Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 33, No. 12 pp. 1325~1330, 1996.

Sessile Drop의 형상으로부터 수치계산에 의한 표면장력 측정

정영수 · 井關孝善*
가야대학교 공학부
*東京工業大學 無機材料工學科
(1996년 8월 10일 접수)

A Numerical Method for Determining Surface Tension of Sessile Drop

Youngsoo Chung and Takayoshi Iseki*
College of Engineering, Kaya University
*Dept. of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology
(Received August 10, 1996)

요 약

Sessile drop method에 의해서 표면장력을 간단히 구하는 수치계산법을 계산프로그램과 같이 소개하였다. 이 방법에 의하면 표면장력의 계산에 필요한 data는 sessile drop 표면상의 임의의 한 점에서의 좌표(X,Z)와 그 점에서의 접선의 각도(θ), 그리고 밀도(ρ)가 전부이다. 따라서 sessile drop의 형상으로부터 가장 정밀한 측정이 가능한 임의의 점을 선정하여 그 점의 좌표, 접선의 각도를 측정하면 되므로 종래의 방법보다 정확한 값을 얻을 수 있다. 또한 4개의 data를 입력하는 것만으로 계산결과가 단시간에 나오므로 계산과정이 대단히 간단하다. Sessile drop의 크기, 접선의 각도, 밀도 등에 제한이 없으므로 응용범위가 넓다. 하나의 sessile drop에서 수개의 점으로부터 구한 각 표면장력의 값을 상호 비교하면 측정치 및 계산결과에 대하여 신뢰성을 높일 수 있다. 또한 이 수치계산법을 응용하면 pendant drop method에의 응용, 그외 sessile drop의 체적, 표면적, 접촉각의 계산 등에도 이용할 수 있다.

ABSTRACT

A new numerical method for determining the surface tension of a liquid drop by experimental measurement of the contour of the sessile drop is explained. In the present method, a very simple and short computer program enables the calculation of surface tension in a few seconds even by a low speed personal computer. It need not the use of any other numerical tables or complex techniques. X and Z-coordinates at one point on the contour of a sessile drop and the tangential angle at that point are all the data needed when the density of the drop is known. The results were compared with the values derived by a conventional method. This method can be used for the confirmation of measuring accuracy. Also the same concepts can be applied for the pendant drop method by changing only the sign of Z-coordinate from "+" to "−".

Key words*: *Numerical method, Surface tension, Liquid drop, Sessile drop, Computer program, Pendant drop

1. 서 론

액체의 표면장력을 구하는 방법은 오래전부터 알려져 왔다. 그 대표적인 방법이 sessile drop method 및 pendant drop method이다. 이들 방법에서는 liquid drop의 밀도 및 형상을 정확히 측정하여, Bashforth and Adams[1]가 작성한 표, 또는 Andreas 등[2]이 준비한 표를 각각 이용하여 수단계의 계산과정을 거쳐 그 liquid drop의 표면장력을 구한다.

그런데 이들 방법을 이용하기 위해서는 liquid drop의 형상을 측정할 때 제한이 있다. 즉, sessile drop method에서는 접점의 좌표를 구할 때 접선의 각도가 90° 또는 어느 특정한 각도의 접선과 만나는 접점을 이용한다. 그렇지 않은 경우에는 계산이 불가능하거나 계산과정이 복잡하고 오차가 커진다. Pendant drop method에서는 liquid drop의 최대폭과 같은 크기의 높이

에서의 폭을 측정하여 표면장력의 계산에 이용한다. 또한 계산과정에서 그들이 만든 표를 이용하지만 그들의 표가 모든 경우에 대응되지 않으므로 내삽법, 외삽법 등과 같은 근사계산을 하게 된다. 이 단계에서 오차가 크게 될 가능성이 있다. 오차가 크게 되는 것에 관해서는 Bashforth를 비롯하여 많은 사람들이 인정하고 있으며 또한 토론도 많았다. 따라서 liquid drop의 형상을 측정할 때 오차를 작게 하는 방법, 또는 수치계산에 의한 새로운 계산법 등이 제안되어 왔다[1-6]. 이들은 기본적으로 Youngs and Laplace가 제안한 macroscopic menisci의 형상에 관한 방정식을 이용하지만 표면장력을 계산하기까지의 과정이 간단하지 않다.

