

그리이스의 산화가 시멘트 콘크리트에 미치는 화학적 영향

Chemical Effects to Cement Concrete by Grease Oxidation

정근우 · 조원오 · 김영운 · 임수진 · 이은아 · 김성욱*
한국화학연구소 응용화학연구부 유제화학연구센터
* 한국건설기술연구원

Abstract : Greases composed of base oil and thickener are widely used in the purpose of lubrication and anti-corrosion of machinery. However, greases are sometimes oxidized and decomposed by heat of friction, and produced organic acid. And the greases leaked out ordinary spot make the concrete structures weaken. In this study, the chemical effects of the greases with the concrete structures were investigated through oxidation reaction under pressure and oxygen, and evaluated by the analysis of TAN, Ca content, FT-IR and XRD of grease and cement powder after the oxidation reaction. As the results, TAN value decreased with the increase of the content of cement because of neutralization of organic acid produced by the oxidation of grease with calcium contained in the cement. The content of calcium linearly increased with the increase of cement due to calcium salt by neutralization of acid. Also, according to XRD results of the cement powder oxidized at 99 °C, the diffraction peak due to calcium hydroxide decreased in comparison with that at room temperature because of the reaction of calcium and organic acid.

Key word : Greases, Oxidation, Chemical effect, Cement concrete, Evaluation

1. 서론

그리이스는 윤활기유 (base oil)에 증주제 (thickener)라 하는 화합물을 고르게 분산시켜 놓은 반고체상태의 윤활제를 말한다¹⁾. 윤활기유로 사용되는 것은 용도에 따라 다르지만 광유계 오일이나 합성윤활유 등이 일반적으로 사용되며²⁾ 증주제로는 지방산에 금속산화물을 반응시킨 금속비누계가 널리 사용되고 특수용도를 위해 우레아나 벤토나이트 등과 같이 비 비누계가 사용되기도 한다³⁾. 대개 그리이스는 밀봉된 상태에서 윤활과 방청을 목적으로 사용되는 것이 일반적이며 일반 윤활유와 달리 장기간 무교환으로 사용하도록 설계되어 있으나

사용도중 기계적 마찰에 의한 성능감소 또는 열이나 공기접촉 등에 의한 산화열화가 진행되어 성능이 떨어지면 교환을 한다. 그러나 그리이스는 기계적인 마찰이 전혀 없는 상태에서도 장기간에 걸친 대기 중의 열과 공기접촉에 의한 산화열화가 발생할 가능성이 있다. 일단 어떠한 형태로든 산화가 진행되면 유기산이 발생되며 이러한 산은 주변에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 기계류 또는 철강제품의 방청을 목적으로 사용되는 방청그리이스의 누유에 의해 공장건물이나 교량 등 건축구조물의 구성성분인 콘크리트 시멘트에 미치는 화학적 영향에 대해 검토하였다.

방청그리이스의 구성성분 중 그리이스로부터 base oil 만을 분리하여 분리된 base oil 또는 그리이스 자체를 시멘트 분말 (표면적을 넓게하여 반응을 가속화시키기 위한 목적)과 혼합하여 가압산소 분위기하에서 가속산화실험을 실시하면서 base oil 또는 그리이스 자체의 화학적 변화 및 시멘트 수화물에 미치는 화학적 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1 Base oil 분리

방청그리이스 시료를 유기용제 (n-헥산)에 녹인 후 원심분리기로 3000 rpm에서 30분간 원심분리시켜 n-헥산에 녹는 base oil과 n-헥산에 녹지 않는 증주제를 서로 분리하였다. 분리된 base oil로부터 n-헥산을 제거하고 진공중에서 건조시켜 base oil만을 얻었다.

2.2 Base oil과 시멘트와의 혼합시료 제조
시멘트 수화물을 200~300 mesh로 분쇄하여 분말상태로 만들고 이를 앞에서 분리한 base oil에 5, 10, 20 wt%씩 넣어 혼합하여 각각의 혼합시료를 제조하였다.

2.3 그리이스와 시멘트와의 혼합시료 제조
그리이스 시료 자체에 대해서도 시멘트 수화물 분말을 5, 10, 20 wt% 씩 첨가하여 혼합시료를 제조하고 아래의 방법으로 산화실험을 실시하였다.

