

가열된 금속표면에 놓인 증발하는 액적의 내부유동 가시화

박창석* · 임희창*†

Internal flow visualization of an evaporating droplet placed on heated metal plate

Chang-Seok Park* and Hee-Chang Lim*†

Abstract This study aims to visualize the Marangoni flow inside a droplet placed on heated hydrophobic surface and to measure its internal velocity field. The experimental result shows that the internal velocity increases with the increase of the plate temperature. In addition, the temperature difference induces the initial flow and drives the Marangoni circulation inside the droplet as soon as the evaporation starts (i.e. the thermal Marangoni flow). The fluorescence particles in the droplet trace two large-scale counter-rotating vortex pairs yielding the downwards flow along the vertical central axis. These vortex pairs gradually become small and move towards the contact line as time goes by, and this Marangoni flow sustains only for a half of the total evaporation time.

Key Words : Marangoni flow(마랑고니 유동), Hydrophobic Surface(소수성 표면), Deionized water (탈이온수), Flow Visualization(유동가시화)

1. 서론

고체표면 위에 올려진 액적이 증발할 때 액체-기체 계면에서 온도구배가 생성되는데, 이는 표면장력 구배를 유발하여 액적 내부에 유동을 생성시킨다. 이를 마랑고니 유동(Marangoni flow) 혹은 열 모세관유동이라고 한다. Thomson에 의해 1850 년대에 처음 관찰된 마랑고니 유동은 많은 관심을 일으킨 현상으로 알려져 있다.⁽¹⁾ 그는 와인 잔의 벽면에서 연속적으로 알코올이 증발하면서 표면장력차이가 발생하고, 국부적으로 표면장력이 큰 액적(droplet)들이 형성되는 것을 확인하였다. 이

액적들은 증력에 의해 벽면을 따라 불규칙하게 흘러내리면서 벽면에 커튼형상을 보임으로써 흥미로운 공학적 관심을 끌게 되었다.

표면장력의 변화 및 차이에 의한 마랑고니유동은 액적이 증발하는 동안 액적 내부에서 불균일한 온도, 액적 표면에서의 불순물 혹은 계면활성제 등의 변화에 의해 일반적으로 발생 된다고 알려져 있으며 이후 많은 연구가 진행되었다.⁽²⁻⁹⁾

증발하는 액적 내부에서 발생하는 마랑고니 유동은 침전물 패턴에 중요한 영향을 미친다. Wang 등은 마랑고니 유동을 이용하여 기관 위에 다공성 박막 패턴을 만들어내었다.⁽²⁾ Truskett 등은 계면활성제(surfactant)를 사용하여 액적 내부의 계면활성제 농도를 변화함으로써 표면장력차이를 발생시켜 기관 위에 입자증착(particle deposition) 패턴을 변화시켰다.⁽³⁾ 이 외에도 마랑고니 유동은 코팅

† School of Mechanical Engineering,
Pusan National University
E-mail: hclim@pusan.ac.kr

* 부산대학교 기계공학부

(coating), 박막 증착(thin film deposition), 크리스탈 성장(crystal growth) 및 광자 재료의 생산(production of photonic materials)등 중요한 역할을 담당하고 있다.

최근에는 광학 재료 생산과 박막 형성 등을 위해 탈이온수(deionized water) 액적 증발 시 발생하는 마랑고니 유동에 대해서도 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, Hu와 Larson은 친수성(Hydrophilic) 표면 위에서 유기 용매(organic solution) 중 옥탄(octane) 액적이 증발할 때 입자의 침전물들이 액적 내부의 중심에 형성되는 것을 관찰하여 마랑고니 유동이 존재하는 것을 입증하였다.⁽⁴⁾ 하지만 그들은 탈이온수 액적에서는 이러한 현상을 관찰하지 못하였다. 그 이유는 순수한 물방울이 계면활성제에 의하여 오염되기 쉽기 때문이라고 보고하고 있다. Xu등은 액적이 증발할 때 내부 유동을 관찰하였다.⁽⁵⁾ 그들은 친수성 표면(glass 등) 위에서 탈이온수 액적이 증발할 때 마랑고니 유동이 존재하는 것을 증명하였다. 그러나 액적의 증발에 따른 액적 내부유동의 존재에 대해서는 최근까지도 많은 논란 및 결과들이 제시되고 있는 상황이다.

