

함침 오일 점도에 따른 나노동공 구조의 산화알루미늄 박막의 마찰 및 마멸 거동

김대현* · 안효석**†

* 서울과학기술대학교 NID융합기술대학원, ** 서울과학기술대학교 기술경영융합대학 MSDE 프로그램

Tribological Influence of Kinematic Oil Viscosity Impregnated in Nanopores of Anodic Aluminum Oxide Film

Dae-Hyun Kim* and Hyo-Sok Ahn**†

* Graduate School of NID Fusion Technology, Seoul Nat'l Univ. of Science and Technology

** MSDE Program, College of Business and Technology, Seoul Nat'l Univ. of Science and Technology

(Received October 24, 2012 ; Revised February 18, 2013 ; Accepted February 18, 2013)

Key Words: Impregnated Oil(함침오일), Kinematic Viscosity(동점도), Nanopores(나노동공), Boundary Lubrication(경계윤활), Anodic Aluminum Oxide Film(산화알루미늄박막), Friction and Wear(마찰·마멸)

초록: 본 연구는 직경 45 nm인 원통형 나노동공을 가진 산화알루미늄(AAO) 박막에 오일을 함침시켰을 때 동점도가 마찰·마멸에 미치는 영향을 규명하고자 실시하였다. 양극산화법으로 제조한 AAO 박막을 직경 1 mm의 440C 스테인리스 강구를 상대재로 하여 왕복동 미끄럼 접촉시험을 실시하였다. 마찰면과 마멸입자는 주사전자현미경과 에다스(Energy-dispersive X-ray)를 이용해 분석하였다. 높은 동점도 오일의 윤활효과가 저점도 오일에 비해 크게 향상되었다. 동점도가 낮은 경우엔 모든 하중조건에서 심한 마찰 흔적과 함께 두꺼운 소성변형층이 넓게 형성되었으며 경계윤활막의 손상으로 접촉면에 물질전이와 화학적 반응 현상이 모두 발생하였다. 오일의 점도가 높은 경우 마찰면에 존재하는 경계윤활막이 파괴되지 않아 마찰흔적과 소성변형층의 형성이 매우 적었으며 물질전이와 화학적 반응이 방지되었다.

Abstract: The friction behavior of a 60- μ m-thick anodic aluminum oxide (AAO) film having cylindrical nanopores of 45-nm diameter was investigated as a function of impregnated oil viscosity ranging from 3.4 to 392.6 cSt. Reciprocating ball-on-flat sliding friction tests using a 1-mm-diameter steel ball as the counterpart were carried out with normal load ranging from 0.1 to 1 N in an ambient environment. The friction coefficient significantly decreased with an increase in the oil viscosity. The boundary lubrication film remained effectively under all test conditions when high-viscosity oil was impregnated, whereas it was easily destroyed when low-viscosity oil was impregnated. Thin plastic deformed layer patches were formed on the worn surface with high-viscosity oil without evidence of tribochemical reaction and transfer of counterpart material.

1. 서론

나노구조를 가진 소재의 설계 및 개발과 관련 해최근에 들어 많은 진전을 이루고 있다. 이와 함께 나노구조를 가진 표면에 대한 트라이볼로지 측면의 응용에 대한 관심도 급증하고 있다. 나노

튜브(nanotube)나 나노와이어(nanowire) 등의 나노 구조체를 만드는 틀(template)로 널리 사용되는 양극산화 법으로 제조한 산화알루미늄(AAO: anodic aluminum oxide) 박막은 나노크기(20-300nm)의 직경을 가진 원통모양의 동공(pore)를 규칙적으로 배열시킨 구조로 구성되는데 바이오센서와 에너지저장용 등 다양하게 응용범위를 넓히고 있다.^(1,2) 나노구조를 가진 표면에 대한 마찰·마멸 연구는 대부분 마찰력현미경기술(friction force

