

기계 공작유의 첨가제에 관한 고찰

공군사과학교 기계공학과
교수 강석춘

1. 서 론

기계 공작의 目的은 금속을 필요에 따라 새로운 형태로 가공하려는 것이다. 보통 이 과정은 공구와 가공물의 두 고체간 접촉에 의해서 이루어지게 된다. 이때 상호접촉은 금속의 소성유동(소성 가공)이나 필요 없는 부분을 제거(절삭 가공)하도록 하므로써 새로운 형태로 만드는 과정을 의미한다. 새로운 모양을 만드는데는 높은 마찰과 높은 온도 및 공구의 마모(그림 1)를 동시에 수반한다.

따라서 기계공작유는 이러한 작업 과정의 효과적인 수행과 전반적인 능률에 영향을 미치게 되다.

소성 가공과정에서는 금속의 연속에 의해서 재료가 파괴됨 없이 가공물을 변형 하므로써 모양을 변화 시킨다. 여기에는 연속 과정과 불연속 상태 과정으로 구분되고 그에 따라 유훈의 목적이 다르게 된다.

연속상태 과정은 연속 압연이나 인발, 압출 같은 것으로써 변형 부분에 도달되는 가공물의 표면은 항상 새로운 유훈막으로 유훈되어야 한다. 단조나 드로잉 같은 비연속 상태의 과정에서는 미리 형성시킨 유훈마이 변형과정에서 충분히 작용되어야 하고 다시 유훈하는 것은 전과정을 정지시키지 않는 한 쉽지 않다. 어떤 가공 과정에서는 유훈의 전이 특성을 갖는 것이 있는데 예를 들면 변형이 압출의 시작과 끝에서 비연속 상태로 중간에서는 연속 상태로 이루어지는 경우이다.

첨의 형태로 재료의 일부를 제거하면서 새로운 형태로 가공하는 것을 절삭 가공이라 하고, 이때 기하학적으로 잘 형성된 절삭공구에 의해 연속 혹은 불연속 침을 형성하게 된다. 그림 2와 같이 절삭 과정중에 가장 높은 온도는 공구 끝 부분에서 생성됨을 알 수 있다. 이것은 적절한 유훈의 주요 효과가 절삭 가공 부위를 냉각 시켜주므로써 공구의 변형이나 마모를 억제하고 정

확한 치수로 가공하게끔 해 주는 것을 의미한다.

기계 공작유에 관한 참고 서적은 많이 있으나, 공작유 첨가제의 화학작용과 그 기능에 관한 것은 거의 없고, 부분적인 논문은 많이 있으나 정리된 것은 많지 않아서 이 모든 자료에 의해 가공유의 침가제에 관련된 화학 작용 등 중요 사항을 구체적으로 살펴 보기로 한다.

2. 금속 성형 과정을 위한 일반적인 유훈 유형태

금속 소성(성형) 가공에는 압연, 압출, 인발(듀보인발, 투보절곡, 선재인발) 난조와 판재 성형 등이 있

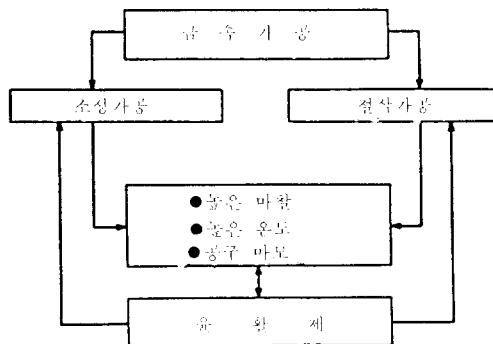


그림 1. 금속 가공에서의 기본 과정

다. 이러한 가공은 상온에서나 고온에서 실시하게 되고 상온인 경우 냉간 가공으로, 고온인 경우 열간 가공으로 구분한다. 열간 가공 과정은 일반적으로 많은 변형을 가할 때 즉, 초기 성형 단계에서 실시하고 냉간 가공은 2차가공인 압연인발, 압출 과정에 이용한다.

금속 소성(성형) 과정에서 사용되는 유훈제는 액체 유훈제유, 반고체 상태의 유훈제, 고체 유훈제와 필름형 등

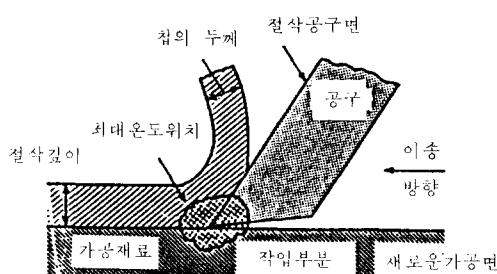


그림 2. 첨의 청정 과정과 절삭 과정에서 최대 온도 위치

이 있다. 성형되는 금속의 성분이 순금속 즉 알루미늄, 구리, 마그네슘, 니켈, 타이타늄 같은 것에서 스테인레스 같은 매우 복잡한 합금까지 그 종류가 매우 많으므로 애체, 반고체 또는 고체 윤활제나 그들의 혼합물이 특별한 금형 성형 과정에 사용되고 있다. 예를 들면 광유, 에멀존(유상액), 그래 파이프 에스테르, 지방산, 지방 혼합물, 라놀린(lanolin), 수지(tallow), 파라핀, 폴리머, 치환 코팅, 내화성 불질에 대한 구리도금, 이황화 몰리브데늄, 소금, 유니, 비누 등이 있다. 금속 성형 윤활 첨가제로는 주로 극압 첨가제와 에멀존(유상액)을 형성하기 위한 화학물질이다. 지방산이나 화합물과 흑연 및 이산화황은 첨가제로 사용되기도 한다.

금속 소성 가공 윤활제의 성능을 개선하기 위해서는 일반적으로 다음 두 가지 방법에 연구가 집중되고 있다
(1) 경험적 방법에 의한 윤활유 성능을 향상 시키기 위한 노력

(2) 소성 과정의 사실적이고 물리적인 모델을 개발하는 것.

위의 두 가지 측면에서 문제되는 것은 작업물의 사실적인 현상의 이해 부족이다.

금속 가공 윤활에 관련된 주요 문제점은 참고 문헌 7-10에 제시 되어 있다. 도로잉 같은 판재 가공에서 윤활유의 역할은 매우 중요하고 성형의 성공 여부, 생산성, 작업자의 안전, 에너지 사용 정도 및 환경 문제 등에 영향을 미친다. 이들에 관한 참고 문헌이 8에 있다. 기타 첨가제의 중요성을 참고 문헌 10에 제시 되어 있다.

