

SiO₂ 나노입자 현탁액의 충돌 및 퍼짐에 관한 실험적 연구

허형규^{*} · 이상준[†]

Experimental study on impact and spreading of SiO₂ nanoparticle colloidal suspension droplets

H K Huh, S J Lee

Abstract. The impact and spreading behaviors of silicon dioxide nanoparticle colloidal suspension droplets were quantitatively visualized using a high-speed imaging system. Millimeter-scale droplets were generated by a syringe pump and a needle. Droplets of different velocity were impacted on a non-porous solid surface. Images were consecutively recorded using a CMOS high-speed camera at 5000 fps (frames per second) for millimeter-scale droplets. Temporal variations of droplet diameter, velocity and maximum spreading diameters were evaluated from the sequential images captured for each experimental condition. Effects of Reynolds number, Weber number, and particle concentration were investigated experimentally.

Key Words: Colloidal suspension(현탁액), droplet(액적), high-speed imaging(고속촬영)

1. 서 론

고체 표면에 충돌하는 액적에 관한 연구는 그 자체의 물리적인 현상뿐만 아니라¹⁾ 잉크젯 프린팅, 스프레이 페인팅, 농약 살포 등과 같은 다방면의 산업적 응용을 목적으로 활발하게 진행되어 오고 있다²⁾. 특히 최근에는 고분자 물질을 잉크로 이용하여 태양전지나 트랜지스터와 같은 구조물을 인쇄하는 3차원 인쇄기술이 차세대 성장 동력으로 주목받고 있다.³⁻⁶⁾

Rioboo등⁷⁾은 액적이 고체표면에 충돌할 때 일어나는 현상을 kinematic, spreading, relaxation, wetting 그리고 equilibrium의 다섯 단계로 구분하였다. 초기속도 V_0 로 이동하는 지름이 D_0 인 액적은 수직방향의 초기 운동에너지를 가지는데, 이 운동에너지는 액적이 고체표면에 접촉하는 순간 수평방향으로 접촉선(contact line)을 확장시키는데 이용된다. 접촉선의 직경이 D_0 가 될 때 까지가 kinematic단계이고 접촉선이 최대값을 가지는 순간 까지를 spreading 단계로 구분한다. 이 과정에서 액체의 표면

장력이 접촉선의 이동을 저항하는 요소로 작용하고, 접촉선이 확장됨에 따라 중앙부에 형성되는 얇은 lamella층에서 점도에 의해 초기 운동에너지가 소산되는데 이때를 relaxation 구간으로 볼 수 있다.⁸⁾ 그 후에는 고체표면의 젖음성(wettability)에 따라 접촉선이 천천히 확장되거나 퍼지지 않고 equilibrium 상태가 유지된다.⁹⁾ Kinematic과 spreading 단계에서는 액적이 고체표면에 충돌 한 후 수평방향으로 퍼지게 되는데 이때 액적의 충돌특성은 최대퍼짐수(maximum spreading factor) β_{max} 로 나타낼 수 있다. 최대퍼짐수는 D^*/D_0 로 무차원화 된 직경인데, 여기서 D^* 는 접촉선이 최대로 퍼졌을 때의 직경을 나타낸다.

대다수의 기존 연구들은 입자나 불순물이 없는 순수 유체를 이용하여 충돌특성을 연구하였다. 반면에 산업적 응용이 많은 현탁액의 충돌 현상에 관한 연구는 활발하지 못하였다. 현탁액에는 미세한 크기의 고체 입자가 분산되어 있어 유체역학적인 특성이 달라지게 되고, 충돌특성에 영향을 미칠 수 있다. 본 연구에서는 silicon dioxide(SiO₂) 나노 입자 현탁액을 이용하여 현탁액의 농도에 따른 충돌 특성 변화를 알아보고자 한다.

