

국내 자동차용 엔진오일의 물리·화학적 특성연구

김신^{*,***} · 김재곤^{*} · 임의순^{*} · 임윤성^{**} · 나병기^{***,†}

^{*} 한국석유관리원 석유기술연구소

^{**} 국립환경과학원 교통환경연구소

^{***} 충북대학교 화학공학과

(2015년 4월 21일 접수; 2015년 5월 16일 수정; 2015년 5월 16일 채택)

The study on Physicochemical Properties of vehicle Engine Oil in Korea

Shin Kim^{*,***} · Jae-Kon Kim^{*} · Eui-Soon Yim^{*} · Youn-Sung Lim^{**} · Byung-Ki Na^{***,†}

^{*} *Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority, Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

^{**} *Transportation Pollution Research Center, National Institute of Environmental Research Complex, Kyungseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea*

^{***,†} *Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungdaero 1, Seowon-ku, cheongju, chungbuk 362-763, Korea*

(Received April 21, 2015; Revised May 16, 2015; Accepted May 16, 2015)

요약 : 자동차용 엔진오일은 특성향상을 목적으로 꾸준히 발전되어 왔으며 특히, 극악조건에서 사용되는 엔진오일의 경우, 보다 높은 효과를 발휘하기 위하여 다양한 연구가 진행되어 왔다. 하지만 경제적 측면에서 윤활기유의 개발에는 한계가 있었으며 이를 보완하기 위한 방안으로 다양한 첨가제가 개발되어 왔다. 하지만 무차별적인 첨가제 사용은 환경적 측면에 많은 문제점을 발생시켰으며 이를 제도화하기 위하여 국가별 품질기준을 제정하였다. 따라서 국내 자동차용 엔진오일의 물리·화학적 특성 분석을 통하여 다양한 환경적 영향성을 검토하고자 한다.

주제어 : 자동차용 엔진오일, 윤활유, 환경적 효과, 첨가제 품질기준

Abstract : A lubricant used in the transport sector have been developed for the purpose of improving vehicle performance. To improve the engine oil for some terrible conditions, various studies have been conducted to improve vehicle performance. There are limitations in development of lubricant for the economic point, but various additives have been developed in the technical point. Recently, government tried to prohibit reckless use of additives in base oil because of the environmental issues. The institutionalized quality standards of the additives has been established. In this study, physicochemical properties and environmental effect of vehicle engine oils in domestic sector were investigated.

[†]Corresponding author
(E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr)

Keywords : Vehicle Engine Oil, Lubricant, Environmental Effect, Additives, Quality Standard

1. 서론

운송 분야에 사용되는 윤활유로서 자동차용 엔진오일은 차량의 성능 향상을 목적으로 꾸준히 개발되어 왔다. 특히 일부 극악조건에 사용되는 엔진오일의 경우, 보다 우수한 성능을 향상시키기 위하여 다양한 연구가 진행되었으며 기술적 측면을 통해 기유(Base oil)의 개발 또한 본격화 되었다. 하지만 경제적 측면을 고려해 볼 때 기유의 개발 보다 첨가제를 통한 성능향상이 보다 효과적이었기 때문에 경제적 논리에 의하여 첨가제의 개발이 빠르게 진행되었다.^[1] 하지만 최근 환경에 대한 관심은 다양한 규제를 통해 무분별한 첨가제 사용을 금지하고 있으며 환경개선효과를 목적으로 품질 기준을 제도화하였다.^[2] 석유 및 석유 대체연료 사업법 상 내연기관용 엔진오일의 품질 기준은 물리적 특성만을 고려하여 제시되고 있으나^[3] 환경마크인증기준에 의하면 화학적 특성인, 황 함량 등을 고려하여 품질기준으로 제시하고 있다.^[2]

윤활이란 움직이는 두 물체의 마찰면 사이에 적당한 윤활제(Lubricants)를 공급하여 마찰저항을 줄임으로서 움직임을 원활히 하고 기계적 손상과 마모를 줄이는 것을 말한다. 다양한 분야에 적용되고 있는 윤활유는 그 특성에 맞게 적용되고 있으며 특히 자동차용 엔진오일의 경우 국내 사용용도 등을 고려하여 품질기준이 설정되어 있다.^[3]

