

고온 윤활상태에서 형성된 경계막의 특성에 관한 연구

좌 성 훈

삼성전자 기술총괄 기반기술센터

Characterization of the Boundary Films Formed in Lubricated Sliding at High Temperatures

Sung-Hoon Choa

Core Technology Research Center, Samsung Electronics Co.

Abstract—The boundary films formed in sliding on steel surfaces were characterized using various lubricants. The mechanism of boundary film formation and loss was investigated over a range of temperature. The thickness of the boundary films was monitored in-situ by an ellipsometer, and the composition of the films was analyzed by XPS. The performance of the lubricants is closely associated with boundary film forming ability. In order to achieve high load carrying capacity, a boundary film must be formed on the surface. Sliding is necessary to form the films and some time is also required. As temperature increases, chemical reactivity increases the film formation rate, while the film removal rate increases due to the decrease of durability of the boundary film material. There is a balance between these two competing mechanisms and this balance is reflected in the boundary film thickness.

1. 서 론

최근 극한 상태하에서의 윤활 즉, 고온 및 고압하에서의 윤활은 우주항공이나 군용기계등에 점점 중요해지고 있다. 일반적인 광유는 이런상태의 조건에서 쉽게 열화 또는 산화되기 때문에 고온안정성, 산화안정성을 갖는 여러가지의 첨가제나 합성유가 개발되고 있다. 고온윤활유 개발을 위한 최근까지의 연구는 주로 윤활유의 화학적구조나 열화 및 산화의 메카니즘을 규명하는데 중점을 두었다. 그러나 고온, 고압의 상태하에서의 윤활은 대부분 유체윤활상태가 아닌 경계윤활상태가 되며, 이때 상대운동하고 있는 두 금속 표면과 윤활유사이에서의 화학반응에 의해서 형성된 경계막이 중요한 역할을 하게 되는 것이다. 경계막의 형성은 특히 운전 초기에 예상치 못하게 발생하는 scuffing 현상을 방지하거나 최소한 지연시키는 역할을 한다고 알려져 있다[1]. 가령 엔진오일에서 극압제 또는 산화방지 첨가제로 널리 쓰이는 ZDP(Zinc dialkyldithiophosphate)는 금속표면위에 두껍고 전단강도가 낮은 경계막을 형성시킴으로써

마찰을 줄이고 scuffing을 방지한다. 이러한 경계막에 관한 연구는 주로 흡착된 막의 성분을 분석하거나, 그들의 성분을 오일의 하중지지 능력이나[2,3], 마모 메카니즘[4], 또는 반응정도[5]에 연관시켜 왔다.

그러나 경계막형성에 관련된 반응 메카니즘 자체가 매우 복잡하며, 흡착된 경계막 또한 non-stoichiometric compound여서, 여러 저자들의 결과는 일반적으로 명확하지 못하며 때때로 불일치하고 있다. 이런 결과는 특정 시험운전 조건에 한정된 반응 메카니즘의 결과로 생각된다. 한편, 경계 막의 성분뿐만 아니라 막의 두께나 막의 생성 및 소멸의 동적 거동 역시 매우 중요한 인자가 된다고 알려져 있다[6,7]. 따라서 본 연구에서는 좀더 실질적인 운전조건과 여러가지 윤활유를 사용하여 경계막 형성과 그것이 마찰과 마모현상에 미치는 영향을 고찰하였으며 특히 온도가 화학적 반응성과 경계막 형성에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 연구하였다. 이를 위하여 ellipsometer를 이용하여 경계막의 두께를 on-line 측정하였고, XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 막의 성분 분석을 하였다.

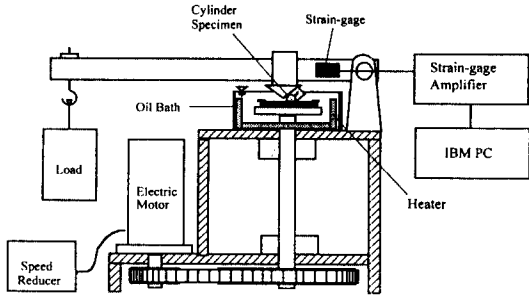


Fig. 1. Cylinder-on-disk friction machine.

2. 실험장치와 실험방법

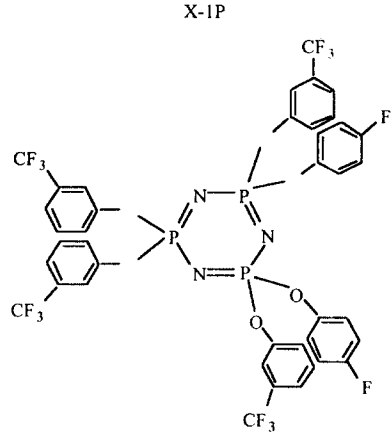
2-1. 실험장치와 재료

Fig.1은 본 연구에서 사용된 cylinder-on-disk 형 시험장치를 개략적으로 도시한 것이다. 직경 6.35 mm, 길이 6.35 mm의 실린더는 구름베어링에서 취하였으며 AISI 52100강으로 58 HRC의 경도를 갖는다. 직경 50.8 mm, 두께 4 mm의 디스크 시편은 AISI 4340 강으로 900℃로 유지한 후 기름을 사용하여 담금질 하였고 불림처리하여 55 HRC의 경도를 갖게 하였다. 표면은 연마제와 다이아몬드 컴파운드를 사용하여 최종조도가 0.025~0.03 μmRa가 되도록 하였다.

