

윤 활 기 술



潤滑關聯技術의 最近動向

중앙대학교 이공대학명예교수
강 용 식 박사

지난호에서는 윤활유의 장래 품질개선방향에 대해서 살펴보았으나 이어서 여기에서는 최근의 윤활관련기술중에서 특히 고부가가치 그리이스와 내마모성막으로서의 초경질막에 대해서 조사해보기로 한다.

1. 고부가가치 그리이스

기계장치, 설비의 고성능 및 고효율화, 근년의 우주기기, 원자기기에의 적용등 그리이스가 사용되는 환경은 다양화되고, 또 가혹도가 증가하고 있다.

한편 그리이스에는 복잡한 윤활기구가 불필요하고, 소량으로도 윤활이 가능한 이점이 있으며, 설치비나 보수비도 적어서 그리이스에서는 목적달성이 가능하면 고가의 원료나, 새기술을 받아들여가기가 쉽다는 일면도 있어서, 윤활유에 비해서 가혹한 사용환경에 적응하는 고부가가치 그리이스가 널리 일반산업에도 확대되고 있다.

(1) 최근의 고부가가치 그리이스

그리이스의 내환경성능은 증주제와 기유에 의존하는 바가 커서, 그리이스의 역사는 이 증주제와 기유의 연구, 개발의 역사라고 해도 과언이 아니다. 즉 1950년대에서 1960년대에 걸쳐서 그와 같은 연구가 활발하게 이루어져서 눈부신 발전을 보인 시기이고, 1970년대를 그때까지의 개발에 대한 반성과 개량의 시기라¹⁾하면 1980년대 즉 최근 10년간은 고부가가치 그리이스가 실용화되어 놀랄만한 속도로 확대된 시기라 하겠다.

물론 실용화되어 사용이 확대하기 위해서는 가혹한 환경에 적용 가능하다는 것만으로는 불충분하고 큰 결점이 없는 것이 필요하다. 이 조건에 적합하지 않아서 실용화에 이르지 못한 그리이스

의 종류도 많다.

a) 요소계 그리이스

요소계 그리이스는 분자내에 요소기(-NHCONH-)를 갖는 화합물을 증주제로 한 그리이스이다. 요소계 증주제의 최대의 특징은 비누계의 증주제와는 달리, 기유의 산화의 접촉적 작용을²⁾ 하지 않기 때문에 고온하에서 수명이 길다는 것이다. 이들 요소계 그리이스의 특징을 표1에 실었다. 요소계 증주제는 그림1에 나타내듯이 분자내의 요소기의 수에 따라서 대별되고, 또 디유레아는 말단기의 종류에 의해서 세분이 된다.

이들 요소계 증주제의 전자현미경(TEM)사진을 그림2에 실었다. 그림1, 2에서 알 수 있듯이 요소화합물의 조합은 무한하며, 그리이스의 레올로지적 성질의 일단을 정하는 증주제 입자형태도 크게 다르다. 따라서 증주제의 분류에서는 비누계와 같이 요소계로 대별하는 것이 적당하다.

처음 발표된 요소계 그리이스는 1954년에 E.A. Swakon³⁾에 의한 것이며, 실리콘유 및 에스테르유를 기유로 하는 방향족 디유레아이다. 그후 1966년에 J.L. Dreher⁴⁾에 의해서 디유레아 그리이스보다 산화안정성, 고온윤활수명이 우수하다고 하여 테트라유레아 그리이스가 발표되어, 그후

표1. 요소계 그리이스의 특징

- | |
|-------------------------------|
| 1. 적점이 높다. |
| 2. 산화안정성이 우수하다. |
| 3. 열, 물 환경하에서도 기계적 안정성이 우수하다. |
| 4. 점착성, 내누설성이 우수하다. |
| 5. 내마모성, 내프랫징성이 우수하다. |

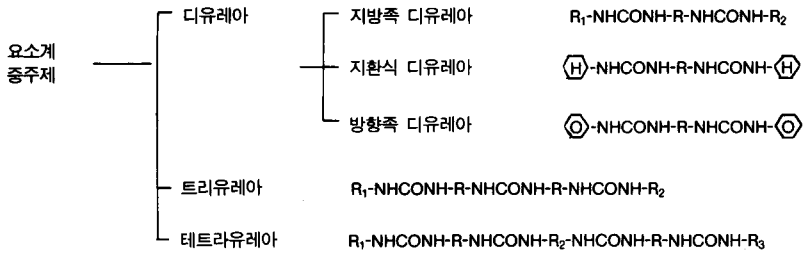
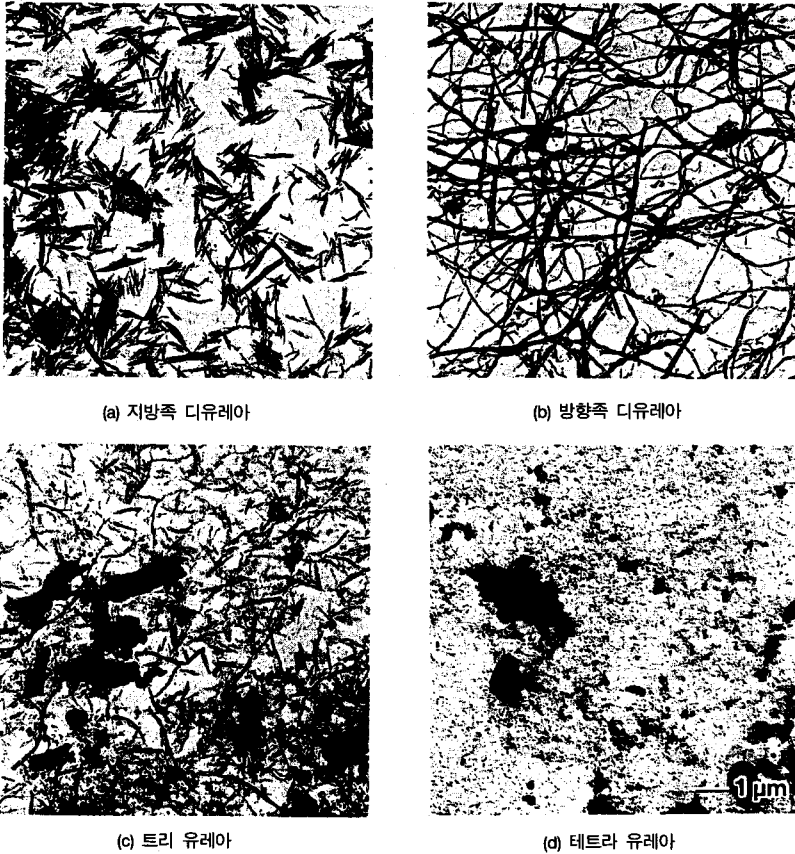


그림1. 요소계 증주제의 분류(구조식과 대표예)



(a) 지방족 디유레아

(b) 방향족 디유레아

(c) 트리 유레아

(d) 테트라 유레아

그림2. 요소계 증주제의 투과전자현미경사진(대표예)

의 미국의 유레아계 그리이스의 주류가 되었다.

