

공학석사 학위논문

선미관 베어링용 PUR/MoS₂
합성소재의 해수 윤활에 관한 연구



부경대학교 대학원

제어기계공학과

김 호 승

공학석사 학위논문

선미관 베어링용 PUR/MoS₂
합성소재의 해수 유회에 관한 연구

지도교수 김 시 영

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2012년 2월

부경대학교 대학원

제어기계공학과

김 호 승

김호승의 공학석사 학위논문을 인준함

2011년 12월 15일



주심 공학박사 고성위 (인)
위원 공학박사 정석호 (인)
위원 공학박사 김시영 (인)

차 례

차 례	i
Table lists	ii
Figure lists	iii
Abstract	iv
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. PUR(polyurethane) 수지	3
2.2. PUR의 구조	4
2.3. MoS ₂ 의 구조	6
2.4. 경화제 MOCA 구조	8
3. 실험장치 및 방법	9
3.1. 실험 재료	10
3.2. 시험편	11
3.3. 실험 장치 구성	14
3.4. 실험 방법	20
4. 실험결과 및 고찰	21
4.1. 조직 입도분석	21
4.2. 소재 경도시험	23
4.3. 마모시험	24
4.4. 마찰시험	29
4.5. 마모면 분석	32
5. 결 론	35
참고문헌	36

Table lists

Table 1 Mixing ratios of PUR and MoS ₂ in experimental specimens.....	9
Table 2 Weight change over time of the specimens.....	26
Table 3 Relationship between friction coefficient and sliding velocity.....	28
Table 4 Relationship between friction coefficient and load test.....	30



Figure lists

Fig. 1 Chemical expression of PUR.....	4
Fig. 2 The structure of molybden disulphide.....	6
Fig. 3 Chemical formula of MOCA.....	8
Fig. 4 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline).....	10
Fig. 5 MoS ₂	10
Fig. 6 Photos of MoS ₂	13
Fig. 7 Photos of equipment.....	15
Fig. 8 Schematic apparatus of compression system.....	16
Fig. 9 Pin on disk system of friction coefficient and wear test apparatus.....	17
Fig. 10 Compressor of PUR/MoS ₂ test piece.....	18
Fig. 11 Schematic apparatus of pin on disk system.....	19
Fig. 12 SEM photo of PUR/MoS ₂ composite.....	22
Fig. 13 Brinell hardness of tested specimens.....	23
Fig. 14 Absorbed weight of MoS ₂ (Wt %) and MOCA.....	25
Fig. 15 Relationship between friction coefficient and sliding distance for MoS ₂	27
Fig. 16 Relationship between friction coefficient and load test.....	31
Fig. 17 Relationship between weight loss and sliding distance for MoS ₂	33
Fig. 18 SEM photographs of worn surfaces.....	34

A study on the sea water lubrication of ship stern tube bearing

Ho-seung Kim

Department of Control and Mechanical Engineering

The Graduate School

Pukyong National University

Abstract

A lubricant is a substance introduced to reduce friction between moving surfaces. The fluid lubrication is one of them which is widely using in mechanical industry, it is filled lubrication oil between two surfaces. Especially, ship's stern tubes were made up of many kinds of materials. Woods, rubbers and synthetic resin are known as a common material for ship's. Poly-Urethane is a kind of synthetic resin that is using with glass fiber or carbon fiber but which could make some environmental problem. MoS_2 is known as a good solid lubrication material because it has a good affination with synthetic resin and high durability. So we made some samples of poly-urethane and measured friction coefficient and hardness. Then we can conclude the PUR/ MoS_2 is suitable lubrication material for ship's stern tube.

1. 서 론

베어링 장치에서 유체 윤활은 고체 표면과 고체 표면 사이의 상대 운동을 하는 영역에 윤활제가 충전 되어 고체 마찰을 줄이기 위하여 산업적으로 많이 활용된다. 선박의 축계장치에서 스톤 튜브 베어링은 초기에는 목재를 사용하였으나 최근에는 합성수지 등의 복합 소재를 많이 사용하고 있다.

최근에는, 합성수지인 PUR(Polyurethane)을 바탕 소재로 하는 경우에는 여러 첨가제, 예를 들어 그라스 파이버 및 카본 파이버를 가장 많이 사용된다. 그러나 이들 첨가제는 환경적 문제로 대두되어 사용을 기피하거나 노후 처리가 문제시 되어 왔다. 또한 고체 윤활제인 MoS_2 를 베어링 소재로 사용하는 경우가 많이 있으나 가격이 비싸고 가공이 어려워 사용을 기피해 왔다.

그러나 최근 요트 등 레저산업이 활성화됨에 따라 내구성이 우수하고 고장이 없는 고 부가 가치의 소재를 요구함에 따라 새로이 MoS_2 소재에 관심을 갖게 되는 추세이다. 첨가제로서 MoS_2 는 가격은 고가이나 합성수지와는 친화성, 조직 내의 분포성 및 내마모성이 우수한 특징을 갖고 있다. 그러므로 유체 윤활에서 요구 되는 특징은 마찰계수를 감소시키면서 윤활유체의 운동에너지를 소산시키고 경계층의 두께를 얇게 하여 물체표면의 마찰저항을 감소시킬 수 있으므로 윤활의 효율성 증대를 위해 첨가제로서 적용이 가능할 것으로 생각된다.

특히 선박의 프로펠러를 지지하는 선미축계 베어링에 있어서 해수 윤활 방법 등 여러 가지가 있다. 해수를 윤활제로 하여 축계 스톤튜브 베어링의 마찰을 저감 시키는 방법이 설비적인

면이나 경제적인 면에서 매우 효율적 이므로 최근 관심과 연구의 대상이 되어왔다.

PUR 단독이나 MoS_2 단독 소재에 관한 연구나 논문^{[19], [20]}, PUR과 다른 소재(예를 들어, 글라스 파이버, 카본 파이버)의 합성소재에 관한 연구 논문은 있으나 PUR/ MoS_2 의 합성소재에 관한 연구 자료는 찾아보기 힘들다. 따라서 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 선박 스텐 튜브 베어링에 대한 기초연구의 일환으로 해수 윤활 마찰 저항의 영향을 감소시키기 위하여 PUR/ MoS_2 의 합성 소재를 이용하여 베어링을 제작 하였다. 그리고 제작한 합성소재의 조직 분석, 마찰계수, 마모량 및 소재 경도의 변화 거동을 고찰하다. 이러한 거동이 해수 윤활과 마찰에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 이를 바탕으로 PUR/ MoS_2 합성소재가 해수 윤활용 스텐 튜브 베어링 소재로서의 가능성을 검토하였다.

2. 이론적 배경

2.1. PUR(polyurethane) 수지

PUR은 분자 중 우레탄 결합을 가진 것으로서 주로 디이소시아네이트류와 폴리히드록시 화합물(폴리올 이라고도 불리고 분자의 말단에 -OH기를 2개 이상 가진 것)과의 반응에 의해서 만들어진다. 이 수지는 강인하고 내마모, 내유 및 내용제성에 뛰어나고, 고무탄성이 있으므로 발포체, 탄성체, 도료, 접착제, 탄성섬유 및 합성피혁 등에 이용되고 있다. 또

한 수지원료의 종류가 여러 갈래로 걸쳐 있으며 수지의 특성이 사용하는 원료에 따라서 뚜렷이 변하므로 원료의 선택을 적절히 할 필요가 있으며 또한 이에 따라서 사용목적에 합치한 성능의 수지를 얻을 수가 있다.

이 수지는 1937년 독일의 O. Bayer등^[25]에 의해서 개발되어 1940년대에 공업화되기 시작하였는데 일본에서는 1954년에 외국기업과의 기술제휴로 기업화되어 최근에 상업화에 많이 활용되고 있다.

2.2. PUR의 구조

아이소사이아네이트의 일반 구조식은 Fig. 1의 (a)와 같다. 'Hard segment'는 일반적으로 이 부분의 화학 구조가 방향족 고리 구조이거나 또는 지방족 고리로 구성되어있고 따라서 결합 축을 통한 회전 등이 억제되어 있어서 이 분자의 형태가 유연하지 못하고 굳어져 있기 때문에 이 부분을 'Hard segment'라고 한다. 'Hard segment'의 종류에 따라서도 PUR의 물성이 크게 변한다. Fig. 1의 (b)는 Polyisocyanate의 구조식을 나타낸다.

