

수분오염에 따른 그리스 내 증주제 분해 연구

임영관[†] · 함송이 · 이정민 · 정충섭

한국석유관리원 녹색기술연구소

Decomposition of Thickener in Grease by Water Contamination

Young-Kwan Lim[†], Song-Yee Ham, Jung-Min Lee and Choong-Sub Jeong

Fuel Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management, Chung-buk, 363-883, Korea
(Received November 25, 2011; Revised December 18, 2011; Accepted December 21, 2011)

Abstract – Automotive wheel bearing grease helps to reduce stresses and prevent wear of wheel bearings. But it is easily contaminated by water and other contaminants. Previously, our research group reported the change of grease physical properties such as dropping point, work penetration and oxidation work stability, water washout characteristics, leakage tendency, oil separation, evaporation loss and rust protection by water contamination. In this paper, we analyzed the physical characteristics of grease such as lubricity, viscosity and total acid number to investigate the mechanism of thickener decomposition. In water contaminated grease, the total acid number and wear scar were increased, the viscosity was decreased due to the decomposition of lithium complex thickener.

Keywords – thickener(증주제), wheel bearing grease(휠 베어링 그리스), water contamination(수분 오염), rheometer(리오미터), total acid number(전산가)

1. 서 론

고속으로 주행하는 자동차는 여러 부품으로 이루어져 있으며, 접촉한 부품간의 마찰을 줄이기 위해 다양한 종류의 윤활유를 사용하고 있다. 그 중 자동차용 휠 베어링은 자동차의 바퀴가 고속으로 주행하면서 힘의 분산을 위해 사용되는 베어링으로서, 베어링의 마찰·마모를 방지하기 위해 자동차용 휠베어링 그리스를 사용하고 있다[1].

그리스는 윤활유의 한 종류로서 윤활기유에 증주제(thickener)를 분산시켜 반고체 또는 고체상으로 변환시킨 윤활유로서 일반적 액상윤활유보다 점도와 밀도가 높으며, 고하중성 형태의 윤활유이다. 이러한 그리스는 한번의 공급으로 추가 공급없이 장기간 사용가능하며, 소량으로도 충분한 윤활기능이 가능하며, 밀봉이 단순하다는 장점이 있지만, 이물질의 제거가 불가능하고, 냉

각능력이 액상윤활유에 비해 낮다는 단점을 지니고 있다[2].

그리스의 특성을 결정짓는데 큰 부분을 차지하는 증주제는 그리스 내에서 해면처럼 섬유로 연결된 3차원적 망목(network structure)의 구조를 하고 있으며, 기유나 첨가제 등의 유분은 이 망목속에 채워져 유지되지만 부하시에는 이 해면구조가 압축되어 망목에서 유분이 습동면으로 압출되어 윤활을 하게 되며, 제하(하중감소)되면 다시 유분은 증주제 속으로 흡수되어 유지되는 기능을 하게 된다[3].

이러한 증주제는 사용 종류와 함량에 따라 그리스의 성능이 크게 좌우되는데, 증주제는 윤활유 중에 콜로이드상으로 분산된 물질로서 일반적으로 금속 비누형(metal soap)과 비비누형으로 구분된다. 금속 비누형의 대표적인 것은 알루미늄(Al), 리튬(Li), 칼슘(Ca), 나트륨(Na) 등의 금속비누이고, 비비누형의 대표적인 것은 벤토나이트(bentonite), 실리카겔(silica gel) 등의 무기성 화합물(inorganic compound)과 요소유도체(urea derivatives),

[†]주저자 · 책임저자 : ykkim92001@yahoo.co.kr

Table 1. Domestic specification of automotive wheel bearing grease

Item	Grade 2	Grade 3	
Work penetration	365~295	220~250	
Dropping point (°C)	above 175		
Copper corrosion (100°C, 24 hr)	No green or dark color change on copper		
Evaporation loss (%) (99°C, 22 hr)	below 2.0		
Oil separation (%) (100°C, 24 hr)	below 5.0		
Oxidation stability (99°C, 100 hr), MPa	below 0.069		
Deleterious particles (each/cm ³)	above 10 µm	below 5000	
	above 25 µm	below 3000	
	above 75 µm	below 500	
	above 125 µm	0	
Work stability	below 375		
Water washout characteristic (79°C, 1 hr)(%)	below 10		
Leakage tendency (104°C, 6 hr) (g)	below 10		
Low-temperature torque (-20°C)N · m	Starting torque	below 0.79	below 0.99
	Running torque	below 0.39	below 0.49
Rust protection (14 days)	grade A		

프탈로시아닌(phthalocyanines) 등의 유기화합물(organic compound)이 있다[4].

