

# 기능성 고체윤활 피막 및 코팅기술

공호성 | 한국과학기술연구원

## 1. 서 론

기능성 고체윤활 피막 및 코팅기술은 기계부품 전체의 소재를 교체하지 않고도 새로운 특성을 지니는 피막을 표면에 생성시킴으로써 그 기능적 측면을 복합적으로 살릴 수 있다는 면에서 많은 연구자들의 관심의 대상이 되어왔다. Midus의 touch로 표현되는 고체윤활피막 및 코팅기술은 MEMS, 우주/항공 및 기계요소에만 적용되는 것이 아니라 자동차, 중장비, 산업기계 등에 활용되는 일반 윤활기계부품에 폭넓게 활용하여 기계장치의 최종적인 성능 및 내구수명을 마찰 마멸 저감을 통해 향상시켜 주는 역할을 담당하는 핵심요소기술이다. (그림 1 참조)

고체윤활 피막 및 코팅 기술은 과거 미국의 NASA를 중심으로 개발된 핵심 첨단 기술의 하나로서, 기계요소 및 전자 장비가 지상의 일반적인 작동환경과는 상이한 진공, 극저온 또는 고온 등과 같은 특수 우주환경에서 첨단 기계요소 및 전자장비 등의 기계운동을 원활하게 하고 신뢰성을 유지하며 정밀도를 유지하기 위하여 핵심적으로 요구되는 필수적인 기술로서 개발이 되어 왔으나, 현재는 상기 기술이 날로 가혹해지는 사용조건 하에서 저마찰 특성 신뢰성이 요구되고 있는 일반 기계요소부품을 대상으로 연구의 필요성이 증가하고 있으며, 특히 내 부식성과 같은 환경 저항성까지 부여한 고 부가가치의 고체윤활 피막 및 코팅기술의 개발이 활발히 진행되고 있다.

MoS<sub>2</sub>, PTFE, 그래파이트, DLC 및 연금속 박막으로 대표되는 이러한 고체윤활 피막은 HDD, 테이프레코더, 비디오 헤드드럼 등과 같은 전자기기 분야뿐만 아니라 절삭공구, 기어, 베어링, 스풀 등과 같은 일반기계분야와 최근에는 인공 고관절 등과 같은 바이오 분야에까지 그 적용의 범위가 넓혀지고 있다. 최근에는 MEMS와 같이 윤활유의 사용자체가 문제되는 경우에 대한 적용을 목표로 기능성 고체윤활 박막에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

## 2. 연금속(soft metal) 박막을 이용한 윤활기술

연금속 코팅 기술은 고체윤활 피막 형성 기술의 한 분야로서 주로 우주 항공용 베어링과 같은 특수 목적용 윤활을 수행하는 기계장치에 적용하기 위하여 연구되어왔다. 납 및 은으로 대표되는 이러한 연금속 코팅들은 경한 모재위에 박막의 형태로 코팅될 경우 낮은 마찰특성을 나타낼 수 있으며, 열 전도도가 높아 마찰열을 쉽게 전도할 수 있다는 장점도 지니고 있다. 연금속 코팅기술에 관한 연구는 그 초기에는 전해도금법과 가열증발증착법이 주류를

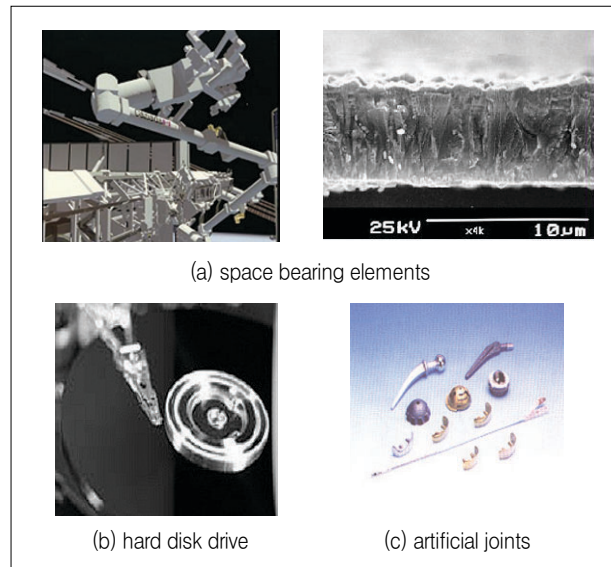


그림 1. Examples of various tribological coating elements

이루었으며, 최근에는 가속된 이온을 주사하여 코팅물질의 원자들에 추가적인 운동에너지를 가함으로써 코팅층의 접착강도와 그 경도를 증진시키는 이른바 IBAD(ion beam assisted deposition)방법이 활발히 연구되고 있으나 코팅된 박막의 잔류응력이 너무 높고, 코팅층이 취성(brittle)을 갖게 된다는 취약점을 가지고 있다. 본 연구센터에서는 박막의 접착강도가 우수하면서도 낮은 마찰계수를 나타낼 수 있는 경사기능형 코팅(functionally gradient coating)법을 개발하였으며 그 코팅방법의 개략도는 그림 2와 같다.

특히 개발된 경사기능형 코팅법으로 연금속 박막을 코팅한 경우 평균적으로 그 수명을 기존의 가열증발증착법에 대비하여 약 100배 이상, IBAD법 대비 약 2배 이상 증가시킬 수 있는 우수한 연금속 코팅방법을 개발하였다.

