

〈 解 說 〉

# 윤활 오일에서 재가 생기지 않는 산화방지제, 구리 반응 억제제와 부식 방지제의 이용에 관한 고찰

강 석 춘

공군사관학교 기계공학과

본 해설에서는 윤활 오일에서 구리 반응 억제제와 철의 부식 억제제에 관한 내용을 검토한 것으로 자동 산화 과정의 초기 생성과 연쇄적인 전파, 확산 및 종료

그리고 1차 및 2차 산화 억제제에 관해서 서술한 것이다. 구리 반응 억제제와 부식 억제 성질 및 작용이 고려되고 첨가제로써의 응용에 관해 조사하였다.

## 서 론

어떤 윤활계에서도 산소와 물을 완전히 제거할 수는 없고 기계에서 이들의 직접적인 결과는 오일을 산화하고 금속을 부식시키는 것이다. 기계나 공장의 작동은 오일의 산화 과정에서 형성된 산과 오일의 점도 증가 및 비유용성 물질의 응집과 고분자 물질의 생성등으로 방해받는다. 이들의 생성은 오일의 열화를 촉진시키고 슬러지나 바니쉬같은 축적물을 형성하게되며 모든 형태의 기계에 수선할 수 없는 손상까지 초래한다.

윤활유로 정제되는 대부분의 원유는 천연 산화 억제제를 함유하고 이들은 Poly Cyclic 방향족 유황 및 질소 혼합물 등이다. 그러나 이들 성분의 대부분은 윤활 오일의 점도지수(점도의 온도 영향)를 높일 목적으로 정제 과정에서 제거된다. 이러한 이유로 억제제가 제거된 정제 정도가 높은 천연 기유는 비교적 안정성을 갖지 못한다(그림 1과 7).

이 불안정한 기유는 합성 산화방지제의 혼합에 의하여 상당히 향상될 수 있다.

비슷한 현상이 윤활 오일에서, 오일의 부식 방지 성질에서도 일어난다. 여기서도 대부분의 극 성분들(천연 억제제로 작용)은 정제 과정에서 제거된다. 따라서 첨가제를 첨가시키지 않은 윤활 오일은 부식 방지의 능력이 거의 없다.

금속의 부식과 오일의 산화는 서로가 매우 밀접한 관련을 갖고 있다. 산성인 오일산화물질은 금속의 부식을 유발하고 윤활 오일속에 있는 철이나 구리 이

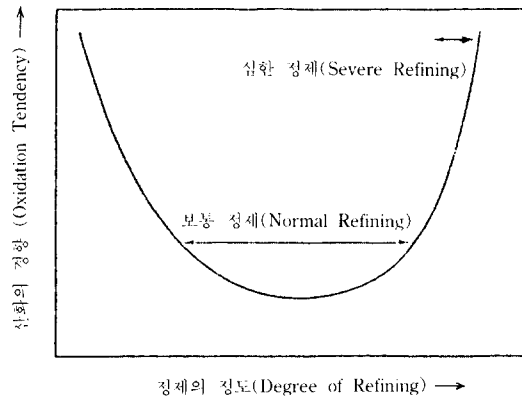


그림 1. 광유에 대한 원유의 정제 정도에 따른 산화의 경향

온은 오일의 산화를 상당히 촉진시켜준다. 최근 발견에 의하면 약간의  $Cu^{2+}$ 는 오일에서 용해성 철이 있으며 내 산화물질도 작용한다. 금속의 마찰에서 생기는 작은 입자의 존재로부터 산화 과정의 가속적인 촉매 작용을 일으킬 수 있다. 이러한 이유로 현재의 윤활유의 합성은 구리의 반응 억제제와 철의 부식 억제제가 산화 억제제와 마찬가지로 포함되고 있다.

## 산화 억제제

자동 산화 기구(Auto-Oxidation Mechanism) : 윤활 오일에서 자동 산화(스스로 가속되는 산화)에 관련되는 과정에서 기본적인 이론은 액상에서 낮은 분자

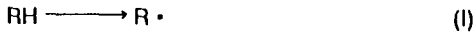
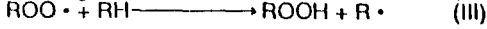
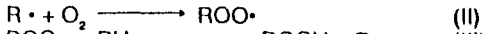
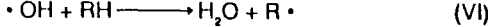
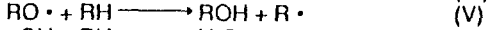
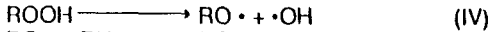
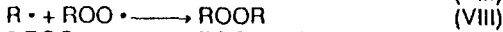
**Initiation****Chain propagation****Chain branching****Chain termination**

그림 2. 자동 산화의 메카니즘(기구)

하중의 포화수산화 카본로 운동역학으로 밝혀졌다. 그림 2는 이때 일어나는 기(radical)의 연쇄기구(메카니즘)를 나타낸 것이다.

**시작(initiation)**

시작 반응(I)의 정확한 기구는 완전히 밝혀지지 않았다. 일반적으로 1차 알킬기 R·이 에너지(열, 자외선, 전단응력)를 취하거나 금속 이온의 촉매 작용에 의해 생성되어 지는 것으로 추측된다.

이 자동 산화의 초기상은 매우 느릴 수 있다(유도기간). 알킬기가 생기자마자 그들은 산화되어진다(II). 이때 유티유에서 매우 작은 변화가 시작된다. 만약 충분한 산화방지제가 존재한다면 유도기간은 몇 초의 크기로 연장시킬 수 있다.

**연쇄전파(chain propagation)**

알킬기 R·과 과산화기 ROO·는 실제적인 연쇄의 전파 물질이다. 알킬기는 극히 짧은 수명을 갖고 있으므로 ESR(Electron Spin Resonance) 스펙트럼으로 쉽게 탐지할 수 없다. 과산화기는 안정하고 ESR 신호로 탐지될 수 있다. 가장 안정한 과산화기는 3차 카본으로 된 것이다. 오일속에 산소의 농도가 충분히 높을때 과산화기의 농도는 알킬기의 농도보다 매우 크다. 왜냐하면 II반응이 III반응보다 더 빠르기 때문이다. 이 반응 이외에 과산화기의 불균형은 공격적인 과산화 탄산기가 증가되는 역할도 한다.

**연쇄의 분파(chain blanching)**

단 분자가 과산화수소로 열화되는 주요 연쇄 분파 반응 IV는 높은 반응 에너지를 요구한다. 반응에너지가 높기 때문에 이 반응은 높은 온도(150°C)에서 지배적으로 일어난다. RO와 HO기는 RH와 반응할 수 있고 새로운 반응연쇄(V와 VI)를 유발한다. 이 반응에 따라서 산화되는 유티는 매우 많이 증가한다. 이것은 산으로 된 산화물의 형성을 유도하고 결국에는 오일에 녹지 않는 축적물과 고분자물을 포함하게 된다.

**연쇄의 종료(chain termination)**

연쇄의 종료는 기(radical)(반응 VII, VIII과 IX)의 재결합으로 이루어진다. 그러나 형성된 과산화물이 다시 깨지게 되고 새로운 연쇄기가 시작된다.

**금속에 의한 자동 산화의 촉매**

150°C 이상의 온도에서는 반응 IV가 지배한다. 그러나 중금속 이온의 촉매 반응이 생겨난다면(예 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 혹은 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>) 시작 에너지도 낮아진다. 반응 연쇄 산화의 눈물치 같은 촉진은 상당히 낮은 온도에서 시작된다. 초기상의 간단한 형태나 Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup>에 대한 과산화 수소의 열화 과정이 그림 3에 나타나 있다.

