

전기 폭발법에 의해 제조된 Cu-Ni 나노 분말의 윤활성 향상

오정석 · 박중학 · 김홍희 · 이창규

한국원자력 연구소, 원자력재료기술개발부, 대전광역시 유성구 덕진동 150, 305-353

Tribological Properties of Cu-Ni Alloy Nanopowders Synthesized by Pulsed Wire Evaporation (PWE) Method

J. S. Oh, J. H. Park, W. W. Kim and C. K. Rhee

Dept. of Nuclear Materials Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute,
150 Dukjindong Yuseonggu Daejeon, 305-353, Korea

(Received 22 July 2004 ; Accepted form 17 September 2004)

Abstract Nanoscale Cu-Ni alloy nanopowders have been produced by a pulsed wire evaporation method in an inert gas. The effect of Cu-Ni alloy nanopowders as additives to motor oil on the tribological properties was studied at room temperature. The worn surfaces were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Cu-Ni alloy nanopowders as additives lowered coefficient of friction and wear rate. It was found that a copper containing layer on the worn surface was formed, and deposited layers of the metal cladding acted as lubricant on the worn surface, reducing the friction coefficient. It was clearly demonstrated that Cu-Ni alloy nanopowders as additives are able to restore the worn surface and to preserve the friction surfaces from wear.

Key words : Tribological, Cu-Ni alloy, Nanopowder, Electrical explosion

1. 서 론

금속과 금속의 마찰시 발생하는 과열 및 마모 현상을 방지하기 위하여 윤활유에는 수많은 첨가제가 사용된다. 특히 자동차용 윤활유는 마찰, 열 및 마모를 감소시키는 기본적인 역할뿐만 아니라 침적물을 최소화시키고 녹과 부식을 방지하며 오일 속의 유해한 오염 물질들을 중화시키고 분산시켜야 한다. 현재까지 마찰이 발생하는 작동부에 고체 윤활제로서 분말 형태의 재료를 그리스나 액체 윤활유에 첨가하여 사용함으로써 마찰 및 마모 특성을 개선하려는 연구가 비교적 널리 행해져 왔으며 현재 MoS₂, graphite, PTFE 등이 상품화 되어 사용되고 있다. MoS₂나 graphite는 각각 430°C와 315°C에서 산화되어 윤활막의 기능을 잃게 되므로 마찰 접촉부의 온도가 높은 엔진의 실린더 라이너 - 피스톤(피스톤링)

과 같은 접촉 부위에서는 그 효과를 발휘하기 힘들다. 또한 graphite의 경우 습한 조건에서 좋은 성능을 발휘하는 반면에 MoS₂는 건조하거나 진공인 상태에서 좋은 윤활 특성을 보이나 반대로 습한 환경에서는 윤활 특성이 크게 저하되는 것과 같이 작동 환경이 이들의 윤활 특성에 미치는 영향은 매우 크다고 할 수 있다.

따라서 온도와 환경의 제한을 극복할 수 있는 새로운 첨가제의 개발이 요구되는데 이에 가장 적합한 대상으로 Cu, Ag, Pb 등과 같이 연질 금속의 미세한 분말이나 합금, 이의 산화물, 염(salts)과 같은 화합물을 들 수 있다¹⁻³⁾. Cu의 미세 분말 및 Cu화합물을 그리스에 첨가하여 four-ball시험법을 실시한 결과 임계 하중과 용접 하중이 Cu의 조성과 화학적 구조에 관계없이 크게 상승한 것으로 보고된 바 있다¹⁾. 또한 copper oleate를 올레익산과 혼합한 첨가제를

four-ball시험법으로 비교한 결과 120°C 이상에서 이들이 첨가되지 않은 오일보다 마찰계수가 낮아지고 마모도 감소하는 효과를 얻은 보고도 있다²⁾.