Girard 등은 수치해석적으로 미세중력(micro-gravity) 내에서 액적의 접촉각의 변화 및 친수성 표면의 온도 변화에 따른 액적의 증발률과 액적 내부 속도장을 조사 하였다.⁽⁶⁾ 또한 유사한 연구로 Girard 등이 친수성 열표면 위의 물방울의 증발에 대하여 수치해석적으로 연구하였다.⁽⁷⁾ 그들은 표면의 온도변화와 상대습도가 액적 증발과정에 미치는 영향에 관해서 연구하였다. 하지만 아직까지 표면 온도 변화에 따른 액적 내부 유동 및 그 원인을 밝히는 연구는 그리 많이 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 액적이 차지하는 많은 응용분야들의 적용 가능성을 파악하기 위한 기초연구로 단순한 액적에 대해 열을 가함으로써 마랑고니 유동이 발생하는지 확인하고, 그 액적의 내부유동특성을 파악하는 것을 목적으로 한다.

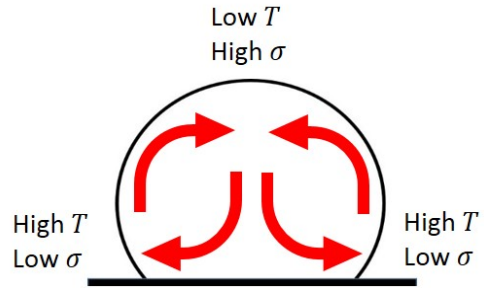


Fig. 1. Schematic diagram of Marangoni-flow

2. 이론적 배경

2.1 온도차에 의해 발생하는 마랑고니 유동

액체의 자유표면에서 표면에너지를 최소화 하려고 작용하는 장력을 표면장력이라 한다. 액적의 표면부근의 분자가 액체속의 분자보다 위치에너지가 크기 때문에 액체는 표면적에 비례하는 표면 에너지를 가지고, 이로 인해 표면장력이 발생한다. 이와 관련하여 대표적으로 Guggenheim-Katayama 식에 의하면 표면장력의 값은 다음과 같은 온도의 영향을 받는다.

$$\sigma = \sigma^* \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (1)$$

여기서 σ 는 표면장력이고, T_c 는 임계온도이며 σ^* 는 T_c 에서의 표면장력을 그리고 n 은 매개변수를 나타낸다. 액적의 전체적인 내부온도는 액적 내부의 위치에 따라 불균일하게 분포하며, 특히 액적의 표면에서는 표면장력이 균일하지 않다.

증발하는 액적내부의 마랑고니 유동은 반구형상의 세로축 단면을 봤을 때, 액적의 중심축에서 상단에서 바닥면으로 내려가고, 액적의 표면을 따라 상승하는 유동방향을 가지고 있는데, 이는 가열된 표면과 액적의 상단의 온도차에 의해서 발생하는 것으로 알려져 있다.

2.2 밀도 구배에 의해 발생하는 유동

가열된 표면 위의 액적은 액체-공기 계면에서 발생하는 마랑고니 유동뿐만 아니라, 액적 내부의

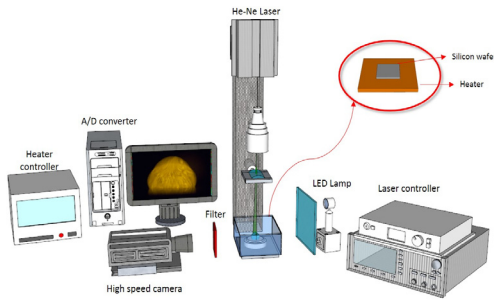


Figure 2. Experimental setup

밀도 구배에 의한 유동(레이리 유동)이 존재한다.

레이리유동을 나타내는 크기는 레이리 수로 정의되며 $g\beta c_0 a_0^2 / \nu D$ 로 표현된다.

