

# 분말 혼합 품질에 대한 수치 모사와 실험적 분석법

글 \_ 한대곤 || LG화학기술원  
daegonhan@hotmail.com

## 1. 서론

고상 입자, 분말, 과립, 화이버 또는 판상 형태 등의 다양한 형태를 가지는 두 가지 이상의 서로 다른 물질을 혼합하는 혼합 공정은 고상 분말 입자들의 분쇄, 크기 분급 공정과 함께 우수한 품질의 제품을 안정적으로 생산하기 위한 핵심 공정 중의 하나로 여겨져 왔다. 특히 현대와 같은 치열한 산업 경쟁 시대에서, 고도로 발달된 최신 분석 장비들을 이용한 성분 분석을 통하여 경쟁 제품 물질의 조성에 대한 벤치마킹은 쉽게 할 수 있다. 그러나, 똑같은 조성으로 만든 제품일지라도 몇% 또는 수십% 물성의 차이를 극복하지 못하는 경우가 많고, 이것은 어떤 공정을 통하여 생산했는가에 따른 공정 차이인 경우가 많다. 어떤 장비를 이용하여 어떻게 만드느냐에 따라 쉽게 분석이 되지 않는 차이가 있게 되고 이러한 차이는 복잡적이고 매우 미묘하여 분석이 힘들게 된다. 반대로, 경쟁자를 의식하며 한발 앞선 제품을 개발하는 입장에서 개발된 재료의 조성과 디자인은 제품 출시와 함께 노출되어 벤치마킹 당하기가 쉬우므로 경쟁력을 오랜 시간 동안 유지 하기가 힘이 든다. 그러나 특정 장비를 이용한 공정상의 노하우는 외부 유출로부터 보호가 가능하고 오랜 시간 동안 경쟁 우위를 점할 수 있는 강력한 도구가 될 수 있다. 고상분말을 이용한 제품 개발에 있어서 혼합도와 관련된 정보는 분석이 어려울 뿐만 아니라 최종 제품에는 나타나지 않으므로 흔히 무시되기가 쉽다. 그러나 여러 종류의 분말을 이용하여 제품을 생산하는 경우라면, 분쇄, 분급 그리고 혼합 공정을 포함하는 화학 공

정에 숨겨져 있는 이러한 노하우들은 직간접적으로 "혼합도(MIXEDNESS)"라 불리는 인자와 대부분 연관되어 있다고 말해도 결코 과장이 아니다.

혼합공정은 세라믹, 금속, 폴리머, 제약 그리고 식품연구와 같은 폭 넓은 분야에서 제품 물성에 직접적으로 영향을 끼치는 중요한 공정으로 여겨져 왔다. 더구나, 제품의 크기가 더욱 소형화 정밀화 되어가고 최종 제품의 물성에 대한 허용오차가 수백만 분의 한 개 꼴에 해당하는 낮은 불량율을 만족시켜야 하는 엄격한 품질관리(6-sigma)가 요구되는 현대 산업 현장에 있어서는 우리가 깨닫고 있던 그렇지 못하던 혼합도는 반드시 제어하여야 할 중요한 공정변수로 이미 자리매김하였다. 나노에서 밀리미터에 이르는 다양한 크기와 다양한 표면 특성을 가지는 재료 그리고 액상, 고상, 기상에 이르는 다양한 상들을 가지는 원재료들을 혼합하여 제품을 생산하여야 하는 경우가 다반사인 현대 산업계에서는 혼합공정과 원료의 혼합 상태에 대한 이해와 제어 없이는 결코 넘어 서지 못하는 한계에 봉착할 수 밖에 없다.

실제로, 많은 연구자들이 연구 또는 제품 생산 활동 중 에서 단순히 원재료들의 입도, 혼합 순서 또는 혼합 시간 만을 바꾸었을 뿐인데도, 물질의 물성이 크게 바뀌는 것을 경험한다. 때로는 제품의 생산활동에 있어서 물질의 조성과 원료에 대한 조건을 완벽하게 동일하게 하여도 제품 물성의 차이가 나타나게 되고 이 차이에 대한 원인 규명과 그 차이를 분석하기 위한 적절한 변수를 결정하는 것이 불가능해 보이는 경우가 많다. 제품 생산의 현장에서 이와 비슷한 경우가 많이 발생하고 그것이 불가항

력으로 여겨질 때 우리는 흔히 그것을 “ART”라고 부르게 된다. 그러나, 이러한 문제는 재료의 혼합 품질과 관계된 경우가 많고 혼합품질과 관계된 관점에서 문제를 바라보면 그 전에는 보이지 않던 많은 인자들이 보이기 시작한다. 우리는 그 인자를 혼합도 (MIXEDNESS)라 부른다.

분말 혼합도(powder mixedness)란 일정한 기공률과 패킹 구조를 가지고 있는 3차원적 고상 분말들의 밀집 구조체에서 특정한 화학 원소의 공간적 분포 상태를 의미한다. 혼합도란 완전 무작위 혼합체, 부분적 정렬 혼합체 그리고 정렬 혼합체로 나눌 수 있다. 부분 정렬 혼합체란 코팅과 같은 방법을 통해 한 물질의 표면에 다른 물질을 코팅하여 그 상대적 분포상태가 부분적으로 규칙성을 가지고 있는 경우를 말하며 정렬 혼합체란 콜로이드 결정 재료와<sup>1)</sup> 같이 규칙적인 배치 형태로 결정구조를 가지고 있는 혼합체를 말한다

연구자가 혼합물의 혼합도를 제어하고자 할 때에는 두 가지 접근 방법이 있을 수 있다. 코팅과 같은 방법을 통하여 혼합물의 패킹 구조를 제어 하는 방법과 원 재료의 입도와 형상 또는 혼합 순서와 혼합 공정 시간 등을 조절하여 주어진 공정에서 혼합도를 최적화하는 방법이 있다. 실제로 실험실이나 산업현장에서 혼합 공정을 개선하기 위하여 위의 두 가지 방법을 동시에 사용하고 있다. 그러나, 분말 혼합체의 혼합도를 제어하기 위해 가장 중요한 것은 어떻게 혼합도를 측정하고 계량화 할 것인가 하는 것이다.

