균질성에 대한 원자 스케일 해석이며, 미시적 물성의 실험적 해석을 보완하여 연속체 스케일 해석 한계를 극복하는 방법으로 활발히 연구되고 있다.

본 연구에서는 다공성 물질의 건조공정을 보다 정확히 시뮬레이션 하기 위하여 건조중인 다공성 물질의 원자스케일 구조를 원자 겔 모델로 이상화하여 구성하였고, 분자동역학 시뮬레이션을 수행하여 원자 상호간 거동을 예측하였으며, 이들을 통계 처리하여 다공성 세라믹의 미시적 물성을 구하였다.

## 2. 분자동역학 시뮬레이션

### 2.1. 개요

분자동역학 시뮬레이션은 일정한 수의 원자로 이루어진 가상적인 계를 모델링하고 이들 원자 간에 작용하는 상호작용 에너지를 포텐셜 함수로 수식화한다. 각 원자들이 고전적 운동방정식인 뉴턴의 운동방정식을 따르는 가정으로부터 원자들의 운동방정식을 유도하고 수치적분한다. 그리고 수치 적분으로 구해진 원자들의 운동 궤적을 통계처리하여 재료의 물리적 성질이나 미시적 거동을 구한다.

예를 들어 이상화된 계가 원자수  $N$ , 총 에너지  $E$ , 체적  $V$ 의 양이 일정하게 유지되는 NEV 앙상블(micro canonical ensemble) 상태라면 전형적인 뉴턴의 운동방정식이 이 계의 기본운동방정식이 된다[4].

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (1)$$

여기서  $m_i$ 는 원자의 질량,  $\mathbf{r}_i$ 는 원자의 위치 좌표,  $\mathbf{F}_i$ 는 원자  $i$ 에 작용하는 원자간 상호작용력이며 원자  $i$ 와  $j$ 사이의 포텐셜 에너지  $\phi_{ij}$ 로부터 다음과 같이 구한다;

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \sum_{j=1}^N \phi_{ij} \quad (2)$$

### 2.2 포텐셜 에너지

본 연구에서는 원자배치(결합수)에 따라 원자의 결합 강도에 미치는 영향이 달라지는 반실험적 함수이며, 실

리콘(Si)과 탄소(C) 원자의 분자동역학 해석에서 ab initio 계산 결과와 잘 일치하는 실리콘 카바이드(SiC) Tersoff 포텐셜[5]을 사용하였다.

Tersoff 포텐셜은 두 원자간 포텐셜인 Morse 포텐셜에 컷오프 항을 넣고 세 원자간 작용력을 고려하여 반발력 항을 수정한 함수이며 다음과 같다.

$$\phi(\mathbf{r}_{ij}) = f_c(\mathbf{r}_{ij})[f_R(\mathbf{r}_{ij}) + b_{ij}f_A(\mathbf{r}_{ij})] \quad (3)$$

여기서  $f_c$ 는 원자간 상호작용 범위를 제한하는 보정함수이고,  $f_R$ 와  $f_A$ 는 척력과 인력을 나타내는 에너지 함수이며,  $b_{ij}$ 는 결합강도와 다체력 효과를 표시한다. 이 항들을 상세히 표현하면 다음과 같다.

$$f_c(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} 1 & (r_{ij} < r_0) \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - r_0)/(r_1 - r_0)] & (r_0 < r_{ij} < r_1) \\ 0 & (r_{ij} > r_1) \end{cases} \quad (4)$$

$$f_R(\mathbf{r}_{ij}) = A \exp(-\lambda r_{ij}) \quad (5)$$

$$f_A(\mathbf{r}_{ij}) = B \exp(-\mu r_{ij}) \quad (6)$$

$$b_{ij} = (1 + c_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (7)$$

여기서  $A$ ,  $B$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  등은 이론적인 방법과 실험적인 방법으로 구한 데이터를 조합하여 만들어진다[5].