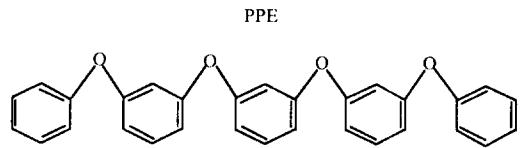
윤활유의 화학적 반응성을 조절하고 그 성분들이 어떻게 윤활유의 성능에 미치는 가를 보기 위하여 4 종류의 윤활유를 사용하였다. 40℃에서 25.3 cSt의 점도를 갖는 파라핀계통의 광유가 기유로서 사용되었고, 그 광유에 내마모 첨가제인 ZDP를 각각 0.5, 1, 2%wt 혼합하여 사용하였다. 이 혼합비는 내연기관용 오일의 경우 일반적으로 1%wt의 ZDP가 사용됨에 따른 것이다. 또한 고온 열안정성을 갖는 polyphenyl ether (PPE)와 aryloxycyclotriphosphazane의 일종인 일명 "X-1P"라는 합성유가 사용되었다. PPE는 첨가제를 포함하지 않는 five-ring compound의 isomeric mixture이며 X-1P는 미국 NASA와 국방성에 의해서 개발된 고온엔진용 오일이다[8]. 각 윤활유의 분자구조식이 Fig.2에 나타나 있다.

2-2. 실험방법

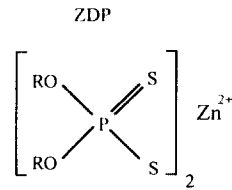
시험기내에서의 오일의 온도는 50℃ 간격으로 가능한 각 오일의 인화점(flash point)까지 가열시켰으며 각 온도에서 ±0.5℃의 범위로 일정하게 유지하기 위하여 자동온도 조절장치를 사용하였다. 실험중 PC를 이용하여 연속적으로 마찰력을 측정하였으며 마



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Molecular structures of (a) X-1P, (b) PPE and (c) ZDP.

찰력의 급격한 증가와 심한 진동이 수반되는 경우 scuffing으로 간주하여 실험을 중단시켰다. 대부분의 실험은 0.06 m/s의 미끄럼속도로 진행되었고 하중은 계단식 하중법(step loading method)을 이용하여 매 단계당 10분 간격으로 62.5N씩 증가시켰다. 실험중 디스크 시편 위에 흡착된 경계막의 두께는 Fig.3과 같이 cylinder-on-disk 시험기를 ellipsometer 장치에 설치하여 측정하였으며 ellipsometer에서 나온 laser beam이 오일을 통과하면서 굴절 또는 산란하기 때문에 이것을 방지하기 위하여 유리관을 사용하여 디스크시편에 가능한 가깝게 접근 시킨 후 매단계마다 두께를 측정하였다. 실험이 끝난 후 경계막의 성분은 XPS를 이용하여 분석하였으며 마찰면의 형상은 광

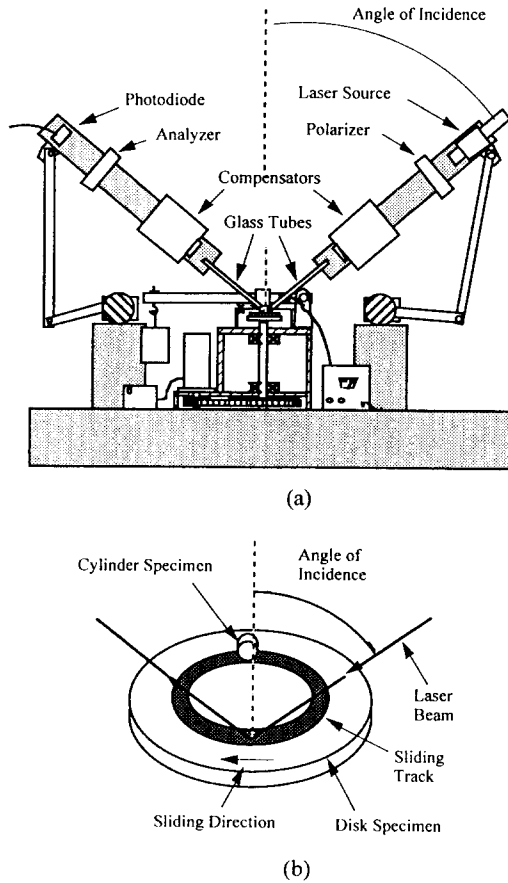


Fig. 3. (a) Experimental set up and automated Mueller Matrix Ellipsometer; (b) Enlarged view of the sliding surface in the oil bath.

확현미경을 이용하여 관찰하였다. 한편 오일의 하중 지지 능력 실험을 위하여 ball-on-disk 장치를 이용하여 0.12 m/s의 미끄럼속도와 매 10분 간격당 125N 씩 증가시켜 짧은 시간내에 모든 시편에 scuffing이 발생하도록 하는 시험을 별도로 하였다. 사용된 볼은 직경 6.35 mm의 베어링용 재질인 AISI 52100강으로 62 HRC의 경도를 갖는다.

3. 실험결과

아래의 표는 사용된 각 윤활유와 온도를 나타낸다.

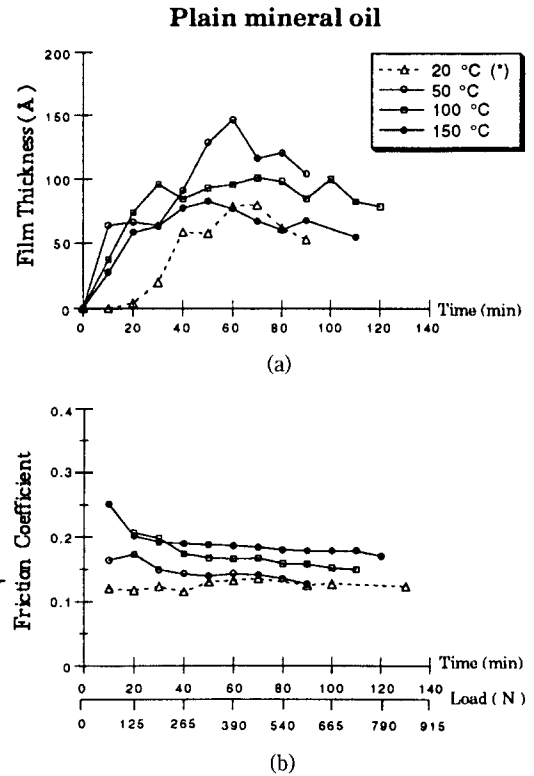


Fig. 4. The growth of boundary film in plain mineral oil with increasing loads at four temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

