

## 윤활시스템에서 마모메카니즘에 미치는 물리화학적 영향에 관한 연구(Ⅱ)

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 (Ⅱ)

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

\* Div. of Mech. Eng. KAIST

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

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

### ABSTRACT

A Study on the effect of the additives in lubricating oil was investigated on the basis of the thermal activated wear theory in terms of their wear behaviours, using four ball-wear machine.

The sample oils, which included diethyl-3, 5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphonate (DEP), ZDDP and TCP additives respectively, showed distinct wear characteristics depending upon the bulk oil temperature and the sliding velocity.

The newly synthesized additive, viz., DEP showed excellent antiwear performance compared with the conventional additives, ZDDP and TCP.

On the basis of the experimental results, it is reduced that the wear mechanism of the conventional additives, viz., ZDDP and TCP is the protective film formation and their antiwear capability is depending upon the shearing strength of the film formed.

On the other hand, the new additive, DEP showed that the secondary activation energy was much eliminated and so, the thermal instability was reduced by the hydrogen scavenging reaction of the new additive, which was virtually an endothermic reaction process.

In conclusion, a new concept of antiwear mechanism is established and testified.

And new chemical, which showed the function of hydrogen and free radical scavenging role, is synthesized and introduced as the new, highly antiwear effective lubricating oil additive.

## 1. 서 론

경계윤활영역에서 발생되는 Wear Process 들은 기계적, 화학적, 금속학적등의 제요소에 의존하는 복잡다양한 특성을 지니고 있으며, 앞서 언급한 다양한 제요소들에 의해 윤활시스템의 불안정상태가 유지될 때 scuffing wear 가 발생되며, 이의 생성원인은 주로 온도상승에 기인된다. Institution of Mechanical Engineers [ 1 ]에 의한 연구 결과에서 Scuffing 은 미끄럼표면사이에서 Local Welds 의 특성을 지닌 표면의 Gross Damage 라 정의하였다. 실제적으로 Scuffing 은 기어, Cam 및 Tappet, 피스톤링과 실린더등의 기계요소에서 빈번히 발생되는 현상이며, 이의 근본적인 해결은 현재까지는 매우 어렵다는 결론이다.

일반적으로 Scuffing Wear 의 발생을 방지하기 위해서 재질의 선택, 표면마무리 (Surface Finish ), 적정조업조건 및 윤활제 등의 변수들이 고려되나 본 연구에서는 여러변수중 윤활제가 Scuffing Wear 에 미치는 영향을 주목적으로 하였다.

경계윤활( Boundary Lubrication ) 혹은 혼합윤활( Mixed Lubrication )에서 Surface Failure 를 방지하기 위해서 극압첨가제 및 내마모첨가제가 사용되며 이들 화합물은 주로 황, 염소, 인화합물로 구성되어 있다.

Sakurai 는 Barcroft 의 Hot Wire Technique [ 2 ]을 이용하여 고온에서 극압첨가제들과 Steel 간의 부식반응을 고찰하였으며, Timken Wear Tester로 이들의 Wear Performance 를 조사하였다. [ 3,4,5 ]

이 연구결과에 따르면 강의 부식속도, 즉 극압보호피막 형성속도는 Diffusion Mechanism 에 의해 Parabolic Law 에 의존하며, 극압첨가제들에 의해 형성된 극압막의 Load Carrying Capacity 는 Phosphide > Phosphate > Sulfide > Chloride 의 순이며, 내마모성은 Sulfide > Phosphate > Phosphide라는 결과를 얻었다. 그리고 Hot Wire Method 를 이용하여 부식된 Wire 성분의 X선회절분석결과 황화합물인 경우 FeS, FeS<sub>2</sub>의 생성, 염소화합물은 FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O 의 반응물이 생성되었으며, 인화합물의 경우는 Fe · Fe (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>, Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 및 FePO<sub>4</sub>의 혼합물구조를 형성한다는 것을 관찰하였다. Masuhi-

ko [ 6 ]는 DTA 를 이용하여 철분말과 극압첨가제로 황화합물, 인화합물 사이의 화학반응성을 조사하였으며, Cross – Pin Type 으로 내마모성시험을 행하였다.

그는 황화합물의 경우 반응성이 증가함에 따라, 즉 FeS 의 형성시 발열반응의 Peak Height 가 증가됨에 따라 내마모성은 감소하는 경향을 관찰하였으며, 인화합물에서는 Phosphate 가 Phosphide 화합물보다 내마모성이 우수함을 조사하였다.

이와같이 첨가제의 화학반응성은 마모성과 밀접한 관계가 있으며 화학반응성이 높은 첨가제는 오히려 금속의 부식을 촉진시키는 결과를 초래할 수도 있으므로 첨가제의 선정시 고려해야 할 문제이다.

이외에 실질적으로 마모시험결과 마모시편표면에 형성된 Film Layer 의 정밀분석을 위해 AES, EPMA, SEM 및 EDAX 등의 분석장치를 이용한 Surface Analysis 방법이 이용되고 있다.

따라서 현재 사용되고 있는 극압 및 내마모첨가제들은 가혹한 조건에서 갑자기 발생되는 Scuffing Wear 의 일시적 방지 내지 감소를 위한 Film Layer 형성의 단일기능으로 사용되고 있다.

그러나 이들은 대부분 고온에서 윤활유의 분해로 생성된 수소원자의 분자화 및 환원반응에 의한 발열반응으로 Contact Junction 의 열적불안정성 ( Thermal Instability ) 및 수소취성에 의하여 형성된 Film Layer 의 감쇠속도를 가속화시키며, 또한 분해생성물에 의해 금속의 부식현상을 초래하여, 내마모성의 감소에 직접적인 원인이 된다.

그러므로 본 연구에서는 새로운 마모이론인 열활성화이론 [ 7 ]을 기본으로하여 기보문에서 Thermal Degradation 실험과 열역학적 고찰을 통해 Hydrogen Scavenger 로서 합성된 DEP 첨가제를 경계윤활조건의 Tribo – System 에 적용시킴으로써 Wear Performance 를 증진시키고, 아울러 종래에 무시되어온 수소의 마모에 대한 역할을 재정립하는 데 목적이 있다.

## 2. 시료 및 실험

### 2-1. 시료

#### 2-1-1. 기유( Base oil )

실험에 사용된 기유는 SAE 10 Grade (한국쉘

제공)로 Ring Analysis 방법에 의해  $C_P : 64.1\%$ ,  $C_N : 32.0\%$ ,  $C_A : 3.9\%$ 를 함유하는 파란편계이다. SAE 10# 기유의 물리적 성상은 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

### 2-1-2 Ball

실험에 사용된 EN 31(SKF 제품)은 CR-C Alloy Steel로 주로 Bearing용으로 사용되고 있다.

Table 2는 Steel Ball의 물성 및 화학성분이다.