한편 일본에서는 1974년에 가게야마등⁵⁾에 의해서 트리유레아 그리이스가 발표되어 최초로 요소계 그리이스가 상품화되었다. 1980년대에 이르러서 디유레아 그리이스가 재평가되어 현재 일본에서의 주류가 되고 있다.

미국과 일본의 차이는 그의 주류가 되고 있는

유레아의 상이에 있을뿐만 아니라 그의 생산량의 차이도 크다.

일본에 있어서는 1980년 이후 제철설비용 그리이스⁶⁾, 자동차 호일베어링 그리이스⁷⁾, 등속조인트 그리이스⁸⁾, 고온, 고속 베어링용 그리이스등에 요소계 그리이스가 채용되고 있다.

그것들이 그리이스용도의 대표이며, 사용량도

크기 때문에 요소계 그리이스의 생산량이 크게 증가하였다. 일본에서는 요소계 그리이스의 생산량이 견실하게 증가하여 1990년대는 전그리이스 생산량의 12.9%를 차지하기에 이르고 있으나 미국에 있어서는 요소계 그리이스보다는 복합리튬그리이스의 증가가 눈에 띈다. 미국에 있어서의 요소계 그리이스 부진의 이유는 불명하나, 미국에서 요소그리이스라 하면 테트라유레아 그리이스인 것이 우선 생각된다. 테트라유레아 그

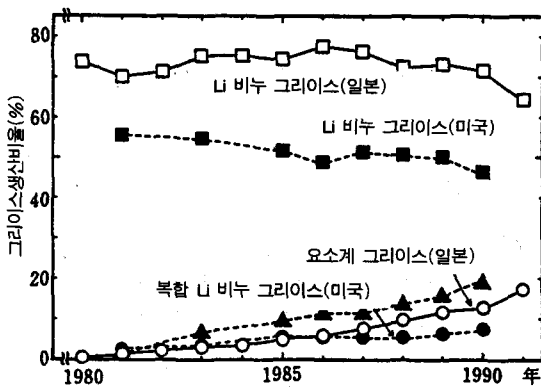


그림3. 미국과 일본의 그리이스 생산비율

리이스는 조성상 그리이스로부터 차이가 커지기 쉽고, 또 전단안정성이 나쁘고, 베어링에 썼을때에 음향특성이 떨어지는 결점등이 지적된다.

더우기 미국에 있어서의 요소계 그리이스의 원료비가 복합리튬 그리이스에 비해서 고가이고, 또 원료의 독성에 관한 인식의 차이도 그 이유로 생각이 된다.

일본에 있어서는 디유레아 그리이스에 대해서 상품개발뿐만 아니라 기초적인 연구에는 주력을 하고 있다. 엔도등¹⁰⁾은 대표적인 지방족 디유레아인 OUDM(4, 4'-Bis(3-octylureide) diphenyl methane)의 구조해석을 시도하고 있다. 그 결과 OUDM은 결정화하고 있으며 가역적인 α 형과 β 형의 2개의 다형이 있는 것을 확인하고 있다. 이 2개의 결정계에 대해서 분자배향을 명백히 하고 격자정수를 결정하였으나, 증주제구조와 그리이스의 물성의 상관성에 대해서도 다음

과 같이 고찰을 하고 있다.

즉 OUDM은 일반적인 비누계 그리이스와 같이 증주제 입자의 결합으로 구성되는 망상구조중에 모세관의 힘으로 기유를 보존하고 있는 것, 증주제입자의 길이방향의 결합력이 비누계 증주제에서는 Van der Waals력인데에 대해서 OUDM은 수소결합으로 배열하고 있기(그림4, 5). 때문에 내열성이나 전단안정성이 우수하다는 것이다.

또 기무라등¹²⁾은 요소계 그리이스로 윤활된 베어링의 마모가 적은 것에 주목해서 베어링 전동면의 분석을 하고 있으며, 그 결과 접동면에 요소화합물이 부착하고 있는 것을 확인하고, 그것의 완충제적 역할에 의해서 금속접촉이 방지되

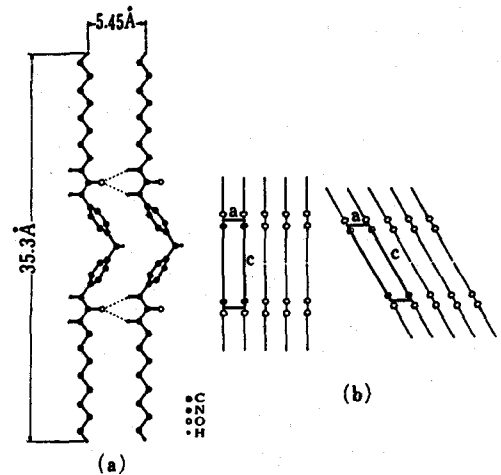


그림4. OUDM의 분자배열[(a) : (100면), (b) : (010면)]¹⁰⁾

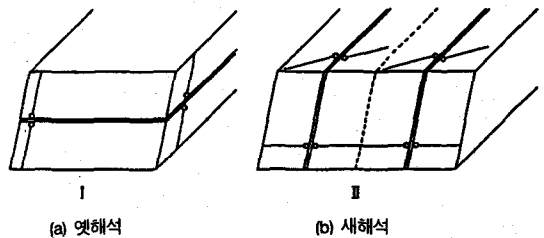


그림5. Na비누의 결정구조¹¹⁾ ○- : 비누 분자, ○ : 극성기, - : 탄화수소쇄기

고, 베어링표면에 약 100nm의 철산화층이 형성되어 내마모성 피막이 되고 있는 것을 확인하고 있다.

스스기등¹³⁾은 디유레아 그리이스는 열열화의 결과로 경화에 이르나 그것은 증주제가 탈수반응에 의해서 카르보다이미드가 되는 때문이라고 말하고 있다(그림6).

