

윤활유 첨가제로써 Mo-DTP 의 합성과 마찰마모특성에 관한 연구

김종호* · 강석춘** · 정근우* · 조원오* · 한두희*

*한국화학연구소 공업화학1실

**공군사관학교

A Study on Synthesis and Wear Characteristics of Mo-DTP as Lubricant Additive

Jong-Ho Kim,* S. C. Kang,** Keun-Woo Jung,* Wonoh Cho*, Duhee Han*

*Korea Research Institute of Chemical Research

**Korean Air Force Academy

Abstract— The soluble Mo-DTP compounds as lubricant additives for reducing friction and wear, increasing load-carrying capacity, and as antioxidants is very important as a new additive developed in these day.

The method of the compounds are described and the composition is analyzed with ³¹P NMR spectrometer. The wear test is conducted with 4-ball machine and the debris are analyzed by ferrography.

Also the tribological performance of Mo-DTP compounds are compared with Moly Van L and Zn-DTP.

1. 서 론

내연기관용 윤활유는 기능상의 요구조건에 의해 여러 종류의 첨가제가 첨가되어 사용되고 있으나 최근 에너지 절약 등의 이유로 엔진이 소형화, 고속화, 고출력화 되므로써 윤활조건이 점점 가혹해짐에 따라 윤활과정에서 마찰 및 마모의 억제에 더욱 중요한 과제로 대두되고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 극압성 및 마찰완화성을 겸비한 새로운 마찰완화제용 첨가제를 개발, 사용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

그 일환으로 연구되고 있는 마찰완화제로는 molybdenum disulfide(MoS₂)로써 이미 오일이나 그리스에 colloidal 상태로 이용하는 dry lubricant로 50년 이상 사용되어 왔다. 그러나 아직은 MoS₂가 유기물에 불용성인 관계로 항상 colloidal 상태로 사용되어야 하는 단점이 있다[1,2].

이러한 단점을 보완하기 위하여 오일이나 그리스에 油溶性인 동시에 마찰완화효과, 극압성 및 산화방지효과도 매우 우수한 윤활유 첨가제로 연구되고 있는 Mo

-DTP(molybdenum dithiophosphate)의 합성과 그 물성 및 마찰, 마모의 특성에 대한 연구가 절대적으로 요구되고 있다. 따라서 본 논문에서는 Mo-DTP를 합성하고 마찰, 마모시험에 의해 기존첨가제인 Zn-DTP(zinc dithiophosphate)와 비교하여 앞으로 첨가제의 이용 가능성과 그 효과에 관하여 연구하고자 한다.

2. Mo-DTP 의 구조와 윤활작용

유용성 molybdenum 금속계 마찰완화제의 구조는 molybdenum 금속과 결합하는 ligand로써 RO-C(=S)S- 구조의 alkylxantate(XAN), RO-C(=S)S- 구조의 O,O-dialkyldithiophosphate(DTP) 및 R₂N-C(=S)S- 구조의 N,N-dialkyldithiocarbamate(DTC)가 주로 사용되고 있으나, zinc dithiophosphate가 이미 윤활유에 내마모제 및 산화방지제로 사용되고 있을 뿐만 아니라 Mo-XAN(molybdenum xantate)가 Mo-

DTP에 비하여 불안정하고[3], Mo-DTC(molybdenum dithiocarbamate)는 base oil에 불용성이므로 본 연구에서는 O, O-dialkyldithiophosphate를 ligand로 선택하였다.

