나노다이아몬드가 분산된 엔진오일의 마찰공학 특성

전수형 · 엄영랑* · 이창규
한국원자력연구원, 원자력재료연구부

Tribology Properties of Nanodiamond Dispersed Engine Oil

S. H. Jun, Y. R. Uhm*, and C. K. Rhee

Nuclear Nano Materials Development LAB., Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)

(Received June 16, 2011; Revised July 22, 2011; Accepted August 10, 2011)

Abstract Hydrophobic nanodiamond (ND) were dispersed in engine oil (Helix Oil, Shell co.) as an additives to improve tribology properties. In this study, nanodiamond prepared by an explosive method was used. Tribology properties of both pure Helix oil and engine oil containing ND additive were evaluated. The rotating disks were made of Gray Cast Iron (240 Hv) and SKD11 (710 Hv). Surface topographies of the disks' wear tracks and friction coefficient were compared. The results show that nanodiamond-dispersed lubricants are capable of reducing these metals' wear loss. The friction coefficient is strongly affected to the hardness of wear track.

Keywords: ND Oil, Lubricant, Nanodiamond, Dispersion, Tribology

1. 서 론

최근, 분산성 및 안정성이 확보되고 사용목적에 맞는 기능성이 부여된 나노분말들이 제조됨으로써 다양한 산업분야에 이를 적용 할 수 있게 되었다[1]. 이러한 나노입자들을 첨가하여 제조되는 윤활제(lubricant)는 자동차 엔진, 건설 중장비, 컴프레서 등의 정밀 기계에 사용되며, 엔진오일(engine oil)의 형태로 제조된다. 이러한 엔진오일의 개발에 있어서 궁극의 목적은 윤활제를 첨가함으로써 마찰계수를 감소시켜 장치의 수명을 연장하고 연비를 향상시키는 것이 주목적이다.

일반적으로, 윤활제는 고온, 고압, 고경도 등의 사용 환경에 적합하도록 특화된 형태로 개발되는데, 이러한 윤활유의 성능을 개선하기 위하여 가장 많이 사용되는 방법은 윤활유 조성물에서 첨가제(additive)의 양과 종류를 조절하는 것이다. 특히, 엔진오일에서 첨가제는 윤활제의 기능성에 결정적인 영향을 미치므로 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[2-11].

윤활제는 사용되는 환경에 따라 적합한 특성을 가지도록 개발 되는데, 컴프레서 등에서 사용되는 경우 내열성 및 냉각성이 요구되며, 자동차 엔진이나 정밀 기계에서 사용될 경우 이러한 특성 외에도 극압, 고온 환경에서의 윤활성 유지가 뛰어난 엔진오일이 필요하다. 또한 윤활제가 사용되는 부분의 금속재 정도에 따라 사용되는 엔진오일과 첨가제가 달라져야한다[9-11]. 이는, 마모도(wear) 감소 효과는 좋지만 엔진오일의 점도가 지나치게 높은 경우, 구동계통에 더 무리를 주는 부작용이 발생하거나 오히려 반대로 흐름성이 좋아 구동계통에 부하는 없지만 마모도 감소 효과는 거의 없거나 하는 형태의 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 이러한 엔진오일은 윤활유에 특정 금속분말 및 화합물을 첨가함으로써 윤활성 및 점도를 변화 시키는 형태로 제조된다[2-4]. 현존하는 엔진오일 첨가제로서 가장 뛰어난 성능을 나타내는 것은 Cu-Ni과 같은 금속 나노분말들과 특정 화합물을 첨가제로 사용한 것으로 윤활제가 자동차 엔진의 마모도를 감소시키고 엔진룸 내부의 구동계통의 기름때

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-4835; E-mail : uyrang@kaeri.re.kr]

를 제거하며, 금속 나노분말이 마모부의 치유 효과를 주는 것으로 알려져 있다.

