

연료전지 가스켓용 NBR 고무의 산-열 노화 특성과 수명예측에 관한 연구

김 미 숙·김 진 학·김 석 진*·김 진 국[†]
국립경상대학교 고분자공학과, *동아화학(주)
(2006년 12월 27일 접수, 2007년 3월 15일 수정 및 채택)

A Study on the Life Time Prediction and Acid-Heat aging Property of NBR Rubber for Fuel Cell Gasket

Mi Suk Kim, Jin Hak Kim, Seok Jin Kim*, and Jin Kuk Kim[†]
School of Polymer Science & Engineering, Gyeongsang national University,
Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea
*R&D center, Dong-A Hwa Sung Co., Ltd., Gimhae, Korea
(Received December 27, 2006, Revised & Accepted March 15, 2007)

요약 : 고무의 안정성과 신뢰성 확보를 위해 재료 특성과 수명 평가는 매우 중요하다. 본 연구에서는 연료전지용 고무 가스켓으로 사용되는 황으로 가황한 NBR compound의 수명을 예측하였다. 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 120, 140, 160 °C 온도로 각각 3시간에서 600시간까지 가속 노화시험을 하였다. 고무를 황산용액 안에 침지시키기 위해 pyrex glass tube를 사용하였다. 그리고 가열 시간 동안 용액의 증발을 막기 위하여 pyrex glass tube 양쪽 끝을 막았다. 연료전지용 가스켓인 NBR 고무의 수명을 예측하기 위하여 가속 산-열 노화시험 후 물성 실험을 하였으며 산-열 노화시험에서 물리적 특성의 영향을 연구하기 위하여 인장강도, 신장율, 경도, 가교 밀도를 측정하였다. 인장강도는 황산농도와 온도가 증가함에 따라서 감소되었는데 이 결과로 Arrhenius 식을 유도하여 수명을 평가하였다.

ABSTRACT : Material characteristics and lifetime evaluation are very important in design procedure to assure the safety and reliability of the rubber components. In this paper, the NBR compound was prepared by sulfur-cure system, and was used in predicting the lifetime of rubber gasket made by the compound. The accelerated material aging was investigated at different temperatures at 120, 140 and 160 °C and aging time from 3 hours to 600 hours at 5, 6, 7 vol % of H₂SO₄ concentrations. The rubber strips were placed in acid solution using pyrex glass tube. Both ends of pyrex glass tube were sealed to avoid evaporation of solution during heating at given time. The material test and accelerated acid-heat aging test were carried out to predict the useful life of NBR rubber gasket for a fuel cell stack. In order to investigate the effects of acid-heat aging on the properties of the NBR, tensile strength, elongation at break, hardness and crosslink-density were measured. The tensile strength decreases as the H₂SO₄ concentrations and temperature increase. Results were evaluated using Arrhenius equation.

Keywords : Life time prediction, Fuel cell gasket, NBR, Arrhenius equation.

[†] 대표저자(e-mail : rubber@gnu.ac.kr)

I. 서 론

연료전지 스택(Fuel cell stack)에 공급되는 반응 가스 및 냉각수가 외부로 누출되거나, 서로 섞이는 것을 방지하기 위해서 전극 및 매니폴드 주위에는 가스켓(Gasket)이 배치된다.¹ 연료전지 밀봉을 위한 가스켓으로는 제작이 용이하고 두께 편차가 적은 장점 때문에 유리섬유로 강화시킨 실리콘 시트나 테프론 시트가 사용되어 왔다.

연료전지 밀봉을 위한 다른 방법은 탄성 복원력이 우수하면서 부드러운 성질을 갖는 실리콘계, 불소계 혹은 올레핀계 고무를 가스켓 재료로 사용하는 것이다. 고무 가스켓은 운전온도가 매우 높은 정지형 및 발전용 연료전지인 PAFC(인산형 연료전지), MCFC(용융탄산염 연료전지), SOFC(고체산화물형 연료전지)²에는 사용하기 곤란하다. 그러나 수송용 및 휴대용, 가정용 연료전지 시스템은 동작 온도가 100 ℃ 이내로서 고무재료의 탄성영역 이내에 있으므로 적용이 가능하다.

고무로 만든 가스켓은 특히 연료전지 스택을 체결하여 가스켓 표면이 압축력을 받게 되면, 탄성영역 내에서 적절히 수축하여 가스켓과 분리판 혹은 막전극접합체 사이에 가스 밀봉에 필요한 면압을 유지할 수 있도록 한다. 특히 고무의 유연한 특성은 금속소재 혹은 탄소소재의 분리판 표면의 높은 표면 거칠기를 흡수하여 이로 인한 가스 누설 가능성을 크게 완화시킨다. 또한 두께의 감소를 통해 고무 내에 저장된 탄성에너지는 연료전지 운전중에 발생하는 열 및 수분에 의한 부품 팽창에 대응하여 가스켓 두께가 신축적으로 변할 수 있도록 함으로써 연료전지 운전 중 가스 누설을 예방할 수 있다.

최근 선진국 및 국내에서는 연료전지의 효율은 극대화 하기 위해 Perfluorosulfonic Acid 계의 분리막 사용이 확대되고 있고 이때 기존보다 효율 높은 전류발생이 가능하다. 하지만 이 재료는 연료전지 가스켓이 보다 강한 산 성도에 견뎌야 한다. 특히 운전중 분리막 주변은 강한 산농도(pH=1~2)가 생성될 수 있고, 이때 가스켓은 산에 의하여 가수분해가 진행될 수 있다. 강산은 연료전지 운전온도

인 80 ℃ 근처에서 고무 가교결합부분을 공격하고, 연쇄반응(Chain reaction)에 의해 고무분자의 노화가 급격히 진행된다.³

특히 수송용 기기에서 사용하는 연료전지 시스템은 주변 환경이 다양함에 따라 장기간 사용하여도 기밀성 저하가 없어야 하며 항상 적절한 탄성영역을 가지고 있어야 한다. 재료들 중 장기사용에 의해 접착부의 취약해진 특성이 있을 경우에는 그 기계적 노화 특성으로 인해 구조적 결함을 피할 수 없게 되는 문제점이 있다.

