

유기변성 하이브리드 세라믹 물질을 결합제로 이용한 고체피막윤활제의 마찰마모 특성

한홍구[†] · 공호성 · 윤의성

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터

Friction and Wear Characteristics of Bonded Film Lubricants of Organically Modified Hybrid Ceramic Binder Materials

Hung-Gu Han[†], Hosung Kong and Eui-Sung Yoon

Tribology Research Center, KIST

Abstract – In order to enhance the thermal stability of binder materials of bonded type solid lubricants, several metal-alkoxide based sol-gel materials such as methyltrimethoxysilane (MTMOS), titaniumisopropoxide (Ti(Opr)ⁱ)₄, zirconiumisopropoxide (Zr(Opr)ⁱ)₄ and aluminumbutoxide (Al(Obu)ⁱ)₄ were modified chemically by both epoxy and acrylic silane compounds. Friction and wear characteristics of the bonded solid lubricants, whose binders were of several hybrid ceramic materials, were tested with a reciprocating tribo-tester. Wear life was evaluated with respect to the heat-curing temperature, friction temperature, type of supplement lubricants, and ratio of binder materials. Test results showed that the Si-Zr hybrid ceramic materials modified by epoxy-silane compounds had a higher wear life compared to others. Sb₂O₃ was the most effective supplement lubricants in the high temperature, and XPS analyses revealed that it was caused mainly by a strong anti-oxidation effect to MoS₂ particles. The higher heat-curing temperature resulted in the higher wear life, and the higher friction temperature resulted in the lower wear life.

Keywords – sol-gel, friction, wear, organically modified ceramics, bonded lubricants, ceramic binder.

1. 서 론

고체피막윤활제의 내열특성은 기본적으로 사용된 결합제의 내열 특성에 크게 의존되는데, 주로 각종 금속 원소의 인산 혹은 규산염 및 산화물 등의 무기물질이 흔히 이용되고 있다. 그러나 이러한 물질들은 내열성과 금속표면에 대한 접착성은 높은 반면 본질적으로 취성이 높기 때문에, 얇은 피막을 이루고 있는 고체피막윤활제의 경우에는 충격과 고하중이 동반되는 접촉 조건에서 취성마모가 발생하는 취약한 문제점을 지니고 있다. 뿐만 아니라 이들 결합제들 중에는 경화 온도가 높아 코팅하고자 하는 모재의 고유물성을 변화시키는 문제를 초래할 수도 있다. 이러한 문제점들을 극복 또

는 최소화하기 위하여 무기계 세라믹이나 금속염들의 구조 내에 유기물질을 포함하는 이른바 유기변성 하이브리드 세라믹 물질(organically modified ceramics)을 결합제로 이용하려는 새로운 시도들이 행하여지고 있으며, 최근 20여년간 새로운 졸-겔 합성기술을 이용하여 유기물 변성에 의해 취성과 충격강도 등을 향상시킨 연구결과들이 많이 발표되고 있다[1-3]. 그러나 현재까지 이들 유기변성 하이브리드 세라믹 물질들에 관한 연구는 반도체 혹은 렌즈나 광섬유 등과 같은 광학적 소재 및 경금속이나 플라스틱 표면에 대한 경질 코팅제 등의 개발에 국한하여 졸-겔 기술을 이용하여 진행되는 것들이 대부분이다[4-6].

저자들은 선행연구로서 고체피막윤활제에 대한 내열성 결합제로서의 응용을 목적으로실리콘 알콕사이드인 Methyltrimethoxysilane(MTMOS)을 기본물질(precursor)로

[†]주저자 · 책임저자 : hanhg@kist.re.kr

하고 여기에 Titaniumisopropoxide($Ti(Opr^i)_4$), Zirconiumisopropoxide($Zr(Opr^i)_4$), Aluminumbutoxide($Al(OBu^t)_3$) 등의 금속알콕사이드가 각각 합성된 무기물 형성체를 대상으로 에폭시계와 아크릴계의 대표적인 유기실란화합물인 3-Glycidooxypropyltrimethoxysilane(GPTMS) 및 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane(MEMOS)으로서 각각 유기변성 시킨 하이브리드 세라믹 물질 자체에 대하여 마찰 마모 특성을 연구한 바 있다[7]. 상기 연구를 통해 합성된 결합제 자체물질은 동일한 무기물 형성체 내에서 에폭시실란(GPTMS)으로 변성시킨 것이 아크릴실란(MEMOS)으로 유기 변성시킨 경우보다 낮은 마찰 특성을 나타내었으며, 또한 유기변성 하이브리드 세라믹 물질 모두가 열처리 시간 및 온도상승에 따라 마찰계수가 증가되는 반면 마모는 감소하는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서는 상기의 유기변성 하이브리드 세라믹 물질들을 결합제로 사용하여 고체피막윤활제를 제조하였을 때의 윤활 특성을 알아보기 위하여 결합제의 종류, 보조윤활제의 종류, 윤활제와 결합제의 구성비, 열처리 조건 및 마찰온도 등에 따른 마찰 마모 특성에 관하여 고찰하였다.

