

Zn-DTP를 첨가한 광유와 합성유의 화학적 기계적 성질에 관한 연구

박미선* · 조원오* · 한두희* · 강석춘** · 김종호*

*한국화학연구소 계면활성연구실

**공군사관학교 기계공학과

A Study of Chemical and Mechanical Properties of the Mineral and Synthetic Oil Added with Two Different Zn-DTPs

Mi-Sun Park*, Won-Oh Cho*, Doo-Hee Han*, Seock-Choon kang** and Jong-Ho Kim

*Korea Research Institute of Chemical Technology

**Korean Air Force Academy

Abstract—For the study of chemical and mechanical properties of the synthetic and mineral oil added with two different Zn-DTPs, base and formulated oils were analyzed and compared.

Kinematic viscosity and total acid number (TAN) were tested at high temperature for formulated oils. Also the oils added with different alkyl groups of Zn-DTP were tested for thermal stability and TAN changes. The 4-ball machine was used to test for the mechanical properties, such as the coefficient of friction and wear. The worn areas after sliding test were analyzed with microscope and EDX, too.

From the study, mineral and synthetic oil have different effects according to the various added ratio of the primary and secondary alkyl groups of Zn-DTP. Also the temperature of test oil affected the anti-wear and friction property of the formulated oils. For synthetic oil, the primary alkyl group of Zn-DTP made better friction properties than that of secondary, while, for mineral oil, secondary alkyl group was better only at low temperature for mineral oil.

1. 서 론

자동차용 엔진 윤활유의 교환주기를 장기간으로 사용하는 것은 기계의 마찰과 마모의 증가를 가져오고 자주 교환하는 것은 자원의 낭비와 환경적인 문제를 갖고 있다. 따라서 품질이 우수하고 장기간 사용이 가능한 고급 윤활유의 개발과 생산은 국가적으로 매우 중요한 과제이다. 윤활유의 고급화를 위해서는 오일의 사용에 따라 기계적 성질이 퇴화하는 오일의 열화에 원인인 오일의 산화를 억제하기 위한 산화 안정성을 높여 줄 필요가 있다.

오일 산화의 원인은 연소가스의 blow-by와 연소실 주변의 고온부에 오일이 접촉됨에 의하여 발생 및 촉진되고 그 결과로 점도의 증가, 슬러지 생성 등을 유발하게 된다. 오일의 산화 안정성을 증대시키기 위해서는 산화 안정성이 매우 우수한 합성유를 기유로

사용하는 것이 바람직하고[1-3] 아울러 첨가제를 합성유에 적합한 것으로 선정하여 적정량을 첨가해 주어야 한다.

윤활유의 산화를 억제해주고 아울러 마모를 감소시켜 주는 대표적인 내마모 첨가제로 Zinc-dialkyldithiophosphate(Zn-DTP)가 있고 이것은 알킬기의 구조에 따라서 1급과 2급으로 구분되며 이들이 첨가제로 사용되면 성능이 서로 달라지게 된다. 광유의 경우에는 1급(primary) 알킬기 보다 2급(secondary) 알킬기가 더 우수한 내 마찰 내마모 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[4-7]. 그러나 합성유의 경우에는 아직 자세히 연구된 바 없다.

본 연구에서는 합성 윤활유와 광유계열 윤활유의 기유와 혼련유에 대하여 1급과 2급의 서로 다른 알킬기를 가진 Zn-DTP의 첨가에 따른 오일의 산화 및 기계적 영향과 첨가제 기능으로의 작용 메카니즘에

관하여 연구하였다.

2. 시험오일과 방법

2-1. 시험오일

시험에 사용된 오일은 가솔린 엔진용으로써 기유는 광유의 경우 수소 첨가법으로 제조된 150 N과 500 N을 혼합한 것으로 그 혼합비는 500 N이 약 10~30%로 이루어져 있으며 합성유는 PAO와 Diester을 혼합비가 Diester를 10~30% 정도 포함 하도록 제조한 것이다. 또 Zn-DTP를 첨가한 혼련유의 경우에 점도지수 향상제인 Olefin Copolymer Polymetacrylate를 약 5~20% 첨가하고 기타 detergent인 OCP (Overbased Ca-Phenate, TBN)와 OCS(Overbased Ca-Sulphonate, TBN), 그리고 분산제(PBSI, etc), 부식 방지제(NCS, etc) 등을 약 11%wt 정도 첨가하였다. 그리고 내마모제로서 인과 황의 화합물인 Zn-DTP는 1wt% 첨가하고 필요한 경우에는 0.1~2 wt%를 시험 변수로 첨가하였다.

2-2. 산화 안정성 시험

윤활유의 산화안정성의 시험을 위해서는 각 윤활유 200 ml에 촉매로 Cu -Pb bearing을 사용하고 오일의 온도를 170°C로 유지하며 공기를 0.1 l/min로 주입하면서 시간별로 윤활유의 점도변화, TAN(전산가) 증가정도를 측정하는 방법을 이용하였다.

2-3. 윤활유의 고온 열안정성

엔진에 사용되는 윤활유는 부분적으로 250°C 이상의 고온에 접하게 되고 이때 오일이 산화 혹은 탄화되어 찌꺼기인 vanish 혹은 deposit을 형성하여 윤활작용을 저해하게 된다. 따라서 Zn-DTP의 알킬기를 변화시켰을 경우 vanish나 deposit의 생성정도를 살펴보기 위해서 Hot Tube test(10)를 실시하였다. Hot Tube test방법은 내경이 2 mm인 glass tube에 윤활유를 0.35 cc/hr로 그리고 공기를 10 ml/min으로 주입하면서 270°C로 16~24시간 동안 시험한 후에 glass tube의 내부에 늘어붙은 vanish를 rating 하였다.

