

講演



윤활된 금속표면의 산화층과 그 영향

공군사관학교 교수 강 석 춘

1. 서 론

많은 윤활 부품의 성능과 수명은 초기작동기간에 금속표면에서 일어나는 현상들에 의하여 좌우된다. 특히 혼합마찰구역(Mixed film region)에서나 윤활막의 두께가 몇십 마이크로(μ)의 정도가 되는 EHD(Elastohydrodynamic) 윤활구역에서 작동하는 경우엔 더욱 중요하다. 이러한 경험적 현상에 의해 상대운동하는 두마찰면의 초기 작동과정을 길들이기(run-in, breaking-in)라고 부르고 “마찰 부분의 형상이나 마모 및 윤활 마찰특성이 향상되어가는 과정”으로 정의한다(1,2). 보통 길들이기 과정이 끝나면 표면 모양은 더이상 변하지않고 마모나 마찰특성이 일정하게되며 이 단계를 정상 상태라고 부른다. 길들이기과정이 중요시되는것은 이 과정에서 마모는 정상 상태보다 심하고 Scuffing 혹은 Scoring현상이라고 부르는 마찰면 손상의 가능성이 항상 존재하기 때문이다. 이 현상은 보통의 마모나 부식 또는 피로파손의 형태와는 달리 갑작스런 발생으로 부품이나 기관의 부분적 혹은 완전 파손을 유발함으로써 설계나 제조 과정에 문제를 제기하는 요인으로 오래전부터 알려져 왔다.

여기에서 Scuffing이란 “윤활 마찰면에서 주

로 일어나는 현상으로써 표면끼리 국부적인 용접작용에 의한 심한 마모와 높은 표면온도, 소음, 진동을 급격히 증가시키고, 마찰계수와 표면조도를 증가시키는 완전 파손 현상”으로 정의되고 있다 (3). 현재까지는 주로 재료의 변경, 윤활유 및 윤활상태의 변경, 접촉하중감소, 표면온도 및 조도를 변경시키는 경험적인 방법으로 길들이기 과정에서 Scuffing을 방지하려고 노력해 왔다. 그러나 근본적인 문제 파악및 해결을 위한 방법의 일환으로 금속표면의 화학적 변화인 산화막 형성과 길들이기와의 관계를 조사 및 고찰하여 보았다.

2. 길들이기(run-in)에 영향을 주는 인자들

길들이기 과정에 영향을 주는 인자들과 길들이기 과정에서 변경될 수 있는요소들을 열거하면 다음과 같다.

(1) 길들이기에 영향을 주는 인자

- a. 금속표면의 원래상태
 - 원래 표면의 조도 및 형상
 - 원래 표면의 금속학적 조건
 - 원래 표면의 도금된 피막
- b. 작동조건
 - 마찰 속도

- 접촉 응력
- 접촉 온도
- 윤활유 기유와 첨가제

(2) 길들이기에서 변경될 수 있는 상태

- a. 물리적 변화
 - 표면 조도 및 형상
 - 표면의 마모 (adhesive, abrasive, corrosive, plastic deformation)
 - 표면의 경도변화
 - 금속간의 전이 (transfer)
- b. 화학적 변화
 - 금속 산화막의 형성
 - 윤활 첨가제와의 반응막 형성
- c. 금속학적 변화
 - 재결정 (recrystallization)
 - 조성변화 (reorientation)
 - Element enrichment at the surface
 - Texturing

앞에서 나열된 사항중 중요한 금속표면의 원래 상태에 관해 간단히 살펴보면 다음과 같다.