고무제품에 대한 자주 접하는 문제 중에 하나는 신뢰도 문제로 얼마나 오래 사용 가능한가이다. 고무제품은 사용 환경이나 조건이 복잡하고 수명 예측에 필요한 데이터가 절대적으로 부족하기 때문에 실제 사용될 때와 동일한 조건에서의 시험을 설계하여 수명을 예측하기란 어려운 문제이다.

본 연구에서는 연료전지의 중요한 부품중 하나인 고무 가스켓의 수명을 예측하였다. 가속시험을 통하여 얻어진 데이터로 고무제품의 수명을 예측하기 위하여 아레니우스(Arrhenius) 모델을 사용하여 여러 온도에서 고무제품의 초기 특성값의 일정 변화가 발생하는 시점을 수명으로 판단하여 시간-온도 master curve 및 관계식을 이용하여 수명을 예측하였다. 고무 가스켓의 수명에 영향을 미치는 2 가지 인자인 온도와 황산농도의 영향을 중심으로 실험하였고, 그 결과를 modified 아레니우스 관계식을 이용하여 수명예측을 시도하였다. 특히 연료전지 고무 가스켓에서는 노화시간이 수명에 미치는 영향이 매우 큼으로 이를 고려한 관계식으로서 수명예측 프로그램을 개발하여 적용하였다.

II. 아레니우스 관계식

아레니우스 식은 온도와 물성과의 관계를 나타내는 식으로 1889년부터 매우 널리 사용되고 있다. 아레니우스 관계식에 대해서 알아보기 위해서 노화 반응에서 고무의 특성값을 P라고 하면 다음 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.^{4,5}

$$-\frac{dP}{dt} = kP \quad \text{즉,} \quad \ln\left[\frac{P}{P_0}\right] = -kt \quad (1)$$

여기서, P: 고무의 특성값

P_0 : 노화전 고무의 특성값

t: 시간

k: 반응속도 정수(reaction rate constant)

식 (1)에서 반응속도정수 k는 특성값 P의 노화반응을 나타내는 정수로 S. Arrhenius는 식 (2) 및 (3)과 같은 실험식을 구하였다.

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad (2)$$

$$\ln k(T) = -\frac{Ea}{RT} + C \quad (3)$$

여기서, A, C: 상수

Ea: 활성화에너지(activation energy, J/mol)

R: 기체상수(gas constant, 8.314J/mol · K)

T: 절대온도(absolute temperature, K)

식 (3)에서 $\ln k(T)$ 는 $1/T$ 와 기울기가 Ea/R 인 선형적인 관계를 보인다. 식 (1)에서 노화시킨 특성값 P가 있는 시점을 수명이라고 하면 그 시점의 수명 t는 식 (4)을 통하여 얻을 수 있다.

$$t = -\ln(P/P_0)/k \quad (4)$$

식 (2)를 식 (4)에 대입하고 $\ln t$ 에 대해서 풀면 식 (5)가 구해진다.

$$\ln t = \ln\left(\frac{1}{A} \times \ln \frac{P_0}{P}\right) + \frac{Ea}{RT} \quad (5)$$

그러므로 P가 어느 일정치 P_e 로 저하되기까지의 시간(Lt)를 수명으로 하면 식 (6)과 같이 된다.

$$\ln(Lt) = B + \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

여기서, Lt: Life Time(hr)

Ea: Activation Energy(J/mol)

B: Frequency Factor

($T \rightarrow \infty$ 일 때 $\ln(Lt)(hr) \approx 0$)

그러므로, $\ln(Lt)$ 와 $1/T$ 의 직선관계를 이용하면 고온에서의 가속실험결과를 이용해서 사용온도에 대한 수명을 추정하는 것이 가능해진다.

즉 식(4)에서 수명 t는 반응속도 정수 관계식 (2)로부터 온도의 관계로 표현되어 수명의 온도 환산이 가능해진다. 특성값 P로 온도 T_1 에서의 수명 t_1 은 온도 T_2 에서의 수명 t_2 와 같은 것이 되어 이것을 표현하면 식 (7)과 같다.

$$\ln\left[\frac{t_1}{t_2}\right] = \frac{Ea}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (7)$$

다시 말하면 저온-장시간의 변화는 고온-단시간의 변화와 같게 되어 상온에서 수년의 변화를 가속 산-열 노화로 단 시간에 평가하는 것이 가능하다.

본 연구에서는 수명예측의 신뢰도를 높이기 위하여 온도와 황산농도 2가지 가속인자를 고려하여 식을 전개 하였다. 이는 기본적으로 아레니우스 식 (6)을 변형한 것이다.

실제 이론적인 아레니우스 식에서 활성화 에너지(Ea)는 산농도에 무관하게 일정하고 빈도인자(B)는 산농도의 함수로 황산농도가 증가하여도 활성화 에너지(Ea)는 변화가 없어야 하고 빈도인자(B)는 감소되어야 한다. 그러나 가속 산-열 노화 시험 결과 실제이론과 다른 경향으로 나왔는데 활성화 에너지(Ea)와 빈도인자(B) 모두 산농도에 영향을 받아 크게 감소하는 경향으로 나왔다. 가속노화시험 결과를 토대로 볼 때 활성화 에너지(Ea)는 황산의 촉매역할에 따라 그 값이 감소되어지는 것이고 빈도인자(B)는 황산에 의해 분해에 취약한 지점이 늘어나며 황산이 화학적으로 직접 분해 반응에 참여하여 감소하는 것이다. 활성화 에너지(Ea)와 빈도인자(B)에 산농도 함수의 영향을 나타내는 식 (8)로 나타내었다.