2-4. 마찰과 마모의 시험

마찰과 마모의 시험에 사용된 시험기는 4-ball tester로써 AISI 52100 계열 표준 베어링으로써 SKF사의 제품을 사용하였고 시험 조건은 ASME D 2266으로써 다음과 같은 조건으로 시험하고 고온특성을 알아보기

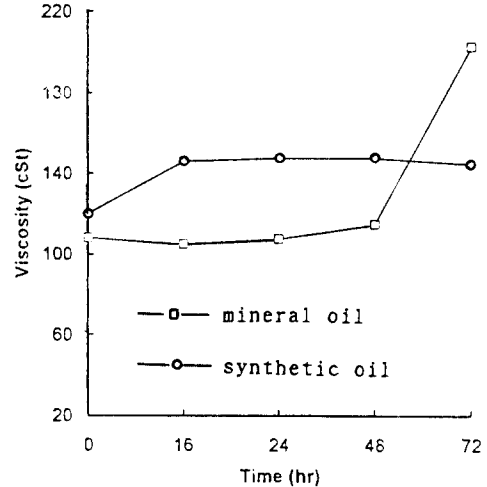


Fig. 1. Changes of viscosity of formulated mineral and synthetic oil during oxidizing stability test (40°C).

위해서는 오일의 온도를 120°C와 150°C로 유지하고 다른 조건은 같게하여 시험하였다.

시험조건

하중 : 400 N

회전수 : 1200 rpm

시험시간 : 1 시간

오일의 온도 : 75°C

3. 결과와 고찰

3-1. 화학적 성질의 변화

3-1-1. 산화 안정성의 비교

먼저 광유와 합성유의 산화 안정성에 관하여 비교하였다. 시험 결과에는 Fig. 1과 2에서와 같이 합성 윤활유는 72시간까지 점도변화나 TAN의 변화가 거의 없으나 광유계윤활유는 48시간 이후 점도 및 TAN이 급격히 증가하였음을 알 수 있다. 따라서 합성윤활유가 광유계 보다 산화안정성이 매우 우수함을 알 수 있다.

합성 윤활유의 산화 안정성에서 Zn-DTP 알킬기의 영향을 살펴보기 위해 각 알킬기의 혼합비를 변화하면서 비교하였다. 시험의 결과는 Fig. 3에서와 같이 Zn-DTP의 동일 첨가에서 알킬기가 1급에 비해 2급의 비를 증가할 수록 점도변화나 TAN의 변화가 적음을 알 수 있다. 따라서 산화억제 역할에서는 1급보다 2급알킬기가 더 효과적임을 보여준다.

또한 Zn-DTP의 전체 함유량 변화에 따른 합성유의

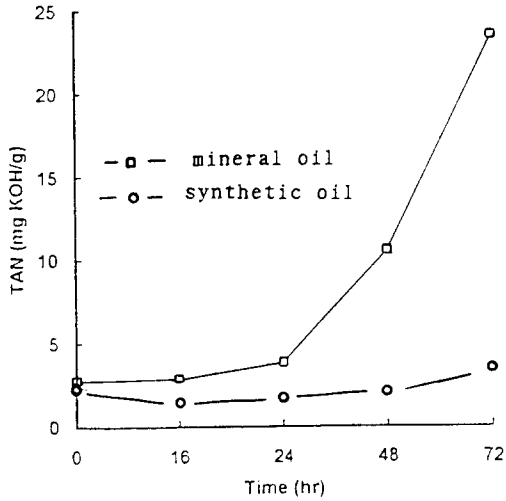


Fig. 2. Changes of TAN of formulated mineral and synthetic oil during oxidizing stability test.

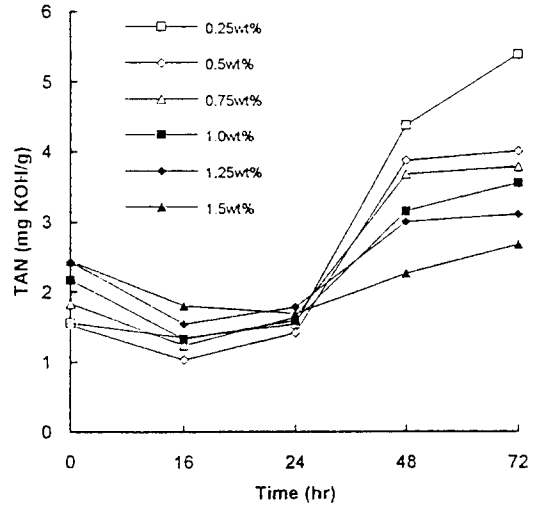


Fig. 4. Changes of TAN of oils with various concentrations of Zn-DTP(prim : sec= 1 : 1)

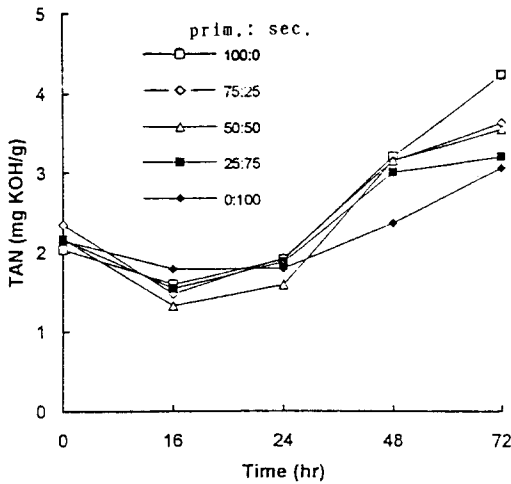


Fig. 3. Changes of TAN of oils with various ratio of Zn-DTP(1 wt%)

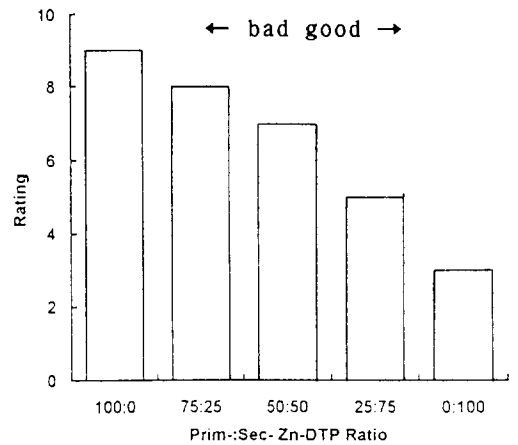


Fig. 5. Thermal stability of syn. oils or different alkyl Zn-DTP(1 wt%) ratio

산화정도는 Fig. 4에서와 같이 Zn-DTP의 첨가량이 증가할수록 점도변화나 TAN의 변화가 적어진다. 그러나 환경문제에 의해 인(phosphorus)의 함유규제 (phosphorus=0.12 wt % 이하. ILSAC GF-1)에 따라 첨가량에 제한을 받고 있으므로[8] 요구 기준에 따라야 한다.

