

플라즈마 표면개질 처리된 은 박막의 구름저항거동 고찰

양승호 , 공호성 , 윤의성 , 김대은*
한국과학기술연구원 트라이블로지 연구센터
*연세대학교 기계공학과

An Experimental Study on the Rolling Resistance of Silver Coating Films Modified by Plasma Surface Treatments

Seung Ho Yang, Hosung Kong, Eui-Sung Yoon, Dae Eun Kim*

Tribology Research Center, KIST

**Department of Mechanical Engineering, Yonsei University*

Abstract - An experimental study was performed to discover the effect of adsorbed moisture on the rolling resistance behavior of pure silver coated 52100 bearing steel. Plasma surface modifications were performed on the silver coated specimen to change the wetting characteristics. Experiments using a thrust ball bearing-typed rolling test-rig were performed under vacuum, dry air and various humidity conditions. Results showed that the changes in the wetting characteristics influenced remarkably on the silver particle agglomeration and resulted in the different behavior of rolling resistance with humidity.

Key Words : silver coating, rolling testing, thermal evaporation coating, plasma modification, agglomeration of particles, humidity.

1. 서론

고체윤활 피막은 유체윤활로는 효과적인 윤활이 불가능한 우주선(spacecraft), 인공 위성(navigation satellite)등에 적용하기 위하여 연구되기 시작하여[1] 최근에는 HDD(hard disk drive)와 같은 정보저장매체[2] 및 MEMS(Microelectro-mechanical systems)[3]등에도 적용이 시도되고 있다.

고체 윤활피막을 실제 기계장치에 적용하기 위해서는 접촉조건, 작동조건 등과 같은 거시적, 기계적 요인뿐만 아니라 접

촉표면에서 작용하는 물리-화학적 상호작용들과 이로 인하여 나타나는 접촉표면의 미소 표면특성의 변화도 고려해야 한다 [4,5].

접촉표면에서 발생할 수 있는 물리-화학적 현상으로는 산화, 표면에너지의 변화, 흡착습기의 표면장력에 의한 응착력 발생, 수소결합 등을 들 수 있다. 실제로 진공도 10^{-6} torr에서 재료의 표면에 원자 또는 분자 한 층(one layer)을 형성하는데 걸리는 시간이 약 1초 정도임을 감안한다면 어떤 표면도 분위기의 영향으로부터

자유로울 수는 없다. 그러나 일반적인 기계요소의 경우 마찰열 발생에 의한 표면산화와 같은 현상을 제외한다면 상술한 현상들은 대부분 접하기 어려운데 이는 대부분 기계요소들의 운동 및 변형(deformation)이 관성력(inertia force) 및 부피일(volume work)이 지배하는 조건에서 일어나기 때문이다.

하지만, 계의 크기 및 구동력이 일정 한계 이하로 작아지게 되면 표면현상에 의한 상호작용력이 관성력보다 중요하게 될 수 있는데, Rabinowicz[6]는 일방향 인장 실험 시 시편의 직경이 표면에너지와 항복응력의 비 정도의 크기보다 작게될 경우 표면에너지가 중요하게됨을 보였다.

실제로, 본 논문에서 수행된 건식 자유구름운동의 실험 결과 상대운동면에는 가해진 수직력의 1% 미만의 접선력이 발생된다. 즉, 가해진 수직력이 147 N 이고 볼 13개를 사용했으므로 볼 1개당 발생하는 평균 접선력은 0.1 N 미만이 된다. 이때 이러한 접선력은 직경 1 μm 이하의 입자군으로 형성된 수습개에서 수백개에 이르는 접촉평탄부에 의하여 나타나므로 1개의 접촉평탄부에 의하여 나타나는 접선력은 0.01 N 보다 작게 된다. 그런데 이러한 접선력, 즉, 구름저항은 물질전이 및 전이층의 적층이 발생될 경우 흡착습기에 영향을 받는 것으로 나타났다[7]. 따라서 본 논문에서는 은 코팅된 베어링 표면을 플라즈마 처리하여 인위적으로 소수성, 친수성 표면으로 바꾼 후 여러 가지 상대습도 조건에서 실험함으로써 흡착습기의 응집력이 은 전이층의 적층 및 구름저항에 미치는 영향에 대하여 실험적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

