

## 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델에 의한 서로 크기가 다른 입자들로 구성된 이성분계 전기유변 유체의 전산 모사

김영대†

전남대학교 화학공학부  
61186 광주광역시 북구 용봉로 77  
(2022년 3월 23일 접수, 2022년 5월 23일 수정본 접수, 2022년 6월 27일 채택)

### Simulation of Bi-dispersed Electrorheological Fluids of Different Particle Sizes by the Extended Maxwell-Wagner Polarization Model

Young Dae Kim†

School of Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea  
(Received 23 March 2022; Received in revised from 23 May 2022; Accepted 27 June 2022)

#### 요 약

전도성 입자로 제조된 전기유변(Electrorheological) 유체에서 입자 크기 및 서로 다른 크기의 입자들의 혼합이 전기유변 현상에 어떤 영향을 미치는지 살펴보기 위해 Onsager 이론으로 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델을 이용하여 전산 모사를 수행하였다. 전산 모사 결과 입자의 부피 분율이 같은 경우 단일한 크기의 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체의 동적 항복응력은 입자 크기에 무관하였고, 크기가 서로 다른 입자들로 혼합된 비균일 전기유변 유체의 동적 항복응력은 균일한 전기유변 유체에 비해 감소하였다. 입자 부피 분율이 같은 경우  $\dot{\gamma}^* \geq 0.01$ 인 범위에서 큰 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체가 작은 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체보다 전단응력이 큰 것으로 나타났으며,  $\dot{\gamma}^* \geq 1$ 인 경우에는 전기유변 유체는 큰 입자의 비율이 증가할수록 전단응력이 증가함을 보였다. 모든 입자 크기 및 조성에 대해 전도성 입자로 제조된 전기유변 유체의 특성인 비제곱 전기유변 현상( $\Delta\tau \propto E^n, n \approx 1.55$ )도 예측하였다.

**Abstract** – The extended Maxwell-Wagner polarization model is employed to describe the ER(Electrorheological) behavior of bi-dispersed ER suspensions, and solutions to the equation of motion are obtained by dynamic simulation. Under the same particle volume fraction, it is found that the dynamic yield stresses of uniform size suspensions do not depend on the particle size. Compared with uniform size suspensions, the dynamic yield stress is reduced for ER fluids consisting of two kinds of particles with different sizes. Compared with the dynamic yield stress behavior, for  $\dot{\gamma}^* \geq 0.01$  the shear stress shows different behaviors depending on the particle sizes and the ratio of different size particles. The simulation results show the nonlinear ER behavior ( $\Delta\tau \propto E^n, n \approx 1.55$ ) of the conducting particle ER suspensions.

Key words: Electrorheology, Bidispersed electrorheological fluids, Extended maxwell-wagner polarization, Dynamic simulation

#### 1. 서 론

전기유변(Electrorheological, ER) 현상은 작은 입자들로 구성된 현탁액 흐름에 수직 방향의 외부 전기장을 인가할 때 유변학적 특성이 급격하게 변화하는 것을 말하며 Winslow[1]에 의해 1940년 처음 관찰되었다. 연속 매질에 분산된 입자들은 외부에서 부여된

전기장에 의해 입자에 유도 전극이 생성되고, 유도 전극에 기인한 입자 사이의 인력에 의해 전기장 방향으로 사슬 모양 구조로 정렬하게 된다. 전기장에 의해 생성된 이 사슬 모양 구조로 인해 현탁액의 점도 및 항복응력이 큰 폭으로 증가하게 된다.

초기에는 절연성 액체에 분극성이 강한 절연성 입자를 분산시킨 현탁액이 일반적인 전기유변 유체로 이용되었고, 전기유변 유체의 점도 및 항복응력은 가해진 전기장 세기의 제곱( $\tau \propto E^2$ )에 비례함을 보였다. 이런 전기유변 유체와 그 메카니즘에 대한 많은 연구가 진행되었으나 초기 전기유변 유체들은 상업적으로 사용하기에는 전기유변 현상이 작은 단점이 있었다[2-9].

전기유변 유체의 활성화를 목적으로 종종 물과 같은 첨가제가 사

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngdae@jnu.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.

용되었으나[10-12], 전력 소비 증가 또는 부식 등의 제한 조건 때문에 첨가제의 사용 없이 높은 전기유변 현상을 보이는 전기유변 유체의 개발에 대한 관심이 증가하였다. 이에 따라 첨가제를 사용하지 않는 전기유변 유체의 대안으로 우수한 전기적 및 기계적 특성을 가진 전도성 고분자가 유망한 전기유변 재료로서 주목을 받게 되었다[7, 9,13-17]. 특히 전도성 고분자-유기/무기 복합체 입자를 사용한 전기유변 유체가 유망한 전기유변 현상을 보였다[13-17]. 전도성 입자를 사용한 경우에는 항복응력이 전기장 세기에 비제곱 의존성 ( $\tau \propto E^n, n < 2.0$ )을 나타내었다[7,9,13-17]. 따라서 이런 비제곱 의존성을 설명할 새로운 메커니즘이 필요하게 되었다.

전기유변 현상을 설명하기 위해 많은 메커니즘들이 제시되었다 [4,18-24]. 여러 가지 메커니즘 중 정전기 분극 모델과 전도 모델이 전기유변 현상의 이론적인 측면에 적합한 설명인 것으로 알려져 왔다. 정전기 분극 모델은 절연 전기유변 유체의 전기유변 현상을 설명하며, 입자와 매질 사이의 유전상수 불일치가 전기유변 현상을 나타내며, 항복응력이 전기장 크기에 제곱 의존성을 보인다[4-5,8, 21,24]. 그러나 정전기 분극 모델은 전도성 물질을 이용한 전기유변 현상(항복응력의 전기장 크기에 비제곱 의존성( $\tau \propto E^n, n < 2.0$ ))을 설명할 수 없는 단점이 있다.

전도 모델은 직류 또는 저주파수 교류 전기장 하에서 입자 또는 액체 매질의 전도도 불일치로 인해 전기유변 효과가 나타난다는 것을 고려한 메커니즘으로 항복응력이 전기장 크기에 1.5 승에 비례함을 예측한다[22,23]. 그러나 전도 모델은 전기장이 가해진 후 입자들의 미세 구조 변화와는 관계 없이 단지 입자 상호 작용만을 고려하였다. 그러므로 전기유변 유체의 응답 시간과 같은 동적 현상에 대한 설명을 제공할 수 없으며, 무수 전기유변 유체의 전기유변 현상인 항복응력의 전기장 크기의 제곱 의존성을 설명하지 못하는 등의 단점이 있다.

