

Mo-DTP와 Zn-DTP를 혼합 첨가한 엔진 오일의 마찰 마모특성에 관한 연구

김종호 · 강석춘* · 정근우 · 조원오

한국화학연구소 공업화학연구소
*공군사관학교 기계공학과

A Study on the Friction and Wear Characteristics of Engine Oil with Mo-DTP and Zn-DTP

Jongho Kim, Sukchoon Kang*, Goonwoo Jong, Wonho Cho

Korea Research Institute of Chemical Technology
*Korean Air Force Academy

Abstract—As the additives of engine oil, Mo-DTP and Zn-DTP were studied by experimental works. These additives were added to the engine oil with various ratios, which was an attempt to find out the best ratio at which the wear and friction can be reduced effectively; Mo-DTP is believed to be able to decrease the friction of the sliding metal, while Zn-DTP is known as a very stable additive for oxidation at high temperature in addition to the good antiwear property. This study showed that the optimum addition ratio of Mo-DTP and Zn-DTP is 3 : 2. This oil made it possible to slide steel with minimum wear and low friction over various levels of load at moderate temperature. But as the oil temperature increased, the wear slid with Mo-DTP oil was increased more. The reason of this result was that Mo-DTP deteriorated the property of oil at high temperature by the higher oxidation and viscosity of Mo-DTP oil than that of Zn-DTP oil.

1. 서 론

엔진 성능의 향상에 맞추고 에너지 절약을 위한 방법으로 엔진 오일의 마찰 마모특성 등 오일의 성능을 높이려는 노력이 꾸준히 시도되고 있다. 특히 마찰력 손실을 감소시키기 위해서 낮은 마찰특성을 갖도록 몰리브덴(Mo)을 유용성인 금속착화합물로 만든 Mo-DTP를 제조하여, 현재 첨가제로 널리 사용되는 Zn-DTP와 대체시키려는 연구가 활발하고, 최근에 많은 논문이 발표되고 있다[1-5]. 또 일부 윤활유 제조회사에서는 몰리브덴을 첨가시키는 등 제품기술을 향상시켜 오일교환의 기간이나 자동차 주행거리를 대폭적으로 늘려줄 수 있는 상품도 생산되고 있다.

윤활첨가제로서 Mo-DTP를 Zn-DTP와 대체시켜 기유에 혼합한 경우에는 마찰 감소 기능이 매우 향상되었고 내마모성도 비교적 좋으나 산화억제 능력이 부족하고

온도의 상승에 따른 점도지수의 증가도 비교적 크다는 단점을 갖고 있음이 발표된 바 있다[6]. 따라서 Mo-DTP의 단점을 보완하려는 연구가 필요되고 그의 한 방법으로 현재 첨가제로 가장 많이 사용되는 Zn-DTP와 혼합하여 첨가하였을 경우에 대한 연구를 하였다. 이 때 기본 윤활유에 Mo-DTP와 Zn-DTP를 적당한 혼합비율로 첨가하고 하중, 온도를 변화시키면서 마찰, 마모 등의 성질과 산화안정성 및 마모입자 분석 등 전반적인 윤활유로서의 특성을 살펴보았다.

2. 실 험

2-1. 시험 윤활유

시험에 사용된 윤활유는 내연기관용 15W-40에 해당하고, 1988년에 설정된 SG급으로써 첨가제로 사용된 Mo-DTP와 Zn-DTP를 첨가하는 이외에 청정제, 분산제,

Table 1. Serial number of test oils added with Mo-DTP and Zn-DTP

일련번호	1	2	3	4	5
Zn-DTP	1.0	0.75	0.5	0.25	0.0
Mo-DTP	0.0	0.25	0.5	0.75	1.0

Table 2. The properties of test oils

구분	시료	1번 오일	2번 오일	3번 오일	4번 오일	5번 오일
40°C 점도 ^a (cSt)		108.1	108.2	108.1	109.1	109.6
100°C 점도 ^a (cSt)		14.35	14.35	14.34	14.44	14.51
점도지수 ^b		135	135	135	135	135
전산가 ^c		2.75	2.58	2.04	1.89	2.01
전알칼리 ^d		7.69	7.54	7.30	7.20	7.14
알루미늄 채널 축적물 ^e		28.7	18.0	18.1	18.0	16.4

^aASTM D445 방법에 의한, ^bASTM D2270 방법에 의한, ^cASTM D664 방법에 의한, ^dASTM D2896 방법에 의한, ^eMobil Method 894-85 방법에 의한.

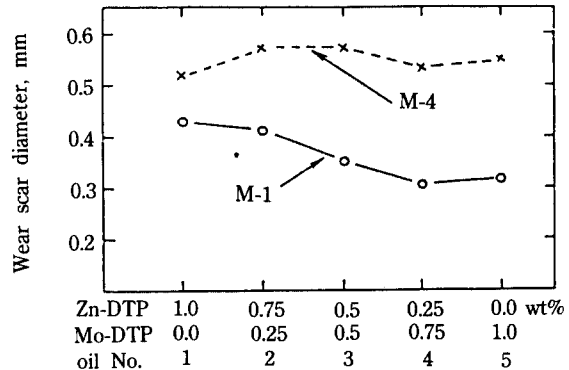
산화방지제, 점도지수 향상제, 방청도, 유동점 강하제가 기유인 150 N(85%)과 500 N(15%)에 혼합된 것이다. 시험오일은 Mo-DTP와 Zn-DTP를 중량비로 Table 1과 같이 혼합하고 각 오일을 일련번호로 표기하였다. 첨가제가 포함된 각 번호의 오일에 대한 물성은 Table 2와 같다.

