

潤滑研究



自動車 엔진오일 添加劑

裕成貿易商社
 CHEVRON CHEMICAL 한국대리점
 營業部長 車 點 植

본고는 美国自動車 技術者協會(SAE)에서 발간된 "Fuel AND Lubricants Technology"에서 "자동차 엔진오일에 대한 올바른 첨가제"에 관해 게재한 것과 桜井俊男 編著 "石油製品 添加劑" 내용의 일부를 정리한 것이다. 현재 자동차 엔진오일의 급속한 고급화 추세와 더불어 첨가제의 중요성이 날로 더해감에 본고가 독자제위의 업무에 다소나마 도움이 되었으면 다행이라 생각된다.

I. 서론

현대의 자동차 엔진오일에 요구되는 성능 특성을 충족시키기 위해서 많은 종류의 添加劑들이 가솔린 및 디젤엔진 오일에 사용되고 있다. 이들 첨가제들은 피스톤 링 부위와 크랭크케이스에 연소실 브로바이에 의해서 야기되는 많은 문제점들을 경감해 주기도 하고 마모(摩耗) 방지 摩擦감소 냉각작용을 향상시키기 위하여 엔진오일에 투입된다. 75년 이상동안 석유 연소 엔진은 인력, 마력, 풍력 및 증기의 힘을 대신해서 사용되고 있다. 대규모 석유 연소 엔진이 사용된 이래로, 가솔린 및 디젤엔진은 크랭크케이스 오일과 함께 발전되어 왔다. 현대의 엔진들은 오늘날 고도로 발달된 엔진오일에 크게 의존하고 있다. 이들 엔진오일의 품질은 다음 3가지 요인들에 의해 유추된다.

1) 엔진오일 제품이 얻어진 원유의 종류

2) 基油의 정제 방법
 3) 엔진오일 완제품을 제조키위해 基油에 혼합되는 添加劑의 종류와 양.

초기에 엔진오일은 潤滑과 냉각작용을 위해서 사용되었다. 물론 이들은 아직까지도 엔진오일의 가장 중요한 기능인데, 첨가제의 사용으로 인해 많은 보조기능이 오늘날의 엔진오일에 함유되어 있다.

첨가제는 1930년대에 최초로 엔진오일에 사용되었다. 이것이 오늘날 수십억 달러의 국제적인 사업의 기원이 되어 새로운 화학사업의 시작이 되었다. 아래 (표-1)에 주요 첨가제 공급자들을 분류해 놓았다. 즉 Package type 첨가제를 공급하는 메이커와 Component type 첨가제를 공급하는 메이커.

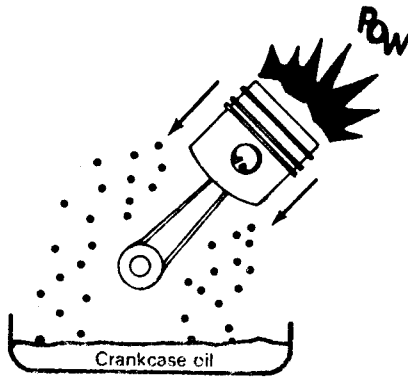
(표 1) 첨가제 공급업자

Package Type	Component type
Amoco Petroleum Additives	Dupont
Edwin Cooper (Ethyl)	Elco
Lubrizol	Rohm and Haas
Oronite Additives (Chevron)	R. T. Vanderbilt
Paramins (Exxon)	Witco
Texaco	Many Others

다음에 添加劑가 어떻게 작용하는가에 대한 여러가지 概括이 있다. 모든 경우에 이들은 상세한 세부사항은 무시해도 괜찮을 정도는 간략화시켰다. 자동차 엔진오일 첨가제는 단일화합물은 거의 없고 제조 경제성에 따라 지시되는 관련물질들의 혼합물이다. 오일 브랜딩 작업을 위해 펌핑할 수 있는 유체를 제공하기 위해 대부분의 첨가제들은 10%에서 거의 100%까지 활성 성분을 함유한 농축된 용액으로 생산되고 판매된다.

가솔린 및 디젤엔진

엔진오일 첨가제가 어떻게 작용하는가를 알기 위해서는 엔진오일이 작용하는 조건을 살펴보는 것이 중요하다고 생각된다. 오일의 대부분은 크랭크케이스에 저장되고 그곳에서 펌핑되고, 飛散되며 또 潤滑작용과 냉각작용을 필요로 하는 엔진의 여러 표면으로 이동된다. 대부분의 윤활작용은 본질적으로 유체역학적인 것이지만 流體潤滑 조건에서 부터 境界潤滑 조건하에서 작동되는 각부분이 있다. 엔진이 작동될 때 연소실로부터의 브로바이가 크랭크케이스에 누적되어 윤활유에 혼합된다. (그림-1)에 엔진오일 오염 및 피스톤 熔着에 대한 브로바이 중요성을 강조하고 있다.



(그림 1) 브로바이

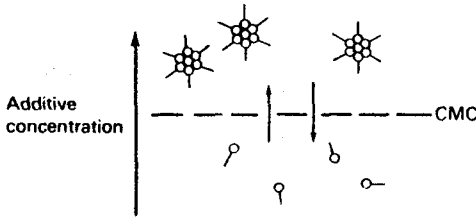
보통 4사이클 가솔린 엔진에서는 혼합된 거의 정량비의 공기와 기화연료의 혼합물이 피스톤의 압축행정 에 의해 최초 부피의 약 1/10까지 압축된다. 압력이 증가됨에 따라, 이 혼합물의 소량은 크랭크케이스 안에 있는 피스톤 링의 뒷부분에 의해 압력을 받게된다. 스파크 플러그가 불꽃

을 튀겨서 연료-공기 혼합물을 점화시킬때 산화된 각종 배합물, 부분산화물 고에너지 화학적 중간체들이 크랭크케이스에 유입되어, 여기서 각 성분들은 서로 더 반응해서 슬러지 바니쉬 그리고 유기산을 포함한 최종산물의 복잡한 혼합물을 형성하게 된다 게다가 기량의 공기중 질소가 산화물로 전환되며 이것도 역시 크랭크케이스에 들어가게 된다. 가솔린 엔진에서 크랭크케이스 오일 온도는 단기 주행시에는 49°C 또는 그 이하의 낮은 온도에서 부터 고무화 상태에서는 149°C까지 높은 온도 범위이다. 링 벨트 온도는 260°C를 초과하게 될 것이다.

