

분광분석법을 이용한 윤활유 오염물 및 마모입자 분석에 있어서의 문제점 고찰

공호성 · 한홍구 · 권오관

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터

A Study on the Application of Spectrometric Methods for the Analysis of Lubricant Contaminants and Wear Debris

Hosung Kong, Hung-Gu Han and Oh Kwan Kwon

Tribology Research Center, KIST

Abstract—This study dealt with some problems occurred in spectrometric oil analysis that has been popularly used for a machine condition monitoring in various fields of industry. One of the problems is that spectrometric technique could not analyze contaminants of large particle (larger than 10 μm) in lubricating oils. This limitation caused a serious problem in analyzing lubricated machine conditions since wear debris of large size represents better critical machine conditions. In this work, this problem was found to be solved by using a filtration method prior to spectrometric analysis. Another problem could be that spectrometric analysis is incapable of identifying contaminants. This may mislead the result seriously in practice. This problem was surveyed by analyzing both various types of industrial lubricants and laboratory simulation tests, and the solutions to the problem were suggested in this work.

Key words—Spectrometric oil analysis, contaminants, machine condition monitoring, wear debris.

1. 서 론

윤활유 내에 함유된 마모입자들의 분석 기술로서는 입자의 형상 및 크기 분포 등을 분석하는 방법(Ferrogaphy, RPD, Particle counter, SEM 등)과 입자의 양을 성분별 혹은 정량적으로 분석하는 방법(Spectroscopy, Particle quantifier, Magnetic plug, Filter inspection 등) 등이 기존에 사용되고 있다. 특히 오일 오염물 내의 금속의 성분을 정량적으로 분석할 수 있는 분광분석(Spectroscopy)기술은 항공기 등을 비롯한 기계시스템의 상태진단기술로서 활용되고 있으며, 세계적으로 가장 폭넓게 이용되고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 기술들은 측정범위 및 경제성 등의 측면에서 살펴볼 때 나름대로의 장단점을 지니고 있어서 어느 한 가지의 기술만으로는 기계의 상태를 완벽하게 진단할 수는 없으며, 따라서 가능한 한 다수의 기술들을 병행해서 적용하는 것이 보편적이다.

분광분석을 이용한 마모입자 분석기술은 다른 측정 기술에 비해 정밀도가 높고, 각종의 금속 성분으로 구성된 기계요소로부터 발생된 마모입자를 성분별로 정량 분석할 수 있기 때문에 손상된 기계요소를 정확히 구분할 수 있을 뿐 아니라 외부로부터 유입된 오염물질의 측정 및 윤활유에 함유되어 있는 첨가제 성분의 변화도 분석할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그러나 측정할 수 있는 입자의 크기에 제한이 있으며, 장비가 고가이고 유지비가 비교적 높기 때문에 현장에서 손쉽게 사용하기에는 어려움이 따르는 단점도 지니고 있다. 마모입자 분석에 이용되는 분광분석 기기로서는 RDE(Rotating Disk Emission) 분광기를 비롯해서 AA(Atomic Absorption)분광기, X-ray 형광 분광기, ICP(Inductively Coupled Plasma)분광기 등이 대표적이며, 이들은 시료의 처리 방법이나 정밀도, 단위 분석성분의 수 등에 있어서 각각의 장단점을 가지고 있는 것으로 알려져 있다[3-8]. 일반적으로 트라

이볼로지 분야에서 윤활유 내의 마모입자 분석을 목적으로 하는 경우에는 약 $20\ \mu\text{m}$ 이상의 큰 마모입자의 분석에는 제한이 따르긴 하지만 별도의 시료처리 과정이 필요하지 않고 분석이 가능한 금속성분의 수가 많은 것 등의 장점을 지닌 RDE 분광기가 가장 많이 이용되고 있다. 국내에서는 오랫동안 공군에서 이 분광분석 방법에 의하여 전투기를 비롯한 각종 항공기의 상태진단을 엄격히 수행해 오고 있으며[1], 현재는 육군 및 해군의 주요 기계 장비에 관해서도 이 방법을 적용하여 관리하고 있다.

최근 들어 RDE 분광법을 이용하여 윤활유 내의 마모입자 분석에 의한 상태 진단기술이 널리 보급되면서 이것이 가지고 있는 측정상의 단점 즉, 큰 입자들에 대한 분석의 한계를 극복하려는 노력의 일환으로 새로운 기술의 적용이 시도되고 있다[9]. 이러한 기술의 기본 개념은 규정량의 윤활유 내에 함유된 마모입자들을 흑연으로 성형된 rotating disc에 filtration 혹은 ashing 법을 이용해서 미리 부착(deposit)시킨 후 분석을 행하는 것이다. 상기 방법은 반면에 sub-micron 단위의 매우 미세한 입자 및 오일에 용해되어 있는 첨가제 성분은 전처리 과정에서 유출되기 때문에 이들에 관한 분석이 어려운 문제점을 지니고 있다.

최근 저자들은 RDE Spectrometer 분광법을 이용한 기존의 JOAP(Joint Oil Analysis Program) 방법에 의하여 윤활유 내의 마모입자 성분 분석을 행하는 과정에서 다음과 같은 문제점들을 발견하였다.

첫째는, 분광분석법 검정에 사용되는 표준 시료와 실제 현장에서 채취하는 오일의 특성이 서로 다른 점에서 비롯되는 문제이다. 즉 RDE 분광기의 경우는 오일에 완전히 용해하여 이온화된 유기금속 화합물을 표준 시료로 하기 때문에, 실제 기계시스템에서 채취된 오일과 같이 임의의 입자 크기 분포를 갖고 있는 오일의 경우에는 실제적으로 같은 농도로 함유되어 있을지라도 표준 시료와는 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 실험 예로서 세계적으로 필터의 성능 실험용으로 많이 이용되고 있는 표준 carbonyl iron powder를 오일 속에 100 ppm의 농도로 제조하여 JOAP 방법에 의해 분석한 결과 약 30~32 ppm 정도로 낮게 측정되었다. 이와 같은 이유는 비교적 큰 입자들의 경우 침전이 쉽게 되어 흑연 디스크에 묻어서 연소 위치로 이동되지 않기 때문에 발생하는 문제점으로서, 이와 같은 방법에 의해 분

