

Molybdenum dialkyl
dithiocarbamate 의 摩擦特性

金 榮煥

東京工大 岡部平八郎

上 同 益子正文

序論

現在 自動車엔진油를 비롯한 各種潤滑油에 摩擦摩耗防止劑 및 酸化防止劑로 使用되고 있는 油溶性 有機몰리부덴系 化合物은 多機能性 潤滑油 添加劑로서 注目받고 있다. 이와같은 油溶性 몰리부덴系 化合物은 潤滑油의 添加劑로서 摩擦部分의 高温에 의해 熱分解함으로 2 硫化몰리부덴 (MoS_2) 을 生成하기 위해서 合成한 것이다. MoS_2 는 摩擦摩耗 減少劑로서 잘 알려져 있지만¹⁾ 固體이기 때문에 摩擦面에 COATING 하거나 潤滑油에 分散시켜 使用하고 있다. 그러나 潤滑油에 分散시키는 것과 摩擦面에 吸着시키는 것과는 界面化學的 反對 現象이므로 問題가 發生하게 된다. 그러므로 潤滑油中에 安定한 分散系를 만들어 使用時에는 比較的 安定한 COLLOID 系가 破損되지 않아야 한다. 그러나 熱力學的으로 不安定한 COLLOID 系를 維持하기는 어려운 問題이다. 그러므로 油溶性인 몰리부덴系 化合物을 潤滑油에 溶解시켜 熱的 혹은 TRIBOCHEMICAL 的으로 分解해 증으로서 摩擦表面에 MoS_2 의 生成이 必要하다. ²⁾ 이와같은 目的으로 開發된 油溶性 몰리부덴化合物은 摩擦摩耗減少作用 및 酸化防止作用의 메카니즘에 關한 研究가 活潑이 進行되고 있다. ³⁻⁶⁾ 그러나 아직까지 作用 메카니즘에 關해서는 不透明한 點이 많다.

本 論文은 油溶性 몰리부덴系 化合物中 Molybdenum dialkyl dithiocarbamate (以後 MoDTC 로 略함)를 潤滑油 添加劑로 使用해 摩擦實驗을 通하여 摩擦減少作用의 메카니즘을 解明하고, 特이 摩擦表面에 生成될 MoS_2 膜의 效果에 關해 重點을 두고 霧困氣의 效果로 부터 MoDTC 의 摩擦減少作用의 因子에 對한 考察을 行하였다.

1. 實驗裝置 및 實驗方法

摩擦實驗은 二圓筒端面型 摩擦試驗機를 使用했다. 摩擦部分과 試驗片을 그림1에 表示하였다. 上下試驗片(上部:回轉,下部:固定)은 炭素鋼(S 45 C)이며 上部試驗片만 熱處理를 하여 硬度를 높게 하였다. 上下試驗片은 研削한 後, 上部試驗片만 別도 研磨하여 上下試驗片의 平均表面粗度는 0.013, 0.017 μm 이다. 上下試驗片은 托魯엔溶液中에서 超音波洗淨을 한後, 熱托魯엔洗淨을 하여 減壓下에서 乾燥시켜 使用하였다. 實驗條件으로는 荷重이 64.4 Kgf, 速度 44 mm/s, 溫度 60, 100, 150°C에서 行하였다.

添加劑로 使用한 MoDTC 의 알킬基는 2-ethylhexyl基이며 파라핀精製鈹油에 溶解시켜 實驗을 하였다. 基油로서 使用한 파라핀系鈹油의 性狀을 表1에 表示하였다.

2 實驗結果 및 考察

2-1 MoDTC 의 摩擦特性

MoDTC 1 mmol/l, 60, 100, 150°C에서 摩擦實驗한 結果를 그림2에 表示하였다. 그림에 表示한 바와같이 基油의 경우는 約 0.14 정도의 高摩擦係數를 나타내고 있는 반면, MoDTC 添加油의 경우는 基油에 比해 顯著的한 摩擦減少作用을 나타내고 있음을 알수 있다. 또한 油溫의 上昇과 함께 摩擦減少效果가 增大함을 알았다. 이와같은 摩擦減少作用은 摩擦表面上에 生成한 Mo化合物과 關係가 있다고 생각되어 진다.

2-2 摩擦表面 分析

摩擦實驗을 한 下部試驗片의 表面을 X線光電子分光分析(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)에 의해 分析하였다. 試驗片은 MoDTC 1 mmol/l, 60°C에서 摩擦實驗한 試驗片의 表面을 分析하였다. 分析結果를 그림3에 表示하였다. 그림에는 摩擦表面의 生成物과 比較하기 위해 標準試料인 MoS_2 와 Mo 의 各 標準試料의 混合物 SPECTROSCOPY도 함께 하였다. 그림에서 나타낸 바와같이 摩擦表面上에는 摩擦減少作用에 有用한 MoS_2 의 生成이 明確하게 나타내고 있다고 말할수

는 없지만 Mo의 各 標準試料의 混合物 SPECTROSCOPY 와는 거의 一致하고 있음을 알수 있다. 그러므로 本 實驗條件下에는 摩擦表面上에는 MoS_2 , MoO_3 , Mo 의 混合物狀態로 存在하고 있다고 생각되어 진다. 그림4과5에는 試驗片의 깊이方向의 表面分析한 結果이다. Mo 3d SPECTROSCOPY의 경우, Mo 化合物이 母體金屬内部에 拡散이 거의 일어나지 않고 最表面近傍에 存在하고 있음을 알았다. 또한S 2p SPECTROSCOPY의 경우도 Mo 化合物의 SPECTROSCOPY 와 같이 表面近傍에 硫黄化合物이 存在하고 있음이 確認되었다.