Molybdenum 금속과 ligand인 DTP가 결합하여 생성되는 마찰완화제인 Mo-DTP의 구조는 다음 Fig. 1에서 보는 바와 같이 molybdenum(V)의 dimer 형태로써 $Mo_2O_3(DTP)_4$ 와 $Mo_2O_2S_2(DTP)_2$ 의 두가지 구조가 알려져 있다. 먼저 $Mo_2O_3(DTP)_4$ 구조는 각각의 molybdenum 원자가 하나의 terminal 산소원자와 하나의 bridging 산소원자 그리고 두개의 DTP로부터 제공되는 네개의 sulfur 원자와 결합되어 있는 octahedral 구조[4]이며 $Mo_2O_2S_2(DTP)_2$ 구조는 각각의 molybdenum 원자가 하나의 terminal 산소와 두개의 bridging sulfur 그리고 DTP로부터 제공되는 두개의 sulfur 원자와 결합되어 있는 square pyramidal 구조[5]로 되어 있으며 반응온도에 따라서 합성되는 Mo-DTP의 구조가 결정되는데, 반응온도가 고온(90°C 이상)에서는 square pyramidal 구조를 갖는 $Mo_2O_2S_2(DTP)_2$ 가 주생성물이며, 실온에서는 octahedral 구조인 $Mo_2O_3(DTP)_4$ 가 주생성물이 되는 것으로 알려져 있다[6].

또한 실온에서 합성되는 octahedral 구조인 $Mo_2O_3(DTP)_4$ 는 유기용매 내에서 쉽게 동족간 주고 받기에 의해 oxomolybdenum(IV) 착물인 $MoO(DTP)_2$ 와 dioxomolybdenum(VI) 착물인 $MoO_2(DTP)_2$ 로 변화될 뿐만 아니라 반응시간이 경과됨에 따라 계속 반응이 진행되어 최종적으로 square pyramidal 구조인 $Mo_2O_2S_2(DTP)_2$ 가 합성되는 것으로 알려져 있다[8].

Square pyramidal 구조의 Mo-DTP에서 두개의 molybdenum 원자 사이의 기본골격인

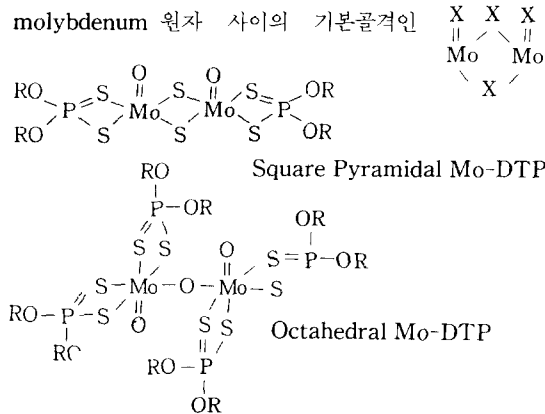


Fig. 1. Mo-DTP의 구조

(X : oxygen or sulfur)에서 X 중 하나가 sulfur로 치환되어 있는 S-1 complex, 두개가 치환되어 있는 S-2 complex, 세개가 치환되어 있는 S-3 complex, 네개가 전부 치환되어 있는 S-4 complex 등으로 구분되어 지거나 실제로는 S-1, S-2 complex가 major product인 것으로 알려져 있다[9].

Mo-DTP가 실제로 경계유휘활영역하에서 그 자체로는 유휘활작용을 하지 못하고 Mo-DTP의 분해물이 유휘활작용을 하는데 마찰과정에서 금속표면에서 Mo-DTP가 분해되어 organosulfur 화합물과 molybdenum polyphosphate 또는 thiophosphate로 분해된 다음 금속표면의 iron oxide에 의해 흡착되어 200-300°C 정도에서 surface film을 형성한다. 이 형성된 surface film이 금속표면에서 유휘활작용을 하며 oil 속에 녹아있는 organo sulfur 화합물은 iron oxide와 화학적으로 반응하여 FeS를 형성하고 이 형성된 FeS가 마찰표면에서 유휘활작용을 하는 것으로 알려져 있다 [10].

3. Mo-DTP의 합성과 물성시험

3-1. Mo-DTP 합성

Mo-DTP의 합성은 이미 문헌에 보고된 실험방법에 [5,11] 따라 환류냉각기, dropping funnel과 온도계를 장치한 3-necked round bottomed flask에 MoO_3 와 H_2O 을 가한 후 NaOH 수용액으로 용해시킨다. 진한 황산으로 중화시킨 후 실온에서 DTP를 서서히 가한 후, 95-100°C에서 대략 5시간 환류하면 Mo-DTP가 합성되며, 합성된 Mo-DTP는 Perkin-Elmer 240C Elemental Analyser와 Bruker AM-300 ^{31}P NMR spectrometer로 분석확인되었다.

