

WC/C 박막의 윤활접촉하의 마멸기구

안효석[†] · 김두인*

서울산업대학교 NID융합기술대학원, *미국국립표준기술원 재료공학부

The Wear Mechanism of Carbon(WC/C) Thin Film in Lubricated Contact

Hyo-Sok Ahn[†] and Doo-In Kim*

Graduate School of NID Fusion Tech, Seoul National University of Technology

*Materials Science and Engineering Laboratory, National Institute of Standards and Technology, USA

(Received October 14, 2008; Revised November 12, 2008; Accepted November 17, 2008)

Abstract – The running-in behaviour of the metal carbon coating (WC/C) was evaluated with regard to its applicability as wear-resistant coating for key components in engines. Reciprocating wear tests under lubricated condition employing an oscillating friction wear tester were performed to investigate the tribological behaviors of the coatings in ambient environment. Confocal microscopy and scanning electron microscopy were used to observe worn surfaces and the wear scars on the steel balls. Elemental composition of the coating and worn surfaces were characterized using Auger electron spectroscopy. The friction behavior of WC/C coating was comparable to common carbon-based coatings. Thin tribofilm was formed on the worn surface of the steel ball due to material transfer and tribochemical reaction whereas there was no evidence of tribofilm generation on the coating surface, indicating the chemical innerness of WC/C coating.

Key words – metal carbon coating, running-in behaviour, wear, tribochemical reaction, tribofilm, Auger electron spectroscopy

1. 서 론

환경친화 대체소재 개발의 일원으로 내마멸 및 윤활 특성을 필요로 하는 기계부품에 다양한 내열 내마멸성 경질 박막(DLC, TiN, TiCN, ZrN 박막 등)을 PVD, PECVD 및 열용사 방식으로 적용하는 기술들이 개발되고 있으나 부품의 텁퍼링 온도가 약 200~400°C 미만으로 낮아야 하는 경우 저온에서 공정이 이루어져야 하고 두께를 기존의 박막에 비해 증가시켜야 하는 어려움이 있다[1,2]. 최근에 들어 저온 고속 증착을 구현 할 수 있는 저온 플라즈마 코팅 시스템 설계와 고윤활성 및 내산화성, 내식성박막 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-6]. 그러나 실제 대상부품에 적용하

기 위해서는 개발 대상인 고기능 코팅재들의 트라이볼로지적인 특성과 마찰마멸기구를 규명하여 신뢰성 측면의 주요 자료를 확보하는 단계가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 바그네트론 스퍼터링 기술로 제조되어 상용으로 적용되고 있는 WC/C 박막 코팅을 엔진 피스톤링과 태핏 등에 적용하기 위한 연구의 일환으로 WC/C 박막 코팅에 대한 윤활접촉 하에서의 길들이기 특성을 파악하고 관련된 마찰 및 마멸거동을 이해하여 그 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 윤활 마찰 시험

본 연구의 대상이 되는 WC/C 코팅은 비정질 메탈카본코팅으로 Balzer사에서 스퍼터링 기술로 제조한 상용

*주저자 · 책임저자 : hsahn@snut.ac.kr

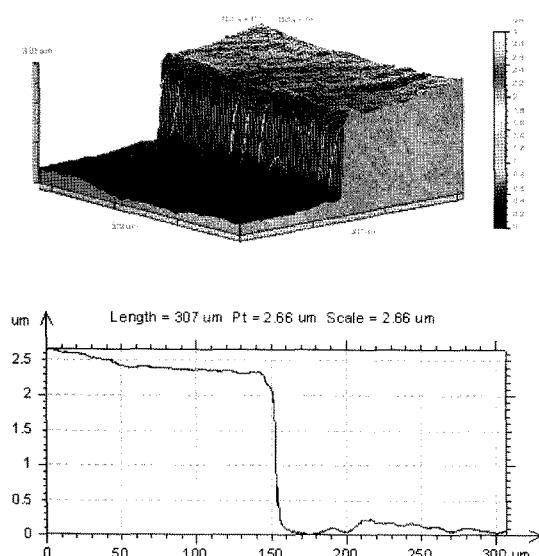


Fig. 1. WC/C coating thickness measurements using a confocal microscope.

