

윤활유 첨가제들의 상호작용에 의한 마찰 마모 특성의 변화

김 석 춘
(공군사관학교)

엔진 오일 첨가제는 오일 전체의 성질에 영향을 주는 것과 윤활 부품의 표면 성질에 영향을 미치는 것으로 크게 구분할 수 있다. 표면 작용용 첨가제들의 상호작용은 기대이하의 성능을 발휘하는 경우가 있고 그 원인은 첨가제의 상호작용에 의한 것으로 볼 수 있으므로 가능한 범위내에서 실험적으로 살펴보기로 한다.

1. 서론

현대 자동차의 엔진과 변속기에 요구되는 윤활유 성능 특성을 만족시키기 위해서는 기유에 요구되는 적당한 성능을 발휘하기 위한 특수한 첨가제를 넣어 주어야만 한다. 그러나 첨가제를 개발하는 과정에서 한가지 첨가제의 특성은 그 자체를 실험한 경우와 매우 상이한 결과가 완전히 혼합된 오일에서 나타남을 경험하게 된다. 이것은 첨가제들 자체의 상호작용에 의한 원인으로 암시되지만 이들에 관련된 연구나 지식은 상당히 제한되어 있다. 따라서 첨가제의 상호작용에 관한 실례를 찾아보고 관련자료를 검토해 보는 것은 의미있는 일이라 생각된다.

윤활 오일 첨가제가 오일 자체의 성질에 영향을 주는 것으로 점도 지수향상제, 산화 방지제 같은 것이 있고 마찰 표면 특성에 영향을 미치는 내마모성 첨가제, 극압첨가제, 청정제, 분산제, 마찰 계수 감소제 등으로 크게 구분된다. 오일 자체에 영향을 미치는 첨가제는 서로 별개로 작용하지만 그래도 상호 반응을 할 수 있다. 예를들면 자유기 억제제와 과산화물 분해형식의 산화억제제의 혼합물은 산화억제 성능을 최대화 시켜준다.

표면성질에 영향을 미치는 첨가제의 경우는 이와 다르고 첨가제 사이의 상호작용의 예가 매우 흔하다. 특히 분산제와 청정제는 Zinc dialkyldithiophosphates(ZDPS)같은 내마모성 첨가제에 해로운 영향을 미친다. 실온에서 ZDPS를 분산제와 청정제에 혼합하면 적외선 스펙트럼을 변화시키며, 어떤 경우에도 즉시 나타나고 때때로 시간이 걸리기도 한다.

일반적으로 ZDPs는 분해되고 마찰 표면에 내마모 피막을 형성할때 흡착하거나 반응하는것은 바로 분해된 성분에 의한것으로 믿어오고 있다. ZDP의 분해율은 올레인산(oleic acid)에 의해 가속될 수 있고 금속성 청정제 같은 첨가제에 의해 지연되어질 수 있다. 또 이러한 첨가제들은 금속표면에 같이 흡착 되므로써 ZDP 유도체인 내마모 성분의 흡착을 방해 할 수 있게된다.

오일속에 청정제나 분산제와 ZDP 사이에 형성된 혼합물은 내마모성이 감소된 이유로 제시되어 오고있다.

마찰 감소용 첨가제의 경우에는 어떻게 마찰을 조절하는지에 대해 자세히 알려지지 않고 있다. 자주 언급되는 메카니즘에 의하면 마찰 표면에 극성그룹이 달라붙든지 오일에서 긴 수산화탄소의 연쇄가 확장되면서 윤활면에 첨가제가 흡착되는 것으로 보고 있다. 즉 하나 혹은 두 분자층 두께의 피막으로써 적절히 마찰을 조절하는 것으로 믿고 있다.

이러한 배경에서 첨가제를 별개로한 경우와 다른 첨가제와 같이 혼합한 경우에 대해 실험한 결과와 문헌에 대한 결과들을 요약하여 보았다.

2. 시험 장비와 절차

강철과 강철사이의 마찰은 그림1과 같은 트러스트 볼 베어링 시험기를 사용하여 측정하였다 (하중 2.07 - 3.44 Gpa, 속도 0-5m/s, 온도 37-148 °C). 베어링은 스핀과 롤링운동을 동시에 하게되고 시험에서 마찰계수를 측정하며 베어링면의 피막분석에 관련된 시편을 6시간 작동하여 얻었다.

마모시험은 4-ball 시험기를 사용하였고 하중은 15kg, 1500rpm, 93 °C의 오일 온도에서 30분간 동안 하였다. 12.7mm의 52100 steel ball을 사용하였고 마모량은 마모직경에 의해 비교되었으며 마모면의 피막을 성분분석을 하였다.

시간의 함수로 첨가제의 분해를 추적하기 위하여는 첨가제 혼합오일을 유리관에 넣어 177 °C로 일정한 시간동안 가열 유지하고 적외선 스펙트로스코피로 오일에서 일어나는 성분 변화를 추적하였다. 이때 석출되는 물질은 적외선 분석 이전에 원심분리기로 제거하였다. 휘발성 물질 생성을 추적하기 위해 스테인레스의 폐쇄 기구속에 같은 절차로 실험을 하였다. 마찰된 면에 형성되는 피막의 성분을

결정하기 위하여는 x-ray fluorescence를 사용하였다. 왜냐하면 x-ray는 피막을
투과하여 금속으로 침투할 수 있고 비교적 넓은 면을 조사할 수 있으며 X-Ray
fluorescence는 평균화 시킬 수 있다. Auger 스펙트로스코피 같은 표면
분석기술로 좁은 면을 깊이 분석해 보면 표면 피막은 일정하게 구성되어 있지
않고 점마다 변할 수 있다는것이 나타났다. 따라서 마찰과 마모를 조절하는
표면을 나타내는 성분을 규명할 수 있는 적절한 표면 분석 방법이 아직은
있지않은 실정이다. 상업용으로 널리 쓰이는 오일첨가제에 관해서 주로 연구분석
및 검토 하였다. 이들 첨가제에 관한 자료는 표1에 제시되어 있다. 이들은
첨가제로 구입된 그대로이며 화학적 구조가 알려진것은 순수한 것으로 화학
재료로써 구입한것이다. 광유인 기유와 상업용 엔진유에 관한 분석한 자료가
표2에 제시되어있다. 또 기유로써 순수한 탄화수소를 사용한 경우도 있다.

3. 시험결과와 토론

강철과 강철사이의 마찰과 마모에서 대표적인 첨가제들의 영향이 표3에 제시되어
있다. 마찰 관계자료는 정지마찰과 7.5m/s의 속도에서 운동마찰 (속도에 무관한
속도)에 관한것이다. 일반적으로 탄화수소의 경우에 기유는 운동마찰 보다 정지
마찰계수가 매우 큰 현상을 보여준다. 4-ball 마모직경은 기유A가 0.63mm로
비교적 크다. 첨가제는 마찰과 마모에서 서로 다른 효과를 갖는다. 마찰
감소제는 보통 정지 마찰계수를 감소시키기 위해서 오일에 첨가해준다. 표3에
있는 3개의 예는 정지마찰계수를 감소시키는데 모두 효과적이거나 운동
마찰계수에는 별로 효과가 없었다. 다른 한편으로 세가지 마찰 감소제는
마모감소 능력에서 서로가 매우 다르다.

즉 didodecyl phosphate (DPP)는 매우 효과적인 내마모제이나 올레인산 (oleic
acid)는 매우 제한된 효과만을 갖는다. 그에 비해서 내마모 첨가제인 ZDP와
tricresyl phosphate (TCP)는 마찰계수에는 영향을 미치지 않고 마모를 상당히
감소시켜 주었다. 극압첨가제(EP)는 15kg 하중에서는 마모감소에서 내마모
첨가제 보다 덜 효과적이었다. 그러나 Chlorinated wax (cl wax)는 정지나 운동
마찰계수를 크게 감소시켜 주었지만 dibenzyl disulphide (DBDS)는 정지 마찰을

표 1. 첨가제와 그 성분분석 결과

Code name	Nominal composition	Use	Cl	N	P	S	Ba	Ca	Mg	Na	Zn
ZDP - A	Zinc dialkylidithiophosphate	Antiwear	-	-	8.0	16.5	-	-	-	-	8.3
ZDP - B	Zinc diaryldithiophosphate	Antiwear	-	-	2.8	5.9	-	-	-	-	3.2
DAP	Didodecyl acid phosphate	Antiwear	-	-	10.1	-	-	-	-	-	-
TCP	Tricresyl phosphate	Antiwear	-	-	9.5	-	-	-	-	-	-
BSB	Basic barium sulphonate (TBN=45) (BaOH)	Detergent	-	-	-	2.6	12.0	-	-	-	-
Ba Sulph.	Barium sulphonate (TBN=160) (CO ₂)	Detergent	-	-	-	ND	22.8	-	-	-	-
Ca Sulph.	Calcium sulphonate (TBN=323)	Detergent	-	-	-	2.1	-	10.8	-	-	-
Mg Sulph. A	Magnesium sulphonate (TBN=288)	Detergent	-	-	-	2.1	-	-	7.3	-	-
Mg Sulph. B	Magnesium sulphonate (TBN=400)	Detergent	-	-	-	ND	-	-	9.3	-	-
Na Sulph.	Sodium sulphonate (TBN=440)	Detergent	-	-	-	ND	-	-	-	19.5	-
CIWax	Succinimide (TBN=5)	Dispersant	-	2.1	-	-	-	-	-	-	-
DBDS	Chlorinated wax	EP	41	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dibenzyl disulphide	EP	-	-	-	26	-	-	-	-	-
	Sulphurized terpene	EP	-	-	-	42	-	-	-	-	-
DDP	Didodecyl phosphite	Friction modifier	-	-	7.4	-	-	-	-	-	-
Diamine	Oleyl 1,3 propylene diamine	Friction modifier	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-
	Oleic acid	Friction modifier	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PMA	Polymethyl methacrylate Mol wt = 560,000	VI Improver	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Others			-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnN	Laurel amine		-	7.6	-	-	-	-	-	-	-
	Zinc naphthenate		-	-	-	-	-	-	-	-	8.0

