

## 내마모첨가제가 첨가된 식물성유의 마모특성연구

최웅수 · 안병길 · 전용진\* · 권오관

한국과학기술연구원 기전연구부

\*혜전전문대학교 공업화학과

### Wear Properties of Vegetable Oils Formulated with Some Antiwear Additives

U.S. Choi, B.G. Ahn, Y.J. Chun\* and O.K. Kwon

Div. of Mechanical-Control, KIST, Seoul, Korea

\*Dep. of Ind. Chem. Eng., Hyejeon Junior College, Hongsung, Korea

**Abstract**—There has been a growing concern for the use of mineral oil based lubricants because of the worldwide interest in environmental issues. This has prompted the use of vegetable oils as more environmentally acceptable base fluids. In view of this, four-ball wear test was carried out to investigate the tribological behavior of selected vegetable oils blended with ZDDP, TCP and DBP under high speed and temperate conditions. Of the additive evaluated, the new additive, DBP has provided antiwear performance superior to the two other additives more commonly used. This superior performance by DBP is probably caused by different wear mechanism. This wear mechanism has been evidenced by the surface analysis of worn balls conducted using optical microscope and EDAX.

**Key words**—Vegetable Oil, Wear, Lubricant Additive.

### 1. 서 론

올리브유, 캐스터유, 채종유 및 대두유등의 식물성유는 약 AD 50년에 소개 된이래 19세기초까지 각종 윤활시스템의 윤활제로 사용되었으나 광유의 출현으로 이의 제한된 물성, 즉 산화안정성, 저온유동성 및 가수분해안정성등에 기인되어 사용량이 감소되어 급속가공유, 이형제 및 유화제등의 일부 윤활시스템에 적용되어 왔다.

최근 전세계적으로 지구환경보존의 관심이 고조됨에 따라 광유는 다양한 적용성, 저렴한 가격 및 우수한 윤활특성등을 지녔음에도 불구하고 낮은 생분해성으로 이를 대체할 수 있는 환경친화성 윤활유가 거론되고 있다[1-3].

환경친화성 윤활유는 식물성유, 합성에스테르계유

등으로 식물성유의 경우 무독성, 생분해성, 가격의 적절성 및 윤활특성등의 우수한 장점을 지니고 있으나 산화안정성, 저온유동성및 가수분해안정성등에서 단점을 가지고 있다. 이러한 단점은 산화안정제, 저온유동성향상제등의 첨가제혼련 기술로 식물성유의 물성을 향상시킬 수 있으며 현재 이행정엔진유, 농기계유 및 유압유등의 윤활시스템에 적용되고 있다[4-6].

합성에스테르계유는 윤활특성, 생분해성등에서 우수한 장점을 지니고 있으나 가격이 매우 비싼 단점이 있으므로 항공기엔진유 등의 고가 윤활시스템에 적용되고 있다[4,7].

그 이유로서 환경친화성 윤활유는 무독성, 생분해성, 가격의 적절성 및 윤활특성등의 모든 요구조건을 충족시켜야 하므로 광유의 대체윤활유로 식물성유의 적용이 보편화될 전망이다이며 이를 위한 윤활시스템에의

**Table 1. Physical properties of vegetable oils**

Veg. oils	Castor oil	Olive oil	Soybean oil	Test method
동점도, 40°C (cSt) 100°C	256.7 19.34	39.80 8.372	31.46 8.426	KS M 2014(90)
유동점(°C)	-32.5	-17.5	-22.5	KS M 2016(90)
인화점(°C)	308	312	306	KS M 2010 (94)
요오드가	84	84	118	KS M
검화가(mgKOH/g)	180	191	190	0065 (92)

적용연구가 활발하게 진행되고 있다[7,8].

그러므로 본 연구에서는 환경친화성 윤활유로 식물성유의 트라이불로지적인 특성과찰을 통해 윤활시스 템 적용을 위한 실험실적인 결과를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

식물성유는 캐스터유, 올리브유 및 대두유등으로 순도 99% 이상의 정제된 제품을 사용하였으며 이들의 물성은 Table 1에 나타내었다. 이러한 식물성유는 지방산으로 구성되어 있으며 각 식물성유에 따라 지방산의 조성이 다르므로 가스크로마토그래피을 이용하여 분석하였으며 이의 결과는 Table 2에 수록하였다. Table 2에서 보듯이 캐스터유는 Ricinoleic acid, 올리브유는 Oleic acid가 주성분이며, 대두유에는 Linoleic acid가 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 따라서 실험에 사용된 식물성유의 주성분은 탄소원자 18개로 구성된 올레익산계지방산이다.

