

## 기유 내에서 수열합성법에 의한 나노크기의 구리/아연 입자 합성 및 윤활 특성

김영석, 이주동, 이만식\*

한국생산기술연구원 부산지역본부 차세대생산공정팀

### Synthesis of Nanosized Cu/Zn Particles in the Base Oil Phase by Hydrothermal Method and Their Abrasion Resistance

Young Seok Kim, Ju Dong Lee, Man Sig Lee\*

Korea Institute of Industrial Technology, Busan Research Center, Advanced Manufacturing  
Technology Team, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received November 20, 2006 ; accepted January 19, 2007)

#### Abstract

Stable metallic Cu/Zn nanoparticles were prepared in the base oil phase by hydrothermal method. The physical properties, such as crystal structure, crystallite size and crystallinity according to synthesis conditions have been investigated by XRD, FT-IR and TEM. In addition, 4-ball test has been performed in order to investigate the frictional wear properties of prepared nanosized Cu/Zn particles. The peaks of the X-ray diffraction pattern indicate that the particle size was very small and crystallinity of Cu/Zn particles was good. The micrographs of TEM showed that nanosized Cu/Zn particles possessed a spherical morphology with a narrow size distribution. The crystallite size of the Cu/Zn particles synthesized in base oils was 23-30 nm. It was found that the antiwear capacity increases with increasing Cu/Zn concentration. When the concentration of Cu/Zn was 5.0 wt%, the wear scar diameters was 0.38 mm.

*Keywords: Nanosized Cu/Zn particles, Hydrothermal method, Base oils, 4-ball test, Lubricant*

## 1. 서 론

나노기술 분야는 반도체 및 재료과학분야, 그리고 생명과학분야에 이르기까지 상당한 분야에 영향을 끼칠 중요한 산업 기술로 대두되고 있다<sup>1)</sup>. 화학 관련 분야에서 새로운 나노물질을 합성함과 동시에 그 합성 기술을 개발하여 그 특성을 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노미터 수준의 극미세 기술을 응용하는 나노기술분야에서 재료적인 측면을 보면 원자나 분자 수준의 소재를 다루는 기술에 해당하며 나노소재는 분말, 튜브, 박막, 벌크 형태 등 다양한 형태를 가질 수 있다. 이 중 가장 보편화되고 있고 가장 많은 연구가 진행되고 있

는 분야는 분말 및 박막 형태의 나노소재 합성 분야이다<sup>2,3)</sup>.

나노 입자의 제조에 있어 가장 경제적인 액상합성법인 졸-겔법에 의해서는 고순도의 화학적 균일성을 갖는 단분산의 구형입자를 용이하게 얻을 수 있지만 이 방법에 의해 상온 및 상압에서 제조된 분말은 비정질의 분말이므로 결정상을 얻기 위해 소성하는 과정에서 1차 입자의 응집으로 인한 비표면적의 감소와 같은 물리적 성질의 변화를 수반한다. 따라서 졸-겔법의 여러 공정 인자들을 조절할 수 있다면 최종 생성물의 특성을 변화시키는데 유효할 것이다. 또한 졸-겔법에 의해 제조된 겔의 특성은 반응물의 절대적인 반응속도에도 영향을 받기 뿐만 아니라 상대적인 반응속도에도 영향을 받기 때문에 이러한 반응인자를 제어하면 겔의 특성에도

\*Corresponding author. E-mail : lms5440@kitech.re.kr

또한 영향을 끼칠 수 있다. 다른 합성법과 달리 수열합성법은 대체적으로 열처리가 필요 없는 분말의 제조가 용이하다는 장점을 가지고 있다. 수열합성법은 금속, 무기염, 산화물, 수화물 등을 반응 용액과 재결정화 및 결정 성장의 조절에 필요한 첨가제를 혼합하여 만든 현탁액을 반응 용기인 autoclave에 넣고 가열하여 고온 및 고압에서 원하는 결정입자를 제조하는 공정으로서 공정 특성상 연속공정이 어려운 단점을 가지고 있으며, 반응용기의 선택 상 200°C(15 atm) 이하의 반응온도 적용이 가능하다. 그러나 수열합성법에 의해 제조된 입자는 균일한 입자 모양과 입자 분포를 지닌 미세 결정질 분말 제조가 가능하며, 생성 입자간의 응집현상이 적어 성형과정 중에 분산이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