본 논문에서는 트리스트 볼 베어링의 표면에 순수한 은(silver)을 코팅한 후 플라즈마 표면개질법을 사용하여 소수성(hydrophobic) 및 친수성(hydrophilic) 특성을 갖도록 변화시켜 일방향 회전 시 나타나는 구름저항을 측정하였고, 실험 후 접촉 표면의 물질 전이부 형상을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM) 분석을 시행하였다.

코팅용 구름시편으로는 NSK 51204 트리스트 베어링면을 사용하였다. 상, 하 베어링면 모두 가열증발 증착 (thermal evaporation coating)법에 의하여 순도 99.999%의 은을 박막의 형태로 증착하였으며 증착된 은 코팅층의 두께는 시편 증착 시 증착 장치에 함께 장입하여 코팅한 slide glass의 코팅 면을 Alpha-Step을 이용하여 측정하였다.

Table 1에 실험 시 사용된 시편의 표면 조도 및 코팅 두께를 나타내었다.

코팅된 베어링 면은 헥산(hexane)을 사용하여 1분간 초음파 세척 후 C_2H_2 와 N_2 가스분위기에서 플라즈마 표면개질 처리

Table 1. Surface roughness and coating thickness of specimens

		Measured values
Surface roughness, Ra (μm)	ball	0.010
	race way	0.040 (before coating)
Coating thickness (nm)		1400

Table 2. Conditions for the plasma modification

	Values	
	Hydrophobic	Hydrophilic
Current density (mA)	200	200
Vacuum (torr)	0.3	0.3
C ₂ H ₂ : N ₂ ratio	9 : 1	1 : 1
Wetting angle (degree)	> 150	< 30

하여 사용하였다. Table 2에 플라즈마 표면개질 조건을 나타내었다. 플라즈마 처리 후 변화된 젖음특성(wetting characteristics)은 Contact Anglemeter (ERMA, Goniometer type)을 사용하여 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

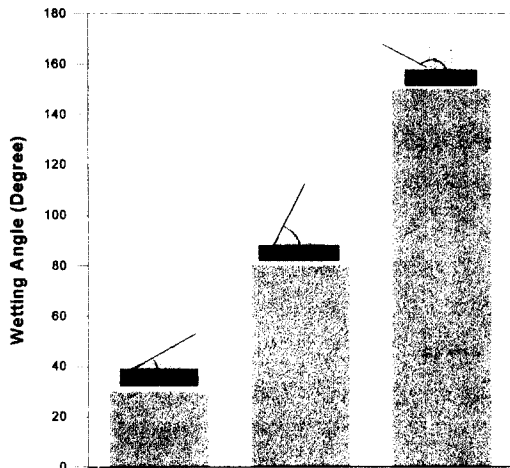


Fig. 1 Wetting angle of silver coated surfaces (hydrophilic, not treated, hydrophobic surfaces).

Fig. 2에는 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다. 본 실험장치는 인위적으로 진공 및 분위기 조절이 가능한 용기(chamber) 내에서 실험을 실시할 수 있게 제작되었으며 부하변동 시 일정한 회전속도를 얻기 위하여 servo motor를 채용하였고 볼의 편심 발생 및 이에 따른 구름저항의 변화를 없애기 위해 회전 관성 모멘트가 큰 상부시편 홀더를 사용하였다[7].

본 연구의 실험은 추에 의한 하중 부과 방식을 사용하였으며 윤활유를 완전히 제거한 조건에서 실험하였다. 시편 볼은 cage를 제거한 후 1회 실험 시 13개를 사용하였으며 미소량 측정용 로드셀(최대하중 9.8N)을 사용하여 구름저항을 측정하였다. 이때, 측정된 접선력(F_t)을 수직력(F_n)으로 나눈 값을 구름저항(rolling resistance)으로 사용하였다.

$$\text{구름저항} = \frac{\text{접선력}}{\text{수직력}} = \frac{F_t}{F_n} \quad (1)$$

실험환경은 진공(vacuum), 건조공기(dry air), 변화된 습도 조건에서 각각 실행하였다. 실험조건을 Table 3에 나타내었다.



