

적외선 스펙트럼 측정방식을 이용한 윤활유의 변화연구

안 영 재

한국과학기술원 기계윤활연구실

Infrared Spectroscopic Investigation of Lubricants under Shear

Young-jai Ahn

Division of Mech. Eng., Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Seoul, Korea.

ABSTRACT

Molecular alignment has been postulated as influencing non-Newtonian behavior of liquid lubricants containing various additives. Four blended lubricants, two synthetic and two mineral were analyzed by FTIR spectroscopy. All of the lubricants exhibited polarization changes in their infrared emission spectra at 60°C under shear. For this work a special mockup journal bearing was constructed to separate load and shear effects. At a temperature of 100°C polarization by shear was always reduced, presumably by Brownian motion. This work should be useful in pointing to the shear-sensitive factors. The presence of a VI improving additive is manifested by the independence of the infrared emissivity with temperature at several wavelengths; a lubricant without a VI improver generally shows a decrease of emissivity at higher temperature.

개 요

일반적으로 윤활유의 비뉴턴 현상은 분자들의 방향배열에 기인한다고 가정된다. 본 연구에서는 FTIR (Fourier Transform Infrared) 스펙트로스코피를 사용하여 합성유와 광유 각 2 개씩의 샘플을 분석하였다. 모든 샘플은 60°C 전단력 하의 적외선 에미션(emission) 스펙트럼에서 편광 변화를 나타냈다. 하중과 전단력 효과를 분리하기 위해 특별한 실험크기의 저어널 베어링을 만들었고 원하는 온도에서 실험이 행해졌다. 100°C의 온도에서는 편광 효과가 줄었는데 이는 브라운 분자 운동에 기인한 것으로 보인다. 본 연구는 윤활유의 전단력 관계를 나타내는데 유용하게 쓰인다. 점도계수 향상 첨가제의 존재는 몇몇

과장에서 온도에 따른 emissivity에 상관없이 발견되며 점도계수 향상제가 없는 윤활유는 높은 온도에서 방사율의 감소가 발견된다.

1. 서 론

적외선 (infrared)은 파장 길이가 780mm부터 1.0mm인 전자기파의 하나이다. 어느 물질이든 구성분자들의 열교란(thermal agitation)을 통해 적외선을 흡수 또는 방출하는데 이때의 적외선은 분자들의 진동 및 회전운동에 연관이되어 특정한 화학결합의 특성을 나타낸다. 즉, 유기물이든 무기물이든간에 공유결합을 갖는 화합물은 분자들의 디폴(dipole)모우멘트 변화에 해당되는 적외선 스펙트럼을 갖고 있다. 각 다른 형태의 결

합은 그에 따른 고유 진동수를 가지고 있고 같은 형태의 결합도 화합물에 따라 환경이변화되므로 같은 적외선 스펙트럼을 갖는 두 개의 다른 분자는 존재하지 않는다. 그러므로, 적외선 스펙트럼은 분자를 확인하는 자료로 사용되며 또 분자의 구조에 관한 정보를 제공한다. 각 화학결합(N-H, C-H, O-H, C=O, C-C 등)은 적외선 스펙트럼에서 각 특정한 진동수에 규칙적으로 나타난다.

윤활유에 관해서는 기유 및 첨가제의 많은 적외선 스펙트럼이 조사되었다. 이들은 구조, 성분 및 상변화를 관찰하는 자료로 주로 흡수(absorption)나 투과(transmission)를 이용하여 정지상태의 윤활유 박막을 통해 측정된 스펙트럼들이다.

하중과 전단력을 동시에 받는 실제 윤활 상태에서는 광학기술 적용의 어려움 때문에 기존의 방법이 쓰여지지 못했다. 1970년대 초 윤활 시스템의 스커피(scuffing) 파괴와 관련하여 EHD 접촉 부위의 온도를 Winer[1]와 Laver[2] 등이 적외선을 이용 측정하였다. 온도에 따른 적외선 에미션을 측정하였는데 특히 Laver는 흡수방식을 에미션 형태로 개조하여 윤활분야에 적용하였다. 그 후 광학기술과 컴퓨터의 발전은 FTIR 스펙트로스코피를 탄생시켜 정상적 뿐만 아니라 불량적으로 적외선 스펙트럼 측정이 가능해졌으며 윤활상태에서의 윤활유의 물리 및 화학적 상태를 분석하게 되었다.[3]