**1차, 2차 산화 억제제의 정의**

이들 산화 과정을 기초로하여 산화연쇄(II, III 반응)에서 첫 단계를 억제하는 활발한 물질은 1차 산화방지제로 설명된다. 그들은 안정하고 수산화 탄소와 반응하지 않는 낮은 준위의 기(radical)를 형성하기 위하여 알킬기나 과산화기와 재결합하도록 수소를 제공하고 있다.

2차 산화방지제도 그들 자신의 분자를 산화시키기 위하여 산소나 과산화수소와 거의 통계 화학적으로

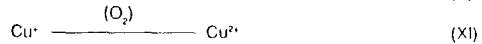
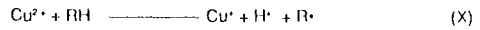
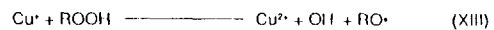
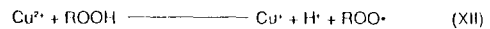
**Initiation phase****Hydroperoxide decomposition**

그림 3. 금속에 의한 자동 산화의 촉매 작용

반응한다. 1차 산화 억제제와는 달리 2차 산화방지제는 일정한 초기 유도기간을 갖지 않는다. 산화과정의 초기부터 억제된 오일이 열화하기 시작하고 이것은 시간이 길어짐에 따라 계속 증가한다. 2차 산화 방지제가 일단 다 없어지면 억제되지 않았던 오일의 산화가 급격히 일어난다.

**1차 산화 억제제**

Sterically Hindered 페놀과 2차 방향족 아민이 1차 산화 억제제의 대표적인 실례이다.

**페놀의 산화 억제제**

널리 사용되고, 잘 입증된 페놀의 산화 억제제가 BHT(DBPC 혹은 2,6-Ditertiary-Butyl-4-Methyl Phenol)이다. 이것은 R·기와 ROO·기가 수소 대체물에 의해 갇혀 있다(그림 4 참조). 산화 억제 레디칼 XIV (Stabilized By Tautomerism)은 낮은 에너지 상태에 있다. 그것은 Steric Hindrance에 동시에 지배를 받고 따라서 새로운 레디컬 연쇄를 시작할 수 없다. 따라서 그 자체와 반응하던지 혹은 또 다른 알킬 혹은 과산화 레디칼을 택하게 된다.

**아미닉(aminic) 산화 억제제**

2차 방향족 아민에 의해 연쇄가 종결되어져 있고 비슷한 형태의 반응을 보여준다. 그림 5는 PANA (Phenyl-Alpha-Naphthylamine)을 보여준다.

PANA나 ADPA(Alkylated Diphenylamines)는 슬러지 생성을 억제해 준다.

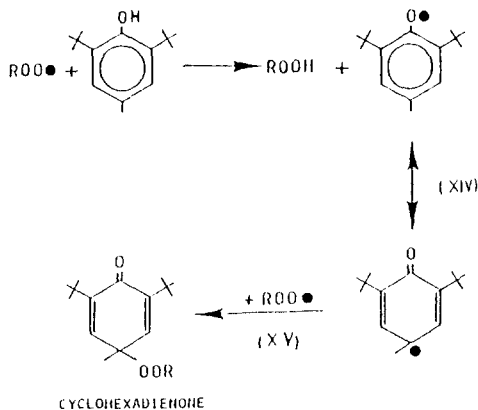


그림 4. 입체적(sterically)으로 감추어진 페놀과 함께 산화 과정의 종료

페놀의 산화 억제제와는 달리 아미닉 산화 억제제는 높은 온도에서 반응이 활발하다.

**2차 산화 억제제**

2차 산화 억제제의 예는 유황과 인 화합물로서 이들은 S<sup>2-</sup>나 P<sup>3+</sup> 같은 낮은 원자가 상태의 상이한 원자를 갖고 있다(그림 6). 티오에테르는 산화 유황을 만들기 위해 먼저 과산화 수소와 반응한다. 이들은 원래의 황화물보다 내 산화제로 더 효과적이다. 그 다음 반응으로 Salahene이 생성된다.

입체적으로 구속된 페놀과 화합해질 때 티오에테르의 상호작용은 그림 4의 XIV와 그림 6의 XIX 반응이 동시에 일어나는 것으로 설명된다.

**서로 다른 형태의 산화방지제 혼합**

광유의 천연 산화안정성과 내산화제와의 안정성은 기본 원유, 정제과정과 관련 오일의 점도에 크게 의존한다. 따라서 보편적인 산화억제 방식이 단순하지 않음은 놀랄일이 아니다. 이 사실은 열, 부식, 산화에

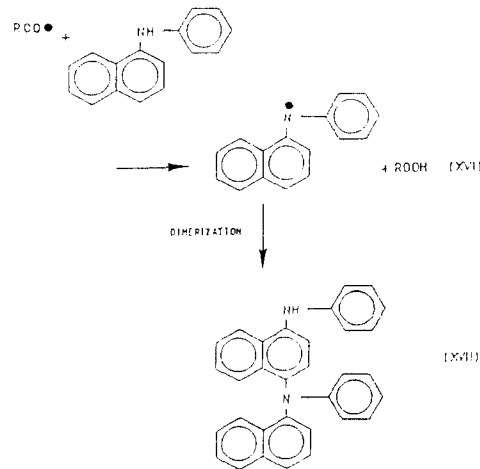


그림 5. 2차 방향족 아민(amine)과 함께 산화 과정의 종료

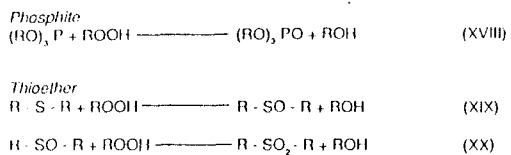


그림 6. 과산화 수소의 분해 과정

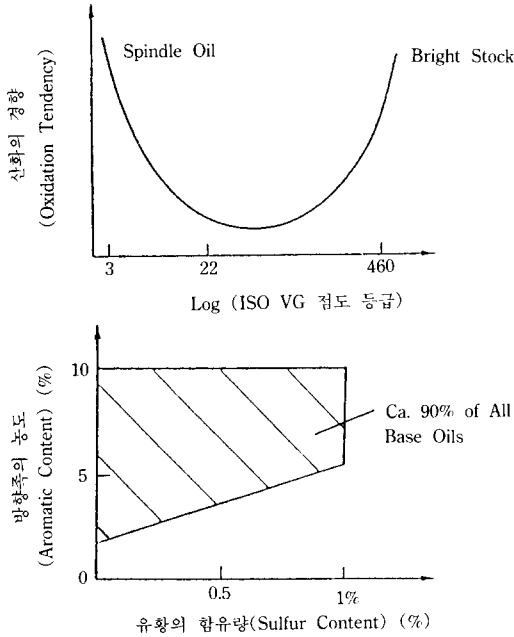


그림 7. 기유의 성분과 산화의 경향

의한 열화에 관한 것을 부분적인 메카니즘으로 평가한다는 것을 더욱 곤란하게 만든다. 실제로 윤활 오일은 여러 종류의 응력을 받는다. 여러 종류의 시험 방법이나 시험기준이 있으나 각각의 경우 하나의 평가만이 가능하게 된다(그림 1과 7).

비록 1차 산화 억제제는 비슷헌 반응 메카니즘에 의해 산화 연쇄에 의해서 산화를 억제하지만 많은 경우에 페놀의과 아민릭 산화방지제의 화합이 Synergistically하게 반응한다는 것이 발견되었다. 세계의 산화방지제의 경우 즉,

- a : Dbenolic AO
  - b : Aminic AO
  - c : 2차 산화방지제
- ← 1차 산화방지제

에서는 오일과 용도에 따라 적당한 안정제를 넣을 필요가 있을 것이다.

