

표면에너지의 이방성에 따른 다공체의 조직변화 시뮬레이션

신순기[†]

강원대학교 신소재화학공학부

Simulation on the Microstructure Development of Porous Materials with Respect to the Surface Energy Anisotropy

Soon-Gi Shin[†]

Division of Advanced Materials and Chemical Engineering, Kangwon National University

(2007년 7월 31일 받음, 2007년 9월 11일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of anisotropic surface energy on the microstructure development of porous materials have been studied through Monte Carlo simulation using a three dimensional lattice. The changes in porosity (f_v), mean grain diameter (D_s), fraction of connected pores ($f_{v,c}$) and contiguity of the solid phase (C) were examined in cases with three different γ_{SV} relations and initial grain diameters ($D_{s,0}$). It has been found that larger γ_{SV} enhances sintering of particles and increases C and does not change D_s . And Introducing anisotropic γ_{SV} brought an increase in f_v and $f_{v,c}$ and an decrease in D_s and C , and this tendency become more marked for fine $D_{s,0}$.

key words Simulation, Monte Carlo, Surface energy anisotropy, Porous materials.

1. 서 론

기공과 고상입자로 구성되는 소결 다공체의 특성은 다공구조에 크게 의존한다. 따라서 다공구조를 이루는 조직의 정밀설계 및 제어는 제조과정에서 필수불가결하다. 여기서 말하는 다공체의 조직제어란 원료분말의 입경제어, 성형체의 밀도제어, 소결공정에서 일어나는 기공의 소멸과 고상입자의 입성장 제어 등을 비롯하여 다공체 내부에 형성되는 기공율, 기공의 연속성, 고상입경의 변화, 고상입자의 접촉도(contiguity) 등을 가능한 한 정확하게 제어하는 것을 의미한다. 본 연구자는 지금까지 Monte Carlo법과 치밀계산 격자모델(Potts model)을 이용한 소결 및 입성장 시뮬레이션 기술을 개발하여 세라믹스, 금속, 서멧 등의 소결재료에의 적용성을 검토해 오고 있다.¹⁻³⁾ 이전의 연구^{3,4)}에서는 3차원 계산격자에 설정한 고상-기공의 계에 대하여 소결·입성장하는 조직의 각상의 크기, 연속성 등의 변화를 해석하는 전산모델을 개발하여 소결법으로 제조된 다공체의 다공구조 설계수법으로서의 유용성을 검토하였다. 여기서는 원료분말의 표면에너지는 등방적이라고 가정하였다. 이것은 소결 후의 고상입자는 등방적 모양(구형)을 나타내는 것이 많았기 때문이었다. 최근 소결에 의하여 제조되는 다공체는 이방적인 표면에

너지(또는 모양)를 가지는 결정입자의 원료를 이용하는 경우가 증가하고 있다. 예를 들면 정화용 필터나 촉매담체 등에 이용되는 코디라이트, 탄화규소, 알루미늄 등은 타원 또는 판상의 이방적인 모양(표면에너지)의 고상 입자를 이용한 경우이다. 따라서 이러한 모양의 입자를 이용하여 다공체를 제조할 경우, 특히 이방적 표면에너지가 고상입자의 치밀화 뿐만 아니라 다공체의 구조에 미치는 영향을 이해하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 고상 입자의 소결 및 입성장 시뮬레이션에 표면에너지의 크기변화와 이방성을 도입하여, 이것이 다공체의 기공율, 기공의 연속성, 고상 입경, 고상 입자의 접촉도 등 다공체 구조의 변화과정에 미치는 영향에 대하여 정량적인 해석을 하고자 하였다. 또 소결로 제조된 다공체 제조공정 설계기술로서 본 시뮬레이션 기법의 유효성도 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 계산격자의 설정

계산격자는 면심입방격자형의 3차원 계산격자로 12개의 최인접 셀을 가지며 그 크기는 $150 \times 150 \times 150$ 으로 하였다. 이들 셀중 바깥쪽의 5셀은 외측공간으로, 그것보다 안쪽의 $140 \times 140 \times 140$ 셀에 대하여 고상과 기공의 셀로 할당하였다. 고상 셀의 경우에는 결정방위를 나타내는 지수(Q)⁵⁾를 부여하였다(여기서는 고상의 경우 64, 기

[†]Corresponding author
E-Mail : ssg@kangwon.ac.kr (S. G. Shin)

상의 경우 1로 함). 초기기공율 ($f_{i,0}$)은 40%, 초기고상입경 ($D_{s,0}$)은 1, 3, 5셀로 하였다. $D_{s,0}$ 가 1셀일 경우의 배치는 난수를 이용하여 random하게 하였으며 3, 5셀의 초기조직은 우선 1셀의 초기조직을 이용하여 후술하는 입성장 시뮬레이션을 행하여 얻었다.