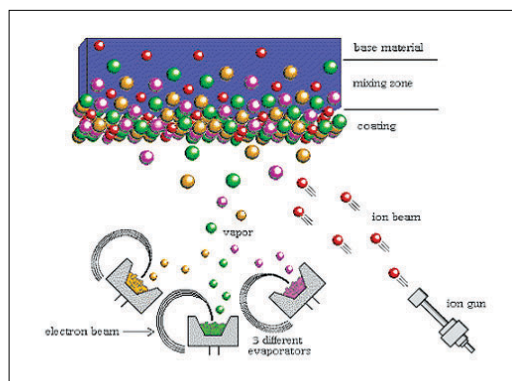


그림 2. Schematic illustration of the functionally gradient coating process

### 3. 피막접착형 고체윤활제 (Bonded solid lubricating films)

피막접착형 고체윤활제란 윤활성을 지닌 고체입자들을 유기 혹은 무기물 형태의 결합제에 분산시킨 형태로 사

용하는 간단한 형태의 고체윤활제이다. 통상 사용되는 고체입자로서는  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $PbS$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $PbO$ ,  $BN$ ,  $PTFE$  및 기타 마찰계수가 낮은 물질들이다. 또한, 결합제로 사용되는 물질로서는 재래부터 사용되던 전분 시럽으로부터 아크릴 및 세룰로오스와 같은 열가소성 수지, 페놀 및 에폭시 등의 열경화성 수지, 인산염 및 규산염 등과 같은 무기물에 이르기까지 다양하다 (그림 3 참조). 본 연구센터에서는 단계별로 다양한 형태의 결합제들과 윤활제들을 이용하여, 내구성 및 내화학성이 특별히 요구되는 기계요소를 위한 열경화형 피막코팅제를 비롯해서 상온경화형 피막코팅제를 개발하여 상용화하였다. 그리고 자동차의 휠 조인트 부품과 같이 우수한 방청성과 함께 윤활성을 동시에 요구하는 특수한 용도를 위한 피막접착형 피막코팅제도 개발하였으며, 특히 이 방청성을 겸한 윤활 피막코팅제는 세계적인 자동차 메이커인 GM자동차의 대형 상용차를 대상으로 장기간의 실차 적용 실험을 통하여 우수한 특성을 인정받고, 지속적으로 적용할 수 있도록 실용승인을 획득하여 기존의 선진국 제품을 대체시키는 성과도 거두었다(그림 4 참조). 또한 자동차의 제조 공정 중 도색 공정에서 열처리로 내의 자동차 이송 시스템의 윤활, 제철소에서 가열 된 철강의 이송 시스템, 각종 금속물 성형공정, 항공기의 고속 포일 베어링 등의 기계요소를 위한 피막코팅제는 그 특성상 우수한 내열성을 필요로 하는데, 최근에는 이와 관련하여 새롭게 졸-겔 기술을 이용한 기능성 세라믹 합성물을 결합제로 이용한 피막코팅제에 대한 연구개발을 수행하고 있다.

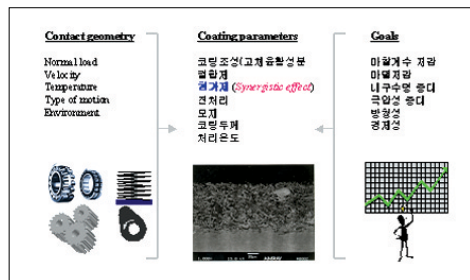


그림 3. Overview of the bonded-film lubrication



그림 4. Application examples of the developed bonded-film lubricants

특히 졸-겔 기술은 여러 가지 기능성 코팅이나 보호피막에 이용되는 기능성 세라믹을 합성하는데 가장 중요한 기술로서 이용되어 왔는데, 기존의 재래식 세라믹의 경우보다 저온에서의 공정이 가능하며, 코팅방법이 용이하여 한 번에 넓은 면적을 처리할 수 있고, 여러 가지의 산화물로 이루어진 복합 피막을 균질로 형성할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 최근 본 연구에서는 각종의 유기물을 doping 시켜 일종의 하이브리드형 세라믹 물질(Ormocer)을 합성함으로써 취성을 작게 하고 충격에 강한 피막을 얻을 수 있는 기능성 세라믹 윤활 피막코팅에 관한 개발 연구를 수행하고 있으며, 특히 이 기술은 최근 부상하고 있는 나노테크놀로지외도 연관된 기술로써, 미세 기전 요소 기술에서의 주요 핵심이기도 한 미세 기전요소의 윤활 방법인 분자막 단위까지의 초극박막 윤활 기술로서의 응용에 관한 연구도 병행해서 수행하고 있다.

#### 4. 피막접착형 고체윤활제의 개발 연구의 실제 예

##### Case 1: 졸-겔 공정에 의한 유기변성 하이브리드 세라믹 물질의 미세 마찰마모 특성

###### 4.1 서론

피막 접착형 윤활제의 내열특성은 고체윤활제를 지지 결합시켜 주는 역할을 행하는 결합제의 내열 특성에 크게 의존된다. 현재 사용되는 내열성 결합제는 각종 금속 원소의 인산 혹은 규산염 및 산화물 등의 무기물질이 혼히 이용되는데, 이러한 무기물 결합제들은 내열성과 금속표면에 대한 접착성은 높지만 본질적으로 취성이 높기 때문에, 얇은 피막 형성에 의하여 윤활 되는 경우에는 취성마모가 발생하여 윤활 수명이 짧아진다. 특히, 충격과 고하중이 동반되는 접촉 조건에서는 쉽게 부스러져 나오는 등의 내구성 측면에서 매우 취약한 문제점을 지니고 있다. 또한 이들 결합제들 중에는 경화 온도가 높아서 모재의 고유물성을 변화시키거나 뒤틀리게 하고 재료의 경도가 연화되는 등의 결과를 초래할 수도 있다. 이러한 문제를 최소화하는 방법으로 무기계 세라믹이나 금속염들의 구조 내에 유기물질을 포함하는 하이브리드 화합물을 결합제로 이용하는 것이 좋은 방법인 것으로 알려져 있으며, 이와 같은 하이브리드 세라믹 물질을 제조할 수 있는 방법으로서 졸-겔(sol-gel) 공정을 대표적인 기술로 들 수 있다.

졸-겔 기술은 금속의 유기 혹은 무기 화합물을 용액 중에서 가수분해시킴과 동시에 축 중합을 진행시킴으로써 생성된 졸이 입체성장에 의해 겔화 되고 이를 자외선 또는 열처리함으로써, 일종의 기능성 세라믹인 금속 산화물들의 복합체를 제조하는 기술로서 다양한 분야에서 널리 이용되고 있는 기술이다<sup>[1-2]</sup>. 졸-겔 기술에 의한 금속 산화물 피막의 코팅은 기존의 전통적 세라믹의 경우보다 기계적인 강도 및 내구성은 상대적으로 떨어지지만, 저온에서도 공정이 가능하며, 코팅방법이 용이하여 한 번에 넓은 면적을 처리할 수 있고 여러 종류의 금속산화물로 이루어진 복합체 피막을 순도가 높고 균일하게 형성할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 그 외에도 열처리 온도에 따라서 피막의 유연성을 용이하게 조절할 수 있기 때문에, 취성이 작고 충격에 강한 피막을 얻을 수 있으며, 피막 두께의 조절이 용이한 장점이 있다<sup>[3]</sup>. 현재 상기 기술은 렌즈나 광섬유 등의 광학적인 소재를 비롯하여 전자센서, 전자파 차단 및 절연목적의 코팅, 금속표면에 대한 산화 및 부식방지 코팅, 경금속류의 마모방지, 연성 프라스틱 표면의 하드코팅 처리 등의 다양한 기능성 물질이나 코팅피막을 합성하는데 중요한 기술로서 이용되고 있으며, 최근 20여 년 사이에 새로운 졸-겔 합성 기술의 발달과 함께 많은 발전을 하고 있다<sup>[4-5]</sup>. 최근 기술의 대표적인 예를 보면, 1980년대 중반 Schmidt<sup>[6]</sup>와 Wilkes<sup>[7]</sup> 등은 새로운 형태의 졸-겔 화합물로서 유기화합물을 금속산화물 구조 내에 결합시킴으로써 유기물과 무기물의 특성을 공유케 한 이른바 유기변성 하이브리드 세라믹(organically modified

ceramics)을 개발한 바 있으며, 최근에는 ‘Ormocer’ 라는 상업적인 품명으로 잘 알려져 있다. 이러한 하이브리드 세라믹은 기존의 졸-겔 기술에 의한 금속산화물과 비교하면 기계적 강도가 상대적으로 떨어지는 단점이 있지만, 재료의 유연성이 훨씬 우수하여 얇은 코팅 피막은 물론 벌크 상태의 복합물질까지도 고품질로 성형할 수 있는 장점을 지니고 있는 것으로 알려져 있다<sup>[8]</sup>.