각 성분의 개별적인 반응을 최소화 하기 위해서는 첨가제들이 같은 분자로 되어 있을때 가장 효과적으로 서로 다른 성질을 발휘해 준다(그림 8 참조).

**구리 반응 억제제**

**작용 메카니즘**

킬레이트 화합물(Chelating Agents)는 오일속에서

**Primary and Secondary Phenolic AO(AO-S)**

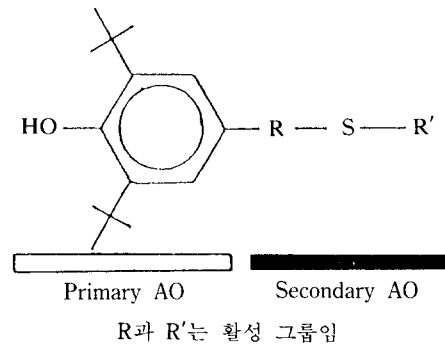


그림 8. 재가 생기지 않는 다기능 산화방지제

구리 이온의 촉매 작용성을 감소시키는 반면에 피막 형성 물질은 이온이 용액으로 침투하는 것을 억제한다.

**킬레이트 화합물**

이들은 이미 오일 속에 녹아있는 구리를 안정적인 화합물로 형성하도록 반응한다. 이 화합물들이 산화 과정에서 촉매 활동을 최소화하고 있음을 보여준다(그림 3 참조).

킬레이트 화합물의 단점은 구리 이온 형성(금속 표면의 점진적인 산화)의 근원을 제거하지 못한다는 것이다. 또 그들은 오일에서 구리 이온의 이동을 가속화하는 경향이 있다.

이런 부류의 첨가제의 구비 조건은 등위 위치(Coordination Site)를 갖는 것이다. 다기능성은 이들은 혼자 혹은 Hydroxyl 또는 Carboxyl 그룹 같은 즉시 이온 화될 수 있는 것과 결합하면서 N, O, P나 S같은 몇 개의 Ligend 원자를 도입함으로써 얻어진다. 전형적인 킬레이트의 한 예가 Disalicylidene Propylenediamine 이고 그림 9에서 보여주고 있다.

**피막 형성 물질**

반응을 하지 않는 보호 피막을 형성함으로써 반응 억제제는 촉매성을 갖는 구리 이온이 오일속에 침투하는 과정이나 구리면이 산소에 의해 산화되는 것을 방해한다. 구리 반응 억제제로써 이러한 형태로는 Mercaptobenzothizole(MBT)와 Mercaptobenzimidazole(MBTA)가 있다. 이들은 피막 형성 특성 뿐 아니라 부식성이 있는 유황을 잡아 구속해 준다. 그러나 이들 화합물의 효력은 120°C 이상의 온도에서 떨어진다.

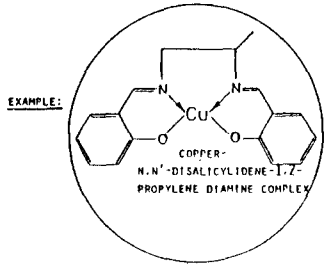
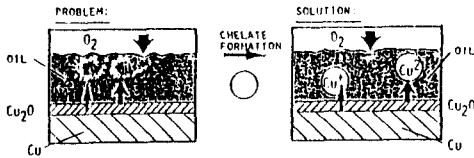
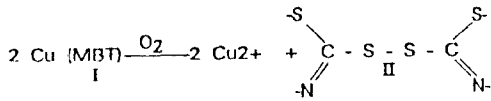


그림 9. 구리 킬레이트 형성의 모드



이 온도에 의존성은 분자들의 산화 Dimer화 때문이다. MBT와는 달리 Dimer II는 방향족 Triazole(ATA) 유도체 속에 있지 않다. 따라서 ATA는 50 ppm 같은 낮은 농도에서도 보호능력을 갖는다. 고체 피막은 약간의 더 많은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 나  $\text{Cu}_3\text{O}$ 의 형태로 구리면에서 형성되어진다.

ATA 농도에서 두 분자들이 서로  $\text{Cu}_2\text{O}$ 를 이룬다 (그림 10). 마찰 작용 위치에서 기계적 및 열적 응력은 산화에 의해  $\text{CuO}$ 를 만들고 그러면 ATA 분자의 25% 가량이  $\text{Cu}^{2+}$  산화층을 무기력하게 하는데 필요하다.

최근에 액체 상태의 Triazole 유도체(LTA)가 상업화되어 있다. LTA의 사용에 대한 산업적인 시험 결과의 실례가 다음에 제시되어 있다.

부식 억제제

작용 메카니즘

철 표면에 때로는 몇개의 분자층으로 되어있는 매우 얇은 산화층은 대기에서 산화에 의해 형성된 것이다. 이 층은 다공질이고 기계적 작용에 의해 손상되어진다. 물이 있는 곳에서 국부적 전기 화학적인 계는 매체로써 철 이온을 방출한다(부분 양극화 반응, 그림 11과 12 참조). 이것은 전자를 발산시키고 산소와 물

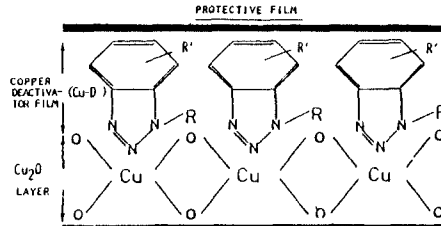
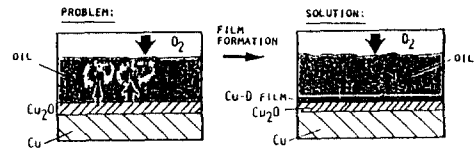


그림 10. 구리의 활동 억제제(Cu-D) 피막 형성의 작용 모드

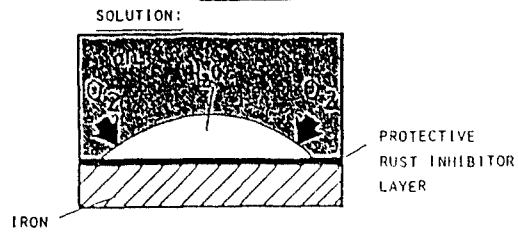
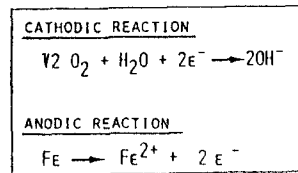
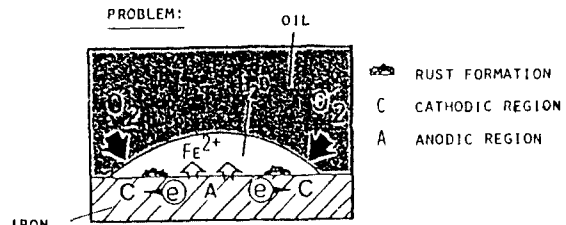


그림 11. 녹 방지제의 작용 모드

과 함께 수산화 이온을 형성(부분음극반응)하는 산화층(음극)으로 이동한다.

음극과 양극사이의 구역에서 철 이온과 수산화물 이온이 접촉되므로 부식이 일어난다. 그들은 약간의 용해성 철(III) 수산화물을 형성하기 위하여 결합하고 산소에 의해 철 수산화물인 녹을 형성하기 위해 산화되어진다.

