

윤활시스템에서 마모메카니즘에 미치는 물리화학적 영향에 관한 연구 (I)

최웅수* · 권오관* · 문탁진** · 유영홍***

* 한국과학기술원 기계공학부

** 고려대학교 재료공학과

*** 고려대학교 화학공학과

A Study on the Effect of Physico - Chemical Factors in Wear Mechanism in a Lubricated Concentrated Contact (I)

Ung Soo Choi*, Oh Kwan Kwon*
Tak Jin Moon**, Young Hong Ryoo***

* *Divi. of Mech. Eng., KAIST*

** *Dept. of Mat. Sci. Korea Univ.*

*** *Dept. of Chem. Eng., Korea Univ.*

요 약

고온, 고속의 가혹한 조건하에서 윤활유의 열분해시 생성되는 수소의 발열반응에 의한 이차적인 열활성화 에너지에 기인되어 금속의 마멸현상을 가속화시키는 열활성화이론을 기본으로 하여 수소의 영향을 제거 혹은 감소시키기 위해 새로운 첨가제인 diethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl phosphonate (DEP)을 합성하였다.

Thermal degrading 실험과 열역학적 고찰을 통하여 합성첨가제인 DEP가 hydrogen scavenger로서의 작용 가능성을 확인하였다.

ABSTRACT

On the basis of the thermally-activated Wear theory, it is well established that the secondary activated energy, which is mainly resulted from the exothermic reaction of hydrogen from thermal decomposition of the hydrocarbons at the high temperature and the high speed, caused catastrophic failure. The new additive, viz., DEP was synthesized to reduce or eliminate the hydrogen effect at the contact junction.

Through the thermal degrading and the thermodynamic consideration, the synthesized additive, viz., DEP showed the possibility as the hydrogen scavenger.

1. 서 론

윤활시스템에서 마모는 상대적인 운동을 하는 두 물체 사이에서 표면상태, 접촉조건 및 분위기등

의 제요소들에 의해 발생되며, 형태학적으로 scuffing, scoring, pitting 및 fretting 등으로 분류된다. 윤활조건에 특성에 따라 미끄럼접촉 (sliding contact) 하에서는 mild wear, severe

wear로 구분되며 [1], 이들의 마모생성기구의 차이는 접촉상대속도, 하중 및 표면조도등의 변수에 기인되므로, 서로 다른 wear process를 지닌다. mild wear 영역에서 severe wear 영역으로 천이될 때의 가속한 조건에서 생성되는 마모현상을 scuffing wear라 하며, 이는 접촉면에서 표면돌기의 직접 접촉에 의한 cold welding 현상 (adhesive wear), 즉 local welds의 특성을 지닌 surface failure 형태로 정의된다. [2]

이와같이 scuffing wear의 생성기구는 시간이 지남에 따라 지속적으로 발생하는 일정한 마모율의 mild wear와는 달리 예기치않게 매우 신속하고 갑작스럽게 발생된다.

Czichos [3]는 접촉면에서 발생하는 scuffing wear process에서 물질전이현상이 일차적으로 일어나며 동시에 tribo - chemical reaction이 수반되는 사실을 관찰하였다. 즉, 표면돌기 접촉에 따른 기계적에너지 (frictional heat energy)가 표면의 tribo - process를 가일층 활성화시킴으로써 전체 scuffing 현상을 단일 process로서는 쉽게 설명할 수 없는 complex wear process를 유도한다는 결론을 내렸다. 이런 이유로 과거 40년을 통하여 scuffing wear에 관한 연구가 진행되어 왔으며, 그 중 대표적인 모델들을 예를 들면, 마찰에 의해 생성되는 열에너지에 기인된 critical temperature - thermal model [4, 5], EHDfilm의 break down model [6] 및 adsorption / desorption model [7] 등으로 scuffing wear 현상을 해석하여 왔으나 최근에 thermally - activated Wear model (열성화이론) [8]이 발표되었다.

