

수직진동 rheometer를 이용한 전동유체의 점탄성 연구

김상국 · 김동찬 · 최영진* · 조민성* · 최형진*

한국에너지 기술연구소 연료개발실

*인하대학교 고분자공학과

Viscoelasticity of Electrorheological Fluid from Vertical Oscillation Rheometer

Sang-Guk Kim, Dong-Chan Kim, Young-Jin Choi*,

Min-Seong Cho* and Hyoung-Jin Choi*

Fuel Reserach Div., Korea Institute of Energy Research, Taejon, 305-343

*Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon, 402-751, Korea

초 록 본 연구에서는 직접 제작된 전동유체(electrorheological fluid)용 수직진동 rheometer 기기의 구조 해석 및 실험을 실시하였다. 수직진동 rheometer는 간단하게 제작이 가능하고, 고전압 발생장치를 연결하므로 전동유체의 점탄성 특성을 비교적 쉽게 측정할 수 있다. Rheometer의 구조적 변수와 측정된 힘, 변형 등을 이용하여 복소 점도(complex viscosity), 복소 전단 변형률(complex shear modulus), loss tangent등의 선형 점탄성 물질 함수를 직접 계산할 수 있으며, corn starch를 polybutene/kerosene에 분산시킨 전동유체를 이용하여 전기장하의 점탄성을 측정하였다.

Abstract In this study, we analyze the instrumental configuration of the vertical oscillation rheometer which we designed for the purpose of the electrorheological (ER) fluid measurement. Vertical oscillation geometry of the rheometer is found to be rather simple to be made and to measure the viscoelastic properties of the ER fluid with a high electric voltage generator. Linear viscoelastic material functions such as complex viscosity, complex shear modulus and loss tangent are obtained in terms of the geometrical parameters of the vertical oscillation rheometer, the measured force and the strain. Viscoelastic property of a corn starch-polybutene/kerosene ER fluid system is then investigated with a high electric voltage generator.

1. 서 론

전동유체는 전기장하에서 급격한 점도의 증가로 인해 고체화(solidification)현상을 나타내는 특성을 가진 유체로, 일반적으로 절연 오일과 분극성(polarizable) 입자의 분산상태로 존재한다. 예를들면 corn starch나 active silica gel 입자들이 mineral oil에 분산된 형태, zeolite 입자가 silicone oil에 분산된 형태 또는 organic semiconductor가 organic 부전도성 오일에 분산된 경우이다. 이러한 전동유체의 고체화는 분극성 입자들이 전기장 방향으로 사슬 구조를 형성함에 따라 나타나는 것이다. 즉

입자와 오일의 polarizability의 차이에 의해서 외부에서 걸어준 전기장이 왜곡되면 입자 주변에 높은 전기장이 형성되어 입자들이 서로 끌어당겨 chain을 형성하게 된다. 이러한 전동유체에 대해서는 Winslow¹⁾가 1947년에 최초로 저점도의 오일에 hydrophilic 입자를 분산시킨 전동유체에 대한 특허를 낸 이후로, 최근까지도 이론적인 분야에서부터 실제 적용에 대한 연구까지, 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 여러가지 종류의 전동유체에 관해서 많은 연구자들이 관심을 갖고 있으며^{2~4)}, 이에 대한 몇몇 review paper들도 발표되고 있다^{5~7)}.

전동유체를 rotational rheometer등 한 방향

의 전단 변형을 가할 수 있는 측정기기를 사용하여 유변학적 특성을 고찰해 볼때, 일반적으로 Bingham 유체의 고동을 보인다고 알려져 있다. 그러나 실제로는 충분히 작은 전단 속도나 변형을 주면서 살펴보면, 항복(yield)이 일어나는 영역에서 일반적인 Bingham 거동보다도 훨씬 복잡한 거동을 나타냄을 알 수 있다⁸⁾. 한편 충분히 작은 변형하에서 동적 특성을 조사해보면 전동유체는 점탄성 물질의 거동을 보인다. 여러 연구의 결과들로 볼때, 이러한 점탄성적 특성은 입자의 사슬구조에 기인하는 것으로 여겨지고 있으나, 이 현상에 대한 메카니즘은 정확히 발견되어 있지 않다. 현재까지 발표된 대표적인 이론으로는 분산 입자 자체의 편극화⁹⁾, 입자주위에 발생하는 전기적 이중층에 의한 편극화¹⁰⁾, 입자와 매질 사이 계면에서의 편극화 메카니즘¹¹⁾ 등이 있다.