3-1-2. 광유와 합성유의 고온 열안정성

혼련된 윤활유의 고온 열안정성 시험결과는 (Mobil MM 1540 Method) Fig. 5에서 보여 주는것 같이 Zn-DTP의 알킬기의 혼합비를 변화하여 첨가 하였을 때

1급에 비하여 2급의 비가 증가할수록 vanish의 생성 억제 능력이 증가하는 것으로 나타났다. 또 같은량의 Zn-DTP(1 wt%)를 첨가한 합성유와 광유를 비교한 경우 Fig. 6에서와 같이 합성유가 광유보다 고온 열안정성이 비교적 우수한 것을 알 수 있다.

3-2. 윤활유의 기계적 성질의 영향

3-2-1. 광유와 합성유 기유의 마찰특성 비교

오일의 마찰 마모특성을 조사하기 위하여 4-ball 시험기로 내마모 시험방법인 ASTM D2266에 따라 시험을 하였다. Fig. 7은 150 N(S의 함유량 : 30 ppm 이

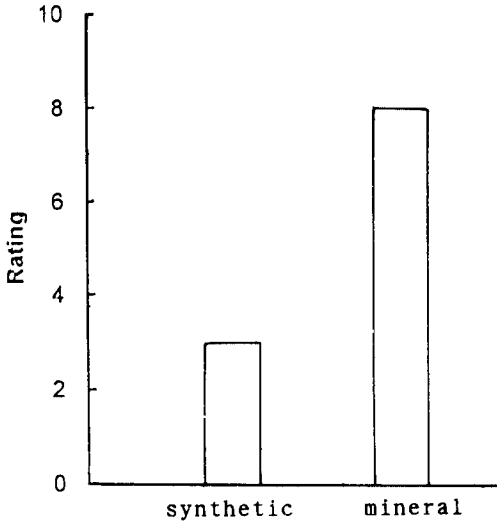


Fig. 6. Thermal stability of mineral and syn. oils (Zn-DTP 1 wt%, prim : sec = 1 : 1)

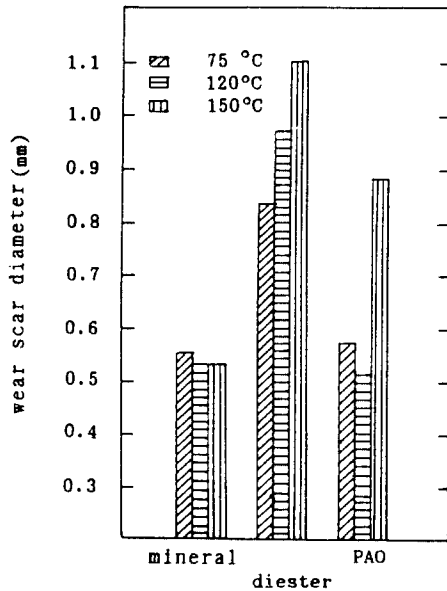
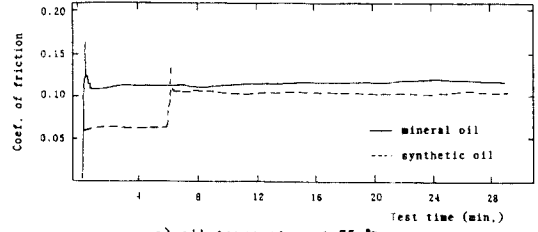


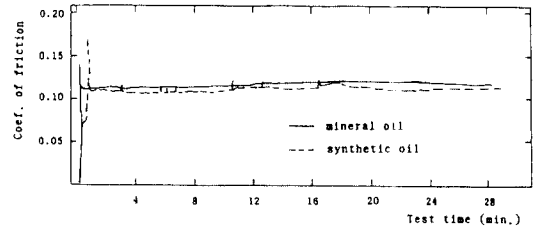
Fig. 7. Comparison of anti-wear property of various base oils

a) oil temperature : 75°C
b) oil temperature : 150°C

하) 광유와 PAO 및 diester 합성 기유에 대한 마모 시험에 의해서 마모직경의 크기를 비교한 것이다. 광유의 경우에는 오일의 온도가 75°C 에서 마모직경이 높은 온도의 마모직경 보다 조금 더 크고 120°C 과



a) oil temperature : 75 °C



b) oil temperature : 150 °C

Fig. 8. Changes of friction coefficient of mineral and synthetic base oils

a) oil temperature : 75°C b) oil temperature : 150°C

150°C 에서는 오히려 작아 졌음을, 그리고 합성유 PAO의 경우에는 120°C 에서 가장 작으나 150°C 에서는 마모직경이 매우 크게 되어 마모억제능력이 적음을 알 수 있다. 따라서 고온에서 내마모성은 광유보다 합성유가 나쁘고 광유는 온도 변화에 따른 마모특성이 거의 변하지 않고 있음을 보여준다. 마찰 시험중에 마찰계수의 변화를 보여 주는 Fig 8에서 각 온도의 마찰계수는 광유보다 합성유가 더 작고 마찰계수가 순간적으로 증가하는 현상을 의미하는 scuffing도 더 늦게 발생하였다. 그러나 고온인 150°C 에서는 합성유에서는 처음 scuffing발생 이후에도 마찰중에 마찰계수의 순간적인 증가현상이 계속적으로 일어나지만 광유의 경우는 scuffing 발생후에는 같은 마찰상태를 유지하고 있음을 보여 준다.

