

## 실리카 현탁액의 전기유변학적 연구

황인석 · 주상현 · 이승종

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1994년 3월 9일 접수)

## An Electrorheological (ER) Study on the Silica Suspensions

Inseok Hwang, Sang Hyon Chu and Seung Jong Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received March 9, 1994)

### 요 약

높은 전기장 하에서 다분산, 비구형 실리카/실리콘 오일 현탁액의 전기유변(electrorheological, ER) 현상을 살펴 보았다. 전기유변유체는 전기장 방향으로 사슬구조를 형성하는 특성을 보이며, 이것이 유변물성의 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다. 동적(dynamic)상태 실험에서, 전기장 하의 실리카 현탁액은 매우 낮은 임계 변형율( $\gamma_c=0.1\%$ ) 이상에서 비선형 점탄성을 보였다. 저장탄성계수( $G'$ )는 변형을 변화에, 손실탄성계수( $G''$ )는 매질의 점도에 더 민감한 의존성을 보였다. 또한 겔보기 항복응력(apparent yield stress)은 입자의 부피분율과 전기장에  $\phi^{1.9}E^{1.4}$ 의 의존성을 보였는데, 부피분율에 대한 의존성이 큰 이유는 0.1 이상의 부피분율에서 복합사슬 구조 내의 입자들 간의 상호 정전(electrostatic)효과가 지배적으로 나타나기 때문이라고 생각된다. 정상(steady)상태 실험에서는 부피분율이 크거나 높은 전기장 하에서, 전단속도가  $0.1 \text{ sec}^{-1}$  정도 이하로 감소함에 따라 전단응력이 급격히 증가하는 현상을 보였다. 그러므로 본질적인 동적 항복응력(dynamic yield stress)을 얻기 위해서는 매우 낮은 전단속도 영역의 특이한 응력거동을 고려해야 한다. 큰 전단속도 하에서는 hydrodynamic interaction의 영향으로 전단속도의 증가에 따라 전단응력이 증가하였다. 이같은 전단응력의 거동을 계단전단(step shear)실험으로 확인하였다.

**Abstract**—Electrorheological phenomena of polydisperse, non-spherical silica/silicone oil suspensions were investigated by performing the dynamic and steady shear tests under high DC electric fields. The characteristics of the electrorheological fluids are based on the structure formation in the direction of electric fields, which is known to be responsible for improving the rheological properties. In the dynamic shear test, these suspensions showed nonlinear viscoelasticity above a critical strain ( $\gamma_c=0.1\%$ ). Storage modulus ( $G'$ ) was more sensitive to the strain variation and less sensitive to medium viscosities than loss modulus ( $G''$ ). Apparent yield stress scaled as  $\phi^{1.9}E^{1.4}$ , where  $\phi$  is the volume fraction of particles and  $E$  is the applied electric field strength, and its strong dependence on the volume fraction was due to the mutual electrostatic effects of particles in the cluster structure which seemed to be dominant above the volume fraction of 0.1. In the steady shear test, the shear stress increased abruptly as the shear rate decreased in the low shear rate regime ( $\dot{\gamma}<0.1 \text{ sec}^{-1}$ ), particularly for the suspensions of high volume fraction and/or under strong electric fields. Consequently the anomaly of the stress behavior in the low shear rate regime should be considered to obtain the intrinsic dynamic yield

stress. In the higher shear rate regime the shear stress increased due to the hydrodynamic interaction. These phenomena were certified by the step shear test.

**Keywords:** Electrorheological fluid, yield stress, hydrodynamic interaction, dynamic shear, steady shear

## 1. 서 론

전기유변유체(electrorheological fluids, ERF)는 전기장 하에서 점도 또는 응력 등 유변물성이 현격하게 증가하여 고형화되었다가, 전기장이 제거되면 원래의 액상으로 되돌아가는 특성을 지닌 현탁액으로서, 그 응답속도가 매우 빠르다는 특성을 가지고 있다. 1949년 Winslow에 의하여 전기유변현상이 최초로 보고된 바 있으나, 전기유변현상 및 그 응용분야에 관한 이해 부족과, 관련 연구분야의 발전이 미진하였기 때문에 크게 주목을 받지 못하였다. 최근 10여년 전부터 점차 활발한 연구가 진행되고 있는데, 이는 전기유변현상에 관한 순수 과학적 관심이 고조되었을 뿐 아니라, 새로운 전기유변유체계가 보고되어 그 응용분야가 확대되었기 때문이다. 전기유변현상을 설명하기 위한 메카니즘으로는 벌크편극화(bulk polarization), 계면편극화(intefacial polarization)[1], 이중층 편극화(double layer polarization)[2] 그리고 입자의 본질적인 표면화학 특성에 기인한다는 주장[3] 등이 있으나, 아직도 전기유변현상에 관련된 메카니즘이 명확히 밝혀지지 않은 상태이다.

정상(steady)상태 실험에 관한 연구에서는 겔보기 점도(apparent viscosity)나 동적 항복응력(dynamic yield stress)이 부과된 전기장의 세기에 비례한다는 보고[2, 4]와 입자의 부피분율이 큰 경우( $\phi=0.3$ ), 전기장의 2.4승에 비례한다는 보고[5]가 있었다. 특히 겔보기 점도는 전단속도가 증가함에 따라 전단박화(shear thinning)현상이 일어난다는 관측[2, 5, 6]이 있었다. 또한 전기유변유체는 매우 낮은 전단속도 영역에서 일반적으로 알려진 항복응력을 갖는 유체에 관한 점도 모델로는 예측할 수 없는 특이한 전단응력거동[4, 6]을 보인다. 그럼에도 대부분의 실험결과는 전단속도  $0.1 \text{ sec}^{-1}$  이상에서의 전단응력값으로부터 구한 동적 항복응력이었으며, 더 낮은 전단속도에서 구한 것으로 보이는 응력값도 정상상태에 도달한 값이라 보기 어렵다. 그러므로 전기유변유체에 관해서는, 매우 낮은 전단속도 영

역에서의 실험적 연구가 더 필요하다 하겠다.

동적(dynamic)상태 실험에 관해서는 서로 다른 연구보고가 있었다. 예를들어 탄성계수(modulus) 값이 전기장의 세기에 민감하다는 보고[4, 7]와 전기장에 대한 의존성이 작거나 본질적으로 무관하다는 보고[6, 8]가 있었다. 그리고 탄성계수의 반응이 변형주파수(strain frequency)에 무관하다는 것[4, 8]과 또 다른 조건 하에서 변형주파수에 따라 증가 또는 감소한다는 보고[5, 6, 7] 등이다. 변형주파수에 무관하다는 결과들은 모두 평판형(parallel plate) 측정부에서 측정된 결과로, 이는 전단장이 균일하지 않은 평판형 측정부의 특성에 기인하는 듯하다.