디젤엔진에서의 연료 연소는 가솔린 엔진의 그것과는 본질적으로 다르다. 디젤엔진에서는 연료가 섞이지 않는 공기가 최초 부피의 약 1/20까지 압축되어 아주 뜨겁게 된다. 이때 이 뜨거운 공기속에 연료 액적이 분무되어 자동적으로 점화되며 가솔린엔진 보다 훨씬 더 높은 온도와 압력을 유발한다. 理想條件下에서는 연소가스가 대기 로 배기되기 전에 완전연소 되어야 하지만, 이 연소되는 연료의 액적은 작은 그으름 입자를 형성한다. 디젤엔진의 온도와 압력이 높을수록 디젤엔진의 열효율은 더 좋아질 수 있지만 또한 생성되는 질소 산화물의 양도 증가하게 된다. 디젤 연료에는 연소중에 산화황(SO₂, SO₃)으로 전환되는 무시할 수 없는 양의 황을 함유하고 있다. 질소 산화물 및 황 산화물은 디젤엔진 오일에 아주 나쁜 오염물질이며 370°C 높은 링 벨트 온도와 함께 마침내는 링의 기능을 저하시키는 링 벨트 부위의 熔着을 형성하는 주된 원인이 된다. 디젤 크랭크케이스 온도는 외부의 냉각기를 사용하여 대개 93°C~121°C의 범위에서 조절된다. 가솔린 및 디젤엔진에서, 일반 승용차로 큰 트레일러를 당기는 것과 같은 아주 심한 운전조건을 제외하면 대부분 鑛油의 산화 변질은 심각하지 않을 것이다. 엔진오일 첨가제가 유발시키는 주된 화학적 문제는 연소실 브로바이에 의한 오염이다.

II. 添加劑

모든 석유제품 첨가제는 다량의 석유제품에 필수적으로 녹거나 잘 분산되는 탄화수소기를 가지



(그림 2) 미셀첨가제용액

고 있다. 이들 탄화수소는 대부분 에틸렌, 프로필렌, 부텐의 중합체와 고분자량의 올레핀으로부터 유도된다. 탄화수소의 크기, 특성 구조 및 위치는 첨가제가 작용하는 방법에 크게 영향을 미친다. 그들이 가지는 극성 때문에 대부분의 첨가제들은 임계미셀 농도(CMC)하에서는 제각기 용해된 분자들의 활성 부분들이 매우 묽은 상태로 있게되는 복잡한 미셀의 용액으로 존재한다. (그림-2)의 공과 막대를 사용한 모델이 극성부분과 탄화수소 꼬리를 각각 표시하고 있다.

다음에 각 화학적 도형은 혼합물에서 가능한 가장 주된 산물을 표시하는 일반적인 화학구조로 이해되어야 한다. 첨가제들은 2~3PPM에서 많게는 20%까지의 농도 범위에서 사용된다. 최고급 품질의 모터오일은 10종류 또는 그 이상의 다른 첨가제를 함유하게 된다. 많은 엔진오일의 첨가제들은 여러해 동안 일반적인 형태로써 오늘날 많이 쓰여지고 있으나 새로운 첨가제들과 종전의 첨가제를 개조한 것들이 계속적으로 소개되고 있다. 새로운 첨가제의 개발과 상업화는 많은 기술적 훈련에 관련한 길고, 복잡하며 값비싼 공정이 뒤따르게 된다. 우선 필연성은 화학 및 물리적 기초 지식에 접근하는 시도에서는 전문 기술진에서 의해 검토되어야 한다. 그 다음에 문제를 바르게 묘사할 수 있는 분자 구조의 종류에 대한 가정이 따르게 된다. 그후 이러한 가정에 부합되는 새로운 물질을 실험실에서 합성하고 평가하게 된다. 즉 문제 조건을 모의 실험하기 위해 벤치 테스트로 가능성 여부를 평가한다. 그후 개발은 아래의 (표-2)에서 보인 일반적인 단계를 따르게 된다. 아래 (표-2)의 목록 및 순서는 다소 이상적이며 대부분의 경우 축소될 수도 있다.

엔진오일에 사용되는 여러 종류의 첨가제가

(표 2) 첨가제 개발 단계

- A. 1. 필요성의 정의
- 2. 화학적 구조의 가정
- 3. 실험적 준비
- 4. 벤치 테스트
- 5. 실험적 엔진 실험
- 6. 결정-다음 단계로 진행
- B. 1. 최적화 및 실험실적 공정개발
- 2. 기초 경제성 평가
- 3. 응용에 대한 형식화
- 4. 저장 및 혼합성 실험
- 5. 확장된 실험실적 엔진시험
- 6. 독성시험
- 7. E. P. A 에 제조 사전 통지
- 8. 결정-다음 단계로 진행
- C. 1. 파이롯 플랜트 준비
- 2. 제조공정 설계 준비
- 3. 경제성 평가
- 4. 응용에 대한 형식화 용
- 5. 현장 실험
- 6. 결정-다음 단계로 진행
- D. 1. 프랜트 건설
- 2. 최초 제조
- 3. 엔진 확인 실험
- 4. 최종 경제성 검토
- 5. 국부 마케팅

