

엔진유의 마모방지성능에 미치는 하이드로퍼옥사이드의 영향

(주)유공 울산연구소 문우식

1. 서론

엔진유는 엔진내에서 사용됨에 따라 마모방지제의 소모, 브로바이 가스의 혼입, 열화생성물과 첨가제간의 반응등의 영향을 받아 서서히 열화되기 시작하며, 아울러 마모방지성능 또한 변화되어간다. 열화생성물 중의 어떤 극성산화물이나 고분자생성물은 엔진마모의 감소에 기여하나, 일부 산성생성물은 부식마모를 일으킬 수도 있으며, 엔진내에서 발생하는 마모분중에는 어브레시브 마모를 발생시키는 것도 있다. 또한, 브로바이 생성물중에는 마찰면을 직접 부식시키는 성분도 있으며, 그외 부식성이 약한 브로바이 성분들도 첨가제와의 반응을 통하여 간접적으로 엔진유의 마모방지성능에 영향을 미친다.

개솔린엔진유의 경우, 열화되어도 그 마모방지 성능은 별로 변화하지 않는 것으로 알려져 왔다¹⁻³⁾. 즉, 사용중 엔진유의 마모방지성능이 저하되지않고 우수한 것은 마모방지제인 ZDDP의 분해생성물 자체가 우수한 마모방지성능을 가지고 있고, 또한 그 생성물과 첨가제인 분산제가 복합제를 형성하기 때문이다. 그러나, 하이드로퍼옥사이드를 함유하고 있는 사용유의 경우, 마찰면을 부식시켜 캠의 마모를 급격히 증가시키며^{4,5)}, 하이드로퍼옥사이드는 신생표면을 산화시켜 산화마모 및 어브레시브 마모를 일으킨다⁶⁾. West등은 엔진유의 열화, 특히 브로바이 가스의 부식작용으로 마모가 증가된다고 보고하고 있다⁷⁾. 또한, 산화생성물을 함유하는 열화 엔진유는 구리/납 배어링에도 부식마모를 일으킨다⁸⁾.

필자는 최근의 연구에서 엔진유의

마모방지성능은 엔진에서의 열화정도에 따라 현격히 변화하며, 또한 사용유의 전산가 증가지와 마모량간에는 명확한 상관관계가 있다는 것을 보고한 바 있다^{9,10)}. 본보고에서는 사용유에 함유되어 있는 성분중 마모방지성능에 크게 영향을 미치는 하이드로퍼옥사이드를 선택하여, 그 함유유인 모델 열화유로 운환하는 마모시험을 수행하여 얻은 결과에 관하여 검토하고자 한다.

2. 시료유

t-부틸하이드로퍼옥사이드(tBHP)와 쿠멘하이드로퍼옥사이드(CHP)를 엔진유의 산화과정에서 생성되는 하이드로퍼옥사이드의 모델로 선택하여, 성능 및 점도 등급이 각각 API SF, SAE 10W/30 인 신유에 첨가하여 시료유로 사용하였다. 사용한 엔진유의 일반성상은 표 1 에 나타낸다.

tBHP의 혼합유에 대해서 엔진유에 의 혼합에따른 전산가(TAN), 전염기가(TBN), 적외선흡광도의 변화등을 조사하였다. 전산가와 전염기가는 ASTM D664방법에 의하여 측정하였으며, 적외선분석은 두께가 0.1 mm 인 셀을 사용하여 수행하였다.

그림 1 에는 tBHP 첨가량의 증가에 따른 전산가 및 전염기가의 변화를 나타낸다. 전산가는 tBHP의 소량 혼합시 조금 감소하나 큰 변화는 없는데, 이 전산가의 감소는 하이드로퍼옥사이드의 분해반응에 따른 ZDDP의 소모에 기인한다고 판단된다¹¹⁾. 한편, 전염기가는 tBHP의 혼합에 따라 급격히 저하하는데, 이는 tBHP가 고염기가의 첨가제인 청정제와 반응한다는 것을 의미한다.