본 논문에서는 분말 혼합체의 혼합도를 측정 계량화하는 방법을 제시할 것이며 특히 입자 크기와 입도 분포가 혼합도에 어떤 영향을 끼치는가에 대해 특정한 계를 대상으로 설명할 것이다. 실험 대상의 종류에 따라 달라지기는 하겠지만, 공간적 분포 상태가 재료 물성에 크게 영향을 끼치는 중요한 원소들이 있을 것이고 그 원소들을 포함하고 있는 분말의 입자 크기와 입도 분포에 따라 그 원소의 3차원적 분포 상태가 어떻게 달라지는 가에 대한 힌트를 본 논문을 통하여 얻을 수 있기를 기대한다.

혼합체의 혼합도를 해석하고자 할 때, 다음 두 가지 요소가 중요하다. 하나는 편석 정도(scale of segregation)이

다. 편석 정도란 공간상에서 특정 원소의 농도 변화를 규정하는 공간상의 거리가 얼마인가에 대한 값을 나타낸다. 일반적으로 분말 입자의 크기가 변화함에 따라 편석 정도가 달라지게 되는데 입자 크기가 감소하게 되면 편석 정도도 줄어들게 된다. 다른 하나는 강도 정도(scale of intensity)이다. 강도 정도(scale of intensity)란 혼합체 내부에서 거리에 따른 화학적 원소 농도의 편차가 있게 마련인데 편차의 크기 정도가 어느 정도인가에 대한 것이다. 예를 들어 MgO 와 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 혼합물(a)와 MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물(b)를 비교 할 때, 입자크기와 혼합체의 패킹 구조가 서로 동일하다면 혼합물 (a)가 혼합물(b)에 비하여 Mg 원소의 공간적 농도의 편차가 작게 되므로 Mg 원소에 대한 낮은 값의 강도 정도(scale of intensity) 를 가지게 된다.

혼합도를 제어해야 하는 이유에는 여러 가지가 있다. 고전적인 분말 공정의 관점에서 보면 혼합도를 향상시킴으로써 확산 거리(diffusion distance)를 줄일 수 있고 이것은 화학 반응을 촉진시켜 결과적으로 조성이 균일한 상을 가지는 물질이 만들어 지게 된다. 그 한 예로서, 세라믹 소결 공정에 많이 사용되는 소결 조제의 경우를 보자. 이러한 소결 조제의 혼합도가 재료 물성에 끼치는 영향은 매우 크게 된다. 그 이유는 일반적으로 소결 조제의 사용은 매우 적은 양으로 제한되므로 국부적으로 존재할 수 있는 소결 조제량의 부족 현상은 그 부분의 소결 거동에 영향을 주게 되어 결과적으로 화학 조성적인 측면과

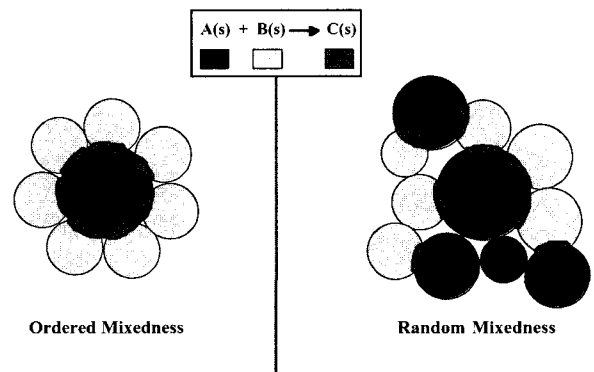


Fig. 1. Comparison of solid state reactions between reactants “A” and “B” under conditions of ordered and random mixedness.

미세구조적인 측면에서의 불균일한 상태의 소결물을 얻게 된다. 구성 요소들의 균일한 분포의 중요성은 세라믹 공정에 있어서 비단 세라믹 원료들에 국한되지 않고 계면 활성화, 바인더 그리고 가소제와 같은 유기물의 분포에서도 마찬가지다.

간단한 이성분계의 예로서 구성 요소들의 균일한 분포의 중요성에 대한 설명을 하면 다음과 같다 (Fig. 1). 완전 무작위 혼합체의 경우에는 구성 물질의 분포가 무작위 확률에 의해서만 결정된다. 코팅과 같은 방법을 통해 큰 입자 주변을 작은 입자들로 코팅한 구조인 “부분 정렬 구조”와 “완전 무작위 구조”를 비교해 보자. A와 B의 물질이 서로 반응하여 C라는 물질을 만드는 경우라고 가정할 때, 부분 정렬 구조의 경우에는 반응에 필요한 확산 거리가 일정하여 결과적으로 균일한 C를 형성할 수 있으나, 무작위 혼합체의 경우에는 크고 작은 불규칙한 확산 거리로 인하여 불균일한 C가 형성된다. 코팅과 같은 방법을 통한 부분 정렬 구조의 혼합체가 더 바람직하다는 것은 쉽게 이해되지만, 현실의 세계에서는 비용적인 측면과 세가지 이상의 여러 가지 재료의 동시 혼합 등의 이유로 무작위 혼합 공정이 절대적으로 더 많이 사용되고 있다. 더구나 코팅 장비와 같은 특수한 경우를 제외하고는 혼합 공정에 사용되는 여러 가지 장비 대부분은 무작위 혼합을 목적으로 개발되어 있다. 이러한 경우에 혼합도의 이해에 있어서 가장 중요한 것은 주어진 혼합체 내부에 존재하는 특정 원소의 확산거리의 평균값과 분포이다. 그리고 확산거리를 감소 시키기 위해 어떤 인자들을 제어해야 하는가에 대한 것이다.