$$\ln(Lt) = B(Cs) + \frac{Ea(Cs)}{RT} \quad (8)$$

여기서 Cs: 황산농도(vol%)

위의 식 (8)에서 활성화 에너지(Ea(Cs))와 빈도인자(B(Cs))는 황산농도 변화에 따른 활성화 에너지(Ea) 값과 빈도인자(B) 나타내고, 실험식 (9)와 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$Ea(Cs) = aCs + b \quad (9)$$

$$B(Cs) = a'Cs + b' \quad (10)$$

연료전지용 고무 가스켓은 산농도와 80~100 ℃의 높은 운전온도가 노화에 미치는 영향이 크다. 연료전지의 특성 때문에 고려하여야 할 것이 운행시와 정지시 온도가 다르다는 것이다. 따라서 연료전지용 가스켓의 수명을 정확하게 예측 하려면 연료전지의 운행시간 분율을 알아야 한다.

$$\frac{1}{Lt} = \frac{f}{Lt_D} + \frac{1}{Lt_S}(1-f) \quad (13)$$

여기서 f: 운용 시간 분율(0<f<1)

Lt: 고무 가스켓의 실제 예측수명 시간

Lt_D: 황산농도와 온도를 고려한 운용시간에서의 예측수명 시간

Lt_S: 황산농도와 온도를 고려한 정차했을 때의 예측 수명시간

Lt_D는 황산농도와 온도를 고려하여 24시간 운용할 때의 예측수명시간이며, 사용온도는 연료전지 스택의 운전온도인 80 ℃를 기준으로 하였다. Lt_S는 황산농도와 온도를 고려하여 24시간 정차했을 때의 예측수명시간이며, 사용온도는 우리나라 연평균 온도 15 ℃를 기준으로 하였다.

실제 NBR 고무가 연료전지에 사용되어진 사례가 없어서 실제 사용되어진 고무와 비교하여 수명예측을 할 수 없어 가속 노화시험 결과를 토대로 수명예측을 하였다.

Ⅲ. 가속 시험

1. 재료 및 시편제작

연료전지용 고무 가스켓은 NBR 고무로 동아화

Table 1. The Compounding Recipe

Formulation	percent
NBR (KNB35L, KUMHO petrochemical Co., Korea)	50
FEF(N 550), SRF(N 774), CaCO ₃	25
Oil (BISOFLEX 111, Laporte Co., England)	13
Zinc oxide	2.6
Promotors	1.5
Vulcanizing ingredients	0.3
Sulfur	0.26
etc.	7.34

성에서 황가황하여 Table 1과 같은 배합으로 제조하였으며 실험의 편의상 평판으로 제작하였다. 고무 시편은 황산농도와 고온 환경에서 실험을 하여야 하므로 내열성, 내산성, 내수성 인자를 고려하여 복합적인 실험을 할 수 있도록 10 mm×5 mm로 잘라서 pyrex glass tube(내경 8 mm, 외경 11 mm, 길이 250 mm)에 넣어 인장시험을 할 수 있도록 시편을 제작하였다.

2. 가속 산-열 노화 시험

NBR 고무 시편은 시험 결과의 신뢰도를 위하여 10 mm×5 mm로 절단한 NBR 고무를 인장시험을 하기 위해 시편과 가교밀도를 측정하기 위한 시편을 산소와 LPG gas로 한쪽 끝을 막은 pyrex glass tube에 넣어 5, 6, 7 vol% 황산을 유리 주사기로 3 mm씩 주입하고 다른 쪽 끝을 막아 oil bath에 담가서 동일한 조건에서 실험을 하였다. Oil bath는 온도 오차가 ±2 ℃ 이내인 oil 순환 항온 수조를 사용하였다. 설정 온도는 120, 140, 160 ℃에서 각각 3시간에서 600시간까지 일정기간 동안 가속 산-열 노화시험(Accelerated acid-heat aging tests)을 하였다.

3. 기계적 물성 측정

3.1 가속시험 후 인장시험

KS M 6782(가황 고무의 인장시험 방법)의 인장시험법에 따라 시험하였다. 시험편은 sheet 형태로

만든 시료에 대하여 pyrex glass tube에 넣을 수 있도록 틀갈을 10×5 mm로 제작하여 잘라내었다. Tensometer Universal Testing Machine((주)명지테크)을 사용하여, Load cell 10 KN, 인장속도 500 mm/min의 속도로 인장을 가하여 기계적 물성을 측정하였다.⁷

3.2 경도

KS M 6518(가황고무 물리 시험방법)의 경도시험방법에 따라 듀로미터 경도시험기로 실험하였다. 시험편의 두께는 겹쳐서 되도록 12 mm 이상으로 하였다. 경도를 측정할 때는 시험기를 수직으로 세우고 누름 바늘이 시험편 측정면에 수직이 되도록 가압면을 가볍게 접촉시켜 즉시 눈금을 읽고 그 시험편의 경도를 구한다.

4. 화학적 물성 측정

가속 산-열 노화시험 시편의 가교밀도를 알아보기 위하여 본 연구에서는 가교밀도를 팽윤실험을 이용하여 화학적 방법으로 실험하였다.

노화전과 노화후의 시료들에 대하여 팽윤법을 사용하여 전체가교밀도를 분석 하였다. 시료의 두께를 0.3~0.5 mm로 가능한 직사각형으로 균등하게 절단 후 soxhlet 추출기를 이용하여 acetone으로 추출한 후 60 °C 진공오븐에서 3시간동안 용매를 제거한다. 용매를 완전히 제거한 시료 한 조각을 0.1 mg까지 측정하여 Toluene으로 질소 존재 하에 실온에서 24시간 동안 swelling 시켜 팽윤된 시료의 무게를 측정하고, 오븐에서 다시 시료에 묻어 있는 용매를 완전히 제거한 후에 다시 시료의 무게를 측정하여 Flory-Rehner⁸⁻¹⁰ 식 (14)에서 대입하여 전체 가교밀도를 구한다.

$$N_c = -\frac{1}{2} \frac{\ln(1-V_R) + V_R + \chi V_R^2}{V_s(V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (14)$$

여기서, N_c 는 단위체적당 가교분자의 crosslink수/cm³이다.