윤활유는 기유와 첨가제의 혼합물로, 기유는 광유와 폴리머인 합성유로 나누어지며 첨가제는 대부분이 큰 분자량을 갖는 폴리머이다. 폴리머 용액은 유동이 시작되었을 때 보통 유체와 다른 여러 현상을 보이는데[4] 이 중 하나는 물성치가 전단력에 크게 좌우되는 것이다. 많은 폴리머용액은 "shear-thinning" 특성을 나타내는데 전단률(shear rate)이 증가함에 따라서 실점성(effective viscosity)이 감소된다. 이는 윤활기유 및 첨가제가 비 뉴우턴성질임을 의미한다. 위의 현상을 설명하는 이론은 분자와 비대칭 입자들이 전단방향으로 전단률 증가와 함께 점차 배열(alignment) 된다는 것이다. 배열정도는 물성치와 전단률에 관계되며 유동에서의 분자와 비대칭 입자들의 방향성은 용액의 광학적 이방성을 초래하

며 유동 "birefringence"에 [5]의해서 관측된다. 방향 배열의 정도는 전단력에 의한 배열 효과와 분자의 회전운동에 의한 반대 효과의 균형에 의해서 결정된다. 분자의 회전운동은 열에너지에 의한 브라운분자 운동을 의미하며 고온에서의 점성감소를 설명하여 준다.

본 연구에서는 각기 다른 점성과 점도 지수를 갖는 윤활유를 선택하고 이들이 좁은 채널사이에서 전단력을 받을 때 분자구조의 변화 및 배열 상태를 에미션 적외선 스펙트럼을 측정 분석하여 윤활유의 전단률과 온도의 효과를 관찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

적외선 에미션 스펙트럼을 통한 전단력을 받는 윤활유의 변화를 관측하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치가 제작되었다. [3] 실험부분은 수평 방향으로 구동모터에 의해서 회전되는 직경 12.7 mm의 정밀연마된 스테인레스 스틸축과 같은 곡물로 연마된 적외선 통과 유리로 구성되어 있다.

적외선 유리는 직경 25.4mm 두께 5mm인 KBr로 뒷면에 두께 8mm인 채널이 축과 같은 방향으로 연마되었다. 축과 적외선유리와의 간격은 마이크로 미터에 의해서 조정되고 이 간격 사이에 윤활유를 삽입하여 실험이 행해진다. 실험부분은 서어널 베어링의 형상을 하지만 지지 베어링에 의해서 회전시 간격은 일정하게 유지된다. 그러므로 실험 부분에서의 윤활유 유동은 단순한 전단유동 형태로 보는데가 합당하다. 또한 실험부분의 간격은 $10\mu\text{m}$ 정도로 유지되었는데 이는 에미션 복사량은 물체의 량에 비례하여 윤활막의 두께가 $10\mu\text{m}$ 을 넘으면 스펙트럼이 흑체 복사(blackbody radiation)가 되어 분석이 불량해진다.

실험부분은 마찰력에 의한 발열로 온도가 결정되는 EHD접촉과 달리 미리 축과 적외선 유리 어셈블리에 있는 전기히터에 의해서 온도가 결정된다. 원하는 온도는 열전대를 쓰는 온도 조절기에 의해 유지되며 전 실험을 통해서 $\pm 2^\circ\text{C}$ 정확도로 유지된다. 반사현미경렌즈가 적외선유리 밑에 설치되어 실험부분의 윤활유에서 복사된 적외선을 모아서 FTIR로 전달시킨다. 위의 렌즈의 초점 영역의 직경은 0.5mm이고 축과 적외선유리

사이의 채널 길이 보다 무척 작고 또 간격이 마이크로미터 정도이므로 윤활유의 유동은 층류라고 생각된다.

윤활유는 축과 적외선유리 사이에 삽입되어 원하는 온도가 유지되면 플렉시블 커플링을 통한 전기모터에 의해서 회전된다. 회전수는 적당한 전단률을 줄수 있게 선택되어 광학센서에 의해서 측정된다. 렌즈 밑에는 적외선 편광자가 삽입되어서 복사되는 적외선을 두 방향으로 나눈다. 두 방향은 유동방향(0°C setting)과 유동과 수직방향(90°C setting)이며 편광자를 쓰지 않는 경우와 합해서 세가지 종류의 스펙트럼, 즉, 비편광 스펙트럼과 두 개의 편광 스펙트럼이 얻어진다. 실험온도는 윤활유의 온도에 대한 변화를 보기 위해서 60°C와 100°C로 결정되어 한 샘플에 관하여 주어진 전단률에서 6개의 스펙트럼을 얻을 수 있다.

