

<技術論文>

분자동력학을 이용한 단순유체의 열유체역학적 현상에 대한 연구

김 종 역*·안 성 칭**·김 용 섭***

(1983년 2월 4일 접수)

A Study on the Thermohydrodynamic Phenomena of Simple Fluid via Molecular Dynamics

Chong Euk Kim, Sung Chung An and Yong Seop Kim

Abstract

The stresses in lubricants by external force lead to rise in temperature and drop in viscosity, and the performance of lubricants decrease by this phenomena.

The processes of shear stress generation and relaxation are linear under light load condition but those are changed into nonlinearly over a certain limit of load and speed, and this phenomena influences to viscosity change. This study investigates dense fluid which carries property change for high shear rate by using molecular dynamics, and that result can be related to research a behavior of property change of lubricants under high speed and heavy load.

기 호 설 명

- A : 상수
- a : 입자의 지름
- C : 이완함수
- F : 상호 작용력
- G : 전단강성계수
- Kb : Boltzman 상수
- L : 길이
- m : 질량
- N : 입자의 수
- r : 입자의 궤적
- T : 온도
- t : 시간

- u : 에너지 상수
- V : 부피
- v : 속도
- ϵ : 전단율
- σ : 전단응력
- ρ : 밀도
- ϕ : Lennard-Jones의 포텐셜(potential)함수

1. 서 론

고속 회전으로 인하여 윤활유 내부에 발생한 높은 전단응력 때문에 온도가 상승하고 점성이 떨어지는 등의 물성변화가 일어나서, 윤활유의 기능이 저하되거나 상실됨에 따라 고속으로 장시간 운전 중인 기관의 동력전달부가 파손되는 경우가 가끔 있다.

저속 경하중 상태에서 윤활유에 발생한 응력, 온도, 점성의 변화는 선형적인 비례관계를 가지지만, 하중과

*정회원, 홍익대학교 기계공학과
 **육군사관학교
 ***정회원, 홍익대학교 대학원

속도가 증가하여 어떤 한계를 초과하게 되면, 이들은 비결정체와 같이 비선형적인 관계로 되며, 이러한 변화가 일어나는 한계는 하중이 0.5~0.7GPa 인 것으로 Heyes⁽¹⁾와 Hirst, Moore⁽²⁾에 의하여 밝혀졌다.

액체는 그 구조적 조건이 고체와 다르므로, 외력에 의하여 발생한 응력이나 구조상의 변화는 시간의 경과와 함께 그 액체의 열역학적 상태가 평형상태에 도달할 때까지 이완되며, 이 때 소요되는 시간은 $0 \sim 10^{-9}$ sec 가 됨을 Heyes⁽¹⁾에 의하여 연구되었다.

외력에 의하여 이러한 비평형상태하에 있는 액체를 해석하기 위하여 뉴우턴유체 해석에 이용되어 오던 방정식을 사용하고자 할 경우, 경계조건의 수정과 같은 어려운 문제가 많은데 Heyes⁽¹⁾는 전단율과 점성계수의 곱으로 된 액체의 전단응력을 정의하는 종래의 방정식에 시간의 함수로 된 이완함수를 첨가하여 탄성역학적 접촉 상태하에 있는 윤활유의 전단응력과 열역학적 상태량의 비선형적인 관계를 연구하였고, Bair, Winer⁽³⁾ 등은 실험을 통하여, 압력의 변화에 대한 온도의 변화와 전단응력의 변화에 따른 온도의 변화등을 측정하였으나, 매우 짧은 시간동안에 일어나는 복잡한 변화를 파악하는데는 다소 미흡하였다.

1956년 Alder 와 Wainwright⁽⁴⁾에 의하여 제시된 분자동력학은 이러한 비평형상태에 있는 액체가 나타내는 시간의 경과에 따른 물성의 변화를 구하기 위한 좋은 방법이라고 할 수 있다.

이 분자동력학은 N 개의 입자로서 구성된 정육면체형인 계의 상하 양면면 위로 전단류를 흐르게 하면, 전단류의 운동에너지가 계에 전달됨에 따라 계내의 입자는 이동하게 된다. 일정 시간 동안의 이동 궤적을 추적하여 입자의 속도를 구한 후에, 속도의 함수로 된 전단응력과 점성등의 물성을 계산하는 통계학적 해석법이다.