본 연구에선 다분산 실리카 현탁액의 전기유변현상을 동적상태 실험 및 정상상태 실험을 통하여 알아보았다. 동적상태 실험에서는 변형율, 매질의 점도, 전기장의 세기, 그리고 입자의 부피분율이 여러가지 유변물성에 미치는 영향을 알아보았다. 정상상태 실험에서는 낮은 전단속도 영역에서의 특이한 전단응력거동을 조사하였고, 계단전단(step shear) 실험을 행하여 이를 확인하였다.

## 2. 실 험

레오미터(rheometer, Rheometrics RMS-800)에 고전압 발생기(dc-high voltage supply, Keithley model 247)를 부착하여  $0\sim 3 \text{ kV/mm}$ 의 전기장 범위에서 전기유변유체의 여러가지 유변물성을 상온에서 측정하였다. 사용한 측정부는 Couette 형태로서 균일한 전단장이 부과되는 단순전단(simple shear) 유동장이라는 장점을 갖고 있으므로 전기유변현상을 관찰하는데 가장 적합한 형태다. Couette 측정부의 cup 반지름은 26 mm, bob 반지름은 25 mm, 그리고 bob의 길이는 16 mm였다. 동적상태 실험의 변형주파수( $\omega$ )는  $0.1\sim 100 \text{ sec}^{-1}$  영역에서, 정상상태 실험은  $0.001\sim 10 \text{ sec}^{-1}$ 의 전단속도 영역에서 수행하였다. 정상상태 실험시, 평형시간과 측정시간을 각각 60 sec로 설정하였다. 모든 실험은 낮은 전단속도에서 높은 전단속도 쪽으로 증가시키

면서 수행하였다. 그러나 정상상태 실험결과는 전단속도 주사(scanning) 방향에 의존하였다. 이에 관한 간단한 논의를 3.2절에 첨가하였다.

고전압으로 인한 레오미터의 손상을 막기 위하여 레오미터의 트랜스듀서 및 회전축과 Couette 측정부 사이에 각각 테프론(Teflon) 절연체를 삽입하였다. 전압은 유연한 전선을 트랜스듀서 쪽 bob에 부착하여 부과하였고, 회전축 쪽 cup에 탄소막대를 판스프링으로 밀착하여 접지하였다. 전압이 적절히 가해졌는지를 디지털 멀티미터(digital multimeter, Keithley model 175A)로 확인하였다.

시료로 사용한 전기유변유체는 실리콘 오일(Shin-Etsu Chemical Co. Ltd)을 매질로 한 실리카( $\text{SiO}_2$ , Junsei Chemical Co. Ltd) 현탁액으로 부피분율은 각각 0.1, 0.2, 0.3이었다. 실리카입자의 수분 함량은 3.5w%였다. 실리콘 오일의 밀도( $\rho_o$ )는  $0.98 \text{ g/cm}^3$ , 동점도(kinematic viscosity,  $\nu$ )는 각각 100, 500(cs)이었다. 실리카의 밀도( $\rho_p$ )는  $2.3 \text{ g/cm}^3$ 으로 입자의 모양과 입도분포를 광학현미경(Nikon Optiphot-2-POL)과 레이저입도분석기(laser particle sizer, Fritsch Analysett 22)로 각각 분석하였다. 실리카 입자는 불균일한 모양의 비구형(non-spherical), 다분산(polydisperse) 입자이며, 그 입도분포가 Fig. 1에 주어져 있고, 산술평균지름( $\sigma$ )은  $20.46 \text{ } \mu\text{m}$ , 중간값(median)은  $13.95 \text{ } \mu\text{m}$ 이었다.

참고문헌에 의하면 실리카 및 실리콘오일의 유전상수(dielectric constants,  $\epsilon_p$ ,  $\epsilon_c$ )는 각각 대략 4.0

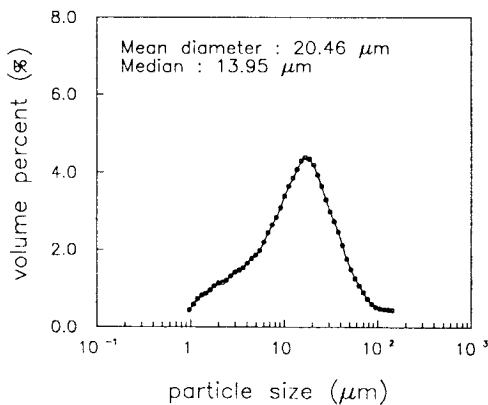


Fig. 1. Particle size distribution of silica ( $\text{SiO}_2$ ) particles. Arithmetic mean diameter is  $20.46 \text{ } \mu\text{m}$  and the median is  $13.95 \text{ } \mu\text{m}$ .

및 2.5로 알려져 있으나[5], 실리카 입자의 경우 표면에 수분이 흡착되어 있으므로 실제로 측정하여 사용하는 것이 바람직하다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 동적상태실험(Dynamic Shear Test)

동적상태 실험을 통하여 실리카 현탁액의 점탄성 성질을 측정하였다. 완전탄성 물질은 응력과 변형율이 in-phase이며, 완전점성 물질의 경우에는 응력과 변형율이  $90^\circ$  out-of-phase이다. 그런데, 점탄성 물질의 경우, 탄성 및 점성 성분의 반응을 같이 보이는데, 이는 각각 저장탄성계수( $G'$ )와 손실탄성계수( $G''$ )로 나타나며 이들 두 성분은 각각 변형주파수( $\omega$ )에 의존한다. 하지만 전기유변유체와 같이 물질구조에 의하여 유변물성을 크게 달리하는 경우, 저장탄성계수 및 손실탄성계수가 주파수 뿐만 아니라 변형율, 전기장의 세기 그리고 입자의 부피분율 등에 의존한다. 동적상태 실험은 전기유변유체에 다른 변형율( $\gamma$ )의 진동운동을 가하여 물질구조의 변화를 일으키고, 물질구조 변화가 유변물성에 어떠한 영향을 미치는지 관찰하는데 유용하다.

입자와 매질 간의 유전상수 차이에 기인한 벌크 편극화 메카니즘에 기초한 동적수치모사[9]에서 알 수 있듯이, 전기유변유체의 대표적 물질구조는 단일사슬 및 복합사슬(cluster) 구조이다. 여기서 복합사슬 구조는 단일사슬들이 정전기적 상호작용에 의하여 서로 뭉쳐 다발을 이룬 사슬 구조를 일컫는다. 물론 이들 사슬 구조는 레오미터 측정부의 양쪽전극을 잇고 있는 완전히 발달된 사슬, 한쪽에만 붙어있거나 어디에도 붙어있지 않은 덜 발달된 것들로 구성되어 있다. 이와같은 물질구조는 현미경으로 관측된 바 있다[10]. Jordan 등(1992)은 작은 변형율의 sinusoidal 변형에 대해서는 응력 또한 sinusoidal 거동을 보이고, 변형율이 증가함에 따라 물질구조의 항복(yielding)에 관련된 비선형성이 유발된다고 보고하였다.