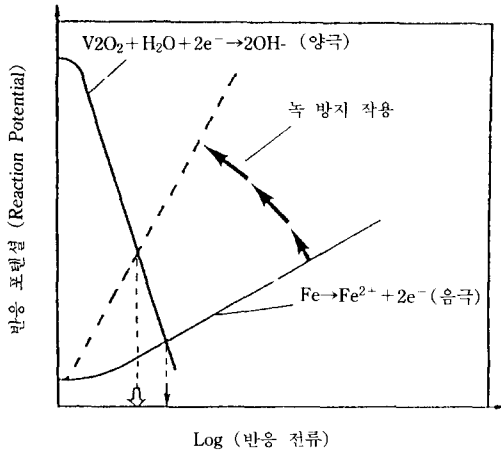


그림 12. 부식 과정과 녹 방지제의 작용 모드

산화억제를 위해서 우선적으로 화합하는 물질은 긴 알킬 연쇄를 갖는 높은 극성 그룹을 포함해야 한다. 이런 형태의 구조는 금속 표면과 강한 친화성을 갖고 조밀한 Hydrophobic 보호 피막을 형성할 수 있다.

**부식억제제**

단순한 지방산과 함께 반응 에스테르이고 반응 아민으로된 Dodeceny/Succinic Acid(DDSA)는 부식 억제제로 널리 인정을 받고 있다. 그들은 낮은 농도에서 매우 활성적이고 유화(오일에 흡수됨) 효과를 갖지 않는다.

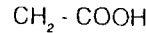
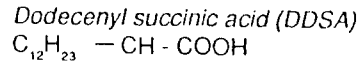
알킬기로 된 암모니움 인 (AP)은 우수한 부식 방지 뿐 아니라 상당한 내 마모성(극압 활동성)을 제공하고 있고 기어용 오일을 제조하는데 널리 사용되고 있다.

그들의 극성 성질 때문에 부식 억제성은 극압 즉, 내마모 첨가제 기능을 하기위해 금속 표면과 경쟁을 하고 후자의 효능을 감소시켜 줄 수 있다. 최근에 낮은 산성을 갖는 억제제인 Model Compound C가 다른 첨가제와 화학 상호작용을 적게 하는 것이 발견되었다. 이것은 또 더 많은 산을 내는 DDSA형 보다 극압 내 마모 첨가제가 있는 곳에서는 부식억제 능력의 희생없이 금속표면에 대해 덜 경쟁적임을 보여주었다.

**윤활제에서 산화 및 부식시험**

**산업용 오일**

**산화시험** : 널리 인정을 받는 표준 산화시험의 종류는 상당히 많다. 이들 시험은 이용하려는 용도에



**Amine phosphate (AP)**

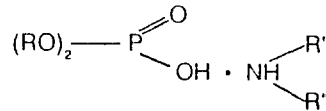


그림 13. 재가 생기지 않는 부식(녹) 방지제

ASTM D 665 B (DIN 51 585)

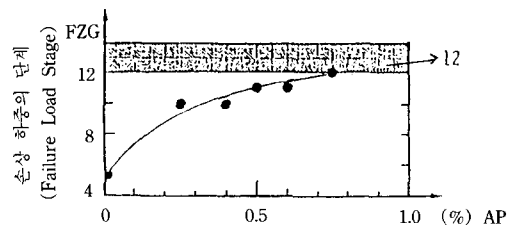
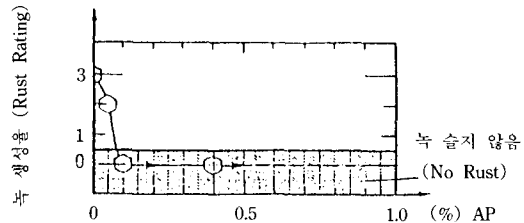


그림 14. 소금물 부식에서 녹을 방지하는 Amine phosphate(AP)와 EP/AW의 성능(FZG)

따라 상당한 차이를 보여준다. 때때로 시험기간은 1 시간보다 적은 경우가 있는 반면에 다른 경우에는 1년 이상 길어질 수도 있다. 온도 범위는 95°C에서 200°C, 혹은 그 이상이고 오일은 15l/h의 가스를 통과시키면서 공기나 산소에 노출되어 있다. 몇개의 시험은 촉매재 없이 시행되고 반면에 다른 경우에는 금속 Naphthenates용액이나 금속 철사, 막대나 조각을 사용한다. 철이나 구리는 가장 자주 사용하는 금속이고 다른 것으로는 마그네슘, 알루미늄, 카드미움, 납, 타이타늄 같은 것이 그들 자체의 산화특성을 시험하기 위해 사용된다.

가장 보편적으로 사용하는 시험이 표 1, 2, 3에서

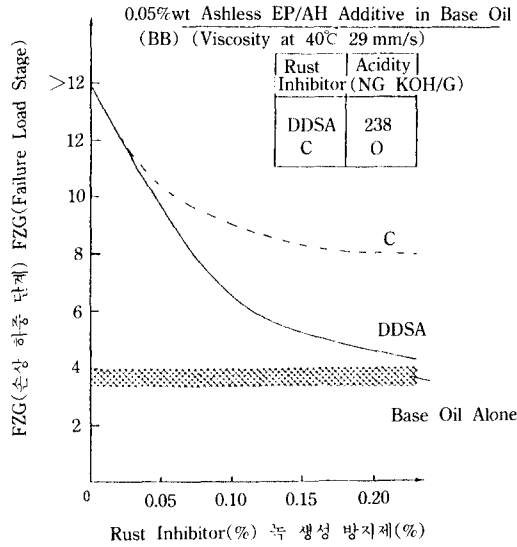


그림 15. EP/AW 첨가제에 대한 FZG 마모 성능에서 녹 생성 방지제의 영향

비교되어 있다. 산업용으로 순환 유압유는 TOST나 RBOT 시험이 일반적으로 채택된다.

**부식시험** : 산화와 부식은 서로 분리할 수 없는 현상이기 때문에 산화 시험에서 촉매재로 사용되는 금속은 부식의 조짐, 변색, 축적물과 무게의 변화가 시험의 결과에서 조사된다. 이 기준들은 예를 들면 FTMS 530.86과 신시네티 Milacron 열 안정성 시험에 의해서 평가되어진다(표 2). 음료수병 시험 방법(ASM 2619)으로 첨가제계는 가수 분해 안정성과 구리 부식성에 대해 동시에 시험된다(표 3). 부식성 평가에서 중요성이 요구되는 시험은 오일에 대해 구리 조각 시험같이 간단한 것이다(표 3). 오일의 부식 경향을 평가하기 위해서 철 막대시험(표 4)이 널리 사용된다.

**엔진오일**

**산화시험** : 최근까지 자동차의 크랭크 오일에 대한 산화 안정성을 평가하는 주요 방법은 점화 엔진 시험에 의한 것이다. 얇은 피막의 산소 흡수시험(TFOUTP)은 그림 16과 같이 개선된 RBOT기구를 사용하여 미국 표준국(NBS)에서 개발되었다. 훌륭한 상호 관련성이 TFOUT 유도시간(Min)과 ASTM 오일 시험 순서 III D 엔진 시험결과(점도 375% 증가시간) 사이에서 얻었다. 그림 17은 TFOUT 자료와 순서(Sequence) III D 엔진 시험 결과와 비교한 것이다. 원래 TFOUT 방법은 III E 엔진 시험 결과를 분간할 수 없다. 이것은

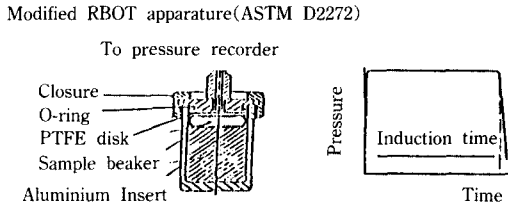


그림 16. 얇은 피막의 산소 흡착 시험. 시험조건 : 1.5g 오일, 60 mg 연료 촉매제, 30 mg 금속 촉매제, 30 mg 물, 내부 압력 620 KPa(90psi) 산소, 시험 온도 160°C, 유도 시간(min)은 시험 오일의 산화 안정성에 대한 측정임

