

자동차 냉각기 고무호스의 가속 노화거동 평가

Characteristic Accelerated Aging Assessment for Coolant Rubber Hose of Automotive Radiator

곽 승범¹⁾, 최 낙삼^{*2)}, 강 봉성³⁾, 신 세문³⁾

Seung-Bum Kwak¹⁾, Nak-Sam Choi^{*2)}, Bong-Sung Kang³⁾, Sei-Moon Shin³⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Graduate School Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Sungdong-gu, Seoul 133-791, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, 1271 Sa-1 dong, Sangrok-gu, Ansan, Kyunggi-do, 426-791, Korea

³⁾Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 107 Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

Abstract

Rubber hoses for automobile radiators are apt to degraded and thus failed due to the influence of contacting stresses of air and coolant liquid under thermal and mechanical loadings. The aging behaviors of the skin part of the hoses due to thermo-oxidative and electro-chemical stresses were experimentally analyzed. Through the thermo-oxidative aging test, it was shown that the surface hardness IRHD(International Rubber Hardness Degrees) of the rubber increased with a considerable reduction of failure strain as the aging time and temperature were large. On account of the penetration of coolant liquid into the skin part the weight of rubber specimens influenced by electro-chemical degradation (ECD) test increased, whereas their failure strain and IRHD hardness decreased. The hardness decreased further as the test site on the hose skin approached to the negative pole.

1. 서론

자동차용 냉각기의 고무호스는 라디에이터와 엔진을 접속하여 엔진 및 엔진오일을 냉각시키는데 사용되는 호스로서 일정한 압력이 유지되며, 보강층을 첨가한 고무를 사용한다. 고무재질은 내오존성과 내열성, 내후성이 우수한 EPDM(ethylene-propylene

diene monomer)고무를 사용한다. EPDM은 불포화도가 낮아 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연특성을 갖는다. 또한 단량체들이 무질서하게 분포되어 있는 무정형의 고분자로 이루어져 있으며, 고분자 조성 내에 결정성을 보이는 에틸렌함량이 많을수록 높은 그린강도(green strength)를 보이며 더 많은 충전물과 가소제를 부가할 수 있으므로 사출성이 우수하게 된다. 반면에 에틸렌함량이 높은 경우 경도의 증가, 영구줄임률의 저하, 탄성회복율의 저하 및 저온특성이 떨어진다는 단점을 가진다[1-4].

냉각기용 고무호스 고장의 주된 원인은 호스 고무재질에 대한 전기화학적 공격(electro-chemical attack)으로 확인되었는데 이 현상은 전기화학적 스트레스에 의한 노화(electro-chemical degradation : ECD)로 알려져 있으며, 이는 호스, 냉각수(에틸렌글리콜 수용액), 그리고 엔진fitting부와 라디에이터 fitting부가 갈바니 셀 또는 “배터리”를 형성하기 때문에 발생한다[4-6]. 이 화학반응은 호스관 내피에 침투하여 호스를 약화시키며, 높은 열과 굽힘에 의하여 가속화된 호스 노화는 정상 압력하에서 냉각수의 누출 또는 호스 파열을 일으킬 수 있다.

고무부품의 신뢰성제고와 관련한 국내의 기술동향을 보면, 2001년에 자동차용 각 고무부품에 대한 신뢰성평가기준을 제정하고 관련부품의 신뢰성확립과 제고를 적극적으로 유도하고 있다. 예를 들어, 자동차용 냉각

기 고무호스의 경우, 신뢰성인증 기준 RS M0004[5]에 규정되어 있는 고무재료의 기본 신뢰성요구특성을 충족해야 하며, ECD시험의 평가기준은 기본요구특성을 만족하는 제품에 대해 SAE J1684[6]에서 규정하는 시험법에 따라 DC 12V로 100℃에서 168hr(7일) 동안의 노화 후 (-)극 시험편 무게 변화가 5% 미만일 것을 만족하도록 요구하고 있다.