(표 3) 엔진오일 첨가제 종류

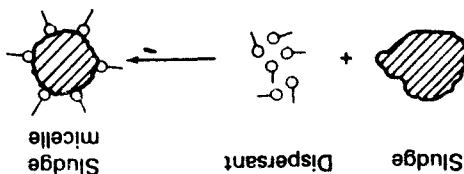
- 분산제 (Dispersants)
- 청정제 (Detergents)
- 중화제 (Alkaline Agets)
- 녹방지제 (Rust inhibitors)
- 마모방지제 (Wear inhibitors)
- 산화방지제 (Oxidation inhibitors)
- 점도 조절제 (Viscosity modifiers)
- 마찰 감소제 (Friction Reducers)
- 거품 억제제 (Foam inhibitors)

(표-3)에 나타나 있다.

이들 모두는 첨가제 공장에서 통용되는 화학적, 기능적 이름의 복잡한 특수용어에 의해서라기 보다는 이들이 수행하는 기능의 종류에 따라서 명명되어져 있다. 대부분의 상업적 첨가제는 하나 이상의 기능을 수행하며, 위에서 보인 모든 기능들은 단지 5~6개의 첨가제들에 의해 가능하게 된다. 사용량이나 의미의 관점에서 가장 중요하다고 생각되는 몇가지 첨가제에 대해서만 아래에 설명하고자 한다.

1. 分散劑

슬러지와 바니쉬 연료 생성물질들이 가솔린 엔진오일을 오염시키게 되며, 이들을 제거하지 않으면 결국에는 엔진오일 통로와 운전부위에 달라붙어서 엔진 기능을 손상시키게 된다. 낮은 온도 운전조건에서 이 문제는 수분의 존재에 의해서 더욱 악화된다. 즉 많은 경우에 고속도로 주행이 특히 추운 날씨의 저속 주행보다 엔진오일에는 덜 영향을 미친다. 無炭系 分散劑가 가솔린 엔진오일에 요구되는 주요 성분이다. 이들은 오염물질을 용해하고 분산시키기 위해 물에서의 비누와 다소 비슷한 기능을 가지며, 특히 크랭크케이스에 수분이 고이게 되는 낮은 온도의 운전조건에서는 특히 효과가 크다. 이들 無炭系 分散劑는 보다 큰 탄화수소기에 달라붙는 화학적 극성기를 가지도록 설계 되었다. (그림-3)에서 보는바와 같이 극성기들은 슬러지 입자들과 결합하고, 탄화수소기들은 이 슬러지들이 오일에 현탁할 수 있도록 용해 및 분산기능을 제공하게 된다. 잘 분산된 오일은 드레인시기 배출될 때, 실질적으로 모든 슬러지와 다른 크랭크케이스 오염물들이 함께 배출하게 되어 비교적 깨끗한 엔진 표면을 유지하게 된다.

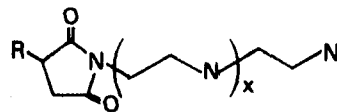


(그림 3) 슬러지분산

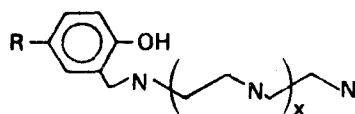
현재 사용되고 있는 대부분의 분산제들은 분자량이 약 1,000에서 10,000까지로 폴리아민 또는 폴리아민 유도체들과 결합된 폴리부텐으로 부터 만들어진다. 어떤 것들은 또한 알킬기들을 함유한다. 대부분의 경우에 결합된 기들은 페놀 또는 숙신산의 형태들이다. 숙신산기를 가지고 있는 제품들을 알케닐 숙신이머드라고 불린다. 페놀로부터 만들어진 제품들은 알킬 하이드록시벤질 폴리리미드라고 불린다. (그림-4)에 이들 첨가제들의 화학적 구조가 표시되어 있다.

이들 물질들은 일반적으로 基油에 농도가 40~60%로 만들어지고 사용된다. 이들이 엔진오일에 사용될 때는 엔진의 淸淨을 유지하기 위해 2~8% 묽은 제품으로 사용된다. 그으름이나 사용된 오일 슬러지와 같은 고체를 분산시킴으로서 첨가제의 능력을 측정하게 되는 벤치테스트에서 分散劑들의 평가가 최초로 이루어진다. 分散劑의 엔진 테스트는 192시간 동안 다소 낮은 온도의 기름탱크 49°C~79°C에서 작동되는 FORD SEQUENCE V-D가 있다. 이 온도 범위에서는 상당한 양의 수분이 오일속에 함유되거나 포함된다. 淸淨시험 결과는 엔진 슬러지와 바니쉬 퇴적물로 측정된다. 10이 완전 또는 깨끗한 정도가 되는 표준등급이고 良質의 오일은 9.2 혹은 그보다 더 좋은 슬러지율을 나타낼 것이고 불량 오일은 6혹은 그보다 더 낮은 등급을 나타낼 것이다. API SE, SF의 오일은 각각 9.2와 9.4의 최소 기준치를 가지고 있다.

