

엔진유의 soot 분산 특성(제 1 보)

(Soot dispersancy of engine oils)

문우식, 권완섭, 이종훈

(주)유공 대덕기술원 윤활유 연구실

1. 서론

환경문제가 사회적 문제로 부각됨에 자동차 배기 가스에 대한 규제가 강화되고 있고 특히 자동차 매연의 많은 부분을 차지하는 디젤차량에 대한 배기 가스 저감이 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 배기 가스 규제에 대응하기 위하여 엔진의 여러 부위에 대한 설계변경이 이루어지고 있다. 설계변경의 대표적인 예로는 피스톤 탑링(top piston ring)의 위치를 현재보다 위로 한다는가 피스톤과 라이너 사이의 간극을 줄이고 연소 분사 시기를 늦추는 것 등이 있으며, 이외에도 배기ガス를 재순환시키는 EGR을 채용함으로써 공배 배출을 억제하기도 한다[1-3].

전술한 설계변경들로 인하여 엔진은 환경 규제의 대표적인 예인 PM, CO와 질소 산화물의 배출을 억제할 수 있으나, 엔진유에 있어서는 더욱 가혹한 조건에서 운전되도록 하는 문제를 가지고 있다. 피스톤 탑링의 위치가 이전보다 7mm 위에 위치하거나 EGR 채용시 엔진유중의 soot의 함량은 각각 10 배 이상 증가한다[1,3]. 또한 연료 분사 시간을 늦춤으로서 6 배 이상의 soot 가 엔진유에 존재하게 된다는 보고도 있다[3].

최근에는 엔진유의 소모량 감소와 사용 기간의 장기화로 인하여 엔진유중에 입자들의 축적이 증가되어 엔진유의 정상적인 작용을 방해할 가능성이 크게 되었다. 엔진의 윤활에서 soot 영향에 대하여 많은 연구가 진행되어 왔으며 soot에 의하여 발생하는 대표적인 문제들로는 다음과 같은 것이 있는 것으로 알려져 있다.

- 1) soot 입자에 의한 오일의 점도 증가
- 2) soot의 어브레이시브한 특성에 기인한 마모량의 증가
- 3) soot에 의한 필터의 막힘 현상

이러한 문제들은 soot의 뭉침(agglomeration)과 밀접한 관련이 있으며[3,4] 이를 최소화 하고 환

경 규제에 대응하기 위해서는 현재보다 soot 분산성이 향상된 엔진유의 개발이 필요하다.

본 보고에서는 기유과 첨가제를 변화시켜 가면서 이들이 엔진유의 분산 특성에 어떠한 영향을 주는지에 관한 연구 결과를 소개하고자 한다.

2. 실험

2.1 윤활기유 및 엔진유

본 연구에서 사용된 윤활유는 모두 9종이며 이중 3종은 윤활유에 첨가제가 전혀 들어 있지 않은 윤활 기유만으로 실험을 하였다. 본 실험에 사용된 기유는 각각 용제 추출의 방법으로 제조된 광유계 기유(이하 용제추출기유, BO1), 수소분해화 공정 결과 만들어진 VHVI 기유(BO2), 그리고 순수한 합성유인 PAO(poly alpha olefin, BO3)를 사용하였으며 100°C에서의 점도가 5에서 6 cSt 사이의 값을 나타내는 것을 선정하였다. 이 정도의 100°C 점도값을 가지는 기유는 디젤 엔진유의 기유로 많이 사용되고 있다.

윤활유의 성질은 기유 자체만의 성질로 특징지어지는 것이 아니라 첨가제와의 상호 관계로 상승 효과가 있을 수도 있고 반대의 경우도 있을 수 있으므로 첨가제와의 상호관계를 살펴보는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서 사용된 엔진유 6종은 기유 및 첨가제가 다른 실제 엔진에서 사용이 가능한 디젤 엔진유이다. 시료 1(EGO1)은 용제추출 기유로 만든 10W/30 제품이고 시료 2(EGO2)는 시료 1에 산화 방지제를 더 첨가한 것이며 시료 3(EGO3)은 VHVI 기유로 제조된 10W/30 제품이고 시료 4와 5(EGO4, EGO5)는 시료 3에 각각 산화방지제, 산화방지제와 분산제를 추가로 투여한 것이고, 시료 6(EGO6)은 다른 D.I. package를 사용하여 API CG-4 급에 해당하는 엔진오일이다. 9종의 시험 오일에 대한 구성과 기본 물성을 표 1과 2에 나타내었다.

