Ag 및 탄소 나노유헬유 의 제조 및 율활특성 평가

최철[†] · 정미희 · 최영민* · 오제명

한국전력 전력연구원 전략기술연구소 전력소재그룹
*부산대학교 공과대학 기계공학부

Tribological Behavior of Lubricating Oil-Based Nanofluids Containing Ag and Carbon Nanoparticles

Cheol Choi[†], Mi-Hee Jung, Young-Min Choi*, Jae-Myung Oh

Advanced Materials Research Group, Strategic Technology Laboratory, KEPRI, Taejon, 305-380

*School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735

(2008년 10월 6일 접수 : 2008년 10월 30일 최종수정 : 2008년 10월 31일 채택)

Abstract Oil-based nanofluids were prepared by dispersing Ag, graphite and carbon black nanoparticles in lubricating oil. Agglomerated nanoparticles were dispersed evenly with a high-speed bead mill and/or ultrasonic homogenizer, and the surfaces of the nanoparticles were modified simultaneously with several dispersants. Their tribological behaviors were evaluated with a pin-on-disk, disk-on-disk and four-ball EP and wear tester. It is obvious that the optimal combination of nanoparticles, surfactants and surface modification process is very important for the dispersity of nanofluids, and it eventually affects the tribological properties as a controlling factor. Results indicate that a relatively larger size and higher concentration of nanoparticles lead to better load-carrying capacity. In contrast, the use of a smaller size and lower concentration of particles is recommended for reducing the friction coefficient of lubricating oil. Moreover, nanofluids with mixed nanoparticles of Ag and graphite are more suitable for the improvement of load-carrying capacity and anti-wear properties.

Key words nanofluid, lubricating oil, friction coefficient, load-carrying capacity, anti-wear

1. 서 론

물이나 오일과 같은 열전달용 액상매체에 열전도도 특성이 뛰어난 나노소재를 미량 분산시킴에 의해서 유체의 열전달 특성을 크게 향상시킬 수 있다는 것이 나노유헬(nanofluid)의 기본 개념이며¹⁾, 이것은 유헬매체의 율활특성 향상에도 응용될 수 있음이 보고되고 있다.²⁻⁹⁾ 즉, 액상 매체에 분산된 극미세 나노분말은 유중에서의 불규칙 브라운 운동(Brownian motion)에 의해 고/액 계면에서의 열교환이 활성화되어 유체의 열전달 특성을 향상시키기도 하지만¹⁰⁾, 볼베어링, 결함부 치유(repairing effect) 및 금속/금속 마찰부 경도향상(surface hardness effect) 등의 효과에 의해 마찰계수를 낮추고 내마모 및 내하중 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 다만, 유헬유와 같은 고점도 물질에서는 나노분말의 브라운 운동이 제한되므로 직접적으로 유체의 열전도도나 대류열전달 특성을 크게 향상시키지 못함이 확인되고 있다. 그러나 나노분

말 첨가에 의해 유헬유의 마찰 및 극압특성이 대폭 향상됨으로써, 에너지 효율 향상 외에도 마찰열의 발생을 근본적으로 감소시키고 회전율기기의 손상 및 유헬유의 열적 산화를 방지할 수 있다.

나노분말 첨가에 의해 유헬유의 율활특성이 향상될 수 있는 이론 및 실험적 가능성은 여러 연구자들에 의해 제안되고 있지만, 나노분말을 오일에 장시간 안정되게 분산시키는 기술의 확보가 나노유헬유 제조에 있어서 가장 큰 장애물로 작용하고 있다.¹²⁾ 즉, 전 세계적으로 나노분말의 친유성 표면개질 및 분산/분산제에 대해서는 관련 연구가 매우 미흡한 실정이다. 또한 나노분말을 유헬유 첨가제로 사용하는 경우에 있어서, 분말의 조성, 크기 및 농도가 유헬유의 분산성 및 율활특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구결과가 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 상용 기어오일을 기반으로 그래파이트 및 카본블랙과 같은 탄소 나노소재와 Ag 금속분말을 이용하여 분산성이 우수한 나노유헬유를 제조하였으며, 나노분말의 제반 특성이 나노유헬유의 율활특성에 미치는 영향을 비교 평가하였다.

