

潤滑研究



# 境界潤滑과 耐荷重 添加劑

中央大學校理工大學  
姜 龍 植 教授

두 면이 空氣中에서 接觸을 하면 表面에 散在하는 突起部에서 接觸이 일어나게 되며, 그 狀態에서 두 면을 맞비비면 剪斷部分의 剪斷強度에 對應하는 摩擦抵抗이 생기게 된다.

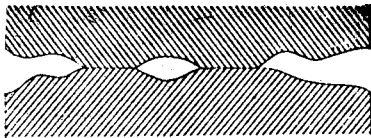


그림 1 接觸의 模型圖

輕荷重下에서의 通常의인 金属材料의 摩擦係數는 約0.5程度<sup>1)</sup>이나, 어떤 原因에 의해서 接觸部分의 剪斷強度가 커지면 摩擦力도 커지게 되어서, 드디어는 타붙는 狀態에까지도 이르게 된다. 그러나 그 두 면사이에 기름을 供給해주면 相對運動은 滑하게 되어서 所謂 潤滑作用이 일어나게 된다. 이 때에 그 기름은 大體로 다음의 3가지의 作用을 하는 것으로 생각이 된다. 즉 첫째로는 기름의 流體力學的 作用에 의한 두 면의 分離나 또는 接觸面積의 減少(그림 2 參照)이고, 둘째로는 流體力學的作用 以外的 要因에 의한 接觸面積의 減少(그림 3 參照), 그리고 셋째로는 接觸部分의 剪斷強度의 低下가 그것이다.

첫째 作用에 의해서 두 면이 完全히 分離가 되면 流体潤滑(hydrodynamic lubrication)이 되고, 또 固体接觸이 있으면 混合潤滑(mixed lubrication)이 된다. 둘째, 및 셋째의 경우가 境界潤滑(boundary lubrication)의 領域이며, 所謂 耐荷重添加劑(load carrying additives)는 主로 이 領域에서 有効하게 作用을 한다. 또 混合潤滑 領域下에서도 部分的이나마 固体間의 接觸이 있

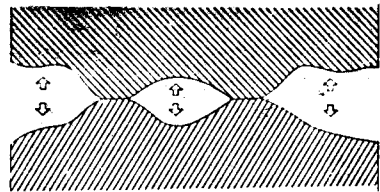


그림 2 流體力學的 荷重 떠받침에 의한 接觸面積의 減少

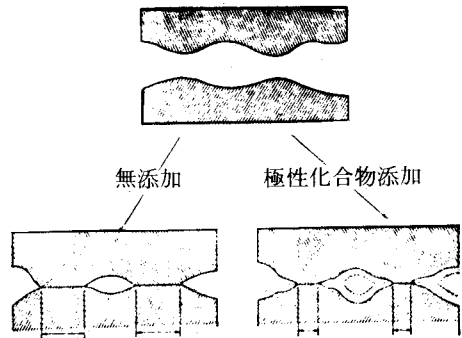


그림 3 極性化合物 吸着에 의한 固体接觸面積의 減少

음으로 前述한 둘째 및 셋째의 作用이 有効함은 勿論이라 하겠다. 즉 混合潤滑領域과 境界潤滑領域과는 潤滑油의 性質에 대한 注問에 있어서도 共通되는 면이 많아서 兩者의 嚴格한 區別은 쉽지가 않으며, 實際로도 重複되는 現象을 흔히 觀察하게 된다.

또 流體力學的作用 以外的 要因에 의한 潤滑性의 向上效果를 보통 油性(oiliness)이라 하나, 油性은 粘性和 함께 潤滑油의 基本的인 重要性質이다. 粘性は 物性의 하나로서, 物理化學的 定義

가 뚜렷하게 賦與되어 있으나, 油性은 內容이 애매해서 그것이 確立되어 있지 못한 實情이다.

1. 吸着膜에 의한 潤滑作用

石油系의 潤滑油 基油는 大部分이 極性이 거의 없는 炭化水素化合物로 되어 있으며, 여기에 酸素, 窒素 또는 黃等を 含有하는 各種의 添加劑를 配合해서 潤滑油를 製造하고 있다. 非極性 溶劑中에 添加한 極性化合物은 金屬表面에 強하게 吸着해서 쉽게 떨어져 나가지 않으며, 이와 같이 吸着分子가 表面에 있음으로서 金屬間의 直接 接觸이 防止되며, 이로 因해서 流體力學的作用 以外의 要因에 의해서 接觸面積이 減少하게 된다(그림 3 參照).

金屬表面에 吸着된 分子가 充分히 荷重에 견디어서, 金屬間의 接觸面積을 減少시킬 수 있게 되기 위해서는 一般의 으로 다음의 條件들이 要求 된다. 즉

- 1) 末端에 極性基가 있어서 金屬表面에 強하게 吸着하며,
- 2) 어느 程度의 길이 가 되는 直鎖狀 알킬基가 있어서 被覆効率が 있어야 한다.

極性化合物의 金屬表面에 대한 吸着能은 보통 吸着에너지의 測定으로 判定을 한다. 즉 吸着에너지가 큰 化合物일수록 強하게 吸着해서 떨어져 나가지 않기 때문에 潤滑性이 좋은 것이라 말할 수 있겠다.

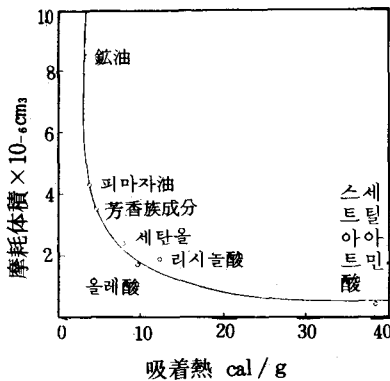


그림 4 吸着熱과 耐摩擦性

또 Groszek<sup>2)</sup>는 吸着強度의 尺度로서 吸着熱을 써서 耐摩擦性과의 關係를 調査하고 있으며, 그림 4에서 보듯이 吸着熱이 큰 化合物일수록 耐摩擦性이 向上됨을 알 수가 있다.

zisman<sup>3)</sup>은 直鎖狀 極性化合物의 鎖長이 摩擦係數와 接觸角에 미치는 影響을 調査하여 그림 5의 結果를 얻고 있다.

그림 5에서 보듯이 接觸角은 炭素數가 14程度까지는 炭素數 增加에 따라서 接觸角이 增加해서 膜의 密度의 增加와 表面에너지의 減少를 나타내나, 14以上이 되면 變化가 없으며, 또 摩擦係數의 測定結果도 炭素數 14程度까지는 炭素數 增加에 따라서 徐徐히 減少하나, 그 以上이 되면 大体로 一定하게 된다.

