나노 입자가 포함된 연료 액적의 분열 특성 연구

이재빈* · 신동환* · 이민정* · 김남일* · 이성혁†

Breakup Characteristics of Fuel Droplet Including Nanoparticles

Jae Bin Lee, Dong Hwan Shin, Min Jung Lee, Namil Kim and Seong Hyuk Lee

Key Words: Thermal spray(용사), Particle transport(입자 이송), Nano particle(나노 입자), Fuel droplet(연료 액적), Breakup(분열)

Abstract

This paper reports on breakup characteristics of fuel droplet which includes metal nanoparticles. In order to develop a new injection system for nanoparticle-coated layers overcoming the conventional flame spray system, fundamental experiments were conducted to examine the interaction between a fuel droplet with nanoparticles and the external energy induced by the laser. In the experiments, this study used nickel nanoparticles whose size was under 100 nm to mix with kerosene as the fuel, and utilized a syringe pump and a metal needle to inject a fuel droplet. In particular, the Nd-YAG laser was adopted to give additional energy to the nanoparticles for evaporation of a fuel droplet containing nanoparticles. When the laser energy as 96 mJ was irradiated during the injection, it was observed that such an explosive evaporation occurred to break up a fuel droplet including nanoparticles, making the rapid increase in the ratio surface area to liquid volume. From this work, we suggest the possibility that the laser energy can be used for rapid evaporation of a fuel droplet.

1. 서 론

최근 산업에서는 표면개선을 통하여 내마모성, 내열성, 내식성, 내침식성을 향상시켜 저가의 재료로 고효율을 내는 부품을 확보하기 위한 많은 기술들이 부각되고 있다⁽¹⁻⁴⁾. 이러한 표면개선 기술로는 산질화법 및 연질화법 등과 같은 열처리기법, 도금 등이 있으며 최근 차세대 표면개선 기술로 용사(thermal spray) 기법이 주목받고 있다. 용사의 종류는 화염 스프레이(flame Spray), HVOF(high-velocity oxygen fuel), 플라즈마 스프레이(plasma spray) 등 매우 다양하며, 일반적으로 1~50 μm

의 금속이나 세라믹 입자를 고속으로 분사한다. 이렇게 분사된 입자는 화염 내에서 가열되어 용융 또는 반용융 상태로 모재에 충돌, 응고 및 퇴적 과정을 거치면서 피막을 형성한다. 용사 기법의 장점으로는 모재의 종류, 형상, 크기에 관계없이 다양한 재료에 코팅 층을 형성할 수 있다는 점이다⁽⁵⁻⁷⁾. 최근에는 이러한 마이크로 크기의 입자로 용사가 불가능한 유리 또는 매우 얇은 모재에 용사 기법을 적용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 상기한 재료들은 작은 충격에도 쉽게 깨지기 때문에 나노 입자의 용사가 적합하다^(8,9). 또한 나노 입자를 이용한 용사는 모재 표면에 나노 구조를 형성하여 초소수성 또는 초친수성 표면 형성 및 효과적인 굴절률 조절도 가능하게 한다^(8,9). 그러나 나노 입자 용사 장치의 개발에서는 입자 이송 장치에 대한 특별한 고려가 요구된다. 일반적인 마이크로 크기 입자의 경우 분사 장치는 주로 스크류 타입, 고압 분사 및 사이클론 타입의 건식 방법을 채택하고 있으며, 코팅 층의 특성을 조절할 단계까지

(2012년 10월 2일 접수 ~ 2012년 11월 28일 심사완료, 2012년 12월 3일 게재확정)

*중앙대학교 기계공학부

†책임저자, 회원, 중앙대학교 기계공학부

E-mail: shlee89@cau.ac.kr

TEL.: (02)820-5254 FAX : (02)814-9476

기술 개발이 이루어졌다.

