

카본블랙에 의한 천연고무 물성치와 피로수명 변화에 대한 실험적 연구

김재훈[†] · 김영학* · 정현용**

(2001년 5월 24일 접수, 2001년 8월 23일 심사완료)

An Experimental Study on the Change of the Material Properties and the Fatigue Life of Natural Rubber due to Carbon Black

Jae-Hoon Kim, Young-Hak Kim and Hyun-Young Jeong

Key Words : Carbon Black(카본블랙), Natural Rubber(천연고무), Fracture Morphology(파단 모폴로지), Hysteresis(히스테리시스), Tear Energy(인열 에너지), Fatigue Life(피로수명)

Abstract

The effects of carbon black on the material properties and the fatigue life of the carbon-black filled natural rubbers were investigated. Different kinds of carbon blacks resulted in different fatigue lives, hystereses, and critical J-values. It was noticed that the hysteresis was inversely proportional to the difference between DBPA and CTAB, and the critical J-value was almost the same regardless of the length of a precrack. In addition, different kinds of carbon blacks resulted in different fracture morphologies, and micro-scale and macro-scale roughnesses. The critical J-value was proportional to the micro-scale roughness, and it seemed related to the size distribution of carbon black particles. By reviewing all the experimental data, it was finally noticed that the logarithmic value of the fatigue life could be linearly expressed by a multiplication of the critical J-value and the logarithmic value of the hysteresis.

1. 서 론

카본블랙(carbon black)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 야기시킨다.⁽¹⁾ 따라서 고무부품을 보강하기 위해 카본블랙을 충전할 때에는 이러한 카본블랙과 고무 모재의 분리 특성을 고려하여야 한다. 이와 같은 목적에서 다양한 방법을 통한 많은 연구가 진행되어 왔다. 우선 카본블랙과 고무가

분리되는 근본 이유를 재료학적으로 규명하기 위해 Greensmith는 카본블랙으로 인한 강화 구조 형성을 연구했다.⁽²⁾ 그는 또한 인장시험을 통해 카본블랙의 강화효과는 제한된 온도와 속도 범위에 서만 일어난다는 것을 알아 내었다. Hess와 Ford는 TEM을 이용하여 고무 모재에 있는 카본블랙의 모양과 크기에 따라 카본블랙의 분산 상태가 달라지는 것을 확인하였다.⁽³⁾

이와는 별도로 고무재료에 균열이 존재할 때, 균열 주위에 발생하는 응력과 변형의 분포에 의한 균열의 성장 변화를 연구하기 위해 Rivlin⁽⁴⁾과 Mathew⁽⁵⁾ 등은 카본블랙에 의한 인열(tearing)현상에 대해 연구하였다. 특히 Gent와 Pulford⁽⁶⁾는 카본블랙이 충전된 모재에 존재하는 균열의 진전 유무와 진행 방향에 대해 연구하였다. 하지만 상술한 재료학적 연구와 역학적 연구들은 서로 독립적으로 진행되어 왔으며, 카본블랙이 고무 모재에 미치는 영향은 항상 단편적으로 고려되었다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 세 종류의 카본블랙(N330, N650, N990)으로 충전한 천연고무 컴파운드를 이용하여 카본블랙이 피로수명, 히스테리시스

[†] 책임저자, 회원, 서강대학교 기계공학과 대학원

* 서강대학교 기계공학과 대학원

** 회원, 서강대학교 기계공학과

E-mail : jeonghy@sogang.ac.kr

TEL : (02)705-8640 FAX : (02)712-0799

Table 1 Manufacture characteristic of different kinds of Carbon Black

	N330	N650	N990
CB particle dia. (nm)	30	61	285
비중	1.1245	1.1485	1.2270
카본블랙 phr	46	54	90
용량비(%)	16.8	18.4	28.0
전체 phr	171.26	183.00	219.26
Curing Time (sec)	420	420	420
Curing Temp. (°C)	173	173	173
경도	62	62	62
반발성	54	64	66

(hysteresis), 파단 모폴로지(fracture morphology)에 미치는 영향을 분석하였다. 이와 더불어 임계 J 값(critical J-value =Jc)을 측정하여 카본블랙에 의한 임계 J 값과 파단 모폴로지 사이의 관계를 조사하였으며, 히스테리시스, 임계 J 값과 피로수명 사이의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 고무 및 카본블랙

본 연구에서 사용한 천연고무 컴파운드의 특성을 충전한 카본블랙의 종류에 따라 구분하여 Table 1에 나타내었다. ASTM 표준 D1765-95a의 카본블랙 구분법에 의거하여 충전한 카본블랙을 입자의 크기에 따라서 대중소로 나누어, 각각의 크기를 대표할 수 있는 종류로 선택하였다. 또한 충전한 카본블랙의 양은 자동차용 방진 고무의 요구 성능인 경도 62의 기계적 물성에 맞추어 결정되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 피로수명 측정

천연고무 컴파운드의 피로수명을 측정하기 위해 Fig. 1에서 보는 것과 같이 K. Takeychi가 제안한 모래시계 형상의 시편을 사용하였다.⁽⁷⁾ 이 시편은 단면을 타원형으로 제조하여 단축에 솔기(seam)가 존재하고, 장축의 변형량이 단축의 변형량보다 많아지도록 하였다. 따라서 대부분의 균열은 장축에서 발생하여, 균열의 시작점을 찾기에 용이하다.