Table. 2 Physical and Chemical Properties of EN 31 Steel Ball

Properties	
Dia. (mm)	12.7
Hardness (Rc)	64-66
Surface Roughness	AV. 0.04 $\mu$ mca
화학성분(wt%)	C : 0.98-1.1, Mn : 0.25-0.45, P : max 0.025, S : max. 0.025, Si : 0.20-0.35, Cr : 1.3-16

### 2-1-3 첨가제

첨가제로는 현재 많이 사용되고 있는 시판용 첨가제로 Zinc Dialkyl Dithio Phosphate (ZDDP)와 Tricresyl Phosphate (TCP)를 사용하였으며, Diethyl-3, 5-di-t-butyl-4-Hydroxy-Benzyl Phosphonate( DEP )를 합성하여 시판용 첨가제와 Wear Performance를 비교 검토하였다.

시판용 첨가제인 TCP, ZDDP와 합성첨가제인 DEP의 화합물에 함유되어 있는 무기물의 원소성분들을 Table 3에 수록하였다.

Table. 3 Comparisons of Inorganic Elements

Compds	Atomic Comp.	wt%
DEP	P	9.0
TCP	P	9.3
ZDDP	Zn	6.1
	S	9.7
	P	4.8

### 2-2. 실험

#### 2-2-1. 실험장치 및 실험방법

합성한 첨가제와 시판용 첨가제들의 Wear Behaviour을 비교 검토하기 위하여 Precision-Shell Four Ball Wear Tester를 이용하여 이들의 내마모성을 조사하였으며, 실험장치는 Fig. 1에 도시하였다. 실험에 앞서 시험볼과 Chuck 및 Ball Pot Assembly는 N-Hexane으로 깨끗이 닦은 후 건조시킨다. 4개의 볼 중 하나는 Chuck 안에 끼워 Chuck Holding을 조인 후 Four Ball Test에 장치한다. 그리고 일정하중의 추를 Load Arm에 끼워 Locknut를 제거하여 Load Arm의 평형을 유지하게 조정한다.

그후 Heater Assembly를 부착시켜 일정온도에 도달하게 한다. Heater는 Controller에 의해 조정되며 온도차는  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내이며, 회전속도는

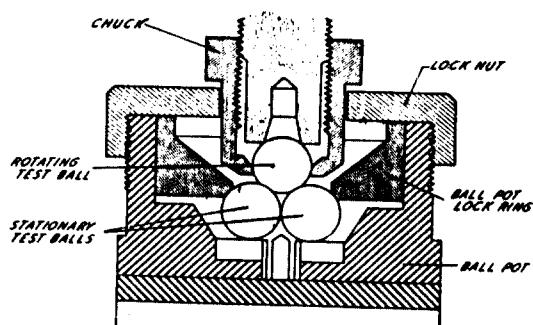


Fig. 1 Geometric Diagram of Four Ball Wear Tester

Shaft의 풀리에 의해 조정 가능하다. 따라서 Four Ball Tester로 하중, Bulk Oil Temp., 회전속도를 변화시켜 첨가제들의 내마모성을 조사하였다. 일정시간 마모시험후 Ball Pot를 해체하여 윤활유를 Vial Bottle에 분리시켰으며, Worn ball은 광학현미경을 통하여 Wear Scar Dia.를 측정하여 각 시험마다 Wear Properties를 조사하였다. 마모시험에 사용된 볼은 Ultra Cleaner로 깨끗이 닦아 전조후 Worn Surface에 형성된 Film Layer의 원소분석을 위해 SEM 및 EDAX에 의해 분석검토 되었다.

## 2-2-2 분석

볼의 마모표면에 형성된 Film Layer는 첨가제들의 화학반응성에 따라 다르므로 Film Layer의 원소분석을 행함으로써 첨가제들의 Wear Properties를 고찰하는데 매우 도움이 된다. Worn Surface Analysis는 EPMA, AES, EDAX 등의 분석장치에 의해 관찰되나, 본 실험에서는 볼의 전체 마모표면을 SEM을 이용하여 250배로 확대하여 EDAX로 마모표면에 형성된 원소들을 정성, 정량분석하였다.

## 3. 실험결과

### 3-1 농도의 영향

Fig. 2는 DEP 첨가제의 농도를 2.0 wt% 이내의 범위에서 유온(30~150°C)을 변화시키면서 ASTM D 2266에 준해 작동시간 1시간, 하중 392 N, 미끄럼속도 40.1cm/sec 하에서 행해졌다. DEP 첨가제의 농도가 증가됨에 따라 마모는 감소되어 0.75 wt% 이상에서는 거의 일정하나 150°C의 유온에서는 마모가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 적정농도이상에서 첨가제의 파포화현상으로 증기압이 증가하여 산화물 혹은 유기산의 생성이 증가되기 때문으로 생각된다.

따라서 DEP 첨가제의 적정농도는 0.75 wt%로 유온 30°C에서의 Wear Scar Dia. (mm)는 0.385, 75°C에서는 0.380, 120°C에서는 0.414이며, 150°C에서는 0.461의 값을 갖는다.

Fig. 3은 ZDDP 첨가제의 농도를 1.0 wt% 이내의 범위에서 유온의 변화(30°C~150°C)에 따른

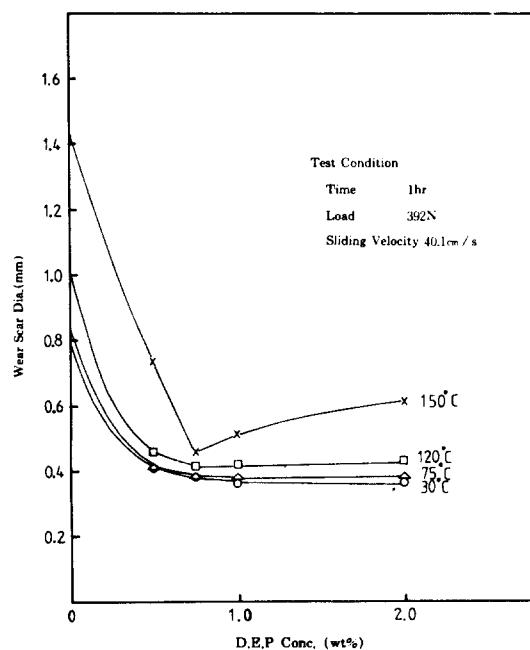


Fig. 2 Effect of the D. E. P. Conc. and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance

Wear Performance를 나타낸 것으로 DEP 첨가제의 실험조건과 동일하다.

ZDDP 첨가제의 농도가 증가됨에 따라 마모는 감소되어 0.5 wt% 농도의 전이점에서는 각유온하에서 거의 Constant한 경향을 나타내고 있으며, 유온 120°C 이상의 고온에서는 75°C 이하의 저온에 비해 높은 마모율의 현상을 초래하고 있다. 농도의 증가에 따라 일정한 마모율 현상은 ZDDP 첨가제 내마모성은 물론 산화안정제의 Dual Function으로 작용하여 농도의 증가에 따라 생성되는 유기산 및 산화물을 불활성물질로 전환시켰기 때문이다. 유온 120°C 이상 고온에서의 마모증가 현상은 ZDDP의 Pyrolysis 현상에 의해 발열반응의 가속화로, 반응열의 증가에 그 원인이 있다고 사계된다.