용매 1mole의 부피(V_s)는 식 (15)로 구한다.

$$V_s = \frac{MW_{solvent}}{\rho_{solvent} \times N_A} \quad (15)$$

팽윤시료 중의 고분자부피분율(V_r)은 식 (16)으로 구한다.

$$V_r = \frac{\frac{wt. polymer \ dry}{\rho_{polymer}}}{\frac{wt. polymer \ dry}{\rho_{polymer}} + \frac{wt. solvent}{\rho_{solvent}}} \quad (16)$$

여기서, $\chi_1 = 0.5$ (고분자-용매 상호작용계수)¹¹⁻¹²

$$MW_{solvent} = 92.14(\text{g/mole})$$

$$\rho_{solvent} = 0.865(\text{g/mole})$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mole}$$

그리고 실험에 사용한 NBR 고무는 카본블랙 같은 충전제를 포함한 가황고무이므로 Flory-Rehner 식에서 사용되는 V_r 은 Kraus 식 (17)에 의하여 계산하였다.

$$\frac{V_r}{V_{rf}} = -\{3C[1 - V_r^{1/3}] + V_r - 1\} \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (17)$$

여기서, V_{rf} : 겔속에 충전된 고무의 부피분율,

ϕ : 팽윤전의 충전고무에서 충전제의 부피분율,

C: 충전제와 고무간의 상호계수

IV. 결과 및 고찰

1. 기계적 물성

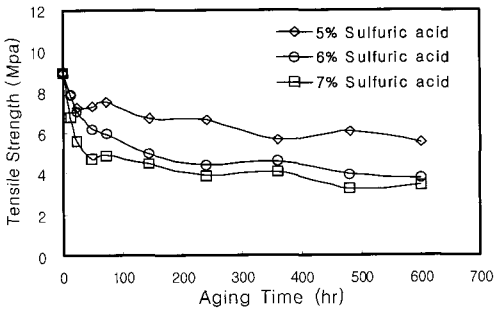
산소분자는 반응성이 강하여 고무분자와 쉽게 반응한다. 각종 고분자 재료의 산소 흡수속도와 비교해서 diene계 고무가 대단히 큰 산소흡수속도를 가지고 있으므로 쉽게 산화반응이 일어남을 알 수 있다. NBR 고무는 주사슬의 이중결합 절단이 주도로 발생되어 고무가 연화되고 강도저하가 발생된다. NBR 고무를 산화는 가교의 종류 즉 가교형태에 크게 좌우된다. 대개의 경우 가황물의 노화는 라디칼이 생기는 반응기구로서 진행되어 인장

강도와 신장율은 감소되고 경도는 증가한다.

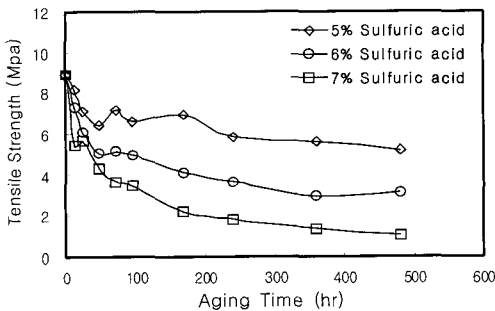
1.1 인장강도

NBR 고무를 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 120 °C, 140 °C, 160 °C 가속 산-열 노화시험 후 인장강도를 측정하여 본 결과 Figure 1과 같다. 노화가 진행됨에 따라 국부적으로 높은 응력집중이 생기면서

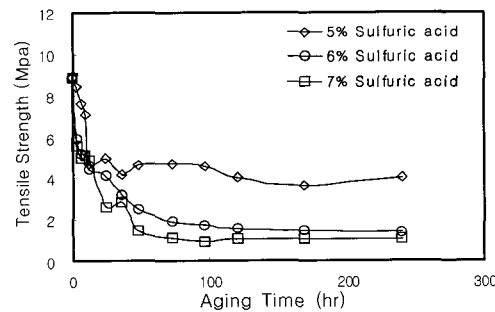
polysulfide와 같은 약한 가교결합들의 연속적인 파괴와 재형성을 의미하는 미끄러짐 현상이 일어나며, 인접된 사슬과 부과된 힘을 공유함으로써 응력 집중을 감소시키게 되어 인장강도가 큰 폭으로 감소하였다. 그리고 화학적 분자구조상 주사슬에 이중결합이 황산에 의해 공격 당하고 열화되어 인장강도가 크게 줄어들었다. 또한 시료 표면에 크레이



