工學博士 學位論文

# 구리니켈 나노분말을 첨가한 윤활제의 윤활 및 엔진성능에 미치는 영향에 관한연구

A Study on the Effects of Lubricant Containing Copper-Nickel Nano Metal Powder on Lubrication and Engine Performance

指導教授 朴 權 夏

2005年 6月

韓國海洋大學校 大學院

機械工學科

金 永 南

本 論文을 金永南의 工學博士 學位論文으로 認准함

- 委員長 工學博士 鄭在鉉 印
- 委員工學博士全忠焕 🕮
- 委員工學博士 李英浩
- 委員工學博士 尹相國 🕮
- 委員工學博士 朴權夏 🗭

2005年 6月

韓國海洋大學校 大學院

- 機械工學科
- 金 永 南

# 目 次

| List of tables  | iv  |
|-----------------|-----|
| List of figures | vi  |
| Abstract        | xii |

# 제1장 서론

| 1.1 | 윤활유개  | 발 및  | 엔진 | 적용어 | ] 관힌 | 연구 | ••••• | ••••• | ••••• | ••••• | 1 |
|-----|-------|------|----|-----|------|----|-------|-------|-------|-------|---|
| 1.2 | 본 논문의 | 1 연구 | 목적 | 및 니 | ]용   |    |       |       |       |       | 4 |

# 제2장 나노분말기술의 현황

| 2.1 나노분말의 특성         |
|----------------------|
| 2.2 나노분말의 응용 10      |
| 2.3 나노분말 제조기술 13     |
| 2.3.1 나노분말의 요구조건 15  |
| 2.3.2 나노분말의 특성측정 18  |
| 2.3.3 나노분말의 제조공정 21  |
| 2.4 RF 플라즈마 기술 24    |
| 2.4.1 나노분말 합성방법 24   |
| 2.4.2 구조의 특징 28      |
| 2.4.3 기능적 특징 및 장점 31 |
| 2.4.4. 공정의 특징 31     |
| 2.4.5 기술적 경쟁력 32     |

# 제3장 윤활유 및 첨가제

| 3.1 기관의 윤활                           | 35 |
|--------------------------------------|----|
| 3.1.1 윤활영역의 종류                       | 36 |
| 3.1.2 윤활작용                           | 38 |
| 3.1.3 윤활유의 물리 화학적 성질                 | 40 |
| 3.2 기관의 윤활제 4                        | 42 |
| 3.2.1엔진오일의 역할                        | 42 |
| 3.2.2 엔진유의 요구 성능 4                   | 47 |
| 3.2.3 엔진유의 분류기준 5                    | 50 |
| 3.3 기관윤활유 첨가제 5                      | 51 |
| 3.3.1 첨가제의 종류 5                      | 51 |
| 3.3.2 대표적인 첨가제의 특성 5                 | 53 |
| 3.3.3 고체윤할제 5                        | 57 |
| 3.4 나노구리 합금 윤활제 (                    | 61 |
| 3.4.1 구리합금 나노분말의 특성 6                | 63 |
| 3.4.2 엔진오일 내에서 운동하는 구리합금 나노분말의 특이성 6 | 37 |

### 제4장 기초윤활 특성 실혐

| 4.1 마찰마모 실험       | 69 |
|-------------------|----|
| 4.1.1 실험장치의 구성    | 69 |
| 4.1.2 실험조건 및 실험방법 | 73 |
| 4.1.3 실험결과        | 74 |
| 4.1.4 검토 및 고찰     | 88 |
| 4.2 극압윤활 특성 실험    | 91 |

| 4.2.1  | 실험장치의 구성 | 93 |
|--------|----------|----|
| 4.2.2  | 실험결과     | 97 |
| 4.3 검토 | 및 고찰1    | 00 |

# 제5장 엔진 윤활 특성 실험

| 5.1 실험장치의 구성      | 102 |
|-------------------|-----|
| 5.1.1 실험장치        | 102 |
| 5.1.2 구동장치        | 104 |
| 5.1.3 계측장치        | 105 |
| 5.1.4 실험조건 및 실험방법 | 110 |
| 5.2 실험결과          | 111 |
| 5.2.1 축 진동특성      | 111 |
| 5.2.2 기관윤활특성      | 128 |
| 5.3 검토 및 고찰       | 132 |

# 제6장 엔진성능 및 박용기관 적용실험

| 6.1 엔진성능실험 13          |
|------------------------|
| 6.1.1 엔진성능 실험장치의 구성 13 |
| 6.1.2 엔진실험조건 14        |
| 6.1.3 실험결과 15          |
| 6.2 박용기관 적용실험 18       |
| 6.2.1 실험장치의 구성 18      |
| 6.2.2 실험결과 19          |
| 6.3 검토 및 고찰            |

| 제7장 | 결론 | <u>.</u> | 200 |
|-----|----|----------|-----|
|     |    |          |     |
|     |    |          |     |
| 참고문 | 헌. | •••••    | 203 |

#### List of tables

- Table 2.1A ration of organization to surface atom value according to ametal powder diameter
- Table 2.2 Afresh property of matter change observed in nano powders
- Table 2.3 Variation of material characteristics according to nano-particlization
- Table 2.4 Applied field of metal nano powder
- Table 2.5 Applied field of ceramics nano powder
- Table 2.6 A manufacturing process & characteristic of nano powder
- Table 3.1SAE viscosity grade(SAE J300, 1995.12)
- Table 3.2 Air temperature & SAE standard
- Table 3.3 Representative compounds in lubricants
- Table 4.1 Specification of high speed rolling contact wear test machine
- Table 4.2 Specification of pin on disc wear test machine
- Table 4.3 Test conditions
- Table 5.1 Specification of experimental engine
- Table 5.2 Specification of test motor
- Table 5.3 Specification of test rig instruments
- Table 5.4 Specification of load cell
- Table 6.1 Specification of the test engine
- Table 6.2 Specification of oil system
- Table 6.3 Specification of cooling system
- Table 6.4 Specification of intake and exhaust system
- Table 6.5 Specification of fuel system

- Table 6.6 Specification of turbocharger
- Table 6.7 Specification of dynamometer
- Table 6.8 Specification of load meter
- Table 6.9 Specification of exhaust gas analyzer
- Table 6.10 Specification of encorder
- Table 6.11 Experimental conditions
- Table 6.12Comparison of cylinder pressure reduction percents versu run<br/>hours at various engine speeds & torques
- Table 6.13Comparison ofBSFC reduction percents versus run hoursat various engine speeds & torques
- Table 6.14Comparisons of reducing effects of CO emission versus runhours at various engines speed & torques
- Table 6.15 Test conditions for engine test
- Table 6.16 Exhaust gas temperature with working time
- Table 6.17 Pressure in cylinder with working Time

# List of figures

- Fig. 2.1 Schematic diagrams of top-down method and bottom-up method
- Fig. 2.2 The process schematic of nanodispersed powders using RF plazma
- Fig. 2.3 Schematic diagrams of nanodispersed powders using RF plazma
- Fig. 2.4 A equipment which generates RF plazma inducted by 13.56MHz high frequency
- Fig. 3.1 Schematic of full-film lubrication
- Fig. 3.2 Schematic of boundary lubrication
- Fig. 3.3 Schematic of extreme lubrication
- Fig. 3.4 Schematic of graphite
- Fig. 3.5 Schematic of WS2 coating layers on substrate
- Fig. 3.6 Schematics of substrate and coated WS2 layer
- Fig. 3.7 SEM/TEM micrographs of CuNi nano-powder
- Fig. 3.8 Micrographs of Cu-Ni nano powders
- Fig. 3.9 Characterization of Surface Layer
- Fig. 3.10 Cored Micro-structure by Fast Cooling in Cu-Ni Nano Powder
- Fig. 4.1 Model of high speed rolling contact wear test machine
- Fig. 4.2 Detail view of specimen
- Fig. 4.3 Photography of specimen
- Fig. 4.4 Friction force variation soon after added
- Fig. 4.5 Friction force variation after 20 hr
- Fig. 4.6 Friction force variation versus running time
- Fig. 4.7 Friction coefficient variation soon after added

- Fig. 4.8 Friction coefficient variation after 20 hr
- Fig. 4.9 Friction coefficient variation versus running time
- Fig. 4.10 Acceleration variation soon after added
- Fig. 4.11 Acceleration variation after 20 hr
- Fig. 4.12 Acceleration variation versus running time
- Fig. 4.13 Temperature variation soon after added
- Fig. 4.14 Temperature variation after 20 hr
- Fig. 4.15 Temperature variation versus running time
- Fig. 4.16 Photography of specimen just after added (without ADD)
- Fig. 4.17 Photography of specimen just after added (with ADD)
- Fig. 4.18 Photography of specimen after 20hr (without ADD)
- Fig. 4.19 Photography of specimen after 20hr (with ADD)
- Fig. 4.20 Photography of smoked specimens
- Fig. 4.21 A process of Cu molecule separation on surface
- Fig. 4.22 Schematic diagram for the behavior of lubricant molecules
- Fig. 4.23 Schematic diagram of the behavior of nano-particles for lubrication
- Fig. 4.24 Schematic diagram and photo of wear test machine
- Fig. 4.25 Test specimen
- Fig. 4.26 Photo of disc and pin
- Fig. 4.27 Friction forces vs. running time
- Fig. 4.28 Friction forces vs. volume percent of nano-particles
- Fig. 4.29 Friction forces vs. lubrication temperature
- Fig. 5.1 Model of experiment engine
- Fig. 5.2 Experimental setup for assessment of engine lubricants

- Fig. 5.3 Vibration response of shaft without ADD
- Fig. 5.4 Measured X-Y amplitude on the shaft without ADD
- Fig. 5.5 Measured FFT on the shaft without ADD
- Fig. 5.6 Vibration response of shaft with ADD
- Fig. 5.7 Measured X-Y amplitude on the shaft with ADD
- Fig. 5.8 Measured FFT on the shaft with ADD
- Fig. 5.9 Measured amplitude on the shaft (X-axis)
- Fig. 5.10 Measured amplitude on the shaft (Y-axis)
- Fig. 5.11 Torque variation during start and stop
- Fig. 5.12 Comparison of torque variations at 50,100,200rpm
- Fig. 5.13 Comparison of torque variations at 500,800,1200rpm
- Fig. 5.14 Comparison of maximum torque with or without additives at 50, 100, 200, 500, 800, 1200rpm
- Fig. 6.1 Photography of experiment set up of diesel engine
- Fig. 6.2 Diagram of cooling water for engine experiment
- Fig. 6.3 Schematic of setup of experimental apparatus
- Fig. 6.4 Basic condition of engine for data acquisition
- Fig. 6.5 Variations of max. torque versus run hours according to Eng. speed(rpm)
- Fig. 6.6 Time to time torque increment
- Fig. 6.7 Cylinder pressure curves at engine torque-2.4kg.m & 700rpm
- Fig. 6.8 Variations of maximum pressure versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.9 Variations of maximum pressure versus run hours according to

Eng. torque at 1000rpm

- Fig. 6.10 Variations of maximum pressure versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.10 Variations of maximum pressure versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.12 Variations of maximum pressure versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.13 Variations of BSFC versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.14 Variations of BSFC versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.15 Variations of BSFC versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.16 Variations of BSFC versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.17 Variations of BSFC versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.18 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.19 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.20 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.21 Variations of exhaust gas temperature versus run hours

according to Eng. torque at 1400rpm

- Fig. 6.22 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.23 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.24 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.25 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.26 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.27 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.28 Variations of NOx emission versus run hours according to torque at 700rpm
- Fig. 6.29 Variations of NOx emission versus run hours according to torque at 1000rpm
- Fig. 6.30 Variations of NOx emission versus run hours according to torque at 1200rpm
- Fig. 6.31 Variations of NOx emission versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.32 Variations of NOx emission versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.33 Variations of CO emission versus run hours according to Eng.

torque at 700rpm

- Fig. 6.34 Variations of CO emission versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.35 Variations of CO emission versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.36 Variations of CO emission versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.37 Variations of CO emission versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.38 Variations of O2(%) versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.39 Variations of O2(%) versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.40 Variations of O2(%) versus run hours according to Eng. torque at 1200rpm
- Fig. 6.41 Variations of O2(%) versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.42 Variations of O2(%) versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.43 Variations of Smoke(%) versus run hours according to Eng. torque at 700rpm
- Fig. 6.44 Variations of Smoke(%) versus run hours according to Eng. torque at 1000rpm
- Fig. 6.45 Variations of Smoke(%) versus run hours according to Eng.

torque at 1200rpm

- Fig. 6.46 Variations of Smoke(%) versus run hours according to Eng. torque at 1400rpm
- Fig. 6.47 Variations of Smoke(%) versus run hours according to Eng. torque at 1600rpm
- Fig. 6.48 Photo of the test engine
- Fig. 6.49 Exhaust gas temperature with working time
- Fig. 6.50 Pressure in cylinder with working Time

#### ABSTRACT

A Study on the Effects of Lubricant Containing Copper-Nickel Nano Metal Powder on Lubrication and Engine Performance

Young Nam Kim

Department of Mechanical Engineering, Graduate School Korea Maritime University Busan, Korea

(Supervised by Professor Kweonha Park)

The characteristic of a lubricant is important under severe running condition.

Especially on diesel engines the better lubrication performance is required due to the extreme condition such as high temperature and pressure by combustion process in a combustion chamber.

Many research works for improving a boundary lubrication performance have been studied by using solid lubricants, and have been tried to apply solid lubricants to an engine. However those general lubricants like  $MoS_2$ or PTFE have not been applied on engines due to the extreme conditions

- xiv -

such as very high temperature and pressure by combustion process in a cylinder.

Recently, the solid lubricant containing a copper nickel alloy has been introduced and studied.

In this report the lubricant containing the metal alloy particles is applied on wear test machines and diesel engines. The lubricant is assessed by mechanical characteristic test and by engine performance test. The results by mechanical characteristic test show the decrease of the coefficient of friction and oil temperature. The results by engine test show the decrease of X-axis and Y-axis amplitude which strongly effect on engine vibration and the decrease of torque related strongly to the engine efficiency as well as the improvement of the engine lubrication performance.

In the engine performance test, the results were manifested as shown the increase of maximum torque, and the decrease of cylinder pressure, exhaust gas temperature, scavenging air temperature, CO emission according to running time lapse at various speed and torque on a diesel engine.

It is clear that the lubricant containing the copper nickel alloy nano-powder decreases friction and wear, increases the sealing effect between a cylinder and piston rings and also improves engine performances.

– xv –

# 제1장서 론

#### 1.1 윤활유개발 및 엔진적용에 관한 연구

내연기관내의 많은 부품들은 원활한 윤활이 이루어지지 않아 마찰접촉운동 으로 기능이 저하되며 이는 엔진의 성능을 저하시킨다. 내연기관의 마찰부위 는 크랭크축 등의 베어링과 같은 회전운동부분, 캠, 밸브 및 로커암과 같은 주 기적 충격운동부분, 피스톤링, 실린더와 같은 왕복운동부분으로 나눌 수 있다. 주기적인 왕복운동을 하는 피스톤부위는 특별한 윤활성능이 요구된다. 특히 금속간의 마찰운동이 가장 심한 피스톤 링과 실린더 벽면은 원활한 윤활이 필 요하다.

피스톤의 운동학적 특성은 운동속도가 순간적으로 영이 되면 액체 윤활이 어려워지며 큰 하중을 받기 때문에 극압 윤활상태에 도달하게 된다. 그리고 실린더내의 연소에 의한 고온의 열에 윤활 면이 노출되어 있기 때문에 엔진 오일을 이용하여 마찰열로 인한 열 손상을 방지해야 한다. 또한 실린더와 피 스톤의 비정상적인 마멸로 인한 배기가스배출의 문제로 가급적이면 얇은 유막 을 형성하면서 동시에 연소실내의 고압가스의 누출을 방지하기 위하여 높은 밀봉작용을 요구한다. 연소실 압력과 온도가 높은 디젤기관에서는 윤활유의 이러한 특성이 더욱 요구된다.

Hardy 등<sup>1)</sup>은 상대운동을 하는 두 금속면이 윤활 막에 의하여 분리 될 때 마찰은 미끄럼 면과 윤활 막 사이에서의 물리, 화학적인 작용 때 문에 감소된다는 경계윤활 메커니즘을 제시하였고, 이에 따라서 윤활유 의 분자구조, 환경조건, 경계온도 그리고 고체 면에서 윤활유의 물리,

- 1 -

화학적 흡착을 지배하는 변수들에 대한 연구가 활발해졌다.

Bowden and Tabor<sup>2)</sup>의 윤활메커니즘에 의하면, 윤활상태의 금속을 접촉시키면서 하중을 가하면 접촉면은 작용하중에 의하여 소성변형을 일으키며, 이러한 변형 때문에 윤활 막은 두 금속면 사이에서 큰 압력 을 받게 되지만, 이 압력은 전 접촉영역에서 같지 않기 때문에 압력이 최고가 되는 부분에서 국부적인 파단 및 금속의 융착이 일어난다. 결국 경계윤활면 사이에서의 윤활유 분자구조와 윤활 막의 물리적 성질이 마찰에 중요한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

경계윤활성 향상을 위하여 고체윤활제에 대한 연구들이 많이 진행되고 있는 데 Bartz와 Oppelt<sup>3)</sup>는 광유에 MoS<sub>2</sub>를 분산시킨 윤활유의 경계윤활성 향상 을, Reick<sup>4)</sup>은 PTFE를 포함한 고효율 윤활유를 발표하였다. Cusano와 Sliney<sup>5)6)</sup>는 연속되는 그들의 논문에서 graphite와 molybdenum을 분산시킨 윤 활유의 동적 특성을 분석하였다. 이후에도 Lin<sup>7)</sup> 등은 Al/graphite 고체윤활제 의 연구를 Hisakado<sup>8)</sup>, Gupta와 Bhushan 등<sup>9)</sup> 은 경계윤활성향상과 윤활성능 향상을 위한 연구를 계속 진행하고 있다. 주로 MoS<sub>2</sub>, PTFE, graphite 등의 분말을 오일에 분산시켜 제조하는 고체윤활제등은 고온에서 산화되어 윤활성 을 상실하여 엔진 실린더내의 고온조건에서는 그 효과를 발휘할 수 없게 된 다.

따라서 연소를 동반한 고온고압의 엔진조건에 적용하기 위한 고체윤활제의 개발이 이루어지고 있는데 주로 구리합금 미세 분말을 이용하고 있다. Spalvins<sup>10)</sup>는 엔진환경에서의 구리 및 ZDDP 미립자의 영향을 연구하였으며, Kuzharov와 Fisenko<sup>11)</sup>는 사구실험에 의한 극압하중과 융착하중(Critical and welding load)의 향상을, Nazarenko 등<sup>12)</sup>은 고온특성향상을 Gunsel과 Lockwood<sup>13)</sup>는 산화와 부식방지효과를 발표하였다. 또한 니켈분말에 대한 연

- 2 -

구도 진행되었는데 흡착과 촉매작용에 의하여 마찰, 마모감소 등의 효과가 월 등하게 향상됨을 밝혔다.

Astakhov와 Mouratov<sup>14)</sup>, Wu등<sup>15)</sup>은 두 가지의 장점을 동시에 적용하기 위 하여 구리와 니켈합금을 윤활첨가제로 사용하여 마찰 마모의 효과를 연구하였 으며. Shpenkov<sup>16)</sup>는 구리와 함께 니켈도 연한 금속 층을 형성하여 마찰저감 및 마모에 효과가 있음을 보여주었다. 안효석과 이성철<sup>17)</sup>은 구리와 니켈합금 미세분말 윤활제의 엔진적용을 위해 왕복동시험기를 사용하여 마찰과 마모 특 성에 대한 상세한 연구를 하였다. 왕복동시험결과에 의하면 구리합금입자에 의해 형성된 화학적 유기 금속피막에 의해 마찰계수와 마모직경의 감소를 가 져오며, 기어시험에서는 미세한 구리입자가 손상부위를 메워 치료하는 효과가 있다고 발표하였다. 또한 나노금속분말을 포함한 윤활유는 금속의 높은 열전 도에 의하여 열전달속도를 매우 크게 한다. 즉 마찰표면에서 발생하는 열과 엔진연소에 의하여 발생하는 열을 신속히 냉각시키는 역할을 할 것이다.<sup>18)-23)</sup>

이와 같은 선행연구에서 나노구리합금의 마찰특성과 마모 특성 및 실제기관 의 성능에 미치는 특성들에 대한 연구들이 많이 수행되었다.

# 1.2 본 논문의 연구목적 및 내용

본 연구에서는 나노 분말의 특성과 제조기술에 대해서 알아보고 나노구리합 금 분말 첨가 윤활제가 박용기관에 미치는 영향을 종합적으로 평가하는 것을 목적으로 하며, 기초윤활특성실험과 엔진적용윤활특성실험으로 나누어 윤활유 의 기본적인 특성에서부터 엔진에 미치는 영향까지를 순차적으로 연구한다.

기초윤활특성실험은 마찰마모실험과 엔진윤활특성실험으로 나누어지며, 엔 진적용실험은 디젤기관의 윤활성실험, 디젤기관의 다이나모실험 및 박용기관 적용실험으로 나누어진다. 이상의 실험 결과를 분석하여 일반 윤활특성에 미 치는 영향과 엔진의 출력, 효율, 배기배출물 및 냉각에 미치는 영향을 종합적 으로 분석하고자 한다.

기초윤활특성실험은 마찰마모시험기에 일반극압제와 나노윤활제를 적용하여 나노윤활특성을 일반극압특성과 비교분석하고, 나노윤활제첨가제의 체적 첨가 비율을 변화시키면서 하중, 온도 조건에 대한 윤활특성을 분석하며, 나노윤활 첨가제를 실엔진에 적용시킬 경우의 윤활과 진동특성을 분석한다. 첫 번째 실 험에서는 현재 사용되고 있는 일반극압제를 실질적으로 성분 분석하여, 최적 의 성분조합에 의해 샘플을 제조하여, 샘플과 나노구리합금 분말과의 윤활특 성 비교를 한다. 두 번째 실험에서는 나노윤활제의 체적첨가율을 0, 0.0075, 0.015, 0.03, 0.06, 0.12로 변화시키고, 하중과 온도 조건을 달리 하면서, 제반특 성을 분석한다. 세 번째 실험에서는 실제 디젤엔진에서 피스톤을 제거하고, 밸 브계통의 윤활성을 나노구리윤활제의 첨가비율에 따라 실험한다. 엔진을 회전 시키는 모터를 로드셀로 고정시켜 엔진회전에 소요되는 토크를 측정하며, 구 동축에 x,y방향으로 갭센서를 설치하여 축진동을 측정한다. 로드셀에 의한 토

- 4 -

크 측정에 의해서 윤활성능을, 크랭크축과 구동모터사이의 주축에다가 갭센서 를 설치하여, 이에 의한 갭(gap)을 측정하여 진동특성을 분석한다.

엔진윤활특성 실험은 엔진성능 실험과 박용기관 적용실험으로 나누어지는데, 엔진성능실험은 윤활제의 효과를 확인하기 위하여 기존의 실제 엔진에 나노구 리합금 윤활제를 첨가하여 실린더 내 최고 폭발압력, 배기가스 온도, 소기온 도, 연료소비율, 배기배출물 등을 최대 토크선도를 구한 다음 토크구간을 5구 간으로 나누어 총 25개의 운전조건을 설정하고 운전시간 별로 측정하여 엔진 의 성능 변화를 분석한다.

첫 번째 실험에서는 실린더 내 최고 폭발압력을 측정하여 첨가제를 사용하였 을 때와 첨가제를 사용하지 않았을 때의 최대토크를 비교분석한다. 두 번째 실험에서는 각각의 rpm 및 토크에 있어서 실린더 폭발압력, 연료소비율, 배기 가스온도, 급기온도, 배기배출물을 측정하여 첨가제를 사용하였을 때 특성들을 분석하고 첨가제를 사용하지 않았을 때의 특성들과 비교분석하여 엔진성능의 변화를 분석한다.

박용기관적용실험은 선박 내에 있는 2개의 동일한 사양의 기관에서 랙의 위 치를 저부하와 고부하로 나누어 동일하게 고정한 상태에서 연소실압력, 배기 온도, 흡기온도, 냉각수온도 등을 나노 윤활제를 첨가하기전과 후로 나누어 기 관의 성능을 분석한다.

# 제 2 장 나노분말 기술동향

입자크기가 1~100nm인 초미립 분말재료를 나노분말(Nano structured powder)이라 한다. 나노입자의 반경은 수십 Å에서 수천 Å에 불과하므로 원 자수로도 겨우 수십 개에서 수십만 개 정도의 원자들로밖에 이루어져 있지 않다. 현재 나노분말은 금속, 세라믹 및 고분자 유기물로부터 만들어지고 있다. 이와 같은 입자미세화의 목적은 기존 분말재료의 특성 향상 및 새로운 특성을 나타나게 하기 위한 것이다. 재료의 입자크기가 극미세 해짐에 따라 일반 분 말재료에서는 발견되지 않았던 특이한 기계적, 물리화학적 특성이 나타난다.

이 장에서는 이와 같은 나노입자의 특성, 용도, 제조공정에 관하여 기술하고 자한다.

#### 2.1. 나노분말의 특성

나노분말의 새로운 특성은 입자미세화에 따른 비표면적의 증가와, 입자내의 전/자기적성질의 변화에 의해서 나타난다. 예를 들어, 구상 입자의 경우 원자 반경을 d라 하고 입자반경을 r이라 하면 표면원자의 수는 r2/d2에 비례하고, 내부원자의 수는 r3/d3에 비례하게 된다. 따라서 전체 원자 수에 대한 표면원 자의 비율은 d/r에 비례하게 된다. 입자의 반경, 즉 크기가 작아질수록 표면원 자의 수는 상대적으로 증가한다. 이에 따라 나노입자의 크기가 작아질수록 그 특성은 표면성질이 지배하게 된다. 입자의 비표면적은 입자의 반지름= κ, 지 름=2 r= D, 원자 밀도= ρ, 체적= V, 표면적= S, 입자의 질량= M, 비표면적= S 라 면 'S=S/M=S/(ρV)=(4\piR2)/ρ(4/3)πR3=3/ρR=6/ρD

- 6 -

즉, *S*= 6/ρ*D*. Cu의 경우, ρ=8.96*g*/*cm*<sup>3</sup>이고 입경 *D*=1μ*m*일 때 비표면적 이 약 0.67*m*<sup>2</sup>/*g*이 된다. 이것을 표면의 원자수와 전체원자수의 비율로 환산 하면(원자의 직경을 2Å이라 가정하면), 1μm입자에서는 2x10<sup>-4</sup>, 0.01μm입자에서 는 2x10<sup>-2</sup>이 된다. 즉 입자크기가 나노화 될수록 표면에 있는 원자의 비율이 급격하게 증가한다. 예로 Table 2.1은 금속입자크기에 따른 전체 원자수 및 표 면 원자의 비율을 나타내었다.

입자의 크기가 작아질수록 비표면적증대에 따라 체적특성은 감소하고 표면 특성이 두드러지게 나타날 뿐만 아니라, 새로운 전기/자기적, 광학적 성질이 나타나기도 하기 때문에 이를 응용한 신응용 산업의 수요가 촉발될 것으로 기 대된다. 예를 들어 기존의 알루미나 구조체 보다 2배 이상 높은 강도와 인성 을 갖는 나노금속을 기지상내에 분포시킴으로써 얻을 수 있으며, 나노입자가 갖은 큰 비표면적효과를 이용한 촉매 및 센서재료는 기존의 성능을 크게 향상 시키는 것으로 알려져 있다.

화합물 반도체 입자의 크기가 1~10mm크기를 가지면 새로운 발광특성이 나 타난다. 자성재료의 경우 나노 입자화 하면 초상자성을 나타낸다. 이와 같은 것의 일부를 Table 2.2에 나타내었다. 이와 같이 여러 가지 새로운 물성이 관 찰됨으로서 전기, 전자분야는 물론이거니와 촉매, 분말야금, 의학 및 생명공학 등의 각종 산업분야에 걸쳐서 나노분말재료의 응용이 기대된다. <sup>24)</sup>

나노구조를 갖는 재료는 첨단산업에서 요구하는 고성능화, 소형경량화, 복합 기능화 등에 부응할 수 있게 개발되어 가고 있다. 나노 소재는 나노분말자체 로 이용하는 경우, 제 2의 물질과 혼합 가공하여 이용하는 경우, 분말을 Bulk 화하여 이용하는 경우로 구별된다. 이와 같은 재료 특성은 나노 소재화에 따 라 다음 Table 2.3과 같이 요약할 수 있다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 나노 소재는 구조용보다는 기능성 소재로 활용가능성이 훨씬 클 것으로 예상된다.<sup>25)</sup>

- 7 -

이상과 같이 나노분말은 그 분말 입자가 가지는 고유특성에 의해 잠재적인 가능성이 풍부하여 새로운 기능성 재료로서, 고온구조재료, 공구재료, 전기/자 기재료, 촉매, 필터 및 센서 등에의 응용이 기대되고, 재료분야 뿐만 아니라 산업전반에 걸쳐 새로운 기술 및 신 산업수요를 창출 할 것으로 예상된다. 따 라서 나노분말에 관한 기술개발은 선진각국에서 치열하게 진행되고 있으며, 국내의 기술수준은 선진국에 비하여 3~4년 정도 뒤져있는 상태이다.

