

윤활시스템에서 극압첨가제 조성에 따른 마모특성 연구

김용석, 류재환, 전태하, 이민기
삼화유업 기술연구소

A Study on the of Wear Properties by EP(Extreme Pressure) Additive composition in a Lubricated Concentrated Contact.

Yong-Seok Kim, Jae-Hwan Ryu, Tae-Ha Jun and Min-Kee Yi
Research and Development Center, SAMHWA LUBE OIL CO., LTD.

Abstract-This research for replacement of chlorine, phosphorus or sulfur based EP(extreme pressure) -additives which is restricted materials by environmental regulation. as a follow this subject, 4-ball test and friction test were experimented in accordance with temperature and velocity, Compounding with several organic or inorganic metallic elements. After 4-ball test, Wear area of Steel ball was analysed by SEM-EDX, As the analysis, organic and inorganic elements make a effect for extreme pressure lubricity. it is shown that The friction coefficient of lubricant which includes chlorine or sulfur additives. the scoring phenomenon is found at 150℃ and the scuffing phenomenon at 200℃, Applying to Na, P, S, Zn, Ca based inorganic and organic elements, The result showed that friction coefficient is decreased more and more, as increasing temperature of lubricant. The additive is based S, Cl, P elements is effect for extreme pressure in the sample#1 and is Na, P, S, Zn, Ca in sample #2 . These elements are environmental contaminants and S, Cl, P based EP additives which are very popular in domestic industry, when they are properly composed with non-chlorine based additives and Na, P, S, Zn, Ca organic or inorganic elements. it is showed that lubricity and excellent anti-wear property

Key words - environmental regulation, organic or inorganic metallic elements, EP (extreme pressure) additives.

1. 서론

현대에서는 급속한 산업발전으로 윤활유 역할의 중요성이 큰 폭으로 증가하고 있다. 가공 기술의 발전과 더불어 금속가공유의 성능의 중요성이 날로 증가하고 있으며 가혹한 가공조건과 환경변화에 대응하는 금속가공유의 요구가 증가하면서 특히 빠른 속도와 높은 온도에서 절삭영역을 발휘하기 위하여 인계, 염소계, 황계극압제가 많이 사용되며 이들 극압첨가제는 경계윤활(Boundary Lubrication) 혹은 혼합윤활(Mixed Lubrication)하에서 Surface Failure를 방지하기 위해서 많이 사용된다.

윤활시스템에서 마모는 상대적인 운동을 하는 두 물체 사이에서 표면상태(Surface topography), 접촉조건 및 분위기 등의 제요소들에 의해 발생되며 형태학적으로 Scuffing, Scoring, Pitting 및 Fretting 등으로 분류되며 윤활조건의 특성에 따라서는 미끄럼접촉(Sliding Contact)에서는 Mild Wear, Severe Wear로 구분되며(1), 이들은 서로 다른 Wear Process를 지닌다. 즉 Mild Wear 영역에서는 낮은 마모율, smooth surface 및 산화물로 구성되어 있는 마모입자들이 생성되는 반면, Severe Wear 영역에서는 높은 마모율, Coarse 혹은 Disturb 된 표면의 형성 및 급속마모입자들이 존재한다. [1]

Mild Wear와 Severe Wear의 마모생성기구의 차이는 접촉상대속도, 하중 및 표면조도 등의 정도에 기인된다. Mild Wear 영역에서 Severe Wear 영역으로 전이될 때의 가혹한 조건에서 생성되는 마모현상을

Scuffing Wear라하며, 이는 접촉면에서의 표면돌기 (Asperities)의 직접접촉에 의한 Cold Welding 현상 (Adhesive Wear)의 유발에 의한 윤활 피막의 파괴와 동시에 기인된 Localized Damage, 즉 Local Welds의 특성을 지닌 Surface Failure 형태로 정의된다. [2]

