

## 경계윤활 영역에서 다중벽 탄소나노튜브의 윤활 특성

백승현<sup>†</sup> · 이규선 · 윤도경 · 이영제<sup>\*‡</sup>

성균관대학교 대학원 기계공학과, \*성균관대학교 기계공학부

### Tribological Performance of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Mineral Oils under Boundary Lubricated Sliding

Seunghyun Baik<sup>†</sup>, Gyu-Sun Lee, Do-Kyung Yoon and Young-Ze Lee<sup>\*‡</sup>

Graduate School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

\*School of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University

**Abstract** – The tribological performance of multi-walled carbon nanotubes (MWNT) in mineral oils is investigated at ambient temperature. The frictional forces, wear amounts and cycles to scuffing of the oils with nanotubes and without those were measured using the ball-on-disk tester. It was found that there were little differences in the frictional forces and wear amounts of two oils. However, the scuffing times of oils with nanotubes were much longer than those of oils without nanotubes in sliding tests. The nanotubes were very effective on maintaining the oil gap and protecting the surfaces in boundary lubricated sliding.

**Key words** – multi-walled carbon nanotubes (MWNT), scuffing time, friction and wear, ball-on-disk.

### 1. 서 론

경계윤 영역에서 작동하는 기계부품은 서로 상대운동을 하는 두 표면 간의 직접적인 접촉이 빈번하게 발생한다. 이러한 접촉은 마찰과 마멸을 증가시키고 수명을 단축시킨다[1]. 경계윤활에 대한 많은 연구들이 이루어졌지만 대부분은 화학적 첨가제에 의한 마찰, 마멸, 그리고 윤활특성에 관한 것 이었다[2]. 최근 온실가스 규제와 한정된 연료자원으로 인해 기계부품, 특히 엔진의 높은 효율과 낮은 연료소모 그리고 청정가스의 배출 및 소비자의 만족 등을 위해 미끄럼 표면에 대한 적합한 기술혁신이 요구된다[3-5]. 이러한 요구에 의해 마찰과 마멸을 감소시키고 부품의 수명을 연장하기 위해 화학적 첨가제의 사용을 줄이는 대신 뛰어난 윤활 특성을 가지는 다이아몬드, 그래파이트(graphite), DLC, fullerene 그리고 탄소나노튜브(Carbon nanotubes)와 같

은 탄소물질의 사용이 제시되고 있다[6,7].

탄소나노튜브(CNT)는 독특한 전기적, 광학적, 기계적 성질 때문에 상당한 관심을 받아왔다[8-10]. CNT는 1.5TPa의 높은 탄성계수와 철에 비해 최대 100배에 달하는 인장 강도를 가지고 있다[11]. CNT는 변형될 시  $sp^2$ - $sp^3$  재결합 능력 때문에 매우 큰 굽힘각에서도 탄성 변형을 한다[12]. 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)는 3,000 W/mK의 열전도도를 가지며, 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)는 더욱 좋은 열전도도를 보유하고 있다. Chen 등은 [13] 금속과 MWNT 복합재료 코팅이 마멸율과 마찰계수를 낮춰준다는 것을 보였다. 한편, polyalphaolefin oil에 대한 윤활첨가제로서 SWNT를 사용하면 윤활특성들이 좋아진다는 것이 증명되었다[14]. 따라서 본 연구에서는 MWNT를 첨가제로 사용하여 광유에 함성한 후 마찰계수와 마멸량, 그리고 스카핑(표면파괴)까지의 수명을 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 순수 광유와 비교하여 MWNT의 윤활특성을 알아보고자 한다.

