

# 油溶性 有機모리브덴 化合物의 摩擦減少作用 및 雰囲氣의 影響

金 榮 煥\*, 益子 正文\*\*, 岡部 平八郎\*\*\*

東京工業大学 化学工学科, \*\* : 東京工業大学 國際交流센터

## 系者 語論

最近, 流体潤滑領域에 있어서 될수 있는 한 粘性抵抗을 減少시키기 위해서 潤滑油의 低粘度化가 進行되고 있는 실정이다. 그러나 潤滑油의 低粘度化로 인한 問題点으로써 金屬-金屬間 接觸部가 增加하게 된다. 金屬間 接觸이 增加함에 따라 摩擦抵抗이 커지게 되며, 이와 같은 摩擦抵抗의 增大를 防止하기 위하여 摩擦調整劑(FM)가 自動車 引擎油를 비롯한 各種 潤滑油에 添加되어지고 있다. 또한 潤滑油의 使用조건이 苛酷(高温, 高荷重)해 짐에 따라 添加劑의 多機能性이 要求되고 있는 가운데, 이와 같은 要求를 滿足시켜 주기 위한 研究가 進行되고 있다. 最近에 와서 油溶性 有機모리브덴계 化合物이 摩擦, 摩耗 및 酸化防止劑로서 注目받고 있다. 摩擦, 摩耗을 減少시키기 위한 目的으로 널리 使用되고 있는  $MoS_2$ 는 固体潤滑劑로서 脚光을 받고 있지만, 實際使用上的 問題로서 粒子的 크기, 分散上的 問題 및 分散劑와의 反應으로 인하여 摩擦, 摩耗을 增大시키므로 逆效果를 가져 오기도 한다.  $MoS_2$ 와 같은 固体潤滑劑의 分散上的 問題点을 보완한 油溶性 모리브덴系 化合物은 摩擦, 摩耗 및 酸化防止劑로서 自動車 引擎유를 비롯하여 各種 潤滑油에 添加되고는 있지만 메카니즘(1~3)에 대해서는 거의 解明되고 있지 않는 現실정이다. 本 研究는 油溶性 有機모리브덴系 化合物中的 Molybdenum dialkyl dithiophosphate ( $MoDTP$ )의 摩擦減少作用을 解明하기 위해서,  $MoDTP$  添加油의 摩擦試驗 및 摩擦表面의 分析을 通하여  $MoDTP$ 의 摩擦減少作用의 메카니즘을 明確하게 함을 目的으로 하고 있다.

## 1. 試式 馬突

實驗裝置는 二円筒 端面型 摩擦試驗機를 사용하였다. 摩擦部分 및 試驗片은

그림 1에 표시하였다. 試驗片의 上下는 炭素鋼이며, 上部의 回轉試驗片만 熱處理를 함으로서 硬度를 높게 하였다. 實驗조건에 있어서 荷重은 64.4 kgf (一部: 302 kgf), 速度 44mm/s, 溫度 60, 100, 150°C로 하였다. 添加劑로 使用한 MoDTP의 alkyl 基는 2 ethylhexyl 이며, para핀계 精製鉬油에 溶解시켜 實驗을 하였다. 本 實驗에 使用한 精製鉬油의 性狀을 表1에 나타냈다.