나노기술의 비약적인 발전은 나노분말 뿐 아니라 나노 크기의 다이아몬드 분말생산을 가능케 하였는데, 이러한 나노다이아몬드는 물, 알코올 및 다른 친수성 용매와 잘 섞이며 표면처리과정을 거치면 오일, 연료 및 고분자와 같은 소수성 용매와도 혼합성이 매우 좋은 편이다[8, 11]. 나노다이아몬드는 독특한 구조 및 기계적 특성으로 인하여 구조재를 비롯하여 마모가 많은 자동차엔진 등의 부재나 고강도가 요구되는 항공기체 등의 분야에 향후 활발한 응용이 기대되고 있어 최근, 나노다이아몬드를 윤활첨가제로 이용하는 연구가 일부 시도되고 있다[3, 9, 10]. 이러한 이유 때문에 본 연구에서는 금속 나노분말의 첨가제 대신 나노다이아몬드를 첨가제로 사용한 엔진오일의 특성을 평가하여 산업에서의 적용 가능성을 확인해보았다. 소수성기로 분산처리가 되어있는 나노다이아몬드 용액을 엔진오일 첨가제로 사용하여, 순수한 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)만 사용한 경우 보다 마모도 감소가 향상되는지 여부를 회주철(Gray Cast Iron, 240 Hv)과 금형용강(SKD11, 710 Hv)과 같이 경도가 크게 차이 나는 금속재 시편에서 비교하여 보았다. 경도가 다른 두 샘플에서의 마모도 테스트(ball on disk test)를 진행함으로써 나노다이아몬드 용액이 첨가된 엔진 오일이 사용되는 적합한 환경을 확인 할 수 있었다.

2. 실험방법

첨가제는 러시아의 바이오폴리 연구소(Institute of Biophysics-IBP)에서 제조하였다. 나노다이아몬드의 경우 제조하는 방법이 폭발법과 화학적 방법의 두가지로 나눌 수 있다. 폭발법은 고압을 버틸 수 있는 튼튼한 관 내부에 화약과 흑연을 넣어 폭발시켜 높은 온도 및 강한 압력을 통한 충격파를 발생시키고 그것으로 다이아몬드를 제조하는 것이다, 생산단가가 비교적 저렴한 대신 큰 다이아 입자를 생성하기에 무리가 있고 입자 크기가 불균일하며 제조과정상 나노다이아몬드와 흑연이 50:50 정도의 비율로 섞이게 되어 순도가 떨어진다. 흔히들 제조단가 문제로 산업적으로 사용하기 위해 폭발법으로 나노다이아몬드를 제조하고 이후 정제과정을 통해 입자크기를 균일하게

걸러내고 흑연을 날려버리는 방식을 취한다[8]. 러시아의 바이오폴리 연구소에서 사용한 나노다이아몬드의 제조방법은 폭발법이 되겠다. 엔진오일 첨가제는 폭발법(detonation)으로 제조 후 지방산과 같은 소수성기로 표면 처리한 나노다이아몬드를 오일에 10 wt.% 분산한 나노다이아몬드오일이다. 10 wt.%를 첨가한 경우 분산 안전성이 가장 좋았다. 첨가제의 주원료인 나노다이아몬드의 순도를 확인을 하기 위해 XRD(X-ray powder diffraction)를 측정 하였다.

마모도 테스트는 Ball On Disk test 장비를 사용하여 나노다이아몬드 용액의 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)에 첨가 전과 후의 마모도 및 마찰계수 변화 값을 확인하였다. 실험 조건으로는 Al_2O_3 Ball을 사용하여 20 N의 압력, 6 mm diameter wear track 기준으로 1 km 거리를 테스트 하였다. 또한 마모테스트 전 후 시편의 OM(Optical Microscope) 이미지를 통하여 마모도의 변화를 확인하였다.