내마모첨가제로는 시판용인 Zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP), Tricresylphosphate (TCP) 등을 사용하였으며 Dibutyl 3,5 di-t-butyl 4-hydroxy benzylphosphonate (DBP)는 합성하여 이들과 마모성능을 비교 검토하였다. 사구마모시험기에 사용되는 볼베어링은 크롭강(EN31 steel ball)으로 경도(Rc)는 64-66 이었다.

### 2-2. 실험방법

미끄럼접촉하에서 식물성유의 마모특성과찰을 위해 사구마모시험기(four-ball wear tester)를 사용하였

**Table 2. Composition of fatty acid of vegetable oils**

Veg. oils	Castor oil	Olive oil	Soybean oil
Fatty Acid			
C <sub>12</sub> Lauric	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
C <sub>14</sub> Myristic	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
C <sub>16</sub> Palmitic	0.7	7.3	9.9
C <sub>18</sub> Stearic	0.6	2.7	3.0
C <sub>18:1</sub> Oleic	2.6	60.7	18.9
C <sub>18:2</sub> Linoleic	4.0	4.4	42.3
C <sub>18:3</sub> Linolenic	0.5	0.5	5.5
C <sub>18:1</sub> +H Rincinoleic	70.5	5.5	2.4

으며 시험조건은 ASTM D2266방법에 준해 하중 392N, 작동시간 1시간, 유온 30-150°C 및 미끄럼속도 30-70 cm/sec 하에서 행해졌으며 정지된 아래 새개볼의 마모흔적직경(wear scar dia.)을 측정하였다. 마모 시험후 광학현미경을 이용하여 마모된 볼의 표면을 관찰하였으며, 아울러 전자현미경 및 EDAX를 이용하여 마모표면에 형성된 보호막을 구성하고 있는 황 및 인성분을 정량분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 첨가제농도의 영향

캐스터유, 올리브유 및 대두유등의 식물성유에 ZDDP, TCP 및 DBP 첨가제의 농도를 변화시키면서 이들이 마모에 미치는 영향을 조사하였으며 실험결과는 Figs. 1-3에 도시하였다. Figs. 1-3은 ASTM D2266 방법에 준해 캐스터유, 올리브유 및 대두유등의 식물성유에 ZDDP, TCP 및 DBP 첨가제의 농도를 0-1.25 wt%의 변화에 따른 마모성능을 나타낸 것으로 첨가제의 농도가 증가함에 따라 마모는 감소하여 농도 1.0 wt% 이상에서는 거의 일정한 마모율을 보여주고 있다. 첨가제들중 ZDDP가 상기 실험조건 하에서 TCP, DBP첨가제보다 마모성능이 우수하였으며 이는 ZDDP가 다른 첨가제보다 우수한 화학반응성에 기인되어 보호막형성이 용이함에 따라 낮은 마모율을 나타내고 있다. 이외에 기유로서 첨가제가 함유되지 않은 식물성유들은 이들이 구성하고 있는 지방산들이 탄소수가 18로 구성된 올레익산계이므로 거의 유사한 마모율을 나타내고 있다. 따라서 첨가제의 적정농도는 1.0 wt%로 이 농도하에서 미끄럼속도를 변화시키면서 마모성능을 비교검토하였다.

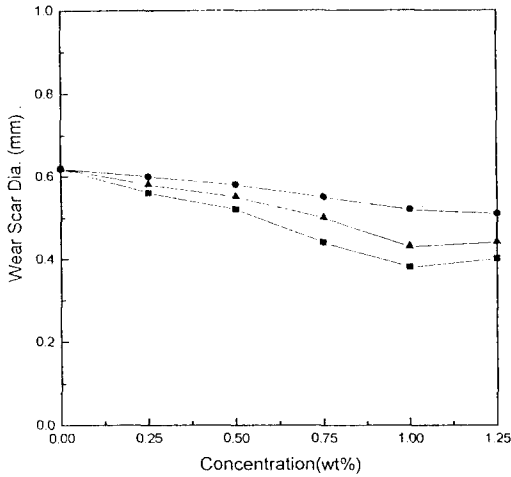


Fig. 1. Effect of antiwear additive concentration on antiwear performance under castor oil: ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions: time, 1h; load, 392N; sliding velocity, 40 cm/s; bulk oil temperature, 75°C.