Fig. 2 Close-up view of the tribometer.

Table 3. Testing conditions

	Conditions
Normal load (N)	147.0
Velocity (rpm)	20
Temperature (°C)	15 ~ 30
Environmental conditions	ambient air
	vacuum (4×10^{-5} torr)
	dry air (< 10%)
	controlled humidity conditions (RH=40/50%, 80%, 100%)

코팅두께는 시편 증착 시 증착 장치에 함께 장입하여 코팅한 slide glass의 코팅면을 Alpha-Step을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 상대습도 변화 시의 구름거동

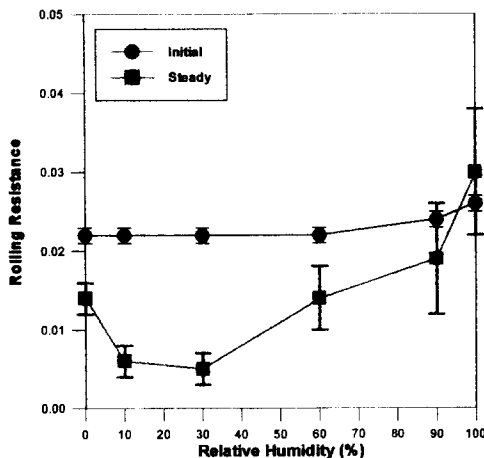


Fig. 3 Rolling resistance vs. relative humidity of silver coated specimen (not modified).

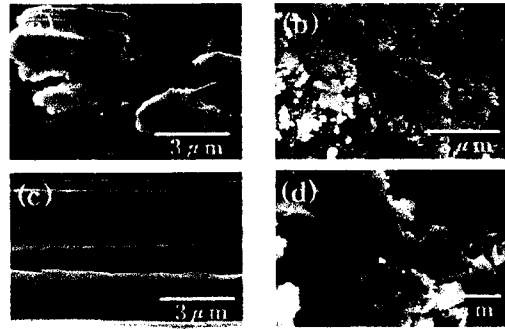


Fig. 4 SEM micrographs of tested surfaces

(a) ball(RH 10%) (b) ball(RH 90%)
(c) track(RH 10%) (d) track(RH 90 %).

본 절에서는 인위적으로 실험 환경 중 습도 조건을 조절한 후 플라즈마 개질처리 하지 않은 은코팅 시편에 대한 구름실험 결과를 나타내었다. 실험 환경은 Table 2에 나타난 바와 같이 진공, 건조 공기(상대습도 < 10%), 조절된 습도(상대 습도 30%, 60/70%, 100%)조건으로 설정하여 각각의 경우 초기 및 코팅층 파손 후의 구름저항 거동을 관찰하였다. 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

실험 결과로부터 초기 구름저항은 환경의 변화에 관계없이 일정한 값을 보임을 알 수 있다. 이와는 달리, 코팅층 파손 후 안정화 구간에서의 구름저항은 상대습도 30%에서 최소값을 나타낸 후, 습도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

실험 후 접촉 표면을 SEM을 통하여 관찰한 결과, Fig. 4에 나타난 바와 같이 물질 전이부에서의 적층이 활성화 될수록 안정화 구간에서의 구름저항이 증가된 것으로 나타났다.

3-2. 소수성 표면의 구름저항 거동

플라즈마 표면개질 처리는 은 코팅의 기계적 특성상의 변화 없이 젖음특성만을 변화시키기 위하여 C₂H₂(acetylene) 와 N₂(nitrogen) 분위기중에서 실시하였다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 C₂H₂/N₂의 비를 9/1로 조절하여 플라즈마 개질 처리한 은 코팅 면은 젖음각 측정결과 150°를 상회하는 결과를 얻었다. 이는 은 코팅 표면이 완전히 소수성(hydrophobic)을 보이게 변화되었음을 나타내는 것이다.