석된 결과는 AA 혹은 ICP Spectrometer 등의 분석에서 산(acid)처리에 의해 시료를 이온화시켜 분석한 것에 비해 낮게 측정되며, 그 차이 또한 매우 커서 측정 데이터의 신빙성에 의문을 제기할 정도로 문제점이 있는 것으로 나타났다. 또한 이와 같은 결과는 오일 속에 함유되어 있는 마모입자의 크기 분포에 따라서도 실제 농도와의 편차가 서로 다른 것으로 나타났다. 한편, carbonyl iron powder 100 ppm의 용액을 filtration법을 이용해서 1 ml 분석했을 때에는 약 200-250 ppm 정도로 오일을 직접적으로 연소한 경우(JOAP) 보다 매우 높은 값으로 측정되는 결과를 나타내었다. 이 경우에는 시료유의 filtration 양과 비례적인 관계에서 변화를 보였으며 0.5 ml 처리하여 분석한 경우 약 90-100 ppm으로 실제의 농도 값에 접근하는 분석 결과를 보였다.

둘째는, Spectrometer에 의해 상태진단을 하는 대부분의 경우는 윤활유 내에 기계요소를 이루는 주요 성분이 얼마만큼 함유되어 있는지를 정량적으로 평가하는 것이 일반적이다. 이와 같은 측정 결과들이 기계 시스템 관리의 척도로서 사용되는데, 예를 들면 공군에서는 JOAP 분석에서 철(Fe) 성분의 함량이 일정한 ppm 이상이 되면 무조건 항공기를 해체하여 정밀검사를 통해 부품을 교체하는 관리 방법을 채택하고 있다. 그러나 최근 에너지의 성격화에 따라 기계장치의 동력 절감화 차원에서 윤활유의 저점도화가 기술적으로 시도되면서, 이에 따른 윤활상의 문제점을 보완하기 위해 극압성 및 내마모성을 높이기 위한 화학 첨가제의 사용이 크게 증가되고 추세에 있으며, 그 결과 화학적 반응성이 높은 첨가제와 기계요소의 금속표면과의 반응으로 인해 sub-micron 단위의 미세한 부식마모입자의 생성 뿐만 아니라 오일에 용해될 수 있는 유기금속 화합물이 생성되는 등, 순수하게 마찰과정에서 발생하는 마모입자 외에도 여러 형태로서 금속 성분이 오일 내에 존재하게 될 수 있다[10-12]. 따라서 이와 같이 여러 가지 형태로 함유되어 있는 금속성분을 분광분석법을 이용해서 분석할 경우, 선택적으로 분리 분석이 어렵기 때문에 측정 분석된 성분 모두를 마모 현상에 의해 발생된 것으로 오인할 수도 있다는 것이다. 이와 같은 한 예로서, 저자들이 산업용 및 내연기관용 윤활유를 채취하여 기존의 JOAP 방법과 새롭게 고안된 filtration 법에 의해 비교 분석한 바에 의하면, 화학 첨가제와의 반응으로 인해 필터를 통과할 정도의

극히 미세한 입자 혹은 용해된 유기금속 화합물의 형태로서 순수한 마모입자보다 약 1~2배 정도로 많은 양이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 점은 윤활유 내의 금속성분들의 정량적인 함량에 의해 상태진단을 행하는 기술에 있어서 매우 유의해야 할 사항으로 사료되며, 특히 AA, ICP Spectroscopy, ES (Emission Spectroscopy) 등과 같이 윤활유 내의 함유된 금속 성분을 이온이나 입자 형태의 구분 없이 측정 분석하는 장비를 상태진단에 이용할 경우에 있어서 상기의 결과를 판단하는 데에 커다란 오해의 소지가 있을 수 있다는 것을 시사해 주는 것이다.

따라서, 본 연구에서는 상태진단 기술에 RDE 분광법을 적용함에 있어서 현실적으로 대두되고 있는 상기와 같은 문제점을 실험실적 시험과 각종 현장에서 채취된 사용유의 분석을 통하여 구체적으로 비교 고찰하고, 새로운 filtration법을 병행하여 사용함으로써 RDE 분광기를 이용한 상태진단 기술에서의 문제점 보완 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 실험장치

RDE 분광 분석의 원리는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 즉 rod electrode로부터 시료를 묻혀 있는 rotating disc로 고전압 방출에 의한 아크가 발생되어 시료에서 방출되는 광선이 광섬유를 통해 곡면회절발(diffraction grating)로 보내어 진다.

회절발에서는 입사된 광을 고르게 분산시키는데,

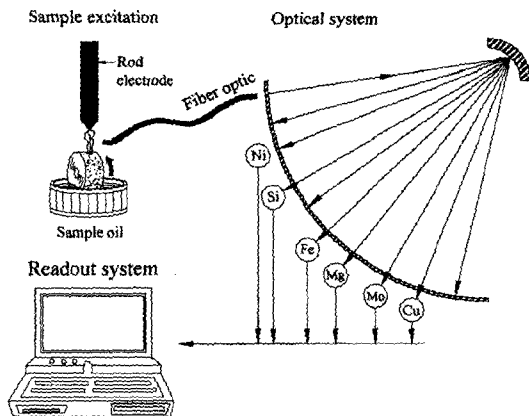


Fig. 1. The principle of RDE Spectrometer.

즉, 어떠한 회절발 표면에 입사각 i 로 입사한 광은 그 파장에 따라 회절각 θ 로 반사되어 나가게 된다. 여러 가지 파장의 광이 입사되었을 때, 각 파장에 따라 다른 각도로 회절되어 분광이 된다. 이렇게 각 원소의 파장별로 분산된 광은 출구 슬릿을 통하여 광전 증배관의 음극 표면에 집광하게 된다. 광에 대하여 민감한 표면 물질에 광이 입사하면 광에너지가 전류에너지로 바뀌는 광전효과를 이용하여 세기를 측정하는 것으로서, 이때의 전류는 매우 약하기 때문에 그대로 전자회로에서는 감지할 수 없으므로 dynode를 통하는 동안에 전류를 증폭시키게 된다. 일반적으로 RDE 분광법에서 윤활유내의 무기물 성분을 분석하기 위하여 사용되는 표준화용 시료는 윤활유에 용해될 수 있는 유기금속화합물을 각 농도별(ppm)로 혼합하여 사용하게 된다.