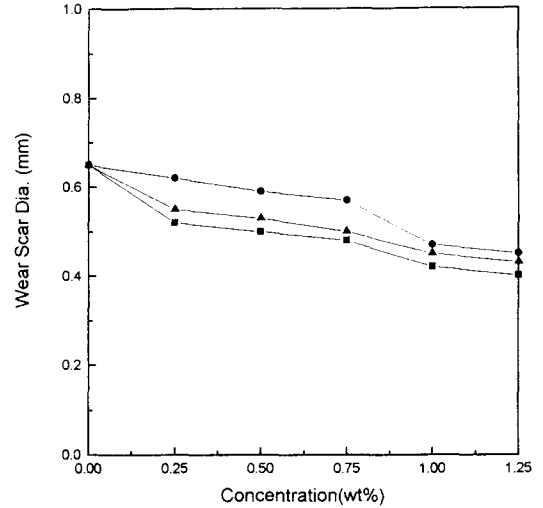


Fig. 3. Effect of antiwear additive concentration on antiwear performance under soybean oil: ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions as for Fig. 1.

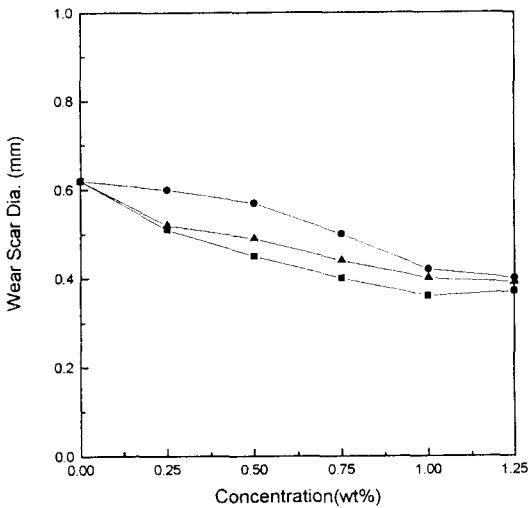


Fig. 2. Effect of antiwear additive concentration on antiwear performance under olive oil: ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions as for Fig. 1.

### 3-2. 미끄럼속도의 영향

고온, 고속의 가혹한 윤활조건을 위해 ASTM D 2266 방법을 기준으로하여 유온 150°C, 미끄럼속도 30-70 cm/sec 변화에 따른 마모성능을 조사하였으며 이의 결과는 Figs. 4-6에 도시하였다. Figs. 4-6은 캐스터유, 올리브유 및 대두유등의 식물성유에 ZDDP,

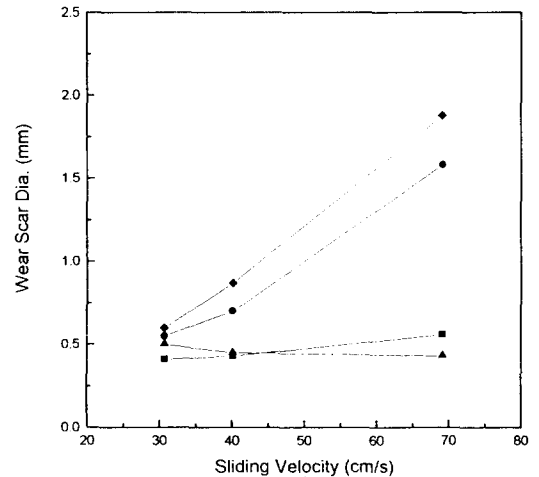


Fig. 4. Effect of sliding velocity on antiwear performance under castor oil: ◆—◆ non-additive, ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions: concentration, 1.0 wt%, time, 1h; load, 392N; bulk oil temperature, 150°C.