Sakurai의 연구 결과에 의하면 [4,5] 극압보호피막 형성속도는 Diffusion Mechanism 에 의해 Parabolic law 의존하며, 극압첨가제들에 의해 형성된 극압막의 Load Carrying Capacity는 Phosphide> Phosphate> Sulfide> Chloride의 순이며, 내마모성은 Sulfide>Phosphate>Phosphide라는 결과를 얻었다. Hot Wire Method를 이용하여 부식된 Wire 성분의 X선 회절분석 결과 황화합물인 경우 FeS, FeS₂의 생성, 염소화합물은 FeCl₂·4H₂O의 반응물이 생성, 인화합물의 경우는 Fe₂Fe(PO₄)₃(OH)₅, Fe(PO₄)₂ 및 FePO₄의 혼합물구조를 형성한다는 것을 관찰하였다.

그린라운드를 맞이하여 향후21세기의 산업 미래를 볼 때 환경에 대한 규제나 법규가 날로 심화 될 것으로 예상되며 폐비수용성 금속가공유를 처리 시에는 대부분 연소를 통하여 처리하고 있다.

그러나 연소시 염소계 극압제는 염산(HCl), 황계 극압제는 이산화황(SO₂)으로 변화되어 대기 오염 방지법의 규제물질인 "황산화물", 유해물질"의 발생원이 된다. 오존층 파괴는 물론 산성비의 원인이 되며 강한 부식성을 가지고 있다. [6,7] 염소계,황계 극압제는 소각시 산성비와 대기오염의 주범으로 작용한다.

이러한 환경적인 원인으로 이미 선진국에서는 위 극압제를 대체하는 많은 연구가 실시되고 있으며 본 연구는 윤활시스템에서 EP(Extreme pressure)첨가제가 일정한 조건에서 Scuffing Wear로 부터 Surface Failure 특성을 실험실적으로 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 실험에서는 첨가제별 온도에 따른 마찰 특성을 파악하기 위해 Fig. 1과 같은 진자식 마찰시험기를 이용하였으며 사용된 Ball은 JIS-B1501에서 규정하는 고탄소 크롬 베어링강 강재 이며, 이에 대한 물리, 화학적 성질의 분석치는 Table 1과 같다.

속도에 따른 극압 윤활 특성을 파악하기 위해 Fig. 2과 같은 소다식 4구형 극압윤활시험기를 이용하였으며 사용된 Ball은 JIS-B1501에서 규정하는 고탄소 크롬 베어링강 강재 이며 이에 대한 물리, 화학적 성질의 분석치는 Table 2과 같다.

또한 시험 전, 후 윤활유의 물성을 파악하기 위해 외관(사진), 굴절율, 색상(ASTM), 비중, 동점도, 점도지수, 전산가, 알카리도, 동판부식을 측정하였으며 4-Ball 시험후의 시료를 채취하여 금속마모분의 분석과 마모량, 마찰면에 형성된 피막을 EDX(Energy Disperse X-ray Spectrometer)로 분석하였다. 4-Ball 시험후의 윤활유 성분 변화를 분석하기 위해 FT-IR을 사용하여 극압첨가제의 증감을 분석하였다

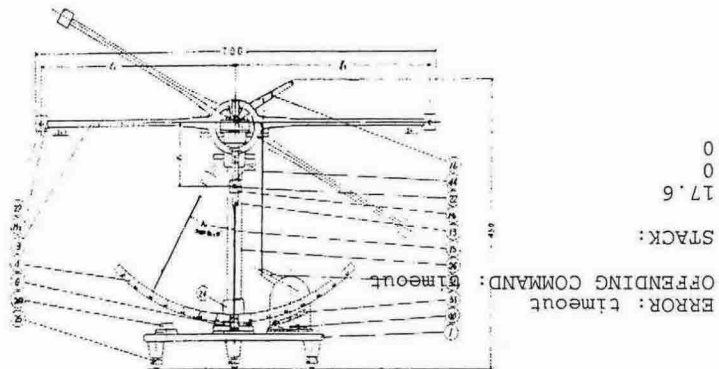


Fig 1. Schematic diagram of friction coefficient test machine.

