

LLC의 動向과 Tribology

金 柱 恒

韓田油化工業株式會社 常務理事

1. 서 론

자동차용 부동액은 전열에 의한 발생열을 제거하고 Engine을 냉각시키는 물질로서, 이의 종류는 Alcohol계를 비롯하여 Glycol계 및 Ethylene Glycol계가 있다.

그러나 일반적이긴 하나 현재에는 Ethylene Glycol계를 중심으로 제조하는 AT Type (旧 Type PT)과 LLC Type으로 나누어지고 있는데, 전자의 경우는 단기용으로 겨울 한철을 통하여 사용하는 까닭에 매년 주입(注入)과 배출(排出)을 반복 실시하는 등의 번거로움이 많으며, 후자의 경우는 연중을 통하여 계속 장시간 사용할 수 있는 장점을 가진 물질로서, 원래는 자동차 Coolant System용 냉각액으로서 부동액이라기 보다는 냉각계통 내부에 방식(防食)을 주목적으로 개발된 제품이나, 현재는 부동액도 겸비한 Engine Antifreeze Coolant로서 자리를 굳혔다. 따라서 이같은 제품의 분류를 살펴볼 때 동계용 Type과 구분하기 위하여 Long Life Coolant라고 하는 용도로서의 머리글자를 따서 붙여진 이름으로, 이는 이미 국내는 물론 국제적으로도 널리 알려진 상품명이다. 그러나 현재에 있어서는 이러한 Coolant도 시대의 흐름과 요청으로 볼때 자동차의 고성능화 Maintenance Free에 대처하기 위하여 보다 장기간의 방식이 요망되고 있으며 자동차 부품(部品)의 Aluminum화와 Nitrosoamine 생성문제 등의 문제점들이 야기되고 있다.

특히 우리나라의 자동차 수출도 해를 거듭하여 증가일로에 있고, 근간에 있어서는 정부로부터도 동구권 개방정책이 함께 대두되어 자국의 자동차 수출은 물론,

이의 사용되는 부품도 다국적 수출 전망이 매우 밝아지고 있음을 비추어 볼 때, 방식제의 변천도 시대적응에 대응해야 하므로 본 논고에서는 사용수(使用水)가 다른 Coolant의 구성인자들을 비롯한 제목전에 대하여 간략하게 기술하여 보고자 한다.

2. 자동차 Cooling System의 구성요소

2-1. Engine의 발생열

Engine의 발생열은 2가지로 크게 나누어 발생열 방출인 경우와 발열 성능저하시로 요약할 수 있다. 따라서 전자의 경우는 각각 1/3씩 동력, 배기가스, 전열로서 이때 Engine의 온도는 500-700°C가 되며 때로는 최고 1,300-1,600°C가 된다. 또한 후자의 경우는 Engine의 온도상승, 흡입효율의 저하, Engine의 과열, knocking 발생, 점화불량, Engine Oil의 산화축진, 점도 부족일 경우에 있어서는 윤활불량, Engine의 소부 등을 일으키게 된다.

2-2. Cooling System

냉각공정으로서 Engine 냉각에 필요한 부품들은 Radiator를 비롯하여 Water Jacket, Water Pump, Thermostat, Rubber House, Fan Belt 그리고 Cooling Fan등을 예로 들수 있다.

2-3. 부동액의 필요조건

부동액의 수행은 전열에 의한 발생열을 제거하며 이에 따라서 Engine을 냉각시키게 되는데, 이때 필요한 조건이란 다음과 같다.

① 얼지 않아야 한다.

- ② 화학적으로 안정하여야 한다.
- ③ 우수한 열전도도를 가져야 한다.
- ④ 내 Rubber성이어야 한다.
- ⑤ 내 부식성이어야 한다.
- ⑥ 저온시 유동성이 우수하여야 한다.
- ⑦ 소모성이 적어야 한다.
- ⑧ 작은 열팽창계수를 가져야 한다.

- ① Water Pump Seal의 이상 마모
- ② Radiator Cord 막힘
- ③ Radiator Cord 부식
- ④ Radiator 방열효과 저하
- ⑤ Cooling System의 막힘
- ⑥ Cavitation 현상 초래

3. 부동액의 Trouble

3-1. 녹발생 Trouble

녹발생의 Trouble이 있을 경우는 어떤 경우이건 자동차 Cooling System에 있어서 많은 손실을 가져오게 되며 재산상의 문제는 물론, 심하게는 인명 손상도 야기된다는 점은 두말할 필요가 없다. 각종 녹발생성 Trouble의 형태를 살펴보면 다음과 같다.