TCP 및 DBP 첨가제를 1.0 wt% 첨가하여 유온 150°C, 미끄럼속도 30.7, 40.1 및 69.1 cm/sec 하에서 마모성능을 나타낸 것으로 Figs. 4-6에서 보듯이 첨가제들이 첨가되지 않은 각 식물성유는 미끄럼속도의 변화에 따라 매우 높은 마모율을 보여주고 있으며 TCP첨가제가 첨가된 경우에도 역시 높은 마모율을 보여주고

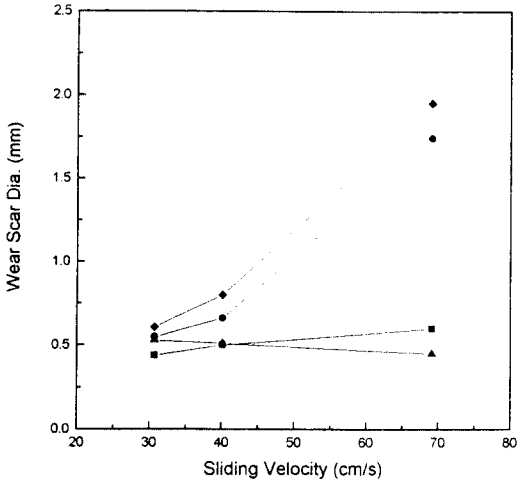


Fig. 5. Effect of sliding velocity on antiwear performance under olive oil: ◆—◆ non-additive, ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions Fig. 4.

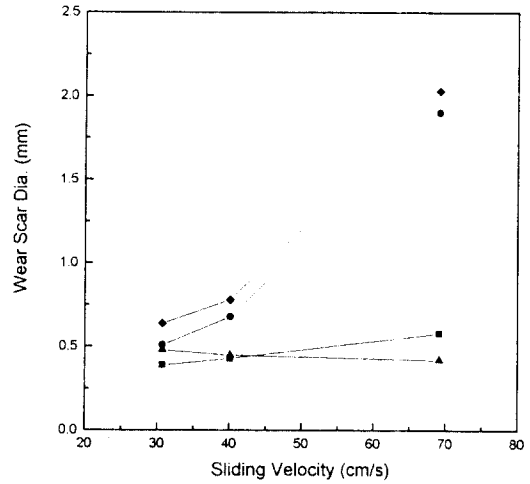


Fig. 6. Effect of sliding velocity on antiwear performance under soybean oil: ◆—◆ non-additive, ●—● TCP, ▲—▲ DBP, ■—■ ZDDP. Test conditions Fig. 4.

있다.

특히 미끄럼속도 40.1 cm/sec 이상에서 천이영역이 형성되었으며, 이로부터 가혹한 마모(severe wear)가 발생되었음을 알 수 있다. 이러한 현상은 고온, 고속의 윤활조건하에서 윤활유의 열분해로 수소의 분자화 및 환원반응에 의한 발열반응으로 접점에서의 열적불안정성에 기인된다. TCP첨가제가 첨가된 경우 높은 마모율은 TCP의 낮은 활성에 기인되어 화학반응에 의해 형성되는 인화합물의 보호막형성이 용이하지 않았기 때문으로 사료된다. ZDDP, DBP첨가제가 첨가된 식물성유는 TCP첨가제보다 낮은 마모율을 나타내고 있다. ZDDP첨가제가 첨가된 경우 미끄럼속도가 증가함에 따라 마모율은 증가되는 반면 DBP첨가제는 감소추세에 있다. 그 이유로서 ZDDP는 활성이 강한 첨가제로 가혹한 윤활조건하에서 윤활유 및 첨가제의 열분해에 의한 반응열의 증가로 접점에 형성된 보호막의 감쇄속도를 증가시키기 때문으로 사료된다(9). 그러나 DBP의 경우 ZDDP등을 포함하는 기존의 내마모첨가제들의 보호막형성의 단일기능과 다른 메카니즘, 즉 접점하에서 윤활유의 열분해로 생성된 수소 원자 혹은 수소라디칼의 제거기능인 hydrogen scavenger 기능에 의해 반응열을 감소시킴으로써 형성된 보호막의 감쇄속도를 방지시키기 때문으로 사료된다 [10,11]. 이러한 현상은 3.3의 마모표면분석을 통해 설명되어진다.