선형 점탄성 이론에 의하면, 탄성계수 및 복소점도 등의 유변물성이 변형주파수만의 함수로서 변형율에 의존하지 않는다면, 그 물질의 거동은 선형적인 것이라 할 수 있다[6]. 전기장을 가하기 전의 실리카 현탁액은 매우 넓은 변형율 범위에서 거의 선형 점

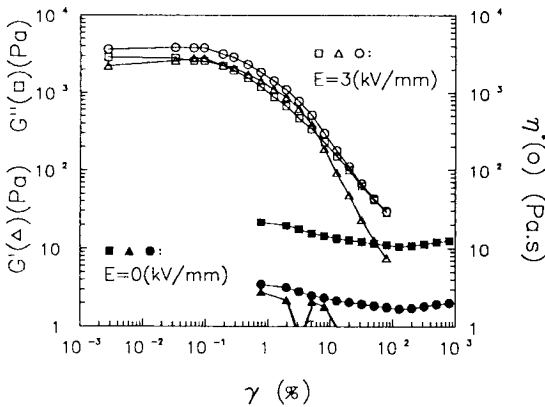


Fig. 2. The dependence of the storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ), and complex viscosity ( $\eta^*$ ) on the strain ( $\gamma$ ) for the suspension of 0.3 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity. Closed symbols refer to the zero electric field applied at  $6.28 \text{ sec}^{-1}$  and open symbols refer to the 3 kV/mm electric field applied at  $1.0 \text{ sec}^{-1}$ .

탄성(linear viscoelasticity)을 보이나, 전기장 하에서는 매우 낮은 변형율 영역( $\gamma < \gamma_c = 0.1\%$ )을 제외하고는 비선형성을 보이고 있음을 Fig. 2에서 알 수 있다. 특히 저장탄성계수는 전기장이 가해지기 전에는 무시할 정도로 작은 값이나, 전기장 하에서는 매우 큰 값을 보였다. 또 전기장 하에서의 실리카 현탁액의 경우 변형율이 증가함에 따라 손실탄성계수와 저장탄성계수의 상대적인 크기가 역전되었다. 즉 변형율이 커짐에 따라( $\gamma > 10\%$ ) 저장탄성계수의 감소 정도가 더 심하였다. 이는 변형율에 의한 물질구조의 변형이 저장탄성계수에 직접적으로 관련되어 있음을 의미한다.

변형주파수에 대한 저장탄성계수와 손실탄성계수의 변화를 변형율에 따라 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 변형율이 0.1%보다 작은 경우 저장탄성계수 및 손실탄성계수의 변형주파수에 따른 변화로부터 응력완화(stress relaxation) 현상이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 변형주파수의 변화에 무관하게 탄성계수 값이 일정한 영역(plateau)은 물질구조의 항복(yielding) 현상에 기인하는데, 변형율 0.1% 이상에선 물질구조의 항복현상을 넓은 변형주파수 영역에서 관찰할 수 있었다. 이때, 응력완화 현상을 보이는 변형율과 물질구조의 항복현상을 나타내는

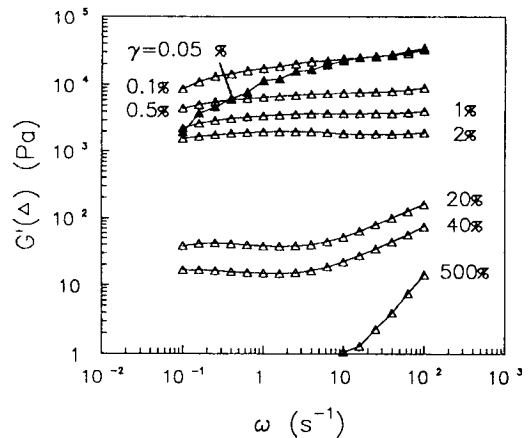


Fig. 3. The dependence of the storage modulus ( $G'$ ) on the frequency ( $\omega$ ) at various strains ( $\gamma = 0.05 - 500\%$ ) for the suspension of 0.3 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the electric field of 3 kV/mm.

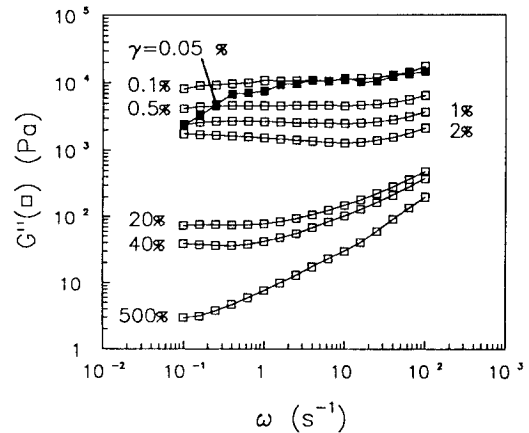
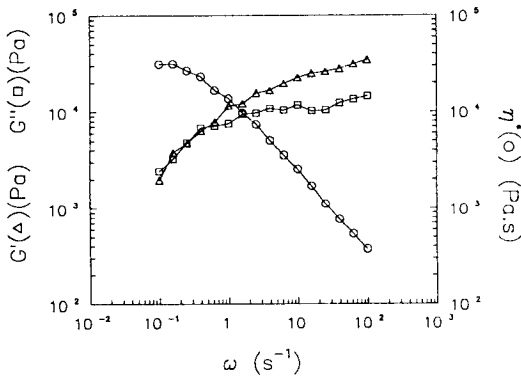


Fig. 4. The dependence of the loss modulus ( $G''$ ) on the frequency ( $\omega$ ) at various strains ( $\gamma = 0.05 - 500\%$ ) for the suspension of 0.3 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the electric field of 3 kV/mm.

변형율의 임계값을 임계변형율( $\gamma_c$ , critical strain)이라 정의하였다.