3. 절삭 가공을 위한 윤활제의 일반적인 형태

절삭 가공용 윤활제는 오일, 유상제 및 물을 기본으

로 만든 것 등 3개의 주요 형태가 있다. 오일은 원유, 석물성 및 동물성이 있고 유상제는 광유나 합성유 등을 유화제로 녹여 물과 섞은 것이며 물을 기본으로 만든 것은 오일을 넣지 않고 물에 녹는 화합물 단을 첨가시킨 것이다. 경우에 따라 약간 나를 수는 있어도 절삭유의 기본 역할은 다음 두 가지로 나눌 수 있다.

(1) 열 확산이나 냉각에 의해 공구의 수명을 증대하고 작업물이나 첨을 식혀주므로써 절삭 속도를 높여주는 것.

(2) 윤활에 의해 마찰을 줄여 주고 가공물의 표면 조도를 개선시키며 부식을 방지해 주는 것.

아울러 가공 첨을 제거해 주는 역할도 함께 해 주고 있다. 그림 3은 윤활제나 냉각제로 사용되던지 절삭유에 의해 작용되는 일반적인 사항들을 배열한 것이다. 대부분의 경우 절삭유는 모든 기능을 부분적으로 함께 해 주고 있다. 그러나 물을 기본으로 한 것은 오일로 만든 것보다 냉각 성능이 더 좋은 것이 보통이다. 따라서 절삭유의 선택은 절삭 작용(마무리 작업, 기어 절삭, 연삭 등), 공구 재료, 작업온도, 절삭 속도 등에 지배를 받는다. 가공물의 경도는 매우 중요한 성질 중 하나이다. 경도가 증가하면 공구의 마모도 증가하므로 절삭유의 윤활 특성은 더욱 중요하게 된다. 또 가공 작업의 가혹성도 절삭유 선택에 영향을 준다. (그림 4). 선반 작업은 염이 절삭유나 첨에 의해 쉽게 제거되므로 비교적 덜 가혹한 작업 중 하나이다. 그러나 내부 구멍파기 작업은 가장 가혹한 절삭 작업 중 하나이다. 각각의 절삭 공구는 계속해서 작업물에 접촉되어 있고 작업물 깊숙히 묻혀 있으므로써 열 확산의 억제와 절삭유 접촉의 균형으로 작업이 매우 가혹하게 된다. 따라서 절삭유는 매우 좋은 내소부성과 윤활성을 가져야만 절삭 공구를 보호하고 적절한 마무리와 정확도를 보장할 수 있다.

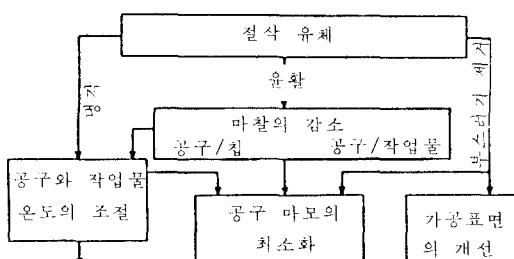


그림 3. 절삭 유체에 의해서 수행되는 작용

그림4는 설계의 가혹성 정도를 비교할 것이고 가혹정도에 따라 절삭 속도를 증감 시켜야 한다. 또 설계유의 침가제 종류나 양 및 절도 가혹 정도에 맞추어 주는 것 이 필요하다.

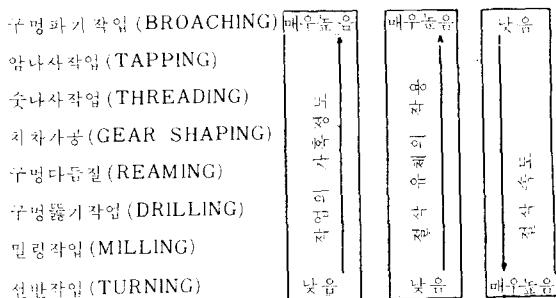


그림4. 기계 가공에서 가공 작업의 상대적 가혹정도

절삭유 성질에 따라 작업의 가혹성에 영향을 주는 것을 요약하면 다음과 같다.

(1) 높은 절삭 속도는 일반적으로 높은 온도를 유발한다. 이 경우 절삭유의 반응성이 낮아지는 것이 좋고 절삭면의 냉각이 매우 중요하게 된다. 따라서 냉각 성능이 좋은 절삭유가 매우 바람직하게 된다. 물은 냉각 성능이 가장 좋으나 윤활성은 떤약하다. 한편으로 흡착제와 극압성 및 부식억제제 등 다른 화합물을 첨가한 불용 절삭유로 사용하는 경우는 선반, 밀링, 드릴링 등이고 이들은 작업 정도가 덜 가혹한 것이다.

그림5는 절삭유의 냉각 특성과 윤활성을 비교하여 표시한 것이다.

(2) 낮은 절삭 속도에서는 높은 공구 마모와 마찰에 관계가 많고 기어 절삭, 구멍뚫기 등이 이에 속하여 윤활성이 중요하고 냉각 문제는 덜 중요하다. 이러한 경우에는 매우 좋은 윤활 작용이 필요되고 첨가제 특히 극압 첨가제를 포함한 오일 계통을 사용해야 한다.

4. 소성 가공 윤활제에 사용되는 첨가제의 형태

덜 가혹한 소성 가공 작업에서는 정수압 윤활(완전 윤활)이 지배한다. 이 경우에 작업물 사이의 유막 두께는 고체면 사이의 금속 접촉을 하지 않도록 충분히 두꺼워야 한다. 페막 두께는 윤활유 분자의 평균 크기 보다 매우 크고 (그림 6) 물리적 거시적 특성 특히 점

도가 매우 중요하다. 점도 저수 향상제, 부식 억제제 같은 첨가제가 윤활성을 향상시키지만 다른 첨가제 즉 하중 부하 능력 향상제 같은 경우는 반드시 원수석은 아니다. 변형에서 가혹한 경우는 경계 윤활 상태에서의 가공 작업을 하는 경우이다. 이때에는 윤활유의 화학 반응성이 중요하고 그에 따른 첨가제의 선택 및 봉도를 맞추어 주어야 한다. 이때 윤활유의 두께는 매우 얇아져서 윤활유 분자의 크기와 같은 차원이 된다. 따라서 이 경우에 경계 윤활성 오일 페막 강도와 대마 모성을 갖는 첨가제를 포함해야 한다.