[†] 포항공과대학교 생체유체연구단

E-mail : sjlee@postech.ac.kr

^{*} 포항공과대학교 생체유체연구단

2 재료 및 실험방법

2.1 나노입자 현탁액 및 시편

본 연구에서는 직경이 22nm 인구형의 SiO₂ 나노입자의 표면을 negatively charge시켜 안정성을 높이고 counter ion으로 sodium을 이용하여 분산되어 있는 고 농축 현탁액(Sigma Aldrich, SiO₂ 50wt%)을 3차증류수로 1, 5, 10wt%농도를 갖도록 희석시켜 실험에 사용하였다. 희석된 현탁액의 유체역학적 성질을 측정하기 위하여 전자저울 및 피펫을 이용하여 밀도를 측정하고 표면장력은 tensionmeter를 이용하여 측정하였다. 용액의 밀도는 1.02kg/m², 표면장력은 69.17mN/m로 농도에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다. 점도계(Brookfield)를 이용하여 측정된 현탁액의 점도는 상온에서 각각 0.98, 1.08, 1.21cP이었다. 이것은 현탁액의 농도에 따라 부피율이 크게 변화하기 때문이다. 액체와 고체입자가 섞여 있는 현탁액의 점도는 액체의 점도와 부피율을 이용하여 예측할 수 있다. 즉, Einstein의 점도 식 $\mu_s = \mu_f(1 + 2.5 \cdot \phi)$ 을 이용하면 부피율이 낮은 현탁액의 점도 μ_s 를 유체의 점도 μ_f 와 부피율 ϕ 로 예측할 수 있다. 부피율이 높은 현탁액은 Guth and Simha의 모델이나 Thomas의 empirical 모델을 이용하여 보다 정확하게 예측할 수 있는데, 이들 모델은 아래와 같다.

Guth and Simha: $\mu_s = \mu_f(1 + 2.5 \cdot \phi + 14.1 \cdot \phi^2)$

Thomas: $\mu_s = \mu_f(1 + 2.5 \cdot \phi + 10.05 \cdot \phi^2 + 0.00273 \cdot e^{16.6 \cdot \phi})$

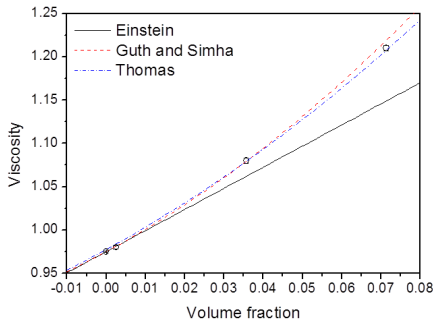


Fig. 1. Variation of the viscosity of SiO₂ colloidal suspension according to the volume fraction of nanoparticles. Solid line indicates the theoretical viscosity model of Einstein, while the red and the blue dashed-lines denote the Guth and Simha, and Thomas’s model, respectively.

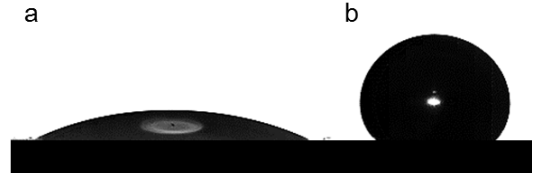


Fig. 2. Water droplets on (a) hydrophilic surface and (b) hydrophobic surface.

그림.1은 부피율을 변화시키면서 현탁액의 점도와 Einstein, Guth and Simha, 그리고 Thomas의 모델을 이용한 결과와 비교하여 나타낸 것이다. 부피율이 커질수록 점은 선으로 표현된 Einstein의 모델보다 빨간색점선, 파란색점선으로 표현된 Guth and Simha, 그리고 Thomas의 모델이 측정값과 보다 잘 일치한다.