그러나 나노분말 관련 기술의 연구개발 및 상업화가 다른 나노기술분야에 비하여 접근이 용이하므로 국내에서도 적절한 지원이 병행된다면 선진국의 기 술 및 상업화 수준에 가장 쉽게 접근할 수 있는 분야로 판단된다. 최근 산업 의 고도화로 인해 고기능 특수용도용 분말재료 제품에 대한 신수요가 지속적 으로 증가하고 있는 추세에 있을 뿐만 아니라, 고부가가치 미래 신산업을 창 출하기 위해서 기존 분말재료 특성의 한계를 돌파할 수 있는 첨단 나노분말의 필요성이 증대되고 있으므로 집중적인 연구개발이 절실히 요청된다. 따라서 다음절에서는 나노분말을 응용 재료기술에서 가장 중요한 나노분말의 제조기 술의 개요를 설명하고 각 제조 방법별 연구현황에 대해 기술하고자 한다.

| 직경(Å) | 구성원자수  | 표면원자의 비율(%) |
|-------|--------|-------------|
| 100   | 30,000 | 20          |
| 50    | 4,000  | 40          |
| 20    | 250    | 80          |
| 10    | 30     | 99          |

Table 2.1 A ration of organization to surface atom value according to a metal powder diameter

| 물성변화                                  | 재료 | 직경(Å) | 나노분말                          | 체적특성         |
|---------------------------------------|----|-------|-------------------------------|--------------|
| 자기적 성질향상                              | Fe | 50    | 1030Oe                        | ~470Oe       |
| 으 저 가 치.                              | Au | 30    | 900K                          | 1300K        |
| ····································· | In | 40    | 370K                          | 430K         |
| 광흡수증가<br>(6~10 <i>μ</i> m)            | Au | 100   | 95%                           | $2 \sim 5\%$ |
| 초전도 전이온도 상승                           | Al | 90    | 5.3K                          | 3.4K         |
| 극저온에서의 열전도성 향상                        | Ag | 100   | 2.0mK                         | 20mK         |
| 人 거 이 ㄷ 이 그 키                         | Ni | 200   | ~200°C                        | 700℃ 이상      |
| 소설근도의 시아                              | W  | 220   | $\sim 1000 ^\circ \mathrm{C}$ | 2000℃ 이상     |
| 촉매효과의 증대<br>(As; 표준활성도)               | Ni | 10    | 6As                           | ~3As         |

Table 2.2 Afresh property of matter change observed in nano powders

Table 2.3 Variation of material characteristics according to

nano-particlization

| 물 성              | 특성 변화                         |
|------------------|-------------------------------|
| 거기저 서지           | - 전기전도도증가                     |
| 신기적 성설           | - 전기 저항의 증감                   |
|                  | - 임계크기까지 보자력 증가               |
| 자기적 성질           | - 임계크기이하에서 보자력 감소로 인한 초상자성 거동 |
| चो चो रने रने चो | - 경도 및 강도증가                   |
| 기계적 성질           | - 연성, 인성, 가공성증가               |
| 고 최 거 시 기        | - 광학 스펙트럼의 blue-shift         |
| 방막식 성실           | - 반도체 발광효율증가                  |

### 2.2. 나노분말의 응용

입자의 나노 크기화에 의해서 나타나는 효과는 비표면적 증대에 따른 열전 달, 흡수, 흡착, 촉매특성효과 등의 표면효과, 다결정체의 단결정화, 결정의 결 합양식 변화에 의한 새로운 상의 출현과 융점저하, 광/음파/전자파 등의 흡수 및 산란 효과, 물질의 전자상태 변화 등의 체적효과, 전기 및 열전달, 유동성, 혼합성, 압축성 및 고상반응성 등의 입자간 상호작용 효과 등으로 구분할 수 있다.

나노분말이 금속인가 세라믹인가에 따라서 응용분야가 달라지는데 이를 Table 2.4 및 Table 2.5에 나타내었다.

나노분말은 전자·통신, 분자단위에서 설계된 고기능성·고효율 소재의 재 료로 응용이 가능함은 물론, 인체에 적합한 약물 전달체계와 선택성 신의약 분야로까지 응용이 가능한 것으로 발표되었으며, 생명과학분야에서는 하이브 리드 시스템의 합성피부, 유전자 분석 및 조작, 혈액 대체물질 개발이 가능해 지고 인체에 부작용이 없는 장기와 피부까지 만들 수 있는 단계에 도달했다. 또한 환경 분야에서는 눈에 보이지 않는 분진, 미세먼지 등의 제거로 오염물 을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 재활용 소재를 활용할 수 있게 한다. 이밖에 도 나노분말은 대체에너지 개발과 우주항공분야에 까지 광범위하게 응용할 수 있다. Table 2.4에 나타낸 바와 같이 금 나노분말의 경우 각종 고기능성 화장 품 및 음용수에, 금속 나노분말들의 경우에는 기계부품의 기능을 배가시킬 수 있는 오일 첨가제, 전자파차폐재료, 초전도성재료 또는 항균·살균 및 방오 재 료 등으로 나노분말은 우리의 생활과 밀접한 관계가 있는 모든 분야에 응용이 가능하다. 세라믹 나노분말은 쉽게 접근이 가능하여 현재 각 기업이나 연구기 관에서 소량으로 생산되고 있어 금속 나노분말에 우선하여 응용분야가 구축되

-10-

고 있다.

Table 2.5에서와 같이 페라이트의 경우 자기테이프와 컴퓨터용 기억재료 등 에 응용이 가능하고, 실리카는 도자기의 주성분과 광섬유 및 수정 진동자 등 하이테크의 기본이 되는 소재로 활용이 가능한 것으로 나타나고 있다. 이밖에 전자·광학·절연 재료로도 그 쓰임새가 넓어질 것으로 예측되고 있다. 또한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>는 내열에 대한 충격성이 뛰어나고, 상온에서 고온까지 광범위하게 고강 도를 유지하기 때문에 세라믹 터빈이나 엔진재료로 유망 시 되어 미국, 독일, 일본 등은 국가차원에서 개발하고 있다. 따라서 금속 나노분말과 세라믹 나노 분말의 수요는 단시간 내에 기하급수적으로 증가할 것이며, 이에 비례하여 나 노분말 생산 장비에 대한 수요도 확대될 것으로 판단된다.

이와 같은 나노분말의 특성을 활용하기 위해서는 일부 기존의 제조공정과는 다른 공정을 채택하여야 할 필요가 있다. 그러므로 나노분말 사용에 따른 고 성능화 이점이 제조공정의 변화에 따르는 어려움을 극복할 수 있어야 한다.

| 구 분                                                  | 응용 분야                                                                                |  |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 금 나노분말                                               | 나노골드비누, 스포츠로션, 화장품, 음용수, Semiconductor Luminous<br>Device, Drug Carrier              |  |
| 은 나노분말                                               | 화장품, Bio 관련제품(섬유, 도료, 플라스틱 등), 항균/살균/방오 재료                                           |  |
| 구리 나노분말                                              | 차폐재료(섬유, 벽지, 내장재 등)용 첨가재료, Carbonizing Additive,<br>각종 Ceramics Additive, 세라믹 소결 첨가제 |  |
| 철 나노분말                                               | 해양오염 방제, 초자성재료                                                                       |  |
| 구리합금 나노분말                                            | Engine Oil, Oil Additive, Grease Additive, Treatment, EMI 소재,<br>전자파 차폐재료            |  |
| Cu, Ni, C, Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub><br>혼합 나노분말 | 컴퓨터 모니터, 핸드폰 등 가전제품, 초전도성 재료, 차폐도료,<br>국방관련 무기체계                                     |  |

Table 2.4 Applied field of metal nano powder

Table 2.5 Applied field of ceramics nano powder

| 종 류                          | 화학식                            | 응 용 분 야                                        |
|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| Ferrite<br>(페라이트)            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 자기테이프, 컴퓨터용 기억재료, 영구자석, 자성유체 등                 |
| Zirconia<br>(지르코니아)          | $ZrO_2$                        | 공구, 절삭용, 기계 부품, 산소센서 등                         |
| Alumina<br>(알루미나)            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 공업용 사파이어, 루비, IC용 패케이지, 인공뼈, 인공치조,<br>나트륨램프용 등 |
| Silica<br>(실리카)              | SiO <sub>2</sub>               | 전자 재료, 광학 재료, 절연 재료 등                          |
| Silicon nitride<br>(질화규소)    | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | 세라믹 터빈이나 엔진 재료 등                               |
| Silicon carbide<br>(탄화규소)    | SiC                            | 연마재, 전기재료, 고온 구조재 등                            |
| Aluminum nitride<br>(질화알루미늄) | AlN                            | 고성능 다이지스터 등 기관재료 등                             |

## 2.3. 나노분말 제조기술

나노입자 기술이란 다양한 나노입자의 제조와, 이를 이용하여 복합적 기능 을 갖도록 성형 및 가공하는 기술을 말한다. 즉 요구하는 특성에 맞게 입자의 특성을 조절하여 나노분말을 제조하고, 이들 분말을 가공하여 최종제품을 제 조하는 공정이다. 이 기술은 크게 나노분말 제조기술과 나노분말을 이용한 2 차 가공제품 제조공정의 두 가지 핵심 기술로 나눌 수 있다.

이절에서는 기술평가의 주 대상인 나노분말의 요구조건 및 제조공정에 관하 여 기술하고자 한다.

나노분말의 제조는 기계적 에너지에 의한 입자들의 단순 파괴로는 용이하지 않다. 특히 금속과 같이 연성이 있는 재료인 경우는 이 방법으로는 나노입자 의 제조가 거의 불가능하고 분말입자가 심하게 변형되어 있어 고부가가치 소 재로의 응용에 제한적이다.

세라믹분말의 경우는 기계적 방법으로 나노분말 제조가 가능하기는 하나 분 쇄 중 불순물이 혼입되어 순도가 저하되는 단점이 있다. 금속 나노분말제조는 주로 특정분위기 내에서 과포화 된 금속 증기를 균일하게 응축시키는 공정이 이용되고 있으며, 이러한 금속 증기를 발생시키는데 사용되는 실질적인 방법 으로는 화학적인 방법과 물리적인 방법을 사용하고 있다.

화학적인 방법은 가스들 사이의 화학반응을 이용하여 재료의 증기를 발생시 키고, 물리적인 방법은 가열에 의해서 재료의 증기를 발생시킨 후 핵형성 및 성장을 적절하게 조절하여 나노분말을 얻는 방법이다. 일반적으로 물리적인 방법은 화학적 반응에 비해 불순물의 생성을 억제할 수 있어서 높은 순도의 분말을 생산할 수 있지만 생산성이 낮은 단점이 있는 반면, 화학적인 방법은 분말의 생산성은 높으나 합성되는 분말의 응집도가 높고 순도가 떨어진다는

-13 -

단점이 있다.

나노분말의 제조방법에 관하여는 2.3.3에 상세하게 설명되었다.

## 2.3.1 나노분말의 요구조건

나노분말재료는 그 분말 입자가 가지는 고유특성에 의해 잠재적인 가능성이 풍부한 새로운 기능재료로써 고온구조재료, 공구재료, 전기/자기재료, 필터 및 센서 등에의 응용이 기대되고, 재료분야 뿐만 아니라 산업전반에 걸쳐 새로운 기술 및 신 산업수요를 창출할 것으로 예상된다.

나노분말은 크기의 효과를 충분히 활용할 수 있을 정도의 크기로 제조가능 해야 하며, 경제성 있는 제조공정 및 처리공정의 개발로 분말의 제조 단가를 낮춰 기존의 제품을 대체하거나 신규제품 개발에 장애가 없어야 하며, 환경오 염을 야기하지 않아야 한다. 또한 대량생산이 가능하여 앞으로 시장수요에 적 절히 대응 할 수 있어야한다.

이와 같은 나노입자들은 입자의 고유한 특성 즉 입자크기소형화 및 비표면 적 증가에 따라 여러 가지 제조상의 어려움이 있다. 따라서 나노분말의 제조 공정에서 고려해야할 것들이 많이 있다. 대표적으로 고려해야 하는 것들을 요 약하면 다음과 같다.

첫째는 나노입자의 분산이 잘되어야 한다는 것이다. 나노입자들은 서로 반 데르발스 힘에 의해 응집체(agglomerate, aggregate)를 형성하고자 하는 경향 이 매우 강하다. 제조방법상에는 기상-액상-고상합성법 순으로 분말 응집도가 증가한다. 이와 같은 응집현상은 입자 나노화의 효과를 반감시킬 뿐만 아니라 제 2차 공정 시 불균일한 분산을 일으켜 문제점을 야기하기도 한다. 분말을 분산시켜야 하는 데 분산공정으로는 입자표면을 전기적으로 대전하는 방법, 계면활성제를 이용하는 방법, 입자의 표면을 개질하는 방법 등이 있다. 분산의 방법은 응용단계에서 요구되는 특성에 따라 적절히 선택되어야한다.

둘째는 표면의 안정성이 있어야한다는 것이다. 금속나노입자는 표면적이 매

우 커서 나노입자의 대부분이 표면에 노출되므로 분말의 반응성이 매우 높다. 따라서 공기 중에서 산화 및 이물질 흡착에 매우 민감하게 되는데, 표면에 산 화층이 형성되면 나노입자의 녹는점이 높아질 수 있고, 이물질의 흡착과 함께 나노입자의 표면 활성도 등과 같은 고유특성을 저해 할 수 있다. 또한 나노입 자의 순도는 주로 표면산화에 의해 좌우된다고 해도 과언이 아니다. 표면의 산화 정도는 만드는 방법 및 조건에 따라 달라질 수도 있고, 제조 후 공기 중 에 노출되어 산화가 일어날 수 있다. 따라서 어떻게 산화가 일어나는지를 알 아서 표면을 비활성화(passivation)하는 기술이 함께 해결되어야 한다. 따라서 원하는 크기의 분말을 제조한 후 공기 중에 노출되기 전에 제2차 공정에서 제 거 혹은 활용이 가능한 유기물을 도포(coating), 하거나 산화를 방지할 수 있 는 용매에 넣는 방법, 입자의 표면을 개질하는 방법 등이 있다. 산화(오염)방 지의 방법도 역시 응용단계에서 요구되는 특성에 따라 적절히 선택되어야한 다.

셋째는 나노입자의 평균크기 및 분포를 원하는 크기로 제어하는 것이다. 제 2공정에서 제조하는 입자크기는 나노입자의 물리/화학적 성질을 지배하기 때 문이다. 예를 들면 전/자기특성의 변화는 입자크기가 어느 정도 이하로 작아 져야만 나노입자 고유의 특성이 나타나기도 한다. 또한 입자크기에 반비례하 는 비표면적의 정확한 조절도 입자크기의 정확한 조절을 통해서만 가능하다. 특히 금속/세라믹 나노입자의 녹는점은 나노입자의 크기에 반비례한다. 이는 크기가 작아지면 열역학적으로 매우 불안정하게 되어 녹는점이 낮아지게 되기 때문이다. 즉, 나노입자의 녹는점은 벌크 금속의 녹는점에 비하여 현저하게 낮 아진다. 이와 같이 나노입자의 녹는점이 낮아지면 치밀화 시키기 위한 소결온 도를 낮출 수 있기 때문에 크기를 조절하는 것은 매우 중요하다.

넷째는 공정은 환경친화적이어야 한다. 또는 공정 중에 생긴 부산물의 회수

-16-

및 재활용이 가능해야한다. 현재 산업 전반에 걸쳐 새로운 기술 및 신산업이 발생하고 있는 데 이때 모든 생산 공정에서 환경친화적인 공정을 개발해야만 한다. 나노분말 제조 공정에서도 방법에 따라 부산물이 생기게 되는 공정이 있는 데 이의 처리/회수/재활용 방안이 강구되어야 한다.

다섯째는 나노입자는 크기가 매우 작기 때문에 어렵지만 입자의 결정구조를 조절할 수 있어야한다는 것이다. 대부분의 재료는 결정형태(비정질 포함)에 따 라서 나타나는 물리적/화학적 성질에 많은 차이가 난다. 이와 같은 결정구조 는 응용단계의 제품을 제조할 때 열처리 등을 통해서도 조절할 수 있으나, 대 부분 분말의 결정구조에 따라 용도가 한정될 수 있으므로 제조공정에서 분말 의 결정구조를 용이하게 제어할 수 있어야 한다.

여섯째는 상업성의 확보이다. 상업성은 분말의 생산성, 수율, 사용 에너지의 효율성, 공정의 안정성, 가격 경쟁력 등의 제고를 통한 안정적이고 경쟁력 있 는 생산기술 확보와, 나노 분말의 응용화 기술개발을 통한 기존분말시장의 대 체와 신규수요처 확대를 통한 시장개척을 통해서 확보해 나가야 할 것이다. 이와 같은 것은 앞에서 언급한 분산, 표면안정성, 입자크기조절, 환경친화성 공정개발, 및 결정성조절 등의 기술적 문제점들의 해결이 선행될 경우, 나노분 말 재료 자체가 가지는 고유특성에 의해 새로운 고기능성 재료로서 각광을 받 을 뿐만 아니라, 의학 및 생명공학 등의 각종분야에 그 응용이 확대될 것이다.

## 2.3.2 나노분말의 특성측정

제조가 완료된 나노입자는 공기 중 산화 및 수분흡수를 최소화하기 위해 진 공 혹은 불활성분위기에서 보관하거나, 적절한 안정화 공정을 거친 후 보관된 다. 이와 같이 제조된 분말은 제조공정의 적절성 및 제2차 공정의 사용가능성 여부를 판단하기 위하여 여러 가지 기본적 특성을 평가해야한다. 나노입자의 여러 특성평가기술 중 (1) 녹는점 (melting point), (2) 구조 (structure), (2)순 도 (purity), (4) 사이즈 (size), (5) 입도 (granularity), (5) (BET) 특성, (6) 성 형 및 소결성 (sintering property), (7) 표면산화정도를 측정하여 제조공정의 적절성판단 및 제2차 공정에 필요한 기본 자료로 활용할 수 있도록 하여야한 다.

이후는 나노입자의 기초적 특성인 사이즈, 순도, 구조, 상변화온도, 소결성, BET 특성, 표면 산화 등을 평가방법의 개요를 설명하고자한다.

나노입자는 bulk재료와는 다른 상변화 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따 라서 DSC (differential scanning calorimetry) 혹은 DTA(differential thermal analysis)등을 이용하여 상전이 온도를 측정하여야한다. 이는 나노입자가 상변 환시 열을 흡열 혹은 발열하므로 이것을 측정함으로써 상전이가 일어나는 온 도를 측정할 수 있다. 이와 같은 방법으로 측정된 온도는 ± 50℃ 오차 범위에 서 정밀도를 갖으며, 전이 전후의 상분석은 X선 회절기(X-ray diffractometer) 로써 확인할 수 있다.

결정구조는 입자크기와 함께 나노입자분말의 특성을 결정하는 주요인자이 다. 따라서 분말의 제조 및 열처리조건을 확립하기 위해선 공정 단계별 X-선 회절기 (XRD: X-ray diffractometer)를 이용하여 결정성(crystallinity) 및 결 정종류를 확인해 나가야한다. 특히, 나노입자는 그 사이즈에서 가장 안정한 구

-18-

조를 지니려고 하기 때문에 벌크와는 전혀 다른 구조를 지닐 수 있다는 점을 유의하여 측정하여야한다. 예를 들면 금속은 대부분 입방구조를 지닌다. 즉, 면심입방 (face centered-cubic)이나 체심입방 (body centered-cubic) 또는 육 방밀집구조 (hexagonal close packing)중 하나를 지닌다. 그러나 앞에서 언급 한 바와 같이 나노입자일 경우는 벌크금속일 때의 구조와는 전혀 다른 구조가 관찰되기도 한다.

대부분의 재료는 구성성분에 따라서 용융온도 및 결정형태가 달라진다. 나 노입자에서도 마찬가지이다. 따라서 나노입자제조에서도 대부분의 경우 고순 도의 분말을 제조하지만, 제2차 공정의 요구조건에 따라서 성분조절을 하여야 하는 경우 가 있을 수 있다. 이때 분말의 요구조건에 맞는 제품을 제조하기 위해서는 출발원료 및 최종분말의 성분을 분석할 필요가 있다. 나노입자의 순 도는 ICP-AES(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer) 를 사용하여 측정한다. 화학적 방법에 의해서 제조되는 나노입자의 성분은 원 료 및 제조조건에 의존하므로 원하는 조성의 분말을 얻기 위해서는 성분측정 을 통한 적절한 반응조건을 찾아야한다.

나노입자의 사이즈는 물리/화학적 특성, 녹는점, 분산성 등 다양한 물성에 직접영향을 미친다. 따라서 정확하게 나노입자의 크기 및 그 분포를 측정해야 한다. 1-10nm 크기의 나노입자의 사이즈는 투과전자현미경 (TEM: transmission electron microscope)을 사용하여 측정을 할 수 있다. 그러나 TEM은 주로 1차 입자(primary particle혹은 crystallite)의 형태 및 크기, 응집 체(aggregate)의 형성정도의 측정은 가능하나, 입도분포를 측정하기에는 측정 입자의 수가 적으므로 통계적 분석을 하기에는 한계가 있다. 따라서 입도의 분석은 메탄올 등 적절한 분산매에 나노입자를 초음파 등을 이용하여 분산시 킨 후 laser scattering방법 등을 이용한 적절한 입도분석장비를 사용하여 측

-19-
정해야한다. 10-100nm 크기의 나노입자는 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscope)을 사용해도 측정이 가능하다. 또한 BET등을 이용한 비 표면적 분석결과와 TEM/SEM/입도분포 측정 결과를 비교하여 입자의 응집 (aggregation)정도 등 분산상태도 조사해야한다.

나노입자는 표면원자수가 많고 매우 불안정한 상태이므로 주위의 분위기와 의 반응성이 매우 높다. 대부분 세라믹분말은 비활성 상태이므로 크게 문제가 되지는 않으나, 나노금속분말은 이와 같은 반응 때문에 나노입자의 특성유지 가 어렵고, 취급에도 주의를 요하며, 특성도 저하된다. 특히 산화성이 있는 나 노입자는 공기 중에서 급격히 산화되므로 취급에 특별한 주의를 요한다. 나노 입자의 표면산화를 연구하기 위하여 X-선 광전자분광기(XPS: X-ray photoelectron spectrometer)를 사용한다. 나노입자의 XPS 스펙트럼에서 peak 의 위치는 원소상태와 산화상태가 각기 다른 위치에서 나타나므로 산화상태를 알 수 있고 나오는 피크의 면적으로부터 산화정도를 파악할 수 있다. 또 산화 량이 많으면 XRD분석으로도 산화물의 피크가 나타나므로 이 방법을 적용하 여 측정할 수 있다.

나노분말을 원료로 하여 제품을 제조할 때는 기존의 공정을 변형하거나, 전 혀 새로운 공정을 개발하여야 한다. 제2차 공정개발은 수요처에서 할 수 있는 것도 있을 수 있으나, 나노분말 공급자가 분말의 용도별 제2차 공정에 필요한 공정조건을 개발하여 상품성을 확대해나가야 할 것이다. 즉, 분말의 기본특성 을 파악함은 물론, 나노입자는 기존의 수µm 단위입자와는 다른 분산, 성형, 소 결성 및 반응성을 가지므로 제2차 공정에 적합한 공정조건을 제시할 수 있을 정도도 분말의 특성을 우선적으로 파악하여 공급처에 공정조건을 제시할 수 있어야 시장 확대에 도움이 될 것이다.

#### 2.3.3 나노분말의 제조공정

나노분말이란 앞에서 언급한 바와 같이 1~100nm(원자크기는 0.2~0.7nm)의 크 기를 갖는다. 1nm는 보통 머리카락 굵기의 5만분의 1(10억분의 1m)크기임을 감안하면 원하는 특성의 나노분말을 재현성과 경제성 있게 제조하기 위해서는 특별한 공정을 필요로 함을 알 수 있다. 즉 나노입자의 크기는 상상을 초월할 만큼 작다. 콜레라균의 백분의 일에서 만분의 일 크기밖에 안되므로, 콜레라균 을 사람 크기로 확대한다면 보통 미립자(µm단위)가 빌딩 크기로 되고, 초미립 자는 사탕 알 정도밖에 되지 않는다.

나노입자의 반경은 수십Å에서 수천Å에 불과하므로 원자 수로도 겨우 수십 개에서 수십만 개 정도의 원자들로밖에 이루어져 있지 않다. 따라서 나노입자 를 제조하기 위하여 물질을 분자·원자 단위에서 제어하여 원하는 분말특성을 얻기 위한 특별한 제조공정이 개발되어야한다. 이와 같은 나노분말제조분야는 기존 물질의 변형·개조는 물론, 새로운 특성을 갖는 분말의 창출이 가능한 분야이다.

이와 같은 나노분말의 제조공정으로는 크게 출발원료와 최종나노입자의 크 기에 따라 Breaking-down(혹은 Top-down) process와 Build-up(혹은 Bottom-up) process로 나누기도 하고, 제조공정의 특성에 따라 물리적 방법과 화학적 방법으로 나누거나, 제조공정시 반응상 형태에 따라 기상, 액상 및 고 상법으로 나눈다. 대부분의 물리적 방법은 원료분말의 크기가 최종나노입자의 크기보다 크므로 Breaking-down process이며, 화학적 방법은 나노입자 구성 원자를 화학반응을 일으켜 제조하는 것이므로 Build-up process라 할 수 있 다. Table 2.6에 이들 분말의 제조방법을 구분하고 각 공정의 일반적인 특징을 정리하였다.

- 21 -

화학적인 방법은 가스들 사이의 화학반응을 이용하여 나노분말을 합성하며, 물리적인 방법은 가열에 의한 증발-응축 혹은 기계적 분쇄에 의해서 나노분말 을 제조한다. 물리적인 방법은 화학적 반응에 비해 불순물의 생성을 억제할 수 있어서 높은 순도의 분말을 생산할 수 있지만 일반적으로 생산성이 낮은 단점이 있는 반면, 화학적인 방법은 분말의 생산성은 높으나 합성되는 분말의 응집도가 높고 순도가 떨어지며, 환경오염을 일으킬 수 있다는 단점이 있다.

Table 2.6 A manufacturing process & characteristic of nano powder

| 구 분 | 공 정 |                                           | 특 징                                                                    |  |
|-----|-----|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--|
| 물리적 | 기상  | - 증발·응축법 (IGC, Inert<br>Gas Condensation) | - 원료물질→증기화→(반응)→응축<br>- 수 m의 무응집 분말제조 가능<br>- 대량생산(연속조업)에 문제점          |  |
|     | 고상  | - 기계적 milling법<br>- 급냉 응고법                | - 나노크기를 갖는 분말입자 제조 곤란                                                  |  |
| 화학적 | 액상  | - 침전법<br>- 분무법<br>- 수열법<br>- Sol-Gel법     | - 나노(~30)nm 분말제조 가능<br>- 입자크기 제어가 용이<br>- 무응집분말 제조가 어려움<br>- 입자형상이 불규칙 |  |
|     | 기상  | - CVC(IGC+CVD)법                           | - 반응성물질→증기화→분해/반응→ 응축<br>- 3~50nm의 무응집 분말의 대량 합성에 효과적                  |  |

나노분말의 제조법은 제조 중에 생기는 상에 따라 기상합성법, 액상합성법, 및 고상합성법으로도 나눌 수 있다. 기상을 이용한 대표적인 제조법에는 가스 증발-응축법(gas evaporation method)과 기상합성법(mixed gas method) 등이 있으며, 액체를 이용한 제조법에는 침전법(precipitation)과 분무건조법(spray drying) 등이 있고, 고상합성법에는 Milling과 같은 기계적인 힘을 이용한 기

-22 -

계적 분쇄법(mechanical pulverization)등이 있다.

일반적으로 액체를 이용한 제조법은 기상을 이용한 제조법보다 입자크기가 균일한 분말을 생산할 수 있고, 고순도 분말을 제조할 수 있는 장점을 가지고 있지만 입자의 응집을 방지하기가 어려우며, 입자형상이 다소 불규칙하다는 단점이 있으므로 이것을 방지하는 기술개발이 되어야한다. 또한 고상법 중 기 계적 분쇄법은 제조공정에서 불순물의 혼입을 방지하기 어려우며, 응집화 현 상이 심한 반면 여러 성분을 동시에 나노 입자화 할 수 있으므로 복합성분의 나노분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 한편 기상반응을 통한 제조법은 입 자크기의 균일성이 좋고 고순도의 입자를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 입자 의 응집을 방지할 수 있어 장래 산업화를 위한 유망한 나노분말 제조법으로 각광을 받고 있다.

여기서는 각각의 공정의 특징을 개괄적으로 살펴보고 이들의 장단점에 대해 살펴보고자 한다.

#### 2.4. RF 플라즈마기술

본 연구에서 사용되는 나노분말은 이 방법에 의하여 제조된 것으로 이 방법 의 제조 과정 및 특징을 상세히 기술한다.<sup>26)</sup>

# 2.4.1 나노분말 합성방법

RF플라즈마 기술은 13.56MHz 고주파유도 RF-플라즈마 반응로 시스템에서 아르곤가스(Ar)를 유도 RF 방식으로 플라즈마를 발생시켜 출발물질을 1차 1,000 - 10,000°K로 용융하고, 2차 6,000 - 40,000°K로 증발시켜 물질을 기체 상태로 만든 후 응축(condensation)시켜 나노분말을 합성하는 방법이다. 즉 이 방법은 앞서의 기술개요에서 설명한 증발-응축법 중 한 방법이다.