* ND - Not determined

표 2. 시험 오일 분석

Properties	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D
	Highly refined naphthenic base oil	As distilled naphthenic base oil	Paraffinic base oil	Fully compounded engine oil
Viscosity at 93°C	2.45	4.46	9.0	11.4
38°C	10.03	34.9	77.0	105.8
VI	45	0	90	95
Hydrocarbon type analyses (ndm)				
C _P	49	44	ND	ND
C _N	49	38	ND	ND
C _A	2	18	ND	ND
Elemental analysis, Mass %				
S	0.02	0.25	0.07	0.35
P	-	-	-	0.12
Ca	-	-	-	0.25
Zn	-	-	-	0.14

ND = No data

표 3. 미찰 마모에 대한 첨가제의 영향

Additive	Coefficient of friction, ^(a)		Wear scar diam., ^(b) mm
	μ_s	μ_s (2.5 m/s)	
None (Base oil A)	0.074	0.049	0.63
<i>Friction modifiers</i>			
+ 1% Oleic acid	0.035	0.042	0.44
+ 1% Diamine	0.039	0.046	0.33
+ 1% DDP	0.033	0.040	0.29
<i>Antiwear</i>			
+ 2% ZDP A	0.069	0.055	0.24
+ 2% TCP	0.070	0.053	0.26
<i>EP agents</i>			
+ 2.5% Cl wax	0.028	0.024	0.39
+ 2% DBDS	0.081	0.047	0.42
<i>Detergents</i>			
+ 2% BSB	0.154	0.046	0.65
+ 3% Ca sulph.	0.105	0.051	0.43
<i>VI improver</i>			
+ 3% PMA	0.071	0.051	0.55

^(a) 2.76 GPa load and 93°C

^(b) 15 kg load, 93°C and 1500 r/min

높여줄뿐 운동마찰에는 별로 큰 영향을 미치지 않는다.

basic barium sulphate (BSB)와 calcium sulphate (Ca sulph)로 대표될 수 있는 청정제는 운동마찰에는 영향을 미치지 않고 정지 마찰계수를 증가시켰다. 내미모성에서 Ca Sulph의 효과는 약간 이로움을 주나 BSB는 효과가 없었다. 그에 비해서 오일 전체의 성질에 영향을 주는 점도 지수 향상제의 첨가는 마찰이나 마모에 영향을 미치지 않았다. 따라서 마찰이나 마모는 적절한 첨가제 선정에 의해 감소시킬 수 있지만 같은 첨가제도 변속기에서처럼 마찰을 증가시켜주는데 효과적인 운동마찰을 증가시켜 주는것은 발견되지 않았다. 그러나 높은 운동마찰은 프라이머리 나프타닉 탄소를 포함한 탄화수소계 기유를 선정하므로 얻어질 수 있다.

4. 마찰에서 첨가제 상호작용의 영향

마찰에서 첨가제 상호작용의 영향을 살펴보기 위해서 여러쌍의 첨가제가 다음과 같은 방법으로 평가되었다.

단계 I. 시험베어링을 ZDP-A나 Cl wax 같은 내미모나 극압 첨가제를 혼합한 오일을 사용하여 길들이기를 한후 평형마찰값을 결정하였다.

단계 II. 1단계에 의해 시험한 베어링을 사용하고 시험오일을 DDP같은 선정된 마찰 완화제만을 포함한 오일로 교환한다. 시험은 마찰면에서 1단계의 첨가제가 2단계 첨가제에 의해 피막이 바뀌어질 수 있는지를 결정하기 위해 새로운 마찰 평형치에 도달될 때까지 계속하였다.

단계 III. 2단계 시험한 베어링을 사용하여 1단계 시험을 다시 실시 함으로써 2단계에 사용된 마찰완화제의 존재에 얼마큼 영향을 받는지 조사되었다.

단계 IV. 새 베어링으로 1단계와 2단계에 사용된 첨가제 쌍을 미리 섞고 시험하여 첨가제를 따로 혹은 서로 교환하여 사용한 경우와 어떤 차이가 나타나는지 살펴보았다. 마찰 측정결과를 보충해 주기위해 시험된 베어링의 마찰된 면을 x-ray fluorescence와 전자현미경 방법으로 조사하고 표면 피막의 성분이나 표면형상이 마찰과 같은 방법으로 영향을 받는지 살펴보았다.

