

고체윤활제로서의 탄소나노소재 및 응용

계명대학교 자연과학대학 화학과 한중석·현유라·박현호·이창섭*

1. 서론

마찰과 마모는 우리의 일상생활 주변에서 매우 흔하게 볼 수 있다. 기계의 내부 부품 간에 발생하는 마찰은 열 발생 및 에너지 손실을 유발하며, 마찰에 의해 발생하는 마모는 부품 표면의 손상 및 기계의 성능, 수명 감소와 같은 심각한 문제를 일으킨다. 최근 보고된 연구에 따르면 우리가 타고 다니는 대부분의 차량에서 쓰이는 연료의 1/3은 마찰과 마모로 인하여 손실된다고 한다. 마찰 및 마모는 베어링, 피스톤 및 기어에서부터 마이크로 장치, 치아 및 임플란트와 같은 생체 관련 장치에 이르기까지 광범위한 분야에서 영향을 끼치며, 이를 해결하기 위해서는 부품 사이에 적절한 윤활제를 도포하여 마찰과 마모를 최소화 시키는 것이 중요하다. 윤활제는 고대 이집트 벽화에 묘사된 바와 같이, 4,000여 년 전에도 사용되었으며 당시에는 물, 동물성 및 식물성 기름이 사용되었다고 알려져 있다. 그 후 윤활제는 지속적으로 개발되어 왔지만, 지금까지도 현존하는 윤활제들은 완벽하지 않기 때문에 보다 성능이 좋은 윤활제를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 현재 사용되고 있는 윤활제는 액상의 윤활제와 반고체상의 그리스, 그 외에 고체 윤활제로 분류되며, 액상의 윤활제가 80%의 비중을 차지한다. 액상 윤활제는 수성 및 유성의 두 가지 종류가 존재하는데 광범위한 소스, 높은 열 전도성 등과 같은 많은 장점으로 인해 수성 윤활제보다는 유성 윤활제가 폭넓은 분야에서 사용된다. 윤활유는 윤활유 자체의 특성을 결정하는 베이스 오일과 첨가제로 구성되며, 사용 목적에 맞게 적절한 배합 비율로 제조되고 있다. 첨가제의 경우 함량 자체는 매우 소량이지만 새로운 특성을 부여하거나 베이스 오일의 단점을 보완하는데 있어 중요한 역할을 하며, 부식방지제, 점도 조절제, 극압제, 산화방지제 및 소포체가 특수 용도에 부합하는 특성을 갖기 위해 첨가제로 개발되었다. 최근에는 윤활 성능 향상을 위한 첨가제로써, 나노 물질이 큰 관심을 모으고 있다.

나노 물질은 입자 크기가 매우 작아서 윤활 첨가제로 사용되었을 때 오일 내에서 잘 분산되고, 마모된 표면에 코팅되어 마찰 감소 및 내마모성을 향상시킬 수 있다.



한 중 석

2018. 2. 계명대학교 자연대 화학과 이학사
2020. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학석사
2020. 2~현재 ㈜영창케미칼 기술연구소 연구원



현 유 라

2010. 2. 계명대학교 자연대 화학과 이학사
2012. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학석사
2016. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학박사 (분석화학)
2016. 5. ~ 2017. 2. 계명대학교 화학과 박사후연구원
2017. 3. ~ 2018. 6. 한국국제대학교 제약공학과 조교수
2018. 7. ~ 현재 계명대학교 화학과 박사후연구원



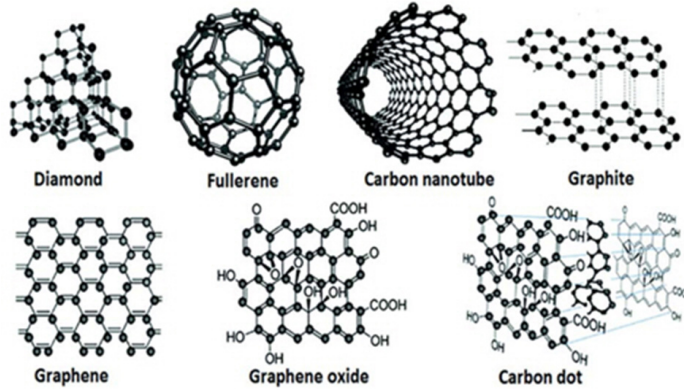
박 현 호

1996. 2. 계명대학교 공과대학 공업화학학과 학사
2001. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학석사
2006. 2. 계명대학교 대학원 화학과 이학박사
1996. 1. ~ 2001. 11. 평화산업 재료연구팀 대리
2002. 1. ~ 2016. 3. 화승R&A 재료연구팀 차장
2016. 3. ~ 2019. 2. 삼오테크 기술본부장(이사)
2019. 3. ~ 현재 계명대학교 화학과 교수



이 창 섭

1979. 2. 경북대학교 자연대 화학과 이학사
1981. 2. 경북대학교 대학원 화학과 이학석사
1991. 6. Oregon State University Ph.D. (표면화학)
1991. 9. ~ 1993. 6. 계명대학교 공업화학학과 조교수
1993. 7. ~ 현재 계명대학교 화학과 교수



〈그림 1〉 탄소나노소재의 다양한 형태.