처음에 이 방법은 평형상태의 계를 해석하는데 이용되었으나, 그 후 비평형 분자동력학이 연구되어 1973년 Gosling, McDonald, Singer⁽⁵⁾ 등은 이 방법을 이용하여 Navier-Stocks의 방정식으로부터 점성계수를 계산해 내었다.

그러나 이 때 계내의 입자 분포를 너무 균일하게 하였기 때문에 계산결과가 실제와 제대로 일치하지 못했지만 지금은 실제와 매우 가까운 경계조건이 개발됨에 따라 이러한 문제는 많이 개선되었다.

본 연구는, 108개의 아르곤 입자가 Lennard-Jones의 포텐셜함수로 상호작용하고 있는 고밀도 액체계에 높은 전단율을 작용시켜 외력에 의하여 물성의 변화가

일어나고 있는 비평형상태의 액체가 나타내는 현상을 분자동력학을 이용하여 미시적인 관점에서 고찰하므로써, 높은 전단하중으로 인하여 윤활유 내부에서 전단응력이 발생하고, 이완되는 과정과 이로 인하여 점성이 저하하는등 비평형상태하의 물성변화를 예측하는데 도움이 되고자 한다.

2. 이론 해석

2.1. 전단 응력과 점성계수

전단하중이 작용하는 N 개의 입자로 구성된 계의 전단응력 σ_{xz} 은 다음과 같다⁽⁶⁾.

$$\sigma_{xz} = -\frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^N m v_{ix} v_{iz} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\frac{r_{ix} \cdot r_{ijz}}{r_{ij}} \right) \frac{\partial \phi}{\partial r_{ij}} \right] \quad (1)$$

여기서 V 는 계의 부피이고, v_{ix} , v_{iz} 는 각각 i 번째 입자의 x 방향 및 z 방향의 속도성분이다. 또 r_{ix} 와 r_{iz} 는 x 축과 z 축방향으로 i 번과 j 번째 입자가 움직인 궤적이고 r_{ij} 는 그 차를 나타내며, ϕ 는 각 입자 상호간에 작용하는 흡인력과 반발력의 향으로된 Lennard-Jones의 포텐셜 함수로써 다음과 같다.

$$\phi = -4u \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

여기서 r 는 입자 상호간의 거리이고, a 는 입자의 크기로서, 3.82 \AA 이고 u 는 에너지로서 $1.65 \times 10^{-21} \text{ J}$ 이다.

한편 전단율 $\dot{\epsilon}$ 이 가해진 직후 계에 발생하는 전단응력은 다음과 같이 정의된다.

$$\sigma_{xz} = G \cdot \dot{\epsilon} \quad (3)$$

여기서 G 는 전단강성계수이다. 이 때, 계는 액체이므로 내부에 발생한 전단응력은 즉시 이완되기 시작하는데 이 이완현상은 점성계수에 의하여 결정되는 한계에 도달 될 때까지 진행된다.

만약, 전단하중으로 인하여 계에 발생한 연신율이 매우 작을 경우에는 계를 평형상태로 가정할 수 있으므로 Kubo⁽⁷⁾의 공식에 의하여 이완함수 $C(t)$ 는 다음과 같다.

$$C(t) = \frac{1}{K_B T} \langle \sigma_{xz}(0) \cdot \sigma_{xz}(t) \rangle \quad (4)$$

여기서, K_B 는 Boltzman 상수이고, T 는 온도이다. 또, $\sigma_{xz}(0)$ 는 임의의 기준시간에서 계에 발생한 전단응력이고, $\sigma_{xz}(t)$ 는 t 시간 후의 전단응력으로써 결국

()안은 평형상태에 대한 앙상블(ensemble)평균을 의미한다.

이 이완함수 $C(t)$ 를 이용하여 계내부에 발생한 전단 응력이 시간의 경과와 함께 이완되는 과정을 관찰할 수 있다.