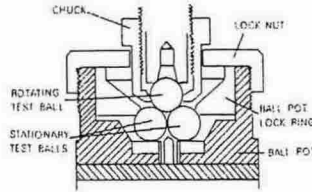


Fig 2. Schematic diagram of 4-ball test machine.

Table 1. Physical and Chemical properties of steel ball and steel pin

Properties		Steel Pin	
Steel Ball		ϕ	$2 \pm 0.012 \times 30\text{mm}$
Dia (mm)	4.76 (3/16")	Hardness(HRC)	60~66
Hardness(HRC)	62~67	Surface Roughness(Ra, μm)	0.08
Surface Roughness(Ra, μm)	0.08	Material	SUJ 2 (JIS G 4805)
Material	JIS-B1501	Chemical composition (wt%)	C : 0.95~1.10 Si : 0.15~0.35 Mn : Under 0.05 P : Under 0.25 S : Under 0.025 Cr : 1.03~1.60

Table 2. Physical and Chemical properties of steel ball

Properties	
Steel Ball	
Dia (mm)	19.05 (3/4")
Hardness(HRC)	62~67
Surface Roughness(Ra, μm)	0.08
Material	JIS-B1501

2-2. 극압첨가제의 물성

본 연구에서 사용된 첨가제는 중, 고 하중 절삭가공에 상업용으로 많이 사용되는 S계 극압제와 CI계 극압제, P계 극압제를 사용하였으며 Table 3.에 나타내었다.

여기에 기유는 상업적인 파라핀계 광유로서 동점도 조절을 위해 2종류를 선택하였으며, 물성을 Table 4.에 나타내었다.

Table 5.에는 본 연구에 사용된 윤활유의 화학적 조성을 나타내었으며 Sample #1.은 현재 범용으로 사용되는 중, 고하중 절삭유의 화학적 조성으로 제조하였으며 Sample #2.는 Sample#1.과 동점도와 지방유분의 함유량을 같게하고 염소계 극압제를 대체 실험을 하여 첨가제를 변환시킴으로써, 속도, 윤활유의 온도, 화학적 첨가제가 마모에 미치는 영향을 고찰하며 이 문제가 상대적으로 운동하고 있는 표면의 마모에 미치는 영향을 밝히고자 하였다. Table 6. 에서는 염소, 황, 인계 극압제의 극압유효 형태를 나타내었다.

Table 3. Properties of EP additive [8]

	Di-tertiary alkyl polysulfides	Chlorinated paraffine	P-EP Additive	Zinc-alkyl dithio phosphate
Chemical structure	R-SII, R-Sx-R	$\text{CH}_2(\text{Cl})_n$ $\text{CH}_2(\text{C}_{14-17})$	$(\text{O})\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5\text{Cl}_3)_3$	$\left[\begin{array}{c} \text{R-O} \diagdown \text{P} \diagup \text{S} \\ \text{R-O} \diagup \text{P} \diagdown \text{S} \end{array} \right]_2 \text{Zn}^{2+}$
Sulfur content (% weight)	29.65	-	-	14.8
Chlorine content (% weight)	-	51	-	-
Phosphorus content (% weight)	-	-	8.4	7.45
Zinc content (% weight)	-	-	-	9.0
Molecular weight(g/mol)	434	420	368	-
Viscosity at 40°C	53	300	-	-
Pour point °C	-	-15	-	-

