

인산을 이용한 법랑 코팅의 초윤활성 및 초기 시간에 대한 연구

한도렬 · 김태형 · 김대은*

연세대학교 대학원 기계공학과, 무한내마모연구단

Study on the Superlubricity and Running-in Period of Vitreous Enamel Coating using Phosphoric Acid

Do-Lyeol Han, Tae-Hyung Kim and Dae-Eun Kim*

Center for Nano-Wear, Graduate School, Dept. of Mechanical Engineering, Yonsei University
(Received September 15, 2018; Revised November 19, 2018; Accepted November 21, 2018)

Abstract - Superlubricity refers to the lubrication phenomenon that occurs when the friction coefficient is lower than 0.01. In recent years, this phenomenon has received a significant amount of attention because it can greatly contribute to the reduction of economic and environmental losses caused by friction and wear. In the case of acid lubricants, only ceramic materials can be used for superlubricity, and it takes a long running-in period to enter the superlubricity regime. In this work, we investigated the superlubricity effect of vitreous enamel coating on SUS304. We also examined the running-in period of vitreous enamel coating under phosphoric acid lubricant condition with respect to surface treatments. Drying and polishing methods were used to treat the vitreous enamel coating on the specimen. The friction experimental results revealed that superlubricity could be achieved with vitreous enamel coating. It was also found that the drying and polishing methods can significantly reduce the running-in period and improve the wear properties of vitreous enamel coating. In particular, the polishing method shortened the running-in period by approximately 99% and reduced the wear rate by approximately 99%, compared to nontreated vitreous enamel coating.

Keywords - superlubricity(초윤활성), vitreous enamel coating(법랑 코팅), running-in period(초기 시간), friction coefficient(마찰계수), wear rate(마모율)

1. 서 론

산업에서 사용되고 있는 기계시스템에서 에너지의 약 30%가 마찰로 인해 소모되고, 장비고장의 약 80%가 마모로 인해 일어난다[1-4]. 이처럼, 마찰, 마모가 사회의 경제적, 환경적 측면에 미치는 손실이 크기 때문에, 최근에는 이를 줄이기 위한 초윤활성(superlubricity)에 대

한 관심이 높아지고 있다[5]. 초윤활성에 대한 개념은 1990년도에 처음 제안되었으며, 두 접촉면 간의 마찰계수가 0.01 이하인 윤활상태를 말한다[6,7]. 초윤활성이 달성되면 두 접촉면 간의 마찰이 무시할 수 있는 수준이 되기 때문에 기계시스템의 효율이 향상되고, 마찰로 인한 마모가 매우 작아지게 되어, 기계부품의 수명이 길어진다. 현재까지 연구된 초윤활성은 크게 고체 윤활제와 액체 윤활제에 의한 것으로 나뉜다. 먼저, 고체 윤활제의 경우 MoS₂, DLC, CN 코팅을 사용하지만, 고체 윤활제는 진공 환경에서만 초윤활성을 보이는 등, 제한사항이 많아 실제 산업 환경에 적용하기에는 무리가 있다

*Corresponding author: kimde@yonsei.ac.kr

Tel: +82-2-2123-2822, Fax: +82-2-365-0491

<http://orcid.org/0000-0002-6095-5138>

© 2018, Korean Tribology Society

[8-10]. 액체 윤활제의 경우, 수중에서의 세라믹 재료, 폴리머 브러시, 식물의 점액이 있다. 액체 윤활제는 고체 윤활제에 비해 제한사항은 적어 비교적 적용할 수 있는 범위가 넓지만, 일반적으로 약 10 MPa 정도의 낮은 접촉압력에서만 가능하다는 단점때문에 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[11-13]. 특히, 최근 유리나 사파이어 같은 세라믹 재질에 산(acid)을 윤활제로 사용하여, 약 700 MPa의 높은 접촉압력에서도 초윤활성을 보일 수 있음을 여러 연구에서 증명하였다[14,15].

