

윤 활 연 구

# 극압 (EP) 첨가제의 화학적 고찰



한국과학기술원 기계윤활연구소 최 응 수 박사

열역학적 특성에 관해 간단히 논의하고자 하였다.

= 목 차 =

1. 서 론
2. 일반개론
3. 첨가제의 반응 및 열역학
4. 극압형성막
5. 극압첨가제의 분자구조
6. 결 론

## 2. 일반개론

극압 (Extreme-Pressure) 윤활이란 경계윤활 형태의 하나로서 윤활제속에 함유된 첨가제가 마찰금속표면들과 반응하여 견고한 화학반응막 (E. P film) 을 형성시킴으로서 이 보호막으로 하여금 두표면과의 용접 (welding) 현상을 방지케 하는 것이다. 마찰과정에서 적용된 극한 압력에 의해 양 표면의 Asperity 간의 직접적인 접촉으로 국부적인 온도상승을 초래하는데, 이는 첨가제를 화학적으로 활성화시키는 요인으로서 작용됨에 따라 금속의 양표면에 화학반응막형성을 용이하게 한다.

다른 경계윤활첨가제로서는 유성 (Oiliness) 또는 윤활성 (Lubricity) 향상첨가제를 들수 있는데 이들은 금속표면에 물리·화학적으로 흡착되어 윤활작용을 하게되는 것으로서 극압상태하에서 용접현상을 방지하기 위해서는 극압첨가제 보다 그 화학적인 활성이 충분하지 못하다.

내마모성첨가제 (Anti Wear Agent) 는 경계윤활첨가제중 특이하게 그 작용메카니즘이 양면성을 지닌것으로서, 어느정도 고압하에서 금속표면과 화학반응하여 보호막을 형성하는 한편, 물리·화학적 흡착에 의해서만 보호막을 형성하여 윤활작용을 하는 두가지 성질을 모두 띠고 있다. 그러나, 극한압력조건에서는 윤활막이 파괴되어 용접이 발생하게되므로 내하중성은 극압

## 1. 서 론

오늘날 기계공업의 급속한 발달로 인해 기계장치가 정밀·거대화되고, 이들 장치의 가동 조건도 고속·고하중 및 고온등 극한조건으로 변화함에 따라, 이러한 상태의 윤활시스템에서 사용되는 윤활제에 대한 성능향상은 고가인 기계장치의 정상가동과 수명연장을 위해 매우 중요한 과제로 대두되었다. 윤활제의 성능은 윤활제를 이루고 있는 기본물질의 성질에도 의존되지만, 주로 여러가지 사용목적에 따라 알맞게 적용된 윤활첨가제의 물리·화학적 특성에 의해 크게 좌우된다.

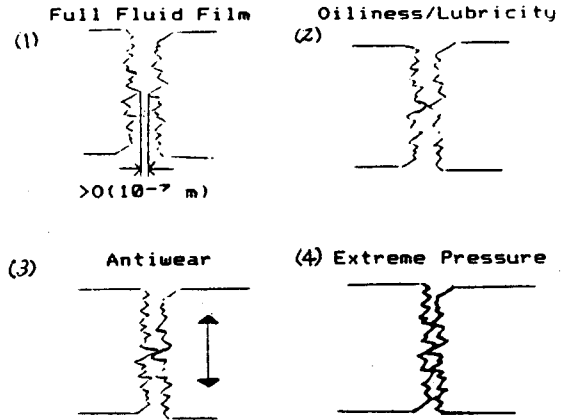
이와같은 윤활첨가제의 중요성에 비추어 볼때, 윤활관련기술을 연구하고 발전시켜나감에 있어서, 윤활첨가제의 기본 물리·화학적인 특성 및 작용기구에 관한 이해가 무엇보다 선행되어야 하겠다.

