

Hot-Tube Oxidation Test에 의한

디젤엔진오일의 산화안정성 평가

정근우 · 조원오 · 김영운 · 서인옥 · 임수진

한국화학연구소 응용화학사업단

Evaluation of Oxidation Stability for Diesel Engine Oil by Hot-Tube Oxidation Test

Keunwo Chung · Wonoh Cho · Young-Wun Kim · Inok Seo · Sujin Lim

Appl. Chem. & Eng. Div., KRICT

This paper describes evaluation of oxidation stability for diesel engine oils by Hot-tube oxidation tester at high temperature. Evaluation was rated by visual inspection of lacquer in capillary glass tube and TAN determination of used oil. Air, NO₂-air and SO₂-air mixed gases were used as oxidizing gas. One oil which has low oxidation stability is selected and reformulated by addition of some additives such as antioxidant, detergent and disperant to improve oxidation stability. As a results of reformulation, antioxidant and detergent was effective for improvement of high temperture oxidation stability on diesel engine oil.

Diesel engine oil, Hot-tube oxidation test, Oxidation stability, Lacquer, High temperature stability, Oxidizing gas, Reformulation.

1. 서론

윤활유는 사용중에 산화되어 서서히 변질되면서 분해와 중합과정을 거쳐 슬러지를 생성하게 되므로 산화는 윤활유의 수명을 좌우하는 중요한 인자중의 하나이다. 특히 엔진오일의 경우에는 넓은 범위에서의 사용온도와 금속표면과의 접촉등에 의해 다른 윤활유에 비해 산화되기 쉬운 환경에 놓이게 된다.

윤활유의 산화속도를 지배하는 인자로는 온도, 산소농도 및 금속촉매등 크게 3가지가 있으나 그 중에서 온도가 가장 많은 영향을 미치며 통상 온도가 10 °C 증가하면 산화속도는 2배로 증가된다고 알려져 있다¹⁾. 따라서 윤활유의 수명을 연장시키기 위해 일반적으로 거의 모든 윤활유에는 산화방지제가 첨가되어 있으나 첨가량

과 산화방지능력을 정량적으로 평가하는 것은 매우 어려우며 여러 가지 실험실적 평가방법들이 개발되어 있다²⁾. 그 중에서 Hot-Tube Oxidation Test는 엔진오일의 고온 산화안정성을 유리튜브에 부착하는 락카도로서 평가하는 방법으로 실린더 내부의 퇴적물 부착을 시뮬레이션하는 방법이다³⁾. 특히 디젤엔진은 가솔린 엔진에 비해 약 30~50 °C 정도 높은 온도에서 작동하므로 디젤엔진오일은 우수한 고온 열안정성이 요구된다. 또한 배기가스중에 황산화물이나 질소산화물의 농도가 높기 때문에 우수한 청정분산성 및 산 중화능력이 요구된다. 본 연구에서는 락카도가 고온에서 산화에 의해 생성되는 퇴적물의 양에 따라 변한다는 점에 착안하여 비교적 고온에서 작동하는 디젤엔진오일의 산화안정성을 Hot-Tube oxidation test를 이용하여 평가한 결과에 대해 기술하였다.

2. 실험

실험에 사용한 엔진오일은 시중에서 구입가능한 7종의 디젤엔진오일을 입수하여 기본적인 물성을 측정하였다. 한편 분석에 사용한 Hot-tube oxidation tester의 개략적인 시험장치는 Fig. 1과 같다. 내경 2 mm, 길이 38 mm의 유리튜브를 가열기 안에 꽂고 오일을 0.35 mL/h, 공기를 10 mL/min의 속도로 주입하면서 24시간동안 가열하였다. 실험 후 유리튜브를 꺼내어 n-hexane으로 내부를 세척하고 유리튜브에 부착되어 있는 락카도를 측정하였다.

락카도 측정은 락카 색깔의 검은 정도에 따라 표준 평점과 비교하여 1~9 (1; 무색, 9; 검은색)로 분류하여 평점으로 나타내었다. 또한 튜브를 통해 흘러나온 사용유의 전산가를 측정하여 신유와 비교하였다. 한편, 실제 엔진에 더욱 가까운 조건을 얻기 위해 SO₂, NO₂ 표준가스 (농도; 5000 ppm in N₂ gas)를 각각 Air와 혼합한 혼합가스계에 대해서도 같은 방법으로 실험하였다.