내연기관에 사용되는 가솔린 및 디젤 엔진, 항공기용 가스터빈 등을 비롯하여 많은 산업용 기계들은 제각기 요구되는 성상이 다르므로 기유 자체만으로 이들의 요구 성능을 충족시킬 수 없기 때문에 이들의 기능을 보다 강화하고 다기능화 시키기 위해서 첨가제를 첨가하게 된다. 이러한 첨가제의 종류로는 극압첨가제, 내마모첨가제, 부식 및 방청첨가제, 유동점 강화제, 청정분산제, 산화안정제, 점도지수 향상제 등이 기능을 향상시키기 위하여 사용되고 있다.^[1]

본 연구에서는 이러한 다양한 첨가제가 사용되고 있는 국내 자동차용 엔진오일의 물리·화학적 특성을 파악하고, 환경개선을 목적으로 부착된 자동차배출가스 시스템에 미칠 영향성을 검토하고

자 한다.

2. 분석방법

2.1. 시험용 엔진오일의 선정

본 연구에서는 국내 자동차 및 윤활유 판매 통계를 기초로 가장 널리 보급된 승용차(LPG/가솔린/디젤) 엔진오일을 선택하였으며 그룹별 비교 가능하도록 다양한 제품을 생산하는 7 업체의 제품을 선택하였다. 그 중 5W20 제품 3건, 5W30 13건, 5W40 10건, 5W50 2건, 10W30 7건, 10W40 4건, 15W40 1건을 평가시료로 선정하였다.

2.2. 동점도(Kinematic Viscosity)

일정한 유체가 일정한 온도 하에서 교정된 점도계의 모세관을 통과하는 시간을 측정하며 이렇게 측정된 시간을 점도계의 보정계수에 의해 환산하여 나타낸 값이 동점도이다.

점도계에 샘플을 채우고 항온조에 위치하고, 시료가 채워진 점도계의 항온조를 시험온도에 도달하도록 상승 및 냉각하여 시료가 측정온도에 도달한 뒤, 시료를 점도계 눈금에 맞추었다. 점도계의 모세관 첫 번째 눈금 위 약 7mm지점에 시료의 액면 높이가 위치하도록 흡입, 압력하고 시료를 자연스럽게 흐르게 하여 메니스커스 첫 번째 눈금까지 통과하는 시간을 0.1초 단위로 측정하였다.

2.3. 저온겔보기점도(Cold Cracking Simulator)

규정 온도로 유지한 고정자와 회전자 사이에 시료를 채우고, 유니버설 모터로 회전자를 구동하여 회전자의 속도를 측정하였다. 표준 점도유에 의해 작도해 둔 회전자의 속도와 점도의 함수 관계를 통해 저온 겔보기 점도를 구하였다. 시료 약 5mL 시료 주입기에 채우고, 냉매를 순환시켜 고정자를 냉각시켰다. 냉매 순환 개시 후, 측정 온도조건에 도달 및 180초 경과하여 회전자를 가동하였다. 회전자를 가동하여 60±5초 전후에 회전자 속도지시계의 눈금을 읽었다.

2.4. 산화안정도(Oxidation Stability of Internal Combustion Engine Oil)

시료 중에 촉매 및 바니쉬 막대를 담근 후 규정 온도에서 규정 시간 동안 시료젓개로 시료를 섞어 산화시킨 후, 산화 전·후의 동점도와 전산가를 측정하여 비교하였다.

철/구리 촉매를 결합하여 준비하고, 측정온도가 165.5 ± 0.5 °C가 되도록 설정하였다. 시료컵에 250mL을 채우고, 시료젓개를 위치하여 바니쉬 막대를 꽂았다. 규정 시간 경과 후, 용기를 꺼내어 바니쉬 막대의 흔적조사, 전산가 및 동점도 변화를 통해 비율을 계산하였다.

2.5. 황산화분(Sulfated Ash)

엔진오일의 시료를 점화하여 재와 탄소만이 남을 때까지 연소시킨 후 잔류물을 황산으로 처리하고 탄소 산화물이 생성될 때까지 가열하였다. 회분을 방랭한 후 황산으로 재처리하여 일정한 질량이 되기까지 775°C로 가열하여 황산화분을 구하였다.

