

첨가제에 함유된 미세한 구리합금입자의 마찰 및 마모 특성

안효석 · 이성철

한국과학기술연구원 기전연구부

Friction and Wear Characteristics of Copper Alloy Fine Particles Contained in an Additive

Hyo-Sok Ahn, Sung-Chul Lee

Div. Mechanical/Control Systems, KIST

Abstract—The tribological role of copper alloy fine particles in an additive is not well known compared to solid lubricants such as MoS₂ and PTFE. In this experimental investigation, a series of friction and wear test was undertaken to gain a better understanding of an additive containing copper alloy fine particles and to identify the effectiveness of copper alloy particles in improving tribological performance of the lubricant. Friction and wear of specimens under lubricated contact condition were studied and the worn surfaces were characterized by AES (Auger Electron Spectroscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) and optical microscopy. It was revealed that a copper-contained layer was formed and this layer resulted in considerable reduction in both friction and wear due to its lubricity and anti-wear property. The analysis of worn surface revealed that copper of the fine alloy particles in the additive helps healing the worn surface by plating and filling wear pits.

1. 서 론

그리스나 액체윤활제에 고체윤활 특성을 가진 재료를 분말형태로 첨가하여 마찰마모특성을 개선하는 방법은 비교적 널리 연구되어 왔고 실제로 제품화 되어 사용하고 있는 첨가제도 여러가지가 있다. 현재까지 대표적으로 사용되는 고체윤활제로는 MoS₂, graphite, PTFE (polytetrafluoroethylene)를 들 수 있다. 윤활유와 그리스에 함유된 고체윤활제 첨가제들이 경계윤활상태의 접촉부의 소재표면에 윤활성 피막을 형성하여 마모를 감소시키고 유막파괴시에도 용착을 막아주거나 지연시키는 경향이 보고되어 있다[1-4]. 최근 Gupta와 Bhushan은 fullerene (주성분C₆₀) 분말을 윤활유와 그리스에 첨가하여 적용한 결과 MoS₂, graphite를 사용했을 경우에 상응하는 효과를 발휘하는 것으로 보고하고 있다[5]. 그러나 MoS₂, graphite는 각각 430°C와 315°C에 산화되어 윤활막의 기능을 잃게되어 마찰접촉부의 온도가 높은 엔진의 실린더라이너-피스톤(피스톤링)과

같은 접촉부위에는 그 효과를 발휘할 수 없고 작동환경에 따라 크게 영향을 받아 graphite의 경우 습한 조건에서 좋은 성능을 발휘하는 반면에 MoS₂는 건조하거나 진공인 상태에서 좋은 윤활특성을 보이나 습한 환경에서는 윤활성능이 크게 저하된다. 따라서 온도와 환경의 제한을 극복할 수 있는 새로운 첨가제의 개발이 요구되는데 가장 적합한 대상으로 구리와 같이 윤활성이 높은 금속의 미세분말(fine particle)이나 합금류와 이의 산화물, 염(salts)과 같은 화합물을 들 수 있다[6-7]. 구리 미세분말이나 구리화합물을 그리스에 첨가하여 4구시험(USSR Standard 9490-75)을 실시한 결과 critical load와 welding load가 구리의 조성화학적 구조에 관계없이 크게 상승한 것이 보고되었다[6]. 한편 CuOl(copper oleate)을 올레익산과 혼합한 첨가제를 4구시험에서 비교한 결과 높은 온도에서(120°C 이상) 이들이 첨가되지 않은 오일보다 마찰계수가 낮아지고 마모도 감소하는 효과를 보았다[7]. 첨가제나 윤활유내의 구리성분에 의한 전술한 내마모 및 마찰저감 효과

와는 별개로 Gunsel과 Lockwood는 구리염(copper naphthene)이 함유된 첨가제에 의해 형성된 표면막이 윤활유의 산화를 방지함과 아울러 재료의 부식도 방지하는 효과를 발휘하는 것으로 보고하고 있다[8].

본 연구에서는 첨가제에 함유된 미세한 구리성분의 마찰 마모특성을 실린더라이너-피스톤링 접촉을 모사하는 왕복동마모시험기와 기어의 모사시험으로서 본 연구실에서 제작한 기어시험기를 이용하여 조사하였다. 또한 마모면을 주사전자현미경과 오제이전자분광기를 이용해 정밀분석하여 미세한 크기의 구리합금입자의 마모면 치유효과에 대해 조사하였다. 본 연구를 위해 미세한 구리합금분말을 포함한 것으로 알려진 러시아에서 개발된 첨가제인 "R"을 구하여 사용하였다.

2. 첨가제내 극미세크기 입자의 분석

본 연구에 사용된 첨가제 R에 함유된 금속입자의 크기 및 형태를 조사하기 위해 윤활유에 함유된 마모입자를 수집할 때 주로 사용하는 회전입자수집기(Rotary Particle Depositor)를 이용해 유리슬라이드 위에 입자들을 수집하였다. 입자들의 크기가 매우 작아 샘플을 다량의 용제로 희석시킨 후에야 유리슬라이드에 고착된 입자들이 겹쳐지지 않은 상태에서 관측이 가능했다. Fig. 1은 주사전자현미경에서 10만배의 배율로 살펴본 금속입자들의 모습이다.