양산용 유도 RF 플라즈마 반응으로 나노 분말을 제조하기 위한 시스템은 플라즈마 전극과 플라즈마 Reaction chamber, Ceramic tube, 석영관 등으로 구성되어 있다.

나노소재를 만드는 방법은 Top-down방식과 Bottom-up방식의 두 가지로 구분 될 수 있다. 쉽게 말하면 전자는 기존의 재료를 부수거나 녹이거나 자 르거나 해서 나노소재를 제작하는 것이고, 후자는 원자나 분자의 제어를 통해 나노소재를 만들어 가는 것이다. 본 방법은 원하는 조성의 원료를 plasma로 용융→증발→응축시켜 분말을 제조하는 것이므로 Top-down방식이라 할 수 있다. 그러나 반응기내에 분위기도 조절하여 증발된 분말은 분위기가스와 반 응시켜 화합물나노분말도 제조할 수 있으므로 일부 Bottom-up 방식도 포함한 다 할 수 있다. Fig. 2.1에 Top-down방식과 Bottom-up방식에 관한 개념도를 나타내었다.

- 24 -

인류가 처음으로 돌을 쪼개서 연장을 만든 이후 현재까지는 기존 재료를 작 게 만들어 나간다는 것은 그리 어려운 것은 아니었다. 그러나 나노입자를 제 조하는 것은 기존 입자미세화 기술로는 제조자체가 매우 어렵다. 즉 그 크기 가 100nm이하로 작아지면 신물질을 만들어내는 것에 버금간다고 할 수 있다. 더구나 기존 재료들을 기계적 방법으로 분쇄한다는 것은 앞에서 언급한 것처 럼 나노분말 제조에 효과적인 방법이 아니고, 재료자체가 지닌 근원적인 한계 때문에 나노입자로 만들기에는 매우 어렵다. 평가대상 장비를 이용한 금속나 노분말 제조방법은 복합 열플라즈마를 이용하여 원하는 조성의 원료를 증발→ 응축하여 제조하는 것으로 Top-down 방식에 속한다고 할 수 있다.

기존에 알려진 열 플라즈마방식은 원료분말(precursor powder)을 plasma 가 열 영역 내에 체류하게 하여, 나노크기의 분말 vapor를 생산하고 이것을 불활 성 기체와 접촉, 냉각시켜 입자의 크기를 만들어 내는 방법이다. 이와 같은 방식으로써 나노 크기의 소재를 제조하는 것은 정밀 제어가 가능하고 99%이 상의 균일한 고순도의 품질을 얻을 수 있는 장점이 있으나 분말합성 단가가 높다는 단점이 있다. 왜냐하면 ①플라즈마를 발생시키는 기존 토치시스템의 RF전기에너지를 플라즈마로 전환시킬 수 있는 효율이 20%미만이고, ②출발원 료가 공급되기 시작하면서 출발원료가 받아들이는 플라즈마에너지가 낮아 초 기에 공급된 전기에너지가 나노 크기의 분말을 합성하는데 소요된 비율이 낮 으며, ③반응관 내벽의 분말흡착으로 나노분말의 손실이 60% 이상이 되며, ④분말 포집관에서 포집망에 의한 손실도 발생하기 때문이다. 따라서 초기원 료대비 나노분말 수율은 3%미만이 되는 것으로 알려져 있다. 또한 금속 나노 분말들의 공기와 급격한 산화반응으로 인한 폭발 위험성 및 분말의 응집으로 인한 문제점등이 해결되어야하는 공정이다. 따라서 이 방법으로는 금속 분말 의 안정화 기술과 분산기술, 나노크기 분말분급기술이 없는 관계로 금속 분말

-25-

에 비해 조업이 안전한 세라믹분말 제조에만 사용한 방법이다. 즉 이와 같은 DC, RF, DC-RF등의 플라즈마 토치를 이용한 반응로 시스템을 이용한 것은 실험실 수준에서 3%미만의 수율로 나노분말이 반응성이 없는 산화물 계통, 즉 알루미나와 같은 세라믹분말 에서만 사용이 가능하다. 또한 이 방법은 플 라즈마의 제어가 매우 힘들고, 반응로내의 수증기와의 폭발적 반응 및 분말흡 착 문제가 매우 심각한 문제를 일으킬 수 있다.

반면에 연구대상 기술인 플라즈마 반응로(제품번호:NPC-2002-1)의 경우는 에너지효율 90%이상을 달성할 수 있으며, 전체시스템의 제작기술 및 공정(분 말안정화기술, 자동 분산-분급 기술, Packing 기술 등)이 보완되어 나노분말수 율도 거의 70% 이상의 효과를 볼 수 있다. 따라서 기존기술로는 불가능한 것 으로 알려져 있었던 금속나노분말을 제조할 수 있다. 따라서 연구대상 기술은 기존의 토치시스템이 가지고 있는 에너지 효율 및 분말 수율에 대한 단점을 보완하여(기존기술 대비 약30배 이상의 성능을 향상) 생산성 및 경제성을 갖 추었다.



Fig. 2.1 Schematic diagrams of top-down method and bottom-up method

## 2.4.2 구조의 특징

연구대상 장치의 핵심 부분인 플라즈마 토치 부분의 구조는 조립 및 수리가 용이한 모듈 방식으로 설계되었다. 장치의 구성은 플라즈마 발생 및 분말주입 모듈과 1차 반응관 모듈, 2차 반응관 모듈로 나뉘어져 있는데 특히 생산하려 는 나노 분말의 종류에 따라 2차 반응관 모듈의 길이 및 분말 응집현상 방지 를 위한 조절을 유연하게 할 수 있는 구조를 갖고 있다. 또한 타 장비와 차별 되는 핵심기술은 1차 반응관 모듈과 2차 반응관 모듈 사이에 삽입되는 유체역 학적 원리를 이용한 분말 응집 현상 방지 시스템이라 할 수 있다. 본 모듈은 합성된 나노분말의 응집을 방지시키기 위하여 기체와류 속에 가두어 둠으로써 벽면 응집을 최대한 방지하고, 분말 수율을 극대화할 수 있다. 이렇게 함으로 써 기존 장치에 비해 수율이 현저하게 향상되어 제조원가를 획기적으로 낮출 수 있는 공정이다.

기존의 장비들과 같이 플라즈마를 가두는 용기로 석영관을 사용하는 것은 동일하나, 기존 장비들은 플라즈마가 석영관 내부표면에 직접 당는 것과는 달 리 본 장비는 석영관 내부에 세라믹으로 만들어진 분말 응집 방지 모듈이 10,000。K 이상의 고온 플라즈마와 석영관이 직접 접촉하는 것을 방지하므로 석영관의 파괴를 방지할 수 있다. 내부에 설치된 세라믹은 고온 플라즈마에 의해 가열되는 데, 이 세라믹에서 발생하는 열은 일차적으로 유입되는 아르곤 가스에 의해 냉각되고, 복사(radiation)에 의해 15~20℃정도의 절연 냉각수로 냉각되고 있는 석영관에 의해 흡수되어 냉각되게 된다. 그러나 정상조업 (steady state operation)상태가 되면 어느정도 고온으로 유지되고 있으므로, 분말의 불규칙한 유입으로 인한 플라즈마의 꺼짐 현상이 발생하더라도 고온세 라믹 관에서 발생하는 자유전자에 의해 RF 정합 회복이 빠르다는 특징이 있

-28 -

다.

본 장치의 토치 부분이 구조적으로 2단으로 구성되어 있는 이유는 1단 모듈 에서 주입된 원료분말을 완전히 용융시키고, 2단 모듈에서는 용융금속을 완전 히 기화시키기 위함이다. 이러한 구조의 장점은 ① 각 모듈의 역할이 분명하 므로 모듈별 조업조건 즉 RF power의 출력, 주입 분말의 최적 량, 유입가스 흐름 량 등을 정확히 계량화하여 자동화 할 수 있다는 것이며, ② 1단 모듈에 서 플라즈마가 꺼지는 응급 상황이 발생하더라도 2단 모듈에 플라즈마가 1단 모듈의 플라즈마 복구 및 분말 유입량 조절을 위한 feedback 시간을 충분히 확보 할 수 있는 강점이 있다. 실제적으로 이러한 원리를 이용하여 각 1, 2단 모듈의 반향(reflected) RF출력과 분말의 주입량, 유입 아르곤가스의 량, 분말 응집방지용 아르곤가스의 량이 서로 연동되어 자동으로 최적의 조건을 찾는 인공 지능형 실시간 제어시스템이 개발되어 있다.

본 제조 장비의 또 다른 특징으로는, 대부분의 기존 장비에서는 사용 가스를 대기로 방출하여 소모하는 반면, 본 시스템은 플라즈마 발생용 및 분말 응집 방지용 아르곤 가스를 정제 및 압축 순환시켜 재활용하게 되어 있다. 이는 생 산원가를 낮출 수 있는 중요한 요소 중 하나이다.

# 2.4.3 기능적 특징 및 장점

본 장치의 기능적 특징은 세라믹뿐만 아니라 금속나노분말의 양산도 가능한 장치라는 것이다. 보통의 장치들은 나노분말 포집 부분의 취약성 및 전기폭발 법이나 액상법과 같은 것은 제 2공정에 영향을 주는 passivation 때문에 폭발 성이 강한 금속 나노 분말의 경우에는 적용하기 힘들다. 그러나 본 장치는 플 라즈마 토치 부분 밑에 모듈 방식으로 부착될 수 있는 고속 열 교환을 통한 분말 입도제어 시스템 및 분말 안정화 시스템으로 이와 같은 문제를 해결하였 다.

고속 열 교환을 통한 분말 입도제어 시스템은 두 가지 특징을 갖고 있는데, 첫째는 조업되는 분말의 종류, 원하는 나노 분말 입자의 크기에 따라 열 교환 시스템의 온도를 제어하여, 입도를 제어 할 수 있게 되어 있으며, 둘째는 입도 가 제어된 나노 분말을 포집 모듈까지 운송하는 시스템은 단열 팽창 및 압축, 초정밀 가공을 통한 분말 이송 시 표면 응집 및 분말의 손실 율을 최소화 할 수 있다는 것이다. 또한 토치 부분의 1,2 단 모듈에 부착되어 있는 플라즈마 압축 시스템은 플라즈마를 압축하는 효과와 벽면으로 분말이 흡착되는 것을 방지해 주는 이중의 효과가 있다. 더욱 특이한 점은 자성을 띄는 원료 분말을 사용하는 경우에는 자기장을 이용한 플라즈마 압축시스템을 사용할 수 없는 데, 이 경우를 대비하여 분해 및 조립이 가능한 지그를 사용하여 장비사용의 유연성을 확보하였다.

## 2.4.4. 공정의 특징

본 장비의 나노 분말 제조 공정상의 특징은 나노 분말 합성 시 마이크론 크 기의 원료 분말이 완전히 나노 분말이 될 때까지 반응 모듈을 반복하여 거치 게 함으로써 나노 분말의 양산수율을 극대화 할 수 있다는 점이다. 또한 세라 믹 및 단원자 금속, 복합원자 금속 등 다양한 원료 분말에 적용할 수 있는 장 점이 있으며, 각 분말의 종류, 입도별 공정의 체계화 및 DB화가 가능하여 양 산 자동화가 가능하다.

특히 특허를 출원 중인 금속 분말의 안정화기술 및 공정기술이 확보되어 나 노 분말의 양산 체제에 대한 전체 plant의 공학설계가 진행 중이다. 기존의 기 술은 분말의 안정화 처리 후 분급을 통하여 산업적으로 활용하는 방법인데 반 하여 안정화/포집/분급이 동시에 처리되는 시스템을 개발하여 제작 중이다. 공정상 원가 절감의 최대 걸림돌은 RF power의 정합을 최적으로 하여 전력 손실을 최대한 줄이는 것인데, 이미 90%를 상회하는 정합 기술을 확보하고 있으며, analog feedback을 통한 RF 전력 공급 자동화가 구현되었다.

#### 2.4.5 기술적 경쟁력

본 장치의 기술적 경쟁력은 국내 및 국외에서 개발된 다양한 나노 분말 양 산용 플라즈마토치에 비해, 단순한 물리적 원리를 이용하여 생산 수율 면에서 획기적인 진보를 가져왔으며, 입도의 제어, 입자의 결정상 제어 및 나노 금속 분말 산화방지층의 제어를 정교하게 할 수 있는 장점을 갖고 있다.

또한 최대 50kW정도의 RF 전력을 사용할 수 있는 시스템으로 최고 200,000K까지 온도를 올릴 수 있어 용융이 어려운 산화물, 질화물, 탄화물, 붕 화물 등의 나노 분말도 합성 할 수 있으며, 금속과 금속간의 합금분말이나 금 속과 세라믹과의 복합분말도 합성할 수 있다는 강점이 있으며, 결정상을 제어 하여 특수한 기능을 갖는 고기능성 분말도 합성이 가능하다. 이와 같은 각종 나노 크기의 분말들을 저렴한 비용으로 양질의 고순도 분말을 양산할 수 있다 는 것은 산업에의 응용에 있어서 장점이라고 본다.

현재 마이크론 크기의 분말가격은 Ingot 가격의 2배에서 3배 정도인데 비 해 나노 크기의 분말은 마이크론 분말들에 비해 10배에서 1,000배에 이르고 있다. 이와 같은 가격은 나노 크기의 분말이 갖는 특성 중에서도 형상, 순도, 결정구조, 입도분포 등이 주요한 가격 결정요인이 되나 본 장비의 사용으로 대부분의 분말특성을 원하는 대로 조절이 가능하고, 양산이 가능하므로 고부 가가치 나노분말의 제조가 가능한 기술이다.

Fig. 2.2는 나노분말의 제조공정의 개요를, Fig. 2.3은 장치의 개요를, Fig. 2.4는 제작된 장치를 나타낸다.



Fig. 2.2 The process schematic of nanodispersed powders using RF plazma



Fig. 2.3 Schematic diagrams of nanodispersed powders using RF plazma



Fig. 2.4 A equipment which generates RF plazma inducted by 13.56MHz high frequency

# 제 3 장 윤활유 및 첨가제

어떤 물체가 그것이 접해있는 면에 따라 움직이려 할 때는 그 운동을 방해 하려는 힘이 발생하는데 이를 마찰이라 한다. 윤활이란 움직이는 두 물체 사 이에 기체, 액체, 반고체, 고체 및 이들의 혼합제를 넣어 두 물체가 서로 접촉 할 때 생기는 마찰저항을 줄이고 마모를 방지하는 작용이다. 즉 고체로 부딪 치는 마찰을 저항이 비교적 적은 액체나 반고체 상태의 마찰로 바꾸어 주는 것이다. 윤활유는 이러한 윤활작용을 하는 액체 상태의 오일을 일컫는 말이다.

#### 3.1 기관의 윤활

엔진은 수백 개의 움직이는 기능부품으로 구성되어 있으며, 마찰 접촉운동 을 해야 하는 개개의 부품은 유막에 둘러싸여 마찰을 줄이면서 내구성이 확보 될 수 있도록 윤활이 원활하게 이루어져야 한다. 만약 윤활유막이 형성되지 않은 상태에서 엔진 부품이 미끄럼 마찰운동이나 회전운동을 하게 되면 금속 간의 접촉으로 인한 건조마찰과 이에 따른 마멸이 발생하게 된다. 즉 기계의 마찰부분에 유막을 형성, 마찰을 적게 하며 타버리거나 마모되는 것을 방지하 고 동력의 소비를 적게 하여, 기계효율을 좋게 하는 것이 중요하다. 기관에서 의 윤활유는 이러한 역할을 하고 있다.

# 3.1.1 윤활영역의 종류

유체윤활(full-film lubrication)은 두터운 유막에 의해 두 마찰 면이 완전히 분리되는 가장 이상적인 윤활 상태를 말하며 이러한 상태는 양호한 설계, 적 당한 속도 및 하중, 충분한 급유상태에 있을 때 유지된다. 이때의 마찰은 윤활 유의 점도에만 관계될 뿐 금속의 성질과는 무관하다.

경계윤활(boundary lubrication)은 유체윤활 상태에서 하중이 증가하거나 유 온이 상승하여 점도가 떨어져 유압만으로는 하중을 지탱할 수 없는 상태를 말 한다. 이때는 유성(油性:유막의 성질)이 관계되며, 윤활유의 점도는 그다지 중 요한 성질이 아니다. 경계윤활은 고 하중 저속상태에서 일어나기 쉽고, 특히 시동이나 정지 전후에 반드시 일어나는 특징이 있다.

국압윤활(extreme lubrication)은 하중이 더욱 증대되어 마찰면의 온도가 높 아지면 결국 흡착유막으로는 하중을 지탱할 수 없게 되어 유막이 파괴되는 현 상을 말한다. 이때는 금속 접촉이 일어나 접촉 부분에 융착 현상이 일어난다. 오일의 점도나 유성으로는 해결할 수 없고 극압제라고 불리는 염소, 인, 황 등 유기화합물을 첨가하여 금속면의 돌출부와 화학적으로 반응시켜 금속화합물을 만든다.

Fig. 3.1 ~ Fig. 3.3은 위에서 설명한 윤활의 종류를 그림으로 나타낸 것이 다.



Fig. 3.1 Schematic of full-film lubrication



Fig. 3.2 Schematic of boundary lubrication



Fig. 3.3 Schematic of extreme lubrication

#### 3.1.2 윤활작용

윤활작용은 감마작용을 말하며 일반적으로 기계 윤활에는 다음과 같은 기능 이 있다

첫째 윤활 작용은 금속과 금속 혹은 금속과 비금속간의 마찰을 줄이는 즉 마찰저항을 적게 하는 작용으로 윤활의 최대 목적이다.

둘째 냉각 작용은 윤활부위에는 항상 마찰열이 발생하게 마련이며 이 열이 제거되지 않으면 국부적으로 고온이 되어 마침내 녹아 붙게 된다. 윤활제는 마찰열을 흡수하여 다른 곳으로 방출시키는 것이 중요한 임무이다. 특히 내연 기관에 있어서는 중요한 일이다.

셋째 응력분산 작용(역학적 분산작용)은 윤활부분에서는 국부적 또는 순간 적으로 고압이 걸리므로 유막이 파괴되어 마찰부위가 접촉되기 쉽다. 윤활유 는 액체의 성질로서 부분압력을 균등하게 분산시키는 작용을 하며 이것을 응 력분산작용이라 한다. 엔진과 같이 진동적인 하중이 많이 작용하는 윤활에는 중요한 성질이다.

넷째 밀봉 작용은 실린더 윤활에 있어서 피스톤링이 고압작동가스의 누설을 방지하지만 이때 윤활유는 이것을 도와준다. 이것을 밀봉작용이라 하며 윤활 유의 중요한 성질중의 하나이고 윤활유의 점도, 점도지수, 유막구성력 등이 관 계된다.

다섯째 방청 작용은 윤활유에 수분이 작용하면 금속은 녹이 슬거나 부식된 다. 따라서 윤활제는 윤활 면에서 수분 또는 부식가스의 침투를 방지하지 않 으면 침투한 후에도 이것을 치환하여 제거하여야 한다. 이러한 작용을 방청 작용이라 한다.

여섯째 세정 작용은 윤활부위에 고형협잡물(공기 중의 먼지, 마모금속, 슬러

지 등)이 있으면 마모가 현저하게 증가되어 마찰 면이 상하게 되며 이러한 협 잡물을 제거하는 작용을 말한다.

기계 윤활은 이러한 종합적인 작용을 하며, 윤활유는 각각의 용도에 따라 필요한 성질을 향상시켜 제조한다. 예를 들면 엔진유는 감마작용, 냉각작용, 응력분산작용, 밀봉작용, 방청 작용이 요구되며, 그리스는 감마작용, 밀봉작용, 방청 작용이 요구된다.

## 3.1.3 윤활유의 물리·화학적 성질

점도는 윤활유의 선정에 있어서 가장 중요한 항목 중의 하나이다. 액체가 유동할 때 나타나는 내부저항의 척도로 일정량의 시료가 일정한 온도에서 일 정한 거리를 통과하는데 걸리는 시간을 측정하여 구한다. 윤활유에서는 절대 점도를 밀도로 나눈 동점도를 이용한다.

동점도:Stokes(cm/sec), 동점도를 CGS단위로 표시하는 것을 Stokes라 하며 그 1/100을 Centistokes(cSt)라 한다.

일반적으로 산업용윤활유의 제품 번호는 40℃ 일 때 동점도를 나타낸다.

점도지수는 온도의 변화에 따른 윤활유의 점도변화를 나타내는 수치로 값이 큰 경우가 온도변화에 대한 점도의 변화가 작다.

전산가는 윤활유의 산화정도를 예측하는 수치이며 열, 공기, 배기가스와 접 촉함으로써 산화가 일어나고 이로 인해 이 값이 증가한다.

시료의 색을 기준으로 색도의 등급에 따라 구분하여 숫자로 표시한다. 윤활 유 제품의 색상이 서로 다른 이유는 각종 색깔을 띠는 첨가제들이 포함되어 있기 때문이며 색상이 밝거나 어둡다고 해서 품질에 차이가 있는 것은 아니 다. 즉 윤활유의 색상은 특별한 경우를 제외하고는 품질과는 전혀 무관하다.

비중은 표준물질의 밀도에 대한 어떤 물질의 밀도의 비이다. 윤활유에서 사용될 때에는 규정된 윤활유인지 또는 이물질이 혼합되었는지를 알기 위한 것이다.

유동점이란 오일이 흐를 수 있는 가장 낮은 온도, 즉 유동성을 잃기 직전의 온도를 말한다. 크게 파라핀 왁스가 결정화됨과 동시에 결정격자 중에 유분을 흡수함에 따라 전체가 고화되는 현상이 일어나는 Wax Pour Point와 온도가 하강함에 따라 점도가 극단적으로 커져서 일정 온도 하에서는 유동되지 않는

- 40 -

현상이 발생하는 Viscosity Pour Point가 있다.

윤활유는 다수의 화합물로 이루어진 혼합물이기 때문에 일정한 비점을 갖지 않는다. 또한 중질유이므로 상압에서는 분해를 일으켜 증류할 수 없으므로 감 압 증류하여 얻은 분류성상에 따라 비점 범위를 나타낸다. 인화점은 오일을 가열해서 발생한 증기에 불꽃을 접근시켰을 때 순간적으로 증기에 불이 붙는 온도이다.

연소점은 오일을 가열하여 증기의 발생이 심해지고 불꽃을 접근 시켰을 때 연소가 계속되는 온도이다.

#### 3.2 기관의 윤활제

자동차에 사용되는 윤활유는 크게 엔진오일 (가솔린 엔진 오일, 디젤 엔진 오일), 기어오일(수동기어 오일, 자동변속기 오일), 브레이크 오일로 분류될 수 있다. 엔진은 연료를 연소시켜 자동차를 움직이게 하는 원동력인 만큼 가장 많은 양의 오일을 필요로 하며 엔진의 효율적인 운전은 엔진오일의 제 기능을 충분히 발휘할 수 있는가의 여부에 따라 좌우된다. 여기서는 가장 큰 비중을 차지하고 있는 엔진오일을 이해하기 위해서 엔진 내에서 엔진오일의 역할 및 기능을 알아본다.

#### 3.2.1 엔진오일의 역할

엔진을 가장 효율적으로 작동시킬 수 있는 요인은 엔진오일의 성능을 충분 히 발휘할 수 있도록 설계하고 제조하는 것이다. 자동차의 엔진오일이 내연기 관에서 수행해야 할 세부적인 역할을 살펴보면 아래와 같다.

자동차의 초기 시동 시 최상의 작동조건은 배터리, 점화장치, 연료의 휘발성 및 공연비에 의하여 결정되고, 뿐만 아니라 엔진오일의 초기 유동성에 따라 크게 좌우된다. 초기 시동온도에서 엔진오일의 점도가 너무 높은 경우는 엔진 내의 상대 접촉 운동부에 부하가 걸리게 되어 신속한 시동이 걸리지 않는다. 온도가 낮아지게 되면 모든 오일의 점도가 높아지게 되므로 겨울철에 사용되 는 오일은 엔진의 적절한 회전속도를 낼 수 있도록 충분히 점도가 낮아야 하 며, 마멸 발생을 방지하기 위해 신속히 베어링으로 공급될 수 있을 정도로 충 분한 초기 유동성을 가져야 한다. 또한 엔진이 정상 운전온도에 이르렀을 때 충분한 유막을 형성할 수 있을 정도로 높은 점도를 가지고 있어야 한다. 즉,

-42 -

자동차에서 엔진오일 점도는 대단히 중요한 파라메타로 엔진의 초기 시동성과 밀접한 관계를 맺고 있다.

엔진이 작동하면 엔진오일은 각 부품의 마멸과 고착현상을 일으킬 수 있는 금속간의 접촉을 방지하기 위하여 움직이는 금속표면을 윤활하도록 엔진 내를 순환하여야 한다. 메탈 베어링과 실린더 벽에 부착된 오일의 박막은 오일의 공급량과 부품의 움직임 또는 압력에 대단히 민감하므로 적절한 유동성을 가 진 오일이 공급되어야 한다. 오일이 일단 미끄럼 마찰작동 부위에 도달하면 오일은 윤활작용을 하게 되고, 또한 유막형성으로 작동되는 마찰표면에 대한 마멸을 방지하는 기능을 하게 된다. 엔진 내에는 많은 부품이 있어서 오일은 두 표면간의 완벽하고 파단되지 않는 강인한 유막을 형성하여야 함은 물론 증 발이나 소모에 의한 부족량을 계속적으로 보충해야 한다.

윤활유 공급이 원활한 완전 유체윤활 상태에서는 유막에 의하여 두 개의 금 속 간 미끄럼 마찰접촉이 분리되므로 엔진 내 각 부품간의 금속 간 접촉은 일 어나지 않는다. 이런 부품간의 상대운동은 윤활유 자체의 유체저항을 극복할 수 있을 정도로 상대운동에 드는 힘이 커지게 된다. 그러나 오일은 유막의 파 단을 방지하기 위하여 점도가 높아야 하지만, 필요 이상으로 높아서는 안 된 다. 자동차 제작회사에서는 대기온도를 감안하여 SAE 점도등급에 따라 적당 한 점도등급을 사용하도록 추천한다. 이러한 추천은 정상적인 운전조건에서 윤활유가 적정한 수준의 점도를 갖도록 해주는 것이다. 오일이 오염되면 오일 의 점도는 변하게 된다. 미립자(soot), 산화 생성물 또는 슬러지(sludge)가 혼 입되면 점도는 상승하게 되고, 반대로 연료가 희석되면 점도가 저하하게 된다. 점도가 상승되든지 아니면 저하되든지 간에 어떠한 경우에도 엔진에는 좋지 못한 결과를 가져오게 된다. 그러므로 엔진오일의 오염수준이 최저가 되도록 관리하는 것이 중요하며, 이러한 최상의 윤활관리를 위하여 적정한 주기로 오

- 43 -

일을 교환해주는 것이 가장 좋은 방법이다.

연료가 연소실에서 완벽하게 연소되면, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)와 물(H<sub>2</sub>O)을 생성 한다. 그러한 내연기관에서 연료가 모두 연소하기란 어려우며, 일부 불완전 연 소된 가솔린이나 디젤은 연소 중에 복잡한 화학적 변화를 일으키게 되고, 어 떤 경우에는 미립자(soot)와 카본 퇴적물을 생성하게 된다. 이렇게 발생된 카 본의 일부는 연소된 연료의 일부와 함께 배기장치의 머플러를 빠져나가 검은 매연이나 심한 악취를 내게 된다.

특히 연료와 공기의 혼합기의 농도가 너무 짙거나 연소실에서 점화되지 않 는 일이 발생할 경우에도 배출가스가 발생하기 쉽다. 일부 미립자와 불완전 연소된 연료가 피스톤 링을 거쳐 크랭크케이스로 유입될 경우에는 수분과 혼 합되어 슬러지를 비롯한 엔진내의 주요 부품에는 바니쉬(vanish)상의 퇴적물 을 형성하게 된다. 슬러지가 발생하게 되면 오일 통로를 막아 오일이 흐름이 감소하게 되며, 바니쉬는 적절한 유막을 두고 결합되어 움직이는 부품사이에 끼어들어 오일의 순환을 방해하게 되므로 엔진부품을 고착시킴으로써 기능장 애를 유발해 결국에는 엔진 각 부품의 조기 손상을 일으키게 된다.

고품질의 엔진 오일을 개발하는데 있어서 기본적인 목표는 엔진 각 부품의 청정성을 유지해야 함은 물론 엔진의 정상적인 운전을 방해하는 슬러지와 바 니쉬상의 퇴적물 생성 억제에 유의해야 한다. 엔진에서 슬러지의 형성은 일반 적으로 엔진의 운전 온도가 낮다는데 문제가 있다. 엔진내의 슬러지 퇴적물은 응축된 수분, 먼지, 열화 된 오일에서 생성된 물질, 그리고 불완전연소 생성물 이 혼합되어 발생된다.