2.4 고온 및 상온 산화실험

앞에서 제조한 혼합시료를 산화실험용 시료컵에 4g씩 담고 이를 시료컵 holder에 올려놓는다. 이때 1개의 holder에 5, 10, 20 wt% 시료컵을 각각 2개씩 총 6개를 넣었

다. 시료컵 holder를 산소 압력계가 장착된 금속제 내압 밀폐용기에 넣고 뚜껑을 닫은 후 산소를 3회 반복하여 주입하여 내부에 존재하는 공기를 제거하면서 산소로 치환하였다. 마지막으로 8KG의 압력으로 산소를 주입한 후 밸브를 잠구고 상온 또는 99℃의 항온조에 넣어 5일, 10일, 20일, 40일 동안 산화실험을 실시하였다. 매 해당시험기간 경과 시 밀폐용기를 해체하고 시료를 꺼내어 속실팩 장치를 이용하여 base oil과 시멘트 분말을 분리한 후 건조시켜 전산가, 칼슘함량, IR분석, GC분석 및 XRD 분석을 통해 화학적 변화를 추적하였다.

3. 결과

3.1 전산가 분석

일정기간 산화실험 후 혼합시료로부터 시멘트를 분리하여 base oil 또는 그리이스를 얻어 이들의 전산가를 측정하였다. 결과는 다음 Table 1과 같다.

시험 전 base oil의 전산가 4.39mgKOH/g에 비해 시멘트를 5wt% 첨가한 시료의 경우 약간 감소한 값을 나타내었으며 시멘트 첨가량의 증가에 따라 전산가가 감소하는 현상이 나타났다. 또한 시멘트 첨가량이 같은 경우, 즉 5wt% 첨가시에는 시험시간이 길어질수록 전산가 감소폭이 약간씩 줄어드는 결과가 나타나며 이로부터 시간의 경과에 따라 산화가 많이 일어남을 알 수 있었다.

한편 99℃에서 실험한 경우, base oil의 전산가 4.39mgKOH/g에 비해 시멘트 5wt% 첨가 시에는 시간이 경과함에 따라 13.7~24.0mgKOH/g까지 전산가가 크게 증가하였으며 시멘트 첨가량이 증가에 따라 전산가가 거의 직선적으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 상온이나 고온에서 산화시험 후 전산가가 감소하는 이유는 base oil의 산화에 의해 생성된 산이 공존하는 시멘트의 칼슘성분에 의해 중화되기 때문으로 판단된다.

그리이스를 사용하여 산화시험을 한 경우에도 base oil만의 산화시험 결과와 유사하게 상온에서는 그리이스 자체의 전산가 8.01mgKOH/g에 비해 작은 값을 나타내며 99 °C에서의 실험결과로부터는 base oil만큼의 전산가 증가가 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 그리이스에 함유된 칼슘올레이트계 증주제의 영향으로 판단된다. 즉, 산화에 의해 생성된 산이 증주제 자체의 칼슘과 공존하는 시멘트 중의 칼슘에 의해 중화되기 때문으로 해석할 수 있다. 따라서 산화에 의한 산 생성정도는 그리이스 보다 그리이스로부터 분리된 base oil에 의해 더 큰 영향을 받는 것으로 추정된다.

3.2 칼슘함량의 변화

앞에서 살펴 본 전산가 분석결과 시멘트 중의 칼슘이 산화에 의해 생성된 산을 중화시키는 데 소비되었음을 추정할 수 있었다. 따라서 산화시험 후 분리한 base oil과 그리이스에 함유된 칼슘함량을 분석하여 결과를 다음 Table 2에 나타내었다. 실질적으로 그리이스로부터 분리한 base oil에는 칼슘이 없어야하지만 칼슘이 미량 포함된 것으로 나타났으며 이는 base oil 분리시에 미 분리된 증주제가 소량 포함되었기 때문으로 해석된다.