그러나, 이 경우도 세라믹 재질에서만 가능하기 때문에 세라믹이 아닌 재료를 사용하는 다양한 산업에 적용하기는 불가능하고, 초윤활성을 나타내기까지 약 10~20 분 남짓의 초기 시간(running-in period)이 필요하다는 한계가 있다. 일반적으로トライ볼로지 관점에서 초기 시간의 경우, 두 마찰면이 접촉함으로써 마찰계수, 온도, 마모율(wear rate)의 변동이 일어나는 시간으로, 어떤 방식으로 초기 시간을 처리하느냐에 따라 기계부품의 성능을 향상시킬 수 있다[16]. 초윤활성 실험에서의 초기 시간은 마찰계수가 비교적 높아 기계시스템의 효율이 감소하고, 마찰로 인한 마모가 커지는 시간이기 때문에, 초윤활성으로 인한 효과를 극대화하기 위해서는 이를 최소화하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 먼저, 산업에서 흔히 사용하는 금속 중 하나인 SUS304 재질의 기판에 세라믹 코팅인 법랑 코팅(vitreous enamel coating)을 적용하여 시편을 제작하였고, 인산(phosphoric acid) 윤활을 하여 법랑 코팅이 초윤활성을 보일 수 있는지 확인하였다.

그리고, 초기 시간 동안에는 산 용액의 수분 증발로 인한 수소 이온 농도가 높은 막(hydrogen ion film), 표면 마모로 인한 매끈한 표면(smooth surface), 마찰화학 반응으로 인한 실리카 막(silica layer), 두 마찰면에서의 수소 이온 흡수로 인한 전기 이중 층(electrical double layer)이 생성되어 초윤활성이 달성되는 것임이 확인되었다[17]. 이에, 본 연구에서는 수소 이온 농도가 높은 막을 미리 형성하기 위해 산 용액을 미리 말리는 건조 방식(dry method)을 사용하였고, 그 외의 3가지 요소를 형성하기 위해 폴리싱 방법(polishing method)을 사용하여 시편을 제작하였다.

본 연구의 마찰실험은 ball-on-disc 타입의 마찰시험기가 사용되었고, 법랑 코팅 기판에 발생한 마모는 3D 공초점 레이저 현미경을 이용하여 분석하였으며, 이를 통해 각 시편의 초기시간과 마모율을 비교하였다.

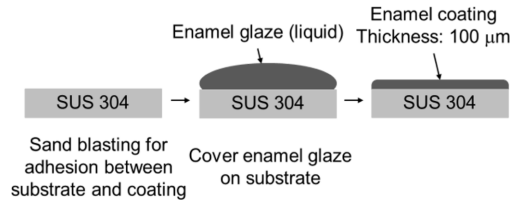


Fig. 1. Manufacturing process of vitreous enamel coating.

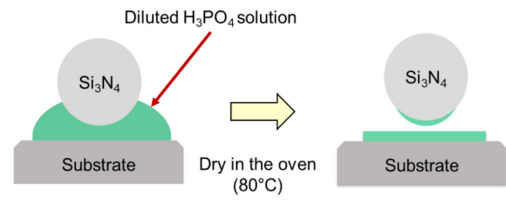


Fig. 2. Process of dry method.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 시편 준비

2-1-1. 법랑 코팅 제작

본 연구에서는 초윤활성을 산업에서 보다 범용적으로 적용할 수 있게 하는 것을 목표로 하였다. 이를 위해, 산업에서 다양한 목적으로 사용하고 있는 금속 재질인 SUS304에 법랑 코팅을 하여 실험 시편을 제작하였다.

SUS304는 우수한 기계적 특성을 가지고 있으며, 법랑 코팅은 우수한 내열성, 내마모성, 내화학성, 내부식성을 지니고 있어 주방용품이나 빌딩 판넬, 물, 연료탱크의 부품 등 다양한 분야에서 적용되고 있다.

본 연구에서 사용된 법랑 코팅은 이엔텍(YIENTEC)을 통해 공급받았으며, 법랑 코팅의 제작과정은 Fig. 1과 같다. 먼저, 코팅과 기판의 접착력을 위해 SUS304에 샌드 블라스팅 처리를 한 후, 법랑질의 유약을 기판 위에 도포하고 750~850°C에서 소성과정을 거치면, 유약이 굳으면서 법랑 코팅이 완성된다. 법랑 코팅은 100 μm 두께로 증착되었다.