그러나 변형율이 2.0%보다 커지면 물질구조의 재정렬보다는 파괴현상이 지배적으로 나타난다. 그럼에도 불구하고 높은 변형주파수에서 탄성계수의 값이 증가하는 것은 hydrodynamic interaction의 영향이라 생각된다. 본 연구에서는 입자의 침강현상을 지연시키기 위하여 비교적 점도가 큰 매질을

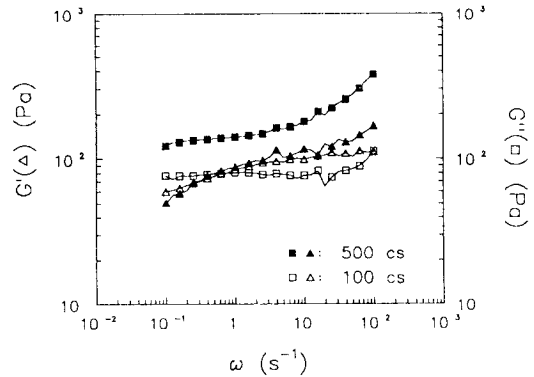


**Fig. 5.** The dependence of the storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and complex viscosity ( $\eta^*$ ) on the frequency ( $\omega$ ) at very small strain ( $\gamma = 0.05\%$ ) for the suspension of 0.3 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the electric field of 3 kV/mm.

사용하였는데, 이 또한 hydrodynamic 현상을 유발하는데 기여한 듯하다.

Fig. 3과 Fig. 4를 비교하여 알 수 있듯이, 비교적 낮은 변형율( $\gamma < 2\%$ ) 영역에서는 저장탄성계수가 손실탄성계수보다 다소 큰 값을 보이나, 변형율이 증가함에 따라( $\gamma > 2\%$ ) 물질구조의 파괴가 심화되어 손실탄성계수보다 저장탄성계수가 훨씬 작은 값을 가졌다. 이는 저장탄성계수가 물질구조상 양쪽전극을 완전히 잇고 있는 사슬 운동에 주로 기인한다는 것을 의미한다.

전기유변유체에 관한 벌크편극이론에 의하면 최대 복원력이 증가함에 따라 임계변형율이 감소하며, 입자표면에 흡착된 물질, 즉 수분과 silanol기에 의한 입자간 상호작용이 탄성계수와 전단점도 향상에 기여하므로, 임계변형율이 이론값보다 작게 측정된다고 보고된 바 있다[5]. 본 연구에서 사용한 불균일한 모양의 다분산 실리카의 경우 단분산, 구형 실리카 현탁액의 임계변형율( $\gamma_c = 5\%$ )[5]보다 더 작은 값을 나타내었다. 임계변형율을 낮추는 요인으로서 실리카 표면의 흡착 물질 뿐 아니라, 입자의 모양 및 분산도의 영향도 고려되어야 할 것이다. 또한 임계변형율 이하에서의 손실탄성계수는 단분산, 구형 실리카 현탁액의 경우[5]보다 더욱 완만한 곡선을 나타내고 있음을 Fig. 5에서 알 수 있다. 손실탄성계수의 주파수의존곡선의 최대값은 본 실험의 변형



**Fig. 6.** The effect of medium viscosity on the frequency dependence of the storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) at the strain of 2% for the suspension of 0.1 volume fraction silica in silicone oil under the electric field of 1 kV/mm.

주파수 영역에서는 발견되지 않았으나, 만약 존재한다면 더욱 높은 변형주파수 영역( $\omega_{max} > 100 \text{ sec}^{-1}$ )에서 나타날 것이다. 이 변형주파수( $\omega_{max}$ )값은 Ot subo 등(1992)의 실험에서 관측된 손실탄성계수의 최대값에 해당하는 변형 주파수( $\omega_{max} < 10 \text{ sec}^{-1}$ )보다 매우 큰 값이며, 오히려 Klingenberg(1993)의 동적 수치모사 결과와 유사하다. Klingenberg(1993)는 저장탄성계수 및 손실탄성계수의 변형주파수 의존성을 복합사슬 내의 결사슬에 의한 완화(relaxation) 메커니즘으로 설명하였다. 특히 손실탄성계수 곡선을 완만하게 나타내는 요인으로 복합사슬의 크기 및 그 분산도, 입자의 크기 분산도, 입자의 모양, 그리고 변형율의 증가에 따른 비선형성 등을 제시하였다 [11].

실리콘 오일 매질의 점도가 큰 경우 손실탄성계수가 저장탄성계수보다 훨씬 큰 값을 나타내지만, 매질의 점도가 작아질수록 그 차이가 줄거나 역전됨을 Fig. 6에서 볼 수 있다. 즉 매질 점도의 변화에 손실탄성계수가 더욱 민감하게 변화였고, 매질의 점도가 큰 경우 손실탄성계수가 전반적으로 크게 나타났다. 매질의 점도가 큰 경우에는 hydrodynamic interaction이 지배적으로 나타나는 높은 변형주파수 영역에서 손실탄성계수 뿐만 아니라 저장탄성계수도 다소 크게 나타났다. 이는 저장탄성계수가 양쪽 전극을 완전히 잇고 있는 사슬의 정전기

력에만 기인하는 것이 아니라, hydrodynamic interaction에도 어느 정도 의존함을 나타낸다. 이상의 측정결과는 반도체 고분자 입자인 산화된 polyacrylonitrile(PAN)이 포함된 실리콘 오일 현탁액에 관한 Xu와 Liang(1991)의 실험에서 매질의 점도가 그들의 실험 영역에서 전기유변현상에 영향을 미치지 않는다는 보고[4]와 다르다.

전기유변유체와 같이 항복응력현상을 나타내는 물질의 유변학적 거동은 간단한 two-parameter 유변구성식인 Bingham plastic 모델로 다음과 같이 표현될 수 있다[4, 8].

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma} \quad \tau > \tau_0 \quad (1a)$$

$$\dot{\gamma} = 0 \quad \tau < \tau_0 \quad (1b)$$

여기서  $\tau$ 와  $\dot{\gamma}$ 는 전단응력 및 전단속도이며,  $\tau_0$ 와  $\eta_p$ 은 각각 항복응력과 소성점도(plastic viscosity)다. 이때의 겔보기 점도  $\eta^{app}$ 는 다음과 같이 표현되고,

$$\eta^{app} = (\tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}) / \dot{\gamma} \quad (2)$$

겔보기점도( $\eta^{app}$ )와 전단속도( $\dot{\gamma}$ )에 동적상태 실험의 복소점도( $\eta^*$ )와 변형주파수( $\omega$ )를 각각 치환하여 겔보기응력( $\tau^{app} = \eta^* \omega$ )을 변형주파수로 표현할 수 있다.

$$\tau^{app} = \tau_0^{app} + \tau_p^{app} \omega \quad (3)$$

이때의 겔보기 항복응력( $\tau_0^{app}$ )과 겔보기 소성점도( $\tau_p^{app}$ )는 물질구조에 기인하며, 물질구조는 전기장의 세기, 부피분율에 따라 달라진다. 동적수치모사와 현미경 관찰에서 보고된 바와 같이[9, 10], 부피분율이 증가함에 따라 단일사슬보다는 복합사슬이 더욱 지배적으로 형성된다. 임계변형율 이상에서, 부피분율이 큰 경우( $\phi > 0.2$ ) 넓은 변형주파수 영역에서 항복(yielding)현상을 보였다. 앞서 언급한 바와 같이 항복현상이 나타나는 영역에서는 탄성계수들이 주파수 의존성을 보이지 않았다. 이는 물질구조의 파괴와 재배열이 연속적으로 일어나기 때문이다. 부피분율이 증가함에 따라 복소점도, 탄성계수 등 유변물성들도 증가하였다. Fig. 7에서는 겔보기응력의 변형주파수 의존성을 나타냈는데, 입자의 부피분율이 증가함에 따라 겔보기 응력이 증가하였다. 또한 낮은 주파수 영역에서 변형주파수에 따른 겔보기응력의 특이한 변화 현상이 관측되었다.