여기서 g 는 중력가속도, β 는 열팽창계수, c_0 는 액체의 농도, a_0 는 액적의 지름, ν 는 운동 점성 계수, 그리고 D 는 이온 확산 상수 이다.

액적이 고체 표면 위에 올려져 있을 때, 두 유동의 방향은 액적 내부에서 반대 방향으로 흐른다. 마랑고니 유동속도와 레이리 유동속도의 비율 (U_{ma} / U_{Ra})은 $\alpha / k\rho g L^2$ 으로 스케일링 해석이 가능하였다.⁽⁸⁾ 여기서 α 는 온도에 의한 표면 장력 변화의 계수, k 는 열 팽창 계수, ρ 는 밀도, g 는 중력가속도, 그리고 L 은 특정 길이이다. $L \sim 1$ mm인 순수한 물방울의 경우, 마랑고니 유동속도가 레이리유동 속도보다 그 크기에 있어 약 10배 이상 크기 때문에, 밀도구배에 의한 유동은 거의 무시한다고 가정할 수 있다.

3. 실험 장치 및 방법

3.1 실험장치 및 조건

본 실험에서 소수성 표면을 가지는 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)를 만들기 위해 6wt% Teflon AF(601S2-100-6, Dupont)을 불화탄소 용매(FC-40, 3M)에 희석하여 농도 0.6wt%인 Teflon 용액을 제조하여, 500rpm에서 5초간, 2000rpm에서 30초간 스핀 코팅하였고, Teflon 박막의 접착력(adhesion)을 강화시키기 위해 165°C 핫플레이트에서 60분간 베이킹(baking)하였다. 그 결과 약 100nm 정도의 코팅두께를 생성하였다. 액체는 탈이온수(deionized

water)를 사용하였으며 액적의 크기는 $5\mu l$ 이고, 디지털 접촉각 측정기(CAM 100, KSV)를 사용하여 액적의 평형 접촉각(equilibrium contact angle)을 측정하였다. 그 결과 액적과 소수성 표면의 평균 접촉각은 $110^\circ \pm 3^\circ$ 라는 것을 확인할 수 있었다.

일정한 온도로 실리콘 웨이퍼를 가열해주기 위해 열기판을 사용하였고, 표면에 앞서 표면코팅 처리한 실리콘 웨이퍼 표면을 접착제로 붙인 후 설치하였다. 초고속카메라(FASTCAM SA3 120K, Photron)를 열기판 표면위에 놓인 액적을 관찰할 수 있도록 위치시켜 측면(side view)에서 내부유동을 관찰할 수 있도록 설치하였다. 본 실험의 시스템 구성은 Fig. 2와 같다.

증발하는 액적의 내부유동 관찰을 위해 초고속 카메라를 사용하여 가로(512pixel), 세로(512pixel)의 해상도와 초당 1,000 ~ 2000 프레임의 속도로 액적 내부의 움직임을 관찰하였으며, 일정한 실험 환경 조건을 위하여 실험 주위 온도를 $25 \pm 1^\circ C$, 습도는 $45\% \pm 5\%$ 로 유지하면서 보다 정확한 실험이 진행될 수 있도록 하였다.

3.2 실험방법

본 연구에서는 가열된 표면에서 액적이 증발하는 동안 액적 내부 유동패턴, 내부 유동속도에 대하여 분석하고자 다음과 같은 실험 과정을 수행하였다.

- (1) 실리콘 웨이퍼 표면과 초고속 카메라를 동일 선상에 두어 초점을 맞춘다.
- (2) 수평이 맞춰진 실리콘 웨이퍼 표면 위에 마이크로 피펫을 사용하여 실리콘 웨이퍼 판 위에 형광입자가 포함된 액적 $5\mu l$ 을 생성시킨다.
- (3) 실리콘 웨이퍼의 온도를 $20 \sim 60^\circ C$ ($5^\circ C$ 마다)가 되도록 열 기판을 설정해준다.
- (4) Laser sheet를 액적 정중앙에 배치한 뒤 초고속 카메라를 이용하여 초당 1000 ~ 2000 프레임의 속도로 연속 촬영한다.
- (5) Scale bar를 이용하여 한 픽셀 당 거리를 calibration 한다.
- (6) 획득한 이미지는 왜곡이 존재하므로 여러 가지 상용프로그램들 (MATLAB, Mathematica 등)을 이용하여 Fig 3과 같이 렌즈효과가 보정된 이미지

를 가지고 액적 내 유동변화를 분석한다.

