Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 21, No. 2 pp. 634-643, 2020

https://doi.org/10.5762/KAIS.2020.21.2.634
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

PTFE 분말 첨가에 따른 우레아 그리스의 윤활 및 유변학 특성 연구

손기훈[1], 이동규[2], 이영석[3], 우재구[1], 하기룡[4*]
[1](주)루브캠코리아, [2](주)오알켐, [3](주)진양오일씰, [4]계명대학교 화학공학과

Study of lubrication and rheological properties of urea grease with respect to PTFE powder addition

Kihun Son[1], Dongkyu Lee[2], Youngseok Lee[3], Jaegu Woo[1], and KiRyong Ha[4*]
[1]LUBCHEM Co., Ltd.
[2]ORCHEM Co., Ltd.
[3]JINYANG OILSEAL Co., Ltd.
[4]Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요 약 본 연구에서는 고체윤활제 중 가장 널리 사용되는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 분말의 종류와 투입량에 따른 우레아 그리스의 윤활 및 유변학 특성 변화를 연구하여 최적의 윤활시스템을 구축하고자 하였다. 4,4'-메틸렌 다이페닐 다이아이소사이아네이트(MDI), 올레일아민과 시클로헥실아민을 사용하여 우레아 그리스를 합성하고, 분산법 혹은 현탁법으로 중합된 PTFE 분말을 함량별로 투입하여 그리스를 제조하였다. 제조된 그리스의 기본물성, 유변학적 및 트라이볼로지 특성을 비교하였다. 그 결과, PTFE의 첨가량에 따라 우레아 그리스의 주도값은 감소하지만 변화폭은 분산형 PTFE가 상대적으로 더 큰 것으로 확인되었다. 내열성과 동판부식 영향성에서는 두 가지 PTFE 분말 모두 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. PTFE 분말의 함량 증가에 따라 전단점도는 상승하였으며, 분산형 PTFE가 점도 상승에 더 효과가 있음을 확인하였다. 손실계수의 값이 1인 점에서 전단응력은 PTFE 분말이 첨가되지 않은 그리스 보다 첨가된 그리스가 더 높았고, 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 더 큰 것을 확인하였다. 두 가지 PTFE 분말 모두 우레아 그리스의 마모 감소 효과에 대한 성능 향상은 낮았지만, 내 하중 성능은 분산형 PTFE는 최대 2.5배, 현탁형 PTFE는 최대 5배의 증대 효과가 있는 것을 확인하였다.

Abstract In this study, the rheological and tribological properties of urea grease were studied according to the type and amount of polytetrafluoroethylene (PTFE) powders added to the urea grease, which is the most widely used among solid lubricants, to develop an optimal lubrication system. Urea grease was synthesized using 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI), oleylamine, and cyclohexylamine, and PTFE powders prepared by dispersion or suspension polymerization process were then added. The basic rheological and tribological properties of the prepared greases were compared. The worked penetration numbers of urea grease decreased with increasing amount of PTFE powders, but both PTFE powders caused no significant changes in heat resistance and copper corrosion resistance. The shear viscosity increased with increasing PTFE powder content, and the dispersion-type PTFE powder was more effective in increasing the viscosity. In the value of the loss coefficient = 1, the shear stress was higher for the grease containing PTFE powders than the non-PTFE added grease, and the dispersion-type PTFE-added grease showed higher viscosity than the suspension-type PTFE-added grease. Finally, urea grease was found to have a low-performance improvement in terms of wear reduction effects by adding PTFE powders, but the load-bearing performance was up to 2.5 times higher for the dispersion-type PTFE and five times higher for the suspension-type PTFE

Keywords : Lubricants, Grease, Suspension-type PTFE, Dispersion-type PTFE, Tribology

*Corresponding Author : KiRyong Ha(Keimyung Univ.)
email: ryongi@kmu.ac.kr
Received December 26, 2019 Revised January 20, 2020
Accepted February 7, 2020 Published February 29, 2020

1. 서론

일반적으로 두 개의 접촉면에서 물체의 하중, 표면의 거칠기, 윤활제와 기타 외부 환경적 요인으로 인하여 마찰과 마모가 발생한다. 이를 감소시키기 위한 것이 윤활이고, 마찰 및 마모 방지를 위해 사용하는 물질이 윤활제이다[1].

윤활제는 통상적으로 오일, 그리스와 고체윤활제 등으로 분류되며, 그 중에서 윤활 그리스는 ASTM(The American Society for Testing and Materials)에서 액상의 윤활제 내부에 증주제(thickener)가 분산되어있는 고체상태 또는 반고체상태의 물질로서 특별한 물성을 나타내는 다른 성분을 함유할 수 있다고 정의되어 있다[2].

그리스는 실질적으로 윤활을 담당하는 윤활기유, 윤활기유를 포함 할 수 있는 증주제와 성능을 향상시킬 수 있는 첨가제로 구성된다. Calhoun, Groszek과 Bell 등의 학자들은 그리스에서 증주제 내부에 윤활기유가 존재할 수 있는 이론적 배경을 분자간의 Van der Waals 인력과 윤활기유가 증주제 틈새에서 발생되는 모세관 인력(capillary attraction) 그리고 증주제의 팽윤과 헝크러진 형태의 3차원적 구조 틈새에서의 기계적인 포집 등으로 인하여 반고체상으로 존재한다고 설명하였다[3].