표 1 시료유의 구성

| 시료 | 기유 | D.I | VII | 산화 방지제 | 분산제 |
|------|------------|----------|-----|-----------|-----|
| BO1 | 용제추출 기유 | | | | |
| BO2 | VHVI 기유 | | | | |
| BO3 | PAO | | | | |
| EGO1 | 용제추출 기유 | CF-4 | O | | |
| EGO2 | 용제추출 기유 | CF-4 | O | O | |
| EGO3 | VHVI 기유 | CF-4 | O | | |
| EGO4 | VHVI 기유 | CF-4 | O | O | |
| EGO5 | VHVI 기유 | CF-4 | O | O | O |
| EGO6 | VHVI 기유 | CG- 4 | O | | |

2.2 시험 방법

2.1.1 기유에 대한 실험

첨가제가 들어 있지 않은 기유의 경우 각각 soot의 함량이 3.8, 1.9, 0.95, 0.48wt%인 시료를 만들어 100°C 점도를 측정하였다. 각 시험 오일은 3.8wt%의 soot를 함유한 기유를 이용 50%씩 희석시켜 제조하였다. 기유에 soot를 일정량 첨가한 후 초음파로 가진하여 충분히 섞은 후 다음 단계의 시료를 만들고 점도를 측정하였다.

표 2

| 시료 | 40 점도, cSt | 100 점도, cSt | 점도지수 |
|------|---------------|----------------|------|
| BO1 | 30.51 | 5.25 | 103 |
| BO2 | 34.56 | 6.01 | 123 |
| BO3 | 30.24 | 5.85 | 140 |
| EGO1 | 69.24 | 10.35 | 135 |
| EGO2 | 68.57 | 10.31 | 136 |
| EGO3 | 70.44 | 11.01 | 147 |
| EGO4 | 70.50 | 10.97 | 146 |
| EGO5 | 71.55 | 11.13 | 147 |
| EGO6 | 75.86 | 11.57 | 146 |

2.2.2 엔진유에 대한 실험

실제 엔진에서는 엔진유에 soot가 들어오는 동안 신유의 물성을 유지하는 것이 아니라 산화와 열화 및 고전단에 의한 점도 지수 향상제의 파괴가 동시에 일어 나게 된다. 본 연구에서는 디젤엔진유의 경우 soot의 분산성 실험을 산화안정도 실험(ISOT, Indiana stirrer oxidation test)과 병행하여 실시하여 산화 및 열화에 의하여 오일의 특성이 바뀔때 soot 분산 성능에 어떠한 영향을 미치는 가를 살펴 보았다. 산화안정도 실험에서는 시험유 250g과 1 % Fe-naphtha 1g을 혼합한 후 165°C에서 교반 날개를 1200 rpm으로 회전시키며 계속 해서 섞어 주었다. 각 시료 채취 주기마다 약 50 ml의 시료를 채취하였다. 산화안정도 실험을 실시하면서 72, 144, 188, 216 시간이 되는 시점에 오일 샘플을 채취하여 soot의 함량이 3.8 wt%가 되는 엔진유를 만든후 점도를 측정하였다.

2.3 soot 채집

실험에 사용된 soot는 실제 디젤 엔진의 배기구에서 채집하여 사용하였다. 황 함량이 0.15%인 경유를 연료유로 사용한 D2366 엔진에서 Seoul 10 mode로 운전 시킨 상황에서 나오는 soot를 trap을 사용하여 채집하였다. D2366 엔진은 배기량이 11051 cc이고 6 기통이며 2200 rpm에서 최대 출력 230 ps인 엔진이다. Seoul 10 mode는 가속과 감속이 계속 반복되어 soot를 생성시키기 쉬운 모드이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 윤활기유 자체만의 실험으로 기유의 성질이 soot 분산 특성에 어떠한 영향을 미치는 가를 살펴 보았으며 각 첨가제의 영향도 살펴 보아 기유 및 첨가제간의 상호관계가 soot 분산 특성에 어떠한 영향을 미치는 가를 살펴보았다.

Fig.1은 첨가제의 추가 투여 없이 기유에만 soot를 첨가한 경우의 점도를 보여주고 있다. soot의 첨가량을 달리 해 가면서 그 영향을 관찰하였다. soot의 함량이 적은 경우에는 비슷한 값을 나타내었으나 soot의 함량이 증가할수록 기유 자체만의 점증(粘增) 특성의 차이가 나타났다.

