

내화물 슬레이트용 고체윤활제의 연구

노승백¹, 이학일^{*}, 손기훈²
¹계명대학교 화학공학과, ²(주)루브캠코리아

Studies on solid inflammable lubricants for refractory slates

Seung-Baik Rho¹, Haakil Lee^{1*}, Ki Hun Son²

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

²Lubchem Co., Ltd.

요약 본 논문은 내화물 슬레이트용 고체윤활제를 제조하기 위하여 Starch 및 Graphite의 함량 변화를 통하여 점도, 마찰계수 및 마모성능을 평가하여 Starch, Graphite와 water 간의 적절한 함량 조합을 찾고자 하였다. 먼저 starch 15 wt%일 때 점도는 graphite 함량에 따라 점도 상승이 커짐을 알 수 있었다. 또한 마찰계수 시험에서는 starch 15 wt%이고, graphite 30 wt%일 때 마찰계수가 가장 적었다. 이는 물의 함량이 줄어들고 고체의 비율이 높아짐에 따라 흡착력이 낮아져 표면에서 피막이 조금씩 탈락되며 마찰계수가 상승하는 것으로 판단된다. 마모 시험결과 starch 15 wt%이면서, graphite 25 wt% 혹은 30 wt%일 때 가장 양호한 결과를 얻었다.

Abstract In order to produce an optimal performance solid lubricant used in the refractory slates, various compositions of starch, graphite and water were evaluated by testing their viscosity, coefficient of friction and wear performance. At 15% starch content, the degree of viscosity increment rose in proportional to graphite content and the lowest coefficient of friction was observed when the graphite content was at 30 wt%. Our results demonstrate that, as the water content decrease, the ratio of solid content increases, which compromises the surface coating resulting in increase of coefficient of friction. The best wear test result was obtained when the starch content was at 15 wt% with graphite content at either 25 wt% or 30 wt%.

Key Words : friction coefficient, graphite, refractory slates, solid lubricants, starch

1. 서론

1.1 연구 배경 및 필요성

윤활은 생산설비 시스템을 효율적으로 관리하고 제품의 생산성과 설비 시스템의 안정성, 기계장치의 수명연장에 큰 영향을 미친다. 따라서, 기계 장치의 마찰계수를 최소화하고, 마모량을 최소화하기 위해 새로운 윤활제의 개발 분야가 크게 주목을 받고 있다[1, 2]. 고체윤활 피막 코팅기술은 표면에 윤활특성을 가진 피막을 입힘으로써 원하고자 하는 윤활 특성을 얻는 기술로 이러한 고체윤활 피막코팅 기술은 코팅면 및 그와 접촉하는 상대 재료

의 마찰과 마멸을 원하는 수준으로 조절에 필요한 기술이다[3, 4].

윤활의 역할은 상대 운동하는 두 물체 사이에서 약한 전단 저항을 가진 고체막이나 유체막을 형성시켜 마찰과 마모를 최소화하는 것이다[5]. 그런데 가혹한 환경이나, 액체윤활제가 산화, 분해, 증발되어 액체윤활이 불가능한 시스템에서는 고체윤활이 적용된다. 고체윤활제를 기계 부품에 적용하는 방법에는 고체윤활제를 증착하거나 또는 고체윤활제 필름을 접착하는 방법이 시도되어 일부 상용화되고 있다[6]. 그러나, 증착은 고가의 장비가 필요한 비싼 공정이며, 또한 고체윤활제 접착법은 바인더의

*Corresponding Author : Haak-il Lee(Keimyung Univ.)

Tel: +82-53-580-5238 email: leehaakil@gw.kmu.ac.kr

Received October 02, 2014

Revised(1st January 19, 2015, 2nd February 10, 2015)

Accepted March 12, 2015

Published March 31, 2015

물성에 영향을 받기 때문에 보편적으로 활용하기에 어려운 점이 있다. 특히, 고온, 고하중의 조건에서 취약해지는 단점을 갖고 있다.

