

## 세라믹계 나노분말을 함유한 변압기 절연유의 분산기술

송현우, 최철, 최경식, 오제명

한전 전력연구원

### Dispersion Technique of Ceramic Nanoparticles in Transformer Oil

Hyunwoo Song, Cheol Choi, Kyungshik Choi, and Jemyung Oh

Korea Electric Power Research Institute(KEPRI), KEPCO

**Abstract :** Both  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  nanopowders were ball-milled to break large agglomerates( $500\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ ). To improve the dispersion of ball-milled nanoparticles in transformer oil, surface modification was performed with oleic acid(OA). The modified nanoparticles were examined by the particle size analyzer, electron microscope, Infrared spectroscopy and stability analyser. Particle Size distributions were measured for ball-milled particles, and the results were compared with the size distribution of primary particles. FTIR results indicated that hydrophobicity of modified nanoparticles was due to the chemical reaction between hydroxyl groups of particle surface and oleic acid. The dispersion stability of surface-modified nanoparticles was quite good in transformer oil.

**Key Words :** Nanofluids, Transformer Oil, Dispersion, Milling, Surface Modification

#### 1. 서 론

열전도도가 높은 고형입자를 액상 유체에 첨가함으로써 혼합유체의 열전달 특성을 크게 향상시킬 수 있다는 이론은 1881년에 Maxwell[1]에 의해 발표되었다. 그러나 당시에는  $\text{mm}$  또는  $\mu\text{m}$  크기의 조대한 입자를 사용함으로써 분말의 침전, 관막힘, 침식 등의 문제가 발생하여 혼합유체가 실용화되지 못하였다. 그러나 최근 소재 기술이 비약적으로 발달함에 따라  $50\text{mm}$  미만의 나노입자 합성이 가능해졌고, 1995년 Choi는 최초로 물과 같은 기존 냉매에 나노입자를 첨가한 나노유체(Nanofluids)[2]의 개념을 제시하였다. 이것은 과거 혼합유체가 가졌던 모든 실용상 문제들을 해소함으로써 고열효율 또는 초소형 열교환기에 적용 가능한 미래형 열전달 매체로 관심이 집중되고 있다. 나노유체의 열전달 특성은 첨가되는 나노입자의 크기가 작을수록, 유체의 온도가 증가할수록, 냉각매체 자체의 열전도도가 낮을수록 비선형적으로 급속히 상승하는 것으로 알려져 있다[3-5]. 그러나 지금까지 대부분 연구에서는 물이나 에칠판글리콜을 표준 냉매로 하여 나노유체를 제조하였으며, 절연유와 같은 오일에 대한 연구는 거의 수행되지 않고 있다.

본 연구에서는 나노유체의 우수한 열특성을 이용하여 초고압 대형 변압기용 절연유를 대체할 수 있는 고효율 나노절연유를 개발하고자 하였다. 다만 나노절연유 제조에 있어, 절연유의 고유 특성인 절연내력과 점성에 나쁜 영향을 미치지 않도록 첨가 입자를 선택하였다. 특히 높은 비표면적을 가지는 나노분말이 조대한 응집체로 존재하고, 오일에 잘 분산되지 않는 특성을 가지므로, 볼밀 분쇄와 함께 절연유에 대한 장시간 분산안정성을 확보할 수 있는 표면개질 기술을 개발하고자 하였다.

#### 2. 실 험

나노절연유 제조를 위해 본 실험에서는 기상공정에 의해 합성된 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 나노입자를 사용하였다. 기상공정에 의한 나노입자는 조대한 분말 응집체로 존재하기 때문에 응집체 분쇄를 위하여 볼밀 처리하였다. 이 때, n-Hexane(120mL)을 용매로 하여 적정량의 Oleic acid(이하 OA)와 나노분말을 첨가하고 볼밀시간과 첨가되는 OA의 분말에 대한 무게비를 달리하여 그 영향을 조사하였다. 볼밀처리된 분말의 재응집을 방지하기 위하여  $60^\circ\text{C}$ 에서 초음파를 조사하며 표면개질 하였다. 반응이 끝난 용액은 강압조건에서 용매인 n-Hexane을 완전히 제거하고 1시간동안 진공상태에서 건조하여 분말을 얻었다. 각 나노분말을 0.5 vol.%로 절연유에 첨가하고 초음파를 조사와 진공 중에서 용액 내 기포 제거를 반복함으로써 나노절연유를 제조하였다.

OA의 적정 첨가량 및 과잉의 OA 존재 여부를 밝히고자 적외선 분광 광도계(FTIR)를 이용하여 표면개질 처리 전후의 나노분말 표면상태 변화를 분석하였고, 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 분말의 미세구조를 조사하였다. 또한, 표면개질된 분말의 절연유내에서의 분산거동을 확인하고자 분산안정성 평가장치를 통해 시간에 따른 장시간 안정성을 평가하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

기상공정에 의해 제조된 친수성(Hydrophilic) 표면특성의 분말을 볼밀 분쇄하고 소수성(Hydrophobic)으로 표면개질시킨 후, 입자의 표면상태 변화여부를 확인하고자 FTIR 분

석을 하였고 그 결과를 그림 1에 나타냈다.