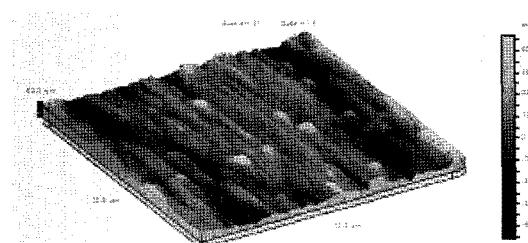


Fig. 2. AFM images of WC/C coatings.

코팅이며 텡스텐카바이드 층과 카본층이 몇 개의 원자두께로 교차하여 다층구조 코팅을 형성하고 있다[7]. 본 연구에서는 상용코팅과 동일한 증착기술을 사용하였으며 윤활실험을 위하여 현재 가솔린엔진에 사용 중인 타렛과 같은 조성의 철강재 플레이트에 코팅을 증착한 시편을 준비하였으며 증착 후 버핑(buffing)을 거쳐 표면거칠기를 조절하였다. 코팅의 두께와 표면거칠기를 측정하기 위해 공초점 현미경(confocal microscope)과 원자력현미경(atomic force microscope (AFM))을 이용하였다.

Fig. 1은 버핑단계를 거친 시편의 WC/C 코팅의 공초점 현미경 이미지와 코팅의 단면을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 WC/C 코팅의 두께는 약 2.3 μm로 측정되었다. Fig. 2는 AFM의 접촉모드(contact mode)를 이용하여 코팅의 표면 형상을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 코팅의 표면에는 증착 과정에 형

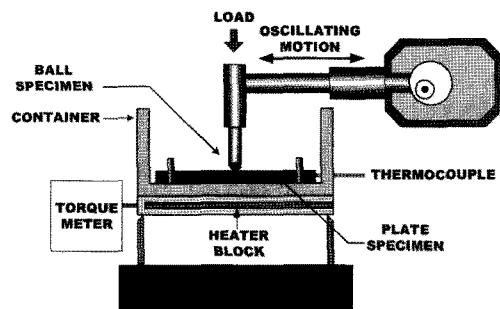


Fig. 3. Schematic of the TE 77 reciprocating friction tester employed for lubricated friction test.

성된 것으로 보이는 구형의 표면돌기들이 존재하였다. 표면거칠기는 $10.2 \times 10.2 \mu\text{m}^2$ 의 측정 면적에서 약 10.1 nm (Sa)의 거칠기를 나타내었다.

윤활시험은 Fig. 3에 보인 직선 왕복동형의 TE 77 (Plint & Partners LTD)을 이용하였다. 윤활시험의 상대재는 직경 7.8 mm인 베어링용 강구가 부착된 핀(pin)를 이용하여 윤활 조건하에서의 각 코팅의 마찰특성을 고찰하였다. 미끄럼 거리와 미끄럼 주파수는 각각 15 mm와 5 Hertz로 고정하였으며 이 때 최대 미끄럼속도와 평균 미끄럼속도는 각각 0.47과 0.3 cm/sec가 된다. 윤활시험에서는 하중에 따른 마찰 및 마찰 거동의 변화를 고찰하기 위하여 20, 50, 100 N의 세 가지 하중조건에서 마찰 시험을 실시하였다. 상기 조건에서 MoTDC를 함유한 5W20 class의 윤활유에 접촉부를 완전히 잠기게 한 후 윤활 마찰 시험을 실시하였다. 또한 경계윤활과 혼합윤활 등 윤활영역의 변화를 조사하기 위해 두 접촉체 사이의 접촉저항(contact resistance)을 마찰력과 동시에 실시간 측정하였다.