2-2. 시험과 분석

서로 다른 비율의 Mo-DTP와 Zn-DTP를 포함한 엔진용 오일의 마찰 마모특성을 살펴보기 위하여 마찰시험은 영국 Comeron Plint사 제품인 4구(Four-Ball) E.P. 시험기를 사용하였고, 시험 볼은 SKF사의 제품으로서 직경이 1/2 inch(12.7 mm)인 AISI 52100계열의 표준 시험용 베어링을 사용하였다. 시험기와 베어링의 세척은 헵탄으로 매 시험 전후에 해줌으로써 전 시험오일의 잔존물이나 외부오염을 제거하도록 하였다. 마찰시험은 ASTM D2266의 절차를 기준으로 하고 높은 온도특성을 살펴보기 위하여는 온도나 하중에 변화를 주었으며 편의상 시험방법을 Table과 같이 구분하였다. 마찰시험이 끝나면 시험한 오일(Used oil)을 시험관에 보관한 후 마모입자 분석과 마모금속의 함유 농도측정을 Ferrography와 원자분광분석기(Atomic Emission Spectroscopy)로 하였다. 또 볼에 나타난 마모직경의 크기는 Ferroscope로써 세 개 볼의 장경과 단경을 0.005 mm까지 정확히 측정하고 평균값을 시험오일의 마모직경(WSD :

Table 3. Methods of experimental work

구분	시험방법	M-1	M-2	M-3	M-4
회전속도(rpm)		1200±5	1200±5	1200±5	1200±5
오일의 온도(°C)		75±2	75±2	75±2	150±3
작용하중(kg)		40	60	40	40
마찰시간(min)		60	60	60	60

**Fig. 1. Wear scar diameter for tested oils by M-1**

wear scar diameter)으로 하였다. 마모된 표면이나 채취된 마모입자는 SEM과 EDS를 이용하여 정성적인 분석을 하므로써 마모입자의 성분이나 조성 등을 살펴본다. 마찰계수는 4구(Four-ball) 시험기에서 측정된 마찰 저항력을 환산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 M-1과 M-4 방법의 시험에서 마모직경의 크기를 나타낸 것으로 M-1에서는 4번 오일에서 0.3 mm 정도의 최소 마모직경을 갖고 있는 것으로 나타났으며, Mo-DTP의 첨가비율이 증가하면서 점차 감소하였으나 4번과 5번 오일은 큰 차이가 없음을 보여준다.

즉 Mo-DTP가 0.75% 첨가된 경우 가장 내마모성이 우수하고 이보다 많은 경우에는 큰 변화가 없는 반면에 그 이하에서는 점차 마모량이 커짐을 보여준다. M-1의 시험에서 마찰계수의 크기나 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 1번 오일 즉 Zn-DTP만을 첨가한 경우가 마찰계수는 최대가 되고 마찰시간이 1분에서 2분 사이와 6분 정도에서 전이현상(transition)이 생겼으며, 그 후에 $\mu=0.14$ 로 일정하게 유지되었으나 2번 오일은 점진적으로 마찰계수가 증가하다가 1번 오일보다 낮은 $\mu=0.12$ 정도에서 일정해졌다. 또 3번 오일은 10분까지 $\mu=0.08$ 을 유지한 후에 계단식으로 증가하였지만 그래도 2번 오일보다는