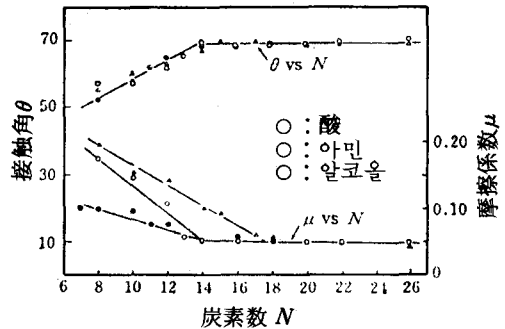


그림 5 鎖長의 影響

또 炭素數가 적은 領域에서는 摩擦係數는 아민 < 酸 < 알코올의 順으로 커져서 極性基의 吸着力에 差異가 있음을 나타낸다.

以上 簡單하나마 吸着力의 大小가 潤滑性에 影響을 주는 重要因子임을 記述하였으나, 物理化學的으로 嚴密히 말해서 여기서 말하는 吸着力은 반드시 極性化合物 1分子當의 吸着에너지의 大小만을 뜻하는 것이 아니라, 그것과 同時에 吸着濃度의 大小도 또한 意味가 있는 것임은 勿論이다.

긴 알킬基의 直鎖를 갖는 極性化合物이 表面에 吸着해서 吸着濃度가 커지면 吸着分子의 알킬基 사이에는 Van der Waals 力에 의해서 凝集力이 作用하여 凝固体狀의 吸着膜이 表面에 생기게 된다. 이것을 模型的으로 나타내면 그림 6과 같으며, 이와 같이 分子들이 表面에 整然하게 配列

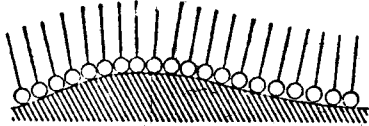


그림 6 吸着膜의 模型圖

됨으로서 荷重을 견디어내는 힘이 커져서 金屬間의 接觸面積을 減少해서 摩擦係數를 0.5程度에서 0.1以下로 낮출 수가 있게 하는 것으로 생각되고 있다.

## 2. 表面反應과 潤滑性

吸着은 보통 크게 나누어서 物理吸着과 化學吸着으로 区分한다. 즉 固体表面의 原子와 吸着分子사이의 Van der Waals力 또는 靜電引力等の 分子間力에 의해서 일어나는 吸着이 物理吸着이고, 固体表面의 原子와 吸着分子 사이에 어떤 種類의 化學結合에 의해서 吸着되는 것이 化學吸着이다. 前述하였듯이 吸着에너지가 커지면 潤滑性이 좋아지는 것은 添加劑가 表面에 化學吸着하는 경우에 一般적으로 觀察이 된다(表1 參照). 表1의 左側은 스테아르酸에 對한 金屬의 反應性의 順序에 따라서 여러가지 金屬을 羅列한 것이며, 右側은 當該金屬을 스테아르酸 0.2%의 테트라린溶液中에서 鋼鐵表面과 摩擦시켜서 測定한 摩擦係數를 나타낸다. 表1에서 보듯이 스테아르酸과의 反應성이 큰 金屬일수록 摩擦係數가 적어지고 있으며, 그것은 스테아르酸의 吸着膜이 反應

表1. 金屬의 脂肪酸에 대한 化學反應性과 摩擦係數(테트라린+0.2% 스테아르酸)

金屬(鋼鐵表面과 對하는)	摩擦係數
鐵	0.140
주석	0.133
납	0.130
銀	0.105
알루미늄	0.098
구리	0.093
마그네슘	0.092
카드뮴	0.082
亞鉛	0.075

성이 큰 金屬일수록 化學吸着膜의 生成이 빠르고 또 組成的으로도 完成度가 크기 때문에 생각된다. 이와 같이 化學吸着이란 添加劑와 固体表面과의 化學反應에 의해서 이루어지며, 따라서 潤滑에 있어서는 이 化學反應이 重要因子가 되는 것임을 알 수가 있다.

化學吸着이 進行되면, 潤滑性이 向上이 되나, 그 吸着膜의 耐荷重能은 그다지 큰 것이 못되어서 荷重이 커지면 밀리어서 金屬間의 接觸面積이 커지게 되어 添加劑 無添加의 경우와 大差가 없게 되면 添加劑의 效果는 없어지게 된다.

通常 金屬은 空氣中の 酸素에 의해서 酸化가 되어 表面은 두께가 거의 100 Å程度以上の 酸化物層으로 덮혀 있기 때문에 金屬의 摩擦係數는 金屬間의 直接 接觸部分의 若干을 除外하고는 大部分은 그 金屬酸化物間의 摩擦에 의해서 얻어진 값이다. 實際로 超高眞空中에서 特殊技術에 의해서 純金屬面을 露出시켜서 서로를 맞붙히면 두면이 强하게 結合하는 凝着(adhesion)現象이 일어나며, 그 剪斷力은 거의 벌크金屬의 剪斷強度에까지 增大한다.<sup>5)</sup> 따라서 空氣中에서 高荷重下의 金屬끼리를 摩擦시키면 表面의 金屬酸化膜은 쉽게 破壞되어서 純金屬끼리의 接觸이 일어나게 됨으로 摩擦係數가 急增한다. 비록 潤滑下에 있어서도 荷重이 커지면 吸着膜이 깨어지고, 同時에 固体表面의 酸化物層까지도 破壞되어서 大規模의 金屬間의 凝着이 일어나게 된다. 이것은 摩擦係數의 增大는 勿論 大規模의 表面損傷을 招來함으로 實際 機器運轉에 있어서 特히 注意해야 될 要件이라 하겠다. 또 그러한 狀態가 타붙기이며, Seizure 라던가 Scuffing 이라던가 불려서 呼稱이 많으나 各各의 狀態는 서로 類似한 것이며, 이것을 避하기 위해서 添加劑 極庄劑(extreme pressure agent, Ep agent)가 配合되며, 그것은 固体表面과 反應을 해서 無機表面層을 形成해서 金屬끼리의 結合을 防止하게 한다. 예컨대 結晶黃이 含有된 기름을 써서 潤滑을 하면 相當히 큰 荷重下에서도 타붙지 않고, 맞미끌어지는 것은 黃과 金屬表面이 反應을 해서 생긴 金屬黃化物이 生成되어서 金屬表面을 保護하고, 또 表面의 酸化物層이 破壞되어서 金屬面이 露出되어도 곧 그것이 黃과 反應을 해서 大規模의 金屬凝着을 막기 때문으로 생각이 되고 있다.