본 논문에서는 자동차용 냉각기 호스에 대해 선행연구[7]에서 가장 고장에 영향이 컸던 것으로 밝혀진 열가속 산소 스트레스와 전기화학적 스트레스를 가하여 노화 시간에 따른 표피층의 열화거동을 IRHD (international rubber hardness degrees)경도로 나타내고, 이 결과를 거시적인 인장강도 및 신장률 데이터와 비교하여 냉각기 고무호스의 신뢰성평가를 위한 원천 고장분석기술을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 고무 시험편 제작

자동차용 냉각기 고무호스 완제품을 평화산업(주)을 통해 입수하였다. 열가속 및 산소노화 시험은 냉각기 호스 완제품을 사용하였으며, ECD시험은 호스 완제품을 시험편 사이즈로 절취하여 사용하였다. 인장강도 및 신장률 측정 시험편은 호스의 내면 층과 외면 층을 분리하여 내면층 고무를 아령형 시험편으로 타발하여 사용하였다.

2.2 노화시험

2.2.1 열가속 및 산소노화시험

열가속 및 산소노화 시험은 호스 완제품을 일정시험 온도(125℃, 180℃)에서 48hr(2일), 96hr(4일), 168hr(7일), 240hr(10일; 180℃는 제외)동안 노화시킨 후 절취하여 내면층의 표면 경도와 인장강도 및 신장률을 측정하였다.

2.2.2 전기화학적 노화(ECD)시험

호스 완제품을 가로 100mm, 세로 10mm 크기로 절취하여 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가 인증기준인 RS M0004[5]와 SAE J1684[6]에서 규정하는 방법에 따라 컬런트액이 채워져 있는 U자형 시험관(Fig.1)에서 시험편의 75%가 잠기게 하여 DC 12V, 100℃

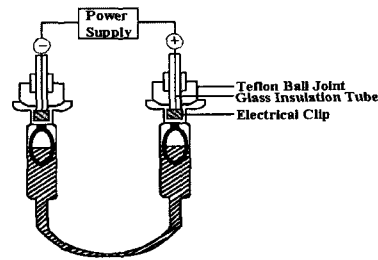


Fig. 1 U-tube type tester for electro-chemical degradation(ECD)

에서 48hr, 96hr, 168hr, 240hr동안 시험을 수행하였다. 인장강도와 신장률 측정 시험편은 아령형 시험편으로 타발된 내면 고무를 같은 조건에서 시험하였다.

2.3 고무의 노화물성 측정 및 분석

2.3.1 기본 물성 측정

냉각기 고무호스 시험편에 대해 RS M0004에서 규정하는 스트레스 부하시험 및 물성시험(경도, 인장강도, 신장률, 무게)을 하여 관련 물성값을 측정했다. 인장강도 및 신장률은 두께 2.0 ± 0.2 mm, 게이지길이 20.0mm의 아령형 시험편을 이용하여 500mm/min의 인장속도로 응력-변형률곡선을 계속하여, 최대응력값(인장강도)과 파단시의 변형률(신장률)을 측정하였다.

2.3.2 IRHD경도 측정

Hildebrand Micro IRHD System을 이용하여, ISO 48의 M법에 따라 표면굴곡이 없는 고무에 대하여 두께 1~4mm, IRHD경도 30~95 범위의 시험편을 이용하여 모서리부분에서 적어도 2mm이상 떨어진 지점을 3회 이상 측정하여 중앙값을 취하였다[8].

3. 실험해석 및 결과

3.1 열가속 및 산소노화거동

3.1.1 IRHD경도 변화

Fig. 2는 열가속 및 산소노화실험으로 얻은 시험편의 IRHD경도 변화를 나타낸 것이다. 125℃에서는 48hr 노화에서 3.7%정도 상승하였으며 240hr 까지 약하게 증가하면서 최대 5.3% 까지 상승 하였다. 냉각기용 호스 재료로서의 신뢰성기준은 125℃에서 168hr 동안 노화시켰을 때 노화후의 정도값이 75 IRHD 이내일 것을 요구하고 있으므로, 이 고무호스의 경우 신뢰성 허용치를 약간 벗어

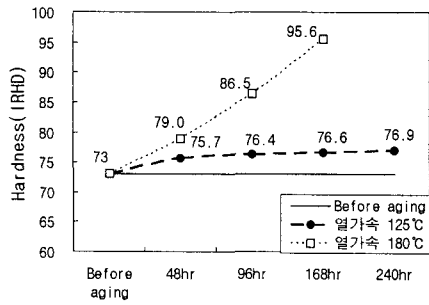


Fig. 2 IRHD hardness of rubber hose before and after thermal oxidative aging test