그림2 에는 tBHP의 증량에 따른 차스펙트럼의 변화를 나타낸다. 여기서 차스펙트럼은 시료유의 적외선 스펙트럼에서 신유의 스펙트럼을 뺀 것을 나타낸다. 즉, 하방의 피크가 증가된 것을, 상방의 피크가 감소 또는 분해된 것을 나타낸다. 그림2에서 보듯이 tBHP의 혼합에 따라 3400, 1690-1640, 1190 cm^{-1} 에서의 흡광도가 증가하는 반면, 950 cm^{-1} (P-O-C) 및 670 cm^{-1} (S=P)의 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있다. P-O-C 및 S=P가 분해되고 있다는것은 ZDDP가 tBHP와 반응하여 소모되었다는 것을 의미한다. 이상, 시료유의 분석결과를 볼 때, 하이드로퍼옥사이드는 ZDDP와의 반응은 물론 고염기기를 가진 청정제와도 화학적으로 반응하고 있음을 알 수 있다.

3. 마모시험

마모시험은 시제작한 3원통/링 시험기를 이용하여 수행하였다. 그림3은 시험기의 개략도이고, 그림 4 는 시험편의 사진과 도면을 나타낸다. 시험기는 상부의 회전 시험편과 하부의 고정시험편으로 구성되어 있다. 링시험편은 내경 26mm, 외경 34mm이며, 직경 및 길이가 10mm 인 원통시험편은 평균직경 30mm의 원주상에 3 개를 등간격으로 두개의 판사이에 세 개의 나사로 고정시켜 3원통 시험편 어셈블리를 구성한다.

링 및 원통 시험편의 재질은 모두 AISI 52100 베어링강이며, 표면경도는 HV750으로 처리하였다. 링시험편은 표면거칠기 Ra 0.04 μm 로 랩핑하였으며, 원통시험편의 표면거칠기는 Ra 0.09 μm 이다. 마모시험조건은 그림 5 에 나타낸다. 마모량은 마모면의 폭을 측정하여 체적으로 환산하였으며, 마모면의 표면거칠기는 Talysurf4 측정기를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

엔진유에의 하이드로퍼옥사이드

(tBHP, CHP) 혼합량의 변화에 따른 마모량 및 마찰계수의 변화를 그림 6(a), (b) 에 각각 나타낸다. 두종류의 하이드로퍼옥사이드 모두 혼합량이 0.5wt% 일 때에는 마모가 감소하나, 이후에는 혼합량에 비례하여 거의 직선적으로 마모가 증가한다.

한편, 마찰계수는 하이드로퍼옥사이드의 혼합에 의해 신유보다 높아지나, 혼합량이 증가하면 다시 감소하는 경향을 보인다. 0.5wt% 첨가유의 경우, ZDDP와 하이드로퍼옥사이드의 반응생성물이 마찰표면에 작용하여 마모를 신유보다도 오히려 감소시키고 동시에 마찰계수를 증가시켰다고 판단된다. 하이드로퍼옥사이드의 엔진마모에 있어서의 역할과 ZDDP 외의 상호작용에 관한 몇몇 연구중에서^{4, 5, 12-16}, ZDDP와 과산화기와의 반응생성물들은 마모방지성이 없다고 보고하고 있는 결과¹²⁻¹⁴와는 정반대의 견해가 된다.

또한, 엔진마모량이 열화유에 포함 되어있는 하이드로퍼옥사이드 량에 비례한다는 실열화유에 의한 실험보고⁵와 본 실험결과가 일치한다는 것은 두종류의 모델하이드로퍼옥사이드의 혼합에 의해 열화엔진유의 마모방지성능 변화를 모사할 수 있다는 것을 의미한다.

마모시험 후 링과 원통시험편에 발생된 마모면의 표면거칠기를 Talysurf 4 측정기를 사용하여 측정하였다. 그림 7 에 신유와 모델열화유들로 수행한 마모시험 후의 표면거칠기를 나타낸다. 원통시험편의 마모면 표면이 링보다 전반적으로 거치나, tBHP 혼합량의 증가와 더불어 평탄해진다.

비접촉식 표면형상 측정기 (WYKO사 제작)를 이용하여 원통마모면의 3차원 형상을 측정한 결과를 그림 8(a), (b) 에 나타낸다. 그림 8(a)가 신유의 경우, 그림 8(b)가 tBHP 2 wt% 혼합유의 원통 마모면을 나타낸다. 두 표면 모두 미끄럼방향에 평행한 산과 골을 가진 2차원적인 형상을 나타내나,

tBHP 2wt%혼합유의 경우에 미끄럼방향의 거칠기가 신유에 비해 큰 것을 알 수 있다.

