한국마린엔지니어링학회지 제31권, 제8호, pp. 932~938, 2007. 11 (ISSN 1226-9549)
Journal of the Korean Society of Marine Engineering

도료의 부착성 개선을 위한 분자동역학적 연구

양영준* · 이치우†

(원고접수일 : 2007년 5월 18일, 심사완료일 : 2007년 9월 20일)

Molecular Dynamics Study for Improving the Adhesion of Paint

Young-Joon Yang* · Chi-Woo Lee†

Abstract : The interaction between adherent molecules and gas molecules was modeled in molecular scale and simulated by the molecular dynamics method in order to understand the evaporation and removal processes of adherent molecules on metallic surface using high temperature gas flow. Methanol molecules were chosen as adherent molecules to investigate effects of adhesion quantity and gas molecular collisions because the industrial oil has too complex structures of fatty acid. The effects of adherent quantity, gas temperature and surface temperature for the evaporation rate of adherent molecules and the molecular removal mechanism were investigated and discussed in the present study. Evaporation and removal rates of adherent molecules from metallic surface calculated by the molecular dynamics method showed the similar dependence on surface temperature shown in the experimental results.

Key words : Molecular dynamics method(분자동역학법), Adhesion(부착성), Adherent molecules (부착분자), Evaporation(증발), High temperature gas(고온가스)

기호설명

L : 부착분자의 양 (kg/m^2)
r : 입자간 거리 (m)
R : 부착분자의 분자궤적 변동량 (m)
T_g : 가스영역 상부의 경계온도 (K)
T_s : 표면영역 하부의 경계온도 (K)
q : OPLS 포텐셜의 전하 파라메터
ε : Lennard-Jones 포텐셜의 에너지 파라메터(J)
σ : Lennard-Jones 포텐셜의 길이 파라메터(m)
$\phi(r)$: Lennard-Jones 포텐셜 함수 (J)
ϕ_{ab} : 분자 a 와 b 사이의 OPLS 포텐셜 함수(J)

1. 서 론

선박 및 자동차 등의 생산에 있어서 도장 공정은 필수불가결의 요소이다. 재료나 부품의 생산공정에 있어서도 윤활, 냉각, 방청 등과 같은 목적을 위해 각종 기름이 이용되어지고 있다[1),(2)]. 사용되어진

† 교신저자(진주산업대학교 자동차공학과), E-mail : leecw@jinju.ac.kr, Tel : 055)751-3643
* 진주산업대학교 자동차공학과

기름은 후처리 공정에 악영향을 미치기 때문에 제거할 필요가 있다. 제거공정으로서는 산, 알카리, 프레온 등의 용제를 이용한 습식탈지법과 화염을 이용한 건식탈지법이 있으며, 환경보존의 관점으로부터 화염을 이용한 건식탈지법이 주목받고 있다[3].

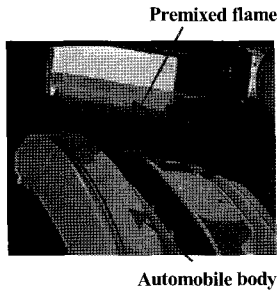


Fig. 1 Surface cleaning of automobile body using premixed flame

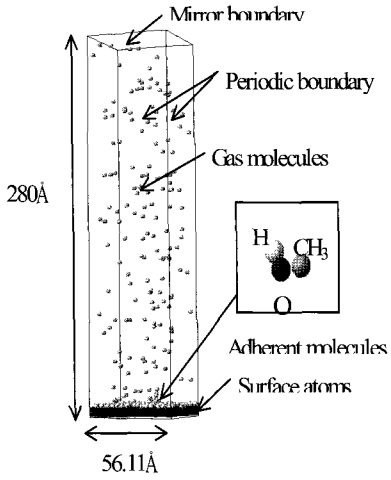


Fig. 2 Configuration of the simulation domain

화염탈지의 예를 Fig. 1에 나타낸다. 화염탈지는 피처리 재료표면을 단시간동안 고온가스에 노출시킴으로써 재료에 부착한 기름을 제거하는 방법이다. 이 방법을 이용하면 보다 짧은 시간, 보다 친환경적인 방법으로 재료표면에 부착한 오염물질을 제거할 수 있다. 고온가스에 의한 표면부착물 제거는 도장과정에서 도료의 부착성을 매우 향상시킬 수 있지만 그 메카니즘에 대해서는 잘 알려져 있지 않다. 이러한 오염물질 제거과정은 연소가스 내의 화학종에 의해 표면에 부착한 단원자 및 고분자가 증발하거나 또는 반응하여 분해되는 상당히 복잡한 현상이며 부착분자의 표면부착 상태에 의해서도 변화하는 것으로 보고 되어지고 있다[4].