특히 Innocenzi 등<sup>[9]</sup>은 3-Glycidooxypropyltri-methoxysilane(GPTMS)를 Tetraethylortho-silicate (TEOS)와 Titaniumbutoxide (Ti(OBu)<sub>4</sub>) 및 Zirconium Butoxide (Zr(OBu)<sub>4</sub>) 등이 주성분인 졸-겔 물질에 합성 변성시켜서 열처리 시간에 따른 기계적 특성의 변화를 연구하였는데, 열처리 시간에 따라 약 40 배까지도 탄성계수가 증가하는 것을 발견한 바 있다. 또한 Wen 등<sup>[10]</sup>은 Tetraethylorthosilicate (TEOS)와 Titanium Butoxide (Ti(OBu)<sub>4</sub>) 등으로 이루어진 졸-겔 물질에 Poly (dimethylsiloxane)을 유기변성시킨 것에 대하여 기계적 특성을 연구한 결과, 변성 정도에 따라서 충격강도와 연성이 크게 증가하는 것을 발견하였다. Brinker 등<sup>[11-12]</sup>은 실리콘을 비롯한 알루미늄, 지르코늄, 티타늄 등의 금속알콕사이드(metal alkoxides) 물질들이 가수분해와 함께 축중합에 의해 이루어진 물질들을 금속 표면에 도포하면 부분적으로 가수분해된 실리카 중합체가 금속표면의 금속산화물 단분자층과 화학적으로 반응하여 직접 M-O-Si 결합을 이루게 되어 강한 접착성을 나타내는 것을 발견하였다.

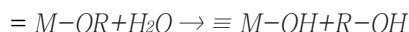
그러나, 유기변성 하이브리드 세라믹에 관한 연구는 졸-겔의 합성조건과 변성화합물에 따른 반응생성물의 광학적 특성을 연구한 것이 주류를 이루고 있으며, 아직까지 트라이볼로지 관점에서의 특성 및 이의 적용에 관한 연구는 거의 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 상기에 기술한 고체피막 윤활제에 대한 내열성 결합제로서의 응용을 목적으로 Methyltrimethoxysilane (MTMOS)과 Titaniumisopropoxide (Ti(Opr)<sub>4</sub>), Zirconiumisopropoxide (Zr(Opr)<sub>4</sub>), Aluminumbutoxide (Al(OBu)<sub>3</sub>) 등의 금속알콕사이드가 이루는 졸-겔 물질을 유기변성 하여 합성된 하이브리드 세라믹 물질들을 대상으로 열처리 온도 및 시간에 따른 미세 마찰마모 특성을 시험하였다. 본 연구에 사용된 유기 변성은 에폭시계와 아크릴계 및 플루오르계의 대표적인 실란화합물인 3-Glycidooxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (MEMOS), Heptadecafluorodecyltrimethoxi-silane (HFTMS) 등이다.

#### 4.2 유기변성 하이브리드 세라믹의 제조

졸-겔의 합성 공정은 그림 5에 나타낸 바와 같이, 금속 알콕사이드가 가수분해되어 금속 수산화물(metal hydroxide)을 이루고, 이에 수반하여 생성된 분자 내의 하이드록시 그룹(-OH)이 서로 반응하면서 보다 큰 분자의 중합물인 졸을 형성하게 되는데, 이 때, 축중합이 이루어지는 과정에서 반응 분위기에 따라 금속 산화물들이 3차원 구조로 연결되면서 겔화가 진행된다. 본 연구에서 완전한 겔화는 그림에 도시한 공정 중에서 제조된 유기변성 하이브리드 세라믹이 모재 표면에 도포 된 후 열처리 과정에서 진행된다.

가수분해 반응:



축중합 반응:



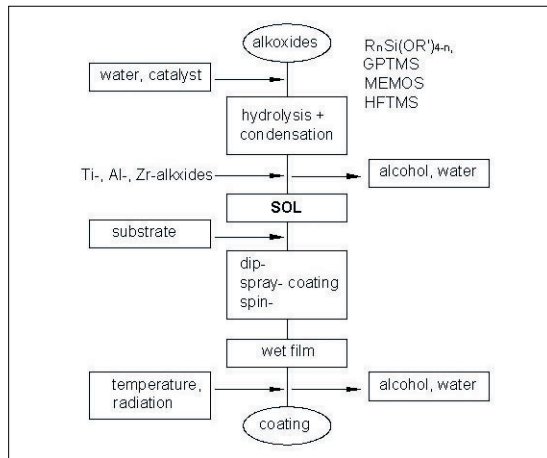


그림 5. Coating process of organically modified hybrid ceramics

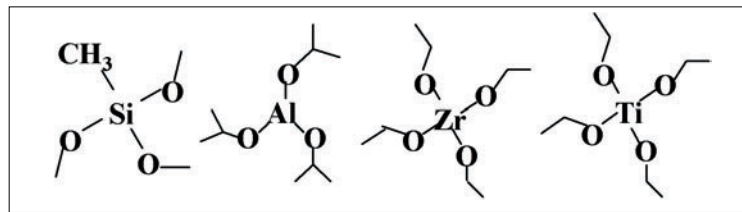
본 연구에서 유기변성 하이브리드 세라믹의 합성은 일차적으로 실리콘계 알콕사이드로서 메틸트리메톡시실란 (Methyltrimethoxy Silane, MTMOS)과 유기변성 실란으로 GPTMS(또는 MEMOS)를 5:1의 mole 비 (단, HFTMS의 경우는 5:0.1~0.05)로서 혼합한 후, 같은 무게비율의 메탄올 및 이소프로필알코올(IPA)의 혼합용액 (1:1)과 함께 콘텐서 및 온도계를 장착한 3-neck 둥근 플라스크에 넣고 온도를 50°C 정도로 조정후 30분간 막 대자석(magnetic stirrer)을 이용하여 계속 교반시켜준다. 그 다음 98% 이상의 진한 인산으로 산 농도(pH) 3-4 정도가 되도록 조정된 탈이온수를 상기 실리콘 알콕사이드와의 mole 비 2:1 (H<sub>2</sub>O:알콕사이드)의 양을 분해깔대기(dropping funnel)를 이용하여 천천히 적하시켜 넣은 다음, 계속 교반하면서 약 2시간 정도의 반응을 진행 한 후, 이차적으로 복합시키고자 하는 금속 알콕사이드인 (Titaniumisopropoxide(Ti(Opr)<sup>i</sup>)<sub>4</sub>), Zirconiumisopropoxide(Zr(Opr)<sup>i</sup>)<sub>4</sub>, Aluminium Butoxide(Al(OBu)<sup>i</sup>)<sub>3</sub>)를 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 아세틸 아세톤(Acetylacetone, Pentanedione-2,4)과 미리 10:1의 mole 비율(알콕사이드:아세틸아세톤)로 혼합한 것을