3. 원래 금속표면의 영향

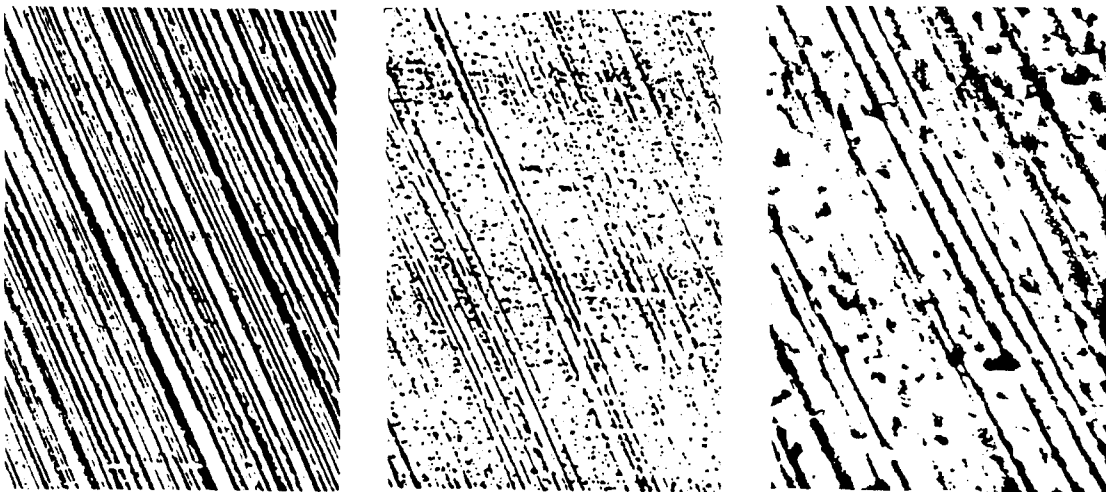
(1) 원래 표면조도 및 형상의 영향

윤활된 미끄럼 또는 굴음마찰 접촉면의 최적 조도 및 형상이 존재함은 많은 경험에서 인식되어 왔다. 여기에서 조도 (Roughness)라함은 표면 거칠기와 파형의 계산된 숫자이며 형상 (Texture)이라함은 거칠기의 모양 혹은 배열을 의미한다.

길들이기에서 최적 조도의 존재이유로써 Godfrey (4)는 다음과 같은 이유를 제시하고 있다.

- ① Micro-EHD 효과
- ② 하중 부담 접촉면의 냉각효과
- ③ 마모 및 불순물의 도피 역할
- ④ 마모 손상부분의 전파 억제효과

그러나 위의 이유는 입증되지 않은 가설들이며 앞으로 좀더 연구의 필요성을 제시할뿐이다. 그는 또 적당히 연마 (Honing)된 디젤엔진의 실린더 벽에 대한 표면 형태의 변화를 그림1에서 보여주고 있다.



(a) 새 베어링 (300×)모양

(b) 길들이기 이후의 모양 (300×)

(c) 확대시킨 모양 (1500×)

그림 1. 베어링 Outer race track의 SEM사진.

Bosler(5)는 적당한 표면조도를 갖는것은 윤활유Pocket(주머니)효과를 증대 시켜줌으로써 매끄러운 면보다 우수성을 가지며 또 불연속면에서 형성되는 윤활막이 윤활유 두께가 감소함에 따라 경직화(stiffening)효과를 증대시켜 주는것으로 가설을 내세웠고 효과를 최대화 할수 있는 방법으로 Vapor blasting이나 glass bead blasting방법을 실행해 보였다.

이것은 과거 1940년대 말과 50년대초에 시도한바 있는 초가공 연마(Superfinished) 베어링이 윤활유막 효과를 얻지 못하고 재래적인 가공제품보다 훨씬 심한 손상을 입은 결과의 원인으로 설명되며 최적 조도의 존재를 인정하는 결정적인 계기가 되었다. 그러나 문제는 표면 조도를 정확히 정의할 방법이 아직 존재하지 않으므로 어느정도 경험적인 방법과 산술평균값(Arithmetic Average)이나 평균 제곱근의 값(Root Mean Square)값 등에 의존하여 적당한 범위를 설정 사용하고 있는것이 보통이다.

(2) 원래 금속의 영향

run-in이나 scuffing의 문제로써 금속학적인 관점에서 많은 연구를 해오고 있다. 특히 저속이나 고하중을 받는경우 scuffing의 문제 해결방법으로써 서로 다른 금속을 쌍으로 만들어 주는것이 효과적이며 금속간의 미소 용접을 억제하기위해 금속표면 에너지가 작은것을 추천하고 있다. 금속 자체뿐만 아니라 금속 표면에 형성되는 산화물 특성도 함께 고려하여야 한다. 연구 결과에 의하면 금속의 결정구조가 마찰특성에 영향을 주며 이때 Hexagonal(육방)구조는 다른 구조보다 낮은 마찰계수와 낮은 adhesive 특성을 갖는것으로 밝혀졌다(6) 또 미세구조(microstructure)의 효과로써 Gregory(7)는 고탄소강의 경우 normalized(soft)상태는 표면경화

된 강철보다 마모저항및 Scuffing저항이 크다는 것을 발견하였다. 따라서 각각의 금속특성은 복잡한 상호관계를 갖고있어 경우에따라 실제 조사하여야 한다. 즉 adhesive마모와 abrasive마모의 특성이 각각의 상황에서 달라지고 run-in의 효과를 좌우하기 때문이다.

(3) 도금(Coating)의 영향

마찰면의 마모특성을 향상시키기 위해서 보통 표면 처리를 하고 있다. 그 방법으로는 case carburizing, case hardening, nitriding, boriding등이 사용된다. 이러한 표면의 마찰특성은 매우 중요하지만 아직 분명히 연구된 결론은 존재하지 않다(8) Boriding(붕산처리)은 특히 마찰특성이 우수한데 이것은 마찰 특성이 우수한 육방구조를 갖기 때문인것으로 보고 있다.또 ion-manganese phosphate도금된 마찰면은 많은 기공(porous)을 갖고있어 윤활유를 보존하는 Pocket효과에 의해 길들이기나 마찰중에 금속끼리의 접촉을 방지해주는 것으로 설명하고 있다(9).

