

자동차 냉각기 고무호스용 재질에 대한 신뢰성 평가 및 고장메커니즘규명

곽 승 범¹⁾ · 최 낙 삼²⁾ · 강 봉 성³⁾ · 신 세 문³⁾

한양대학교 기계설계학과¹⁾ · 한양대학교 기계정보경영공학부²⁾ · 한국화학연구원 신뢰성평가센터³⁾

Reliability Analysis and Failure Mechanisms of Coolant Rubber Hose Materials for Automotive Radiator

Seung-Bum Kwak¹⁾ · Nak-Sam Choi²⁾ · Bong-Sung Kang³⁾ · Sei-Moon Shin³⁾

¹⁾Department of Mechanical Design and Production Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

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

(Received 22 April 2005 / Accepted 19 July 2005)

Abstract : Coolant rubber hoses for automobile radiators can be degraded and thus failed due to the influence of contacting stresses of air and coolant liquid under the thermal and mechanical loadings. In this study, test analysis was carried out for evaluating the degradation and failure mechanisms of coolant hose materials. Two kinds of EPDM rubber materials applicable to the hoses were adopted: commonly-used ethylene-propylene diene monomer(EPDM) rubbers and EPDM rubbers with high resistance against electro-chemical degradation (ECD). An increase of surface hardness and a large reduction of failure strain were shown due to the formation of oxidation layer for the specimens which had been kept in a high temperature air chamber. Coolant ageing effects took place only by an amount of pure thermal degradation. The specimens degraded by ECD test showed a swelling behavior and a considerable increase in weight on account of the penetration of coolant liquid into the skin and interior of the rubber specimens. The ECD induced material softening as well as drastic reduction in strength and failure strain. However EPDM rubbers designed for high resistance against ECD revealed a large improvement in reduction of failure strain and weight. This study finally established a procedure for reliability analysis and evaluation of the degradation and failure mechanisms of EPDM rubbers used in coolant hoses for automobile radiators.

Key words : EPDM rubbers(EPDM 고무), Thermal oxidative aging(열 및 산소 노화), Electro-chemical degradation(전기화학적 노화), Failure mechanisms(고장메커니즘), Coolant rubber hose (냉매용 고무호스)

1. 서론

자동차용 냉각기의 고무호스는 라디에타와 엔진을 접속하여 엔진 및 엔진오일을 냉각시키는데 사용되는 호스로서 일정한 압력이 유지되며, 보강층을 첨가한 고무를 사용한다. 고무재질은 내오존성

과 내열성, 내후성이 우수한 EPDM(ethylene-propylene diene monomer)고무를 사용한다. EPDM은 불포화도가 낮아 산화나 오존에 대한 저항성이 매우 강하고 고온에서도 안정한 절연특성을 나타내며 비극성구조로서 낮은 유전 손실값을 갖는다. 일반적인 E-P탄성체는 에틸렌 부분을 45~75%의 무게비로 포함하며 60%근처에서는 결정성을 나타낸다. 그리고 디엔의 함량은 5%내외이다. EPDM은 단량체들이

*To whom correspondence should be addressed.
nschoi@hanyang.ac.kr

무질서하게 분포되어 있는 무정형의 고분자로 이루어져 있다. 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, 영구줄음률의 저하, 탄성회복률의 저하 및 저온특성이 떨어진다는 단점을

가진다.^{1,4)} Table 1에는 자동차용 냉각기 고무호스의 신뢰성평가 기준 RS M0004⁵⁾에 규정되어 있는 고무재료의 기본 신뢰성요구특성을 소개하고 있다.

냉각기용 고무호스 고장의 주된 원인은 호스 고무재질에 대한 전기화학적 공격(electrochemical attack)으로 확인되었는데 이 현상은 전기화학적 노화(electrochemical degradation 또는 ECD)로 알려져 있으며, 이 ECD는 호스, 냉각수(에틸렌글리콜 수용액), 그리고 엔진fitting부와 라디에타 fitting부가 갈바니 셀 또는 “배터리”를 형성하기 때문에 발생한다.^{4,6)} 이 화학반응은 호스관 내면에 마이크로 크랙을 발생시키고, 냉각수가 호스관 내피에 침투하여 호스를 약화시키며, 높은 열과 굽힘에 의하여 가속화된 호스 노화는 정상 압력하에서 냉각수의 누출 또는 호스 파열을 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 자동차용 냉각기 고무호스에 많이 사용되는 EPDM계 고무를 선정하고 RS M0004에서 규정한 평가기준에 상당하는 스트레스를 가하여 다음과 같은 연구목적을 달성하고자 한다. 즉, (1) 열노화, 산소노화, 쿨런트 노화의 정도를 측정하고 이에 의한 고장메커니즘 규명, (2) ECD시험에 의한 고장메커니즘 규명과 고장발생 원리의 해명, (3) 각 스트레스 노화에 따른 고무의 고장메커니즘을 규명하는 절차를 제시하여 냉각기용 고무호스의 신뢰성설계능력을 제고하기 위한 연구방법과 기초 데이터를 제공하고자 한다.

Table 1 Basic reliability requirements for coolant rubber hoses for automobile radiator⁵⁾

번호	항 목	단 위	튜브	호스							
				내면고무재		외면고무재					
1	경도	IRHD	70	+5 -5	70	+5 -10	70	+5 -10			
2	인장강도	MPa	10이상		8이상		8이상				
	신장율	%	250이상		250이상		250이상				
3	가속노화 경도변화, 최대 타입1	IRHD	+10	+10	+10						
	7일간,125°C										
	타입2	%	+15	+15	+15						
	7일간,150°C										
	인장강도 변화율, 최대 타입1	%	+20	+20	+20						
	7일간,125°C										
타입2	%	+25	+25	+25							
7일간,150°C											
신장율 변화율, 최대 타입1	%	-40	-40	-40							
7일간,125°C											
타입2	%	-65	-65	-65							
7일간,150°C											
4	압축영구변형(표준 시험편)	%	-	50이하	50이하						
	타입1 24h, 125°C										
	타입2 24h, 150°C										
5	내플런트성 경도변화	IRHD	±5	±5	-						
	인장강도 변화율								±10	±10	-
	신장율 변화율								0~25	0~25	-
	부피변화율								+10~-2	+10~-2	-
6	정적오존노화성	-	육안으로 관찰시 균열 없음	-	육안으로 관찰시 균열 없음						
7	내압시험 튜브: 24h,100°C	MPa	0.2이상								
	호스 내경 20mm 미만								1.2이상		
	호스 내경 20mm 이상 40mm 이하								0.9이상		
	호스 내경 40mm를 초과								0.5이상		
8	접착-박리강도 노화전	kN/m	-								
	노화후 (72h, 각 타입의 사용 온도)								1.5이상 1.5이상		
9	부압시험 최대 변형량	%	30이하		30이하						
10	저온유연성(-40°C)	-	-		균열이나 파열이 없을것						