## 2. 結果 및 考察

### 2-1. MoDTP의 摩擦減少效果

MoDTP의 添加濃度 1mmol/l의 摩擦實驗結果는 그림 2와 같다. 基油일 경우에는 摩擦係수가 約 0.14 程度의 高摩擦係數이며, MoDTP 添加로 인하여 摩擦係수가 顯著하게 낮아 짐을 알 수 있다. 또한, 油溫이 높아짐에 따라 摩擦係數는 낮아지는 傾向을 보이고 있다. 그림 3에 表示한 MoDTP 添加濃度 10mmol/l의 경우에는 全般的으로 摩擦係數는 낮지만, 60°C의 경우가 特히 良好함을 알 수 있다. MoDTP 濃度 1, 5, 10 mmol/l의 摩擦試驗의 30分後, 摩擦係數의 結果值를 그림 4에 表示하였다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이, 60°C의 경우에는 濃度가 增加함에 따라 摩擦係數가 減少하고 있음을 알 수 있다. 그러나, 100, 150°C의 경우에는 反對로 濃度가 增加함으로써 摩擦係數는 增大하는 傾向을 나타내고 있다. MoDTP 高濃度의 試驗油 (100, 150°C)로 摩擦實驗한 試料油는 實驗後 多量의 沈澱物을 관찰할 수 가 있었다. 沈澱物의 主生成物은 無機Mo 및 酸化重合物로 構成되어 있었다. MoDTP에 關해서 文獻(4)에 報告한 바와 같이 油溫의 增加로 因하여 潤滑油는 酸化反應速度가 빨라지게 되며 酸化初期段階에 過氧化物이 多量 生成하게 된다. MoDTP는 酸化初期에 生成되는 過氧化物과 쉽게 反應 함으로써 分解하게 되며, 分解한 生成物이 摩擦表面에 있어서 惡影響을 미침으로써 摩擦係數가 全般的으로 높게 나타난다고 생각된다. 그러나 詳細한 것은 現時點에서 究明할 수 가 없었다.

MoDTP 濃度 10mmol/l, 60°C에서 實驗한 試驗片의 表面을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 使用해 分析한 結果를 그림 5에 表示하였다 (Mo 3d spectroscopy). 摩擦表面은 標準試料 Mo, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>의

spectroscopy와 比較한 結果, 어느한 spectroscopy와도 一致하고 있지 않음을 알 수 있다. 이와 같이 本 實驗에 있어서는 摩擦表面上에 確實한  $MoS_2$ 의 生成을 確認할 수 가 없었다. 그러나, 그림6에 表示한  $MoS_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Mo$ 의 標準試料의 混合物 spectroscopy는 摩擦面의 spectroscopy의 結果와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 本 實驗조건하의 摩擦表面上에는  $MoS_2$ ,  $MoO_3$  및  $Mo$ 의 混合物상태로써 存在하고 있는 것으로 考慮된다. 또한 摩擦表面 깊이方向의 Argon ion etching한 spectroscopy를 그림7에 表示하였다. 그림에 表示한 바와 같이  $Mo$ 元素는 摩擦最表面近傍 (Surface)에 存在하고 있음을 알 수 있다.

## 2-2. 雰靄氣의 影響

摩擦表面上에  $MoO_3$ 의 生成은  $MoS_2$ 가 酸化함으로써 生成된다고 생각할 수 있다.  $MoS_2$ 의 酸化조건을 抑制시킴으로서 摩擦係수가 보다 더 減少될 수 있다고 생각되며, 多量의  $MoS_2$ 의 存在도 確認할 수 있다고 생각된다. 이와 같이  $MoO_3$ 의 生成을 抑制할 수 있는 조건으로서는 窒素雰靄氣中에서 摩擦試驗을 行할 必要性이 있다. 窒素雰靄氣中에서 行한 結果는 그림8에 表示하였다. 예상과는 反對로 窒素雰靄氣中에는 摩擦係수가 減少하지 않으며,  $MoDTP$ 의 摩擦減少效果는 空氣雰靄氣中에서만 나타나는 현상임을 알았다. 그림9는 窒素雰靄氣中에서 行한 試驗片의 表面分析 結果이다. 窒素雰靄氣中에서 行한 試驗片의 摩擦表面에는  $Mo$ 化合物의 存在量이 空氣中雰靄氣中에서 實驗한 結果보다 훨씬 적음을 알 수 있다. 그러나, 生成物의 組成에 있어서는 空氣雰靄氣中에서 實驗한 結果와는 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 生成物組成의 差는 없지만 그림10에 表示한 바와 같이 깊이方向의 分布에는 確實한 差를 나타내고 있다. 空氣雰靄氣中에서 實驗한 試驗片의 경우에는  $Mo$ 元素가 摩擦表面近傍에 存在하지만, 窒素雰靄氣中에서 實驗한 試驗片는  $Mo$ 元素가 깊숙한 곳까지 存在하고 있음을 알 수 있다. 摩擦最表面은  $MoS_2$ ,  $MoO_3$ ,  $Mo$ 의 混合物로서 形成되어 있다고 볼 수 있지만, 金屬内部 (Subsurface)에는 완전히 0值의  $Mo$ 으로 存在하고 있다.

