

이중보호막 모델을 이용한 보호막의 형성과 표면파괴에 관한 연구

이 영 제

홍익대학교 기계설계학과

A Study on Scuffing and the Formation of the Protective Layers Based on Dual Film Formation

Young Ze Lee

Dept. of Mech. Design and Prod. Engineering, HongIK University

Abstract—Actual break-in and scuffing damage of steel surfaces in boundary lubrication was found to be due primarily to the rate of growth of “protective” films of oxides and compounds derived from the lubricant. The protection afforded by the films is strongly dependent on lubricant and steel composition, initial composite surface roughness and the load/speed sequence or history in the early stages of sliding. The protective films, formed by chemical and mechanical action between lubricant and mating surfaces, delayed the surface roughening and offered higher load capacity. Given the great number of variables involved it is not possible to follow more than a few of the chemical changes on surfaces at the end of experiments. Ellipsometry was therefore used to monitor the formation and loss of dual protective films in real time, and also to find the effect of protective films on scuffing and break-in depending on lubricant conditions.

1. 서 론

윤활상태에서 대부분의 미끄럼운동과 구름운동을 하는 요소들은 경제적 이유 때문에 일반적으로 경계 윤활로 알려진 윤활조건에서 작동된다. 캠과 부속장치, 피스톤링과 실린더, 습식브레이크와 클러치, 그리고 기어 등은 때때로 불충분한 윤활조건에서 사용된다 [1]. 과부하, 저속, 초기운전상태, 혹은 급유의 산발적 중단 등이 그 원인인데 Scuffing[1]이라는 이상현상이 윤활접촉면에 발생한다. 특히 이러한 현상은 작동초기에 흔히 발생한다. 운전초기에 부하와 속도를 적절히 조절하면 수명을 연장시키고, 또한 과부하에서도 윤활면이 파손되지 않는다. 이렇게 윤활면을 “break in” 시키기 위한 여러 방법들이 제시되었음에도 이에 대한 정확한 기구에 대해서는 밝혀져 있지 않다.

그동안 많은 연구들이 scuffing 손상을 방지하기 위해서 윤활유의 상태에 관심을 두었다[2]. 그러한 연구결과는 윤활유가 특정온도에 이를 때 scuffing이

일어난다는 것이다. 후에 윤활막 두께에 대해 연구가 행해졌다[3]. 특히 유막두께와 조도에 관해서 관심이 모아졌다. 윤활막 두께와 복합조도가 같을 경우 scuffing이 발생한다는 연구결과[4]가 보고되었는데 이는 활성이 없는(inert) 경우에는 성립하지만 보호막이 형성되는 경우에는 마찰면에서 scuffing이 발생하지 않는다[5]. 윤활조건의 활성에 따라 보호막은 과부하상태에서도 윤활마찰면을 보호한다[6]. 여러 윤활조건에서 조도증가와 보호막의 형성이 scuffing 발생 시 밀접한 관계가 있다. 활성이 큰 경우 좋은 보호막을 형성하여서 조도증가가 늦게 나타난다. 활성이 적은 윤활조건에서는 조도증가가 일찍 일어나서 scuffing으로 이어진다[7]. 고온과 고압에 의해 유막의 두께가 감소하고, 따라서 국부적으로 asperities의 접촉으로 마찰력이 증가한다. 이 증가된 마찰력이 소성변형과 조도증가를 가져오며, 이것이 scuffing의 주된 원인이다. 이러한 마찰력의 증가는 보호막의 형성으로 지연된다. 따라서 강철재의 표면에서 효과적인 break-

in 과정은 주로 산화물과 윤활유로 부터의 화학물질로 구성된 보호막의 성장정도에 따라 결정된다.

대부분의 Elastohydrodynamic에 관한 연구는 일정온도를 가정하고 수행되었기 때문에 윤활유의 온도에 대한 점도변화를 고려하지 않았다. 온도의 증가는 윤활면의 특성을 변화시키는데 이러한 온도증가는 Archard에 의해 계산되었다[6]. 윤활면의 평균 온도는 Hertzian 접촉면적에 대해서 계산되었고, 최대온도는 실접촉면적을 이용하여 계산할 수 있다.