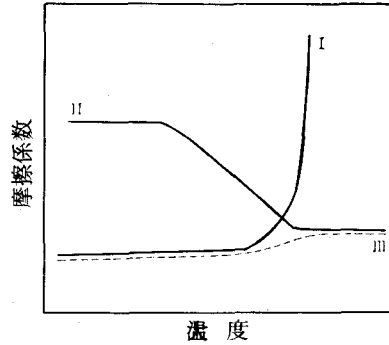
實際로 鋼鐵板을 結晶黃을 含有하는 기름속에 담그면 室溫에서는 그다지 變化가 일어나지 않으나, 鋼鐵板 表面을 摩擦해 주면 反應이 進行되어서 相當한 두께의 黃化物層이 生成된다. 이와 같이 摩擦에 의해서 進行되는 反應이 摩擦反應 또는 トライ보化學反應(tribo chemical reaction)이며, 이것은 表面反應에 의한 潤滑性 賦與에 重要因子가 되고 있다. 그러나 이 トライ보化學反應을 일으키는 驅動力에 대해서는 아직 確實한 說明이 이루어져 있지 않으나, 摩擦熱에 의한 熱反應과, 摩擦等에 의해서 생긴 新生面이나, 엑소일렉트론(exoelecton)의 影響의 表面活性化에 의한 反應의 두가지가 가장 有力한 主張이 되고 있다. 그러나 反應이 過度하게 이루어지면 腐蝕 摩耗가 進行하여 바람직하지 못함으로 自然 極庄劑에는 그의 摩擦條件에 適合한 反應성이 要求된다.

한편 耐荷重添加劑中에는 金屬表面에 새로운 無機保護膜을 生成하는 것도 있으며, 이러한 型의 것은 金屬面 自体는 變質시키지 않음으로 所謂 腐蝕摩耗를 避할 수가 있으며, 이 極庄膜에 의한 潤滑은 純金屬間의 接觸을 減少시키는 데에 그 效果의 根據가 있다 하겠다.

### 3. 潤滑의 限界

吸着膜의 潤滑作用의 限界는 金屬表面에 生成된 緻密한 吸着膜이 그의 配列을 흐트러뜨리게 될 때가 基準이 되며, 그 原因으로서는 靜的 垂直荷重의 增加도 있겠으나, 가장 큰 것으로는 溫度가 있다. 그림 6에 나타난 模型圖와 같이 잘 配列된 吸着膜의 生成은 吸着分子間의 Van der Weals 力에 의한 凝集力 때문이나, 이 凝集에너지는 數Kcal/mol 程度로 크지 않아서 溫度가 上昇해서 分子運動이 커지게 되면 쉽게 配列이 흐트러지게 된다.

또 垂直荷重이 커지면, 吸着膜을 뚫고서 接觸하는 金屬間의 接觸을 增加시킬뿐만 아니라, 摩擦熱의 增加로 吸着膜은 쉽게 潤滑效果를 잃게 된다. 그러나 이 때에 表面反應에 의해서 無期保護膜이 生成되면 그것은 耐熱성이 커서 예전데 黃化鐵被膜은 750℃까지도 潤滑效果를 잃지 않는 것이 報告되고 있다.<sup>6)</sup> 또 摩擦反應은 腐蝕성과의 關係도 있어서 어느程度 條件이 苛酷하게 되었을



- I : 脂肪酸等の 吸着性 添加劑
- II : 黃化合物等の 反應性添加劑
- III : I과 II의 混合

그림 7 潤滑의 限界와 添加劑 混合에 의한 潤滑性

때에 비로서 進行되도록 調整되어 있기 때문에 溫和한 雰圍氣에서는 別로 그 效果가 發揮되지 못한다. 그림 7에는 X軸에 溫度를 그리고 Y軸에는 摩擦係數를 取해서 耐荷重添加劑의 效果를 模型적으로 나타낸 것이다.<sup>7)</sup> 여기서 曲線 I은 所謂 吸着膜을 生成하는 型의 添加劑의 效果를 나타낸 것으로서 常溫에서는 效果를 發揮하나, 高溫이 되면 그 效果가 急速하게 減少한다. 또 曲線 II는 黃化合物로 代表되는 反應性 添加劑에 의한 效果를 나타내는 것으로 常溫에서는 效果가 없으나, 高溫이 되면 反應이 進行되어서 效果를 發揮하고 있다. 따라서 이 두 種類의 添加劑를 처음부터 適當히 配合해서 使用하면 理想的으로 是 曲線 III과 같이 모든 溫度範圍에서 效果를 發揮하는 潤滑油의 調合이 可能하게 된다.

以上은 耐荷重添加劑의 調合技術에 關한 基本方式이며, 曲線 III은 어디까지나 理想的인 경우이나, 摩擦에 있어서는 潤滑條件의 完全把握의 困難性和 調合한 各添加劑間의 相互作用等이 있어서 여러가지 技術의 問題들이 提起되고 있다.

### 4. 耐荷重添加劑

耐荷重添加劑는 使用目的에 따라서 다음과 같이 分類하는 경우가 많다.

- (1) 油性劑( oiliness agents )
  - (2) 摩擦防止劑(耐摩擦劑)( anti - wear agents )
  - (3) 極庄添加劑( extreme pressure agents )
- 4.1 摩擦緩和劑( friction modifiers , FMS )  
 摩擦緩和에 有用한 것으로서 다음의 3種類를 들을 수가 있다.

- (1) 油溶性 摩擦緩和劑인 油性劑, 耐摩擦添加劑, 및 極庄劑( EP 劑)에 의한 部分 EHL ( P - EHL)과 境界潤滑( BL )에 있어서의 摩擦緩和效果
  - (2) 미끌어지기 쉬운 또는 低摩擦을 주는 固體物質 예컨데 黑鉛, MoS<sub>2</sub>, PTFE ( poly tetra fluoro ethylene )의 分散液을 쓰던가 또는 그것들을 直接 摩擦面에 발라서 摩擦을緩和
  - (3) 摩擦面을 前處理해서 摩擦을緩和한다. 예컨데 암모니아에 의한 表面의 窒化處理等
- 油性劑 :BL 條件에서 耐摩擦效果는 적으나 摩擦減少效果는 준다. 油性劑에 屬하는 것은 一般의 長鎖化合物로서 末端에 極性基(예컨데 -CooH, -oH 基等)를 갖고 있는 것으로서, 吸着 또 化學吸着으로 保護膜을 形成한다. 그러나 條件이 苛酷해지면 吸着分子層이 베껴져서 摩擦減少效果를 잃는다. 그러나 그러한 添加劑의 存在에 의해서 摩擦은 1/10~1/20이 되고, 摩擦도 1/20,000이나 減少效果가 있다.<sup>7)</sup>

極庄添加劑( EP 劑)와 耐摩擦添加劑( AW 劑) :AW 劑는 耐荷重能은 낮으나, 耐摩擦性이 크다. 表 2에 各種潤滑油에 의한 摩擦係數( wear coefficient , K )의 값을 比較하였다.<sup>8)</sup>

아르곤中에서의와 空氣中에서의 K의 값이 크게 差異하며, 그것은 酸素에 의한 酸化膜이 重要한 役割을 하는 것으로 생각되며, 酸素도 摩擦緩和劑의 一種이라 말할 수가 있겠다. 한편 파라핀油와 시클로헥산의 K 값의 差도 相當히 큰데 이것은 粘度의 效果로 생각되며, 파라핀油에 耐摩擦劑인 TCP ( tricresyl phosphate )를 添加하면 K 값이 顯著하게 低下하고, 더우기 各種添加劑를 配合한 引擎油의 K 값은 매우 작아지고 있다. 또 表 2에서도 摩擦面에서의 化學反應이 얼마나 重要한가를 알 수가 있다.

