

철도차량 부쉬용 방진 천연고무의 카본블랙 강화제에 의한 피로수명과 파단 모폴로지 변화 연구

A study on the change of the fatigue life and the fracture morphology due to the carbon black on the Natural rubber for vibration-proof

김재훈¹ · 허현무¹

Jae-Hoon Kim · Hyun-Moo Hur

Abstract

The effects of carbon black on the fatigue life and the fracture morphology and the carbon black dispersion of the carbon-black filled natural rubbers, for the vibration-proof, were investigated. Different kinds of carbon blacks resulted in different fatigue life and fracture morphologies, which are classified by micro-scale and macro-scale fracture morphologies. These results be related to the size distribution of carbon black particles, the development of the carbon black agglomerate and the combine forces between the carbon black and the natural rubber.

Keywords : Fatigue Life(피로 수명), Natural Rubber(천연 고무), Carbon Black(카본 블랙), Roughness(거칠기), Fracture Morphology(파단 모폴로지)

1. 서론

최근 들어서 철도차량과 자동차의 개발에 있어 승차감 및 소음 등의 향상이 중요한 문제로 대두되고 있다. 그리고 이러한 추세에 따라 방진(vibration-proof)을 목적으로 고무부품의 사용이 날로 증가되고 있다. 하지만 고무는 재료 특성상 그 자체로는 부품으로서 요구되는 강도와 탄성 등 기계적 요구조건을 충족시킬 수 없다. 따라서 여러 가지 첨가제를 충전함으로써 그 성능을 향상시키고 있으며, 카본블랙(Carbon Black, CB)은 고무부품의 강도를 높이기 위하여 사용되는 대표적인 강화제이다. 그러나 카본블랙은 고무에 비해 영률(Young's modulus)이 크기 때문에 쉽게 변형되지 않으며, 이로 인하여 카본블랙 주위에 있는 고무의 변형량이 커지게 된다. 이에 따라 고무제품에 큰 하중 혹은 반복하중이 가해지면 카본블랙은 고무에서 분리되어 미세균열을 형성시키며, 이러한 미세 균열성장은 재료의 파단을 일으킨다[1]. 따라서 고무부품을 보강하기 위해 카본블랙을

충전할 때에는 이러한 카본블랙과 고무 모재(matrix)의 분리 특성을 고려하여야 한다. 이와 같은 목적에서 다양한 방법을 통한 많은 연구가 진행되어 왔다.

카본블랙과 고무가 분리되는 근본 이유를 규명하기 위해 카본블랙으로 인한 강화 구조 형성[2] 및 고무 모재에 충전된 카본블랙의 모양과 크기에 따른 카본블랙의 분산 상태 변화가 연구되었다[3].

하지만 상술한 연구들에서 카본블랙이 고무 모재에 미치는 영향은 항상 단편적으로 고려되었다. 이에 따라 최근에 들어서는 미세구조와 파단 사이의 관계를 종합적으로 고려하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-5].

본 논문은 이러한 연구의 일환으로 서로 다른 세 종류(N330, N650, N990)의 카본블랙이 충전된 철도차량 및 자동차 부쉬(bush)용 방진 천연고무 컴파운드(이하 천연고무)를 이용하여 미세구조 측면에서 카본블랙 강화제로 인한 천연고무의 피로수명 변화를 파단 모폴로지(fracture morphology) 및 카본블랙 분산도(dispersion) 조사 등의 연구를 통해 분석하여, 그 원인을 찾아내었다.

1 회원, 한국철도기술연구원

2. 재료 및 시험

2.1 시험재료

2.1.1 고무 및 카본블랙

본 연구에서는 실제 철도차량 부쉬 부품에 사용되는 방진용 천연고무를 사용하였다. 사용한 카본블랙(Carbon Black, CB)은 Table 1과 같이 ASTM D1765-95A 의 카본블랙 구분법에 의거하여 카본블랙을 입자의 크기에 따라서 대중소로 나누어, 실제 부쉬 부품 제작에 사용되는 카본블랙 중 각각의 크기를 대표할 수 있는 N330, N650, N990 카본블랙 3 종류를 선택하여 천연고무에 각각 충전하였다. 이때 충전한 카본블랙 입자의 직경은 Table 1과 같다. 또한 충전한 카본블랙의 양은 부쉬용 방진 천연고무의 요구 성능인 경도(IRHD) 62 기계적 물성과 용량비(volume fraction)에 맞추어 동일하게 충전되었다.