전기장의 증가에 따른 겔보기 응력의 변화를 Fig.

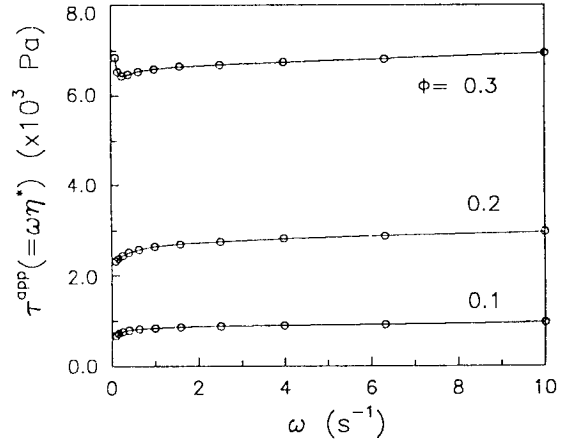


Fig. 7. The effect of volume fraction on the frequency dependence of the apparent stress ( $\tau^{app}$ ) at the strain 2% for the suspensions of three different volume fractions ( $\phi=0.1, 0.2, 0.3$ ) silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the electric field of 3 kV/mm.

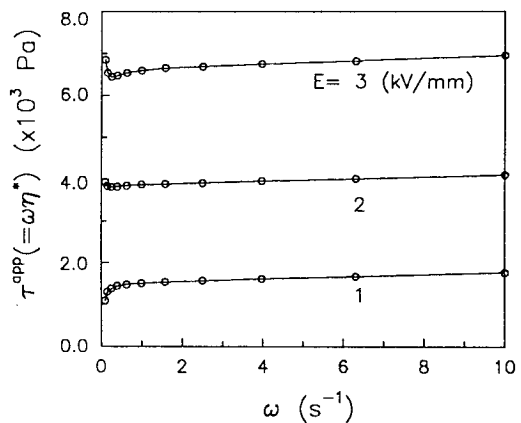


Fig. 8. The effect of electric field on the frequency dependence of the apparent stress ( $\tau^{app}$ ) at the strain 2% for the suspensions of 0.3 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the three different electric fields ( $E=1, 2, 3$  kV/mm) applied.

8에 나타내었다. 전기장의 세기가 증가함에 따른 유변물성의 변화 경향은 부피분율의 증가에 따른 변화와 유사하다. 그러므로 입자의 부피분율과 전기장의 세기를 함께 고려하여, 복소점도 또는 항복응력 등의 유변물성의 의존성을 고려하는 것이 유용하다. 식 (3)으로부터 겔보기응력이 선형적인 거동을 보이는 변형주파수 영역에서 최소제곱법(least

**Table 1.** Apparent yield stresses and plastic viscosities of the suspensions of silica particles in silicone oil (500 cs) at the strain of 2%

Electric field strength (E, kV/mm)	Volume fraction( $\phi$ )	Apparent yield stress ( $\tau_o^{app}$ , Pa)	Apparent plastic viscosity ( $\eta_p^{app}$ , Pa·s)
1	0.1	166	2.6
	0.2	623	7.7
	0.3	1400	15.0
2	0.1	436	3.9
	0.2	1570	10.1
	0.3	3880	18.1
3	0.1	822	5.3
	0.2	2620	15.0
	0.3	6620	24.3

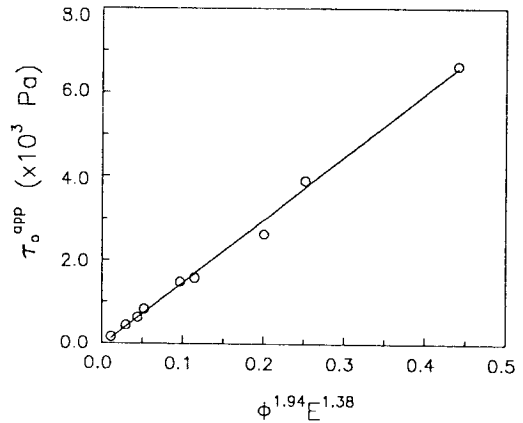
square method)을 이용하여 겔보기 항복응력( $\tau_o^{app}$ )과 겔보기 소성점도( $\eta_p^{app}$ )를 Table 1과 같이 구하였다. 그리고 겔보기 항복응력의 부피분율 및 전기장의 세기에 대한 의존성을 다음 식 (4)의 형태로 가정하여, 가장 적합한 지수 파라미터 a, b를 구하였다.

$$\tau_o^{app} \propto \phi^a E^b \quad (4)$$

Fig. 9에서와 같이 부피분율( $\phi$ )에 관해서는  $a=1.9$ , 전기장의 세기(E)에 관해서는  $b=1.4$ 의 값을 얻을 수 있었다. 전기장 의존성은 벌크편극화 이론에서 예측된 값( $b=2.0$ )보다 다소 작았으며, 부피분율 의존성은 기존의 결과( $a=1.0$ )[5]보다 큰 값을 나타내었다. 부피분율 의존도가 큰 것은 복합사슬 내의 여러 입자들이 상호 정전효과(multi-body effect)를 보이기 때문이라고 생각된다. 즉, 불균일한 모양의 비구형, 다분산 실리카 현탁액의 경우, 부피분율 0.1 이상에서 단일사슬보다 복합사슬 구조가 더 지배적인 물질구조임을 의미한다.