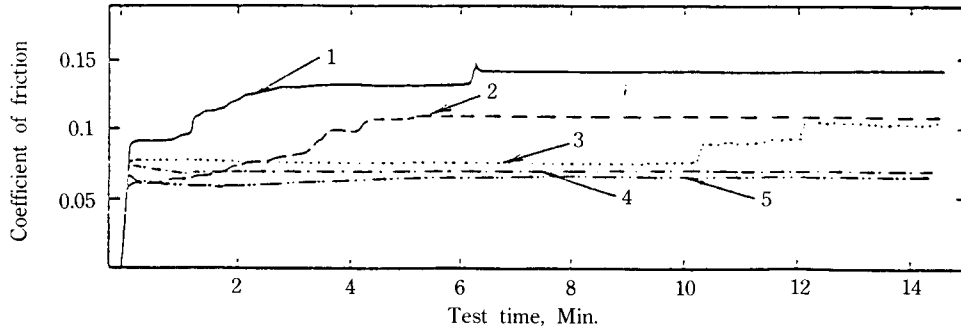


Fig. 2. Change the coefficient of frictions tested by M-1

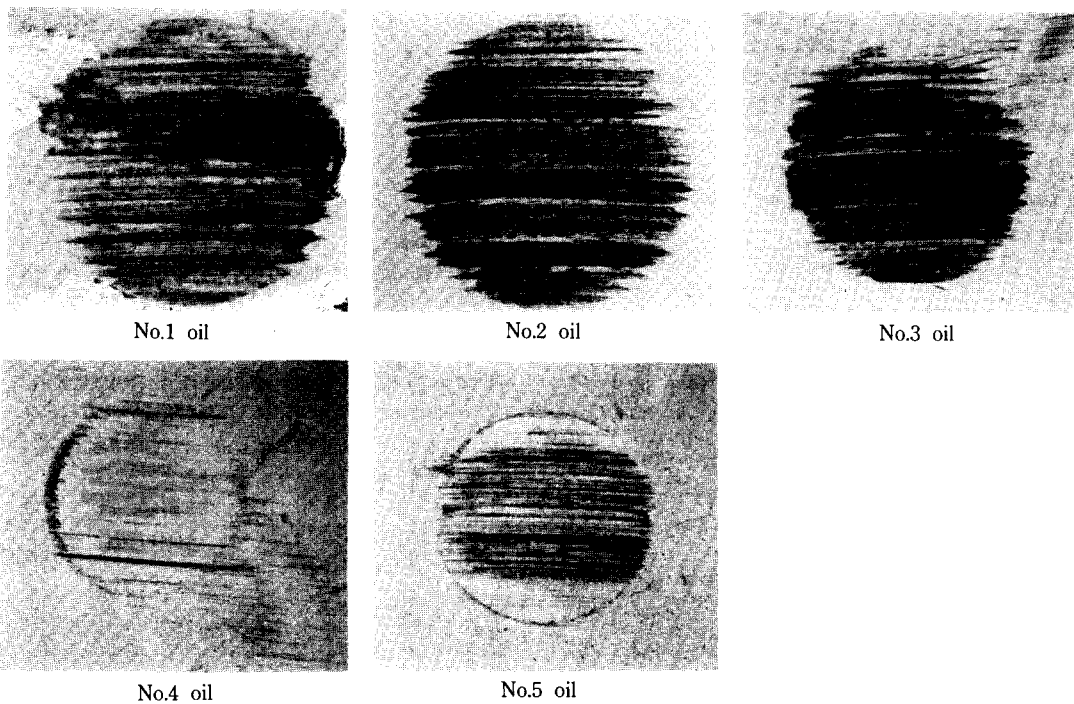


Fig. 3. Micrography of the wear scars tested by M-1

낮은 값을 갖고 4번 오일은 처음보다 약간 감소한 후 일정하게, 5번 오일은 더욱 감소한 다음 가장 낮은 $\mu = 0.062$ 정도를 유지하였다. 따라서 내마모성은 4번 오일이 가장 우수하였지만 마찰계수는 5번 오일 즉 Mo-DTP만 첨가한 경우가 최소가 됨을 알 수 있고 이것은 Mo-DTP가 마찰감소에 가장 효과적이나 마모억제에는 Zn-DTP가 적당히 포함되는 것이 더 우수함을 보여준다.

마모된 표면을 광학사진으로 배열한 것이 Fig. 3에 제시되어 있다. 1, 2번 오일은 마모면에 상당히 많은 굵직한 자국과 함께 검은색을 가지나, 3번은 마모 자국이 원의

형태를 갖지만 아직도 검은색을 갖는다. 그러나 4번과 5번 오일은 옅은색을 가지며 마모자국도 상당히 작아졌음을 보여주고, 4번의 경우 원의 둘레 부분만 검은색을 띄고 있으나, 5번 오일은 중간부분이 약간의 검은 빛을 나타내고 있다. 광학사진에서와 같은 마찰시험편의 피막을 EDS로 분석한 결과[6]에 의하면 옅은색은 Mo와 S가 많이 포함되어 있으나 검은 부분은 Mo나 S가 매우 적게 포함되어 있음이 마찰계수 변화에 관한 시험 결과에서 분석되었다. 따라서 위의 결과로써 피막과 마찰계수 및 마모량이 상호관련을 갖고 혼합된 첨가제의 혼합비에

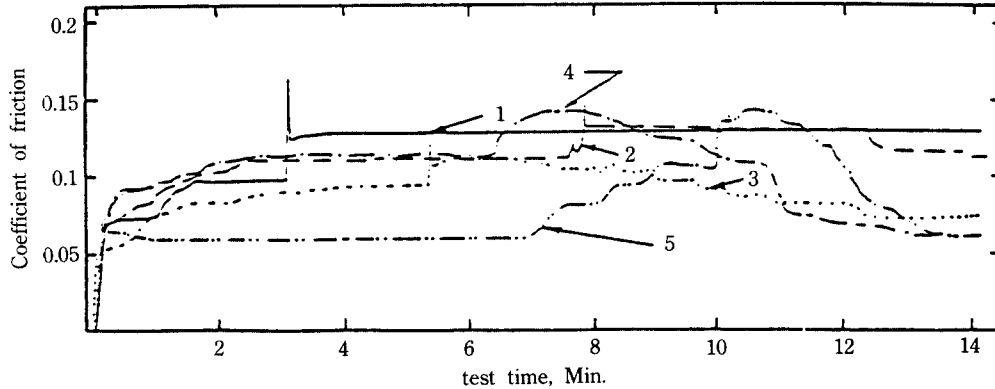


Fig. 4. Change of the coefficient of frictions tested by M-4

대한 내마모 혹은 마찰 감소기능에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

고온 오일에서 마찰시험인 M-4의 방법에 따라 각 오일에 대한 마찰시험을 한 후 마모직경의 크기가 Fig. 1에서 보여주었다. 1번과 4번 오일에서 가장 작은 값을 갖고 있으나 다른 오일보다 크게 감소되지 않았음을 알 수 있고, 또 마찰계수의 변화에서도 Fig. 4에서와 같이 모든 오일에서 마찰 전이의 현상을 보여준다. 이 때 마찰계수의 크기는 M-1 방법의 시험 결과와 같은 순서를 이루고 있으나 마찰 전이의 시간과 형태는 약간 다르게 나타났다. 따라서 온도가 높아지면 Mo-DTP의 마모억제 효과가 낮은 온도보다 크게 감소하고 마모량의 점진적인 증가와 마찰 전이를 발생하고 있으므로 Mo-DTP를 포함한 오일이 고온에서 마모억제 효과가 감소되고 있는 현상을 보여준다.