본 연구에서는 부착분자가 표면분자로부터 힘을 직접 받는 범위의 표면 근방 부착분자층의 제거과정에 대한 해석을 수행하였다. 부착분자를 구성하는 주성분인 기름의 분자구조를 고려하여, 계를 구성하는 원자나 분자간의 상호작용으로서 해석하여 이를 모델화하였다. 또한 부착분자 구조와 부착분자 제거과정의 관계를 조사하여 최적의 부착분자 제거 프로세스의 도출을 본 연구의 목적으로 하였다. 부착분자로서 메탄올을 이용하였다. 본 연구의 분자동역학적 해석에서는 부착분자 제거과정에 있어서 부착분자구조, 부착량 및 가스분자 충돌작용의 영향을 가스경계온도와 표면경계온도를 변화시켜 현상을 고찰하였다.

2. 해석 방법

해석에 사용한 모델을 Fig. 2에 나타낸다. 표면금속은 면심입방격자상 (Face - centered cubic lattice, FCC)에 3층 (1536개, 격자상수 3.507 Å)으로 늘어선 금속박막이며, 그 위에 부착 분자층이 존재하는 것으로 한다. 부착분자의 개수는 각각 196개($=3.308\times10^{-4}$kg/m^2), 392개($=6.616\times10^{-4}$kg/m^2)로 하고 이것은 각각 평균 1, 2 층 두께의 분자막에 상당한다. 이 경우에 위 방향으로부터 고온의 가스분자가 충돌하여 부착분자가 제거되어지는 과정을 분자동역학법[5]에 의해 해석하였다. 가스분자 개수는 160개로 하였다. 좌표는 3차원 직교좌표계이며 표면 최상부 원자의 초기 배치위치를 $z=0$로 한다. 해석 영역은 $0\leq x\leq56.11$, $0\leq y\leq56.11$, $0\leq z\leq280.00$ 이다. x, y 방향의 경계면은 모두 주기경계조건 (Periodic boundary condition)이며, z 방향 상부의 경계면은 미러경계조건 (Mirror boundary condition)으로 하였다.

병진운동에 대해서는 뉴튼(Newton) 운동방정식(식 1), 회전운동에 대해서는 오일러(Euler) 운동방정식을 이용하여 입자운동을 구하였다. 시간적분에는 leap-frog method[6],[7]을 이용하고 시간간격은 Δt = 2.0 fs 로 하였다. Coulomb 포텐셜의 해석에는 Ewald 방법[6],[7]을 이용하였다.

가스분자, 표면부착분자, 표면금속으로서는 각각 산소분자, 메탄올 분자, 철원자를 사용하였다. 가스분자간, 표면금속 원자간, 그 외의 분자간 포텐셜에 Lennard-Jones(12-6)형 포텐셜(식 2)을, 표면부착분자간의 포텐셜에는 알코올의 포텐셜인 OPLS 포텐셜[8],[9] (식 3)을 적용하였다. OPLS 포텐셜 경우, 분자 a, b 간의 포텐셜은 Coulomb 포텐셜과 Lennard-Jones(12-6)형 포텐셜을 합한 형태이다. 해석에서 이용한 분자량 (원자량) 은 표면원자가 55.847, 부착분자가 32.00 (CH3 : 15.00, O : 16.00, H : 1.00), 가스분자가 32.00 이다. 단원자분자, 다원자내 원자는 모두 구형으로 하고, 비교적 영향이 작은 진동운동은 고려하지 않았다. 강체의 포텐셜을 이용하고 또한 컷트오프(cutoff) 거리는 모두 원자 · 분자간에 3 σ 로 하였다.

$$F_i = -\sum_j \nabla_i \phi(r_{ij}) \tag{1}$$

$$\phi(r) = 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right\} \tag{2}$$

$$\phi_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \left[\frac{q_i q_j e^2}{r} + 4\epsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right\}\right] \tag{3}$$

Table 1 Potential parameters : Lennard-Jones(12-6) potential function

	ε[×10^{-21}J]	σ[Å]
Gas-gas	1.779	3.362
Adherent (O-O)	1.182	3.070
Adherent (CH_3-CH_3)	1.439	3.775
Surface-surface	40.00	2.243

Table 2 Potential parameters : OPLS potential function

	CH3	O	H
q	0.265	-0.700	0.435

이에 관한 포텐셜 파라미터를 Table 1, 2에 나타내었다[8],[9]. 표면 최하부 1층의 표면원자를 T_s K로, 해석셀의 상부경계로부터 40 Å의 사이에 있는 가스분자를 T_g K로 하고, 각각 온도보정을 함으로써 온도경계조건을 주었다. 온도보정을 위해 본 연구에서 온도 T 는 입자의 운동에너지의 평균치에 의해 다음 식과 같이 나타내었다.

