

전기유변현상 해석을 위하여 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델

김영대[†]

전남대학교 화학공학부
61186 광주광역시 북구 용봉로 77
(2018년 7월 24일 접수, 2018년 8월 31일 수정본 접수, 2018년 9월 7일 채택)

Extended Maxwell-Wagner Polarization Model with Onsager Theory for the Electrorheological Phenomena

Young Dae Kim[†]

School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea
(Received 24 July 2018; Received in revised form 31 August 2018; accepted 7 September)

요 약

전기유변(ER) 현상을 위해 제시된 메커니즘들이 중에서 정전기 분극 모델과 전도 모델이 이론적인 측면에서 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 이 모델들은 자체적인 제한들 때문에 효과적인 ER 액체의 개발에 적절한 도움이 되지 못했다. 이 문제를 해결하기 위해 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델을 개발하였다. 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델은 항복응력의 전기장 주파수 및 전기장 크기의 비제곱 의존성을 설명할 수 없는 정전기 분극 모델의 단점과 전기장 하에서의 입자의 미세 구조 변화를 예측할 수 없는 전도 모델의 단점을 해결할 수 있었다. 또한 이 모델은 정전기 분극 모델과 전도 모델에서 예측할 수 없었던 항복응력에의 입자 전도도 영향을 고려할 수 있는 장점도 있어 효과적인 ER 액체의 개발에 기여하리라 판단된다.

Abstract – Among various mechanisms for ER phenomena, the electrostatic polarization and conduction models were known as the most promising theoretical models. However, many inherited defects have limited their uses for the development of effective ER fluids. To resolve these problems, extended Maxwell-Wagner polarization model with Onsager theory was developed. It was observed that the extended model resolved the problems, suggesting that the extended model can be used for the development of effect ER fluids.

Key words: Electrorheology, Electrorheological fluids, Maxwell-Wagner polarization, Onsager theory, Suspension

1. 서 론

전기유변(Electrorheological, ER) 현상은 액체 흐름에 수직 방향으로 강한 외부 전기장을 인가함에 의해 작은 입자들로 구성된 현탁액의 유변학적 특성이 급격하게 변화하는 것을 말한다. ER 액체는 일반적으로 절연성 액체에 분극성이 강한 절연성 입자나 전도성 입자들을 분산시킨 현탁액이다. 1940년 Winslow[1]는 절연성 오일에 분산된 절연성 입자들이 외부 전기장에 의하여 전기장 방향으로 사슬모양 구조로 정렬하며, 이로 인해 액체의 점도가 큰 폭으로 변하는 현상을 관측하였다. 실제로 그는 현탁액의 점도가 가해진 전기장 세기의 제곱(E^2)에 비례함을 보였고, 전기유변 액체와 그 메커니즘에 대해 많은 연구가 진행되었다[2-7].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngdae@chonnam.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

현탁액을 활성화시키기 위해 종종 첨가제가 사용되었다. 소량의 물 또는 계면 활성제가 첨가되지 않는 한 일부 현탁액은 ER 현상을 거의 또는 전혀 나타내지 않는 반면, 다른 현탁액은 활성제의 존재에 의해 현저히 향상된 ER 현상을 나타낸다[8-10]. 물과 같은 활성제로 ER 현상을 강화하면 허용되는 운전 온도 범위가 심각하게 제한되고, 부식이 촉진되며, 전력 소비가 증가한다. 따라서 활성제 도입에 의해 부과된 제한이 없이 높은 ER 현상을 보이는 효과적인 ER 액체를 설계할 필요가 대두되었다.

전도성 고분자는 우수한 전기적 및 기계적 특성 때문에 다양한 무수(anhydrous) 물질 중에서 유망한 ER 재료로서 주목을 받고 있다. 전도성 고분자를 사용한 ER 액체는 향상된 ER 현상을 보였다[5,7]. 특히 전도성 고분자를 코어 유기/무기 입자에 코팅하거나, 유기/무기 나노 입자의 존재 하에서 전도성 고분자의 중합을 통해 형성된 전도성 고분자-유기/무기 복합체가 전도성 고분자의 물리적 및 화학적 특성을 개선하기 위해 제조되었다. 전도성 고분자-유기/무기 복합체에서 유기/무기 입자는 일반적으로 향상된 콜로이드 안

정성 및 기계적 강도를 ER 액체에 제공한다. 최근 전도성 고분자-유기/무기 복합체 입자를 사용한 ER 액체가 유망한 ER 현상을 보였다[5,7,11-13].