다양한 그리스 중 자동차용 휠베어링 그리스는 1970년대까지 일반적으로 칼슘비누 형태의 그리스를 주로 사용하였으나, 70°C 정도에 불과한 내열성으로 인해 그리스가 연화되어 오일이 브레이크 쪽으로 누유되면서 중대한 사고가 발생할 우려가 있어 1980년대부터 내열성이 좋고 전단안정성이 우수한 리튬 그리스로 대체되어 널리 보급되어지고 있다[5].

이러한 자동차용 휠베어링 그리스는 기능을 최적화시키기 위해 증주제, 극압제(EP additive), 내마모제(antiwear additive)와 같은 다양한 첨가제를 사용하고 있으며, 국내의 품질규격을 정해 관리하고 있다. Table 1은 국내 자동차용 휠베어링 그리스의 품질 규격을 나타내었다[6].

앞서 언급한 바와 같이 휠베어링 그리스는 다양한 첨가제를 이용하여 품질을 향상시킬 수 있으나 수분이나 토양, 그 밖의 외부적 이물질에 의해 쉽게 오염될 수 있으며, 오염된 휠베어링 그리스는 품질 저하가 발생될 수 있다. 이러한 외부적 오염방지를 위해 밀봉성을 고려한 립 씬에 대한 연구가 많이 보고되어져 있지만[7], 긴 장마철과 겨울철 눈이 많이 내리는 국내 기후를 고려하면 수분에 의한 자동차용 휠베어링 그리스의 오염 가능성이 높다.

최근 우리 연구팀에서는 자동차용 휠베어링 그리스에 일정비율(0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%)의 수분을 인위적으로 혼합시킨 후, 이들 그리스 시료를 국내 품질규격에 의거해 분석함으로써 수분이 혼합되면, 이유도(oil separation), 증발량(evaporation loss), 누설도(leakage tendency), 혼화주도(penetration), 혼화안정도(work stability), 수세내수도(water washout characteristics) 및 녹발생 정도가 증가하며, 저온토크(low temperature torque)는 낮아지는 것을 확인하였다[1].

본 연구에서는 추가적으로 수분에 의해 그리스의 내하중 성능, 점도 및 전산가를 분석하였으며, 이들 분석 결과를 토대로 그리스 내의 증주제 분해에 관한 메커니즘을 추측하였다.

2. 실험

2-1. 수분혼합 자동차용 휠베어링 그리스 시료제조

본 연구에 사용한 자동차용 휠베어링 그리스는 H사에서 공급받은 자동차용 휠베어링 그리스 1종 2호 제품을 사용하였다. 그리스는 증주제(thickener)로서 리튬컴플렉스 비누(lithium complex soap)가 약 10%, 기유로서 정제광유가 90%로 구성되어져 있으며, 첨가제로서 극압제(extreme pressure additive), 내마모제(antiwear additive), 점착제(tackifier) 및 미량의 색소(red dye)로 구성되어져 있다. 수분이 함유되지 않은 그리스를 주도 분석용 시료컵에 채우고, 일정비율(0.5%, 1%, 2%, 5%)의 수분을 첨가한 후, 혼화안정도 전동장치를 이용해 1000회 혼화 시킴으로써 그리스와 수분이 균일하게 혼합한 시료를 제조하였다.