3-2. Mo-DTP의 물성 시험

상업화되어 있는 마찰완화제인 Mo-DTP(Moly Van L)과 Zn-DTP(Lz-677A) 및 본 경우에서 합성한 Mo-DTP를 150 N l'st Base oil에 0.5-4.0 wt%로 첨가하여 그 물성을 비교하였다. Moly Van L, Zn-DTP와 합성 Mo-DTP의 금속원소 성분을 Table 1에 수록하였다.

합성한 Mo-DTP와 Moly Van L 및 Zn-DTP의 내마모성능과 극압성능을 비교하기 위하여 four ball wear scar tester를 이용하여 마찰표면의 wear scar length와 용착하중을 측정하였고 used oil은 ferrography로 마찰에 의해 생성된 debris를 분석하였다.

Table 1. 금속원소성분 비교

금속	시료명	시판 Mo-DTP (Moly Van L)	시판 Zn-DTP (Lz-677A)	합성 Mo-DTP
Mo (or Zn) 성분 (wt %)		8.5	9.0	9.3

또한 산화방지성능을 비교하기 위하여 500 ml graduated cylinder에 촉매로써 Cu-Pb bearing을 넣고 마찰완화제가 첨가된 oil 200 ml를 가한 후, 150°C에서 air를 0.1l/min의 속도로 주입하면서 산화시간(12, 24, 48, 72hr)별로 oil을 sampling하여 각각의 전산값(total acid number)와 40°C viscosity를 측정하여 비교하였다.

4. 결과와 고찰

4-1. Mo-DTP 합성

MoO₃와 2당량의 i-octyl DTP를 산성조건에서 95°C로 가열하면서 반응시간(1, 3, 6, 12, 24hr)별로 sample을 취하여 ³¹P NMR로 반응내용물을 분석한 결과 다음 그림 2에서 보는 바와 같이 반응 초기에는 S-2 complex가 7.5% 존재하고 거의 대부분이 DTP의 dimer와 S-1 complex로 존재하는데 반응시간이 경과함에 따라 S-1 complex와 DTP dimer는 감소하는 반면 S-2 complex는 계속 증가하여 24시간 경과시에는 S-1 complex와 DTP dimer는 거의 존재하지 않고 S-2 complex만 존재함을 알 수 있었고 Table 2에 최종 product인 합성 Mo-DTP의 합성 결과를 나타내었다.

4-2. 합성 Mo-DTP의 마모시험

합성한 Mo-DTP의 반응시간별 sample의 내마모

Table 2. Mo-DTP의 합성결과

분석	구분	문헌치	합성 Mo-DTP
Yield (%) ^{a)}		95	96.3
원소 분석	C	38.63	37.16
	H	6.84	7.07
	S	19.32	19.96
	Mo	19.32	19.20
³¹ P NMR Chemical Shift ^{b)} (ppm)		113	113

a) : MoO₃ 기준

b) : 85% aq. H₃PO₄ 기준.

