

MoDTC의 摩擦特性에 미치는 共存 添加劑의 影響

金 榮 煥

大憲工業專門大學 工業化學科
인천직할시 동구 송림동 8번지

1. 序 論

엔진油 및 各種 潤滑油의 利用範圍의 擴大 및 새로운 材料의 등장으로 使用條件이 더욱 過酷化됨에 따라 한 種類의 添加劑를 單獨으로 添加사용하기 보다는 몇 種類 以上の 添加劑가 添加되는 경우가 大部分이다. 添加劑의 機能上 여러 種類의 添加는 添加劑 자신이 갖고 있는 特性을 充分히 發揮하기 위한 것이지만, 일반적으로 添加劑間의 相互妨害作用으로 單獨 添加 使用時 各各의 特性을 充分히 發揮하기 보다는 期待以下의 結果를 가져오는 境遇가 많다. [1, 2] 最近, 油溶性 물리브덴系 化合物이 摩擦, 摩耗 및 酸化防止劑로써 잘 알려져 있으며 [3-7] 물리브덴系 添加劑 중 Molybdenium dialkyl dithiocarbamate (MoDTC)는 多技能性 添加劑로서 優秀성이 報告되었다. [3, 6, 7]

그러나, 특히 他 添加劑와 共存時 MoDTC의 摩擦特性의 變化에 대해서는 거의 報告된 바가 없다. 本 研究은 MoDTC와 他 添加劑 間의 摩擦特性의 相互作用에 관한 檢討로서, 硫黃系 化合物(S_8), 磷系 化合物(인산에스테르: TBP), 치오磷酸系 化合物(ZnDTP)과 같은 潤滑油에 많이 添加되고 있는 極壓劑를 使用해 이들 化合物이 共存時 MoDTC 摩擦減少 作用에 미치는 影響을 檢討하고 또한 雰圍氣의 影響에 관해서도 檢討하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

摩擦實驗은 2圓筒 斷面形 摩擦試驗機를 使用했다. 摩擦部分과 試驗片은 그림 1에 나타내었다. 試驗片(上部試驗片: 回轉 下部試驗片: 固定)은 炭素鋼(S 45C)이며, 上部試驗片만 熱處理를 하여 硬度를 높게하였다. 上下試驗片의 表面粗度는 $0.013\mu\text{m}(\pm 0.003\mu\text{m})$ 이며, 톨루엔으로 超音波洗淨을 한 後, 다시 soxhlete's extractor 에서 열 톨루엔洗淨하여 摩擦部位를 清潔하게 하였으며, 減壓 條件下에서 乾燥시켜 使用하였다. 實驗條件은 荷重 631N, 回轉速度 44mm/s, 溫度 60°C 에서 行하였다. 實驗에 使用된 添加劑 MoDTC, S_8 , TBP 및 ZnDTP의 分子構造式은 표 1(a)에 나타내었으며 添加濃度は 1, 5, 5, 10 mmol/l로써 基油는 高精製 파라핀 廣油를 使用했다. (표 1(b))

3. 實驗結果 및 考察

3.1 添加劑의 摩擦特性

MoDTC, S_8 , TBP 및 ZnDTP 添加 試料油의 各各의 摩擦特性을 그림 2에 全部 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 MoDTC 添加油를 除外한 3種類의 試料油는 摩擦係數가 0.1以上の 높은 값을 나타내고 있