본 논문에서는 몇 개의 특수한 예를 들어 설명하겠지만, 이 예를 통하여 두 가지 이상의 상들을 혼합하여 생산되는 제품의 품질에 혼합도의 공간적 스케일과 강도 스케일을 조절함으로써 얻게 되는 이점들에 대한 이해를 얻게 되기를 기대한다.

혼합도에 대한 통계학적 분석방법은 50년 넘게 연구되어 왔다. 이러한 분석적인 방법을 통하여 혼합체를 분석하는 몇 가지 방법들이 제시되어 왔고, 그 중에는 혼합체에서 샘플링 하는 방법, 좋은 혼합체인지 아닌 지 판단하는 수식들 그리고 입자들의 크기가 혼합도에 끼치는 영

향 등에 관한 수식들이 제시되어 왔다. 사실 이러한 방법들은 몇 가지 치명적인 약점들을 가지고 있는데, 그것 중의 하나는 혼합도 해석에 사용되는 샘플 크기의 문제이다. 실제로 혼합체의 혼합도 해석에 사용되는 샘플은 확산거리의 측면에서 보면 너무나 많은 입자들이 포함된 거대한 크기이다. 그리고 그것들의 평균값으로 판단하게 되는 혼합품질에 대한 판단은 현대 산업의 정교한 제품의 품질 영향에 대해서는 의미가 없는 경우가 대부분이다. 그 이유는 많은 세라믹 공정에 있어서 근접 원소들간의 상호작용이 반응에 결정적인 영향을 끼치게 되기 때문이다. 예를 들어 일반적 소결에 있어서 소결 조제의 확산 거리가 커 봐야 수백 마이크로 정도인 경우가 많은데, 액상 조제의 혼합도 판단을 위한 샘플의 크기를 수 $\text{cm}^3$ 로 취할 경우 (실제로 혼합체 샘플링을 위한 상용 장비의 크기가 이 정도 크기이다.) 그 속에 포함된 소결 조제의 양을 분석하여 혼합품질을 해석한다면 결국 의미 없는 데이터만 쌓이는 결과를 가져온다.

혼합도의 공간적 스케일에 대한 이야기를 조금 더 하면, 혼합도의 공간적 스케일은 생산하는 제품의 종류와 용도에 따라 필요한 값이 달라진다고 말할 수 있다. 예를 들어 아스피린을 생산하는 공정이라면 약의 복용자가 한 알을 한번에 섭취하는 경우 (물론 반을 쪼개어 복용하는 사용자가 많을 경우에는 다르지만) 한 알의 아스피린 내부에 포함되어야 할 구성 성분이 한 알 안에 모두 포함되어 있거나 하면 되는 것이다. 한 알의 아스피린 안에서 각 성분들이 어떤 분포를 가지며 포함되어 있는 것은 상대적으로 덜 중요하게 된다. 이럴 경우에 아스피린 생산에 필요한 혼합도의 공간적 스케일은 아스피린 한 알의 크기가 된다. 세라믹 생산 공정의 경우에 이 값은 수십 cm에서 수십 nm의 크기까지 제품의 종류와 요구 품질에 따라 달라지게 된다. 이와 더불어 일반적 혼합공정은 무작위성을 내포하고 있으므로 최종 제품의 오류율을 제어하기를 원한다면 그러한 오류율까지 고려하여 훨씬 작은 값으로 공간적 스케일 값을 제어할 필요가 있게 된다. 위의 예를 다시 들어 설명하면 생산하는 아스피린이 원하는 조성에서 벗어나는 불량품의 오류를 수 백만분의 일로 제어 하고 싶다면 혼합도의 공간적 스케일을 아스

피린 한 알의 크기로 할 것이 아니라 그 것보다 훨씬 작은 값으로 설정 해야 하고 그 값은 본 논문에서 제시하고 있는 방법론을 통하여 결정할 수 있다. 혼합도의 제어를 위해 엔지니어는 혼합 장비, 혼합 시간 그리고 혼합 순서들을 포함하는 혼합방법의 교체, 혼합물의 성분 및 크기, 표면 성질 제어 그리고 혼합 공정 전후의 공정에 대한 예민한 주의(많은 경우에 혼합 공정 후의 원료 이송 중 혼합도가 변한다)가 필요하게 된다.

혼합도의 공간적 스케일의 문제와 함께 혼합도에 대한 기존의 통계적 접근 방법의 중요한 약점 중 하나는 이웃 원소와의 공간적 구조 관계에 대한 정보를 얻을 수 없다는 것이다. 현대산업의 전자, 광학 재료의 활용에 있어서 구성 원소들간의 연결 상태와 배치 상태가 매우 중요하게 되나, 이러한 정보들은 혼합품질에 대한 고전적인 해석 방법으로는 전혀 얻지 못한다. 그러나, 본 연구에서 개발된 도구를 이용하면 특정 원소들의 공간적 배치 상태와 이웃 원소들간의 상관관계에 대한 정보를 얻을 수 있어 같은 원소들끼리 연결되어 있는 관통 뭉치(percolation cluster)에 대한 정보를 쉽게 얻을 수 있다 (Fig. 2-c).

본 논문에서 소개하고 있는 혼합도 분석 방법은 동심 껍질모델 (Concentric shell model of mixedness, CSMM), 테셀레이션(Tessellation) 그리고 관통뭉치 (Percolation cluster) 세가지이다(Fig. 2). CSMM은 한 점으로부터 시작하여 바깥 방향으로 껍질을 키워 나가면서 그 속에 포함되어 있는 원소들의 상대적 농도를 중심점으로부터의 거리 R에 대해 분석하는 방법이다. 테셀레이션은 특정 원소의 중심점 또는 입자 표면에서부터 이웃하고 있는 같은 원소의 그것들과 같은 거리에 있는 가상적인 경계선을 그어 셀을 만든 후, 그것들의 면적 또는 부피를 분

석하는 방법이다.