2. 고체피막윤활제의 제조

본 연구에서 결합제로 사용된 유기변성 하이브리드 세라믹의 합성은 일차적으로 메틸트리메톡시실란(Methyltrimethoxy Silane, MTMOS)을 실리콘계 알콕사이드 물질로, 유기변성 실란으로 GPTMS(또는 MEMOS)를 사용하고, 이들을 각각 5:1의 mole 비로서 혼합한 후, 98% 이상의 진한 인산으로 산 농도 pH 3-4 정도가 되도록 조정된 탈이온수를 상기 실리콘 알콕사이드와의 mole 비 2:1 (H_2O :알콕사이드)의 양을 천천히 적하시켜 넣어 반응을 진행 한다. 여기에 이차적으로(Titaniumisopropoxide-($Ti(Opr^i)_4$), Zirconiumisopropoxide($Zr(Opr^i)_4$), Aluminium Butoxide($Al(OBu^t)_3$))등의 금속알콕사이드를 1차 반응의 알콕시실란 전체량의 25% mole 비율로 혼합하여 반응을 완성하였으며 구체적인 실험 방법은 선행연구[7]와 동일하게 수행하였다.

고체피막윤활제의 제조는 상기의 졸-겔반응으로부터 얻어진 유기변성 하이브리드 세라믹결합제를 이소프로필알코올, 메틸에틸케톤, 에탄올 등의 혼합용매로서 희석하고, 이 용액에 고체윤활제 성분으로는 이황화몰리브데늄(MoS_2)을 주성분으로 하고 보조윤활제로 흑연을

첨가하였으며 이들의 구성비는 부피비로서 약 8:2 정도이다.

이황화몰리브데늄 입자는 순도가 98%이고 평균입자 크기가 3~6 μm 인 것, 그리고 흑연 입자는 탄소함량이 99% 이상이며 평균입자 크기는 4~7 μm 인 것을 사용하였다. 보조윤활제의 영향을 알아보기 위해 사용된 산화안티몬(Sb_2O_3), 황화안티몬(Sb_2S_3), 질화붕소(BN) 및 불화칼슘(CaF_2) 등은 Aldrich 사의 시약으로서 99% 이상의 순도와 약 1~10 μm 평균입자 크기의 것을 흑연과 동일한 비율로 사용하였다. 그 외에도 고체피막윤활제의 윤활 특성을 향상시키기 위하여 분산안정제 및 커플링 첨가제 등을 각 시료에 동일한 비율로 첨가하였다. 용액 중에서 고형분과 용제의 중량비는 약 40:60으로 제조하였으며, 고체윤활제성분과 결합제의 구성비에 관한 시험 시료는 전체 고형분 중에서 결합제의 중량비 함량이 각각 20%, 30%, 40%가 되도록 제조하였다. 고체피막윤활제의 제조는 상기의 고체윤활제와 결합제, 첨가제 및 용제 성분 등으로 이루어진 용액을 알맞은 용기에 넣고 Kady mill 형태의 호모게나이저를 이용하여 균질의 분산용액으로 제조하였다.

Table 1은 본 연구에서 고체피막윤활제 시료 제조에 이용된 결합제들을 구성성분에 따라 구분하여 나타낸 것이다.

3. 실험방법 및 시편

본 연구에서는 유기변성 하이브리드 세라믹 결합제를 사용한 고체피막윤활제의 고온 하에서의 마찰마모 특성을 알아보기 위하여 고온왕복동 마모시험기(TE-77, Plint & Partners사 제품)를 사용하였다. Fig. 1은 실험 장치의 개략도 및 시편의 형상을 나타내고 있다. 본 시

Table 1. Tested organically modified hybrid ceramics binders for MoS_2 bonded film lubricants

No	ID	Metal alkoxides		
		Si precursor	Organic silane	other metal alkoxide
1	ST-101	MTMOS	GPTMS	$Ti(Opr^i)_4$
2	ST-102	MTMOS	MEMOS	$Ti(Opr^i)_4$
3	SZ-101	MTMOS	GPTMS	$Zr(Opr^i)_4$
4	SZ-102	MTMOS	MEMOS	$Zr(Opr^i)_4$
5	SA-101	MTMOS	GPTMS	$Al(OBu^t)_3$
6	SA-102	MTMOS	MEMOS	$Al(OBu^t)_3$