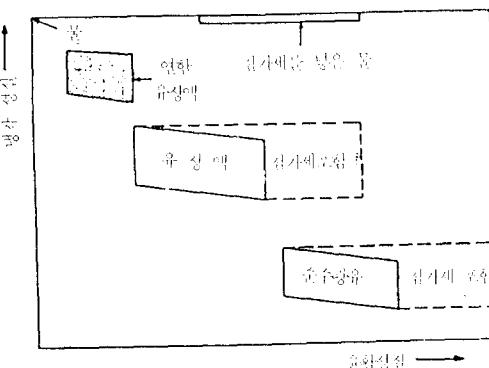


그림5. 금속 가공 유체의 윤활 성질과 냉각 성질

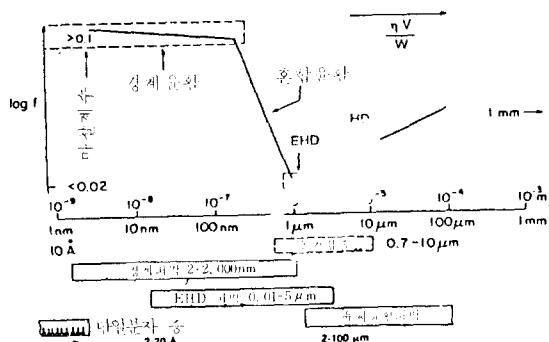


그림6. 윤활제의 분자 크기와 비교한 페막 두께

5. 소성 가공 윤활제에 사용되는 첨가제의 화학 작용

5-1 부식 억제제

일반적으로 부식 억제제는 극압 첨가제의 작용에 영향을 주지 않지만, 극압 첨가제는 부식 억제제의 효과를 감소시킬 수 있다.

염소를 처리한 오일은 극한 조건에서 효과가 좋아 소

성 가공에 사용되는 목적으로 만드는 윤활유의 주요 성분으로 수년 간 사용된 것은 잘 알려져 있다. 반면에 염소처리된 오일은 작업 후 쉽게 금속 표면에서 제거되지 않으므로 증기 청소가 요구된다. 따라서 오일을 물로도 쉽게 제거하기 위해 오일에 nonyl phenoxy polyethoxy ethanol 같은 유상제를 첨가해 준다. 그러나 작업 과정에 금속을 부식시켜 주는 것이 문제이다.

한 두 가지의 염소 화합물을 포함한 염소처리된 오일은 ethoxylated fatty amines의 첨가에 의해 더 도로 잉에서 금속 작업을 개선시켜 준다. 이것은 금속 표면을 덜 부식시키고 금속에 묻은 오일을 물로 쉽게 제거도 가능하게 해 준다.

전기적 부식에서 음극성 부식은 크롬산 염(chromate)이나 아질산 염(nitrite)을 사용하여야 하고 양극성 부식에는 benzotriazoles, 아연염, borates, sulphonates·유기카복실기, 유기인산염 등이 사용되며 두 종류 모두 사용하는 것이 더 효과적이다.

수용성 윤활유에서 유화제나 triethanolammonium 같은 알칼리성을 갖는 화합물이 부식 억제 작용을 해주고 있음은 잘 알려져 있다. 30여년 전에는 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole 이 부식 억제제로 사용되었고, 몇년 전부터는 morpholine 화합물과 그의 반응 생성물이 부식 억제제로 사용되어 오고 있다. Polyalkylene oxide 고분자 화합물은 물과 잘 혼합 되도록 할 뿐 아니라 윤활성도 향상시켜준다. 이들은 또 천의 부식도 억제해 준다. 금속 가공에서 사용되는 물을 함유한 윤활제에서 부식 억제제로는 N-ethanolanilidomaleic 산의 thiethanolamine 염 같은 monalkylene dicarboxylic 산의 amine 염이 많이 사용된다. 불포화 지방산과 마찬가지로 인산염도 부식 억제 작용에 효과적이다.

5 - 2 경계 윤활 첨가제

1) 오일계 윤활유의 첨가제

일반적으로 윤활과 냉각 특성이 중요한 가공 유체는 강한 힘을 전달 시킬 수 있는 매우 높은 하중 부하 능력을 가져야 한다. 이런 목적을 위해 경계 윤활 첨가제가 첨가된다. 여기에는 많은 화합물 및 여러 혼합물을 포함하고 그들의 선택은 작업물의 재료에 지배를 받는다. 예를 들면 유황은 강철에는 효과적이나 나켈을 많이 함유한 합금의 경우 저온에서 녹는 공용 형성의 위험과 구리의 경우 유황의 변색 작용 때문에 피하는

것이 좋다. 반면에 염소는 스테인레스강에만 효과적이다.

작업물과 공구사이에서 효과적인 퍼막형성은 이를 표면 사이의 용접 현상이 생기지 않도록 해준다. 유기황은 화합물이나 염소산 수산화 카본 같은 하중 부하 능력의 향상 목적으로 사용되는 첨가제 있어서 중요한 퍼막형성은 첨가제와 금속 표면과의 직접적인 화학 반응에 의한 것이다. 화학 반응은 주로 우도나 충격 작용에 의하여 현저히 활성화 된다. 금속 황화물, 염화물 혹은 비누는 금속 가공면과 첨가제와의 반응 결과로 생성되는 경계 하중 증가 퍼막의 주요 구성물이다. 지방산은 상온과 비교적 낮은 온도에서 반응하고 에스테르는 높은 온도에서 반응하며 금속비누를 생성하기 위해 금속이나 산화물과 반응한다. 이러한 비교적 활성이 적은 첨가제나 비누를 포함한 절삭유는 가혹도가 낮은 가공에 적합하다. 광우수에 녹아있는 유황은 금속 절삭을 위해 가장 효과적인 첨가제이나 반응성이 크므로 단단한 철 계통에만 사용하는 것이 바람직하다. 또 유기 과산화수소는 황이 포함된 가공유에 한해 효과적인 하중증가 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 매우 가혹한 금속 절삭에 사용할 수 있다. 유기 과산화수소는 2-46개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하고 특히 cumene 과산화수소나 tert-butyl 과산화수소가 좋다. 절삭가공이 난이하거나 고속에서 가공 금속과 공구와의 접촉을 막기 위한 퍼막형성을 위해서는 염소, 인이나 황을 포함한 유용성 첨가제가 절삭유에 첨가되어야 한다. 종종 염화처리된 수산화탄소(chlorinated diisobutene), sulphurized ester of fatty acids, dibenzyl disulphide, sulphurized hydrocarbons, esters of phosphorus acid 와 zinc dialkyldithio phosphates 가 사용되고 마찰 중에 금속염화물, 인화물, 황화물을 형성한다. 금속비누나 염의 활성구역을 그림7에서 보여준다. 황화처리된 첨가제를 함유한 오일은 약간의 D-oilyalkenylsuccinic anhydride-polyglycol 반응물을 첨가함으로써 상당히 하중부하 능력을 향상 시켜 줄 수 있다. 절삭이나 인발 오일의 극압 첨가제로 sulphur-chlorinated cyclic oil fat의 생성물이 사용되어지고 있고 값이 싸고 적은 양으로서 하중 부하 능력을 현저히 향상 시켜준다(23) 또 allylic hydrogen 원자를 포함하지 않는 olefinic mono 나 dicarboxyl산에 황화처리된 에스테르를 첨가하여 가공유의 하중 부하 성능을 향상시