이 이론에 의하면 미끄럼접촉시 접촉부위에서 수반되는 기계적, 물리적요소인 shear stress force와 compress force에 의한 일차적인 반응열과 더불어 고온고하중하에서 윤활유의 주성분인 탄화수소가 열분해되어 탄소와 수소가 생성된다. 이때 생성된 수소원자가 환원반응 및 분자화반응을 일으킴으로써 이차적인 반응열이 생성되어 전체 열활성화에너지를 증가시켜 wear - fracture 현상을 가속화시킨다는 이론으로, 금속의 수소취성을 감소시키기 위해서는 재질의 선택 및 hydrogen scavenger 기능을 지닌 첨가제의 개발 및 도입의 필요성을 제시하였다.

일반적으로 scuffing wear의 발생을 방지하기 위해서 재질의 선택, 표면마무리, 적정조업조건 및 윤활제등의 변수들이 고려되나, 본 연구를 위해 여러 변수중 윤활제가 scuffing wear에 미치는 영향을 주목적으로 하였다.

경계윤활조건하에서 surface failure를 방지하기 위해 현재 사용되고 있는 극압 및 내마모첨가제들은 대부분 protective film layer의 단일기능으로 고온에서 윤활유의 열분해로 생성된 수소원자와의 분자화 및 환원반응에 의한 발열반응으로 접촉면의 열적 불안정성 및 수소취성에 의하여 형성된 보호막의 감쇠속도를 가속화시킴으로써 surface failure의 직접적인 원인이 된다. 그러므로 본 연구에서는 열활성화이론을 기본으로 하여 고온에서 윤활유의 열분해로 생성되는 수소원자와의 반응이 용이한 첨가제, 즉 hydrogen scavenger로서의 가능성을 thermal degrading 실험과 열역학적인 고찰을 통하여 확인함으로써 tribo - system에 적용시키기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 시료 및 실험

2-1 시료

본 실험에 사용된 기유는 SAE # 10으로 ring analysis 방법(9)에 의해 C_p : 64.1%, C_N : 32.0%, C_A : 3.9%를 함유하는 파라핀계이며, 이의 물성치는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of Base Oil (SAE # 10)

Performances	
동점도 (CST) 0°C	229
40°C	26.5
ISO 3104	
점도지수, ISO 2909	100
비중 (15°C / 4°C)	0.870
유동점 (°C), ISO 3016	-12.5
인화점 (°C)	
밀폐식, ISO 2719	200
개방식, ISO 2592	210
발화점 (°C), ISO 2592	240

첨가제로는 diethyl -3,5- di - t - butyl -4 - hydroxy benzyl phosphonate (DEP)를 합성하여 $^1\text{H NMR}$, $^{31}\text{P NMR}$ 로 분석 확인하였으며, 이는 Fig. 1, 2에 도시하였다.

Fig. 1, 2는 $^1\text{H NMR}$, $^{31}\text{P NMR}$ 분석결과로 7.0 PPM 부근에서 aromatic 기가 나타나며, 5.2 PPM 부근의 OH peak 와 4.0 PPM의 ethoxy group 의 CH_2 기 peak 가 존재하며, 3.0 PPM 부근에서는 benzyl 기의 CH_2 기 peak 와 1.0~2.0 PPM에서는 alkyl 기의 peak 가 나타나고 있다. 그리고 $^{31}\text{P NMR}$ 에서는 phosphonate 를 구성하고 있는 인의 peak 는 29 PPM에서 존재한다.