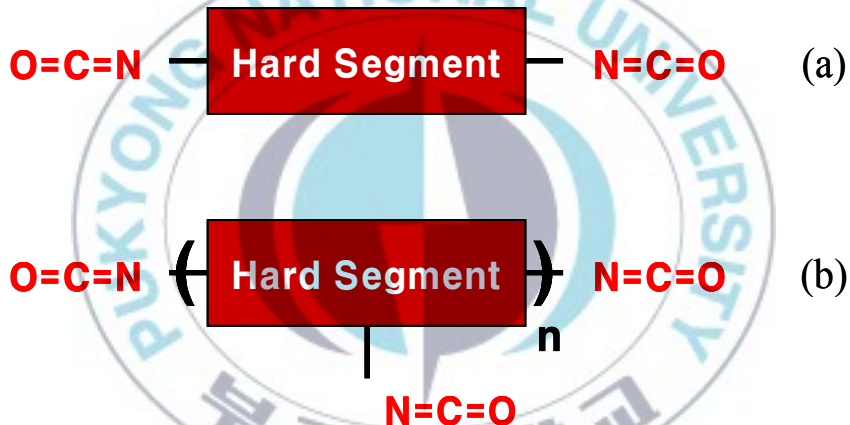


Fig. 1 Chemical expression of PUR

이것은 'polymeric MDI'의 구조를 도식적으로 표현한 것과 같은 형태가 된다. diisocyanate의 종류가 'hard segment'의 구조에 따라서 다양하게 있다. 아이소사이아네이트는 상온에서 오래 저장하면 dimer 와 trimer 가 생긴다. 그러므로 4 ℃ 이하에서 저장해야 한다. 방향족 고리를 가진 다이아이소사이아네트 (aromatic diisocyanate) 가 가장 많이 사용되고 있지만, 빛에 장시간 쏘이면 누렇게 변하는 것이 단점이다. 이것을 억제하기

위하여 지방족 다이아이소사이네트(aliphatic diisocyanate)를
사용하기도 한다.



2.3. MoS₂의 구조

흔히 'Moly'라고 하며, 이는 검은 광택이 나는 분말로 고온이나 고진공에서 코팅윤활제로 사용되며 MoS₂은 다른 고체 윤활제와 비교해 볼 때 내하중 성능이 강하고 마찰계수가 낮기 때문에 상압으로부터 진공 또는 저온에서 고온까지 낮은 마찰계수를 나타내는 특징을 지닌다.

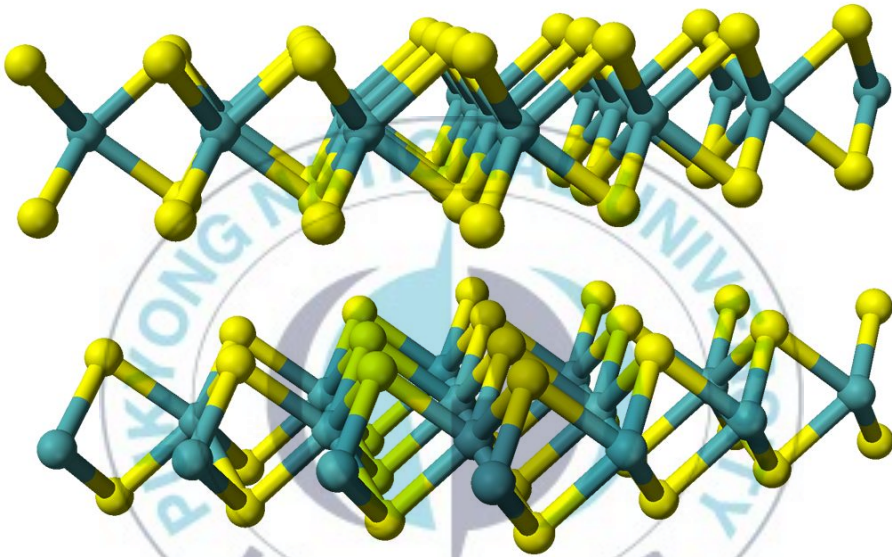


Fig. 2 The structure of molybden disulphide

색상과 느낌이 흑연과 비슷한 MoS₂는 육방정계 결정형 무기 화합물로 높은 온도에서 낮은 마찰 특성을 띄는 특성을 가지고 있어 고체 윤활제로 널리 사용되고 있는데 이것은 황(S)이 가진 높은 내열성과 표면의 미끄러움으로 인해 마찰계수가 적은 특징이 있기 때문이다. 밀도는 5.06g/cm³ 이며 녹는점은 1185℃ 정도로 높은 편에 속하며 사용 온도 범위는 -185℃~450℃로 넓은 편에 속한다. MoS₂는 하중 지지 능력과 윤활성을 동시에

지니고 있어 산업계 전반에서 널리 연구되고 있다. Fig. 2에 MoS₂의 결정 구조를 나타낸다.

MoS₂의 층상 구조는 얇은 조각들이 다층으로 합쳐진 구조이다. 이 조각들은 매우 얇아 1 μ m의 MoS₂층에 여러 개의 얇은 조각들이 쌓여 벽개가 발달되어 있다. 이 때 MoS₂ 원소(Mo)와 황(S) 원소는 강하게 결합되어 외력에 의해 파괴되기 어렵다.²⁵⁾ 또한 내하중 성능(내압성)이 28,000kgf/cm² 정도로 매우 우수한 극압성을 보여준다. 그러나 열적 한계가 있다는 점과 색이 검기 때문에 작업자가 사용을 꺼려한다는 점, 그리고 상태가 고체라는 점 등의 문제점을 가진다. 그러므로 MoS₂의 경우 마찰 면으로의 도입이나 부착이 선결되지 않는다면 윤활제로서의 성능을 기대할 수 없으며 도입성과 부착성을 개선하는 것이 사용용도를 확대하는 방법이 될 것이다. 이러한 MoS₂는 현재 산업 여러 분야에서 사용되고 있다. 일례로 자동차산업의 발전으로 고성능, 고속엔진이 개발됨에 따라 엔진오일의 고성능화가 요구되었으며 그에 따라 MoS₂가 함유된 엔진오일이 개발, 시판되기에 이르렀다. 그 이후 MoS₂는 산업용을 비롯하여 특수용도의 방면으로 지속적으로 발전해 왔는데 바로 자동차 엔진씰(seal)이 그 중 하나이다.

2.4. 경화제 MOCA 구조

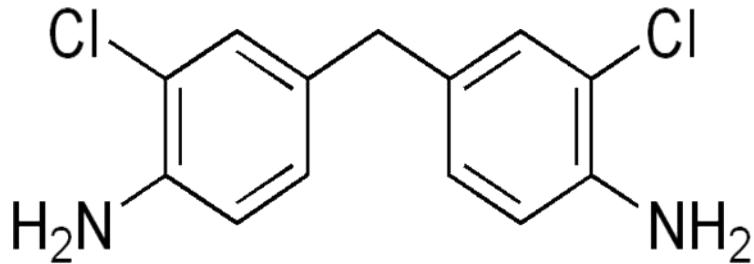


Fig. 3 Chemical formula of MOCA

Fig. 3은 MOCA의 화학식을 나타낸다. MOCA는 PUR 제품을 만들기 위해 주로 사용되는 합성 화학 물질로, PUR 탄성체의 가교제로 널리 사용되고 있으며, 현재 독성이 높은 물질로 분류되어 있기 때문에 머지않아 사용이 제한될 전망이다. 순수 MOCA는 무색, 결정 고체이지만, 일반적으로 사용되는 경화제는 일반적으로 황색 황갈색 또는 갈색으로 존재한다.

3. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 PUR 수지에 MoS_2 충전제를 첨가하여 연구하였다. PUR 수지로는 이탈리아 ERA의 ET-75D를 사용하였으며 충전제로는 MoS_2 를 사용하였다. 그리고 경화제로 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)를 사용하였다. 실험에 사용된 수지 및 경화제는 아래 Fig. 3에 나타내었으며 시험에 사용된 MoS_2 는 Table 1과 같다. 시편의 제조 비율은 폴리올 : MOCA 비율을 100 : 30.5 비율로 고정하였다. 그리고 첨가제 MoS_2 를 2.5%, 5%, 7.5% 비율로 각각 혼합하여 시편을 제조하였다. 실험에 사용된 시편의 분말 무게 함량은 Table 1과 같다.