Base oil을 사용한 산화실험에서는 시멘트 첨가량이 증가할수록 칼슘함량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 특히 상온에서의 실험보다는 99 °C에서의 산화실험 경우에 칼슘함량이 뚜렷하게 증가하는 것으로 나타났

으며 이러한 결과는 앞에서 살펴 본 전산가 감소현상과 잘 일치하고 있다. 즉, 시험시간이 길어질수록 산화가 많이 일어나지만 시멘트 첨가량이 적은 경우 산화에 의해 생성된 산이 칼슘에 의해 중화되는 정도가 작아 전산가가 크게 나타나는 반면 시멘트 첨가량이 많으면 많이 중화되므로 전산가는 감소하고 새로운 칼슘염을 생성하여 오히려 칼슘함량이 증가하게 된다. 이러한 새로운 칼슘염의 존재는 다음에 설명할 적외선 분광분석법에 의해 확인할 수 있었다.

3.3 적외선 분광분석법(IR)에 의한 산화정도(degree of oxidation) 분석

적외선 분광분석법은 미지의 유기물 성분 중에 함유된 특정 유기물질의 확인에 사용되는 분석방법으로 어떤 유기물질에 적외선을 쬐이면 특정 주파수에 해당하는 에너지를 흡수하게 되며 이 주파수를 측정하면 특정 유기물질의 함유여부를 알아낼 수 있다.

일반적으로 오일을 산화시키면 유기산이라는 물질이 생성되며 이는 화학적으로 R-COOH와 같이 탄소와 산소의 이중결합을 갖는 물질이다. 이러한 R-COOH는 적외선 분광분석법에 의하면 1710cm^{-1} 부근에 특유한 흡수피크를 나타내며 이러한 유기산이 칼슘과 반응하면 R-COO-Ca-OOC-R과 같은 칼슘염이 되며 이는 1560cm^{-1} 부근에 흡수피크가 나타난다.

다음 Fig.1에 base oil(Fig. 1a)과 99 °C에서 산화시킨 base oil(Fig. 1b)의 적외선 분광스펙트럼을 비교하였다. Fig. 1a의 산화전 base oil의 적외선 분광스펙트럼을 보면 2920, 2850cm^{-1} 과 1460과 1370cm^{-1} , 720cm^{-1} 부근에 base oil의 알킬기에 기인하

는 피크만이 나타나며 그 이외에는 흡수피크가 나타나지 않는다. 그러나 산화 후에는 그림-1b와 같이 1710과 1560, 1176 cm^{-1} 부근에 새로운 흡수피크가 나타나며 이들은 base oil의 산화에 의해 생성된 유기산 또는 유기산의 칼슘염에 기인하는 피크이다. 한편 그리이스 산화시험의 경우에도 산화 전과 산화 후의 스펙트럼을 비교해 보면 산화 후에 1710과 1560 cm^{-1} 부근에 다른 피크가 나타남을 알 수 있다.

따라서 산화시험 후 base oil과 그리이스의 적외선 분광분석을 통해 1710 cm^{-1} 부근에 나타나는 유기산의 피크와 1560 cm^{-1} 부근에 나타나는 칼슘에 의해 중화된 칼슘염의 피크를 검출하여 피크면적을 계산하고 이를 내부표준 피크로 2920, 2850 cm^{-1} 의 피크와 면적비를 계산하면 유기산 또는 칼슘염의 생성정도를 추정할 수 있다. 피크면적비 계산방법은 적외선스펙트럼의 2920, 2850 cm^{-1} 의 피크면적에 대한 1710 cm^{-1} 부근에 나타나는 유기산의 피크와 1560 cm^{-1} 부근에 나타나는 칼슘에 의해 중화된 칼슘염 피크의 면적의 비를 각각 계산하였다. 다음 Table 3에 각각의 피크면적비를 시멘트 첨가량과 산화시험 일수에 대해 나타내었다. 상기 Table 3에서 base oil을 사용한 99 $^{\circ}\text{C}$ 산화 실험 결과를 보면 시멘트 첨가량의 증가에 따라 유기산의 피크면적은 감소하며 반대로 칼슘염의 피크면적은 증가하는 경향을 나타내었다. 즉, 산화시험 시에 첨가된 시멘트 함량이 동일한 경우 시험시간이 길어 질수록 생성되는 유기산이 증가하지만 시멘트 함량이 증가하면 생성된 유기산이 시멘트 중의 칼슘에 의해 중화되어 칼슘염이 증가하게 된다는 사실을 확인할 수 있다. 이상의 분석결과로부터 유기산의 피크면적비는 base oil의 전산가 변화 추세와 유사