두쌍의 첨가제 (Cl wax + DDP와 ZSP - DDP)에 대한 마찰관계 자료가 그림2와

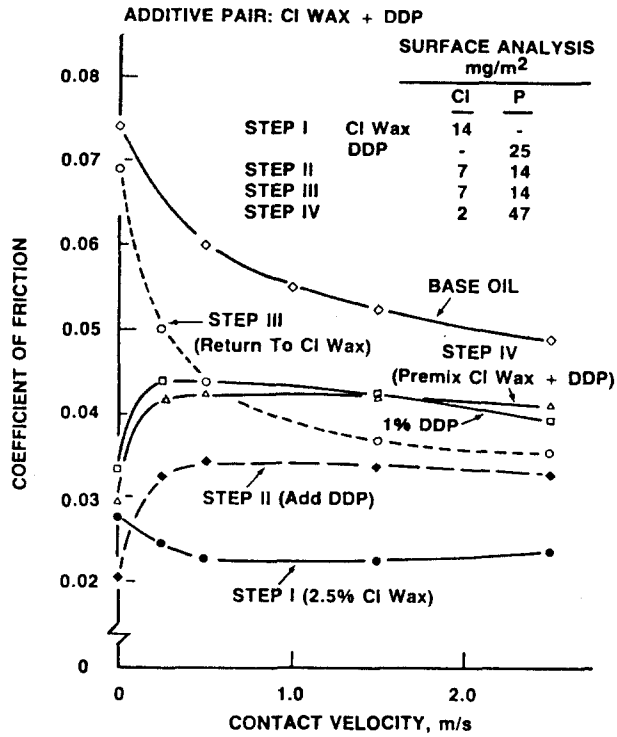


그림2. 마찰과 표면 피막 형성에 대한 첨가제 종류와 상호작용

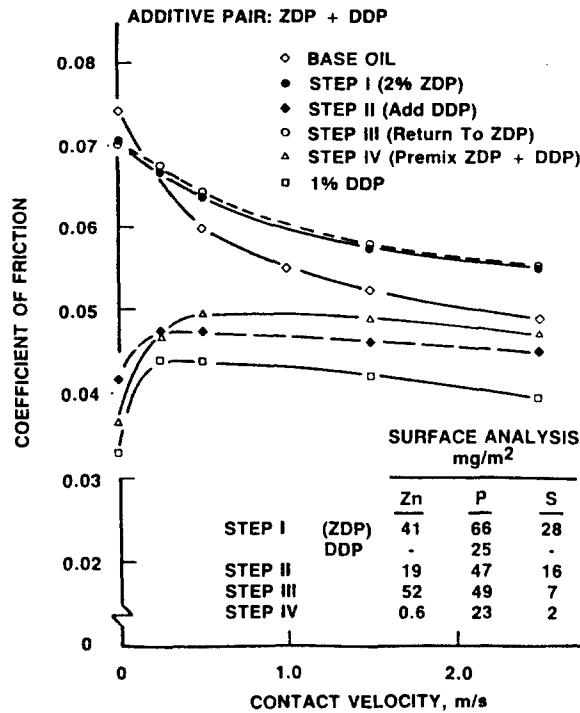


그림3. 마찰과 표면 피막 형성에 대한 첨가제 종류와 상호작용

3에서 보여준다. CI wax와 DDP는 정지 및 운동마찰계수를 그림2와 같이 낮게 해준다. 그러나 전자가 운동마찰을 낮추는데 더 효과적이었다. DDP가 CI wax(2단계)로 길들이기틀한 베어링에 첨가되면 정지 마찰계수는 더 감소되나 운동마찰계수는 두 첨가제를 별도로 시험한 경우의 중간값을 갖는다. 그림2에 제시된 2단계에 대한 표면분석은 DDP로부터 유도된것의 일부성분중 염소의 상당량이 치환된 상태에서 두가지 성분이 모두 피막으로 형성 되어있음을 보여준다. 시험베어링을 다시 CI wax(3단계)에서 시험할때 DDP의 잔류효과는 운동 마찰을 지배하는데 충분하였다. 그와 대조적으로 정지 마찰계수는 기유 자체와 비슷하였으나 2단계 표면 분석 결과와는 거의 변화가 없었다. CI wax와 DDP를 미리 섞었을때 마찰 특성은 DDP자체만을 넣은 경우와 거의 같았다. 즉 표면에 동시에 접촉하게 한다면 DDP가 흡착이나 반응의 모든 역할을 독점 하는것으로 보인다. 첨가제 쌍을 ZDP-A와 DDP로 한 경우 그림3과 같이 다른 현상이 나타났다. ZDP 자체는 기유에 비해 마찰에는 별로 영향이 없으나 표면 분석에 의하면 상당히 두꺼운 피막이 형성된 것으로 나타났다. DDP를 첨가 하였을때 (2단계)나 ZDP와 DDP를 미리 섞었을 경우에 (4단계) 마찰계수 곡선은 DDP의 역할이 가장 많이 하였고 2단계에서는 두 첨가제가 같은 역할을 갖는다. 베어링을 ZDP (3단계)가 있는 경우에 다시 시험하면 마찰계수는 ZDP 자체만 있는 경우로 되 돌아오고 3단계의 표면에서 인이나 아연은 1단계의 경우에 접근한다. 이들 연구에서 한가지 이상의 첨가제를 사용하면 첨가제끼리의 상호작용이 있을 뿐아니라 첨가의 방법이나 순서가 최종 결과에 영향을 미치고 있음을 보여준다. 두기지를 미리 섞을 경우 극성을 갖인 첨가제 (oleic acid, oleyl diamine, didodecyl acid phosphate 등)가 정지 및 운동마찰을 지배하고 같은 극성을 갖는 네미모제나 극압첨가제를 넣고 길들이기틀 한 후 시험한 경우에는 극성 첨가제는 영향이 매우 작아지고 단지 정지 마찰계수에나 약간의 영향을 미칠 뿐이다. 따라서 표면반응에 관련된 화학 반응에서 극성 첨가제를 첨가한 경우에는 상호간에 매우 밀접한 관련을 갖고 있는것으로 보인다. 4개의 극성 첨가제가 비록 표면에 달라붙는 방법이 물리적 흡착 (diamine)에서 화학반응 (acid phosphate)까지 다양하지만 비슷한 현상을 갖는것은 흥미있는 일이다.

이것은 이들 극성 분자에서 수산화탄소의 부분이 마찰에 필수적인 역할을 하고있는 부수적인 존재이다. 시험한 베어링 표면에 관한 전자현미경 조사에 의하면 운동이나 정지마찰과 표면형상 사이에는 어떤 상호관계를 찾아볼 수 없었다.

표면에서 발견된 여러원소의 양을 전체 오일에 존재하는 양과 비교하면 비교숫자에서 염소가 1, 황 9, 아연 30이고 인은 40이었다. 이 순서는 첨가제의 숫자에 대해 비교적 일정하였다. 황에 비해서 인의 경우 분명히 큰 표면활동이 내마모성질에서 인이 더 우수함에 대한 설명이 될 수 있고 또한 피막의 형성에서 물리적 성질 역시 중요함을 보여준다.

5. 마모에서 첨가제의 상호작용에 의한 영향

ZDP-A의 내마모성능에 관해 몇개의 선택된 첨가제 영향은 그림4에 제시되어있다. 기유에 ZDP만을 첨가한 경우 WSD는 기유의 경우 0.54 - 0.63 mm 범위에서 0.1% ZDP를 첨가한 경우 0.25mm까지 낮아진다. 매우 낮은 ZDP 농도의 경우 마모가 약간 증가하는 것은 제한된 범위까지 마모를 감소시킬 수 있는 극성을 갖인 기유의 산화물 형성을 ZDP와 시험할때 WSD는 ZDP가 낮은 농도에서 기유의 범위까지 증가하고 ZDP의 농도를 높인 경우에는 ZDP만 넣은 경우와 같은 WSD를 보여주었다. 그러한 첨가제의 예가 oleic acid나 succinimide이고 DBDS, CI wax나 청정제 같은 다른 첨가제의 경우 마모 직경 크기가 기유의 값에 도달할때까지 ZDP의 농축이 즉시 생기지 않는다. 제2 첨가제 시험의 경우 낮은 마모에 도달하기 위해 요구되는 ZDP의 농도는 ZDP 자체만 넣는 경우보다 더 높았고 그 값은 제2의 첨가제에 따라 달랐다. 그림4의 마모 자료는 ZDP가 다른 제2의 첨가제와 경쟁에서 성공하더라도 그 농도는 백배 이상의 차이를 갖는다. 이러한 상호작용에서 어떤 원인으로 ZDP의 마찰 마모특성에 영향을 미치느냐?의 질문에서 하나의 가능성은 제2첨가제가 전체 오일에서 일어나는 특성으로 인해 ZDP의 영향을 제한하는 것이다. ZDP가 내마모 물질을 형성하기 위해서 분해되고 분해물질로 변화되는 비율에 관계가 있을 수 있다. 또 다른 가능성은 마찰면에서 제2 첨가제와 ZDP의 분해물질 사이에 경쟁이 생기는 것일런지 모른다. 따라서

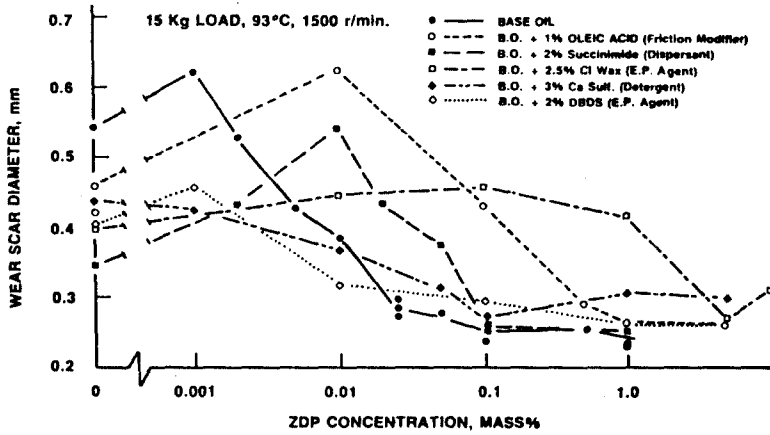


그림4. ZDP의 내마모 성능에서 2차 첨가제의 영향

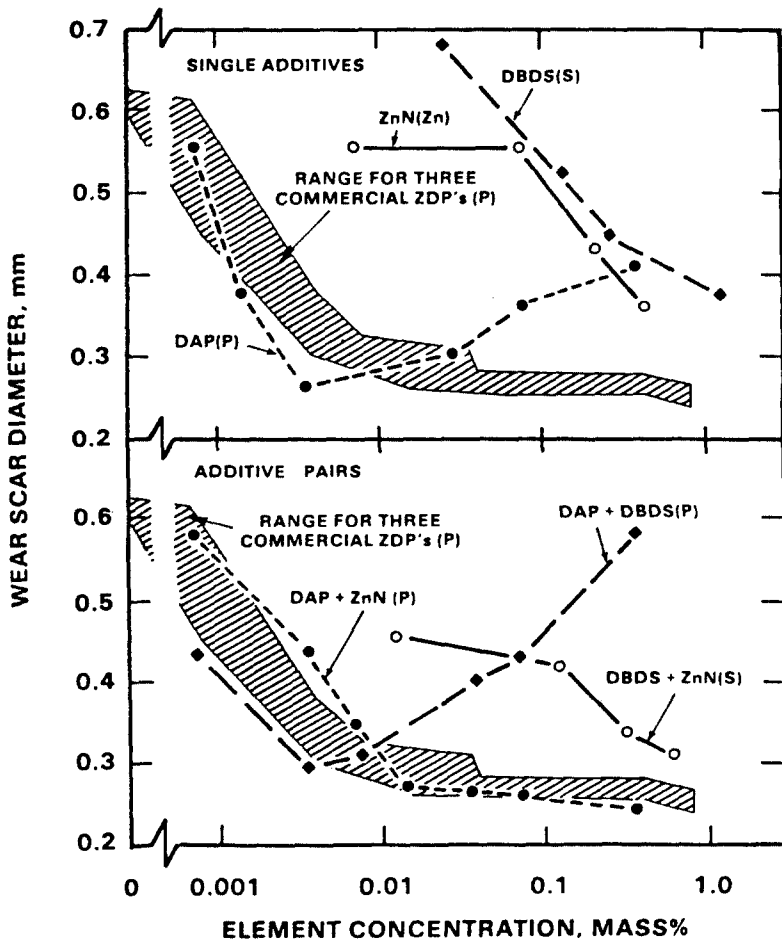


그림5. 상업용 세가지 ZDP에 비교한 첨가제의 내마모 성능

ZDP의 메카니즘에 관해 자세히 살펴보는것은 매우 중요하다.