슬러지를 형성하는 물질은 대부분 오일 필터로 제거할 수 없을 정도로 아주 미세한 물질들이다. 또한 이러한 물질은 엔진부품에 부착된 유막의 두께보다 도 훨씬 작아서 그 작은 상태로 부착되어 있다든지 오일 중에 잘 분산되어 있

- 44 -

는 한 엔진의 마찰부에는 마멸 등의 손상을 입히지는 않는다. 하지만 오일을 사용하는 중에 이러한 물질의 양이 증가되면 이들 물질들이 서로 결합하여 더 욱 큰 입자로 되면서 오일의 흐름에 지장을 주게 되면서 오일의 공급 상의 문 제점을 발생하게 된다. 슬러지의 형성은 엔진의 운전속도가 낮은 경우 크랭크 케이스에 응축된 수분에 의해 더욱 악화된다. 크랭크 케이스내의 엔진오일이 퇴적하게 되는 슬러지를 형성하게 되는 물질의 정도는 몇 가지 운전 조건의 요인에 관련이 있다. 시동 시에 초크가 고정되어 연료가 공기의 혼합기 농후, 에어클리너의 오염, 점화 불량 요인이 작용할 경우에 슬러지가 퇴적되는 정도 가 증가하게 된다. 첨가제가 전혀 공급되지 않은 기유는 엔진 내에서 이러한 오염물질로 인하여 다량의 슬러지를 형성하거나 응집되는 것을 억제할 수 있 는 능력이 거의 없으므로 첨가제인 청정 분산제를 사용하여 오염관리를 한다. 청정 분산제는 엔진의 주요부품들을 깨끗하게 유지하여 주고 오일에 혼입된 오염물질들을 작은 입자의 형태로 오일 중에 분산시켜서 정기적인 오일교환 시기에 제거될 수 있도록 해야 한다.

피스톤 링과 실린더 벽면에 윤활유가 원활하게 공급되어 윤활 역할을 수행 하기 위해서 오일은 피스톤 탑링(top ring) 부위까지 도달하여야 한다. 그러면 탑링과 연소실 벽면에 공급된 엔진오일은 마찰열과 연소열의 불꽃에 노출되면 서 결국 그 일부는 연소되어 없어지게 된다. 최신의 오일 정제 기술로 생산된 윤활유는 이러한 조건하에서 깨끗이 타서 없어지든가 카본을 약간 혹은 전혀 남기지 않는 오일을 생산해 낸다. 엔진오일에 사용된 청정 분산제는 피스톤 링 홈(groove)에서 링이 자유롭게 움직일 수 있도록 해 줌으로써 압축압력을 균일하게 유지해 주고, 연소실에 달하는 오일의 양을 최소한으로 줄여준다. 오 일의 자연 소모량을 줄여줄 뿐만 아니라 연소실 내의 퇴적물을 최소한으로 줄 여주는 더욱 중요한 역할을 하는 것이다. 연소실에 퇴적물 발생이 과도하지 않도록 하기 위해서는 엔진오일은 다음 두 가지를 필요로 한다. 오일은 링을 자유롭게 운동하도록 연소실에 들어가는 오일의 양이 최소가 되도록 하고, 연소실내에 유입된 오일은 가능한 한 깨끗 이 타서 없어져야 한다.

엔진에 주입되는 물과 부동액의 혼합액은 엔진의 실린더 헤드, 실린더 벽 및 밸브 등만을 냉각하며 크랭크축, 메인베어링, 커넥팅 로드 베어링, 캠축과 그 베어링 및 피스톤을 비롯한 엔진의 아래 부분에 위치한 많은 부품들은 대 부분 엔진오일에 의해 냉각된다. 이러한 부품들은 절대로 넘어서는 안 될 절 대온도 한계치를 가지고 있다.

몇몇 부품은 상당히 높은 온도까지도 운전이 가능하나 메인 베어링이나 커 넥팅 로드 베어링과 같은 부품은 마찰열에 기이한 열 손상을 방지하기 위하여 비교적 냉각된 상태로 운전되어야 하나, 지나치게 낮으면 연소효율이 떨어져 유해 배기가스 발생의 문제점이 있으므로 적정온도 유지가 대단히 중요하다. 이러한 부품은 열을 방출하여 그 열을 외부의 공기로 오일이 냉각되는 크랭크 케이스로 보내기 위하여 충분한 양의 냉각된 오일이 공급되어야 한다. 크랭크 케이스 내에서 순환에 의한 오일의 계속적인 냉각은 베어링의 과열을 방지해 주는데 대단히 중요하다.

이러한 냉각효과를 계속적으로 유지해 주기 위해서는 적정량의 엔진오일을 계속적으로 베어링과 기타 각 엔진 부품에 공급되어야 한다. 만약 엔진의 어 떤 부분에 오일의 공급이 중단된다면 이 부분은 마찰과 연소열의 증가로 순식 간에 가열된다. 베어링의 윤활유 부족으로 인한 손상은 주로 베어링의 재질로 사용된 금속이 실제로 녹아버리기에 충분한 정도로 온도가 급상승하면서 베어 링에는 소부현상(seizure)이 발생하게 된다. 적절한 냉각을 위해서는 유면 위 치의 하한선 이상으로 유량을 관리하는 것이 필요하다.

-46-

## 3.2.2 엔진유의 요구 성능

엔진유의 역할을 잘 수행하기 위하여, 엔진유는 각종의 성능을 잘 구비하고 있어야 할 필요가 있다. 필요한 엔진유의 성질은 다음과 같이 정리될 수 있다.

점도를 선정할 경우, 너무 낮은 것을 사용하면, 마모의 증가, 소부의 발생, 오일소모량의 증가 등의 문제가 생기게 된다. 또한 너무 높으면, 엔진의 작동 이 무겁게 되고, 효율이 떨어지며, 퇴적물이 증가하는 문제를 발생시킨다. 따 라서 자동차의 사용조건에 따라 맞는 점도등급을 선택할 필요가 있다.

오일의 점도는 온도가 높을 때에는 낮고, 저온 시에는 뻑뻑해진다. 극한기의 경우 시동시의 외기온도는 영하이지만, 시동 후 주행에 따라 엔진이 가열되면, 피스톤부에서는 400℃정도까지 온도가 상승된다. 즉, 엔진의 시동을 좋게 하기 위해서는 오일의 점도가 낮은 편이 좋지만, 너무 낮으면 운전 중의 고온 시에 는 유막이 너무 얇아지거나 유막파단을 일으켜 마모가 증가되거나 엔진소부를 일으킬 수 있다. 또한 엔진내부의 온도도 각각 다르기 때문에 각 윤활부에 대 하여 적정한 점도를 가짐으로서 일정한 두께의 유막을 유지할 필요가 있다. 이를 위하여, 고온 엔진유는 온도의 변화에 따른 점도의 변화가 적은 특성, 즉 높은 점도지수가 요구 된다.

엔진유는 단급점도유와 다급점도유가 있다. 단급 점도유는 점도지수가 85~ 100정도인데, 이정도의 점도지수로는 엔진 전체의 운전조건을 만족시키기가 어렵다. 따라서 외기온도나 운전조건에 따라서 몇 종의 단급 점동유를 나누어 서 사용해야만 한다. 그러나 윤활기유의 정제도를 높이거나, 합성기유를 사용 하고, 점도지수향상제를 첨가함으로서, 점도지수가 높은 엔진유를 만들어, 1종 류의 엔진유로 몇 종류의 단급점도유의 점도범위를 만족시키는 것이 가능하 다. 다급 점도유는, 고온(100℃)에서 동일한 점도를 갖는 단급점도유보다 연지

-47-

성능이 좋은 것으로 확인되어 있다. 이것은 폴리머인 점도지수향상제가 전단 을 받아 전단방향으로 배열하기 때문에, 전단속도의 증가에 따라 일시적으로 점도가 저하되는 성징을 가지기 때문이다.

오일은 사용에 따라 산화생성물이 생기고, Soot등의 오염물이 혼입되어 오 일에 불용성인 물질이 생긴다. 이것들이 피스톤링을 부착시키거나, 오일필터, 오일스트레이너 등의 부품에 퇴적되거나, 엔진마모를 증가시키기도 하여 문제 를 발생시킨다. 이를 방지하기 위하여, 엔진유는 이러한 불용물질을 오일 중에 분산시켜 엔진내부를 청정하게 유지시키는 능력을 가져야 한다. 때문에 엔진 유에는 청정분산제가 함유되어 있는데, 청정성이 좋은 오일은 비교적 빨리 오염되는데, 이는 청정분산작용에 의한 것이기 때문에 염려할 필요는 없으며, 오일교환 시에 동시에 배출되어 버린다.

오일의 열화나 연료의 연소에 의하여 발생된 유독한 부식성의 산을 중화하 여 부식마모를 방지하는 능력도 엔진유에는 요구된다. 특히, 디젤엔진유는 연 료로서 황 함량이 많은 경유를 사용하기 때문에 연소에 따라 황산이 생긴다. 이 산을 중화시키기 위하여, 엔진유중에는 염기성물질을 첨가하는데, 주로 금 속계청정제가 사용되고 있다.

오일은 열악한 분위기에서 고온과 접촉함에 따라 서서히 산화, 변질되며, 열 화가 진행되어 침전물, 퇴적물 및 산성 물질 등을 생성시킨다. 침전물 및 퇴적 물은 오일통로를 막거나, 오일의 흐름을 순조롭지 못하게 하여 마모를 증가시 키거나 소부를 일으킨다. 부식성이 있는 산성 물질은 베어링 및 실린더 등 섭 동부를 부식시키고, 마모를 증가시킨다. 산화안정성을 좋게 하기 위해서는 산 화방지제를 산화시킨다.

연소실로부터 부식성이 있는 산 및 수분 등이 크랭크케이스에 혼입되어, 엔 진내부에 부식 및 녹을 발생시킬 가능성이 있기 때문에, 엔진유는 이를 방지

-48-

할 능력이 필요하다. 첨가제로서 부식방지제가 사용된다.

엔진의 고성능화로 인하여, 회전속도 및 압축비 등이 높아짐에 따라, 밸브계 통, 각 베어링, 실린더 및 피스톤 등의 마모증가가 문제로 되고 있다. 또한, 엔 진의 소형경량화의 영향으로 각 부품의 접촉면 압이 증가되고, 회전수의 증가 와 더불어 밸브계통의 용착이나 피로마모 등도 증가되고 있다. 이를 방지하기 위하여 엔진유에는 마모방지제를 첨가하고 있다.

엔진 내에서 오일은 항상 교반되고 있기 때문에 기포가 발생되기 쉬운 조건 에 처해있는데, 오일에 기포가 발생되면, 오일펌프의 성능이 떨어지고, 오일공 급의 부족으로 마모가 증가되거나 소부를 일으킬 수 있다. 이의 방지를 위하 여 엔진유에는 소포제가 첨가되어 있다.

# 3.2.3 엔진유의 분류기준

|                           | Low tempera             | High temperature viscosities                  |                            |        |                                                |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|--------|------------------------------------------------|
| SAE<br>viscosity<br>grade | Cranking<br>(cP) max at | Pumping(cP)<br>max with no<br>yield stress at | Kinematic<br>(cSt) at 100℃ |        | High shear (cP) at 150°C and $10^6/{ m s}$ min |
|                           | temp C                  | temp °C                                       | min                        | max    |                                                |
| OW                        | 3250 at-30              | 60,000 at-40                                  | 3.8                        | -      | -                                              |
| 5W                        | 3500 at-25              | 60,000 at-35                                  | 3.8                        | -      | -                                              |
| 10W                       | 3500 at-20              | 60,000 at-30                                  | 4.1                        | -      | -                                              |
| 15W                       | 3500 at-15              | 60,000 at-25                                  | 5.6                        | -      | _                                              |
| 20W                       | 4500 at-10              | 60,000 at-20                                  | 5.6                        | -      | _                                              |
| 25W                       | 6000 at-5               | 60,000 at-15                                  | 9.3                        | -      | -                                              |
| 20                        | -                       | -                                             | 5.6                        | < 9.3  | 2.6                                            |
| 30                        | -                       | -                                             | 9.3                        | < 12.5 | 2.9                                            |
| 40                        | -                       | _                                             | 12.5                       | < 16.3 | 2.9(0W/40,5W/40,10W/40)                        |
| 40                        | -                       | -                                             | 12.5                       | < 16.3 | 3.7(15W/40,20W/40,25W/40,40)                   |
| 50                        | -                       | -                                             | 16.3                       | < 21.9 | 3.7                                            |
| 60                        | _                       | _                                             | 21.9                       | < 9.3  | 3.7                                            |

Table 3.1 SAE viscosity grade(SAE J300, 1995.12)

| Table 3.2 Air temperature & S | SAE standard |
|-------------------------------|--------------|
|-------------------------------|--------------|

| SAE            | Air temperature(°C)                  |
|----------------|--------------------------------------|
| SAE 10W        | -20 °C ~ -10 °C                      |
| SAE 20W        | $-10^{\circ}$ C $\sim -25^{\circ}$ C |
| SAE 30W        | 5°C ~                                |
| SAE 40W        | 10°C ~                               |
| 5W/20, 5W/30   | -25°C ~ 40°C                         |
| 10W/30, 10W/40 | -20°C ~ 40°C                         |
| 15W/40         | -15°C ~ 40°C                         |
| 20W/40, 20W/50 | -10 °C ~                             |

## 3.3 기관윤활유 첨가제

윤활유 첨가제는 윤활유에 새롭고 바람직한 성질을 부여하거나 이미 윤활유 에 의해 보유된 바람직한 성질들을 강화, 보장한다. 특히 자동차용 윤활유는 마찰, 열, 그리고 마모를 감소시키는 그들의 기초적인 작용들뿐만 아니라 많은 다른 작용들을 수행토록 요구된다. 윤활유는 슬러지와 바니쉬 그리고 침적물 을 최소화시키고 녹과 부식을 방지하며 극압조건 아래에서 마모와 마찰을 방 지하고 오일속의 유해한 오염물질들을 중화시키고 분산시켜야 한다.

이들 작용은 광범위한 가동조건 아래에서 수행되어져야 한다. 광유 단독으 로는 어떤 중요한 시기에 대한 그러한 요구사항들을 만족시킬 수 없기 때문에 윤활유 첨가제의 역할은 매우 중요하며, 그들의 성능을 향상시키기 위해 엔진 의 개발과 함께 꾸준히 개발되고 있다.

#### 3.3.1 첨가제의 종류

내연기관에 요구되는 성능에 따른 첨가제로는 엔진의 고온 운전 시 발생되 기 쉬운 산화생성물 또는 외부로부터 침입해오는 카본 및 슬러지 등을 오일 중에 미세한 입자 상태로 분산 시켜주며 산중화작용을 하는 청정분산제 (dispersants/detergents), 오일이 공기 중의 산소에 의해 산화되는 것을 막거 나 부식 생성이나 슬러지의 생성을 억제하며 점도상승을 억제하는 산화방지제 (anti-oxidants), 금속표면에 극압피면을 만들어 금속간의 접촉에 의한 마모 및 소부를 방지하는 극압첨가제(extrem pressure additive), 온도변화에 따른 오일의 점도변화를 적게 하여 오일이 광범위한 온도범위에서 사용할 수 있게

- 51 -

해주는 점도지수향상제(viscosity index improve), 유중에 포함되어 있는 왁스 가 저온 시 결정화되어 응고 되는 것을 방지하는 유동점 강하제(pour point depressants), 사용 중 격심한 교반작용에 의해 기포가 발생되는 것을 방지하 는 소포제(anti-foam agents), 금속 표면에 흡착만을 만들어 공기가 수분에 의 해 녹이 발생되는 것을 방지하는 방청제(anti-rust additives), 마찰표면에 작 용하여 마찰계수를 낮춰주는 감마제(friction modifier)등이 있다. 기관윤활유에 사용되는 첨가제의 대표적인 화합물은 Table 3.3과 같다.

| Item                      | Representative compound                                                             |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Dispersants / Detergents  | Sulfonate, Phenate, Salicylate, Succine, Acid Ester<br>Succinimide,                 |
| Anti-oxidants             | Zn-DTP, Bisphenol                                                                   |
| Extreme oressure additive | Dialkyldithiophosphate, Tricrecylphosphate,<br>Chlorine Compounds,                  |
| Viscosity index improvers | Polymetacrylate, Olefine Polymerization, Styrengen<br>Polymerization, PIB, PMA, OCP |
| Pour point depressants    | Polymetacrylate                                                                     |
| Anti-foam agents          | Silicon compounds                                                                   |
| Anti-rust additives       | Sulfonate, Ester                                                                    |
| Friction modifier         | MoS2, Graphite, Molybdenum Compounds, Ester,<br>Amine, Phosphate, Compounds         |

Table 3.3 Representative compounds in lubricants

#### 3.3.2 대표적인 첨가제의 특성

청정분산제는 슬러지, 카본, 연로나 엔진오일의 일부가 산화되어 발생하는 슬러지 Precursor를 유중에 분산시켜 엔진의 내구수명에 영향을 미치는 퇴적 물이나 마모를 억제하는 작용을 한다. 퇴적물 생성을 억제하기 위해 여러 가 지 청정제나 분산제가 사용되고 Phenate나 Sulfonate의 금속계, 청정계 외에 최근에는 호박산아미드류계나 폴리머형의 점도지수향상제(유용성 폴리머)와 같은 무회분산제가 사용되고 있다.

무회분산제의 화학구조는 일반적으로 분자량 700~3000의 Polybutene등의 유용성기와 Polyamine 또는 Polyol에서 유도된 극성기로 이루어져 있다. 무회 분산제 중에는 호박산아미드계가 가장 많이 제조되고 있으며 Polybutene Succinimide 가 대표적인 것이다. 유용성기의 Polybutene은 분자량 700~3000 사이로 조정하고 통상은 분자량 약 1000정도이다.

(C 원자수 50이상) 또한 Succinate ester 와 Polyalkylenepolyamine 등이 있 다. Ca Sulfonate는 가장 많이 이용되고 있는 금속계청정제이며 윤활유 정제 과정에서 부생하는 유용성 Mahogany sulfonte나 합성 Alkylbenzene의 Sulfonate으로 제조된다. 가장 간단한 구조로는 중성 Alkylbenzene Sulfonate 에서 유용성의 Alkyl기 부분은 C18~C20 내지 그 이상이다. 오일에 대하여 충분한 용해성을 가지는 Sulfonic Acid 의 분자량은 통상 450이다.

엔진오일이 산화되면 점성증가 및 엔진 내의 Deposit 및 부식의 원인이 된 다. ZnDTP는 대표적인 제품으로 엔진오일은 물론 대부분의 공업유 윤활유에 도 사용하고 있다. 기타 특수하게 철도, 천연가스엔진 및 터빈에 있어서는 HIndered Phenol, 방향족 Amine 및 유기화합물과 같은 무회산화방지제가 ZnDTP대신에 이용되고 있다.

-53-

윤활유의 산화는 다음과 같은 연쇄반응으로 진행된다. 연쇄창시반응 : RH → R· + H· 연쇄이동반응 : R· + O<sub>2</sub> → ROO·

 $ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ 

RH는 탄화수소이고 R·, ROO·는 활성유리기이며 열, 빛, 촉매에 의해서 촉진된다.

엔진유는 산화가 진행되면 점도상승 및 전산가의 증가로 인하여 윤 활유는 겔(Gel) 상태로 되어 베어링의 부식마모를 일으킨다. 대표적인 산화방지제인 Zn-DTP의 분자구조 식은 아래와 같다.



Zn-DTP의 또 다른 중요한 역할은 엔진 내에서 마모를 억제하는 작 용을 들 수 있다. 산에 의한 부식마모에 청정분산제가 유효한 것은 앞 에서 이미 밝혔지만, Zn-DTP는 마모표면에 직접 반응하여, 극압성피 막을 만들므로 마모를 억제한다. 이 피막구조에 관하여는 P계, S계, 폴 리머 형태의 화합물 등 많은 설이 있다. 피막은 Zn-DTP가 금속표면에 서 분해하여, 형성되기 때문에 열분해 하기 쉬운 것일수록 높은 극압성 을 보인다. 알칼기의 구조에서는 2급 알칼기가 가장 내마모성이 좋지 만, 열안정성이 뒤떨어지기 때문에 사용 시에는 청정성의 영향을 충분 히 고려할 필요가 있다. 국압제나 내마모첨가제는 마찰금속표면상에 보호막을 형성하고 마모를 방지 한다. 실제로 현재의 엔진오일에는 ZnDTP의 처방이 신뢰받고 있다. 산화방지 제의 목적뿐만 아니라 부식이나 극압마모 방지제로서도 사용되고 있다. ZnDTP는 우수한 산화방지제 및 마모방지제의 특성을 유지시켜 주며, 일반적 으로 Alchol 또는 Alkylphenol 과 5황화인을 반응시켜 얻은 산을 산화아연으 로 중화시켜 아연 염을 합성한다.

국압제는 하중이 커져서 금속간의 요철 부끼리 흡착 막을 뚫고서 접촉해 표 면온도가 상승하면 흡착유막은 파괴되어서 Seizure현상을 일으키거나 Scuffing을 일으키게 된다. 이러한 윤활조건에서 가급적 마모를 줄이고, 윤활 불능이 되지 않도록 작용한다. Terpene 혹은 a-Pinen이나 불포화지방산의 황 화물 등의 황계 화합물과 염소 및 옥소의 유기화합물인 할로겐계 화합물이 주 로 사용되고 있다.

Multigrade(다급점도) 엔진오일은 저온에서 점도(SAE 10W30경우)가 -20℃ 에서 측정하는 저온 상에서의 규격(Max 3500 cP)범위 내에 있고, 한편 100℃ 에서 측정하는 고온 상에서의 점도도 규격범위 내에 있다. Multigrade를 오일 에 첨가하면, 모든 온도 범위 내에서 오일의 점도는 증가하며 이 점도 증가의 비율은 고온측이 저온측보다 크다. 따라서 온도변화에 따라 점도변화를 최소 화 시켜주는 매개체가 점도지수향상제이다. 이런 역할로 연료소비의 저감, 오 일소모량 감소 및 저온 시동성 향상 등의 효과를 낸다. 분자량 20,000~ 1,000,000 범위의 유용성 Polymer로 구성되어 있으며, 측쇄와 주쇄의 차이에 의해 많은 종류가 있고, 일반적으로 비분산형과 분산형이 있다.

엔진유, 이어유 모두 멀티그레이드화가 더욱 진전될 것이 예상되기 때문에 점도지수향상제의 역할이 보다 중요하게 되고 있다. 각각의 형에 의해서 증점 성, 저온성능, 고온성능에 특징이 있기 때문에 금후에도 어느 화합물도 적재적

-55-
소의 형태도 사용될 것이 예상된다.

윤활유의 개량에 따라서 각종 첨가제의 사용 또는 고속운전에 의한 발포현 상이 많아지고 있다. 예컨대 고속버스의 디젤엔진유, 극압첨가제가 첨가된 터 어빈유, 철도차량용 토르크콘버어터유, 비행기의 엔진유, 유압작동기의 발포가 대표적이다.

발포가 심하면 윤활유의 압축성 증대에 따라서 실린더의 작동이 불규칙하게 되고, 유압펌프의 효율이 저하되며, 마찰부에의 급유 부족분에 의한 마모, Seizure현상이 발생하게 된다. 또한 윤활유와 공기와의 접촉 면적이 넓어져서 기름의 산화가 촉진되고, 거품을 함유한 윤활유의 Over flow가 발생한다. 소 포제로서는 액상의 오르가노폴리실록산 즉 실리콘과 오르가노실리케이트가 대 단히 유효함이 발견되었으나, 실리콘은 윤활유에 1~100ppm의 미량을 첨가하 므로 우수한 억포작용을 나타내어, 윤활유의 특징을 손상하지 않는 특징을 가 지나, 실리케이트류는 안정성에 난점이 있어서 탄화로서는 실리콘만이 소포제 로 쓰이고 있다.

#### **3.3.3 고체윤활제** (Solid lubricants)

고체윤활제는 액체윤활제를 사용할 수 없는 극저온이나 고온의 조건하에서 윤활효과를 나타내어 마찰계수를 감소시키고 내마모성을 향상시켜 기계부품의 수명 및 성능을 증대시키는 장점을 가지고 있다. 고체윤활제의 미끄러운 윤활 효과는 대표적인 고체윤활제인 흑연의 결정구조에서 알 수 있듯이 층상구조 또는 lamella 구조에 기인한다. 즉 육각판상의 층상 결정구조를 가지고 있으며 한축과 평행한 층 내에서는 강한 공유결합에 의해서 그 축과 수직인 다른 축 으로는 약한 Van der Waals 결합에 의해 결정을 형성하고 있으며 이 층과 층 사이의 약한 결합력에 의해서 미끄러짐이 유발된다. 자기 윤활성을 가지고 있 는 층상 dichalcogenide계 무기 물질이란 IVB나 VB족 전이금속, 즉 Mo, W, Nb, Ta 등과 VIA족의 S, Se, Te이 결합한 화합물을 일컫는다.

흑연 이외에 보편적인 고체윤활제인 MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, TeS<sub>2</sub> 등의 MX<sub>2</sub>계의 결정 구조는 Fig. 3.4에서 보여준 바와 같이 흑연의 결정구조와 유사하다. 고체윤활 제는 금속 부재에 코팅 시 판상형의 적층결정구조 분말이 Fig. 3.5와 같이 표 면에 배열된다. 이 때 S층과 S층간의 약한 Van der Waals 결합에 의해 윤활 특성을 나타나게 된다(Fig. 3.6).

가장 대표적인 고체윤활제인 graphite는 상온, 습도 분위기에서는 매우 낮은 마찰계수 (약 0.06~0.1)를 나타내지만 500℃ 이상의 고온 산화분위기에서는 산화에 의해 마찰계수가 급격히 상승하고 진공에서 윤활특성이 낮으므로 항공 기 등의 접동부품의 윤활제로는 적용이 힘들다. MoS<sub>2</sub>는 상온에서는 Graphite 나 WS<sub>2</sub>와 대등한 마찰계수를 나타내지만 내산화성이 낮아서 250℃ 이상의 온 도에서 MoS<sub>2</sub>가 MoO<sub>3</sub>로 전이될 뿐 아니라 마찰계수도 급격히 높아지며 습도, 온도, 등의 작동환경에 따라 마찰계수가 민감하게 변한다.

-57-

MoS<sub>2</sub>는 250℃ 이하의 온도에서도 적용 가능한 비교적 염가의 고체윤활제로 알려져 있다. WS<sub>2</sub> 고체윤활제는 graphite나 MoS<sub>2</sub>에 비하여 내산화성이 크고, 가혹 환경에서의 윤활특성이 우수할 뿐 아니라, 최저온도 -273℃부터 최고온 도 650℃까지 Graphite보다 낮은 마찰계수를 나타내며 진공상태에서는 1000℃ 까지 처리표면의 변형 없이 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 상온에 서 건식 코팅하여 부재와 결합강도가 큰 얇은 코팅 층을 얻을 수 있으므로 금 속, 플라스틱, 세라믹스 등의 부재에 코팅이 가능하다. 이러한 장점을 가지는 WS<sub>2</sub>의 양산 합성방법에 관하여는 문헌상 구체적으로 보고 된 바 없다. 다만 WS<sub>2</sub> 제조 공정이 MoS<sub>2</sub> 제법과 매우 유사할 것이라는 판단 하에 다음의 제조 공정을 고려할 수 있다.

즉, W와S 분말의 진공 내에서의 반응, WO<sub>3</sub> 고상과 CS<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>S 가스와의 기상-고상 반응, 텅스텐 산화물을 수용성염으로 전환시켜 sulfur를 포함하는 염과 반응시킨 후 침전시키는 방법, WS<sub>3</sub>의 화학분해, 전기증착, 화학증착 등 이 고려되어질 수 있다.



Fig. 3.4 Schematic of graphite



Fig. 3.5 Schematic of WS2 coating layers on substrate



Fig. 3.6 Schematics of substrate and coated  $WS_{\rm 2}$  layer

# 3.4 나노구리합금윤활제

기관의 운전함에 따라 고온·고압 및 극압윤활상태는 피할 수가 없는 사항 이며, 기존의 윤활유 및 윤활유 첨가제 특히 고체윤활제로는 위에 언급된 상 태에서 발생되는 문제점을 모두 다 해결할 수 없는 사항이다. 현재 금속재료 중 윤활성 및 극압, 마모방지에 뛰어난 성질을 가지는 구리합금에 대한 연구 가 많은 나라에서 활발히 진행되고 있으며, 그 동안 발표되었던 많은 문헌에 의하면, 구리합금 윤활제가 기관을 포함한 기계요소에서 발생할 수 있는 극압 윤활상태를 향상시키는 효과를 보이고 있음을 증명하고 있다.

특히, 러시아 중앙 자동차 및 자동차 엔진연구소(NAMI)의 연구보고서에 의 하면 구리합금 윤활제가 극압성이 매우 우수하며 손상된 마찰부위에 치료효과 도 기대할 수 있는 것으로 판명되었으며, 안효석과 이성철의 연구보고서에서 는 마찰·마모 저감과 손상 부위 치료효과가 있음이 확인되었다.

본 실험에서 사용되는 첨가제는 구리니켈합금 나노분말이 함유되었으며, Fig. 3.4는 본 실험에 사용된 나노구리니켈합금분말의 전자주사현미경(SEM)사 진으로 형상은 구형이며 크기는 10nm에서 100nm 사이에서 주로 분포하고 있 음을 보여준다.







Fig. 3.7 SEM/TEM micrographs of CuNi nano-powder

# 3.4.1 구리합금 나노분말의 특성

본 연구에 사용되는 윤활특성을 갖는 구리합금 나노 분말은 13.56MHz의 ICP(Induced coupled plasma) 20kW급 반응로를 통하여 합성되었으며 다음과 같은 특성이 있다.