그림 9 에는 하이드로퍼옥사이드의 증량에 따른 링마모면의 표면거칠기 변화를 나타낸다. 신유의 경우 표면거칠기가 약 Ra 0.04 μ m로 시험전의 시험편거칠기와 거의 같고, 0.5 wt% 혼합유의 경우 약간 감소하나, 그이상 첨가유는 더 거친 마모면을 만든다. 이러한 하이드로퍼옥사이드의 증량에 따른 표면거칠기의 변화는 그림 5 의 마모량변화와 같은 경향을 가지고 있다. 그러나, 그림 9 에서 보듯이 하이드로퍼옥사이드를 더 첨가할 경우 다시 한번 거칠기가 적어져 신유의 경우와 거의 같아진다. 이 후반에서의 거칠기저하는 그림 6 의 마찰계수의 저하와 경향이 일치한다.

원용마모면에 대한 표면분석은 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 사용하였으며, 신유의 경우에 측정된 결과를 그림 10 에 나타낸다. 원용 시험편의 주구성물인 Fe, Cr, Si 등외에 S, Ba, Zn 등의 엔진유 첨가제 성분들이 검출되고있다. 그러나, tBHP를 함유하고 있는 시료유의 경우에는 첨가제 성분이 검출되지 않았으며, 단지 마모량이 적었던 0.5wt%혼합유의 경우 측정 초기에 P의 피이크를 조금 볼 수가 있었다.

이상을 정리해 보면, tBHP 0.5 wt% 혼합유가 마모방지성능이 좋은 것은 ZDDP와 tBHP간의 반응생성물중 P 를 포함하는 생성물이 우수한 마모방지성능을 가지고있기 때문이며, 다량 첨가의 경우 즉, ZDDP의 tBHP 분해능력 이상으로 혼합할 경우에는 tBHP가 직접 마찰표면에 작용하여 첨가제의 표면흡착을 방해함은 물론 부식마모도 일으킨 것으로 판단된다. 혼합유의 경우 마찰계수가 높아지는 것도 또한 tBHP의 표면화학작용에 의한 것이라고 판단된다.

5. 결 론

하이드로퍼옥사이드를 함유하는 모델 열화유로 수행한 마모시험의 결과, 소량의 하이드로퍼옥사이드 혼합유는 신유보다 오히려 마모방지성이 좋아지나 다량 혼합에 따라 마모가 급격히 증가한다. 이러한 하이드로퍼옥사이드 증량에 따른 마모량의 변화는 실제 엔진에서의 열화 기간에 따른 사용유에 의한 마모량 변화의 결과와 일치하고 있어, 엔진유의 사용에 따른 마모방지 성능의 열화를 고려함에 있어서 하이드로퍼옥사이드의 영향이 중요함을 확인하였다.

참고문헌

1. K.Fujita 등, Wear, 89(1983)323.
2. M.Kawamura 등, Wear, 77(1982)195.
3. M.Kawamura 등, SAE Paper 852076.
4. J.J.Habeeb 등, SAE Paper 872157.
5. J.J.Habeeb 등, ASLE Trans.,30(1987) 419.
6. S.Jahanmir, Trans.ASME, J.Tribol., 109(1987)577.
7. C.T.West 등, SAE Paper 860374.
8. S.J.Cartwright 등, SAE Paper801366.
9. W.S.Moon 등, Wear, 139(1990)351.
10. W.S.Moon 등, Jpn Inter.Tribol.Conf. (1990)433.
11. J.L.Paddy 등, STLE Trans., 33(1990) 15.
12. P.A.Willermet 등, ASLE Trans., 22 (1979)301.
13. P.A.Willermet 등, ASLE Trans., 23 (1980)217.
14. P.A.Willermet 등, ASLE Trans., 23 (1980)225.
15. S.Korcek 등, SAE Paper 810014.
16. P.A.Willermet 등, ASLE Trans., 27 (1984)67.

표 1. 엔진유의 일반성상

Sp. gravity, g/cm ³ @ 15 °C	0.878
Flash point, °C	212
Viscosity @ 40 °C, cSt	56.07
@ 100°C	10.23
Viscosity Index	173
TAN, mgKOH/g	2.02
TBN (HCl), mgKOH/g	5.19
(HClO ₄)	7.60
Carbon residue, wt%	0.88
Sulfated ash, wt%	0.71
Element content, wt%	
N	0.13
Ca	0.03
Mg	0.06
P	0.10
S	0.44
Zn	0.06
B	0.02
Performance grade	API SF, 10W/30