Polybutene polyamine succinimide



Polybutene hydroxy benzyl polyamine

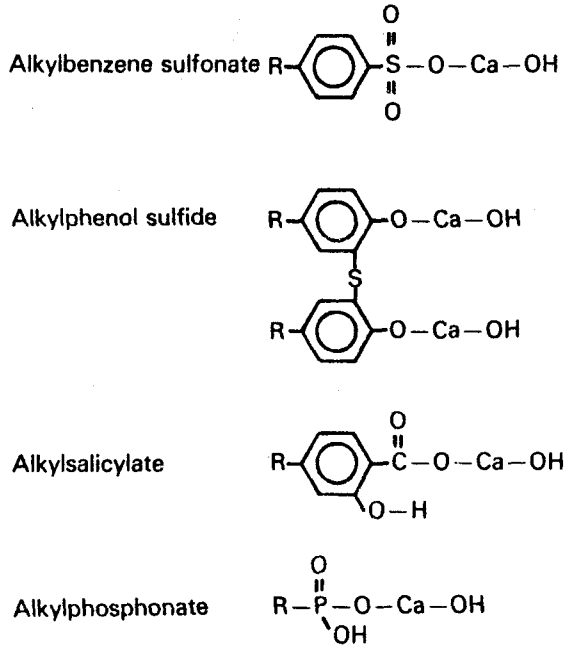


(그림 4) 분산제

탄화수소 중합체들은 점성 조절제가 필요하기 때문에 이들 고분자들에 극성 화학기들을 혼합시켜서 分散劑 역할을 할 수 있도록 하는 것이 바람직하다. 이 극성기들은 대개 아민과 아민 유도체들이다. 이런 방법으로 고분자 물질들은 이중으로 사용되어 준비용을 절감하는 결과를 낳는다. 이러한 分散劑-粘度 조절제들이 점도 조절에 요구되는 농도로 사용될 때, 기초 분산제들의 반 또는 그 이상을 대체할 수 있게 된다. 분산제 기술을 복잡하게 만드는 많은 문제들 중에서 두가지는 1) 아민들이 디알킬디리오포스페이트 아연 (ZDTP)과 상호작용하여 그들의 효과를 줄이는 것이며,, 2) 퍼플루오로에틸렌 오일의 밀봉된 곳을 아민이 공격하여 밀봉을 딱딱하고 느슨하게 만들어 밀봉의 역할을 감소시키는 것들이다. 이들 문제들은 분산제에 있는 아민의 화학적 역할을 개선하거나 나쁜 영향을 中和시키기 위해 오일에 다른 첨가제들을 사용함으로써 해결될 수 있다. 아민의 화학적 기능을 개선할 수 있는 한 가지 방법은 활성 아민을 분산과 반응시키는 것이다.

2. 清淨劑

화학적으로나 열적으로 열화되어 디젤피스톤의 링 벨트 부위에 축적되어 있는 오일은 결과적으로 열분해되어 피스톤 링 뒷부분, 특히 가장 뜨거운 링 윗부분에 탄소와 같은 물질이 퇴적되어 링의 기능을 저하시킨다. 清淨劑는 비누와 같은 물질로서 中和劑와 함께 링 벨트 부분을 청정하게 유지시킨다. 이들은 퇴적물들이 부착되어 있는 표면으로 부터 그것들을 떼어내므로서 그 기능이 향상됨이 분명하다. 그들은 또한 현탁액에 존재하는 불용물질들을 지탱시키는 분산제의 역할도 하게 된다. 일반적인 청정제는 알킬벤젠술폰산의 알카리 토금속류의 비누(대부분의 경우 칼슘)이며, 소위 천연 술폰산은 석유 윤활유 유분을 황산, 알킬페놀 황화물,포닐칼살리실산, 알킬인산과 같은 것으로 처리하여 만들어진다. 그것들은 보통 디젤 브로바이의 황산 및 질산에 의해 비 비누산으로 전환되는 것을 방지하기 위해 과량의 짝염기와 함께 사용된다. 기본적인 몇가지 칼슘비누의 대표적인 구조는 (그림-5)에 나타난 것과 같다.



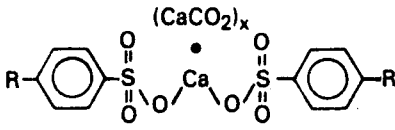
(그림 5) 청정제

디젤엔진 오일의 청정 특성은 多-실린더 및 單-실린더 엔진시험으로 알아낼 수 있다. 미국에서 일반적으로 사용되는 單-실린더 시험기는 CATERPILLAR 1H2이다. 그것은 0.4%의 황을 함유하는 연료가 공급되는 過給機 엔진을 사용한다. 피스톤 링 윗부분 뒤에 있는 홈에 축적되는 탄소질의 퇴적물질 양은 이 테스트의 등급을 매기는데 가장 중요한 요소가 된다. 청정제는 일반적으로 약 50%의 활성 성분을 함유하는 브랜드로 사용되며 양적으로 브랜드의 0.5~5.0% 범위에서 사용된다.

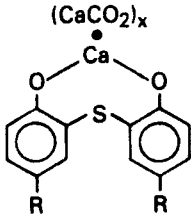
3. 中和劑

특히 디젤연료에는 다양한 量의 황 화합물이 함유되어 있다. 가장 양질의 연료에는 많아야 0.1%의 황을 함유하지만 원양 탱커선들은 많게는 5% 황을 함유한 重質 燃料油를 사용한다. 이 연료들이 연소될 때 아황산이나 황산이 발생되며 디젤 연소의 고온, 고압 조건하에서 공기중의 질소가 산화하여 산화질소를 발생하고 이것들이 링 벨트 부분에서의 오일 熱劣와 엔진마모의 주된 원인이 된다. 가솔린엔진에 있어서는 유압식 밸

Overbased calcium alkylbenzene sulfonate



Overbased calcium alkylphenol sulfide



(그림 6) 중화제

브-리프터 플렌저와 베렐의 부식은 플렌저가 베렐에 달라붙는 것을 유발시키고 밸브기구의 작동을 몹시 심하게 방해하는 것을 유도하게 된다. 이러한 부식은 연료의 불완전 산화 및 질소 응고로부터 유발되는 무기화합물들에 의해 형성되는 유기산들로써 촉매반응을 일으킨다. 위에서 언급한 디젤 및 가솔린엔진의 문제는 둘다 자극적인 산들을 中和시키고 완충시키는 오일의 中和劑를 첨가함으로써 상쇄될 수 있다.