Fig. 3.7에서 보는 바와 같이 나노 크기의 구리합금 분말은 분산성이 뛰어났 으며 입자의 크기 분포가 30nm에서 100nm이었다. 이 중에서도 가장 크기가 작은 입자인 30nm 분말의 표면 상태에 대하여 정밀분석을 해본 결과 산화막 이 없다는 것을 알 수 있었으며 이것은 동시에 산화안정성이 있는 분말이라는 뜻도 된다. 기존의 구리합금 입자를 이용한 윤활유 기술 개발의 장애 요인 중 에서 가장 컸던 산화방지 문제를 해결할 수 있었으며 윤활유의 산화안정성에 영향을 크게 야기하지 않는다는 것도 알 수 있었다. Fig. 3.9에서 XRD결과가 보여주듯이 O2 peak이 발견되지 않고 있다. 결정의 구조가 분말의 표면까지 선명하게 배열되어 있으며 공기 중이나 각종 유기물에 혼합을 하였어도 산화 가 일어나지 않는 안정된 분말이다. 입자의 형상을 보면 구형으로 존재하며 응집성이 나타나지 않는 것 역시 알 수 있으며 분산성이 우수한 것을 볼 수 있다. 판상구조를 갖는 금속 첨가물들은 유기물과의 흡착이 강하게 일어나 침 전물을 발생시키며 표면에 산화층이 있는 금속 첨가물의 경우에는 더욱 빠르 게 침전을 촉진 시킨다. 고순도의 나노 분말들이 구형의 형상일 경우에는 분 말 상호간의 응집화 현상이 없으며 윤화유의 유기물 분자들과 반데르발스 결 합을 하여 고르게 분포할 수 있으며 열을 전달할 수 있는 특성이 우수할 것으 로 생각된다. 윤활유의 특성을 향상 시킬 수 있는 적절한 조건을 갖는 CuNi(50:50)합금 분말의 결정상의 변이에 대하여는 Fig. 3.10에서 보여주는 바 와 같다. 상온에서 표면에 분포하는 Cu의 농도는 극도로 높아 합금 분말의 외

형으로는 구리입자로 오인될 수 있다. 이 합금 분말의 Cu와 Ni의 분포는 특이 성을 갖으며 온도 의존성을 갖는 것으로 보인다. EDS와 EELS 분석에서 보여 주는 것과 같이 Cu와 Ni 의 합금의 경우에는 온도에 따른 특별한 합금비율로 존재하는 특이성을 보인다.

이와 같은 CuNi 상태도에서 알 수 있듯이 합금의 비율이 온도 의존성을 갖 는 반면에 나노화가 되었을 때는 벌크화 된 물질과는 다른 특성을 보여주고 있으며 벌크에서 1300℃ 부근의 온도에서 두 물질 간의 고용체 상태가 존재하 나 나노 크기에서는 상온 부근에서도 특이한 합금 분포를 갖는 고용체로 존재 하는 것을 알 수 있다.



Fig. 3.8 Micrographs of Cu-Ni nano powders



Fig. 3.9 Characterization of surface layer





No oxide layer and crystalline structure

- EELS analysis is effective in analyzing Cu alloy system, especially in nano materials
- EELS quantification results revealed very high spatial resolutions of 2nm wide
- The cored structures of Cu-Ni nano powders were, for the first time, found in this study
- Strong evidence that powders had went through non-equilibrium liq. → sol. solidification process

# 3.4.2 엔진오일 내에서 운동하는 구리합급 나노분말의 특이성

나노 크기의 구리합금분말들은 상온에서 산화안정성을 나타내며 오일 내에 고르게 분산되어 오일의 점도를 향상시켜 준다. 엔진의 온도상승에 따라 보다 활발한 브라운 운동을 하면서 엔진 내에 발생한 열을 효율적으로 엔진 내벽을 통하여 빠르게 전달함으로써 엔진 오일의 냉각효율을 크게 향상시킬 수 있다. 이 과정에서 구리합금 나노분말들은 열을 흡수하여 활성이 되며, 엔진 내벽에 약한 물리적 흡착을 하여 얇은 피막을 유막 속에 형성하게 된다.

유막의 두께가 20µm인데 비해 구리피막의 두께는 5µm 정도로 유막의 역할에 는 크게 영향을 미치지 않는다. 연소실에서의 폭발로 인한 고온 고압의 극악 한 상태에서도 얇은 구리피막이 있어 피스톤 링과 실린더 내벽과의 직접적인 금속간의 마찰로 인한 마모를 줄일 수 있게 된다. 마모로 인한 스크래치나 크 랙이 있던 곳에 구리합금 입자들은 금속 충진재로써의 역할을 하여 실린더의 밀봉성을 향상시킬 뿐만 아니라 blow-by gas의 발생도 억제 시킬 수 있어 연 소효율 향상과 배기가스의 저감을 가져올 수 있게 된다.

구리 합금분말이 실린더 내벽에 약한 물리적 흡착 피막을 형성하게 되는데 이때의 구리합금 나노분말들은 열을 흡수하게 되면 구리-니켈 합금의 형태가 분리되어 금속 표면을 잘 투과하는 니켈의 경우에는 20µm까지 표면 깊숙이 침 투하게 되고 상대적으로 침투력이 약한 구리는 5µm까지 침투하게 되며 나머지 구리 성분들은 실린더 내벽의 표면에 잔류하게 되어 구리피막을 형성하게 되 는 것이다. 50:50의 합금 비율은 오일 내의 구리 성분의 농도를 증가하게 한 다. 실린더 내벽의 피막을 형성하는 구리성분은 fcc구조를 갖고 있으며 잘 미 끄러지는 성질을 갖고 있어서 실린더 내벽과 피스톤 링 사이의 마찰을 크게 줄일 수 있다. 특히 엔진 냉각 시에 시동을 걸게 되면 대부분의 오일들이 오

- 67 -

일 팬으로 내려가게 되고 엔진 내벽에는 오일이 없는 상태가 되어 엔진 마모 의 주된 원인이 되고 있으나 구리합금 나노분말의 첨가로 인하여 형성된 구리 피막은 냉각 시의 마모를 줄일 수 있게 된다.

크랭크 축의 회전운동에 있어서도 plane bearing을 구성하는 주된 재료가 구리로 되어 있으며 구리합금 나노분말들은 이들의 마찰과 마모의 저감에도 영향을 줄 수 있으며 이와 같은 구리-니켈계의 기작운동에 대하여는 4장의 기 초윤활 특성에서 보다 상세히 논의 하였다.

# 제 4 장 기초윤활특성실험

## 4.1 마찰마모실험

#### 4.1.1 실험장치의 구성

윤활제의 효과를 확인하기 위한 예비실험으로 고속마찰마모실험기 (high speed rolling contact wear test machine)를 이용하여 마찰·마모 특성을 실험하였다. 실험에 사용된 고속마찰마모실험기의 사진은 Fig. 4.1과 같으며 고속마찰마모실험기의 기본사양은 Table 4.1과 같다. 본 실험 장치는 회전 및 마찰부분, 데이터 취득부분, 가동 및 운전부분으로 구성되어 있다. 회전 및 마찰부분에 미리 가공된 시편을 설치하여 필요한 회전속도 및 부하를 적용하여 구동을 시킨다. 동력은 AC 서버모터(surbo motor)에서 직접 구동축으로 전달되며, 윤활유는 급유펌프에 의해 마찰이 일어나는 시편상부에 직접 분사시키는 방식으로 급유된다.

Fig. 4.2와 Fig. 4.3은 본 실험에 사용된 시편의 상세도와 사진을 나타내었 다. 시편은 시험재와 상대재로 나누어 제작되었으며, 재질은 마찰을 극대화시 키면서 한편 시험재에 대한 상대재의 마모가 크게 일어날 수 있도록 상대재는 SM45C로 시험재는 SK3으로 제작하였다.

|                                 | Specifications                    |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| Speed range of revolution (rpm) | 60~7,000                          |
| Rolling speed (m/s)             | 0.65~58                           |
| Load range (kN)                 | $0.25 \sim 15$                    |
| Roller diameter (mm)            | 150                               |
| Slip rates                      | 0~100%                            |
| Measurement variables           | Wear coefficient, Friction force, |
|                                 | Temperature, Number of vibration  |

Table 4.1 Specification of high speed rolling contact wear test machine



Fig. 4.1 Model of high speed rolling contact wear test machine

.



Fig. 4.2 Detail view of specimen



Fig. 4.3 Photography of specimen

## 4.1.2 실험조건 및 실험방법

실험은 2가지 경우에 대하여 수행하였으며 이는 일반 디젤엔진용 윤활유만 을 사용하였을 경우와 일반 디젤엔진용 윤활유에 나노구리합금 윤활제를 첨가 했을 경우로 구분할 수 있다. 전체실험에서의 윤활유 공급압력은 2kgi/cm<sup>2</sup> 으 로 일정하게 유지하였으며 윤활유는 시편이 장착되는 부분에 0.8ℓ를 저장하 였으며 저장된 윤활유는 필터를 통하여 오물이 제거되어 시편의 마찰부분에 공급된다. 회전축의 속도는 일반적인 디젤기관의 피스톤 속도인 6~7m/s를 고 려하여 2000rpm으로 고정하였으며, 시편에 적용되는 하중은 50N을 적용하였 다. 또한 회전축의 속도와 적용하중은 시편의 과도한 마찰을 피하여 적용되었 다.

예비실험에서는 윤활유 첨가제의 일반적이고 기계적인 효과를 파악하기 위 하여, 마찰력, 마찰계수, 진동수, 온도를 각 운전조건에서 운전시간 별로 측정 하였다. 각각의 데이터들을 취득하기 위한 센서들은 시편이 장착되는 챔버 (chamber) 내에 설치되어있으며 실험이 수행되기 직전 영점이 교정되는 방식 을 취하였다. 데이터는 윤활유를 주입한 직후의 10분 동안과 50rpm의 회전속 도와 5N의 실험하중으로 20시간을 운전시킨 후의 10분간으로 취득되었다. 각 각의 실험은 10분씩 3번의 과정으로 진행되었으며, 이 과정에서 윤활유 및 시 편의 온도를 낮추기 위하여 10분의 데이터 취득 후 50분의 시간여유를 두고 취득되었다. 데이터는 0.5초의 간격을 두고 취득되었으며, 데이터의 개수는 1200개로 일정하게 하였다.

## 4.1.3 실험결과

고속 마찰마모 실험기를 이용하여 일정 선속도에서의 일반 디젤기관용 윤활 유와 나노구리합금 첨가제를 첨가한 윤활유를 비교 실험한 결과, 마찰력 (friction force)의 변화는 Fig. 4.4 ~ Fig. 4.6과 같다. 각각 3회의 실험을 10분 씩 실시하였으며 50분의 여유시간을 두고 데이터를 취득하였다.

Fig. 4.4는 윤활유를 주입시킨 직후의 일반디젤기관용 윤활유와 나노구리합 금첨가제를 첨가한 윤활유의 마찰력변화를 실험횟수에 대하여 보여주고 있다. 그림에서 보는 보와 같이 윤활유 주입 직후에서는 ①번 실험의 경우 일반디젤 기관윤활유와 첨가제를 첨가한 윤활유의 마찰력차이가 ②번 실험에 비하여 크 게 나타나지 않고 있다. 이는 윤활유 주입직후라는 시간적 사항에 의해서 윤 활유의 기본성능을 나타낼 수 있는 시간적 여유가 없는 이유로 판단된다. ② 번 실험의 경우가 ①번 실험에 비하여 일반디젤기관용 윤활유의 경우에는 89%, 첨가제주입 윤활제의 경우에는 32%의 마찰력증가를 보이고 있지만, ② 번 실험의 경우에서만 볼 때 일반디젤기관용 윤활유에 비하여 첨가제 첨가 윤 활유의 경우 48%의 마찰력감소를 보이고 있다.

이는 ①번 실험에서는 나타나지 못한 윤활유의 성능이 시간이 지남과 함께 마찰 면에 골고루 응착되어 제대로 나타날 수 있는 이유로 판단된다. 그러나 ③번 실험의 경우 첨가제 첨가 윤활유가 일반디젤기관용 윤활유에 비하여 오 히려 마찰력이 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 하나의 시편으로 과부하실 험을 하는 동안 마찰면의 변화에 의하여 일반윤활유만을 사용하는 경우 상대 재의 마찰 면이 적절히 마모 변화되어 극압상태에서도 유체마찰을 유지할 수 있게 되어 나타난 결과로 판단되어 고찰에서 제외시킨다.

Fig. 4.5는 20시간의 여유구동 시간을 가진 후의 마찰력변화를 나타내고 있

다. ①번 실험의 경우 일반디젤기관용 윤활유에 비하여 첨가제 첨가 윤활유가 95%의 마찰력감소를 보이고 있다. 이는 20시간의 여유구동시간을 가짐으로써 나타나는 결과로 판단된다. 윤활유를 주입한 직후의 ②번 실험과 20시간의 여유구동시간을 가진 후의 ①번 실험에 대한 마찰력의 변화는 Fig. 4.6과 같 다. 나노구리합금을 첨가하지 않은 일반디젤기관용 윤활유의 경우, 윤활유 주 입직후에 비하여 20시간의 여유구동시간을 가진 후가 3.86%의 마찰력감소를 보인데 비하여 나노구리합금을 첨가한 윤활유의 경우 27%의 마찰력감소를 보 이고 있다. 또한 나노구리합금을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 상당히 마찰력이 감소해있음을 알 수 있다.

전체적으로 볼 때 나노구리합금을 첨가하지 않은 경우에 비하여 첨가한 경 우가 마찰력이 감소해 있는 것으로 나타나며, 윤활유 주입 직후에 비하여 20 시간의 여유구동시간을 가진 후가 이러한 현상이 두드려지고 있음을 알 수 있 었다. ②, ③번 실험은 진술한 바와 같이 일반윤활제 극압실험시 과도한 변화 에 의하여 서로 비교될 수 없는 결과이다.



Fig. 4.4 Friction force variation soon after added



Fig. 4.5 Friction force variation after 20 hr



Fig. 4.6 Friction force variation versus running time

실험횟수에 대한 마찰계수의 변화를 정리한 그래프는 Fig. 4.7 및 Fig. 4.8과 같다. Fig. 4.9는 윤활유를 주입한 직후의 마찰계수변화를 나타낸다. 앞서 설명 한 마찰력변화 그래프와 실험횟수에 대하여 흡사한 변화를 보이고 있는데, 이 는 마찰력과 마찰계수가 비례관계를 가지고 있기 때문이다. 20시간의 여유구 동시간을 가진 후의 마찰계수변화그래프인 Fig.4.7에서도 역시 20시간의 여유 구동시간의 가진 윤활유의 마찰력변화와 흡사한 변화를 보이고 있다.

윤활유를 주입한 직후의 ②번 실험과 20시간의 여유구동시간을 가진 후의 ①번 실험에 대한 마찰계수의 변화는 Fig. 4.8과 같다. 이 그래프 역시 앞서 설명한 Fig. 4.7의 마찰력변화와 거의 흡사한 변화를 보이는 것을 볼 수 있다.

나노구리합금을 첨가하지 않은 일반디젤기관용 윤활유의 경우, 윤활유 주입 직후에 비하여 20시간의 여유구동시간을 가진 후가 4.11%의 마찰력감소를 보 인데 비하여 나노구리합금을 첨가한 윤활유의 경우 26.86%의 마찰력감소를 보이고 있어 이 또한 앞서 설명한 마찰력변화와 거의 비슷한 수치를 가지면서 마찰계수가 감소하고 있는 것을 알 수 있다.



Fig. 4.7 Friction coefficient variation soon after added



Fig. 4.8 Friction coefficient variation after 20 hr



Fig. 4.9 Friction coefficient variation versus running time

Fig. 4.10과 Fig. 4.11은 일반디젤기관용 윤활유와 첨가제 첨가 윤활유의 실 험횟수에 대한 진동 가속도의 변화를 나타내고 있다. Fig. 4.10은 윤활유 주입 직후의 결과이며, Fig. 4.11은 20시간의 여유구동시간을 가진 후의 결과이다. Fig. 4.10에서 볼 수 있듯이 윤활유 주입 직후의 ①번 실험에서는 일반디젤기 관용 윤활유와 첨가제 첨가 윤활유의 가속도의 차이가 크게 나타나지 않지만, ②번 실험의 경우 가속도의 차이가 소폭 증가한 것을 볼 수 있다 (0.04%에서 0.075%로 증가). 이는 앞서 설명한 윤활유의 효과가 서서히 나타나는 것과 같 은 사항으로 판단된다.

20시간의 여유구동시간을 가진 후인 결과인 Fig. 4.11에서 볼 때 ①번 실험 에서는 9.6%의 진동가속도감소를 보여 윤활유 주입직후의 0.075%에 비하여 대단히 큰 감소치를 보이고 있다. 그러나 ②번 실험의 경우 0.74%의 가속도 감소를 보여 ①번 실험에 비하여 감소치가 줄어든 것으로 나타났다. 이는 동 일 시편으로 실험을 계속 진행하여 나타난 결과로 판단되며, 앞서 설명한 마 찰력, 마찰계수의 값이 20시간의 여유구동시간을 가진 ②번 실험의 값이 일반 디젤기관용 윤활유에 비하여 첨가제 첨가 윤활유가 약간씩 증가해서 나타난 것과 같은 사항으로 사료된다.

윤활유 주입직후의 ②번 실험과 20시간의 여유구동시간을 가진 후의 ①번 실험에 대한 진동가속도의 변화는 Fig. 4.12와 같다. 첨가제를 첨가하지 않은 윤활유의 경우, 윤활유 주입직후에 비하여 20시간의 여유구동시간을 가진 후 가 6.383%의 가속도증가를 보인데 비하여 나노구리합금을 첨가한 윤활유의 경우 0.08%의 가속도감소를 보이고 있다.

전체적으로 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 경우보다 첨가제를 첨가한 경 우 진동 가속도 값이 감소한 것으로 나타나고 있다.

-79-



Fig. 4.10 Acceleration variation soon after added



Fig. 4.11 Acceleration variation after 20 hr



Fig. 4.12 Acceleration variation versus running time

Fig. 4.13과 Fig. 4.14는 실험횟수에 대하여 온도변화를 윤활유 주입 직후와 20시간의 여유구동시간을 둔 경우로 나누어 나타내었다. 윤활유 주입 직후의 그래프인 Fig. 4.13에서 볼 수 있듯이 ①번 실험의 경우, 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 실험에서는 28.35℃인데 비하여 첨가제 첨가 윤활유를 사용한 경우 26.45℃로 7.2%의 온도하강이 나타나고 있다. ②번 실험의 경우, 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 경우 31.34℃인데 반해 첨가제 첨가 윤활유를 사용 한 실험에서는 28.19℃를 나타내어 11.13%의 온도하강이 보이고 있다. ③번 실험의 경우 온도가 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 경우와 첨가제를 첨가 한 윤활유의 경우가 거의 비슷하게 나타나고 있다.

Fig. 4.14는 윤활유 주입 후 20시간의 여유구동을 가진 후의 결과이다. 첨가 제 첨가 유무에 대한 온도차이가 윤활유 주입 직후의 그것보다도 훨씬 더 크 게 나타나고 있음을 육안으로도 확인할 수 있다. ①번 실험의 경우, 일반 디젤 기관용 윤활유를 사용한 경우의 온도는 36.16℃를 나타내는데 비하여 첨가제 첨가 윤활유의 경우 25.58℃로 41.30%의 온도저감을 나타내고 있다. 이는 윤 활유 주입 직후의 ①번 실험에서의 온도차이인 7.2%일반 디젤기관용 윤활유 를 사용한 경우 31.12℃, 첨가제 첨가 윤활유를 사용한 경우 25.58℃를 나타내 어 21,64%의 온도 차이를 보이고 있으므로 이 또한 윤활유 주입 직후인 11.13%에 비하여 약 2배 정도의 온도저감 능력을 보여주고 있다.

윤활유를 주입한 직후의 ②번 실험과 20시간의 여유구동시간을 가진 후의 ①번 실험에 대한 유중온도의 변화는 Fig. 4.15와 같다. 나노구리합금을 첨가 하지 않은 일반디젤기관용 윤활유의 경우, 윤활유 주입직후에 비하여 20시간 의 여유구동시간을 가진 후가 오히려 15%의 유중온도증가를 보인데 비하여 나노구리합금을 첨가한 윤활유의 경우 9.25%의 유중온도감소를 보이고 있어 뛰어난 온도저감능력을 보여주고 있다.



Fig. 4.13 Temperature variation soon after added



Fig. 4.14 Temperature variation after 20 hr



Fig. 4.15 Temperature variation versus running time

Fig. 4.16과 Fig. 4.17은 윤활유 주입 직후의 시험재(SM45C)와 상대재(SK3) 에 대하여 첨가제 첨가유무에 대한 시편의 사진이다. 디젤기관용 윤활유에 대 한 실험에 사용된 시편의 사진은 Fig. 4.16과 같다. 시험재(SM45C)의 경우 0 시간 후의 마모깊이는 0.05mm를 나타내었으며 마모 폭은 2.54mm를 나타내었 다. 첨가제를 첨가한 윤활유에 대하여 윤활유 주입직후의 시편에 대한 사진은 Fig. 4.17과 같다.

시험재의 마모깊이는 0.0247mm이며, 마모 폭은 1.18mm이다. 윤활유 주입직 후의 첨가제 첨가 윤활유를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우를 비교하면 첨 가제 첨가 후가 첨가 전에 비하여 마모깊이는 102%, 마모 폭은 117%의 감소를 나타내어 거의 2배의 마모감소를 나타내었다. Fig. 4.18과 Fig. 4.19는 윤활유 주 입 후 20시간의 여유구동 시간을 가진 후의 시편사진이다. Fig. 4.18은 일반 디 젤기관용 윤활유를 사용한 경우의 시편이다.

상대제의 경우 20시간 후의 마모깊이는 0.08mm를 나타내었으며 마모 폭은 3.19mm를 나타내었다. 첨가제 첨가 윤활유를 사용한 경우 마모깊이는 0.00109mm이며 마모 폭은 0.63mm을 나타내어 마모깊이 및 마모 폭이 나타나 지 않았다. 윤활유 주입 후 20시간의 여유구동시간을 가진 시편은 첨가제 첨가 윤활유가 일반디젤기관용 윤활유에 비하여 마모깊이는 73배, 마모 폭은 5배의 마모감소효과를 나타내고 있어, 윤활유 주입직후에 비하여 20시간의 여유구동 시간을 가진 후의 윤활효과가 더욱더 탁월하게 나타났다. 상대재(SK3)의 경우 도 마찬가지로, 첨가제를 첨가한 윤활유를 사용한 실험의 상대재에 비하여 일반 디젤기관용 윤활유를 대한 실험에 사용된 상대재가 육안으로도 마모가 크게 일 어났음을 알 수 있었으며 마모에 의해 탈락된 시편높이는 상대재의 중앙을 기 준으로 할 때 가공초기상태(실험실시전)의 높이가 20mm인 것에 비하여 일반디 젤기관용 윤활유를 사용한 실험에서는 실험시작 0시간 후의 높이는 19.30mm로

- 83 -

0.7mm의 마모에 의한 탈락을 나타내었으며, 20시간의 여유구동 후에는 19.27mm로 0.73mm를 나타내었다.

첨가제를 첨가한 윤활유를 이용한 실험에서는 상대제의 마모에 의한 탈락높 이가 0시간 후 19.99mm로 0.01mm의 마모에 의한 탈락높이를 나타내었으며, 20 시간의 여유구동 후에는 19.98mm로 0.02mm의 탈락높이를 나타내어 있다. 윤활 유 주입 직후의 실험에서 일반윤활유를 사용한 경우에 비하여 첨가제를 첨가한 윤활유를 사용한 경우, 70배의 마모감소효과를 얻을 수 있었으며, 20시간의 여 유구동시간을 가진 후의 실험에서는 36.5배의 윤활에 의한 마모감소효과를 기 대할 수 있다.



Fig. 4.16 Photography of specimen just after added (without ADD)



Fig. 4.17 Photography of specimen just after added (with ADD)



Fig. 4.18 Photography of specimen after 20hr (without ADD)



Fig. 4.19 Photography of specimen after 20hr (with ADD)

일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 실험에서 시험재의 경우 가공초기(실험실 행전)의 중량이 313.3g인 것에 비하여 0시간 후 0.1g의 중량감소, 20시간 후에는 0.1g의 중량감소를 보였지만, 첨가제를 첨가한 윤활유를 이용한 실험의 상대재 는 거의 중량감소가 없었다. 상대제의 경우 일반윤활유를 사용한 경우 가공초기 의 중량이 23.9g인데 비하여 0시간 후 0.1g 중량감소, 20시간 후에는 0.2g의 중 량 감소를 보이고 있는 반면 첨가제를 첨가한 윤활유를 이용한 실험에 사용된 상대제의 경우는 중량감소가 거의 나타나지 않았다.

Fig. 4.20은 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 실험의 시편의 사진이다. 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 경우에 비하여 첨가제를 첨가한 윤활유를 사용한 경우의 실험의 시험재와 상대제의 접촉부분에서 매우 큰 열이 발생하여 시험재 및 상대재가 매우 검게 그을려 있는 것을 알 수 있었다. 반면 첨가제를 첨가한 윤활유를 사용한 실험의 시편은 표면에 아무런 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 시험재와 상대재가 접촉하는 부분에서 마찰부분에서 상당히 큰 열이 발생 한 것으로 판단된다



Fig. 4.20 Photography of smoked specimens

#### 4.1.4 검토 및 고찰

기유에 첨가제를 첨가한 직후에는 마찰력의 감소가 크게 차이가 나지 않고 있지만, 엔진 구동 20시간 후에는 약 7배의 마찰력 감소를 관찰 할 수 있었다. 이와 같은 구리합금 나노분말의 온도에 따른 전산모사를 하여 이론적 모델을 구축한 결과는 다음과 같다.

Fig. 4.21에 구리분자가 표면에 석출되는 과정을 나타내었다.

상온영역에서 50:50 구리-니켈 합금의 성분 분포를 보면 구리가 표면에 분 포하는 양이 절대적으로 우세하며 분말의 중심부에는 니켈이 분포하고 있다. 엔진 구동 후 오일의 온도가 상승하여 100℃ 부근에 이르게 되면 온도 상승에 따라 니켈원자들이 분말의 표면으로 이동하게 되는 것을 확인할 수 있었다. 표면에 분포된 니켈원자들은 오일을 통하여 전달된 열에너지를 흡수하여 활성 이 되며 구리와 분리되어 빠르게 실린더 내벽을 통하여 표면을 뚫고 금속재료 속으로 침투하게 되고 투과력이 상대적으로 낮은 구리성분들은 표면에 잔류하 게 되어 실린더 내벽에 얇은 구리 피막을 형성하게 된다.

피막의 구리성분들은 계속하여 성장할 수 있으나 피스톤 링의 왕복운동에 의하여 연속적으로 깎여 나가게 되어 오일 속의 구리 성분 농도의 증가를 가 져오게 된다. 안효석 등의 논문에서 확인할 수 있듯이 대략 200시간 이후에는 오일 속에서 발견되는 니켈의 성분은 거의 없고 구리 성분만이 발견되는 것에 서도 확인할 수 있다. 이와 같은 실험의 결과에서도 감소된 니켈의 성분이 실린더 내벽에 침투하였을 가능성을 간접적으로 증명할 수 있었다. 금속 구리 가 갖는 윤활특성은 1960년대에 이미 실험을 통하여 알려져 있으나 그 크기가 조악하여 오일 내에서 분산이 잘 되지 않았으며, 결국은 그리스와 같은 윤활 제에 섞어 실험이 될 수밖에 없었다. 또한 금속 구리는 쉽게 산화되어 분말의 표면에 산화막을 형성하는 성질이 있어서 윤활유 첨가제로서의 역할이 제한될 수밖에 없었다.

현재 사용된 나노분말에는 내산화성 특성을 갖는 니켈을 합금의 재료로 사 용하여 산화안정성을 높였으며, 입자의 크기가 과거 마이크론 영역에서 나노 영역으로 극미세화 되어 오일 내의 분산성 문제를 해결하게 되었다. 이와 같 은 우수한 윤활 특성을 갖는 구리-니켈계 합금 나노분말들은 차세대 고체윤활 제로서의 역할이 기대된다.



Fig. 4.21 A process of Cu molecule separation on surface

## 4.2 극압윤활특성실험

윤활상태는 표면거칠기에 대한 유막두께의 비 $(\Lambda = \frac{h_{\min}}{\sqrt{R_1^2 + R_2^2}})$ 에 따라 유체유활과 경계유활로 구분된다. 나노유활제를 사용하는 가장 큰 이유 는 경계윤활성을 향상시키고자 하는 것이며, 부수적인 큰 효과는 열전 달율을 높여서 마찰면의 냉각효과를 향상시키는 것이다. ለ값이 1보다 크면 유체윤활상태를 나타내며 1보다 작으며 경계윤활상태가 된다. Fig. 4.21은 경계윤활상태에서 금속과 금속이 접촉되는 부분을 확대한 것으로 윤활제가 더 이상 윤활작용하지 못하는 것을 알 수 있다. 극압 윤활제는 이러한 상태에서 윤활성을 유지하는 데에 있으며 금속표면에 강하게 접착되어 금속과 금속의 직접접촉을 방지하는 역할을 한다. Fig. 4.22는 경계윤활상태에서 나노금속분말의 역할을 도식적으로 나타 낸다. 나노분말은 표면이 unpaired electron 등에 의하여 불안정한 상태 이며 주위 유체의 분자를 끌어들이는 역할을 한다. 따라서 일반윤활유 의 분자를 표면에 끌어 들여서 2-3겹의 층을 형성하며 이러한 클러스 터는 금속마찰표면에 그림과 같이 부착된다. 이때 상부 이동 면이 높은 하중으로 미끄럼운동을 하면 부드러운 나노 구리합금의 분말이 금속면 사이에 끼어들어 구름마찰이나 유체마찰 특성을 유지한다.