본 연구에서는 오일 분석용 분광분석기의 일종인 RDE 형태의 SPECTROIL-M Spectrometer를 사용하였으며, 분석 방법은 기존의 JOAP 표준 방법과 새로운 filtration법을 병행하여 이용함으로써 상호 비교를 통해 새로운 정보를 도출하고자 하였다. 흑연 디스크에 입자를 여과하기 위해서는 Fig. 2와 같이 고안된 여과장치를 사용하였다. 여과 방법은 분석 대상 오일을 충분히 교반하여 함유된 입자를 고르게 분산시킨 후에 1ml의 시료를 채취하여 측정용기로 옮긴 다음 n-헥산(n-Hexane)으로 오일의 점도에 따라 1:1~1:3 정도로 희석하여 여과시켰으며, 순수한 n-헥산으로 2~3차례 세척여과 과정을 통하여 오일 분을 제거함으로써 완성하였다.

흑연 디스크는 미국의 CARBONE LORRAINE사 제품의 고 순도 및 고 기공성의 디스크를 사용하였

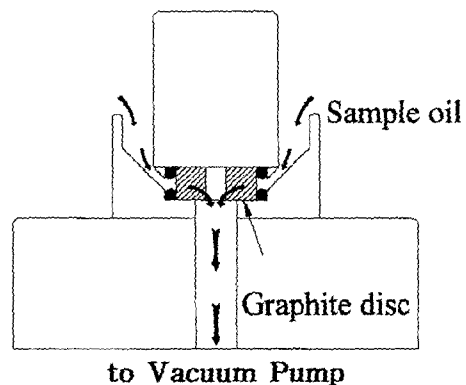


Fig. 2. The view of filtration unit.

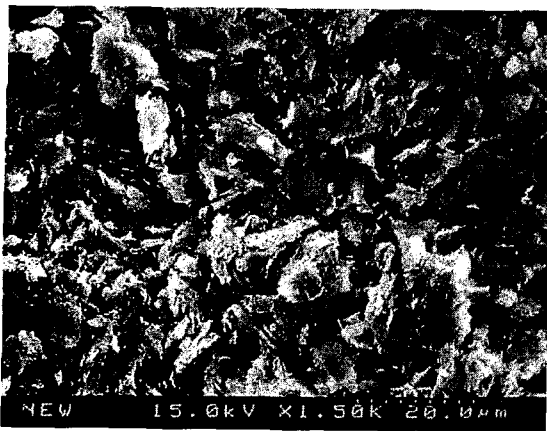


Fig. 3. Micrograph of graphite disc.

으며, 기공(pore)의 크기를 알아보기 위하여 전자현미경(SEM)에 의해 표면분석을 한 결과, Fig. 3에서 보이는 바와 같이 약 2 μ m 이하인 것으로 나타났다. 또한 실험적으로 이 흑연 디스크는 2 ml의 n-헥산을 여과시키는데 약 10~15초가 소요될 정도로 매우 미세한 기공을 지니고 있는 것으로 나타났다.

2.2. 입자 형태의 표준용액에 대한 분석

윤활유의 분석을 통해서 기계장치의 상태를 판단함에 있어 가장 중요한 척도는 마모입자에 대한 정량적인 분석 정보라 할 수 있다. 그러나 기존의 분광분석 방법은 금속 성분별로 이온화된 유기금속 화합물로서 각 농도별로 표준용액을 제조하여 검정(calibration)하고, 이를 기준으로 상대적으로 사용유의 시료를 분석하게 되므로, 마찰과정에서 발생한 마모입자를 함유하고 있는 오일을 대상으로 RDE 분광분석기에 의하여 그 성분의 농도를 분석할 경우에는 이온 상태의 농도 결과와는 차이를 가지게 될 수 있다. 따라서 이러한 이온과 입자 상태로 존재하는 시료들에서의 측정 차이를 알아보기 위하여 국제적으로 필터시험용 표준입자 시료로서 널리 이용되고 있는 carbonyl iron powder(Grade L) 입자로서 각 농도별(10, 50, 100 ppm) 표준 오일시료를 제조하였다. 사용된 carbonyl iron powder는 Fe의 순도가 99.5% 이상의 구상입자로서 입자크기 및 무게분포는 Fig. 4에 나타낸 바와 같다. 오일은 40°C에서 동점도가 46 cSt 인 윤활 기유를 사용하였으며, kedy mill 형태의 호모게나이저(homogenizer)를 이용하여 입자를 고르게 분산시킨 후 시료를 채취하였다.

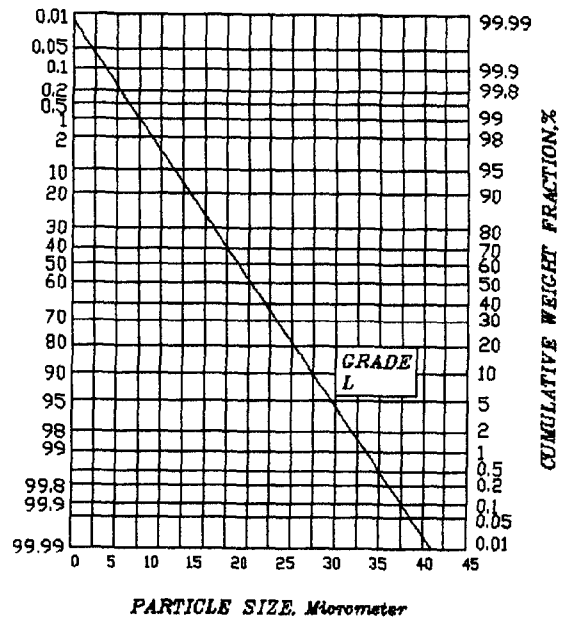


Fig. 4. Particle size and weight distributions of carbonyl iron powder.