4. 결과 및 고찰

4.1 증발하는 액적의 시간에 따른 내부유동 변화

Figure 5는 금속표면의 온도를 20~60℃까지 5℃마다 증가 하였을 때, Fig. 3의 액적의 중심부분 영역의 속도값을 나타낸 것이다. 바닥의 온도가 60℃보다 높을 경우, 액적의 증발속도가 빨라서 증발초기의 내부유동 관찰이 어려우며, 내부 유동 왜곡이 심하게 발생 하였다. 따라서 측정 범위를 주변 공기의 온도와 비슷한 20℃부터 60℃ 까지 실험을 진행 하였으며, 액적의 외곽영역으로 인해 발생하는 왜곡을 잡아주기 위하여 MATLAB 코드를 사용하여 렌즈 효과를 제거 하여 얻은 속도 값을 각 온도별 평균하였다. 각 금속 표면 온도별 평균 속도 값은 Table 1과 같다. 20~30℃의 표면온도에서는 주변 공기의 온도(25℃)와 온도차이가 크게 나지

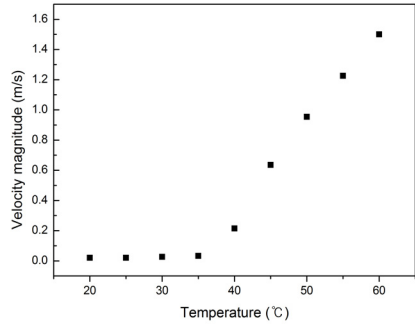


Fig. 5. Variation of internal flow speed against plate temperature.

않아 상대적으로 속도값이 작고, 표면온도가 40℃부터 내부 유동 속도는 크게 증가 하는 것을 확인 하였다. 이는 Guggenheim - Katayama 식에 따르면 바닥면의 온도와 액적 상단의 온도의 차이가 커질수록 표면장력 구배가 차이가 나며, 이로 인해서 내부 유동속도 또한 빨라지는 것으로 판단된다. 또한, 바닥면의 온도가 증가할수록 액적 내부 유동속도가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 액적의 온도 및 주변 공기의 온도와 가열된 바닥면의 온도차이가 크게 날수록 증발이 빠르게 진행되기 때문이다.

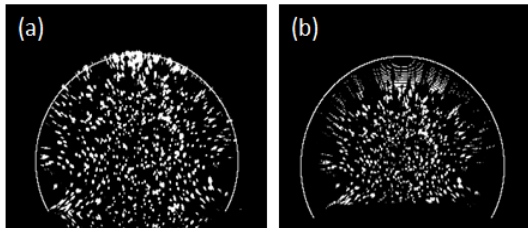


Fig. 3. Lens effect correction: (a) original image; (b) restored image.

4.2 증발하는 액적의 내부유동 속도

본 연구는 증발하는 액적의 내부유동 가시화를 위해서 형광입자와 레이저 시트(laser sheet)를 이용하였다. Fig. 6은 초고속카메라를 이용하여 기록한 이미지를 각 금속표면의 온도별 50장씩 겹쳐서 그 유동을 유선으로 나타낸 것이다. 이 내부유동은 액적의 왼편에서는 시계방향, 오른편에서는 시계 반대방향의 두 개의 대칭적인 와류형태로 존재하며, 증발의 시작과 동시에 관찰되었다. 바닥 온도가 20℃의 경우 액적의 상단과 바닥면 사이의 온도구배가 크지 않아 내부 유동 또한 느리며, 바닥의 온도가 증가 할수록 온도구배가 증가하여 내부 유동속도가 빨라짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 증발의 시작과 동시에 관찰된 내부 유동은 일정한 시간이 지난 뒤 더 이상 관찰되지 않았는데, 30℃ 표면에서는 약 12분, 40℃ 표면에서

