

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

김종호\*, 강석춘\*\*, 정근우\*, 조원오\*  
\* 한국화학연구소 공업화학연구실  
\*\* 공군사관학교 기계공학과

## 1. 서 론

엔진 성능의 향상에 맞추고 에너지 절약을 위한 방법으로써 엔진 오일의 마찰 마모 특성등 오일의 성능을 높이려는 노력이 꾸준히 시도되고 있다. 특히 마찰력 손실을 감시하기 위해서 낮은 마찰특성을 갖도록 몰리브덴(Mo)을 유용성인 금속 착화합물로 만든 Mo-DTP를 제조하여 현재 첨가제로 널리 사용되는 Zn-DTP와 대체시키려는 연구가 활발하고 최근에 많은 논문이 발표되고 있다(1-5). 또 일부 윤활유 제조 회사에서는 몰리브덴을 첨가 시키는등 제품 기술을 향상시켜 오일 교환의 기간이나 자동차 주행 거리를 대폭적으로 늘려줄 수 있는 상품도 생산되고 있다.

윤활 첨가제로써 Mo-DTP를 Zn-DTP와 대체시켜 기유에 혼합한 경우에는 마찰 감소 기능이 매우 향상 되었고 내 마모성도 비교적 좋으나 산화 억제 능력이 부족하고 온도의 상승에 따른 점도 지수의 증가도 비교적 크다는 단점을 갖고 있음이 발표된 바 있다(6). 따라서 Mo-DTP의 단점을 보완하려는 연구가 필요되고 그의 한 방법으로써 현재 첨가제로 가장 많이 사용되는 Zn-DTP와 혼합하여 첨가 하였을 경우에 대한 연구를 하였다. 이때 기본 윤활유에 Mo-DTP와 Zn-DTP를 적당한 혼합 비율로 첨가하고 하중, 온도를 변화 시키면서 마찰, 마모등의 성질과 산화 안정성 및 마모 입자 분석등 전반적인 윤활유로써의 특성을 살펴 보았다.

## 2. 실 험

### 2.1 시험 윤활유

시험에 사용된 윤활유는 내연기관용 15W-40에 해당하고 1988년에 설정된 SG급으로써 연구에 사용된 Mo-DTP와 Zn-DTP를 첨가하는 이외에 Detergent, Dispersant, Anti-Oxidant, VI Improver, Anti-Rust Agent, Pour Point Despersant가 기유 150N(85%), 500N(15%)에 혼합된 것이다. 시험 오일은 Mo-DTP와 Zn-DTP를 중량비로 표 1과 같이 혼합하고 각 오일을 일련 번호로 표기 하였다. 첨가제가 포함된 각 번호의 오일에 대한 물성은 표 2와 같다.

표 1. 일련 번호에 따른 Zn-DTP 와 Mo-DTP 의 혼합 비율

(wt%)

일련 번호	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

표 2. Zn-DTP 와 Mo-DTP 의 첨가 비율에 따른 물성

구 분 \ 시 료	1번 오일	2번 오일	3번 오일	4번 오일	5번 오일
40°C Viscosity <sup>a)</sup> (cSt)	108.1	108.2	108.1	109.1	109.6
100°C Viscosity <sup>a)</sup> (cSt)	14.35	14.35	14.34	14.44	14.51
VI <sup>b)</sup>	135	135	135	135	136
TAN <sup>c)</sup>	2.75	2.58	2.04	1.89	2.01
TBN <sup>d)</sup>	7.69	7.54	7.30	7.20	7.14
Wear Scar <sup>e)</sup> (mm)	0.430	0.415	0.351	0.308	0.318
Aluminium Panel <sup>f)</sup> deposits (mg)	28.7	18.0	18.1	18.0	16.4

a) 40°C, 100°C Viscosity : ASTM D445 방법에 의함

b) VI : " D2270 "

c) TAN : " D664 "

d) TBN : " D2896 "

e) wear scar : " D2896 "

f) Panel coker test : Mobil Method 894-85 방법에 의함

## 2.2 시험과 분석

서로 다른 첨가제를 포함한 엔진용 오일의 마찰 마모 특성을 살펴보기 위하여 마찰 시험은 영국 Cameron Plint 사 제품인 Four-Ball E.P. 시험기를 사용하였고 Test Ball은 SKF사의 제품으로써 직경이 1/2 inch(12.7 mm)인 AISI 521000 계열의 표준 시험용 베어링을 사용하였다. 시험기와 베어링의 세척은 헵탄으로 매 시험 전후에 해줌으로써 전 시험 오일의 잔존물이나 외부 오염을 제거 하도록 하였다. 마찰 시험은 ASTM D 2266의 절차를 기준으로 하고 높은 온도 특성을 살펴보기 위하여 온도나 하중에 변화를 주었고 편의상 시험 방법을 표 3과 같이 구분 하였다.

마찰시험이 끝나면 시험한 오일(USED OIL)을 시험관에 보관한후 마모 입자 분석과 마모 금속의 함유 농도 측정은 Ferrography와 Atomic Emission Spectroscopy로 하였다. 또 불에 나타난 마모직경의 크기는 Ferroscope로써 세개 불의 장경과 단경을 0.005mm까지 정확히 측정하고 평균값을 시험 오일의 마모 직경(WSD : wear scar diameter)으로 하였다. 마모된 표면이나 채취된 마모입자는 SEM과 EDS를 이용하여 정성적인 분석을 하므로써 마모 입자의 성분이나 조성등을 살펴 보았다. 마찰계수는 Four-ball 시험기에서 측정된 마찰 저항력을 환산하여 비교하였다.