구름실험은 플라즈마 표면 개질처리후 코팅층의 기계적 물성 변화여부를 검증하기 위하여 우선 진공조건에서 실험하였다. 실험 결과, Fig. 3 및 Fig. 5 에서 알 수 있는 바와 같이 초기 및 안정구간의 구름저항은 유사한 값을 나타내었음을 알 수 있었으며 따라서 플라즈마 개질 처리는 코팅층의 기계적 물성에 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있었다. 이를 확인한 후 상대습도 조건을 변화시키면서 건식구름

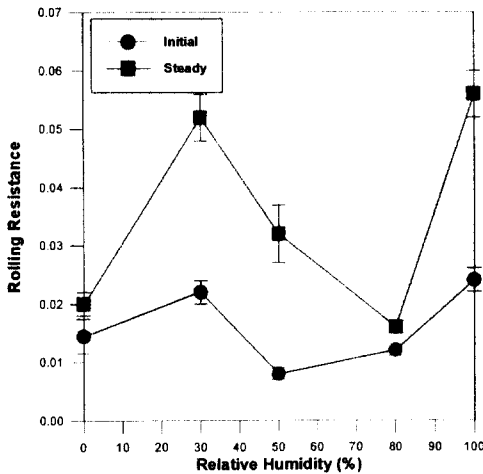


Fig. 5 Rolling resistance vs. relative humidity of silver coated specimen (plasma modified, hydrophobic).

실험한 결과 상대습도 80% 조건에서 안정화구간의 구름저항이 최소치를 나타내었다. 이는 플라즈마 개질 처리되지 않은 시편의 실험(Fig. 3) 시 상대습도 30%에서 안정화 구간의 구름저항이 최소치를 나타낸 것과 비교할 때 상대적으로 높은 상대습도 조건에서 안정화 구간의 구름저항이 최소치를 나타내었음을 보여주고 있다. 따라서, 상대습도 80%의 실험조건에서 물질전이가 가장 안정적으로 일어났음을 예측할 수 있는데 이는 실험 후 SEM으로 접촉 표면을 관찰한 결과(Fig. 6, Fig. 7)에서도 확인할 수 있었다.

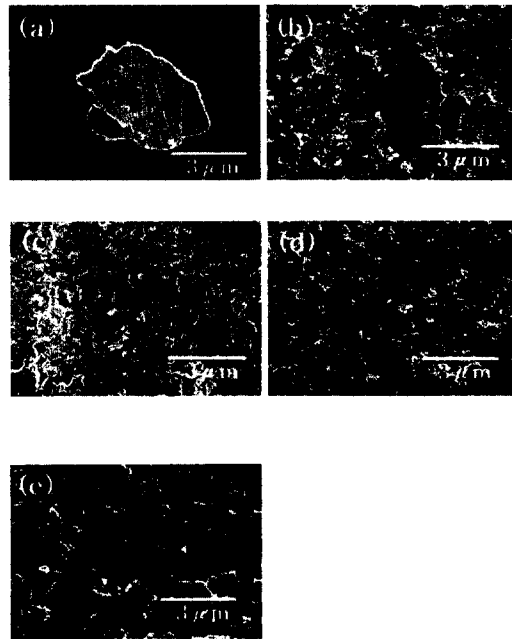


Fig. 6 SEM micrographs of tested ball surfaces under various relative humidity conditions(plasma modified, hydrophobic)

(a) RH 0% (b) RH 30% (c) RH 50% (d) RH 80% (e) RH 100%.