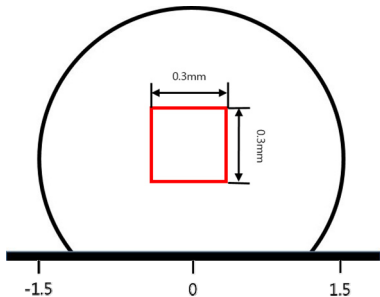
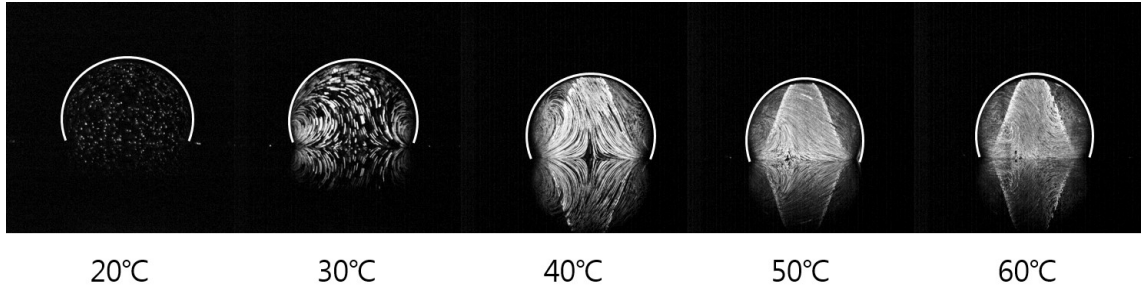
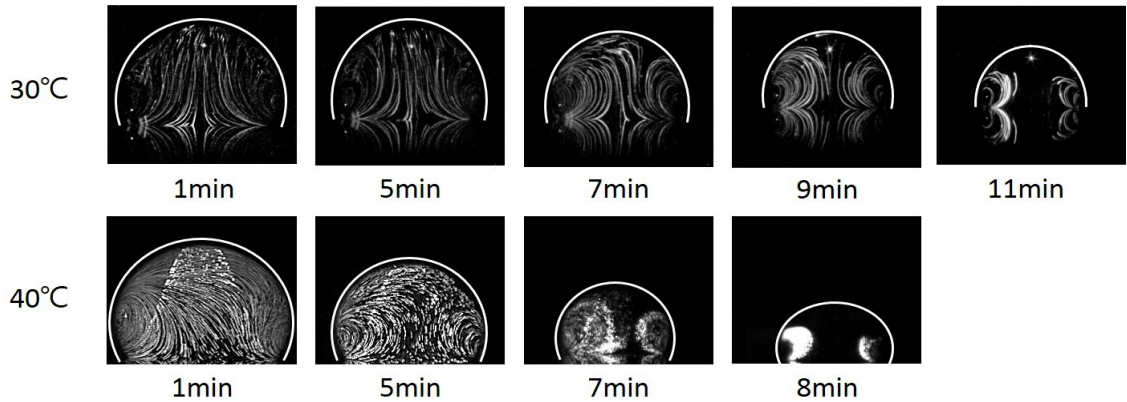


Fig. 4. Specific region of a droplet for PIV measurement

Table 1. Variation of internal flow speed against plate temperature.

표면온도(°C)	20	25	30	35	40	45	50	55	60
유동 속도(mm/s)	0.019	0.020	0.026	0.032	0.214	0.636	0.954	1.225	1.501

**Figure 6.** Visualization of the particle streaklines with the changing the temperature on heated surface**Figure 7.** Visualization of internal flow and shape of an evaporating droplet depending on the heated surface

는 표면에서는 약 8분후 유동이 관찰되지 않았다. 이는 전체 증발시간 중에서 70%에 해당하는 시간이고, 액적이 증발함에 따라 부피가 감소하게 되고, 액적 내부의 온도구배가 점차 감소하며 표면장력 구배 또한 감소하여 유동이 서서히 줄어들며 최종적으로는 내부 유동이 멈추어 지는 것으로 판단된다. 그리고 시간이 지날수록 유동이 액적의 가장자리에서만 관찰이 되었는데, 이는 두 가지 관점에서 접근할 수 있다. 우선, 액적내의 유동에 의해 형광 입자들이 가장자리에서만 침전되어 유동이 그 영역에서만 관찰될 수 있으며, 다른 한 가지는 액적이 증발할 때, 액적의 상단보다 바다면의 가장자리에서 활발히 일어날 수 있다.