하며 칼슘염의 피크 면적비는 base oil의 칼슘함량 변화와 유사한 상관관계를 나타낼 수 있었다. 즉 산화가 진행되어 유기산이 많이 생성될수록 IR 스펙트럼에 유기산의 피크가 크게 나타나며 이는 전산가 측정시에 전산가 증가로 나타난다. 생성된 유기산이 시멘트 중의 칼슘과 반응하여 칼슘염이 생성되면 IR 스펙트럼에 칼슘염의 피크가 증가하며 base oil의 칼슘함량 증가로 이어진다. 한편, 그리이스의 산화시험 후 적외선분광 분석에 의한 피크면적비 변화는 base oil의 산화실험의 경우에 비해 뚜렷하게 나타나지 않으며 이는 그리이스 중에 포함된 증주제의 영향으로 판단된다. 그러나 상온에서 산화시험한 경우는 99 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 시험에 비해 산화시험 조건이 온화하므로 적외선 분광분석 시에 유기산이나 칼슘염의 피크가 나타나지 않았다.

3.4 시멘트 중 칼슘함량 분석

산화시험 시에 첨가한 시멘트의 변화를 살펴보기 위해 산화시험 후 분리한 시멘트 중의 칼슘함량을 분석하였다. 결과는 Table 4와 같다.

Base oil을 사용하여 상온에서 산화시험 한 경우 시멘트 중의 칼슘 함량은 콘크리트 자체의 칼슘함량 33%와 거의 유사한 값이 나타났다. 이는 앞의 3.2절에서 검토한 base oil의 칼슘함량 변화에서 보듯이 산화 시험 중 시멘트의 칼슘에는 큰 영향이 없음을 시사하고 있다.

그러나 99 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 시험 시에는 시멘트 중의 칼슘함량이 콘크리트 자체의 칼슘함량에 비해 크게 줄어드는 결과가 얻어졌다. 즉, 콘크리트 자체의 칼슘함량 33%에서 적게는 25%, 많게는 10%까지 줄어드는 것으로 나타났다. 또한 그리이스를 사용한 상온

에서의 산화시험에서는 칼슘함량이 오히려 증가하는 것으로 나타났으며 이는 그리이스의 증주제가 콘크리트로 스며들어난 결과로 해석된다. 그러나 99 °C에서의 산화시험에서는 칼슘함량이 13~24% 까지 줄어든 것을 알 수 있다.

따라서 고온에서의 산화시험 시에는 앞에서 설명한 바와 같이 유기산의 생성과 이를 중화시키기 위한 칼슘의 소비가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

이와 같은 칼슘의 함량변화는 다음에 설명할 X선 회절분석 (XRD)에 의해서도 확인할 수 있었다.

3.5 시멘트의 X선 회절분석 (XRD) 결과

X선 회절분석은 무기물 중에 결정성을 갖고 있는 화합물 구조확인에 사용가능한 분석법으로 시멘트 중에 함유된 수산화칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)이나 칼슘실리케이트 등의 존재 여부를 분석할 수 있다.

다음 Fig. 2에 시멘트 시료의 XRD 스펙트럼을 비교하여 나타내었다.

먼저 시멘트 자체의 XRD 스펙트럼인 Fig. 2A에서 보면 주로 수산화칼슘의 피크가 나타나고 칼슘실리케이트의 피크가 부분적으로 나타나고 있다.

상온에서 base oil의 산화시험 후 분리한 시멘트의 XRD 스펙트럼은 Fig. 2B에서 보는 바와 같이 비교적 시멘트 자체의 스펙트럼과 유사한 피크를 나타내고 있다. 그러나 99 °C에서 base oil이나 그리이스의 산화시험 후 얻은 시멘트 시료로부터는 Fig. 2C와 같이 수산화칼슘의 피크가 크게 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 고온에서의 산화에 의해 생성된 유기산을 중화시키기 위해 시멘트 중의 수산화칼슘이 소비되는 결과와 잘 일치하는 현상으로

해석된다. 즉, 상온에서는 산화시험 조건이 온화하여 시험기간 동안에 유기산의 생성 정도가 작으며 따라서 칼슘의 소비가 적어 시멘트 중의 칼슘함량에 큰 변화가 없으나 고온에서는 유기산의 생성이 활발하여 시멘트 중의 칼슘과 반응하게 되므로써 칼슘함량이 줄어드는 현상이 나타남을 알 수 있었다.