또한 증주제에 의해서 그리스는 유변학적 특성 및 마찰특성을 가지며, 이러한 증주제로는 주로 비누기 금속염이 널리 사용되고 있다. 대표적인 비누기 금속염으로는 리튬(lithium), 칼슘(calcium), 나트륨(sodium), 알루미늄(aluminum)과 바륨(barium) 등이 있다[4, 5].

그리스의 종류 중 우레아 그리스는 일반 리튬 그리스나 칼슘 그리스에 비해 내구성, 내수성 및 내열성 등이 우수하다고 알려져 있다. 우레아 그리스는 말단기(teminal group)이 지방족(aliphatic), 지환족(alicyclic) 그리고 방향족(aromatic) 아민에 따라 분류된다[6].

고체윤활제가 그리스에 포함되면 높은 하중조건에서도 상대하는 두 표면 사이를 효과적으로 분리할 수 있어 경계 및 혼합마찰 상태를 유지할 수 있고, 하중을 분산시킴으로써 슬라이딩에 필요한 힘을 줄여 부하를 줄일 수 있는 장점이 있다[7].

고체윤활제 중에서 PTFE는 낮은 마찰계수, 높은 내열성, 전기절연성과 넓은 사용온도범위 등 많은 장점이 있다. -268 ~ 260 ℃의 넓은 사용온도범위로 산업 전반에 널리 사용되고 있다[8].

일반적으로 윤활 그리스에 사용하는 PTFE는 제조방법에 따라 분산형(dispersion-type)와 현탁형(suspension-type)로 분류된다, 현탁형 PTFE 분말은 플라스틱, 코팅제 및 페인트 등에 사용되며, 분산형 PTFE 분말은 윤활제 및 고무 원료 등으로 사용된다[9].

본 연구에서는 현탁법으로 제조된 PTFE와 분산 법으로 제조된 PTFE의 형상 특성을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 측정하여 확인한 후 파라핀계 광유(paraffinic mineral oil)을 윤활기유로 하는 지환족 우레아를 합성하여 그리스를 제조하였다. 제조된 우레아 그리스에 현탁법으로 제조된 PTFE 분말과 분산법으로 제조된 PTFE 분말을 각각 함량별로 투입하여 윤활 그리스의 기본 물성시험[10], 4-ball test기를 이용한 내마모성 시험[11], 내하중성 시험[12]과 rheometer를 이용한 그리스의 유변학적 시험[13, 14]을 진행하여 우레아 그리스의 윤활 특성 변화를 연구하였다. 이러한 실험을 통해 PTFE를 투입한 우레아 그리스에 대한 여러 특성 평가 결과를 확인하여, 현재 산업적으로 그리스 제조에 많이 사용되고 있는 흑연(Graphite), 이황화몰리브덴 (MoS_2) 및 이황화텅스텐(WS_2) 등의 고체윤활제에 대하여 PTFE로의 대체 가능성과, PTFE 첨가제의 실제 적용가능성에 대하여 연구하였다.

2. 본론

2.1 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 기유(base oil)는 파라핀 광유(paraffinic mineral oil, S-Oil사, 동점도 100 mm^2/s at 40 ℃)을 사용하였으며, 사용된 기유의 기본 특성은 아래 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of base oil

Item	Unit	Value
Kinetic viscosity at 40 ℃	mm^2/s	100.8
Kinetic viscosity at 100 ℃	mm^2/s	11.4
Viscosity index	-	99
Flash point	℃	240
Pour point	℃	-12.5
Specific gravity (15/4 ℃)	-	0.88

4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI)는 금호미쓰이社의 COSMONATE-PH를 사용하였으며, 사용된 MDI의 기본 특성은 아래 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Properties of MDI

Item	Unit	Value
Purity	Weight %	99.80
Freezing point	℃	38.6
Color	APHA	10

Oleylamine은 Sigma-Aldrich社의 순도 ≥ 98% 시약급 약품을 사용하였고, cyclohexylamine은 Sigma-Aldrich社 의 순도 ≥ 99.9% 시약급 약품을 사용하였다.

분산형 PTFE는 SOLVAY社의 Algoflon® L206(평균 입경: 5.0 μm, 비표면적: 〉7.5 m^2/g) 제품을 사용하였으며, 현탁형 PTFE는 SOLVAY社의 Polymist® F-5A(평균 입경: 4.0 μm, 비표면적: 3 m^2/g) 제품을 사용하였다.

2.2 그리스 제조

지환족 우레아 그리스를 제조하기 위하여 8 L의 open형 반응기에 750 g의 기유를 투입하고 60 rpm으로 교반하면서 50 ℃로 가열한 후 MDI를 78 g 투입하여 1시간 동안 용해시켰다.

별도의 용기에 기유 250 g을 투입한 후 oleylamine 40 g, cyclohexylamine 31 g을 순차적으로 투입 후 1시간 동안 교반하여 투명한 상태로 만들었다. 제조된 기유를 반응기에 60분간 천천히 투입하고, 교반기 회전속도를 100 rpm으로 상승시켜 1시간 동안 교반하였다.

4시간에 걸쳐서 180 ℃까지 가열하여 우레아를 팽윤 및 분산시켰다. 180 ℃에 도달한 후 저온 항온 순환 수조를 가동시켜 25 ℃까지 냉각시킨 다음 그리스의 균질화를 위하여 6 inch 3-roll mill로 2회 가공하여 우레아 그리스를 제조하였고, Fig. 1에 우레아 그리스의 제조공정 도식도를 나타내었다.