그동안 몇몇 연구자들이 전기장하에서 전동유체의 동적특성에 대해 연구하기 시작했는데, Brooks¹²⁾ 등은 storage modulus (G')와 loss modulus (G'')가 가해진 전기장의 세기와 연관되어 있다고 발표했으며, 높은 전기장하에서 변형률들의 값은 비슷했지만 G' 이 G'' 보다 10의 몇증정도 크게 나타난다고 보고하였다. 한편, Gamota와 Filisko¹³⁾는 paraffin oil과 alumino-silicate로 구성된 전동유체에 일정한 범위의 진동수로 sine파형의 변형을 가하여 동적특성을 측정하였다. 이들은 항복이 일어나는 영역에서 전동유체의 거동이 상당히 복잡함을 strain과 stress와의 형태를 통하여 나타냈고, 항복이 일어나기 전에는 선형 점탄성을 보이다가 그 이후에는 비선형 점탄성이 된다고 발표하였다. 이러한 전동유체의 동적 특성 연구에도 불구하고 그동안 이분야의 연구는 Winslow 이래로 거의 대부분의 연구가 전동유체의 정상전단(steady shear) 실험위주로 진행되어 왔다.

전동유체를 포함한 모든 물질의 선형 점탄성은 여러 종류의 oscillation rheometer를 이용한 폭넓은 실험으로부터 결정되어질 수 있다. 많은 경우에 있어 기존의 고분자 물질 분석용의 rheometer, 즉 상업적으로 가용한 회전형태에 절연장치를하고 고전압 발생기를 부착하여 연구를 하고 있다. 여기에 주로 사용되어지는 geometry는 couette cell형¹³⁾이나 par-

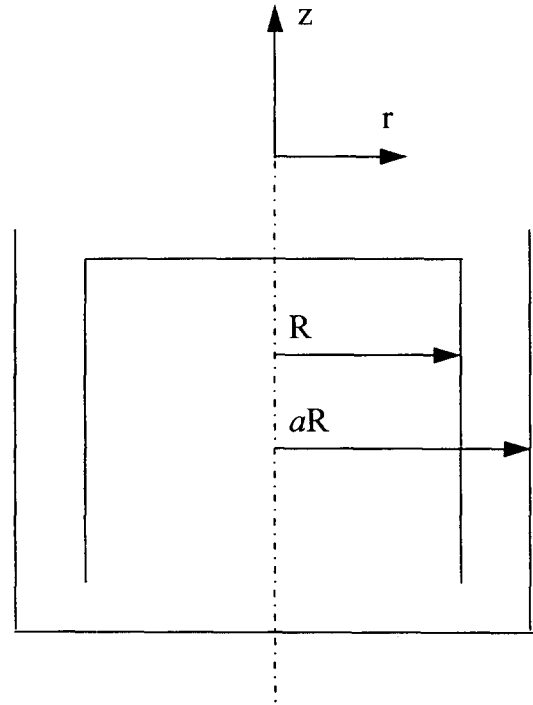


Fig. 1. Schematic diagram of measuring unit of vertical oscillation rheometer

allel plate형^{14,15)}으로 연구자에 따라서는 oscilloscope를 바로 연결하여 strain과 stress의 파형을 직접 관찰하기도 하였다. 한편, Thurston과 Gaertner는 직육면체의 channel로 oscillatory flow를 발생시켜 ER fluids의 점탄성을 측정하는 장치를 고안하여 사용하기도 하였다¹⁶⁾.

본 연구에서는 전동유체의 점탄성 특성 연구를 위해 자체 제작된, vertical oscillation rheometer (VOR)의 개략적인 구성을 살펴보고, rheometer에서 무엇보다도 중요한 rheometer의 geometry와 측정하고자하는 유변학적 특성치들과의 상관관계를 살펴봄에 이 값들로부터 구할 수 있는 전동유체의 점탄성 성질을 분석하는데 본 연구의 주된 목적이 있다 하겠다.