2. 실험방법

2.1 고무시험편의 제작 및 물성 측정

자동차용 냉각기 호스에 많이 사용되는 EPDM계 고무를 평화산업(주)을 통해 입수하였다. 본 연구를 위해 내ECD성을 개선하지 않은 기존의 EPDM계 고무와, 내ECD성을 우수하게 개선한 새로운 EPDM계 고무의 2종류를 선정하였다. 시험편은 두께 2mm, 가로 세로 75mm의 판상고무 형태로 성형하였으며, 신뢰성 심층 분석시의 데이터 편차를 최소화할 수 있도록 판상고무의 배합비 및 가류조건 등의 관리를 엄격하게 적용하였다. 또한, 성형된 각 고무판내의 위치별 물성의 분산성이 시험데이터에서 주는 영향을 최소화 하고 시험데이터의 해석시에 물성값

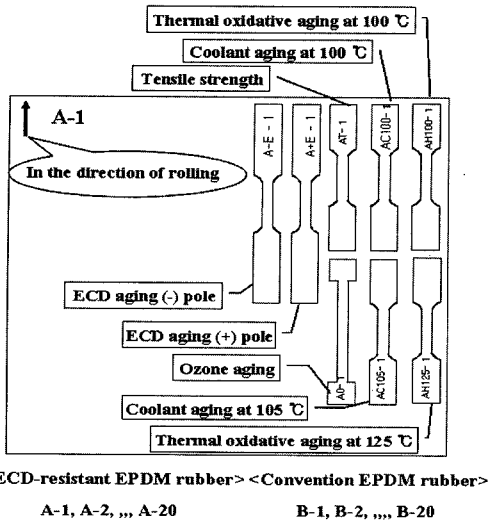


Fig. 1 Designations and locations of each kind of specimen extracted from vulcanized rubber plate.

의 편차가 큰 시험결과 데이터를 쉽게 포착하여 분석데이터로부터 제거하기 위해 Fig. 1과 같이 판상 고무 내에서 시험편의 타발위치를 미리 결정하여 시험편 고유번호를 붙이고 타발에 의해 각종 시험편을 만들었으며, 각 시험편마다의 물성을 측정함으로써 고무물성데이터의 노화 전후의 물성값의 변화를 면밀히 검토하였다. Fig. 1에서 A는 개선된 EPDM 시험편이고, B는 개선되지 않은 EPDM 시험편을 가리킨다.

위의 2 종류의 고무에 대해 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가 인증기준인 RS M0004에서 규정하는 스트레스 부하시험 및 물성시험(Table 1 참조)을 하여 관련 물성값을 측정했다. 경도는 Hildebrand Micro IRHD System을 이용하여 표면굴곡이 없는 부위에서 측정하였으며, 인장강도 및 신장률은 두께 2.0±0.2mm, 게이지길이 20.0mm의 아령형 시험편을 이용하여 500mm/min의 인장속도로 응력-변형률 곡선을 계속하여, 최대응력값(인장강도)과 파단시의 변형률로서 측정하였다.

2.2 고무의 일반 노화시험

2.2.1 열가속 및 산소 노화시험

열가속 및 산화 시험은 인장시험편을 사용하여 오븐 내에서 5회/시간의 공기치환율, 0.5m/sec의 공

기순환속도로 일정시험온도(100°C, 125°C)에서 168hr (7일)동안 시험한 후 경도, 인장강도 및 신장율을 측정하였다.

2.2.2 쿨런트 노화시험

쿨런트 노화시험은 인장시험편을 사용하여 일정 시험온도(100°C, 105°C)에서 쿨런트액(50% 에틸렌 글리콜 수용액)속에 168hr(7일) 침지한 후 경도, 인장강도, 신장율 및 부피변화율을 측정하였다.

2.2.3 압축 영구변형 줄음률 노화시험

압축 영구변형 줄음률을 구하기 위해 원기둥 모양 (직경: 29mm±0.5mm, 두께: 12.5mm±0.5mm)의 시험편을 규정된 압축시험장치를 이용하여 시험편 두께의 25%를 압축한 후, 공기치환 없는 열가속시험기 속에서 시험온도125°C로 24시간 노화시험을 실시하였다. 압축 영구줄음률 C는 다음 식에 따라 측정하였다.

$$C = \frac{h_0 - h_f}{h_0 - h_s} \quad (1)$$

여기에서 h_0 시험편의 초기두께,

h_s 스페이서 초기두께,

h_f 회복후 시험편의 두께이다.

2.2.4 정적오존 노화시험

정적오존노화시험은 두께 2±0.2mm인 규격시험편을 이용하여 20% 신장시킨 후 오존농도 50±5pphm, 40±2°C에서 72시간동안 오존노화시험을 하였다. 노화시험 후, 시험편은 육안 및 현미경으로 균열 등의 이상 유무를 관찰하였다.