Table 1 Mixing ratios of PUR and MoS_2 in experimental specimens

Specimens	PUR(wt%)	MoS_2 (wt%)
a	100%	-
b	97.5%	2.5%
c	95%	5%
d	92.5%	7.5%

3.1. 실험 재료



Fig. 4 4,4'-methylenedibis(2-chloroaniline)

본 연구에 사용된 시험재료인 Methylenedibis는 Fig. 4와 같으며, 상온에서는 고체로 존재한다. 여기에 열을 가하게 되면, 액체 상태로 변화한다. Fig. 5는 분말형태의 MoS_2 시험재료 이다.



Fig. 5 MoS_2

3.2. 시험편

PUR 수지 제품을 성형하는 방법으로는 압축성형, 압출성형, 사출성형 성형 등 여러 가지 방법이 있다. 이러한 PUR 수지의 성형 방법을 결정하기 위해서는 PUR 수지의 일반적인 물성치를 이해하는 것이 중요하다. 기본적인 폴리우레탄 수지의 제작 방법은 폴리올의 사용온도는 60~80℃에서 가장 적합하며 경화제 MOCA는 125℃에서 약1시간 가열하여 액체 상태로 만들어 폴리올과 경화제 비율을 100 : 30.5로 혼합하여 1분 동안 교반을 거쳐 시편틀에 주입하였다. 1차 경화 온도는 110℃에서 한 시간을 경화한 후 탈형하여 110℃에서 15시간동안 2차 경화를 거쳐 최종 시편을 제작하였다. MoS₂ 첨가제를 첨가한 시편 제작은 기존의 폴리올을 60℃로 가열하여 MoS₂를 2.5%, 5%, 7.5%로 각각 혼합한 후 충분한 교반을 거쳐 125℃에서 녹인 경화제 MOCA와 혼합하여 시편틀에 주입하였다. 시험편의 제작 공정은 다음과 같다.

- 1) 폴리우탄 수지와 경화제 양, 첨가제 양을 측정하여 교반한다.
- 2) 시편 제작용 다이스에 PUR과 첨가한 혼합제를 넣는다.
- 3) 유압 자키를 상승시켜 50MPa의 압력으로 60분간 압축한다. 이 때 압력 게이지에 측정되는 값은 kgf/cm²으로 표시되며 이것을 50MPa로 변환하여 계산한다. 이 때 시편 제작용 다이스를 가열하여 110℃로 1시간 1차 경화를 하였다.
- 4) 다이스에서 압축된 시편을 꺼낸 후 110℃의 온도에서 15시간 2차 경화를 하였다.
- 5) 시편 제작에 사용될 PUR수지의 무게는 시편 제작에 사용하는 다이스의 부피를 고려하여 10g로 하였으며, 이 무게

를 기준으로 MoS_2 의 무게를 0.25g, 0.5g, 0.75g로 정한 뒤 무게저울을 이용하여 측정하였다. 이렇게 하여 제작 된 시험편은 Fig. 6과 같다.





(a) MoS_2 0%



(b) MoS_2 2.5%



(c) MoS_2 5%



(d) MoS_2 7.5%

Fig. 6 Photos of MoS_2

3.3. 실험 장치 구성

PUR에 MoS_2 를 배합하여 압축하는 실험 장치(장치 1)는 본 실험실에서 자체 설계하여 제작한 장치를 사용하였다. 실험 장치의 모습은 Fig. 7에 나타내었으며 모식도는 Fig. 8에 나타내었다. 이 장치의 최대 온도는 400°C 이며 압력은 $10,000\text{kgf/cm}^2$ 까지 상승할 수 있게 제작되었다.

Fig. 7은 실험 장치의 전체 구성으로 전력을 공급하는 전원 장치와 온도를 측정할 수 있는 서모미터가 통합된 전원부(a) 및 가열하는 히터의 온도를 측정, 조정하는 온도 컨트롤러 장치(b), 압력을 올릴 수 있도록 유압식 작기를 설치한 압력 장치(c) 및 압력 게이지(d)를 설치했다. 시편을 가압 성형하기 위하여 재료를 담을 수 있도록 황동으로 제작된 원통 다이스 장치를 준비하였다. 실험은 다음과 같은 순서로 실시하였다.

먼저 PUR과 MoS_2 를 각 실험 조건에 맞게 배합하여 황동 다이스(4)에 넣은 후 유압식 작기(3)를 장착하여 다이스를 상승, 하강시켜 가압한 후 PUR시편을 제작하고 그 시편을 110°C 에서 소결하였다. 압력은 50MPa 로 가압 성형하는데 게이지(5)압력을 천천히 상승시켰다. 이것은 급격한 압력 상승에 의해 더 많은 힘이 가해지는 것을 방지하기 위해서이다.

Fig. 8은 순수 PUR/ MoS_2 를 성형하기위한 합성소재 성형기의 사진이고, Fig. 9는 성형기의 계략도이다. Fig. 10은 마찰/마모 합성소재를 마찰/마모 시험하기 위한 장치의 사진이고, Fig. 11은 마찰/마모 시험장치의 계략도 이다.



(1)



(2)



(3,4)



(5)

Fig. 7 Photos of equipment

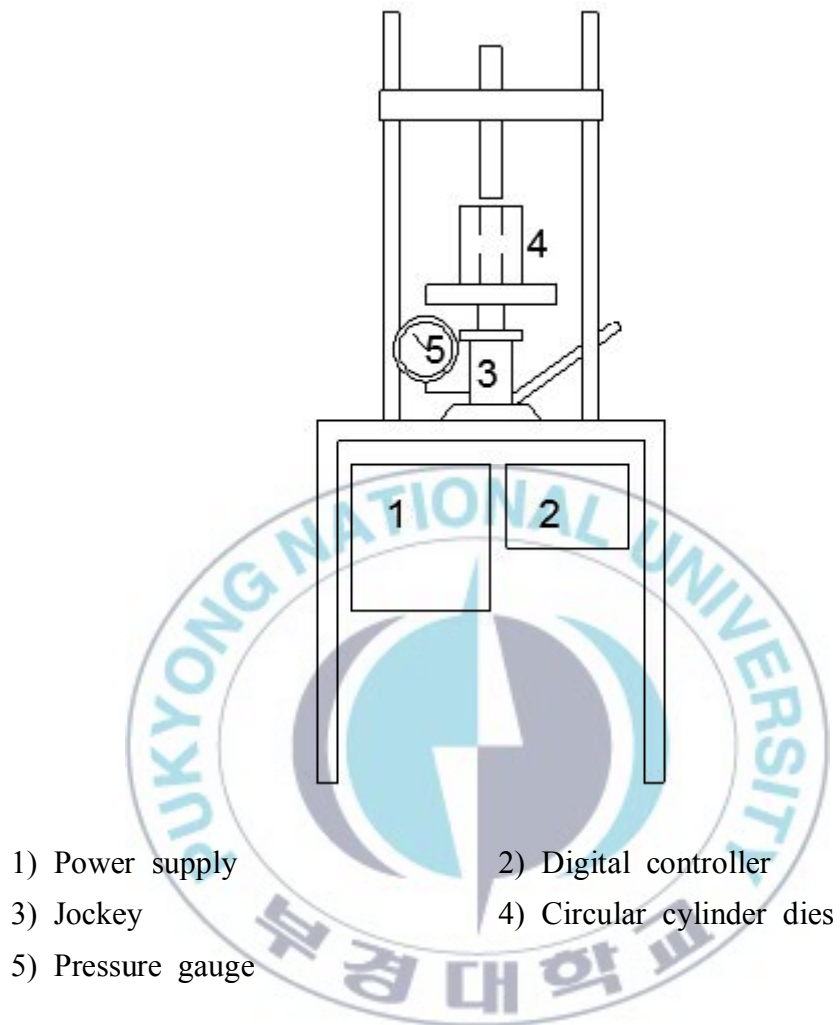


Fig. 8 Schematic apparatus of compression system



Fig. 9 Pin on disk system of friction coefficient and wear test apparatus



Fig. 10 Compressor of PUR/MoS2 test piece

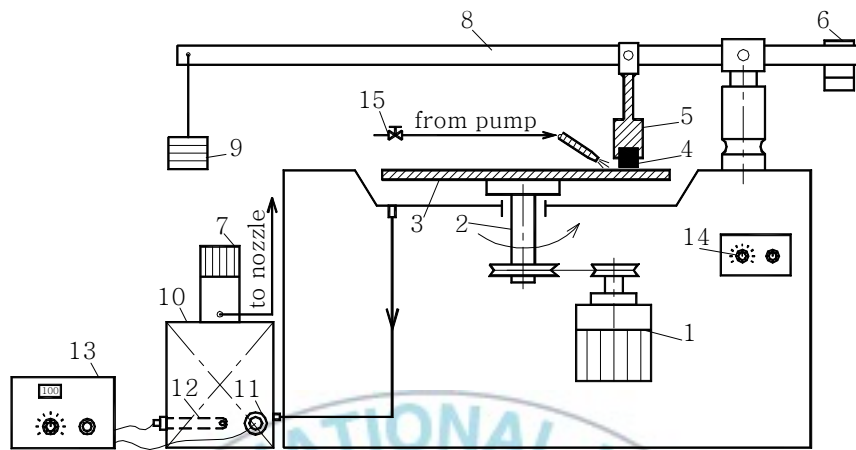


Fig. 11 Schematic apparatus of pin on disk system

- | | |
|--------------------|------------------------------|
| 1) Drive motor | 9) Load |
| 2) Shaft | 10) Sea water tank |
| 3) Disc | 11) Temperature sensor |
| 4) Pin-specimen | 12) Heater |
| 5) Specimen holder | 13) Control box (for heater) |
| 6) Counter load | 14) Speed control volume |
| 7) Sea water pump | 15) Valve |
| 8) Load level | |