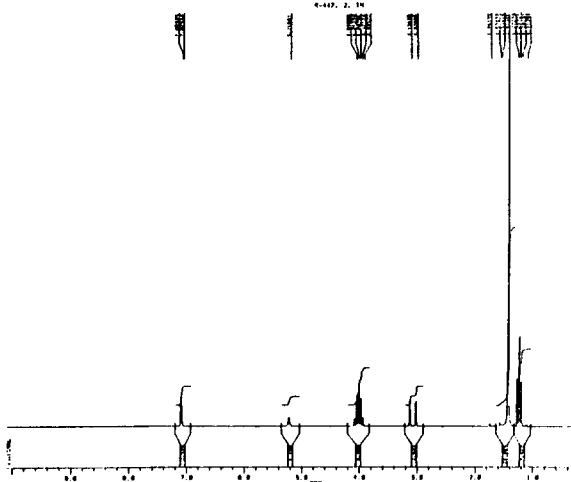


Fig. 1 $^1\text{H NMR}$ Analysis of D. E. P

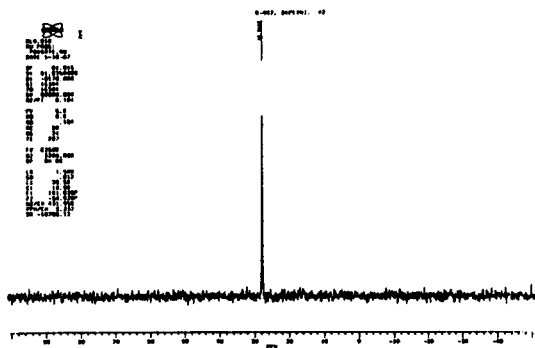


Fig. 2. $^{31}\text{P NMR}$ Analysis of D. E. P

2-2 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 3에 나타낸 바와 같고 reflux condenser 를 부착한 250ml 3-neck flask 를 사용 하였으며, 교반효과를 얻기 위해서 전압계 (transformer)를 이용하여 교반회전을 조절하였다. 또한 반응기의 가열은 heating mental 을 사용하였으며, 반응온도는 온도조절기로 조절하여 온도차는 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내였다.

실험방법은 시료 30 g (SAE #10+20 wt%DEP)을 반응기에 담아 static 분위기에서 일정온도

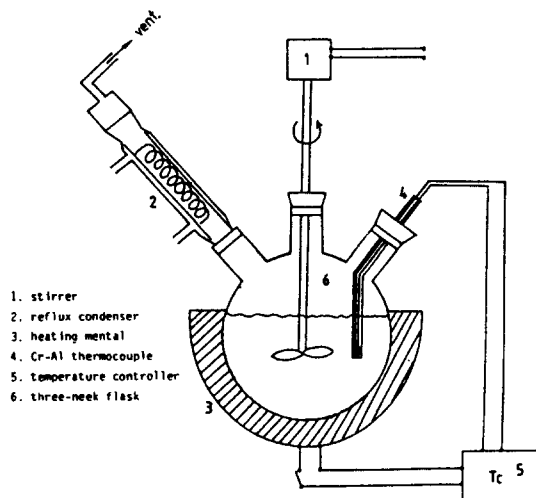


Fig. 3 Schematic Diagram of Thermal Degrading Experiment

(30°C , 150°C , 180°C , 200°C , 230°C , 250°C , 280°C) 하에서 각 1시간씩 반응시켜 각 온도에서 생성된 반응물들은 $^1\text{H NMR}$ spectroscopy 를 이용하여 분석하였다. DEP 20 wt% 는 실질적으로 모시험에 적용되는 농도보다 매우 높은 농도이나 첨가제의 충분한 reaction sensitivity 를 얻기 위하여 필요한 농도이다.

R. B, Jones [10] 는 ZDDP 첨가제의 thermal degrading 실험에서 25 wt% 의 고농도를 첨가하여 조사하였다.

3. 실험결과

합성첨가제인 DEP 를 함유하고 있는 윤활유의 thermal degrading 을 통하여 각 온도에서의 반응물의 ^1H NMR 분석결과를 Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10에 도시하였다.