<sup>†</sup>주저자 : sbaik@me.skku.ac.kr

<sup>‡</sup>책임저자 : yzlee@skku.edu

## 2. 실험

본 연구에서는 미끄럼 시험기를 사용하여 경계윤활 조건에서 MWNT가 마찰 및 마멸, 그리고 스키핑 수명에 미치는 영향을 살펴보았다. 사용된 MWNT는 일진 나노텍에서 전기방전법에 의해서 제조된 것으로, MWNT의 지름은 10~20 nm이며, 3~7 mm의 길이를 가진다. MWNT를 15.5 M HNO<sub>3</sub>를 이용하여 수 시간 동안 끓는 온도에서 산화시켰다. 그 후 MWNT는 필터를 이용하여 수용액에서 걸러지고, pH가 약 7에 이를 때까지 de-ionized water에 의해 세척된 후, 최종적으로 건조되었다. 산처리된 탄소나노튜브의 길이를 짧게 하며, 산화된 튜브표면에서는 -OH, >C=O, -COOH과 같은 기능화 그룹들이 형성된다[15]. 이번 실험에서는 기본 윤활제로서 순수 광유가 사용되었다. 윤활제 속에 질량 비 1%의 산화된 MWNT를 넣고 4분간 490 W 파워의 초음파 처리를 통해 분산 시켰다. 윤활제 속에서의 나노튜브의 분산 안정성은 산처리 후 상당히 향상되었고, 경계윤활 실험 동안에 응집되지 않았다. 산처리를 수행하지 않은 경우에는 나노튜브가 잘 분산되지 않았고, 순수 광유에 비하여 윤활 특성의 변화가 없었다. 이러한 비교 실험 결과는 나노튜브 분산의 중요성을 보여준다.

본 연구는 MWNT의 표면보호 특성을 알아보기 위해 범용의 ball-on-disk형 미끄럼시험기를 사용하였으며, 개략도는 Fig. 1과 같다. 마찰력은 로드 셀을 사용하여 측정하였는데, 측정된 마찰력신호는 인디케이터를 통하여 아날로그 / 디지털 컨버터로 변환 후 컴퓨터로 5 Hz로 샘플링하여 저장하였다. 저장된 마찰력신호는 신호처리 프로그램에 의해 마찰계수로 변환하였다.

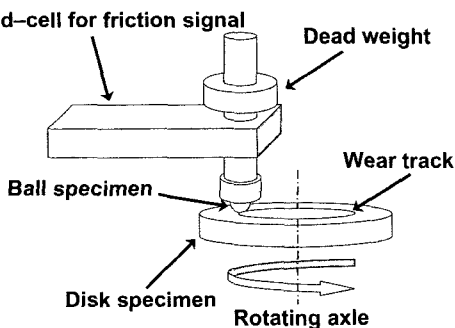


Fig. 1. A schematic diagram of the ball-on-disk type sliding wear tester.

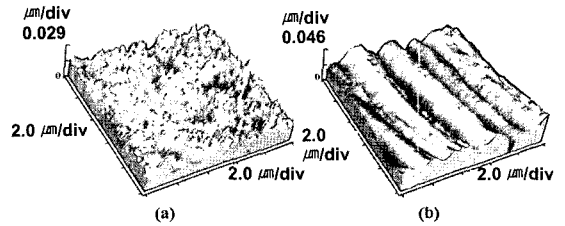


Fig. 2. Surface topography of ball and disk specimens (a) ball (b) disk.

사용한 시편은 지름이 10 mm인 AISI52100 베어링 볼이며, 상대 재료는 AISI 1045강을 지름 60 mm, 두께 7 mm인 디스크형태로 제작하여 사용하였다. 표면경도는 HVIN 300이었다. 디스크의 표면 형상은 표면조도계(Tencor Alpha-step 500)와 atomic force microscopy (THERO-MICROSCOPES)로 분석 되었다. 윤활 실험 전에 AFM에 의해 측정된 볼과 디스크의 표면 형상은 Fig. 2와 같다. Fig. 2(b)에서 보듯이 디스크시편의 polishing 공정 시 작은 골들이 형성되었다.

미끄럼시험 시 속도는 30 rpm(0.04 m/s)로 고정하고, 접촉 하중은 초기하중을 100 N으로 결정하고 100 N씩 증가시켜 3분간 실험하였다. 가급적 속도를 낮추어 회전에 따른 흔들림과 시편의 상하운동을 최소화하여 균일한 마멸자국을 얻기 위하여 저속을 선택하였다. 하중은 다른 변형 없이 코팅의 수명을 측정하기 위해서 점진적 마멸이 일어나도록 사전 실험을 통해 선택되었다. 시편의 스키핑 수명은 베어링 강구와 디스크 시편 간의 미끄럼마멸에 의해 발생한 마찰신호가 갑자기 증가하는 시점까지로 하였다[16]. 실험은 다섯 번 이상 수행하였고, 평균값을 결과로 사용하였다. 이는 예비실험을 통하여 스키핑 수명을 비교하기에 좋은 하중영역이었다. 두 시편의 접촉부에 점진적으로 하중을 증가시켜 MWNT의 특성을 알아보기 위하여 위와 같이 실험조건을 결정하였다. 모든 시편은 실험 전 아세톤으로 초음파세척을 하여 사용하였다.