ER 현상들은 항복응력(τ)이 전기장 크기(E)에 제곱 의존성($\tau \propto E^2$) 또는 비제곱 의존성($\tau \propto E^n, n < 2$)을 나타낸다. ER 액체에 절연 입자를 사용한 경우에는 대부분 제곱 의존성을 나타냈으며[2-7], 전도성 입자를 사용한 경우에는 비제곱 의존성을 나타냈다[5,7,11-13]. 전기장 하에서 절연 입자들은 입자의 유도 분극에 의해 입자의 사이의 인력이 E^2 에 비례하여 제곱 의존성을 나타낸다. 반면 완전 전도체의 경우 전기장 하에서 입자의 사이의 인력은 qE (q 는 전하)이다[21]. 따라서 ER 액체에 전도성 입자를 사용하는 경우에는 유전 상수와 전도도의 상대적인 크기에 의해 항복응력이 전기장 크기에 비제곱 의존성($\tau \propto E^n, n < 2$)을 보일 것으로 판단된다.

ER 액체에 기반을 둔 공학적인 단순성으로 인해 댐퍼, 클러치 및 다양한 장치들에 대한 기준이 개발되었다[3]. 많은 ER 장치들이 견본 단계까지는 성공적으로 진행되었으나, 아직 상업화에는 도달하지 못하고 있다. ER 기술 개발의 큰 장애는 효과적인 ER 액체의 부재에 있으며, 효과적인 ER 액체 개발을 위해서는 ER 메커니즘의 확실한 해석이 필요하다. 따라서 ER 현상을 설명하기 위해 많은 메커니즘들이 제시되었다. 전기삼투 메커니즘은 ER 현상이 입자 사이의 수교(water bridge) 형성으로 발생한다고 제안하였다[14]. 활성제 가교 모델은 ER 현상이 첨가된 활성제가 전기장에 의해 입자 사이에 가교를 형성함에 의해 ER 현상이 영향을 받는다고 제안하며, 항복응력의 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성을 설명한다[15]. 전극 간 순환(inter-electrode circulation) 메커니즘은 전극 표면에서의 전기 화학적 반응에 의한 입자의 전하 변화로 인해 발생하는 전극 사이의 입자의 전극 간 순환이 ER 현상을 일으킨다고 제안했다[2]. 전기 이중층(electric double layer) 메커니즘은 ER 현상의 원인이 전기 이중층의 중첩에 기인한다고 제안하였다[16]. 정전기 분극(electrostatic polarization) 모델은 입자와 액체 사이의 유전 상수(dielectric constant)의 불일치 때문에 외부 전기장에 의한 발생한 입자의 유도 분극으로 인한 입자 사이의 정전기적 상호 작용에 의해 ER 현상이 발생한다고 설명하였다[17]. 전도(conduction) 모델은 입자와 액체 사이의 전도도(conductivity)의 불일치에 의해 ER 현상이 발생한다고 설명하였다[18,19]. 이러한 메커니즘들 중 정전기 분극 모델과 전도 모델이 ER 현상에 이론적인 측면에서 적합한 설명인 것으로 보인다.

정전기 분극 모델은 무수 ER 액체의 ER 현상을 설명하기 위해 제안되었으며, 입자와 매질 사이의 유전상수 불일치가 입자 간 힘에 필수적이 되고, 항복응력이 전기장 크기에 제곱 의존성($\tau \propto E^n, n = 2.0$)을 보이도록 하였다[17,20]. 그러나 정전기 분극 모델은 유변학적 특성의 전기장 주파수 및 입자 전도도의 의존성과 같은 다른 중요한 실험적 ER 관찰을 설명하지 못하는 단점이 있으며, 전도성 고분자-유기/무기 복합체를 이용한 ER 현상(항복응력의 전기장 크기에 비제곱 의존성, $\tau \propto E^n, n < 2.0$)을 설명할 수 없다.

전도 모델은 직류 또는 저주파수 교류 전기장에서 입자 또는 액체 매질의 전도도의 불일치로 인해 ER 효과가 나타난다는 것을 고려한 ER 액체에 대한 메커니즘이다[18,19]. 이 모델은 높은 입자 부피 분율과 높은 전기장 크기를 갖는 ER 액체의 항복응력과 전류 밀도의 전기장 의존성을 예측할 수 있고, 항복응력이 전기장 크기에 1.5 승에 비례함을 예측한다. 이는 전도성 고분자-유기/무기 복합체

를 이용한 ER 현상($\tau \propto E^n, n < 2$)을 어느 정도 설명할 수 있다. 그러나 전도 모델은 ER 액체의 미세 구조가 완전히 형성된 상황에서만 사용될 수 있어, 전기장이 가해진 후 미세 구조 변화에 관계없이 입자 상호 작용만을 고려한다. 그러므로 ER 액체의 응답 시간과 같은 동적인 현상에 대한 설명을 제공할 수 없으며, 무수 ER 액체의 ER 현상인 항복응력의 전기장 크기의 제곱 의존성을 설명하지 못한다.