정전기 분극 모델과 전도 모델들은 전술한 단점들로 인해 그 사용이 제한적이어서 이들 메커니즘을 이용하여 효과적인 전기유변 유체를 개발하는 것에는 한계가 있다. 이런 제한들을 해결하기 위해 1) 입자와 연속 매질이 유전 상수뿐만 아니라 전도도를 지닌 경우에도 입자의 분극을 설명할 수 있고 2) 항복응력의 전기장 크기의 제곱 및 비제곱 의존성을 모두 설명할 수 있는 Onsager 이론으로 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델이 제시되어 그 적절성이 확인되었다[29].

입자의 부피 분율은 모든 입자들을 포함한 부피 분율이며, 일반적으로 전기유변 유체에 사용되는 입자들은 입자 크기의 분포를 가지며, 입자의 부피 분율이 같은 경우 입자들의 크기에 따라 전기유변 유체의 전단응력이 다르다는 실험 결과들이 보고가 되었다[27-29]. 반면에 입자의 부피 분율이 같은 경우 균일한 전기유변 유체의 항복응력이 입자 크기에 무관하다는 전산 모사가 정전기 분극 모델을 사용하여 제시 되었다[30-32]. 단일 크기 입자 한 종류로 구성된 전기유변 유체를 균일한 전기유변 유체, 서로 다른 크기의 입자들로 혼합된 전기유변 유체를 비균일 전기유변 유체로 나타내었다. 여기서는 균일한 전기유변 유체의 전기유변 현상을 비롯하여 비균일 전기유변 유체에서 서로 다른 크기 입자들의 혼합이 전기유변 현상에 미치는 영향을 살펴보았다. 이를 위해 입자의 부피 분율이 같으나 작은 입자와 큰 입자의 비율이 다른 전기유변 유체들에 대한 전기유변 현상을 Onsager 이론으로 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델을 이용하여 전산 모사하였다. 얻어진 결과가 전기전도성을 갖는

복합소재 합성에 응용 가능할 것으로 기대된다.

2. 모델과 모사 방법

전기유변 유체의 모델과 전산 모사는 이전에 소개된 방법[29]을 기반으로 서로 크기가 다른 두 입자로 구성된 현탁액에 적합하도록 수정된 모델을 사용하였다. 전기유변 유체는 Fig. 1에 나타난 것처럼 평행한 두 전극 사이에 존재하며, 외부에서 전기장  $Ee^{j\omega t}e_z$  ( $E$ 는 전기장의 세기,  $\omega$ 는 전기장의 주파수 및  $e_z$ 는 전기장의 방향 단위 벡터)이 가해진 후에 전극의 상부 판에 전단력을 가하여 주변 속도 분포가  $u^\omega$ 가 되도록 하였다. 전기유변 유체는 뉴턴 액체(복소 유전상수  $\epsilon_c^* = \epsilon_c - j(\sigma_c/\epsilon_0\omega)$ , 점도  $\eta_c$ )에 분산된 크기가 서로 다르나(지름  $d_1$ 와 지름  $d_2$ ) 물성(복소 유전상수,  $\epsilon_p^* = \epsilon_p - j(\sigma_p/\epsilon_0\omega)$ )은 같은 두 가지의 간단한 구형 입자들로 구성된 이성분계 현탁액이라고 간주한다. 여기서  $\epsilon$ 는 유전상수,  $\epsilon_0$ 는 진공에서의 유전상수( $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$  F/m),  $\sigma$ 는 전도도,  $j = \sqrt{-1}$ 이며, \*는 복소수임을 나타내고 첨자  $c$  및  $p$ 는 각각 액체와 입자를 나타낸다. 보통 전기유변 유체에 사용되는 입자 크기는 마이크론 크기여서 콜로이드와 Brownian 힘들은 무시될 수 있어[19,22,25], 여기서도 이 힘들은 무시되었다.

관성을 무시하면 전극의 영향을 받지 않는 구형 입자  $i$ 의 움직임은 입자  $i$ 에 미치는 모든 힘을 나타내는 다음 식에 의해 결정된다.

$$F_i(\mathbf{R}_i) = 0 \tag{1}$$

이 힘은 모든 다른 입자들의 위치( $\mathbf{R}_j$ )에 영향을 받으며, 전극에 붙어있지 않는 모든 입자의 움직임을 표현하는 연계된 일련의 식들을 나타낸다.

전기장  $Ee^{j\omega t}e_z$ 에 의한 정전기(electrostatic) 힘은 점 쌍극자(point dipole)로 간주하였다. 많은 전기유변 실험들이 DC 전기장 하에서 전도성 입자로 제조된 전기유변 유체를 사용하여 수행되어 좋은 전기유변 현상을 보고하였다[7,9,13-17]. 여기서는 전도성 입자들로 제조된 전기유변 유체의 실험 조건과 같은 상황에서 전산 모사를

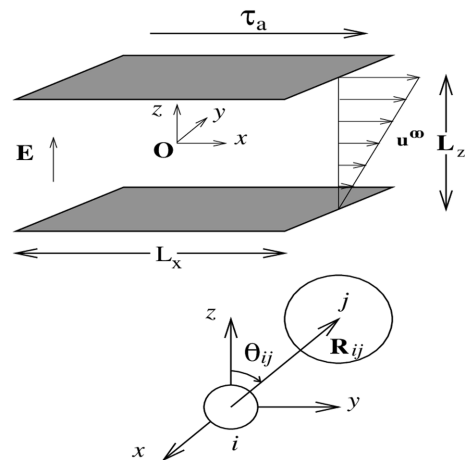


Fig. 1. Schematic diagrams showing the geometries of the sheared suspensions and different size sphere pairs. The bottom electrode is held fixed and the top electrode is displaced in the x-direction.  $R_{ij}$  is the center-to-center separation and  $\theta_{ij}$  is the angle between the line-of-centers and the applied electric field.