한편 금속 입자가 윤활유에 함유되어 고체 윤활제로서의 역할을 발휘하기 위해서는 금속 입자가 오일 탱크의 밑바닥에 침적되지 않고 브라운 운동을 하여 윤활유의 전체 용적에 걸쳐 고르게 퍼져야 하므로 고체 입자의 크기가 매우 작아야 할 필요가 있다. 매우 미세한 금속 입자를 제조하는 방법은 기계적 분쇄법, 기상 합성법, 액상 환원법, 증발 응축법, 전기선 폭발법 등 매우 다양하며, 본 연구에서 적용한 전기선 폭발법(Electrical Explosion of Wire, EEW)은 금속선에 커패시터에 저장된 대전류·고전압을 순간적으로 인가함으로써 금속선의 폭발을 유도하여 나노 크기의 금속 분말을 제조하는 방법으로서 대량 생산이 가능한 점을 장점으로 들 수 있다^{4,5)}.

본 연구에서는 전기선 폭발법으로 제조된 나노 크기의 Cu-Ni합금 분말을 일반 엔진오일에 첨가하여 윤활 특성을 평가함으로써 Cu-Ni합금 분말의 고체 윤활제로서의 활용 가능성에 대하여 조사하였다. 특히 Cu-Ni합금 분말 중의 Ni의 조성비가 마찰 및 마모 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 합금 중의 Ni은 마찰시에 발생하는 마찰열에 의한 윤활유의 산화를 방지하는 역할을 할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

전기선 폭발법은 커패시터에 충전된 고전압·대전

류를 금속선에 순간적으로 방전함으로써 금속선을 증발·응축시켜 나노 크기의 분말을 제조하는 방법이다. Cu-Ni합금 분말 시료는 직경이 0.3 mm인 Cu-(10, 44wt%)Ni합금선 2종류를 Ar 가스 분위기(1.5atm)에서 매우 짧은 순간(10⁻⁶s)에 대전류를 인가하여 폭발시킴으로서 제조하였다. 커패시터의 방전 전압은 26kV 및 비에너지값(합금선의 승화에너지에 대한 합금선에 인가된 에너지의 비, W/Ws)은 1.8이다. 또한 제조한 분말의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절 시험(XRD : Rigaku D/MAX-3C)을 하였다.

Table 1에 자동차용 엔진오일(SAE 15W40)에 첨가한 Cu-Ni합금 나노 분말의 분산처리 과정을 나타내었다. 분말 입자의 응집을 막고 분산성을 향상시키기 위해 계면활성제(OP-7)를 첨가하고 초음파를 이용하여 입자의 분산처리를 하였다. 초음파 처리시 과도한 에너지 전달에 따른 입자들 사이의 소결 방지를 위하여 초음파 발생의 출력은 200W/cm²이 넘지 않도록 하였으며 5~15분간 초음파로 분산 처리하는 동안 오일이 담긴 용기의 온도가 30°C 미만이 되도록 유지하였다. 최종적으로 오일의 열화 방지를 위하여 anti-ager를 첨가한 후 충분한 혼합 처리로 금속 나노 분말의 분산 처리를 완료하였다.

마찰마모 실험에 사용한 모재의 재료는 자동차 엔진 실린더의 라이너(Liner)에 사용되고 있는 회주철(gray cast iron)이다. 모재의 조직 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 조직 중에는 다수의 흑연이 존재하며 이것들은 마찰시 고체 접촉간의 전단력을 작게 하여 윤활 특성을 향상시키는 역할을 한다. 마찰마모 실험기

Table 1. Preparation procedure of engine oil with Cu-Ni alloy powder.