2.2.5 고무의 전기화학적 노화(ECD) 시험

위의 2 종류의 고무에 대해 자동차용 냉각기호스 신뢰성평가 인증기준인 RS M0004와 SAE J1684⁶⁾에서 규정하는 Fig. 2와 같은 방법에 따라 쿨런트액이 채워져 있는 U자형 시험관에 시험편의 75%가 잠기게 하여 DC12V에서 ECD시험을 실시하였다. ECD 시험은 시험온도100°C, 시험시간 168hr(7일)동안 수행하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 기존 EPDM고무

3.1.1. 열가속 및 산소노화 거동

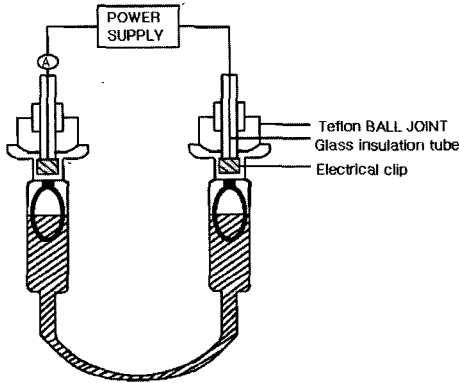


Fig. 2 U-tube electro-chemical degradation(ECD) tester

1) 경도

모든 시험편에 대해서, 노화 전에 비해 크게 상승하여 노화 후의 경도값이 Table 1의 신뢰성허용치 75 IRHD를 벗어나 이 고무재료가 냉각기용 호스재료로서의 신뢰성기준에 미흡함을 나타냈다.

2) 인장강도 및 신장률

Fig. 3과 같이 인장강도는 완만한 증가세를 보였으나, 신장률은 급격히 낮아졌다. 125°C 노화 후에는 신장률 노화도의 신뢰성 허용치 -40%를 초과하여 감소한 데이터도 상당수 있었으므로 이 고무재료가 신뢰성기준에 미흡하다고 볼 수 있다.

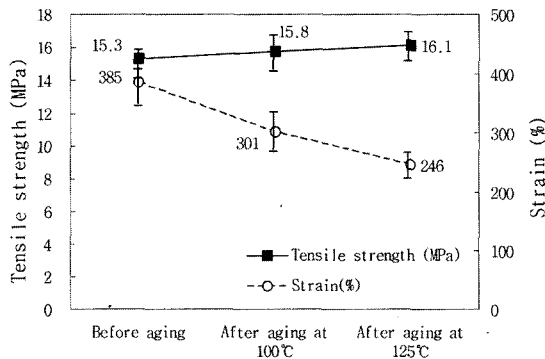
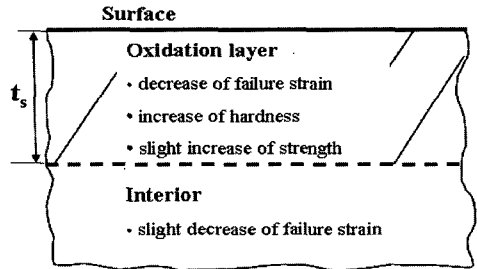


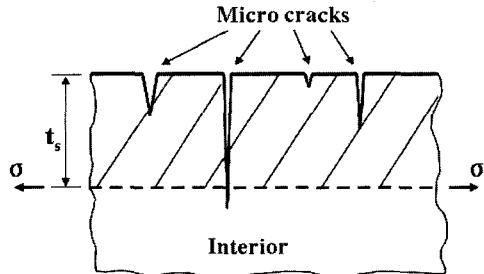
Fig. 3 Tensile strength and failure strain of conventional EPDM rubber before and after thermal oxidative aging

3) 열가속 및 산소 노화에 따른 고장메커니즘

Fig. 4(a)에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면에 산화층이 형성되고 내부에서는 가교점 증가에 따른 약간 더 취성적인 열화가 진행될 것으로



(a) Degradation mechanism



(b) Failure mechanism

Fig. 4 Failure mechanism of rubber under thermal oxidative aging

생각된다. 즉, 표면 산화층 자체는 경도가 증가하고 신장률이 저하되므로 고무에 인장하중이 작용할 때 (Fig. 4(b))에는 먼저 표면 산화층에서 미세균열이 발생하고 이 미세균열이 내부로 진전함으로써 거시적인 파단을 보다 일찍 유발시켜 고무의 신장률 감소를 크게 하는 것이다. 또한 열가속 온도의 증가에 따라 산화층 두께 t_s 가 커지면서 인장강도의 완만한 증가와 함께 고무의 신장률이 큰 폭으로 감소하게 된다.

3.1.2 쿨런트 노화거동

1) 밀도 및 부피변화

노화시험 전과 후에 시험편의 밀도와 부피는 변화가 거의 없었다. 따라서 쿨런트노화 시험에서는 고무표면부에서의 쿨런트액의 침투가 거의 없었던 것으로 생각된다.

2) 경도

시험편의 경도는 노화시험 전과 후에 별 차이가 없었다. 쿨런트노화 시험에서는 시험편이 공기와의 거의 접촉하지 않으므로 표면 산화층의 형성이 없었을 것이며, 고온에서 고무표면부에서의 쿨런트액의 침투도 거의 없었던 것으로 생각된다.

3) 인장강도 및 신장률

Fig. 5와 같이 쿨런트 노화시험에 의해 인장강도의 변화는 미미하였지만, 신장률은 온도증가에 따라 약간 저하되었다. 이는 신장률 감소의 허용한계치-40%보다는 훨씬 낮은 수준이어서 아직 양호한 상태로 생각되었다.

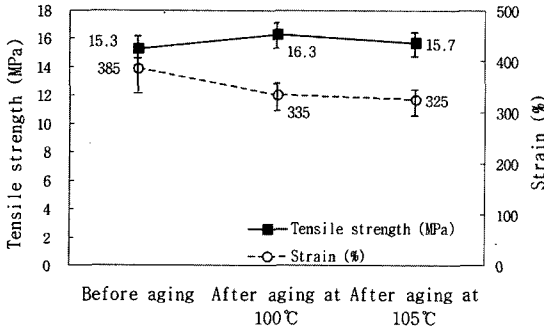


Fig. 5 Tensile strength and strain of conventional EPDM rubber before and after coolant aging

4) 쿨런트 노화에 따른 고장메커니즘

Fig. 6에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면에 특별한 쿨런트 노화층 형성이 거의 없으나, 열가속에 따라 표면부와 내부의 전체에 걸쳐서 고분자 사슬의 끊어짐(chain scission)의 증가 및 가교점 증가에 의해 취성적인 열화가 완만하게 진행되는 것으로 생각된다. 이러한 열화의 진행에 의해 거시적인 파단이 약간 일찍 유발되어 고무의 신장율을 조금 감소하게 하는 것이다.