수행하였다. 따라서 Fig. 1에 나타난 전기장에 의해 유도된 입자  $j$ 의 존재에 의해  $i$ 번째 입자에 작용하는 힘은 DC 전기장( $\omega = 0$ )하에서의 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델[29]을 크기가 서로 다른 이성분계 현탁액에 적합하도록 변형한 아래 식을 사용한다.

$$F_{ij}^{el}(R_{ij}, \theta_{ij}) = F_o \beta_c^2 \left( \frac{d_i^3 d_j^3}{R_{ij}^4 d_o^2} \right) ([3\cos^2\theta_{ij} - 1]e_r + \sin 2\theta_{ij} e_\theta) \quad (2)$$

$$F_o = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \epsilon_c d_o^2 E^2 \quad (3)$$

$$\beta_c = \frac{\sigma_p - \sigma_c}{\sigma_p + 2\sigma_c} \quad (4)$$

$$\sigma_c = \sigma_{co}(1 - A + A \exp[(E/E_c)^{1/2}]) \quad (5)$$

여기서  $d_o$ 는 작은 입자의 반경,  $e_r$  및  $e_\theta$ 는 각각  $r$  및  $\theta$  방향의 단위 벡터,  $\sigma_{co}$ 는  $E = 0$ 일 때의 뉴턴 액체의 전기 전도도,  $A$ 와  $E_c$ 는 해당 입자 및 액체 조건에 따른 Onsager 상수들이다. 전기장이나 입자의 전도도가 큰 경우에 입자 사이의 액체 전도도  $\sigma_c$ 가 전기장의 크기에 따라 변화하는 것을 나타내는 Onsager 이론 식 (5)를 이용하였다[32].

전극 근처에 존재하여 전극의 영향을 받게 되는 경우, 전극에 의해 입자  $i$ 에 작용하는 힘은 입자  $i$ 와 모든 다른 입자들에 대해 전극 표면에 각각 투영된 입자(image particle) 사이의 정전기적 상관관계(식 (2))에 의해 주어진다고 간주한다.

$$F_{ij}^{el,wall}(R_j) = \sum_j F_{ij}^{el}(R'_{ij}, \theta'_{ij}) \quad (6)$$

위 식의 ' 표시는 이 힘이 입자  $i$ 와 입자  $j$ 의 투영된 입자 사이의 상관관계임을 나타내며, 힘의 합이  $i$ 를 포함한 모든 입자에 대해 행해짐에 주의한다.

입자들은 위 전극에 가해지는 전단력에 의해 발생한 액체의 움직임에 의해 유체역학적 저항에 노출된다. 여기서는 단순화를 위해 입자  $i$ 에 작용하는 유체역학적 저항으로 Stokes' 법칙을 적용하였다.

$$F_i^{hyd} = 3\pi\eta_c d(u^\infty(R_i) - dR_i/dt) \quad (7)$$

여기서  $u^\infty(R_i)$ 는 주변 속도이다.

입자와 입자 사이 및 입자와 전극 벽 사이의 작용하는 반탄력 상관관계는 아래의 근거리 반탄력으로 나타내었다.

$$F_{ij}^{rep}(R_{ij}) = -F_o \exp\left[\frac{R_{ij} - d}{0.03d}\right] e_r \quad (8)$$

$$F_{ij,wall}^{rep}(R_i) = -F_o \exp\left[\frac{H_i - d/2}{0.03d}\right] n \quad (9)$$

$H_i = L_z/2 - |z_i|$ 이고  $L_z$ 는 전극 사이의 거리,  $n$ 은 현탁액에서 전극 방향으로의 단위 수직 벡터이다.

모든 힘을 식 (1)에 대입하여 입자  $i$ 에 대한 운동 방정식을 적을 수 있다.

$$3\pi\eta_c d \frac{dR_i}{dt} = \sum_{j \neq i} F_{ij}^{el}(R_{ij}, \theta_{ij}) + \sum_j F_{ij}^{el}(R'_{ij}, \theta'_{ij}) + \sum_{j \neq i} F_{ij}^{rep}(R'_{ij}, \theta'_{ij}) + 3\pi\eta_c d u^\infty(R_j) \quad (10)$$

세 번째 합은  $i$ 를 제외한 모든  $j$  입자와  $i$  입자 사이의 반탄력과  $i$  입자와 전극들 사이의 반탄력을 합한 것을 나타낸다. 식 (10)은 전극에서 떨어져 있는 입자의 운동을 나타낸다. 전극에서  $0.05d$  이내에 있는 입자의 경우 입자의 속도가 전극의 속도와 같다고 가정하였다. 이 부착 조건(sticking condition)은 실험적으로 관찰되었다[21].

식 (10)의 운동 방정식은 다음의 길이, 힘 및 시간 척도에 의해 무차원화(dimensionless) 되었다.

$$l_{sc} = d, F_{sc} = \frac{3}{16} \pi \epsilon_0 \epsilon_c d_o^2 E^2, t_{sc} = 16\eta_c / (\epsilon_0 \epsilon_c E^2)$$

따라서 전극에서 떨어진 입자  $i$ 의 무차원 운동 방정식은 다음과 같으며

$$\frac{dr_i^*}{dt^*} = \sum_{j \neq i} f_{ij}^{el*} + \sum_j f_{ij}'^{el*} + \sum_{j \neq i} f_{ij}^{rep*} + u^{\infty*}(r_i^*) \quad (11)$$

\*는 무차원 수를 나타낸다.

부착된 입자들에 대한 식은 다음과 같다.

$$dx_i^*/dt^* = u_{x,elec}^*, dy_i^*/dt^* = u_{y,elec}^* \quad (12)$$

$$dz_i^*/dt^* = \sum_{j \neq i} f_{z,ij}^{el*} + \sum_j f_{z,ij}'^{el*} + \sum_{j \neq i} f_{z,ij}^{rep*} + u_{z,elec}^* \quad (13)$$

여기서는 아래의 정상 전단 흐름을 고려하였다.

$$u^{\infty*}(r_i^*) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ \dot{\gamma}^*(z_i^* + L_z/2) e_x & t > 0 \end{cases} \quad (14)$$

여기서  $\dot{\gamma}^*$ 는 무차원 전단 속도이다.

입자의 위치가 시간의 함수로 구해지면 유변학적 특성이 계산될 수 있다. 전체 전단응력은 정전기와 유체역학의 기여로 표현이 된다[21,31].

$$\tau^T = \tau^E + \tau^H \quad (15)$$

유체역학의 영향을 제외한 직접적인 정전기적 무차원 전단응력은 다음과 같다.

$$\Delta\tau^*(t^*) = -(1/V^*) z_{i,x,i}^*(t^*) \quad (16)$$

여기서 증가된 무차원 전단응력  $\Delta\tau^*(t^*)$ 은  $z$ -방향에 수직인 평면에서  $x$ -방향으로 작용하는 무차원 시간 의존성 전단응력이고, 전기장에 가해졌을 때 전기유변 현상에 의해 발생한 전단응력의 증가이다.  $f_{x,i}^*(t^*)$ 는  $x$ -방향으로 입자  $i$ 에 작용하는 모든 정전기 및 근거리 반탄력을 더한 것이고,  $V^*$ 는  $N$  입자를 포함하고 있는 무차원 부피이다.

