

이류화 몰리브덴윤활유의 마모특성에 관한 연구

최응수 · 한홍구 · 권오관

한국과학기술연구원 기계공학부

A Study on the Wear Characteristics of Molybdenum Disulphide in Lube-Oils

Ung Su Choi, Hung Gu Han., Oh Kwan Kwon
Div. of Mechanical Engineering, KIST

Abstract-The effect of the Concentration of solid lubricant, MoS_2 alone and in presence of other additives, ZDDP and DEP on the wear characteristics of liquid lubricants has been studied using the Four Ball Wear tester and Falex E.P. tester.

On the basis of the experimental result, it showed that the concentration of MoS_2 and compatibility with other additives is very concerned with wear performance.

1. 서 론

고체윤활제로서 이류화 몰리브덴(MoS_2)은 극압성, 내마모성, 내열성 및 화학적 안정성등의 물리화학적특성이 매우 우수하여 초고·저온, 진공, 방사선, 저속 및 고하중 등의 극한조건하에서 윤활매체로 광범위하게 사용되고 있는 추세이며 사용용도에 따라 dry Contact system과 Wet contact system으로 구분되나 산업적으로 후자가 대부분 적용되고 있다.

Wet contact system하에서 이류화 몰리브덴은 윤활유, 그리이스, 케이스트 형태로 분산 사용되고 있으며, 이 중 윤활유형태에 따라 마찰·마모의 감소와 높은 내하중성을 나타내므로 기어, 엔진, 감속기등의 윤활제로 사용되고 있으나 이류화몰리브덴의 농도, 분산제의 종류 및 농도 그리고 다른 극압 및 내마모 첨가제의 혼합사용 등 여러 변수들이 마모특성에 많은 영향을 미친다.^{2, 3, 4}

Bartz²는 이류화몰리브덴의 농도변화와 다른 첨가제들을 첨가하여 Four ball wear tester를 이용하여 이에 따른 마모특성을 조사하였다. 그결과 저하중에서 5wt.% 이하의 농도가 5wt.% 이상보다 낮은 마모율을 나타내고 있으며 고하중에서는 이류화 몰리브덴의 농도가 증가함에 따라 마모특성은 좋아지는 추세를 나타내고 있다. 극압 및 내마모첨가제 첨가시 첨가제의 농도가 증가함에 따라 첨가제의 무첨가시 보다 좋은 마모특성

을 나타내고 있으며, mild E. P. 첨가제가 active E. P 첨가제보다 낮은 마모특성을 나타냄을 발견하였다.

Gansheimer³도 이류화몰리브덴의 농도의 변화에 따른 마모특성을 조사하였으며, 3wt% 이하의 농도에서 낮은 마모율을 보인 반면 그이상에서는 거의 변화가 없음을 제시하였다.

Thorp⁵는 moly-oil에 ZDDP첨가제를 첨가하여 마모특성을 조사하였으며, 그 결과 천이영역 이전에서 거의 영향을 미치지 않는 반면 천이영역 이후에서는 어느 정도 마모에 영향을 주는 현상을 관찰하였다.

이상의 연구결과들을 통하여 과거 30년동안 이류화몰리브덴이 함유된 윤활유의 마모특성에 관한 많은 연구가 진행되어 왔으나, moly-oil에 다른 극압 및 내마모 첨가제가 첨가 혹은 무첨가시의 마모특성에 대해 아직도 정확하게 정립되지 않는 상태이다.⁴ 그러므로 본 연구에서는 이류화몰리브덴의 농도변화에 따른 마모특성 조사와 아울러 기존의 극압 및 내마모첨가제와 새로이 합성된 첨가제의 첨가시 이들이 마모특성에 미치는 영향을 조사함으로써 이류화몰리브덴이 함유된 윤활유의 마모특성을 재정립하는 데 그 목적이 있다.

2. 시료 및 실험

2-1 시료

2-1-1 기유(Base Oil)

실험에 사용된 기유는 SAE #90으로 거어유의 기유로 많이 사용되고 있으며 이의 물리적 성상은 Table 1에 수록하였다.