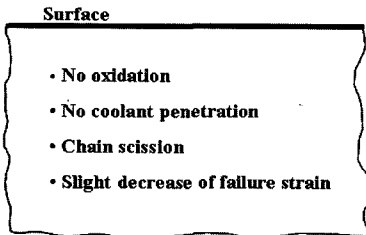


Fig. 6 Coolant aging mechanism

3.1.3 압축 영구변형 줄음률 거동

압축 영구변형 줄음률 시험은 열과 기계적 압축 하중을 동시에 받는 상황에 있어서의 노화거동의 지표가 된다. 영구 줄음률이 평균 22.8%(+2.2, -2.1%)

로 측정되어 Table 1의 신뢰성 요구한도 값인 50% 이하를 충분히 만족하였다.

3.1.4 정적오존노화 거동

오존노화시험에 의하여 경도가 미미하게 저하하였으며, 현미경에 의한 표면관찰 결과, 아직 미세균열의 발생은 보이지 않았다.

3.1.5 전기화학적 노화거동(ECD)

1) 무게 변화율

Fig. 7과 같이 ECD시험 후, (-)극 시험편의 무게는 노화전의 무게에 비해서 크게 증가하였으며, 무게 변화율이 모든 시험편에 대해 신뢰성인증 기준 +5%를 크게 초과하여 불합격품에 해당하였다. (SAE J1684⁶⁾의 신뢰성합당 기준에 의하면 (-)극 시험편의 무게변화가 5%미만일 것을 요구하고 있다.) 또한 Fig. 8과 같이 시험편 표면부가 울퉁불퉁한 형상은 표면부의 위치에 따라 침투량이 달랐던 것(Fig. 8의 (b)와 비교하여 (a)의 두께, 길이, 형상을 참조)으로 생각된다.

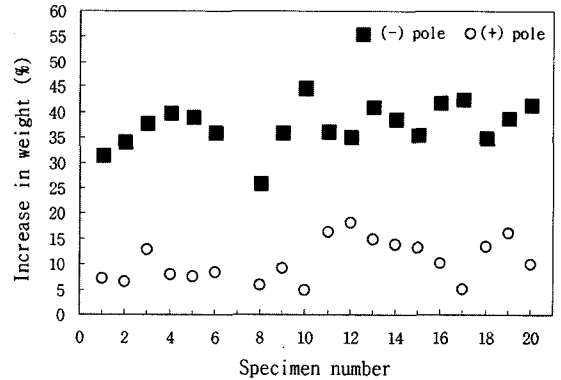


Fig. 7 Increase in weight of conventional EPDM rubber after ECD aging

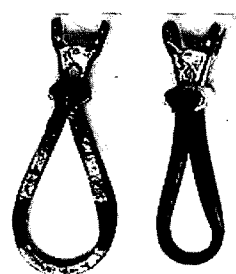


Fig. 8 Photographs of specimens after ECD test (a)with coolant liquid and (b)without coolant liquid

2) 정도

Fig. 9와 같이 노화 전에 비해서 ECD시험 후 정도는 저하되었고 데이터의 분산이 크게 나타났다. 데이터의 분산성이 큰 것은 시험편의 전기화학적 노화 거동 자체에 분산성이 크다가 보다는 ECD시험 중에 시험편 고정구(스테인레스스틸 재질) 자체에 전기화학적 부식이 발생한 정도가 달라 시험편별로 노화된 정도에 큰 편차를 보였기 때문으로 생각된다.

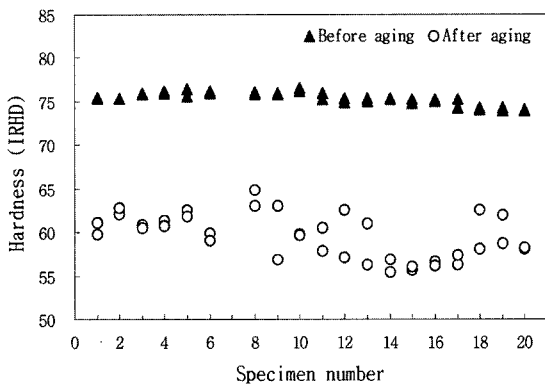


Fig. 9 Hardness of conventional EPDM rubber in the negative pole before and after ECD aging

3) 무게변화율과 표면경도의 상관성

Fig. 10은 기존EPDM고무의 (-)극과 (+)극의 각 시험편별로 무게증가율을 x축, 정도 감소량을 y축으로 하여 구성한 것이다. 정도감소량이 큰 시험편에서 (-)극 시험편의 무게증가율이 커졌음을 알 수 있으며 정도저하와 무게 증가율은 비례적 상관관계가 매우 큼을 알 수 있었다. 데이터의 상관성을 회귀분석(regression analysis)한 결과,

$$\text{경도감소량(IRHD)} = 0.44 * \text{무게변화율(\%)} - 0.86 \quad (2)$$

였으며, 회귀계수(regression coefficient, R^2)는 0.92로서 선형 비례관계가 매우 긴밀하였음을 나타낸다. 단순히 무게증가율을 측정함으로써 식 (2)에 의거하여 정도의 감소량을 추정할 수 있고 물성열화의 비파괴평가가 가능하다는 것을 의미한다. 또한 식 (2)의 y절편이 (-)값이므로 무게변화율이 제로로부터 +1.95%(x절편값)까지는 정도의 변화가 미미하게

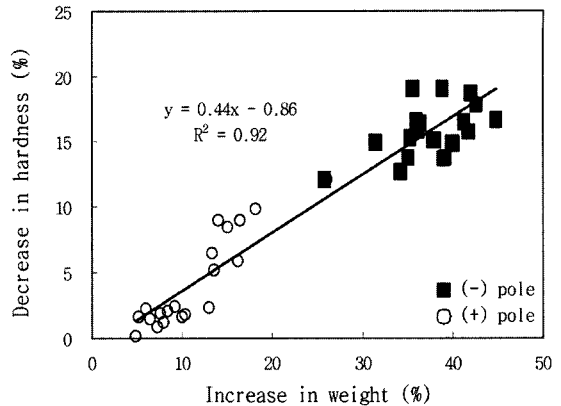


Fig. 10 Decrease in hardness vs increase in weight of conventional EPDM rubber and after ECD aging

비선형적으로 증가하거나 혹은 식 (2)의 기울기보다 훨씬 작은 기울기로 증가할 것으로 추정된다.