젖음성이 큰 친수성 시편은 슬라이드 글라스를 에탄올에 담근 후 3차 증류수로 행구어 사용하였다. 물의 접촉각은 26°로 친수성으로 확인 되었다(그림2.a). 젖음성이 낮은 소수성 시편으로 표면 개질된 알루미늄을 사용하였는데, 물의 접촉각은 150°로 나타났다(그림2.b). 각각의 접촉각은 Smart drop(Femtofab)을 이용하여 측정하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 주사기와 바늘, 그리고 펌프를 이용하여 3.3mm 직경의 액적을 형성하였다. 그림3 과 같이 바늘 끝과 슬라이드글라스 사이의 높이를 변경시켜 액적의 초기속도 V_0 를 조절하였다. 액적의 충돌 직전과 직후의 퍼짐 과정을 고속카메라(Photron, Fastcam SA1.1)와 메탈 헬라이드램프(Dolan-Jenner, MH-100)를 이용하여 촬영하였다. 고속카메라의 프레임 속도(frame rate)는 5000 fps(frames/sec) 이며, 이때 프레임과 프레임 사이의 시간 간격은 0.2ms이다. 연속적으로 촬영한 영상으로부터 단일 액적의 움직임과 액적의 충돌속도를 계산하고 고체 표면과 충돌 후 최대 퍼짐 및 접촉선의 움직임을 추적하였다.

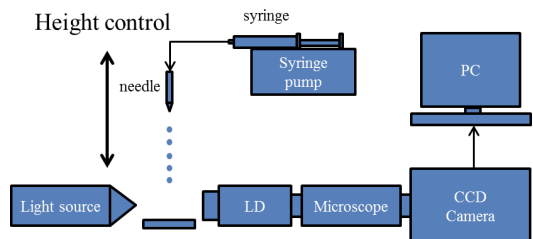


Fig.3. Experimental setup of droplet impingement

3. 결과 및 토의

3.1 액적의 충돌현상

소수성 고체 표면에 충돌하는 액적은 충돌 후 수평방향으로 시간 경과에 따라 접촉선의 직경이 커지고 최대직경에도달한 후 표면장력에 의해 다시 감소하게 된다.

그림4.a는 입자가 분산되지 않은 순수한 물이 0.9m/s의 속도로 소수성 표면에 충돌하는 경우에 대한 결과를 나타낸 것으로, 충돌순간으로부터 1, 2, 3, 4, 5, 6, 그리고 6.2ms이후의 영상을 보여주고 있다. 액적이 고체표면에 충돌한 후 퍼져 나갈 때 접촉각은 정(static)접촉 각과 유사하게 150°로 유지되며 3ms이후에 최대직경에 도달하였다.

그림 4.b는 나노입자가 10wt%농도로 분산된 현탁액 액적이 0.9m/s의 속도로 소수성 표면에 충돌하는 과정을 보여주고 있다. 전체적으로 나타나는 현상은 물과 유사하며 spreading 단계의 접촉각은 140°로 유지되었다.

그러나 충돌 후 3ms에서 나타나는 현상을 비교해보면 물에 비하여 현탁액이 최대 퍼짐에 도달하는 시간이 보다 짧은 것으로 나타났다. 또한 6.2ms 시간경과 시, 현탁액의 경우 표면장력에 의한 수축이 진행되어 수직방향 성분의 힘으로 전환되는 것을 물기둥으로 확인할 수 있다. 그러나 물의 경우 아직 수축이 완료되지 않아 이 시간까지 물기둥의 형성을 확인할 수 없었다. 이러한 현상학적 차이로부터 나노입자의 존재에 기인하여 점도가 증가하며 초기 에너지가 현탁액에서 보다 빠르게 소산되었음을 유추 할 수 있다.

