한국윤활학회지(1991), 제 7권 제 1호
*Journal of KSLE(1991) Vol. 7, No. 1, pp.40~45*

# 미끄럼 및 구름접촉하에서 Dibutyl 3,5-di-t-Butyl 4-Hydroxy Benzyl Phosphonate의 마모성능에 관한 연구

**최웅수 · 한흥구 · 권오관**

한국과학기술연구원 기전연구부

# A Study on the Wear Performances of Dibutyl 3,5-di-t-Butyl 4-Hydroxy Benzyl Phosphonate under Sliding and Rolling Contacts

**U.S. Choi, H.G. Han and O.K. Kwon**

*Div. of Mechano-Electronics, KIST*

**Abstract**—Wear performances for dibutyl 3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl phosphonate (DBP) were invesitigated using the four ball test machine under sliding and also rolling contact conditions, and compared with ZDDP. DBP showed excellent antiwear performace compared with ZDDP under severe sliding contact. Also, DBP achieved a longer fatigue life than ZDDP under rolling contact conditions. The surface of the worn balls was observed using an optical microscope, and the wear derbis generated was measured using the Particle Quantifier (PQ).

## 1. 서 론

대부분의 윤활시스템들은 미끄럼 및 구름접촉하에서 작동되며 이들의 지속적이고 원활한 조업을 위해서 적절한 윤활제, 재질 및 환경조건 등의 요소선정들이 고려되고 있으나, 본 연구에서는 윤활제의 영향에 대해 조사하고자 하였다. 일반적으로 윤활시스템 내에서 마모를 감소시키기 위해 황, 염소, 인 등의 무기원소들이 함유되어 있는 극압 및 내마모 첨가제들이 사용되며, 이들 중 Zinc dialkyl dithio phosphate(ZDDP)는 1950년대 이후 개발된 이래 현재까지 광범위하게 사용되고 있으며, 이의 마모기구 및 성상에 관한 연구가 계속되어 왔다[1-8].

최근까지 윤활시스템에 적용되고 있는 모든 극압 및 내마모 첨가제들은 윤활접점에서의 화학반응 혹은 물리 · 화학적인 흡착반응에 의한 보호막 형성의 기능으로 계내에서 윤활성, 내마모성 및 극압성 등의 윤활성능을 증가시키고 있으며, 이 기능은 단지 형성된 보호막의 전단세기에 기인된다[9-12].

그러나 윤활조건이 가혹해짐에 따라 탄화수소로 구성되어 있는 윤활유의 열분해로 생성된 수소원자의 분자화 및 환원반응과 더불어 첨가제들의 열분해(pyrolysis) 현상에 의한 발열반응으로 접점에 형성된 보호막의 감쇠속도를 가속화시키며, 또한 분해생성물에 의한 금속의 부식현상을 초래하여 기계요소의 마모에 직접적인 원인이 되고 있다[12-14]. 따라서 기존의 첨가제로는 복잡 가혹해지는 윤활시스템의 마모를 방지하는데 근본적인 해결이 어려운 실정이다.

이러한 상황을 개선하기 위하여 새로운 윤활첨가제인 dialkyl 3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl phosphnates (DAP)가 합성되었으며, 이들의 내마모성이 조사되었다.

마모성능 시험 결과 DAP는 우수한 내마모성을 지녔으며, 이의 탄소고리 중 에틸기(DEP)와 부틸기(DBP)를 지닌 첨가제가 매우 우수한 내마모성을 나타내었다. 미끄럼 접촉하에서 DEP의 마모성능과 마모메카니즘의 연구에서 이의 작용메카니즘은 수소제거제(hydrogen scavenger) 기능과 보호막 형성의 두 기능(dual function)을 지닙은 이미 보고된 바 있다[15].