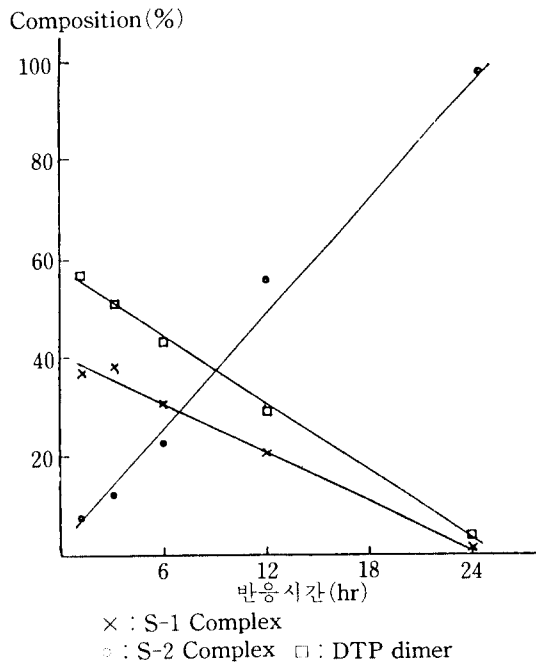


Fig. 2. 반응시간에 따른 reaction mixture의 조성변화

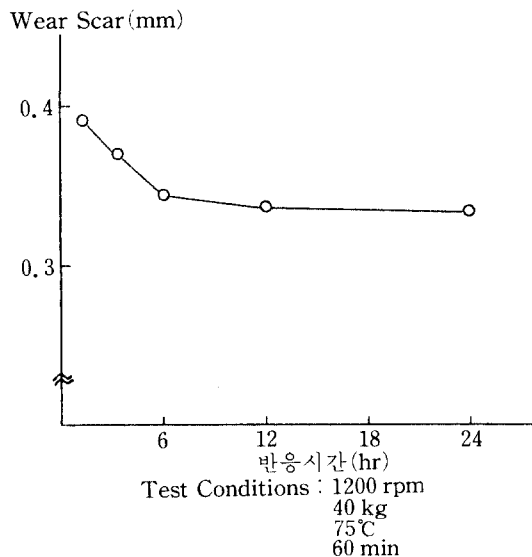
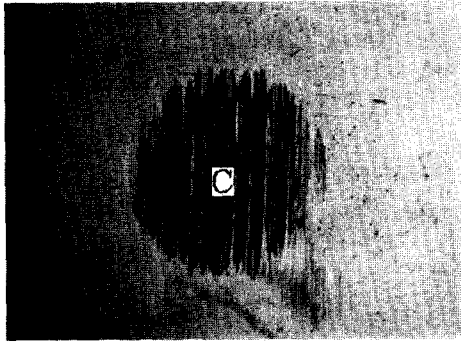
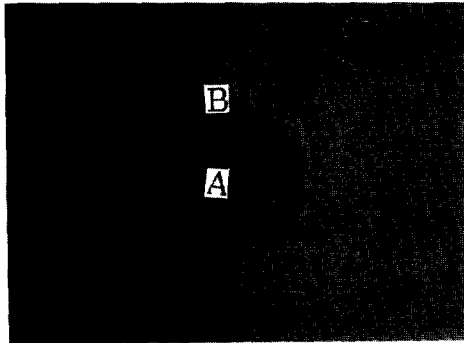


Fig. 3. 합성 Mo-DTP의 반응시간에 따른 wear scar 변화



합성 Mo-DTP(반응시간 1.0 hr)의 4-ball wear scar



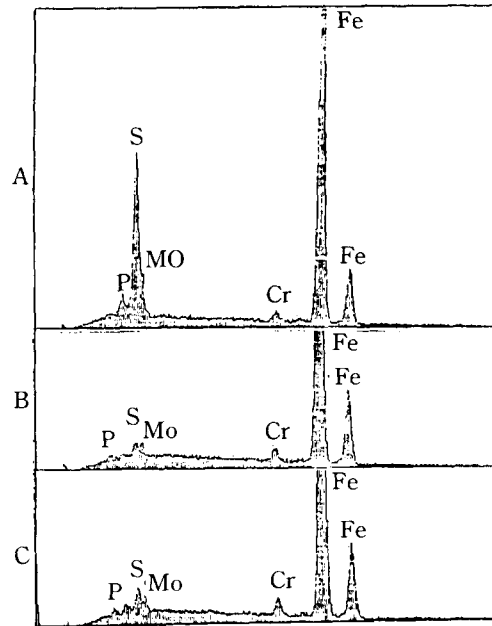
합성 Mo-DTP(반응시간 24 hr)의 4-ball wear scar

Fig. 4. 합성 Mo-DTP 의 1.0시간과 24시간의 마찰표면

성능을 측정하기 위하여 sample 을 base oil 에 1.0 wt%로 첨가하여 ASTM D2266 의 절차에 의해 four ball wear scar test 를 한 결과 다음 Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응시간이 경과함에 따라(DTP dimer 와 S-1 complex 는 감소하고 S-2 complex 는 증가함) 마찰표면의 wear scar 는 반응시간이 1.0시간인 경우 0.385 mm 에서 S-2 complex 만 존재하는 24시간인 경우 0.337 mm 로 감소하였다.