### 2.3. 시뮬레이션 모델

분자동역학을 이용하여 재료의 물성을 구하는 방법에는 동적 방법과 정적 방법이 있다. 동적 방법은 원자 모델에 외력이나 온도, 에너지 등의 변화를 주고, 시스템의 동적 거동을 관찰하여 물성이나 물리적 거동을 모사하는 방법으로 주로 나노 구조물의 신뢰성 평가에 사용된다. 그리고 정적 방법은 원자의 위치와 속도, 가속도 등으로부터 물리/화학적 성질을 유도해 내는 방법으로, 통계학적인 처리 과정을 거쳐 물성을 구한다[6].

본 연구에서는 건조공정 중인 다공성 물질의 미시 물성을 동적 방법으로 구하기 위하여 나노스케일 구조를 표현할 수 있는 원자 및 겔 모델을 먼저 구성하였다. 그리고 XMD 2.5.32[7]를 사용하여 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였으며, VMD 1.8.1로 시뮬레이션 결과를 가시화하였다.

#### 2.3.1. 원자 모델

분자동역학 해석을 위해서는 우선 원자 구조를 결정해야 한다. 본 연구에서는 건조공정 중인 다공성 물질의 나노스케일 물질 거동 및 물성의 예측을 위한 물질로 세

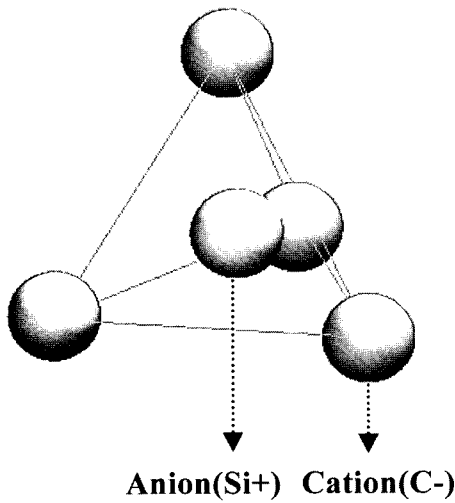


Fig. 1. Diamond unit cell of SiC.

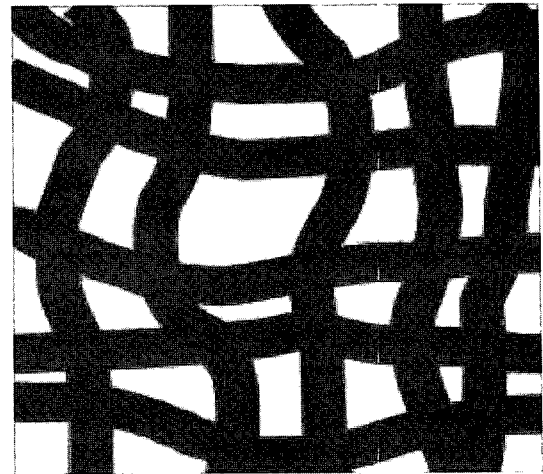


Fig. 2. Scherer's gel model.

라믹 계열의 고순도 미세 물질을 선택하였다. 이런 특수 무기 화학물은 응용성뿐만 아니라 제조 과정의 이론적 전개와 이에 따른 제조 재현성과 조작성이 뛰어나며, 콜로이드 입자 특성 즉, 나노 입자 특성이 나타나기 때문에 분자동역학 모델로 연구하기에 적합하다. 특히 실리콘 카바이드(SiC)는 물리/화학적 성질이 뛰어나 최근 파인세라믹 분야에 광범위하게 사용되고 있다[8]. Fig. 1은 Diamond 구조의 실리콘 카바이드 unit cell을 나타내고 있다.