2.2 시험방법

2.2.1 피로시험 방법

천연고무 컴파운드의 피로수명을 측정하기 위해 Fig. 1에 서 보는 것과 같이 K. Takeychi 가 제안한 모래시계 형상의 시편을 사용하였다[7]. 이 시편은 단면을 타원형으로 제조하여 단축에 슬기(seam)가 존재하고, 장축의 변형량이 단축의 변형량보다 많아지도록 설계되었다. 따라서 균열이 항상 장축에서 발생하여 균열의 시작점을 찾기에 용이한 특징이 있다. 시험은 MTS 사의 모델 810 동적시험기를 이용하여 23℃의 상온 상태에서 수행하였다. 이때 시편의 표면 온도를 상온으로 유지하기 위해 상온의 압축공기를 이용하여 강제 공랭시켰다. 주기는 1Hz, 정현파로 16mm, 19mm, 22mm 변위를 가하여 변위 제어 축 방향 피로 시험을 수행하였다. 또한 시험 전에 시편이 인장 또는 압축 상태가 되지 않도록

하중이 영인 상태(zero tension)에서 시험을 시작하였으며, 피로 파단의 시점은 10,000 사이클에서의 하중과 비교하여 1/2로 하중이 감소하였을 때까지 작용한 사이클 수로 정하였다.

2.2.2 파단 모폴로지 조사

피로실험에 의해 파단된 피로시편의 파단 모폴로지를 조사하였다. 천연고무의 피로 파단면은 큰 높낮이 차이를 보인다. 이 때문에 초점심도가 낮은 입체(stereo) 광학 현미경으로는 관찰을 할 수 없기 때문에 초점심도가 깊은 반도체 검사용 현미경(LG DSP color camera)을 이용하여 100배~1000배 배율로 확대하여 카본블랙 종류에 따른 피로 파단 모폴로지를 조사하였다. 또한 이렇게 조사한 파단 모폴로지를 수치적으로 분석하기 위해 접촉식 조도측정기(Stylus type roughness tester)를 이용하여 파단면을 측정하여, 최소자승법(rms)으로 파단면의 표면 거칠기를 표시하였다. 이때 표면 거칠기는 거시적인 경우와 미시적인 경우로 구분하여 측정하였으며, 거시적인 표면 거칠기는 피로시험 시편의 장축(14mm) 방향을 측정된 것으로 정의하였으며, 미시적인 표면 거칠기는 장축 방향으로 1mm 간격씩 측정된 표면거칠기로 정의하였다. 이 경우 미시적인 표면 거칠기는 파단면 전체의 길이에 비해 매우 짧기 때문에 미시적인 파단 모폴로지의 특성을 정확히 반영하기 위하여 장축 방향으로 3mm 마다 한 번씩 총 4번을 측정하여 평균을 계산하였다.

2.2.3 카본블랙 분산도 측정

카본블랙의 분산도를 확인하기 위해 액체질소 분위기 하에서 유리칼을 사용하여 피로수명을 측정된 천연고무 시편 파단면의 박편을 채취하였다. 이 박편을 광학현미경 상에서

Table 1. Characteristic of Carbon Blacks

Characteristic	N330	N650	N990
CB particle dia.(nm)	30	61	285
CB phr	46	54	90
Volume fraction(%)	18.8	18.6	18.5
DBPA[6] (cm ³ /100g)	100	129	35
CTAB[6] (m ² /g)	84	38	9
δ (=DBPA - CTAB)	16	91	26

* DBPA : CB 집합체 구조발달 정도를 나타내는 지표, 값이 클수록 CB 집합체의 구조가 발달된 것을 나타냄.

* CTAB : CB 입자 크기에 따른 비표면적을 나타내는 지표, 값이 클수록 CB입자가 작고, 비표면적이 증가.