입자의 크기는 대략 0.01 μm 에서 0.25 μm 사이에 분포하고 있으나 대부분 0.1 μm 이하의 크기를 보이고 있다. 금속입자가 윤활유에 함유되어 첨가제의 역할을 발휘하려면 입자의 크기가 매우 작아 오일탱크 밑바닥에 침적되지 않고 부라운운동을 하여 윤활유 전용적에 걸쳐 고루게 퍼져야 하며 첨가제 R내의 금속입자의 크기는 그 조건을 만족하고 있음을 알 수 있다. 주사전자현미경에서 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용해 그 화학성분을 분석하기에는 입자의 크기가 너무 작아 우선 오제이전자분광기(AES: Auger Electron Spectroscopy)를 사용해 그 성분을 조사하였다. Fig. 2(a)는 오제이전자분광기로 관찰한 금속입자의 모습으

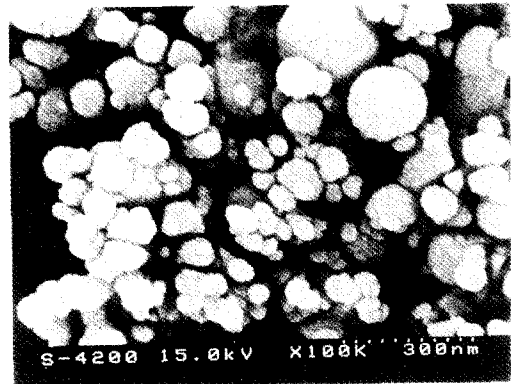
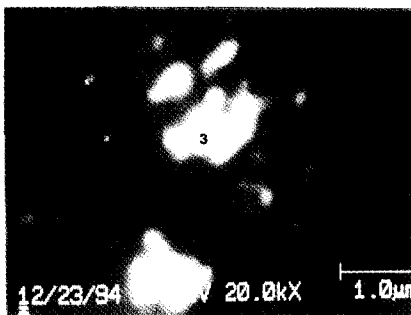
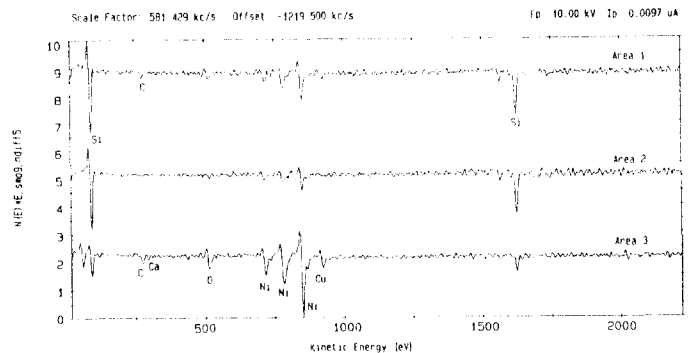


Fig. 1. SEM micrograph of superfine particles deposited on a glass slide.



(a)



(b)

Fig. 2. (a) Micrograph of superfine particles, and (b) Auger spectrum of selected particles.

¹"R"은 본 연구에서 사용한 특정제품에 대한 약호임.

"R"의 조성은 ICP(유도결합플라즈마) 분석과 IR(적외선분광법) 분석에 의하면 다음과 같다(약 90 wt% 파라핀계 광유, 약 9 wt%의 구리합금 미세분말, 약 1 wt% 금속계 청정분산제).

로 모두 구형을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이 구형 입자들의 성분을 조사하기 위해 사진상에 관찰된 작은 입자 2개(번호 1과 2)와 비교적 큰 입자들이 모여 있는 부분(번호 3)의 성분을 오제이스펙트럼을 통해 각각 조사한 결과는 Fig. 2(b)와 같다.

Fig. 2(b)의 오제이스펙트럼 분석에 의하면 입자의 크기에 관계없이 모두 구리와 니켈이 공동으로 포함되어 있어 금속입자는 구리와 니켈이 합금형태로 혼합되어 있음을 알 수 있다. 그러나 추가로 전자주사현미경에서 EDS분석을 한 입자중에는 구리만으로 이루어진 입자도 검출되어 구리성분이 주종인 입자도 일부 존재함을 알 수 있으나 반면에 거의 니켈로만 이루어진 입자는 발견되지 않았다.

3. 마찰 및 마모시험

첨가제내 구리입자의 마찰 및 마모에 미치는 영향을 알아보기 위한 마찰 및 마모시험은 2가지의 시험장치를 사용하여 조사하였다.

3-1. 왕복동마모시험

첫째로 왕복동마모시험기(receiprocating friction and wear tester)를 사용하여 엔진의 윤활중에서 가장 중요한 부분인 실린더라이너와 피스톤간의 윤활에 대한 모사시험을 실시하였다. 엔진 전체의 마찰손실의 약 40%가 이곳에서 발생되고 있으므로 본 연구에 사용하고 있는 첨가제의 미세한 금속입자가 마찰계수를 떨어뜨리고 마모를 줄일 수 있는 효과가 있는가를 조사하고자 하였다. Fig. 3은 왕복동마모시험기의 주요 부분 개략도이다.