고체윤활제는 마찰 표면에서 형성되는 윤활막(friction film)의 특성에 결정적인 역할을 하며, 이는 고체 윤활제의 분자 단계에서 극성에 기인하는 것으로 알려져 있다. 고체윤활제로 많이 사용되고 있는 흑연은 전형적인 층상 구조를 갖는다. 흑연의 윤활 특성은 이방적 결합(anisotropic bonding) 구조에 기인하는데, 기저면(basal plane)의 원자들은 강한 공유결합을 이루고 있지만, 기저층(basal layer) 사이에서는 전기 쌍극자에 의한 약한 van der Waals 결합을 이루고 있다. 이러한 결합 때문에 낮은 전단력에서도 서로 쉽게 분리되는 특성을 가지며, 이로 인해 윤활 효과가 얻어지는 것으로 알려져 있다[7, 8].

1.2 연구 목적 및 범위

본 연구에서는 고온(약 1300°C 이상), 고압의 환경에서 사용되는 내화물체 슬레이트용 고체윤활제를 교반기와 볼밀을 이용하여 제조하였다. 고온에서 고체윤활제의 흑연은 마찰, 마모 특성에 큰 영향을 미친다[9]. 흑연은 마찰 표면에 형성되는 윤활막 특성에 결정적 역할을 한다[10]. 그리고 녹말은 점성을 유지하여 물체와 윤활제간의 박리가 일어나지 않도록 하는 특성을 지닌다. 본 연구에서는 고체윤활제의 특성을 연구하기 위하여 흑연과 분산제(녹말, 물)의 함량 변화에 따라 마찰, 마모 및 집착 특성을 점도계, 마찰계수측정기, Four-ball Wear Tester를 이용하여 측정하였다. 본 연구의 목적은 고온, 고압 슬레이트용 고체윤활제에 필요한 최적의 흑연과 녹말 함량을 결정하는 것이다.

2. 본론

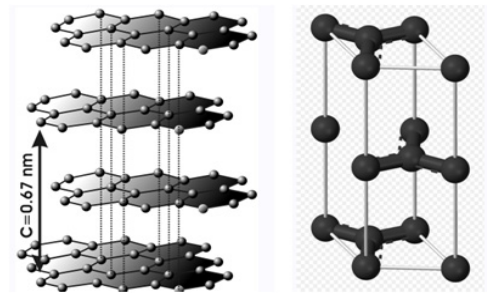
2.1 실험 재료

증류수와 녹말(Starch) 그리고 흑연(Graphite)에 첨가제를 첨가하여 고체윤활제를 제조하였다. 증류수는 점성의 비례 수소결합이 있어 표면장력이 크며, 극성을 갖는 특성이 있다. 녹말은 친수성으로 물과의 친화도가 좋다. 녹말은 높은 온도에서 분해조성이 변화하며 슬레이트간에 마찰계수를 감소시켜 하중이 큰 물체의 하중을 분담

하는 역할을 한다. 흑연은 이방적 결합구조로 인한 윤활 특성을 갖는다. 기저면의 원자들은 공유결합을 이루고 있지만, 기저층 사이는 van der Waals 결합을 이루고 있다. 이러한 이방적 결합 때문에 윤활 효과가 큰 것으로 알려져 있다.

2.1.1 흑연(Graphite)

본 연구에 사용된 Graphite는 독일 GK사(UF4-96/97, 입경 5~8µm) 제품을 사용하였으며, 소수성이고, 밀도는 2.09 - 2.23 g/cm³이다. Graphite는 층상, 평면구조를 가지고 있고, 각 층에서 탄소 원자는 육각형 0.142 nm의 격자로 배열되어 있다. Fig. 1에 Graphite의 단위 구조와 단위 셀을 나타내었다.

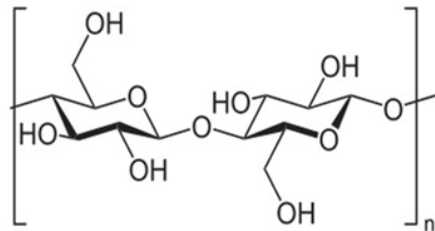


[Fig. 1] Unit structure and unit cell of Graphite.

2.1.2 녹말(Starch)

본 연구에 사용된 soluble Starch(가용성 녹말)은 시약 급(DAEJUNG, EP grade)을 정제 없이 사용하였다. Starch는 흑연에 걸리는 하중의 부담을 경감시키고, 온도 상승에 따라 Starch는 CO₂, H₂O로 변화하여 결정층간의 미끄럼을 양호하게 도와주는 역할을 한다.