極庄劑는 미끌어지는 條件의 苛酷度에 따라서

表 2. 各種 潤滑油의 摩擦係數의 比較\*

潤滑油	雰囲気	K**
없음	乾燥아르곤	$1.0 \times 10^{-2}$
"	乾燥空氣	$1.0 \times 10^{-3}$
시클로헥산	空氣	$8.4 \times 10^{-6}$
파라핀油	"	$3.2 \times 10^{-7}$
TCP - 파라핀油	"	$3.3 \times 10^{-9}$
엔진油	"	$2.0 \times 10^{-10}$

\* AISI 52100鋼 使用

\*\*  $K = (V/d) \cdot (H/FN)$

V : 摩擦容量, H : 摩擦材料硬變

d : 미끄럼距離, F<sub>N</sub> : 垂直荷重

最大의 效果를 發揮할 수 있는 反應性을 必要로 한다. 이것이 最適反應性( optimum reactivity )<sup>9)</sup>이며, 그 反應性에 의해서 接着摩擦 즉 金屬의 摩擦을 最小로 하는 것이 重要하며, 決코 腐蝕摩擦나, 또는 苛酷한 化學摩擦로는 誘導하지 않는 것이다.

그림 8에 化學反應性和 摩擦의 關係를 圖式的으로 나타내었다. 曲線 I, II, III 모두 反應性이 낮으면 摩擦이 크고, 그것은 接着摩擦이 要因이 된다. 그래서 化學反應性이 必要以上으로 크면 化學摩擦過程이 優先하게 된다. 化學摩擦와 接着摩擦이 平衡이 되는 添加劑의 最適反應性이 必要하며, 그래서 苛酷度가 增加함에 따라서 最小摩

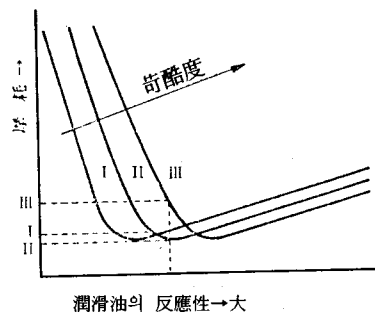


그림 8 潤滑油의 反應性和 摩擦의 圖式的說明 (化學的 接着摩擦平衡에 미치는 苛酷度의 效果)

耗를 주는 最適反應性도 增加하게 된다. 예컨대 曲線 I → III과 같이 된다. 그래서 어떤 種類의 極庄劑를 使用하는 베어링材料에 따라서 反應性이 달라지는 것도 잘 알아둘 必要가 있겠다.

摩緩劑의 重要機能은 表面의 거칠음을 적게 하는 것이며, 예컨대 프리션폴리머 등은 反應에 의해서 高分子重縮合物이 생겨서 表面의 凹部를 메꾼다. 極庄劑도 化學反應性이 대단히 크게 된 突起部와 反應을 해서 表面의 化學的 研磨에 의해서 平滑化하여, 즉 λ값이 크게 된다.

4.2 化學構造와 性能

油性劑: 油性劑로서는 옛부터 油酸 또는 스테아르酸等과 같은 高級脂肪酸, 올레일알코올等과 같은 高級알코올, 아민, 에스테르, 黃化油脂 및 鹽素化油脂 등이 使用되어 왔다.

直鎖의 酸性磷酸에스테르, 酸性亞磷酸에스테르 등도 金屬表面에 대한 化學吸着力이 커서 所謂 狹意의 極庄劑로서 뿐만 아니라, 油性劑로서도 優秀한 性能을 갖고 있다. 그러나 이러한 種類의 酸性에스테르類는 金屬에 대한 反應性이 너무 크기 때문에 뚜렷한 腐蝕을 招來하고, 또 同時에 化學摩耗의 原因이 되는 경우도 있다.

油性劑는 그의 作用機構에서도 알 수가 있듯이 分子의 一端에 強力한 極性基를 갖는 同時에 直鎖의 炭素鎖를 갖고 있다. 極性基로서는 一般의 으로 脂肪酸, 아민은 吸着力이 크고, 알코올, 에스테르는 吸着力이 比較的 弱하다. 또 炭素鎖에 대해서도 적어도 炭素數 10以上이 필요하며, 實驗結果의 보기로서 Zisman 등의 데이터는 그림 9<sup>10,11)</sup>와 같다. 여기서 摩擦係數는 유리表面에

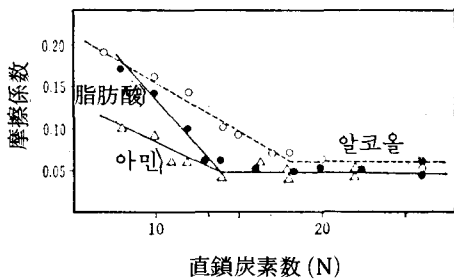


그림 9 油性劑 單分子膜의 摩擦係數

表 3 摩擦係數에 미치는 極性基의 影響(振子試驗, 50℃)

極性基	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> -	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> -
-OH	0.29	0.26
-C(=O)OH	0.18	0.10
-C(=O)CH <sub>3</sub>	0.30	0.30
-C(=O)O-CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> OH	0.13	0.12
-C(=O)NH <sub>2</sub>		0.14
-C(=O)NH-		0.14
-C(=O)N<(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H		0.15
-N<H H	0.22	0.21
-N<CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>		0.31
-N<CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	0.14	0.14
-O>P-OH	0.9	
-O>P(=O)OH	0.09	
-O-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> >P(=O)OH -O-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> >P(=O)H	0.12	
-O>P(=O)-	0.17	
-O-(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> >P(=O)NH <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	0.26	


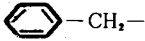

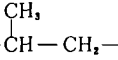


註)添加量은 1.0 wt%, 基油의 摩擦係數는 0.29이다.

生成시킨 各種油性劑의 單分子膜에 대한 스테인레스球의 그것을 測定한 것이다. 極性基와 炭素鎖의 影響을 뚜렷히 하고 있다. 또 參考로 各種油性劑 添加油에 대해서 極性基, 炭素鎖의 影響을 振子試驗에 의해서 評價한 結果를 表 3에 실었다.