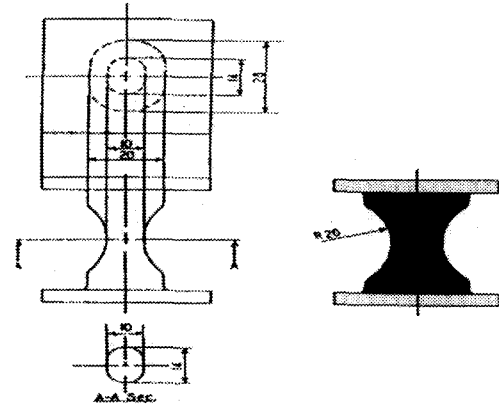


Fig. 1 Picture of fatigue life test specimen

실험은 동적시험기인 MTS 810 장비를 이용하여 23°C의 상온에서 수행하였다. 이때 시편의 표면 온도를 상온으로 유지하기 위해 상온의 압축공기를 이용하여 강제 공랭시켰다. 주기는 1 Hz, 정현파로 16 mm와 22 mm 변위를 가하여 실험하였으며, 실험 전에 시편이 인장 또는 압축 상태가 되지 않도록 힘이 영인 상태(zero tension)에서 시험을 시작하였다. 피로 파단의 시점은 10,000 사이클에서의 하중과 비교하여 하중이 1/2로 감소하였을 때까지 작용한 사이클 수로 정하였다.

2.2.2 히스테리시스 측정

히스테리시스 측정용 시편은 피로시험과 동일한 모래시계 형상의 시편이 사용되었다. 피로시험과 마찬가지로 23°C 상온에서 MTS 810 장비를 이용하여 22 mm의 크기와 1 Hz 주기로써 변위를 제어하여 실험하였다. 히스테리시스 측정을 하기 전에 고무 분자들을 정렬시키기 위하여 각 시편을 일정한 사이클만큼 왕복 시켰다. 그 왕복 사이클의 횟수는 앞서 수행한 피로시험을 바탕으로 가장 짧은 N650 고무시편의 피로수명에 약 1/4 값인 10,000 사이클로 결정되었다. 그 후 왕복 사이클을 포함하여 10,000, 15,000, 20,000 사이클마다 100 사이클 동안 힘[N]과 변위[mm]를 측정하였다. 이렇게 측정한 데이터를 여과(filtering)한 후 힘과 변위 곡선을 만들고 Mathematica 4.0 수치해석 프로그램을 이용하여 적분하였다. 이렇게 적분한 결과로부터 매 주기 동안의 저장에너지(w_0)와 방출에너지(w_r)를 구하였으며, 이것의 차이를 히스테리시스로 정의하였다.

2.2.3 임계 J 값 측정

임계 J 값은 KS 규격 KS 3 호형⁽¹⁶⁾ 인장시편을 사용하여 Landes와 Begley의 방법⁽⁸⁾에 따라 측정하였다.

Table 2 Fatigue life [cycle]

	N330	N650	N990
22mm	375,723	40,023	200,375
	387,927	41,215	228,371
	382,978	42,089	214,271
16mm	617,134	180,165	462,172
	632,471	248,461	449,638
	627,807	213,199	460,116

각각의 카본블랙의 종류에 대하여 5 개의 시편을 한 조로 묶어 시편 중앙에 1mm 에서 3mm 까지 0.5mm 간격으로 선균열(pecrack)을 만들어 인장시험을 실시하였다. 이 인장시험의 변형속도는 표준속도인⁽¹⁶⁾ 500mm/min 으로 만능시험기(universal test machine)를 이용하여 시험하였다. 이를 통해 하중 [N]-변위[mm] 곡선을 얻었다. 그 후 Mathematica 4.0 수치해석 프로그램을 이용한 적분을 통해 에너지[Nmm]를 구하여 에너지-선균열 곡선으로 변환하였다. 이렇게 구한 에너지-선균열 곡선에서 미분값을 계산하여 함수로 만들었으며, 이 함수를 J-Integral 로 정의하였다. 또한 균열의 변화 과정을 디지털 카메라(SONY DCR-TRV15)와 영상편집기(Matrox RT2000)를 이용하여 30 frame/sec 으로 분할하였다. 이를 통해 균열의 대칭성이 파괴되는 시점을 균열의 성장 시점으로 정의하고 에너지-선균열 곡선에서 그 때의 미분값을 구해 J-Integral 에 대입함으로써 임계 J 값을 구하였다.

