

## 나노 사이즈 탄소입자의 마찰마모 특성에 관한 연구

정광우\* · 최정규 · 문성용 · 정근우\*

엔바로테크(주) 부설연구소, \*한국화학연구원

### A Study on Friction and Wear Characteristics of Nano-size Carbon

Kwangwoo Jung<sup>†</sup>, Jeongkyu Choi, Seongyong Moon and Keunwoo Chung\*

Institute of N-baro tech CO., LTD., \*Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received April 11, 2008; Accepted August 18, 2008)

**Abstract** – A large number of additives have been used with the efforts of improving the performance of lubricants used along with the development of internal combustion engine. In this study, nano-sized graphite was used as liquid-lubricant additive. In order to disperse graphite into oil, we esterified the nano-carbon manufactured by our company with various types of alcohol. After measuring the anti-wear in accordance with the types of alcohol and added concentration, it has been found that its anti-wear/friction decrease has been improved in case of adding 0.1% of the sample composed with C12/14 mixed alcohol & hexadecanol.

**Key words** – anti-wear, additive, graphite, friction, nano-carbon

#### 1. 서 론

내연기관에 사용되는 가솔린 및 디젤엔진, 항공기용 가스터빈 등을 비롯하여 많은 산업용 기계들은 각각의 사용용도에 따라 요구되는 윤활성능이 다르므로 기유(base oil)자체만으로 이들의 요구 성능을 충족시킬 수 없으며 이들의 성능을 보다 강화하고 다기능화 시키기 위해 사용되는 물질이 첨가제이다. 즉 첨가제는 윤활유에 분산되거나 혹은 용해되어 윤활유의 물리적, 화학적, 기계적인 제조소들의 성상을 증진시켜주는 역할을 한다 [1]. 에너지 절약, 고유가 등의 이유로 엔진이 소형화, 고속화, 고회력화 되면서 윤활 조건이 점점 가혹해짐에 따라 윤활과정에서 마찰 및 마멸의 역제가 더욱 중요한 과제로 대두되고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 마찰완화제용 첨가제를 개발, 사용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다[2].

최근 온실가스 규제와 한정된 연료자원으로 인해 기계부품, 특히 엔진의 높은 효율과 낮은 연료소모 그리

고 청정가스의 배출 및 소비자의 만족 등을 위해 미끄럼 표면에 대한 적합한 기술혁신이 요구된다[3]. 이러한 요구에 의해 마찰과 마멸을 감소시키고 부품의 수명을 연장하기 위해 화학적 첨가제의 사용을 줄이는 대신 MoS<sub>2</sub>와 graphite 등의 고체윤활제를 적용하기 위한 연구가 증가하고 있다. 이러한 고체 윤활제는 일반적으로 층상구조의 구조를 가지기 때문에 윤활특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다[4,5].

그러나 고체윤활제는 액상의 윤활유에는 분산되지 않고 침전으로 가라앉기 때문에 주로 그리스나 컴파운드와 같은 반고상의 윤활제에 첨가제로 사용되고 있으며 액상의 윤활유에는 사용용도가 매우 제한되어 있었다.

따라서 액상의 윤활유에 적용하기 위해서는 고체윤활제의 분산성 문제가 선결되어야 하며 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 자체적으로 보유하고 있는 나노입자 제조기술을 이용하여 물에 분산되어 있는 친수성의 나노사이즈 graphite를 제조하고 이를 표면개질을 통해 친수성의 나노탄소로 변환시켜 윤활유 첨가제로 적용하고자 하였다.