3.4. 실험 방법

본 실험에서는 제작된 시편에서 해수와 마찰, 마모에 있어 성능 향상에 어떤 영향을 미치는지 확인하기 위해 해수 마찰을 실시하였다. 그리고 해수 마찰은 20℃에서 실시하였다. 실험 후 시편의 마찰면의 조직을 관찰하기 위해 전자주사현미경을 사용하여 특성을 알아보고 마찰 계수 등을 측정하였다. 제작된 시편을 이용하여 마찰 마모 실험을 장치 2를 통해 실시하였다. 그 절차는 다음과 같다. 먼저 실험 실시 조건을 정하고 난 후 하중을 걸 Load(9)에 추를 달고, 제작된 시편(4)을 홀더(5)에 설치한다. 이후 속도 조절 장치(14)를 이용하여 디스크(3)를 회전시킨다. 해수 마찰을 위해 해수를 공급하는데 탱크(10) 내부에 해수를 넣고 펌프(7)를 통해 디스크에 뿌려준다. 이 때 양을 조절하기 위해 밸브(15)를 통해 해수의 양과 속도를 조절하였다. 시편과 마찰이 된 후 해수는 다시 윤활 탱크로 들어가 펌프를 통해 다시 공급되도록 하였다. 그리고 해수는 염분의 농도가 매 실험마다 달라질 수 있으므로 각 1회 시험마다 동일한 농도의 해수로 교체하였다.

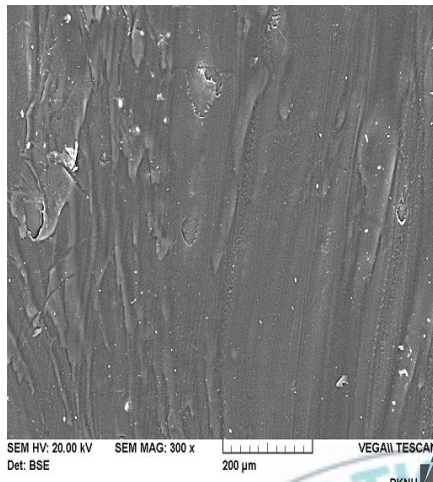
4. 실험결과 및 고찰

4.1. 조직 입도분석

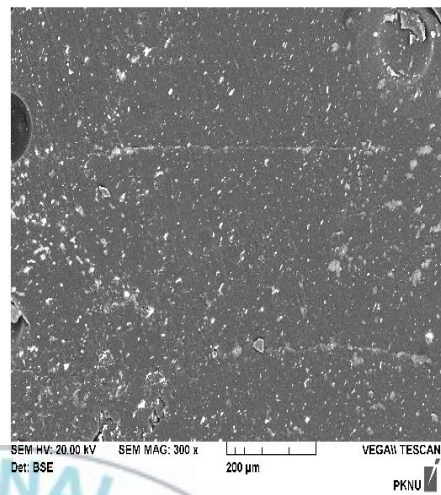
제작된 각 시편의 마모 거동을 알아보기 위해 제작된 시편을 주사전자현미경(S-2700, HITACHI, 전압범위 0.2~30kV)을 사용하여 촬영하였다.

제작된 시편의 조직을 관찰한 모습을 Fig. 12에 나타내었다. (a)는 PUR로 제작된 시편이며 (b), (c), (d)는 MoS_2 의 양을 각각 2.5%, 5.0%, 7.5% 첨가하여 제작된 시편이다. 사진에서 보는바와 같이 PUR만으로 제작된 시편 (a)에서는 기공이 보이지 않았다. MoS_2 가 2.5%인 시편 (b)에는 크기가 작은 기공과 MoS_2 가 5.0%인 시편 (c)은 기공의 크기가 (b)시편보다 커졌다. 7.5%의 MoS_2 가 첨가된 시편 (d)의 경우도 기공을 확인 할 수 있었다.

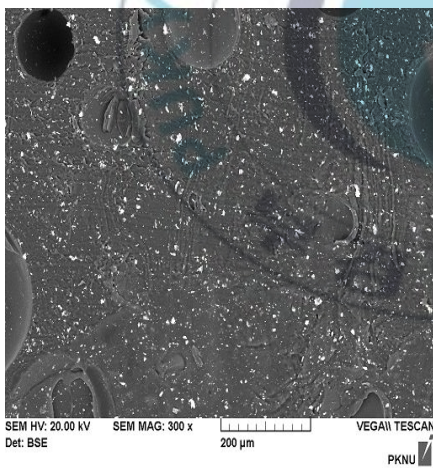
Fig. 12는 PUR에 MoS_2 가 함량에 따른 MoS_2 가 첨가된 압축 성형 PUR 이다. 전체적으로 PUR 수지를 사용온도인 60℃로 하였을 때 점도가 낮아 첨가제인 MoS_2 와 교반이 쉽게 이루어졌다. SEM 사진에서도 PUR 수지에 MoS_2 가 전체적으로 분산이 잘되어 있음을 확인할 수 있었다. MoS_2 를 첨가한 PUR 수지는 우수한 기계적 성질을 나타내지만 PUR 수지와 경화제 MOCA를 혼합하여 교반할 때 생기는 기포가 다수 생기는 것을 SEM에서 확인할 수 있었다. SEM에서 보이는 기포는 MoS_2 가 분말 형태로 교반되어져 흰색으로 나타나 있다. MoS_2 의 첨가량이 많을수록 흰색의 분포는 증가한다.



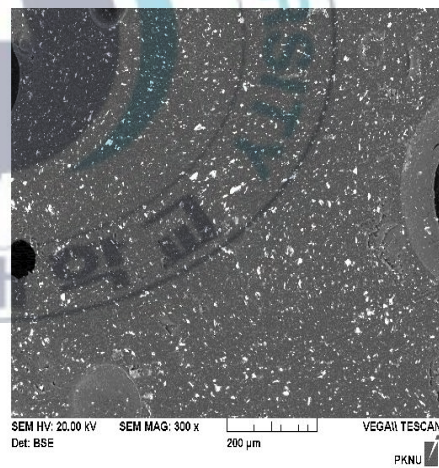
(a)=MoS₂ (0%)



(b)=MoS₂ (2.5%)



(c)=MoS₂ (5%)



(d)=MoS₂ (7.5%)

Fig. 12 SEM photo of PUR/MoS₂ composite

4.2. 소재 경도시험

경도 측정기를 이용하여 MoS_2 의 양이 높을수록 어떤 변화가 일어나는지 직접 측정해 보았다. 측정결과는 Fig. 18과 같다.