시험후 마찰면의 현미경 사진을 Fig.9에서 보여주고 있다. 광유로 시험한 마모면은 75°C 에서와 150°C 에서 큰 차이가 없으나 합성유에서는 75°C 에서 마찰면 표면 피막의 형성이 고르지 않음을 보여주고 150°C 에서는 심한 마모와 함께 피막형성이 거의 이루어지지 않았음을 보여준다.

3-2-2. Zn-DTP를 포함하지 않은 오일의 마찰 마모특성

내 마모성의 기능으로 Zn-DTP의 영향을 살펴보기 위해서 엔진 오일의 혼련에 다른 첨가제들은 모두

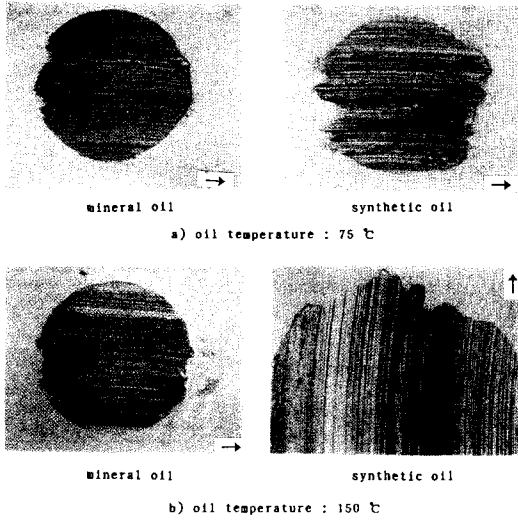


Fig. 9. Micrographs(70X) of the worn surface slid for mineral and synthetic base oils

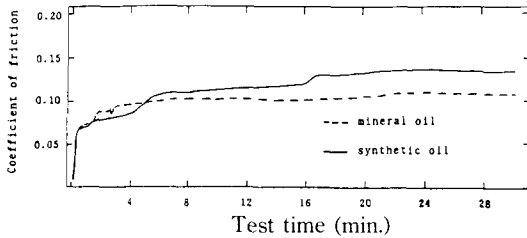


Fig. 10. Changes of coefficient of friction for mineral and synthetic formulated oils tested at 75°C (no addition of Zn-DTP)

같은 조건으로 2-1절에서와 같이 첨가하고 Zn-DTP는 첨가하지 않은 상태에서 합성유와 광유의 마찰과 마모특성을 비교하였다.

오일의 온도를 75°C로 하고 마찰시험을 하였을 때 마찰계수의 크기는 Fig. 10에서와 같이 광유가 약간 작고 마찰중에 변화도 적으나 합성유는 마찰시험 중에 단계적으로 증가하였음을 보여 준다.

마모직경의 크기 비교에서 Table 1에서와 같이 합성유가 광유보다 기유에서와 같이 혼련유에서도 더 크게 나타나고 있다. 따라서 Zn-DTP가 포함되기 이전에는 광유의 내마모성이 우수함을 알 수 있다.

마찰면의 사진을 보여주는 Fig. 11에서도 두 오일의 마찰면 형상이 크게 차이가 없으나 광유의 표면이 더 검게 보이고 있다.

마찰면의 표면에 형성된 고체 피막의 성분을 EDX

Table 1. Wear scar diameter of mineral and synthetic oil

oil	mineral oil		syn. oil	
	base oi	no Zn-DTP	base oil	no Zn-DTP
wear scar dia. (mm)	0.55	0.47	0.57	0.495

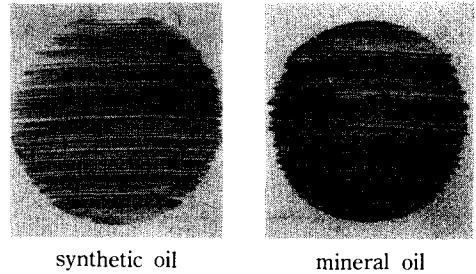


Fig. 11. Micrographs(70X) of the worn surface slid with mineral and synthetic formulated oil(no Zn-DTP)

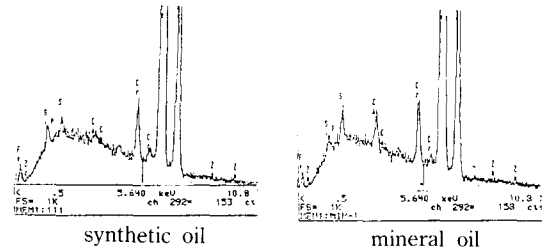


Fig. 12. EDX spectra of the worn surface slid with mineral and synthetic formulated oil(no Zn-DTP)

a) synthetic oil b) Zn DTP 1.0%
c) Zn-DTP 1.25%

(energy disperse X-ray spectroscopy)로 분석한 결과인 Fig. 12에 의하면 광유에서 시험한 마찰면에는 ball의 구성 성분원소를 포함하고 그 이외에는 S(황)와 Ca(칼슘)의 피크가 나타나 있으나 P(인)이나 Z(아연)의 피크는 나타나지 않음을 보여준다. 그러나 합성유에 Zn-DTP를 첨가하지 않은 오일의 경우에서도 P와 Zn의 피크가 나타나지 않았고 S와 Ca의 피크도 광유에 비해서 매우 작음을 알 수 있다.

따라서 Zn-DTP를 첨가하지 않은 광유에서 S의 성분은 OCS(Overbased Ca-Sulfonates), OCP(Overbased Ca-Phenates)와 같은 청정제나 기유로부터 생성된 것으로 판단되며 기유에 S를 포함하지 않거나 활성이 낮은 합성유에 비하여 광유의 내마모성을 향상시켜 준 것으로 사료된다.