† Corresponding Author, hsahn@seoultech.ac.kr

© 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

microscopy)을 이용하여 수행되고 있으며 이 경우 탐침의 선단반경(radius of curvature)가 10~50 nm 크기인 탐침을 이용하므로 접촉압력이 미소전자기계시스템(MEMS: Micro-Electro-Mechanical Systems)의 접촉부에 발생하는 접촉압력에 비해 과다하게 높아 실제 미소전자기계시스템에 활용할 수 있는 정보를 제공하지 않는다. 본 연구자는 실제적인 접촉 압력을 구현할 수 있는 하중 조건 하에서 AAO 박막의 건조마찰(dry sliding contact) 상태에서의 마찰 및 마멸 특성을 조사하여 나노동공의 크기와 하중에 따른 마찰 특성의 변화를 규명한 바 있다.⁽³⁾ 한편 나노구조 박막이 기공이나 동공을 형성하고 있을 경우에는 일반 다공성베어링(porous bearing)에 오일을 함침시켜 별도의 윤활유 공급 없이 윤활 특성을 발휘하는 원리를 응용하여 나노스케일 기공이나 동공에 오일을 침투시켜 마찰을 저감시키는 연구도 진행되었다. 두께가 약 300 nm인 나노고분자층의 기공에 저점도의 파라핀계 오일을 침투시킨 후 탄소체인(carbon chain)의 수에 따른 윤활 효과를 비교한 연구가 주목을 받은 바 있다.^(4,5) 이 연구에서는 탄소 개수가 15개인 펜타데케인(pentadecane) 오일이 가장 우수한 효과를 발휘함을 보고하였다. AAO 박막에 대해서도 오일 함침 효과를 조사하기 위해 일반 윤활유에 비해 동점도가 매우 낮은 펜타데케인 오일을 함침시켜 AAO 박막이 마찰접촉을 할 경우에 함침된 오일이 접촉계면으로 빠져 나와 경계윤활막을 형성함을 확인했으며 경계윤활막의 마찰저감 효과를 보고한 바 있다.⁽⁶⁾ 그러나 상기한 연구에서는 저점도의 펜타데케인 오일 한 가지에 대한 연구에 국한되었다. 제조된 AAO 박막의 동공 직경이 평균 45 nm이므로 앞에 기술한 나노고분자층의 기공에 비해 상대적으로 큰 공간을 가지고 있어 펜타데케인 오일보다 점도가 높아도 함침이 가능할 것으로 판단되어 본 연구에서는 함침 오일의 동점도를 펜타데케인 오일보다 100 배 이상 높은 범위까지 확대하고 함침오일의 동점도에 따른 AAO 박막의 윤활효과와 마찰 및 마멸 특성을 규명하고자 하였다.

2. 시험

2.1 시편 제작

동공직경, 밀도와 두께가 제어된 정전압 조건

에서 $H_2C_2O_4$ 를 전해질로 하여 양극산화 방법을 통해 기공직경 45 nm, 동공 간 간격(inter-pore distance) 105 nm, 기공도 8.9%, 두께 60 μm 인 AAO 박막을 제조하였다.⁽⁷⁾ 제조된 나노구조물에 대해 MTS 나노압입시험기(Nano-indenter)를 이용해 나노압입시험을 실시한 결과 탄성률은 115.5 GPa, 경도는 5.82 GPa이었으며, 원자현미경으로 분석한 표면거칠기(Rq)는 9.2 nm 이었다. 제조된 AAO 박막 시편을 오일 50 ml 가 담긴 실린더에 50시간 동안 담가 놓아 나노동공에 오일이 함침되도록 하였다. Fig. 1은 제조된 AAO 박막의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy) 사진과 측면개략도이다. 본 연구에서는 Table 1에 제시한 바와 같이 파라핀계 오일인 펜타데케인 오일과 세 가지 폴리알파올레핀(PAO: polyalphaolefin)계 합성윤활유를 선택하여 동점도 범위가 3.4 cSt에서 392.6 cSt 로 광범한 범위의 동점도 차이를 가진 오일을 사용하였다.