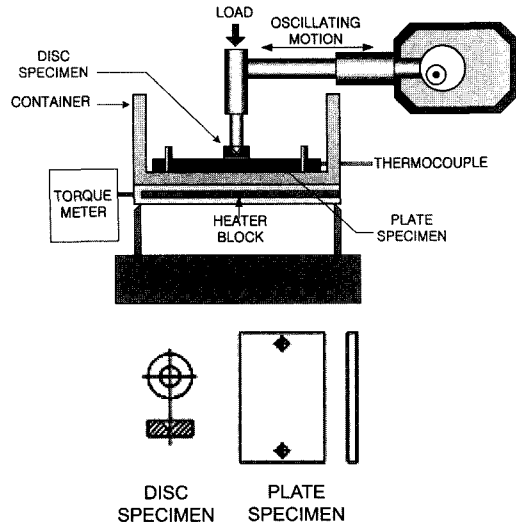


Fig. 1. A schematic diagram of an oscillating tribo-tester and test specimen.

협기는 고정되어 있는 플레이트 시편의 윗면에 디스크 시편을 올려놓은 후 디스크의 원추형 홈에 닿아 있는 편에 의해 하중이 전달되며 모터로부터 발생한 회전운동이 캠 작용에 의해 디스크가 왕복 운동한다. 본 연구에서의 시험 조건은 하중 120 N 및 200 N, 스트로크 14 mm에서 선속도 0.14 m/s로 가열온도 100~400°C 범위에서 실험하였다.

실험시편인 플레이트는 35×58×4(mm³) 크기로서 표면경도가 HRC 19-21인 구상흑연주철재를 사용하였으며 윤활제의 접착강도를 높이기 위하여 샌드블라스트 처리를 행하였다. 샌드블라스트는 평균 120 메쉬 크기의 알루미나 입자를 사용하였으며, 처리 후의 표면거칠기 크기는 약 1.0 μm(Ra) 정도로 나타났다. 그리고 상대 마찰체인 디스크는 지름이 12 mm, 두께가 4 mm인 원통형으로 표면 경도가 HRC 17-18인 S45C 강재로서 모서리(edge)에 의한 상대 코팅층의 긁힘 현상을 방지하기 위하여 모따기를 하였고, 상대면과 마찰을 이루는 표면은 상대 코팅면에 대한 연삭마모현상을 최소화하기 위하여 샌드페이퍼로(#2000) 표면거칠기가 약 0.07 μm(Ra)이 되도록 무방향으로 연마하여 사용하였으며, 고체피막윤활제는 도포하지 않았다. 고체피막윤활제는 플레이트 시편에만 분사(spray)법을 이용하여 도포하였으며, 도포 후 상온에서 약 2시간 동안 자연 건조하여 유기용제를 휘발시킨 다음 강제 대류형 오븐 내에서 약 120°C로 2시간동안 열처리시킨 후 서서히 냉각하였다. 또한 200~400°C 범위의 열처리

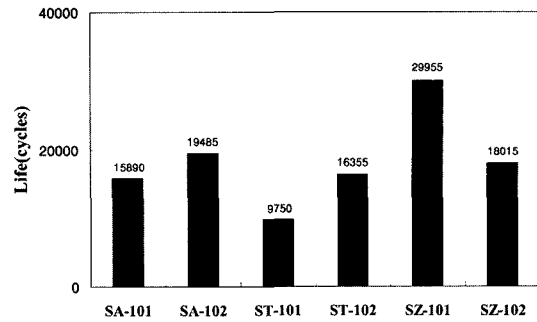


Fig. 2. The results of wear life tests for the MoS₂ bonded-film lubricants with organically modified hybrid ceramics binders.

온도에 따른 영향을 시험하기 위한 시편의 경우는 상기의 처리 중에서 오븐 내에서 120°C로 1시간만을 열처리 시킨 후 열처리로(furnace)로 옮겨서 각각의 온도에서 2시간 동안 열처리 하였다. 열처리에서의 경화는 고온에서의 고체 윤활제 성분의 산화를 억제시키기 위하여 1×10⁻¹ Pa 정도의 진공 분위기에서 행하였다. 피막의 두께 측정은 코팅 전후의 플레이트 시편의 두께를 도막두께 측정기(Kett사 제품, model: LE-200C)를 이용하였으며, 경화처리가 완성된 시편의 고체피막 윤활제의 두께는 약 15±3 μm 정도로 균일하였다.

고체피막윤활제의 내구수명은 마찰계수 값이 정상상태(steady state)의 값으로부터 1분 안에 100% 상승한 시점까지의 왕복 사이클 수를 기준으로 평가하였다.

4. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 상기 Table 1의 결합제들을 이용하여 제조된 고체피막윤활제들에 대하여 200 N 하중, 가열온도 300°C 조건에서의 내구수명시험 결과를 나타낸 것이다. GPTMS로 변성시킨 것(SA-101, ST-101, SZ-101)을 결합제로 사용한 시료들의 경우에는 무기계 단위 형성체가 Si-Zr로 이루어진 것이 가장 수명이 높게 나타났으며, 다음으로 Si-Al, Si-Ti의 순으로 비교적 큰 차이를 보이며 낮아지는 경향을 보였다. 반면에 MEMOS로 변성시킨 경우(SA-102, ST-102, SZ-102)에는 시료들 간의 큰 수명 차이가 없는 결과를 나타내었다. 또한 이들 시료들의 마찰계수 값은 0.15~0.2 사이에서 시료들 간의 큰 차이가 없는 결과를 보였다.

참고적으로 결합제 자체의 상온에서의 마찰특성을 고찰했던 선행연구[7]에서는 동일한 무기계 단위 형성

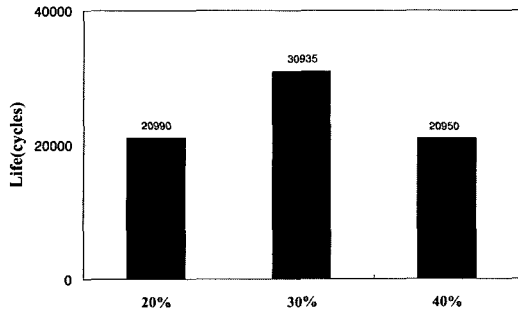


Fig. 3. The results of wear life tests for the MoS₂ bonded-film lubricants with contents of binders.

체 내에서 GPTMS로 변성시킨 경우가 MEMOS의 것보다 마찰계수 값이 낮은 결과를 보였으나, 고체피막 윤활제의 결합제로서 사용한 본 연구에서는 그 영향이 두드러지게 나타나지는 않았다. 그러나 선행연구에서 다른 시료들에 비해 마찰계수 값이 현저하게 낮게 나타났던 Si-Zr 무기 단위형성체에 GPTMS로 변성된 결합제(SZ-101)는 고체피막윤활제에 이용한 경우에서도 내구수명이 현저하게 좋게 나타났다.

Fig. 3은 GPTMS로 변성된 Si-Ti계 단위형성체 결합제(ST-101)를 대상으로 120N의 하중, 300°C 가열 온도 조건에서 결합제 함량에 따른 내구수명 시험 결과를 나타낸 것이다. 결합제의 양이 30%일 때 가장 긴 마모수명을 나타내었으며 40%로 증가시켰을 때에는 다시 감소되는 경향이 나타났다. 이는 전체 고체피막윤활제의 조성에서 결합제 성분의 함량이 증가됨에 따라 상대적으로 고체윤활제(MoS₂ 및 흑연) 성분의 양이 줄면서 그만큼 윤활성이 낮아지기 때문이며, 반대로 20%의 경우는 결합제 성분이 너무 적어서 고체윤활제 성분을 모재에 부착시키는 결합력이 낮은 것에 기인된 결과로 보여진다. 이러한 결과는 열경화성 폴리머 수지를 결합제로 사용했던 선행연구[8]에서의 결과들과 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

유기변성 하이브리드 세라믹 물질을 결합제로 한 본 연구에서의 고체피막윤활제와 상용 제품인 에폭시계 결합제를 사용한 고체피막윤활제를 고온 마찰조건(하중 120 N, 가열온도 400°C)에서의 내구수명을 비교 시험하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 마찰계수 경향은 에폭시계의 것이 약간 낮은 값을 나타냈으며, 유기변성 하이브리드 세라믹 물질을 결합제로 한 것은 이 보다 약간 높은 값이지만 시험 전 구간에 걸쳐 일정한 값을 유지하며 안정된 내마모성을 나타내고 있다. 본 연구를 통해서 에폭시계 열경화성 결합제를 이

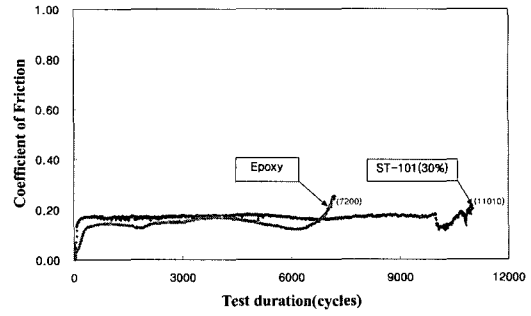


Fig. 4. The test results showing coefficients of friction and wear life with respect to the binder materials.