친수성으로 물과 친화도가 좋으며, 분자식은 (C₆H₁₀O₅)_n이다. Fig. 2에 구조식과 본 실험에 사용한 Starch의 형상을 각각 나타내었다.



[Fig. 2] Structural formula of Starch.

2.2 실험 방법

본 연구 시료 제조에 3200 rpm까지 교반되는 교반기를 사용하였으며, 분산매인 물은 60~80 wt%, Graphite는 10~30 wt%, Starch는 5~20 wt%의 함량으로 제조하였다. 제조방법은 필요한 양의 증류수를 100% 투입하고, Starch를 용기에 투입한 후 70°C로 가열하면서 교반하여 Starch를 용해시킨 후, Graphite를 투입하여 1000~1200 rpm으로 30분간 교반 한 후, 첨가제인 부식 방지제를 투입하고 1000~1200 rpm으로 10분간 교반한다. 이후 알루미늄 볼(φ19.0~41.0 mm, 18 EA)이 투입된 Ball Mill에 진공상태로 감압한 후 약 30분 동안 가공하였다.

Starch는 5~20 wt%를 5 wt%씩(S5, S10, S15, S20) Graphite는 10~30 wt%까지 5 wt%씩(G10, G15, G20, G25, G30) 증가시키면서 제조하였다. 총 20개의 조합을 제조하였다. 부식 방지제(Corrosion inhibitor)는 Schulke & Mayr사 제품을 1 wt% 사용하였다. 분산매인 물의 함량은 Graphite의 wt%에 따라 총 함량이 100%가 되도록 첨가량을 조절하였다. Starch 15 wt%이고 Graphite의 함량이 10 wt%에서 30 wt%까지 변화하는 샘플의 경우, 시료의 조성은 Table 1과 같다.

[Table 1] Sample formulation using 15 wt% Starch (unit: wt%)

Division	S15 G10	S15 G15	S15 G20	S15 G25	S15 G30
Water	74	69	64	59	54
Starch	15	15	15	15	15
Graphite	10	15	20	25	30
Corrosion inhibitor	1	1	1	1	1

* S: Starch, G: Graphite

2.3 측정

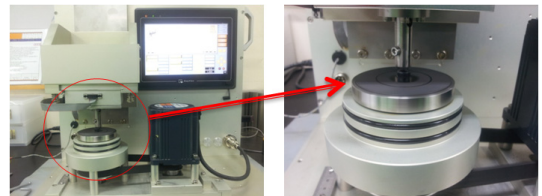
2.3.1 점도측정

300 ml의 비커에 250 ml의 시료를 담고 원통을 회전시켜, 그 토크(torque)와 각속도로부터 액체의 점도를 측정하는 장치로, 단일 원통 회전점도계(Brookfield viscometer)를 사용하여 측정하였다. 300 ml 비커에 250 ml 시료를 담고 20°C로 1시간 항온 후 원통형 측정계를 점도계에 장착하고 시료에 담은 후 원통형 측정계를 회전시켜 점도를 측정하였다.

2.3.2 Tribology Tester에 의한 마찰계수 측정

표면 피복된 시료에 대해 마찰계수를 측정하는 시험으로 베어링강 (100Cr6) 재질의 하부 disk형 시편과 같은 재질의 강구(φ12, 상부시편)를 사용하여 disk를 회전시키므로써 마찰계수를 확인하는 방법이다. 본 실험에 사용된 시험기는 Fig. 3에 나타내었다.

우선 강구와 하부 시편에 시료를 분사시켜 피복을 입힌 후 상온에서 24시간 건조시켜 피복 상태를 확인하였다. 그 후, Tester에 상부 강구를 고정하고, 피복된 강구를 아래의 고정대에 고정시킨 후, 하중은 2 N, disk 회전은 300 rpm, 회전거리는 150 m로 하여 마찰계수를 확인하였다.