2.3. 금속과 윤활유의 상호반응 생성물에 대한 실험적 분석

화학적 반응성이 높은 윤활유 첨가제와 금속표면과의 상호 반응으로 생성되는 물질들이 분광분석법을 이용한 분석에서 어떻게 측정되는 지를 알아보기 위하여, 오일 속에 금속 시편을 담근 상태에서 가열 활성화시키면서 시간에 따라 발생하는 용해물질의 변화를 분광분석법에 의하여 분석하였다. 실험방법은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 시료 오일 200 ml 속에 금속시편을 담그고, 약 100°C의 온도로 가열한 상태에서 반응을 촉진시키기 위하여 공기를 불어넣으면서 일정한 시간 간격으로 오일시료를 채취하여 분석하였다. 실험에 사용된 윤활유는 일반 산업용 폴리스테르계 합성 기어오일(#460)을 비롯해서 광유계 기어오일(#220) 및 내연기관용 윤활유(10w/30) 등 세 가지 오일을 대상으로 하였다. 금속 시편은 SUJ2 강과 고력 황동 2종(HBsC4), 인칭동(Sn; 10%, P; 0.1) 및 순수 구리(99% 이상)시편을 같은 크기의 직육면체(16×13×6.5 mm)로 가공하여 메틸-에틸-케톤 및 n-헥산 등의 유기용제로 불순물을 제거한 후 사용하였다.

2.4. 현장 사용유에 대한 분석

현장에서 사용되는 윤활유의 경우는 기계장치의 마

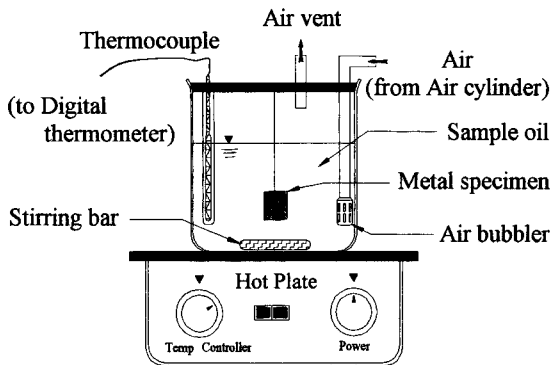


Fig. 5. The view of test apparatus.

찰운동 과정에서 발생하는 마모입자 외에도 앞서 언급한 바와 같이 윤활유 내에 함유되어 있는 반응성이 높은 첨가제의 작용으로 인해 금속의 미세 부식 입자 및 유용성 또는 비 유용성의 유기금속화합물을 함유하고 있을 가능성이 높다. 따라서 이와 관련해서 윤활유의 종류별로 현장에서 사용된 경우 어떠한 차이가 있는 가를 알아보기 위하여, 실험실적 분석에 사용한 윤활유와 동일한 종류를 대상으로 실제 산업 현장에서 사용한 산업용 및 내연기관용 윤활유를 시료로 채취하여 분광분석법에 의한 분석을 행하였다. 산업용 윤활유의 경우는 제철산업의 압연 시스템에 사용되는 합성 기어 윤활유(#460), 그리고 내연기관용 윤활유는 주요 군 장비에 사용되는 10W/30 엔진 윤활유를 대상으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 입자형태의 표준용액에 대한 실험 결과

Carbonyl iron powder를 오일 속에 일정한 농도로 고르게 분산시켜 표준 용액을 제조한 후 분광분석법을 이용하여 기존의 JOAP 방법과 여과법에 의하여 Fe 성분에 대한 정량분석을 수행하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

상기 결과는 4회의 실험 결과에 대한 평균값을 나타낸 것으로 기존의 JOAP 방법에 의하여 분석한 측정치는 실제 제조한 표준 농도 값보다 모두 낮게 측정되는 결과를 나타내었다. 이는 다공질의 원통형 흑연 디스크가 회전하면서 시료 오일을 묻혀서 아-크 연소 위치까지 이송하는 과정에서 비교적 큰 입자(20 μm 이상)들이 따라서 올라가지 못하거나 밑으로 침전되는 것에 주원인이 있는 것으로 판단되었으며,

Table 1. The test result of standard oil contaminated by carbonyl iron powder in accordance with the test methods

Test method	Measured concentration of standard oil (ppm)		
	10	50	100
Normal RDE	3.8	16.5	30.7
Filtered RDE (0.5cc)	14.7	46.2	94.8
Filtered RDE (1.0cc)	25.5	78.0	220

이는 입자의 크기 분포가 다른 super fine grade(avg. 1~3 μm) 및 technical grade(avg. 20 μm)인 금속 입자로서 같은 방법으로 표준 농도의 용액을 제조하여 측정된 결과, 역시 표준 농도보다는 측정값이 낮았지만 입자의 크기가 작은 경우가 근접하는 측정치를 나타내는 것에서 확인할 수 있었다.

다공질 표면의 흑연 디스크를 이용해서 시료 오일을 여과하여 입자들을 부착시킨 후 측정된 경우에는 여과시킨 시료의 양에 따라 흥미로운 결과를 나타내었다. 오일을 1 ml 여과시켜서 측정된 결과는, Table 1에 나타난 바와 같이 제조한 농도보다 두 배를 넘을 정도로 높게 나타났다. 이러한 결과는 1 ml 안에 함유된 금속 입자의 대부분이 연소되면서 분석에 적용되었기 때문인 것으로 보이는데, 기본적으로 RDE법의 Spectrometer를 이용한 JOAP 분석의 경우는 약 1 ml의 시료 속에 흑연 디스크가 일부 잠긴 상태로 규정된 시간(20초) 동안 회전하면서 시료를 이송하여 연소시키게 되며, 이 경우 직접 분석에 소요된 실제 시료 오일의 양은 약 10분의 1정도로 적은 양이 소모된다. 이것과 비교할 때 여과법을 이용한 분석에서 1 ml 전량을 여과시켜서 분석하는 것은 그만큼 많은 양이 규정 시간 동안 분석된 것이므로 높은 값으로 측정되는 것으로 보여진다. 한편 오일의 양을 0.5 ml로 감소시켜서 여과법에 의해 분석한 경우에는 대체적으로 제조된 표준 농도 값에 근접하는 결과를 나타내었으며 여과시킨 오일의 양과 측정 결과 값이 비례적인 관계가 있음을 보였다.