전동유체의 점탄성 함수와 rheometer 구조상 특성 변수들의 관계들로부터 각각의 점탄성을 나타내는 변수 (G' , G'' , $\tan \delta$)를 나타낼 수 있는 이론적 접근 및 구체적인 VOR 장치의 설명을 언급하고, 장치에 대한 시험용으로 corn starch를 polybutene/kerosene에 분산시킨 전동유체에 의한 실험을 하였다.

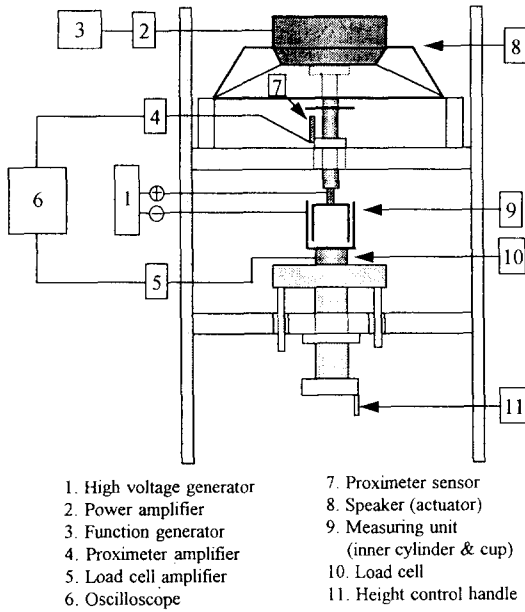


Fig. 2. Apparatus of vertical oscillation rheometer

2. 실험 방법

본 VOR 기기에서 전동유체 시료는 Fig. 1에서와 같이 반경이 R인 내부 cylinder와 반경이 aR인 cup사이에 놓게 되어있다. 여기서 a는 cylinder와 cup의 반경비이고, ℓ 는 cylinder의 높이이다. 내부 cylinder는 actuator (speaker)에 의해 일정한 amplitude와 주파수로 수직으로 움직이면서 cell속에 있는 sample에 전단변형을 가하게 되고, 이때 같은 주파수로 유도되는 stress가 cup으로 전달되면, cup 밑에 있는 load cell에서 그때의 힘을 측정하게 된다. 여기서 load cell에 가해진 힘은 전압으로 변환되어 측정된다.

Fig. 2는 rheometer의 각 부속 기기들을 포함한 전체 모식도이다. 이를 참고하여 rheometer의 작동 mechanism에 대해서 자세히 설명해보면, function generator에서 일정한 amplitude와 주파수를 발생하여 actuator를 통해 내부 cylinder에 가해주고, 이때 발생하는 실제 amplitude 및 주파수를 proximeter를 이용하여 감지한 후, 이를 oscilloscope에 연결하여 각 input 변형에 따른 output stress파를 나타낸다. Oscilloscope상에 나타난 strain파와 stress파를 분석하여 phase angle(δ), 주파수

(ω), stain(z_0)과 stress(F_0)의 크기를 구하고 이들을 이용해 전동유체의 각 점탄성 변수들을 계산하게 된다.

한편, 제작된 VOR을 시험해보기 위하여 ER fluid를 제작하여 사용하였는데, 본 연구에서 사용된 ER fluid는 옥수수 전분을 polybutene (PB)/kerosene 용액에 25wt%로 분산시킨 system이며 이 용액의 점도는 25°C에서 530 cP이다. 이러한 점도값은 보편적으로 ER fluid에 사용되는 oil보다 상당히 높는데 이는 실험도중 옥수수 전분의 침전을 최소화 하기 위함이다.