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : jkw203@n-barotech.co.kr

## 2. 실험

### 2-1. 친수성 나노탄소의 표면개질

본 연구에서는 나노탄소의 표면개질을 위해 친수성의 나노탄소 제조 시 표면에 형성되는 카르복실산을 알코올과 반응시켜 에스테르화시켰으며 본 실험에서는 탄소수 14개를 중심으로 여러 종류의 알코올을 사용하였다. 3-Neck round bottom flask에 Dean-Stark trap과 온도계를 장치한 후 톨루엔과 친수성의 나노탄소 분말을 넣고 110°C에서 1시간동안 교반하였다. 나노탄소 분말이 톨루엔 중에 충분히 분산되면 알코올을 나노탄소 분말의 카르복실산 당량에 상응하는 양만큼 넣고 촉매로 진한 황산(2~3 drop)을 주입한 후 온도를 140°C로 올려 10시간동안 반응을 시켰다. 반응이 완료되면 반응물 중에서 톨루엔을 증류 제거하고 물과 n-헥산용제를 넣어 소량의 미반응 친수성 나노탄소는 물층으로, 반응을 통해 얻어진 친유성의 나노탄소 분말은 n-헥산 용제층으로 층분리를 하여 미반응의 나노탄소 분말을 제거하였다. 유기용제층의 n-헥산을 증발 제거하고 진공오븐(Vacuum oven)에서 소량의 수분 및 미반응의 알코올을 제거하여 표면개질한 친유성의 나노탄소 분말을 얻었다.

이렇게 에스테르화된 나노탄소 분말은 FT-IR (Varian社, FTS-1000)분석을 통해 에스테르기의 존재여부를 확인하였으며 또 윤활기유에 직접 분산시켜 유(油)분산성을 확인했다.

### 2-2. 나노탄소의 마모방지 효과 평가

친유성 나노탄소 분말의 내마모성을 Shell 4-ball wear tester(Fig. 1)를 이용하여 측정하였다. 시험방법은 ASTM D4172 방법에 준하였으며 이때 시험조건은 1200 rpm에서 75°C, 20 kg 하중을 가하면서 시험시간은 60분이었다. 시험이 끝난 후 시험 볼 표면에 생긴 wear scar의 직경을 측정하였다.

### 2-3. 나노탄소의 마찰저감 효과 평가

친유성 나노탄소의 마찰저감 효과는 Bowden식 마찰계수(Bowden-leben friction tester)측정기(Fig. 2)를 이용하여 평가하였다. 측정 방법은 시험용 소재인 SPC 강판을 가공유에 침적하고, Bowden식 마찰계수 측정기로 일정한 하중을 가하면서 반복적 왕복운동을 통해 측정했다. 측정치는 20회 반복 측정 후 그의 평균치를 취하였으며, 왕복 시의 이동속도는 4 mm/s, 왕복거

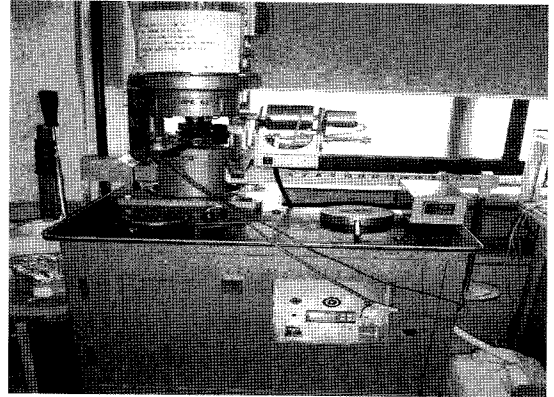


Fig. 1. 4-ball wear tester (Shell type).

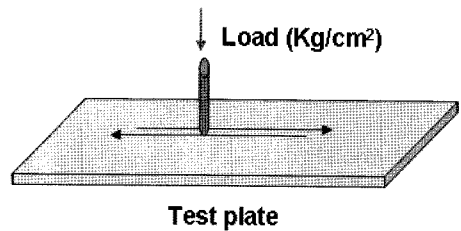


Fig. 2. Bowden-leben friction tester.

리는 50 mm로 설정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 나노탄소 에스테르화 합성반응 결과

알코올과 반응하기 전과 후의 나노탄소 분말의 적외선분광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 Fig. 3(a)의 에스테르화 반응 전 나노탄소 분말의 스펙트럼에서는 3000~3400  $cm^{-1}$ 에서 카르복실산의 -OH Peak와 1717  $cm^{-1}$ 에서 C=O결합이 확인되었다. 한편 나노탄소 분말을 C12/14 mixed alcohol과 반응시킨 Fig. 3(b)의 적외선분광 스펙트럼에서는 3000~3400  $cm^{-1}$ 의 -OH peak가 사라진 것이 확인되었으며 1741  $cm^{-1}$ 에 에스테르기에 기인하는 C=O 결합을 확인할 수 있었다. 이러한 적외선 분광분석을 통해 친수성 나노분말 탄소의 카르복실기산이 친유성의 에스테르기로 바뀐 것을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 나노탄소의 마모방지 효과