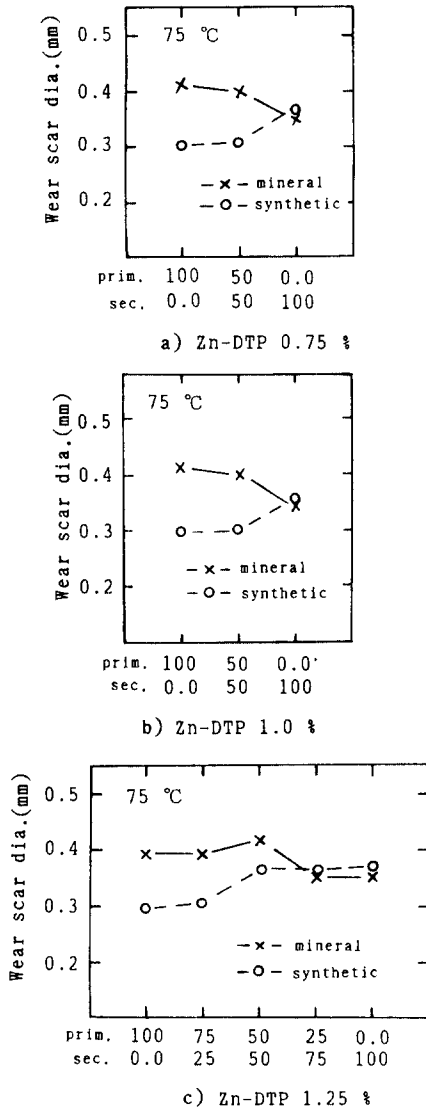


Fig. 13. Wear scar dia. for various addition of Zn-DTP

3-2-3. Zn-DTP의 1급과 2급 알킬기의 첨가비에 따른 마모특성

일반적으로 2급 알킬기의 낮은 온도에서 반응이 1급보다 활발하고 쉽게 분해되므로써 오일의 내마모특성이 1급이 첨가된 경우보다 우수하다고 알려져 있다. 또 앞에서 Fig.3과 4와같이 TAN의 증가역제에서도 2급 알킬기가 우수함을 보여 주었다. 다른 첨가제는 같이 첨가하고 Zn-DTP만을 1급과 2급의 첨가비를 변경시키면서 광유와 합성유의 마모특성을

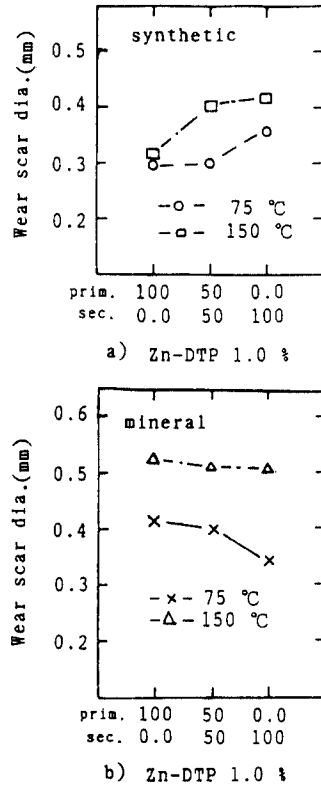


Fig. 14. Wear scar dia. for various addition of Zn-DTP

a) synthetic oil b) mineral oil

비교하였다.

Fig. 13, a는 Zn-DTP의 전체 첨가량을 0.75%로하고 1급 알킬기만을 첨가한 경우와 혼합비를 50 : 50로 첨가한 경우 그리고 2급 알킬기만을 넣은 경우의 마모직경을 표준시험으로 시험한 결과를 나타낸 것이다. 광유의 경우는 2급이 많을 수록 마모직경이 작아졌으나 합성유의 경우는 반대의 경향으로 증가하였다. 이 경향은 Fig. 13, b의 Zn-DTP가 1.0%인 경우에도 같이 나타낸다. 또 Fig. 13, c에서 1.25%인 경우는 광유의 경우에 50 : 50의 비에서 마모직경의 크기가 크게 나타났지만 1급과 2급에서 마모직경의 크기변화는 농도가 적은 앞의 경향과 같다. 또 합성유의 경우에서도 1급의 첨가에서 마모직경이 작고 2급에서 크게 되었다. 그러나 Fig. 14, a와 b에서 Zn-DTP를 1.0%로 하고 오일의 온도를 150°C로 하여 마찰시험한 경우에 합성유에서는 마모직경의 절대치는 증가하였지만 같은 경향으로 1급에서 작고 1급과 2급을 50 :

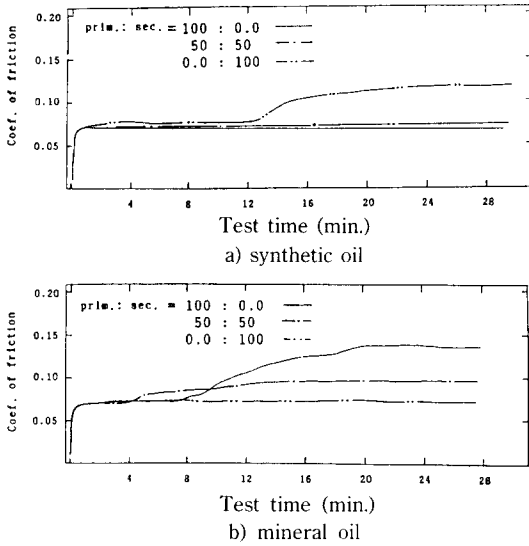


Fig. 15. Changes of coefficient of friction for oils formulated with various Zn-DTP at 75°C
a) synthetic oil b) mineral oil

50으로 첨가한 경우는 중간을 유지하였으며 2급만을 첨가하면 마모직경은 가장 크고 0.4 mm 정도에 도달하였다. 그러나 광유에서는 1급과 2급의 첨가비에 영향이 거의 없고 마모직경의 크기도 기유수준인 0.5 mm 이상으로 매우 크다. 따라서 합성유는 고온에서도 Zn-DTP의 첨가와 알킬기의 종류에 따른 영향을 받지만 광유는 알킬기의 종류에 무관하고 Zn-DTP의 첨가 효과가 매우 미약함을 보여 준다.