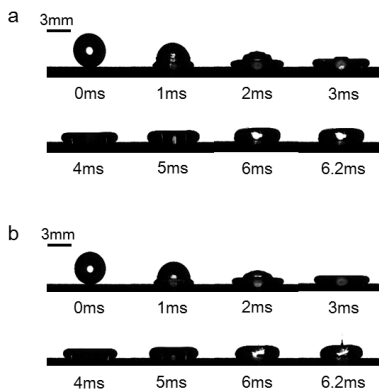


Fig.4. Drop impact phenomenology of (a) water and (b) 10wt% SiO₂ colloidal suspension. The initial impact velocity of each droplet is 0.9m/s and the scale bar indicates 3mm.

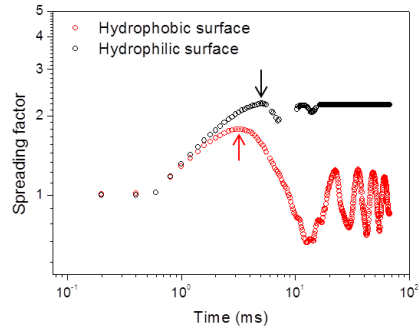


Fig. 5. Spreading factor of 10wt% SiO₂ colloidal suspension impacting on a hydrophobic surface (red hollow) and a hydrophilic surface (black circle). Red and black arrows indicate the maximum spreading moment of drops impacting on the hydrophobic surface and hydrophilic surface, respectively.

3.2 표면젖음성의 영향

표면 젖음성은 정적인 상태의 접촉각에 영향을 줄 뿐만 아니라(그림.2) 접촉선의 퍼짐과 후퇴에도 영향을 미친다. 그림.5는 10wt% 농도의 SiO₂ 현탁액이 친수성 표면(검은 색 원)과 소수성 표면(빨간색 원)에 0.9m/s속도로 충돌할 때, 접촉선의 직경변화를 시간의 함수로 나타낸 것으로, y축은 접촉선의 직경을 초기 액적의 직경으로 나누어 무차원화시킨 퍼짐수를 의미한다.

표면에 충돌한 액적은 약 0.6ms시간까지 퍼짐수가 1로 유지되다가(kinematic 단계) 접촉선이 초기 액적의 지름 보다 커지면서 최대 직경에이를 때까지 확장하게 된다(spreading 단계). 이때, 소수성 표면의 경우 표면과 액적 사이의 접촉저항이 친수성에 비해 매우 커서 에너지 소산이 많고 접촉선의 확장이 억제되어 짧은 시간 내에 최대 확장상태에 도달하게 된다. 이렇게 적게 퍼지는 현상은 그림.5에서 빨간색 화살표(소수성 표면의 최대퍼짐상태)와 검은색 화살표(친수성 표면의 최대퍼짐상태)를 비교함으로써 쉽게 확인할 수 있다.

소수성 표면에 충돌한 액적은 spreading 단계에 도달한 이후 표면장력에 의해 접촉선이 후퇴한다. 그리고 후퇴하는 접촉선에 기인하여 다시 수직방향의 운동성분이 생성되어 rebounding 하게 되며, 그 후에도 표면장력에 의하여 주기적인 진동이 발생하였다.

친수성 표면에 충돌하는 액적 역시 spreading 단계 이후에 접촉선의 후퇴가 발생하고 퍼짐수가 진동하는 양상

을 보이나 rebound되는 현상을 나타내지 않고 에너지가 급히 소산되어 일정한 퍼짐수를 가졌다.

3.3 속도의 영향

Weber number (We)와 Reynolds number(Re) 는 무차원 수로 $We = \rho v^2 l / \sigma$ 와 $Re = \rho v l / \mu$ 로 정의되며 각각 관성력과 표면장력, 관성력과 점도의 상대적 크기를 나타낸다. 이때 ρ , v , σ 는 각각 유체의 밀도, 액적의 충돌속도, 유체의 표면장력을 의미한다.

최대퍼짐수와 We 및 Re 의 관계는 $\beta_{max} \sim We^{1/4}$ 과 $\beta_{max} \sim Re^{1/5}$ 로 표현되는데, 전자는 운동에너지가 표면에너지로 대부분 전환되는 것이며 후자는 점성력에 의해 대부분의 에너지가 소산되는 경우이다.