친유성 나노탄소의 분산성과 내마모성능 향상을 목표로 최적의 알코올 종류와 농도 범위를 결정하기 위

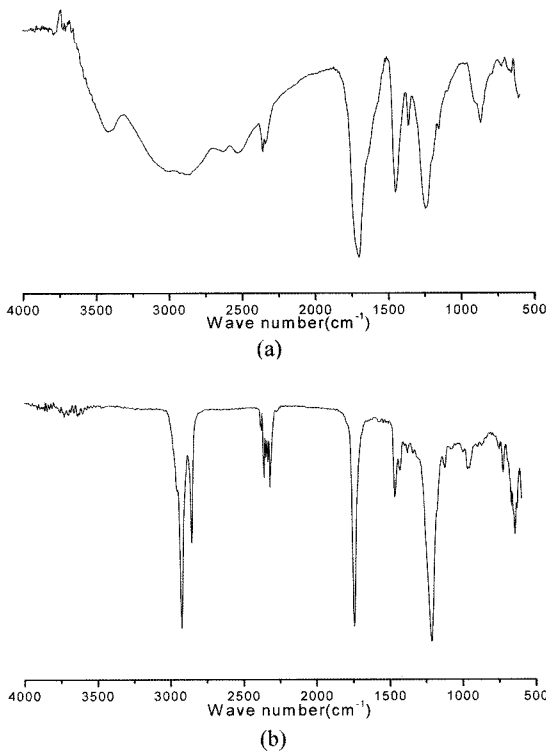


Fig. 3. (a) Hydrophilic nano carbon powder, (b) Esterification with C12/14 mixed alcohol.

해 알코올을 다양하게 선정하고, 적용 농도 범위를 달리하면서 윤활기유에 첨가시킨 후, 4-ball 내마모시험을 통해 내마모성을 평가하였다. 적용한 알코올의 종류는 Table 1에 제시하였다. Table 1에서 알코올의 탄소수 길이와 측쇄탄소의 유무는 윤활기유 내에서의 분산성을 결정하는 중요한 인자이며, 분산성은 고체 윤활제에 요구되는 중요한 물성이기도 하다.

농도범위는 산업용으로 적용되고 있는 극압제의 농도범위가 최대 1.0% 내외이며, 최근 Huang (2006)의 연구결과에서 파라핀오일에 흑연을 0.1% 첨가하여 내마모성능의 향상을 확인한 연구결과와 첨가제의 과다주입에 따르는 윤활성 저해 가능성 등을 고려하여 초기실험 조건으로 0.1~1.0%에서 실험을 진행하였으며, 실험 결과를 바탕으로 최적 농도 결정을 위해 농도 범위를 축소하여 진행하였다.

알코올의 종류와 농도별 마모량 측정실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 의하면 알코올의 종류와 농도가 윤활제의 마모 특성에 직접 영향을 미치는 것으로 나타났다. 종류별 특성을 살펴보면 isotridecanol로 개질한 경우를

Table 1. Type of alcohol for esterification reaction

Branched alcohol	Isotridecanol(C13)	2-octlyl-1-dodecanol (C20)
		2-decyl-1-tetradecanol (C24)
Straight alcohol	Decanol (C10)	Octadecanol(C18)
	Dodecanol (C12)	Hexadecanol(C16)
	C12/14 mixed alcohol	C16/18/20 mixed alcohol

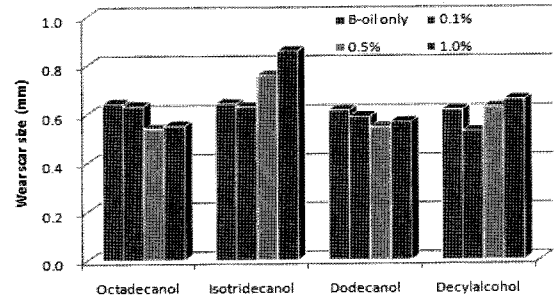


Fig. 4. Wear scar diameter determination of alcohol variable (I).