켜 주고 sulphurized 와 sulphochlorinated 재료의 혼합물을 드릴 토크를 낮추는데 더 많은 효과를 갖는다. 이것은 염소와 황이 같은 분자에 있거나 혼합 상태로 있는 분자는 금속 가공동안 퍼막 강도를 향상 시키 주고 있는 것과 같은 이치이다.

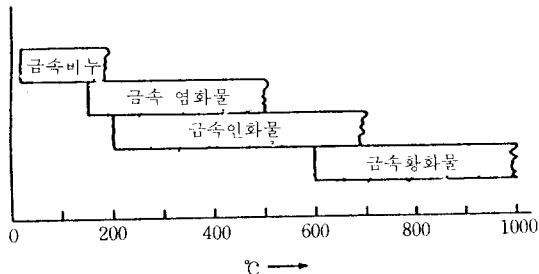


그림7. 절삭유 첨가제의 작용온도 범위

그동안 유탄 특성을 향상 시키기 위하여 첨가제와 금속표면과의 화학 반응에 관한 연구가 많이 진행되었고 그중 유기황과 유기염소의 환합물을 별개로 혹은 같이 광유에 혼합 하였을 때 절삭과정의 반응에 관해 자세히 조사된 바 있다. 황과 염소 화합물을 포함한 유탄의 유탄기구에 대한 결과가 그림8에 제시되어 있다.

그림에서 보듯이 단량 황을 포함한 유기염소는 단순한 설퍼산 이온을 형성한다. 2황화황은 반응성과 계의 유탄특성을 증가시킬 수 있도록 해 준다. 참고문헌 29에 제시되어 있는 것과 같이 혼합시킨 후 첨가제경우가 분리시켜 혼합한 경우보다 활성이 더 강하고 이것은 첨가제 거리의 반응으로 볼 수 있다. 또 황은 철보나 더 깊이 금속 표면에 침투할 수 있고 유기황과 염소의 반응성은 철 염화물이나 황화물이 있으면서 아마 촉매 역할에 의해 증가하는 것으로 생각된다. 최근에 나아벤질 (dibenzyl)에서 염소 처리된 파라핀의 복합작용은 음이온 유탄 기구로 설명 되어진다.

그림9는 낮은 전자 에너지의 이 화합물과 반응 열분해 반응, 그리고 레디칼과 이온화의 반응으로서 술된다. 그림10은 서로 다른 요소를 갖는 레디칼 음이온 사이의 반응 관계를 나타낸다. 그림 10의 4번째 반응은 반응이 매우 큰 thiolate anion (RSC^-)과 thiyl (RS^\bullet) 레디컬 보다 덜 반응성을 갖는 이황화물 (disulphide)로 형성한다. 이것은 dibenzyl disulphide나 염소 처리된 파라핀을 경계 유탄로 하면 황의 생성량이 더 낮음을 설명해 준다. 따라서 미리 형성된 이황화물 레

디컬 음이온과 염소처리된 파라핀 사이의 전자이동은 disulphide가 있는 곳에서 염소 처리된 파라핀의 활성을 증가시켜주는 부수적 설명이 된다.

인은 보통 인산염 에스테르나 zinc dialkyldithiophosphates 를 형성하고 내 마모제로써 더 효과적이다. 부분적으로 중성화된 알루미늄 산인 alkylorthophosphates는 수산화 탄소로 된 절삭유체에 약간만 섞어주므로 공구의 마모를 크게 감소시키는 것으로 주장된 바 있다. 금속 dithiophosphates 나 인을 포함한 유기 화합물은

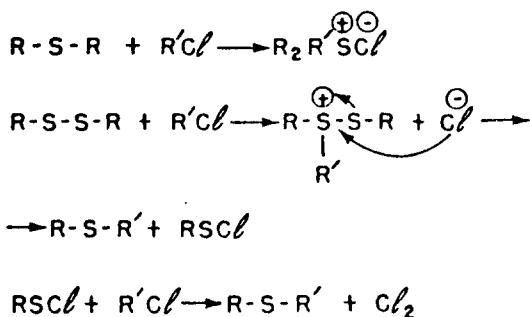


그림 8. 황과 염소의 혼합물을 포함한 유탄제의 작용기구

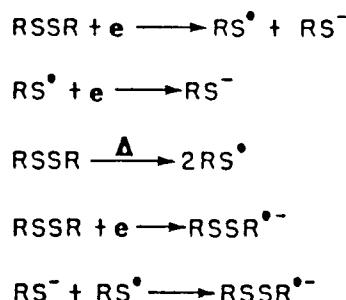
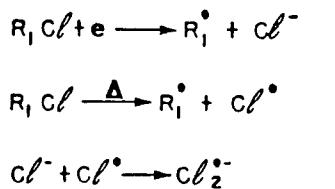


그림9. 음이온 레디칼 기구로써 염소와 황을 포함한 화합물의 반응

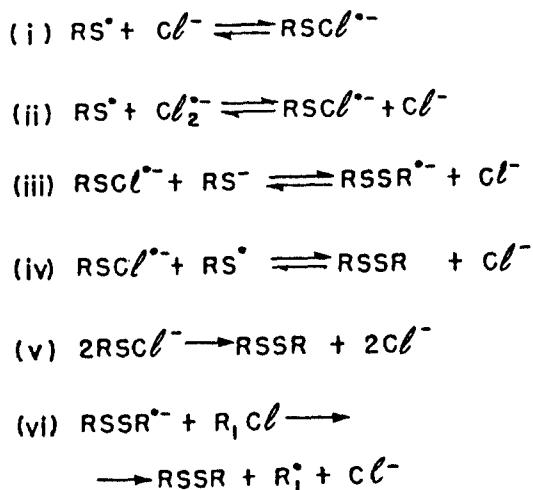


그림10. 서로다른 원소를 갖는 레디칼 음이온 사이의 반응

염적인 퇴화과정을 통하여 반응한다. 이것은 금속 자체의 반응성이나 산소가 있으므로써 더욱 가속화된다. 또 표면의 반응 피막은 매우 복잡한 성분으로 구성되어 있다.