2-1-2. 건조 방식

건조 방식은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 기판과 불을 약 3 mm 떨어뜨려 놓은 후, 인산 용액을 20 μl 뿌리고, 80°C의 오븐에서 3시간동안 말려서 제작하였다. 이를 통해, 인산 용액의 수분이 증발하여, 기판과 불 표면

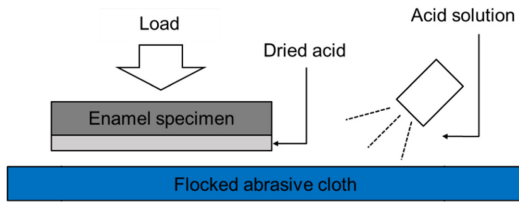


Fig. 3. Process of polishing method.

에 수소이온농도가 높은 얇고 부드러운 막 실험 전에 형성할 수 있다.

2-1-3. 폴리싱 방식

폴리싱 방식은 건조 방식으로 미리 처리한 법랑코팅 시편에 인산을 뿌려가며 진행하였다. 대부분 재료의 최종 폴리싱에 사용되는 양털 페이퍼(FEDO-1)를 사용하였으며, 폴리싱 장비는 Gripo 2V 를 사용하였다. 폴리싱은 180 rpm의 속도로 약 10분간 진행하였으며, 제작 과정은 Fig. 3과 같다.

2-2. 마찰 실험 준비

모든 시편은 아세톤, 에탄올, DI water순으로 각 20분간 세척하였으며, 건조 방식과 폴리싱 방식으로 처리한 시편의 경우, 처리 후에 DI water로만 20분간 세척하였다. 기관과 인산 용액을 이용한 윤활조건에서 마찰 및 마모 실험은 Fig. 4와 같이 구성된 ball-on-disc 방식의 마찰시험기를 이용하여 진행하였으며, 로드셀을 통해 마찰력을 측정하여 마찰계수를 계산하였다. 본 연구의 상대면으로는 세라믹 재질인 지름 5.56 mm의 고경도 Si₃N₄ 볼을 사용하였으며, 자세한 실험 조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 마찰계수 및 초기 시간 측정 결과

3-1-1. 표면처리를 하지 않은 법랑 코팅

Fig. 5는 SUS304 기관 위에 100 μm 두께로 법랑 코팅을 한 시편에 인산 윤활을 적용한 후 마찰계수를 측정한 결과이다. 아무런 표면 처리를 하지 않은 시편의 경우, 처음에는 마찰계수가 0.5 수준까지 올라갔지만 약 7,000 cycles동안 마찰계수가 지속적으로 감소하여, 결국 기존의 연구에서 나타난 세라믹 재료들의 결과와 동일하게 초윤활성을 보였다. 이를 통해, 법랑 코팅이

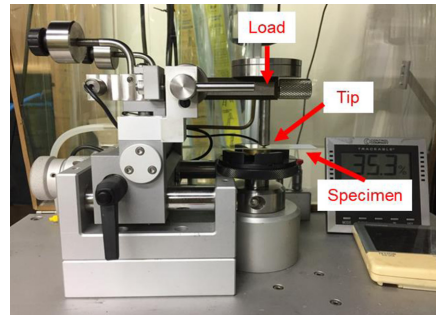


Fig. 4. Ball-on-disc type tribotester.

Table 1. Friction experiment condition

Tip	5.56 mm dia. Si ₃ N ₄
Substrate	Vitreous enamel coating on SUS304
Load	3 N
Sliding speed	56 mm/s
Sliding cycle	10,800
Track radius	3 mm
Repeating	3 times
Temperature	22~25°C
Humidity	40~45% RH