최인접 셀간의 관계를 이용하여 다음과 같은 과잉에너지(γ)를 설정한다. 양쪽 셀의 관계가 같은 Q의 고상 및 기상끼리의 경우에는 $\gamma = 0$ 으로 한다. 다른 Q를 가지는 고상의 경우에는 입계를 의미하므로 $\gamma = \gamma_{GB}$ 를 설정하면 된다. 또 고상과 기상 셀의 경우에는 고상표면을 의미하므로 $\gamma = \gamma_{SV}$ 가 된다. 본 연구에서는 γ_{SV} 의 크기변화와 이방성의 영향에 대하여 시뮬레이션 하였다. γ_{SV} 의 이방성은 아래와 같은 방법으로 부여하였다. 어떤 셀의 중심과 그 12개의 최인접 셀 중심을 통과하는 6개의 축을 설정하여 각기의 축과 교차하는 2개의 셀 경계면(12능면체의 구성면)을 쌍으로 하여 6개의 값이 다른 γ_{SV} 를 설정한다. Al_2O_3 등의 측정값을 고려하여 $\gamma_{GB} = 1$, $\gamma_{SV} = 1.4$ 로 하였다. 그리고 비공용의 등방적인 조건으로는 $\gamma_{SV} = 1.4 \times 6$, 이방적인 조건으로는 여러 가지의 경우가 가능하지만 본 연구에서는 2쌍의 γ_{SV} 가 크고, 나머지 4쌍의 γ_{SV} 가 작은 경우를 대상으로 하였다. 이것은 Al_2O_3 등의 육방정 재료를 염두에 두었기 때문이다. 그 값으로는 3.0×2 , 0.6×4 및 4.0×2 , 0.1×4 로 나타내어지는 2개의 이방적인 γ_{SV} 를 선정하였다.

2.2 연산법

다음에는 본 시뮬레이션의 연산법에 대하여 설명한다. 먼저 임의로 하나의 셀을 선택하여 그것이 고상인가 또는 기상인가에 따라 다른 시행을 한다. 고상 셀을 선택한 경우에는 다음과 같은 입성장의 시행을 진행한다. 선택한 고상 셀의 Q를 그것과 가장 인접해 있는 고상 셀들 중 하나의 Q로 변경하여 시행전후 과잉에너지의 변화값을 구한다. 그 값이 zero이하의 경우에는 시행을 성공으로 하지만 +인 경우에는 실패로 하여 Q의 변경을 중지하고 시행 전의 값이 되도록 하였다.⁵⁾ 한편 기공 셀을 선택함과 동시에 그것의 가장 가까이에 고상이 있는 경우에는 다음 두 가지 중 한쪽의 시행이 된다(가장 가까이에 고상이 존재하지 않는 경우에는 시행이 종료됨). 첫째는 기공소멸(sink)mode로 선택 기공 셀의 최인접 고상 셀로부터 출발하여, 고상 셀 중 하나를 random walk시켜(이것은 체적확산에 해당된다), 입계에 소멸시키고 동시에 최초기공의 위치에는 고상 셀을 기공으로 변경한다. 이 시행은 수축(이것은 소결에 해당된다)에 기여한다. 두 번째의 시행은 기공이동(high diffusion)mode로 기공 셀을 고상표면이나 입계를 통하여 이동시킨다(이것은 입계·표면확산에 해당된다). 이 시행은 기공의 성장·형상완화에 기여하지만 수축 즉 소결에는 거의 기여하지 않는

다. 시행전후의 과잉에너지 변화값이 0 또는 -인 경우에는 성공으로, +인 경우에는 실패로 한다.

입성장, 기공소멸, 기공이동의 시행을 시작할 때의 빈도인자(frequency factor)를 각각, F_{gg} , F_{sink} , F_{hd} 라고 하면, 모두 0~1의 값을 가지므로 $F_{sink} + F_{hd}$ 는 1이하가 된다. F_{gg} 는 입성장을 율속하는 입계확산계수, F_{sink} 는 기공의 체적확산계수, F_{hd} 는 기공의 표면·입계확산의 비교값을 의미한다. 본 연구에서는 F_{gg} , F_{sink} , F_{hd} 의 값을 각각 0.5, 0.15, 0.5로 설정하였다. 시뮬레이션의 step수는 시행의 횟수, 즉 Monte Carlo Step (MCS)에 의하여 나타내었다. 1 MCS란 앞에서 설명한 물질이동 시행수가, 성공·실패에 관계없이 계산격자내의 셀 총수로 된 때를 의미하며 MCS는 소결 시간에 대응한다.