Table 1. Physical Properties of Base oil (SAE #90)

Performances	
동점도 (cSt)	
40°C	175.7
100°C	17.0
점도지수	94
인화점 (°C)	218
유동점 (°C)	-15

2-1-2 시편

실험에 사용된 볼은 EN31 (SKF 제품)로 Cr-c alloy steel로 주로 베어링용으로 사용되고 있으며, 이의 물성 및 화학분석치는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Physical and Chemical Properties of EN 31 steel Ball

Properties	
Dia. (mm)	12.7
Hardness (Rc)	64-66
Surface Roughness	Av 0.04 μ mcla
화학성분 (wt%)	C : 0.98-1.1, Mn : 0.25-0.45 P : max 0.025, S : max 0.025 Si : 0.20-0.35, Cr : 1.3-1.6

Falex E. P. tester는 Pin on V-block으로 Pin의 재질은 AISI 1345 steel이며, V-block은 AISI C-11 37 steel로 구성되어 있다.

Pin과 block의 물성 및 화학분석치는 Table 3에 수록하였다.

2-1-3 첨가제

극압 및 내마모 첨가제로 현재 많이 사용되고 있는 시

Table 3. Physical and Chemical properties of Pin and V-Block

properties	Items	Pin	Block
Surface Roughness (rms)		6-10 μ m	3~6 μ m
Hardness		87-90 (Rb)	20-24 (Rc)
화학성분 (wt%)		C: 0.43-0.48 Mn: 1.60-1.90 S: 0.040 P: 0.035 Si: 0.20-0.35	C: 0.32-0.39 Mn: 1.35-1.65 P: 0.040 S: 0.08-0.13

관용 첨가제인 Zinc dialkyl dithio phosphate (ZDDP)와 새로이 합성된 diethyl-3,5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphonate (DEP)를 사용하여 이들의 마모 특성을 검토하였다. 개질제로는 MoS₂를 첨가하였으며, 또한 분산제로 polybutenyl succinic imide (PBSI)를 일정량 첨가 하였다.

Table 4는 첨가제인 ZDDP와 DEP에 함유되어 있는 무기원소 성분을 나타낸 것이며, Table 5는 이류화 물리브덴의 물성치이다.

Table 4. Comparisons of Inorganic Elements

Compds.	Elements.	wt. %
DEP	P	9.6
ZDDP	Zn	6.1
	S	9.7
	P	4.8

Table 5. Physical Properties of Molybdenum

Disulphide

MoS ₂ Powder	
Particle Size, μ m	
mean	0.5
maximun	10
MoS ₂ Content, wt%	98.9

2-2 실험

2-2-1 실험장치 및 실험방법

이류화 물리브덴이 함유되어 있는 윤활유들의 마모특성을 조사하기위해 Shell Four Ball Wear Tester⁶⁾와 Falex E. P tester⁷⁾를 이용하여 내마모성과 극압성을 측정하였다.

Fig. 1, 2는 Shell four ball wear tester의 실험장치로 실험에 앞서 시험분과 chuck 및 ball pot assembly는 n-hexane으로 깨끗이 닦은 후 건조시킨다. 4개의볼중 하나는 chuck안에 끼워 chuck holder로 조인 후 F-four ball tester에 장치한다. 그리고 일정하중의 추를 load arm에 끼워 locknut를 제거하여 load arm이 평형을 유지하게 조정후 heat assembly를 부착시

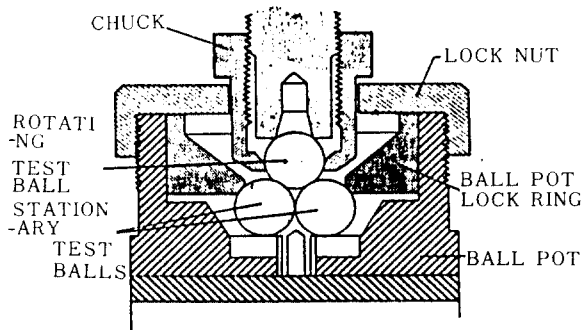


Fig. 1. Geometric Diagram of Four Ball Wear Tester

켜 일정온도에 도달하게 한다. heater는 controller에 의해 조정되며 온도차는 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 이내이고 회전속도는 shaft의 플리에 의해 조정가능하다.