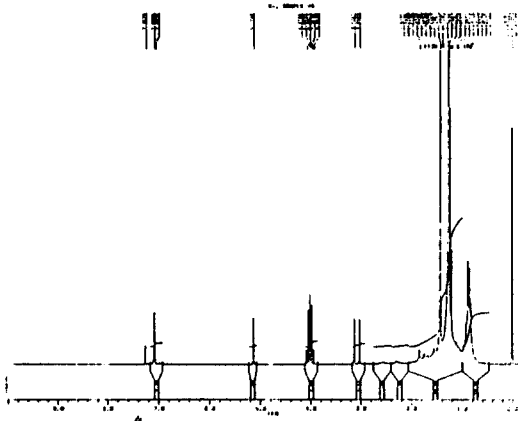


Fig. 4 ^1H NMR Analysis at 30°C - SAE 10# + 20wt % D. E. P

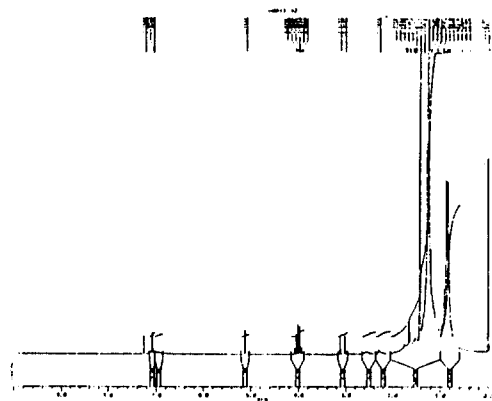


Fig. 5 ^1H NMR Analysis at 150°C - SAE 10 + 20wt % D. E. P

Fig. 4는 반응온도 30°C에서 반응물의 ^1H NMR 분석결과로 DEP 첨가제의 각 group의 hydrogen proton 을 나타내고 있으며 실험결과와 기준치로 이용하였다. 7.0PPM부근에서 aromatic 기가

나타나며 hydrogen intensity 는 2개의 hydrogen proton 의 존재를 의미한다. 5.2PPM의 peak 는 hydroxy 기로서 1개의 hydrogen proton 을, 4.0PPM에서는 ethoxy group 중 2개의 CH_2 기에 포함되어 있는 4개의 hydrogen proton intensity 를 나타내고 있다. 3.1PPM에서는 benzyl 기중의 CH_2 기 peak 로서 2개의 hydrogen proton 을 의미한다.

Fig. 5는 반응온도 150°C에서의 ^1H NMR 분석 결과로 7.0PPM부근에서의 aromatic 기에 3개의 hydrogen proton intensity 가 나타나고 있으며, 이는 electrophilic aromatic substitution reaction 이 일어나는 것을 의미한다.

방향족기의 핵치환반응은 activating 혹은 deactivating group 으로 분류되나 DEP 의 구조는 aromatic 기에 hydroxy 기와 methyl 기가 포함되어 있으므로 activating group 에 속한다. activating group 은 $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 의 strongly activating, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHCOCH}_3$ 의 moderately activating, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$ 등의 weakly activating group 으로 구분된다. 따라서 DEP 첨가제의 구조에서 methyl 기보다는 hydroxy 기의 영향을 받기 쉬우므로 aromatic ring 의 para 위치에 hydrogen proton 이 치환되기 쉽다. [11]

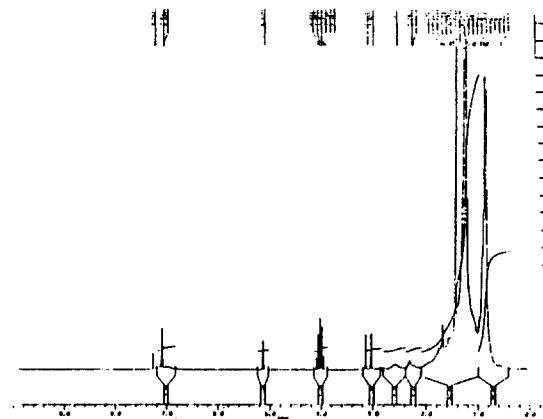


Fig. 6 ^1H NMR Analysis at 180°C - SAE 10 + 20wt % D. E. P

Fig. 6, 7은 반응온도 180°C, 200°C에서의 ^1H NMR 분석결과로 5.2PPM에서 hydroxyl 기의 hydrogen intensity 가 감소하는 경향을 나타내고