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2}m_i|v_j|^2 \tag{4}$$

여기서, N 은 입자 개수, m_i 는 입자 질량, v_i는 입자 속도, k 는 Boltzmann 정수를 나타낸다. 각 입자의 속도 보정은, 시각 t 에서의 온도 T_t 를 목적하는 온도 T_0 에 접근 시킬 때 다음 식을 이용하여 보정하였다.

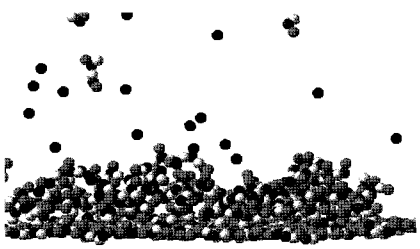
$$v_{i0} = v_{it}\sqrt{\frac{T_0}{T_t}} \tag{5}$$

여기서, v_{i0} 는 입자 i 의 보정 후의 속도이고 v_{it} 는 입자 i 의 보정 전의 속도이다. 운동량 보정은 보정을 행하는 계 전체의 병진속도가 0 이 되도록 하기 위해, 계 내의 입자 i 의 속도 v_i 가 다음의 식을 만족하도록 하여 계 전체가 정지하고 있는 것으로 하였다.

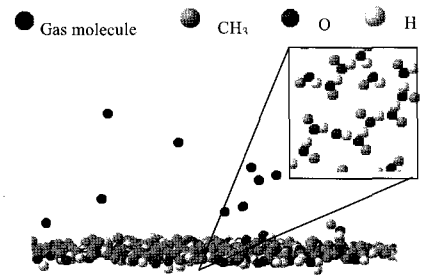
$$\sum_i m_{iv_i} = 0 \tag{6}$$

3. 결과 및 고찰

가스경계조건 및 표면경계조건의 온도 T_g, T_s 는 각각 500~900 K, 250~500 K 이며, 전술한 바



(a) L_1: Adherent quantity=3.308x10^{-4} kg/m^2



(b) L_2: Adherent quantity=6.616x10^{-4} kg/m^2

Fig. 3 Snapshots of adherent molecules in the vicinity of the surface with different adherent quantity of L_1 and L_2

와 같이 부착분자의 부착량 L은 L_1=3.308 x 10^{-4} kg/m^2, L_2=6.616 x 10^{-4} kg/m^2 인 경우이다.

3.1 금속표면상의 메탄올 부착상태

Fig. 3(a)는 부착량이 평균 1층 (L=L_1)의 경우의 표면근방의 스냅사진을 나타낸다. 부착량이 평균 1층인 경우의 메탄올 분자는 나란히 줄을 지어 부착하고 있는 모양이 관측되어진다. 이 이유로서 하부의 확대 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 산소원자와 수소원자의 수소결합의 영향 때문인 것으로 예상되어진다. Fig. 3(b)는 부착량이 평균 2층 (L=L_2) 인 경우의 스냅사진을 나타낸다. 1층의 메탄올 분자는 표면에 층상으로 부착하고 있지만, 2층의 메탄올 분자는 덩어리 형태로 불균일하게 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 비록 지면관계로 생략하였지만, 이러한 차이의 원인을 찾기 위해 평균 1층의 경우에 대해 메탄올 분자의 부착상태와 표면경계온도와의 관계를 조사하였다. 그 결과, 표면경계온도가 낮을 때는 많은 메탄올 부착분자가 서로 수소결합을 하고 나란히 늘어서 있는 형태를 하고 있지만 표면경계온도가 높게 되면 수소결합을 하고 있는 메탄올 부착분자의 수가 적어지는 것을 알 수 있었다. 이것은 표면경계온도가 높게 되면 메탄올분자끼리의 수소결합을 절단할 수 있는 충분한 에너지가 공급되었기 때문인 것으로 예상되어진다. 이와 같이 금속표면상의 메탄올 분자는 서로 수소결합을 하며 메탄올 분자의 구조가 금속표면상의 제거과정에 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다.