지금까지 연구된 나노 물질의 예로는 입자 형태의 금속 나노 입자와 그 산화물, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 탄소나노섬유(carbon nanofiber), 플러렌(Fullerene), 그래핀(Graphene)과 같은 탄소나노소재가 있다.

2. 그래핀(Graphene)

그래핀은 고유한 특성으로 인하여 습식과 건식의 접착면 모두에서 뛰어난 윤활 성능을 보인다. 화학적 불활성 이외에도, 강도가 높고 2차원인 재료라는 점에서 첨가제 중에서도 윤활 성능이 독보적이며, 층 간의 Van der waals 힘에 의해 전단 저항이 낮기 때문에 시트는 그대로 유지하면서 서로 다른 층간에 대해 쉽게 미끄러질 수 있다. 그래핀은 기계적 박리법, 화학기상증착법(CVD), 산화-환원 공정 및 Hummers 방법 등 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 기계적, 광학적, 전자적 특성으로 인하여 많은 분야에서 중요한 역할을 수행하고 있다.

그래핀은 주로 대량 생산이 용이한 Hummers 방법으로 그래핀 시트 위에 산소 작용기가 다량 부착된 산화 그래핀(GO)의 형태로 생산이 되는데, 다량의 산소 작용기로 인하여 오일에 첨가, 분산시키기가 어렵다. 이를 해결하기 위해 환원 반응을 통해 산소 작용기를 제거하거나 알킬 사슬을 부착하여 분산성을 향상시키는 연구가 진행, 보고되고 있다. 그러나 그래핀은 높은 압력에서 낮은 하중 지지력을 보여주며, 대부분의 나노 입자들이 그렇듯이 응집 또는 적층되기가 쉽다. 그렇기 때문에 그래핀 시트 사이에 나노 입자를 첨가하여 단점을 극복하려는 연구가 진행되었고, 그 결과 나노 입자의 첨가는 그래핀 시트의 응집을 막아주면서 더 높은 전단 강도를 제공, 상승효과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한 윤활 유에 첨가되었을 시에 마찰이 발생하는 접촉면 사이에서 트라이보 필름을 형성, 접촉면이 서로 닿지 않게 분리하고 마모를 완화시킬 수 있으며, 시트 사이에 나노 입자가 첨가된 그래핀에 의해 형성된 필름은 더 높은 압력에서 내하중지지력을 향상시킬 수 있다고 보고되었다.

〈표 1〉 그래핀의 물리적 특성

	Value	Comparison with other materials
Carrier mobility	200,000 cm ² /Vs	100 times higher than Si
Maximum current density	~5.0 X 10 ⁸	100 times larger than Cu
Surface area	2,630 m ² /g	
Breaking strength	42 N/m	100 times greater than steel
Elastic limit	~20%	
Thermal conductivity	3,000 ~ 5,000 W/mK	10 times higher than Cu
Optical absorption coefficient	2.3%	50 times higher than GaAs

3. 이황화텨스텐(Tungsten disulfide, WS₂)

이황화텨스텐(Tungsten disulfide, WS₂)는 본래 그래핀과 같은 2차원의 층상 물질로서 서로 다른 층 간에 쉽게 미끄러질 수 있어 낮은 마찰계수(0.02)를 가지며 열과 산화 안정성이 우수하다. 이황화텨스텐은 기본적으로 2차원의 층상구조의 형태이지만, 해외 연구진에 의해 inorganic fullerene-like nanoparticle 형태인 IF-WS₂가 새롭게 발견되었다. 보고된 연구에 따르면 양파처럼 2차원의 WS₂시트가 적층된 구 형태의 IF-WS₂는 마찰면 사이에서 다양한 조건의 마찰 테스트에 우수한 윤활 성능을 보여주었으며, 오일에 첨가된 IF-WS₂ 나노 입자는 마모 트랙을 현저히 감소시킬 뿐만 아니라 마찰면의 하중 지지력을 향상시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 마찰면의 윤활에서 IF-WS₂는 층간 이동이 용이하고 마찰면 쌍에서 전사 필름이 형성되기 때문에, 우수한 마찰 성능이 오일, WS₂ 및 마모 파편의 혼합물인 세 가지 물질에 기인한다고 보고되었다.