현재까지 이론적으로 유망한 것으로 알려진 정전기 분극 모델과 전도 모델들은 전술한 단점들로 인해 그 사용이 제한적이어서 이들 메커니즘을 이용하여 효과적인 ER 액체를 개발하는 것은 한계가 있다. 그러므로 이런 제한들을 해결할 수 있는 이론적인 메커니즘을 개발이 필요하다. 이를 위해 Maxwell-Wagner 분극 모델을 확장하였다. 정전기 분극 모델이 입자와 액체의 유전상수만을 고려한데 비해, Maxwell-Wagner 분극 모델은 입자와 액체가 유전상수뿐만 아니라 전도도를 지닐 경우에 입자의 분극을 설명한다. 따라서 정전기 분극 모델처럼 전기장 하에서 미세 구조 변화를 예측할 수 있을 뿐만 아니라 전기장 주파수의 영향을 표현할 수 있다. 그러나 Maxwell-Wagner 분극 모델에서 예측된 항복응력은 항상 E^2 에 비례하므로 정전기 분극 모델과 마찬가지로 무수 ER 액체의 ER 현상만을 예측하는 문제점을 지니게 된다. 여기서는 항복응력의 전기장 크기의 비제곱 의존성($E^n, n \leq 2.0$)도 예측하기 하기 위해 전기장 하에서 액체의 전도도 증가를 이론적으로 설명한 Onsager 이론을 이용하였다. Maxwell-Wagner 모델을 Onsager 이론에 의해 확장하였으며, 확장된 메커니즘이 정전기 분극 모델 단점인 항복응력의 전기장 주파수와 입자 전도도의 의존성, 항복응력의 전기장 크기의 비제곱 의존성 및 전도 모델의 단점인 미세 구조 영향 예측을 해결할 수 있음을 확인하였다.

2. 이론적 배경

Maxwell-Wagner 분극 모델은 입자들과 액체가 유전상수뿐만 아니라 전도도를 지닐 경우에 교류 및 직류 전기장 하에서의 입자의 분극을 점 쌍극자(point dipole) 가정에서 설명하는 가장 간단한 표현이다[21]. 이 모델에서는 각 상의 유전상수와 전도도가 주파수에 관계없이 일정하다고 가정한다. 분산상과 연속상의 복소(complex) 유전상수를 각각 $\epsilon_c^* = \epsilon_c - j(\sigma_c/\epsilon_0\omega)$ 와 $\epsilon_p^* = \epsilon_p - j(\sigma_p/\epsilon_0\omega)$ 로 표현한다. 여기서 ϵ 는 유전상수, ϵ_0 는 진공에서의 유전상수, σ 는 전

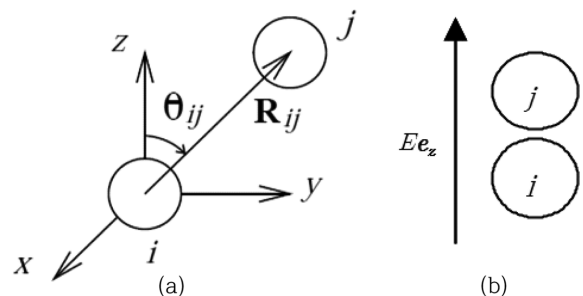


Fig. 1. (a) Interaction between particles i and j in an applied electric field. R_{ij} is the center-to-center separation and θ_{ij} is the angle between the line-of-centers and the electric field. (b) Particles i and j aligns with the electric field due to the attraction of dipoles.

도도, ω 는 교류(AC) 전기장 $E e^{j\omega t} \mathbf{e}_z$ 의 주파수($\omega=0$ 이면 직류(DC) 전기장, \mathbf{e}_z 는 전기장의 방향 단위 벡터), $j = \sqrt{-1}$ 이며, *는 복소수임을 나타낸다. 점 쌍극자 한계에서 Fig. 1(a)에 나타난 직경 a 인 입자 i 와 j 사이의 힘은 다음과 같다[20].

$$\mathbf{F} = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 a^2 \beta_{eff}^2 E^2 \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^4 ([3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] \mathbf{e}_r + \sin 2\theta_{ij} \mathbf{e}_\theta) \quad (1)$$

여기서 \mathbf{e}_r 및 \mathbf{e}_θ 는 각각 r 및 θ 방향의 단위 벡터이다.

$$\beta_{eff}^2 = \beta_d \frac{[(\omega\lambda)^2 + \beta_c/\beta_d] + (\omega\lambda)^2 [1 - \beta_c/\beta_d]^2}{[1 + (\omega\lambda)^2]^2}$$

$$\beta_d = \frac{\epsilon_p - \epsilon_c}{\epsilon_p + 2\epsilon_c}; \beta_c = \frac{\sigma_p - \sigma_c}{\sigma_p + 2\sigma_c}; \lambda = \epsilon_0 \frac{\epsilon_p + 2\epsilon_c}{\sigma_p + 2\sigma_c}$$

$\omega\lambda$ 의 상대적인 크기에 따라 β_{eff} 가 $\beta_d (\omega\lambda \rightarrow \infty)$ 와 $\beta_c (\omega\lambda \rightarrow 0)$ 사이의 값을 갖게 된다. 따라서 식 (1)에 나타났듯이 Maxwell-Wagner 분극 모델은 ER 현상의 전기장 주파수(ω)의 의존성과 전기장이 가해진 후에 진행되는 미세 구조 변화를 예측할 수 있다.