높은 하중과 중간 온도특성을 비교하기 위하여 마찰 하중을 40 kg에서 60 kg으로 증가시키고 다른 조건을 동일하게 하여 시험한 M-2 방법과 마찰 오일의 온도만을 75°C에서 120°C로 증가시킨 M-3의 마모직경의 크기를 Fig. 5에 나타내었다. M-2에서는 Zn-DTP 0.25%와 Mo-DTP가 0.75%의 비율로 혼합한 경우(4번)가 마모직경이 다른 오일보다 작게 되었다. 또 0.5%씩 넣은 경우(3번)와 Zn-DTP만을 넣은 경우(1번)가 비교적 작은 편이었으며, Zn-DTP로 0.75%로 넣은 경우(2번)에 마모직경이 가장 크게 나타나서 높은 하중에서의 내마모특성도 4번 오일이 가장 우수함을 알 수 있다. 그러나 온도가 높아지면 Mo-DTP의 효과는 점차 약화되고 Fig. 1에서 M-4와 같이 마모직경의 크기에 대한 차이는 거의 나타나지 않고 있다.

방법 M-2에서 각 오일에 대한 마모시험의 사진이 Fig. 6에서 비교되었다. 표면이 비교적 다르게 나타난 4번 시험편은 대부분이 Mo-DTP 피막(붉은색)으로 덮여있고

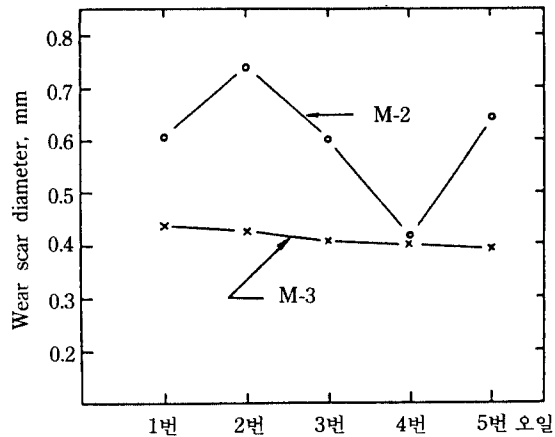


Fig. 5. Wear scar diameters tested by M-2 and M-3

심한 마모면에 나타나는 짙은 검은색의 피막은 일부만이 나타나고 있어 높은 하중에서도 4번 오일의 경우 Mo-DTP 피막이 아직 보존되고 있음을 보여준다.

M-2 시험에서 마찰계수의 크기와 마찰시간에 따른 변화과정을 나타낸 Fig. 7에서는 Mo-DTP의 첨가량의 비가 증가할 수록 마찰계수가 낮았다. 그러나 Mo-DTP만을 첨가한 5번의 오일의 경우는 매우 낮은 마찰계수가 마찰시험 시작 후 5분 정도 유지되다가 마찰계수의 갑작스런 증가현상(소부)이 생긴 후 비교적 높은 마찰계수를 유지하였다. 또 4번 오일 즉 마모직경이 최소인 경우에는 소부현상은 없었으나 마찰 초기에 약간의 전이현상이 생긴 후에 가장 낮은 마찰계수를 갖고 있어서 마찰면의 Mo-DTP 피막이 아직도 유지하고 있는 현상으로 보여지며 마모와 마찰면 및 마찰특성이 서로 상호관계를 갖고 있음을 보여주었고 있다. 또 마모감소는 피막보존의 메카니즘으로 설명을 할 수 있으며 전이과정에서 마모의 급증이나 전이 이후에 생성피막의 마모