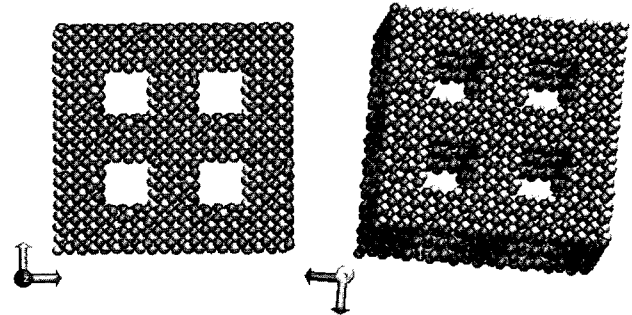


Fig. 3. Atomic gel model of SiC.

2.3.2. 겔 모델

다공성 물질의 건조공정을 해석하기 위해서는 수분 함유량 즉 공극률이 매우 중요하며 다음과 같이 구분할 수 있다. 공극수(pore water)는 입자와 입자 사이의 공극에 존재하는 물이고, 겔수(gel water)는 겔 고체 표면에 물리적으로 속박되어 있는 물을 말한다. 공극수를 포함하는 공극의 체적은 건조공정 시 일정하게 유지되지만 겔수를 포함하는 공극의 체적은 건조가 진행될수록 수축되어 작아진다.

본 연구에서는 공극수와 겔수를 같은 체적으로 가정하였다. 겔수의 체적은 모두 수축되고 공극수의 체적은 일정하게 유지된다고 가정하였다. 이와 관련된 이론은 아직 정립되어 있지 않아 건조 수축 모델을 도입하였다 [9]. 위의 가정을 만족하고 건조 수축 현상을 잘 표현할 수 있는 다공성 물질의 미시적 구조 모델로 겔수가 포함되어 있는 겔 구조를 이상화한 Scherer's gel 모델[10]을 기본으로 분자동역학 겔 모델을 구성하였다. 이 모델을 이용하여 결정 크기, 기공률 등과 같은 나노스케일 변수들을 고려한 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. Fig. 2는 Scherer's gel 모델을 나타내며, Fig. 3는 단결정 SiC 원자 겔 모델을 나타낸다.

3. 미시 물성

3.1. 탄성계수

Fig. 4에서 A는 분자동역학 인장 시뮬레이션의 초기 원자 배열 상태이고, B~D는 인장 단계마다의 원자 정렬을 나타낸다. 이 모델의 원자수는 1600개이고 시뮬레이

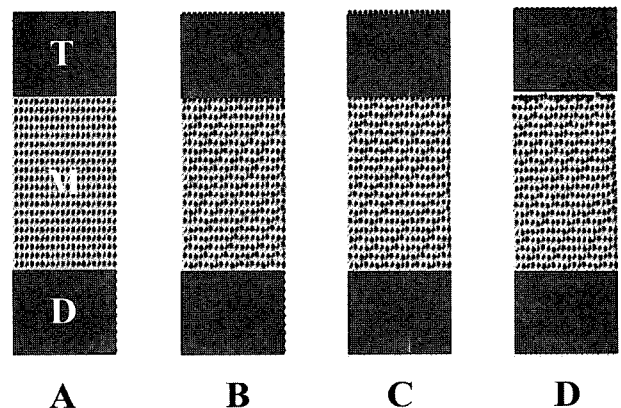


Fig. 4. Atomic arrangements at stretched steps A~D.

선 온도는 300 K이었다. 결정 M은  $10 \times 4.32 \text{ \AA}$ 을 한 변으로 하는 정육면체 단결정 SiC이다. 원자수와 온도, 그리고 에너지를 일정하게 유지하고 시뮬레이션하였다. 결정 M의 위와 아래에  $10 \times 5 \times 10 \times 4.32^3 \text{ \AA}^3$  크기의 결정들 T와 D를 각각 위치시켜 인장 모델을 구성하였다. 계산스텝시간은  $(10)^{-15}$ 초로 하였다. 그리고 각 인장 단계(A~D)마다 인장거리는  $1 \text{ \AA}$ 으로 하였으며, 5000스텝의 완화(relaxation) 기간을 두어 원자간 상호작용을 최적화하였다. 그리고 결정 T와 D는 고정 경계조건을, 결정 M은 자유 경계조건을 부과하였다. 여기서 결정 T와 D의 높이는 결정 M에 대한 주기 경계조건을 고려하여 구성하였다[11].