만약, 전단하중에 의하여 발생한 연신율이 시간의 경과와 함께 선형적으로 증가할 경우에는 선형응답이론⁽⁸⁾에 의하여 계에 발생한 전단응력은 다음과 같다.

$$\sigma_{xz} = \int_0^t C(t-t') \dot{\epsilon}(t') dt' \quad (5)$$

여기서, 시간 t' 은 연신율이 그다지 크게 증가하기 전 즉, 계가 평형상태이던 시간을 의미한다.

식(5)의 시간 t 를 무한대까지 수렴시키면 다음과 같다.

$$\sigma_{xz}(t \rightarrow \infty) = \dot{\epsilon} \int_0^{\infty} C(t') dt' \quad (6)$$

따라서 점성계수 η 는 윗 식(6)과 정의로부터 다음과 같다.

$$\eta(t) = \sigma_{xz}(t \rightarrow \infty) / \dot{\epsilon} = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (7)$$

이 식에 표시된 것과 같이 점성계수 η 는 이완함수 $C(t)$ 의 항으로 되어있는데, 이 이완함수를 구하려면 식(1)의 v_{ix} 및 v_{iz} 그리고 r_{ijx} 및 r_{ijz} 를 알아야 하는데, 본 연구는 이것을 분자동력학을 이용하여 구했다.

2.2. 분자동력학(Molecular Dynamics)

분자동력학의 기본 원리는 해석하고자 하는 계내의 N 개 입자에 대하여 x, y, z 축 방향의 운동방정식 3 N 개를 연립으로 풀어서, 3차원 공간에서 입자의 이동 궤적 및 속도 운동량등을 구하므로써 이것을 이용하여 계의 여러가지 물성을 계산하는 것이다.

계내의 입자수는 원래 Lennard-Jones 계는 864 개의 입자로써 구성되어야 하지만, 계산하고자하는 물성의 요구되는 정밀도와 전산기의 용량등을 고려하여 결정할 수 있다.

지금까지의 계산에 이용된 입자의 수는 32, 108, 256, 864, 1, 372 개로써 $4n^3$ ($n=1, 2, 3, 4, \dots$)이다. 입자의 수가 많으면 계산 결과에 대한 정밀도는 증가하지만 계산에 소요되는 시간과 경비가 많이 들게되고 반대로 입자수가 너무 적으면 시간과 경비는 절약되지만 계산 결과에 대한 오차가 너무 커서 별 의미가 없어지므로 입자수의 선정은 매우 중요한 문제이다.

Ashurst와 Hoover⁽⁹⁾에 의하면 계산 결과가 물리적으로 확실한 의미를 가지고, 입자수의 차이 때문에 발

생하는 오차를 무시할 수 있는 최소한의 입자는 108 개인 것으로 밝혀졌다.

따라서 본 연구는 이상의 여러가지 조건을 감안하여 입자수를 108개로 하였다.

식(1)의 입자 속도 v_i 및 이동 궤적 r_i 는 다음의 운동방정식을 풀이 하므로써 구할 수 있다.

$$F = m \frac{d^2 r_i}{dt^2} \quad (8)$$

여기서, m 은 질량이고 F 는 Lennard-Jones의 포텐셜 함수로 입자 상호간에 작용하는 힘이다.

분자동력학에서 이 운동방정식을 풀이하는 방법에는 몇 가지가 있으나 본 연구에서는 그 중에서 가장 간단한 방법인 Verlet⁽¹⁰⁾의 다음과 같은 유한차분방정식을 이용하였다.

$$F(t) = m \left[\frac{r_i(t+dt) - 2r_i(t) + r_i(t-dt)}{dt^2} \right] \quad (9)$$

여기서, dt 는 1×10^{-14} sec로 하였고, 계의 물성이 시간의 경과와 함께 변화하는 모양을 관찰하기 위하여 dt 는 150 가지 취하였다.

계는 제한된 수의 입자 단으로 구성되므로 계산 결과에 대한 오차가 커질 염려가 있는데, 주기적인 경계 조건을 이용하여 표면효과에 의한 영향을 제거하였다.

계내의 각 입자가 가지고 있는 열에너지는 항상 일정한 것이 아니고 시간의 흐름에 따라 매우 불규칙하게 변하기 때문에 단 1회의 계산에 의해서 정확한 결과를 얻기가 매우 어려우므로, 시그먼트(segment) 분자동력학⁽⁸⁾을 이용하여 열에너지의 불규칙한 변화로 인한 영향을 감소시켰다.