6. ZDP의 메카니즘 연구

ZDP에 의해 내 마모 표면 피막 형성에 관계있는 혼합물을 구분하여 정의하기 위하여 가능한 ZDP의 분해물 구성에 중요한 내마모 원소 (인, 황, 아연)중 하나만 포함한 유용성 첨가제를 평가하였다. 이 첨가제는 날개나 쌍으로 시험하였고 전형적인 ZDP의 성분을 복제하는데 어떤 원소나 원소의 배합이 요구되는지 결정하였다.

그림5에서 보듯이 각각의 첨가제 원소, didodecyl acid phosphate (DAP)같은 인, dibenzyl disulphide (DBDS)같은 황이나 Zinc naphthenate (ZnN)같은 아연중 어떤것도 전 농도범위에 걸쳐서 ZDP와 상응할 수 있는 내마모 특성을 갖지 않았다. acid phosphate (인산염)가 높은 인의 농도에서도 ZDP는 계속 효과적으로 작용 (낮은 WSD)하였으나 acid phosphate는 부식에 의해 매우 크게 증가하였다.

phosphorus 농도에 대한 WSD의 곡선은 acid phosphate에 대해 다른 인의 첨가제 TCP나 DDP에 대해서 얻은것과 비슷하였고 마모를 최소화 하기위해 더 높은 인의 농도가 필요하였다. 황을 포함한 다른 화합물도 DBDS와 비슷한 결과를 보여주었다. 이들 첨가제를 쌍으로 넣어 시험하였을때 acid phosphate와 zinc naphthenate (DAP + ZnN)을 혼합시킨 경우 전 농도에 걸쳐 ZDP의 결과와 거의 같이 나타났다. 그러나 DAP 자체와 비교해서 낮은 인의 농도인 경우 내마모 효과의 손실이 있었다. 다른 한편으로 acid phosphate와 dibenzyl disulphide (DAP + DBDS)는 DAP 자체와 비슷한 결과를 보여주었고 dibenzyl disulphide 와 zinc naphthenate (DBDS + ZnN)을 합한것은 ZDP보다 효과가 낮았다. 이들 자료는 화발한 내마모 물질이 acid phosphate이고 아연 화합물이 최소 마모나 부식을 위해 요구되는 인의 농도를 제한시켜 주는것으로 생각된다. acid phosphates의 내마모 성질은 연쇄길이와 분자중의 유기 그룹의 분자 모양에 관련되어 있다. 마찬가지로 아연 화합물의 효과는 혼합시 농도와 모산의 강도에 달려있다. ZDP의 분해 방법을 살펴보기 위해서 ZDP를 포함하여 만든 오일을 유리 그릇에 넣고

177°C로 가열하여 일정시간을 보낸후 오일 성분의 변화를 적외선 분광기로 분석하였다. 그 결과가 그림6에 제시되어 있고 ZDP들의 초기 분해 물질이 olefin이거나 혹은 mercaptans임을 알 수 있었다. 이들이 시험온도에서 기화하는 물질이므로 그들 형성에 기인한 압력상승은 기대되는 현상이다. ZDP-A에 관한 그림6에서 와 같이 압력상승은 유리그릇에서 시행한 ZDP 분해 실험과 같은 조건에서 용기실험에 의해 측정되었다. 압력 관계 자료는 압력이 급작스럽게 증가되다가 시험시간이 오래 됨에 따라 점차 감소하는 초기 유도기간을 갖고 있음을 암시한다. 시험된 오일의 적외선 분광분석에 의하면 ZDP-A의 전체 오일 분해는 유도기간이 끝날때에 시작하고 177°C에서 300분이 지난후에 실질적으로 끝냄을 보여준다. 유도기간 동안 몇개의 새로운 적외선 피크치가 유도기간의 끝 부분에서 침전물 형성과 함께 나타났다. 표면을 지배하는 주요 원소는 아연과 인이고 황은 매우 작은 양만이 있었다. 제2 첨가제가 혼합시에 같이 섞인다면 많은 변화가 생겼다. ZDP-A에 1% oleic산을 첨기하면 유도시간이나 피크 압력시간은 감소하였다. 적외선 분광에 의하면 오레익 산의 농도는 ZDP 와 같이 감소하고 에스테르가 형성됨을 보여준다. 이 관찰에서 oleic산이 단순히 PH를 지배하기 보다는 분해 반응에 활발히 작용함을 암시한다. oleic 산은 표면에서 발견되는 인이나 아연에 거의 영향을 미치지 않고 황의 양을 감소시켰다. Overbased magnesium sulphonate 청정제 (TBN=300)를 첨가한 경우는 매우 다르다. 청정제가 있는 경우 ZDP-A의 분해는 매우 지연되었고 분해되었을때 분해 물질이 오일속에 X 화합물로 분산되어 남아있으며 석출은 되지 않았다. 유도기간중 압력 손실은 X 화합물 형성에서 산소가 소모됨을 암시하고 유도기간이 끝난후에 ZDP 만 들어있는 경우에서보다 높은 수준으로 압력이 증가하였다. 산을 내는 ZDP 분해물질을 청정제에 의해 중성화 함으로써 표면피막의 형성이 감소된것 같다. ZDP 분해물의 중성화의 중요성을 더 조사하기 위하여 1차 amine을 2차 첨가제로 첨기한 결과를 연구하였다. 그림 7의 위그림에서 미모는 amine 의 농도가 임계치에 도달될때까지 ZDP 자체만 있는 경우와 같은 낮은 값을 갖고 있음을 보여준다. 그리고 나서 미모는 amine만 있는 경우와 같은 값으로 급격히 증가하였다. 3가지 더 시험한 경우 (1 - 3.5% : ZDP) 전이는 amine의 농도가 1몰당 ZDP 2몰을 초과할때 일어남을 알 수 있었다.

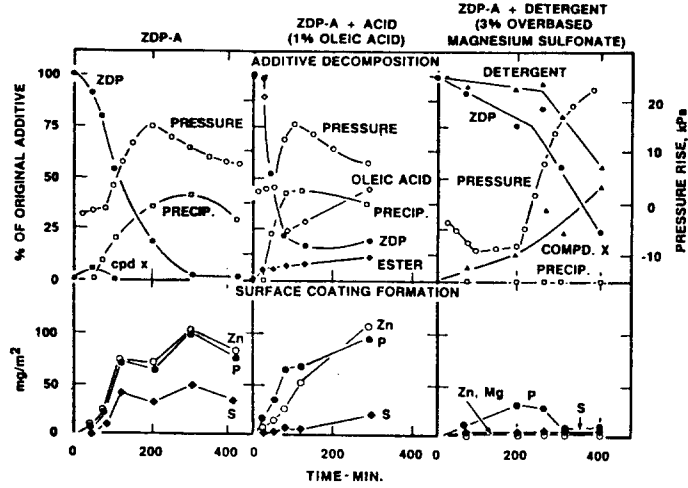


그림 6. ZDP-A의 분해 특성에서 2차 첨가제의 영향

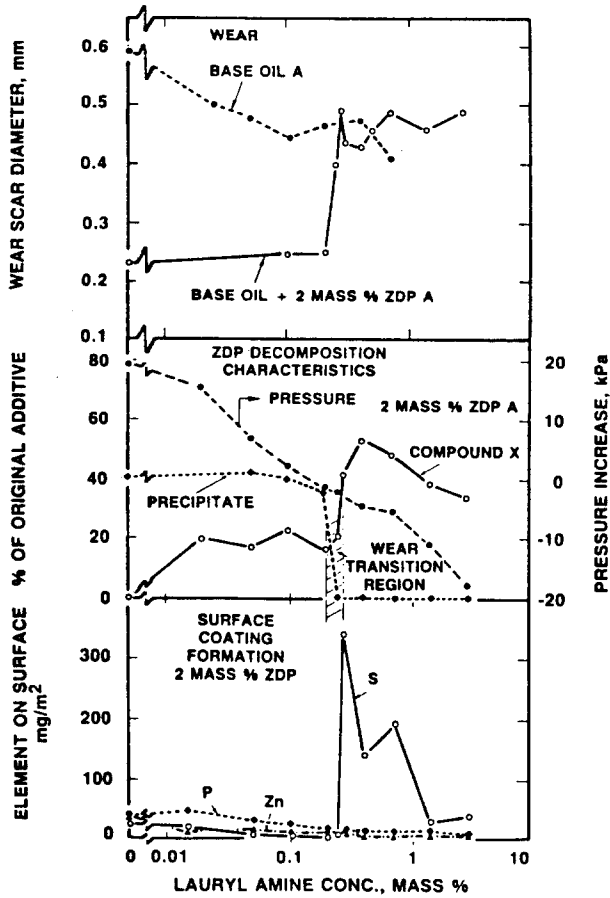


그림 7. Lauryl amine의 농도에 대한 영향

전이현상을 이해하기 위해 그림6의 경우와 비슷하게 ZDP를 분해하였다. 압력상승, 석출형성과 50% ZDP 분해와 일치하는 X 화합물 형성관계를 그림7의 중간에 amine 농도의 함수로 그려보았다. 압력자료에 나타난것 같이 가스분해 생성물은 amine 농도의 증기에 따라 전이구역없이 계속하여 감소되었다. ZDP 분해가 50%되는 시간에 의해 나타나듯이 ZDP 분해율은 마모전이 구역과 차이가 없었다. 반대로 X 화합물과 석출은 전이구역에서 큰 변화를 보였고 낮은 마모는 높은 석출과 낮은 X 화합물 농도와 일치하였다.