2.3 조직인자의 해석방법

조직인자들은 측정범위를 중심부 $100 \times 100 \times 100$ 격자로 하여 아래의 방법으로 구하였다. 기공율(f_v)은 해석영역내의 총 셀 수에 대한 기공 셀 수의 비율로, 고상입경(D_s)은 한개 입자내의 총 셀 수를 구한다음 이를 구로 근사하여 직경을 산출하였다. 고상 입자의 접촉도(C)는 Gurland⁶⁾가 제시한 식($C = \{2N_{ss}/(2N_{ss} + N_{sv})\} \times 100$)을 이용하였다. 식 중의 N_{ss} , N_{sv} 는 각각 고상/고상입계, 고상/기공표면과 임의직선과의 교차수를 나타낸다. 또 기공의 연속율(f_{vc})은 개시면을 설정하고 그것에 접하는 기공 셀 중 연속적으로 존재하는 비율($f_{vc} = (N_{vc}/2N_v) \times 100$)을 구하였다. 식 중의 N_v 는 측정영역의 총기공셀수, N_{vc} 는 연속적으로 존재하는 기공의 총수를 나타낸다. 연속 기공만을 나타내는 화상 제작은 컴퓨터 그래픽을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 γ_{sv} 의 크기에 따른 다공체 구조의 변화

Fig. 1에는 초기 평균입경이 5셀(조대입자에 해당)인 초기조직에 대하여 γ_{sv} 를 0.51, 0.75, 1.4로 변화시켜 시뮬레이션 한 2차원 단면 조직을 나타내었다. 회색 입자는 고상, 흰색의 기지는 기공을 나타낸다. 이들 조직으로부터는 γ_{sv} 의 대소에 관계없이 치밀화, 입성장이 거의 일어나지 않은 상태로 다공체를 유지하며, 조직적으로도 큰 차이를 발견할 수가 없다. 그러나 500 MCS에서의 조직을 보다 자세히 관찰해 보면 초기조직(0 MCS)에서 존재하였던 미세입자가 조대입자에 흡수당함과 동시에 성장한 조대입자 사이에 접촉이 생기고 있음을 알 수 있다. 500 MCS에서의 조직을 비교하여 보면 γ_{sv} 값이 클수록 입자접촉이 많이 생기는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 2에는 시뮬레이션 조직을 이용하여 측정된 기공율, 고상입자의 직경, 고상입자끼리의 접촉도와 MCS의 관계를 나타내었다. 기공율은 초기 기공율 50%에서, 최

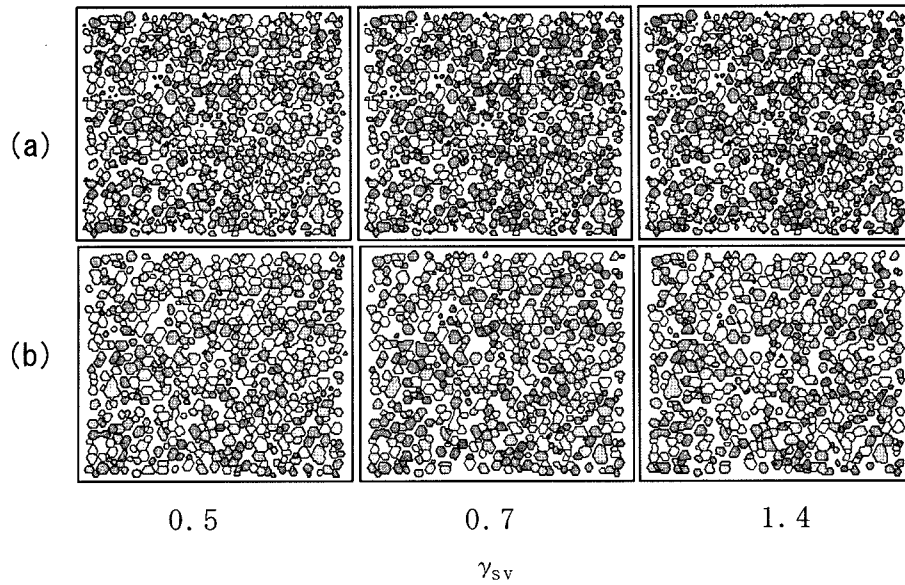


Fig. 1. 2D images of simulated microstructures including solid particles (gray) and pores (white) for three kinds systems with various surface energy as a function of Monte Carlo steps. (a) 0 MCS and (b) 500 MCS.