3. WC/C 코팅의 윤활조건에서의 트라이볼로지 특성 평가

3-1. 마찰 및 마찰 거동

Fig. 4에 약 1 km의 미끄럼거리에 상당하는 회수인 36,000 사이클에 이르기까지 시험을 실시한 각 하중별 마찰계수 및 접촉저항의 변화를 나타내었다. 4000 사이클 정도에 이르는 시험초기 단계에는 비교적 높은 마찰계수 값을 보이다 점차 감소하여 그 이후에는 100 N 하중조건에서 0.08 정도로 감소하여 안정적인(steady state) 마찰거동을 보였다. 마찰계수 0.08은 경계윤활 시의 일반적인 탄소계 코팅에서 볼 수 있는 크

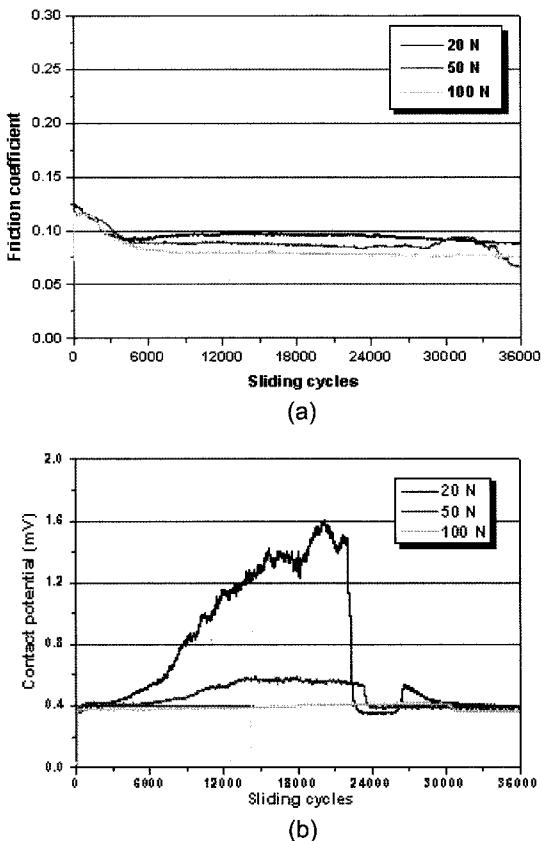


Fig. 4. Friction behavior (a) and contact resistance (b) as a function of sliding cycles.

기이다[3,8]. 하중이 증가함에 따라 안정적인 마찰 거동 단계에서의 마찰계수가 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 시험 초기 중에서도 약 500 사이클 이전에는 접촉저항 값이 상대적으로 낮아 경계윤활막의 형성이 완전치 않아 마찰거동이 불안정한 것으로 보이나 그 이후에는 접촉저항 값이 증가하였으며 이는 접촉계면에 경계윤활막이 형성이 된 것을 의미한다. 본 실험조건에서는 약 500 사이클 이후에는 경계윤활막이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig. 5는 WC/C 코팅층의 윤활접촉면을 관찰한 전자주사현미경(SEM) 사진이다. 마멸면에서는 SEM 사진에서 보는 바와 같이 미소스크래치의 흔적은 발견할 수 없으나 마멸트랙 자체는 표면돌기들이 마멸되어 경면가공(polishing) 처리한 효과를 보게 됨에 따라 주변으로부터 잘 분리하여 관찰할 수 있다. 마멸트랙의 표면은, 마멸트랙 단면의 표면 프로파일 측정결과에서 보듯이, 주변에 비해 표면이 매우 매끄러워져 윤활마찰