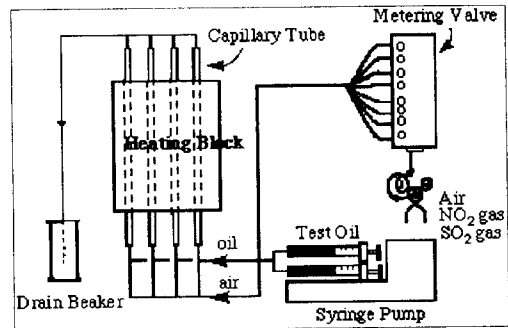


Fig. 1 Hot-tube oxidation test apparatus

3. 결과 및 고찰

실험에 사용한 디젤엔진오일은 API 서비스 분류로 CG급 2종과 CF-4급 5종 등 총 7종의 시판유와 화학연 제조유 1종이며 SAE 점도분류는 15W/40이 주종이고 10W/30을 한 종류 사용하였다. 이들에 대한 기본적인 물성치를 Table 1에 나타내었다. 먼저 각각의 엔진오일에 Air를 주입하면서 260~280 °C까지 5 °C씩 온도를 올려 각각의 온도에서 24시간 실험하고 유리튜브에 부착된 락카도를 측정하였다.

Table 1 디젤엔진오일의 기본 물성치

Oil	A	B	C	D
API 등급	CG	CG	CF-4	CF-4
SAE 등급	15W/40	15W/40	15W/40	15W/40
동점도 @40,cSt	117.5	98.42	103.9	99.50
TAN	3.31	2.86	3.19	2.84
TBN	8.10	10.26	7.71	9.39
Oil	E	F	G	
API 등급	CF-4	CF-4	제조유	
SAE 등급	15W/40	10W/30	15W/40	
동점도 @40,cSt	110.9	72.69	96.16	
TAN	4.56	1.86	3.0	
TBN	10.23	9.83	11.2	

결과는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 오일의 종류에 관계없이 270℃까지는 1~5정도의 락카도를 나타내고 있으나 C와 D오일의 경우 온도가 증가함에 따라 락카도가 급격히 증가하여 275℃에서 9에 해당하는 락카도를 보이고 있다.

Table 2 시험오일의 락카도 (Air)

Oil 온도,℃	A	B	C	D	E	F	G
260	3	4	3	4	1	2	3
265	3	4	3	4	2	4	4
270	5	4	3	4	4	5	4
275	7	4	9	9	6	7	4
280	7	9	9	9	6	8	7

한편 실험후 사용유의 전산가를 측정 한 결과를 Table 3에 나타내었다. B오일을 제외하고 모든 오일이 275℃이상에서 10이상의 전산가를 나타내며 신유에 비해 3~6배정도의 전산가 증가를 보이고 있으나 제조유인 G오일은 280℃에서 11정도로 B오일을 제외한 다른 시판유에 비해 비교적 우수한 산화안정성을 보이고 있음을 알 수 있다.

Table 3 시험엔진오일의 전산가 분석

Oil 온도	A	B	C	D	E	F	G
신유	3.31	2.86	3.19	2.84	4.56	1.86	3.02
260	5.89	3.76	4.52	3.17	7.34	8.96	3.10
265	6.10	3.05	4.68	3.20	7.01	5.54	3.70
270	7.72	3.97	7.61	4.69	9.65	8.87	4.47
275	12.4	4.45	12.0	17.4	11.4	11.5	5.25
280	11.6	17.5	16.1	14.4	12.9	10.6	11.0

이상의 락카도와 전산가 분석결과로부터 디젤엔진오일의 열안정성은 275℃이상의 온도에서 급격히 감소함을 알 수 있었다. 한편 실제 엔진에서는 공기뿐만 아니라 배기가스의 주성분인 NO_x와 SO_x가 엔진오일의 열화에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져있으며 따라서 실제 엔진과 유사한 조건을 부여하기 위해 NO₂와 SO₂ 표준가스를 각각 Air와 혼합한 혼합가스를 사용하여 동일한 방법으로 실험하였다. 먼저 NO₂-Air혼합가스의 혼합비를 1:2, 1:1, 2:1 등으로 바꾸어 각각의 혼합가스 주입하에

서의 락카도를 측정하여 Table 4~6에 나타내었다.