중단계(500 MCS)에서 큰 감소를 나타낸 $\gamma_{sv}=1.4$ 일 경우에도 48%를 나타낸다. 이것은 약간의 치밀화가 일어날 뿐 대부분의 초기기공이 그대로 존재한다는 것을 의미한다. 한편 γ_{sv} 의 절대값 차이에 의한 영향은 γ_{sv} 가 작을수록 기공율의 변화가 적음을 알 수 있다. 고상입자는 초기 값인 5셀에서 최종단계 약 6셀로 약간 성장 할 뿐 γ_{sv} 의 차이에 의한 영향을 거의 나타내지 않았다. 고상입자의 접촉도는 초기에 17%였던 것이 $\gamma_{sv}=1.4$ 에서는 처음에 상승을 보이다가 그 후는 점차적으로 증가하여 최종단계에서는 약 33%를 나타내었다. 한편 γ_{sv} 가 작아질수록 접촉도는 감소하며 $\gamma_{sv}=0.51$ 일 경우에는 최종단계에서 약 20%를 나타내었다. 고상 입자의 접촉도가 증가할수록 다공체의 강도(입자결합의 정도)가 높아질 것으로 생각되므로 본 결과에 의하면 γ_{sv} 가 클수록 다공체의 강도가 증가할 것으로 사료된다.

위의 결과로부터 γ_{sv} 를 크게 하면 소결이 진행되어 고상 입자의 접촉도가 증가하는 것을 알 수 있으며 또 그때의 기공율, 고상입자의 직경에 대해서도 정량적인 수치를 얻을 수가 있다. 이와 같이 본 시뮬레이션에 의하면 기공율, 고상입자의 직경, 접촉도 등의 정량적 구조 데이터를 가지는 다공체의 구조설계(예측)가 가능하게 된다. 예를 들면 다음과 같은 설계지침을 제안할 수 있다. 자동차용의 필터 등에서는 기공율이 높고 강도가 우수한 다공체가 요구되고 있다. 그러한 경우에는 γ_{sv} 가 비교적 큰 재료계, 즉 소결이 쉽게 되는 재료를 이용하는 방법이 유효할 것이다.

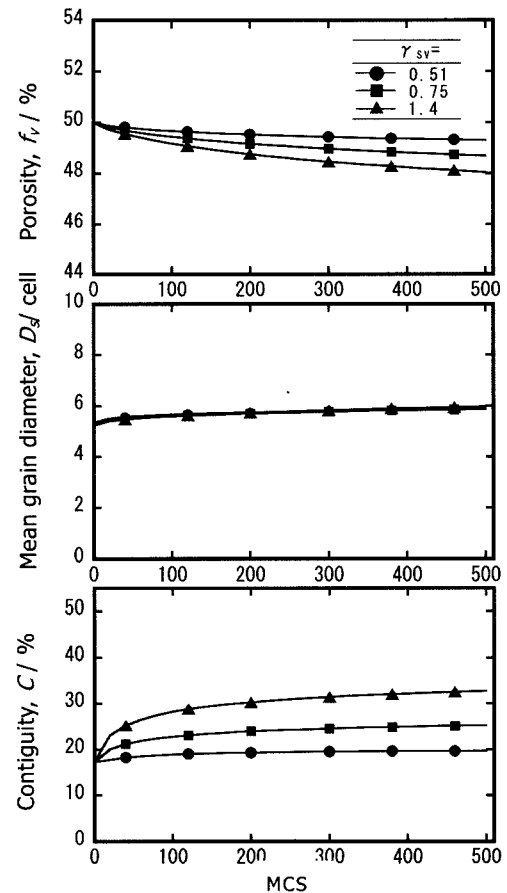


Fig. 2. Changes in porosity, mean grain diameter and contiguity as a function of Monte Carlo steps.

3.2 γ_{sv} 의 이방성 도입에 따른 다공체 구조의 변화

Fig. 3에는 등방적 조건으로서 γ_{sv} 의 값을 1.4×6 , $D_{s,0}$ 를 1, 3, 5로 하여 0~500 MCS에서 시뮬레이션한 결과

를 3차원 조직으로 나타내었다. 이 그림으로부터 초기 고상입자 직경의 대소에 관계없이 MCS가 증가함에 따라 기공이 감소하며 고상입자가 성장하는 것을 알 수 있다.