그림7의 아래에 있는 표면 피막의 자료는 표면에 황의 갑작스런 증가가 미모직경 크기의 높은 증가와 일치함을 보여 주고있다. 그러나 전이점 이상의 amine 농도에서 표면에 있는 황이 감소하고 아민이 과도하게 존재하면 아민이 황의 마찰면 도달(접촉)을 억제시킬 수 있음을 암시한다. 다른 한편으로 인이나 이연은 마모 전이구역에서 큰 변화없이 아민의 증가와 함께 일관되게 감소함을 보여주었다.

7. 디젤검댕의 영향

엔진오일에서 디젤검댕의 존재는 엔진 마모를 촉진시킨다. 마모에서 디젤 검댕의 효과에 대한 예가 그림8에서 4-ball에 의해 제시되어 있다. 여기에서 오일질량의 2% 청정제와 2%의 검댕을 넣으면 0.1%의 ZDP를 넣은 경우 얻는 WSD 0.3mm를 얻기위해 ZDP를 백배인 10%까지 증가시켜야 함을 알 수 있다. WSD 0.3mm에 도달하는데 필요한 ZDP농도는 검댕을 갖는 샘플에서 ZDP의 요구량으로 정의되고 8p s탄소로 보고 하기로 한다.

마모에서 검댕의 효과를 설명하는데 제시되는 이론은 검댕이 내마모성 물질이 마찰면에서 내마모 피막을 형성하기 이전에 우선적으로 흡수한다는 것이다. 디젤엔진의 배기가스로부터 수집한 미립자들은 마모에 별로 영향을 미치지 않으나 엔진오일에서 수집한 디젤검댕은 상당한 영향을 미치고 미립자가 연소실을 떠나 엔진오일에 섞여있는것이 검댕이 마모에 미치는 주요한 요인임을 의미해 준다. 검댕효과의 크기는 엔진 부하에 따른 엔진작동 조건과 더 중요한것으로 배기가스의 재 순환율에 따라 크게 달라진다.

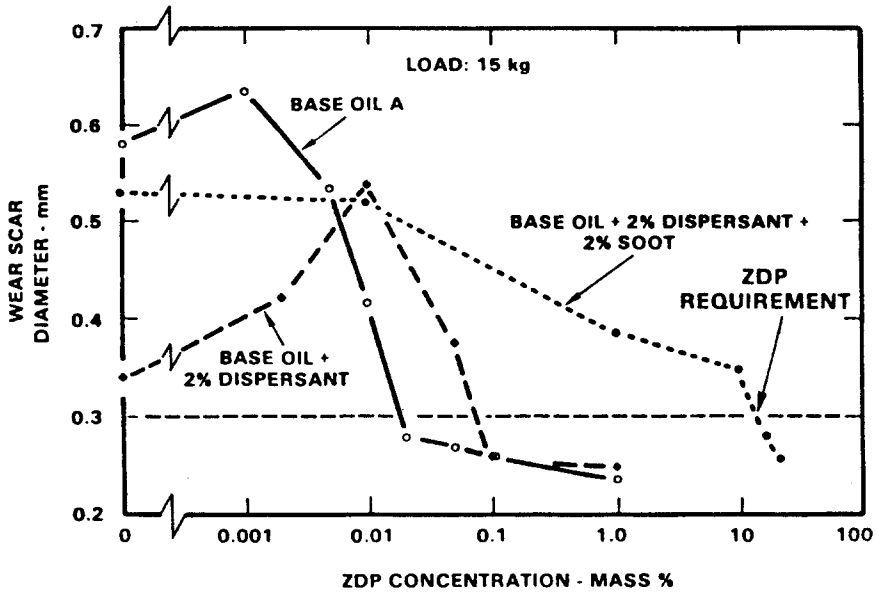


그림8. 4-ball 시험에서 검댕의 영향

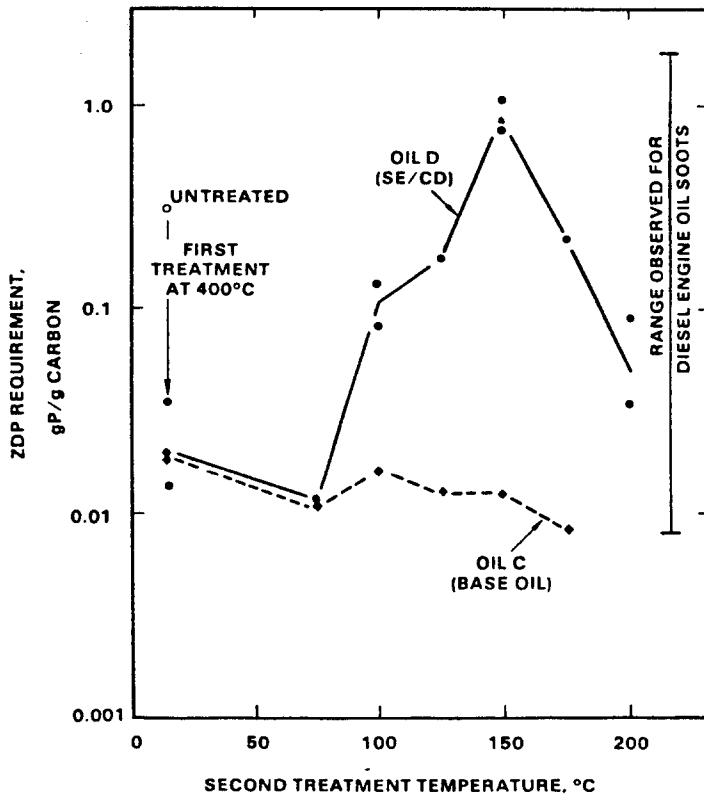


그림9. 크랭크 오일 온도에서 카본 블랙의 2차 처리 영향.

검댕이 마모를 촉진시키는 메카니즘을 더 잘 이해하기 위해 탄소로 인위적인 디젤 검댕을 만들어 시험하였고 이것은 실제 검댕과 거의 비슷하였다. 크랭크 오일의 대표적인 온도(75-200°C)와 연소실 대표온도 (200-1000°C)에서 생기는 탄소검댕을 다루지는 못하였고 사용된 오일로 부터 얻은것과 비슷하게 하였다. 이것은 크랭크 오일온도와 400°C에서 우선 처리하고 크랭크 오일 온도에서 2차 처리하여 합성검댕을 디젤 검댕과 같이 작용하도록 만들었다.

그림9에서 보여주듯이 만약 카본블랙이 400°C에서 처음 활성화 된다면 2차처리가 크랭크 오일 온도에서 할 경우 ZDP 요구량에 매우 큰 영향을 준다. 오른쪽 그림에서는 ZDP 요구범위가 작은 하중에서 생긴 디젤 엔진 오일검댕의 경우 낮아지고 높은 하중의 경우 높음을 나타낸것이다. 오일 D기 처리에 사용된 오일일때 디젤엔진 오일검댕을 위한 ZDP의 요구범위는 2차처리 온도에 따라 달라진다. 크랭크 오일 온도가 75°C인 경우는 낮은 부하에 대한 범위이고 150°C는 높은 부하의 범위에 있는 것이다. 오일 D는 엔진에서 높은 마모를 일으키는 오일로 알려져있다. 같은 절차로 평가하였을때 오일D보다 마모를 매우 적게 일으키는 경우 2차 처리를 같은 온도 범위에서 하였다 하더라도 ZDP 요구량은 매우적게 나타났다. 따라서 2단계 과정은 엔진시험과 같은 결과를 갖는것으로 볼 수 있다.

기유오일 C에 대한 커브가 혼합 엔진 오일 D와 비교한다면 첨가제 처리가 혼합오일에서 처리될 경우 카본 블랙에 대해 ZDP 요구량이 높아짐을 분명히 입증해 준다. 혼합엔진 오일이 바람직스럽지 못한 원인을 알아보기 위해서 일반적으로 엔진오일에서 주로 사용되는 첨가제를 평가하기 위한 시험을 실시하였다. 그림10에 제시되어 있듯이 청정제는 별개로 시험하였을 경우 가장 나쁜 영향을 미친다. 그러나 첨가제들과 함께 혼합된다면 aryl ZDP를 넣어 완전히 혼합한 경우 상호작용에 의해 ZDP를 가장 많이 요구하게 된다. 이 성분은 마모가 많은 엔진 오일 D와 비슷하다.