계에 전단응력이 발생하도록 외력을 작용시키는 방법 중에서 널리 이용되는 것으로 대개 두 종류를 들 수 있는데 그 중의 한 방법으로 Ashurst와 Hoover⁽⁹⁾의 것이 있다. 이것은 x, y 축방향으로는 주기적인 영상계(image system)를 배열하고 z 축 방향으로는, 서로 반대 방향으로 일정한 속도로 흐르는 유막층을 겹쳤는데 이 유막으로부터의 운동량 전달에 의하여 계내부 입자들에 속도구배가 일어나게 하는 방법이다. 이때 계와 주위 사이에는 항상 입자수가 108개로 유지될 수 있도록 서로 섞이지 못하게 제한된다. 경계를 넘어 가도록 허용되는 방향은 z 축방향 뿐인데 이때 z 축 방향으로 움직이는 입자는 정해진 속도구배에 따라 x 축 방향으로 이동되면서 계를 빠져나가고 그 즉시 반대쪽면으로부터 계를 빠져나간 것과 같은 수의 입자가 역시 정해진 속도구배에 따라 x 축 방향으로 이동되면

서 z 축을 따라서 계내부로 들어온다.

이 방법의 단점은 계의 밀도 및 속도분포에 주기적인 반복 경향이 나타나는 것이다.

본 연구에서는 이러한 단점이 보완된 Leese와 Edwards⁽¹¹⁾의 균일 전단응력법을 이용하였다.

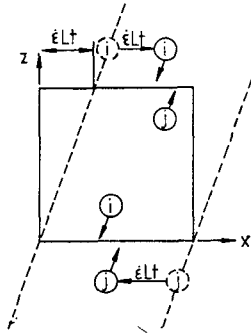


Fig. 1 Homogeneous shear method

이 방법은 x, y 축 방향으로는 주기적인 경계조건을 적용하되 z 축 방향으로는 Fig. 1에 표시된 것처럼 εLt만큼의 변위가 일어나게 하는 것이다. 여기서 ε는 전단율이고, L은 입자 간의 거리이고, t는 시간을 나타낸다.

이때 전단응력으로 인하여 계내부에서 발생하는 열은 처음 정해놓은 온도에 맞추어 계의 상하 z면상을 흐르고 있는 전단류의 속도를 재조정하여 제거한다.

분자동력학을 이용한 계산을 정확하고 효과적으로 수행하려면 이에 사용되는 길이의 단위는 계내부의 속도 구배를 완전하게 묘사할 수 있을만큼 충분히 작아야 하고, 시간의 단위는 전단응력이 발생하고 이완되는 과정을 완전히 묘사할 수 있을만큼 충분히 길어야 되는 등 특수한 단위가 필요하다.

Table 1 Lennard-Jones reduced unit

Physical value	L-J unit	SI unit
Length	<i>a</i>	0.3405nm
Mass	<i>m</i>	6.64×10^{-26} kg
Energy	<i>u</i>	1.65×10^{-21} J
Time	$a(m/u)^{1/2}$	2.16Psec
Density	a^{-3}	42.1kg-mol/m ³
Temperature	u/K_B	119.8°K
Pressure stress	u/a^3	41.8MPa
Modulus	u/a^3	41.8MPa
Viscosity	$(mu)^{1/2}/a^2$	9.03×10^{-5} Pasec