이 실험에 쓰인 FTIR은 Fig.2 같이 Mattson Instrument의 상업용 흡수 FTIR을 개조하여 만들었으며 적외선 감지기로는 액체 질소로 냉각되는 Mercury-Cadmium-Telluride 및 Indium-Antimonide를 사용했는데 500~200cm⁻¹ 영역을 커버하는 MCT감지기의 결과만 실었다. 스펙트럼은 같은 온도에서의 흑체복사와 비교하여 계산되었으며 [7], 기준 흑체는 적외선 전역에서 98% 정도의 에미턴스를 갖는 Eppley-Parsons 흑체 페인트가 사용되었다. 그리고, 이 실험에 사용된 샘플 윤활유는 상업용으로 점성과 점도지수(VI)에 의해서 선택되었고 각 재료에 관한 자료는 Table 1에 나타나 있다.

3. 실험결과

적외선 분광계는 분자의 진동운동을 통한 복사를 분석하여 분자구조 및 수소결합과 같은 분자간의 상호작용을 측정하는데 사용된다. 분자의 진동 스펙트럼에서는 세가지 중요한 정보를 얻을 수 있는데 주파수 최대치, 세기 그리고 밴드 형상이다.

샘플이 특정한 방향으로 배열되는 경우는 polarization을 통해 분자의 정렬상태를 또한 알수 있다. 이 실험에서는 편광자를 사용하지 않은 비편광 스펙트럼과 편광자를 사용하여 유체흐름방

향(0°C setting)의 스펙트럼과 그와 수직(90°C setting)되는 방향의 스펙트럼을 측정하였다.

윤활유와 같이 여러 성분을 갖는 혼합물은 적외선 스펙트럼의 해석이 용이하지 않으므로 광유부터 실험이 시작되었다. 샘플(1)은 광유 기어오일로 샘플 중 가장 큰 점도와 비교적 낮은 VI를 가지는데 각기 다른 전단률(shear rate)에서의 비편광 스펙트럼은 Fig.3에 나타나 있다. 눈에 띄는 방사밴드는 1380와1460cm⁻¹인데 이는 지방체인의 CH₂와 CH₃변형 밴드이다. 60°C와 100°C에서의 스펙트럼은 전단률에 따른 변화는 거의 없으며, 사실상 모든 스펙트럼은 동일하다. 그러나, Fig.4 a와 같이 편광 스펙트럼에서는 방향에 따른 큰 변화가 있다. 더구나, 이 스펙트럼을 같은 온도의 MFVI(Multi-Functional Viscosity Improver)와 비교했을 때 두 스펙트럼은 거의 동일함을 알 수 있다(Fig.4 b). 비편광 스펙트럼의 경우 샘플(1)은 MFVI와 비교할 때 카보닐 밴드(1700cm⁻¹)가 존재하지 않는데 유동방향의 편광스펙트럼에서는 이 밴드가 나타난다.

또 다른 기어오일인 샘플(2)는 전단률과 편광에 따른 스펙트럼의 intensity 변화를 거의 찾아볼 수 없다. 이 샘플은 phthalic ester를 갖는 합성윤활유로 1740cm⁻¹에 카보닐 밴드를 갖고 있으며 샘플(1)보다 훨씬 높은 VI를 갖는다.

높은 점도를 갖는 ISO VG 220 시리즈와 함께 낮은 점도의 ISO VG68시리즈의 윤활유도 같은 실험이 행해졌다. 많은 스펙트럼 변화를 보인 샘플(1)과 달리 샘플(4)은 프탈레이트가 주성분인 합성윤활유이다. 그러므로 예상된 바와 같이 1740cm⁻¹에 밴드를 가지고 있으며, 이는 에스터카보닐에 해당되는 더블렛밴드이다(Fig.6). 샘플(4)의 스펙트럼은 디메틸프탈레이트와 거의 동일하다.