Gray Cast Iron 240 Hv, SKD11 710 Hv 두 가지 다른 경도의 시편에서의 마모도 차이를 확인함으로써 나노다이아몬드가 분산된 윤활제가 마찰계수 감소와 마모도 감소의 좋은 효과를 나타내는 적합한 사용 환경을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1(a)는 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)에 첨가한 나노다이아몬드 용액의 주원료인 나노다이아몬드의 X선 회절 분석 결과이다. 주원료인 나노다이아몬드의 주 회절선 외에 미량의 그라파이트가 존재하는 것을 확인할 수 있어 탄소 이외의 불순물이 거의 없는 정제가 잘 된 나노다이아몬드임을 확인할 수 있다. 폭발법으로 나노다이아몬드를 제조하는 경우 100%의 순수 다이아몬드상으로 제조되지 않고 그라파이트가 최대 50% 포함된 형태로 제조되는데[9] 엔진오일에 적용되는 경우 경제성을 고려하여 그라파이트를 정제하지 않고 사용한다. 실험에 사용된 러시아 IBP가 제조한 나노다이아몬드는 제조 직후 역시 비정질 그라파이트가 다량 존재하나 간단한 정제처리로 미량의 비정질 그라파이트가 남아있게 된 것이다[8]. 그라파이트 상의 완벽한 제거는 참고문헌 [8]보다 더 복잡한 과정이 필요하다. 본 연구의 마모실험에 사용되지 않았으나 일반적으로 정제처리가 많

Fig. 1. Characterization of ND and ND oil. (a) X-ray diffraction (XRD) patterns for ND prepared by detonation. Comparison of Chinese ND and Russian ND, (b) FT-IR measurement data for pure and hydrophobic surface treated NDs, and (c) Image for ND with both hydrophobic and hydrophilic surface dispersed engine oil.

이 되지 못한 ND내의 비정질 그래파이트가 존재하는 중국에서 제조된 상용 ND를 비교해 보았다. 그림 1(a) XRD 데이터 비교에서 25도 부근의 Graphite (200) 피크가 중국상용 ND 보다 낮게 나타남을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 표면 처리제의 효과를 분명하게 보기 위하여 그래파이트가 많이 정제된 ND를 사용하였다. 불순물 포함이 높은 다양한 상용 제품의 마모도에 대한 연구는 추후 지속적으로 진행할 예정이다.

엔진오일에 사용할 첨가제로써 나노다이아몬드가

갖춰야 할 조건중 하나로 분산성유지가 있겠다. 실질적으로 차량을 운행하는 경우 엔진을 쉬지 않고 가동하는 것이 아니라 일정시간 운행 후 시동을 끄고 주차해두는 시간이 더 길기 때문에 엔진오일에 첨가제가 들어가서 일정시간 이상 분산성을 유지하지 못하고 침강이 발생하게 된다면 엔진 내부에서 불순물(щет가루 등) 과 같은 작용을 하게 되어 초기 시동시 엔진 실린더룸과 피스톤에 파손 유발 및 출력 저하 등의 부작용을 일으킬 수 있으므로 분산성유지가 꼭 필요하다. 또한 엔진오일에 첨가제가 들어가서 높은

분산성을 띄고 그로인해 점도가 증가하면 단순히 점도 증가 효과만으로도 마모도가 감소하는 현상[9]을 보여주기엔 엔진오일 첨가제의 분산성유지는 매우 중요하다. 그림 1(b)는 러시아 바이오폴리연구소가 제조한 소수성 표면 처리한 나노다이아몬드가 분산된 오일과 표면처리를 하지 않은 나노다이아몬드가 분산된 오일의 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 측정 결과이다. 표면 처리된 나노다이아몬드의 경우 표면처리제 성분인 amine(-NH)기가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 나노다이아몬드를 지방산과 같은 소수성기로 표면 처리한 경우 오일내 분산성이 향상됨으로 첨가제 사용을 위하여 표면처리 후 사용하여야 한다. 그림 1(c)는 표면처리한 나노다이아몬드와 표면처리하지 않은 나노다이아몬드를 각각 오일에 10 wt.% 분산 후 30일이 지난 사진이다. 소수성으로 표면 처리된 나노다이아몬드는 소수성 오일에 균일 분산성을 유지하여 가라앉지 않은 반면, 소수성 표면처리를 하지 않은 나노다이아몬드는 본래의 특성인 친수성을 가져 한시간 이내에 표시한 부분과 같이 모두 가라앉아 버림을 확인할 수 있었다.