Table 4. Properties of base oil

BASE OIL	TEST METHOD	I	II
Kinematic Viscosity mm ² /sec(cSt)	ASTM D- 445	6.8	29.50
Specific Gravity 15/4℃	ASTM D-1298	0.860	0.864
Flash point ℃	ASTM D- 93	142	218
Viscosity Index	ASTM D- 2270	92	103
Pour Point ℃	ASTM D-97	-35	-15
Hydrocarbon Type %	ASTM D-2140	Ca	8.7
		Cn	40.7
		Cp	50.6
Copper Corrosive Test 100℃/11hrs	ASTM D-130	1A	1A

Table 5. Compositions of sample #1,#2

INGREDIENT (W(%))	Sample #1	Sample #2
Base oil (I + II)	77.5	77.5
Fatty oil	10	10
Sulfur Content	2.5	0.74
Chlorine	3	-
Phosphorus	0.15	0.37
Additive 1 Content	-	0.17
Additive 2 Content	-	0.5
Zn Content	-	0.45

Table 6. Reaction mechanism of EP-Additive

고체윤활막	용점(℃)	진단강도(%)	결정구조
Fe	1525	100	
FeS	1193	50	
Fe(15%)+FeS(85%)	985	-	
FeCl ₂	682	20	층상구조
FeCl ₃	302	-	층상구조

2-3. 실험 조건 및 실험 방법

본 연구의 실험은 4-ball 시험기를 통해 속도를 500rpm, 750rpm, 1000rpm에서 각각 표면손상에 따른 스커핑(Scuffing)이 발생하여 파괴(failure)에 이르기까지 일정하중을 단계적으로 증진 시켜 운전을 하여 4-ball chart를 통해 윤활상태를 파악하였으며 4-ball 시험후 의 마모상태를 SEM- EDX로 분석하여 시작온도 40℃에서 속도에 따른 마모 특성과 마찰면에 형성된 피막을 분석하여 극압윤활 피막상태를 분석하였다.

온도에 따른 마찰특성은 유온을 75℃, 100℃, 150℃, 200℃로 증진시키면서 진자식 마찰시험기를 통해 온도에 따른 마찰계수를 산출하여 온도에 따라서 윤활상태를 파악하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 속도별 극압윤활성 실험결과

Fig 3.은 윤활유의 유온을 40℃로 하고 4-ball 시험기의 회전속도를 500, 750, 1000rpm으로 증진하여 극압윤활형태를 나타내었다.

그래프에서 보듯 sample #1과 sample #2 모두 750rpm에서 가장 낮은 하중을 나타내며 500, 1000rpm에서는 같은 수치의 극압하중을 나타냈다.

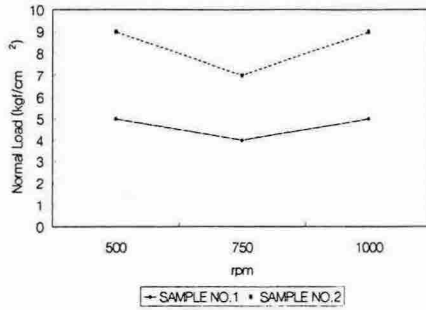


Fig 3. Transition of EP lubricated characteristics by rotation speed

실험 후 마모 시험강구의 마모 면적을 Table 7. 과 같으며 Fig 4.는 속도의 증가에 의해 마모 면적의 증가를 나타냈다. sample #1과 sample #2 비교시 sample #2가 마모 면적이 훨씬 작은 결과를 나타냈으며 이것은 sample #2가 우수한 내마모 특성을 가졌음을 알 수 있었다.

측정은 버니아 켈리퍼스로 하였으며 계산된 공식은 다음과 같다.