표 3. 마찰 시험 방법의 분류

구분	시험방법	M-1	M-2	M-3	M-4
회전속도 (rpm)		1200±5	1200±5	1200±5	1200±5
윤활유 온도 (°C)		75±2	75±2	120±2	150±3
작용하중 (kg)		40	60	40	40
마찰시험기간 (min)		60	60	60	60

## 3. 결과와 고찰

그림 1은 M-1과 M-4방법의 시험에서 마모 직경의 크기를 나타낸 것으로 M-1에서는 4번 오일에서 0.3mm 정도의 최소 마모 직경을 갖고 있는 것으로 나타났으며 Mo-DTP의 첨가비율이 증가하면서 점차 감소 하였으나 4번과 5번 오일은 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

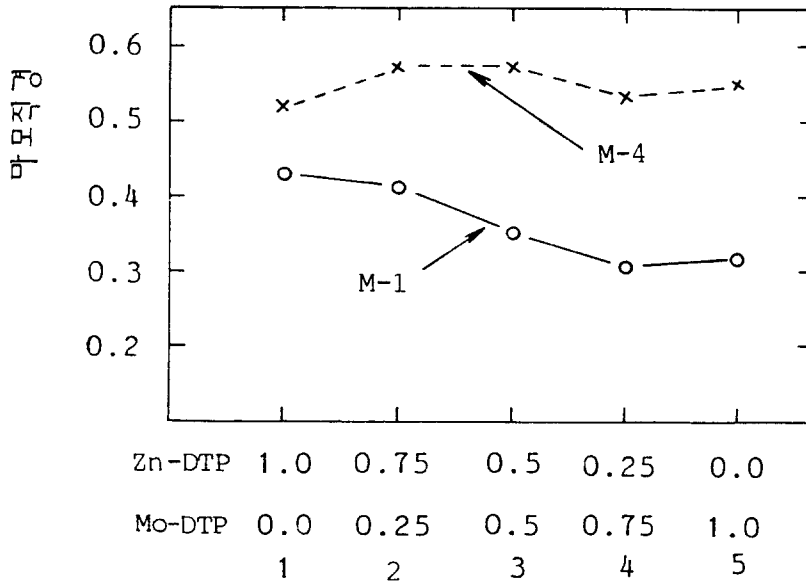


그림 1. Zn-DTP 와 Mo-DTP 의 첨가 비율에 따른 마모 직경

따라서 Mo-DTP가 0.75% 첨가한 경우 가장 내 마모성이 우수하고 이보다 많은 경우에는 큰 변화가 없는 반면에 그 이하에서는 점차 마모량이 커짐을 보여준다.

마찰 계수의 크기나 변화를 그림 2에 나타내었다. 1번 오일 즉 Zn-DTP만을 첨가한 경우가 마찰 계수는 최대가 되고 마찰 시간이 1분에서 2분 사이와 6분 정도에서 전이 현상(transition)이 생겼으며 그후에  $\mu = 0.14$ 로 유지되었으나 2번 오일은 점진적으로 마찰 계수가 증가하다가 1번 오일보다 낮은  $\mu = 0.12$  정도에서 일정 해졌다. 또 3번 오일은 10분까지  $\mu = 0.08$ 을 유지한후에 계단식으로 증가하였지만 그래도 2번 오일보다는 낮은 값을 갖고 4번 오일은 처음보다 약간 감소한후 일정하게, 5번 오일은 더욱 감소한 다음 가장 낮은  $\mu = 0.062$  정도를 유지하였다. 따라서 내 마모성은 4번 오일이 가장 우수 하였지만 마찰 계수는 5번 오일 즉 Mo-DTP만 첨가한 경우가 최소가 됨을 보여준다.

마모된 표면을 사진으로 배열한 것을 그림 3에서 보여 준다. 1, 2번 오일은 마모면에 상당히 많은 긁힘 자국과 함께 검은 색을 갖이나 3번은 마모 자국이 원의 형태를 갖지만 아직도 검은 색을 갖는다. 그러나 4번과 5번 오일은 옅은 색을 갖으며 마모 자국도 상당히 작아졌음을 보여주고 4번의 경우 원의 둘레 부분만 검은 색을 띄고 있으나 5번 오일은 중간 부분이 약간의 검은 빛을 나타내고 있다. 따라서 위의 결과로써 피막과 마찰 계수 및 마모량이 상호 관련을 갖고 혼합된 첨가제의 혼합비에 대한 내 마모 혹은 마찰 감소 기능에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