[†]Corresponding author
E-Mail : cchoi@kepri.re.kr (C. Choi)

2. 실험 방법

2.1 나노유탄유 제조

나노유탄유 제조를 위하여 평균입도 60 nm 이하의 그래파이트, 카본블랙 및 Ag 금속 나노분말을 0.05~1.0 vol.%의 농도로 산업용 기어유(SK 슈퍼기어 EP220)에 분산시켰다. 나노분말의 체적농도는 분말의 무게를 순밀도(true density)로 나누어 얻은 체적값으로 결정하였다. 실험에 사용된 나노분말의 TEM 사진과 주요 물성을 Fig. 1과 Table 1에 정리하였다. 일반적으로 대기에 노출된 나노분말은 수백 nm~수 μm 크기의 조대한 응집체(agglomerates)

로 존재하기 때문에 이것을 1차 입자 수준으로 분리시키기 위해 노말헥산(96%, Kanto Chemical) 또는 유탄유(EP220)를 분산매로 하여 초음파분산기(UH-600SR, SMT)와 비드밀(UAM015, Kotobuki)을 이용하여 습식분산하였다. 또한 시간 경과에 따라 입자들과 재응집하여 침전되는 나노분말 특성을 고려하여, 1차 교반 후 분산성과 분말입도 분석을 통해 결정된 분산제를 적용하여 친유성 표면개질함으로써 나노분말의 장기적 분산성을 확보하였다. 최적 분산제 결정을 위한 사전실험은 기계식 교반장치의 일종인 균질기(T25, IKA)를 이용하였으며, 30 분간 습식분산한 후, 분산성을 비교하였다.

Table 1. Properties of test materials for preparing nanofluids.

Chemical Composition	APS* (nm)	SSA** (m ² /g)	Crystal Structure	Morphology	Purity (%)	Maker
Graphite	55	>60	hexagonal	spherical	98.0	Nanostructured & Amorphous Materials, USA
	450	-			99.0	
Carbon Black	18	180	-	spherical	99.0	KCB, Korea
	58	38	-			
Ag	7	-	cubic	spherical	90.0	RIST, Korea
Ag	50	5~10	cubic	spherical	99.9	N&A, USA

*APS : Average Particle Size, **SSA : Specific Surface Area

Fig. 1. TEM images of (a) 55nm, (b) 450nm graphite, (c) 18nm, (d) 58nm carbon black, (e) 7nm, (f) 50nm Ag nanoparticles (magnification $\times 30,000$)

2.2 나노윤활유 윤활특성 평가

나노윤활유의 극압 내하중성 및 내마모성을 평가하기 위하여 4볼 시험기(TE-92, Plint)를 사용하였다. 극압특성은 ASTM D 2783 규격에 의거, 상온 및 1760 rpm 회전 속도 조건에서 하중을 변화시키면서 10초 동안 시험하였다. 내마모성 평가는 하중 392N, 유온 75 °C, 회전속도 1200 rpm 조건에서 1시간씩 수행한 후, 볼의 마모직경(wear scar diameter)을 측정하였다. 시험볼은 ANSI Standard Steel No. E-52100 기준으로 제조된, 직경 12.7 mm의 크롬 합금강을 사용하였다.

마찰특성은 자체 제작한 disk-on-disk 방식의 tribometer를 사용하여 측정하였다. 실험방법은 disk 회전수를 1,000 rpm(선속도 1.36 m/s)으로 고정하고, step-by-step 방식으로 하중을 10분마다 200N씩 증가하여 3,000N까지 실험하였다. 마찰재와 상대재 모두 GC200(회주철) 재료를 사용하였으며, 겉보기 접촉면적은 2.43 cm²이었다. Stribeck curve는 Fig. 2와 같은 pin-on-disk 방식의 장비(UMT-3MT, CETR)를 이용하여 얻었으며, 하중 4N 조건에서 시료의 회전속도를 12단계(1~2000 rpm)로 달리하면서 마찰계수의 변화를 조사하였다.

Fig. 2. Schematic diagram of pin-on-disk tribotester : (a) pressure plate, (b)(f) raceway disk, (c) roller, (d) spacer disk, (e) two raised concentric rails, (g) bearing, (h) liquid holder. The rollers (c) move between 2 pairs of rails (e) that are at different radii, and friction occurs between them.