Four Ball Test는 ASTM D2266에 준한 내마모성 시험으로서, 일정시간 마모 시험후 ball pot를 해체하고 worn ball은 광학현미경을 통하여 wear scar dia.를 측정하여 마모특성을 조사하였다.

또한 윤활유들의 극압성을 조사하기위하여 Falex E. P. tester를 이용하였으며 이의 실험장치는 Fig. 3, 4에 도시하였다.

Falex E. P. tester는 pin on block contact 하에서 thrust line contact mechanism을 지닌다. 실험에 앞서 pin과 V-block을 n-hexane으로 깨끗이 닦은 후 pin을 shaft에 삽입하여 locking pin으로 고정시킨다.

V-block은 loading device에 끼운후 V-block groove에 pin을 접촉시켜 배열하고 oil bath에 윤활유를 60cc

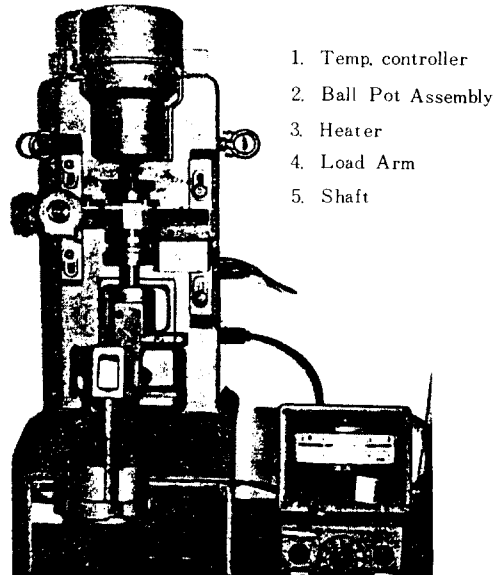


Fig. 2. Apparatus of Four Ball Wear Tester

를 채워 pin-block assembly를 함침시킨다.

Jaw arm에 load gauge device를 장착시켜 load gauge를 0으로 조정한다. 또한 torque gauge를 0으로 조정하고 250lb로 load gauge를 증가시킨후 3분 작동후 계속해서 250lb씩 증가시키면서 1분간 작동하며 계속 하중을 seizure가 발생될때까지 증가시킨다.

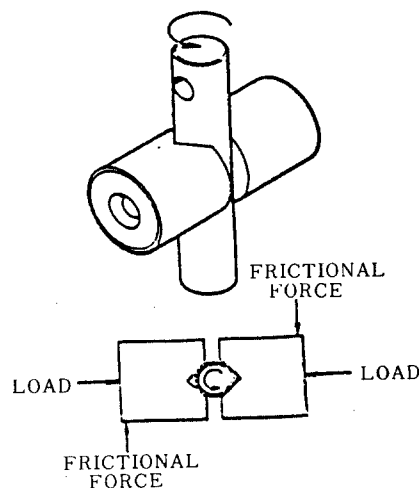


Fig. 3. Geometric Diagram of Contact Assembly (pin on Block)

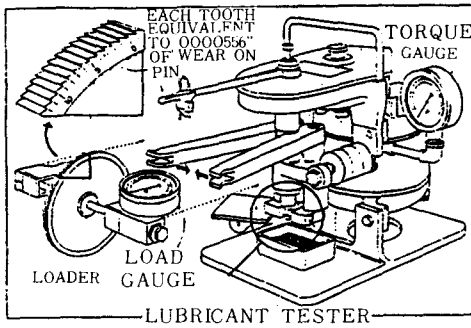


Fig. 4. Schematic Diagram of Falex E. P. Tester.

3 실험결과

3-1 이류화몰리브덴농도의 영향

이류화몰리브덴의 농도(0~10wt%)를 변화시키면서 이에 따른 극압성과 마모특성을 조사하였다. 극압성시험은 Falex E. P. tester를 이용하여 하중(250~1500 lb)을 변화시키면서 극압성을 측정하였다.