### 3. 결과 및 고찰

뉴턴 액체에 분산된 물성이 서로 같고 크기만 서로 다른 두 개의 단단한 전도성 구형 입자들로 구성된 이성분계 전기유변 유체에 대해 DC 전기장 하에서 전산 모사를 수행하였다. 전산 모사는 식 (10)의 무차원 운동 방정식을 동적 모사(dynamic simulation) 방법으로 풀었다. 일반적으로 전도성 입자를 사용하는 전기유변 유체의 경우 연속 매질로 사용되는 액체의 전도도는  $\sigma_{co} \approx 10^{-14}$  S/cm 정도이고, 전도성 입자의 전도도  $\sigma_p$ 는 보통  $10^{-9}$  S/cm보다 매우 크므로 전산 모사에는  $\sigma_p/\sigma_{co} = 10^5$ 를 사용하였고, 확장된 Maxwell-Wagner

분극 모델이 비제곱 전기유변 현상은 보이는 조건(Onsager 변수인  $A = 0.1$  및  $E_c = 0.018$  kV/mm)을 사용하였다[29].

정상상태 전산 모사는 모든 입자가 평면에 배치된( $\dot{\gamma}^* =$  일정) 2차원에서 수행되었다.  $N$ 개의 구형 입자를 전극 사이( $L_x^* = 72$ ,  $L_y^* = 18$ )에 무작위(random)로 배치한다. 주기적(periodic)인 경계가  $x^* = \pm L_x^*/2$  및  $y^* = \pm L_y^*/2$ 에 존재하고 전극들은  $z^* = \pm L_z^*/2$ 에 놓여있다. 정상상태 전단 흐름 모사는 입자의 부피 분율  $\phi = 0.3$ 에 대해 서로 크기가 다른 두 입자들의 비율을 조정된 5개의 전기유변 유체에 대해 각각 3개의 초기 배열들을 가지고 수행하였다. 큰 입자의 반경은 작은 입자 반경의 두 배이다( $d_{\text{large}} = 2d_{\text{small}} = 2d_0$ ). 사용된 5개의 전기유변 유체는 i) 입자 부피 비(particle volume ratio) = 1.0인 경우(작은 입자 수 = 496, 큰 입자 수 = 0), ii) 입자 부피 비 = 2/3인 경우(작은 입자 수 = 332, 큰 입자 수 = 41), iii) 입자 부피 비 = 1/2인 경우(작은 입자 수 = 248, 큰 입자 수 = 62), iv) 입자 부피 비 = 1/3인 경우(작은 입자 수 = 164, 큰 입자 수 = 83) 및 v) 입자 부피 비 = 0.0인 경우(작은 입자 수 = 0, 큰 입자 수 = 124)이다. 입자 부피 비는(작은 입자의 부피)/(큰 입자 부피)를 나타낸다.

무차원 운동방정식은 무차원 시간 간격  $\Delta t^* \leq 10^{-3}$ 으로 각 입자에 대해 수치 적분 되었다. 입자들은 Euler 방법에 의해 움직임이 결정되었고 전극에서 입자의 속도는 전극의 속도와 같다는 경계 조건을 사용하였다. 초기 무작위 입자 배열을 이용하여 전단 속도가 0인 조건에서 전기장 하에서 준안정(meta-stable) 배열을 생성하였다. 이 과정은 전단을 가하기 전에 일정 시간 전기유변 유체에 전기장을 가해 초기화를 하는 전기유변 실험 과정과 동일하도록 모사되었다. 각 초기 배열에서 얻은 준안정 배열들에 대해 다양한 전기장의 세기(0.5~2.0 kV/mm)와 무차원 전단 속도( $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ -100)에 대해 전산 모사를 수행했다.

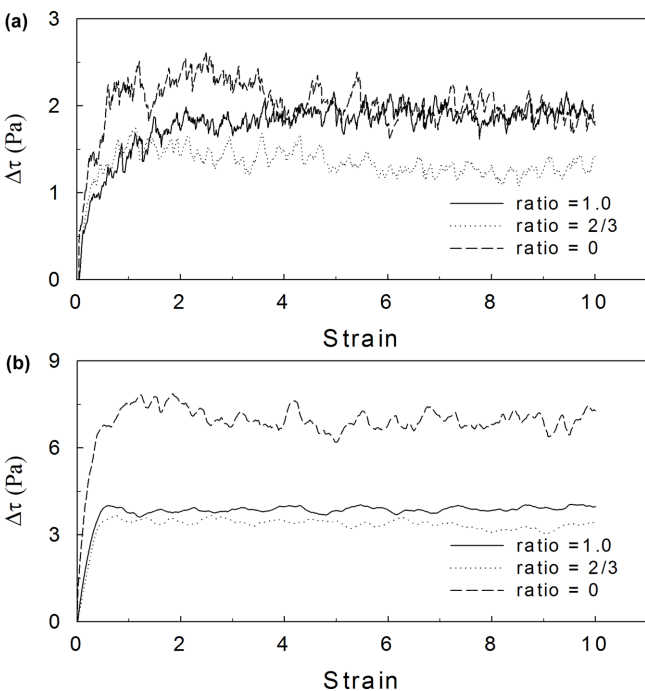


Fig. 2. Increased shear stress as a function of strain at various particle volume ratios (small/large particles): a)  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$  and b)  $\dot{\gamma}^* = 0.1$ . Volume fraction  $\phi = 0.3$  and  $E = 1.0$  kV/mm.

Table 1. Average shear stress and standard deviation for simulations of 3 initial configurations at strain = 10, volume fraction  $\phi = 0.3$  and  $E = 1.0$  kV/mm

	average shear stress $\pm$ standard deviation (Pa)		
	ratio = 1	ratio = 2/3	ratio = 0
$\dot{\gamma}^* = 0.0001$	1.899 $\pm$ 0.014	1.257 $\pm$ 0.042	1.913 $\pm$ 0.063
$\dot{\gamma}^* = 0.1$	3.899 $\pm$ 0.125	3.309 $\pm$ 0.166	6.927 $\pm$ 0.191

Fig. 2는 부피 분율  $\phi = 0.3$ 인 전기유변 유체에 대해  $E = 1.0$  kV/mm일 때 1, 2/3 및 0의 세 개의 입자 부피 비에서 a)  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 과 b)  $\dot{\gamma}^* = 0.1$ 에서 증가된 전단응력  $\Delta\tau$ 를 변형률(strain)의 함수로 나타낸 것이다. 그래프들은 한 개의 초기 배열에 대한 자료를 도시한 것이며, 각 그래프에 해당하는 평균 전단응력과 오차 범위는 Table 1에 나타났다. Table 1의 자료는 세 개의 배열에 대해 전산 모사에서 얻은 수치들의 평균값과 오차 범위이다. 모든 경우에서 변형률이 증가함에 따라 초기에는 전단응력이 급격히 증가하여 정상상태에 도달하였고, 이런 전단응력의 증가는 전기장 하에서 전극 사이에 형성된 사슬 모양 구조의 변형 정도에 따라 발생하는 것으로 나타났다.