2-2. 그리스 내마모성능 및 Rheometer를 이용한 점도 분석

내마모성능은 Falex사의 마찰마모시험기(Friction & wear test machine)를 이용하여 ASTM D 41728방법

Table 2. Determination of the physical characteristics of wheel bearing grease by water contamination

Water content	Work penetration	Work stability	Leakage tendency (104°C, 6 hr)(g)	Water washout characteristics (%) (79°C, 1 hr)	Starting torque (-20°C)N·m	Running torque (-20°C)N·m
0%	293	354	1.9694	7.0092	0.24	0.05
0.5%	306	378	6.9799	9.0888	0.23	0.06
1%	305	398	10.7474	9.6955	0.23	0.06
2%	309	428	13.3639	13.6529	0.20	0.05
5%	308	457	13.8112	15.4235	0.18	0.05

Table 3. Determination of wear scar by 4-ball test

Water content	Ball 1		Ball 2		Ball 3		Average Scar(mm)
	X-axis	Y-axis	X-axis	Y-axis	X-axis	Y-axis	
0%	0.316	0.326	0.316	0.330	0.309	0.288	0.314
0.5%	0.302	0.333	0.298	0.316	0.329	0.309	0.315
1%	0.305	0.316	0.323	0.322	0.329	0.329	0.319
2%	0.316	0.326	0.319	0.326	0.329	0.336	0.325
5%	0.350	0.357	0.364	0.381	0.340	0.326	0.353

에 준해 시험하였다. 4개의 강구를 40 kg하중, 75°C에서 1200 rpm으로 회전시킨 뒤, 하부에 위치한 3개의 강구에 형성된 마모흔의 크기를 현미경으로 측정하였다.

Anton Paar의 MCR-301모델의 Rheology를 이용하여 그리스의 점도를 측정하였다. 점도측정 시, 시험온도는 20°C, cone과 plate사이의 gap은 0.5 mm, 전단속도(Shear rate)는 39~41 Hz 조건에서 분석하였다.

2-3. 그리스 내의 전산가 분석

전산가는 Metrohm사의 805 Dosimat을 이용하였으며, KS M ISO 6618방법에 의거해 분석하였다. 시료 1~2 g의 시료를 유리컵에 취한 뒤, 톨루엔 50 mL를 넣어 그리스 시료가 완전히 용해될 때까지 교반시킨 뒤, 50 mL의 용매(Tol : IPA : Water = 50 : 49.5 : 0.5)를 추가적으로 혼입시킨 후, 0.01 N KOH를 이용하여 적정하여 전류값의 변화지점을 당량점으로 인식하여, 시료중의 산가를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수분함량에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 대표적 물성분석

최근 우리 연구팀에서는 자동차용 휠베어링 그리스

에 일정비율(0%, 0.5%, 1%, 2%, 5%)의수분을 인위적으로 혼합시킨 후, 이들 그리스 시료를 국내 품질규격에 의거해 분석함으로써 수분이 혼합되면, 이유도, 증발량, 누설도, 혼화주도, 혼화안정도, 수세내수도 및 녹발생정도가 증가하며, 적점과 저온토크는 낮아지는 것을 확인하였다[1]. Table 2는 최근 우리 연구팀에서 수분혼합비율에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 물성을 분석한 결과를 보여주고 있다[1].

3-2. 수분함량에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 내마모성능 분석

그리스의 가장 큰 성능인 윤활성을 보기 위해 일정 비율의 수분이 함유된 자동차용 휠베어링 그리스의 내마모성능을 분석하였다. Table 3은 수분함량에 따른 4-ball test 결과를 보여주고 있으며, 하부에 위치한 강구에 형성된 마모흔의 크기를 분석한 결과, 수분이 혼합되어지지 않은 자동차용 휠베어링 그리스의 마모흔은 0.314 mm를 보인 반면, 수분혼합비율이 증가할수록 마모흔이 증가되어 5%의 수분이 혼합된 그리스는 마모흔이 0.353 mm를 보였으며, 이는 수분혼합에 따른 그리스의 윤활성 감소를 의미한다. 하지만 수분이 0.5%와 1%로 미량 혼입된 경우, 윤활성 감소가 그리 크지 않으며, 수분 혼입량이 클수록 윤활성 감소가 크게 이