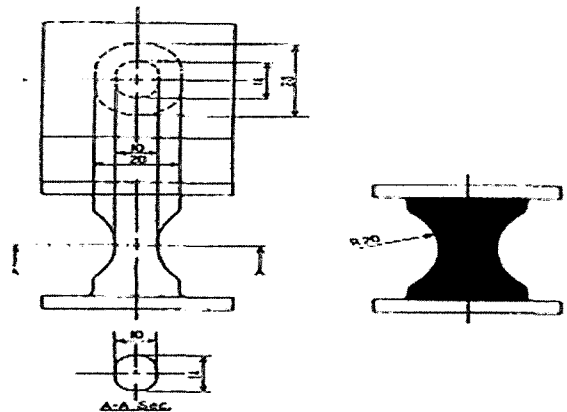


Fig. 1. The hour glass shape fatigue test specimen

접안렌즈 10배로 조절하여 관찰하였다. 이때 관찰하는 부위는 1mm×1mm 안에 가로 세로 100개씩 눈금을 주어 면적이 100 μm^2 인 10,000개의 격자를 만들었다. 시편 위치를 조절하여 시편을 대표할 수 있는 부분을 3곳 선정하여 카본블랙 분산도를 측정하고 50 μm^2 이상인 카본블랙 집합체(agglomerate)의 직경과 개수를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 피로시험 결과

서로 다른 세 종류의 카본블랙(N330, N650, N990)을 각각 충전한 철도차량 및 자동차 부쉬용 방진 천연고무의 피로시험을 수행하였다. 그 결과 Fig. 2와 같이 동일한 재질인 천연고무의 경우에도 충전된 카본블랙 종류에 따라 수명이 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. 천연고무의 피로수명은 N330 카본블랙을 충전한 경우 가장 길게 나타났으며, N990 카본블랙, N650 카본블랙 충전 순서로 길게 나타났다. 그리고 각각의 천연고무 피로수명의 차이는 변형률이 클수록 더욱 커진다. 따라서 방진 천연고무의 사용시 부품의 사용(변형) 조건을 고려하여, 강화제인 카본블랙을 선택, 충전해야만 방진 천연고무의 피로특성을 적절히 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 KS 규격 철도차량 방진 고무부품의 무한수명 정의인 백만 사이클에서는 충전된 카본블랙 종류에 무관하게 모든 천연고무의 변형률 값이 서로 유사한 것을 알 수 있다. 따라서 부쉬용 방진 천연고무는 백만 사이클에서 피로한도(endurance limit)가 존재 하며, 카본블랙의 피로한도에 대한 영향은 무시할 만하다고 판단된다.

3.2 카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지 조사

철도차량 및 자동차 부쉬용 방진 천연고무를 포함한 고분자 재료는 내부 혹은 표면에 존재하는 균열에 의해 재료의 강도보다도 낮은 응력에서 파단이 시작될 수 있다. 이런 파단의 원인은 주로 균열의 성장에 의한 것으로, 카본블랙은 이러한 균열의 성장과 밀접한 관련이 있다. 따라서 본 연구에서는 카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지의 변화를 조사하였다. 일반적으로 파단면의 파단 모폴로지는 인장 등의 재료학적 방법으로 실험한 재료의 파단면의 변화 양상을 알려 준다. 이 뿐만 아니라 균열이 존재하는 시편의 인열(tear) 현상과 같이 파단 에너지 변화의 특성도 시각적으로 보여준다[1].

본 연구에서는 세 종류의 카본블랙을 충전한 천연고무 시편의 피로 파단면의 파단 모폴로지를 연구하였다. 그 결과 Fig. 3 - Fig. 4와 같이 카본블랙 종류에 의해 천연고무의 파단 모폴로지는 차이가 있음이 확인되었다. Fig. 3은 카본

블랙 종류에 따른 피로시험 파단면의 거시적(저배율)인 파단 모폴로지를 나타낸다. 조사 결과 N330 카본블랙과 N990 카본블랙을 충전한 천연고무의 거시적인 파단 모폴로지에