실험 후에 MWNT의 영향을 알아보기 위해 현미경과 성분 분석을 하여 미끄럼 표면의 기계적, 화학적 변화를 살펴보았다. 또한, MWNT의 카본 구조변화를 라만 스펙트로스코피를 이용하여 측정하였다. 라만은 Renishaw의 inVia Reflex를 이용하였고 그래이팅은 1800 grooves/mm였다. 레이저는 HeNe 레이저를 사용하였고 파장은 633 nm였다. 샘플에서의 레이저 파워는 20 mW이며 레이저 초점 크기는 1~2 mm였다.

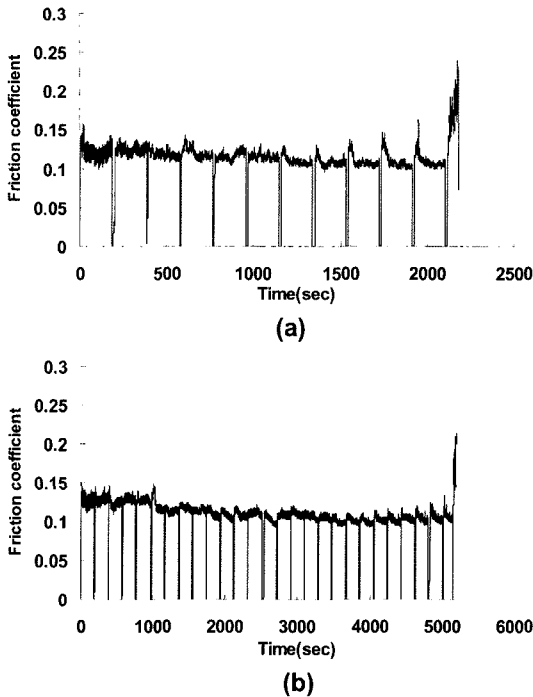


Fig. 3. Friction coefficients from sliding tests up to scuffing (a) Mineral oil (b) Oil with MWNT.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 3은 순수한 광유와 광유에 MWNT를 섞은 오일을 각각 사용하여, 하중을 100 N에서부터 3분 간격으로 100 N씩 계단식으로 증가시켜 스키핑이 일어나는 시점까지 미끄럼 실험을 한 결과이다. 순수 광유를 사용한 경우 하중이 증가함에 따라  $0.12 \pm 0.01$  정도의 균일한 마찰계수를 나타냈으며, 하중이 증가하여 1200 N에서 스키핑이 발생하였다. MWNT를 함유한 광유의 경우는 마찰계수는 순수 광유와 매우 유사하였으나, 하중이 계속 증가하여 2800 N에서 스키핑이 발생하였다. 마찰계수에서는 MWNT가 첨가제로서 유용한 역할을 하지 못했지만 표면이 파괴되는 시점은 크게 다르다는 것을 알 수 있다.

MWNT가 마멸에 미치는 영향을 조사하기 위해 하중을 100 N에서부터 3분 간격으로 100 N씩 계단식으로 증가시켜 700 N까지 미끄럼 실험을 하였다. 두 경우 모두 스키핑이 발생하기 전에 실험을 중단하였다. Fig. 4에서 보듯이 광유의 경우 하중이 증가함에 따라  $0.12 \pm 0.01$  정도의 균일한 마찰계수를 나타냈으며, MWNT를 함유한 광유의 경우에서도 마찰계수는 앞의