따라서 적정농도는 0.5 wt%로 유온 30°C의 Wear Scar Dia. (mm)는 0.393, 75°C에서는 0.412, 120°C에서는 0.515이며 150°C에서는 0.685의 값을 갖는다.

DEP 및 ZDDP 첨가제들의 농도의 변화에 따

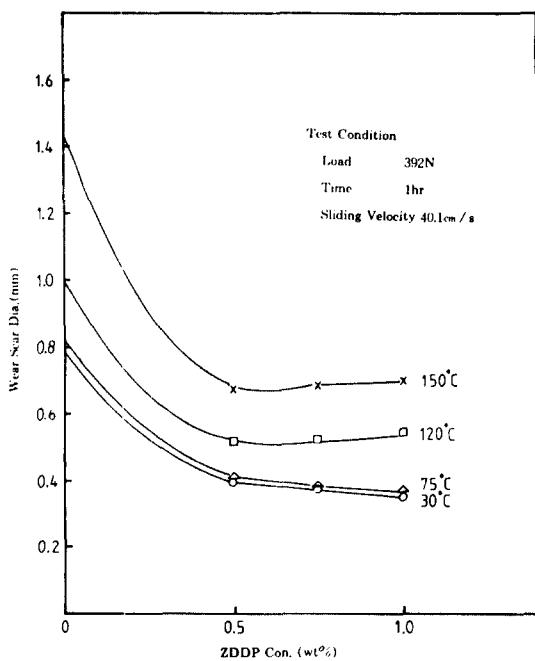


Fig. 3 Effect of the ZDDP Conc. and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance

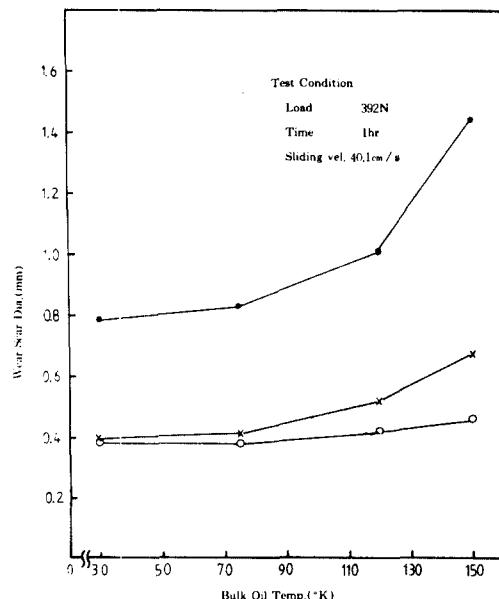


Fig. 4 Effect of the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance at the Optimum Additive Conc.

- ● SAE 10# (nonadditive), × 0.5wt% ZDDP, ○ 0.75wt% D. E. P

른 마모실험 결과 이들의 적정농도에서 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 고찰하기 위해 이의 결과를 Fig. 4에 도시하여 비교검토하였다.

DEP 첨가제의 경우 유온의 증가에 따라 일정한 경향을 나타내고 있는 반면 ZDDP 첨가제는 유온이 증가됨에 따라 마모의 증가현상을 나타내고 있다.

실제적으로 볼표면 접촉부의 온도는 약 300~400°C이 고온이므로, 이영역에서 첨가제와 기유의 열분해가 충분히 발생 가능하다. 따라서 합성첨가제인 DEP 첨가제의 경우 고온에서의 일정한 마모율 현상은 이들이 Hydrogen Scavenger로서 작용하여 반응열의 증가를 감소시켜 마모의 증가를 방지시킨 것으로 사려되며, ZDDP 첨가제의 유온의 증가에 따른 마모증가 현상은 앞서 언급한 바와

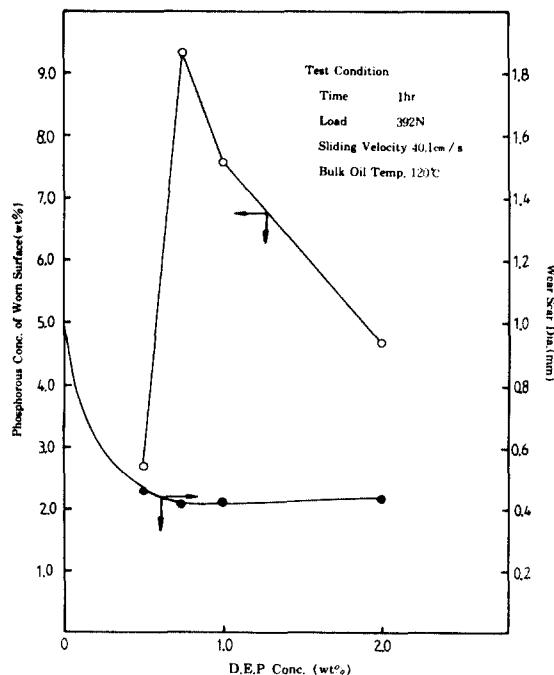


Fig. 5 Effect of D. E. P Conc. on the Phosphorous Conc. Formed on the Worn Surface and the Wear Performance

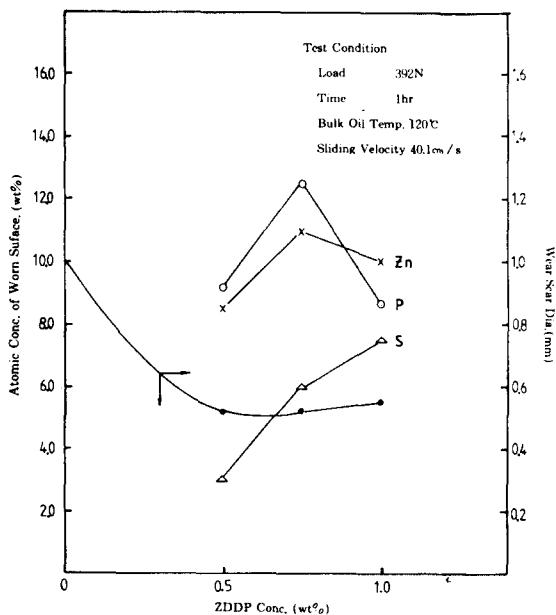


Fig. 6 Effect of ZDDP Conc. on the Atomic Conc. Formed on the Worn Surface and the Wear Performance

같이 Pyrolysis 현상의 증가로 발열반응에 따른 반응열의 증가에 그 원인이 있다.

### 3-1-1. 마모표면에 영향

첨가제들의 농도변화에 따른 마모시험을 통하여 이들의 화학반응성과 농도증가에 따른 마모증가를 조사하기 위하여 유온 120°C의 고온에서 마모시험 후 볼의 마모표면을 SEM을 이용하여 마모표면에 형성되어 있는 원소들을 EDAX로 정량분석하였다.