4) 인장강도와 신장률

Fig. 11과 같이 ECD시험 후 (-)극 시험편에서 인장강도는 평균 -22.7%만큼 저하되었고 신장률은 평균 -38.8%만큼 저하되었다. 이들 데이터의 다수는 신장률 노화의 허용한계치 -40%를 초과하여 급감하였으므로 불량한 상태라고 볼 수 있다. 한편, (+)극 시험편은 노화 후 인장강도의 저하가 없었으나 신장률은 평균 -51.6%만큼 크게 저하되었음에 유의해야 한다.

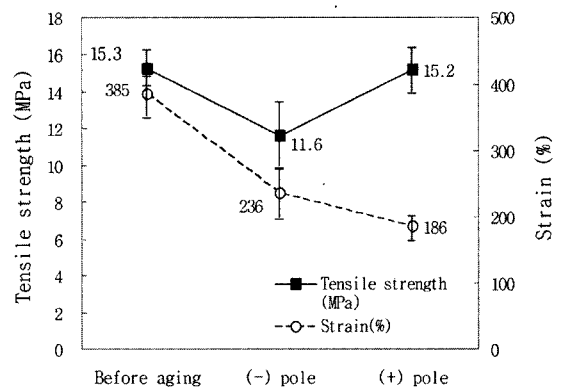


Fig. 11 Tensile strength and failure strain of conventional EPDM rubber before and after ECD aging

5) ECD에 따른 고장메커니즘

Fig. 12에 도식적으로 나타낸 바와 같이 고무의 표면부와 내부에 걸쳐서 고분자사슬의 전기화학적

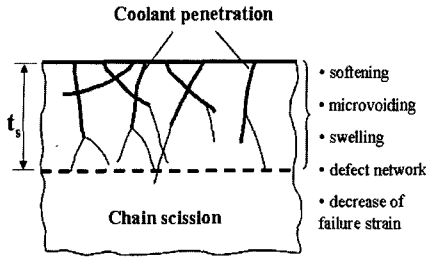


Fig. 12 Schematic failure mechanisms of EPDM rubber under ECD aging

인 끊어짐(scission)이 일어나고 여기에서 생기는 미소기공부에 쿨런트 액이 스며들어감으로 인해서 고무재질의 연화(softening)가 진행되는 것이다. 고무의 표면층이 내부보다 더 많은 쿨런트액을 흡수하고 있어 더 큰 결합밀도를 가질 것이며 또한 표면부와 내부에 걸쳐서 부분적으로 많은 미세결합의 망상(defect network)을 보유하는 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 하는 것으로 생각된다.

3.2 내ECD성이 개선된 EPDM고무

3.2.1 열가속 및 산소노화

1) 경도

기존의 EPDM고무에 내ECD성이 향상되도록 배합비 및 첨가제를 조절한 결과, 노화 전후의 경도값은 모두 Table 1의 신뢰성 허용치 이내에 있었다.

2) 인장강도 및 신장률

Fig. 13과 같이 노화 전과 비교하여, 100°C와 125°C 노화 후에 인장강도는 변화 없었고, 신장률은 각각 -14.9%, -28.6% 만큼 크게 낮아졌으나 신뢰성 허용치 -40%보다는 훨씬 적었다. 내ECD성 설계가 되어 있지 않는 기존 EPDM고무의 경우보다는 노화에 따른 파괴신장률의 저하가 훨씬 적었으므로, 내ECD성이 개선된 EPDM고무는 산화층의 파괴신장률이 상대적으로 크게 향상되었고 산화층 깊이(두께)도 얇았을 것으로 추정된다.

3.2.2 쿨런트 노화거동

1) 밀도 및 부피변화

기존 EPDM고무처럼 노화시험 전과 후에 시험편

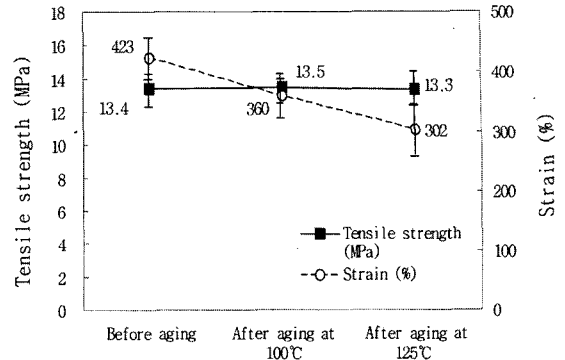


Fig. 13 Tensile strength and failure strain of advanced ECD-resistant EPDM rubber before and after thermal oxidative aging

의 밀도와 부피는 거의 변화가 없었다.

2) 경도

기존 EPDM고무처럼, 시험편의 경도는 노화 전·후 차이가 없었다.

3) 인장강도 및 신장률

인장강도의 변화는 거의 없었으며, 신장률은 105°C 노화 후에 평균 -13.5%의 저하를 보여 기존 EPDM고무보다 신장률의 감소량이 작았다.

3.2.3 압축 영구변형 줄음율 거동

영구 줄음율이 평균 29.1%(+1.5, -2.0%)로 측정되어 Table 1의 신뢰성 요구한도 값인 50% 이하를 충분히 만족하였다.

3.2.4 정적오존 노화거동

오존노화시험에 의하여 경도가 저하하였으며 최저값은 아직 Table 1의 신뢰성요구한도 내에 있음을 보였다. 현미경에 의한 표면관찰 결과, 미세균열의 생성형태는 보이지 않았다.