<그림 2> IF-WS₂ 형성 과정의 개략도.

4. 젤레이터(Gelator)

열역학적 이론에 근거하여 Tolman은 입자의 크기가 감소함에 따라 표면 에너지가 증가할 수 있다는 것을 제안하였으며, 이후에 나노 입자의 큰 표면 에너지는 입자의 응집으로 이어질 수 있다고 보고되었다.

나노 물질의 윤활 특성은 나노 입자의 응집 여부에 영향을 받아 마찰 계수의 값이 높아질 수 있으며, 이로 인해 마모가 더 크게 발생할 수 있다. 그렇기 때문에 나노 입자의 응집은 나노 입자를 첨가제로써 사용하기 위해 반드시 해결해야 하는 문제이며, 현재 나노 물질의 분산을 위해서는 교반, 초음파 처리 및 화학적 변형의 세 가지 주요 방법이 주로 적용되고 있다. 교반과 초음파 처리는 일시적인 방안이며, 실제 움직이는 부품의 윤활 시스템에서는 적용하기가 어렵기 때문에 화학적으로 변형시키는 방법이 요구된다. 이전에 보고된 바에 따르면, 첨가제인 low molecular weight organic gelator (LMWG)

는 기유를 효과적으로 고정시켜 윤활 성능을 향상시키고 첨가제의 응집을 방지할 수 있다고 보고되었다.

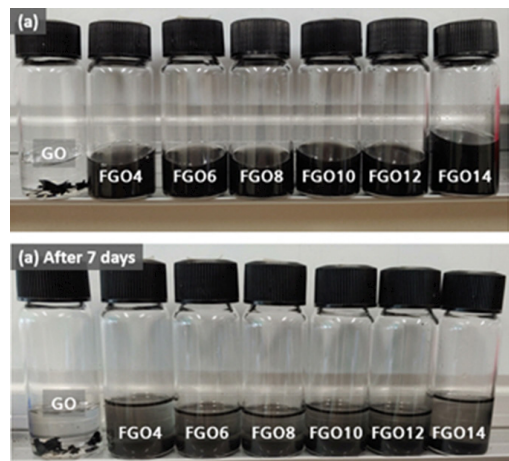
1-methyl-2,4-bis(N-octadecylurea)benzene (MOB)는 Ureido (NH-CO-NH)를 가지는 LMWG로써 낮은 함량으로도 용매를 빠르게 gel화 할 수 있는 강한 용량을 나타내며, 윤활유의 첨가제가 응집 및 침전되기 전에 MOB의 네트워크에 가두어 우수한 분산 지속성을 가진다. 또한 ureido는 활성 원소 N이 포함되어있기 때문에 마찰 특성이 우수하다.

4.1. 젤레이터(Gelator)의 합성 방법

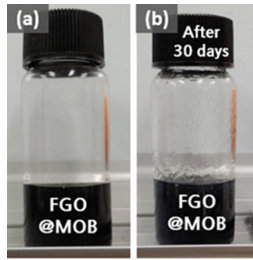
Octadecylamine 5.4 g, toluene-2,4-diisocyanate 1.74 g을 각각 toluene 100 mL에 첨가, 교반하여 두 개의 분산액을 제조한다. ice-bath에서 분산액을 다른 한쪽에 천천히 첨가한 후 약 30분 동안 교반시키고, 교반이 완료된 후 감압 증류를 하여 toluene을 제거하고 흰색 고체를 파우더로 만든 후, 나머지 반응물을 제거하기 위하여 30분 동안 에탄올 용매에서 교반 및 필터링한다. 이 과정을 세 번 반복하며, 이후에는 진공 오븐에서 30°C로 건조시킨다.

5. 분산 테스트

<그림 3> 및 <그림 4>는 GO 및 FGO, FGO@MOB의 분산 테스트 결과이다. FGO는 GO를 친유성으로 바꾸기 위해 Alkyl Chain을 부착한 것이며, 사슬의 탄소 개수에 따라 FGO4, 6, 8, 10, 12, 14 라고 칭하였다.



<그림 3> PAO4 오일에서의 GO, FGO-4, 6, 8, 10, 12, 14 분산 테스트 결과.