## 2-3. 酸素의 役割

$MoDTP$ 는 空氣雰靄氣下에서 摩擦減少作用이 있음을 알았다. 油中酸素의

役割로서는 基油를 酸化시킴으로써 酸化初期段階에는 過酸化물이 生成하게 되며 生成하는 過酸化물과의 反應을 생각할 수 있다. MoDTP를 基油中 Cumene hydroperoxide (市販品過酸化물: 95%) 과 反應시켜 生成된 沈澱物(無機物)을 除外한 溶液을 가지고 窒素雰囲氣에서 實驗한 結果, 摩擦係數는 減少하지 않았다. 이와 같이 MoDTP의 油溶性分解物은 摩擦減少作用을 하지 않는다는 것이 證明되었다. 그러나, Mo이 金屬内部 깊숙이 擴散한다는 現像에 있어서는 摩擦減少作用과 關係가 있는 것으로 考慮된다. 窒素雰囲氣中에서 Mo이 金屬内部 깊숙한 곳까지 存在함은 摩擦表面의 溫度上昇으로 Mo의 金屬内部에 擴散을 촉진시킴으로써 나타난다고 생각할 수 있다.

實驗結果를 그림 11에 表示하였다. 摩擦面溫度上昇은 Archard 式으로 부터 計算하였다(5). 摩擦減少를 나타내고 있는 高荷重조건이 低荷重, 窒素雰囲氣中의 結果보다 摩擦面 平均溫度가 높음에도 불구하고 역시 Mo이 摩擦表面近傍(Surface)에 存在함을 알 수 있다. Mo이 깊숙한 곳까지 存在함은 高摩擦의 結果로서 생각하기 보다는 高摩擦의 原因으로 인하여 깊숙한 곳까지 擴散된 것으로 추측되어 진다. 空氣雰囲氣中 摩擦實驗을 하면 金屬表面에 酸化膜이 形成된다는 것은 잘 알려진 사실이다. 酸化膜은 Mo이 金屬内部에 擴散함을 防止시키므로 인한 摩擦減少作用을 생각하였다. 低荷重, 無添加 基油中에서 摩擦實驗을 하여 摩擦表面에 酸化膜을 形成시켰으며, 酸化膜이 形成된 試驗片을 가지고 窒素雰囲氣中에서 摩擦實驗을 하였다. 結果는 그림 12에 表示하였다. 이와 같이 酸化膜이 形成된 試驗片은 窒素雰囲氣中에도 MoDTP가 摩擦減少作用을 良好하게 나타내고 있음을 알 수 있으며, 그리고 그림 13에 表示한 바와 같이 摩擦表面近傍(Surface)에 Mo가 存在한다는 것을 알 수 있다.

### 3. 系吉 語論

MoDTP의 摩擦減少作用은 摩擦表面에 生成되는  $MoS_2$ 에 의한 것이라 고 생각되지만, 摩擦表面에  $MoS_2$ 이 生成하더라도 酸化膜과 같은 有用한 表面層이 存在하기 힘든 조건에서는 摩擦表面에 生成한  $MoS_2$ 이 分解하여 Mo의 形態로서 金屬内部(Subsurface)에 용이하게 擴散되기 때문에 摩擦減少作用이 나타나지 않는 것으로 考慮된다. 今後 보다더 구체적인 檢討가 必要하다고 생각된다.