2.3 나노윤활유 물성평가

합성된 나노윤활유는 근적외선을 이용하는 원심분리 방식(LUMifuge, L.U.M. GmbH) 및 자연침강 방식(Turbiscan, Formulaction)의 2가지 평가장치를 이용하여 윤활유 내에서 분말의 침강속도를 비교하고 장기 분산성을 평가하였다. 또한 레오미터(AR550, TA)를 이용하여 온도와 전단 속도에 따른 나노윤활유의 점도 변화를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노윤활유 분산 및 점도특성

3.1.1 분산 특성

초음파(20 kHz, 600W)와 비드밀(ϕ 0.05 mm, ZrO₂ Bead, 7.6 mm/s)을 이용하여 제조된 0.1 vol.% 나노윤활유에 원심력($\times 1147g$)을 부가하여 분말을 강제 침전시키면서 분산성을 비교평가하였다(Fig. 3). 그림에서 카본블랙(~ 0.22 g/cm³) 나노윤활유는 크기에 무관하게 매우 안정된 분산성을 보이지만, 그래파이트(~ 0.26 g/cm³) 및 Ag($1\sim 2$ g/cm³) 나노윤활유는 분말의 크기가 증가할수록 분산성이 저하됨을 알 수 있다. 특히, Ag 나노윤활유는 분말의 크기

Fig. 3. Transmission-time curves for 0.1 vol.% graphite, carbon black and Ag nanofluids prepared with different particle size under (a) centrifugal force ($\times 1147g$) and (b) atmospheric pressure.

가 7 nm 정도로 매우 미세함에도 불구하고 탄소 나노소재보다 밀도가 10배 정도 높기 때문에 상대적으로 분산성이 열악하게 나타난 것으로 생각된다. 즉, 동일 조건에서 나노유크의 분산성은 유크에 분산된 나노분말의 밀도에 크게 의존하며, 따라서 장기 분산성이 우수한 나노유크 제조를 위해서는 가능한 저밀도 및 미세립의 분말을 사용할 것이 권장된다. 또한 원심력에 의해서는 Fig. 3(a)와 같은 침전거동을 보였지만, 대기압 조건에서는 모든 시료에서 매우 안정된 분산성을 보였다. Fig. 3(b)에 Fig. 3(a)에서 가장 열악한 분산성을 보인 Ag 나노유크의 대기압하에서의 자연침강에 의한 침전거동 변화를 보였는데, 근적외선 투과법 및 반사법 모두에서 1달동안 뚜렷한 침전거동을 확인할 수 없었다.

3.1.2 점도 특성

유크유에 있어서 점도 특성은 마찰면에 충분한 율환효과를 제공하기 위해 매우 중요하다. 즉, 율환유의 점도가 낮으면 고하중 및 고속회전 조건에서 충분한 율환막 형성이 어렵고, 너무 높으면 율환유 순환펌프의 부하가 증가한다. 순수 율환유(EP220)와 각 나노유크의 점도값을 레오미터로 측정하여 비교하였는데, 모든 나노유크가 전단속도에 무관하게 일정한 점도값을 보이는 뉴턴유크(Newtonian fluid) 거동을 보였으며 오차 범위 내에서 순수 율환유와 거의 동일한 점도값(0.4814Pa·S)을 가졌다(Fig. 4).

3.2 마찰계수 평가

완전 유크율환(full film lubrication) 영역에서 각 나노유크에 의한 마찰계수 저감효과를 평가하여 Fig. 5에

Fig. 4. Viscosity versus shear rate plot for 0.1 vol.% graphite, carbon black and Ag nanofluids with different particle size at room temperature.

보였다. 동일 조성의 나노분말을 사용하더라도 사용한 분말의 크기에 따라, 혹은 비슷한 분말 크기 조건에서도 분말에 따라 마찰계수가 크게 달라짐을 알 수 있다. 즉, Ag 나노유크에서는 평균입도가 작은 분말을 사용할수록 마찰계수가 낮게 나타났지만, 카본블랙 나노유크에서는 정반대의 결과가 얻어졌다. 즉, 평균직경 18 nm의 매우 미세한 분말을 사용하여 제조한 나노유크는 58 nm 시료에 비해 마찰계수가 50% 이상 증가하였다. 또한 그 래파이트 나노유크에서처럼 너무 큰 분말(450 nm)의 사용도 마찰계수를 낮추는데 효과적이지 않았다.