이렇게 화학첨가제에 의해 제어된 졸(sol)을 수열합성함으로써 얻어지게 되는 분말은 아주 균일한 입자 분포와 입자 크기, 모양을 가지고 있으며 미세한 분말 제조에 용이하다.

최근에는 나노 분말 및 제조 기술을 응용함으로써, 기계 및 화학적인 특성이 탁월한 기능성 윤활유를 개발, 적용함으로써 환경 분야 및 기타 산업 분야에 대한 응용이 중요시 되고 있다<sup>4)</sup>. 윤활유는 기계 공업에서 기계 성능의 향상을 위해 많은 역할을 하고 있다. 엔진오일은 기유(base oil)와 첨가제를 배합하여 제조되는 성능을 중요시하는 화학제품(performance chemicals)이다. 특히 첨가제의 성능은 윤활 작용에 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 윤활 첨가제 산업은 엔진 수명 연장, 엔진 치료, 출력 증강, 소음 및 마찰진동 감소를 달성하기 위해 윤활유와 첨가제 상호간의 안정성 확보, 온도와 환경의 제한 극복 및 마찰 마모 특성을 혁신적으로 개선한 새로운 첨가제 합성 기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

가장 최근에는 윤활성 향상을 위해 윤활유에 금속화합물 또는 광물을 첨가하는 연구가 진행되고 있으며, MoS<sub>2</sub>, graphite는 각각 430°C와 315°C에서 산화되어 윤활막의 기능을 잃게 된다<sup>5,6)</sup>. 특히 마찰 접촉부의 온도가 높은 엔진의 실린더라이너-피스톤(피스톤링)과 같은 접촉부위에서는 그 효과를 발휘할 수 없으며 작동환경에 따라 크게 영향을 받는다. Graphite의 경우는 습한 조건에서 좋은 성능을 발휘하는 반면에 MoS<sub>2</sub>는 건조하거나 진공인 상태에서 좋은 윤활 특성을 보이지만, 습한 환경에서는 윤활 성능이 크게 저하된다.

윤활 첨가제가 오일 자체의 성질에 영향을 주는 가장 큰 요인은 내마모성 첨가제, 극압 첨가제, 마

찰 계수 감소제 및 분산제 등이다. 기존의 제품들은 원천적인 첨가제 합성 기술에 따른 문제로 윤활유와 친화성이 없어 윤활유와 첨가제가 상호 반응하여 여러 가지 문제점을 수반하고 있다. 대표적인 문제점은 첨가제의 입자 크기가 수십에서 수백마이크로미터로 인해 안정성 저하로 윤활유 내 침전 또는 오일필터 침적, 첨가제의 고온 안정성 저하로 오일 내에서 분해 또는 습도 및 온도에 따른 윤활 성능 저하 등이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 윤활 첨가제의 문제를 해결하기 위해 윤활성을 갖는 구리/아연 금속을 기유 내에서 수열합성법에 의해 나노크기로 합성하였으며, 또한 합성된 나노입자를 기유와 기존 윤활유에 첨가한 후 4-ball test하여 내마모성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 합성방법

구리와 아연 입자의 전구물질은 Copper methoxide (97%, Aldrich)와 Zinc 3,5-di-tert-butylsalicylate (97%, Aldrich)를 사용하였으며, 산화방지제는 alkaline hydride(NaH-t-BuONa, Junsei Chem.) 그리고 용매인 기유(base oils)는 범용적으로 사용되는 동식물성류(범우화학)를 구입하여 그대로 사용하였다.