표 1. Tested organically modified hybrid ceramics

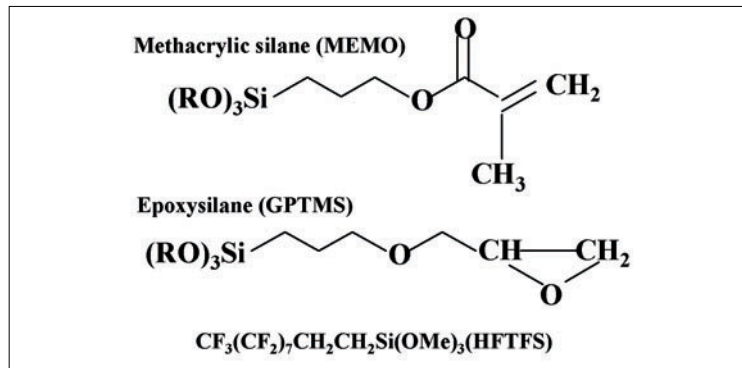
No.	ID	Metal alkoxides		
		Si-precursor	Organic silane	other metal alkoxide
1	ST-101	MTMOS	GPTMS	Ti(Opr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>
2	ST-102	MTMOS	MEMOS	Ti(Opr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>
3	SZ-101	MTMOS	GPTMS	Zr(Opr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>
4	SZ-102	MTMOS	MEMOS	Zr(Opr) <sup>i</sup> <sub>4</sub>
5	SA-101	MTMOS	GPTMS	Al(OBu) <sup>i</sup> <sub>3</sub>
6	SA-102	MTMOS	MEMOS	Al(OBu) <sup>i</sup> <sub>3</sub>
7	S	MTMOS	-	-
8	SF-101	MTMOS	MEMOS, HFTMS(0.1mole%)	-
9	SF-102	MTMOS	MEMOS, HFTMS(0.05 mole%)	-

1차 반응에서의 알콕시실란 전체량의 25% mole 비율로 분해칼대기를 이용하여 천천히 적하시켜 넣은 후, 50℃에서 약 2시간 정도 반응시켜 완성하였다. 반응이 완성된 졸 용액은 수분이 침투하지 못하도록 완전하게 밀봉한 후 냉장고에 보관하고, 코팅을 행하기 전에 30분 정도 шей커를 이용해서 교반한 후 사용하였다. 표 1은 본 연구에서 합성된 시료들을 구성성분별로 구분하여 나타낸 것이다.

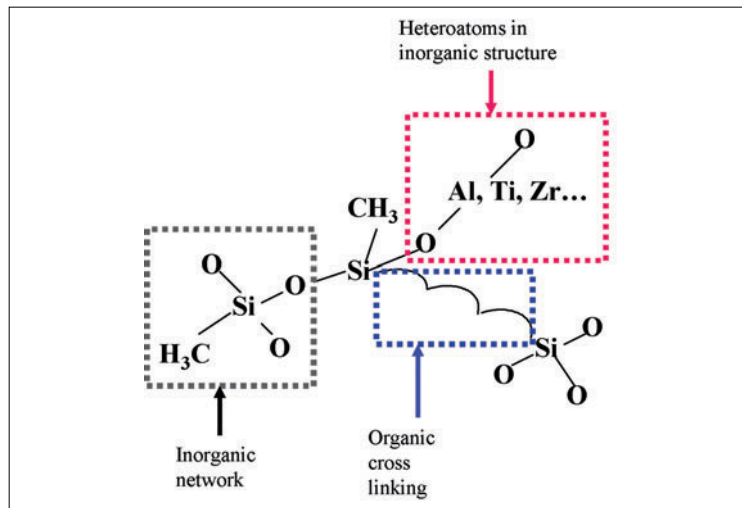
본 연구에서 사용된 무기(그림 6(a)) 및 유기계(그림 6(b))의 단위구조 형성체와 이들이 합성에 의해 최종적으



(a) inorganic network formers



(b) organic network former



(c) unit chemical structure of the hybrid ceramics

그림 6. Structure of organically modified hybrid ceramics (referred to from ref. [8])

로 이루는 유기변성 하이브리드 세라믹의 단위 구조는 그림 6(c)에 나타낸 바와 같은 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>.

### 4.3 실험 방법 및 시편

본 연구에서 사용한 미세 마찰마모 특성 실험장치의 개략도를 그림 7에 나타내었다. 본 실험장치는 기본적으로 ball-on-disk 형태의 왕복동 마찰실험 장치이다. 본 장치는 4면 광학센서를 사용하여 시편 볼이 장착된 캔틸레버의 수직방향 변위를 조절하여 시편 디스크에 수직하중을 가하며, 하중을 가한 상태에서 디스크 시편을 왕복동 운동시켰을 때 나타나는 마찰력은 광학센서의 수평 변위를 이용하여 측정하도록 설계되었다. 실험 조건은 최대 스트로크 8 mm, 수직하중 범위 100 $\mu$  N-10 mN, 최대 선속도 8 mm/sec의 범위에서 실험할 수 있으며, 피드-백 시스템을 사용하여 시편 디스크에 가해지는 수직하중을 일정하게 유지하도록 하였다.

본 연구에서는 수직하중 3000 $\mu$  N, 선속도 5 mm/sec, 스트로크 3 mm, 상대습도 50%의 상온 및 건조마찰 조건에서 시험을 행하였고, 상대 마찰재는 1.0 mm 직경의 AISI 52100 강철 볼을 사용하여 실험하였으며, 총 마찰거리는 모든 시편에서 동일거리(9000 mm)로 실험하였다.