이러한 중화제들은 알카리 토금속류의 탄산염(대개 칼슘이나 마그네슘)을 술폰산염 및 페놀산염 비누와 작용시켜서 형성된 주목할 만한 화합물들이다. 이런 물질들은 (그림-6)에 보이바와 같은 화학구조로 표시할 수 있다. 과염기성의 기술에 의해 비누 분자들은 알카리 토금속에 대하여 10-20배의 정량적인 비누 당량을 반응시킬 수 있다. 50%의 활성 성분을 포함하고 있는 과염기성의 술폰산염은 500(mg KOH / g) 만큼이나 높은 TBN (TOTAL BASE Numbers) 값을 가질 것이다. 디젤엔진 오일에서는 250(mg KOH / g) 정도로 높은 TBN 값을 가진 과염기성 칼슘 알킬페놀 황화물이 청정제(대개 술폰산염)와 함께 사용된다. 일부 添加劑 제조사들은 페놀레이트가 산화 방지제로서도 유효하다고 믿고 있다. 가솔린엔진 오일에서는 과염기성 술폰산염(칼슘 또는 마그네슘)이 대부분의 과염기성 성분들이 중화될 때에 막을 형성하여 부식 방지제가

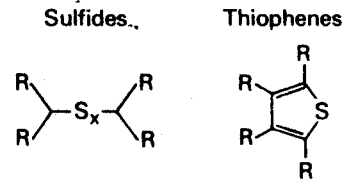
된다. 과염기성 술폰산염은 TBN이 400-500 (mg KOH / g)이나 높은 값을 가진다. 이들은 일반적으로 농도범위가 0.5~2.0%에서 사용된다.

4. 酸化防止劑

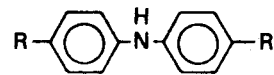
가솔린엔진 오일에서 산화는 基油, 연료 브로바이 및 특히 철이나 구리 등의 촉매 금속들과 연관되어 일어나는 복잡한 현상이다. 산화 생성물은 과산화 자유 라디칼, 과산화 수소화합물 및 알데하이드나 카르복실산 등을 포함하는 여러가지의 2차 산화 생성물들이다. 오일 산화는 크랭크케이스 온도가 높을 때에만 심각해진다. 두가지의 주된 문제는

- 1) 구리-납 베어링의 산화부식이고
- 2) 엔진오일이 베어링에 펌핑되지 않을 만큼 굳어지는 것이다.

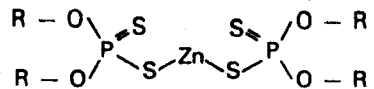
Sulfurized fats and hydrocarbons



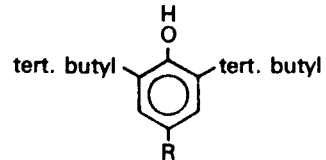
Aromatic amines



Zinc dialkyldithiophosphates



Hindered phenols

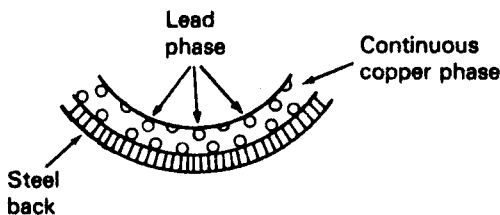


(그림 7) 산화방지제

부차적인 관심은 추운 날씨에 始動時와 연료 경제성에의 영향이다. 오일의 농축현상은 산화 생성물로부터 생성되는 중합체에 의해 일어난다. 산화 문제들은 산화반응을 유발시키는 활성 자유 라디칼을 포획하거나 파괴시키는 방지제를 사용함으로써 제어될 수 있다. 여러 종류의 산화 방지제들이 엔진오일에 사용되고 있는데, (그림-7)에 몇가지만 표시해 보았다. 엔진오일의 산화 농축은 크랭크케이스 온도가 149°C로 작동되는 GM SEQUENCE III D 엔진테스트와 기타 여러 벤치테스트로 측정된다. 산화는 오일의 점도 증가가 측정되는 시험 동안에 나타내어 진다. API SF 급 오일의 요구치는 64 시간 테스트 한 후 37% 이하로 점도가 증가되어야 한다. 이 실험에서 아주 양질의 오일은 50% 이하의 점도 증가를 보이는 반면에 저질 오일은 너무 점도가 증가되어서 측정할 수 없을 정도가 된다.

구리-납 베어링은 (그림-8)에 보인 바와 같이 납의 작은 홈이 연속적인 구리상과 표면에서 분산되도록 조립되어져 있다. 베어링의 산화부식은 두 단계로 일어난다. 첫단계에서는 베어링의 표면에 있는 납이 연료와 윤활유에서 생성되는 과산화물에 의해 산화된다. 둘째단계에서는 연료와 윤활유의 산화 생성물인 유기산들이 납산화물을 녹여서 표면이 재산화되기 좋게 깨끗하게 되는 것이다.

베어링 부식을 감소시키기 위해서 현대의 엔진들은 표면에 아주 얇은 막을 입힌 베어링을 가진다. 이 산화실험을 위한 특정 엔진 테스트는 多-실린더, 크랭크케이스 온도 138°C에서 40시간 작동되는 CRC L-38이다. 양질의 오일은 이 실험에서 40mg 이하 베어링 무게 감소를 보인다. 여러해 동안 더알킬디티오인산 아연 (ZDTP)이 베어링 부식을 방지하는데 주로 사용되어 온 첨가제이다.