따라서 본 고에서는 윤활첨가제로서 가장 중요하고 그 사용이 많은 극압첨가제 (EP Additives) 의 화학적특성, 즉, 첨가제 분자구조를 비롯하여 금속표면과의 반응으로 형성된 화학반응막에 대한 분석과 이들 반응과 관련된 기본 동역학 및

첨가제에 미치지 못한다. 또한 일정하게 유지된 높은압력(< EP pressure) 하에서 극압첨가제 보호막은 지속적인 마찰과정에 의해 오랫동안 유지되지 못하고 쉽게 마멸되면서 마모량이 증가(마멸된 보호막에는 금속이 결합되어 있으므로) 되고, 다시 첨가제의 높은 반응성에 의해 보호막이 재형성되어 윤활작용을 돕게 된다. 그러나, 극한압력조건(EP pressure)에서 첨가제형성막(EP film)은 압력이나 온도조건이 더욱 가혹해짐에 따라 그의 화학적 활성이 배가되므로 극압막이 윤활부위에서 유지되려고하는 성향이 한층 높게 작용하며, 아울러 형성-마멸-재형성의 과정이 순간적으로 더욱 빠르게 진행되므로 내마모성 경계윤활첨가제보다 뛰어난 성능을 지니게 되는 것이다. 극압첨가제역시 윤활성향상 첨가제와같이 금속표면위에 흡착막을 형성시켜서 윤활효과를 가지게하는 작용을 함께 지니고 있으므로 이들 경계윤활첨가제 작용에 관한 정확한 구분이 어려우며 다소 혼동을 유발하는 경우가 있다.

Fig. 1은 각 윤활영역에 따른 첨가제의 구분을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 유체(Full fluid film) 윤활(1)에서는 점도가 지배하는 hydrodynamic과 Elastohydrodynamic 원리가 적용되었으며, 두접촉면에서 가장 높은 Asperity의 끝이 접촉된상태(2)에서는 윤활제속에 유성 또는 윤활성향상첨가제를 넣어줌으로서 Asperity위에 슬립이 쉽게 일어날수 있는 흡착막을 형성시켜서 Asperity간의 접촉시 일종의 glancing 효과를 갖게하는 것이다. 다소 높은 압력조건(3)에서 내마모성첨가제는 온도가 높은 Asperity 접촉점에서 화학적으로 반응하여 지속적인 마모에 강한 보호막을 형성하며, 이것으로서 Metal-Metal의 직접적인 접촉을 방지하게 되는것이다. 또한 가장 가혹한 Asperity 접촉조건(4)에 사용된 첨가제는 극한압력과 온도조건에서 보호막이 쉽게 마멸되지 않을뿐아니라 마멸된후 재형성이 순간적으로 빠르게 진행되는 특성을 지녀야 한다.

Fig. 1. Boundary Lubricant additive Classes and their applications in Separating asperities of opposite Contacting metal surfaces