하지만 나노 입자의 경우 입자 간의 인력 증가로 인해 이송 장치의 벽면에 부착되거나 부착된 입자와 인접한 입자간의 응집(aggregation)이 발생하므로 원활한 제어에 어렵다는 문제점이 있다. 상기 문제를 해결하는 방안으로 습식 방법이 있는데, 기본 용액에 나노 입자를 일정량 혼합하여 액체 상태로 공급하는 방법이다. 따라서 나노 입자의 혼합 비율에 따른 나노 입자가 포함된 연료의 거동에 관한 이해는 정량적인 코팅 층을 얻기 위해 매우 중요하다. 또한, 나노 입자가 포함된 연료 액적의 단위 체적당 표면적의 크기는 나노 입자가 포함된 연료와 화염간의 상호작용 측면에서 중요하다. 액적의 단위 체적당 표면적의 비가 작으면 액적이 화염면을 통과하면서 발생하는 상변화 과정에서 상당한 에너지를 소모하게 되어 화염 온도의 감소 및 나노 입자의 용융을 저해하게 될 것이다. 따라서 1차적으로 화염면에 닿기 이전에 별도의 장치를 이용하여 액적을 기화시키거나 분열(breakup)을 유발하여 단위 체적당 표면적의 비율을 증가시키는 것이 중요하다.

본 연구에서는 나노 입자가 포함된 연료를 이용한 장치 개발을 통하여 나노 입자 이송 여부를 확인하였다. 또한 고온의 에너지를 가지며 국부적 가열이 가능한 레이저를 에너지원으로 이용하여 나노 입자가 포함된 연료 액적에 인가시킨 뒤 단위 액적의 거동을 살펴보았다. 마지막으로, 화염면이 존재하는 경우 화염과 분열된 액적 간의 상호작용에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 나노 입자 용사 시 발생하는 입자 이송 문제를 해결하기 위하여 간단한 실험장치를 구성하여 나노 입자 이송 여부를 판단하였다. 실험에 사용된 나노 입자는 용사 코팅에 주로 사용되는 니켈(Ni, 평균 직경 100 nm 이하, SIGMA ALDRICH)이며, 나노 입자의 이송을 위해 액체 연료인 등유(kerosene)를 이용하여 0.1 vol.%의 나노 입자가 포함된 연료를 제작하였다⁽¹⁰⁾. 나노 입자가 포함된 연료 제조를 위해 일정량의 등유와 니켈을 혼합한 후 초음파를 이용하여 3시간 동안 분산시켰다⁽¹⁰⁾. 다음으로 제작된 나노 입자가 포함된 연료를 시린지를 이용하여 노즐에 주입하고, 노즐 끝단에서 연료를 연소시켰다. 사용된 노즐의 내부 지름은 약 0.5 mm이며, 나노 입자가 포함된 연료는 2 cc/min으로 주

Fig. 1 Characteristics of flame; (a) without particle and (b) with nanoparticle

입하였다.

나노 입자가 포함된 연료의 입자 농도가 높아질수록 나노 입자의 응집 현상은 더욱 많이 일어나게 되고, 나노 입자가 포함된 연료의 주입량을 적게 하면 화염이 시린까지 도달하지 못하기 때문에 다양한 예비 실험을 통해 현 시스템에 대한 최적의 나노 입자가 포함된 연료 농도와 주입량을 도출하였다. Fig. 1과 같이 노즐 및 시린을 수직방향으로 설치하고 아래로 화염을 분사시켜 실험을 진행하였다. Fig. 1(a)는 나노 입자가 없는 등유를 연소시킨 화염을 나타낸 사진이다. 노즐에서 분사된 등유가 연소하면서 화염을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 액체 상태의 등유는 초기 점화 시 노즐 끝단에서 기화되어 확산화염을 형성하게 되고, 이 화염으로부터 노즐로의 열 재순환에 의하여 등유의 기화는 가속된다. 따라서 노즐내부의 좁은 공간에서 발생한 등유의 기화는 Fig. 1(a)와 같이 화염을 분사하기에 충분한 운동량을 제공하게 된다. Fig. 1(b)는 나노 입자를 포함한 연료의 연소 과정을 나타낸 것이다. 입자가 화염 내에서 가열되어 분사되는 것을 확인할 수 있으며, 이로써 나노 입자가 포함된 연료를 이용하면 나노 입자의 응집현상 없이 화염까지 이송 가능하다는 것을 확인하였다. 그러나 본 실험에서는 나노 입자의 응집 문제로 인해 나노 입자가 포함된 연료의 부피비가 0.1 vol.%으로 매우 적은 양의 나노 입자를 이용하였다. 또한, 대부분의 연료는 연소 반응을 통해 소멸되지만, 일부 연료가 연소 또는 증발하지 못한 채 시린에 액체 상태로 도달하는 문제점을 발견하였다.