No.	Operating procedure	Amount of additive	Remarks
1	Preparation of engine oil - SAE 15W40	50g	
2	Addition of Cu-Ni powder	3g (6wt%)	Mechanical mixing
3	Addition of surfactant - OP-7	1.5g (3wt%)	Mechanical mixing, Prevention of agglomeration of powder
4	Ultrasonic treatment - power of ultrasonic radiator : <100~200W/cm ² - treatment time : 5~15min - treatment temperature : <30°C		Homogeneity of suspension
5	Addition of oil antiager - Dimethyl sulfoxide or Dimethyl formamide or Saturated hydrocarbon sulfides	0.5~3.0wt%	Homogeneity of suspension, Sedimentation stability

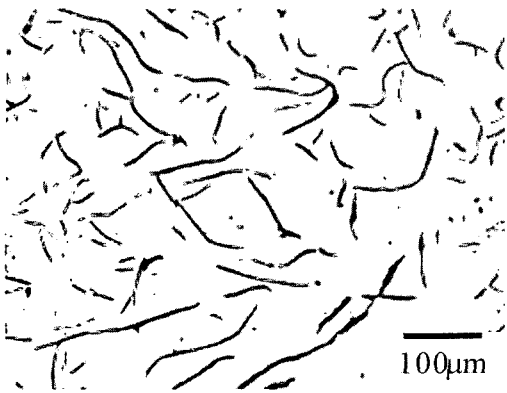


Fig. 1. Microstructure of the gray cast iron.

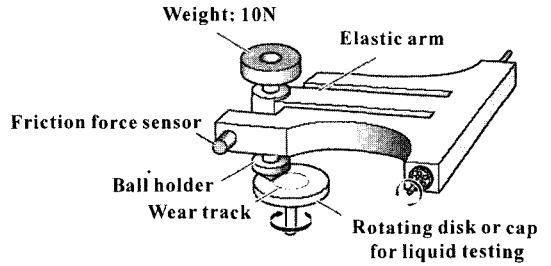


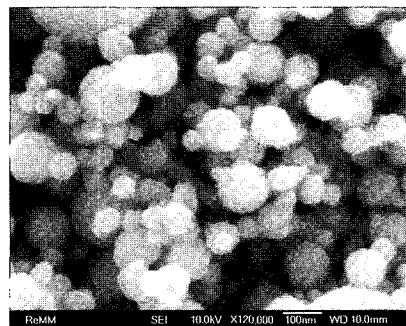
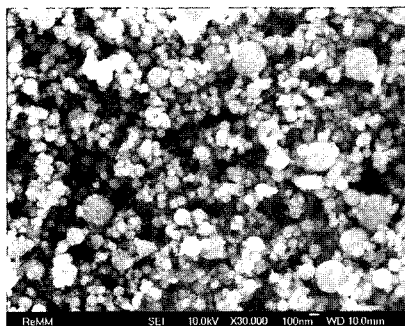
Fig. 2. Schematic of the ball-on-disk test.

는 Ball on-disk tribometer장치를 사용하였다. 실험기의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험에 사용한 상대재 볼의 재료는 SUS440C이며 직경은 6 mm이다. 마찰마모 실험은 실험 하중 10N 및 회전 속도 200 rpm이며 최종 마찰 거리를 10 km로 하였다. 실험 조건은 실내 온도 25°C, 습도60%에서 실험하였다. 마찰마모 시험후의 마찰부에 대해서는 전자현

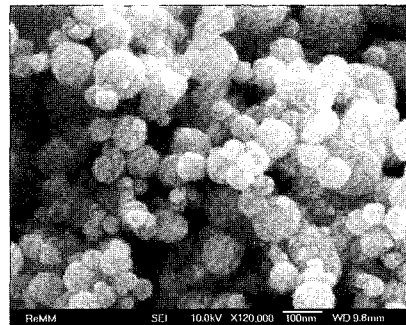
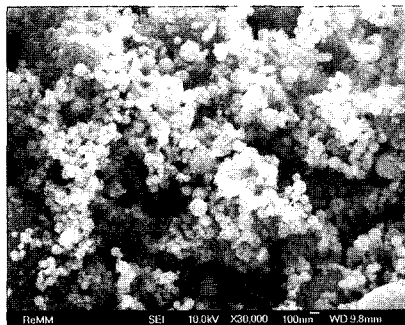
미경(SEM)관찰, 에너지 분산형 X선분광분석(EDS)으로 원소 분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

전기선 폭발법으로 제조된 Cu-(10, 44wt%)Ni합금 나노 분말들에 대하여 입도 분석기로 분석한 이들의 평균 크기는 160~180 nm있었다. SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 3에 제시하였으며 구형의 미세한 입자들과 이들이 응집된 조대한 응집체가 혼재하고 있었다.