### 3.2. 정상상태실험(Steady Shear Test)

정상상태에서 전단속도에 따른 전단점도(shear viscosity,  $\eta$ )와 전단응력(shear stress,  $\tau$ ) 등 유변물성을 측정하였다. 실제의 전기유변유체는 단순한 Bingham 유체보다 훨씬 복잡한 유변거동을 보였다. 그러므로 본질적인 동적항복응력을 얻기 위해서는 넓은 영역의 전단속도에서 전단응력을 측정하여야 하며, 특히 매우 낮은 전단속도 영역에서의 거동을

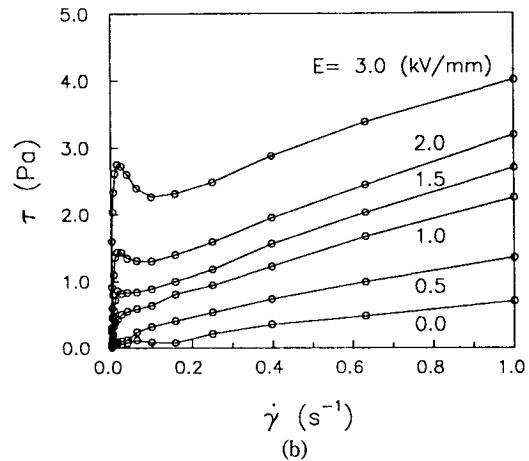
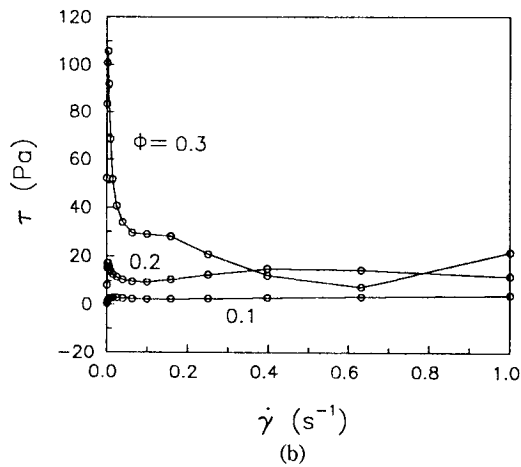
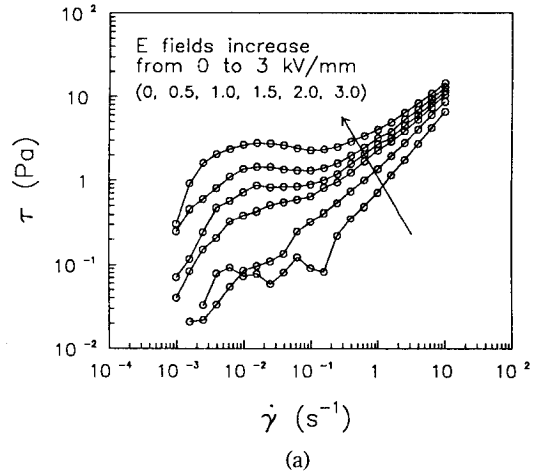
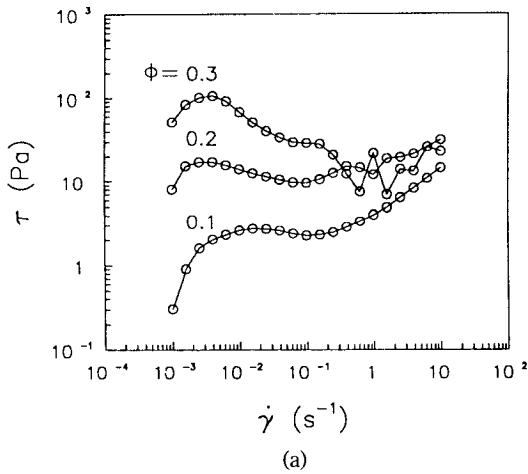


**Fig. 9.** The dependence of the apparent yield stress  $\tau_o^{app}$  from Bingham plastic model on the volume fraction ( $\phi$ ) and electric field strength(E) at the strain of 2% for the suspension of silica in silicone oil of 500 cs viscosity.

관찰하여야 한다.

전단응력의 거동에 대한 부피분율의 영향은 Fig. 10에 나타낸 바와 같이, 부피분율이 증가할수록 전단응력이 전반적으로 증가하였다. 부피분율이 클수록 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 급격히 증가하다 최대치를 넘어서, 다시 일정한 전단응력을 유지하였다. 전단속도에 무관하게 전단응력이 일정한 것은 동적상태 실험에서와 같이 전기유변유체의 물질구조의 연속적인 항복(yielding)이 일어나고 있음을 의미한다. 더 큰 전단속도를 겪으면서 전단응력이 서서히 증가하는데, 이는 hydrodynamic interaction의 영향에 기인한다. 입자의 부피분율( $\phi=0.3$ )이 큰 전기유변유체의 경우, Fig. 10(b)에서 알 수 있듯이 매우 낮은 전단속도 영역에서 전단응력이 plateau 값에 비해 거의 4배 가까이 증가하였으며, 전단속도의 증가에 따라 물질구조의 항복이 일어난다, 물질구조의 파괴 현상이 발생하기 시작하였다.

전기장의 증가에 따라 전반적인 전단응력의 향상을 관측하였다(Fig. 11). 전단속도가 증가함에 따라 물질구조의 항복을 나타내는 전단응력의 plateau가 관측되었다. 이 영역은 Fig.11(a)에서와 같이 전기장의 세기가 증가함에 따라 더 넓은 영역의 전단속도에서 유지된다. 더욱 큰 전단속도가 가해지면서 전단응력이 다시 증가하는데, 이 영역의 응력곡선은 pseudo-plastic 거동을 보였다. 즉 넓은



**Fig. 10.** The effect of volume fraction on the shear rate dependence of shear stress for the suspensions of three different volume fractions ( $\phi=0.1, 0.2, 0.3$ ) silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the electric field of 3 kV/mm. (a) log-log scale (b) linear scale for the lower shear rate regime.

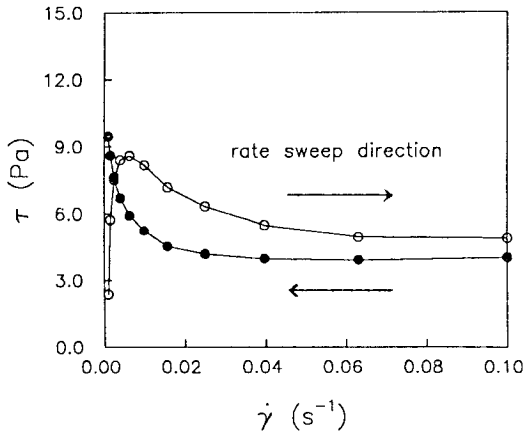
**Fig. 11.** The effect of electric field on the shear rate dependence of shear stress for the suspensions of 0.1 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity under the six different electric fields ( $E=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$  kV/mm) applied. (a) log-log scale (b) linear scale for the lower shear rate regime.

전단속도 영역의 응력곡선은 Bingham plastic 모델보다 더 복잡한 Herschel-Bulkley 모델을 따른다. 한편 낮은 전단속도 영역에서는 특이한 전단응력 거동을 나타냈는데, Fig. 11(b)에서 알 수 있듯이 센 전기장을 가할수록 작은 전단속도 영역에서의 전단응력 증가현상이 뚜렷하였다.