参 考 文 献

- 1) P. C. H. Mitchell, Wear, 100 (1984) P284~
- 2) Y. Yamamoto and S. Gondo, Wear, 112 (1986) P79~
- 3) 松尾 浩平, 日本潤滑学会 29期 通常總會 研究発表会 予稿集 P301~
- 4) 金 栄 煥外 2名, 日本潤滑学会 32期 全国大会 研究発表会 予稿集 P521~
- 5) J. F. Archard, Wear, 2 (1958/59) P438~

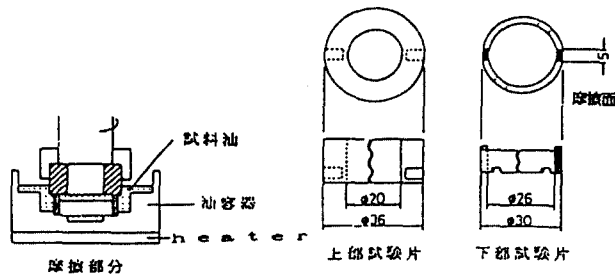


図 1. 試験片 形状と寸法

試料油	P - 150 (精製鉱油)
比重 (15/4°C)	0.8621
粘度 (cSt)	40°C : 30.47 100°C : 5.323 120°C : 4.198
粘度指数	107
硫黄分 (ppm)	5
平均分子量	410