3-2-4. Zn-DTP의 1급과 2급 알킬기의 첨가비에 따른 마찰 계수의 영향

알킬기의 급수 종류가 다른것의 첨가에 따른 마찰 계수의 크기와 변화를 4-ball 마찰시험에 의해서 살펴 보았다. Zn-DTP의 농도를 1.0%로하고 1급과 2급의 혼합비를 달리하여 광유와 합성유에 첨가한 경우에 대한 마찰계수의 변화를 Fig. 15에 나타내었다. 광유에 Zn-DTP를 2급 알킬기만 넣은 경우가 마찰계수의 크기에 변화가 없이 일정하였고 크기도 작으나 1급과 2급을 같은 비율로 넣은 경우에는 마찰계수가 시험 중에 서서히 증가하고 있고 1급만을 첨가하면 마찰 계수는 가장 크게되었다. 또 마찰계수의 크기도 1급만을 넣은 경우의 2배까지 증가하였다. 따라서 광유의 Zn-DTP첨가는 2급이 바람직하여 마찰계수를 낮게 유지해주고 마모를 억제하고 있음을 알 수 있다.

그러나 합성유의 경우에는 Fig. 15, a에서와 같이

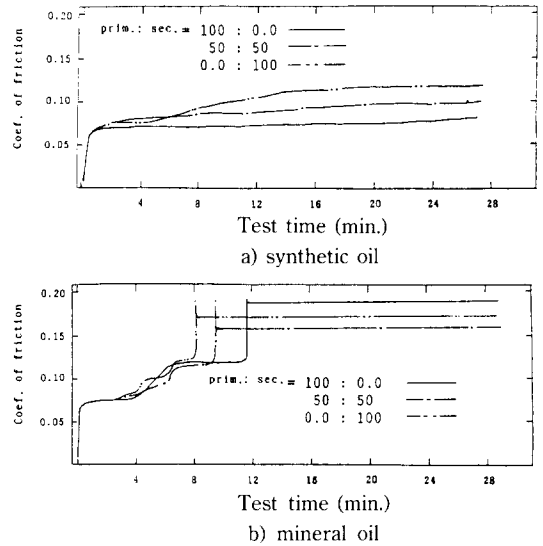


Fig. 16. Changes of coefficient of friction for oils formulated with various Zn-DTP at 150°C
a) mineral oil b) synthetic oil

광유의 경우와 반대의 경향을 보여준다. 즉 1급만을 첨가하면 마찰계수는 변화가 없고 그 크기도 작으나 2급을 함께 넣으면 마찰계수가 증가하고 2급만을 첨가하면 마찰계수가 더욱 증가하여 1급의 경우보다 두배가 되었다. 이 결과는 앞에서 살펴본 마모의 경향과 같고 첨가제의 농도를 달리하였을 경우에도 같은 양상을 보여주었다. 따라서 기유의 종류에 따라 Zn-DTP의 알킬기 급수에 대한 반응과 효과가 매우 다르게 작용하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 16은 오일의 온도를 75°C에서 150°C로 높이고 마찰 시험한 경우의 마찰계수의 크기와 변화를 나타낸 것이다. 광유에서는 첨가되는 알킬기의 급수에 무관하게 scuffing 이 발생 되었음을 보여 줌으로써 급수에 영향이 없음을 알 수 있다. 그러나 합성유의 시험에서는 75°C에서의 경향과 같게 나타났고 scuffing 현상도 일어나지 않아 합성유에서 마찰계수가 오일의 온도 증가에 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다.

즉 오일과 금속의 반응에 의해서 생성되는 피막의 내마모 내마찰특성이 기유와 알킬기에 많은 영향을 받고 있으며 온도의 효과도 기유에 따라 지배를 받는 정도가 매우 다르다는 것을 알 수 있다.

3-2-5. Zn-DTP의 1급과 2급 알킬기의 첨가비에 따른 마모면의 비교

마찰면의 현미경에 의해 형상을 살펴보기 위해서

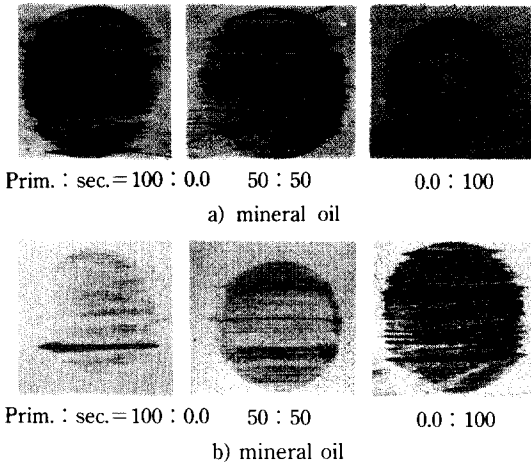


Fig. 17. Micrographs(70X) of the worn surface slid with various formulated oil at 75°C (sliding direction; →)

a) mineral oil b) synthetic oil

Zn-DTP 1.0%를 첨가한 오일로 시험한 마찰면의 70배 사진을 열거한 것이 Fig. 17에 나타내었다.

먼저 광유를 시험한 마찰면에서 1급을 첨가한 경우와 2급과 같은 비율로 첨가한 경우에는 마찰면이 검은색으로 되어 있고 피막이 벗겨지면서 형성된 톱니모양의 마모 흔적을 보여 준다. 그러나 2급 알킬기만을 첨가한 경우에는 피막이 비교적 잘 형성 및 유지되어 있고 중앙부분에는 주변의 색과 다른 흰색을 보여주고 있다.

합성유에 대한 시험후 마찰면은 1급 알킬기만을 첨가한 경우에 매우 밝은 흰색으로 나타났고 1급과 2급을 반씩 혼합한 오일은 중앙부는 흰색 그리고 주변은 검은색으로 형성되어 있다. 그러나 2급 알킬기만을 첨가한 오일을 시험한 경우에는 모든 면이 검은색으로 덮여 있으며 광유에서 1급 알킬기만을 첨가한 경우와 같은 형상과 색상을 보여 준다. 따라서 알킬기의 종류에 따른 피막형성이 기유의 종류에 따라 많은 영향을 받음을 확실히 보여주고 있다.