그림10에 나타났있는 제한된 자료는 별개의 첨가제에 대해서는 광범위하게 조사된 것이다. 그림11에서 보여주는것 처럼 좀더 넓은 범위에 대한 연구로 얻은 하나의 중요한 결론은 처리된 카본블랙의 ZDP요구량이 인공디젤 검댕을 만드는데 사용되는 금속 설퍼산의 TBN과 함수관계에 있다는것이다. 청정제 금속에 관해

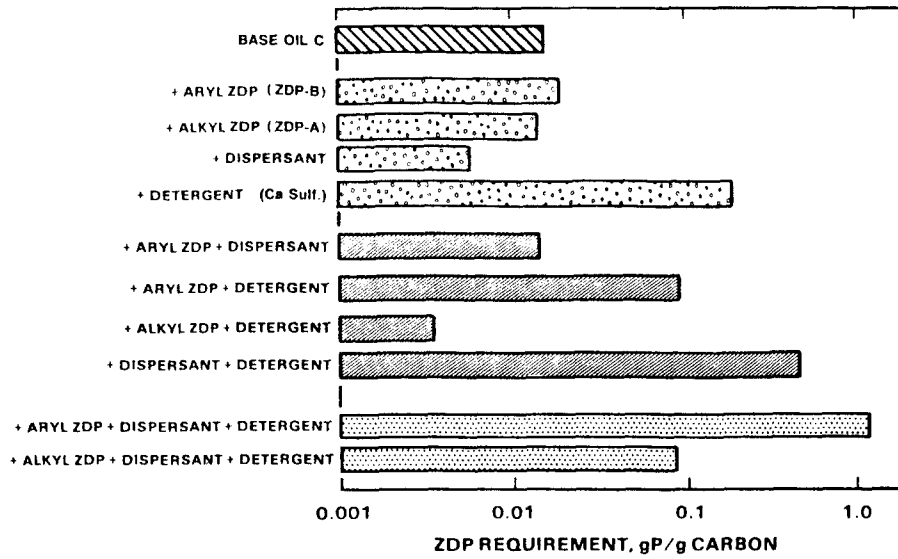


그림10. 400°C 150°C의 처리시 카본블랙과 ZDP 요구에 대한
오일 성분의 영향

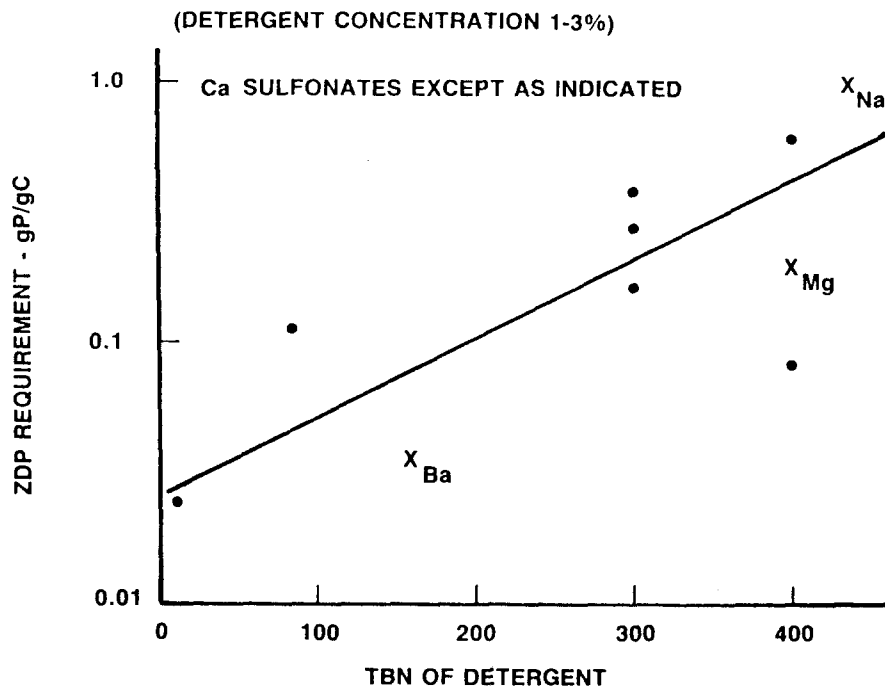


그림11. 인조 검댕에 대한 ZDP 요구와 청정제의 영향

인공 디젤검댕의 원소분석에서 탄소면에 청정제로부터 유도된 물질의 양은 1-2 분자층으로 overbasing된 양과 분명히 별개이다. 따라서 증가된 overbasing 설비산의 나쁜 영향을 없애기 위해서 ZDP 분해물질을 중화시키는데 가능한 몰당 알카리성의 잔류량은 더 많아야 하는 것처럼 보인다.

인조 디젤검댕에 대한 ZDP 요구량에 영향을 주는 또다른 요인은 그림12에 제시된 것과 같이 청정-분산제의 농도비이다. 낮은 마모율에 해당하는 1보다 큰 농도비를 갖는 경우 청정제와 분산제 사이에도 강한 상호작용을 하고 있음은 분명하다. 분산제도 염기 알카리성이므로 카본 블랙 표면에서 청정제와 경쟁을 할 것이다. 청정제에 대한 분산제의 비가 청정제 농도를 증가시키든지 분산제 농도를 감소시키든지간에 증가됨에 따라 카본 블랙의 표면에서 청정제의 농도는 증가되는 것으로 표면분석에 의해 관찰되었다. ZDP가 청정제보다 분산제와 더 강한 상호작용을 하기 때문에 그림12에 제시된 결과는 마모에서 유용한 분산제 농도의 영향을 반영하는 것이다.

8. 기유의 영향

자동차에 사용되는 엔진오일은 적당한 기유에 여러 첨가제를 혼합하여 만든 것이다. 전통적으로 기유의 선정은 주로 점도 산화 안정성과 최종혼합에 요구되는 탄성 중합체의 확대 특성에 의해 결정되어 왔다. 내마모 성질이 아닌 마찰 마모 특성과 EP 첨가제는 기유의 선택에 의해 상당히 달라질 수 있다. 마찰에 대한 실험이 그림13에 주어져 있고 고도의 정제 기유인 A에 상당히 많이 미침을 보여준다. 또한 염소와 황의 첨가제에 대해 운동 마찰 계수와 표면에서 발견되는 염소와 황의 양과는 상관관계를 갖는다. 반면에 첨가제 인은 분명히 상관관계가 없다.

같은 샘플에 대한 4-ball 시험결과를 표4에 제시하였다. 똑같은 결과로써 염소는 정제된 기유A에 영향을 더 미치고 반면에 황은 덜 정제한 기유 B에 더 영향을 미치며 인은 같은 결과를 갖는다.

보통 기유를 추가로 정제하면 두가지 주요 변화를 갖는다. 즉 방향족 탄소와 비수산화탄소 (S, N과 O 화합물)가 감소된다. 비록 덜 정제한 경우에도 비

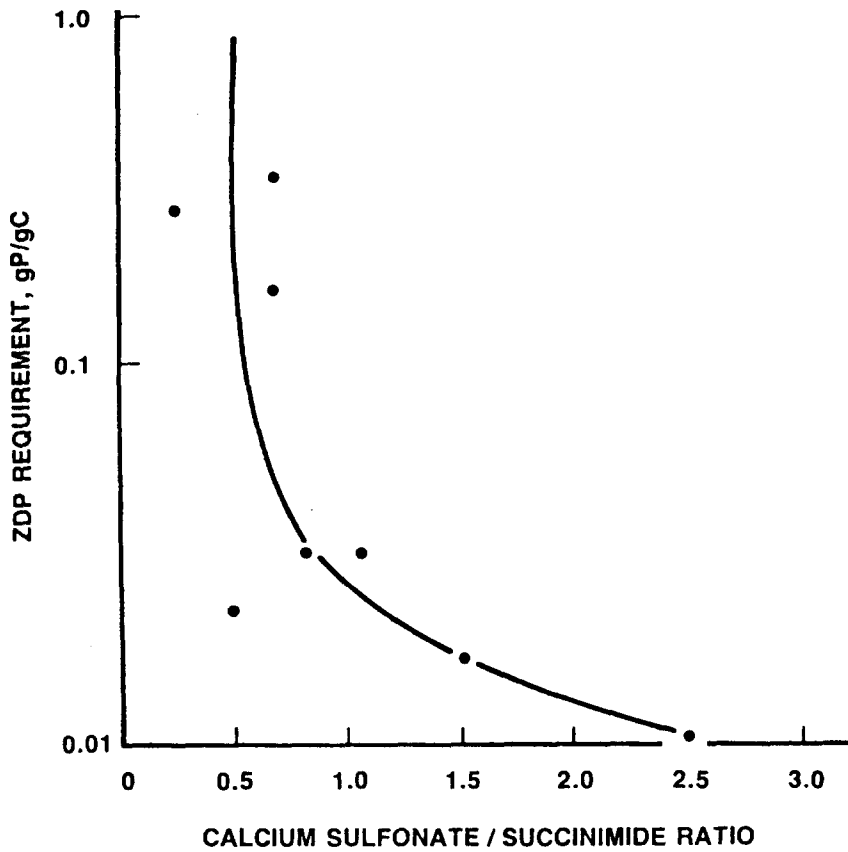


그림 12. 마모에서 설퍼산과 수시니마이드의 농도비에 대한 영향

표 4. 마모에서 기유의 정제 정도 영향

	Wear scar diameter, mm	
	Oil A Highly refined	Oil B As distilled
Base oil	0.63	0.62
+ 2.5% Chlor. wax	0.39	0.60
+ 2% DBDS	0.42	0.33
+ 2% Sulph. terp.	0.49	0.39
+ 1% DDP	0.29	0.30
+ 2% ZDP-A	0.26	0.26