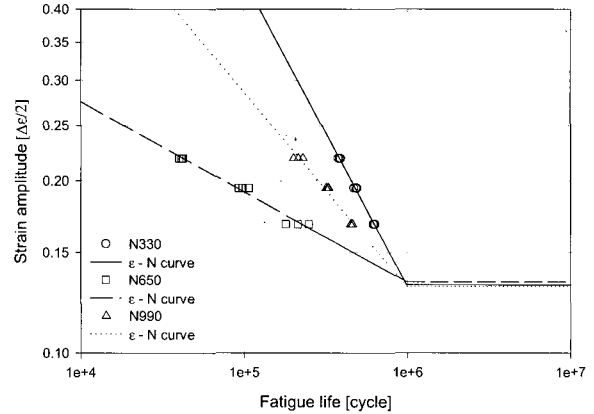


Fig. 2. ϵ -N curve of natural rubber compound

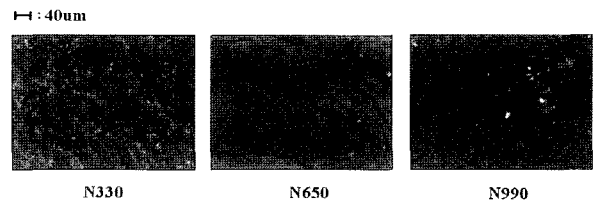


Fig. 3. Macro scale morphology

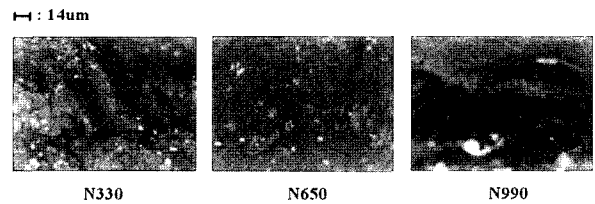


Fig. 4. Micro scale morphology

Table 2. Average of macro-scale roughness[mm]

AVE.	N330	N650	N990
22mm	0.3226	0.7956	0.4946
19mm	0.3133	0.7738	0.4173
16mm	0.2981	0.7429	0.3640

Table 3. Average of micro scale roughness[mm]

AVE.	N330	N650	N990
22mm	0.09390	0.02384	0.04046
19mm	0.09458	0.02883	0.04512
16mm	0.09597	0.02997	0.04991

는 파단면 상에 높낮이 차이가 거의 없는 것을 확인하였다. 그러나 N650 카본블랙을 충전한 천연고무의 경우에는 피로 시험 파단면에 매우 큰 높낮이 차이가 나타난 것을 확인하였다. 이러한 사실은 Table 2에 나타난 거시적인 파단면의 최소자승법 표면거칠기(rms roughness, rms) 값을 통해 수치적으로 확인되며, 그 평균값은 카본블랙 종류에 따라 N650>N990>N330 순서와 같이 나타났다. 하지만 피로 시험 파단면을 1mm 이하의 길이로 조사한 미시적(고배율)인 파단 모폴로지의 경우에는 거시적인 파단 모폴로지와는 반대의 결과가 나타났다. Fig. 4에서 보듯이 1mm 간격으로 측정된 미시적인 파단면의 파단 모폴로지는 N330 카본블랙과 N990 카본블랙을 충전한 천연고무의 경우, 파단면의 높낮이의 변화가 커서 매우 거칠게 나타났으며, N650 카본블랙을 충전한 천연고무의 경우에는 높낮이 변화가 작아 상대적으로 매끄럽게 나타났다. 이 결과 역시 Table 3와 같이 rms