4. 결론

그리이스가 콘크리트 시멘트와 접촉하고 있을 경우 그리이스 및 시멘트에 미치는 화학적 변화를 알아보기 위해 방청그리이스와 그리이스로부터 분리한 base oil에 시멘트 분말을 5, 10, 20 wt% 혼합하여 고압 산소 밀폐용기 속에서 상온 및 99 °C에서 5일~40일 동안 가속 산화시험을 행하였다. 산화시험 후 base oil 또는 그리이스를 시멘트 분말로부터 분리하여 각각의 전산가 및 칼슘 함량을 분석하고 적외선 분광분석을 사용하여 화학적 변화를 추적하였다. 한편 분리한 시멘트 분말의 칼슘 함량 분석 및 X선 회절분석을 통해 시멘트의 화학적 변화에 대해서도 검토하였다.

본 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Base oil 또는 그리이스의 산화시험 후 전산가는 시멘트 첨가량의 증가에 따라 오히려 감소하는 경향을 나타내었으며 이는 산화에 의해 생성되는 유기산을 시멘트 중의 칼슘성분이 중화시키기 때문이다. 그러나 시멘트 첨가량이 일정한 경우에는 시간의 경과에 따라 전산가 감소폭이 줄어들었으며 이는 산 중화에 소비되는 칼슘이 소모됨에 따라 역으로 전산가가 증가하기 때문으로 해석된다.
2. Base oil 또는 그리이스의 산화시험 후

칼슘 함량은 시멘트 첨가량의 증가에 비례하여 증가하고 있으며 이는 산 중화에 의해 새로운 칼슘염이 생성되기 때문이다.

3. 따라서 전산가와 칼슘함량은 역비례 관계를 갖고 있는 것으로 나타났다.

4. 적외선 분광분석 결과 유기산 및 칼슘염의 생성을 확인할 수 있었으며 두 가지는 서로 역비례하고 있다. 따라서 유기산의 생성은 전산가와 상관관계가 있으며 칼슘염의 생성은 칼슘함량과 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

5. 시멘트 분말의 칼슘함량 분석결과 99 °C에서의 산화시험 시에 칼슘함량이 크게 감소하였으며 이는 칼슘염 생성에 소비된 것을 알 수 있었다.

7. 시멘트 분말의 X선 회절 분석결과 99 °C에서의 산화시험 후 수산화칼슘이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며 이는 칼슘함량 분석 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

이상과 같이 그리이스나 base oil의 산화시 생성되는 유기산이 시멘트 중의 칼슘에 의해 중화되므로서 결과적으로 시멘트로부터 칼슘이 빠져나가는 현상을 확인할 수 있었으며 그 정도는 상온에 비해 고온에서 훨씬 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1)ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants Method D288-61.
- 2)Tribologist, 1990, 35(3), 175.
- 3)L. C. Brunstrun, NLGI Spokesman, 24 279 (1960).

Table 1 산화시험 후 전산가 변화

(단위 : mgKOH/g)

시멘트 첨가량 wt%		5	10	20
base oil 상온	5일	3.49	3.47	2.95
	10일	3.56	3.37	3.09
	20일	3.79	3.46	3.26
base oil 99 °C	40일	3.92	3.34	2.84
	5일	17.3	2.32	3.19
	10일	13.8	14.2	4.25
grease 상온	20일	38.2	17.8	11.7
	40일	24.0	16.8	12.6
	5일	3.81	6.41	5.46
grease 99 °C	10일	5.70	5.60	5.10
	20일	5.62	6.24	5.90
	40일	6.10	5.83	5.79
grease 99 °C	5일	7.96	4.32	2.21
	10일	13.2	12.0	5.25
	20일	18.5	19.5	10.8
	40일	14.2	15.6	12.2

base oil : 4.39 mgKOH/g

grease : 8.01 mgKOH/g

Table 2 산화시험 후 칼슘함량 분석

(단위 : %)