본 논문은 크게 두 가지 다른 분류로 구성되어 있다. 하나는 혼합도의 수치해석적 접근인 시뮬레이션을 이용한 연구에 대한 것이고 다른 하나는 실험적으로 어떻게 혼합도를 분석하는가에 대한 내용이다. 그러나, 단지 이론적으로만 혼합도를 이해하는 것이 아니라, 현실에서 다루고 있는 재료의 혼합도를 어떻게 손쉽게 정확하게 분석할 것인가에 대한 내용이 되기를 원하고 이것을 위해 적절한 혼합도 분석 방법과 도구를 제시하고 그 사용 방법을 예를 들어 설명하고자 한다.

## 2. 혼합도 분석: 수치 모사적 방법

본 연구에서 개발한 혼합도 시뮬레이션 프로그램은 사용자가 사용하기에 편리하고 연구나 생산 현장에서 실시간 사용 가능한 프로그램 개발을 목표로 하였다. 혼합체 입자들에 대한 입력값으로 실제 분말들의 입도 분포를 그대로 사용하고 결과값도 실험적으로 얻은 값과 직접 비교 가능한 값으로 간단 명료하게 출력되도록 하였다. 이 소프트웨어는 다음과 같은 실질적인 효용성을 제공할 수 있다. 첫째, 혼합공정의 효율성과 혼합체의 품질을 검증하고 싶을 때 그것이 가능한 도구를 제공한다. 둘째, 특정한 세라믹 공정이 아니라 분말을 사용하는 일반 공학 공정에서 나타나는 공학적인 문제를 해결하기 위한 가상적 혼합체 도구를 제공하고자 한다. 예를 들어 혼합 공정을 설계할 때, 어떤 원료를 선택해야 하는가 또는 어느 정도의 혼합 품질이 보장되어야 하는가에 대한 대답을 여러 가지 가상적인 상황에서 벤치마크 할 수 있는 도구를 제공하고자 하였다. 현재까지는 혼합체의 혼합 품질 해석을 위한 목적으로 사용 가능한 도구가 개발되어 있지 않은 실정이다. 따라서, 연구자들은 혼합 문제에 관련하여 현재 자신이 사용하고 있는 혼합 방법과 혼합체의 품질 수준이 이상적인 무작위 혼합체와 비교했을 때, 어느 정도의 혼합 수준에 도달해 있는 지 알 수 있는 방법이 없다. 혼합도와 관련된 지금까지의 연구에서는 반복적으로 진행되는 혼합 방법 변화와 혼합 원료의 교체를 통해 나타나는 미세구조 관찰과 소결 거동, 광학적/

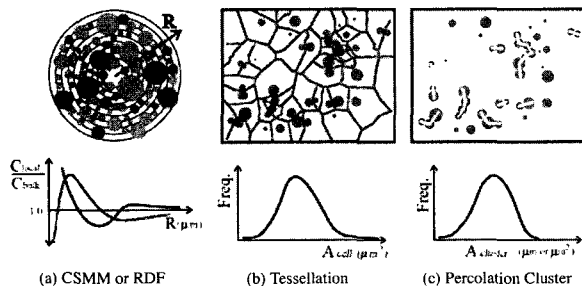


Fig. 2. Mixedness analysis methods.



Fig. 3. Virtual mixture-the example of mixture simulation.

전기적 특성 등의 간접적인 증거들을 통하여 혼합도에 대한 정성적인 예측만이 가능한 실정이다.

혼합도를 분석하기 위한 프로그램 개발을 위해 가장 먼저 필요한 것은 가상 혼합체를 만드는 것이다. 무작위 확률(random probability)에 의한 무작위 패킹 구조로 구성되고 일정한 기공을 가지고 있는 가상 혼합체를 만들어야 하며 그것에 포함되어 있는 각 원소들의 조성, 크기 그리고 위치에 대한 정보를 알 수 있어야 한다. 그리고 이 가상 혼합체의 입자들은 서너 개의 크기 군으로 이루어진 단순한 분포를 가지는 것이 아니라 복잡한 입자 크기 분포를 가지고 있는 현실 세계를 구현 할 수 있어야 한다.

이러한 목적을 만족시키는 가상 혼합체를 만들기 위하여 몇 가지 입자 패킹 모델을 시험해 보았는데, CSM (concentric shell model),<sup>2)</sup> DRM (dropping and rolling model)<sup>3)</sup> 그리고 ELM(expanding lattice model)<sup>4)</sup>들이 그것들이다. 각 모델들은 각기 장단점을 가지고 있으나 실제 혼합체 패킹 구조를 가장 잘 표현하는 것은 DRM 모델이다. 따라서 본 연구에서는 주로 미국 Sandia National Labs.에서 개발한 DRM을 이용하여 가상 혼합체를 구성하였다. 이 모델은 무작위로 선택되어 한 개씩 떨어뜨리는 입자들이 위치 에너지가 가장 낮고 기계적으로 안정적인 위치를 찾을 때 까지 아래 방향으로 구르게 되고 그런 위치를 찾게 되면 그 위치에 고정되는 알고리즘으로 구성된다.

Fig. 3은 세가지 원소로 구성된 가상 혼합체의 예를 보여 주고 있다. 시뮬레이션에 사용된 입력값으로는 실제

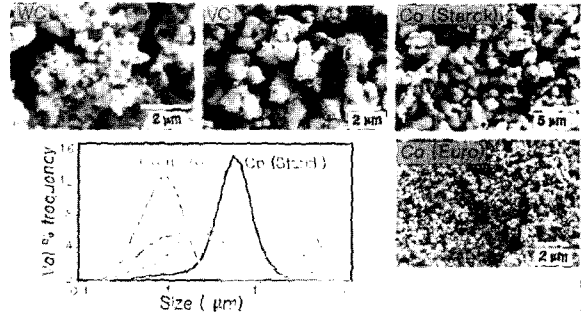


Fig. 4. The size distribution of raw powders used as input data for the mixture simulation of Fig. 3.