4. Coolant의 동향

Coolant의 초기 동향은 서론에서도 언급한 바 있지만 자동차 냉각계통의 방식을 주목적으로, 1956년 당시 미국 연방규격(Federal Specification O-A-548)을 기점으로 이의 조성은 Base제로서는 Ethylene Glycol에, 첨가제로서는 붕산염만을 첨가한 극히 단순한 냉각제였으나, 1958년 표 1에서 보는 바와 같이 방식제의 종류에 따른 조성이 중심이 되어 영국 규격 (BS.3150

표 1. 1958년도 Coolant의 BS규격¹⁾

규격	방식제의 종류	첨가량(wt %)	계통
Type A (3150)	Triethanolamine	50% 수용액의 pH가 6.9-7.3 되는 량	Amine
	인산(Phosphate)	0.9-1.0	
	Sodium mercapto Benzo thiazole	0.2-0.3	
Type B (3151)	안식향산 Na	5.0-7.5	유기산염
	아초산 Na	0.45-0.55	
Type C (3152)	붕산 Na	2.4-3.0	규산염

표 2. 현재 각국에서 사용되고 있는 방식제의 종류²⁾

Type	국명	한 국	일 본	미 국	구 주
첨가제명		Amine	non- Amine	non- Amine	non- Amine
동(銅)계 방식제		◎	◎	◎	◎
Alkynolamine (Triethanolamine)		◎	—	—	—
유기산염		◎	◎	—	◎
인산염		◎	◎	◎	—
붕산염		—	—	◎	○
규산염		—	—	◎	○
아초산염		—	—	○	○
초산(硝酸)염		○	○	○	○
Molybdän산염		○	○	○	○

비고; ◎ : 주로 사용 ○ : 일부사용

- 3152)이 등장, 규격제정이 됨에 따라 본격화되었다.

현재에 있어서는 자동차 Engine의 구성재료 변화와 더불어 방식성의 향상 등을 비롯, 사용되고 있는 수질(水質)에 대한 대응이 고려되고 있어 국내를 비롯한 세계 각국에서 첨가되고 있는 LLC의 방식제 종류를 살펴보면 표 2에서 보는 바와 같이 이의 종류는 다양하고도 복잡하게 구성되어 있다.

표 2는 1987년을 기점으로 조사된 자료로서, 예를 들어 한국이나 일본의 경우는 주로 Amine 계가, 구주지역인 경우는 유기산염계가, 그리고 미국지역인 경우는 붕산염을 위시하여 인산염, 초산염, 규산염 등을 주체로 이에 무기산염이 주로 사용되고 있음을 알 수가 있다.

이에 병행하여 표 1인 BS 규격을 중심으로 살펴보면 한국이나 일본의 경우는 "Type A"에, 구주지역인 경우는 "Type B"에, 미국의 경우는 미연방규격을 중심으로한, 즉 붕산염으로부터 발전되어진 "Type C"로서 구주지역과는 상위(相違)함을 엿볼 수 있으며, 특징으로서 인산염을 병행하고 있다. 이와같이 미국의 Coolant는 인산염을 사용하고 있는 반면에 구주지역인 경우는 경도(硬度)가 비교적 높은 수질(水質)을 사용하고 있는데, 이는 인산 Ca 등 불용성염(不溶性鹽)을 생성하는 것을 염려하여 인산사용을 금지하는 이유중의 하나가 되겠다.

특히, Coolant에 Amine을 첨가하는 것은 1976년 10월, 미국 국립노동안전위생연구소(NIOSH)가 Triethanolamine, 아조산염의 반응실험 연구결과² 생성하는 Nitrosoamine의 발간성(發汗性)을 지적한 것이 대두되기 시작하여 그후 구미제국(歐美諸國)도 이의 사용을 규제하는 움직임이 있는 후, 1979년에는 스웨덴을 비롯하여 노르웨이, 덴마크 및 스위스의 구주 4개국들도 동조하여 규제방침을 시달하였으며, 드디어 1987년

10월 1일자 노르웨이에서는 Amine류를 방식제로 한 Coolant의 생산 판매는 물론, 수입 차량에 포함되는 부품인 LLC의 사용을 일절 금지하는 법률이 공포 시행되었다.