Fig. 5는 인장 시뮬레이션으로부터 구한 인장 단계 A~E에서의 원자 당 평균 응력 에너지이다. 인장 모델의 파단과 응력 에너지 파단은 단계 E에서 일어났기 때문에 E 단계 이후의 응력 에너지는 물성 예측에서 고려되

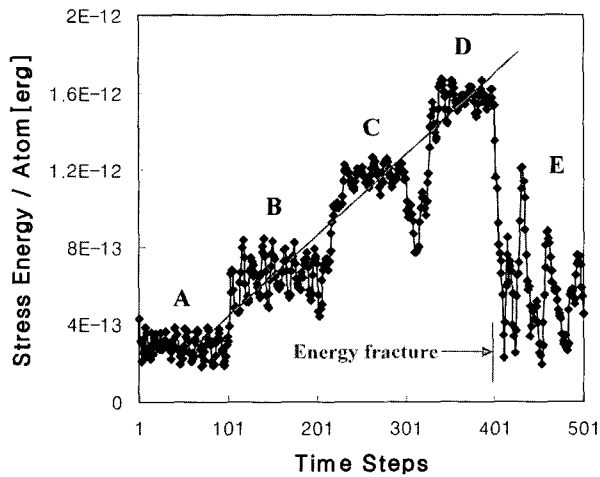


Fig. 5. Stress energy per atom in tensile simulation.

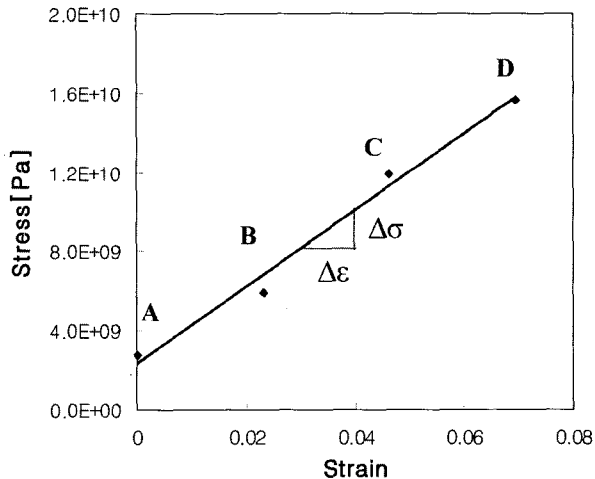


Fig. 6. Stress-strain relationship obtained from molecular dynamics tensile simulation.

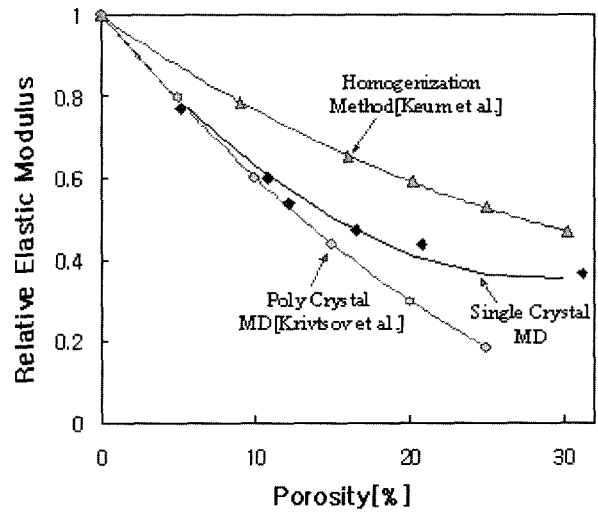


Fig. 7. Comparison of relative elastic moduli of gel models associated with various porosities.