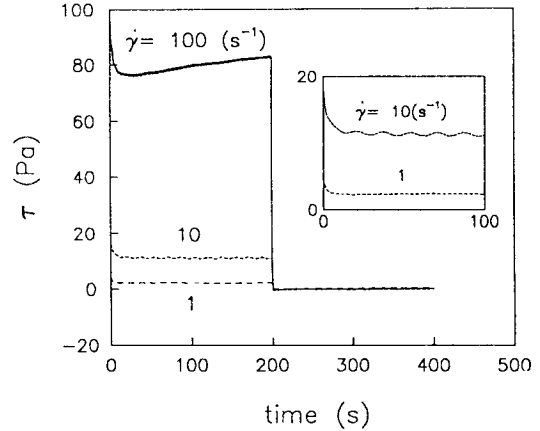
그러므로 정상상태 실험의 전단응력 곡선으로부터 동적항복응력을 정확히 측정하기는 어렵다. 대신 비교적 낮은 일정 전단속도( $\dot{\gamma}=0.1 \text{ sec}^{-1}$ )에서의 plateau 전단응력을 결보기 동적항복응력으로 가정

하여, 동적상태 실험에서의 식 (4)의 형태로 부피분율과 전기장의 세기에 대한 의존성을 구하였다. 이때의 지수 파라미터들은 부피분율에 대하여  $a=1.1-2.3$ , 전기장의 세기에 대하여  $b=1.2-2.4$ 의 범위의 값으로, 부피분율과 전기장이 상호 의존성을 뚜렷하게 보였다. 그러므로 일정한 지수 파라미터 값들(a, b)로써 부피분율 및 전기장의 변화에 따른 동적항복응력 변화를 나타낼 수 없었다. 이 결과는 단분산 구형 실리카 현탁액( $\phi=0.3$ )에 대하여, 결보기 동적항복응력이 부피분율에 비례하고 전기장의





**Fig. 12.** The effect of shear rate sweep directions on the shear rate dependence of the shear stress for the suspension of 0.3 volume fraction silica in silicon oil of 500 cs viscosity under the electric field of 2 kV/mm.

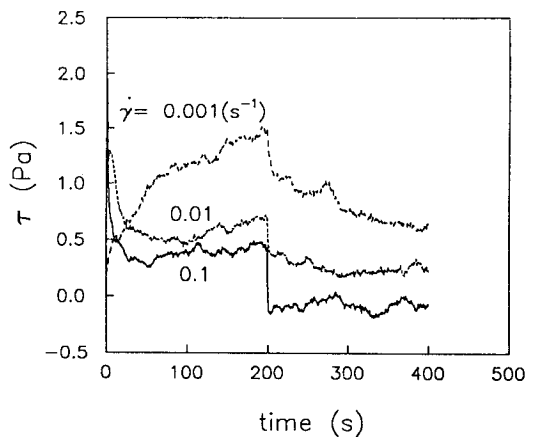


**Fig. 13.** Step shear rate test for the suspension of 0.1 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity at the electric field of 3 kV/mm. Three different step shear rates ( $\dot{\gamma} = 100, 10, 1 \text{ sec}^{-1}$ ) were imposed for 200 sec and then removed.

제곱에 비례한다는 결과[5]와 다르다. Otsubo 등 (1992)은 전단속도  $1 \text{ sec}^{-1}$  부근에서의 plateau 전단응력을 걸보기 동적 항복응력으로 취하였으며, 그 이하의 전단속도 영역의 거동은 관측하지 않았다.

매우 낮은 전단속도 영역에서 전단속도가 감소함에 따라 전단응력이 정정보다 급격히 작아지는 것은, 전단응력이 채 평형에 도달하지 않았기 때문이다. 즉 정상상태 실험시 각각의 전단속도에서 60 sec의 평형시간이 경과한 후, 60 sec간 측정하여 평균값을 취하였다. 전단속도가 매우 낮은 경우 ( $\dot{\gamma} < 0.01 \text{ sec}^{-1}$ )는 60 sec의 평형시간으로는 정상상태 전단응력을 얻기 어려웠다. 그러나 정상상태 실험에서 전단속도를 큰 값에서부터 작은 값으로 낮추어가며 실험할 경우, 전단응력은 감소하다가 정적(static) 항복응력을 향하여 다시 증가함을 Fig. 12에서 관측할 수 있었다. 이 경우 전단응력의 정점이 관측되지 않는 것은 전단응력이 정상상태 값으로 더 빨리 도달할 수 있었기 때문이라 생각된다. 이와 같이 전단속도의 주사(scanning) 방향을 달리한 실험을 통하여 동적항복응력을 측정하여야, 그것의 부피분율 및 전기장 의존성을 정확히 밝혀낼 수 있다. 그러므로 이에 관한 실험이 요구된다.

정상상태 실험에서 낮은 전단속도 영역에서 전단속도에 따른 특이한 전단응력 변화를 계단전단(step shear)실험을 통하여 다시 확인하였다. Fig.



**Fig. 14.** Step shear rate test for the suspension of 0.1 volume fraction silica in silicone oil of 500 cs viscosity at the electric field of 3 kV/mm. Three different step shear rates ( $\dot{\gamma} = 0.1, 0.01, 0.001 \text{ sec}^{-1}$ ) were imposed for 200 sec and then removed.

13과 Fig. 14는 부피분율 0.1인 전기유변유체가 3 kV/mm에서 200 sec 동안 일정한 전단속도로 계단 변형을 겪을 때 전단응력의 변화를 나타내고 있다. 전단속도가 충분히 큰 ( $\dot{\gamma} > 0.01 \text{ sec}^{-1}$ ) 계단형 전단속도가 가해지면 Fig. 13에서와 같이 전단응력의 overshoot 현상이 관측되었다. Overshoot의 최대

값에 이르는 시간은 전단속도가 증가함에 따라 감소하였으나, 그 최대값에 이르는 변형율은 반대로 전단속도 증가함에 따라 증가하였다. Fig. 14에서 전단속도가  $0.001 \text{ sec}^{-1}$  이하에서는 overshoot 현상이 관측되지 않았으며, 변형이 진행될수록 전단응력의 점근값을 향하여 단조 증가하는 선형 점탄성 거동이라 할 수 있다. 높은 전단속도의 계단전단이 가해진 경우, 정상상태 전단응력이 전단속도가 감소함에 따라 감소한다. 그러나 전단속도가  $0.1 \text{ sec}^{-1}$  보다 낮은 경우, 전단응력은 전단속도가 감소할수록 오히려 증가하였다. 이는 정상상태 실험에서 관측한, 낮은 전단속도 영역에서의 전단응력 거동과 일치하는 결과로서, 전단력에 의한 물질구조 파괴보다 정전력에 의한 물질구조 형성속도가 빠르기 때문이다. 동적상태 실험에서 낮은 변형주파수 영역의 겔보기응력 증가도 이와 같은 메카니즘으로 설명할 수 있다.