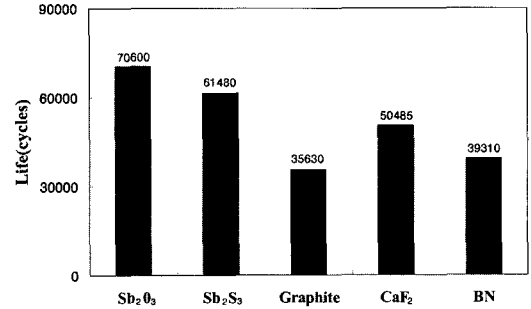


Fig. 5. The results of wear life tests for the MoS₂ bonded-film lubricants with various supplement solid lubricants.

용한 고체윤활제의 경우도 일반적으로 제시하고 있는 연속 사용온도인 150°C 보다 훨씬 높은 마찰온도조건에서도 상당시간 윤활성을 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 하중 120 N, 가열온도 300°C 조건에서 보조윤활제들의 종류에 따른 고체피막윤활제의 내구수명 시험 결과를 나타낸 것으로, 이 경우에는 Fig. 2에서 가장 내구수명이 높은 것으로 나타난 SZ-101 결합제를 이용하여 제조하였다.

상기 결과에 의하면 산화안티몬(Sb₂O₃)을 사용한 경우가 가장 내구수명이 높은 것으로 나타났으며 다음으로 황화안티몬(Sb₂S₃), 불화칼슘(CaF₂), 질화붕소(BN), 흑연 등의 순으로 보조윤활제의 종류에 따라 차이가 있음을 보이고 있다. 일반적으로 고체피막 윤활제에서 보조 윤활제의 작용은 주어진 마찰조건에서 주윤활제인 MoS₂의 산화를 억제시키는 작용에 의해 시너지효과를 갖게 하는 것으로 알려져 있는데[8-10], 본 연구에서도 보조윤활제의 종류에 따라 현격한 차이가 있음을 발견할 수 있었다.

주목할 만한 사항으로는, 일반적으로 상온의 마찰조

건에서 보조윤활제로서의 기능이 가장 우수한 것으로 있는 흑연이 본 연구에서 300°C로 온도를 높여 시험했을 때에는 가장 낮게 나타난 점이다. 이는 사용 온도 조건에 따라 보조윤활제의 사용을 선별적으로 해야 함을 잘 보여주는 결과이다. 즉 보조윤활제의 산화방지제로서의 기능은 자기 자신의 희생적인 산화로 인해 상대물질의 산화를 방지시키는 화학적 기능과, 단순히 상대 물질을 산화로부터 보호할 수 있는 보호막의 형성이나 피착재에 대한 접착성의 향상 등의 물리적 기능 등으로 나누어 분류할 수 있는데, 이러한 보조윤활제들의 기능이 화학적 성분별(산화물, 황화물, 질화물, 불화물 등)로 온도조건에 따라 각기 다르게 나타나는 것으로 사료된다.

Kinner[11]는 200°C의 온도 하에서 산화안티몬의 MoS₂에 대한 시너지 항산화 효과가 상온일 때보다 약 1000% 증가하며, 이 때 MoS₂ 피막의 산화로 인한 MoO₃의 생성이 거의 없고 Sb₂O₃가 Sb₂O₄로 산화되는 자기희생적 산화방지 기능이 있음을 보고한 바 있다. 또한 Padee[12]는 황화안티몬(Sb₂S₃), 황화구리(Cu₂S), 황화납(PbS) 등과 같은 금속 황화물들은 금속모제의

황화를 부분적으로 야기하여 내마모성이 증대되고, MoS₂ 피막의 접착성을 향상시킴과 동시에 산화안정성이 향상되는 효과를 제시하였다. 그러나 아직까지 이들 보조윤활제들의 정확한 작용기구에 대해서는 정확하게 규명되지 않은 상태이다.

상기 Fig. 5에서 내구수명이 가장 높았던 산화안티몬과 수명이 가장 낮았던 흑연을 대상으로 보조윤활제가 마찰면에서 주 윤활제인 MoS₂의 산화에 미치는 영향을 알아보기 위해, 시험 후에 남아있는 윤활피막의 XPS 성분분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)은 흑연을 보조윤활제로 사용한 경우로서 MoO₃ 성분이 MoS₂보다 많이 존재하며, 소량으로 Mo 금속성분이 검출되었다. 반면에 산화안티몬의 경우는 MoS₂ 성분이 MoO₃ 보다 다량으로 함유되어 있으며, 금속 Mo는 검출되지 않은 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 산화안티몬이 흑연보다 고온 조건에서 보조윤활제로서의 효과가 우수한 점을 나타내 주는 것이며, 그 효과는 주로 MoS₂에 대한 산화억제 작용이 우세한 것이 주된 원인을 알 수 있었다