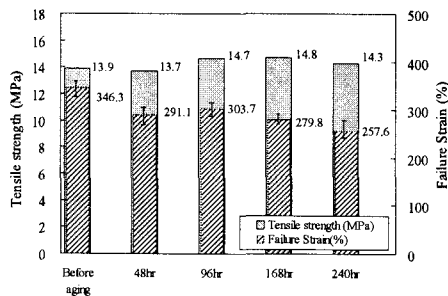


Fig. 3 Tensile strength and failure strain of rubber hose before and after thermal oxidative aging test(125°C)

났지만 그 정도는 미약하다고 볼 수 있다. 반면에 180°C의 가속노화에서는 48hr 노화에서 8.2% 상승하였으며, 168hr 까지 급증하고 있다. 특히 180°C 168hr 노화에서는 경도값이 95.6 IRHD로 고무재료로서의 기능을 상실했다고 할 수 있다.

3.1.2 인장강도 및 신장률

Fig. 3은 열가속 및 산소노화 시험(125°C)의 인장강도 및 신장률 결과이다. 인장강도는 완만한 증가세를 나타내고 있으며, 신장률은 240hr 노화에서 -25.6%까지 낮아지고 있다. 신뢰성 평가기준 RS M0004에 규정된 조건은 125°C에서 168hr 노화시켰을 때 인장강도 변화율 20% 이내, 신장률 변화율 -40% 이내 이므로 같은 조건에서 비교할 경우 이 고무호스가 신뢰성 인증기준을 만족하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 180°C에서의 가속노화시험 결과로 인장강도와 신장률이 급격하게 낮아진 것을 알 수 있다. 인장강도의 경우 168hr 노화에서 무려 -73.4%정도 낮아졌으며, 신장률은 48hr 노화에서 -65.3%, 168hr 노화에서 -95%까지 급격한 저하를 보이고 있다.

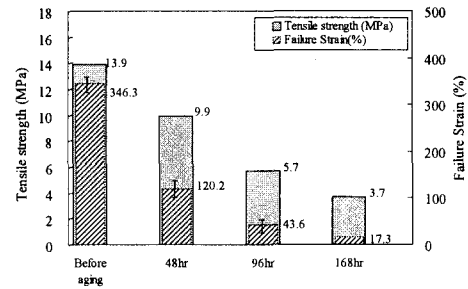
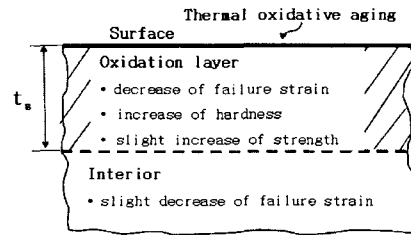
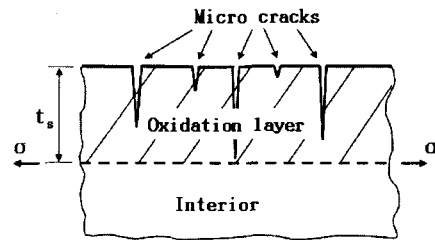


Fig. 4 Tensile strength and failure strain of rubber hose before and after thermal oxidative aging test(180°C)



(a) degradation mechanism



(b) failure mechanism

Fig. 5 Degradation and failure mechanisms of rubber hose under thermal oxidative aging test

3.1.3 산소노화 파괴 메커니즘

산소노화 전후의 인장강도와 신장률, IRHD경도 결과를 종합하면, Fig. 5(a)에 도식적으로 나타낸바와 같이 고무의 표면부에 산화층이 형성되고 내부에서는 가교점 증가에 따른 약간 더 취성적인 열화가 진행되었던 것으로 생각된다. 즉, 표면 산화층 자체는 경도가 증가하고 신장률이 저하되므로 고무에 인장하중이 작용할 때(Fig. 5(b))에는 먼저 표면 산화층에서 미세균열이 발생하고 이 미세균열이 내부로 진전함으로써 거시적인 파단을 보다 일찍 유발시켜 고무의 신장률 감소를 크게 하였던 것이다. 또한 노화시간의 증가에 따라 산화층 두께 t_s 가 커지면서 인장강도의 완만한 증가와 함께 신장률이 큰 폭으로 감소하였던 것이다. 온도 증가에 따른 영향은 산화층이 고무 전체에 걸쳐 형성되면서 인장강도와 신장률을 급격하게 저하