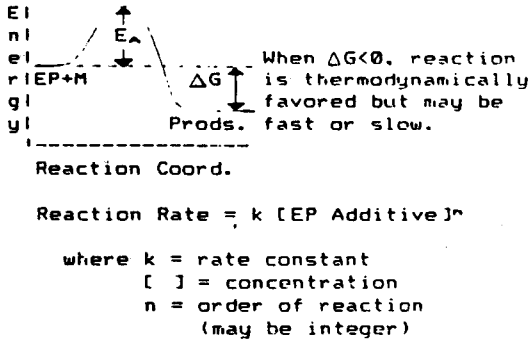


### 3. 첨가제의 반응 및 열역학

일반적으로 극압첨가제는 상온에서도 금속과의 반응이 열역학적으로 매우 쉽게 일어나는 특성을 나타낸다. Fig. 2에 나타낸바와같이 반응물(EP Additive+Metal)로부터 생성물까지 반응에서 Gibbs Free Energy는 감소현상을 보이고 있다. 이것은 반응속도를 나타내는것은 아니지만 반응성과는 직접적으로 연관되는 것이다. 그 밑에 반응속도에 관한 간단한 식에서 반응속도는 실험적으로 측정된 농도곱(반응차수)에 비례한다는것을 알 수 있다. [여기에서 금속표면의 면적이 중요한 인자이지만, 고체상(Solid phases)은 일반적으로 반응속도식에 포함하지 않는다] 만일, n 이 정수 또는 간단한 분수일경우에는 실질적인 분자반응메카니즘을 구체적으로 나타낼 수도 있으며, 이때의 속도상수(K)는 온도에 의존되므로 Fig. 3와 같이 일반적인 Arrhenius식으로 표현된다. 여기서 활성화에너지, EA는 Fig.2에서 나타내는 값이다. 보통 온도가 감소함에 따라 속도상수는 작아지므로, 상온에서는 오랜시간이 경과한후 반응이 이루어지는 것을 감지할수 있다. 좋은예로서 극압첨가제가 함유된 윤활제를 넣은 용기가 장기간 보관후에 부식이 일어나는 경우나 첨가제를 넣은 밀폐된 용기내에서 장시간의 화학반응으로 압력이 증가하는 현상등을 들 수 있다. 그러나, 상온에서의 반응메카니즘을 실질적인 마찰과정에서의 반응메카니즘과 동일하게 적용시킬수는 없으며, 극압막이 형성될때

의 높은 국부온도조건으로 시뮬레이션된 방법으로서 반응메카니즘을 설정하여야 한다.

Fig.2. Fundametal thermodynamics and Kinetics of EP Additives



Simplest Expression Per Arrhenius :

$$K = A \exp(-E_A/RT)$$

Where A=temperature independent constant

E<sub>A</sub>=activation energy

R=Gas Law constant

T=Kelvin temperature

Fig.3. Temperature dependence of the rate constant

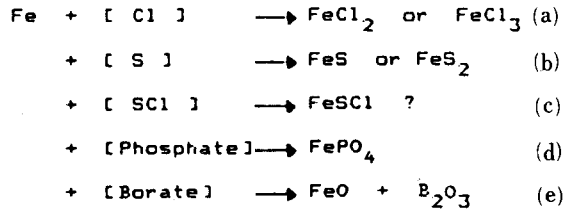
#### 4. 극압형성막 (EP FILMS)

극압첨가제의 화학적구조에 대한 연구외에 금속 표면(주로 Fe)에 미치는 화학적인 영향에 관해서도 고려되어야 한다.

Fig. 4는 철(Fe)과 극압첨가제와의 가능한 화학반응식을 나타낸 것으로서 팔호안에 성분은 극압첨가제들에 함유되어 있는 물질이다. 철과 극압첨가제와의 화학적반응에 의한 최종생성물을 결정짓는것은 매우 어려운 것으로서, 예를들어 극압첨가제의 종류와 상대량에따라 반응식(a)와 (b)에서와 같이 두가지중 어떤 형태의 염소 및 유황화합물이 생성되느냐가 결정된다. 극압첨가제로부터 발생된 Sulfur monochloride (c)는 그 특성이 염소와 유황의 혼합물에서 비롯되는 것보다 오히려 Chloro sulfide 쪽에 의존된다. 인(Phosphor) 계통의 첨가제에 대한 연구에서 '40년대만해도 Zinc Polyphosphate 내마모성 보호막

과 유사한 저융점혼합물(eutectic)인 iron phosphide를 형성하여,고압조건에서 고체막보다는 반대로 액체막에 의해 두표면을 분리시키는 작용이 더 우세하다고 알려져 왔으나, '50년대부터 지속적인 연구실험을 통하여 극한압력조건에서 이들은 철(Fe)의 Phosphat 또는 Pyrophosphate Salts (염)로써 Phosphate ester 형태를 하고 있음을 발견했다(d). 또한 Borate에 의해 금속 산화물과 함께 고체혼합피막을 형성할수 있는데(e), 일반적으로 금속표면위에 어느 산화물이라도 간혹 그 자체가 극압보호막으로서의 작용을 하거나, 극압유회조건에서 수반되는 화학반응 메카니즘에 영향을 주게된다.