3. 이론적 해석

제작된 VOR에서 무엇보다도 중요한 rheometer의 geometry와 측정하고자 하는 유변학적 특성치들과의 상관관계를 살펴보면 다음과 같다. 먼저 Fig. 1에 나타나 있는 내부 실린더의 운동은 수직 이동거리 z와 시간 t의 함수로, 다음과 같은 복소수 표기법으로 표시된다.

$$z = z_0 \text{Re} \{ e^{i\omega t} \} \quad (1)$$

여기서 z_0 은 최대 amplitude, ω 는 주파수를 각각 나타내고, Re는 복소수의 실수부분만을 나타내는 operator이다. 내부 실린더의 벽 ($r=R$)에서의 경계 조건과 cup 벽 ($r=aR$)에서의 경계조건은 원통 좌표계를 이용하여 각각 다음의 식 (2.1)과 (2.2)로 주어진다. 이때 내부 실린더와 cup사이의 전동유체에 2차흐름 (secondary motion)은 존재하지 않으며 각각의 경계조건에서는 미끄럼없는 경계조건 (no slip boundary condition)을 이용한다. 특히 바깥 실린더는 load cell에 부착되어 있으므로 모든 속도분포의 성분들이 식(2.2)에서와 같이 0이다.

$$v_z = \frac{dz}{dt} = z_0 \omega \text{Re} \{ i e^{i\omega t} \}, v_r = v_\theta = 0 \quad (2.1)$$

$$v_z = v_r = v_\theta = 0 \quad (2.2)$$

여기서 v_z , v_r , v_θ 는 실린더 좌표계에서 z, r 및 θ 각 방향으로의 속도를 나타낸다.

위의 경계조건들로부터 $v_z = v_r = v_\theta = 0$ 이라고 가정할 수 있고, v_z 는

$$v_z = \text{Re}\{f(r) e^{i\omega t}\} \quad (3)$$

와 같이 다음으로부터 구해질 수 있는 $f(r)$ 이라는 보조적인 r 에 대한 복소함수를 도입하여 나타낼 수 있다. 이러한 형태의 v_z 는 자동적으로 연속체 방정식을 만족하게 되며, 이때 $f(r)$ 에 대한 내부 및 바깥 실린더에서의 경계조건은 식 (2)로부터 다음과 같이 나타난다.

$$f(R) = i\omega z_0, f(aR) = 0 \quad (4)$$

한편, 충분히 작은 strain하에서 다음과 같은 일반적인 선형 점탄성 model을 구성 방정식 (constitutive equation)으로 도입할 수 있다.

$$\tau = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (5)$$

여기서 τ 는 deviatoric stress tensor, $\dot{\gamma}$ 는 rate of strain tensor를 각각 나타내고, $G(t-t')$ 는 relaxation modulus를 나타내며, τ 과 $\dot{\gamma}$ 사이에 일차 선형관계가 있음을 보여준다. 식 (5)는 복소 점도에 관한 식으로 나타내 수 있는데,

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \int_0^{\infty} G(s) e^{-i\omega s} ds, \quad (6)$$

여기서 η^* 는 복소점도, η' 는 동적점도 그리고 $s=t-t'$ 을 나타낸다. 위에서 가정한 점도 field를 rate of strain의 component와 함께 원통좌표계에 도입하고, 식 (5)와 (6)을 조합하면 전단응력을 다음과 같은 식을 얻을 수 있다. 이때 또한 응력의 대칭성의 관계를 추가한다. 여기서 응력은 2계 텐서 (second rank tensor) 이며, 그것의 rz성분인 τ_{rz} 즉 전단응력은 r방향이 표면에 수직인 방향이고, z방향이 전단이 가해지는 방향이다.

$$\tau_{rz} = \tau_{rz} = -\eta^* \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (7)$$

한편 식 (7)에 속도식인 식 (3)을 다시 넣으면,

$$\tau_{rz} = \tau_{rz} = -\text{Re}\{\eta^* f'(r) e^{i\omega t}\} \quad (8)$$

이 되고, 이들 이외의 다른 stress 성분들은 모두 0이다.