비편광스펙트럼의 경우 스펙트럼밴드 형상은 거의 같으나 배경(background)에 대한 세기가 60°C의 스펙트럼이 100°C것 보다 약간 큰 것으로 나타났다. 이같은 현상은 샘플(1)의 경우는 발견할 수 없다. 이는 밀도, 즉 광학적으로는 굴절률이 합성윤활유인 샘플(4)가 광유샘플(1)보다 높기 때문이라 추측된다. 높은 밀도와, 큰 굴절률을 갖는 샘플은 온도에 의한 변화가 더 심하며 이에 따른 emission의 변화는 클 것이다. 흥미로운 결과는 편광자를 사용한 60°C 100,000sec⁻¹전

단물에서 스펙트럼 변화이다.

샘플(1)과 같이 유동방향의 편광에서 큰 스펙트럼의 변화가 나타난다. 전단력을 받는 FM (Friction M. difier), MFVI 및 ZDDP의 스펙트럼과 비교하면 [3] 이 첨가제들이 샘플(4)에 모두 존재하며 에미션 스펙트럼밴드와 관련된다. 더우기 Fig. 7(a)에 나타난 1700cm^{-1} 카보닐밴드는 프탈레이트 에스터가 베이스인 1740cm^{-1} 더블렛이 아니라 첨가제 MFVI의 밴드에 해당한다.

샘플(4)보다 약간 높은 점도와 VI를 갖는 샘플(3)의 에미션 스펙트럼은 그림 8에 나타나 있다. 샘플(3)은 ISO VG 68시리즈에서 뽑은 광유베이스의 윤활유이다. 전단력을 받는 유동방향 편광 스펙트럼에서도 MFVI, FM, ZDDP의 band가 나타나 있다. 가장 눈에 띄는 것은 1350 과 1460cm^{-1} band가 전단물에 관계된다는 점이다. 전단물이 증가할수록 두 밴드(CH_2 와 CH , 변형)의 세기가 감소된다. 스펙트럼에 나오는 각 주요 밴드는 Table. 2에 나와있다. [8]

4. 실험결과 고찰

일반적으로 폴리머용액의 점성은 전단물에 관계되는데 전단물이 증가함에 따라 점도가 감소한다. 이 현상은 "shear-thinning" 효과라 불리며 2가지의 큰 요인, 유동에서의 폴리머분자의 방향배열(orientation)과 변형(deformation)에 기인된다. 긴 막대구조 분자들은 일정한 방향으로 배열되면 서로가 쉽게 미끄러져 유동 내에서 점도가 감소한다. 변형은 분자의 형상변형(configuration change)의 저항에 관계된다. 이들의 영향과 더불어 분자들의 일 운동, 즉 브라운 분자 운동이 있는데 방향배열에 반대하는 효과를 갖는다. 점도에 관계하는 또 하나는 분자들간의 엉켜어짐(entanglement)이 있는데 이는 폴리머분자의 형상과 관계된다. 엉켜어짐이 할수록 방향배열에 저항이 커져 주어진 전단물에서의 점성이 커진다. [9] 이에 관한 이론적 모델은 그림 9에 나타나 있다. [10]

여러가지 기유와 폴리머 첨가제의 혼합물인 윤활유에서 성능과 관련된 가장 주요한 불성치는 점도이며 점성의 온도에 대한 변화는 점도 지수(VI)로 표시된다. 본 연구에서는 점성과 점도지

수와 관련하여 압력의 영향을 배제하며 윤활유의 전단물과 온도에 대한 분자들의 배열 및 이의 변화에 따른 성능변화를 보기 위해 에미션 적외선 스펙트럼 방법을 사용하였다.

본 연구에서 흥미로운 결과는 전단력을 받는 샘플의 적외선 스펙트럼에서 polymethacrylic acid ester (2-methylpropenoic acid ester)가 유동방향의 편광스펙트럼에서만 나타난 점이다. 이 긴 체인의 폴리머에스터들은 적당한 분자량을 가질 때 VI향상제로 사용된다. VI향상제는 기어오일에는 현재 사용되지 않으나 참고문헌 [11]에 의하면 기어의 오일분부 윤화에 VI향상제가 사용된 예가 있다. 실험샘플의 화학적 조성에 관한 구체적인 자료는 갖고 있지 않으나 VI향상제가 이 분야에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

그러면 polymethacrylic acid ester가 전단력을 받을 때 유체방향의 편광스펙트럼에서만 관찰되는 것은 아마 이 물질의 큰 분자량, 기유에 섞이는 정도, 그리고 묽은 용액에서의 큰 birefringence로 판단되는 바 birefringence는 사용된 solvent와 가해진 stress에 관련된 sign의 변화에 관계한다. 이 체인부호는 분자의 coiling과 uncoiling으로 설명되며 [12] methacrylic acid ester의 VI향상작용을 설명하는 미케니즘이다. 이 물질의 점성은 물론 매우 크며 C-O-C 그룹의 디포울모우먼트 변화 벡터가 방향 배열되어 높은 에미션을 낸다고 보여진다.