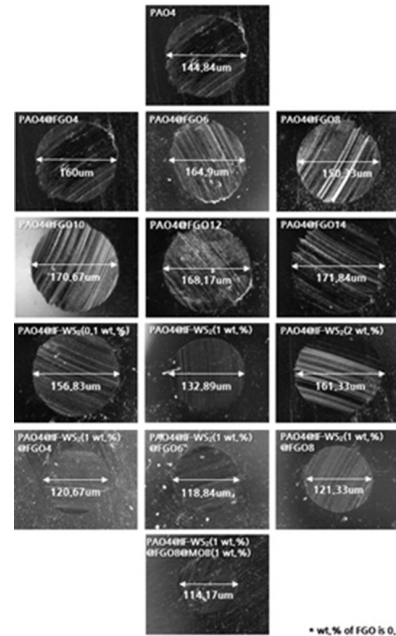
<그림 4> PAO4 오일에서의 FGO@MOB 분산 테스트 결과.

GO와 FGO4, 6, 8, 10, 12 및 14를 PAO4 오일에 0.1 wt%로 첨가한 후, 1시간 동안 초음파 처리를 하여 분산시켰다. 이후 경과를 관찰하였고 분산 지속성 개선을 위해 추가로 MOB를 1 wt% 더 첨가하였다. 기존의 GO는 표면의 많은 산소 작용기로 인해 친수성을 띄었으며, 이 때문에 초음파 처리를 하였음에도 PAO4 오일에 분산이 되지 않았다. 반면 FGO4, 6, 8, 10, 12 및 14는 줄어든 산소 작용기와 도입된 알킬 사슬에 의해 친유성이 되었기 때문에 PAO 오일에 잘 분산됨을 확인하였다. 그러나 7일이 지난 후에는 FGO 시료들은 모두 침전과 응집이 발생하여, 분산 지속성의 개선이 필요하였다. 분산 지속성을 개선하기 위해 MOB를 첨가하여 겔 형태의 윤활유를 제조하였다. 이렇게 제조된 윤활유는 30일이 지난 뒤에도 분산이 그대로 유지되는 것으로 관찰되었다.

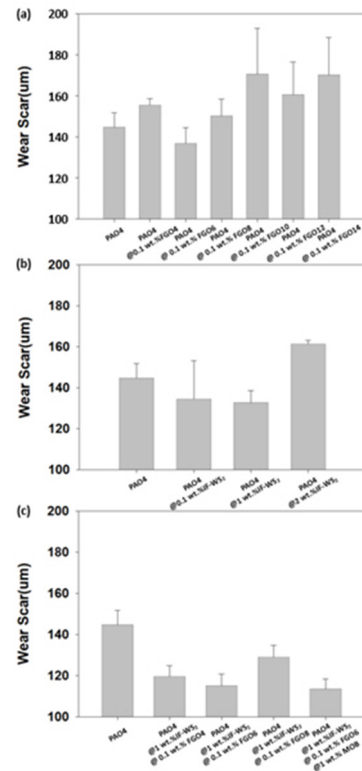
6. 마찰 테스트

<그림 5> 및 <그림 6>은 윤활 성능을 확인하기 위해 PAO4 오일에 FGO, IF-WS₂ 및 MOB를 첨가한 후 4 ball 테스트를 수행한 결과이다. 테스트가 끝난 후, 볼의 마모흔을 광학현미경으로 관찰하였으며, 각 시료마다 총 6개의 값에 대한 평균값을 나타내었다.

<그림 5>는 테스트가 끝난 후의 마모흔을 광학현미경으로 관찰한 사진이다. PAO4 오일에 FGO만을 첨가하였을 때는 오히려 마모흔의 사이즈가 증가하였으며, 그나마 FGO 중에서 FGO4, 6 및 8을 첨가하였을 때 마모흔의 사이즈가 적은 폭으로 증가했다. PAO4 오일에 IF-WS₂만을 0.1 wt%, 1 wt% 및 2 wt% 농도로 첨가하여 테스트를 진행하였을 때는, 1 wt% 농도일 때 마모흔의 사이즈가 감소되었다. 1 wt% IF-WS₂와 FGO 중에서 마모흔 사이즈의 증가폭이 작았던 FGO4, 6, 8을 함께 첨가했을 때에는 마모흔의 사이즈가 눈에 띄게 감소됐으며, 그 중에서 FGO6를 함께 첨가하였을 때 감소폭이 가장



<그림 5> FGO, IF-WS₂ 및 MOB의 마찰 테스트 결과.



<그림 6> FGO, IF-WS₂ 및 MOB의 마찰 테스트 결과.