가공 작업 과정에서 하중부하 능력의 증대를 위한 첨가제의 반응에 의해서 적절한 윤활 작용이 절 안될 때 주 난은 속도에서의 변형, 반복성 없는 접촉이나 고온에 관련된 가혹한 상태의 윤활에서는 고체 윤활제를 적당한 농도로 첨가해 준다. 2 산화 몰리브데늄이나 흑연은 금속 표면에 달라 붙어서 피막을 형성하고 작업공구와 표면을 분리시켜 주어 윤활 작용을 한다. 또 다른 종류보는 sulphide(즉 zinc sulphide), 금속 수산화염(즉 calcium hydroride) 인화합물(zinc propprophosphate)나 칼슘 카보네이트 등을 사용하여 칼슘옥사이드나 납 옥사이드도 고체 윤활제로 사용된다. 고온에서 단조나 인발할 때 사용되는 윤활제는 sodium bicarbonate 나 sodium nitride 를 사용한다. 그 이외 오일계통 가공유에 첨가하는 다른 첨가제가 많이 있으며 참고 문헌 38에서 42까지에 제시되어 있다.

최근에 염소처리된 파라핀, 유황처리된 지방, trialkyl phosphate와 zinc dialkyldithiophosphate 는 연삭에서 소부(burn)를 예방하는데 별 효과가 없다는 것이 발견되었고, 한편 monoalkylphosphite, dialkylphosphite 나 alkyl acid phosphate는 연삭시에 소부현상을 예방하

는데 효과적인 첨가제 임이 알려져 있다. Alkyl phosphite의 연삭 소부현상을 억제하는 효과는 수산기 그룹의 수가 증가함에 따라 증대된다. 연삭 유제를 형성하는데 사용되는 경계 윤활 첨가제에 관해서는 73-74 에서 자세하게 조사되었다. 황을 포함한 첨가제는 연삭성능을 향상시키는데 매우 효과적이다.

염소를 포함한 첨가제는 절삭율을 증가시킨다. 그러나 벨트의 마모와 연삭력을 증가시키고 첨가제 농도에 따라 그 효과가 증대된다.

2) 수용성 윤활제의 첨가제

수용성 혹은 물을 포함한 윤활제는 금속 절삭 과정이나 소성가공 등 기계 공작유로 널리 사용된다. 그들은 애멸전, 약한 애멸전 (화학적 애멸전), 합성유(불과 첨가제)와 부식 억제제를 포함한 합성유체로 구분된다. 수용성 공작유는 오일 계통의 공작유보다 윤활성이 부족한 대신 많은 화학적 첨가제를 첨가해 주어야 한다. 물을 기본으로 한 것 중에 polyacrylonitrile 같은 특별한 윤활유가 있는데 이들은 금속 이온과 반응하여 안정한 상태인 CoHN_n-CN, -COHNH 과 -CooNa 폴리그룹으로 된 수용성 폴리머를 만들어 준다. 그들은 좋은 접착성이나 낮은 표면장력을 갖고 절삭구역으로부터 침을 세거해주는 데 도움이 되는 결합체를 형성해 주는 것으로 추측된다. 비록 오일을 포함하지 않지만 첨가되는 접착제로써 제공되는 화학적 윤활성은 비교적 심한 절삭이나 연삭 작용에 요구되는 윤활성도 충분히 공급해준다.

참고 문헌 47에 따르면 수용성 금속 가공유의 하중부하능력을 향상 시키기 위한 첨가제는 sulphonated oil, alkanol-amine과 sodium carboxymethylcellulose 나 sodium hydroxyethylcellulose 를 포함한 치환된 셀룰로즈로 구성되어 있다. Sodium carboxymethylcellulose [C_nH_{2n+1}O_n(OCH₂COONa)_n]_n 은 절삭유의 요구 조건을 만족시켜주는 특성을 갖고 있다. 나트륨 탄산염과 나트륨 carboxymethylcellulose를 첨가한 수용성 절삭유로는 냉간 가공이나 연삭용으로도 적합하다. 염을 분산시킨 수용성 액체는 좋은 피막 형성 특성을 갖고 또 적절한 기계적 강도도 갖고 있다는 잇점이 있다. 하중 증가를 갖게 해주는 또 다른 첨가제의 형태는 styrene-maleic anhydride copolymers 와 봉소(boron) 화합물을 기본으로 한 것이다. 이 화합물은 물을 기본으로 한

철사유에 사용되고 좋은 윤활성을 부여해 준다. Styrene-maleic anhydride copolymer로된 수용성 염이나 copolymer로된 half-esters 같은 염 혹은 수용성 half-esters 자체는 수화 봉화물산을 만드는 봉산이나 다른 비유기성 봉소 화합물과 같이 사용될 수 있다. Styrene-maleic anhydride copolymers로 된 염은 수용성 유체에 대해 좋은 경계 윤활 첨가제이다. 금속 가공유는 지방산의 amine 염이나 유기인산 에스테르 같은 염을 포함시켜 제조한다. 페놀의 thio esters나 alkoxylated 캐뉼로된 phosphate esters를 포함한 유황은 윤활성이 우수하고 내마모성과 극압성을 오일에 섞을 경우와 같이 수용성 가공유체에서도 서로 발휘할 수 있어 절삭유나 다른 기계 공작윤활에 이용된다. 황을 포함한 Phosphate 에스테르는 그림 11에 있는 것으로 표시될 수 있고 페닐그룹이 알킬레이트 (alkylated) 되어질 수 있으며 하나와 세개의 RS그룹을 가질 수 있다. 또 다른 황이 포함된 하중 능력 향상제로는 구멍뚫기나 기계 가공 작업에 적합한 polyoxylalkylene 화합물인 sulphuric ester가 있다. Ethylene의 copolymers나 Propylene 산화물을 바탕으로한 첨가제가 참고 문헌 53에 제시되어 있다. 아미노산의 염, phosphoric 에스테르염과 bisulphonamido-carboxylic 산은 여러 종류의 수용성 금속 가공 유체의 좋은 하중 증가용 첨가제이고 부식 억제 특성도 갖고 있다. 또 지방산(dimer-acids)로부터 유도된 aminoamides나 polyoxyethylene diamine이 수용성 금속 가공유의 아주 훌륭한 첨가제임이 밝혀진 바 있다.⁵⁶ Amino-amides는 hydrophilic이고 두명한 수용성 윤활 용제를 만들어 준다. Amino-amides를 함유한 윤활유는 우수한 극압성과 부식 억제 특성을 갖는다. 이 윤활제는 철이나 비철 및 여러 합금을 포함한 금속 가공유로 사용될 수 있다. 특히 오입이 생기지 않아 여러 분야의 소성 가공에 아주 적합하다.