그러므로 본 연구에서는 실제 윤활시스템에 적용시키기 위한 기초자료로서 다양한 윤활시스템인 미끄럼 및 구름접촉하에서 DBP의 마모성능을 고찰하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험방법 및 시료

미끄럼 접촉하에서 첨가제의 내마모성을 조사하기 위해 4구 마모시험기(four-ball wear tester)가 사용되었으며, 시험조건은 ASTM D-2266[16]에 준하여 하중 392 N, 작동시간 1시간, 유온 30~150℃ 및 미끄럼속도 30~70 cm/sec로 변화시키면서 정지된 아래 3개 볼베어링의 마모흔적 직경(wear scar dia.)을 측정하였다. 그리고 구름접촉하에서도 4구 피로수명시험기(four-ball fatigue tester)를 사용하여 볼베어링의 피로수명(fatigue life)을 측정하였으며, 시험조건은 IP 300/82 방법[17]에 준하여 하중 600 kg, 회전속도 1500 rev/min 및 상온하에서 행하여 졌다. 시험평가는 피팅검지기(pitting detector)를 이용하여 상부볼베어링 표면의 초기 피팅(pitting)이 일어날 때까지의 시간이었다.

실험에 사용된 볼베어링과 레이스는 크롬강(EN31 steel)이며, 경도(Rc)는 64~66이었다. 기유로는 동점도 26.5 cst(40℃)인 SAE 10 파라핀계 광유를 사용하였으며, 첨가제들은 신 윤활첨가제 DBP와 시판용 S-ZDDP들로 이들의 마모성능을 비교 검토하였다.

마모성능 시험 후 광학현미경을 이용하여 마모된 볼 표면을 관찰하였으며, 윤활유에 함유된 마모입자는 Particle Quantifier(PQ)에 의해 정량분석되었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 미끄럼 접촉하에서의 마모성능

미끄럼 접촉하에서 첨가제들의 내마모성을 조사하기 위해 다양한 조건들을 변화시켰으며, 이의 결과들 Fig. 1~5에 도시하였다. Fig. 1은 ASTM D-2266 방법에 준해 DBP 농도변화에 따른 내마모성 결과를 나타내는 것으로 농도가 증가함에 따라 감소하여 0.75 wt% 이상에서는 거의 일정한 마모율을 보여주고 있다. 따라서 적정농도 0.75 wt% 하에서 유온, 미끄럼속도를 변화시키면서 ZDDP와의 마모성능을 비교 고찰하였다.

고온, 고속의 가혹한 윤활조건을 위하여 유온 30~150℃, 미끄럼속도 30~70 cm/sec를 변화시키면서 첨가제들의 마모성능을 조사하였다.

Fig. 2는 SAE 10, SAE 10+0.5 wt% ZDDP 및 SAE 10+0.75 wt% DBP 등 3개의 오일샘플들이 유온의 변화에 따른 내마모성을 나타내는 것으로 유온의 증가에 따라 마모는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 특히 첨가제가 함유되어 있지 않은 SAE 10기유는 매우 높은 마모율을 나타내고 있는 반면 첨가제가 함유되어 있는 2개의 오일샘플들은 이보다 낮은 마모율을 나타내고 있다. ZDDP와 DBP 첨가제의 경우 저온하에서의 내마모