켰다. 여기에 분산 지속성 향상을 위해 MOB를 1 wt% 농도로 첨가했고, 그 결과 마모흔의 사이즈가 더욱 감소되었으며 최종적으로 PAO4 오일과 비교하였을 때, 마모흔의 사이즈가 약 21% 감소되었다. 이에 대한 전체적인 데이터를 <그림 6>에 그래프로 나타내었다. 결론적으로 FGO와 IF-WS₂를 따로 첨가하였을 때보다 함께 첨가하였을 때, 윤활작용의 시너지 효과로 인해 마모 표면이 더 매끄러운 것으로 관찰되었다.

7. 마찰계수

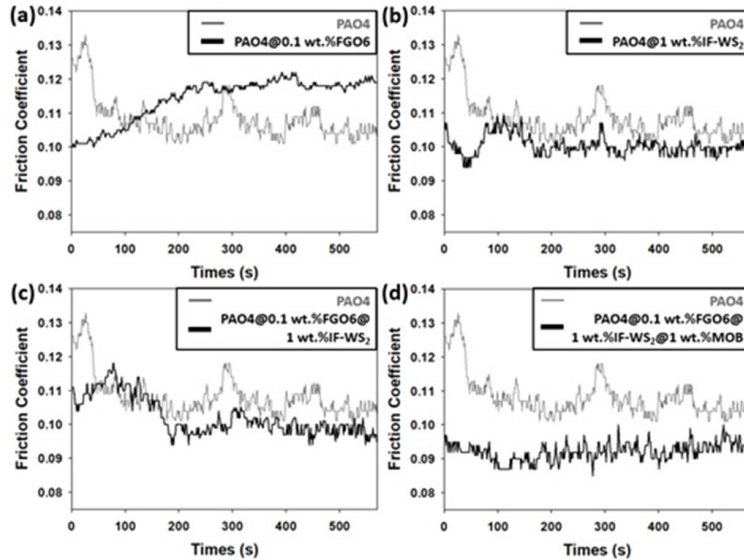
<그림 7>은 4 ball test의 결과를 바탕으로 ball-on-disk 법을 수행하여 마찰계수를 측정된 결과이다.

PAO4 오일의 마찰계수는 0.108으로 확인되었고, FGO6를 첨가했을 때는 마찰계수가 소폭 증가하였다.

1 wt%의 IF-WS₂를 첨가하였을 때에는 마찰계수가 0.1044로 감소하였고, 여기에 FGO6를 함께 첨가하였을 때 0.1007으로 더 감소하였다. 마지막으로 FGO6와 IF-WS₂, MOB를 모두 첨가했을 때는 0.0939로 PAO 대비 마찰계수가 약 13% 감소하였다. 이를 통해 FGO와 IF-WS₂의 시너지 효과를 확인할 수 있었으며, 추가로 첨가된 MOB가 첨가제의 침전, 응집을 막아 줌으로써 윤활 성능이 한 단계 더 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

8. 응용 분야

윤활제는 우주항공 및 자동차 산업, 에너지 저장 및 활용분야, 전자파 차폐재 및 정전기 제어분야 등 여러 분야에 응용되고 있으며, 각 용도에 맞는 다양한 윤활제



<그림 7> 마찰계수 측정 결과 (a) PAO4, PAO4@0.1 wt%FGO6, (b) PAO4, PAO4@1 wt%IF-WS₂, (c) PAO4, PAO4@0.1 wt%FGO6@1 wt%IF-WS₂ (d) PAO4, PAO4@0.1 wt%FGO6@1 wt%IF-WS₂@1 wt%MOB.

<표 2> PAO4@FGO6@IF-WS₂@MOB의 마찰계수 측정 결과

Samples	Friction Coefficients
PAO4	0.1083
PAO4@0.1 wt%FGO6	0.1147
PAO4@1 wt%IF-WS ₂	0.1044
PAO4@0.1 wt%FGO6@1 wt%IF-WS ₂	0.1007
PAO4@0.1 wt%FGO6@1 wt%IF-WS ₂ @1 wt%MOB	0.0939

가 존재한다. 그 중에서 실리콘 윤활제는 내열성이 우수하여 고열을 발생시키는 모터나 각종 고온 금형, 기계에서 윤활 및 오염방지 목적으로 사용되고 있다. 여기에 2차원 층상 구조 물질인 그래핀과 이황화텅스텐을 첨가

제로써 적용시킨다면, 기존의 윤활제보다 훨씬 우수한 윤활 성능을 가지는 윤활제, 특수윤활제 및 그리스를 제조할 수 있다.