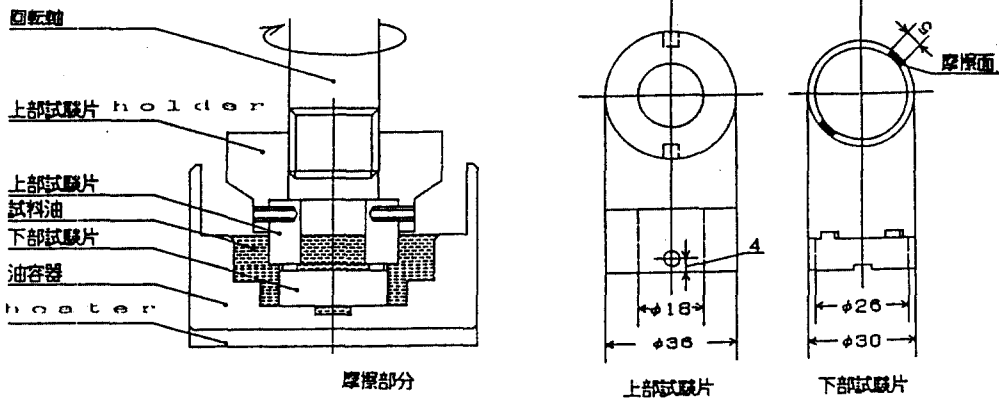
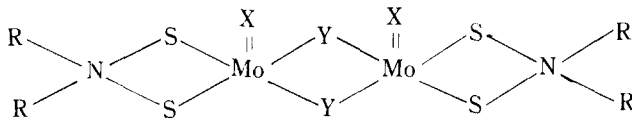
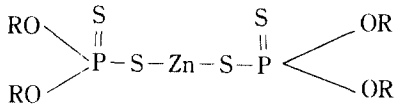


그림 1. 마찰부분과 상하시험편

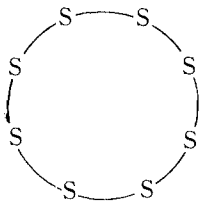
표 1.



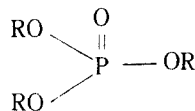
MoDTC (R = C₈H₁₇)



ZnDTP (R = C₈H₁₇)



S₈



TBP (R = C₄H₉)

Specific Gravity (15.4°C)	0.8621
Viscosity (cSt)	40°C : 30.47 100°C : 5.323 120°C : 4.198
Viscosity Index	107
Sulfur (ppm)	5
Mean Molecular Weight	410

(b) Properties of Mineral Oil

(a) 첨가제의 분자구조식

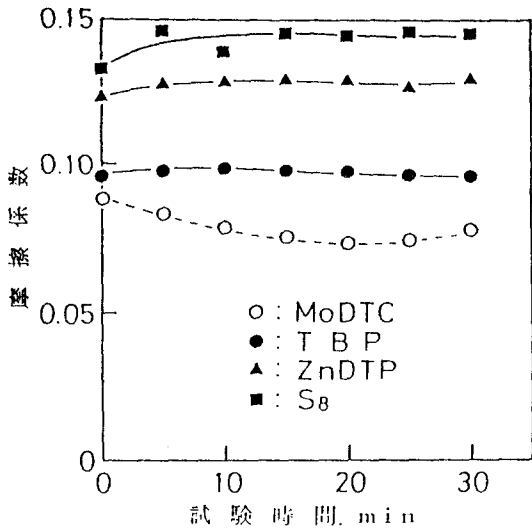


그림 2. 첨가제의 마찰특성

음을 알 수 있다. 그러므로 S₈, TBP, ZnDTP와 같은 極壓劑는 MoDTC보다 摩擦減少作用이 낮음이 本 實驗結果 明白해 졌다.

3.2 MoDTC와 S₈ 共存系の 摩擦特性

MoDTC+S₈ 共存系 試料油는 濃度가 各 1mmol/l, 5mmol/l가 되도록 하였다. 實驗條件은 空氣 및 窒素雰圍氣 中에서 行하였다. 또한 筆者의 實驗結果에 의하면 摩擦試驗片 表面에 酸化膜이 形成되어 있을 때 摩擦減少作用에 有效한 Mo-化合物 (MoS₂)이 母體金屬 内部로 擴散되지 않음으로 인하여 摩擦減少作用이 顯著하게 나타났음을 알 수 있었다.[6] 本 實驗에서도 같은 條件下에서 酸化試驗片을 만들어 使用하였다. 空氣中, 窒素雰圍氣 中에서의 摩擦實驗 結果를 그림 3에 나타내었다. MoDTC+S₈ 共存系の 境遇, 空氣 및 窒素雰圍氣 中 모두 MoDTC 單獨系 空氣中에서 摩擦試驗한 結果보다 摩擦係數가 높음을 알 수 있다. 또한 摩擦實驗 後 모든