4. Run-in(길들이기)에서 산화막의 형성과 영향

run-in과정에서 금속표면이 변할수 있는것중 매우 중요한것으로 간주될수 있는 화학적 변화인 산화막 형성과 그 영향을 자세히 연구하여 보았다.

(1) 마찰면에서 산화막의 역할

마찰면의 산화막층은 그림 2와같이 섬(Island)형태로 시작되어 전체 표면에 형성되어 그림 3과같이 표면을 거의 일정한 두께로 덮고있다. 산화막 아래는 마찰일에 형성된 beilby층이 존재하며 혼합및 경계 윤활 또는 윤활이 안된경

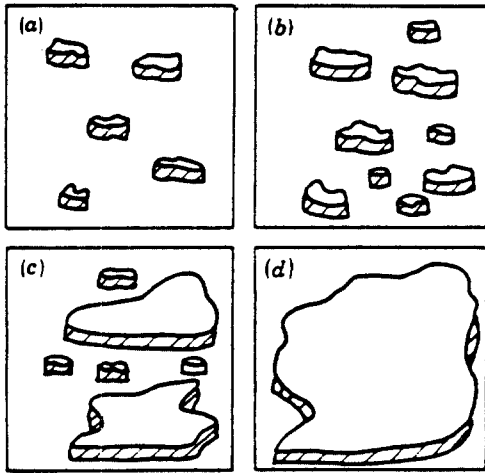
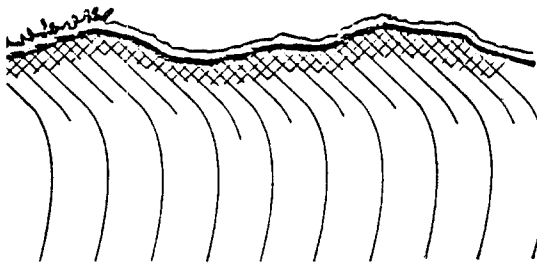


그림 2. 금속표면의 마찰 과정에서 산화막 형성에 관한 도식적인 모양.



- : 산화막층 (약 40μ)
- : polished or Beilby층 (160μ)
- : 매우 심하게 변형된 부분 (160μ)
- : 심한 변형 부분 (8000μ)
- : 약간 변형된 부분

그림 3. 공기중에서 마찰한 금속 단면의 모양.

우에는 그림 4와 같은 모양으로 서로 접촉한다. 이때 충분한 산화막이 존재하면 돌기(asperity)끼리의 용접현상을 억제하고 낮은 전단 강도에 의한 마찰력 또는 마찰계수를 감소시켜주며 마모역시 상당히 억제해 준다.

그림 5는 건조마찰의 경우 산소, 알곤, 수산화 황과 수증기의 영향이 마찰계수에 미치는 효과를 보여주고 있다. 여기서 산화막이 마찰계수

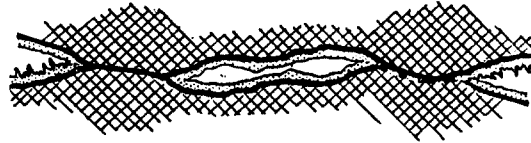


그림 4. 산화된 두 마찰면과의 접촉 모양

를 감소시켜주고 있고 특히 수증기의 역할이 가장 뚜렷하게 나타났다. 온도가 높아질수록 다시 마찰계수가 증가되는 현상은 산화막의 종류가

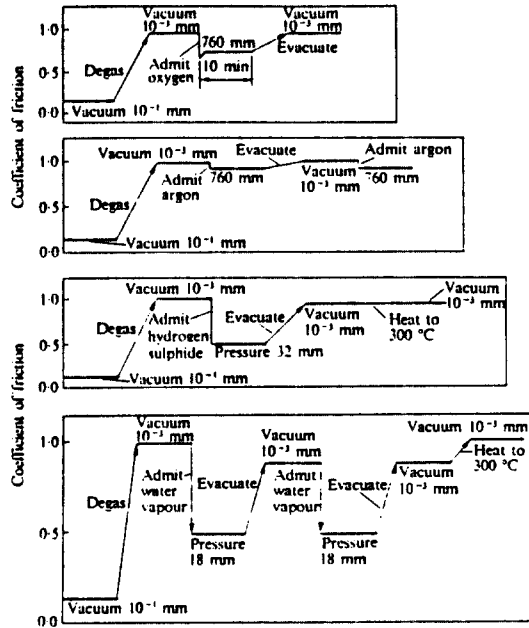


그림 5. 진공조건 및 경계 마찰상태에서 마찰계수의 변화 (a) 산소의 영향 (b) 알곤(argon)의 영향 (c) 수산화황의 영향 (d) 수증기의 영향