무차원 전단 속도  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 인 경우(Fig. 2(a))에는 균일한 전기유변 유체(단일한 작은 입자 또는 큰 입자로만 구성된 전기유변 유체)는 입자 크기에 관계없이 정상상태에서의 같은 전단응력을 보이나, 입자 부피 비가 2/3인 비균일 전기유변 유체(작은 입자와 큰 입자가 혼합되어 구성된 전기유변 유체)의 전단응력은 균일한 전기유변 유체보다 작은 값을 나타냈다. 즉  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 에서는 입자 크기가 서로 다른 입자들을 혼합하는 경우가 균일한 입자만을 사용하는 경우에 비해 전단응력이 감소하였다.  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 에서의 전단응력 값은 항복응력(yield stress)으로 간주되었고[21] 여기서는 동적 항복응력으로 표현하였다. 동적 항복응력을 나타내는  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 에서의 전산 모사 결과는 입자의 부피 분율이 같을 때 입자 크기에 관계없이 단일한 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체가 같은 동적 항복응력을 나타내고, 크기가 서로 다른 입자들로 혼합된 비균일 전기유변 유체의 항복응력이 균일한 전기유변 유체에 비해 감소하는 정전기 분극 모델의 예측[26-28]과 일치한다.

$\dot{\gamma}^* = 0.1$ 인 경우(Fig. 2(b))에도 균일한 전기유변 유체에 비해 비균일 전기유변 유체(입자 부피 비 = 2/3)는 전단응력 감소를 나타냈다. 그러나 Fig. 2(a) 경우와는 다르게 큰 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체의 전단응력이 작은 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체의 전단응력보다 크게 나타났다. 이는 전단 속도  $2 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma}^* = 0.132$ 에 해당)에서 큰 입자의 균일한 전기유변 유체가 작은 입자의 균일한 전기유변 유체에 비해 더 큰 전단응력을 보이는 실험 결과[25]와 전단 속도  $1.0 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma}^* = 0.07$ 에 해당)에서 입자 크기가 증가함에 따라 균일한 전기유변 유체의 전단응력이 증가하는 실험 결과[16,17]와도 일치한다.

Fig. 3은 Fig. 2(a)일 때( $\dot{\gamma}^* = 0.0001$  경우) 초기 배열과 전단 흐름이 정상상태에 도달한 변형률  $\gamma = 10$ 인 경우에 세 개의 전기유변 유체(입자 부피 비 = 1, 2/3 및 0)의 입자 배열을 도시한 것이다. 변형이 시작되기 직전인  $\gamma = 0$ (초기 배열)에서는 입자들이 전기장 하에서 전극 사이에 사슬 모양 구조로 형성이 되어있는 준안정 배열(Fig. 3(a), (c) 및 (e))을 보여준다. 입자들은 외부에서 가해진 전기장에 의해 생성된 입자의 유도 전극에 의해 전기장 방향으로 사슬

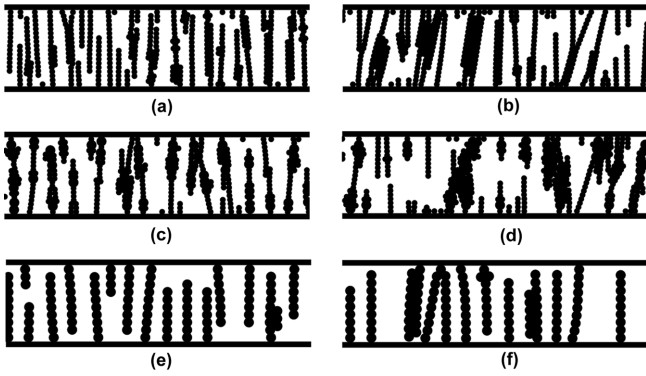


Fig. 3. Configurations of volume fraction  $\phi = 0.3$  suspensions at  $E = 1.0$  kV/mm and  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$  (a) particle volume ratio = 1 and  $\gamma = 0$ , (b) particle volume ratio = 1 and  $\gamma = 10$ , (c) particle volume ratio = 1/3 and  $\gamma = 0$ , (d) particle volume ratio = 2/3 and  $\gamma = 10$ , (e) particle volume ratio = 0 and  $\gamma = 0$ , (f) particle volume ratio = 0 and  $\gamma = 10$ .

구조를 형성한다. 작은 입자나 큰 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체와는 다르게 두 입자로 구성된 비균일 전기유변 유체의 경우 큰 입자와 작은 입자들이 상당히 엉킨 상태로 전극 사이의 사슬 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다.