2.2.4 파단 모폴로지 조사

피로실험에 의해 파단된 시편의 파단면은 큰 높이 차이가 보인다. 이 때문에 초점심도가 낮은 입체(stereo) 광학현미경으로는 관찰할 수 없다. 따라서 깊은 초점 심도의 반도체 검사용 Microscope (LG DSP color camera)를 이용하여 x100 ~ x1000 배율로 확대하여 카본블랙 종류에 따른 파단면 양상을 조사하였다. 이렇게 조사한 파단 모폴로지를 수치적으로 나타내기 위해 접촉식 표면거칠기 측정기(Stylus type roughness tester)를 이용하여 최소자승법(rms)으로 파단면의 표면거칠기를 표시하였다. 이때 거시적인 표면거칠기는 피로시험 시편의 장축(14mm) 방향으로 측정된 것으로 정의하였으며, 장축 방향으로 1 mm 간격씩 측정된 표면거칠기를 미시적인 표면거칠기로 정의하였다. 이 경우 미시적인 표면 거칠기는 파단면 전체의 길이에 비해 매우 짧기 때문에 미시적인 파단 모폴로지의 특성을 정확히 반영하기 위하여 3 mm 마다 한번씩 총 4 번을 측정하여 평균을 계산하였다.

2.2.5 카본블랙 분산도 분석

카본블랙의 분산도를 확인하기 위해 액체질소 분위기 하에서 유리칼을 사용하여 피로 수명을 측정 한 고무시편의 박편을 떼다. 이 박편을 광학현미경 상에서 집안렌즈 10 배로 조절하여 관찰하였

Table 3 Hysteresis [Nmm]

	Cycle	N330	N650	N990
1 set	10,000	497.0	51.0	362.4
	15,000	492.0	50.6	361.0
	20,000	490.8	48.3	358.8
2 set	10,000	488.4	49.2	362.0
	15,000	486.5	49.0	355.2
	20,000	482.1	47.3	352.6
3 set	10,000	484.1	50.7	361.0
	15,000	483.4	49.2	360.6
	20,000	480.0	48.2	359.8

다. 이때 관찰하는 부위는 1 mm × 1 mm 안에 가로 세로 100 개씩 눈금을 주어 면적이 100 μm² 인 10,000 개의 격자를 만들었다. 시편 위치를 조절하여 시편을 대표할 수 있는 부분을 3 곳 선정하여 카본블랙 분산도를 측정하고 50 μm² 이상인 덩어리(agglomerate)의 직경과 개수를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 카본블랙 충전에 의한 천연고무의 물성 변화

3.1.1 카본블랙 종류에 따른 피로수명 변화

천연고무 컴파운드의 피로수명을 충전한 카본블랙 종류별로 Table 2 에 나타내었다. 이 결과에서 보듯이 천연고무 컴파운드의 피로수명은 충전한 카본블랙 종류에 따라 차이를 나타내었다. 16 mm 와 22 mm 의 크기로 수행한 피로시험 모두 N330 을 충전한 천연고무 컴파운드의 피로수명이 가장 길게 측정되었으며, N650 을 충전한 천연고무 컴파운드의 피로수명이 가장 짧게 측정되었다. 이러한 천연고무의 피로수명 결과는 동일한 모재에서도 카본블랙 종류에 의해 서로 다른 물리적 특성을 보이기 때문이며, 이러한 특성의 변화들을 다음에서 자세히 설명하였다.

3.1.2 카본블랙 종류에 따른 히스테리시스 변화

점탄성 거동을 하는 고무에 동적인 변형을 가하거나 제거함 따라 에너지의 저장과 방출이 반복적으로 일어나게 된다. 이때 완전히 방출되지 않고 내부에 남게 되는 에너지는 변형이 반복됨에 따라 점점 내부에 쌓이게 된다. 이렇게 축적된 에너지는 고무 내부에서 열로 변하면서 에너지의 손실을 야기시키게 된다.⁽¹³⁾ 이러한 에너지 손실은 저장 에너지(w_o)와 방출에너지(w_r)의 차이인 히스테리시스와 동일하며, 온도, 변형속도, 변형의 크기 및 컴파운드 등에 의해 영향을 받는다. 한편, Table 3 에 나타난 바와 같이 히스테리시스의 평균값을 계산한 결과, 히스테리시스는 천연고무에 첨가한 카본블랙의 종류에 의해서도 영향을 받는다. 카본블

Table 4 Characteristic of different kinds of Carbon Black.

	N330	N650	N990
DBPA* (cm ³ /100g)	100	129	35
CTAB* (m ² /g)	84	38	9
DBPA - CTAB	16	91	26

* Carbon black Science and Expanded, Marcel Dekker, 113 (1993)

랙 N330 을 충전하였을 경우 천연고무의 히스테리시스는 가장 크게 측정되었으며, N650 을 충전하였을 경우 가장 작게 측정되었다. 하지만 동일한 카본블랙이 충전된 천연고무의 히스테리시스는 측정 주기가 달라짐에도 불구하고 편차가 거의 발생하지 않았다. 이것을 통해 일정한 주기 내에서 히스테리시스는 시편의 고유한 불성임을 확인할 수 있었다.