달라지므로써 물리적 특성이 달라지기 때문이며 후에 자세히 설명하겠다. 산화막은 마찰계수뿐 아니라, 마모율에도 영향을 주고있다. 그림 6은 산화막이 마찰계수의 변화가 별로 변하지 않는

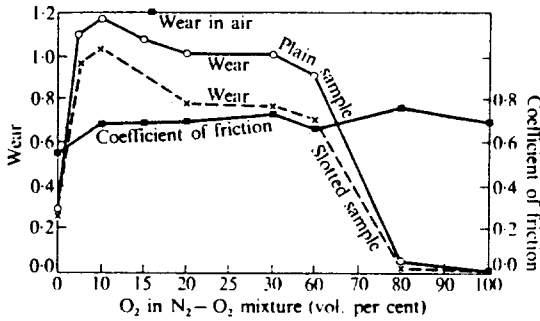


그림 6. 마찰계수와 마모에서 산소의 영향 (Siebel & Kobitzch, 1941).

경우에서 마모를 감소시켜주는 효과에 대한 실험 결과를 보여준다. 또한 중요한사실은 이그림에서 보듯이 마찰과 마모는 항상 밀접한관계를 갖지 않는다는 사실이다. 또한 산소가 적은곳에서의 마모물은 주로 금속으로 구성되어있고 산화막이 형성된 경우 즉 충분한 산소가 있는 곳에서는 주로 산화물로 구성되어 있다는 사실이 역시 산화막의 중요한 역할을 증명하고 있다.

(2) 산화막의 정의

산화막의 역할을 좀더 분명히 규명하기 위하

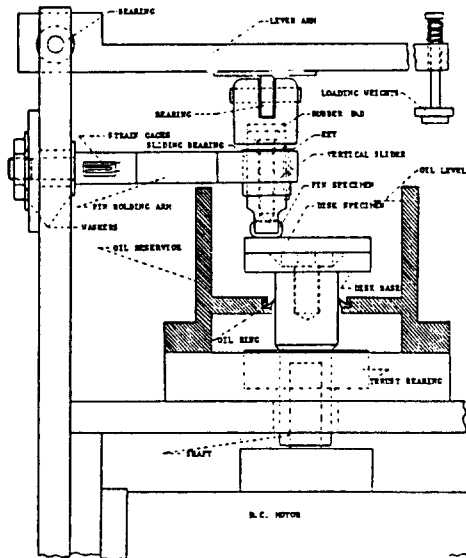


그림 7. 윤활 마찰장치

여 실험에 의한 산화막 형성및 그 영향을 연구하였다. 이때 사용된 실험장치는 그림 7 과 같고 사용된 윤활유로는 물과 순수한 광유 (Mineral oil without additive) 를 사용하였다. 또 시편으로는 롤러 베어링을 위쪽 표준 시편으로 하였고 아래 시편에는 AISI 1018을 사용하였다.

철은 공기 중에서는 그림 8 과 같이 3개의 산화층을 형성하고 있다. 즉 표면은 Fe₂O₃ 으로 덮여있고 그다음은 Fe₃O₄이며 그다음은 FeO가 불안정한 상태로 존재하고 있다. 따라서 공기중에서 마찰한것도 같은 산화물로 형성되어 있고

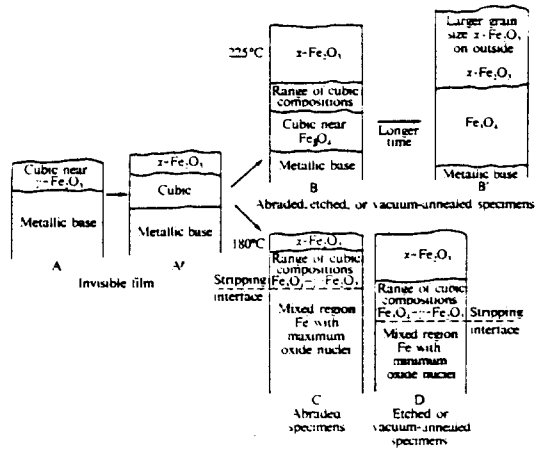


그림 8. 산화층의 형성 (Vernon et al. 1953)

또 물속에서 마찰한것 역시 비슷한 특성을 갖고 있으나 오일에서는 전혀 다른특성을 보여주고 있어 이들을 구분 정의하는것을 시도하였다. 먼저 Fe₂O₃는 자성을 갖지 않으나 Fe₃O₄는 강한 자성을 갖는다는 성질을 이용하였으나 순수 산화층을 모을수없고 마모물역시 금속성분을 함유하여 크게 차이를 나타내지 않았다. 그 다음은 Raman Spectroscopy나 Infra-red를 사용하였는데 이때 물이나 공기중에서 마찰한 면의 산화막이 Fe₂O₃라는 것만을 분명히 증명하였다.