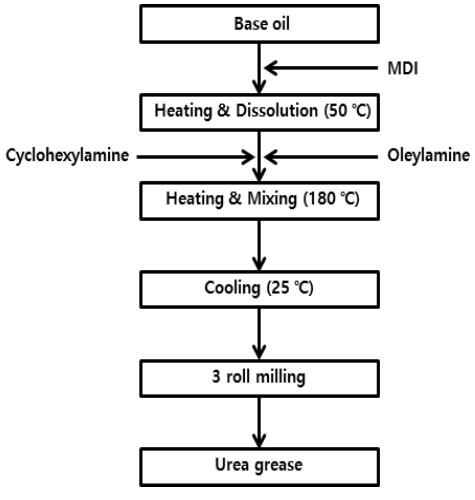


Fig. 1. Manufacturing process of urea grease.

또한 고체윤활제인 분산형 PTFE와 현탁형 PTFE분말을 2, 4 및 6 wt%로 각각 투입하여, 투입하지 않은 시료를 포함하여 총 7개의 시료를 제조한 후 첨가제의 효용성을 확인하였다. Table 3에 위 시료들의 formulation을 나타내었다. PTFE를 투입하지 않은 우레아 그리스는 U0, 분산형 PTFE를 2, 4 및 6 wt%로 투입한 것은 UD2, UD4 및 UD6 그리고 현탁형 PTFE를 2, 4 및 6 wt%로 투입한 것은 US2, US4 및 US6로 표기 하였다.

Table 3. Formulations of grease samples

Item	U0	UD2	UD4	UD6	US2	US4	US6
Urea grease	100	98	96	94	98	96	94
Dispersion-type PTFE		2	4	6			
Suspension-type PTFE					2	4	6

2.3 실험방법

2.3.1 SEM 측정

Hitachi사의 S-4300을 사용하여 2차 전자 및 반사전자를 이용하여 현탁형 PTFE와 분산형 PTFE의 표면 형상을 분석하였다.

2.3.2 FT-IR(ATR법) 스펙트럼 측정

Fourier-transform infrared spectroscopy(FT-IR) 기기(Shimadzu, IR Prestige 21)에 attenuated total reflectance(ATR) accessory(PIKE社, diamond crystal)를 장착하여 4000 ~ 600 cm^{-1} 영역을 4 cm^{-1} 분해능으로 50회 스캔하여 스펙트럼을 측정하였다.

2.3.3 일반 물성시험

그리스의 일반 물성 평가는 그리스의 무르기 정도를 측정하는 혼화주도(worked penetration)와 그리스를 규정된 시료컵에 투입 후 온도를 상승시켜 그리스의 기유가 컵에서 떨어지는 최저점을 측정하여 내열성을 시험하는 적점(dropping point)와 그리스의 부식도를 측정하는 동판부식(copper corrosion) 등 그리스에 관련된 기본 물성시험을 KS M 2130 및 ASTM D4048에 부합하도록 시험하였고, 시험표는 아래의 Table 4와 같다.

Table 4. Test items for grease

Test item	Unit
Worked Penetration	0.1 mm
Dropping point	℃
Copper corrosion (100 ℃/24 h)	grade (1a ~ 4c)

2.3.4 유변학적 특성

Rheometer(ThermoHAAKE, HAAKE RheoWin RS 6000, Germany)를 이용하여 그리스의 점탄성을 측정하였으며, 20 mm 지름의 로터를 사용하여 진동운동과 회전운동을 하여 그리스의 점탄성을 비교하였다.

2.3.5 마찰 및 마모 특성

4-ball test기를 이용하여 마모 및 극압성능 시험을 진행하였다. 장비는 Shell식 4구 시험기(SETA, 4-ball tester, UK)를 이용하였고, 4구 마모시험은 ASTM D 2266, 4구 극압시험은 ASTM D 2596의 시험방법으로 측정하였다.

2.4 시험 결과 및 고찰

2.4.1 SEM 측정

전자현미경을 이용하여 × 10k 배율로 PTFE 시료의 표면 형상을 관찰하였다. Fig. 2에 나타난 현탁 PTFE 분말의 형상은 불규칙적이고, 분말 입자의 크기가 1 ~ 4 ㎛ 까지 입도 분포가 넓었다.

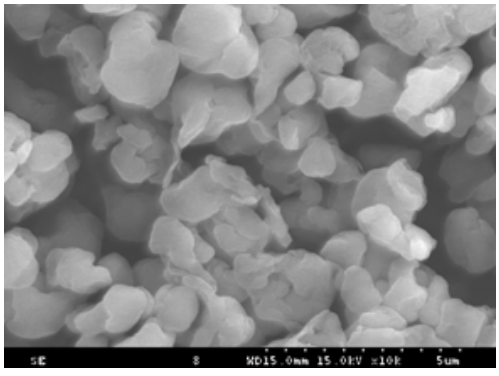


Fig. 2. SEM image of the suspension-type PTFE powders.

Fig. 3에 나타난 분산 PTFE 분말의 경우에는 형상이 구형이며, 크기가 0.2 ~ 1 ㎛ 로 입도가 분포 되어 있었다.

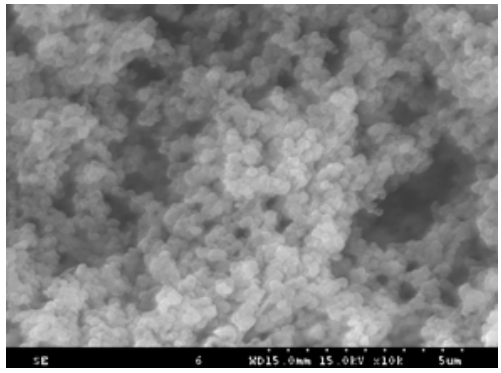


Fig. 3. SEM image of the dispersion-type PTFE powders.