Fig. 4.22 Schematic diagram for the behavior of lubricant molecules



Fig. 4.23 Schematic diagram of the behavior of nano-particles forlubrication

# 4.2.1 실험장치의 구성

Fig. 4.23은 실험에 사용된 pin on disc wear test machine의 구성도이며 Table 4.2는 장치의 사양을 보여 준다. 실험 장치는 디스크 회전 및 마찰 부분 과 데이터 취득부분 구성되어 있다. 회전 및 마찰 부분에 미리 가공된 시편을 설치하여 필요한 회전속도 및 부하를 적용하여 구동을 시킨다. 디스크 회전동 력은 MMC 1kW 서보모터를 사용하여 2000rpm까지 변환할 수 있으며 마찰면 의 하중은 1000N, 가열한계는 150℃까지 가능하며 원하는 하중과 온도를 유지 할 수 있다. 데이터 취득은 로드 셀에서 마찰력신호를 온도센서에서 온도신호 를 전압신호로 받아들여 컴퓨터에서 처리한다. 고속에서 접촉면의 윤활상태 유지를 위하여 오일 순환펌프를 가동하여 항상 마찰면 바로 전에 오일이 공급 되도록 하고 있다.

시편은 시험재(디스크)와 상대재(핀)로 나누어 제작되었으며, 재질은 마찰을 극대화시키면서, 상대재에 대한 마모가 크게 일어날 수 있도록 상대재는 SK3, 시험재는 SM45C로 제작하였다. Table 4.3은 실험조건을 나타낸다.

사용한 시료는 평균직경 35nm와 20nm의 나노구리합금분말이며 혼 합한 분말의 체적분율을 0.0075에서 0.12까지 실험하였다. 윤활온도는 80도에서 140도까지, 윤활하중은 13에서 530N까지 선택하였다.

사용되는 디스크와 핀은 Fig. 4.24 및 Fig. 4.25와 같다

|                                 | Specifications              |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Speed range of revolution (rpm) | 0~2000                      |
| Load range (N)                  | 22~1000                     |
| Heat range(°C)                  | 0~150                       |
| Measurement variables           | Friction force, Temperature |

Table 4.2 Specification of pin on disc wear test machine

Table 4.3 Test conditions

| Nano-material | Averaged<br>nanoparticle<br>dia(nm) | Volume<br>percent(%)            | Temp<br>range(oC)        | Test load<br>range(N) |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| CuNi+Ag       | 20                                  | 0.0075<br>0.015<br>0.03<br>0.12 | 80, 90, 120, 130,<br>140 | 13 - 530              |





Fig. 4.24 Schematic diagram and photo of wear test machine



Fig. 4.25 Test specimen



Fig. 4.26 Photo of disc and pin

### 4.2.2 실험결과

Fig. 4.26과 Fig. 4.27은 하중 증가에 따른 마찰력의 변화와 나노첨가 율에 따른 마찰력변화율을 나타낸다. 하중이 증가하면서 마찰력도 증가 함을 알 수 있다. 기유(base oil)의 경우에는 하중이 79.68N이 되면 마 찰력이 크게 증가하면서 경계윤활상태에 들어가게 되고 결국 윤활성을 잃어버리고 실험이 중단된다.

나노윤활제가 0.0075vol% 일 때는 거의 효과가 없으며 0.015vol%가 되면 극압성이 약간 향상되어 118.192N까지 윤활성을 유지하며 0.03vol%에서는 464.8N까지, 0.12vol%에서는 531.2N까지 윤활성을 유 지하였다. 마찰력은 0.03vol%까지는 마찰력이 기유에 비하여 낮아지는 경향을 나타내지만 0.12vol%에서는 오히려 마찰력이 증가된다.

Fig. 4.28은 온도증가에 따른 마찰력변화를 나타낸다. 온도의 영향을 조사하기 위하여 하중을 동일하게 유지하면서 윤활온도를 증가시키면 서 실험하였다. 기유의 경우에는 온도의 증가와 더불어 마찰력이 증가 하였으며 130℃에서 경계윤활상태에 도달하고 실험이 중단되었다.

나노분말이 첨가된 경우는 모든 경우에 본 실험장치의 최대온도인 140℃까지 무리 없이 윤활상태를 유지하였다. 온도의 증가는 윤활유의 점도를 저하시키기 때문에 하중이 적은 경우에는 일반적으로 마찰이 줄어들지만 높은 하중의 경우에는 경계윤활상태에 접근하면서 금속간 의 마찰이 증가되어 마찰력이 오히려 증가된다. 본 실험의 경우를 살펴 보면 기유의 경우에는 후자의 경우가 되어 마찰력이 증가 되었으며 나 노윤활제의 경우에는 어느 정도 증가된 후에 다시 감소되었다.

- 97 -



Fig. 4.27 Friction forces vs. running time



Fig. 4.28 Friction forces vs. volume percent of nano-particles



Fig. 4.29 Friction forces vs. lubrication temperature

### 4.3 검토 및 고찰

나노분말의 첨가율이 0.03vol% 보다 적은 경우에는 극압윤활특성이 크게 향상되지 않았으며 0.03vol%인 경우 4배정도의 극압특성향상을 나타냈고 0.12%인 경우에는 5배정도의 극압특성향상을 나타냈다.

마찰력은 0.03vol%까지 큰 변화가 없었지만, 0.12vol%가 되면 증가 되었다.

동일한 하중상태에서 온도를 증가시킬 때 기유는 130℃에서 마찰력 이 급격하게 증가되면서 실험이 종료된 반면 모든 나노첨가율의 경우 에는 140℃까지 무리 없이 운전되었다. 결과적으로 나노금속분말의 첨 가율은 0.03vol%이상이 적합할 것으로 생각된다.

오일 내에 적정 농도로 분산된 구리합금 나노분말들은 브라운 운동을 통하 여 외부 압력 하에서도 압력에 저항하는 입자특성을 보이며 오일의 윤활특성 을 보완하는 성질을 보인다. 온도증가는 오일의 점도를 낮추는 중요한 장애요 인이지만 온도 상승에 따른 오일의 점도 감소는 오일 내의 나노분말들의 운동 성 증가를 가져오게 되어 오일의 윤활 특성을 보상해주는 역할을 하게 된다.

온도 증가가 130℃에 이르게 되면 기유의 윤활 특성을 상실하게 하지만 나 노 크기의 금속윤활제를 첨가하게 되면 고온 윤활특성의 향상을 가져오게 된 다. 이와 같은 고온 윤활특성의 향상은 오일 속에 분산되어 있는 구리합금 나 노분말들이 기유에 비해 열을 흡수하여 전달하는데 유리하기 때문이며 열전달 체로서의 역할 또한 우수하기 때문이다. 특히 경계윤활특성에서도 오일 속에 분산되어 운동하는 나노분말들은 고온 고압의 극악한 조건에서도 오일과는 달 리 자신의 물성을 유지할 수 있어서 실린더의 밀봉성을 증가시킬 수 있다.

130℃와 같은 온도 영역에서 오일은 점도를 상실하게 되어 금속-금속 간의

융착을 일으킬 수도 있지만 점도를 상실한 오일 속에 분산된 금속 나노분말들 은 열의 흡수를 통해 활성화됨으로써 오일분자들의 반데르발스 결합력을 증가 시키게 된다. 오일의 온도가 상승하더라도 오일을 구성하는 유기물들과의 배 위결합을 통하여 나노 분말들은 오일의 점성을 보완할 수 있게 된다.

열을 흡수한 나노분말들은 운동성이 활성화되어 열의 이동을 원활히 할 수 도 있게 되며 열전달 특성이 우수한 구리성분에 의해 실린더 내벽을 통해 빠 른 열교환 특성을 나타낸다.

# 제 5 장 엔진윤활특성실험

### 5.1 실험장치의 구성

# 5.1.1 실험장치

실제의 엔진에 대한 윤활유의 효과를 확인하기 위하여 기존의 실제 4기통 디젤기관을 이용하였으며 연소에 의한 동력전달의 영향을 제거하기 위해 분사 밸브와 예열플러그를 분리하여 엔진구동에 따른 마찰특성과 주축의 진동특성 의 평가를 위해 모터를 사용하여 강제 구동하는 형식의 실험을 수행하였다.

본 실험에 사용된 엔진의 사진은 Fig. 5.1과 같으며 엔진의 기본사양은 Table 5.1과 같다.

|                         | Specifications          |
|-------------------------|-------------------------|
| Туре                    | Vertical 4-stroke cycle |
| Number of cylinder      | 4                       |
| Number of valve         | 2                       |
| Displacement volume(cc) | 2209                    |
| Compression ratio       | 21.0                    |
| Maximum power(PS)       | 45 at 2600 rpm          |
| Maximum torque(kg-m)    | 13.8 at 2400 rpm        |
| Built year              | 1981                    |

Table. 5.1 Specification of experimental engine



Fig. 5.1 Model of experiment engine

# 5.1.2 구동장치

엔진의 주 구동축은 속도제어기가 부착된 AC 서버모터와 직접 연결되어 구 동되어진다. 모터는 엔진의 토크만을 검출할 수 있도록 베어링을 사용하여 마 찰력이 없이 고정되었다. 모터의 정격회전수는 1750rpm이며 실제실험은 1200rpm까지 수행되었다. 구동모터의 기본사양은 Table 5.2와 같다.

|                     | Specifications         |
|---------------------|------------------------|
| Model               | TEFC                   |
| Allowed voltages(V) | 220~380                |
| Allowed current(A)  | 2.5~44                 |
| Maximum power(kw)   | 10                     |
| Maximum rpm(rpm)    | 1750                   |
| Frequency           | 60                     |
| Number of pole      | 4                      |
| Maker               | HYOSUNG Industrial co. |

Table 5.2 Specification of test motor

# 5.1.3 계측장치

본 실험에서는 나노구리합금 윤활제의 기관 내에서의 실제적인 효과를 파악 하기 위하여, 엔진주축의 진동모드, 진동수, X-Y orbit선도와 엔진토크를 각각 의 운전조건별로 측정하였다. 엔진주축의 진동모드, 진동수 및 X-Y orbit선도 는 엔진주축의 변위를 변위센서(eddy current type displacement transducer) 를 통하여 측정하였으며 이렇게 측정된 신호는 증폭기(amplifier)를 거쳐 적절 한 크기로 증폭된 후 A/D변환기를 거쳐 컴퓨터에 저장되어진다.

엔진토크를 계측하기 위해, 엔진좌우측에 로드 셀(load cell)을 설치하였으 며, 로드 셀로 입력된 신호는 또 다른 저장용 컴퓨터로 저장되어 2차 데이터 정리가 가능 되어진다. 엔진회전수는 모터로 연결되어있는 인버터(inverter)의 입력을 제어하여 조절하였으며, 엔진의 회전속도는 모터에 설치된 엔코더 (encoder)로 인해 처리된다.

Fig. 5.2는 각종 데이터를 수집하기 위해 설치된 실험장치도를 나타낸다.



Fig. 5.2 Experimental setup for assessment of engine lubricants

기계의 진동은 진동을 전기신호로 변환시켜 주는 센서에 의해서 측정된다. 전기신호의 단위로는 주로 밀리볼트(mV)를 사용하지만 때때로 볼트(V)를 사 용한다. 볼트와 밀리볼트의 관계는 1,000mV/V이다. 말하자면, 밀리볼트 값을 볼트 값으로 변환하기 위해서는 소수점을 세 자리 왼쪽으로 이동하거나 1,000 으로 나누어 계산하여준다. 전압형태로 측정된 신호는 계측기, 오실로스코프, 분석기로 전달되며 이 전기신호를 mV/µm, mV/mm/s, mV/g, mV/deg 또는 사용되는 센서에 관련된 mV/[공학 단위]의 척도로 나눔으로써 계산된다.

회전체 시스템의 진동측정에 이용될 수 있는 일반적인 센서는 주로 비접촉 변위계(proximity probe)와 접촉식 변위계(shaft rider), 속도 센서, 가속도계로 나누어진다. 비접촉식 와전류 변위계(non-contacting eddy current displacement transducer)로도 불려지는 , 비접촉 변위계는 베어링등의 하우징 에 부착되며, 변위계가 설치된 위치에 대한 상대적인 축 진동을 측정한다. 일 반적으로 두 개의 센서가 각각에 대해서 90°각도로 설치되며 기계의 구동축 단에서 볼 때에 수평 변위계가 항상 수직 변위계의 90° 오른쪽에 있도록 설치 된다.

접촉식 변위계는 직접적으로 축에 접촉되어 축의 절대 진동을 측정하는 장 치이다. 속도센서들은 베어링 하우징에서 절대 진동을 측정한다. 적분기에서는 전자적으로, FFT(fast fourier transfer)스펙트럼 분석기에서는 수학적으로, 속 도는 변위로 적분이 가능하다. 가속도계들은 g's의 절대 진동을 측정한다. 이 가속도 진동은 속도, 또는 변위로 적분이 될 수가 있다. 또한 기계진동의 크기 또는 양을 평가하는 데에 사용되는 측정 변수는 크게 변위, 속도, 가속도로 나 누어진다.

변위(displacement)는 저주파수 영역에서 지배적인 측정변수이며, 변형된 요 소에 작용되는 응력에 관련된다. 일반적인 기계운동이 , "+"피크 값과 "-"피 크 값이 다른, 비 조화진동이기 때문에 변위는 피크-피크 값으로 표시된다. 변 위는 하우징과 구조물에 대해서, 10Hz(600CPM)이하의 진동을 측정하는 것에 이용된다. 그리고 일반적으로 변위는 베어링과 그 저널 혹은 기계 케이싱과 축 간의 상대운동을 측정하는 것에 사용된다. 신호내의 노이즈에 비해서 변위 의 진폭이 작기 때문에, 고주파대역에서 측정하는 것은 어렵다.

속도(velocity)는 변위의 시간에 대한 변화율이다. 변위와 주파수 양쪽에 좌 우되며, 피로와 관련된다. 진동의 변위 혹은 주파수가 커질수록, 측정 위치에 서 기계진동의 심각 도는 커진다. 10Hz(600CPM)부터 60,000 (1000Hz)까지의 주파수 범위에서 기계 상태를 평가하는 것에는 속도가 사용된다. 가속도 (acceleration)는 고주파 영역에서 지배적으로 측정된다.

가속도는 기어와 같은 기계요소에 작용하는 힘에 비례하며, 발생되는 주파 수들이 1,000Hz(60,000CPM)이상을 초과할 때에 기계 상태를 평가하기 위해 사용된다. 신호의 강도가 낮기 때문에, 저주파 측정에는 가속도 측정이 부적절 하다.

조화운동에 대해서는 변위, 속도, 가속도의 피크 값을 다음과 같은 관계식으 로 변환하여 구할 수 있다.

Velocity=2*π*fD

Acceleration= $2\pi fV$  and  $(2\pi f)^2 D$ 

D=Displacement of peak (µm), f=Frequency (cycle/sec),

V=Velocity (mm/sec),  $A=Acceleration (mm/sec^2)$ 

본 실험에서는 비접촉 와전류 변위센서인 GAP센서를 사용하였으며, 실험에 사용된 GAP센서는 구동모터와 연결되는 엔진주축에 90°의 위상차를 가질 수 있도록 설치하였다.

변위계에 대한 제원은 Table 5.3 과 같다.

연소에 의한 동력전달의 영향을 완전히 제거한 기관의 부하는 엔진의 좌우 측에 설치된 로드 셀(Load cell)로 측정되며 사양은 Table 5.4와 같다.

| Instrument                       |                                      | Specifications                |
|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
|                                  | Model                                | VS-021                        |
|                                  | Maker                                | Ono sokki co.                 |
| Gap sensor Measurement range(mm) |                                      | $0.02 \sim 2.05$              |
| (eddy                            | Linearity                            | 0.4%/F.S or below             |
| current type)                    | Operating temperature( $^{\circ}C$ ) | $-10 \sim +120$               |
|                                  | Output                               | Voltage output                |
|                                  | Output content                       | Displacement, Amplitude       |
| Gap detector                     | Model                                | VT-120                        |
|                                  | Maker                                | Ono sokki co.                 |
|                                  | N                                    | Gap between the detector and  |
|                                  | measurement items                    | material under measurement    |
|                                  | Response frequency                   | DC to 10KHz                   |
|                                  | Displacement output                  | $0 \sim 5V$                   |
|                                  | Amplitude ouput                      | $0 \sim 5V$                   |
|                                  | Monitor                              | Digital display 0 $\sim$ 100% |

Table 5.3 Specification of test rig instruments

Table 5.4 Specification of load cell

|                | Specifications     |
|----------------|--------------------|
| Model          | JW U2SB            |
| Maker          | JUNGWOO co.        |
| Rated capacity | 200kg <sub>f</sub> |
| Rated output   | 2mV/V±0.2%         |

# 5.1.4 실험조건 및 실험방법

본 실험 또한 앞서 언급한 고속마찰마모실험과 같이 일반 디젤엔진용 윤활 유만을 사용하였을 경우와 일반 디젤엔진용 윤활유에 나노구리합금 윤활제를 첨가했을 경우의 2가지 실험에 대하여 수행하였으며, 실험에 선행하여 기관 내에서 윤활유의 제 성능을 발휘할 수 있도록 500rpm의 회전속도로 72시간의 예비구동을 실시하였다.

전체실험에서 윤활유는 오일 팬 내로 6ℓ를 주입하였으며 별도의 윤활유 공 급 장치를 설치하지 않고 기관자체의 윤활유 공급방식에 따라 윤활유를 기관 내로 공급하였다. 오일 팬 내의 윤활유는 엔진외부에 설치되어있는 오일필터 를 통하여 오물이 제거되어 엔진내부로 공급된다. 기관의 진동특성의 실험에 서는 엔진주축의 속도를 50rpm을 시작으로 하여 100rpm에서부터 100rpm씩 증가하며 이때 각 회전수에서 데이터를 취득하였으며, 주축속도의 증가 시 1000rpm이상의 회전속도에서는 구동모터에 과도한 부하로 인해 자동차단이 자주 발생하여 실험을 중지하였다.

기관의 토크변화의 실험에서는 각각 저속 및 고속을 대표할 수 있는 50, 100, 200rpm과 500, 800, 1200rpm의 회전속도에서 데이터를 취득하였다.

데이터의 개수는 진동특성실험에서는 1s 동안 2000개로 일정하게 유지하였으며, 토크변화실험에서는 800ms동안 37개로 유지하였다.

### 5.2 실험결과

### 5.2.1 축 진동특성

Fig. 5.3 (a), (b),(c)는 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 디젤엔진의 rpm 증가에 따른 축의 진동응답을 나타내고 있다. 각각 1sec의 시간에 대한 X축 및 Y축에 대한 진동응답을 저속, 중속, 고속을 대표할 수 있는 100rpm과 200rpm, 400rpm과 500rpm, 900rpm과 1000rpm으로 나누어 나타내었다.

질량불평형을 가진 기계의 진동의 가장 기본적인 주기운동(periodic motion) 의 형태는, 흔히 조화운동(harmonic motion)으로 불리는 사인파 형태의 운동 (sinusoidal motion)을 보여주어야 하나, 기관과 같은 대부분의 기계들에서는 여러 가지 주파수 성분들이 포함된 복잡한 형태의 진동이 발생되며, Fig. 5.3 에서 보이는 것과 같이 비조화적이지만 주기적인 파형으로 나타난다. 또한 기 관내의 4개의 피스톤이 각자의 위치를 다르게 하여 압축·폭발·배기·흡입행 정에 의한 상하운동을 함으로 상당히 크게 떨리는 형상을 가지고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5.3은 rpm 증가에 따른 진동응답의 최대치 및 최고치에 대한 주기의 감소를 확연히 보여주고 있으며, Y축의 진동응답이 X축에 비하여 90°의 위상 차를 가지면서 변화하는 것을 보여주고 있다.



Fig. 5.3 Vibration response of shaft without ADD

Fig. 5.4는 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 실험에 대한 엔진주축의 X축 및 Y축에 대한 X-Y orbit 선도를 각 rpm으로 나누어 보여주고 있다. 일반적 으로 축의 orbit선도를 보여주기 위해서 제작되는 실험용 축은 축 길이가 매 우 길고 축 지름을 작게 하여 제작하기 때문에 X-Y orbit 선도가 거의 원에 가깝게 나타나나 본 실험에 사용된 축은 실제 사용되었던 디젤기관의 주축이 기 때문에 축 길이가 비교적 짧고 엔진내부에 많은 저널 베어링이 내장되어있 고 짧은 축 길이에 비하여 축 지름이 크기 때문에 다소 불규칙적인 궤도를 나 타내고 있다.

특히 100rpm과 200rpm에서는 상당히 불규칙적인 궤도를 나타내고 있는데, 이는 시동초기 및 저속에 의한 토크변화에 의한 것으로 판단된다. 그에 반하 여 rpm이 증가할수록 규칙적인 궤도를 나타내고 있으며, 특히 900rpm에서는 거의 일정한 궤도를 보이고 있어 본 실험에 사용된 엔진의 회전체 진동면에서 는 가장 이상적인 rpm으로 판단된다.



Fig. 5.4 Measured X-Y amplitude on the shaft without ADD

Fig. 5.5는 일반 디젤기관용 윤활유를 사용한 경우의 각 rpm에 따른 X 및 Y방향에 대한 고속 퓨리에 변환(FFT, fast fourier transform) 그래프이다. 각 각의 그래프에서 볼 수 있듯이 1차 고유진동수가 모두 나타나고 있음을 알 수 있으며, 특히 Fig. 5.5 (a)는 저속인 100rpm의 초기 시동으로 인한 토크변동의 급격한 변화로 1차고유진동수지점에서 X방향 및 Y방향 모두 높은 진폭 값(X 방향 42.3214µm, Y방향 45.0812µm)을 나타나고 있다. Fig. 5.5 (c) 400rpm에서 부터 2차 고유진동수 지점으로 의심할 수 있는 구간이 나타나고 있으며, Fig. 5.5 (d) 500rpm에서는 확연히 2차고유진동수 지점이 나타나고 있다. Fig. 5.5 (e) 900rpm에서는 2차 및 3차 고유진동수 지점이 나타나고 있으며, Fig. 5.5 (f) 1000rpm에서는 2차, 3차, 4차 고유진동수 지점이 뚜렷이 나타나고 있어, rpm증가에 따른 위험차수의 증가를 나타나고 있음을 알 수 있었다.

또한 rpm이 증가할수록 진폭 값이 일정한 증가 혹은 일정한 감소를 하지 않고 주기적인 증가와 감소를 거듭함을 보여주고 있다.



X-axis

(a) 100 rpm





Y-axis





(c) 400 rpm

Fig. 5.5 Measured FFT on the shaft without ADD











Y-axis

Y-axis





X-axis

Y-axis

(f) 1000 rpm Fig. 5.5 To be continued

- 117 -

Fig. 5.6은 일반 디젤기관용 윤활유에 나노구리합금윤활제를 첨가하여 실험 한 기관의 rpm증가에 따른 엔진주축의 진동응답을 나타내고 있다. 일반 디젤 기관용 윤활유를 사용한 실험의 진동응답과 비교하여 진동주기와 형태는 크게 변하지 않았으나 나노구리합금윤활제를 첨가하지 않은 윤활유의 경우 진동응 답의 값이 "+" 방향으로 대개 70μm에서 50μm사이에 존재하고 있고, "-" 방 향으로는 주로 50μm에 존재하고 있는 것에 비하여, 나노구리합윤활제를 첨가 한 윤활유를 사용한 경우 저속의 rpm(100, 200rpm)이 아닌 경우를 제외하고 는 대부분 "+" 방향 및 "-" 방향으로 50μm을 넘지 않는 것을 알 수 있다.



Fig. 5.6 Vibration response of shaft with ADD

Fig. 5.7은 나노구리합금윤활제를 주입한 윤활유의 각 rpm에 따른 X-Y orbit선도를 나타내고 있다. 이 역시 나노구리합금 첨가제를 주입하지 않은 일 반디젤기관용 윤활유의 X-Y orbit선도에 비교하여 육안으로 보이는 큰 차이 는 보이지 않고 있으나, 전체 rpm에 걸쳐 X방향 및 Y방향으로의 진폭이 비교 적 미세하게 줄어들고 있음을 알 수 있으며, 나노구리합금윤활제를 주입하지 않은 윤활유와 동일하게 타rpm에 비하여 900rpm의 orbit선도가 매우 안정적 이고 규칙적인 궤도를 보여주고 있다.



Fig. 5.7 Measured X-Y amplitude on the shaft with ADD

Fig. 5.8은 나노구리합금윤활제를 주입한 윤활유의 각 rpm에 따른 고속퓨리 에 변환그래프이다. 나노구리합금윤활제 주입전과 비교하여 저속인 100rpm에 서는 역시 높은 진폭 값(X방향 40.6433µm, Y방향 35.32µm)을 나타내고 있으 며, 전체적으로 나노구리합금윤활제 주입전과 유사한 형태로 증가와 감소의 반복을 거듭함을 보여주고 있다. 또한 1차, 2차, 3차,4차 고유진동수가 나타나 는 구간은 변화가 없었지만, X방향 및 Y방향으로 특히 Y방향에 대한 진폭 값 은 뚜렷한 감소를 나타내고 있다.



(c) 400 rpm

Fig. 5.8 Measured FFT on the shaft with ADD



X-axis









Y-axis







(e) 1000 rpm

Fig. 5.8 To be continued

Fig. 5.9는 X방향에 대한 첨가제의 주입 전, 후의 진폭변화를 나타내고 있으 며, Fig. 5.10은 Y방향에 대한 진폭변화를 나타내고 있다. Fig. 5.9는 나노구리 합금윤활제를 사용하기 전에 비교하여 나노구리합금윤활제를 사용한 경우의 X방향으로 최소 0.87%에서 최대 11.91%의 진폭 값의 감소를 보여주고 있다. Fig. 5.11은 Y방향의 진폭변화가 X방향의 진폭변화에 비하여 비교적 큰 수치 인 최소 14.15%에서 최대 30.53%의 변화를 가지며 감소하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 5.10과 Fig. 5.11을 비교할 때 저속인 50rpm 과 100rpm에서 매우 큰 진동감소를 볼 수 있는데 이 결과는 저속에서 기관 진동을 감소시키는데 큰 효과를 기대할 수 있다. 이 결과는 후에 언급할 토크감소와 일치한다. 또한 진 폭의 변화가 증가와 감소의 일정한 반복은 보이고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 첨가제를 투입한 전후를 비교해 보아도 같은 특성을 보이고 있다.



Fig. 5.9 Measured amplitude on the shaft (X-axis)



Fig. 5.10 Measured amplitude on the shaft (Y-axis)



Fig. 5.11 Torque variation during start and stop
### 5.2.2 기관윤활특성

Fig. 5.11은 엔진을 정지 상태에서 최대 부하까지 또 최대 부하에서 정지 상 태까지 구동모터의 전류를 변화시킬 때 변화되는 과도상태의 엔진토크를 보여 준다. 모터전류를 급속히 최대로 올리게 되면 최대토크까지 상승한 후 정상상 태가 되어 동일한 토크가 계속된다. 이때 모터전류를 급속히 0의 상태로 내리 게 되면 토크가 떨어지게 되고 마지막에는 역시 심한 진동과 함께 정지운동을 하게 된다. 특성에 따라서 5개의 구간으로 나눌 수 있는데, 시작구간(A),가속 구간(B), 정상구간(C), 감속구간(D) 그리고 정지구간(E)이다.

시작구간(A)에서의 특성은 초기조건의 상이로 분석에서 제외한다. 가속구간 (B)은 동일 입력에 대한 엔진의 가속상태를 보여주는데, 일반오일의 경우와 비교할 때 첨가제를 주입한 경우에 더 급한 기울기, 즉 빠른 가속을 보여준다 (2.24%). 정상구간(C)은 최대입력구간으로 계속적으로 동일한 입력을 했을 경 우의 토크변화를 보여주는데 첨가제를 사용한 경우 2.36%의 토크절감을 나타 낸다. 감속구간(D)에서는 모터에 의한 외부입력이 제로로 된 상태에서 엔진구 동기구 및 마찰에 의한 자연감속을 보여주기 때문에 감속기울기가 급하면 마 찰소모율이 크다는 것을 말한다.

첨가제 사용의 경우가 2.34%완만한 것을 나타낸다. 구간(E)은 정지시의 토 크변동을 보여주는데 엔진의 구동기구를 살펴보면 1,4번 실린더와 2,3번 실린 더가 항상 180°의 위상차를 가지고 왕복운동을 하기 때문에 큰 마찰 부분과 적은 마찰부분이 180°주기를 가지고 반복된다. 즉 토크변동이 180°의 주기를 갖는다는 것을 알 수 있다. 일반윤활유의 경우 토크변동이 점점 커지다가 마 지막에 매우 큰 피크 값을 보인 후 정지한 반면, 첨가제사용의 경우에는 정지 초기에는 동일해지며 마지막에는 비교적 작은 피크 값을 두 번 보인 후 정지 한다(4.5%감소). 이는 저속의 경우 구동의 관성력보다는 마찰에 의한 영향이 크기 때문인 것으로 판단된다.