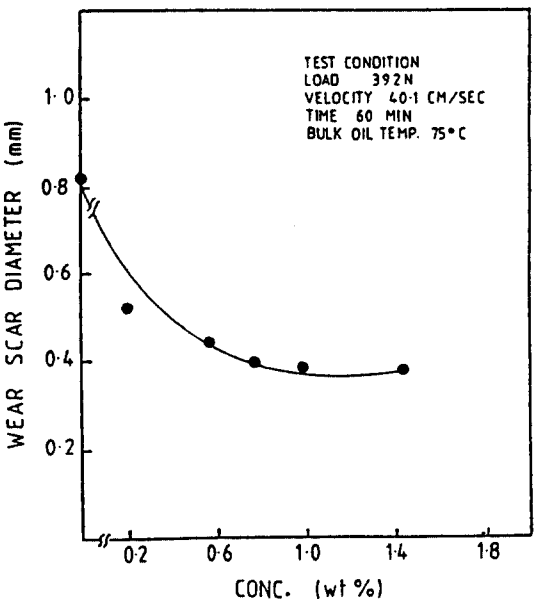



**Fig. 1. Effect of DBP conc. on wear performance.**

성은 거의 차이가 없으나 고온하에서는 매우 큰 차이를 보여주고 있다. 그 이유로서 기존 첨가제의 높은 마모율은 접점에서의 열적 불안정성에 기인된다고 사료된다.

Fig. 3, 4 및 5는 앞서 언급한 3개의 오일샘플들의 미끄럼속도의 변화에 따른 내마모성 결과를 도시한 것으로 75, 120℃ 및 150℃의 유온들은 변화시키면서 조사되었다. 첨가제가 함유되어 있지 않은 SAE 10 기유의 경우 각 유온하에서 미끄럼속도의 증가에 따라 경이한 마모(mild wear)에서 가혹한 마모(severe wear)의 천이영역이 발생되었으며, 이는 응착현상(seizure)이 일어남을 의미한다. 또한 유온의 증가에 따라 높은 마모율을 나타내고 있다. 이는 고온 고속의 가혹한 윤활조건하에서 접점에서의 윤활유의 열분해로 기인된 수소의 분자화 및 환원반응에 의한 발열반응으로 열적 불안정성에 기인된다.

ZDDP의 첨가시 SAE 10 기유에 비해 매우 낮은 마모율을 나타내고 있으며, 기유에서처럼 천이영역은 발생되고 있지 않으나 미끄럼속도와 유온의 증가에 따라 마모는 증가추세에 있다. 이는 윤활유의 열분해와 더불어 ZDDP의 열분해에 의한 반응열의 증가로 접점에서 형성된 보호막의 감쇠속도를 증가시키기 때문으로 사료된다. 이와는 달리 DBP의 경우 미끄럼속도와 유온의 증가에 따라 일정한 마모율을 나타내고 있다.

이러한 경향은 기보고된 바 있는 DEP와 같은 작용메카니즘인 수소제거제 기능에 의해 보호막의 감쇠를 방지시키기 때문으로 해석되어 진다[15].