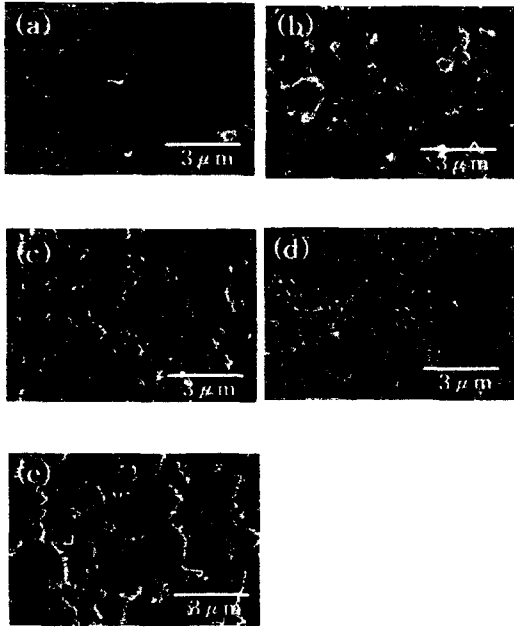


Fig. 7 SEM micrographs of tested track surfaces under various relative humidity conditions(plasma modified, hydrophobic)
 (a) RH 0% (b) RH 30% (c) RH 50%
 (d) RH 80% (e) RH 100%.

3-3. 친수성 표면의 구름저항 거동

Figure 8 에서 알 수 있듯이 C_2H_2/N_2 의 비를 9/1로 조절하여 플라즈마 개질 처리한 은 코팅 면은 젖음각 측정결과 30° 이하의 값을 나타내었다. 즉, 은 코팅 표면은 완전히 친수성(hydrophobic)으로 변화되었음을 알 수 있다. 따라서 물질 전이부로 적층되는 은 박편들 간의 모세관력(capillary force)은 개질처리하지 않은 경우보다 상대적으로 클 것으로 판단되었다.

기계적 물성 변화여부를 검증하기 위하여 진공조건에서 실험한 결과, Fig. 3 및 Fig. 8에서 알 수 있는바와 같이 초기 및 안정구간의 구름저항은 유사한 값을 나타

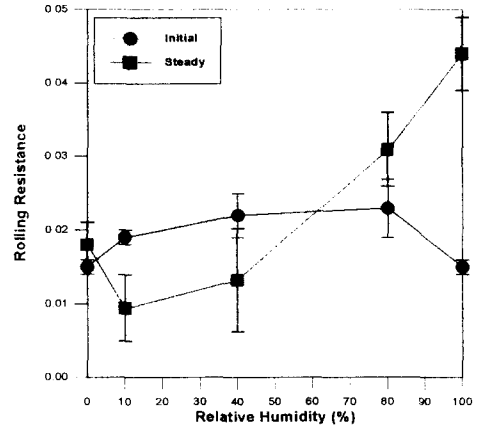


Fig. 8 Rolling resistance vs. relative humidity of silver coated specimen (plasma modified, hydrophilic).

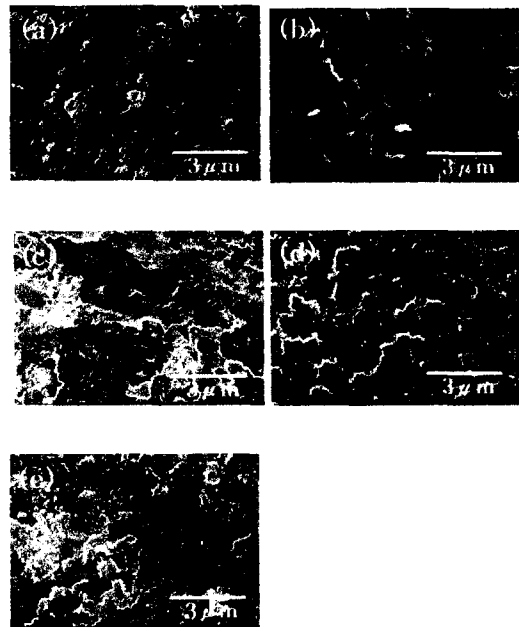


Fig. 9 SEM micrographs of tested ball surfaces under various relative humidity conditions(plasma modified, hydrophilic)
 (a) RH 0% (b) RH 10% (c) RH 40%
 (d) RH 80% (e) RH 100%.