Fig. 5는 DEP 첨가제의 존재하에서 농도의 변화에 따른 마모표면에 형성된 인화합물( $\text{FePO}_4$ ) 중의 인성분을 나타낸 것으로 각 농도 0.75 wt%에서 최고치를 나타내며, 이 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 적정농도이상에서 마모표면에 형성된 Film Layer의 인성분 감소는 첨가제의 분해로 생성된 분해물의 과포화현상에 기인되어 산화물 혹은 유기산의 증가로 마모표면에 형성되어 있는 인화합물의 감소현상을 가속화시키기 때문에으로 생각된다. 철인화물은 마모에 직접적인 영향을 미치므로 마모표면에 형성된 인성

분의 증가는 마모감소의 원인이 된다.

Fig. 6은 ZDDP 첨가제의 존재하에서 농도의 변화에 따른 마모표면에 형성된 원소들인 아연, 황, 인성분을 나타낸 것으로 황성분은 농도가 증가됨에 따라 증가추세에 있으며, 인성분은 0.75 wt%에서 최고치를 나타내며 이 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

이러한 현상은 황성분과 인성분이 Contact Junction에서 황성분은 Electron Acceptor로, 인성분은 Electron Donor로 작용하기 때문에 서로 상이한 화학구조를 가지기 때문이다. [ 6 ] 일반적으로 황성분이 증가됨에 따라 ZDDP의 Pyrolysis 현상이 증가되며, 이로인해 계내의 반응열의 증가현상을 초래하여 Wear Performance는 증가하게 된다. 즉 P / S Ratio가 증가됨에 따라 마모는 감소된다. [ 7 ]

따라서 ZDDP 첨가제의 경우 농도의 증가에 따라 P / S Ratio가 거의 유사한 값을 지니므로 Wear Performance의 Constant 현상과 잘 일치되고 있다.

### 3-2. 미끄럼속도의 영향

SAE 10# 기유(nonadditive)와 SAE 10# 기유에 적정농도하에서의 첨가제들을 첨가하여 이들의 Wear Performance를 위해 미끄럼속도(30.7cm/sec, 40.1cm/sec, 69.1cm/sec)를 변화시키면서 유온의 변화(30~150°C)에 따른 영향을 조사하였다.

Fig. 7은 SAE 10#(nonadditive) 기유의 미끄럼속도와 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 나타낸 것으로 하중 392 N, 작동시간 1시간의 조건하에서 행해졌다.

미끄럼속도가 증가함에 따라 마모는 증가하고 있으며 40.1cm/sec의 속도에서 천이(Transition) 현상이 나타나며, 이는 Seizure가 발생됨을 의미한다. 그리고 유온이 증가함에 따라 마모의 증가현상을 나타내고 있으나 30.7cm/sec 하에서는 Mild Wear 영역으로 Contact Junction에서의 Oil Film Thickness에 의존한다. 40.1cm/sec 이상의 Severe Wear 영역에서는 유온이 증가함에 따라 마모는 증가추세에 있다. 고속, 고온하에서의 마모증가현상은 윤활유의 열분해로 생성된 수소원자와의 발열반응으로 이차적인 열활성화에너

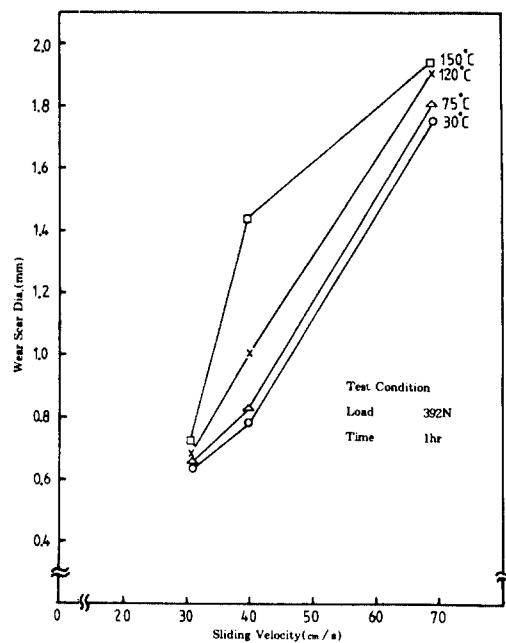


Fig. 7 Effect of the Sliding Velocity and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance-SAE 10# (nonadditive)

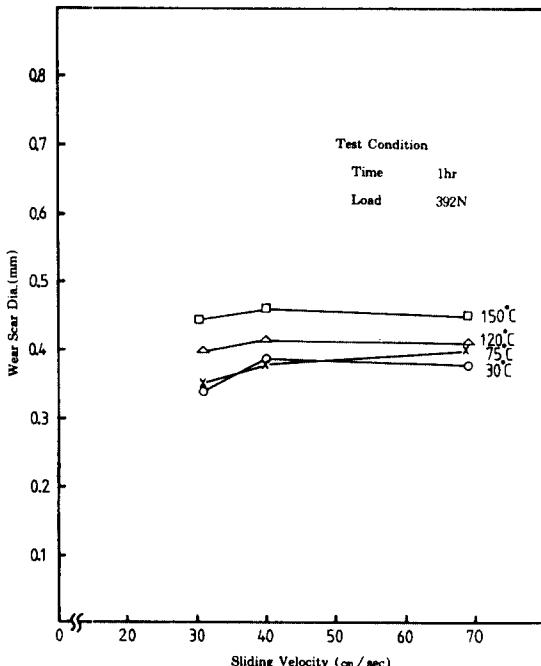


Fig. 8 Effect of the Sliding Velocity and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance-SAE 10# + 0.75wt% D.E.P

지에 의해 반응열의 증가에 기인된다고 사려된다. 따라서 SAE 10#( nonadditive )의 Wear Performance는  $dw / dt = cdv$ 의 관계식에 따른다. (여기서  $dw / dt$  : wear rate, c : constant, dv : 미끄럼속도)

Fig. 8은 SAE 10# 기유에 DEP 0.75 wt%를 함유하고 있는 윤활유의 미끄럼속도와 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 나타낸 것으로 시험조건은 앞서 동일하다. 미끄럼속도가 증가함에 따라 각 유온에서의 Wear Performance는 거의 동일한 경향을 나타내고 있으며, 유온이 증가됨에 따라 마모의 완만한 증가현상은 윤활유의 물리적인 성질(Oil Film Thickness)에 기인된다.

DEP 첨가제의 천이영역에서 일정한 마모율 현상은 두 가지 가능, 즉 화학반응성과 Hydrogen Scavenger의 기능으로 해석되어진다.