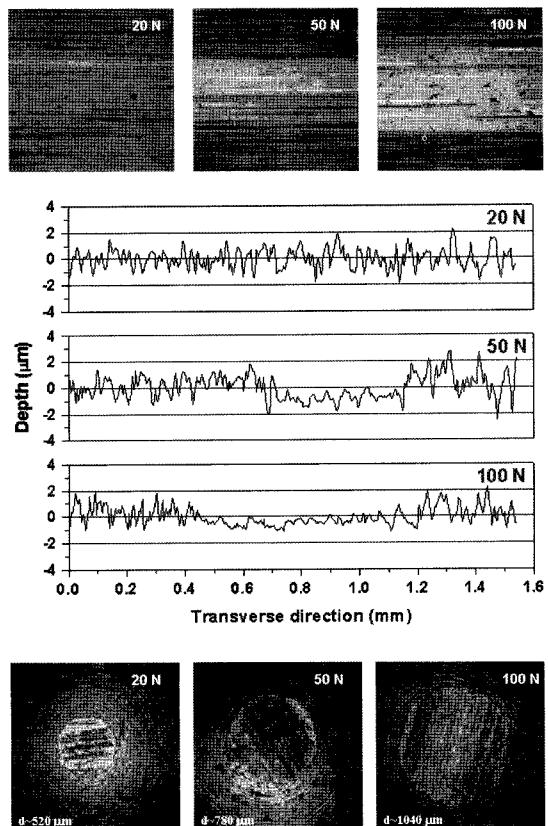


Fig. 5. Optical microscope images (top row) and surface profiles (middle row) of wear tracks of coatings perpendicular to sliding direction and optical microscope images of worn ball surface (bottom row) at various loads. (Image size: 1500 × 1500 mm²).

이 진행되면서 표면의 길들이기 과정이 진행되었음을 알 수 있다. 윤활접촉에 의한 마멸트랙 상의 표면거칠기에 대한 2차원 프로파일을 보면 마멸폭(wear track width) 크기를 예측할 수 있으며 하중 20, 50, 100 N에 따라 각각 약 520 μm, 780 μm, 1,040 μm 정도로 하중이 증가함에 따라 마멸 흔적이 증가하기는 하나 하중의 증가보다는 약하게 증가하고 있다. Fig. 5의 아래 SEM 사진은 상대재인 강구의 마멸면에 대한 광학현미경 사진이다. 하중이 증가함에 따라 강구의 마멸면적이 증가하여 강구의 마멸이 적용하중에 비례함을 확인할 수 있다. 코팅의 마멸율은 공축접현미경으로 마멸면 단면의 마멸면적을 측정해 구해야 하는데 Fig. 5에서 보는 바와 같이 측정이 불가능할 정도로 마멸 정도가 적은 경우에는 신뢰성 있게 마멸율을 계산할 수 없다. 그러나 상대재인 강구에서는 마멸직경(wear scar

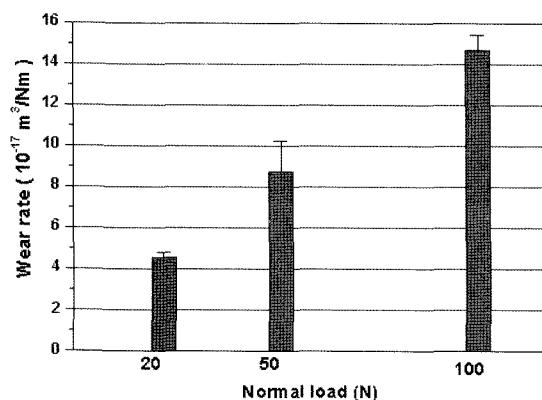


Fig. 6. Wear rate of counterpart steel balls.

diameter)의 측정을 통해 마멸부피를 쉽게 구할 수 있다. Fig. 6은 강구의 마멸율을 나타낸 것이다. 하중이 20 N에서 100 N으로 증가함에 따라 강구의 마멸율이 4.6에서 $14.7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 로 증가함을 알 수 있다.