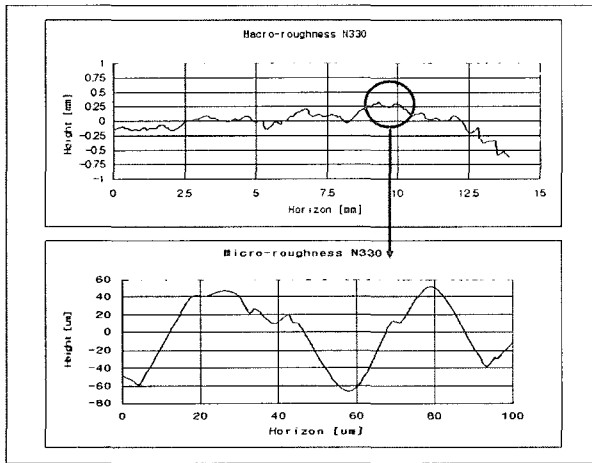


Fig. 5. N330 macro[mm] vs. micro[um] scale surface

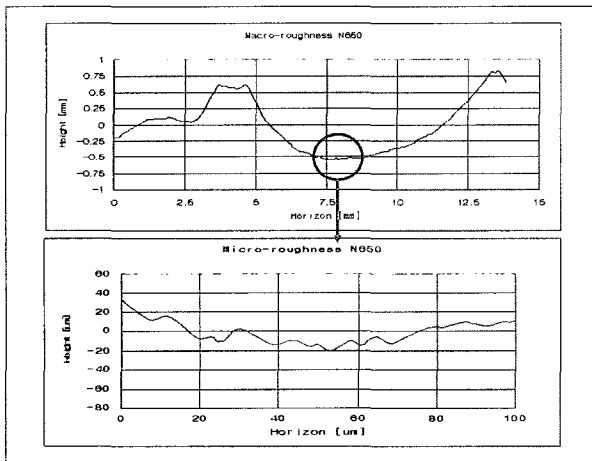


Fig. 6. N650 macro[mm] vs. micro[um] scale surface

를 통해 수치적으로 측정하였으며, 이를 통해 미시적인 표면 거칠기 값은 N650<N990<N330 순서로 거시적인 표면거칠기 값과 정반대의 크기 순서를 갖는다는 사실이 확인되었다.

Fig. 5 - Fig. 6은 조도측정기로 측정된 N330과 N650 카본블랙이 충전된 천연고무의 거시적인 파단 모폴로지와 미시적인 파단 모폴로지를 비교한 그래프이며, 이를 통해 카본블랙 종류에 의한 거시적인 파단 모폴로지와 미시적인 파단 모폴로지의 차이를 확연히 구분할 수 있다.

3.3 카본블랙 종류에 따른 분산도 조사

이러한 카본블랙 종류에 따른 피로수명과 파단 모폴로지 차이를 밝히기 위해 카본블랙 종류별로 카본블랙의 분산도를 측정하였다. 그 결과 Table 4와 같이 카본블랙 집합체(agglomerate)의 크기에 관계없이 각 천연고무 모재 속의 카본블랙 집합체의 분산은 약 96% 이상으로 카본블랙 집합체가 천연고무 배합 속에 잘 분산되어 있는 것을 확인하였다. 하지만 카본블랙 집합체의 크기를 고려하면, Fig. 7과 같이 일반적으로 카본블랙 집합체의 뭉침 정도의 기준인 50 μm^2 를 기준으로 천연고무 속에 50 μm^2 이상의 면적을 갖는 카본블랙 집합체의 직경과 개수는 카본블랙의 종류에 따라 다른 것을 확인하였다.

분석 결과 N650 카본블랙이 충전된 천연고무의 경우에는

Table 4. Result of Carbon Black Dispersion

	N330	N650	N990
1	99.90%	98.10%	98.40%
2	99.70%	96.90%	97.80%
3	99.70%	97.20%	97.70%
AVE	99.77%	97.40%	97.40%

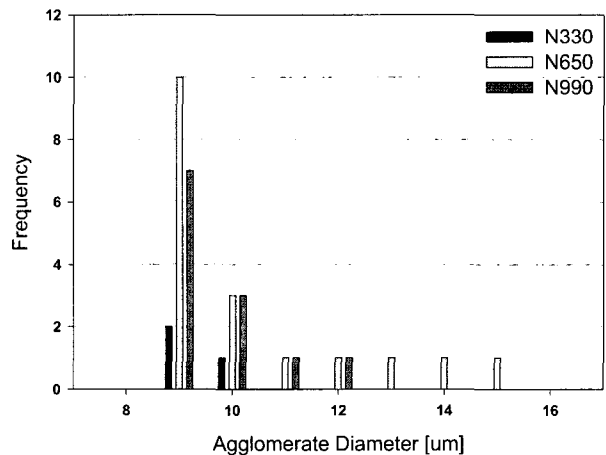


Fig. 7. CB Agglomerate diameter vs Frequency

다른 종류에서 볼 수 없는 큰 직경의 카본블랙 집합체가 검출되었으며, 동일 직경의 카본블랙 집합체를 비교한 경우에도 그 수가 많이 검출되었다. 하지만 N990 카본블랙의 경우에는 간혹 큰 직경의 카본블랙 집합체가 검출되나 그 개수가 매우 적으며, N330 카본블랙의 경우에는 직경의 크기가 큰 집합체가 거의 검출되지 않은 것으로 확인되었다.