본 기초실험의 경우, 시린에 도달한 잉여 연료는 화염의 온도를 낮추는 역할을 하게 되고 나노 입자의 용융

Fig. 2 Experimental apparatus for nanoparticle dispersed liquid droplet and laser system

을 방해하기 때문에 나노 입자가 코팅 층을 형성하는 과정을 방해하는 요인이 된다. 즉, 화염을 형성하는 데에 사용되는 연료를 제외한 잉여 연료를 증발시키고 나노 입자를 용융 시킬 수 있는 추가적인 에너지가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 추가적인 에너지원으로 Nd-YAG 레이저(nano L200-20, Litron)를 이용하였으며, 기초적인 연구로써 나노 입자가 포함된 연료의 단일 액적에 레이저를 조사하였을 때 발생하는 현상을 관찰하였다. Fig. 2는 수정된 실험 장치를 도식화한 것이다. 저장소(reservoir)에 나노 입자가 포함된 연료를 일정량 주입하고, 니들 밸브를 이용하여 노즐에 투입되는 나노 입자가 포함된 연료의 양을 제어하였으며, 생성된 연료 액적의 크기는 자유 낙하 직전에 최대 직경이 노즐 내경의 약 2.5배이다. 노즐 직경이 작은 경우, 생성된 화염에 의하여 노즐이 가열되어 노즐 내에서 연료가 이미 증발되고 나노 입자는 응집되어 지속적인 분사가 이루어지지 않는다. 그리고 노즐 직경이 큰 경우, 분사되는 연료의 양이 많아서 일부 연료는 연소하지 않고 흘러내리는 현상이 발생한다. 따라서 0.05~0.5 mm 직경의 노즐로 나노 입자가 포함된 연료 액적의 거동을 살펴본 후, 0.16 mm 직경의 노즐을 선정하였다. 특히 노즐 출구에서 생성된 액적은 자유낙하 후 재생성의 과정을 겪게 되는데, 나노 입자가 포함된 연료의 경우 입자가 없는 연료에 비해 액적 생성 주기가 길어짐을 확인하였다. 이

Table 1 Experiment conditions

Nano particle	Nickel (<100 nm)
Fuel	Kerosene (0.1 vol.%)
Laser source	Nd-YAG ($\lambda=532$ nm, F=96, 106 mJ)
Nozzle	d=0.16 mm

는 나노 입자에 의한 용액의 점도 상승과 이로 인한 노즐 벽면에서의 마찰 저항 증가에 의한 것으로 나노 입자가 포함된 연료 내의 나노 입자 농도에 따라 그 특성이 달라짐이 일반적으로 알려져 있다⁽¹⁰⁾. 본 연구에 사용된 Nd-YAG 레이저는 기본 파장인 1064 nm에 주파수 배가장치(frequency doubler)가 장착된 532 nm의 파장을 이용하였으며, 펄스 주파수는 Q-스위치에 의해 1~20 Hz 이내에서 조절 가능하다. 532 nm에서 펄스당 최대 에너지의 크기는 110 mJ이며, 본 실험에서는 최대 에너지의 85%(94 mJ)와 95%(106 mJ)를 실험 변수로 설정하였으며 전체 실험 조건은 표 1과 같다. 레이저의 인가 위치와 시점은 앞서 설명한 나노 입자가 포함된 연료 액적이 노즐로부터 생성된 후 자유낙하가 시작되는 위치와 시점을 기준으로 하였다. 본 실험에서는 레이저의 펄스 주파수를 5 Hz로, 액적 당 한 번의 레이저가 조사 되도록 실험 조건을 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 나노 입자 유무와 인가된 레이저 에너지의 크기에 따른 액적 거동을 나타낸 것이다. 레이저 조사 방향은 Fig. 3에 액적을 기준으로 오른쪽에서 왼쪽으로 조사되었으며, 94 mJ을 인가하였을 때 나노 입자가 없는 경우, 레이저가 액적을 그대로 통과하여 액적이 원형 상태를 유지하지만, 액적 내부에 나노 입자가 존재하는 경우 원형 상태가 깨지면서 작은 액적으로 나뉘는 분열 현상이 발생하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 레이저 광선은 별도로 초점화하지 않았으므로 광선 전반에 에너지가 연속적으로 분포된 상태이다. 따라서 실제 에너지의 전달을 위한 매질이 필요하게 된다. 결국, 연료로만 구성된 액적이 분열 되기 위해서는 큰 에너지가 필요하게 된다. 여기서 액적의 분열 과정을 살펴보면 전반적으로 레이저의 투과 방향에 의해 오른쪽에서 왼쪽으로 진행되는 것을 알 수 있으며, 세부적으로 최초 레이저와 액적이 접촉되는 오른쪽 면에서의 국부적인