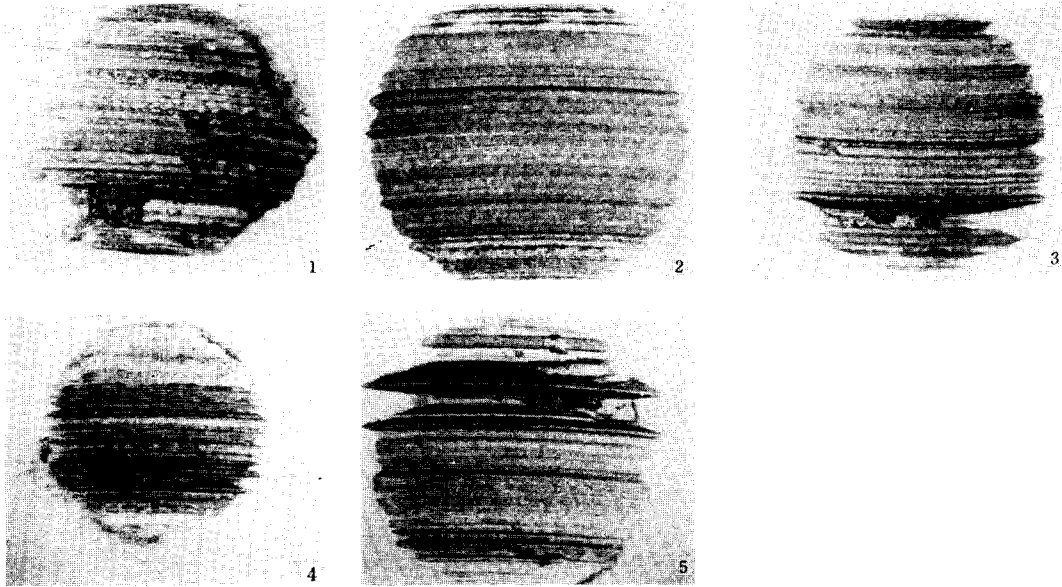


Fig. 6. Micrography of wear scars tested by M-2

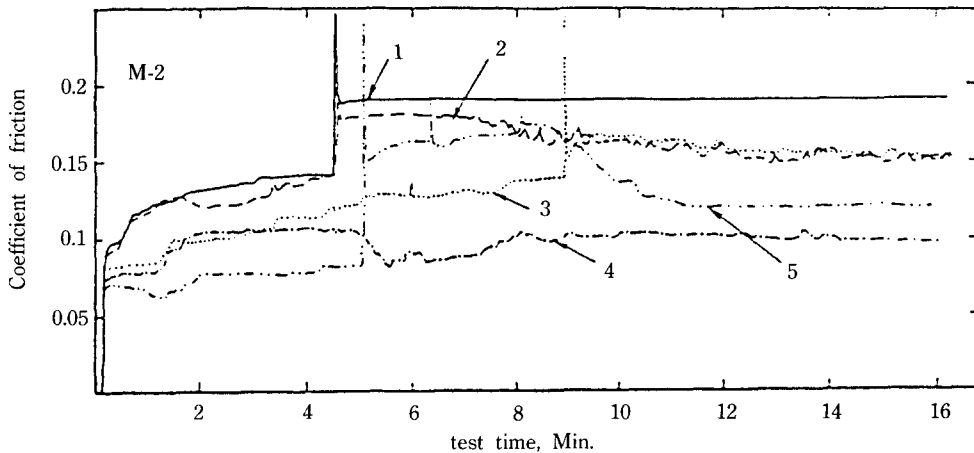


Fig. 7. Change the coefficient of frictions tested by M-2

역제능력이 전이 전의 피막보다 능력이 떨어지는 원인에 의해 피막이 계속 보존된 경우보다 전이를 거친 다른 오일의 경우에 마모가 크게 된 것으로 판단한다.

윤활오일의 온도특성을 시험한 M-3에서 마모직경의 비교를 나타낸 Fig. 5에 의하면 Mo-DTP의 혼합비가 증가할 수록 마모직경의 크기가 점점 작아졌음을 알 수 있었다. 따라서 온도가 약간 높은 오일(엔진오일의 온도범위)에서는 Zn-DTP과 Mo-DTP가 혼합비에 크게 영향없이 내마모특성이 비슷함을 알 수 있고 Fig. 8에서 마모면 사진은 첨가제의 혼합비 특성이 높은 하중에서

구별되고 있음을 보여주고 있다. 마찰계수의 크기와 시간에 따른 변화에서는 Fig. 9와 같이 나타나고 120°C의 오일에서도 Mo-DTP의 비가 커지면서 마찰계수는 낮아졌으나 Mo-DTP만을 넣은 경우에 마찰 시작 후 10분간은 다른 오일보다 마찰계수가 거의 절반 정도로 낮았다가 전이과정을 거치면서 다른 오일과 비슷해졌다. 그러나 4번 오일은 전이현상 이후에 가장 낮은 값을 유지하여 온도가 높은 경우에도 초기 마찰감소 기능이 우수하였으나 내마모특성도 비교적 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이 결과에서 Mo-DTP와 Zn-DTP를 적당히 혼합하면 높