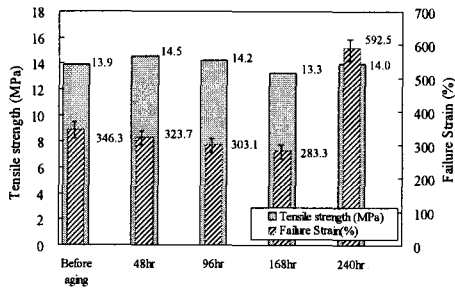


Fig. 6 Tensile strength and failure strain of rubber hose in the negative pole before and after ECD test

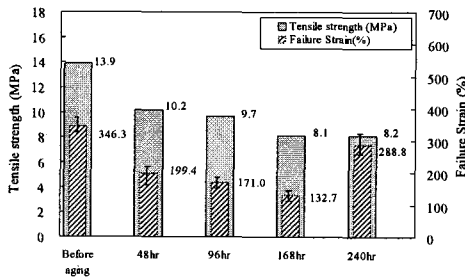


Fig. 7 Tensile strength and failure strain of rubber hose in the positive pole before and after ECD test

시킨 것으로 보인다.

3.2 전기화학적 노화거동(ECD)

3.2.1 인장강도 및 신장률

Fig. 6은 ECD시험 전 후의 (-)극 인장강도와 신장률을 나타내고 있다. 인장강도는 크게 변화하고 있지 않으며, 신장률은 노화 시간에 따라 약간의 감소를 보이다가 240hr에서 급격하게 상승하고 있다. (+)극은 Fig. 7에서와 같이 인장강도는 노화 시간에 따라 약 -41%정도 까지 감소하고 있으며, 신장률은 급격한 감소를 보이며 168hr에서 -61.7%정도 감소하였으나, 240hr에서는 -16.6%감소하는데 그치고 있다.

3.2.2 무게변화율

Fig. 8과 같이 ECD시험 후, (-)극 시험편의 무게는 노화전의 무게에 비해서 크게 증가하였으며, 무게변화율이 96hr 이상 노화에 대해 SAE J1684의 신뢰성인증 한계 +5%를 초과하여 불합격품에 해당하였다. 그리고 노화시간에 따른 무게 증가율이 선형적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

3.2.3 IRHD표면경도 변화

Fig. 9는 ECD시험 전 후의 IRHD 경도변화를 나타내고 있다. 여기서 a, b, c, d는 시

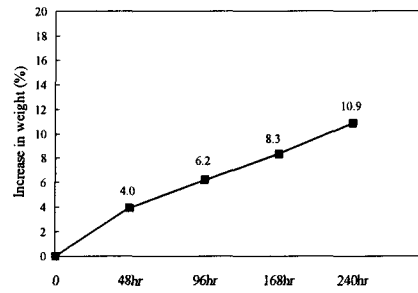


Fig. 8 Increase in weight of rubber hose in the negative pole after ECD test

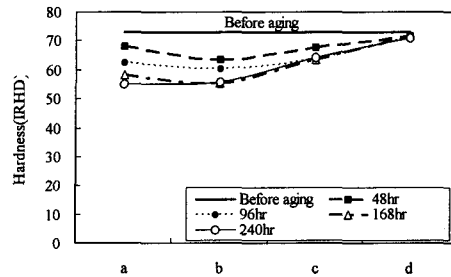


Fig. 9 IRHD hardness of rubber hose in the negative pole before and after ECD test

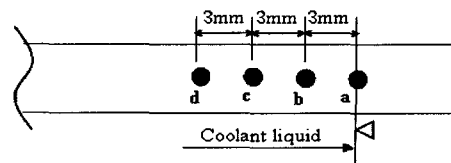


Fig. 10 Measurement positions of IRHD hardness of rubber hose in the negative pole after ECD test

험편에서 경도의 측정 위치(Fig. 10)를 나타낸다. 시험편을 침지시킨 쿨런트액의 수면을 기준으로 해서 수면 위치를 a, 깊이 방향으로 3mm씩 떨어진 위치를 각각 b, c, d로 잡고 측정하였다. a와 b에서의 경도 값은 노화전에 비해 크게 저하되었으며 그 감소 폭은 노화시간에 따라 증가함을 알 수 있다. c 위치에서는 경도의 감소 폭이 줄어들고 있으며, d 위치에서는 노화전과 거의 같은 값이 나왔고, 시간에 따른 영향을 볼 수 없다. 이러한 현상은 전극을 가해주는 집계로부터 일정거리 안에서 갈바니셀에 의한 노화가 크게 일어나고 멀어질수록 노화의 정도가 적어지기 때문으로 생각된다. 실제로 자동차에서 냉각기 호스는 엔진과 맞닿은 곳에서 5cm이내에서 ECD에 의한 고장이 일어난다는 사실과 같은 결과라 볼 수 있다.