그림 1은 합성에 사용된 장치도를 나타내었으며, 합성장치는 스테인레스 베셀 (vessel) 안에 밀폐가 가능한 테프론 (teflon) 용기가 있는 반응기와 온도 조절 장치, 압력계 및 교반기 등으로 구성되어 있다.

먼저 나노크기의 구리/아연 입자를 합성하기 위

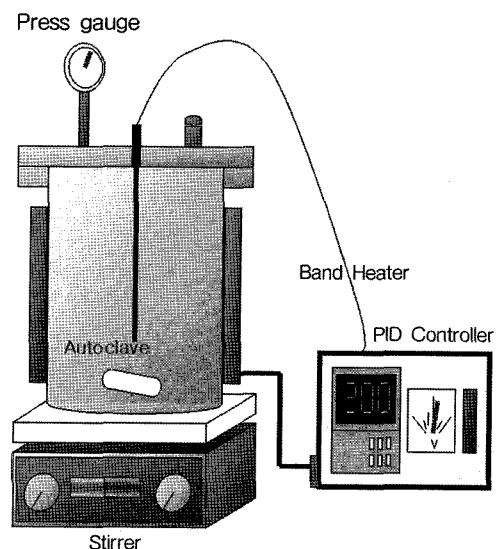


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus.

해 반응기에 기유를 100 cc 첨가하여 용액의 온도를 30°C로 유지하고, Copper methoxide 0.5 mol을 가하여 교반 속도 550 rpm으로 약 30분간 교반한 후, Zinc 3,5-di-tert-butylsalicylate를 0.23 mol을 첨가하여 약 30분 동안 계속 교반한다. 상기의 용액에 alkaline hydride를 0.02 mol을 혼합한 후, 즉시 반응기를 밀폐시켜, 합성온도 200°C에서 2시간 동안 수열(hydrothermal) 합성하여 결정성이 우수한 나노크기의 구리-아연콜로이드를 제조하였다.

제조된 입자의 특성 분석을 위해서는 콜로이드용액에 포함되어 있는 유기물을 1차 제거를 위해 원심분리기(10,000 RPM, 3분)를 사용하여 에탄올과 증류수로 세척 분리하였으며, 2차로 Soxhelt 추출기를 사용하여 에탄올로 24시간 세척하였다.

### 2.2 나노입자의 특성 분석

합성된 나노입자의 결정구조 및 미세 결정크기를 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MaXIC, Rigaku Co.)를 사용하였다. 또한 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 미세 결정크기 L을 Scherrer 식을 사용하여 아래와 같이 구하였다<sup>7)</sup>.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

제조된 결정입자의 정확한 화학 구조와 미분체 내의 분자 결합 상태를 고찰하기 위하여 열처리된 미분체를 KBr pellet 법으로 원판형 시편을 만들어 FT-IR(Bruker, IFS-88, Germany) 분광기를 사용하여 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 주파수의 범위에서 관찰하였다. 열처리된 미분체와 KBr의 무게비는 1:200으로 고정하였다.

또한 제조된 입자의 초미세 구조 관찰 및 크기, 모양, 크기분포 등은 200 kV TEM(Jeol, JEM-2010)으로 관찰하였고, 2차 입자의 크기는 전기영동장치를 사용하여 분석하였다.