윤 활 유	온도(°C)
광유	50, 100, 150
2% ZDP가 첨가된 광유	50, 100, 150, 200
1% ZDP가 첨가된 광유	100, 150
0.5% ZDP가 첨가된 광유	100, 150
X-1P 합성유	100, 150, 250, 280
PPE 합성유	100, 250

3-1. 경계막의 두께

각 윤활유에 대하여 온도가 증가하면서 생성된 경계막은 초기 생성물 및 최대 두께, 소멸물등이 차이를 보이고 있다. Fig.4는 광유의 경우 각 온도조건에서 하중을 증가시켰을 때의 경계막 두께의 변화를 보여 주고 있다. 온도가 증가함에 따라 최대두께에 도달

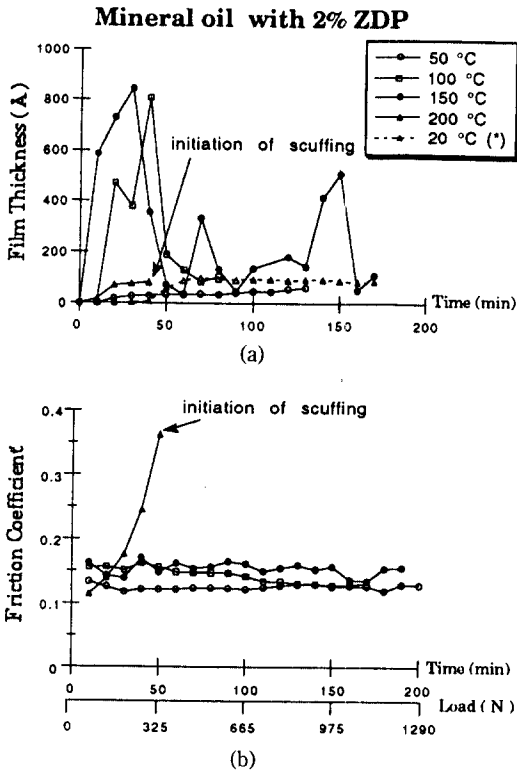


Fig. 5. The growth of boundary film in mineral oil with 2% ZDP with increasing loads at five temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

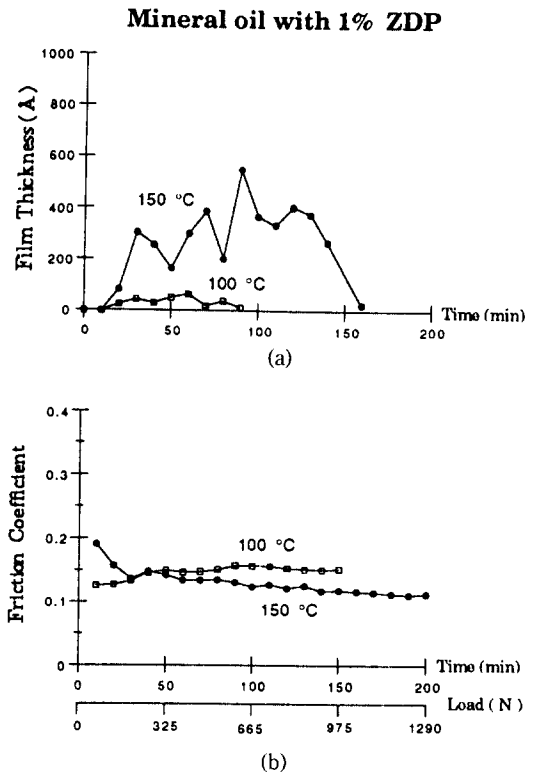


Fig. 6. The growth of boundary film in mineral oil with 1% ZDP with increasing load at two temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

하는 시간이 빠름을 알수있다. 하지만 온도 변화에 따른 막 두께의 차이는 미미하다. 그러나 ZDP를 첨가한 경우의 막두께의 변화는 매우 급격하며 복잡한 경향을 보이고 있다.

Fig. 5는 광유에 2%의 ZDP가 첨가된 경우의 온도에 따른 막의 두께변화를 보여주고 있다(막의 두께를 나타내는 y축의 scale이 Fig. 4에 비하여 증가되었음). 오일 온도 50°C에서는 매우 얇은 막이 형성되었으나, 온도가 100°C, 150°C로 증가된 경우 막은 매우 빠르게 성장하여 최대 860 Å의 두께가 되며 하중이 증가함에 따라 급격히 감소하기 시작한다. 특히 150°C에서 형성된 막의 두께의 변화는 상당히 심하다. 200°C에서는 비교적 얇은 막이 형성되었으며 325N(40 min.) 하중에서 scuffing이 발생하였다. Fig. 6은 1%의 ZDP가 첨가된 경우의 경계막의 변화를 보여주고 있다. 150°C에서 형성된 막의 두께는 100°C에서 형성된 것보다 크며 1040N(160 min.) 부근에서 감소하기 시작하였다. 0.5%의 ZDP가 첨가된 광유의 경우 Fig. 7과 같이 막의

두께는 1%의 ZDP가 첨가된 광유의 경우와 비교하여 별 차이가 없으나 665N(100 min.) 부근, 즉 더 낮은 하중에서 막이 감소하기 시작하여 곧 scuffing이 발생하였다. X-1P 오일을 사용한 경우, 오일의 온도를 100°C에서 280°C까지 증가시켰을 경우의 두께변화가 Fig. 8에 나타나있다. 온도가 증가함에 따라 막은 더 빨리, 두껍게 성장하고 있으나, 초기 성장율은 ZDP가 첨가된 광유의 경우보다 낮다. 100°C의 경우 경계막은 매우 서서히 성장하고 있으며 하중 666N(100 min.)에서 최대두께 390 Å가 된다. 250°C의 경우 경계막은 910N(140 min.)에서 870 Å의 최대두께를 갖는다. 280°C의 경우는 ellipsometer의 laser beam을 가이드해주는 유리관 접촉체의 파손을 방지하기 위하여 실험 종료 후 공기중에서 두께를 측정하였으며 약 250 Å의 두께를 가진다.