3.2 표면부착량과 메탄올분자 증발거동과의 관계

해석 시에 0~100 ps는 준 열적 평형상태이므로 100~400 ps 동안인 300 ps 사이의 해석결과에 대해 고찰을 하였다. Fig. 4에 300 ps 사이에 증발한 메탄올 분자의 증발속도를 나타낸다. 표면경계온도가 낮을수록 증발속도는 느린 것을 알 수 있다. 또한 메탄올분자의 부착량이 평균 2층 (L=L_2) 인 경우가 낮은 표면경계온도에서도 증발도가 크다는 것을 알 수 있다. 이때의 온도는 메탄올의 비점인 337.71 K 보다도 낮다. 이 원인을 조사하기 위하여 Fig. 5에 표면상에 잔존해 있는 메탄올 분자의 평균2승변위를 나타내었다. 평균2승변위는 다음 식으로 나타낸다.

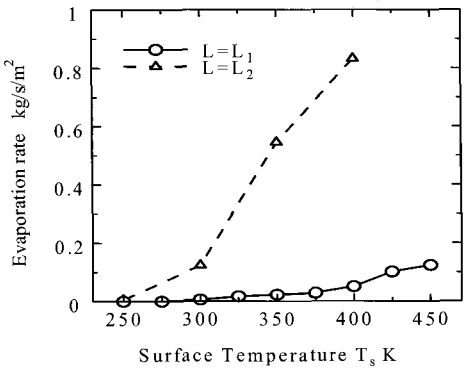


Fig. 4 Effects of surface temperature and adherent quantity on evaporation rate of adherent molecules

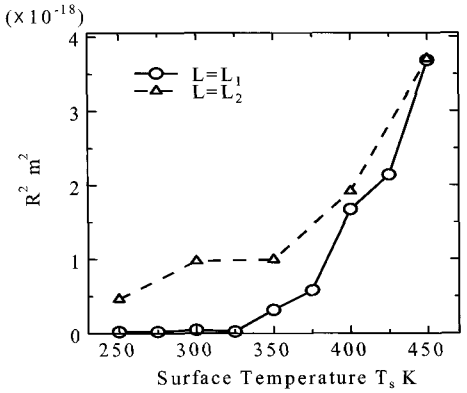


Fig. 5 Effects of surface temperature and adherent quantity on RMS of molecular trajectories of adherent molecules on surface

$$R^2 = \langle \{r(t) - r(0)\}^2 \rangle \quad (7)$$

평균2승변위는 경과시간동안 (이 경우 300 ps) 어느 기준 위치로부터 이동한 양을 의미한다. 이 그림으로부터 메탄올의 부착량이 평균 1층 ($L=L_1$) 의 경우는 평균2승변위가 표면경계온도 350 K로부터 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 결국, 표면온도가 메탄올의 비점인 337.71 K 을 넘은 350 K로부터 부착분자가 움직이기 쉬운 상태가 되는 것을 알 수 있다. 메탄올분자의 부착량이 평균 2층 ($L=L_2$) 의 경우는 온도가 낮은 경우에도 평균2승변위가 비교적 크다. 이것은 2층 째에 있는 부착분자는 1층 째에 있는 부착분자보다도 금속표면 포텐셜로부터 받는 힘이 작기 때문에 움직이기 쉬운 상태가 되기 때문인 것으로 예상되어진다. 이와 같은 부착분자의 동적거동의 표면온도 의존성은 Fig. 4에 나타낸 증발속도의 표면온도 의존성과 관계가 있다. 즉, Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 부착분자를 1층까지 제거하기 위해서는 표면온도의 충분한 상승이 필요하지만, 2층 이상의 부착분자를 제거할 경우에는 표면온도를 낮게 유지한 채 가스온도를 변화시킴으로써 제거가 가능함을 예상할 수 있다.