공식 : $X/2 * Y/2 * \pi$

Table 7. Measure result of scar wear area

RPM	Sample #1	Sample #2
500	3.80	1.54
750	4.80	1.70
1000	7.30	2.19

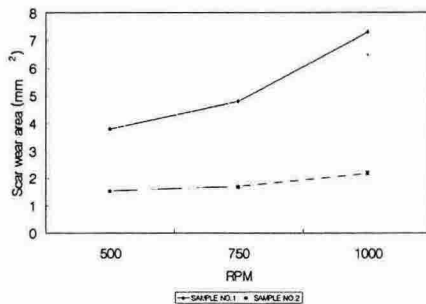


Fig 4. Transition of scar wear area by rotation speed

Table 8.와 Fig 5.는 4-ball 시험기의 회전속도를 500, 750, 1000rpm으로 증진 후 시험기에 발생된 chip양을 solvent로 깨끗이 세척후 filtering 하여 발생된 chip의 양을 분석 한 결과 sample #1과 sample #2 비교시 sample #2가 훨씬 적게 발생되었으며 이것은 Fig 3. Table 7.의 결과 와 일치함을 보였다.

Table 8. Measure of chip weight.

RPM	unit : g	
	Sample #1	Sample #2
500	0.0101	0.0031
750	0.0140	0.0043
1000	0.0214	0.0082

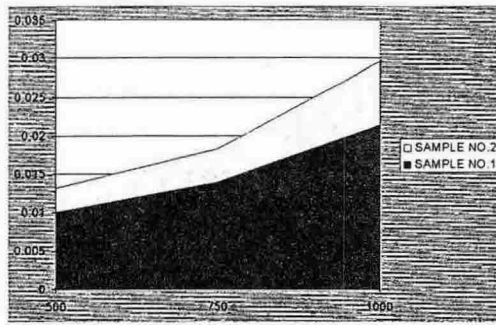


Fig 5. Measure of chip weight.

3-2. 온도별 마찰계수 실험결과

Fig 6.는 시험에 사용유 윤활유의 유온을 25, 50, 75, 100, 150, 200℃로 온도별 승온하면서 마찰계수를 실험한 결과 Sample #1.은 25℃에서 150℃까지는 점진적인 마찰계수의 증가를 나타내는 scoring 현상이 나타나고 200℃에서는 급격한 마찰계수가 증가하는 scuffing 현상이 발생하여 윤활유 첨가제가 열에 의해 분해됨을 보여주고 있다. 반면 Sample #2.는 온도가 승온되면서 마찰계수 감소를 나타내고 있다.

이 결과는 염소계 나 황계 극압제로 조성된 범용의 절삭유 Type인 Sample #1는 윤활유의 온도가 150℃ 근처에서는 scoring 현상이 발생하여 200℃에서는 scuffing 현상이 발생하여 급격한 마찰계수의 증가를 가져와 소음 과 진동이 수반되며 기계 운전 동력비의 증가나, 급격한 공구 마모를 일으킬 수 있는 온도임을 예상 할 수 있었다. 반면 Sample #2처럼 염소계 나 황계극압제를 사용하지 않고 Na, P, S, Zn, Ca 형태의 극압제를 사용하였을 때는 절삭유의 온도 높아질수록 마찰계수가 점점 낮아지는 결과를 보였다.

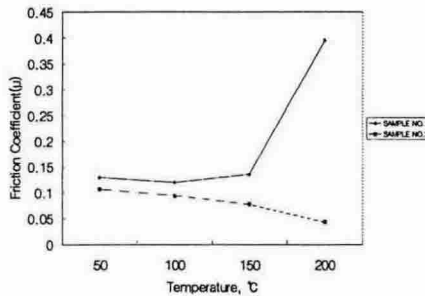


Fig 6. Transition of friction coefficient by temperature

3-3. 4-ball 실험 후 시료유 물리적 특성변화 (동점도, 점도지수, 전산가의 변화)

Table 9.에서는 4-ball 실험 후 Sample #1,#2은 물리적 특성 변화를 분석한 결과로 모두 속도가 증가하면서 전산가의 증가를 나타냈다. 가혹한 가공 조건에서는 Sample #1,#2가 급격히 산화반응이 진행됨을 나타냈다. 반면 동점도, 점도지수, 굴절율, 동판부식의 변화는 거의 없었다.