합성된 졸-겔 용액의 코팅은 1 mm 두께, 크기 10 $\times$ 20 mm인 슬라이드 글래스 위에 행하였으며, 코팅 전 재료 표면을 과산화황산(conc-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(80%) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(20%)) 용액 내에서 5분간 처리한 다음, 탈이온수로 여러 차례 세척한 후 이소프로필알코올로 세척한 것을 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 용액의 코팅은 침지(dipping)법을 사용하였으며, 도포된 시편은 대기 중에 부유하는 불순물의 부착을 방지하기 위하여 글로브 박스 내에서 상온의 건조공기 분위기에서 24 시간 자연건조 시킨 후, 강제 대류형 오븐 내에서 80 $^{\circ}$ C에서 1/2 시간 - 120 $^{\circ}$ C에서 2 시간 - 150 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 열처리시킨 후 서서히 냉각하였다. 또한 열처리 온도 및 시간에 따른 영향을 시험하기 위한 시편의 준비는 상기와 동일한 방법으로 온도를 올려 준 후 실험온도인 150 $^{\circ}$ C에서 일정한 시간동안(50, 100 시간) 지속시키거나, 열처리로 옮겨 320 $^{\circ}$ C에서 2 시간 동안 열처리하였다. 피막두께 측정기(Kett사 제품, model: LE-200C)로써 피막 두께를 측정하였으며, 열처리가 완성된 시편의 유기변성 하이브리드 세라믹의 코팅 두께는 일반적인 열처리의 경우는 약 10 $\pm$ 2 $\mu$ m, 장시간 및 고온 열처리의 경우는 그보다 약간 얇은 8 $\pm$ 2 $\mu$ m 정도로 균일하게 하였다. 마모형태의 관찰은 광학현미경을 이용하여 디스크와 볼 표면에 발생된 마모흔과 입자들을 상대 비교하는 방법으로 수행하였다.

유기변성 하이브리드 세라믹의 열분해 특성을 평가하기 위하여 TGA를 이용하였으며, 분석 시료는 MTMOS와 Ti(Opr)<sub>4</sub>의 무기계 단위 형성체에 유기계 단위 형성체로서 GPTMS를 각각 0, 20, 40 mole% 변성시킨 것을 대상으로 하였다. 분석은 150 $^{\circ}$ C 온도에서 열처리 한 후에 행하였으며, 조건은 질소 분위기에서 1분당 10 $^{\circ}$ C의 온도 상

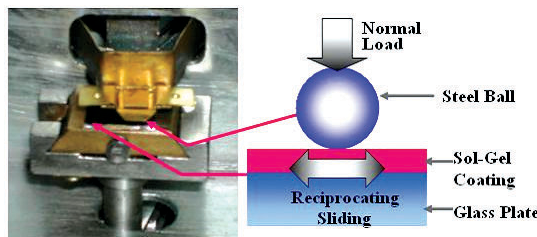


그림 7. A schematic diagram of the micro tribo-tester



승 속도로 30–800℃ 범위에서 분석하였다. 또한 IR 분석은 불산(HF) 용액을 이용하여 세척한 실리콘 웨이퍼에 합성용액을 동일한 침지법으로 코팅한 후, 상온 건조 시편의 경우는 24 시간 건조한 것을, 150℃와 320℃의 열처리 시편에 대해서는 상기의 열처리 방법과 동일하게 처리하여 분석하였다.

#### 4.4 실험결과 및 고찰

그림 8은 ST-101, ST-102, SZ-101, SZ-102, SA-101, SA-102 시편의 마찰마모 시험결과이다.

마찰계수의 값은 대략 0.4–0.7 범위에 있었으며, GPTMS로 변성된 시료의 경우(ST-101, SZ-101, SA-101)는 무기계 단위 형성체가 Si-Zr으로 구성된 것이 마찰계수가 가장 낮게 나타났고, Si-Ti, Si-Al 등의 순으로 높은 경향을 보였다. 또한 MEMOS로 변성시킨 경우(ST-102, SZ-102, SA-102)는 GPTMS로 변성시킨 시료에 비하여 비교적 마찰계수가 높게 나타났으나, 무기계 단위 형성체 변화에 따른 시료들 간에 큰 차이가 없는 경향을 보임을 알 수 있었다. 그러나 동일한 무기계 단위 형성체 내에서는 변성시킨 유기계 단위 형성체에 따라 크고

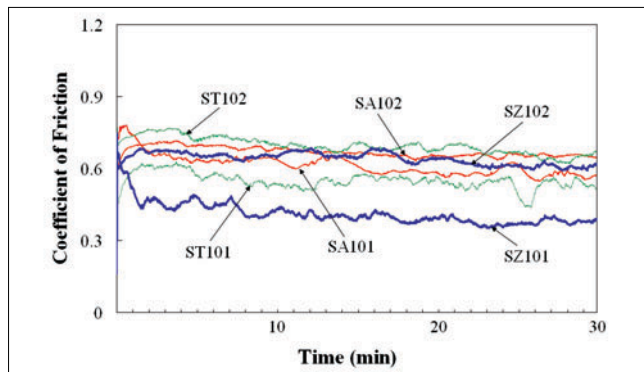


그림 8. Coefficients of friction for various types of organic-inorganic components

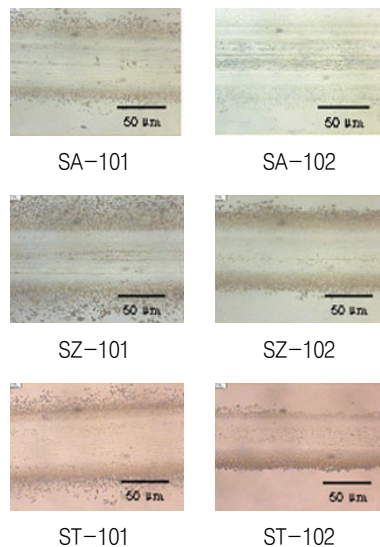


그림 9. The microscopic views of worn surfaces

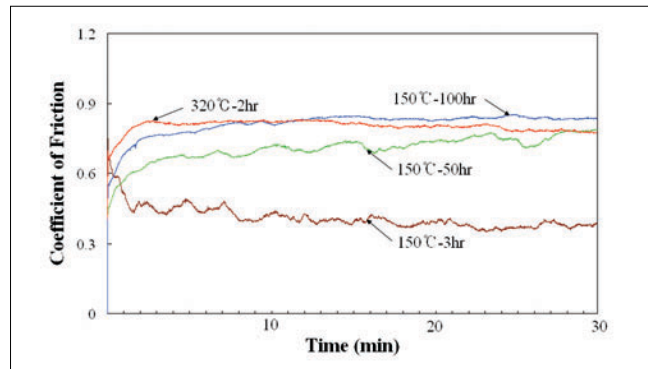


그림 10. Coefficient of friction of SZ-101 samples with respect to the heat treatment