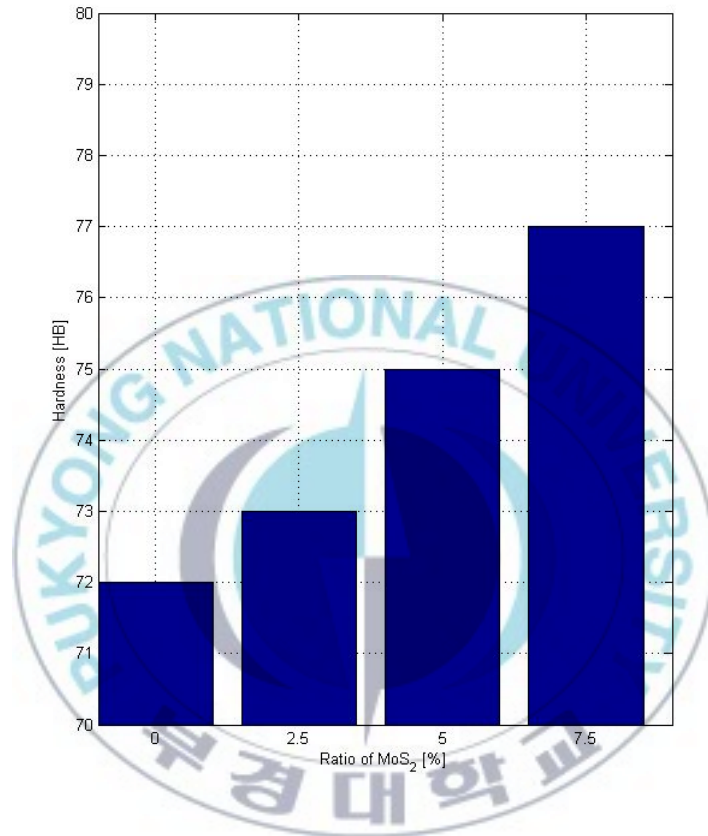


Fig. 13 Brinell hardness of tested specimens

MoS_2 의 첨가량이 많을수록 경도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

4.3. 마모시험

마모 시험은 해수 마찰을 실시하였으며 그 결과물은 주사전 자현미경(S-2700, HITACHI사, 전압범위 0.2~30kV)을 사용하여 측정하였다. PUR 수지에서 생성된 기공이 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 윤활 마찰 시험을 하였다. 먼저 해수 마찰을 하기 전에 각 시편을 해수에 1시간동안 넣어 무게 변화를 관찰하였다. 세 번에 걸쳐 실험을 실시하였으며 평균값을 측정하여 결과를 Table 2에 나타내었다. Fig. 13은 해수에 1시간 침지 시킨 후 시편의 무게 증가량을 측정하여 그래프로 나타낸 것이다. MoS_2 2.5% 섞인 시편 (b)의 경우 무게가 0.04g 정도 증가하였으며, MoS_2 가 5% 첨가된 시편 (c)의 경우에는 무게가 0.06g 증가하였다. MoS_2 가 7.5% 첨가된 시편 (d)의 경우에 무게가 0.07g 가량 증가하였는데 무게 변화량은 MoS_2 의 양이 증가할수록 무게 변화도 커졌으며 무게의 증가폭 역시 커졌다.

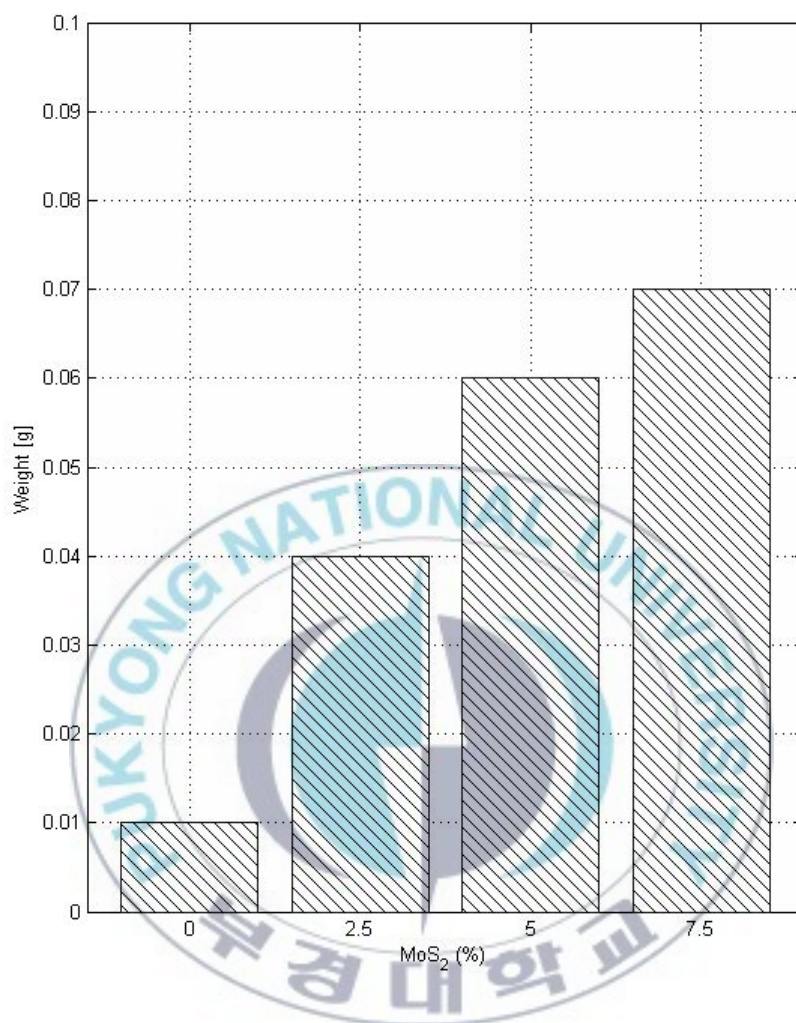


Fig. 14 Absorbed weight of MoS₂ (Wt %) and MOCA

(b) 시편의 경우 무게 증가치는 약 0.32% 정도였으며, (c) 시편은 약 0.38% 정도가 늘었으며, 7.5%가 첨가된 (d) 시편의 경우 0.5% 정도 증가하였다. 이것은 MoS₂가 첨가되지 않은 시편에서는 시편의 내부에 기공이 생성되지 않아 해수를 머금고 있지 못하는 것으로 판단되며 MoS₂가 투입되는 양이 증가할수록 기공이 생성된 시편은 무게 증가치가 커지는 것으로 판단된다.

해수에 1시간 침지 시킨 결과 Fig. 13(a)인 순수 PUR은 아주 작은 미세한 변화만 있었으며, MoS₂가 들어 있는 시편은 시간에 따라 무게가 조금씩 증가하였다. Fig. 13에는 표시되어 있지 않으나 1시간 침지 될 때까지 15분 간격으로 해수흡수량을 측정한 결과 증가치는 0~15분경이 가장 높게 나타났고 시간이 흐를수록 그 증가폭은 점점 줄어들었다.

Table 2 Weight change over time of the specimens

Specimens	before(g)	60min	mass different
a	11.30	11.31	0.01
b	10.82	10.86	0.04
c	10.29	10.35	0.06
d	10.65	10.72	0.07

해수 마찰 시험은 속도를 변화하며 실시하였다. 각각 1m/s, 2m/s, 3m/s 하중은 30N으로 20℃에서 마찰계수를 측정하였으며 측정값은 Table 8에 기록하였다. 또한 Fig. 14는 마찰거리에 따른 마찰계수를 그래프로 나타내었다.