PPE 오일을 사용한 경우는 X-1P와의 결과비교를 위하여 100°C와 250°C에서만 실험하였다. Fig. 9에서 보듯이 경계막의 두께는 평균적으로 X-1P를 사용한

Mineral oil with 0.5% ZDP

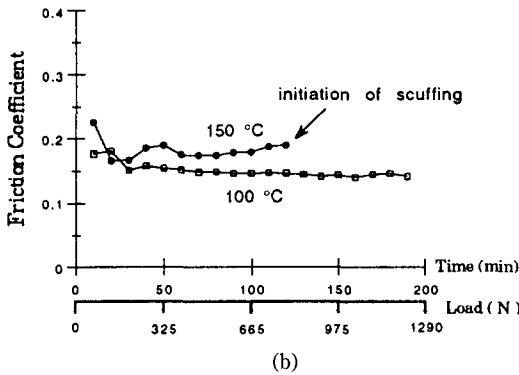
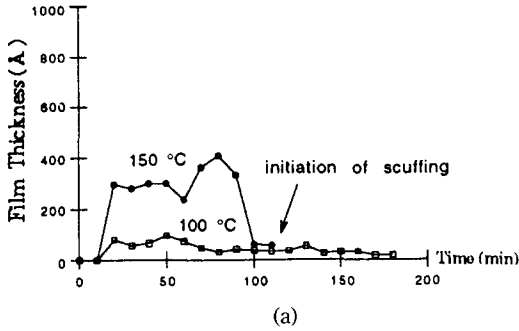


Fig. 7. The growth of boundary film in mineral oil with 0.5% ZDP with increasing load at two temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

Synthetic Lubricant X-1P

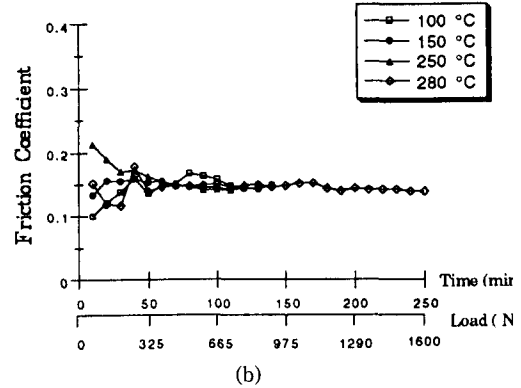
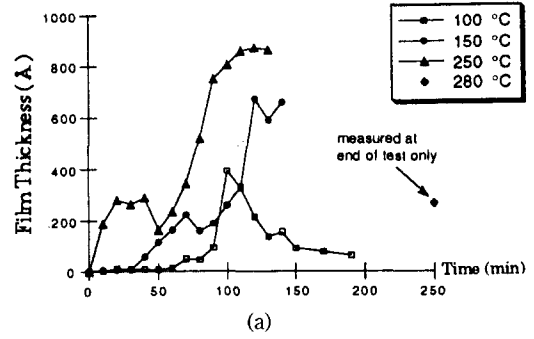


Fig. 8. The growth of boundary film in synthetic lubricant X-1P with increasing load at four temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

경우보다 작다. 100°C의 경우 막의 두께는 매우 얇은 상태로 고하중(1290N) 까지 유지되고 있다. 250°C에서는 막의 두께가 200 Å까지 도달하였다가 급격히 감소하였으며 윤활유의 열화로 인한 vanish나 sludge 등의 부유물 형성으로 ellipsometer의 laser beam이 산란됨으로써 더 이상의 측정이 불가능하였다. 하지만 마찰력의 측정은 계속하였으며 850 N(130 min.)에서 scuffing이 발생하였다.

3-2. 마찰

각 윤활유에 대한 마찰계수의 변화가 Fig. 4~9의 (b)부분에 나타나있다. 마찰력은 오일의 온도가 증가함에 따라 일반적으로 증가하였으며 특히 Fig. 4(b)에서 보듯이 광유의 경우 온도가 증가함에 따라 마찰계수가 증가하는 경향이 뚜렷이 나타나고 있다. ZDP가 첨가된 경우에는 Fig. 5(b)에서와 같이 광유에 비하여 평균적으로 마찰이 감소됨을 알수 있다. 2%의 ZDP가 첨가된 광유의 경우 온도와 하중의 증가에

따른 마찰력의 변화가 미미하였으나, 오일 온도가 200°C로 증가된 경우에서만은 마찰력의 급격한 증가와 함께 scuffing이 발생하였다. 1%의 ZDP가 첨가된 경우(Fig. 6(b))의 마찰계수는 2%의 ZDP가 첨가된 경우보다 약간 낮았다. 특히 온도가 증가함에 따라 마찰이 증가하는 일반적인 경향과는 달리 1%의 ZDP가 첨가된 경우에는 150°C의 마찰계수는 100°C의 경우보다 낮았으며 하중이 증가함에 따라 약간 감소하였다. 0.5%의 ZDP가 첨가된 경우(Fig. 7(b))는 오일 온도 150°C에서 경계막 두께의 감소와 함께 scuffing이 발생하였다. X-1P 오일의 경우 온도와 하중의 증가에 상관 없이 거의 일정한 마찰계수를 보여주고 있다. PPE 오일을 사용한 경우의 마찰계수는 X-1P 오일의 경우 보다 높았으며, 250°C에서 매우 높은 마찰계수를 보여주며 scuffing이 발생하였다.