이상의 결과에서 입자 형태로 함유되어 있는 시료의 경우는 RDE법과 같은 직접 연소에 의한 분광분석법 분석 시에 이온화되어 있는 시료보다 낮은 값으로 측정되며, 입자의 크기 분포에 따라서 그 차이의 정도가 달라지는 것을 알 수 있었다. 또한 여과법을 이용하여 오일의 여과량을 조절함으로써 표준 농도 값에 근접한 측정이 가능함을 확인하였다.

3-2. 금속과 윤활유의 반응 생성물에 대한 실험 결과

Fig. 6은 윤활유의 종류에 따른 금속 표면과의 반응성을 시험한 것 중, Bronze 시편의 경우를 대표적으로 나타낸 것으로 열화 시간에 따른 구리 성분의 함량을 기존의 JOAP 방법으로 측정된 결과이다.

시료 오일 중 엔진오일의 경우는 기본적으로 오일 내에 금속에 대한 반응 안정 첨가제인 organo-cupric compound가 함유되어 있어서 구리의 측정치가 다른 오일보다 초기 값이 높다. 따라서 엔진오일의 경우는 초기의 첨가제에 의한 함유량을 감안하면 거의 반응물이 발생되지 않은 경향을 보이는 반면에, 산업용인 기어 오일의 경우는 신유에는 전혀 함유되어 있지 않은 구리 성분이 시간에 따라서 증가하여 검출되었으며 특히, 합성유(#460)의 경우는 시간에 따라 점차적으로 증가되어 50 ppm을 넘을 정도로 높은 측정치를 나타내었다. 참고적으로 세 가지 오일의 내하중성을 Four-Ball Tester(ASM D-2596)를 이용하여 시험한 결과, 용착하중(Welding load)이 합성기어유(#460)의 경우는 500 kgf, 광유계 기어유는 300 kgf, 그리고 엔진오일의 경우는 200 kgf 이었다. 따라서, 상기와 같은 결과는 주로 내하중성을 높이기 위해 반응성이 높은 극압첨가제(EP additive)를 사용한 윤활유일수록 반응물이 많이 생성되는 특징을 보여주고 있다. 엔진오일의 경우는 본 실험에서 사용된 금속 시편의 4종류 모두에서 반응물이 생성되지 않는 특성을 보였는데, 이는 산업용 기어윤활유에 비해 반응성이 낮은 내마모 첨가제를 사용하는 것 외에도 고온분위기에서 기유의 열화 및 금속에 대한 부식반응 등을 억제하기 위해 산화방지제(antioxidant) 및 금속반응 억제제(metal deactivator) 등과 같은 안정화 첨가제를 부가적으로 사용하는 것에 원인이 있는 것으로 보여진다. 본 실험에서 알 수 있었던 중요한 점은 기계적 마찰 작용에 의해 발생하는 마모 입자 외에도 윤활유 내의 첨가제의 화학적 반응 작용으로 인해 기계 요소의 금속 성분이 상당량 윤활유에 함유될 수 있다는 것이다. 윤활유 내의 존재하는 마모 입자의 성분을 정성 정량적으로 분석하는데 사용되고 있는 분광분석 방법(ICP, AA Spectrometer 등)들은 대부분이 발생 원인과는 상관없이 성분을 총량적으로 측정하게 되는데, 이 점은 마모입자에 의해 기계 장치의 상태를 판단하는 데에 있어서 많은 오해를 일으킬 수 있는 원인이 될 것으로 사료된다. 즉, 마모입자와 반응물에 의한 것을 구분 없이 성분

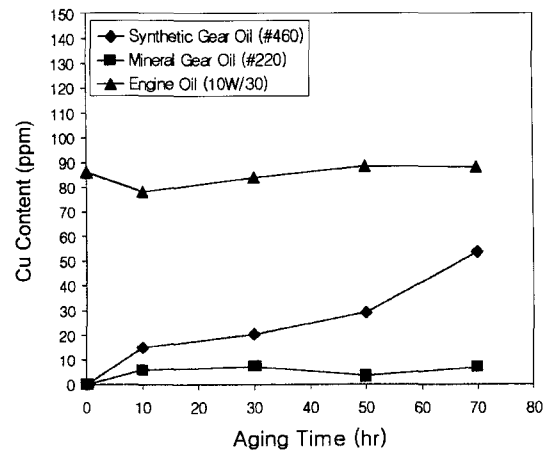


Fig. 6. The copper contents in the various lubricating oils with the aging time where bronze metal was chemically activated.

의 총량만을 기준으로 관리한다면 정확한 생성 원인의 규명이 어려워 그 만큼 기계상태 진단이 부정확해지며, 부적합한 오일의 사용을 유도할 가능성이 있고, 혹은 사용 오일의 수명을 그릇되게 판단하여 불필요한 오일 교환으로 인해 경제적 손실이 초래될 것으로 보인다.

Fig. 7은 합성 기어유(#460)에 대하여 각종 합금들의 반응성을 시험 분석한 것으로서, 열화 시간에 따른 합금 주성분의 함량 변화를 기존의 JOAP 방법에 의해 분석한 결과이다.

상기 결과에 의하면 금속재료의 종류에 따라 반응성이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 강(steel)의 경우는 반응성이 전혀 없는 것으로 나타났으며, 같은 구리를 주성분으로 하는 합금에 있어서도 재료의 종류에 따라 반응성이 전혀 없는 것(brass)과 반응성이 높게 나타나는 것(bronze)으로 서로 다른 특성을 보였으며, 반면에 순수 구리 시편의 경우는 두 합금의 중간 정도의 반응성을 보이는 흥미 있는 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과는 합금을 이루는 아연(Zn)과 주석(Sn)이 윤활유 내에 함유된 첨가제 성분들과 주성분인 구리와 화학적 반응을 항상 시키거나 억제시키는 작용을 하는 것으로 보여지며, 특히, bronze 시편에 관한 반응성 시험에서 오일 내의 주석의 함량은 전혀 변함이 없는 것으로 보아 단순히 이온화 경향에 의한 치환 반응은 발생되지 않았음을 알 수 있었다. 참고적으로 반응 특성을 시험하는 과정에서 초기부터 bronze와 강 시편을 함께 넣