지난 40여년간의 연구중에 특히 화학적인 측면에서 보호막에 대한 연구[8, 9]를 살펴보면 대부분의 연구가 윤활유에 첨가제를 섞는 일에 치중되었다. 경계 윤활시 화학적 관점에서 많은 연구가 이루어지고 좋은 윤활유와 첨가제들이 개발되었음에도 아직 break-in에 관해 다음과 같이 설명이 필요한 부분이 많이 남아 있다.

1. 강도가 큰 강철보다 작은 강에서 break-in and scuffing이 회복되기가 상대적으로 쉬운데 이것은 윤활유의 화학적 특성에 기인하지 않는다.

2. 과부하와 속도가 break-in이 진행되는 과정에서 형성되는 보호막에 미치는 영향이 각기 다르다.

3. Anti-wear 첨가제를 함유한 오일에 의해 형성되는 보호막의 경우에 첨가제를 사용하지 않았을 때 보다 높은 마찰계수를 보인다.

4. 보호막의 기계적 성질과 물성치에 대한 연구.

본 논문에서는 미끄럼 운동을 하는 윤활면에 형성되는 보호막에 대해 두께의 변화와 성분의 변화를 살펴보고 보호막이 형성되고 손실되는 과정을 통해 scuffing과 break-in에 미치는 영향을 살펴본다.

2. 실험방법 및 재료

2-1. 실험방법 및 재료

본 연구에서는 Fig.1과 같은 cylinder-on-disk 형태의 시험기가 사용되었다. Cylinder는 구름 베어링에서 취하였는데, AISI 52100강이고 조도는 $0.025 \mu\text{m}$, 62 Rc의 강도를 갖는다. 지름이 6 mm, 길이가 6 mm이다. 평면 시편은 지름 50 mm, 두께 4 mm의 원판형이고 AISI 4340 강이다. 700°C 유지 후 기름을 사용하여 담금질하였고 tempering하여 57 Rc의 강도를 갖는다. 초기표면조도는 $0.03 \sim 0.04 \mu\text{m Rq(RMS)}$ 이다.