다. 점도 증가율은 분산제가 들어 있는 엔진유에 비하여 매우 큰 값을 나타내었으며 특히 3.8%의 soot를 함유하고 있는 경우에는 기유 자체만으로는 충분히 soot를 분산 시키지 못하여 점도 측정시 tube가 막히는 현상이 나타났다. 고급기유 일수록

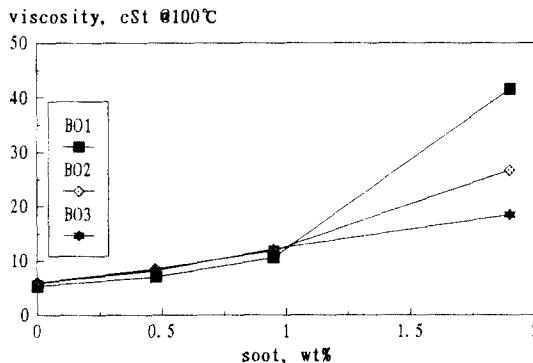


Fig. 1 oil thickening by soot addition into base oils

기유의 점증 특성이 좋게 나타났다. 기유 만의 특성으로 실제 엔진유에 들어 갔을 경우 점증 특성이 개선 된다고 말할수는 없으나 적절한 첨가제의 선정으로 그 영향을 부각시킨다면 VHVI 기유나 PAO 기유를 사용하였을 경우의 soot 분산 성능 또한 우수한 기유를 제조하는 것이 가능할 것으로 생각된다. 이는 이러한 고급 기유들의 우수한 열화, 산화 안정성과 더불어 더욱 이들 기유들의 사용을 선호하는 이유가 될 것으로 생각된다. 본 연구에서 사용된 엔진유의 경우 첨가제로 인하여 3.8wt%의 soot가 함유된 경우에도 점도 증가는 약 20% 정도로 기유와 비교하여 매우 작은 값을 나타낸다.

Fig.2 는 산화안정성실험(ISOT)에서의 실험 시간에 따른 점도 변화를 나타낸다. CF-4 급 첨가제와 VHVI 기유를 사용한 EGO3, EGO4, EGO5는 216시간 시험 종료시까지 점도의 변화가 거의 없으나, 용제 추출 기유를 사용한 EGO1, EGO2는 열화 시간에 비례하여 점도가 점점 증가되어 종료시에는 각각 22%, 28% 정도까지 증가된다. 또한, CG-4 급 첨가제와 VHVI 기유를 배합한 EGO6의 경우 200시간 까지는 엔진유의 산화가 억제되어 점도가 오히려 약간 감소되나 이후 급격히 증가되는 경향을 가진다. 초기의 점도 감소는 점도지수 향상제, 분산제등 고분자 첨가제의 thermal degradation에 기인한 것이다. thermal

degradation은 산화의 초기 단계로서 화학적으로 불안정한 구조를 가지고 있는 모든 화합물에서 다양하게 발생한다. thermal degradation의 초기단계는 가지를 가지고 있는 tertiary carbon이나 secondary carbon에서 가지가 열과 촉매에 의한 radical 반응에 의하여 분리되는 것인데 이로 인해 점도가 감소하는 것이다.

viscosity, cSt @40°C

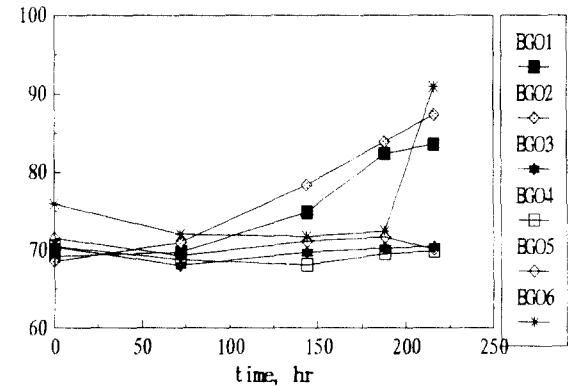


Fig. 2 viscosity after ISOT

점도는 감소하다가 다시 엔진유의 산화의 진행에 따라 다시 증가하게 된다. 따라서 시료 EGO1, EGO2, EGO6은 빨리 산화되고 있음을 알 수 있다. 이는 용제 추출 기유를 사용한 경우 산화방지제가 작용하지 못하고 도리어 점도 증가를 촉진시키고 있음을 알 수 있다. 반면 VHVI 기유를 사용한 경우(EGO3)에는 산화방지제인 ZnDDP를 추가로 투여한 경우(EGO4)가 더 좋은 초기 점도 감소 및 이후 점도 증가에 대한 억제효과를 갖는다.

Fig. 3는 열화된 엔진유에 soot를 3.8wt% 투여한 후의 점도를. Fig4에는 soot 투여에 의한 점도 증가량을 나타내고 있다. 광유계 기유를 사용한 EGO1, EGO2와 VHVI 기유를 사용한 엔진유중 EGO3의 경우, 점도가 열화 시간에 비례하여 증가되어 216시간 시험 종료 후에는 신유 대비 60%에서 80%의 증가를 나타낸다. CG-4 급 첨가제를 사용한 EGO6는 216시간 이후 soot 분산 특성이 급격히 저하되고 있다. 반면 VHVI 기유를 사용하고 산화 방지제를 첨가한 EGO4와 EGO5는 72시간 이후부터 시험 종료시까지 점도 증가가 억제되고 있다. Fig.4 에도 나타낸 바와 같이 VHVI 기유에 산화 방지제를 첨가한

엔진유 들은 시험 종료시에도 우수한 soot 분산 특성을 유지하고 있다.