Fig. 5는 이류화몰리브덴의 농도변화에 따른 극압성을 나타낸 것으로 SAE #90기유에 분산제로 PBSI 1%를 첨가시켰다.

SAE #90 기유의 극압성은 250lb에서 seizure가 발생되며 이류화몰리브덴의 농도가 증가함에 따라 극압성은 증가되는 경향을 나타내고 있다. 이류화몰리브덴 1wt% 경우 750lb에서, 3wt%는 1000lb에서 seizure가 발생되고 있으며, 5wt%, 7wt%의 경우 1250lb에서, 이류화몰리브덴의 농도 10wt%는 1500lb에서 seizure가 일어남을 알수있다.

Fig. 6은 이류화몰리브덴 농도 변화에 따른 내마모성을 나타낸것으로 ASTM D2266에 준해 유온 75°C, 미끄럼속도 40 1cm/sec, 하중 40kg(392N), 작동시간 1hr의 조건하에서 행해졌다.

이류화몰리브덴이 첨가됨에 따라 마모성은 감소하고 있으나, 3wt%이상의 농도에서는 증가추세에있으며, 이류화 몰리브덴 3wt% 이하의 농도에서 낮은 마모율을 나타내고 있는 현상은 Gansheimer의 실험결과와 잘 일치되고 있다.³ 일반적으로 기어유의 moly-oil formulation은 이류화몰리브덴의 농도가 3~7wt% 첨가되므로 본 실험에서는 이류화몰리브덴의 농도를 5wt%를 기준으로 설정하였다.

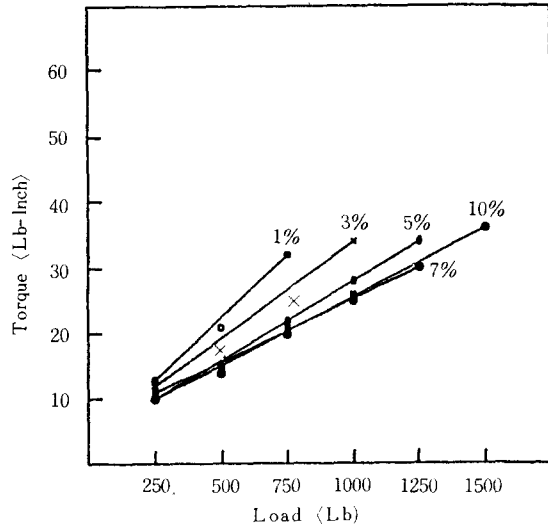


Fig. 5. Effect of the MoS₂ Conc. on the Extreme Pressure Performance

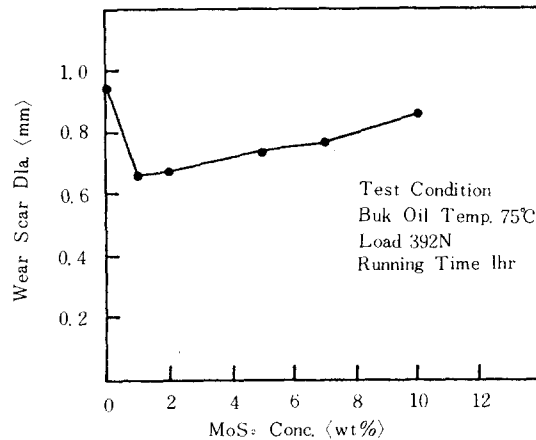


Fig. 6. Effect of the MoS₂ Conc. on the Wear Performance

3-2 분산제 농도의 영향

이류화몰리브덴을, 윤활유에 분산시키기 위해 분산제가 사용되며, 이는 주로 폴리머로 구성되어 있다. 본 실험에서는 분산제로 PBSI (Polybutenyl succinic imide)를 사용하였다.

Fig. 7, 8은 이류화몰리브덴이 5wt% 함유되어있는 윤활유에 분산제 PBSI의 농도를 1~10wt% 변화시키면서 이에 따른 극압성과 내마모성을 나타낸것이다.