3-1-1. 마모표면 관찰

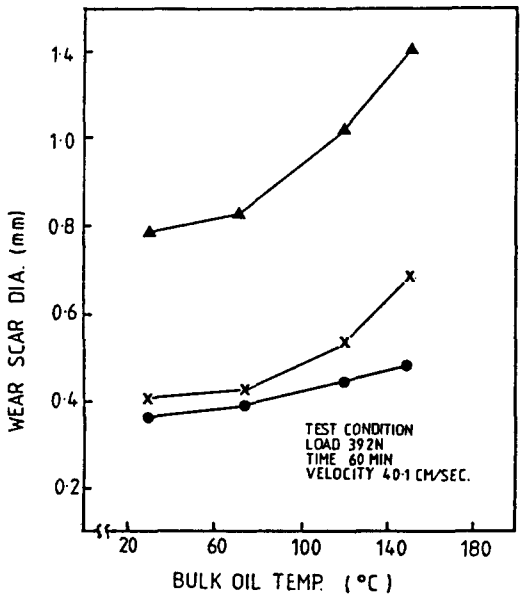



**Fig. 2. Effect of bulk oil temp on wear performance.**
▲ : Base oil, × : 0.5 wt% ZDDP, ● : 0.75 wt% DBP

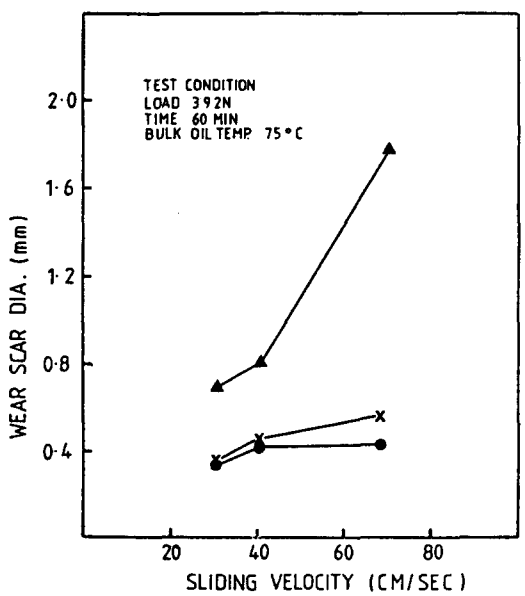



**Fig. 3. Effect of sliding velocity on wear performance.**
▲ : Base oil, × : 0.5 wt% ZDDP, ● : 0.75 wt% DBP

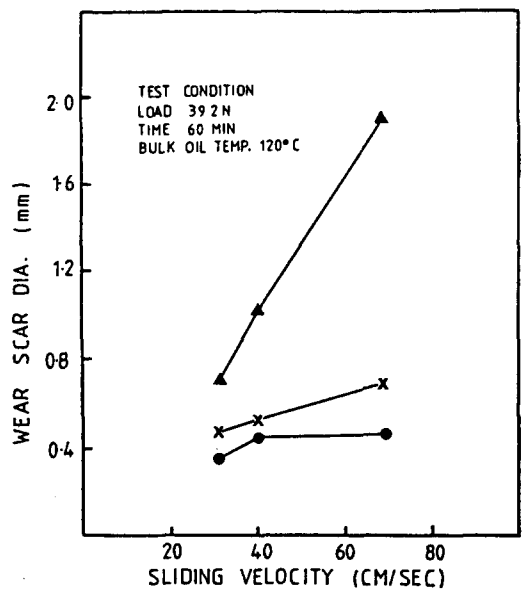



**Fig. 4. Effect of sliding velocity on wear performance.**
▲ : Base oil, × : 0.5 wt% ZDDP, ● : 0.75 wt% DBP

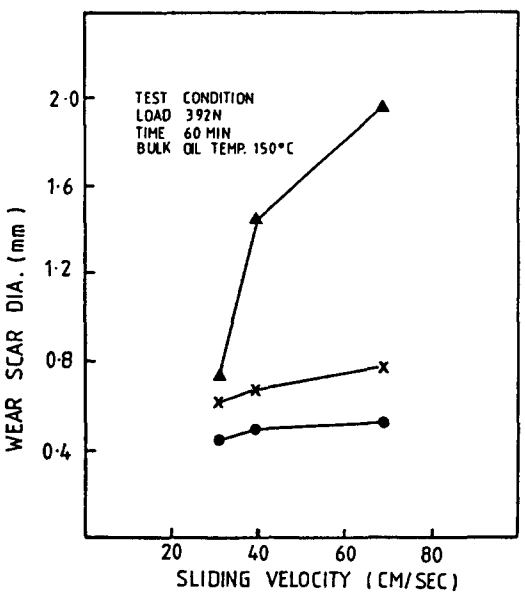
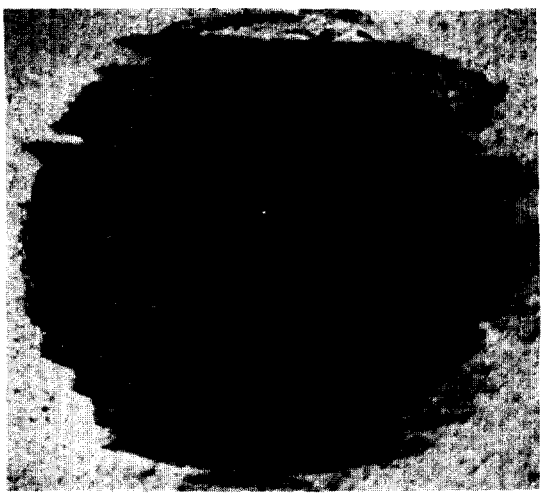