그림.6은 10wt% 농도 현탁액의 We에 따른 최대퍼짐수의 변화를 나타낸 것이다. 점선은 $\beta_{max} \sim We^{1/4}$ 관계식으로 실험결과와 잘 일치하고 있다. 그림.7은 Re 에 따른 최대퍼짐수의 변화를 보여주고 있으며, 점선은 $\beta_{max} \sim Re^{1/5}$ 를 나타낸다.

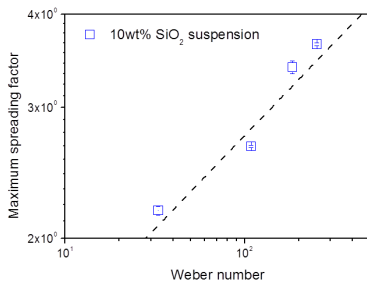


Fig.6. Maximum spreading factors of SiO₂ suspension impacting on a hydrophilic surface according to Weber numbers. Dashed line indicates $\beta_{max} \sim We^{1/4}$.

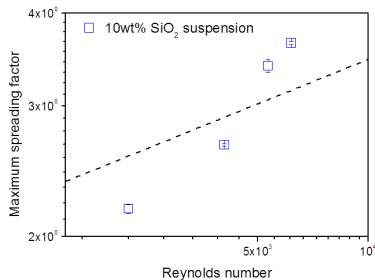


Fig.7. Maximum spreading factors of SiO₂ suspension impacting on a hydrophilic surface according to Reynolds numbers. Dashed line indicates $\beta_{max} \sim Re^{1/5}$.

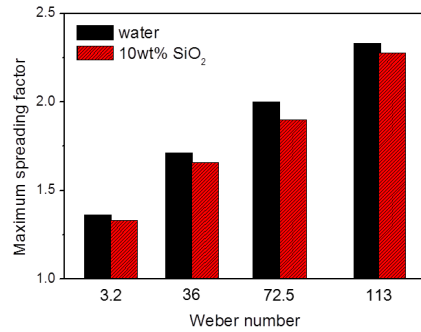


Fig.8. Comparison of maximum spreading factor of water (black column) and 10wt% SiO₂ colloidal suspension according to Weber number.

그림 6과 그림 7 에서 알 수 있듯이 SiO₂ 현탁액의 최대퍼짐수는 We로 잘 표현되며, 이는 액적의 운동에너지가 표면에너지로 대부분 전환됨을 의미한다.

3.4 입자농도의 영향

그림8.은 We 변화에 따른 소수성 표면에 충돌하는 물과 10wt%농도의 SiO₂ 현탁액의 최대퍼짐수를 비교한 결과이다. 물과 현탁액의 액적의 직경과 속도, 표면장력이 일정한 상태이므로 초기운동에너지는 동일하고 볼 수 있다. 그러나 현탁액의 경우 나노입자가 분산되어 있어 부피율이 증가하고 부피율 증가에 따라 점도도 증가한다. 그러므로 현탁액의 최대퍼짐수는 물의 최대퍼짐수 보다 작아지고 이것은 초기 액적의 운동에너지가 일정부분 점도에 의해 소산되어짐을 의미한다. 농도가 10wt%인 현탁액에서는 비록 그 차이가 5%정도로 적게 나타났지만 보다 높은 농도의 현탁액을 소수성 고체 표면에 충돌시키게 되면 나노입자에 기인한 점도 증가를 고려하여 최대퍼짐수를 예측하여야 한다. 그러나 10wt%보다 농도가 낮은 용액의 경우 입자의 영향을 확인하기 어렵다. 이는 충돌하는 표면이 소수성이므로 표면이 입자의 효과보다 더 큰 저항으로 작용하기 때문이다.