그러나 여기서 제안하는 수치계산법을 이용하면 앞에서 언급한 여러 가지의 제약이 필요없다. 접선의 각도에 관계 없이 가장 정밀하게 측정이 가능한 접점을 선택하여 그 점에서의 좌표 및 접선의 각도를 읽으면 된다. 또한 계산과정에서 내삽법 등의 근사계산이 없으므로 오차가 크게될 가능성이 작다. 그외 여러 가지 응용이 가능하므로 다음과 같이 sessile drop method를 이용하여 측정한 data를 이용하여 표면장력을 계산하는 새로운 수치계산법을 종래의 방법과 비교하여 설명하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 종래의 방법

Liquid drop의 형상은 중력에 의해 생기는 내부로부터의 정수압과 표면장력에 의한 힘과의 균형에 의해 정해진다[1]. Liquid drop 표면상의 임의의 점 A(Fig. 1)에 작용하는 정수압의 크기를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$P_1=\rho gZ+P_0 \tag{1}$$

여기서 P_1은 정수압, ρ는 liquid drop의 밀도, g는 중력가속도, Z는 liquid drop의 정점에서부터의 수직거리, P_0는 상수이다.

한편, 같은 점에서 표면장력에 의해 내부로 작용하는 힘은 다음 식과 같다.

$$P_2=\gamma(1/R_1+1/R_2) \tag{2}$$

여기서 P_2는 표면장력에 의한 힘, γ는 liquid drop의 표면장력, R_1 및 R_2는 주곡율반경이다.

따라서 (1)식, (2)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\rho gZ+P_0=\gamma(1/R_1+1/R_2) \tag{3}$$

그런데 정점에서는 $Z=0$, $R_1=R_2$이므로 (3)식으로부터

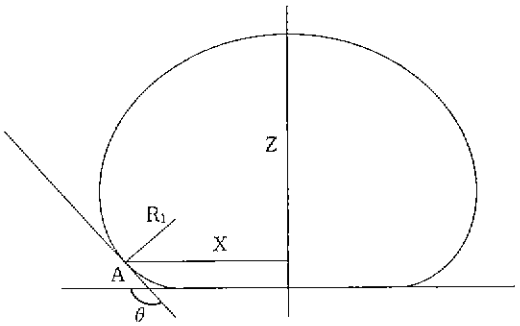

Fig. 1. Profile of a sessile drop and identification of the geometrical parameters.

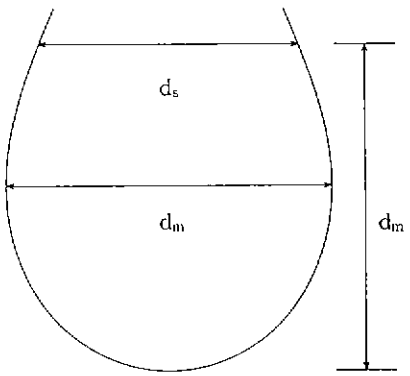

Fig. 2. Profile of a pendant drop and identification of the geometrical parameters.