지 않았다.

응력 에너지 기울기를 응력과 변형률로 변환하여 탄성계수를 유도하였다. Fig. 6은 인장 응력 에너지를 변환하여 얻은 응력-변형률 그래프이다. 이 그래프의 기울기  $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ 는 원자의 결정 방향과 무관한 탄성계수가 되며, 일반적인 연속체 물질의 기계적 물성과 비교되는 결정 M만의 나노스케일 물성이 된다.

이와 같은 방법으로 결정 M 대신에 겔 모델(Fig. 3)로 대체하고, 분자동역학 인장 시뮬레이션을 수행하여 탄성계수를 구하였다. 이렇게 구한 겔 모델의 탄성계수  $E_{gel}$ 를 겔 공극률  $(p_0)_{gel}$ 로 보간하여 다음 식으로부터 솔리드(solid) 모델의 탄성계수 E를 구하였다.

$$E_{gel}/E = 0.00078(p_0)_{gel}^2 - 0.045(p_0)_{gel} + 1 \quad (8)$$

건조공정 조건의 초기 함수로부터 겔 공극률과 외부 공극률이 결정되면, 식(8)을 이용하여 겔 공극률에 따른 탄성계수를 계산할 수 있다. Fig. 7은 공극률에 따른 겔 모델의 상대 탄성계수를 나타내며, 균질화법으로 계산한 Keum 등[12]과 분자동역학으로 계산한 Krivtsov 등[1]의 결과와 비교하였다.

### 3.2. 열팽창률

다공성 물질의 건조공정 중 열팽창률은 재료의 온도 특성을 변화 시키는 중요한 인자이다. 열팽창률을 계산하기 위해  $10 \times 4.32 \text{ \AA}$ 을 한 변으로 하는 정육면체 단결정 SiC 모델을 사용하여 300 K, 800 K, 1300 K, 1800 K에서 각각 시뮬레이션하였다. 시뮬레이션 조건으로 원자수, 온도, 그리고 에너지를 일정하게 유지하였다.

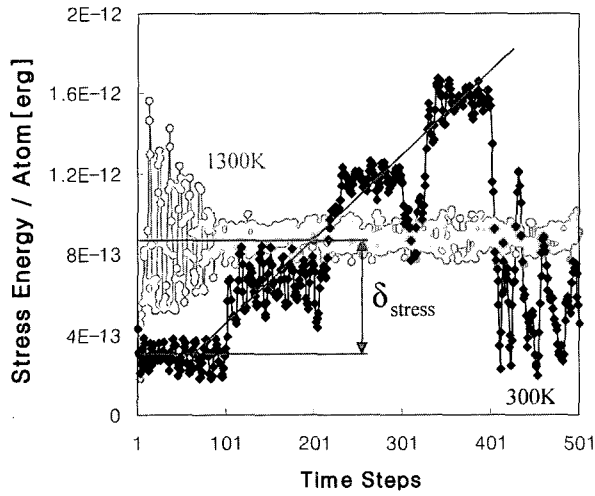


Fig. 8. Stress energy per atom in tensile and relaxation simulation.

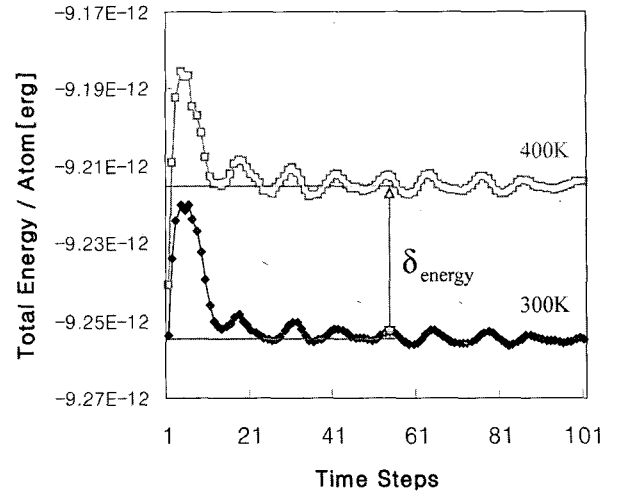


Fig. 10. Thermal relaxation energy of SiC.