3-3. 오일의 하중지지 능력(load carrying capacity)

사용된 각 오일의 온도 변화에 따른 하중지지 능

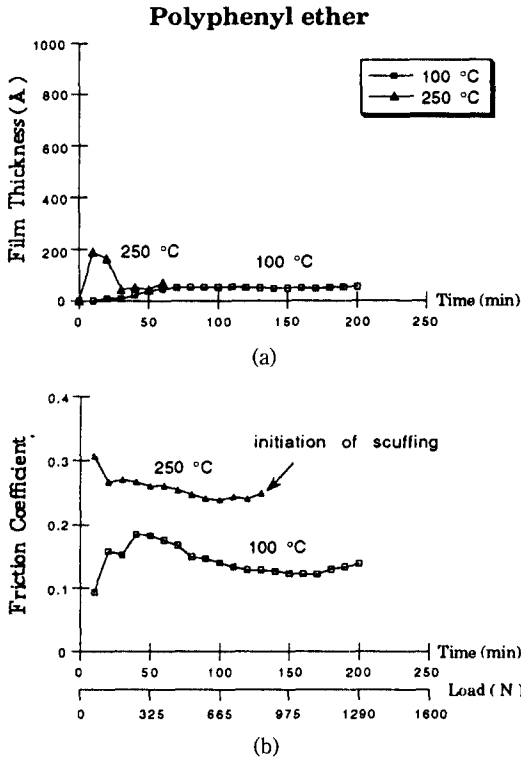


Fig. 9. The growth of boundary film in polyphenyl ether with increasing load with two temperatures. (a) film thickness, (b) friction coefficient.

력을 측정하기 위한 시험으로 작용하중을 단계적으로 증가시키면서 scuffing이 발생하는 하중을 측정하였다. 경계막의 두께를 측정하기 위해 사용된 시험조건은 scuffing이 발생하는 데에 너무 많은 시간을 요하는 mild한 조건임으로 오일의 하중지지 능력시험에서는 좀더 가혹한 시험조건을 사용하였다. 사용된 시험기는 ball-on-disk 형태로 0.12 m/s의 미끄럼속도와 10분당 125N씩 단계적으로 증가시키는 계단식 하중을 택하였다. 시험중 마찰력이 급격히 증가(scuffing) 하는 경우에 시험을 중단하고 그 이전의 하중을 사용오일이 지지 가능한 하중의 한계로 하였다. Fig. 10은 광유, ZDP가 첨가된 광유 및 X-1P에 대해 각 온도에 대한 scuffing 하중을 측정한 결과이다. 오일의 하중지지 능력은 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 전체적으로 X-1P 오일이 가장 좋았고 광유가 가장 나빴다.

4. 화학적 성분분석

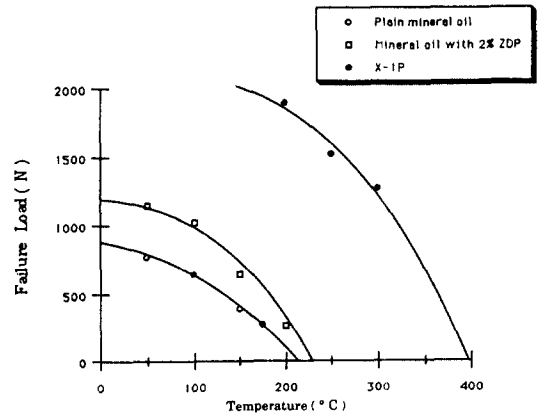


Fig. 10. Load carrying capacity vs temperature.

디스크 마모 표면위에 형성된 경계막의 화학적 성분 분석은 XPS를 사용하였으며, ellipsometer의 측정결과 막이 비교적 두껍게 형성된 2%의 ZDP가 첨가된 광유의 경우와 X-1P 오일에 대하여 중점적으로 행하여 졌다. 2%의 ZDP가 첨가된 광유의 경우 각 온도에서 형성된 경계막의 성분이 Table 1에 나타나있다. 150°C의 경우에는 저하중(195N)과 고하중(1101N)에서 형성된 경계막에 대하여 분석하였는데 고하중에서 형성된 막은 저하중에서 형성된 막보다 적은 양의 Zn, P, S 성분을 포함하고 있다. 또한 200°C(265 N)에서 형성된 막은 150°C(195N)의 것보다 적은 양의 Zn, P, S를 포함하고 있다. Fig. 5에서 보았듯이 오일 온도 200°C에서는 265N의 다음 하중 단계인 328N에서 scuffing이 발생하였다. 이들 결과들은 경계막 속에 포함된 Zn, P, S 등의 성분이 적을 경우 막의 기계적 강도가 저하됨을 나타내 주고 있다. X-1P오일을 사용하였을 경우의 화학적 성분 분석은 온도, 하중 및 마찰이 막형성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 디스크 마모표면 위(on scar)에 형성된 막과 마모표면 밖(off scar)에서 형성된 막에 대하여 동시에 행하여 졌으며 비교를 위하여 순수 X-1P 오일(neat X-1P fluid)에 대하여도 행하였다. 분석 시편은 100°C와 200°C의 저하중과 고하중에서 형성된 막에 대하여 행하여 졌다. 마모표면 위에 형성된 막은 Table 2와 같이 Fe, O, C, F, P, N을 포함하고 있으며 일정량의 F 성분이 각 막의 표면에서 검출되는 것 이외에는 하중과 온도의 변화에 따른 현저한 성분의 변화는 없었다. Fig. 11과 Fig. 12는 분석 시편중 100°C, 328N에서 형성된 막에 대한 surface region spectra를 보여주고 있다.

Table 1. Atom % summaries for 2% ZDP-induced film

Specimen:	Fe	O	C	N	Zn	P	S
100°C at 601 N	9.0	30.5	46.0	1.9	2.5	8.3	1.9
150°C at 1101 N	2.8	32.4	47.8	2.0	4.5	8.5	2.1
150°C at 195 N	4.0	35.8	34.3	<1.0	6.4	15.4	4.0
200°C at 265 N	7.3	33.9	43.0	3.5	2.1	7.2	3.0

Table 2. Atom % summaries for X-1P induced films

Sample	Fe	F	O	N	C	P
100°C, 328 N on wear track	4.2	13.8	36.6	3.9	36.7	4.2
100°C, 328 N off wear track	5.3	9.6	34.3	4.8	44.2	2.4
100°C, 1164 N on wear track	2.7	12.0	27.5	4.1	46.2	7.4
100°C, 1164 N off wear track	3.4	13.6	30.4	3.4	45.3	3.9
250°C, 328 N on wear track	3.3	16.6	27.9	4.6	39.8	7.8
250°C, 328 N off wear track	2.6	13.5	34.1	4.1	36.3	9.4
250°C, 976 N on wear track	1.0	18.3	17.4	5.2	53.3	4.7
250°C, 976 N off wear track	1.8	18.2	28.4	5.2	37.9	7.9
X-1P Neat on Au*	26.0	10.3	4.2	55.3	4.1	

* "X-1P Neat on Au" means that some drops of neat X-1P lubricant were deposited on the Au surface for analysis.