전단 흐름이 시작되면 형성된 사슬 모양 구조는 변형을 일으키고 시간이 경과 할수록(변형률이 증가할수록) 사슬 모양 구조의 변화가 커지고 사슬 구조가 파괴된다. 전단 흐름 하에서 형성된 사슬 구조를 파괴하기 위해 증가된 전단응력이 필요하다. 즉 사슬 구조가 많을수록 그리고 파괴되는 부분의 사슬 구조의 단면이 클수록 증가된 전단응력이 커지게 된다. 사슬 구조가 정상상태에 도달한 경우 ( $\gamma = 10$ )의 입자 배열을 입자 부피 비에 따라 각각 Fig. 3(b), (d) 및 (f)에 나타내었다. Fig. 3(b)와 (f)의 균일한 전기유변 유체에 비해 Fig. 3(d)의 두 입자의 혼합으로 구성된 비균일 전기유변 유체의 경우 큰 입자와 작은 입자들이 크게 엉켜 있어 사슬 구조가 상당히 불규칙하게 나타났다. Fig. 3(d)의 입자들의 불규칙한 엉킴에 의해 전극 사이에 연결된 사슬 구조의 수가 입자 수에 비교해 상대적으로 작고, 비록 사슬 구조의 덩치는 크나 사슬 구조의 파괴가 발생하는 부분의 단면의 크기는 불규칙한 사슬 구조의 덩치에 비해 상당히 작아 균일한 전기유변 유체에 비교해 증가된 전단응력이 감소하게 된다. 이에 따라 동적 항복응력 영역인  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$  경우 비균일 전기유변 유체의 동적 항복응력이 균일한 전기유변 유체에 비해 작게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 4는  $E = 1.0$  kV/mm에서 부피 분율  $\phi = 0.3$ 이고 입자 부피 비가 1인 전기유변 유체의 증가된 무차원 전단응력  $\Delta\tau^*$ 를 무차원 전단 속도의 함수로 나타낸 것이다. 자료는 세 개의 배열에 대해 전산 모사에서 얻은 수치들의 평균값이고 수직선은 오차 범위를 나타낸다. 무차원 전단 속도  $\dot{\gamma}^* < 0.001$  인 지점의 전단응력과 오차 범위를 살펴보면 거의 수치가 비슷한 것을 확인할 수 있다. 즉  $\dot{\gamma}^* < 0.001$  인 영역에서 전단응력이 정상상태에 도달하고 있다. 항복응력은 종종 전단응력의 극한값으로 표현되며 전단 속도에 대한 전단응력 그래프에서 전단 속도가 매우 작아질 때 정상상태에 이르는 전단응력으로 간주 된다. 따라서  $\dot{\gamma}^* < 0.001$ 인 영역에서 전단응력을 동적 항복응력으로 판단할 수 있다. Klingenberg 등도[21] 정전기 분극 모델의 전산 모사를 통해  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 의 전단응력의 값이 항복응력으로

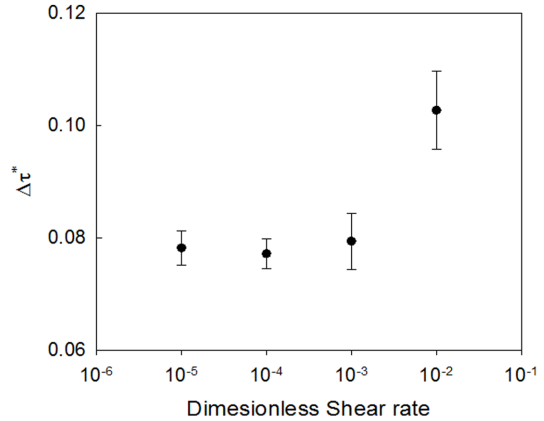


Fig. 4. Increased dimensionless shear stress as a function of dimensionless shear rate at particle volume ratio = 1 for volume fraction  $\phi = 0.3$  and  $E = 1.0$  kV/mm.

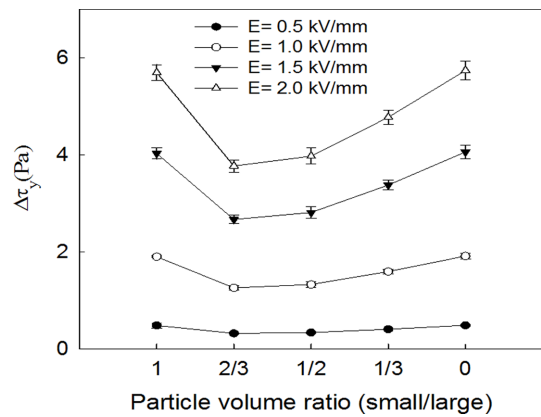


Fig. 5. Yield stress as a function of the particle volume ratio (small/large particles) for volume fraction  $\phi = 0.3$ ,  $E = 1.0$  kV/mm, and  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ .

간주할 수 있음을 보였다. 여기서는  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 에서의 전단응력을 동적 항복응력으로 간주하였다.

Fig. 5는 다양한 크기의 전기장 하에서 부피 분율  $\phi = 0.3$ 인 전기유변 유체의 동적 항복응력  $\Delta\tau_y$ 을 입자 부피 비의 함수로 나타낸 것이다.  $\dot{\gamma}^* = 0.0001$ 에서의 전단응력  $\Delta\tau^*$ 의 값을 동적 항복응력이라고 간주하였으며, 자료는 세 개의 배열에 대해 전산 모사에서 얻은 수치들의 평균값이고 수직선은 오차 범위를 나타낸다. 모든 전기장 하에서 단일 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체들(입자 부피 비가 0 또는 1.0인 경우)은 거의 같은 동적 항복응력 값을 나타냈다. 따라서, 같은 부피 분율에서 균일한 전기유변 유체의 동적 항복응력은 입자의 크기에 무관함을 보인다. 모든 전기장 하에서 서로 크기가 다른 입자로 구성된 비균일 전기유변 유체( $0 < \text{입자 부피 비} < 1$ )들의 동적 항복응력은 균일한 전기유변 유체의 동적 항복응력에 비해 작은 값을 보였으며, 입자 부피 비가 2/3인 경우에 최소값을 보였다. 입자 크기와 관계없이 균일한 전기유변 유체의 동적 항복응력이 같은 값을 보이는 결과와 균일한 전기유변 유체가 비균일 전기유변 유체보다 더 큰 동적 항복응력을 보이는 결과는 정전기 분극 모델을 이용한 전산 모사 결과와도 일치한다[26-28]. 동적 항복응력 결과를  $\Delta\tau_y \propto E^n$ 에 맞춘(fitting) 결과 입자 부피 비

에 관계 없이  $h \approx 1.55$ 의 값을 보여 여기서 사용된 모델이 비제곱 전기유변 현상을 나타냄을 확인하였다. 이는 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델로 예측한 동적 항복응력이 비제곱 전기유변 현상을 일치하였다[29].

전도성 입자를 기반으로 한 전기유변 유체들의 전기유변 현상에서 나타나는 현상 중 하나는 전단 속도의 증가에 따라 전단응력이 최솟값을 보인다는 것이다[7,9,13-17]. 단일 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체의 경우에는 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델이 이런 전기유변 현상을 예측할 수 있음이 확인되었다[29]. 크기가 서로 다른 입자들이 구성된 이성분계 비균일 전기유변 유체에 대해서 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델이 이런 현상을 예측하는 것을 살펴보기 위해 다양한 입자 부피 비의 비균일 전기유변 유체들의 증가된 무차원 전단응력의 변화를 전단 속도의 함수로 살펴볼 필요가 있다. 그러나 전기유변 현상을 설명할 때 전단 속도보다는 Mason 수를 사용하는 것이 일반적이다. Mason 수,  $Mn = \eta_c \dot{\gamma} / (2\epsilon_0 \epsilon_c E^2)$ 는 유체역학과 정전기 영향의 비를 나타내는 유용한 무차원 변수이고 전기유변 현상을 효율적으로 설명하기 위해 정의되었다[30].  $Mn$  값이 작으면( $Mn \ll 1$ ,  $E$ 가 크거나  $\dot{\gamma}$ 이 작은 경우) 정전기적 힘이 전기유변 현상에 지배적이게 되고,  $Mn$  값이 크면( $Mn \gg 1$ ,  $E$ 가 작거나  $\dot{\gamma}$ 이 큰 경우) 유체역학 힘이 지배적으로 현탁액의 구조를 조절하게 된다.  $Mn = \dot{\gamma}^* / 32$ 로 무차원 전단 속도와 연계된다.