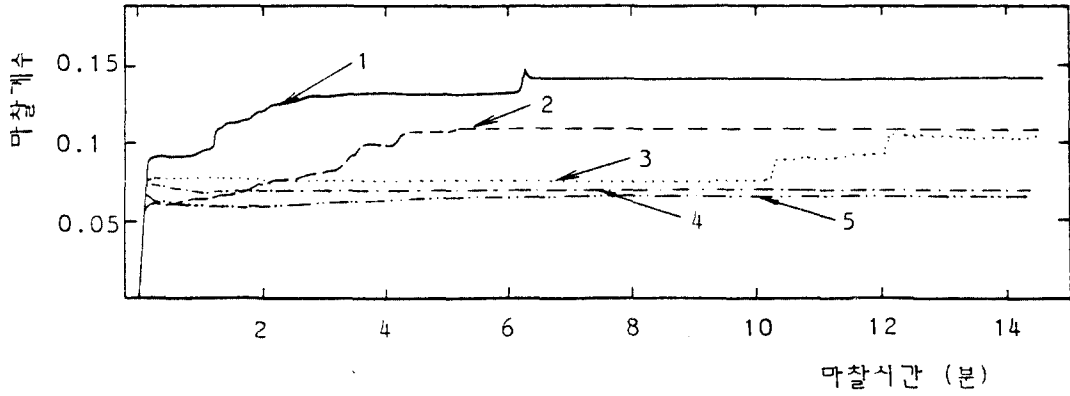


그림 2. 각 오일에 대한 M-1 시험에서 마찰계수의 변화

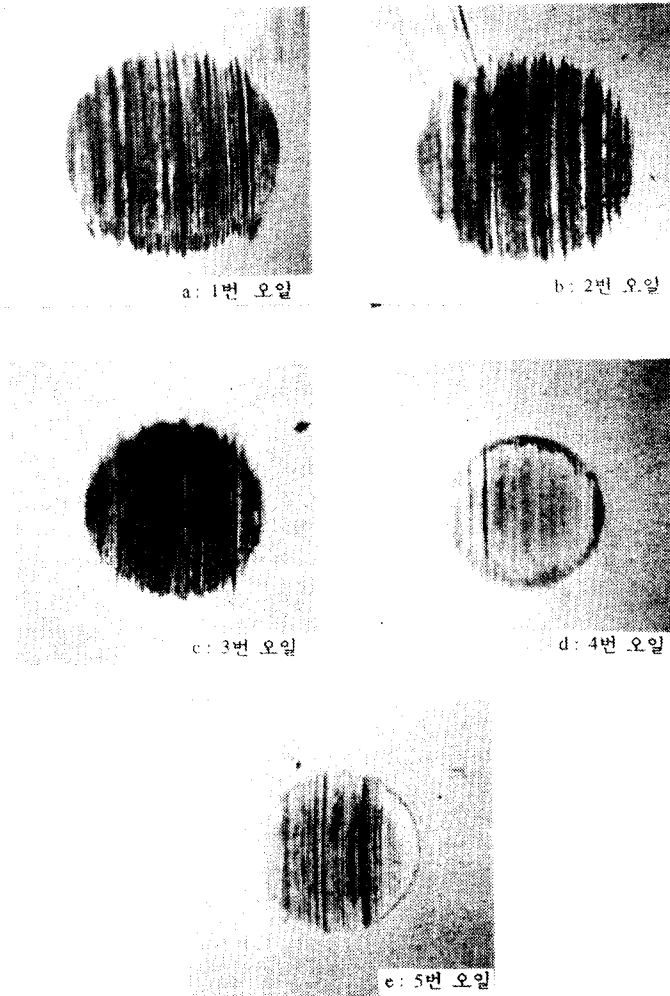


그림 3. 각 오일에 대한 M-1 시험에서 마모면의 사진

M-4의 시험 방법에 따라 각 오일에 대한 마찰 시험을 한 후 마모 직경의 크기가 그림 1에서 보여 주었다. 1번과 4번 오일에서 가장 작은 값을 갖고 있으나 다른 오일 보다 크게 감소되지 않았음을 알 수 있고 또 마찰 계수의 변화에서도 그림 4에서와 같이 모든 오일에서 마찰 전이의 현상을 보여준다. 이때 마찰계수의 크기는 M-1 방법의 시험 결과와 같은 순서를 이루고 있으나 마찰 전이의 시간과 형태는 약간 다르게 나타났다.

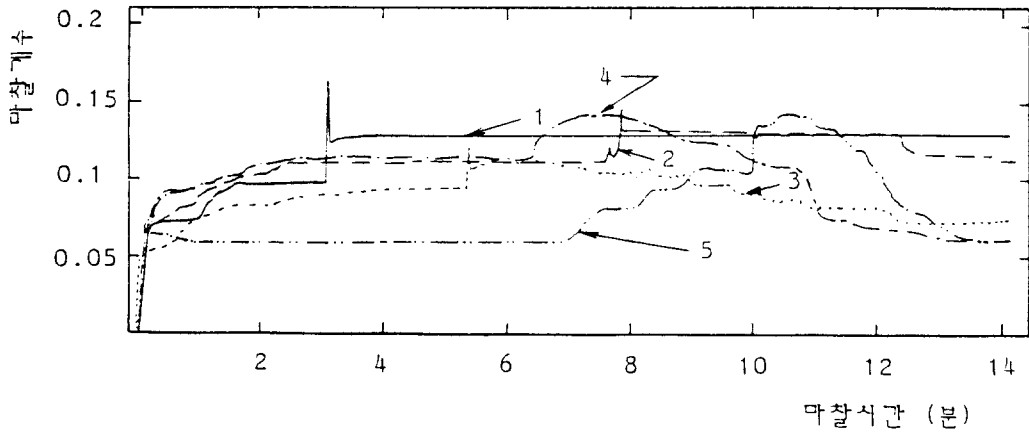


그림 4. 각 오일에 대한 M-4 시험에서 마찰계수의 변화

높은 하중과 온도 특성을 비교하기 위하여 마찰 하중을 40 Kg에서 60 Kg으로 증가시키고 다른 조건을 동일하게 하여 시험한 M-2 방법과 마찰 오일의 온도를 75 °C에서 120 °C로 증가시킨 M-3의 마모 직경의 크기를 그림 5에 나타내었다. M-2에서는 Zn-DTP 0.25%와 Mo-DTP가 0.75%의 비율로 혼합한 경우 (4번)가 마모직경이 최소가 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 마모 직경이 가장 크게 나타나서 높은 하중에서의 내 마모 특성도 4번 오일이 가장 우수함을 알 수 있다.

방법 M-2에서 각 오일에 대한 마모 시편의 사진이 그림 6에서 비교 되었다. 표면이 비교적 다르게 타나난 4번 시편은 대부분이 Mo-DTP 피막으로 덮여있고 Zn-DTP 혹은 심한 마모면에 나타나는 짙은 검은 색의 피막은 일부만이 나타나서 있어 Mo-DTP 피막이 보존되고 있음을 보여준다. 이것은 첨가제의 혼합비에 크게 영향을 받고 있음을 의미한다.