### 2.3 4-ball 시험

마모시험은 4-ball 시험기를 사용하였고 시험조건은 15 kg, 1500 rpm, 93°C의 오일 온도에서 30분간 시험하였다. 사용된 ball은 12.7 mm의 52100 steel ball이며, 마모량은 마모직경에 의해 비교되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 나노입자의 특성분석

기유 내에서 합성된 나노크기의 첨가제를 X-선 회절 분석(XRD) 하였으며, 그 결과를 그림 2와 표

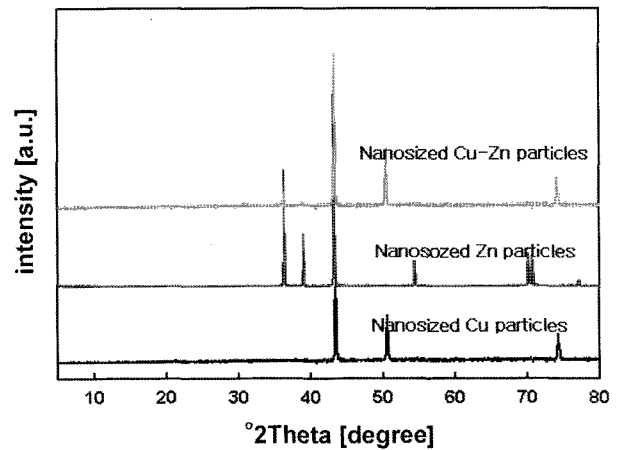


Fig. 2. XRD patterns of nanoparticles prepared by hydrothermal method.

Table 1. The crystallite size of the nanoparticles synthesized in base oils

Particles	Crystallite size (nm)
Cu	20
Zn	23
Cu-Zn	22-25

1에 각각 나타내었다.

그림 2에서 Zn의 회절각은 Zn(100)면이 약 39°, Zn(101)면이 약 43°이고 Zn(102)면이 약 54°에서 나타나는데 X-선 회절 분석 결과에 의하면 각각의 면에서 나타나는 회절각에서 peak가 나타남으로써 Zn 입자가 형성되었음을 파악할 수 있다. 또한 Cu의 결정성 회절각은 Cu(111)면이 약 43°이고 Cu(200)면이 약 51°에서 나타나는데 X-선 회절 분석 결과에 의하면 각각의 면에서 나타나는 회절각에서 peak가 나타남으로써 Cu입자가 형성되었음을 확인할 수 있다. 그리고 Cu-Zn 입자합성에서 구리와 아연이 합성된 것을 확인할 수 있으며, 아연 입자보다 구리입자의 회절세기(intensity)가 높아 아연 입자의 회절 강도가 약하게 나타나는 경향을 나타내었다.

표 1은 X-선 회절분석기를 이용하여, 미세 결정 크기 L은 X-선 회절 피크에 상응하는 라인의 넓이로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산하였으며<sup>7)</sup>, 그 결정 크기는 구리 약 20 nm, 아연 약 23 nm의 결정 크기를 가졌다.

그림 3은 기유 내에서 합성된 Cu, Zn 입자의 FT-IR 분석 결과를 나타내었으며, Cu의 결합은 800 cm<sup>-1</sup> 이하의 흡수 peak에 나타나며, 그 이상의 흡수 peak에서는 첨가되는 용매(solvent)의 구조를 보여 준다. 920 cm<sup>-1</sup> 부근의 peak는 첨가된 오일의 대표적인 흡수 peak임을 알 수 있다<sup>8)</sup>.

그림 4는 기유 내에서 합성된 나노크기의 Cu-Zn

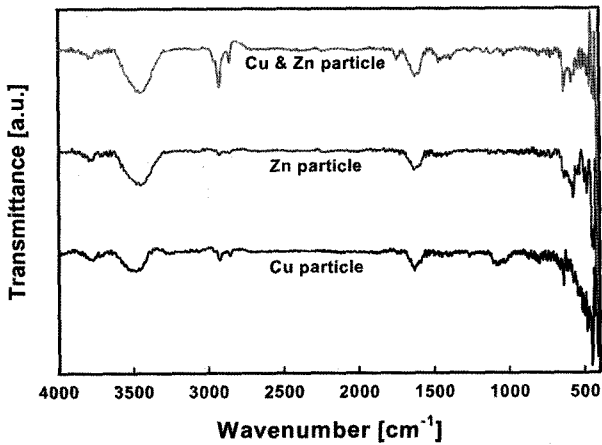


Fig. 3. FT-IR curves of nanoparticles prepared by hydrothermal method.