Phosphate esters나 Sulphur의 혼합물은 윤활성과 내마모 특성이 요구되는 끝에 사용되는 수용성 금속 가공유의 첨가제로 효과적임이 알려져 있다. 수용성 윤활제에 사용되는 황을 포함한 화합물은 최소한 ammonia, amine, 혹은 2-mercaptoibenzothiazole의 금속염 또는 2-mercaptopbenzothiazole과 치환된 5-6-7-의 금속염 중 하나이어야 한다. 또 수용성 금속 가공 유체는 sulphurized 물리브레늄 혹은 antimony 화합물 첨가제의 형태가 사용된다.

하중 부하 능력 향상제의 또 다른 형태는 표면과 확성 반응을 갖는 diamides를 terminated 한 carboxylic 산이나, Organic polycarboxylic 산, polyoxyalkylene diamines의 반응으로 유도된 amine 염을 포함한다. 이를 화합물은 그림 12와 같은 일반적인 식으로 표시된다. Diamides가 윤활 특성을 갖고 특히 수용성 소성 가공유로 유용하다.

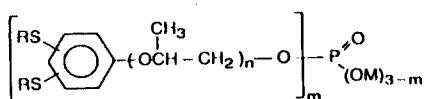
Diethanol sulphide (2,2-dithiobisethanol)이 효과적인 수용성 극압 첨가제로 내마모성을 갖는 것이 발견되었다.⁵⁷ 또 냄새가 적고 색이 없으며 기포를 형성하지 않는 잇점도 갖는다. Dithanol disulphide와 케소문자망이 100정도 되는 Polyoxyalkylene glycols을 약간 섞으면 수용성 가공유는 대부분 소성 가공에서 내마모와 극압성을 발휘해 준다.

6. 유화제 및 결합제

유화제로 만들기 위해서 오일은 작은 입자 (직경이 1-5 μm 정도)로 부서지고 심한 기계적 작용에 의해 물에 분산되어야 한다. 기계적 에너지는 입자의 상호 접촉면을 증가시키는데 필요하고, 유화제에 의해 그 상태로 유지되게 해준다. 유화제는 접촉에너지를 감소시키므로 분산을 안성하게 해준다. 보통 에멀션은 생유와 유화제 및 부식 억제제로 불과 함께 섞은 것이다. 가장 중요한 소성 가공 에멀션은 금속 표면에서 기계적 충돌을 억제해 주므로 유화제가 유화된 각각의 미소방울로 갈리자 할 때 가해지는 전해에 따라 구분된다. 음극, 양극 및 비이온형 유화제의 3개 종류가 있고 비이온형 유화제에서는 분자중의 수소가 육전하를 신호한다.

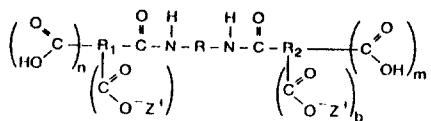
오일이나 지방으로부터 유도된 간 연쇄의 지방산으로된 나트륨이나 amine(아민), 비누나 Naphthatic 산, 합성 카복실산과 살피산아민이 이러한 유화제로 사용되는 것 들이나, 특히 적당한 것은 N-oleylsarcosien이나 alkanesulphamidoacetic 산인 R-SO₂NH CH₂COOH의 염들이다. 만약 주요 유화제가 합성 살피산이라면 2차 유화제는 ethoxylated 알콜 같은 것을 인정해 사용할 수 있다.

양극성 유화제는 비누에 상대적으로 역이온화 현상을 보여준다. 연쇄가 긴 lipophilic 그룹은 양이온이고, 염소나 브롬마이드는 음이온이나, 실제적으로 중요한 양이



R : AN ALKYL GROUP, PHENYL OR ARALKYL
M : AN CATION, e.g., +1, ALKALI METAL,
ALKALINE EARTH METAL, HEAVY METAL
OR AMONIUM

그림11. 황을 갖고 있는 phosphate esters를 나타내는식



n : 0 TO 3 ; m IS 0 TO 3 ;
Z : ORGANIC AMINE CATION, AMONIUM
ION OR ALKALI METAL ION;
a IS 0 TO 3 ; b IS 0 TO 3

그림12. diamides와 그 염을 카복실산으로 표시한 일반식

온성 유화제는 dimethyldodecylbenzylammonium염과 같은 긴 연쇄의 암모니움 염, imidazolinium 염 혹은 alkylammonium염으로 이루어져 있다. 일반적으로 비이온성 유화제는 hydrophilic polyhydric 알콜이나 polymerized에틸렌과 lipophilic 지방산의 반응으로 만든것이다. 이러한 물질에는 alkyl-acyl-alkylaryl이나 alkylaminopolyglycols 등이 있다. 커플러(결합제)는 오일 속에서 비누의 용해성을 증가시키기 위해서 사용되는 첨가제이다. Carbitol, butyl carbitol, hexylene glycol과 메틸 생률로즈가 가장 많이 사용되는 결합제 물질이다. 그들의 성능은 분자량과 구조와 마찬가지로 hydrophilic lipophilic 균형에 따라 좌우된다. 보통 이들은 내부식 작용성도 갖고 있다.