2-3 霧困氣의 影響

그림3로 부터 摩擦表面上에는 MoS_2 과 同時에 MoO_3 의 生成도 確認되었다. MoO_3 는 MoDTC 로 부터 摩擦表面에 生成한 MoS_2 가 摩擦熱에 의해 酸化한 것이라고 생각할수 있다. 이 MoO_3 는 摩擦減少作用을 갖고 있지 않기 때문에 MoS_2 의 酸化를 防止해 줌으로서 摩擦表面上에는 MoS_2 가 多量生成할수 있다고 생각되어진 다. 또한 MoS_2 가 多量生成하게 되면 摩擦減少作用도 보다 더 良好하게 나타나리라 推測된다. 이와같은 假定으로 MoS_2 의 酸化을 抑制할수 있는 窒素霧困氣中에서 摩擦實驗을 行하였다. 試料油中の 溶存酸素를 窒素 GAS로 置換 시켰다. 또한 摩擦實驗中에도 窒素GAS를 供給해 가면서 摩擦實驗을 行하였다. 窒素霧困氣中에서 摩擦實驗한 結果를 그림6에 表示하였다. 그림에서 알수 있듯이 窒素霧困氣中에서의 MoDTC는 摩擦減少作用을 하지 않음을 알수 있다. 이는 假定과의 反對되는 現象이다. 그림7은 窒素霧困氣中에서 實驗한 試驗片의 表面分析한 結果이며, 또한 空氣中에서 實驗한 시험편의 SPECTROSCOPY 및 Mo 化合物의 標準試料의 SPECTROSCOPY도 함께 하였다. 그림에서 알수 있듯이 窒素霧困氣中에서 摩擦實驗한 試驗片의 경우, 最表面上에는 Mo 化合物의 存在量이 空氣中에서 行한 試驗片의 存在量보다 적음을 알수 있다. 그러나 Mo 化合物의 組成에는 空氣中の 實驗結果와 比較해 볼때 變化가 없음을 알수 있다. 한편 金屬表面의 깊이方向으로 表面分析한 結果를 그림8에 表示하였다. 그림에서 알수 있듯이 깊이方向의 分布에는 空氣中과 窒素霧困氣中과는 큰 差異를 나타내고 있음을 알수 있다. 空氣中の 경우는 Mo 化合物이 表面近方에 存在하고 있지만 窒

窒素雰氣中에는 Mo化合物이 多量 金屬内部 깊숙히 拡散하고 있음을 알수 있으며, 또한 0 値의 Mo元素로서 存在하고 있음을 알았다. 그림9에는 窒素雰氣中에서 實驗한 試驗片의 S 2p SPECTROSCOPY 이다. 硫黃化合物의 경우에도 Mo化合物과 마찬가지로 金屬内部 깊숙히 存在하고있다.

以上 表面分析結果, 窒素雰氣中에서는 摩擦表面에 硫化反應이 顯著히 일어나 硫化被膜을 多量形成하게 되며, 이와같은 硫化被膜은 容積比가 크며, 格子결석이 많기 때문에? Mo化合物이 生成해도 쉽게 母體金屬内部에 擴散하게 된다. 그 結果로 因하여 窒素雰氣中에서의 MoDTC 添加油가 摩擦減少作用을 나타내지 않았다고 생각되어 진다.

2-4 酸化被膜의 影響

窒素雰氣中에서 MoDTC 는 摩擦減少作用을 하지 않음을 알았다. 이는 硫化被膜이 多量生成함으로 因하여 Mo化合物이 쉽게 金屬内部에 擴散함으로 因한 結果로 생각했다. Mo化合物이 쉽게 金屬内部에 擴散함을 防止할수 있는 條件으로 酸化被膜을 생각할수 있다. 酸化被膜은 硫化被膜보다 容積比가 작고 格子결석이 적다. 그러므로 摩擦表面에 酸化被膜이 存在하게 되면 摩擦減少作用에 有用한 Mo化合物의 金屬内部로 擴散하는 것을 防止해 줌으로 摩擦減少作用이 나타나라 생각되어진다. 酸化被膜의 形成은 低荷重(20kgf), 無添加 基油中에서 摩擦實驗을 함으로서 試驗片表面에 酸化被膜을 形成시켰다. 酸化被膜이 形成된 試驗片을 使用해 MoDTC 添加油, 窒素雰氣中에서 摩擦實驗을 行하였다. 摩擦實驗結果를 그림10에 表示하였다. 그림에서 알수 있듯이 摩擦表面에 酸化被膜이 形成된 試驗片은 窒素雰氣中이라도 MoDTC 가 摩擦減少作用을 良好하게 나타내고 있음을 알수 있다. 그러므로 酸化被膜이 MoDTC 의 摩擦減少作用에 큰 影響을 미치고 있다고 생각할수 있다. 그림11, 12는 窒素雰氣中에서도 摩擦減少作用을 良好히 나타낸 酸化試驗片의 摩擦表面 分析結果이다. Mo 3d SPECTROSCOPY (그림11)에서 알수 있듯이 Mo化合物의 金屬内部에 擴散은 거의 일어나지 않고 表面近傍에 存在하고 있다. 또한 S 2p SPECTROSCOPY (그림12)의 경우에도 Mo 3d SPECTROSCOPY와 같이 硫黃化合物이 表面近傍에 存在하고 있다. 表面分析

結果로 부터 酸化被膜은 MoDTC의 摩擦減少作用에 큰 影響을 미치고 있음을 알수 있었다. 酸化被膜의 存在는 摩擦減少作用에 有効한 Mo化合物 (MoS₂)의 金屬内部에 擴散함을 防止하여 摩擦表面上에 MoS₂가 有効하게 存在하게 된다. 그러므로 窒素雰囲氣中일지라도 MoDTC의 摩擦減少作用이 良好하게 나타난다고 생각되어 진다.