AC 전기장 하에서 주파수가 충분히 큰 경우에는 $\omega\lambda \rightarrow \infty$ 의 조건에 부합하므로 식 (1)은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\mathbf{F} = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 a^2 \beta_d^2 E^2 \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^4 ([3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] \mathbf{e}_r + \sin 2\theta_{ij} \mathbf{e}_\theta) \quad (2)$$

식 (2)은 무수 ER 액체의 ER 현상을 입자와 매질 사이의 유전상수 불일치로 설명한 정전기 분극 모델과 동일하다[17,20]. 즉 정전기 분극 모델은 Maxwell-Wagner 분극 모델에서 주파수가 충분히 큰 AC 전기장 하에서의 제한 조건임을 알 수 있다. 따라서 예측되는 힘도 항상 E^2 에 비례하고 있다.

DC 전기장 하에서는 $\omega\lambda \rightarrow 0$ 의 조건에 부합하므로 식 (1)은 다음과 같이 적을 수 있다.

$$\mathbf{F} = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 a^2 \beta_c^2 E^2 \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^4 ([3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] \mathbf{e}_r + \sin 2\theta_{ij} \mathbf{e}_\theta) \quad (3)$$

식 (3)에 의해 나타났듯이 DC 전기장 하에서도 전기장이 가해진 후의 미세 구조 변화를 예측할 수 있다. 그러나 ER 현상이 E^2 에 비례하므로 Maxwell-Wagner 분극 모델은 AC 전기장 하에서와 마찬가지로 ER 현상의 전기장 크기의 제곱 의존성(E^n , $n=2.0$)만을 예측하게 된다. 일반적으로 ER 현상의 전기장 크기의 비제곱 의존성이 관찰되는 경우는 가해진 전기장이 DC이고, 사용된 입자들이 반도체(semi-conducting) 또는 전도성 입자(주로 전도성 고분자 및 전도성 고분자-유기/무기 복합체)라는 공통점이 있다[4,5,7,11-13,22]. 따라서 ER 현상의 전기장 크기의 비제곱 의존성($\tau \propto E^n$, $n < 2$)을 설명하기 위해서는 식 (3)의 개선이 필요하다.

전기장이 큰 경우나 입자의 전도도가 큰 경우에는 입자 사이의 있는 액체의 전도도가 전기장의 크기에 따라 증가하게 된다. 액체 전도도인 σ_c 의 전기장 영향은 Onsager 이론에 의해 이론적으로 다음과 같이 표현된다[23].

$$\sigma_c = \sigma_{co} (1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \quad (4)$$

여기서 σ_{co} 는 $E=0$ 일 때의 전기 전도도, A 와 E_c 는 해당 입자 및 액체 조건에 따른 상수들이다.

DC 전기장 하에서 ER 현상의 전기장 크기의 제곱 의존성만을 예측하는 Maxwell-Wagner 분극 모델에 Onsager 이론을 적용하여 ER 현상의 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성 모두를 예측하고자 한다. 일반적으로 실험에 사용되는 액체인 절연성 오일은 전도도는 보통 $\sigma_p \approx 1 \times 10^{-14}$ S/cm 정도이고 전도성 고분자의 전도도 σ_p 는 보통 10^{-10} S/cm보다 크므로($\sigma_p \gg \sigma_c$), 식 (3) 내의 β_c 는 다음과 같이 간략하게 나타낼 수 있다.

$$\beta_c \approx 1 - \frac{\sigma_{co}}{\sigma_p} (1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \quad (5)$$

β_c 에 존재하는 $\exp[(E/E_c)^{1/2}]$ 항에 의해 ER 현상의 전기장 크기의 비제곱 의존성(E^n , $n \neq 2$)의 예측이 가능할 것이다. 식 (3)과 (5)의 결합에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\mathbf{F} \approx \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \epsilon_c a^2 \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{\sigma_{co}}{\sigma_p} \right) (1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \right]^2 E^2 ([3 \cos^2 \theta_{ij} - 1] \mathbf{e}_r + \sin 2\theta_{ij} \mathbf{e}_\theta) \quad (6)$$

따라서 DC 전기장 하에서 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델은 전기장이 가해진 후의 미세 구조 변화 및 ER 현상의 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성의 예측이 가능하다.