마찰 계수의 크기와 마찰 시간에 따른 변화 과정을 타나낸 그림 7에서는 Mo-DTP의 첨가량의 비가 증가할 수록 마찰계수가 낮았다. 그러나 Mo-DTP만을 첨가한 5번의 오일의 경우는 매우 낮은 마찰 계수가 마찰 시험 시작후 5분정도 유지되다가 마찰 계수의 갑작스런 증가 현상(소부)이 생긴후 비교적 높은 마찰 계수를 유지하였다. 또 4번

오일 즉 마모직경이 최소인 경우에는 소부 현상은 없었으나 마찰 초기에 약간의 전이 현상이 생긴 후에 가장 낮은 마찰 계수를 갖고 이것은 마찰면의 Mo-DTP 피막의 생성에 의한 현상으로 보여지며 마모와 마찰면 및 마찰 특성이 서로 밀접한 관계를 갖고있음을 보여주고 있다.

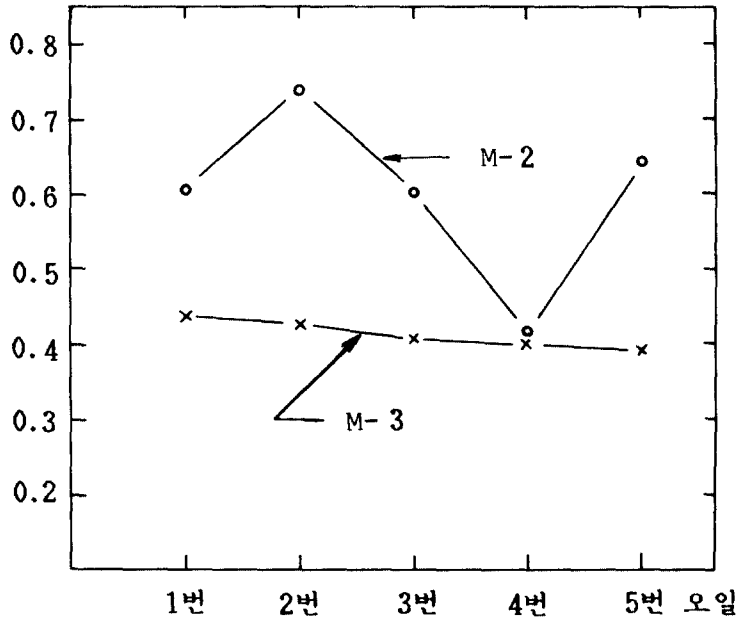


그림 5. 각 오일에 대한 M-2 와 M-3 시험에서 마모직경을

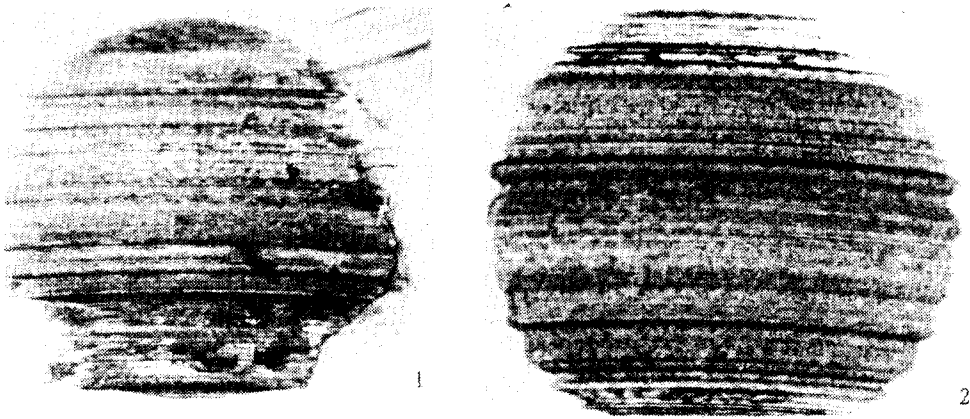
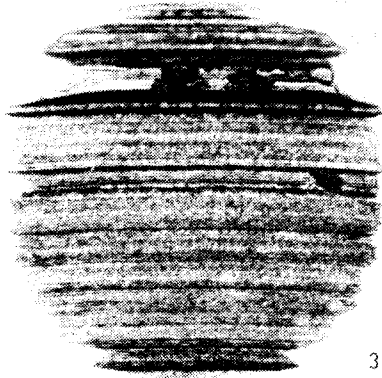
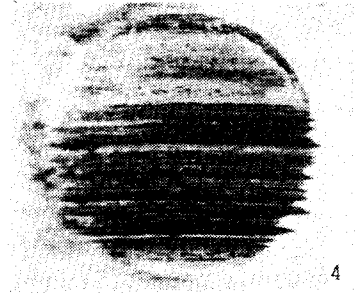


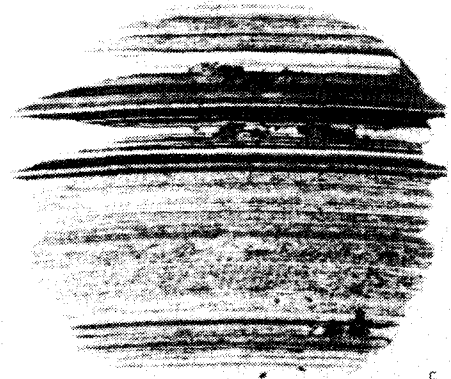
그림 6. 각 오일에 대한 M-2 시험에서 마모면의 사진



3



4



5

그림 6. (continued).