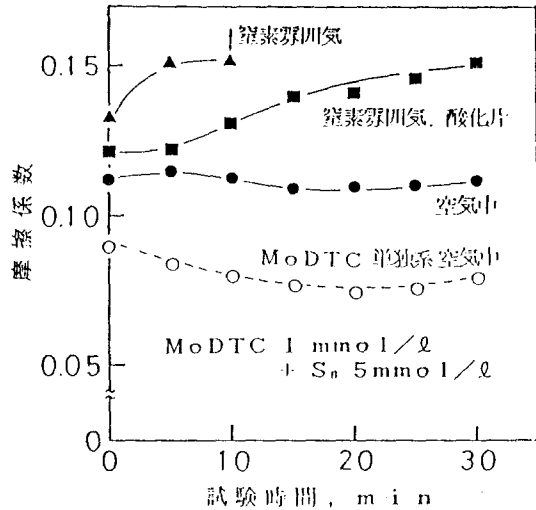


그림 3. MoDTC와 S₈ 共存계의 마찰특성

試料油는 多量의 黑色 摩耗粉이 生成됨을 目擊할 수 있었다. 이들 共存系 試料油에서는 活性이 높은 硫黃化合物의 存在에 의해 摩擦表面에 黃化反應이 현저히 일어나 MoDTC에 의해 生成된 MoS₂가 摩擦熱에 의해 分解하여 金屬内部에 容易하게 擴散됨으로 인하여, 摩擦表面에 摩擦減少作用에 有用한 MoS₂의 存在量이 적기 때문에 摩擦減少作用이 일어나지 않았다고 생각되어진다. 또한 黑色 摩耗粉의 生成으로부터 摩擦表面에는 腐蝕反應이 일어났음을 推定할 수 있다.

3.3 MoDTC와 TBP 共存系の 摩擦特性

MoDTC 1mmol/l + TBP 5mmol/l 試料油의 摩擦實驗 結果를 그림 4에 나타내었다. MoDTC 單獨系의 경우, 空氣中에서의 摩擦係數는 約 0.08 정도(그림 2)로 나타나지만 窒素雰圍氣中에서는 摩擦減少作用을 나타내지 않았다.[6] TBP와의 共存系에서는 空氣中에서 約 0.12의 摩擦係數를 나타내고 있으며, 窒素雰圍氣中에서

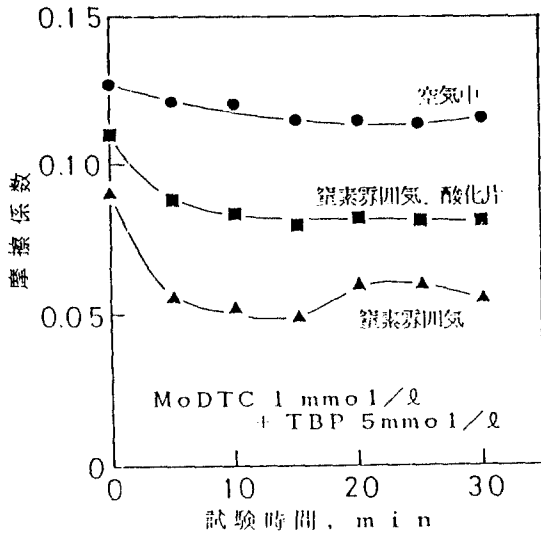


그림 4. MoDTC와 TBP 공존계의 마찰특성

는 약 0.055의 良好한 摩擦減少 作用을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 酸化 試驗片의 경우에도 窒素雰圍氣중에서 反應係數가 약 0.08 정도(공기중 MoDTC 單獨系와 비슷한 값)를 나타내고 있다.