전기장이 z -방향으로 가해지고 입자들이 z -방향으로 배열을 하게 되면(Fig. 1(b)), $\theta_{ij} = 0$, $R_{ij} \sim a$ 이며 따라서 식 (6)은 단순화 된다.

$$\mathbf{F} \approx \frac{3}{8} \pi \epsilon_0 \epsilon_c a^2 \left[1 - \left(\frac{\sigma_{co}}{\sigma_p} \right) (1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \right]^2 E^2 \quad (7)$$

z -방향으로 배열이 된 입자들을 분리하기 위해 필요한 단위 면적 당 힘이 항복응력이므로, 입자의 부피 분율 ϕ 을 사용하여 다음과 같이 항복응력을 간략히 $\tau \approx \phi \frac{F}{a^2}$ 로 나타낼 수 있다.

$$\tau \approx \phi \frac{F}{a^2} = \frac{3}{8} \pi \epsilon_0 \epsilon_c \phi \left[1 - \left(\frac{\sigma_{co}}{\sigma_p} \right) (1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \right]^2 E^2 \quad (8)$$

식 (8)은 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 DC 전기장 하에서 항복응력의 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성 모두를 예측할 수 있음을 나타내고 있다. 더욱이 이 모델은 정전기 분극 모델과 전도 모델에서 예측할 수 없었던 입자의 전도도 영향을 고려할 수 있는 장점이 있다.

3. 결과 및 고찰

Maxwell-Wagner 분극 모델에 Onsager 이론을 적용하여 얻은 식 (8)이 항복응력의 전기장 크기의 비제곱 의존성($\tau \propto E^n$, $n < 2$)을 실제로 예측하는 지 확인하기 위해 주어진 A 와 E_c 값에 대해 전기장의 크기(E) 변화에 따른 항복응력을 식 (8)에 의해 계산하여 $\tau \propto E^n$ 에 적용하면 지수 n 을 얻을 수 있다. $n=2$ 이면 전기장 크기의 제곱 의존성을, $n \neq 2$ 이면 전기장 크기의 비제곱 의존성을 의미한다.

Fig. 2는 $\sigma_p/\sigma_{co} = 10^5$ 을 사용하여 다양한 A 값에 대해 전기장의 크기 E 를 0~2.5 kV/mm로 변화시키면서 식 (8)에 의해 계산된 항복응력을 $\tau \propto E^n$ 에 적용하고, 얻어진 E 의 지수 n 을 E_c 를 변수로 하여 그린 그림이다. 그림에 나타났듯이 넓은 범위의 A 값(0.1~0.001)에

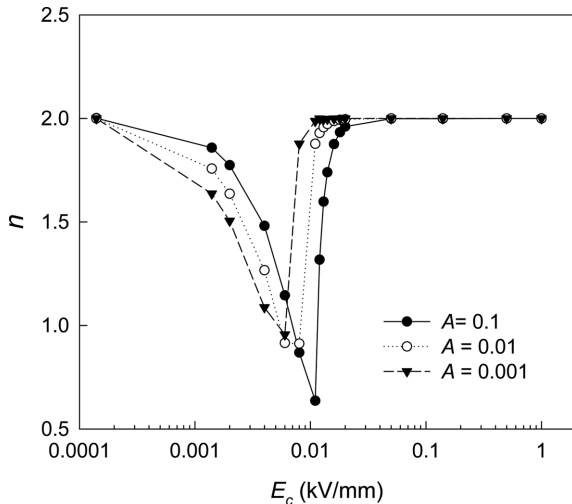


Fig. 2. The value of power n of $\tau \propto E^n$ as a function of E_c at $\sigma_p/\sigma_{co} = 10^5$ for various values of A .

대해 E_c 값의 증가에 따라 E 의 지수 n 의 값이 2에서부터 감소하다가 최소점을 보인 후에 다시 2로 회귀함을 보여 주고 있다. 즉 적절한 A 및 E_c 의 값의 선정에 따라 E 의 지수 $n < 2$ 인 전기장 크기의 비제곱 의존성을 나타냄을 보여주고 있다. 따라서 Onsager 이론에 의해 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델이 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성을 모두 예측할 수 있을 뿐만 아니라 조건에 따라 다양한 n 값을 지닐 수 있음을 나타낸다.

A 가 증가함에 따라 E 의 지수 n 이 최소값을 보이는 E_c 의 값이 증가하여, A 가 증가함에 따라 전체적으로 그래프가 E_c 값이 증가하는 쪽으로 이동한다. 또한 전기장 크기의 비제곱 의존성을 나타내는 E_c 의 값은 0.0001~0.1 kV/mm, A 의 값은 0.0001~0.3 범위의 E_c 와 A 의 조합에 의해 얻어짐을 확인하였다.

Fig. 3은 $A = 0.1$ 인 경우 다양한 E_c 값에 대해 전기장의 크기 E 를 0~2.5 kV/mm로 변화시키면서 계산된 항복응력을 $\tau \propto E^n$ 에 적용하고, 얻어진 E 의 지수 n 을 σ_p/σ_{co} 의 변화에 대해 그린 그림이다. σ_p/σ_{co} 값이 감소하거나 E_c 값이 감소할수록 전기장 크기의 비제곱 의존성이 더 두드러짐을 알 수 있다.