(a) Cu-10wt%Ni



(b) Cu-44wt%Ni

Fig. 3. SEM photographs of Cu-Ni alloy powders produced by EEW method.

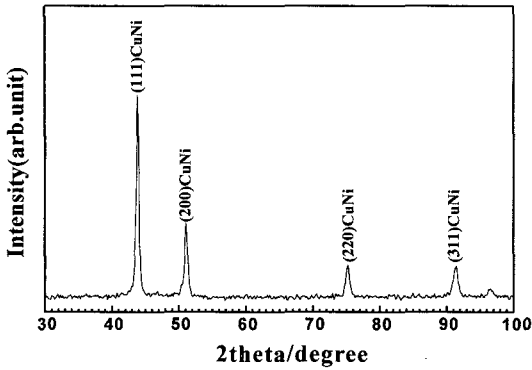


Fig. 4. XRD pattern of Cu-44% Ni nanopowders.

Fig. 4는 전기선 폭발법으로 제조된 Cu-44wt%Ni합금 분말의 결정구조를 조사하기 위하여 X선 회절 시험을 한 결과이다. 그림으로부터 알 수 있듯이 전기선 폭발법으로 제조된 Cu-Ni합금 분말은 Cu와 Ni이 전율 고용체를 이루어 단상으로 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 마찰마모 실험 결과를 보여주고 있다. 순수한 오일의 경우 마찰계수가 0.044를 보여 주고 있다. 한편, Cu+10%Ni합금 분말이 첨가된 오일의 경우 마찰계수는 0.036이고, Cu+44%Ni합금 분말이 첨가된 경우 마찰계수는 0.038이다. 오일에 합금 분말을 첨가함에 따라 마찰계수가 감소하였음을 알 수 있다. 특히 Cu+10%Ni합금 분말의 경우가 Cu+44%Ni합금 분말보다 마찰계수가 조금 낮았으나, 상온에서 합금 분말 중의 Ni조성의 상이 마찰계수에 미치는 영향은 거의 없는 것을 알 수 있다. Cu+10%Ni합금

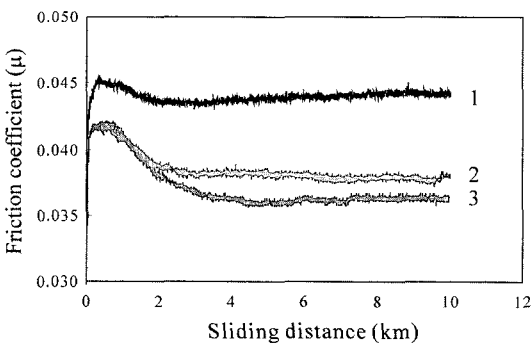


Fig. 5. Friction coefficient versus sliding distance for the suspensions of 6wt% Cu-Ni alloy powders: 1. Pure oil, 2. Cu+44%Ni and 3. Cu+10%Ni.

분말의 경우 마찰 거리가 0~0.57 km 구간에서 마찰계수가 0.042까지 증가하고 있어 모재가 마모되고 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 0.58~4.3 km 구간에서 마찰계수가 0.042에서 0.037까지 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 4.4~10 km 구간에서는 일정한 저마찰계수(0.036)를 유지하고 있다. 그리고 Cu+44%Ni합금 분말의 경우도 비슷한 경향을 보여주고 있으며 마찰 거리 0~0.51 km 구간에서 마찰계수가 0.042까지 증가하고 0.52~2.79 km 구간에서 마찰계수가 0.042에서 0.039까지 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 2.8~10 km 구간에서는 일정한 저마찰계수(0.038)를 보여주고 있다.