Fig. 11과 같이 P(2p)의 spectra를 보면 마모표면(on scar), 마모표면 밖의 부분(off scar) 및 순수 X-1P (neat) 시편에서 134 eV 부근에서 한개의 peak(P(2p))를 갖는다. 이 결과는 P성분이 작용 온도나 하중에 관계없이 막을 형성하기 위한 화학 반응에 참여하지 않았거나 반응 물질이 순수 오일과 동일한 결합에너지(binding energy)를 갖는다는 것을 의미한다. 그러나 phosphate의 결합에너지 값은 133.0~134.4 eV[9]이며 metal phosphides도 129.8~130.5 eV 영역이므로 P의 반응 물질이 생겼다고는 볼 수 없다. Fig. 11에서 N(1s) spectra는 마모표면과 마모표면 밖의 부분에서 398.0 eV와 그 이상에서 또 하나의 peak를 보여주고 있으며 398.0 eV의 peak는 neat X-1P(398.2 eV)의 것과 잘 일치하고 있다. 다른 하나의 peak는 마모 시험중 표면에 산화 반응이 존재하였음을 의미하며 마모표면 밖에서도 같은 peak가 발생하였다는 것은 단순히 온도만의 증가에 의해서도 같은 산화 반응이 진행되었음을 의미한다.

Fig. 12의 F(1s) spectra는 마모 및 마찰에 의해서 생성된 막과 온도에 의해서 생성된 막의 성분의 차이를 잘 나타내 주고 있다. F(1s) spectra는 685.0 eV와 688.3 eV의 두개의 peak를 보여주고 있다. 685.0 eV의

peak는 FeF_2 의 peak와 일치하고 있으며[10], 688.3 eV의 peak는 neat X-1P와 일치하고 있다. 특히 688.3 eV의 peak는 마모표면과 마모표면 밖의 부분에서 동시에 발견되고 있으나 685.0 eV의 metal fluoride peak는 마모표면에서만 발견되고 있으며 다른 어떤 시편들의 마모표면 밖의 부분에서도 발견되지 않았다. 이 결과는 metal fluorides는 단순한 온도증가에 의한 반응에 의하여 형성된 것이 아니라 미끄럼운동의 결과로 형성되었음을 의미한다. 이것은 전술한 N성분의 반응 결과와는 다른 것이다. O(1s) spectra는 3개의 peak를 보여주고 있는데 533.4 eV의 peak는 O-C나 O-N bonding을 의미하며, 531.8 eV peak는 oxyfluoride로 추측되며 530.1 eV peak는 Fe_2O_3 나 Fe_3O_4 [11]의 형성을 의미한다.

Ellispometer의 측정결과 가장 두꺼운 막이 형성된 X-1P 오일의 250°C, 976N 시편에 대하여 sputter depth profiling을 하였다. Fig. 13은 막의 깊이방향에 따른 성분의 변화를 나타내고 있다. 그림에서와 같이 P, C, O성분에 비하여 F성분은 막의 깊이 방향에 따라 골고루 존재하고 있으며 금속 내부로 갈수록 남아 있는 성분은 순수 철(Fe)과 iron fluoride(FeF_2)로 보여진다.

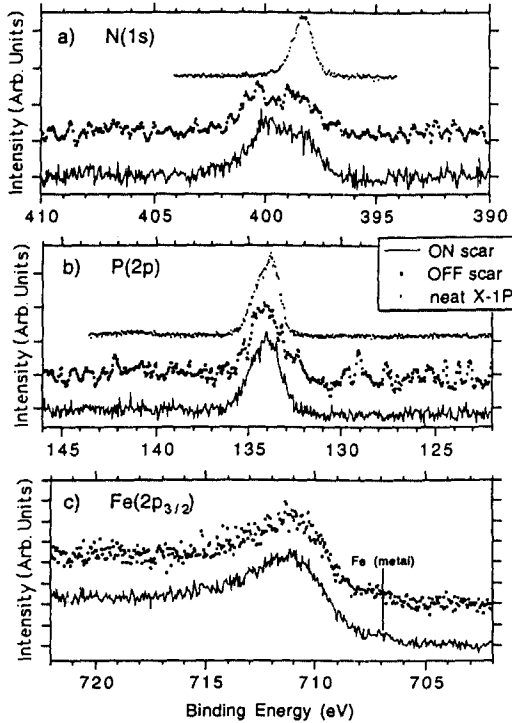


Fig. 11. XPS spectra of the 100°C, 328 N trial ON the wear scar (solid), OFF from the wear scar (large dot) and from neat X-1P fluid on Au (small dot).

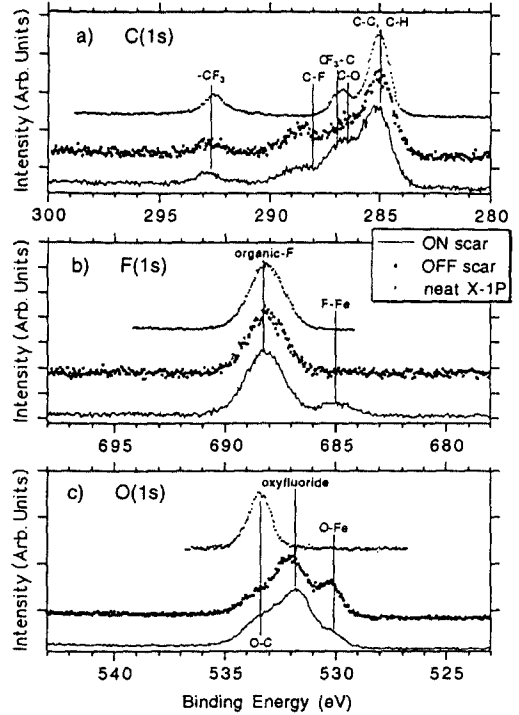


Fig. 12. XPS spectra of the 100°C, 328 N trial ON the wear scar (solid), OFF from the wear scar (large dot) and from neat X-1P fluid on Au (small dot).