(a) 120°C

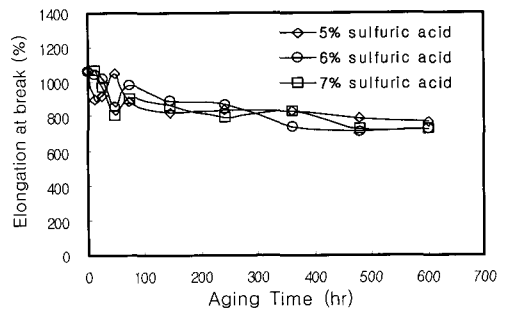


(b) 140°C

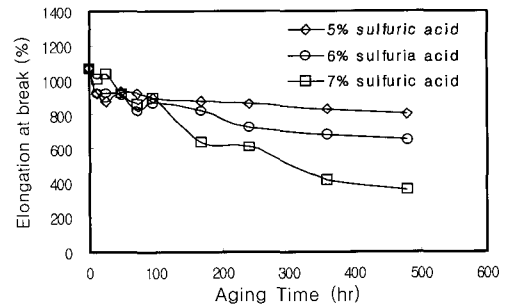


(c) 160°C

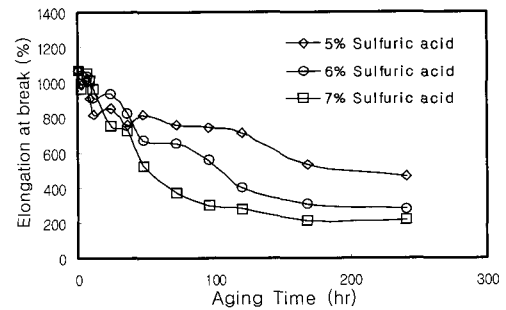
Figure 1. Tensile strength(kg/cm²) of NBR samples aged in 5, 6, 7vol% H₂SO₄ concentrations (a) 120°C (b) 140°C (c) 160°C.



(a) 120°C



(b) 140°C



(c) 160°C

Figure 2. Elongation at break(%) of NBR samples aged in 5, 6, 7vol% H₂SO₄ concentrations (a) 120°C (b) 140°C (c) 160°C.

정(Crazing (Alligatoring))이 발생하면서 체적이 크게 증가하였다.

1.2 신장율

NBR 고무를 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 120 °C, 140 °C, 160 °C 가속 산-열 노화시험후의 신장율을 측정하여 본 결과 Figure 2와 같이 노화시간과 온도가 증가하고 황산농도가 증가할수록 신장율이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 그 이유는 NBR 고무는 diene계 고무로 대단히 큰 산소흡수속도를 가지고 있으므로 쉽게 산화반응이 나며 주사슬의 이중결합 절단이 주도적으로 발생되어 고무가 열화 되고 강도저하가 발생된다. 그리고 열에 의해 순차적으로 poly→di→mono로 조직적인 변화가 일어난다. NBR 고무는 가속 산-열 노화 후 새로운 가교 결합이 생성되어 딱딱하게 되어 깨어지기 때문이다.

1.3 경도

NBR 고무는 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 120 °C, 140 °C, 160 °C 가속 산-열 노화시험후의 경도를 측정하여 본 결과 Figure 3과 같이 노화시간과 온도가 증가하고 황산농도가 증가할수록 경도는 120 °C, 140 °C에서는 고무가 팽윤되어 경도가 떨어지는 현상을 보였고 160 °C에서는 처음에는 감소하였다가 96시간 이후에는 화학적 분자구조상 주사슬의 이중결합이 황산에 의해 공격당하여 열화 되어 딱딱해져 경도가 증가하였다.

2. 화학적 물성

5, 6, 7 vol% 황산농도에서 120 °C, 140 °C, 160 °C 가속 산-열 노화시험후의 전체가교밀도를 측정하여 본 결과 Figure 4와 같이 120 °C와 140 °C에서 전체가교밀도는 초기에는 증가후에 감소하여 일정하게 변하지 않다가 약간 증가하였다. 160 °C에서는 황산농도와 온도가 높아질수록 전체가교밀도가 크게 증가하였다. 이는 초기에 외부에서 열을 지속적으로 받은 일부 미반응 황분자들이 가황반응을 일으켜 추가적인 가교결합을 형성하며 증가하는 것이고 다음으로 polysulfide의 탈황반응에 의한 monosulfide와 disulfide의 증가는 계속 일어나지만 내부응력을 받고 있는 일부 네트워크 사슬들의 절

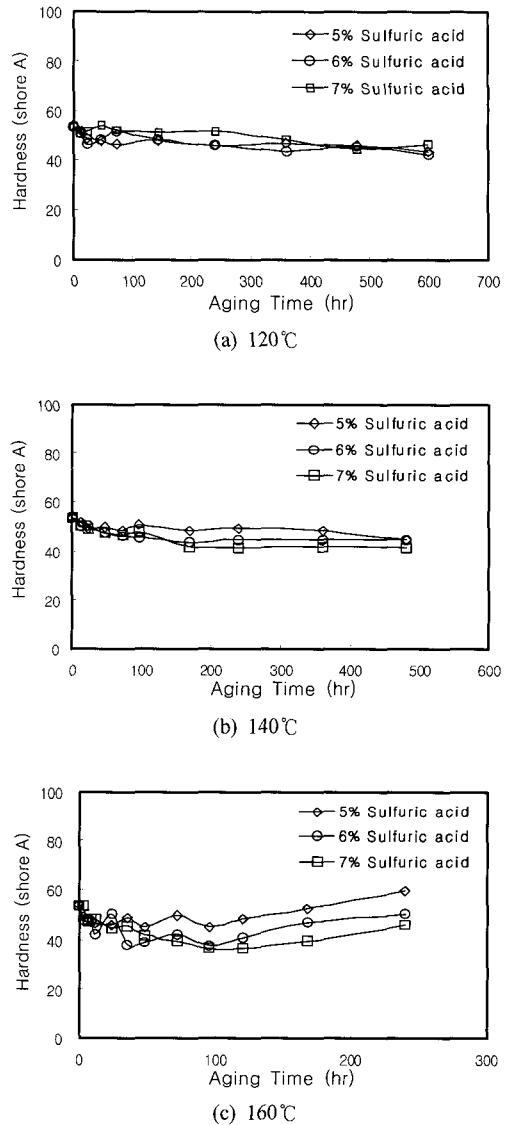
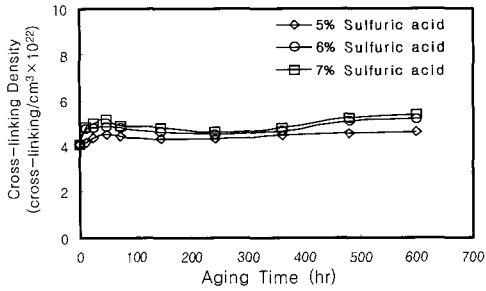
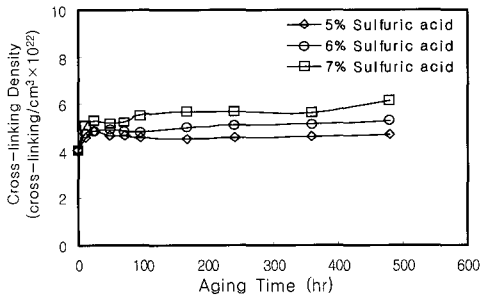