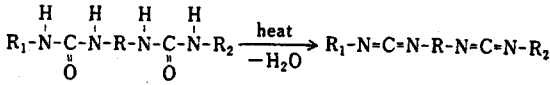


그림6. 디유레아의 열열화식

또 이 열화속도는 지방족 디유레아가 가장 빠르고, 다음이 지환족 디유레아가 되고 가장 늦은 것이 방향족 디유레아라고 말하고 있다.

b) 불소계 그리이스

불소계 그리이스는 기유에 불소화유를 사용한 그리이스의 총칭이며, 현재에는 그 불소화유는 PFAE(Perfluoro alkylpolyether)를 지칭하는 경우가 대부분이다. 불소계 그리이스의 특징은 표2와 같다.

표2. 불소계 그리이스의 특징

1. 불연성이고, 내산소성이 우수하다.
2. 내연성, 내산화성이 우수하다.
3. 독성이 거의 없다.
4. 내약품성이 우수하다.
5. 일반의 유기용제에는 거의 용해하지 않는다.
6. 고무, 수지에 악영향을 주지 않는다.
7. 전기절연성이 우수하다.
8. 분해해도 슬러지를 발생하지 않는다.

PFAE는 1960년대초에 미국의 dupont사에 의해서 개발되었으며, 그의 우수한 성능을 갖는 윤활유를 그리이스의 기유로 하기 때문에 1967년에 아메린, FEP¹⁴⁾, 질화붕소¹⁵⁾, PTFE¹⁶⁾등의 증주제의 검토가 이루어졌다.

증주제로서는 PFAE의 우수한 성능을 손상치 않는 것이 필요하며, 또 PFAE는 거의 모든 유

기물을 용해하지 않기 때문에 상기한 내열성이 우수한 분체를 중심으로 검토가 되었다. 그후 1970년에 J.T. Skehan¹⁷⁾이 PTFE를 증주제로 한 그리이스의 제조법과 실용성능에 대해서 종합하고 있다.

그후 증주제는 PTFE가 주류가 되었다(이하 이 조합을 불소계 그리이스라 칭함). 그러나 당초에는 항공우주, 군수관련 용도로 개발이 추진되어서 대단히 고가로 일반산업에의 사용등은 생각되지 못하였다. 1980년대에 들어와서 특히 일본에서의 기계의 고신뢰성의 추구, 정비불필요화등에서 고풍기⁹⁾, 도장건조로의 오우버헷 콘베어 트롤리¹⁸⁾, 콜게터머신의 싱글페서베어링, ECVT의 전자클러치²⁰⁾등에 불소계 그리이스가 채용되어, 일반산업에서의 사용이 확대하였다. 최대의 문제였던 가격도 수요에 따라서 하강하고 있으며, 확대경향은 계속추세에 있다.

현재 시판되고 있는 PFAE는 구조에 의해서 4종으로 대별된다.²⁰⁾ 불소계 그리이스의 성상은 이 PFAE의 종류에도 의하나 습식법과 건식법으로 대별되는 PFAE의 분산방법에 따라서도 크게 달라진다.

습식법이란 PTFE분산액(7.5%농도, 트리클로로트리프로로에탄용매)를 기유의 PFAE와 혼합, 그후 용매를 제거하는 방법이다.

PFAE가 일차입자에 가까운 모양으로 PFAE 중에도 존재함으로 균일한 분산계가 된다. 전술한 J.T. Skehan의 제조방법이 이것이다.

한편 건식법은 PFAE의 미립자를 PFAE에 그대로 혼련하는 것으로서, PFAE의 대부분이 응집하여 있게 된다.

표3에 시판 불소계 그리이스의 시험결과를 실었다. 습식법의 불소계 그리이스는 셀룰시험에서의 열화가 심하며, 그것은 전단에 의해서 분산계가 붕괴되어 PTFE가 2차 응집해서, 비표면적이 작아져서 증주력이 부족하게 된 결과로 생각된다.

ASTM D1741의 베어링윤활 수명시험에서도 베어링으로부터의 누설이 확인되고 있어서, 단 수명의 주원인으로 생각이 된다.

한편 건식법의 그리이스 C는 셀룰시험에서 경

표3. 시판불소계 그리이스의 시험결과

	시판품A (습식법)	시판품B (습식법)	시판품C (습식법)
PFAE동점도(40°C, mm ² /s)	240	400	400
PTFE함량(wt%)	15.3	38.0	36.0
방 청 제	NaNO ₂	NaNO ₂	NaNO ₂ 벤조트리아졸
주 도(ow/60w)	279/286	272/271	278/279
이유도(200°C, 24h, %)	13.3	6.1	12.1
셀룰(ow/60w, 200°C, 24h)	380/385	243/233	159/123
ASTM D1741준거			
베어링윤활수명(210°C, h)	220	600	470

*A~C의 기유는 모두 분지상 PFAE

화가 커서, 불소계 그리이스에 대한 첨가제의 사용이 어려움을 나타낸다.

(2) 극한환경하에서의 그리이스의 적용

a) 고온환경

300°C를 넘는 고온하에서는 고체윤활제나, 연질금속분말을 많이 함유하는 그리이스가 쓰이는 경우가 있다. 이 경우에 윤활의 주역은 고체윤활제나, 금속분말이며, 유체윤활을 목적으로 한 소위 그리이스윤활과는 다르다. 그리이스윤활이 가능한 것은 250°C이하의 온도영역이며 현재로서 이 영역에서 쓸 수 있는 그리이스는 불소계 그리이스뿐이다.

표4에 시판그리이스에 의한 베어링 윤활수명

표4. 시판그리이스의 베어링 윤활수명 시험결과

	A	B	C	D	E	F*
증 주 제	L _i (12-OH) 스테아레이트	L _i (12-OH) 스테아레이트	지방족 디유레아	지환족 디유레아	방향족 디유레아	PTFE
기 유	광 유	폴리올 에스테르	광 유	폴리올 에스테르	알킬디페닐 에테르	분지상 PFAE
ASTM(150°C)	80	1000	420	1040	1640	-
D1741(180°C)	-	-	-	240	560	-
베어링윤활(190°C)	-	-	-	60	320	-
수 명, h (210°C)	-	-	-	-	-	1000

*습식법, 첨가제 함유없음.

시험결과를 실었다. 불소계 그리이스에 이어서 내열성이 우수한 그리이스는 알킬디페닐에테르(ADE)를 기유로 한 방향족 디유레아 그리이스이다. 방향족 디유레아가 디유레아중에서 가장 열안정성이 우수함은 이미 말하였거니와 기유인 ADE도 내열성, 산화안정성이 우수한, 두드러진 결점이 없는 비교적 새로운 합성유이다. 이 형의 그리이스는 지금까지의 에스테르유나 합성탄화수소유를 기유로 한 그리이스로서는 대응이 어려웠던 180°C부근의 윤활의 가능성을 개척하였다.