2.4.2 FT-IR(ATR법) 스펙트럼

우레아 그리스를 제조하기 위한 아민과 MDI의 반응 전과 반응 후의 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 비교 확인하였다. Fig. 4에 나타난 제조된 우레아 그리스 스펙트럼에서는 2268 cm^{-1}에서 나타나는 MDI의 이소시아네이트기(-N=C=O)가 없어지고, 1633 cm^{-1}에서 우레아의 카르보닐(C=O) 기에 의한 피크가 확인 되었다. 따라서 FT-IR 스펙트럼을 비교한 결과 MDI의 -N=C=O 기가 oleylamine 및 cyclohexylamine의 아민(-NH_2) 기와 반응하여 우레아로 반응이 완료되었음이 확인하였다.

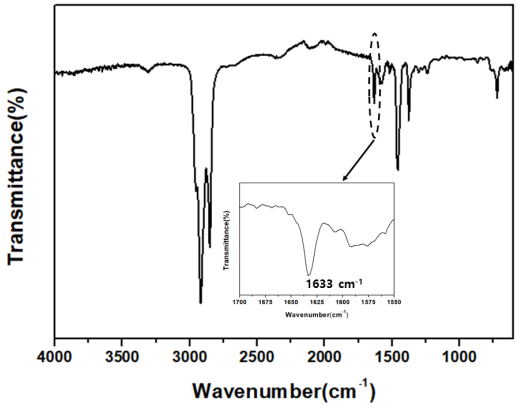


Fig. 4. FT-IR spectrum of urea grease.

2.4.3 그리스의 기본 물성시험

그리스의 기본 물성인 무르기 정도, 내열성, 부식성을 파악하기 위하여 KS M 2130에 해당하는 물성시험을 진행하여 시험 결과를 Table 5에 나타내었다. PTFE 분말을 투입하지 않은 우레아 그리스는 U0, 분산형 PTFE를 2, 4 및 6 wt%로 투입한 것은 UD2, UD4 및 UD6 그리

고 현탁형 PTFE를 2, 4 및 6 wt%로 투입한 것은 US2, US4 및 US6로 표기 하였다.

Table 5. Test results of urea grease

Test item	Unit	U0	UD2	UD4	UD6	US2	US4	US6
Worked Penetration	dmm	272	268	264	260	269	267	264
Dropping point	℃	212	212	213	213	212	212	213
Copper corrosion	grade (1a~4c)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a

혼화주도를 측정한 결과 분산형 PTFE 분말의 함량을 2, 4 및 6 wt%로 증가시키면 PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스의 주도 값인 272 dmm에서 268, 264 및 260 dmm로 감소하였다. 현탁형 PTFE의 함량을 2, 4 및 6 wt%로 증가시키면 그리스의 주도 값은 272 dmm에서 269, 267 및 264 dmm로 주도 값이 감소하였다. 이 두 결과를 비교하였을 때 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 주도 값의 감소 변화가 상대적으로 더 크기 때문에 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 증주제로의 효과가 조금 더 높은 것으로 판단되었다.

적점을 측정하여 내열성 평가를 한 결과 212 ~ 213 ℃로 변화가 거의 없는 것으로 확인되었다. 따라서 현탁형 PTFE와 분산형 PTFE의 첨가는 우레아 그리스의 내열성능 변화에는 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

또한, 동판부식 시험결과 두 그리스 모두 ASTM D4048 규격의 1a 등급으로 변색이 발생되지 않는 것을 확인하였으며, 금속에 대한 산화작용에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

2.5 그리스의 유변학적 특성변화

2.5.1 전단율 변화에 따른 점도변화

그리스는 뉴톤 유체의 특성을 가지는 일반 오일과는 달리 비 뉴톤 유체로써 점성계수가 전단율에 따라 변화하는 특성을 가지고 있다. 이러한 특성을 겉보기 점성계수로 표현하기 위하여 power law model을 일반적으로 사용한다[15].

Rheometer기기를 사용하여 전단율(shear rate) 0.1 ~ 1000 s^{-1} 범위에서 점도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5 (a)의 분산형 PTFE가 첨가된 우레아 그리스와 Fig. 5 (b)의 현탁형 PTFE가 첨가된 우레아 그리스의 측정결과를 보면 전단율이 1000 s^{-1} 에서 점도 값은 PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스는 2.02 Pa·s이며, 분산형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때 점도는 2.86, 3.28 및 3.37 Pa·s 그리고 현탁형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때 점도는 2.22, 2.54 및 2.72 Pa·s로 측정되었다. 고체윤활제인 PTFE 분말의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 할수록 점도도 따라서 증가됨을 알 수 있었다. 그리고 모든 그리스에서 전단율이 증가함에 따라 점도는 감소하는 것을 확인하였다. 또한 동일한 함량에서 분산형 PTFE와 현탁형 PTFE의 투입을 비교해 보면, 분산형 PTFE를 투입한 우레아 그리스가 상대적으로 점도가 더 높게 측정되므로 증주에 대한 효과가 더 큰 것으로 판단되었다.