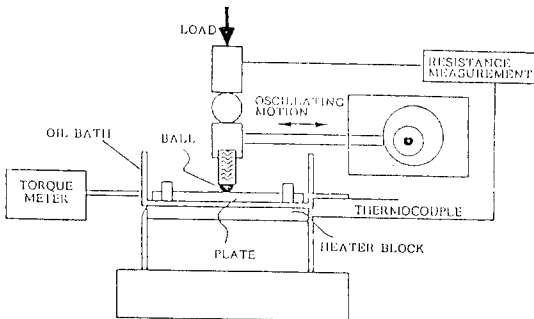


Fig. 3. Schematic diagram of the high frequency friction and wear tester.

본 마모시험에 이용된 시편은 플레이트는 FC25주철, 볼은 직경 8 mm로 AISI 52100 베어링강을 사용하였으며 시험조건은 Table 1과 같다.

마모시험 진행에 따른 마찰계수의 변화를 PC를 이용해 기록하였으며 시험후 시편의 마모량을 조사하였고 고 마모면에 대한 광학현미경 분석을 실시하였다.

3-2. 기어시험

기어시험은 첨가제에 함유된 금속입자가 피로마모 및 연삭마모 등에 의해 형성된 요철(wear pit) 부위에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하기 위해 실시되었다. 사용된 기어시험장치는 독일의 DIN 51354규격에서 스코어링(scoring)시험기로 규정한 FZG 기어시험장치

Table 1. Test conditions for the receiprocating friction and wear test

왕복미끄럼횟수	20 Hz			
왕복미끄럼거리	15 mm			
시험시간	30 분			
오일온도	100°C			
하 중	10N	20N	50N	80N
접촉압력(GPa=10 ⁹ N/m ²)	1.413	1.780	2.415	2.825
접촉직경(μm)	58.13	73.23	99.40	116.3
윤활유	API SG급 7.5W/30			
첨가제 첨가량	5 wt%			

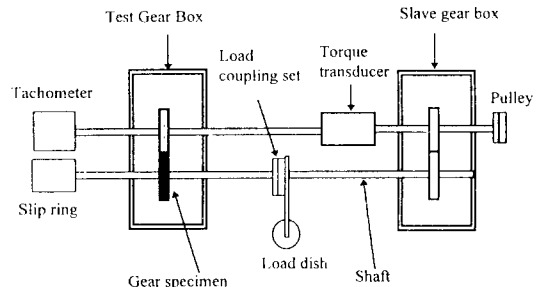


Fig. 4. Schematic view of the gear test rig (top view).

Table 2. Test conditions for the gear test

부하	5 kg·m
이의 단위길이당 하중	9.747 × 10 ³ Kg/mm
유 량	2 l/min
유 온	40°C
속 도	1800 rpm
총회전수	천만회전(10 ⁷ rev)
윤 활 유	SAE 90

에 사용되는 구조로 이루어져 있으며 그 개략도는 Fig. 4와 같다.

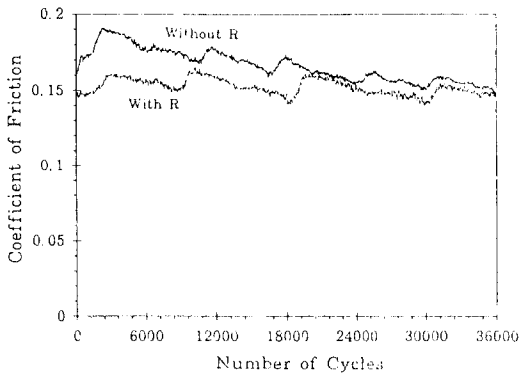
본 실험에 사용한 기어시편은 피니언과 기어의 잇수가 각각 19, 21개이며 피니언과 기어의 전위계수가 각각 0.1930, 0.1602이고 모두 모듈 4.5, 치폭 12 mm인 기어를 SCM440강을 사용해 hob제작하였고 기어의 표면거칠기는 $1.8 \mu\text{m rms}$ 로 조절하였다. 기어시험은 먼저 Table 2와 같은 시험조건 즉 첨가제 R을 첨가하지 않은 상태에서 기어시험장치를 가동하여 기어를 천만번 회전시킨후 기어의 마모상태를 조사하고 마모된 기어시편을 첨가제를 2 vol % 첨가한 오일을 사용하고 부하는 $1 \text{ Kg} \cdot \text{m}$ 로 하여 다시 총 30만 회전 시험한 후 기어의 마모면을 광학현미경, 주사전자현미경과 오제이전자분광기를 이용해 조사하였다.