측정 도가니에 0.1mg까지 무게를 측정하고, 가스버너 등 열원을 이용하여 연소시켰다. 증발접시 방랭 후, 진한 황산 한두 방울씩 떨어뜨려 완전히 적시고 일정 온도를 유지하여 반응시키고, 775°C 이상의 전기로에 넣고 탄소질이 없어질 때까지 가열을 계속하였다. 충분히 방랭하여 0.1mg까지 무게를 측정하여 회분 형성값을 측정하였다.

2.6. 황함량(Sulfur)

전용 세라믹 보트에 시료의 무게를 측정하고 산소분위기 하에서 1,300°C로 연소시킨 후 SO₂만을 포집한다. 표준물로 얻은 검출기 신호 및 보정계수로부터 황분의 무게%를 얻었다.

Combustion Boat를 저울에 올려놓고 샘플의 무게를 측정하였다. 시료가 잘 퍼지도록 위치한 후, Combustion Tube 입구에 놓은 후, 산소의 도입과 동시에 높은 열로 연소시켰다. IR 검출기를 통해 황분에 해당 면적이 분석되고 이를 황분값으로 전환시켰다.

2.7. 인화점(Flash Point)

시료를 시험 컵에 규정된 위치까지 채운 후 예상 인화점 보다 낮은 23 ± 5 °C에서부터 온도를 5 ~ 6°C/min으로 서서히 증가시키며 규정된 간격으로 작은 시험불꽃을 시료 컵 위를 지나게 하였다. 최종적으로 유면 위의 유증기와 불꽃이 맞

나 점화되고 액체 표면 전체에 불꽃이 넓게 퍼질 때의 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 윤활유의 분류

3.1.1. 이론적 분류

윤활유의 분류는 크게 3가지의 이론적 분류가 가능하다. 먼저 액상, 고상, 반고상 등 형태에 의한 분류와 석유계 및 비석유계 등 원료에 의한 분류, 제품의 점도에 따른 분류 방식으로 구분되며 Table 1에서는 형태 및 원료에 의해 분류된 표를 나타내었다. 또한 점도 및 점도지수에 의한 분류는 국제적 표준기준에 적용 받고 있으며 ISO(국제 표준화 기준), SAE(미국 자동차 기술자 협회), AGMA(미국 기어 제조업자 협회) 점도지수(온도에 따른 점도의 변화관계를 지수로 표현) API 서비스 분류에 의해 분류되고 있다.

극압첨가제(Extrem Pressure Additives)는 일반적으로 E.P.첨가제로 명명하며, 윤활시스템에서 두 금속의 치명적인 접촉을 방지하기 위해 사용되며 성분으로는 황, 염소, 인 및 카르복실염의 화합물로 구성되어 있으며 계면 윤활영역 하에서 금속표면과 쉽게 반응한다. 자동차용 내마모첨가제(Antiwear Agents)는 마모와 스카핑 현상을 감소시키기 위해서는 주로 유기금속계 화합물인 ZDTP(Zinc Dialkyl Dithiophosphate)를 사용하고 있다. 부식 및 방청첨가제(Corrosion and Rust Inhibitors)는 기계요소의 부식이나 녹 발생 등에 의하여 마모가 증가하는 손실을 방지하고자 첨가하는 물질이다. 유동점 강화제는 저온에서 윤활유 분별 증류 시 존재하는 파라핀 왁스가 유동을 제한하기 때문에 왁스구조의 탄화수소계를 첨가제를 첨가하고 있다. 청정제는 엔진내부의 오염 물질을 청정시키는 작용 외에 생성된 산화물을 중화시켜 이를 기유 속으로 분산시키는 역할도 한다. 분자량이 큰 탄화수소 꼬리 부분과 극성을 가지는 머리 부분으로 구성되어 있으며 꼬리부분은 용해제로 머리 부분은 오염물질의 견인시켜 주는 역할을 하게 된다. 분산제는 엔진에서 형성된 Cold Sludge를 분산 시키는 역할을 한다. 윤활유에서 고른 분포가 유지될 수 없으면 오일필터, 밸브트레인요소, 오일링 등에 축적되어 엔진의 윤활을 방해시킨다. 산화안정제는 윤활제가 산