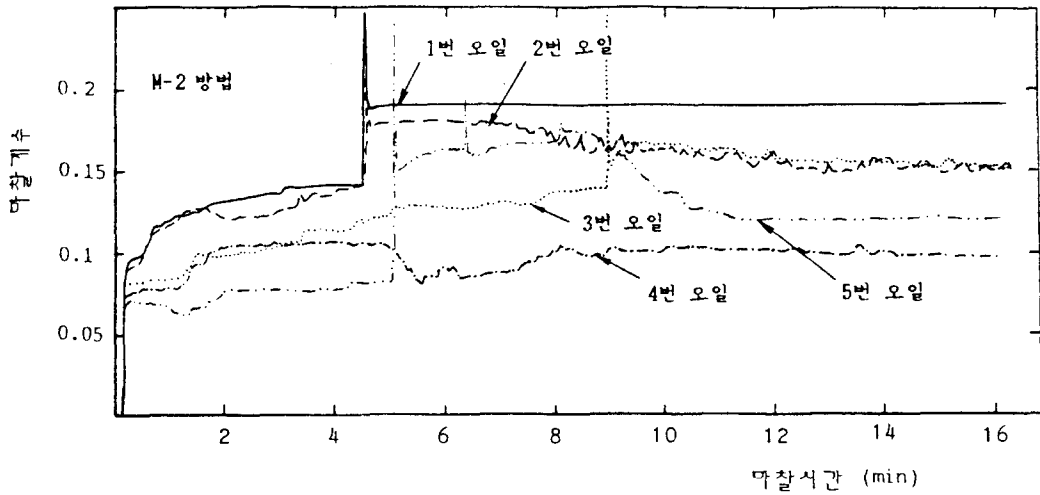


그림 7. 각 오일에 대한 M-2 시험에서의 마찰계수의 변화



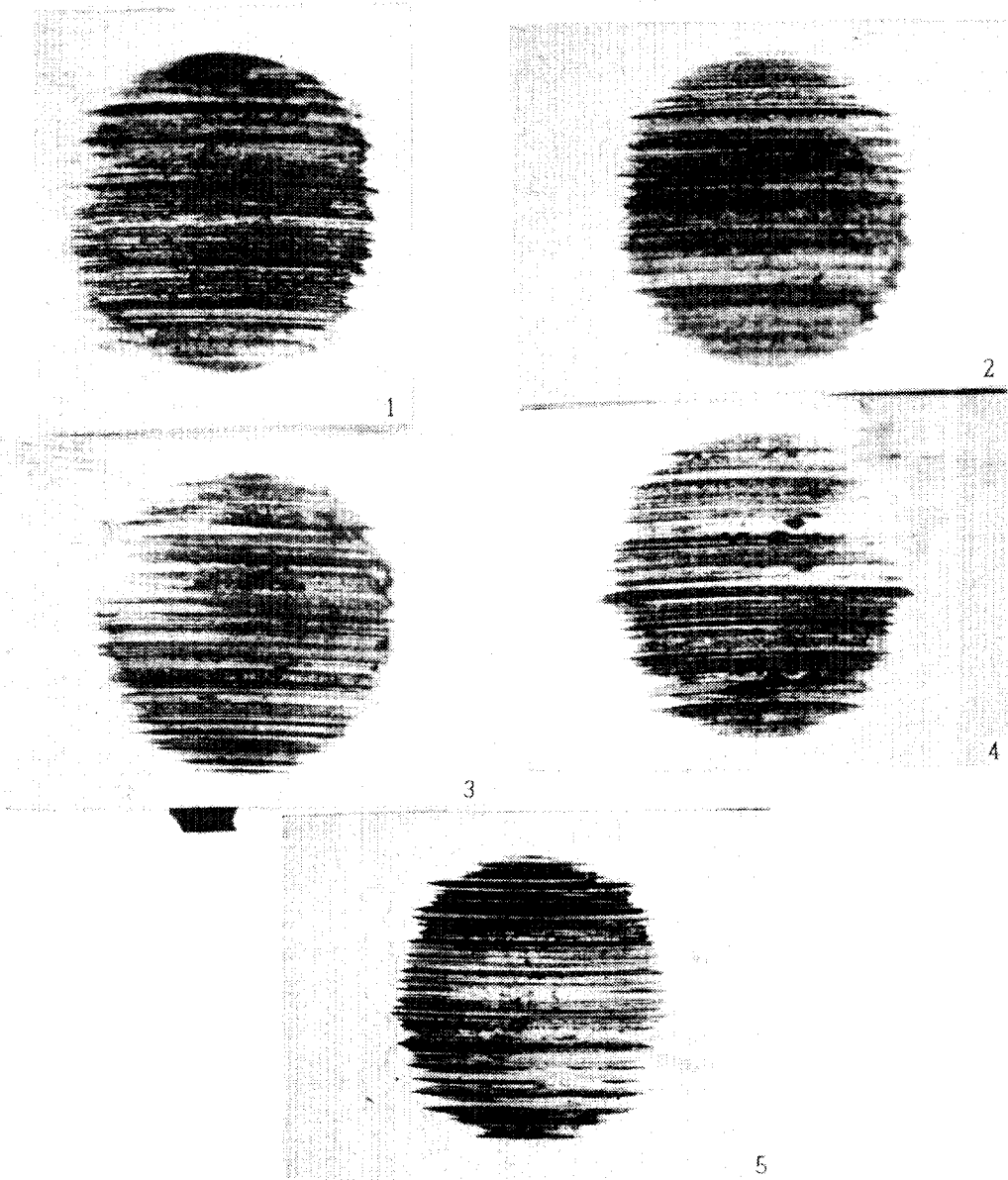


그림 8. 각 오일에 대한 M-3 시험에서 마모면의 사진

윤활 오일의 온도 특성을 시험한 M-3에서 마모 직경의 비교를 나타낸 그림 5에 의하면 Mo-DTP의 혼합비가 증가할수록 마모 직경의 크기가 점점 작아졌음을 알 수 있다. 따라서 온도가 약간 높은 오일(엔진오일의 온도범위)에서는 Zn-DTP보다 Mo-DTP가 내마모특성이 더 우수함을 알 수 있고 그림 8에서 마모면 사진은 첨가제의 혼합비 특성