다음에는 합금 분말이 첨가된 경우 마찰계수가 서서히 감소한 후 장시간 저마찰계수를 유지할 수 있었던 원인을 규명하기 위하여 마찰부의 SEM관찰을 하였다. SEM을 가지고 마찰부를 관찰한 사진을 Fig. 6에 보여준다. 순수한 오일의 경우 마찰부 표면의 모재에 분포되어 있는 흑연들이 관찰되며 마찰부의 중앙 부근을 확대한 사진에서도 흑연의 분포가 명확히 관찰되었다. 한편 Cu+10%Ni합금 분말 및 Cu+44%Ni합금 분말이 첨가된 경우 마찰부 외부에는 흑연의 분포가 관찰되나 마찰부 안쪽에는 흑연의 분포가 명확히 관찰되지 않았다. 특히 마찰부의 중앙을 확대한 사진을 보면 순수한 오일과 비교하여 흑연의 분포가 관찰되지 않았다. 즉 마찰부에 흑연이 관찰되지 않는 것으로 보아 합금 분말에 의해 마모 표면이 피복되어 있는 것으로 사료된다. 따라서 마모 표면의 피복층을 확인하기 위하여 EDS를 사용하여 마모 표면의 성분 분석을 하였다. 마모 표면의 SEM사진 및 EDS분석에 의한 Cu원소의 면분석 결과를 Fig. 7에 보여 주고 있다. 마모 표면에 Cu 원소가 검출되는 것으로 보아 Cu-Ni합금의 피복층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 고체와 고체가 접촉하게 되면 진실 접촉부에는 결합력이 생겨 2개의 고체가 접촉하게 되며 이러한 결합력을 응착력(adhesive force)이라고 한다. 즉 마찰마모 실험 중에 모재와의 사이에 응착 결합이 생기게 되는데 이것에 의해 마찰부에 합금 분말의 피복층이 형성되는 것으로 생각된다. 결과적으로 마찰마모 실험 과정에서 마모로 손상된 표면에 피복층이 형성되었기 때문에 저마찰계수를 나타내었고 장시간 동안 저마찰계수를 유지할 수 있도록 한 원인이 되었다. 마찰마모 실험 결과에서 마찰계수가 서