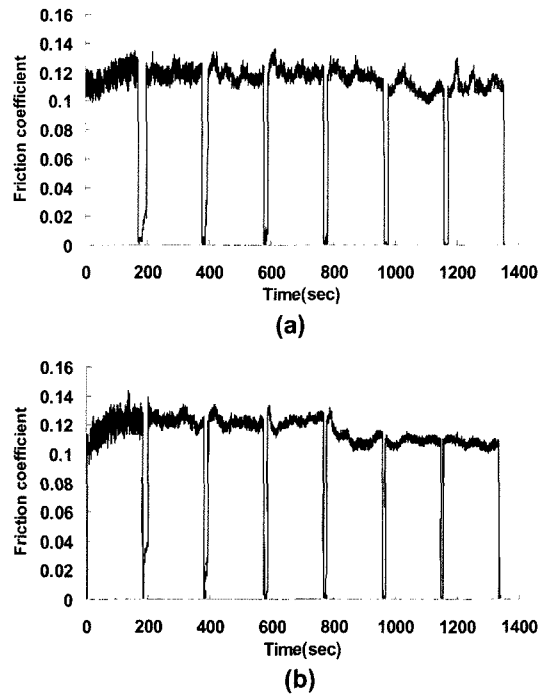


Fig. 4. Friction coefficients from sliding tests before scuffing (a) Mineral oil (b) Oil with MWNT.

경우와 매우 유사하였다.

마멸이 진행된 자국을 표면조도계로 Fig. 5와 같이 측정하였다. 소성변형과 상대운동으로 인한 전반적인 형상에는 차이가 없으나 MWNT를 포함한 광유의 경우 마멸자국 가운데 부분에 새로운 돌기의 형성으로 상대적으로 넓은 영역에 걸쳐 마멸이 발생하였음을 알 수 있다. 비록 마멸의 정도는 두 경우 유사하였지만 탄소나노튜브를 섞은 경우 마멸 중심부에 하중을 분산시킬 수 있는 미세한 돌기들이 형성되었고, 이러한 표면의 변화로 MWNT가 하중을 분산시켜 수명을 연장시키는 역할을 하였다. Fig. 6은 광학현미경과 SEM으로 표면을 관찰한 사진이다. 광유를 사용한 경우는 연삭마멸과 더불어 심한 응착이 발생하였고, MWNT가 첨가된 광유의 경우는 연삭마멸의 흔적만 나타내고 있다.

Fig. 7은 반복적인 미끄럼 실험 전·후의 MWNT의 라만 신호를 보여준다. 라만 신호는 탄소 물질의 구조를 민감하게 관측하기에 적합한 장치이다. G 모드라 알려진 그래파이트의 tangential mode가  $1582 \text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 이 피크는 카본 나노튜브의  $\text{sp}^2$  구조의 그래파이트 특성과 관련 되어있다.  $1330 \text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되는

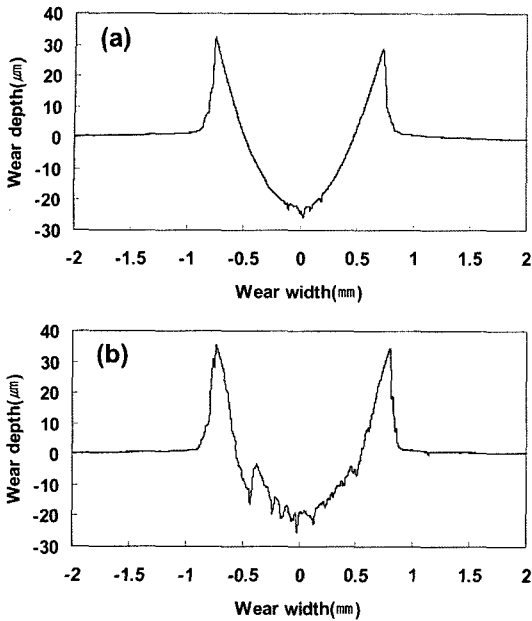


Fig. 5. Geometry of wear tracks on sliding surfaces (a) Mineral oil (b) Oil with MWNT.

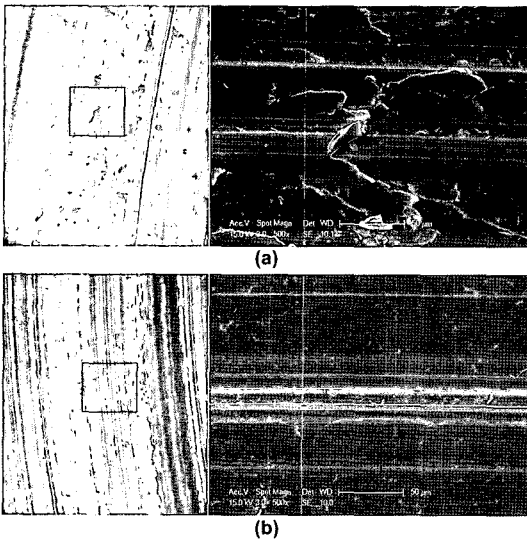


Fig. 6. Optical and SEM images of sliding surfaces (a) Mineral oil (b) Oil with MWNT.