첫 번째로 액적의 증발은 알려진 바에 따르면

접촉각의 변화에 따라 3가지의 단계로 이루어진다.⁽⁹⁾ 즉, 액적의 접촉선이 고정된 상태에서 접촉각만 감소하는 단계를 1단계, 액적의 접촉선이 움직이면서 접촉각이 아주 천천히 감소하는 단계를 2단계, 접촉선과 접촉각 모두 동시에 변화하면서 증발이 완전히 이루어지는 단계를 3단계로 구분한다. 이에 따라 증발초기 접촉선이 고정된 상태에서 대부분의 형광입자들이 액적의 접촉선 부근에 잔류하게 되며, 이러한 현상으로 인해 커피얼룩효과(coffee stain effect)가 발생하는 것으로 알려져 있다.⁽¹¹⁾ 이러한 현상으로 인해 Fig. 7에서 증발이 진행될 때 액적 내부에 분포된 대부분의 형광입자들이 고체표면위에 얼룩으로 남게 되어, 증발로 인한 액적의 부피가 감소하게 되면 그만큼 액적 내부에

잔류한 형광입자가 액적의 가장자리에서만 관찰될 수 있다. 두 번째로 액적의 증발초기 마랑고니 유동을 살펴보면 액적의 접촉선을 따라 가장자리를 중심으로 유동이 발생하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 열원에 가까운 액적의 바닥면 가장자리에서 증발이 빠르게 일어남으로 인해서 형광입자들이 가장자리에 많이 머무르게 되어 일어나는 현상으로 볼 수 있다. 이 두 가지 현상 모두 증발이 진행됨에 따라서 액적 내부 유동이 액적의 가장자리에서만 관찰되는 가능한 원인으로 설명될 수 있다. 하지만 해당 실험의 결과만으로는 어떠한 현상으로 인해서 나타난 결과인지 정확하게 알 수 없기 때문에 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

5. 결론

본 연구는 초고속카메라를 이용하여 가열된 소수성 표면에 놓인 액적의 증발에 따른 내부유동을 가시화 하였다. 증발하는 액적 내부유동은 액적의 중심을 기준으로 대칭적인 와류의 형태로 존재하며, 왼쪽에서는 시계방향, 오른쪽에서는 시계반대 방향으로 유동이 존재한다. 그리고 이 유동은 평판의 온도가 증가 할수록 증발하는 액적의 유동속도 또한 증가하며, 주변 공기온도와 차이가 많이 날수록 빨라진다. 증발하는 액적 내부유동은 증발의 시작과 동시에 관찰 되었으며, 30℃ 온도의 평판에서 약 12분, 40℃ 온도의 평판에서 약 8분간 지속되다가 유동이 사라졌다. 이는 총 증발 시간의 70%이내에서만 존재하는 것을 확인 하였다. 본 연구는 액적의 열전달 및 미세유동과 같은 많은 응용분야들의 기초연구로 활용될 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 2016년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No.20164030201230) 이 논문은 또한 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2016R1A2B1013820).