그러나 한국의 경우는 1987년 이전만 하더라도 시판 Coolant 방식제의 조성은 Cost 면에서 유리한 등 아조산염을 제거시킨 Nitrosoamine 생성문제를 대처한 첨가제를 수입하여 사용하였으나, 매우, 현대 및 기타 자동차 Maker가 중심이 되어 수출품에 한하여 non Amine Type의 Coolant 제조를 강력하게 요망하였던

바 공청회를 거듭, 표 3에서 보는 바와 같이 한국공업규격(KS M 2142)⁽³⁾도 1988년 non Amine Type Coolant의 성능을 고려한 내용으로 개정되었다.

따라서 지금까지의 규격이 Amine Type Coolant를 대상으로 한 것이었으나 개정된 규격에서는 예비 Alkali도를 규정하지 않는 보고로 대체함으로써 금후의 개발이 자유롭게 된 점은 매우 다행한 일이다.

5. 방식제의 동향

5-1. Amine계

1957년에 미국에서는 Ethylene Glycol 수용액(水溶液)중의 Amine이 동(銅)과 착화합물(錯化合物)을 생성하여 이것이 철(鐵), Aluminium등의 표면에 부착, 부식을 촉진시키는 것이라는 보고가 있었다.⁴

이의 실험보고는 다시 말해서 Amine Type의 Coolant가 갖는 결정적인 단점을 지적한 것으로서 이의 뒷받침은 Nakabayashi 실험으로서도 확인된 바 있다.⁵

즉, JIS K 2234(Engine Antifreeze Coolants)⁶에 규정한 합격 Level의 방식성(防食性)을 갖는 Amine계와 Coolant계를 조제하여, 여기에 Sodium mercapto Benzo Triazole(Na MBT) 및 Benzo Triazole(BTA)을 동계 방식제로서 사용하여 그림 1과 같은 결과를 얻은 바 있다.

여기에 Amine계 Coolant는 동(銅)의 불활성화(不活性化)에 Na MBT 첨가가 불가결(不可欠)로, 소모(消耗)와 동시에 동 ion이 액중에 용출(溶出)하여 다시 BTA도 각기 감소하는 경향이 있음을 알 수 있었고, 한편 이에 비하여 non-Amine계 Coolant의 경우는 Na MBT의 소모가 늦고 또한 소모 후라도 동 ion의 용출을 방지할 수 있다는 것을 확인할 수가 있었다.

이는 장시간에 걸쳐 Coolant에 첨가되어 왔던 Amine Type의 단점을 Cover하기 위한 방식제의 선택이나 배합 Balance를 재검토함과 동시에 동불활성제(銅不活性化劑)의 첨가량을 증량하는 등 일정기간 동안의 방식(防食)을 가능케 할 수 있는 것으로 해석되는 것이다. 따라서 Coolant에 Amine 방식제를 첨가하지 않으면 Nitrosoamine 생성방지 뿐만이 아니라 동(銅)의 활성화를 억제하는 효과가 큰 반면에 Amine Type Coolant에 비하여 내구성(耐久性)도 우수하기 때문에 금후 Coolant의 개발 가능성은 혁신이 이루어 질 것으로 기대된다.