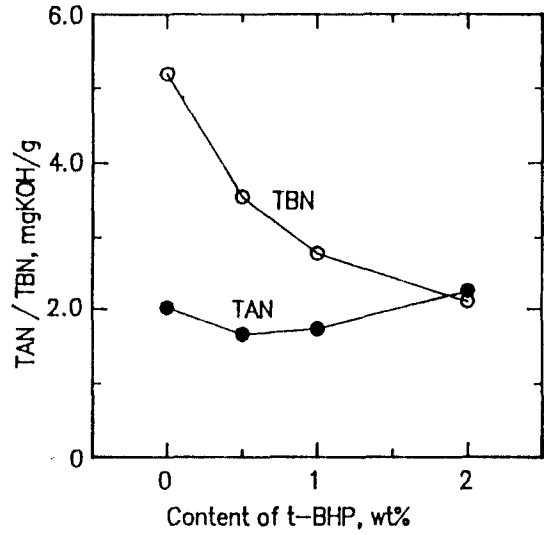


그림 1. tBHP의 첨가에 따른 전산가 및 전염기가의 변화

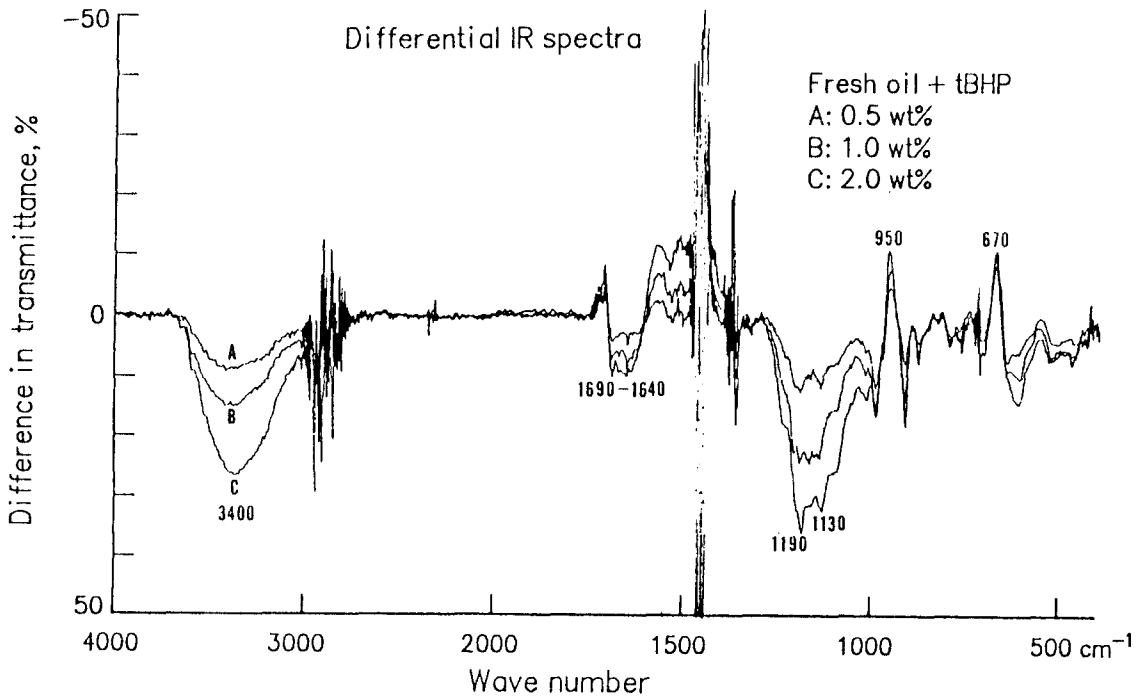


그림 2. tBHP의 첨가에 따른 적외선스펙트럼의 변화

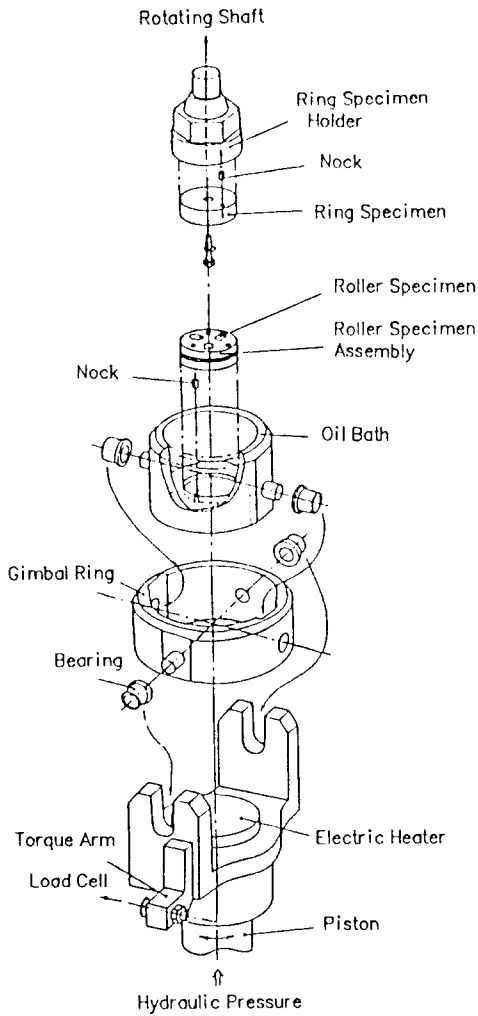


그림 3. 3원통/링 시험기

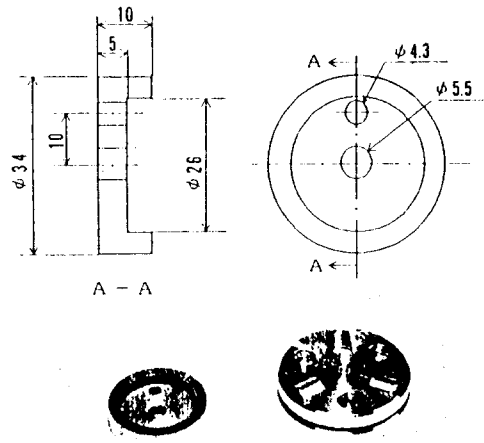
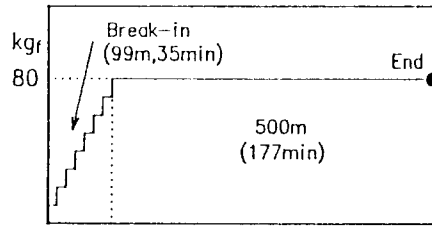