MoDTC+TBP 共存系の 摩擦特性은 共存하는 TBP에 의해 生成되는 磷酸被膜과 密接한 關係가 있다고 생각되어 진다. 즉, 窒素雰圍氣중에서는 酸素가 거의 存在하지 않기 때문에 TBP에 의한 磷酸被膜의 生成이 容易한 條件으로 생각할 수 있으며, 生成된 磷酸被膜은 酸化被膜과 같은 役割을 함으로서 摩擦係數의 低下가 현저히 나타났다고 생각되어지며, 同一한 窒素雰圍氣중에서 酸化被膜이 형성된 試驗片을 使用했을 때 酸化被膜으로 인한 TBP에 의한 磷酸被膜은 그다지 生成되지 않는다고 생각되어진다. 그러므로 형성된 酸化被膜에 의해 MoDTC 單獨系 空氣중과 類似한 摩擦特性을 나타내었다고 생각된다. 또한 空氣중에서 結果는 TBP와 共存 酸素間의 相互妨害作用으로 酸化被膜 및 磷酸被膜이 摩擦表面에 親密하게 形成되

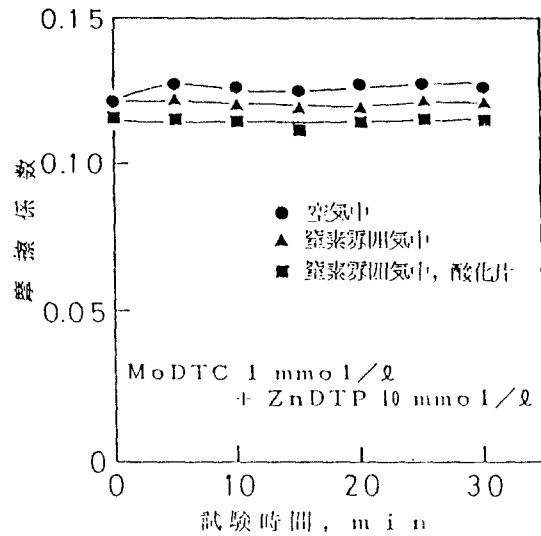


그림 5. MoDTC와 ZnDTP 공존계의 마찰특성

지 않음으로 인하여 MoDTC에 의해 生成된 MoS₂가 쉽게 分解하여 金屬 깊숙히 擴散됨으로 오히려 單獨係보다 摩擦係數가 높게 나타났다고 생각된다.

3.4 MoDTC와 ZnDTP 共存系の 摩擦特性

MoDTC 1mmol/l + ZnDTP 10mmol/l 試料油의 摩擦實驗 結果를 그림 5에 나타냈었다. 이들 共存系の 경우는 MoDTC 單獨系-空氣중의 結果보다 높은 摩擦係數를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 窒素雰圍氣중, 窒素雰圍氣 酸化 試驗片의 경우도 같은 現狀을 나타냈었다. 이들 共存系는 ZnDTP에 의한 金屬表面의 polymer 生成^[8]과 同時에 MoDTC 및 ZnDTP의 分解 生成物인 硫黃化合物에 의해 摩擦表面 부위에 黃化反應을 促進시킴으로 摩擦減少 作用에 有用한 Mo-化合物(MoS₂)이 母體金屬 內部에 容易하게 擴散할 수 있는 조건을 만들어 준다고 생각되어진다. 이로 인하여 摩擦減少作用이 나타나지 않았다고 생각되어지며, 窒素雰圍氣-酸化試驗片의