3 結論

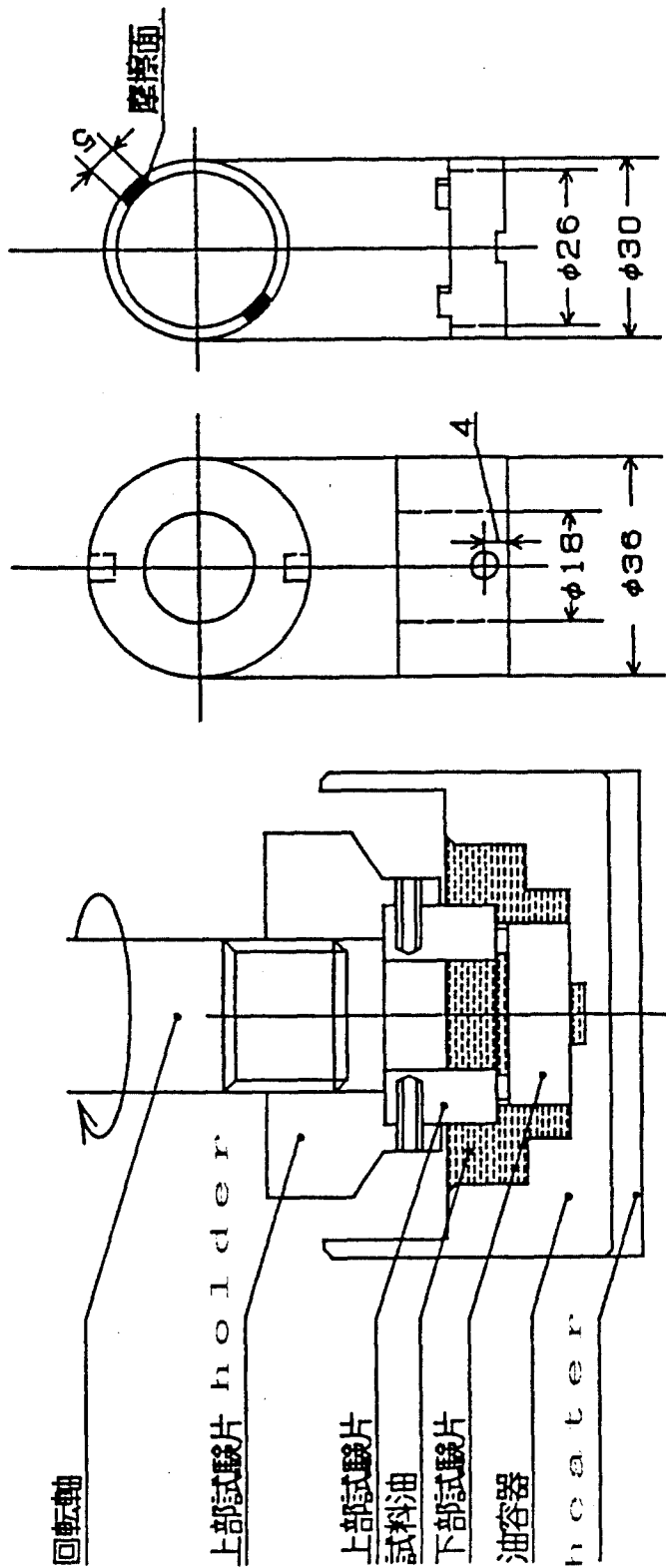
MoDTC의 摩擦減少作用에 關해서 摩擦實驗 및 表面分析結果로 부터 考察하였다. MoDTC의 摩擦減少作用은 摩擦表面에 生成되는 MoS₂과 密接한 關係를 가지고 있음을 알았다. 또한 摩擦表面上에 MoS₂가 生成할지라도 硫黃化合物에 의한 硫化被膜이 多量生成하기 쉬운 窒素雰囲氣中에서는 摩擦減少作用에 有用한 Mo化合物 (MoS₂)이 分解하여 Mo元素로서 金屬内部에 擴散함으로 MoDTC의 摩擦減少效果가 나타나지 않으며, 酸化被膜이 生成하기 쉬운 條件에는 生成된 酸化被膜에 의해 摩擦減少作用에 有用한 Mo化合物의 金屬内部의 擴散을 防止해 줌으로 摩擦減少作用이 顯著히 나타남을 알았다.

參考文獻

- 1) 松尾浩平 : 日本潤滑學會誌, 27,2 (1982)145
- 2) 桜井俊男 : 日本潤滑學會誌, 28,5 (1983)338
- 3) A.B.Greene and K.A.Risdon : SAE paper No 811187
- 4) H.Isoyama and T.Sakurai: Tribo. Int. Aug.,(1974)151
- 5) H.Yamamoto and S.Gondo: Wear, 112(1986)79
- 6) K.Kubo, Y.Shimakawa and M.Kibukawa: Tribo.Int.19,6(1986)321
- 7) 日本腐食防食協會編 : 金屬防蝕技術便覽新版, 日刊工業新聞社 (1977)374