Fig. 6는 입자의 부피 분율  $\phi = 0.3$ 인 비균일 전기유변 유체에 대해 다양한 입자 부피 비(2/3, 1/2 및 1/3)에서  $Mn$  수 변화에 따라 증가된 무차원 전단응력  $\Delta\tau^*$ 를 나타낸 것이다. 모든 입자 부피 비에 대해  $\Delta\tau^*$ 는  $Mn$  수의 증가에 따라 증가-감소-증가의 현상을 보여주고 있다. 최솟값은  $0.1 < Mn < 1$  범위에서 나타났다. 이런 현상들은 전도성 입자를 기반으로 한 전기유변 유체들이  $Mn \approx 0.4$  부근에서 전단응력의 최솟값이 보이는 실험 결과와 일치한다[7,9,13-17]. 이런 최솟값에 대한 설명으로 정전기와 유체역학 힘이 서로 비슷한 경우에 두 힘이 서로 간접적으로 영향을 주어 입자 사이의 상관관계에 상승 또는 하강 영향을 보이고, 이 현상은 입자 구조의 재배열에 의해 발생할 수 있다고 하였다[13-17, 27].  $Mn < 0.1$ 인 영역에서는  $\Delta\tau^*$ 의 값이 입자 부피 비가 증가함에 따라 감소함을 보이고  $Mn > 1$ 인 영역에서는 유체역학 힘의 지배적이어서  $\Delta\tau^*$ 의 값이 입자 부

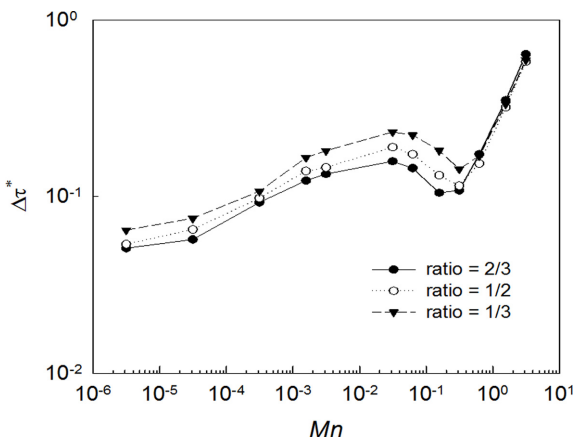


Fig. 6. Increased dimensionless shear stress as a function of  $Mn$  number at various particle volume ratios for volume fraction  $\phi = 0.3$  and  $E = 1.0$  kV/mm.

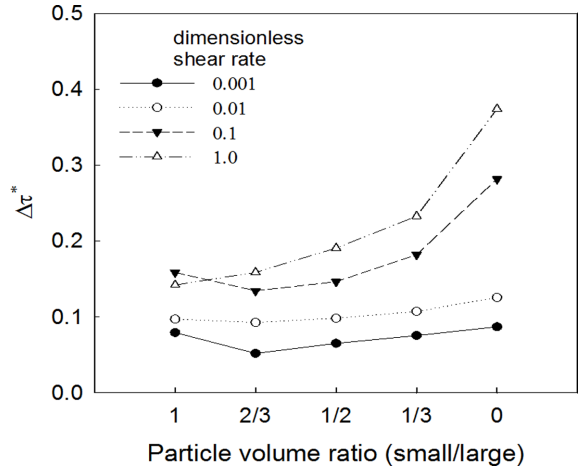


Fig. 7. Dimensionless increased shear stress as a function of particle volume ratio (small/large particles) at various dimensionless shear stress for volume fraction  $\phi = 0.3$ , strain = 10, and  $E = 1.0$  kV/mm.

피 비에 무관함을 보인다.

Fig. 7은 다양한 무차원 전단 속도에 대해 정상상태인 변형률  $\gamma = 10$ 과  $E = 1.0$  kV/mm에서 부피 분율  $\phi = 0.3$ 인 전기유변 유체의 증가된 무차원 전단응력  $\Delta\tau^*$ 를 입자 부피 비의 함수로 나타낸 것이다.  $\Delta\tau^*$ 는 전단 속도에 따라 다양한 경향을 보여준다. 동적 항복응력 영역에 근접한 무차원 전단 속도  $\dot{\gamma}^* = 0.001$  경우에는 균일한 전기유변 유체들의  $\Delta\tau^*$ 가 거의 같은 값을 나타낸다. 이 영역에서 입자 크기에 상관없이 균일한 전기유변 유체는 거의 같은 전단응력을 나타내고, 크기가 서로 다른 입자들로 혼합한 비균일 전기유변 유체의 전단응력이 감소하는 경향은 Fig. 5의 동적 항복응력 결과와 정전기 분극 모델이 예측한 결과[26-28]와도 일치한다.

$\dot{\gamma}^* \geq 0.01$ 인 영역에서는 균일한 전기유변 유체들의  $\Delta\tau^*$ 는 서로 다른 경향을 보인다. 큰 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체의 전단응력이 작은 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체의 전단응력보다 큰 것으로 나타났다. 이는 입자 크기가 다른 두 가지의 유리 구슬을 실리콘 오일에 분산시킨 전기유변 유체가 전단 속도  $2 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma}^* = 0.132$ 에 해당)에서 큰 입자의 균일한 전기유변 유체가 작은 입자의 균일한 전기유변 유체에 비해 더 큰 전단응력을 보이는 실험 결과와 일치한다[25]. 또한 전도성 고분자인 polypyrrole-polycaprolactone 입자를 실리콘 오일에 분산시킨 전기유변 유체 [16] 및 polypyrrole-SBS 입자를 실리콘 오일에 분산시킨 전기유변 유체[17]가 전단 속도  $1.0 \text{ s}^{-1}$  ( $\dot{\gamma}^* = 0.07$ 에 해당)에서 입자 크기가 증가함에 따라 전단응력이 증가하는 경향을 나타내는 실험 결과와도 일치한다.