3-2. (Auger Electron Spectroscopy: AES)

WC/C 코팅의 마멸면의 화학 성분과 주요 화학성분

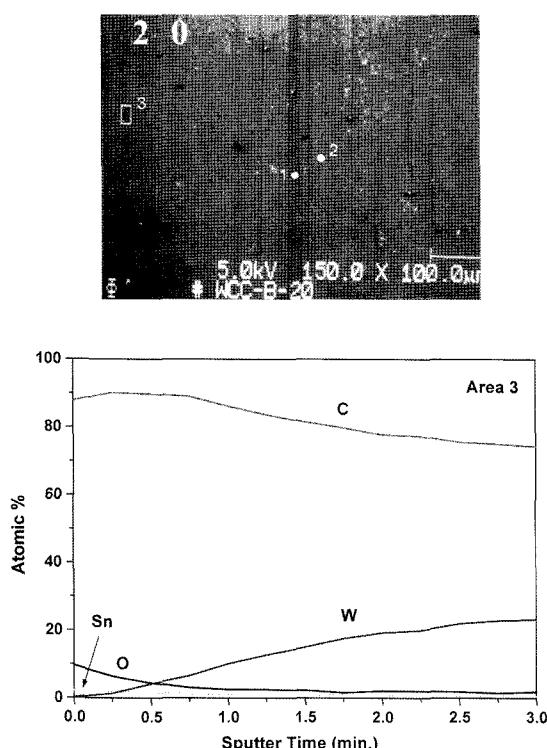


Fig. 7. Depth profiles obtained from worn WC/C surfaces at 20 N.

의 깊이 방향 분포를 AES를 이용하여 하중이 20 N과 100 N인 경우에 대해 측정한 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 제시하였다. 두 경우 모두 WC/C 코팅 마찰면의 대부분 영역에서 상대적인 강구의 주성분인 철 성분이 전이된 흔적이 없이 국부적인 범위에서조차도 코팅 층이 제거된 흔적을 찾을 수 없었다. 또한 윤활 유와의 tribocochemical 반응에 의한 트리보필름도 거의 형성되지 않았는데 이는 WC/C가 화학적 안정성이 매

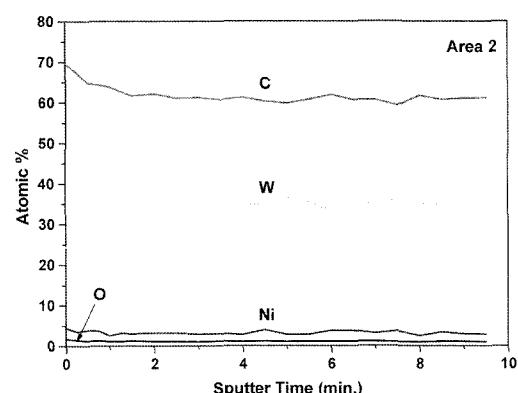
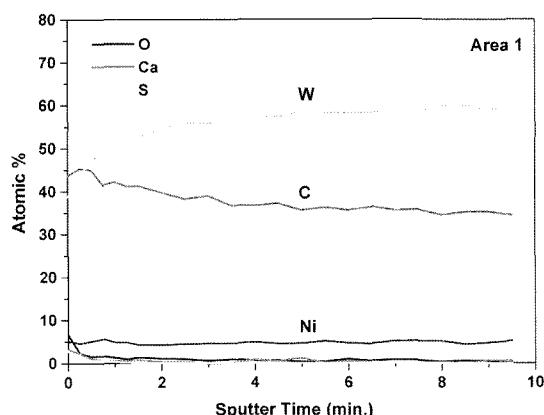
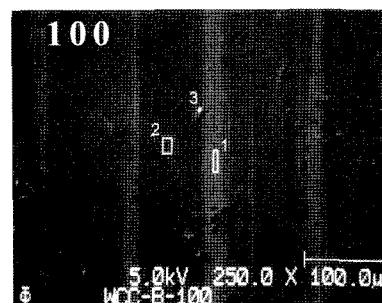


Fig. 8. Depth profiles obtained from worn WC/C surfaces at 100 N.