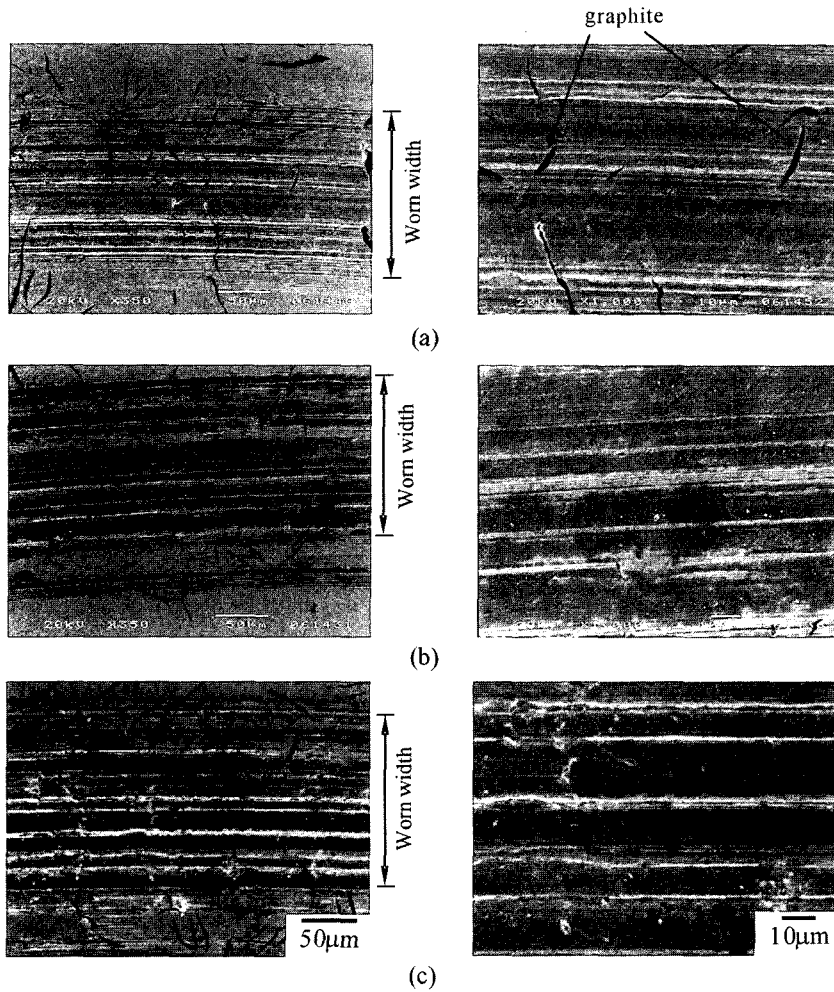


Fig. 6. The SEM micrographs of the worn surface. Right pictures are magnified view of the worn surface: (a) the pure oil, (b) Cu+10%Ni and (c) Cu+44%Ni.

서히 감소하고 있는 것은 시간이 경과함에 따라 마모로 손상된 표면을 합금 분말에 의해 피복층이 형성되고 있는 시간을 의미하며 마모로 손상된 표면에 합금 분말의 피복층이 형성된 후에는 저마찰계수를 유지할 수 있었다.

Fig. 8은 마찰마모 실험 후의 각 시험편의 비마모량(specific wear rate)을 나타내고 있다. 여기서 비마모량은 단위 마찰 거리 및 단위 하중 당 마모 체적을 표시한다. 합금 분말이 첨가된 오일의 경우 순수한 오일과 비교하여 마모량이 적은 것을 알 수 있다. Cu+10%Ni합금 분말의 경우가 Cu+44%Ni합금 분말의 경우 보다 마모량이 조금 적었으며 이것은 Fig.

4의 마찰계수의 결과와 상응되는 결과를 나타내었다.

이상과 같이 Cu-Ni합금 나노 분말을 첨가한 엔진 오일의 경우 뛰어난 윤활 특성과 내마모성을 발휘하였으나 상온에서 합금 분말 중의 Ni조성의 상이에 의한 마찰마모 시험에 미치는 영향은 거의 없었다. 따라서 다음 연구 과제로 고온 환경에서 Cu-Ni합금 나노 분말 중의 Ni조성의 상이가 윤활 특성에 미치는 영향을 조사할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기선 폭발법으로 제조된 나노 크