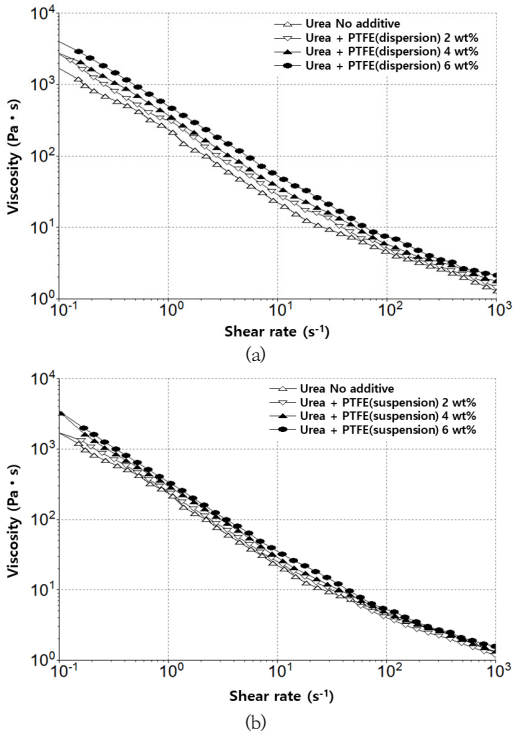
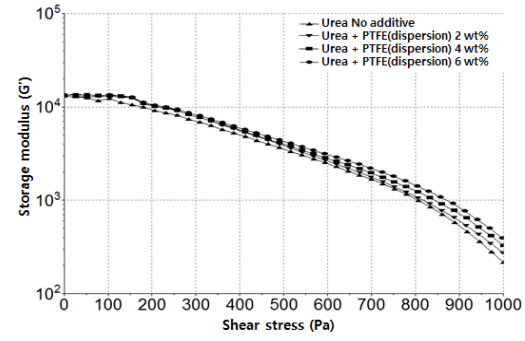


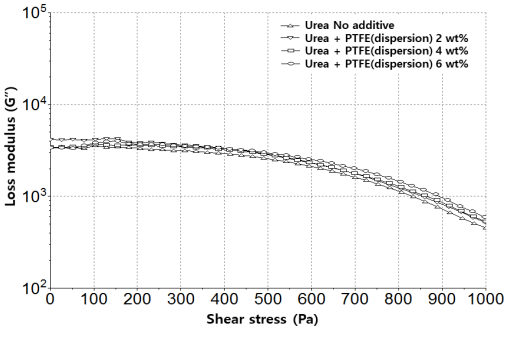
Fig. 5. Evaluation of rheology at sheer rate of 0.1 ~ 1000 s-1; (a) urea grease with dispersion-type PTFE and (b) urea grease with suspension-type PTFE.

2.5.2 Stress sweep 곡선

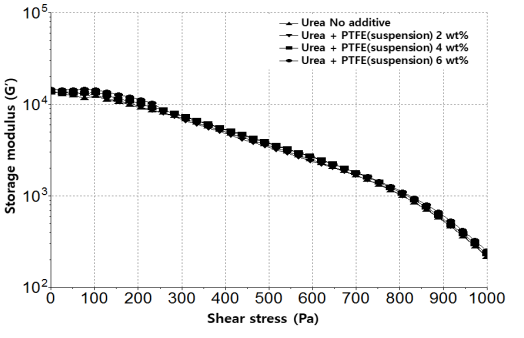
그리스의 점탄성 특성을 확인하기 위하여 진동 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 stress sweep 곡선은 1 Hz의 진동상태에서 전단응력에 대한 탄성계수(G')와 점성계수(G'')의 변화 관계를 나타낸다.



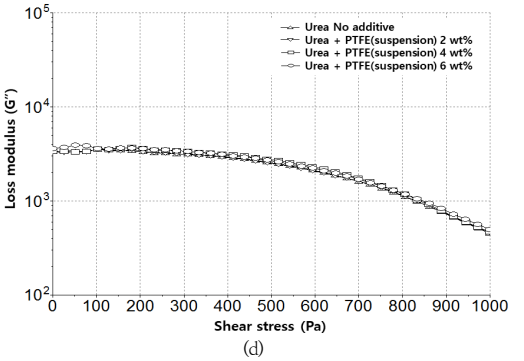
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Stress sweep curves of greases; (a) G' of urea grease with dispersion-type PTFE, (b) G'' of urea grease with dispersion-type PTFE, (c) G' of urea grease with suspension-type PTFE, and (d) G'' of urea grease with suspension-type PTFE.

Fig. 6에서 보면 고체윤활제인 PTFE 분말이 첨가된 모든 우레아 그리스의 전단응력이 약 100 Pa까지는 탄성계수(G') 및 점성계수(G")의 값들이 변화 없이 선형으로 유지 되지만, 100 Pa 이상 상승할수록 탄성계수(G') 및 점성계수(G")는 계속적으로 낮아지는 것을 확인하였다.

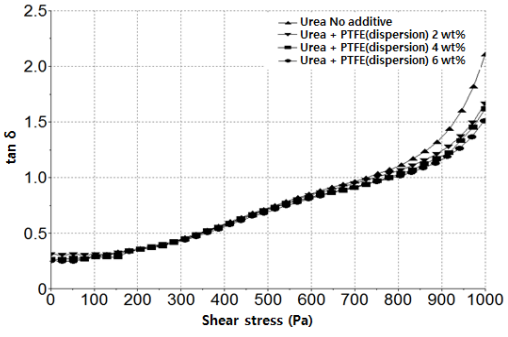
탄성계수와 점성계수의 관계는 손실계수(tan(δ))를 나타내는 아래 Eq. (1)로 나타낼 수 있다[16].