2.2 마찰 마멸 시험

Fig. 2는 본 연구에 사용된 시험장치의 개략도이다. 미국 Bruker사의 UMT-2 마찰시험기이며 AAO 박막 시편과 접촉하는 상대재는 직경 1 mm의 440C 스테인리스 강구이며 탄성율은 200 MPa이고, 푸아송비는 0.27-0.30, 경도는 HRB 97 이다.

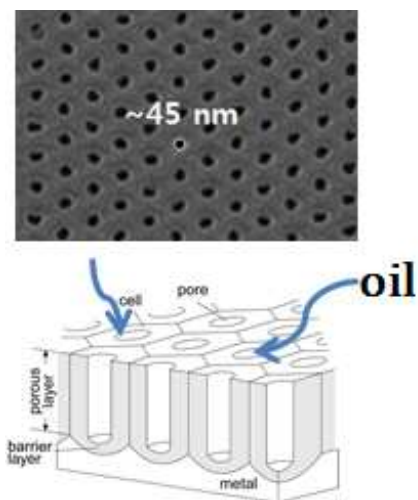


Fig. 1 SEM image and schematic diagram of nanoporous AAO film with 45 nm pore diameter

Table 1 Kinematic viscosities of the oil used in this study

	Pentadecane oil (C ₁₅ H ₃₂)	PAO* #4	PAO #8	PAO #40
Kinematic viscosity (cSt) at 40 °C	3.4	17.3	47.7	392.6

*PAO: Polyalphaolefin

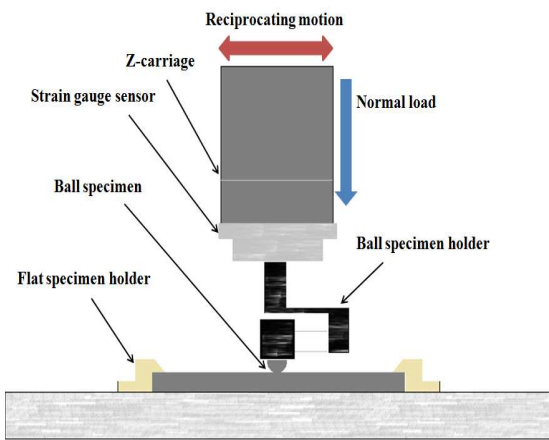


Fig. 2 Schematic of the reciprocating friction tester

상대재인 강구는 AAO 시편과 접촉하여 왕복동 운동을 하는데 미끄럼속도는 0.5 mm/sec, 진폭은 3 mm, 하중은 0.1 N, 0.5 N과 1 N이며 Hertz 접촉을 가정할 경우 접촉압력은 각각 478 MPa, 818 MPa과 1030 MPa 이었다. 왕복동 사이클 수는 300 사이클로 하였고, 시험은 한 조건에서 3회씩 실시하여 재현성을 조사하였으며 마찰계수 값은 5 % 이하의 편차를 보이는 것으로 확인되었다. AAO 박막의 마찰면과 마멸입자는 주사전자현미경을 이용해 형상을 관찰하고 에다스를 이용해 성분을 분석하였고 박막의 실린더 형 나노동공에 오일이 함침된 것을 확인하기 위해 시편을 수직 방향으로 절단하여 시편냉각스테이지를 가진 환경주사전자현미경(Environmental SEM)을 이용해 함침오일을 냉각시킨 후 나노동공의 화학적 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에는 PAO #8 오일을 함친시킨 시편을 냉

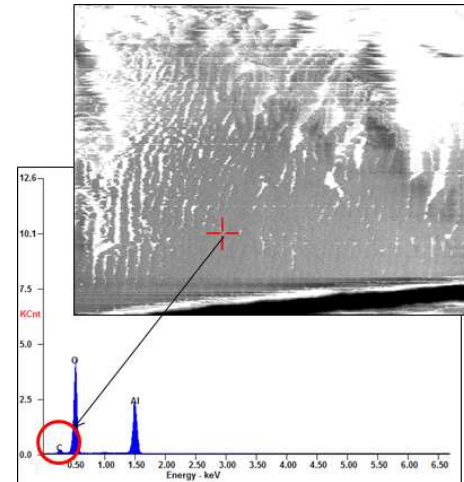


Fig. 3 Cross-section image of oil-impregnated AAO film and EDX analysis of the nanopores