$P_0=2\gamma/R_1=2\gamma/b$가 된다. 단, b는 정점에서의 주곡율반경이다. Fig. 1에서 R_2는 $X/\sin\theta$와 같은 크기를 가진다. 이 관계를 이용하면 (3)식은 다음과 같이 된다. 단, 여기서 R_1을 r로 바꾸어 표시했다.

$$\rho gZ+2\gamma/b=\gamma(1/r+\sin\theta/X) \tag{4}$$

Bashforth and Adams[1]는 sessile drop의 경우, $\beta=\rho gb^2/\gamma$라고 하는 량을 정의하여 방대한 량의 계산과정을 거쳐 β, X/b, Z/b, θ, X/Z(특히 $\theta=90°$일 경우) 사이의 상관관계를 표로 정리하였다. 이 표를 이용하여 표면장력을 계산하는 방법은 Ellefson 등[7]이 상세하게 설명하였다. 한편 pendant drop에서도 (4)식이 그대로 성립하지만 Z의 부호가 반대이다. Andreas 등[2]은 pendant drop에서 Fig. 2에서와 같이 liquid drop의 최대 폭과 그 값과 같은 크기의 높이에서의 폭과의 비와 J라는 변수와의 상관관계를 표로 정리하였다. 이 표를 이용하여 liquid drop의 표면장력을 계산하는 방법은 Murr[8]가 상세히 소개하고

있다.

2.2. 새로운 수치계산법

밀도(ρ)가 알려진 liquid drop에서 정점에서의 곡율반경(b)과 표면장력(γ)의 크기가 정해지면 접선의 각도가 θ로 되는 점의 좌표 (X,Z)가 (4)식을 이용한 수치계산을 통하여 다음과 같이 구해진다.

초기상태로서 정점에서는 $X_0=0$, $r_0=b$, $\theta_0=0$라고 쓸 수 있다. θ의 크기를 소량(Δθ) 증가시켜서 θ_1이라고 하면 X_1, Z_1이 계산된다. 이 계산값 X_1, Z_1을 이용하면 (4)식으로부터 θ_1일 때의 곡율반경 r_1이 구해진다. 다시 θ를 소량 증가시켜 그 때의 접촉각을 θ_2라고 하면 X_2, Z_2 및 r_2가 같은 방법으로 구해진다. 이 과정을 식으로 나타내면 다음과 같이 된다.

$$\theta_1=\theta_0+\Delta\theta=\Delta\theta$$
$$X_1=r_0\ (\sin\theta_1-\sin\theta_0)=b\sin(\Delta\theta)$$
$$Z_1=r_0\ (\cos\theta_0-\cos\theta_1)=b\ (1-\cos(\Delta\theta))$$
$$r_1=1/(2/b+980\ \rho Z_1/\gamma-\sin(\Delta\theta)/X_1)$$

$$\theta_2=\theta_1+\Delta\theta=2\Delta\theta$$
$$X_2=X_1+r_1\ (\sin\theta_2-\sin\theta_1)$$
$$Z_2=Z_1+r_1\ (\cos\theta_1-\cos\theta_2)$$
$$r_2=1/(2/b+980\ \rho Z_2/\gamma-\sin\theta_2/X_2)$$
.....
$$\theta_n=\theta_{n-1}+\Delta\theta=n\Delta\theta$$
$$X_n=X_{n-1}+r_{n-1}\ (\sin\theta_n-\sin\theta_{n-1})$$
$$Z_n=Z_{n-1}+r_{n-1}\ (\cos\theta_{n-1}-\cos\theta_n)$$
$$r_n=1/(2/b+980\ \rho Z_n/\gamma-\sin\theta_n/X_n)$$
.....

이러한 과정을 반복하여 θ_n의 크기가 접선의 각도 θ와 동일하게 되면 그 때의 X_n, Z_n이 구해지고 이 때 $\theta=\theta_n$, $X=X_n$, $X=Z_n$이 된다.