Table 1. Theoretical distribution of lubricants

Lubricant	Lubricating Oil	Mineral Oil	Full Mineral Oil
			Full Mineral Oil + Additives
		Fatty Oil	Animal Oil
			Vegetable Oil
		Combined Oil	Mineral Oil + Fatty Oil + Additives
	Synthetic Oil	Full Synthetic Oil	
		Full Synthetic Oil + Additives	
	Grease (Semisolid)	Soap Type	Li-, Ca-, Mg-, Al-, Soap
		Non-Soap Type	Bentone, Graphite
	Solid Lubricant	Solid Lubricant	MoS ₂ , PbO, Graphite
Mixed Semisolid		Grease + Solid Lubricant	
Mixed Liquid		Mineral Oil + Solid Lubricant	
Petroleum Lubricant	Paraffinic Lube Oil		
	Naphthenic Lube Oil		
	Mixed Type Lube Oil		
Non-Petroleum Lubricant	Animal + Vegetable Oil		
	Synthetic Oil		

소에 의해 발생하는 산화 및 노화를 방지하기 위한 역할을 한다. 즉, Peroxides로 유도된 Free Radicals 혹은 Peroxides를 파괴하는 기능을 가진다. 점도지수 향상제는 윤활제의 점도-온도관계를 증진시켜 주는 물질이며, 온도상승에 의한 점도 변화는 가능한 적은 것을 선택한다.

3.1.2. 산업적 분류

자동차용 윤활유 또는 육상 내연기관용 윤활유는 크게 3종으로 분류하고 있으며 용도에 따라 보다 세부적 호로 분류하고 있다. 이는 산업적 목적에 의해 분류되는 형태로 석유 및 석유대체연료 사업법 상에 정의되어 있으며 그 중 자동차용 엔진오일에 해당하는 육상 내연기관용 윤활유 3종을 Table 2와 같이 나타내었다.

3.2. 국내 자동차용 엔진오일의 특성

3.2.1. 물리적 특성

저온겉보기점도(Cold Cranking Simulator) 측정결과를 Fig. 1에 도시하였다. 약 3.6 ~ 6.9 Pa·s 결과를 가지며 같은 저온점도수치라도 5W20 → 5W50, 10W30 → 10W40으로 고온점도수치가 높아질수록 저온겉보기점도 또한 측정값이 높

아지는 것을 확인할 수 있었다. 특정 온도에서의 점도는 윤활과정에 주요 인자이며 마찰과 열의 영향을 지배할 뿐만 아니라 하중, 속도, 온도와 윤활장치 설계에 중요한 요소인 유동성에도 큰 영향을 미치기 때문이다.

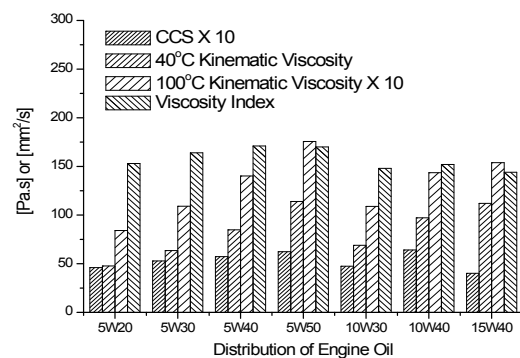


Fig. 1. CCS & Viscosity for Domestic Engine Oil.

점도(Kinematic Viscosity)측정 결과, 고온점도를 나타내는 수치와 비례하게 일정한 결과 값으로 증가하였으며 점도지수 결과를 통해 엔진오일 등급 중 5W40, 5W50에서 온도에 따른 변화를