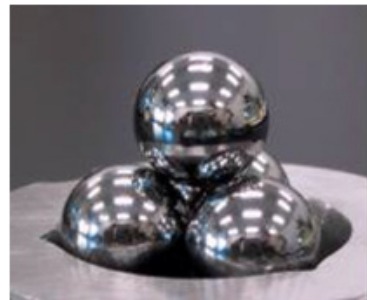


[Fig. 3] Tribology Tester for measuring the Friction Coefficient of Starch and Graphite Sample

2.3.3 Four-ball Wear Tester에 의한 마모 측정

Wear test는 우선 용제에 씻은 고정구용 베어링강 (100Cr6) 재질의 steel ball 3개를 시험구 용기에 넣은 후 로크너트를 고정시킨다.

하중을 0.2kg이 되도록 하고, 회전모터를 1200 rpm으로 조절한 후 가열기를 작동하여 75°C 온도에 도달 했을 때 모터를 20분간 가동시킨다. 시험이 끝난 후 3개의 고정구를 현미경으로 확인하여 마모형태를 mm단위로 측정하였다. 본 실험에 사용된 시험기는 Fig. 4에 나타내었다.



[Fig. 4] Four-Ball wear testing balls.

3. 결과 및 논의

3.1 Starch와 Graphite 함량변화에 따른 점도

Table 2에서와 같이 Starch 5 wt%와 10 wt%에서는 Graphite의 함량이 10 wt%에서 30wt% 까지 변화하는 동안 점도의 변화가 없거나 약간의 변화가 있다. 그러나, Starch 15 wt%와 20 wt%에서는 Graphite의 함량에 따라 점도 변화 폭이 커짐을 알 수 있다. 이는 뉴턴 유체에서 비례 상수인 점성 계수는 가해지는 힘에 의해 변하지 않는 Starch 5 wt%와 10 wt%의 경우이다. Starch 15 wt%와 20 wt%의 경우는 비 뉴턴 유체의 특성을 가지며, 전단응력이 강해지면 점성이 강해져 점도가 높아지는 특성을 갖는다.

고체윤활제에는 최소 Starch 15 wt%는 되어야 안정적으로 물체 표면을 덮을 수 있음을 알 수 있다. Starch 15 wt%에서 점도는 2.5 Poise에서부터 17.0 Poise까지 급격히 변화였다. 따라서, 고체윤활제에 두 성분(녹말과 흑연)이 일정량이상 함유되어야 물체를 피복하기에 적당한 점도를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[Table 2] Viscosity depending on the change of Graphite and Starch contents.

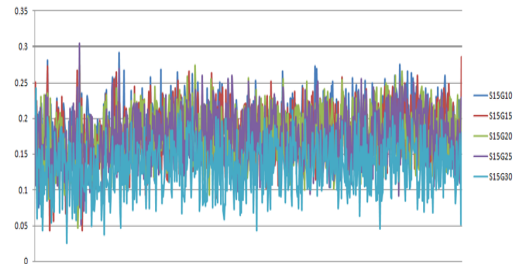
Viscosity (Poise)	Graphite(wt%)					
	10	15	20	25	30	
Starch (wt%)	5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	10	2.0	2.5	3.0	3.0	5.0
	15	2.5	3.0	3.5	6.0	17.0
	20	3.5	6.0	10.5	12.5	20.0

3.2 Starch와 Graphite 함량변화에 따른 마찰계수

강구와 하부 시편에 Starch 함량을 5~20 wt%로 하고, Graphite 함량을 10~30 wt% 변화하면서 제조한 시료를 분사시켜 피복을 입힌 후, 상온에서 24시간 건조시켜 피복 상태를 확인하였다. Tester 상부의 강구를 장착하고, 하부의 고정대에 피복된 시편을 고정시킨 후, 시험조건으로 하중은 2 N, disk 회전은 300 rpm, 회전거리는 150 m로 하여 마찰계수를 확인하였다.

Fig. 5는 Tester의 마찰계수 측정값을 그래프로 나타내었다. 시편의 회전거리 150 m에 걸친 마찰계수 값을 표현하고 있다. 이 값은 시작시, 완료시 그 값이 변화하

며, 전체 값의 평균 마찰계수 값을 얻을 수 있다. Table 3에는 Starch 15 wt%일 때의 시작과 완료 및 평균 (Initial, Final, Average) 마찰계수 값을 나타내었다.



[Fig. 5] Friction coefficients depending on the change of Graphite contents for 15 wt% Starch.