과도상태의 윤활특성을 살펴보면 모든 구간에서 첨가제의 윤활성 향상을 말 해주고 있는데 특히 매우 저속구간에서 큰 효과가 기대된다.

Fig. 5.12와 Fig. 5.13은 저속구간 50,100,200rpm일 때와 고속구간 500, 800, 1200rpm일 때의 토크변동을 보여준다. 저속인 경우 모든 경우에 180°주기의 토크변

동을 나타내는데, 50rpm 의 경우에 큰 차이를 나타내는 반면 속도의 증가와 함께 차이가 줄어들고 있다. 500rpm이상의 고속인 경우에는 180°주기가 명확 하게 나타나지는 않지만 작은 변동은 볼 수 있다. 500rpm의 경우는 아직 위 아래로 토크변동을 나타내며 1200rpm에서는 거의 일정한 토크를 보여준다.

정상상태에서의 첨가제를 주입한 경우와 아닌 경우에 대한 최대토크비교를 50rpm에서 1200rpm까지 Fig. 5.14에 나타낸다.

매우 저속인 50rpm의 경우에는 운동관성력의 영향이 매우 작은 구간으로 큰 토크변동과 높은 최대토크 점을 보인 후, 엔진속도의 증가와 함께 낮아지 는데 이는 200rpm이후 비례적으로 증가한다. 전체 구간에서 첨가제를 주입한 경우가 낮은 값을 보여주는데, 50rpm의 경우 3.95%, 200rpm의 경우 2.36%의 토크저하를 나타낸다



Fig. 5.12 Comparison of torque variations at 50,100,200rpm



Fig. 5.13 Comparison of torque variations at 500,800,1200rpm



Fig. 5.14 Comparison of maximum torque with or without additives at 50, 100, 200, 500, 800, 1200rpm

#### 5.3 검토 및 고찰

이상에서와 같이 나노구리합금첨가 윤활제가 기관성능에 미치는 효 과를 파악하기 위하여 실제 디젤기관에 대하여 일정한 부하와 회전속 도에 따른 일반적인 특성과 일정회전속도에 따른 엔진주축의 진동특성 과 엔진성능의 변화를 실험 계측하였으며 그 결과 는 다음과 같다.

기관의 윤활성능을 향상시키기 위하여 첨가제를 주입한 후의 1차 고유 진동 수 위치는 거의 변함이 없으며 그 진폭은 첨가제 사용 전에 비하여 사용 후가 X방향으로 최소0.87%에서 최대11.91%, Y방향으로 최소14.15%에서 최대 30.53% 감소한다.

과도운전상태시 급가감속성은 2.29%정도의 향상을 가져오며 정지 시 토크 변동이 작음을 보여준다. 정상운전상태시 엔진속도 50rpm에서 3.95%, 1200rpm에서는 2.36%의 마찰토크감소를 나타낸다.

기관 내의 4개의 피스톤이 각자의 위치를 다르게 하여 압축. 폭발. 배기. 흡 입 행정에 의한 상하운동을 함으로써 상당히 떨리는 형상을 가지고 있다. Fig. 5.3은 rpm 증가에 따른 진동응답의 형태가 Y축의 진동응답이 X축에 비하여 90°의 위상차를 가지면서 변화하는 것을 보여주고 있다.

나노 크기의 구리합금 분말이 첨가되어 이와 같은 효과가 나타나는 것은 실 린더 내벽에 약한 물리적 흡착을 통하여 코팅된 구리 피막은 금속 중에서 대 단히 무른 특성을 보이며 폭발행정에서 전달되는 폭발의 불규칙한 진동을 완 화시키게 된다. 진동의 흡수가 우수한 구리 피막에 의해 진동평형을 유지하게 된다.

진동평형의 유지는 시차를 갖고 폭발하는 4개의 연소실 진동원의 형태를 완 화하여 전체적인 균형을 유지함으로써 X축 방향으로 최소 0.87%에서 최대 11.91%, Y축 방향으로 최소 14.15%에서 최대 30.53% 감소하게 되는 것이다. 두 개의 축 점에서의 관찰에서 볼 수 있듯이 어느 한 쪽에서 크게 진동이 감 소하는 것은 충격을 흡수할 수 있는 구리 피막의 존재에 의하여 진동완화를 이루기 때문이다.

# 제 6 장 엔진성능 및 박용기관 적용실험

# 6.1 엔진성능 실험

# 6.1.1 엔진성능 실험장치의 구성

윤활특성실험을 통해 나타난 나노분말 윤활제의 효과를 확인하기 위 하여 본장에서는 상용 엔진에 적용하였다. 기존의 엔진오일 실험과 나 노구리합금 윤활제를 첨가하여 운전한 후 엔진의 성능변화를 측정하였 다. 본 실험에 사용된 엔진은 일반적인 3.5ton 상용트럭에 사용되는 디 젤엔진으로 최대출력 115PS, 배기량 3,298cc, 압축비 16이다. Fig. 6.1은 실험용 엔진의 사진이며, Table 6.1~Table 6.6은 실험엔진의 각종 사 양을 나타낸다.

| Туре                      | Turbo diesel engine(D4AK-C) |  |  |  |
|---------------------------|-----------------------------|--|--|--|
| Cooling method            | Water cooler                |  |  |  |
| No. of cyl. & Arrangement | 4-IN line                   |  |  |  |
| Valve mechanism           | Overhead valve              |  |  |  |
| Combustion chamber type   | Direct injection            |  |  |  |
| Bore × Stroke             | 100mm × 105mm               |  |  |  |
| Total piston displacement | 3,298сс                     |  |  |  |
| Compression ratio         | 16:1                        |  |  |  |
| Rated output(KSR 1004)    | 80/2400(ps/rpm)             |  |  |  |
| Peak torque(KSR 1004)     | 25.5/1800(kg.m/rpm)         |  |  |  |
| NO-load minimum speed     | 700~750 rpm                 |  |  |  |
| NO-load maximum speed     | 2640±20 rpm                 |  |  |  |
| Firing order              | 1-3-4-2                     |  |  |  |
| Injection timing          | 16°±1°B.T.D.C               |  |  |  |

Table 6.1 Specification of the test engine

#### Table 6.2 Specification of oil system

| Oil pressure             | Idle : $1.5 \sim 3 \text{kg/cm}^2$<br>Rated speed : $1.5 \sim 3 \text{kg/cm}^2$ |  |  |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--|--|
| Oil filter               | Full flow filter type                                                           |  |  |
| Oil cooler               | Water cooled shell & Tube type                                                  |  |  |
| Max. allowable oil temp. | 115 °C                                                                          |  |  |
| Eng. oil capacity        | 8.5 liter                                                                       |  |  |

| Coolant capacity             | 8.3 liter(Engine only)       |  |  |
|------------------------------|------------------------------|--|--|
| Thermostat opening temp.     | 82 °C                        |  |  |
| Heat rejection to coolant    | 35,000kcal/h at rated output |  |  |
| Max. allowable coolant temp. | 105 °C                       |  |  |
| Water pump                   | Centrifugal type             |  |  |
| Drive method                 | V-belt drive                 |  |  |

Table 6.3 Specification of cooling system

Table 6.4 Specification of intake and exhaust system

| Maximum intake<br>air restriction             | With clean filter element : 100 mmAq<br>With dirty filter element : 762 mmAq |  |  |  |  |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|--|
| Intake air flow rate                          | 8.5m <sup>3</sup> /min at rated output                                       |  |  |  |  |
| Maximum allowable back pressure               | 30mmHg                                                                       |  |  |  |  |
| Exh. pipe size normally acceptable            | 50.8 mm<br>(Turbocharger outlet port)                                        |  |  |  |  |
| Max. exh. gas temp.<br>at turbocharger outlet | 425 °C                                                                       |  |  |  |  |
| Exh. gas flow rate                            | 15.5m <sup>3</sup> /min<br>at rated output                                   |  |  |  |  |

| Fuel injection pump            | Bosch PES-4A       |
|--------------------------------|--------------------|
| Max. suction head of feed pump | 73.5 mmHg          |
| Max. static head of leak pipe  | 1216mmHg           |
| Fuel injection nozzle          | Multi-hole type    |
| Governor                       | RSV type           |
| Fuel filter                    | Paper element type |

Table 6.5 Specification of fuel system

Table 6.6 Specification of turbocharger

| Boost pressure         | 550 mmHg at 2000rpm, Full load |
|------------------------|--------------------------------|
| Air intake temp.       | 110℃ at 2000rpm, Full load     |
| Turbine inlet pressure | 500 mmHg at 2000rpm, Full load |
| Turbine inlet temp.    | 580℃ at 2000rpm, Full load     |



Fig. 6.1 Photography of experiment set up of diesel engine

특히, 엔진 성능에 영향을 미치는 윤활유의 온도를 일정하게 유지하 기 위해서는 냉각수의 온도를 일정하게 유지하여야 한다. 냉각수 온도 가 변화가 생기면 엔진성능에 영향을 미치게 되고 그로 인해 나노분말 윤활유의 영향에 관한 실험결과의 일관성을 잃게 되므로, 엔진의 냉각 수 온도는 일정하게 유지 시켜 줘야한다. 본 실험에서는 엔진의 냉각수 온도를 70℃로 유지시키기 위해 냉각수 탱크에 온도 센서를 부착하여, 온도를 일정하게 유지시키도록 하였고 또한 동력계에 들어가는 냉각수 의 온도도 30℃로 유지하도록 하였다.

엔진 내부에 부착된 냉각수의 서모스텟 밸브는 82℃에서 열리기 시 작하므로 데이터 수집 전에 엔진을 충분히 돌려서, 냉각수 온도를 충분 히 상승시킨 후에 데이터를 수집하였다. Fig. 6.2는 엔진 및 동력계의 냉각수 파이프계통 및 제어장치를 나타낸다.

나노분말 윤활유 첨가제의 효과를 엔진실험을 통해 파악하기 위하여, 기존 엔진과 나노분말 윤활유 사용엔진에서 발생되는 각각의 실린더 내 최고압력, 배기가스 온도, 소기온도, 연료소비율, 배기배출물 등을 각 운전조건에서 운전시간 별로 측정하였다. 실린더 내 최고압력은 1번 실린더에 압력센서에서 나온 데이터를 증폭기로 증폭하여 측정하였다. 크랭크 각도에 따른 압력 측정을 위해 크랭크축에 엔코더(Z pulse, B pulse)를 설치하여, AD컨버터에서 TDC(Z pulse)를 시작으로 1회전 당 360(B pulse)개의 트리거(trigger)신호에 의하여, 크랭크각도 당 실린더 내 압력을 받아서, 컴퓨터에 저장하였다.

배기가스 및 흡입공기온도를 계측하기 위해, 3번 실린더의 배기관과 흡입공기실에 온도계를 설치하였다. 연료소비량 계측을 위하여 200 m/ 의 유리관으로 된 게이지를 3개 설치하였고 스톱와치를 사용하여 일정 량의 연료를 소모시키는데 걸리는 시간을 측정하여 구하였다.

나노분말 윤활유의 배기 배출물에 미치는 영향을 계측하기 위하여 온도측정지점에 출구 쪽에 스모크 측정기 및 배기가스 분석기 (CGA-4300A, Testo350)를 연결하여, 데이터를 수집하였다. 배기가스 분 석기는 노트북 컴퓨터를 이용하여 30초 단위로 계속적으로 수집하였다.

Fig. 6.3은 각종 데이터를 수집하기 위해 제작된 실험장치도를 나타 낸다.



Fig. 6.2 Diagram of cooling water for engine experiment



Fig. 6.3 Schematic of setup of experimental apparatus

엔진 성능시험에 있어서 주로 이용되는 동력계는 전기동력계와 수동 력계가 있으며, 본 실험에서는 수동력계를 사용하였다. 기관에서 발생 된 출력은 축를 통해 동력계로 전달되고, 동력계로 전달된 엔진의 출력 은 그에 상당하는 하중으로 표시가 된다. 이 하중을 측정함으로써 기관 의 토크 또는 제동마력을 산출할 수 있다.

본 실험에 사용된 수동력계는 엔진의 축과 연결된 축에 임펠러가 고 정이 되어 있어, 흡입되는 물을 토출하는 작용을 한다. 출구 쪽에 밸브 가 달려 있고, 이것을 조절함으로써 수동력계 안의 작동 수 높이를 조 절하게 되며, 이로써 브레이크 토크를 변화시킨다.

동력계의 제원은 Table 6.7에서 보여주고 있다.

제동마력 및 토크는 다음과 같이 구한다.

1) 제동마력 Brake horse power(BHP) :

 $BHP = P \times N/1000 (PS)$ 

2) 제동 토크 Breaking torque(T) :

 $T=0.7162 \times P(kg \cdot m)$ 

여기서 P는 하중 (Load, kg), N은 회전속도 (rpm)이다.

하중(load)은 로드 셀(load cell)에 의해 검출되고, 기관의 회전속도는 비접촉식 전자감지기(electromagnetic detector)에 의하여 검출되며, 각 각의 사양은 Table 6.7 및 Table 6.8과 같다.

| Items                   | Specification                     |  |  |  |
|-------------------------|-----------------------------------|--|--|--|
| Туре                    | Hydrodynamometer                  |  |  |  |
| Model                   | P - 1.8 - LC non-reversible model |  |  |  |
| Max. braking horsepower | 200 /3331 (PS/rpm)                |  |  |  |
| Max. speed              | 6000 (rpm)                        |  |  |  |
| Max. torque             | 43 (kg · m)                       |  |  |  |
| Braking control         | Manual control                    |  |  |  |
| Amount of feed water    | Max. 3.6 m <sup>3</sup> /Hr       |  |  |  |
| Feed water pressure     | $1.0 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2$    |  |  |  |
| Drain temperature       | Max. 70.                          |  |  |  |
| Lubrication             | Grease                            |  |  |  |

Table 6.7 Specification of dynamometer

Table 6.8 Specification of load meter

| Load cell  |                  |                                   |  |  |  |  |
|------------|------------------|-----------------------------------|--|--|--|--|
|            | Туре             | LU-200KE                          |  |  |  |  |
|            | Capacity         | 200 kgf                           |  |  |  |  |
|            | Indicator        |                                   |  |  |  |  |
| Load cell  | Туре             | FLA-102RV                         |  |  |  |  |
|            | Measuring points | 1                                 |  |  |  |  |
|            | Indicate         | $0 \sim 60.0$ Kg (ratio indicate) |  |  |  |  |
|            | Detector         |                                   |  |  |  |  |
|            | Measuring range  | 50 ~ 20000 rpm                    |  |  |  |  |
|            | Plus/Rotation    | 60 P/R                            |  |  |  |  |
| Tachometer | Indicator        |                                   |  |  |  |  |
|            | Measuring range  | 0 ~ 19999 rpm                     |  |  |  |  |
|            | Туре             | RM-200                            |  |  |  |  |

본 실험에 사용된 배기가스 분석기(testo 350)는 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>를 각기 다른 압력에서 정확하고, 신속하게 측정할 수 있고 습도와 음속도 측정할 수 있다. 특히 방사 컨트롤과 대형 산업용 용광로 조정용으로 적합하며, 넓은 측정범위와 낮은 측정범위에서 한계수치를 통제하는 정밀성이 높다. 높은 가스밀도에서 스위치가 꺼지는 레벨을 자유롭게 독립적으로 지정할 수 있고 동시에 신선한 공기로 린스 되는 CO측정 셀을 사용하여 과부하를 방지 하거나, 또는 사용자가 장착할 수 있는 모듈로 측정매개 변수를 첨가하는 추 가적 장점이 있다.

Table 6.9는 본 실험에 사용된 배기가스 분석기의 사양을 나타낸다.

| Model       | Testo 350                                                                                                                            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Temperature | Range : -40 to 1200°C<br>Accuracy : ±0.5°C(0 to 100°C)<br>±0.5% of measured valve(from 100°C)                                        |
| O2          | Range : 0 to 21 vol %Accuracy : ±0.2 vol %                                                                                           |
| со          | Range : 0 to 20000 ppm<br>Accuracy : ±20 ppm(to 400 ppm)<br>±5% of measured valve(to 2000ppm)<br>±10% of measured valve(to 20000ppm) |
| NO          | Range : 0 to 3000 ppm<br>Accuracy : ±5 ppm(to 100 ppm)<br>±5% of measured valve(to 3000ppm)<br>±10% of measured valve(to 3000ppm)    |
| $NO_2$      | Range : 0 to 500 ppm<br>Accuracy : ±10 ppm(to 100 ppm)<br>±5% of measured valve(> 100ppm)<br>±10% of measured valve(to 3000ppm)      |

Table 6.9 Specification of exhaust gas analyzer

본 실험의 데이터 수집 장치는 압력검출을 위한 센서 및 그 신호를 증폭하기 위한 신호조정용 앰프 유니트, 크랭크 각 검출을 위한 엔코 더, A/D 컨버터 및 PC로 구성되어 있다.

본 실험에서 압력검출을 위해서 압력센서는 스트레인게이지형을 사용하였다. 이것은 금속체에 변형을 주면 전기저항이 증감하는데 이와 같은 원리를 이용한 것이다.

스트레인 게이지의 저항 변화율은 소자가 받는 변형에 비례하며 다 음 식으로 표현된다.

 $\frac{\Delta R}{R} = K \cdot \varepsilon$ 

R:게이지의 저항 값

Δ*R*: 게이지 저항 값의 변화분

*K*:게이지 고유의 변형감도(게이지율)

소자가 받는 변형으로 외력에 의한 길이의 변화를 ∆ℓ이라하면 변형 율 ε는 다음 식으로 표현되는 무차원량이 된다.<sup>14)</sup>

 $\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell}$ 

압력은 변형율에 비례하므로, 호이스톤 브리지회로를 이용하여 저항변화율 을 측정하면 곧 압력의 변화를 나타내게 된다.

본 실험에서는 4 실린더 엔진 중 1번째 실린더에 센서를 연결하고, 측정된 압력신호를 증폭시킨 뒤 A/D변환기에서 신호를 수집한다.

크랭크 각을 검출하기 위하여, 360/rotation인 'B'펄스와 1/rotation인 'Z'펄스를 발생하는 엔코더를 이용하였다. 엔코더는 엔진축의 끝에 연 결하여 1회전 당 1펄스를 발생하는 'Z'펄스를 1번째 실린더의 TDC에 정확하게 맞추게 되면 'Z'펄스는 TDC신호가 되는 동시에 프로그램에서 데이터 수집을 시작하는 트리거(trigger)가 된다. 또한 엔코더의 B펄스 는 1회전 당 360회의 구형파를 발생한다.

크랭크 각도 1도당 1개의 데이터를 샘플링하기 위해서 이 엔코더를 사용하였다. 따라서 A/D변환기에서는 센서에서 출력되는 전압을 증폭 기에서 증폭시키고, 엔코더에서 나온 'B'펄스와 'Z'펄스를 받아 센서의 압력신호를 'B'펄스의 트리거 신호에 따라 'Z'펄스가 입력되는 신호로부 터 사용자가 원하는 사이클 수만큼 데이터를 수집할 수 있다.

Table 6.10에서 엔코더의 사양을 보여주고 있다.

| Type                            | TRD - J360 - RZ |
|---------------------------------|-----------------|
| Pulse number / Rotation         | 360 / Rotation  |
| Power sourse voltage            | 5 ~ 30 VDC      |
| Maximum response frequency(kHz) | 18 kHz          |
| Output pulse                    | A, B, Z Pulse   |

Table 6.10 Specification of encorder

본 실험에 사용된 앰프는 직류로부터 5000Hz까지의 현상을 증폭할 수 있으며, 초정밀 저항기 VKR, IC를 풍부하게 사용하여 드리프트 (drift), 노이즈(noise)등을 제거하고, 안정하게 작동하기 때문에 공업계 기로 사용하기에 용이하다.

본 기기의 특성은 다음과 같다.

① 응답주파수가 높다.(DC~5KHz, ±5%, DC~10KHz, ±10%)

- 146 -

② 고출력이므로 직접 컴퓨터에 접속이 가능하다.

[±10V(5kΩ이상의 부하), ±80mA(30Ω부하)]

③ CDA-110A에서는 코드연장시의 오차가 거의 없다.

④ VKR, IC를 사용하기 때문에 신뢰성이 높다.

본 실험에 사용된 A/D 컨버터는 선박의 MIP 시스템에 사용되는 것 으로 성능은 다음과 같다.

CPU Type : 80c196KC(16MHz)

Memory : 64K Byte

데이터 처리에 사용된 PC는 다음과 같다.

Pentium 75MHz

Memory : 64M RAM

HDD : 2.1GB

소비되는 연료량을 측정하기 위해서 연료탱크와 엔진 연료펌프 사이 에 일정량(100cc, 200cc)이 표시된 유리관을 사용하여 스톱와치로 일정 량의 연료가 소모되는 시간을 측정함으로서 연료소비율을 계산하였다.

## 6.1.2 엔진실험조건

구리니켈합금 나노분말 윤활유 첨가제의 사용에 따른 엔진성능 특성 을 규명하기 위하여 실험조건으로 최대 토크선도를 구한 다음 토크구 간을 5구간으로 나누어 총 25개의 서로다른 운전조건을 설정하였고 Table 6.11에 25개의 서로다른 운전조건을 나타내었다. 데이터의 수집 은 1000rpm에서 무부하 상태로 20시간 간격으로 운전한 후에 데이터를 수집하는 방법으로 총 100시간에 걸쳐 데이터를 수집하였으며, 첨가제 를 첨가하기 전에 각각의 조건(25포인트)에서 2회에 걸쳐 기초 데이터 를 수집하였다.

Fig. 6.4는 데이터 수집을 위한 엔진의 기본조건을 나타낸다. 아이들 상태(700rpm)와 1000, 1200, 1400, 1600rpm 상태에서 최대토크를 측정 하였다. 엔진속도가 증가함에 따라 토크가 증가되었고 1200rpm 이상이 되면 증가율이 감소하였다. 측정된 최대토크를 5개의 구간으로 나누어 데이터 수집의 조건으로 하였다.

| Engine speed(rpm)   |                    |                     |                    |                     |                    |                     |                    |                     |                    |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 700rpm              |                    | 1000rpm             |                    | 1200rpm             |                    | 1400rpm             |                    | 1600rpm             |                    |
| Running<br>time(hr) | Torque<br>(kg · m) | Running<br>time(hr) | Torque<br>(kg • m) | Running<br>time(hr) | Torque<br>(kg · m) | Running<br>time(hr) | Torque<br>(kg · m) | Running<br>time(hr) | Torque<br>(kg · m) |
| 20hr                | idle               |
| 40hr                | 20%                |
| 60hr                | 60%                |
| 80hr                | 80%                |
| 100hr               | Max                |

# Table 6.11 Experimental conditions



Fig. 6.4 Basic condition of engine for data acquisition

### 6.1.3 실험결과

일정한 rpm에서의 나노윤활제 첨가 이후 운전 시간에 따른 각 rpm 에서의 최대토크 변화는 Fig. 6.5와 같이 나타났다. Fig. 6.5에서 X축의 -20은 윤활유 나노윤활제 첨가 전의 기초 데이터를 나타내며 0은 투여 직후를 나타내고 그 이후는 각각의 운전시간을 나타낸다. 전반적으로 각 rpm에서의 최대토크는 첨가제를 투입한 이후 운전시간이 지남에 따 라 모두 증가하였고 특히 저속에서는 그 증가폭이 고속일 때 보다 커 짐을 알 수 있다.

100시간 운전 후 총 증가량은 첨가제 투입 전에 비해 700rpm에서 13.9%, 1000rpm에서, 9.9%, 1200rpm에서 13.6%, 1400rpm에서 8.2%, 1600rpm에서 8.3% 가 상승한 것으로 나타났고 이것은 동일 rpm에서 엔진이 낼 수 있는 출력이 증가했음을 말해 준다. 그래프에서 나타난 것처럼 각 rpm에서 최대토크 증가폭은 첨가제를 투입한 직후에 가장 높게 나타났다.

이는 다음 두 가지의 영향으로 판단된다. 첫째는 안효석과 이성철의 왕복동시험에서<sup>13)</sup> 마찰이 감소함을 보여준 것처럼 마찰손실의 감소에 의한 영향이며, 두 번째는 밀봉작용의 증가로 연소실 압력이 증가된 영 향이다.

Fig. 6.6은 운전시간에 따른 토크의 증가량을 나타낸 것이다.



Fig. 6.5 Variations of max. torque versus run hours according to eng. speed(rpm)



- 153 -



Fig. 6.6 Time to time torque increment

엔진 연소압력 특성을 살펴보면 다음과 같다.

데이터 수집 및 분석방법은 크랭크 각도당 압력값을 수집하여 운전 시간에 따른 최고압력 값의 변화를 비교하였다. Fig. 6.6은 700rpm, 토 크 2.4kg.m에서 수집된 실린더 내 압력 선도를 나타내며 다른 모든 데 이터도 이와 같은 방법으로 계측하였다. 압력변화에서 알 수 있는 바와 같이 첨가제를 첨가함으로써 상사점 부근의 압력이 높게 나타나 있으 며 최대폭발압력은 낮게 나타난다. 이는 첨가제 사용으로 실린더 내 가 스의 밀봉작용이 향상된 것에 기인한다고 판단된다. 첨가제 사용 후 운 전시간이 경과함에 따라서도 밀봉작용이 향상됨을 알 수 있으나 그 효 과는 첨가제 첨가직후에 비하여 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6.8 ~ Fig. 6.12는 각 rpm과 토크를 일정하게 유지한 조건에서 의 운전시간에 따른 엔진의 최고폭발압력의 변화를 나타낸다. 각각의 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 최고폭발압력은 운전시 간이 지남에 따라 저하됨을 알 수 있고 그 저하 폭은 첨가제를 투입한 직후에 가장 높게 나타났다. 700rpm에서 토크별 운전시간에 따른 엔진 의 최고폭발압력은 운전시간이 지남에 따라, 계속 감소하였는데 rpm이 증가함에 따라 토크별 운전시간에 따른 엔진의 최고폭발압력은, 그 감 소폭이 점점 줄어들었고, 1600rpm에서는 거의 변화가 없는 것으로 나 타났다.

즉 rpm과 토크가 낮을 때에는 운전 시간이 지남에 따라 최고폭발압 력이 감소하였지만, rpm과 토크가 높아짐에 따라 최고폭발압력은 거의 변화가 없었다. 동일한 rpm과 토크에서 운전시간에 따라 폭발압력이 감소했다는 것은 공급연료량의 감소에 대응하는 것이며 이는 마찰손실 의 감소에 의한 정미열효율의 증대를 뜻하고, 피스톤링의 밀봉작용이

- 155 -

향상된 것임을 알 수 있다.

높은 토크에서 최고폭발 압력의 변화가 거의 없는 것은 무 첨가 시 에도 비교적 양호한 윤활상태이었기 때문에 그 효과가 상대적으로 적 게 된 것으로 추정된다. 100시간의 총 운전시간동안 연소실압력의 변화 를 Table 6.12에 나타낸다. Ai, Bi, Ci, Di, Ei는 각 rpm에서 최대토크를 5구 간으로 나눈 측정 토크점으로 최대토크부터 순서적인 측정점을 타나낸다. 토 크의 유지가 불안정한 저속구간에서는 높은 압력 증가를 높은 압력증가를 나 타냈으며 고속으로 갈수록 압력증가량이 낮아졌다.

Table 6.12 Comparison of cylinder pressure reduction percents versus run hours at various engine speeds & torques

| torque<br>rpm | $A_{i}$ | $B_{i}$ | <i>C</i> <sub><i>i</i></sub> | $D_i$ | $E_{i}$ |
|---------------|---------|---------|------------------------------|-------|---------|
| 700           | 12.8%   | 4.6%    | 10.5%                        | 8.5%  | 5.7%    |
| 1000          | 3.0%    | 2.3%    | 5.5%                         | 2.9%  | 4.3%    |
| 1200          | 3.6%    | 2.2%    | 2.2%                         | 3.1%  | 3.3%    |
| 1400          | 2.9%    | 2.3%    | 2.7%                         | 3.7%  | 3.8%    |
| 1600          | 3.3%    | 2.3%    | 2.8%                         | 2.8%  | 1.7%    |



Fig. 6.7 Cylinder pressure curves at engine torque-2.4kg.m & 700rpm



Fig. 6.8 Variations of maximum pressure versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.9 Variations of maximum pressure versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.10 Variations of maximum pressure versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.11 Variations of maximum pressure versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.12 Variations of maximum pressure versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

연료소비율 특성은 소비되는 연료량을 측정하기 위해서 연료탱크와 엔진 연료펌프 사이에 일정량(100cc, 200cc)이 표시된 유리관을 사용하 여, 스톱와치로 연료가 소비되는 시간을 측정함으로서, 연료소비율을 계산하였다.

Fig. 6.13 ~ 6.17은 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진 의 연료소비율의 변화를 나타낸다. 그림에서와 같이 연료소비율은 모든 조건에서 감소하였고 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 윤활제의 첨가 로 인하여 마찰손실의 감소와 밀봉효과에 의한 것으로 판단되며 rpm과 토크가 증가할수록 감소율이 낮아짐을 알 수 있다. 특히 모든 조건에서 연료소비율의 감소율은 윤활유 첨가제를 투입한 직후에 가장 컸으며 그 이후의 운전시간에서는 거의 변화가 작음을 알 수 있다.

100시간의 총 운전 시간동안 rpm 및 토크별 연료소비율의 감소 비를 Table 6.13에 나타냈다.