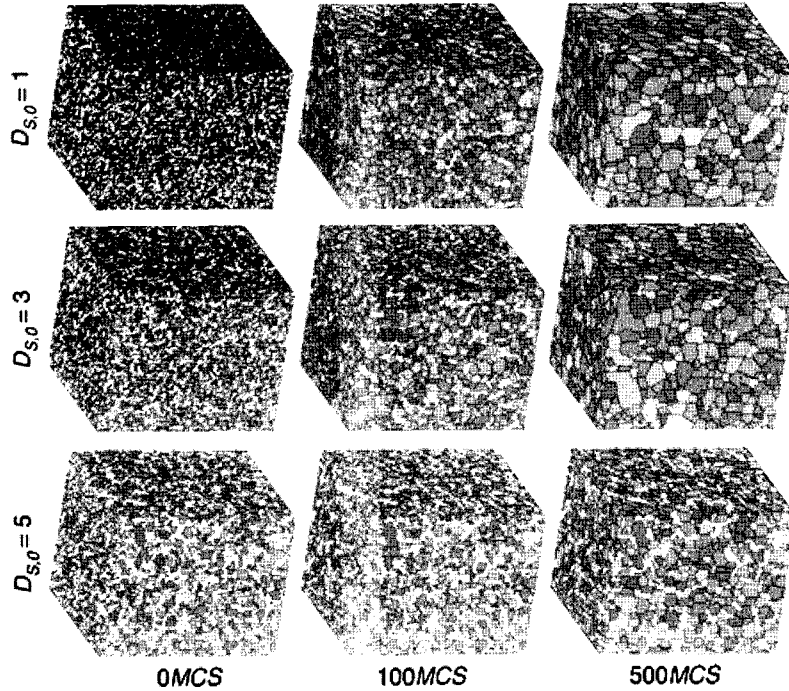


Fig. 3. Microstructures in the measuring box ($100 \times 100 \times 100$ cells) including solid particles (gray) and pores (white) for three cases with initial grain diameter ($D_{s,0}$) of 1, 3 and 5 cells as a function of MCS for $\gamma_{sv} = 1.4 \times 6$.

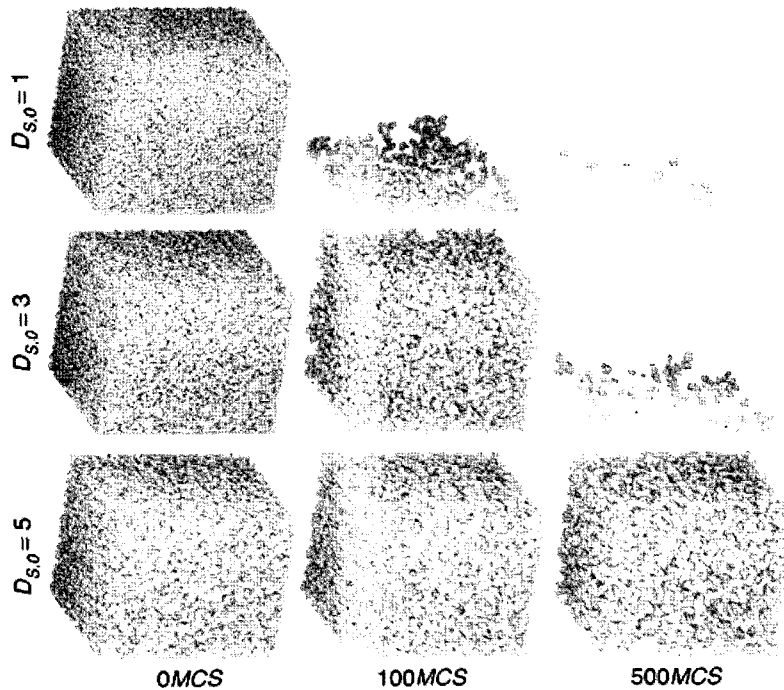


Fig. 4. 3D images of connected pores to pores at bottom plane of the measuring box ($100 \times 100 \times 100$ cells) as a function of MCS for $\gamma_{sv} = 1.4 \times 6$.

여기서 이들 3가지 경우의 조직비교를 통하여 알 수 있는 것은 $D_{s,o}$ 가 작을수록 소결이 잘되며 입성장도 일어나기 쉽다는 것이다.