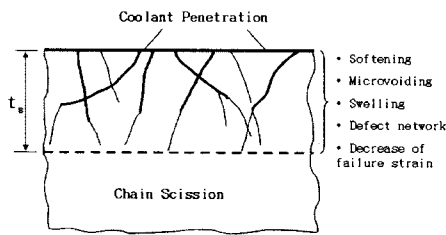


Fig. 11 Schematic failure mechanisms of EPDM rubber under ECD test

3.2.4 ECD에 따른 파괴 메커니즘

ECD 노화 전후의 인장강도와 신장률, IRHD경도, 무게 변화율을 종합 분석한 결과, Fig. 11에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면부와 내부에 걸쳐서 고분자사슬의 전기화학적 끊어짐(scission)이 일어나고 여기에서 생기는 미소기공부에 쿨런트액이 스며들어감으로 인해서 고무재질의 연화(softening)가 진행하였던 것으로 생각된다. 고무의 표피층이 내부보다 더 많은 쿨런트액을 흡수하고 있어 더 큰 결합밀도를 가질 것이며 또한 표피층뿐만이 아니라 내부에 이르기까지 부분적으로 많은 망상 미세결합(defect network)이 형성된 상태에 있게 되므로, 고무에 인장하중이 작용할 때에는 이들 미세결합에서 균열이 발생하고 이 균열이 합체(coalescence)함으로써 거시적인 파단을 보다 일찍 유발시켜 고무의 신장률 감소를 크게 하였던 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차용 냉각기 호스에 대해 열가속 및 산소 노화거동과 전기화학적 노화거동에 의한 표피층의 열화거동을 분석하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 열가속 및 산소노화 거동

열가속 및 산소노화 후 신장률이 저하되는 것을 알 수 있는데 이것은 산화에 의해 표피층의 노화가 발생하여 표면경도의 증가를 초래했기 때문이다. 180℃에서는 인장강도와 신장률이 급격하게 저하되었는데 이것은 내면까지 노화가 크게 진행되었기 때문으로 생각되며, 이부분에 대해서는 추후 절단면의 마이크로 경도를 측정하여 내면의 노화정도를 분석하고자 한다.

2) 전기화학적 노화거동(ECD)

전기화학적 노화 후 시편의 IRHD 표면경도는 저하되었고, 무게는 신뢰성 허용치를 크게 초과할 정도로 증가하였다. 이것은 쿨런트액이 시편에 침투하면서 연화되었기 때문으로 생각된다. ECD 시험 후 위치에 따른 표면경도의 변화에 대해서 각 위치별 내면의 마이크로 경도를 측정하여 노화 정도를 알아볼 예정이다.

후 기

본 연구는 부품소재 통합연구단 2005년도 부품소재 신뢰성 기반 기술 확산 사업으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] K. J. Lee, H. J. Bae, S. T. No, W. T. Kim : Studies on the Mechanical Properties of Silane Crosslinked EPDM, Polymer (1987), Vol.11, No.6, pp.547-556
- [2] Yeong-Soon Gal : EPDM Rubber and Its Applications, Polymer Science and Technology (1999), Vol.109, No.3, pp.325-333
- [3] J. K. Kim, H. K. Lee : Study on Manufacturing and Characteristics of Silicone/EPDM Rubber Blend, Polymer (2001), Vol.25, No.3, pp.406-413
- [4] 자동차용 냉각기호스 해설서 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, 2001
- [5] 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가기준 RS M0004, 산업자원부 기술표준원, 2001
- [6] Test methods for evaluating the electrochemical resistance of coolant system hoses and materials, SAE J1684
- [7] S. B. Kwak, N. S. Choi, B. S. Kang, S. M. Shin : Reliability Analysis and Failure Mechanisms of Coolant Rubber Hose Materials for Automotive Radiator, KSAE (2005), Vol. 13, No. 5, pp. 152-162
- [8] Hilderbrand Micro IRHD System, 2001