동시킨 후 전자주사현미경을 이용해 분석한 결과를 제시하였다. 함침된 오일분자에 의해 정전기적 전하(charging)가 발생해 주사전자현미경 사진은 다소 명확치 않으나 동공 부분에 대한 에다스(EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 보면 오일의 주성분인 탄소 성분이 잘 검출되고 있어 오일이 나노동공에 함침된 것을 확인할 수 있다. 주어진 시험조건에서 Fig. 4는 오일이 함침된 AAO 박막 시편의 오일 동점도와 하중에 따른 마찰계수의 변화를 보인 것인데 오일 점도가 마찰에 미치는 영향을 매우 명확히 보여 주고 있다. 여기에 나타난 마찰계수는 왕복동 사이클 수가 증가하여 마찰계수가 안정상태(steady state)에 이르렀을 때의 시험 값을 3회 평균하여 나타내었다. Fig. 4(a)에는 오일이 함침되지 않은(as-prepared) 시편을 점도 0으로 나타내었다. 부가된 하중에 관계없이 동점도가 47.7 cSt로 증가할 때까지 마찰계수는 매우 급격히 감소하고 있고 392.6 cSt의 높은 동점도 오일(PAO #40)이 함침된 경우에는 마찰계수가 약간 상승하기는 하나 동점도가 47.7 cSt 이상인 경우 모든 하중 범위에서 마찰 거동이 안정적이고(Fig. 5 참조) 낮은 마찰계수 값을 보이고 있다. 본 시험결과를 보면 마찰계수가 최소로 되는 동점도는 47.7 cSt과 392.6 cSt 사이에 있음을 예측할 수 있다. 각각의 시편에 대해 하중(접촉 압력) 증가에 따른 마찰계수의 변화를 살펴보면 (Fig.4(b)), 오일이 함침되지 않은 AAO 박막은 하중에 관계없이 마찰계수가 매우 높았고 동점도가 작은 저점도 오일(펜타데케인 오일과 PAO #4 오일)이 함침된 두 시편은 하중이 낮은 경우에는 마찰