제외한 나머지에서 나노탄소 첨가제의 마찰저감 효과가 확인되었으며, octadecanol과 dodecanol의 경우는 0.5% 첨가 시에 각각 15.9%와 11.2%, decanol은 0.1% 첨가 시에 14.2%의 저감 효과가 확인되었다. 반면, Branched alcohol인 isotridecanol의 경우 분산성이 오히려 떨어지고 첨가농도 증가에 따라 마모량이 증가하는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 본 실험에 사용된 나노탄소입자의 유분산성에는 알코올이 갖고 있는 가지(branch)의 유무 보다는 알코올의 탄소종류가 더 중요하게 작용되며, 마멸량 저감을 위한 적정 첨가농도는 0.5% 미만이었다.

Fig. 5는 최적 첨가 농도 결정을 위해 농도를 0.1% 이하 범위에서 3회 반복 측정된 결과를 평균하여 나타내었다. 선정된 알코올은 사전 연구결과 분산성이 우수한 특징을 나타내는 종류들이며, C12/14 mixed alcohol과 hexadecanol의 경우 농도 0.1% 조건에서 22.7%와 22.9%의 높은 감소 효과를 나타내었다. 반면, 2-decyl-1-tetradecanol의 경우는 0.025%에서 11.6%의 감소되었지만, 농도 0.05%와 0.1% 조건에서는 오히려 마멸량이 증가하였다.

최적의 조건으로 제시된 C12/14 mixed alcohol과 hexadecanol에 대해 실제 공정에서의 적용성을 확보하기 위해 혼합과정에서 발생될 수 있는 이물질 제거를 위해 pore size가 1.2 μm인 membrane filter로 여과한

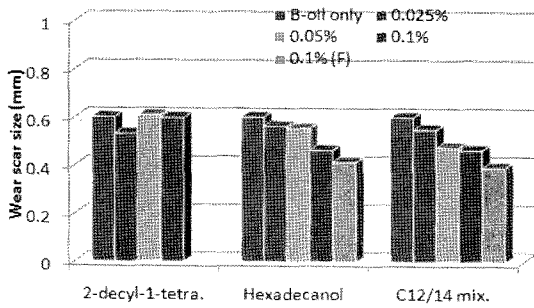


Fig. 5. Wear scar diameter determination of alcohol variable (II).

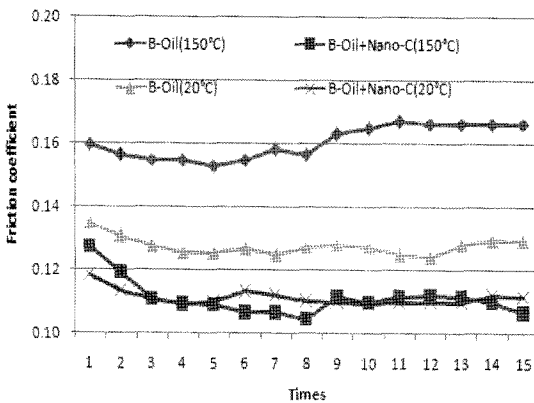


Fig. 6. Friction coefficient (I).

후, 마모특성을 평가하였다. 평가결과 0.1% 조건에서 C12/14 mixed alcohol과 hexadecanol 모두 여과 전보다 높은 감소율인 34.7% 과 31.0%로 조사되었다.

이상의 결과로 본 연구에서 사용한 나노탄소 첨가제는 마모성능 향상에 효과적인 역할을 할 수 있으며, 평가 실험 결과 C12/14 mixed alcohol과 hexadecanol 0.1%가 최적 조건인 것으로 확인되었다. 특히 1.2 μm의 필터로 여과한 후에 추가적으로 10% 내외의 마모저감을 항상 효과가 나타났으며, 이는 윤활유내에 존재하고 있는 수 μm 이상의 큰 입자는 오히려 마멸을 촉진시킬 수 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

3-3. 나노탄소의 마찰저감 효과

친유성 나노탄소의 마찰저감 효과를 측정하기 위해 기유자체와 기유에 C12/14 mixed alcohol로 개질한 나노탄소를 0.1% 첨가한 시료유에 대한 마찰계수 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다.