黃系極庄劑: 黃系의 極庄劑의 代表劑로서 설과이드類의 摩耗防止作用을 shell型 4球試驗機에 의해서 試驗한 結果<sup>12,13)</sup>를 表 4에 실었다. 實驗條件은 荷重 15kg, 回轉數 1,500 rpm, 時間 60 min이다. 摩耗防止能은 摩耗痕의 徑으로 比較, 評價하고 있다. 表 4의 데이터에서 다음의 事實들이 認定된다.

- (1) S-S結合이 切斷되기 쉬운 것일수록 摩耗防止效果가 크다.

表 4 디설파이드의 摩耗防止作用

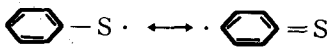
炭 素 鎖	摩耗痕徑, mm
	0.51
	0.56
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	0.62
	0.72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	0.98
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	0.86
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> -	0.72
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	0.62
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	0.55
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> - 	0.56
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> - 	0.77
(CH <sub>2</sub> -  -O) <sub>3</sub> P-O	0.28

註) 디설파이드添加量은 18.52 mmol / 100 g 基油

트리그레질포스페이트의 添加量은 4 mmol / 100 g 基油

(2) 直鎖이고 또 炭素鎖가 긴 것일수록 摩耗防止效果가 크다.

이들의 實驗事實은 摩擦面에서 디설파이드가 鐵과 反應을 해서 이 때 생긴 鐵메르캡트의 被膜이 摩擦防止效果를 주는 것으로 說明이 되고 있다.<sup>14)</sup> 페닐디설파이드의 경우에는 페닐메르캡틸 라디칼이 다음과 같은 共鳴構造를 取함으로서 S-S 結合이 弱한 것이 알려져 있다.





더우기 各種의 디올의 酸性强度가 다음 順序가 되는 것에서 디설파이드類의 S-S 結合의 强度가 그것과 反對의 順序가 되는 것이 予想된다.

n-부틸 < 아릴 < 벤질 < 페닐

摩耗防止效果를 크게 하기 위해서는 메르캡티드의 被膜이 生成하기 쉬운뿐만 아니라, 生成被膜이 强固한 固体膜이 되어야 함으로 表 4에 나타난 것과 같이 炭素鎖가 짧은 것 또는 立体障害가 큰 것의 摩耗防止效果는 작아진다. 디에틸디

表 5 디부틸설파이드의 妨害效果

디설파이드	添加量, wt%	摩耗痕徑, mm
(  -S) <sub>2</sub>	1.19	0.56
(  -S) <sub>2</sub>	1.19	0.73
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -S) <sub>2</sub>	1.19	0.86
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -S) <sub>2</sub>	1.19	0.86

설파이드 등의 경우에는 基油보다도 도리어 나쁜 結果가 얻어지고 있으며, 그것은 摩耗防止效果가 적은 디설파이드가 選擇的으로 鐵表面에 吸着되어서 基油中에 含有된 다른 有効한 摩耗防止成分의 吸着이 阻害되기 때문에 생각되고 있다. 그와 같은 阻害效果의 보기가 表 5<sup>15)</sup>와 같다. 이러한 現象은 吸着力이 强한 添加劑와 摩耗防止劑가 併用되는 경우에는 往往 認定되는 것이며 潤滑油의 配合에 充分한 注意가 要望되는 点이다.

表 6 디에스테르디설파이드의 摩耗防止效果

油 性 劑	摩耗痕徑, mm
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.72
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C(=O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -S-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -C(=O)-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.57
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-C(=O)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -C(=O)-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.70
基 油	0.66 76

註) 油性劑의 添加量은 18.52 mmol / 100 g 基油

濃度 (mmol / 100 g 油)

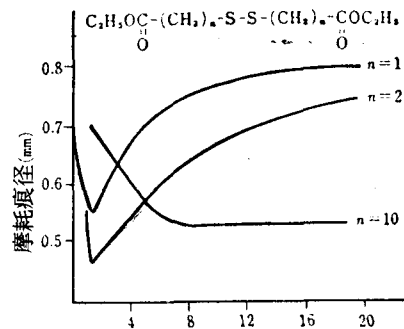


그림 9 디에스테르설파이드의 摩耗防止作用에 미치는 濃度の 影響

하나의 分子中에 2개의 極性基를 갖는 化合物의 一例로 디에스테르디설파이드의 實驗結果<sup>16)</sup>를 表 6 과 그림 9 에 실었다. 이 化合物은 -S-S-, -C-O-의 2개의 極性基로 鐵表面에 吸着해서 그 摩耗防止效果는 디설파이드나 디에스테르의 어느 것보다도 優秀하다. 그러나 添加量이 많아지면 그림 9 에 나타낸 것과 같이 吸着膜이 庄縮되어서 S-S 結合의 部分이 金屬表面에서 떠오르기 때문에 摩耗防止效果가 도리어 低下한다. 以上 黃系極庄劑의 摩耗防止效果에 대해서 考察하였거니와, 表 4 의 트리글리세포스페이트의 結果와 比較할 때에 쉽게 理解가 되듯이 黃化合物의 摩耗防止效果는 磷化合物等에 比해서 훨씬 적으나, 黃系極庄劑 本來의 役割은 그것의 큰 타블기 防止能에 있다.

黃系極庄劑의 耐荷重能은 C-S 結合의 切斷性에 의해서 決定이 된다. 이것은 鐵메르캅트被膜의 C-S 結合이 解離함으로써 生成하는 黃化鐵被膜이 耐荷重能의 向上에 크게 寄与하는 原因으로 생각되고 있다.<sup>17,18)</sup> 各種 黃化合物에 대해서 그의 耐荷重能을 shell 4球機 試驗에 의해서 評價한 結果<sup>17)</sup>를 表 7~9 에 실었다.

表 7~8 에 실은 것과 같이 C-S 結合의 結合에너지가 적은 것일수록 平均 Herz 荷重, 融着荷重이 커지고 있다. 아릴基, 벤질基, 신나밀基의 C-S 結合이 弱한 것은 다음의 共鳴構造에서 쉽게 理解가 된다.