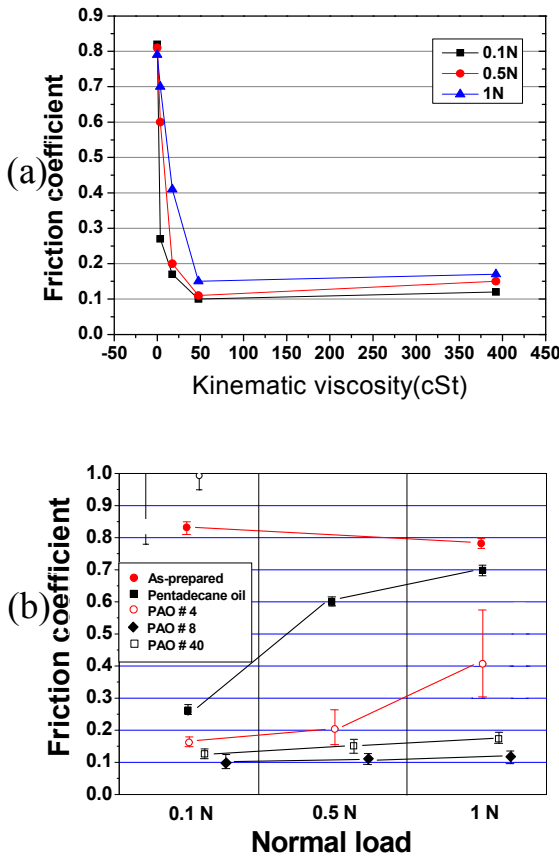


Fig. 4 Friction coefficient vs. kinematic viscosity and normal load

계수가 상대적으로 낮았으나 하중이 증가함에 따라 오일이 함침되지 않은 시편의 마찰계수에 접근하는 경향을 보이고 있으며 이는 저하중(0.1 N)에서는 동공 속에 들어 있던 오일분자들이 동공에서 접촉계면으로 빠져 나와 경계윤활막을 잘 형성하여 마찰 저감효과를 발휘하여 마찰계수가 낮으나 하중이 증가함에 따라 증가한 접촉압력을 지지하지 못해 경계윤활막 일부가 파괴되어 건조마찰 효과가 증가하여 마찰계수가 증가해 오일이 함침되지 않은 AAO 박막의 마찰계수에 접근함을 알 수 있다. 이에 반하여 점도가 47.7 cSt 이상인 고점도 오일(PAO #8과 PAO #40)이 함침된 두 시편의 경우 높은 하중에서도 상대적으로 마찰계수가 낮은 상태를 유지하였으며 이는 미끄럼 마찰 환경에서 하중이 증가하여도 경계윤활막이 파괴되지 않고 잘 보존되어 마찰계수가 낮은 상태를 잘 유지하고 있는 것으로 판단된다. 그러나 상기한 시험결과는 가장 고점도인 PAO #40이 PAO #8보다 약간 높은 마찰계수를 보이고 있는데 이

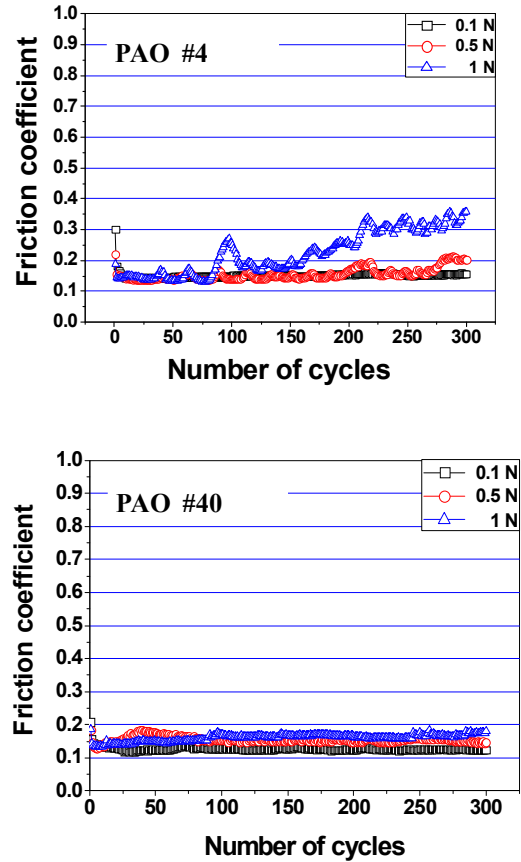


Fig. 5 Friction behavior as a function of sliding cycle

는 PAO #40의 점도가 PAO #8에 비해 매우 높아 경계윤활막 내의 점성마찰(viscous friction) 효과가 PAO #8에 비해 크게 증가한 것에 기인하는 것으로 추정된다. Fig. 5는 오일이 함침된 시편 중 저점도인 PAO #4와 고점도인 PAO #40에 대해 세 가지 하중에서 마찰계수와 미끄럼접촉 싸이클 수의 관계를 나타낸 것이다. 저점도인 PAO #4를 함침한 시편은 하중이 증가함에 따라 마찰력이 증가하여 마찰계수가 안정적인 단계로 천이하지 못하나 고점도인 PAO #40에서는 모든 하중 조건에서 안정되고 낮은 마찰계수 값을 전체 접촉 싸이클 기간 동안 유지하고 있어 45 nm 동공을 가진 AAO 박막의 경우 고점도 오일의 함침이 마찰저감에 매우 효과적임을 확인할 수 있다. Fig. 6은 하중이 0.1 N과 1N인 경우에 대한 오일이 함침되지 않은 AAO 박막과 오일 함침된 AAO 박막의 마찰면에 대한 주사전자현미경 분석 결과를 정리한 것이다. 하중이 0.1 N인 경우, 오일이 함침되지 않은 AAO 박막의 마찰접촉면에는 심한 마찰흔적과 함께 두꺼운 변형층이 마찰면에