본 연구에 시도된 스펙트럼 분석방법은 물질의 굴절률을 관찰하는 것이다. 다시 말해서, 광학적 물성치를 관찰하는 것으로 이를 기계적 불성치와 연관하는데 많은 어려움이 있다. 실제로는 비접촉 스펙트럼 분석방법과 함께 기계적 실험이 같이 행하여지나 이 논문에서는 윤활 상황하에서의 윤활유 성능실험과 분자구조 및 배열 변화에 관한 구체적인 관계 연구는 시도되지 않았다. 이는 더 많은 자료수집과 병행한 이 분야의 차후 과제이다.

5. 결론

적외선 스펙트럼 방법이 전단력을 받는 윤활유에 적용하여 전단효과와 온도효과를 관찰하였다. 전단효과에 의한 분자구조 변화는 발견할 수

없었으나 분자방향 배열은 편광 스펙트럼에 의해 관찰되었다. 온도 효과는 브라운분자 운동의 증가로 연결되며 스펙트럼에서 분자방향 배열의 감소로써 나타났고 이는 높은 온도에서 분자들의 운동에너지 증가 및 형광어집의 감소로 연결

되어 점도를 감소시킨다. 유동방향의 편광 스펙트럼에서 각 첨가제의 존재가 나타났고 VI 향상제에 의한 높은 온도에서의 에미션 증가가 관찰되었다.

Table 1. Information on selected industrial Lubricants.

Sample No.	Grade (ISO VG)	Composition	Kinematic Viscosity (cS) 40°C	100°C	Viscosity Index
3	68	Mineral Oil	65	8.5	107
4	68	85% Diisodecyl Phthalate (DIDP) 15% Diisodecyl Adipate (DIDA)	60	7.5	77
1	220	Mineral Oil	257	19.1	95
2	220	60% Poly-alpha-olefin (PAO) 40% Ditridecyl Adipate (DTDA)	211	26.6	165

Table 2. assignment of principal insrared band.

Wave Number (cm ⁻¹)	Assignment
980	Fundamental Aromatic Ring Stretch
1080-1210	C-C stretch
1120	Phthalate Ester
1175	Adipates
1340-1380	CH ₃ Deformation
1460	CH ₂ Scissoring
1560	C=O Asymmetric Stretch
1600	Aromatic Stretch
1660	C=O Symmetric Stretch
1710	Adipate Ester
1740	Aromatic Ester

Vol. 98, pp. 236-243, 1976.

- 2) Lauer, J. L., and Peterkin, M. E., "Infrared Emission Spectra of Elastohydrodynamic Contacts," Trans. ASME, J. of Lub. Tech., Vol. 98, pp. 230-235, 1976.
- 3) Lauer, J. L., and Ahn, Y. J., "Lubricants and Lubricant Additives under Shear Studies under Operating Conditions by Optical and Infrared Spectroscopic Methods," ASLE Preprint No. 87-AM-30-2, 1987.
- 4) Bird R. B., and Curtiss, C. F., "Fascinating Polymeric Liquid," Phys. Today, Vol. 37, No. 1, pp. 36-43, 1984.
- 5) Leal, L. G., "Studies of Flow-Induced Conformation Changes in Dilute Polymer Solutions," Polymer-Flow Interaction, American Institute of Physics, pp. 5-32, 1986.
- 6) Vogel, P., "Fuel and Lubricant Behavior in Boundary Layers Analyzed by Infrared Emission Fourier Transform Spectrometry," Ph. D. Thesis, Rensselaer Poly. Inst., 1984.
- 7) Chase, D. B., "The Sensitivity and

참 고 문 헌

- 1) Ausherman, V. K., Nagaraj, H. S., Sanborn, D. M., and Winer, W. O., "Infrared Temperature Mapping in Elastohydrodynamic Lubrication," Trans. ASME, J. of Lub. Tech.,