~~Table~~ 1 Properties of Mineral Oil

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

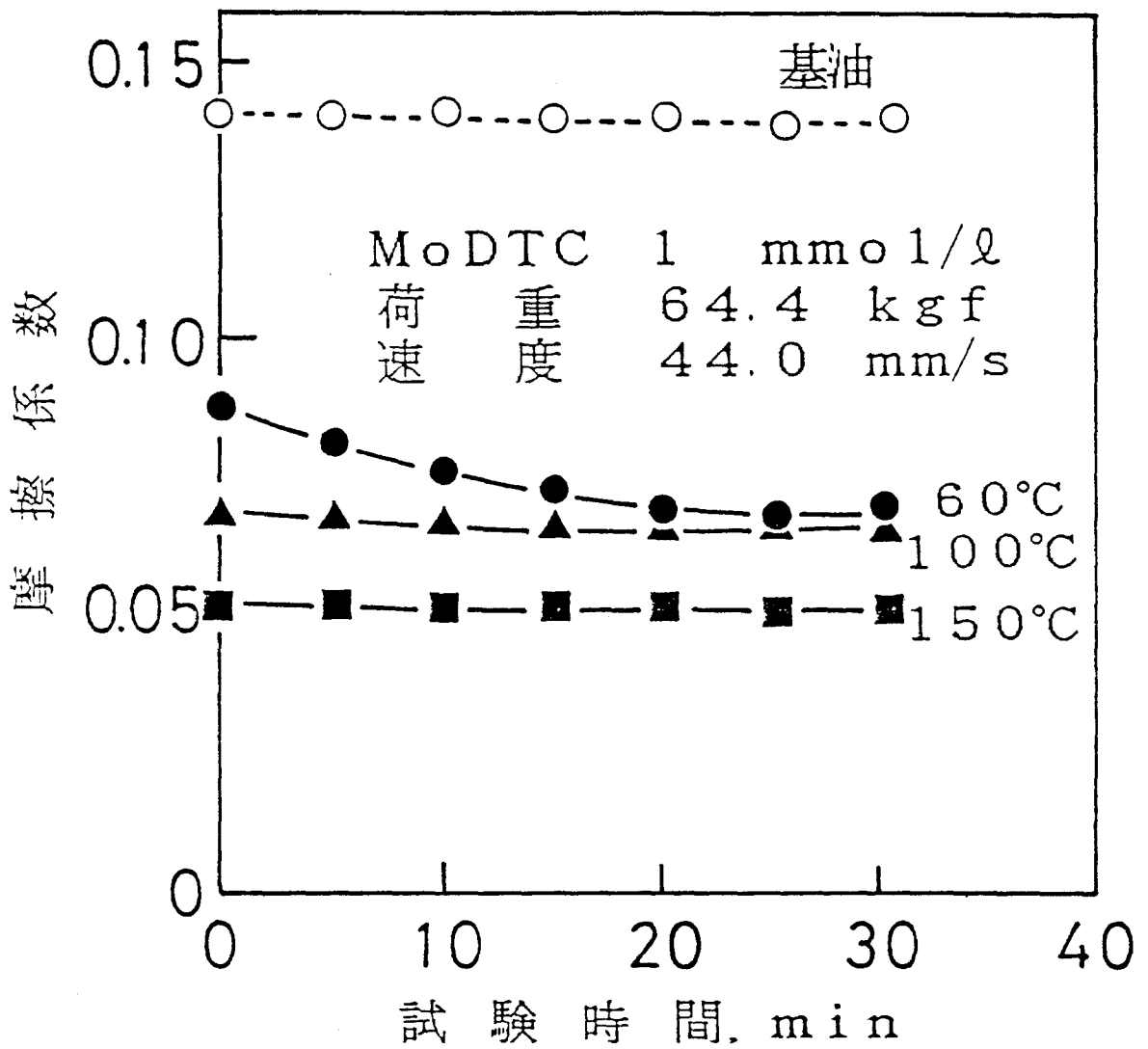


下部試験片

上部試験片

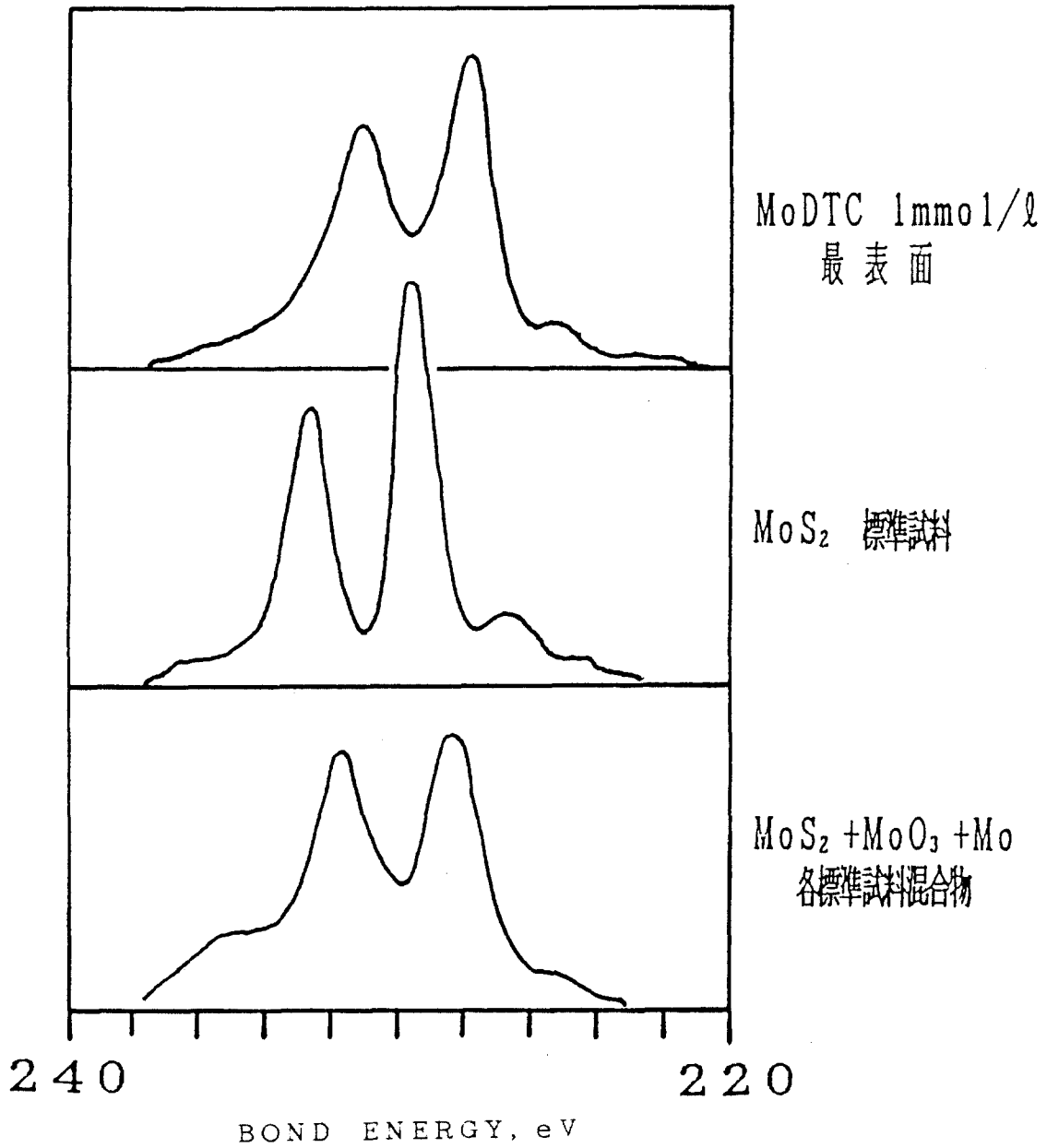
摩擦部分

1) 摩擦部分の形式試験片