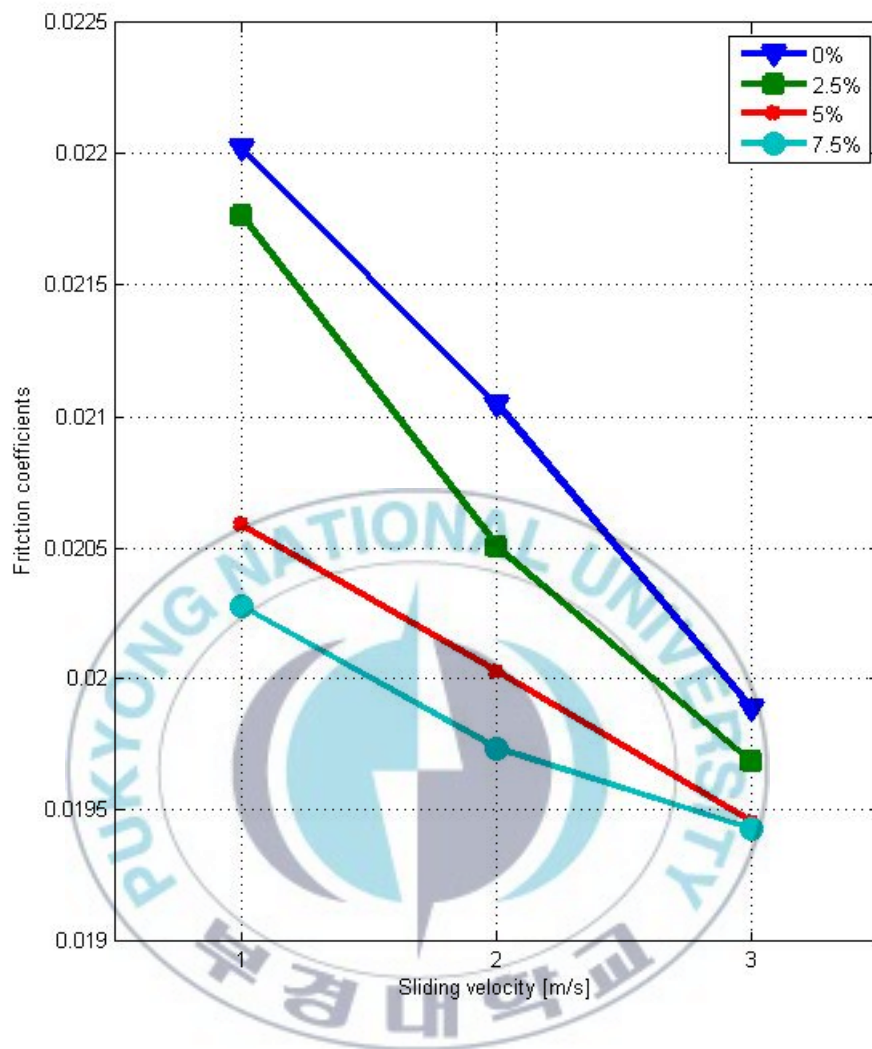


Fig. 15 Relationships between friction coefficient and sliding distance for MoS₂

Table 3 Relationship between friction coefficient and sliding velocity

Specimens	1m/s	2m/s	3m/s
a	0.022002	0.021048	0.019888
b	0.021766	0.020506	0.019684
c	0.020587	0.020027	0.019457
d	0.020277	0.019737	0.019427

해수 마찰 시 PUR 100% 시편(a)의 경우 속도가 증가 할 때 마찰 계수 줄어드는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. MoS₂가 첨가된 시편의 경우 마찰 계수는 전반적으로 감소하는 경향을 보였는데 MoS₂가 첨가되지 않은 시편 (a)의 경우 마찰 계수는 마찰 속도가 증가함에 따라 가장 큰 폭으로 감소하는 경향을 보였다. MoS₂가 첨가된 시편 (b)의 경우 역시 마찰계수는 감소하였다. MoS₂가 5%첨가된 시편 (c)경우에도 마찰계수는 거의 일정하게 감소하였다. (d)의 경우 처음에는 감소하다 (c)와 비슷하게 감소하였다.

MoS₂의 양이 많아질수록 마찰계수가 더 적게 감소하였는데 MoS₂가 2.5% 첨가된 시편보다 5%, 7.5% 첨가된 시편이 더 낮은 마찰 계수를 보였으며 거리가 증가할 때 마찰 계수가 조금씩 감소하였다. 이것으로 미루어 볼 때 MoS₂의 양이 마찰계수를 낮추는데 중요한 요인으로 작용하고 있다고 판단된다.

Fig. 15는 순수 PUR과 PUR/MoS₂ 합성소재에 대하여 미끄럼 거리에 대한 마모감소량을 무게로 나타낸 것이다. 순수 PUR

의 경우 미끄럼 거리가 증가함에 따라 마모량은 계속 증가하여 선형적으로 증가하고 있지만 MoS₂가 2.5% 함유된 (b)의 경우에는 미끄럼 거리가 늘어날수록 마모량이 처음에는 증가하다가 증가량이 감소함을 알 수 있었다. MoS₂가 5% 함유된 (c)의 경우는 2km까지는 마모량이 증가하다가 더 이상 마모되지 않았으며 MoS₂가 7.5% 함유된(d)의 경우는 1km 처음에만 감소하고 이후부터는 더 이상 마모되지 않았다. 이것은 MoS₂가 함유됨에 따라 소재의 강도를 높이는 역할을 한다고 볼 수 있고 따라서 MoS₂가 많이 함유된 합성소재가 강도가 높다는 것을 의미한다.

4.4. 마찰시험

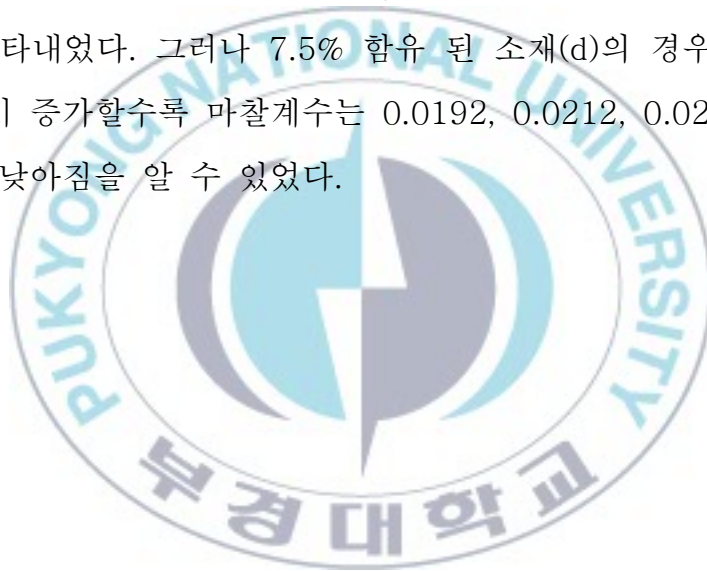
적용하중을 변화시켰을 때 마찰계수의 변화를 고찰하기 위하여 적용하중을 30N, 40N, 50N으로 변화시켜 마찰시험을 실시하였다. 이때 미끄럼속도는 1.0m/s이고 실온 20℃에서 측정하였으며 측정값은 Table 4에 나타내었다. 또한 이 값을 Fig.16에 나타내었다.

Table 4와 Fig. 16에서 알 수 있듯이 순수 PUR은 적용하중이 30N, 40N, 50N으로 증가함에 따라 마찰계수는 0.214, 0.02354, 0.0258로 거의 일정한 값으로 증가함을 알 수 있다.

Table 4 Relationship between friction coefficient and load test

Specimens	30N	40N	50N
a	0.0214	0.0235	0.0258
b	0.0206	0.0226	0.0247
c	0.0198	0.0218	0.0238
d	0.0192	0.0212	0.0228

또한 MoS₂의 함유량이 2.5%, 5.0%인 경우에도 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 7.5% 함유된 소재(d)의 경우에는 적용하중이 증가할수록 마찰계수는 0.0192, 0.0212, 0.0228로 증가폭이 낮아짐을 알 수 있었다.