이 방법을 활용하면 정점에서의 곡율반경(b), 표면장력(γ)의 값을 모르는 경우에도 (X,Z), θ의 측정값으로부터 표면장력을 구하는 것이 가능하다. 즉, 초기조건으로서 정점에서의 곡율반경(b′)과 표면장력(γ′)의 값을 가정한다. 그러면 가정치 b′, γ′에 대응하는 접촉각 에서의 (X′, Z′)이 앞에서 설명한 방법에 의해 계산된다. 이렇게 계산된 값을 측정치(X,Z)와 비교한 결과 X와 X′, Z와 Z′이 모두 허용범위 이내의 오차로서 일치하면 이 때의 γ′가 구하고자 하는 표면장력(γ)이 된다. 만약 일치하지 않는 경우에는 초기에 가정한 곡율반경(b′)과 표면장력(γ′)의 값을 변화시켜 일치할 때까지 반복계산한다. Fig. 3에 personal computer로 간단히 작성하여 계산에 이용할 수 있는 BASIC program을 나타내었다.

```
100 INPUT "DENSITY      = ",D  REM UNIT=g/cm3
110 INPUT "ANGLE        = ",A  -REM UNIT=degree
120 INPUT "X            = ",XX-REM UNIT=cm
130 INPUT "Z            = ",ZZ REM UNIT=cm
140 B=(XX+ZZ)/2/5 DB=B S=D*100/5 DS=S RAD=3 14159/180
150 XB1=1 ZB1=1 N=0
160 Z=0 T1=0.DT=3 R=B X=.000001-N=N+1
170 IF N>200 THEN GOTO 320
180 T2=T1+DT
190 X=X+R*(SIN(T2*RAD)-SIN(T1*RAD))
200 Z=Z+R*(COS(T1*RAD)-COS(T2*RAD))
210 R=1/(2/B+980*D/S*Z-SIN(T2*RAD)/X)
220 T1=T2
230 IF T2>A THEN GOTO 250
240 GOTO 180
250 PRINT N,X,XX,Z,ZZ,B,S
260 XB2=XX-X ZB2=ZZ-Z
270 IF ABS(XB2)<.0001 AND ABS(ZB2)<.0001 THEN GOTO 330
280 IF XB2*XB1<0 THEN DB=-.5*DB
290 IF ZB2*ZB1<0 THEN DS=-.5*DS
300 B=B+DB.S=S+DS XB1=XB2 ZB1=ZB2
310 GOTO 160
320 PRINT "ERROR.  CHECK INPUT DATA":GOTO 340
330 PRINT:PRINT PRINT "SURFACE TENSION IS",INT(S),"mN/m"
340 END
```

Fig. 3. BASIC program for the calculation of surface tension of a sessile drop.

Table 1. Densities and Surface Tensions of Several Materials

Material	Temp. (℃)	Density (g/cm^3)	Surface tension (N/m)	Reference
Ag	1100	9.17	0.894	9)
Cu	1100	7.924	1.220	9)
Fe	1550	7.01	1.865	9)
Water	10	0.9997	0.07422	9)
Sodium silicate (41.6 wt.%Na_2O)	1022	2.17	0.306	7)

3. 계산예

Sessile drop method의 경우에 한해서 Fig. 3에 나타낸 program을 이용하여 몇가지 계산을 하였다. 또한 종래의 방법에 의한 계산결과와 비교하여 그 유용성을 확인하였다.

계산에 이용한 5종류의 물질의 밀도 및 표면장력의 문헌치를 Table 1에 나타내었다. 계산에 필요한 data는 임의의 접점에서의 접선의 각도(θ), 접점의 좌표(X, Z), 그리고 밀도(ρ)이다. Table 2에 이들 data와 계산결과를 표시하였다. BASIC program을 이용한 계산결과가 종

Table 2. Comparison of Surface Tensions Calculated by the Present Numeric Method and those Obtained using Tables*

Material	X** (cm)	Y** (cm)	Angle (°)	Surface tension obtained by the numerical method (N/m)	Surface tension obtained using tables (N/m)
Ag	0.3000	0.2552	90	0.894	0.889
Ag	0.2500	0.2897	110	0.894	—
Cu	0.3000	0.2686	90	1.213	1.219
Cu	0.2700	0.3429	114	1.213	—
Fe	0.3000	0.2803	90	1.866	1.873
Fe	0.3301	0.2607	80	1.863	—
Water	0.3000	0.2456	90	0.07426	0.0751
Water	0.2032	0.3301	140	0.07426	—
Sodium silicate (41.6wt.%Na_2O)	0.4891	0.3782	90	0.306	0.306