3.2.5 전기화학적 노화거동(ECD)

1) 무게 변화율

Fig. 14와 같이, ECD 시험 후 (-)극 시험편의 무게는 평균 +3.3% 증가하여 신뢰성요구한도인 5% 범위 내에 있으므로 내ECD성이 신뢰성허용에 있음을 알 수 있다. 그러나 (+)극 시험편의 무게는 평균 +9.9% 증가하였으므로 노화의 정도가 아주 커졌음을 유의해야한다. 이는 기존 EPDM고무가 (+)극 시험편에서의 무게변화율이 (-)극 시험편보다 적었던 결과(Fig. 6 참조)와 반대의 경향을 보여주는 것이다.

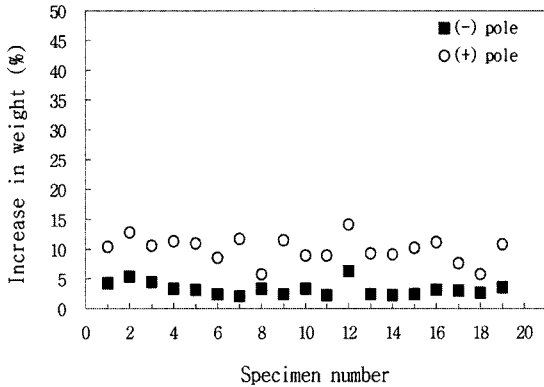


Fig. 14 Increase in weight of advanced ECD-resistant EPDM rubber after ECD aging

2) 경도

Fig. 15와 같이 (-)극의 시험편에서 ECD시험 후 경도가 평균 -5.3% 만큼 저하되었고 데이터의 분산 또한 커서 경도는 최저값이 -10.8% 만큼 저하되었다.

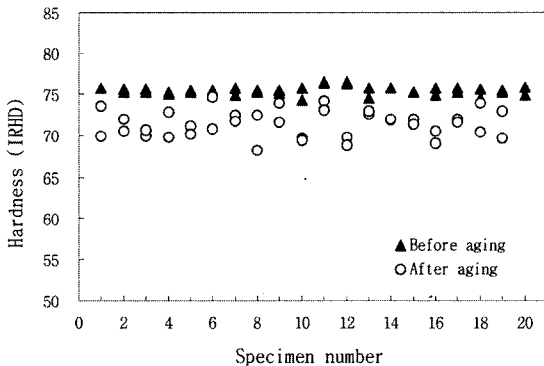


Fig. 15 Hardness of advanced ECD-resistant EPDM rubber in the (-) pole before and after ECD aging

3) 무게변화율과 표면경도의 상관성

Fig. 16은 내ECD성을 개선한 EPDM고무의 무게 증가율과 경도감소량의 상관관계를 보여준다. 데이터의 상관성을 회귀분석(regression analysis)한 결과,

$$\text{경도감소량(IRHD)} = 0.40 * \text{무게변화율(\%)} + 2.65 \quad (3)$$

였으며, 회귀계수(regression coefficient, R2)는 0.62로서 데이터의 산포가 커서 식 (2)의 경우와 비교하여 상관성이 떨어지나, 식 (3)의 선형 비례관계식이

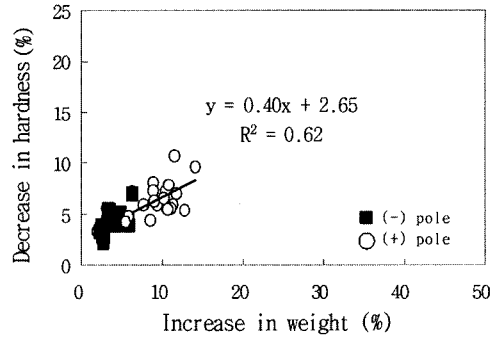


Fig. 16 Decrease in hardness vs increase in weight of advanced ECD-resistant EPDM rubber before and after ECD aging

제안될 수 있다. 식 (3)의 y절편이 (+)값이므로 무게 변화율이 초기에 제로부터 증가함에 따라 경도의 변화가 비선형적으로 급증하거나 혹은 식 (3)보다 훨씬 큰 기울기로 증가할 것으로 추정되어 기존 EPDM고무의 경우(Fig. 10)와는 다른 특징을 보였다.

4) 인장강도 및 신장률

Fig. 17과 같이 (-)극 시험편에서 ECD시험 후 인장강도는 평균 +5% 만큼 증가, 신장률은 평균 -4% 저하하여 노화에 따른 물성의 차이가 거의 없었다. 한편, (+)극 시험편에서는 노화 후 인장강도가 평균 -46.3% 만큼 감소하였고, 신장률은 평균 -63.6% 만큼 급감하여 신장률 노화도의 허용한계치 -40%를 초과하였음에 유의해야 한다.

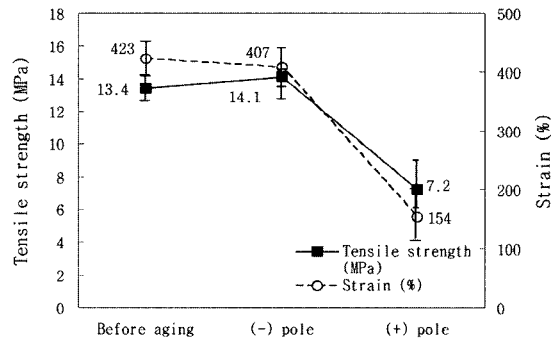


Fig. 17 Tensile strength and failure strain of advanced ECD-resistant EPDM rubber before and after ECD aging

3.3 ECD의 해석 및 평가방안 수립

본 연구에서 공기와 접한 상태에서의 열가속 노

화는 EPDM고무의 표면부 산화층을 일으켜 현저한 경도증가를 유발하였으나, 쿨런트 노화시험에서는 경도와 밀도, 무게변화율이 거의 없어 쿨런트(부동액) 자체가 EPDM고무에 미치는 물리적 화학적인 노화는 거의 없었던 것으로 생각된다.