3.4 카본블랙 종류에 따른 피로수명 변화 원인

위 연구 결과들을 바탕으로 미세구조 측면에서 서로 다른 카본블랙 강화제로 인한 천연고무의 피로수명 변화 원인을 분석하였다.

그 결과 카본블랙 종류에 따른 피로수명 차이는 카본블랙 집합체(agglomerate)의 크기와 개수 같은 카본블랙의 분산 특성이 하나의 원인임을 확인하였다. N650 카본블랙과 같이 일정 크기 이상으로 뭉쳐진 카본블랙 집합체의 경우, 카본블랙은 비록 강화제로 충전되었지만 천연고무 속에서 이 물질(fiber, filler 등)과 유사한 작용을 하여 본래 목적인 천연고무 보강 기능이 저하되며, 인열(tear) 현상과 같이 파단에너지 변화 특성도 달라지게 된다[5]. 따라서 일정 크기 이상으로 뭉쳐진 N650 카본블랙은 작은 에너지로도 쉽게 모재에서 분리되어 균열이 발생하기 쉽고, 균열이 진행되는 동안에서도 균열 진행 경로에 방해가 적어 노티 인열(knotty tearing)이 감소된다[1-8]. 이에 따라 균열의 진행시 소비되는 에너지가 줄어들어 미시적으로는 매프롭고, 거시적으로는 균열진행 속도가 빠르기 때문에 거친 파단면이 생성되며, 피로수명 또한 짧아진다.

하지만 N330과 N990 카본블랙과 같이 뭉쳐진 카본블랙 집합체가 적은 경우에는 카본블랙이 강화제로 작용하기 때문에 균열발생이 억제되어 피로수명이 증가된다. 또한 균열이 발생하여 진행되는 경우에도 응력 증가요소로 작용하여 균열의 진행방향을 분산시키고, 노티 인열을 활발하게 하여 균열진전 속도를 늦추게 된다. 이에 따라서 미시적으로는 거친 파단면을 생성시키며, 거시적으로는 파단면 전체에 에너지를 골고루 분산시켜 작은 높낮이 차이의 파단면을 생성시킨다. 따라서 카본블랙 집합체(agglomerate)의 크기와 개수 같은 카본블랙의 분산 특성이 카본블랙 종류에 따른 천연고무의 피로수명과 파단 모폴로지 변화의 원인임을 알 수 있다.

또한 카본블랙 종류에 따른 각 천연고무의 피로수명을 Table 1의 카본블랙 특성을 고려하여 비교한 결과 다음과 같은 사실을 확인하였다. 천연고무의 피로수명은 충전된 카본블랙의 비표면적(CTAB)과 카본블랙 집합체의 발달정도(DBPA)에 따라 영향을 받으며, 그 영향은 DBPA 값과 CTAB

값의 차이($\delta = \text{DBPA} - \text{CTAB}$)가 적을수록 피로수명이 증가한다는 새로운 사실을 확인하였다.

실제로 카본블랙 비표면적(CTAB)과 발달정도(DBPA)가 모두 크며, δ 값이 가장 작은 N330 카본블랙을 충전한 천연고무는 피로수명이 가장 길게 나타났다. 하지만 N650과 N990 카본블랙의 경우에는 발달정도(DBPA)와 비표면적(CTAB) 자체는 작지만 그 차이 δ 값이 작은 N990 카본블랙을 충전한 경우에 N650 카본블랙을 충전한 경우보다 천연고무의 피로수명이 더 길게 나타났다.

이러한 원인은 카본블랙과 천연고무의 배합과정에서 일어난 결합력 때문으로 판단된다. 카본블랙의 결합력은 카본블랙 입자의 비표면적에 따른 결합력과 포도송이 형상의 카본블랙 집합체가 배합시 블레이드에 의해 카본블랙 입자들을 연결하는 가지들이 기계적으로 파괴되어 생성된 새로운 계면의 결합력으로 구분되며, 후자의 결합력이 더 큰 것으로 알려져 있다[6]. N330 카본블랙의 경우 이 두 가지 결합력이 모두 크기 때문에 카본블랙과 천연고무가 강하게 결합되어 피로수명이 증가한 것으로 판단된다. 하지만 N650 카본블랙 결과, 천연고무의 피로수명은 어느 한쪽의 결합력 크기만으로 영향을 받는 것이 아니며, 이들 결합력 사이의 상호 작용에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다.