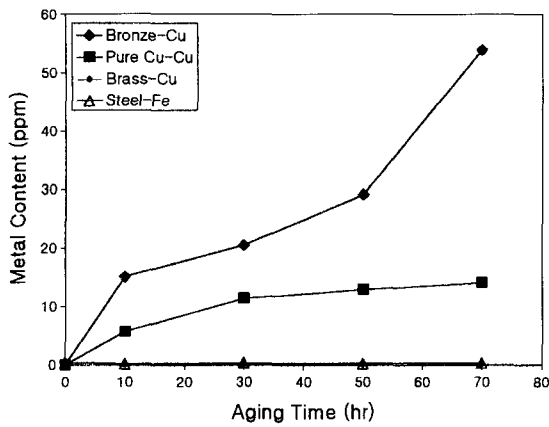


Fig. 7. The metal content in the synthetic lubricating oils(#460) with the aging time where various types of metals were activated.

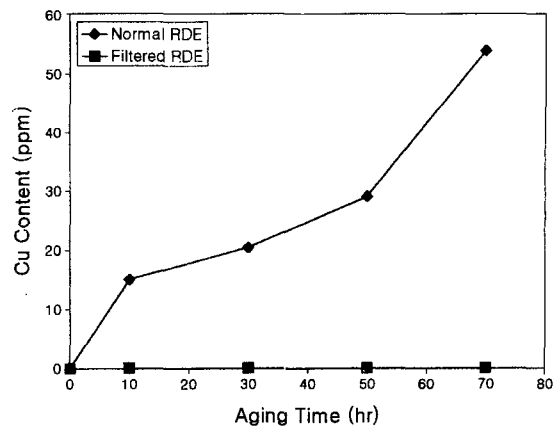


Fig. 8. The comparison of copper contents measured by a normal spectrometer and a filtered spectrometer.

고 열화 시켰을 경우에는 구리 성분을 포함한 반응물이 생성되지 않았으며 또한, bronze만의 시편에 대하여 열화 시키는 중간 과정에서 강 시편을 넣어도 역시 구리를 포함하는 반응물의 생성이 정지되는 특성을 나타내었다. 그러나 두 과정 모두에서 철 성분을 포함하는 반응물의 생성 현상은 나타나지 않는 것으로 보아 이온교환에 의한 치환 반응은 역시 없었던 것으로 보여지며, 금속 성분 상호간에 첨가제와의 반응에 대한 정 촉매 혹은 부 촉매로서의 반응 촉매 작용이 존재하는 것을 예측할 수 있었다. 이러한 결과는 기계 장치를 이루고 있는 요소들의 금속 조합에 따라서도 첨가제와의 반응에 억제 혹은 향상 작용이 있을 수 있음을 시사해 주는 것이며, 현장에서 사용되는 각 기계 시스템에 따른 여러 가지 윤활유에 대해서도 반응 생성물에 대한 정밀한 분석을 수행함으로써 윤활제의 선정 및 첨가제 처방 기술의 향상이 가능할 것으로 사료된다.

금속 시편과 윤활유 내의 첨가제와의 반응에 의해 생성되는 물질이 어떠한 형태(입자 혹은 유용성 물질)로서 발생하는가를 알아보기 위하여, 다공성의 흑연 디스크에 열화 시킨 오일을 여과한 후 분광분석법에 의한 분석을 행하였다. Fig. 8은 합성 기어유(#460)에 대하여 bronze 시편과의 열화 반응 시에 발생하는 구리 화합물의 변화량을 기존의 실험 방법과 비교한 결과이다.

상기 결과에 의하면 기존의 RDE Spectrometric 방법은 구리 성분이 열화 시간에 따라 증가된 것이 그

대로 나타나는 반면, 여과시킨 후에 측정된 것은 구리 성분이 전혀 증가되지 않은 모습을 볼 수 있다. 이는 반응에서 발생된 물질이 필터를 통과할 정도로 매우 미세한 입자이거나 유용성인 물질을 의미하는데, 이를 확인하기 위하여 여과한 흑연 디스크에 대하여 EPMA(Electron Probe Microscopic Analysis) 분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9(a)는 여과된 물질 중 산발적으로 분포된 흰 부분에 대한 화학분석으로서, 안티몬, 아연, 인, 황 등의 성분들이 검출되는 것으로 볼 때 첨가제가 분해되면서 석출된 물질로 판단된다. 또한 Fig. 9(b)는 여과된 물질 중 전체적으로 넓게 분포되어 있는 검은 물질을 나타낸 것으로서, 성분은 주로 탄소인 것으로 분석되었다. 이는 금속이나 첨가제분해물들의 촉매작용에 의해 합성 기어가 산화되어 분자량이 커지면서 석출된 것으로 사료되며, 참고적으로 RPD(Rotary Particle Depositor)에 의해 Ferrogram을 만들어 광학현미경에 의해 분석한 결과, 이들은 모두 투명한 슬릿지의 형상을 이루고 있음을 알 수 있었다. 상기 물질의 EPMA 분석에 의하면 구리 성분이 전혀 검출되지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 반응에 의해 생성된 구리 성분은 미세한 고체상의 입자이기 보다는 이온 상태이거나 오일에 용해성이 있는 구리 화합물(organo-cupric compound)이라는 것을 시사해 주는 결과로 보여진다.