Fig. 7은 고온에서 보조윤활제로서 산화안티몬을, 결합제로서는 ST-102를 사용한 고체피막 윤활제에 대하여 피막의 열처리 온도에 따른 내구수명 특성 결과로서, 가열온도는 모두 100°C 하에서 시험하였다. 결과에 의하면 열처리 온도가 증가할수록 내구수명도 증가되는 경향을 보이고 있으며, 특히 200°C에서는 큰 폭으로 내구수명이 증가하는 결과를 나타내었다. 상기의 결과는 다른 무기계 단위 형성체를 결합제로 사용한 시료들에서도 동일하게 나타났다. 이러한 결과는 열처리 온도가 증가될수록 코팅피막내의 결합제로부터 유기물 성분이 방출되면서 금속 산화물들(Si-O, Ti-O)의 homo 또는 heterogeneous network 형성에 따른 결합력 증가 현상에 의해 조밀한 구조로 변

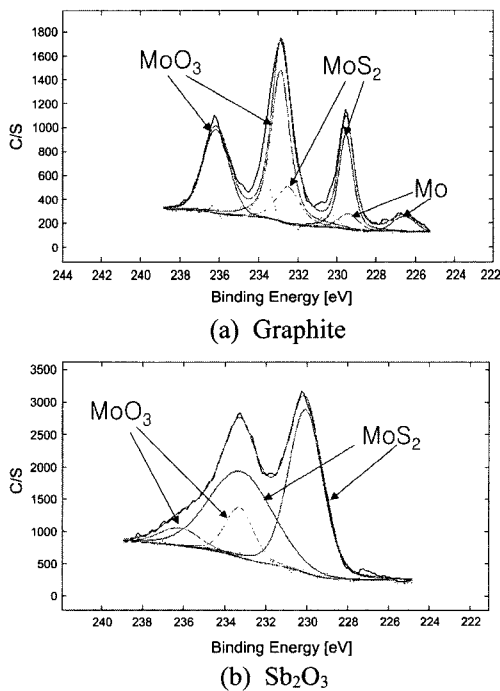


Fig. 6. The results of XPS analysis of remained lubricant film with supplement solid lubricants after the wear life test.

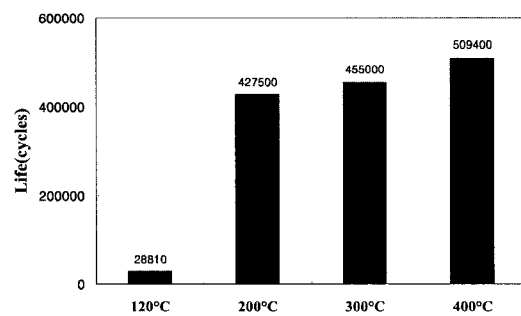
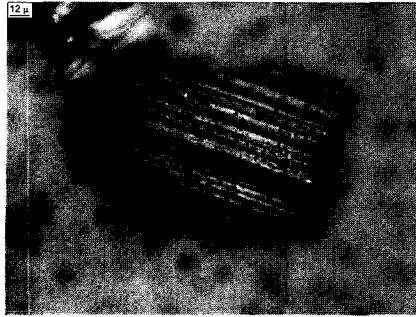


Fig. 7. The results of wear life tests for the MoS₂ bonded-film lubricants with respect to the heat treatment.



(a) lamella particle (x200)



(b) fine particles (x400)

Fig. 8. The microscopic view of wear particles from MoS₂ film.

화하면서 전체적인 윤활피막의 강도가 증가되는 현상에 기인된 것으로 사료되며, 상기 결과는 선행연구 [7]에서 결합제 물질에 대한 화학적 분석을 통하여도 확인한 바 있다.

마모입자의 형태는 120°C에서 열처리한 시료는 초기에는 Fig. 8의 (a)와 같은 납작한 flake 상의 입자들이 비교적 많은 양으로 발생하다가 마찰계수가 안정화되면서 소량의 매우 미세한 입자로 발생하는 양상을 보였으며, 200°C 이상으로 열처리된 시료의 경우는 초기에도 Fig. 8의 (b)와 같은 미세한 입자 형태로 전 시험구간에 걸쳐 소량으로 발생하는 모습을 보였다. 시험 후 마찰면에 남아있는 피막을 관찰한 결과 120°C로 열처리한 시료의 경우는 Fig. 9에 나타난 바와 같이 크고 작은 부풀음(blister) 현상이 관찰되었다. 그러나 200°C의 시료에서는 이러한 현상이 현격히 줄었으며 300°C 이상의 시료에서는 관찰되지 않았다. 이러한 blister의 발생은 윤활피막의 파괴과정에서 MoS₂의 화학적 변화로 발생하는 황(sulfur) 성분, 혹은 피막 내에 잔존하는 산소나 수분, 기타 유기물들의 화학적 변화로 발생하는 가스들이 마찰과정에서 윤활면층(basal plane) 사이에 포집되면서 발생되거나, 또는 피막의 표



Fig. 9. The microscopic view of blisters developing in remained MoS₂ film (x200).