7. 미생물 생성 억제제

살균제 방부제 등으로 알려진 미생물 생성 억제제는 수용성 금속 가공 유체에서 특히 중요한 약품이다. 윤활제에는 윤활유를 열화시키는 여러 종류의 미생물이 생성되고 있다. 따라서, 여러 가지 살균제가 효과적으로 윤활제에 섞여 사용되어야 한다. 이들은 보통 다음과 같은 그룹이 있다. 즉 phenols isothiocyanates, ethanolam-

ines, formaldehyde 와 formaldehyde releasing 화합물, triazines, morpholine 화합 물등이다. 여러 종류를 혼합하면 효과가 증대되고 1, 2-dibromo-2, 4-dicyano-butane, 5-chloro -2-methyl-4isothiazoline -3one 과 2-methyl-4-isothiazolin- 3-one 등이 혼합되어 사용되고 있다.

8. 기타 첨가제

다른 금속 가공유의 윤활 첨가제는 산화 방지제, 반응 억제제, 접착성 향상제, 청정제, 분산제, 접도 지수 향상제, 기포 방지 억제제 등으로 윤활유 첨가제와 거의 비슷하다. 따라서 윤활유와 다른 점을 주로 설명하려 한다.

오일 계통에서 산화에 의한 윤활유의 열화 방지는 가공이 높은 온도에서 작동하므로 금속 가공유에서 특히 중요하다. 주로 사용되는 산화 방지제로는 hindered phenols, sulphides, zinc dialkylthiophosphates, aromatic amines 등이 있다. 가장 많이 사용되는 접착성 향상제로 polyisobutylenes나 polybutenes 같은 접도 지수 향상제 불포화 지방산의 알루미늄 비누나 다른 비누들이 사용된다. 이들은 하중하에서 오일계 윤활유의 결합 강도를 증가시키고 금속표면에서 윤활 피막의 접착성을 증가시켜 준다. 이것은 낮은 전단 점성을 증가시켜 주는 접탄성 현상 등 물리적 기능을 부여해 주기 때문이다. 청정제로 침전물 생성을 억제하거나 방지해 주는 기능을 갖고 윤활유 열화의 과정에서 생기는 산을 중화시켜 준다. 가공 과정에서 생기는 퇴적물은 금속 산화물과 산화된 윤활유나 엉진 오일, 그리스 등이 있어 윤활 기능을 저하시켜 주기 때문에 꼭 첨가시켜 주어야 한다. 또 이 침전물에 의해 박테리아가 생성되거나 금속의 부식 과정을 유도한다. 보통 긴 연쇄의 alkyl substituted 벤젠 설퍼산, 표준 석유 설퍼산, over based 설퍼산, phosphonates phenates, alkyl-substituted salicylates가 청정제로 주로 사용된다. 한편 분산제는 사용 중에 생성되는 오염 물질을 분해시켜 주는 것으로 polyacrylates가 사용된다. 다른 것으로는 polyamine succinamides, polyamine succinimides, hydroxy benzyl-polyamines, polyhydroxy succinic esters 와 polyamine amide imidazolines 등이 있고, 청정 기능을 갖는 극성 물질로써 비철 금속 가공에 매우 중요하다.

온도 변화에 따른 접도를 일정한 값으로 유지하기 위

해 점도 지수 향상제가 사용되고, 고온에서 점도를 증가시켜 주는 반면 낮은 온도에서는 최소로 증가되어야 하며 폴리머 계통이 주로 사용된다. 이들에는 ethylene-propylene copolymers, polymethacrylates, polyisobutenes, styrene-isoprene copolymers, styrene, maleic ester copolymers와 다른 많은 폴리머 계통물질이 사용된다. 기포는 기계 가공 과정에서 매우 나쁜 영향을 주기 때문에 방지 혹은 억제되어야 하고 보통 피막의 표면 자유 에너지를 감소시켜 주어야 한다. 이에 polysiloxane, polylglycols 와 polyacrylates 등이 있다.

9. 결 론

여기에서 취급한 내용은 범위가 넓고 복잡하여 모든 기계 가공유 첨가제를 자세하게 설명하는 것은 불가능하므로 유성 혹은 수성 가공유의 첨가제에 대한 개략적인 내용을 기술하였고, 가장 중요한 경계 윤활 첨가제는 비교적 자세히 설명하였다. 특히 첨가제 기능 및 작용 범위, 한계 등 세부적인 내용은 참고 문헌에 수록되어 있으므로 참고하고, 앞으로 윤활 첨가제의 개발 및 응용을 위해서는 구체적인 문헌 및 실험적 연구가 본문에 기술된 내용을 참고로 하여 수행되어야 할 것이다.

*※ 이 자료는 "Labrication Science"의 89년 7월호에서 발췌 요약한 것임.

참 고 문 헌

1. Schey, J.A., *Introduction to Manufacturing Processes*, McGraw-Hill, New York, 1977.
2. Schey, J.A., *Tribology in Metalworking: Friction, Lubrication and Wear*, American Society for Metals Park, Ohio, 1983.
3. Nachtman, E.S., and Kalpakjian, S., *Lubricants and Lubrication in Metalworking Operations*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1985.
4. Klamann, D., *Lubricants and Related Products*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield (Florida) and Basel, 1984.
5. Springborn, R.K. (ed), 'Cutting and Grinding Fluids: Selection and Application', American Society of Tool and Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, 1967.
6. Olds, W.J., *Lubricants, Cutting Fluids and Coolants*, Cahners Books, Boston, 1973.
7. Proceedings of Second International Conference on Lubrication Challenges in Metalworking and Processing, IIT Research Institute, Chicago, June 27-29, 1979.
8. Kalpakjian, S., and Jain, S.C., (eds.), *Metalworking Lubrication*, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1980.
9. Opachak, M. (ed.) *Industrial Fluids: Controls, Concerns and Costs*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, 1982.
10. Zintak, D., (ed.) *Improving Production with Coolants and Lubricants*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Michigan, 1982.
11. Ranney, M.W., *Lubricant Additives*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1973.
12. Obermeler, F.J., US Patent No. 3,657,129, 1972.
13. Roberts, E.N., and Fields, E.K., US Patent No. 2,703,785, 1955.
14. Rosenfield, I.L., Perilantsiva, J.P., and Terentev, P.B., Zhur. Priklad. Khimit, 34, 2049 (1961).
15. Surbramanyan, N., and Ramakrishnaish, K., Indian J. Technol. 8, 369 (1970).
16. Bouillot, M.J., and Baumgartner, P., French Patent No. 2,126,564, 1973.
17. Humphrey, E.L., and Morse, W.B., US Patent No. 3,785,975, 1974.
18. Kuhn, K., GDR Patent No. 77,236, 1970.
19. Rowe, C.N., and Murphy, W.R., in Proc. Tribology Workshop, Ling, F.F. (ed.), National Science Foundation, Washington, 1974.
20. Davis, R.H., and Schick, J.W., US Patent No. 4,080,302, 1978.
21. Fleming, C.D., and Sudholz, L.H., Lub. Eng., 12, 119 (1956).
22. Andress, H.J. Jr., US Patent No. 4,072,618, 1978.
23. Ivey, H.D. Jr., US Patent No. 3,963,692, 1976.
24. Hotten, B.W., US Patent No. 3,970,568, 1976.
25. Mould, R.W., Silver, H.B., and Syrett, R.J., Wear, 19, p.67 (1971).
26. Mould, R.W., Silver, H.B., and Syrett, R.J., Wear, 22, 269 (1972).
27. Mould, R.W., Silber, H.B., and Syrett, R.J., Wear, 26, 27 (1973).
28. McCarroll, J.J., Mould, R.W., Silver, H.B., and Simms, M.R., Nature, 266, 518 (1977).
29. McCarroll, J.J., Mould, R.W., Silver, H.B., and Simms, M.L., *Tribology 1978: Materials Performance and Conservation*, I. Mech. Eng. Conference Publications 1978-6, The Institution of Mechanical Engineers, London, 1978, p. 23.
30. Plaza, S., ASLE Trans., 32, 1 (1989).
31. Kajdas, C., ASLE Trans., 28, 21 (1985).
32. van Hesden, J.W., US Patent No. 4,115,285, 1978.