그림 2는 탄소외의 불순물이 없는 나노다이아몬드가 분산된 용액을 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)에 분산시킨 후 Ball On Disk 측정을 통하여 마찰계수 및 마모도 변화를 확인한 결과이다. 그림 2(a)는 경도가 240 Hv인 Gray Cast Iron에서 마모테스트를 진행한 결과이며, 그림 2(b)는 경도가 710 Hv인

SKD11에서 테스트를 진행한 결과이다. 경도가 다른 샘플을 비교해서 나노다이아몬드 첨가제가 사용되기 전과 후의 마찰계수 값 변화를 보여주고 있다. 낮은 경도(240 Hv)의 기판에서 마찰계수 값이 순수오일을 사용한 경우보다 첨가제를 사용한 경우 0.10에서 0.1204로 증가하였다. 낮은 경도를 가지는 회주철 실험에서 순수오일의 마찰계수 보다 첨가제를 사용한 경우 마찰계수가 증가한 이유는 순수오일에 나노다이아몬드가 첨가되면서 점도가 증가하였기 때문이다 [9].첨가제가 첨가된 오일의 시간에 따른 마모테스트 실험에서 초기에 마찰계수가 더 올라가다가 시간이 경과되면서 마찰계수가 다소 감소하는 경향을 보이는 이유는 첨가제가 금속 표면의 윤활성을 점점 좋게 하기 때문으로 볼 수 있다[2, 3].

반면, 높은 경도(710 Hv)를 가지는 SKD11에서는 나노다이아몬드 용액 첨가 후 마찰계수가 오히려 0.13에서 0.11로 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 나노다이아몬드 첨가제가 점도를 증가시켰으나 기판의 경도가 높은 경우에는 윤활제의 점도 영향이 상대적으로 낮아지는 것으로 볼 수 있으며, 첨가제가 고경도 금속의 표면 윤활성을 좋게 하여 마찰계수가 내려간 것으로 볼 수 있다. 고경도 기판 실험에서 첨가제를 사용한 오일의 시간에 따른 마찰계수 측정결과도 초기에 다소 마찰계수가 증가하다가 다시 마찰계수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 역시 실험 초기에는 첨가제로 인하여 점도가 증가하여 발생

Fig. 2. Tribology test of engine oils (in terms of friction coefficient) on (a) Gray Cast Iron Substrate (hardness 240 Hv) and (b) SKD11 Substrate (hardness 710 Hv).

Fig. 3. Optical Microscope (OM) images for wear track on (a) Gray Cast Iron Substrate (hardness 240 Hv) and (b) SKD11 Substrate (hardness 710 Hv).

된 것으로 시간이 더 경과되면서 첨가제가 금속 표면의 윤활성을 좋게 하여 다시 마찰계수가 감소된 것으로 볼 수 있다. 나노다이아몬드 첨가제는 고경도 기판에서 효율적임을 확인할 수 있었다.

한편, 마찰계수를 확인하였을 때, 낮은 경도 시편에서 나노다이아몬드 첨가제를 넣었을 경우 마찰계수가 더 높아지는 경향성을 보였지만 그림 3의 실제 마모된 기판의 표면을 OM(Optical Microscope)를 통해 확인한 경우는 결과가 조금 다르게 나타났다.