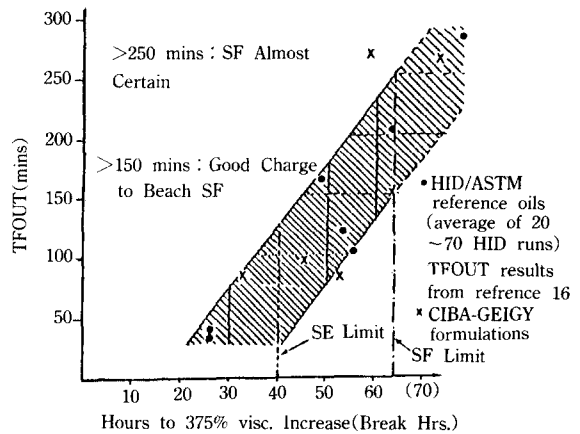


그림 17. 자동차 크랭크 오일에 대한 TFOUT 시험과 순서 III D의 도달 시간

촉매를 낮은 농도로 사용함으로써 가능해졌다. 표 5는 가장 중요한 산화와 엔진오일에서 산화/부식 시험을 요약 정리한 것이다. 점화 불꽃 엔진에서 순서 III D 시험은 전 세계적으로 인정을 받고 있으나 디젤 엔진에서 미국의 표준 절차는 캐터필러 시험 1H2와 1G2 이나 유럽에서는 MWM-B와 PETTER AVB가 아직 보편적으로 사용된다. 오일 점도를 증가시키는 이외에 엔진과 피스톤 청결 정도로써 deposit(축적물) 생성 방지 성능의 직접적인 정도를 나타내 준다(그림 17).

**부식 시험** : 단순한 철 조각(panel) 시험은 철에 대한 엔진 오일의 부식 정도를 평가하기 위해 널리 사용된다(표 4). 몇개의 다른 실험실 부식 시험이나 녹 시험이 보고된 바 있다. 순서 IID 절차는 겨울 조건에서 짧은 거리의 운전을 모방한 방법으로써 부식 평가의 엔진시험으로 받아들여지고 있다(표 5).

표 1. 산화 시험 (I)

Test	Tost	RBOT	CIGRE	Oxidation Charac-	BAADER
	Turbine Oil Stab. Test (ASTM D 943/IP 157 DIN 51 587	Rotary Bomb Oxidation Test (ASTM D2272/IP 229)	Oxidation Stability of Inhibited Mineral Turbine Oils (IP 280)	teristics of EP Lubricating Oils (ASTM D2893/DIN 51586)	(DIN 51 554)
Catalyst	Copper & iron spirals	Copper spiral	Copper & iron naphthenate	None	Copper spiral
Sample size	300 ml/ oil 60 ml/ water	50 g oil 5 g water	40 g oil	300 ml/ oil	60 ml/ oil
Gas	3 l/h O <sub>2</sub>	6.3 bar O <sub>2</sub>	1 l/h O <sub>2</sub>	10 l/h air	air at ambient pressure
Temperature	95°C	150°C	120°C	95°C	95°C
Duration	a) 1000 h b) Life	(see below) (see below)	164 h	312 h	3 days (turbine oils) 28 days (insulating oils)
Rating	a) sludge (mg) TAN increase (mgKOH/g) and Cu+Fe in oil, water & sludge (ppm) b) time (h) to TAN of 2 mgKOH/g	Time (min) to pressure loss of 1.8 bar	TAN increase in oil mgKOH (SO) TAN in water mgKOH/g (SW) sludge, % TOP (total oxidation product) TOP = sludge + 0.321 (SO + SW)	Dviscosity (%) at 100°C (ASTM) at 40°C (DIN) Pentane insoluble	saponificaton no. (mgKOH) for insulating oils in addition sludge dielectric loss factore
Objective	Oxidation Stability of turbine, clrculating and hydraulic oils	Oxidation Stability screening test for lubricants	Oxidation Stability of turbine oils	Oxidation Stability of hydraulic oils (US Steel Spec. 224)	Oxidation Stability of Turbine and Insulating oils

### 응용의 실례

산화방지제, 구리반응 억제제와 부식 억제제의 종류와 첨가하는 농도는 사용하려는 용도에 맞도록 주의깊게 선택하여야 한다. 또 기유의 품질과 함께 섞이는 다른 첨가제도 고려할 필요가 있다. 터빈, 순환유, 유압유 같은 산업유 오일의 경우 세가지 재 없는 첨가제 모두가 사용된다. 그러나 자동차에 사용하기 위해서 금속을 포함한 화합물(금속 착 화합물) 즉 내마모 첨가제로는 Zn-DTP, 산화안정제, 금속 반응 억제제, 금속 슬퍼산과 부식 억제 및 청정제로써 페놀

계통이 지배적으로 사용된다. 가끔 자동적으로 첨가되는 양이 SF급에 충분치 못해 부가적으로 재 없는 산화방지제로 더 많이 요구하게 된다. 몇가지 산업용 오일과 엔진 시험의 결과가 이들 재 없는 억제제의 이용을 보여주기 위해 제시되어 있다.

### 산업유의 내 산화성 시험

**TOST 결과 :** TOST 같은 장기간 동안의 오일 시험에서는 기유의 성분이 매우 중요하다. 유험과 방향족 탄소의 성분(CA 값, IR로 결정)은 안정제 선정에서



표 2. 산화 시험 (II)

Test	PNEUROP (DIN 51353, Pt 1) (DIN 51352, Pt 2) (IP 48)		ISOT Indiana Stirring Oxidation Test (JIS K2514)	
	Catalyst	none	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	none
Sample size	40 ml/ oil	40 ml/ oil	40 ml/ oil	250 ml/
Gas	15 l/h air	15 l/h air	15 l/h air	10 l/h air
Temperature	200°C	200°C	200°C	165.5°C
Duration	2×6 h (with 12-18 h rest time)		hours to TAN 0.4 mgKOH/g	
Rating	carbon residue increase, CCR (%)	carbon residue CCR (%)	.Ramsbottom carbon residue .Diviscosity (%)	.time (h). sludge (mg) .viscosity (%) .TAN (mgKOH/g)
Objective	Oxidation stability of compressor lubricants		oxidation stability of auto- motive crankcase lubricants	

첫 기준으로 삼을수 있다(그림 18). 정제를 많이한 기유는 좌표의 원점 근처에 놓이게 된다(낮은 CA와 유황의 함유량). 점도 효과는 그림 7에서 보여준다. 매우 낮거나 매우 높은 점도의 오일이 산화되기 쉽다. 22와 46 사이의 VG를 갖는 것은 처음부터 가장 우수한 안정성을 갖고 있다. 산화방지제, 내 산화제와 구리 반응 감소제의 영향은 TOST 결과로써 근본적인 효과를 얻는다. 만약 정상적으로 억제되지 않은 기유(XE 5. CA=10.5%) 황 0.32%와 40°C 점도가 29.4 mm<sup>2</sup>/s)가 산화된다면 2mg KOH/g 오일의 최대 산가는 50~200시간 후에 도달될 것이다(TOST 수명을 시간으로 정의). DDSAE를 0.05%wt 정도 조금 첨가하면 이 한계는 1000시간 후에도 도달되지 못한다. AO-P를 0.25%wt를 마찬가지로 첨가하면 TOST 수명은 2000시간까지 극적인 증가를 가져온다.