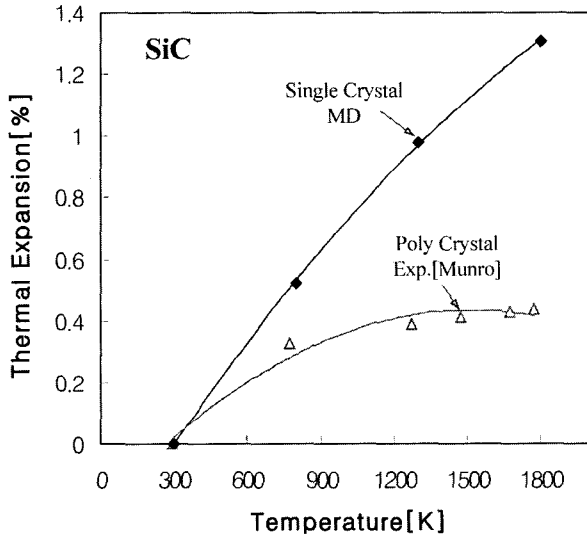


Fig. 9. Thermal expansions in various temperatures.

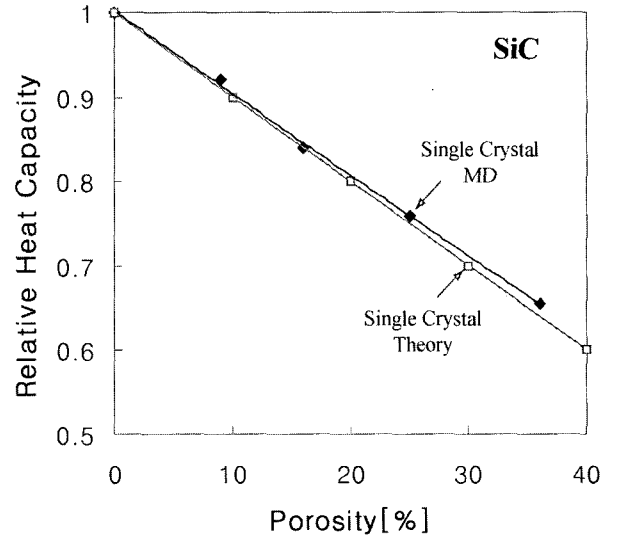


Fig. 11. Relative volumetric heat capacities in different porosities.

Fig. 8은 300 K에서 계산한 인장 응력 에너지와 1300 K에서 계산한 완화 에너지를 나타내고 있다. 1300 K과 300 K의 완화 에너지 차  $\delta_{stress}$ 를 300 K 인장 응력 에너지의 기울기 길이로 환산하여 변형률로 표현하면, 이것이 1300 K에서의 열팽창률이 된다. Fig. 9은 단결정 SiC의 시뮬레이션에 의해 구한 열팽창률과 다결정 SiC의 실험에 의해 구한 열팽창률[13]을 나타낸다.

### 3.3. 체적 열용량

다공성 물질의 건조공정 중 체적 열용량은 재료의 온도 특성을 변화 시키는 중요한 인자이다. 일반적으로 재료의 온도를 1 K 올리는데 필요한 총에너지를 구하여 체적으로 나누면 체적 열용량을 구할 수 있다.

$$C = \frac{\delta_{energy}}{V\Delta K} \tag{9}$$

여기서  $\delta_{energy}$ 은 온도를 올리는데 필요한 총에너지,  $V$ 는 체적,  $\Delta K$ 는 온도 차를 나타낸다.