Table 6.13 Comparison of BSFC reduction percents versus run hours at various engine speeds & torques

| torque<br>rpm | $A_i$ | $B_{i}$ | $C_i$ | $D_{i}$ | $E_i$ |
|---------------|-------|---------|-------|---------|-------|
| 700           | 12.0% | 5.5%    | 6.2%  | 8.3%    | 6.9%  |
| 1000          | 8.5%  | 3.6%    | 6.2%  | 5.5%    | 8.2%  |
| 1200          | 4.3%  | 4.7%    | 6.1%  | 5.6%    | 8.6%  |
| 1400          | 3.4%  | 4.0%    | 4.1%  | 6.5%    | 6.2%  |
| 1600          | 4.0%  | 4.7%    | 4.8%  | 5.9%    | 6.2%  |



Fig. 6.13 Variations of BSFC versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.14 Variations of BSFC versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.15 Variations of BSFC versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.16 Variations of BSFC versus run hours according to eng. torque at 1400rpm


Fig. 6.17 Variations of BSFC versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

배기가스의 온도특성을 살펴보면 Fig. 6.18 ~ Fig. 6.22는 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 배기가스온도의 변화를 나타낸 다. 그림에서와 같이 배기가스온도도 연료소비율의 변화추세와 비슷하 게 모든 조건에서 감소하였고 특히 낮은 rpm과 토크에서는 변화가 거 의 나타나지 않았으며 rpm과 토크를 증가시킬수록 온도의 감소율이 크게 나타났다.

특히 모든 조건에서 배기가스온도의 감소율은 윤활유 첨가제를 투입 한 직후에 가장 크게 나타났다. 이것은 동일한 rpm과 토크의 조건에서 연료소비율이 낮아져 최고폭발압력이 감소하였고 그로 인해 배기가스 온도가 낮아짐을 알 수 있다.



Fig. 6.18 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.19 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.20 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.21 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.22 Variations of exhaust gas temperature versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

토크별 운전시간에 따른 엔진의 급기온도의 변화를 살펴보면 다음과 같다.

실험대상 기관은 과급기관이기 때문에 엔진성능의 변화는 급기온도 에도 영향을 미친다. 일반적으로 급기온도의 변화는 배기가스 온도의 변화에 비례한다.

Fig. 6.23 ~ Fig. 6.27은 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 급기온도의 변화를 나타낸다. 그림에서와 같이 급기온도도 모든 조건에서 감소하였고 특히 낮은 rpm과 토크에서는 운전시간에 따라 연 속적으로 온도가 감소한 반면에 rpm과 토크를 증가시킬수록 온도가 감 소하다가 100시간 근처에서는 거의 변화하지 않고 안정되는 것으로 나 타났다.

급기온도 또한 모든 조건에서 감소율이 윤활유 첨가제를 투입한 직 후에 가장 크게 나타났다.



Fig. 6.23 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.24 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.25 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.26 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.27 Variations of Scav. air temperature versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

Fig. 6.28~ Fig. 6.32는 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔 진의 NOx배출농도의 변화를 나타낸다. NOx배출농도는 모든 조건에서 40~60시간 운전까지 지속적으로 상승하다가 그 이후에 감소하는 것을 볼 수 있으나 특히 높은 rpm과 토크에서는 80시간 운전 이후 다시 증 가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 NOx배출농도가 일정 하지 않은 것은 다음과 같은 이유 때문이라고 생각된다.

즉, 연소에 있어서 NOx의 배출농도는 연소실의 잔류 O2농도와 연소 최고온도에 영향을 받기 때문에 마찰손실의 감소로 연소실 부하가 감 소하고 T/C에 의한 급기압력이 감소하므로, 이들의 복합적인 영향에 의한 것으로 생각된다.



Fig. 6.28 Variations of NOx emission versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.29 Variations of NOx emission versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.30 Variations of NOx emission versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.31 Variations of NOx emission versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.32 Variations of NOx emission versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

Fig. 6.33 ~ Fig. 6.37은 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 CO배출농도의 변화를 나타낸다. CO배출농도는 낮은 토크에서 는 농도가 변화하지 않았으나 토크가 높은 경우에는 운전시간이 증가 함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 80시간을 전후로 안정화되는 모습을 보여 준다.

여기서도 CO배출농도의 감소율이 윤활유 첨가제를 투입한 직후에 가장 변화가 크게 변화하는 것으로 나타났다. CO배출농도 역시 연소실 부하와 급기압력의 복합적인 영향을 받는 것이지만 대체로 전자의 영 향이 현저히 우세한 것으로 판단된다.

100시간의 총 운전 시간동안 rpm 및 토크별 CO배출농도의 감소 비는 Table 6.14와 같이 나타났다.

Table 6.14 Comparisons of reducing effects of CO emission versus run hours at various engines speed & torques

| rpm torque | $A_{i}$ | $B_{i}$ | <i>C</i> <sub><i>i</i></sub> | $D_i$ | $E_{i}$ |
|------------|---------|---------|------------------------------|-------|---------|
| 700        | 26.7%   | 6.7%    | 19.8%                        | 60.1% | 74.6%   |
| 1000       | 27.8%   | 25.3%   | 51.5%                        | 69.1% | 83.2%   |
| 1200       | 36.1%   | 22.5%   | 50.3%                        | 13.3% | 67.2%   |
| 1400       | 22.9%   | 5.6%    | 55.3%                        | 79.1% | 65.2%   |
| 1600       | 14.0%   | 13.7%   | 48.9%                        | 64.6% | 69.8%   |



Fig. 6.33 Variations of CO emission versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.34 Variations of CO emission versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.35 Variations of CO emission versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.36 Variations of CO emission versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.37 Variations of CO emission versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

Fig. 6.38 ~ Fig. 6.42는 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 잔류 O<sub>2</sub>농도의 변화를 나타낸다. O<sub>2</sub>농도는 낮은 rpm과 토크에 서는 거의 일정하였고 rpm과 토크를 높일수록 40시간을 전후로 감소 하다가 다시 상승하였고 80시간을 전후로 다시 감소하였다.

O<sub>2</sub>의 농도는 과급기의 효율과 관련이 깊으므로 좀 많은 검토가 필요 하다고 판단된다.



Fig. 6.38 Variations of  $O_2(\%)$  versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.39 Variations of  $O_2(\%)$  versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.40 Variations of  $O_2(\%)$  versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.41 Variations of  $O_2(\%)$  versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.42 Variations of  $O_2(\%)$  versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

Fig. 6.43 ~ Fig. 6.47은 각 rpm에 있어서 토크별 운전시간에 따른 엔진의 스모크의 발생 변화를 나타낸다. 스모크의 발생은 전 운전시간 에 걸쳐 거의 변화가 없으나 대체적으로 감소하는 것으로 볼 때 윤활 유 첨가제가 스모크 감소에도 영향을 미치고 있다고 판단된다.



Fig. 6.43 Variations of Smoke(%) versus run hours according to eng. torque at 700rpm



Fig. 6.44 Variations of Smoke(%) versus run hours according to eng. torque at 1000rpm



Fig. 6.45 Variations of Smoke(%) versus run hours according to eng. torque at 1200rpm



Fig. 6.46 Variations of Smoke(%) versus run hours according to eng. torque at 1400rpm



Fig. 6.47 Variations of Smoke(%) versus run hours according to eng. torque at 1600rpm

## 6.2 박용기관 적용실험

## 6.2.1 실험장치의 구성

Fig. 6.48은 기관의 성능파악을 위하여 사용된 박용기관을 보여주며 엔진사 양은 Table 6.15와 같다. 4행정기관이며 6실린더에 출력 1500마력의 엔진이다. 최고속도 750rpm이며 압축비가 11.2이다. 선박 내에 있는 2개의 동일한 사양 의 기관에서 실험하였다. 실험방법은 랙의 위치를 저부하와 고부하로 나누어 동일하게 고정한 상태에서 연소실압력, 배기온도, 흡기온도, 냉각수온도 등을 측정하였으며, 나노윤활제를 첨가하기전과 후로 나누어서 실험하였다.

| Items                          | Values                        |  |  |  |
|--------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| Туре                           | vertical 4 stroke cycle       |  |  |  |
| Number of cylinder             | 6                             |  |  |  |
| Combustin system               | Direct injection              |  |  |  |
| Continuous maximum output(PS)  | 1500                          |  |  |  |
| Maximum engine speed(rpm)      | 750                           |  |  |  |
| Bore(mm)                       | 250                           |  |  |  |
| Stroke(mm)                     | 320                           |  |  |  |
| Compression ratio              | 11.2                          |  |  |  |
| LO pump type                   | Eng direct coupling gear pump |  |  |  |
| LO pump speed(rpm at E750rpm)  | 1154                          |  |  |  |
| LO ca[acity(m <sup>3</sup> /h) | 23.5                          |  |  |  |
| Built year                     | Nov.of 1978                   |  |  |  |

Table 6.15 Test conditions for engine test



Fig. 6.48 Photo of the test engine

## 6.2.2 실험결과

첨가제를 주입하기 전과 첨가제를 주입하고 2490분 운항 후(예인 작업에 사용되었음으로 저하 중에서 최대 부하까지 운전됨), 6090분 운항 후 그리고 9170분 주행 후에 연료펌프 랙 위치가 21mm와 7mm인 경우에 계측된 배기가스 배출온도는 Table 6.16과 같으며 이를 그래프로 나타낸 그림은 Fig. 6.49와 같다. Rack21mm 일 경우 첨가제를 주입하고 2490분 운항 후에 온도가 첨가제를 주입하기 전에 비하여 12.6도 상승함을 보여주며 이후에도 운항시간의 증가에 따라 비례적으로 증가됨을 보여준다.

실린더별 온도분포범위는 40도 내외이며 운항시간증가에 따라 다소 증가되는 경향을 보인다. 7mm일 때는 운항시간의 증가에 따라 초기에 미세하게 증가 하고 다음에 크게 증가한 후 감소하는 경향을 보여주며 실린더별 온도분포 범 위도 100도 가까이 되고 있는데, 이러한 불규칙한 결과는 선박을 정박하고 바 로 계측함으로써 엔진이 정상상태에 도달하지 못하여 발생한 것으로 사료된 다. 즉 처음에 측정한 값은 냉각전의 값으로 높은 값을 마지막 측정값은 냉각 이 충분히 된 이후의 값으로 낮은 값을 보여준다. 이상 온도분포로부터 첨가 제를 주입하면 배기가스 온도가 운항시간과 더불어 상승하며 9170분 운항 시 에 약 7.5% 증가함을 알 수 있다.

| rack<br>(max;<br>24mm) | Working time after<br>adding Additive | Exhaust gas temperature(°C) |         |         |         |         |         |       |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
|                        |                                       | Cyl 1                       | Cyl 2   | Cyl 3   | Cyl 4   | Cyl 5   | Cyl 6   | Aver  |
| 21mm                   | No Additive                           | 385/365                     | 385/405 | 415/380 | 380/365 | 365/385 | 395/385 | 384.2 |
|                        | 2490mins(41:30)                       | 391/371                     | 411/411 | 411/401 | 411/371 | 371/401 | 411/401 | 396.8 |
|                        | 6090mins(101:30)                      | 400/380                     | 420/420 | 430/410 | 420/390 | 400/410 | 420/400 | 408.3 |
|                        | 9170mins(152:50)                      | 414/379                     | 429/419 | 439/419 | 439/379 | 409/409 | 439/399 | 414.4 |
| 7mm                    | No Additive                           | 190/130                     | 155/130 | 140/130 | 170/140 | 150/130 | 120/90  | 139.6 |
|                        | 2490mins(41:30)                       | 190/130                     | 160/120 | 150/120 | 180/130 | 150/130 | 130/90  | 140.0 |
|                        | 6090mins(101:30)                      | 180/150                     | 150/140 | 185/140 | 170/150 | 150/130 | 130/90  | 147.1 |
|                        | 9170mins(152:50)                      | 165/150                     | 140/140 | 120/140 | 150/150 | 140/140 | 110/90  | 136.3 |

Table 6.16 Exhaust gas temperature with working time



Fig. 6.49 Exhaust gas temperature with working time

Table 6.17과 Fig. 6.50은 첨가제를 주입하기 전과 첨가제를 주입하고 2490 분 운행 후, 6090분 운행 후에 연료펌프 랙 위치가 21mm와 7mm인 경우에 계측 된 실린더내의 최고압력의 변화를 보여준다. 연료펌프 랙 위치가 21mm인 경 우에 첨가제를 주입하지 않은 경우 평균 60.1kg/cm의 압력을 나타내며 첨가 제를 주입한 2490분 후에는 3.2kg/cm증가하고 6090분 후에는 다시 5.9kg/cm증 가, 9170분 후에는 0.7kg/cm증가하고 있다.

즉 첨가제 주입 후 초기 운항 시에는 연소실압력이 점진적으로 향상됨을 보 여주지만 6090분이 지나면서 증가량이 현저히 감소함을 알 수 있는데, 이는 첨가제가 피스톤과 실린더사이의 밀봉기능을 향상함으로서 압축압력을 증가시 키고 연소특성을 향상하여 연소압력을 높이는 것을 말하며, 이 영향은 6090분 운항 시부터 어느 정도 안정됨을 알 수 있다.

그 값은 초기 값과 비교할 때 약 15%의 연소실 최고 압력증가가 있음을 말 한다. 실린더별 압력분포는 첨가제 주입 전에는 13, 2490분 후에는 12, 6090분 후에는 11kg/cm 그리고 9170분후에는 10kg/cm의 분산 폭을 갖는 것으로 나타 나는데, 이렇게 실린더 별로 압력변화가 줄어드는 현상을 볼 때 주입된 첨가 제가 연소실상태가 좋은 실린더 보다는 상대적으로 연소성능이 좋지 못한 실 린더에 더 좋은 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

부하가 작은 영역인 랙 위치가 7mm인 경우에도 21mm인 경우와 비슷한 현상 을 보이고 있는데, 평균압력의 증가가 운항초기인 2490분후에 7.2kg/c㎡, 6090 분 후에는 여기에서 1.4kg/c㎡, 9170분후에는 1.9kg/c㎡로 고부하 고속의 랙 위치 21mm인 경우와 비교할 때 운항초기에서부터 첨가제의 효과가 급격히 나타나는 것을 알 수 있다.

- 194 -

| rack<br>(max;<br>24mm) | Working time after<br>adding Additive | Pressure in Cylinder(bar) |       |       |       |       |       |      |
|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|                        |                                       | Cyl 1                     | Cyl 2 | Cyl 3 | Cyl 4 | Cyl 5 | Cyl 6 | Aver |
| 21mm                   | No Additive                           | 57/56                     | 60/65 | 55/65 | 60/59 | 53/66 | 60/65 | 60.1 |
|                        | 2490mins(41:30)                       | 59/69                     | 60/67 | 59/67 | 61/67 | 57/67 | 62/64 | 63.3 |
|                        | 6090mins(101:30)                      | 65/72                     | 66/74 | 65/70 | 67/73 | 63/72 | 69/74 | 69.2 |
|                        | 9170mins(152:50)                      | 65/74                     | 69/73 | 65/70 | 68/73 | 65/72 | 69/74 | 69.8 |
| 7mm                    | No Additive                           | 33/29                     | 33/33 | 27/34 | 34/28 | 33/28 | 31/31 | 31.2 |
|                        | 2490mins(41:30)                       | 39/40                     | 39/38 | 34/39 | 40/41 | 38/38 | 37/36 | 38.3 |
|                        | 6090mins(101:30)                      | 40/41                     | 40/40 | 35/40 | 41/44 | 40/39 | 38/38 | 39.7 |
|                        | 9170mins(152:50)                      | 41/46                     | 45/45 | 37/45 | 41/46 | 39/44 | 39/43 | 42.6 |

Table 6.17 Pressure in cylinder with working Time



Fig. 6.50 Pressure in cylinder with working Time

## 6.3 검토 및 고찰

이상에서와 같이 나노구리합금첨가 윤활제가 기관성능에 미치는 효과 를 파악하기 위하여 산업용 디젤기관에 대하여 일정한 부하와 회전속 도에서 운전시간에 따른 엔진성능 및 배기배출물의 변화를 실험 계측 하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약된다.

엔진의 최대토크가 첨가제사용 이후 운전시간과 비례하여 증가되는 데, 100시간 운전후 평균 10%의 증가를 나타냈다.

각각의 rpm 및 토크에 있어서 실린더 폭발압력, 연료소비율, 배기가 스온도, 급기온도는 첨가제의 사용 이후 감소하였고 그 변화율은 첨가 제사용 직후에 가장 높게 나타났다.

각각의 rpm 및 토크에 있어서 첨가제의 사용 이후 NOx배출 농도 는 증가하였고, CO와 스모크의 배출농도는 감소하였으며 전반적으로 배기오염물질의 배출성능은 악화되지는 않았다.

나노구리합금첨가 윤활제를 디젤기관에 적용하면 최대토크가 증가하고 동일 토크 및 rpm에서 연소실 압력이 감소하며 연료소비율이 감소하고 있는데, 이 는 윤활성을 향상시켜 운동부에서의 마찰손실을 감소시키고, 동시에 피스톤부 의 밀봉작용을 높인 결과로 생각된다.

나노구리니켈합금을 윤활유에 혼합한 윤활제를 엔진에 적용했을 때의 예상 되는 윤활메커니즘은 다음과 같다. 고온노출과 왕복운동 및 마찰혹도가 급격 히 변화되는 피스톤과 실린더사이 윤활의 경우, 일반 윤활유는 고온에 노출되 는 순간 윤활성을 상실하고 많은 부분이 연소되며, 상대속도가 "0"에 이르 는 실린더의 상하부에서는 고체마찰을 피할 수 없게 된다.

따라서 실린더 마모가 심하게 되며 고압의 연소실 공기가 피스톤링과 실린

더사이로 빠져나가 (Blow-by) 연소실압력을 낮게 하고 결과적으로 연소성능 을 악화시킨다. 한편 나노구리합금 분말을 혼합한 윤활제의 경우는 니켈입자 의 침투와 외보의 구리입자 석출에 의한 메커니즘에 의하여 고온노출에 안정 적이고 급속한 속도변화와 극압 조건에서 윤활성을 유지한다.

따라서 고압의 연소실 압력을 유지시켜 연소특성을 향상시킨다. 고온노출이 없는 시스템윤활의 경우도 연속적인 일반 윤활 조건과 달리 윤활하중과 속력 의 변화가 급격한 부분이 많아 원활한 윤활에 어려움이 많다. 이런 조건에서 는 극압 윤활상태가 자주 나타나며 일반윤활유의 경우는 대부분 윤활성을 상 실한다. 그러나 나노윤활의 경우에는 구리 나노금속이 고체윤활제의 역할을 하여 극압 상태에서도 윤활성을 유지할 수 있기 때문에 마찰력을 감소시키고 마찰 토크저감을 가져온다.

엔진속도가 낮은 경우에는 나노윤활이 더욱 큰 효과를 나타내는데 이는 속 도의 감소로 압축 연소가스의 틈새배출과 경계마찰의 빈도가 증가되어 나노윤 활제의 역할이 증가된 것으로 판단된다.

박용기관에서 나노윤활제를 실험한 결과는 다음과 같이 요약된다.

고출력점인 연료펌프 랙위치가 21mm일 경우(670rpm) 피스톤과 실린더사이의 밀봉기능을 향상하여 연소실 최고압력을 6090분 운항 후부터 약 15%증가 시 킨다.

저출력점인 연료펌프 랙위치가 7mm(440rpm)일 때는 첨가제 주입 후 2490분 후까지 급격한 압력상승을 보이며 이 후에는 안정적인 것을 알 수 있다.

고출력점인 연료펌프 랙위치가 21mm(670rpm)일 경우 배기가스 온도가 운항 시간과 더불어 상승하며 9170분 운항 시에 약 7.5%증가한다.

소형고속 디젤기관과 비교할 때 피스톤의 1회 왕복시간이 길어 오랫동안 실 린더 압력을 유지해야하며 실린더 보아가 커서 연소가스가 새어나가는 부위가 넓기 때문에 피스톤과 실린더 사이의 밀봉이 더욱 중요하다. 앞절에서 논한바 와 같이 나노구리합금 윤활은 고온적응력이 뛰어나 밀봉작용을 향상시킨다. 특히 대형 기관에서 더욱 큰 효과를 나타낸다.
# 제 7 장 결 론

나노금속합금분말을 함유한 윤활제가 박용기관의 윤활에 미치는 영향을 평 가한 본 연구는 기초윤활특성평가와 엔진윤활평가 및 성능평가로 구분되며 다 음과 같이 요약된다.

#### ■기초윤활특성평가

나노윤활제 적용직후에 마찰계수 및 유중온도가 감소하였으며 20시간 구동 후에 더욱 효과가 좋았다. 나노분말의 첨가율이 0.03vol% 보다 적은 경우 에는 극압윤활특성이 크게 향상되지 않았으며 0.03vol%인 경우 4배정 도의 극압특성향상을 나타냈고 0.12%인 경우에는 5배정도의 극압특성 향상을 나타냈다. 마찰력은 0.03vol%까지 큰 변화가 없었지만, 0.12vol%가 되면 증가되었다. 온도 증가시험에서는 기유는 130도에서 윤활성을 상실하는 반면 나노분말 첨가의 경우에는 140도 이상까지 윤 활성을 유지하였다. 윤활유에 나노구리합금분말을 1.0vol%첨가한 경우

## <u>■기관윤활성평가</u>

나노구리합금분말을 첨가한 후의 1차 고유진동수의 위치는 거의 변함이 없 으며 그 진폭은 첨가제 사용 전에 비하여 사용 후가 X방향으로 최소0.87%에 서 최대11.91%, Y방향으로 최소14.15%에서 최대 30.53% 감소한다. 과도운전 상태시 급가감속성은 2.29%정도의 향상을 가져오며 정지 시 토크변동이 작음 을 보여준다. 정상운전상태시 엔진속도 50rpm에서 3.95%, 1200rpm에서는

- 200 -

2.36%의 마찰토크감소를 나타낸다.

## **■**기관성능평가

엔진의 최대토크가 첨가제사용 이후 증가하였다. 각각의 rpm 및 토 크에 있어서 실린더 폭발압력, 연료소비율, 배기가스온도, 급기온도는 첨가제의 사용 이후 감소하였고 그 변화율은 첨가제사용 직후에 가장 높게 나타났다. 각각의 rpm 및 토크에 있어서 첨가제의 사용 이후 NOx배출 농도는 증가하였고, CO와 스모크의 배출농도는 감소하였으며 전반적으로 배기오염물질의 배출성능은 악화되지는 않았다.

## ■박용기관적용평가

연소실 최고압력이 15% 증가되는데 이는 소형디젤기관이 약 3%내외 인 것을 감안할 때 매우 큰 효과이며 그 이유는 피스톤의 1회 왕복시 간이 길어 실린더 압력유지를 위한 기간이 길고 실린더 보아가 커서 새어나가는 부위가 넓어서 나노윤활의 밀봉 효과가 크게 작용하였기 때문이다.

이상을 종합하면 나노구리니켈합금을 윤활유에 혼합한 윤활제를 엔진에 적용했을 때의 예상되는 윤활메커니즘은 다음과 같다. 고온노출과 왕복운동 및 마찰혹도가 급격히 변화되는 피스톤과 실린더사이 윤활의 경우, 일반 윤활 유는 고온에 노출되는 순간 윤활성을 상실하고 많은 부분이 연소되며, 상대속 도가 "0"에 이르는 실린더의 상하부에서는 고체마찰을 피할 수 없게 된다.

따라서 실린더 마모가 심하게 되며 고압의 연소실 공기가 피스톤링과 실린 더사이로 빠져나가 (Blow-by) 연소실압력을 낮게 하고 결과적으로 연소성능 을 악화시킨다. 한편 나노구리합금 분말을 혼합한 윤활제의 경우는 니켈입자 의 침투와 외보의 구리입자 석출에 의한 메커니즘에 의하여 고온노출에 안정 적이고 급속한 속도변화와 극압 조건에서 윤활성을 유지한다.

따라서 고압의 연소실 압력을 유지시켜 연소특성을 향상시킨다. 고온노출이 없는 시스템윤활의 경우도 연속적인 일반 윤활 조건과 달리 윤활하중과 속력 의 변화가 급격한 부분이 많아 원활한 윤활에 어려움이 많다. 이런 조건에서 는 극압 윤활상태가 자주 나타나며 일반윤활유의 경우는 대부분 윤활성을 상 실한다. 그러나 나노윤활의 경우에는 구리 나노금속이 고체윤활제의 역학을 하여 극압 상태에서도 윤활성을 유지할 수 있기 때문에 마찰력을 감소시키고 마찰 토크저감을 가져온다.

엔진속도가 낮은 경우에는 나노윤활이 더욱 큰 효과를 나타내는데 이는 속 도의 감소로 압축 연소가스의 틈새배출과 경계마찰의 빈도가 증가되어 나노윤 활제의 역할이 증가된 것으로 판단된다.

#### 參考文獻

 Hardy, w. b. and Doubleday, I., "Boundary Lubrication-The Paraaffin Series," Proc. Roy. Soc. A, Vol. 102, pp.550-547, 1922.

[2] Bhushan, B. and Gupta, B. K., Handbook of Tribology, McGraw Hill, 1991.

[3] W.J,Bartz,J.Oppelt,"Lubricating Effectiveness of Oil-Soluble Additives and Molibdenum Disulfide Dispersed in Mineral Oil, "Lubr. Eng., Vol.36, pp579–585, 1980.

[4] G.F.Reick, "Energy-Saving Lubricants Containing Colloidal PTFE, "Lubr.Eng., Vol.38, pp.635-65, 1982.

[5] C.Cusano and [6] H.E.Sliney, "Dynamics of Solid Dispersions in Oil During the Lubr-ication of point Contacts, partI-Graphite,"ASLE Trans., Vol.25, No.2, pp.183-189, 1982

[7] Jen Fin Lin, Ming Guu Shih, Yih Wei Ch-en, The tribological performance of 6061 aluminum alloy/graphite composite materials in oil lubrications with EP additives, Wear vol.198, pp.58–70, 1996.

[8] T.Hisakado T.Tsukizoe H.Yoshikawa "Lubrication Mechhanism of Solid Lubricants in Oils", Journal of Lubrication Technology, Vol.105, 1983.

[9] B.K.Gupta and B.Bhushan, "Fullerene Particl-es as an Additive to Liquid Lubricants a-nd Greases for Low Friction and Wear, "Lubr.Eng., Vol. 52, pp.524-528,1994.

[10] T.Spalvins, "A review of recent advances in solid film lubrication," American Vacuum Society J.Vac. Sci. Technol. A 5(2), Mar/Apr 1987

[11] A.S.Kuzharov and O.V.Fisenko, "Copper Containing Additives and

Tribological Behavior of Chiatim-201 Grease, " Soviet Jr.of Friction and Wear, Vol.13, pp.73-77,1992

[12] T.I.Nazarenko, N.N.Lozentsova, G.G.Shchegol-ov and Yu.P.Toporov," On Lubricationg Properties of Oil with Copper-Containing Additives"., Soviet Jr.of Friction and Wear, Vol.13, No.2, pp.78-81,1992

[13] S.Gunsel and F.Lockwood, "The Influence of Copper-Containing Additives on Oil O-xidation and Corrosion,"Tribology Trans.(STLE), Vol.38, No.3, pp.485-496, 1995.

[14] M.V.Astakhov and V.A.Mouratov, "Nickel Fine Particle's Adsorptive Catalytic Mechanism, "Wear, Vol.176, pp.61–65, 1994.

[15] YunXin Wu, Fuxing Wang, Yinqian Cheng, Nanping Chen, "A study of the optimization mechanism of solid lubricant concentration in Ni/MoS2 self lubricant in composite Wear, " 205,pp.64-70, 1997.

[16] G.P.Shpenkov, Physical Chemistry of Friction, Minsk, in Russian, 1991.
[17] 안효석,이성철, "첨가제에 함유된 미세한 구리합금입자의 마찰 및 마모특 성," 한국윤활학회지, 제12권제2호, pp.32-40. 1996.

[18] W. Yu and S.U.S. Choi, "The role of interfacial layers in the enhanced thermal conductivity of nanofluids: A renovated Maxwell model", J of Nanoparticle Research, vol. 5, pp. 167–171, 2003.

[19] Q. Z. Xue, "Model for effective thermal conductivity of nanofluids", Physics Letters A vol. 307, pp. 313–317, 2003.

[20] P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. U. S. Choi and J. A. Eastman, "Mechanisms of heat flow in suspensions of nano-sized particles(nanofluids)", Int. J. of Heat and Mass Transfer, vol. 45, pp. 855-863, 2002.

[21] L. Xue, P. Keblinski, S. R. Philpot, S. U. S. Choi and J. A. Eastman, "Two regimes of thermal resistance at a liquid-solid interface", J of Chemical Physics, vol. 118, pp. 337-339, 2003.

[22] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu and F. Ai, "Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles", J. of Applied Physics, vol 91, no. 7, pp. 4568-4572, 2002.

[23] Y. Xuan and Q. Li, "Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids", J. of Heat Transfer, vol. 125, pp. 151–155, 2003.

[24] 최철진, 김병기, "나노 금속분말 재료의 연구현황" 機械 와 材料 14권제2 호, pp.16~29. 2002.

[25] Tianjin Lukang Korea Natural Products Research & Laboratory, China
 (<u>http://www.narural.com</u>)

[26] Nano plasma Center ( <u>http://npc.koreasme.com</u> )