*in ref. 1, ** in Fig. 1

Table 3. Calculation of Surface Tensions for Various Liquid Drops

No.	Density (g/cm^3)	Angle (°)	X (cm)	Z (cm)	Surface tension obtained by the numerical method (N/m)	Surface tension obtained using tables (N/m)
1	1	80	0.18452	0.14534	81	—
2	1	80	0.18818	0.15102	118	—
3	1	80	0.32521	0.22977	80	—
4	1	80	0.34123	0.25074	120	—
5	1	90	0.18680	0.17169	82	82
6	1	90	0.19063	0.17946	122	123
7	1	90	0.32824	0.26461	81	81
8	1	90	0.34473	0.29100	121	121
9	1	120	0.16863	0.24077	81	—
10	1	120	0.17056	0.25545	121	—
11	1	120	0.30581	0.35101	80	—
12	1	120	0.31839	0.39217	120	—
13	5	80	0.18452	0.14534	404	—
14	5	80	0.18818	0.15102	590	—
15	5	80	0.32521	0.22977	400	—
16	5	80	0.34123	0.25074	601	—
17	5	90	0.18680	0.17169	410	408
18	5	90	0.19063	0.17946	609	616
19	5	90	0.32824	0.26461	404	403
20	5	90	0.34473	0.29100	605	605
21	5	120	0.16863	0.24077	405	—
22	5	120	0.17056	0.25545	606	—
23	5	120	0.30581	0.35101	402	—
24	5	120	0.31839	0.39217	602	—

Table 3. Continued

No.	Density (g/cm^3)	Angle (°)	X (cm)	Z (cm)	Surface tension obtained by the numerical method (N/m)	Surface tension obtained using tables (N/m)
25	9	80	0.18423	0.14489	707	–
26	9	80	0.18832	0.15125	1072	–
27	9	80	0.32400	0.22825	697	–
28	9	80	0.34190	0.25164	1102	–
29	9	90	0.18649	0.17108	719	714
30	9	90	0.19078	0.17977	1114	1130
31	9	90	0.32700	0.26271	705	706
32	9	90	0.34541	0.29214	1105	1109
33	9	120	0.16846	0.23966	706	–
34	9	120	0.17062	0.25605	1114	–
35	9	120	0.30484	0.34813	703	–
36	9	120	0.31889	0.39401	1105	–

래의 방법, 즉 Bashforth and Adams[1]가 작성한 표를 이용하는 방법으로 구한 값과 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 이 program을 이용할 경우 임의의 점에서 좌표와 각도를 측정하면 표면장력의 계산이 가능하지만 종래의 방법에서는 각도의 선택에 제한이 따르기 때문에 θ가 80°, 110°, 114° 등인 경우 계산이 복잡해진다. 내삽법에 의한 계산과정에서 오차가 생기는 것도 피할 수 없다. 그러나 Fig. 3의 program을 이용할 경우 personal computer에 4개의 data(θ, X, Z, ρ)를 입력하는 것 만으로 수초 이내에 결과가 나온다.

Fig. 3에 나타낸 program이 보다 일반적으로 응용이 가능한지 확인하기위해 밀도, 접선의 각도 및 liquid drop의 크기를 변화시켜가며 계산하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Program을 수정하지 않고 광범위하게 응용될 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 물론 θ가 80°와 같은 경우, 종래의 방법으로는 계산이 곤란하다. θ가 90°, 120°인 경우에는 종래의 방법으로 계산한 결과와 잘 일치한다.