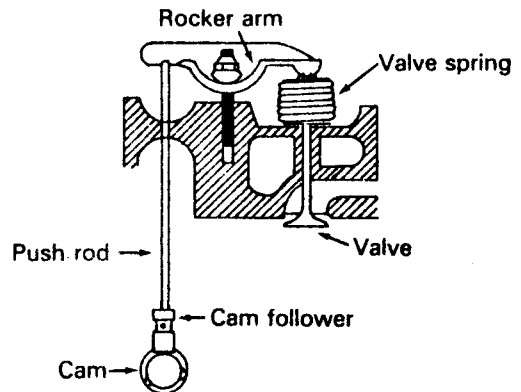


(그림 8) 구리-납 베어링 부분

5. 摩耗防止劑

어브레시브 마모 (ABRASIVE WEAR)와 接着摩耗 (ADHESIVE WEAR)는 윤활막이 상대 운동하는 두 고체를 완전 분리하지 못했을 때 일어나는 표면물질의 손상이다. 가솔린 엔진에서 일어나는 두드러진 마모현상은 원천적으로 밸브 기구 씨스템과 특히 캠 레버가 밸브 양정과 마찰 되는 곳에서의와 같은 접촉부분에 의해 일어난다. (그림-9)에 보인바와 같이 이러한 접촉들은 캠이 밸브들을 연후 이 밸브들을 닫는 밸브스프링의 과대한 힘에 의해 생긴다. 이러한 영역에서의 潤滑은 境界潤滑이며 어떤 경우에는 극압의 경계선에 놓일 것이다. 이 부분과 윤활작용에 대한 설계 및 금속학적 고찰은 마모 속도를 결정하는 중요한 요인들이다. 밸브기구 마모는 세계 제2차 대전 이후에 엔진 크기를 증가시키지 않고서 더 큰 가속도를 얻을 수 있는 이른바 마력 경주시에 심각한 문제가 되었다. 더알킬디티오인산 아연 (ZDTP)이 구리-납 베어링의 산화부식 방지제로서 그당시 이미 사용되고 있었다. 그들은 또한 밸브기구 마모를 방지하는 것으로 알려졌고 그 이후로는 이 목적으로 주된 오일 첨가제가 되었다. ZDTP들은 제조과정에서 사용되는 수산기를 가진 원료로부터 얻어지는 알킬기의 구조에 의해 결정되며 다소간 熱的으로 불안정하다.

이러한 물질들이 제공하는 열적 안정성의 순서는 알킬페놀>1차 알콜>2차 알콜 순이다. 일반적으로 고온으로 작동되는 엔진이 더 높은 열적 안정성의 화합물들을 필요로 한다. 摩耗는 여러



(그림 9) 밸브기구

가지 과정들을 통해 방지될 수 있다. 즉 화학적 래핑, 흡착 표면피막 형성, 경계윤활을 유지하는 분해된 ZDTPS, 인산 및 황화철 등이 형성하는 철 표면 화합물에 의해 방지될 수 있다. 캠과 리프터의 마모는 미국에서 GM SEQUENCE III D 및 FORD SEQUENCE V-D 엔진 시험으로 측정된다. 현 엔진에는 상대적으로 불안정한 ZDTP들이 배기시스템과 밸브장치에 마모를 방지하기 위해 필요로 한다. 보다 안정된 ZDTP들은 고온의 피스톤 온도로 조기연소하는 엔진에서 링 스틱킹을 방지하기 위해 필요로 한다. 이들 상반된 필요성을 종종 한 종류 이상의 ZDTP를 함유하는 FORMULATION으로 귀착된다. 디젤엔진에서 피스톤 링과 실린더 라이나의 부식마모는 링의 마찰동작에 수반되는 황산에 의한 표면부식 때문에 일어난다. 이런 종류의 마모는 연료에 함유되어 있는 황의 양에 비례하는 경향을 보이며, 황산을 중화시키고 완충시키는 中和劑를 오일에 공급함으로써 방지할 수 있다. 링 및 라이나 마모는 單一실린더 CATERPILLAR 1H 2와 1G 2 엔진시험으로 측정된다.

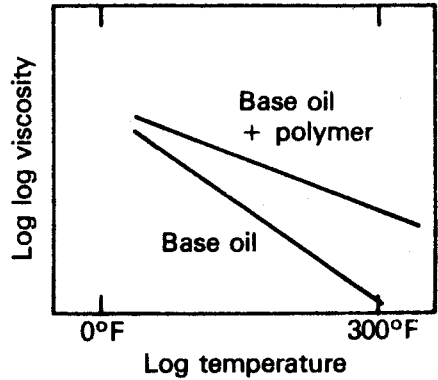
6. 粘度 조절제

鑛油는 저온이 되면 粘度는 매우 커지고 반대로 고온이 되면 묽어지는 등 온도 변화에 민감하게 반응한다. 이 변화는 높은 온도에서는 윤활막의 안정성을 감소시키고, 저온에서는 점성 항력을 증가시키기 때문에 바람직하지 못하다. 이 변화는 파라핀계 오일에서 보다 방향족계 오일에서 더욱 커지며 따라서 방향족 화합물을 제거하기 위해 정제하는 것이 바람직하다.

온도에 따라 점도가 민감하게 변화되므로, 윤활유의 점도 선택은 저온시 시동점도와 연료 소모가 최소화하고 고온에서는 윤활특성을 최대화하는 최적 조건이 요구된다. 이 문제는 저점도 基油에 유용성 고분자물질을 첨가함으로써 부분적으로 해결될 수 있다. (그림-10)에 보인 바와 같이 저온에서는 고분자물질들이 윤활유 점도에 거의 영향을 미치지 않는 실부스러기가 뭉쳐진 상태로 존재하며, 고온에서는 고분자물질의 분자 배열이 마치 실부스러기가 풀어진 상태로 되어 윤활유의 점도에 아주 큰 영향을 미친다. 용해된 고분자물질이 윤활유 점도에 대한 영향이 (그림



(그림10) 오일에서 고분자용액



(그림11) 점도에 대한 고분자의 영향

-11)에 정성적으로 표시되어 있다.