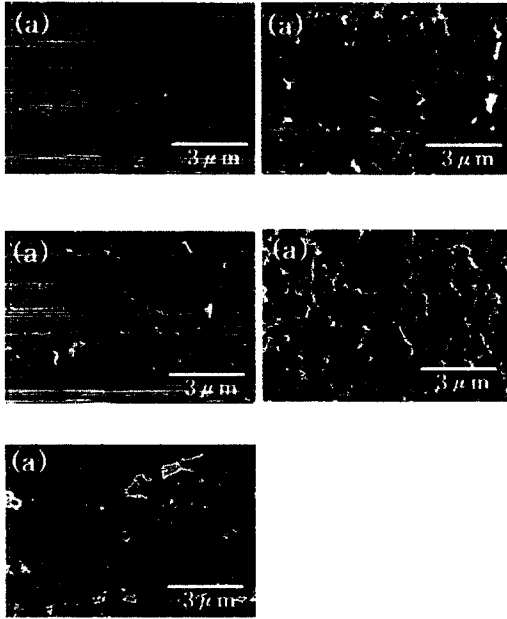


Fig. 10 SEM micrographs of tested track surfaces under various relative humidity conditions(plasma modified, hydrophilic)
 (a) RH 0% (b) RH 10% (c) RH 40%
 (d) RH 80% (e) RH 100%.

내었음을 알 수 있었으며 따라서 플라즈마 개질처리는 코팅층의 기계적 물성에 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있었다.

상대습도를 변화시키면서 건식 구름시험한 결과 상대습도 10%(건조공기) 조건에서 안정화구간의 구름저항이 최소치를 나타내었다. 이는 플라즈마 개질처리되지 않은 시편의 실험(Fig. 3) 시 상대습도 30%에서 최소치를 나타낸 것과 비교할 때 상대적으로 낮은 상대습도 조건에서 안정화 구간의 구름저항이 최소치를 나타내었음을 보여주고 있다. 또한, 상대습도 10%의 실험조건에서 물질전이가 가장 안정적으로 일어났음을 예측할 수 있는데

이는 실험 후 SEM으로 접촉 표면을 관찰한 결과(Fig. 9, Fig. 10) 에서도 확인할 수 있었다.

3-4. 고찰

3-4-1. 은 박편의 입자영김에 미치는 흡착습기의 영향

볼과 트랙의 접촉과 습기의 존재를 고려한 경우 표면에너지의 변화만으로는 습도증가에 따른 물질 적층 경향의 증가를 설명하기 어려우며 이러한 현상을 설명하기 위해서는 습기 존재 시 물질 적층 계면에서 나타나는 부가적인 상호작용력의 존재를 설명해야 한다.

Rabinowicz[6], Gao[4,5]등은 표면의 분자층에 의한 상호작용력 중에서 흡착된 습기가 존재할 경우 흡착층의 표면장력(surface tension)에 의하여 미세 표면간의 응착력이 크게 증가 될 수 있음에 주목하였다. 실제로, 물 분자막으로 덮인 표면간에는 흡착층의 표면장력 이외에도 수소 결합력 및 반데르발스력(Van der Waals force)등이 작용 가능하나 이러한 상호작용력의 크기는 물질적층 시의 표면 자유에너지의 변화량 보다 작으므로 적층 현상에 영향을 주지는 못하는 것으로 판단된다.

따라서, 상대습도 증가 시에 나타난 물질 전이부 적층의 증가는 주로 흡착된 습기에 의한 표면장력에 의한 것으로 판단된다. 이때, 이러한 주장을 논리적으로 뒷받침하기 위해서는 다음과 같은 두가지 사항에 대한 타당성이 검증되어야 한다.

(1) 플라즈마 처리하지 않은 시편의 경우, 상대습도 30% 이상에서 물질적층 경

향이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 이 경우, 입자의 표면에 흡착된 증기층은 표면장력을 일으키기에 충분할 정도의 두께를 가져야 한다.

(2) 흡착층의 표면장력에 의한 적층 입자간 인력의 증가량은 물질 적층 시 나타나는 표면에너지의 변화량보다 커야 한다.