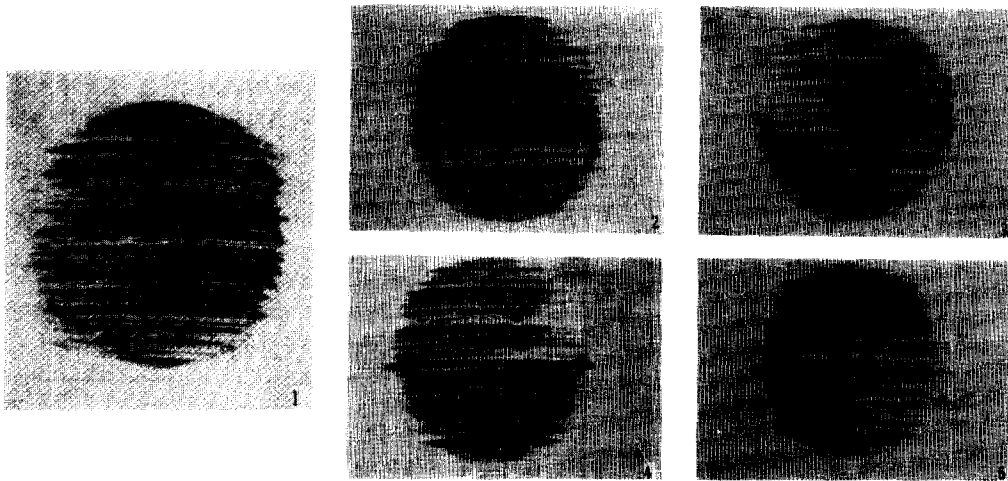


Fig. 8. Micrography of wear scars tested by M-3

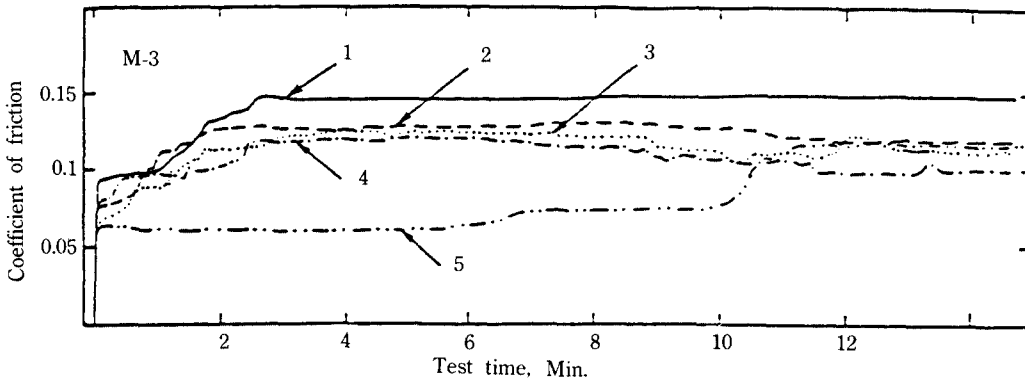


Fig. 9. Change of the coefficient of frictions tested by M-3

은 하중에서도 마찰감소와 함께 마모 억제 기능을 가지나 온도가 높아지면 Mo-DTP의 피막은 쉽게 벗겨 지든지 생성에 비해 마모가 많아지는 원인으로 마모의 증가를 초래하는 것으로 생각된다.

계단식 방법에 의한 소부하중의 크기와 변화에 대한 시험 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 내소부성은 4번 오일이 가장 커서 소부하중이 90 kg이 되나 1, 2번과 3번 그리고 5번 오일은 70 kg, 그리고 5번 오일은 80 kg으로써 M-1 시험에서 마모직경의 크기와 같은 경향을 보여주고 있다. 또 마찰력의 크기에서도 M-1의 마찰계수의 크기와 같은 순서를 소부 직전까지 유지하고 있어 하중이나 마찰시간에 관계없이 첨가제의 혼합비에 따라 일정한 마찰 및 마모성질이 나타나고 있음을 보여준다. 이 결과에서 소부하중의 크기는 시험이 75°C의 오일온도에서 시작하여 소부 이전까지는 비교적 같은 온도가 유지되므로 시험방법 M-1의 마모직경 크기의 결과와 일치하고