Fig4 Probable E padditive etfects on iron



#### 5. 극압첨가제의 분자구조

염소(Chlorine)를 함유한 극압첨가제로서 가장 대표적인 것은 염화파라핀(Chlorinated paraffins)으로, Fig. 5에 나타낸바와같이 고분자량의 직쇄탄화수소(Paraffine wax)에 불규칙하게 원소상태의 염소를 수소와 치환시킨것으로 염소의 함량이 최고 70%(wt)까지 함유케 할수 있다, 이 첨가제는 Fig. 4에서 나타낸바와 같이 극압조건에서 쉽게 전단(Shear)될수있는 metal chloride film을 형성하게 되는데, 비교적 500° F 이하의 낮은 극압반응온도조건에서 효과가 좋다. 화학적인 활성이 강한 염소계첨가제는 상온에서 기계장치의 부식과 탈색방지를 위해 Metal Sulfonate 와같은 부식방지제, 혹은 epoxidized Oil과 같은 hydrogen Chloride scavenger를 함께 혼합하여 사용하여야 한다.

Fig. 6은 Sulfurized 첨가제의 분자결합 형상

을 나타낸 것이다. Sulfurized mineral oil의 제조는 가열된 광유에 원소상태의 유황을 첨가반응 시키는 것으로서, 이러한 방법은 지방유(fatty Oil) 같은 무극성액체에서도 가능하다. Fig. 6-Ⅱ의 경우와같이 2중결합이 존재할 경우 반응은 더욱 효과적으로 진행된다. Fig. 6-Ⅲ은 Sulfurized fats의 결합을 나타낸 것으로서 주로 Lard Oil이 많이 이용된다. 일반적으로 광유는 유황분의 최고함량이 2% 정도인데 비하여 Fats의 경우는 그보다 매우 높은 함량을 나타낸다. 용해되어있는 유황분 특히 구리합금강에 활성이 강하여 심한부식을 일으키게되므로 이를 방지할 수 있는 산화 또는 부식방지첨가제를 함께 혼합하여 사용하는것이 효과적이다. 그러나 모든 Sulfurized fats 화합물이 구리합금강에 활성이 강한것은 아니며, Fig. 6-Ⅱ에 미지수(X)가 2 정도인것이 가장 상업적으로 이용이 많고 안정하다. 또한 탄화수소분자가 유황에 의해 교차결합(Cross link) 되어있는경우 경계윤활막의 강도를 증가시키는 경향을 나타낸다.

지방(Fats)은 본래 금속가공용 윤활유에서 유성 또는 윤활성을 높이기위해 극성에스테르제를 결합시켜 사용해 왔으므로, 여기에 가황처리하여 극압성을 높여줌으로서 그 이용가치를 더욱 높인것이다.

Fig. 5 Chlorinated paraffin Synthesis

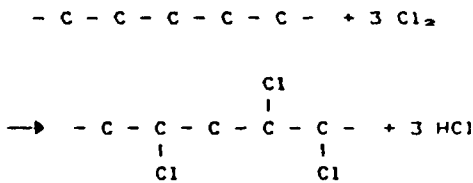
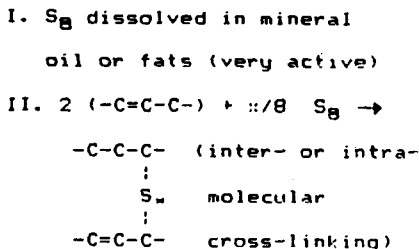


Fig. 6. Sulfurized EP additives



III.  $R-S-S-S-S-S-R'$  where R, R' are alkyl groups

일반광유나 지방에는 2중결합의 수와 유황분의 용해도가 한정되어있기때문에 첨가될수있는 유황의 양이 제한된다. 따라서 중장비용 윤활유 등 좀더 가혹한 조건에서 사용되는 윤활유에는 유황의 함량을 높여줄 필요성이 있는데, 합성 Polysulfide를 넣어줌으로서 약 40%까지 유황분의 함량을 높일수있으며, 윤활유의 색깔에도 변화를 주지 않는다. 그러나 이렇게 처리된 첨가제는 고유의 윤활성(Lubricity)이 저하되며 높은 온도조건에서 구리합금강에는 심한 부식을 초래하게된다.