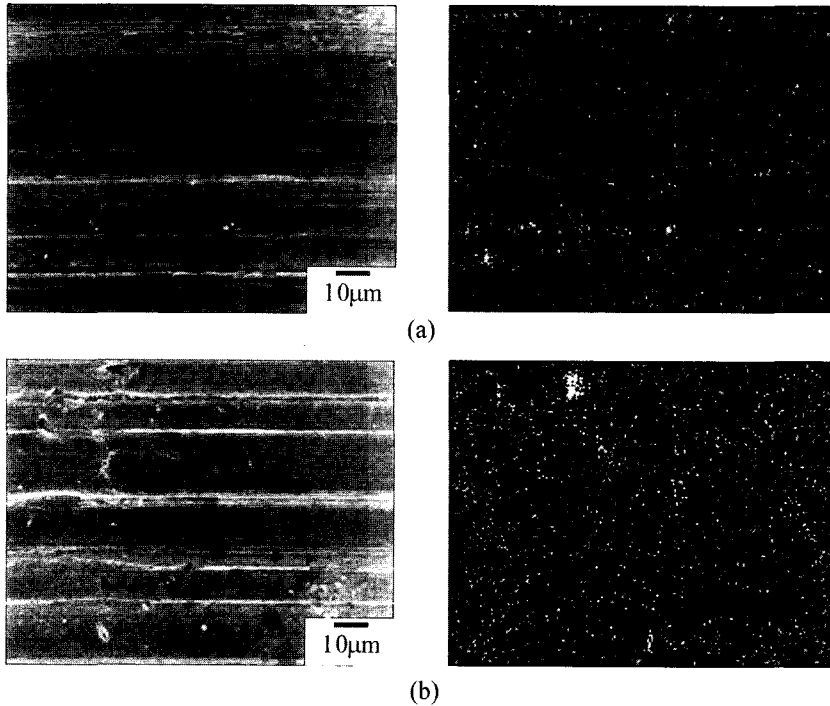


Fig. 7. SEM micrograph and Cu-X-ray mapping of the worn surface: (a) Cu-10%Ni and (b) Cu-44%Ni.

기의 Cu-Ni합금 분말을 일반 엔진오일에 첨가하여 마찰마모 실험을 통하여 Cu-Ni합금 분말의 고체 윤활제로서의 활용 가능성에 대하여 조사하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 전기선 폭발법으로 제조된 Cu-Ni합금 나노 분말의 크기는 160~180 nm 있었으며 SEM으로 관찰한 결과 구형의 미세한 입자들과 이들이 응집된 조대한

응집체가 혼재하고 있었다.

2) 마찰마모 실험 결과 Cu-Ni합금 분말이 첨가된 오일은 순수한 오일을 사용했을 때보다 저마찰계수를 나타내었으며 장시간 동안 저마찰계수를 유지하고 있었다.

3) 마찰부를 관찰한 결과 Cu-Ni합금 분말의 피복층이 형성되어 있는 것이 확인되었으며 마찰마모 시험 과정에서 형성된 합금 분말의 피복층이 저마찰계수를 유지할 수 있도록 한 원인이 되었다. 즉, Cu-Ni합금 분말은 고체윤활제로서의 역할을 충분히 수행하였으며 오일에 첨가된 합금 분말들은 마찰로 손상된 표면을 회복시킴과 동시에 마찰 표면을 마모로부터 보호하는 역할을 수행하는 것으로 판단되었다.

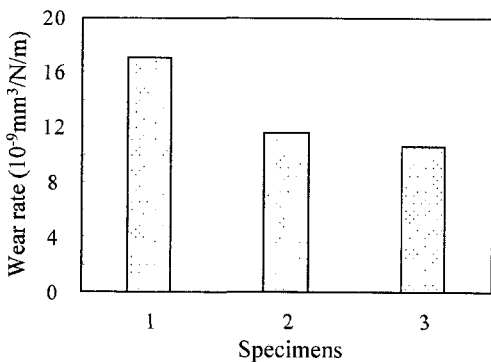


Fig. 8. Comparison of the wear rates in the pure oil and the nanopowder mixed with oil: 1. Pure oil, 2. Cu+44%Ni and 3. Cu+10%Ni.

후 기

본 연구는 산업 자원부 차세대 나노 복합재 사업과 과학기술부의 21세기 프론티어 사업인 차세대 소재 성형 기술개발 사업의 일환을 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. S. Kuzharov and O. V. Fisenko: Soviet J. of Friction and Wear, 13(1992) 73.
2. T. I. Nazarenko, N. N. Lozentsova, G. G. Shchegolev and Yu. P. Toporov : Soviet J. of Friction and Wear, 13(1992) 78.
3. S. Tarasov, A. Kolubaev, S. Belyaev, M. Lerner and F. Tepper: Wear, 252(2002) 63.
4. C. K. Rhee: 전기 폭발법에 의한 금속 나노 분말 제조 방법 및 장치, 대한민국 특허(2001) 출원 번호 10-2001-0029606.
5. G. H. Lee, J. H. Park, C. K. Rhee and W. W. Kim: J. Ind. Eng. Chem., 9(2003) 71.