반응시간 1.0시간과 24시간인 경우의 마찰표면을 광학현미경으로 분석한 결과(Fig. 4), 반응시간 1.0시간인 경우 주위에 Scratching 현상이 심하게 나타난 반면 24시간인 경우 마찰표면이 매끈하고 특히 EDS 분석결과(Fig. 5) 24시간인 경우 Mo, P, S로 구성되어 있는 윤활피막이 제거되지 않고 존재하고 있음을 보여준다. 또한 ferrography 를 이용하여 마모시험을 한 oil 내에 존재하는 마모입자(debris)로 분석한 결과(Fig.6) 24시간 동안 반응시킨 경우 마모입자의 크기가 매우 작고 분포밀도도 적음을 보여주고 있다.

한편 합성 Mo-DTP 의 첨가량의 변화에 따른 내마



A : 합성 Mo-DTP(24 hr)의 film part
B : 합성 Mo-DTP(24 hr)의 edge part
C : 합성 Mo-DTP(1.0 hr)의 film part

Fig. 5. Wear scar 표면의 EDS 분석

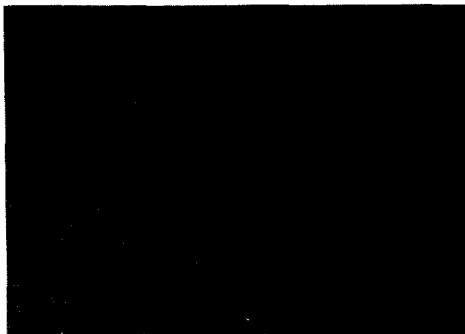
모 성능을 시험한 결과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 Mo-DTP의 첨가량이 1.0wt%까지는 wear scar의 크기가 감소하나 1.0wt% 이상인 경우 오히려 wear scar의 크기가 증가하였다. 이러한 현상은 대부분의 윤활유 첨가제의 농도변화에서 나타나는 것으로서 첨가제가 어느 농도 이상이 되면 오히려 반대효과를 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 합성 Mo-DTP가 1.0wt% 함유된 윤활유인 경우 가장 효과적인 마모억제작용을 하고 있음을 보여주었다.

4-3. 합성 Mo-DTP와 Moly Van L 및 Zn-DTP의 마모특성

합성 Mo-DTP와 Moly Van L 및 Zn-DTP의 윤활특성을 비교하기 위하여 150 N 1st base oil(본 연구팀에서 합성한 polyisobutenyl succinimide 계 dispersant 를 3.0 wt% 임의로 가함)에 molybdenum 및 zinc 의 금속 농도가 0.1 wt%되도록 첨가하여 시료를 만들고 4 ball wear test 방법으로 내마모성과 극압성을 나타내는 표면의 wear scar 와 응착하중을 측정하였다. 그 결과 다음 Fig. 8에서 보는 바와 같이 합성한 Mo-DTP의 wear scar length 가 0.337 mm 인데 반하여 Moly Van L은 0.353, Zn-DTP는 0.