CA/유황의 도표에서 TOST 수명의 매우 단순한 표시(그림 19)는 각각을 0.25%wt의 농도에서 두개의 액체인 재가 없는 산화방지제의 서로 다른 반응 양상을 보여준다(0.05% DDSAE 포함). 페놀계 산화방지제의 가장 강한 반응은 유황값이 0.1% 이하를 갖는 기유에서 생기고 반면에 방향족 산화방지제 AO-A의 경우는 S=0.15~0.75%와 CA=4~10%의 경계 구역에서 잘 반응하고 있다.

그림 20에서 세가지의 예는 OA-A와 AO-D가 혼합하고 총 산화방지 처리수준을 0.25%wt로 유지하면 어떤 경우에 TOST 수명이 상당히 증대됨을 보여준다. XT 5(3500시간)과 XM2(4000시간)에서 AO-A를 0.25

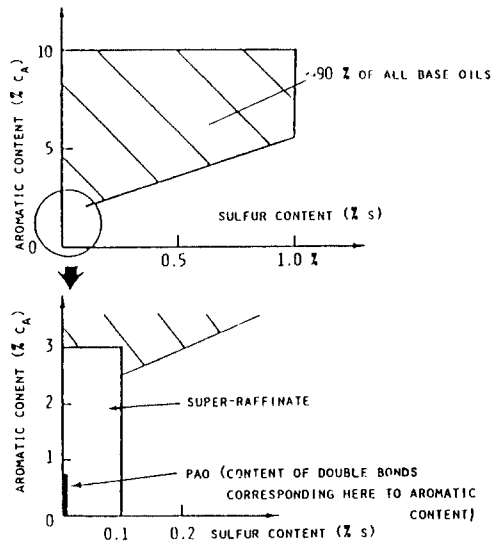

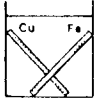
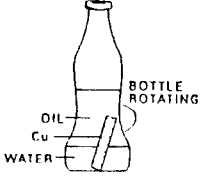
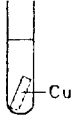


그림 18. 방향족과 유황 도표에서 기유의 분포

%wt로한 매우 높은 기준 값에서는 산화방지제를 혼합 사용함으로써 약 300~500시간 증가시킬 수 있다. 그러나 XE 5의 오일에서 아민계 산화방지제의 의계에 도달하면 (그림 19) 혼합 산화방지제의 사용으로 개선된다는 것은 불가능하다.

사용되는 기유는 정제되는 조건의 변경 등 성분이 변하는 경우에 일반적으로 페놀익/아민 산화방지제 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 서로 다른 오일에서 가장 좋은 산화방지제의 반응은 약간의 2차 산화방지제를 같이 작용시킬 때 일어난다(총산화방지제

표 3. 산화-부식 시험

	FTMS 5308.6	Cincinnati Milacron Heat Test	ASTM D2619 (Beverage bottle or CocaCola test)	ASTM D130 IP 154 DIN 51 811
Specimen	Connected metal coupons (steel, Cu, Cd*, Al, Mg)	Cu and steel rods (contacting each other)	copper strip	copper strip
Fluid	100 ml/ oil to be tested	200 ml/ oil to be tested	75 g oil and 25 g water	30 ml/ fluid
Gas	3 or 5 l/h air (0,opl.)	-	-	-
Temp.	eg 100°C or higher (120°C hydraulic oils 175°C gas turb. oils)	135°C	93°C	100 or 120°C
Duration	64-100 or 164 h	168 h	48 h	3 or 24 h
Rating	metal coupons: weight loss oil: Δ acid number, Δ viscosity, & sludge	copper and steel rods - sludge deposit -metal loss -appearance rating (1 best 10 worst) oil: -mg sludge formed/100 ml/ -TAN -viscosity	insoluble Δ viscosity Δ TAN oil Δ TAN water Δ weight copper Cu appearance	appearance of Cu strip 1a (best) to 4c (worst)
				
Objective	corrosiveness and oxidation stability of mineral oils and synlubes	thermal and oxidative stability, corrosiveness to copper & steel	hydrolytic stability and copper corrosion	corrosiveness to copper of fuels and lubricating oils


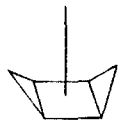
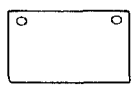
농도의 20% 정도).

TOST에서 상당한 개선은 액체 구리의 반응 억제제 LTA가 산화방지제/녹 방지제의 제조에서 첨가될 때 얻어진다. 이것의 한 예로써 XE I 기유를 사용한 그림 21에서 분명히 나타난다. BHT의 0.75 %wt 가량까지 높은 농도로 하였을때 TOST 수명은 1500시간 가량이었다. 이 성능을 얻는데 AO-P만의 경우 0.25 %wt 가량이 요구된다. 그러나 AO-P에 0.03%의 LTA를 첨가하면 TOST수명은 두배가 된다.

산화방지제 TFOUT와 엔진 시험

TFOUT결과 : 실험실 벤치 시험으로 여러가지 상품화 된 것과 실험적인 산화 방지제를 여러 내연기관 크랭크 오일과 실험하였다. 여러 분자구조를 갖는 방향족 아민은 다양한 반응을 그림 22와 같이 보여주었다. AO-A는 구조적으로 비슷한 다른 것에 비하여 넓은 농도범위에서 매우 우수한 성능을 보여주었지만 최적 화합물은 아니었다. 전형적으로 영향을 주는 인자도 분자량 분포 즉, 질소함량과 NH의 일부가 감추어진 스테아릭 같은 분자량을 포함한다. 가솔린과

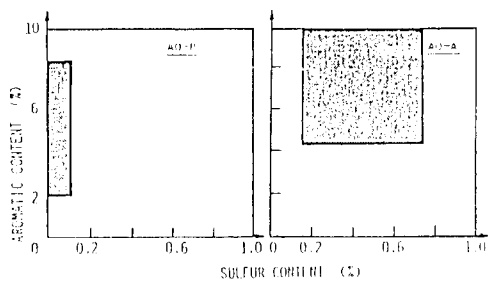
표 4. 철의 부식 시험 (오일)

	IP 135 ASTM 665 A	DIN 51585 B	FTM 5315 DIN 51355 A	B	DIN 51357	DIN 51358	DIN 51359 FTM 5310 ASTM D 1748
Specimen	polished steel spindle		steel panel		steel panel	steel panel	steel panel
Oil	300 m/		200 m/		≈ 500 m/	≈ 500 m/	≈ 500 m/
Water	30 m/ dist. water	30 m/ syn. sea water	5 m/	3 × 5 m/	HBr acid	≈ 500 m/ synth. sea water	air (100% humid)
Temp.	60°C		80°C 1. 130°C 2. 130°C 3. 80°C		room temp.	room temp.	50°C
Duration	24 h		4 h	1. 8 h 2. 8 h 3. 4 h	1. 1s HBr 2. 12 times in oil (total time 1 min) 3. 4 h in air	1. 1 min in oil 2. 20 h in air 3. 20 h in synth. sea water	1. 1 min in oil 2. 2 h in air 3. humidity cabinet (time varies, norm 200 h) rusting steel panel
Rating	rusting steel specimen 0 (no corrosion) . . 3 (severe corr)		rusting steel panel 0 (no corrosion) . . 4 (severe corr)		rusting steel panel 0 (no corrosion) . . 4 (severe corr)	rusting steel panel 0* (no corrosion) .* .* .* 4 (severe corr)	rusting steel panel 0* .* .* .* 4* (severe corr) pass/fail 4 dots or 1 dot > 1 mm)**
					←		→
Objective	rust preventing charact. steam turb. hydro. oils		corr preventing properties gear oils		HBr dip test acid neutraliz. capacity (over base engine oils)	sea w. dip test corr inhibiting properties, engine oils	thin film corr. inhibition