Fig. 9은 범용적으로 사용되는 내마모성 첨가제인 TCP 0.75 wt%를 함유하고 있는 윤활유의

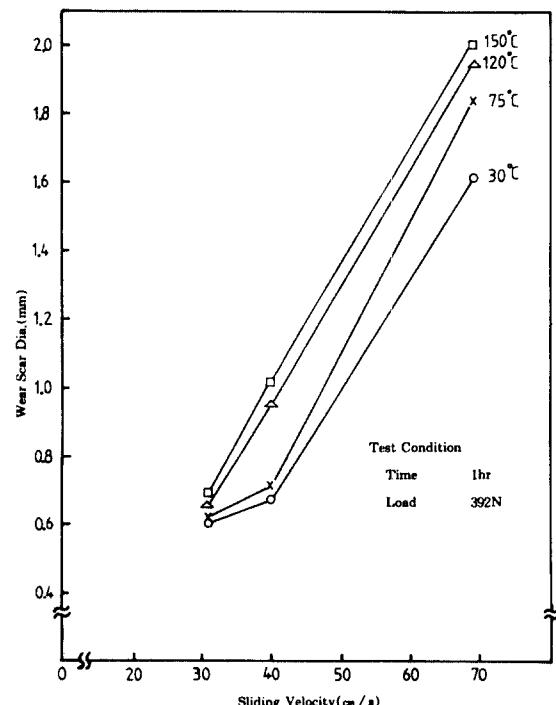


Fig. 9 Effect of the Sliding Velocity and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance-SAE 10# + 0.75wt% TCP

미끄럼속도와 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 나타낸 것으로 실험조건은 앞서 동일하다. TCP 0.75 wt%의 농도는 DEP 첨가제의 인성분과 유사한 함량으로 TCP 첨가제의 Wear Performance는 SAE 10#(nonadditive) 기유와 유사한 경향을 나타내고 있으며 미끄럼속도 40.1cm/sec 이하의 Mild Wear 영역에서는 SAE 10#(nonadditive) 기유에 비해 낮은 마모율이 생성되는 반면 40.1cm/sec 이상의 천이영역에서는 높은 마모율이 발생된다.

TCP 첨가제의 천이영역의 발생은 이의 분해온도가 높은 이유로 낮은 화학반응성에 기인되어, Film Layer의 형성이 Mechanical Force에 의해 활성화 되지 못하며, 또한 윤활유의 열분해로 생성된 수소원자의 분자화 및 환원반응에 의한 반응열의 증가로 열활성화에너지가 증가되기 때문으로 사려된다.

Fig. 10는 다목적용(극압성, 내마모성, 산화안정성)으로 사용되는 ZDDP 첨가제의 미끄럼속도

와 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 나타낸 것으로 적정농도는 0.5 wt%이며, 시험조건은 앞서의 실험조건과 동일하다. 미끄럼속도가 증가됨에 따라 마모는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 유온 75°C 이하의 저온에서는 120°C 이상의 고온 영역보다 낮은 마모율을 나타내고 있다.

저온에서의 낮은 마모율은 ZDDP 첨가제가 불표면에 흡착 혹은 화학반응에 의해 형성된 Film Layer의 강한 Bond 결합에 기인되며, 고온에서의 높은 마모율은 윤활유의 분해와 ZDDP의 Pyrolysis 현상에 의한 반응열의 증가로 Contact Junction의 Film Layer의 감쇠속도를 증가시키기 때문으로 사려된다.

따라서 시판용 TCP와 ZDDP 첨가제는 금속표면과 반응하여 Surface Film Layer에 의존하는 단일기능으로 고온에서는 윤활유의 분해와 첨가제들의 Pyrolysis에 의한 반응열의 증가로 Contact Junction에서의 Thermal Instability 현

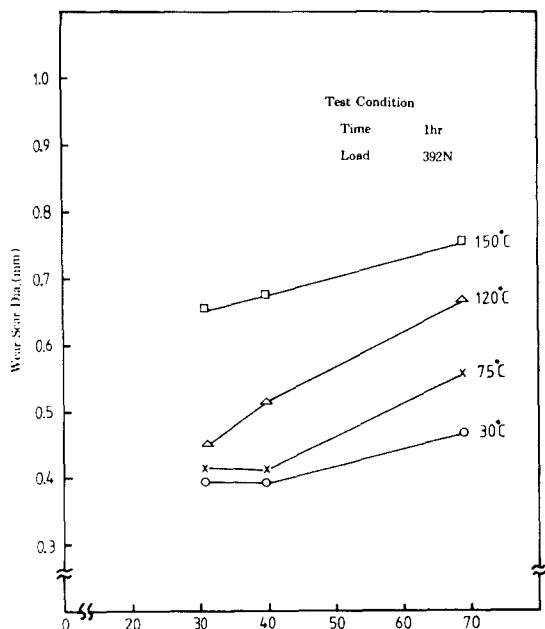


Fig. 10 Effect of the Sliding Velocity and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance-SAE 10# + 0.5wt% ZDDP

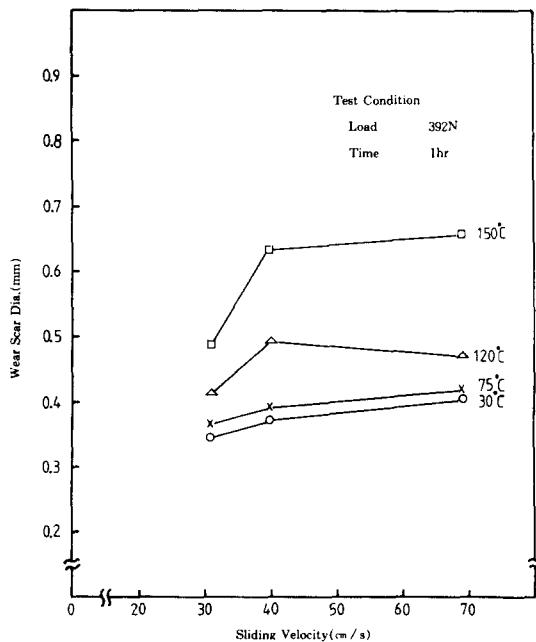


Fig. 11 Effect of the Sliding Velocity and the Bulk Oil Temp. on the Wear Performance-SAE 10# + 0.75wt% D. E. P + 0.5wt% ZDDP

상과 수소취성에 의해 Wear Performance의 증가현상을 초래한다. 이상의 첨가제에 따른 마모시험을 통하여 Wear Performance가 우수한 DEP와 ZDDP 첨가제의 적정농도를 혼합한 Dual Composition이 마모에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 11은 0.75 wt%의 DEP 첨가제와 0.5 wt%의 ZDDP 첨가제의 혼합물로서 미끄럼속도와 유온의 변화에 따른 Wear Performance를 나타낸 것이다.

미끄럼속도가 증가함에 따라 마모는 증가하여 미끄럼속도 40.1cm/sec 이상의 천이영역 하에서는 거의 Constant한 경향을 나타내고 있으며 유온이 증가함에 따라 마모는 증가추세에 있다. 이와같은 Dual Composition의 Wear Performance는 DEP의 첨가제와 ZDDP 첨가제의 이원화 기능에 의존한다. 즉 유온의 증가에 따른 마모의 증가현상은 ZDDP 첨가제에 영향을 받는 반면 미끄럼속도의 증가에 따른 Constant 현상은 DEP 첨가제의 영향에 의존한다. 따라서 Dual Composition의 Wear Performance는 ZDDP 첨가제보다 낮은 반면, DEP 첨가제에 비해 높은 현상으로, ZDDP 첨가제와 DEP 첨가제의 중간영역에 존재하며 이는 ZDDP 첨가제의 Pyrolysis 현상과 DEP 첨가제의 Hydrogen Scavenger 기능에 의해 영향을 받는 것으로 사려된다.