$\dot{\gamma}^* \leq 0.1$ 인 경우에는 크기가 서로 다른 두 입자로 구성된 비균일 전기유변 유체의  $\Delta\tau^*$ 가 단일 입자로만 구성된 균일한 전기유변 유체의  $\Delta\tau^*$ 보다 작게 나타났으며,  $\dot{\gamma}^* \geq 1$ 인 경우에는 큰 입자의 비율이 증가할수록 전단응력  $\Delta\tau^*$ 가 증가함을 보였다.

#### 4. 결 론

입자 크기 및 서로 다른 크기의 입자들의 혼합이 전도성 입자로 제조된 전기유변 유체의 전기유변 현상에 미치는 영향을 살펴보았

다. 이를 위해 입자의 부피 분율이 같으나 작은 입자와 큰 입자의 비율이 서로 다른 전기유변 유체들에 대해 Onsager 이론으로 확장된 Maxwell-Wagner 분극 모델을 이용하여 전산 모사를 수행하였다. 전산 모사 결과 입자의 부피 분율이 같은 경우 단일한 크기의 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체의 동적 항복응력은 입자 크기에 무관하였다. 서로 다른 크기의 입자들로 혼합된 비균일 전기유변 유체는 균일한 전기유변 유체에 비교해 동적 항복응력의 강하를 보였다. 이런 경향은 정전기 분극 모델로 예측된 다른 문헌들과도 일치하였다. 그러나 무차원 전단 속도  $\dot{\gamma}^* \geq 0.01$ 인 영역에서는 입자 구성에 따라 다양한 전단응력 변화를 보였다. 같은 입자의 부피 분율에서  $\dot{\gamma}^* \geq 0.01$ 인 경우에는 큰 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체가 작은 입자로 구성된 균일한 전기유변 유체보다 전단응력이 큰 것으로 나타났다. 이것은 발표된 실험 결과들과도 일치하였다.  $\dot{\gamma}^* \geq 1$ 인 경우에는 큰 입자의 비율이 증가할수록 전기유변 유체의 전단응력이 증가하였다. 또한, 모든 입자 크기 및 조성에 대해 전도성 입자로 제조된 전기유변 유체의 특성인 비제곱 전기유변 현상 ( $\Delta\tau \propto E^n$ ,  $n \approx 1.5$ )도 예측하였다. 얻어진 결과가 전기전도성을 갖는 복합소재 합성에 응용 가능할 것으로 기대된다.

## References

- Winslow, W. M., "Induced Fibrillation of Suspensions," *J. Appl. Phys.*, **20**, 1137-1140(1949).
- Koyanagi, K., Wang, X. and Karaki, T., "Research on Shear Stress of Electrorheological Fluid Containing Piezoelectric Powders," *J. of Intell. Material Sys. and Struct.*, **33**, 1101-1112(2022).
- Dong, Y., Kim, H. and Choi, H., "Conducting Polymer-based Electro-responsive Smart Suspensions," *Chemical Papers*, **75**, 5009-5034(2021).
- Deinaga, 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-rheology," *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 Aumino-silicate Based Electrorheological Materials," *J. Rheo.*, **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).
- Dong, Y. Z., Kwon, S. H., Choi, H. J., Puthiaraj, P. and Ahn, W., "Electroresponsive Polymer-Inorganic Semiconducting Composite (MCTP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Particles and Their Electrorheology," *ACS OMEGA*, **3**, 17246-17253(2018).
- 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).
- 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).
- Kim, Y. D. and Kim, J. H., "Synthesis of Polypyrrole-polycaprolactone Composites by Emulsion Polymerization and the Electrorheological Behavior of their Suspensions," *Colloid Polym. Sci.*, **286**, 631-637(2008).
- Kim, Y. D. and Kim, J. H., "Synthesis of Polypyrrole-SBS Composites and the Particle Size Effect on the Electroheological Properties of Their Suspensions," *Synthetic Metals*, **158**, 479-483(2008).
- Stangroom, J. E., "Basic Considerations in Flowing Electrorheological Fluids," *J. Stat. Phys.*, **64**, 1059-1072(1991).
- 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).
- Klass, D. L. and Martinek, T. W., "Electro-viscous Fluids," *J. Appl. Phys.*, **38**, 67-75(1967).
- Klingenberg, D. J., Swol, F. and Zukoski, C. F., "Small Shear Rate Response of Electrorheological Suspensions," *J. Chem. Phys.*, **94**, 6160-6169(1991).
- 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).
- Foulc, J. N., Atten, P. and Felici, N., "Macroscopic Model of Interaction between Particles in an Electroheological Fluid," *J. Electrostatics*, **33**, 103-112(1994).
- Parthasarathy, M. and Klingenberg, D. J., "Electrorheology: Mechanisms and Models," *Mater. Sci. Eng.*, **R17**, 57-103(1996).
- Wu, C. W. and Conrad, H., "Influence of Mixed Particle Size on Electrorheological Response," *J. Appl. Phys.*, **83**, 3880-3884(1998).
- Ota, M. and Miyamoto, T., "Optimum Particle Size Distribution of an Electrorheological Fluid," *J. Appl. Phys.*, **76**, 5528-5532(1994).
- Mori, Y., Tsunamoto, T. and Nakayama, H., "Computer Simulation of Electrorheological Fluids in the Binary System of Particle Size," *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**, 1822-1827(1999).
- Tan, Z., Zou, X., Zhang, W. and Jin, Z., "Influences of the Size and Dielectric Properties of Particles on Electroheological Response," *Physical Review E*, **59**:3, 3177-3181(1999).
- Kim, Y. D., "Simulation of Electrorheological fluids by the Extended Maxwell-Wagner Polarization model with Onsager Theory," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**, 480-485(2020).
- Marshall, L. and Zukoski, C. F., "Effects of Electric Fields on the Rheology of Non-aqueous Concentrated Suspensions," *J. Chem. Soc.*, **85**, 2785-2795(1989).
- Kim, Y. D., Choi, G. J., Sim, S. J. and Cho, Y. S., "Electrorheological Suspensions of Two Polarizable Particles," *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 338-342(1999).
- Onsager, L., "Deviation from Ohm's Law in Weak Electrolytes," *J. Chem. Phys.*, **2**, 599-615(1934).

## Authors

**Young Dae Kim:** Professor, School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; youngdae@jnu.ac.kr