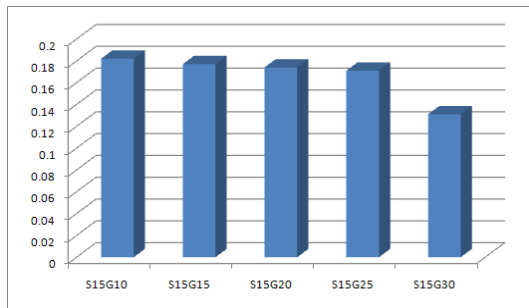
[Table 3] Friction coefficients depending on the change of Graphite contents for 15 wt% Starch.

Sample	S15 G10	S15 G15	S15 G20	S15 G25	S15 G30
Initial	0.320	0.270	0.280	0.305	0.240
Final	0.213	0.350	0.200	0.250	0.180
Average	0.182	0.177	0.174	0.171	0.131

Fig. 6는 Starch 15 wt%일 때의 평균 마찰계수 값을 나타내었다. Graphite의 함량이 증가 할수록 마찰계수가 감소한다. 이는 같은 Starch 함량일 때에는 Graphite의 특성으로 인한 마찰계수 감소로 보인다. 이는 실험재료 부분에 있는 Graphite의 특성을 잘 보여준다.

Table 4는 Starch 함량과 Graphite 함량에 따른 평균 마찰계수 값이다. 마찰계수 시험에서는 Starch 15 wt% 이고, Graphite 30 wt%일 때 마찰계수가 가장 적었으며 Starch 20 wt%일 때는 Graphite의 함량에 따라 다시 상승하는 결과를 얻었는데 이는 물의 함량이 줄어들고 고체의 비율이 높아짐에 따라 흡착력이 낮아져 표면에서 피막이 조금씩 탈락되어 마찰계수가 상승하는 것으로 판단된다.

Starch 5 wt%, 10 wt%의 고체윤활제는 전단응력이 가해지면 고체윤활제가 플레이트 표면에 붙어있지 못하고 박리되어 오히려 마찰계수가 Starch 15 wt%, 20 wt% 일 때보다 증가하는 현상을 보인다.



[Fig. 6] Average friction coefficients depending on the change of Graphite contents for 15 wt% Starch.

[Table 4] Average Friction coefficients depending on the change of Graphite and Starch.

Average Friction Coefficient		Graphite(wt%)				
		10	15	20	25	30
Starch (wt%)	5	0.410	0.366	0.356	0.287	0.265
	10	0.382	0.370	0.343	0.247	0.220
	15	0.182	0.177	0.174	0.171	0.131
	20	0.184	0.159	0.179	0.190	0.194

Table 2의 점도와 Table 4의 마찰계수를 비교하면, 점도는 S15, G25 이상에서 급격히 증가하지만, 마찰계수는 큰 변화가 없다. 일반적으로 전단응력은 점성에 비례하는데, Starch의 경우는 전단응력에 따라 점성이 과도하게 증가하는 Pseudo-plastic 특성을 갖고, Graphite 함량이 증가함에 따라 마찰계수가 계속 감소함으로 나타나는 현상으로 추정된다.

3.3 Four-Ball Wear 측정

Wear test는 우선 용제에 씻은 후 시료를 분사시켜 건조시킨 ball 4개 중 고정구용 3개의 steel ball을 시험구 용기에 넣고 로크너트를 고정시킨 후 하중을 0.2 kg이 되도록 한다. 회전모터를 1200 rpm으로 조절하고 75℃로 유지되도록 가열기를 작동하여 1시간 항온시킨다. 그 후 모터를 20분간 가동시켜 회전시킨 후 시험기 끝난 후 3개의 고정구를 현미경으로 확인하여 마모형태를 mm단위로 측정된 결과가 Table 5에 나타내었다.

마모 시험결과 Starch 10 wt% 또는 15 wt% 이면서 Graphite 30 wt%일 때, 각각 0.57, 0.48로 가장 좋은 결과를 얻었다.

[Table 5] Four-Ball Wear test results (mm)

Wear		Graphite(wt%)				
		10	15	20	25	30
Starch (wt%)	5	1.52	1.31	1.15	1.02	0.95
	10	1.02	0.86	0.65	0.62	0.57
	15	0.70	0.72	0.60	0.55	0.48
	20	0.71	0.70	0.82	0.86	0.90

4. 결론

본 연구에서는 Starch 및 Graphite의 함량 변화를 통하여 점도, 마찰계수 및 마모성능을 평가함으로써 내화물체 슬레이트용 고체윤활제로 사용하기 위한 Starch, Graphite와 water 간의 적절한 함량 조합을 찾고자 하였다.