### 3-2-1. 마모표면의 영향

#### 3-2-1-1. SEM과 EDAX를 이용한 마모표면의 관찰

SAE #10 기유에 DEP, TCP, ZDDP 및 DEP와 ZDDP의 혼합물 등의 첨가제를 첨가하여 유온 120°C 하에서 미끄럼속도를 변화시키면서 마모시험후의 Ball을 EDAX를 이용하여 마모표면에 형성된 Film Layer의 원소들을 정성, 정량 분석하여 이들이 Wear Performance에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 12은 적정농도 0.75 wt% DEP를 SAE 10# 기유에 첨가하여 미끄럼속도 변화에 따라 볼의 마모표면에 형성된 인성분의 정량분석결과로 미끄럼속도가 증가됨에 따라 Wear Performance는 거의 Constant한 경향을 나타내는 반면, 인성분의 함량은 완만한 증가추세에 있다.

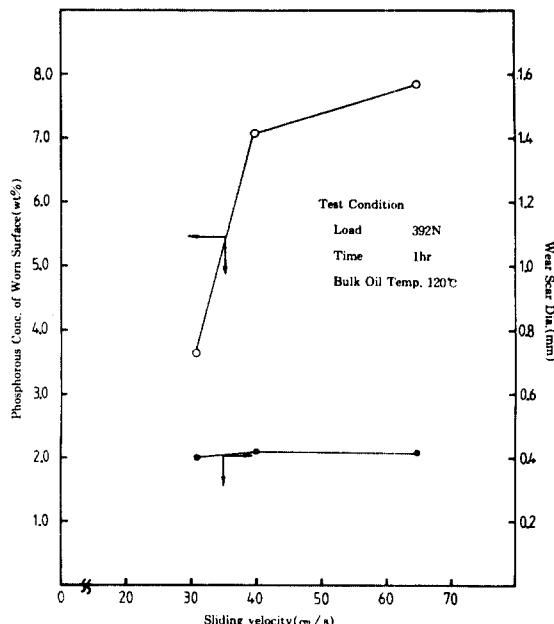


Fig. 12 Effect of the Phosphorous Conc. Formed on the Worn Surface on the Wear Performance with Increase of the Sliding Velocity-SAE 10# + 0.75 wt% D. E. P

40.1cm/sec 미끄럼속도 이상의 천이영역에서 인성분의 증가현상은 기존첨가제와 반대의 양상을 나타낸다. 기존의 첨가제들 (TCP, ZDDP 등)은 고온, 고속의 조건하에서 윤활유의 분해시 생성되는 수소원자의 분자화 및 환원반응에 의한 반응열의 증가로 표면에 형성된 Film Layer의 감쇠현상을 초래하여 Film Layer를 형성하고 있는 원소들이 감소됨에 따라 마모증가의 원인이 된다. 따라서 기존의 첨가제들은 Surface Film Layer에 의존하는 단일기능을 지닌다.

그 이유로서 DEP 첨가제의 인성분의 증가는 단지 화학반응성에만 의존하지 않는다는 것을 의미한다. 특히 고온, 고속의 가혹한 조건에서는 Hydrogen Scavenger로서 작용되어 반응열에 의해 생성되는 활성화에너지지를 감소시킴으로써 Film Layer의 감쇠현상을 방지시키기 때문으로 사려된다.

Fig. 13은 TCP 0.75 wt%를 SAE 10# 기유에

첨가하여 유온 120°C 하에서 미끄럼속도를 변화시키면서 마모시험후 볼의 마모표면에 형성되어 있는 인성분이 Wear Performance에 미치는 영향을 나타낸 것으로 40.1cm/sec 이상의 천이영역에서 인성분이 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 일반적인 경향으로서 고속의 가혹한 조건에서 Film Layer의 감쇠현상에 기인되어 마모의 증가를 초래한다. TCP 첨가제의 낮은 화학반응성은 고온에서 열안정성이 우수하여 즉 열분해온도가 높아 활성화되지 못하기 때문이다. Fig. 14은

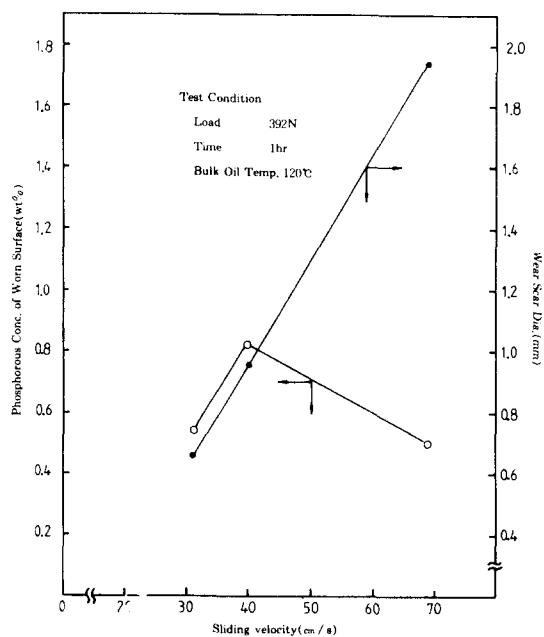


Fig. 13 Effect of the Phosphorous Conc. Formed on the Worn Surface on the Wear Performance with Increase of the Sliding Velocity - SAE 10# + 0.75% TCP

ZDDP 0.5 wt%를 SAE 10# 기유에 첨가하여 유온 120°C에서 미끄럼속도 변화에 따른 볼의 마모표면에 형성되어 있는 무기성분(Zn, P, S)이 Wear Performance에 미치는 영향을 나타낸 것으로 40.1cm/sec 이상의 천이영역에서는 이들 무기성분들의 감소현상이 나타나고 있다. 이러한 감소현상은 TCP 첨가제와 유사한 경향으로 앞서 언

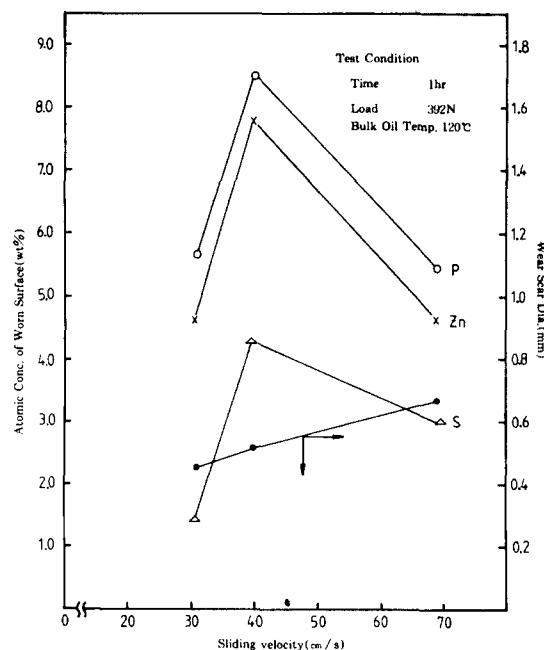


Fig. 14 Effect of the Atomic Conc. Formed on the Worn Surface on the Wear Performance with Increase of the Sliding Velocity - SAE 10# + 0.5 wt% ZDDP