나노유크를 열전달 매체로 사용할 경우에는 첨가되는 분말의 크기가 작을수록 열전도도 특성이 향상되지만, 율환유 첨가제로서 분말을 사용하는 경우에는 분말 소재별로 최상의 율환특성을 가지기 위한 최적 입도 조건이 존재하는 것으로 생각된다. 일반적으로 탄소 계열 나노유크에 비해 금속/합금 나노유크는 동일 농도와 입도 조건에서 마찰계수가 상대적으로 높다. 또한 가장 낮은 마찰계수를 보이는 최적 분말 크기도 수 nm 정도로, 탄소 나노소재에 비하여 매우 작다. 이것은 탄소 나노소재와 금속 분말 사이의 경도 값 차이에서 비롯되는 것으로 생각된다. 즉, 고경도 재료일수록 보다 작은 크기의 분말에서 보다 우수한 마찰저감 효과가 얻어지는 것으로 판단된다. 탄소 나노소재와 같이 경도 값이 낮은 재료는 유크율환 영역(저하중 영역)에서 일정 수준 이하의 너무 작은 크기를 가지면 마찰계수가 오히려 상승하지만, Ag와 같이 상대적으로 경도가 높은 재료에서는 7 nm 정도의 매우 미세한 크기 조건에서 최상의 마찰특성을 보인

Fig. 5. Friction coefficient of graphite, carbon black and Ag nanofluids prepared with different particle size.

Fig. 6. Stribeck curves of graphite(55 nm) and carbon black(58 nm) nanofluids for 0.05% particle volume concentration.

다. 오히려 고경도 소재는 입자의 크기가 증가할수록 금속/금속 마찰부의 마찰과 마모를 유도할 수 있기 때문에, 분말의 크기와 농도를 저경도 재료보다 낮게 조절할 것이 요구된다.

그래파이트 및 카본블랙 나노윤활유의 Stribeck 곡선을 순수 윤활유와 비교하여 Fig. 6에 보였다. 그림에서 2가지 탄소 나노윤활유는 유체윤활 영역에서 0.05 vol.%의 저농도 조건으로도 순수 윤활유에 비해 마찰계수를 최대 90% 이상 저감시킬 수 있었다. 그러나 시료의 회전속도가 줄어들어 실질적인 경계윤활(boundary lubrication) 영역에 접어들면 순수 윤활유와 오차범위 내에서 마찰계수 차이를 보이지 않는다. 실제로 탄소 나노윤활유의 경우, 유체윤활 영역에서 시료의 분말 농도를 0.5 vol.%까지 늘려도 마찰계수는 크게 감소하지 않았으며, 오히려 금속 나노윤활유의 경우에는 순수 윤활유보다 마찰계수가 증가하는 경향을 보이므로 마찰특성 향상을 위해서는 기본적으로 저농도, 미립자 분말을 사용하는 것이 권장된다.

3.3 극압 및 내마모 특성

본 실험에서 사용한 윤활유는 산업용 기어유(EP220)이며, 기어는 극압(extream pressure;EP) 조건에서 운전되기 때문에 마찰특성보다는 내하중 및 내마모(anti-wear) 특성이 보다 중요하다. 그래파이트 및 Ag 나노윤활유를 4볼 마멸장치(four ball wear tester)를 이용하여 내하중(four ball EP) 시험한 결과를 Fig. 7에 보였다.

1.0 vol.% Ag 나노윤활유의 경우, 평균입도 7 nm 시료에서는 용착점(welding point)이 315 kgf로 순수 윤활유(250 kgf)보다 크게 증가하지 않지만, 50 nm 시료는 500 kgf로 순수 윤활유의 2배에 해당하는 매우 높은 값을 보였다. 이것은 마찰계수 시험 결과와 정반대되는 것으로, 내하중성 향상을 위해서는 너무 작은 크기의 분말

Fig. 7. Effect of Ag nanoparticle diameter and graphite concentration on welding point of nanofluids.

Fig. 8. Wear scar diameter as a function of applied load for EP220 and nanofluids containing 1.0 vol.% of graphite and Ag particles.

사용이 바람직하지 않음을 의미한다. 또한 평균입도가 55 nm인 그래파이트 나노윤활유를 농도별로 내하중 시험한 결과, 분말의 농도가 0.1 vol.%까지는 뚜렷한 내하중성 향상을 관찰할 수 없었지만, 1.0 vol.%까지 농도를 증가시키자 500 kgf의 높은 용착점을 보였다. 따라서 나노분말을 첨가하여 윤활유의 내하중성을 증가시키기 위해서는 상대적으로 고농도 시료가 요구됨을 알 수 있다.