Table9. Physical property of after 4-ball test

ITEM		Sample #1	Sample #2
TAN (mgKOH/g)	Before test	0.49	2.14
	500	0.62	2.23
	750	0.74	2.33
	1000	0.84	2.54
Kinematic Viscosity (40°C,cSt)	Before test	30.69	30.10
	500	30.39	30.07
	750	30.38	30.05
	1000	30.30	29.98
Viscosity Index	Before test	108	131
	500	106	129
	750	106	129
	1000	106	129
Refractive Index (RI)	Before test	1.4834	1.4724
	500	1.4833	1.4724
	750	1.4832	1.4723
	1000	1.4831	1.4723
Copper Corrosion (100°C/1hr)	Before test	4c	3a
	500	4c	3a
	750	4c	3a
	1000	4c	3a

3-4. 4-ball 실험 후 시료유 화학적 특성변화 (FT-IR)

Fig. 5는 4-ball 실험후 시료유 화학적 성질의 변화 경향을 분광분석에 의한 스펙트럼 변화 경향을 양을 나타내고 있으며 사용유의 화학적 물성은 Sample #1, #2모두 거의 변화가 없음을 보여주고 있다.

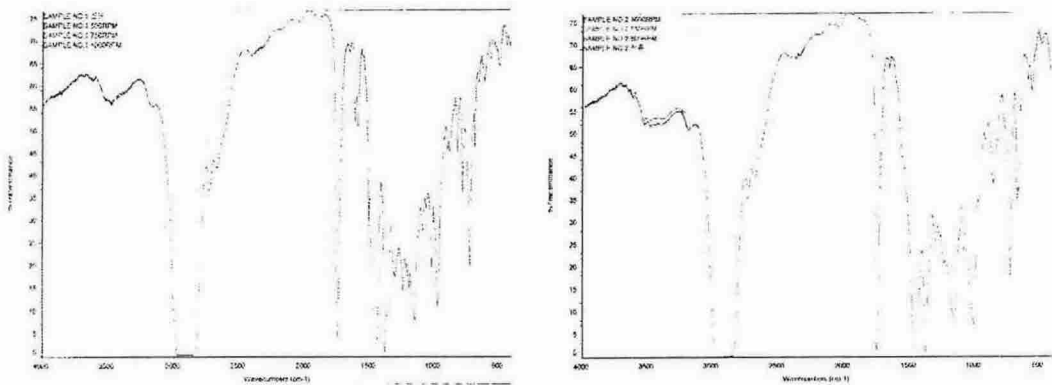


Fig. 5 Infrared Spectrometer of 4-ball analysis identification

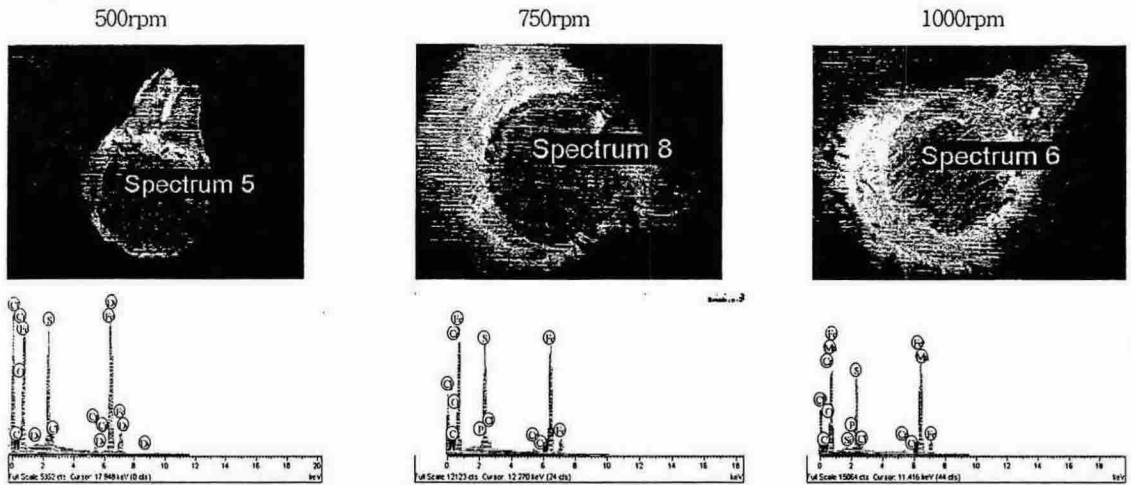
3-7. 4-ball 실험 후 마찰면의 SEM-EDX 분석결과

Fig. 6은 Sample #1,#2의 4-ball 시험 후 강구의 마찰면에 형성된 피막을 SEM-EDX 분석하였으며 SEM으로 마모 상태를 분석하였다.

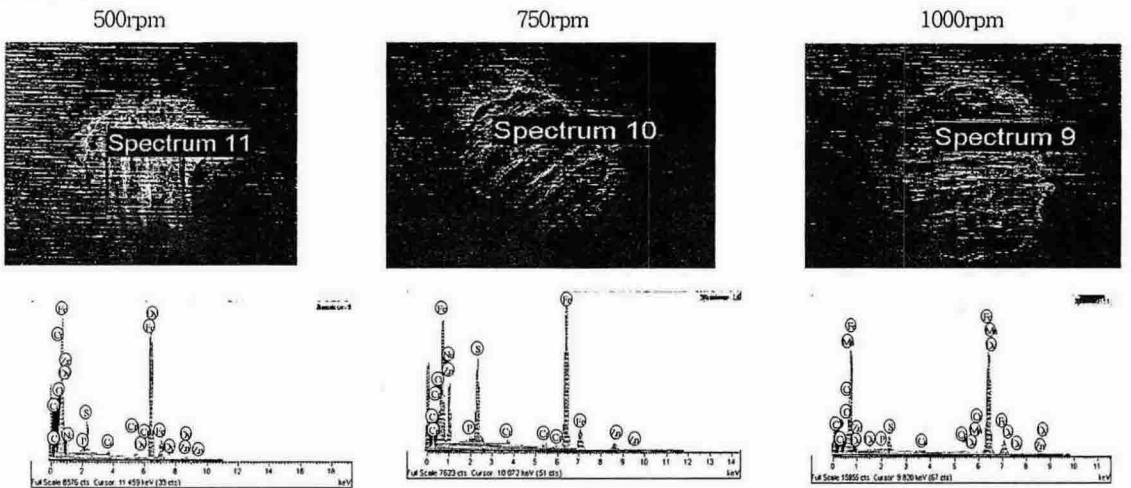
SEM 으로 마모 상태 분석 결과 Sample #1은 속도가 증가하면서 마모가 중간에서부터 주변으로 넓어지며 마모직경의 크기의 증가가 진행되고 있음을 보여 주고 있으며 Sample# 2는 보호피막이 잘 형성되어 마모 진행이 매우 작게 진행되고 있음을 보여 준다.

Sample #1은 극압윤활에 기여한 첨가제가 S, Cl, P 원소이고 Sample #2는 Na, P, S, Zn, Ca이었다. 이것은 지금까지도 금속가공 절삭유에 가장 많이 사용되는 염소계 나 황계 극압 첨가제를 환경오염 및 규제가 심하지 않은 다른 금속 및 비금속원소로 대체 하여 사용할 수 있을 것으로 볼 수 있다.

Fig. 6 SEM-EDX photographs of worn surface
sample #1



sample #2



4. 결론.