Fig. 3 High speed image for laser induced break up processes of single nano-fluid (Ni-kerosene) droplet (2000 fps for high speed camera, 5 Hz repetition rate for laser)

온도 증가와 액적의 기화로부터 부피팽창 및 압력과의 전파가 연속적으로 이루어지며 이로 인해 액적 전체가 분열됨을 알 수 있다.

본 실험에서 단일 액적 거동을 분석한 결과, 레이저를 이용한 액적의 분열 가능성을 확인할 수 있었다. 앞서 언급한 액적의 분열 과정에서 액체 연료인 등유의 기화로 인한 국부적인 압력 상승은 실제 화염측면에서는 스트레치 증가를 야기하여 화염 꺼짐을 발생시킬 수 있다. 따라서 분열 과정에서 액적과 화염 사이의 상호작용을 살펴보기 위해 석영 동축관을 추가로 설치하고, 공기와 메탄의 혼합기를 투입하여 외부 화염을 형성시켰다. 실제 용사 분사장치에 화염속도는 100 m/s 이상의 난류에 해당되지만 현재의 기초연구 단계에서는 층류 상태의 화염을 이용하였으며, 이때 투입된 혼합기의 속도는 0.6 m/s이며, 당량비는 1.8의 부분예혼합 조건에 해당된다. 혼합기의 당량비를 연료 과농조건으로 설정한 이유는 화염 날림 측면에서 보다 안정적인 화염을 형성하기 위함이다.

상기와 같은 조건의 화염에 레이저를 인가시키지 않은 조건에서 자유 낙하하는 나노 입자가 포함된 연료 액적과 화염간의 상호작용을 살펴보았으며 이를 시간에 따라서 Fig. 4(a)에 나타내었다. 그 결과 안정적으로 생성된 화염 내부의 노즐 끝단에 나노 입자가 포함된 연료 액적이 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 이후 화염 면을 통과하면서 액체 연료인 등유의 연소에 의해 적멸되는 것을 알 수 있다. 하지만 나노 입자가 포함된 연료 전체가 연소되지 못하고 화염 면을 액체상태로 통과하는 것을 확인할 수 있는데 이는 화염의 열량이 액적을 상변화 시키는데 부족하기 때문으로 사료된다. 이러한 문제는 연료의 발열량을 증가시키는 것으로 해결

Fig. 4 Direct images for interaction between nano-fluid and partially premixed flame

될 수 있겠으나 다량의 액적이 연속적으로 분사되는 실제 용사 시스템에서는 적절한 해결책이 되지 못할 것으로 판단한다.

다음으로 액적의 단위체적당 표면적의 비를 증가시키기 위해 레이저를 인가하였으며, 이에 대한 시간에 따른 이미지를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 가운데 그림을 통해 입자가 적멸되는 현상과 등유가 연소되는 현상을 구별할 수 있다. 또한 아래쪽으로 자유낙하 하는 액적의 거동은 관찰되지 않았다. 따라서 이러한 레이저 인가는 통해 일차적으로 액적을 분열시키고 단위체적당 표면적의 비가 증가된 액적은 화염과 반응하여 보다 빠른 상변화를 경험하게 된다. 현재의 시스템에서는 동축류로 공급

되는 혼합기의 속도가 상대적으로 느리기 때문에 분열된 액적들이 방향성 없이 분산되고 있으나 향후 실제 시스템과 유사한 크기로 혼합기의 공급 속도를 증가시키면 강제 대류에 의한 입자와 액적은 방향성을 가질 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 나노 입자가 포함된 연료를 이용한 나노 입자 이송 장치 개발 및 액체 화염 스프레이의 메커니즘에 대하여 기초 연구를 실험적으로 수행하였으며 결론은 다음과 같다.