Figure 3. Hardness(shore A) of NBR samples aged in 5, 6, 7vol% H₂SO₄ concentrations (a) 120°C (b) 140°C (c) 160°C.

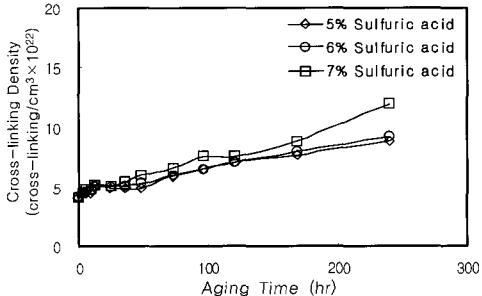
단도 일어나 전체가교밀도는 거의 일정한 수준을 나타내는 것이다. 마지막으로 전체가교밀도가 증가하게 되는 것은 네트워크 사슬들은 이미 두 번째 단계에서 거의 절단되었지만 탈황반응에 의한 monosulfide와 disulfide의 증가는 계속 일어나므로 전체가교밀도가 계속 증가하게 된다.¹³



(a) 120°C



(b) 140°C



(c) 160°C

Figure 4. Cross-linking density(cross-links/cm³, × 10²²) of NBR samples aged in 5, 6, 7vol% H₂SO₄ concentrations (a) 120°C (b) 140°C (c) 160°C.

3. 수명 예측

가속시험에서의 가속인자인 황산농도 변화에 따른 활성화 에너지 변화를 알아보고 임의의 황산농도 범위에서 활성화 에너지를 얻어 수명을 예측하기 위하여 외삽법을 이용하였는데 활성화 에너지(Ea(Cs))와 빈도인자(B(Cs))가 모두 황산농도에 따라 선형적으로 변화함을 Figure 5로 알 수 있었다.

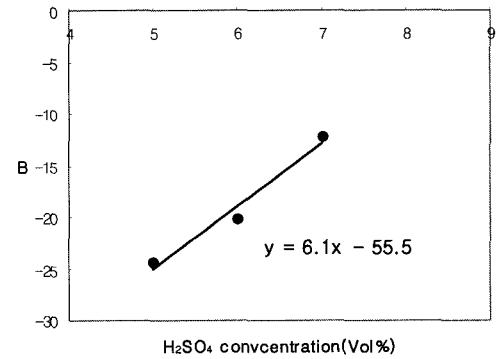
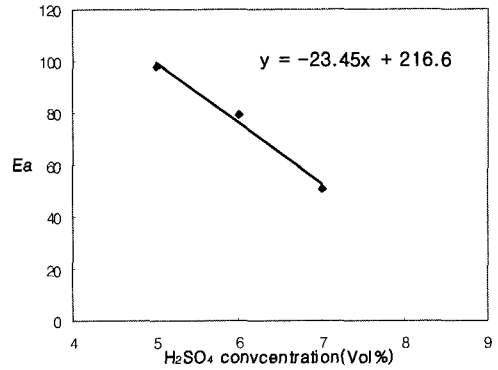


Figure 5. Variation in activation energy (Ea(Cs)) and frequency factor (B(Cs)) with increasing H₂SO₄ concentration.

활성화 에너지(Ea(Cs))와 빈도인자 (B(Cs))는 Figure 5처럼 선형적인 수식으로 나타났으며 식 (11)와 식 (12)로 나타낼 수 있다.

$$Ea(Cs) = -23.45Cs + 216.6 \tag{11}$$

여기서 a(기울기) : -23.45
b(절편) : 216.6

$$B(Cs) = 6.1Cs - 55.5 \tag{12}$$

여기서 a'(기울기) : 6.1
b'(절편) : -55.5

수명예측을 하기 위하여 우선적으로 결정하여야 할 것은 수명을 알기 위한 물성의 평가기준을 결정하는 것이다. 인장강도, 신장율, 경도, 전체가교

Table 2. Prediction of Life Time at Various H₂SO₄ Concentrations (The Apparatus was Used for 3hours Everyday).

Name	Residual Tensile strength : (KS M 6518 : ±30%)	Residual hardness (KS M 6518 : ±15%)	Residual EB (KS M 6518 : ±50%)	Residual cross linking density (-10%)
	Predicted Service Time (years)	Predicted Service Time (years)	Predicted Service Time (years)	Predicted Service Time (years)
5vol% sulfuric acid	5.7	—	—	0.3
6vol% sulfuric acid	0.9	—	6.3	0.0
7vol% sulfuric acid	0.1	31.3	—	0.0
10vol% sulfuric acid	0.1	31.9	4.7	0.0

* — : Not available.

밀도 시험데이터에서 황산농도를 고려하지 않고 노화온도(heat aging temperature)와 수명시간(life time)의 관계로부터 아레니우스 관계식 (6)과 수명예측식 (13)으로 계산되어진 사용시간(수명)은 Table 2와 같다. 결과적으로 가교밀도와, 신장율, 경도로는 수명예측을 하기가 어렵고 인장강도가 수명예측 평가 기준에 적합하다는 결론을 얻을 수 있었다.