분말들의 입도 분포를 그대로 사용한다. 가상 혼합체 Fig. 3을 구성하고 있는 실제 입자들의 형상과 입도 분포를 Fig. 4에서 보여주고 있다.

그러나, DRM 모델은 패킹 구조의 무작위성에 대한 검증을 할 수 있는 방법을 제공하지 않고 있다. 패킹 구조의 무작위성에 대한 검증을 위해 여러 가지 검사 기능이 추가되었다. 위치에 따른 입자들의 크기와 조성에 대한 공간적인 분포의 균일성을 파악하여 가상 혼합체의 무작위성에 대한 검증을 할 수 있다. 예를 들어 어떤 특정한 높이에서의 단면을 만들어 그 때의 입자들의 분포 상태를 다른 높이의 그것과 비교를 하거나, 특정한 크기(예를 들면 1 μm, 10 μm)의 입자들만 그대로 두고 나머지 입자들을 모두 제거한 상태의 혼합체를 관찰하여 균일성을 분석하면 무작위성에 대한 검증이 가능하다. 이러한 검증작업을 거친 결과 DRM에 의한 혼합체는 심각한 문제가 있음을 알 수 있었다. 작은 입자들이 아래쪽으로 쏠리면서 패킹되는 크기에 따른 분리현상이 관찰되었다. 이것은 혼합체 구조에 존재하는 관통된(percolated) 기공들 사이로 작은 입자들이 흐르게 되어 결과적으로 작은 입자들이 용기 아래 부분에 많이 적체되는 현상이 생기게 된 것이다. 구성입자들의 크기 비율의 차이가 크게 나는 경우에 이러한 크기효과(size effect) 문제가 크게 발생하게 된다. 만약에 모든 입자들이 크기가 동일하다고 하면 이러한 문제가 완전히 없어질 것이다. 그러나 이때에도 용기 벽면에 의한 패킹구조의 흐트러짐이 발생하여 벽면 효과(wall effect)는 존재하게 된다. DRM 모델을 이용한 가상 혼합체에 있어서 이러한 두 가지 문제점

을 어떻게 해결하느냐가 가상 혼합체의 품질을 결정하게 된다.

본 연구에서는 다음 두 가지를 이용하여 크기 효과와 벽면 효과를 최소화 하였다. 하나는 점착인자(sticking factor)의 도입이고 다른 하나는 벽면으로부터 일정한 거리 이상 떨어져 있는 입자들만으로 구성된 혼합체를 사용하는 것이다. 점착인자는 위치에너지의 최소값과 기계적으로 안정적인 자리가 아닐 지라도 어떤 자리에서 고정될 수 있는 확률을 부여해 주어 인위적인 패킹을 만들어 주는 방법이다. 예를 들어 점착 인자가 "1"이라면 모든 입자들은 위에서 떨어져 처음 접촉하는 점에서 그대로 고정되게 되고 점착인자가 "0"의 값이라면 모든 입자들은 구조적으로 안정적인 자리를 찾을 때 까지 아래 방향으로 계속 구르게 된다. 점착 인자를 "0"과 "1" 사이의 값으로 조절하여 크기 효과를 최소화 할 수 있고 더불어 기공률의 제어도 가능하게 된다. 벽면 효과를 최소화 하기 위한 방법에 대한 설명은 다음과 같다. 혼합도 분석을 위한 샘플링 작업에서 벽면으로부터 일정한 거리(사용된 입자들 중에서 가장 큰 입자 지름의 3배 이상의 거리) 안에 있는 입자들에 대해서는 샘플링 작업이 되지 않도록 하는 옵션을 부여하여 벽면효과를 최소화 시켰다.

다룰 수 있는 고품질의 가상 혼합체를 일단 얻게 되면 실제 재료를 대상으로는 불가능한 여러 가지 작업들이 쉽게 가능해 진다. 예를 들어, 어떤 특정 원소들의 분포만 보고 싶으면 다른 원소들은 모두 제거된 특정 원소들만으로 구성된 뼈 모양의 혼합체를 볼 수도 있고, 어떤 원소들의 관통망치(percolation cluster)들의 크기와 모양이 궁금하면 그것들만으로 구성된 혼합체를 관찰할 수도 있다. 실제재료를 대상으로 하는 연구에서 연구자들이 흔히 하는 방법이 재료의 단면에 대한 미세 구조 관찰인데, 가상 혼합체를 대상으로 이 작업도 쉽게 가능하다. 사실 단면 관찰에 대한 작업은 매우 중요하게 여겨지는데 그 이유는 가상 혼합체를 대상으로 하는, 우리가 해석하게 될 여러 가지 혼합도 분석이 얼마나 현실성 있게 유효한가에 대한 직접적인 비교가 가능한 방법으로 실제 재료의 단면 관찰 결과와 비교 해석이 유용하기 때문이다. 가상 혼합체를 이용하여 단면 관찰하는 방법은 원하는