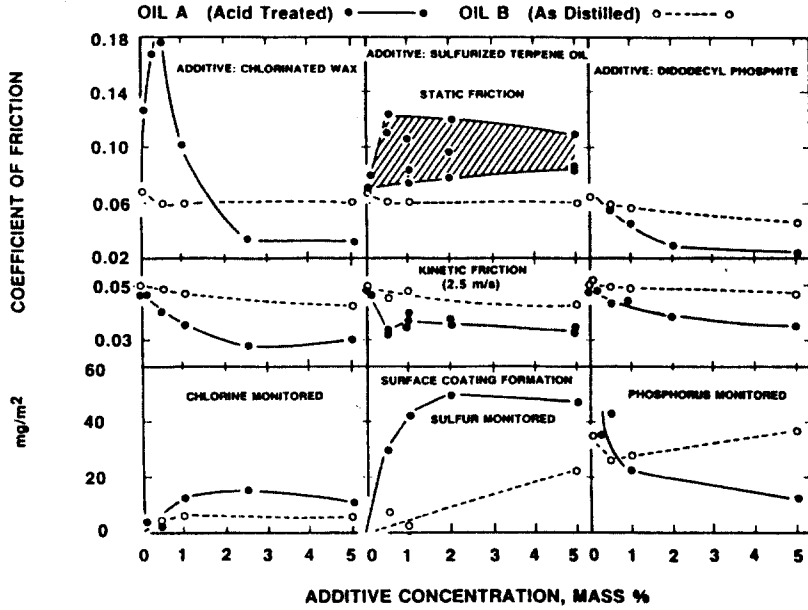


그림 13. 마찰과 표면 피막에서 기유정제의 영향

표 5. 정제에서 황, 산소, 질소의 화합물 비교

A. Products present in crude oil^(a)

Oxygen	Nitrogen	Sulphur
Naphthenic acids	Quinolines	Thiophenes
Phenols	Pyridines	Sulphides
Fatty acids	Pyrroles	Mercaptans
Resinous & asphaltic compounds ^(b)	Indoles	Disulphides
	Carbazoles	

B. Products formed during storage or use^(c)

Oxygen

- Esters
- Acids (naphthenic and fatty acids)
- Hydroxy acids
- Alcohols (primarily secondary alcohols)
- Ketones
- Aldehydes
- Peroxides
- Lactones

^(a) Sachanen ²²

^(b) Some contain sulphur as well.

^(c) Zuidema ²³

수산화탄소의 농도가 많은 편은 아니지만 비교적 낮은 비수산화탄소의 농도라도 표5에 열거된 대부분의 비 수산화탄소가 화학적으로 활성이므로 중요할 수 있다. 따라서 표5에 열거된 여러 종류의 대표적 화합물을 마찰에서 그들의 영향에 관해 평가하였다.

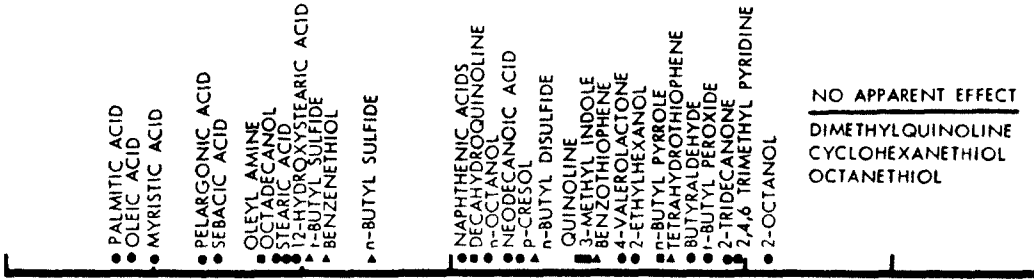
비교를 위한 하나의 기준은 정지마찰에서 CI wax, sulphurized terpene (황화 처리 시킨 테르핀) 이나 DDP의 영향을 상쇄시키는데 요구되는 비 수산화탄소의 농도이다. 여기에서 첨가제의 영향을 정지 마찰계수가 기유에 대한 것이든 비 수산화탄소를 첨가하여 결정된 값이든간에 더이상 증가시켜도 영향을 받지않을 경우에 상쇄된것으로 간주하였다. 이들 자료를 요약한것이 그림14에 제시되어 있다. - 비교를 쉽게 하기 위하여 첨가제로 혼합할때 활성분자 (S, Cl, P)당 첨가되는 비 수산화탄소의 분지량을 평면축에 표시하였다.

그림14에 나타낸 자료들은 세개의 첨가제가 첨가된 비 수산화탄소에 의해 똑같이 영향을 주지않고 CI wax가 가장 영향을 많이 주며 DDP가 가장적게 영향을 주고 있음을 보여준다. 비록 CI wax에 들어있는 가장 효과가 큰 비 수산화탄소와 황화처리된 토르핀 오일은 지방산과 oleyl amine 이고 이들 비 수산화탄소는 DDP와 혼합한 경우 거의 영향이 미치지 않았다. 그와 반대로 benzenethiol과 quinoline은 세가지 모든 경우 비슷한 농도에서 영향을 미치고 있었다. CI wax 혼합에서 가장 효과가 많은 sulphide나 octanethiol 같은 다른 황 화합물들은 나머지 두 가지와 혼합할 경우 거의 영향을 미치지 못하였다. pyrrole과 pyridine 같은 질소화합물은 세가지 첨가제와 거의 같은 정도로 영향을 미치나 CI wax의 혼합에서 가장 효과적이었다. 이 결과들은 덜 정제시킨 기유에서 발견되는 정도의 S, N이나 EP첨가제의 성능을 상당히 감소시키기에 충분함을 보여준다.

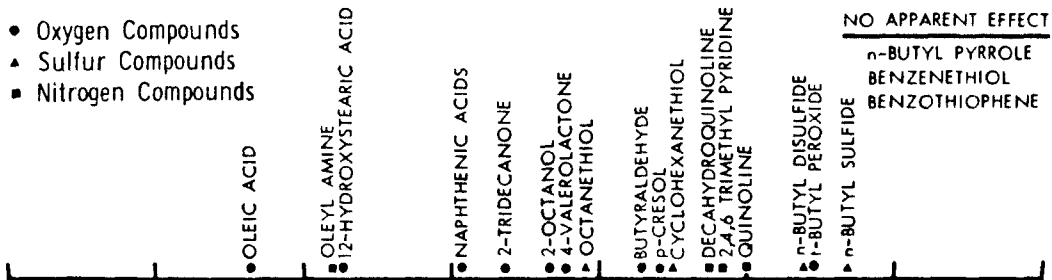
비슷한 연구가 기유의 수산화탄소형태에 의해 미치는 영향을 조사하기 위해 수행되었다. 세가지 순수한 수산화탄소에 관한 자료가 그림15에서 보여주고있다. 미찰과 표면피막 형성에서 세가지 첨가제의 효과는 방향족(isopropyl biphenyl)보다 파라핀계(squalane)나 나프텐계 (polycyclohexane)의 경우 일반적으로 더 컸다. 또 가장 큰 효과는 CIwax첨가제 에서 그리고 가장 적은 효과는 DDP에서 관찰되었다.

서로 다른 구조를 갖는 여러종류의 방향족 탄화수소의 경우 EP 첨가제 성능에서

Base Blend: 2.5% Chlorinated Wax in Oil A (Chlorine Decrease)



Base Blend: 1% Sulfurized Terpene Oil in Oil A (Sulfur Decrease)



Base Blend: 1% Didodecyl Phosphite in Oil A (Phosphorus Increase)