이 구별되지 않음을 보여주고 있다. 마찰계수의 크기와 시간에 따른 변화에서는 그림 9와 같이 나타나고 120 °C의 오일 에서도 Mo-DTP의 비가 커지면서 마찰 계수는 낮아졌으나 Mo-DTP만을 넣은 경우에 마찰 시작 10분간은 다른 오일보다 마찰 계수가 거의 절반 정도로 낮았다가 전이 과정을 거치면서 다른 오일과 비슷해 졌다. 그러나 4번 오일은 전이현상 이후에 가장 낮은 값을 유지하여 온도가 높은 경우에도 마찰 감소 기능이 가장 우수하였고 내 마모 특성도 비교적 우수함을 알 수 있다.

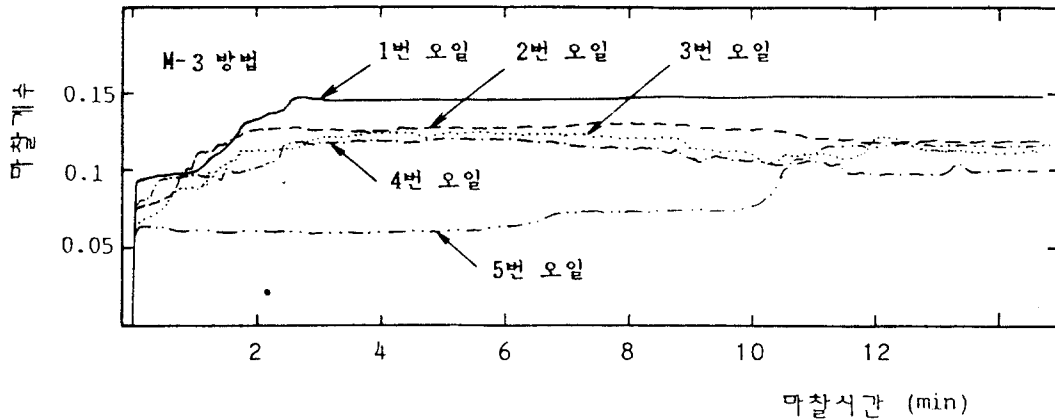


그림 9. 각 오일에 대한 M-3 시험에서 마찰계수의 변화

계단식 방법에 의한 소부 하중의 크기와 변화에 대한 시험결과를 그림 10에 나타내었다. 내 소부성은 4번 오일이 가장 커서 90 Kg 이 되나 1, 2번과 3번 그리고 5번 오일은 70 Kg. 그리고 5번 오일은 80 Kg 으로서 M-1 시험에서 마모 직경의 크기와 같은 경향을 보여주고 있다. 또 마찰력의 크기에서도 M-1의 마찰 계수의 크기와 같은 순서를 소부 직전까지 유지하고 있어 하중이나 마찰 시간에 관계없이 첨가제의 혼합비에 따라 일정한 마찰 및 마모 성질이 나타나고 있음을 알 수 있다.

마찰 시험이 끝난후 사용된 오일을 Ferrography로 마모입자 분석용 샘플을 제작하여 현미경이나 EDS로 분석하였다. 각 오일에서 M-1시험을 실시한후에 마모 입자를 페로그램 50 mm 위치에서 100배의 사진을 그림 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 것임이 문헌과 관찰 결과로 판단된다.