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (1)$$

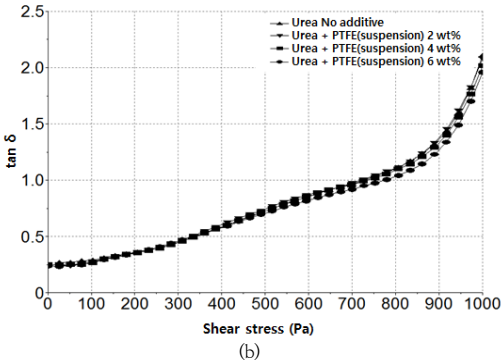
여기서, G'은 탄성 계수(modulus of elasticity), G''은 점성계수(coefficient of viscosity)를 각각 나타낸다.

손실계수의 값이 1보다 낮은 경우에는 탄성계수(G')가 점성계수(G'')보다 높으므로 그리스는 움직임이 없고, 탄성계수(G')와 점성계수(G'')가 교차하는 점이 1과 동일한 경우는 전단응력에서 그리스가 흐르는 시작점으로 알려져 있다[17].

그리스의 흐름 특성을 확인하기 위하여 진동 실험을 수행하여 그 결과를 Eq. 1로 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 tan(δ)=1인 점은 PTFE 분말을 첨가하지 않은 우레아 그리스는 730 Pa이며, 분산형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 할 때는 750, 778 및 803 Pa 그리고 현탁형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 할 때 점도는 735, 742 및 775 Pa로 측정되었다. 우레아 그리스에 첨가되는 분산형 PTFE와 현탁형 PTFE 함량이 증가함에 따라 tan(δ)=1 값도 증가하지만 증가폭이 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 더 큰 것을 알 수 있었으며, tan(δ)=1 일 때 전단응력은 분산형 PTFE가 상대적으로 더 큰 것을 알 수 있으며, 이는 그리스의 주도 변화가 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 크다는 것을 의미한다.



(a)



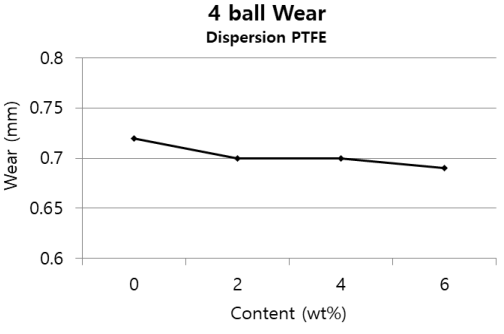
(b)

Fig. 7. Stress sweep curves of greases (tan(δ)); (a) urea grease with dispersion-type PTFE and (b) urea grease with suspension-type PTFE.

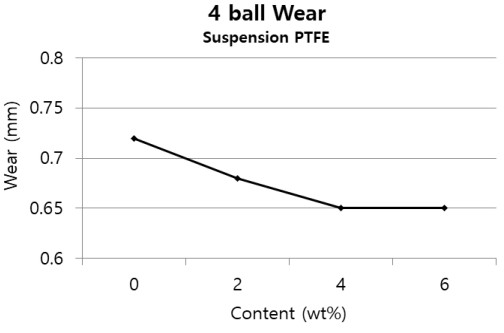
2.6 그리스의 트라이볼로지 특성변화

2.6.1 내마모 특성

4구 시험기로 ASTM D 2266의 시험방법에 따라 온도 75 ℃, 모터 회전 1200 rpm, 처리시간 1시간과 하중 40 kg에서 내마모 특성을 시험하였다. 시험 결과는 Fig. 8에 나타내었다.



(a)



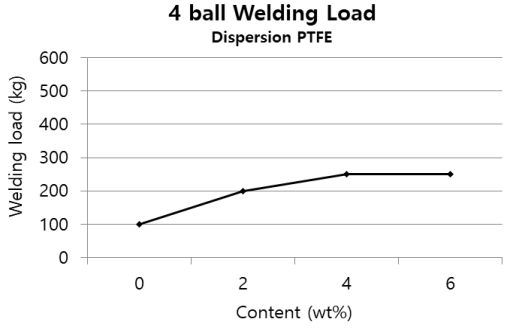
(b)

Fig. 8. Results of 4-ball wear test; (a) urea grease with dispersion-type PTFE and (b) urea grease with suspension-type PTFE.

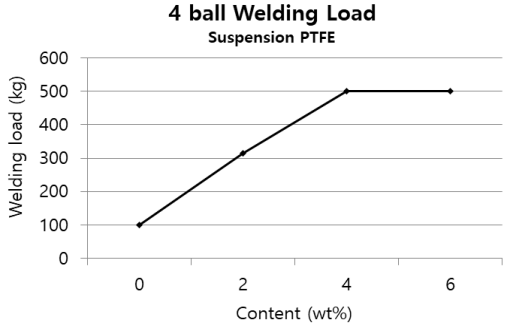
Fig. 8에서 PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스는 0.72 mm이며, 분산형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때는 0.70, 0.70 및 0.69 mm 그리고 현탁형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때는 0.68, 0.65 및 0.65 mm로 측정되었다. PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스의 시험결과 값과 비교 하면, 분산형 PTFE가 첨가된 그리스는 PTFE 투입량이 증가하여도 마모된 지름의 변화 폭이 0.02 ~ 0.03 mm이며, 현탁형 PTFE를 첨가한 그리스에서는 마모된 지름의 변화폭은 0.04 ~ 0.07 mm로 분산형 PTFE 보다 상대적으로 변화폭이 조금 더 크게 나타나지만, 이러한 결과를 비교하였을 때 두 종류의 PTFE는 금속성분의 윤활작용에서 고체윤활 첨가제로 사용 되었을 때 첨가되지 않은 우레아 그리스보다 마모 감소 효과를 크게 향상시키기는 어려울 것으로 판단되었다.