다만, 쿨런트 노화시에 온도 100°C의 열가속 환경이 병행되므로 이에 따른 순수 열노화가 진행되어 신장률이 -13.1% 만큼 저하되었음에 유의해야 한다. 따라서 순수 열가속노화의 정도는 쿨런트 노화시험 결과와 유사한 것으로 본 연구에서는 간주하기로 한다.

시험에 의해 측정된 각종 물성값은 Table 1의 신뢰성 허용값 내에 우선 있어야 하며, 이 중에서 표면경도와 신장율, 무게(밀도)변화율은 노화시험에 의해 큰 변동성을 보였으므로 다음식과 같이 노화도 평가에 활용할 수 있다.

노화시험후의 물성 > 초기물성 일 경우

$$\text{노화도} = \{(\text{노화시험 후의 물성} - \text{초기물성}) / (\text{허용상한값} - \text{초기물성})\} * 100(\%) \quad (4)$$

혹은

노화시험후의 물성 < 초기물성 일 경우

$$\text{노화도} = \{(\text{초기물성} - \text{노화시험 후의 물성}) / (\text{초기물성} - \text{허용하한값})\} * 100(\%) \quad (5)$$

$$\text{순수 열가속시험 노화도} \cong \text{쿨런트시험 노화도} \quad (6)$$

$$\text{순수 산소시험 노화도} \cong \text{열가속 산소시험 노화도} - \text{쿨런트시험 노화도} \quad (7)$$

$$\text{순수 ECD시험 노화도} \cong \text{열가속 ECD시험 노화도} - \text{쿨런트시험 노화도} \quad (8)$$

식 (4)와 (5)에서 허용상한값과 하한값은 각각 Table 1에서 해당물성의 허용상한값과 하한값을 말한다.

Table 2는 기존 EPDM고무에 대한 온도 100°C, 105°C, 125°C에서의 노화도를 각 스트레스 조건에 대응시켜 표면경도(IRHD)와 신장률(ε), 무게변화율

Table 2 Evaluation of thermal, oxidative, coolant and ECD aging of conventional EPDM rubber

항목	시험 온도	열가속 산소 노화도 %	쿨런트 노화도 %	열가속 ECD 노화도 %	순수 열가속 노화도 %	산소 노화도 %	순수 ECD %
경도 (IRHD)	100°C	130.8 (+61.5, -207.7*)	14.3 (+85.7, -114.3*)	152.4 (+40.8, -50.5)	14.3	116.5	138.1
	105°C	-	4.4 (+10.0, -10.0*)	-	4.4	-	-
	125°C	91.5 (+8.5, -18.6)	-	-	-	-	-
신장률 (ε)	100°C	47.8 (+25.9, -24.3)	31.5 (+16.9, -20.5)	93.1 (+33.7, -26.6)	31.5	16.3	61.6
	105°C	-	37.6 (+17.8, -17.5)	-	37.6	-	-
	125°C	79.3 (+20.4, -24.3)	-	-	-	-	-
무게 (부피) 변화율 (M)	100°C	-	14.0 (+4.0, -4.0)	745.4 (+151, -225.2)	14.0	-	731.4
	105°C	-	16.0 (+4.0, -8.0)	-	16.0	-	-

(M)에 의거하여 나타낸 것이다. 고무의 노화도에 대한 정확한 평가는 각 스트레스 종류별로 Arrhenius의 지수 함수식⁷⁾에 의거하여 나타낼 수 있겠지만, 본 연구에서는 Table 1의 신뢰성 허용한계치를 노화도가 100%에 이르러 고무의 수명이 다한 것으로 가정한다. 기존 EPDM고무는 열가속 ECD시험의 결과로서 무게증가율에 의한 노화도가 가장 민감하게 한계수명을 벗어나 신뢰성 불합격으로 판정되며 정도에 의한 노화도에서도 불합격임을 알 수 있다. Table 2의 *표시는 측정값중 최소값이 노화전의 초기물성값보다 작아서 (-)의 노화도로 계산된 것이며 측정데이터의 산포도가 크기 때문에 나타난 것으로 물리적인 의미는 없다.

Table 3은 내ECD성이 개선된 EPDM고무에 대한 노화도의 결과를 각 스트레스 조건에 대응시켜 나타낸 것이다. 이 재료에서는 노화전의 초기경도값이 신뢰성 허용값 75 IRHD를 이미 약간 초과하였으

Table 3 Evaluation of thermal, oxidative, coolant and ECD aging of advanced ECD-resistant EPDM rubber

항목	시험 온도	열가속 산소 노화도 %	쿨런트 노화도 %	열가속 ECD 노화도 %	순수 열가속 노화도 %	산소 노화도 %	순수 ECD %
경도 (IRHD)	100°C	138.0# (+14.0, -48.0)	126.0# (+20.0, -14.0)	26.5 (+20.6, -21.3)	126.0#	12.0	-
	105°C	-	112.0# (+28.0, -26.0)	-	112.0#	-	-
	125°C	85.0# (+5.0, -9.0)	-	-	-	-	-
신장률 (e)	100°C	29.6 (+15.1, -19.5)	3.9 (+13.8, -10.6*)	7.9 (+19.5, -23.4*)	3.9	25.7	4.0
	105°C	-	28.6 (+24.5, -29.8*)	-	28.6	-	-
	125°C	56.6 (+19.6, -26.7)	-	-	-	-	-
무게 (부피) 변화율 (M)	100°C	-	5.0 (+86.6, -8.2*)	65.2 (+60.4, -25.4)	5.0	-	60.2
	105°C	-	3.8 (+7.2, -0.8)	-	3.8	-	-

며 쿨런트 및 열가속 노화시험결과에서도 노화도 100%를 초과하게 되어 과도한 경도를 보이고 있었다. 그렇지만, 신장률과 무게(부피)변화율에 의한 노화도는 ECD 시험결과 거의 신뢰성 허용값 이내에 있었음이 인정된다. Table 3의 #표시는 초기물성값이 허용상한값을 초과하였음을 나타내며 Table 1의 기준 정도값 70 IRHD를 초기 물성값으로 대신한 결과이다.