오일의 마찰 시험온도를 150°C로 높였을 경우에는 Fig. 18에서와 같이 광유의 시험마찰면은 첨가알킬기의 종류에 무관하게 같은 형상을 보여 주지만 합성유의 경우에는 75°C의 시험 마찰면과 비슷하고 1급과 2급의 혼합비가 같은 오일의 마찰면에서 흰색피막이 검은색으로 바뀌는 과정을 보여주고 있다. 즉 합성유에서는 1급 알킬기의 피막이 온도의 상승에 지배를 받게 받지만 광유에서는 75°C에서 마찰면에 형성된

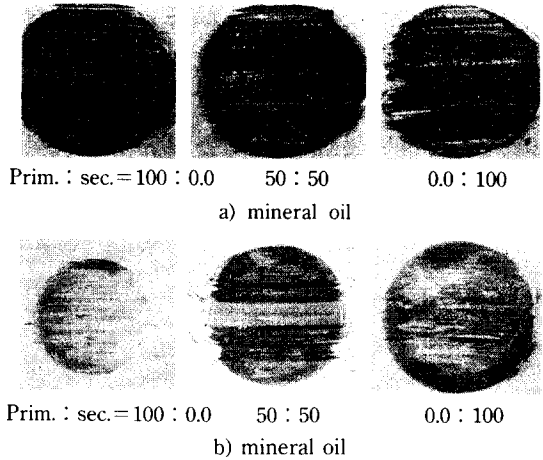


Fig. 18. Micrographs of the worn surface slid with various formulated oil at 150°C (sliding direction; →).

a) mineral oil b) synthetic oil

2급 알킬기의 피막은 온도가 상승하게 되면 더이상 내마모 기능을 하지 못함을 알 수 있다.

3-2-6. Zn-DTP의 1급과 2급의 알킬기의 첨가에 의해서 형성된 피막의 분석

오일에 Zn-DTP의 알킬기를 서로 다르게 혼합하여 첨가하였을 경우에 75°C서 시험한 마찰표면에서 형성되는 피막성분을 EDX(Energy dispersed x-ray)로 분석하였다.

Fig. 19에서 광유에 1급 알킬기만을 첨가한 경우 마찰면의 스펙트럼에는 S와 P 그리고 Ca의 피크가 매우 크고 Zn의 피크도 비교적 크게 나타나 있다.

알킬기를 1급과 2급이 반씩 혼합하여 첨가한 경우에도 1급만을 첨가한 경우와 비슷하지만 2급만을 첨가한 경우에는 S의 피크는 매우 작게 나타나 있고 그 대신에 P의 피크는 매우 크게 나타났으며 Ca의 피크도 비교적 증가하였다.

따라서 1급과 2급의 알킬기가 섞여진 경우에 S(황)이 지배하는 피막이 형성되고 P(인)의 성분이 적으며 FeS(황화철)의 색인 검은색을 가지나 2급만을 첨가해 주면 마찰면의 피막은 주로 인(P)의 피막을 형성하면서 연한 흰색을 띄며 마찰과 마모를 억제해주는 것으로 생각된다.

합성오일에 Zn-DTP를 1급만 첨가하면 Fig. 13에서와 같이 Zn-DTP를 첨가하지 않은 합성유의 표면 스펙트럼과 비슷하며 S와 Zn의 크기만이 조금 더 커져 있음을 보여준다. 1급과 2급이 반씩 혼합하여 첨가하였을 경우에는 P의 피크가 조금 나타났고 S의

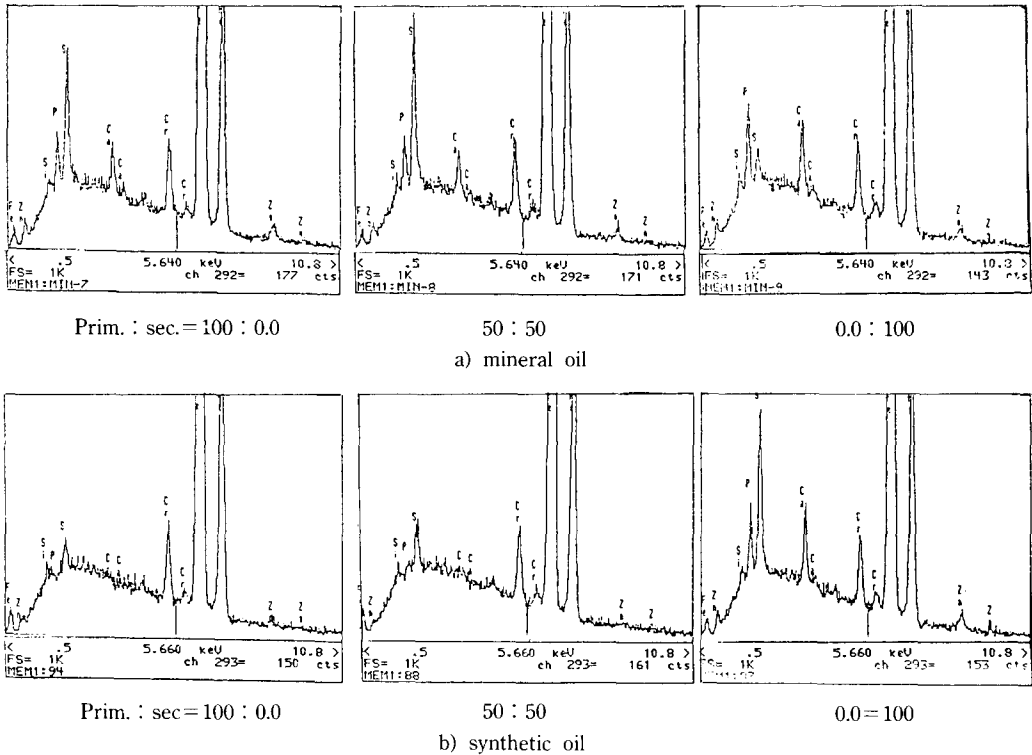


Fig. 19. EDX spectra of the worn surface slid(75°C) with various formulated oils.
a) mineral oil b) synthetic oil

피크가 좀더 커졌으나 Ca와 Zn의 피크는 거의 무시할 정도이다. 그러나 2급 알킬기만을 첨가한 마찰면은 S, P, Ca와 Zn의 피크가 매우 크게 나타나 있다. 또 이것은 광유에서 1급 알킬기만을 첨가한 경우와 비슷하고 색도 거의 같으며 마모나 마찰계수도 매우 크게 나타난 것이 특징이다.