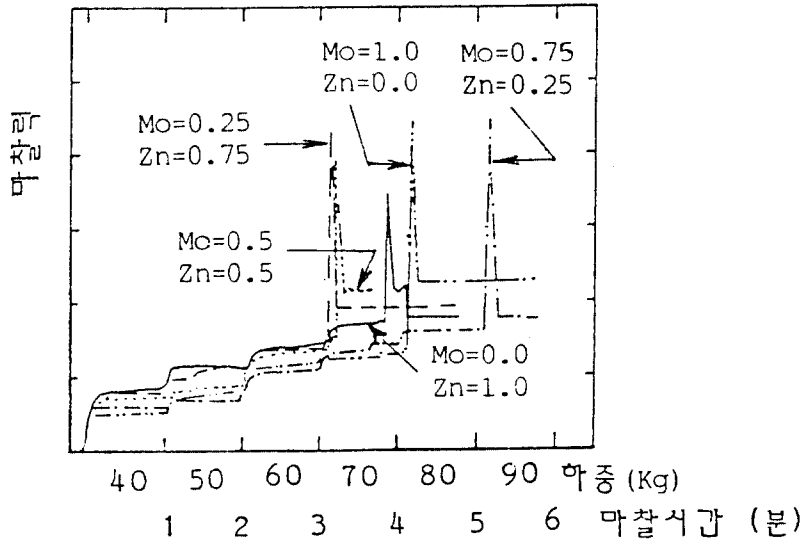


그림 10. 각 오일에 대한 계단식 시험 방법에서 소부 하중의 크기

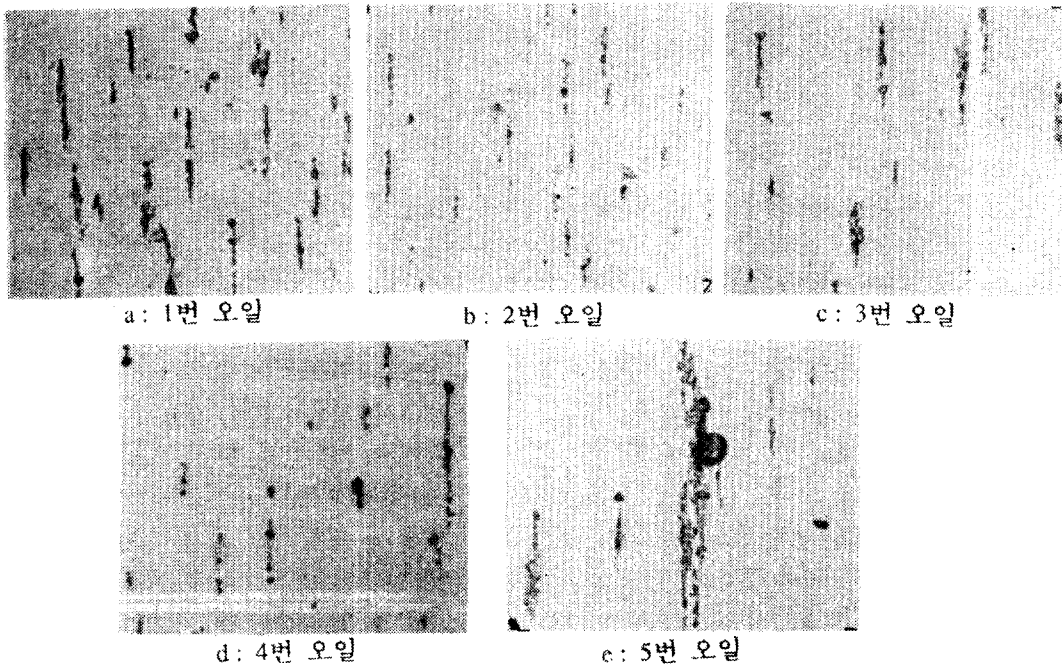


그림 11. M-1 방법으로 시험한후 각 오일에 대한 Ferrogram 사진(100X)

M-1의 시험에 사용된 오일은 1번 오일을 제외하고 그림 12번과 같이 자성 및 비자성 성분으로 구성되어 있음을 광학 및 SEM으로 구별 할 수 있다. 따라서 그 성분의 정성분석을 EDS로 실시한 결과가 그림 13에 비교되어 있다. 비 자성 물질로 무질서하게 얼룩져 있는 부분 A의 스펙트럼은 Fe가 거의 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.

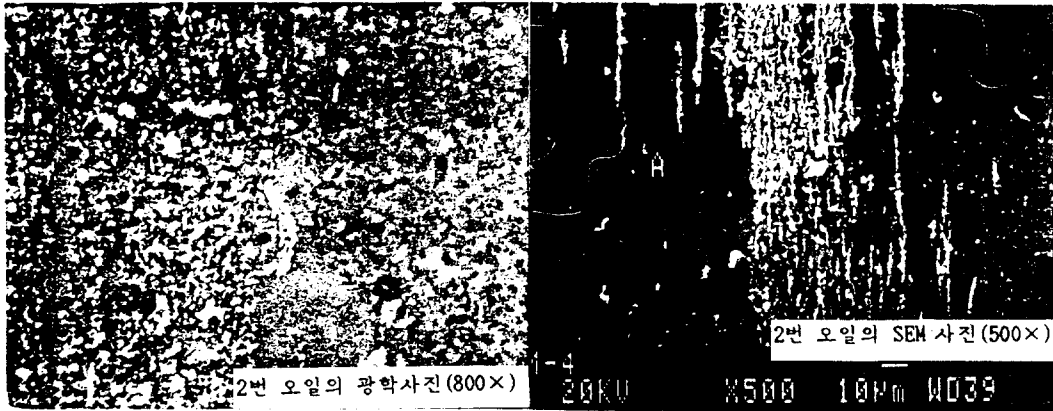


그림 12. 2번 오일의 M-1 시험후 오일에 대한 Ferrogram

그러나 자성을 갖고 선(띠) 모양을 하고 잇는 B 부분은 철과 Zn 그리고 P와 S가 매우 높은 피크를 갖고 있어서 윤활 첨가물이 철과 반응한 화합물로 철이 주요 구성 성분이고 따라서 화학된 후에도 자성이 유지되어 마모 입자로서 선형으로 엉키어 있음을 알 수 있다. 또 Zn-DTP가 많이 포함될수록 P와 S의 피크 높이가 크게 나타나고 Mo-DTP가 많아질수록 작게 나타나는 현상이 있으므로 P와 S가 금속 특히 철과의 반응에서 Zn-DTP가 더욱 활발한것으로 추측되고 따라서 마모면도 더욱 검은색 (황화철은 검은색임)을 띠는 것으로 보인다.

각 오일에 대하여 150 °C에서 산화 처리하는 시간을 변화시키면서 40 C의 점도 변화를 측정 한 것이 표 4에 제시하였다. 1번 오일은 72시간에서 88% 정도로 비교적 적은 증가를 가져오나 Mo-DTP의 첨가비율이 많아질수록 증가 하였지만 0.5%씩 첨가한 것은 비교적 증가율이 작은 편이고 그 이상에서는 2000-40,000% 증가를 하여 고온 산화 안정성에 Mo-DTP가 취약함을 알 수 잇고 이것이 M-4 시험에서 마찰 고분자 물질의 구성 성분이나 생성 메카니즘을 만드는 것으로 추측된다.

전산가의 변화는 표 5에서와 같이 4번 오일이 반응 시간의 증가에 따라 가장 크게 증가된 것으로 나타나서 오일중에서 산의 생성이 가장 활발함을 보여주고 이것이 마모 억제에 어떤 효과를 제시하지 않았나 추측되며 계속 연구의 필요성이 요구된다.