Table 4 락카도 측정결과 [NO₂-Air(1:2)]

Oil 온도, °C	A	B	C	D	G
260	4	9	9	9	3
265	5	9	9	9	3
270	6	9	9	9	3
275	7	9	9	9	5
280	9	9	9	9	9

Table 5 락카도 측정결과 [NO₂-Air(1:1)]

Oil 온도, °C	A	B	C	D	G
260	3	4	5	8	4
265	4	6	6	9	6
270	5	7	7	9	6
275	6	8	8	9	7
280	7	8	9	9	8

Table 6 락카도 측정결과 [NO₂-Air(2:1)]

Oil 온도, °C	A	B	C	D	G
260	2	4	3	4	3
265	2	5	4	5	3
270	4	5	4	5	3
275	4	5	4	5	4
280	6	7	7	7	5

Table 4의 NO₂-Air 혼합가스를 1:2의 혼합비로 실험한 경우, Air만을 단독으로 사용한 경우 (Table 2)에 비해 시험온도와 무관하게 락카도가 급격히 증가하고 있으나 제조유의 경우는 275 °C까지 락카

생성이 억제되어 Table 3의 전산가 결과와 유사하게 시판유보다는 산화에 대한 저항성이 우수한 것으로 나타났다. 그러나 시험조건이 매우 가혹하므로 오일의 산화안정도를 평가하기에는 부적절한 것을 알 수 있었다. 한편 NO₂-Air를 1:1의 혼합비로 조정한 경우 Table 5에서 알 수 있듯이 D오일은 온도에 관계없이 8~9정도의 락카도를 보이고 있으나 A~C 및 G오일은 온도증가에 따라 락카도가 비례하여 증가되고 있는 것으로 나타났다. 또 Table 6의 NO₂-Air가 2:1인 혼합가스의 경우는 온도가 증가하여도 락카도 증가가 뚜렷하지 않으며 따라서 다른 혼합가스 조건에 비해 비교적 온화한 산화조건임을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 Air단독으로 사용한 경우에 비해 NO₂가 혼합되는 경우 산화가 촉진되어 락카생성속도가 증가되며 Air의 혼합비가 클수록 산화조건이 가혹해지는 것을 알 수 있었다.

한편 SO₂-Air의 1:1혼합가스를 사용한 경우에는 Table 7과 같이 NO₂가스를 사용할 때에 비해 락카 생성이 적게 나타났다.

Table 7 락카도 측정결과 [SO₂-Air(1:1)]

Oil 온도, °C	A	B	C	D	G
260	2	4	3	3	3
265	3	4	3	4	3
270	4	4	5	4	4
275	4	4	4	4	4
280	4	5	5	6	4

이와같은 현상은 H. Moritani의 발표와 유사한 결과로서⁴⁾ 엔진슬러지 생성에 NO₂와 SO₂가스의 영향을 비교해 보면 상대적으로 NO₂가스의 영향이 더욱 크게 나타난다.

한편 지금까지의 결과로부터 시판유와 제조유를 비교하여 보면 일부의 시판유를 제외하고는 제조유의 산화안정성이 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 산화안정성이 떨어지는 시판유 1종을 선정하여 첨가제를 소량 첨가하므로서 산화안정성 내지는 락카부착정도가 개선되는지의 여부를 검토하였다. 선정한 시판오일은 C오일로서 Air만을 주입한 상태로 275 °C에서 락카도가 9에 해당한다. 여기에 첨가제로서 산화방지제, 금속계청정제 및 무회분산제를 각각 1 wt%씩 첨가하여 275 °C에서 Air를 주입하면서 24시간 동안 실험한 후 락카도를 측정하였다. 결과는 Table 8과 같다.