시멘트 첨가량 wt%		5	10	20
base oil 상온	5일	0.20	0.12	0.09
	10일	0.45	0.62	0.91
	20일	0.27	0.25	0.72
base oil 99 °C	40일	0.11	0.11	0.22
	5일	1.20	2.80	3.10
	10일	0.63	2.30	3.30
grease 상온	20일	1.10	2.00	3.30
	40일	1.40	2.70	4.00
	5일	2.30	2.40	2.90
grease 99 °C	10일	2.30	2.60	2.60
	20일	2.40	2.30	1.60
	40일	2.20	2.10	2.80
grease 99 °C	5일	2.80	3.60	5.50
	10일	2.00	3.20	6.60
	20일	2.30	2.90	5.20
	40일	2.10	1.60	5.90

base oil : 0.02 %

grease : 1.40 %

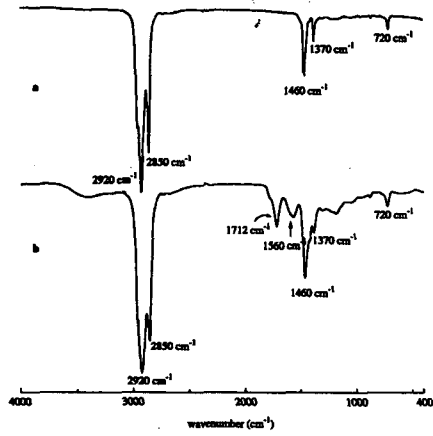


Fig. 1 Base oil의 산화 전(a)과 산화 후 (b)의 적외선 분광 스펙트럼 비교

Table 3 유기산 피크(1710cm⁻¹)와 칼슘염 피크 (1560cm⁻¹)의 면적비

시멘트첨가량 wt%		5	10	20	
base oil 99 °C	5일	유기산	0.0575	0.037	0.0510
		칼슘염	0.0316	0.0654	0.1309
	10일	유기산	0.1265	0.0729	0.0373
		칼슘염	0.0246	0.0676	0.1135
	20일	유기산	0.1703	0.1211	0.0660
		칼슘염	0.0555	0.1099	0.1301
40일	유기산	0.1521	0.0706	0.0549	
	칼슘염	0.0891	0.1109	0.1742	
grease 99 °C	5일	유기산	0.0397	0.0291	0.0279
		칼슘염	0.0303	0.0438	0.0467
	10일	유기산	0.0738	0.0270	0.0371
		칼슘염	0.0516	0.0647	0.0889
	20일	유기산	0.1392	0.1034	0.0485
		칼슘염	0.0921	0.0668	0.0506
40일	유기산	0.0938	0.0916	0.0530	
	칼슘염	0.0650	0.0412	0.0857	

Table 4 시멘트 중의 칼슘함량 분석 결과 (단위 : %)

시멘트 첨가량 wt%		5	10	20
base oil 상온	5일	33	33	30
	10일	33	33	29
	20일	33	33	29
	40일	33	31	25
base oil 99 °C	5일	25	25	25
	10일	23	15	17
	20일	10	15	14
	40일	10	14	16
grease 상온	5일	34	34	35
	10일	34	34	35
	20일	34	35	35
	40일	33	35	35
grease 99 °C	5일	16	17	24
	10일	17	13	17
	20일	15	16	15
	40일	20	19	14

시멘트 중 Ca 함량 : 33%

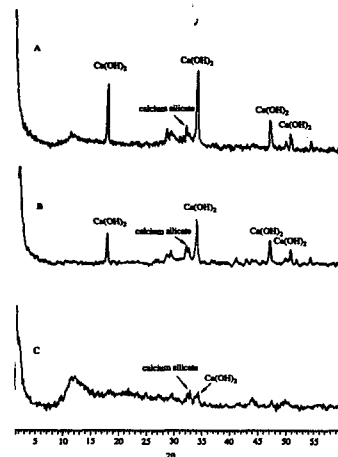


Fig. 2 시멘트 시료의 XRD 스펙트럼
A : 시멘트 자체
B : 상온에서의 base oil 산화 시험 후
C : 99 °C에서의 base oil 산화 시험 후