유황계 극압첨가제에 의해 형성된 iron Sulfide 보호막은 Chloride 계보호막보다 고온에서 더욱 안정한 경향을 보인다. 반면에, 두가지 요소가 모두 함유된 첨가제는 저온과 고온에서 모두 좋은 효과를 나타내며, 이때에는 Chloride film이 형성될때 발생된 열이 Sulfide 보호막형성과정, 즉, 반응속도를 결정짓는 단계에서 화학적인 활성에너지를 낮추어주는 공동효과(Synergism)에 의해 더욱 쉽게 보호막이 형성된다.

Fig. 7은 광유 혹은 지방분자와 Sulfur monochloride를 반응시켜 한분자내의 2중결합에 염소와 유황을 함께 함유시킨것을 나타낸 것이다. 이러한 첨가제와 금속표면과의 반응은 다른 첨가제들과는 상이한 메카니즘을 연상할수있는데, Fig. 7나타낸바와같이 Chlorosulfide가 직접 금속에 결합되거나, 또는 염소와 유황이 각각 분리된 형태의 금속화합물이 생성될 수 있다. 그러나, 아직까지 보호막의 정확한 화합물은 밝혀지지 않았으며, 단지 염소와 유황의 함유비가 1:1이라는 것만 알려져 있다. 또한, 금속의 Chlorosulfide 화합물이 염소나 유황의 단일 화합물보다 융점(M. P)이 낮으므로 Phosphate ester와 유사한 방법으로서 경계윤활작용을 할것으로 추정되고 있다.

Fig. 7. Sulfochlorinated EP additives and Possible EP reaction with iron

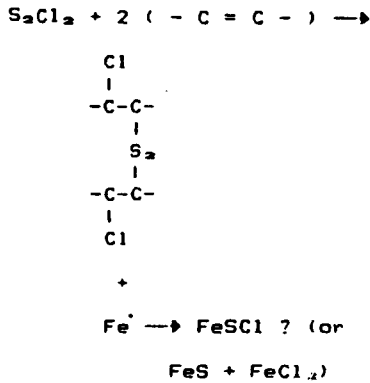


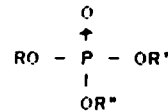
Fig. 8 은 Phosphat ester계 극압첨가제의 분자구조를 나타낸것으로서 이러한 첨가제는 Phosphorus Pentoxide와 Phosphoric acid 에 적당한 종류의 Alcohol을 반응시켜서 간단히 합성할수 있다. 앞서 언급한바와같이 처음에는 이 첨가제가 금속표면과 반응하여 용점이 낮은 고체 혼합물, 또는 eutectic 형태의 metal phosphide 보호막을 형성시켜 마찰부위에서 용접현상을 방지 하는것으로 알려져왔으나 최근 IR이나 X-ray microanalysis 등의 정밀기기 분석방법에 의해 이들은 극압조건에서 iron (III) phosphate 나 pyrophosphate등의 금속화합물을 이룬다고 밝혀졌 으며, 특히 내마모성이 매우 우수하고 금속에 대한 부식성이 없는 특징을 가지고 있다. 근래에는 염소와 유황, 인등을 모두 함유한 첨가제를 개발하여 자동차를 비롯한 각종 산업용 윤활제에 이용하고 있다. 이들 성분은 윤활과정에서 금속과 각기 다른 반응속도를 가지므로 첫단계의 반응에서 발생된 열이 계속해서 다음단계의 극압보호막형성반응에 활성화에너지를 낮추어 주는 효과를 가지게되어 전체적인 보호막형성반응이 용이하게 진행된다. 또한 저온, 저압으로부터 고온·고압마찰조건에 이르기까지 성분별로 각 조건에서 우수한 특성을 지니므로 일종의 다목적용 첨가제로서 사용이 가능한 장점을 지니고 있다.