두 종류의 오일이 윤활유로 사용된다. White paraffin oil과 base engine oil이 사용되었는데 paraffin oil은

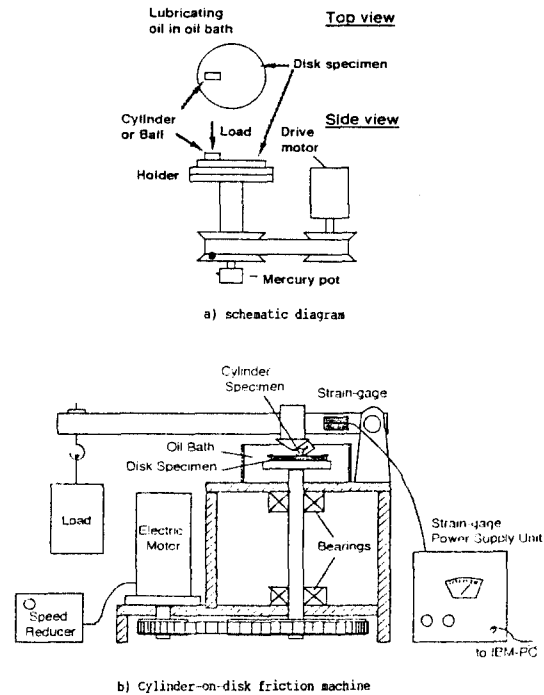


Fig. 1. Wear tester

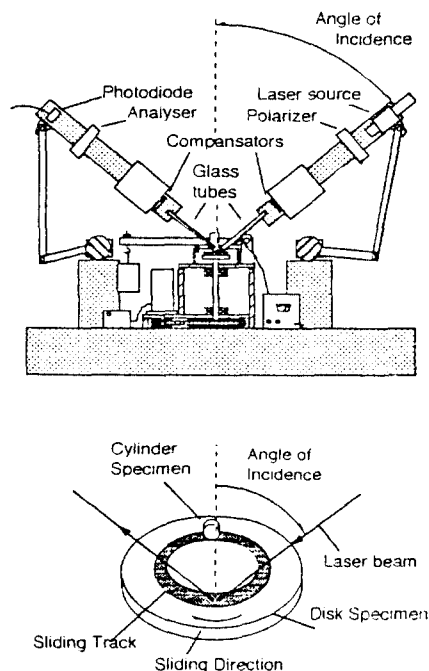


Fig. 2. Automatic Mueller matrix ellipsometer and wear tester

순수한 포화 hydrocarbon으로 되어 있고 base oil은 32.5% aromatics와 0.49% sulfur를 함유하고 있다. 실험은 첨가제를 사용하지 않은 경우와 2%의 ZDP를 사용한 경우로 나누어 행해진다.

대부분의 실험은 0.06 m/s의 미끄럼 속도로 진행되었고, 하중은 10분 간격으로 63N씩 증가시킨다. 윤활막의 두께는 Pan과 Hamrock의 식[10]을 온도 상승에 따른 점도변화를 고려하여 계산한다[6]. 마찰력이 측정되었고 실린더와 평면시편의 마멸은 현미경을 이용하여 측정한다.

평면에서 보호막의 두께와 화학성분은 Fig. 2와 같이 Mueller Matrix Ellipsometer를 이용하여 측정하였다. 실험후에 화학적 분석을 위해 시편을 자른후 오일만을 제거하기 위해 헥세인으로 세척을 한다. 분석은 대부분 미시간대학에서 행해졌으며 사용된 분석장치는 다음과 같다.

- ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) 보호막 표면의 화학적 결합과 성분분석
- ERD(Elastic Recoil Detection) 수소의 양을 측정
- FTIR(Fourier Transform Infra-Red Analysis) 유기화합물(organic compound)을 측정

2-2. Ellipsometry

과부하상태의 미끄럼운동에서 윤활유가 제거능을 하기 위해 필요한 오일의 화학적 성분에 관한 많은 현상학적인 연구가 화학자들에 의해 행해졌다. 윤활이 잘되는 경우에 좋은 보호막이 형성된다는 것은 모두 동의하나, 흡착물의 성분과 구조에 관해서는 아직 밝혀지지 않고 있다. 두 가지 이유가 있는데 첫째는 일반적인 측정장비(IR, x선 diffraction)를 사용하기 위해 매우 소량의 물질이 수집된다는 것이다. 둘째는 전자, 이온, x선 등을 사용하는 장비에서는 시편이 깨끗해야 하기 때문에 관심있게 살펴야 할 물질들이 제거된다. Ellipsometer는 이러한 제한이 없다.

보호막의 화학적 분석은 경계윤활에서 매우 흥미 있는 분야중의 하나이다. 그러나 분석장치를 사용하는데 가장 큰 문제가 시편을 측정을 위해 세척하는 과정이 보호막의 성분을 변화시키고 계속되는 다음 시험에서도 영향을 미친다는 것이다. 따라서 실험도중에 화학적인 변화를 관찰할 수 있는 방법이 필요하다. 실제 미끄럼운동은 일반분석장치에서와 같이 진공에서 행해지는 것이 아니다. Ellipsometer는 작동중에, 그리고 실제 대기상태에서 운동을 관찰할 수 있다[11]. 분석장치는 실험이 끝난 후에 Ellipsome-

ter를 보정하는 수단으로 사용한다.

Ellipsometer는 흔히 레이저를 광원으로 이용한다. 이 빛은 편광되어 보정기(compensator)를 통해 시편에 도달한다. 반사된 후 두번째 보정기를 거쳐 편광기(polarizer), 혹은 분석기를 거친다. 이 빛은 photo-electric cell을 쳐서 빛의 강도가 기록된다. 이 결과로 두께를 계산하거나 광학적특성을 계산할 수 있다.