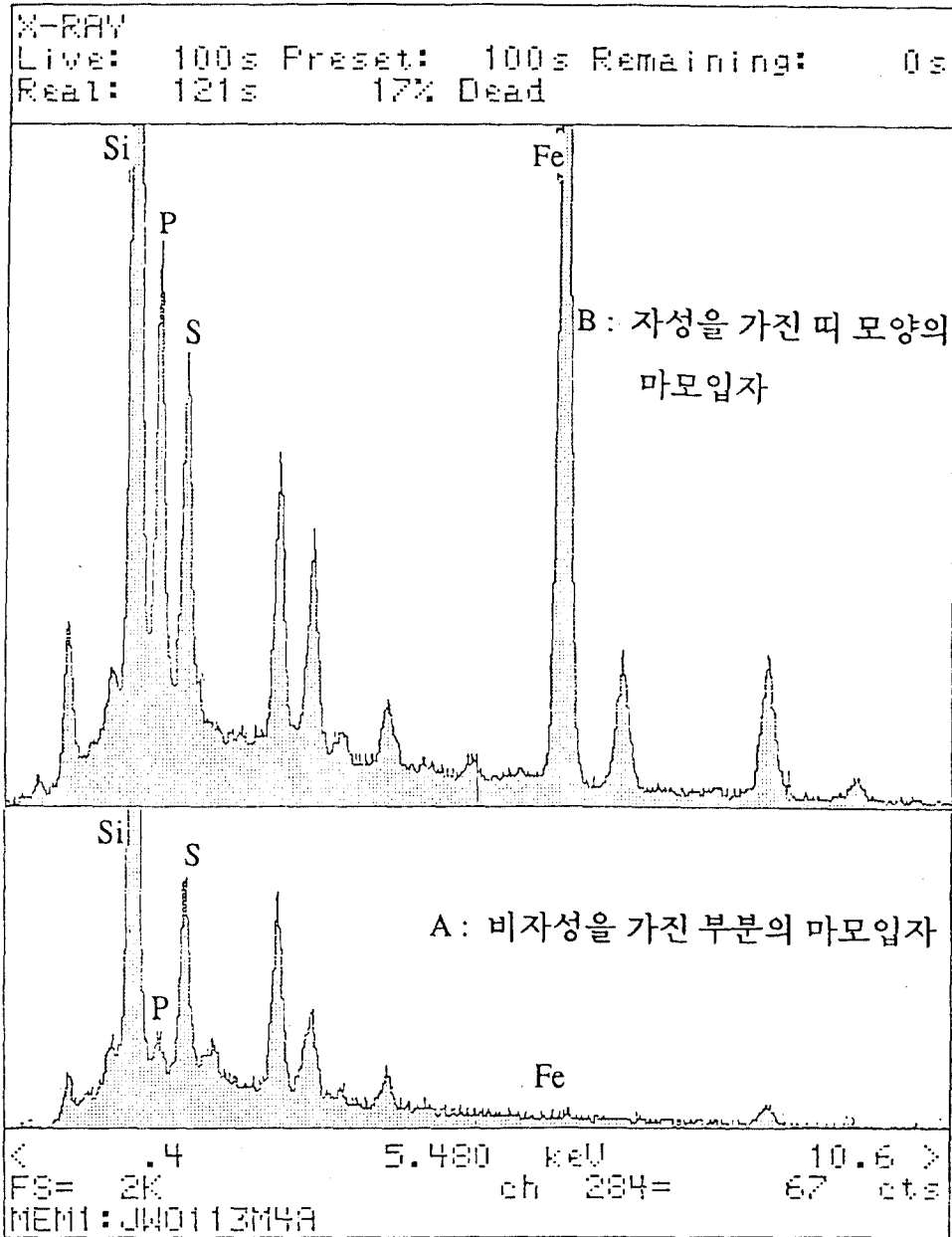


그림 13. 그림 12의 Ferrogram 에대한 EDS 분석

표 4. 40 C 에서의 점도 변화

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

표 5. 전산가 (TAN)의 변화

반응시간 오일	반응시간				
	초 기	12 hr	24 hr	48 hr	72 hr
1 번 오 일	2.75	3.50	3.86	10.64	23.5
2 번 오 일	2.58	2.92	6.20	10.85	25.3
3 번 오 일	2.04	2.59	4.11	11.56	25.8
4 번 오 일	1.89	2.45	6.98	13.28	39.5
5 번 오 일	2.01	2.76	7.4	13.1	26.9

#### 4. 결 론

윤활오일의 첨가제 개발을 위한 연구로써 Zn-DTP와 Mo-DTP를 적절히 혼합한 경우에 마찰 및 마모와 오일의 물성 변화에 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 내 마모성이 가장 우수한 것으로 나타났다.
2. 마찰계수는 Mo-DTP의 비율이 증가됨에 따라 감소 하였으나 4번과 5번 오일은 큰 차이가 없이 낮은 값을 갖고 비교적 소부현상 없이 인정한 값을 유지 하였다.
3. 높은 하중에서는 4번 오일의 내마모성이 더욱 우수하였으나 오일의 온도가 높아 질수록 그 차이는 감소하는 경향을 보였다.

4. 계단식 하중에서도 4번 오일은 소부하중의 크기가 최대였고 2번 및 3번 오일에서 최소로 나타나서 첨가제의 상호작용이 확실히 있음을 알 수 있었다.

5. Zn-DTP만 넣은 오일을 제외하고 고온(150 °C)에서는 마찰 고분자 화합물(Friction Polymer)을 생성하고 있음을 확인하였고 이것의 생성 기구와 영향은 더 많은 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. 김 종 호 & 강 석 춘 외 , KSLE (한국윤활학회지) Vol 5 (1989) P 57-63