따라서 광유계 오일에서는 1급 알킬기를 첨가한 오일을 철계통 마찰면에 마찰하게 되면 인이 적게 포함된 황화철 피막을 형성하고 이때 내마찰 내마모성이 작게되며 2급 알킬기만을 첨가하면 인(P)이 많이 포함된 피막을 형성하고 그에따라 내마찰 내마모성이 우수함을 보여주며 반씩 섞은 경우에는 1급알킬기가 지배하고 2급알킬기의 영향이 미치지 않음을 의미한다.

합성유를 기유로 하고 Zn-DTP를 첨가할 경우는 광유의 경향과는 다르고 1급 알킬기가 첨가된 경우에는 피막형성에 인과 황이 없으나 내마찰 내마모성질이 우수하고 2급 알킬기만을 첨가하면 황의 성분이 농후하며 인(P)도 많이 포함되지만 내마찰 내

마모 특성이 좋지 않은 피막을 형성하며 반씩 혼합 첨가한 경우에는 역시 1급 알킬기만을 넣은 경우와 비슷하고 마찰에서는 중간 성질을 갖고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과에서 다음과 같은 가설을 세울 수 있다. 즉 합성유계 기유는 열안정성이나 산화안정성이 광유계에 비하여 우수한것이 특징이다. 또 내산화, 내마모특성을 갖는 첨가제인 Zn-DTP는 1급에 비하여 2급 알킬기의 분해속도가 더 빠르다. 그러나 내마모 특성을 갖는 첨가제로써 고온이나 고하 중에서 마찰면에 마찰조건이 비교적 mild상태에서는 인(P)의 피막이 형성되고 마찰조건이 가혹한 상태에서는 황(S)의 피막이 형성된다. 인의 피막은 내마찰 내마모 특성이 우수하나 황의 피막은 금속과 금속의 직접 마찰상태 보다는 우수하지만 내마모와 내마찰 특성이 인이 많이 포함된 피막보다는 나쁜 편이다.

따라서 광유를 기유로하면 1급 알킬기는 쉽게 분해 및 반응하지 못하므로 마찰면의 표면 보호를 위해 황화철 피막을 형성하지만 그에 따라 마찰과 마모는

비교적 클 수 밖에 없을 것이다. 그러나 분해가 쉽게 되는 2급 알킬기로 형성된 Zn-DTP를 첨가하면 오일 속에서 쉽게 분해되어 마찰면에 내마모성을 갖게 되는 인(P)의 피막을 형성하고 마찰과 마모를 억제하는 기능을 충분히 하게 되는 것으로 판단된다.

합성유를 기유로한 오일의 경우에는 오일 그자체가 열 및 산화 안정성이 좋기 때문에 첨가제로 Zn-DTP 성질중의 열과 산화방지의 필요성이 요구되지 않는다. 따라서 Zn-DTP는 내마모 특성만이 요구되고 이 경우에는 Zn-DTP의 분해가 필요하지 않게 되고 분해됨 없이 즉 마찰폴리머 형태 (표면 흡착 작용)로 내마모 특성을 갖는 1급 알킬기를 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나 2급 알킬기는 분해가 쉽게 되므로써 오히려 내마모성을 갖지 못하고 결국 분해된 첨가제중 S가 피막형성에 적극적으로 관여하게 되어 황(S)이 많은 극압 피막(황화철)을 형성하여 금속 마찰 보다는 마찰과 마모를 감소시켜 주지만 인이 많이 포함된 피막 보다는 증가되는 결과를 갖게 되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

광유와 합성유의 마찰 마모특성과 첨가제로 Zn-DTP의 알킬기 변화에 따른 마찰의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산화 안정성 시험(170°C)에서 광유는 합성유에 비하여 점도증가와 전산가 증가가 시간의 시험시간의 증가에 따라서 매우 크게 증가하였다.
2. Zn-DTP의 알킬기를 1급과 2급을 혼합하여 첨가할때 합성유의 전산가의 증가는 2급만을 첨가한 경우에 가장 적고 1급의 혼합비가 증가함에 따라 커

지게되며 1급만 첨가하는 경우가 가장 크게 나타났다. 또 Zn-DTP의 총 첨가량이 증가하면 전산가의 증가가 감소하고 있다.

3. 윤활유의 열안정성면에서도 1급보다 2급이 우수하였으며 1급의 혼합비가 증가하면 나빠지고 있음을 알 수 있었다.

4. 광유는 Zn-DTP의 2급 알킬기를 혼합하면 우수한 내마찰 내마모 특성을 가지나 합성유는 반응성이 느린 1급 알킬기와 혼합한 경우에 내마모 특성이 우수하였다. 이것은 기유의 성질과 함께 알킬기에 따른 반응성이 서로 상관 관계를 갖기 때문으로 판단된다. 즉 광유는 산화반응이 빠르므로 분해가 빠른 2급이 요구되나 일반적으로 마모는 합성유의 경우보다 비교적 크다. 그러나 합성유는 안정하여 분해가 늦은 1급 알킬기가 낮은 마찰과 내마모특성에 바람직한 효과가 나타나고 마모가 가장 적음을 보여 주었다.

참 고 문 헌

1. Tokashiki, M., *Petroteeth.*, 1985, 18, 1, 46.
2. Miller, B.j., *SAE paper*, 1974, 740120.
3. 김종호 외, *J. of the KSLE*, 1989, 5, 2, 7.
4. A.Y. Coran., *ACS Prop. Div. Petrol. Chem.*, 1969, 14, 4, A25.
5. I.M. Feng., *ASLE Tran.*, 1963, 6, 60.
6. I.M. Feng., *Wear*, 1960, 3, 309.
7. R. Lason, & C.S. Scanley, *SAE preprint*, 1993, 38, 3, 195.
8. 村川秀樹外, *トウイボツ*スト, 1993, 38, 3, 195.
9. Hsu. S.M., *Lubr. Engr.*, 1981, 37, 12, 722.
10. Ohkawa. S., *Soc. Automat. Engr. Tech. Pap.Ser.*, 1984, 840262.