평면시편은 오일에 잠겨있고 빛의 경로를 따라 튜브가 역시 오일에 잠겨 있다. 측정은 시편이 회전하는 상태에서 이루어지고, 가끔 시편을 세워서 일정한 위치를 계속하여 측정한다. 막의 두께와 index of refraction을 둘 다 측정키 위해 투사각을 50°와 70°로 하였다[12].

Oxide-metal mixture(OMM)의 refractive index는 약 4.2이고, Organo-iron compound(OIC)는 1.5~2.5(약 2.1)였다[11]. 따라서 이 두 물질의 상대적 양은 refractive index에 의해 결정될 수 있다. 미끄럼 마찰중에 형성되는 물질은 OIC와 OMM이 적당히 섞여 있기 때문에 refractive index는 2.1에서 4.2사이의 값을 나타낸다. 이로써 화학적인 분석이 없이도, 시편을 세우거나, 꺼내서 닦지 않더라도 보호막의 화학적인 조성의 변화를 OIC와 OMM을 기준으로 알아낼 수 있다. 기존의 Ellipsometer는 마찰면이 거칠 경우에는, 그리고 보호막이 여러층으로 형성되는 경우에는 사용이 어려웠으나 최근의 이론적인 연구가 조

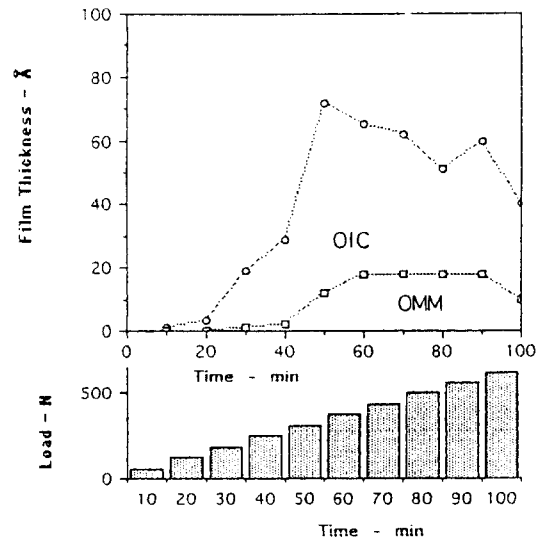


Fig. 3. Changes of film thicknesses obtained from two layer film model calculations with mineral oil (step loading)

도에 관해 행해져서 광학적 모델이 거친면에 대해서도 제시되었다[12]. 본 논문에서 Ellipsometer를 강철의 마찰면을 on-line으로 관찰하는데 사용한다.

2-3. 이중보호막 모델(Dual film model)

이중보호막모델[11, 12]은 보호막을 크게 OMM [13, 14]과 OIC[15, 16]로 구분하여 화학적, 물리적 변화를 살펴보는 것이다. 특히 OMM과 OIC의 상대적 비율은 on-line 측정시 매우 중요한 변수이다. 흡수율이 영인 경우 OIC의 굴절율과 OMM의 굴절율을 기준으로 각 보호막의 두께를 계산할 수 있다. 광유 사용시 측정된 OMM과 OIC의 두께는 Fig. 3과 같다.

3. 실험결과

3-1. 보호막의 내구성과 굴절율(Refractive Index)

Fig. 4는 보호막두께가 시간(하중)에 따라 변화하는 것을 보여준다. 하중은 전술한 바와 같이 시간에 따라 단계적으로 증가시켰다(Step loading). 보호막의 초기 성장율과 최대치에 있어서 차이점이 있다. a)에서 광유를 사용하였고 광유에 ZDP를 혼합한 윤활유를 사용하였다. 첨가제를 사용한 경우 하중이 증가하여도 보호막이 잘 형성되는 반면 ZDP를 사용하지 않은 경우 보호막이 약 400N 정도에서 두께가 감소하기 시작하였다. b)의 경우 엔진 base oil과 ZDP를 혼합한 경우인데 ZDP를 함유한 오일이 처음에는 얇은 보호막을 형성하였으나 더 큰 부하에서 견디다가 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 대부분 하중이 증가하여 보호막의 두께가 감소하였다.