함수 $f(r)$ 을 구하기 위해, 위에서 구한 stress tensor의 성분을 운동방정식에 대입한다. 운동방정식에서 관성 및 중력항을 무시하고, r 과 θ 의 성분식들이 압력이 장치내에서 일정하다는 것을 보이므로, z 성분식만 남게 되고 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\frac{\partial}{\partial r}(r \tau_{rz}) = 0 \quad (9)$$

여기에 식 (8)을 대입하면, 다음 식(10)의 미분방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial r}(r f'(r)) = 0 \quad (10)$$

식 (4)에 있는 경계조건을 이용하여 식 (10)의 미분방정식을 풀면 다음과 같이 $f(r)$ 을 구할 수 있다.

$$f(r) = \frac{i\omega z_0}{\ln a} (\ln aR - \ln r) \quad (11)$$

따라서 식 (8)과 식 (11)을 이용하여 수직 진동 rheometer의 shear stress성분을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\tau_{rz} = \text{Re}\left\{\frac{\eta^*}{r} \left(\frac{i\omega z_0}{\ln a}\right) e^{i\omega t}\right\} \quad (12)$$

Cup으로부터의 밑의 load cell로 전달되는 힘 (F)는, strain과 같은 진동수 ω 와 위상각 δ 를 가질때 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$F = F_0 \text{Re}\{e^{i(\omega t + \delta)}\} \quad (13.1)$$

$$= F_0 \text{Re}\{(\cos \delta + i \sin \delta) e^{i\omega t}\} \quad (13.2)$$

$$= \int_0^{2\pi} aR \cdot \ell \cdot \text{Re}\{\tau_{rz}\} |_{r=aR} d\theta \quad (13.3)$$

$$= 2\pi \cdot aR \cdot \ell \cdot \text{Re}\left\{(\eta' - i\eta'') \left(\frac{i\omega z_0}{aR \cdot \ln a}\right) e^{i\omega t}\right\} \quad (13.4)$$

여기서 F_0 는 load cell에 전달된 힘의 최대값이다. 위식에서 (13.3)은 cup 전면적에 걸쳐 받게되는 전단응력에 의한 힘의 표현식이다.

4. 결과 및 고찰

앞의 식 (13.2)와 (13.4)의 실수 부분과 허수부분을 각각 비교하면 복소점도를 실제 측정값들인 F_0 , input strain과 output force의 위상차인 δ 및 진동수 ω 와 수직진동 rheometer의 고유 상수값인 a 및 ℓ 으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta' = \frac{F_0 \sin \delta \ln a}{2\pi \ell \omega z_0} \quad (14.1)$$

$$\eta'' = \frac{F_0 \cos \delta \ln a}{2\pi \ell \omega z_0} \quad (14.2)$$

한편 G' , G'' 은 선형 점탄성 이론으로부터 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$G' = \eta'' \omega \quad (15.1)$$

$$G'' = \eta' \omega \quad (15.2)$$

따라서 수직진동 rheometer에서 구한 측정치들로부터 전동유체의 점탄성 특성값들을 아래와 같이 계산하여 얻을 수 있다.

$$G' = \frac{F_0 \cos \delta \ln a}{2\pi \ell z_0} \quad (16.1)$$

$$G'' = \frac{F_0 \sin \delta \ln a}{2\pi \ell z_0} \quad (16.2)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (16.3)$$

본 연구장치로는 식 (14) 및 식 (16)들로부터 알 수 있듯이, 주파수 변화에 따른 점탄성의 동적성질을 얻을 수 있다. 한편 여기서 구한 점탄성값들은 주파수 및 전단율이 작은 값에 대해 다음의 관계식 즉 Cox-Merz rule에 의하여 정상전단 (steady shear) 실험에서의 값들과 다음과 같이 연관되어진다¹⁷⁾.

$$\eta'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \eta(\dot{\gamma}) \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (17.1)$$

$$\frac{G'(\omega)}{\omega^2} \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{N_1(\dot{\gamma})}{2\dot{\gamma}^2} \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \frac{\Psi_1(\dot{\gamma})}{2} \Big|_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \quad (17.2)$$

여기서 N_1 은 first normal stress difference이고, Ψ_1 은 first normal stress difference coefficient이다.