4. 실험결과 및 고찰

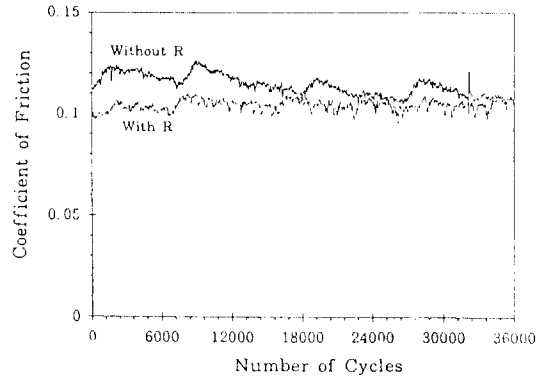
4-1. 왕복동마모시험

첨가제 R이 함유된 경우와 무첨가윤활유의 마찰 및 마모 현상을 비교하기위해 하중조건 10, 20, 50과 80 N하에 왕복미끄럼 시간경과에 따른 마찰계수와 마모량을 비교하였다. Fig. 5는 마찰계수의 변화를 나타내고 있다. 모든 하중조건에 공히 첨가제 R이 함유된 윤활유를 사용한 경우에 마찰계수 값이 R이 첨가되지 않은 윤활유의 경우보다 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.

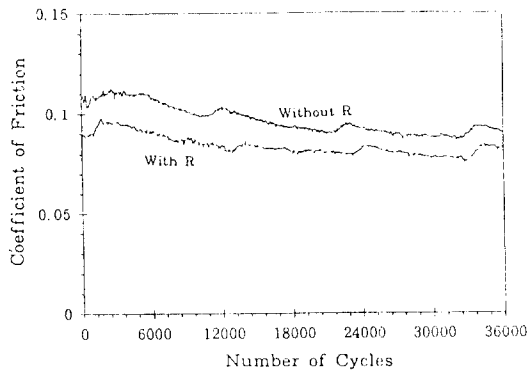
Fig. 5에서 마찰계수가 규칙적인 요동을 보이고 있는 것은 플레이트 시편주위의 윤활유 시료의 온도가 100°C 로 계속 유지되지 않고 약간의 요동을 하였기 때문에 이에따라 특히 저하중의 경우 마찰계수의 값



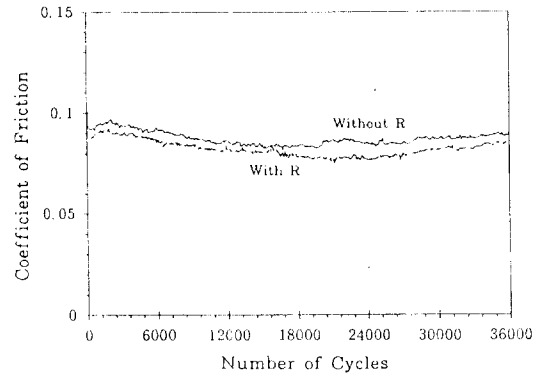
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Comparison of friction coefficient between additive-contained lubricant and pure lubricant at various loads (a: 10N, b: 20N, c: 50N and d: 80N).