체적 열용량을 구하기 위해서  $10 \times 4.32 \text{ \AA}$ 을 한 번으로 하는 정육면체 단결정 SiC 모델을 사용하였다. 그리고 기공률에 따른 체적 열용량을 구하기 위해서 탄성계수를 구할 때 사용했던 겔 모델을 사용하였다. 시뮬레이션에서 원자수, 온도, 그리고 에너지를 일정하게 유지하였다.

Fig. 10은 단결정 SiC의 300 K과 400 K에서 완화 에너지 그래프이며, 온도에 따른 에너지 차  $\delta_{energy}$ 를 나타낸다. Fig. 11는 기공률에 따른 상대 체적 열용량을 나

타내며, 이론치와 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다. 이는 분자동역학 겔 모델의 공극률에 따른 표면 에너지 효과가 체적 열용량에 영향을 주지 못함을 의미한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 건조공정 중인 다공성 그린 세라믹의 나노스케일 구조를 이상화하여 원자 겔 모델을 구성하고 분자동역학 시뮬레이션을 수행하여 다공성 세라믹의 미시적 물성을 구하였다. 이러한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분자동역학 인장 시뮬레이션으로부터 공극률에 따른 겔 모델의 상대 탄성계수를 정확히 구할 수 있다.
- 2) 단결정의 시뮬레이션에 의한 온도 변화에 따른 열팽창률을 다결정의 실험 결과와 비교하여 분자동역학 시뮬레이션으로 구한 열팽창률의 정확성을 확인하였다.
- 3) 공극률에 따른 상대 체적 열용량은 이론치와 거의 같은 결과를 보였다.

#### 후 기

“이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음”(KRF-2004-041-D00374).

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] A.M. Krivtsov and M. Wiercigroch, “Molecular dynam-

ics simulation of mechanical properties for polycrystal materials”, *Mater. Phys. Mech.* 3 (2001) 45.

- [ 2 ] Y.S. Seo, J.K. Lee, Y. Ichikawa, K. Kawamura, G.C. Jeong and G.W. Kim, “A study on anisotropic characteristics of axial strengths in  $\alpha$ -quartz by using molecular dynamics simulation and uniaxial compression test”, *Tunnel and Underground Space* (2000).
- [ 3 ] D. Greenspan, “Supercomputer simulation of cracks and fractures by quasimolecular dynamics”, *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* 50[12] (1989) 1245.
- [ 4 ] “Material science by simulation” (Sigma Press, 2001).
- [ 5 ] J. Tersoff, “Empirical interatomic potential for carbon with applications to amorphous carbon”, *Phys. Rev. Lett.* 61[25] (1998) 2879.
- [ 6 ] J.M. Haile, “Molecular dynamics simulation” (John Wiley & Sons, 1992).
- [ 7 ] J. Rifkin, “Molecular Dynamics Program: XMD 2.5.32” (University of Connecticut, 2003).
- [ 8 ] “Principles of ceramics processing” (John Wiley & Sons, 1995).
- [ 9 ] J.E. Funk, D.R. Dinger, in “Predictive process control of crowded particulate suspensions applied to ceramic manufacturing” (Kluwer Academic Publishers: Boston, 1994).
- [ 10 ] “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing” (Academic Press, 1990).
- [ 11 ] S.P. Kim *et al.*, “Molecular dynamics simulation at the early stage of thin-film deposition: Al or Co on Co(111)”, *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004) 3818.
- [ 12 ] J.W. Oh, S.M. Baik and Y.T. Keum, “Multi-scale simulation of drying process for porous materials using molecular dynamics (part 1: homogenization method)”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 14[3] (2004) 115.
- [ 13 ] R.G. Munro, “Material properties of a sintered  $\alpha$ -SiC”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26[5] (1965) 1195.