Table 2. Industrial distribution of lubricants

항목	호	특0호	특5호	특10호	특15호	특20호	특25호	20호	30호	40호	50호	60호
		(SAE 0W)	(SAE 5W)	(SAE 10W)	(SAE 15W)	(SAE 20W)	(SAE 25W)	(SAE 20)	(SAE 30)	(SAE 40)	(SAE 50)	(SAE 60)
인화점(°C)		170이상	170이상	170이상	175이상	180이상	185이상	180이상	190이상	195이상	200이상	205이상
저온 걸보기 점도 P _{ts}		6.20이하 (-35°C)	6.60이하 (-30°C)	7.00이하 (-25°C)	7.00이하 (-20°C)	9.50이하 (-15°C)	13.00이하 (-10°C)	-	-	-	-	-
동점도(100°C, mm ² /s)		3.8이상	3.8이상	4.1이상	5.6이상	5.6이상	9.3이상	5.6~9.3	9.3~12.5	12.5~16.3	16.3~21.9	21.9~26.1
점도지수		85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상	85이상
유동점(°C)		-35.0 이하	-30.0 이하	-25.0 이하	-22.5 이하	-22.5 이하	-17.5 이하	-12.5 이하	-10.0 이하	-7.5 이하	-5.0 이하	-2.5 이하
산화 안정도 (165.5°C, 24h)	점도비	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하	1.5이하
	전산가의 증가 (mgKOH/g)	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하	1.6이하
	래커도	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하	없음 이하

이 가장 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 각종 기계 및 장비는 속도, 온도, 부하정도 등 조건에 맞는 점도를 요구하며 이에 적합하지 않은 점도를 사용하면 큰 손실을 얻게 된다. 또한 산화에 의해 발생하는 점도의 변화는 충분한 유막 형성을 이루지 못해 마모, 굽힘 등의 현상을 발생시키게 된다.

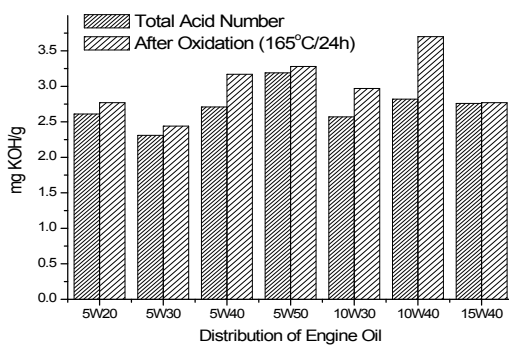


Fig. 2. TAN(Total Acid Number) for Domestic Engine Oil.

점도지수는 시료의 두 온도조건에서 측정하여

환산표를 통해 얻게 되는 수치로서 온도 변화에 따라 점도의 변화율을 나타낸다. 즉, 점도지수가 클수록 온도 변화에 영향을 덜 받는 것을 알 수 있다. 엔진오일의 경우 시동 시와 운전 중 엔진 오일의 온도는 매우 다르므로 점도지수가 충분히 높은 오일을 사용하여야 저온에서도 시동이 잘 걸리고 운전 중 고온상태에서도 충분한 유막을 형성하는 효과를 볼 수 있다.

국내에서 생산되고 있는 엔진오일의 전산가 (total acid number)를 측정한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 전산가 측정결과 약 1.9 ~ 4.3 mg KOH/g 의 측정결과를 가지며 국내 판매되고 있는 엔진오일의 업체별, 등급별 차이는 거의 없는 것으로 확인 되었다. 또한 165°C/24h의 산화안정도 시험 후, 전산가의 변화는 ±1.0 mg KOH/g 이내에서 증감이 있었으며 산화방지제의 블로킹 작용에 의해 변화가 대부분 일어나지 않은 것으로 확인되었다. 이러한 전산가 결과는 신 오일에 함유된 산 함량을 측정함으로써 오일의 품질을 측정할 수 있으며 사용유의 수명을 확인할 수 있다. 일반적으로 엔진오일의 산화단계는 3단계를 걸쳐 발생된다는 것으로 보고되고 있다. i) 산화 방지제와 같은 첨가제에 의한 블로킹 단계, 첨가

제 함량에 의존 ii)기유 자체의 산화단계, 기유의 조성에 의존 iii)산화속도 감소단계로서 높은 농도의 산화물을 포함한 오일의 부분적 중합반응에 의해 높은 점도 형성이다.^[4]

3.2.2. 화학적 특성

국내에서 판매되고 있는 내연기관용 엔진오일의 특성성분 중 환경 또는 자동차 후처리 장치에 악영향을 미치는 주요성분으로는 SAPS(Sulfated Ash, Phosphorous, Sulfur)가 있으며 이와 더불어 다양한 유종별 화학적 성분이 함유되어 있어 직·간접적인 원인에 의하여 환경오염을 발생시킬 수 있다. 이러한 각 성분이 환경 또는 자동차 후처리장치에 미치는 영향을 다음과 같이 고찰하였다.