고분자물질의 농축효과는 온도가 내려가면 사라지고 온도가 올라가면 증가하는 것을 주목할 필요가 있다. 이것은 다급점도유라 불리우는 10W-30과 같은 멀티그레이드 오일로 귀착된다.鑛油들은 뉴톤-流動 특성을 보인다. 즉 점도는 剪斷應力에 무관하게 된다. 그러나 고분자물질이 첨가된 윤활유는 복잡다양한 粘彈性流體 특성을 보인다. 즉 점도는 전단응력에 의존하게 된다.

윤활유에 점도 조절제가 함유하게 되면 전단응력이 낮게 되어 점도는 고분자물질이 섞이지 않은 윤활유의 점도로 까지 감소하게 된다. 전단응력이 사라지게 되면 윤활유는 원래 점도로 돌아가게 된다. 이렇게 점도가 전단응력에 의존하게 되는 것의 결과중 하나는 고점도 基油로부터 필연적으로 만들어지게 되는 싱글그레이드 윤활유와 비교하여 점성저항의 감소와 연료 경제성 향상을 들 수 있다. 점도 조절제로 사용되는 고분자물질들은 높은 전단응력을 받으면 비가역적으로 더 작은 분자들로 쪼개질 수 있다. 전형적으로 비전단응력성 고분자물질들은 보통 분자량 20,000 범위에 있으며, 이는 고분자량 고분자물질로 얻을 수 있는 최대 농축효과와 저분자량 고분자물질로 얻을 수 있는 기계 전단응력 안정성 사이에서 절충된다. 특히 유럽에서는 몇몇 윤활

유 제조업자들은 모의 서비스 기간 후에는 예를 들어 15 W -40과 같은 다급 점도유로 분류되게 하는 점도 특성을 유지하는 품목명세서를 의무화시키고 있다. 이런 종류의 품목명세서는 "STAY - IN - GRADE"라 명명된다. 점도 조절제용 고분자들은 분자 크기의 분포가 매우 넓다. 가장 큰 분자가 가장 잘 전단변형한다. 이는 윤활유 중에서 이들 분자들이 보다 큰 전단 기울기를 보이며, 서비스 동안 윤활유의 품목명세서상의 점도범의 범위로 떨어지는 원인이 되기 때문이다.

점도 조절제의 몇몇 제조업자들은 큰 분자들을 선택적으로 부수는 Preshearing 공정으로 이 문제를 완화시키고 있다. 큰 분자일수록 가장 좋은 조절제가 되므로, Preshearing 은 일반적으로 더 많은 고분자물질에 필요로 하게되는 결과가 된다. 다양한 종류의 유용성 고분자물질들이 점도조절제로 사용될 수 있다. 이들의 농축효율은 고분자 구조 및 평균 분자량과의 함수이다. 현재 사용되고 있는 고분자들의 일부 목록의 (표-4)에 나타나 있다.

(표 4) 점도 조절제 고분자

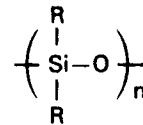
- Polymethacrylate Esters (PMA)
- Hydrogenated Styrene-Isoprene Copolymers
- Hydrogenated Styrene-Butadiene Copolymers
- Ethylene-Propylene Copolymers (OCP)
- Modified Ethylene-Propylene Copolymers

7. 消泡劑

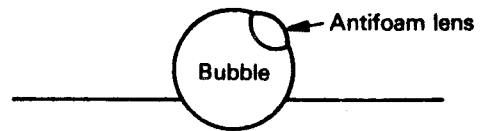
엔진 오일 첨가제의 극성 성질로 인하여 이들 중 일부가 거품 안정제로 된다. 크랭크 케이스와 커넥팅 로드의 비산작용은 오일에 공기와 다른 증기들을 심하게 휘저어 거품을 발생시키는 기계적 교반을 일으킨다. 만일 이러한 과정이 점점되지 않은채 방치되면 거품들이 크랭크실 배출구를 통해 넘쳐 나오게 된다. 이런 현상이 발생하면 오일이 손실되며, 어떤 경우에는 오일이 유출되어 과열된 엔진 외표면에 접촉하게 되는 위험을 초래한다. 거품과 동반된 공기는 오일이 안정된 유체윤활막을 제공하는 능력을 떨어뜨리게 한다.

이러한 오일의 거품 형성을 방지하기 위해 사용되는 가장 일반적인 소포제는 실리콘 오일, 특히 폴리메틸실록산이며 이들은 오일에 대한 용해도가 낮고 수 MM 정도의 극히 낮은 농도에서도 효과적으로 작용한다. 그들은 오일에 용해되어 있는 상태보다는 오일에 아주 잘 분산되어 있는 것으로 나타난다. 이러한 실리콘들의 일반적 구조가 (그림-12)에 나타나 있다.

여기서 "R"은 탄화수소 메틸기를 표시한다. 이러한 실리콘은 (그림-13)에 나타낸 바와 같이 기포막 위에서 기포막의 구조를 약화시켜서 기포가 파괴되도록 하는 작고 편평한 액적이나 랜즈를 형성함으로써 기포 방지제의 역할을 나타내게 된다.



(그림12) 폴리메틸실록산



(그림13) 거품방지

III. FORMULATION

소량의 엔진오일 첨가제들이 윤활유 제조업자들에게 제품으로 팔리고, 이들 브랜드들은 다른 첨가제들과 섞어서 윤활유 완제품을 만들게 된다. 그러나 대부분의 첨가제들은 수요자가 요구하는 성능 기준치를 만족하도록 基油에 여러가지 다른 첨가제들의 혼합물이나 Package로 시판된다. 첨가제들은 반응성, 화학불질이다. Package type에서나 혼합된 오일에서, 윤활유 완제품의 성능, 투명도, 점도 및 기타 예민한 특성에 영향을 미치는 여러가지 물리적, 화학적 상호작용이 일어난다. 이미 논의된 바와 같이 대부분의 각각 개별적인 첨가제들은 이러한 상호작용

을 최소화 하도록 화학적인 처리가 되어져 있다.