2.6.2 내하중성 특성

4구 시험기로 ASTM D 2596의 시험방법에 따라 온도 25 ℃, 모터 회전 1760 rpm으로 하중을 변화시켜 시험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 9. Results of 4-ball welding load; (a) urea grease with dispersion-type PTFE and (b) urea grease with suspension-type PTFE.

Fig. 9에서 보면 PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스는 load값이 100 kg으로 측정되었으며, 상업적으로 많이 사용되는 리튬, 리튬 콤플렉스 및 칼슘 그리스는 load 값이 120, 125, 및 250 kg 수준으로 이므로 이러한 그리스에 비해 내 하중 성능이 저조함을 확인 할 수 있었다[18]. 분산형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때는 200, 250 및 25 kg 그리고 현탁형 PTFE의 첨가량이 2, 4 및 6 wt%로 증가 하였을 때는 315, 500 및 500 kg으로 측정되었다. PTFE를 첨가하지 않은 우레아 그리스와 비교하였을 때 분산형 PTFE의 함량이 4 wt% 일 때 load값이 250 kg으로 2.5배 상승하였으며, 현탁형 PTFE의 함량이 4 wt% 일 때 load 값이 500 kg으로 약 5배 상승하였다. 하지만 두 PTFE 모두 투입량이 4 wt% 이상에서는 내하중 성능이 증가 되지 않는 것이 확인 되었다.

분산형 PTFE와 현탁형 PTFE는 내하중 성능의 증가 경향은 유사하였지만, 두 PTFE의 투입 효과를 비교 하였을 때 현탁형 PTFE가 분산형 PTFE 보다는 2배 이상 내하중 성능 향상에 효과가 있는 것으로 나타났다.

3. 결론

본 연구에서는 우레아 그리스에 고체 윤활제인 현탁형 PTFE와 분산형 PTFE 분말을 함량별로 첨가하여, 이러한 PTFE의 첨가가 우레아 그리스의 기본 물성, 유변학적 특성과 트라이볼로지 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 우레아 그리스의 합성은 반응 전·후의 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 반응물인 MDI의 -C=N=O 피크가 없어지고, 우레아의 C=O 피크가 새로이 나타나는 것으로 우레아 그리스가 합성됨을 확인하였다. 합성된 우레아 그리스에 고체 윤활제인 분산형 PTFE와 현탁형 PTFE 분말의 함유량을 2, 4 및 6 wt%로 변화시켜 그리스를 제조하여 실험하였다.

기본물성을 확인한 결과 분산형 PTFE와 현탁형 PTFE의 첨가량에 따라 우레아 그리스의 주도값이 감소하지만 변화폭은 분산형 PTFE가 상대적으로 더 큰 것으로 확인되었다. 동판부식성 및 내열성에는 두 PTFE 모두 크게 영향이 없는 것으로 확인되었다.

유변학적 특성은 비 뉴톤 유체로써 power law model을 기반으로 점도를 확인하였으며, PTFE의 함량 증가에 따라 전단점도의 상승에 영향을 주는 것으로 확인되었으며, 현탁형 PTFE보다는 분산형 PTFE가 상대적으로 점도 상승에 더 효과가 있는 것으로 확인되었다.

Stress sweeps의 측정법을 통해 그리스의 점탄성을 확인한 결과 손실계수(tan(δ))의 값이 1인 점 일 때 전단응력은 PTFE가 첨가되지 않은 우레아 그리스보다 PTFE가 포함된 그리스가 탄성력이 더 높았고, 흐름성이 시작되는 점에서의 전단응력 또한 PTFE가 첨가되지 않은 우레아 그리스보다 PTFE가 포함된 그리스가 높게 나타났다. 탄성의 변화율과 주도의 변화 값이 분산형 PTFE가 현탁형 PTFE보다 크므로 두 PTFE를 비교 하였을 때 상대적으로 분산형 PTFE가 반 고체화의 효과, 즉 증주의 효과가 더 큰 것으로 판단된다.

트라이볼로지 특성을 확인한 결과 우레아 그리스에 고체윤활제인 분산형 및 현탁형 PTFE 분말을 투입하여도 마모 감소 효과에 대한 성능향상 증가는 없었으며, 금속과 금속이 마주한 면에서의 마모성능 향상을 위한 첨가제로는 두 종류의 PTFE 모두 적합하지 않은 것으로 판단되었다.

내하중 성능은 PTFE가 첨가되지 않은 우레아 그리스 대비 분산형 PTFE는 최대 2.5배, 현탁형 PTFE는 최대 5배의 증대 효과가 나타났다. 두 시료 모두 내하중 성능 향상에는 4 wt%가 최적의 함량이라고 판단되었고, 두 시료 중에서는 현탁형 PTFE가 분산형 PTFE보다 내하중 성능 향상에 더 큰 효과가 있는 것으로 판단되었다.