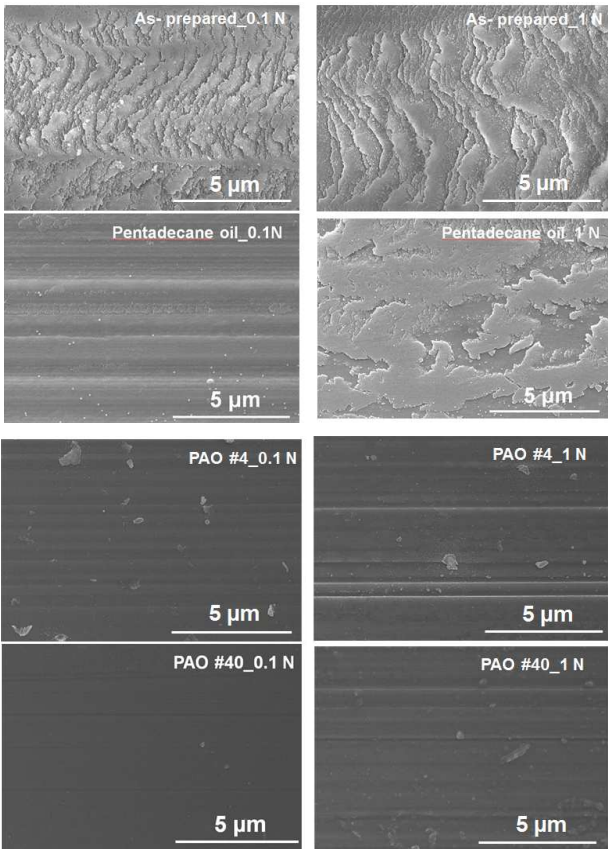


Fig. 6 SEM images of worn surfaces at 0.1 N and 1 N load (the applied load and the kind of oil are noted in the inset of SEM image)

형성되었으나 오일 함침된 AAO 박막의 경우에는 미끄럼 방향을 따라 마찰흔적이 형성되긴 하였으나 마찰면에 형성된 변형층이 매우 얇거나(펜타데케인 오일) 거의 존재하지 않아 (PAO #40) 함침된 오일의 점도가 증가함에 따라 경계윤활막이 파괴되지 않고 접촉계면에 남아 두 상대재 간의 직접접촉을 막고 효과적인 윤활 기능을 발휘하여 마찰저감 효과가 현저히 증가함을 알 수 있다. 하중이 1 N으로 열 배 증가한 경우도 경향은 같으나 접촉조건이 가혹해 졌기 때문에 가장 저점도인 펜타데케인 오일이 함침된 AAO 박막의 마찰면에서도 두꺼운 변형층이 넓게 분포하고 있고 고점도 오일이 함침된 AAO 박막 마찰면에도 마찰 흔적이 선명하게 보인다. Fig. 7은 Fig. 6과 대비하여 각 조건에서 발생한 대표적인 마멸입자 유형을 보여 주고 있다. 하중이 0.1 N인 경우에는 무윤활 상태와 펜타데케인 오일이 함침된 AAO 박막에서는 마멸면에 생성된 변형층이 계속되는 마찰 접촉에 의해 큰 판형 마멸입자로 발전되고 있고 PAO계 오일이 함침된 AAO 박막에는 마멸