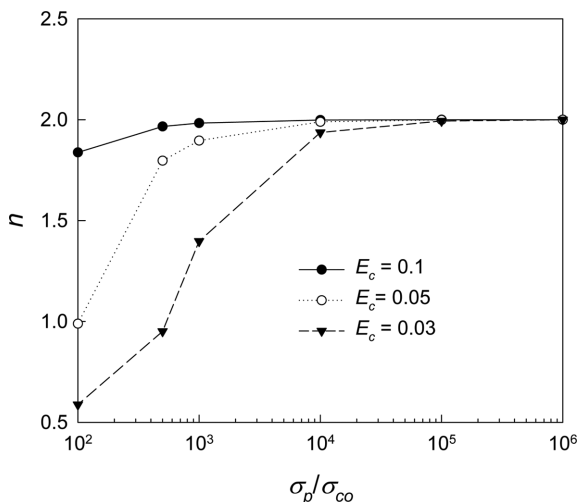


Fig. 3. The value of power n of $\tau \propto E^n$ as a function of σ_p/σ_{co} at $A = 0.1$ for various values of E_c .

Onsager 이론에 의해 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델로 계산된 항복응력을 실험 자료, 정전기 분극 모델 및 전도 모델의 항복응력과 비교를 하였다. Onsager 이론에 의해 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델로 계산된 항복응력은 식 (8)에 의해 계산할 수 있으나, 더 정확한 계산을 위해 항복응력이 입자들의 ij 쌍의 모든 경우의 수를 더하여 얻어지는 일반적인 가정을 적용하였다. 이 가정을 사용하는 경우 얻어지는 식은 입자 ij 쌍의 모든 경우의 수를 더하여 얻어진 정전기 분극 모델의 항복응력과 유사하게 된다. ij 쌍의 모든 경우의 수를 더하여 얻어진 정전기 분극 모델의 항복응력은 다음 식으로 주어진다[24].

$$\tau_{pol} = 18\phi\epsilon_0\epsilon_c\beta_d^2E_m^2f_m\left[1 - \frac{(\pi/6)^{1/2}}{(L/a)\tan\theta_m\phi^{1/2}}\right] \quad (9)$$

f_m 과 θ_m 은 ER 액체에 특성에 따른 상수 값이다.

따라서 이와 유사하게 Maxwell-Wagner 분극 모델에서 입자 ij 쌍의 모든 경우의 수를 더하여 얻어진 항복응력은 식 (9)에 β_d 대신에 β_{eff} 를 대입하여 구할 수 있다.

$$\tau = 18\phi\epsilon_0\epsilon_c\beta_{eff}^2E_m^2f_m\left[1 - \frac{(\pi/6)^{1/2}}{(L/a)\tan\theta_m\phi^{1/2}}\right] \quad (10)$$

DC 전기장 하에서 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델의 항복응력은 식 (10)의 β_{eff} 에 β_c 의 Onsager 확장인 식 (5)를 대입하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\tau = 18\phi\epsilon_0\epsilon_c\left[1 - \left(\frac{\sigma_{co}}{\sigma_p}\right)(1 - A + A\exp[(E/E_c)^{1/2}])\right]^2E^2f_m\left[1 - \frac{(\pi/6)^{1/2}}{(L/a)\tan\theta_m\phi^{1/2}}\right] \quad (11)$$

식 (11)은 입자의 상호관계를 나타내는 $f_m\left[1 - \frac{(\pi/6)^{1/2}}{(L/a)\tan\theta_m\phi^{1/2}}\right]$ 을 제외하고는 식 (8)과 같음을 알 수 있다.

전도 모델의 항복응력은 Davis and Ginder[18]에 의해 다음 식으로 주어졌다.

$$\tau_{cond} = \frac{4}{\sqrt{3}}\epsilon_0\epsilon_c\phi E^{3/2}\sqrt{E_m} \quad (12)$$

여기서 E_m 은 ER 액체의 특성에 따른 상수이며, Foulc 등(19)는 E_m 의 값은 30 또는 40 kV/mm라고 제시하였다.

비교를 위해 Kim and Park [22]의 실험 자료를 저자의 동의를 얻어 사용하였다. 제공된 ER 실험에서는 전도성 고분자인 polypyrrole (PPy)이 코팅된 polyethylene입자 9.1 vol.%를 미네랄 오일($\eta = 180$ cP, $\epsilon_c = 2.74$, $\sigma_{co} = 0.24 \times 10^{-13}$ S/cm)에 분산시켜 제조한 ER 액체를 이용하였다. 전기장은 0~2 kV/mm 사이로 변화시켰으며, 각 전기장 하에서 실험을 통해 측정된 전단율(shear rate) 변화에 따른 전단응력(shear stress) 자료로부터 전단율이 0인 지점으로 외삽을 하여 항복응력을 결정하였다. 입자의 크기는 50 μ m, 전기장이 가해진 실험 셀의 높이는 $L = 1$ mm이었다. 얻어진 PPy이 코팅된 polyethylene 입자($\epsilon_p = 15.18$, $\sigma_p = 2.61 \times 10^{-9}$ S/cm)의 항복응력은 $E = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ kV/mm일 때 각각 2.89, 15.30, 21.92, 39.02 Pa이었으며, 실험에 의한 E 의 지수 $n = 1.52$ 였다.