그러나 오일에서 마찰한 산화막의 정체는 Auger Spectroscopy에 의해서 밝혀질 수 있었다.

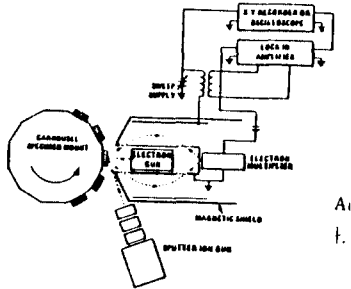
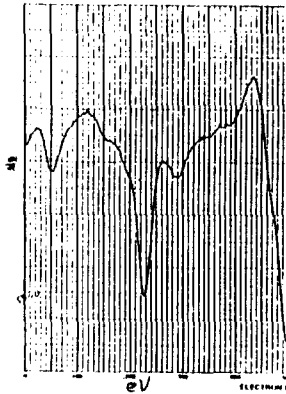
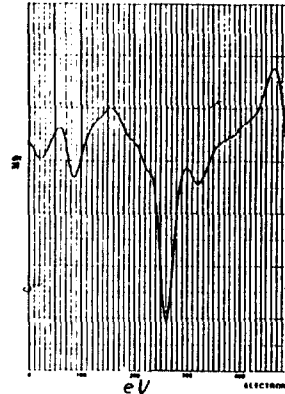


그림 9. Auger Spectroscopy의 도식적인 배열.

Auger Spectroscopy는 그림 9와 같이 시편 표면에 전자총을 투사시켜 그 반사되는 전자의 에너지를 측정하여 각 원자나 분자특성에 따라 규명하는 방법이다. 이것은 Ion gun을 통해 계속 표면을 긁어내면서 Spectrum을 통해 깊이 변화에 따라 계속 성분을 알수있는 매우 유용한 장비이다. 이 장비를 이용하여 순수한 Fe_3O_4 와 오일에서 마찰시킨 산화막의 spectrum을 그림10과 같이 비교하고 또 순수한 Fe_2O_3 와 물에서 마찰된 마찰면

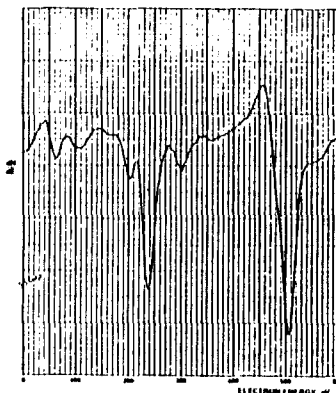


(a) 순수한 Fe_3O_4 의 Spectrum.

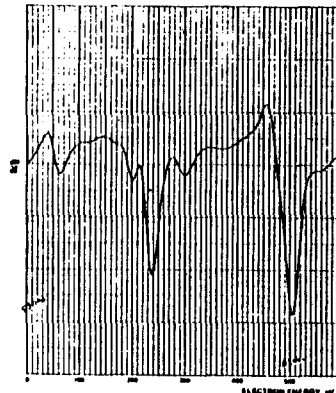


(b) Oil윤활 마찰면의 Spectrum.

그림10. 순수한 Fe_3O_4 의 Spectrum과 윤활 마찰면의 Spectrum.



(a) 순수한 Fe_2O_3 의 Spectrum



(b) 물속 마찰면의 Spectrum

그림11. 순수한 Fe_2O_3 와 물속에서 마찰시킨 마찰면의 Spectrum.

을 그림11과 같이 비교함으로써 오일속에서는 마찰할때 표면에 Fe_3O_4 의 산화막이 형성됨을 입증하였다. 이것은 또 그림12에서 나타난 평형 상태도에서 보충 설명될수 있고 이는 산소의 제한된 환경과 마찰온도 또는 마찰일에 의한 특수한 조건에 의해 생성된 것으로 볼수 있다.

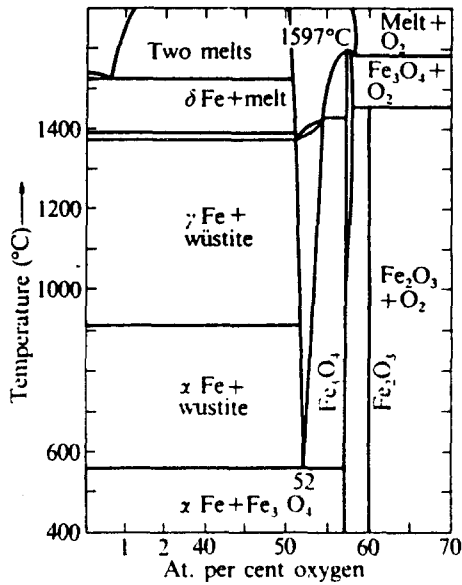


그림12. 철과 산소와의 평형상태도 (Kubaschewski 1967).