表 7 모노설파이드, 디설파이드의 苛酷重能

特性值 S의型	平均Herz荷重, kg		融着荷重, kg		C-S結合에너지 - Kcal/mol	
	-S-	-S-S-	-S-	-S-S-	J. L. Franklin	H. Manckle
炭素鎖						
Phenyl	21.2	27.2	125	200		77
n-Butyl	21.4	30.5	150	250		75
sec-Butyl	21.8	38.3	180	280	62	
tert-Butyl	27.9	40.9	180	280		66
Benzyl	28.3	46.0	180	280		53
Allyl		68.3		420	50	
Ethyl		33.2		250		
n-Propyl		32.1		280		
n-Octyl		26.4		190		
n-Dodecyl		24.0		160		
tert-Octyl		42.5		300		
tert-Dodecyl		40.6		300		
基油	10.4		110			

註) 濃度는 黃含量으로 1.19wt%

表 8 설파이드, 술포사이드, 술포의 耐荷重能

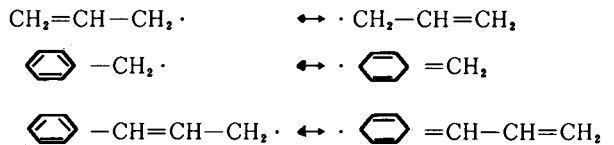
特性值 S의型	平均 Herz 荷重, kg				融着 荷重, kg			
	-S-	O    -S-	O    -S-	-S-S-	-S-	O    -S-	O    -S-	-S-S-
炭素鎖								
Phenyl		16.6		33.5		120		170
n-Butyl		23.0		35.5		200		230
sec-Butyl		24.9				230		
tert-Butyl	19.9	41.3	23.4		120	300	190	
Benzyl				60.6				330
Allyl		42.1				250		
Cinnamyl				61.3				360
基油 (Di-isooctyl-sebacate)	16.2				120			

註) 濃度는 黃含量으로 0.59wt%, 그러나 디설파이드는 1.19wt%

表 9. 설파이드, 술포사이드, 티오술포네이트의 耐荷重能

特性值 S의型	平均Herz 荷重, kg				融着 荷重, kg			
	-S-	O    -S-	O    -S-S-	-S-S-	-S-	O    -S-	-S-S-	O    -S-S-
炭素鎖								
Phenyl			30.8	50.8			220	450
n-Butyl	24.4	40.0	37.1	58.4	170	280	270	500
sec-Butyl	27.8	44.3			170	380		
tert-Butyl	29.1	58.5			160	300		
基油 (鯊油242cSt)	26.9				150			

註) 濃度는 黃含量으로 1.19wt%, 그러나 모노설파이드 술포사이드는 0.59wt%



또 表 7 에 실은 것과 같이 炭素鎖가 짧은 것일수록 큰 耐荷重能을 나타내는 傾向이 認定되나, 그것은 鐵表面에 있어서의 黃의 表面濃度가 炭素鎖가 짧은 것일수록 增加하기 原因으로 생각이 되고 있다. 디설파이드에 比해서 모노설파이드의 耐荷重能이 낮은 것은 黃化鐵의 生成에 대해서 모노설파이드의 경우에는 두개의 C-S 結合을 切斷해야 하기 때문이다. 더우기 表 9 에 나타낸 것과 같이 모노설파이드, 디설파이드와 比較해서 술포사이드, 티오술포네이트의 耐荷重能이 커지고 있다. 그것은 酸素에 의해서 C-S 結合이 弱화되었기 때문이다.



表10 스컷핑防止성과 加水分解性

Phosphate	特性		加水分解性
	Scuffing까지의 時間, min		
	305 lb	340 lb	
Diphenyl acid phosphate	> 30	> 30	
Benzyl diphenyl	> 30	9	100
Allyl diphenyl	> 30		100
Ethyl diphenyl	28		80
Octyl diphenyl	15	6	50
Triphenyl	15	5	50
Tritolyl	8		30
2-Ethylhexyl diphenyl	2~3		5
基油 (10W/30)	2~3		

註) 濃度は 燒含量으로 0.08 wt%, 加水分解性은 벤질디페닐포스페이트를 100으로 해서 相對 값으로 表示하였다.

燐系極庄劑: 燐系極庄劑의 代表的인 것으로는 燐酸에스테르와 亞燐酸에스테르가 있다. 各種燐酸에스테르에 대해서 스컷핑 防止能和 加水分解性的 關係를 試驗한 結果<sup>19)</sup>를 表10에 실었다. 表10에서 보듯이 스컷핑 防止能和 加水分解性과의 사이에는 明白히 相關關係가 있으며, 加水分解에 의해서 디페닐포스페이트와 같은 酸性燐酸에스

表11. 各種 燐化合物的 耐荷重能, 耐摩耗性

燐化合物	平均 Herz 庄(kg)	摩耗痕徑 (mm)
$\begin{matrix} R \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ R \end{matrix} \begin{matrix} O \\ // \\ OR' \end{matrix}$	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> P(O)(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	0.63
$\begin{matrix} R \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ R'O \end{matrix} \begin{matrix} O \\ // \\ OR' \end{matrix}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -P(O)(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> $\begin{matrix} \bigcirc \\ \diagdown \\ P \\ \diagup \\ \bigcirc \end{matrix} -P(O)(OC_6H_5)_2$	0.59 0.48
$\begin{matrix} RO \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ RO \end{matrix} \begin{matrix} O \\ // \\ OR \end{matrix}$	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> P(O) $(CH_2-\bigcirc-O)_2P(O)$	14.1 0.47 13.8 0.28
$\begin{matrix} BuO \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ BuO \end{matrix} \begin{matrix} OR_1R_2 \\ // \\ OR_3R_4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R_1 \\   \\ n-C_4H_9 \\   \\ PONR_3R_4 \end{matrix}$ $\begin{matrix} R_4 \\   \\ \leftarrow H \\   \\ n-C_4H_9 \rightarrow \end{matrix}$	33.8 0.29 16.3
$\begin{matrix} BuO \\ \diagup \\ P \\ \diagdown \\ BuO \end{matrix} \begin{matrix} OR_1R_2R_3R_4 \\ // \\ OR_5R_6R_7R_8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 \\   &   &   &   \\ n-C_4H_9 & H & H & H \\   &   &   &   \\ n-C_4H_9 & n-C_4H_9 & H & H \\   &   &   &   \\ n-C_4H_9 & n-C_4H_9 & H & H \\   &   &   &   \\ n-C_4H_9 & n-C_4H_9 & n-C_4H_9 & H \end{matrix}$	31.3 0.26 33.0 0.28 27.0 0.26 36.8 0.44
基油		10.4 0.76

註) 1. 燐化合物的 添加量은 燐濃度로 0.12wt%  
 2. 摩耗痕徑은 15kg, 1500rpm, 60min의 條件에서 測定

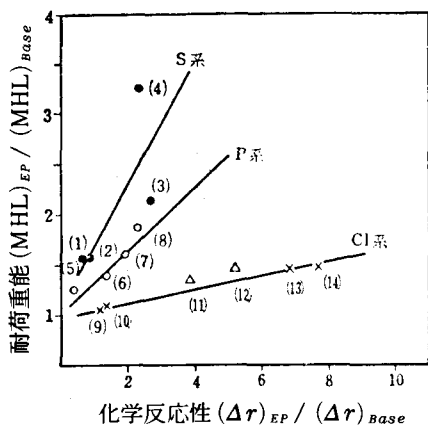
테르를 生成하기 쉬운 化合物일수록 스컷핑 防止能이 커지고 있다. 一般的으로 中性에스테르에 比해서 酸性에스테르는 金屬表面에 대한 吸着力이 크고, 더우기 反應性도 큼으로 타블기의 防止效果가 커진다.<sup>20)</sup> 그러나 摩擦條件에 따라서는 腐蝕反應을 일으켜서 심각한 摩耗를 招來하는 경우가 있다.<sup>20)</sup> 酸性燐酸에스테르의 腐蝕性을 緩和하고 또 充分한 耐荷重能을 維持시키기 위해서는 燐酸에스테르의 아민鹽 또는 포스포아미네이트 등이 檢討되고 있다.<sup>21,22)</sup> 實驗結果의 一例를 表11에 실었다.