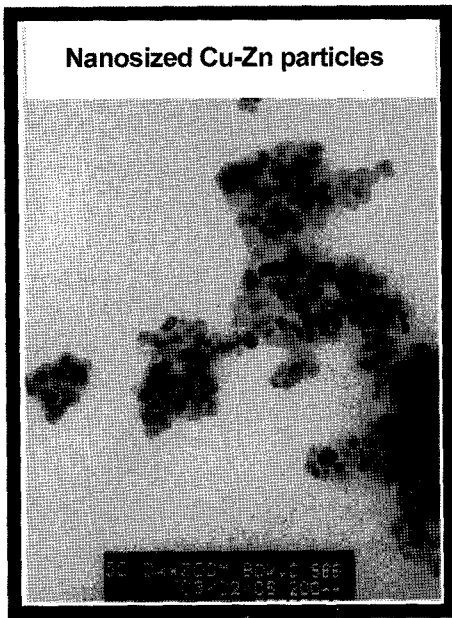


Fig. 4. TEM images of Cu/Zn nanoparticles prepared by hydrothermal method.

입자의 TEM 분석 결과를 나타내었다. 결정모양은 구형의 아주 균일하게 분포되어 있으며, 그 결정 크기는 대략 23에서 30 nm 이하의 결정 크기를 가지는 것을 알 수 있다. 그 결과는 XRD 분석결과와 잘 일치함을 볼 수 있다.

이상의 결과에서 기유 내에서 수열합성법에 의한 Cu-Zn 콜로이드 입자가 안정하게 형성되었음을 알 수 있다.

**3.2 내마모 특성**

제조된 윤활 첨가제의 마찰 감소 및 내마모 특성을 평가하기 위해 4-ball 시험을 하였으며, 그 결과를 각각 표 2와 표 3에 나타내었다.

일반적으로 마찰은 정치마찰과 7.5 m/s의 속도에

Table 2. Effect of nanoparticels on antiwear properties

Additive	4-ball test (mm)
Only Base oils	0.63
0.5% nanosized Cu-Zn	0.59
1.0% nanosized Cu-Zn	0.54
5.0% nanosized Cu-Zn	0.50
10.0% nanosized Cu-Zn	0.51

Table 3. Effect of nanoparticels on antiwear properties

Additive	4-ball test(mm)
Only Base oils	0.63
Lubricant	0.51
Lubricant + 5.0% nanosized Cu-Zn	0.38

서 운동마찰(속도에 무관한 속도)에 관한 것으로, 일반적인 결과에 의하면 탄화수소의 경우에 기유는 운동마찰보다 정지 마찰계수가 매우 큰 현상을 보여준다.

표 2는 기유 내에서 합성된 Cu-Zn 콜로이드의 농도에 따른 4-ball 시험 결과를 나타내었다.

기유 내에서 합성된 첨가제의 내마모성 시험 결과 기유 단독보다는 나노크기의 Cu/Zn 입자가 첨가될 경우 내마모성이 우수하였으며, 첨가제의 첨가량이 증가할수록 내마모성이 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 첨가제의 농도가 5.0 wt% 이상일 경우 다소 감소하는 결과를 얻었다. 이 결과는 첨가제의 높은 농도는 오히려 윤활성능을 저하시키는 원인 물질로 작용한다는 것을 간접적으로 확인할 수 있으며, 본 연구에서 합성된 첨가제의 농도는 5.0% 미만이 마찰과 마모성능을 향상시키는 최적 조건임을 알 수 있다.

표 3은 기유 내에서 합성된 첨가제를 기존 윤활유에 첨가 후 4-ball 시험한 결과를 나타내었다.