Proximeter로부터 측정되는 strain amplitude (z_0)와 load cell에서 얻어지는 힘 (F_0)은 모두 oscilloscope에서 결정되는데, 여기서의

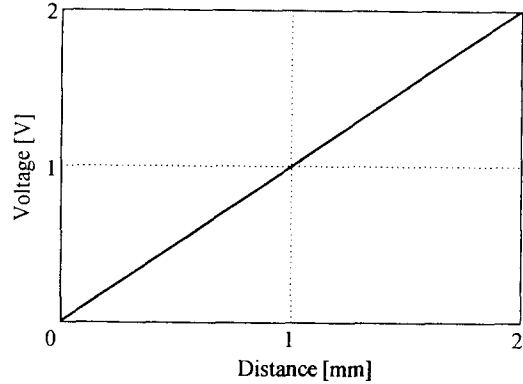


Fig. 3. Voltage as a function of displacement between proximeter sensor and objective material.

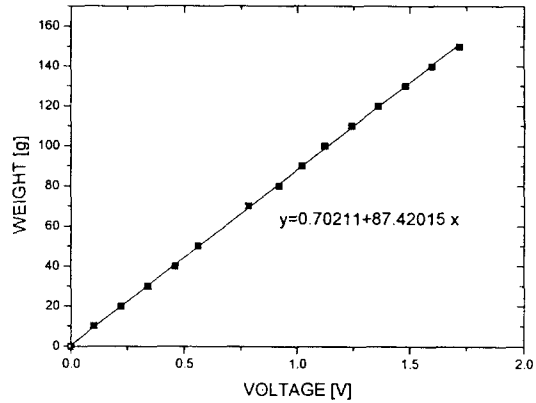


Fig. 4. The relation between voltage and weight on the load cell.

각각 신호들은 모두 voltage로 나타내진다. 이 data들을 바로 식 (16.1)~(16.3)에 대입할 수 없으므로 적당한 관계들로부터 z_0 는 [m], F_0 [N] 단위를 갖는 값으로 변환을 시켜주어야만 한다.

먼저 z_0 의 경우는 sensor의 특성에 의해 거리 변화와 voltage의 관계가 Fig. 3과 같다. 즉 sensor로부터 감지되는 위치의 변화와 이로부터 발생하는 voltage는 선형관계이며, sine 파형의 strain 신호에서 최대값을 결정하여 이를 바로 z_0 로 취한다. load cell의 경우는 F_0 와 전압과의 관계를 직접 실험을 통하여 결정하여야 한다. 즉, 서로 다른 무게의 저울용 표준 분동들을 각각 Load cell위에 올려 놓고 그때 발생하는 전압을 oscilloscope로 측정하여 Fig. 4와 같은 universal curve를 얻는다.

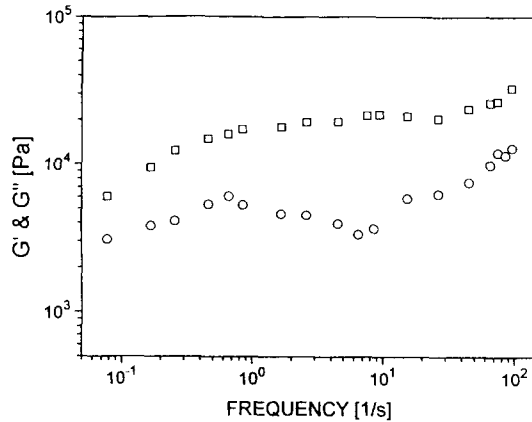


Fig. 5. G' (□) and G'' (○) as a function of frequency for corn starch 25wt% in PB-kerosene solution.

실제 작동시에는 strain과와 마찬가지로 sine 파형으로 나타나는 F_0 신호에서 최대치를 측정하여 universal curve를 이용해 [g] 단위로 환산한 후 이를 다시 F_0 [N]으로 바꿔 여러 유변학적 특성치들을 계산하도록 한다. 한편 위상각 (δ)은 앞서말한 strain과와 F_0 과의 위상차이를 oscilloscope에서 측정후 각도 [$^\circ$]로 환산하여 적용한다.