표 3. 한국공업규격 부동액

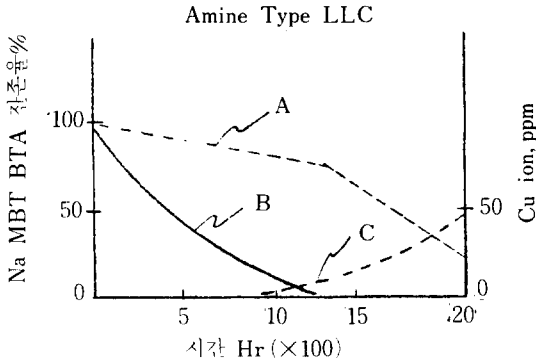
항		부	규 정		
			1 종	2 종	
어는 점 (°C)		50부피% 수용액	-34.0 이하		
		30부피% 수용액	-14.5 이하		
pH		30부피% 수용액	7.0~11.0		
예비 알칼리도 ¹⁾		원 액	보 고		
금속 부식성 30 부피% 조합 수용액 88±2°C 336±2h	금속 변화 시험편	무게의 변화 (mg/cm ²)	알루미늄 주물	±0.60	±0.30
			주 철	±0.60	±0.30
			강	±0.30	±0.15
			황 동	±0.30	±0.15
			뿔 납	±0.60	±0.30
			구 리	±0.30	±0.15
	결 모 양		시험편과 스페이서와의 접촉부 이외에 육안으로 확인할 수 있는 부식이 없을 것. 다만, 변색은 지장 없다.		
시험 중의 기포		냉각기에서 거품이 넘치지 않을 것.			
시험 후의 액의 성상		pH	6.5~11.0		
		pH의 변화	±1.0		
		예비알칼리도의 변화(%)	보 고		
		액 상	색은 심한 변화가 없을 것. 액은 분리, 찌의 발생 등 심한 변화가 없어야 한다.		
		침 전 량(부피%)	0.5 이하		
비중 (20/20°C)		원 액	1.114이상		
끓는 점 (°C)		원 액	155 이상		
거품성 (ml)		30 부피% 수용액	4이하		
수 분 (%)		원 액	5이하		
순한 부식성 30 부피% 조합 수용액 88±3°C 1종: 336±2h 2종: 1000±2h	금속 변화 시험편	무게의 변화 (mg/cm ²)	알루미늄 주물	±0.60	±0.60
			주 철	±0.60	±0.60
			강	±0.30	±0.30
			황 동	±0.30	±0.30
			뿔 납	±0.60	±0.60
			구 리	±0.30	±0.30
	결 모 양		시험편과 스페이서와의 접촉부 이외에 육안으로 확인할 수 있는 부식이 없을 것. 다만, 변색은 지장 없다.		
시험 후의 액의 성상		pH	6.5~11.0		
		pH의 변화	±1.0		
		예비알칼리도의 변화(%)	보 고		
		액 상	색은 심한 변화가 없을 것. 액은 분리, 찌의 발생 등 심한 변화가 없어야 한다.		
부품의 상태		펌프 실부	운전 중 작동 불량을 일으키지 않고, 액의 누출과 이상음이 없을 것.		
		펌프 케이싱의 내면과 펌프 날개	심한 부식이 없어야 한다.		

주¹⁾ : 예비 알칼리도란, 원액(물로 희석하지 않은 부동액을 말한다) 10ml 를 pH 5.5 까지 중화하는데 요하는 0.1N 염산의 사용량 (ml) 을 말한다.

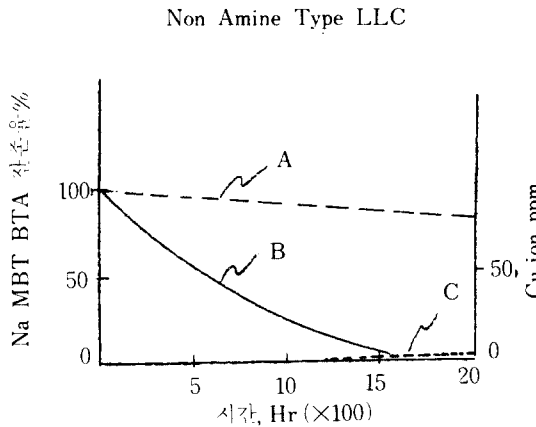
그러나 문제가 있다면 Amine이 갖고 있는 Aluminium 방식효과에 있어서 바람직스럽지 못한 점과 non Amine Type의 Aluminium방식(防食)을 함께 할 수 있는 데 많은 많은 연구과제라 하겠다.

때 결코 우수하다고 장담할 수는 없는 것이다.

즉, Coolant 가운데 방식제라고 하는 것은 장기간 사용하는 동안 소모가 있게 마련이고, 이러한 경향은 열적(熱的)조건이 수반되어 열노화(熱老化)를 적게 받는 방식제 선택이 필수조건이 된다. 따라서 현재 선진 자동차 Maker의 현상과 Coolant에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같으며,



A : BTA
B : NaMBT
C : Cu ion



A : BTA
B : NaMBT
C : Cu ion

그림 1. Amine의 유무와 동(銅)방식효과

5-2. 내구성

일반 승용차에 있어서 내구성의 최대 목표는 액(液) 자체를 무교환(無交換)하는 것이라 할 수 있다. 예를 들어 Coolant 방식제로서 전술한 바도 있지만 구미지역(歐美地域)에서는 non-Amine Type이 대중을 이루고 있지만, 내구성에 있어서는 Amine Type에 비교할

① Engine 효율의 증대 { • 고온화
• Aluminium화

② 차량중량의 감소

{ • Radiator 소형화
• Aluminium Radiator } → { • Coolant 온도 상승
• Coolant 량 감소
• 열교환면적 감소
금속방식의 곤란화

③ 공기저항의 감소(Radiator Space 한정)

④ 수요자 요구 { • 장기수명
• Maintenance Free

이러한 현상은 첨가제 증량도 필수조건이 되게 된다. 한편, 대형 상업용 차량에 있어서는 사용조건이 과혹(過酷)하기 때문에 LLC 사용 실현(實現)이 불가능하여 AT Type이 사용되고 있기는 하지만, 선진국에서는 수년전부터 non Amine Type의 Coolant 개발이 활성화 되고 있으며, 1989년에는 일부이긴 하나 대형 상업용 차량 제조 Maker가 대형 디젤용 LLC 개발에 유기산염을 주체로 하여 채택 시험하고 있기도 하다.