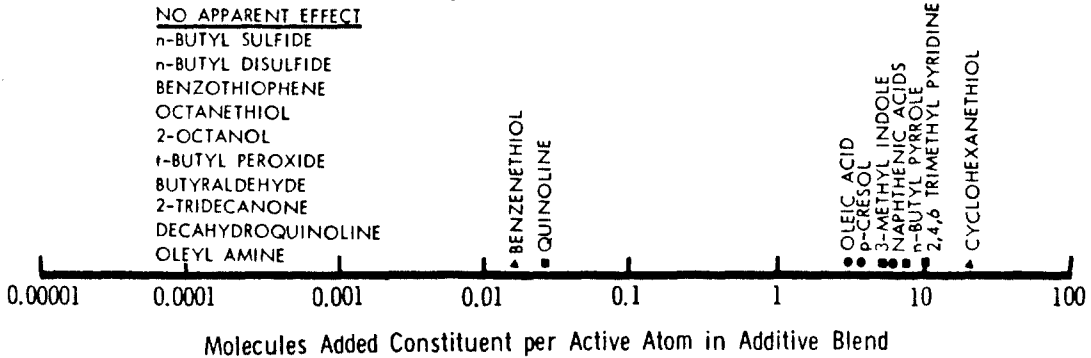


그림14. 정지 마찰에서 첨가제 영향을 상쇄하는데 요구되는 첨가성분의 농도

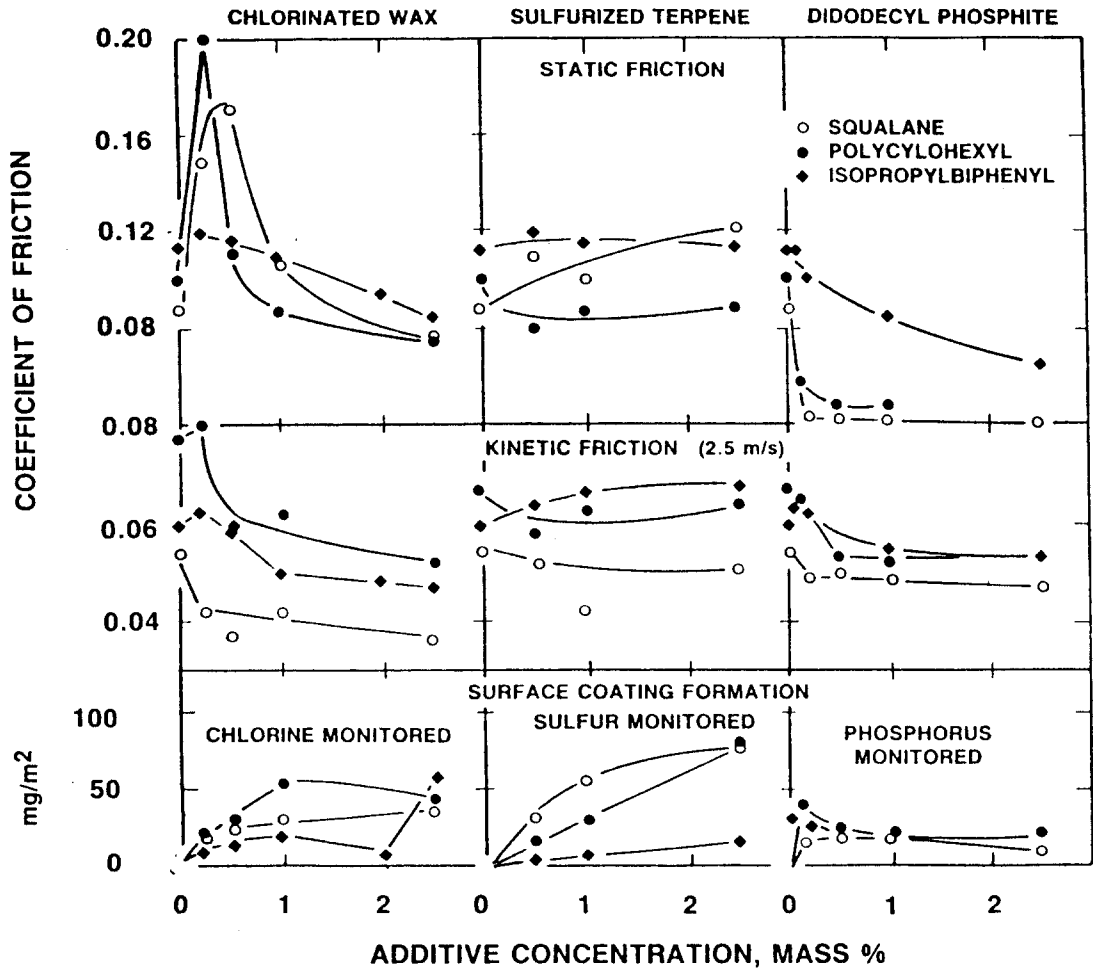


그림15. 첨가제 반응에서 기유의 영향

방향족 효과를 살펴보기 위해 평가해 보았다. 비록 방향족 구조에 대한 상당한 영향이 15% 이하의 방향족 농도에서 관찰되었지만 방향족의 순위는 산화 용이성 여부에 의해 나타났다. 산화가 쉽게되는 방향족 즉 tetralin 같은것은 극성을 갖는 불순물을 제거하기 위해서 silica gel에 의해 삼부시킨 후 즉시 평가되었을때 마찰의 영향은 tetralin이 공장에서 나온것을 사용하였을때보다 상당히 많이 감소되었다. 즉 첨가제 성능에서 방향족 탄화수소의 효과는 산을 내는 산화물을 형성하기 위한 방향족 수산화탄소의 산화에 따라 달라지게 된다.

9. 결론

마찰과 마모에 관한 연구에서 첨가제 상호반응에 관해 여러종류의 실험을 들었다. 상호반응에서 매우 중요한것은 ZDP 들의 내마모 성능을 감소시키는 제2의 첨가제에 의한 역효과이다. 이들 제2의 첨가제들이 내마모성능에 직접적으로 영향을 주리라 생각되는 ZDP의 분해율을 변경시켜 주지만 ZDP 분해율에 대한 제2의 첨가제의 영향과 최소 마모를 위해 요구되는 ZDP와 상호 연관성은 관찰되지 않았다. 이러한 변칙적인 현상은 두가지 원인에 의한 것으로 보인다. ZDP 분해를 지연시키는 기본적인 제2 첨가제의 경우 제2첨가제들은 오일에서 산을 내는 ZDP 분해물질의 일부를 중화시킬 것이다. 이현상이 같은 내마모성능을 위해 요구되는 ZDP의 양을 증가시키도록 ZDP의 효과를 감소시킬것이다. succinimides 나 aminc이 제2 첨가제인 경우 기유에서 복잡한 형성물이 ZDP의 농도를 감소시키는 다른 요인이 될 수도 있다. 다른 한편으로 ZDP의 분해를 가속화시키는 산을 내는 제2 첨가제들의 경우 제2 첨가제들은 마찰면에서 ZDP와 경쟁을 하게 되어 또다시 ZDP의 효과를 감소시켜준다.

인조검댕에 의한 연구에서 오일이 부유 고체를 포함할때 일어나는 상호반응에 관한 또 다른 원인을 제시해 준다. 활성탄소의 형태로 간주되는 디젤검댕은 표면 코팅에 필수적인 내마모 활성물질이 마찰면에 도달되기 이전에 선별적으로 흡착하는 것으로 보인다. 검댕이 ZDP 분해물을 흡착할뿐 아니라 overbased된 청정제의 일부를 흡착할 수 있다. 탄소 표면에서 이들 기본 첨가제는 오일에서 같은 염기성 첨가제보다 산을 내는 ZDP 분해 물질을 중화시키는데 더 효과적일 수

있다. sulphonate-succinimide의 비에 대한 효과에서 보여주듯이 검당면에 대한 분산제와 청정제의 상호 경쟁은 산을 내는 ZDP 분해물질을 중화시키기 위해 가능한 염기에 영향을 줄 수 있다.

지방산과 같이 마찰표면에서 물리적으로 흡착하는 미찰 조절제가 인산과 같이 화학적으로 흡착하는 것과 같은 효과를 갖고 있음을 마찰시험에서 볼 수 있었다. 내마모 코팅이 미리 형성된 표면에 또다른 코팅이 형성되는지 금속면에서 내마모 첨가제와 경쟁하는지는 잘 알 수 없었다. 기유에 관련된 연구에서 극성을 갖는 비 수산화탄소가 낮은 농도에서도 미찰에서 어떤 내마모성이나 EP 첨가제의 효과를 상쇄시키기에 충분할 수 있었다. 이것은 표면에서의 경쟁에 관련된 중요성을 의미한다.

참 고 문 헌

1. Kennerly, G.W., and Patterson, W.L., Jr., 'Kinetic Studies of Petroleum Antioxidants', *Ind. & Eng. Chem.*, **48**, 10, 1917-1921 (1956).
2. Ingold, K.U., 'Synergistic and Antagonistic Effects of Anti-Oxidants on a Hydrocarbon Oil', *J. Inst. Petrol.*, **47**, 456, 375-382 (1961).
3. Gallopoulos, N.E., and Murphy, C.K., 'Interactions Between a Zinc Dialkylphosphorodithioate and Lubricating Oil Dispersants', *ASLE Trans.*, **14**, 1, 1-7 (1971).
4. Dickert, J.J., Jr., and Rowe, C.N., 'The Thermal Decomposition of Metal O,O-Dialkylphosphorodithioates', *J. Organic Chem.*, **32**, 3, 647-653 (1967).
5. Rounds, F.G., 'Some Factors Affecting the Decomposition of Three Commercial Zinc Organodithiophosphates', *ASLE Trans.*, **18**, 2, 79-89 (1975).
6. Inoue, K., and Watanabe, H., 'Interactions of Engine Oil Additives', *ASLE Trans.*, **26**, 2, 189-199 (1983).
7. Silver, H.B., 'The Interaction Between Corrosion Inhibitors and Load Carrying Additives in Mineral Oil', *Tribology Int.*, 185-188 (1978).
8. Kapsa, Ph., Martin, J.M., Blanc, C., and Georges, J.M., 'Antiwear Mechanism of ZDDP in the Presence of Calcium Sulfonate Detergent', *ASME Trans. JOLT*, **103**, 486-496 (1981).
9. Bowden, F.P., and Tabor, D., *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford Press (1954).