유탄유 완제품은 종종 완전한 기준치의 엔진시험에 들어가기 전에 소위 벤치 테스트 단계를 통해 여러가지 구비 성능에 대해 검사되어 진다. 이 벤치테스트는 제한된 성능 모의 과정에 해당하며, 엔진시험의 과다한 비용 부담을 줄이는데 유용하다. 또한 여러 단순 저장시험이 component type 첨가제나 package type 첨가제가 배합된 유탄유의 안정성을 측정하기 위해 행해진다. 이러한 시험들은 수분으로 오염된 상태와 그렇지 않는 상태의 넓은 범위의 온도 변화에 대해서 행해진다. 전단응력이 가해지는 경우의 점도 손실에 관한 시험과 같은 몇개의 벤치시험을 산업적으로 표준화되어 있기도 하다. 그러나 대부분의 벤치테스트는 첨가제 생산자에 의해 독자적으로 행해지고 있다. 수요자의 요구에 의해 규정된 기준 성능을 만족하기 위해서 여러가지 첨가제에 대해 필요한 종류와 양을 결정하는 것은 개개의 첨가제 특성과 이들이 섞여져 있을 때의 혼합 특성에 대한 충분한 지식을 요구하는 매우 어려운 기술이다. 성공적인 package type 첨가제는 당연히 필요한 성분이 최소 농도만으로 적당한 성능을 유지하도록 만들어져야 한다.

최근에는 여러가지 선행엔진시험의 자료를 입력시켜 package 첨가제와 基油의 성능을 예측하는 전산프로그램들도 고안되고 있다. 그러나 아직도 엔진오일의 Formulation 은 자동화된 기술이 아니라 많은 경험과 신중한 결정을 요구하는 실험실적인 기술이다. 시판되는 첨가제 package 는 수요자에 의해 규정된 제품 성능의 종류와 품질의 정도에 따라 한종류의 첨가제로 0.5% 농도 정도의 소량으로 브랜딩되는 것에서 부터 10가지 이상의 첨가제들이 도합 20% 농도 이상으로 섞여있는 것에 이르기까지 다양하다.

공식 승인을 위한 유탄유의 엔진테스트는 可, 不可 형태의 이원 평가제로 행해지는데, 이에 따라 약간의 결함은 오일이 성능목표 가까이에 있다는 지시 이외에는 可否에 대한 아무런 가치가 없다. 종종 저질시험, 반복성 때문에 不可 엔진테스트는 공식법절을 얻게되는 것이 아니고 한계치시험은 합격될 수 있는 결과를 얻을 수 있도록 반복되어 진다. 그러나 엔진테스트 비용이 크

기 때문에 만약 첨가제 package 가 소비자들에게 받아들여 진다고 가정하고, 이의 가능한 이익을 고려하여 성공의 가능성에 대한 신중한 평가가 이루어져야만 한다. 최고급 품질의 오일에 대한 완전한 시험단계는 100,000 달러 이상의 비용이 들게된다.

(표-5), (표-6)에 최고급 품질의 유탄유에 대한 두가지 Formulation 예가 나와 있는데, 하나는 SF / CD 급 SAE 30의 HEAVY - OUTY 디젤오일이고, 다른 하나는 SF / CC SAE 10 W - 30 승용차 오일이다. 각 Formulation 밑에 몇개의 임계 시험평가가 표시되어 있다.

(표 5) API SF/CD 디젤엔진오일에 대한 첨가제 처방

	(wt) in oil
분산제 (Polymer-Amine)	6.0
청정제 - 중화제 (high base phenate)	0.5
청정제 - 산화방지제 (Low base phenate)	1.5
청정제 (Low base sulfonate)	1.5
녹방지제 - 중화제 (high base sulfonate)	0.5
산화방지제 - 마모방지제 (Zinc Dialkyldithiophosphate)	1.5
	<hr/> 11.5(wt)%

IG 2 시험결과

	기준치	시험결과
% Top Ring Groove Fill	< 80	60
Weighted total demerits	< 300	240

(표 6) API SF/CC 가솔린 엔진오일에 대한 첨가제 처방

	(wt) in oil
분산제 (Polymer-Amine)	4.0
녹방지제 - 중화제 (high base Sulfonate)	1.0
산화방지제 - 마모방지제 (Zinc dialkyldithiophosphate-A)	0.8
(Zinc dialkyldithiophosphate-B)	0.5
청정제 (Low base Sulfonate)	0.5
산화방지제 (Sulfurized Hydrocarbon)	0.5
마찰감소제 (Sulfurized Fat)	0.7
점도조절제 (Ethylene-propylene copolymer)	10.0
	<hr/> 18.0(wt)

SEQUENCE V-D 시험결과

	기준치	시험결과
Average Sludge	9.4	9.6
Piston Varnish	6.7	6.9
Average Varnish	6.6	7.0
Cam wear, 10 ⁻⁴ in		
Max	2.5	0.9
Avg	1.0	0.5

IV. 결 론

정선된 여러종류의 첨가제들을 사용함으로써 현대의 고성능 엔진에 사용되는 유탄유는 엔진 성능을 저해하고 엔진수명을 단축시키는 여러가지 불필요한 현상들을 제거할 수 있고, 보다 향상된 유탄유작용을 보이며, 우수한 냉각작용, 연료소모를 줄일 수 있다.