카본블랙에 따라 히스테리시스가 변하는 것은 충전된 카본블랙 집합체(aggregate)의 구조(structure) 발달과 비표면적 특성이 히스테리시스에 영향을 미치기 때문이라 생각된다.⁽⁹⁾ Table 4 에 나타낸 것과 같이 DBPA 와 CTAB 값은 카본블랙의 구조 발달과 비표면적 크기를 알려준다. 카본블랙 집합체는 구조 발달이 잘 될수록 내부공간이 증가하여 DBP(dibutyl phthalate) 함유량(DBPA)이 많아진다.⁽¹⁴⁾ 이렇게 발달한 카본블랙의 집합체는 배합 과정에서 블레이드에 의해 기계적으로 쉽게 파괴된다. 이때 생성된 계면은 이전보다 강력한 결합 고리를 만들어 고무와 카본블랙을 결합시킨다. 이로 인해 둘 사이의 마찰이 줄어들어 히스테리시스는 감소된다. 또한 카본블랙 입자는 크기가 작아 질수록 비표면적이 증가하여 CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) 함유량이 늘어난다.⁽¹⁴⁾ 입자가 작은 카본블랙은 수많은 망상조직(network)을 생성하여 카본블랙 집합체간의 마찰을 증가시키고 히스테리시스도 증가시킨다. 따라서 이러한 마찰의 증감은 카본블랙에 의해 발생하며, 이에 따라 히스테리시스는 달라지게 된다.

이러한 사실을 바탕으로 히스테리시스의 측정치와 카본블랙의 DBPA 와 CTAB 값을 비교하였다. 그 결과 DBPA 와 CTAB 값의 차이와 히스테리시스 사이에는 특별한 관계가 있음을 확인하였다. N650 과 같이 두 값의 차이가 클수록 카본블랙 집합체의 구조 발달 효과가 카본블랙 입자의 비표면적 효과보다도 크게 나타나게 된다. 따라서 마찰로 인한 에너지 소비가 감소하여 히스테리시스는 감소된다. 반대로 N330 과 같이 두 값의 차이가 작을수록 카본블랙 입자의 비표면적 효과가 증가하여 마찰로 인한 에너지 소비가 많아지고 히스테리시스도 증가하게 된다. 따라서 히스테리시스는 DBPA

Table 5 Critical J-value for different kinds of Carbon black [N/mm]

	Precrack	N330	N650	N990
1 set	1.0	1.41680	0.38901	1.19705
	1.5	1.43125	0.36965	1.15925
	2.0	1.42570	0.37848	1.16175
	2.5	1.40130	0.39805	1.17235
	3.0	1.41020	0.40244	1.19315
	Ave.	1.41705	0.38752	1.17671
2 set	1.0	1.43247	0.37984	1.18641
	1.5	1.40586	0.38549	1.17546
	2.0	1.41357	0.38451	1.13684
	2.5	1.42647	0.37985	1.16789
	3.0	1.41957	0.39015	1.19807
	Ave.	1.41959	0.38397	1.17293
3 set	1.0	1.41854	0.39126	1.16124
	1.5	1.40251	0.38991	1.13573
	2.0	1.43546	0.32541	1.20254
	2.5	1.40507	0.35790	1.08654
	3.0	1.39875	0.36281	1.17315
	Ave.	1.41207	0.36532	1.15184

와 CTAB 의 차에 반비례 함을 알 수 있다.

3.1.3 카본블랙 종류에 따른 인열 에너지 변화

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 카본블랙의 종류에 의한 천연고무의 균열 성장의 특징을 확인하기 위해 임계 J 값을 이용하였다. 식 (1)과 같이 Rice 에 의해 제안된 매개 변수인 J-Integral⁽¹⁵⁾ 은 비선형 재료의 균열 선단에서의 거동을 특징짓는다.

$$J = -\frac{1}{B} \left(\frac{\partial U}{\partial a} \right)_{\Delta} \tag{1}$$

여기서, U 는 변형 에너지, a 는 선균열 길이, B 는 시편 두께, Δ 는 변위를 의미한다. 특히 임계 J 값은 인열 에너지와 마찬가지로 균열이 성장하기 시작할 때, 균열의 단위 면적을 증가시키기 위해 필요한 파단 에너지를 나타낸다.⁽¹⁰⁾ 즉 임계 J 값이 크다는 것은 균열을 시작 시키는데 많은 에너지가 필요로 한다는 것을 의미하므로, 일정한 변형 속도로 실험할 경우 균열이 시작될 때까지 경과하는 시간이 길어지게 된다. 이러한 사실에 비추어 Table 5 의 N330 과 같이 임계 J 값이 크게 측정된 천연고무는 카본블랙에 의해 재료의 파단이 상대적으로 쉽게 일어나지 않았음을 의미한다. 반면에