3.3 메탄올분자제거과정에서 가스분자충돌 효과

메탄올분자가 제거되어질 때의 가스분자 충돌 영향에 관해 조사하였다. 이것은 화염의 열유동을 이용하여 금속표면상의 부착물을 제거하는 경우에 제거 가능 여부 및 그 영향의 정도 등을 예측할 수 있다고 사료된다. 부착분자의 제거과정에는 앞 절에서와 같이 (a)금속표면온도를 증가시킴에 의한 자발적 증발에 의한 제거와, 본 절에서의 (b)고온 가스분자의 충돌작용에 의한 직접적인 제거 방법이 고려되어진다 (즉, 본 해석에서는 (a)에 의한 제거율 +(b)에 의한 제거율=100%로 하였다). 여기서, 금속표면온도를 지나치게 증가시키면 제품의 성질 자체를 변화시킬 수 있는 우려가 있으므로 (a)에 의한 방법만을 적용할 수 없는 경우가 있다.

300 ps 의 사이에 증발하는 메탄올 분자 중에서 가스분자 충돌에 의해 직접적으로 제거되어지는 비율을 조사하였다. 표면경계온도를 변화시켜 해석한 결과를 Fig. 6 에 나타낸다. 이것을 관찰하면 표면경계온도가 낮을수록 가스분자충돌에 의해 직접적으로 제거되어지는 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 메탄올 분자의 부착량이 평균 1 층 ($L=L_1$) 의 경우보다도 평균 2 층 ($L=L_2$) 의 경우가 가스분자충돌 효과가 적은 것을 알 수 있다. Fig. 5 에서 부착량이 많을수록 또한 표면온도가 높을수록 부착분자가 움직이기 쉬운 상태에 있는 것을 알 수 있었다. 결국, 부착분자가 움직이기 어려운 상태에 있을수록 가스분자충돌의 효과가 크다는 것을 알 수 있다.

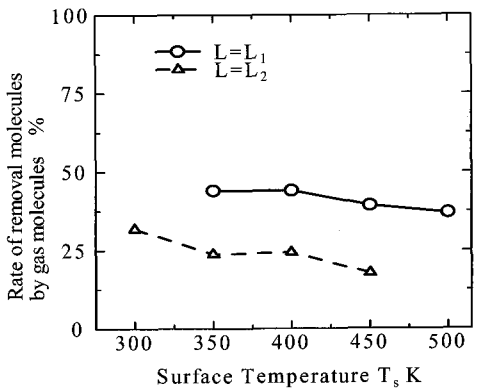


Fig. 6 Effects of surface temperature and adherent quantity on rate of removal molecules by gas molecular collision

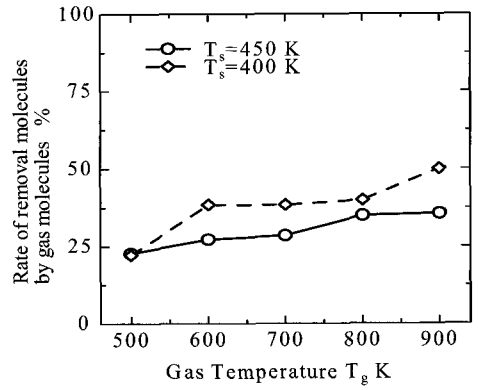


Fig. 7 Effects of gas temperature and surface temperature on the rate of removal molecules by gas molecular collisions($L=L_1$)

$L=L_1$ 인 경우에 가스경계온도를 변화시켜 해석한 결과를 Fig. 7에 나타낸다. 이것을 보면, 가스경계온도가 높을수록 가스분자의 충돌에 의한 제거비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 가스경계온도가 높게 되면 고온의 가스분자가 부착메탄올 분자층에 충돌하는 비율이 증가하기 때문인 것으로 예상되어진다. 또한 표면경계온도가 낮은 경우가 가스분자충돌의 효과가 크다는 것을 알 수 있다.

결국, 표면경계온도가 낮고 가스경계온도가 높은 경우에 가스분자충돌에 의해 직접적으로 제거되어지는 비율이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 이유로서 표면온도가 낮고 가스온도가 높을수록 금속표면근방의 가스분자밀도가 증가하여 표면에의 가스분자충돌 확률이 증가하기 때문인 것으로 예상되어진다.

실험에 의한 탈지량과 시료온도와의 관계[3]를 Fig. 8 에 나타낸다. 이 실험에 사용된 압연유의 증발개시온도는 약 120 ℃ 이었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 탈지가 개시되어지는 온도는 약 90 ℃로 압연유의 증발개시온도 약 120 ℃ 와는 차이가 있다. 본 연구에서 수행되어진 분자동역학해석에 의하면, Fig. 4 에 나타낸 것과 같이 부착메탄올 분자막층이 평균 2 층의 경우, 그 증발 개시온도는 메탄올의 비점 (337.71 K) 보다도 낮다. 이 결과는 상기 실험결과와 매우 유사하다. 위의 결과들로부터 표면에 부착한 분자를 분자레벨까지 열유동을 이용하여 제거할 때, 표면가열을 억제하면서 고온가스를 분사하여 부착분자의 제거비율을 상승시키는 프로세스를 고려할 수 있다고 판단된다.