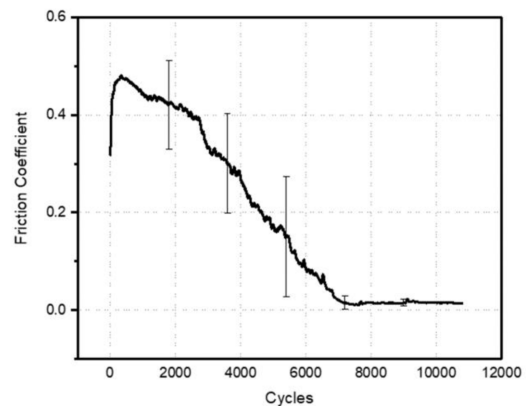
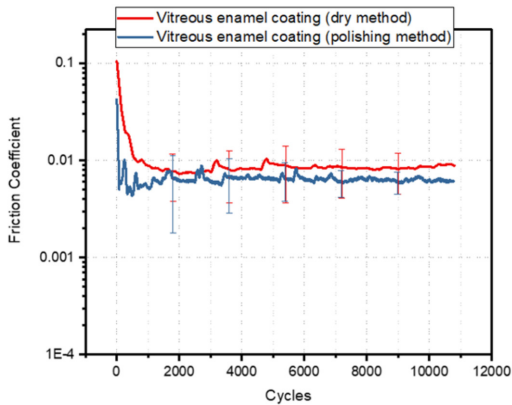


Fig. 5. Superlubricity of vitreous enamel coating.

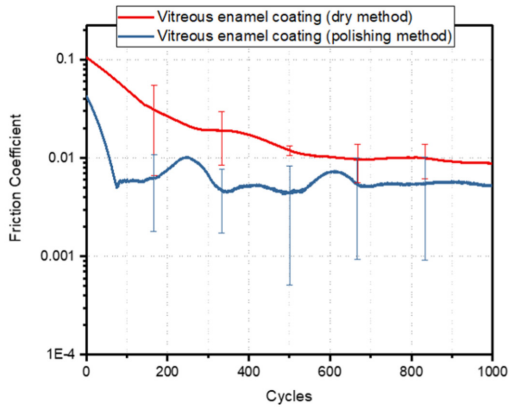
기존의 세라믹 재료들과 동일하게 인산 윤활 조건 하에 초윤활성을 보일 수 있음을 확인할 수 있었다.

3-1-2. 표면처리를 한 법랑 코팅

Fig. 6(a)는 건조 방식으로 처리한 법랑 코팅과 폴리



(a) Full view



(b) Magnified view

Fig. 6. Running-in period of dry and polishing method.

싱 방식으로 처리한 법랑 코팅의 마찰계수 측정 결과이고, (b)는 초기 시간을 확인하기 위해 (a)를 1,000 cycle 구간까지 확대한 그래프이다. 건조 방식으로 처리한 시편의 경우, 기존의 7,000 cycles의 초기 시간에 비해 약 91% 감소한 수치인 600 cycles 만에 초유휘 영역에 도달하였고, 600 cycles 이후의 평균 마찰계수는 0.008로 안정적인 마찰계수 결과를 보였다. 폴리싱 방식으로 처리한 경우, 기존에 비해 약 99% 감소한 수치인 40 cycles 만에 초유휘 영역에 도달하는 것을 확인할 수 있었으며, 마찬가지로 40 cycles 이후에 평균 마찰계수 0.006으로 안정적인 마찰계수 결과를 보였다. 이를 통해, 건조 방식과 폴리싱 방식 두가지 모두 초유휘 영역에 도달하는 데 걸리는 시간을 줄이는 데 큰 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 그리고, 단순히 인상 용액을 건조 함으로써 얻는 효과보다 폴리싱을 통한 마찰과정을 거

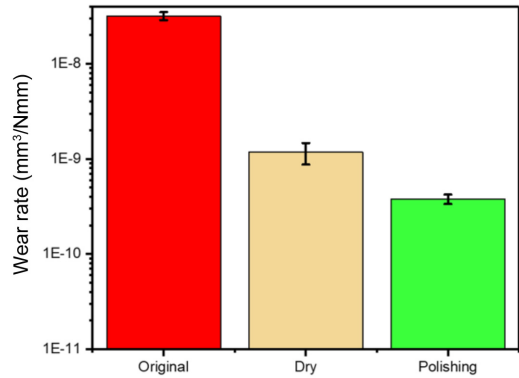


Fig. 7. Wear rate of vitreous enamel coating.

치는 것이 더 큰 효과를 보이는 것을 확인하였다.