5. 토 론

온도는 미끄럼 접촉면의 트라이볼로지 거동에 매우 중요한 영향을 미친다. 본 실험에서 행한 단계식 하중증가 시험의 경우 하중이 증가함에 따라 미끄럼 마찰의 결과로 접촉표면의 온도 증가와 함께 외부에서 온도를 증가시킴으로서 전체 오일 온도(bulk oil temperature)가 증가한다. 이러한 온도의 증가는 트라이볼로지 시스템에 다음과 같은 영향을 미친다.

첫째, 오일의 화학적 반응성이 증가한다. 오일과 금속표면간의 화학적 반응성 또는 반응속도는 다음과 같이 표시되며

$$\text{reaction rate} = k C^n$$

C는 오일내의 반응물질 또는 첨가제의 농도, n은 반응지수이다. 이 식에서 k는 Arrhenius 식으로부터,

$$k = A \exp(-E/RT)$$

로 표시되며 A는 비례상수, E는 활성화 에너지, R은

이상기체상수이며, T는 온도이다. 둘째, 오일의 온도가 증가함에 따라 오일의 점도가 감소함으로써 유체윤활막의 두께가 감소하며 표면돌기들간의 접촉이 증가하면서 마모가 발생하기 시작한다. 셋째, 경계막의 화학적 물리적 성분의 변화를 초래하여 막의 내구성과 같은 기계적인 성질(properties)을 변화시킨다. 따라서 본 실험에서 반응성이 서로 다른 윤활유를 사용하여 오일의 온도를 증가시켰을때 변화되는 경계막의 두께와 성분을 분석하였으며 그것이 마찰과 오일의 하중지지 능력에 미치는 효과를 고찰하였다. 2%의 ZDP가 포함된 광유는 1%, 0.5%의 ZDP가 첨가된 광유 및 첨가제가 거의 혼합되지 않은 다른 윤활유에 비하여 상대적으로 높은 반응성을 갖는다. 따라서 2%의 ZDP가 혼합된 경우 경계막은 매우 빠르고 두껍게 성장하고 있다. 하지만 하중이 증가함에 따라 막의 두께는 급속히 감소하기 시작한다. 이것은 1%의 ZDP가 첨가된 경우나 합성유의 결과들을 비교하여 볼때 막의 내구성이 급속히 저하되었음을 의미한다. 특히 하중이 증가함에 따라 막두께의 변화가 심한것은

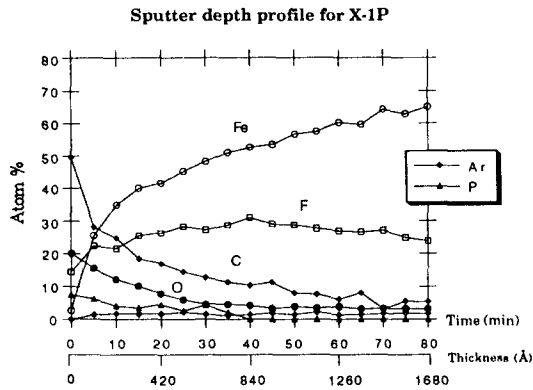


Fig. 13. Atom % summary of the sputter depth profile for the film formed in X-1P at 250°C, 976 N.

마모작용에 의한 막의 손실과 ZDP의 높은 화학적 반응속도에 의한 막의 재형성간의 경쟁이 상당히 격렬하게 일어나고 있음을 나타낸다. 따라서 2%의 ZDP가 첨가된 경우, 200°C에서 형성된 막의 두께가 매우 얇은 것은 시험초기부터 내구성의 저하로 인한 막의 소멸율이 막의 형성율을 앞질렀음을 나타낸다고 사료된다. 1%의 ZDP가 첨가된 경우 2%의 ZDP가 첨가된 경우에 비하여 막의 성장율은 늦지만 고하중까지 막의 두께가 감소하지 않았으며 낮은 마찰계수를 보여주고 있다. 이것은 막의 내구성이 2%의 ZDP가 첨가된 경우에 비하여 높음을 나타낸다. 0.5%의 ZDP가 첨가된 경우에 형성된 막의 내구성은 충분치 못하며 높은 마찰계수와 고하중에서 scuffing이 발생하였다. 위의 결과로부터 적정량의 첨가제가 혼합될 경우 두껍고 내구성이 높은 막을 형성시킴으로서 마찰과 마모가 감소됨을 알 수 있다.

X-1P와 PPE오일의 경우 ZDP가 첨가된 광유에 비하여 낮은 막의 성장율을 보여주고 있으나 높은 온도에서도 고하중까지 두꺼운 막이 유지되고 있어 내구성은 ZDP가 첨가된 광유에 비하여 뛰어나다. 특히 X-1P오일에서 형성된 막은 마찰을 효과적으로 줄이고 있으며 250°C까지 높은 내구성이 유지되고 있다. 이는 오일의 하중지지 능력시험의 결과와도 일치하는 것이다. X-1P오일에서 형성된 막은 여러 종류의 화합물(compounds)로 이루어졌으며 이중 iron fluoride는 오직 마모표면에서만 관찰되고 있고 막의 깊이 방향으로 균일하게 분포하고 있는 점으로 보아서 막의 하중지지 능력을 향상시키는 주요한 성분이라고 사료된다. 한편 오일온도 250°C에서 형성된 PPE오일

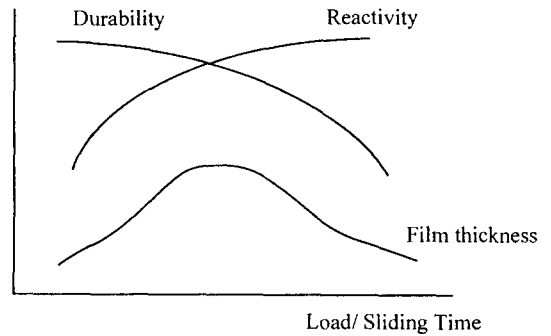


Fig. 14. A model of mechanism of boundary film formation.