이상의 결과에서 윤활유 내에 함유된 첨가제와 금속의 화학적 반응에 의해서 금속의 성분이 윤활유에 유입됨은 물론 그의 양도 경우에 따라서는 마모입자

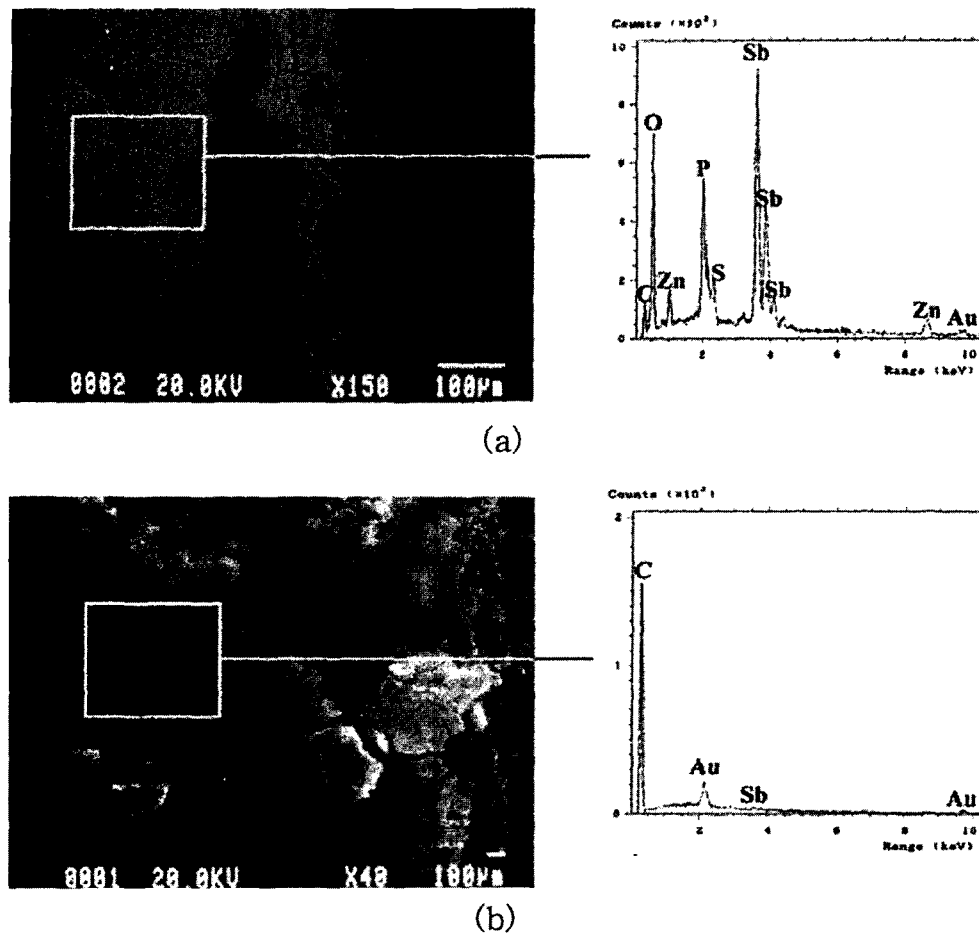


Fig. 9. The micrographs of deposited materials on graphite disc and the EPMA results.

의 성분분석을 통한 상태진단에 착오를 발생시킬 만큼 많은 것을 알 수 있었다. 또한 첨가제의 분해 생성물을 제외한 금속으로부터 생성된 반응물은 대부분이 입자형태이기 보다는 오일에 용해되는 물질이기 때문에, 기계장치 및 윤활유에 대한 보다 정확한 상태진단을 위해서는 이와 같이 마모입자 외의 발생 성분을 분리 측정하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

3.3. 현장 사용유에 대한 분석 결과

실험실적 시험에 적용했던 방법을 현장에서 사용되는 윤활유를 대상으로 적용했을 때 오일 내의 함유된 금속 성분들의 유형이 어떻게 나타나는가를 알아보았으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2(a)는 제철산업에서 18개월간 연속으로 사용중인 산업용 기어윤활유를 시료로 채취하여 분석

한 결과로서, 기존의 신유에는 내마모성이나 내하중성을 향상시키기 위해 사용하는 첨가제 성분인 아연과 인 성분만이 검출됨을 알 수 있으며, 사용유의 경우는 기계요소로부터 유입된 철과 구리성분의 함량이 측정방법에 따라 많은 차이가 있는 결과를 보이고 있다. 즉, 기존의 RDE법에서는 여과법에 의한 분석의 경우보다 철 성분은 매우 낮게, 그리고 구리 성분은 높게 측정되었다. 이는 실험실적 시험에서의 현상이 현장 윤활유의 경우에서도 동일하게 나타나는 것으로 판단된다. 즉, 철 성분의 경우는 윤활유 내에 마모에 의한 비교적 큰 입자들이 함유되어 있어서 기존의 RDE 방법에서는 실제 함유량보다 낮게 측정되었지만, 여과법을 이용한 경우는 입자형태의 성분은 유실되는 것이 없이 모두 분석에 적용되기 때문에 그만큼 높게 측정되는 것으로 보인다. 반면에, 구

Table 2. The test result of used oils in accordance with the test methods;

(a) Synthetic gear #460

Sample oil	Test method	Concentration of metal element (ppm)				
		Fe	Cu	Zn	Sn	P
New oil	Normal RDE	0.4	0.0	190.0	0.0	785.0
	Normal RDE	4.2	40.8	151	0.0	667
Used in roll mill system	Filtered RDE	75.4	18.9	9.8	0.0	12.9
	ICP (acid digest)	46.3	61.4	110.4	-	-

(b) Engine oil (10W/30)

Sample oil	Test method	Concentration of metal element (ppm)				
		Fe	Cu	Zn	Sn	P
New oil	Normal RDE	0.1	86.0	978.0	0.0	878.0
	Normal RDE	55.0	62.3	935.0	0.0	835.0
Used in transmission	Filtered RDE(0.5cc)	14.8	1.4	8.4	0.5	5.2
	Normal RDE	16.5	8.5	945.0	0.0	815.0
Used in engine	Filtered RDE(0.5cc)	4.1	0.2	14.0	0.0	0.2

리 성분에서 여과법을 이용한 경우가 낮게 측정된 것은 앞의 실험실적 시험에서 밝혀진 바와 같이, 첨가제와 구리합금인 기계요소와의 화학적 반응에 의해 발생된 것이 기계요소의 마모로 발생된 것보다 많은 것으로 판단된다. 참고로 물질의 정량분석에 흔히 이용되고 있는 ICP Spectrometer를 이용하여 오일을 산 처리(acid digestion)에 의해 완전 이온화시킨 후 측정된 결과를 비교해 보면, 측정값에는 다소 차이가 있지만 철 성분의 경우는 여과법에 의한 RDE 법, 그리고 구리성분의 경우는 기존의 RDE법에 가까운 결과를 보이고 있어서 상기 두 가지의 RDE 분석 결과에 대한 해석을 간접적으로 잘 설명해 준다. 기타 첨가제 성분은 사용에 따라 약간씩 감소한 추세를 보이고 있으며, 특히 여과법에서 나타나는 첨가제 성분은 실험실적 시험의 경우와 마찬가지로 분해에 의해 석출된 성분인 것으로 사료된다.