방향으로 얼마든지 가능한데 특히 이점은 콜로이드 결정과 같은 규칙배열 미세구조 물질의 방향성에 따른 물성 연구에 매우 유용하게 사용될 수 있다

혼합체의 단면을 얻게 되면 그것을 대상으로 Fig 2에서 보여 준 것과 같이 세가지 다른 분석이 가능하다. 첫째로, 이웃하는 원소와의 같은 거리에 위치하는 경계선을 그어 셀들을 만든 후 테셀레이션 분석이 가능하다. 두번째로는 이웃하는 입자들의 연결성을 검사하여 관통망치(percolation cluster)들의 크기와 분포 상태를 관찰할 수 있다. 마지막으로, 어떤 중심점으로부터 점점 멀어지는 동심 껍질(concentric shell)을 그려 그 속에 포함되어 있는 입자들의 농도에 대한 값들을 계산 할 수가 있다. 동심 껍질 분석의 한 예로서 Fig. 5에서는 WC-Co-VC 혼합체에서 Co 원소로 서로 다른 종류의 분말을 사용한 혼합체에 대하여 어떤 점으로부터 멀어짐에 따라 나타나는 Co 원소의 농도 변화를 10년의 샘플링에 대하여 표현하고 있다. 그림에서 보듯이 Euro-Co를 사용하였을 경우가 Starck-Co를 사용하였을 경우 보다 훨씬 빨리 원하는 조성으로 수렴함을 알 수 있다. 어떤 분석 방법을 이용하

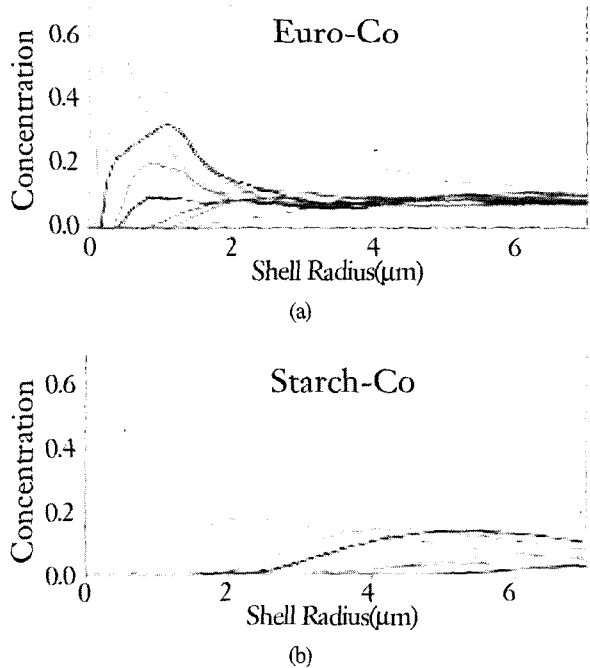


Fig. 5. The example of Co component concentration profile for WC/Euro-Co/Vc (a) and WC/Starck-Co/Vc mixtures (b).

Table 1. Characteristic Length Scales for Euro-Tungsten Cobalt versus HC Starck Cobalt in a Tungsten Carbide Cobalt Green Body

Mean Concentration Length Scale ( $\mu\text{m}$ )			
	Euro-Co	Starck-Co	Criteria, M
Co	3.38	4.45	$\frac{ X_i - \bar{X} }{\bar{X}} \leq 0.01$
VC	3.86	over 8	$\frac{ X_i - \bar{X} }{\bar{X}} \leq 0.001$
Concentration Variance Length Scale ( $\mu\text{m}$ )			
	Euro-Co	Starck-Co	Criteria, V
Co	3.45	over 8	$V(X_i) \leq 0.001$
VC	7.11	over 8	$V(X_i) \leq 0.0001$
Characteristic Length Scale ( $\mu\text{m}$ )			
	Euro-Co	Starck-Co	Maximum of Mean or Variance
Co	3.45	over 8	
VC	7.11	over 8	

여 혼합도를 분석할 것인가 하는 것은 연구 대상과 사용 목적에 따라 달라진다. 본 논문에서는 테셀레이션(Tessellation) 분석과 동심껍질(CSM) 분석에 대하여 설명하고 있고, 관투 뭉치(Percolation cluster) 분석에 대한 것은 다음 기회로 미룬다.

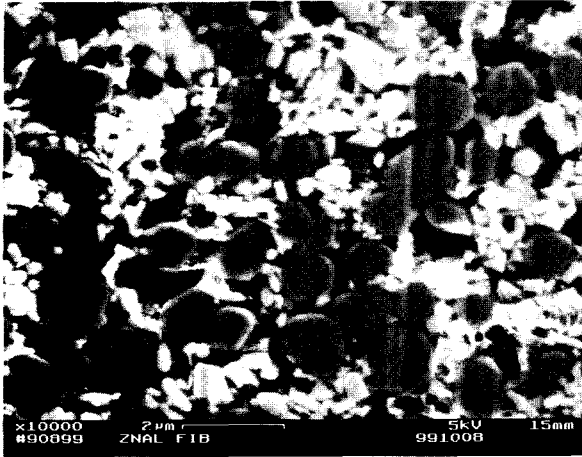
CSM 분석은 혼합도 특성 거리(mixedness characteristic length scale)를 계산하는데 매우 유용하다. 이 분석은 최소 1000 번 이상의 샘플링을 통하여 구한 평균 농도와 분포값에 대한 계산을 토대로 하게 된다. 허용한계값(tolerance limit)은 혼합도와 관련하여 이러한 값들의 허용치를 규정한 값이다. Fig. 4에서 예를 들어 설명했던 WC-Co-VC 혼합체를 대상으로 설명하면 다음과 같다. Euro-Co를 사용하여 혼합체를 만들었을 경우와 그것에 비하여 입자 크기가 10배 정도 큰 Starck-Co를 사용하여 만든 혼합체 내부의 Co 원소의 농도를 비교하여 보면 Fig. 5에서 보듯이 Euro-Co의 경우가 Starck-Co 경우보다 훨씬 짧은 거리에서 평균 농도(또는 투입원료조성)에 수렴하는 것을 알 수 있다. 다시 말하면, 평균 농도에 해당하는 농도를 가지는 부분을 만드는데 필요한 껍질의 중심거리가 Euro-Co의 경우에는  $3.38\mu\text{m}$  그리고 Starck-Co의 경우에는  $4.45\mu\text{m}$ 로 표시될 수 있으며 이 값들을 평균농도길이 스케일(Mean concentration length scale)이라 부르겠다. 이 값들의 의미에 대해 쉽게 설명하면 Euro-Co를 사용하였을 경우에  $3.38\mu\text{m}$  그리고 Starck-

Co를 사용하였을 경우에는  $4.45\mu\text{m}$  크기의 반지름을 가지는 구 형태의 영역이 되어야 우리가 원하는 조성을 만족시키게 된다는 것이다.