상기 3가지 나노윤활유에 대하여 내하중 시험을 실시한 후, 볼의 마모직경을 측정하여 Fig. 8에 보였다. Fig. 9에 보인 시료의 마모흔적으로부터 7 nm Ag 나노윤활유의 마모 직경은 50 nm 시료의 그것보다 20% 이상 작음을 알 수 있다. 실제 4볼 마멸(four ball wear) 시험 결과도 각각 0.33 mm 및 0.41 mm로 나타남으로써 비슷한 경향을 보였다. 이것은 7 nm 시료의 용착점이 50 nm 시료에 비해 크게 낮은 것과 대조적이다. 또한 Fig. 7에서 우수한 내하중 특성(500 kgf)을 보인 1.0vol.% 그래파이트 나노윤활유도 마모직경(0.55 mm)은 순수 윤활유

Fig. 9. Wear scar morphology of the ball after four ball EP test in the oil (a) without nanoparticle and with (b) 55 nm graphite, (c) 7 nm Ag, (d) 50 nm Ag nanoparticles at a particle volume concentration of 1.0%.

(0.56 mm)와 큰 차이를 보이지 않음으로써 내마모 특성 향상 효과는 없는 것으로 확인되었다(Fig. 9). 즉, 시료의 내하중성이 뛰어나다고 해서 내마모 특성까지 향상된 것은 아니며, 2가지 특성 사이의 조화를 이룰 수 있는 분말 크기 및 농도 조건의 제시가 필요하다. 본 연구에서는 평균입도 7 nm Ag 나노유허유 의 뛰어난 내마모성과 그래파이트 나노유허유 의 내하중성을 함께 얻기 위하여 1.0vol.% 그래파이트, Ag 나노유허유 및 순수 유허유(EP220)를 2:1:1의 비율로 혼합하여 시료를 제조한 후 동일 조건으로 내마모성과 내하중성을 평가한 결과, 마모직경은 0.405 mm, 용착점은 500 kgf로 두 가지 특성을 모두 살릴 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

2가지 탄소 나노소재 및 Ag 금속 나노분말을 이용하여 나노유허유를 제조하고 이들의 마찰계수, 내하중 및 내마모 특성을 조사하였다. 그 결과, 각각의 특성을 최적화하는 나노유허유 조성이 모두 다르게 나타났으며, 따라서 적용하고자 하는 운전 조건에 따라 제조 조건을 달리해야 할 것으로 판단되었다.

마찰계수는 상대적으로 저농도 및 미세립 분말을 함유한 유허유에서 높게 나타났으며, 분말의 경도 값이 높을수록 최적 분말 크기와 농도가 줄어들었다. 이와 대조적

으로 나노유허유 의 내하중 특성은 상대적으로 고농도 및 조대립 분말 조건에서 높게 나타났으며, 그러나 내마모 특성은 분말의 크기가 증가 할수록 저하됨으로써 두 가지 특성 사이의 조화가 요구되었다. 즉, 평균입도 7 nm Ag 시료는 뛰어난 내마모 특성을 보였으나 내하중 특성은 낮았으며, 55 nm 그래파이트 나노유허유는 순수 유허유 의 2배에 해당하는 높은 내하중성을 보였으나 순수 유허유와 비교하여 내마모 특성 향상효과가 나타나지 않았다. 그러나 상기 두 시료를 1:2 비율로 혼합할 경우, 내하중성과 내마모성을 동시에 높일 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 전력기반조성사업센터와 한국전력공사가 지원하는 전력산업연구개발사업(기금-312)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Koblinski, J.A. Eastman, D.G. Cahill, *Materials Today*, **8**, 36 (2005).
2. Y.Y. Wu, W.C. Tsui and T.C. Liu, *Wear*, **262**, 819 (2007).
3. H.D. Huang, J.P. Tu, L.P. Gan and C.Z. Li, *Wear*, **261**, 140 (2006).

4. S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner and F. Tepper, *Wear*, **252**, 63 (2002).
5. A. Hernandez Battez, R. Gonzalez, J.L. Viesca, J.E. Fernandez, J.M. Diaz Fernandez, A. Machado, R. Chou and J. Riba, *Wear*, **265**, 422 (2008).
6. E. Fernandez Rico, I. Minondo and D. Garcia Cuervo, *Wear*, **262**, 1399 (2007).
7. Z.S. Hu, R. Lai, F. Lou, L.G. Wang, Z.L. Chen, G.X. Chen and J.X. Dong, *Wear*, **252**, 370 (2002).
8. W. Liu and S. Chen, *Wear*, **238**, 120 (2000).
9. Q. Sunqing, D. Junxiu and C. Guoxu, *Wear*, **230**, 35 (1999).
10. S.P. Jang and S.U.S. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 4316 (2004).
11. X. Li, Z. Cao, Z. Zhang and H. Dang, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7856 (2006).