- Limitations of Condensed Phase Infrared Emission Spectroscopy," *App. Spect.*, pp. 77-81, 1981.
- 8) Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
 - 9) Bohdanecky, M. and Kovar, J., *Viscosity of Polymer Solutions*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.
 - 10) Ku, P. M., *Interdisciplinary Approach to Liquid Lubricants Technology*, NASA, Washington D. C., 1973.
 - 11) Sittel, P., *Methoden der Önebelzeugung*, Krauskopf Vlg., Mainz, 1970.
 - 12) Copic, M., "Streaming Birefringence of Polymer Solution: Anisotropy of Internal Fields," *J. Chem. Phys.*, Vol. 26, pp. 1382-1390, 1597.

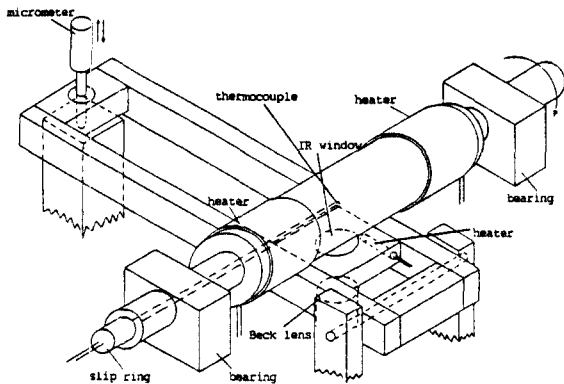


Fig. 1 Overview of a Simulated Journal Bearing

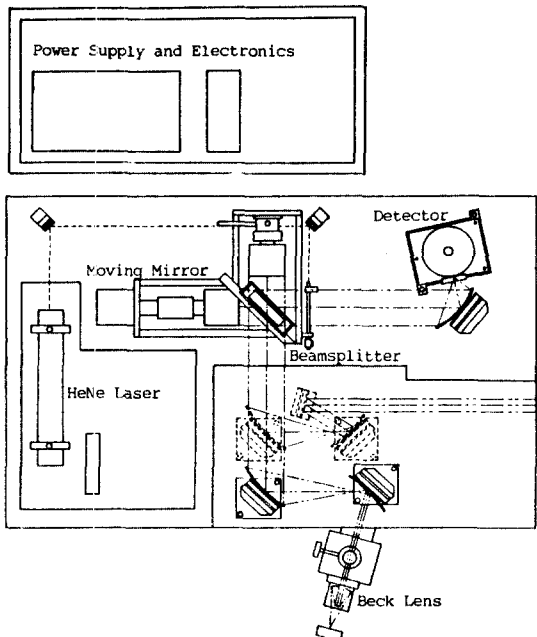


Fig. 2 Optical Layout of Emission FTIR Spectrometer

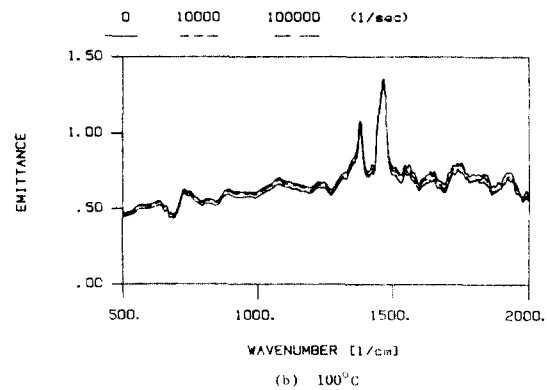
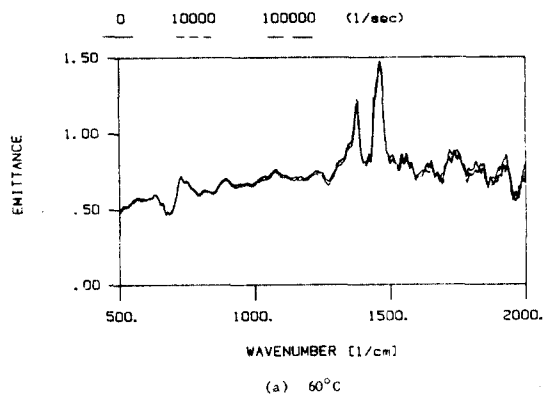


Fig. 3 Unpolarized Emission Spectra of Sample 1 at Different shear Rates