5-3. 봉산열계

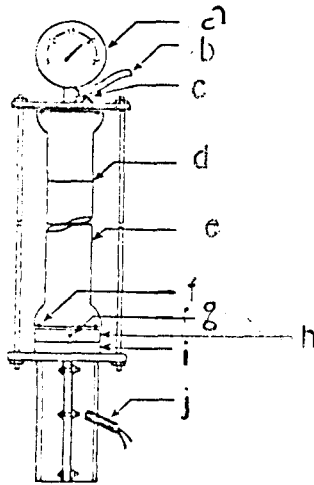
Aluminium Engine은 경량화에 의한 연료비, 운동 성능향상(運動性能向上)을 기대하는 이외에 방열성(防熱性)에도 우수하다는 등의 이점이 있기 때문에 승용차용을 중심으로 넓게 채택되어 왔고, 현재에 이르러서는 거의 승용차 Cylinder Head는 Aluminium화 되었을 뿐만이 아니라 이밖에 선진국에서는 All Aluminium으로 제조된 Engine도 실용화되고 있다. 특히, Radiator의 Aluminium화는 구주지역(歐州地域)이 75%, 미국의 경우는 30%, 일본의 경우는 10%로 진행되고 있고, "이웃 일본의 Coolant 경우는 봉산 Na, 규산 Na를 사용하지 않고 있는 것이 특징으로 전해지고 있으며, 여기서 주목할만한 것은 규산 Na은 Aluminium방식제로서 극히 높은 성능을 갖고 있는 반면에 용해성 관계에 있어서는 제품의 pH가 9이상 조절할 필요가 있고, 다시 규산 Na은 사용 중에 Gel상의 불용해물(不溶解

物)을 생성하기 때문에 Engine의 Over Heat의 원인 등의 결점이 지적되고 있다.⁶⁾ 또한 붕산 Na은 철 계통에 대하여서는 강한 방식효과를 갖고 있지만 Radiator의 재질이 되는 동, 황동, 납과 주석의 합금에 대하여서도 피해가 적고, 산화에 대하여 완충작용(緩衝作用)이 크며, Cost 면에서도 유리하기 때문에 주된 방식제로 다량 사용되어 왔었다. 그러나 붕산을 첨가한 부동액과 Aluminum Engine 차량에 발생하는 Radia-

부식이 발표¹⁰⁾ 되고, Aluminium 합금에 대한 붕산 Na 및 인산 Na이 부여하는 악영향이 지적되어 다시 이의 보문(報文)을 기초로 하여 평가방법이 ASTM D 1384에서 다시 ASTM D-4340-84로 개정되었다.

이에 따른 전열면 부식시험기 장치 개요의 개략도를 그림 2에 나타내 보았다.

이밖에 표 4에서 보는 바와 같이 Coolant 조성에 있어서 GM사의 배합규정을 살펴보면, 붕산 Na의 첨가량을 감량하는 대신에 Molubdan 산염을 첨가하는 것으로 되었음을 엿볼 수 있다.



- a; 압력 Gage
- b; 가압원
- c; 주입 Plug
- d; 액 Level (500 ml)
- e; # 40 PYREX O-ring Serge (길이 530 mm)
- f; O-Ring
- g; Thermocouple Hole
- h; Aluminium 시험편
- i; 전열봉 (傳熱棒)
- j; 950 W/Band Heater

Fig 2. 전열면 부식 시험기의 개략도

tor의 Trouble의 인과(因果) 관계가 상세하게 조사된 결과가 발표되었던 바,⁹⁾ 이의 보고는 가열한 Aluminium 등을 통해서 직접 가열한 액(液)을 냉각관계에 도입하는 방법으로서 보다 실용에 가까운 Data가 얻어진 의 미로서 설득력을 갖고 있었다.