엔진오일에 함유된 회분, 인 및 황의 함량을 측정한 결과를 Table 3에 수록하였다. A~G는 엔진오일을 생산하고 있는 국내의 업체들이다. 인은 업체별로 미세한 차이가 있었으나 엔진오일 내 함량은 대략 약 409 ~ 798 mg/kg으로 존재하였으며 일반적으로 회분 형성 및 후처리장치의 피독현상(Catalyst Poisons)을 통해 DPF의 수명을 감소시키는 것^[5,6]으로 알려져 있다.

국내 유통되고 있는 엔진오일 내 황 함량은 약

0.1 ~ 0.3 무게%를 가졌으며 업체별 및 등급별 유사한 결과를 가졌다. 황 성분은 연소실에서 SO₂ 나 SO₃ 형성을 통해 수분(H₂O)과 만나 H₂SO₄(황산)을 만들며 새로운 heteronucleation (탄소 외 형성물질)을 형성시켜 DPF에 기능을 저하시키는 것^[7-10]으로 알려져 있다.

질소 함량은 엔진오일 내 약 418 ~ 1,453 mg/kg 함유되어 있으며 업체별 차이가 있다. 질소 (NOx)함량은 엔진의 연소 과정 중 슬러지 프리커서(Precursor)의 생성에 깊은 관련이 있다. 저온상태에서의 슬러지의 생성은 윤활유 자체의 열화보다 연료의 연소과정을 통해 발생될 가능성이 높다. 엔진에 흡입된 연료는 혼합기를 통해 압축 행정기관으로 전달, 고온과 접촉하여 그 일부가 열분해를 일으켜 저급 올리핀을 만든다. 저급올레핀은 배기 행정 중에 완전히 배출되지 않고 남아 있는 배기가스 중의 질소산화물과 반응하여 니트로산화에스테르이 된다. 이것이 슬러지 프리커서의 주성분이며, 분자량은 60 ~ 200정도이다. 이러한 슬러지 프리커서는 엔진오일 내로 유입될 수 있으며 주로 압축 행정 과정에서 발생된다.

Fig. 3은 국내에서 생산되고 있는 엔진오일들의 질소, 아연, 칼슘의 함량을 측정된 값을 수록한 그림이다. 아연 함량은 엔진오일 내 약 473 ~

Table 3. Physicochemical Properties of Vehicle Engine Oil

	A			B			C			D			E			F			G		
	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)	Ash (wt%)	P (mg/kg)	S (wt%)
5W20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.83	447	0.19
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.11	436	0.21
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.85	534	0.14
5W30	1.08	606	0.11	0.95	556	0.26	0.70	527	0.14	0.82	517	0.15	0.86	453	0.10	0.77	421	0.10	0.90	412	0.21
	1.06	450	0.10	0.87	489	0.08	1.23	552	0.19	-	-	-	-	-	-	0.82	435	0.10	1.00	430	0.20
	0.49	649	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5W40	0.57	600	0.18	0.83	564	0.18	0.94	653	0.20	1.07	620	0.15	1.48	732	0.20	0.84	453	0.10	0.97	540	0.15
	-	-	-	1.27	670	0.22	0.97	648	0.21	5.24	551	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5W50	-	-	-	0.92	553	0.14	-	-	-	-	-	-	0.86	530	0.07	-	-	-	-	-	-
10W30	1.03	545	0.17	-	-	-	-	-	-	1.21	786	0.16	-	-	-	0.85	471	0.10	0.92	426	0.21
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.19	691	0.21	1.10	409	0.22
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.98	583	0.16
10W40	0.78	694	0.23	0.96	566	0.22	-	-	-	-	-	-	1.25	798	0.23	1.17	692	0.16	-	-	-
15W40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.71	633	0.30

871 mg/kg 함유되어 있으며 저온점도 및 고온점도 수치가 클수록 증가하는 경향을 보였다. 또한 SAPS 관련 물질인 인(P) 함량과 비례적으로 같이 존재하는 것으로 보아 마모방지제인 Zinc Dialkyldithio phosphate 또는 산화방지제 겸 부식방지제인 Zinc Dithiophosphates가 첨가제로 함유된 것^[11]을 추측할 수 있다. "Thermal Durability of Wall-Flow Ceramic Diesel Particulate Filters" 연구^[9]에서도 밝힌 바와 같이 아연은 칼슘과 마그네슘 또는 다른 금속성분과 같이 연소실에서 회분을 형성한다.