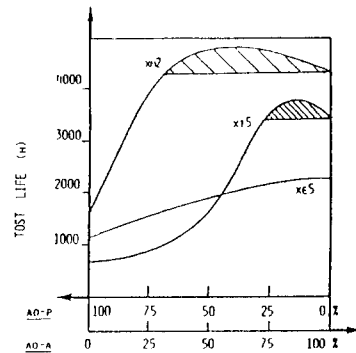
\*DIN \*\*ASTM + FTM

표 5. 엔진 오일의 산화 부식 시험

Test designation	MWM-B		Caterpillar		Oxidation		Oxidation/corrosion		Corrosion
	Caterpillar	1 G2	Caterpillar	1 H2	III D	Petter	Labeco L	Sequence	
Test method	DIN 51361	STP 509A	STP 509A	STP 509A	Stp 315H	CEC L-2-A-78	STP 509A	STP 315H	
Engine type	single cyl. diesel diesel supercharged	single cyl. diesel supercharged	single cyl. diesel supercharged	single cyl. diesel supercharged	V8 gasoline gasoline	single cyl. gasoline	single cyl. gasoline	V8 gasoline	
Swept volume (l)	0.85	2.2	2.2	2.2	5.7	0.47	0.7	5.7	
Speed (l/min)	2200 1800	1800	3000	1500	3150	1500(3600*)			
Load (KW)	ca. 11	31	25	75	ca. 2.2	3.7	19(75*)		
Oil temp. (°C)	110	96	82	150	137.5	143	49(93*)		
Coolant temp. (°)	110	88	71	118	148	93	43(127*)		
Fuel	1% S 0.4% S	0.4% S	-	0.4 Pb/l	0.8 ml/ Pb/l	-			
Test duration (h)	50	480	480	64	36	40	32		
Oil change or make-up	none	oil change after 120 h	none	oil make-up every 8 h	none	every 10 h			
Evaluation	piston cleanliness	piston cleanliness	viscosity cleanliness	viscosity cleanliness	engine cleanliness, valve train wear	engine piston cleanliness, bearing corrosion	Engine rust cleanliness bearing corrosion		



Shaded region: TOST life > 2000 h  
 A-P = liquid hindered phenol  
 AO-A = liquid aromatic amine



SHADED REGION : SYNERGY OCCURS  
 AO-P = LIQUID HINDERED PHENOL  
 AO-A = LIQUID AROMATIC AMINE  
 TOTAL CONC. OF AO = 0.25 % WT/WT

BASE OIL	%A (Z)	%A (X)
xH2	9	0.64
x15	8	0.25
x65	10.5	0.32

그림 19. 방향족과 유황 함량의 변화에서 산화방지제의 수명

그림 20. 페놀과 방향족 아민의 혼합에서 TOST 수명 결과

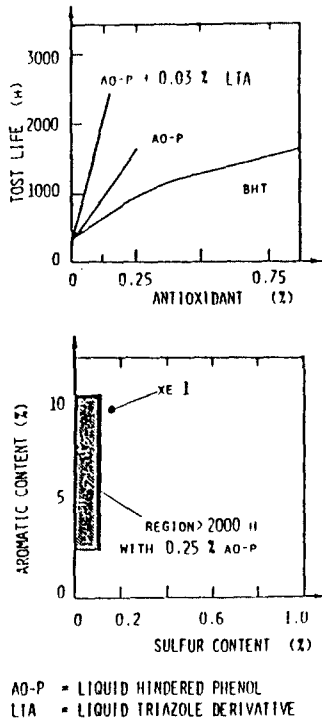


그림 21. 기유 XE1에서 구리 반응 억제제에 대한 TOST 수명의 향상

디젤 엔진의 성능을 비교하기 위하여 SF/CD급에서는 AO-A를 AO-P와 혼합하여 사용하도록 추천하고 있다. 순서 III D 결과(가솔린 엔진시험) SD/CC급 성능 수준에 도달하기 위한 첨가제에서 5.0%wt의 농도로 엔진시험하였다. 이것은 제조된 크랭크 오일에서 Zn의 함량이 약 0.1%wt 포함하도록 1차 및 2차 알킬 Zn-DTP를 포함한다. 연구에 사용된 기유는 CA=0.045%, S=0.4%의 특성을 갖는다.

순서 III D 시험에서 SAE 10W-30 오일이 적당한 점도 지수 향상제를 포함하고 시험되었다.

그림 23은 기유에 따른 점도 증가를 보여준다. 0.5% AO-A를 첨가하면 손상 시간은 약 50시간 이상이 연장된다. 피스톤 링과 피스톤 하부의 조사에서 아민계 산화방지제를 추가해서 사용하는 잇점을 보여준다. AO-A가 첨가제들과 상호 작용을 하므로 성능은 SD 급에서 API의 SF급으로 향상되었다. MWM-B결과(디젤 엔진 시험) 피스톤링 등에서 상당한 개선은 디젤 엔진오일 제조에서 재없는 산화방지제를 넣으므로 이루어질 수 있었다(그림 24). 상당한 정도의 복합작용이 AO-P와 AO-A를 혼합하여 사용할 때 발견되었다.

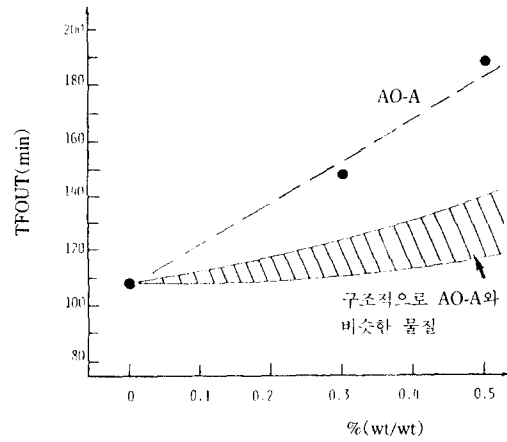


그림 22. 인을 0.08% 함유하고 있는 자동차의 윤활 유에서 TFOUT와 방향족 아민과의 반응

### 개발경향

점점 작아지는 동력장치는 피할 수 없이 오일이 높은 온도 구역으로 이동해 간다. 예를 들면 이동 유압 장치에서 무게 감소의 요구는 오일 냉각 장치의 제거나 크기의 감소를 유도한다. 결과적으로 산화 능력의 증가를 윤활 오일에 강요하게 된다. 60°C 이상의 온도에서 매 10°C 상승에 따라 산화율은 2배로 늘어난다.

그러한 설계에 의해 산화방지제의 농도는 점점 더 증가한다. 산화방지제에 관해서 뿐 아니라 휘발성이 너무 낮지 않도록 확인하는데 주의를 하여야 한다. 몇가지 첨가제에 관한 전형적인 열 중량계 해석(TGA) 곡선을 그림 25에서 보여주고 있다.