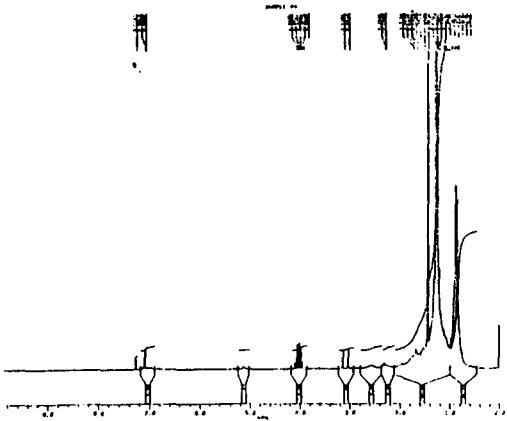


Fig. 7 ¹H NMR Analysis at 200°C - SAE 10+20wt%D. E. P

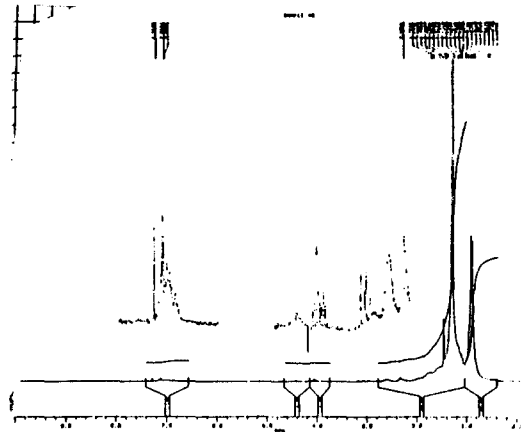


Fig. 9 ¹H NMR Analysis at 250°C - SAE 10+20wt%D. E. P

있다. 이러한 현상은 윤활유중에 소량 함유되어 있는 용존산소에 의해 형성된 peroxy radical (ROO)이 aromatic 기의 oritation으로 hydroxyl 기의 수소와 반응하여 과산화물(hydroperoxide)의 형성이 진행되기 때문으로 사려 된다. 반응온도 180°C, 200°C 에서도 7.0PPM의 aromatic ring에 3개의 hydrogen proton intensity가 나타나고 있다.

Fig. 8,9,10은 반응온도 230°C, 250°C, 280°C의 ¹HNMR 분석결과로 반응온도 230°C이상에서는 5.2PPM에서의 hydroxyl peak의 hydrogen pro-