(3)산화층 두께의 영향

산화물 성분뿐 아니라 그 두께가 마찰에 영향을 주는것을 증명하기위하여 일련의 시험을 실시하였다. 이때 두께의 측정은 Ellipsometer라는 장비를 이용하였다. 이 장비의 원리는 광선의 반사현상이 표면층의 성분이 알려지면 그성분의 반사계수(reflection index)를 사용하여 두께를 Computer로 계산하며 그구성은 그림13에 있다. 사용하는 광선은 약한 laser광선을 사용하고 Computer program은 미국 표준국에서 표준화된것을 이용하여 오차를 5% 이내로 정확하게 계산하였다.

먼저 길들이기의 효과를 살펴보기위해 일시적으로 하중을 가한후 마찰한 경우와 계단식 하중 증가방법(Step loading method)의 경우를 비교하였다. 적당한 방법에 의한 step-loading 시험의 하중 부담능력은 일시적 하중방법(constant-loading)의 1.5~2 배가 되는것이 보통이므로 이때 산화층의 두께 변화를 측정한결과 그림14와 같이 나타났다. 즉 step-loading 방법의 우수성은 산화막과 밀접한 관계를 갖고 있으며 충분한 산화막이 형성되면 더이상 두께의 변화

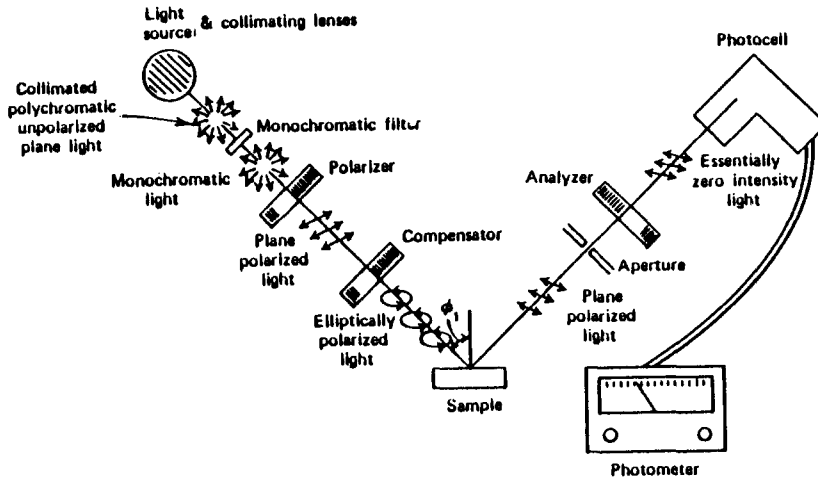


그림13. Ellipsometer의 구성 부품및 배열도

가 없이 안정된 값을 유지하지만 Constant-loading인 경우 초기하중의 높은 값에 의해 빨리 형성 됐다가 얇아지면서 손상되기 시작하였다.

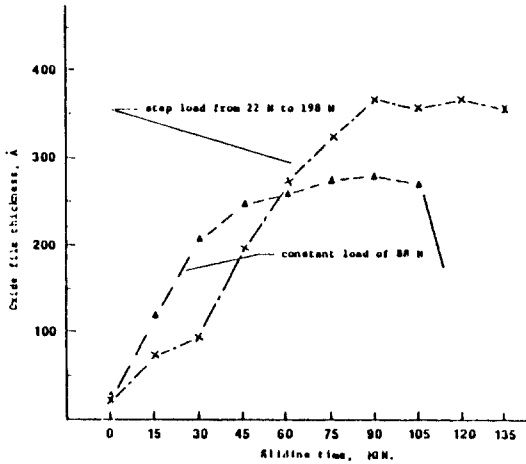


그림14. 하중 증가 방법과 산화막 두께 증가와의 관계 (step-loading : 계단식 하중증가 방법 constant-loading : 일시적 하중증가 방법)

따라서 초기 작동에서는 길들이기 과정 동안은 점진적으로 산화막이 형성되도록 작동하면서 충분한 두께에 도달할때까지 작동조건을 조절할 필요성을 증명하였고 두께의 평형이 유지될수 있는 조건을 벗어날 경우 손상의 위험을 가져오는것을 예측할 수 있었다.