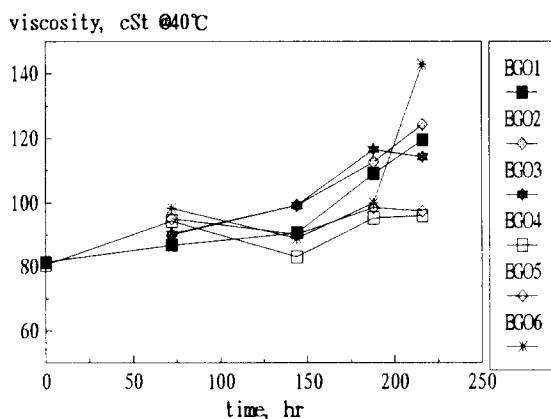


Fig. 3 viscosity of soot added engine oils

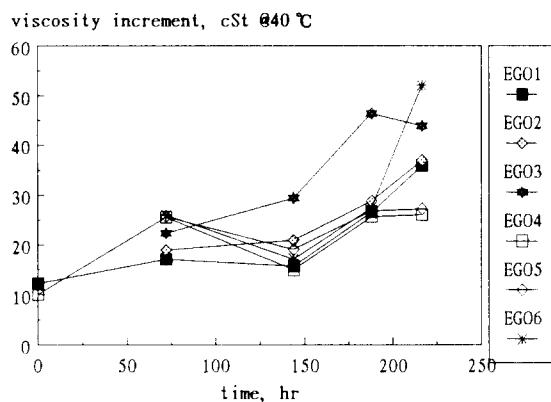


Fig. 4 viscosity increase by soot addition

특히 216시간 경과한 후의 용제 추출 기유를 사용한 엔진유는 soot 분산 성능이 매우 떨어져서 점도를 측정하기가 곤란하였다. 용제 추출 기유를 사용한 경우에는 ZnDDP 가 효과를 발휘하지 못하나 VHVI 기유를 사용한 경우는 그 성능 향상을 볼수 있었다. 분산제를 따로 투여한 EGO5의 경우는 투여하지 않은 EGO4에 비하여 우수한 성능을 발휘하지는 못하였다.

처음에는 광유계 기유를 사용한 오일이 우수한 성능을 나타내나 시간의 경과에 따라 VHVI 기유와 산화방지제를 첨가한 오일이 더욱더 우

수한 성능을 나타낸다. 그러나 VHVI 기유를 사용하였다 하더라도 산화방지제가 첨가되지 않은 경우는 soot 분산성에는 우수한 성능을 보이지는 않는다. 따라서 산화 방지제는 기유의 종류에 따라 soot 분산성에도 서로 다른 영향을 미침을 알 수 있다.

4. 결론

기유의 soot 분산 성능 실험과 엔진유의 산화 및 분산성 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 윤활기유는 soot의 분산 성능에 매우 큰 영향을 미치며 고급 기유일수록 soot의 함량이 클수록 우수한 성능을 보인다.
- 2) VHVI 기유는 산화 시험 시간이 경과할수록 광유계 기유보다 우수한 산화안정성을 나타낸다.
- 3) 산화방지제는 산화방지뿐 아니라 분산성에도 영향을 미친다.
- 4) 광유계 기유를 사용한 경우 ZnDDP는 산화방지 및 분산성을 향상 시키지 못하나 VHVI 기유에 ZnDDP를 투여한 경우에는 산화방지효과와 분산성능을 향상시킨다.

참고문헌

1. T. Miyaji, H. Taya, Y. Tamoto, "The Influence of Diesel soot in oil on viscosity increase," Proceedings of the International Tribology Conference, Yokohama, 1995, pp. 823-828
2. J. chai, M. Desing, "Diesel Engine Oil Requirements in Asia-Pacific," Fuels & Lubes International, Feb. 1996, pp. 7-9
3. "Soot Accumulation in Diesel Engine oils: A Review of Reports from Japan and Singapore," Fuels & Lubes International, Jan. 1996, pp. 10-11
4. R. Lee, W. Willis, "Effects of Diesel Oil Formulation on Soot Related Oil Thickening, Wear and Oil Seal Performance," Proceedings of the International Tribology Conference, Yokohama, 1995, pp. 829-832