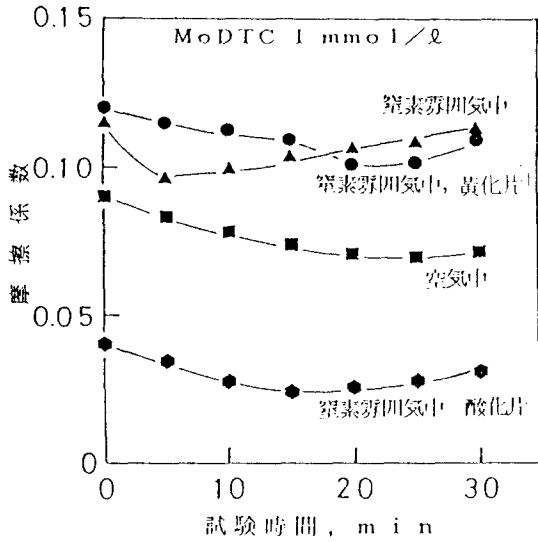


그림 6. 황화시험편의 마찰특성(질소분위기)

경우도 同一한 結果로 摩擦減少作用이 나타나지 않았다고 생각되어진다.

3.5 表面被膜의 影響

지금까지 세가지 共存系の 試料油를 使用하여 摩擦實驗을 한 結果, MoDTC의 摩擦減少作用은 共存하는 他 添加劑의 影響을 무시할 수 없음을 證明할 수 있었다. 또한 이들 共存添加劑에 의해서 生成된 被膜이 MoDTC의 摩擦減少作用에 큰 影響을 미친다는 觀點에서 이들 被膜의 效果를 考察해 보았다. 試驗片은 低荷重 196N, 窒素雰圍氣중에서 S_8 添加油 (5mmol/l), TBP 添加油(5mmol/l), ZnDTP 添加油(10mmol/l)를 使用하여 摩擦實驗을 行하여 摩擦表面에 被膜을 形成시켰다. 이들 試驗片의 表面粗度는 實驗前의 試驗片과 거의 同一하였다. 이들 試驗片을 편의상 黃化試驗片, 磷酸化試驗片, Zn-S-P化試驗片으로 부르기로 한다. 또한 이들 試驗片의 摩擦實驗은 MoDTC 添加油 1mmol/l의 試料油로서 窒素雰圍氣중에서 實驗을 行하였다. 각 시험편의 摩

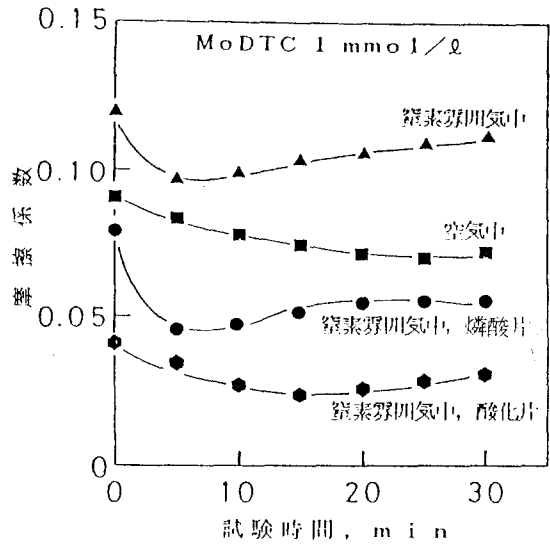


그림 7. 인산화시험편의 마찰특성(질소분위기)

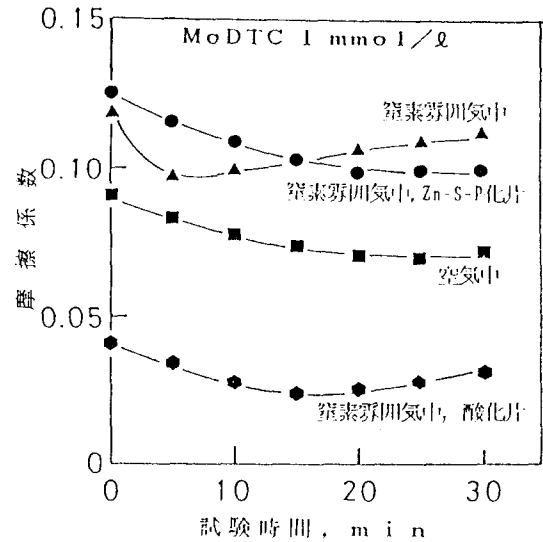


그림 8. Zn-S-P화 시험편의 마찰특성(질소분위기)