Table 6 rms macro scale roughness [mm]

	N330	N650	N990
1 set	0.3133	0.7956	0.3640
2 set	0.2981	0.7429	0.4946
Ave.	0.3057	0.7693	0.4293

Scale: -- 40 μ m

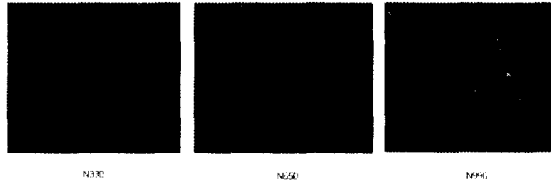


Fig. 2 Macro scale morphology

N650 과 같이 임계 J 값이 작게 측정된 천연고무는 파단이 쉽게 발생되어, 재료의 인성이 감소되었음을 의미한다. Table 5 의 결과로부터 천연고무의 임계 J 값은 충전된 카본블랙에 따라 달라지며, 임계 J 값을 측정하게 되면 균열 선단에서의 재료 파단의 특성을 확인할 수 있다.

3.2 카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지

3.2.1 카본블랙 종류에 따른 파단 모폴로지 변화

일반적으로 파단면의 파단 모폴로지는 재료학적 방법으로 실험한 재료의 파단면의 변형 양상을 알려 준다. 이 뿐만 아니라 인열 현상과 같이 역학적 방법을 통해 얻은 재료의 파단 특성도 시각적으로 보여준다.⁽¹⁾ Fig. 2 는 세 종류의 카본블랙을 충전한 천연고무 컴파운드의 거시적인 파단 모폴로지를 나타낸다. N330 과 N990 을 충전한 천연고무 컴파운드의 거시적(저배율)인 파단 모폴로지는 매우 작은 높이 차이를 보여준다. 그러나 N650 을 충전한 천연고무의 파단 모폴로지는 매우 큰 높이 차이를 보여준다. 이러한 사실은 Table 6 에 나타난 파단면의 거시적인 표면거칠기를 통해 수치적으로 확인되며, 그 평균값은 카본블랙 종류에 따라 식 (2)와 같은 순서로 나타낼 수 있다

$$rms(\text{macro}) : N650 > N990 > N330 \quad (2)$$

하지만 파단면을 1 mm 이하의 길이로 조사한 미시적(고배율)인 파단 모폴로지는 거시적인 파단 모폴로지와 다르다는 사실을 주목해야 한다. Fig. 3 에서 보듯이 1 mm 간격으로 측정된 미시적인 파단 모폴로지는 N330 과 N990 을 충전한 천연고무의 경우에 거칠게 나타나며, N650 을 충전한 천연고무의 경우에 매끄럽게 나타난다. 따라서 Table 7 에서 보듯이 미시적인 표면거칠기 값은 거시적인 표면거칠기 값과 정반대의 크기 순서를 갖는다.

Table 7 rms micro scale roughness [mm]

	N330	N650	N990
1 set	0.14970	0.03365	0.04433
	0.12269	0.01868	0.09049
	0.04836	0.03309	0.02921
	0.05483	0.03444	0.03561
Ave.	0.09390	0.02997	0.04991
2 set	0.12589	0.03754	0.03842
	0.04865	0.03153	0.05879
	0.11254	0.01946	0.02215
	0.09123	0.02679	0.04246
Ave.	0.09458	0.02883	0.04046

Scale: -- 14 μ m

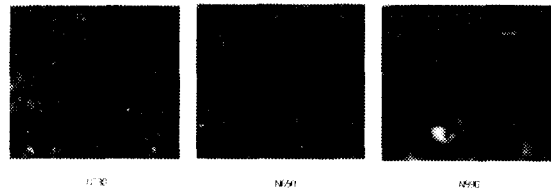


Fig. 3 Micro scale morphology

이러한 사실을 종합할 때, 카본블랙 N330 과 N990 은 응력 증가 요소로 작용하여 균열의 진행방향을 분산시킨다. 이에 따라 미시적으로 거친 파단면을 생성시키며, 이러한 과정을 노티(knotty) 인열이라 한다.⁽¹⁾ 한편, 파단면에 노티 인열이 활발히 발생하면 파단면 전체에 에너지를 골고루 분산시켜 거시적으로 작은 높이 차이의 파단면을 생성시킨다. 그러나 카본블랙 N650 의 경우에는 상대적으로 노티 인열을 감소시킨다. 따라서 미시적으로는 매끄러운 파단면을 생성시키며, 거시적으로는 큰 높이 차이의 파단면을 생성시킨다.

이와 같이 카본블랙의 종류에 따라 천연고무의 파단 모폴로지는 달라진다. 하지만 이것의 발생 원인인 노티 인열은 카본블랙과 고무모재 사이의 분리 현상과 밀접한 관련이 있으며, 임계 J 값에도 관련된다. 따라서 이것들에 대한 고찰이 필요하며, 이를 다음 절에서 자세히 설명하였다.