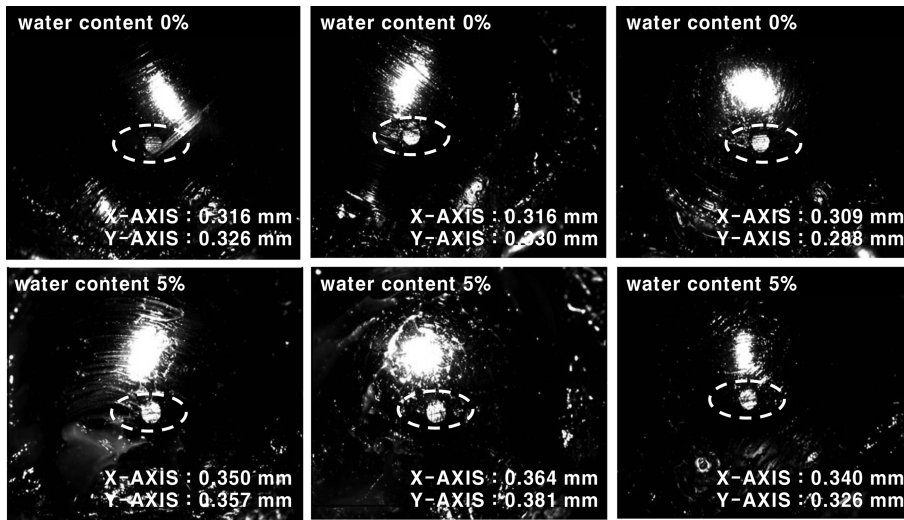


Fig. 1. Analysis of wear scar by 4-ball test.

Table 4. Determination of viscosity using rheometer at 40 Hz shear rate

Water content	Viscosity(Pa · S)	Viscosity (cP)
0%	25.6	25600
0.5%	22.9	22900
1%	17.5	17500
2%	15.1	15100
5%	14.2	14200

루어 지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 1은 수분이 혼합되어지지 않은 그리스와 5%의 수분이 혼합된 그리스를 이용해 4-ball test 후, 금속구에 생성된 마모흔을 보여주고 있으며, 수분함량이 높을수록 마모흔 크기가 커짐을 확인할 수 있다.

3-3. 수분함량에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 점도 분석

수분함량에 따른 점도는 Rheometer를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 cone과 plate의 gap을 0.5 mm로 하였으며, 분석온도는 20°C, shear rate는 40 Hz 조건에서 측정하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 수분이 혼합되어지지 않은 자동차용 휠베어링 그리스는 25600 cP를 보인 반면, 수분함량이 증가할수록 점도가 낮아져 5%의 수분이 혼합된 그리스의 경우, 14200 cP 값을 보였다.

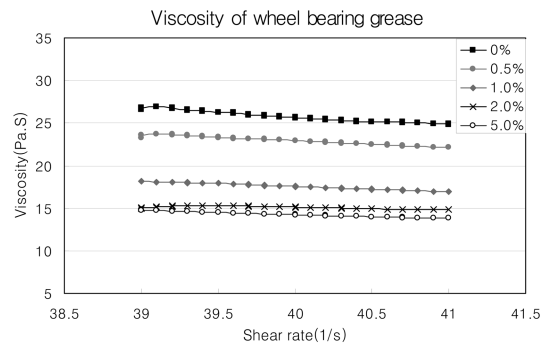


Fig. 2. Determination of viscosity by water contents.

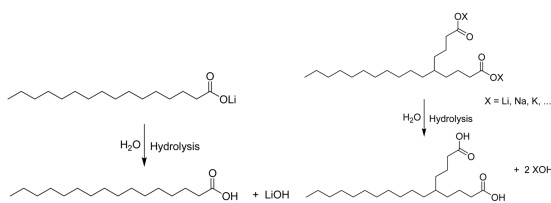
Fig. 2는 Shear rate를 39 Hz에서 41 Hz에서 수분 혼합 비율에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 점도를 측정된 결과를 보여주고 있으며, shear rate가 증가할수록 그리스가 충분히 점착성을 유지할 수 없기 때문에 점도가 낮아지는 것을 관찰할 수 있었으며, 수분함량이 높아질수록 점도가 낮아지는 결과를 볼 수 있었다[8].

3-4. 수분함량에 따른 자동차용 휠베어링 그리스의 전산가 분석

그리스는 윤활기유에 증주제를 일정비율로 혼합시켜 윤활기유와 증주제의 3차원적 망목구조가 유지된 고체상 또는 반고체상 윤활제이다. 그리스의 용도에 따라 다양한 증주제가 개발, 사용되어지고 있으며, 본 연구에서 사용된 증주제는 리튬 콤플렉스 비누형태를 이용

Table 5. Analysis of total acid number in grease

Water content	TAN (Test 1)	TAN (Test 1)	TAN (Average)
0%	0.07	0.06	0.06
0.5%	0.14	0.16	0.15
1%	0.18	0.17	0.18
2%	0.22	0.19	0.20
5%	0.29	0.37	0.33

**Fig. 3. Proposed mechanism of thickener hydrolysis.**

하였다. 이러한 비누형태의 증주제는 수분에 의해 가수분해가 될 수 있으며, 가수분해된 그리스는 카르보닐산(carboxylic acid) 형태로 전환되기 때문에 전산가 증가가 될 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 수분이 혼합된 자동차용 휠베어링의 그리스의 전산가를 분석하였으며, Table 5는 수분함량에 따른 전산가 분석 결과를 보여주고 있다.