최근에는 고온, 고속조건을 대표인 자동차전장품의 베어링용 그리이스로 정착하고 있다. 그 외에 구체적인 용도에 대해서는 내용이 상세한 책⁹⁾이 있으나, 200°C를 넘는 용도에서는 불소계 그리이스, 그 이하의 고온환경에서는 합성유-유레아계 그리이스의 사용이 일반적이다.

b) 저온환경

그리이스의 저온특성은 쓰이는 기유의 종류로 크게 달라진다. 그것은 저온에 의한 기유의 점도 증가가 그리이스의 벌크의 유동저항을 증대시키기 때문이다. 그리이스의 유동저항은 함유하는 고체량, 즉 증주제의 양에도 의존하기 때문에 같은 주도라도 증주제량이 적은 그리이스, 같은 증주제의 경우에는 연질의 그리이스쪽이 저온유동성이 우수하다. 호시노²¹⁾는 로울러베어링의 저온토크에 대해서는 그 그리이스의 벌크의 유동저항 이외에 비뉴턴성이나, 틱소트로피성의 정도

에 의해서 정해지는 째새의 발생이 관여하는 것을 보고하고 있다.

또 현상으로는 저온용 그리이스로서 디에스테르유를 기유로 하는 리튬비누계 그리이스가 일반적이다.

c) 진공환경

그리이스의 내진공성도 액체성분인 기유의 성능에 의존하는 바가 크다. 진공환경에서는 유분의 증발이나, 아웃가스의 발생이 문제가 되는 것으로서, 이것이 기기의 기능을 저하시키는 경우나, 환경의 오염이 되어서는 안되는 경우에는 유분이나 아웃가스의 발생이 본질적으로 피할 수 없는²¹⁾ 그리이스 유회용은 적합치가 않다. 그러나 그것들이 특별히 문제가 안되는 경우에는 그리이스는 상당한 장기간 사용에 견딘다.

그 예로서 NASA에서 이루어진 진공중의 그리이스의 평가²²⁾가 유명하다. 이 시험에서 가장 좋은 결과를 나타낸 것은 불소계 그리이스이다. 이 그리이스의 기유는 직쇄상의 구조를 갖는 PFAE로서 분자량이 크고, 대단히 낮은 증기압을 갖는 것이다.

그러나 이 NASA의 시험과 같은 진공환경하에서의 그리이스 평가는 그리 많지 않고, 그리이스나 기유의 증기압도 미리 구해둔 경우도 적기 때문에, 그리이스 선정에 있어서 기준에 곤란을 겪는 경우가 많다. 이러한 경우에는 고온용 그리이스 선정의 응용이 생각된다. 이것은 진공에 의한 증발이 계면의 기름분자의 제외에의 이탈이라는 뜻에서는 고온환경과 같으며, 고온환경에서의 산화나 열분해를 생각하지 않아도 된다.

NASA의 시험결과에도 증발량의 다소는 있으나, 불소계 그리이스 이외의 합성유계, 팜유계 그리이스로 유회수명을 다한 것도 있다. 따라서 진공도, 온도가 낮으면 다른 합성유를 사용한 그리이스도 충분히 사용이 가능하다.²⁴⁾

d) 방사선환경

유회유의 내방사선성은 나가니시등^{25, 26)}에 의해서 자세하게 조사되어 있다. 진공중, 공기중, 산호취입조건하의 조건에서 각종 유회유에 $60\text{Co}-\gamma$ 선을 조사하여, 점도변화, 전산가, G값등을 측정하고 있다.

그 결과 분자중의 방향환농도가 클수록 내방사선성이 좋아지고, 테트라페닐에테르가 가장 우수하다. PFAE는 비중, 점도가 저하하고 붕괴형을 나타내어 내방사선상은 좋지 않았다. 또 아라가와등²⁷⁾은 이 테트라페닐에테르를 기유로 해서 유기화 벤토나이트 증주체에 의한 내방사선 그리이스를 개발하였다.

엔도등²⁸⁾은 시판그리이스에 $60\text{Co}-\gamma$ 선을 조사해서 내방사선성은 조사하고 있다. 그 결과 비교 그리이스중에서는 가장 방향환 농도가 큰 ADE 기유의 그리이스가 우수하고, 또 증주체의 종류도 크게 영향을 받는 것을 알았다.

다시 ADE를 기유로 하고, 증주체를 변경한 그리이스를 시작, 평균한 결과를 표5에 실었다.²⁹⁾ 시험후 그리이스의 기유의 점도변화, 산가에는 큰 차이가 보이지 않았기 때문에 리튬비누, 지환식 디유레아 그리이스의 견화는 열화된 기유와 증주체의 상용성의 변화에 의하는 것, 유기화 벤트나이트 그리이스의 연화는 발생가스 분석결과에서 벤트나이트의 아민계 표면피막의 분해에 의하는 것으로 고찰하고 있다.

한편 지방족 디유레아, 방향족 디유레아 그리이스는 $6 \times 10^6 \text{R}$ 의 조사로서도 그리이스상을 유지하고, 액상, 고상으로 2상분리한 리튬비누나 유기화 벤토나이트 그리이스에 비해서 내방사선성을 나타낸다.

(3) 극한 환경하에서의 그리이스의 장래 동향
그리이스의 장래동향 예측은 대단히 어렵다. 그것은 1980년의 단계¹⁾에서는 요소계 그리이스중에서 디유레아 그리이스가 대두하여 내열분야를 석권하고 있는 것과 불소계 그리이스의 사용이 일반산업에까지 확대될 것은 예상되지 않았던 것으로도 짐작이 된다.