表11에서 보듯이 各種燐酸系 極庄劑의 性能에 대해서 一般的으로 다음의 順序가 認定되고 있다.

포스페이트에 比해서 포스포네이트나 포스피네이트의 效果가 弱한 것은 C-P結合이 C-O-P結合에 比해서 安定하기 때문으로 생각되고 있다.

酸性燐酸에스테르의 아민鹽의 化學構造와 性能과의 關係에 대해서는 表11에 나타낸 것과 같이 立体的인 影響이 크다.<sup>22)</sup> di-n-butyl-phosphate와 같이 알킬基가 작은 酸性燐酸에스테르의 경우에는 最稠密 吸着膜이 形成되기 때문에 아민의 影響은 거의 認定되지 않는다. 이에 대해서 di-2-ethyl hexyl phosphate와 같이 에틸基의 存在에 의해서 알킬基의 容積이 크게 되어 있는 酸性燐酸에스테르의 경우에는 相當히 엉성한 吸着膜이 生成하게 되어, 그 吸着膜의 質에 아민基가 들어가 백여서 均一한 燐酸鹽 被膜의 生成을 阻害하기 때문에 摩耗防止能이 低下되는 것으로 생각이 되고 있다.

할로젠系 極庄劑: 塩素화 파라핀, 塩素화 디페닐 등의 塩素화 炭化水素가 널리 쓰이고 있다. 一般的으로 파라핀系의 塩素化合物은 活性이 커서 極庄劑로서의 效果가 크나 安定性, 腐蝕性에 關해서는 나쁜 影響을 준다. 이에 대해서 芳香族系의 塩素化合物은 대단히 安定하나, 充分한 耐荷重能을 얻을 수가 없으며, 또 環境保全의 入場에서 쓸 수가 없게 되어가고 있다. 塩素系의 極庄劑에 대해서는 安定性, 腐蝕성과 耐荷重能을 兩立시키는 것이 重要하며, 熱分解에 의해서 塩素를 發生하는 것이 바람직하고, 塩化水素가 發生하는 것은 腐蝕性이 큰 것으로 알려져 있다. 따



- : 黃系極庄劑添加油(添加量: 黃濃度 0.5 wt%)
  - 1) diphenyl disulfide      2) didodecyl disulfide
  - 3) dibenzyl disulfide      4) elementary sulfur
- : 磷系極庄劑添加油(添加量: P 濃度 0.1 wt%)
  - 5) trilauryl phosphite      6) trilauryl phosphate
  - 7) lauryl acid phosphate      8) dilauryl phosphite
- ×: 塩素系極庄劑添加油(添加量: 塩素濃度 1.0 wt%)
  - 9) monochlorobenzene      10) pentachlorodiphenyl
  - 13) chlorinated paraffin      14) hexachloroethane
- △: 塩素系極庄劑添加油(添加量: 塩素濃度 0.5 wt%)
  - 11) menthyl trichlorostearate
  - 12) menthyl pentachlorostearate

그림10 極庄劑의 化學反應性和 耐荷重能

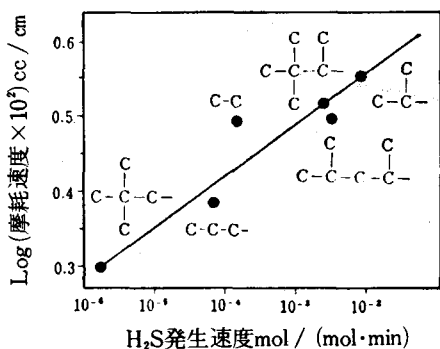


그림11 Zn - DTP 의 熱安定性和 摩耗速度

라서 塩化水素의 發生을 막기 위해서는 水素原子를 모두 塩素原子로 置換한 化合物<sup>23)</sup> 또는 塩素原

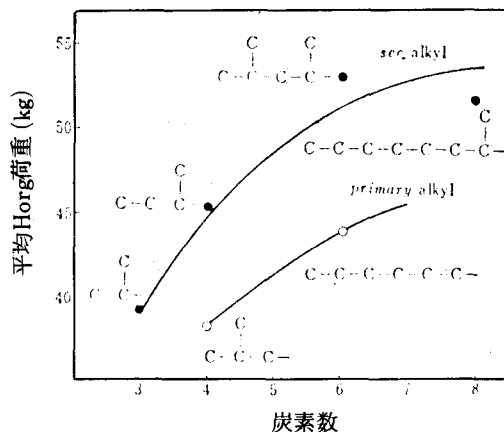


그림12 Zn - DTP 의 化學構造와 耐荷重能 (四球試驗)

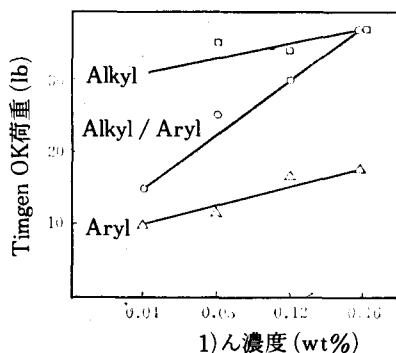


그림13 Zn - DTP 의 化學構造와 耐荷重能 (Tim Keu 試驗)

子에 隣接한 水素原子의 活性을 抑制한 化合物等이 檢討되고 있다.<sup>24)</sup>

塩素系의 極庄劑에 의해서 生成되는 塩化鐵被膜은 融点이 낮아서 350℃程度에서 그 効力을 잃게 된다.<sup>20,25)</sup> 이에 대해서 黃化鐵被膜은 750℃程度까지도 有効하다.<sup>25)</sup> 黃系, 磷系, 및 塩素系의 極庄劑에 대해서 鐵表面에 대한 化學反應性和 耐荷重性과의 關係를 檢討한 結果는 그림10과 같다.<sup>25)</sup> 그림10에서 反應性이 큰 것일수록 被膜生性能力이 크고, 耐荷重能도 向上되고 있다.