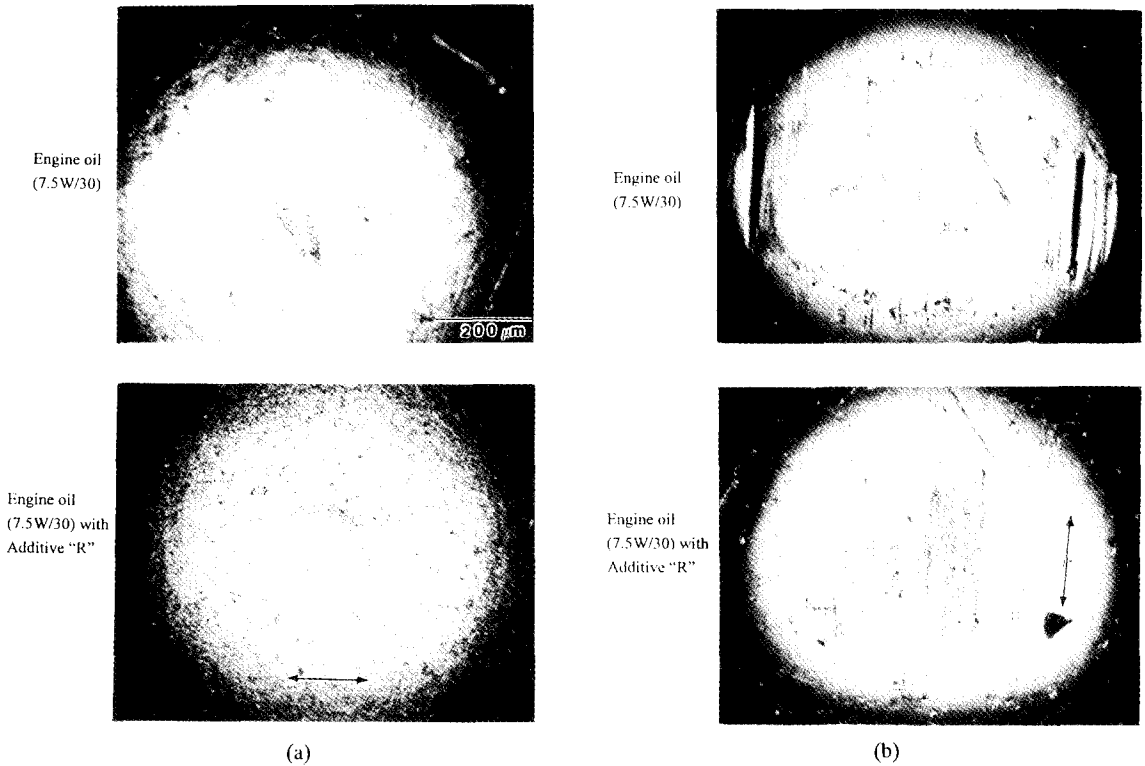


Fig. 6. Optical micrographs of worn surface of ball specimens: (a) 10N and (b) 80N. The arrow shows the reciprocating (sliding) direction.

도 요동한 결과로 전체 경향에는 거의 영향을 미치지 못하고 있음이 보인다. 한편 R이 첨가된 경우 하중이 10 N에서 80 N으로 증가함에 따라 마찰계수가 약 0.16에서 0.085로 감소하고 있는데 같은 경향을 순수한 SG급 7.5W/30을 사용하였을 때도 볼 수 있다. 하중이 올라감에 따라 접촉부위에 작용하는 열적 효과(thermal effect)가 증가되며 본 실험에서 사용된 하중과 속도한도내에서 증가된 온도는 경계윤활막의 응착력을 증가시키고 이에따라 하중증가에 대비한 마찰력의 증가가 완화되어 마찰계수는 감소하는 것으로 추측된다. 따라서 이 현상은 기존 엔진윤활유가 가지고 있는 경계윤활막의 형성능력과 관계있는 것으로 봄이 타당하다. 본 실험중 하중 10 N과 80 N시의 볼시편의 마모면을 관찰한 것이 Fig. 6이다.

Fig. 6에 의하면 순수 엔진오일의 경우 마모면에 연삭마모에 의한 미끄럼자극(scratch mark)이 확연히 관찰되나 첨가제 R이 함유된 엔진오일의 경우에는 이러한 연삭마모의 흔적을 거의 감지할 수 없으며 마모

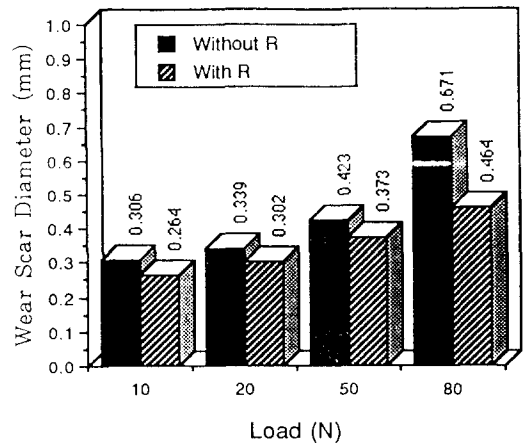


Fig. 7. Wear reduction effect of the additive R at various loads.

면에 윤활성 피막이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 본 시편에 대한 화학성분 분석은 이루어 지지 않았으나 다음에 설명될 기어시험 시편의 분석결과로 미루

어 보아 이 피막은 첨가제 R에 함유된 극미세크기의 금속입자와 윤활유의 작용에 의해 형성된 매우 얇은 화학적 유기금속층으로 판단된다. 첨가제 R이 함유된 경우와 첨가되지 않은 경우에 대해 각 작용하중에 따른 볼시편의 마모직경 변화를 조사한 것이 Fig. 7이다. 첨가제 R이 함유된 윤활유의 경우, 작게는 10%에서 크게는 31%까지 마모직경이 감소하여 높은 내마모성 상승효과를 보인다. 마모직경의 감소는 Fig. 6의 마모면의 관찰결과와 잘 일치하고 있다.

4-2. 기어시험

기어시험에 의해 마모된 기어의 사진으로서 Fig. 8(a)는 Table 2의 실험조건 즉 첨가제 R 없이 높은 부하조건에서 장시간(1000만 회전) 마모시킨 후의 기어이며 Fig. 8(b)는 이 마모된 기어를 첨가제 R을 첨가한 윤활유를 사용해 다시 30만 회전시킨 후 마모면을 관찰한 것이다. 사진상으로 볼 때 첨가제 R의 첨가후에 마모면이 약간 부드러워진 것이 관찰된다.