농도변화의 분산 값에 대한 관찰로부터 Euro-Co를 사용하였을 경우에  $3.45\mu\text{m}$  그리고 Starck-Co를 사용하였을 경우에는  $8\mu\text{m}$  이상의 반지름을 가지는 구 형태의 영역이 되어야 Co 농도 변화의 폭이 크지 않은 균일한 내부 구조를 가지는 혼합체가 형성됨을 알 수 있고 이 값은 최종 품질의 균일성 그리고 불량률과 직접적인 관계를 가지는 값이 된다. 농도가 투입한 조성에 수렴해야 하고 동시에 농도변화의 분산 값이 일정한 값보다 작아야 하므로 이 두 가지 조건을 동시에 만족시키는 거리 스케일(length scale)을 특성거리스케일(Characteristic Length Scale)이라 부르고 혼합품질 판단에 대한 척도로서 유용한 인자로 사용 가능하다. 따라서 이러한 방법을 통하여 우리는 Co의 공급원으로서 Euro-Co와 Starck-Co중에서 어떤 분말을 택하여야 할 것인가에 대한 구체적인 정량적 기준을 마련할 수 있는 것이다. Table 1에서는 Co와 VC 원소에 대해 이러한 방법으로 구한 값들을 표시하였다.

### 3. 혼합도 분석: 실험적 방법

실험적 접근법으로서의 혼합도 분석 연구 내용의 목적은 다음 두 가지이다. 첫 번째로, 실제 혼합체의 미세구조를 구조의 흐트러짐 없이 각 입자들의 조성구와 위치에 대한 분석이 가능한 방법을 확립하는 것이고, 두 번째로 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 분석한 혼합도와 직접적으로 비교 분석 가능한 종류의 자료를 얻을 수 있는 방법을 찾는 것이다. 우선 해결해야 할 과제로는 패키징되어 있는 혼합체의 단면을 얻는 작업이다. 소결된 재료와는 달리 혼합체는 매우 느슨하게 입자들이 패키징되어 있으며 매우 강도가 높은 입자들과 무른 입자들이 함께 공존하는 상태에서 매끈한 단면을 얻는 것이 쉬워 보이지는 않는다. 일반적인 기계적 폴리싱 방법으로는 느슨한 입자들이 빠져 나와 구멍을 형성하는 문제가 생겼으나 울트라마이크로톰(ultramicrotomy)을 사용하여 단면처리를 하였을 경우에 이 문제점을 많이 감소시킬 수 있었다. 그러나



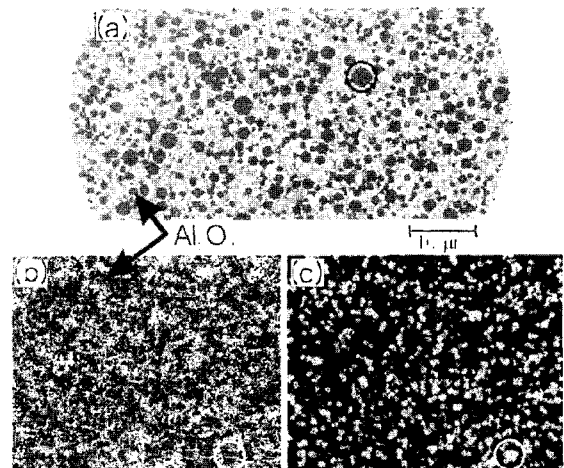
**Fig. 6.** Cross section of a green body consisting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO particles. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are darker gray and equiaxed. ZnO particles are a lighter gray and a range of shapes.

단면의 매끈함이 만족스러울 정도는 아니었고 더구나 울트라미크로톰 처리 자체가 숙련된 기술과 많은 시간이 필요한 과정이었다. 여러가지 방법을 시도해본 결과 최종적으로 FIBM(focused ion beam milling) 방법에 의하여 매우 매끈하고 깨끗한 단면을 얻는데 성공하였다. Fig. 6은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 혼합체의 FIBM 처리된 단면을 보여주고 있으며 WC-Co-VC와 같은 매우 강한 강도의 물질에 대해서도 깨끗한 단면을 얻는데 성공하였다. 이러한 submicron 길이 기준에서의 매끈한 단면과 EDS분석에 의한 원소 분석은 앞에서 언었던 가상 혼합체와의 혼합도 분석 결과와 직접적인 비교가 가능하게 하는 귀중한 결과들이다. 가상 혼합체를 대상으로 진행하였던 테셀레이션 분석과 CSM 분석 또는 관투멍치길이 등의 분석을 실제 재료에 대해서도 똑같이 적용하여 그 결과값을 비교함으로써 시뮬레이션 결과값의 신뢰도를 검증할 수 있기 때문이다.

특히 낮은 가속전압과 높은 해상력(~50 nm)의 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석이 가능한 최신 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy) 장비는 이러한 분석들이 비교적 쉽게 가능하도록 해준다. Fig. 7에서는 가상 혼합체에 대한 단면과 실제 재료의 단면을 동시에 보여주어 비교를 가능하게 하고 있다.