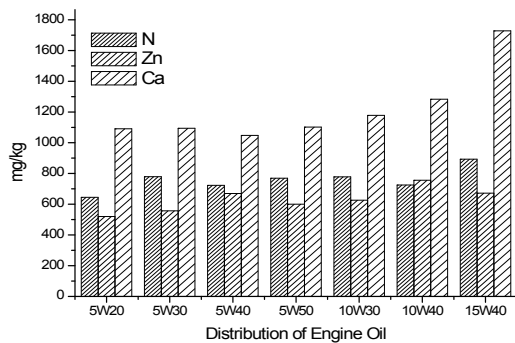


Fig. 3. Content(N, Zn, Ca) for Domestic Engine Oil

칼슘함량은 엔진오일 내 약 737 ~ 1,728 mg/kg 함유되어 있으며, 고온점도수치가 클수록 증가하는 경향을 보인다. 이는 철을 함유한 금속표면 보호제인 Calcium sulponates 및 고온에서 퇴적물 형성 방지제로 사용되는 Basic calcium 이 첨가된 것으로 판단된다. 칼슘(Ca)성분의 패턴 분석은 황산화물 측정결과와 비슷한 것을 볼 수 있

으며 이는 첨가제로 사용되는 Ca이 CaO, CaSO₄, Ca₃(PO₄)₂ 등 여러 형태의 회분으로 형성되는 것을 알 수 있다. 즉, 칼슘이 포함된 첨가제는 회분을 형성시켜 후처리장치인 DPF, TWC 등의 활성도를 떨어뜨리며 계속된 누적(침착)으로 인하여 배출가스 저감 시스템의 비정상 작동을 유발한다.^[12] Fig. 1과 Fig. 3을 통해 점도변화가 칼슘함량과 비례적인 상관성(10W30 → 15W40 & 칼슘함량 증가)을 보여 엔진오일의 물리적, 화학적 변화를 비교해 보았으나, 5W20→5W50에서 점도의 증가와 함께 칼슘 함량 변화는 일정하게 유지되는 불일치된 결과로 상관성 확인은 어려웠다.

그 외에 성분들을 분석한 결과, Mo(몰리브덴)은 약 20 ~ 100 mg/kg이 함유되어 있으며 B(붕소)는 약 20 ~ 400 mg/kg으로 업체별 차이가 컸으며 2업체를 제외하고 약 80 mg/kg이하로 사용되었다. Na(나트륨)과 Mg(마그네슘)은 10 ~ 200 mg/kg으로 Pb(납)과 Sn(주석)은 약 20 ~ 50 mg/kg, Ni(니켈)은 3 ~ 6 mg/kg, Si(실리콘), Cr(크롬), V(바나듐), Cd(카드뮴), Fe(철)과 Ti(티타늄)은 5 mg/kg이하로 존재하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 자동차용 엔진오일의 환경규제

자동차용 엔진오일의 성능을 향상시키기 위해 첨가된 금속물질은 후처리장치에 악 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며 이러한 다양한 문제점을 미연에 방지하기 위하여 국내외 자동차용 엔진오일의 환경규제기준이 설정되어 있다. 특히 황산화물, 인, 황분, 휘발성에 대한 기준은 미국, 유럽, 일본에서도 Table 4와 같이 품질기준으로 제정·운영하고 있으며 국내에서도 환경마크인증기

Table 4. National Standards for Vehicle Engine Oil

	Korea Eco-Label	API	ILSAC	ACEA	JASO
		CJ-4	GF-5	E9	DH-2
Sulfated Ash(%)	≤1.5	≤1.0	-	≤1.0	1.0 ± 0.1
Phosphorus(%)	-	≤0.12	≤ 0.06	≤0.12	0.12 max
Sulfur(%)	-	≤0.4	≤ 0.5 (0.5W) ≤ 0.6 (10W)	≤0.4	0.5 max
Volatility(%)	≤13	10W30 ≤15 그 외 ≤13	≤15	≤13	18 max

준을 통해 SAPS의 품질기준을 규제화하고 있다.