### 3-3. 마모표면의 분석

Figs. 4-6 에서 보듯이 캐스터유, 올리브유, 대두유 등의 식물성유의 마모성능은 미끄럼속도의 변화에 따라 거의 유사한 경향을 나타내고 있으므로 이중 올리브유를 사용해서 마모시험후 마모된 볼의 표면을 SEM 과 EDAX를 이용하여 마모표면에 형성된 황, 인 등의 무기원소를 정량분석하였으며 이의 결과는 Figs. 7-8 에 도시하였다.

Fig. 7은 ZDDP첨가제가 첨가된 올리브유를 Fig. 5의 마모시험결과에서 보듯이 마모된 볼의 표면에 형성된 인화합물과 황화합물의 인 또는 황의 성분으로 미끄럼속도가 증가됨에 따라 증가하나 미끄럼속도 40.1 cm/sec의 천이영역이상에서는 오히려 감소 혹은 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 앞서 언급했듯이 가혹한 조건하에서 접점에서의 열적불안정성으로 반응열의 증가로 보호막의 감쇄속도를 증가시키기 때문이다.

그리고 인과 황성분의 공존시 내마모성은 phosphorous/sulfur 비에 크게 의존한다. 즉 미끄럼속도가 증가함에 따라 P/S 비는 30.7 cm/sec에서는 7.0, 40.1 cm/sec에서 5.7, 69.1 cm/sec에서는 3.6으로 감소되는 경향을 나타내고 있으며 그 결과 마모율은 증가추세에 있다[12]. Fig. 8은 DBP, TCP첨가제가 첨가된 올리브유의 마모시험후 마모된 볼의 표면에 형성된 인화합물의 정량분석결과로 DBP의 경우 미끄럼속도가 증가함에 따라 인성분은 증가되는 반면 TCP는 감소

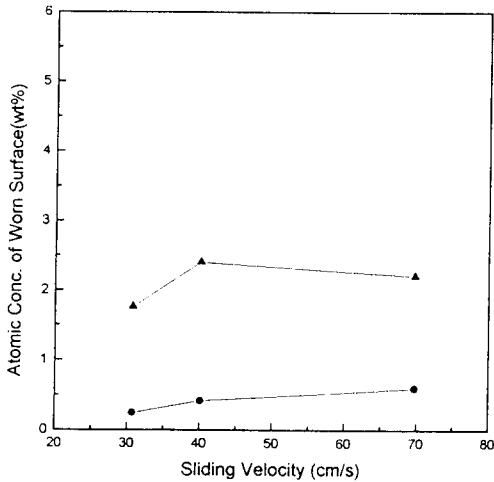


Fig. 7. Effect of atomic concentration of formed on worn surface on antiwear performance with increase of sliding velocity : olive oil+1.0 wt% ZDDP, ●—● Sulfur, ▲—▲ Phosphorous. Test conditions Fig. 5.

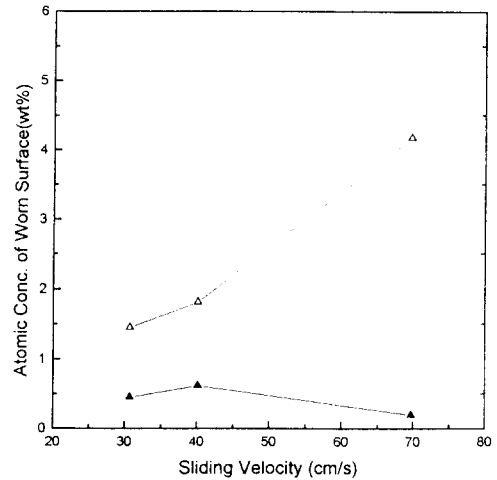


Fig. 8. Effect of phosphorous concentration of formed on worn surface on antiwear performance with increase of sliding velocity : △—△ olive oil+1.0 wt% DBP, ▲—▲ olive oil+1.0 wt% TCP. Test conditions Fig. 5.

되는 경향을 보여주고 있다.

따라서 DBP첨가제는 천이영역이상의 가혹한 조건 하에서 hydrogen scavenger기능에 의해 반응열을 감소시킴으로써 형성된 보호막의 감소속도를 방지하기 때문에 내마모성이 우수하다고 사료된다. 이외에 광학현미경을 이용하여 마모된 볼의 표면을 조사하였으며 이의 결과는 Photos. 1-4에 나타내었다.