농도가 최대퍼짐수에 미치는 영향을 확인하기 위하여 농도가 1, 5, 10wt%인 농도의 현탁액 액적을 동일한 속도로 친수성 고체 표면에 충돌 시키고 최대퍼짐수를 비교하였다. 그림.9에서 볼 수 있듯이 동일한 속도(표면장력이 같으므로 동일한 We)로 충돌할 때 농도가 높아짐에 따라 액적의 최대퍼짐수가 감소함을 알 수 있다. 농도가 10배 증가할 때 최대퍼짐수는 약 20%감소하였다. 농도가 같은 현탁액의 최대퍼짐수는 표면장력에 지배적으로 영향을

받는다(그림.6). 그러나 서로 다른 농도의 현탁액 액적의 충돌 특성은 부피 율에 따른 점도 변화에 따라 달라지며 점도가 큰 유체일수록 퍼짐이 억제되는 것으로 나타났다.

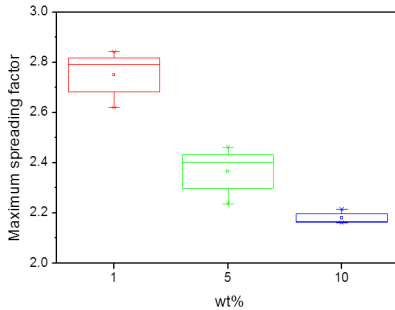


Fig.9. Effect of SiO₂ concentration on the maximum spreading factor.

4. 결론

SiO₂ 나노입자가 분산된 현탁액이 친수성과 소수성 고체표면에 충돌 할 때, 그 충돌 특성을 고속카메라를 이용하여 분석하였다. 나노입자는 현탁액의 밀도나 표면장력에는 크게 영향을 미치지 않고 부피 율에 의한 점도가 증가 하는 것으로 나타났다. 현탁액의 최대퍼짐수는 We로 표현되어지는데, 이것은 초기운동에너지가 표면에너지로 대부분 전환됨을 의미한다. 그러나 같은 We로 충돌하는 액적의 경우 입자의 부피 율이 높아짐에 따라 점도가 증가하여 최대퍼짐수가 감소하였다.

본 연구는 잉크젯 프린팅, 스프레이 페인팅, 농약 살포 등과 같은 다방면의 산업적 응용에 필요한 유용한 정보를 제공한다.

후 기

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP) (no. 2008-0061991).

참고문헌

- (1) D.B. Van Dam, and C. Le Clerc, 2004, Experimental study of the impact of an ink-jet printed droplet on a solid substrate. *Physics of Fluids*. 16(9): p. 3403-3414.
- (2) R.Andrade,O. Skurtys, and F. Osorio, 2012, Experimental study of drop impacts and spreading on epicarps: Effect of fluid properties. *Journal of Food Engineering*. 109(3): p. 430-437.
- (3) T. Aernouts et al., 2008, Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*. 92(3).
- (4) D.Angmoet al., 2013, Low-cost upscaling compatibility of five different ITO-free architectures for polymer solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 130(2): p. 944-954.
- (5) D.Angm and F.C. Krebs, 2013, Flexible ITO-free polymer solar cells. *Journal of Applied Polymer Science*. 129(1): p. 1-14.
- (6) Y.Y.Noh et al., 2007, Ink-jet printed ZnO nanowire field effect transistors. *Applied Physics Letters*. 91(4).
- (7) R.Rioboo, M. Marengo, and C. Tropea, 2002, Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces. *Experiments in Fluids*. 33(1): p. 112-124.
- (8) J.Eggers et al., 2010, Drop dynamics after impact on a solid wall: Theory and simulations. *Physics of Fluids*. 22(6).
- (9) S.Jung and I.M. Hutchings, 2012, The impact and spreading of a small liquid drop on a non-porous substrate over an extended time scale. *Soft Matter*. 8(9): p. 2686-2696.