2 MoDTC의 摩擦特性

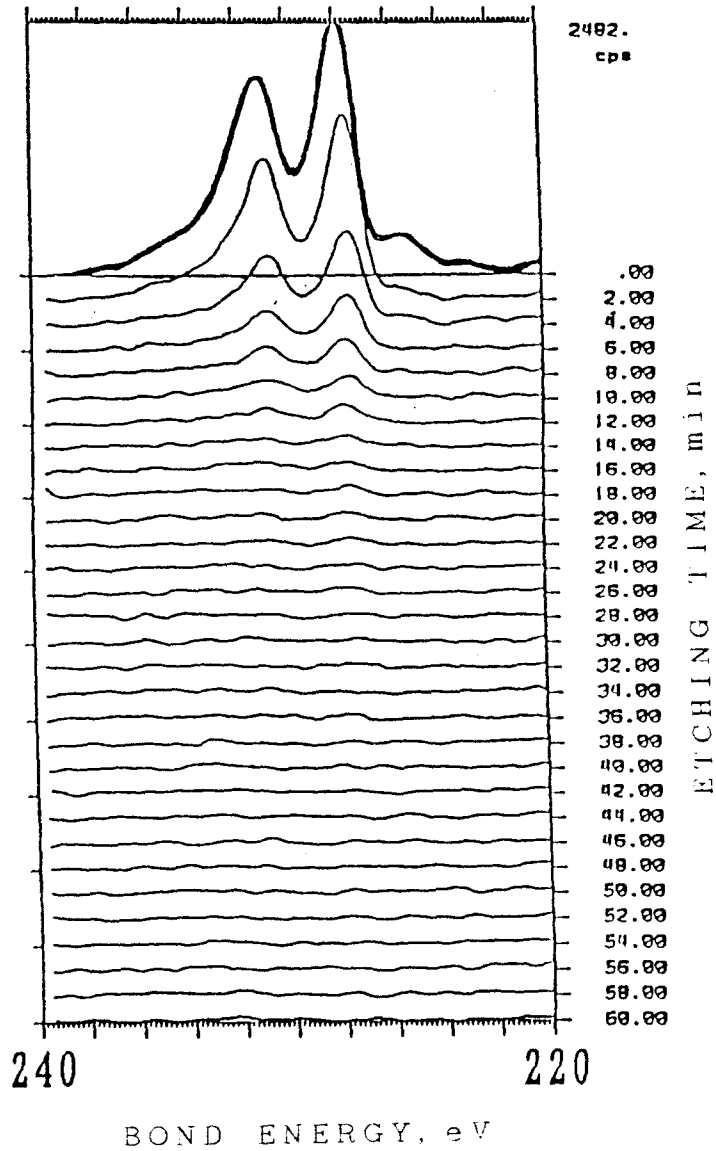
Mo 3d SPECTROSCOPY



3 Mo 3 d spectroscopy

空气中

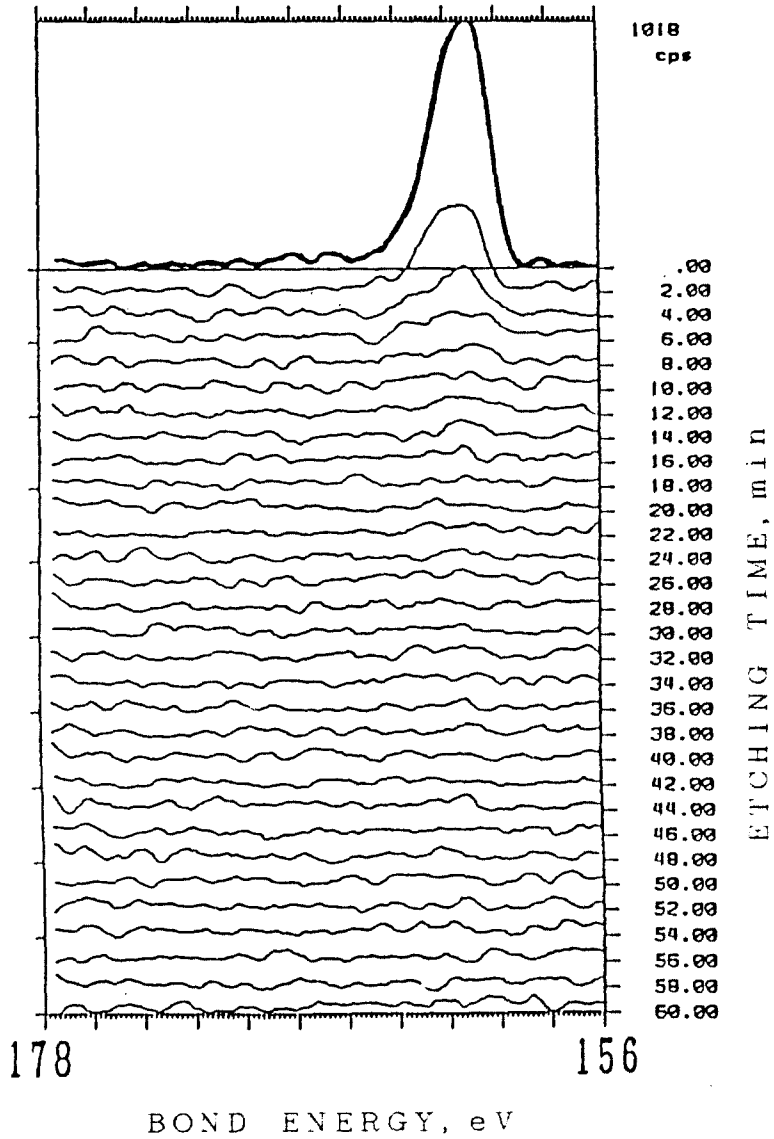
Mo 3d SPECTROSCOPY



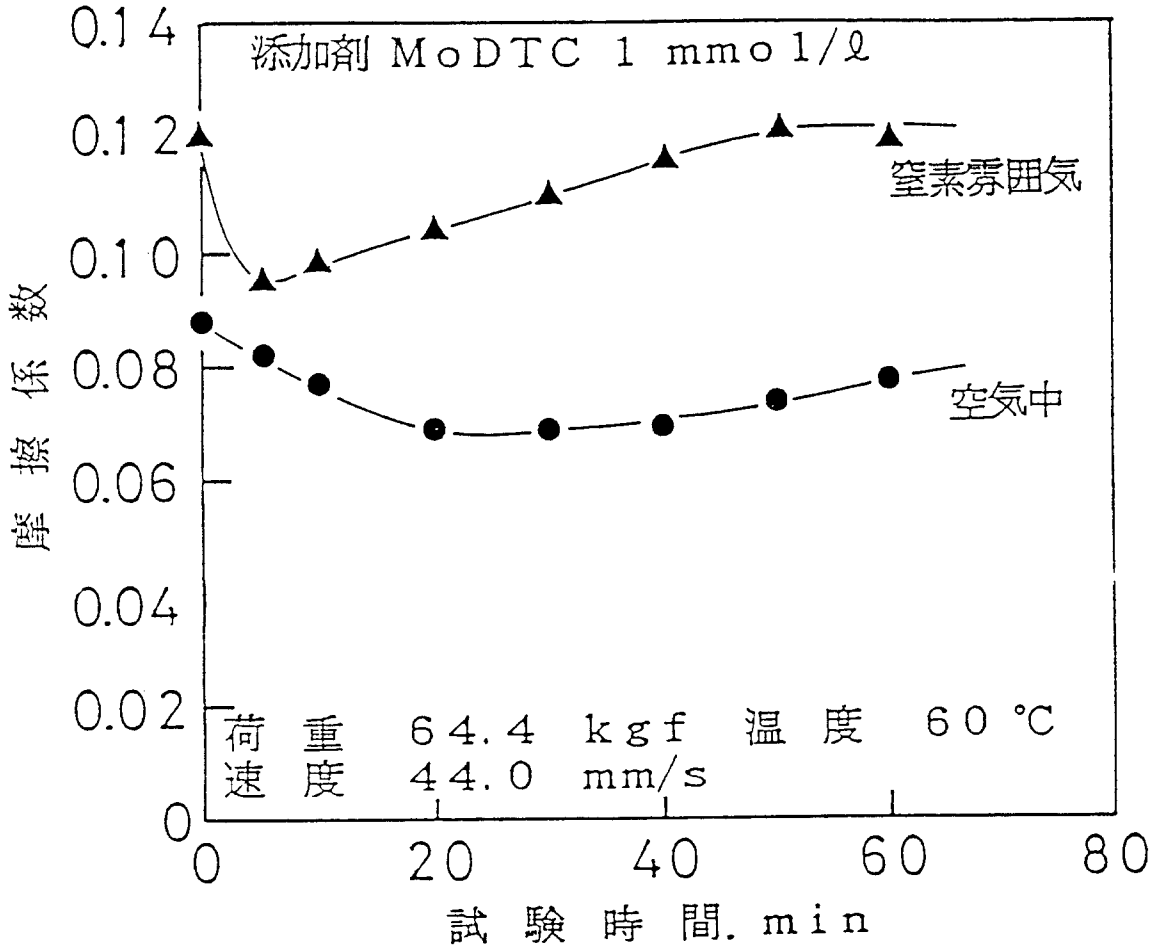
4 깊이方向의 分析結果 (Mo)