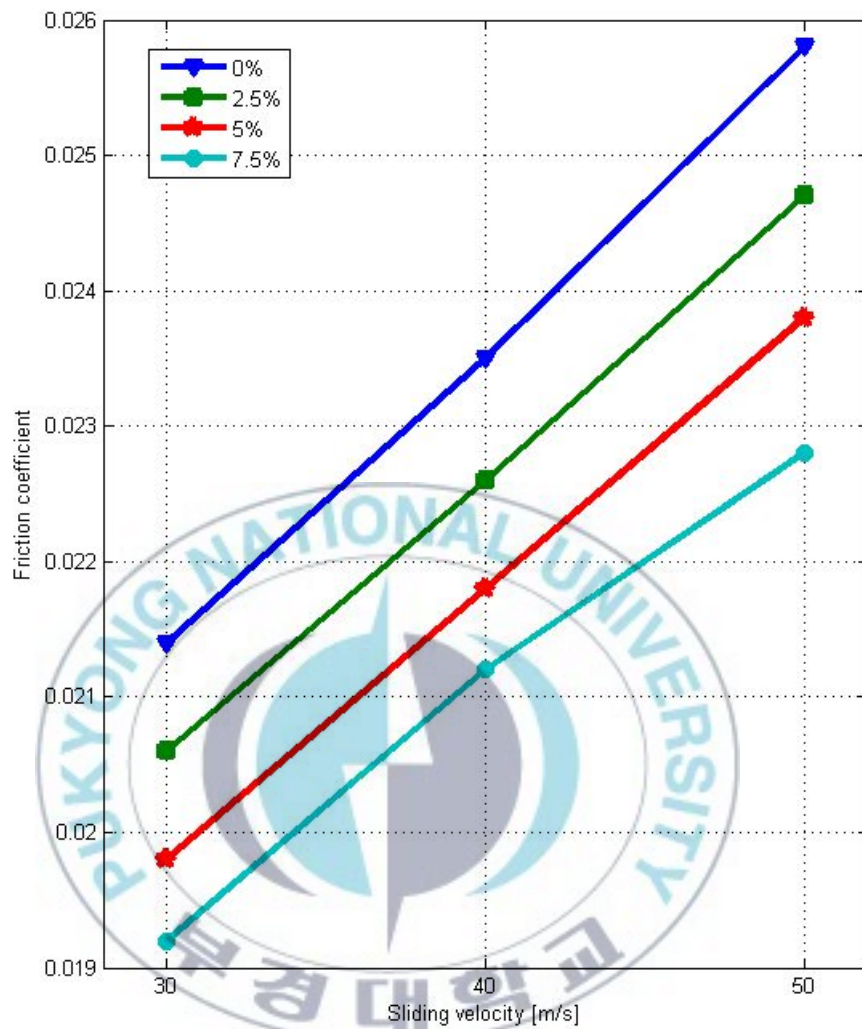


Fig. 16 Relationships between friction coefficient and load test

4.5. 마모면 분석

Fig. 18은 미끄럼 거리가 3km까지 마모시험을 행한 후 마모면을 SEM 사진 촬영한 것을 나타낸 것이다. Fig. 18(a),(b),(c),(d)는 각각 순수 PUR, 2.5% PUR/MoS₂, 5% PUR/MoS₂, 7.5% PUR/MoS₂를 나타낸 것이다. 우선 Fig.18(a)인 순수 PUR의 마모면 SEM 사진을 보면 마모막이 형성되어 있고, 쟁기질(Ploughing)의 흔적이 선명하게 나타내고 있으며, PUR 기지가 소성변형이 일어났음을 알 수 있다. 또한 경화제와 PUR이 교반되면서 일부 기포가 형성되었던 부분이 파손되었음을 나타내고 있다.

Fig.18(b)은 2.5% PUR/MoS₂의 마모면 SEM 사진으로서 기지재인 PUR의 소성 변형된 부분과 일부 MoS₂의 입자가 손상되었음을 알 수 있다. 한편 MoS₂의 입자와 PUR 기지 사이에 박리현상(delamination)도 확인할 수 있었다. 그러나 MoS₂의 입자의 영향으로 마모량은 약간 감소하였다(Fig. 18 참조). MoS₂의 함유량이 늘어날수록 MoS₂의 입자와 PUR 기지 사이의 박리현상은 더 많이 발생하지만 이러한 MoS₂의 입자가 마모를 방해하는 것으로 판단된다(Fig. 18(c) 참조). 한편 MoS₂의 함유량이 가장 많은 7.5%의 경우에는 쟁기질의 흔적은 거의 찾아볼 수 없고 MoS₂의 입자와 PUR 기지 사이의 박리현상은 크게 증가했음을 알 수 있다. 이를 마모량의 결과인 Fig. 18과 비교해보면 MoS₂가 마모량을 감소시키는데 크게 작용함을 알 수 있다.