有機金屬系 極庄劑: 有機金屬系의 極庄劑로서는 나프텐酸납等の 金屬비누, Zn - 디티오포스

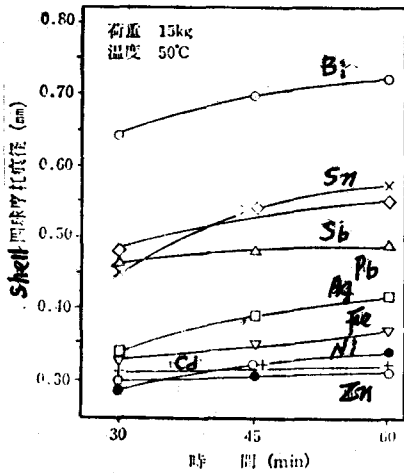


그림 14 Metal - di - (4 - methyl pentyl - 2) dithiophosphate 의 摩耗防止에 미치는 金屬의 影響

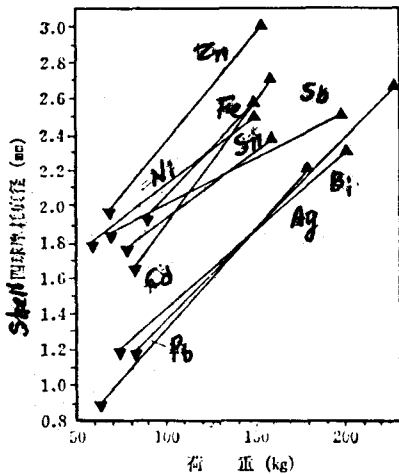


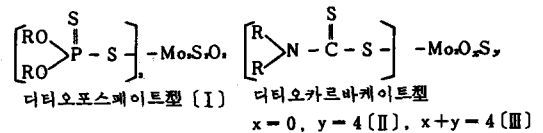
그림 15 Metal - di - (4 - methyl pentyl - 2) dithiophosphate 의 耐荷重能에 미치는 金屬의 影響

페이트(Zn - DTP), Mo - 디티오카르바메이트(Mo - DC) 등이 代表的이다. 납비누系의 極庄劑는 黃系의 極庄劑와 配合를 해서 옛부터 工業用 기아油, 그리이스等에 使用되어왔으나, 最近에는 S - P 系의 極庄劑에 의해서 代替가 되어가고 있다.

Zn - DTP 는 現在 世界的으로 널리 쓰이고 있는 添加劑의 하나이나, 最近 含有磷이 排氣가스의 制御시스템을 심하게 劣化시키는 것이 認定되고 있다.<sup>25)</sup>

一般的으로 不安定한 Zn - DTP 일수록 큰 耐荷重성을 나타내는 것이 認定되고 있으나, 耐摩耗성은 反對로 不安定한 것일수록 化學摩耗를 促進한다. 實驗結果의 一例를 그림 11~13에 실었다. 또 metal - dialkyl dithio phosphate 의 摩耗防止能, 耐荷重能에 미치는 金屬의 影響에 대해서도 檢討가 加해져서 그림 14~15의 結果가 얻어지고 있다.<sup>27)</sup>

有機몰리브덴化合物: 有機몰리브덴化合物로서는 다음과 같은 構造의 것이 一般的으로 쓰이고 있다.



이 중에서 [I]은 油溶性이나 P를 含有하는 欠點이 있으며, [III]의 X ≥ 2 인 것은 기름에 不溶性이고 또 다른 것은 油溶性이다. [I], [II]는 分解해서 界面에 MoS<sub>2</sub>를 生成하여 摩擦, 摩耗를 減少하는데에 顯著한 效果를 發揮한다.<sup>28)</sup> 또 이들은 酸化防止性도 아울러 갖고 있다.<sup>29)</sup>

以上 簡單하나마 境界潤滑의 理論的인 側面과 그에 대한 對備로서의 耐荷重添加劑를 살펴보았거니와 이 小稿가 이 分野의 理解와 發展에 조금이라도 도움이 되면 多幸으로 생각하는 바이다.

引用 文 獻

1. E. Rabinowicz, ASLE Trans., 14, .198 (1971).
2. A. J. Groszek, ibid., 5, 105 (1962).
3. O. Levine and W. A. Zisman, J. phys. chem., 61, 1068 (1957)
4. D. Muster and B. Sternlicht, Proc. Inst. Sympo. on Lub and Wear, p. 293. McCertchan (1965).

5. D. H. Buckley, "Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication", p.315, Elsevier (1981).
6. E. R. Brathwaite, "Lubrication and Lubricants", Elsevier (1967).
7. F. P. Bowden and D. Tabor, "The Friction and Lubrication of Solids" Part I, p.239, Oxford (1971).
8. E. S. Forbes, K. G. Allum, E. L. Neustadler and J. O. Reid, *Wear.*, 15, 341 (1970).
9. C. N. Rowe "Wear Control Handbook", M. E. Peterson, ASME United Engr. Center, New York (1982) p. 145.
10. W. A. Zisman, "Friction and Wear", Elsevier, N. Y. (1959) p.144.
11. O. Levine and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 61, 1068, 1188 (1957).
12. K. G. Allum and E. S. Forbes, *J. Inst. Petrol.*, 53, 174 (1967).
13. E. S. Forbes, *Wear*, 15, 87 (1970).
14. K. G. Allum, *J. Inst. Petrol.*, 53, 195 (1967).
15. K. G. Allum and E. S. Forbes, *J. Inst. Petrol.*, 53, 275 (1967).
16. E. S. Forbes, K. G. Allum, E. L. Neustadler and J. D. Reid, *Wear.*, 15, 341 (1970).
17. K. G. Allum and E. S. Forbes, *ASLE Trans.*, 11, 162 (1968).
18. K. G. Allum and J. F. Ford, *J. Inst. Petrol.*, 51, 145 (1965).
19. F. T. Barcroft, Presented at the ASLE / ASME Lub, Cont, Washington D. C. Oct. 13-16 (1964), Paper No.64-Lub-22.
20. E. E. Klavs and H. E. Bieber, *ASLE Trans.*, 8,12 (1965).
21. E. S. Forbes and H. B. Silver, *J. Inst. Petrol.*, 56, 90 (1970).
22. E. S. Forbes, E. L. Neustadler, H. B. Silver and N. T. Upsdell, *Wear*, 18, 269 (1971).
23. E. J. Latos and R. H. Rosen Wald, *Lub, Eng.*, 25, 401 (1969).
24. U. S. P. 3,284,355.
25. E. R. Brathwaite, "Lubrication and Lubricants", Elsevier, N. Y. (1967).
26. Sakurai, Sato, *ASLE Trans.*, 9, 77 (1966).
27. E. S. Forbes, *Tribology*, 3, 145 (1970).
28. R. C. Coy and R. B. Jones, *ASLE Trans.*, 24, 77 (1981).
29. H. Isoyama, T. Sakurai, *Bull. Jpn. Petrol Inst.*, 16,397 (1974).