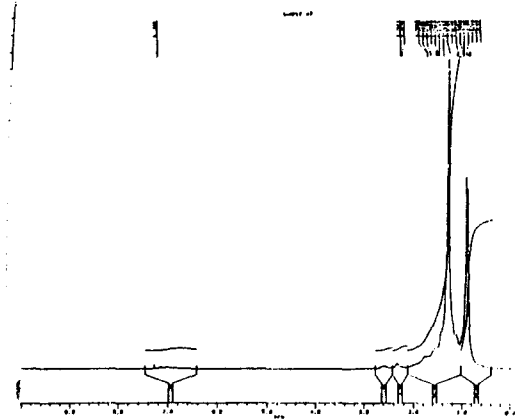


Fig. 10 ¹H NMR Analysis at 280°C - SAE 10+20wt%D. E. P

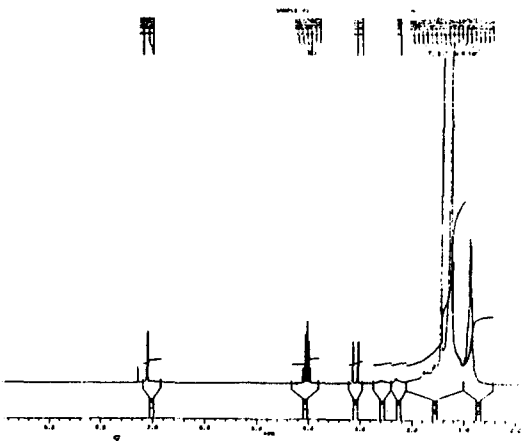


Fig. 8 ¹H NMR Analysis at 230°C - SAE 10+20wt%D. E. P

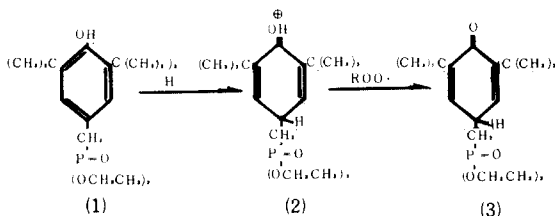
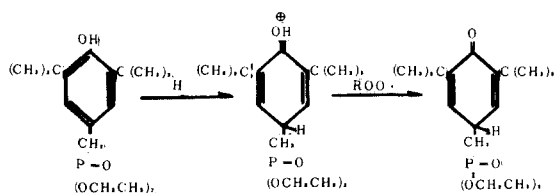
ton intensity가 소멸된 상태로 과산화물의 완전전화에 기인된다.

Fig. 8에서 7.1PPM의 aromatic 기에 3개의 hydrogen proton intensity가 나타나고 있으며, Fig. 9,10에서는 DEP 첨가제의 각 group의 hydrogen intensity가 소멸된 현상을 보여주고 있다. 그 이유로서 250°C이상에서는 DEP 첨가제의 열분해가 종결됨을 알 수 있다.

합성첨가제인 DEP의 thermal degrading 실험을 통하여 윤활유의 열분해로 생성되는 수소원자 혹은 라디칼은 DEP 첨가제의 aromatic ring의

para 위치에 핵치환현상의 가능성을 고찰하였으며, 이로인해 DEP 첨가제의 hydrogen scavenger로서의 가능성을 확인하였다.

따라서 DEP 첨가제의 반응기구는 다음과 같이 해석된다.



4. 열역학적인 고찰

Thermal degrading 실험을 통하여 윤활유의 열분해시 생성되는 수소원자 혹은 라디칼이 DEP 첨

가제의 aromatic ring에 핵치환될 때 생성되는 반응열은 이론적으로 group contributions [12]을 이용하여 계산하였다. DEP 첨가제의 수소치환반응기구는 (1), (2), (3)으로 나타내며, 이의 ΔH° , ΔG° 이론치는 Table 2,3에 나타내었다.

Table. 2 Results of Enthalph ($\Delta H^\circ f$) by Hydrogenation Reaction of D. E. P

Temp. (°K)	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
(1)	-163,439	-165,478	-167,547	-169,638	-171,753	-195,431	-192,986	-190,200	-187,583	-184,969	-182,354	-179,741	-177,128
(2)	-146,902	-148,823	-150,774	-152,747	-154,744	-178,460	-175,654	-172,849	-170,042	-167,238	-164,433	-161,630	-158,827
(3)	-130,83	-132,495	-134,160	-135,825	-137,49	-141,769	-138,872	-135,975	-133,078	-130,181	-127,284	-124,387	-121,490

Table. 3. Results of Gibbs Free Energy ($\Delta G^\circ f$) by Hydrogenation Reaction of D. E. P

Temp (°K)	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
(1)	-64.149	-30.421	3.341	37.136	69.419	90.99	135.747	172.456	209.367	246.174	282.982	319.791	356.599
(2)	-36.383	1.01	37.987	75.897	114.256	147.422	187.876	228.331	268.788	309.241	349.695	390.150	430.604
(3)	-29.246	8.58	46.406	84.232	122.735	161.737	200.739	239.741	278.743	317.745	356.747	395.749	434.751

서 DEP의 첨가시 고온에서 윤활유의 열분해로 생성되는 수소원자 및 라디칼은 분자화 및 환원반응의 감소로 윤활시스템내의 반응열을 흡수함으로써 thermal instability 현상의 감소로 내마모성을 증가시킬 수 있을 것으로 사려된다.