보호막의 내구성에 있어서 차이점을 육안과 현미경으로 살펴보면 Non-ZDP film이 ZDP film보다 더 어두운 색깔을 나타낸다. 그리고 어두운 것이 굴절율이 크다. 또한, 광유사용시 보호막의 굴절율은 Fig. 5와 같이 하중에 따라 증가하는데 ZDP film은 하중에 따라 조금 감소하다가 일정하게 된다.

3-2. 보호막의 화학적 성질

실험 후에 시편들을 ESCA와 ERD를 이용하여 검사하였다. 광유사용시 형성된 막은 Fe, C, O와 H로 이루어졌고 ZDP를 첨가한 경우 15%의 Zn, P와 S 그리고 Fe, C, O, H가 함유되었다. ESCA에 의해 산화철과 다른 철화합물이 마찰면에 존재한다는 것을 알 수 있다. 많은 양의 탄소와 산소(ESCA에 의해), 수소(ERD에 의해), 그리고 약간의 무기화합물(FTIR

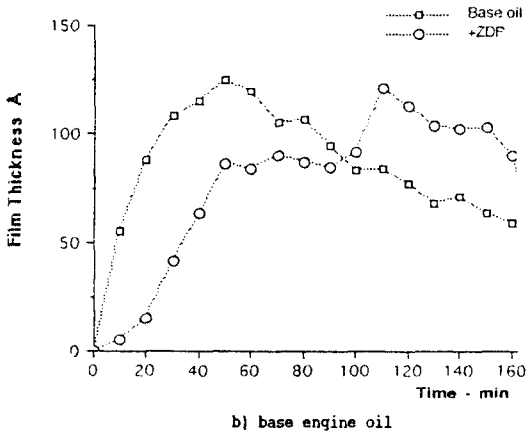
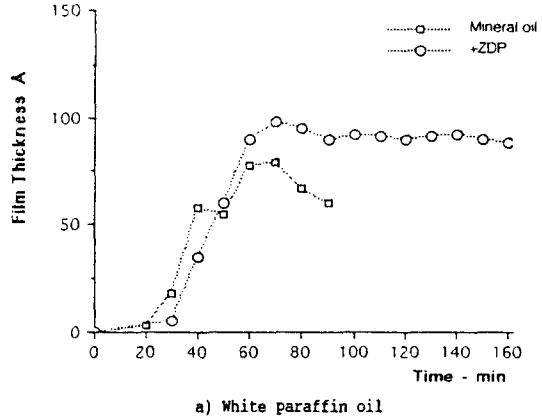


Fig. 4. Changes of the porotective films formed on surfaces due to the load with Non-ZDP and ZDP (step loading)

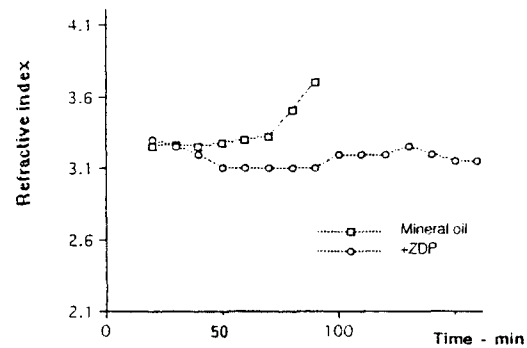


Fig. 5. Refractive index of the ZDP film and Non-ZDP film with mineral oil (step loading)

에 의해)이 존재한다는 것은 또 다른 철화합물이 무기철화합물(Organo-iron compound)이라는 것을 암시

Table 1. The composition of the protective films calculated from the ESCA results