### 자동차 크랭크 오일

배기가스의 규제와 낮은 농도의 인을 포함한 (P, 0.8%) 오일로 가려는 움직임이 첨가제 제조에서 강요되고 있다. 열 안정성과 성능을 높이기 위해서 재가 없는 산화방지제가 더 많이 사용되고 있다. 최근에 오일 여과기와 오일 통로에서 슬러지와 끈적이는 래커 생성에 관한 관심이 증가되고 있다. 가능한 중요한 인자는 가솔린 품질과 NO<sub>x</sub>가 오일의 퇴화와 운전조건에 영향을 준다. 축적물을 형성하는 한 방법 dl NO<sub>x</sub>와 질산염 에스테르(RONO<sub>2</sub>)나 질산화합물(RNO<sub>2</sub>)를 생성하는 알킬 래디칼 R을 발생한다. 그들은 더 나아가서 바니쉬나 래커로 되는 오래된과 알콜을 형성할 수 있도록 분해시킬 수 있다. 이러한 결과도 더 활발한

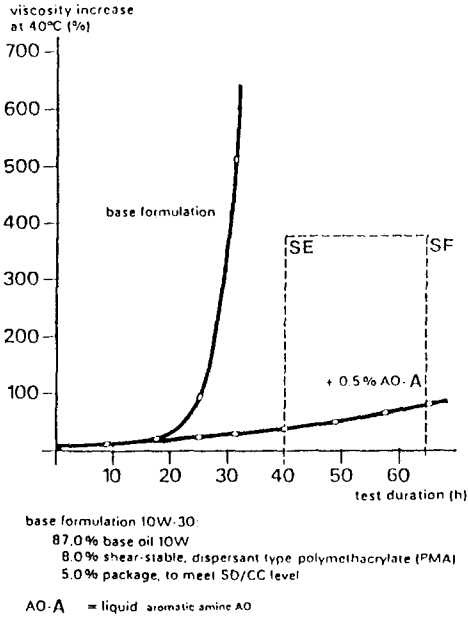


그림 23. 순서 III D 시험에서 방향족 아민의 성능 점도의 증가 시험시간(h)

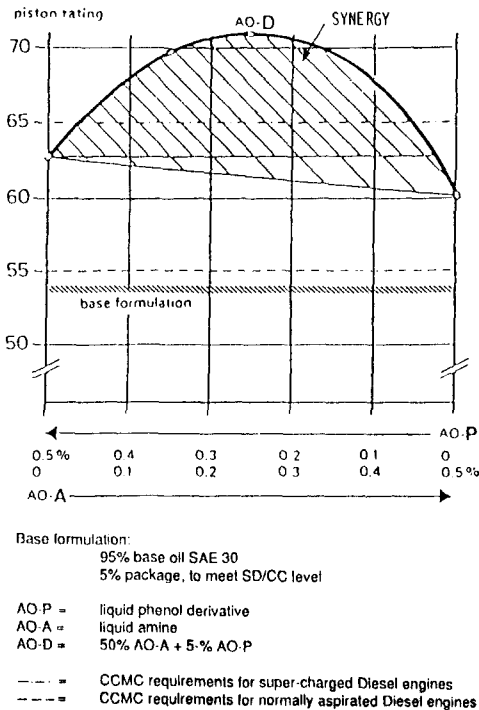


그림 24. 디젤 엔진 MWM-B 시험에서 피스톤 링의 등급에 대한 산화 방지제의 영향

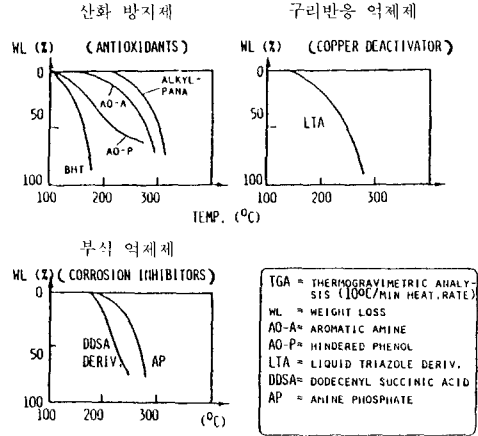


그림 25. 재가 생기지 않는 억제제들의 TGA 곡선

열 안정성을 갖는 산화방지제나 화합물이 요구된다. 오일 자원을 절약하고 자동차 운영비를 감소시키기 위하여 오일교환주기를 연장시키는데 일반적인 관심이 집중되고 있다. 이것은 오일에서 인의 함량을 낮추려는 경향으로 움직이기 때문에 기술적으로 곤란할지 모른다. 이런 경향은 부분적으로 Zn-DTP를 대체시킬 수 있는 P가 없는 EP/내마모 첨가제의 개발을 촉진시킬 것이다.

### 참 고 문 헌

- Colclough, T., Ind. and Eng. Chem. Research, 26, 1987.
- Bolland, J.L., and Gee, G., "Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials", Trans. Faraday Soc., 42, 236 and 244, 1946.
- Schwarzenbach, K., "Antioxidantien" in Taschenbuch der Kunststoff-Additive, eds. Gächter, R., and Müller, H., Carl Hanser Verlag München, Wien, 1979.
- Walters, D.K., "Lubricant Additives-Current Technology and Future Trends", paper given at Chemicals for Lubricants and Funct. Fluids Symp. London, 8 Nov. 1979.
- Schilling, G.J., and Bright, G.S., "Lubricant Additives", Lubrication, 63, No.2, 1977.
- Brandt, H.C.A., Purmer, P.D. Wajer, T.A.J.W. and Zeelenberg, A.P., "Chemie in de motor", Chemisch Weekblad, October, 1979.
- Vijh, A.K., "Electrochemical Mechanisms of the Dissolution of Metals and the Concomitant Oxidation of

- Lubricating Oils under High Temperature Friction Conditions", *Wear*, 104, 151, 1985.
8. Ford, J.F., "Lubricating Oil Additives: A Chemist's Eye View", *J. Inst. Petrol* 54, 198 1968.
  9. Korcek, S., Mahoney, L.R., Johnson, M.D., and Hoffman, S., "Antioxidant Decay in Engine Oils during Laboratory Tests and Long Drain Interval Service", SAE Paper 780955, 1978.
  10. Bowman, D.F., Middleton, B.S., and Ingold, K.U., "The Oxidation of N-Penyl-2-naphthylamine with Peroxyradicals", *J. Org. Chem.*, 34, 3456 1969.
  11. Walker, R., "Benzotriazole as a Corrosion Inhibitor for Immersed Copper", *Corrosion*, 29, 290 1973.
  12. Müller, H., "Metalldeaktivatoren" in Taschenbuch der Kunststoff-Additive Eds. Gächter, R., and Müller, H., Carl Hanser Verlag München, Wien, 1979.
  13. Chadwick, D., and Hashemi, T., "Electron Spectroscopy of Corrosion Inhibitors: Surface Films Formed by MBT and MBIA on Copper", *Surface Science*, 89, 649 1979.
  14. Lewis, G., and Fox, P.G., "The Thickness of Thin Surface Films Determined by Photo-Electron Spectroscopy", *Corrosion Science*, 18, 645 1978.
  15. Fox, P.G., Lewis, G., and Boden, B.J., "Some Chemical Aspects of the Corrosion Inhibition of Copper Benzotriazole", *Corrosion Science*, 19, 457 1979.
  16. Olszewski, W.F., and Neiswender, D.D., "Development of a Rear Axle Lubricant", SAE Paper 760326, 1976.
  17. Ku, C.S. and Hsu, S.M., "A Thin Film Oxygen Uptake Test for the Evaluation of Automotive Crankcase Oil", *Lubrication Engineering*, 40, 75 1984.
  18. Hsu, S.M., "Review of Laboratory Bench Tests in Assessing the Performance of Automotive Crankcase Oils", *Lubrication Engineering*, 37, 722 1981.
  19. Spindt, R.S., Wolfe, C.L., and Stevens, D.R., "Nitrogen Oxides, Combustion and Engine Deposits", SAE Transactions, 64, 797 1956.
  20. Dotterer, G.O., and Hellmuth, W.W., "Differential Infrared Analysis of Engine Oil Chemistry in Sequence V Tests, Road Tests, and other Laboratory Engine Tests", *Lubrication Engineering*, 41, 89 1985.
  21. Affleck, W.S., Bonnenfant, M., Fish, A., and Reglitsky, A., "Performance Requirement Trends for Engine Oils", CEC Symp., Wolfsburg, Paper EL7, 137 1985.