擦實驗 結果를 그림 6, 7, 8에 나타내었다. 黃化試驗片(그림 6)의 경우는 摩擦減少作用이 나타나지 않음을 알 수 있다. 그러나 磷酸化試驗片(그림 7)의 경우는 窒素雰圍氣중에서도 MoDTC의 摩擦特性이 良好하게 나타남을 알 수 있다. 또한 Zn-S-P化 試驗片의 경우는 黃化試驗片과

同一한 정도의 摩擦傾向을 나타내고 있다. 以上の 實驗結果로부터 黃化試驗片의 경우, 表面에 形成된 黃化被膜은 格子 缺席이^[9] 많이 生成되기 때문에 摩擦減少作用에 필요한 MoS₂가 摩擦表面上에 生成되어도 쉽게 金屬內部에 擴散하여 摩擦減少作用이 나타나지 않았다고 생각된다. 磷酸化試驗片의 경우, 摩擦表面에 生成된 親密한 磷酸被膜에 의해 摩擦減少作用에 有效한 Mo-化合物의 金屬內部 擴散을 防止해 줌으로써 良好한 摩擦減少作用을 나타내었다고 생각된다. 또한 Zn-S-P化 試驗片의 경우, ZnDTP로부터 polymer 被膜의 生成과 同時에 黃化反應도 顯著하게 일어나 이들 黃化反應으로 生成된 黃化物의 存在가 MoDTC의 摩擦減少作用에 惡影響을 미침으로 MoDTC의 效果가 나타나지 않았다고 생각되어진다.

4. 結 論

MoDTC의 摩擦減少作用에 미치는 共存 添加劑의 影響 및 霧圍氣 效果에 關하여 摩擦實驗을 통하여 檢討하였다.

實驗結果 MoDTC의 摩擦減少作用은 共存하는 他 添加劑에 의해 큰 影響을 받고 있음을 알았다. 또한 共存하는 添加劑와 表面과의 反應으로 形成되는 被膜의 性質에 크게 依存함을 알 수 있었다. 磷酸被膜의 경우, 摩擦減少作用에 有用한

Mo-化合物의 金屬內部的 擴散을 防止해 摩擦減少作用을 良好하게 나타내는 반면, 黃化被膜은 格子 缺席의 生成이 많아 摩擦減少作用에 有用한 Mo-化合物을 쉽게 金屬內部로 擴散시켜, 摩擦減少作用을 나타내지 않음을 證明할 수 있었다. 또한 ZnDTP의 경우, ZnDTP에 의해 分解時 生成되는 硫黃化合物이 MoDTC의 摩擦減少作用에 큰 影響을 미침을 알 수 있었다.

以上과 같은 實驗結果에 의하면 共存 添加劑에 의해 生成된 表面被膜의 形態가 MoDTC의 摩擦減少作用에 支配的인 因子임을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

1. 松尾浩平 : JSLE 31, 4(1986)260
2. 金榮煥外 2명 : JSLE 34, 12(1989)901
3. Sakurai, T : JSLE 28, 5(1983)338
4. 金榮煥外 2명 : JSLE 34, 11(1989)823
5. 金榮煥外 2명 : JIP 32, 3(1989)138
6. 金榮煥外 2명 : JKSL 6, 1(1990)63
7. Yamamoto, H. and Gondo, S. : Wear, 12(1986) 79
8. Dickert, J.J. and Rowe, C.N. : J. Org. Chem., 32(1967) 647
9. 日本 腐蝕防蝕協會編 : 金屬 防蝕技術 便覽 新版, 日刊工業新聞社 (1977)374