다음에는 최적 표면조도의 존재와 산화막 형성과의 관계이다. 먼저 step-loading 방법으로 조도 변화과정을 3 가지 표면조도 시편에 대해 측정 한 결과가 그림15에 표시되어있다. 중간정도의 표면조도는 내연기관의 시린더벽의 조도 값과 비슷한것이고 나머지는 매끄러운것과 거친 것인데 중간것은 loading단계마다 조도값이 감소하다가 어느정도에서 더이상 변하지 않았다. 그러나 다른 두종류의 표면은 같은 조건에서 표

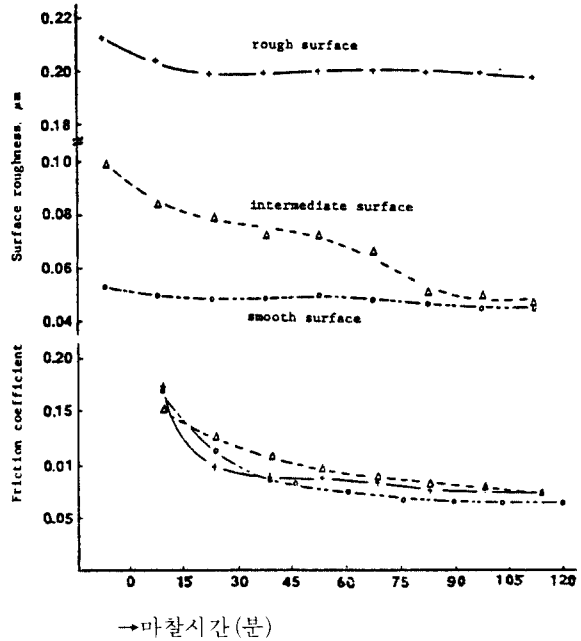


그림15. 표면조도의 변화와 마찰계수의 변화 (15분마다 하중을 22N씩 증가시킴).

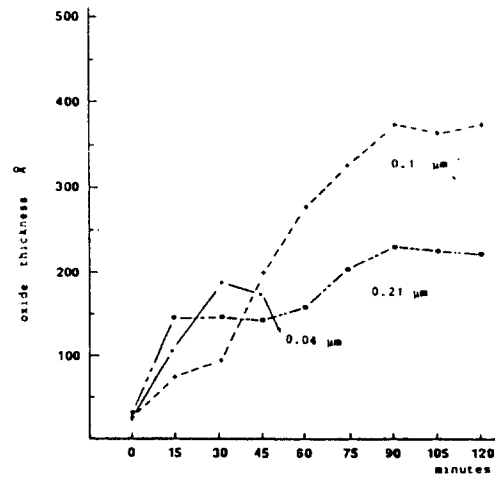


그림16. 산화층 두께의 초기 조도에 대한 영향.

면 조도의 변화는 매우 작았다. 이때 산화막 두께의 변화에 대한 측정값의 결과가 그림16에 표시되어 있다. 매끄러운 시편은 마찰초기에 빨리

증가하다가 곧 증가를 중단하고 얇아지면서 부분적인 손상이 시작되어 하중 부담능력이 매우 작음을 나타낸다. 그러나 중간조도의 경우는 표면 조도가 매끄러워지면서 산화층이 점점 두꺼워지다가 표면 조도의 변화가 변하지 않을 때와 같은단계 근처에서 두께 변화역시 더이상 증가 혹은 감소되지않고 평형을 유지하고 있었다. 좀더 거친면은 산화층 형성 속도도 늦고 두께의 값도 중간 조도보다 더 얇은채로 손상없이 계속 유지되고 있으며 계속 마찰시에는 곧 손상되어 역시 하중 부담능력이 중간조도의 경우보다 낮아졌다. 여기서 다음과같은 사실을 알수 있다. 즉 그림17에서 볼수 있는것처럼 시편의 언덕부분이 낮은 골짜기로 미소한 소성이동(plastic flow) 혹은 소성변형(plastic deformation)할때에 주변의 산소와 작용하여 산화막을 형성한다. 이때 골짜기는 oil pocket 작용을 하면서 EHD효과를 함께 해준다. 만약 표면이 매우 미끄러우게 가공됐을 경우에는 소성작용이 제한으로 산화와 동시에 마모되어지고 마모입자의 이동과정에서 더욱 촉진되며 oil pocket효과역



→마찰방향

그림17. 소성변형, 산화물(검은부분) 및 마모된 마찰 금속 표면.

시 미약하여 계속된 마찰이나 하중증가를 견디지 못하고 산화막의 마멸에 의한 금속 접촉을 유도하여 파손이 시작된다. 만약 조도가 더욱커지면 언덕의 소성작용이 쉽지않고 더 많은 응력을 필요로 하다가 윤활막의 감소나 피로파손 또는 접촉온도(Frash Temperature)의 증가로 역시 금속접촉에 의한 손상이 일어나는것으로 추측된다. 이와같은 증거와 현상에의해 최적상태의 존재를 산화막 증가의 영향과 oil pocket의 영향으로 충분히 입증할 수 있으며 과거 초 가공 베어링의 성능 문제에 대한 설명이 될수 있겠다. 마지막으로 마찰속도가 산화막 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 그림18은 3가지 마찰속도에 대한 계단식 하중 방법에 대한 산화막 증가의 결과를 보여준다. 마찰속도는 윤활막 두께, 하중 부담시간의 증가 및 금속 접촉회피의 증가에 영향을 준다. 속도가 낮은 경우에는 산