**Fig. 5. Effect of sliding velocity on wear performance.**
▲ : Base oil, × : 0.5 wt% ZDDP, ● : 0.75 wt% DBP

SAE 10 기유와 ZDDP 및 DBP를 함유하고 있는 윤활유들은 윤활조건을 변화시켜 마모시험 후 마모된 볼의 표면을 광학현미경을 이용하여 조사하였다. 사진 1, 2 및 3은 유온 120℃, 미끄럼속도 40.1 cm/sec 하에서 행해진 볼의 마모표면이다. 첨가제가 함유되지 않은 SAE 10 기유에서의 볼표면의 경우 극심한 스카핑마모(scuffing wear)가 발생되었으며, 아울러 소성변형(plastic deformation) 현상도 동반됨을 볼 수 있다(사진 1).

**Poto. 1. Micrograph of worn surface of EN31 steel ball (×150)- non additive.**

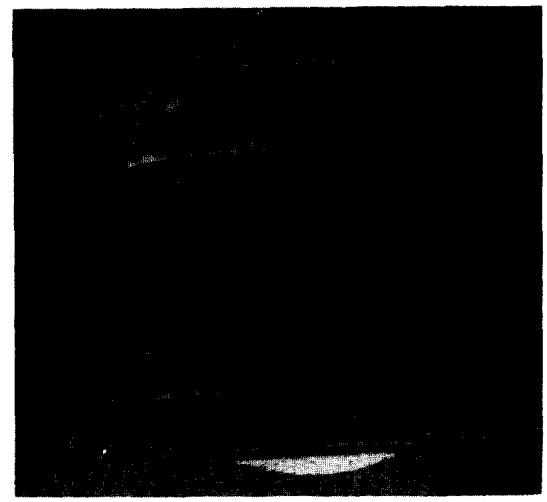


**Poto. 2. Micrograph of worn surface of EN31 steel ball (×150)-0.5 wt% ZDDP.**

ZDDP의 첨가시 마모표면의 가장자리 부분에 열에 의한 변형이 발생되었음을 알 수 있으며, 아울러 많은 temper colour가 존재됨을 볼 수 있다. 그리고 볼 상부의 연삭 흔적(scoring mark)는 상부회전되는 볼에 전달된 경화된 물질의 연삭에 기인된 것으로 본다(사진 2). DBP를 첨가한 경우 마모표면에서는 변형된 흔적이 거의 없으며, 전표면이 비교적 매끄러운 현상을 보여주고 있다(사진 3).

3-1-2. 마모입자 분석

앞서 언급한 동일 조건하에서 마모시험 후 생성된



**Poto. 3. Micrograph of worn surface of EN31 steel ball (×150)-0.75 wt% DBP.**

**Table 1. Wear debris results in sliding contact**

| Lubricants | PQ Index |
|---|---|
| SAE 10 | 355 |
| SAE 10+ZDDP 0.5 wt% | 31 |
| SAE 10+DBP 0.75 wt% | 18 |

마모입자를 정량분석하기 위해 1 cc의 오일샘플들을 채취 후 Particle Quantifier로 측정하였으며, 정량분석치는 PQ 지수(Index)로 표시하였다. Table 1은 각 오일샘플의 마모입자 정량분석 결과로 DBP의 PQ 지수는 SAE 10 기유에 비해 약 20배 정도 낮은 값을 나타내고 있으며, ZDDP에 비해서는 1.7배 낮다.