Gao[4]는 접촉 전기저항(electric contact resistance) 측정법을 이용하여 상대습도 50% 이상에서는 표면에 흡착된 습기층의 두께가 표면장력을 일으키기에 충분한 두께임을 확인하였다. 또한, Andoh[8,9]는 STM(scanning tunneling microscope)을 사용하여 습기분자는 상대적으로 고 에너지부인 표면결함(surface defect)들에 먼저 흡착되며 독립적으로 발생된 습기 흡착부위들이 상대습도 50% 이상에서 서로 연결되기 시작함을 보였다. 따라서 포화 수증기상태 보다 낮은 습도에서도 미시적 표면간의 접촉에서는 흡착된 습기에 의한 표면장력의 작용이 가능하다고 판단된다.

흡착된 습기에 의한 표면장력에 의해 증가되는 미세 표면간의 인력은 Fig. 11과 같이 정성적으로 고찰할 수 있다. 두 미세 박편의 사이에 흡착 습기에 의한 연속층(continuous layer)이 존재한다고 가정하고 일축 인장에 의하여 두 박편을 분리하려 할 때, Fig. 11에서 나타난 바와 같이 흡착 습기층에 의한 두 박편간의 부가적인 인력(ΔP)이 발생하게 된다. 이러한 인력은 Fig. 11과 같이 두 박편을 수직방향으로 분리하려 할 때 나타나는 흡착 습기에 의한 표면장력에 의하여 나타나게 되며 그 크기는 식 (2)와 같이 나타나게 된다.

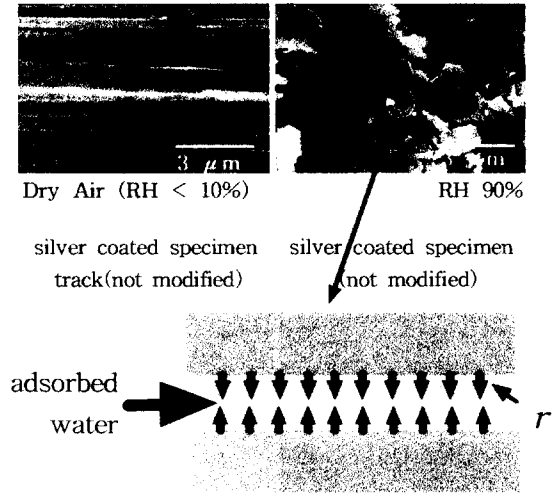


Fig. 11 A model for the interaction force between particles caused by the surface tension of adsorbed humidity layer.

$$\Delta P = \frac{\text{attractive force}}{\text{unit area}} = \frac{\gamma}{r} \quad (2)$$

여기에서, γ 는 습기의 표면에너지이며 잘 알려진 바와 같이 이 값은 약 70 erg/cm^2 정도이다. r 은 두 평판 사이의 습기층의 곡률 반경이다. 이때, r 은 물분자 수십개 이내의 층 두께를 가지게 되는데 [5], 물분자층 한 개의 두께는 약 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ 이므로 r 값은 10^1 nm 정도의 차수(order)를 가지게 된다.

따라서 흡착증기의 표면장력에 의해서 나타나는 두 박편간의 단위 면적 당 인력은 표면에너지의 변화보다 비교할 수 없을 정도로 큰 값을 나타냄을 알 수 있었다.

이상에 의하여 앞서 제시한 두가지 사항은 타당하다고 판단되며 이로부터 상대

습도 증가 시 나타나는 적층 경향성의 증가는 흡착된 습기의 표면장력에 의해 나타나는 부가적 인력에 영향받음을 알 수 있었다.

3-4-2. 플라즈마 개질된 은 코팅 시편의 실험결과 고찰

개질 처리하지 않은 은 코팅 시편의 경우 상대습도 30%에서 안정구간의 구름저항이 최소값을 나타냈으나 플라즈마 개질 처리에 의하여 은 코팅 표면을 소수성으로 변화시켜 실험 한 결과 상대습도 80%에서 안정구간의 구름저항이 최소치를 나타내었다. 이는 은 박편의 표면이 소수성을 보임에 의하여 흡착습기와의 젖음각이 증가되어, 흡착습기에 의하여 나타나는 응착력이 저하됨에 의하여 나타나는 현상으로 사료된다.