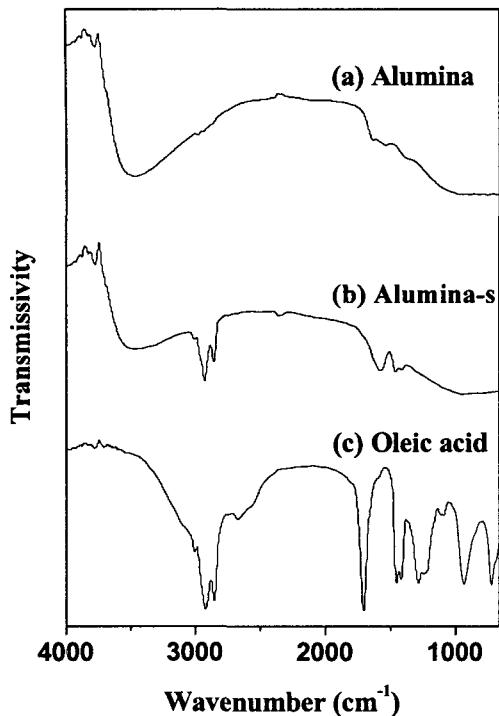
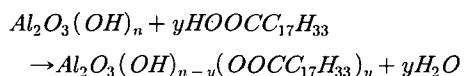


그림 1. 표면개질된 알루미나 나노분말의 적외선 투과 스펙트럼.

그림 1에서 (a)와 (b)는 각각 표면개질 이전과 표면개질 이후 분말의 적외선 투과파attern에 해당한다. 이를 비교해 보면, OA의 긴 알킬체인에 해당하는 Vibration Peak(2926과 2855cm<sup>-1</sup>)가 나타나면서 분말의 친수특성을 유도하는 -OH Peak(3430cm<sup>-1</sup>)가 감소함을 알 수 있다. 또한, OA의 -COOH에 해당하는 Peak(1729cm<sup>-1</sup>)는 나타나지 않는 대신 -COO-기로 분석되는 새로운 Peak(1590cm<sup>-1</sup>)가 검출되었다. 따라서, 다음과 같은 반응식을 예상할 수 있다.



여기서,  $HOOCC_{17}H_{33}$ 은 표면개질용 안정제로 쓰인 OA의 분자식이다.

반응식에서 알 수 있듯이, 분말표면의 -OH와 OA 사이의 에스테르화 반응을 통해 표면특성이 소수성(Hydrophobic)으로 변화된다. 다만, 이 반응은 가역반응이므로 반응 부산물로 생성되는 수분을 생성 즉시 제거시켜 역반응을 억제할 필요가 있다. 이를 위해 반응기 내부를 감압하고 발생하는 수분을 응축·제거한 후, 잔존하는 물은 분말의 세척과정을 통해 완전히 제거시켰다.

표면처리된 분말의 표면개질 여부를 보다 명확히 하고 절연유내에서의 실제 분산거동을 확인하고자 초음파 조사

조건에서 절연유에 분산시킨 후, 시료에 따른 분산안정성의 차이를 비교 평가하였다. 실험 결과, 표면개질 전 불밀분쇄처리한 시료가 미분쇄 시료보다 높은 분산안정성을 보였으며, 불밀처리 시간이 증가할수록 그 효과가 더욱 뚜렷하게 나타났다. 또한, 불밀 시간이 증가함에 따라 OA의 최적 첨가량이 증가함으로써 분말이 보다 미세하게 분쇄됨을 알 수 있었다.

본 실험에서 사용한 기상공정에 의해 합성된 나노분말들을 상호 비교한 결과, 알루미나( $Al_2O_3$ ) 분말이 실리카( $SiO_2$ ) 분말보다 절연유내에서 보다 안정적인 분산상태를 유지하였으며 알루미나 분말들 중에서도 제조사에 따른 분말의 초기상태 및 표면특성의 차이에 따라 분산안정성에 차이를 보였다. 이로부터 분말의 초기상태가 보다 미세하고 균일할수록 절연유내의 분산에 더욱 유리한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

나노절연유를 제조하기 위한 나노분말로서 기상합성공정에 의해 제조된 상용 알루미나 및 실리카 두 가지 분말을 선정하여 소수성 표면개질을 통해 절연유내에서의 분산안정성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 금속 산화물계 나노분말들은 분산안정제인 OA와 에스테르화 반응을 통한 화학결합을 이루어 표면특성이 친수성에서 소수성으로 바뀌었으며 그 결과 절연유내에 용이하게 분산되었다.
2. 불밀 분쇄처리는 절연유내에 분산된 입자의 크기 및 분산안정성에 모두 긍정적인 효과를 보였으며, 따라서 우수한 열특성의 나노유체를 제조하기 위해서는 비드밀과 같은 고에너지 분쇄 공정이 함께 요구됨을 확인하였다.
3. 기상공정에 의해 합성된 상용 나노분말들 중에서 제조사 및 합성공정의 차이에서 기인하는 초기 분말상태에 따라서 절연유내의 분산거동에 차이를 보였으며 나노절연유에 적용하기 위해서는 저응집 특성의 분말제조가 요구된다.

#### 참고 문헌

- [1] J. C. Maxwell, A treatise on electricity and magnetism, Clarendon, Oxford, 1873.
- [2] S. U. S. Choi, ASME FED, p. 99, 1995.
- [3] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, and N. Hishinuma, Netsu Bussei, Vol. 4, p. 277, 1993
- [4] H. E. Patel, S. K. Das, T. Sundararajan, A. S. Nair, B. George, T. Pradeep, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 2931, 2003.
- [5] S. K. Das, N. Putra, and W. Roetzel, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 46, p. 315, 2003.