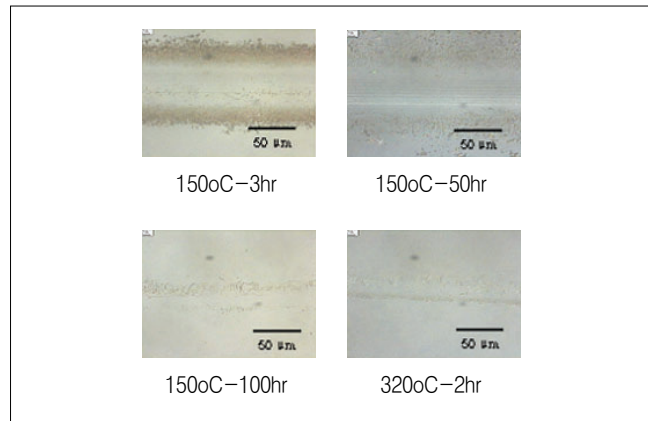


그림 11. The microscopic views of worn surfaces of SZ-101 samples with respect to the heat treatment

분명한 경향 차이를 보이고 있는 것을 알 수 있었으며, GPTMS로 변성시킨 경우가 모든 무기계 단위 형성체 내에서 MEMOS 보다 상대적으로 낮은 결과가 나타났다. 그림 9는 상기 마찰시험에서 발생된 코팅시편의 마모흔을 광학현미경을 통해 관찰한 것으로서, MEMOS로 변성시킨 Si-Ti 무기계 시료의 경우(ST-102)가 상대적으로 제일 낮은 마모 경향을 보임을 알 수 있었다. 이 경우 상대면에서는 마모흔을 분명하게 발견할 수 없었다.

그림 10과 11은 각 코팅된 시료들에 대하여 열처리 시간과 온도에 따른 마찰마모 특성을 비교시험한 결과로서, Si-Zr 단위 형성체(SZ-101)에 대한 시험 결과를 대표적으로 나타낸 것이다. 시험 결과 열처리 시간과 온도가 높아짐에 따라 마찰계수가 증가하는 특징을 알 수 있었으나, 마모는 모든 시료들에 있어서 동일하게 상대적으로 감소되는 경향이 나타났다. 상기의 결과는 다른 무기계 단위 형성체의 시료들에서도 동일하게 나타났다. 마모입자의 형태는 150°C에서 50 시간 처리한 시료까지는 매우 미세한 입자로 부서져 나오는 입자형태를 보였으나, 320°C에서 100 시간동안 처리한 시료의 경우는 납작한 flake 상의 입자들이 소량으로 발생되었다. 마모면에는 그림 12에 나타낸 바와 같이 일부 표면층이 소성 변형되는 모습을 발견할 수 있었는데, 이 경우 상대 마찰재 표면에도 마모가 발생하는 것을 발견할 수 있었다. 이러한 결과는 열처리 시간과 온도가 증가될수록 코팅피막을 구성하고 있는 성분 중에서 유기물 성분이 감소하면서 조밀한 구조로 변화함에 따라 물질경도가 증가되고 금속 산화물들(Si-O,

Zr-O)의 homo- 또는 hetero-geneous network 형성에 따른 결합력 증가현상에 기인된 것으로 사료되며, 상기 결과는 Innocenzi 등<sup>(9)</sup>의 결과와도 잘 일치하고 있다.

그림 13은 실리콘 알콕사이드(MTMOS)를 MEMOS로 변성한 것을 대상으로, 일반적으로 윤활성과 발수성을 향상시키는 물질로 알려져 있는 플루오르실란계의 HFTMS를 알콕시실란에 대한 함량(0.1, 0.05 mole%)별로 변성시켜서 그의 마찰마모 특성변화를 비교한 결과이다. 이 결과에 의하면 0.1 mole%의 HFTMS를 변성시킨 것이 가장 낮은 마찰계수 값을 나타내었으며 0.05 mole% 변성시킨 경우는 변성시키지 않은 시료(S)보다도 오히려 높은 마찰특성을 나타내었다. 그러나 그림 14에 보듯이 발생한 마모현상을 살펴보면 마찰계수 값이 가장 높았던 0.05 mole%의 변성 시료의 마모가 가장 적은 것으로 나타났으며, 0.1 mole%의 경우는 이보다 마모가 증가하였다. 이는 HFTMS의 함유량에 따라 겔화 반응에 의한 network 형성에 미치는 한계가 있는 것으로 보인다. 즉 어느 한계 이상의 HFTMS 성분이 함유될 때는 기본적으로 자체가 지닌 우수한 윤활성상 때문에 마찰특성은 좋아지지만 반면에 유기 및 무기계의 단위 형성체들이 서로 결합되면서 이루는 network을 상대적으로 약화시킴에 따라 코팅층의 기계적 특성이 약화되었기 때문인 것으로 사료된다. 변성시키지 않은 시료의 경우는 마모는 많지 않지만 비교적 넓은 면적이 접촉된 흔적을 보이고 있는데, 이는 코팅층과의 마찰에서 상대면이 마모되면서 접촉면적이 증가되었기 때문인 것으로 보인다. 전반적으로 S 및 SF 시료들의 접촉면에는 마찰방향의 수직으로 크랙들이 존재하였으며, 마모입자들은 상기의 다른 금속의 알콕사이드(Ti, Zr, Al 등)가 복합된 시료에서의 미소 알갱이 형태와는

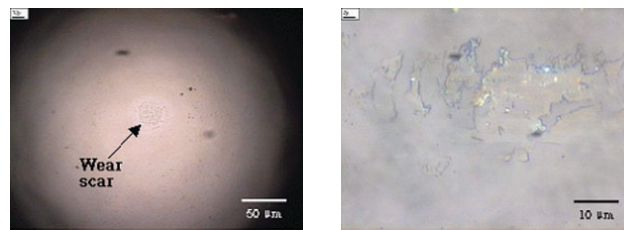


그림 12. The microscopic views of worn disk and ball surfaces of SZ-101 samples treated at 320°C.

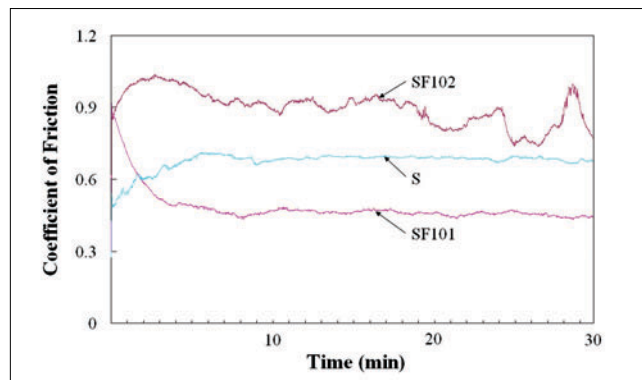


그림 13. Coefficient of frictions of S and SF-series.