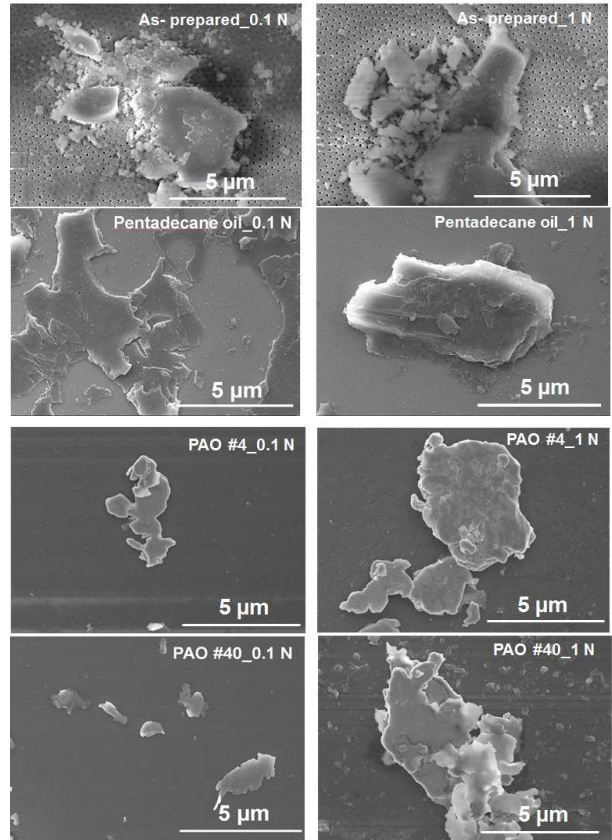


Fig. 7 SEM images of wear particles at 0.1 N and 1 N load (the applied load and the kind of oil are noted in the inset of SEM image)

입자가 현저하게 작게 발생하여 오일 동점도 증가에 의한 마찰저감 효과가 마멸 저감에도 직접적으로 기여함을 알 수 있다. 그러나 하중이 1 N으로 증가하는 경우, 시험 전 기간 동안 낮은 마찰계수를 보인(Fig. 6참조) 고점도 오일(AAO#40)이 함침된 AAO 박막에서도 0.1N에 비해 매우 큰 판형마멸입자가 생성되고 있어 경계윤활막 아래에 축적되는 얇은 소성변형층이 간헐적으로 파손되어 판형마멸입자를 형성하는 것으로 판단된다. 마찰면에 형성된 소성변형층의 화학적 성분을 조사하기 위해 하중이 1 N인 경우에 대해 에다스 분석을 실시하였으며 그 대표적인 결과를 Fig. 8에 제시하였다. 오일이 함침되지 않은 AAO 박막과 저점도인 펜타데케인 오일이 함침된 AAO 박막의 마찰면에는 상대재인 스테인리스 강구의 주성분인 Fe와 Cr 성분이 검출되어 물질전이(material transfer)와 화학적 반응(tribo-chemical reaction)이 복합적으로 발생하였는데 저하중인 0.1 N의 경우에도 Fe와 Cr 성분이 검출되었지만^(3,6) 1 N인 경우에는 Fe와 Cr 성분의 검출강도가 크게 증가하여 하중 증가에 비례해 경계윤활막이 빠르

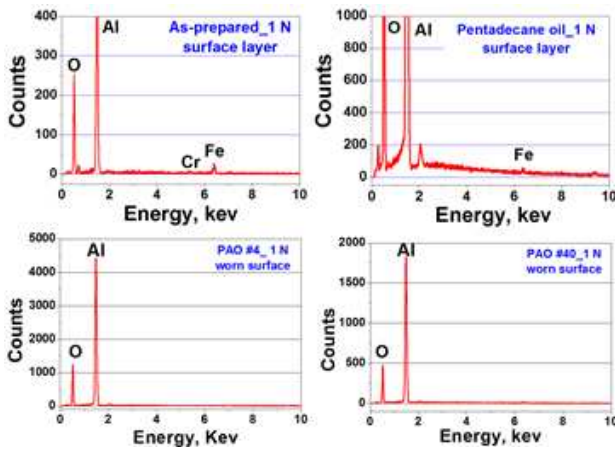


Fig. 8 EDX analysis results of deformed layers tested at 1N load (the kind of oil are noted in the inset)