플라즈마 개질 처리에 의하여 은 코팅 표면을 친수성으로 변화시켜 실험 한 결과 상대습도 10%에서 안정구간의 구름저항이 최소치를 나타내었다. 이는 은 박편의 표면이 친수성을 보임에 의하여 흡착습기와의 젖음각이 증가되어, 흡착습기에 의하여 나타나는 응착력이 저하됨에 의하여 나타나는 현상으로 사료된다.

따라서, 은 코팅 표면을 소수성 및 친수성으로 변경시켜 실험한 결과 흡착습기가 은 박편들의 입자응집(particle agglomeration)을 변화시켜 접촉평탄부(contact patch)의 두께 및 구름저항에 영향을 미친 것으로 사료된다.

4. 결론

이상과 같은 실험과 분석을 통하여 다

음과 같이 결론을 도출하였다.

1. 개질 처리하지 않은 시편편의 실험결과 상대습도 30%에서 코팅층 파손 후 안정화가간의 구름저항이 최소값을 나타내었다.

2. 플라즈마 개질에 의하여 소수성으로 처리된 은 코팅 시편의 실험결과 개질처리하지 않은 시편의 경우와는 달리 상대습도 80%에서 안정화 구간의 구름저항이 최소값을 나타내었다.

3. 플라즈마 개질에 의하여 친수성으로 처리된 은 코팅 시편의 실험결과 개질처리하지 않은 시편의 경우와는 달리 상대습도 10%에서 안정화 구간의 구름저항이 최소값을 나타내었다.

4. 플라즈마 개질 처리된 은 코팅 시편의 실험결과 상대습도의 변화는 흡착습기의 모세관력에 의하여 발생하는 은 박편간의 응착력에 영향을 미치며, 이로 인하여 은박편의 응집 및 변형에 의하여 나타나는 접촉평탄부의 형상 및 두께가 상대습도에 따라 변화하여 구름저항에 영향을 나타내었음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. M. R. Hilton and P. D. Fleischauer, "Applications of Solid Lubricant Films in Space", Surface and Coatings Technology, 54/55, pp. 435-441, 1992.
2. S. K. Ganapathi and T. A. Riener, "Slider Overcoats for Enhanced Interface Durability in Magnetic Recording Applications", J. Tribology, Vol. 117, pp. 86-93, 1995.

3. Y. C. Tai and R. S. Mueller, "IC-Processed Electrostatic Synchronous Micromotors", *Sensors and Actuators*, Vol. 20, pp. 49-55, 1989.
4. C. Gao, D. Kuhlmann-Wilsdorf and M. S. Bednar, "On the Tribological Behavior of Adsorbed Layers, Especially Moisture", *Wear*, Vol. 149, pp. 297-312, 1991.
5. C. Gao, D. Kuhlmann-Wilsdorf and D. D. Makel, "Moisture Effects Including Stiction Resulting from Adsorbed Water Films", *Trans. ASME*, Vol. 114, pp. 174-180, Jan. 1992.
6. E. Rabinowicz, *Friction and Wear of Materials*, 2nd Edition, pp. 28-31. 1995.
7. 양승호, 공호성, 윤의성, 김대은, "연금속 박막이 코팅된 베어링의 구름 저항 거동에 미치는 분위기의 영향에 대한 실험적 고찰", *한국윤활학회지*, 제14권, 제3호, pp. 1-8, 1998.
8. Y. Andoh, R. Kaneko, S. Oguchi and I. Sugimoto, "Observation of Water Clusters Adsorbed on Solid Surfaces (1st Report)-Influence of Temperature and Humidity", *J. Jpn. Soc. Tribol.*, Vol. 38, pp. 825-831, 1993
9. Y. Andoh, R. Kaneko, S. Oguchi and I. Sugimoto, "Observation of Water Clusters Adsorbed on Solid Surfaces (2nd Report)-Shape Change of Clusters with Ambient Gas Pressure", *J. Jpn. Soc. Tribol.*, Vol. 38, pp. 832-835, 1993.