3.1 인장강도

5, 6, 7 vol% 황산농도에서 수명을 예측하기 위하여 가속 산-열 노화시험으로부터 온도 변화에 따른 특성 변화를 나타내기 위하여 x축은 노화시간으로 y축은 인장강도를 기준으로 변화된 값을 Figure 6(a), (b), (c)와 같은 데이터를 얻었다.

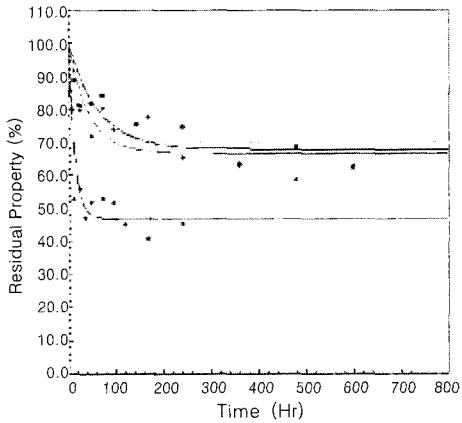
시험데이터에서 노화온도(acid-heat aging temperature)와 수명 시간(life time)의 관계로부터 5, 6, 7 vol%의 황산농도에서 아레니우스 선도 및 관계식을 Figure 7(a), (b), (c)와 같이 얻을 수 있다. Figure 7(a), (b), (c)에서 점선은 노화온도와 수명 시간만을 비교하여 아레니우스 선도로 나타낸 것이고 실선은 노화온도, 수명시간, 황산농도의 영향을 고려하여 아레니우스 선도를 나타낸 것이다.

환경온도인 80 °C에서 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 식 (8)로부터 계산되어 예측된 수명은 Figure 8(a), (b) (c)와 같다. 또한 5, 6, 7 vol% 황산농도에서 하루 운영시간을 고려하여 운영시간이 3(F :

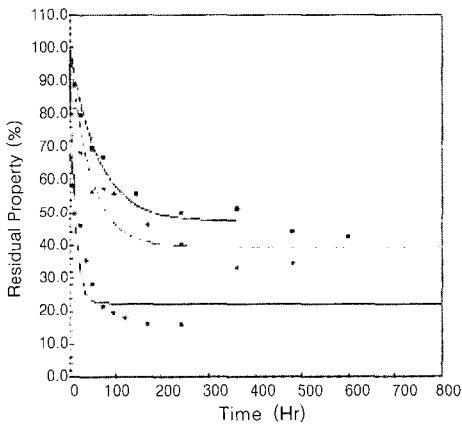
0.13h/day)~15(F : 0.63h/ day)시간일 때 식 (8)과 (13)으로부터 계산되어 예측된 수명은 Table 3과 같다.

Table 3. Choosing 80 °C as the Standard Environmental Temperature and for Fuel Cell, the Predicted Service Time for 5, 6, 7 vol% H₂SO₄ Solution Aging, the Reduction of Tensile Strength was 30%, Based on Data from Aging Studies

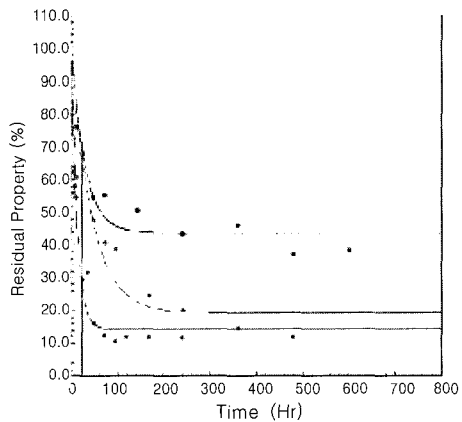
Name	Prediction		Residual tensile strength (%)
	Service Time (year)	F (h/day)	
5% sulfuric acid	6.27	0.13	-30
	3.14	0.25	-30
	2.10	0.38	-30
	1.57	0.50	-30
6% sulfuric acid	1.26	0.63	-30
	0.93	0.13	-30
	0.47	0.25	-30
	0.32	0.38	-30
7% sulfuric acid	0.24	0.50	-30
	0.19	0.63	-30
	0.13	0.13	-30
	0.07	0.25	-30
7% sulfuric acid	0.05	0.38	-30
	0.04	0.50	-30
	0.03	0.63	-30



(a)

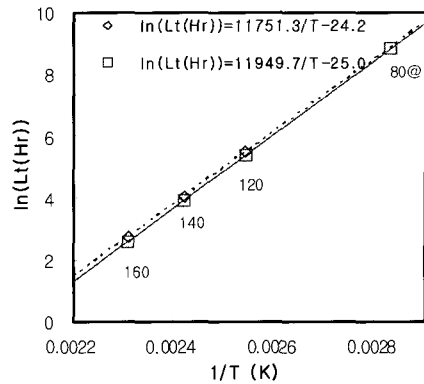


(b)

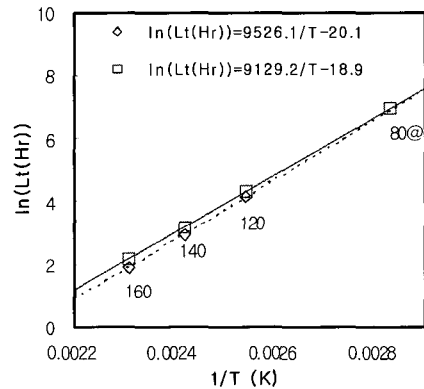


(c)

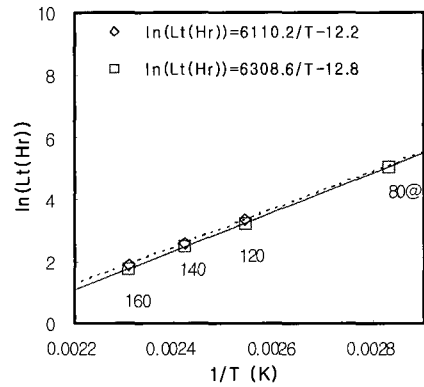
Figure 6. Variation in residual tensile strength with aging time at 120°C, 140°C and 160°C aged in (a) 5vol% H₂SO₄ solution (b) 6vol% H₂SO₄ solution (c) 7vol% H₂SO₄ solution.