Lubricant	Number of ion etching	Ion etching time(min)	Etch depth (Approx.) (Å)	% Pure Iron	% Iron Oxide	% Organo* Iron Comp.
Paraffin	1	0.5	20-30	30	34	36
Base oil	1	0.3	15-20	0	51	49
	2	1.6	60-90	37	46	17
Paraffin+ZDP	1	0.5	20-30	39	8	53
	2	1	40-60	56	8	36
	3	1.5	60-80	67	7	26
	4	2	80-100	80	6	14
	5	2.5	100-120	88	4	8
	6	3	120-140	91	3	6
Base oil+ZDP	1	0.15	10-15	1	13	86
	2	0.4	20-30	10	14	76
	3	1.1	45-60	35	16	49
	4	1.8	65-95	52	10	38
	5	2.5	100-120	64	11	25

*The majority of which is organo-iron compound

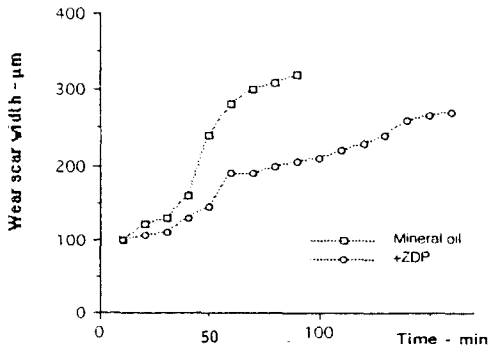


Fig. 6. Changes of wear scar width of cylinders (step loading)

한다.

ESCA 결과는 막의 두께 방향을 따라서 성분의 변화를 Table 1에 보여준다. 자료는 표면에서부터 ion etching을 통하여 여러 깊이에서 측정되었다. Organo-iron compound(OIC)는 항상 표면에서 가장 많이 나타난다. 어두운 색의 막에서는 더 많은 산화물이 나타났다 ZDP를 함유한 오일을 사용한 밝은 빛의 막은 산화물은 조금 작았고 OIC가 많았다.

3-3. 마멸

광유를 사용한 경우와 ZDP를 혼합한 경우에 Cylinder의 Wear scar width가 현미경으로 측정되었다.

측정결과는 Fig. 6과 같다. ZDP를 포함한 경우 마멸이 적게 일어났다.

4. 토 의

일반적으로 보호막이 철과 강의 경계윤활에서 광범위한 Asperities의 상호충돌을 방지한다는 것은 인식되어 있다. 그러나 이 보호막이 산화물인지, 액체와 같은 polymer의 일종인지, 유기금속물질인지는 밝혀지지 않았다. 이 보호막에 대한 연구는 윤활표면이 작동되기 전에 보호막을 형성시키려는 노력에 의해서 계속되어야 할 것이다.

이 분야의 연구결과가 매우 복잡하고 다양함에도 불구하고, 대부분의 논문들은 꼭 필요한 변수들보다 훨씬 적은 변수들만 고려해 왔다. 이 논문에서도 마찬가지로이지만 실제로는 실험조건에서 오는 차이로 인해 경계윤활시 형성되는 보호막의 성분에 대해 많은 혼란이 있었다. 이러한 성분들은

1. Fe_3O_4 , iron-carbon and metallic iron mixture (OMM), 그리고 약간의 OIC ; OMM film은 마찰력을 감소시킨다.

2. 광유사용시 형성되는 약한 OIC ; OMM보다는 OIC의 형성이 두드러진다.

3. ZDP를 함유한 광유사용시 형성되는 강한 OIC OIC는 OMM위에 일반적으로 형성되는데 마찰력을

더욱 감소시킨다. Fig. 6으로부터 OMM은 OIC보다 실린더에 많은 마멸을 야기시키는데 이것들이(iron carbide 혹은 OMM) 연마작용(abrasive action)으로 실린더에 홈을 형성한다(grooving).

5. 결 론

1. Scuffing과 Break-in 과정에서 윤활조건에 따라 보호막이 형성되는데 보호막이 잘 유지되는 경우 마찰과 마멸이 감소한다. 이 보호막은 조도증가를 억제하고 마찰력을 감소시킨다.

2. 경계윤활에서 강철시편에 형성되는 보호막은 다음과 같은 두 성분으로 나눌 수 있다.

a) Oxide-Metal Mixture ; Fe_3O_4 , Metallic iron, An iron-carbon compound

b) Organo-Iron Compound

OMM은 OIC보다 상대마찰면을 많이 손상시킨다.