Fig. 7에서 PBISI의 농도가 증가함에 따라 각하중에서 friction torque는 증가하나 1250lb의 하중에서 각각 seizure가 발생하는 현상을 보여주고 있다. PBISI 농도증가에 따른 friction torque의 증가현상은 PBISI의 물성(점도)에 기인된다고 사료된다.

Fig. 8은 내마모성 실험결과로 PBISI의 농도가 증가함에 따라 마모는 감소되는 경향을 나타내고 있으며 이는 PBISI가 분산제로 작용하여 MoS₂를 균일하게 분산시킨 원인에 있으며 PBISI 7wt%가 적정농도라 사료된다.

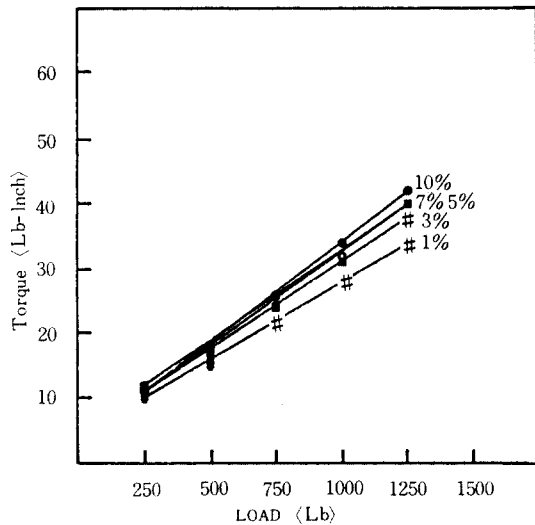


Fig. 7. Effect of the PBISI Conc. on the Extreme Pressure Performance.

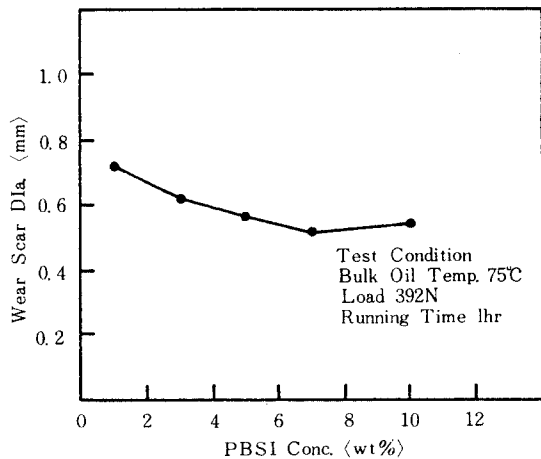


Fig. 8. Effect of the PBISI Conc. on the Wear Performance.

3-3 내마모첨가제의 영향

SAE #90기유에 PBISI와 이류화물리브덴의 첨가시 높은 마모특성을 나타내므로 내마모성을 증가시키기 위해 내마모첨가제로 범용적으로 사용되고있는 ZDDP(zinc dialkyl dithiophosphate)와 새로이 합성된 DEP(diethyl-3, 5-di-t-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphonate)를 첨가하여 이들의 극압성과 마모특성을 조사하였다.

Fig. 9는 ZDDP 0.5wt%, DEP 0.75wt%를 이류화물리브덴이 함유되어 있는 윤활유에 첨가하여 하중의 변화에 따른 극압성을 나타낸것으로 1250lb에서 공회 seizure가 발생되고 있으며, friction torque는 거의 유사한 값을 보여주고 있다.

Table 6은 ZDDP, DEP 첨가제를 첨가한 윤활유의 내마모성 실험결과로 ZDDP가 첨가된 경우 wear scar dia(mm)는0.50이고 DEP 첨가제의 경우 0.43이며 또한 내마모첨가제가 첨가되지 않은 경우 0.54 값으로 DEP 첨가제가 첨가시 낮은 마모율을 나타내고 있다.