表 1. 試料油の性状

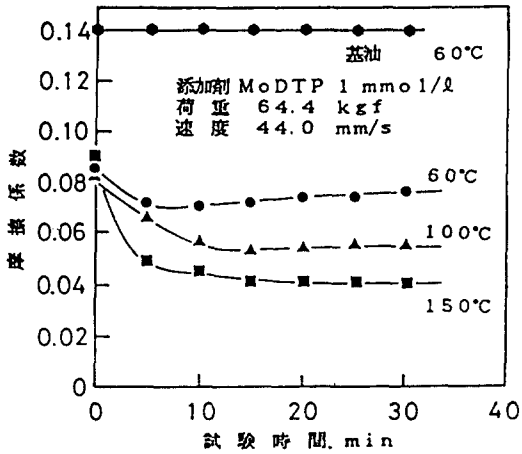


그림 2. MoDTP의 摩擦減少效果

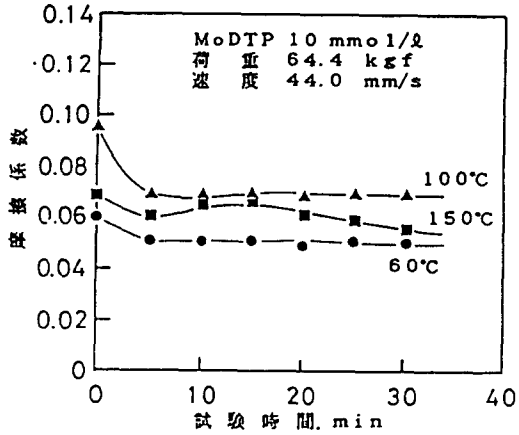


그림 3. MoDTP의 摩擦減少效果

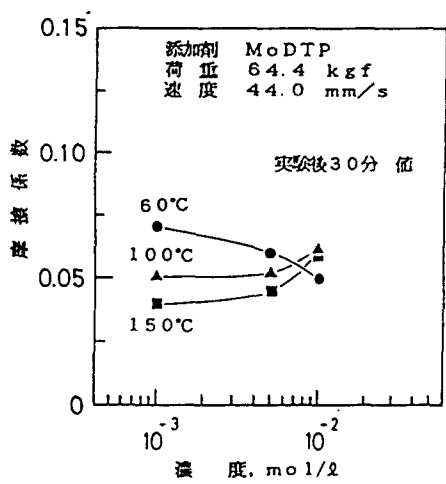


그림 4. 濃度 및 温度에 의한 摩擦係数の 變化

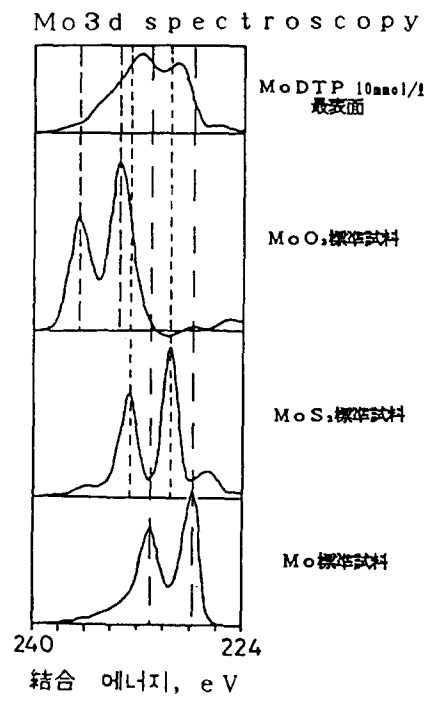


그림 5. Mo3d spectroscopy : 1

Mo3d spectroscopy

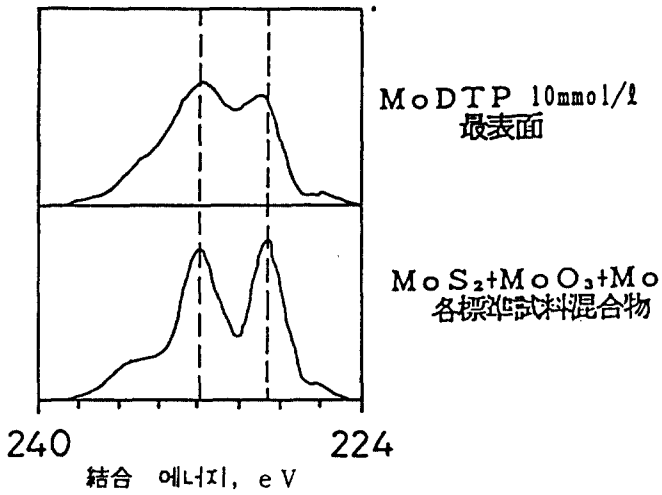


그림6. Mo3d spectroscopy : 2

空气中  
Mo3d spectroscopy

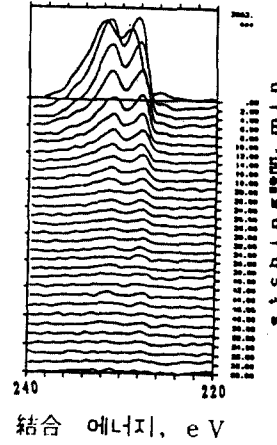


그림7. 깊이方向의 分析結果 : 1

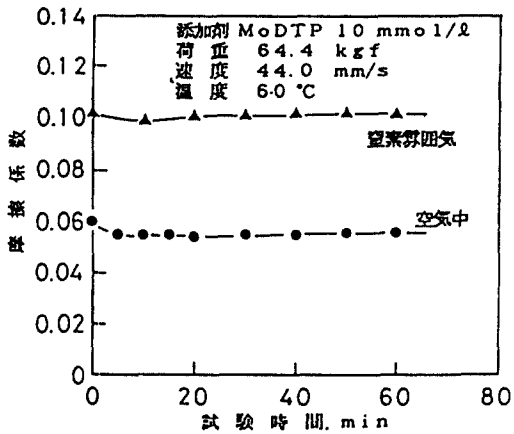


그림8. 窒素雰囲氣의 影響

Mo3d spectroscopy

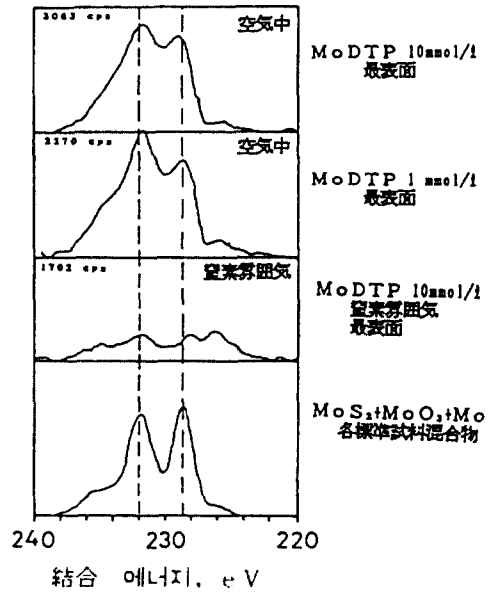