(a) Gray Cast Iron 240 Hv와 (b) SKD11 710 Hv

모두 순수 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)의 경우보다 이미지상으로 마모가 덜한 것으로 보여짐을 확인할 수 있다. 점도의 영향을 받는 저경도 기판에서는 마찰계수가 시간에 따라 마모도에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

(a) Gray Cast Iron 240 Hv의 경우 나노다이아몬드 오일이 첨가된 쪽의 샘플 표면이 마모된 부분의 회주철 고유패턴을 더 선명하게 보여줌으로써 마모가 덜 되었음을 확인할 수 있고 (b) SKD11 710 Hv의 경우도 마찬가지로 마모가 덜함을 확인할 수

Fig. 4. TEM images of hydrophobic surface treated NDs.

있다. 나노다이아몬드 용액을 엔진오일에 첨가제로 넣음으로써 첨가제로 인하여 엔진오일의 점도가 증가하여 마찰계수가 증가하는 경향을 보였으며, 마찰계수에 가장 크게 영향을 주는 것은 기판 경도임을 확인 할 수 있었다. 기판의 경도가 높은 경우 점도가 마찰계수에 미치는 영향 상대적으로 작아짐을 확인할 수 있다. 또한 OM 관찰로 마찰계수와 실제 마모도가 무관함을 확인할 수 있었으며, 나노다이아몬드 첨가제가 기판의 경도에 무관하게 윤활성을 향상시켜 마모를 감소시킨다는 것을 알 수 있었다. 마모시험에 사용된 소수성 표면처리된 나노다이아몬드를 첨가제로 사용한 오일은 그림 4와 같이 나노다이아몬드가 오일내 응집 되지않고 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

나노다이아몬드 용액을 첨가한 엔진오일을 사용한 마모도 측정 실험을 통해 순수 엔진오일(Helix Oil, Shell co.)에 나노다이아몬드 용액을 첨가함으로써 마찰계수의 변화 및 마모도의 변화가 일어났음을 확인할 수 있었다.

Gray Cast Iron(240 Hv)와 SKD11(710 Hv) 두 가지 경도의 샘플에서 마모도 및 마찰계수를 테스트 하였는데, 경도가 높은 SKD11에서 나노다이아몬드 첨가 엔진오일이 마찰계수 감소효과를 뚜렷이 나타낼 수 있었다. 또한, OM(Optical Microscope) 이미지를 통하여 확인한 결과 낮은 경도(Gray Cast Iron-240 Hv)와 높은 경도(SKD11-710 Hv)의 재질에서 모두 순수 엔진오일(Helix Oil, Shell co.) 보다 나노다이아몬드가 첨가되면서 마모도 감소가 향상되었음을 확인할 수 있었다.

감사의글

본 연구는 지식경제부 한러 공동기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] V. V. Danilenko: Phys. Solid State, **46** (2004) 595.
- [2] W. J. Bartz: Wear, **17** (1971) 421.
- [3] Z. S. Hu and J. X. Dong: Wear, **216** (1998) 87.
- [4] X. Tao, J. Zhao and X. Kang: J. Phys. D: Appl. Phys., **29** (1996) 2932.
- [5] V. S. Bondar and A. P. Puzyr: Phys. Solid State, **46** (2004) 716.
- [6] T. Hisakado, T. Tsukizoe and H. Yoshikawa: J. Lubric. Technol.-Trans. ASME, **105** (1983) 245.
- [7] A. P. Puzyr and V. S. Bondar: Russia, RU Patent **2252192** (2003).
- [8] A. P. Puzyr, A. E. Burov, V. S. Bondar, C. K. Rhee, W. H. Rhee and K. C. Hwang: J. Korean Powder Metall. Inst., **18** (2011) 297 (Korean).
- [9] C. C. Chou and S. H. Lee: J. Mat. Process. Technol, **201** (2008) 542.
- [10] C. C. Chou and S. H. Lee: Wear, **269** (2010) 757.
- [11] V. E. Red'kin: Chem. Technol. Fuels Oils, **40** (2004) 164.