그러나 극한환경하에서 적용되는 그리이스는 우선은 요소계와 불소계의 2종의 그리이스가 중심이 되어서 전개될 것으로 생각이 된다. 요소계 증주체는 무한한 조합이 가능하며, 그중에서도 각 환경에 최적의 증주체의 검토는 아직 계속되고 있으며, PFAE도 현재 어떤 종류중에서의 도태, 새로운 종류의 출현등이 생각되어, 보다 고성능의 요소계 그리이스, 불소계 그리이스의

표5. 시작 그리이스의 내방사선 시험 결과

	A	B	C	D	E
증 주 제	Li(12-OH) 스테아레이트	유기화 벤토나이트	지방족 디유레아	지환식 디유레아	방향족 디유레아
기 유	알킬디페닐에테르유 40°C 동점도 99.7mm ² /s, 산가 0.00mgKOH/g				
주도 ow/60w	285/286	276/274	279/274	280/285	289/287
적점 °C	205	284	287	261	284
2×10 ⁶ R 조사후					
주도 ow/60w	315/381	440<	275/291	368/394	318/314
적점 °C	197	290	281	261	274
추출유동점도 mm ² /s	123.9	131.3	124.7	128.8	122.2
추출유산가 mgKOH/g	0.39	0.51	0.39	0.38	0.39
발생가스량*(1)	230.1	202.5	200.0		145.5
(1.42×10 ⁷ R)(2)	30.2	144.1	22.2	—	21.5
μℓ/g (3)	25.2	33.5	15.9		17.9

* (1) 액체질소트랩(-196°C)에서 잡히지 않은 성분(H₂, CH₄)

(2) 액체질소트랩에서 잡혀서 응축되기 쉬운 성분(H₂O, 알콜, 아민등)

(3) 액체질소트랩에서 잡혀서, 응축되지 않은 성분(CH₄이외의 탄화수소)

추구는 아직 도중에 있다고 생각되기 때문이다.

또 신규의 증주제 개발은 그리이스에 있어서는 불변의 과제이다. OUDM의 구조해석에서도 재 확인되었듯이 증주제의 성능은 증주제 입자(결정)구조에 기인하는 바가 크다. 그러한 관점에서의 분자설계에 의해서 지금과는 전연 다른 형의 증주제의 개발도 기대가 된다.

2. 내마모성막

과학기술의 발전에 따라서 기구부품이 대상으로 하는 환경은 급속하게 확대되고 있다. 그 때문에 크린룸, 진공, 고속, 고하중, 고, 저온, 방사능이나, 반응가스 분위기중등의 가혹한 환경 하에서 쓰이는 기구부품의 신뢰성을 확보하는 것이 과제가 되고, 그와 같은 가혹조건에 있어서의 내마모성이 요구되고 있다.³⁰⁾

한편 정보산업분야의 각종기계, 장치등의 고성능화, 소형화에 따라서 미소량의 마모, 미소한 마찰력 변동이 문제가 되어서 트라이볼로지특성에 관한 극표면층의 중요성이 증대하고 있다.^{31,32)}

이들의 요구에 대해서는 종래의 윤활유로서는 비산등으로 쓸 수가 없다. 한편 종래의 고체윤활막과 같이 막내부의 전단강도가 작은 것을 이용한 소위 자기회생형의 막으로는 쉽게 제거할 수가 있다. 그 때문에 새로운 내마모성과 윤활성을 겸비한 막이 필요하게 된다.³³⁾

(1) 내마모성막

내마모성막을 형성하고자 하는 경우에 사용조건에 있어서의 마모메카니즘을 이해할 필요가 있다. 어떤 조건에서 쓰면 우수한 내마모성을 나타내는 막이 다른조건에서는 최악의 특성만을 나타내는 경우가 많이 있다. 이것은 각각의 조건에 있어서의 마모의 주요인자가 달라져서 각각 다른 메카니즘으로 마모가 생기고 있기 때문이다. 따라서 사용환경조건에 있어서의 마모형태를 파악할 필요가 있다.

경질막은 일반적으로 소성유동압이 크고, 아브레시브마모가 적으며 응착마모도 감소하므로 내마모성막으로 적합하다.

내마모성막에는 굳기 이외에도 열역학 안정성

이 요구된다. 또 기관과의 밀착력, 막의 내부응력등도 내마모성에 영향을 준다. 내구성을 얻기 위해서는 마찰시의 전단응력을 낮추기 위해서 마찰이 낮을 것이 요구된다.

내마모성재료로서 각종산화물, 질화물, 탄화물, 붕화물 예컨대 FiN , FiC , SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 등의 경질막에 대해서 고속의 접동부품이나 각종의 가공공구의 용도에 대응하기 위해서 아브레시브, 고온조건에서의 내마모성이 검토되고 있다.

아브레시브마모와 경도의 관계는 근사적으로는 비례관계가 성립된다. 더욱 엄밀하게는 아브레시브마모는 구성재료의 경도비에 따라서 3개의 영역으로 나누어진다.³⁴⁾

고속의 접동요소나 각종의 기계가공공구는 마찰발열에 의해서 고온이 되기 때문에 확산이나 산화등의 열적원인에 의한 마모가 크게 된다. 구체적으로는 화학적 상용성은 온도에 대해서 지수함수적으로 커져서, 고온에서는 화학적 작용에 의한 마모가 급증한다. 화학적인 용해성에서 상대마모량이 예측되고 있다.³⁵⁾

종합적인 내마모성은 아브레시브마모와 화학적 마모의 합으로 구해진다.³⁵⁾ SiC , WC , SiN 은 내아브레시브성이 있다. 그러나 이들의 재료는 철에 대한 화학적 안정성이 낮기 때문에 강철에 가공에는 적당하지가 않다.

한편 화학적으로 내구성이 있는 재료는 거의가 산화물이다. 산화물중에서 Al_2O_3 만이 내아브레시브성이 있어서 강철의 가공에 유효하다. 또 N_3N , H_3C 도 비교적 양쪽의 내마모성이 우수하다.

막재료의 조합도 마모에 중요하며, CVD, PVD등으로 형성된 FiC , FiN , SiC , Al_2O_3 등의 경질막은 그것들끼리나, 철계재료와 마찰하는 경우에 마찰계수가 낮아지고, 마모를 낮출 수가 있다.

마이크로트라이볼로지의 분야에서는 분자, 원자단위의 마모가 문제가 되며, 사용기간중의 마모를 수원자층 이하로 낮추는 것, 즉 실용적 관점에서 마이크로트라이볼로지에 있어서의 재료 마모를 실현하는 것이 필요하다.^{36, 37)}

마이크로트라이볼로지에서는 마찰 1회당 평균적인 마모깊이가 1원자층 이하가 되는 것이 요구되고 있다. 예컨데 파일기억장치, 위성용 안테나 구동기구등에서는 1패스당 상정마모깊이가 원자단위보다 현저하게 적게 되어서 일정회수로 한정하면 원자단위로 물질의 탈락, 이동이 거이 없는 마찰이 실현되고 있다. 종래의 비마모량이란 연속적인 개념이 아니고 원자단위의 마모가 생기는 것으로 생각이 된다. 이 경우의 마모현상은 종래의 마이크로현상과는 달라지는 것으로 생각이 된다.