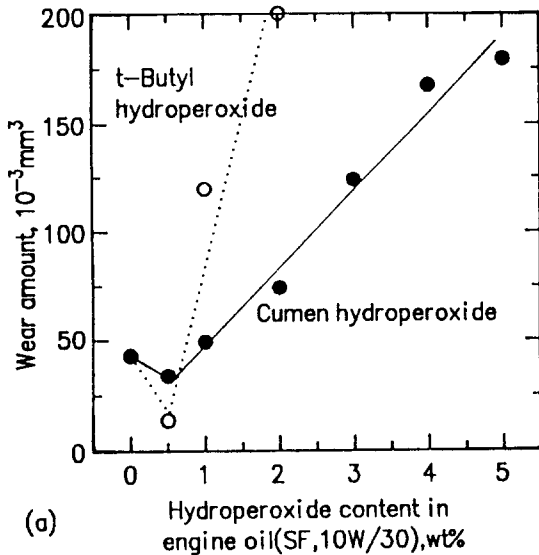


그림 4. 링 및 3원통 시험편

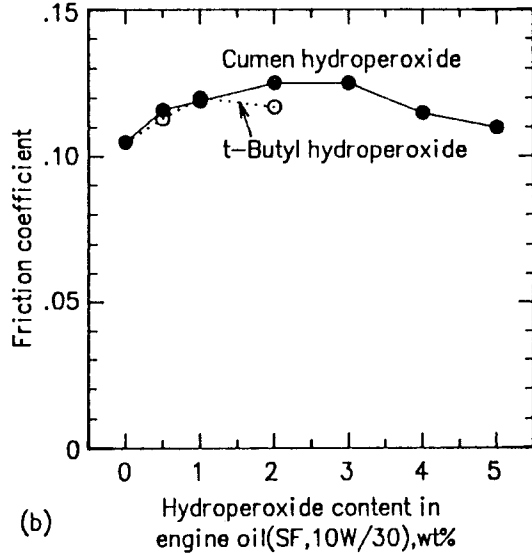
Load : 80 kgf (785 N)
 Initial max. Hertzian pressure
 - 70.4 kgf/mm² (0.691 GPa)
 Speed : 47.1 mm/s (30 rev/min)
 Oil temperature : 40±2°C



Sliding distance
 그림 5. 시험조건



(a)



(b)