空气中

S 2p SPECTROSCOPY

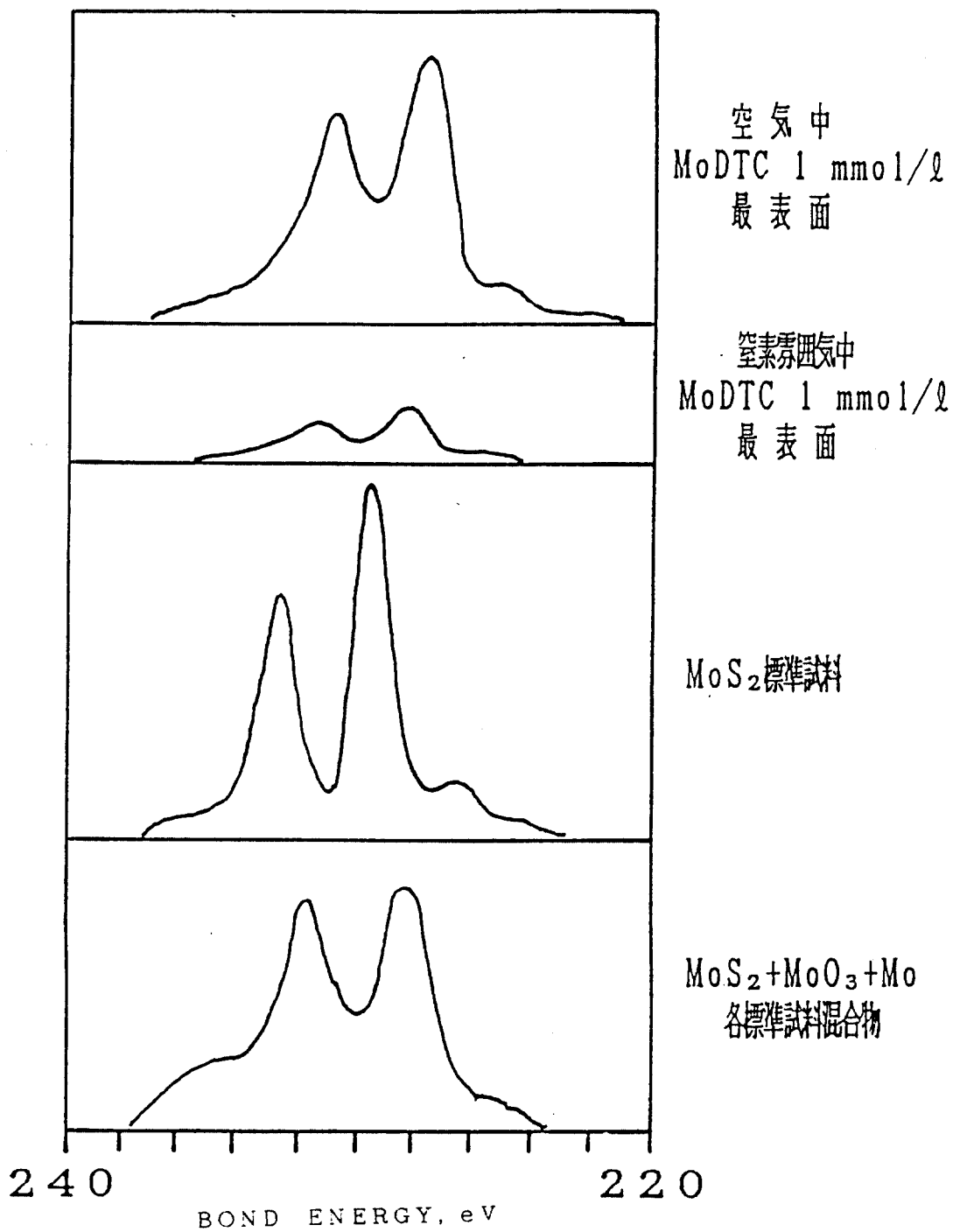


5 깊이方向의 分析結果 (S)