1) 자중에 의한 이송이 어려운 100 nm 이하의 나노 입자의 이송 가능성을 나노 입자가 포함된 연료를 이용한 실험으로 확인하였다. 그러나 유체에 의한 화염 에너지 손실로 코팅 층 형성의 어려움이 부각되었고, 따라서 화염 외 추가적인 에너지원이 필요하다는 것을 확인하였다.

2) 고출력 Nd-YAG 레이저를 인가한 실험 결과, 나노 입자가 있는 경우 94 mJ의 작은 에너지에서도 액적이 분열됨을 확인하였다. 이를 통해, 나노 입자가 포함된 경우 액적 분열에 필요한 레이저의 최소 에너지가 감소함을 알 수 있었다. 또한, 레이저의 인가 방향에 따라 국부적으로 온도가 상승 후 팽창 및 압력파가 전파되는 과정을 거쳐 전체적인 액적이 분열함을 확인하였다.

3) 화염과 액적 사이의 상호작용에 있어 레이저가 인가되지 않으면 상변화에 필요한 에너지 부족으로 인해 액적이 화염 면을 그대로 통과하게 된다. 반면, 레이저가 인가된 경우 액적이 분열 되어 단위 체적당 표면적의 비가 증가하게 되고 결과적으로 상변화가 원활하게 이루어졌다. 이러한 결과를 통해 향후 연구에서 분열된 액적과 나노 입자의 방향성을 제어하여, 액적이 화염에 미치는 영향을 보다 엄밀하게 검증한다면 나노 입자 용사 장치 개발에 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국 학술진흥재단의 지원(KRF-2011-0027387)으로 진행되었으며, 그리고 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원

(No. 20114030200020)을 받아 수행한 연구과제입니다.

참고문헌

- (1) D. H. Shin, J. B. Lee, and S.H. Lee, "Numerical study of metal particle behaviors and flow characteristics in flame spray process", 한국액체미립화학회지, Vol. 16, pp. 37-43, 2011.
- (2) V. P. Rotshtein, D. I. Proskurovsky, G. E. Ozur, Yy. F. Ivanov and A. B. Ro. Markov, "Surface modification and alloying of metallic materials with low-energy high-current electron beams", Surf. Coat. Technol., Vol. 180~181, pp. 377~381, 2004.
- (3) M. Astramd, T. I. Selinder, F. fietzke and H. Klostermann, "PVD-Al₂O₃-coated cemented carbide cutting tools", Surf. Coat. Technol., Vol. 180-181, pp. 377-381, 2004.
- (4) J. F. Li and F. H. Stott, "statistical approach for minimizing cracks in combined flame spraying and laser surface modification of refractory ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 563, Issue 2, pp. 249-255.
- (5) S. Matthews, and B. James, "Review of thermal spray coating applications in the steel industry: Part 1-Hardware in steel making to the continuous annealing process", J. Therm. Spray Technol., Vol. 19, pp. 1267-1276, 2010.
- (6) R. L. Williamson, J. R. Fincke and C. H. Chang, "A computational examination of the sources of statistical variance in particle parameters during thermal plasma spraying", Plasma Chem. Plasma Process., Vol. 20, pp. 115-124, 2000.
- (7) L. Pawlowski, "The science and engineering of thermal spray coatings", John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- (8) J. A. Pimenoff, A. K. Hovinen, and M. J. Rajala, "Nanostructured coatings by liquid flame spraying" Thin solid films, Vol. 517, pp. 3057-3060, 2009.
- (9) J. Bico, U. Thiele and D. Quere, "Wetting of textured surfaces" Colloid and surf. A: Phycochem. Eng. Asp., Vol. 206, pp. 41-46, 2009.
- (10) D. H. Shin, and S.H. Lee, "Wetting behavior and evaporation characteristics of nanofluid droplets on glass surfaces", 한국액체미립화학회지, Vol. 17, pp. 9-13, 2012.