급한 바와 같이 가혹한 조건에서 Film Layer(FeS, ZnS, FePO<sub>4</sub> 등)의 감쇠현상에 기인된다. 따라서 시판용 첨가제(TCP, ZDDP)들은 가혹한 조건하에서 윤활유의 열분해에 의한 반응열의 증가로 이차적인 열활성화에너지가 증가됨에 따라 마모의 증가를 초래한다.

Fig. 15는 DEP 0.75 wt%와 ZDDP 0.5 wt%를 SAE 10# 기유에 첨가하여 유온 120°C에서 미끄럼속도의 변화에 따라 마모표면에 형성된 원소성분(Zn, S, P)과 Wear Performance의 관계를 나타낸 것이다. 미끄럼속도가 증가됨에 따라서 40.1cm/sec 이상의 천이영역에서 인성분은 증가되는 반면 황성분은 거의 Constant한 경향을 나타내고 있다. 황성분과 인성분이 존재하는 경우 Wear Performance는 P/S ratio에 의존하므로 Dual Composition의 경우 인성분의 증가로 Wear Performance는 증가추세에 있으며, 이러한 현상은 DEP 첨가제와의 경우와 유사한 경향이며,

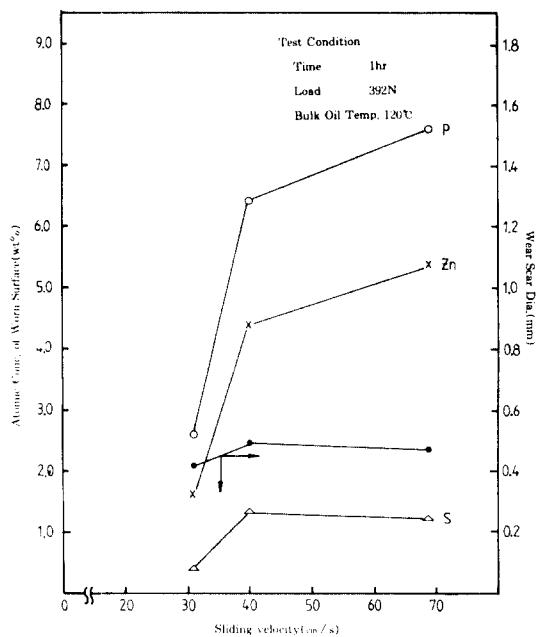


Fig. 15 Effect of the Atomic Conc. Formed on the Worn Surface on the Wear Performance with Increase of the Sliding Velocity - SAE 10# + 0.5wt% ZDDP + 0.75wt% D.E.P

ZDDP 첨가제와는 반대양상을 나타내고 있다. 따라서 Dual Composition을 함유하고 있는 윤활유는 ZDDP와 DEP 첨가제의 두 가지 기능, 즉 ZDDP 첨가제의 Pyrolysis에 의한 현상과 DEP 첨가제의 Hydrogen Scavenger기능에 지배를 받으므로 Wear Performance는 이들의 중간영역의 값을 갖는다.

### 3-2-1-2. 광학현미경을 이용한 마모표면의 관찰

SAE #10(nonadditive) 기유와 DEP, TCP, ZDDP 및 DEP+ZDDP의 첨가제를 함유하고 있는 오일 샘플들을 미끄럼속도와 유온의 변화에 따라 마모시험을 실시한 후 볼의 마모표면을 광학현미경을 이용하여 조사하였다.

사진 1은 SAE 10(nonadditive) 기유를 미끄럼속도 40.1cm/sec, 작동시간 1시간, 하중 392N

및 유온 120°C의 조건하에서 마모시험 후의 볼의 마모표면으로 큼직한 Scuffing 현상이 발생되었으며 부분적으로 Temper Color가 생성되었다. Temper Color는 300~400°C에서 마찰열에 의해 야기된 표면의 산화막형성의 결과로써 생성된다.

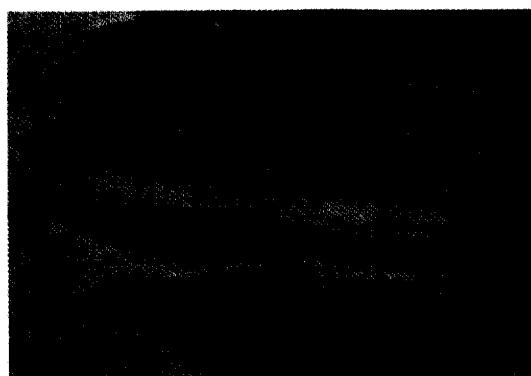


사진 1) Micrograph of Worn Surface of EN 31 Steel Ball ( $\times 150$ ) - SAE 10# (nonadditive), 40.1cm/sec



사진 2) Micrograph of Worn Surface of EN 31 Steel Ball ( $\times 150$ ) - SAE 10# + 0.75wt% D.E.P, 40.1cm/sec

사진 2는 SAE 10# 기유에 DEP 0.75wt%를 첨가하여 미끄럼속도 40.1cm/sec, 유온 120°C 하에 서의 볼의 마모표면으로 전 실험을 통하여 마

모표면의 Edge 부분에 Plastic Deformation 현상이 발생되지 않았으며, 이는 윤활유의 열분해에 의해 생성되는 반응열의 영향을 받지 않았음을 나타낸다. 따라서 DEP 첨가제가 Hydrogen Scavenger로 작용하여 윤활유의 열분해에 의한 반응열을 감소시킨 것으로 생각된다. 또한 전표면에 균일하게 관찰되는 Temper Color는 분해된 탄소 및 Free Radical의 첨가제에 의한 제거로 침탄현상이 일어나지 않은 상태에서의 Clean Metal Surface 관찰에서 기인된다고 본다.

사진 3은 SAE 10# 기유에 TCP 0.75wt%를 첨가하여 유온 120°C 미끄럼속도 40.1cm/sec의 조건하에서 볼의 마모표면으로 SAE 10#(non-additive) 기유의 경우처럼 국심한 Scuffing 현상이 발생되었으며, 마모표면의 Edge 부분에 Plastic Deformation 현상이 발생되었음을 나타내고 있다. 또한 TCP 첨가제의 낮은 화학 반응성으로 Film Layer의 형성이 용이하지 않음을 관찰할 수 있다.