Fig. 4는 Fig. 3과 동일한 조건으로 시뮬레이션한 조직 중 해석영역의 바닥부분에서 제일 윗면까지 연속기공만을 분리하여 3차원으로 나타낸 것이다. 0MCS에서 100%연속기공을 유지하다가 일정 MCS에 도달하면 갑자기 불연속적으로 변하는 것을 알 수 있다. 또 그 경향은 $D_{s,o}$ 가 작을수록 적은 횟수의 MCS에서 발생한다. $D_{s,o}$ 가 5일 경우에는 500 MCS에서도 다수의 연속기공이 유지되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 기공율(f_v), 고상입경(D_s), 기공의 연속율($f_{v,c}$), 고상입자의 접촉도(C)와 MCS의 관계에 미치는 $D_{s,o}$ 의 영향을 나타낸 것이다. $D_{s,o}$ 가 클수록 소결은 일어나기 어렵다. $D_{s,o}$ 의 값이 1인 경우에 입성장이 가장 활발하게 일어나 500MCS 후에는 9셀로, $D_{s,o}$ 의 값이 5인 경우의 7셀보다도 성장하여 D_s 의 역전현상이 발생한다. $f_{v,c}$ 는 $D_{s,o}$ 의 값이 5의 경우에는 거의 100%를 유지한다. C 는 소결이 진행됨에 따라서 증가하며 $D_{s,o}$ 의 값이 작을수록 전체적으로 큰 값을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 3과는 달리 γ_{SV} 의 값을 이방적인 $3.0 \times 2, 0.6 \times 4$ 로 하였을 경우에 $f_v, D_s, f_{v,c}, C$ 와 MCS의 관계

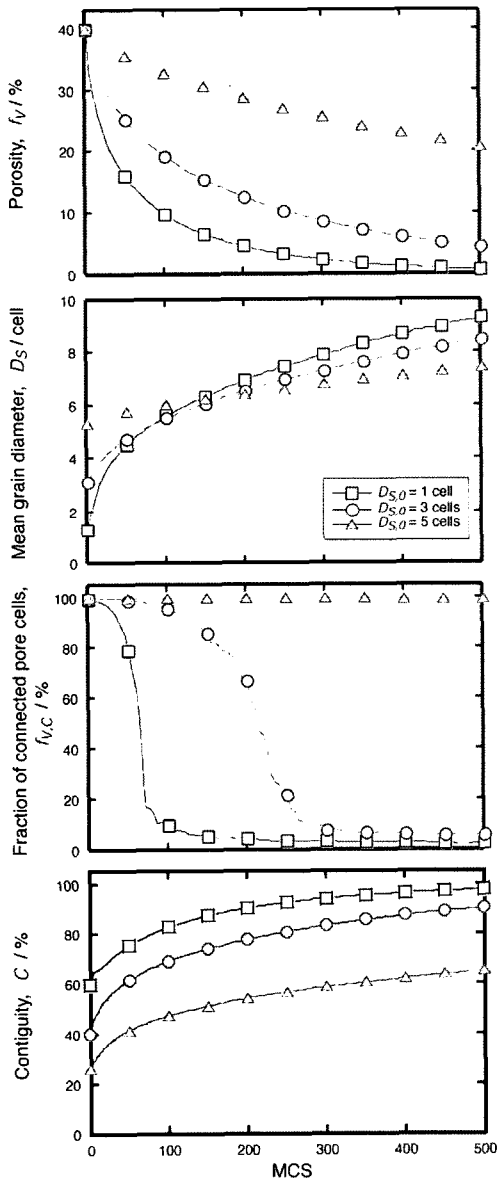


Fig. 5. Porosity (f_v), mean grain diameter (D_s), fraction of connected pores ($f_{v,c}$) and contiguity of grains (C) vs. MCS curves for isotropic $\gamma_{SV}=1.4 \times 6$.