Table 6. Comparisons of Wear Performance with Additives

Lubricants	Wear Scar Dia. (mm)
SAE #90+ZDDP 0.5wt%+MoS ₂ 5wt%	0.50
SAE #90+DEP 0.75wt%+MoS ₂ 5wt%	0.43
SAE #90+MoS ₂ 5wt%	0.54

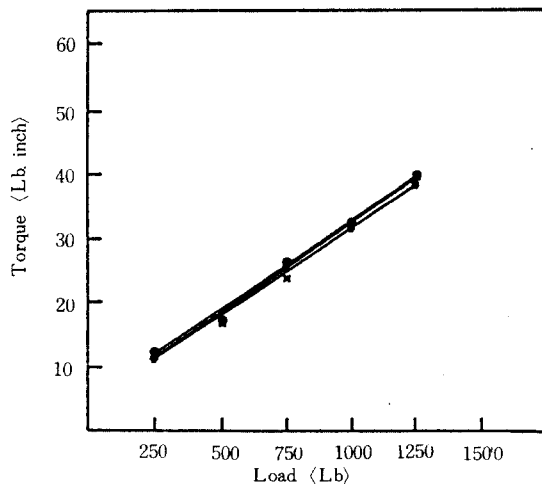


Fig. 9. Effect of the ZDDP and DEP Additives on the Extreme Pressure Performance ● MoS₂5wt%, X MoS₂5wt%+DEP 0.75wt%, # MoS₂5wt%+ZDDP 0.5wt%

Fig. 10은 SAE #90기유와 SAE #90기유에 MoS₂ 5wt%가 첨가된 윤활유에 ZDDP 0.5wt%, DEP 0.75wt%를 첨가하여 미끄럼속도(30.7cm/sec, 40.1cm/sec, 69.1cm/sec)를 변화시키면서 이에 따른 마모특성을 나타낸 것으로, 미끄럼속도가 증가함에 따라 마모는 증가하는 경향을 나타내고 있으나 DEP첨가제가 함유된 윤활유의 경우 가장 낮은 마모율을 나타내고 있다.

이는 일반적으로 내마모 첨가제가 보호막형성의 단일 기능을 지닌 반면 DEP 첨가제는 hydrogen scavenger 기능과 보호막기능의 dual function을 지니기 때문으로 사료된다³⁾

각각의 윤활유의 마모특성을 조사하기 위하여 마모시험후 마모된 볼의 표면을 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

사진 1은 SAE #90기유에 PBSI 7wt% 이류화물리브덴 5wt%을 첨가한 윤활유의 마모 시험후 볼의 마모표면으로 다른 극압 및 내마모첨가제들의 화학반응에 의한 보호막형성과 다른 현상을 나타내고 있다.

이는 이류화물리브덴의 고유물성으로 burnished film을 형성하기 때문으로 사료된다. ³⁾

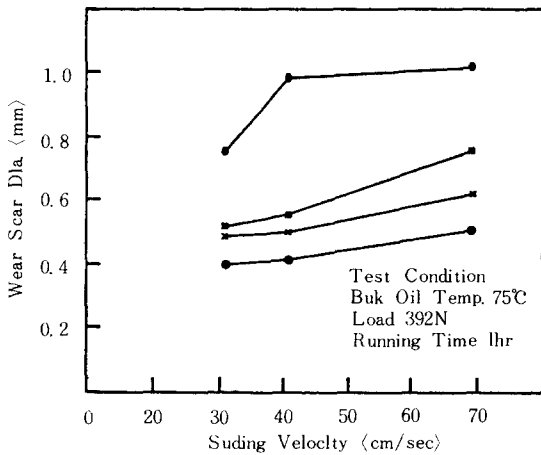


Fig.10. Effect of the Sliding Velocity and Additives on the Wear Performance-
 # SAE #90,
 ■ SAE #90+MoS₂ 5wt%,
 × SAE #90+MoS₂ 5wt%+ZDDP (0.5wt.%)
 ● SAE #90+MoS₂ 5wt% + DEP 0.75wt. %