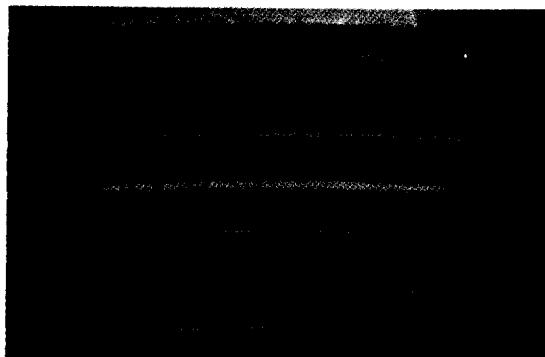


사진 3) Micrograph of Worn Surface of EN 31 Steel Ball ( $\times 150$ ) – SAE 10# + 0.75wt% TCP, 69.1cm/sec

사진 4는 SAE 10# 기유에 ZDDP 0.5wt%를 첨가하여 유온 120°C 미끄럼속도 40.1cm/sec의 조건하에서 볼의 마모표면으로 마모표면에 Film Layer (ZnS, FeS, FePO<sub>4</sub>)의 형성과 Temper Color가 전영역에 나타내고 있다.

ZDDP 첨가제는 TGA-DTA에 의해 조사된 바와 같이 온도의 증가에 따라 많은 Pyrolysis



사진 4) Micrograph of Worn Surface of EN 31 Steel Ball ( $\times 150$ ) – SAE 10# + 0.5wt% ZDDP, 40.1cm/sec

현상을 나타내며, DEP 첨가제보다 화학 반응성이 우수하다. 그러나 이와 반대로 마모 표면의 Edge 부분에 Plastic Deformation 현상이 발생되었으며, 이는 반응열에 의해 기인되는 현상으로 윤활유의 열분해시 생성되는 수소원자의 분자화 및 환원반응에 의한 발열반응으로 반응열의 증가에 기인된다고 생각된다. 또한 scoring Mark는 Rotating Ball에 Transferred된 Hardend 물질의 Abrasive에 의한 것으로 본다.

사진 5는 DEP 첨가제 0.75wt%와 ZDDP 첨가제 0.5wt%의 Dual Composition을 SAE 10# 기유에 첨가하여 미끄럼속도 40.1cm/sec, 유온



사진 5) Micrograph of Worn Surface of EN 31 Steel Ball ( $\times 100$ ) – SAE 10# + 0.75wt% DEP + 0.5wt% ZDDP, 40.1cm/sec

120°C 조건에서의 불의 마모표면으로 마모표면의 Edge 부분은 DEP 첨가제의 경우와 유사한 경향을 나타내고 있으며, 이러한 현상은 DEP 첨가제의 Hydrogen Scavenger 기능에 기인된다고 사려된다. 따라서 고온, 고속 등의 가혹한 조건에서는 DEP 첨가제의 기능이 ZDDP 첨가제의 기능보다 우세하게 나타난다.

#### 4. 결 론

본 연구는 고온, 고속의 가혹한 조건하에서 윤활유의 주성분인 탄화수소가 열분해되어 생성된 수소가 분자화 및 환원반응에 의해 금속의 마멸현상을 가속화시키는 열적활성화이론( Thermally - Activated Wear Theory )을 기본으로 하여 수소의 영향을 제거 혹은 감소시키기 위해 Hydrogen Scavenger 기능을 지닌 첨가제를 합성하여 Wear Performance에 미치는 영향을 조사하였으며, 아울러 기존의 첨가제도 비교검토하였다. 실험결과 고온, 고속의 가혹한 조건에서 합성첨가제는 기존의 첨가제보다 Wear Performance가 우수하였으며, 이는 마모기구발생원인으로서의 수소역활화 Scavenging 효과를 증명케 하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) ASTM D 2266 (하중 392 N, 작동시간 1시간, 미끄럼속도 40.1cm/sec, 유온 750°C) 조건하에서 사용된 첨가제들의 적정농도와 Wear Performance는 DEP의 경우 0.75 wt%, 0.380 mm이며, ZDDP는 0.5 wt%, 0.412 mm의 값을 갖는다.

- 2) 미끄럼속도가 증가함에 따라 Wear Performance는 DEP 첨가제의 경우 각 유온에서 거의 일정하며, TCP 첨가제의 경우는 SAE #10 (nonadditive) 기유와 유사한 경향을 나타내며, ZDDP 첨가제는 각 유온에서 증가추세에 있다.

DEP 첨가제와 기존첨가제 TCP 와 ZDDP 와의 Wear Performance 차이는 DEP 첨가제와 Dual Function, 즉 Hydrogen Scavenger 기능과 Film Layer 형성의 기능을 지닌 반면 기존첨가제들은 Film Layer 형성기능만이 있다는 결론을 얻었다.

- 3) 마모시험 후 광학현미경에 의한 불의 마모표

면 관찰에서 DEP 첨가제의 경우 마모표면의 Edge 부분은 Plastic Deformation의 흔적이 발견되지 않은 반면 ZDDP 첨가제의 경우는 마모표면의 Edge 부분에 Plastic Deformation 현상이 발견되었다. 이러한 현상은 ZDDP 첨가제의 반응형성 Film이 Shearing Force에 의한 Load Carrying Capacity의 한계를 나타내며 아울러 Prolysis에 의한 반응열의 증가로 Surface Plastic Deformation을 발생시킨다.

끝으로 본연구에는 기존의 Anti - Wear 혹은 E. P ( extreme pressure ) Additives의 반응기구인 Protective Film Formation에 의한 마모기구해석으로는 불가능하였던 Scuffing 현상을 열적 활성화마모이론( Thermally Activated Wear Theory )에 입각한 수소의 영향을 증명함으로써 새로이 정립된 Hydrogen Scavenger Type의 첨가제는 앞으로 새로운 이론에 입각한 윤활유첨가제로서 학술적 및 응용의 방향을 제시하였다.

#### References

- 1) Conference on Lubrication and Wear, Proc. Inst. Mech. Eng., London, Oct. 4, 1957.
- 2) F. T. Barcroft, Wear, Vol. 3 (1960), 440 - 453.
- 3) T. Sakurai and K. Sato, Bull. Japan Pet. Inst., Vol. 6 (1964), 40 - 49.
- 4) T. Sakurai and K. Sato, Trans. ASLE., Vol. 9 (1966), 77 - 87.
- 5) T. Sakurai and K. Sato, Trans. ASLE., Vol. 13, 252 - 261.
- 6) K. Masuhiko and F. Kenji, 'Organic Sulphur and Phosphorous Compound as Extreme Pressure Additives', Wear, Vol. 72 (1981), 45 - 53.
- 7) O. K. Kwon, 'Thermally-Activated wear Theory', Ph. D. Thesis, Swansea University.
- 8) A. Masuke, M. Hirata, and H. Watanabe, 'Electron Probe Microanalysis of Wear Scars of Timken Test Blocks on Sulfur-Phosphorous Type Industrial Gear Oils', Trans. ASLE, Vol. 20, No. 4, 304 - 308.