(a)



(b)



(c)

Figure 7. Arrhenius plots at (a) 5vol% H₂SO₄ solution aging (b) 6vol% H₂SO₄ solution aging (c) 7vol% H₂SO₄ solution aging.

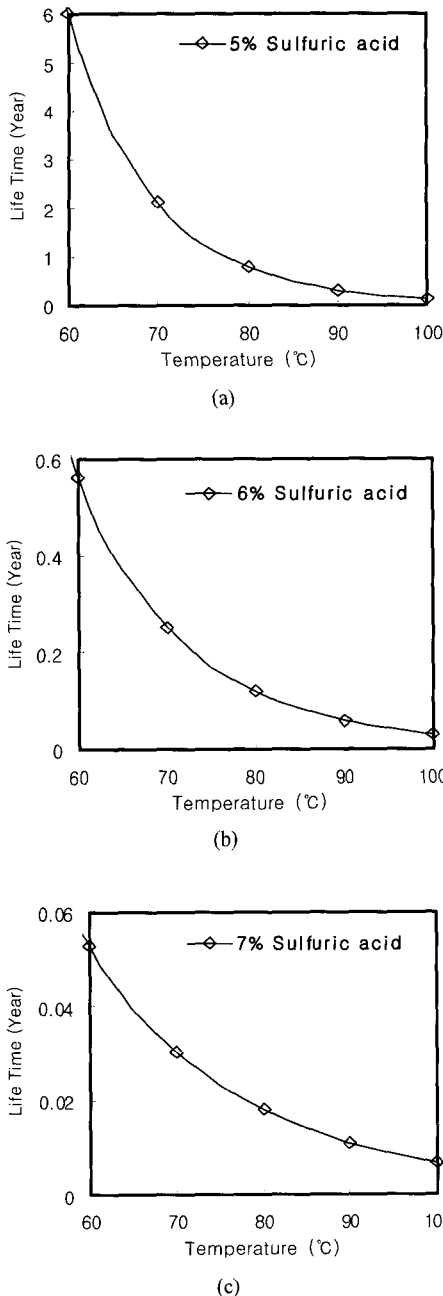


Figure 8. Predicted life time by Arrhenius relationship (a) 5vol% H_2SO_4 solution aging (b) 6vol% H_2SO_4 solution aging (c) 7vol% H_2SO_4 solution aging.

V. 결 론

본 연구는 연료전지용 고무 가스켓으로 사용되어지는 NBR 고무를의 기대 수명을 예측하기 위하여 120~160 °C에서 가속 산-열 노화시험을 하였다. 이때 수명 예측을 위한 시험 파라미터(test parameter) 로써 인장강도를 선택하였다. 고무를의 수명을 인장강도가 30% 줄어드는 시점으로 규정하여 시간-온도 환산식인 황산농도의 영향을 추가하여 아레니우스 관계식으로 나타낸 결과 80 °C에서 하루 3시간 운행할 때 5 vol% 황산농도에서는 6.27년 6 vol% 황산농도에서는 0.93년 7 vol% 황산농도에서는 0.13년으로 예측되었다.

본 실험에서는 가속 시험시 시편, 장치 및 시험자에 의한 측정오차가 아레니우스 모델을 이용한 수명예측에 많은 영향을 주게되므로 재현성을 위해서는 보다 정확한 시험과정과 균일한 시편이 필요하다 하는 것을 알았다. 그리고 이 실험의 신뢰도를 높이기 위하여 실제 연료전지용 고무 가스켓으로 사용 되어진 고무와 비교 실험이 선행되어야 한다고 본다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부에서 시행한 부품소재기술 개발사업의 연구결과의 일부이며 이 연구에 참여한 연구자는 『2단계 BK21사업』의 지원비를 받았습니다. 그리고 시편제공에 협조해 주신 동아화성(주) 김석진 차장님과 오병진 계장님께 감사 드립니다.

참고 문헌

1. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals", *John Wiley & Sons Inc. Pub.*, 252-256 (2005).
2. B. Sorensen, "Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications", *Elsevier Inc. Pub.*, 154-208 (2005).
3. K. Nagdi, "Rubber as an Engineering Material : Guideline for Users", *Hanser Pub.*, 88 (1993).

4. 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*, **37**, 107 (2002).
5. R. A. Pett, R. J. Tabar, "The Oxidative Aging of a Compounded Natural Rubber Vulcanizate", *Reprinted for Rubber Chemistry and Technology*, **51**, 1-6 (1978).
6. S. J. Kim, "Kinetics of Dilute Acid Pretreatment of Woody Hemicellulose", *Gyeongsang National University, M.S. thesis*, (1997).
7. KS M 6782, 가황고무의 인장시험법, (1999).
8. 김진국, 정경호, "고무공학", *미래컴*, 1-50 (2004).
9. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", *Cornell University Press*, Ithaca, New York, 576-589 (1969).
10. P. J. Flory and J. Rehner, 1943, *Chem. Phys.*, 11 : 521, P. J. Flory, 1953, *Chem. Phys.*, 18 108.
11. D. P. Lee, "기초고무기술", *한국고무학회*, 92 (1983).
12. J. Bandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 3rd ed., *John Wiley & Sons Inc.*, 180 (1989).
13. B. Saville and A. A. Watson, "Structural Characterization of Sulfur-Vulcanized Rubber Networks", *Rubber Chem. Tech.*, **40**, 100 (1967).