그림 6. 하이드로퍼옥사이드 첨가량과 (a)마모량, (b)마찰계수의 관계

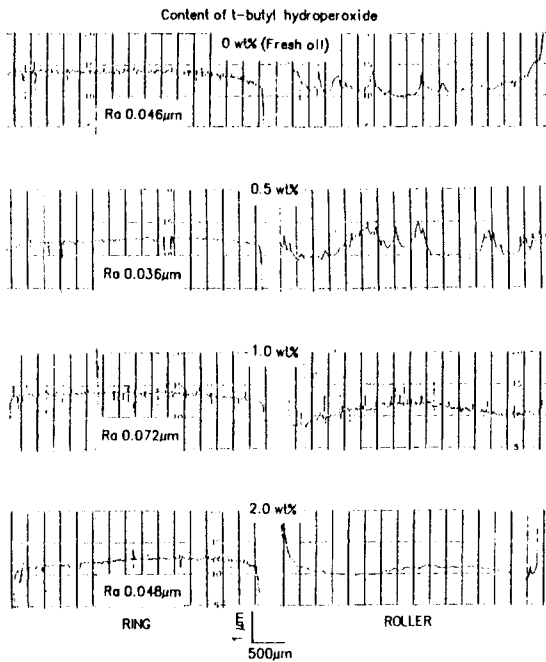


그림 7. tBHP의 첨가에 따른
마모면의 형상변화

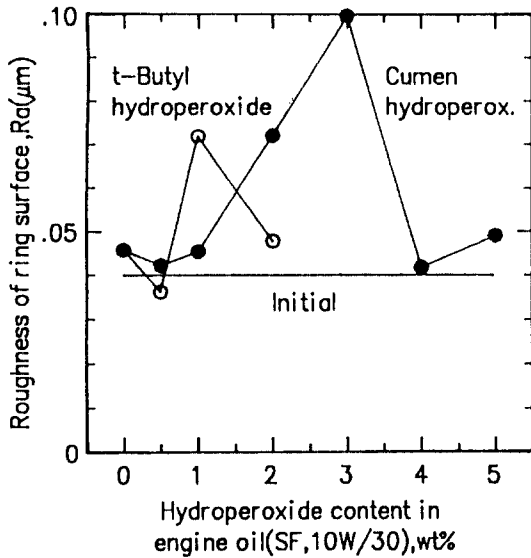


그림 9. 하이드로퍼옥사이드 첨가량과
링 표면거칠기(Ra)의 관계

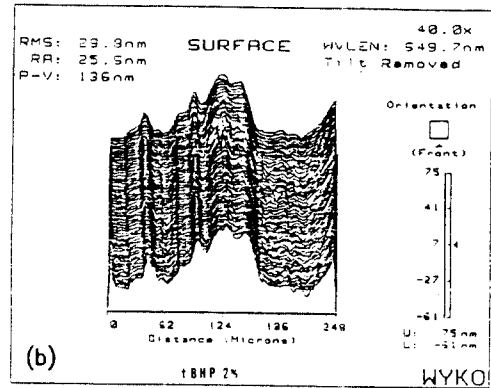
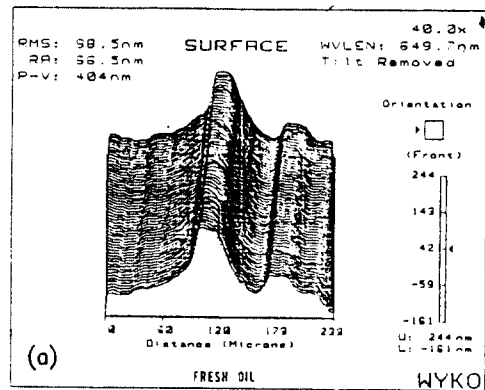


그림 8. 마모면의 3차원 형상
(a)신유(엔진유)
(b)tBHP 2% 첨가유

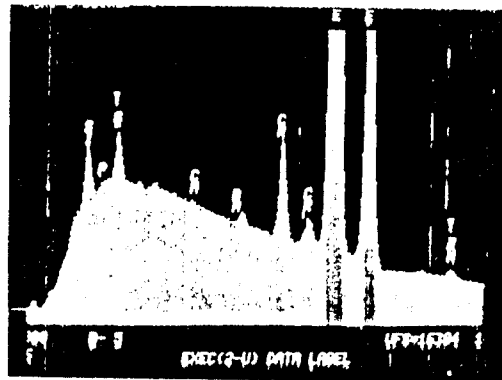


그림 10. 원봉마모면의 EDX분석결과(신유)