게 파손되고 두 상대재 간의 건조마찰이 증가하여 물질전이와 화학적 반응이 더욱 활발하게 진행되었음을 알 수 있다. 그러나 점도가 높은 AAO 계 오일이 함침된 AAO 박막에서는 AAO의 성분만이 검출되어 물질전이와 화학적 반응은 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 따라서 접촉면에 형성된 경계윤활막은 물질전이와 화학반응을 방지하는 특성을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 AAO 박막의 직경 45 nm인 원통형 나노동공에 다양한 동점도의 오일을 함침시켰을 때 하중의 변화에 따른 경계윤활막의 효과와 오일의 동점도가 마찰·마멸에 미치는 영향을 규명하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) 높은 동점도 오일을 함침시켰을 때 윤활효과가 저점도 오일에 비해 크게 향상됨을 확인하였다. 미끄럼 접촉 시, 나노동공에 함침된 오일분자들이 동공에서 접촉면으로 빠져 나와 경계윤활막을 형성하여 마찰 저감효과를 발휘한다.

(2) 함침되는 오일의 동점도는 AAO와 상대재와의 마찰접촉 거동에 중요한 역할을 한다. 점도가 낮은 경우에는 저하중에서는 우수한 마찰 저감효과를 보이나 하중이 증가함에 따라 경계윤활막이 쉽게 파괴되어 마찰계수가 높아진다. 그러나 동점도가 높은 오일은 하중이 증가하여도 경계윤활막이 파괴되지 않고 잘 보존되어 마찰 저감효과를 잘 유지한다.

(3) 동점도가 낮은 경우엔 모든 하중조건에서 비교적 심한 마찰흔적과 함께 두꺼운 소성변형층이 넓게 형

성되었으며 경계윤활막의 손상으로 접촉면에 물질전이와 화학적 반응 현상이 모두 발생하였다. 그러나 오일의 점도가 높은 경우 마찰면에 존재하는 경계윤활막에 의해 마찰흔적과 소성변형층의 형성이 매우 미미하였으며 물질전이와 화학적 반응이 방지되었다.

(4) 동점도가 낮은 경우엔 하중에 관계없이 물질전이와 화학적 반응이 추가된 소성변형층이 떨어져 나와 마멸입자가 생성되나 점도가 높은 경우 마찰면에 형성된 단순한 소성변형층이 박리되어 얇은 판형 마멸입자로 생성된다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Kohli, P., Wirtz, M. and Martin, C. R., 2004, "Nanotube Membrane Based Biosensors," *Electroanalysis*, Vol. 16, pp. 9~18.
- (2) Che, G. L., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R. and Martin, C. R., 1998, "Carbon Nanotube Membranes for Electrochemical Energy Storage and Production," *Nature*, Vol. 393, pp. 346~349.
- (3) Kim, H. S., Kim, D. H., Lee, W., Cho, S. J., Hahn, J. H. and Ahn, H. S., 2010, "Tribological Properties of Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film," *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 205, pp. 1431~1437.
- (4) Julthongpiput, D., Sidorenko, A., Ahn, H.-S., Kim, D.-I. and Tsukruk, V. V., 2002, "Towards Self-Lubricated Nanocoatings," *Tribol. Int.*, Vol. 35, pp. 829~836.
- (5) Ahn, H.-S., Julthongpiput, D., Kim, D.-I. and Tsukruk, V.V., 2003, "Dramatic Enhancement of Wear Stability in Oil-Enriched Polymer Gel Nanolayers," *Wear*, Vol. 255, pp. 801~807.
- (6) Kim, H.-S., Kim, D.-H., Hahn, J., Ahn, H.-S., 2011, "Friction Behavior of Oil-Enriched Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Film," *Journal of the KSTLE*, Vol. 27, No. 4, pp. 193~197.
- (7) Li, A. P., Muller, F., Birner, A., Nielsch, K. and Gösele, U., 1998, "Hexagonal Pore Arrays with a 50-420 nm Interpore Distance Formed by Self-organization in Anodic Alumina," *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, pp. 6023~6026.