합성 Mo-DTP(반응시간 1.0 hr)의 ferrogram×100



합성 Mo-DTP(반응시간 24 hr)의 ferrogram×100

Fig. 6. 합성 Mo-DTP의 1.0시간과 24시간의 ferrograms

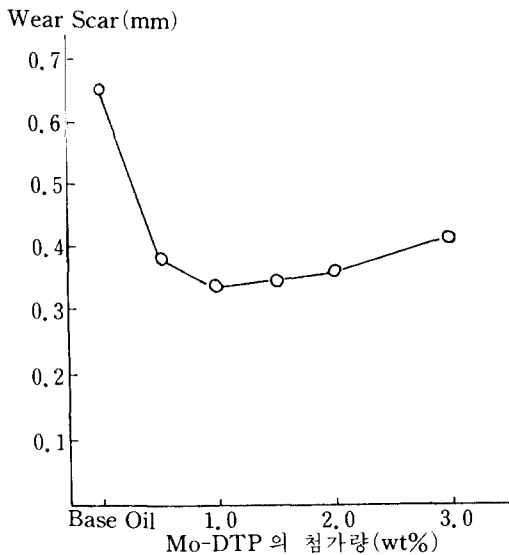


Fig. 7. Mo-DTP 첨가량에 따른 four ball wear scar 변화

388, base oil은 0.654로써 합성한 Mo-DTP가 Moly Van L 및 Zn-DTP보다 우수한 내마모성을 보

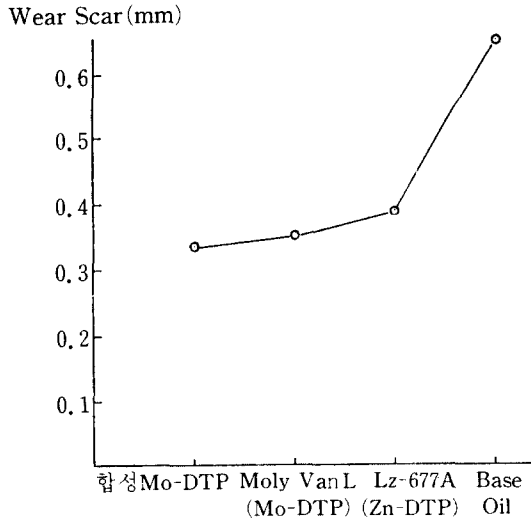


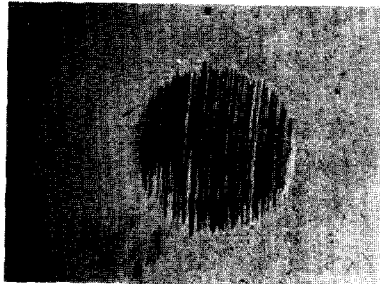
Fig. 8. 합성 Mo-DTP와 시판 Mo-DTP 및 Zn-DTP의 wear scar 비교

여주었고, Fig. 9에서와 같이 마찰표면도 Mo-DTP를 첨가한 경우가 Zn-DTP의 경우보다 scratch가 비교적 적게 나타났다. 또한 윤착한계하중 (Fig. 10)에서도 합성한 Mo-DTP가 90 kg인데 비하여 Moly Van L은 95 kg, Zn-DTP 60 kg, base oil은 55 kg으로 극압성에서도 비교적 우수함을 보여준다. 위의 결과로부터 Mo-DTP 계가 Zn-DTP 계보다 내마모성과 극압성이 더 좋은 마찰완화제임이 입증되었다.

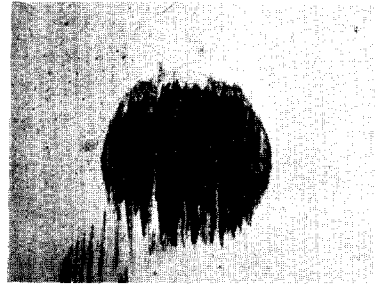
4-4. Oxidation 특성

합성한 Mo-DTP의 산화방지성을 비교하기 위해 축매로 Cu-Pb bearing을 사용하였고 air를 1.0l/min로 주입하면서 150°C에서 산화실험을 한 결과 다음 Fig.11에서 보는 바와 같이 산화시간이 72시간 경과할 때까지 40°C viscosity가 합성한 Mo-DTP의 경우 34.59에서 40.23 cSt로, Moly Van L이 34.36에서 40.78 cSt로, Zn-DTP가 34.74에서 37.84 cSt로 거의 증가하지 않은 반면에 base oil은 35.85에서 457.8 cSt로 점도가 크게 증가하였다.