3. 보호막의 두께는 하중이 증가함에 따라 일단 최고치에 달했다가 감소한다. ZDP를 포함한 경우에 형성되는 보호막은 하중이 큰 경우에도 파손되지 않는데 ZDP를 포함하지 않는 경우보다 세배의 하중에서도 두께가 변하지 않는다. 이 경우 마멸이 매우 적게 발생했는데 이것은 ZDP film의 내구성에 기인한다.

후 기

본 연구는 홍익대학교 교내연구비 지원으로 수행된 연구결과의 일부이며, 관계자 여러분께 감사드리는 바입니다. 특히 시편 분석에 도움을 주신 미시간대학 Prof. Ludema와 Cavdar군에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.C. Ludema, A. Review of Scuffing and Running-in of Lubricated Surfaces, with Asperities and Oxides in Perspective, *Wear* 100, 315-331, 1984.
2. P.M. Ku, Gear Failure Modes-Importance of Lubrication and Mechanism, *ASLE Trans.*, **19**, 239, 1976.
3. Q.J. Xue and K.C. Ludema, Plastic Failure Effect in Scuffing of Soft Metals, *Proc. Int. Conf. on Wear of material*, ASME, 499, 1983.
4. T.E. Tallian, J.I. McCool and L.B. Sibley, Partial Elastohydrodynamic Lubrication in Rolling Contact, *Inst. Mech. Eng. Proc.*, **180**(3B), 169-184, 1965-66.
5. Y.Z. Lee and K.C. Ludema, The Shared-Load Wear Model in Lubricated Slid.lag: Scuffing Criteria and Wear Coefficients, *Wear* **138**, 13-22, 1990.
6. Y.Z. Lee and K.C. Ludema, The Effects of Surface Roughening and Protective Film Formation on Scuff Initiation in Boundary Lubrication, *Trans. ASME, J of Tribology*, **113**, 295-302, 1991.
7. 이영제, 미끄럼운동을 하는 면에 윤활조건에 따라 발생하는 보호막의 형성과 파괴에 관한 연구, 한국윤활학회지, 제 7권 제 1호, 16-27, 1991.
8. M.J. Furey, The Formation of Polymeric Films Directly on Rubbing Surfaces to Reduce Wear, *Wear* **26**, 369-392, 1973.
9. A.C. Bose, E.E. Klaus and E.J. Tewksbutty, Evaluation of Wear Products Produced by Some Chemical Reactions in Boundary Lubrication, *ASLE Trans.*, **19**, 287-292, 1975.
10. P. Pan and B.J. Hamrock, Simple Formulas for Performance Parameters Used in Elastohydrodynamically Lubricated Line Contacts, *Trans. ASME*, **111**, 246, 1989.
11. B. Cavdar, Dynamics of Dual Film Formation in Boundary Lubrication of Steels, *Ph.D. Thesis*, University of Michigan, Ann Arbor, 1990.
12. D.A. Ramsey, Mueller Matrix Ellipsometry Involving Extremely Rough Surfaces, *Ph.D. Thesis*, University of Michigan, Ann Arbor, 1985.
13. R.O. Bjerk, Oxygen, an Extreme Pressure Agent, *ASLE Trans.*, **16**, 97-106, 1972.
14. R.S. Montgomery, Run-in and Glaze Formation on Gray Cast Iron Surfaces, *Wear* **14**, 99-105, 1969.
15. B.A. Baldwin, Chemical Characterization of Wear Surafces Using X-ray Photoelectron Spectroscopy, *ASLE Trans.*, **32**, 125-130, 1975.
16. R.J. Bird and D. Galvin, The Application of Photoelectron Spectroscopy to the Study of E.P. Films on Lubricated Surfaces, *Wear* **37**, 143-167, 1976.