6 窒素雰囲気の影響

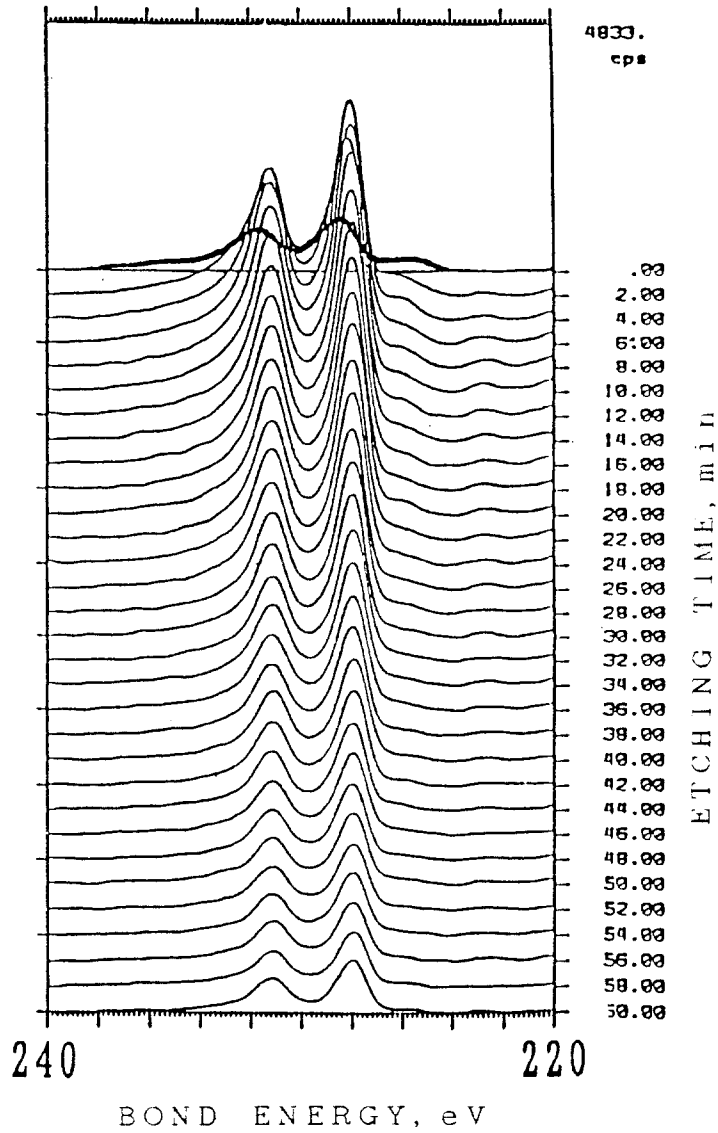
Mo 3d SPECTROSCOPY



7 Mo 3 d spectroscopy

窒素雰囲氣中

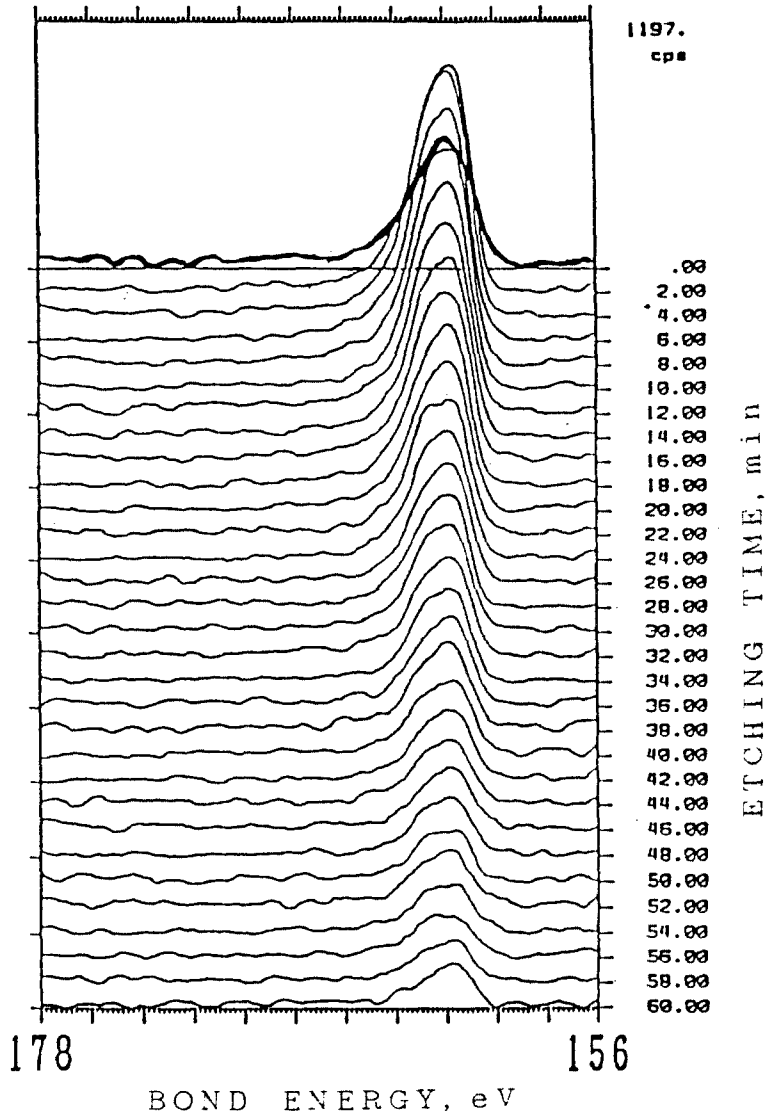
Mo 3d SPECTROSCOPY



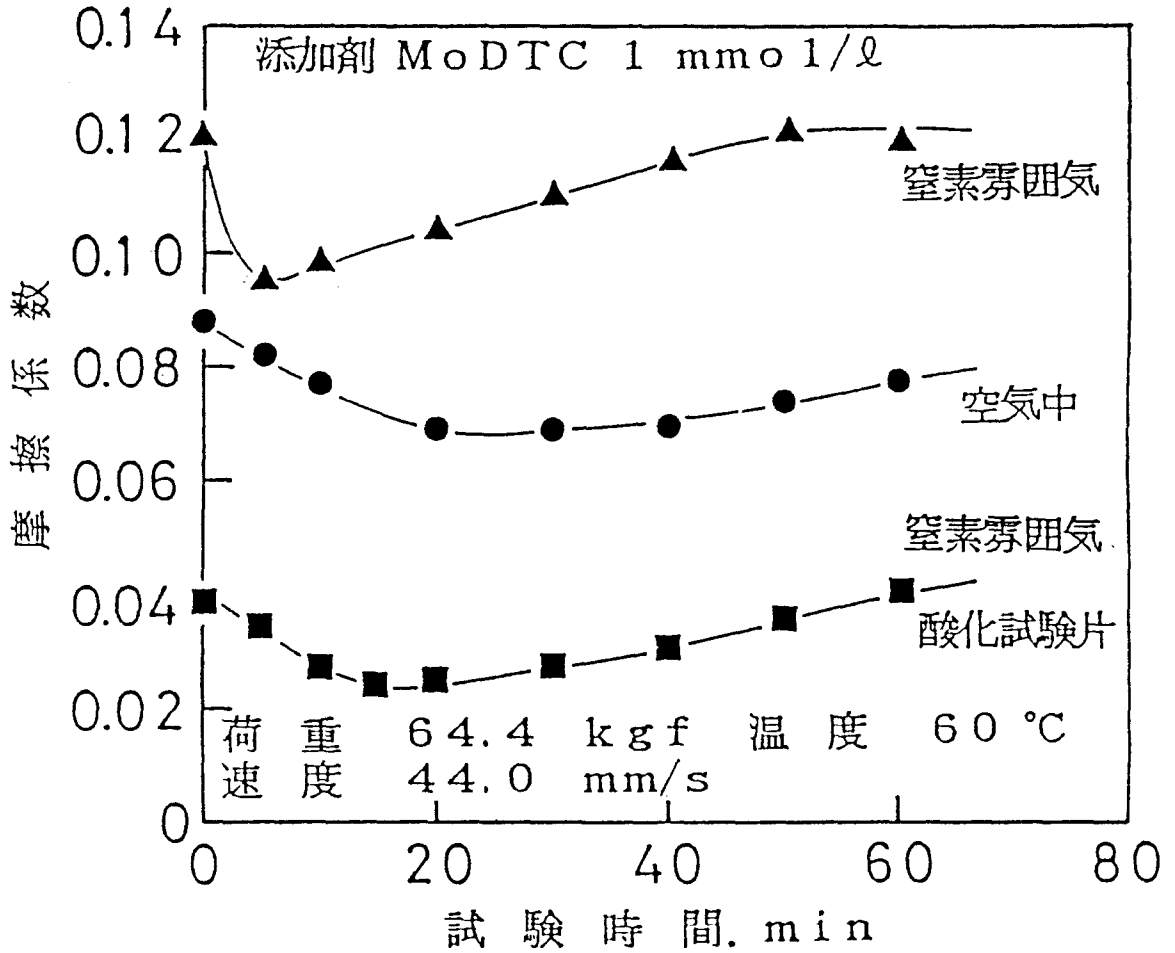
8 깊이方向의 分析結果 (Mo)