(2) 초경질막

마이크로트라이볼로지에 있어서의 새로운 내마모성막으로서 다이아몬드, cBN(입방결정 질화붕소)등의 초경질막이 주목이 된다.³⁸⁾ 초경질막의 형성기술의 비약적 진보로 종래 미소한 결정, 분말만으로도 얻어졌던 것이 막으로서 큰면적 및 복잡형상으로 형성가능하게 되었다.

a) 다이아몬드막

다이아몬드막은 주로 마이크로파 플라즈마법, 열필라멘트법, RF플라즈마법등의 CVD법으로 형성된다. CVD법에서는 결정입자에 대응한 다이아몬드의 자형면이 성장하여 표면의 거칠음이 커진다.

CVD에서 형성후 연마된 다이아몬드막의 내마모성이 세라믹스, 단결정 다이아몬드등과 비교하고 있다. 다이아몬드의 경우에는 하중을 다른 세라믹스의 10배 이상에서 시험을 하고 있으나, CVD 다이아몬드막의 마모량은 현저하게 작다.

¹¹⁾ 또 천연다이아몬드, 소결다이아몬드와 비교해도 마모량은 수분의 1로 감소해서 내마모성을 나타낸다.

b) cBN막

입방결정 질화붕소(cBN)는 다이아몬드 다음가는 경도를 갖으며, 더우기 다이아몬드에 비해서 철에 대한 반응성이 적기 때문에 철계금속의 가공공구, 부식환경등에서 쓰는 접동재료로서 기대가 된다. cBN막의 형성은 PVD에서 성공하고 있는 경우가 많으며, 예컨데 이온플레이팅법^{39, 40)} 레이저증착법⁴⁰⁾에 의해서 cBN막이 형성되고 있다.

질화붕소막으로서 결정구조가 다른 cBN, hBN(육방결정 질화붕소막), aBN(무정형 질화붕소막) 및 그들의 적층막에 대해서 마찰특성이 평가되고 있다.

cBN의 마찰계수 변화는 0.2정도로 비교적 작고, 마찰손상은 인정되지 않으며, 상대의 SUS 재의 약간 막면에 응착하고 있다. 이에 대해서 aBN막은 마찰초기에는 cBN과 같은 정도의 마찰계수를 나타내나, 막이 박리되어, 탈락해서 아브레시브로 작용하기 쉽다. hBN막의 마찰계수는 초기부터 약 0.5의 큰 값을 나타내고, 막은 박리, 손상도 생기기 쉽다.

다이아몬드막이 자형을 나타내고 표면거칠기가 큰데 대해서, 자장력기 이온플레이팅법에 의하면 cBN의 평활면을 얻을 수가 있다.

마이크로하중영역에 있어서의 내마모성을 평가하기 위해서 초미소하중 접촉식 표면형상 측정기(PCM)³¹⁾를 써서 미소마모시험이 이루어지고 있다. 소정의 하중으로 다이아몬드팁(선단반경 0.1 μ m)으로 마찰후 마찰흔적의 모양을 초경하중으로 측정하고 있다. 그림6에 마모흔적의 모양, 그림7에 마모진행곡선을 나타낸다.⁴¹⁾

hBN은 초기의 마모깊이가 크고, 10왕복으로 12nm이다. 이에 대해서 aBN의 마모량은 적다. 또 cBN에서는 10회정도로서는 거의 마모가 관찰되지 않으며, 200패스로서도 2nm정도의 마모만이 생긴다. 평균적으로 1패스당 0.01nm의 마모깊이가 되고 수십패스로 1원자층 마모가 된다.

c) 경질카아본막

탄소는 구조로서 다이아몬드, 아모르파스카아본, 카르빈, 그래파이트가 있다. 다이아몬드는 가장 경도가 크고, 한편 그래파이트도 우수한 고체윤활성을 나타내며, 더우기 CVD로 형성된 카아본막은 내부에 수소를 함유하는 aCH(아모르파스수소화 카아본)의 구조가 되어 특이한 윤활특성을 나타낸다.

또 다이아몬드막이 결정의 자형에 의해서 표면의 요철이 커지는데에 대해서 DLC(다이아몬드상 카아본막), aC(아모르파스 카아본)막은 평활한 표면을 만들 수가 있음으로 연마가 필요치 않고, 트라이블로지에의 응용이 가능하다.

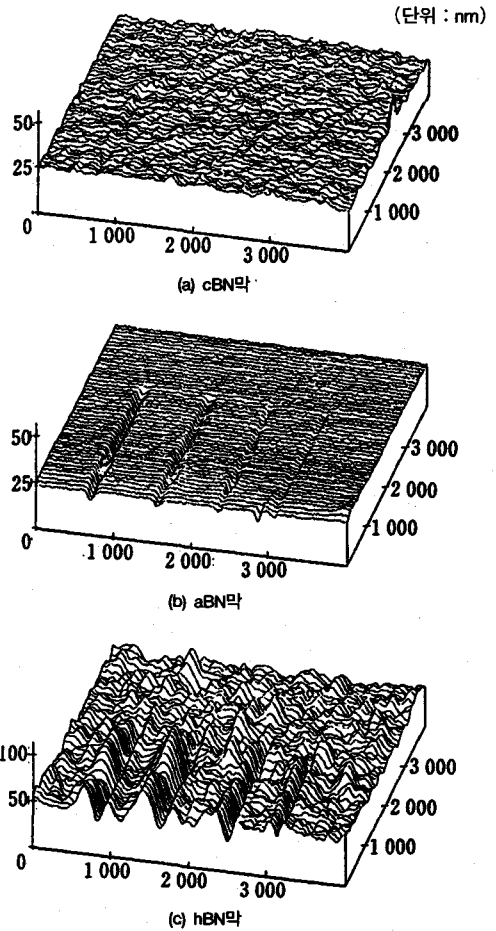


그림6. BN막의 마이크로마모(부하: 10 μ N, 좌로부터 마찰회수: 100, 50, 10, 5)