D peak라 알려진 포논 모드는  $sp^2$  카본 결합에서  $sp^3$  카본 결합으로의 변형, 즉 그래파이트 탄소 구조의 공명 반응의 변화를 보여준다[17]. 윤활실험 전 MWNT의 라만 신호는 약한 D 모드와 강한 G 모드로서 우수한 그래파이트화 정도를 보여준다. 산화된 나노튜브

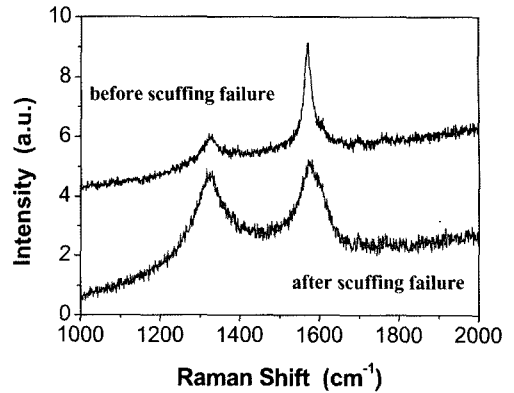


Fig. 7. Raman spectra of MWNT of sliding surfaces before and after scuffing.

표면에 형성된 기능화 그룹의 영향으로 약한 D 모드가 발생하였다. 2800 N의 하중 하에서 스캐핑 파괴가 일어난 후에는 G 모드에 비해 D 모드의 강도가 상당히 증가하였다. D 모드 강도의 증가는 나노튜브 그래파이트 구조의 파괴로 해석되며[6], 본 실험에서 수행된 라만 측정 결과들은 미끄럼 실험 중 MWNT가 부서졌음을 보여준다.

카본 나노튜브가 윤활특성 향상에 미치는 영향에 관하여 다양한 이론들이 제안되었다. Chen 등은 나노튜브의 강한 기계적 특성과 축이 빈 원통형 구조의 영향으로 윤활특성이 향상된다고 추론했다[13]. 나노튜브는 고체 표면간의 접촉을 막는 spacer로서 역할을 할 수 있다. 게다가 나노튜브는 금속 접촉표면에서 미끄러지거나 구르면서 윤활특성을 향상시킬 수 있다. 나노튜브의 구성 성분인 카본 자체의 윤활 특성 또한 마멸량을 감소시키는데 기여할 수 있다[14]. Joly-Pottuz 등은 높은 접촉 압력에 의한 나노튜브의 구조적 변형이 마찰과 마멸의 감소와 관계되어 있다고 보고하였다[6]. 나노튜브의 파괴는 TEM에 의해 확인되었으며, 반응 촉매와 비결정 카본으로 구성된 마멸입자는 윤활 중 시편표면을 보호하는 층을 형성한다. 이러한 보호 층은 우수한 윤활특성으로 잘 알려진 Ni-doped DLC-like material과 유사한 현상을 보여준다. Ni 등에 의해 수행된 분자동역학 시뮬레이션도 이러한 가설을 뒷받침한다[18]. 전단력을 받은 카본 나노튜브는 구르기보다는 미끄러짐을 보이며, 미끄러지는 과정에서 탄소 나노튜브 벽의 변형을 가져온다. 본 연구에서도 경계 윤활 실험 동안 나노튜브 벽의 구조가  $sp^2$ - $sp^3$  변형을 일으킨다는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 첨가제로 사용하여 광유에 합성한 후 마찰계수와 마멸량, 그리고 스커핑(표면파괴)까지의 수명을 MWNT를 첨가하지 않은 광유와 비교하여 MWNT의 윤활특성을 알아보았다.