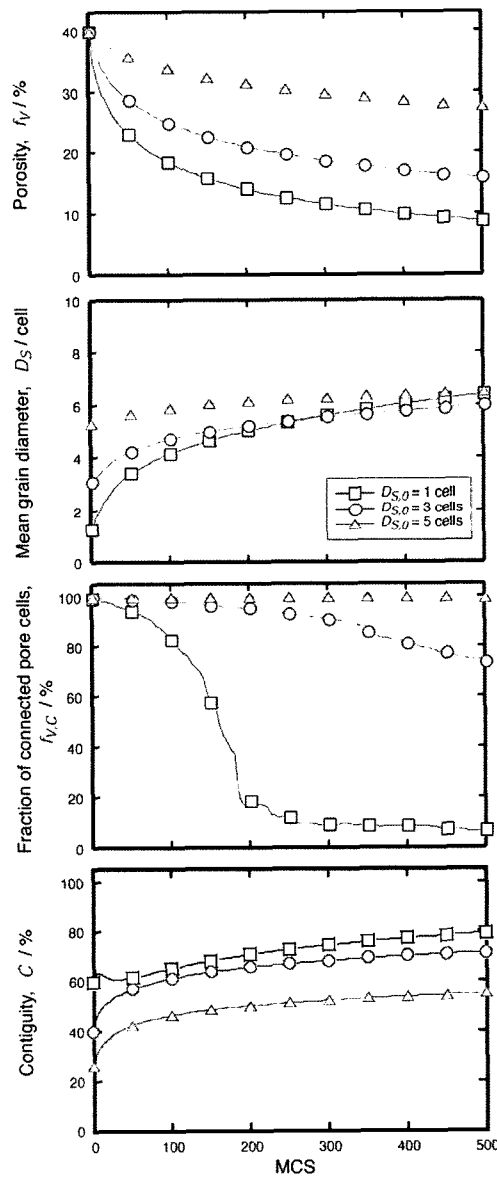


Fig. 6. Porosity (f_v), mean grain diameter (D_s), fraction of connected pores ($f_{v,c}$) and contiguity of grains (C) vs. MCS curves for anisotropic $\gamma_{SV}=3.0 \times 2/0.6 \times 4$.

에 미치는 $D_{s,o}$ 의 영향을 나타낸 것이다. 여기서도 $D_{s,o}$ 가 클수록 소결은 잘 일어나지 않지만, γ_{SV} 의 값이 1.4×6 의 등방적인 경우에 비하여 $D_{s,o}$ 의 영향이 적음을 알 수 있다. 또 등방적인 경우에는 명확한 D_s 의 역전현상이 발생하지만 γ_{SV} 의 값을 3.0×2 , 0.6×4 로 하였을 경우에는 D_s 의 역전현상이 일어나지 않고 거의 같은 값을 나타낼 수 있다. $f_{v,c}$ 는 등방적인 경우에 비하여 $D_{s,o}$ 의 값이 5인 경우에는 100%로 거의 같은 값을 나타내지만 1, 3의 경우에는 높은 경향을 나타내었다. 이것은 γ_{SV} 의 값을 이방적으로 하면 기공은 연속적으로 되기 쉽다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 한편 C는 등방적인 경우에

비하여 $D_{s,o}$ 의 값에 관계없이 낮은 경향을 나타내어 이방적으로 하였을 경우가 고상끼리의 접촉이 일어나기 어려운 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 γ_{SV} 의 값을 4.0×2 , 0.1×4 로 하였을 경우에 f_v , D_s , $f_{v,c}$, C와 MCS의 관계에 미치는 $D_{s,o}$ 의 영향을 나타낸 것이다. 이방성의 정도를 증가시키면 $D_{s,o}$ 의 영향이 더욱더 작아짐을 알 수 있다. 또 등방적인 경우에 보였던 D_s 의 역전현상은 일어나지 않았으며 또 D_s 의 차이는 그대로 유지되었다. $f_{v,c}$ 는 $D_{s,o}$ 의 값에 관계없이 100%에 가까운 값을 나타내어 이방성의 정도가 증가할수록 기공은 연속적으로 되기 쉬움을 알 수 있다. 한편 C값은 이방성의 정도가 증가할수록 고상끼리의 접촉이 더욱더 일어나기 어려움을 알 수 있었다.