특히 SAE 10 기유의 경우 마모시험 후 미립자의 금속(metal dust) 마모입자들이 많이 발생되었으며, 이는 고온에서 탄화수소 혹은 일산화탄소를 포함하고 있는 탄화된 가스 층에서 발생되는 마모형태로 탄화수소의 분해공정인 열분해 및 접촉식 탈수소공정에서 장치의 파괴현상(metal dusting 현상)이 빈번히 발생되는데, 이의 원인도 수소의 영향에 기인된다고 알려져 있다[18].

### 3-2. 구름접촉하에서의 마모성능

구름접촉하에서의 DBP와 ZDDP 첨가제의 베어링의 피로수명 시험을 위해 4구 피로수명시험기를 이용하여 비교 고찰하였으며, 아울러 첨가제가 함유되지 않은 SAE 10 기유와도 비교되었다. 각 첨가제들의 농도를 변화시키면서 IP 300/82 방법에 준해 상온에서 하중 600 Kgf, 회전속도 1500 rev/min의 실험조건하에서 행해졌으며,

**Table 2. The results of rolling fatigue life**

| Lubricants | Time to failure (min) | Mean life (min) |
|---|---|---|
| SAE 10 | 47, 61, 50, 51, 35, 45, 72, 30 | 49 |
| SAE 10+0.5 wt% ZDDP | 60, 58, 53, 66, 41, 72 | 58 |
| SAE 10+1.0 wt% ZDDP | 58, 47, 70, 62, 81, 68, 61, 72 | 65 |
| SAE 10+2.0 wt% ZDDP | 82, 64, 87, 78, 96, 102, 72 | 83 |
| SAE 10+2.5 wt% ZDDP | 65, 78, 59, 72, 81, 76 | 72 |
| SAE 10+0.5 wt% DBP | 75, 89, 62, 71, 79, 59 | 73 |
| SAE 10+0.75 wt% DBP | 104, 65, 86, 74, 89, 110, 94, 80 | 88 |
| SAE 10+1.0 wt% DBP | 110, 132, 77, 142, 98, 103, 125, 138 | 116 |
| SAE 10+1.5 wt% DBP | 93, 108, 122, 71, 87, 98 | 97 |

**Table 3. Wear debris results in rolling contact**

| Lubricants | PQ Index |
|---|---|
| SAE 10 | 91 |
| SAE 10+ZDDP 2.0 wt% | 91 |
| SAE 10+DBP 1.0 wt% | 22 |

이의 결과는 Table 2에 수록하였다. ZDDP 첨가제의 첨가시 농도 2.0 wt%에서 최고치를 나타내며 평균피로수명(mean long life)는 49분에서 83분까지 증가하는 반면 DBP 첨가제의 경우 최고치인 농도 1.0 wt%에서 평균피로수명은 49분에서 16분까지 증가되고 있다. 이의 결과를 통해 볼 때 DBP는 ZDDP에 비해 약 1.4배의 피로수명 연장비를 나타낸다. 그리고 피로수명 시험 후 피로수명 최고치에서 1 cc 오일샘플들의 마모입자의 정량분석결과는 Table 2에 수록하였으며, 이를 통해 볼 때 ZDDP의 PQ 지수는 45이며, DBP는 22로 마모입자 정량비는 약 2배 정도 차이가 발생된다. 그리고 SAE 10의 경우 91로 DBP에 비해 약 4배 이상 높은 값을 나타내고 있다.

미끄럼 및 구름접촉하에서의 마모성능 실험을 고찰하여 볼 때 신윤활 첨가제 DBP는 기존 첨가제인 ZDDP에 비해 우수한 내마모성 및 피로수명시간을 나타내고 있다.

그 이유로서 DBP 첨가제가 수소제거제 기능에 의해 접점에서 형성된 보호막 감쇠속도를 방지시키기 때문으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구는 신윤활 첨가제인 DBP와 현재 많은 윤활유 조성에 함유되어 있는 ZDDP 첨가제를 다양한 윤활시스템인 미끄럼 및 구름접촉하에서 마모성능을 고찰하였다.