3-2. 마모율

아무 표면 처리도 하지 않은 법랑 코팅 시편, 건조 방식으로 처리한 시편, 폴리싱 방식으로 처리한 시편, 세 가지에 대하여 동일 조건 하에서 마찰 실험을 한 후, 마모율을 측정하였다. Fig. 7은 처리방식에 따른 마모율을 나타낸 그래프로 마모율은 마모 면적, 수직 항력, 미끄럼 거리를 이용한 Archard equation으로 계산하였다 [18]. 처리를 하지 않은 법랑 코팅 시편의 경우, 7,000 cycles라는 긴 초기 시간이 필요하기 때문에 평균 마모율이 $3.18 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ 로 비교적 높은 값을 보였다. 건조 방식을 사용하여 처리한 법랑 코팅 시편의 경우 $1.18 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ 의 평균 마모율로 아무 처리를 하지 않은 시편에 비해 약 97% 감소한 마모율을 보였고, 폴리싱 방식을 사용하여 처리한 법랑 코팅 시편은 $3.8 \times 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$ 의 평균 마모율로 아무 처리를 하지 않은 시편에 비해 약 99% 감소한 마모율을 보였다. Fig. 8은 각 시편의 마모 트랙으로, (a)는 아무 처리도 하지 않은 시편, (b)는 건조 방식으로 처리한 시편, (c)는 폴리싱 방식으로 처리한 시편이다. (a), (b), (c)는 마찰 실험 후 아세톤, 에탄올, DI water로 각 20분간 세척한 후 측정하였다. Fig. 8(a)와 같이 아무 처리를 하지 않은 경우, 많은 마모입자가 생성되어 마모가 비교적 크게 발생하였고, 표면처리를 한 경우, 마모입자가 거의 비교적 적게 생성되어 마모가 적게 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이는 초기시간 동안에는 높은 마찰계수로 인하여 마모입자가 생성되고, 초유휘 영역에 진입하게 되면 표면마찰로 인한 마모입자의 생성이 줄어드는 것으로

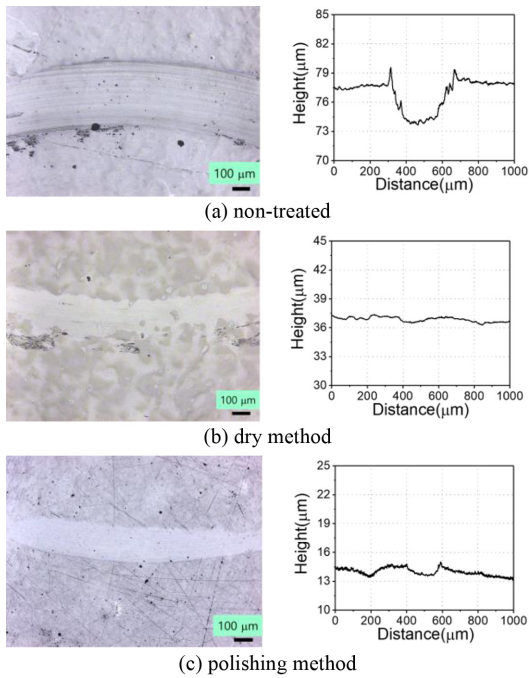


Fig. 8. Wear track of vitreous enamel coating.

판단된다. 즉, 실험을 통해, 초기 시간을 줄이는 것이 시편의 마모율을 감소시켜, 초윤활성의 장점인 저마모 특성을 극대화할 수 있음을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 인산을 이용한 윤활 조건에서 금속 기판 위에 세라믹 코팅을 적용한 시편에 대하여 아무런 표면 처리를 하지 않은 시편, 건조 방식으로 처리한 시편, 폴리싱 방식으로 처리한 시편의 비교를 통해 다음의 결론을 얻었다.

1. 다양한 산업에서 사용되는 SUS304 재질 위에 법랑 코팅을 하여, 인산 윤활환경 하에 초윤활성을 달성할 수 있다.
2. 건조 방식을 사용하여, 초윤활성 영역에 도달하는 데 걸리는 초기 시간을 기존보다 약 91% 감소시키고, 이에 대한 효과로 마모율을 약 97%만큼 줄일 수 있다.
3. 폴리싱 방식을 사용하여, 초윤활성 영역에 도달하는 데 걸리는 초기 시간을 기존보다 약 99% 감소시키고, 마모율을 약 99% 줄일 수 있다.

4. 마찰실험 결과를 통해, 폴리싱 방식으로 처리한 법랑 코팅 시편의 경우, 가장 우수한 저마모 특성을 나타냈다.