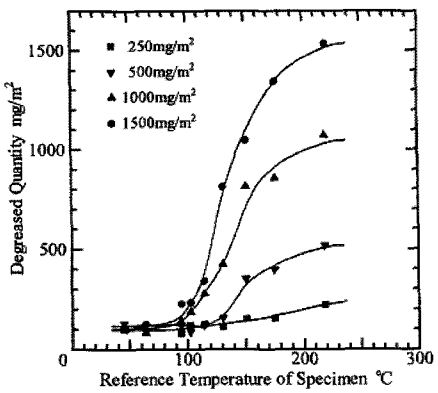


Fig. 8 Relation between degreased quantity and temperature of specimen

4. 결 론

금속표면상의 부착분자의 제거과정에 대해 계를 구성하는 원자·분자간의 상호작용으로 분자동역학적 해석을 수행하였다. 그 결론은 다음과 같다.

1) 금속표면상에 부착하고 있는 메탄올분자는 산소원자와 수소원자가 결합하는 수소결합을 하며 이 수소결합이 표면상의 부착상태에 영향을 끼친다.

2) 부착분자를 1층까지 제거하기 위해서는 표면온도의 충분한 상승이 필요하지만, 2층 이상의 부착분자를 제거할 경우에는 표면온도를 낮게 유지한 채 가스온도를 변화시킴으로써 제거 가능하다.

3) 금속표면상의 메탄올 제거과정에서 가스분자충돌 효과를 조사한 결과, 표면온도가 낮고 가스온도가 높을수록 표면부착분자에 대한 가스분자충돌 효과는 증가한다.

4) 본 연구에 의한 해석결과와 기존의 실험결과와의 유사성을 확인하였다.

참고문헌

[1] 성호진, 김진경, 이명훈, 김기준, 문경만, "중방식 도료의 내식성에 관한 전기화학적 평가", 한국마린엔지니어링학회지, Vol.29, No.5, pp.519-525, 2005.

[2] H. H. Uhlig and R. W. Revie, Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., Wiley-Interscience, 1985.

[3] Y. Itoh, "Study on Degreasing Technology using Flames", Proc. of Pacific Rim Int. Conf. on Environmental Control of Combustion Process, 1994.

[4] Y. J. Yang, O. Kadosaka, M. Shibahara, M. Katsuki and Si-Pom Kim, "Molecular Dynamics Study on Evaporation Process of Adherent Molecules on Surface by High Temperature Gas", KSME Int. J., Vol.18, No.12, pp.2104-2113, 2004.

[5] 최현규, 김혜민, 최순열, 김경근, 최순호, "분자 동역학법에 있어 인접분자 리스트의 영향", 한국마린엔지니어링학회지, Vol.29, No.1, pp.60-67, 2005.
[6] 大澤映二, 片岡洋右, 分子動力學法とモンテカルロ法, 講談社, 1999.
[7] 上田 顯, コンピュータシミュレーション-マクロな系の中の原子運動, 朝倉書店, 2001.
[8] L. J. William, J. D. Madura and C. J. Swenson, "Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons", J. Am. Chem. Soc., Vol.106, pp.6638-6646, 1984.
[9] L. J. William, "Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Alcohol", J. Phys. Chem., Vol.90, pp.1276-1284, 1986.

저 자 소 개

양영준(梁泳準)

1967년생, 1991년 동아대학교 기계공학과 공학사, 1996년 부산대학교 대학원 기계공학과 공학석사, 2002년 오사카대학교 대학원 기계물리 공학박사, 1996년~1998년 (주)두산중공업, 2002년~2003년 (주)일본국가이온공학연구소 주임연구원, 현재 진주산업대학교 자동차공학과 재직중

이치우(李致雨)

1965년 8월생, 1991년 동아대학교 기계공학과 공학사, 2000년 동대학원 기계공학과 공학박사, 1993년~1995년 대우자동차(주) 기술연구소 차량시험실 주임연구원, 1995년~2004년 마산대학 자동차공학과 부교수, 현재 진주산업대학교 자동차공학과 재직중