Fig.7-a는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO 분말들로 이루어진 가상 혼합체의 단면을 보여주고 있고 Fig.7-b,c는 실제 재료의 단면과 EDS맵을 보여 주고 있다. 이 예에서 선택된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO 재료는 분말입자형상이 비교적 구형에 가깝고 EDS 분석이 쉬운 물질로 선택하였으며, 혼합과정도 매우 약한 볼밀 공정을 통해 초기 입자크기 분포가 변하지 않도록 주의 하여 혼합체를 준비하였다. 이렇게 준비한 샘플의 경우에 그림에서 볼 수 있듯이 시뮬레이션 결과가 실제 재료와 놀라울 정도로 유사한 것을 알 수 있다. 이와 같은 방법으로 실제 재료와 가상 혼합체에 대한 단면 분석을 통하여 유사성이 확인되면 실제 재료를 대상으로 하기에는 어려움이 많은 여러 가지 혼합도 분석(1000번 이상의 샘플링, 여러 가지 각도에서의 단면, 특정 원소만의 분포도, 각 원소들의 상관관계 그리고 관투멍치 분석 등) 분석들을 시뮬레이션을 통하여 연구자의 손끝에서 이루어질 수 있게 된다.

혼합도의 분석에 있어서 유효한 방법 중의 하나가 테셀레이션(tessellation) 분석인데 특히 어떤 특정 원소의 확산거리가 중요할 경우 혼합체 내부의 특정 원소들을 중심으로 만들어지는 셀들의 면적(또는 부피)들의 분포



**Fig. 7.** (a) Cross section of the virtual mixture consisting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO particles. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are red and ZnO particles are green. (b) Cross section of a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO green body with lower magnification than Fig. 6. (c) an EDS map of the Alumina distribution in a cross section (b). Yellow color spots represent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles.



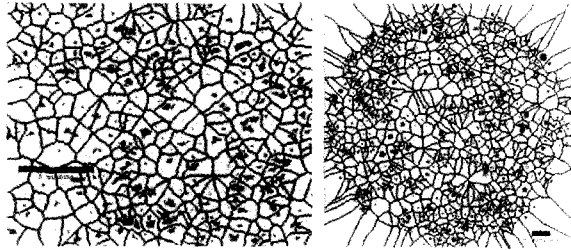


Fig. 8. The tessellation on the left was obtained from an EDS map of the cobalt distribution in a cross section of tungsten carbide/cobalt cermet green body. The tessellation on the right was obtained from the simulation of the same system.

가 최종 소결 재료의 균질성에 큰 영향을 끼치게 된다. 일반적으로 셀들의 크기가 작을수록 그리고 크기 분포의 분산이 작을수록 혼합도가 우수한 재료라고 말할 수 있다. Fig. 8에서는 WC-Co-VC 혼합체에 대하여 실제 재료의 단면을 대상으로 한 것과 가상 혼합체의 단면을 대상으로 한 테셀레이션 작업의 결과를 보여 주고 있다. 앞에서 보여준  $Al_2O_3$ -ZnO 혼합체 경우와는 달리 실제 재료와 가상 혼합체의 단면 모양이 조금 차이나고 있으며, 따라서 실제 재료의 셀의 크기가 시뮬레이션 셀의 크기보다 작은 결과를 보여주고 있다(Scale bar의 크기에 유의). 결과적으로 앞에서의  $Al_2O_3$ -ZnO 혼합체에 비하여 시뮬레이션 결과와 실제 재료의 유사성이 많이 떨어지고 있는데, 이것은 WC-Co-VC 혼합체의 경우에는 생산 현장에서 실제 사용 중인 혼합 공정 조건인 강한 불밀 조건으로 원료 분말들을 혼합하였고 이 과정에서 발생한 초기 분말들의 입도 분포 변화가 원인일 것으로 추측된다. 이 결과는 본 연구에서 개발된 프로그램을 이용하여 혼합체를 시뮬레이션하는 경우에, 혼합 공정에 투여하는 초기 입자들의 입도 분포를 검증 없이 시뮬레이션의 입력값으로 사용하면 오차가 발생할 수 있어 세심한 주의가 필요함을 말해 주고 있다. 정확한 시뮬레이션 결과를 위해서는 혼합공정 전의 분말 입도 분포가 아니라 혼합공정이 끝난 후 분말들의 입도 분포가 입력값으로 사용되어야 할 것이다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 혼합도에 대한 개념과 현장에서 쉽게 적용 가능한 실질적인 분석 도구를 소개하였고 실제 원료들의 입도 분포를 이용하여 가상 혼합체를 만들었으며 그것을 대상으로 여러 가지 혼합도 분석 방법을 설명하였다. 더 나아가, 실제 재료의 혼합도 분석을 위한 실험 방법을 소개하였고 마지막으로 시뮬레이션 결과 값과 실제 재료를 대상으로 한 결과값과의 비교를 통하여 그 유사성과 시뮬레이션의 유용성을 확인하였다.

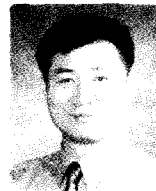
#### 감사의 글

본 연구는 Dr. Erick Gulliver, Dr. Geo Song과 Dr. Richard E. Riman (Department of Ceramic and Materials Engineering, Rutgers University, USA)의 도움으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. J. Ballato, J. DiMaio, E. Gulliver, D. G. Han, R. E. Riman, and D. L. Carroll, *Optical Materials*, **20**(1), 51-55 (2002).
2. P. R. Mort III and R. E. Riman, *Powder Tech.*, **82**(1), 93-104 (1995).
3. E. M. Tory, N. A. Cochrane, and S. R. Waddell, *Nature* (London), **220** 1023 (1968).
4. G.T. Nolan and P. E. Kavanagh, *Powder Technology*, **76** 309-16 (1993).

#### 한대곤



- 1988년 서울대 공대 무기재료공학과
- 1990년 동 대학원 무기재료공학과(석사)
- 1993-1998년 포항공과대학교 졸업(박사)
- 1997-2000년 Rutgers University, NJ USA 박사후 연수
- 2000년-현재 LG화학기술원 CRD연구소 연구원