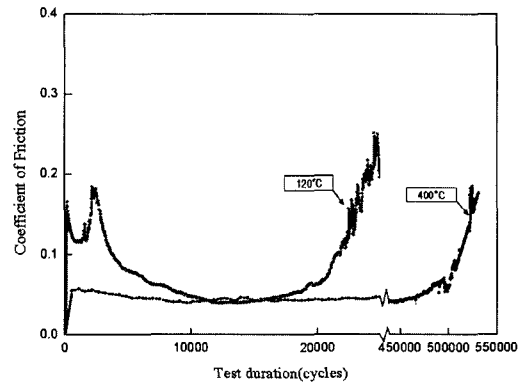


Fig. 10. The test results showing coefficients of friction and wear life with respect to the heat treatment.

면층의 소성변형에 의한 것으로 알려져 있으나 아직까지 정확한 원인은 규명되지는 않은 상태이다[9]. 본 연구의 경우, 저온에서 열처리한 시료일수록 blister가 많이 발생 되는 것으로 볼 때, 전자의 화학적 변화과정에서의 발생된 가스의 영향이 우세하게 작용되었을 것으로 사료된다.

Fig. 10은 상기의 Fig. 7에서 120°C와 400°C로 열처리한 경우의 내구수명시험에서의 마찰계수의 경향을 비교하여 나타낸 것이다. 120°C에서 열처리한 경우는 초기에 약 0.13-0.18 정도의 범위에서 변화하다가 서서히 낮아져서 0.04 정도에서 안정화되고 다시 증가되면서 손상되는 양상을 보였다. 반면에 400°C에서 열처리한 시료는 초기 상태에도 마찰계수가 0.07 정도로 낮았으며 안정구간의 마찰계수는 약 0.05 정도로 오랜 시간을 일정하게 지속하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 초기의 큰 차이는 전술한 바와 같이 저온에서 열처리한 경우는 결합제 내에 잔존하는 유기물들의 방출과 관계된 지속적인 표면층의 변화와 고체윤활피막의 강도가 상대적으로 낮은 것에 기인된 것으로 보이며, 고

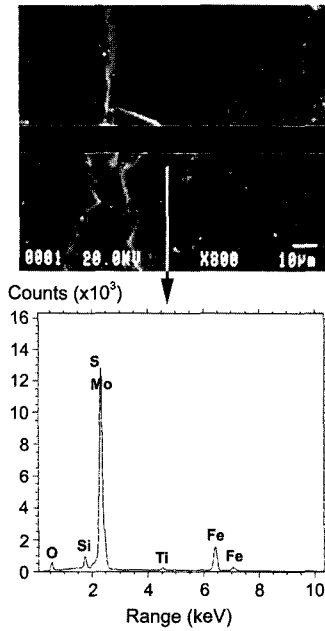


Fig. 11. EPMA analysis of transfer MoS₂ film at the counter-face.

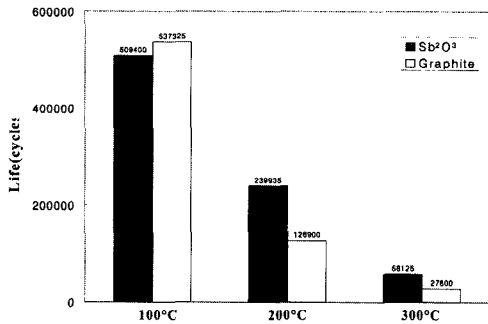


Fig. 12. The results of wear life tests for the MoS₂ bonded-film lubricants with respect to the friction temperature.

온으로 열처리한 시료는 열처리과정에서 대부분의 유기물이 방출됨에 따라 안정된 기계적 강도를 지닌 피막이 형성되었기 때문에 마찰계수도 안정된 양상을 보이는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 상기 Fig. 10에서 400°C로 열처리된 시료의 시험 중 안정 마찰구간에서의 상대마찰제인 원통형 디스크 표면의 EPMA 분석 결과이다. 전자현미경 사진에서 보여 지는 바와 같이 전이 피막이 형성되어 있음을 볼 수 있으며, 가운데 부분은 같은 위치에서의 Mo 성분의 mapping 결과로서 MoS₂가 주성분임을 확인할 수 있었다. 따라서 마찰계수가 낮았고 안정된 양

상을 보인 것은 상대 마찰재료의 MoS₂ 피막전이(film transfer)형성에 의한 MoS₂-to-MoS₂ 접촉에 기인한 것임을 알 수 있었다.