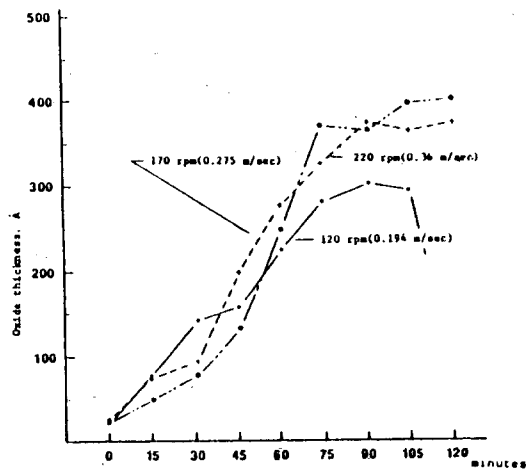


그림18. 산화막 두께의 마찰속도에 대한 영향

화막의 증가가 매우 빨리 형성되다가 곧 얇아지면서 손상이 시작하였다. 그러나 중간속도나 더 빠른 속도에서는 크게 다르지 않고 점진

적으로 산화층의 두께가 두꺼워지면서 시험 범위내에서 손상되지 않았다. 이 사실로 산화막 형성조건에서 속도가 미치는 영향은 매우 중요한데 이는 앞서 설명한 윤활막 두께나 마모 또는 기타 다른 요인을 불리하게 해주기 때문이다. 그러므로 초기작동과정에서는 모든 작동조건을 가급적 산화막 형성에 도움이 되도록 갖추어주는 것이 필요하고 이때 너무 빠른 시간에서 하중을 증가시켜주는 것도 피하여야 함은 일시 하중 증가의 효과로써 증명 할 수 있었다.

2. 결 론

이상과 같은 실험 및 고찰에서 윤활표면의 길들이기 과정에서의 산화막 형성 및 그 영향에 대한 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 공기중에서나 물이 있는 곳에서 마찰된 철의 표면에는 Fe_2O_3 의 산화물이 형성되지만 Oil이 있는 곳에서 마찰된 표면에는 Fe_3O_4 의 산화막이 형성된다. 이것은 제한된 산소량의 영향과 마찰력의 영향에 의해 Fe_2O_3 의 형성을 억제하기 때문인 것 같다.
2. 윤활표면의 최적조도 (Optimal roughness)의 존재는 산화막 형성과 두께의 증가측면에서 입증할 수 있고 경계윤활 또는 EHD 영역에서는 매우 중요한 역할을 한다.
3. 마찰속도나 하중증가 방법 또는 초기 하중 제한시간의 필요성은 안정된 산화막두께의 형성과 유지의 의미로써 필요하고 적절한 조건이나 방법을 선정하여야만 효과적인 길들이기를 할 수 있다.
4. 길들이기 과정을 좀더 효과적으로 실시하는 방법으로써 첨가제의 영향 및 기타 다른 금속 표면에 대한 연구의 필요성이 요구된다.

参 考 文 献

1. "Glossary of Terms and Definitions in the Field of Friction, Wear and Lubrication," OECP, Paris, 1970.
2. D. Summers Smith, "An Introduction to Tribology in Industry," Machinery Publishing Company, London, 1969.
3. Dyson, A., "Scaffing-A review," Tribology International, Part 1, April 1975, pp. 77; Part 2, June 1975, p. 117.
4. D. Godfrey, "Chemical Changes in Steel Surfaces During Extreme Pressure Lubrication," ASLE Trans., Vol. 5, No. 1 1962.
5. R. B. Bossler, Jr., "Improved Boundary Layer Lubrication Behavior," Lubr. Engrg., Vol. 21, No. 3, March 1965, pp. 104-111.
6. D. H. Buckley, "Friction and Wear of Hexagonal Metals and Alloys," ASLE Trans., Vol. 9, 1966, pp. 121-135
7. J. C. Gregory, "Thermal and Chemico-Thermal Treatments of Ferrous Materials to Reduce Wear," Tribology, Vol. 3, No. 2, May 1970.
8. Tribology: A System Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear, Czichos, Elsevier, New York, 1978.
9. J. W. Midgley and H. Wilman, "The Nature of the Wear Protection of Mild Steel Caused by Phosphating," Inst. of Mech. Engr., Proc. Conf. on Lubr. and Wear, 1957, pp. 230-236.
10. S. C. Kang, "The Chemical and Physical Changes on Lubricated Surfaces," a Ph. D. Thesis, University of Michigan (1984).