본 연구에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시험에 사용유 윤활유의 유온을 25, 50, 75, 100, 150, 200℃로 온도별 승온하면서 마찰계수를 실험한 결과 Sample #1.은 25℃에서 150℃까지는 점진적인 마찰계수의 증가를 나타내는 scoring 현상이 나타나고 200℃에서는 급격한 마찰계수가 증가하는 scuffing 현상이 발생하여 윤활유 첨가제가 열에 의해 분해됨을 보여주고 있다. 반면 Sample #2.는 온도가 승온되면서 마찰계수 감소를 나타내고 있다.

이 결과는 염소계 나 황계 극압제로 조성된 범용의 절삭유 Type인 Sample #1.는 윤활유의 온도가 증가할 수록 scoring 현상이 발생하고 200℃에서는 scuffing 현상이 발생하여 급격한 마찰계수의 증가를 가져와 소음과 진동이 수반되며 기계 운전 동력비의 증가나, 급격한 공구 마모를 일으킬 수 있는 온도임을 예상할 수 있다. 반면 Sample #2.처럼 염소계나 황계극압제를 사용하지 않고 Na, P, S, Zn, Ca 형태의 극압제를 사용하였을 때는 윤활유의 온도 200℃까지는 온도가 높아질수록 마찰계수가 점점 낮아지는 결과를 나타냈다.

2. Sample #1,#2의 4-ball (극압윤활성) 시험 후 강구의 마찰면에 형성된 피막을 SEM-EDX로 분석한 결과 Sample #1은 마찰면 피막형성에 기여한 첨가제가 S, Cl, P 원소이고 Sample #2는 Na, P, S, Zn, Ca이었다. SEM 으로 마모 상태 분석 결과 Sample #1은 속도가 증가하면서 마모가 중간에서부터 주변으로 넓어지며 마모직경의 크기의 증가가 진행되고 있음을 보여 주고 있으며 Sample# 2는 보호피막이 잘 형성되어 마모 진행이 매우 작게 진행되고 있었다.

이것은 환경오염물질이며 국내에서 가장 많이 사용되는 S, Cl, P계의 극압제를 무염소계나 Na, P, S, Zn, Ca의 적절한 조성을 하였을 때 더 우수한 내마모 윤활 특성을 나타냈다.

3. 윤활유의 유온을 40℃로 하고 4-ball 시험기의 회전속도를 500, 750, 1000rpm으로 증진하여 극압윤활형태를 비교하여 본 결과를 나타내었다. sample #1과 sample #2 모두 750rpm에서 가장 낮은 하중을 나타내며 500, 1000rpm에서는 같은 수치의 극압하중을 나타냈다.

4. 4-ball 실험 후 마모 시험강구의 마모 면적은 속도의 증가에 의해 마모 면적의 증가를 나타냈다. sample #1과 sample #2 비교시 sample #2이 마모 면적이 훨씬 작은 결과를 나타냈다.

이 결과는 현장에서 실제 절삭 작업시 절삭속도가 증가하면서 Sample#1,#2 모두 절삭부하를 받지만 그 정도가 Sample #2는 Sample#1에 비해 마모 증가율이 750rpm에서는 16%, 1000rpm 19.6% 밖에 증가하지 않는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J.F Archard and W. Hirst, Proc. Roy. Soc. London, A 236, pp.397-410, 1956.
2. Terms and Definition "Organization for Economic Cooperation and Development," Research Group on Wear of Engineering Material, Friction Wear and Lubrication, 1968.
3. "Conference on Lubrication and Wear," Proc. Inst. Mech. Eng., London, oct. 1957.
4. F.T. Barcroft, "Wear," Vol.3, pp.440-453, 1960.
5. T. Sakuri and K. Sato, Trans. ASLE., Vol.9, pp.77-87, 1966.
6. 박상도외 1인, "폐윤활유 처리기술," 윤활유협회보, pp.9-17. 1990.
7. 韓國油化試驗檢査所, "切削유제와 研削유제," pp250-254. 1988.
8. Dieter Klamann, "Lubricants and Related Products : synthesis, properties, applications, international standards," pp177-pp217.Deerfield Beach, Floride, 1983.