Fig. 9 는 비교적 새로운 형태의 첨가제를

나타낸것으로서, Borate 화합물은 마찰부위에서 금속표면에 boron 과 금속산화물의 강한 보호막층을 형성시키므로써 용접(welding) 현상을 방지 하게 된다.

이와같이 극압첨가제는 종류별로 금속에 대한 반응성과 보호막형성이 다른 양상을 나타내므로, 새로 제작된 기계장치에서 윤활제를 선택할때에는 항상 관련문헌(예, Standard Hand book of Lubrication Engineering)을 통하여 재질이나 가동조건에 적합한 윤활제를 선정하여 사용하여야 한다.

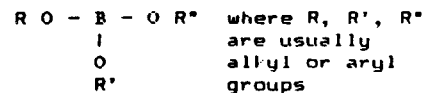
Fig.8 Structure of phosphate esters



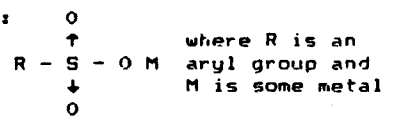
where R, R', R'' are usually alkyl or aryl groups or even hydrogens

Fig.9 Newer EP additive types : borates and Sulfanate

Borates:



Sulfonates:



## 6. 결 론

극압윤활영역에서 극압첨가제의 작용메카니즘에 관한 해석에는 주로 기본적인 화학분석방법이 이용되고 있다. 이를테면 radiotracers, electron microprobe, X-ray fluorescence, multiple reflection

IR, Auger electron Spectroscopy, secondary emission mass spectrometry, photoelectron Spectroscopy 등을 들 수 있는데, 이러한 방법들은 윤활상태에서 야기되는 금속표면에 대한 극압첨가제의 물리·화학적 영향을 비롯하여 첨가제 분자의 반응메커니즘을 분석하는데 중요하게 이용되고 있다. 반면에, 경계윤활조건에서의 첨가제작용메커니즘은 매우 복잡한 양상을 띠고 있기 때문에 이의 정확한 해석에는 많은 어려움을 안고 있다. 그러나 새로운 분석방법의 개발과 아울러 관련학자들의 끊임없는 노력으로 이들에 관한 연구논문이 발표되고 있으며,

이러한 움직임은 첨가제제조산업에 직접적인 영향을 줌으로서 성능이 우수하고 경제성있는 차세대 첨가제개발에 많은 도움이 되고 있다.

References

- (1) Barcroft, F. T and Daniel, S. G., "The Action of Neutral Organic phosphates as EP Additives", J. Basic Eng., 87, pp 761-770 (1965)
- (2) Bieber, H. E, Klaus, E. E., "A Study of Tricresyl phosphate as an Additive for Boundary Lubrication", ASLE Trans., 11, pp155-161 (1968)
- (3) Beeck, O., Givens, J. W., and Williams, E. C., "On the Mechanism of Boundary Lubrication. II. Wear Prevention by Addition Agents", Proc. Roy. Soc., Ser. A, 177, 968. pp103-118 (1940)
- (4) Laidler., K. J., Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York, 2nd Ed, p4. (1965)
- (5) Godfrey, D., "The Lubrication Mechanism of Tricresyl phosphat on steel", ASLE Trans., 8, pp 1-11 (1965)
- (6) Fein, R. S., "Chemistry in Concentrated-Conjunction Lubrication" .Interdisciplinary Approach to the Lubrication of concentrated Contacts, NASA, p503 (1970)
- (7) Komatsuzaki, S., Nakano, F., Uematsu, T., and Narahara, T., "An Examination of Antiweld Film Formed by Reaction between Metal and E.P. Agents in Metal Forming", Lubr. Eng., 41, 9 pp. 543-549 (1985)
- (8) Dorinson, A., "The Chemical Nature of Sulfurized Fatty Lubricant Additives", Lubr. Eng., 39, 8, p522 (1983)
- (9) Moore, w. J., physical chemistry, Prentice-Hall, Inc., New York, 2nd. Ed p4, (1965)

윤활유 상품명 잘 기억하여  
유사상표·유사의장 제품에 속지 맙시다.