4. 결론

국내 유통되고 있는 자동차용 엔진오일 40종을 선정하여 다양한 평가를 수행하였으며 이를 통해 국내 차량에 사용되고 있는 자동차용 엔진오일의 물리·화학적 특성 및 환경 영향성을 검토하였다.

자동차용 엔진오일이 가지는 고유한 특성인 점도의 경우, 국내 판매 업체 및 유종별 유사한 결과를 가졌으며 규정된 산화시험 후 예측되었던 점도 및 물리적 변화는 확인할 수 없었다. 이는 자동차용 엔진오일에 함유된 산화방지제(Zinc dithiophosphate, amines organic) 및 다양한 첨가제에 의한 블로킹 작용에 의한 것으로 판단된다.

자동차용 엔진오일의 성능을 보다 효과적으로 향상시키기 위해 첨가된 금속물질은 후처리 장치에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있으며 그 중 국내 엔진오일에서의 경우, 칼슘(Ca), 아연(Zn), 인(P)이 높게 나타나는 것으로 확인되었다. 이와 관련된 영향으로는 회분형성, DPF, TWC에서의 누적(침착), 피독현상(Catalyst Poisons) 등 다양한 문제를 발생시킬 것으로 추정되었으며 특히 환경 개선을 목적으로 부착된 자동차용 배출가스 시스템에 악 영향을 미칠 것으로 판단된다. 하지만, 자동차용 후처리장치에 미치는 실질적인 원인 파악을 위해서는 국내 유통·판매되고 있는 엔진오일과 국내 차량과의 상호평가를 통해 피스톤 링의 노후화 및 실린더 내부의 금속성분 유입 등 실증평가가 수반되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 환경부 국립환경과학원의 연구비 지원에 의해 수행한 “윤활유 제조기준 및 시험방법 설정을 위한 타당성 연구”를 통해 얻은 결과물이며, 관계기관에 깊이 감사드립니다.

References

1. J. M. Herdan, “Lubricating oil additives and the environment—an overview”, *Lubrication Science*, 9, 161–172 (1997).
2. Ministry of Environment, Korea Environmental Industry Technology Institute, “Engine Oil for Gasoline Cars[EL503–1999/5/2005–68] and Engine Oil for Diesel Cars[EL504–2000/2/2005–68] Standards”, *Eco-Label(Mark Environment) Target goods and Qualification Standard*, pp.473–474, (2006).
3. Ministry of Trade Industry and Energy, “Internal Combustion Engine Oil(KS M 2121)”, *Petroleum and Alternative Fuel Business Act*, 258 (2014).
4. J. Cerny, Z. Strnad and G. Sebor, “Composition and Oxidation Stability of SAE 15W40 engine Oils”, *Tribology International*, 34, 127–134(2001).
5. W. Addy. Marjewski, “Diesel Emission Control”, *Dieselnet Technology Guide*, www. DieselNet.com(2003).
6. W. Addy. Marjewski, “Diesel Particulate Filters”, *Dieselnet Technology Guide*, www. DieselNet.com(2001).
7. W. Addy. Marjewski, “Diesel Particulate Matter”, *Dieselnet Technology Guide*, www. DieselNet.com(2003).
8. R. B. Walters, B. J. Nordenstam and R. F. Phalen, “A Generator for the production of Sulfuric Acid Coated Diesel Soot Aerosols”, *Atmospheric Environment*, 22, 17–23 (1988).
9. G. A. Merkel, W. A. Cutler and C. J. Warren, “Thermal Durability of Wall-Flow Ceramic Diesel Particulate Filter”, *SAE International*, 9, 24(2001).
10. H. Spikes, “Low- and Zero-sulphated ash, Phosphorus and Sulphur anti-wear additives for engine oils”, *Lubricant Science*, 20, 103–136(2008).
11. F. Mangolini, A. Rossi and ND. Spencer, “Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate in Lubricant Oil Solution”, *Tribol. Lett*, 35, 31–43(2009).
12. J. Kubsh, “Three-Way Catalyst Deactivation Associated with Oil-Derived Poisons”, *Material Aspects in automotive catalytic converters*, 2, 217–222(2002).