3.4 ECD에 의한 고무의 고장메커니즘 규명과 이의 절차 제안

위의 노화시험결과들은 물성에 의해 각각 표현되므로, 냉각기 고무호스의 고장에 영향을 주는 각 물성의 노화도를 비교 평가하고, 각 물성의 노화정도가 Table 1의 기준에 합당하는지의 여부와 함께, 노화된 고무소재(부품)의 취성화 정도, 미세기공, 미세균열, 미세손상, 영구변형과 관련한 미세조직 및

균열크기, 손상영역 크기의 관찰과 분석이 요구된다. 이를 바탕으로, 노화가속인자(열, 산소, 쿨런트, ECD)의 종류에 따른 고장메커니즘(노화특성, 결합생성)과 고장기준을 최종적으로 결정한다.

- 1) Table 1의 기준에의 합당성 분석
- 2) 노화시험결과로서의 물성 비교 분석 평가
 - ① 열가속 노화도 산출
 - ② 산소노화도 산출
 - ③ 쿨런트 노화도 산출
 - ④ ECD 노화도 산출

3) 노화가속인자(열, 산소, 쿨런트, ECD)의 종류에 따른 고장메커니즘(노화특성, 결합생성, 미세균열 발생과 성장)을 규명하고, 고장발생기준(failure criteria)은 노화도가 100%에 도달 혹은 초과하였을 경우나 균열의 크기 혹은 손상영역이 일정값 이상으로 성장하였을 경우로 하여 다음과 같이 결정한다.

$$\max(\text{각종 물성의 노화도}) \geq 100\% \quad (10)$$

$$\text{혹은, 미세균열 길이} \geq \text{임계길이} \quad (11)^8)$$

$$\text{혹은, 손상영역의 크기} \geq \text{임계크기} \quad (12)^8)$$

4. 결론

본 연구에서는 자동차용 냉각기 고무호스의 고장 메커니즘을 규명하고 신뢰성 해석 절차를 확립하기 위해 두 종류의 EPDM고무를 선정하여 고장가속인자(열가속, 산소, 쿨런트, ECD)에 따른 노화실험을 행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

기존 EPDM고무는 현재 자동차용 냉각기 고무호스로 사용되고 있으며, 일반노화시험을 합격한 제품들이다. 그러나 연구결과 열가속 및 산소노화 실험에서 신뢰성허용치를 벗어나는 데이터가 상당수 있었으며, 특히 ECD시험의 경우에는 신뢰성 인증 기준을 크게 벗어나 모든 시험편들이 불합격품에 해당하였다. 따라서 기존 EPDM고무는 오존이나 영구압축 줄음률과 같은 일반적인 노화에는 적정선으로 설계가 되었으나 ECD에 대한 내구성 설계는 전혀 고려되지 않았음을 알 수 있다.

내ECD성이 개선된 EPDM고무는 일반 노화시험 뿐 아니라 ECD실험에서도 신뢰성 인증기준을 만족

하고 있으며 특히 ECD 실험에서 기존 EPDM 고무에 비해 무게 변화율이 크게 향상되었다. 이러한 결과를 분석하여 고무호스노화의 해석 및 평가방안을 수립하였고, ECD에 의한 고무의 고장메커니즘 규명과 이의 절차를 제안하였다.

후 기

본 연구는 한양대학교 신뢰성분석연구센터의 평가센터 공동연구사업과제로서 지원받았으며, 본 연구에 사용된 재료는 평화산업(주) 기술연구소에서 제공된 것으로 이에 감사합니다.

References

- 1) K. J. Lee, H. J. Bae, S. T. No and W. T. Kim, "Studies on the Mechanical Properties of Silane Crosslinked EPDM," *Polymer*, Vol.11, No.6, pp.547-556, 1987.
- 2) Y.-S. Gal, "EPDM Rubber and Its Applications," *Polymer Science and Technology*, Vol.109, No.3, pp.325-333, 1999.
- 3) J. K. Kim and H. K. Lee, "Study on Manufacturing and Characteristics of Silicone/EPDM Rubber Blend," *Polymer*, Vol.25, No.3, pp.406-413, 2001.
- 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) W. D. Kim, W. S. Kim, C. S. Woo and S. J. Cho, "Prediction of Useful Life by Heat Aging of Motor Fan Isolating Rubber," *Elastomer*, Vol.37, No.2, pp.107-114, 2002.
- 8) T. L. Anderson, *Fracture Mechanics, Fundamentals and Applications*, 2nd edition, CRC press, Tokyo, 1995.
- 9) Rubber and Plastics Hoses and Hose Assemblies - Hydrostatic Testing, International Standard ISO 1402: 1994(E).
- 10) Rubber, Vulcanized - Determination of the Effect of Liquids, International Standard ISO 1817: 1999(E).
- 11) Rubber - Coolant Hoses and Tubing for Use on Private Cars and Light Commercial Vehicles - Specification, International Standard ISO 4081: 1987(E).
- 12) Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Accelerated Ageing and Heat Resistance Tests, International Standard ISO 188: 1998(E).
- 13) T. Zaharescu, V. Meltzer and R. Vilcu, "Thermal Properties of EPD/MNR blends," *Polymer Degradation and Stability*, Vol.70, pp.341-345, 2000.
- 14) R. A. Assink, K. T. Gillen and B. Sanderson, "Monitoring the Degradation of a Thermally Aged EPDM Terpolymer by 1H NMR Relaxation Measurements of Solvent Swelled Samples," *Polymer*, Vol.43, pp.1349-1355, 2002.
- 15) R. S. Rajeev, S. K. De, A. K. Bhowmick, B. John, "Studies on Thermal Degradation of Short Melamine Fibre Reinforced EPDM, Maleated EPDM and Nitrile Rubber Composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 79, pp.449-463, 2003.
- 16) R. N. Darie, M. Brebu, C. Vasile and M. Kozlowski, "On the Compatibility of the IPP/PA6/EPDM Blends with and without Functionalized IPP I. Thermo-oxidative Behaviour," *Polymer Degradation and Stability*, Vol.80, pp.551-566, 2003.
- 17) Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Resistance to Ozone Cracking, Part I: Static Strain Test, International Standard ISO 1431-1: 1989(E).