먼저 점도에서는 Starch 함량이 최소 15 wt% 일 때, Graphite 함량에 따라 점도가 상승한다. 최소 Starch 15 wt%이어야 고체윤활제가 안정적으로 플레이트 표면을 덮을 수 있음을 알 수 있다.

마찰계수 시험에서는 Starch 15 wt%이고, Graphite 30 wt%일 때 마찰계수가 가장 적었으며, 고체윤활제 내의 물의 함량이 줄어들고 고체의 비율이 높아짐에 따라 흡착력이 낮아져 표면에서 피막이 조금씩 탈락되어 마찰계수가 상승하는 것으로 판단된다.

마모 시험결과 Starch 10 wt% 또는 15 wt%이면서, Graphite 30 wt%일 때 가장 좋은 결과를 얻었다.

점도, 마찰계수, 마모 시험결과를 종합하면, Starch 15%이고 Graphite함량이 25 wt% 또는 30 wt%일 때 가장 좋은 결과를 얻었다.

References

- [1] Y. Lee, K. Chun, J. Lee, "Polysilicon surface modification technique to reduce sticking of microstructures", The 8th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators and Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, pp. 206-209, 1995.
- [2] T. Yokohata, K. Kato, "Load-dependency of friction coefficient between silicon oxides and diamond under ultra-low contact load", J. of Tribology, Vol. 120, pp. 503-509, 1998.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1115/1.2834579>

- [3] R. Gohar, H. Rahnejat, "Fundamentals of Tribology, 2nd", Imperial College Press, pp. 57-81, 2012.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/p836>
- [4] E. Rabinowicz, "Friction and Wear of Materials", John Wiley and Sons Inc., New York, pp. 191-235, 1995.
- [5] M. Kaneta, T. Ogata, Y. Takubo, M. Naka, "Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers". Part J, Journal of Engineering Tribology, Vol. 214, pp. 327-328, 2001.
- [6] N. P. Suh, M. Mosleh, P. S. Howard, "Control of friction", Vol.175, No.1, pp. 151-158, Wear, 1994.
- [7] R. J. Bratton and S. K. Lau, "Zirconia Thermal Barrier Coatings", Advances in Ceramics, Vol. 3, pp. 226-227, 1981.
- [8] H. S. Ahn, J. Y. Kim, and D. S. Lim, "Tribological behaviour of plasma sprayed zirconia coatings". Wear, Vol. 203, pp. 77-78, 1997.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07395-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07395-4)
- [9] S. J. Kim, M. H. Cho, K. H. Cho, and H. Jang, "Complementary effects of solid lubricants in the automotive brake lining", Tribology International, Vol. 40, pp. 15-20, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2006.01.022>
- [10] I. L. Singer and H. Pollak, editors, "Solid lubrication processes in fundamentals of friction: macroscopic and 6 microscopic process", London: Kluwer Academic Publishers, pp. 237-261, 1992.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-2811-7>

이 학 일(Haakil Lee)

[정회원]



- 1982년 2월 : 서울대학교 화학과 (학사)
- 1984년 2월 : 서울대학교 화학과 (석사)
- 1990년 5월 : 일리노이 어바나-삼페인주립대(박사)
- 1991년 3월 : 밴더빌트대 교수

• 2012년 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

핵자기공명 영상, 분광학

손 기 훈(Ki Hun Son)

[정회원]



- 2014년 8월 : 계명대학교 화학공학과(석사)
- 2014년 9월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과(박사과정)
- 2002년 5월 ~ 현재 : (주)루브캠코리아

<관심분야>

자동차 윤활제, 가전 윤활제, 고체윤활제

노 승 백(Seung-Baik Rho)

[정회원]



- 1980년 2월 : 서강대학교 화학공학과(공학사)
- 1982년 2월 : KAIST 화학공학과(공학석사)
- 1990년 2월 : KAIST 화학공학과(공학박사)
- 1989년 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

수치리모델링, 윤활유 수명예측, 이온교환수지