3.2.2 카본블랙 종류에 따른 미시적인 파단 모폴로지와 임계 J 값 사이의 관계

일찍이 Y. Fukahori 와 E. H. Andrews 는 파단 모폴로지와 에너지 변화의 연관성을 연구하여 동일한 온도와 속도로 실험한 고무의 표면거칠기와 히스테리시스 사이에는 반비례 관계가 성립함을 밝혔다.⁽¹²⁾ 본 연구에서도 Fig. 4 에 나타낸 것과 같이 충전된 카본블랙 종류에 따라 천연고무 컴파운드의 거시적인 표면거칠기와 히스테리시스는 반비례 관계가 성립한다.

하지만 앞서 논의한 것과 같이 카본블랙이 충전

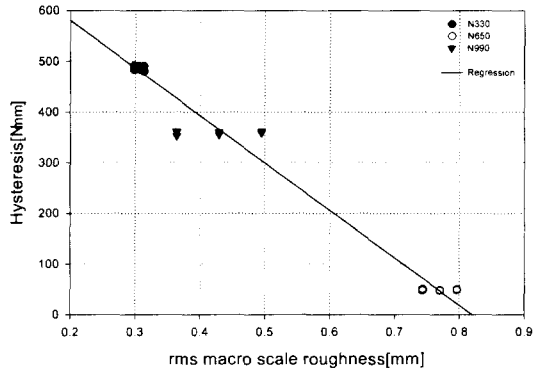


Fig. 4 Macro scale roughness vs Hysteresis

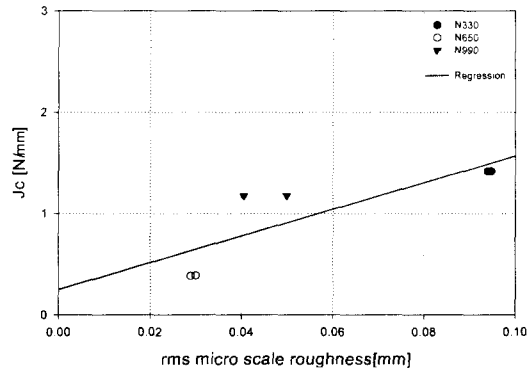


Fig. 6 Micro scale roughness vs Jc

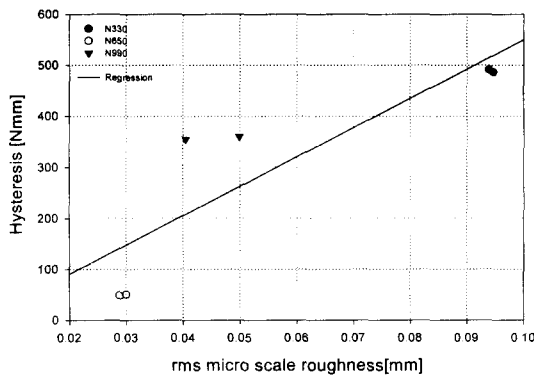


Fig. 5 Micro scale roughness vs Hysteresis

된 천연고무의 파단 모폴로지는 거시적인 것과 미시적인 것으로 구분되어야 한다. 그리고 미시적인 표면거칠기와 히스테리시스의 관계는 거시적인 표면거칠기의 관계와 달라진다. Fig. 5 에서 보듯이 미시적인 표면거칠기와 히스테리시스 사이에는 비례관계가 성립한다. 따라서 카본블랙이 충전된 천연고무의 표면거칠기와 히스테리시스 사이의 관계를 고찰할 때에는 반드시 거시적인 표면거칠기와 미시적인 표면거칠기로 구분해야 된다. 또한 미시적인 파단 모폴로지와 임계 J 값 사이에도 새로운 연관성이 있음을 확인하였다. Fig. 6 의 N650 과 같이 천연고무의 미시적인 표면거칠기 값이 작게 측정된 경우에는 임계 J 값도 작게 측정되었으며, N330 과 같이 천연고무의 미시적인 표면거칠기가 크게 측정된 경우에는 임계 J 값도 크게 측정되었다. 따라서 미시적인 표면거칠기와 임계 J 값은 비례관계를 보인다.