실험 결과 DBP는 미끄럼 및 구름접촉하에서 ZDDP보다 내마모성 및 피로수명시간이 우수하였으며, 이는 신윤활 첨가제가 보호막 형성의 단일기능을 지닌 기존의 첨가제와 다른 작용 메카니즘인 수소제거제 기능에 기인된다.

따라서 신윤활 첨가제는 실제 윤활시스템에 적용시 매우 기대효과가 클 것으로 사료된다.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단의 해외연수과제로 수행되었으며, 한국과학재단에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Rowe, C.N. and Dickert, J.J., "The relation of Anti-wear Function to Thermal Stability and Structure for Metal O,O-Dialkyl-Phosphorodithioate", ASLE Trans., 10, 85-90(1967).
2. Rounds, F.G., "Some Effects of Additives on Rolling Contact Fatigue", ASLE Trans., 10, 234-255 (1967).
3. Gallopoulos, N.E. and Murphy, C.K., Interactions Between a Zinc Dialkyl Phosphoro Dithioate and Lubricating Oil Dispersant", ASLE Trans. 14, 1-7 (1971).
4. Fieng, I-Ming, "Pyrolysis of Zinc Dialkyl Phosphoro Dithioate and Boundary Lubrication", Wear, 3, 309-311(1960).
5. Dorinson, A., "The Antiwear Action of Zinc di-n-Butyl Phosphate", ASLE Trans., 22, 2, 190-192.
6. Rounds, F.G., "Some Effects of Amines on Zinc Dialkyl Dithio Phosphate Antiwear Performance as Measured in 4-Ball Wear Tests", ASLE Trans., 24, 4, 431-440(1980).
7. Spedding, H. and Watkins, R.C., "The Antiwear Mechanism of ZDDP, Part 1, Tribology Int'l, 15, 9(1982).
8. Barcroft, F.T., Bird, R.J. Hutton, J.F., and Park, D., "The Mechanism of Action Zinc Thiophosphate as Extreme Pressure Agents", Wear, 26, 355(1982).
9. Sakurai, T. and Sato, K., "Study of Corrosivity and Correlation Between Chemical Reactivity and Load

Carrying Capacity of Oils Containing Extreme Pressure Agents", ASLE Trans., 9, 77-87(1966).
10. Sakurai, T. and Sato, K., "Chemical Reactivity and Load Carrying Capacity of Lubricating Oils Containing Phosporous Compounds", ASLE Trans. 13, 252-261(1970).
11. Masuko, A, Hirata, M., and Watanabe, H., "Electron Probe Microanalysis of Wear Scars of Timken Test Blocks on Sulphur-Phosphorous Type Industrial Gear Oils", ASLE Trans., 20, 4, 304-308(1977).
12. Kawamura, M and Fujika, K.J., Organic Sulphur and Phosphorous Compounds as Extreme Pressure Additives", Wear, 72, 45-53(1981).
13. Barwell, F.T., Kwon, O.K., and Roylance, B.J., "Interaction of Chemical, Thermal and Mechanical Factors in the Lubrication of Machine Elements", Proc. Plenary Session of 3rd Int. Tribology Congress 1, Sep. 1981.
14. Abou, H.H., Naga, E.L. and Salem, A.E., "Testing Thermal Stability for Base Oils Via Thermogravimetric Balance and Differential Thermal Analyzer", Lub. Eng., 41, 8, 450-476(1985).
15. Choi, U.S. and Kwon, O.K., "A Study on the Effect of Physico-Chemical fators in Wear Mechanism in a Lubricated Contact", KSLE, Vol.4, pp48-55(1988).
16. Four Ball Wear Test, ASTM D-2266, In ASTM Standards.
17. Rolling Contact Fatigue Test for Fluid in a Modified Four-Ball Machine, IP 300/82, In IP Standards.
18. Schueler, R.C., "Metal Dusting in Metallurgy for Process and Mechanical Design Engineers in Hydrocarbon Processing J., 73-75(1972).