窒素雰囲氣中

S 2p SPECTROSCOPY



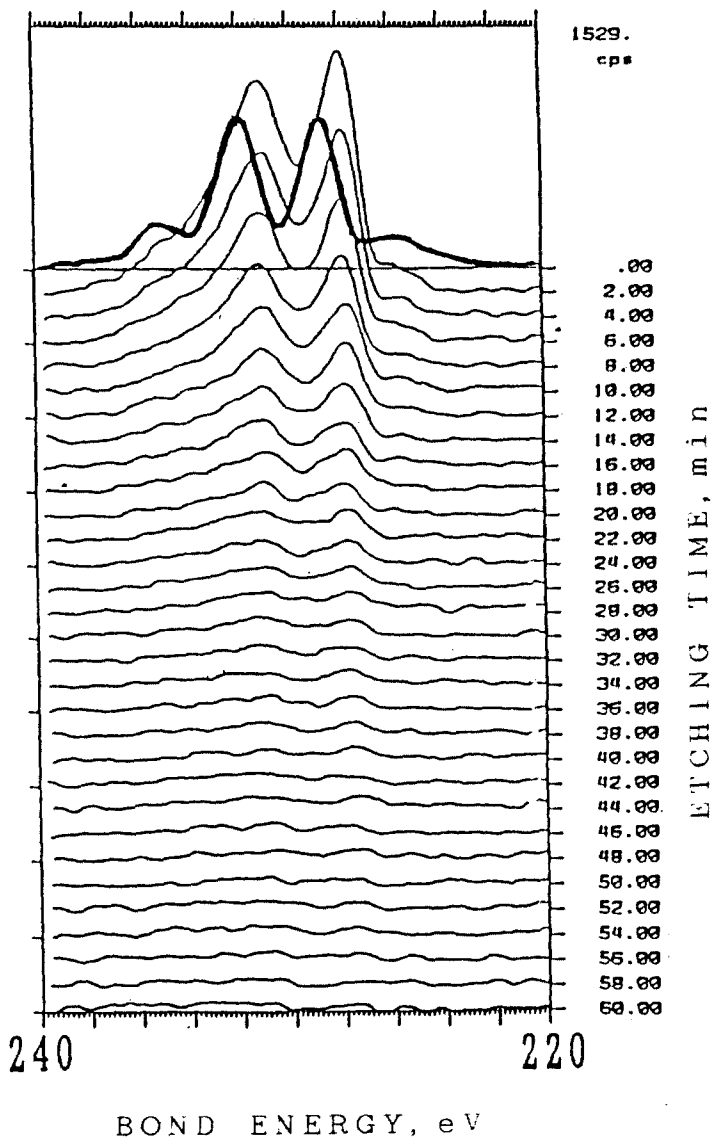
9 깊이方向의 分析結果 (S)



1 ○ 酸化試験片の效果

窒素雰囲氣中

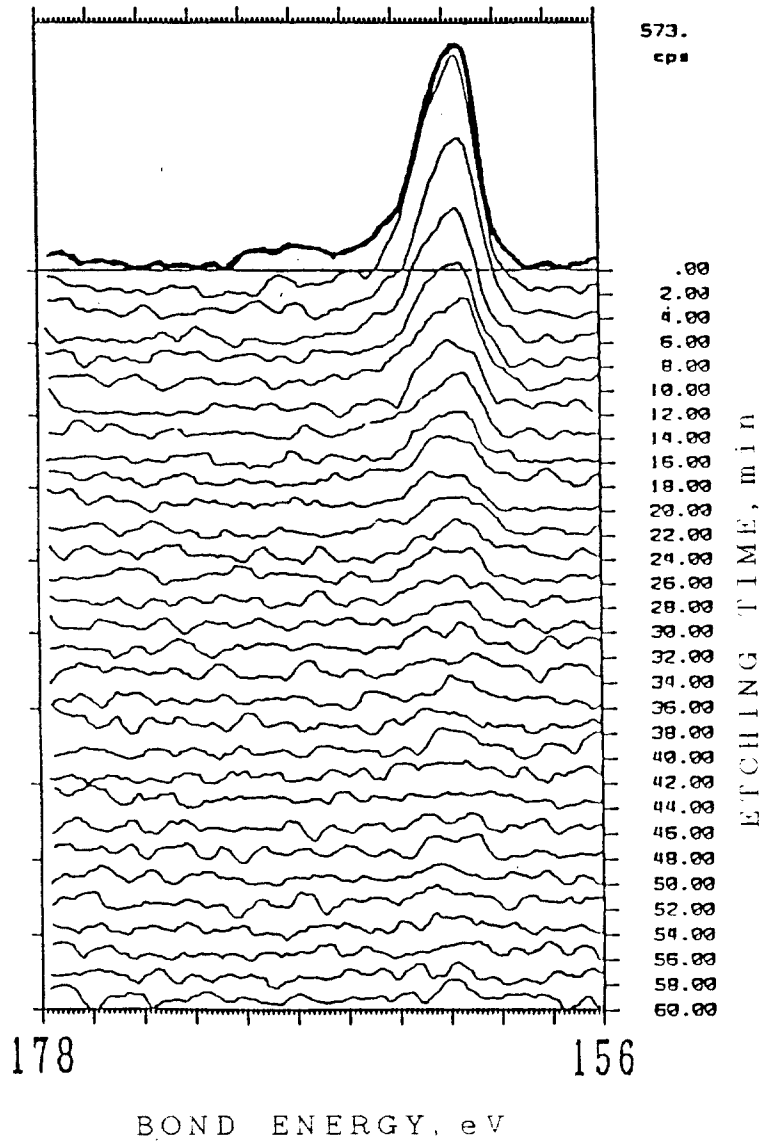
Mo 3d SPECTROSCOPY



1 1 깊이方向의 分析結果 (Mo)

窒素雰困氣中

S 2p SPECTROSCOPY



1 2 깊이 方向의 分析結果 (S)