이와 같은 결과들에 따라서 카본블랙이 충전된 철도차량 및 자동차 부쉬용 방진 천연고무 컴파운드의 피로수명은 카본블랙 종류에 따른 결합력과 카본블랙 집합체의 크기와 개수 등 분산 특성에 의해 달라지며, 설계요건에 맞는 요구 성능을 갖기 위해서는 카본블랙 집합체의 분산 특성의 철저한 관리뿐만 아니라 적절한 결합력을 고려한 카본블랙 종류의 선정이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문은 서로 다른 세 종류의 카본블랙(N330, N650, N990)을 각각 충전한 철도차량 및 자동차 부쉬용 방진 천연고무 컴파운드를 이용한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 피로시험을 수행한 결과 동일한 재질인 부쉬용 방진 천연고무의 경우에도 충전된 카본블랙 종류에 따라 수명이 큰 영향을 받는 것으로 확인되었다. 천연고무의 피로수명은 N330 카본블랙을 충전한 경우 가장 길게 나타났으며, N990 카본블랙, N650 카본블랙 충전 순서로 길게 나타났다.
- (2) 철도차량 방진 고무부품의 무한수명 정의인 백만 싸이

클에서는 충전된 카본블랙 종류에 무관하게 모든 천연 고무의 변형률 값이 서로 유사한 것을 알 수 있으며, 이에 따라 부쉬용 방진 천연고무는 백만 사이클에서 피로 한도(endurance limit)가 존재 하며, 카본블랙의 피로한도에 대한 영향은 무시할 만하다고 판단된다.

- (3) 충전된 카본블랙 종류에 따라 방진 천연고무의 파단 모폴로지는 달라지며, 카본블랙이 충전된 천연고무의 파단 모폴로지는 반드시 거시적인 경우와 미시적인 경우로 구분해야 된다.
- (4) 카본블랙 집합체(agglomerate)의 크기와 개수 같은 카본블랙의 분산 특성이 천연고무의 피로수명과 파단 모폴로지 변화에 원인을 알 수 있다.
- (5) 천연고무의 피로수명은 충전된 카본블랙의 비표면적(CTAB)과 카본블랙 집합체의 발달정도(DBPA)에 따라 영향을 받으며, 그 영향은 DBPA 값과 CTAB 값의 차이인 $\delta(=DBPA-CTAB)$ 가 적을수록 피로수명이 증가한다는 새로운 사실을 확인하였다. 또한 이러한 영향의 원인은 카본블랙과 천연고무의 배합과정에서 일어난 결합력 때문으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국철도기술연구원 기본연구사업 ‘차량성능 향상 핵심기술 연구(PK05001A)’의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Sawyer L. C., Grubb D. T., "Polymer microscopy", Chapman & Hall, 2nd edit, 1996.
2. Greensmith H. W., "Tear properties of vulcanizates containing carbon black", Journal of Polymer Science, 56, 21, 175-187, 1956.
3. Hess F. M., Ford F. P., "Microcopy of pigment-elastomer systems", Rubber Chemistry and Technology, 36, 1175-1228, 1963.
4. Mathew N., M., Bhowmick A. K., De S. K., "Chemical and scanning electron microscopy studies on fatigue failure of natural rubber", Rubber Chemistry and Technology, 55, 51-61, 1982.
5. Gent A. N., Pulford C. T. R., "Micromechanics of fracture in elastomers", Journal of Materials Science, 19, 3612-3619, 1984.
6. Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ. Carbon black science and technology, Marcel Dekker, 1993, pp.116-120.
7. Takeychi K., Nakagawa M., Yamaguchi H., Okumoto T., "Fatigue test technique of rubber materials for vibration insulators and their evaluation", International Polymer Science and Technology, 10, 1993.
8. Lee D. J., "Fracture, Aging and Microstructural Changes in Carbon Black Filled Natural Rubber", University of Massachusetts, 108-120, 1987.