우 크다는 것을 의미한다. Fig. 7의 측정부위 1과 2는 마찰접촉된 표면이지만 WC/C 코팅의 마멸량이 매우 우작고 트리보필름이 형성되지 않아 깊이 방향 조성을 살펴보아도 원래의 WC/C 코팅층이 있는 측정부위 3과 같은 화학적 조성을 보이고 있어 Fig. 7에 측정부 3에 대한 측정결과만을 보였다.

하중이 100 N인 시험결과인 Fig. 8의 WC/C 코팅 마찰면의 깊이방향 AES를 보면 WC/C 코팅 마멸면의 깊이방향 AES 스퍼터링으로 10분 동안 깎아 내려간 깊이에서도 WC/C 박막이 계속 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 하중이 20 N인 경우에도 비슷하게 관찰되고 있으나 100 N인 경우가 상대적으로 텅스텐 성분이 높게 나오고 있고 표면에서도 텅스텐의 양이 매우 많아 20 N인 경우와 크게 대비가 된다. 이는 하중이 100 N으로 증가하면서 비록 마멸량을 정량적으로 측정할 수는 없었지만 길들이기가 진행되어 표면층이 얇게 제거되었음을 설명하고 있다. 본 AES 스퍼터링 조건(3.5 kV Ar)에서 SiO_2 표준재료의 경우 분당 약 250 Å이 깎여지므로 100 N 하중에서 실험 후 필름의 두께는 적어도 250 nm 이상일 것으로

판단된다.

Fig. 9는 하중 50 N에서 강구 마찰면에 형성된 트리보필름에 대한 깊이방향의 AES 분석결과이다. WC/C 코팅의 마멸면에는 트리보필름이 잘 형성되지 않는 데에 반하여 상대재인 강구의 마멸면에 대한 AES 분석 결과를 보면 코팅으로부터의 텅스텐과 탄소 성분과 윤활유 및 첨가제로 부터의 몰리브덴, 황, 인 등의 성분을 포함한 트리보필름이 마찰면에 잘 형성되어 있으므로 상대재인 강구의 마찰면에는 트리보필름이 잘 형성되어 있어 접촉계면에서의 tribocochemical reaction과 물질전이가 복합된 메카니즘이 강구 마찰면에 선택적으로 작용하는 경향이 있음을 알 수 있다. 강구의 마찰면의 트리보필름은 하중이 증가하여 마멸면적이 넓어져도 마멸면에 고르게 형성되어 마찰을 완화하는 효과는 있으나 내마멸 특성은 크지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 엔진의 태핏에 플라즈마 박막 코팅 기술을 적용하여 마찰을 저감시킴으로써 연비를 향상시키고 에너지 절약에 기여할 수 있는 최적의 코팅재를 선정하는 데에 도움이 되는 기초 정보를 제공하기 위한 목적으로 WC/C 상용 코팅을 대상으로 수행되었다. 즉, 엔진 태핏의 접촉조건과 같은 윤활 상태에서의 코팅층의 마찰 및 마멸 거동을 규명하고 이와 관련된 마찰 및 마멸 메카니즘을 이해함으로써 WC/C 코팅이 실제 엔진 부품에 활용되었을 경우에 발생하는 마찰 및 마멸 현상을 예측하며 본 연구 결과로 제공된 트라이볼로지적 성능을 기본 자료로 활용해 최적의 코팅을 설계하기 위한 기술적 기반을 마련코자 시도되었다.