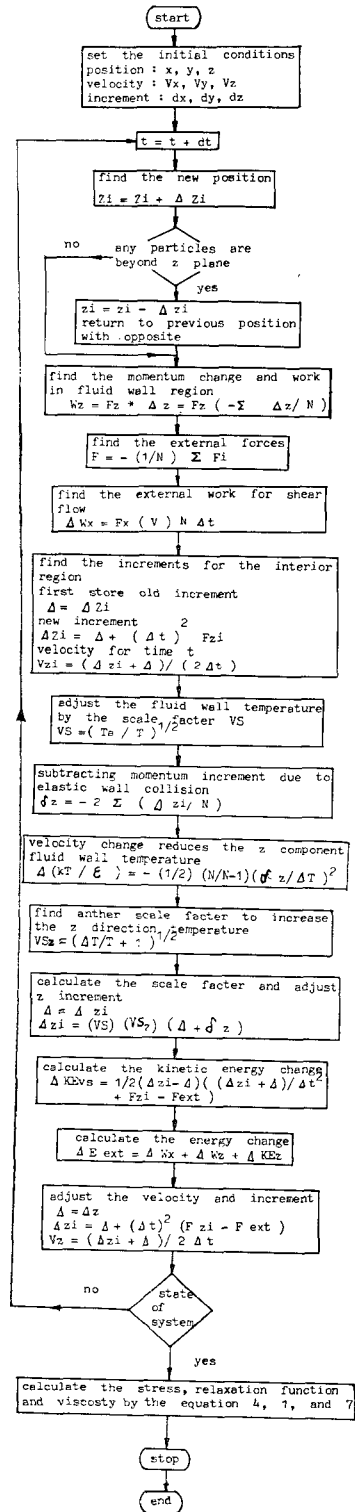


Fig. 2 Flow chart

따라서 본 연구에서는 실제계산 과정에서 Lennard-Jones의 단위를 이용 하였는데 이것을 Table 1에 표시하였다.

계산이 수행된 계의 상태는 3중점 부근의 아르곤으로써, 밀도는 $33.54\text{kg}\cdot\text{mol}/\text{m}^3$ 온도는 86.5°K , 압력은 33.44MPa 이고 전단율은 $9.26 \times 10^9/\text{sec}$ 이었다.

처음 외력이 가해진 초기 상태의 계는 마치 고체와 같은 입자구조로 되어 있으나 Fig. 2에 표시한 프로그램의 개략적인 흐름도에 나타낸 바와 같은 반복 과정을 여러 번 수행하여 계가 원하는 상태에 도달한 다음에야 물성계산이 진행되는데 본 연구는 이러한 반복 작업을 20회 실시하였다. 그리고 전자계산기는 용량 1 MByte의 FACOM M146F를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 계내부에 발생한 전단응력이 시간의 경과에 따라 이완되는 과정을 식 (4)에 의하여 구한 것을 나타낸 것으로써, 실선으로 표시한 것은 이것을 식 (10)의 반경험식으로 교정한 것이다.

$$C(t) = (1-A)\text{Exp}\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A \cdot \text{Exp}\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad (10)$$

여기서 A 는 0.15 t_1 은 0.1 t_2 는 0.8이다.

이것을 살펴보면, 계에 발생한 전단응력은 시간의 경과와 함께 점점 이완되며 $100dt$ 정도에서 계는 거의 평형상태에 도달하였음을 알 수 있다.

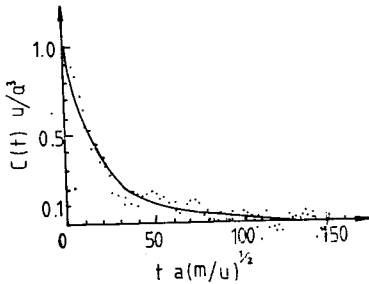


Fig. 3 Relaxation function

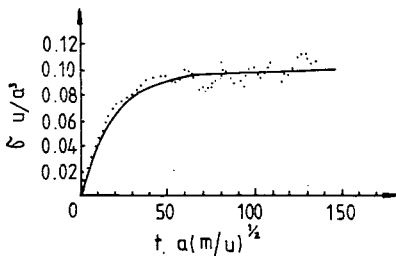


Fig. 4 Behavior of stress build up

점선으로 나타난 값이 작은 진폭으로 불규칙한 주기 변화를 따라 변하는 것은 앞에서 설명한 것처럼 각 입자가 가진 열에너지의 영향 때문인데, 시그먼트(segment) 횡수를 증가시키면 이러한 현상은 없어진다.

Fig. 4는 계에 가해진 외력에 의하여 발생한 전단응력이 시간의 경과에 따라 변하는 모양을 식 (1)에 의하여 구한 것을 나타낸 것인데 실선으로 표시한 것은 역시 반 경험식 (10)에 의하여 계산된 값이다.