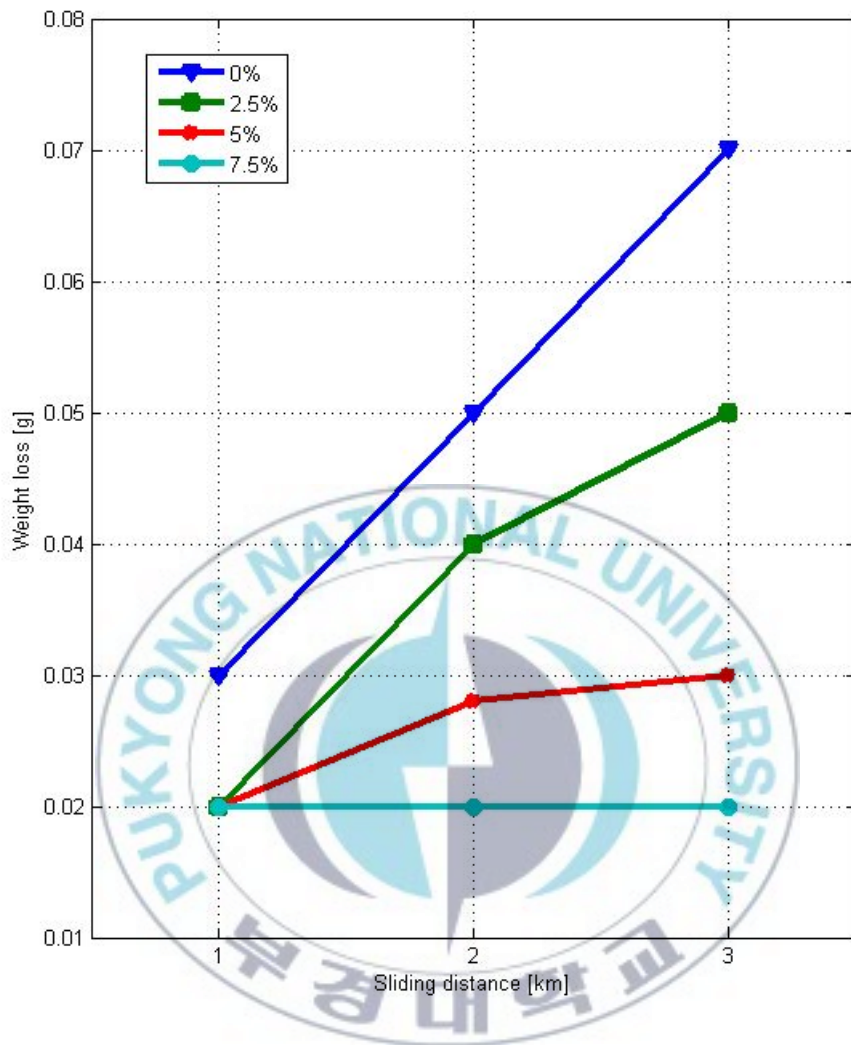


Fig. 17 Relationships between weight loss and sliding distance for MoS₂

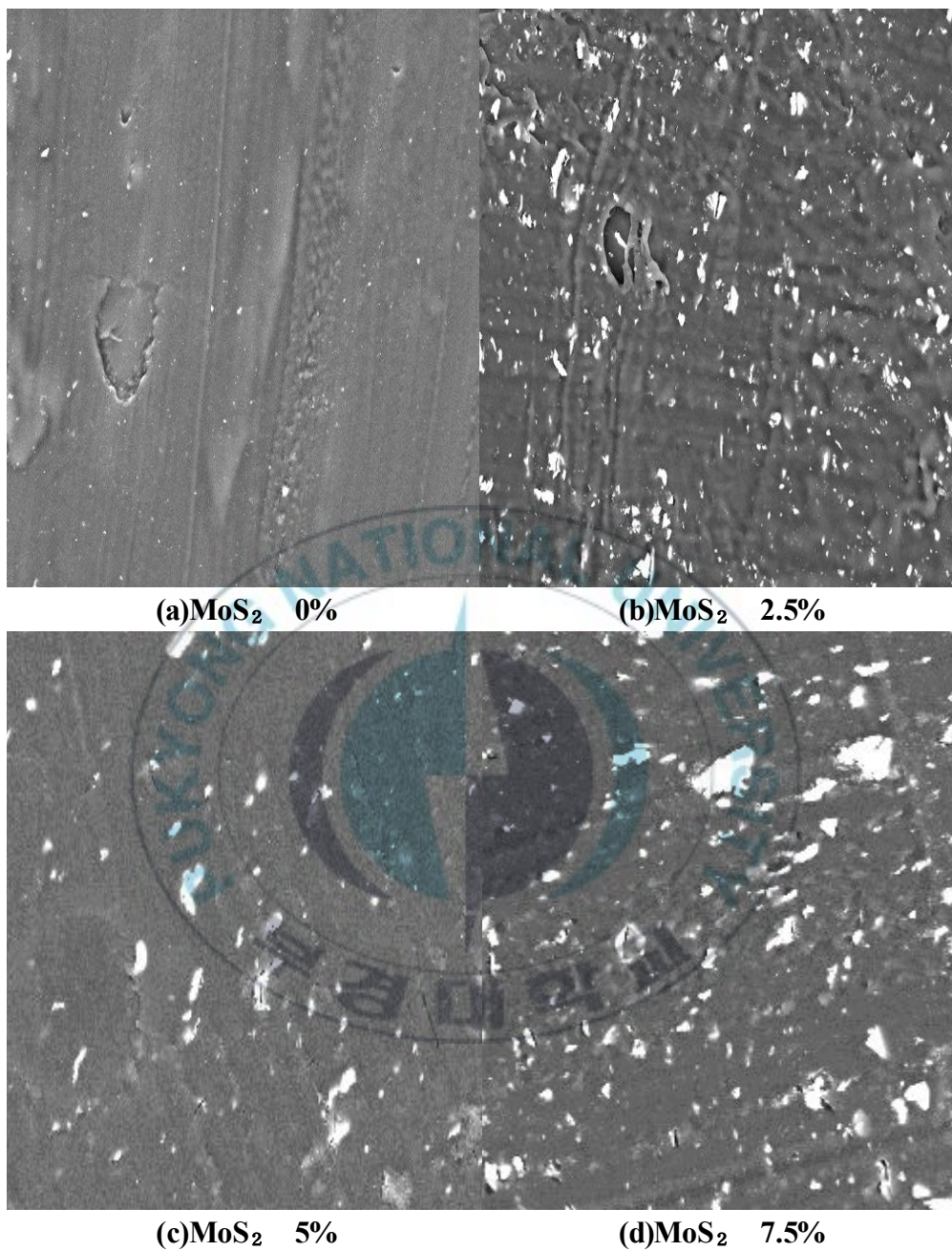


Fig. 18 SEM photographs of worn surfaces

5. 결 론

PUR수지에 MoS_2 를 첨가제로 사용하여 순수 PUR과 PUR/ MoS_2 합성소재를 제작하였으며 이에 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) MoS_2 의 첨가량이 증가함에 따라 순수 PUR과 PUR/ MoS_2 합성소재에 생성되는 기포가 증가 하였다.
- 2) 첨가제 MoS_2 함량이 증가할수록 PUR/ MoS_2 합성수지의 브리넬경도가 증가 하였다.
- 3) 순수 PUR과 PUR/ MoS_2 합성소재에서 미끄럼 속도가 증가할수록 마찰계수가 감소하였으며, MoS_2 의 첨가량의 증가에 따라 마찰계수의 감소폭이 적게 나타났다.
- 4) PUR/ MoS_2 합성소재가 박용 스팀튜브베어링 소재로 가능성이 있음을 확인하였다.

앞으로 경화제의 종류 및 첨가량을 달리 함으로써 생성되는 기공의 영향을 상세히 규명하는 연구가 계속되어야 할 것으로 보인다.

참고문헌

- [1] 안병길, 최웅수, 권오관 “고온에서 비석면 마찰재의 마찰 마모 특성(Frictional and Wear Characteristics of Non-Asbestos Friction Materials at Elevated Temperature)”
- [2] 고성위, 김형진, 김재동, “FRP 선박 외판재의 마찰 및 마모 특성”, 대한기계학회 2006년도 춘계학술대회 강연 및 논문 초록 집, 2006. 6, pp. 1136~1141
- [3] 문장원, 이인섭, “O₂ /Ar 플라즈마처리를 통한 PTFE 표면처리”, 産業技術研究誌, Vol. 21, No.1, pp. 199~201(2007)
- [4] M. Wegener, W. Wirges, B. Tiersch, “Porous polytetrafluoroethylene (PTFE) electret films: porosity and time dependent charging behavior of the free surface”, Journal of porous materials, Vol. 14, No. 1, pp. 111~118(2007)
- [5] I. L. Ryabchenko, E. M. Tolstopyatov, P. Grakovich, “Characteristics of porous structure of PTFE-based material <<GRIFTEX>>”, MATERIALY TEKHNologii INSTRUMENTY, Vol. 14, No. 1, pp. 43~47(2009)
- [6] DuPont Fluoroproducts, “TeFlon^R PTFE fluoro-polymer resin-processing guide for fine powder resin”, Technical Bulletin, DE(1994)
- [7] 심현해, 권오관, 이규한, “PTFE-폴리이미드 복합재료의 마찰과 마모에 대한 성분비와 온도의 영향”, 윤활학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 55~62(1996)

- [8] R. Frake, D. Lehmann and K. Kunze, "Tribological behaviour of new chemically bonded PTFE Polyamide compounds", Wear, Vol. 262, No. 3~4, pp. 242~252(2007)
- [9] 이병민, "복합 분자형 표면 개질제 개발", 한국화학연구원(2003)
- [10] 장도근, 송재철, 이용규, 김진수, "가토허악골 결손부의 골재생에 있어서 n-PTFE의 효과", 대한구강악안면외과학회지, Vol. 23, No. 3, pp. 487~496(1997)
- [11] N. T. Quang, "Tribological Behavior of Cu Nano-Particles Impregnated PTFE", 부경대학교 학위논문(2009)
- [12] 이진호, 김현수, 이현삼, 김태규, "PTFE 코팅의 Tribology 특성", 한국기계가공학회 춘추계학술대회 논문집, pp. 367~372(2008)
- [13] 이종철, "PTFE 복합재료를 이용한 SEAL 응용에 관한 연구", 계명대학교 학위논문(2009)
- [14] J. Y. Lee, D. S. Lim, "Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond", Surface & coatings technology, Vol. 188~189, No. -, pp. 534~538(2004)
- [15] J. Khedkar, I. Negulescu, E. I. Meletis, "Sliding wear behavior of PTFE composites", Wear, Vol. 252, No. 5~6, pp. 361~369(2002)
- [16] Y. Tanabe and E. Yasuda, "Science and Application of New Carbon", The Cent. mem. Iss. of The Ceram. Soc. Jap., Vol. 99, No. 10, pp. 1069(1991)

- [17] 김도현, 김청균, “복합소재 O링의 압축 변형 특성에 관한 연구”, 윤활학회지, Vol. 21, No. 4, p 171~176(2005)
- [18] Y. Wang and F. Tan, “Tribology properties to transfer films of PTFE-based composites”, Wear, Vol. 261, No. 11~12, p. 1359~1366(2006)
- [19] 공호성, 윤의성, 한홍구, 권오관, “고체윤활용 MoS₂ Bonded Film의 마찰 마모 특성에 관한 실험적 고찰”, 한국윤활학회지, Vol. 12, No. 1, pp. 15~21(1996)
- [20] F. Su, Z. Z. Zhang and K. Wang, “Friction and wear properties of carbon fabric composites dilled PTFE and MoS₂”, Tribology, Vol. 25, No. 4, pp. 338~342(2005)
- [21] 이원평, “유리 纖維 強化 플라스틱 切削時 工具磨滅特性에 관한 研究”, 한양대학교 학위논문(1989)
- [22] 지창현, 이종순, 이태구 “접선각 마찰기구를 이용한 윤활특성에 관한 연구” 전북대학교 학위논문(1986)
- [23] 성중의, 조상흠, 이형직, 이영석 “SCM435 강의 고온마찰계수 계산” 한국 소성 가공 학회지 (2011)
- [24] 조성락, 천은지, 유창수, 정성엽, 이춘주 “빙-선체 마찰계수 측정기법” 대한조선 학회 논문집 (2011)
- [25] K. H. BADRI, S. H. AHMAD, S. ZAKARIA, “Development of zero ODP rigid poly”, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS 19, 2000, pp. 1355~1356.



감사의 글

학부졸업 후 10여년만의 대학원진학, 너무 쏠살같이 지나가 아쉬움이 남습니다. 그러나 잠시나마 잊고 지냈던 제 자신을 되돌아보면서 재충전하며, 새로운 지식을 습득하고, 새로운 사고(思考)를 할 수 있었던 소중한 시간이되었습니다.

본 논문의 완성까지 수많은 분들의 도움을 받았습니다. 일일이 감사드리기엔 지면이 너무 짧아 아쉬움이 있지만, 먼저 전혀 연고도 없는 잡초같은 제자를 이끌어주시고 깊은 관심과 격려로 논문을 지도해주신 김시영 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 아낌없는 충고와 지도로 논문을 심사해주신 고성위 교수님과 정석호 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

특별히 실험을 실시하는데 많은 도움을 주신 화학공학과와 주창식 교수님, 그리고 화학공학과와 대학원 학우들에게도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 항상 옆에서 논의하며 학문적 동지를 이룬 제어기계공학과 대학원 후배님들인 박주영군과 김성환군에게도 고마운 뜻을 전합니다.

아낌없는 사랑을 주신 아버님, 어머님 더욱 건강하시길 바라며, 항상 제 주위에서 힘이 되어준 형님들과 형수님 그리고 조카들, 학부시절 저를 뒷바라지해 준 누나 김금자님께도 지면으로나마 감사의 마음을 전합니다.

김 호 승