그림9. Mo3d spectroscopy : 3

Mo3d spectroscopy

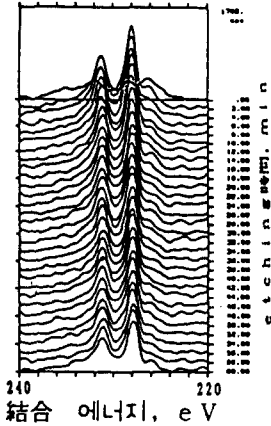


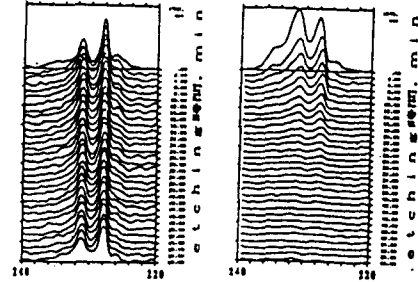
그림 10. 깊이 방향의 分析結果 : 2

窒素雰囲気下    空気中高荷重条件下

荷重	64.4 kgf	302 kgf
速度	44.0 mm/s	44.0 mm/s
温度	60 °C	60 °C
MoDTP濃度	10 mmol/l	10 mmol/l
摩擦係數	0.10	0.06

摩擦面平均温度上昇    20.1°C    26.1°C

Mo3d spectroscopy



結合 에너지, eV    結合 에너지, eV

그림 11. 高荷重実験 및 摩擦面温度上昇의 計算

(Archard의 式)

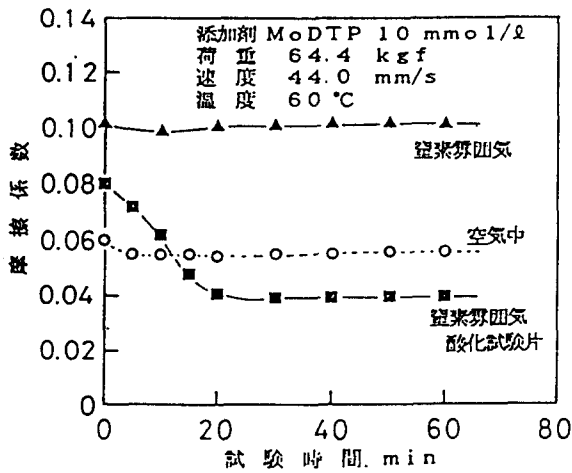
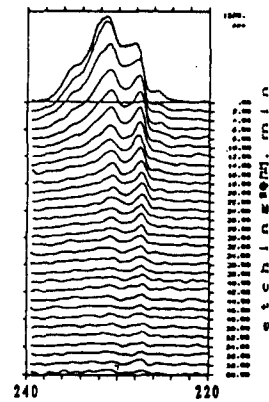


그림 12. 酸化試験片의 効果

Mo3d spectroscopy

窒素雰囲気 酸化試験片



結合 에너지, eV

그림 13. 깊이 방향의 分析結果 : 3