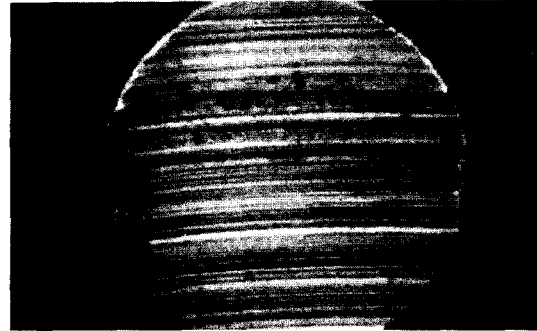


Photo 1. Micrograph of worn surface of EN 31steel Ball (×100)-SAE #90+MoS₂5wt%+PBSI 7wt-%, 40.1cm/sec

사진2는 ZDDP 첨가제를 첨가한 moly-oil의 마모시험 후 마모된 볼 표면으로 temper color가 많이 생성되었으며 마모표면 edge 부분에 plastic deformation 현상이 발생되었다. 이는 ZDDP 첨가제의 pyrolysis 현상에 의한 발열반응으로 반응열의 증가에 그 원인이 있다.

또한 scoring mark는 rotating ball에 transferred 된 경화물질의 마멸현상에 의한것으로 사료된다.



Photo 2. Micrograph of Worn Surface of EN31 steel Ball (×100)-SAE #90+PBSI 7wt%+MoS₂ 5wt%+ZDDP 0.5wt%, 40.1cm/sec

사진3은 DEP첨가제를 첨가한 Moly-oil의 마모시험후 마모된 볼의 마모표면으로 거의 균일한 표면을 나타내고 있으며, temper color는 거의 부분적으로 발생되었다. 또한 edge 부분에 plastic deformation 현상이 발생되지 않았으며, 이는 윤활유의 열분해에 의해 생성되는 반응열의 영향을 받지 않았음을 나타낸다.



Photo. 3. Micrograph of Worn Surface of EN31 steel Ball ($\times 100$) - SAE #90+PBSI 7wt%+MoS₂ 5wt%+DEP 0.75wt%, 40.1cm/sec

4. 결 론

본 연구는 산업용으로 사용되는 이류화몰리브덴이 함유되어있는 윤활유의 마모특성을 조사하기 위하여 이류화몰리브덴의 농도, 분산제의 농도 및 내마모첨가제의 종류 등을 변화 시킴으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이류화몰리브덴의 농도 증가시 극압성은 증가하지만 내마모성은 감소추세에 있다. 특히 이류화 몰리브덴 농도 3wt% 이하에서 낮은 마모율을 나타내고 있다.
2. 분산제로 PBSI의 농도가 증가함에 따라 MoS₂ dispersion이 용이하여 내마모성은 증가하는 경향을 나타내고 있다.
3. 내마모첨가제를 첨가함에 따라 이류화몰리브덴만 첨

가시보다 낮은 마모율을 나타내고 있으며, 첨가제 중 D-EP첨가제를 첨가시 ZDDP 첨가제 보다 내마모성이 우수하다.

이는 DEP 첨가제가 hydrogen scavenger 기능과 보호막 기능의 dual function을 지닌것에 기인된다.

따라서 이류화몰리브덴이 첨가된 윤활유에 새로이 합성된 첨가제를 첨가함으로써 동일한 극압성을 지닌은 물론 내마모특성의 증가에 기여할것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Tribology Handbook (1980), B5
2. W.J. Bartz, Solid Lubricant Additives, Wear, 17 (1971), 421-432
3. J. Gansheimer and R. Holinsky, A Study of Solid Lubricants in Oils and Grease Under Boundary Conditions, Wear, 18 (1972), 439-449.
4. H. Arbabi and T.S. Eyre, Investigation into the Lubricating Effectiveness of Molybdenum Disulphide Dispersion, in a Fully Formulated Oil, Tribology International, 19(2) (1986), 87-81.
5. J.M. Thorp, The Mechanism of Lubrication by MoS₂ Dispersed in Oil and the Effect of Zinc Dialkyl Dithiophosphate Additive, Wear, 23 (1973), 63-70.
6. ASTM D2266
7. ASTM D 3233
8. U.S. Choi, A Study on the Effect of Physico-Chemical Factors in Wear Mechanism in a Lubricated Concentrated Contact., Ph.D Thesis, (1988).
9. A.R. Lansdown, Molybdenum Disulphide Lubrication.