Table 3은 DEP 첨가제의 수소치환반응시 나타내는 gibbs free energy의 이론치로 반응온도 100°C 이상에서 DEP 첨가제의 수소치환이 가능함을 나타내고 있다. 그러므로 열역학적인 고찰을 통하여 DEP 첨가제는 윤활유의 열분해시 생성되

는 수소원자 혹은 라디칼의 핵치환반응시 흡열반응을 초래하여 wear performance를 증가시킬 수 있는 hydrogen scavenger로서의 가능성을 확인하였다.

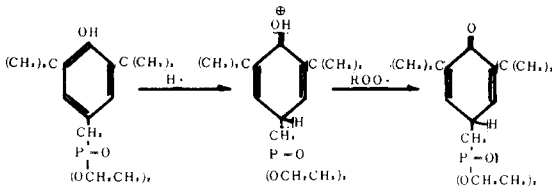
5. 결 론

본 연구는 고온, 고속의 가혹한 조건하에서 윤활유의 주성분인 탄화수소가 열분해되어 생성된 수소원자 혹은 라디칼이 분자화 및 환원반응에 의해 금속의 마멸현상을 가속화시키는 열활성화이론

(Thermally - Activated wear Theory)을 기본으로 하여 수소의 영향을 제거 혹은 감소시키기 위해 새로운 첨가제인 diethyl - 3,5- di - t - butyl - 4 - hydroxy benzyl phosphonate (DEP)를 합성하여 thermal degrading 실험과 열역학적인 고찰을 통하여 hydrogen scavenger로서의 가능성을 확인하였다.

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Thermal degrading 실험하에서, 윤활유의 열분해시 생성되는 수소원자 혹은 라디칼이 DEP 첨가제의 aromatic ring의 para 위치에 핵치환됨을 알 수 있었으며, 이의 반응메카니즘은 다음과 같이 해석된다.



2. DEP 첨가제의 핵치환반응시 윤활유의 분해 온도 (약 300°C 이내) 영역에서 약 34 kcal의 반응열이 감소됨을 알 수 있었다.

끝으로 합성첨가제인 DEP는 윤활유의 열분해시 생성되는 수소원자와의 핵치환반응시 흡열반응을 초래하여 wear performance를 증가시킬 수 있는 hydrogen scavenger로서의 가능성을 보여주었다.

REFERENCES

1. J. F. Archard and W. Hirst, Proc. Roy. Soc. London, A 236 (1956), 397-410.
2. Organization for Economic Cooperation and Development, Research Group on Wear of Engineering Material, Friction Wear and Lubrication : Terms and Definition, February 1968.
3. H. Czichos, Tribology - A Systems Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear, (1978), Elsevier Sci.
4. H. Blok, 'Seizure Delay Method for Determining the Protection Against Scuffing Afforded by

- Extreme Pressure Lubricants', J. Society of Auto Engrs., Vol. 44, No. 5 (1939), 193-220.
5. R. M. Matveevsky, 'The Critical Temperature of Oil with Point and Line Contact Machines', Trans ASME, J. of Basic Engineering, Vol. 89 (1965), 754-760.
6. A. Dyson, 'EHD Lubrication of Rough Surfaces with Lay in the Direction of Motion', Lead-Lyon, 1977.
7. J. J. Frewing, 'The Heat Adsorption of Long Chain Compods and Their Effect on Boundary Lubrication', Proc. Roy. Soc. London, A 282.
8. O. K. Kwon, 'Thermally-Activated Wear Theory', Ph. D. Thesis, Swansea University.
9. F. S. Rostler and H. W. Sternberg, 'Compounding Rubber with Petroleum product', I. E. C., Vol. 41, No. 3 (1949), 598.
10. R. C. Coy and R. B. Jones, 'The Termal Degradation and EP Performance of Zinc Dialkyl Dithio Phosphate Additives in White Oil', Trans. ASLE, Vol. 24 (1979), No. 1, 77-90.
11. Morrison and Boyd, Organic Chemistry, 4th Edition, chap. 14.
12. D. W. Van Krevelan and H. A. G. Chermin, 'Estimation of the Free Enthalpy of Formation of Organic Compounds from Group Contributions', Chem. Eng. Sci., Vol. 1 (1951), No. 2, 866 - 880.