이상의 시뮬레이션 결과로부터 다공체의 구조형성에 미치는 γ_{SV} 이방성의 영향에 대하여 고찰하여 보기로 한다. γ_{SV} 의 이방성 도입의 최대효과는 소결의 지연이라고 할 수 있다. 특히 미립을 이용한 경우에 소결이 현저하게 억제되는 것을 알 수 있다. 즉 γ_{SV} 의 값이 이방성을 가지는 입자는 미립분말을 이용하여도 다공체 구조를 쉽게 얻을 수 있으며 동시에 안정적이라는 등의 실용적으로도 매우 중요한 결과가 얻어졌다는 것이다. 본 시뮬레이션의 알고리즘에 γ_{SV} 의 이방성을 도입한 결과, 소결이 늦어진 이유는 기공이 내부에서 외부로 이동하려고 하더라도 시행전 후의 과잉에너지 변화 값이 +값이 되어 에너지가 증가하는 경우가 빈번하게 일어나기 때문이다. 그리고 미립 쪽이 그러한 경우가 보다 빈번하게 일어나기 쉽기 때문에 이해되어 진다. 실제의 다공체에서는 코디나이트, SiC, Al_2O_3 등의 입자형상 이방성이 클 것으로 사료되는 세라믹스가 종종 이용되는 것은 본 시뮬레이션 결과로부터도 이해 가능한 내용이라고 생각된다. 단 본 시뮬레이션은 γ_{SV} 의 6개 방향의 합, 표면확산 조건 등이 일정한 조건하에서 γ_{SV} 의 이방성 도입의 영향을 검토한 결과로 실제의 재료 계에서는 더욱 많은 인자들이 복잡하게 얽혀 있을 것으로 생각된다. 본 연구의 결과는 어디까지나 한정된 조건하에서의 결과임을 밝혀둔다.

4. 결 론

소결 및 입성장의 몬테카를로 시뮬레이션에 고상 입자의 표면에너지의 크기변화, 이방성 등을 도입하여 기공율, 고상 입경, 기공의 연속성, 입자 접촉도 등의 다공체 구조의 변화과정을 정량적으로 해석한 결과, γ_{SV} 값이 큰 분말을 사용하면 다공체의 고상 입자 접촉도는 증가하여 강도가 증가할 것으로 예상되었다. 또 이방적인 γ_{SV} 값을 도입하면 기공율은 증가, 고상 입경은 감소, 기공의 연속성은 쉽게 얻어지며, 입자 접촉도는 작아진다. 또 그러한 경향은 미립의 입자를 사용할수록 현저하게 나타난다.

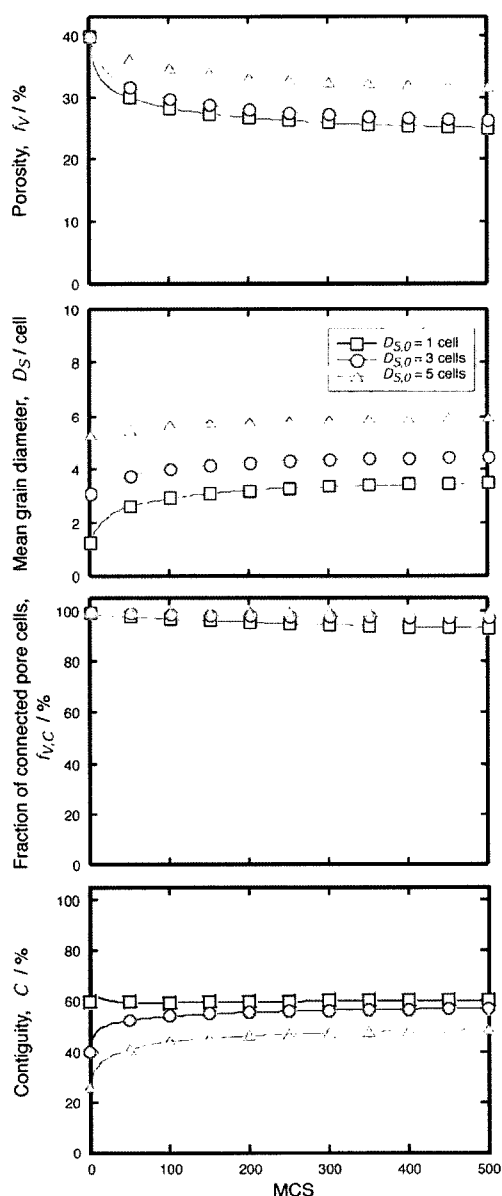


Fig. 7. Porosity (f_v), mean grain diameter (D_s), fraction of connected pores ($f_{v,c}$) and contiguity of grains (C) vs. MCS curves for anisotropic $\gamma_{SV} = 4.0 \times 2 / 0.1 \times 4$.

참 고 문 헌

1. S. G. Shin, Y. S. Lee and J. H. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **11**(11), 929 (2000).
2. S. G. Shin, H. J. Lim and J. H. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(11), 753 (2003).
3. S. G. Shin and H. Matsubara, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43**(4), 213 (2006).
4. M. Shimizu, H. Matsubara, H. Nomura, and H. Tomioka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**(1297), 205 (2003).
5. M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sani, *Acta Metall.*, **32**, 783 (1984).
6. J. Gurland, *J. Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 452 (1958).