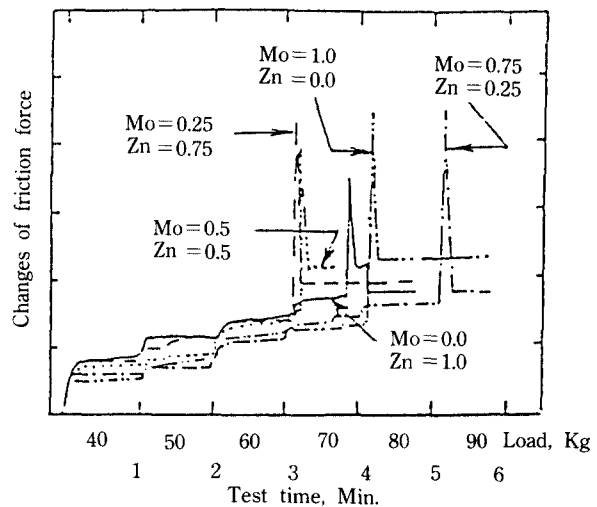


Fig. 10. Scuffing load by step loading method

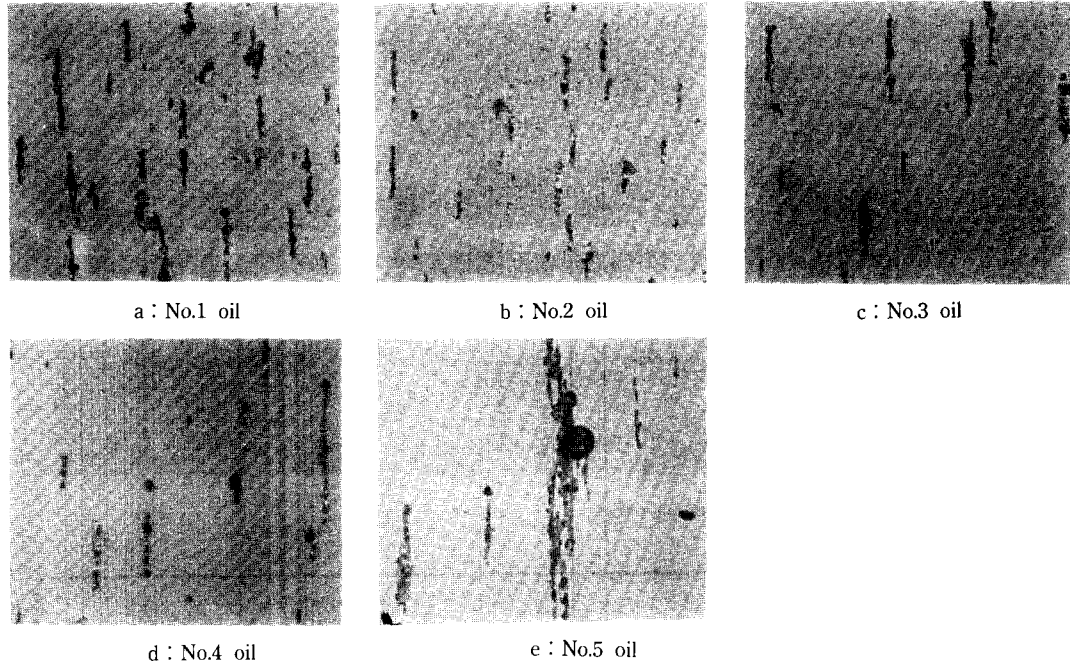


Fig. 11. Micrography of the ferrograms tested by M-1

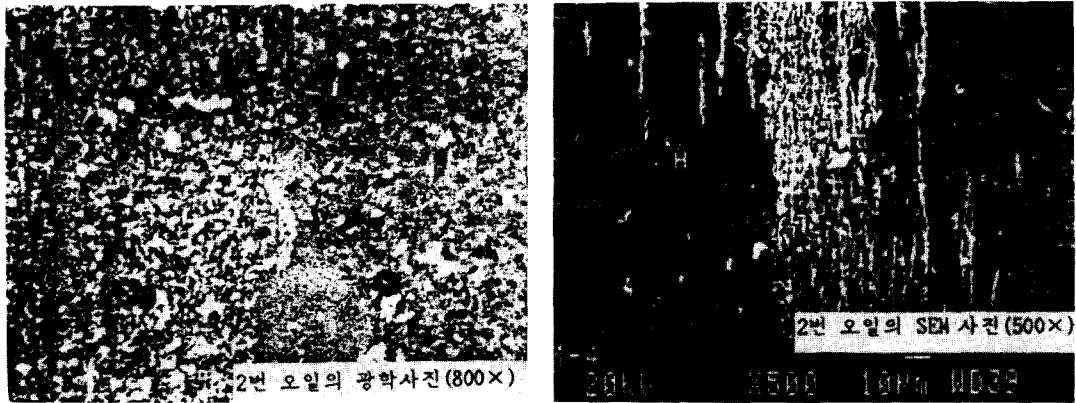


Fig. 12. Optical and SEM micrography of ferrogram of No.2 oil tested by M-4

소부시작 직후부터 온도와 마찰계수가 증가하고 있기 때문에 마모는 마찰계수에 영향을 주로 받고 있음을 알 수 있다.

마찰시험이 끝난 후 사용된 오일을 Ferrography로 마모입자 분석용 샘플을 제작하여 현미경이나 EDS로 분석하였다. 각 오일에서 M-1 시험을 실시한 후에 마모입자를 캐로그램 50 mm 위치에서 100배의 사진을 Fig. 11에 열거하였다. 1번에서 3번까지 오일의 경우 작은 입자들 모양이 서로 비슷하지만 4번과 5번에서는 둥근

입자들이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이 입자들은 Mo-DTP의 피막이 제거되면서 형성된 피막 성분으로 이루어진 것으로 문헌[6, 7]과 관찰 결과에 의해 판단된다.

M-1과 시험에 사용된 오일을 제외하고 다른 시험의 경우 Mo-DTP가 포함된 오일에서의 마모입자가 수집된 Ferrogram에는 Fig. 12번과 같이 자성 및 비 자성 성분으로 구성되어 있음을 광학 및 SEM으로 확인할 수 있다. 따라서 그 성분의 정성분석을 EDS로 실시한 결과가 Fig. 13에 비교되어 있다. 비 자성물질로 무질서하게 얼룩져

Table 4. Viscosity change of oils at high temperature

(시험온도 170°C)

오일 반응시간	초기	12 hr	24 hr	48 hr	72 hr	증가대비 (%)
1번 오일	108.1	108.6	107.9	114.9	202.9	87.7
2번 오일	108.2	108.4	105.1	128.8	365.9	238.2
3번 오일	108.1	109.1	106.5	123.0	288.6	167.0
4번 오일	109.1	106.9	104.6	161.3	1941.3	1679
5번 오일	109.6	106.4	106.7	155.2	42136	38345

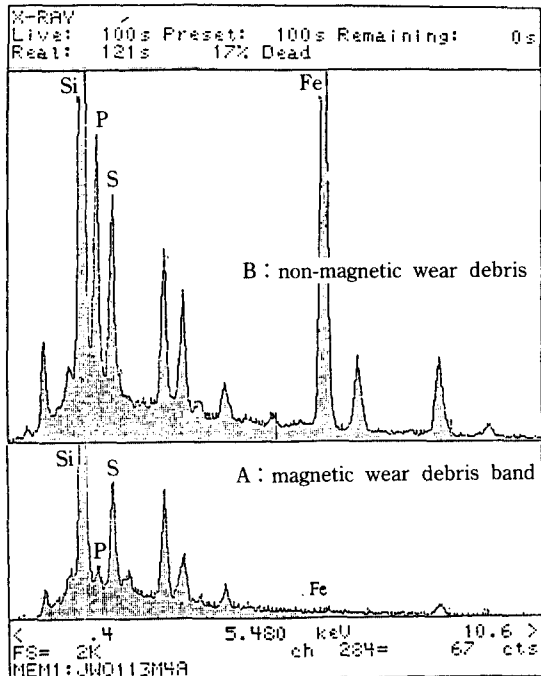


Fig. 13. EDS spectrum of the ferrograms (area A and B in Fig. 12)