WC/C 코팅 마찰면은 본 연구에 사용된 시험조건에서 상대 표면으로 부터의 물질전이는 없으며 우수한 내마멸성을 보인다. 또한 윤활유와의 tribocochemical 반응에 의한 트리보필름도 거의 형성되지 않아 화학적 안정성이 매우 큰 박막을 형성하였다. 이에 반하여 상대재인 강구의 마찰면에는 트리보필름이 잘 형성되고 있어 tribocochemical reaction과 물질전이가 복합된 마멸 메카니즘이 강구 마찰면에 선택적으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

WC/C 코팅은 윤활마찰 시험에서 길들이기 단계가 미세히 진행되어 마찰접촉면 전체가 거칠기 진폭 이내의 범위에서 미세하게 연삭되어 거칠기가 감소하는 경향을 보인다. 상대재인 강구의 마멸율은 본 연구의 시

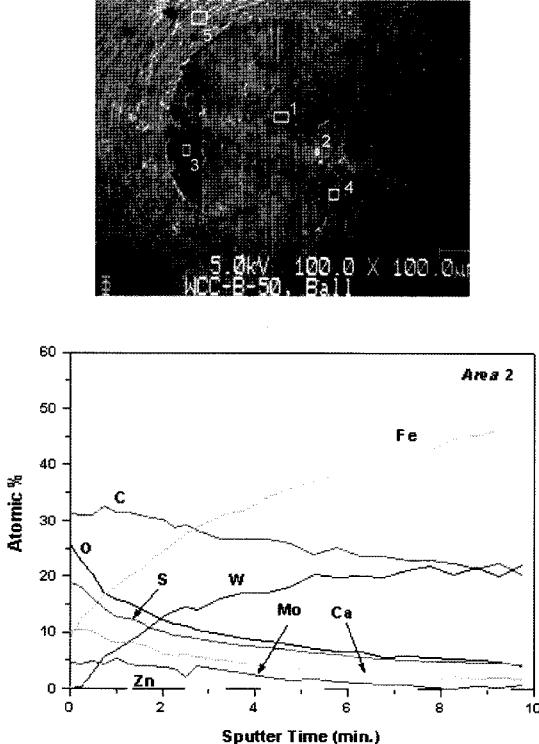


Fig. 9. Depth profiles of the tribofilm at area 2 of the ball slid against WC/C surfaces with 50 N load.

험조건 하에서 약 5배까지 증가하여 경계윤활 상태에서는 강구와 WC/C를 접촉쌍으로 하는 것은 상대제의 보호측면에서 그다지 유리하다고는 볼 수 없었다.

참고 문헌

1. B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook*, CRC Press, 2000.
2. K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology*, Elsevier Press, 1994.
3. F. Svahn, A. Kassman-Rudolphi, and S. Hogmark, "On the Effect of Surface Topography and Humidity on Lubricated Running-in of a Carbon Based Coating", *Wear*, Vol. 261, pp. 1237-1246, 2006.
4. D. Leonhardt, C. Muratore, S.G. Walton, D.D. Blackwell, R.F. Fernsler, and R.A. Meger, "Generation of Electron-beam Produced Plasmas and Applications to Surface Modification", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 177-178, pp. 682-687, 2004.
5. M. Yoshino, M. Shimozuma, H. Date, H. Itoh, and H. Tagashira, "Deposition of SiC films by Ion-enhanced Plasma Chemical Vapor Deposition Using Tetramethylsilane+H₂", *Thin Solid Films*, Vol. 492, pp. 207-211, 2005.
6. K. Oguri and T. Arai, "Low Friction Coatings of Diamond-like Carbon with Silicon Prepared by Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition", *J. Mater. Res.*, Vol. 5, pp. 259-268, 1991.
7. From Oerlikon Balzers web page :
<http://www.oerlikon.com>
8. B. Podgornik, S. Jacobson, and S. Hogmark, "DLC Coating of Boundary Lubricated Components - Advantages of Coating One of the Contact Surfaces Rather Than Both or None", *Tribology International*, Vol. 36, pp. 843-849, 2003.