전산가 분석결과 수분이 혼합될수록 그리스의 산가가 증가되는 것을 확인하였다. 이는 그리스에 사용된 리튬 킴플렉스 비누(lithium complex soap) 형태의 증주제가 수분에 의해 가수분해됨으로서 전산가가 증가된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 국내에서 생산된 자동차용 휠베어링 그리스의 수분에 대한 그리스 내의 증주제 변화를 예측하기 위해 휠베어링 그리스에 수분을 0.5%, 1%, 2%, 5%의 비율로 첨가시킨 뒤, 내마모성능, 점도, 전산가를 측정하였다.

측정결과, 수분 혼합비율이 높을수록 내마모성능의 감소(마모흔 증가), 점도감소 및 전산가 증가가 관찰되었다. 전산가 증가는 그리스를 구성하고 있는 증주제가 수분에 의해 가수분해됨으로서 카르복실이 형성되었기 때문으로 판단되며, 결국 증주제의 분해에 의해

윤활기유와 증주제와의 3차원적 망목구조가 파괴됨으로서 그리스의 성능저하 즉 윤활성의 감소 및 점도저하가 일어난 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 이러한 이유로 전에 우리 연구팀에서 발표한 ‘수분함량에 따른 휠베어링 그리스 품질특성연구’에서 수분함량이 높아질수록 증주제의 분해에 의해 이유도, 혼화주도, 혼화안정도, 누설도의 증가와 저온토크감소가 되었으리라 판단된다. 특히 금속의 녹발생정도는 그리스 내의 수분뿐만 아니라 증주제 분해에 의한 산에 의해 가속화되었으리라 판단된다.

본 연구결과, 수분에 의해 자동차용 휠베어링 그리스의 품질특성이 악화되는 증주제의 분해 메커니즘을 보였으며, 이는 자동차용 휠베어링의 내구성에 문제를 초래할 수 있기 때문에, 최적의 휠베어링 그리스의 기능을 유지시키기 위해 적절한 수분방지제 및 이물질이 휠베어링 그리스 내에 들어가지 못하도록 휠베어링을 보호하는 구조적 고려뿐만 아니라 수분에 안정한 증주제 선택이 필요할 것이다.

참고문헌

1. Lim, Y. K., Lee, E. H., Lee, J. M., and Jung, C. S., "Performance of Automotive Wheel Bearing Grease by Water Contents", *Journal of the KSTLE*, Vol. 27, No. 5, pp. 275-280, 2011.
2. E. Richard Brooser, *Handbook of lubrication, Theory and practice of tribology*, Vol. II, Theory & Design, CRC Press.
3. 사단법인 일본트라이볼로지학회 공저, "ISO 18436-4규격에 따른 기계설비의 상태감시와 진단(트라이볼로지 영역1)".
4. ASM Handbook, *Friction, lubrication and wear technology*, Vol. 18, Metal Park, OH: ASM International; 1992.
5. Kim, J. Y., Chung, K. W., Kim, Y. W., and Jo, W. H., "Anti-wear Performance and Life Evaluation of Wheel Bearing Type Greases", *KSTLE 추계학술대회 논문집*, pp. 111-116, 2004.
6. Business act for quality standard inspection method and inspection fee for petroleum product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2010-236.
7. Huh, Y. M., Lee, K., Sim, T. Y., and Kang, S. S., "Study on Geometry Design of Lip-seal for Automobile Wheel Bearing Drag Torque and Sealing Performance", *Transaction of KSAE*, Vol. 15, No. 4, pp. 10-16, 2007.
8. Stevens, Malcolm P., *Polymer Chemistry: An Introduction 3rd Ed.*, pp. 68-70, 1999.