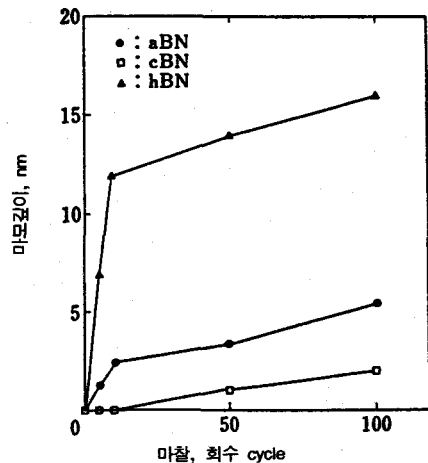


그림7. BN막의 마이크로마모 진행곡선

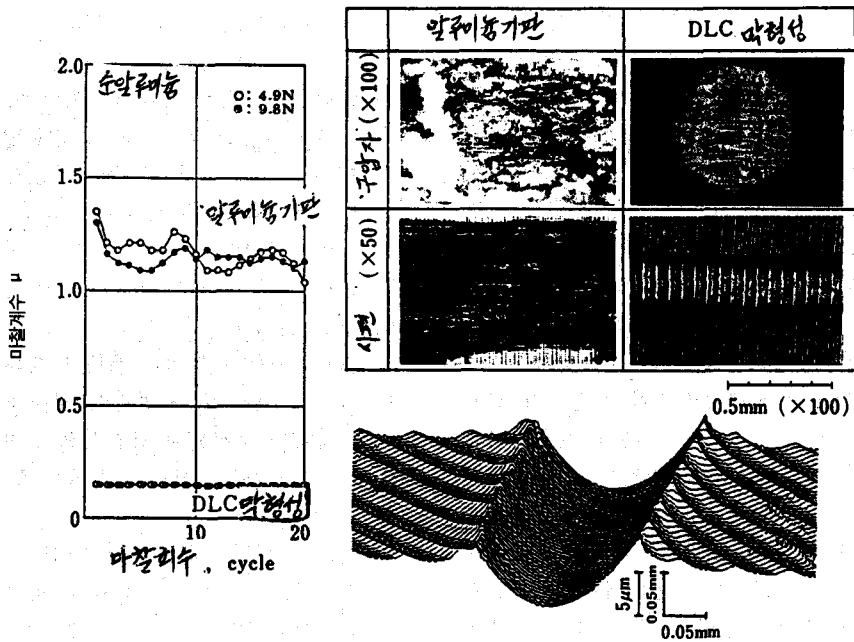


그림8. DLC막/알루미늄합금의 마찰·마모특성

이온빔 증착에 의한 DLC막의 형성과 그의 슬릿터 및 렌즈보호막에의 응용적인 연구가 이루어져서 저마찰, 내마모성 등 우수한 성질이 명백히 되고 있다.⁴¹⁾

고경도의 다이아몬드와 윤활성을 갖는 그래파이트의 혼합막에 의해서 내마모성과 윤활성을 겸비한 막이 얻어진다.

순알루미늄기판과 같은 연질금속기판에서는 그림8에 나타난 것과 같이 마찰계수는 대단히 큰 값을 나타낸다.⁴²⁾ 순알루미늄은 경도가 작기 때문에 당금질을 한 강철구와 마찰시키면 소성변형을 해서 구입자가 파고들어가고 더우기 접촉부에서 응착과 전단성이 생기기 때문에 큰 마찰손상이 생긴다. 이에 대해서 DLC막을 형성한 경우는 마찰계수는 감소해서 기판에 소성변형을 일으키기 때문에 이 경우에도 DLC막은 고경도에도 불구하고 기판과 함께 변형해서 표면에 보지되어, 박리되지 않는다. 티탄 및 티탄합금에서도 같은 효과가 얻어지고, DLC막은 연질금속기판의 응착, 변형을 억제하는 효과가 있다.

카이본막의 트라이볼로지특성을 개선하면 카

이본막은 기판과의 계면에서 박리가 생기고 있다. 이에 대해서 실리콘을 함유시킨 막은 기판과의 밀착성이 개선되어서 박리는 하지 않는다. 한편 일정량 이상 실리콘의 함유율이 증가하면 윤활성이 감소한다.⁴³⁾

초미소하중 접촉식 형상측정기(PCM)를 써서 평가한 마모시험결과를 그림10(A)에 실었다.³⁷⁾ 소정의 하중으로 다이아몬드팁(선단반경: 0.1 μ m)를 10왕복 마찰후에 마찰흔적의 모양을 초경하중으로 측정한 것이다.

실리콘기판이 부프름등이 생겨서 불규칙한 모양이 되기 쉬운데, 그들의 막은 균일하게 마모한다. 실리콘을 함유시킨 카이본막에서는 7 μ N으로 깊이 5mm정도의 마찰흔적이 형성되는 데에 대해서, 불소화된 것에서는 부하 8 μ N에서는 거의 변형이 관찰되지 않는다.

그림6(B)의 마찰깊이의 하중의존성에 나타내듯이 불소화한 면은 마모깊이가 현저하게 감소하여, 8 μ N이하에서는 마찰흔적이 불명확하다.³⁷⁾ 이것은 초미소하중에 있어서는 수심원자단위로 마모가 생기지 않는 것을 나타낸다. 즉 적절한

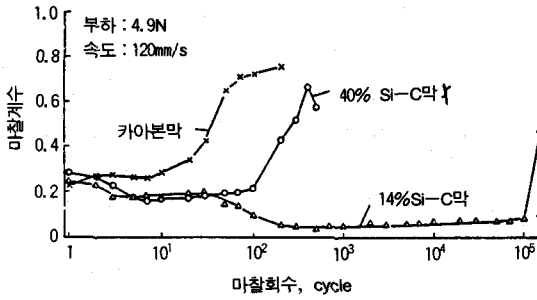


그림9. 실리콘 함유 카이본막의 마찰특성⁴³⁾

표면구조를 취하면 마이크로트라이볼로지적으로도 원자레벨에서 마모가 생기기 위해서 실리콘을 함유시킨 카이본막의 마찰특성이 검토되고 있다. 그림10에 각종 실리콘 함유농도의 마찰특성을 실었다.⁴¹⁾

적절한 함유량으로는 낮은 마찰을 나타내고 윤활수명은 현저하게 개선이 된다. 또 초음파현미경에 의한 마이크로트라이볼로지에 있어서 실용적인 뜻에서 제로마모를 실현하기 위한 표면구성으로서 종래의 자기회생형이 아닌 내마모성을 갖는 윤활성표면이 필요해지고 있다.⁴³⁾

제로마모를 실현할 수 있는 표면구성의 모델을 표10에 실었다. 또 구체적인 막재료로서 실리콘을 함유시킨 카이본막을 주성분으로 하고 표층을 불소화한 막의 마이크로트라이볼로지가 검토되고 있다.³⁷⁾