본 연구에서는 고체윤활제 중 PTFE의 종류와 투입량 변화에 따른 우레아 그리스의 특성 변화를 확인하여, 그리스 제조에서 각 PTFE의 적용 분야에 대해 생각해 보게 되었다. 두 PTFE 모두 주도 변화, 점도 변화 및 탄성률 변화값이 높으며, 내하중 성능 증대 값이 높아 그리스의 증주제로서 사용이 가능할 것으로 판단된다. 두 PTFE를 상대적으로 비교하였을 때 분산형 PTFE는 현탁형 PTFE보다 주도, 점도 및 탄성 변화값이 높으므로 반고체 페이스트형태의 그리스를 제조하는 첨가제로 사용되는 것이 더 적합할 것으로 판단되었다.

References

[1] H. Czichos, Basic Tribological Parameters, Friction, Lubricant and Wear Technology, ASTM handbook, Vol.18, 474, 1992.

[2] ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants Method D288-61.

[3] K. H. Choung, Lubrication Engineering, KTC pp. 152, 1991.

[4] Delgado M. A., Valencia C., Sanchez M. C., Franco J.

M. and Gallefos C., “Influence of soap concentration and oil viscosity on the rheology and microstructure of lubricating grease”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, pp. 1902-1910, 2006.
DOI:http://dx.doi.org/10.1021/ie050826f

[5] Okaniwa T., Kimura H,, “Effects of Various Factors on Properties of Lithium Complex Grease”, Kyodo Yushi Co., Ltd., Vol.61, No.3, pp. 18-24, 1996.

[6] R. Adams, John R. Johnson and Charles F. wilcox, “Laboratory Experimets in ORGANIC CHEMISTRY”, 7th, pp. 2274, 1979
DOI:https://doi.org/10.1021/ed057pA26

[7] T. Mang, “Lubricants and Lubrication” Wiley-vch, Second, completely Revised and Extended Edition, pp. 694, 2007.
DOI:https://doi.org/10.1002/9783527610341

[8] H. H. shim, O. K, Kwon, K, H Lee, B, H, Kim, “Effects of Composition Ratio and Temperature on Friction and Wear of PTFE-Polyimide Composites”, Tribology and lubricants, Vol.12, No.3, pp. 55-62, 1996.
DOI:https://doi.org/10.9725/kstle.1996.12.3.055

[9] Solvey, "Polymist® & Algoflon® PTFE Micronized Powders", 2016 Solvay Specialty Polymers Technical Bulletin, pp. 9-14, 2016.

[10] KOREA Standards, Lubricating grease, KS M 2130.

[11] ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants Method D2266-11.

[12] ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants Method D2596-15.

[13] DIN Standards on Testing of lubricants Method DIN 51810-1:2017.

[14] DIN Standards on Testing of lubricants Method DIN 51810-2:2017.

[15] Rahimi, S. Natan, B. “Numerical Solution of the Flow of Power-Law Gel Propellants in Converging in Converging Injectors,” Propellants, Explosives, Pyrotechnics, Vol.25, pp. 203-212, 2000.
DOI:
https://doi.org/10.1002/1521-4087(200009)25:4<203::AID-PREP203>3.0.CO;2-E

[16] M.Sugimoto, Y. Suzuki, K. Hyun, K. H. Ahn, T. Ushioda, A. Nishioka, T. Taniguchi, and K. Koyama, “Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes”, Rheol. Acta, Vol.46, pp. 33, 2006.
DOI:https://doi.org/10.1007/s00397-005-0065-z

[17] J. M. Madiedo, J. M. Franco, C. Valencia, M. C. Sanchez, C. Gallegos, J., “Modeling of the nonlinear rheological behavior of lubricating grease at low shear rates.” Tribol, Vol.122, pp. 590-596, 2000.
DOI:https://doi.org/10.1115/1.555406

[18] T. Mang, “Lubricants and Lubrication” Wiley-vch, Second, completely Revised and Extended Edition, pp. 652, 2007.
DOI:https://doi.org/10.1002/9783527610341

손 기 훈(Kihoon Son) [정회원]

• 2014년 8월 : 계명대학교 화학공학과 (석사)
• 2018년 8월 : 계명대학교 화학공학과 (박사)
• 2002년 5월 ~ 현재 : ㈜루브켐코리아 기업부설연구소 부장

〈관심분야〉
윤활유 합성, 고분자 복합화, 고분자복합재료 등

이 동 규(DongKyu Lee) [정회원]

• 2006년 10월 ~ 2017년 8월 : 켄스코(주) 기술연구소 PCB 연구팀장
• 2019년 2월 : 계명대학교 화학공학과 (박사)
• 2019년 3월 ~ 현재 : (주)오알켐 중앙연구소 개발팀장

〈관심분야〉
고분자 복합 재료, 표면처리, 전자부품소재 등

이 영 석(Young Seok Lee) [정회원]

• 2011년 2월 : 계명대학교 화학공학과 (석사)
• 2016년 8월 : 계명대학교 화학공학과 (박사)
• 2006년 3월 ~ 현재 : ㈜진양오일씰 재료개발팀 부장

〈관심분야〉
고분자 복합재료 등

우 재 구(JaeGu Woo) [정회원]

- 2013년 2월 : 계명대학교 화학공학과 (석사)
- 2017년 2월 : 계명대학교 화학공학과 (박사)
- 2008년 6월 ~ 현재 : ㈜루브켐 코리아 기업부설연구소 차장

〈관심분야〉
윤활유 합성, 고분자 복합화, 고분자복합재료 등

하 기 룡(KiRyong Ha) [정회원]

- 1979년 2월 : 서울대학교 공업화학과(학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 공업화학과(석사)
- 1990년 8월 : Univ. of Connecticut 고분자 공학(박사)
- 1983년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

〈관심분야〉
고분자 재료, 표면 개질, 고분자복합재료 등