한편, corn starch-PB/kerosene ER fluid를 이용하여 25 $^\circ$ C, 전기장 2kV/mm의 실험 조건에서 다음과 같이 oscillation test를 시행하였다. 먼저, 일정한 frequency (1 Hz)하에서 strain amplitude sweep을 수행하여 선형 점탄성영역을 결정하였고, 이에 포함되는 amplitude (z_0)인 0.004 [mm]를 취하여 frequency sweep을 0.1-100Hz까지 수행하여 storage modulus (G')과 loss modulus (G'')을 측정하였다(Fig. 5). 실험 결과로 볼 때, ER fluid는 전형적인 점탄성 물질의 거동을 보임을 확인할 수 있었고, 특히 높은 frequency 영역에서 G' 이 점차 증가하는 것은 선형 점탄성 영역에서 ER fluid가 점탄성 고체의 성질을 갖는다는 것을 보여준다. 이러한 사실은 위와 같은 조건에서 ER fluid가 변형을 받을 때 전기장으로 인해 생긴 입자들의 chain 구조가, 변형 속도의 증가에도 불구하고 계속 존재하고 있다는 것을 설명하는 것이다. 전체 frequency 영역에서 G' 이 G'' 보다 큰 값을 나타내는 것도 이와 같은 사실을 뒷받침하고 있

으며, 전기장 하에서 ER fluid는 탄성적인 성질이 더 지배적이라는 것을 또한 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 특별히 전동유체의 유변학적 특성 및 점탄성을 연구하는데 용이한 수직진동 rheometer의 경우에 측정값들이 물리적 의미를 갖게 하도록 입력자료와 출력자료 즉 복소점도, 복소 전단변형을 및 loss tangent의 관계를 구하였다. 얻어진 관계식들로부터 어떠한 전동유체를 사용하더라도 전기장을 가하지 않을 때와 전기장을 변화시키면서 (0부터 수kV/mm) 실험하여 그 전동유체의 점탄성을 측정할 수 있었다. Fig. 2에 구체적인 수직진동 rheometer의 모식도가 설명되어 있고, 본 수직진동 rheometer를 이용한 실제 전동유체에 대한 실험결과, 유용한 data들을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 앞으로 상업적인 rotation type의 rheometer와의 data 비교를 통하여 신뢰성을 결정할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처 및 교육부 신소재 (1994년) 지원에 의한 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W.M. Winslow, U.S. Patent, 2,417,850, March 25, 1947.
2. H. Block and J. P. Kelly, Proc. 1st Int. Symp. ER Fluids, Raleigh, Nc, **1**, (1989)
3. A. Inoue, Proc. 2nd Int. Conf. ER Fluids, Lancaster, PA, **176**, (1990)
4. H.J. Choi, T.W. Kim, M.S. Cho, S.G. Kim and M.S. Jhon, Eur. Polym. J., (in press) 1996.
5. H. Block and J.P. Kelly, J. Phys. D.: Appl. Phys., **21**, 1661 (1988)
6. A.P. Gast and C.F. Zukoski, Adv. Colloid Interface Sci., **30**, 153 (1989)
7. H. Conrad and A.F. Sprecher, J. Stat. Phys., **64**, 1073 (1991)
8. H. Conrad, Y. Chen and A.F. Sprecher, in Proc. 3rd Int. Conf. Electrorheological

- Fluids, ed. R. Tao (World Scientific, Singapore, 1992), p.125
9. W.M. Winslow, J. Appl. Phys., **38**, 67 (1967)
 10. D.L. Klass and T.W. Martinek, J. Appl. Phys., **38**, 67 (1967)
 11. H. Uejima, Japan J. Appl. Phys., **11**, 319 (1972)
 12. D.J. Brooks, J. Goodwin, C. Hjelm, L. Marshall and C. Zukoski, Colloids and Surfaces, **18**, 293 (1986)
 13. D.R. Gamota and F.E. Filisko, J. Rheol., **35** (3), 399 (1991)
 14. Y.Z. Xu and R.F. Liang, J. Rheol., **35**(7), 1355 (1991)
 15. T.C. Jordan, M.T. Shaw and T.C.B. Mcleish, J. Rheol., **36**(3), 441 (1992)
 16. G.B.Thurston and E.B. Gaertner, J. Rheol., **35**(7), 1327 (1991)
 17. H.A. Barnes, J.F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology", p.72, Elsevier, N.Y. (1989)