Photo. 1은 첨가제가 첨가되지 않은 올리브유를 사용하여 실험한 마모된 볼의 표면으로 극심한 스카핑마모(scuffing wear)가 발생되었으며 아울러 소성변형(plastic deformation)현상이 동반됨을 볼 수 있다. TCP 첨가제의 첨가시 첨가제가 첨가되지 않은 경우와 유사하게 스카핑마모와 소성변형이 발생되었음을 알 수 있다(Photo. 2). ZDDP첨가제가 첨가된 경우 TCP첨가시 보다 극심한 마모현상은 발생되지 않았으나 이 역시 소성변형이 발생됨을 볼 수 있다(Photo. 3). DBP 첨가제의 첨가시 Photos. 1,2 및 3과 달리 소성변형의 흔적이 없으며 비교적 매끄러운 마모표면을 보여주고 있으며 일부 스코어링마크가 형성됨을 알 수 있다 (Photo. 4).

따라서 마모된 볼의 표면분석을 통하여 고온, 고속의 가혹한 윤활조건하에서 내마모첨가제들의 마모메카니즘이 조사되었으며 그 결과 합성된 DBP 첨가제는 고온, 고속의 조건하에서는 기존의 시판용첨가제인 ZDDP, TCP 보다 내마모성이 우수함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

환경친화성 윤활유로서 식물성유의 트라이볼로지적인 제특성을 ZDDP, TCP 및 DBP등의 내마모첨가제를 첨가하여 미끄럼접촉하에서 마모성능을 비교고찰하였으며, 실험결과는 다음과 같다.

(1) 캐스터유, 올리브유 및 대두유등의 식물성유는 탄소원자 18개로 구성되는 올레익산계로 거의 유사한 마모성능을 나타내었다.

(2) 고온, 고속의 가혹한 윤활조건하에서 신윤활첨가제인 DBP는 기존의 첨가제인 ZDDP, TCP 보다 마모성능이 우수하였으며, 이는 상이한 작용메카니즘에 기인된다.

따라서 신윤활첨가제로 DBP가 첨가된 식물성유의 윤활시스템적용시 매우 기대효과가 클 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. Cain, R.B., "Biodegradation of lubricants," Proc. Int. Biodeterior., Biodegrad. Symp., 8, 249-275, 1991.
2. Steven, O.O., "Tribological properties of some vegetables and fats," Lub. Eng., 685-692, 1989.
3. Stempfel, E.M. and Schmid, L.A., "Biodegradable lubricating greases," NLGI Spokesman, Vol. 55, No. 8,

- 313-321, 1991.
4. Lamsa, M., "Environmental safe products based on vegetable oils," 9th Int. Coll. , Ecological and Economical Aspects of Tribology, 2.8.1-9, 1991.
  5. Lal, K. and Carrick, V., "Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils," 9th Int. Coll., Ecological and Economical Aspects of Tribology, 2.9.1-14, 1991.
  6. Jorsmo, M., "Vegetable oils as a base for lubricants," 9th Int. Coll., Ecological and Economical Aspects of Tribology, 2.10.1-9, 1991.
  7. Wilson, B., "Lubricants and environment," Ind. Lub. Tri., Vol. 46, No.3, 3-5, 1991.
  8. Hill, E. C. and Hill, G.C., "Biodegradable after use but not in use," Ind. Lub. Tri., Vol. 46, No. 3, 7-10, 1991.
  9. Abou, H.H., "Testing thermal stability for base oils via thermogravimetric balance and differential thermal analyzer," Lub. Eng., 41, 470-476, 1985.
  10. Choi, U.S. and Kwon, O.K., "The mechanism of action and performance of dialkyl 3,5 di-t-butyl 4-hydroxy benzyl phosphonate as a new antiwear additive," Wear, 146, 63-71, 1991.
  11. Choi, U.S. and Kwon, O.K., "A study on the wear performance of dibutyl 3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl phosphonate under sliding and rolling contacts," KSTLE, Vol. 7, No. 1, 40-45, 1991.
  12. Masuke, A. and Watanabe, H., "Electron probe microanalysis of wear scar of Timken test blocks on sulfur-phosphorous type industrial gear oils," Trans. ASLE, Vol. 20, No. 4, 304-308, 1975.