본 연구의 결과는 초윤활성이 보다 다양한 산업에 응용될 수 있도록 하는 연구와 초윤활성의 초기 시간과 관련된 연구의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgements

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0018289).

References

- [1] Perry, S. S., Tysoe, W. T., “Frontiers of fundamental tribological research”, *Tribol. Lett.*, Vol. 19, No. 3, pp. 151-161, 2005.
- [2] Yeo, C. D., Kim, D. E., “Wear reduction of tappet surface by undulated surface”, *Tribol. Lubr.*, Vol. 14, No. 2, pp. 63-74, 1998.
- [3] Wang, D. Y., Yoo, S. S., Kim, S. S., Kim, D. E., “Effect of water content on tribological characteristics of grease”, *Korean Soc. Precis. Eng.*, Vol. 33, No. 1, pp. 37-43, 2016.
- [4] Won, S. J., Cho, S. H., Kang, D. K., Heo, J. S., “Experimental study on wear characteristics of metallic materials used in oil sands plants”, *Tribol. Lubr.*, Vol. 33, No. 1, pp. 31-35, 2017.
- [5] Wang, H., Liu, Y., Li, J., Luo, J., “Investigation of superlubricity achieved by polyalkylene glycol aqueous solutions”, *Adv. Mater. Interfaces.*, doi:10.1002/admi.201600531, 2016.
- [6] Hirano, M., Shinjo, K., “Atomistic locking and friction”, *Phys. Rev. B.*, doi:10.1103/PhysRevB.41.11837, 1990.
- [7] Deng, M., Zhang, C., Li, J., Ma, L., Luo, J., “Hydrodynamic effect on the superlubricity of phosphoric acid between ceramic and sapphire”, *Friction*, Vol. 2, No. 2, pp. 173-181, 2014.
- [8] Martin, J. M., “Superlubricity of molybdenum disulfide”, *Superlubricity*, Chap. 13, pp. 207-225, University Institute of France, Paris, France, 2007. (ISBN 978-0-444-52772-1)
- [9] Heimberg, J. A., Wahl, K. J., Singer, I. L., Erdemir, A., “Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects”, *Appl. Phys. Lett.*, doi:10.1063/1.1366649, 2001.
- [10] Khurshudov, A., Kato, K., Sawada, D., “Tribologi-

- cal and mechanical properties of carbon nitride thin coating prepared by ion-beam-assisted deposition”, *Tribol. Lett.*, Vol. 2, No. 1, pp. 13-21, 1996.
- [11] Chen, M., Kato, K., Adachi, K., “Friction and wear of self-mated SiC and Si₃N₄ sliding in water”, *Wear*, doi:10.1016/s0043-1648(01)00648-2, 2001.
- [12] Chen, M., Briscoe, W. H., Armes, S. P., Klein, J., “Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes”, *Science*, Vol. 323, No. 5922, pp. 1698-1701, 2009.
- [13] Li, J., Liu, Y., Luo, J., Liu, P., Zhang, C., “Excellent lubricating behavior of *Brasenia schreberi* mucilage”, *Langmuir*, Vol. 28, No. 20, pp. 7797-7802, 2012.
- [14] Li, J., Zhang, C., Deng, M., Luo, J., “Investigations of the superlubricity of sapphire against ruby under phosphoric acid lubrication”, *Friction*, Vol. 2, No. 2, pp. 164-172, 2014.
- [15] Gao, Y., Ma, L., Luo, J., “Pitted surfaces produced by lactic acid lubrication and their effect on ultra-low friction”, *Tribol. Lett.*, doi:10.1007/s11249-015-0463-z, 2015.
- [16] Blau, P. J., “On the nature of running-in”, *Tribol. Int.*, doi:10.1016/j.triboint.2005.07.020, 2005.
- [17] Li, J., Zhang, C., Sun, L., Lu, X., Luo, J., “Tribocchemistry and superlubricity induced by hydrogen ions”, *Langmuir*, Vol. 28, No. 45, pp. 15816-15823, 2012.
- [18] Byon, S. M., “Experimental study to examine wear characteristics and determine the wear coefficient of ductile cast iron (DCI) roll”, *Tribol. Lubr.*, Vol. 33, No. 3, pp. 98-105, 2017.