의 경계막은 마찰을 줄이거나 scuffing을 효과적으로 방지하지는 못하였다.

각 윤활유의 대한 여러 온도조건에서의 경계막의 두께변화와 마찰및 하중지지 능력을 종합분석하여 경계막의 성장과 소멸에 관한 다음과 같은 모델을 제시하였다. 오일의 온도가 증가함에 따라 오일의 화학적 반응성은 경계막의 성장을 촉진시킨다. 그러나 동시에 경계막의 내구성의 저하와 오일의 점도저하로 인한 유체윤활막의 감소로 경계막의 소멸을 역시 증가하게 된다. 이 경쟁적인 메카니즘의 결과로 경계막의 두께가 결정되는 것이다. 따라서 Fig.14와 같이 성장율이 소멸율을 앞지를 때 막은 성장하는 것이며, 소멸율이 성장율을 앞지를 경우 막은 소멸되기 시작하는 것이다. 따라서 낮은 오일 온도에서는 오일의 낮은 반응성으로 인하여 얇은 경계막이 형성되나, 온도가 증가하면서 두꺼운 경계막이 형성되기 시작한다. 그러나 막의 내구성이 감소하기 시작하면서 막은 임의의 하중에서 감소하기 시작한다. 고온에서는 막의 소멸율이 막의 생성율을 시험초기 부터 앞지르기 시작하여 매우 얇은 막이 형성되며 높은 마찰계수와 함께 scuffing이 발생한다.

6. 결 론

1. 윤활유의 하중지지 능력은 경계막의 형성능력과 밀접한 관계가 있다. 효과적인 막이 형성되기 위해서는 미끄럼 접촉운동과 얼마간의 시간이 필요하다.
2. 경계막의 생성과 소멸은 오일의 화학적 반응성과 막의 기계적인 마모현상의 서로 상반되는 경쟁 과정에 의하여 결정된다. 주어진 트라이볼로지 시스템의 온도가 증가한 경우, 화학적 반응성은 막의 성장율을

증가시키나, 반면에 막의 내구성의 저하와 오일의 점도 저하로 인한 유체유희막의 감소로 막의 소멸을 역시 증가된다.

3. ZDP가 첨가된 광유의 경우 ZDP의 농도가 증가할수록 경계막은 매우 빠르게 성장한다. 그러나 0.5, 1, 2% ZDP 중 1%의 ZDP가 첨가된 경우가 가장 낮은 마찰 계수를 보여주며 scuffing이 효과적으로 지연되었다. 경계막의 성분중 S, P, Zn 등은 막의 내구성을 증가시키는 성분이다.

4. X-1P오일은 가장 높은 하중지지 능력을 갖는다. X-1P오일 에서 형성된 막은 고하중과 고온(250°C까지)에서도 매우 두껍고 내구성이 높아서 마찰을 감소시키며 scuffing을 효과적으로 방지하고 있다. 경계막의 성분중 iron fluoride는 막의 하중지지 능력을 결정하는 매우 중요한 성분으로 사료되며 마모표면에서만 발견됨에 따라 미끄럼접촉 운동하에서만 생성된다고 생각된다. PPE오일도 높은 하중지지 능력을 갖으나, 오일 온도 250°C에서는 효과적인 경계막이 형성되지는 못하였다.

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*, Vol. 100, pp. 315-331, 1984.
2. E.S. Forbes and A.J.D. Reid, "Liquid phase adsorption/reaction studies of organo-sulfur compounds and their load-carrying mechanism", *ASLE Trans*, Vol. 16, pp.50-60, 1973.
3. T. Sakamoto, H. Uetz, J. Fohl and M.A. Khosrawi, "The reaction layer formed on steel by additives based on sulfur and phosphorus compounds under conditions of boundary lubrication", *Wear*, Vol. 77, pp.139-157, 1982.
4. S. Jahanmir, "Wear reduction and surface layer formation by a ZDDP additive", *Journal of Tribology*, Vol. 109, pp.557-586, 1985.
5. F.T. Barcroft, R.J. Bird, J.F. Hutton and D. Park, "The mechanism of action zinc thiophosphates as extreme pressure agents", *Wear*, Vol. 77, pp.355-384, 1982.
6. J.M. Palacios, "Films formed by antiwear additives and their incidence in wear and scuffing", *Wear*, Vol. 114, pp.41-49, 1987.
7. P.V. Kotvis, L. Huevo, W.S. Millman and W.T. Tysoe, "The surface decomposition and extreme-pressure tribological properties of highly chlorinated methanes and ethane on ferrous surfaces", *Wear*, Vol. 147, pp.401-419, 1991.
8. B.S. Nadar, K.K. Kar, T.A. Morgan, C.E. Pawlowski, W.L. Dilling, "Development and tribological properties of new cyclotriphosphazene high temperature lubricants for aircraft gas turbine engines". *STLE Trans.*, Vol. 35, No.1, pp.37-44, 1992.
9. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.K. Moulder, G.E. Mullenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Co.
10. M. Kasrai, D.S. Urch, "Electronic structure of iron (II) and iron (III) fluorides using X-ray Photoelectron spectroscopies", *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, Vol. 75, pp.1522-1531, 1979.
11. N.S. McIntyre, D.G. Zetaruk, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides, *Anal. Chem.*, Vol. 49, No. 11, pp.1521-1529, 1977.