따라서 붕산 Na을 첨가한 부동액 대신 Amine Type의 Aluminium으로 대체된 것이 일본의 경우 1970년 초 경이라고 전해지고 있다. 그러나 1981년 SAE 정기총회에서 전열상태(傳熱狀態)에 있어서 Aluminium합금

표 4. GM의 규격

조성성	분 류	6038M-77	6043M-84
Ethylene Glycol		95.65	95.53
초 산 Na		0.20	0.10
붕 산 Na		1.00	0.40
Meta 규산 Na		0.15	0.30
인산 3 가 Na		0.45	-
85% 인산		-	0.15
Molybden 산염		-	0.20
Na MBT (50%)		0.55	0.50
Na TTA (50%)		-	0.20
수산화 Na		0.20	0.235
규산염 안정제		-	0.06
소포제		0.05	0.02
염 료		0.005	0.005
물		1.75	2.30

6. 실용성능 평가법의 동향

Coolant의 개발에는 많은 시간과 막대한 비용이 뒤따르게 된다. 최종적인 성능을 확인하기 위하여서는 오랜 시간 거듭되는 실차 주행시험이 이루어진 후라야 하지만, 이에 수반하여 Coolant의 수명도 급후에 있어서는 점점 장수(長壽)를 요구하고 있어 실차(實車)로부터 발생하는 제반문제를 재현할 수 있는 실험실 평가 시험방법의 확립이 커다란 과제로 대두되고 있는바, 이에 근년 부식을 전기화학적인 계속으로 포착하는 방법이 제안되고 있다.^{11,12)} 즉, 지금까지 88℃ 정도의 시험이 일반적인 것을 열적부하(熱的負荷)가 점점 증대하는 가운데 Coolant액 자체를 보다 고온에서 산화노화(酸化老化學動)을 파악할 수 있는 시험의 중요성이 인식되고 있는 바, 菊地는 LLC 원액을 100℃

이상의 고온에서 산화한 후 이의 액을 사용하여 금속 부식시험을 실시하는 방법으로서 내구성의 평가를 행하고 실용성능(實用性能)과의 상관(相關)을 인식, 보문을 발표한 바 있다.¹³⁾ 또한 경량화(輕量化)를 위하여 사용비율이 높게되는 고분자 재료 등의 적합성, 물리변화(物理變化), 화학변화 등을 파악하기 위하여 실차에서의 환경을 충분하게 고려한 시험법 확립을 필요로 하고 있다.

7. 맺는 말

지금까지 간략하게나마 Engine Antifreeze Coolant의 동향과 Tribology에 대하여 살펴보았다. 한국의 경우 LLC에 참가되고 있는 방식제에는 아직도 Amine류를 주제로 하고 있는 것이 일반적임에 비추어 볼때, 금후 LLC 방식제의 조성을 근본적으로 재검토 할 필요가 있다고 사료되며, 이같은 근원은 Coolant를 제조하는 Maker 단독이 아닌 자동차를 제조하는 Maker들도 동참하여 상호 유기적인 관계를 맺어 자동차 부품 재료라는 측면의 적합성을 포함하여 내구성은 물론 성자원(省 Energy) 및 배출공해의 관점으로서도 장기수

명화(長期壽命化)할 수 있는 보다 많은 연구 검토가 진행되어야 하겠다.

參 考 文 獻

1. 中林 修; Petrotech, 12(12), p. 53 (1989).
2. 中林 修; Petrotech, 12(12), p. 53 (1989).
3. 한국공업규격; KS M2142-1988, 부동액
4. Thompson, P. F. et al., ; Corrosion, 13(8), p. 59 (1957).
5. 中林 修; Petrotech, 12(12), p. 55 (1989).
6. JIS 핸드북 石油; JIS K 2234-1987, 不凍液
7. 塩谷英二; オートケミカル, (70), p. 29 (1988).
8. Hercamp, R. D., Hudgens, R. D., ; SAE Paper 852327. (1985).
9. 川本, 晋外; 防錆管理, 18(3), p. 21 (1974).
10. Wiggle, R. R., Hospadaruk, V., Tibaud, F. M., SAE Paper 810038 (1981).
11. Chnce, R. L., Walker, M. S., Rowe, L. C., ASTMSTP 887, p. 99 (1984).
12. Fiaud, C., Netter, P., Tadjamoli, M., Tzinmann, M., ASTM STP 887, p. 162 (1984).
13. 菊地 稔外; 自動車技術, 42(4), p. 471 (1988).