이러한 비례관계의 원인을 밝히기 위해 카본블랙의 분산도를 측정하였다. 그 결과 각 컴파운드의 카본블랙 덩어리의 분산은 Table 8 과 같이 모두 정상으로 확인되었다. 하지만, Fig. 7 에서 보듯

Table 8 Carbon black dispersion result

	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%

이 천연고무에 존재하는 $50 \mu\text{m}^2$ 이상의 면적을 갖는 카본블랙 덩어리의 직경과 개수는 카본블랙의 종류에 따라 다르게 나타났다. 낮은 임계 J 값을 보이는 N650 카본블랙이 충전된 천연고무 컴파운드는 다른 종류에서 볼 수 없는 큰 직경의 카본블랙 덩어리가 검출되었으며, 동일 직경의 카본블랙 덩어리에서도 많은 수가 검출되었다. 이렇게 크거나 혹은 일정한 크기 이상으로 뭉쳐진 카본블랙 덩어리는 천연고무 컴파운드 속에서 이물질(fiber, filler 등)과 유사한 작용을 하여, 본래 목적인 보강 기능을 저하시킨다.⁽⁶⁾ 그 결과 균열 선단에서 균열이 성장할 때, N650 카본블랙은 적은 에너지로도 쉽게 모재에서 분리되어 균열성장이 빨라지게 된다. 따라서 임계 J 값은 줄어들게 된다. 또한 균열이 진행되는 과정에서도 카본블랙과 모재는 쉽게 분리되므로 균열의 진행 경로는 방해가 적게 받아 노티 인열이 감소된다. 따라서 균열의 진행에 소비되는 에너지는 줄어들며 미시적인 표면거칠기는 작아진다

이러한 사실을 통해 임계 J 값과 미시적인 표면거칠기의 비례 관계는 카본블랙 덩어리의 크기와 개수 같은 카본블랙의 분산 특성이 원인임을 확인할 수 있었다.

3.3 카본블랙에 의한 피로수명과 에너지 관계

3.3.1 에너지와 피로수명 사이의 1차 선형성
위 결과들을 통해 카본블랙 종류에 따라 천연고무 컴파운드의 역학적 결과와 재료학적 결과 사이

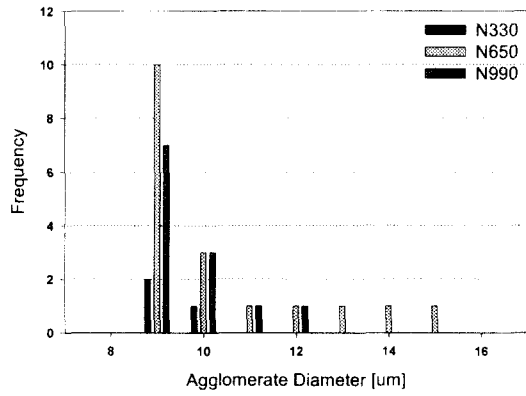


Fig. 7 CB agglomerate diameter vs Frequency

Table 9 log scale experimental life and mathematical life

	N330	N650	N990
log scale Experimental Life	5.5749	4.6023	5.3018
	5.5888	4.6151	5.3586
	5.5832	4.6242	5.3310
Ave.	5.5823	4.6139	5.3305
Log scale Mathematical Life	5.5815	4.6137	5.3345
	5.5793	4.6122	5.3329
	5.5781	4.6131	5.3346
Ave.	5.5796	4.6130	5.3340
% Error of Ave.	0.0475	0.0188	0.0660

에는 서로 연관성이 있음이 밝혀졌다. 이러한 사실을 바탕으로 고무부품에서 가장 관심이 되는 피로수명은 이들과 어떤 관계가 있는지를 검토하였다. 그 결과 피로수명은 히스테리시스, 임계 J 값, 미시적인 표면거칠기에 비례하며, 거시적인 표면거칠기에 반비례한다는 사실을 확인하였다.

그리고 이러한 관계들을 다각도로 비교해본 결과, Fig. 8에서 나타낸 것과 같이 재료학적 결과인 log 척도(scale)의 히스테리시스와 역학적 결과인 임계 J 값과의 곱은 log 척도 피로수명(크기 22mm)에 대하여 1 차의 선형관계를 갖고 있음이 확인되었다. 그리고 이러한 1 차 선형관계를 확인하기 위해 최소자승법을 이용하여 식 (3)과 같은 1 차 식을 만들어 그 결과값을 실험값과 비교하였다.

$$\log(\text{life}) = 0.30669887 * [\log(\text{hysteresis}) * J_c] + 4.4118055 \quad (3)$$

그 결과 Table 9에 나타난 바와 같이 실험값과 수식값 사이에 발생한 오차는 1% 미만으로 매우 정확하다는 것을 확인하였다. 따라서 카본블랙이 충전된 천연고무의 경우에는 식 (3)과 같이 히스테리시스와 임계 J 값을 이용하여 피로수명에 대한 1 차 선형식을 만들 수 있으며, 이를 통하여 N650이 충전된 천연고무 컴파운드와 같이 임계 J 값과

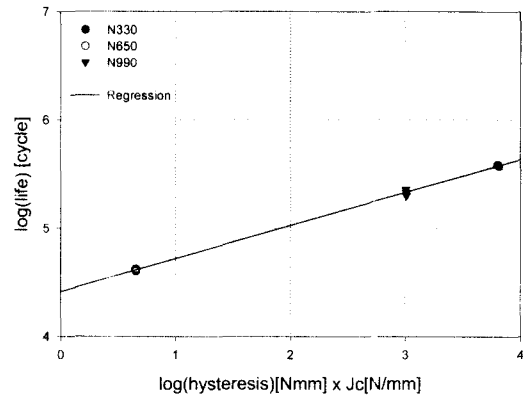


Fig. 8 log(hysteresis) x Jc vs log(life) [r²=0.9986]

히스테리시스가 작게 측정된 컴파운드는 피로수명이 작게 나타남을 알 수 있다. 또한 새로운 종류의 카본블랙이 충전된 천연고무의 히스테리시스와 임계 J 값을 얻을 수 있다면 이러한 1 차 선형식을 이용하여 그 시편의 피로수명을 예측할 수 있을 것이다.