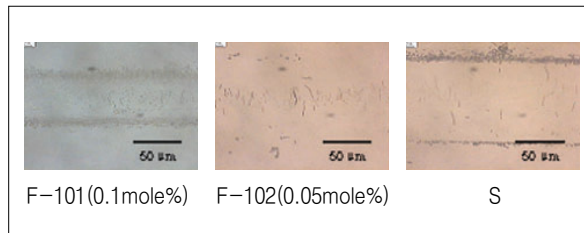


그림 14. The microscopic views of worn disk surfaces of S and SF-series.

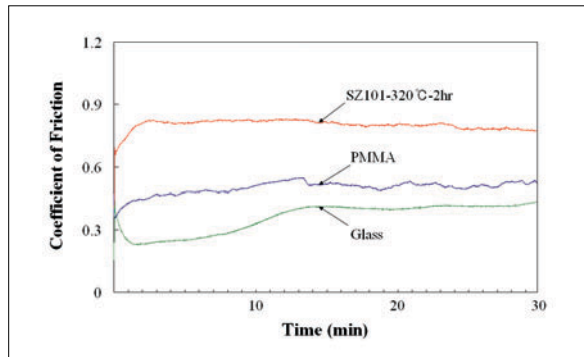


그림 15. Coefficient of frictions of SZ-101, PMMA and Glass samples.

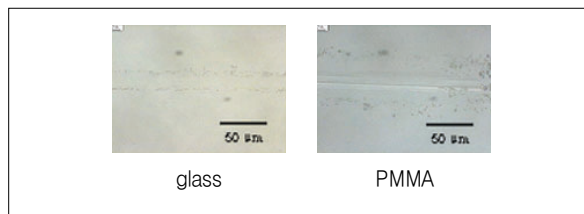


그림 16. The microscopic views of worn disk surfaces.

달리 비교적 기다란 침상의 입자들이 마찰방향의 수직상태로 발생하는 특징을 보였고, 상대 마찰되는 볼 표면도 소량으로 마모되는 양상을 나타내었다. 이는 S 및 SF계 시료들이 150°C의 저온에서도 비교적 경도가 높고 취성을 갖는 실리콘 산화물의 네트워크가 형성되기 때문인 것으로 보이는데, Ti이나 Zr, Al 등의 알록사이드를 복합시키는 과정에서 알코올보다 고비점 (high boiling point)의 coupling agent 인 Acetylacetone을 사용하지 않는 것이 주요인으로 사료된다.

그림 15는 참고적으로 본 연구에서 합성한 SZ-101 시료를 320°C로 열처리한 것과 glass 및 상용 PMMA 프라스틱 평판에 대하여 마찰마모 특성을 비교 시험한 결과이다. 그림 16은 그림 15에서의 glass와 PMMA 시편들의 표면을 나타낸 것이다. 결과에 의하면 일반 glass가 가장 낮은 마찰계수 값을 보였으며 PMMA, SZ-101 시료 등의 순으로 높게 나타났다. 이는 기본적으로 물질의 물성과 관계가 깊지만 시편의 표면형상에 따라서도 상당량 영향이 있었을 것으로 보인다. 마찰면의 형상을 살펴보면, glass에서는 거의 마모가 발생되지 않았고 마찰면도 매우 매끄러운 상태이며, PMMA의 경우도 마모는 SZ-101 시료보다 많았지만 마모면에는 소성 변형층이나 마모에 의한 흠집들을 관찰할 수 없었다. 그러나 SZ-101 시료의 경우는, 그림 12에서 나타났던 바와 같이, 일부 표면층이

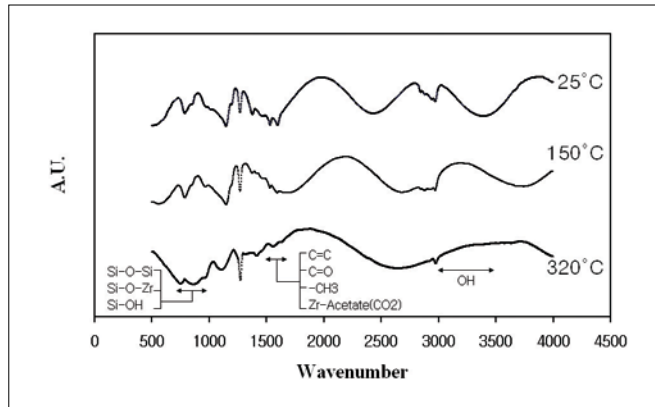


그림 17. IR spectra of SZ-101 films on silicon substrate after heat treatment

소성변형 되면서 마찰층을 이루고 있는 것을 발견할 수 있었고, 이러한 특징이 마찰계수 값을 높이는데 큰 작용을 했을 것으로 판단되며 특히, 미세 마찰시험기를 이용한 본 실험에서는 그 영향이 상대적으로 크게 작용했을 것으로 사료된다. 특징적인 현상으로는, 상대적으로 경도가 높은 glass와 마찰되었던 상대표면은 마모되지 않는데 반해서 경도가 낮은 SZ-101 시료에 있어서는 마모가 발생된 것을 발견할 수 있었는데, 이는 마모입자 혹은 마모면의 소성변형 층 및 기공 등의 날카로운 edge 부분에 의한 연삭작용의 영향으로 보이며, 유리면의 경우는 마찰 표면에 손상이 없이 매끄럽고, 하중조건 또한 상대 볼 표면에 손상을 주기에는 낮은 조건이었기 때문인 것으로 판단된다.