이는 첨가제에 함유된 금속입자들이 윤활접촉부위에 들어가 접촉면에 산재하는 마모에 의한 요철부를 도금하여 마모면을 치료하는 효과가 있는 것으로 보인다. 본 실험에서는 작은 부하인 1 Kg · m로 30만 회전에 그쳤기 때문에 이미 5배 높은 부하에 1000만 회전 시킨 기어의 마모면의 심한 요철부위(wear pit)를

충분히 채우지는 못하고 있는 것으로 보인다. 상기한 요철부 치유효과를 자세히 살펴보기 위해 기어 시편을 절단하여 주사전자현미경과 오제이전자분광기로 조사하였다. Fig. 9(a)는 심한 피로마모에 의해 형성된 파손부위를 보여주고 있다. 파손부위의 사각형으로 표시된 부위 "1"을 확대하여 살펴본 것이 Fig. 9(b)의 윗쪽에 있는 SEM사진인데 손상된 부위의 일부가 기어재질과는 다른 재질로서 채워지고 있는 것이 보인다. 이 채워지는 부위가 윤활유내 극미세 구리합금입자에 의한 것인가를 조사하기 위해 구리 X-ray mapping을 한 것이 Fig. 9(b)의 아랫쪽 사진이다. 사진에서 구리성분이 검출된 부분은 밝게 표시되는데 우선 손상부의 경계부위가 매우 밝게 표시되는 것으로 보아 구리성분이 대부분임을 알 수 있다. 손상부 중앙부위는 깊이에 의해 정확하게 성분을 분석할 수 없지만 구리가 주종을 이루는 합금으로 구성되어있음이 보인다. Fig. 9(c)는 Fig. 9(a)에 표시된 "1" 부위와 "1" 부위에서 멀리 떨어진 손상이 안된 부위 "2"에 대한 오제이 스펙트럼 분석결과이다. 부위 "1"은 Fig. 9(b)에서 본 바와 같이 구리성분이 매우 높게 검출되며 아연(Zn) 성분도 크게 검출되는데 이것은 첨가제 R에 아연성분도 소량 포함되어 있기 때문이다. 부위 "2"의 경우 구리성분은 나타나지 않고 기어소재로부터 산화층(oxide layer)만이 검출되었다. Fig. 10(a)은 기어

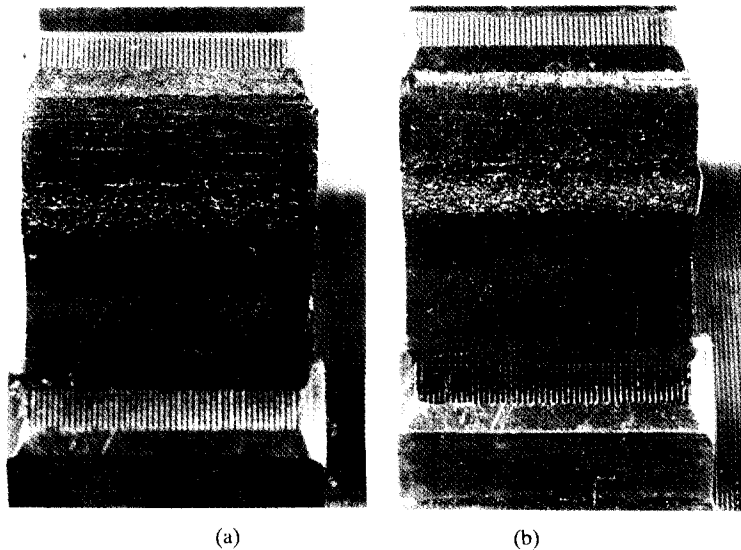


Fig. 8. Worn surface of the gear tooth: (a) worn gear under severe running conditions; (b) re-running of the same gear with lubricant containing additive R.