1. MWNT를 함유한 광유의 마찰계수 및 마멸량은 순수 광유의 경우와 매우 유사하였으나, MWNT가 첨가된 광유의 경우 마멸 자국 중심부에 하중을 분산시킬 수 있는 미세한 돌기들이 형성되었고, 이러한 표면의 변화는 MWNT가 하중을 분산시켜 스커핑 수명을 연장시키는 역할을 하였다.

2. 윤활실험 전 MWNT의 라만 신호는 약한 D 모드와 강한 G 모드로서 우수한 그래파이트화 정도를 보여준다. 2800 N의 하중 하에서 스커핑 파괴가 일어난 후에는 G 모드에 비해 D 모드의 강도가 상당히 증가하였다. D 모드 강도의 증가는 나노튜브 그래파이트 구조의 파괴로 인하여 발생하였으며, 미끄럼 실험 중 MWNT가 부서졌음을 나타낸다. 나노튜브의 강한 기계적 특성과 속이 빈 원통형 구조는 금속간 접촉을 줄이며, 금속 접촉표면에서 미끄러지거나 구르면서 윤활특성을 향상시킨다.

#### 참고 문헌

- Ludema, K. C., "A review of scuffing and running-in of lubricated surfaces with asperities and oxides in perspective," *Wear*, Vol.100, pp.315-331, 1984.
- Yamamoto, T. and Eguchi, M., "Shear characteristics of a boundary film for a paper-based wet friction material: friction and real contact area measurement," *Tribology International*, Vol.38, pp. 327-335, 2005.
- Truhan, J., Qu, J. and Blau, P., "A rig test to measure friction and wear of heavy duty diesel engine piston rings and cylinder liners using realistic lubricants," *Tribology International*, Vol.38, pp.211-218, 2005.
- Sheiretov T., Yoon H. and Cusano C., "Scuffing under Dry Sliding Conditions-Part1: Experimental Studies," *Tribology Transaction*, Vol.41, pp.435-446, 1998.
- Lee Y. Z. and Kim B. J., "The Influence of the Boundary Lubricating Conditions of Three Different Fluids on the Plastic Fatigue Related Mechanisms of Wear and Scuffing," *Wear*, Vol.232, pp.116-121, 1999.
- Joly-Pottuz L., Dassenoy F., Vacher B., Martin J. M. and Mieno T., "Ultralow friction and wear behaviour of Ni/Y-based single wall carbon nanotubes (SWNTs)," *Tribology International*, Vol.37, pp.1013-1018, 2004.
- Lei H., Guan W. and Luo J., "Tribological behaviour of fullerene-styrene sulfonic acid copolymer as water-based lubricant additive," *Wear*, Vol.252, pp. 345-350, 2002.
- Tans S. J., Devoret M. H., Dai H. J., Thess A., Smalley R. E., Geerligs L. J. and Dekker C., "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires," *Nature*, Vol.386, p.474-477, 1997.
- Wong E. W., Sheehan P. E. and Lieber C. M., "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes," *Science*, Vol.277, pp.1971-1975, 1997.
- Paul W. B., Baik S., Heller D. A. and Strano M. S., "Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes," *Nature Mater.*, Vol.14, pp.86-99, 2005.
- Zhan G. D., Kuntz J. D., Wan J. and Mukherjee A. K., "Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites," *Nature Mater.*, Vol.2, pp.38-42, 2003.
- Bahr J. L., Yang J., Kosynkin D. V., Bronikowski M. J., Smalley R. E. and Tour J. M., "Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.123, pp.6536-6542, 2001.
- Chen W. X., Tu J. P., Wang L. Y., Gan H. Y., Xu Z. D. and Zhang X. B., "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites," *Carbon*, Vol.41, pp.215-, 2003.
- Chen C. S., Chen X. H., Xu L. S., Yang Z. and Li W. H., "Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additives," *Carbon*, Vol.43, pp.1660-1666, 2005.
- Jia Z., Wang Z., Liang J., Wei B. and Wu D., "Production of short multi-walled carbon nanotubes," *Carbon*, Vol.37, pp.903-906, 1999.
- Ludema K. C., *Friction, Wear and Lubrication*, p.158, CRC Press, New York, 1996.
- Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A., Filho A. G. S. and Saito R., "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon*, Vol.40, pp.2043-2061, 2002.
- Ni B. and Sinnott S. B., "Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations," *Surface Science*, Vol.487, pp.87-96, 2001.