계단전단 유동을 멈춘 후의 전단응력 완화는 완화스펙트럼과 관계있다. 응력완화는 비선형적 거동을 보였는데, 즉 완화 이전의 전단속도가 클수록 완화가 더 빨리 일어났다. 비선형적인 응력증가와 완화현상은 전기유변유체의 물질구조, 즉 분산입자의 배열구조의 전단력에 의한 파괴와 전기장에 의한 구조의 재배열에 기인한다고 생각된다.

#### 4. 결 론

직류 전기장 하에서 다분산 실리카/실리콘 오일 현탁액의 전기유변현상을 실험적으로 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

동적상태 실험을 통하여 저장탄성계수( $G'$ ) 및 손실탄성계수( $G''$ ) 그리고 복소점도( $\eta^*$ ) 등의 변형주파수 의존성을 측정하였다. 이와같은 유변물성의 상대적 크기 및 거동을 분석하여 변형율, 매질의 점도, 부피분율 그리고 전기장의 세기에 따른 점탄성 성질 및 겔보기 응력( $\tau_{gel}$ )을 알아보았다. 전기장 하의 다분산 실리카 현탁액은 매우 낮은 변형율 이상( $\gamma > 0.1\%$ )에서 비선형 점탄성을 보였으며, 저장탄성계수가 손실탄성계수보다 변형율에 더 민감하게 변화하였다. 매질로 사용된 실리콘 오일의 점도 증가는 저장탄성계수보다는 손실탄성계수의 증가에 더 큰 영향을 주었다. 또한 겔보기 항복응력( $\tau_{gel}$ )은 입자

의 부피분율과 전기장에  $\phi^{1.9}E^{1.4}$ 의 의존성이 보이는데, 이는 부피분율( $\phi$ ) 0.1 이상에서 복합사슬 내 여러입자들의 상호정전효과(multi-body effect)가 매우 크게 나타나기 때문이다. 전기장이 크거나 부피분율이 큰 경우 겔보기 응력의 변형주파수 의존성을 보면, 낮은 변형주파수 영역에서 변형주파수가 감소할수록 특이한 응력증가 현상을 관측하였다. 정상상태 실험을 행하여 전단점도( $\eta$ )와 전단응력( $\tau$ ) 등 유변물성을 측정하였고, 이를 동적상태 실험결과와 비교하였다. 부피분율 또는 전기장이 큰 경우, 낮은 전단속도 영역에서부터 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 급격히 증가하여 정점을 나타내다가, 다소 감소하여 일정한 전단응력을 보였다. 더 큰 전단속도를 겪으면서 전단응력이 다시 증가하는데 이는 hydrodynamic interaction에 기인한다. 전단속도의 주사 방향을 달리하여, 전단속도를 낮추면서 얻은 전단응력 곡선은 낮은 전단속도 영역에서 정적 항복응력( $\dot{\gamma}=0$ )을 향하여 증가하였다.

동적상태 및 정상상태 실험의 낮은 변형주파수 또는 전단속도에서의 특이한 응력변화 거동은 전단력에 의한 물질구조 파괴보다 정전력에 의한 물질구조 형성이 더 빠르고 지배적으로 일어나기 때문이다. 이와 같은 전단속도에 따른 전단응력의 거동을 계단전단 실험으로 확인하였다. 즉 전단속도가 감소함에 따라 정상(steady) 전단응력도 감소하지만, 매우 낮은 전단속도 영역( $\dot{\gamma}=0.1 \sim 0.001$ )에서는 오히려 전단응력이 증가하였다. 그러나 더욱 낮은 전단속도에서는 전단응력이 정상상태 값에 도달하려면 매우 긴 시간이 필요하였다.

#### 기 호

$E$	: electric field strength(kV/mm)
$G'$	: storage modulus(Pa)
$G''$	: loss modulus(Pa)
$\gamma$	: strain
$\dot{\gamma}$	: shear rate( $\text{sec}^{-1}$ )
$\phi$	: particle volume fraction
$\rho_c$	: density of continuous phase( $\text{g/cm}^3$ )
$\rho_p$	: density of particulate phase( $\text{g/cm}^3$ )
$\nu$	: kinematic viscosity(cs) $\nu = \mu/\rho_c$
$\epsilon_c$	: dielectric constant of continuous phase

- $\epsilon_p$  : dielectric constant of particulate phase  
 $\tau$  : shear stress(Pa)  
 $\tau_o$  : yield stress(Pa)  
 $\tau_o^{app}$  : apparent yield stress(Pa)  
 $\tau^{app}$  : apparent stress(Pa)  
 $\eta^*$  : complex viscosity(Pa·s)  
 $\eta_{pl}$  : plastic viscosity(Pa·s)  
 $\eta_{pl}^{app}$  : apparent plastic viscosity(Pa·s)  
 $\eta^{app}$  : apparent viscosity(Pa·s)  
 $\mu$  : viscosity of continuous phase(cs)  
 $\sigma$  : arithmetic mean diameter of particulate phase ( $\mu\text{m}$ )  
 $\omega$  : radian frequency(sec<sup>-1</sup>)

## 감 사

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음을 밝히며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

## 참고문헌

1. Yu.F. Deinega and G.V. Vinogradov, *Rheologica*

- Acta.*, **23**(6), 6 (1984).  
 2. D.L. Klass and T.W. Martinek, *J. Appl. Phys.*, **38**(1), 67 (1967).  
 3. F.E. Filisko and D.R. Gamota, AMD-Vol.153/PED-Vol.141, Recent Advances in Non-Newtonian Flows ASME (1992).  
 4. Y.Z. Xu and R.F. Liang, *J. Rheol.*, **35**(7), 1355 (1991).  
 5. Y. Otsubo, M. Sekine, and S. Katayama, *J. Rheol.*, **36**(3), 479 (1992).  
 6. Z.P. Shulman, E.V. Korobko, and Yu.G. Yanovskii, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **33**, 181 (1989).  
 7. D.R. Gamota and F.E. Filisko, *J. Rheol.*, **35**(3), 399 (1991).  
 8. W.S. Yen and P.J. Achorn, *J. Rheol.*, **35**(7), 1375 (1991).  
 9. D.J. Klingenberg, F. van Swol, and C.F. Zukoski, *J. Chem. Phys.*, **91**(12), 7888 (1989).  
 10. T.C. Jordan, M.T. Shaw, and T.C.B. McLeish, *J. Rheol.*, **36**(3), 441 (1992).  
 11. D.J. Klingenberg, *J. Rheol.*, **37**(2), 199 (1993).