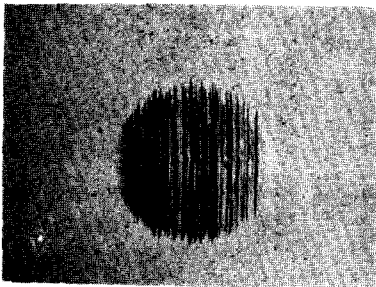
또한 전산값의 변화 (Fig. 12)에서도 합성한 Mo-DTP가 2.28에서 7.23으로, Moly Van L이 2.63에서 8.01로, Zn-DTP가 2.37에서 6.69로 증가한 반면 base oil은 1.03에서 23.58로 매우 크게 증가함을 보여주고 있다. 따라서 합성한 Mo-DTP가 산화방지제로도 충분히 효과적임을 보여주고 있다.



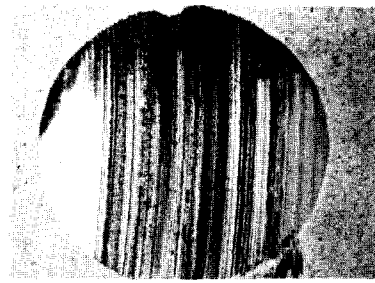
합성 Mo-DTP 의 4-ball wear scar



Lz-677A (Zn-DTP) 의 4-ball wear scar



Moly Van L (Mo-DTP) 의 4-ball wear scar



150N 1'st base oil (3% Disp. 포함) 의 4-ball wear scar

Fig. 9. 합성 Mo-DTP 와 시판 Mo-DTP 의 마찰표면 비교

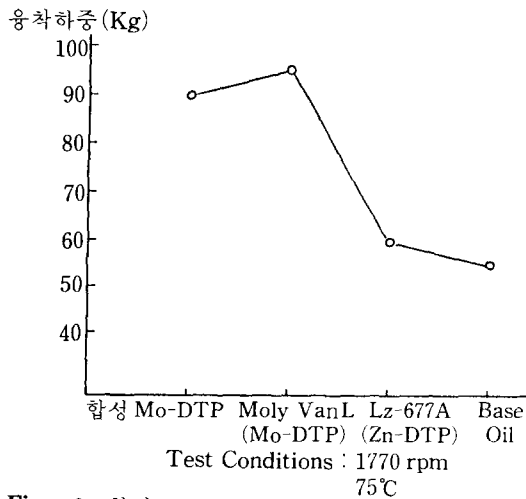
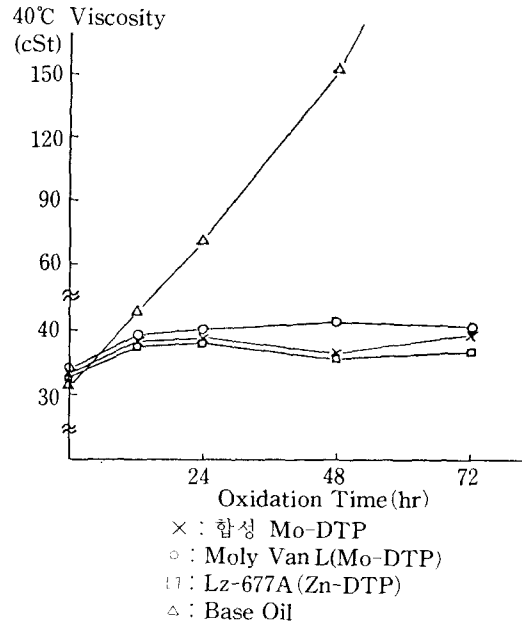


Fig. 10. 합성 Mo-DTP 와 시판 Zn-DTP 의 용착하중 비교

5. 결 론

윤활유의 첨가제로 마찰, 마모를 효과적으로 감소시켜주는 것으로 연구되고 있는 유용성 마찰원화제인 Mo-DTP(molybdenum dithiophosphate)의 합성과



Test Conditions : Air Flow Rate 0.1l/min, Temperature 150°C, Catalyst Cu-Pb Bearing