Fig. 12는 보조윤활제의 효과에서 고체피막윤활제의 내구수명이 상대적으로 큰 차이를 보였던 산화안티몬과 흑연을 대상으로, 400°C에서 동일하게 열처리한 후 시험온도에 따라 내구수명을 비교한 결과이다. 전체적으로 두 시료 모두 마찰온도가 높을수록 내구수명이 낮아지는 결과를 보였다. 그러나 100°C의 비교적 낮은 온도에서는 흑연을 보조윤활제로 이용한 경우가 내구수명이 높게 나타난 반면, 200°C 이상에서는 산화안티몬을 이용한 경우가 모두 높은 결과를 보였다. 전술한 바와 같이 고온에서의 고체피막윤활제의 마찰손상이 주로 MoS₂의 산화에 의하여 발생됨을 감안할 때, 마찰온도 200°C 이상에서는 산화안티몬의 산화방지 성능이 흑연보다 높은 것을 알 수 있다. 그러나 100°C에서 흑연을 사용한 경우의 내구수명이 좋은 결과는 흑연이 지니고 있는 고유의 우수한 윤활성과 MoS₂와의 상호보완적인 시너지 효과가 미세하게 작용한 것으로 사료되며, 상기의 결과를 통해서 고체윤활피막제에서의 보조윤활제의 선정은 사용온도 조건을 필히 고려해야 함을 알 수 있었다.

5. 결 론

유기변성 하이브리드 세라믹 물질을 결합제로 이용한 고체피막윤활제의 마찰마모 특성에 관한 실험적 연구를 통해 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. GPTMS로 변성시킨 Si-Zr 무기계 단위형성체의 세라믹물질을 결합제로 이용한 고체피막윤활제가 시료 중에서 가장 수명이 높게 나타났으며, 유기 변성체에 따라서는 뚜렷한 경향을 발견할 수 없었다.
2. 100°C 이하의 저온에서는 흑연이 보조윤활제로서의 성능이 좋은 결과를 보였으나 200°C 이상의 고온 조건에서는 산화안티몬이 가장 좋은 결과를 나타내었으며, 이는 XPS 분석결과 MoS₂에 대한 산화방지성이 우수한 특성에 기인된 것임을 확인하였다.
3. 시료 모두 열처리 온도가 높을수록 마찰계수가 낮아지면서 시험 전 구간에 걸쳐 안정화된 양상을 보였으며, 내구수명이 증가되는 결과를 나타내었다.
4. 유기변성 하이브리드 세라믹 물질을 결합제로 이용함으로써 400°C 이상의 고온조건에서도 고체피막윤활제를 유용하게 사용할 수 있음을 확인하였다.

참고 문헌

1. Mackenzie, J. D. and Bescher, E. P., "Physical Properties of Sol-Gel Coatings," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol.19, pp.23-29, 2000.
2. Schmidt, H., "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.73, pp.681-691, 1985.
3. Jones, R. W., *Fundamental Principle of Sol-Gel Technology*, The Institute of Metals, 1989.
4. Schneider, S. J. and Shoup, R. D., *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, Vol.4, pp.445-452, 1991.
5. Hass, K. H., Amberg-Schwab, S., Rose, K., and Schottner, G., "Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers(ORMOCER) and Their Combination with Vapor Deposited Inorganic Thin Films," *Surface and Coatings Technology*, Vol.111, pp.72-79, 1999.
6. Delmonte, F., Cheben P., Grover C. P. and Mackenzie J. D., "Preparation and Optical Characterization of Thick-Film Zirconia and Titania Ormosils," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 15, pp.73-85, 1999.
7. 한홍구, 공호성, 윤의성, 양승호, "졸-겔 공정에 의한 유기변성 하이브리드 세라믹 물질의 미세 마찰마모 특성," *한국윤활학회지*, 제18권, 제5호, pp.324-332, 2002.
8. Han, H.-G., Kong, H., Kwon, O.-K. and Myshkin, N. K., "Wear Life of MoS₂-Bonded Films for Tribotesters with Different Contact Configuration," *Journal of Friction and Wear*, Vol.18, No.4, pp.46-52, 1997.
9. Lansdown, A. R., *Molybdenum Disulphide Lubrication*, Elsevier Science B. V., 1999.
10. Calhoun, S. F., Meade, F. S., Murphy, G. P. and Young, R. L., "Factors Affecting the Improved Performance with Molybdenum Disulfide," *Lubrication Engineering*, Vol.21 pp.97-103, March, 1965.
11. Kinner, G. H., Pippet, J. S. and Atkinson, I. B., "A Laboratory Study of the Performance and Behaviour of Solid Film Lubricants Based on MoS₂ and Graphite Fluoride," *RAE Tech Report 76026*, 1976.
12. Pardee, R. P., "The Effect of Humidity on Low-Load Frictional Properties of a Solid Lubricants," *ASLE Trans.*, Vol.15, No.2, pp.130-142, 1972.