이 계산법에서 Z축의 부호를 반대로 하면 Pendant drop method에 응용이 가능하다. 왜냐하면 pendant drop의 형상도 (4)식을 따르기 때문이다. 그러나 Fig. 3의 program을 그대로 이용할 수는 없다. 왜냐하면 변수들의 상관관계가 sessile drop의 경우와 다르기 때문이다.

Sessile drop method에서 가장 곤란한 점의 하나는 좌표값(X,Z)의 측정오차이다. 수치계산에 의한 이 방법을 이용하면 이의 보완이 가능하다. 접선을 특정한 각도에서 정할 필요가 없기 때문에 하나의 liquid drop에 대해서 (X,Z)를 정밀하게 측정할 수 있는 여러 곳에서 data를 취해 그 계산결과를 상호 비교하는 것으로 틀린 data를 선별할 수 있을 것이다. 그외에도 수치계산에 의한 체적의 계산, 표면적의 계산, 접촉각의 계산 등도 가능해진다. 이 경우 liquid drop의 정점에서부터 밑면까지의 거리(Zmax)의 값도 필요하다.

4. 요 약

Liquid drop의 표면장력의 측정 및 계산을 간단히 할 수 있는 수치계산법을 BASIC program과 함께 소개하였다. 이 방법에서는 sessile drop의 밀도(ρ), 표면상 임의의 점에서의 접선의 각도(θ)와 접점의 좌표(X, Z)의 4개의 data를 입력하는 것만으로 표면장력의 값을 알 수 있다.

계산결과를 종래의 Bashforth and Adams의 표를 이용하는 방법에 의한 계산결과와 비교한 결과 일치하였다. 그러나 종래의 방법에서는 접선의 각도 등에 제약이 있으나 수치계산법에서는 가장 정밀한 측정이 가능한 점을 선택하여 data를 취하면 되므로 그만큼 정확한 결과를 기대할 수 있다. 밀도, 접선의 각도 및 liquid drop의 크기를 변화시켜가며 계산한 결과 program을 수정하지 않고 광범위하게 적용할 수 있다는 것을 확인하였다. 한 개의 liquid drop에 대해서 측정이 용이한 다수의 점에서 data를 취하여 그 계산결과를 상호 비교하면 정밀도의 향상을 기대할 수 있다. 그 외에도 수치계산을 이용하면 pendant drop method에의 응용, 체적의 계산, 표면적의

계산, 접촉각의 계산 등이 가능하다.

REFERENCES

1. F. Bashforth and J.C. Adams, "An Attempt to Test Theories of Capillarity," Cambridge University Press, Cambridge (1883).
2. J.M. Andreas, E.A. Hauser and W.B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1001 (1938).
3 C. Maze and G. Burnet, "Modifications of a Non-linear Regression Technique used to Calculate Surface Tension from Sessile Drops," *Surface Science*, **24**, 335-342 (1971).
4. Y. Rotenberg, L. Boruvka and A.W. Neumann, "Determination of Surface Tension and Contact Angle from the Shapes of Axisymmetric Fluid Interfaces," *J. Colloid and Interface Science*, **93**(1), 169-183 (1983).
5. F.S. Shyr, "An Approximate Method to Determine the Surface Tension from a Sessile Drop," *J. Mater. Sci. Letters*, **10**, 946-948 (1991).
6. K. Halada and Y. Muramatsu, "Measurements of the Surface Tension and Contact Angle of Molten Metals by Contour Curve Fitting Method," *J. Japan Inst. Metals*, **52**(1), 43-49 (1988).
7. B.S. Ellefson and N.W. Taylor, "Surface Properties of Fused Salts and Glasses," *J. Am. Ceram Soc.*, **21**(6), 193-213 (1938).
8. L.E. Murr, "Interfacial Phenomena in Metals and Alloys," Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA (1975).
9. R.C. Weast and M.J. Astle, "CRC Handbook of Chemistry and Physics," CRC Press, Boca Raton, Florida (1979).