33. Gaensheimer, Y., ASLE Trans., 15, 201 (1972).
34. Wochnowski, H., Knappwost, A., and Wustefeld, B., Trib. Schmicreich, 23, 12 (1976).
35. Buckley, D.H., ASLE Trans., 21, 118 (1978).
36. Palacios, J.M., Rincon, A., and Arizmendi, L., Wear, 60, 393 (1980).
37. Burges, L.E., and Spacher, S.A., US Patent No. 3,931,020, 1976.
38. Drew, H.M., Metal-Based Lubricant Compositions, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1975.
39. Ranney, M.W., Synthetic Oils and Greases for Lubricants, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1976.
40. Ranney, M.W., Lubricant Additives: Recent Developments, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1978.
41. Ranney, M.W., Synthetic Oils and Additives for Lubricants: Advances since 1977, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1980.
42. Satriana, M.J., Synthetic Oils and Lubricant Additives: Advances Since 1979, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1982.
43. Hirobe, M., Al, K., and Noda, M., Proc. of JSLE International Tribology Conference, Tokyo, July 8-10, 1985, p.685.
44. Robertson, W.S., Lubrication in Practice, Marcel Dekker, New York and Basel, 1984.
45. Mateera, S., and Glavchev, I., Tribol. International 3, 69 (1980).
46. Booser, E.R. (ed), CRC Handbook of Lubrication, Vol. II. Theory and Design, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1984.
47. Pellaton, S.E., US Patent No. 3,526,595, 1970.
48. Gower, H.D., and Young, D., US Patent No. 3,629,112, 1971.
49. Stram, M.A., US Patent No. 3,657,123, 1972.
50. Elseman, F.S., Jr., Schenck, L.M., and Beiswanger, J.P.G., US Patent No. 3,723,578, 1973.
51. Nikitin, J.I., Sokhin, S.M., and Pogorely, B.V., US Patent No. 3,654,153, 1972.
52. Imai, T., Li, M., and Goto, Y., US Patent No. 3,950,258, 1976.
53. Marx, J., US Patent No. 3,980,571, 1976.
54. Bussi, G., and Baradel, P., US Patent No. 3,945,931, 1976.
55. Diery, H., Frohlich, H., Helwert, R., and Lorke, H., US Patent No. 3,992,306, 1976.
56. Sturwold, R.J., and Williams, M.A., US Patent No. 4,107,061, 1978.
57. Nassry, A., and Maxwell, J.F., US Patent No. 4,138,346, 1979.
58. Nassry, A., and Maxwell, J.F., US Patent No. 4,151,099, 1979.
59. Rieder, W.E., US Patent No. 4,239,635, 1980.
60. Przybylinski, J.L., US Patent No. 4,250,046, 1981.
61. Mago, B.F., US Patent No. 4,263,167, 1981.
62. Brandoles, E., US Patent No. 4,273,664, 1981.
63. Becher, P., (ed), Encyclopedia of Emulsion Technology, Dekker, New York, 1979.
64. Scherman, P. (ed), Emulsion Science, Academic Press, London, 1968.
65. Lissant, K.J. (ed), Emulsions and Emulsion Technology, Dekker, New York, 1974.
66. Hill, E.C., J. Inst. Petrol, 58, 248 (1972).
67. Sharpell, F., Dev. Industr. Microbiol., 22, 133 (1980)
68. Bennett, E.O., Lubric. Eng., 35, 137 (1979).
69. Bennett, E.O., Onyekwelu, I.U., Bennett, D.L., and Gannon, J.E., Lubric. Eng., 36, 215 (1980).
70. Rossmore, H.W., Sieckhaus, J.F., Rossmore, L.S., and Defonzo, D., Lubric. Eng., 35, 559 (1979).
71. Bartz, W.J., and Wolfe, J.(eds), Lubrication in Metalworking, 3rd International Colloquium, Technische Akademie Esslingen, 1982.
72. Ash, M., and Ash, I., Encyclopedia of Industrial Chemical Additives, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1984.
73. Nakayama, M., Kudo, K., Hiroset, T., and Linot, M., Tribol. International, 20, 133 (1987).
74. Nakayama, M., and Kudo, K., J. JSLE, International Edn, 8, 111 (1987).
75. Kawai, N., and Dohda, K., Journal of Tribology, 109, 343 (1987).
76. Combat, F., Lashermes, M., and Hendricks, H., Lubric. Eng., 43, 522 (1987).
77. Jakubowski, J.A., and Bennett, E.O., Lubric. Eng., 43, 568 (1987).
78. Kajdas, C., Wear, 116, 167 (1987).

Paper originally presented at the Technische Akademie Esslingen, 6th International Colloquium 'Industrial Lubricants-Properties, Applications, Disposal', 1988.