Table 8 첨가제의 락카도에 미치는 효과

시료 번호	첨가제			락카도
	산화 방지제	금속계 청정제	무회 분산제	
No. 1	-	-	-	9
No. 2	1.0	-	-	9
No. 3	-	1.0	-	8
No. 4	-	-	1.0	9
No. 5	1.0	1.0	-	4
No. 6	1.0	-	1.0	6
No. 7	-	1.0	1.0	9
No. 8	1.0	1.0	1.0	3

C오일에 각각의 첨가제를 1.0 wt%씩 첨가한 경우 락카도는 8~9로 무첨가와 차이가 없었으나 산화방지제와 금속계청정제를 1.0 wt%씩 첨가한 No. 5의 경우 락카도가 4로 감소하는 것을 알 수 있다. 또 산화방지제와 무회분산제의 조합 (No. 6)은 락카도가 6, 금속계청정제와 무회분산제의 조합 (No. 7)은 9로 나타나며 세가지를 모두 혼합하는 경우 (No. 8)에는 3으로 산화방지제와 금속계청정제를 사용한 No. 5와 비교하여 무회분산제의 첨가 효과는 미미한 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 락카도 감소에 효과적인 첨가제는 산화방지제≒금속계청정제>무회분산제의 순서임을 알 수 있었으며 무회분산제는 락카생성억제에 효과가 거의 없는 것으로 나타났다. 이를 확인하기 위해서 다음 Table 9에서 보는 바와 같이 산화방지제를 1.0 wt% 첨가한 상태에서 무회분산제를 0~2.0 wt%까지 첨가하여 실험한 결과 락카도가 감소하다가 다시 증가하는 경향이 나타났다.

Table 9 무회분산제의 첨가효과

첨가제	산화 방지제	무회 분산제	락카도
No. 9	1.0	-	9
No. 10	1.0	0.5	8
No. 11	1.0	1.0	7
No. 12	1.0	1.5	6
No. 13	1.0	2.0	8

이와같은 결과는 무회분산제가 저온에서

의 슬러지 분산에는 효과적이지만 고온에서는 무회분산제를 구성하고 있는 고분자 물질이 분해되어 역으로 락카생성을 촉진하기 때문에 해석될 수 있다. 이러한 결과를 토대로 무회분산제를 제외하고 산화방지제와 금속계청정제등 두종류의 첨가제를 사용하여 병용효과에 대해 검토하였다. 결과는 Table 10과 같다.

Table 10 첨가제의 병용효과

첨가제		산화방지제 (wt%)			
		0	0.75	1.00	1.25
금속계청정제 (wt%)	0	-	-	9	-
	0.50	-	7	7	6
	0.75	-	6	5	5
	1.00	8	6	4	5
	1.25	-	5	4	4
	1.50	-	4	2	4
	2.00	-	3	1	3

Table 10에서 보면 산화방지제와 금속계청정제를 병용하는 경우, 첨가량의 증가에 따라 락카도의 감소가 뚜렷하게 나타나고 있으며 따라서 첨가제를 단독으로 사용하는 경우보다 병용하는 경우가 효과적인 것을 알 수 있었다. 특히 산화방지제를 1.0 wt% 첨가하였을 경우, 0.75 또는 1.25 wt% 사용하는 경우보다 락카도의 감소가 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 산화방지제 1.0 wt%, 금속계청정제 1.0 wt% 이상 첨가되면 락카도가 5이하로 감소되어 고온에서의 산화안정성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

현재 국내에서 유통되고 있는 디젤엔진 오일과 화학연에서 제조한 오일의 고온 산화안정성을 Hot-tube oxidation tester를 이용하여 락카부착 평점과 사용유의 전산가를 측정하여 평가하였다. 산화가스로 Air와 함께 배기가스의 주성분인 NO₂ 및 SO₂가스를 Air와 혼합하여 사용한 결과 NO₂-Air의 혼합비가 1:1인 경우가 평가에 적절한 것을 알 수 있었으며 락카도에 미치는 영향은 SO₂보다 NO₂가스의 경우가 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 한편 화학연 제조유를 개발한 경험을 토대로 시판유중 C오일에 대해 3종류의 첨가제를 첨가량을 달리하면서 배합하고 첨가제의 효과를 검토한 결과 락카도에 영향을 미치는 것은 산화방지제와 금속계청정제가 거의 동일한 효과를 나타내고 있으며 무회분산제는 고온에서 락카도를 증가시키는 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 櫻井俊男, “石油製品添加劑”, 新書房, 1979, p 368.
- 2) Hsu, S. M., *Lubr. Eng.*, 1981, 37, 722.
- 3) Mobil Method 894-85.
- 4) Moritani, H., *Tribologist*, 1996, 41, 822.