표 3의 결과에서 합성된 첨가제가 포함되지 않은 기존 윤활유(제우스유화공업(주))의 4-ball 마모직경은 기유가 0.51 mm였으나, 본 연구에서 개발된 첨가제를 5.0%를 기존 윤활유에 첨가하였을 경우 마모직경이 0.38 mm로 현저히 감소하였다.

일반적으로 상대운동을 하는 모든 물체에는 마찰이 존재하며 각 경우에 상응하는 적절한 윤활 특성을 가지고 있지만 마모(Wear)는 필연적으로 발생된다. 여기서 나노크기의 첨가제가 없을 경우, 마모에 의해 발생된 수백만의 마모입자들이 오일 안에 들어가며, 그 입자들의 크기는 수 마이크로미터에서 대략 수 밀리미터까지 이르게 된다. 이들 대부분의 마모 입자들은 오일 내에서 안정된 콜로이드 형태를 이루게 된다. 이러한 마모 생성물과 대기 혹은

기타 오염원으로부터 유입된 수백만의 오염입자들은 일부 오일 필터로 걸러지나 대부분 엔진내부의 마찰부위에서 마모를 가속화시키는 요인으로 작용한다. 하지만 본 연구에서 개발된 나노크기의 첨가제는 실제 100 nm 이하의 입자로 구성되어 구리와 아연은 윤활성능을 향상시키는 주도적 역할을 하고 특히, 나노크기의 아연 입자는 마모된 면에 고착되어 마모부위를 치유하는 효과를 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기유(base oils) 내에서 수열합성법에 의한 나노크기의 구리-아연 입자를 합성하였으며, 합성된 나노크기의 구리-아연 입자의 물리화학적 특성과 이를 이용한 윤활유 첨가제의 특성을 검토하였으며, 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 기유(Base oils) 내에서 수열합성법에 의해 합성된 구리-아연 입자는 윤활유에 매우 안정하게 분산되었으며, 결정입자는 20-30 nm의 범위를 가지는 균일한 크기의 구형입자로 합성되었다.

2. 기유 내에서 합성된 첨가제의 내마모성 시험 결과 기유 단독보다는 나노크기의 구리-아연 입자가 첨가될 경우 내마모성이 우수하였으며, 첨가제의 첨가량이 5.0 wt%까지는 내마모성이 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 첨가제의 높은 농도는 오히려 윤활성능을 저하시키는 원인으로 작용한다는 것을 간접적으로 확인할 수 있으며, 본 연구에서 합성된 첨가제의 농도는 5.0%가 최적 조건임을 알 수 있었다.

4. 나노크기의 구리-아연 입자를 5.0 wt%의 농도로 기존 윤활유에 첨가하였을 경우 마모직경이 0.51 mm에서 0.38 mm로 현저히 감소하였다.

#### 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원 생산기술연구사업의 연구비(과제번호: 06-GJ-1-0007) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. M. S. Lee, G. D. Lee, C. S. Ju, K. T. Lim, S. S. Hong, J. Kor. Ind. & Eng. Chem., 13(3) (2002) 216.
2. Man Sig Lee, Seong Soo Park, Gun-Dae Lee, Chang-Sik Ju, Seong-Soo Hong, Catalysis Today, 101 (2005) 283.
3. Man Sig Lee, Seong-Soo Hong, Madjid Mohseni, Journal Molecular Catalysis, 242 (2005) 135.
4. Patric Waara, Jesper Hannu, Thomas Norry, Ake Byheden, Tribology, 43 (2001) 547.
5. C. Grossiord, K. Varlot, J-M. Martin, Th. Le Mogne, C. Esnouf, K. Inoue, Tribology International, 31 (1998) 737.
6. P. Waara, J. Hannu, T. Norrby, A. Byheden, Tribology International, 34 (2001) 547.
7. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd edn., Addison-Wesley, Reading, MA 1978, p102.
8. Anjali A. Athawalea, Prachi P. Katre, Manmohan Kumarb, Megha B. Majumdar, Materials Chemistry and Physics, 91 (2005) 507.