REFERENCE

- 1) Scriven, L. E., Sterling, C. V., 1960, "The Marangoni Effects" Nature, Vol. 187, pp. 186~188.
- 2) Wang, H. T., Wang, Zh. B., Huang, L. M., Mitra, A., Yan Y. S., 2001, "Surface Patterned Porous Films by Convection-Assisted Dynamic Self-Assembly of Zeolite Nanoparticles" Langmuir, Vol. 17, pp. 2572~2574.
- 3) Truskett, V., Stebe, K. J., 2003, "Influence of Surfactants on an Evaporating Drop: Fluorescence Images and Particle Deposition Patterns" Langmuir, Vol. 19, pp. 8271~8279.
- 4) Hu H. and Larson R. G., 2005, "Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet" Langmuir, Vol. 21, pp. 3972~3980
- 5) Xu, X. F., Luo, J. B., 2007, "Marangoni flow in an evaporating water droplet" Appl. Phys. Lett., Vol. 91, pp. 12410
- 6) Girard, F., Antoni, M., Faure, S., Steinchen, A., 2008, "Influence of heating temperature and relative humidity in the evaporation of pinned droplets" Colloid Surf., Vol. 323, pp. 36~49.
- 7) Girard, F., Antoni, M., Faure, S., Steinchen, A., 2006, "Evaporation and Marangoni Driven Convection in Small Heated Water Droplets" Langmuir, Vol. 22, pp. 11085~11091.
- 8) Tam D., Arnim V., Mckinley G. h., and Hosoi A. e., 2009, "Marangoni convection in droplets on superhydrophobic surfaces," Journal of Fluid Mechanics, vol. 624, no. 1, pp. 101~123.
- 9) Mack, G. L., 1936, "The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops. I. The Spheroidal Segment Method for Acute Angles," The Journal of Physical Chemistry, Vo. 40(2), pp. 159-167.
- 10) Hu H. and Larson R. G., 2006, "Marangoni Effect Reverses Coffee-Ring Depositions" J. Phys. Chem. B, Vol. 110, pp. 7090~7094.
- 11) Cengel Y. A., imbala J. M., 2010,"Fluid

- Mechanics: Fundamentals and Applications, 2/e”, McGraw-Hill Korea, Inc., pp. 59-61.
- 12) Kang H.K., Lee S.J., Lee C.M., Kang I.S., 2004 “Quantitative visualization of flow inside an evaporating droplet using the ray tracing method.” Meas Sci Technol Vol. 15, pp. 1104-1112.
- 13) Dugas, V., Broutin, J., & Souteyrand, E., 2005, “Droplet evaporation study applied to DNA chip manufacturing,” Langmuir, Vol. 21(20), pp. 9130-9136.
- 14) Kim, H., & Lim, H. C., 2015, “Mode pattern of internal flow in a water droplet on a vibrating hydrophobic surface,” The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 119(22), pp. 6740-6746.
- 15) Frank, P. I., & David, P. D., 1996, Fundamentals of heat and mass transfer. School of Mechanical Engineering, Vol. 4, pp. 306.
- 16) Oh, J. M., Ko, S. H., & Kang, K. H., 2008, “Shape oscillation of a drop in ac electrowetting,” Langmuir, Vol. 24(15), pp. 8379-8386.
- 17) Mack, G. L., 1936, “The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops. I. The Spheroidal Segment Method for Acute Angles,” The Journal of Physical Chemistry, Vol. 40(2), pp. 159-167.
- 18) Kang, K. H., Lee, S. J., Lee, C. M., & Kang, I. S., 2004, “Quantitative visualization of flow inside an evaporating droplet using the ray tracing method,” Measurement Science and Technology, Vol. 15(6), pp. 1104.
- 19) Tam, D., von ARNIM, V. O. L. K. M. A. R., McKinley, G. H., & Hosoi, A. E., 2009, “Marangoni convection in droplets on superhydrophobic surfaces,” Journal of Fluid Mechanics, Vol. 624, pp. 101-123.
- 20) Matsumoto, T., Fujii, H., Ueda, T., Kamai, M., & Nogi, K., 2005, “Measurement of surface tension of molten copper using the free-fall oscillating drop metho,” Measurement Science and Technology, Vol. 16(2), pp. 432.
- 21) Oh, J. M., Legendre, D., & Mugele, F., 2012, “Shaken not stirred-On internal flow patterns in oscillating sessile drops,” EPL (Europhysics Letters), Vol. 98(3), pp. 34003.
- 22) Brunet, P., Eggers, J., & Deegan, R. D., 2007, “Vibration-induced climbing of drops,” Physical review letters, Vol. 99(14), pp. 144501.