4. 결론

위의 사실을 통해 서로 다른 세 종류의 카본블랙(N330, N650, N990)으로 충전한 천연고무 컴파운드에 대하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 충전된 카본블랙에 따라 천연고무 컴파운드의 피로수명은 달라진다. (N330 > N990 > N650)

(2) 천연고무 컴파운드의 히스테리시스 변화(N330 > N990 > N650)는 카본블랙에 의해 달라지며 히스테리시스와 DBPA 와 CTAB 값의 차이는 반비례 관계를 가진다.

(3) 균열의 성장은 카본블랙의 영향을 받으며, 균열의 시작에 소모되는 에너지는 임계 J 값으로 표현될 수 있다. 또한 천연고무 컴파운드에 충전된 카본블랙의 종류에 따라 임계 J 값은 선균열 길이에 관계없이 일정하게 나타난다.

(4) 충전된 카본블랙에 따라 천연고무의 파단 모폴로지는 달라진다. 하지만 카본블랙이 충전된 천연고무의 파단 모폴로지는 반드시 거시적인 경우와 미시적인 경우로 구분해야 된다.

(5) 카본블랙이 충전된 천연고무의 경우에는 임계 J 값과 미시적인 파단 모폴로지 사이도 새로운 연관성이 있음을 확인하였다. 임계 J 값은 미시적인 표면거칠기와 비례하며, 이러한 비례 관계는 분산된 카본블랙 덩어리의 크기와 개수 등 카본블랙의 분산 특성에 기인한다.

(6) 임계 J 값과 히스테리시스의 곱은 피로수명과 1 차의 선형관계를 갖는다. 따라서 카본블랙이

충전된 천연고무의 경우에는 히스테리시스와 임계 J 값을 측정하여 1 차 선형식을 만들 수 있으며, 그것을 통해 피로수명을 고찰할 수 있다.

후 기

이 논문은 1999 년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의하여 지원되었으며(KRF-99-003-E00041), 시편을 지원해 주신 평화산업과 실험을 도와주신 한국타이어 기술연구소, 한국기גי유화시험연구원 관계자 분들에게 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) Sawyer, L. C. and Grubb, D. T., 1996, *Polymer Microscopy*, 2nd edit, Chapman & Hall.
- (2) Greensmith, H. W., 1956, *J. Polym. Sci.*, 21, 175.
- (3) Hess, F. M. and Ford, F. P., 1963, *Rubber Chem. Technol.*, 36, 1175.
- (4) Rivlin, R. S. and Thomas, A. G., 1953, *J. Polym. Sci.* 10, 291.
- (5) Mathew, N. M., Bhowmick, A. K. and De, S. K., 1982, *Rubber Chem. Technol.* 55, 51.
- (6) Gent, A. N., and Pulford, C. T. R., 1984, *J. Mater. Sci.*, 19, 3612.
- (7) Takeychi, K., Nakagawa, M., Yamaguchi, H. and Okumoto, T., 1993, *International Poly. Sci. and Tech.*, 20, 10.
- (8) Begley, J. A. and Landes, J. D., 1972, *ASTM STP 514*, American Society for Testing and Materials, 1-20.
- (9) Lee, B. C., 1997, *Effect of Carbon Black on the reinforcement and vibration damping of rubber vulcanization*, Chungbuk Nat'l Univ., 70-73.
- (10) Lee, D. J., 1987, *Fracture, Aging and Microstructural Changes in Carbon Black Filled Natural Rubber*, Univ. of Massachusetts, 108-120.
- (11) Oberth, A. E. and Bruenner, R. S., 1965, *Trans. Soc. Rheol.*, 9, 165.
- (12) Fukahori, Y. and Andrews, E. H., 1978, *J. Mater. Sci.*, 13, 777.
- (13) Bae, S. B., 1998, *A Study of Mechanical Properties and Fatigue Resistance of Rubber Vulcanizates Filled with Carbon Black*, Hanyang Univ., 10, 25.
- (14) Donnet, J. B., Bansal, R. C., Wang, M., J., 1993, *Carbon black science and technology*, Marcel Dekker.
- (15) Rice, J., R., 1968, *Journal of Applied Mechanics*, 35, 379.
- (16) KS, 1996, *가황고무 물리시험방법*, M6518.