Fig. 4에는 PPy이 코팅된 polyethylene 입자 9.1 vol.%를 미네랄

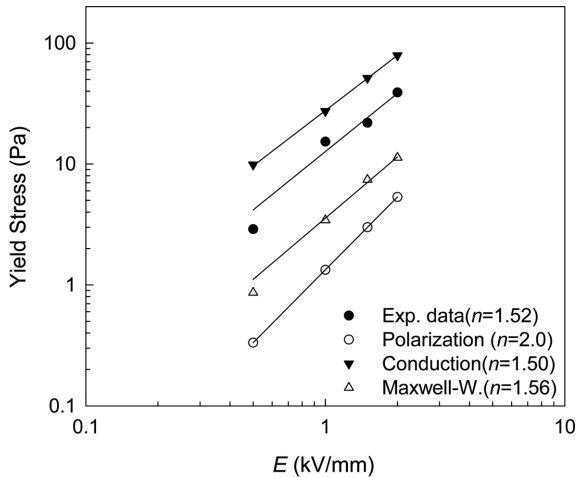


Fig. 4. Experimental and model predicted yields stresses as a function of electric field strength for 9.1 vol% PPY-coated PE suspensions in mineral oil (n is the slope of the regression line).

오일에 분산시킨 ER 액체에 대해 실험 자료와 각 모델들의 계산 값을 전기장의 세기의 함수로 나타내었다. Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델은 식 (11)에 $A = 0.1$ 와 $E_c = 0.018$ kV/mm를 사용하여 계산하였다. Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델과 정전기 분극 모델에 사용된 f_m 과 θ_m 의 값은 해당 실험 조건을 Klingenberg[a7] 표에 적용하여 결정하였으며, 결정된 $f_m = 0.1126$; $\theta_m = 14.8$ 이다. 비교를 위해 정전기 분극 모델과 전도 모델의 예측 값도 함께 도시하였다. 정전기 분극 모델은 식 (9)를 사용하였으며, 전도 모델은 식 (12)에 $E_m = 30$ kV/mm를 사용하여 계산하였다. 전도 모델에서 $E_m = 30$ kV/mm를 사용한 이유는 $E_m = 40$ kV/mm를 사용할 경우 계산된 값이 너무 커서 부적절하였다.

Fig. 4에 나타난 대로 실험 자료 및 모델들에 의해 계산된 항복응력은 전기장에 세기에 따라 증가함을 보였다. 실험자료, Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델 및 전도 모델은 $\tau \propto E^n$ 에 적용할 때 얻어진 E 의 지수 $n \sim 1.5$ 를 나타내 전기장 크기의 비제곱 의존성을 보이나, 정전기 분극 모델의 경우 $n = 2$ 를 보여 전기장 크기의 제곱 의존성을 예측하고 있다. 즉 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 입자 전도도를 변수로 항복응력의 전기장 크기의 비제곱 의존성을 보이는 실험 자료를 성공적으로 예측함을 보여주고 있다. 전도 모델도 전기장 크기의 비제곱 의존성을 보이나, 입자의 고유 특성을 E_m 값에만 의존하여 입자 전도도의 영향을 예측할 수 없는 한계점도 가지고 있다.

Fig. 4에서 나타났듯이 모델들이 예측한 항복응력의 값들이 실험 자료와는 일치하지 않았다. 이는 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델, 정전기 분극 모델 및 전도 모델들이 관련한 변수들의 영향을 이론적으로 설명할 수 있도록 단순화된 이론에 기초한 메커니즘들이어서 정량적 예측이 정확하지 못할 수 있다. 전도 모델의 경우에는 제시된 E_m 값이 30 또는 40 kV/mm이어서, E_m 값을 30 kV/mm값을 사용했음에도 실험 자료보다 큰 값을 예측하였다. Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델 및 정전기 분극 모델의 경우에는 예측값들이 실험값에 비해 작다. 이는 다중극(multi-pole) 상호관계를 고려하지 않은 것에도 일부 기인하나 [17,24], 점 쌍극자 가정으로 인해 입자 크기의 영향이 고려되지 않아

발생하는 것으로 판단된다. 그러나 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 항복응력이 분극 모델의 항복응력에 비해 큰 값을 보여 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 분극 모델에 비해 항복응력 예측에서도 개선이 되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 항복응력의 전기장 주파수 및 전기장 크기의 비제곱 의존성을 설명할 수 없는 정전기 분극 모델의 단점과 전기장 하에서의 입자의 미세 구조 변화를 예측할 수 없는 전도 모델의 단점을 해결할 수 있었다. 또한 이 모델은 정전기 분극 모델과 전도 모델에서 예측할 수 없었던 항복응력에 입자의 전도도 영향을 고려할 수 있는 장점도 있다. Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델의 항복응력 예측값이 실험값에 비해 작으나, 이것은 이론의 단순화를 위해 다중극 상호관계 배제와 점 쌍극자 가정으로 발생하는 것으로 보인다. 따라서 여기서 제시된 Onsager 이론으로 확장한 Maxwell-Wagner 분극 모델이 효과적인 ER 액체를 개발하는 데 방향을 제시할 수 있으리라 판단된다.