이상 윤활관련기술의 최신경향중에서 특히 여기서는 고부가가치 그리이스와 내마모성막으로서의 초경질막에 대해서 조사해보았으나 조금이

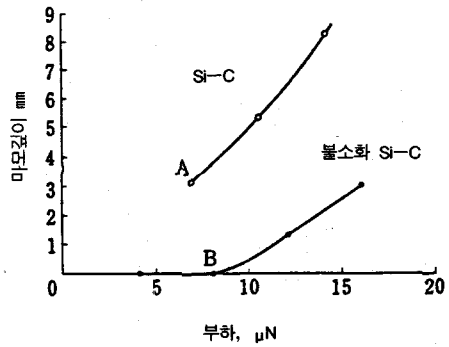
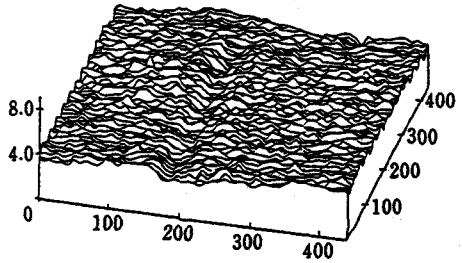
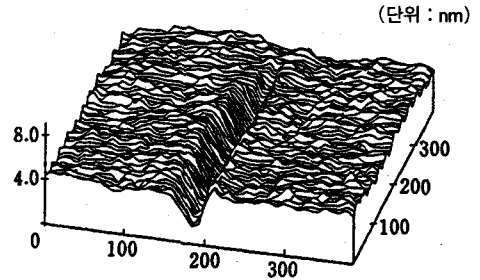


그림10. 마이크로마모의 부하의존성⁹⁾

표6. 마이크로트라이볼로지에 있어서 재료마모의 모델과 구성예³⁷⁾

<p>① 표면 마찰계를 구성하는 재료의 내부의 전단이 생기지 않는다. 마찰계면에 있어서 분자단위에 있어서의 물질이동이 없다. 항상 계면에 전단이 일어나는 계</p>	<p>저표면에너지, C-F계 화합물 저분극, 고결합, 불소화탄소</p>
<p>② 박막 마찰계의 구성재료 자체의 마찰에 기인하는 파괴, 피로에 의한 결합의 발생 및 성장이 거의 무시되는 계</p>	<p>고강도, 가교·다이아몬드 Si함유 C막</p>
<p>③ 박막·기판계면 기판과의 밀착성이 크고 마찰에 기인하는 파괴가 없다.</p>	<p>기판과의 혼합 Si함유 C막</p>

나마 도움이 된다면 다행이다.

참고 문헌

1. 松澤秀雄, 潤滑, 25, 8(1980), 525.
2. 影山八郎, 潤滑, 7, 2(1962), 93.
3. E.A. Swakon, C.G. Brannen & L.C. Brunstrum, NLGI Spokesman, 18, 1(1954), 8.
4. U.S.P. 3, 243, 372.
5. 日特開 昭49-132103.
6. 倉橋基文, 竹本雅謙, メイコテナンス, 75(1986), 16.
7. 長吉川亮, 潤滑, 33, 11(1988), 834.
8. 木全, 潤滑, 31, 10(1986), 697.
9. 中道治, 潤滑, 32, 3(1987), 165.
10. 遠藤敏明, 木村浩, 森内勉, トライボロジスト, 35, 5(1990), 343.
11. A. Bondi, Proc. 3rd World petrol, Conger, 7(1957), 373.
12. 木村浩, 土吉正憲, 須田三孝, 遠藤敏明, 日本潤滑學會 第31期 春季研究發表會 豫稿集(1987), 325.
13. 鈴木洋一, 木村浩, 土吉正憲, 日本潤滑學會 第32期 春季研究發表會 豫稿集(1988), 205.
14. J.B. Christian & K.R. Bunting, Lub. Eng., 23, 2(1967), 52.
15. J.F. Ditter, R.D. Allen, H.T. Thoman and M. Gerstein, Lub. Eng., 23, 8(1967), 330.
16. J. Messina, Lub. Eng., 23, 11(1967), 459.
17. J.T. Skehan, NLGI Spokenman, 33, 7(1970), 252.
18. 鹽山龍彦, 潤滑通信, 2(1988), 13.
19. 遠藤敏明, 潤滑經濟, 2(1991), 58.
20. 東塚崇志, 月刊トライボロジ, 2(1988), 15.
21. 星野道男, 潤滑, 25, 8(1980), 547.
22. 西村允, 潤滑, 33, 2(1988), 110.
23. E.L. McMurtrey, NASA TM-78232(1979).
24. NSK Technical Journal, 648(1988), 9.
25. 中西博, 荒川和夫, 早川直廣, 町末男, 八木徹也, 日本原子力學會誌, 25, 3(1983), 217.
26. 中西博, 荒川和夫, 早川直廣, 町末男, 八木徹也, 日本原子力學會誌, 26, 8(1984), 718.
27. 荒川和夫, 中西博, 曾田孝雄, 早川直廣, 入本徹也, 吉田健三, JAERI-M86-141(1986).
28. 遠藤敏明, 木村浩, 土吉正憲, 小野勇, 深澤宣行, 日本潤滑學會 第32期 春季研究發表豫稿集(1988), 209.
29. 遠藤敏明, 木村浩, 土吉正憲, 山野勇, 深澤宣行, 日本潤滑學會 第33期 全國大會(岡山) 豫稿集(1988), 85.
30. 精密工學會分科會編, トライボロジーと環境 データブック, 新樹社(1991).
31. R.Kaneko, ASLE Special Publication SP-21(1986), 8.
32. 三寶正二郎, 潤滑, 33, 2(1988), 103.
33. 三寶正二郎, 材料技術, 8, 7(1990), 232.
34. E. Rabinowicz, Lubr. Eng. 33, 7(1977), 378.
35. B.M. Kramer and P.K. Judo, J. Vac. Sci. Technol., A3, 6(1985), 2439.
36. 三寶正二郎, 日本潤滑學會東京講習會(1990), 1.
37. S. Miyake, R. Kaneko, Y.Kikuya and I. Sugimoto, Tran ASME J. Tribol, 113(1991), 384.
38. 安永暢男, 宮崎俊行, 三宅正二郎, 精密工學會誌, 52, 10(1987), 1503.
39. M. Murakawa and S. Watanabe, Surface and coatings Technology, 43/44(1990), 145
40. N. Yasunaga etal., Proc. 5th Int. conf, Engg., Tokyo(1984), 478.
41. S. Miyake, S. Watanabe, M. Murakawa, R. Kaneko and T. Miyamoto, Thin Solid films, 212(1992), 262.
42. S. Miyake, S. Takahashi, I. Watanabe and H. Yoshihara, JSLE Int. Tribol. Conf, (1985), 407.
43. S. Miyake and R. Kaneke, Thin Solid Films, 212(1992), 256.