있는 부분 A의 스펙트럼은 Fe가 나타나지 않고 약간의 Zn과 P 및 S의 피크가 비교적 낮은 상태로 나타났으며 이것이 많은 문헌에서 제시된 마찰 고분자 생성물(Friction Polymer)을 의미하는 것으로 보여진다.

그러나 자성을 갖고 선(띠) 모양을 하고 있는 B 부분은 철과 Zn 그리고 P와 S가 매우 높은 피크를 갖고 있어서 윤활첨가물이 철과 반응한 화합물로써 철이 주요 구성성분이고 따라서 화합된 후에도 자성이 유지되어 마모입자로서 선형으로 엉키어 있음을 알 수 있다. 또 Zn-DTP가 많이 포함될 수록 P와 S의 피크 높이가 크게 나타나고 Mo-DTP가 많아질 수록 작게 나타나는 현상이 EDS의 분석에 의해 나타나기 때문에 P와 S가 금속 특히 철과의 반응에서 Zn-DTP가 더욱 활발한 것으로 추측되고, 따라서 마모면도 더욱 검은색(황화철은 검은색임)

을 띄는 것으로 보인다.

각 오일에 대하여 170°C에서 산화 처리하는 시간을 변화시키면서 40°C의 점도 변화를 측정하는 것이 Table 4에 제시하였다. 1번 오일은 72시간에서 점도 증가율이 88% 정도로 비교적 적은 증가를 가져오나 Mo-DTP의 첨가 비율이 많아질 수록 증가하였지만 0.5%씩 첨가한 것은 비교적 증가율이 작은 편이고 그 이상에서는 2,000-40,000% 증가를 하여 고온 산화안정성에서 Mo-DTP가 취약함을 알 수 있고 이것이 마찰 고분자물질의 구성 성분이나 생성메카니즘을 만드는 것으로 보이며 4번 오일이 5번 오일보다 내마모성이 좋은 것은 온도증가에 따라 점도증가와 관련이 있는 것으로 생각된다.

전산가의 변화는 Table 5에서와 같이 4번 오일이 초기에는 가장 낮다가 반응시간의 증가에 따라 가장 크게 증가된 것으로 나타나서 오일 중에서 산의 생성이 가장 활발함을 보여주고 이것이 오일의 온도가 높아질 수록 Mo-DTP의 마모억제 효과나 능력의 감소 역할을 하지 않나 추측된다. 또 1시간의 짧은 시험시간에서 비교적 산화 효과가 낮은 온도에서 영향이 없기 때문에 효과적이나, 온도가 높아지면 산화 영향에 의해 마모가 증가되고, 만약 높은 온도에서 즉 Table 5와 같이 24시간 이상 유지되는 경우에는 마모가 더욱 커질 것으로 추정된다.

4. 결 론

윤활오일의 첨가제 개발을 위한 연구로써 Zn-DTP와 Mo-DTP를 적절히 혼합한 경우에 마찰 및 마모와 오일의 물성변화에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 하중 및 온도의 여러 범위에서 4번 오일인 Mo-DTP 0.75와 Zn-DTP 0.25 wt(%)를 혼합한 경우에 일반적으로 내마모성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

2) 마찰계수는 Mo-DTP의 비율이 증가됨에 따라 감소하였으나 4번과 5번 오일은 큰 차이가 없이 낮은 값을 비교적 소부현상 없이 일정한 값을 유지하였다.

3) 높은 하중에서는 4번 오일의 내마모성이 더욱 우

수하였으나 오일의 온도가 높아질 수록 그 차이는 감소하는 경향을 보였다.

4) 계단식 하중에서도 4번 오일은 소부하중의 크기가 최대였고, 2번 및 3번 오일에서 최소로 나타나서 첨가제의 상호작용에 의한 것임을 알 수 있다.

5) Zn-DTP만 넣은 오일을 제외하고 고온에서는 마찰고분자화합물(Friction)을 생성하고 있음을 확인하였고 이것의 생성기구와 영향은 더 연구를 필요로 한다.

참 고 문 헌

1. Barcroft, F.T. & Daniel, S.G. ASME, Vol.87 (1965)

- p.761.
2. Forbes, E.S. Wear, Vol.115 (1970) p.87-96.
 3. Forbes, E.S. & Silver, H.B. Inst. of Petroleum, Vol. 56 (1970) p.90.
 4. Philp, C.H. Mitchell, Wear, Vol.100 (1984) p.281-300.
 5. Spedding, H. & Watkins, R.C. Tribology Inst. Vol.13 & 15 (1982).
 6. 김종호, 강석춘 외, KSLS(한국윤활학회지) Vol.5 (1989) p.57-63.
 7. Sukchoon, Kang & Jongho, Kim, Proceedings of Japan International Tribology Conference, Nagoya, 1990, p.523-528.