위의 결과를 보면 기유자체는 마찰계수가 20°C에서

Table 2. Characteristic of nano-carbon added gear oil

Item	규격치	측정값
인화점	175°C 이상	202°C
유동점	-20°C 이하	-30.0°C
저온점도특성	-26°C	-27.1°C
동점도(100°C)	7.0 mm <sup>2</sup> /s 이상	13.15 mm <sup>2</sup> /s
점도지수	85 이상	104
동판부식(100°C,3 h)	1 이하	1
24°C	기포도	20 ml 이하 0 ml
	안정도	0 ml 이하 0 ml
기포성 93.5°C	기포도	50 ml 이하 0 ml
	안정도	0 ml 이하 0 ml
93.5°C 후 24°C	기포도	20 ml 이하 0 ml
	안정도	0 ml 이하 0 ml

0.1309이었으며 150°C에서는 0.1628로 온도증가에 따라 24% 정도 마찰계수가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 C12/14 mixed alcohol를 첨가한 경우는 동일한 조건에서 0.1131에서 0.1144로 약 1% 정도의 증가에 불과하였다. 기유자체의 경우 온도가 증가함에 따라 점도가 낮아지면서 유막이 얇아져 유체윤활 상태에서 경계윤활 상태로 바뀌게 되고 따라서 마찰계수가 급격히 상승하게 되지만 C12/14 mixed alcohol를 첨가한 경우는 유막이 얇아지더라도 친유성 나노탄소가 내마모 코팅막을 형성하여 마모방지작용을 함으로 온도변화에 따른 마찰계수의 변화가 거의 없는 것으로 판단되었다.

3-4. 나노탄소 첨가 후 오일의 물성치 측정

친유성 나노탄소 첨가에 따른 윤활유의 물성변화 정도를 확인하기 위하여 C12/14 mixed alcohol로 에스테르화시킨 나노탄소를 시판 중인 자동차용 기어오일에 첨가시켜 인화점, 유동점, 저온점도특성, 동점도, 점도지수, 동판부식 그리고 기포성 등을 한국석유품질관리원에 의뢰하여 측정하였다. 그 결과 다음 Table 2에서 보는 바와 같이 자동차용 기어오일 규격에 부합하는 것을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

나노크기의 친유성 탄소입자 표면을 여러 종류의 알

코올로 개질하여 친유성을 부여하고 이들을 새로운 내마모성 윤활 첨가제로 적용시험을 수행하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. C12/14 mixed alcohol 또는 hexadecanol과 반응을 시켜 얻은 에스테르화 개질 나노탄소입자를 기유에 0.1%로 첨가하는 경우 내마모성능이 향상하는 결과를 확인할 수 있었다. 그러나 0.1%를 초과하여 첨가하는 경우는 오히려 마멸을 조장하는 역할을 함으로써 마멸량을 증가시키는 경향을 보였다.

2. C12/14 mixed alcohol로 합성한 나노탄소를 첨가했을 때 높은 온도에서 기유자체에 비해 매우 우수한 마찰계수를 나타내었으며 뚜렷한 마찰저감효과를 보이는 것으로 확인됐다.

3. 시판중인 기어오일 제품에 나노탄소 첨가 후 물성 측정을 한 결과 오일물성에는 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

## 참고 문헌

1. 김중호, 강석춘, 정근우, “윤활유 첨가제로써 Mo-DTP의 합성과 마찰마모특성에 관한 연구”, 윤활학회지, 제5권, 제1호, pp. 57-63, 1989.
2. 최용수, “윤활제 및 첨가제의 응용,” 유체기계저널, 제9권, 제5호, pp. 42-49, 2006.
3. Sheiretov T., Yoon H., and Cusano C., “Scuffing under Dry Sliding Conditions-Part1:Experimental Studies”, *Tribology Transaction*, Vol. 41, pp. 435-446, 1998.
4. Lei H., Guan W., and Luo J., “Tribological behaviour of Fullerene - styrene sulfonic acid copolymer as water- based lubricant additive”, *Wear*, Vol. 252, pp. 345-340, 2002.
5. 이한영, “고체윤활제 Cu<sub>2</sub>S첨가 소결청동의미끄럼 마찰마모특성연구”, 윤활학회지, 제23권, 제2호, pp. 66-72, 2007.
6. H.D. Huang, J.P. Tu, and L.P. Gan, “An investigation on tribological properties of graphite nanosheets as oil additive”, *WEAR* 261, pp. 140-144, 2006.