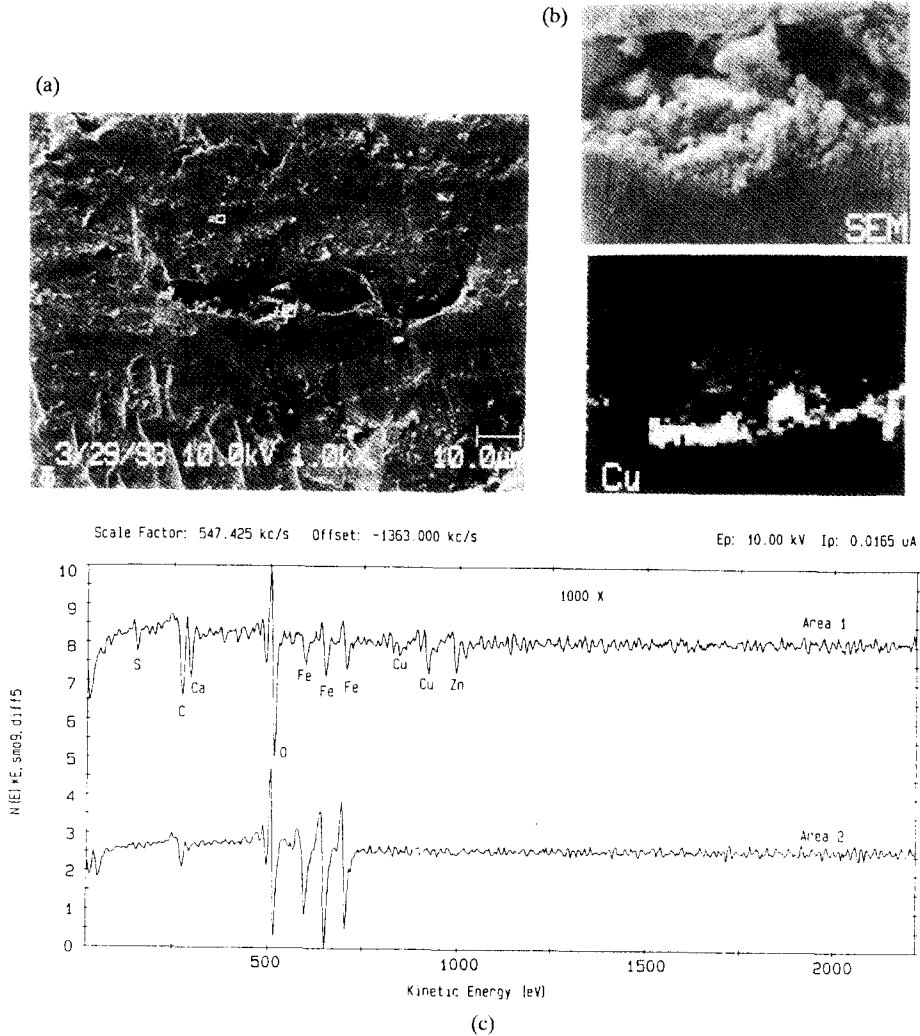


Fig. 9. Micrographs of the damaged gear surface and AES analysis : (a) spalling damage; (b) magnified view of the spalled region and Cu X-ray mapping; and (c) Auger spectrum of the region 1 and 2 marked with a square in the micrograph (a).

의 다른 마모면에 대한 주사전자현미경 사진으로서 표면에 피막이 형성되어 있는 것이 보이는데 같은 범위에 대한 구리 X-ray mapping을 한 결과가 Fig. 10(b)로서 구리성분이 피막 전체에 고르게 검출되고 있으며 Fig. 10(a)의 사진에서 화살표 한 부분들에 대한 EDS분석을 한 결과 Fig. 10(c)와 같이 구리와 기어 소재의 철성분이 혼합되어 있는 것으로 밝혀져 피막층의 두께가 두껍지 않아($<3 \mu\text{m}$) 피막 밑의 기어소재 성분이 함께 검출될 수도 있으나 이보다는 구리와 철간의 화학적인 혼합금속층(chemically mixed layer)이 형

성되었을 것으로 보인다.

여기에서 주목할 것은 대부분의 구리합금입자에 다량의 니켈이 함유되어 있음에도 불구하고 치유되는 마모면에서는 니켈 성분이 검출되지 않는다는 사실이다. 문헌 [9]에 의하면 니켈도 구리와 같이 접촉면에 의한 금속층(soft nickel layer)을 형성하여 마찰저감 및 마모감소 효과가 있는 것으로 알려져 있으나 본 연구에 의하면 니켈의 이러한 효과는 확인되지 않았다. 따라서 구리합금 입자에서 구리성분이 차별적으로 전이되어(selective transfer) 소재에 금속층을 형성하는

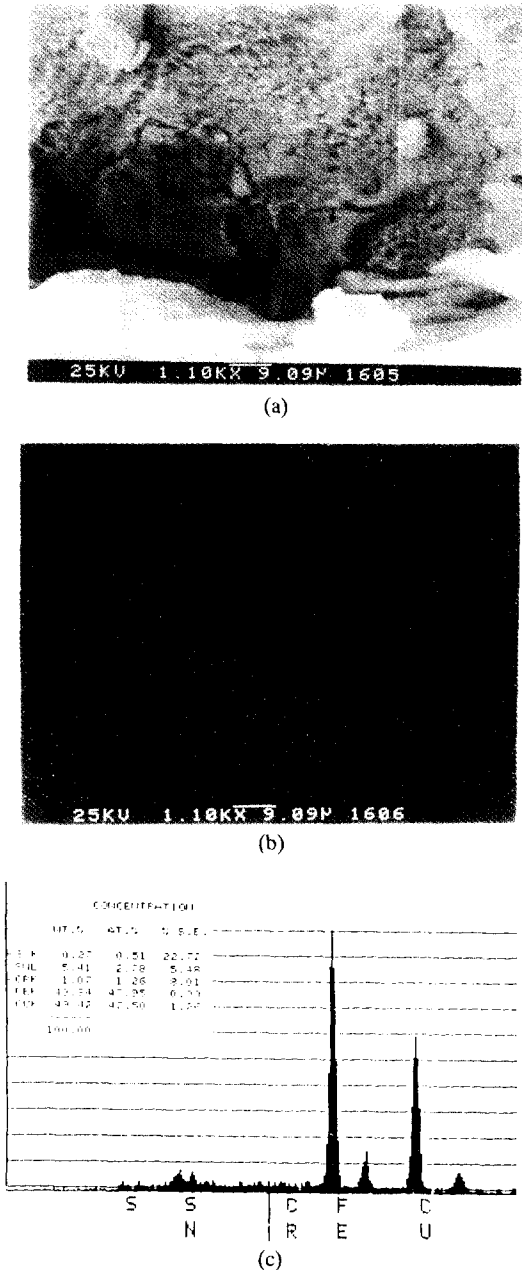


Fig. 10. (a) Micrograph of the worn gear surface; (b) Cu-X-ray mapping; and (c) EDS spectrum of the region marked with an arrow in the micrograph (a).