이것을 살펴보면, 계에 발생한 전단응력이 $0.04u/a^3$ (L-J 단위)까지는 시간의 경과에 따라 거의 선형적으로 증가하지만 그 이상부터 비선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이 결과로부터 액체는 낮은 전단응력하에서는 탄성체처럼 선형적인 반응을 나타내지만 높은 전단응력하에서는 마치 소성체나 비결정체처럼 비선형적으로 반응함을 알 수 있다. 여기에서도 역시 열에너지의 영향으로 나타난 불규칙한 교번현상을 볼 수 있는데 앞에서의와 같은 방법으로 제거할 수 있다.

이 때 전단응력으로 인한 온도 상승을 방지하기 위하여 처음 정해진 온도에 맞추어 계의 상하양면에서 흐르는 전단류의 속도를 재조정한다.

Fig. 5는 계의 점성이 시간의 경과와 함께 변하는 모양을 식 (7)을 이용하여 구한 것이다.

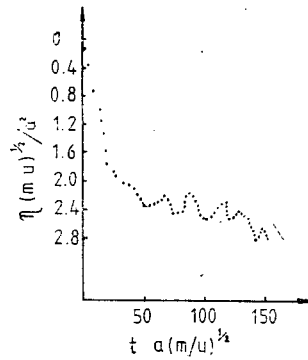


Fig. 5 Behavior of shear viscosity change

이것을 살펴보면 시간이 약 $25a(m/u)^{1/2}$ (L-J 단위) 만큼 경과할 때까지는 선형적으로 감소하다가 더욱 시간이 경과하게 되면 비선형적으로 감소함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 앞에서 고찰한 전단응력 발생과정과 거의 유사함을 알 수 있다.

따라서 계내부에 발생한 전단응력은 점성을 저하시킴을 알 수 있다.

4. 결 론

외력에 의하여 물성의 변화가 일어나고 있는 3중점 부근의 고밀도 아르곤 액체계를 분자동력학을 이용하여 이론 해석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 외력에 의하여 액체에 발생한 전단응력은 시간이 경과함에 따라 평형상태에 도달할 때까지 이완된다.
- (2) 액체는 낮은 전단응력에 대해서는 탄성체와 같이 물성의 변화가 선형적으로 발생하나, 전단응력이 증가함에 따라 비선형적인 반응을 나타낸다.
- (3) 액체에 발생한 전단응력에 의하여 점성은 저하하고, 그 과정은 전단응력이 적게 발생한 초기에는 선형적이지만 전단응력이 증가함에 따라 비선형적으로 변한다.

참 고 문 헌

- (1) D.M. Heyes and C.J. Montros; Nonlinear Shear Stress and Thermal Effects in Fully Floode Elastohydrodynamic Line Contact, ASME, J. of Lubrication Technology, Vol. 102, October, p. 459, 1980
- (2) W.H. Hirst and A.J. Moor; Elastohydrodynamic Lubrication at High Pressure, Proc. Roy. Soci. Lond. A. Vol. 360, p.403, 1978
- (3) S. Bair and W. Winer; Shear Strength Measurements of Lubricants at High Pressure, ASME, J. of Lubrication Technology, Vol. 101, July, p. 251, 1979
- (4) B.J. Alder and T.E. Wainwright; Proceeding of International Conference, Brusels Interscience, 1956.
- (5) A. Gosling, I.R. Mc Donaldi and Snger; Mol. Physics, Vol. 26, p.1475, 1973
- (6) T. Naitoh and S. Ono; J. of Chem. Phys. Vol. 70, p. 4515, 1979
- (7) Ryogo Kubo; Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes, J. of Phys. Soci. of Japan, Vol. 12, No.6, p.570, 1957
- (8) G. Cicotti, G. Jacucci and I.R. McDonald; Transport Properties of Molten Alkali Halides, Phys. Revi. A. Vol. 13, No. 1, p.13, 1976
- (9) W.T. Ashurst and W.G. Hoover; Dense Fluid Shear Viscosity via Nonequilibrium Molecular Dynamics, Phys. Revi. Vol. 11, No. 2, p.658, 1975
- (10) L. Verlet; Experiments on Classical Fluids, Phys. Revi. Vol. 159, No. 1, p.98, 1967
- (11) A. Lees and S. Edwards; The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions, J. of Phys. C. Solid State Phys. Vol. 5, p.1921, 1972