References

- Winslow, W. M., "Induced Fibration of Suspensions," *J. Appl. Phys.*, **20**, 1137-1140(1949).
- Deinega, Y. F. and Vinogradov, G. V., "Electric fields in Rheology of Disperse System," *Rheol. Acta.*, **23**, 636-651(1984).
- Shulman, Z. P., Gorodkin, R. G. and Korobko, E. V., "The Electrorheological Effects and Its Possible Uses," *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, **8**, 29-41(1981).
- Hao, T., "Electrorheological Suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.*, **97**, 1-35(2002).
- Liu, Y. D. and Choi, H. J., "Electrorheological Fluids: Smart Soft Matter and Characteristics," *Soft Matter*, **8**, 11961-11978(2012).
- Block, H. and Kelly, J. P., "Electro-heology," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 1661-1677(1988).
- Kim, D. H. and Kim, Y. D., "Electrorheological Properties of Polypyrrole and its Composite ER Fluids," *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**(6), 879-894(2007).
- Filisko, F. E. and Razdilowski, L. H., "An intrinsic Mechanism for the Activity of Amino-silicate Based Electrorheological Materials," *J. Rheol.*, **34**, 539-552(1990).
- Otsubo, Y., Sakine, M. and Katayama, S., "Effect of Adsorbed Water on the Electrorheology of Silica Suspensions," *J. Coll. Interface Sci.*, **150**, 324-330(1992).
- Kim, Y. D. and Klingenberg, D. J., "Two roles of Nonionic Surfactants on the Electrorheological Response," *J. Coll. Interface Sci.*, **168**, 568-578(1996).
- Shin, K., Kim, D., Cho, J.-C., Lim, H.-S., Kim, J. W. and Suh, K.-D., "Monodisperse Conducting Colloidal Dipoles with Symmetric Dimer Structure for Enhancing Electrorheology Properties," *J. Coll. Interface Sci.*, **374**, 18-24(2012).
- Noh, J., Yoon, C. M. and Jang, J., "Enhanced Electrorheological Activity of Polyaniline Coated Mesoporous Silica with High Aspect Ratio," *J. Coll. Interface Sci.*, **470**, 237-244(2016).

13. Lengalova, A., Pavlinek, B., Saha, P., Stejskal, J. and Quadrat, O., "Electrorheology of Polyaniline-coated Inorganic Particles in Silicone oil," *J. Coll. Interface Sci.*, **258**, 174-178(2003).
14. Stangroom, J. E., "Basic Considerations in Flowing Electrorheological Fluids," *J. Stat. Phys.*, **64**, 1059-1072(1991).
15. Kim, Y. D., "A Surfactant Bridge Model for the Nonlinear Electrorheological Effects of Surfactant Activated ER Suspensions," *J. Coll. Interface Sci.*, **236**, 225-232(2001).
16. Klass, D. L. and Martinek, T.W., "Electro-viscous Fluids," *J. Appl. Phys.* **38**, 67-75(1967).
17. Klingenberg, D. J. and Zukoski, C. F., "Studies on the Steady-shear Behavior of Electrorheological Suspensions," *Langmuir*, **6**, 15-24(1990).
18. Davis, L. C. and Ginder, J. M., "Electrostatic Forces in Electrorheological Fluids," *Progress in Electrorheology*, ed. by K.O. Havelka and F.E. Filisko, New York, Plenum, 107-111(1995).
19. Foulc, J. N., Atten, P. and Felici, N., "Macroscopic Model of Interaction between Particles in an Electrotheological Fluid," *J. Electrostatics*, **33**, 103-112(1994).
20. Parthasarathy, M. and Klingenberg, D. J., "Electrorheology: Mechanisms and Models," *Mater. Sci. Eng.*, **R17**, 57-103(1996).
21. Von Hippel A. R., *Dielectric Materials and Applications*, Cambridge and Wiley, New York(1954).
22. Kim, Y. D. and Park, D. H., "The Electrorheological Responses of Suspensions of Polypyrrole-coated Polyethylene Particles," *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 828-834(2002).
23. Onsagar, L., "Deviation from Ohm's Law in Weak Electrolytes," *J. Chem. Phys.*, **2**, 599-615(1934).
24. Klingenberg, D. J., Dierking, D. and Zukoski, C. F., "Stress Transfer Mechanism in Electrorheological Suspensions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 425-430(1991).