Table 2(b)는 군중장비에서 300 km 운전한 엔진오일로서 이 경우는 한 가지의 오일로 transmission과 엔진을 동일하게 사용하고 있어서 두 시스템에서 모두 시료를 채취하여 분석한 결과이다. 구리성분은 기존의 신유에 금속에 대한 반응 억제 첨가제로서 함유되

어 있기 때문에 사용유에 대하여 여과법으로 분석한 결과에서 나타난 바로는 대부분이 첨가제 성분인 것으로 나타났다. 반면에 철 성분의 경우는 transmission과 엔진에서 모두 앞의 산업용 기어오일에서 구리성분의 결과와 같은 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이 엔진오일은 실험실적 시험에서는 강에 대하여 화학적 반응성을 나타내지 않았던 것을 참고하면, 윤활유내의 첨가제와 금속간의 반응 생성물은 윤활유의 사용 조건 및 기계요소를 이루는 금속간의 조합 또는 합금의 종류 등에 따라 다르다는 것을 잘 나타내주는 결과라 할 수 있다.

상기의 분석을 통해서 현장에서 사용되는 오일의 경우에 있어서도 윤활유 내의 첨가제와 기계요소의 금속간에 화학적 반응에 의해 금속성분이 오일에 유입되며, 이것의 대부분은 입자형태 보다는 오일에 용해될 수 있는 물질로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 오일 속의 마모입자 성분의 정량 분석을 통해서 상태진단을 하는 경우에 필히 시스템에 따른 상기와 같은 검토가 수행되어야함을 잘 나타내주고 있다.

4. 결 론

분광분석법을 이용한 윤활유 오염물 및 마모입자 분석에서의 문제점 고찰을 위한 입자 형태의 표준용액에 대한 분석과 금속과 윤활유의 반응 생성물에 대한 분석 및 현장 사용유에 대한 분석 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. RDE Spectrometer와 같은 직접 연소에 의한 오일 분광분석법에서 마모입자와 같은 입자형태를 함유하고 있는 시료는 이온화된 물질로 구성되어 있는 시료보다 측정하는 물질의 양이 실제에 비하여 낮은 값으로 측정되며, 입자 크기가 클수록 그 차이가 더욱 커지는 것으로 나타났다.
2. 산업용 윤활유 내에는 기계적인 마모발생에 의한 입자 이외에도 윤활유 내의 함유된 첨가제와 금속의 화학적 반응에 의해 금속 성분의 물질이 윤활유에 유입될 수 있으며, 이 때 생성된 반응물은 입자형태보다는 금속이온 또는 오일에 용해성을 지닌 물질인 것으로 나타났다.
3. 윤활유 첨가제와 기계요소를 이루고 있는 금속간에 화학적 비 조화성에 의하여 금속이온염 형태의 반응생성물이 생성될 수 있으며, 이와 같은 반응생

성물은 합금의 종류 및 금속의 조합에 따라 각기 억제 및 향상작용이 복잡하게 작용하는 것으로 나타났다.

4. 다공질의 후연 디스크를 필터로 사용하여 오일 내의 입자를 여과시킨 후 분광분석법에 의해 분석함으로써 마모입자와 반응 생성물을 구분하여 측정할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 정병학, "Condition monitoring을 이용한 초음속 항공기 엔진의 상태예측에 관한 연구," 군사과학대학원, 석사논문, 1997.
2. Stecki, J. S. and Kuhnell, B. T., "Condition Monitoring of Jet Engine," Lub. Eng., Vol.41, No.8, pp. 485-493, 1985.
3. K. J. Eisentraut, R. W. Newman, C. S. Saba, R. E. Kauffman and W. E. Rhine, "Spectrometric Oil Analysis," Anal. Chem., 54, p. 1086A, 1984.
4. A. L. Price and B. J. Roylance, "The Rotary Particle Depositor- A Response to Problems Experienced with Wear Particle Deposition," Proceeding of Condition Monitoring '84, University College of Swansea, Wales, Pineridge Press, Section 4, 1984.
5. M. X. Lukas and D. P. Anderson, "Machine and Lubricant Condition Monitoring for Extended Equipment Lifetimes and Predictive Maintenance," Technical Bulletin, Symposium for Tribology in Mining, Pretoria South Africa, Sep., 1992.
6. H. Levinsohn, "Limitations of Atomic Absorption Spectrophotometry Applied to Spectrometric Oil Analysis," ASLE Trans., Vol.27, No.1, pp.24-32, 1984.
7. R. E. Kauffman, "Particle Size and Composition Analysis of Wear Debris using Atomic Emission Spectroscopy," Lubrication Engineering, Vol.45, No.3, pp.147-153, 1989.
8. W. E. Rhine, C. S. Saba and R. E. Kauffman, "Metal Particle Detection Capabilities of Rotating-Disc Emission Spectrometers," Lubrication Engineering, Vol.42, No.12, pp.755-761, 1986.
9. R. J. Yurko, T. R. Gilbert and J. E. Sandoval, "Direct Analysis of Wear Metal Particulates by the Ashing Rotrode Technique," Proceeding of Condition Monitoring '87, University College of Swansea, Wales, Pineridge Press, Section 3, 1987.
10. A. U. C. Maduako, G. C. Ofunne and C. M. Ojinnaka, "The Role of Metals in the Oxidative Degradation of Automotive Crankcase Oils," Tribology International, Vol.29, No.2 pp.153-160, 1996.
11. D. B. Clark, E. E. Klaus and S. M. Hsu, "The Role of Iron and Copper in the Oxidation Degradation of Lubricating Oils," Lubrication Engineering, Vol.41, No.5, pp.280-287, 1985.
12. H. H. Aboulelnaga and A. E. M. Salem, "Effect of Worn Metals on the Oxidation of Lubricating Oils," Wear, Vol.96, pp.267-283, 1984.