메커니즘이 작용하고 있는 것으로 보인다. 미세크기의 니켈입자가 윤활유에 함유되었을 경우에 대한 연구로는 최근에 들어 Astakhov와 Mouratov에 의한 연

구결과 만이 보고되어 있는데 이들에 의하면 ZDDP가 함유된 첨가제에 미세한 니켈입자가 추가되었을 때 ZDDP와 연계해 흡착 및 촉매작용(adsorptive-catalytic mechanism)을 하여 인-금속피막(metallo-organic surface layer)을 형성하여 마찰과 마모를 감소시키는 효과를 보고하였다[10].

5. 결 론

본 연구는 기계윤활 접촉부에 발생하는 마찰과 마모를 최소화하여 작동효율을 증가시키고 기계요소 수명을 증대하기 위해 개발되고 있는 새로운 첨가제의 하나로 종래의 고체윤활제와는 달리 윤활성이 있는 연한 금속의 합금을 미세한 분말로 만들어 첨가제로 사용하는 가능성을 조사하기 위해 실시되었다. 현재 미세한 금속입자로 제조되어 첨가제로 실제 활용되고 있는 것은 구리나 구리합금뿐이므로 본 연구에서는 미세한 구리합금 분말을 주성분으로 하여 제품화된 첨가제를 사용하여 구리합금의 미세분말이 윤활유에 추가되었을 때의 마찰 및 마모효과에 대해 조사하였으며 다음과 같은 결론에 도달했다.

1. 왕복동시험 결과에 의하면 본 연구에 사용한 첨가제의 미세한 구리합금 입자에 의해 형성된 화학적 유기금속피막에 의해 마찰계수가 무첨가 윤활유의 경우에 비해 감소하며 마모직경도 10-31%사이에서 감소하는 효과를 보여 연한 금속입자의 높은 윤활성능이 확인되었다.
2. 기어시험을 통해 윤활유에 첨가된 미세한 구리합금 입자가 마모에 의해 발생한 접촉면의 요철부위를 도금하고 깊게 손상된 부위를 메꾸어 치료하는 효과가 있음을 규명되었다.
3. 본 연구에 사용한 제품화된 첨가제 R에 함유된 미세한 금속입자의 다른 주성분인 니켈의 직접적인 마찰 및 마모 개선 효과는 마모면의 관찰만으로는 발견할 수 없어 구리성분이 선택적으로 전이되어(selective transfer) 소재에 금속피막을 형성하는 것으로 보인다. 니켈성분의 윤활접촉면에서의 거동을 규명하기 위해 보다 상세한 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. W. J. Bartz, and J. Oppelt, "Lubricating Effectiveness

- of Oil-Soluble Additives and Molybdenum Disulfide Dispersed in Mineral Oil," *Lubr. Eng.*, Vol. 36, pp. 579-585, 1980.
2. G. F. Reick, "Energy-Saving Lubricants Containing Colloidal PTFE," *Lubr. Eng.*, Vol. 38, pp. 635-646, 1982.
 3. C. Cusano and H. E. Sliney, "Dynamics of Solid Dispersions in Oil During the Lubrication of Point Contacts, Part I-Graphite," *ASLE Trans.*, Vol. 25, No. 2, pp. 183-189, 1982.
 4. C. Cusano and H. E. Sliney, "Dynamics of Solid Dispersions in Oil During the Lubrication of Point Contacts, Part II-Molybdenum Disulfide," *ASLE Trans.*, Vol. 25, No. 2, pp. 190-197, 1982.
 5. B. K. Gupta and B. Bhushan, "Fullerene Particles as an Additive to Liquid Lubricants and Greases for Low Friction and Wear," *Lubr. Eng.*, Vol. 50, pp. 524-528, 1994.
 6. A. S. Kuzharov and O. V. Fisenko, "Copper-Containing Additives and Tribological Behavior of Chiatim-201 Grease," *Soviet Jr. of Friction and Wear*, Vol. 13, No. 2, pp. 73-77, 1992.
 7. T. I. Nazarenko, N. N. Lozentsova, G. G. Shehegolev and Yu. P. Toporov, "On Lubricating Properties of Oil with Copper-Containing Additives," *Soviet Jr. of Friction and Wear*, Vol. 13, No. 2, pp. 78-81, 1992.
 8. S. Günsel and F. Lockwood, "The Influence of Copper-Containing Additives on Oil Oxidation and Corrosion," *Tribology Trans.(STLE)*, Vol. 38, No. 3, pp. 485-496, 1995.
 9. G. P. Shpenkov, *Physical Chemistry of Friction*, Minsk, 1991 (in Russian).
 10. M. V. Astakhov and V. A. Mouratov, "Nickel Fine Particle's Adsorptive-Catalytic Mechanism," *Wear*, Vol. 176, pp. 61-65, 1994.