그림 17은 SZ-101 시료에 대하여 열처리 온도에 따라 화학 성분의 변화를 알아보기 위해 수행한 IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상온에서 건조시킨 시편의 경우는 용매 또는 반응생성물인 알코올과 물리적으로 흡착된 수분 및 Si-OH 등에 의해서 나타나는 -OH와 H bond에 의한 absorbance band가 2500 cm<sup>-1</sup>~3400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 강하게 나타나고 있으며, free acetylacetone에 의한 C=C, C=O 등의 stretching vibration band 또한 1593 cm<sup>-1</sup>과 1530 cm<sup>-1</sup>에서 강하게 보이고 있다. 유기 혹은 무기계 알콕시실란이나 알코올 등에서 비롯되는 -CH<sub>3</sub> 그룹의 band도 1350 cm<sup>-1</sup>과 1450 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나고 있다<sup>[13]</sup>. 150°C까지 3시간 열처리한 시편의 경우는 이들의 absorbance band가 감소함과 동시에 약간씩 이동되어 나타나면서 Zr-acetate와 같은 결합물의 생성에 따른 새로운 CO<sub>2</sub> 그룹에 의한 대칭 혹은 비대칭의 stretching vibration band가 1440~1550 cm<sup>-1</sup>에서 보이고 있다. 또한 1060~1200 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 Si-O-Si의 비대칭 bond stretching에 의한 absorbance band가 증가되었으며, 800~950 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Si의 stretching과 bending vibration, Si-O-Zr, Si-OH에 의한 stretching vibration band가 보이고 있다<sup>[14]</sup>. 이러한 결과에서 150°C에서 열처리된 시편 내에는 아직 유기물 성분이 잔존하고 있음을 알 수 있었고, 주로 Alkyl-siloxane 화합물 및 coupling agent에서 비롯된 acetate 화합물들로 예측된다. 그림 9에서 150°C로 처리된 합성물들의 마모가 비교적 높았던 것도 유기물이 존재함에 따라 피막의 강도가 그만큼 낮았던 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 분석된다. 320°C로 열처리된 시편의 경우는 대부분의 상기 유기물의 absorbance band는 거의 소멸된 모습을 보이고 있으며, Si-O-Si, Si-O-Zr 등의 absorbance band 만이 분명하게 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 그림 11에서 보였던 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라서 마모가 감소하는 이유를 잘 나타내 주는 것이며, Mackenzie 등<sup>[3]</sup>이 연구한 바와 같이 300°C 이상의 열처리 온도에 의해 유용한 기계적 특

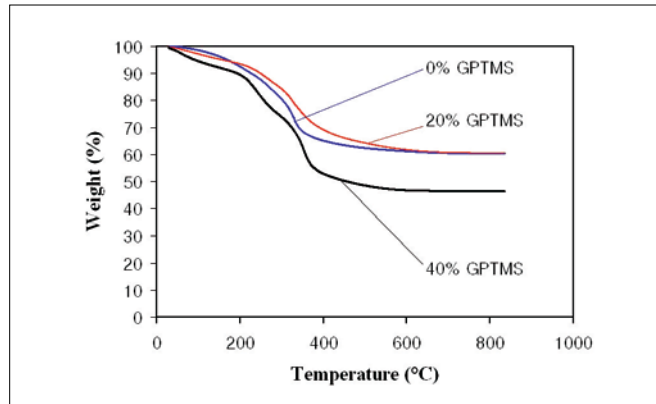


그림 18. TGA results for GPTMS modified ST-101 samples of different contents.

성을 얻을 수 있었던 결과와도 잘 일치하고 있다.

그림 18은 ST-101 시료를 대상으로 유기계 단위 형성체로서 GPTMS를 각각 0, 20, 40 mole% 변성시켜서 TGA를 시험한 결과로서, GPTMS로 변성하지 않은 경우는 800°C 온도까지 총 39.7%의 중량감소가 있었으며, 20 mole% 변성시킨 것은 39.6%, 40 mole% 까지 변성시킨 것은 53.5%의 중량감소를 나타내었다. 본 결과로 볼 때 20%까지 유기 변성된 하이브리드 세라믹의 경우는 약간의 중량감소 속도에는 차이는 있었지만, 변성되지 않은 것과 온도변화에 따른 중량변화가 거의 유사한 것을 알 수 있었다. 이는 어느 정도의 유기물을 변성시켜도 세라믹으로서 주요기본 성상인 내열성질을 잃지 않으면서, 유연성이나 성형성, 충격강도 등을 증가시킬 수 있어서 기능성 세라믹으로서의 응용성을 높일 수 있다는 점을 알 수 있었다.

#### 4.5 결론

졸-겔 공정에 의한 유기 변성된 하이브리드 세라믹 물질의 미세 마찰마모 특성에 관한 실험적 연구를 통해 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 금속 알콕사이드(Si-Ti, Si-Zr, Si-Al 등)들의 구성 변화에 의한 마찰 및 마모 특성에서는 뚜렷한 차이점을 발견할 수 없었으나, 동일한 무기물 형성체 내에서 에폭시실란(GPTMS)으로 변성시킨 것이 아크릴실란(MEMOS)으로 유기 변성시킨 경우보다 낮은 마찰 특성을 보였다.
2. 실리콘 알콕사이드(MTMS)에 대한 HFTMS 변성시료의 경우에 0.1 mole%로 변성시킨 경우가 0.05 mole% 보다 마찰계수는 낮은 반면 마모는 높게 나타났다.
3. 합성된 유기변성 하이브리드 세라믹 물질 모두가 열처리 시간 및 온도상승에 따라 마찰계수가 증가되었으며, 마모는 반대로 감소하였다.
4. IR 분석결과 150°C에서 열처리된 시편 내에는 다량의 유기물 성분이 잔존하고 있는 반면에, 320°C 이상의 열처리 온도에서는 금속산화물 성분이 증가되는 것으로 나타났으며, 상기 결과에 의하여 마찰이 증가하고 마모가 감소하는 것으로 판단된다.

## ❁ 참고 문헌

- [1] Guglielmi Massimo, "Sol-Gel Coatings on Metals," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8, pp.443-449, 1997.
- [2] Brinker C.J. and Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990.
- [3] 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.
- [4] Jones R.W., *Fundamental Principle of Sol-Gel Technology*, The Institute of Metals, 1989.
- [5] Schneider S.J. and Shoup R.D., *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, Vol. 4, pp.445-452, 1991.
- [6] Schmidt H., "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.73, pp.681-691, 1985.
- [7] Wilkes G.L., Otter B. and Huang H., "Ceramer-Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-Gel Approach," *Polymer Prep.* Vol. 26, pp.300-302, 1985.
- [8] 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.
- [9] Innocenzi Plinio, Esposito Massimo and Maddalena Amedeo, "Mechanical Properties of 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane Based Hybrid Organic-Inorganic Materials," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 20, pp. 293-301, 2001.
- [10] Wen Jianye and Mark James E., "Sol-Gel Preparation of Poly(dimethylsiloxane) with SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>, and Their Mechanical Properties," *Polymer Journal*, Vol. 27, No. 5, pp.492-502, 1995.
- [11] Brinker C.J., "Comparison of Sol-Gel Derived Thin Film with Monoliths in a Multicomponent Silicate Glass System," *Thin Solid Film* 77, pp.141-148, 1981.
- [12] Brinker C.J., "Sol-Gel Derived Antireflective Coatings for Silicon," *Solar Energy Matls*, 5, pp.159-172, 1981.
- [13] Brenier R. and Gangnaire A., "Densification and aging of ZrO<sub>2</sub> Films Prepared by Sol-Gel," *Thin Solid Film* 392, pp.142-148, 2001.
- [14] 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.



공 호 성

- 한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터 센터장
- 관심분야 : 기계재료의 마찰 마모, 상태진단기술, 고체윤활제
- E-mail : hkong@kist.re.kr