Fig. 11. Oxidation test 에 따른 40°C Viscosity 변화

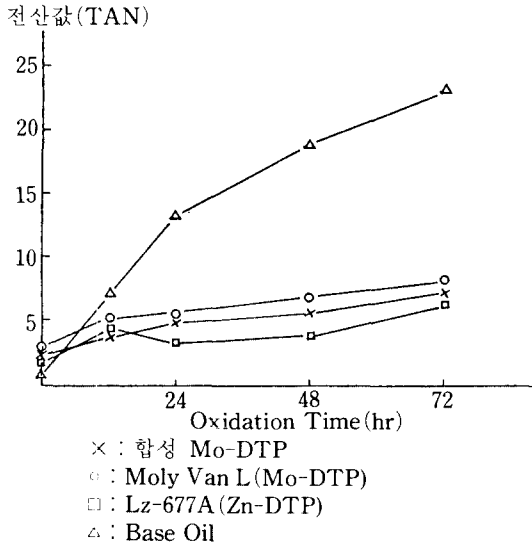


Fig. 12. Oxidation test에 따른 전산값(TAN) 변화

Mo-DTP를 첨가한 윤활유의 마찰특성에 관한 시험에 의해 다음과 같은 결론을 얻었다. Mo-DTP 합성과정은 MoO₃를 알카리 수용액에서 molybdate로 용해시킨 후 2당당의 DTP를 가하고 95°C로 가열하면서 24시간 반응시키므로써 최종적으로 S-2 complex만 존재하는 Mo-DTP를 얻을 수 있었다.

합성한 Mo-DTP를 Moly Van L과 Zn-DTP와 비교하여 내마모성, 극압성 및 산화방지성에 관해 시험한 결과 내마모성 및 극압성은 월등히 우수하였고 산화방지성도 비교적 우수하여 윤활유 첨가제로써 충분한 가치가 있음이 밝혀졌다.

현재 미국의 API(American Petroleum Institute)에서는 지금까지 최고급 엔진 오일 공인규격인 SF-grade 대신에 1988년 3월부터 SG-grade를 새로이 제정하였다. SG 규격은 SF 규격보다 산화안정성, 청

정성 및 내마모성을 종래보다 더욱 엄격히 규제한 것으로 슬릿지와 바니쉬의 기준치가 더욱 강화된 것이며 마모율 역시 강화시킨 새로운 윤활유 규격이다.

이와 같이 외국에서는 에너지 절약을 위한 첨가제 개발이 적극적으로 추진되고 있으나 아직 국내에서는 에너지 절약형 엔진 오일이나 이들 첨가제가 문헌에 소개되는 정도 이외에는 연구되고 있는 것이 없다. 따라서 본 연구에서는 에너지 절약형 첨가제 제조 및 훈련기술에 대한 연구개발의 일환으로 Mo-DTP를 합성하여 그 물성을 비교하였으며, 앞으로도 계속해서 이들 유도체를 합성하므로써 보다 성능이 우수한 유용성 마찰안화제를 개발하고자 한다.

REFERENCES

1. W.O. Winer, *Wear*, **10**, 422 (1967).
2. Philip C. H. Mitchell, *Wear*, **100**, 281 (1984).
3. G. Hugel and R. Courtel, *Br. Pat.* **789**, 383 (1958).
4. R.N. Jowitt and P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc., (A)*, 1702 (1970).
5. M.G.B. Drew, P.C.H. Mitchell, A.R. Read and T. Colclough, *Acta Cryst.*, **B37**, 1758 (1981).
6. R.F. Bridger and N.J. Hopewell, *U.S. Pat.* 4,208, 293 (1980)
7. T. Matsuda, K. Tanaka and T. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **18**, (2) 454 (1979).
8. P.C.H. Mitchell, *et al.*, *Proc. 4th Climax Int. Conf on Use of Molybdenum, Climax Molybdenum, Ann Arbor, MI, 1982*, p. 212.
9. K. Musha, S. Yamazaki and S. Toda, *일본화학회지*, **11**, 1849 (1982).
10. H. Spedding and R.C. Watkins, *Tribol. Inst.*, **15**,(9), 13 (1982).
11. Eugene V. Rowan, *et al. U.S. Pat.* 3,494,866 (1970).